

(岡山大・工) ○(正) 阪田祐作\*

岡山大学で進めてきました廃プラスチック熱分解の脱ハロゲン精製プロセスの開発とその実用化に関する基礎研究にたいして、このたび本会より研究功績賞を授けていただきました。たいへん光栄で感謝しています。この研究の端緒は、石炭や廃塩化ビニル(PVC)を加熱熱分解し、賦活して活性炭を製造する実験研究を始めた約30年前に遡ります。原料石炭の炭化度や採掘炭層の違いでも、処理温度や時間などプロセスが同じでも、得られる活性炭の収率や比表面積などは大きく異なります。石炭に含まれる無機鉱物質やPVC中の無機顔料などは、有機質の熱分解過程にどのような影響をもちえるか、無機質成分の“触媒”作用はあるのだろうかとの疑問から、「高分子の触媒分解とは何か」の命題に行き着きました。

### 1. 緒言

今回の廃プラスチック分解に関する研究は、石炭や木質バイオマスなど天然高分子や、プラスチックで総称される合成樹脂が、加熱された時に切断される構成炭素鎖の長さを、化学的に工学的に制御して、それぞれ、炭化(炭素六員環縮合物)、液化・油化(C5~)、ガス化(CO, C1~C5)、燃焼(CO<sub>2</sub>)させるプロセス開発を目指した研究の一環であり、基礎研究ではあるが平行して実施してきた。

その経験からすれば、プラスチックの液化分解反応操作を廃プラスチックの再資源化(リサイクル)技術に位置つけるには、生成する炭素残渣の徹底した減量化と、その利用用途、また生成ガス量の抑制とその燃料化利用など、炭化・ガス化・燃焼をも組み入れた4技術を統合したシステム化がきわめて重要であると感ずる。

これを機会に我々の研究の進展に伴って試作してきた実験装置の変遷の視点から整理してみた。諸賢の批判を仰いで、今後の発展の指針としたい。

## 2. プラスチック分解の実験研究の変遷史概略

### 2.1 高分子分解とはなにか: 模索の時代

#### ① 枝つきフラスコによる熱分解

容量300mlほどの丸底枝つきフラスコとマントルヒータを組み合わせた装置で、生成する液とガスをアセトンドライアイスで冷却して捕集。ガスクロ

で分析。定性的な実験研究に終始した。

#### ② 反応器内での熱分解現象を外部から目視観察: …熱分解の巨視的モデルの確認

PE, PP, PSなどの粒子が筒型ガラス反応器内で、外部からの加熱を受けて溶融し、透明なビスブレーキング油となり、さらにその液相内容物が低分子量化に伴い気泡(低分子蒸気)が発生し、液相内を次第に上昇して気液界面に集まり、そこで破泡して蒸気相に移行する。さらに蒸気相はガラス管内壁で凝縮を繰り返しながら、上昇し反応器上部の出口枝管から流出し、水冷を受けて液状炭化水素が回収された。この液相と界面で起こる低分子量化は、時間的に併起するが、反応機構は、それぞれ異なるものと考えている(村田ら)。

PVCでは熱分解によるHClが発生すると同時に、黒い薄膜状炭素が反応器内に広がる。またPE+PET混合物では特徴ある分解挙動が確認された。

#### ③ 溶融プラスチックの固体触媒への直接接触方式反応器: 詳細は発表時に譲る。

#### ④ 熱天秤(TGA)によるプラスチックの触媒分解の可能性の考察:

金属触媒成分を a)プラスチック粒子の外表面に添加した場合、b)プラスチック内に均一に練りこみ添加した場合などについて分解速度の比較を行ったが、有意な差異は検証できなかつた。

⑤ 酸性・非酸性固体触媒の液相接触と気相接触による分解特性の比較 (図1)

熱分解蒸気が固体触媒と接触する場合(気相接触)には、二次的な改質とクラッキングが起こり液回収率は低下する。ビスブレ油と固体触媒が直接接触する液相接触方式により、速やかな分解でも熱分解以上の液回収率も達成できることを実証した。

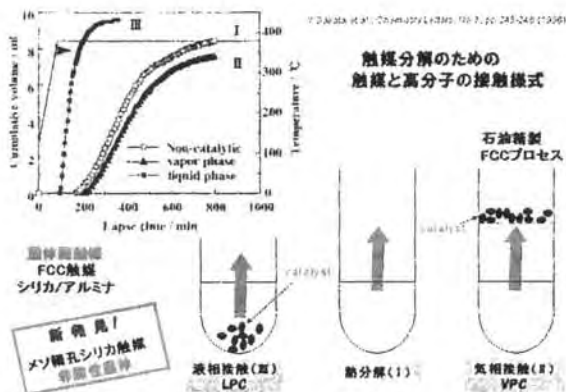


図1 固体触媒との接触方式

2.2 塩素化合物含有生成蒸気の脱ハロゲン精製プロセス

⑥ 分解油中有機塩素化合物の精製用触媒・収着材の探索 (図2)

酸化鉄またはカルシウム化合物を多孔質炭素を結合材として複合化した 2 種の精製材(Fe-C、Ca-C)を見出した。これらは高価な水素の注入を必要としないで、PVC や PVDC 由来のプラスチック分解油中の有機塩素化合物を HCl に変換し、一部収着して再塩素付加を防止する。

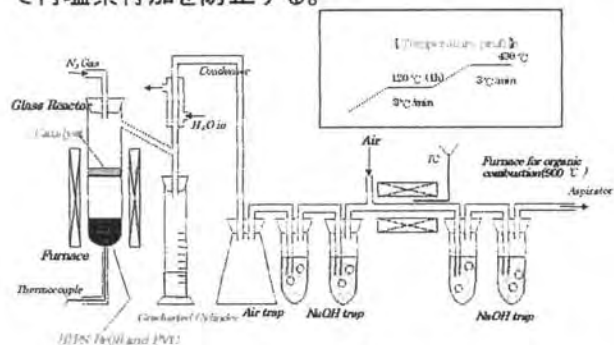


図2 精製材性能評価用試験装置

⑦ 分解・精製2段式半回分式油化分解反応器

熱分解と生成蒸気ハロゲンセ精製の機能を独

立させ、熱分解槽(L:360mm, ID33mm) と固定床流通式脱塩素精製槽(L:480mm, ID:27mm)に分けた。実験中系内に窒素(30ml/min)を供給し、分解槽温度を430°C、精製槽温度を350°Cを基本条件としている。(図3)

PE(3g)/PP(3g)/PS(2g)/PVC(1g)/HIPS-Br(1g)の混合物分解油を精製材 Ca-C を用いた成績を一例として図4に示した。

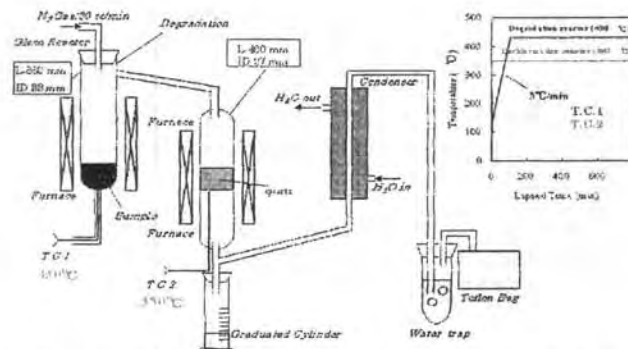


図3 分解・精製2段油化分解実験ガラス製装置

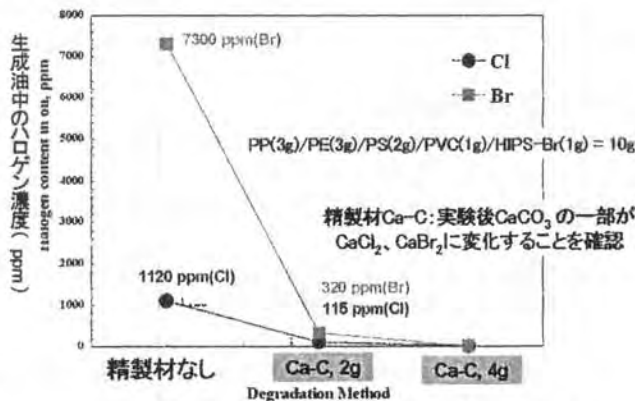


図4 塩素・臭素含有モデル混合プラスチック

3 おわりに

これらの成果をもとに一般廃プラスチックの化学リサイクル技術として社会に受け入れていただくべく実用化を目指し、コンソーシアム企業の方々を中心に努力していただいています。どうぞご支援ください。

分解触媒探索研究とハロゲン精製プロセス開発研究では NEDO および経済産業省から多大の支援を受けました。また実験研究を支えていただいた研究室教職員、学生諸君、学会や研究会で討議いただいた方々には深甚の謝意を表します。

Tel 086-251-8081 yssakata@cc.okayama-u.ac.jp