

# 廃ポリマーの熱分解装置

技術本部 千葉研究所 村田 勝英

## Thermal Degradation Process of Waste Polymer

Katsuhide MURATA

Low polymer is an unvalued by-product obtained in the manufacture of polyethylene. Incineration has been the most common method used for disposal of the low polymer, though there are many difficulties. Oil recovery seemed more desirable since it could be stored and used as needed fuel. MPC (Mitsui Petrochemical Industries) and MSE (Mitsui Shipbuilding & Engineering) began a joint effort in 1970 to develop a process we call MWC Process. We brought onstream on May 1971 the low polymer treating plant which converts low molecular weight polyethylene by-product of PE plant into fuel oil by thermal degradation at the rate of 36 ton per day, and has experienced trouble free operation to date. Carbon sludge produced in the reactor is continuously removed by an incorporated system and we have not experienced forced shut down due to carbon trouble. Fuel for the reactor is supplied completely from the residual oil make. Product oil yield is approximately 90 percent based on weight of feed and gaseous product 5 percent. Current efforts are being concentrated on design of a pretreatment section for the whole thermal degradation plant of various waste polymers.

高密度ポリエチレン製造の際、副生するローポリマーは、廃プラスチックの一種であるが、比較的多量に、しかも定常的に排出される。このローポリマーは、利用価値が低く、従来焼却処理されていたが、黒煙の発生、炉の損傷、人手を要するなどの問題があり、ほかのもっと良い処理法の開発が望まれていた。千葉研究所では、三井石油化学千葉工場と共同で、ローポリマーを熱分解して、油に転換する装置の開発に成功し、昭和46年5月以来、順調に稼働しているため、ここに紹介する。

現在の熱分解装置、われわれは、これをMWCプロセスと呼んでいるが、ローポリマー36T/Dayを処理できるように設計されており、90%が灯油級の油、5%がガス状炭化水素として回収され、残り5%を燃焼して、リアクターの熱源としている。リアクターは、カーボンの蓄積を避けるため、特別の工夫がなされており、カーボンによるトラブルはない。本装置は、適当な前処理設備を付ければ、ローポリマー以外の廃プラスチックの処理にも使うことができる。

### 1. ま え が き

万国博で、プラ容器使用拒否から端を発したプラスチック廃棄物問題は、連日のように新聞・雑誌をにぎわし、とどまるところを知らないという状況である。廃プラスチックの処理方法として、現在考えられているものを大別すると、

- (1) 破碎処理→埋立処分
- (2) 焼却処理→エネルギー回収
- (3) 熔融固化処理→再利用
- (4) 熱分解処理→油またはガスの回収

に分類することができ、それぞれ各種の方式が発表され、その長短が論じられている。これらの方式の得失は、対象となる廃プラスチックの形態、材料、混合度合などの違いに依存するところが大きく、一概に、いずれがすぐれているといい切れる性格のものではないが、理想的には、熱分解処理して、油またはガスを回収するのが、もっとも好ましい方法であると考えられる。

石油化学工場からの副生ポリマーのように、ほぼ一定

品質のものが定常的に廃棄物として排出される場合は、無形化処理の手段として、熱分解による油化が、プロセス的にもっとも好ましいものと考えられる。この理由として、

- (1) 廃棄物の内容、性質が熟知されていること、したがって、製品としての回収油の性質も安定してくること。
- (2) 分解熱は、燃焼熱に比べて、極めて小さく、与える熱エネルギーが少なくてすむこと。
- (3) 連続操業が可能なこと。これにより、プラントをクローズドシステムになし得ること。

などがあげられる。

われわれは、先に三井石油化学千葉工場と共同で、ポリエチレン製造の際、副生するローポリマーの熱分解装置を開発し、本装置は、昭和46年5月以来、順調に稼働しているため、プロセス(MWCプロセス、Mitsui Waste Plastics Cracking Process)の概要を紹介する。

本稿では、現在稼働中の熱分解プラントの概要を述べるとともに、本法を一般の廃プラスチック処理に適用す

る場合についても言及する。なお、本装置を開発するにあたり、行われた中間段階のテスト結果は、先に報告<sup>1)</sup>したが、実装置においても、このテスト結果がそのまま適用され、ほぼ満足な結果を得ている。

## 2. ローポリマーの性質と熱分解

ポリエチレンプラントの副生物ローポリマーは、利用価値が低く、従来焼却処理されていたが、焼却時の黒煙発生、炉材の損傷、運搬取扱いの不便、人手を多く要するなどの問題があり、よりすぐれた処理法の開発が望まれていた。本装置の稼動により、これらの問題はなくなり、後述するように、経済的な優位性が確立されるとともに、技術的にも安定した処理装置であることが実証せられている。

ローポリマーは、常温では白色の固体であるが、100°C以上に加熱されると、軟化溶解して、粘稠な液体となり、ポンプ輸送が可能になる。構成元素は、ハイポリマー（製品）と同様で、炭素および水素よりなるが、少量の灰分が含まれているのが普通である。ローポリマーは、製品の銘柄により、粘度などに大幅な違いがあるが、物性値の一例を Table 1 に示す。またローポリマーは、

Table 1 Properties of Low Polymer  
(ローポリマーの諸性質)

Density	at 150°C	0.76 g/cm <sup>3</sup>
	at 200°C	0.76 g/cm <sup>3</sup>
Viscosity	at 150°C	1,000 CP
H/C Ratio		2.0
Ash Content		0.05 wt%
Carbon Residue		0.06 wt%
Pour Point		<115°C

重合度こそ小さいが、化学的には、いわゆるポリエチレンと全く同様な性質を示し、熱分解についても、ポリエチレンに準ずると考えられている。ローポリマーの熱分解に関する筆者らの実験<sup>1)</sup>によれば、ローポリマーは、300°C付近から、含まれている低沸点分が徐々に揮発しはじめ、400°C付近が、熱分解による顕著な重量減少が

はじまり、420°Cでは、かなり分解が早くなる。分解生成物のうち、約5%が常温常圧でガス状の H<sub>2</sub> および C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> の炭化水素（分解ガス）、95%が液はの C<sub>5</sub>~C<sub>30</sub> の炭化水素（分解油）である。分解温度が高いほど、分解油の平均分子量は大きくなる。リアクターの伝熱面に析出するカーボンによるトラブルは、強いかく拌とリアクター内の液を少しずつ抜き出すことにより、避けられるなどが報告されている。

## 3. MWC プロセスの概要

ローポリマーの熱分解装置のフローシートを Fig. 1 に示し、写真を Photo 1 に示す。レジンプラントより排

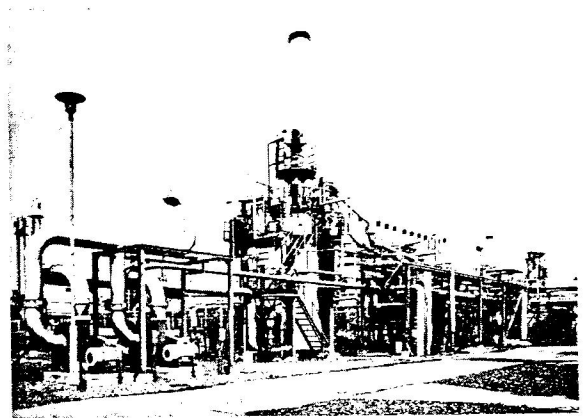


Photo 1 Appearance of MWC Process  
(MWC プロセスの外観)

出されたローポリマーは、いったんストレージタンクに蓄えられたのち、ポンプでリアクターに供給される。供給は、リアクターの液面を検知し、一定に保つよう行われるが、この液面制御には、問題が多く、改良の余地が残されている。リアクターは、所定の分解温度 400°C~450°C に保たれており、供給されたローポリマーは、ただちにこの温度まで加熱され、分解する。すなわち、完全混合型のリアクターを用いている。ローポリマーが分解し、分解温度でガス状となりうるまで、低分子量化すると、リアクターより留出し、コンデンサーを通過して、

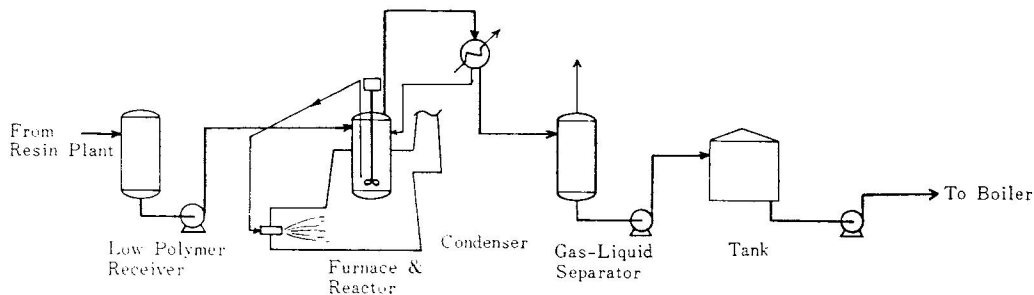


Fig. 1 Thermal Degradation Process of Low Polymer  
(ローポリマーの熱分解プロセス)

気液分離器に導かれる。分解生成物は、気液分離器において、分解ガスと分解油に分けられ、分解ガスの方は、フレアスタックに導かれているが、分解油は、タンクに蓄えられたのち、ボイラに送られ、無公害燃料として使用されている。もちろん、分解ガスは、燃料として用いられることも可能である。

一方、リアクターの加熱は、リアクター内の液（分解されつつあるローポリマー）を抜き出し、加熱炉のバーナーに導いて、燃焼することにより行われているが、抜き出される液の温度が高いため、配管中ペーパーロックを生じ、バーナー燃焼に支障をきたすおそれがあるので、途中適当に温度を下げるよう工夫されている。高分子化合物が熱分解されると、量の多少はあるが、常に揮発性の炭素質分（カーボン）の生成を伴い、ローポリマーにおいても同様である。このカーボンは、リアクターに著積されることになるが、そのままでは、次第にリアクターのカーボン濃度が上がり、伝熱面にカーボンが析出しやすくなる。これを防ぐため、リアクターからカーボンを除去する必要があるが、前述のリアクター残液の抜き出しは、これを兼ね、リアクターのカーボン濃度を一定値以下に保つ働きをしている。さらに、伝熱面のカーボン析出を遅くするため、リアクターには、かく拌機が備えられている。伝熱面にカーボンの析出が起ると、伝熱が悪くなり、それだけ装置能力の低下をきたし、これを補うため、燃料を多くすると、必然的に器壁温度が上昇し、さらにカーボンの析出を早める。本プロセスでは、液の抜き出しと強力なかく拌を行うことで、カーボンの伝熱面での析出を押えることに成功し、実績によれば、年1回程度のシャットダウンで、連続運転可能であることが実証された。

本熱分解プロセスから排出されるものとしては、加熱炉におけるリアクター残液の燃焼排ガスのみであるが、ローポリマーには、S、Clなどの有害ガスを発生する成

分が含まれていないため、排ガス処理設備は必要としない。煙突を見上げても、煙の発生は全くなく、極めて良好な燃焼状態を保っている。

#### 4. 分解生成物

ローポリマーの熱分解生成物は、分解ガスと分解油に分けられるが、おのおのの分析結果の一例を、Table 2およびFig. 2に示す。いずれもガスクロマトグラフィーに

Table 2 Composition of Gaseous Product  
(分解ガスの組成)

Component	mol %
H <sub>2</sub>	5.79
CH <sub>4</sub>	12.12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.99
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20.52
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18.59
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	16.38
C <sub>4</sub>	14.03
C <sub>5</sub>	4.95
C <sub>6</sub>	0.63

$\bar{M}_n = 37.0$

よる分析結果である。分解ガスは、H<sub>2</sub>とC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の炭化水素よりなるが、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>は少なく、C<sub>2</sub>とC<sub>3</sub>で60%以上を占め、平均分子量は37.0である。分解油はn-パラフィン、1-オレフィンと、これら以外の成分をアイソマーとして取扱い、炭素数に対し各成分の重量パーセントをプロットすると、Fig. 2が得られた。これによれば、分解油には、C<sub>9</sub>~C<sub>28</sub>の炭化水素が含まれ、非常に幅広い炭素数分布を示していることがわかる。また分解油の諸性質の測定例を、Table 3に示す。試料1と2の違いは、分解温度のみの違いで、試料2の方が高い温度

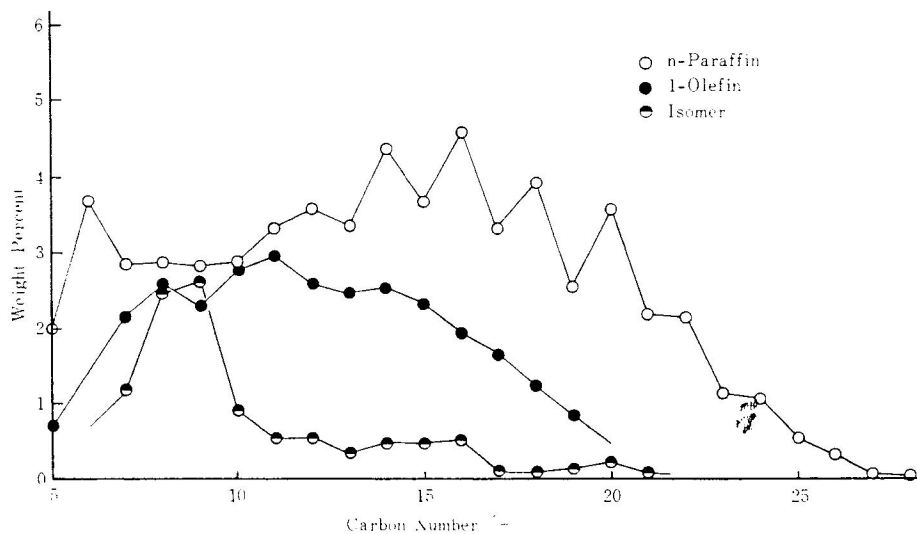


Fig. 2 Composition of an Oily Product  
(分解油の組成)



Fig. 3 に示す。同一分解温度では、APPの分解速度のほうが2倍ほど大きい。

(2)、(3)も、比較的品質のそろったものが得られ、一部再生業者の手にわたり、再生されているが、熱分解による処理も可能である。この場合、副生ポリマーではなく、ハイポリマー（製品）の熱分解を行うことになるが、実験によれば、ハイポリマーも、ローポリマーも、熱分解に関する挙動は大差なく、分解温度、分解速度、分解生成物などほとんど同じである。このため、リアクター以後は、ハイポリマーも、ローポリマーも、全く同じプロセスで処理することができるが、ハイポリマーの場合、リアクターに供給されるまでの工程、すなわち前処理工程を必要とする。この前処理工程は、破碎、選別、洗浄、溶融などにより構成されているが、最近各方面で前処理工程の研究が行われ、技術的にはほぼ確立されている。当所においても、各種廃プラスチックについて、破碎、溶融などのテストを行い、前処理工程についての経験を積んでいる。

高分子化合物の種類は、非常に多いが、本プロセスで処理可能なものは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのように、熱可塑性であって、分解しても塩化水素のような腐食性ガスを発生しないプラスチックである。塩ビの処理は、現在までのところ、考慮されていない。したがって、(5)のように、どのようなプラスチックが混合しているか簡単に区別できないものに対して、本プロセスの適用はむずかしい。

プラスチックの熱分解は、溶融固化再生利用、焼却とともに、有力な廃プラ処理法と考えられている。しかし、前にも述べたように、プラスチックを熱分解すると、必ず不揮発性の炭素質分が生成し、これは、元素状炭素に近く、さらに分解して留出するということがないため、リアクターに残り、残渣となる。この残渣より、活性炭を得るといようなアイデアも発表されているが、現実には、焼却するしかない。すなわち、廃プラスチックを熱分解すると、必ずカーボンの生成があり、これを取り出して、処理しなければならないというのが、

熱分解プロセスの弱点である。

本プロセスでは、リアクターにおける内容物を抜き出して、燃料とすることにより、カーボンの蓄積を防いでいる。この方法は、ポリエチレン、ポリプロピレンのように、比較的カーボン生成の少ないものに対しては、容易に応用されるが、塩ビのように、炭素質分の生成が極端に多いものには、不向きである。ちなみに、カーボン生成の多少の目安として、プラスチックの残留炭素を比較すると、Table 4 のようになり、塩ビの残留炭素は特に多い。単に塩化水素を発生するためだけでなく、ほかのプラスチックと比較し、数百倍もの残留物を生成することが、塩ビの取り扱いを非常に困難にさせている。

Table 4 Carbon Residue of Various Polymers  
(各種ポリマーの残留炭素)

Plastics	Carbon Residue
Low Polymer	0.06 wt%
APP	0.03 wt%
PE (Pellet)	0.10 wt%
PP (Pellet)	0.10 wt%
PVC (Powder)	13.00 wt%

## 8. あとがき

熱分解による回収油は、現在用途的には、付加価値の低い燃料油にとどまり、必ずしも高く評価されていないが、当面は、無公害燃料としての使用で満足すべきであろう。しかし、回収油の二次処理を行って、ほかの化学工業用原料とすることができれば、熱分解方式は、さらに高く評価されるようになる。熱分解により得られた分解油は、透明で、きれいな油であるので、燃料以外の用途もあると思われ、この方面の研究が望まれる。

## 参 考 文 献

- 1) 北岡、村田、山畑、高島、三井造船技報、No. 79, p. 15 (1972)