

廃プラスチックの熱分解油化プロセスと その反応器について

村田 勝 英

1. はじめに

廃プラスチック処理は重要な社会的課題である。一見、御しやすいと見られたプラスチック類が、その本来の使用目的を終え、いったん廃棄物となるとなかなか手ごわい相手であると言うことが実感されるようになったのは、昭和40年代も後半のことである。それから約20年、今日でも廃プラ処理問題は重要な開発課題となっている。

これまでわれわれは、埋め立て、再利用、都市ごみに紛れての焼却という問題を先送りした方法でプラスチック廃棄物を処理してきたが、廃プラは燃料化し、熱回収する、すなわちサーマルリサイクルを目指すべきであろうというコンセンサスが、最近ようやくできてきた。

サーマルリサイクルに必要な廃プラの燃料化技術としては、熱分解油化と直接燃焼の2つが考えられるが、いずれも過去に数多くの研究があるにもかかわらず、一般に受け入れられるほどの実用プロセスには至っていない。本稿では熱分解油化法の実際ならびに最近開発が行われている微粉燃料化技術について述べ、廃プラスチックのサーマルリサイクル推進の一助とさせていただきたい。

2. 熱分解油化プロセスの開発経緯

2-1 昭和40年代の研究

プラスチック廃棄物の社会に与える影響を具体的に述べ、その処理の必要性を訴えた例として最初のもは、1969年、MOL誌上に4回にわたって掲載された「対策を急がれるプラスチック廃棄物」—プロセス産業の健全な発展のために—、と題する森らの調査報告⁽¹⁾であろう。

森らは、ごみ焼却場、埋め立て地などで起こっているプラスチック公害の様子を生々しくレポートするとともに、その処理技術についても、埋め立て、焼却、再生処理、ガス化、微生物処理などの例をあげ、その内容と可能性について4半世紀を経た今日とさして変わらない当を得た考察を行っている。しかし、どこを探しても森らの報告に熱分解処理という言葉は出て来ない。すなわち、当時、プラスチック廃棄物の熱分解処理という考えは、それほど一般に知られた考えではなかったものと思われる。

ところが、急増する廃プラ問題が現実のものとなるにしたがってプラスチック廃棄物の処理法としての熱分解に関する関心も急速に高まり、プラントメーカーを中心に熱分解プロセスの開発が盛んに行われた。当時行われたプラスチック廃棄物

の熱分解技術の開発例を第1表に示す⁽²⁾。

反応器のタイプで分類すると、三菱重工や三井石化—三井造船（第1図）などが槽型反応器を採用し、日本製鋼所（第2図）、三洋電機などが管型反応器（スクリー型）を採用しているが、概して管型反応器の方が小規模にとどまり実用に至っていない。当時、多くの開発例があったにもかかわらず長期にわたって実用されたのは、三井石化—三井造船のポリエチレンローポリマーの熱分解装置のみで、他は石油ショックを契機に急速に縮小、沈静化し、昭和50年代に大きな動きはない。

2-2 最近の研究

環境問題の高まりから、プロセス廃棄物の処理

問題が再びクローズアップされるようになり、焼却、再生などとともに熱分解油化にも多くの開発例が報告されるようになった。最近発表された熱分解技術についてプロセス処理促進協会がまとめているので、それを第2表に紹介する⁽³⁾。

一見してわかるのは第1表と第2表で開発者がすべて異なることであるが、その理由はさだかではない。最近の開発例には、そのほかにも以下のような特徴が見られる。

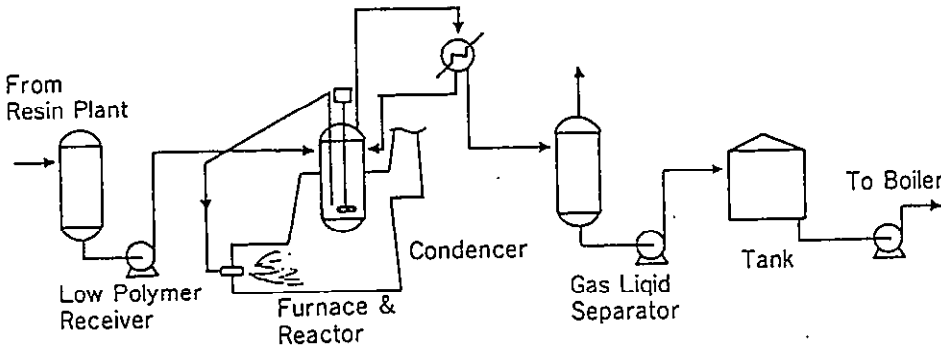
- ・熱分解方式はほぼ槽型反応器に限られる
- ・生成物の軽質化をはかるため触媒を使用している

第2表中、もっとも実用に近い（大規模）と考えられているのがフジリサイクルの5000T/Yプ

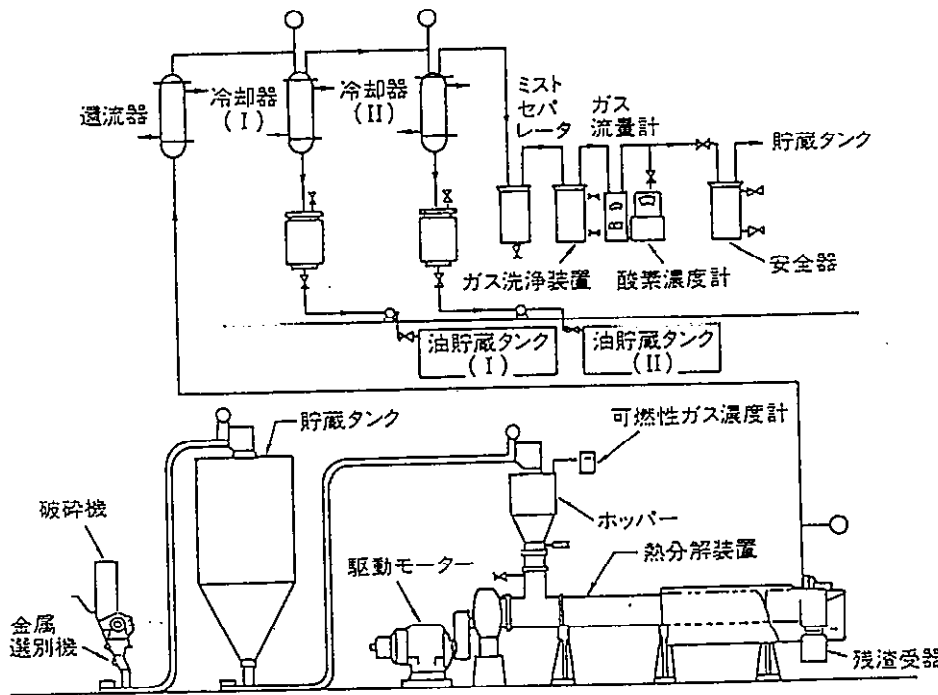
第1表 廃プラスチックの熱分解利用技術の比較と開発例⁽²⁾

方式	特 徴		長 所	短 所	開発例
	溶 融	分 解			
溶融浴式	外部加熱または不要	外部加熱	1 技術的に容易	1 廃プラの熱伝導率が小さいため加熱設備と分解炉が大 2 伝熱面のコーキング 3 プラ溶融量が多いためスタートおよび緊急停止が複雑	三井石化 三井造船 ニチオー 川崎重工 三菱重工
二段式	外部加熱とマイクロ波による内部加熱併用	外部加熱前処理（脱HCl）	1 溶融が容易 2 前処理により分解以降の腐食小 3 スクリーかくはんにより伝熱が均一で分解速度大 4 異物の混入可	1 処理能力の増加でスクリー本数が増加する。 2 プラ溶融量が多いためスタートおよび緊急停止が複雑	三洋電機
スクリー式	不 要	外部加熱	1 溶融の必要なし 2 スクリーかくはんにより加熱が均一で分解速度大	1 大型化に難点	日本製鋼所
パイプチル式	重質油に溶解または分散	外部加熱	1 加熱が均一で油回収率が高い 2 分解条件の調節容易	1 分解管内コーキング防止 2 均質原料必要	日 揮
流動層式	（不要）	内部加熱（部分燃焼）	1 溶融の必要なし 2 分解速度が大きい 3 プラ溶融物がほとんどないので、スタートと停止が簡単 4 熱効率が大きい 5 大型化容易	1 分解生成成分に有機酸化合物などを含むので、適当な留分を回収する必要がある	住友重機 日 揮 日本製鋼所 日立造船（ガス化）

第1図 熱分解油化プロセス (三井石化-三井造船)⁽²⁾



第2図 熱分解油化プロセス (日本製鋼所)⁽²⁾



ラントである (第3図)。槽型反応器と触媒槽を特徴とするこのプラントについては、すでに新聞などで数多くの紹介が行われたのでご存じの方も多と思われる。

これら開発中の熱分解技術に関しては、経済性、安定性、適応性などの観点から、多くの機関で評価が行われている最中と考えられる。

2-3 熱分解油化の技術課題

廃プラスチックの熱分解油化技術は、結果として油が採れるので焼却や再生より生成物の有用性も高く、今後、期待される技術の1つと考えられるが、工業化の段階で多くの技術的課題が存在する。例えば、以下の点である。

- ・伝熱面でのコーキング防止
- ・不揮発性炭素質分の除去

- ・混合プラスチックの分解
- ・廃プラの溶融と反応器への供給
- ・スケールアップ

プラスチックの熱分解油化は小規模の実験装置でだれでも簡単に行えるため、ただちに工業化できるような印象を与えるが、以上のような点が、長期運転、大量処理を難しくさせ、工業化をはかるうえでの障害となっている。

また、特徴あるプロセスが数多く開発されているものの、それらの技術内容はブラックボックス的で、正確な評価ができないとか、反応プロセスに対する誤解があるように感じられる。このため以下の項では、初歩的ではあるが、熱分解油化プロセスにおける反応器回

りの基本事項について明らかにする。

3. 熱分解油化プロセスの反応器

多くのプラスチックは、そのプラスチックに固有なある温度範囲以上に加熱すると分解してガスとか油になることが知られている。これが廃プラスチック熱分解油化プロセスの原理であるが、廃プラスチックの熱分解油化は、分解生成物の考え方によりプロセスフローならびに操作因子が異なってくる。

プロセスの評価とか開発を進めるうえで一部に誤解を生じている点もあるので、改めて基本的な反応器回りプロセスフローを確認するとともにそれらの特徴について述べる。

3-1 反応器の形式

(1) 分解留出型とビスプレ型

一般に廃プラの熱分解油化プロセスを簡略化すると、第4図のようなフローになる（これを分解留出型反応器と称する⁽⁴⁾）。

第4図は廃プラスチックを熱分解槽に供給して間接加熱で熱分解させるというもっとも基本的なフローであるが、この場合の分解生成物はプラス

チックが熱分解槽で分解し、いったんガス状となったのち留出したものである。この分解留出物が室温付近まで冷却されると分解ガスと分解油になる。したがって、生成物は室温でガスと液の2種類得られるが、これらは成り行きで分かれただけで、もとをただせば分解留出物という単一成分である。

分解留出型反応器の操作上の特徴は、原料プラスチックは変わらないとして、熱分解することによって得られる諸量X（分解速度、分解生成物組

第2表 各社熱分解油化技術⁽⁵⁾

技術保有企業名、 場所	生産規模 (建設費)	廃プラスチックの種類	技 術 の	
			熱分解方式	触 媒
フジリサイクル	5000T/Y (相生工場)	PE, PP, PS (PVC, PET, N分を含む樹脂は除く)	接触熱分解方式 固定相(触媒)ーガス接触反応	合成ゼオライト (ZSM-5)
	(桶川工場)	PE, PP, PS, PET(少量), PVC(17%以下), (N分を含む樹脂は除く)		
21世紀開発	10,000T/Y 以上 (金沢工場)	各種廃油, 高分子系廃油, ローポリマー (CI系を除く)	高速循環加熱方式 24Hr連続式	無触媒
U S S	250kg/hr	PE, PP, PS, PETなど (CI系を除く)	かくはん槽, バッチ式	金属触媒 (Al, Ni, Cuなど)
マツダ	2kg/hr	PE, PP, PVC, PU, ABSなど	2段熱分解方式 固定相(触媒)ーガス接触反応 バッチ式	金属触媒 耐CI性あり (重金属を含まない埋め立て可能)
東 芝	小試験スケール	PE, PP, PVC, PU, ABSなど	高濃度アルカリ水溶液添加法, 加圧熱分解方式	無触媒 (アルカリ添加)
エクアール	70T/M	PE, PP, PSなど (CI系を除く)	1段熱分解方式 バッチ式, 型分解槽	無触媒
道前築炉工業	2T/M	PE, PP, PS (CI系を除く)	乾留炉, 廃タイヤの熱分解と併用	無触媒
三和加工	0.5T/D	CI系を除く樹脂	研究中 無かくはん縦型反応槽 バッチ式	Y型ゼオライト 無触媒
北 糸	50kg/hr ~ 500kg/hr	PE, PP, PS (CI系を除く)	廃プラ熱分解・発電方式 バッチまたはセミバッチ方式, エンジン発電機付き	アルミナ系
日本理化学研究所	デモ用 実験装置	熱可塑性樹脂, 詳細不明	縦型反応槽 1段反応	金属触媒, 特殊添加剤, 詳細不明
上幹総業	4.8T/D	同上	同上	同上
山陰クリエート	0.9T/D	発泡PS	2段熱分解方式, バッチ式	金属触媒

成など)が、分解条件としての温度、圧力を設定すれば一義的に決まってしまうことである。ちなみに、滞留時間は式(1)で定義される測定値であり、操作変数として独立に変化させることはできない。すなわち、熱分解槽における滞留時間は、分解条件(温度、圧力)によって決まる系の従属変数で、勝手に変えることはできない。

$$\text{滞留時間[h]} = \frac{\text{熱分解槽内の滞留量[kg]}}{\text{廃プラの供給速度[kg/h]}} \dots\dots(1)$$

特 徴			
分解温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	収率 (%)	生成油の品質 (燃料)
熱分解槽 390 接触 分解槽 310	常圧	80~90	ガソリン(オクタン価90以上) 軽油, 灯油
400	常圧	80	A重油, 軽油
400	常圧	80~90	C ₉ 留分を主体とする燃料油
1段 450 2段 300~400	常圧	60	ガソリン, 灯油, ステレンなど (脂肪族炭化) 水素が多い
400~500	10	オレフィン系 80	ガソリン, 灯油
380~400	樹脂により可変	80	A重油相当の乾留燃料油
600	常圧	廃タイヤと混合するため低い	不明
研究中 300~420	研究中 常圧	不明	軽質油45% 高オクタン価
400	常圧	80	電力 AC 200V, 60Hz
詳細不明	常圧 詳細不明	詳細不明	熱分解油 詳細不明
同上	同上	同上	灯油相当品
360	常圧	同上	A重油相当

また本系では、供給速度=留出速度、という運転操作を前提とするため、分解留出速度(単位滞留量当たり、単位時間当たり留出する量)は次式で定義される。

$$\text{分解留出速度[l/h]} = \frac{\text{生成物の留出速度[kg/h]}}{\text{熱分解槽内の滞留量[kg]}} \dots\dots(2)$$

すなわち、滞留時間は分解留出速度の逆数という関係にあり、本質的に系の従属変数であることがわかる。一方、第5図に示す例(ビスブレ型)は、熱分解槽に滞留する分解途中の高分子(缶液と称する)を抜き出し、これも生成物(ビスブレ油と称する)とするケースである。

ビスブレ型の場合、滞留時間はビスブレ油の抜き出し速度を変えることにより、操作因子として独立に設定できる。すなわち、ビスブレ型反応器では、温度、圧力、滞留時間を独立変数として設定でき、熱分解して得られる諸量(従属変数)を測定する。

分解留出型もビスブレ型も廃プラの熱分解油化プロセスとして成立するが、ビスブレ型をはっきり意識した熱分解実験の報告は少ない⁽⁴⁾。いずれにしる両者は同じ熱分解でも目的とかデータの解釈に大きな差を生じるので混同すべきではない。

注1) このフローでは熱分解槽に不揮発性の炭素質分が蓄積し、長期の運転に支障を来すが、説明をわかりやすくするため、熱分解槽から不揮発性の炭素質分を除去するためのラインは省略した。

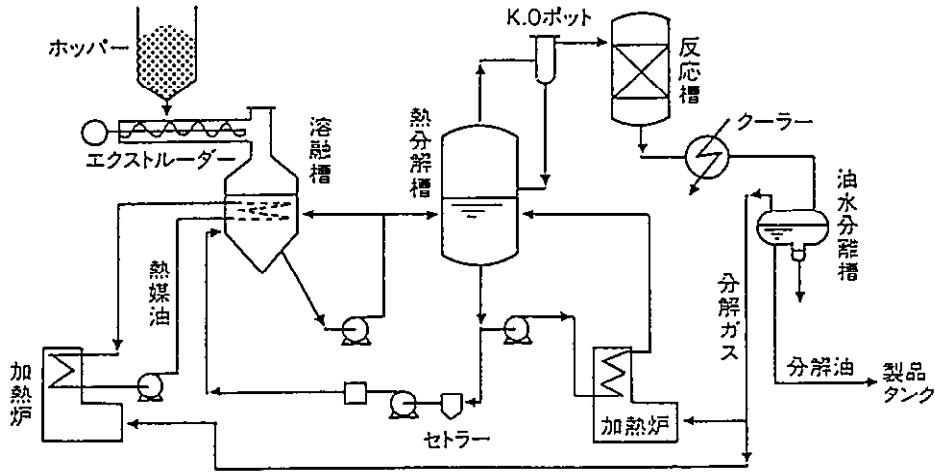
(2) 回分操作の熱分解

文献などで報告される高分子の熱分解データの多くは回分操作の実験により得られる。

回分操作の熱分解実験では温度、圧力を明記し、経過時間ごとのデータが示されるのが普通であるが、これは明らかに上述のビスブレ型反応器を模擬している。すなわち、温度、圧力、滞留時間を設定し、熱分解諸量を測定していることになる。これに対し、実際の廃プラの熱分解油化プロセスでは暗黙のうちに分解留出型を志向しているケースが多いので、このことが回分操作の実験データが油化プロセスに直接にはつながらない原因の1つともなっている。

回分操作の熱分解実験は、分解温度、分解生成物などを知るうえでは有効な手段であるが、分解

第3図 熱分解油化プロセス (フジリサイクル)



応器はビスブレ型反応器に近い。また、反応工学的な取り扱いとしては、管型反応器は回分式の反応操作に帰着する。

3-2 触媒の効果

著者は熱分解油化プロセスの課題の多くは熱分解槽および前処理工程にあるのであって、留出した後の生成物の精製工程

速度が必要な熱分解プロセスの反応器に適用するには注意を要する。

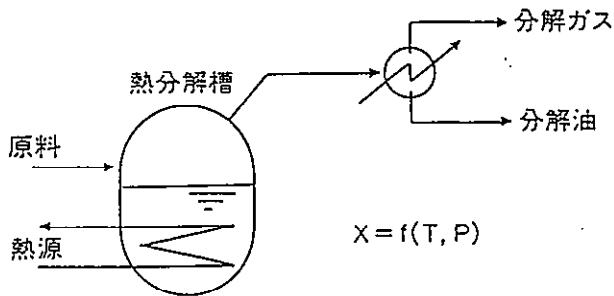
(3) 管型反応器

第6図に管型反応器の模式図を示す。廃プラの熱分解油化プロセスにおける管型反応器としては、パイプスチル、押出機などが考えられるが、プラスチックの熔融粘度が高いため、通常、押出機が使われる。管型反応器の分解生成物は、基本的には第6図に示すように分解ガス、分解油、重質油の3成分となる。これは管型反応器の場合、全量留出物として回収することが、運転操作上難しいため、どうしても一部は重質油(ビスブレ油に相当)として回収せざるを得ないためである。生成物の一部がビスブレ油となるという意味で管型反

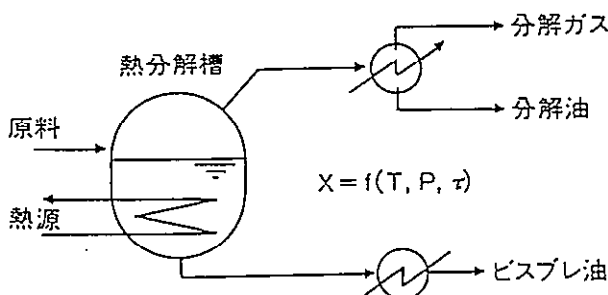
にあるのではない と考えている。

第2表に示す最近の開発例を見ると、多くの例で触媒使用を特徴として掲げているが、その触媒を用いたプロセスフローは第7図で代表させることができる。説明するまでもなく、触媒は分解留出物の軽質化を目的に使用されているのであって、熱分解工程そのもの(例えば、熱分解槽におけるプラスチックの熱分解速度を上げる、大きくする)に参与はしていない。また、この位置での触媒の使用が、本来問題とされる、熱分解槽とか前処理工程の技術的課題の解決に役立っているわけでもない。すなわち、熱分解油化プロセスにおいて分解留出物の軽質化をはかったとしても、なんら技術的課題の解決をしたことにはならないといえる。したがって、最近の開発例でよくうたわれ

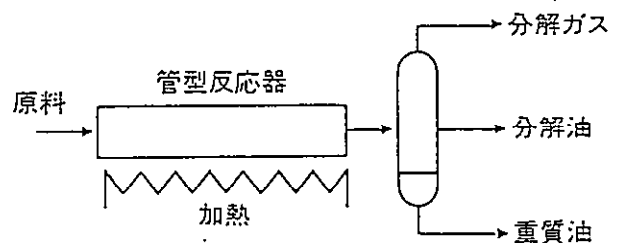
第4図 熱分解反応器 (分解留出型)



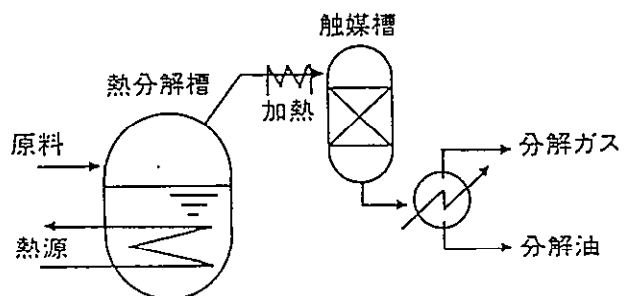
第5図 熱分解反応器 (ビスブレ型)



第6図 熱分解反応器 (管型)



第7図 熱分解反応器 (触媒を使用するケース)



ている“触媒の使用を特徴とする”も見当はずれのことをいっているとわざるを得ない。

熱分解油化の目的が、“廃プラを分解して燃料油を得ること”であるとすれば、分解留出物を改めて軽質化する必然性はないと考えられる。なぜなら、実際の熱分解で生成物（留出物）がワックス状になるのはポリエチレンに限られるし、そのポリエチレンの分解留出物も50°C以上に保てば固化することはないので、燃料油として用いるのであれば軽質化しなくても差し支えない。また、ポリスチレンとかポリプロピレンの分解油は室温付近で液状であるので、適当に混合すれば（混合プラスチックの熱分解では）、生成物がワックス状になるのを避けることもできる。

以上のように、触媒工程を設けることが賢明であるとは思えないし、触媒使用に特徴があるからといって全体がよいともいえない。廃プラの熱分解油化プロセスにおける“触媒の使用を特徴とする”は再検討すべきと考える。

4. おわりに

プラスチックの熱分解油化プロセスは基本的な点が明確にならないまま話題性のみが先行しがちであるので、いまいちど基本的なところをおさらいし、コンセンサスを得たうえで議論すべきと考える。また、廃プラスチックのサーマルリサイクルをはかるうえで、熱分解油化は有力な技術であることに変わりないので、今後さらに検討し、燃焼とのすみ分けを考えるべきであろう。

引用文献

- (1) 森, 飯原, MOL, 1969年10月, P.47
- (2) 嶋田ら, “プラスチック廃棄物の有効利用”, 三共出版 (1981)
- (3) (社)プラスチック処理促進協会, プラスピア, 84, 34 (1993)
- (4) 村田, 伊藤, 化工論文集, 9, 349 (1983)