

廃プラスチックのフィードストック・リサイクル —流通操作のプラスチック熱分解—

村田 勝英*1/阪田 祐作*2

1. 緒言

従来から数多く存在する高分子の熱分解に関する知見は、その多くが高分子の熱的安定性とか分解機構を調べることを目的に、少量の試料を回分操作で熱分解して得られたものである。しかるに、プラスチック廃棄物のリサイクルを目的とした、プラスチックの熱分解プロセスを構築するために必要な知見を述べた研究は少ない。とくに流通操作のプラスチック熱分解に関する研究は著者らが行った一連の研究^{1)~10)}を除けば見当たらないといっ

てよい。

プラスチック廃棄物の処理方法の一つとして、

*1 Katsuhide Murata K.MURATA 研究所 工学博士

*2 Yusaku Sakata 岡山大学工学部物質応用学科 教授 工学博士

Feedstock recycle of waste plastics - Continuous flow reactor for thermal degradation of plastics -

プラスチックを不活性雰囲気下、350~450℃に加熱し、常温常圧下でガス状もしくは液状の生成物を得る方法が知られているが、このプラスチックの熱分解を工業規模で実現するためには、廃プラスチックを流通操作で処理する必要が生じる。

ここでは、図1に示す流通操作のプラスチック熱分解装置(分解留出反応器と称する)を用い、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)を熱分解して得られた結果について述べ、その結果に基づいて流通操作によってプラスチックの熱分解を行う反応器の特徴ならびにプラスチックの熱分解挙動について述べる。

2. 実験

分解留出型反応器を用いるプラスチック熱分解の操作を図1にしたがって説明する。

押出機を使用して所定量の原料プラスチック

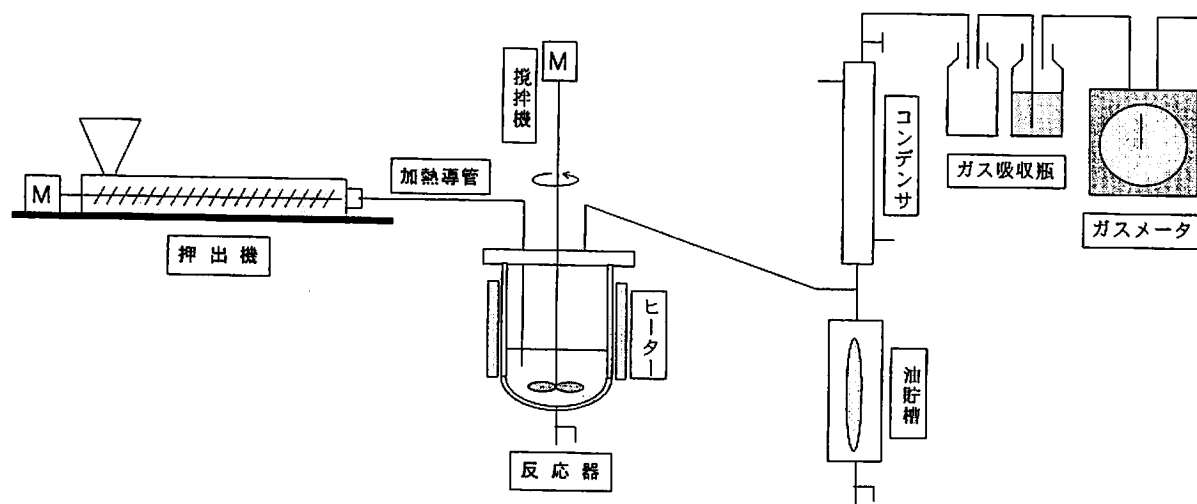


図1 流通操作のプラスチック熱分解装置(分解留出型反応器)

(ペレット状)を予熱された反応器にフィードする。つぎに反応器を所定の分解温度にまで昇温する。器内が分解温度に到達し、分解留出物(分解ガス+分解油)が出始めたならその量に見合う量のプラスチックを連続的に供給する。すなわち、反応器内物(かん液と称する)の量が一定になるように押出機の吐出量を調節する。最終的には所定の温度と圧力の下で供給速度と留出速度が一致するように系全体をコントロールする。定常状態ではプラスチックの供給速度と生成物の留出速度が等しく、かん液の量、温度、圧力が一定になる。

以下、「分解ガス+分解油」をいう場合には分解留出物と呼び、分解ガス、分解油、かん液をまとめて呼称する場合には分解生成物という。ただし、ここでいうかん液は系外に連続的に取り出される本来の意味での生成物ではなく、反応器内の中身をサンプリングして調べたら原料プラスチックがこのような性状のものに変化していたという意味での生成物である。

図2にPEの熱分解における分解生成物の積算留出量のプロットを示す。この積算留出量の直線部分が本反応系が定常的に運転されている証左であり、その勾配が留出速度を表す。積算供給量のプロットも同様な勾配をもつ直線で表される。

かん液の量はその時点での積算供給量 W_{in} と積算留出量 W_{out} の差である。すなわち、

$$\Delta W = W_{in} - W_{out} \quad (1)$$

実験終了後に反応器下部から抜き出して測定したかん液量と(1)式で求めた ΔW は、本実験を通じ、 $\pm 0.5\%$ 以下の範囲で一致した。

供試プラスチックはいずれも市販のペレット状

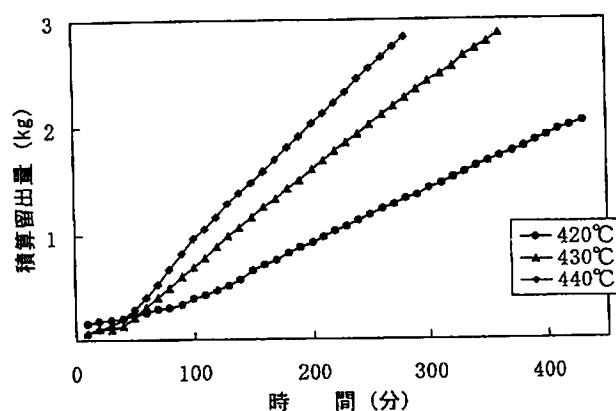


図2 分解留出物の積算留出曲線(ポリエチレン)

のものを使用した。各プラスチックとも含まれる灰分、残留炭素とも0.1%以下と少ないので、熱分解により反応器に蓄積する不揮発性成分は本実験を通じて無視した。ただし、実験終了時にサンプリングしたかん液のソックスレー抽出を行い、不揮発性分が少ないことを確認した。

3. 結果と考察

3.1 分解速度

プラスチックの分解留出速度(単位滞留量あたり、単位時間あたり留出する生成物の量)を次式で定義する。

$$\text{分解留出速度 [1/h]} = \frac{\text{留出速度 [kg/h]} / \text{滞留量 [kg]} \quad (2)$$

さらに分解留出型反応器における平均の滞留時間は次式で定義される。

$$\text{滞留時間 [h]} = \frac{\text{滞留量 [kg]} / \text{供給速度 [kg/h]} \quad (3)$$

図3にPE, PP, PSの分解留出速度と滞留時間の測定結果をプロットする。またこれらから分解の活性化エネルギーを算出した結果を表1に示す。

通常、ある物理化学的変化の活性化エネルギーが10kcal/mol以下であればその過程は物理的変化であり、およそ30kcal/mol以上であれば化学

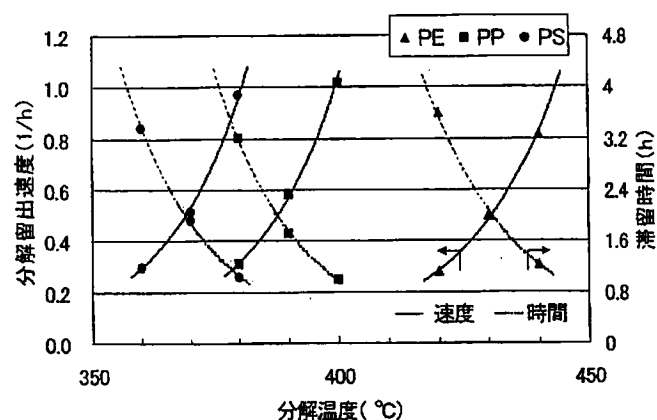


図3 PE, PP, PSの分解速度と滞留時間

表1 分解の活性化エネルギー

プラスチック	活性化エネルギー (kcal/mol)
PE	52.8
PP	51.7
PS	49.6

的過程，すなわち反応律速であると判断される¹²⁾。

表 1 に示す活性化エネルギーはいずれも 30 kcal/mol 以上であるので，これらプラスチックの分解留出過程は明らかに反応律速と考えられる。

3. 2 分解生成物の全体像

分解留出型反応器を用いてプラスチックを熱分解した際の分解生成物は前述の定義により分解ガス，分解油，かん液の 3 成分である。

図 4 は分解留出型反応器を使用して PE を大気圧下，420℃で熱分解した際に得られた分解ガス，分解油，かん液の分子量分布と原料 PE の分子量分布をまとめて示したものである。PP，PS についても分解留出物の分布形状が異なるのみで同様な関係図となる。

プラスチックの熱分解における原料および各生成物の分子量分布は分解条件によって変化する。

表 2 に示すように，分解留出型反応器では分解油，

かん液の分子量分布はいずれも分解温度が上がれば高分子量側に移動し，下がれば低分子量側に移動する。分解ガスについても同様な傾向を示す。このことは分解留出型反応器を使ってプラスチックを熱分解した際の特徴のひとつである。

かん液はプラスチックが加熱，熱分解されて分解留出物に至る過程での中間生成物と考えられるが，その分子量分布は原料プラスチックが低分子量化してかん液に至る速度と，かん液が分解留出物となって消失する速度との動的平衡関係によって決まると考えられる。その際，両速度の活性化エネルギーの違い(後者の方が大きい)により分解温度が高くなるとかん液の分子量分布は高温側に移動するが，詳細は既報⁵⁾に譲る。

3. 3 分解ガス

PE(420℃)，PP(380℃)，PS(350℃)の分解ガスの炭素数分布を図 5 に示す。PE，PP，PS い

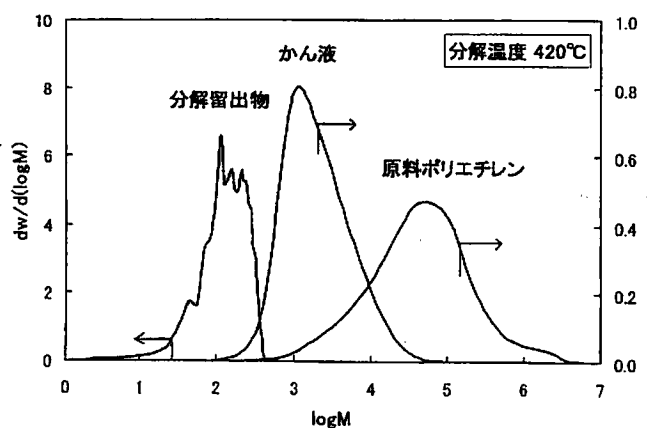


図 4 ポリエチレンの原料とその分解生成物の分子量分布

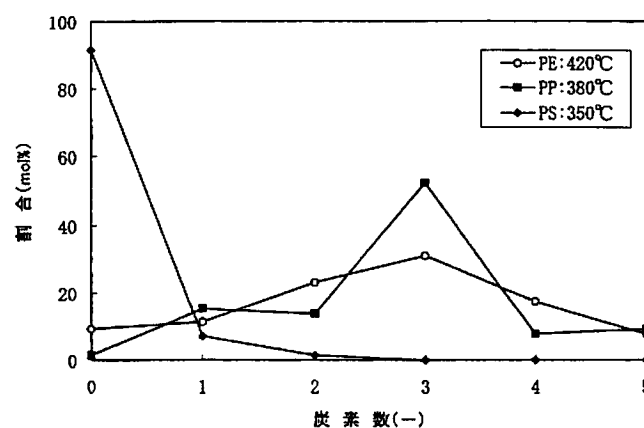


図 5 分解ガスの炭素数分布

表 2 プラスチックの分解油およびかん液の性状

試料	分解温度 (°C)	分解油			かん液			
		比重 15/4°C	動粘度 (cSt) at 50°C	平均分子量	粘度 (cp) at 200°C	平均分子量	カーボン含有率 (wt%)	
PE	420	0.783	1.71	188	14.5	20	1500	0.67
	430	0.788	2.40	214	15.4	21	1700	0.40
	440	0.792	*3.94	245	15.9	22	1700	0.53
PP	380	0.770	1.18	162	12.3	19	700	0.56
	390	0.776	1.24	165	12.5	20	700	0.54
	400	0.781	1.54	165	13.3	20	800	0.45
PS	350	0.910	0.83	109	11.0	1045	6400	0.73
	360	0.926	0.94	120	11.5	1210	6800	0.67
	370	0.935	1.10	129	12.3	1250	6900	0.64

* at 55°C

ずれの分解ガスもそれぞれ特徴ある組成となっている。たとえばPEではメタン、エタン、プロパン、プロピレンなどが多く、モノマーであるエチレンは意外に少ない。またPPではプロピレン、イソブテン、エタン、メタンなどが多い。PSについては分解ガスの発生量自体がPE、PPと比較し約1/20と少ない。

分解ガスの生成量、すなわち分解留出物に占める割合は、PE、PP、PSについてそれぞれ4～7%、3～6%、0.1～0.15%である。分解留出型反応器では微量の不揮発性成分の生成を除けば、供給されたプラスチックは全量留出することが前提となっている。したがって本系での分解油収率は、PE、PPではおよそ95%、PSでは99.9%である。

3.4 分解油

分解油のn-パラフィン相当炭素数分布(NPグラム)を図6に示す。また動粘度、平均分子量、NPグラム上の平均炭素数などを表2に記した。

PEの分解油をガスクログラフで分析すると、C₃からC₃₀程度までの成分がスペクトル状に含まれたクロマトグラムが得られ、各炭素数ごとにパラフィン、1-オレフィン、両端が二重結合になったジオレフィンが存在する。図6は、それらを各炭素数ごとに合計して重量分率として示した。

PEの分解油は平均分子量のみを比較すれば灯油に相当する油であるが、沸点範囲が広く、ガソリン分、軽油相当分も含まれる。燃料油としての適合性では、オクタン価は小さいのでガソリンエンジンには不向きであるが、セタン価は比較的大きい。すなわち、ディーゼルエンジンの燃料油として有望である。

PEの分解油は、原料の化学構造から、直鎖成分が多いので、分解条件によっては(435℃以上では)ワックス状になることがある。しかしこのワックスは、いわゆるパラフィンワックスのような固いろう状のものではなく、指でつづけば容易に崩すことができる程度、グリース状のものである。表2を見てもわかるように、50℃での動粘度は5cSt以下である。したがって分解油をバーナ燃焼するのであれば十分低い粘度であり、これ以上の軽質化をはかる必要はない。

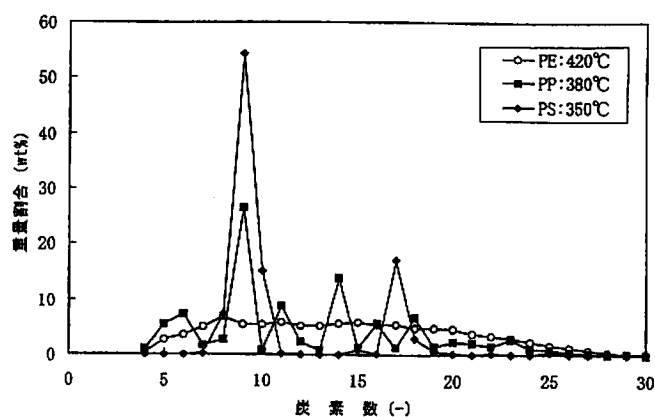


図6 分解油の炭素数分布(NPグラム)

PPの分解油は少し黄色味を帯びた透明できれいな液体である。このPPの分解油の炭素数分布(図6)は以下のようにして作成したものである。

PPの分解油をガスクロで分析すると、大小あわせて400本以上のピークが現われる。これらをいちいち同定した上で炭素数分布を作成するのは事実上困難であるため、つぎのような工夫をした。

非極性液体を固定相とするキャピラリーカラムを用いてガスクロ分析を行うと、ポリプロピレンの分解油に含まれる各成分が沸点順に溶出したガスクロマトグラムが得られる。このクロマトグラムを直鎖パラフィンのピークを基準に以下のように整理する。

まず内部標準として一連の直鎖パラフィンC₅～C₃₀(PEの分解油)を用意し、一連の直鎖パラフィンがPP分解油のガスクロマトグラム上に現われる位置を確認する。その上で、たとえばC₉の直鎖パラフィン(沸点150.8℃)とC₁₀の直鎖パラフィン(沸点174.0℃)の間に位置するピーク(20本以上ある)をひとまとめにして炭素数10に相当する成分(これをnC₁₀成分と表記する)というように区分し、ピーク群の合計面積を計算する。他の炭素数についても同様な計算を行う。全体から各nC_x成分の重量分率を算出し、それらを炭素数を横軸にプロットする。

このようにして得た炭素数分布をNPグラムと称する²⁾。すなわち、図6はPE、PP、PSの分解油のNPグラムで示したものである。

NPグラムはPE、PP、PS以外のプラスチックの分解油にも適用できる。NPグラムの特徴をまとめると、

表3 NP グラムの各炭素数に対応する沸点範囲

C. No.	b. p. range (°C)	C. No.	b. p. range (°C)	C. No.	b. p. range (°C)
5	-0.5 - 36.1	14	235.3 - 252.5	23	370.2 - 382.3
6	36.1 - 68.7	15	252.5 - 270.6	24	382.3 - 393.8
7	68.7 - 98.4	16	270.6 - 286.8	25	393.8 - 405.1
8	98.4 - 125.7	17	286.8 - 302.2	26	405.1 - 415.9
9	125.7 - 150.8	18	302.2 - 317.0	27	415.9 - 426.3
10	150.8 - 174.0	19	317.0 - 331.1	28	426.3 - 436.6
11	174.0 - 195.8	20	331.1 - 344.7	29	436.6 - 446.4
12	195.8 - 216.2	21	344.7 - 357.7	30	446.4 - 455.9
13	216.2 - 235.3	22	357.7 - 370.2	31	455.9 - 465.2

Cn-1 Cn

Cn-1 Cn

Cn-1 Cn

- 分解油の全体像を表現できる
- 原料プラスチックに固有なパターンを有する
- GC-MS などによる成分の同定作業を必要としない
- 混合プラスチックの分解油にも適用できる⁴⁾

実際には、プラスチックの分解油のみならず、灯油、軽油などの石油製品、石炭の液化油などについても NP グラムを定義できる¹³⁾などである。

NP グラムは直鎖パラフィン基準の炭素数分布(定義)であるので、各炭素数の成分は、その沸点が直鎖パラフィンのそれに対応することを意味し、プロットされた各点に帰属する成分の実際の炭素数は、かならずしも横軸の炭素数とは一致しない。表3に NP グラム上の C₅~C₃₁ の各炭素数に帰属する成分 nC_x の沸点範囲を示す。

一般に、炭素数が同じであれば直鎖パラフィンの沸点は分枝パラフィンの沸点より高いので、図6の各点には実際の炭素数がグラフ上の炭素数より大きい成分も含まれる場合がある。

ポリプロピレン(PP)の NP グラムでは、炭素数6, 9, 11, 14, 16, 18 などがピーク成分となっているが、これらピーク成分となる炭素数は分解条件が変わっても変化せず、PP に特有なくしの歯状の形状が維持される。またピーク成分となる炭素数に、たとえば3の倍数というような規則性がないが、これは直鎖パラフィン基準で区分したためであり、実際にはそれぞれ対応するプロピレンの量体成分が含まれる。たとえば、nC₆にはプロピレンの2量体が帰属し、nC₉には3量体、nC₁₁には4量体、nC₁₄には5量体、nC₁₆には6

量体、nC₁₈には7量体が帰属する。このように量体成分が帰属する炭素数成分が多いのがPPの熱分解の特徴である。すなわち、PPの熱分解では量体成分が優先的に生成する²⁾。

表2に示したように、PPの分解油は粘度が低く、さらさらしており、かつPEの分解油のようにワックス状になることはない。したがって燃料油として適しているばかりでなく、水添して他の用途に使うというようなことも期待される。

図6にはPSの分解油の炭素数分布、すなわちPSのNPグラムも示した。PSのNPグラムは炭素数9, 17, 25に偏在した分布をしているが、それぞれモノマー、2量体、3量体が帰属し、PSについても量体成分が多く生成するといえる。

PSの場合、とくにモノマーの生成割合が多く、50%以上に達する。nC₇にはベンゼン、nC₈にはトルエン、nC₉にはエチルベンゼン、スチレン、クメン、nC₁₀にはアリルベンゼン、 α -メチルベンゼンが含まれる。各成分の重量分率の詳細については既報³⁾を参照していただきたい。

PSの分解油の粘度は約1cStで、水の粘度とほぼ同じである。燃やすと煤が出やすいが、これはベンゼン環を含むことによる。しかし、適当な燃焼条件を選べば完全燃焼させることも可能である。

3.5 かん液

PE, PP, PSのかん液の諸性状を表2に示した。PEのかん液は、平均分子量が1500~1700、モノマー単位でいえば55程度にまで低分子量化

された、いわゆるローポリマーである。通常、室温では固体であるが、200℃以上では液状となる。分解中のPE、すなわち分解温度のかん液を観察すると、あたかも石油類の蒸留試験を行っているような錯覚を受ける。分解温度のかん液はさらさらとした液体で、灯油が沸騰しているかのごとく、液全体から細かい泡を発生しながら、分解留出物を生成している¹¹⁾。

分解中のPPについてもPEとほぼ同様なことが観察されるが、PSのかん液はより粘稠である³⁾。例えば、お粥がブツブツと煮立っているような状態でPSは分解する。

表2にはかん液のソックスレー抽出の結果(カーボン含有率)も示したが、これは本系で唯一定常に達しない物性値である。ただし、いずれのカーボン含有率も少ないのでその影響は無視しうる。

熱分解油化装置を設計するには加熱装置としての伝熱係数とか流動状態を推定する必要があるが、反応器に入っているのがかん液であるという意味で、かん液の性状を知ることが重要である。また熱分解油化プロセスにおける課題の一つ、反応器の伝熱面におけるコーキングの抑制もかん液の問題である。

4. 分解留出型反応器の特徴

一般に廃プラスチックの熱分解プロセスを簡略化すると、図1に示した分解留出型反応器に還元される。以下この反応器中でのプラスチックの熱分解現象を詳述する。

分解留出型反応器は、間接加熱機能を備えた槽型反応器にプラスチックを連続供給し、プラスチックの熱分解と生成物の留出を同一反応器内で行う反応装置をさす。したがって本反応系での生成物は、原料プラスチックが熱分解して低分子量化し、いったんガス状物となって反応器から留出したものである(分解留出物)。

この分解留出物を冷却すると、一般にガス状物と液状物に分かれる。すなわち、室温でガス状の成分(分解ガス)と液状の成分(分解油)に分かれる。ただし、これら2成分は生成物を系外に取り出す都合上そのように分けただけで、もともとは反応器で生成し、そこから留出するまでは分解留出物なる単一成分であったものである。通常、分解ガ

スも分解油も多数の化合物からなる混合物であり、その組成は分解条件によって変化する。

一方、反応器に滞留するかん液と称する分解途上の物質は、原料プラスチックが分解してある程度低分子量化したものの反応器から留出できるほどの低分子量化物には至らない中間生成物である。このかん液もまた多数の成分からなる混合物であり、反応条件下では液状物として存在する。したがって、反応条件下の反応器には液状のかん液とガス状の分解留出物が共存する。いいかえれば分解留出型反応器には気液界面が存在する。

反応器内の分解中のプラスチックを観察すると、液部全体から細かい気泡を発生しながら分解している¹¹⁾。これは蒸留試験の際、石油類がフラスコ内でさらさらと沸騰している状態と似ており、いわゆる気液界面は反応器液部全体にわたって存在する。

定常操作を前提する本系では、

供給速度 = 留出速度

が成立している。したがって、(2)、(3)式から次の関係式が導かれる。

$$\text{滞留時間} = 1 / \text{分解留出速度} \quad (4)$$

式(4)は本反応系では滞留時間と分解留出速度が互いに逆数の関係にあることを意味する。したがって、本反応系では滞留時間は独立変数ではなく、温度、圧力を設定すると測定される量、すなわち分解条件によって定まる系の従属変数であることがわかる。この点は均一相反応における反応工学的常識とは一致しない。

ここでとくに注意すべきは分解圧力の影響についてである。プラスチックの熱分解は分解圧力に依存することがわかっているが^{7,8)}、本稿ではとくにことわらない限り、大気圧下での実験結果について言及するものとする。

分解留出型反応器の操作上の特徴はある与えられた原料プラスチックについて、分解条件(温度、圧力)を設定すると熱分解に関する諸量(分解速度、分解生成物の性状等)が一義的に定まることである。

たとえば、“プラスチックの分解操作で滞留時間を変えたらどうなるか”という問いは、本系では図3に示すように滞留時間と分解温度には一対一の対応があるので、“プラスチックの分解操作

で分解温度を変えたらどうなるか”という問いに還元される。このことはつぎの熱力学的な考察からも明らかである。

相律に基づく系の自由度(F)は下式で与えられるが、

$$F = n - p + 2 \quad (5)$$

本反応系における成分はかん液と分解留出物(反応器内での液状物とガス状物)であるので、成分数 $n = 2$ である。また相数 $p = 2$ (反応系に液相とガス相が共存する)を上式に代入すると、 $F = 2$ となり温度、圧力以外に自由度を割り振ることはできない。

以上を別の観点で述べると、分解留出型反応器による熱分解は、プラスチックの熱分解における諸量を一義的に定める、すなわち、そのプラスチックに固有な物性値(温度、圧力を与えると一義的に決まる値)を与えるということができる。

一方、文献等で報告されている高分子熱分解のデータは回分操作の実験により得られていることが多い。回分操作の実験においては経過時間とともに諸量が変わるので温度、圧力に加えて分解操作を開始してからの経過時間を示さないと系の記述は十分ではない。

5. 高分子の熱分解機構

プラスチックの熱分解において、分解留出物を反応生成物とする限り反応器内に気液界面が存在するが、このことは少量の試料を扱う回分操作による従来の研究では忘れられていることが多い。しかしこの気液界面の存在は熱分解プロセスの構築ばかりでなく高分子の分解機構を論じる上でもきわめて重要な結論を導くことにつながる。

先にも述べたように本反応系は反応律速の系であるが、すべての留出物は留出過程を経て回収される。したがって留出過程そのものが反応律速領域の活性化エネルギーを有する、すなわち本反応系での留出過程は化学反応過程であるとみなされる。このことから本反応系において分解留出物が生成する際の反応は反応物が液相(かん液)、生成物が気相(留出物)に存在する不均一系反応であると解釈される。

一方、原料高分子からかん液に至る過程はランダム開裂に基づく液相均一系の反応であるという

ことは疑う余地がないので、本反応系での高分子の熱分解は以下のように述べるができる。

高分子の熱分解は、ランダム開裂(C-C結合の数に比例する反応)と末端からの開裂(分子数に比例する反応)の併起反応である。前者は液相で起こる高分子が低分子量化する過程、後者は気液界面で起こる分解留出物が生成する過程である。

この考察結果と従来からいわれているラジカル移動を伴う高分子の分解機構(開始、モノマー開裂、巻き戻し反応、ラジカル移動によるランダム開裂、停止)とは必ずしも一致しない。この点については高分子の熱分解における未解決事項として今後の検討が必要と考えられる。

高分子の分解機構は、単に留出物の分析結果のみから結論されるものではなく、少なくとも扱っている系が反応律速であるかどうか、気液界面の存在、すなわち高分子の熱分解が不均一反応系であることを認めるかどうかの議論があった上で論じられるべきであろう。

6. まとめ

分解留出反応器の実験操作は比較的容易である。また得られる結果から温度、圧力など操作変数の影響を読み取ることが容易で解釈しやすいなどの特徴を有する。

本報では分解留出反応器によりPE、PP、PSを熱分解した結果について述べ、熱分解プロセスの開発に必要なプラスチックの熱分解挙動を説明した。

さらに高分子の熱分解機構との関連では以下の結論が重要である。

- 1) 本反応系は反応律速である。
- 2) 本反応系には気液界面が存在する。
- 3) 本反応系における分解留出物が生成する際の反応は、反応物が液相に生成物が気相に存在する不均一系反応である。

引用文献

- 1) 村田勝英, 牧野忠彦: 日本化学会誌, 1973, 2414
- 2) 村田勝英, 牧野忠彦: 日本化学会誌, 1975, 192
- 3) 村田勝英, 牧野忠彦: 日本化学会誌, 1975, 1241
- 4) 村田勝英, 秋本 実: 日本化学会誌, 1979, 774
- 5) 村田勝英, 佐藤健二, 手島英夫: 化学工学論文集, 7, 64 (1981)

- 6) 村田勝英：化学工学論文集, 8, 155 (1982)
- 7) 村田勝英, 佐藤健二：化学工学論文集, 8, 279 (1982)
- 8) 村田勝英, 佐藤健二：燃料協会誌, No.61, 776 (1982)
- 9) 村田勝英, 伊藤秀伸：化学工学論文集, 9, 349 (1983)
- 10) 村田勝英, 博士論文(東京大学), 1984
- 11) Y. Sakata, M.A. Uddin, K. Koizumi & K. Murata,

- Polymer Degradation & Stability*, 53, 111-117 (1996)
- 12) O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1962, p.356
- 13) 阪田祐作, Md.A.Uddin, 村田勝英, 石炭科学会議発表論文集, 講演番号 67, 2000, 札幌