

カーボンの問題解決が成功への道

廃プラの熱分解油化

三井造船(株)

村田 勝英 氏



略 歴

- 1964年 名古屋大学工学部化学工学科卒業
- 1966年 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了
- 1966年 三井造船(株)入社, 技術本部千葉研究所に所属。主に環境関係, 石炭液化の研究に従事。現職(部長)
- 1984年 学位取得(東京大学・工学博士), テーマ:高分子化合物の熱分解油化

雨後の竹の子のようにつぎつぎと廃プラの熱分解油化プロセスの開発が発表されている。果たして技術的に問題はないのだろうか。20数年前に三井石化-三井造船が共同開発した熱分解プロセスで廃プラの熱分解油化のすべてを経験した村田氏に、話題性のみが先行している感じのする昨今の廃プラの油化技術の問題点を語ってもらった。

——昭和46年には油化技術が完成——

——プラスチック廃棄物の処理問題がクローズアップされています。いろいろな処理システムが提案されていますが決め手になるものは少ないようです。今日は、熱分解による油化技術を中心にお話をお聞かせいただければと思います。まずその現状から。

村田 プラスチック類が廃棄物として大量に出始めたのが、昭和40年代前半のわが国の高度成長期のころで、石油化学が日の出の勢いで発展していた時期と一致します。当初、プラスチックは公害物質としてそれほど認識されていなかったと思います。廃プラを焼却すると煙が大量に排出して周囲の住民が騒いだとか、焼却炉の壁が傷んで使い物にならなくなったとか…いろいろな問題が出てきて、「これは大変だ!」ということでこの処理が具体的に検討されるようになりました。当社もその一員ですがエンジニアリング企業を中心に多くのメーカーがその処理技術に取り組みました。

その一つが、熱分解油化技術でした。もちろん廃プラの専焼炉の開発も行われたし、マテリアル・リサイクルなども検討されました。しかし、結果的に一部の再生処理を除いてはうまくいかなかったようです。

熱分解油化ですが、これは「油が採れる」ということで、非常にいい方向だという認識で、多くの方が熱心に取り組みました。ところがやっていくうちになかなか難しいことが分かってきました。その中で、手前味噌になりますが、三井石油化学さんと三井造船がポリエチレンのローポリマーの熱分解装置を開発して、昭和46年5月から稼働させました。結構処理量も多くて、1.5t/hrの規模のものでした。これは約10年間実用装置として実際に使われました。ただ、いわゆる廃プラスチックでなく、処理としては一番易しい部類の副生ポリマーでした。

しかし、廃プラの熱分解油化は技術的にも難しく、コストもかかるということで、石油ショックをピークにこれらに関する研究開発が終息していきます。昭和50年代は大きな動きはありませんでした。

ところが、プラスチックの生産はどんどん増えつづけ、じゃあどうなったかという、結局は埋め立てと都市ごみに紛れて焼却処理されてきたわけです。細々とごく僅かに再生処理も行われました。

ところが、ここにきて環境問題の高まりと、東京都のように埋め立て地が無くなってきたこと、また焼却にしてもプラスチックが混入していると発熱量が高く、炉のキャパシティーに限界が生じてきたといったことなど、実際、現在の状態では処理できなくなってきたことから問題は潜在化していて、「じゃあ本当に廃プラを処理する技術は何か」と騒がれ始めてきたわけです。実際に再び熱分解油化の研究開発が行われるようになったのがここ3年前くらいではないでしょうか。私は、20数年前から、プラスチックの熱分解油化をやってきましたが、最近講演したり論文を発表したりする機会が増えました。

最近、ここ(表)にあるようにいろいろなメーカーが

表 廃プラの油化技術保有企業と生産規模 (技術の特長; 熱分解方式, 触媒, 分解温度, 圧力, 収率, 生成油の品質については省略)

技術保有企業名	生産規模	廃プラスチックの種類
フジリサイクル	5,000 t/yr (相生工場)	{ PE, PP, PS(PVC, PET, N分を含む樹脂は除く)
	(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	10,000 t/yr 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)
USS	250 kg/hr	PE, PP, PS, PET など (CI系を除く)
マツダ	2 kg/hr	PE, PP, PVC, PU, ABS など
東芝	小試験スケール	PE, PP, PVC, PU, ABS など
エクアール	70 t/mth	PE, PP, PS など (CI系を除く)
道前築炉工業	2 t/mth	PE, PP, PS (CI系を除く)
三和加工	0.5 t/day	CI系を除く樹脂
北条	50 kg/hr~ 500 kg/hr	PE, PP, PS (CI系を除く)
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
上幹総業	4.8 t/day	同上
山陰クリエート	0.9 t/day	発泡 PS

出所: 村田勝英, 廃プラの熱分解油化プロセス, 化学経済, Vol. 41, No. 5 (1994年4月号)

多くの油化プロセス開発を発表しています。その中で、進んでいるといますか、規模の大きいものがフジリサイクル社のもので、相生工場は5,000 t/yrの処理能力があります。

それでは、熱分解油化が軌道に乗っているかといいますと、まだいろいろな問題が潜在化しているようです。一番簡単なところでは、廃プラの中に塩ビが含まれていると処理しにくく、事実上塩ビは除いて熱分解処理しているのが現状です。熱分解油化して留出しない物は反応器に溜まるので基本的に処理できません。例えば熱硬化性樹脂がたくさん含まれているものなどはその限界があります。そして実際に運転してみて生じる最大の問題は、伝熱面へのコーキングカーボンの付着です。固いカーボンが伝熱面に付着し、析出してそれが成長し伝熱が悪くなって、余計に加熱しなければなりません。その悪循環が起こります。このことが熱分解油化技術では非常に大きな問題です。このことを考えておかないと熱分解油化の場合は本当の意味ではうまくいかないでしょう。

——基本的な反応器は分解留出型——

——経済的なこともありますが、熱分解油化はこの問題に帰着するようです。それでは今までどのようなスタイルの反応器が開発されてきたのでしょうか。

村田 廃プラスチックの熱分解油化で使われている反応器は、今も昔もほとんどが図1のような分解留出型反応器です。私が適当につけた名前ですが、原料を反応槽に入れプラスチックの分解温度まで加熱して、分解して取り出します。取り出すときは、分解反応槽の中には液があり、その液からいったんガスとなって出たものを冷却して、油とガスに分けます。これが基本的な分解です。いわゆる「いも釜」といわれるもので、投入された原料はすべて留出物になることを前提にした反応器です。ただし先ほどのようなカーボンがどうしても中に溜まります。それを抜き出すラインがプロセスについています。われわれが開発したプロセスは、それを取り出し燃焼して熱分解の熱源としての役目とします。不揮発性の炭素分が反応器に溜まるのを防いでいるわけです。ある分を抜き出せば不揮発成分は平衡になりますから、あるレベルでそれ以上は増えないことになります。実際には黒い液体ですが、それを燃やして自分“釜”を加熱し、それで出てくるものはクリーンなガスとなります。ただ、炭素ができる反応と分解留出物ができる反応とは全然違うんですね。炭素が生成する反応は、何日間、何週間といったように比較的遅いものです。量的に見ると、廃プラ(ポリエチレ

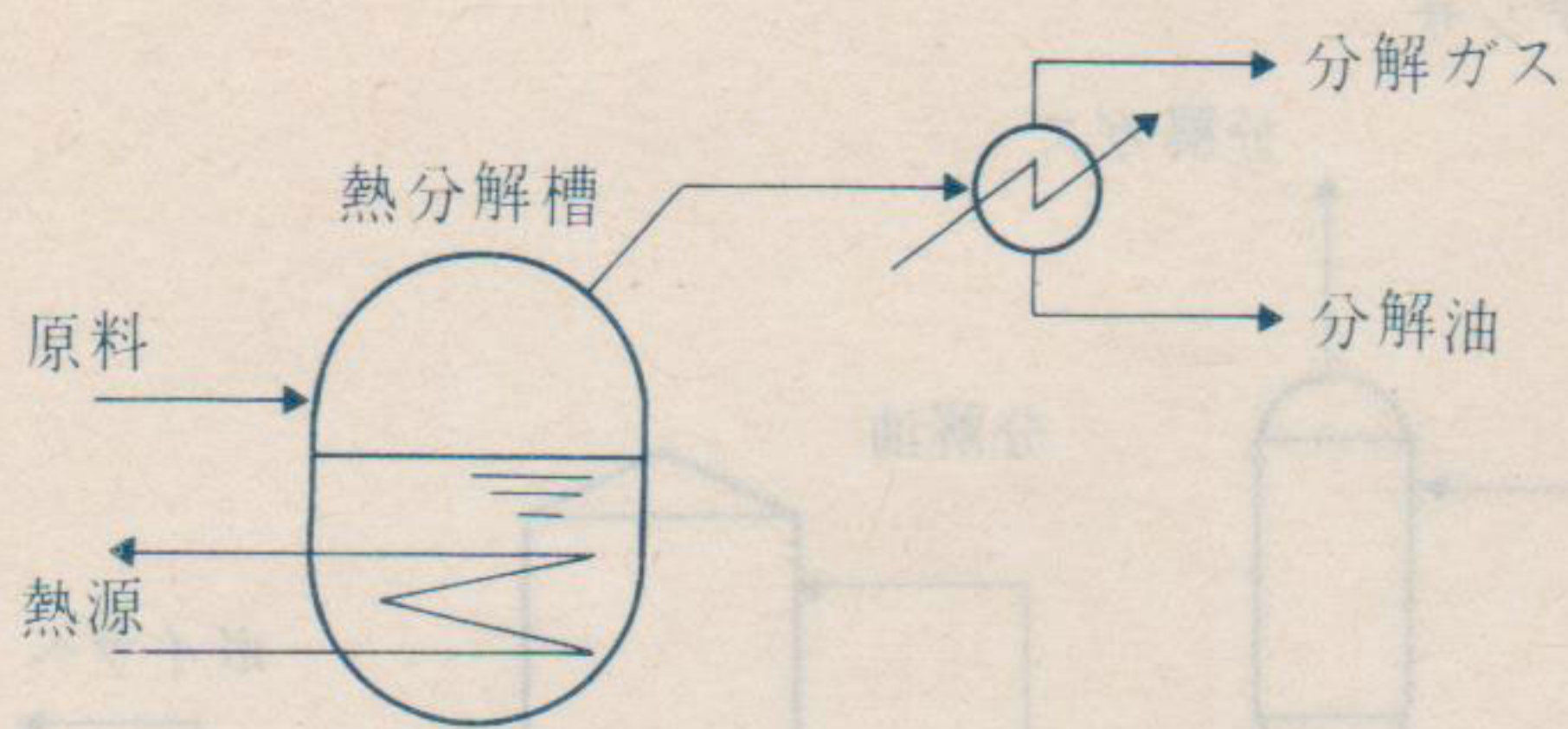


図1 分解留出型熱分解反応器

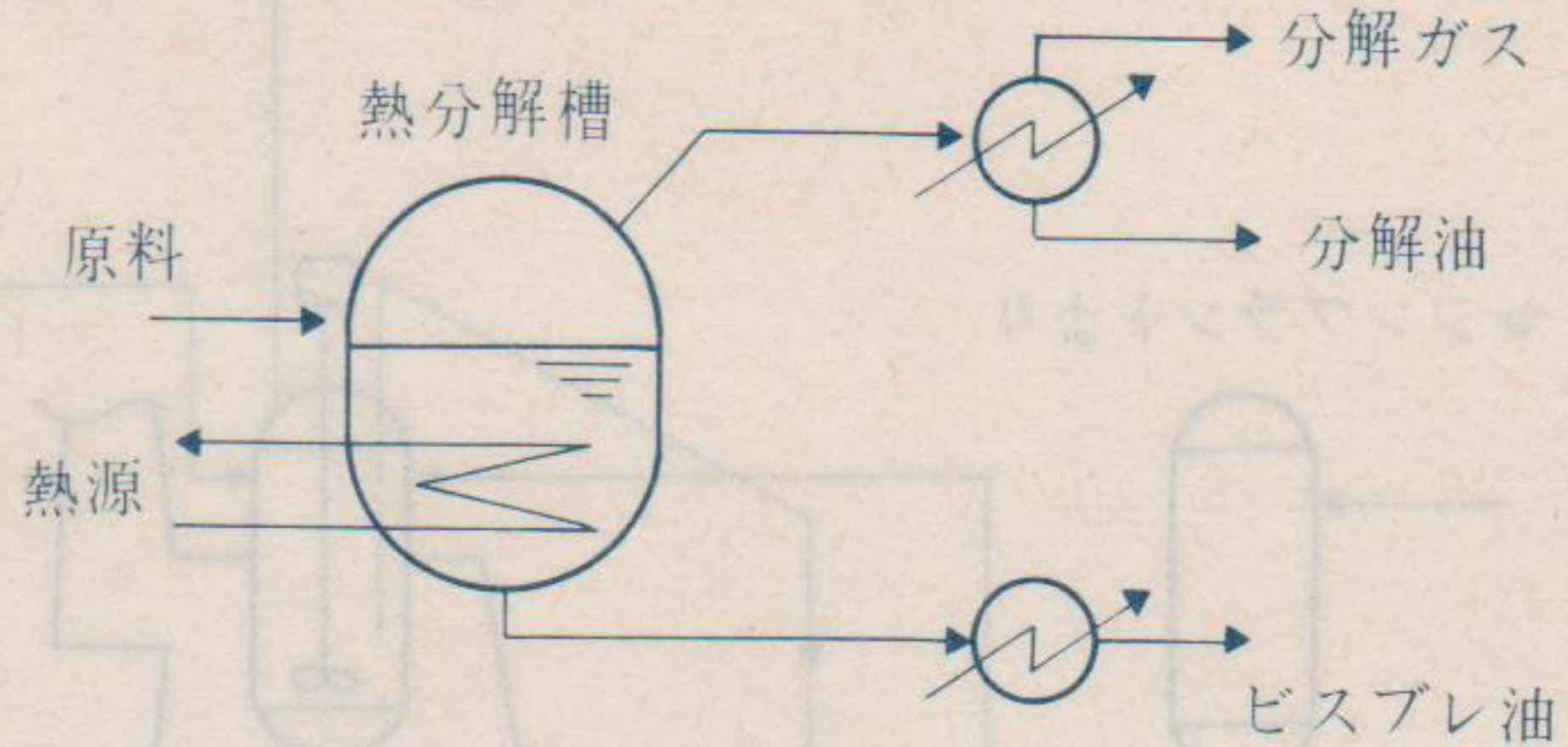


図2 ビスブレ型熱分解反応器

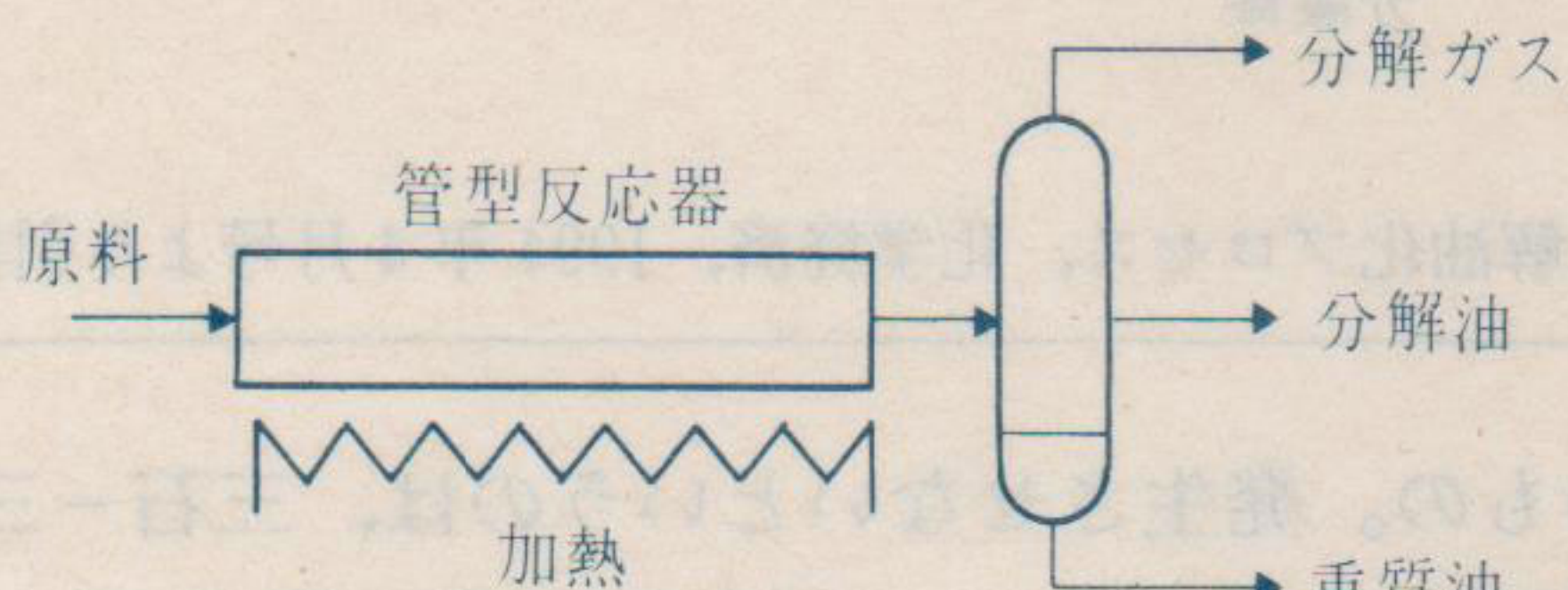


図3 管型熱分解反応器

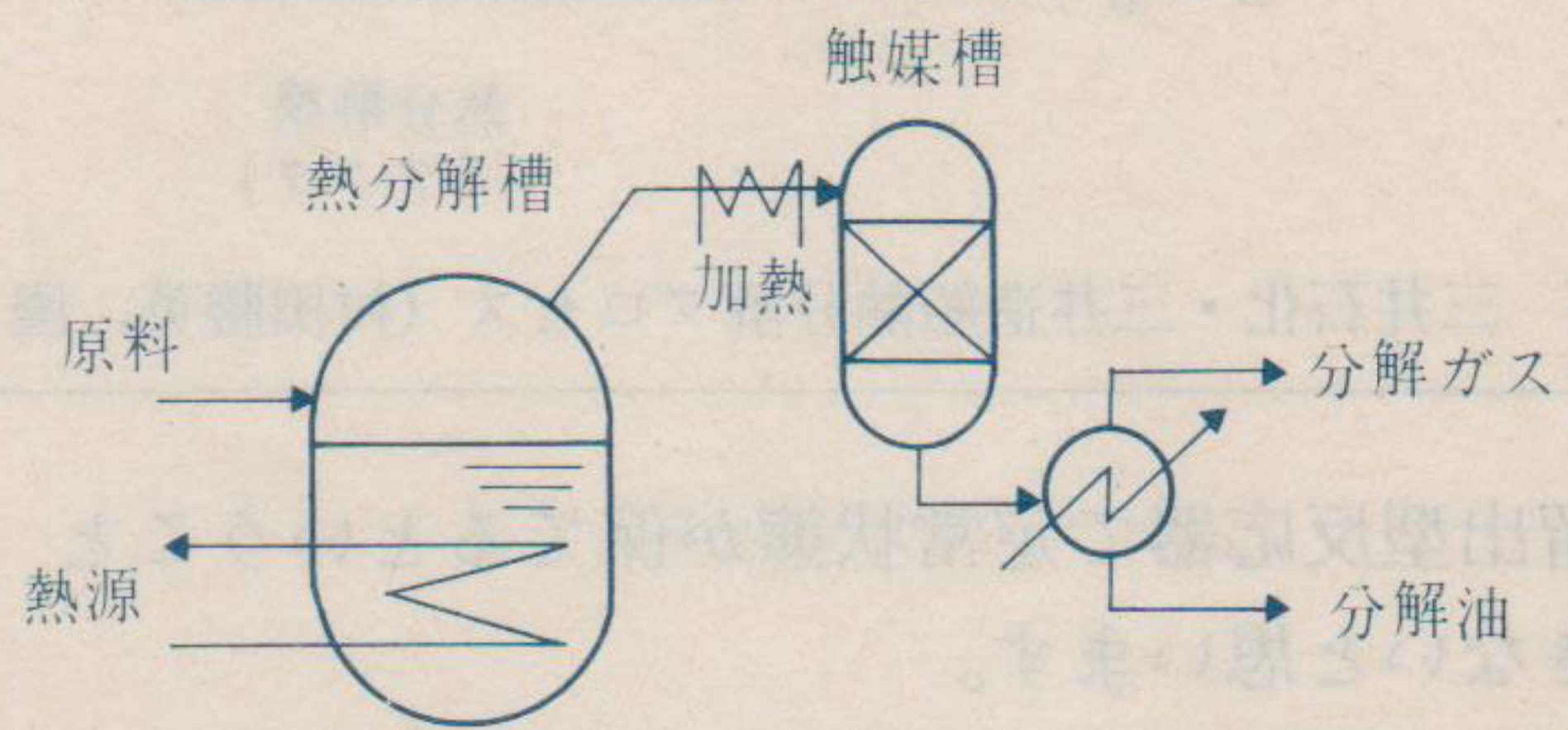


図4 触媒工程をもった熱分解反応器

(図1~4は村田勝英, 廃プラの熱分解油化プロセス, 化学経済, 1994年4月号より引用)

ン)の場合, 0.1%とかそれ以下が炭素質分になります。その他の99.9%の大部分は, 分解留出物です。だから図1のような反応器はカーボンが生成することを除けば, 定常状態に保つことができます。カーボンに関しては非定常です。ある短い時間, 例えば有限な8時間, 10時間とか, 研究者が実験してデータを取る間ならば定常状態と見なすことができ, カーボンの生成は非常に少なく無視できます。ところがこれを長期に使うとなればカーボンの問題が起こります。ここに一つの落とし穴があるわけです。

分解ということで反応器の区別をすると, いくつか考えられるわけですが, 100%分解する図1の分解留出型反応器に対して, 図3の管型反応器の場合は押し出しながら分解することになります。長さにある程度限界があるので, 100%分解型にはなりません。ということで, どうしても完全に留出物とならないものが出てきます。一部は, 図3のように分解ガス, 分解油, 重質油の3つに出てきます。ここが大きな違いです。図2にもどりますが, ビスブレ型といって下からビスブレ油の抜き出しラインをつけています。このラインからかなり粘度が下がったビスブレーキングオイルを抜き出します。図1の場合, 滞留時間, 分解速度, 分解組成は, 温度・圧力を決めると, 測定される量, すなわち従属変数になり一義的に決まってしまう。

滞留時間の定義というのは, 非常に重要なことです

が, 熱分解槽内の滞留物[kg]を廃プラの供給速度[kg/hr]で割ることで定義される測定値で, 図1の反応では操作変数として独立に変化させることはできません。また, 供給速度と留出速度が等しいとする運転操作を前提とするために分解留出速度 [1/hr] は生成物の留出速度 [kg/hr] 割る熱分解槽内の滞留量 [kg] ということで, 滞留時間は分解留出速度の逆数の関係にあり本質的に系の従属変数であることが分かります。

—そうしますと, 時間分の1という次元になるわけですが, 生成物の留出速度と, 廃プラの供給速度というのは, この分解留出反応器の場合は同じですね。

村田 入れたものと出るものが等しいですから分解留出速度というのは, 滞留時間の逆数になります。ということで, 例えば, 反応器の温度・圧力, 滞留時間を設定して, そのときの变化を測定するわけですが, この反応器は分解速度と滞留時間に関係があるので, 温度・圧力を設定すると滞留時間まで測定値となってしまう関係になります。

回分操作の反応器は研究室で実験するときによく使われることが多く, 分子量がいくつになるといったデータをとるわけです。それに対して, 分解留出型は, 温度・圧力を設定すれば滞留時間—留出速度が決まってしまう, 生成物の組成, 分解ガスと油の割合, 分解速度がどうだといった諸々のデータが決まります。このことが理解できないと…回分操作の実験しかしたことの無い方

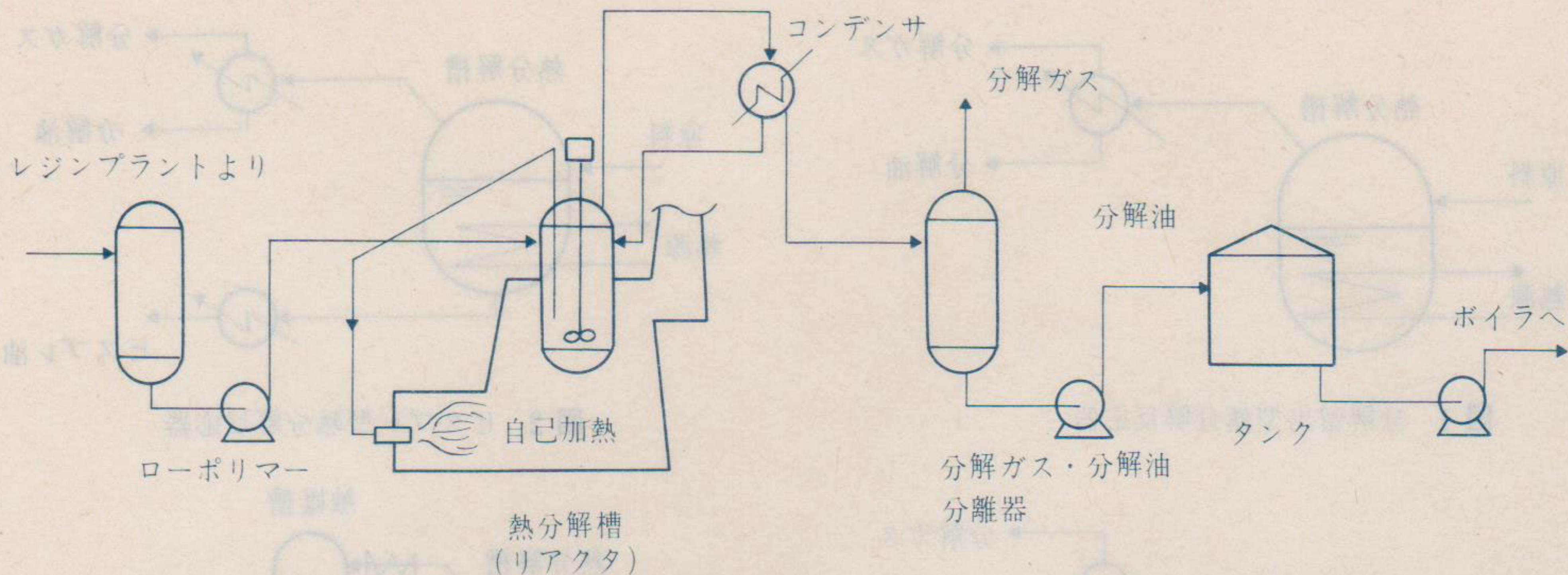


図5 三井石化・三井造船熱分解プロセス (村田勝英, 廃プラ熱分解油化プロセス, 化学経済, 1994年4月号より引用)

は、分解留外型反応器で定常状態が保てるということが理解できないと思います。

——回分操作の実験だけでは、本当のデータにならないわけですね。

村田 そうです。プロセスの開発ではこれが非常に大きな問題になってきます。

——最近、触媒を使った処理技術の話がありました。

村田 お話しましたように、分解留外型反応器は温度・圧力の条件が決まるといろいろデータが決まるため、触媒を持ってきても留出物その物に関して組成、分解速度などなんら関係がないことになります。温度・圧力が決まれば一義的に定まってしまうものですから、図4のような触媒工程をつけたからどうこうといったものではありません。ただ、その熱分解槽の中に触媒を入れる考えもありますが、それに関するデータは皆無で、正直いってほとんど効果がないと思います。基礎的な熱分解反応機構などから理論的に解き起こせば明確な答えが出るものと考えられます。

現在の触媒工程をつける(図4)ということは、生成物を軽質化することであって…、それがどのような意味・価値があるかは別なことです。触媒工程を設けることは、熱分解工程が良くなるといったことでもなく、かえって触媒の保守などの問題が生じます。触媒の使用は再検討すべきと考えます。

——カーボンの問題が最重要課題——

——将来どのようなプロセスが最適なものとして残っていくのか、また開発されなければならないのでしょうか。

村田 最初の話に戻りますが、伝熱面にコーキングを起こさない工夫をした技術が生き残っていくでしょう。具体的には、カーボンをできるだけ発生させない構造

のもの。発生させないというのは、三石—三井造船で開発した内容物の一部を定期的に取り出すシステム(図5)もその一つです。それから、伝熱面の材質とか強度、形状あるいは内容物の流れ、例えば槽の中に攪拌機を入れる工夫をしています。

最近開発されているプロセスは、そのような面で明確な工夫が見られないようです。カーボンの処理は非常に難しいものです。槽中の液というのは、高分子ですので粘度が高くその中から細かな粒子を取り出すというのは非常に困難なことです。やはり燃やすのが一番ではないでしょうか。

——廃プラの処理問題について今後の展望とそこでの油化の位置づけを。

村田 現在(財)プラスチック処理促進協会が中心になって精力的にまとめられているようですが、大方の意見ではサーマルリサイクルが中心になっていくだろうと思います。この中でいろいろな技術があるわけですが、一つは固形燃料化、それからわれわれが開発している粉体燃料化、それと今日のお話の熱分解油化と、これが3本柱になるのではないのでしょうか。コスト的には熱分解油化が不利かと思われませんが、生成物が汎用性のある燃料となり非常に取り扱いやすいという点でメリットが出るでしょう。粉体燃料化では熱硬化性樹脂とかPVCのような炭素分の出やすいものの処理ができることが大きな特徴でしょう。熱分解油化より多少汚れにも強いといったこともあります。既存の焼却炉が利用できるので設備費も安上がりになるでしょう。いずれにしても、廃プラのサーマルリサイクルを図る上で、熱分解油化技術は、有力な技術であることには変わりなく、今後、燃焼との棲み分けを考えていかなければならないでしょう。(聞き手 一色)