

流動媒体に CaO を用いた PET 含有混合プラスチックの熱分解油化

(東北大学大学院環境科学研究科) ○ (学) 松本翔太郎・(正) Grause Guido・
(非) 朴桂成・(正) 亀田知人・(正) 吉岡敏明*

流動層反応器を用いてポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、及びポリエチレンテレフタレート (PET) から成る混合プラスチックの熱分解を行った。Ca(OH)₂ または CaO は PET の油化に有効であり、その際に CaCO₃ になることが知られている。本研究では流動媒体に CaO を用いることで CaO の循環利用の可能性を確認した。さらに、CaO により PET の油化だけでなくオレフィン系のプラスチックの分解が促進され、ガス化及び油化率が向上することが分かった。

【緒言】

現在、有効なフィードストックリサイクル技術の一つとして廃プラスチックの熱分解油化が行われている。しかし、廃プラスチックに含まれるポリエチレンテレフタレート (PET) の熱分解ではテレフタル酸などの昇華性物質が生成されるため油として回収できていないだけでなく、配管の閉塞や腐食を引き起こす原因となっている。一方で、PET と Ca(OH)₂ または CaO を水蒸気雰囲気下で熱分解することで、昇華性物質の生成が抑制されベンゼンが選択的に生成されることが知られている^{1) 2)}。そこで本研究ではこのプロセスを応用し PET 含有混合プラスチックの油化及び CaO を流動媒体とした流動層反応器を用いて PET 含有混合プラスチックの熱分解を行った。

【実験】

粒径 0.5mm 以下のポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、及び PET を一般廃プラスチックの重量組成比である PE : PP : PS : PET = 45 : 20 : 20 : 15 で混合し、粒径 0.3~0.5mm の珪砂及び CaO を流動媒体とした流動層反応器を用いて窒素及び水蒸気雰囲気下 (steam 70mol%) で熱分解を行った。熱分解温度は PET 含有混合プラスチックの油化率が最も高いと報告されている 600°C とした。得られた油分は蒸留し、沸点約 300°C 以下の軽質油を Liquid、蒸留残渣を Wax とした。軽質油と気体は GC-MS 及び GC-FID、GC-TCD により定性・定量分析を行い、流動媒体の分析には SEM 及び XRD を用いた。

【結果と考察】

図1に600°C、流動媒体に珪砂及びCaOを用い、窒素及び水蒸気雰囲気下における熱分解生成物の分布を示す。窒素雰囲気下で流動媒体にCaOを用いると珪砂を用いた場合と比べ、Wax 収率が35%から9.7%に減少し、Gas 収率が16.8%から36.6%、Oil 収率が46.1%から49.0%、Solid 収率が2.1%から4.7%に増加した。Wax 収率の減少は PET 由来のテレフタル酸などの昇華性物質がCaOと反応し、カルシウム塩を経てベンゼンが生成する反応が進むことにより PET の熱分解そのものが効果的に進んだためと考えられる。しかし、全てのPETがテレフタル酸に分解し、その全てがCaOによってベンゼンになったと仮定してもWax 収率は約9%しか低下しないことから、Wax が35%から9.7%に25.3%低下したのはCaOによってPE及びPPの分解が促進されたためと考えられる。このことはGas 収率が大幅に増加していることから油化だけではなく、PE及びPPの分解を促進する効果があると考えられる。流動媒体に珪砂を用いた場合、水蒸気雰囲気下では窒素雰囲気下と比べ、Gas 収率が16.8%から16.2%、Wax 収率が35%から32.8%、Solid 収率が2.1%から1.4%に減少し、Oil

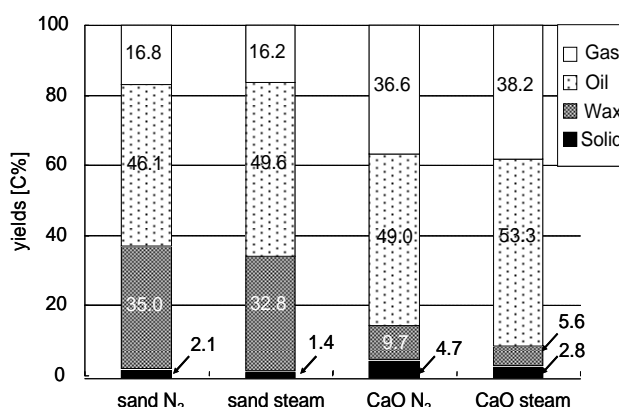


図1 熱分解生成物に及ぼす流動媒体と流動化ガスの影響

図1に600°C、流動媒体に珪砂及びCaOを用い、窒素及び水蒸気雰囲気下における熱分解生成物の分布を示す。窒素雰囲気下で流動媒体にCaOを用いると珪砂を用いた場合と比べ、Wax 収率が35%から9.7%に減少し、Gas 収率が16.8%から36.6%、Oil 収率が46.1%から49.0%、Solid 収率が2.1%から4.7%に増加した。Wax 収率の減少は PET 由来のテレフタル酸などの昇華性物質がCaOと反応し、カルシウム塩を経てベンゼンが生成する反応が進むことにより PET の熱分解そのものが効果的に進んだためと考えられる。しかし、全てのPETがテレフタル酸に分解し、その全てがCaOによってベンゼンになったと仮定してもWax 収率は約9%しか低下しないことから、Wax が35%から9.7%に25.3%低下したのはCaOによってPE及びPPの分解が促進されたためと考えられる。このことはGas 収率が大幅に増加していることから油化だけではなく、PE及びPPの分解を促進する効果があると考えられる。流動媒体に珪砂を用いた場合、水蒸気雰囲気下では窒素雰囲気下と比べ、Gas 収率が16.8%から16.2%、Wax 収率が35%から32.8%、Solid 収率が2.1%から1.4%に減少し、Oil

収率が 46.1C%から 49.6C%に増加した。また、流動媒体に CaO を用いた場合は水蒸気添加により Wax 収率が 9.7C%から 5.6C%、Solid 収率が 4.7C%から 2.8C%に減少し、Gas 収率が 36.6C%から 38.2C%、Oil 収率が 49.0C%から 53.3C%に増加した。どちらの流動媒体を用いた場合も水蒸気添加により Wax 収率と Solid 収率が減少し、Oil 収率が増加する傾向があったが大きな変化は見られなかった。

図 2 に図 1 と同条件における生成油の主成分の変化を示す。窒素雰囲気下で流動媒体に CaO を用いると珪砂を用いた場合と比べ、スチレンが 8.2C%から 6.7C%、C5 が 11.6C%から 8.8C%、C6 が 13.2C%から 6.0C%に減少し、トルエンが 0.2C%から 0.3C%、ベンゼンが 0.01C%から 4.0C%に増加した。ベンゼン収率の増加は CaO により PET の油化が促進されたためである。一方、C5、C6 の収率が減少したのは主に PE 及び PP の分解が促進され、気体成分になったためであり、同様に C7~C17 の収率が増加したのも PE 及び PP 由来の Wax の分解が促進されたためと考えられる。このことは図 1 の CaO によって Wax 収率が減少し、

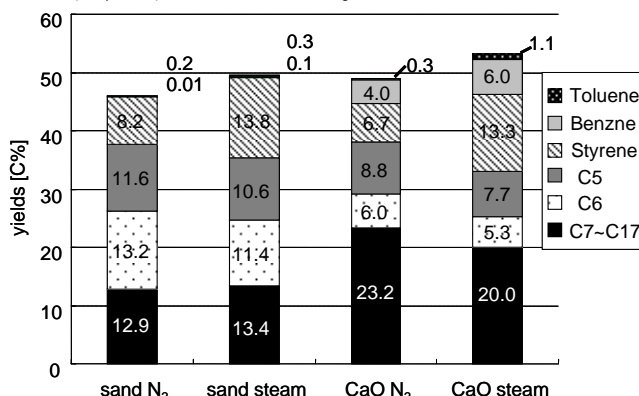


図 2 生成油の主成分に及ぼす流動媒体と流動化ガスの影響

Gas 収率が増加したことと一致する。流動媒体に珪砂を用いた場合、水蒸気分雰囲気下では窒素雰囲気下と比べ、スチレン収率が 8.2C%から 13.8C%に増加したが、他の成分に大きな変化は見られなかった。Liu らは PS 単体の熱分解ではスチレン収率が 78.7wt%になると報告している³⁾。本実験で PS の 78.7wt%がスチレンに分解すると仮定すると、スチレン収率は約 18C%となる。しかし窒素雰囲気下でスチレン収率は 8.2C%と低かった。これは試料に混合プラスチックを用いたため、PS 由来のスチレンと他のプラスチック由来の炭化水素が反応したためと考えられる。一方、水蒸気添加によりスチレン収率が増加したのは、水蒸気がスチレンと炭化水素の反応を阻害したためと考えられる。流動媒体に CaO を用いた場合も同様に水蒸気添加によりスチレン収率が 6.7C%から 13.3C%に増加した。さらに、ベンゼン収率が 4.0C%から 6.0C%に増加した。これは PET の加水分解によりテレフタル酸の生成が促進されたためと考えられる。

図 3 に 600°C、流動媒体に CaO を用い水蒸気雰囲気下で熱分解した際の反応前後及びサイクロンで捕集された流動媒体の XRD 回折図を示す。サイクロンで捕集された流動媒体は CaO、CaCO₃ 及び Ca(OH)₂ の混合物であった。Ca(OH)₂ は CaO が水と反応して生成されたと考えられる。CaCO₃ はテレフタル酸カルシウムがベンゼンに分解される際に生成したと考えられる。一方で反応器内の流動媒体は反応前後で変化無く CaO であった。よって反応器内で PET の油化の際に生成した CaCO₃ は 600°C で脱炭酸し、CaO になったと考えられる。

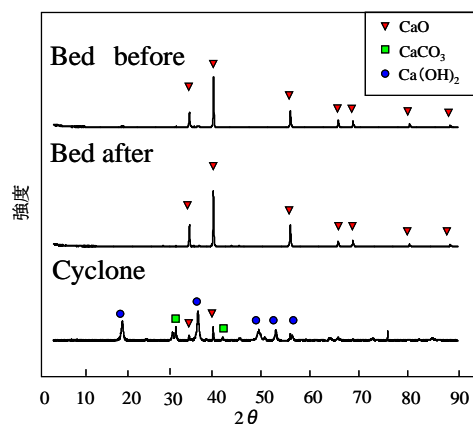


図 3 反応前後とサイクロンの流動媒体の XRD 回折

以上より、流動媒体に CaO を用いることで PET の油化だけではなく、Wax の分解が促進され Gas 及び Oil 収率が増加した。さらに流動媒体に CaO を用い、水蒸気を添加することでスチレン及びベンゼン収率が増加した。水蒸気添加によるスチレン収率の増加は流動媒体に珪砂を用いた場合にもみられた。また、流動媒体の CaO は反応器中で CaCO₃ から CaO に再生しており、CaO の循環利用の可能性を確認した。

【参考文献】

- 1) T. Yoshioka, E. Kitagawa, T. Mizoguti and A. Okuwaki, *Chemistry Letters*, **33**, 282-283 (2004)
- 2) T. Yoshioka, T. Handa, G. Grause, Z. Lei, H. Inomata, T. Mizoguchi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 139-144 (2005)
- 3) Yirong Liu, Jialin Qian, Jianqiu Wang, *Fuel Processing Technology*, **63**, 45-55 (2000)