

都市ごみ廃プラスチック油化プロセスの開発

Development of Liquefaction Process for Urban Waste Plastics

技術本部 堀添浩俊*¹ 末岡靖裕*²
甘利 猛*²
横浜製作所 桜田秀夫*³ 保田静生*⁴

容器包装リサイクル法の成立により、低処理コストで市場性のある廃プラスチック油化プロセスの開発が急務となっている。当社では、砂を熱媒とし、無触媒で廃プラスチックを油化できる独自プロセスを開発中であり、基礎試験により種々の反応温度条件、プラスチック組成に対するガス、油、残渣(さ)の収率及び油の性状を把握するとともに、コーキングトラブル等のない安定運転が可能であることを確認した。次に、実プロセスの試設計、経済性を評価した結果、油の収率は0.78 l/kg-feed、エネルギー回収率は約80%となり、トータル処理コストは16円/kg-feed (15 000 t/y, 生成油10円/lで売却のケース)となる有望な結果が得られた。

A new liquefaction process of waste plastics has been developed using sand without a catalyst at atmospheric pressure. The yields of oil, gas and residue, and properties of the oil were measured at various conditions of materials (PE, PP, mixed pellets and plastics rich wastes), reaction temperature (380~465°C) and reflux temperature (200~250°C) using bench-scale test apparatus, while any coking trouble in the reactor was not observed. Then, we established the concept of a commercial plant and estimated its investment and operating costs: the yield of oil is 0.78 l/kg-feed, and the energy recovery ratio is about 80%, that is, the total cost is 16yen/kg-feed (at capacity: 15 000 ton-feed/year, oil selling price: 10yen/l). This process is very simple and is an easy system to operate, suitable to any plastics rich waste.

1. ま え が き

容器包装リサイクル法が平成7年6月に成立し、PETを除く廃プラスチックのリサイクル法としては油化等が規定されており、プラスチック類への適用は平成12年からとなった。プラスチックを油化する技術として既に多くのプロセス^{(1)~(4)}の開発が進められているが、本技術を普及させるためには、原料に左右されずシンプルで長期連続安定運転が可能であり、処理コストが安く、市場投入できるプロセスの開発が急務である。

当社は、昭和44年から他社に先駆けて廃プラスチックの熱分解油化技術の開発に着手し、今日主流となっている2段熔融浴方式の熱分解油化プロセスの基礎を築いた⁽⁵⁾。現在、都市ごみ廃プラス

チックにも対象を広げ、この熱分解技術とこれまで培ってきた廃棄物処理技術をベースに、前記課題を解決できる“三菱新型廃プラスチック油化プロセス”を開発中である。

本報では、基礎試験の結果と実機の経済性評価を示し、前記課題を解決できる可能性を有するプロセスであることを報告する。

2. プロセスの特徴

図1に“三菱新型廃プラスチック油化プロセス”の概略フローを示す。本プロセスでは、産業廃棄物はもちろん、都市ごみ分別プラスチックからの油の回収を目指しており、熱可塑性樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)のほかに、一部ポリ塩化ビニル、PET類、熱硬化性樹脂や紙、厨芥(ちゅうかい)

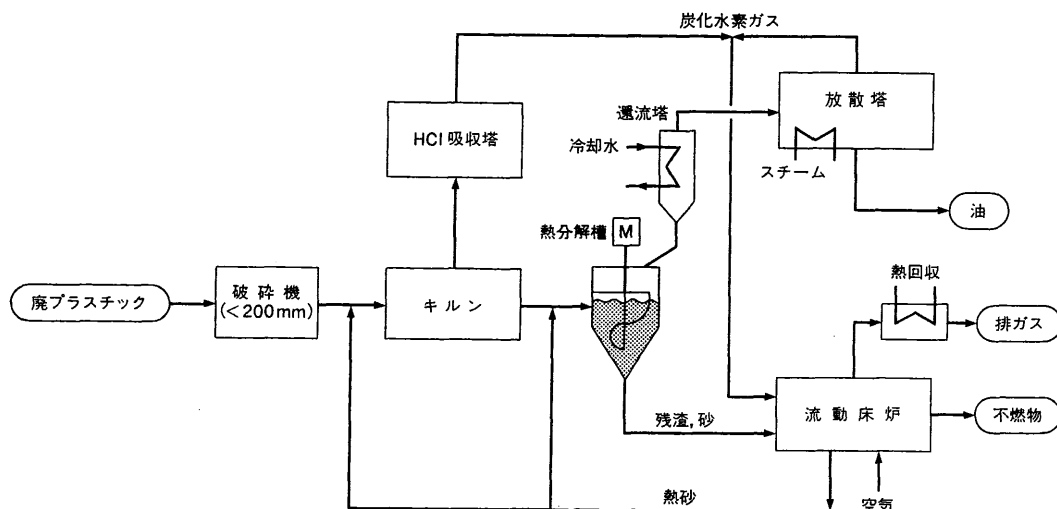


図1 三菱新型廃プラスチック油化プロセス 砂を熱媒とした脱塩素用キルン、還流塔付き熱分解槽及び熱分解残渣焼却炉等で構成される。
MHI new liquefaction process of plastic rich waste

*1 横浜研究所環境装置研究推進室主務 工博
*2 横浜研究所熱・化学研究室

*3 環境装置技術部新製品開発グループ主務
*4 環境装置技術部設計二課主務

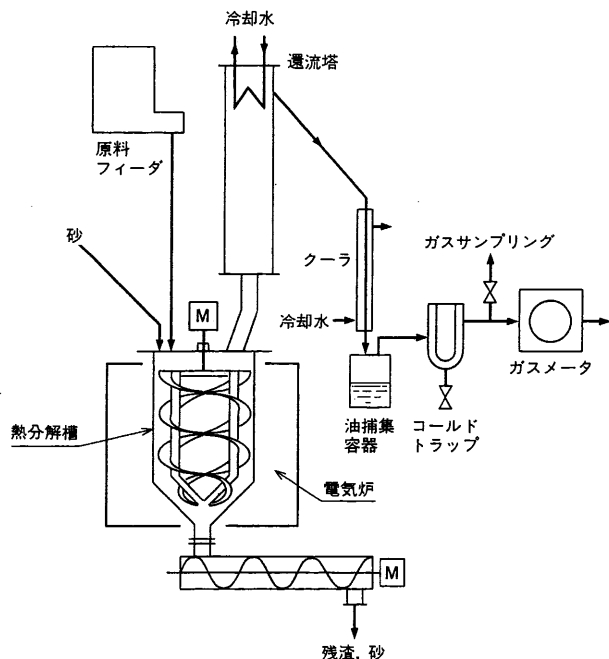


図2 試験装置 還流塔付き熱分解槽から成る油化ベンチ試験装置と熱分解油のサンプリング及び計量装置を示す。
Experimental apparatus

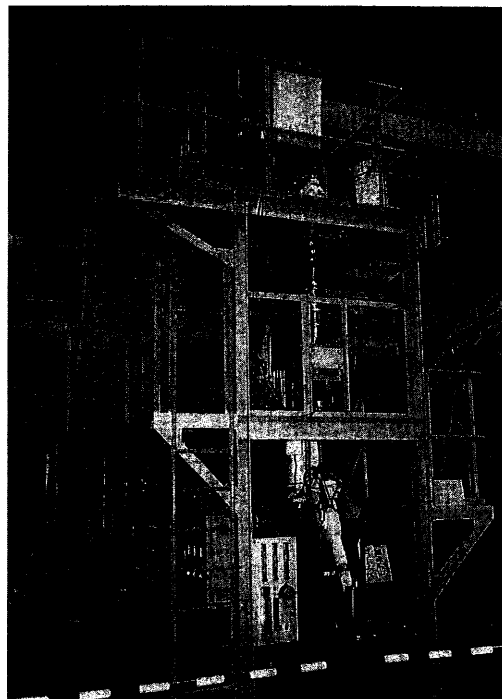


図3 試験装置外観 油化ベンチ試験装置の外観を示す。
Photograph of experimental apparatus

類や油化不適物（金属，ガラス類等）の混入した原料ごみを，前もって分別することなく低コストで安定して処理することをねらいつている。

以下に本プロセスの特徴を示す。

(1) 脱塩素処理

熱分解の第一段階として，キルン等により熱砂を用い脱塩素処理を行う。ポリ塩化ビニルは200～300℃において脱塩素化し，塩素分は塩化水素として選択的に分離できる。分離した塩化水素は水またはアルカリ吸収液で回収する。

(2) 熱分解反応

熱分解槽においても，熱源として熱容量及び伝熱面積の大きい砂に着目し，高温砂と廃プラスチックを直接混合し均一に加熱する方式を採用する。これにより，熱分解槽では局所過熱によるコーキングトラブルの回避が期待でき，その結果反応温度を420～460℃と高くして（従来400℃程度）^{(1)～(4)}反応速度を上げ，無触媒でも高い分解率が得られ，油を効率よく生成できる。

(3) 還流塔による軽質油の選択的回収

熱分解槽上部には還流塔を設け，ワックス状の重質油を軽質化するまで熱分解槽に還流させる内部還流熱分解方式を採用する。これにより，塔頂から重質油を含まない軽質油を無触媒で選択的に高い収率で得ることができる。

(4) 熱分解残渣(さ)の焼却と熱源利用

熱分解残渣（炭素質）は，流動床で焼却処理し，流動媒体である砂を熱源として利用する（残渣ロスの解消）。熱分解残渣は砂とともに流動床へ供給し，高温砂はキルン及び熱分解槽へ循環させる。

(5) 前処理の簡素化

鉄，ガラス，熱硬化性プラスチック等は，熱分解工程を経て流動床で焼却処理し，焼却残渣は不燃物として分離する。したがって，これらが原料中に混入しても差支えなく，原料の前処理は粗破碎のみであり，選別は不要である。

3. 基礎試験

3.1 試験装置及び方法

種々の反応温度条件，プラスチック組成に対するガス，油，残渣の収率と油の性状の把握及びコーキングトラブル等運転の安定性の評価を目的として，前述した油化プロセスを想定したベンチスケールの要素試験を実施した。試験装置の概略フローを図2に，その外観を図3に示す。熱分解槽はダブルヘリカルリボン翼による内径200 mmの立形攪拌槽反応器であり，熱分解槽の上部には熱分解で生成した油蒸気中の重質分を部分凝縮させて熱分解槽に還流させる内径106 mm，高さ1400 mmの還流塔を設けている。塩素分を含む試料は，バッチ式のキルンを用いて脱塩素処理を行い，試験に供した。

熱分解槽にはあらかじめ所定量の砂を充てんし，攪拌しながら電気炉により所定温度まで昇温した。原料は，定量供給機から所定の供給速度（1～5 kg/h）で熱分解槽に連続供給した。油蒸気は還流塔上部から取出し，冷却器で常温まで冷却して液状の油として回収し，その流出量を一定時間ごとに測定した。生成ガス（ C_1 ～ C_4 ， CO ， CO_2 等）はコールドトラップの後流で一定時間ごとにサンプリングして組成と流量を測定した。油，ガスの流量が安定したことを確認して物質収支を求めた。

3.2 試験結果

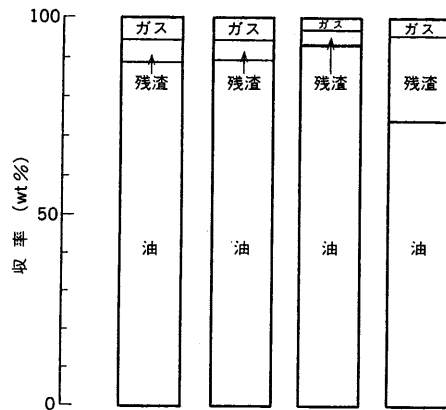
(1) 収率

(a) 原料の影響

図4に，原料としてポリエチレン（PE），ポリプロピレン（PP），混合プラスチックを用いた場合の油，ガス，残渣の収率の比較を示す。

PE，PPは容易に油化されるが，ABS樹脂やポリ塩化ビニル（PVC）が混入すると油化率が低下し，残渣が増大した。これは従来の油化プロセス^{(1)～(4)}と同じ現象である。

図5にA市で分別収集されたプラスチックごみの組成とこ



RUN No.	A	B	C	D
原料 (wt %)				
PE	100	—	45	39.4
PP	—	100	22	19
PS	—	—	31	27
ABS	—	—	0	5.6
PVC	—	—	2	9
計	100	100	100	100
熱分解温度 (°C)	425	430	420	420
還流温度 (°C)	200	200	200	200

図4 バージンペレットの油の収率 ポリウレタン、ポリプロピレンは容易に油化されるが、ABS樹脂やポリ塩化ビニルが混入すると油の収率は低下する。
Yields of thermal cracking of virgin pellets

水分 (10)	水分 (10)
不燃分 (5)	不燃分 (5)
	ガス, HCl (8)
	残渣 (12)
可燃分 (85)	油 (65)

原料の組成 (wt %)

熱分解生成物の収率 (RUN:E) (wt %)

脱塩素温度 300°C
熱分解温度 440°C
還流温度 250°C

図5 プラスチック分別ごみの組成と油の収率 A市プラスチック分別ごみを脱塩素処理し、油化した結果、油の収率は可燃分ベースで76 wt %であった。
Yields of thermal cracking of plastic rich waste of A city

れの脱塩素処理後の熱分解生成物の収率を示す。油の収率は可燃分ベースで76 wt % (=65/85×100)であった。

(b) 温度の影響

図6に、混合プラスチックの熱分解温度及び還流温度（塔頂部温度）と油の収率の関係を示す。還流温度を200°Cから

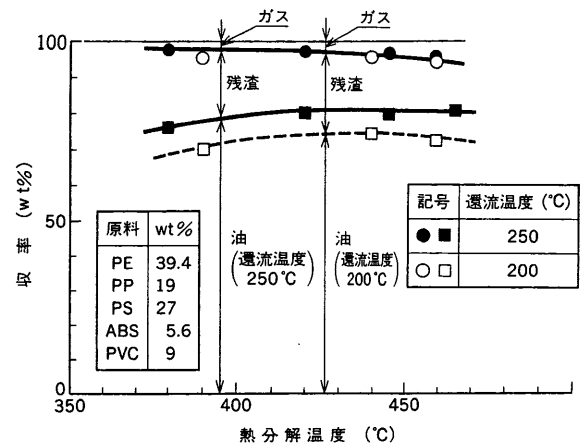


図6 混合プラスチックの熱分解条件と収率の関係 熱分解温度380～460°Cの範囲で油の収率はほぼ一定であり、熱分解温度の適正範囲は比較的広い。
Relation between reaction temperature and yields of thermal cracking of mixed virgin pellets

表1 生成油の性状
Properties of oil

条 件		A	B	C	E
	原 料	PE	PP	混合 プラスチック (PVC:2%)	A 市 プラスチック 分別ごみ
	脱塩素温度 (℃)	-	-	-	300
	熱分解温度 (℃)	425	430	420	440
	還流温度 (℃)	200	200	200	250
生 成 油 の 性 状	蒸留性状				
	IBP (℃)	104	80	105	60
	50%留出温度 (℃)	265	195	212	178
	FBP (℃)	364	349	386	351
	主要性状				
	流動点 (℃)	+5.0	-50 以下	-2.5	-17.5
	引火点 (℃)	23	9	22	3.5
	密 度 (g/cm³ 15℃)	0.782	0.765	0.818	0.823
	LHV (kcal/kg)	10400	10 400	10 300	10 200
	化合物タイプ (vol %)				
	飽和分	約 40	10~20	約 20	14
	オレフィン分	約 60	80~90	約 50	50
	芳香族分	0	0	約 30	36
	元素分析 (wt %)				
	C	85.95	86.12	87.53	87.25
	H	14.03	13.86	12.38	12.07
	N	0.0025	0.0001	0.0007	0.18
S	0.003	0.005	0.020	0.019	
O	0.01 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.45	
Cl	0.001 以下	0.001 以下	0.06	0.030	

250°Cへと高くすることにより、油収率は約6～8%増加した。

また、熱分解温度380～460°Cの範囲で油の収率はほぼ一定であり、熱分解温度の適正範囲は比較的広いことが分かった。

(2) 油の性状

表1に、PE、PP、混合プラスチック、A市プラスチック分別ごみから得られた油の主な性状を示す。

蒸留性状から、油はナフサ、灯油、軽油留分であり、重質油はほとんど含まれていないことが分かる。また、図7にはプラスチック分別ごみから得られた油のTBP蒸留カーブを示す。油の各留分は、ナフサ留分44%、灯油留分19%、軽油留分37%の割合である。流動点及び粘度は低く、常温で液体として取扱うことができる。引火点はガソリン並であるが、実機では放散塔により低沸点成分を除去して引火点を灯油並みに調整するこ

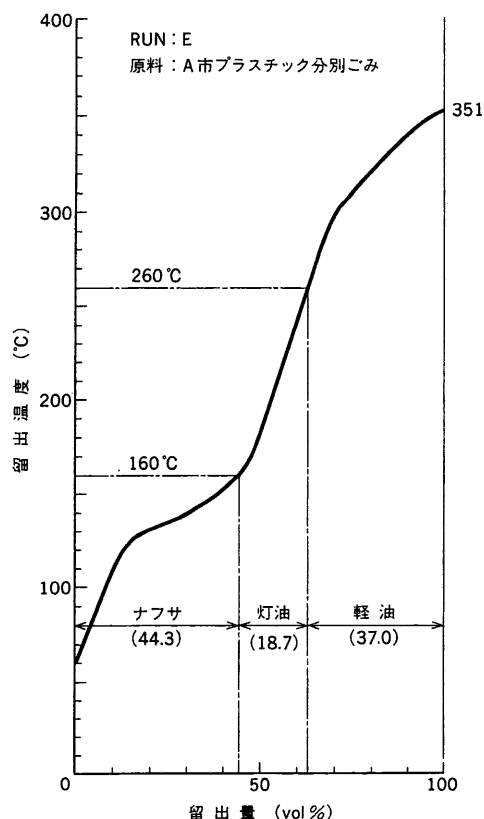


図7 A市プラスチック分別ごみから得られた生成油のTBP蒸留曲線 プラスチック分別ごみの生成油の各留分は、ナフサ44%，灯油19%，軽油37%である。
TBP distillation curve of oil obtained by thermal cracking of plastic rich waste of A city

とも可能である。化合物のタイプから、油中にはオレフィン分が多く、またポリスチレン(PS)がある場合は芳香族分が生成することが分かる。

プラスチック分別ごみから得られた油には、ナイロン、ABS樹脂、PET樹脂及びプラスチック中に混入した紙や厨芥類等のきょうぎつ物に由来すると考えられるN、O、S、が含まれている。用途としては、現状では少なくともボイラ燃料として使用可能であるが、今後ガソリン、灯油、軽油の原料の一部としての利用を目標として改質等を検討する予定である。

(3) 運転性

試験後の開放点検の結果、延べ約100hの運転後も反応器内にはコーキング物は見られず、熱媒として砂を用いることによるコーキングトラブル防止効果が確認できた。熱分解槽からスクリュコンベヤを介して排出された砂には、炭素質の熱分解残渣が均一に付着しており、流動床で燃焼する上で支障のない性状であることが分かった。還流塔内部にはわずかな付着物がみられたが、運転上支障は全くなかった。なお、実プロセスにおける熱分解残渣の焼却及び砂の循環は、これまで蓄積している流動床式焼却炉の技術にて対応する。

4. プロセスの経済性評価

4.1 プロセスバランス

基礎試験結果を基に、プラスチック分別ごみを油化した場合のプロセス試設計を行い、物質収支と熱収支を求めた。熱源として

表2 プラスチック分別ごみ油化コスト計算結果

Cost estimation of liquefaction of plastic rich waste

原料処理量	(t/y)	2 500	5 000	10 000	15 000	20 000	30 000
	(t/24 h)	8.3	16.7	33.3	50	66.7	100
処理コスト④	(円/kg-feed)	64.6	43.5	29.7	24.5	21.3	18.5
油の収率⑤	(l-oil/kg-feed)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
油の原価⑥=④/⑤	(円/l-oil)	83	56	38	31	27	24
油の卸値⑦	(円/l-oil)	▲10	▲10	▲10	▲10	▲10	▲10
処理費⑧=⑥-⑦	(円/kg-feed)	57	36	22	16	13	11

処理コスト：設備償却費，補修費，人件費等の合計

は反応で生成した炭化水素ガスと残渣を全量使用し、不足分は生成油の約6%を使用して補うこととし、熱源の完全自給を前提とした。その結果、

- 油の正味の収率 = 0.62 kg-oil/kg-feed
= 0.78 l-oil/kg-feed

- エネルギー回収率=約80% $\left(=\frac{\text{油の発熱量}}{\text{原料の発熱量}} \times 100\right)$

となった。

4.2 コスト計算

前記プロセスバランスを基に、原料処理量2500~30000 t/yの実機の試設計を行い、建設コスト(土地代のみ除く)及び運転コストを算出し、その結果を表2に示す。

15000 t/yのケースで生成した油をボイラ燃料として10円/lで売却した場合、油化の処理コストは16円/kg-feedとなり、従来の油化プロセス⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾の1/2~1/3に低減可能と考えられる。

このように低コスト化が図れる理由は、前処理分別工程が不要となること、及び残渣を全量焼却して熱源として回収するので生成油の自己消費を低減でき、油の収率が增大することによる。

5. む す び

- (1) 無触媒・常圧下で、砂を媒体とする廃プラスチック油化基礎試験を行い、原料性状、熱分解温度及び還流温度と油の収率及び性状との関係を明らかにした。また、砂を媒体とすることによりコーキングトラブルが防止できるめどを得た。
- (2) 前記基礎試験結果を基に、プラスチック分別ごみを対象とした“三菱新型廃プラスチック油化プラント”のプロセス設計、コスト計算を行った。その結果、油の正味の収率は0.78 l-oil/kg-feed、エネルギー回収率約80%、処理コスト16円/kg-feed(15000 t/y、生成油10円/lで売却のケース)となり、有望な結果が得られた。
- (3) 今後は、1~5 t/d規模のパイロットプラントにより、プロセスの実証と実機設計データの取得を行う予定である。

参 考 文 献

- (1) (社)プラスチック処理促進協会、廃プラスチック熱分解・油化技術調査研究報告(1993-3)
- (2) (社)プラスチック処理促進協会、廃プラスチック熱分解油化技術(1993-3)
- (3) (社)プラスチック処理促進協会、廃プラスチック熱分解油化技術のブラッシュアップ研究(1995-3)
- (4) クリーンジャパンセンター、再資源化技術の開発状況調査報告書(廃棄物の燃料化技術調査)(1995-3)
- (5) 栗栖ほか、廃プラスチック熱分解装置の開発、三菱重工技報 Vol.10 No.5 (1973) p.787~794