

超臨界水による廃プラスチック油化プロセスの開発

Development of Liquefaction Process of Plastic Waste in Supercritical Water

機械事業本部 木村和明*¹ 杉田 寛*²
 技術本部 小林一登*³ 松原 亘*⁴
 東北電力株式会社 齊藤喜久*⁵ 守谷武彦*⁶

年々増加する廃プラスチックを処理するため、低コストの処理プロセスの開発が望まれている。その手段の一つとして東北電力(株)と当社は、共同で超臨界水を利用した廃プラスチックの油化プロセスの開発に取り組んでおり、現在、処理量0.5t/dのパイロットプラントを用いた油化試験を進めている。対象廃プラスチックの一例として、架橋ポリエチレン製電線被覆の廃材を油化し、反応時間2minで、油化率が80%以上を得られるのが分かった。また、試験期間を通じてコーキングトラブルはなく、起動、停止運転での操作性も良好であった。

A new liquefaction process of plastic waste in supercritical water has been developed, and a pilot plant of 0.5 ton/day capacity has been constructed. We successfully liquefied scrap of plastic materials of electric cable made of crosslinked polyethylene without any coking trouble and obtained the liquefaction yield of more than 80%. The pilot plant tests showed good stability in daily start and stop operation.

1. ま え が き

我が国で年間846万t(平成6年度)排出されている廃プラスチックの大半は埋立、焼却により処理されているのが現状である。しかしながら、これらは埋立用地の不足や焼却による環境汚染の懸念等、廃プラスチック処理特有の問題を抱えている。

一方、平成7年6月に成立した容器包装リサイクル法により、低コストで廃プラスチックを油化・再資源化するプラントのニーズがますます高まっており、各企業で開発を急いでいる。

これに対して当社では、超臨界水の特殊物性に注目し、超臨界水を反応媒体とした廃プラスチック油化プロセスの基礎試験に平成6年度から着手している。現在、廃プラスチック処理量0.5t/dのパイロットプラントを当社広島研究所に建設し、各種廃プラスチックを用いた油化試験を実施中である。また、平成8年10月から東北電力(株)と共同研究を開始し、本油化プロセスの実用化へ向けてパイロット試験を本格化している。

本報では、超臨界水による廃プラスチック油化技術の概要と基礎試験の結果及び産業廃棄物系プラスチックを用いたパイロット試験の結果について報告する。

2. 超臨界水油化プロセスの概要と特徴

2.1 超臨界水油化プロセスの概要

超臨界流体とは、一般にその物質の臨界温度以上かつ臨界圧力以上の、液体でも気体でもない状態にある流体のことであり、その密度は液体と同程度に大きいにもかかわらず、流動・拡散性は気体と同程度に高いため、これらの特徴を利用した分離・抽出プロセスが実用に供されている。

水は臨界温度647K(374℃)、圧力22MPa(225kgf/cm²)で超臨界水状態となるが、その際、前述した超臨界流体としての特性のほかに、通常の水と著しく異なる物性を示す。特に有機物の溶解度が増大し、通常水に溶解しにくい油が短時間で超臨界水中に溶解し、均一相を成す性質がある⁽¹⁾⁽²⁾。

当社では、このような超臨界水の特性を生かし、廃プラスチック

表1 超臨界水法と従来の熱分解法のプロセス比較

Comparison of supercritical water process with conventional thermal cracking process

項目		超臨界水法	従来の熱分解法 ⁽⁴⁾
反応条件	温度 (K)	673~773	673~723
	圧力 (MPa)	25~30	0.1
	反応時間 (min)	2	30
油収率 (wt%)		80~99	80~90
エネルギー回収率 ($\frac{\text{生成油発熱量}}{\text{廃プラスチック発熱量}} \times 100$ (%))		75~85 (熱回収が必要)	70~80

クを短時間に高収率で油化するプロセスを開発中である⁽³⁾。表1に従来の熱分解プロセス⁽⁴⁾と比較した結果を示す。超臨界水油化プロセスは、分解後の生成油が速やかに超臨界水中に分散、希釈されるため、重合や炭素化反応が進行し難く、炭素質である残渣(さ)の生成が抑制されると考えられる。このため、従来法に比べて反応温度を高く設定することで反応時間を約1/15に短縮可能であり、油化率が高くなる特徴がある。

2.2 超臨界水油化プロセスの構成

図1に超臨界水油化プロセスの構成例を示す。図1(a)のプロセスは、塩化ビニル樹脂を含む一般廃棄物系プラスチックごみ等、熱可塑性プラスチックが主体の場合に適用される。廃プラスチックを破碎・粉砕し、ガラス、陶器、鉄分等の油化不適物を除去する破碎・選別工程、廃プラスチックを加熱溶融し、塩素系プラスチックから発生する塩化水素ガスを除去する溶融・脱塩素工程、高温、高圧下の超臨界水中で廃プラスチックを分解、油化する油化工程、及びガス、水を分離し、生成油を回収する分離・回収工程から成る。生成したガスは本プラント用の燃料に使用し、分離水は循環使用する。

一方、図1(b)のプロセスは、主に熱硬化性プラスチックが主体の産業廃棄物系プラスチックの場合に適用される。廃プラスチックを破碎・選別後、水と混合して水スラリーを形成するスラリー化工程、油化工程、分離・回収工程から構成されている。

*1 化学プラント技術センター環境プラント部次長

*2 化学プラント技術センター環境プラント部環境二グループ

*3 広島研究所化学プラント研究推進室主務

*4 広島研究所化学プラント研究推進室

*5 研究開発センター部長

兼地球環境技術研究室長 工博

*6 研究開発センター地球環境技術研究グループ

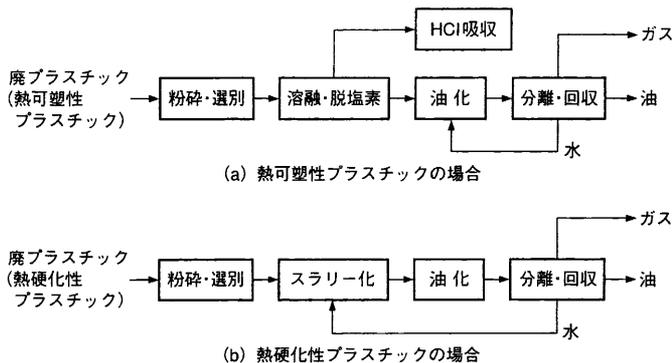


図1 超臨界水油化プロセスの構成 各種廃プラスチックの処理に対応できる柔軟なシステム構成となっている。
Supercritical water liquefaction process of plastic waste

このプロセスは、ごみ性状が多様に変化するというごみ特有の特性に対し、前処理、脱塩素工程、原料の供給方法のオプション化で各種廃プラスチックの処理に対応できる柔軟なシステム構成となっている。

3. 産業廃棄物系プラスチックの油化

超臨界水油化プロセスの実用化に向けて各種産業廃棄物系プラスチックの油化に取り組んでいる。その一例として、熱硬化性プラスチックの性質を持つ架橋ポリエチレン製電線被覆廃材の油化試験結果を紹介する。

3.1 原料組成

超臨界水油化試験の原料に供した架橋ポリエチレン製電線被覆廃材と主なはん用プラスチックの性状を表2に示す。

架橋ポリエチレン製電線被覆は電力ケーブル用に多く使われており、その廃材は一部が焼却されているほかは大部分が埋立処理されているのが現状である。これは架橋ポリエチレンが、ポリエチレンを架橋させた三次元網状構造から成り、加熱しても熔融せず、再成形加工・利用が困難とされているためである。また、熱分解開始温度は普通のポリエチレンよりはやや高く、機械的強度も高い。基礎試験ではポリエチレンをモデル物質として油化条件を選定した後、架橋ポリエチレン製電線被覆廃材を用いてパイロット試験を実施した。

3.2 基礎試験

反応温度、反応圧力、反応時間、水/プラスチック比等の油化条件を探索する目的で、ベンチスケール規模の基礎試験を実施した。図2に試験装置の構成を示す。この試験装置は処理量2.4 kg/dで、原料プラスチックを加熱熔融又は水スラリー化して連続供給し、油化できる。反応器はチューブラタイプで電気ヒータを用い

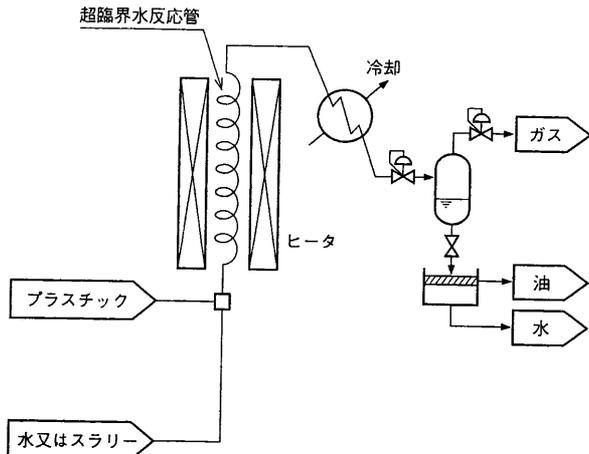


図2 超臨界水油化基礎試験装置 チューブラタイプの反応器、ヒータ及び気液、油水分離器から構成される。
Experimental apparatus of supercritical water liquefaction of plastic waste

て加熱している。

(1) ポリエチレンの油化

基礎試験では、主に短い反応時間で油化率が高くなる油化条件を選定するとともに、生成油の性状を評価した。得られた油化結果の例として、図3にポリエチレンの分解生成物の組成と反応温度、反応時間の関係を示す。反応温度が高いほど、また、反応時間が長いほど軽質化が進行し、油化率が低下する傾向が見られた。反応温度763 K、反応時間2 minの条件では油化率は89 wt%であり、生成油は蒸留性状よりガソリン留分相当の軽質成分から重油留分相当の重質成分までの広い沸点範囲を有していた。また、いずれのケースも残渣の生成はほとんどなく、コーキングトラブルも見られなかった。

(2) 反応過酷度と油化率

超臨界水中のプラスチックの熱分解反応は、高温条件下で短時間で行わせるため、試験時の昇温時間や降温時間が油化率に与える影響も大きく、反応温度と反応時間の両方を同時に考慮する必要がある。そこで、反応性について次式で定義する反応過酷度 R_s による評価を行った。

$$R_s = \sum_{i=1}^n \tau_i k_0 \exp(-E/RT_i) \tag{1}$$

ここで、

- n : 反応管の分割数
- τ_i : 反応管の i 番目の分割区間内の滞留時間 (s)
- k_0 : 頻度因子 (1/s)
- E : 活性化エネルギー (cal/mol)

表2 各種プラスチックの性状
Properties of plastic

	融点 (K)	熱分解開始温度 (K)	元素分析 (wt%)							低位発熱量 (kJ/kg)	備考
			C	H	O	N	Cl	その他	合計		
架橋 PE 製電線被覆	—	648	83.2	14.4	0	0	0.02	2.4	100.0	42 790	
PE	388	593	85.7	14.3	0	0	0	0	100.0	46 000	
PP	443	613	85.7	14.3	0	0	0	0	100.0	44 000	
PS	563	583	92.3	7.7	0	0	0	0	100.0	40 200	
PVC	428	493 543	39.1	5.0	0.1	0	55.7	0.1	100.0	18 000	493 K : 脱塩素 543 K : 分解

注) PE : ポリエチレン PP : ポリプロピレン PS : ポリスチレン PVC : ポリ塩化ビニル

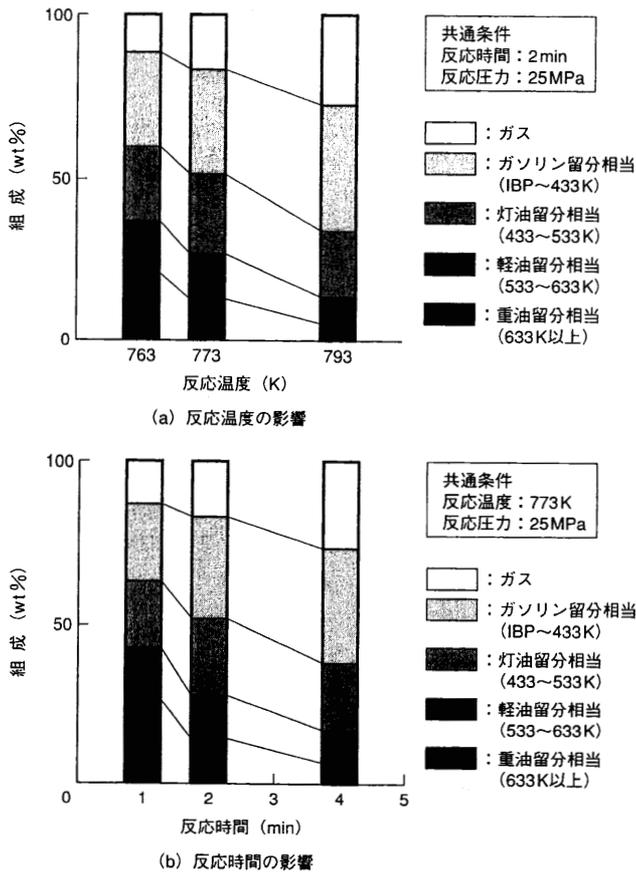


図3 ポリエチレンの油化特性 反応温度 763 K, 反応時間 2 min の条件下で油化した結果, 油化率は 89 wt% であった. Liquefaction of polyethylene

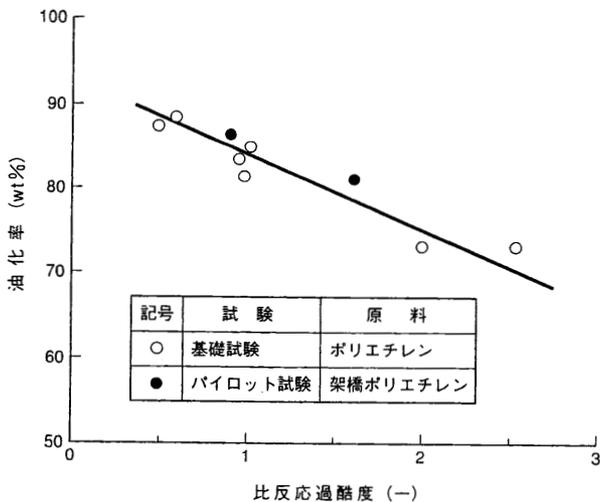


図4 比反応過酷度と油化率の関係 同じ反応過酷度で操作することにより, 同じ油化率が得られる. Relationship between reaction severity and yields of liquefaction

R : 気体定数 [cal/(K·mol)]

T_i : i 番目の分割区間内の平均温度 (K)

図4に式(1)から算出した反応過酷度の基準条件における値との比, すなわち比反応過酷度と油化率の関係を示す.

その結果, 比反応過酷度と油化率はほぼ直線関係にあり, 油の熱分解反応で知られているように⁽⁵⁾, 異なる反応温度, 反応時間でも反応過酷度が同じであればほぼ同じ油化率が得られることが分かった.

3.3 パイロット試験

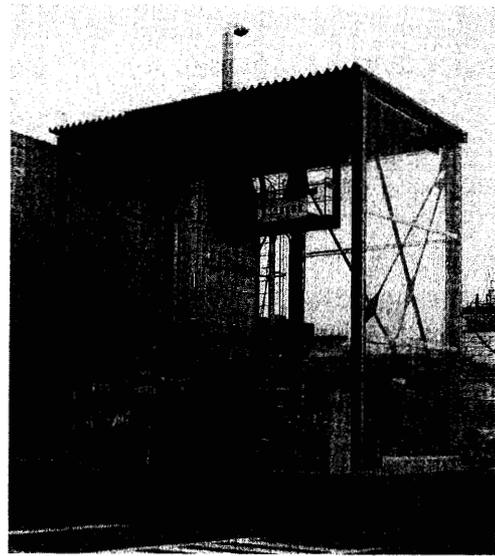
パイロット試験では, 基礎試験で設定した油化条件の検証と, 超臨界水油化プロセス及び装置の性能と運転操作性の評価を目的として行った.

3.3.1 パイロット試験装置の概要

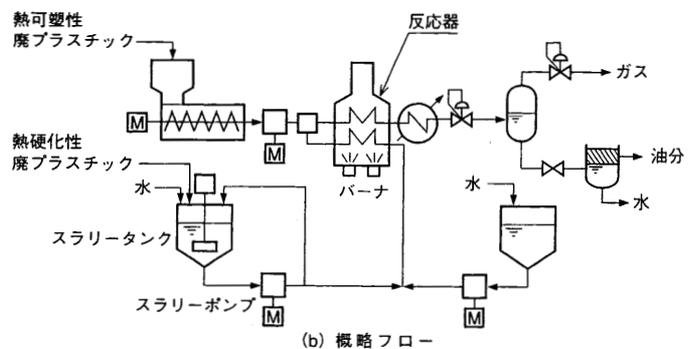
基礎試験で得た結果を基にパイロット試験装置を設計, 製作した. 図5にパイロット試験装置の外観と概略フローを, 表3に主な仕様を示す.

本装置は処理量が0.5 t/dであり, 次の特徴がある.

- (1) 反応管は処理量数十 t/dの実機の反応管1本分を想定したものであり, 本数を増やすことで容易に装置の大型化ができる.
- (2) 原料供給装置を2種類保有し, 熱可塑性プラスチック, 熱硬化性プラスチック共に処理できる.
- (3) 反応後の高温のプロセス流体と, 常温で供給する水, スラリー及び燃焼用空気を熱交換し, 熱回収を行っている.
- (4) 油水分離後の水を循環使用する.



(a) 外観



(b) 概略フロー

図5 パイロット試験装置 (処理量 0.5 t/d) Pilot plant of supercritical water liquefaction of plastic waste

表3 パイロット試験装置の主仕様 Specification of pilot plant

項目	仕様
処理能力	0.5 t/d
設置寸法	縦5×横8×高さ7m
原料供給方式	溶融状態または水スラリー状態でポンプによる供給
反応管系列数	1系列
反応管型式	チューブラタイプ

表4 架橋PE製電線被覆廃材の油化試験結果の例

試験装置		パイロット試験機	
条件	反応温度 (K)	752	
	反応圧力 (MPa)	25	
油化率 (wt %)		86	
生成油の性状	蒸留性状	留出温度 (K)	
	留出量		
	IBP (初留点)		308
	10 %		387
	20 %		426
	30 %		469
	40 %		519
	50 %		568
	60 %		619
	70 %		671
主要性状	比重 (15/4℃)	0.818	
	高位発熱量 (kJ/kg)	45 210	

3.3.2 架橋ポリエチレン製電線被覆廃材の油化試験結果

粉砕された電線被覆廃材は、水スラリーとして連続供給し油化した。油化率は80~90 wt %と高く、基礎試験と同様に反応温度が低いほど高い油化率が得られた。表4に生成油の性状例を示す。

(1) 生成油の性状

生成油は、蒸留性状より軽質成分から重質成分までの広い沸点範囲を有しており、IBP (初留点) ~433 K (ガソリン留分相当) 21 %, 433~633 K (灯・軽油留分相当) 42 % 及び 633 K 以上 (重油留分相当) 37 % の割合である。

(2) 反応過酷度と油化率

ベンチ試験装置とパイロット試験装置の反応管温度分布の例を図6に示す。基礎試験装置とパイロット試験装置では加熱方法や反応管の寸法が異なるため、温度分布も大きく異なっている。そこで、パイロット試験の反応過酷度を基礎試験のそれと合致させて運転し、その油化率を図4中に示した。同じ反応過酷度となる反応条件で操作することで油化率がほぼ等しくなることから、反応過酷度による評価が基礎試験、パイロット試験時の油化率に対し使用できることが判明した。

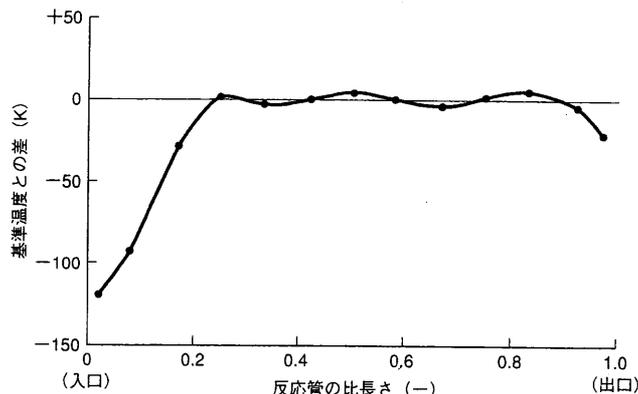
(3) 運転操作性

油化プラントを昼間のみ運転することを想定して、プラントを朝晩に起動、停止する運転 (DSS) モードで操作を行った。当該操作を行っても、各部の温度、圧力、流量は安定しており、運転の操作性も良いことから、DSS 運転にも対応できるプロセスであることが確認できた。また、試験期間を通じてコーキングの兆候は見られなかった。今後は、実用のための安定運転性を検証する予定である。

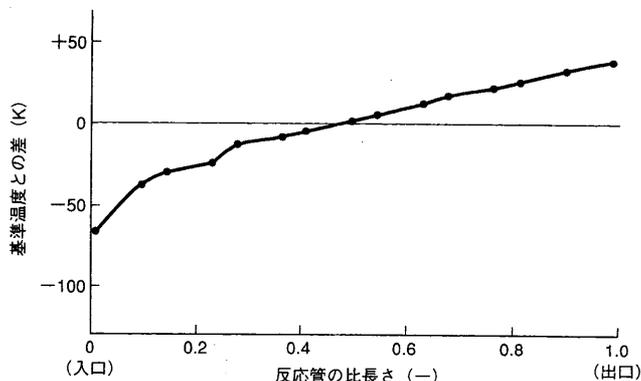
4. ま と め

超臨界水を反応溶媒とする廃プラスチック油化プロセスを開発し、処理量 0.5 t/d のパイロット試験装置を用いて産業廃棄物系プラスチックの油化試験を実施した。

その結果、架橋ポリエチレン製電線被覆廃材を高い収率で油化



(a) 基礎試験装置



(b) パイロット試験装置

図6 反応管の温度分布 基礎試験装置とパイロット試験装置では、反応管の温度分布が大きく異なっている。
Temperature distribution of reactor

できることが実証できた。

これにより、本プロセスは既に実廃材を用いて実証した熱可塑性プラスチック⁽³⁾に適用できるほか、熱可塑性以外のプラスチックにも適用できることを明らかにした。

今後は他の廃プラスチックの油化試験、長期連続試験を行い、適用プラスチックの拡大と装置性能の安定性、耐久性の評価を行うとともに、装置の簡素化を進める予定である。

さらに、現在東北電力(株)の関係会社である北日本電線(株)に処理量 0.5 t/d の実証プラントを建設し、平成 10 年から架橋ポリエチレン製電線被覆廃材の油化運転を開始する予定である。

参 考 文 献

- (1) 超臨界流体の基礎・物体・利用技術, アイビーシー (1985) p.448
- (2) 齋藤ほか, 超臨界流体の化学と技術, 三共ビジネス (1996) p.227~299
- (3) 桜田ほか, 都市ごみ廃プラスチック油化装置の開発, 三菱重工技報 Vol.34 No.3 (1997) p.170~173
- (4) 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
- (5) Yan, T. Y., Coke Formation in Visbreaking Process, Symposium on Advances in Resid Upgrading Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, A. C. S. Dallas Meeting April 5-10 (1987) p.490~495