

廃プラスチックのケミカルリサイクル技術

Chemical Recycling Techniques for Plastics

技術本部 末岡 靖裕*¹ 松原 亘*²
 石原 伸夫*³ 川村 亘*⁴
 東北電力株式会社 守谷 武彦*⁵

容器包装リサイクル法の完全施行が平成12年4月に迫り、実用的な廃プラスチックリサイクル技術の早急な確立が強く望まれている。当社では、これに対応した3種のケミカルリサイクル技術の開発を行っている。まず、砂を熱媒体とした油化プロセスでは、パイロット試験(1t/d)により都市ごみ分別プラスチックからプラスチックベースで68wt%の収率で油を回収し、油中の塩素濃度も100ppm以下のレベルまで低減できることを確認した。次に、超臨界水を用いた油化プロセスでは、パイロット試験(0.5t/d)により架橋ポリエチレン製電線被覆廃材から80wt%以上の収率で油を回収し、反応過酷度で回収油の留分割合を制御できることが分かった。これらの油化プロセスは現在それぞれ処理量5t/d、1t/dの実証プラントが試運転中である。また、超臨界メタノールによるPET (polyethylene terephthalate) のモノマー回収では、基礎試験により反応時間10分程度で95%以上の収率でPETをモノマー化できる見通しが得られ、従来の気相法などに比べ、大幅に反応器を小型化できるプロセスを構築した。現在、パイロットプラントによる実証試験を計画中である。

To respond to requirement of recycling plastics, we developed three chemical recycling techniques. One is thermal liquefaction using hot sand. Test results for a pilot plant using municipal plastic waste attained a high liquefaction yield of oil and confirmed that chlorine concentration in recovered oil is reduced to less than 100 ppm. The second technique is liquefaction using supercritical water. From a pilot plant test using scrap plastic from cross-linked polyethylene electric cable, the liquefaction yield was more than 80% and the fraction of oil was controlled by the reaction severity. Demonstration plants for these two processes are now in operation. The third technique is recovery of dimethyl terephthalate (DMT) monomer from PET (polyethylene terephthalate) using supercritical methanol. The results of laboratory tests showed that PET is converted to a DMT monomer in 10 min with a high yield. We built an original process that reduces reactor size drastically compared to conventional processes, and are now designing a pilot plant.

1. ま え が き

廃プラスチックは年間884万t(平成7年度)にも上り、その大半は埋立てないし焼却処理されている。これに対し、平成7年に成立した容器包装リサイクル法に基づき、PET (polyethylene terephthalate) ボトルについては既に平成9年から、その他プラスチックについても平成12年から回収・リサイクルが開始されるため、実用的なリサイクル手法の確立が急務となっている。

現在、一般廃棄物中の混合廃プラスチックのリサイクル手法としては、油化のほか高炉吸込み、ガス化等の開発が行われている。また、PETについては、現状、繊維等へのリサイクルが主体であるが、今後の生産量及び回収率の伸びが予想されるため、新たなリサイクル手法が求められている。

当社では、上記ニーズに対応した3種の廃プラスチックリサイクル技術の開発に取り組んでおり、本報では、砂を熱媒体とした熱分解油化プロセス、超臨界水を用いた油化プロセス及び超臨界メタノールを用いたPETのモノマー化技術を紹介する。

なお、熱分解油化プロセスは異物の分別が不要であり、主に一般廃棄物に含まれるプラスチックを対象とし、また、超臨界水油化プロセスは比較的均質で原料組成の安定した産業廃棄物系プラスチックを主な対象としている。

2. 廃プラスチック熱分解油化プロセスの開発⁽¹⁾

2.1 プロセスの特徴

図1に砂を熱媒体とした当社独自の熱分解油化プロセスの概略

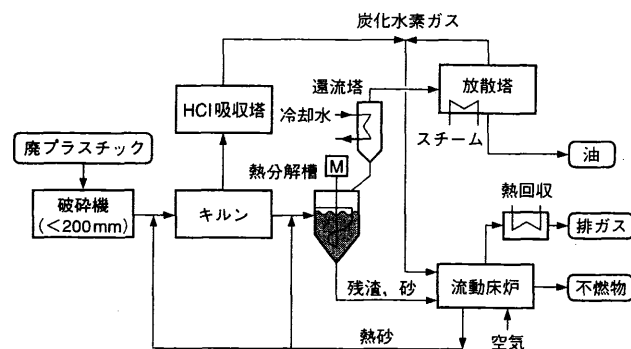


図1 熱分解油化プロセス 砂を熱媒体とした脱塩素用キルン、還流塔付き熱分解槽及び熱分解残渣焼用流動床炉等で構成される。
 Thermal cracking liquefaction process of plastic waste

フローを示す。

本プロセスの特徴は以下のとおりである。

- 高温の砂を熱媒体とし、廃プラスチックにこれを直接混合・加熱することによりコーキングトラブルが解消できる。
- 砂が搬送媒体となるため、金属、ガラス、熱硬化性プラスチック等の異物の混入が問題とならず、選別等の前処理が大幅に簡素化できる。
- 炭素質の熱分解残渣(さ)を系外に取出すことなく流動床炉で燃焼させ、得られる高温の砂を熱媒体として有効利用できる。
- 還流塔にて分解油(蒸気)を冷却して重質分を凝縮・分離することにより、無触媒で軽質油を高い収率で回収できる。

*1 横浜研究所環境装置研究推進室主務
 *2 広島研究所化学プラント研究推進室
 *3 高砂研究所化学研究室

*4 高砂研究所第一実験課
 *5 研究開発センター地球環境技術研究グループ

表1 回収油の性状
Properties of recovered oil

条 件	原 料：A 市分別プラスチックごみ		備 考
	脱塩素温度 (°C)	308	
油の収率 (kg/kg-プラスチック)	熱分解温度 (°C)	452	ごみの性状 組成分析 (湿ベース wt %)
	還流温度 (°C)	306	
	(l/kg-プラスチック)	0.68	
回収油の性状	油の収率 (kg/kg-プラスチック)		0.68
	(l/kg-プラスチック)		0.78
	蒸留性状		水分 2.14
	初留点 (°C)	37	灰 分 8.34
	50 % 留出温度 (°C)	205	可燃分 89.52
	終 点 (°C)	486	塩素分 4.27
	主要性状		低位発熱量 (kcal/kg乾ベース)
	流動点 (°C)	-2.5	7 370
	引火点 (°C)	+7.0	分 類 (乾ベース wt %)
	密 度 (g/cm ³ 15°C)	0.865	プラスチック類 87.0
回収油の性状	塩素分 (wt %)	0.0063	プラスチック類以外 13.0
	低位発熱量 (kcal/kg)	10 160	

2.2 パイロット試験

プロセスの実証を行うため、処理量 1 t/d のパイロット試験装置による油化試験を実施した。

本装置では、粗破碎された廃プラスチックはロータリキルンにて後述する流動床炉から供給される高温の砂と混合され約 300°C で加熱・脱塩素された後、砂と共にスクリーコンベヤで熱分解槽に供給される。ここで、更に流動床炉からの高温の砂が追加され、約 450°C に昇温、熱分解される。分解油（蒸気）は還流塔で重質分が分離され、放散塔で油として回収される。一方、熱分解槽で生成した熱分解残渣は砂と共にスクリーコンベヤで流動床炉に搬送され燃焼される。この燃焼熱で砂を再加熱し、空気輸送によりロータリキルン及び熱分解槽に戻し熱源とする。

一例として、A 市で分別収集された廃プラスチックごみを原料とした油化試験結果を表 1 に示す。回収油は、ガソリン、灯・軽油相当の留分が 80 % 以上を占めている。また、回収油中の塩素濃度は 100 ppm 以下まで低減できている。油の収率はプラスチックベースで 68 wt % (0.78 l/kg-プラスチック) が得られ、また、流動床炉の燃焼排ガスもダイオキシン等の規制値を十分クリアすることを確認した。なお、熱分解槽等装置内にはコーキング物は見られず、100 時間以上の連続安定運転を達成している。

回収油の用途としては、低位発熱量が軽油等の一般燃料油並みであり、ボイラや加熱炉等の燃料として十分使用可能である。また、精油所の重質軽油の接触分解工程への供給を想定して要素試験を行った結果、従来の重質軽油を原料とした場合と全くそん色のない精製油が得られた。将来的には石油精製原料としてのリサイクルも期待できる。

2.3 実証試験

現在茨城県牛久市に、通商産業省の補助金を得て処理量 5 t/d の実証設備を建設し、プロセス条件の最適化、制御法、安全性等の検証を実施中である。図 2 に設備の外観を示す。本設備は中小規模の都市（人口 7 万人規模）で分別収集される廃プラスチックを処理できる能力を有しており、大都市あるいは広域処理を対象とした 50 t/d 規模（人口 70 万人規模）のプラント設計に備えるものである。今後、処理コストの最終評価、ディーゼルエンジン燃料等への回収油の用途評価・拡大を行っていく予定である。

3. 超臨界水廃プラスチック油化技術の開発

3.1 超臨界水油化プロセスの概要

超臨界水とは、温度 647 K、圧力 22 MPa 以上の状態の水のことであり、常温常圧の水と著しく異なる物性を示す。特に有機物の

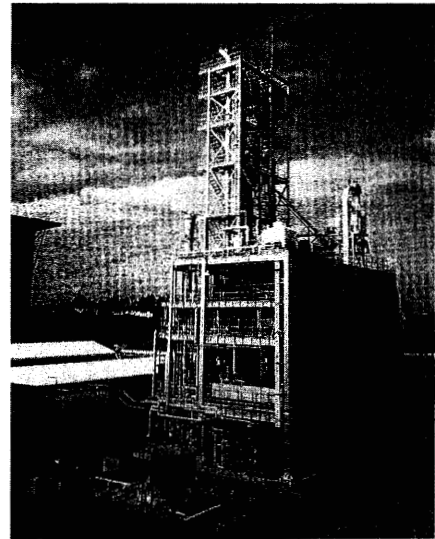


図2 熱分解油化プロセス実証設備の外観
View of demonstration plant (Thermal cracking liquefaction process)

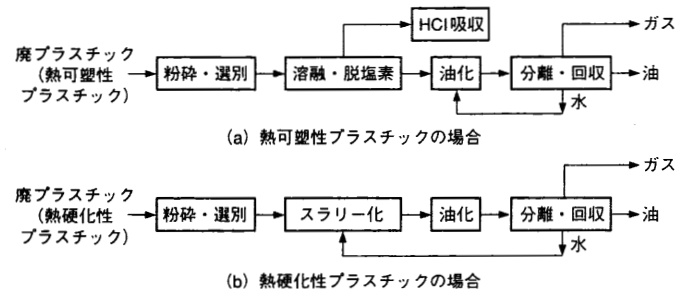


図3 超臨界水油化プロセスの構成 各種廃プラスチックの処理に対応できる柔軟なシステム構成となっている。
Supercritical water liquefaction process of plastic waste

溶解度が大きく、流動・拡散性が高いため、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⁽²⁾。

当社は、東北電力(株)と共同で、このような超臨界水の特性を生かし、廃プラスチッ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⁾。本プロセスは、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、生成油の重縮合や炭素化反応が進行し難く、炭素質である残渣の生成が抑制される。このため、従来の熱分解法⁽⁴⁾に比べて、反応温度を高く設定することで従来約 30 min を要する反応時間が数 min 以下に短縮でき、しかも、残渣が生成しないため油化率を高くすることができる。

図 3 に超臨界水油化プロセスの構成例を示す。図 3 (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等、熱可塑性プラスチックが主体の場合に適用される。一方、図 3 (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。

3.2 産業廃棄物系プラスチックの油化

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おり、一例として架橋ポリエチレン製電線被覆材の油化試験結果を紹介する。

3.2.1 パイロット試験

プロセス及び装置の性能を評価するため、処理量 0.5 t/d のパイロット試験装置を用いて油化試験を行った⁽³⁾。

原料は粉碎後、水スラリーとして連続供給した。油化率は 80 ~ 90 wt % と高く、毎日起動、停止する運転での操作性も良好であっ

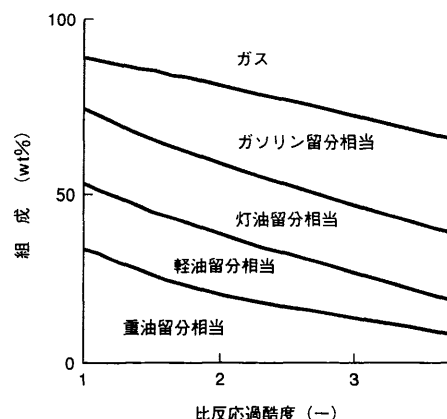


図4 架橋ポリエチレン製電線被覆廃材の油化特性 比反応過剰度を大きくするほど、軽質化が進行し、油化率は低下する。
Liquefaction of crosslinked polyethylene

た。また、試験期間を通じてコーキングは見られなかった。

得られた油化結果の例として、図4に反応温度及び反応時間の関数である反応過剰度⁽³⁾の基準条件における値との比、すなわち比反応過剰度と分解生成物の組成の関係を示す。比反応過剰度を大きくするほど、軽質化が進行し、油化率が低下した。また、生成油に占めるガソリン、灯・軽油留分相当の割合が大きくなる傾向も認められたことから、反応過剰度を操作することで、目的とする生成物の生成割合を制御できることが分かった。

3.2.2 電線被覆廃材の油化実証

東北電力(株)が、関係会社である北日本電線(株)に建設した処理量1.0t/dの実証プラントを用いた実証運転を実施中である。

図5に実証試験装置の外観を示す。本装置は、パイロット試験装置での研究成果を基に改良したもので、(1)反応後の高温のプロセス流体及び燃焼排ガスから熱回収してエネルギー回収率を向上、(2)油水分離後の水を循環使用、(3)生成するガスをプラント用熱源として利用、などの特徴がある。

現在、架橋ポリエチレン製電線被覆廃材を対象として、プロセス及び装置の性能と運転操作性を検証中である。

4. 超臨界メタノールを用いたPETモノマー化技術の開発

回収PETのケミカルリサイクル方法の一つにPET樹脂の原料として再生する方法がある。これは、回収PETをモノマーにまで化学分解し、分解液を分離・精製した後原料であるモノマーとして回収し、PETとして再重合する方法である。

PETをモノマー化する代表的な方法として、下記の3つが挙げ

られる。当社においては、超臨界メタノールを利用した(3)の方法を開発中である。

(1) 加水分解によるテレフタル酸へのモノマー化⁽⁵⁾

超臨界水または触媒存在下で高温水により加水分解を行う方法である。この方法においては、生成物であるテレフタル酸の効率的な精製方法が開発されていないこと、及びテレフタル酸と共に生成するエチレングリコール（以下、EGと称す）が分解し、回収率が低下する等の問題があり、工業化は困難とされている。

(2) ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート（以下、BHETと称す）へのモノマー化⁽⁶⁾

この方法は、EGにより加溶媒分解（エステル交換反応）を行う方法である。この方法の特徴は、副生成物が少ないこと、PET重合の中間生成モノマーであるBHETが直接得られ、かつ比較的低温（約200℃）及び常圧の反応条件下で分解できることである。しかし、生成したBHETの効率的な精製方法については、現在開発が行われており、今後の動向が注目される。

(3) テレフタル酸ジメチル（以下、DMTと称す）へのモノマー化メタノールにより加溶媒分解（エステル交換反応）を行う方法であり、副生成物が少ないこと、また生成モノマーであるDMTが通常の単位操作等で容易に精製できることが特徴である。開発当初は反応時間（数時間）が長くなる欠点があったが、高温メタノールまたは超臨界メタノールを利用することにより、反応時間を短縮することが可能となった。現在、PETのケミカルリサイクルの有力な方法の一つとして注目されている。

4.1 超臨界メタノールを使用する利点

一般に超臨界流体は、高い反応性が期待されている。最近、国内でも工業技術院物質工学工業技術研究所⁽⁷⁾などで研究が行われており、PET分解反応のメカニズムが明確になりつつある。

超臨界メタノールを使用した場合、他の方法と比較し反応時間が短いため、反応器が小型化し、設備コストの低減が期待される。

4.2 当社プロセスの特徴

当社では、超臨界メタノールを利用したPETモノマー化において図6に示すように反応生成物の一部を循環するプロセスを考案した。本プロセスの特徴を以下に示す。

(1) 流動性の改善

超臨界メタノール反応条件下において、PETは熔融状態にあるが、粘度が数十万cPと非常に高い。したがって、大量のPETを高圧の反応装置に供給し、さらに反応装置内部での流動性を確保することは困難である。

そこで、PETを反応生成物の一部に溶解させる方式を採用し

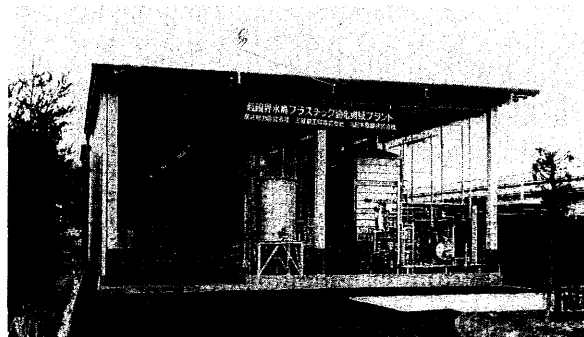


図5 超臨界水油化プロセス実証試験装置(処理量1.0t/d)
Demonstration plant of supercritical water liquefaction of plastic waste

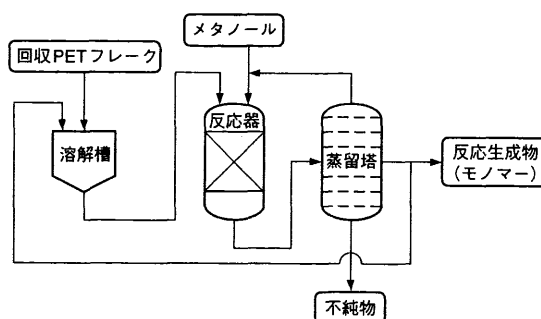


図6 モノマー循環プロセス PETモノマー化におけるDMTモノマーを循環するプロセスの概略を示す。
Monomer recirculation process

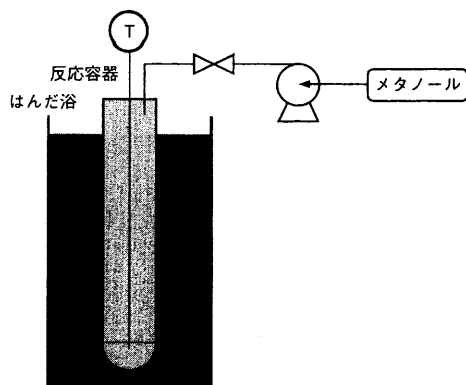


図7 試験装置 本研究に用いた試験装置を示す。
Experimental apparatus

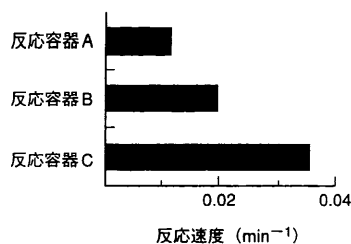


図8 反応容器の影響 270°Cの反応における反応速度の違いを示す。容器によって二相の接触状態が異なり、反応速度は大きく変化する。
Effect of reactor

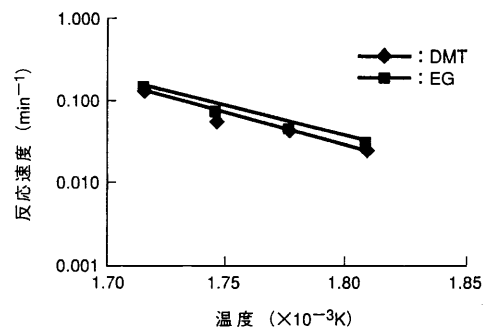


図9 PET 解重合反応のアレニウスプロット
メタノール密度 0.25 kg/dm³, 圧力 14.1~18.5 MPa の PET 解重合反応におけるモノマー生成速度を示す。これより算出された反応の活性化エネルギーは 33 kcal/mol である。
Arrhenius plot for PET depolymerization using supercritical methanol

た。これにより投入時の粘度を 3 000 cP 以下に低減でき、反応装置への供給及び反応装置内部での流動性の確保が容易になった。

(2) 反応の加速

超臨界メタノール中での PET モノマー化反応は、超臨界メタノールと熔融 PET の二相系で進行することを確認した。

そこで、PET を反応生成物の一部に溶解させることにより、反応液の粘性を低下させ、攪拌を容易にすることによって、両相の接触面積を大幅に増加させることが可能となった。これにより反応速度を向上させることに成功した。

(3) メタノール使用量の低減

PET のモノマー化反応はエステル交換反応であり、反応平衡が存在する。したがって、高いモノマー回収率を得るためには、メタノールを反応の量論比に対して過剰に供給する必要がある。

しかしながら、本プロセスでは、反応平衡をずらすことにより、メタノール投入量を低減することにめどをつけた。

4.3 基礎試験

(1) 試験方法

回分式試験装置の概略図を図7示す。本装置は、反応容器(容積 0.01~0.1 dm³)、はんだ浴、メタノール注入ラインで構成されている。実験の手順は以下のとおりである。① 反応容器に PET を入れ密栓した。② これをはんだ浴に入れ、所定の温度に達した後、メタノールを反応容器に注入した。③ 約 1 min で設定温度に達し、この時点を実験開始とした。④ 所定時間経過後、反応容器をはんだ浴より取出し、空冷し、さらに冷水により急冷し、反応を停止した。⑤ 反応器内容物全量をメタノールで溶解し、ガスクロマトグラフ法及び高速液体クロマトグラフ法にて生成物を分析した。また、中間体の確認は質量分析計にて行った。

使用したメタノールは、市販の特級試薬をそのまま用いた。メタノール中の水分の影響は比較的少なく、モレキュラーシーブにて乾燥した場合と、水を 2 wt % 添加した場合でも生成物にはほとんど変化は見られなかった。

(2) 試験結果

図8には、管型構造の反応容器 A と連続反応を模擬した内部構造の反応器 B、C の比較を示す。このように反応器内の構造、流動を変えることで、反応速度を大きく改善することが可能で

ある。

試験結果より、反応器内の平均滞留時間は 10 min 程度と試算され、年間数万 t の処理を行うプラント規模であっても、小型の反応器が実現できると期待される。

PET モノマー化反応における温度の影響を図9に示す。反応の頻度因子を統一した条件にするため、メタノールの濃度を一定とした。活性化エネルギーは 33 kcal/mol と大きく、反応温度を上げることにより、処理時間は大きく短縮される。

5. む す び

当社が取り組んでいる廃プラスチックのケミカルリサイクル技術について最新の開発状況を報告した。

砂を熱媒体とする熱分解油化プロセス及び超臨界水を用いた油化プロセスについては既にパイロット試験を終了し、それぞれ処理量 5 t/d 及び 1 t/d の実証プラントによる油化試験を実施中である。

また、PET のモノマー化については、将来の回収・輸送コスト及び処理のスケール効果を考慮して、約 5 万 t/y の処理規模のプロセスを前提に開発を行っており、現在、連続処理での設計データを基に、パイロットプラントによる実証試験を計画中である。

今後、これらの技術の早期玉成を図り、広く社会に受け入れられる技術の開発を通して豊かで快適なリサイクル社会の形成に貢献していく所存である。

参 考 文 献

- (1) 北村ほか、廃プラスチック熱分解油化プロセスの開発、三菱重工技報 Vol.35 No.6 (1998) p.414~417
- (2) 齊藤ほか、超臨界流体の化学と技術、三共ビジネス (1996) p.227~299
- (3) 木村ほか、超臨界水による油化プロセスの開発、三菱重工技報 Vol.34 No.6 (1997) p.438~441
- (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) 山本、高温高压水による PET の加水分解モノマー化、神戸製鋼技報 Vol.46 No.1 (1996) p.60~63
- (6) 稲田、工業材料、Vol.46 No.11 (1998) p.81~85
- (7) 佐古ほか、高分子論文集、Vol.55 (1998) p.685