

No.15

March 1977

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 15 号

昭和 52 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

は　　じ　　め　　に

高分子廃棄物，すなわち石油化学合成製品の廃棄物を工業原料，あるいは燃料その他に転換して再利用することは，環境の保全と同時に省資源の面からも極めて重要な研究開発課題である。

本試験所は，創立以来石炭の乾留・水素化分解・活性炭の製造試験等を行ってきた経験に基づき，これらの技術を高分子廃棄物の分解に適用して，再利用可能な物質に転換することを試みた。

特に流動層技術による新分解法，並びに装置開発に重点をおいて研究を進めるとともに，各種高分子の熱分解，水素化分解などの基礎研究，及び分解残渣の吸着剤への適用などについても研究を行った。

本報告は，昭和48年から3ケ年にわたり環境庁の公害特別研究によって進めた「高分子廃棄物の資源化技術に関する研究」の研究成果を集録したものである。

(第3部長 山口 弘)

高分子廃棄物の資源化技術に関する研究

はじめに

目 次

1. 攪拌流動層によるタイヤ廃棄物の処理.....	1
新川一彦, 細田英雄, 荒木富安, 三井茂夫*	
遠藤一夫(北大工)	
2. 廃タイヤの流動熱分解について—熱分解を伴う粉化の促進 —.....	7
荒木富安, 細田英雄, 新川一彦, 三井茂夫*	
遠藤一夫(北大工)	
3. 現形タイヤの流動乾留.....	9
新川一彦, 細田英雄, 荒木富安, 三井茂夫*	
遠藤一夫(北大工)	
4. 媒体流動層による含砂廃油の処理.....	12
田村 勇, 出口 明, 三井茂夫*	
5. 流動層によるP V C の熱分解—連続流動層による熱分解 —.....	16
荒木富安, 田村 勇, 西崎寛樹, 三井茂夫*	
小林力夫(東工試)	
6. 流動層によるP V C の熱分解—回分式流動層による熱分解 —.....	22
田村 勇, 荒木富安, 西崎寛樹, 三井茂夫*	
小林力夫(東工試), 西 末雄(東工試)	
7. CaO, Na ₂ CO 存在下におけるP V C の熱分解.....	28
西崎寛樹, 小林力夫(東工試)	
8. ポリエチレンの流動層による燃焼処理.....	30
斉藤喜代志, 西崎寛樹	
9. ポリエチレンおよびポリプロピレンの熱分解反応速度.....	36
斉藤喜代志	
10. ポリエチレンの熱分解蒸留.....	38
森田幹雄, 広沢邦男, 西崎寛樹, 三井茂夫*	
11. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いたポリスチレン熱分解の研究.....	46
西崎寛樹	
12. ポリスチレンの流動熱分解における接触粒子の影響.....	53
西崎寛樹	
13. 流動層における廃プラスチックの資源化.....	59
西崎寛樹, 三井茂夫*	

14. ポリスチレンの水素化分解.....	79
	広沢邦男, 森田幹雄, 三井茂夫*
15. ポリプロピレンの水素化分解.....	90
	森田幹雄, 中田善徳, 広沢邦男, 三井茂夫*
16. プラスチックを原料とする活性炭の製造.....	96
	石橋一二, 小林力夫(東工試)
17. ゴムタイヤ熱分解残渣による金属吸着剤の研究.....	99
	石橋一二, 佐野 寛(大工試)
18. 窒素化活性炭の製造と利用に関する研究.....	102
	石橋一二, 野田良男, 佐野 寛(大工試)

資 料

JGC Fluidized Cracking プロセス	105
	日揮K.K

附 録

1. 既往の研究発表.....	108
2. 共同研究, 指術指導, 受託研究.....	111
3. 特 許.....	113

附 記

*前第3部長, 現廃棄物工学研究所長

Research on the Reuse of Plastic Wastes by Chemical Processing

Preface

Contents

Papers

1. Disposal of Scraped Tires by Stirred Fluidized Beds..... 1
Kazuhiko NIIKAWA, Hideo HOSODA, Tomiyasu ARAKI, Shigeo MITSUI,*
and Kazuo ENDOH (Hokkaido Uni.)
2. Thermal Decomposition of Scraped Tires in the Fluidized Bed
——Promotion of Scraped Tires to Powder by Pyrolysis——..... 7
Kazuhiko NIIKAWA, Hideo HOSODA, Tomiyasu ARAKI, Shigeo MITSUI,
and Kazuo ENDOH(Hokkaido Uni.)
3. Dry Distillation of Wheel Shaped Scraped Tires in the Fluidized Bed 9
Kazuhiko NIIKAWA, Hideo HOSODA, Tomiyasu ARAKI, Shigeo MITSUI,
and Kazuo ENDOH(Hokkaido Uni.)
4. Recovery of Oil from Oil Sludge by the Fluidized Bed12
Isamu TAMURA, Akira DEGUCHI, and Shigeo MITSUI
5. Thermal Decomposition of Polyvinylchloride in the Fluidized Bed
——Pyrolysis in the Continuous Fluidized Bed——..... 16
Tomiyasu ARAKI, Isamu TAMURA, Hiroki NISHIZAKI, Shigeo MITSUI, and
Rikio KOBAYASHI (Nat. Chemi. Labo. Ind.)
6. Thermal Decomposition of Polyvinylchloride in the Fluidized Bed
——Pyrolysis in the Batch Fluidized Bed——..... 22
Tomiyasu ARAKI, Isamu TAMURA, Hiroki NISHIZAKI, Shigeo MITSUI, and
Rikio KOBAYASHI, Matsuo NISHI(Nat. Chemi. Labo. Ind.)
7. Thermal Decomposition of Polyvinylchloride in the Presence and Na_2CO_3 28
Hiroki NISHIZAKI and Rikio KOBAYASHI (Nat. Chemi. Labo. Ind.)
8. Combustion of Polyethylene in the Fluidized Bed30
Kiyoshi SAITOH and Hiroki NISHIZAKI
9. The Rate of Thermal Degradation of Polyethylene and Polypropylene36
Kiyoshi SAITOH
10. Destructive Distillation of Polyethylene.....38
Mikio MORITA, Kunio HIROSAWA, Hiroki NISHIZAKI, and
Shigeo MITSUI
11. Study on Pyrolysis of Polystyrene by Using Gel Permeation Chromatography..... 46
Hiroki NISHIZAKI
12. Effect of Contact Particles on Thermal Decomposition of Polystyrene in Fluidized Bed 53
Hiroki NISHIZAKI
13. Reuse of Plastic Wastes by the Fluidized Bed.....59
Hiroki NISHIZAKI and Shigeo MITSUI
14. Hydrocracking of Polystyrene..... 79
Kunio HIROSAWA, Mikio MORITA, and Shigeo MITSUI
15. Hydrocracking of Polypropylene..... 90
Mikio MORITA, Yoshinori NAKATA, Kunio HIROSAWA, and
Shigeo MITSUI

16. Production of Activated Carbon from Plastic Wastes.....	96
Katsuji ISHIBASHI and Rikio KOBAYASHI(Nat. Chemi. Labo. Ind.)	
17. The Study on the Metal Ions Absorbent from Scraped Tire Char	99
Katsuji ISHIBASHI and Hiroshi SANO(Gov. Ind. Res. Inst., OSAKA)	
18. Removal of Heavy Metals by Activated Carbon Containing Nitrogen group	102
Katsuji ISHIBASHI, Yoshio NODA, and Hiroshi SANO	
Information	(Gov. Ind. Res. Inst. OSAKA)
JGC Fluidized Cracking Process.....	105
Appendices	
1. Published Reports.....	108
2. Co-operation, Instructive Contribution, and Contract Research	111
3. Inventions and Implements(Patents)	113

Synopsis

* now Waste Engineering Laboratory

攪拌流動層によるタイヤ廃棄物の処理

新川 一彦・細田 英雄・荒木 富安
三井 茂夫・遠藤 一夫（北大工）

緒 言

廃タイヤの量は1975年には年間50万トンに達すると推定され、適切な処理を要求される新たな廃棄物に加わっている。熱分解油の回収など、その有効利用を目的として規模の異なる2種の媒体流動層によって自動車タイヤの熱分解実験を行い、処理量、適当と考えられる層内温度などについて、実用化の指針となる知見を得たので報告する。

1 実験装置および実験方法

装置構成の概要を図1に示した。大型トラック用のタイヤを、定格1,000kg/hrの縦型破断式の粉砕機

2台を直列に用いて破砕し試料とした。この粉砕機は、タイヤそのものを供給した場合、直列2段で粒度20~50mmに破砕する能力を有している。

タイヤ中のビードワイヤーは破砕に伴ってそのほとんどがゴム質から剥離し、磁力によってそれを分離した。磁選によるワイヤーの分離効率は95%以上である。内径150mmφの小型流動層による実験では、原料粒度の影響を検討するため磁選後さらに粉砕している。その粒度分布を表1に示した。表2は試料の工業分析値である。

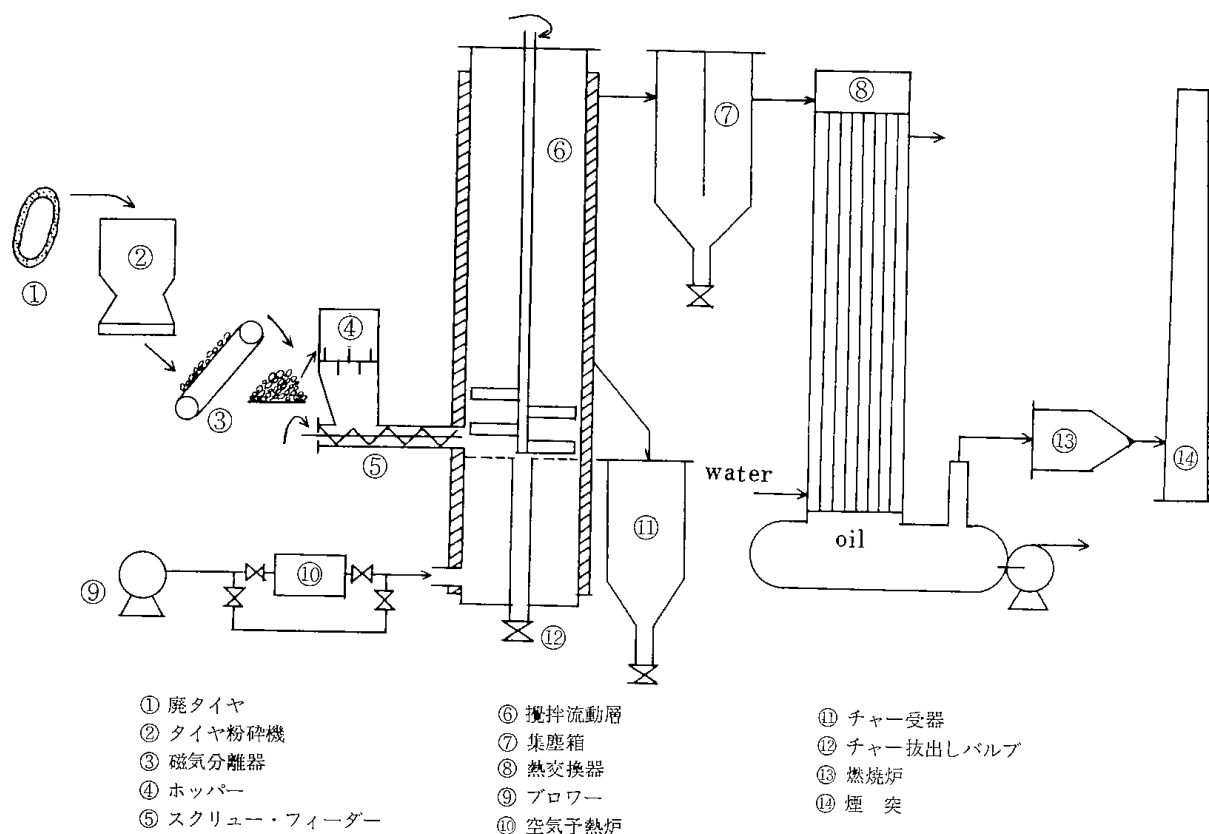


図1 実験装置系統図

(2)

表1 試料の篩分け試験結果

[mm]	[wt%]	[mm]	[wt%]
+2.38	4.2	-0.71+0.50	12.1
-2.38+1.41	27.3	-0.50+0.35	11.2
-1.41+1.00	19.5	-0.35	9.6
-1.00+0.71	16.1		

表2 試料の工業分析値

水分	揮発分	灰分	固定炭素	硫	黄
-	71.41	4.31	24.23	1.91(wt%)	

内径 $300\text{mm}\phi$ の中間規模の流動層による実験では、上述の粉碎機による粗砕ゴムを試料とし、図1のごとく、ホッパーに入れスクリーフィーダーによって流動層内に供給した。その最大粒度は $15\times 50\times 50\text{mm}$ 程度である。

金属面とのずれ抗力に比べて破碎ゴム片相互のずれ抗力が著しく大きく、したがって、通常の形状のホッパーでは架橋して排出が困難であった。このため、低回転の解破機をホッパー内部に取り付けて、スクリーフィーダーへの供給を可能とした。供給に関する技術的問題はスクリーフィーダーにおいても認められ、粉、粒体を対象とする通常の寸法比

ではローターと周壁との間に破碎ゴムの咬み込みが起り、操作が困難であった。本実験では、スクリーューの外径と外筒内径との間隙を 10mm 以上にとって、この咬み込みを阻止している。ホッパー内の解破機と、スクリーューとを適当に連動回転させることによって安定な供給が可能となった。

本実験に用いた小型、中間規模2種の流動層について、その代表寸法を図2,3に示した。ともに、分散板の孔径は 2mm 、開孔比は、 $150\text{mm}\phi$ 流動層では 1.3% 、 $300\text{mm}\phi$ 流動層では 1% である。流動化ガスは、それぞれ 250°C 程度に予熱した空気を用いた。原料は流動層内の目皿に近接した部分に供給され、目皿上部では、溢出管に至る空間を流動、伝熱媒体としての固体粒子群が占めている。本実験の過程において、伝熱媒体として砂を用いる試みを行っているが、ゴムのような高分子物質の処理では、砂が融着してクリンカーを生成することもあり、また砂と乾留粉

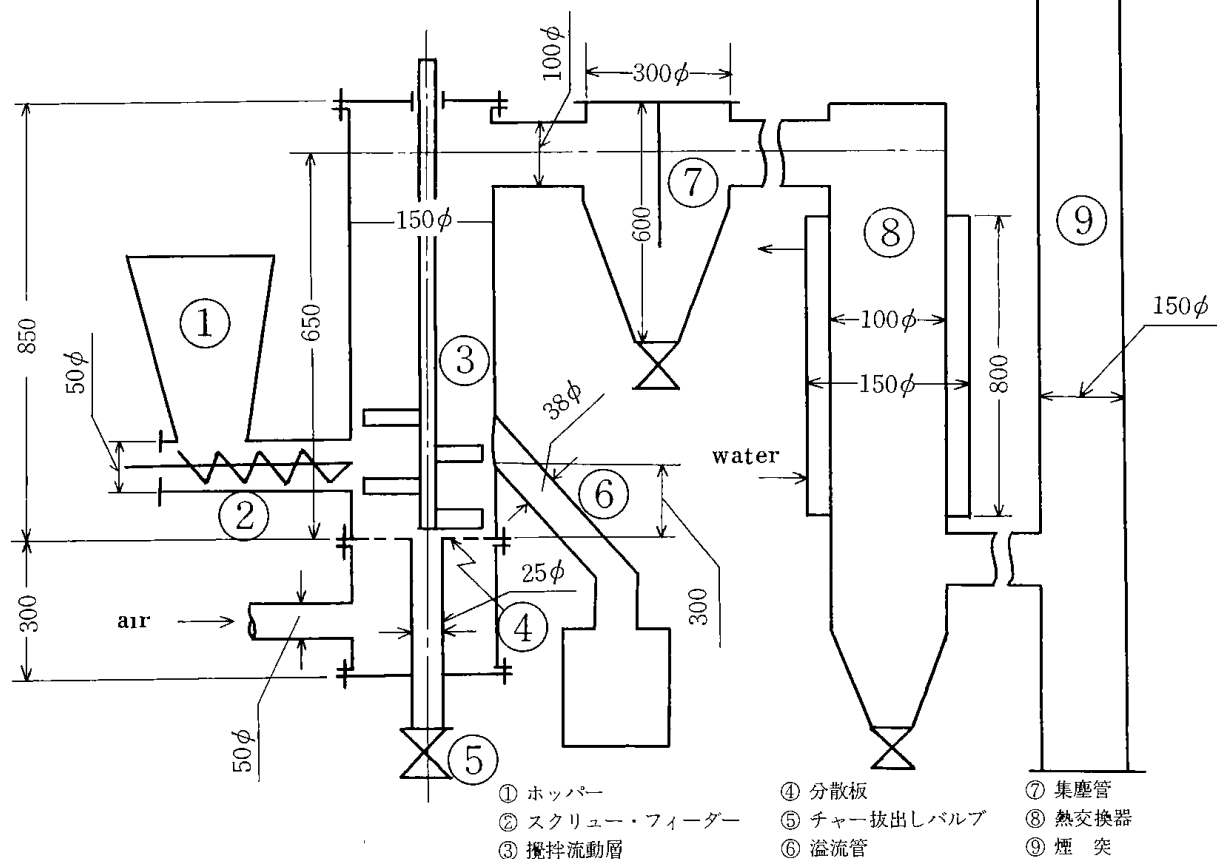


図2 $150\text{mm}\phi$ 流動層反応炉

(4)

を回収した。

2 実験結果とその整理

2.1 処理量

空気を流動化ガスとする本実験においては、熱分解に要する熱量は、流動化ガス中の酸素とタイヤゴムとの反応熱によって補われている。

本実験は、すべて流動化状態において行ったが、層内温度範囲350～550℃について、熱分解による生成排ガス中の酸素含有量は無視できる程度であり、この温度範囲内では、流動層内において酸素の反応率は、ほぼ100%と認められた。

たとえば、300mmφ流動層に関しては、媒体内を通過する空気の平均滞在時間は10secのオーダーであり、この程度の時間で分解熱の発生源である酸素に関しては、反応が完結することが推定された。

流動層単位面積あたりの原料処理速度 F_o [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$] と、単位面積あたりの空気供給速度 G_o [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$] との関係を求めた実験結果が図4である。 $F_o/G_o=K_o$ すなわち、空気1kgあたりの原料処理量[kg]は、2～3の程度であり、層内温度 T_b と K_o との関係は同図に示すような挙動をとっている。同様に、乾留残渣を媒体として粒状石炭を内径100mmの流動層

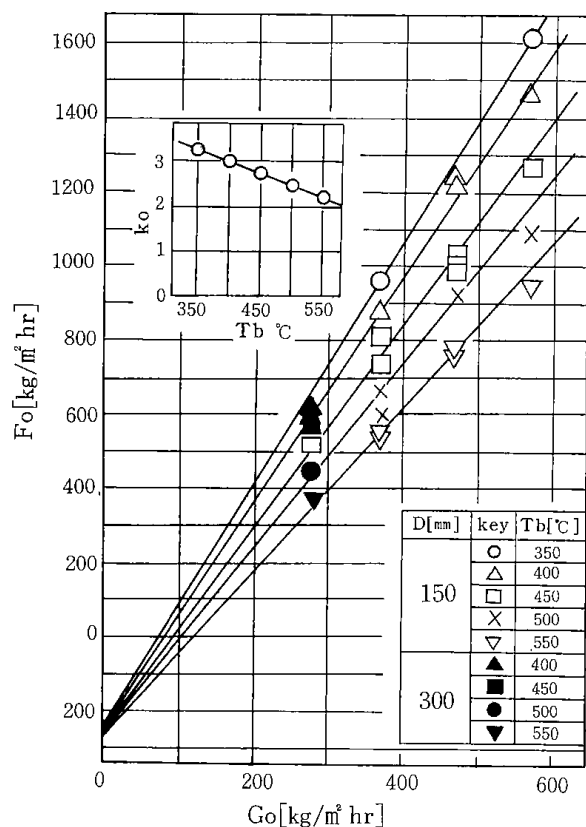


図4 F_o と G_o との関係

によって乾留した実験結果¹⁾では、空気1kgあたりの原料処理量[kg]は乾留温度410℃においては、2.8、440℃においては2.6であり、本実験の K_o とほぼ同程度の値をとっている。すなわち、原料処理速度に対して、2～3倍の空気供給速度をとり、層内乾留残渣に関する流動化開始速度の2～3倍程度に空気供給速度をとることによって、流動層内径は定まることになる。

2.2 熱分解生成物の収率と性状

生成物の収率と分解温度との関係を図5に示した。分解生成油の収率を大きくすることを目的とすれば、450℃近傍が最適操作温度であり、回分実験による結果²⁾と一致する。生成油の収率は、原料に対して40～50wt%，生成ガスは20～30wt%である。乾留粉は、タイヤ中のカーボンブラック含有量にほぼ一致している。その粒度分布および工業分析の結果を表3、4に示した。乾留粉の、みかけ密度は0.25～0.3g/cm³であり、イオウ含有量は2.1～2.5%であった。

生成油，すなわち，水冷却による回収油の分析結果を表5に示した。比重は0.91～0.95，イオウ含有量は1.3～1.5%である。

図6のごとく，沸点分布は150℃以下の留分が

表3 チャーの篩分け試験結果(300mmφ)

[mm]	[wt%]	[mm]	[wt%]
+2.00	5.42	-1.10+0.71	17.05
-2.00+1.68	7.75	-0.71+0.50	11.62
-1.68+1.19	11.62	-0.50+0.25	18.62
-1.19+1.10	15.52	-0.25	12.40

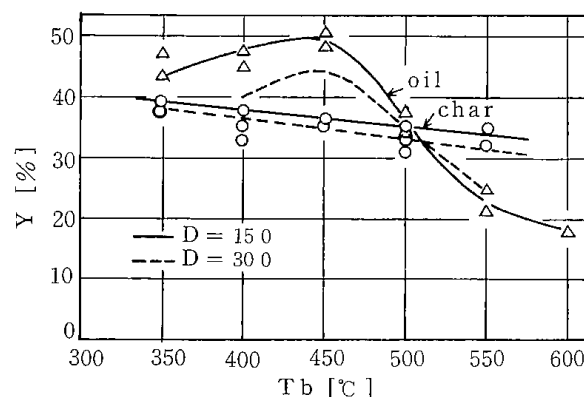


図5 乾留温度と収率との関係

20%，400℃以上の留分もまた20%以上と広い分布を示している。この沸点分布のひろがり，本実験範囲内においては熱分解温度によってはほとんど支配されない。

表4 チャーの工業分析値 (300mmφ)

	水分	揮発分	灰分	固定炭素	硫黄
400℃	0.39	15.07	14.20	70.43	2.16[wt%]
500℃	0.51	4.43	15.05	80.01	2.46[wt%]

表5 油の分析値

Tb[℃]	Boiling range [%]							D ₄ ²⁰	S[%]
	150	150 200	200 250	250 300	300 350	350 400	400		
400	20.1	14.5	9.7	8.4	6.2	10.5	30.5	0.918	1.35
450	23.5	17.0	10.4	8.6	7.5	10.0	23.1	0.934	1.38
500	22.8	17.0	10.8	9.1	8.5	11.4	20.6	0.926	1.46
550	23.3	17.0	12.3	10.0	9.1	9.2	19.0	0.927	1.36

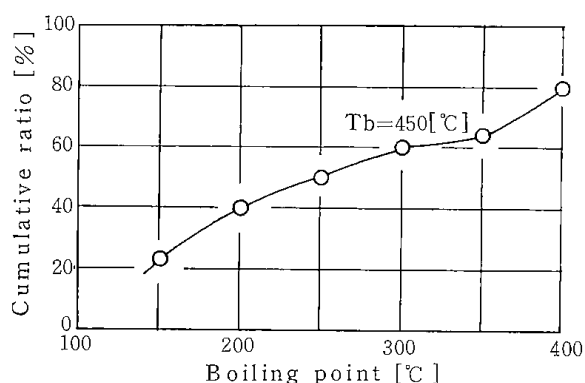


図6 生成油の沸点と留出量との関係

表6 ガス分析値 (450℃)

N ₂	1.00	(1.00)	C ₂ H ₈	0.002	(0.003)
O ₂	trace	(trace)	C ₂ H ₆	0.010	(0.015)
H ₂	0.050	(0.064)	CO ₂	0.235	(0.369)
CO	0.051	(0.051)	H ₂ S	0.017	(0.369)
CH ₄	0.125	(0.071)	C ₄ H ₁₀	0.006	(0.012)
C ₂ H ₆	0.008	(0.008)	C ₄ H ₈	0.020	(0.040)
C ₂ H ₄	0.025	(0.025)	C ₅ H ₈	0.056	(0.135)

N₂ gas was taken as unity

() represent mass fraction

層内温度450℃の場合について、生成ガスの分析結果を表6に示した。ガス中には酸素は検出されず、水素は比較的多く、イオウはほとんどH₂Sの形をとっている。

3 工業化に関する諸問題

上述の実験過程から本装置を実用規模に拡大する

にあたって検討すべき諸問題が見いだされたのでこれを列記する。

3.1 溢出粒子群の補集

流動層より溢出し、飛び出す熱分解残渣は、たとえば300mmφ流動層については層内温度450℃、原料供給速度48kg/hrの条件下では、原料に対して最大15wt%程度であり、その分離装置の開発が今後の課題となる。本実験の初期には、サイクロンを用いたが、付着が著しく衝突板式集塵箱に変更した。この場合にも付着を阻止することはできず、集塵箱内に油が凝縮して粉体の排出は困難であった。

集塵箱内の状況は、層内温度によって異なるが大略次の傾向が認められた。

400℃：集塵箱中には粉体に比して油分が著しく多い。

450℃：粉体と油分との混合物であり、流動性を有する。

500℃：流動性に欠き、油分量は少ない。

550℃：ほとんど油分を含んでいない。

3.2 油ミストの付着

ミスト状をなして、発生ガスに運ばれる量は無視できず、配管内壁に付着する。

3.3 排ガスの処理

300mmφ流動層の実験においては、排ガスを燃焼炉に導き燃焼後に排気した。この処理によって、特異の臭気は全く除去された。実用化にあたってはイオウ分の除去が望ましい。

3.4 針金の蓄積と分離

本装置を実用化し、長時間稼動する場合には層内にタイヤ中の針金が蓄積する。運転を休止することなくそれを層外に排出するため流動層の構成、形状の改良などが検討すべき早急の問題である。

結 言

熱分解残渣を媒体とする内径150mmφおよび300mmφの流動層反応炉によって、大型自動車用タイヤを原料とする粉砕片の熱分解を行った。流動化空気による不完全燃焼によって分解熱を供給し、層内温度350～550℃の範囲で実験を行った。

(6)

本実験結果から、所要の空気供給量はタイヤ1kgについて2～3kg程度であることがわかった。発生ガスを水冷却して得られる凝縮分解油の収率を最大とする層内温度はほぼ450℃であり、燃焼によって発生ガスの異臭を除去することができた。本装置を実用化するにあたっては、供給原料に混入し層内に蓄積するタイヤ中の針金を排出する技術の開発が課題として残されている。

〔使用記号〕

D : diameter of fluidized bed [mm]

Fo : feed rate of material [kg/m² · hr]

Go : feed rate of air [kg/m² · hr]

Ko : Fo/Go [—]

Tb : temperature of fluidized bed [℃]

〔参考文献〕

- 1) 石橋一二, 野田良男, 三井茂夫
北海道工業開発試験所報告
第8号, 第12号
- 2) Wolfson, D.E. et al. : Bureau of Mines,
Report of Investigations, 7302 (1969)

廃タイヤの流動熱分解について

—熱分解を伴う粉化の促進—

荒木富安, 細田英雄, 新川一彦,
三井茂夫, 遠藤一夫(北大工)

1 緒 言

タイヤをそのまま熱処理して, 粉化容易な性状に転ずるとともに, 含有する鋼線を完全に分離する一連のプロセスを開発することを目的として, 基礎実験を行い実用化の指針となる知見をみいだしたので報告する。

2 実験装置および方法

1) 試 料

タイヤの種類は多く, 同一規格のものについても磨耗度の相違により表面形状は一定しない。本実験では代表的収集廃タイヤ, ならびに新品のタイヤを用いた。使用した流動層の容量を考慮に入れ, タイヤの最厚部であるトレッド, ショルダー部分のみを切り取り, 縦の方向に真中から切断したものを試料として実験を進めた。

2) 装 置

図1に装置の概略を示した。流動装置は径150mmφ,

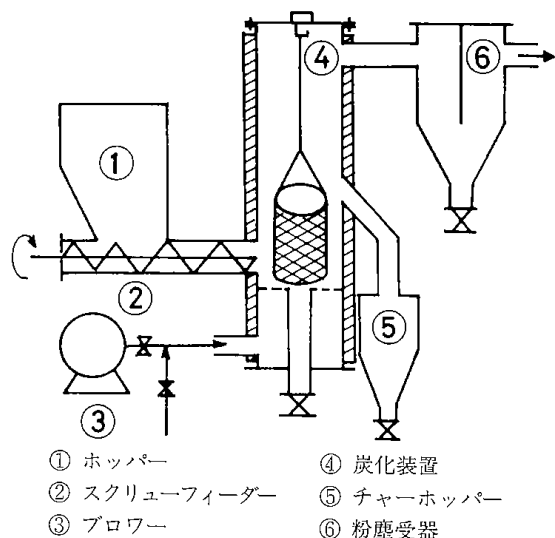


図1 実験装置

分散板上の高さ1000mm, 分散板は孔径1mmφ, 開孔比1.0%とした。流動化ガスは空気, 流動層部の温度は

電気外部加熱, 伝熱媒体である流動化用の砂の供給量を制御して, 層内の温度調節を行った。

3) 操 作

直径125mm, 高さ230mm, 節目25mmの円筒籠に試料を入れ, 上部を金網で蓋し, 相馬砂No.6を媒体とし, 450℃に加温調節した層内に吊り下げて所定時間毎に取り出し, 籠の中の残物を秤量し, 粉化率を下式によって求めた。

$$\Phi(\text{粉化率}) = \frac{\text{試料重量} - \text{籠の中の残留物重量}}{\text{試料重量}} \times 100$$

同一形状試料について, 処理時間を変え, 供試料が100%粉化するに要する見掛けの粉化時間を推定した。

3 結果および考察

1) 重量と粉化時間との関係

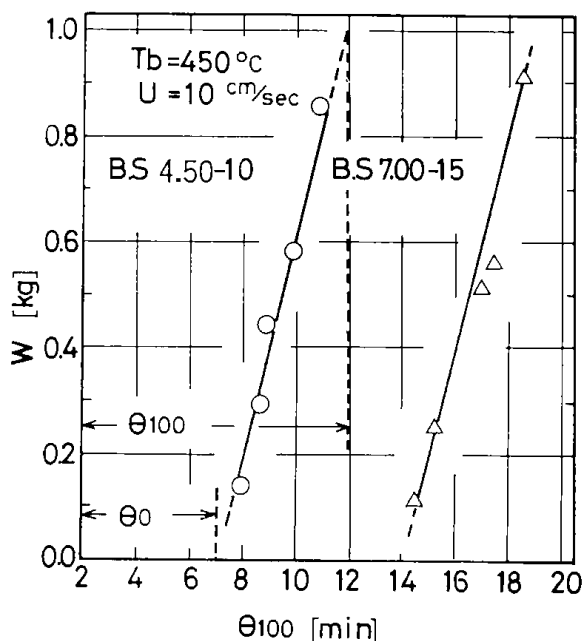


図2 タイヤ重量と粉化時間の関係

図2より, 一般的に現象は二段に分かれており, 一段目は熱伝導律速であり, 二段目において, タイヤのはく離, 粉化がおきることが判った。仕込タイ

(8)

ヤの重量を $W(\text{kg})$ とすれば $dw/d\theta$ (θ は加熱時間)は W によらず、ほぼ一定値をとり、近似的に次のような関係が成立する。

$$\theta_{100} = \sum w + \theta_0$$

θ_0 は図2に示した昇温に要する代表時間、 θ_{100} は $\Phi=100$ に外接した100%粉化の所要推定時間である。

B・S 4.50—10では $\sum=4.6$ $\theta_0=7.2\text{min}$

B・S 7.00—15では $\sum=4.9$ $\theta_0=14.0\text{min}$ であり、

θ_{100} は前者では24min、後者は75minと推定できる。

なお、温度を 450°C に設定したのは、前報¹⁾より、油回収を目的とする場合の適値と認められるためである。

2) 温度と粉化時間との関係

図3に θ_{100} には余り変化は見られないが、 400°C 以下では急激に粉化時間が長くなる。

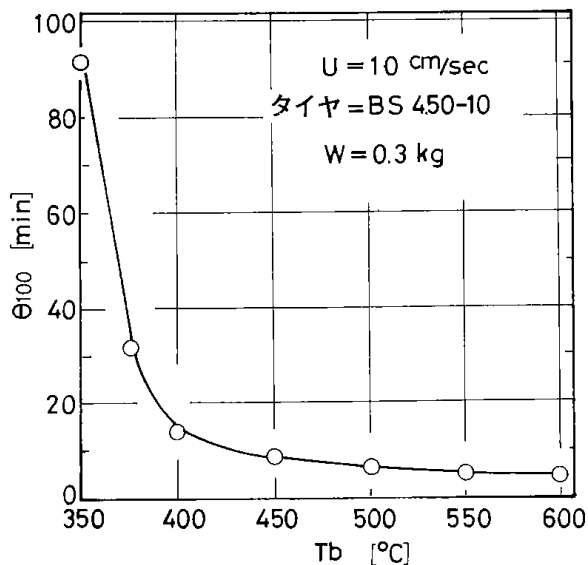


図3 粉化時間と処理温度

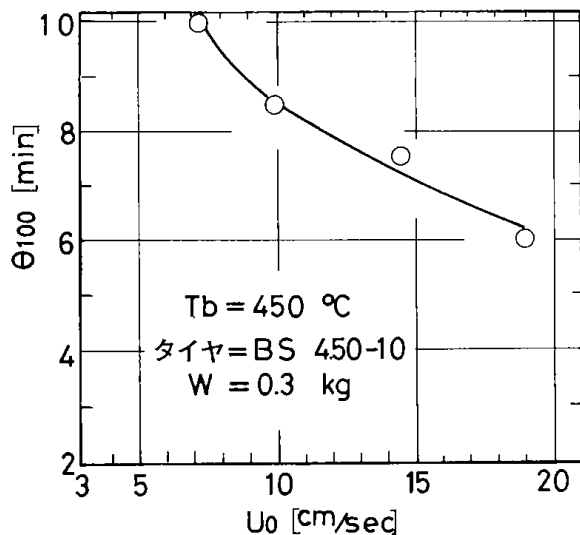


図4 粉化時間と空気空筒速度

益流物としての炭化物の粒形は温度の低下につれ大きくなり、その影響は 375°C 近辺より顕著にあらわれる。

3) 空筒速度と粉化時間との関係

図4に空筒速度 U_0 と θ_{100} との関係を示した。 U_0 を大きくとれば θ_{100} は小さくなるが、 $U_0=19\text{cm/sec}$ 以上では本実験装置ではガス爆発が現れたこともあり、実用化流速は異状燃焼の危険性から上限がきまることとなる。

4 むすび

北海道工業開発試験所においては、流動層等を大型化して廃タイヤをそのまま処理する工程の開発を進めているが、本研究では粉化時間を評価の基礎と仮定して、装置内における粉化および熱分解の所要時間を推定する基礎的実験を行った。本報告でタイヤ一本についての見掛けの粉化時間、したがって鋼線が分離可能となるに要する滞留時間の大略を知ることができた。処理温度を 450°C 以下 350°C 程度にとれば、熱的粉碎が主となり、本法によって粉化、分離したのち次段の工程で液化が行われることとなる。 450°C あるいは、これを多少上まわる温度にとれば、タイヤをそのまま液化処理する工程の処理時間を本報告書は示していることになる。

〔参考文献〕

- 1) 新川ら 化学工学, 38, 385—388(1974)

現形廃タイヤの流動乾留

新川一彦, 細田英雄, 荒木富安
三井茂夫, 遠藤一夫(北大工)

1 緒 言

さきに, 10cm程度に破碎した廃タイヤを原料とする流動熱分解について報告したが,¹⁾この方法では, 破碎コストの比重が大きいことと, 破碎時に発生する騒音防止の対策に問題が残されていた。また, 前処理としてビートワイヤーの破碎片を磁選により除去するが, その除去率は約99%であるけれども, 長期連続運転では, 状況に応じて取り出しが必要である。それらの対策として, 破碎工程を必要としない現形廃タイヤ流動乾留装置の開発に着目し, 装置開発に必要なデーターを求めたので報告する。

2 実験装置および方法

最初に, 200%φ流動層を用いて基礎実験を行い, 以下の知見を得て, 装置設計の参考とした。

- 1) 流動層の安定を計るために, 攪拌機が必要である。
- 2) タイヤは層内で熱分解を受けた際, 最も薄い

部分から切断される。従って, ビートワイヤーと肉厚のタイヤ質部との二つに分離する。

図1に, 炉本体の概要を, 図2に, フローシート

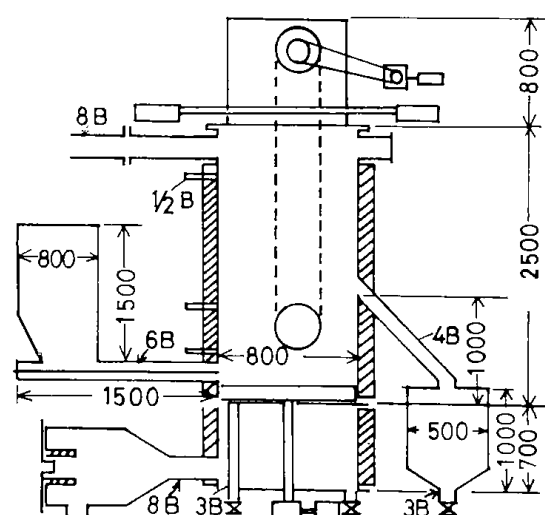


図1 炉本体寸法図

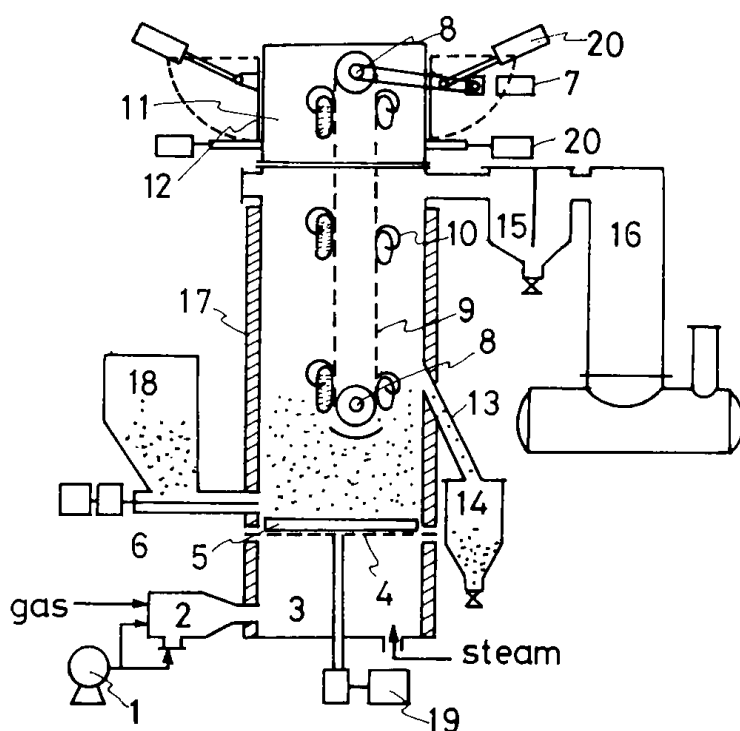


図2 廃タイヤ流動乾留フローシート

1	ブロワー
2	空気予熱炉
3	ウインドボックス
4	分散板
5	攪拌翼
6	スクリーフィーダー
7	チェーン駆動装置
8	スプロケット
9	チェーン
10	鉤
11	タイヤ供排口
12	ダンパー
13	溢流管
14	粉受器
15	集塵箱
16	冷却器
17	炉本体
18	ホッパー
19	攪拌原動機
20	パワーシリンダー

を示す。炉本体は径800mm ϕ 、下部攪拌機付きの流動炉で層高1m、分散板は孔径2mm、開孔比1%である。流動層内には上下方向に連続して循環するタイヤ移動用チェーンを設けている。これにはフックが附属しており、このフックにタイヤを懸架し乾留装置内を一周する間に分解が終了するよう移動速度を制御する。この装置で処理できる最大タイヤは普通乗用車用である。流動化ガスには空気を使用した。予熱炉により分散板下で約350℃に予熱した空気を送り、スクリーフィーダーにより層内に粉状炭化物を供給し、流動媒体として流動層を形成させ、所定の層内温度まで昇温させる。所定の層内温度に到達した後は予熱を止め常温空気に切換える。本実験の場合の温度制御は、水蒸気吹込みによる手動制御で行ったが、工業化装置の場合は酸素欠損ガス制御となる。本実験の場合の水蒸気比は450℃の場合37.5%、500℃で23.3%、550℃で16.5%であった。

次に、タイヤを給排口よりフックに懸架する。このタイヤは層上層部の予熱ゾーンを通過し層内に入る。層内で分解され、最終的にビートワイヤーのみ

が残留し、これはフックに懸架されたまま排出口まで上ってきて、ここで取外される。

3 実験結果および考察

予熱ゾーンを12分間通してから層内に入れた場合と、予熱なしで直接層内に入れた場合について、層内温度550℃、500℃、450℃の3点について、主としてタクシーの廃タイヤ(5.60-13)を中心として、新品タイヤ、軽乗用車用タイヤを用いて、層内滞留時間と崩壊率の関係を求めたのが図3である。層内温度500℃の場合と、450℃では100%崩壊するのには約4分程度差があるが、550℃と500℃ではほとんど差はみとめられず、500℃が最適操業温度と考えられる。また、予熱した場合としない場合では、前者が4分程度早く崩壊しており、予熱効果がかなりきいていることがわかった。本実験の場合、12分予熱したときにはタイヤの温度は約300℃となった。また、新品タイヤは廃タイヤに比べて、崩壊速度が遅く、かなりの滞留時間を要する。これは廃タイヤの場合、摩耗しているため肉厚が薄くなっていることと、ゴム質

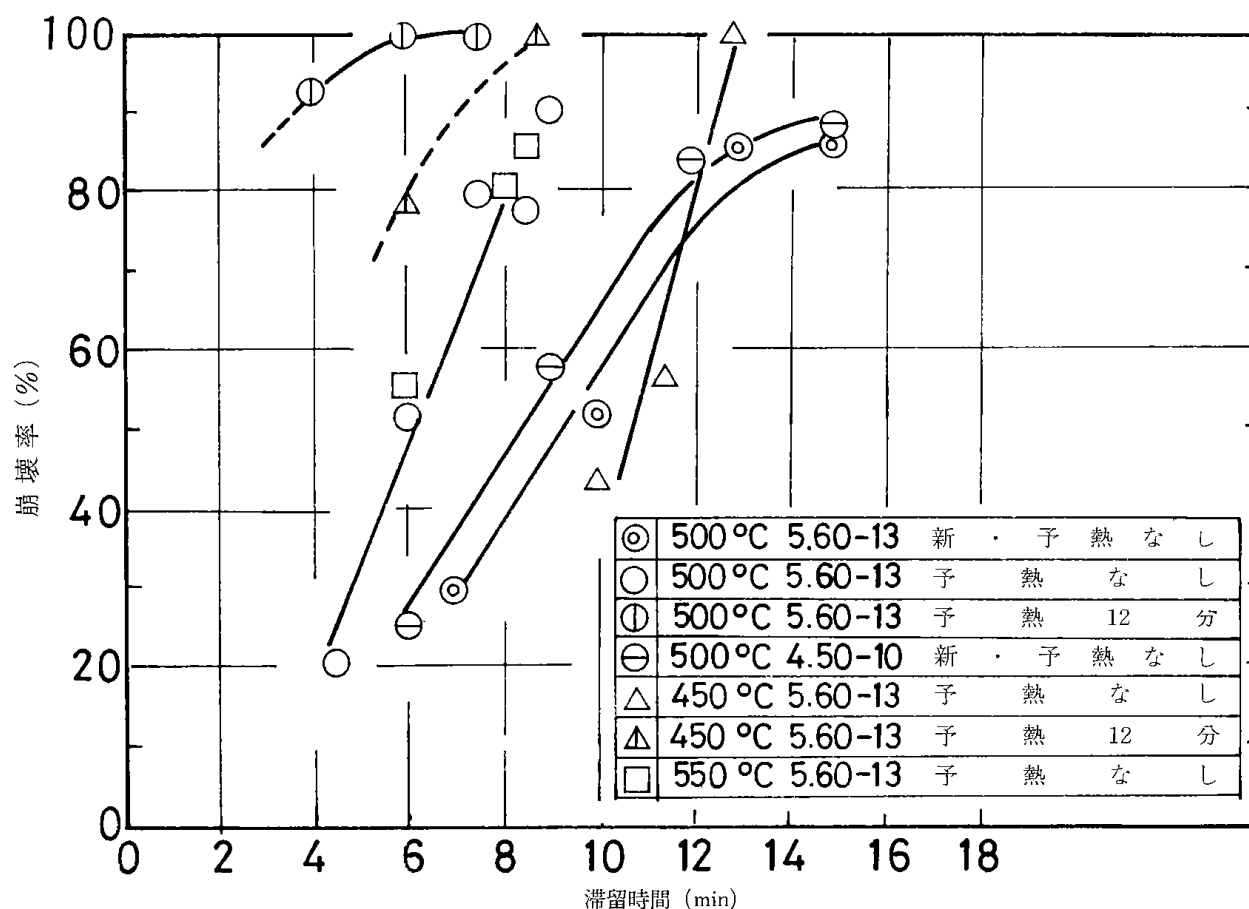


図3 層内滞留時間と崩壊率の関係

が老化しているため崩壊速度が早いと考えられる。

吊り下げ試験結果から、層内温度 500℃、予熱時間12分の操業条件で5分間毎に供給し、約20本(5.60—13廃タイヤ)処理したが、層内に異常は認められず、酸素反応率もほぼ100%に近かった。

4 ま と め

本実験結果から、破碎工程なしで充分連続運転が可能であり、工業化の見とおしを得た。タイヤの供給、ビートワイヤの取外しは自動化が必要であるが、これは今後の問題である。

〔参考文献〕

- 1) 化工38年会 E 303

媒体流動層による含砂廃油の処理

田村 勇，出口 明，三井 茂夫

1. はじめに

スラッジ状(含砂)廃油の処理法は現状では焼却が中心となつてはいるが資源の有効利用の見地からは、回収利用することが望ましく、また廃油スラッジの中には難燃性のものがあり、その解決が急がれている。したがってスラッジ状廃油中から油成分を回収し、無公害な処理を行うことを目的とし、A重油と砂との混合物のモデルスラッジ、および実際のモデルスラッジを使用し、200℃の媒体流動層を中心とした実験装置により加熱分離試験を行った。その結果、油成分と固型成分の分離が連続的に可能であった。また、装置の運転、操作も比較的安定しており、防爆に関する配慮を加えれば充分実用になるとの結論を得た。また、実用化にあたっての問題点としては、安全性の外に、ミスト状油成分の回収ならびにスラリー状、または異物を含むスラッジの安定した供給(連続的)であると思はれる。

2. 実験方法および装置

図1に実験に使用したプロセスのフローシートを示す。図2に流動層本体の概略を示す。流動層本体は内径が200 mm、高さ800 mmの大きさであり、目皿は

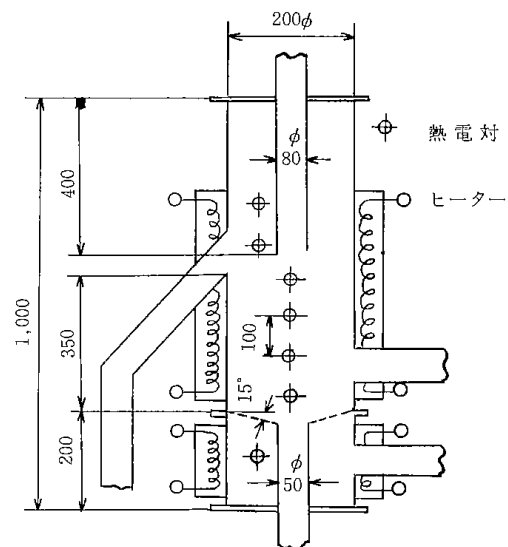
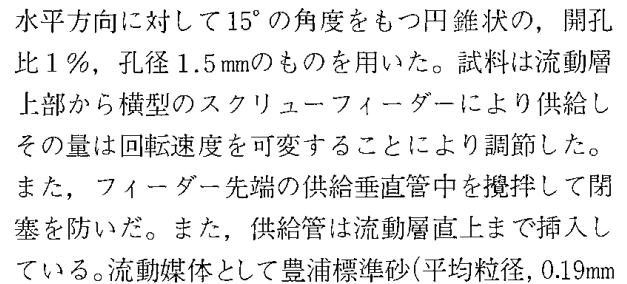


図2. 媒体流動層本体概略図

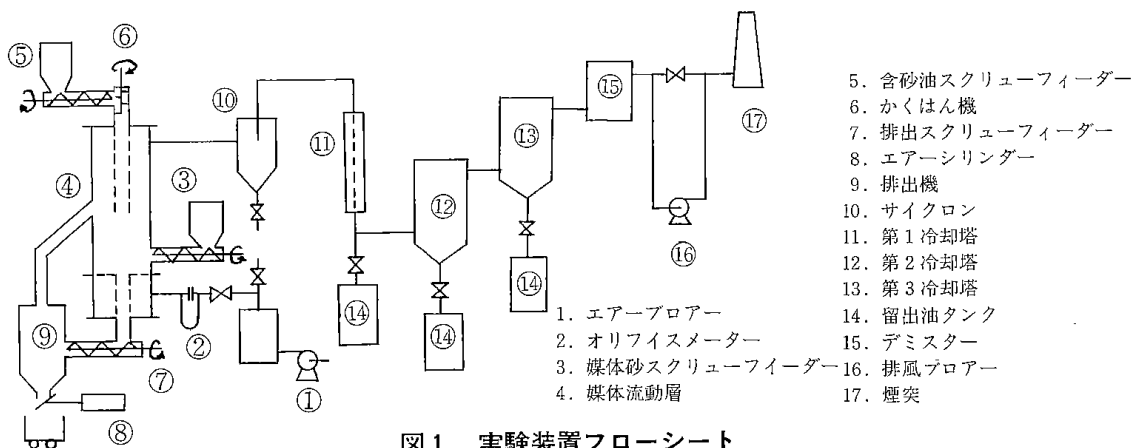


図1. 実験装置フローシート

Umf 3.8 cm/sec(N.T.P)を用いた。加熱は流動層外壁に巻いたシーズ線ヒーター(電熱線)により行い、媒体砂、並びに固型炭化物はオーバーフロー方式により系外に排出した。また、流動層下部から垂直管を通じて排出することも可能である。加熱分離した油成分はサイクロンで固体粒子を除いた後三段の冷却塔で冷却回収した。

最初、装置の操作特性をみるため、A重油と砂との混合物を試料とした。砂は流動媒体粒子と同一の豊浦標準砂を用いた。最初一定温度にコントロールした層内に砂とA重油との混合物を供給し、その後ヒーターに供給する電力量を一定にして、層内温度を平衡させた。一定時間後、排出された砂、分離した油成分を秤量し、油成分について蒸留曲線を求めた。

3. 実験結果と考察

本実験で使用したスクリーフィーダー方式の供給機では油成分が20wt%程度以上が安定な連続供給のために必要であった。本実験では、油分の重量比を25wt%に調整した。

表1

	A重油	No.1	No.2	No.3	No.4
層内温度 [℃]		300	285	250	245
空塔速度 [cm/S.NTP]		8	8	8	8
含砂油供給量 [kg/hr]		3.9	10.0	8.0	8.0
留出油量 [kg/hr]			1.35	1.15	0.84
油回収率 wt%			54.0	57.5	42.0
比重 [1.5/4℃]	0.845		0.844	0.844	0.842
排出砂の状態		さらさらな状態		やこべとつく	

表1に実験結果の一例を示す。処理温度の上限は安全性の点から300℃程度であり下限は今回の条件下では層内に油成分の残留量が多くなる245℃であった。

なおガス分析の結果、以上の温度範囲では酸素の消費はみられなかった。1時間あたりの含砂油の処理量は3.9~10kg/h程度であり、この量は供給する熱量によって決まるものと考えられる。

表2にモデルスラッジの排出砂、廃油スラッジ、およびその分離砂の水分、揮発分、灰分および固定炭素の工業分析値を示す。排出分離された砂がさらさらな状態では揮発分は0.5~0.7wt%程度であり、また固定炭素も0.1wt%程度で、供給した油分は、ほとんど砂と分離されていると考えることができる。

表2

工業分析値	モデルスラッジ 排出砂 (No.3)	廃油スラッジ	廃油スラッジ 固体残砂 (No.11)	廃油スラッジ 固体残砂 (No.12)
水分 (wt%)	0.00	13.11	0.05	0.00
灰分 (%)	99.36	9.99	92.50	97.18
揮発分 (%)	0.50	18.91	5.98	6.12
固定炭素 (%)	0.14	7.99	1.47	1.70

回収油の比重(表1)は処理温度が245℃のもののみ0.842と低い値を示しているが、他は0.844と試料油のそれとの差はなかった。また、回収油の色は、処理温度が低い程、透明な色合を示した。

図3に試料A重油、および回収した油成分の蒸留曲線の一例を示す。200℃~260℃の温度領域で多少の差異があるがほぼ処理した試料油と回収油とはほぼ同一の曲線とみなすことができる。表1の実験範

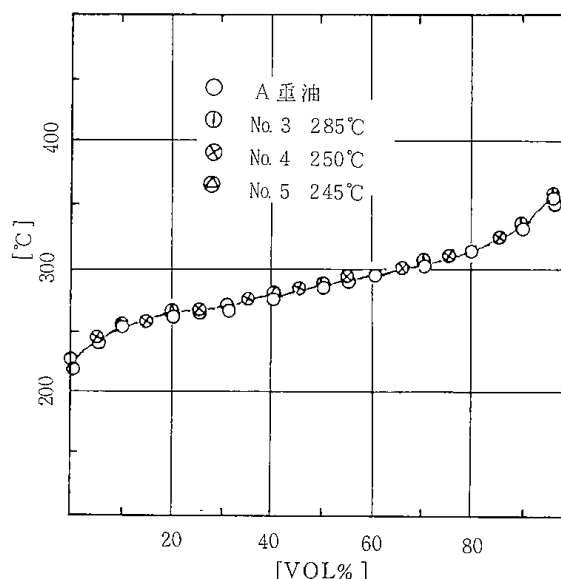


図3. 蒸留曲線

囲内では処理温度による差異はほとんど認められず、ほぼ同一の蒸留曲線を示した。したがって分離回収した油成分は、熱分解してはいないものと考えられる。

本実験では安全性の点から、ミスト状油成分を完全に回収することができなかった。したがって油分の回収率は50wt%と低い値を示している。

流動層内の熱収支をとれば次式となる。

$$\begin{aligned}
 Q_E &= [C_{p, oil}(\theta_f - \theta_0) + \lambda_{oil}] \cdot F_{oil} + C_{p, air}(\theta_f - \theta_0) \cdot F_{air} + C_{p, sand}(\theta_f - \theta_0) \cdot F_{sand} + Q_{dis} \\
 &= Q_{air} + Q_{oil} + Q_{sand} + Q_{dis}
 \end{aligned}$$

上式で Q_E , Q_{air} , Q_{oil} , Q_{sand} , Q_{dis} はそれぞれ単位時間あたりのヒーターの発熱量、空気、重油、媒

(14)

体砂の加熱に要する熱量，および装置から散逸する熱量を示す。また， F ， C_p ， λ はそれぞれ供給速度，熱容量，および，蒸発潜熱であり，その添字は重油，吹き込み空気，砂の区別を示す。 θ_f ， θ_0 は，層内温度および基準温度（室温， 20°C ）を示すものとする。

実験番号No 2，No 3の熱収支の推算例を表3に示す。

表3

実験番号	Q_E	Q_{air}	Q_{oil}	Q_{sand}	Q_{dis}
No.2	2,100	671	520	497	412
No.3	2,100	582	416	345	757

($C_{p,air}=0.24\text{kcal/kg, }^{\circ}\text{C}$ ， $C_{p,oil}=0.46\text{kcal/kg, }^{\circ}\text{C}$
 $C_{p,sand}=0.30\text{kcal/kg, }^{\circ}\text{C}$ ， $\lambda_{oil}=86\text{kcal/kg}$)

表3の数値の中で， Q_{sand} ，および Q_{dis} がそれぞれ発熱量の20～35%と比較的大きな値を示しているのは，温度コントロールのために過剰な砂が供給され

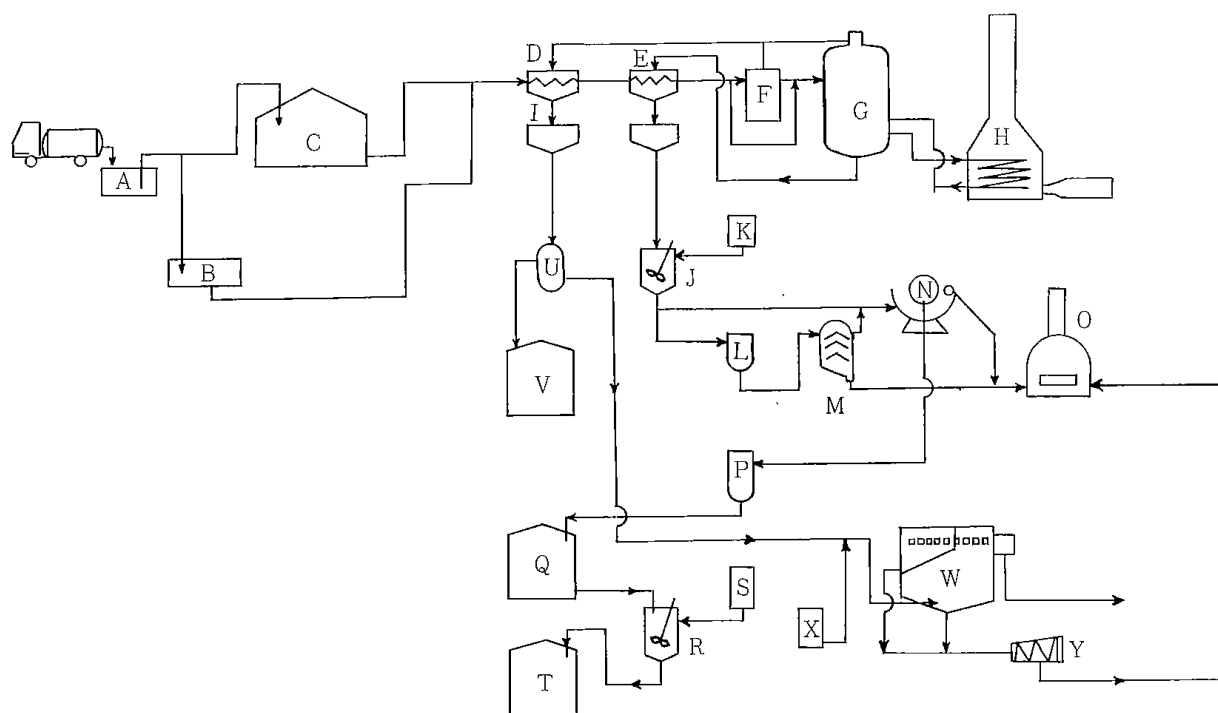
ていること，ならびに Q_E の中に空気余熱用のヒーターの熱量を含めているためと考えられる。

本プロセスで問題となった点は，流動化ガスとして空気を用いているために爆発を防ぐことと，安定したフィードを確保することであった。爆発に関しては，ほぼ，以下の様な条件で起り易いことがわかった。

- 1) 層内温度が 400°C 以上になったとき。
- 2) 流動状態が乱れ，層内温度が不均一になったとき。
- 3) 系外から過剰な空気が一時点に入ったとき。
- 4) スタートアップ時，油成分が残留しているとき。

したがって，安定した流動状態を保ち，吹き込みガスとして酸素濃度の充分低い熱分廃ガスを使用する等，防爆については充分配慮する必要がある。

次に札幌市のある廃油処理センターで廃油の処理の際生ずる廃油スラッジを前述の実験装置により処



- | | | | |
|-------------|------------|--------------|------------|
| A 地下受入槽 | H 加熱缶及び熱風炉 | N プレコートフィルター | T A重油製品槽 |
| B 地下タンク | I 冷却器 | O 焼却炉 | U 油水分離装置 |
| C 原廃油貯槽 | J 反応槽 | P サービスタンク | V 軽質油タンク |
| D No.1 熱交換器 | K 薬注装置 | Q B重油製品槽 | W 水処理装置 |
| E No.2 熱交換器 | L サービスタンク | R ブレンドタンク | X 水処理薬注装置 |
| F 水分離器 | M 遠心分離機 | S ブレンド剤タンク | Y 水処理汚泥脱水機 |
| G フラッシュ缶 | | | |

図4. 廃油処理フロシート

理試験を行った。廃油処理フローシートを図4に示す。

表4

実験番号	処理温度 [℃]	吹き込み空気 空塔速度 [cm/sec,NTP]	廃油スラッジ 供給速度 [kg/hr]	液状生成物 回収速度 [kg/hr]	FT/FS [wt%]
No.11	300～400	8.0	2.0	0.78	38.8
No.12	300～550	8.0	4.1	1.91	47.0

廃油スラッジとして生ずるものには、タンクボトム、遠心分離残さ、ろ過残さ等がある。今回の試験では、タール状の、通常の方法では廃棄、燃焼処理が困難な遠心分離残さを試料として用いた。試料の工業分析値を表2に示す。

処理装置はモデルスラッジと同一のものを使用し、処理方法もまた同様の方法を用いた。処理温度、供給速度等の実験結果の一例を表4に示す。

実験の結果、試料とした廃油スラッジも本方法により固形物と液状物とに完全に分離することができた。また、モデルスラッジの処理と異った点は、No.11, No.12の実験中、層内で部分燃焼し、酸素が消費されたことであった。

また、固体残さの性状は 300℃程度では粒状であり、500℃前後では、ざらざらした粉状であった。回収した固体残さと流動媒体の砂との分離は、比重差と粒径差の利用により可能である。

4. む す び

スラッジ状廃油中からの油成分の回収を目的として、A重油と砂との混合物をモデル物質として、媒体流動層による分離試験を行った。その結果 245～300℃で安定な操作が可能で、油成分の混合比が25wt%程度では、上部からのスクリー・フィーダーによる供給が可能であること、回収された油成分は原料とほぼ同一のものと考えられること等が確認された。

また、廃油処理センターで生ずる廃油スラッジによる分離試験を行った結果、含油液状物と固型物とに完全に分離できることが確認された。したがってタール状の廃油スラッジから、油成分の回収が可能となり、また固体残さも以後の処理が容易となる。

残された問題としては、回収油、排出砂に重金属類が含有しているかどうか、また回収液状物の油水分離等がある。

Thermal-Degradation of PVC in Fluidized Bed

—— Thermal Degradation by a Continuous Fluidized Bed ——

T. Araki, I. Tamura, H. Nishizaki R. Kobayashi,* H. Imai**

*National Chemical Laboratory for Industry. **Hokkaido Univ.

1. Introduction

In this paper, thermal-degradation of PVC is investigated by small batch apparatus.

As the result, when PVC particles were heated by TOYOURA standard sand as heat carrier it is recognized that thermal-degradation (dehydrochlorination) started from about 200°C and most of chlorine in PVC was dechlorinated about 350°C in about two minutes.

The pyrolysis at the temperature below 400°C produced the black sphere char with the structure of stereotype and pyrolysis gas most of which contained HCL. The purpose of the present investigation is the plastic wastes treatment and the utilization of the product. In order to develop a commercial scale plant to treat PVC by a continuous thermal degrader. We used a continuous sand fluidized bed as a degrader. The industrial merit is following.

1. It is easy to operate steadily and control temperature.
2. The treatment capacity is large.
3. It is easy to separate the gas, liquid and solid.
4. The continuous operation is possible.

2. Experimental apparatus and method.

Fig. 1 shows the outline of the small batch experimental apparatus and Fig. 2 shows the detail of continuous fluidized bed. In the latter, the stainless steel (SUS 27) tube reactor as the fluidized bed has the size of 10cm in diameter. The distributor used was single perforated

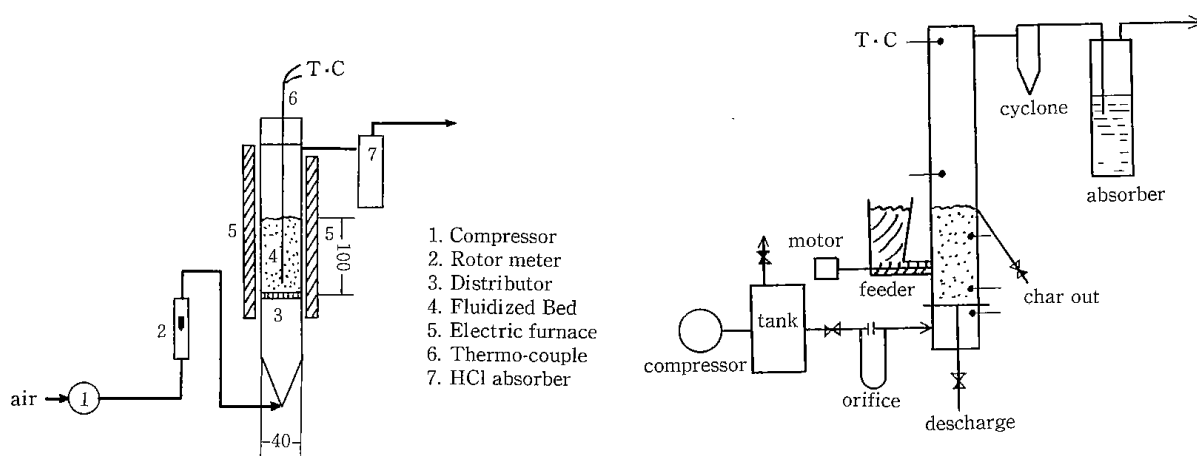


Fig. 1 Batch Fluidized Bed Reactor

Fig. 2 Continuous Fluidized Bed Reactor

plate that had the pore size of 1mm in diameter and the free of one percent. Fluidizing air and the outside of the reactor were heated by electric furnaces. The temperature of fluidized bed was measured by thermo-couples put at the inside surface of the reactor located at intervals of 10cm vertical. After the PVC sample was fed, the reactor temperature was kept at a constant temperature by means of controlling PVC feed rate. Mixed ratio of the inlet PVC and sand were 20wt% and 40wt%. It was fed by a screw feeder at the bottom reactor. Degraded PVC and sand overflowed from the upper part of the bed. The bed height was kept 25cm. After overflow particle was cooled naturally at a receiver, treated PVC and sand were separated. Then concentration were measured, the loss of weight of PVC and the residual chlorine. The PVC sample used in this experiment was commercial product pellet. Some properties of the PVC were summarized in Table 1.

3. Experimental Results and Discussion

Table 2 shows pyrolysis temperature of PVC in the coexisting condition of char, medium sand and yield of char. The char in Table 2 shows that PVC decomposes at temperature over 250°C. Medium sand and particle attached on char produced by pyrolysis of PVC it became lump, therefore it was difficult to operate the fluidized bed stably. When pyrolysis temperature was 350°C, sand and char did not attach, accordingly it is easy to separate sand from char by sieves. When pyrolysis temperature was raised to 370°C, the color of sand changed from black to redblack and yield of char decreased. At 410°C, it started to burn and char was not produced at all and the sand color changed to light brown. Change of

Table 1 Properties of the PVC and Sand.

Propertie \ Sample	SOMA Sand	TOYOURA Sand	P V C
particle diameter (cm)	0.075	0.030	0.2×0.55φ
bulk density (g/c.c)	1.48	1.50	0.75
real density (g/c.c)	2.60	2.50	1.35
Umf (cm/sec)	34.0	4.0	—
exothermal calory (kcal/kg)	—	—	5.140
chlorine (wt %)	—	—	52
volatile matter (wt %)	—	—	91.2 (daf)
fixed carbon (wt %)	—	—	8.8 (daf)

sand color at 370°C seemed to be caused by burning of part of char. From the result of Table 2, at the higher pyrolysis temperature, the reaction extent of PVC increased. At the temperature over 380°C, burning of the char began. Thus pyrolysis optimum temperature of PVC is about 350°C properly. The yield of char vs. temperature was shown in Fig. 3 when air velocity was held 12cm/sec (based on 20°C). This figure shown the yield of char was affected by the PVC feed rate at the lower temperature. The yield of char was observed to take a constant value about 40%, independently of the fed rate at the low temperature range from 300°C to 370°C. The rates of dependent of PVC increas-

Table 2 Pyrolysis of PVC with continuous fluidized bed*.

Pyrolysis temperature (°C)	Characteristic char.	Yielded** char. (%)	Attached sand.
200	almost the same as sample.	90.1	not attached.
250	expanded porous solid	83.7	attached remarkably, became lump.
300	" " "	69.2	not almost attached
350	" " " (lustered black solid.)	55.5	not attached separation easy.
370	" " "	53.1	" " "
410	start of burning (sand changes red blown).		

* Feed rate 400kg/hr m²

Space velocity of air 12 (cm/sec)

PVC : sand =20 : 80 (wt %)

** by JIS (925°C)

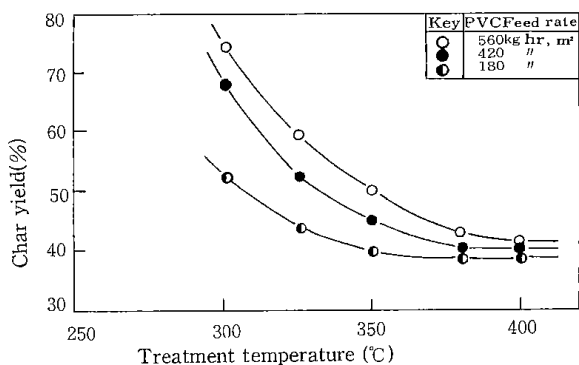


Fig. 3 Char yield vs. treatment temperature

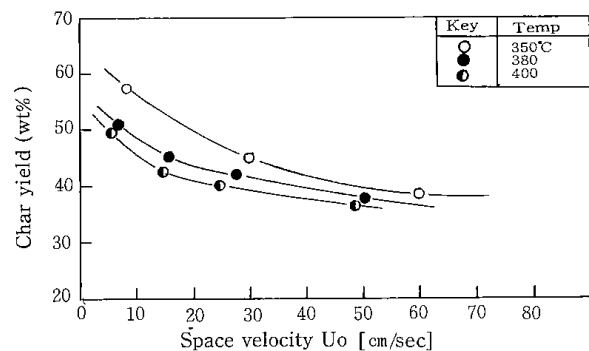


Fig. 4 Char yield vs. space velocity

ed but the pyrolysis of PVC was carried out independently of feed rate at the higher temperature from 380°C to 400°C. In the above mentioned experiment, as the space velocity increases, the yield of char decreases. As mentioned above, the reactor temperature was controlled with operation of PVC feed rate and supplied electric power in this experiment. The bed temperature rose with feed rate at the temperature over 250°C, when power supply was constant. This was due to burning of PVC and produced char. Thus at the larger feed rate of PVC, it was necessary to put down heat supply to keep temperature constant. As the combustion was influenced by the amount of air the oxygen accordingly it was thought the combustion reaction was increased. On the condition of large amount of air supply 59cm/sec the color of sand at 350°C was the same as treated at the case of 370°C, 12cm/sec. Apparently it was shown that partial combustion occurred. The yield of char on the condition of higher space velocity shown in Fig. 4. In addition the concentration of oxygen in the exhaust gas was remarkably low at each temperature. And apparently oxidation reaction was carried out in the bed.

From this figure it was shown that the yield of char was constant at the space velocity from 12 to 25cm/sec. From this result, in order to operate stably, it was thought the space velocity of this range was optimum. Fig. 5 shows relation between treatment temperature and chlorine contents in char that was obtained by pyrolysis of PVC continuously at the rate of 180kg/hr·m². From this figure, over 350°C the chlorine contents in char was almost constant, when treated at 400°C, and the char contained the chlorine from 3 to 4%. From the result of the batch experiment, the chlorine contents of char that was obtained on the same condition as this experiment was about 2% whereas the char of this experiment showed higher contents than the batch one. In this experiment the mean residence time of PVC was about two minutes. Even at about 400°C. where the dehydrochlorination reaction of PVC progressed activity, it was considered that before the dehydrochlorination finished completely, the char was discharged to outside of the bed. On the other hand, in the batch experiment the residence time was long, the chlorine contents of the char was less than the char gained in this continuous experiment. Considering the both results, it was necessary to use, for instance, the multistage fluidized bed to make the chlorine contents of char smaller than at continuous operation. We carried out the thermal analysis of PVC by using Thermogravimetry. From the result we found that the dehydrochlorination reaction of PVC was separated to two kind of reaction namely extremely progressive reaction at the temperature range from 240°C to 300°C and comparatively moderate reaction from 300°C to 350°C. The percentage of this range was 70 and 30 percent. However, in the present work we had the following result that as the residence time was short, before moderate progressive reaction finished completely the char was discharged to the outside of the bed. As mentioned above this investigation was aimed to the treatment of plastic waste and the available utilization of products. Dehydrochlorinated char was three dimensional structure and porosity and it has such shape and material characteristics, so that we could use as data structural material. And therefore, we measured the bulk density of the char as the useful for such usage and the result was shown in Fig. 6. From this figure the higher treatment temperature was, the smaller bulk density and more porosity. This was due to the fact that the pyrolysis of PVC was progressed according to rise of treatment temperature.

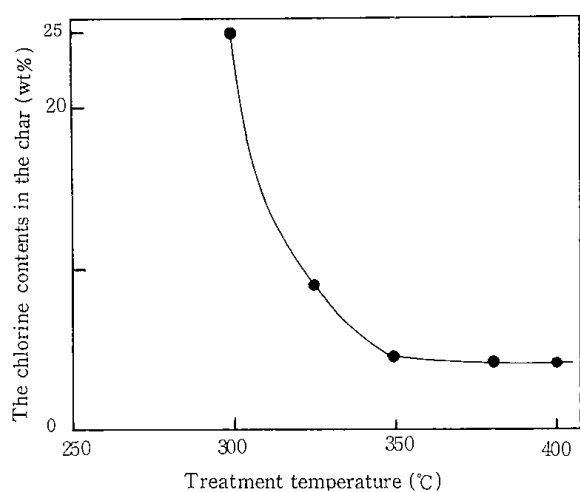


Fig. 5 The chlorine contents vs. treatment temperature

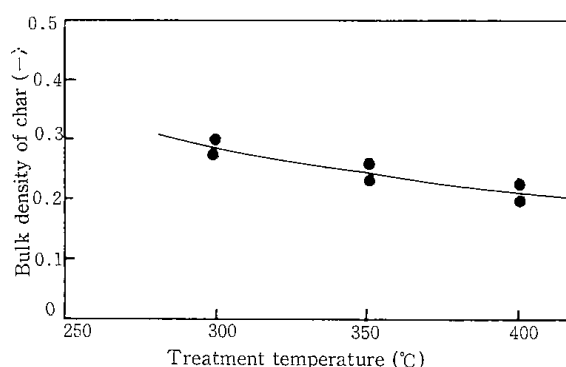


Fig. 6 Bulk density of char vs. treatment temperature

3. Analysis of Results

Figure 7. shows the rate of PVC reaction by small batch apparatus. At this time, the active energy of initial rate was 25.6 kcal/mole. The reaction operation which is used by fluidized bed (medium) contains not only dehydrochlorinate reaction as chemical reaction, but also the solid heat transfer and mass transfer in case of fluidized bed. Provided that the over-all reaction rate shows R and the factor shows k , we can define the rate R as follows,

$$R = dy/d\theta = ky \quad (1)$$

θ shows the reaction time, $dy/d\theta$ shows the rate and y shows the residue and we found the relation that $y=1-x$

x shows the conversion rate. As the order of reaction was not decided, and physical phenomenon could not be separated, so we showed relation among $dx/d\theta$ and x by graph differentiate to Fig. 8-1 and Fig. 8-2.

$$R = \frac{d(1-x)}{d\theta} = k(1-x) \quad (2)$$

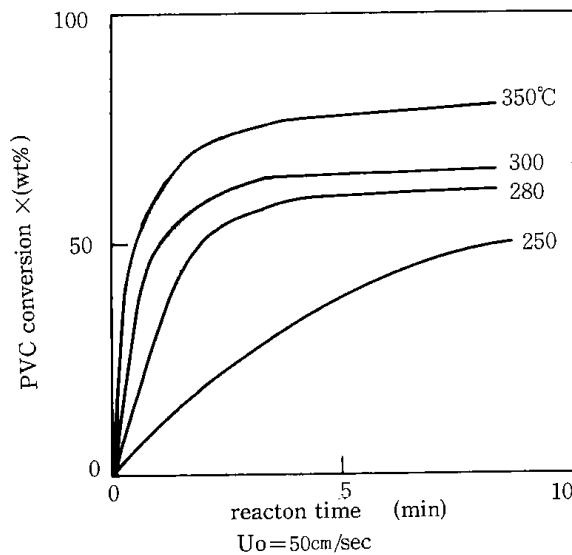


Fig. 7 Reaction rate of PVC on the batch reactor

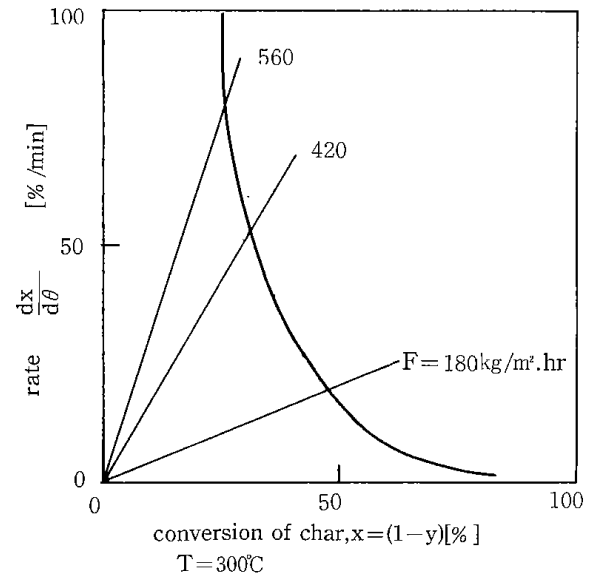


Fig. 8-1 Rate vs. conversion

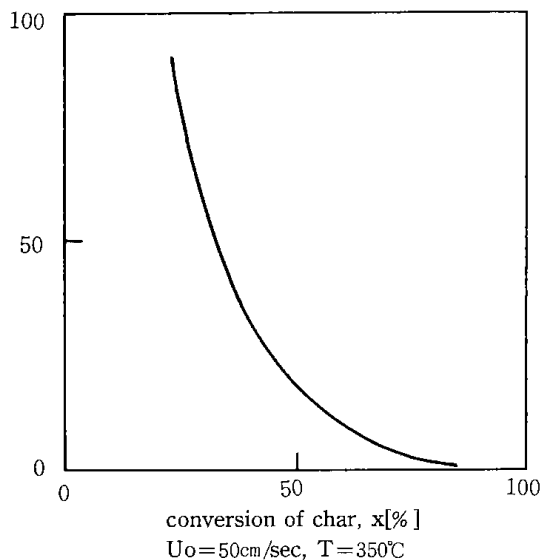


Fig. 8-2 Rate vs. conversion

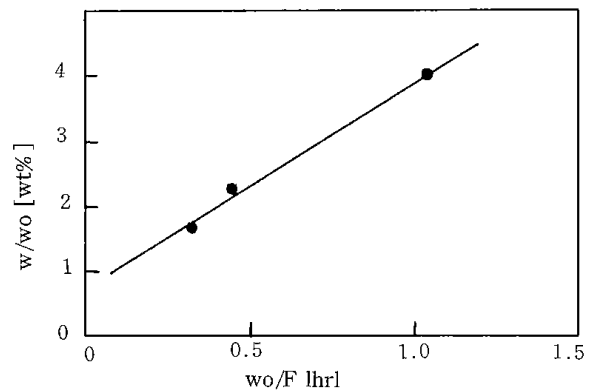


Fig. 9 w/w_o vs. w_o/F

While Fig. 3 and Fig. 4 to the continuous experiment result by 110ϕ_m fluidized bed. In the case of the constant temperature and the fixed gas velocity, it is decided by PVC's degradation rate (char's yield) of entrance and exit as follows.

$$dy/d\theta = (f/w_0)y, \text{ or } dx/d\theta = (f/w_0)x \quad (3)$$

w shows PVC's weight fraction which exists in bed and w is weight fraction of PVC in case of that there is not a medium in bed. As the bulk density, ρ (g/cc) of PVC equals 0.75 and the reaction zone volume equals 2.36 l, we see the result as follows.

$$w_0 = \rho \cdot V = 1.77 \text{ kg} \quad (4)$$

While the reaction rate $dx/d\theta$ is unknown, but as we can look for the conversion of continuous operation by experiment and we find the reaction weight fraction $y=w$ which equals $dx/d\theta$ by Fig. 8.

Supposing that this reaction correspond to batch fluidized bed feed rate is decided by experiment, so that we find as follows.

$$f/w_0 = \frac{dx/d\theta}{x}, \text{ or } w_0 = \frac{fx}{dx/d\theta} \quad (5)$$

What we know the relation among w and f is shown to Fig. 9 by the part of reaction bed per PVC weight fraction. This fluidized bed differ from the fluidized bed of catalytic reaction and fluidized bed which flows solid reactant. And because of the reactant on the fluidized medium, the apparatus capacity is determined by fluidized condition and reaction rate. It is thought fluidization is caused by the material feed rate, the fluidized gas velocity, the bulk of device and the height of bed. We can provide this capacity as holdup of reaction medium.

5. Conclusion

We experimented on dehydrochlorination reaction of PVC by means of continuous fluidized bed, and it compared with small batch operation. In the result, dehydrochlorination rate in the continuous apparatus was lower than the small batch apparatus, but it is natural by view of the reaction operation. By graphical analysis of small batch reactor we found that there were another factor of the reaction rate of PVC dehydrochlorination. In this research, the structural analysis was done in Hokkaido University, and the thermal decomposition operation was done in Industrial Development Laboratory Hokkaido and the utilization of product was done in this Laboratory and Tokyo Chemical Industry Research Institute.

Thermal Degradation of PVC in Fluidized Bed

——Thermal Degradation by a Batch Fluidized Bed——

I. Tamura, H. Nishizaki, T. Araki, S. Mitsui,

M. Nishi*, R. Kabayashi*, H. Imai**, K. Endoh**,

*National Chemical Laboratory for Industry.

**Hokkaido Univ.

Synopsis

The pyrolysis of polyvinylchloride (PVC) in the fluidized bed has been studied. PVC fed to the reactor heated to the temperature range of 310–350°C was dehydrochlorinated rapidly due to fast heat exchange of the fluidized bed and yielded concentrated hydrochloric acid and black colored spherical residues. The reaction rate was mostly controlled by the temperature. The reaction was accompanied with the partial combustion of PVC when it was performed in the stream of air. From the data obtained it is suggested that the temperature of the reactor may be maintained by the partial combustion of PVC without any addition of heat and be controlled by adjustment of feeding rate of PVC. The result showed that fluidized bed process is feasible in the PVC waste treatment. Some nature and utilization of the charred PVC were discussed briefly.

1. Introduction

For the past several years, we have carried out a series of experimental studies the carbonization of coal in the fluidizing bed¹⁾²⁾ and obtained the result which showed that the fluidizing bed apparatus had some advantages over pyrolysis or incineration apparatus. To establish plastics waste treatment systems, a fluidizing bed apparatus has, also, feasible and practical features. It is possible to continue stable partial combustion and to control the temperature in the bed.

The intent of this paper is to show the results of pyrolysis of poly-vinylchloride (PVC) in the fluidizing bed and to get some informations on the characteristics of operation for the development of useful process of PVC waste treatment.

2. Experimental

Apparatus

Figure 1 shows a schematic diagram of experimental apparatus. The reactor was made of Pyrex glass sized 400mm in length with an internal diameter of 40mm. The distributor of fluidizing bed was a fritted glass plate with 4mm in thickness. The distributor was made by

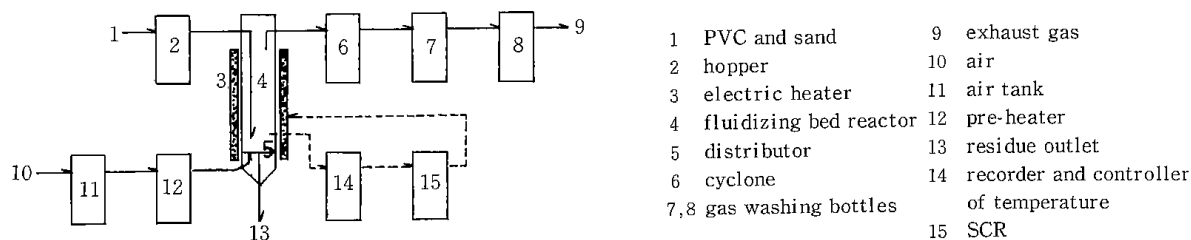


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

thermal coaguration of Pyrex pulverized to the size about 100 mesh. Temperature was measured by thermocouples which were located inside and outside wall of the reactor. As is indicated in Figure 1, temperature of the reactor was automatically controlled by SCR (silicon controlled rectifier) to keep a certain definite temperature.

Air was preheated by the electro-furnace. Sand or other particulates emitted from the reactor were trapped in the cyclone. The off-gas from the reactor was scrubbed by the couple of gas washing bottles in which hydrochloric acid was absorbed. Standard Toyoura sand was used as the fluidizing material. The U_{mf} , superficial fluid velocity at minimum fluidizing condition, was from 3 to 4 cm/sec NTP. The produced gas was sampled at the outlet of the cyclone and analyzed for components by gas chromatography.

Materials

PVC used in the experiment was a pellet shaped commercial product from Ubekosan Inc. Major properties of the PVC and Toyoura sand were summarized in Table 1.

Experimental method

50.0g of sand was put into the reactor and fluidized by flow of air (space velocity; 60 cm/sec). The temperature was held constant and PVC was maintained for predetermined period. Then, the reaction was interrupted by lowering the temperature with addition of another 50.0 g of sand to the reactor, and by stopping air flow. The yield of char produced and residual chlorine content of the char was determined. The chlorine content of the char was determined by volumetric titration after absorbing hydrochloric acid formed by the combustion of a definite amount of the char into sodium carbonate solution. One milliliter of sample gas were chromatographed with a Shimadzu Model 4 APTF Gas Chromatograph equipped with dual FID. 3m×4mm, I. D., columns were filled with 20% squalane on Chromosorb W. The column oven temperature was programmed from 30°C to 130°C at 10°C/min. Nitrogen carrier flow was 60 ml/min.

The quantity of sand attached to the char was measured using the sieve. When PVC was dehydrochlorinated thermally, it was observed that the volume of PVC was tended to swell. For the measurement of bulk density, the char was took out from the reactor immediately after the reaction was stopped, and cooled to the room temperature. The bulk density was measured with messcylinder after one minute's tapping. The bulk swelling ratio was calculated as follows. The bulk swelling ratio=(Bulk of the char including sand on the surface/Bulk of PVC before the decomposition)×100

3. Results and discussion

The thermal decomposition and temperature curve in fluidizing bed where the reactor temperature was set at 350°C. PVC feeded into the reactor swelled within about 30 sec. Its color tended to turn black and considerable amount of sand was attached on the surface. In the period from 30 to 120 sec, almost all of chlorine contained in PVC was emitted as hydrogen chloride gas. After 120 sec, PVC was turned into almost spherical char and floated up to the surface of the fluidizing bed.

Figure 3 and 4 show the effects of temperature and reaction time on thermal decomposition. In these figures, the time zero represents the time at which PVC was feed-

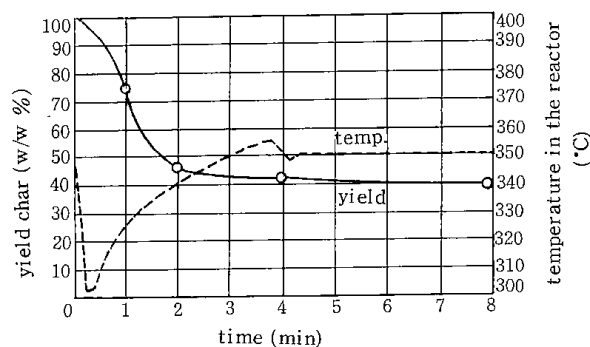


Figure 2 Change in yield of char and temperature curve of fluidizing bed where the temperature was set at 350°C

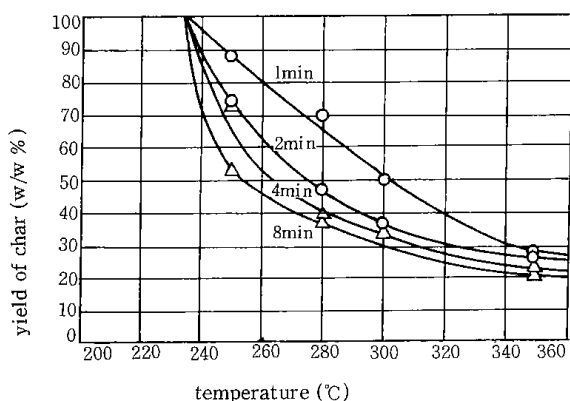


Figure 4 Effect of reaction time on thermal decomposition

ed into the fluidizing bed heated to a definite temperature. Figure 4. shows that the yield of the char takes almost constant value of about 60% when the reaction temperature is 350°C, where the reaction time is ranged from 1 to 8min. This indicates that in the experimental range of reaction time, the yield of the char is less effected by the length of the residence time in the reactor at about 350°C. Accordingly, it is suggested that a rather stable run may be expected in continuous operation, when the 60% yield of the char is wanted.

Figure 5 shows the effect of reaction time on thermal decomposition at 450°C. From the figure, the principal stage of dehydrochlorination is seemed to be completed within 2 minutes. After this period, the char was pyrolyzed and began to burn and to pulverize. No residues were observed in the reactor after 6 minutes of reaction. The aspect of decomposition at 400°C was similar to that of obtained at 350°C. From the data obtained, it may be considered that it is possible to continue a stable operation of partial combustion without any addition of heat from outside, when PVC is processed at 450°C.

As described before, the thermally decomposing PVC tends to have sand attached on its surface. Figure 6 shows the weight of sand attached on the surface of the char per unit of PVC at various reaction time and temperatures. If one aims at utilization of the char as industrial raw materials, the separation of sand from the char may be important. As shown in Figure 6, the char obtained by the reaction above 310°C had less 10% weight of sand on the surface, but after cooling to the room temperature, the sand was separated easily from the char by screening. Therefore, in order to decompose PVC with the purpose of obtaining the char, the optimum processing temperature range is consid-

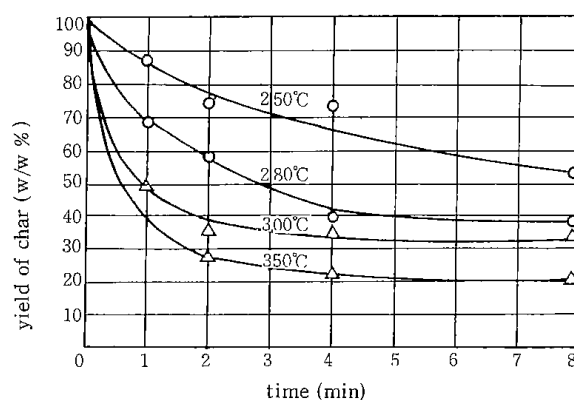


Figure 3 Effect of temperature on thermal decomposition

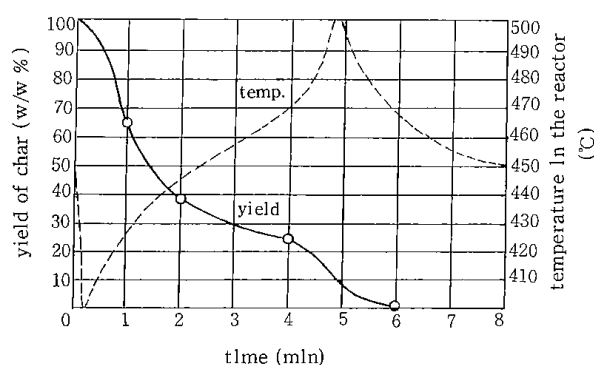


Figure 5 Change in yield of char and temperature curve of fluidizing bed where the temperature was set at 450°C

ered to be from 310 to 350°C.

Figure 7 shows the effect of temperature on the bulk volume of the char formed. It reaches almost to 6 times of the bulk volume of PVC before the decomposition. This expansion is seemed to be caused by the formation of porous substance during the decomposition. The expansion is seemed to be caused by the formation of porous substance during the decomposition. The expansion ratio was decreased with reaction time and temperature after it takes maximum value. The effect of residence time on the expansion ratio is seemed to be less than that of the temperature. The temperature of PVC feeded was reached to the reaction temperature in a short time due to fast exchange in the fluidizing bed.

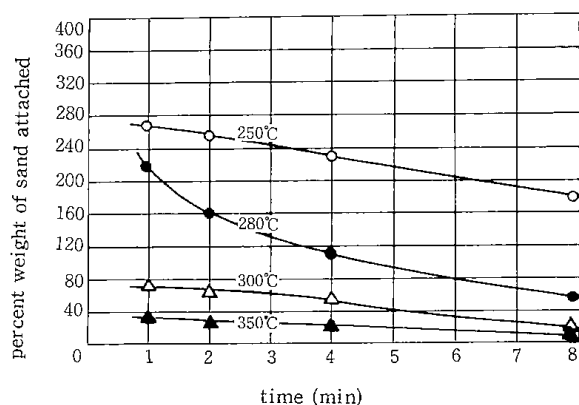


Figure 6 Quantity of sand attached to the char of PVC

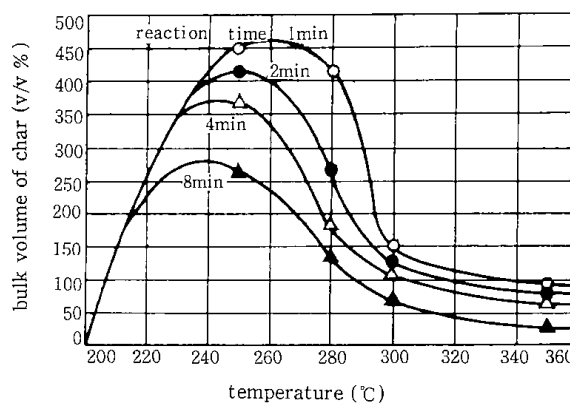


Figure 7 Effect of temperature on the bulk volume of the char

Figure 8 shows the effect of the reaction time on the chlorine content and bulk density of the char obtained at the temperature of 350°C. After the considerable period of reaction the char contains about 2% of chlorine. It is supposed that the incomplete dehydrochlorination due to formation of inactivated chlorines which are hidden in three dimensional structure of the carbon skeleton is responsible for such residual chlorine. The char obtained was black spherical substance, with about 0.25g/ml of bulk density, which had

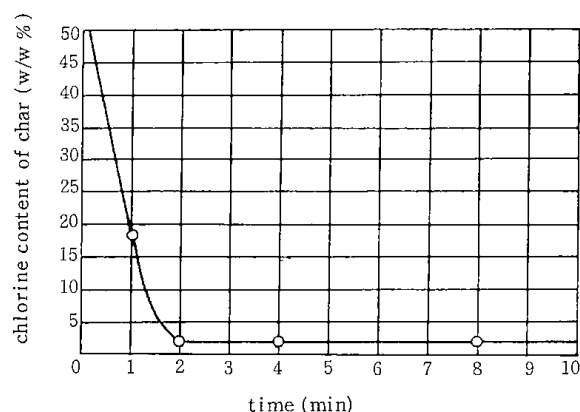


Figure 8 Chlorine content of the decomposed product

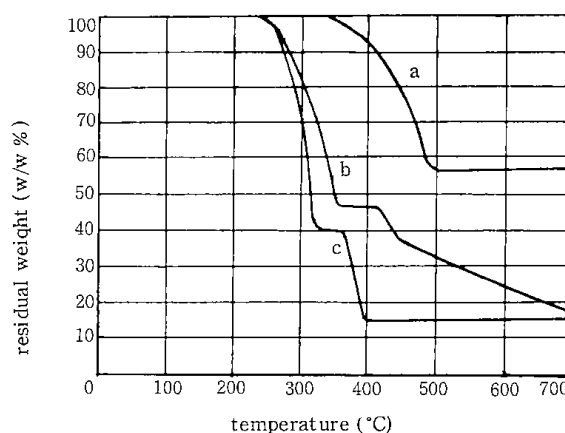


Figure 9 Thermogravimetric analysis (TGA) of PVC and its char

"a" and "b" show TGA of PVC in the atmosphere of air and of nitrogen, respectively, and "c" shows the TGA of charred PVC in the atmosphere of nitrogen. Temperature was programmed at 10°C/min. and flow rate of air or nitrogen was 100ml/min.

such mechanical strength as it was hardly crushed by fingers. At higher reaction temperature or longer reaction time its mechanical strength tended to decrease. Its infusible and insoluble nature suggest that the char consist of macromolecules of three dimensional structure and that it is possible to use it as useful materials such as fillers, composite materials, etc. As shown in Figure 9, the char is thermally stable below 400°C and would be heat resistant enough under usual condition.

A typical gas chromatogram of the organic component of the emitted gas from the reactor is shown in Figure 10. Similarly to the results already reported, major components were benzene and its homologues.

As for waxy substance which condensed on the surface of the scrubber, it was not analyzed because the amount was so small. But it is supposed that this is composed of aromatic compounds of higher molecular weight.

The water used as scrubbing agent became turbid and nasty smelling during the reaction, due to absorption or emulsifying of organic gases. Off-gas from the scrubber was not smelling and it would not cause air pollution. However, for the further cleaning of exhausted gases, the treatment by solid absorber (e.g. soda lime) or aqueous alkali solution will be effective.

4. Conclusion

Experiments were made on the carbonization of poly-vinylchloride (PVC) in the fluidizing bed. The reactor used was 40mm in diameter and sand was used as the fluiding material. The reaction was accompanied with the partial combustion of PVC when it was performed in the stream of air. From the data obtained it is suggested that the temperature of the reactor may be maintained by the partial combustion of PVC without any addition of heat and be controlled by adjustment of feed rate of PVC. The optimum processing temperature for obtaining the residual char was found to be almost 350°C.

The result showed that fluidized bed process is feasible in the PVC waste treatment.

Literature cited

- 1) S. Mitsui, et al.,; Report of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, No. 1 (1966)
- 2) S. Mitsui, et al.,; Ibid., No. 3 (1971)

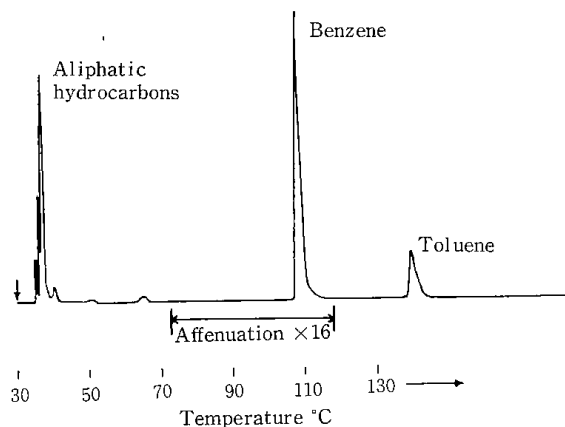


Figure 10 A typical gas chromatogram of the gas emitted from the reactor

Table I Principal properties of sand and PVC

	Toyoura sand	PVC
Mean diameter (mm)	0.19	2.0×5.5
Bulk density (g/cc)	1.50	0.75
Specific gravity (—)	2.50	1.35
Calorific value (Kcal/kg)	—	5,140
Cl content (wt%)*	—	52
Volatile matter (wt%)*	—	91.2(Daf)
Fixed carbon (wt%)*	—	8.8(Daf)
Umf (cm/sec, NTP)	3~4	—

* * indicates that they were measured by JIS (Japanese Industrial Standard),
M-8814 and M-8812

CaO, Na₂CO₃ 存在下におけるPVCの熱分解

西崎寛樹,
小林力夫 (東工試)

1 緒 言

ハロゲンを含む高分子は熱分解する場合に脱ハロゲン反応が初めに起ることが知られている。そこでHClと反応の容易な無機物質であるCaO, Na₂CO₃をとり上げて、これらの存在下でPVC (塩化ビニール樹脂) を分解した場合の挙動を検討した。PVCを熱分解すると脱塩酸して、タール状生成物と固形炭化物が得られるが、塩基性無機物の存在下では脱塩酸を促進すると同時に固形炭化物が多く得られることを期待した。

実験は回分式フラスコ実験であるが、用いた粒子は流動層、固定層など他の反応器にも接触粒子として使用しうるものである。

2 実 験

2.1 試 料

PVCは日ゼオン(株)より提供を受けた粉末状のものである。CaO, Na₂CO₃は試薬特級を粉碎して用いた。

2.2 実験装置

容量100mlのナス型フラスコを用いた。外部電気加熱を用い、手動により温度を調節した。フラスコ内をガラス棒で攪拌すると同時に温度計をフラスコ内壁に置き温度測定を行った。

2.3 実験方法

PVC, 無機物それぞれを計量し、乳鉢で良く混合してからフラスコに入れる。約5分で200℃まで昇温する。良く混合しながら変化過程を観察し、約30分かけて徐々に370℃まで昇温を続ける。この間HClの発生温度を測定する。

反応停止後放冷する。内容物に約20倍量の水を加え、(CaOの場合は10% HCl水溶液) 10分後、塊状物を乳鉢で粉碎し、さらに20分間水と攪拌する。洗液が中性になるまで洗滌と滌過をくりかえし、中性になったら残渣物を滌過分離し、140℃で20時間乾燥後秤量する。

3 実験結果および考察

実験結果を表1に示した。PVC 1 mol 当りに無機物をそれぞれ1, 2, 3 mol 加えて実験した。

3.1 温度変化による外観上の違い

温度の上昇に伴って、内容物の粘性が増し、ガラス壁に付着する。付着した部分から徐々に着色し、黄色→橙色→青紫色→黒色の順序で変色する。黒色になると壁から脱離し、固い塊となって内容物中に浮遊する。

焼成された固形物の様子は、PVCのみの場合には光沢を持った黒色の多孔質物が得られ塊状となる。これは粉状の原料が一度溶融して塊りとなり、この塊から脱塩酸、分解して発泡する。さらに分解が進行して発泡体が収縮して黒色の光沢を増す。これに対して無機物を加えた場合には、溶融はするがPVC間の付着が弱い状態で分解過程に入る。したがって、この焼成物は光沢を持たず、茶色がかった黒色の粉末のままであり、添加物の量が増すと黒色の度合が増す傾向を示す。外観上の差異は焼成物の構造の違いを示しているものと考えられる。

3.2 HCl発生温度

表に示したように、CaOの当モル添加ではPVCのみと比較して約10℃発生温度が上る。2モル以上の添加では約60℃高くなっている。モル数を増すことによりHClの発生が抑制される傾向を示した。

これに対してNa₂CO₃では80～100℃も高い温度にならないとHClは発生しない。これはアルカリ性物質との脱塩酸反応が起っていることを示しており、カルシウム(Ca)よりもナトリウム(Na)の方がより脱塩酸の効果が大きい。実験範囲内では完全に塩酸の発生を防止することはできなかったが、無機物とPVCとの接触面積を大きくとり、定常状態においてアルカリ性無機物の割合を大きくとることにより、塩酸の発生が防止できると考えられる。120～220℃の温度で脱塩酸処理を行い、しかる後に炭化処理を行うなどのプロセスを考慮すれば、流動層

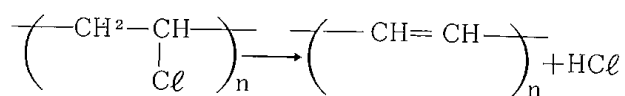
表 1 PVC熱分解の $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{CaO}$ 効果

No.	PVC (g)(mol)	CaO (g)(mol)	Na_2CO_3 (g)(mol)	HCl発生 温度(℃)	熱 残 物		
					収量(g)	収率(%)	外 観
1	6.3 (1)	—	—	120	2.5	39.7	光沢・黒色
2	6.3 (1)	5.6 (1)	—	130	2.7	42.9	粉状・焦茶
3	6.3 (1)	11.2 (2)	—	180	2.4	38.1	No.2 より濃色
4	6.3 (1)	16.8 (3)	—	180	2.5	39.7	No.3 より濃色
5	6.3 (1)	—	10.6 (1)	200	2.2	35.0	黒味のある茶
6	6.3 (1)	—	21.2 (2)	220	2.4	38.1	黒味のある茶

などの2～3塔式装置によるHCl発生防止技術に結びつく可能性がある。

3.3 焼成物の収率

本実験の範囲内で、PVCのみの場合には約40wt%の焼成物が得られた。これはPVCから理論量のHClのみが分離した反応ときわめて近い一致を示した。次式から計算すると焼成物は41.6wt%となる。



No.2～6の実験でもほとんど同様な収率を示した。無機物を加えても脱塩酸だけは行われていることがわかる。すなわち、370℃の実験温度では脱塩酸反応しか起り得ず、さらに分解を行わせるには400℃以上に加熱する必要がある。このような高温下では、添加物の効果が現われると考えられる。

無機物の添加効果はHCl発生温度差となって現れ、しかも焼成物収率に影響を与えていないことは、本実験範囲内において脱塩酸反応以外の反応は起っていない。即ち、他の分解には影響を与えていないことが明らかである。

4 結 言

PVCの分解の際に発生するHClを、アルカリ性の無機固体粒子を加えることによって防止できるかどうかを検討した。 Na_2CO_3 添加の効果は大きく、CaOの効果は小さい。添加効果は脱HClにのみ有効で他の分解には関与しない。但し、生成した焼成物の構造は外観からは、それぞれ異っていると考えられる。

ポリエチレンの流動層による燃焼処理

斎藤喜代志, 西崎 寛樹

1 はじめに

近年、プラスチックの使用増加によって、その廃棄物の処理が社会的に問題視され、二次公害を併発しない処理技術の実用化が待ち望まれている。処理方法には、単純な焼却とガス化、オイル化など資源の有効利用、再生を目指す方向に進んでいる。プラスチック廃棄物の焼却処理装置として、従来の焼却炉（自然通風火格子使用）が使用されているが、この種の空気酸化による焼却炉においては、処理プラスチックの物性によって異なるにせよ、炉内温度が不均一であり、極部的に高温に達するために、材質の問題、耐久性など技術的検討の余地が残されていると考えられる。筆者らは、本実験において、ポリエチレンを対象とし、プラスチックの流動燃焼装置開発の基礎データを得る目的で、熱天秤を用いて熱分解速度と操作温度との関係を検討する基礎実験を行った。それをもとにして流動層による実験では、装置特性と未燃ガスを含む領域から完全燃焼に至るまでの処理条件を検討した。

2 熱天秤による熱分解特性の検討

2.1 実験装置と実験

1) 試料

試料は高圧法によるポリエチレン（以下PEと略記）で、(a) $2 \times 4 \text{ mm}$ の円盤状ペレット, (b) 最大径0.5 mmの粉末, (c) ペレット, 石膏, 水をそれぞれ1:4:2の割合で混合してつくった直径約50 mmの球, (d) どのように粉末ポリエチレンと石膏と配合した直径約50 mmの球を乾燥して用いた。それぞれの物性を表1に示した。

2) 実験装置

100~1,000 mgの試料に用いるガラス製小型天秤(A型とする)は、反応管内径約40 mm, 試験皿 $15 \text{ mm} \phi \times 7 \text{ mm}$ で、外部電熱方式である。試料10~300 gr用のステンレス製大型熱天秤(Bとする)は、反応管径 $72 \text{ mm} \phi$, 長さ720 mm, 反応管全体が秤量されている。このフローシートを図1に示す。ペレットおよび粉末状の試料は $1 \text{ mm} \phi$ の多孔板上にのせ、石膏混合の試料球は管内に細線で懸垂して測定を行った。

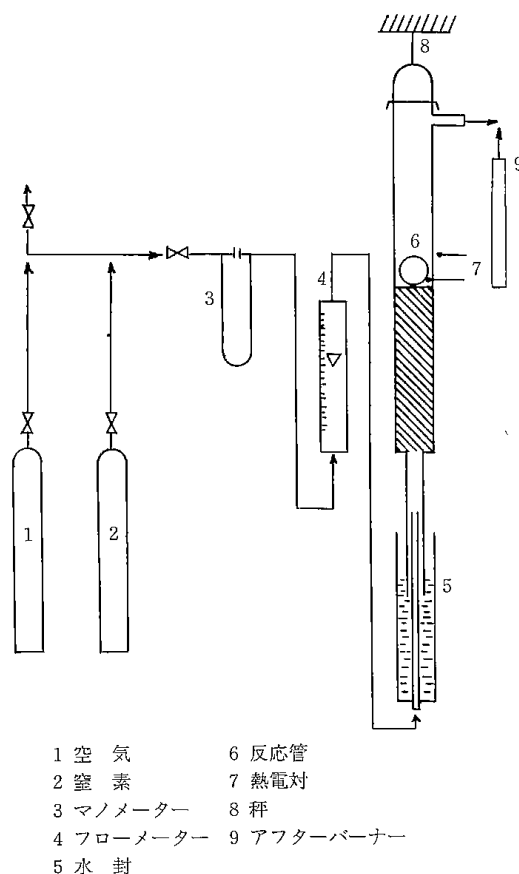


図1 実験装置

表1 試料の性状

物質	Dp(mm)	p(gr/cm ³)	Cp(cal/gr°C)	ΔH(cal/gr)	Umf.(cm/sec)	Tm°C	Emf (—)
灰	0.21	2.58	0.17	—	3.0	1200	0.57
ポリエチレン	$2 \times 4 \phi$	0.92	0.6	—12000(+30)	35.0*	130	—
エチレン	—	1.3×10^{-3}	0.24	—12000	—	—	—
空気	—	1.3×10^{-3}	0.24	—	—	—	—

*) ポリエチレン45wt.%

3) 実験方法

A型装置を用い、質量変化によって温度による分解特性を測定した。対象試料はaとbで、昇温速度を6℃/mmに保ち、約100mgのPEを、空気の流れ雰囲気および窒素気流100Nmℓ/minの下で、加熱し実験を行った。B型装置を用い、PEが温度および雰囲気ガスによって熱分解、酸化が起こる場合に、熱分解と酸化のどちらが主たる反応であるかを知るために、空気流速2～9cm/sec、窒素流速2～6cm/secを流し、350～1,000℃間の一定温度に保った反応管内へ試料a, b, c, dにつきそれぞれ、10～50gr装入し、加熱時間による質量変化を測定した。

また、窒素雰囲気中における転化速度の比較検討は、熱天秤による初期反応速度によって行い、反応次数は小型熱天秤によるデータの図式解析によって評価した。

2.2 実験結果

1) 窒素気流中における熱分解特性

図2は、上述のA型熱天秤を用い、試料a, bについて窒素気流中で観測された。質量率転化 x 、すなわち単位試料質量に対する転化質量の比と温度 t との関係である。図示より、400℃をこえれば、質量転化率の増加は著しく、ほぼ500℃に至って変化率1を示し、試料全量がガス化されることがわかる。

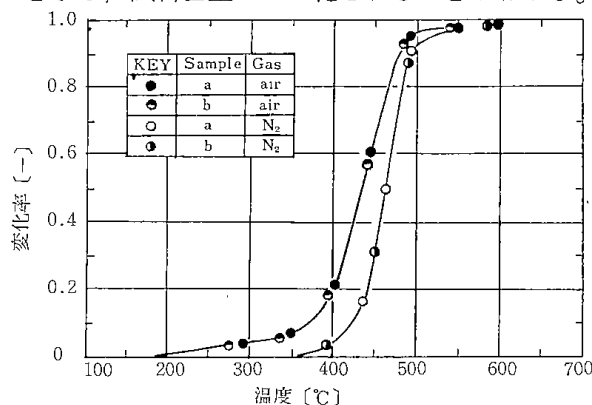


図2 ポリエチレンの温度による重量変化

各温度に対応する熱分解ガスの組成と、温度との関係を検討するため、試料bを用い、熱分解装置を付属したガスクロマトグラフィーによって、窒素をキャリアガスとして生成ガスを分析した結果が、図3および表2である。高温になるにしたがい、C₃成分以下の炭化水素の比率が増加している。試験温度が限られているが、C₆程度以下の全量を対象とする限り、550℃程度がより高温の場合に比べ、分解ガス生成率が高く現われている。上述の実験結果より、PEの熱分解を目的とする限りでは、装置内温度が

500℃以上が望ましいことになる。

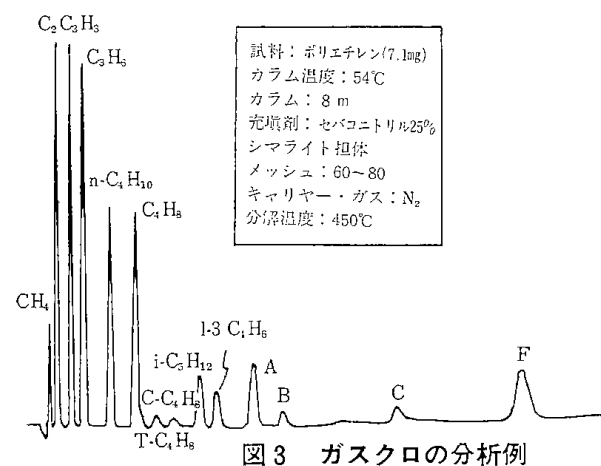


図3 ガスクロの分析例

表2 ポリエチレン分解ガスの分析例

組	成	350℃	収率 [wt%] 450℃	550℃	750℃
CH ₄	—	0.03	3.8	10.0	
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	0.004	0.18	9.0	11.5	
C ₃ H ₈	0.007	0.15	1.4	0.14	
C ₃ H ₆	0.004	0.15	7.9	2.5	
N-C ₄ H ₁₀	0.007	0.11	0.38	0.02	
C ₄ H ₈	0.007	0.15	2.7	0.14	
T-2C ₄ H ₈	—	0.01	0.5	0.06	
c-2C ₄ H ₈	—	0.005	0.38	0.04	
MA	—	—	—	0.02	
1C ₅ H ₁₂	Tr	0.04	0.20	—	
13C ₄ H ₆	—	0.03	1.3	0.45	
A	Tr	0.07	1.0	0.02	
B	—	0.02	0.28	0.01	
C	—	0.03	0.20	—	
D	—	—	0.17	0.04	
E	—	—	0.32	0.03	
F	—	0.09	1.08	—	
G	—	—	0.40	0.05	
H	—	—	0.50	0.35	
Total		0.3	1.1	32.0	25.3

2) 熱分解速度と酸化速度

温度を一定に保ち、B型熱天秤を使用して、窒素気流中で、PEの溶融による実験誤差等を取り除いた試料dについて、各温度における転化率 x と時間 θ との関係を求めた。実験結果の代表例が図4である。各温度に対応する転化率は、十分大きな時間後に図2の値を示すことになる。

図4の原点側の勾配は、転化率が定常値を示すに至る時定数というべき量であり、前述、熱天秤の実験結果を反応速度解析すれば、反応次数はほぼ1となり、図4の転化率の時間的挙動が指数関数近似で

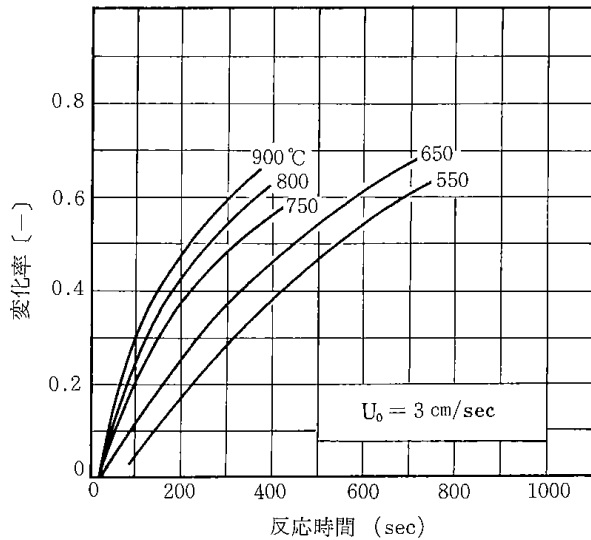


図4 窒素気流中での反応率

きるとすれば、この勾配は、一次反応の反応速度に相当している。このようにして求めた初期転化速度を初期反応速度とみなし、その値をアレニウスプロットしたのが図5である。同図は、空気流について、どのように測定したデータを含んでいるが、その値は窒素気流中におけるデータとほとんど一致している。

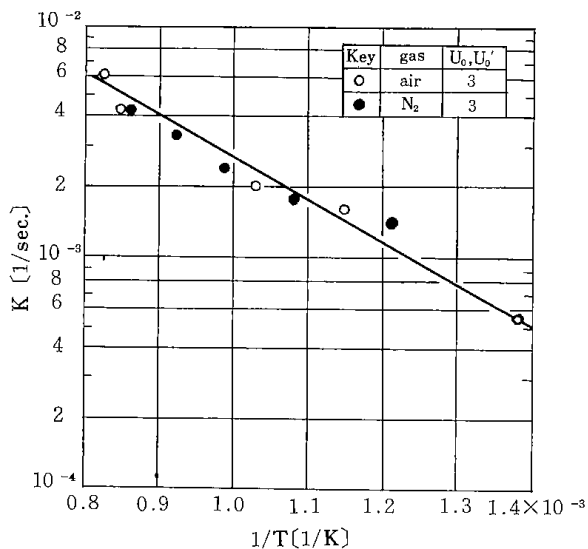


図5 アレニウス・プロット

上述の結果から、熱分解にもとづく発生ガス量については、酸素濃度の関与は無視でき、発生ガス量を規定する熱分解温度は、発生ガスの燃焼に関与する酸素濃度によって支配されると仮定できるであろう。すなわち、実装置内の温度を500℃程度以上に保つに足る発生ガス燃焼に必要な酸素を供給することが、自己加熱型の熱分解炉としての操作条件であろう。

3 流動層による分解と燃焼特性の検討

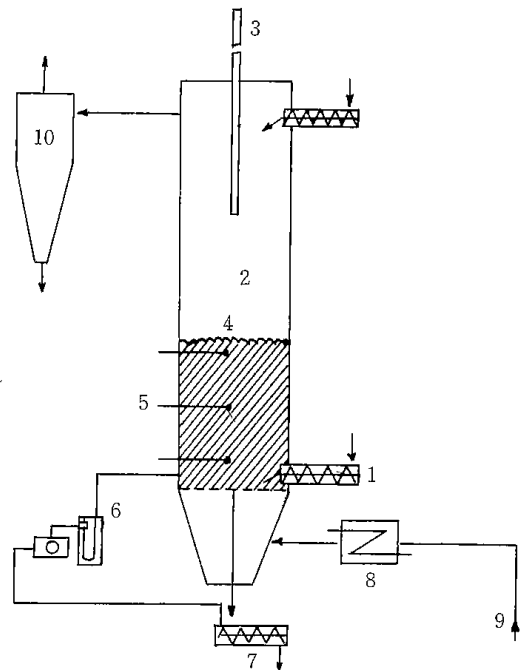
3.1 実験装置と実験方法

1) 試料

表1に示すPEペレット(a)と石炭灰との重量比10～45%で混合し、総量で3 kg/hrを層内に供給した。

2) 実験装置

実験装置のフローシートを図6に示した。本体は、内径200 mm、高さ1,000 mmのステンレス管を用いた。



- | | |
|--------------|-----------|
| 1 スクリューフィーダー | 6 レベルメーター |
| 2 反応器 | 7 排出器 |
| 3 ガスサンプラー | 8 ヒーター |
| 4 流動層 | 9 コンプレッサー |
| 5 熱電対 | 10 サイクロン |

図6 実験装置

分散板は、孔径が1 mmの正三角配列で、開口比が1%の目皿を用いている。試料は流動層下部へ冷却しながらスクリーフィーダーで連続的に供給した。流動層高は層内圧力を検知端とするレベル計を用いて流動媒体物の排出量を制御しており、ほぼ200 mmに保たれている。

加熱方式は、熱分解ガスを燃焼させる自己加熱方式をとり、空気速度とPE供給速度を変えることにより温度の調節を行った。反応装置出口にはガス成分の測定のために反応装置の中心軸に沿って移動するガスサンプラーを取り付けている。ガス分析はガスクロマトグラフィーを使用した。反応装置本体は岩綿保温を施している。

3) 実験方法および運転状況

混合総量の供給速度は 3 kg/hr であるが、混合比を変えて P E については 0.3~1.35 kg/hr、空気の空筒速度は 20℃ 基準で 1.65~19.0 cm/sec、層内温度は P E 供給速度と空気速度によってきまるが、本実験ではほぼ 540~950℃、エチレン 1 kg を完全に燃焼するに要する理論空気量をとって、これを空気比 (m) が 1 とすれば、m は 0.2~1.5 の範囲について実験した。

ガスの吹き抜けを防ぎ、伝熱を良くし、P E の軟化による相互の融着凝集を阻止するため、流動層内には流動化粒子として石炭灰を混入した。装置内温度をあげるため、始めに石炭灰中に低品位炭を混入し、300~400℃ の熱風を吹き込んで低品位炭を燃焼させた。層内温度が 520℃ 以上に達したとき、P E と灰混合物の供給を開始すれば、以後 P E の酸化にもとづく発熱によって安定した平衡温度に達することになる。図 7 に連続安定運転の反応装置内の温度チャートを示している。520℃ 以下では、層内温度は上昇せず、低下し操業できなかった。前述、熱天秤のデーター図 2 から推定されることである。

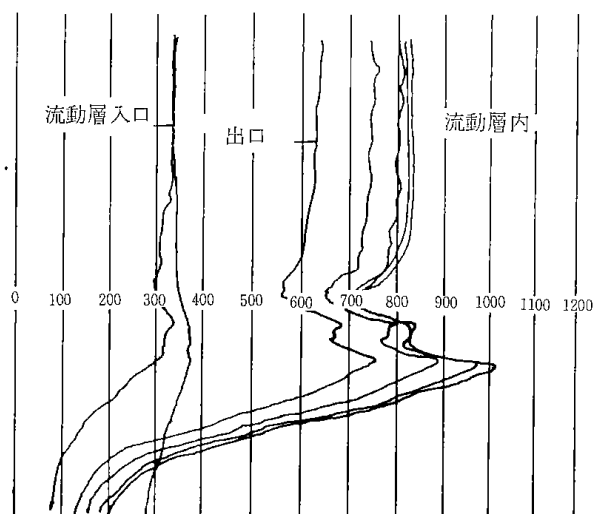


図 7 燃焼時のチャート

P E と石炭灰とを混合して、スクリューフイダーによって層内に供給しているが、P E 混合量 45%、空筒速度 20℃ 基準で 19.0 cm/sec 程度の操業状態においては、スクリューフの溝内にペレットが融着することがなく運転できた。層内温度と P E 供給速度によって異なるが、混合物に対する P E の重量比が 100% でも、本スクリューフイダーによって特別のトラブルを起こすことなく供給できる。

3.2 実験結果とその検討

1) 流動層内温度と排出される灰分の性状

表 3 は、P E の混合重量比 10~45% の範囲で、m が 1 の条件について、層内温度と排出される灰分の性状の概要を示したものである。P E 供給速度が少ない場合、P E の混合重量比 10%、層内温度 650℃ では、排出灰分中に P E 分解物 (炭素分) が附着して黒色を示している。層内温度 700℃ 以上では、灰分中に P E 分解物の混入が認められなかった。また、固定層の状態において、どのような条件を与えた場合、排出ガスは黒色であり、比較的大きな媒煙が混入していた。流動化の状態において、排出ガスは白色であり、媒煙もまったく認められなかった。すなわち、装置の構成によっては 520℃ 以上で運転できると考えられるが、排出灰分の性状等を考慮すれば、層内温度を 700℃ 以上程度に保ち、流動化状態によって処理することが望ましいことになる。

表 3 流動層温度による排ガス・灰の色変化

ポリエチレン供給量%	石炭灰	流動層温度(℃)	排出灰色	排ガス色
10	90	650	黒	白
15	85	700	灰	〃
20	80	750	〃	〃
25	75	805	〃	〃
30	70	900	〃	〃
35	65	925	〃	〃
40	60	920	〃	〃
45	55	830	〃	〃

供給速度：3 kg/hr、空気比：1.0

2) 流動層内温度と排ガス成分

表 4 は、表 3 の層内温度 650~925℃ の範囲で排ガスを分析した結果である。実験温度範囲内では、全般的に少々の H₂、C₁、C₂ などの未燃ガスが分析されている。C₂ ガスは 650℃ で少々分析される程度であるが、表 3 で排出灰分が黒色を示している値である。しかし、流動燃焼は、m が 1 近辺でも完全燃焼に近い状態になることを示している。

3) 熱収支

熱収支式は次式であらわされる。この場合、P E と石炭灰混合総量 3 kg/hr の内、P E は 25% であり、ガス分析値は表 4 の層内温度 805℃ のデータである。流動層から石炭灰のとび出しは 0.2 kg/hr であり、それには、未燃物は附着していない。

$$F_p \Delta H^1 + F_p C_{ppt} + F_{ca} C_{pca} + V_r C_{pat} = (F_{ca} C_{pca} \Delta t + F'_{ca} C_{pca} \Delta t + F''_{ca} C_{pca} \Delta t) + V' r C_{pg} \Delta t + (V' H_{co} \eta_{co} + V' H_{CH_4} \eta_{CH_4} + V' H_{H_2} \eta_{H_2}) + ST C_{p_{H_2O}} \Delta t + AU \Delta t \quad \text{ここで、} 9) = 1) \sim 4) - 5) \sim 8) \text{ で求}$$

められる。1)~4)を100%とすると、5)8.4%, 6)36.4%, 7)12.4%, 8)3.1%, 9)39.7%となった。

4) 酸素量とPE量による層内温度の関係

層内において、PEが熱分解して、エチレンモノマー(EMとする)を生成し、EMが酸化して、炭酸ガスと水を生ずると仮定し、反応熱がEMの酸化によって評価できるとすれば、発生熱量は量論的に求められることになる。このように仮定したとき、PE 1kgを完全燃焼に要する酸素量は3.4kgと試算され、層内PE供給速度に対して、導入空気中の酸素量をこの計算酸素量よりも大、小の範囲にわけて、操作条件との検討を行った。

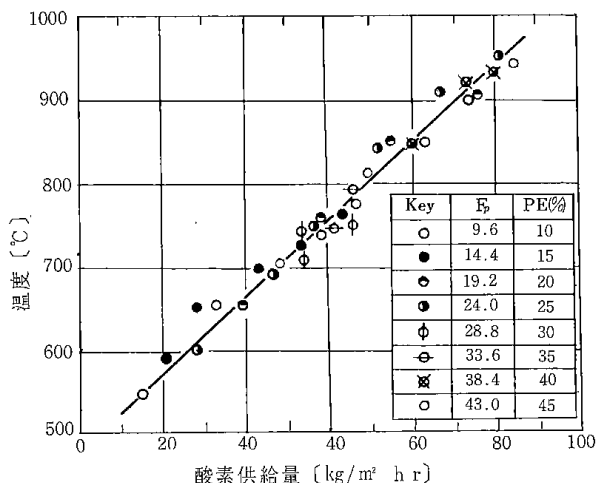


図8 酸素供給量と温度の関係

図8は、PEを混合重量比10~45%の範囲で供給し、層内温度と流動層単位面積当りの供給酸素量との関係を示したものである。供給PEのすべてが前述のごとく酸化によって炭酸ガスと水に生ずるとしたとき、すなわち、完全燃焼に要する計算酸素量よりも、少ない酸素を供給した場合の結果であり、発生熱量は酸素量によって支配され、装置の熱損失と平衡する層内温度は酸素量のみによって定まるという結果を示している。

上述の結果から、熱分解支配であることは熱天秤による結果から明らかではあるが、その熱分解を支配する層内温度は $m \geq 1$ によって異なる挙動を示すことになる。

どのような供給条件下において、供給PEが完全燃焼するに要する酸素量よりも過剰に空気を吹き込んだ結果が図9である。

図8において、層内温度はPEの供給速度によってほとんど変化しないが、この場合では、層内温度は供給速度とともに増加し、発生熱量はPEの供給速

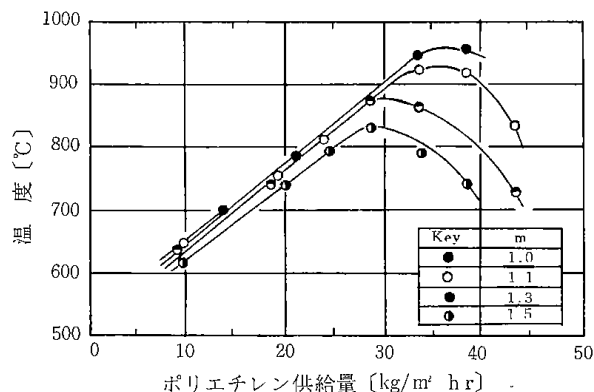


図9 ポリエチレン供給量と温度の関係

度によって規定され、供給速度がある限度以内においては、酸素過剰による影響が小さい。

酸素過剰の場合、吹き込み空気量が大い場合には、層内温度はむしろ低下する傾向が認められた。

表4 燃焼温度と排ガス組成

流動層内温度(°C)	排ガス組成 (Vol %)						
	H ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄
650	0.5	1.4	11.7	81.0	3.0	2.0	0.4
700	0.2	2.4	13.5	81.0	2.0	0.9	0
805	0.3	3.5	12.7	81.5	1.6	0.4	0
925	0.1	4.2	12.2	81.5	1.2	0.8	0

すなわち、表4で示しているように、PE供給量は違うが、同一な m でも、層内温度が高い方が残存酸素量が多くなっている。これは、流動層内の流動状態による影響であると考えられる。

4 む す び

流動化粒子として石炭灰を用い、石炭灰とポリエチレン混合物を連続的に供給する流動層の実用操作条件について実験的検討を行った。熱天秤によって、ポリエチレンの変化は、熱分解が支配的であることがわかり、温度520℃以上で残渣なく全量がガス化されることが推定された。そのため、この温度以上で操作を始めれば本実験で用いた流動層は平衡温度を維持しうることがわかった。ポリエチレン供給量は10~15kg/m²hrであった。

その結果、排出石炭灰および未燃ガスの性状から判断して、熱分解による発生エチレンモノマーの酸化による熱量を考慮することによって、所定の層内温度を維持する空気量が定まり、完全燃焼に近い状態で燃焼可能であることを示した。

〔使用記号〕

Uo: 空気の空筒速度 [Cm/sec]

U'_o : 窒素の空筒速度 [Cm/sec]	r : 比重量 [kg/m ³]
U_{mf} : 流動化開始速度 [Cm/sec]	V : 吹き込み空気量 [m ³ /hr]
K : 初期反応速度における速度定数 [1/sec]	V' : 排ガス量 [m ³ /hr]
m : 空気比 [—]	F_o : 酸素の供給量 [kg/hr][kg/m ² hr]
Emf : U_{mf} のときの空気率 [—]	F_p : P E の供給量 [kg/hr][kg/m ² hr]
x : P E の質量転化率 [—]	F_{ca} : 石炭灰の供給量 [kg/hr]
θ : 時間[sec] T : 絶対温度[°K]	F'_{ca} : 反応器よりとび出す石炭灰量 [kg/hr]
t : 室温(°C) Δt : 温度差(°C)	F''_{ca} : 反応器より抜き出す石炭灰量 [kg/hr]
ΔH : エンタルピー [Kcal/kg]	H_{co} : 一酸化炭素ガスの発熱量 [kcal/m ³]
ρ : 密度 [gr/cm ³]	H_{CH_4} : メタンガスの発熱量 [kcal/m ³]
C_{pa} : 空気の比熱 [Kcal/kg°C]	H_{H_2} : 水素ガスの発熱量 [kcal/m ³]
C_{pg} : 排ガスの比熱 [Kcal/kg°C]	η : 排ガス中の未燃ガスの濃度 [%]
C_{pp} : P E の比熱 [Kcal/kg°C]	ST : 水蒸気量 [kg/hr]
C_{pca} : 石炭灰の比熱 [kcal/kg°C]	A : 装置の表面積 [m ²]
$C_{p_{H_2O}}$: 水蒸気の比熱 [kcal/kg°C]	U : 総括伝熱係数 [kcal/m ² hr°C]

ポリエチレンおよびポリプロピレンの熱分解反応速度

齊藤喜代志

1 はじめに

プラスチック廃棄物を熱分解する際の反応工学的な基礎データを得る目的として、差動熱量天秤を用いて非等温法により、低圧ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) の熱分解特性を調べ、かつ重量減少から分解反応速度を算出し、見かけの反応次数と活性化エネルギーを求めた。

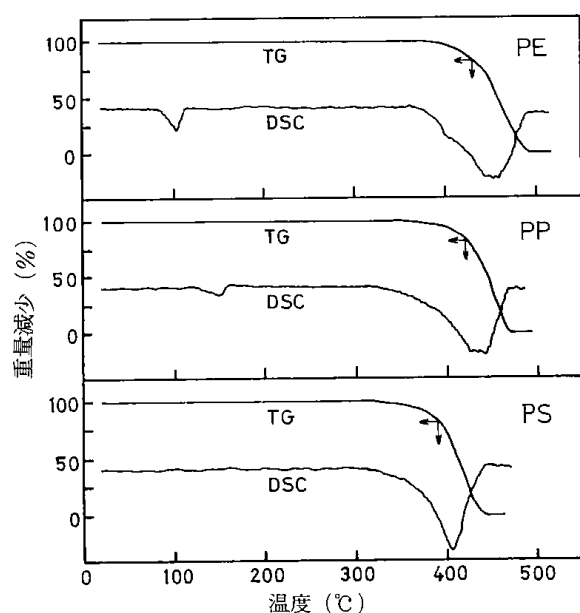
2 実験装置と方法

実験装置は理学電機株式会社製の差動熱量天秤 (TG-DSC, 標準形) である。試料はペレット状のものをを用い、熱分解温度は試料容器の底部で測定した。

純窒素ガスの流速や試料重量、昇温速度などの測定条件を検討した結果、流速 50 ml/min, 試料重量 15 mg, 昇温速度 10°C/min が最適条件であったので、実験はすべてこの測定条件で行った。

3 結果と考察

図 1 に PE, PP の熱分析カーブを示した。また比較としてポリスチレン (PS) の熱分析カーブも示した。



昇温速度: 10°C/min, 試料量: 15 mg,
N₂の流速: 50 ml/min

図 1 ポリマーの熱分析カーブ

PE は 105°C の近傍で固体が融解して、相変化が起きるため DSC は吸熱ピークを示す。その後、約 270°C から DSC は徐々に吸熱側に变化しており、370°C から重量減少が始まると、DSC も大きく変化し、490°C で重量減少が終了するとともに DSC カーブも基線にもどる。

PP は 155°C の近傍で固体が融解して、相変化が起きるため DSC は吸熱ピークを示す。その後、約 250°C から DSC は徐々に吸熱側に变化しており、335°C から重量減少が始まると、DSC も大きく変化し、470°C で重量減少が終了するとともに DSC カーブも基線にもどる。

分解反応速度が各ポリマーの重量の 1 次 に比例するとすれば (1) 式が成立する。

$$-dX/dt = kX \quad (1)$$

X: PE, PP の不揮発量 (wt %), t: 時間 (sec)

k: 反応速度定数 (sec⁻¹)

k は Arrhenius の式を満足するものとする (2) 式が成立する。

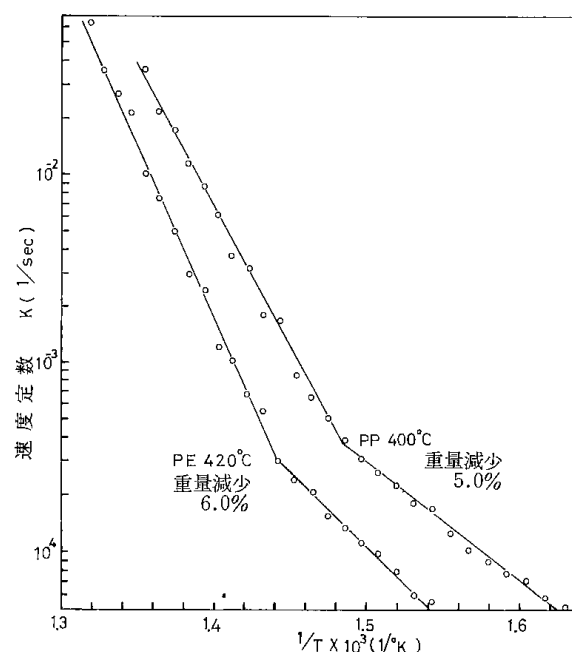


図 2 図 1 の重量減少曲線から得たアレニウスプロット

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

重量減少曲線(TG)を図上微分で $-dX/dt$ を読み取り, k の値を(1)式で求めた。

その結果をArrhenius plotしたのが図2である。図2によるとPEは420℃, すなわち重量減少が6.0%と進んだ点, PPは400℃, すなわち重量減少が5.0%と進んだ点で直線の勾配が変っている。このことは反応機構が異なることを示唆している。

そこでPEとPPは420℃と400℃を基点に低温領域と高温領域に分離してFreeman—Carroll¹⁾の方法を適用して解析した。

(1)式を n 次反応とし, 両辺の対数をとると,

$$\log(dX/dt) = \log A - E/RT + n \log X \quad (3)$$

$1/T$ の微小変化 $\Delta(1/T)$ に対する各項の変化量を Δ で示すと(3)式から(4)式が得られる。

$$\Delta \log(dX/dt) = -E/R \Delta(1/T) + n \Delta \log X \quad (4)$$

その結果を図3に示した。縦軸との交点から反応次数

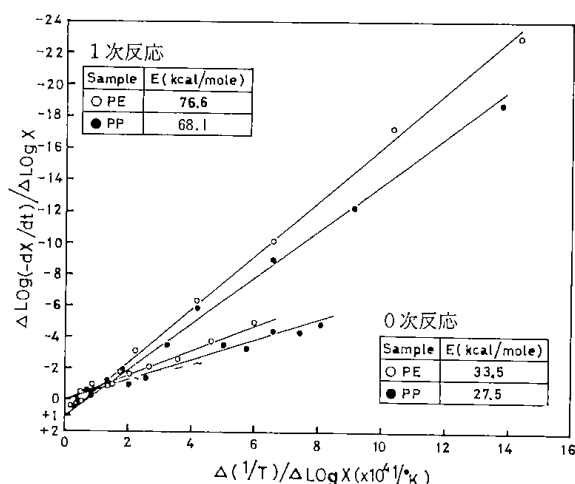


図3 $\Delta \log(-dX/dt) / \Delta \log X$ 対 $\Delta(1/T) / \Delta \log X$.

図2から得たデータ, $\Delta(1/T) = 1.0 \times 10^{-5} / ^\circ K$

n が求められる。また直線部分の勾配から活性化エネルギーが求められる。

PEとPPは420℃と400℃を基点に低温領域でゼロ次反応となり, 活性化エネルギーは33.5Kcal/molと27.5Kcal/molであった。高温領域のPEとPPは1次反応となり, 活性化エネルギーは76.6Kcal/molと68.1Kcal/molであった。

PEについて, 村田らは熱天秤を用いて熱分解反応速度を解析した。分解温度390~450℃の範囲で1次反応とし, 活性化エネルギーは73Kcal/molと報告している。また, 同様に Anderson³⁾らは重量減少15%までゼロ次反応で活性化エネルギーを48~61Kcal/molであるとし, 35%以上は1次反応で活性化エネルギーを67Kcal/molと報告している。

PPについて, 村田⁴⁾らはPE²⁾と同様な方法で解析した。

分解温度380~440℃の範囲で1次反応とし, 活性化エネルギーは60Kcal/molと報告している。

1次分解反応の領域における分解反応速度定数は

$$k_{PE} = 3.98 \times 10^{20} \exp(-76,600/RT)$$

$$k_{PP} = 4.37 \times 10^{18} \exp(-68,100/RT)$$

4 ま と め

PE, PPの非等温法による熱分解反応は, 420℃ 400℃を境界としてゼロ次反応から1次反応へ変化する分解機構で整理できた。PE, PPの1次分解反応領域の熱分解反応速度定数を求めた。

〔参考文献〕

- 1) E.S.Freeman and B.Carroll, J.phys. chem, **62**,394(1958)
- 2) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化 **1973**,2414
- 3) D.A.Anderson, E.S.Freeman, J.polym.Sci, **4**,13 (1949)
- 4) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化 **1975**,192

ポリエチレンの熱分解蒸留

森田幹雄, 広沢邦男, 西崎寛樹, 三井茂夫

1 緒 言

ポリエチレン廃棄物処理法の基礎的研究として, 熱分解蒸留法について検討した。

500℃以下でのポリエチレンの熱分解反応では, 分子内ラジカル移動と水素移動反応によって説明される炭素-炭素結合のランダム切断が進行するため, その分解生成物は炭素数分布の大きいn-パラフィンを主成分とする飽和炭化水素類とn-1-オレフィンを主成分とする不飽和炭化水素類から成る混合物として得られる。

このために, ポリエチレンを特定の成分にまで選択的に熱分解させることは極めて困難であり, 分解生成物の回収と, 再利用を意図した場合にさらに分離精製とか二次的な分解処理が必要になると考えられる。

著者らは, 熱的な作用のみによってポリエチレンを特定な範囲の成分留分にまで熱分解させるための試みの一つとして, 熱分解によって留出してくる重質油成分を再度反応釜にもどして定量的に軽質油分まで分解させることを単蒸留的な熱分解法で検討し, また, 広範囲の沸点留分として蒸気状態で留出する熱分解生成物を直接多段充填塔に導き, 順次分縮させて比較的整った留分として分別する熱分解蒸留法を検討した。さらに分解条件の違いによる分解生成物の性状の相違についても比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

使用した試料は, ベレット状で市販されている宇部興産社製高圧重合ポリエチレンである。

性状を図1に示した。

2.2 実験装置と反応方法

実験装置の略図を図2(a)(b)に示した。

単蒸留法的な熱分解に用いた装置は, 図2(a)に示したように, 500cc丸底枝付フラスコに液とガス捕集

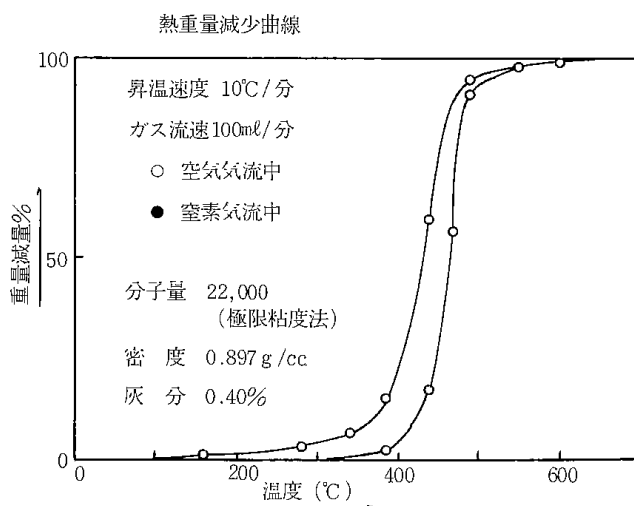


図1 試料ポリエチレンの性状

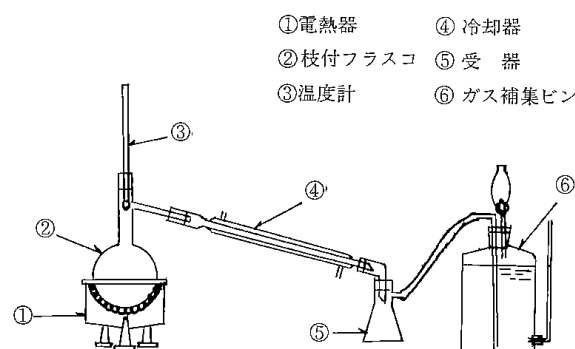


図2(a) 単蒸留型熱分解装置

部を付属させたものである。

この丸底枝付フラスコに試料ポリエチレン100gを入れ, 留出出口温度を100℃, 150℃, 200℃, 250℃, 300℃に設定し, これらの設定留出温度で留出しない成分は反応器中に還流させ, 再分解させることによって, 特定留分までへの分解を行わせた。

多段充填塔型の熱分解装置は, 図2(b)に示したように最下部は内容積500cc, ステンレスの反応釜であり, 上部の充填塔は1段の大きさが高さ150mm, 内径38mmのパイレックスガラスで製作された。これを5段組合せて分解実験を行った。充填物には外径3.1mmのスチールボールを使用し, 一段当たり充填されるボールの数は約5,400個, したがって全表面積は約0.17 m²であった。

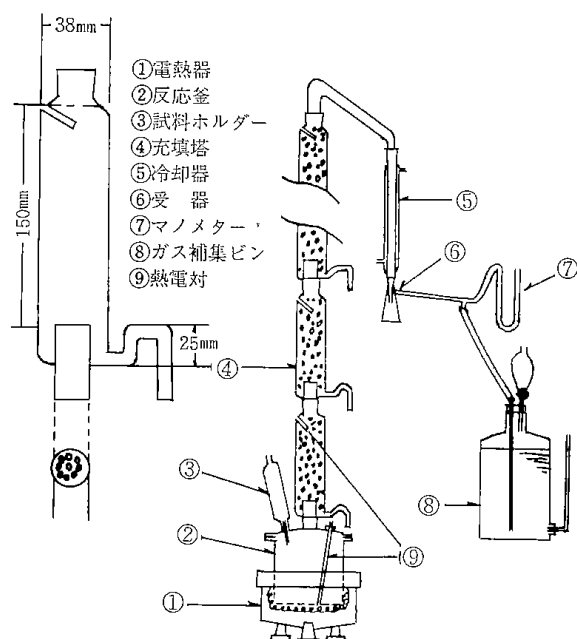


図 2(b) 多段充填塔型熱分解装置

充填塔には側管を設けてあり、分縮した油を連続的に取り出すことができるようにした。

熱分解反応は、反応釜の温度を425℃、450℃、475℃、500℃の温度毎に設定し、以下の手順で行った。

すなわち、充填塔の温度を下部から300℃、275℃、250℃、225℃、200℃に保ち、約300℃に加熱した試料ホルダーからはポリエチレンを溶融状態で自然落下させて連続的に供給し、連続的に熱分解させた。

蒸気状態で連続的に反応釜から出て来る分解生成物は充填塔を通過する間に充填塔の設定温度で凝縮する成分が分縮され、捕集される。定常状態に達したところで物質収支をとった。また、試料の平均供給速度（生成物量より逆算）は、425℃での分解の場合は0.53g/min、450℃で1.46g/min、475℃で1.49g/min、500℃では1.45g/minであった。

2.3 生成物の分析法

エングレー蒸留曲線を液状生成物の性状と多段充填塔の分縮効率の比較の目安として用いた。

分解生成ガスは、水素とメタンをモレキュラーシーブ5Aカラム1mを用い、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素ガスはシリカゲルカラム1.5mを用いてガスクロマトグ

ラフィーで行った。

生成油中の直鎖状化合物の量は、尿素アダクト法とモレキュラーシーブ5Aへの吸着量により定量した。また、パラフィンとオレフィンの定量はFIA法によった。

分解生成油中に含まれる成分の定性は、30%アピエゾンL 5mカラムを用いガスクロマトグラフィーで行ない、かつ赤外吸収スペクトルも併用した。

3 実験結果と考察

3.1 単蒸留法的な熱分解

図2(a)の装置を用いた場合の熱分解実験結果を表

表 1 単蒸留型熱分解法の場合の物質収支 Wt. %

Ex No	熱分解生成物 留出口設定温度	液状物収量	ガス生成量	炭化物量	液 状 物 平均分子量
7	100℃	97.0	2.0	0.8	138
8	150℃	97.1	1.9	0.9	164
9	200℃	96.5	2.5	1.0	185
10	250℃	96.1	2.4	1.5	200
11	300℃	95.9	2.1	1~2	205

1に示した。ガス生成量が2~2.5%、炭化量は1~2%、液状物生成量は95~97%であり、留出口設定温度とそれぞれの生成量との間で明確な関係は観察されなかった。

表2には、熱分解生成ガス組成の変化を示した。オレフィンガスよりもパラフィンガスの多いことが特徴となっているが、留出口設定温度によるガス組成の変化はほとんどなかった。

表 3 単蒸留型熱分解生成油分別蒸留油性状

分別蒸留油 濃度 温度	オレフィン量 Vol%	パラフィン量 Vol%	尿素アダクト生成油		
			尿素アダクト 生成量 Vol%	ノルマル パラフィン量 Vol%	ノルマル オレフィン量 Vol%
100~ 150℃	51	87.0	11.7	50.8	49.2
150~ 200℃	43	62.6	33.5	50.3	49.7
200~ 250℃	42	59.9	68.0	44.2	55.8
250~ 315℃	43	51.2	69.7	53.3	46.7

表 2 熱 分 解 ガ ス 組 成

Vol. %

Ex.No	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₄ H ₁₀	iso or n-C ₄ H ₈
7	12.8	19.1	19.9	4.1	13.8	9.4	8.2	6.3	6.2
8	10.7	23.3	20.3	5.3	15.3	10.0	5.8	5.8	4.8
9	10.4	15.1	18.1	5.1	16.3	11.6	9.2	7.5	6.8
10	10.9	15.5	16.5	6.1	16.5	11.8	9.4	7.3	6.1
11	10.6	14.9	16.2	6.2	15.6	12.3	9.4	8.9	6.0

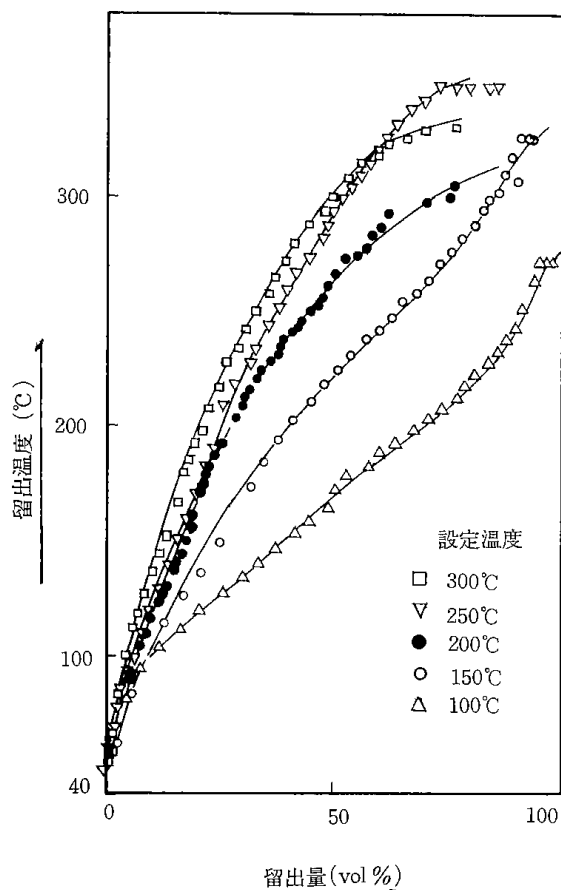


図3 単蒸留型熱分解生成油蒸留曲線

図3に液状生成物のエングレー蒸留曲線を示した。液状生成物中には分解ガスに伴って高沸点成分がミスト状で留出てくるため、設定温度よりもかなり沸点の高い留分が含まれているが、留出口設定温度が低い場合には低沸点留分が多く含まれる傾向のあることが明らかである。このことは、留出区間に十分な徐冷区間を設け還流させて再分解させれば設定温度近くの留分にまで分解させて回収できる可能性のあることを示している。

表3に、液状生成物を100～150℃、150～200℃、200～250℃、250～315℃で分留した油中のパラフィン量、オレフィン量、直鎖状化合物量を調べた結果を示した。濃硫酸に対する溶解量は、留分によって大差は見られないが、シリカゲルによる分析では、低沸点の留分にオレフィンが多量に含まれる傾向が観察された。また、直鎖状化合物の含量も低沸点留分において少ない傾向を示した。しかし、尿素アグクト形成反応が平衡反応であり、炭素数の少ない直鎖状化合物ほど平衡定数が小さいことを考えると、

実際には低沸点留分中に含まれる直鎖状化合物の量はこれらの数値より幾分多いと予想される。直鎖状化合物中には、ノルマルパラフィンとノルマルオレフィンがおおよそ半々で含まれていた。

3.2 多段充填塔を用いた熱分解

図2(b)に示した多段充填塔型装置による熱分解実験の場合の物質収支結果を表4に示した。

表4 多段充填塔型熱分解法の場合の物質収支 Wt%

Ex. No.	充填塔設定温度 熱分解温度	300℃	275℃	250℃	225℃	200℃	15℃	ガス生成量
1	500℃	19.1	4.6	6.5	5.5	11.3	38.7	14.4
2	475℃	18.7	5.5	8.2	8.2	11.9	36.2	11.8
3	450℃	30.8	8.5	6.5	8.3	11.2	29.6	5.0
4	425℃	26.3	4.6	3.1	12.2	12.1	36.4	5.3
5	還流 425℃	—	13.1	8.4	6.3	18.3	47.1	6.8
6	450℃	225℃ 200℃ 150℃ 100℃ 60℃	200℃ 150℃ 100℃ 60℃ 15℃	150℃ 100℃ 60℃ 15℃	100℃ 60℃ 15℃	60℃ 15℃	15℃	ガス生成量
		60.7	7.5	5.9	9.3	6.3	2.6	7.7

* Ex. No. 5の実験は最下部充填塔において、300℃で分縮する成分を再度反応釜にもどし、熱分解させた。

* Ex. No. 6は、No. 3の場合と同一熱分解温度での実験であり充填塔の設定温度を下部より、225℃、200℃、150℃、100℃、60℃に設定した。

充填塔内の温度分布の相違、分解温度の違いによる分解生成物蒸気の塔内流速の違い、さらに分解生成物の成分分布の違いなどのために充填塔内で分縮される油の性状は、分縮設定温度が同一であっても同じであるとはいえないが、図4に示したエングレー蒸留曲線から明らかなように大体同一の沸点留分とみなし得るので、物質収支と熱分解温度との関連を比較すると、熱分解温度が高くなるほどガス生成量や200℃以下で分縮する成分が多くなっていて、熱分解反応が顕著に起きたことを示している。また、実験5の場合のように、300℃で分縮する成分を再度反応釜にもどした場合には、ガス生成量と200℃以下で分縮する留分量が増し、重質成分が再分解されて軽質成分に転化したことを示している。

表5に、熱分解ガス組成を示した。エチレン、プ

表5 熱分解ガス組成 Vol%

Ex. No.	ガス組成 熱分解温度	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀
1	500℃	3.3	11.6	10.9	35.1	20.2	15.3	3.7
2	475℃	5.0	11.8	11.6	30.6	22.3	15.1	3.6
3	450℃	4.5	12.6	13.6	28.3	27.9	9.3	3.8
4	425℃	4.9	10.2	16.8	31.6	29.2	5.3	2.0
5	還流425℃	1.7	5.3	16.1	31.2	31.1	7.6	3.2

ロピレンのオレフィンガスは熱分解温度が高くなるほど多量に生成する傾向が観察される。

図4(a)(b)(c)(d)(e)(f)に充填塔内で分縮した留分のエ

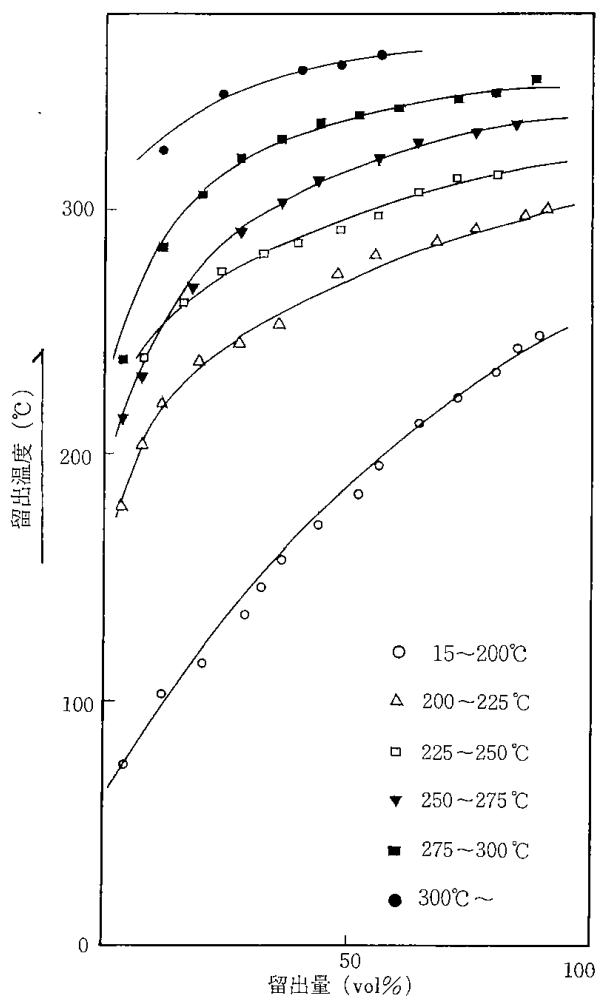


図4(a) 500℃熱分解分縮油蒸留曲線

ングラー蒸留曲線を示した。これら蒸留曲線から明らかのように、それぞれの分縮留分の沸点範囲は非常に狭くなっており、比較的整った組成に分別されているものと予想される。

このように蒸気状態で留出する多成分の分解生成物を充填塔に直接導き分縮させることによって、熱分解と同時に整った沸点留分に分離できることが明らかになった。

表6(a)に、多段充填塔分縮留分の性状を示した。

表6(a) 多段充填型熱分解分縮油性状

熱分解温度	分縮温度	パラフィン量	オレフィン量	吸着法による直鎖状化合物量	平均分子量
		Vol%	Vol%	Wt%	
500℃	300℃	固型物にて測定不可		46.6	233
	275℃	41.8	58.2	39.2	222
	250℃	17.9	82.1	52.5	211
	225℃	30.2	69.8	53.0	203
	200℃	16.6	83.4	58.2	189
	15℃	17.0	83.0	39.4	147
425℃	300℃	固型物にて測定不可		50.9	225
	275℃	68.1	31.9	29.3	211
	250℃	41.4	58.6	55.6	199
	225℃	33.9	66.1	51.1	199
	200℃	40.2	59.8	53.3	179
	15℃	43.5	56.6	68.5	140
425℃	275℃	55.4	44.6	48.2	208
	250℃	48.4	51.6	40.3	191
	225℃	45.8	54.2	45.6	191
	200℃	44.4	55.6	59.1	175
還流	15℃	43.9	56.1	62.1	142

熱分解温度が高く、分縮温度が低い場合の分縮留分ほどその中に含まれるオレフィン量が多い傾向を示している。また、モレキュラーシーブ5A吸着法により決定した直鎖状化合物の量は、40~70%の間にあり、熱分解温度や分縮温度との関連は、観察されなかった。

表6(b)に450℃での熱分解分縮留分の性状を示した。

表6(b) 多段充填塔型450℃熱分解生成分縮油性状

分縮温度	濃硫酸溶解量	パラフィン量	オレフィン量	尿素アダクト生成量	ノルマルパラフィン量	ノルマルオレフィン量	吸着法による直鎖状化合物量	平均分子量
	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Vol%	Wt%	
300℃	46	固型物にて測定不可		69.0	固型物にて測定不可		56.0	227
275℃	73	48.7	51.3	69.0	47.8	52.2	55.2	216
250℃	67	53.4	46.6	64.7	54.5	45.5	57.9	202
225℃	62	45.5	54.5	45.3	30.3	69.7	53.5	192
200℃	53	43.2	66.8	43.0	37.8	62.2	59.4	183
15℃	42	35.3	64.7	21.3	40.9	59.1	42.4	145
150℃	58	27.9	72.1	59.0	36.5	63.5		159
100℃	47	30.1	69.9	50.0	37.0	63.0		137
60℃	44	28.1	71.9	31.0	37.7	62.3		117
15℃	51	28.7	71.3	低分子物にてアダクト形成困難				97

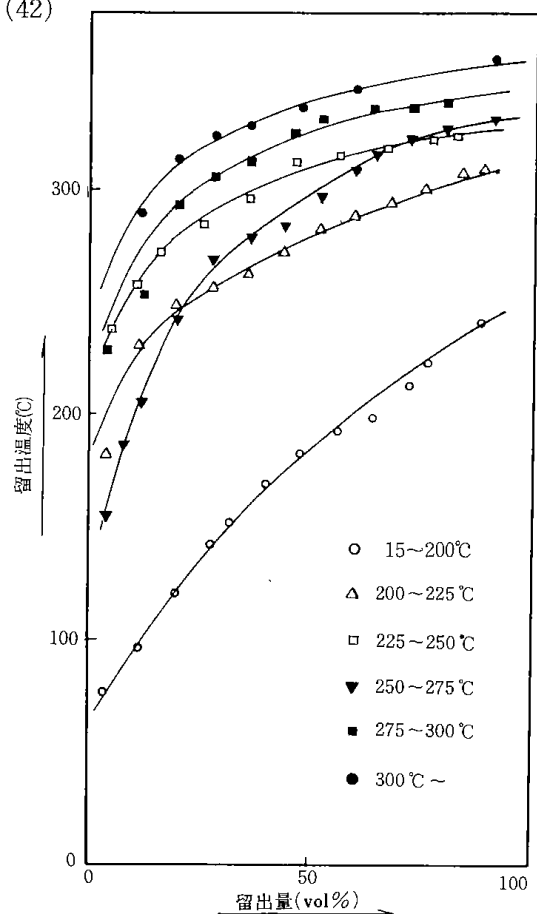


圖 4 (b) 475°C 熱分解縮油蒸留曲線

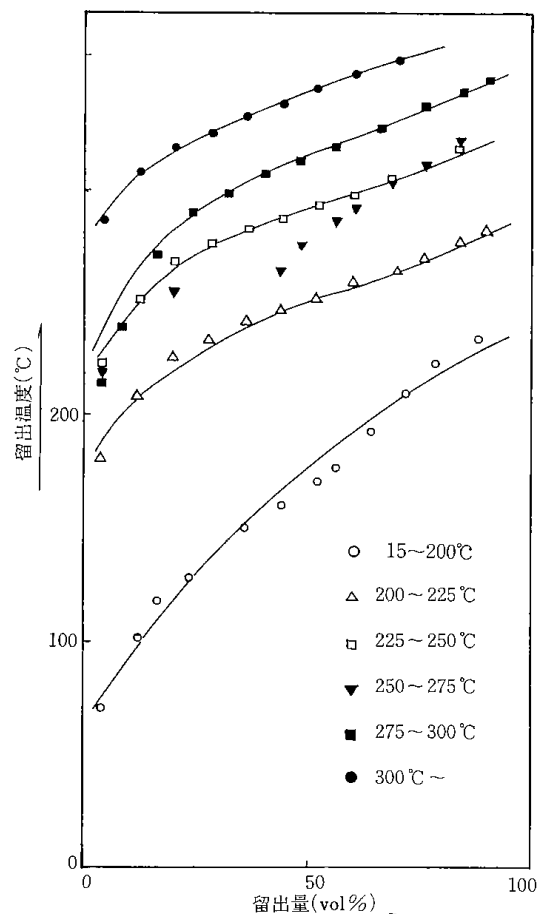


圖 4 (c) 425°C 熱分解縮油蒸留曲線

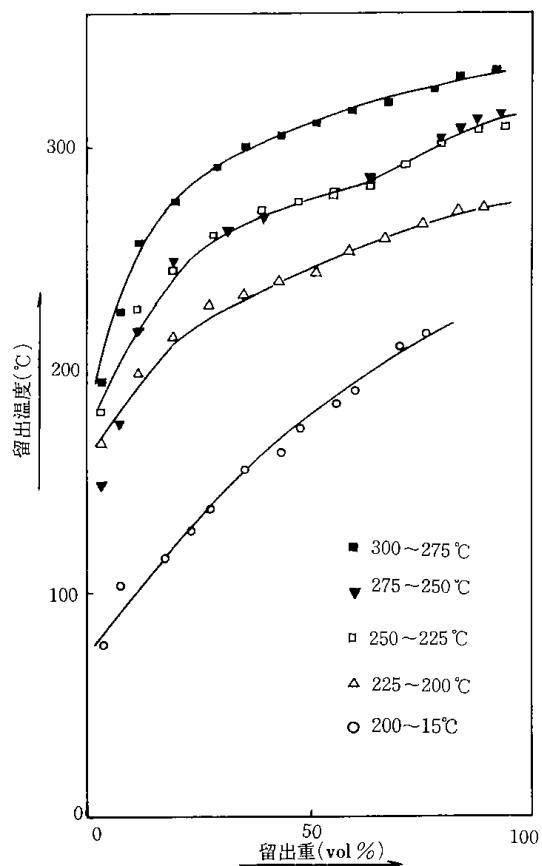


圖 4 (d) 425°C 熱分解重質油分解縮油蒸留曲線

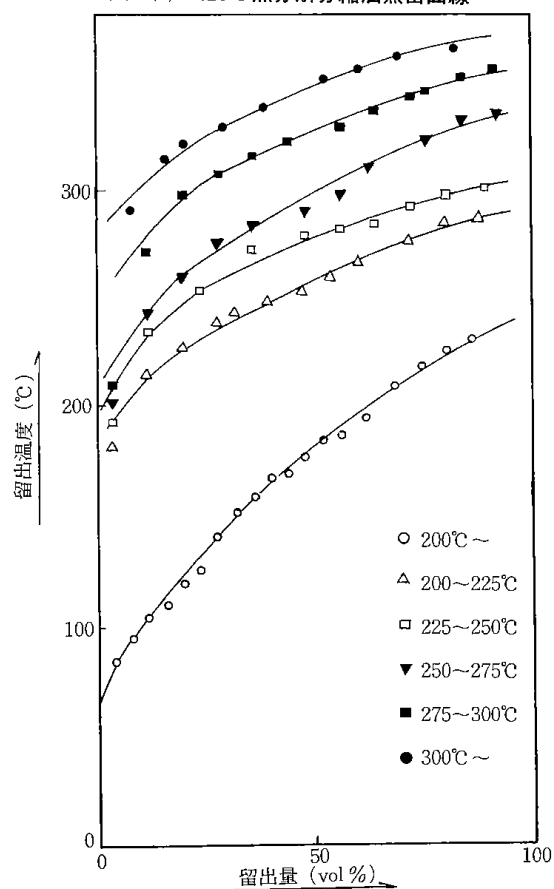


圖 4 (e) 450°C 熱分解生成油蒸留曲線

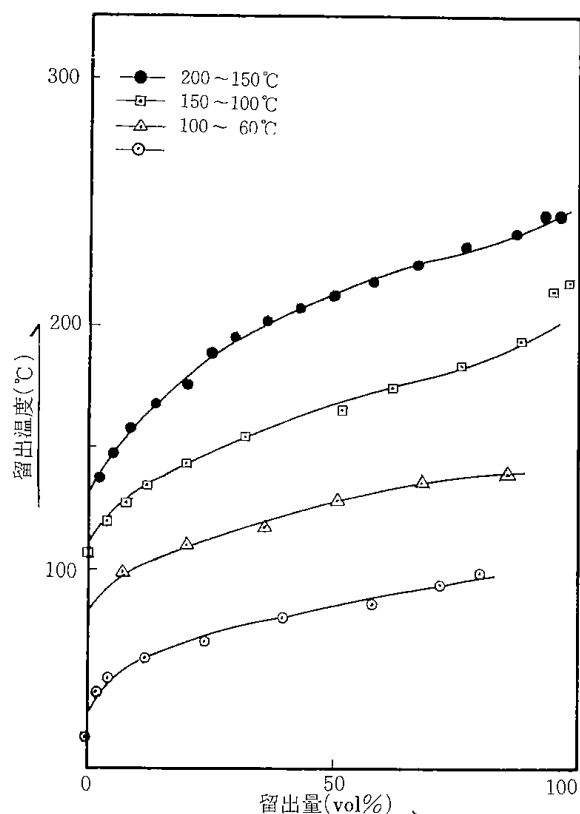


図 4(f) 450°C 熱分解分縮油蒸留曲線

直鎖状化合物中のパラフィンとオレフィンの量は、もとの分縮留分中のパラフィンとオレフィン含有量に似ており、かつ、同じように分縮温度の低い場合の直鎖状化合物中により多量のオレフィンが含まれる傾向があった。

3.3 熱分解生成物

ポリエチレン熱分解生成物の分析については多くの報告がある。熱分解生成物がいかなる成分から成るかを究めることは、その再利用を考える場合にも重要である。

ポリエチレンの分子構造が直鎖状のパラフィン構造であることから、熱分解させたときの主成分がポリエチレン本来の分子構造を保持するものであろうことは予想される。

熱分解生成ガス：本実験条件下でのガス状生成物は、前述したように、水素、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレンであった。それらの生成割合は、熱分解方法や反応条件によって影響される。特に熱分解温度が影響し、熱分解温度が高くなれば、オレフィンガスの生成割合が増す。

液状生成物：液状生成物の主成分が直鎖状化合物から成るであろうことは予想された。しかし、本実験試料の場合には、尿素アダクト法、モレキュラー

シーブ 5 A 吸着法で求めた直鎖状化合物の生成量はおよそ 50% であった。

図 5 に、200~250°C 留分（単蒸留型熱分解法）尿素アダクト形成成分のガスクロマトグラムを、図 6 には同一試料の赤外吸収スペクトルを一例として示した。

ガスクロマトグラム上には、炭素数が 1 ずつ異なる成分が対になって現われ、赤外吸収スペクトルと内部標準法により決定した結果、対になって分離されて先に留出する成分が 1-ノルマルオレフィンであり、後に留出する成分がノルマルパラフィンであることがわかった。また、赤外吸収スペクトルには非末端二重結合の特性吸収帯 (964cm^{-1}) が観測され 1-オレフィン以外のノルマルオレフィンが生成することがわかるが、ガスクロマトグラム上に主ピークとして現われないことから想定して、量的には少ないと考えられる。

図 7 に、450°C 熱分解（多段充填塔型熱分解法）の場合の 225°C 分縮留分のガスクロマトグラムを一例として示した。

3.4 熱力学的な考察

ポリエチレンを熱的な作用のみによってどの程度の分子にまで分解できるかは、ポリエチレン自体や分解生成物の熱的安定性に依存している。

ノルマルパラフィンとノルマルオレフィンの熱力学的安定性を比較するには、各系列炭化水素が炭素と水素原子より生成するときの生成遊離エネルギーの式が利用できる。

C.H.Thomas らは、次の式を明らかにしている。

パラフィン系：

$$\Delta F^{\circ} = -10550 - 5890n + 25.2nT - 2.2T$$

オレフィン系：

$$\Delta F^{\circ} = 20321 - 5835n - 33.26T + 24.52nT$$

n は化合物を構成する炭素数、 T は化合物が存在する絶対温度を示す。

これらの式から次の事が推定される。①、炭素数 n が大きくなれば、同一系列、同一温度では ΔF° は大きくなり熱安定性は減少する。②、パラフィン系では、高温になれば ΔF° は大きくなり熱的に不安定になる。逆にオレフィン系では、温度が高いと ΔF° は小さくなり熱的に安定となる。

このことは、熱分解温度が定まればその温度で熱的に安定な炭素数の化合物が存在することを示しており、熱分解温度を定めることによってその温度で安定な化合物にまで熱分解できることを意味してい

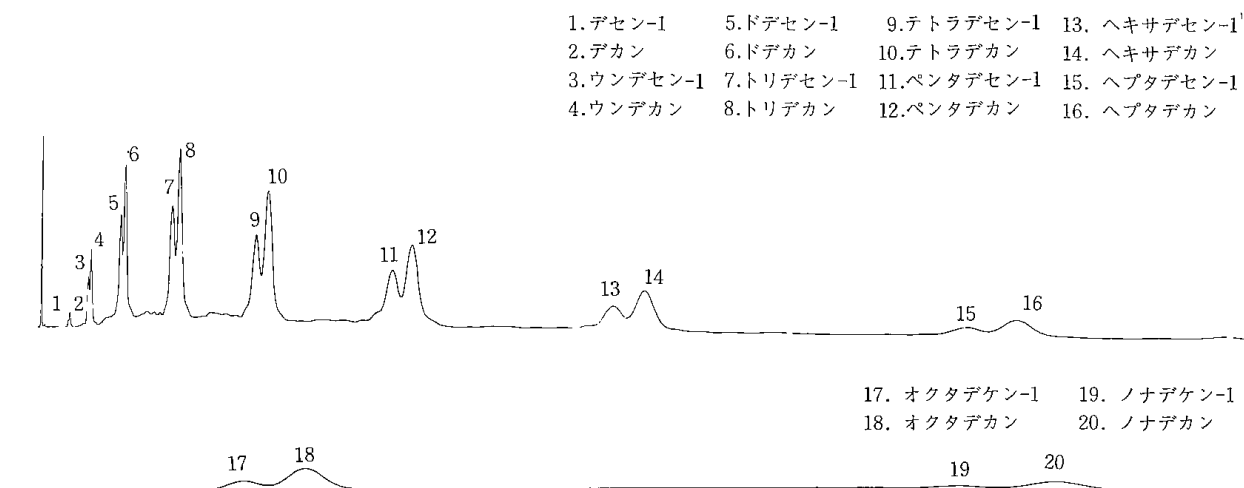


図5 尿素アダクト形成油ガスクロマトグラム

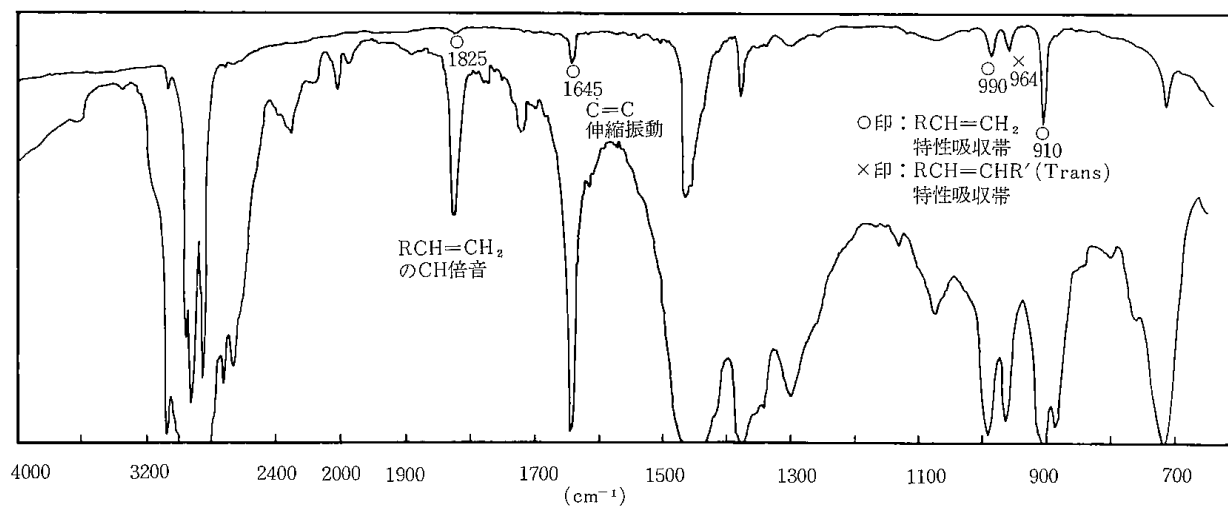


図6 尿素アダクト形成油赤外吸収スペクトル

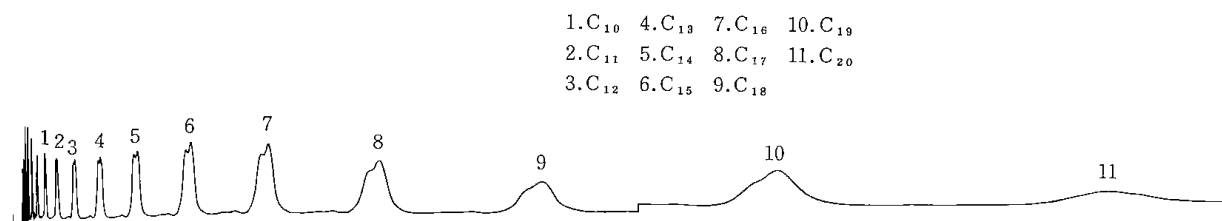
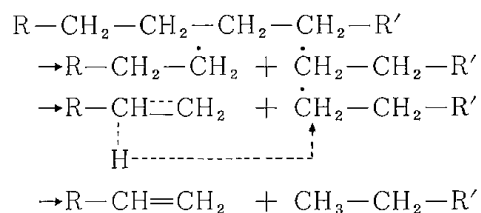


図7 分縮油ガスクロマトグラムの一例

る。

本実験で得られた結果は、このような熱力学的考察結果と一致するものであった。

また、パラフィンと1-オレフィンが生成する反応機構は次のように、ラジカルと水素移動反応によって説明される。



4 ま と め

ポリエチレンを熱的作用のみによって低分子量の化合物にまで分解でき、かつ熱分解して留出する多成分の分解生成物を順次分縮させることによって熱分解と同時に比較的整った沸点留分として分離できることが明らかになった。また、ポリエチレンの熱分解生成物は、直鎖状のパラフィンと1-オレフィンが主成分であることを確認した。これらの化合物は工業原料としても多くの用途が考えられる。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いたポリスチレン熱分解の研究

西 崎 寛 樹

1 緒 言

ポリスチレンの熱分解に関する研究は、1930年代から行なわれている。たとえば、Stauctinger ら¹⁾ Madorsky²⁾は 350℃以下の温度で分解生成物と分解の活性化エネルギー(55kcal/mol)を報告している。

しかし、従来の研究は数 mg の少量の試料を回分式の反応器を用いて熱分解するか、昇温による重量の変化速度や揮発速度を測定している。比較的大量試料の熱分解に関する研究もあるが^{3), 4)}これらは工業反応速度論的な扱いはしていない。本研究では 50 gr と大量の試料を用いて比較的低温から高温にいたる広い温度範囲の条件下で、反応容器内における不揮発物の分子量の変化過程を工業反応速度論的に検討した。また高い温度では留出速度との関係についても検討した。

本研究は著者らが開発し⁵⁾日揮株式会社において実用化をはかったポリスチレン廃棄物の流動熱分解プロセスにおける基礎的な反応現象を解析するために行なったものである。

熱分解生成物(不揮発物と揮発物)については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて分子量分布を測定し、分解温度における釜残試料の時間による分子量の変化および分解機構について若干の検討を行なった。

2 実 験

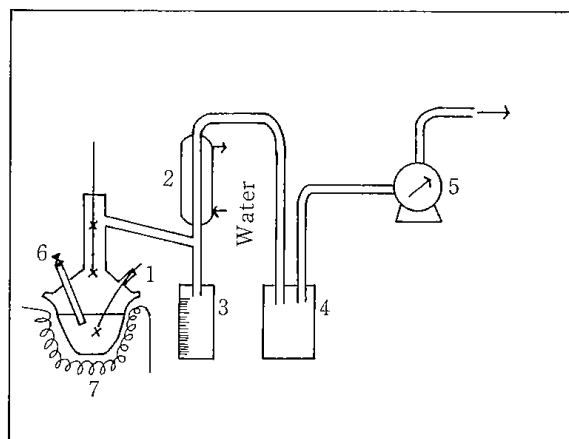
2.1 試 料

試料のポリスチレン(PS)は、粒状の市販品を用いた。その特性はつぎのとおりである。

比重: 1.05, 極限粘度法による分子量: 107000, GPC による重量平均分子量 $\bar{M}_w$: 1371000, 数平均分子量 $\bar{M}_n$: 66500, 灰分: 0.001 %, 発熱量: 9700 cal/gr

2.2 実験装置と実験方法

実験装置を図 1 に示す。



1: 反応器, 2: 冷却器, 3: メスシリンダー
4: ドレインポット, 5: ガスメーター,
6: サンプラー, 7: 電気炉, X: 熱電対

図 1 ポリスチレン熱分解装置

容量 100 ml の枝付丸底フラスコを分解容器とし、外部から電気加熱を行い、一定温度になるように SCR (サイリスタ電力調整器)によって調節した。

試料 50 g を容器に入れ、約 10℃/min で 200℃まで上げ試料が融解したのを確認してから、設定温度まで急速に加熱を行なう。

設定温度に達したのち、一定時間ごとに釜残液を採取し、GPC 分析に用いた。温度が高くなり留出する場合はコンデンサーを通して冷却し、ガスの流量はガスメーターで測定した。

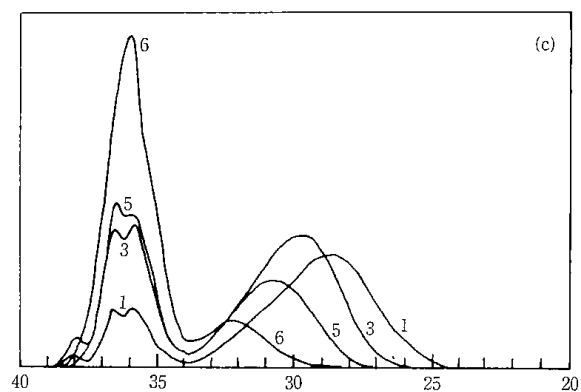
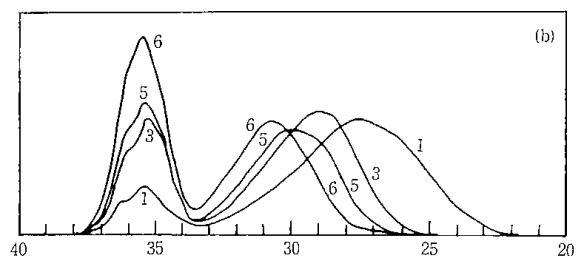
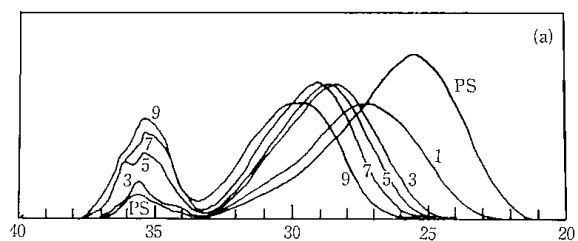
以上の実験とは別に差動熱量計により、試料の熱分析を行なった。

2.3 分析法

分子量分布は東洋ソーダ株式会社製高速液体クロマトグラフィーを用いた。分析条件はつぎのとおりである。

カラム 3/8 インチ×2 フィート 2 本, 充テン剤 G-M H6, 溶離液テトラヒドロフラン, 流速 1.5 ml/min, 圧損失 60 kg/cm², 測定温度 40℃, 検出器は示差屈折計, 試料濃度は 1.0% である。

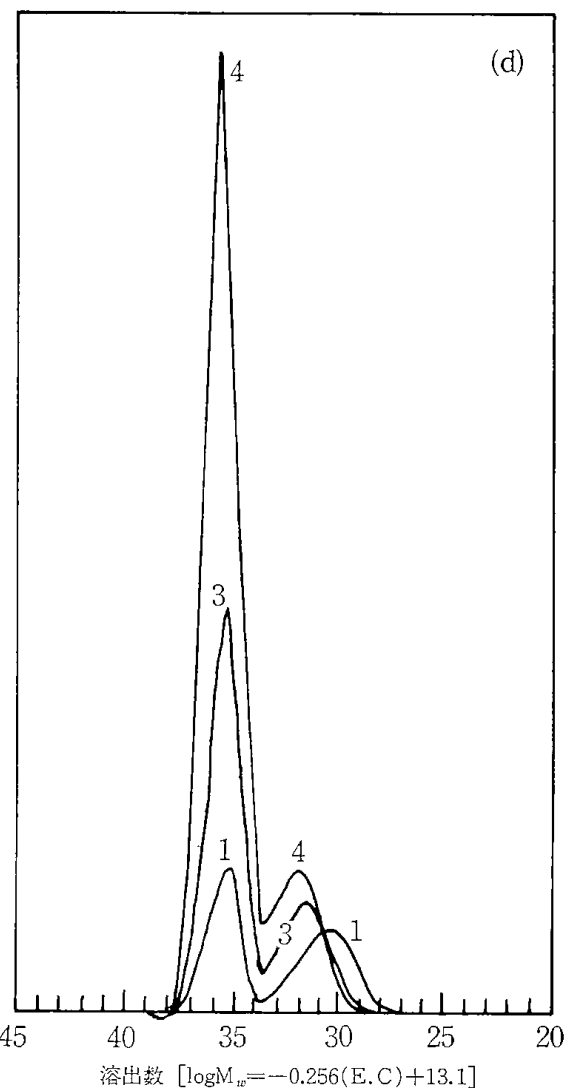
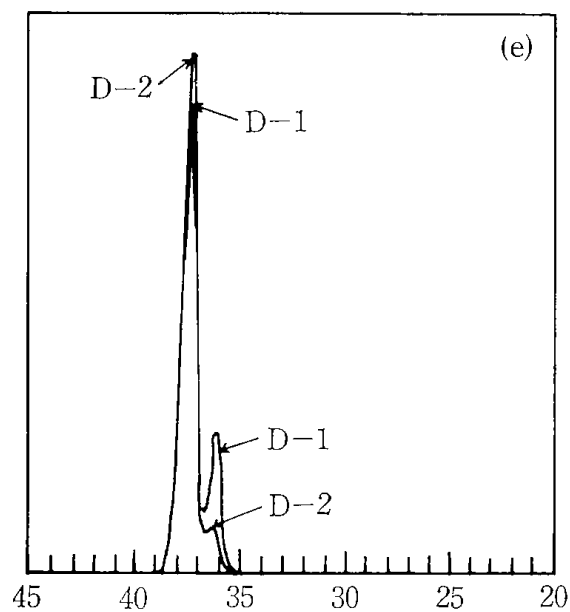
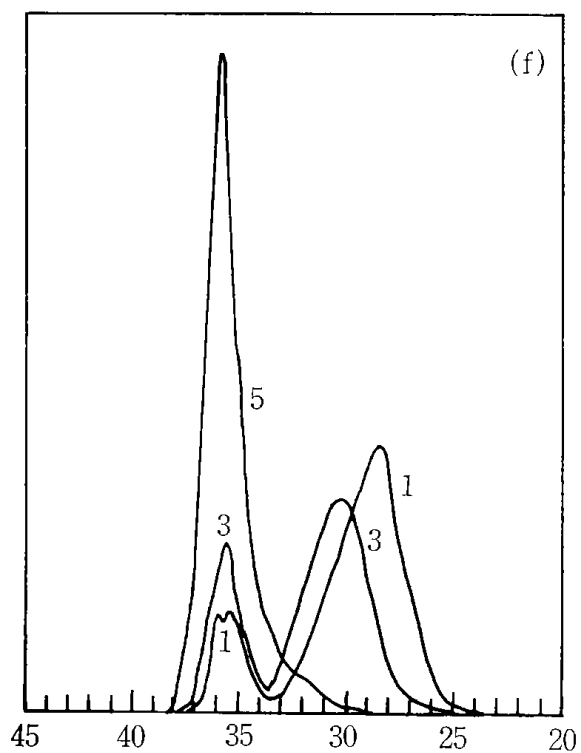
原料の GPC を図 2-1 (PS) に示す。



溶出数 $[\log M_w = -0.256(E.C) + 13.1]$

図2—I 熱分解生成物のクロマトグラム

(a) : 240, (b) : 270, (c) : 310°C



溶出数 $[\log M_w = -0.256(E.C) + 13.1]$

図2—II 熱分解生成物のクロマトグラム

(d) : 残渣物 350°C, (e) : 揮発分 350°C

(f) : 残渣物 385°C, (g) : 揮発分 385°C

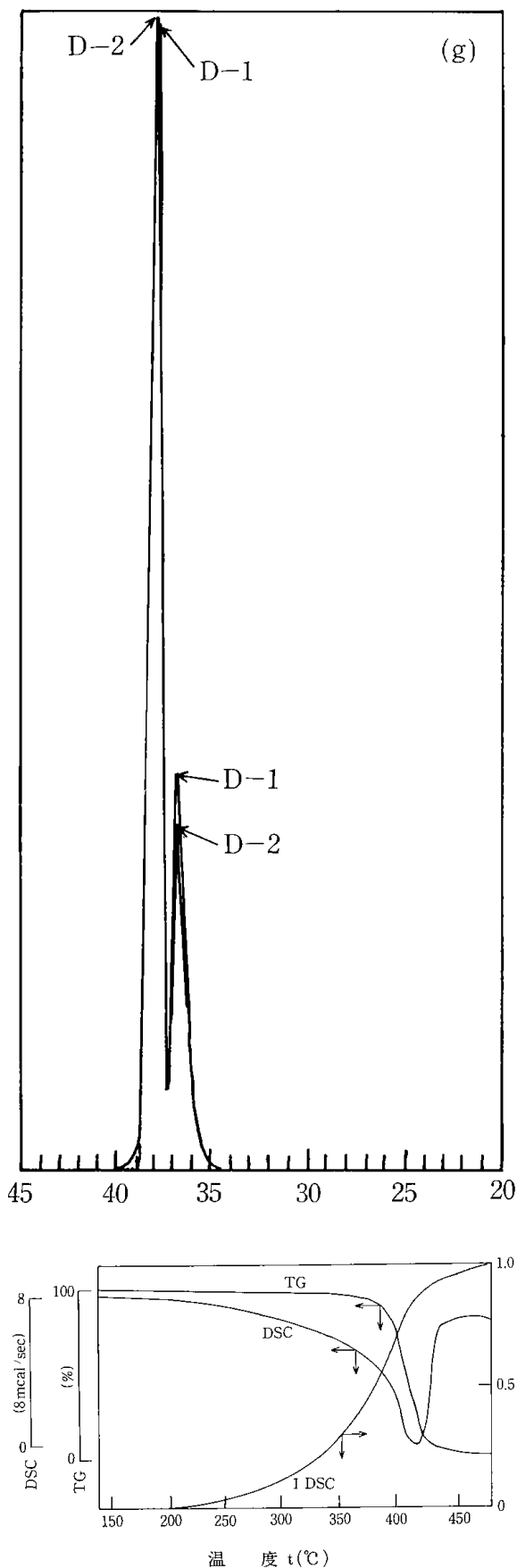


図3 ポリスチレンの熱分析曲線

溶出カウンターと分子量との関係は標準ポリスチレンを用いて検量した。灰分は柳本株式会社製プラズマリアクターにより測定した。

3 実験結果と考察

3.1 熱分析

差動熱量テンピンによる熱分析の結果を図3に示す。

本図はPSのTG, DSCであり, 窒素気流中で10°C/minの昇温を行なったときに生じる重量変化, 熱量変化を表わし, 各温度に対しつぎのような変化をする。200°C以下では吸熱ピークは現われず, 約200°C付近からDSC曲線が吸熱開始を示し, 分解がはじまる。TG曲線の減量は約300°Cから開始するが, この間約100°Cの温度差がある。DSCは420°C付近で吸熱ピークが最高に達し, 以後減少して基線にもどる。TG曲線からFreeman-Carroll⁶⁾の方法により反応速度を求めると0次反応で活性化エネルギーは76kcal/molの値が得られた。仕込み試料量を W , 数平均分子量を $\bar{M}_n$ とすると分子数は, $N=W/\bar{M}_n$ となる。最初の原料の分子数を N_0 , 分解終了後の生成物の分子数を N_e とすると分子数の増加率 n は

$$n = \frac{N - N_0}{N_e - N_0} \quad (n = 0 \sim 1.0)$$

となるはずである。

1回の切断で分子数は2倍になり, 一つの切断あたりに要する熱量を q とし, ある時点におけるまでに要した熱量を Q , 分解終了までの全熱量を Q_e とすれば, PSの分解速度を分子数の増加率で定義し, 一次反応を仮定すると次式のようなになる。

$$\frac{dn}{d\theta} = k(1 - n) \quad (1)$$

また

$$n = \frac{D}{D_e} = \frac{Q/g}{(Q_e/g)} = \left(\frac{Q}{Q_e} \right) \text{を本式に代入すると}$$

(2)式となる。

$$\frac{dQ}{d\theta} = k(Q_e - Q) \quad (2)$$

θ は時間を表わし, $dQ/d\theta$ はDSCの縦軸, Q_e は全面積の熱量, Q はある温度 t におけるまでに吸収した熱量の積分値, k は速度定数である。

各温度における $(dQ/d\theta)_t$ と $(Q_e - Q)_t$ をDSCから読みとり,

$k = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_t / (Q_e - Q)_t$ を求め, k と温度とをArrheniusプロットすると直線が得られ活性化エネルギーは,

$E_{150 \sim 365} = 10.3 \text{ kcal/mol}$, $E_{365 \sim 470} = 38.0 \text{ kcal/mol}$ となった。

PSの活性化エネルギーは文献から370℃以上では 55 kcal/mol や 45 kcal/mol ⁷⁾などで、360～440℃では 60 kcal/mol となっている。

TGから求めた値とDSCの値とはTGのほうがはるかに大きく、365℃以下ではTGの変化が認められないので、365～470では 38 kcal/mol だけTGの方が大で、DSCの2倍である。また365℃以下では重合の活性化エネルギー7.25に近く、365℃以上では留出速度の活性化エネルギー45に近い値となった。

3.2 分解速度

本研究に用いた実験方法においては分解温度320℃以下では分解生成物の留出はなく、340℃から留出を開始した。

385℃までの温度について実験を行った結果、この範囲ではガス留分(常温で凝縮しない成分)は0.1%程度の生成であった。また液が留出する場合でも容器内で生成した大気圧下で留出できる分子量にまで切断し、設定温度において蒸発することによって初めて留出すると考えられる。360℃付近で留出できるのは蒸留試験などによるとせいぜい三量体までである。二量体の沸点は320～333℃、したがってこの程度の分子量になるまで容器内で不揮発物の分解が行なわれることになる。すなわち、当然分解速度と留出速度、または重量減少速度は別のものであると考えられる。本研究に用いた装置は滞留時間を独立に変えられるものであり等温反応として扱えると考えられる。

PSの分解速度については多くの研究があり、重量減少を測定するものと、分子量の変化を追求するもの^{8)～10)}があるが、これらについては、おもに分解

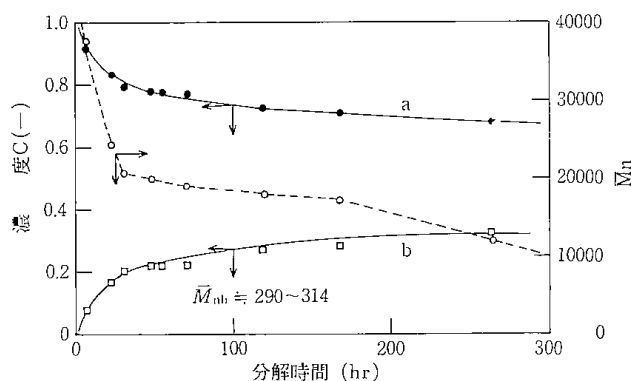


図4(a) 240℃の反応過程

a : 高分子A, b : 成分B
----- : 成分Aの分子量
 M_n = 数平均分子量

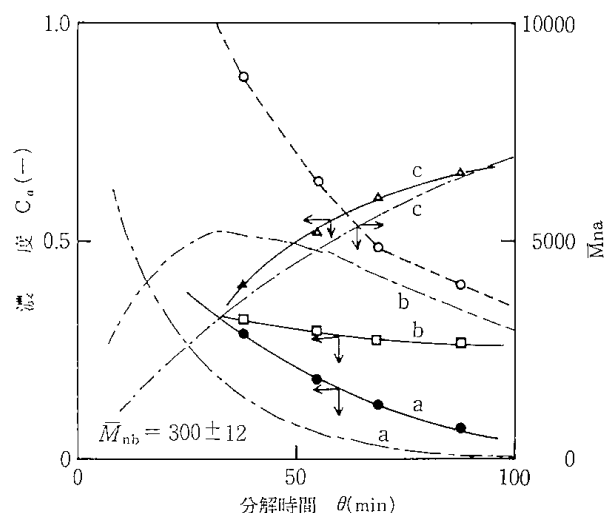


図4(b) 350℃の反応過程

a : 高分子, b : 成分B, c : 揮発分
—— : 実測値, ----- : 数平均分子量
----- : 計算値

機構に重点がおかれており、ラジカル分解としての速度式が導かれているが、複雑で実用的ではない。熱分解により得られた生成物のGPCを図2(a)～(g)に示す。

図2中の数字1.2.3.……9は、図4(a),(b),図5の各実測値と対応する。D-1, D-2は留出物の0～50%と50～100%揮発物である。

明らかに240℃の低温においても図2(a)のように時間の経過とともに分子量が低分子量化している。また図2(a)～(g)から分解の過程をみると次の三段にわけることができる。

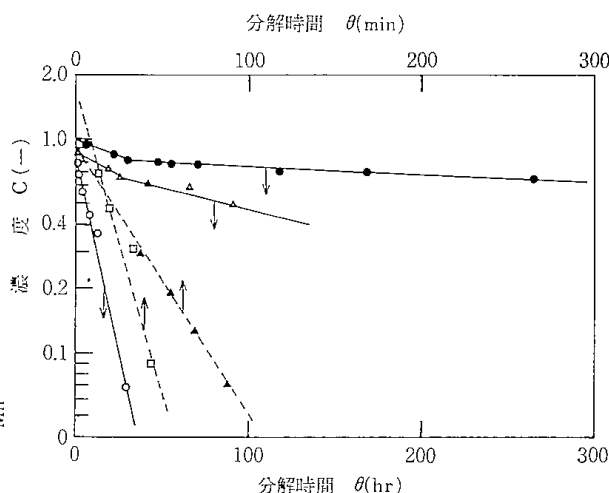


図5 成分Aの1次変化

温度(℃) —●— : 240, —△— : 270, —○— : 310, —▲— : 350, —□— : 385

a : 高分子が低分子化する反応

b : 三量体が増加する反応

c : 単量体, 二量体が留出する反応

(50)

したがって近似すると各ステップの量と平均分子量との関係から、次式で表わせる。

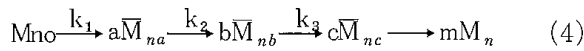


式(3)についての分解速度を求めると、図4(a), (b)に示した関係となる。Aは分子量1500以上のものでGPC溶出カウント33.5までのものであり、Bは第2のピークを示し、33.5から38カウントまでで分子量が100~1500のもの(平均分子量 $\bar{M}_n=300\pm 12$)、Cは留出液で単量体と二量体($\bar{M}_n=135$)であるが、留出液組成が図2(e), (g)によると時間によって大きく変化しないとみなしうるから数平均分子量をとり、留出液量によってのみ決定する。

GPC曲線から生成物A, B, Cの重量割合を読みとり、おのおの W_a, W_b, W_c , とすると $W_a + W_b + W_c = 1$ となるはずであり、原料では W_0 は1.0となる。

各ステップの反応速度は、PSがA成分になる過程では、PSそのものも C_a に含めて考え、b, cステップへの変化のみを対象とする。

したがって反応速度は次式の逐次反応となる。



$$-\frac{dC_a}{d\theta} = \frac{1}{a} k_2 (C_a) \quad (5)$$

$$\frac{dC_b}{d\theta} = \frac{1}{a} k_2 (C_a) - k_3 (C_b) \quad (5')$$

$$\frac{dC_c}{d\theta} = \frac{1}{c} k_3 C_b \quad (5'')$$

ただし、

$$a = \frac{\bar{M}_{n_0}}{\bar{M}_{n_a}}, \quad b = \frac{\bar{M}_{n_0}}{\bar{M}_{n_b}}, \quad c = \frac{\bar{M}_{n_0}}{\bar{M}_{n_c}}, \quad m = \frac{\bar{M}_{n_0}}{\bar{M}_n},$$

$$C_a = W_a, \quad C_b = W_b, \quad C_c = W_c$$

(5), (5'), (5'') 式の解は、

$$C_a = \exp(-k_2 \theta) \quad (6)$$

$$C_b = k_2 / (k_3 - k_2) \left[\exp\left(-\frac{k_2}{a} \theta\right) - \exp\left(-\frac{k_3}{b} \theta\right) \right] \quad (6')$$

また C_c は、 $C_a + C_b + C_c = 1$ の関係から、

$$C_c = 1 + \frac{1}{\{(k_2/a) - (k_3/b)\}} \left[\frac{k_3}{b} \exp\left(-\frac{k_2}{a} \theta\right) - \frac{k_2}{a} \exp\left(-\frac{k_3}{b} \theta\right) \right] \quad (6'')$$

図5に C_a と時間 θ の関係を温度をパラメーターとしてプロットした。(6)式の関係から求めた k_2 と温度とをArrheniusプロットし活性化エネルギーを求めると $E_{da} = 45.3 \text{ kcal/mol}$ となった。

留出率を C_c で表わし、これを変化率とすると未変化率(未留出率) $(1 - C_c)$ と時間 θ との間に図6のような関係が成立する。

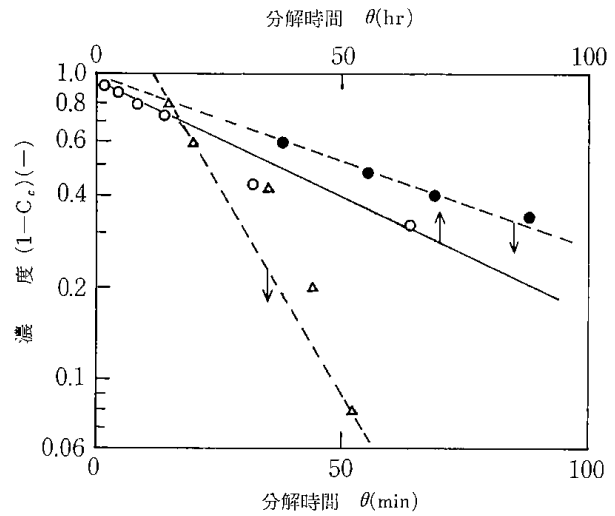


図6 揮発分Cの生成速度

温度(°C) —
○: 310, ●: 350, △: 385

このようにして求めた速度定数 k_c をArrheniusプロットして活性化エネルギーを算出すると $E_c = 50 \text{ kcal/mol}$ となった。実測値から反応速度はA成物の消失速度 k_a とC成分の留出速度 k_c とで表わすことができる。

$$k_a = 1.72 \times \exp(37) \times \exp(-E_a/RT) \text{ (1/hr)},$$

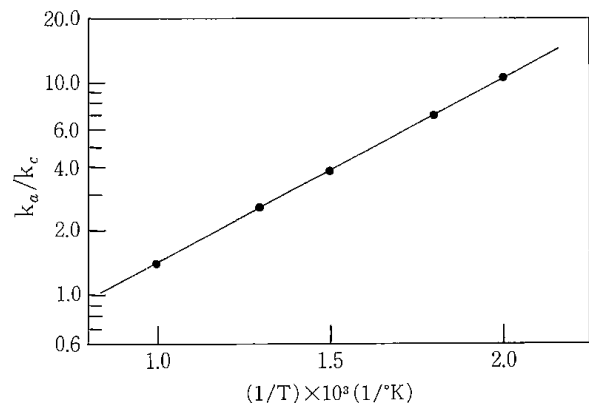
$$E_a = 45.3 \text{ (kcal/mol)} \quad (7)$$

$$k_c = 1.19 \times \exp(39) \times \exp(-E_c/RT) \text{ (1/hr)},$$

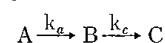
$$E_c = 50.0 \text{ (kcal/mol)} \quad (7')$$

Aの消失とCの生成速度の比 k_a/k_c は次式のようにになる。

$$k_a/k_c = 1.45 \times \exp\{(4/RT) - 2\} = 0.196 \times \exp(2000/T) \quad (8)$$



k_a/k_c の温度変化



(8)式を図示すると図7のようになる。この関係は高温ほど分解速度と留出速度が近い値となり低温になるほどその差が大きくなっている。すなわち、逐次反応のB成分は低温ほど多く生成し、C成分の留出がなくなることの意味している。

約940℃で $k_a=k_c$, 230℃で $k=10k_c$ となる。

実験から次式が成立し、

$$Ca=\exp(-k_a\theta), (1-Cc)=\exp(-k_c\theta) \quad (9)$$

$1=Ca+Cb+Cc$ として、それぞれCa, Cb, Ccを計算すると350℃の場合図2(d)の鎖線のようになる。

実験から求めた分解速度については活性化エネルギーの差のみでは論じられないを示している。たとえば、活性化エネルギーは、DSCからでは分解初期で約10, 減量中には38, TGからでは76, 分子量分布から求めたA成分の減少速度からでは45.3, 留出速度からでは50 kcal/molとそれぞれ異なっている。同じように380℃までの流通式分解装置を用いて留出と二重結合の数から求めた値は45と46 kcal/molとなり⁷⁾ A成分の減少活性化エネルギーに近い。熱分解速度をどのように表現するか、何を側定することにより求めるべきかで、このような差異が生ずる。熱分解が高分子の切断による分子数の増加であるならば、TGや留出は間接的な値を測定したものである。また、DSCのような熱量測定は比熱の変化、相変化、蒸発、分解などの熱が複合されているために分解のみを分離することは困難である。したがって、分子数の増加、分子量の減少から速度を論じ、さらに活性化エネルギーや分解機構などを論ずることが適当であると考えられる。

4 ま と め

回分式反応器を用いてPSの熱分解を等温下で行い、時間経過による分子量の減少、生成物の分子量分布を測定し下のような結論を得た。

分解は、(1)高分子のものが低分子化する反応、(2)三量体になる反応、(3)一、二量体になる3ステップからなり、それぞれは逐次反応である。また(1)はランダム、(2)はラジカル、(3)はランダムと考えられる。(1)の減少速度、(3)の生成速度から求めた活性化エネルギーはそれぞれ45.3と50 kcal/molである。それぞれの反応速度の比は $k_a/k_c=0.19\exp(2000/T)$ で温度の関数である。

分解温度が上昇するにつれてモノマーの生成割合が増し、三量体の分解が先行し、一、二量体になったものは蒸気圧が高くなっているために容易に留出する。

〔参考文献〕

- 1) H.Staudinger, A.Stimhofer, *Ann.Chem.* **571**, 35(1935)
- 2) S.L.Madorsky, *J.Polym.Sci.*, **9**, 133(1952)
- 3) 安藤宏, 他, 燃料協会誌, **53**, No.567, 656(1974), **53**, No.568, 715(1974)
- 4) 武末知行, 石油学会誌, **14**, No.1, 44(1971)
武末知行, 他, 石油学会誌, **17**, No.1, 40(1974)
- 5) S.Mitsui, H.Nishizaki, K.Yoshida, "Fluidization Technology" Vol. II, 561(1976)
- 6) E.S.Freeman, B.Carroll, *J.Phys' Cham.* **62**, 394(1958)
- 7) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, **1975**, 1241
- 8) H.H.G.Jellinek, *J.Polym.Sci.*, **3**, 850(1948)
- 9) M.Gordon, "Thermal Degradation of Polymer," S.C.I.Monograph No.13, Society of Chemical Industry, London (1961)P.163
- 10) L.A.Wall, L.F.Fetters, *Amer.Chem. Soc., Polym., Preprints*, **10**, 1472(1969)

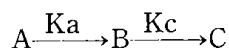
Study on Pyrolysis of Polystyrene by Using Gel
Permeation Chromatography

Hiroki NISHIZAKI

*Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, 061-01 Japan*

Thermal degradation of polystyrene (50g) was carried out under an atmospheric pressure and at 240~385°C in an isothermal batch reactor.

The rates of the degradation of polystyrene were determined by the change of distribution of molecular weight measured by GPC and of the amount of volatile products. The degradation was treated as a consecutive first-order reaction such as



Relations between rate constants for the components of the degradation products and time are

$$K_a = \ln C / \theta, \quad K_c = \ln(1 - C) / \theta,$$

where A, B and C are polystyrene compounds, trimer like compounds and volatile products, respectively. The rate constants are shown

below: $K_a = 1.72 \exp(37) \times \exp(-45.3 \times 10^3 / RT)$

and $K_c = 1.19 \exp(39) \times \exp(-50 \times 10^3 / RT) (1/\text{hr})$

The ratio K_a to K_c is

$$K_a / K_c = 0.19 \exp(2000/T)$$

ポリスチレンの流動熱分解における接触粒子の影響

西 崎 寛 樹

1 緒 言

著者らはプラスチック廃棄物の熱分解による油化処理方法として、流動層を用いるプロセスを開発した¹⁾。

本プロセスは砂を流動媒体とし、空気により部分酸化することによって自己加熱を行い、固形のプラスチックを熱分解し、生成ガスを冷却凝縮することにより液で回収するものである。ポリスチレンの液相熱分解反応に関する研究と、流動層内における部分酸化の生成物におよぼす影響についてはすでに報告した^{2)~3)}。

本報では流動媒体の接触効果を検討するために、大量に市場に出されている無機粒子について、生成油、モノマー、油分留出速度とその活性化エネルギーにおよぼす、粒径と媒体成分との違いによる影響を検討した。表面積、流動条件、粒径などの物理的な因子により熱分解反応が変化するのか、Fe, Mg, Si, Al などの酸化物が油分収率と油分生成速度にどのような影響を与えるかを検討し、油分収率が高くモノマー含量が多く、かつ留出（分解）速度の大きな流動粒子を選択するための知見を得ることを目的とした。

装置は反応管径 3.5 cm の比較的小型の回分流動層を使用しているため、装置規模による影響、回分であるために時間的経過による変化を含むこと、流動状態も反応の開始時と終りとでは変わるが、概括的には上記の値を測定することにより流動粒子の影響による差異が検出できると考えられる。このようにして、380~550℃ の温度で、窒素気流中ないしは空気中における分解をガラスビーズ、砂鉄、ジャモン岩、シリカゲル、炭素、火山灰（バルーン）、砂について行い油分の生成率、生成速度、モノマー収率に与える影響について一応の知見を得た。このような流動粒子の影響が粒子表面における接触効果なのか、流動層の流動状態によるかは今後検討を要する問題である。

2 実験装置および実験方法

2.1 試 料

ポリスチレン(PS) は一般市販グレードの比重 1.05, 粘度平均分子量 107000, 透明, 円柱形のものである。用いた流動粒子は表 1 に示すようにガラスビーズ 4 種, その他 8 種である。表には, 数平均粒径, 粒径範囲, カサ密度, 真比重, 含有成分を示した。

表 1 固体粒子の物性

試 料	$\bar{d}_n$ (μm)	粒径分布 (μm)	カサ比重 (g/cm^3)	真比重 (g/cm^3)	成 分 (%)				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C ₂ O	MgO
シリカゲル	0.2002	0.130~0.285	0.855	1.993	100	—	—	—	—
ジャモン岩A ^c	0.4814	0.285~0.830	1.120	2.647	43.2	—	5.7	—	36.0
〃 B ^b	0.8001	0.800~1.205	0.888	2.319	33.5	—	6.7	—	41.3
砂鉄	0.2212	0.140~0.360	2.292	4.281	2.5	19.3	37.2	14.5	2.4
砂	0.233	0.105~0.345	1.400	2.650	87.2	3.7	0.8	5.2	0.8
シリカバルーンA ^b	0.2319	0.115~0.460	0.832	2.413	72.0	13.1	1.6	8.7	—
〃 B ^c	0.507	0.350~0.735	0.140	0.470	—	—	—	—	—
ガラスビーズA	0.0392	0.035~0.085	1.315	2.470	—	—	—	—	—
〃 B	0.0786	0.065~0.100	1.410	2.483	—	—	—	—	—
〃 C	0.1489	0.120~0.175	1.444	2.495	—	—	—	—	—
〃 D	0.1695	0.140~0.195	1.455	2.487	—	—	—	—	—
タイヤチャー	0.632	0.200~1.080	0.360	3.230	—	—	—	—	—

a) 酸と熱処理 b) 未処理 c) 熱処理

これらの媒体粒子の流動化開始速度(U_{mf})と温度との関係を図 1 に示した。

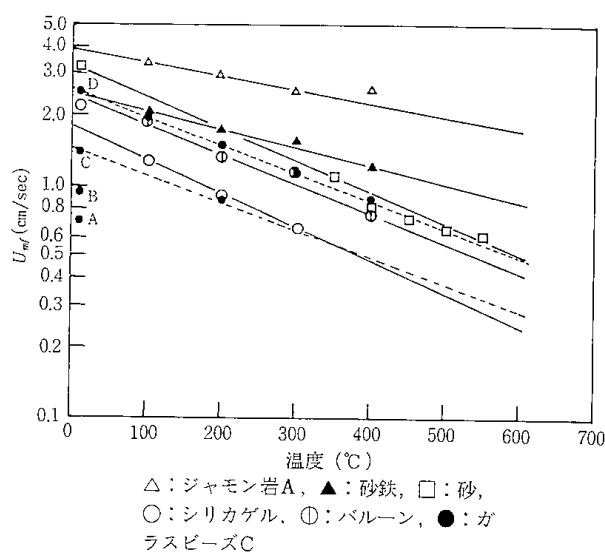


図 1 U_{mf} vs. 温度

2.2 実験装置

使用した実験装置の概要を図2に示した。流動層は内径35mmφのパイレックスガラス管を使用し、その外周を1.5Kwの電気炉によって加熱し、装置内温度を一定にたもった。

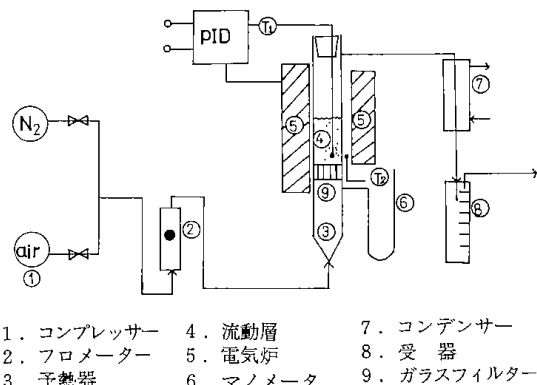


図2 実験装置

2.3 実験方法

空気または窒素を一定量反応管に流し流動粒子を約100ml入れて外部から加熱し設定温度になってからPSを5g投入する。投入と同時に時間を読みとり、反応管から留出する液をメスシリンダーに受けて読みとり、留出速度とした。約30分経過したのち反応をとめ、つぎの反応にうつる。このときの最終留出液を液の生成量とする。反応温度条件が400℃以下では装置内に残ることがあり、高温側ではガス化する。

2.4 分析方法および測定方法

スチレンモノマーの分析はガスクロマトグラフィーにより行った。カラムはアピアゾンL、グリース、温度は150℃、ヘリウムガスキャリアである。

内部標準法により、オクタン10%を加えて1回ごとにスチレンの定量を行った。油分生成率は原料PSに対する最終生成量で表現する。油分生成速度は最終油分量に対する生成量の値をとった。留出率を x とすると、未留出率は $(1-x)$ で表わされ、時間 θ との間につぎの関係が成立するとした。

$$\frac{dx}{d\theta} = K(1-x)$$

$$\ln(1-x) = -K\theta$$

これから $\log(1-x)$, θ プロットの勾配 K をとり、ある温度条件における速度定数 K を読みとった。

3 実験結果および考察

3.1 粒子径による影響

球状ガラスビーズを用い、粒径は59.2~169.5 μ

で表1のとおりである。分解による酸素の影響は油分収率に現われる。窒素の場合にくらべて空気中では約10%多くなり、温度によって増減の変化は少ない。窒素中では450℃にピークが現われ65 $\pm$ 5%の収率となる。明確な相関は見られないが、しいていえば粒径が小さくなると油分収率は多く、粒径が大きくなると減少する傾向が見られる。分解温度と油分収率との関係を図3に示した。

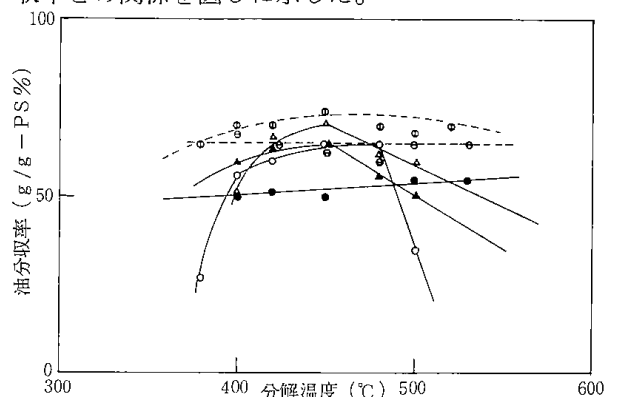


図3 油分収率に対する粒径の影響

油分中のモノマー含量は約500℃で最大となり、その値は70 $\pm$ 5%である。530℃の場合にはモノマー含量は酸素による影響がほとんど現われず、それ以外では大きく現われた。これは既報の結果³⁾と一致する。分解温度をパラメーターとしたモノマー含有量と粒子径との関係を図4に示した。粒径による影響は、窒素気流中では450℃以上において径が大

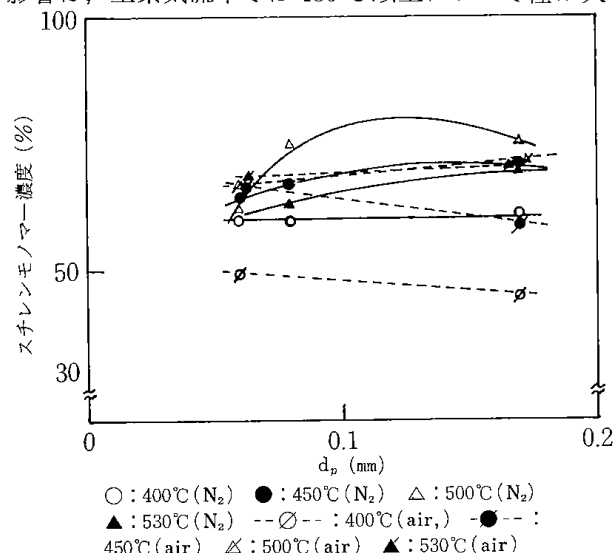


図4 モノマー収率に対する粒径の影響

になるとモノマーが増加し、小になると減少する傾向にある。空気中では450℃以下では粒径が大きくなるとモノマーは減少する傾向にある。

分解速度については、油分の時間経過時における

留出率を x とし、そのときの時間を θ として、一次反応を仮定し、 $\ln(1-x)$ と時間 θ をプロットすると図5のようになる。粒子の径、種類が異なると図1に示したように異なる。しかし、図6に示すように、流動化ガス速度 U_0 が U_{mf} 以上であれば油分収率 U_{mf} と留出速度定数 K はほぼ一定となる。したがって流動化が起きているかぎり、 U_0 による油分収率と K などに対する化学的、物理的な影響は小さいものとして扱うこととする。

温度をパラメーターとして、各粒子の油分留出速度定数を求めると、図7のようになり活性化エネルギーは13~16kcal/molになった。

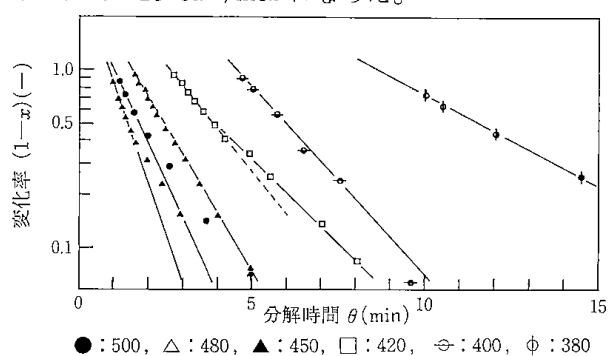


図5 反応速度 (ビーズA: N_2)

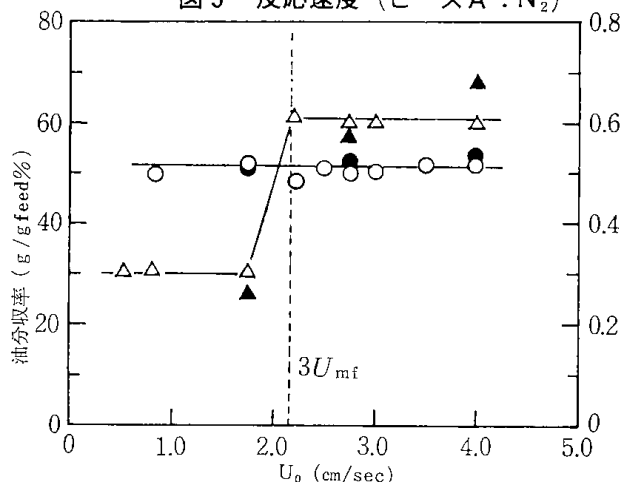


図6 ガス速度の影響 (砂 450℃)

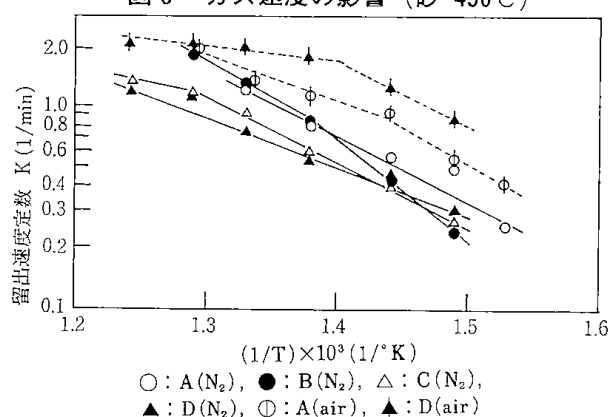


図7 アルレニウスプロット (ガラスビーズ)

3.2 無機物による接触効果

3.2.1 油分収率について (図8)

窒素中ではガラスビーズ、豊浦砂(以下砂という)、ジャモン岩Bはおおのこの450, 500, 530℃をピークとして温度による極大値を示している。

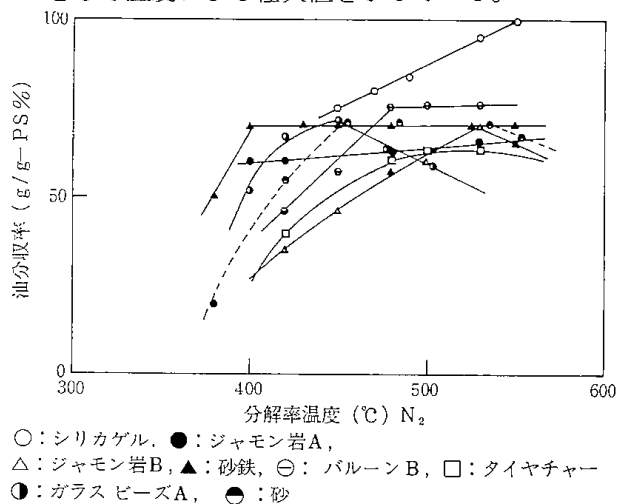


図8 油分収率に対する接触効果

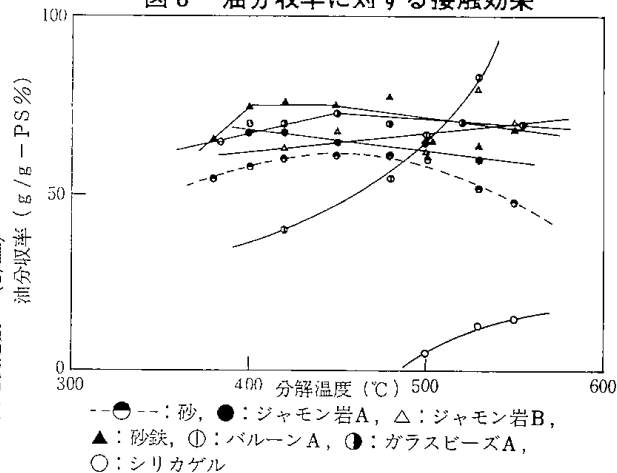


図8 (b)

400℃近くの収率では、砂鉄、ビーズ、ジャモン岩A、砂、パルーンB、チャー、ジャモン岩B (シリカゲル) の順に少なくなり、25~70%の範囲である。500℃ではシリカゲル、パルーンB、砂鉄、砂、チャー、ジャモン岩A、ジャモン岩B、ビーズの順に少なくなる。シリカゲルは温度上昇とともに収率が高くなり、550℃でほぼ100%になる。パルーンは480℃以上では75%とほぼ一定になり、砂鉄は400℃以上550℃までは一定である。酸素欠損状態で油分収率を増加させようとする場合500℃では、シリカゲル、パルーン、砂鉄、砂がよいと思われる。これは SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、のいずれかの作用によるものと考えられる。

空気中で分解した場合には、窒素中とはようすが異なり、酸化による影響が現われる。シリカゲルで

は極端に収率が低下し、500～550℃で15%以下である。これは酸化によるガス化と分解速度との大小関係により決定するものであると考えられる。使用媒体中で特異な現われ方をするのはバルーンで、400℃のとき40%であったものが530℃では85%と急激な増加を示す。

砂鉄、ビーズはともに砂より収率が約10～15%高くなった。ジャモン岩Bが温度とともに収率が大きくなり、他とはようすが異なる。これは SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO 以外の元素が、バルーンと同様に含まれ、この接触作用によるものと考えられる。硫酸処理を行ったジャモン岩Aは逆に温度が上昇すれば油分収率は低下する。すなわち、酸洗いにより溶出する元素がきいていると考えられる。また、ジャモン岩の場合には、その処理物では酸化能力が低いことから、化学反応としてのジャモン岩による酸化作用が強く、生成油中に約3～5%の水分が含まれていた。

油分を多く回収する目的からは、砂鉄、ビーズなどを用いると400～500℃では有効と思われる。

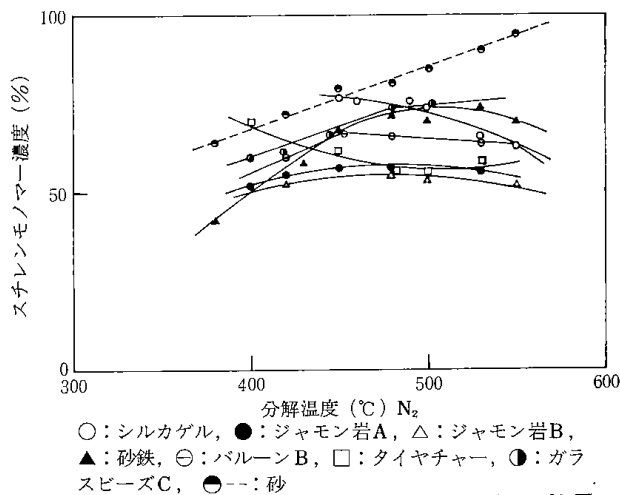


図9 (a) スチレンモノマー濃度に対する粒子効果

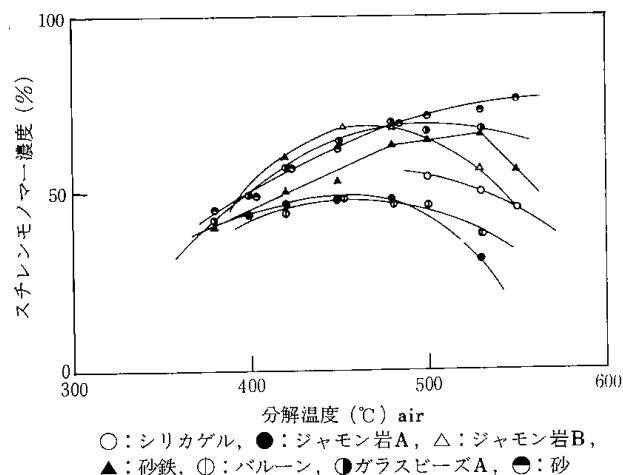


図9 (b)

3.2.2 モノマー収率について

窒素中で分解した油分中のスチレンモノマー含有量を図9に示した。

400～550℃の範囲では、タイヤチャーとシリカゲルが温度上昇とともにその割合は低下する。またすべての媒体についていえることは、モノマーの割合が50%以上になっていることである。チャーとシリカゲルを除くとモノマーの割合が多いのはつぎの順である。

空気中で分解した油分に含まれるモノマーの割合を図9に示した。400℃付近では45～50%とほぼ同一の割合であるのが温度上昇とともに差が大きくなり、530～550℃の分解温度では、その割合の大きい順はつぎのとおりである。

砂>ガラスビーズ>砂鉄>バルーン>ジャモン岩A, B。これらの媒体は温度上昇とともに含有量の増加が見られる。

砂>ガラスビーズ>砂鉄>ジャモン岩B>バルーン>ジャモン岩A。シリカゲルは油分収率が約15%以下であり、温度上昇によりモノマーが10℃あたり2%も低下し比較するに足りない。ジャモン岩Bを除き、モノマー含有量の多い順は窒素中と空気中とではほぼ同じである。このことは、酸素によるモノマー化への影響は小さく酸化触媒作用は未分解ポリマーとの反応と考えられ、モノマー化は熱分解（熱と触媒）によってのみ進行するものと思われる。すなわち、酸素は分解速度と油分収率への効果が大きい。

3.2.3 油分留出速度

油分留出速度は流動化ガスの速度によって若干影響を受け、ガス速度が大きくなると留出速度も多少大きくなる。とくにUmfを境とした変化は大きい。したがって用いた媒体粒子の流動化状態が同一速度でも異なるために、留出速度の厳密な比較はむずかしく、流動化状態、粒子の径、Umfなどが似かよっている場合には比較できる。しかし、本研究に用いた粒子のUmfとその温度による影響を図1に示したが、本実験のガス流速はガラスビーズ：3.0～3.4, バルーン：2.5, タイヤチャー：1.5, 砂鉄：3.0, ジャモン岩：3.0～3.2, シリカゲル：3.0～3.3, 砂：3.7～4, (cm/sec)である。実験温度において流動化していない場合 $U_o=0.5$ cm/secには油分の留出が少なく砂鉄で10%程度である。

本実験の条件下で各媒体を用いた場合の留出速度を求めて比較すると窒素中で高温（500℃）では

大きい方から、砂>砂鉄>ジャモン岩A>シリカゲル>ジャモン岩B>バルーンB>チャー、となり、チャーは温度による変化がなく、留出速度定数Kは0.17 (1/min)である。低温(400℃付近)では、砂>ジャモン岩A, B>砂鉄>シリカゲル>バルーンBである。温度勾配に変曲点があり、砂と砂鉄では490℃付近、バルーンでは450℃付近で変わる。450~500℃の間の活性化エネルギーと比較するとつぎのようになる。

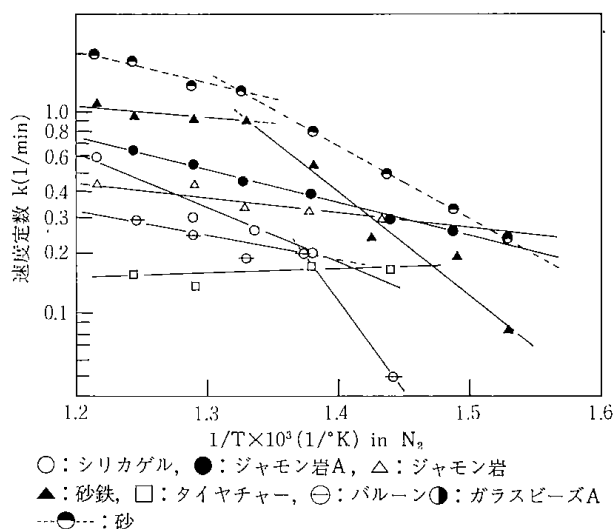


図10(a) アルレニウスプロット

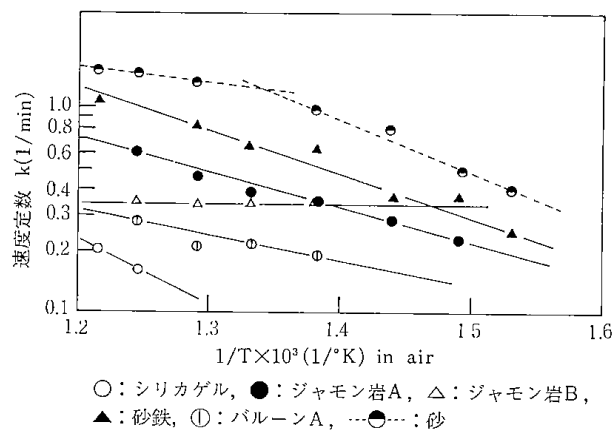


図10(b) アルレニウスプロット

砂鉄(24)>砂(17)>シリカゲル(13)>ジャモン岩A (7.5)>バルーンB(5.5)>ジャモン岩B(3.5kcal/mol)これらの関係を図10に示した。窒素中では、鉄、アルミナ、ケイ素が分解作用大で、炭素、マグネシウムの効果が少ないと思われるが、他方、粒子のカサ比重の大きい順に活性化エネルギーがなっていることから、媒体の熱容量の効果によるものとも考えられ、接触作用のみとは断言しがたい。

つぎに空気中での留出速度については、ジャモン

岩Bが温度による依存性がないのを除くと、温度に対して同様の傾向を示し、速度定数は、砂、砂鉄、ジャモン岩A、バルーンA、シリカゲルの順に小さくなる。これらの活性化エネルギーは、シリカゲル(14.7)、ジャモン岩(14.3)、砂(12.1)、砂鉄(10.1)、バルーンA(6.0)となり、ジャモン岩Aは酸化速度の増加による留出速度の上昇であると考えられる。砂や砂鉄、バルーンは窒素中と同様の傾向を示しているが、温度による勾配は窒素中によるよりも小さくなる。空気中で油分を多く、しかも大きな処理速度で分解するためには砂鉄がもっともよいと考えられる。すなわち、温度による収率の変化が少なく、留出速度でもかなり高い方に入るからである。またモノマーを得る目的では、砂、ガラスビーズ、砂鉄が空気中では大差ないことから、空気中で熱分解処理を行う場合、砂鉄を用いると、油分収率、生成速度、モノマー収率の点から最良である。砂鉄がこのような作用を示すのは触媒効果によるものか、それ以外の作用によるものかは不明であるが、ビーズの実験から接触面積の差による効果よりも大きな変化を示していることは明らかであり、他に熱容量と流動化(粒子の形状、粒径分布など)の影響が考えられる。

4 結 言

回分式流動層を用いて、不活性気体中と空気中における流動媒体の接触効果、粒子表面積の影響などを検討した。

400~500℃の温度範囲では、粒子径による差はあまりみられず、Fe, Si, Alなどを含むものが、分解速度が大きく、モノマー化も大きかった。Mgについては酸化能力が大であることが考えられる。Cによる効果はほとんどなく、Siは酸素の有る無しでその効果にかなりの変化がみられた。

ポリスチレンの熱分解を空気中で行うにはモノマー、oil収率、生成速度の点から、砂鉄がもっともよく、ついで砂がよいと考えられる。これらの接触効果を反応機構の面からさらに検討する必要がある。

ガス速度の影響については、各媒体粒子による流動化現象とその作用が異なるために、温度と U_0 との関係を検討した。さらに、流動化との関係で、分解メカニズムを検討する必要があるように思われる。

(日本化学会誌 1976 . No.9に発表)

〔参考文献〕

- 1) S, Mitsui. H, Nishizaki. K, yoshida. "Fluidization Technology" Vol II, 561(1976)
- 2) 西崎寛樹, 日化, 1976 331, .
- 3) 西崎寛樹, 遠藤一夫, 化学工学, 投稿中。

Effect of Contact Particles on Thermal Decomposition
of Polystyrene in Fluidized Bed

Hiroki NISHIZAKI

*Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, 061-01, Japan*

Thermal decomposition of polystyrene was studied in a batch with fluidized bed, 35mm ID, at 380~550°C, in a nitrogen or an air, whose pressure and flow rate being one atmosphere and 2.0 to 4.0cm/sec, respectively.

The overall reaction is of the first order. The contact particles used were silica gel, silica sand, serpentine, magnetite sand, silica balloon, tire char and glass beads. The yield of oily product, amount of styrene monomer and rate of thermal decomposition of polystyrene are almost independent of the size of contact particles. However, different results are obtained with different contact particles. When magnetite sand or silica sand is used in an air, an oily product is formed from polystyrene in 70~80% yield, with higher rate constant and with more amount of styrene monomer than the case using other particles.

流動層における廃プラスチックの資源化

西崎 寛樹、三井 茂夫

1 はじめに

1830年代に研究を開始し、発見された合成高分子化合物は 1930年代に工業化ベースに発展し、1950年以後には、われわれの生活にとって不可欠なものとなってしまった。生活環境をみわたせば、衣食住のすべてに高分子化合物が使用されている。さらに、これからは牛乳ビン、その他のガラス容器、紙、木材に代わって、プラスチックが使われはじめ、住まいでは建材はもちろんのこと、たたみや陶器類にいたる日用品にまでも使用されている。

表 1 からわかるように昭和48年度のプラスチック

表 1 プラスチック廃棄物推定量

年 度	生産量 (10 ³ t)	廃棄量 (10 ³ t)	ゴミ量 (t/日)	プラスチ ック (%)
44	3,800	1,723	73,762	8.3
45	5,300	2,301	78,430	9.5
46	6,100	2,297	82,284	11.1
47	6,900	3,192	85,657	12.6
48	7,850	3,752	94,861	13.6
49	8,750	4,184	97,851	16.0
50	10,000	5,100	102,758	17.6
(通産省化学局資料)			(厚生省資料)	

ク生産量は約 800 万トンであった。加工、流通、消費の過程を経て廃棄されるプラスチックは、総生産量の37%が1年以内に、71%が3年以内に使い捨てられるといわれる。「安価な石油」という構造基盤の上に成り立つ、恐るべき「使い捨て時代」である。

しかし、石油高価格時代になると、消費物資の節約と合わせ、省エネルギー化が叫ばれて来た。又石油化学工業の発達に伴って図1に示すように、生産、消費、廃棄のサイクルとその量は、自然の系を破壊するという事態に直面した。この量を変えな

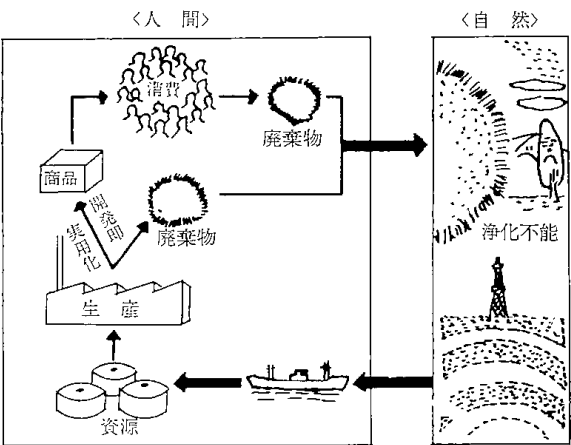


図 1(B) 開発即実用といういままでの技術のあり方

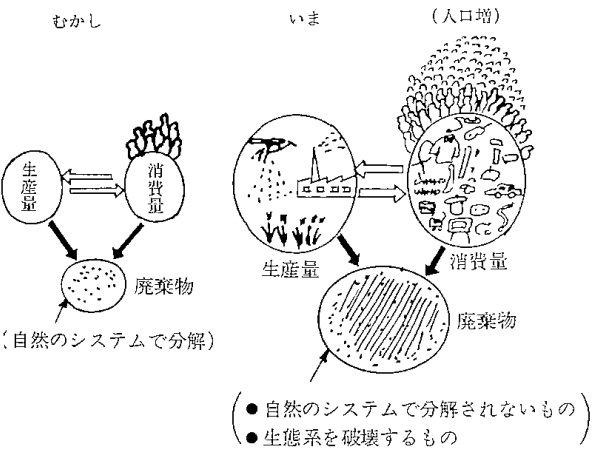


図 1(A) 廃棄物の急増で自然が消化しきれない

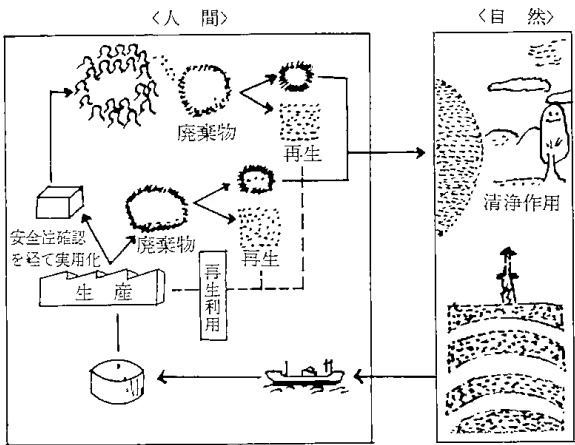


図 2 人類の生存を目的にしたこれからの技術のあり方

いで、サイクルを変え、捨てる量を少なくすると、
図2のように、資源として自然からとり出す量が減少し、廃棄量が少なくなり、人間と自然にとって益するようになる。

ここで最も使い捨ての激しいプラスチックに焦点を当てて廃プラスチックの再利用、再資源化という問題を取り上げてみることにした。

原料として、廃棄物を考えるばあいには、どの廃棄物も有用なものだという価値観の変換が必要となる。これを消費者に道徳的に教えようとするよりも、ゴミや紙、木、プラスチック、葉、魚、骨……などがふたたび原料として使われることがわかるほうが、その価値観が変わると思われる。人間の考え方、思想、生活態度、ゴミの量などどれもみな、技術のもたらした結果である。

「ふんだんに生産され、どうぞ捨てて下さい」と自治体がいい、その処理のしかたは燃やすか埋める。結局、不用のものという考え方が生ずる。

ところが、たとえば、ポリスチレンや、紙に値がついたら、捨てる方も回収方法も変わるのではないと思われる。

図3は、文化・価値観とゴミの関係を示し、人口の推維にはよらないことを示している。

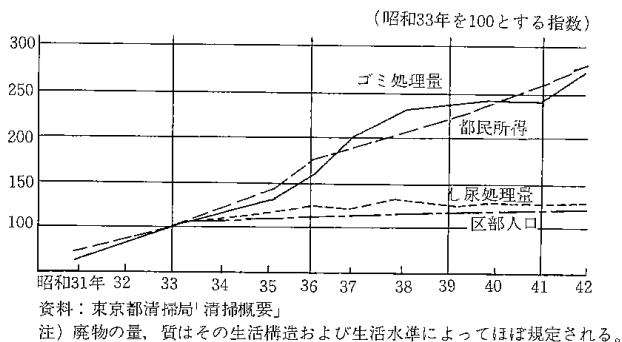


図3 東京都における生活系の廃物（主として厨芥じん芥）処理量、し尿処理と都民所得、人口の推移

図4は、無公害の一つの考え方であるが、無害排出とか、自然への還元で技術的な問題が残されており、個々にどんな技術が有効なのか答えがない。

システムは、細かければ細いほど、ハードの変更によって、全面変更がありうるので、このようなシステム遊びは、あまり意味がないと思われる。

石油原料から消費者までの、プラスチックに関するものの流れを示すと、図5のように、各プロセスから廃棄物が生ずる。

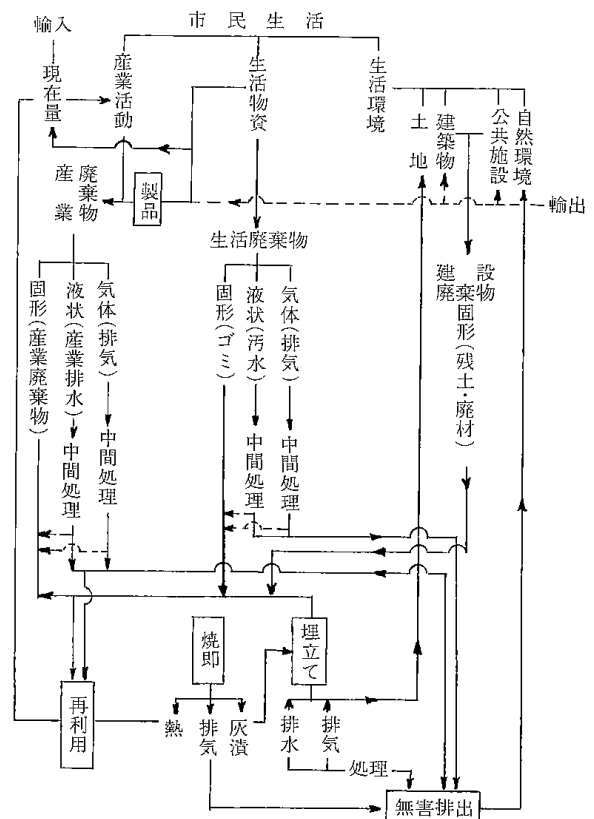


図4 無公害システムによる資源の流動

廃プラスチックは表2に示したように、排出源別に大別すると5項目に分類できる。

現在、開発されている処理技術としては、表3のとおりである。どの処理技術が合理的であるかは処理対象とする廃プラスチックの性状、量、排出頻度等の特長に合った処理方法を考える必要がある。ただし一般的にいえることは、プラスチックは石油に付加価値をつけて製品としたものであるから、なるべく、この付加価値を活かした、いわゆるプラスチックのままで利用、再生することが得策である。

この再生加工に利用される廃プラスチックは比較的均質で、種類も一定であり、プラスチック純度の高いものが要求される。

流通過程、消費過程から排出されるものは、夾雑物の混入、プラスチックの種類も雑多であり、再生加工に向かない。「質の悪い廃プラスチック」の処理技術は、現在のところ、熱分解油化法が適していると思われる。

種々ある熱分解油化法の中から我々が流動層による熱分解油化技術を採用した理由は、下記に述べる特長が廃プラスチックの熱分解に適応できると考えたからである。

1) ガス—流動粒子間の熱伝達量がきわめて大き

表2 業種別にみた廃プラの排出状況概要

排出する業種	排出箇所	廃プラ混合程度	廃プラ形状	夾雑場の混入状況	性状・成分	排出頻度	前処理の難易性	廃プラ処理装置の規模
1. 製造プラント	①製造プラントより排出される (例・AP P,ローポリマー, SBCゴムスラッジetc)	各プロセスに対応した廃プラが排出する	1.スラッジ状 2.ワックス状 3.スラリー状 4.ブロック状 各プラスチックについて一定	プロセス上からの夾雑物でその性状成分も一定である	溶剤, 水分を比較的多く含む (5~70%)	定量性があり連続一定量排出	①水分の分離 ②乾燥 若干難	5~20t/日
2. レジンメーカー	①ペレット製造工程よりのロット不良, レジンプラントより排出される	比較的廃棄量が少ないので, 排出時は単一であるが混入する可能性	1.ブロック状 2.ペレット状 製造法についてまちまち	回収管理により夾雑物の混入は防げる	均質 水分は少ない	プロセスにより連続であるが量的に少ないのでバッチ形式	破碎容易	1~10t/日
3. 加工メーカー	①成形工場より, 成形クズ, 不良品が排出される	成形加工のスクラップで他のプラスチックの混合は少ない	1.棒 2.粉チップ 3.シート 製品により違う	同上	均質 水分は少ない	同上	同上	1~10t/日
4. 流通業者	①通箱 ②回収容器が回収される倉庫, 販売所 (例・ビール, 乳酸飲料容器)	1.単一商品の場合は当然であるが 2.複数のプラスチック混入あり	形状に大きな違い コンテナ(ビール) 食品等の容器 雑多である	「ガラス」「小石」「鉄片」「泥」の混入が考えられる	プラスチック分は回収状況により変動する	回収の経時的変動がある 回収法により異なる。	①分別 ②水洗 ③乾燥 ④破碎 難	1~5t/日
5. 消費過程	各家庭から, 一般ちゅう芥に混入されて排出 (デパート, 小売店)	1.全プラスチックの混合となる混合割合も各プラスチックの生産量にほぼ等しい	1.シート, ヒモ, 板 形状に大きな違いあり	1.夾雑物混入大である	同上	同上	同上	10t/日以上

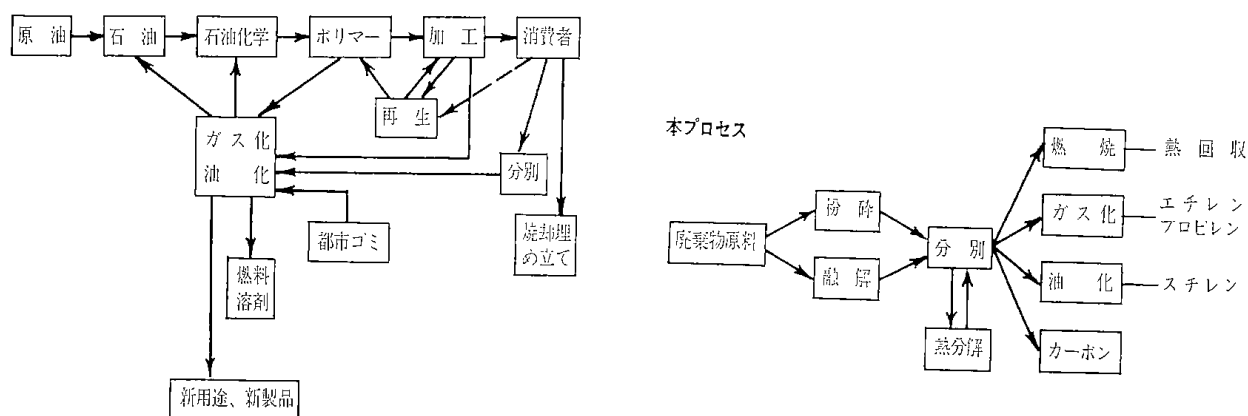


図5 プラスチックの生産から消費までの流れ

表3 廃プラスチック熱分解油化法の比較

熱分解技術	概 要	前処理必要性	設 備 の 長 所	設 備 の 短 所
1. 溶融浴法 (ポリ浴)	PS, PE, PP等をmeltさせポリ浴とし, これを熱媒体として加熱分解させる。特に川重法はPVC, 熱硬化性樹脂も400~450℃で同時に分解する。	廃プラ中の水分を乾燥除去する必要, 夾雑物の除去	1) 熱分解生成がイナータガスを使用しないため, 回収工程が楽である。 2) O ₂ との接触がないのでモノマー生成量が高い。 3) 技術的に容易	- 熱伝導が悪いため伝面の関係で分解炉が大きくなる。 - 伝熱面でのカーボンコーキング - 廃プラ中の水分を除く必要 - 融解量が大きくスタートアップ, シャットダウンがたいへん。
2. 2段熱分解法 (マイクロウエーブ)	乾燥した廃プラを溶解炉に入れマイクロウエーブを使用し, 熱伝達を助ける。このマイクロウエーブ溶解炉からさらにスクリュウコンベアに送られ, 減圧下に熱分解する。	- 廃プラ中の水分の除去 - 夾雑物の除去 - 粒径をある程度そろえる必要がある。	1) マイクロウエーブを使用するため熱伝達速度の向上が計れる。溶解が容易 2) 1の1)の長所がこれにもあてはめられる。 3) スクリュー分解炉で再度分解されるので分解が完全 4) 工業的規模でのテストが繰り返され, ある程度技術の蓄積がみられる。	- スタートアップ, シャットダウン, 緊急停止時の操作が複雑である。 - 廃プラ溶融量が多い。
3. スクリュー熱分解法	廃プラをスクリュウ炉内で溶融させ熱分解する。スクリュウシャフトの回転によって熱伝達を速くする。		1) 溶融の必要なし 2) スクリューによるかきまぜ効果のため加熱が均一である。分解速度大。	- スクリュウ回転動力および加熱方法に工夫を必要とする。 - 未分解成分の混入が若干ある。ワックス対策。 - 緊急時の停止から再操作がむずかしい。
4. パイプスチール熱分解法	高沸点重質油を媒体として廃プラを管状炉に入れ分解する。媒体によって管内は均一温度に保たれる。重質油は沸点差によって分けられ再度使用される。	- 水分, 夾雑物の除去 - サイズを整える。	1) 加熱が均一にできるので油回収率が高い(条件を一定にできる) 2) 分解条件のコントロールが容易である。 3) 小型は設計費の関係で不利	- 熱媒油の選定, パイプ加熱に工夫が必要。 - 水分の混入を除く。 - 夾雑物の除去
5. 流動層熱分解法	破碎された廃プラをスクリュウフィーダーによって流動層に送られ, 流動する砂の中で熱分解される。熱分解ガスは冷却器で捕集される。	サイズを整える。	1) 溶融の必要なし 2) 分解速度大 3) スタートアップ, シャットダウンが容易 4) 大型化が容易である。 5) 水分の混入, 夾雑物の混入処理可能	- 流動層イナータガスに分解油中の軽留分が同伴するため他法にくらべて収率が少ない。 - 排ガスの処理が必要。 - モノマー収率が悪い。
6. 充填接触熱分解法	レンガ等が充填された熱分解炉で加熱ガスと接触することによって熱分解される。通常プラスチックは炉上部より投入され熱回収を良くしている。	- 乾燥 - 夾雑物の除去	1) 分解温度が低い。 2) コーキングが少ない。 3) ガス生成量が少ない。	- 加熱方法を確立する必要。 - プラスチック融解のためスタートアップ, シャットダウンがむずかしい。 - 夾雑物の混入制限。

く, 多量の分解熱 (500Kcal/kg) を必要とするプラスチックの熱分解に適している。

2) 流動粒子側は完全混合で, 流動層内の温度は均一である。

3) 反応器から夾雑物を連続的に取り出すことが可能である。

4) 反応器への原料供給が固体のまま送入できる。

5) 固体のまま原料供給量を変えることによって

反応操作条件を自由にコントロールできる。

6) 酸素と廃プラスチックの酸化反応熱(9,000~10,000Kcal/kg)を利用し, 熱分解に必要な多量の熱が供給できる。

7) 反応器の熱負荷が他の反応器に比較して大きい。

以下流動層熱分解プロセスの開発について小型からパイロット・プラントまでを述べる。

2. 本プロセスの特徴と開発過程

本プロセスの特徴は、流動層反応器の中で空気と廃プラスチックの酸化熱を利用し、同時に廃プラスチックを熱分解する装置で、反応の形式から部分酸化熱分解法に属する。

この方法によって、酸化熱 (10,000Kcal/kg) が分解熱 (500Kcal/kg) よりもきわめて大きな炭化水素の熱分解に利用できる。廃プラスチックの油化から進んで、古タイヤや都市ゴミの油化、ガス化にこの方法が応用できる。このように、流動層分解装置はきわめて適応性の広い反応器である。技術開発の全体的流れや、各実験間の相互関係は表4の通りである。

すでに確立されている流動層技術と熱量分析や基礎的実験で確められたデーターを組合せ、500 ϕ の実験を開始した。この500 ϕ 流動層反応装置は通産省工業技術院北海道工業開発試験所によって、すでに石炭の乾留、活性炭製造に使用された実験炉を廃プラスチック分解に一部改造したもので、基本的技術は当北開試によって確立されており、本研究開発も当北開試の技術に依るところが多であった。

3. 小規模装置による熱分解の研究

各ポリマーの熱的性質は表5、6のとおりでその熱天ビン油線は図6のとおりである。定性的な実験によると、ポリマー分解物の性状や組成は処理方法や操作条件によってかなり異なる。装置の

表4 技術開発の過程

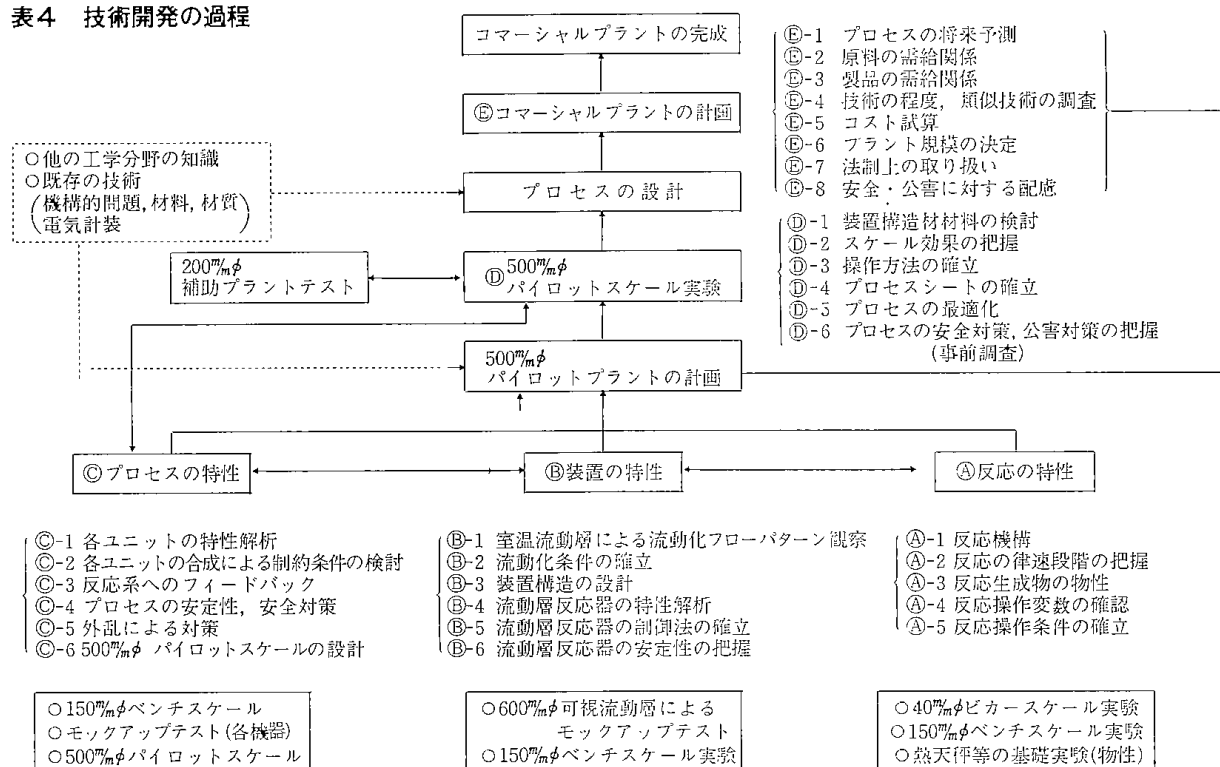


表5 ポリマーの熱的性質

プラスチック	発熱量 (Kcal/kg)	生成熱 (Kcal/kg)	融点 ($^{\circ}$ C)	融解熱 (cal/mol)	比熱 (cal/g $\cdot$ $^{\circ}$ C)	Δ Sn (cal/mol $^{\circ}$ C)
PE	11,040	35	137	925	0.55	2.3
PP	11,040	57	176	2,370	0.37	5.8
PS	9,680	21	240	2,150	0.21	3.9
PVC	4,230	49	212	3,040		
ゴム	11,000		28	1,050		3.5

表6 熱天ビン曲線からの分解温度 (N_2 ガス中)

プラスチック	開始	完了
PE	500 $^{\circ}$ C	
PP	240~380	
PS	240~400	
PVC	250~500	
SBR	300~500	
BR (ゴム)	350~520 (液75%収率at450 $^{\circ}$ C)	
ユリア	180~600	

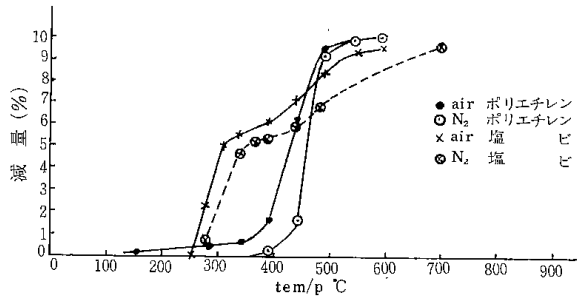


図6 熱天ビン曲線

形状や大きさ、操作方法などの影響が強くあらわれることから、ビーカー、フラスコ規模のデータをそのまま実用化までもっていくには問題があり、多くの物理的因子を明らかにしていかなければならない。また、反応速度論や熱力学などの物理化学的な検討もまだ不十分であると考えられる。

図6のような熱天ビン曲線から熱分解のようすを知ることができるが、昇温速度、試料の量、装置などのちがいによって、再現性のあるデータがとりにくい。また、減量曲線は、固体または液体が与えられた温度でガス化するもので、いったんガス化したものの再分解や重合などは含まれていない。

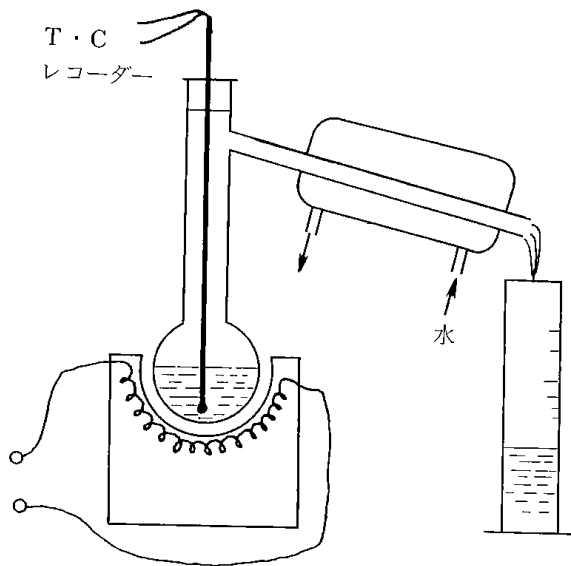


図7 乾留法の装置

同じ試料ポリマーを100gとって、図7のような装置により乾留すると、熱天ビンとは異なった図8のような曲線となる。この留出温度は、そのまま生成物の沸点に相点するとすれば、分解温度と生成物の沸点に等しくなる。

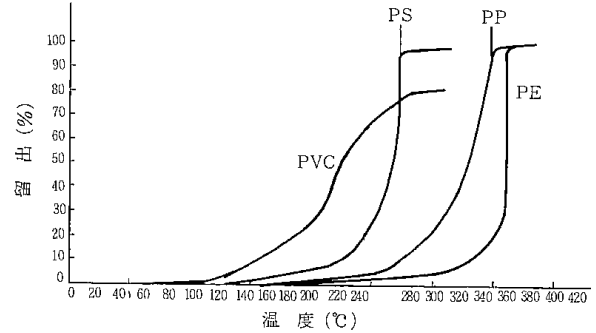


図8 分解曲線

ポリスチレンがもっとも分解温度が低く、130~270°Cである。生成物は、さらさらした液体で、分解温度=留出物沸点の関係がなりたっている。ポリプロピレンは、160~340°Cで分解すると、生成油はやや粘性のある液体がえられた。ポリエチレンについては分解温度が高く、したがって、生成物も高沸点物でワックス状の白色のものであった。塩ビについては70°Cからガスが発生し、600°Cで10%の炭化物が残り、約20%のタール状物がえられた。ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンの収率は100%に近く、ガスや炭化物の生成はほとんどなかった。

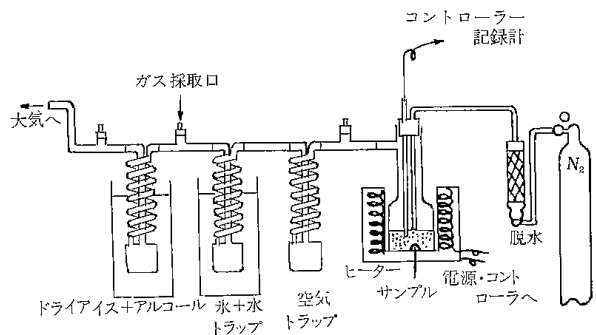


図9 SBR, ゴムの分解装置

ゴム(BR)やSBRの熱的性質は表5, 6のとおりであるが、この試料を図9のような装置で分解すると、450°Cで約85%の液がえられた。その成分は主にC₄、ベンゼンのようなものであった。これはタイヤ廃棄物の液化を目的とした北大との共同研究である。

500°C以上での分解および燃焼に関する基礎的なデータをえるために、図10のような装置を用いて実験した。反応管全体が試料も含めて計量されるようになっており、供給ガスは水によりシールされている。これに約50gの試料を、主にポリエチレンを対象物として用い、500~1,000°Cの範囲で、空気とN₂ガスを用いて実験した結果の一例を図11に示す。

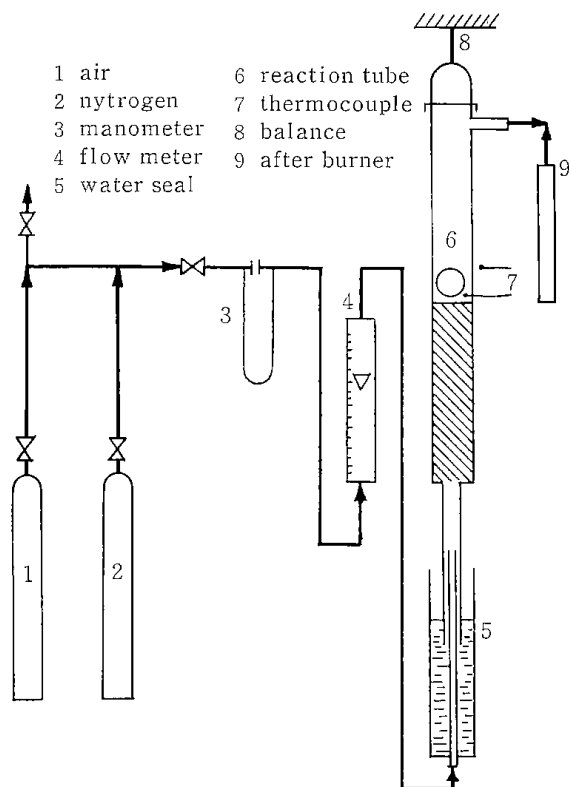


図10 分解及び燃焼量の定量測定装置

表7 各温度における成分量

Component	Production wt %			
	350°C	450°C	550°C	750°C
CH ₄	—	0.03	3.8	10.0
C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	0.004	0.18	9.0	11.5
C ₃ H ₈	0.007	0.15	1.4	0.14
C ₃ H ₆	0.004	0.15	7.9	2.5
n-C ₄ H ₁₀	0.007	0.11	0.38	0.02
C ₄ H ₈	0.007	0.15	2.7	0.14
T-2C ₄ H ₈	—	0.01	0.5	0.06
C-2C ₄ H ₈	—	0.005	0.38	0.04
MA	—	—	—	0.02
1C ₅ H ₁₂	Tr	0.04	0.20	
1.3C ₄ H ₆	—	0.03	1.3	0.45
A	Tr	0.07	1.0	0.02
B	—	0.02	0.28	0.01
C	—	0.03	0.20	
D	—	—	0.17	0.04
E	—	—	0.32	0.03
F	—	0.09	1.08	
G	—	—	0.40	0.05
H	—	—	0.50	0.35
Total	0.03	1.1	32.0	25.3

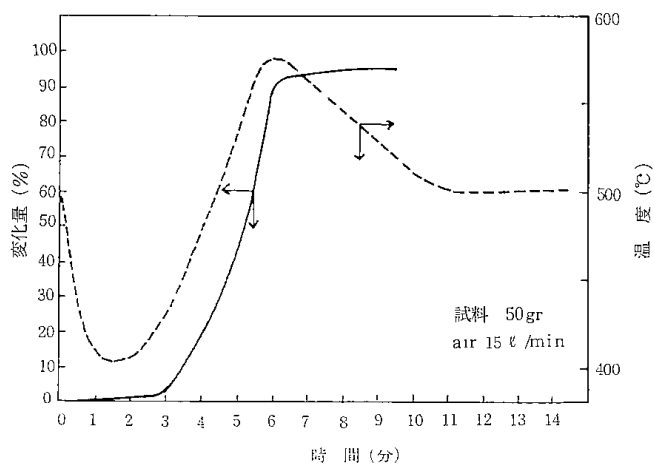
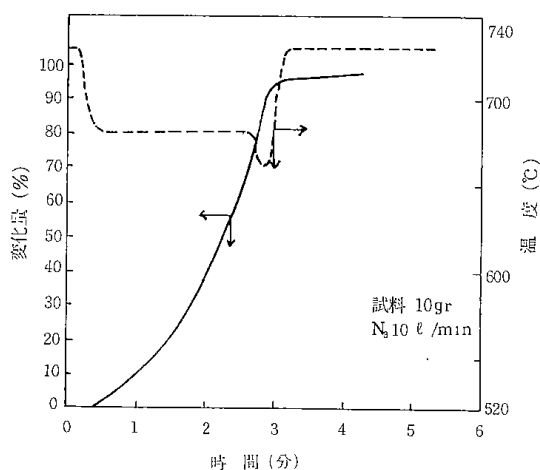


図11 分解および燃焼の例

固定式であるためか、空気量を2~20 cm/secに変えたいずれのばあいにも、500°C以上では黒煙を発生して燃焼した。また、窒素ガスを用いた場合にはバージガスが燃焼し、強い火力をもっていることが観察された。

窒素ガス気流中での熱分解については、500°C以下ではポリエチレンが溶融し、ロストルや通気管に流れ込み操作不可能となった。熱分解ガスを分析し

たところ、メタン、エタン、エチレン、フロパンなどが検出された。ポリエチレンを熱分解ガスクロにかけたところ図12のようになり、600°C以上ではC₁~C₄がほとんどであった。

各温度における成分量を表7に示す。また同じような熱分解ガスクロの結果を図13に示した。

これら熱天ビン、熱分解ガスクロ、乾留、大型熱天ビンなどによりプラスチックの分解に関する知見

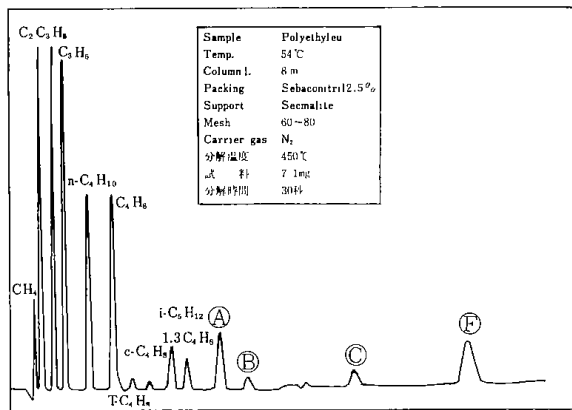


図12 ガスクロチャート

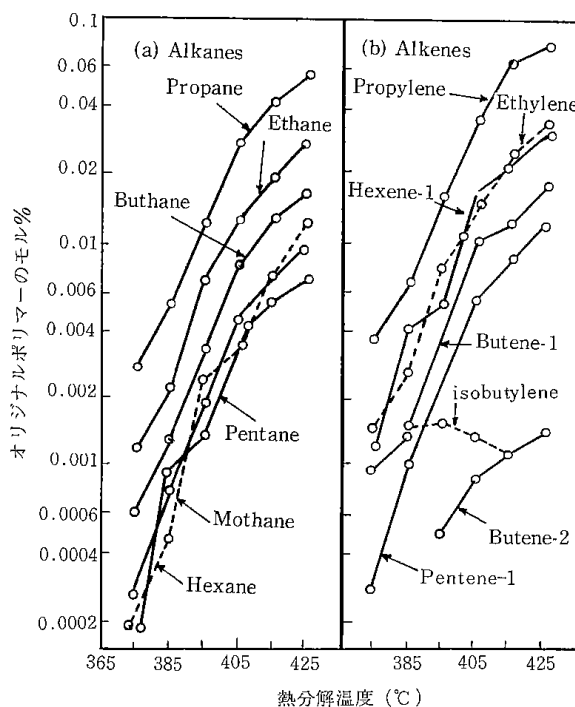


図13ポリエチレンの分解生成物(土屋氏ら作成)

がえられた。これらの知見をもとにして、流動層による熱分解および燃焼を行った。

4. 流動熱媒体装置による処理

4.1 液化処理

ポリスチレンのモノマーの合成は、ベンゼンとエチレンを合成してエチルベンゼンとし、エチルベンゼンの脱水素反応により、スチレンモノマーを合成する(図14)。スチレンは100°C前後に放置しておくだけで重合し、この分解と重合の平衡関係が図15である。400°Cでは100%分解し、100°Cでは分解することはあり得ず、長時間でモノマーはゼロになることを示している。

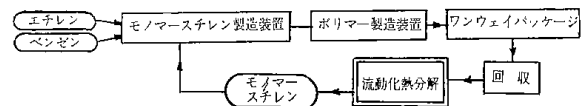


図14 廃ポリスチレンのモノマースチレンとして再資源化

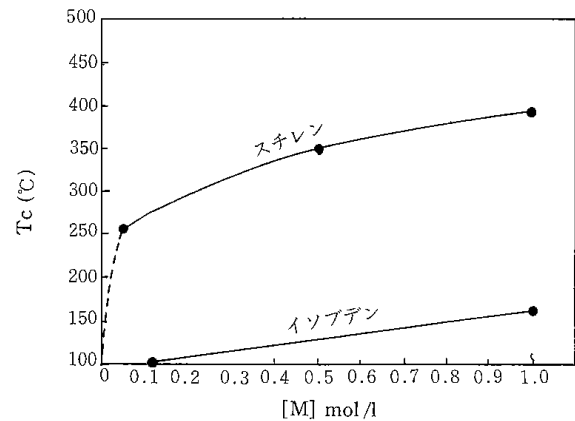


図15 天井温度

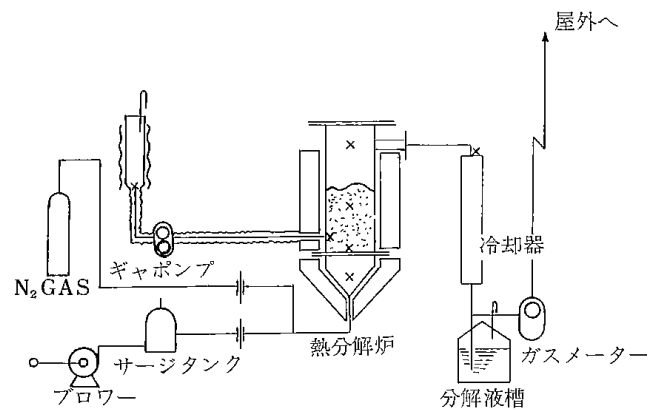


図16 熱分解液化実験装置

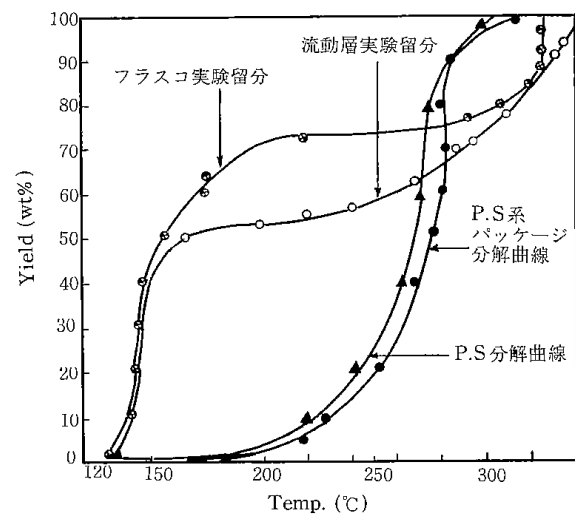


図17 熱分解および蒸留曲線

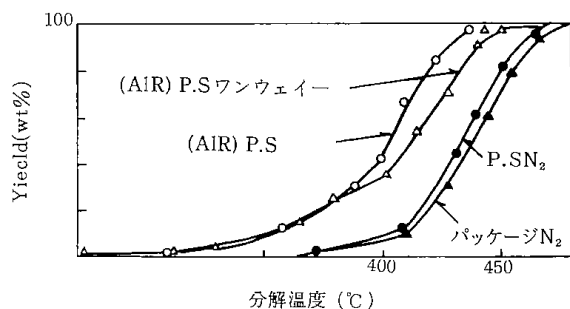


図18 空気の影響 (熱天ビンから)

図16の装置を用いてポリスチレンを処理した場合の生成油のエングレーおよび熱天ビンによる N_2 , Air雰囲気の違いを図17, 18に示した。

図16にある試験炉は110 mmφのものであり、分散板は開口比、0.1%, 孔径1.0mmの目皿板であり、0.3mmφの砂を熱媒体に使用し、流動化のための空気は U_{mf} 5 cm/sec であった。熱分解のための温度は350~600°Cにて実験をした。分解油の組成はモノマーが60%であり、残りは沸点が180°C以上のものがあった。

分解油と同時に生成する分解ガスは、メタンが3%含有するものであった。熱分解に必要な熱量は、廃ポリスチレンの一部を炉内で燃焼することで、すなわち、自然に燃えて得ることが出来た。熱媒体の砂には分解時のポリスチレンが付着固化するようなことはなく、流動状態をそこなうこともなく、層内の温度も均一であった。

流動層を用いた実験ではポリスチレンの他、ポリエチレン、ポリプロピレンなどについての処理も行った。

生成液は処理温度が低いと、ワックス状のものがえられ、処理温度が700°C近くなると非常に軽い油が得られ、不飽和化合物の芳香を発する。常温で液状のものは50%以上が硫酸に溶ける。この生成液の

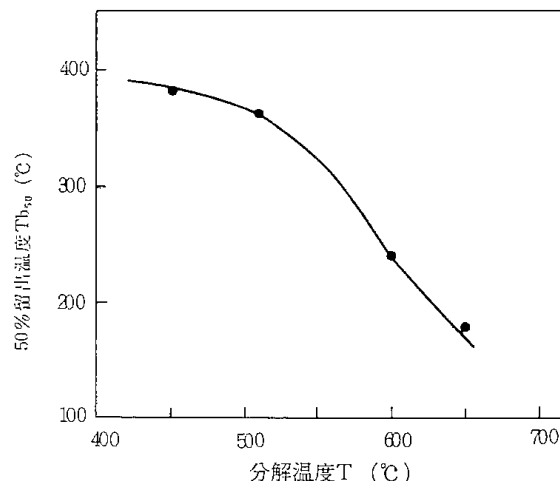


図19 生成Oilの50%留出点

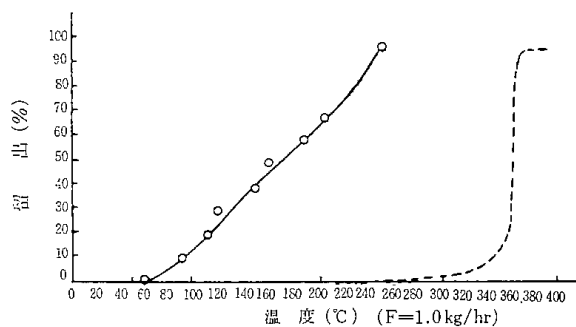


図20 分解液の蒸留曲線の例 (650°C分解) (F=1.0 kg/hr)

50%留出温度を図19に示す。また、650°Cで処理したものの蒸留曲線を図20に示した。比較のために乾留法による留出曲線を点線で示した。

550°Cで流動層を用いて処理したときの生成物をガスクロにより分析したところ、図21のごとくなった。これによると、550°Cでは、生成物の成分が C_{16} ~ C_{29} ぐらいの炭化水素化合物で、 C_{21} ~ C_{22} 成分がピークのようにあり、500°Cのばあいには、

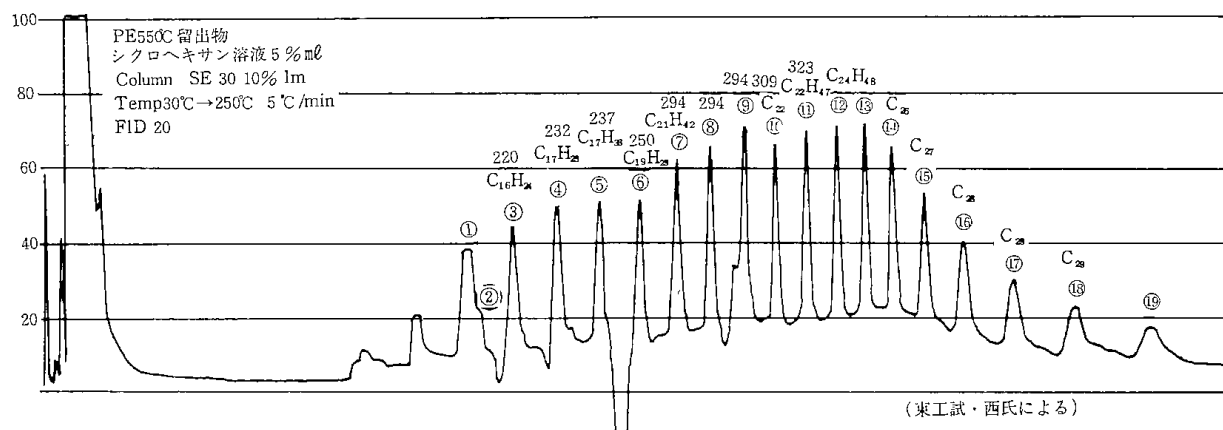


図21 ガスクロチャート

C₂₄～C₂₇化合物にピークがあった。

この方法によって、液の回収のみを目的とするばあいには、さらに検討を要するが、いままでに得られた知見によると、接触時間を短くし、流動化ガスの速度を遅くし、選択的反応を行う粒子を採用することによって、目的とする成分の液を温度コントロールだけで得ることが可能であると思われる。

図9の装置を使用したばあい、SBR, BRを対象にして、えられた主なものを表8に示した。タイヤ廃棄物を処理する場合にも、温度条件のみで連

表8 450℃におけるゴムの分解生成物の例

成分名	wt %	成分名	wt %
C ₂ , C ₅	15.5	C ₈	12.0
n-ヘキサン	22.2	トルエン	3.2
シクロヘキサン	8.8	C=C	2.5
他のC ₆	7.9	O	
ベンゼンなどC ₆	18.5	他	15.4

続的な液化処理が可能である。

ABS, BSは300～500℃で液化し、芳香族類や脂肪族の異性体が多く、ガソリンなどの高級燃料としてすぐれているようである。

4.2 ガス化処理

プラスチック廃棄物を単に燃焼してしまうのではなく、産業廃棄物や一般都市ゴミのなかから分離したものが得られるならば、これをガス化して、ガス燃料とし、あるいは有効ガスは分離回収して、ポリマー製造プロセスにリサイクルするか、他の合成原料として使用しようとの考えから、3の基礎的な実験の知見をもとにして、処理量が100～2,000kg/m² hrの流動層熱分解装置を試作して実験を行った。

用いた装置はステンレス製、内径108mm、反応管高さが140cm、目皿上が100cm、流動層部分が23cmのものであり、他に溶解槽、液を回収する冷却装置、ガスメーター、サイクロンなどを備えている。

燃焼法とほぼ同様な装置であるが、異なる点は流動化ガスが完全に酸素の存在しないような窒素ガス、スチーム、H₂、メタンやわずかな酸素を含んだガスである。この熱分解ガス化には加熱の必要があり、電熱による外部加熱、または熱風による内部加熱などの方法をとった。

熱損失を少なくするために、厚さ20cmの保温を行なうとともに、燃焼実験では砂などの流動熱媒体を循環して冷却したが、熱分解ガス化のばあいには媒

体の出入りをなくし、流動層からの排熱を利用して原料ポリマーと熱交換し、熔融して回収を図った。この熔融ポリマーを流体として装置内に供給した。使用した装置を図22に示す。使用した媒体粒子の性状は表9のようになっている。

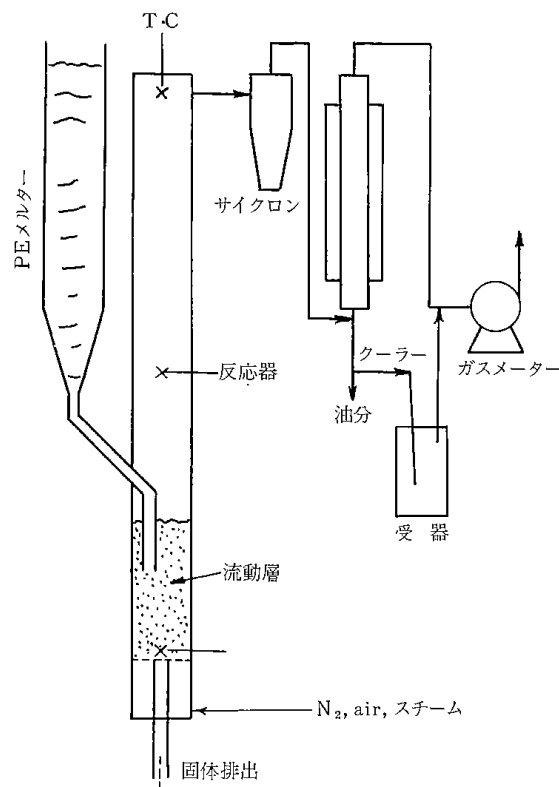


図22 フローシート

表9 粒子の性状

粒子	粒径 (mm)	真比重	Umf (cm/sec)
石炭灰	平均 0.21	2.58	3.0
砂	〃 0.19	2.50	4.0
砂	〃 0.31	2.53	5.0

(1) 操作法

プラスチック廃棄物の形状に関係なく、それらをメルターに投入し、200～300℃で溶かして、500～850℃に熱せられ、窒素ガスにより流動化している装置の分解層に流体ポリマーの供給量を弁や定量ポンプなどで調節して供給する。

流動層を形成するための流動化ガス速度は、流動化開始速度付近がもっともよく、それ以下の速度では供給ポリマーがスムーズに層内に入らず、供給管の閉鎖がおきたり、ガス速度が速くなると、全体に

かかる圧力が増すために供給量が少なくなったり、分解層内で十分な接触を受けずに、未分解で残るようなことがある。

試料供給速度は、滞留時間が長ければカーボンが多く生成し、短かければ液状物が多く生成するが、処理量が $100\sim 2,000\text{kg}/\text{m}^3\text{hr}$ の範囲では、ガスの対原料あたりの生成量にあまり変化がなく、カーボンと液の量に変化がみられた。

流動層内に供給された試料は媒体と接触して、操作開始時にはカーボンが生成し、媒体表面をおおってしまう。この生成カーボンの接触作用を受けて、層内に供給されたプラスチックは与えられた温度においてガス化し、粉状固体粒子とワックス状のものはサイクロンで回収され、軽油質は水冷によって回収される。残りは、ガスとしてガスメーターにより計量され、分析試料をとって、ガスクロにより分析し、他はパージしている。

流動層内における分解生成ガスの分布からみるとプラスチック原料はほとんど流動層内部でのみ分解を受け、上部空間における分解は数%以下であり、このことから接触分解が主であると思われる。

(2) 実験結果

生成物のガス、液、カーボンの各温度における生成割合の一例をポリエチレンについて行った結果を、図23に示した。流動層を用いたばあいには、

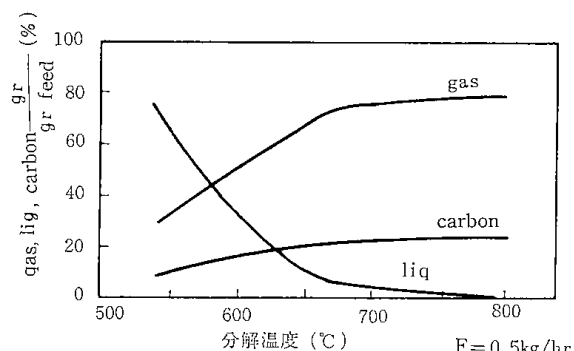


図23 温度による成分割合

ガスの発生が550℃ぐらいから始り、700℃ぐらいで急に増加し、800℃以上ではほぼ一定になる。

しかし、発生体積では温度とともに増加していることと、水素ガスの量が増加していることから、分解はさらに進行していると思われる。液の生成は500℃ぐらいが最大で、700℃を越えるとほとんど認められない。温度の上昇とともに液の軽質化が進んでいる。カーボンの生成は600℃ぐらいからはじま

り、800℃以上では重量増加があまりなく、そのかわり高度な炭化が進み、光沢をもったカーボンがえられた。

ポリエチレン以外のポリオレフィン（ポリプロピレン、ブチレン、ブテン系のポリマー、ポリスチレンなど）でも同様であるが、ポリマーからモノマーオレフィンの回収を目的として行なった実験のガス分析値を表10に示した。

表10 熱分解の結果の1例

	実験 1	実験 2
溶融槽温度 (°C)	250~320	250~320
熱分解温度 (°C)	720	800
反応塔にたいする原料供給量 (kg/hr)	1.0	0.54
流動化用窒素ガス (ℓ/hr)	720	720
カーボン析出量 (W%)	21.5	22
反応ガス量 (W%)	78.5	78
エチレン (W%)	40.0	52.5
メタン (W%)	15.0	18.0
水素 (W%)	10.0	15.0
残り C ₂ ~C ₄	35.0	14.5

このように、ポリエチレンからエチレンを得るための方法として、この方法がすぐれている。他の原料、たとえば、重油や灯油を原料としてオレフィンを製造するばあいには、その収率が39%であるのに比べれば、非常によい製造法といえる。ポリプロピレンのばあいにはプロピレン、ブチレンがおのこの約30%ぐらいあることから、ポリオレフィンは一様にオレフィン原料としてすぐれている。

熱分解温度は PS→PB→PP→PE の順に高くなり、生成物はこの順に沸点が低くなる。PE ではガス回収、PS では液回収の可能性を示す。

この流動層反応装置の問題点は予熱、加熱の方式、生成物の回収分離、供給方式、媒体の選択、ガス体の選択、装置の構造（目皿、径、抜き出し法）その他の問題と、処理量の増加、選択性の向上などがあるが、熱的には、カーボン、パージガスの燃焼により、カロリー的には充分補えるし、他の問題も実用化段階で充分解決可能であろう。

(3) 炭素材の開発

すべての有機化合物は炭素を含んでいる。それらは熱処理を行なうことによって炭化することが知られている。しかし、炭化過程やメカニズム、生成炭

化物の分析などについてはあまり知られていない。

炭素材の一つとして活性炭があるが、これは化学的、物理的な吸着材としてすぐれている。その使用量や用途も年々多く、広がっている。活性炭は、吸着性能の向上、微量物質の回収、選択的な吸着、脱離法などの使用方法を含んだ開発研究により、有用性はさらに高まるものと思われる。

当試験所では数年前から流動層を用いて、石炭やその他の原料から活性炭を製造する研究を進めているが、かなり大規模な装置(500 ㎥φ)により実用化実験に成功している。

この活性炭製造技術と、塩ビ、ユリア、フェノールなどの炭化しやすいポリマーの性質を知ったうえで、炭化处理、賦活処理を行なったところ、非常によい製品が得られた。

他のポリマーに就いても、原料の化学構造がわかっているゆえに、炭化プロセスの解明が容易で、条件しだいでは人工的に目的に応じた炭素材を合成、製造することが出来ると思われる。ポリエチレン、ポリプロピレンなどに就いても800℃以上で25 wt%が炭化物として製造される。この分野の研究が推進されるべきであろう。

5 500 ㎥φ流動層によるパイロットテスト

これまでの基礎的な実験にもとづいて、ポリスチレンの流動層による液化処理プラントを実用化するために、500 ㎥φ流動層によるパイロットテストを行った。技術開発の流れについてはすでに述べた。各要素の内容、実験結果について以下に述べる。

5.1 基本ユニット

500 ㎥φ実験での流動層熱分解装置のフローシートを図24に、また流動層反応器の概略図を図25に示した。

(1) 流動層ガス分散板

ガス分散板にはいろいろな形式があるが、現在のところ、分散板の設計法が確立されていない。本実

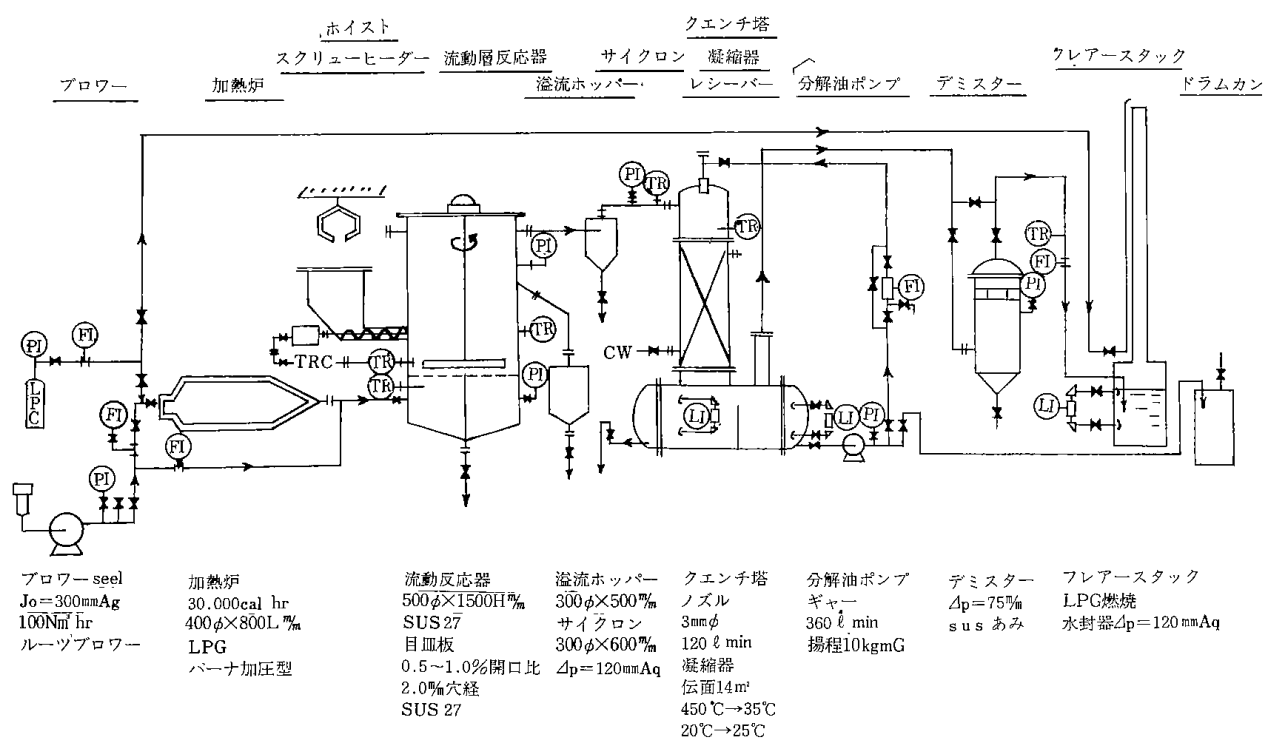


図24. 500 ㎥φ 流動層反応器による実験フローシート

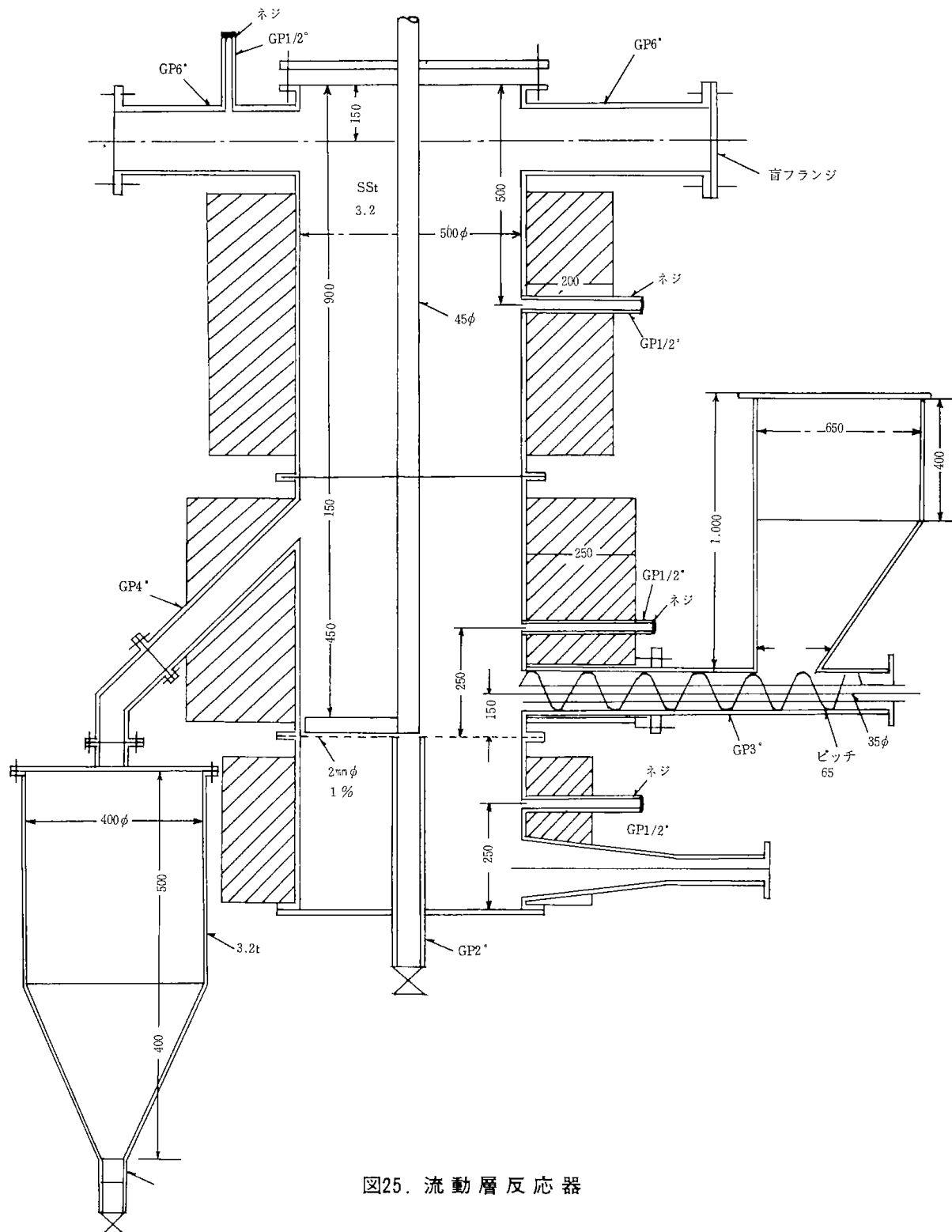


図25. 流動層反応器

(72)

験では、単一ノズルでの式を便宜的に分散板の設計に使用した。分散板は数種製作し、各ケースについて実験で確認し、適当なものを選定した。

$$\Delta P_{mf} = \frac{W_b}{A_T} = L_{mf}(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_g) \frac{g}{g_c} \dots\dots\dots (1)$$

$$\rho_s \gg \rho_g \quad g \doteq g_c$$

であるから

$$\Delta P_{mf} = L_{mf}(1 - \varepsilon_{mf})\rho_s \dots\dots\dots (1')$$

$$U_{or} = C_{or} \left(\frac{2g\Delta P_{or}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2)$$

C_{or} は、

$$R_{et} = \frac{D_T \rho_g U_o}{\mu}$$

との関係から図26より求め、(2) に C_{or} を代入する。 ΔP_{or} は $\Delta P_{or}/\Delta P_{mf}$ を適当に決める。

$$\text{開孔比 } m = \frac{U_o}{U_{or}} \times 100$$

として%で表わす。

オリフィス径は、流動粒子やその他の条件により、経験的に求められる。本実験で用いた分散板は、孔径2mm、開孔比1.0%のものがよい結果を示すようである。

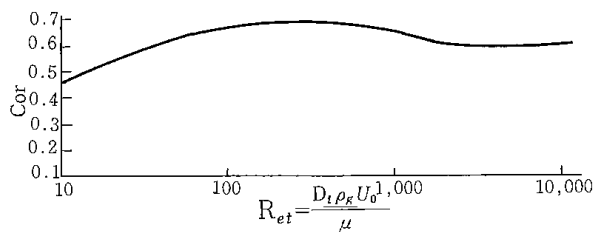


図26 単一ノズルの R_{et} と C_{or} の関係

(2) 原料供給機 (スクリーフィーダー)

原料廃プラの供給量によって、流動層内反応温度を制御する関係上、安定な原料供給が重要であり、
1) 原料が融解しないこと 2) 炉ガスがシールできること 3) 供給量が一定していること等の、安定供給に必要な条件を満たすスクリーフィーダーの構造に工夫をこらした。

(3) 攪拌機

供給された廃プラを速かに流動層内に分散させるため、攪拌機を用いた。回転速度は、10~30rpmとした。

本実験での流動層は、 $U_o/U_{mf} = 2 \sim 3$ 程度とかなり濃厚な流動層を形成しているから、廃プラスチックの分散性という面から見た攪拌効果は大きいよう

に思えた。しかし熱分解反応に対する攪拌機の効果は、実験では確かめられなかった(図27参照)。

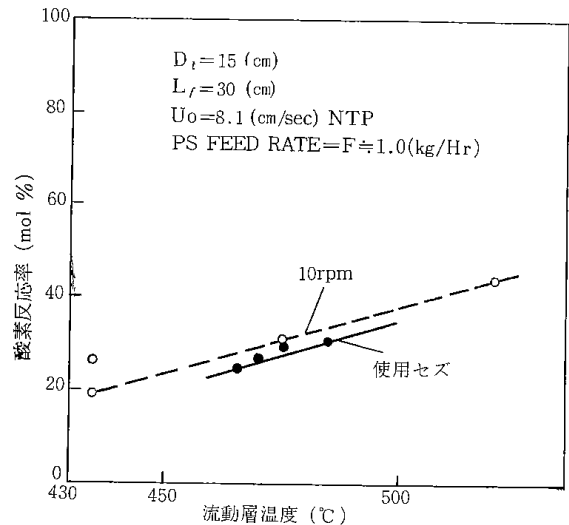


図27 攪拌効果の影響

(4) クエンチ塔

分解ガスの冷却には、ダイレクトクエンチング方法を用い、クエンチングオイルには分解油をリサイクルした。

クエンチ塔の分解タール、ピッチ等の付着はまったく見られず、重質油分解の際に見られる。タールピッチの生成はなかった。これは本プロセスの特長のひとつである。

(5) 凝縮器 (熱交換器)

この凝縮器内で、クエンチングされた分解ガスを再度冷却する。ここでもタール等とチューブへの付着は見られない。

(6) レシーバー

分解ガスと凝縮液を分離する役も兼ているので、レシーバーの底面にはセキを設け、分解油と分解生成水とを十分静置分離できるようにした。分解油と分解油はエマルジョンを作らず、簡単に静置分離される。

(7) デミスター

分離生成は比較的蒸気圧が高いので、凝縮器では十分に凝縮されず、分解ガスに同伴されて排出される。この処理について、ステンレス製のデミスターを用いたが ($\Delta P = 70 \text{ mmAq}$) 十分に効果を上げることが出来なかった。

分解条件により排ガス量が変化するので、常時LPGパイロットバーナを燃焼させておく。排ガス流速を2 m/sec以上に設計し、失火時の逆火等の不測の事態を考え、安全対策としてフレイムトラップ

表11(B) 500mmφ 流動装置における分析結果

Run No.	生成ガス分析結果 <mol %>					生成油分析結果 <wt %>					
	試料採取場所	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	試料採取場所	ベンゼン	トルエン	エチルベン	スチレン	その他
003						受器ボトム	4.9	6.7	2.9	41.7	43.8
004	受器出口	85.9	7.6	6.3	0.2	クエンチ塔前	0.2	0.1	0.1	50.2	49.4
005	受器出口	82.3	5.1	8.7	3.9	クエンチ塔前	2.2	3.1	1.3	45.0	48.4
006	受器出口	83.8	5.6	9.2	1.4	受器ボトム	0.0	0.2	2.8	51.6	45.4
007	受器出口	84.8	5.7	8.5	1.0	受器ボトム	0.4	0.5	0.2	50.0	48.9
008	受器出口	83.7	4.5	11.3	0.5	受器ボトム	0.1	0.3	0.6	51.0	48.0
009	受器出口	83.3	6.7	9.7	0.3	受器ボトム	0.0	0.0	0.3	49.5	50.2
010	デミスター出口	82.7	6.0	10.8	0.5	受器ボトム	0.1	0.2	0.5	48.3	50.9
011	受器出口	84.1	2.5	12.3	1.1	受器ボトム	0.0	0.1	0.1	49.5	50.3
012	受器出口	79.4	1.4	15.3	3.9	受器ボトム	0.0	0.1	0.9	51.9	47.1

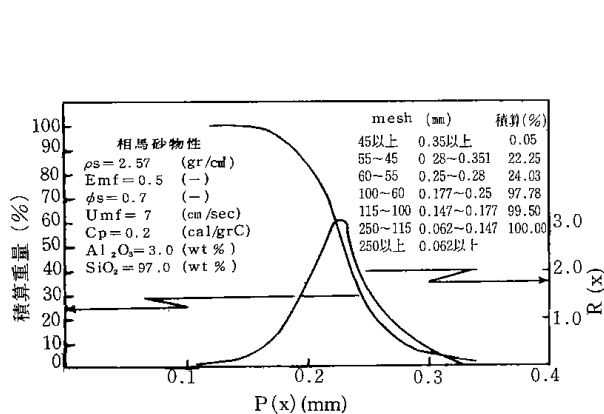


図29 流動砂の粒径頻度分布と物性

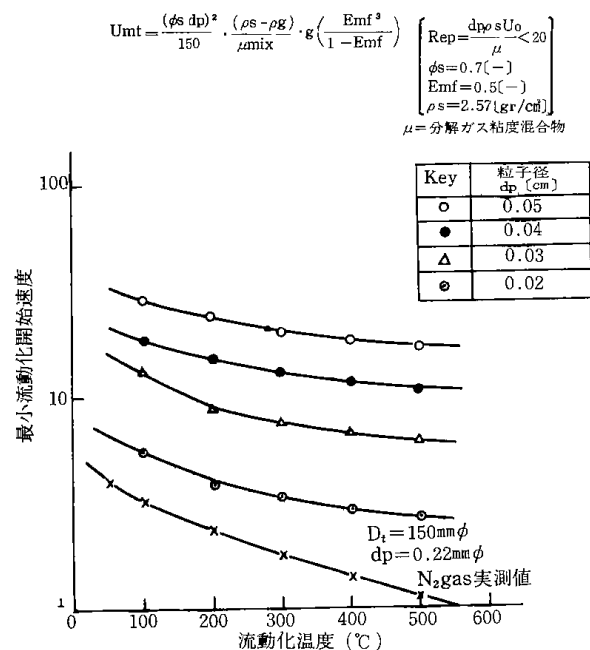
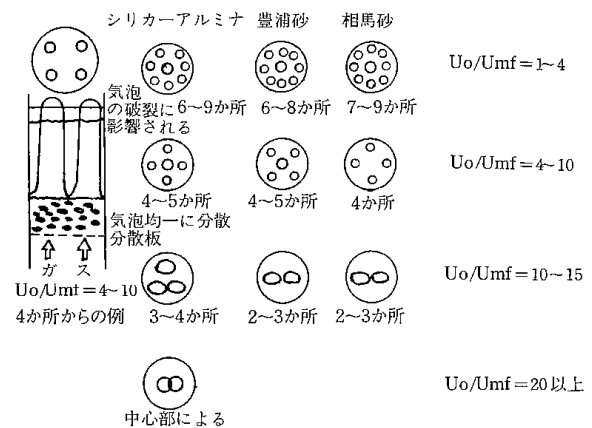
図30 各温度における U_{mf} の理論値と実測値

図31 流動層の気泡発生状況 (流動層上部からの観察)

$Emf = 0.47$ (-) $D_t = 60$ (cm)
 $U_{mf} = 4.0$ (cm/sec) $L_c = 60$ (cm)
 $dp = 0.202$ (mm)
 $\rho_s = 2.65$ (gr/cm³)
 $\phi_s = 0.7$ (-)

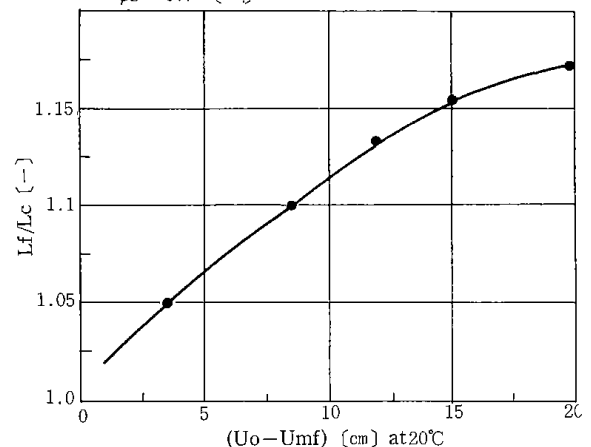


図32 流動層の層膨脹

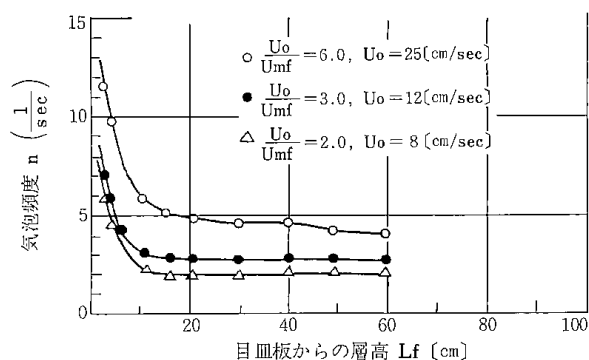


図33 流動層軸方向の気泡頻度

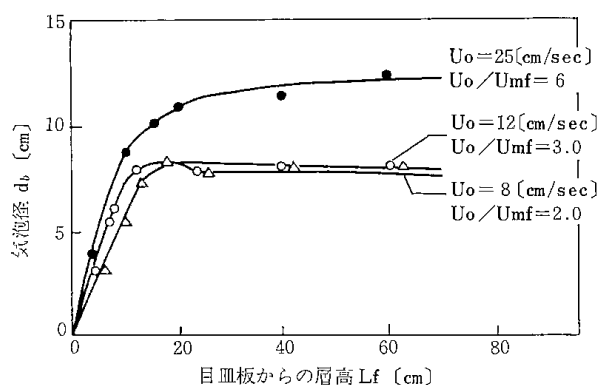


図34 流動層軸方向の気泡径

ただ実測によると、理論値よりもいくぶん低い値になるようであり、吉田らの研究によっても指摘された程度の理論値からのずれをわれわれも経験した。

これは、流動化ガスの粘度が温度上昇に伴って増加するので、流動化ガスの浮力が増したことによる。したがって U_o/U_{mf} の値で流動状態を示すのが合理的なように思える。

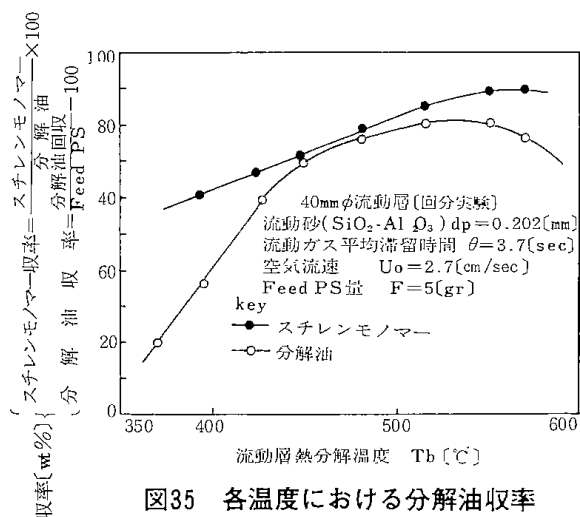


図35 各温度における分解油収率

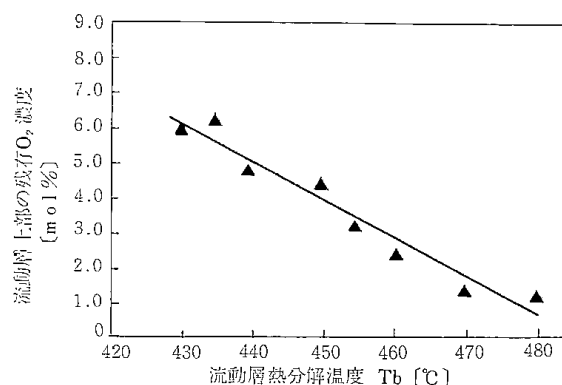
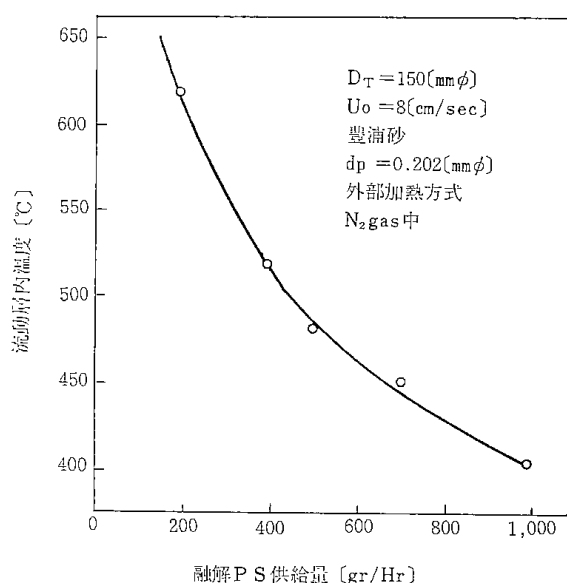
図36 流動層上部の残存O₂濃度と分解温度の関係

図37 反応温度と供給量の関係

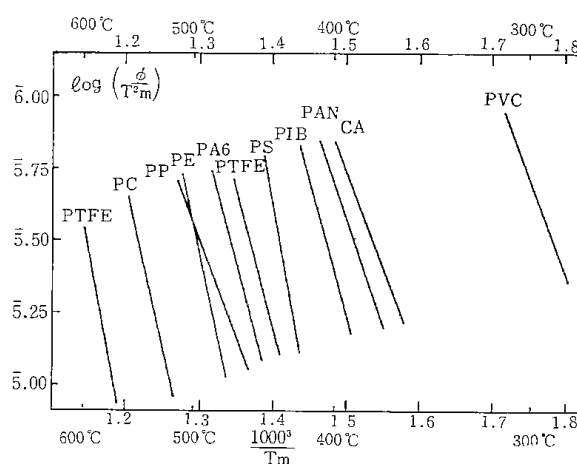


図38 窒素中におけるKプロット一覧

(2) 分解温度の影響

図35に示したように、550°C前後に分解油収率の最大値がある。分解油中のスチレンモノマー量も、ほぼこれに対応している。450°C以上ではダイ

マー、トリマー程度の重質分に分解されている。

酸化反応が温度の増加に伴って、反応率が増加することが図36の結果から知ることができる。この結果は別項の反応器の制御に重要な情報を与えた。

外部から反応器を加熱する助燃方式では、図37のとおり反応温度が上昇するとプラスチック分解量が減少する。

これは分解生成ガスの持ち出す熱や、熱ロスが増加するためである。

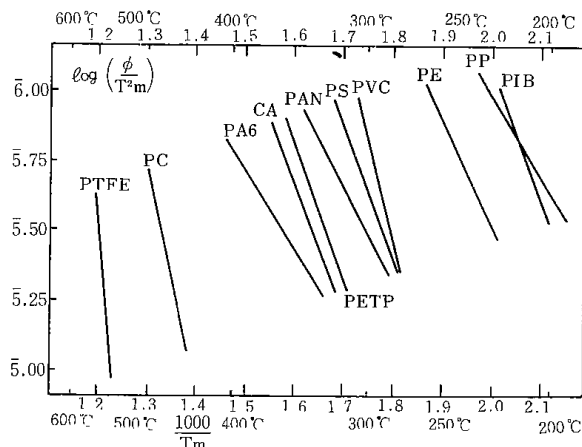


図39 酸素中におけるKプロット一覧

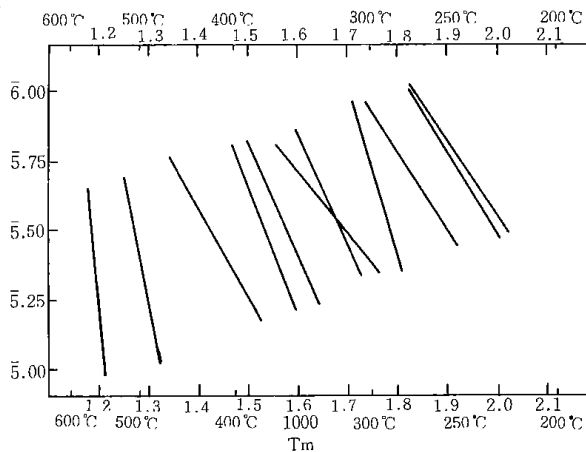


図40 空気中におけるKプロット一覧

プラスチックの種類によって、分解油収量の最大値を示す反応温度は違いがあり、琴寄らの実験等図38~40によっても定性的にいえる。

(3) 酸素濃度の影響

DSC (差動熱量計) による N_2 gas と、AIR 中のPS熱分解反応の違いについて、図41の結果を得た N_2 gas 中よりも、低温側420℃前後に2つのピークがみられた。

また、分解油収率も O_2 分圧に影響されそうである

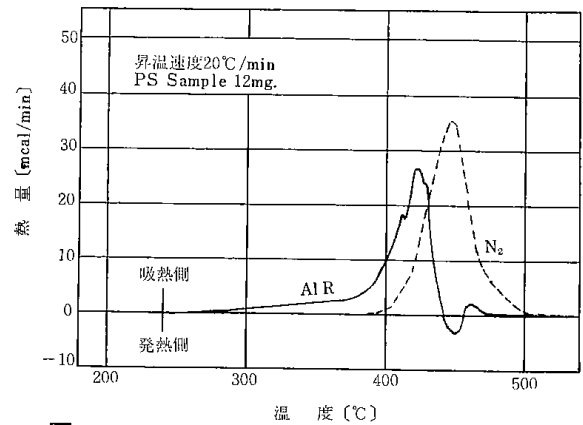


図41 DSC (差動熱量計による N_2 GasとAirの違い)

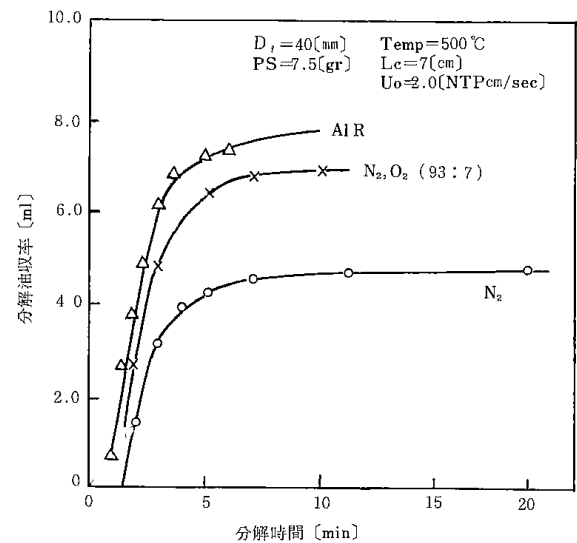


図42 O_2 濃度の違いによる分解油収率

(図42)。 N_2 よりも O_2 が若干混入している方が分解油収率が上がることは興味がある事実だ。

また、琴寄らの実験によると、 N_2 、AIR、 O_2 のgas 雰囲気によって、活性化エネルギー等の物性値が変ってくるようである(表12)。

部分酸化による熱分解反応では、操作範囲が広いほど反応器の制御性は良くなるから、 N_2 gas 等の不活性な流動化ガスを使用するよりも、AIRや O_2 が若干混入されたSteam等を流動化ガスに使用した方が有利と思われる。

(4) 反応の制御, 反応器の安定性

流動層に送入された廃プラと、酸素の酸化反応が不完全であると、反応器空間部の O_2 濃度が濃くなり反応器上部の過熱が起こり、ついには反応の制御が不可能になる。

実験結果から、流動層を出た反応器空間部分の O_2 濃度を6%以下に抑える。また、流動層での O_2 酸化

表12 D T G A 法による代表的熱可塑性樹脂の熱酸化分解反応に関する動力学的結果

	mp	t _{max} . °C (at 5°C/min)			Act. Energy (kcal/mol)			ln A			k (min ⁻¹)		
	(°C)	air	O ₂	N ₂	air	O ₂	N ₂	air	O ₂	N ₂	air	O ₂	N ₂
Polyethylene	120	248	226	473	14.7	17.1	53.6	12.6	15.9	34.8	0.20	0.20	0.30
Polypyropylene	obscure 143 ?	226	193	456	13.6	14.0	35.8	12.1	13.7	22.8	0.15	0.25	0.27
Polyisobutylene	—	221	199	389	12.4	22.7	41.8	11.1	25.2	30.8	0.21	0.41	0.37
Polyacrylonitrile	obscure	293w*	284w	369	11.2w	13.8w	32.1	7.83w	10.6w	23.8	0.12w	0.15w	0.25
Polystyrene	obscure	302	279	422	20.8	20.8	62.0	16.7	17.5	44.3	0.22	0.25	0.74
Polyvinylchloride	124 ?	282	280	282	34.2	34.2	34.2	30.4	30.4	30.2	0.50	0.50	0.45
Polyethyleneglycolterephthalate	229	337	313	435	20.6	21.7	42.8	15.3	17.2	29.2	0.19	0.25	0.30
Polyamide PA 6	215	387	329	447	14.8	13.1	12.0	9.14	8.82	28.6	0.12	0.12	0.30
Cellulose triacetate	157	353	317	358w	22.8	18.7	29.4w	16.7	14.3	22.0w	0.20	0.18	0.25w
Polycarbonate	220	477	452	526w	34.6	37.0	49.0w	21.4	24.3	29.8w	0.17	0.25	0.25w
Polytetrafluoroethylene	325	551	544	566w	73.0	124.0	60.0w	43.4	75.4	39.2w	0.30	0.37	24.6w

*w indicates the case in which K-plot is based on the mid-points of weight loss curves.

Atmospheres are under normal pressure.

率を70%以上にするとよい。

O₂酸化率を70%以上にするには、1) 流動層を高くし、ガス側からみた滞留時間を長くとり、2) できるだけ流動化条件を $U_0/U_{mf} = 1 \sim 4$ に保持する、3) 原料供給・分散を均一にすることが必要であ

通常運転では、上述のような反応器上部過熱といった問題は起こらないが、流動層内に、十分O₂との酸化熱を吸収するプラスチックが存在しないと反応温度は高温側にずれる。

また、過剰に廃プラが存在すると(供給されると)反応温度を低温側にずらすので、酸化による発熱と分解による吸熱をバランスさせることが大切である。スタートアップの際のように、非定常時の反応系では、この流動層反応器の安定性が最も重要な問題となる。

プラントのスケールアップの際にも、この反応の

制御問題と反応器全体の熱収支問題が重要事項となる。

500%φ流動層反応器の100 hr運転によって、プラスチック供給量のみで反応器が安定に制御できた。これは本プロセスの重要な特徴点のひとつである。

(5) 生成分解油の燃焼結果

表13に生成分解油の燃焼テスト結果を示した。分解油燃焼に使用したバーナは、蒸気噴霧式で分解燃焼は良好で灯油なみの燃焼を示した。

バーナガンへのカーボンの堆積も、短期間の実験ではあったが、重油よりも少なく、通常用いられる内部混合型バーナにより燃焼可能であることが確かめられた。分解油の代表的な性状、組成を表14に示す。

表13 廃ポリスチレンの熱分解回収油の燃焼試験結果

項	目	値
油 量	[l/hr]	290
バーナ前油圧	[kg/cm ² G]	3.2
バーナ前空気圧	[kg/cm ² G]	4.2
油 温	[°C]	40
ウインドボックス圧力	[mmH ₂ O]	52
炉内圧力	[mmH ₂ O]	3
ダンパー上流圧力	[mmH ₂ O]	350
ダンパー開度		3.4
CO ₂	[%]	12.0
フレイム長さ	[m]	0.8
フレイム径	[m]	1.2
備 考		燃焼良好

6 結 語

500%φ流動層反応器による、実験の目的であった長期安定操業条件の把握について、100時間運転によって基本的な技術の確立をみた。分解カーボンの発生も、実験当初予想したよりもきわめて少なく、カーボントラブルによる反応装置の閉そくがまったく見られなかった。また反応器の制御も原料廃プラ供給量によって自由に反応速度が制御できる。空気送入による部分燃焼方式では反応器空間部でのO₂濃度を数%以下にコントロールできたこと、流動層内温度より反応器上部が高くなる、といったアフターバーニングの現象も起こさず、長期的に安定した熱分解が行われた。

加えて、酸化発熱反応と分解吸収熱反応を同時に制御性の良い部分酸化熱分解技術が確立されたことは、本実験の大きな成果であった。

今後建設される廃プラスチック処理プラントや古タイヤ熱分解油化装置の基本的技術が、この実験によって確認された。

さらに進んで、都市ゴミ熱分解油化やガス化、石炭のガス化技術に応用され得るであろう。

当総説は

西崎寛樹,「熱分解法によるプラスチック廃棄物の処理と資源化」, PPM, **3** [1] 38(1972)

西崎寛樹,「流動層によるポリスチレンの熱分解」, PPM, **4** [6] 57(1973)

西崎寛樹・伊勢隆,「流動層による廃プラスチックの熱分解油化」, 熱管理と公害, **26** [7] 33(1974)をまとめたものである。研究段階から発表まで種々の協力をして下さった北開試の各位, 共同研究にあたった日揮(株), 出版社, 原稿の整理をして下さった方々に深く感謝致します。

〔記号〕

A_T	: 流動層断面積	[m^2]
d_T	: オリフィス穴径	[m]
D_T	: 流動層径	[m]
$\bar{d}_P$	: 平均粒子径	[m]
C_{or}	: オリフィス係数	[—]
g	: 重力加速度	[cm/sec^2]
g_c	: 加速係数	[$gr.cm/sec^2$]
L_{mf}	: 最小流動化時の流動層高	[m]
L_c	: 充填層高さ	[m]
L_f	: 流動層高さ	[m]
ΔP_m	: 流動層の圧損	[kg/m^2]
ΔP_{or}	: 分散板の圧損	[kg/m^2]
Re_t	: オリフィス中のレイノルズ数	[—]
Re_p	: 粒子のレイノルズ数	[cm/sec]
U_{mf}	: 最小流動化開始速度	[cm/sec]
U_0	: 空塔基準の平均ガス流速	[cm/sec]
U_{or}	: オリフィスを流れるガス流速	[m/sec]
ϵ_{mf}	: 流動層空隙率	[—]
ρ_s	: 粒子の真密度	[gr/cm^3]
ρ_g	: ガスの密度	[gr/cm^3]

表14 分解油の組成・性状

1) 分解油組成〔代表例〕		
ϕ	0.023	[wt%]
$\phi-CH_3$	0.810	[wt%]
$\phi-CH_2-CH_3$	0.402	[wt%]
$\phi-CH=CH_2$	62.525	[wt%]
Dimer 溜分	9.43	[wt%]
Trimer 溜分	20.44	[wt%]
高沸点溜分	6.37	[wt%]
合 計	100.0	[wt%]
2) 分解ガス組成		
N_2	68.4	[wt%]
O_2	1.0	[wt%]
CH_4	2.0	[wt%]
CO_2	22.9	[wt%]
H_2O	0.6	[wt%]
 $-CH=CH_2$	5.1	[wt%]
合 計	100.0	[wt%]
3) 分解油性状〔代表例〕		
比 重	0.948	[g/m^3] at 25°C
引火点	37.0	[°C]
流動点	-40	[°C]
粘性係数	1.334	[$g/cm \cdot sec$] at 20°C
発熱量	9,510	[kcal/kg]
残炭量	5.20	[wt%]
S 分	0.02	[wt%]
灰分分	0.06	[wt%]
水 分	0.5	[wt%]

μ	: ガスの粘度	[$gr/cm \cdot sec$]
ϕ_s	: 粒子形状係数	[—]

〔参 考 文 献〕

- 1) 西崎ら) 化学工学第37年会前刷集(春季)(1972)
- 2) 西崎) " 第39年会 " (1974)
- 3) 三井ら) 燃料協会誌 **48**[501]P.54 (1969)
- 4) 吉田ら) 化学工学第6回秋期会前刷集 (1972)
- 5) 遠藤ら) 化学工学第38年会前刷集(春季) (1973)
- 6) 産業安全研究所報 (1973)
- 7) D. Kunii, O. Levenspiel "Fludization Engineering" Jon. Wiley, New York. (1969)

ポリスチレンの水素化分解

広沢邦男, 森田幹雄, 三井茂夫

1 緒 言

水素化分解法によりポリスチレン廃棄物から再利用可能な資源を回収するための基礎的な検討を行った。

スチレン系樹脂の熱分解反応については、樹脂の種類¹⁾の識別や材料としての熱的安定性を調べるために、熱分解ガスクロマトグラフや熱天秤などを使用して検討がなされ、かつ、廃棄物処理方法としても熱分解法は鋭意検討されている。

ポリスチレンが350℃以上で加熱されると選択的にスチレンモノマーに転化することは、古くから知られていることであるが、²⁾スチレンモノマーが反応性に富み不安定であることや共重合体が多種類にわたって存在していることもあって、スチレン系樹脂廃棄物からスチレンモノマーを選択的に回収することには困難な面が多い。しかし、スチレンモノマーをエチルベンゼンに転化して安定化すると扱いが容易となり、再利用も容易になると考えられる。

武末は、発泡スチロール廃棄物からエチルベンゼンの回収を目ざして水素化分解実験を行い、触媒と反応諸条件を検討した。そして、水素化分解触媒として漆原ニッケルが最も好ましい触媒であると報告している³⁾。

著者らは、これまでに塩化亜鉛の水素化分解反応に対する触媒活性について検討を重ね、塩化亜鉛が高沸点化合物や縮合多環化合物に対しては活性を示すが、ベンゼン単環分子には不活性であることを明らかにした。⁴⁾この結果から、ポリスチレンをエチルベンゼンなどのアルキルベンゼンに転化するために、塩化亜鉛が適した触媒になり得ると考えた。

ポリスチレン廃棄物からアルキルベンゼンを回収することを目的として、無触媒下および塩化亜鉛存在下でポリスチレンを水素化分解し、水素化分解生成物、水素化分解反応諸条件について検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試料の性状と実験装置

試料として用いたポリスチレンは、市販汎用されているビーズ状のもので、粘度平均分子量275,000, 比重1.086g/cc, 灰分0.05%の性状のものであった。図に熱重量減少曲線を示した。

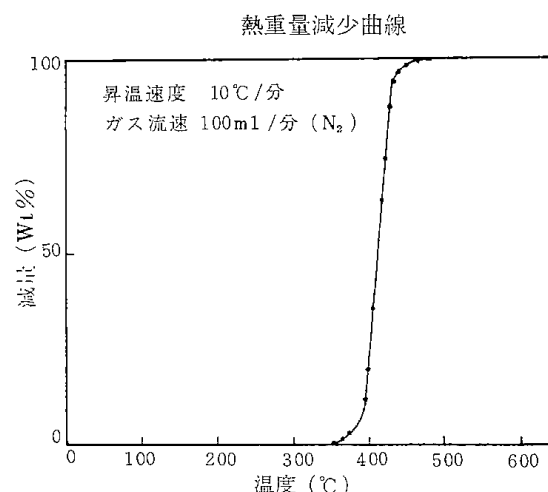


図 試料ポリスチレンの性状

水素ガスは市販ボンベ詰めのを、触媒としての塩化亜鉛は和光純薬工業社製特級品をそのまま用いた。

実験装置には、SUS32製の電磁誘導攪拌式オートクレーブを使用し、攪拌翼にはプロペラ型のものをを用いた。

2.2 実験方法および生成物の分析法

オートクレーブに試料ポリスチレン7gと所定量の塩化亜鉛を入れて水素を詰めたのち、500r.p.m.で攪拌しながら、4℃/minの昇温速度で所定の反応温度まで昇温し所定の時間反応させた。反応終了後オートクレーブを放冷し、ガスはガスホルダーに移しガスクロマトグラフィーにより分析した。分析条件は3%スクアラン5mカラムを用いてC₁~C₅炭化水素ガスを測定し、モレキュラーシーブ5Aカラム

1 mを用いて水素とメタンを分析した。そして、これら二つの結果から水素化分解により生成したガス量を求めた。

液状生成物はスポイトで取り出し、小型の単蒸留装置に移して蒸留し180℃留分量（アルキルベンゼン類が留出し終る）を求めた。また、エタノールとベンゼンを溶媒としてソックスレー抽出器を用いて抽出し、エタノール不溶分（未反応量+炭化量）、ベンゼン不溶分（炭化量）についても求めた。

180℃留分の定性定量分析は、ガスクロマトグラフにより行った。測定条件は30%アピエゾングリースL5mカラムを用い、130℃、N₂キャリヤー流速30ml/minの条件であった。また、一部の成分の測定には、ガスクロマトグラフで分取後、IR、NMRの測定も合わせて行なった。

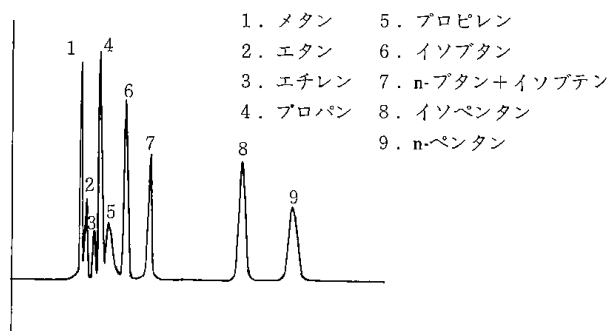
3 実験結果と考察

3.1 無触媒下における水素化分解

3.1.1 水素化分解生成物

反応温度375℃、反応水素圧100~110kg/cm²、反応時間30分、無触媒下での水素化分解生成物のガスクロマトグラムの一例を図1(a)(b)に示した。

(a) 水素化分解ガス



(b) 液状生成物

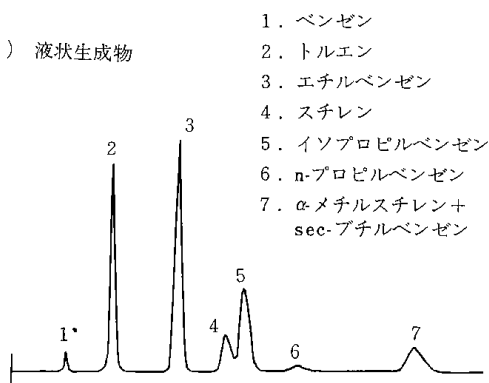


図1 水素化分解生成物のガスクロマトグラムの一例

水素化分解ガスは、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、イソブテン、イソペンタン、ノルマルペンタンであった。エチレン、プロピレンなどの不飽和炭化水素ガスは、反応の初期段階では多く確認され、水素化分解反応が進むに従って減少し、さらに反応が進行すると不飽和炭化水素ガスは検知されなくなる。

液状生成物中の180℃留分組成は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、イソプロピルベンゼン、ノルマルプロピルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、イソブチルベンゼンであった。スチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレンなどの不飽和アルキルベンゼン類は、水素化分解ガスの場合と同じ傾向を示し、水素化分解反応の初期では多量に確認されるが、反応が進行するにしたがって減少し、やがては確認されなくなる。

3.1.2 反応条件の影響

水素化分解反応温度：反応水素圧100~110kg/cm²、反応時間3時間の反応条件下において、反応温度の影響を検討した結果を図2(a)(b)(c)に示した。

(a) 反応率

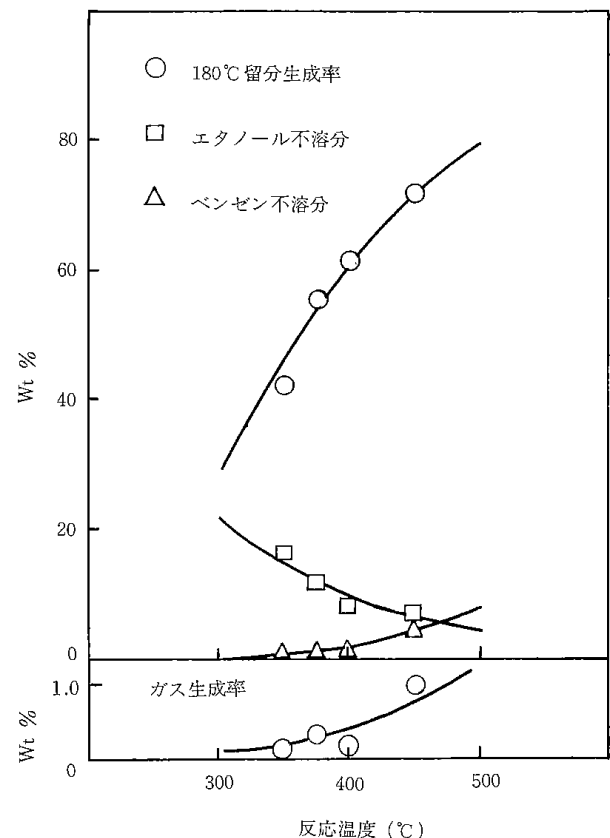
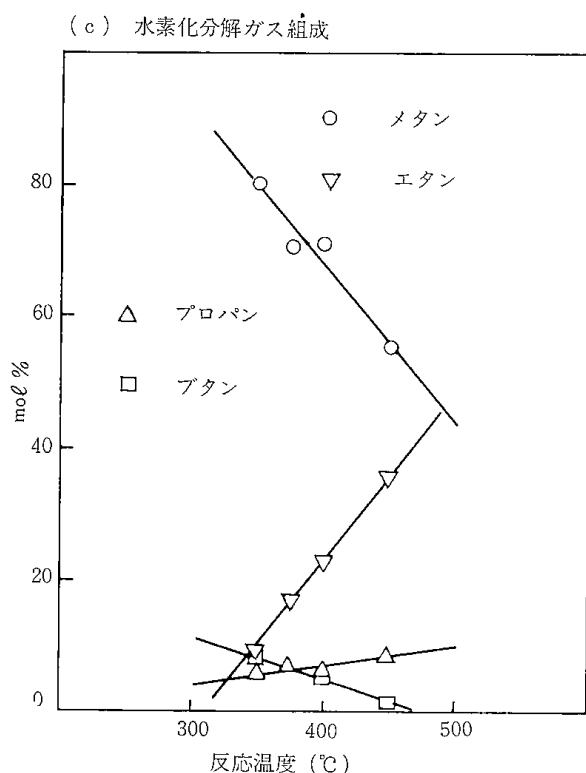
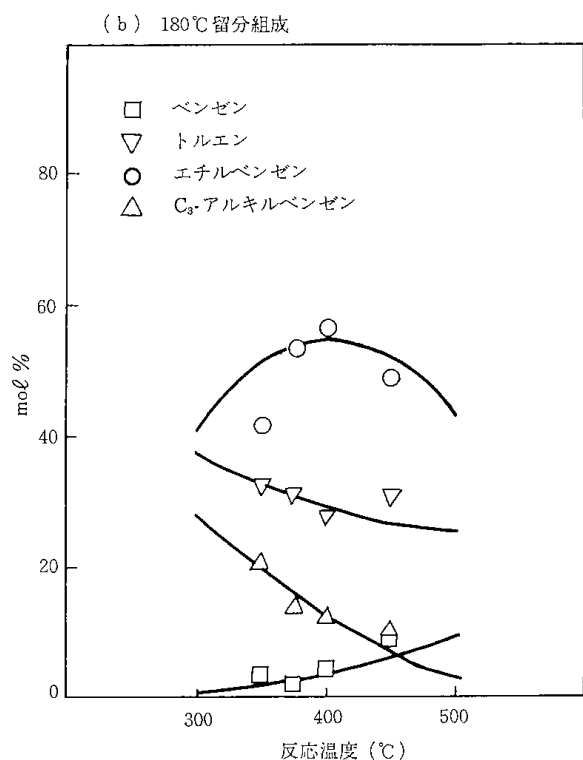


図2 水素化分解反応温度の影響



反応温度が高い場合ほどエタノール不溶分は減少し、これに対してガス生成量, 180℃ 留分生成量が増加してさらに、ベンゼン不溶分 (炭化量) も増加して水素化分解反応が進行したことを示している。

180℃ 留分の主成分はエチルベンゼンであり, 350℃ での42%から 400℃ で58%と極大を示し, 450℃ では48%へ減少している。トルエンも180℃ 留分の主成

分の1つであり, 反応温度が高い場合ほど生成物中に占める割合は減少している。また, C₃-アルキルベンゼン類も同じ傾向を示した。これとは逆に、ベンゼンはこれらの減少分だけ増加している。

水素化分解ガス組成は, 反応温度が高くなるほどエタン, プロパンの量が多くなり, メタン, ブタン類が少なくなっている。この傾向は, ベンゼンが反応温度の高いほど増加する傾向と合せて考えると, 脱アルキル反応が逐次的に併行して生起していて, それぞれのガスが生成するアルキルベンゼン類の量的な割合と脱アルキル反応速度が異なるためとして説明されよう。

水素化分解反応圧: 反応温度400℃, 反応時間3時間の反応条件下において, 水素反応圧力の影響について検討した。この結果を図3(a)(b)に示した。

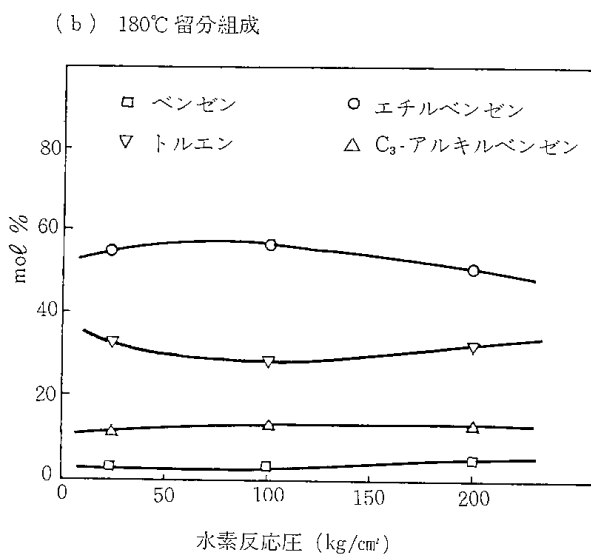
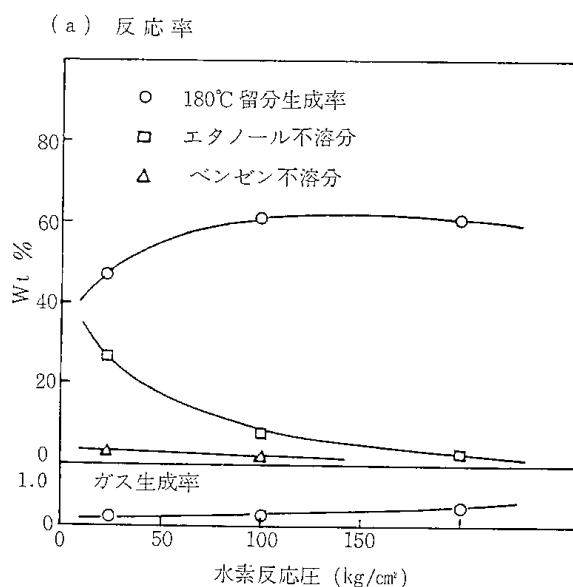


図3 水素反応圧の影響

水素反応圧が高くなるにつれて、180℃留分生成量が増し、エタノール不溶分、ベンゼン不溶分が減少して、水素化分解反応が一層進行することを示している。

180℃留分組成は、水素反応圧に影響されることなくエチルベンゼンが約50%、トルエンが約30%を占めほぼ一定であった。

これらのことは、水素反応圧が高いほど水素化分解反応を一層促進させるが、水素反応圧を変えることによってエチルベンゼンの生成反応などの特定な反応を促進する効果はないことを示している。

水素化分解反応時間：水素反応圧100~110kg/cm²、

反応温度450℃、400℃、375℃の反応条件下で反応時間の影響について検討した。この結果を図4(a)(b)(c)(d)に示した。

液状物の生成量は、いずれの反応温度の場合にも反応時間の経過とともに増すが、その中に占める180℃留分の生成量は平衡値に達するような傾向を示した。これは、スチレンの二ないし三量体成分にまで分解された生成物が、それぞれの反応温度ではもはや分解され難くなったための現象であろうと推定される。

180℃留分の組成は、450℃と400℃の反応温度では反応時間に関係なくほぼ一定であった。このことは水素化分解反応がほぼ同一の反応経路で進行していることを示している。一方、375℃の反応温度の場合には、反応の初期生成物中にスチレンや α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンが確認され、反応経路が

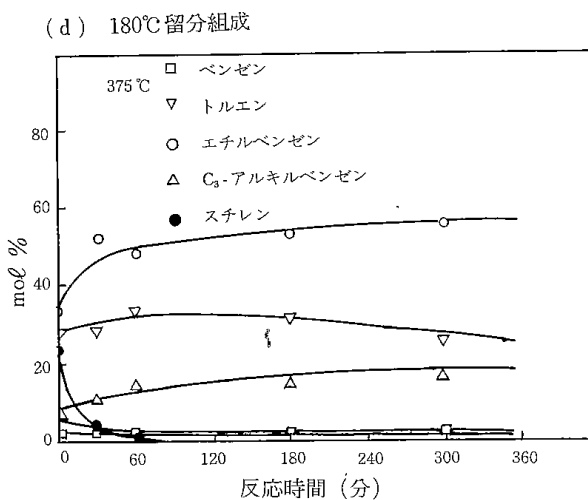
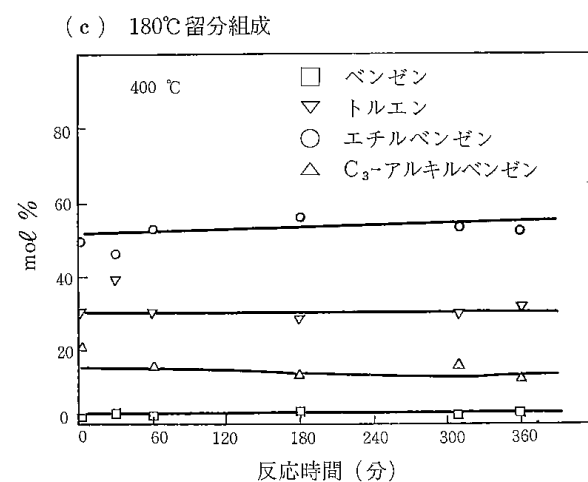
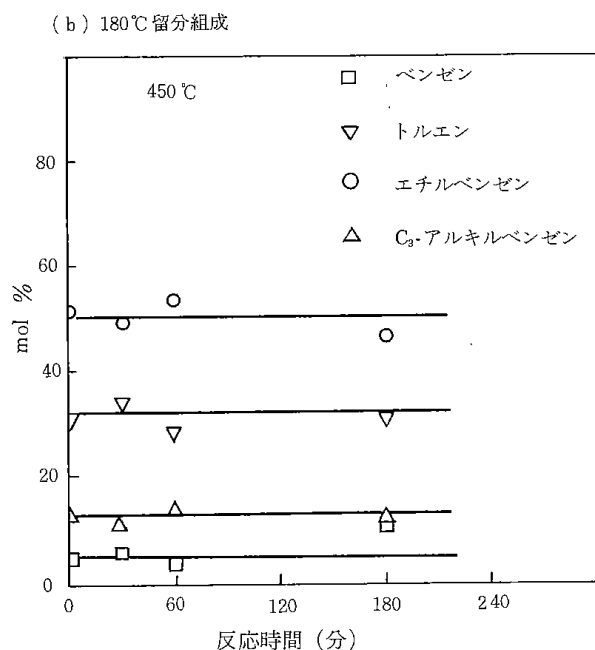
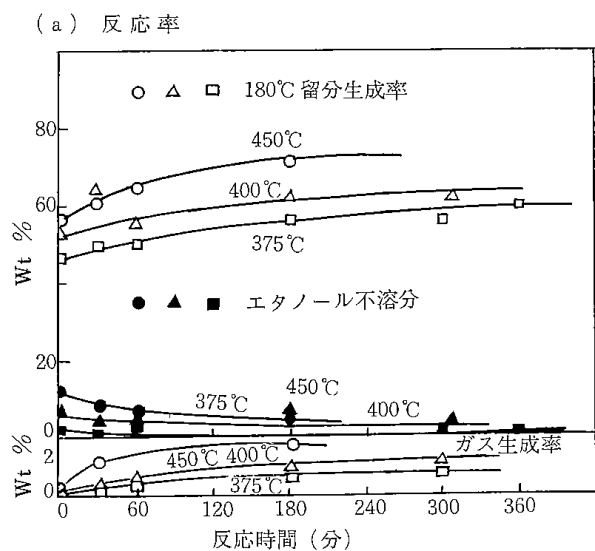


図4 反応時間の影響

応速度定数となる。これを反応温度毎に求め反応率 x に対してプロットすると、図5のような直線関係が求められる。

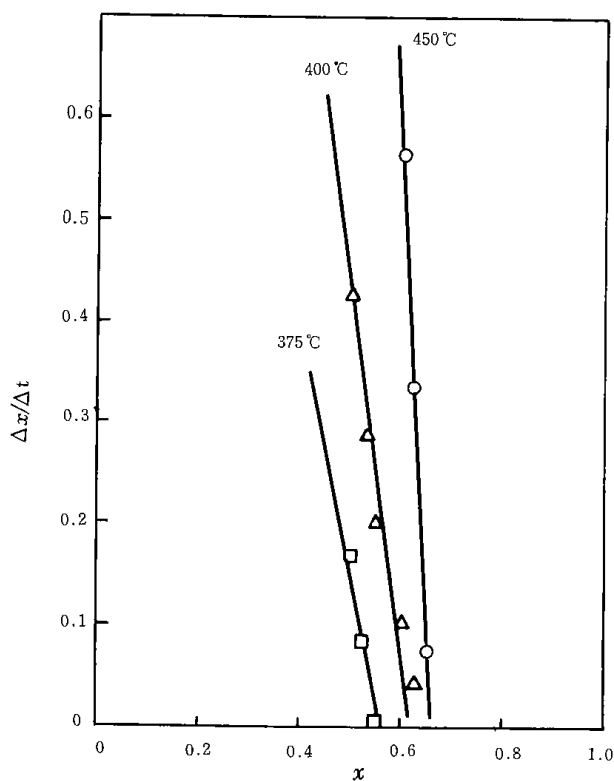


図5 180℃留分生成率と反応速度定数との関係

すなわち、反応速度定数 k は反応率 x の一次式で表示され、反応速度式は未反応量の一次式で見かけ上整理されることがわかる。

また、反応率 $x=0$ の点まで外挿した値を初期反応速度として、180℃留分生成反応の活性化エネルギーを算出すると、約22kcal/mol となった。

3.2 塩化亜鉛存在下での水素化分解

3.2.1 水素化分解生成物

反応温度400℃、反応時間30分、水素反応圧 100～110kg/cm²、試料/塩化亜鉛=7(g)/7(g)の反応条件下における水素化分解ガスおよび180℃留分組成のガスクロマトグラムを一例として図6(a)(b)に示した。

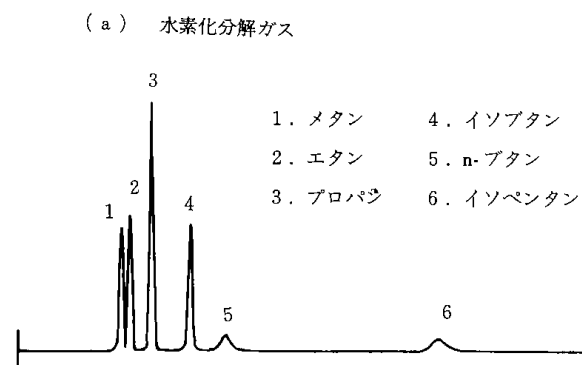
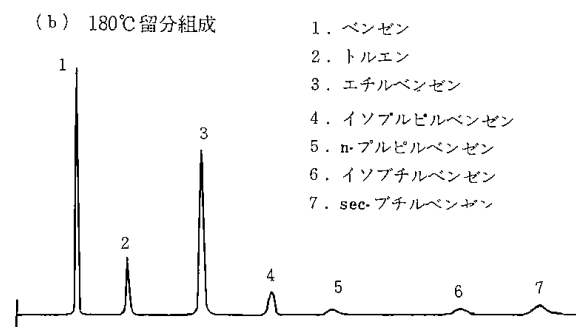


図6 水素化分解生成物のガスクロマトグラムの一例



水素化分解ガス成分は、メタン、エタン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタンであり、不飽和炭化水素ガスの生成は確認されなかった。

180℃留分は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ノルマルプロピルベンゼン、イソブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼンの成分であった。この場合にもスチレンなどの不飽和アルキルベンゼンの生成は確認されなかった。

3.2.2 反応条件の影響

水素化分解反応温度：水素反応圧200～210kg/cm²、反応時間3時間、試料/塩化亜鉛=7(g)/7(g)の反応条件下において、反応温度の影響について検討した。この結果を図7(a)(b)(c)に示した。

(a) 反応率

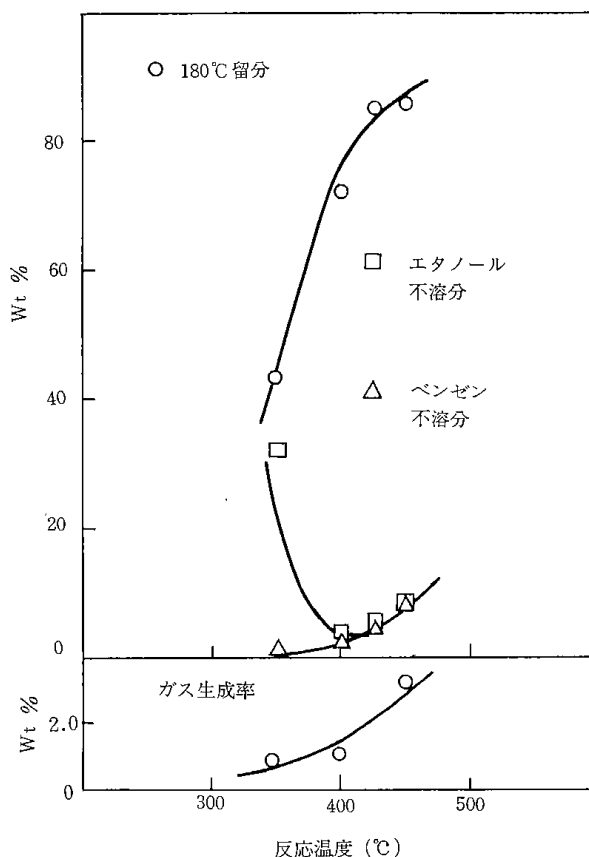
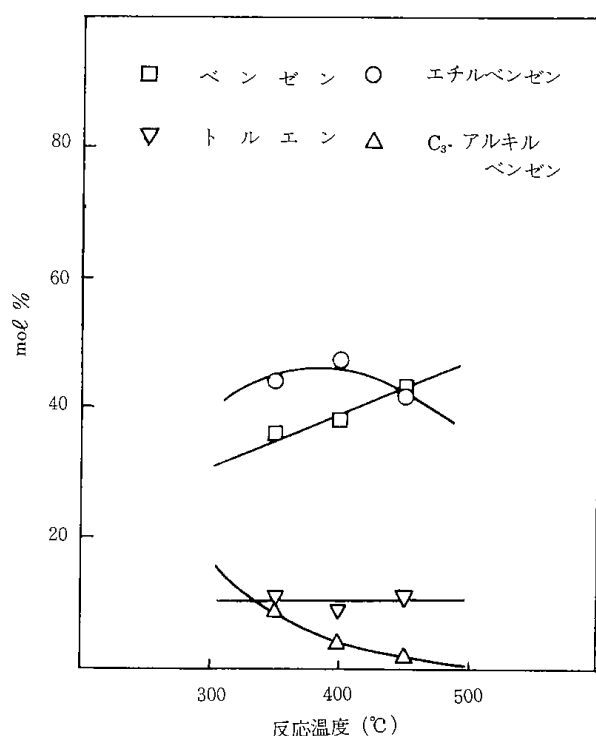
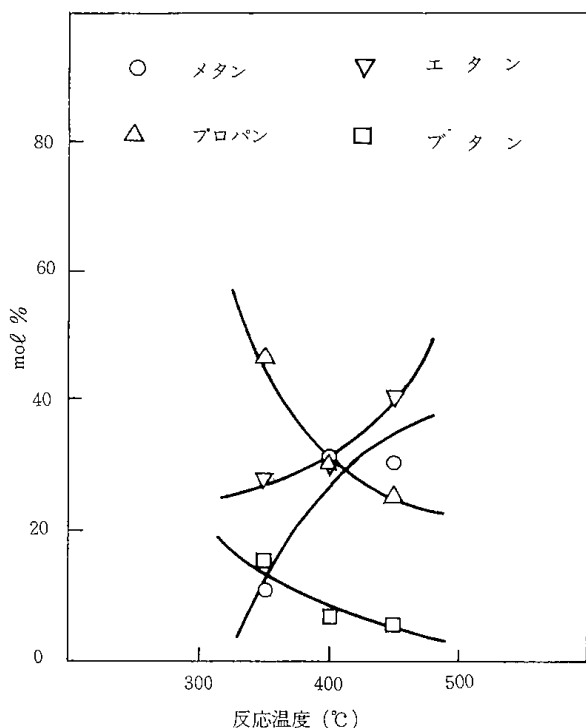


図7 反応温度の影響

(b) 180℃留分組成



(c) 水素化分解ガス組成



反応温度が高い場合ほどエタノール不溶分が減少し、180℃留分生成量とガス生成量が増加して水素化分解反応が促進したことを示した。これと同時に、炭化量であるベンゼン不溶分も増加している。

180℃留分組成をみると、反応温度が高く反応が進んだ場合ほどベンゼンが増し、エチルベンゼンは、400℃の反応温度付近で極大を示し、また、C₃-アルキルベンゼン類は反応温度とともに減少した。ベンゼンとエチルベンゼンがいずれの反応温度の場合にも合せて80%以上を占めている。

水素化分解ガスは、反応温度が高くなるほどメタン、エタンに富み、プロパン、ブタン類が減少している。

著者らの別の水素化分解実験によると⁴⁾、多量の塩化亜鉛を触媒として用いたアルキルベンゼンの水素化分解では、ベンゼン核は作用されず、側鎖アルキル基は炭素数が増加するほど脱アルキル作用がされやすいことを確認している。

生成留分中のエチルベンゼンやC₃-アルキルベンゼン類の量が反応の進行とともに減少する傾向は、明らかに生成したアルキルベンゼンが脱アルキル化されることを示している。水素化分解ガス組成の面でも、エタンが増加している結果は脱アルキルに依るものと説明されよう。

塩化亜鉛添加量：水素反応圧200~210kg/cm²、反応温度400℃、反応時間3時間の反応条件下で塩化亜鉛添加量の影響を検討した。結果を図8(a)(b)に示した。

(a) 反応率

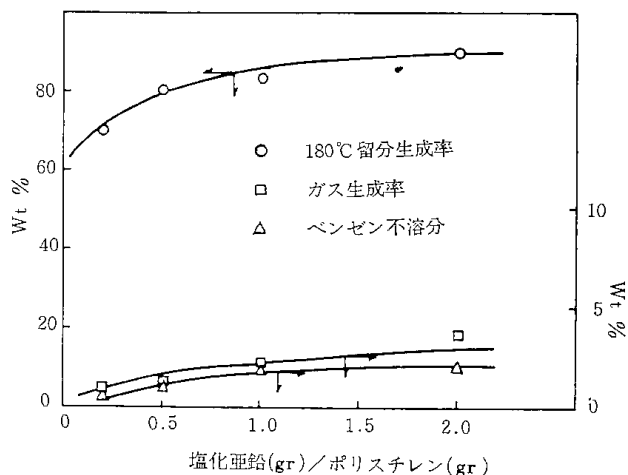
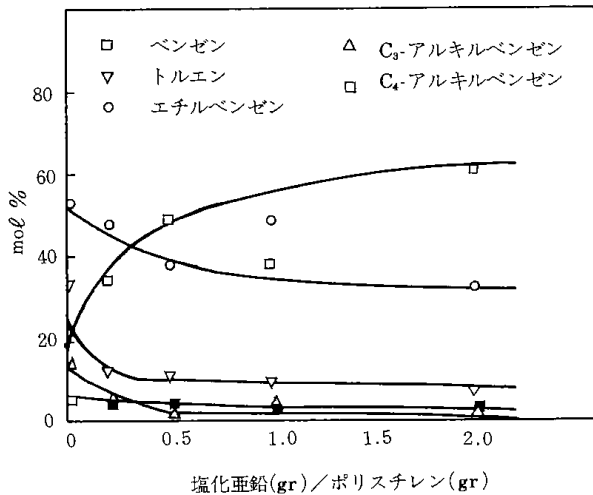


図8 塩化亜鉛添加量の影響

(b) 180℃留分組成



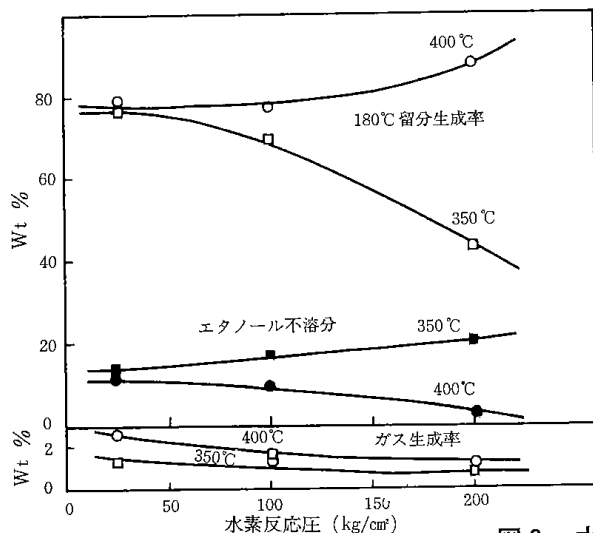
塩化亜鉛の添加量を増した反応では、180℃留分の生成率が高くかつ炭化量も多くなって、水素化分解反応が一層促進することが明らかである。

180℃留分組成は、塩化亜鉛添加量を増すとともにベンゼン量が増すが、エチルベンゼンを初めとしてアルキルベンゼン類は減少した。これは塩化亜鉛量を増すとともに脱アルキル反応も顕著になるためと説明される。

水素化分解ガスは、塩化亜鉛添加量の増加とともにメタンが減少し、 $C_2 \sim C_5$ ガスが増した。

水素反応圧：反応温度400℃、350℃、反応時間3時間、試料/塩化亜鉛=7(g)/7(g)の反応条件下において、水素反応圧の影響を検討した。この結果を図9(a)(b)(c)に示した。

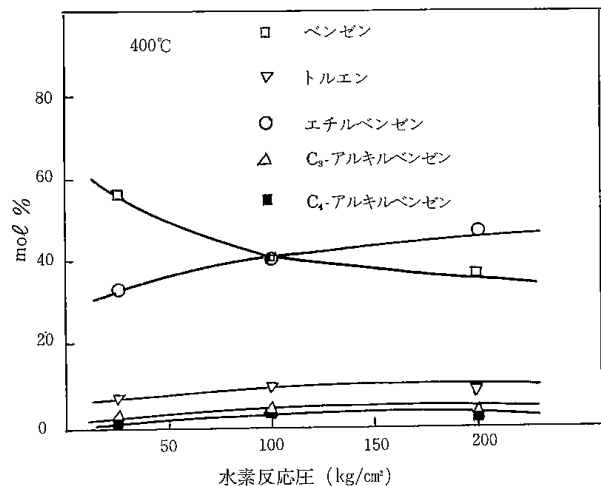
(a) 反応率



反応温度が400℃の場合には、水素反応圧が高い場合ほど180℃留分生成量が多く分解反応が進んでいるが、350℃の反応温度では水素反応圧が高くなるほどエタノール不溶分も増し、180℃留分の生成量も減少して分解反応が抑制される傾向を示している。さらに、ガス生成量は400℃、350℃のいずれの反応温度の場合もわずかであるが、水素反応圧が高くなるほど減少し、ガス生成反応が抑えられることを示している。

また、熱天坪による試料ポリスチレンの最大熱分解温度が375℃近辺であったことも考慮すると、水素圧を高くすることによって、分解反応が抑制された結果として350℃の反応温度の場合を説明できよ

180℃留分組成は、400℃、350℃のいずれの反応温度の場合にも、水素反応圧が高くなるとエチルベンゼンが増すのに対してベンゼンが減少している。こ



(c)

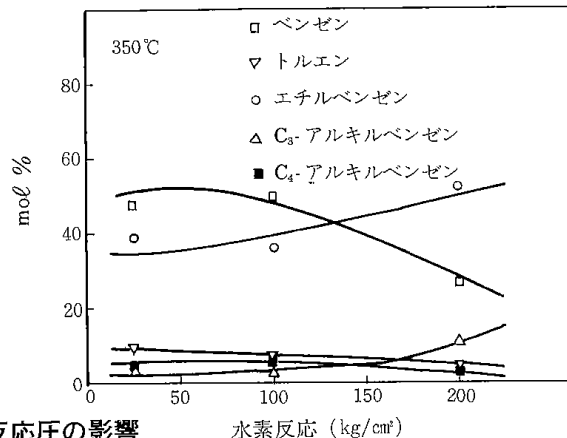


図9 水素反応圧の影響

れは水素圧が高い場合に分解反応が抑制されることと関係するものと思われるが、水素圧が高いと脱アルキル反応も速かに起きると予想ができることとも矛盾する結果となっている。この理由は明らかでない。

水素化分解反応時間：水素反応圧100～110kg/cm²、反応温度425℃、400℃、350℃、試料/塩化亜鉛＝7(g)/7(g)の反応条件下で反応時間の影響を検討した。この結果を図10(a)(b)(c)(d)に示した。

180℃留分生成量、水素化分解ガス生成量、ベンゼン不溶分量は、反応温度が高く反応時間が長い場合ほど多くて反応が進行したことを示しているが、180℃留分生成量は、前述した無触媒下での水素化分解の場合と同じように平衡値に達する傾向を示した。一方、塩化亜鉛がビフェニルタイプの化合物に対して触媒活性を示さないことを著者らは確めているが、ビフェニルに似た分子構造をもつスチレン二量体成

分にまで分解された化合物がそれぞれの反応温度において分解され難くなったため平衡に達するような傾向を示すものと考えられる。

180℃留分組成は、反応温度が425℃と400℃の場合には反応時間の経過とともにベンゼン量が増し、アルキルベンゼン類が減少する傾向を示したのに対して、反応温度が350℃の場合には逆にベンゼン量が減少してアルキルベンゼン類が増加する傾向を示した。水素化分解ガスの生成量がいずれの反応温度の場合にも反応時間とともに増加することと、反応温度が425℃と400℃の場合のようにアルキルベンゼン類が減少しベンゼンが増加する傾向を考え合せると、脱アルキル反応が生起していることが明らかに推察される。しかし、350℃の反応温度では、この脱アルキル反応が他の二つの反応温度におけるよりも顕著に起きないために、反応が異っているように観察された結果と考えられる。

したがって、検討した反応温度範囲内では、同一の反応経路で、水素化分解反応が進行しているといえよう。

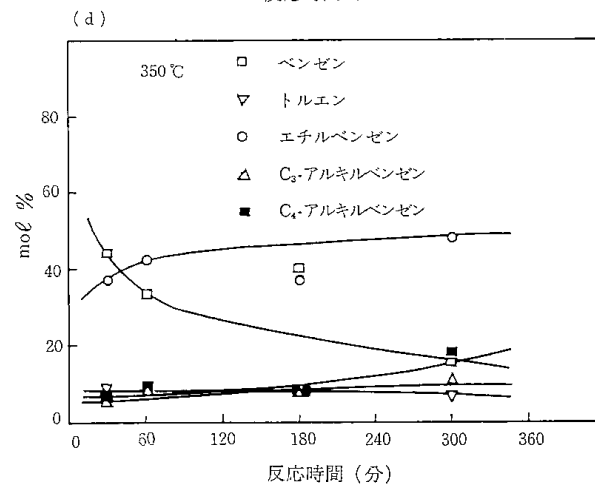
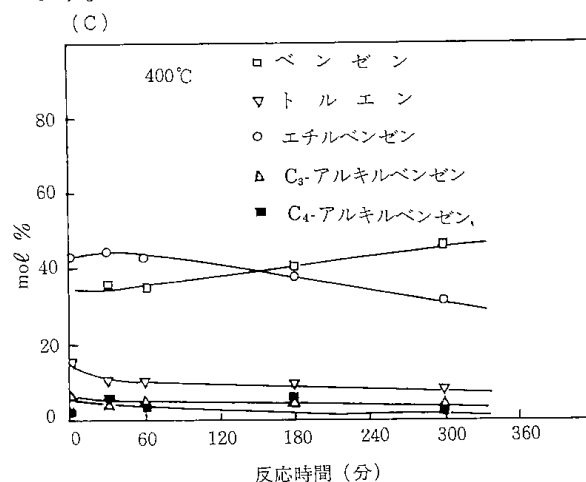
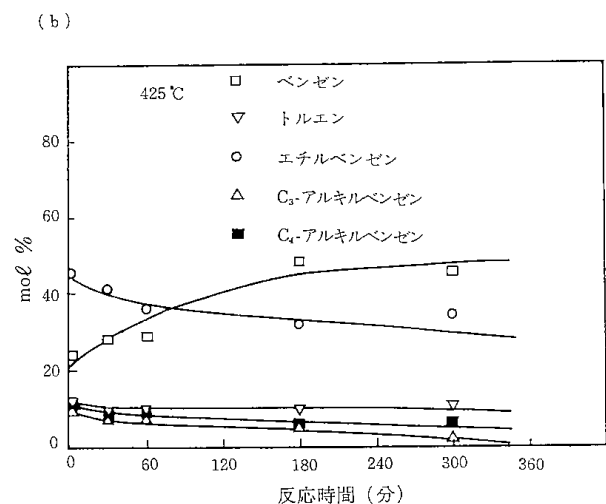
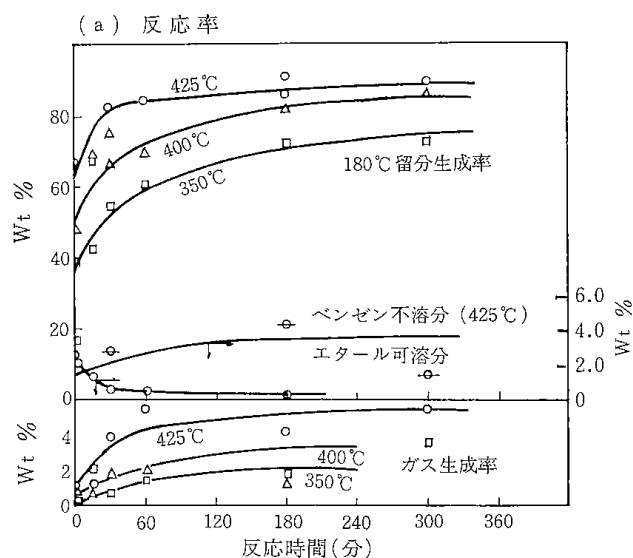


図10. 反応時間の影響

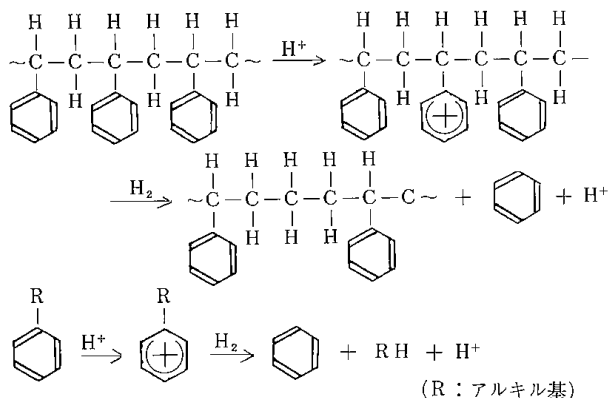
3.2.4 水素化分解反応機構

多量の塩化亜鉛存在下でのポリスチレンの水素化分解反応では、生成ガスや液状生成物中に不飽和化合物の存在が確認されなかったことやこれまで知られている塩化亜鉛の触媒活性から考えて、無触媒下での水素化分解反応と異った反応機構に従って反応が進むと考えられる。しかし、反応が350℃以上の温度で行われたため、熱的な作用を無視することはできない。

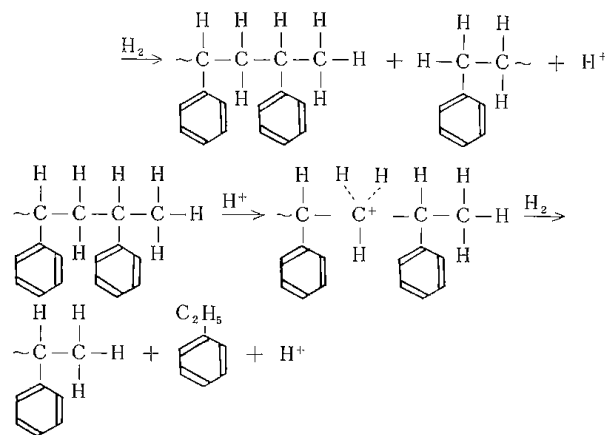
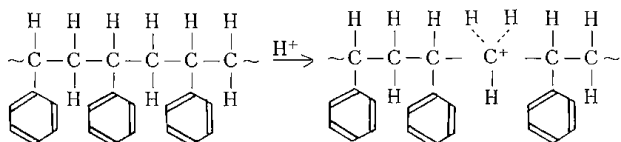
無触媒下の場合と比較して、ベンゼンの生成量が多いことがこの場合の特徴であり、このことは生成したアルキルベンゼンの脱アルキル反応だけでは説明できない。

塩化亜鉛存在下でのポリスチレンの水素化分解反応はカルボニウムイオン機構に従って進行するものと想定する。すなわち、塩化亜鉛中に存在する水分子の解離に依るか、水素の解離に依るか、または塩化亜鉛とポリスチレン（熱作用により低分子化したポリスチレン）との直接化合物を介して形成するのか明らかでないが、これらのいずれかによって形成されるプロトンが電子密度の高い部分に付加してカルボニウムカチオンを反応中間体として形成し、水素の作用を受けて分解反応が進行すると推定される。

ベンゼンの生成：ポリスチレン分子のベンゼン核に水素が付加し、1分子の水素が反応して1分子のベンゼンが生ずる場合と、アルキルベンゼンの脱アルキル反応により生成する反応経路が考えられる。



エチルベンゼンの生成：β位の炭素上にカルボニウムイオンが形成され、水素が作用する。



その他のアルキルベンゼンの生成経路も同様に推定されよう。

180℃留分生成反応速度：無触媒下における場合と同様にして、180℃留分の生成速度が未反応ポリスチレン量の0次式に比例するものと仮定し、図10(a)の180℃留分生成曲線の接線の傾きを求め、反応率 x に対してグラフ上で表わすと、図11に示すように、速度定数は、反応率 x の一次式で表示される。

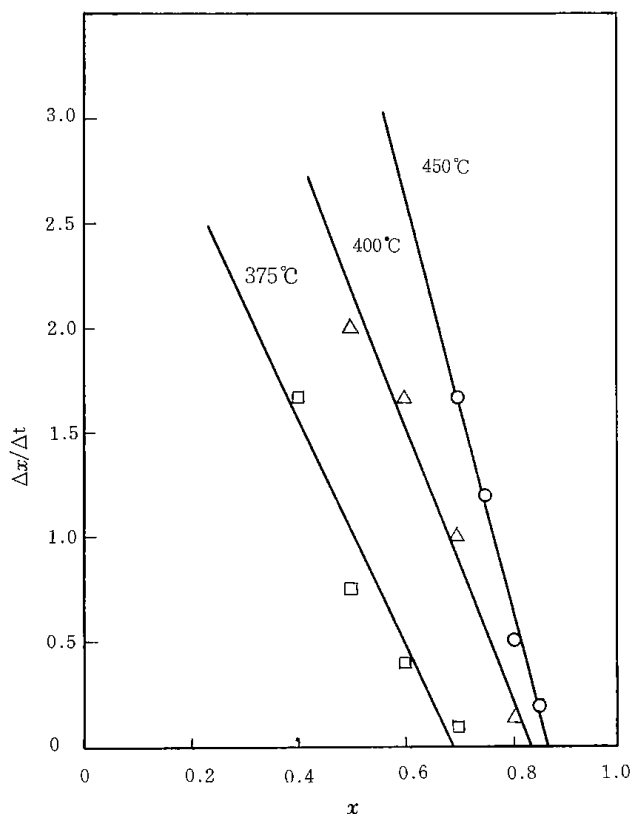


図11 180℃留分生成率と反応速度定数との関係

反応率 $x=0$ に外挿した値を初期反応速度として活性化エネルギーを求めると約18kcal/molと算出された。

〔参考文献〕

- 1) 例えば, S.L. Madorsky,
“Thermal Degradation of Organic Polymers,”
Interscience Pub. Inc. New York (1964)
- 2) H. Staudinger and A. Steinhofer,
Ann. **511**, 35(1935)
- 3) 武未知行, 石油誌, **14**(1), 44(1971)
- 4) 森田幹雄, 広沢邦男, 日化, **1975**, 1555 : 日化
1976, 1259
- 5) R. Simha, L. A. Wall and P. J. Blatz,
J. Polymer. Sci, **5**, 615(1950) : J. Polymer. Sci,
6, 39(1951)

ポリプロピレンの水素化分解

森田幹雄, 中田善徳, 広沢邦男, 三井茂夫

1 緒 言

ポリプロピレン廃棄物を水素化分解法により再利用可能な製品へ転化するための基礎的な検討を行った。

ガソリン留分の中で分子構造が分枝状である炭化水素系成分は、オクタン価が高いことが知られている。

ポリプロピレンの分子構造が、規則的な分枝状の分子構造であることから、その水素化分解生成物の分子構造も分枝状に富んでいることが予想され、良質のガソリンとしての利用が期待される。

著者らは、以上の観点からポリプロピレンを接触水素化分解し、良質のガソリン留分へ転化することを試みた。

2 実 験

2.1 試料と触媒

用いた試料は、三菱油化社製のアイソタクチック型のポリプロピレンである。性状を図1に示した。

また、用いた触媒は、以下の性状であった。

塩化亜鉛：和光純薬工業社製特級品

シリカ・アルミナ触媒：C.C.I.K.K製(SiO_2 : Al_2O_3 = 75:25) これに NiO , MoO_3 の型で4.6%, 5.8%担持させたものである。

塩化亜鉛担持活性炭：武田薬品社製活性炭(白さぎ)に塩化亜鉛5%を担持し乾燥したもの。

また、水素は市販電解水素であり、ボンベ詰めものをそのまま使用した。

2.2 反応装置と反応条件

反応装置には、5ℓの回転式オートクレーブと300ccの電磁誘導攪拌式オートクレーブを使用した。

5ℓ回転式オートクレーブを用いた実験では、昇温速度4℃/分、見かけ反応時間30~40分、反応圧力20~210kg/cm²の反応条件下で水素化分解し、多量のガソリン留分を作製してオクタン価を測定した。

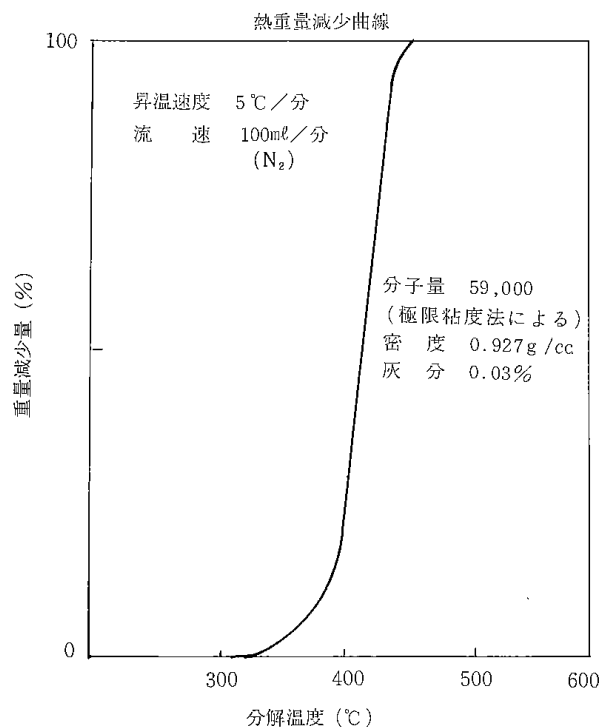


図1 試料ポリプロピレンの性状

300cc 電磁誘導攪拌式オートクレーブを用いた実験では、塩化亜鉛担持活性炭を触媒として、昇温速度4℃/分、反応圧力100~110kg/cm²、触媒/試料重量=3g/15gの反応条件下で反応時間を変えて、ポリプロピレンの水素化分解反応過程を調べた。

2.3 反応生成物の分析法

エングレー蒸留での200℃留分をガソリン留分とみなして、ガソリン留分生成率、ガス生成率、エタノール可溶分への転化率(液化率)、ベンゼン不溶分の生成率(炭化率)を水素化分解反応の目安として定量した。

また、ガソリン留分中の不飽和炭化水素の定量は、FIA法により、オクタン価はリサーチ法によった。

水素化分解ガスは、水素とメタンをモレキュラーシーブ5Aカラム1m, C_1 ~ C_6 。炭化水素ガスは3%スクアランカラム5mを用い、ガスクロマトグラフィーにより定量した。

3 実験結果と考察

3.1 50回転オートクレーブによる実験結果

50回転式オートクレーブを用いてガソリン留分を作製したときの実験結果を表1, 表2に示した。

実験1は、塩化亜鉛触媒を用いた水素化分解結果である。表2に示した組成のガスへの転化率が約17%, 液生成率は約82%で、ガソリン留分とみなした200℃留分は約64%生成した。このガソリン留分は17%のオレフィンを含んでいるが、83のオクタン価を示すことからガソリンとして十分に利用できると考えられる。

実験2は、シリカ・アルミナにNiとMoを担持させた触媒を用いた結果である。この触媒は活性が高く、ガス生成率が90%以上となった。ガソリン留分はほぼ100%のパラフィン成分から成っており、オクタン価は67と幾分低い。

実験3は、塩化亜鉛担持活性炭触媒を用いた結果である。ガス生成率が約15%, ガソリン留分生成率が約60%であり、オクタン価は82であった。実験1の場合と比較して、触媒活性が低いためか反応率は低い、ガソリン留分のオクタン価はほぼ等しい値が得られた。

実験4は、触媒の代りに水を添加して水素化分解した結果である。ポリプロピレンの約100%が分解し、18%のガスと、約56%のガソリン留分が生成した。オクタン価は86で、実験の中で最も良い結果が得られたが、オレフィンが40%も含まれている。

実験5, 実験6は、水素を加えた場合と加えない場合についてオートクレーブ内での熱分解を比較した結果である。ガソリン留分のオクタン価はそれぞれ77, 82であり、後者では約36%のオレフィンが含まれていた。

実験7は、ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ

表1 50回転式オートクレーブによる実験結果

実験 番号	触 媒 条 件	反応 温度	反応 圧力	反応 時間	ガス 化率	液状物中～ 200℃留 分	エタノール 不 溶 分	ベンゼン 不 溶 分	～200℃ 留分比重	オクタン 価	F I A 法 オレフィン量	F I A 法 芳香族量
1	試 料 対 触 媒 ZnCl ₂ (2:1)	℃ 450	kg/cm ² 150	分 30	wt% 16.1	wt% 81.4	wt% 1.3	wt% 1.1	15/4℃ 0.7400	83	Vol% 17.5	Vol% —
2	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Ni-Mo)(10:1)	450	140	30	94.1	96.9	4.5	4.4	0.6585	67	2.7	—
3	ZnCl ₂ 担持活性 炭 (20:1)	450	120	40	15.1	76.8	7.1	4.6	0.7148	82	19.6	—
4	H ₂ O (2:1)	450	190	30	18.3	69.3	1.7	1.1	0.7533	86	39.2	—
5	無触媒 (水素)	440	210	30	—	94.3	—	—	0.7214	77	15.4	—
6	無 触 媒	450	25	30	14.2	74.2	0.9	0.7	0.7526	82	35.9	—
7	ZnCl ₂ ☆ (2:1)	450	150	30	16.7	76.2	1.4	1.2	0.7584	85	—	36.6

☆ポリエチレン (200g)、ポリプロピレン (200g)、ポリスチレン (80g) の混合物

表2 水 素 化 分 解 ガ ス 組 成

実 験 番 号	ガ ス 組 成								
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iso-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	iso-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂
1			57.9	21.3	12.8	4.4	1.8	1.0	0.8
2			0.7	1.5	19.9	26.7	21.3	12.6	17.3
3			42.0	25.4	21.7	5.8	2.5	1.2	1.4
4	6.7	0.5	51.2	20.3	12.3	3.2	2.1	0.6	3.1
5			53.4	28.2	12.3	4.0	1.0	0.3	0.8
6	10.5	trace	38.1	24.9	18.3	3.5	2.8	0.4	1.5
7			55.1	25.1	12.9	4.1	1.8	0.7	0.3

(mol %)

スチレンの混合試料を塩化亜鉛触媒を用いて水素化分解した結果である。ガス生成率は約17%, ガソリン留分生成率は約63%であった。ガソリン留分のオクタン価は85で試料中に直鎖状化合物が含有されている割に高い。これは芳香族成分が約37%含まれるためと考えられる。

図2に、本実験で生成した液状物のエングレー蒸留曲線を示した。

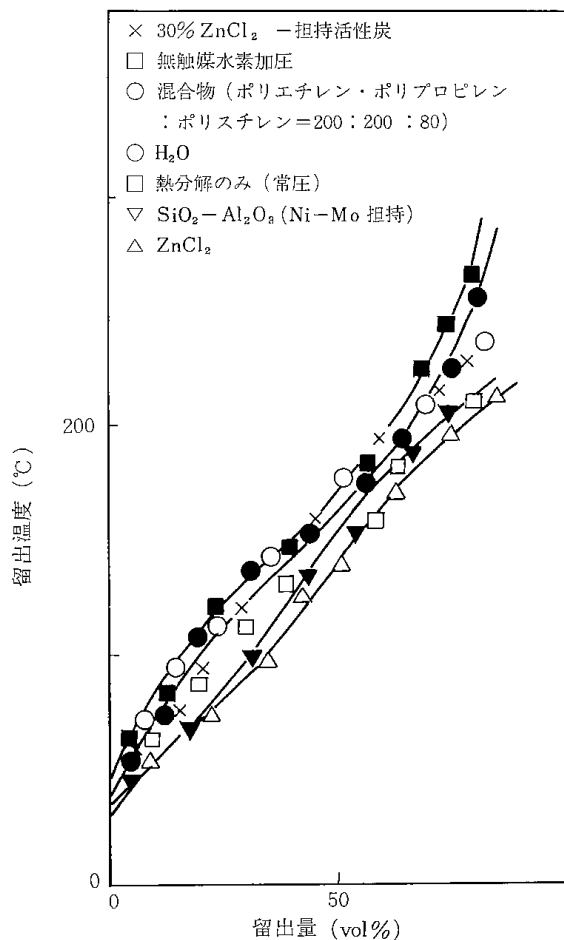


図2 水素化分解生成油蒸留曲線

実験4と実験6の場合の蒸留曲線はほぼ同一であり、200℃留分の比重、オレフィン含量も等しいことから、両者の生成物の組成はほとんど同じであろうと考えられる。

以上述べた如く、ポリプロピレンは、水素反応圧150kg/cm²程度の温和な反応条件下において容易に水素化分解され、その低沸点液状生成物は良質のガソリンとなり得ることが明らかになった。

3.2 300cc電磁誘導攪拌式オートクレーブによる実験

ポリプロピレンの水素化分解反応過程を反応水素圧100~110kg/cm²の条件下において、ガス留分への転

化率、200℃留分への転化率、液状生成物への転化率の反応時間による変化から考察した。

図3に、反応温度450℃、425℃、400℃、375℃の場合について結果を示した。また、図4には、生成ガス組成の反応時間による変化を示した。

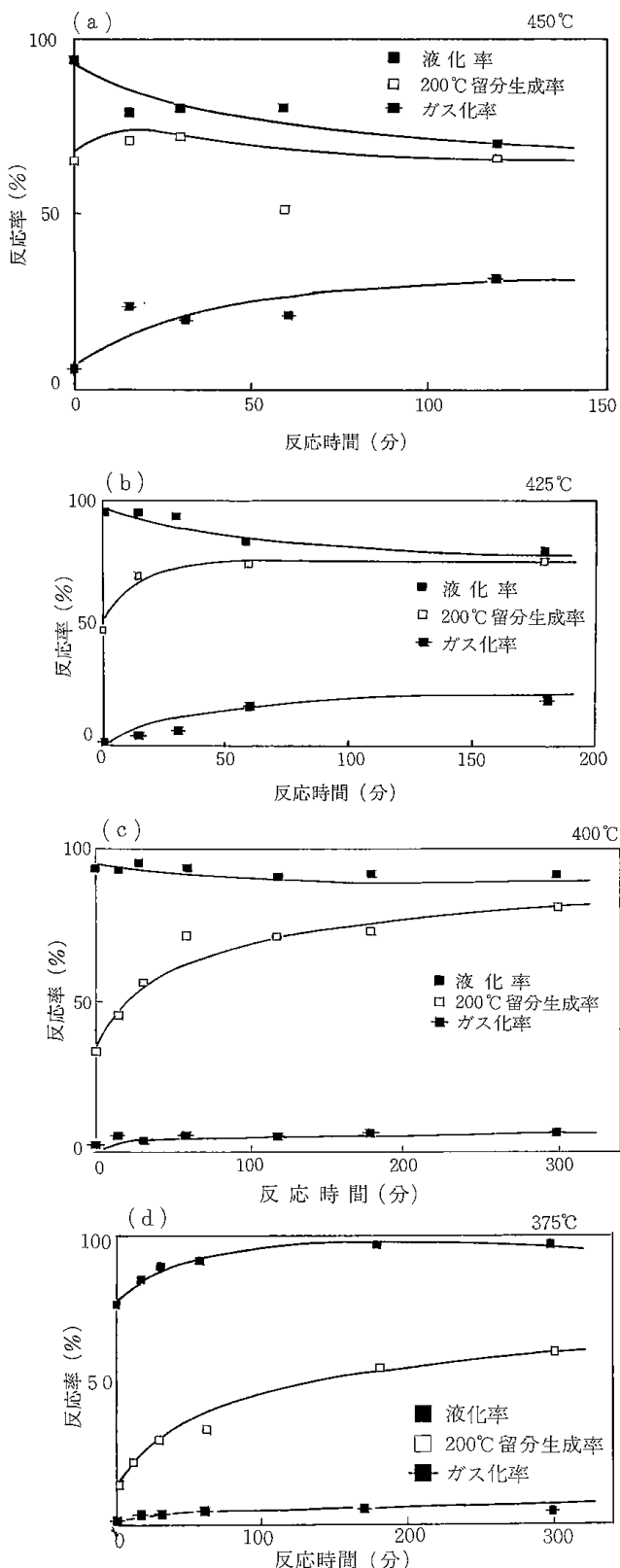


図3 反応率の反応時間による変化

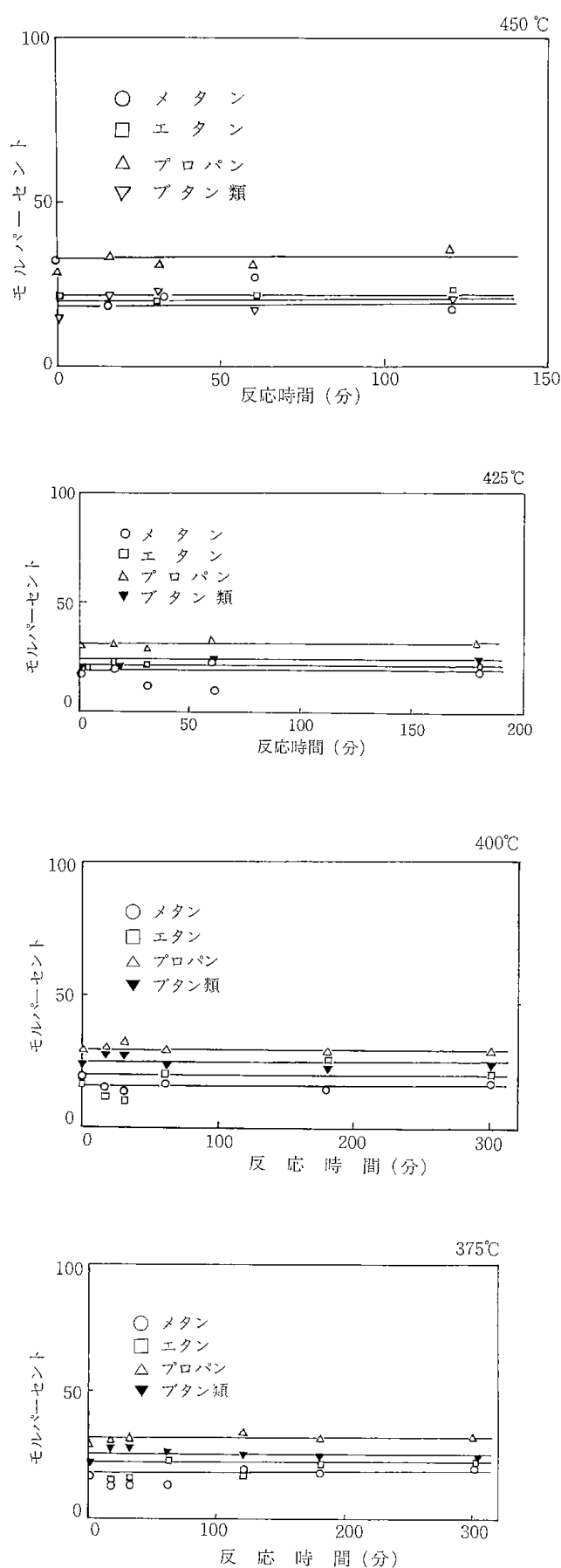


図4 水素化分解ガスの反応時間による変化

反応温度375℃の場合には、反応時間とともにガス生成率、200℃留分生成率、液生成率が増していき、それぞれの生成反応が反応時間とともに進行することを示している。しかし、液生成率は反応時間 180 分以後では減少する傾向があり、液状成分がガスとガソリン留分に分解する反応が起きていることを示している。

反応温度400℃と425℃では、反応時間とともにガス生成率と 200℃留分生成率が増しているが、液生成率は減少していき、液状成分のガスとガソリン留分への転化反応が顕著に現われている。

反応温度450℃では、液状成分のガスとガソリン留分への転化反応がさらに顕著に現われ、かつ、ガソリン留分が反応時間15分付近で極大を示したのち減少することは、ガソリン留分もさらに分解してガス状成分に転化することを示している。

このような生成物の反応時間による変化を考察するとポリプロピレンの水素化分解反応は、ポリプロピレンが熱的作用を受けて先づ比較的高分子量の重質成分に転化し、これがガスとガソリン留分に転化する、そしてガソリン留分はさらに分解してガスに転化する逐次的な分解反応として整理することができる。次のように示すことができる。

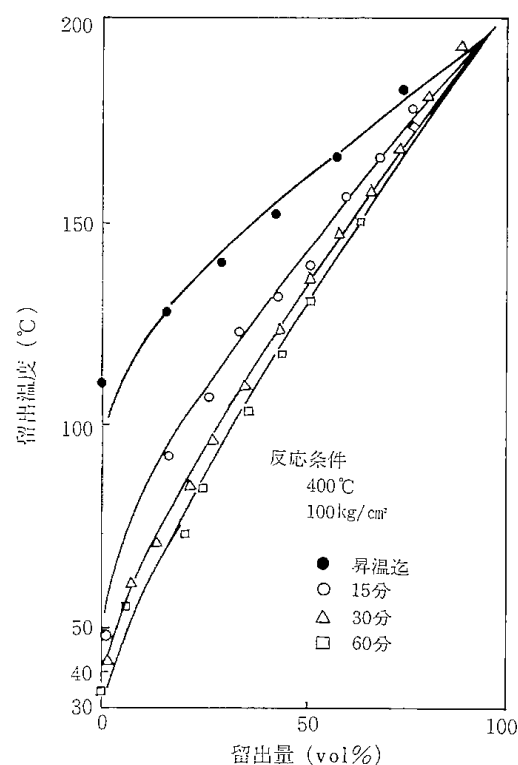
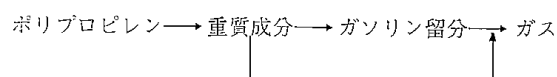


図5 反応時間の異なる200℃留分の留出量と留出温度との関係

図5に、生成した200℃留分の200℃までに留出する量を100とする留出温度との関係を反応温度400℃の場合について一例として示した。反応時間が長い場合の200℃留分ほど低い温度で留出する量が多くなっていて、低沸点成分に富んだものになる。すなわち200℃留分自身も低沸点成分に変化することを示している。これはガソリン留分がガス成分に転化する反応の一結果である。

表3 反応時間の異なる200℃留分中のオレフィン量の変化

反応温度	反応時間	オレフィン量	パラフィン量
400℃	0分	14.8 Vol%	85.2 Vol%
"	15分	— "	100 "
"	60分	— "	100 "
"	180分	— "	100 "
425℃	0分	4.4 Vol%	95.6 Vol%
375℃	0分	17.4 Vol%	82.7 Vol%
"	15分	3.3 "	96.7 "

表3に、200℃留分中オレフィン含量を示した。オレフィン含量は反応時間が短い場合に多く、反応時間が長くなるとパラフィン成分に転化している。これはおそらくポリプロピレンの水素化分解反応が熱分解反応によって律せられていて、熱分解によって生成したオレフィンが引続いて水素化される結果であろう。

水素化分解ガスは、プロパン、ブタンが主成分であり図4に示すようにその組成は反応時間によって大きな変化は観察されなかった。

このことは、反応途上で特異な反応が生起せずに、ガスの生成反応が反応を通して一様に進行することを示している。

(ガス+200℃)留分生成速度：(ガス+200℃)留分の生成反応速度がポリプロピレン未反応量の一次に比例するとすれば、 x を(ガス+200℃)留分への転化率として、次式が成立する。

$$-\frac{d(1-x)}{dt} = k(1-x)$$

微少反応区間を考えると、

$$\Delta x / \Delta t = k(1-x)$$

したがって、 $k = (\Delta x / \Delta t) / (1-x)$

(ガス+200℃)留分の反応時間に対する生成曲線から、 $\Delta x / \Delta t$ を図微分により求め $(\Delta x / \Delta t) / (1-x)$ を x に対して図示すると、図6の関係が得られる。これから明白なように、速度定数 k は反応率の一次関数で近似される。

速度定数が反応率で変化することを反応物質の反応性の変化に帰因すると考えると、実験で観察された生成物の相対的な性状の変化と関連づけられよう。

また、 $x=0$ の点を初期反応速度とみなして、 $x=0$ に外挿した値をアレニウスプロットすると、図7のようにほぼ直線関係が得られ、これより算出した活性化エネルギーは約32kcal/molであった。

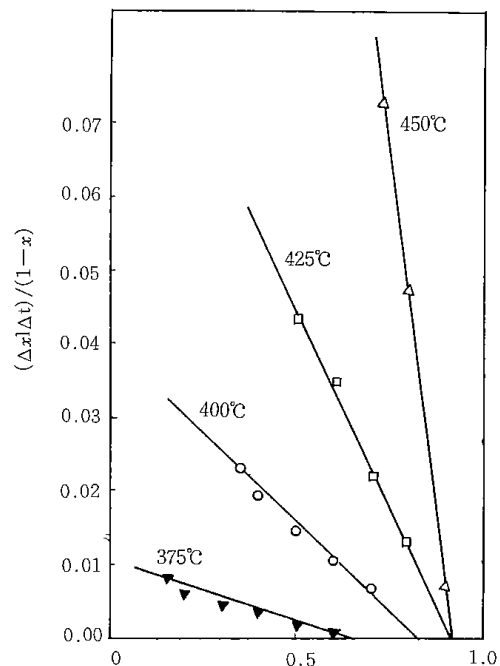


図6 反応率と反応速度定数との関係

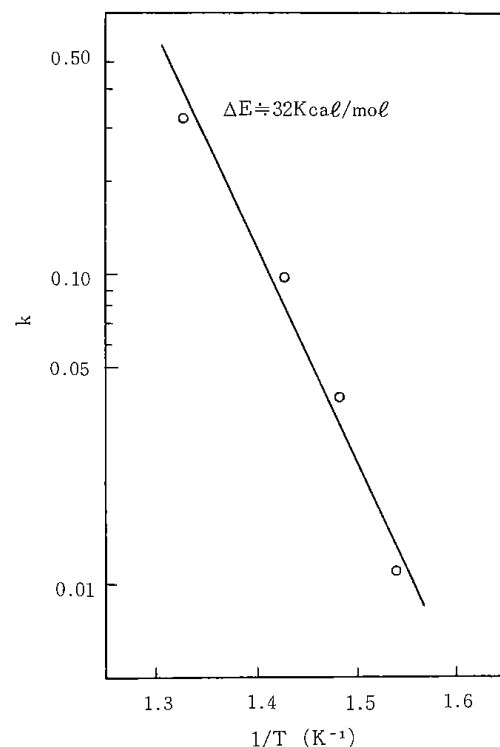


図7 アレニウスプロット

4 結 言

反応温度400℃, 反応時間30分, 100kg/cm²程度の比較的温和な反応条件下でポリプロピレンは容易にガスと液状物に水素化分解し, さらに液状物中の低沸点留分は高オクタン価を示すことから, ポリプロピレン廃棄物を高オクタンガソリンに転化し再利用できることが明らかになった。

また, ポリプロピレンの多成分にわたる水素化分解生成物をガス成分, ガソリン成分, 重質油成分に便宜的に分けて水素化分解反応過程を考察すると, 逐次反応として整理できることが明らかになった。

プラスチック廃棄物を原料とする活性炭の製造

石橋一二, 小林力夫 (東工試)

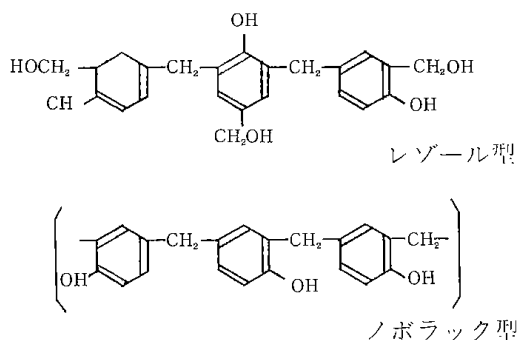
1 はじめに

近年, 産業の発展に伴い, 公害防止用資材として活性炭の需要が増々見込れている。本研究はこのような背景を含めて, 活性炭原料として, プラスチック類を原料とした, 流動化法による活性炭の製造を試みた, 原料は, フェノール系樹脂, ポリ塩化ビニリデンについて実験を行なった。

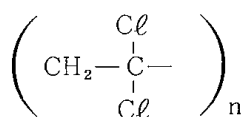
2 実 験

2.1 試 料

試料は, フェノールホルムアルデヒド樹脂, レゾール型, およびノボラック型を用い, 分子量は, レゾール型1300, ノボラック型400で典型的な構造は次式で表わされている。これらを高分子合成実験法¹⁾によって合成した。



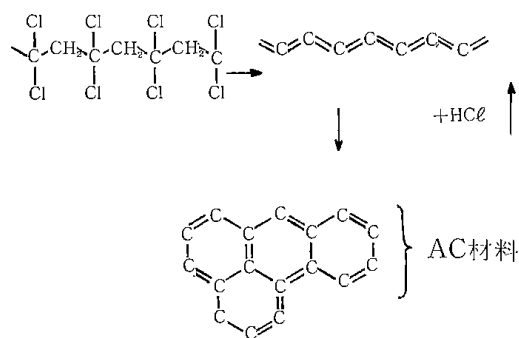
次にポリ塩化ビニリデンは, サランラップからポリマーだけをとり出したものを使用したので, P V Cとの共重合体である。ポリ塩化ビニリデンは, 通常は次の式で表される。



2.2 炭化方法

フェノール樹脂, ポリ塩化ビニリデン, それぞれ100grを, 直径40mmφで中心部に分散板を有する石英

管 (長さ 600mm) に入れ, 室温より窒素気流中で, 昇温速度 3℃/min 600℃に到したのち, 窒素中で放冷し, 室温で炭化物をとり出す。炭化に際しては, ポリ塩化ビニリデンについては, 塩酸ガスを水冷して捕集した, ポリ塩化ビニリデンは, P V Cの乾留で発生する塩酸ガスより構造上多く, 分解はおおよ次の様になると考えられる。



2.3 賦活装置および賦活方法

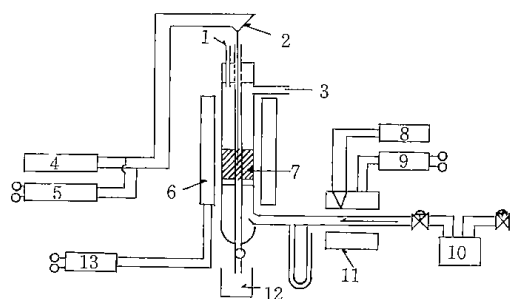
賦活装置は, 内径40mmφ, 高さ600mmの透明石英管で中心部に石英製分散板を有し, 外熱で温度制御する回分式流動炉である。賦活温度は, 850℃, 賦活ガスは水蒸気で, 蒸気供給量は, 1.5gr/minとし, 毎回40gの炭化物を賦活した。

図1に実験装置の概略を示した。

賦活方法は, 炭化物を上部試料口より投入する。続いて窒素ガスを装置下部より送入し炭化物が流動状態を保つようにその流量を調整する。次に炭化物を30分で所定の賦活温度まで昇温させ, この時ただちに過熱水蒸気に変換する。反応終了後, 窒素ガスに再び切り換えて, 熱電対保護管を引き上げることによって下部試料受器に賦活物を得ることが出来る。

2.4 吸着特性の試験法

2.4.1 メチレンブルー吸着量



- | | |
|----------|------------|
| 1) 試料供給口 | 8) 温度指示計 |
| 2) 熱電対 | 9) スライダック |
| 3) ガス出口 | 10) 水蒸気発生器 |
| 4) 温度指示計 | 11) 水蒸気過熱器 |
| 5) 温度制御器 | 12) 受器 |
| 6) 電気炉 | 13) スライダック |
| 7) 試料 | |

図1 回分式小型流動賦活装置

メチレンブルー溶液の調整は、JISK1470 に準拠した。試料0.2gに濃度300mg/lのメチレンブルー溶液の適当量を入れ、30分振とう後、分光光度計によって波長665m μ における吸光度を求め残存濃度より逆算して吸着量を求めmg/gによって表示した。

2.4.2 内部表面積

柴田化学製SA-200により液体窒素温度における窒素の吸着等温線を求め、B.E.T.式より内部表面積を算出した。

3 結果および考察

3.1 炭化物の物性

2.2で行なった、各試料の600℃における炭化物の収率を、表1に示した。

表1 試料の炭化条件と収率

種 類	炭化温度(℃)	収率(%)	雰囲気
フェノール(R)	600	68.66	N ₂
フェノール(N)	600	53.00	N ₂
ポリ塩化ビニリデン	600	66.00	N ₂

(R)レゾール型、(N)ノボラック型

フェノール樹脂では、分子量の大きいレゾール型が、ノボラック型に比較して収率はやや多い。両者の炭化過程での構造変化は検討されず、もっぱら最終生成物、即ち活性炭の性能を重点に実験を行なった。

ポリ塩化ビニリデンは、フェノール系樹脂と比べほぼ近似した収率であり、フェノール、レゾール型により近い値を示している、この収率だけの結果で

は、石炭系²⁾の炭化収率と同様な値を示している。

次に上記の3試料について600℃における内部表面積を求めた結果、フェノール系炭化物は100~200 m²/g程度の値であるのに比べ、ポリ塩化ビニリデンが、980 m²/gもの内部表面積を示すことから、炭化に使用した装置中で、純窒素気流中(純度99.999)、窒素量100cc/min、昇温速度3℃/minの条件で、200~1000℃における生成炭化物の内部表面積を求めた、図2にその結果を示した。

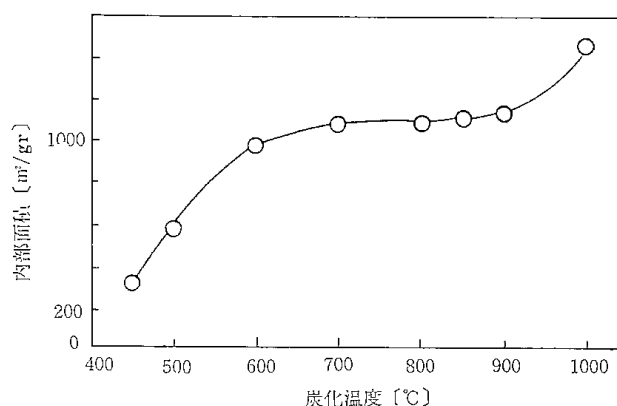


図2 ポリ塩化ビニリデンの炭化温度と内部表面積の関係

これによると炭化温度600℃で急激に内部表面積が980 m²/gにも増大し、700~900℃でほぼ1100 m²/gにもなり、さらに1000℃では、1450 m²/gと、かなり大きな値となった。このことから分子径15Å程度のメチレンブルー吸着量を、それぞれの炭化物について求めたところ、いずれも吸着量は、痕跡程度であった。これらの結果は、15Å程度のメチレンブルー分子が吸着することが出来ない細孔が非常に多く存在するとも考えられるが、非常に興味のある結果であり、今後実験の進展によって分子篩的な性質を有するものが生成される可能性を見出した。

3.2 細孔分布

半径10~300Åの細孔を測定するため、液体窒素温度における等温吸着線を求め、平衡圧と細孔半径の関係からCranston-Inkleyの式を導入して求める⁴⁾測定に使用した。装置は、イタリア製カルロエルバ社ソーブトマチックによった。

2.4.2で、ポリ塩化ビニリデンが、炭化温度1000℃で1400 m²/gの内部表面積を有することから、メチレンブルーなど分子径15Åのものを吸着させたところ、痕跡程度より吸着をせず、従って、この炭化物が直径15Å以下の小さい細孔をものと考え、10~300 Å

の細孔を測定したが、10Aの測定限界値にも細孔が認められなかった、このことから、この炭化物は、さらに小さな細孔をもつと考えられ、今後検討するに値する興味ある、結果であった。

4 賦活試験結果

フェノール(ノボラック型)、フェノール(レゾール型)およびポリ塩化ビニリデンを図1の装置により、850℃で、水蒸気により賦活を行なった、この時の賦活ガス量は1.5g/min、試料量40g、とした。賦活方法については、2・3に記載した。

すでに報告したPVCからの活性炭と比べて⁴⁾フェノール系の2種類ともに良好な結果であった、表2に結果を示したが、北川ら⁵⁾のフェノール樹脂系廃棄物の脱灰原料から得られたものと同等以上の結果を得た、さらに流動層方式による賦活が、ロータリーキルンのものと比較して賦活時間が非常に短縮できる⁵⁾などが判った。

一方ポリ塩化ビニリデンは、炭化時の表面積が大きく期待されたが、結果は余り良くなく、むしろ過賦活現象のような結果となったが、中程度の性能を有する活性炭を得るにとどまった。

表2 賦活試験結果

	Yield(%)	S(m ² /g)	MB(mg/g)	tba850℃(min)
フェノールホルムアルデヒド	44.40	1521	261	50
樹脂ノボラック				
フェノールホルムアルデヒド	14.67	1414	310	44
樹脂レゾール				
ポリ塩化ビニリデン	26.00	980	250	50

tba: 賦活温度(℃)

MB: メチレンブルー吸着量

S: 内部表面積(B. E. T. 法)

[参考文献]

- 1) W. R. Soreson & T. W. Campbell
高分子合成実験法, 東京化学同人
- 2) 石橋, 野田, 三井, 日化24年会要旨集
- 3) R. W. Crauston, F. A. Inkley: Adv in
Catalysis. 9, 43(1957)
- 4) 石橋, 野田, 三井, 高倉
北海道工業開発試験所報告第8号
- 5) 北川浩, P370~374(1970)日本化学会誌

ゴムタイヤ熱分解残渣による金属捕集剤の研究

石橋 一二, 佐野 寛 (大工試)

1 緒 言

近年各種の廃棄物が問題視され、これらの処理方法などが、さまざまな方法によって研究が進められている、しかし乍ら現在まで、適当とおもわれる結果が皆無に近いことが知られている。何故このような現状になっているかは、公害問題が、時とともに変化をしつづけていることが重要な要因である、即ち廃棄物の処理にしても、処理方法によって生成されるものとは別に併行して有害物質を発生させるなど、いわゆるアセテメントを考えなければ、すべてが零効果となる、このことから、従来、廃水中の金属集捕材として、活性炭を初め各種の捕集材が研究されていることに注目して、当所で行なっている廃タイヤの熱分解残渣物の付加価値を上げるため、表題の研究を行った。

廃タイヤの熱分解法として、北開試法については、すでに知られているので詳細はさけるが、廃タイヤが流動層内で通常の熱分解（固定層）などに比較してかなり分解速度が早く、数分で分解する、このことは、タイヤの製造過程における複雑な工程が急激な分解によってどんな変化を受けるのか、各組成の状態はどんなものであるのか、いいかえれば、熱分解過程は、大別して二つに分けられる、即ちマクロ的には、発生物（ガス、分解残渣、油分）ミクロ的には、各種組成の混合物である物質が、熱履歴を受けることにより、各組成の熱分解が生じ、それ以外の組成に対して急激な反応、解重合を起し、最終的にはマクロ的な前者に終息する、このことから、発生物のガス、油、分解残渣は、その用途を検討する場合、非常に複雑な系を経ていることから困難な面が多い。

今回は、先に分解残渣物より活性炭を製造した¹⁾がさらに、分解残渣分(char)の利用法の基礎的な研究を進めた。

2 実 験

2.1 実験試料の調整

実験に使用したcharの作成は、当所における、丸ごとタイヤの流動熱分解装置で分解温度500℃、流速U₀10cm/secの時の分解残渣物²⁾および、空気を流通できる電気炉で3℃/minの昇温速度で、400~700℃のそれぞれの設定温度でとり出した試料、また流動賦活装置により850℃、30分の賦活条件で作成した、残渣物よりの活性炭を使用した。なお、活性炭の分析値は削除した。表1に、これらの工業分析値を示す。

表1 炭化物の工業分析値 (300mmφ流動層)

	水分(%)	揮発分(%)	灰分(%)	固定炭素(%)
R 400℃	0.39	15.07	14.20	70.43
R 500℃	0.51	4.43	15.05	80.01
K 400℃	0.24	19.90	17.00	
K 500℃	0.33	5.78	16.00	

R：流動層による生成炭化

K：固定層による生成炭化 ※工業分析（石炭系に準じた）

2.2 廃タイヤの熱分解と硫黄化合物の関係

すでに報告³⁾された流動熱分解法と固定層分解による、含硫黄の含有量について、クローマチックSを用いて分析を行った結果を表2に示す。

表2 クローマチックSによる総S量分析結果

原料(普通車タイヤ)	1.816%		
固定層での結果		流動層	
400℃	2.48%	460℃	2.46%
500℃	2.76%	450℃	2.78%
600℃	2.66%	500℃	3.38%
700℃	2.94%	700℃	4.13%

実験に使用した各試料による硫黄総量は、反応性が早い流動熱分解では、S 含量が固定層実験と比較した場合、例へば、500℃では30%以上も流動層による試料が多い、これらは、混合物であるゴムタイヤよりS が揮発する速度が余りに急激であるためで、事実、熱分解速度は、固定層に比べ、実験条件は異なるとはいえ、所定の温度まで3℃/min、流動層は数分で終了していることからうなづける。

2.3 熱分解残渣物中の硫黄

ゴムタイヤの製造工程では、加硫化が重要な工程であり、このことはタイヤ廃棄物の処理では、SO_xの発生なども考へられ、タイヤ中の硫黄の存在状態は重要な検討課題である。

ゴムタイヤ中には、製造過程で、亜鉛(Zn)鉄(Fe)硫黄(S)などが含まれ、高温で処理されると、Zn、Feは、硫化物になる、即ちタイヤ中に、炭素、硫黄が入っており、当然硫黄は、炭素骨格に結合してついており、製造中に入れられる、酸化亜鉛、酸化鉄は、高温で熱分解する時に、硫黄と結合して、硫化物に変化する。

この様なことから考えると、ゴムタイヤの熱分解残渣物には、大別して、炭素質分と硫化鉄(FeS)、硫化亜鉛(ZnS)、および炭素質に結合した、メルカプト基(C-SH) および硫黄の誘導体で例へば、-S-S-C-S-S- のようなものからおよそなりたっている、今全成分中の炭素質分を仮にC_∞として、その炭素表面と細孔に対して沃素吸着量を求めると、まづ炭素に対しては、物理吸着と化学吸着が生じる、一方残渣物のFeS、ZnSは、沃素吸着が、中性もしくは、弱酸性で吸着を行うことから、FeSは解離して発生するH₂Sによって、I₂は酸化され、遊離Sが生じ、FeSは→Fe(OH)₂となり沈澱する。即ち、FeS+H₂O+I=Fe(OH)₂+H₂S→2I+S となる。このように、硫化物は消失する。またHClで、残渣物をあらかじめ洗脱したならば、さらにこの値は、上記の式が進行するため、正確なものになる。次にアルカリ洗脱をしたならば、C_∞に物理吸着された沃素I⁻はI⁻もしくはIO₃⁻となり洗脱され、Zn、Fe系はZn(OH)₂など水酸化物となる。炭素骨格中の硫黄は、その形態はあきらかになっていないが、S-S-S-C-S-S-Sなどの誘導体では末端のSが、コロイド状となって遊離することと思われる、一方メルカプト基のようなものは、この洗脱によっても脱離はしない。このような推定から、ゴム熱分解残渣物のSH基に相当するものを半定量的である

が求めた。まず、弱酸性下での沃素吸着量(A)、6NHCl洗脱後の沃素吸着量(B)、アルカリ洗脱(N/10NaOH)後の沃素吸着量(C)とによって、A-C、B-C値を求める、それらの結果を、表3および表4に示した。

表 3 (mg/g)

試料	沃素吸着量 (A)	塩酸6N洗脱後吸着量 (B)	アルカリ洗脱後吸着量 (C)
300K	390.4	500.4	—
400K	600.0	550.0	170.3
500K	891.7	652.2	164.0
600K	910.0	880.0	160.4
700K	970.0	888.2	166.0
400R	450.3	660.3	224.0
450R	474.2	710.0	240.3
500R	320.0	697.8	279.4
700R	320.0	710.4	230.3
CAL	1,286	1,117	1,005
850AC	1,369	957.3	810.4
*市販品b	1,300	1,310	1,220

※400R よりの活性炭 R (流動層) K (固定層)

表 4

	アルカリ洗脱後の沃素消費量 (-)	A-C(-)	B-C(-)
300 K	—	—	379.7
400 K	170.3	429	488.2
500 K	164.0	727	—
600 K	160.4	750	719.6
700 K	166.0	78.04	777.8
400 R	600.4	226	436.3
450 R	495.3	234	469.7
500 R	330.8	40.6	418.4
700 R	340.9	89.0	480.1
CAL	1,200	86.0	112
800AC	810.4	558.6	146
市販品b	122.0	80.0	90

K：固定層 char

R：流動層 char

800AC (ゴム熱分解残渣物からの活性炭)

CAL 市販活性炭

この結果から表3では、固定層残渣物(K)は、流動層残渣物に比べ1.5～3倍にも沃素吸着量(A)は大きく、塩酸洗脱(B)では同等であり、アルカリ洗脱では、逆転した。活性炭では、ゴム残渣物を出発原料としたものがわずかにA～B～Cと低くなっているが、他は大きく低下はしない。これらの結果でまず、K、Rについては、総硫黄分析で示した、R試料がK試

料より30%以上、硫黄分が多く、かつ熱分解速度の影響から、熱分解残渣中の硫黄の存在状態が大きく異なり、沃素に対してA—C、B—C値に示す、硫黄化物誘導体、カプト基などに代表する値は、小さい。この値は、市販活性炭にも云える。なお沃素吸着は沃素、沃素カリ溶液2.4g/ℓのものを使用し水道協会法に準じて行った。³⁾

3 重金属の捕集能

試料は、500K, 500R, 500AC(500Rを原料とした活性炭)、市販品bについて、試料100mg、を、cd, cu 10ppmの水溶液50ml中に入れ、PH 6～7で振とう時間2hr, 24hr放置後、原子吸光によって測定した。表5に結果を示した。

表 5

Sample No	Cd		Cu	
	吸着率(%)	吸着量(mg/g)	吸着率(%)	吸着量(mg/g)
500K	61.03	2.60	97.93	4.50
500R	30.28	1.29	96.19	4.42
500A C	95.38	4.06	98.80	4.55
市販品b	30.28	1.29	61.95	2.85

b：武田薬品製白鷺M

実験条件

1. 試料量 100mg
2. 10p.p.m 重金属水溶液 50mg
3. pH = 6～7
4. 振とう時間 2hr, 24hr 放置後測定

市販活性炭に比べ、500K, 500RともCuの吸着では良好な結果であり、Cdでは、500K、即ち、A—C、B—Cの値が大きい程、良好である。このことは、ゴム熱分解残渣物が、吸着剤として特徴ある性質をもつものと認められた。

さらに、水銀に対する吸着性能を求めるため、500K, 500Rについて、試料を25～200mgの4段階にとり、表6に示した条件によって、等温吸着線を求めた、結果は、それぞれ、表6、および、図1に示した。

ここでは、固定層による熱分解残渣物500Kが、流動層による熱分解残渣物500Rに比較して、飛躍的に良い結果である。今後、ライフテストなどお行なうことにより、安価な特徴ある吸着剤製造の基礎資料となる。

表6 Hg水溶液の吸着等温吸着線

Sample No	試料量(mg)	残存濃度(ppm)	吸着量(mg/g)
500K	25	134.01	80.0
	50	105.01	69.0
	100	37.50	68.0
	200	7.6	47.0
500R	25	161.51	25.0
	50	149.0	25.0
	100	112.49	30.7
	200	59.31	14.3

実験条件

174ppm Hg水溶液50ml
PH 6～7
温度 20℃
振とう時間 2hr, 24hr 放置測定

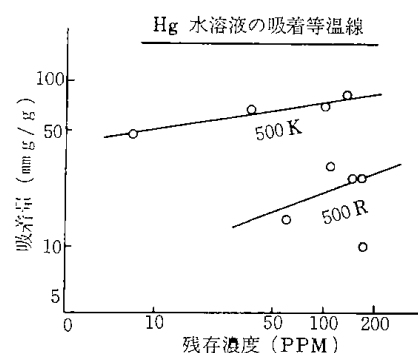


図1 水銀水溶液の等温吸着線

[参考文献]

- 1) 細田, 新川, 石橋, 日化47年秋季大会
- 2) 新川, 荒木, 細田, 三井, 遠藤(北大工) 化工春季大会(1976)
- 3) 石橋, 野田, 三井, 日化24年会要盲集

窒素化活性炭の製造および利用

石橋一二, 野田良男,

佐野 寛 (大工試)

緒 言

各種の公害発生に伴い, その処理技術の開発も急激に進展している。この中で公害防止資材として活性炭はその需要が高まりつつあり, 現在では活性炭製造を計画する各企業も多いと云われている。

従来活性炭は, その物理的性質による気液両面の利用がなされているが, 本報告ではN基を活性炭に導入する化学的処理を行いこれらの性状および液相面では重金属イオンを対照モデルとして銅の吸着を行った結果をのべる。

1 実 験

1.1 試料および活性炭のN化

試料は市販活性炭2種, 石炭系活性炭およびこれらの原料である炭化物(砂川炭より実験室で流動炭化した)を次の様な方法でN化した。

1.1.2 処理法 I

MA (瀝青炭系活性炭) MAC (瀝青炭を流動層で乾留温度600℃処理) CAL・K (市販品) 各25grを100mlビーカーに精秤しエタノール変性メラミン樹脂(N含有量27.20%) 10%溶液を50grを加えてよく振とうする。これを減圧乾燥器中に入れて減圧(約30 mmHg)し原料炭中のガスを抜き, 樹脂液の浸透を充

分にさらに約20時間減圧(30 mmHg)し溶剤を除去する。更に150℃で30分乾燥処理して樹脂を硬化させる。。さらに150℃乾燥物を25g磁製ルツボに入れ800℃で焼成して室温にもどしとり出す。昇温速度は10℃/minである。

表 I に各処理温度を収率の関係を示した。

1.1.2 処理法 II

処理 I と同様な方法で行うが処理液は次の様にした。

処理液 II の合成

反応性ナイロン樹脂	10.00g(N含有量10.92%)
ホルムアルデヒドメタノール液	80.1gr
ジシアンアミド	25gr(N含有量66.64%)
メタノール	120gr

即ち 500 ml 3つ口フラスコに各処理液を加えて75℃に保ちWaterbath中で加熱し初期縮合後メタノール溶液とする。これを4等分し処理IIで処理した。表1に処理IIを合せて結果を示す。

未処理および処理I・II炭の物性およびN含有量について, 表2に結果を示す。

メチレンブルー吸着量, 内部表面積は, 日化23年会要旨集(石橋等)を参照されたい。

表 1. 処理 I II 法の処理温度と収率の関係
処 理 結 果

	tbc	MAC-1	MA-1	CAL-1	K-1
I	150℃	29.61	32.21	27.77	32.55
	800℃	18.61	19.03	15.48	18.80
		y=74.56	y=76.12	y=61.92	y=75.20
	tbc	MAC-2	MA-2	CAL-2	K-2
II	150℃	25.00	30.00	24.00	25.00
	800℃	18.55	20.53	18.27	19.40
		y=74.20	y=68.43	y=77.60	y=77.60

y = 収率 tbc = 熱処理温度

表 II. 未処理、および処理 I. II. 試料の物性

処理No.	0		I		II	
	S/MB	N(%)	S/MB	N(%)	S/MB	N(%)
MAC	145 2	tr	77 2	1.78	84 2	4.00
MA	984 180	tr	645 194	0.93	704 185	2.42
CAL	1000 200	tr	1055 275	0.88	831 189	2.49
K	1350 320	tr	1210 316	0.42	925 184	2.59

S (m²/g) MB (mg/g)

1.1.3 銅イオンの吸着

1・3・10・30・100ppm の硫酸銅溶液20 ccに試料50mgを添加し吸着後(振とう時間10min で吸着は平衡に達することを確認したので、実験はすべて20 min 振とうしに吸着を終了した)ジエチルカルバン酸ナトリウムによる比色法によって波長435m μ 分光光度計で残存濃度からCu 除去率を求めた。

2 結果および考察

表2の結果から処理I,IIで炭化物Coは2~4%, $C_1 \sim C_3$ の活性炭で0.4~1.0%程度のN基が導入される。活性炭の性状では各試料とも表面積はやや小さくなり、メチレンブルー吸着量は一部を除きN分1%以内で高く、1%以上ではやや小さい傾向を示しているが、その理由としては、化学的な吸着もしくはporeの閉塞等による(大細孔径)メチレンブルー分子に適当な細孔を生成したものかは不明である。

銅イオンの吸着

MAC, MA, CAL, Kそれぞれの未処理, 処理I, IIにおける, 硫酸銅溶液3・10・30ppm 溶液における, N%とCu 除去率の関係を図1に示す。

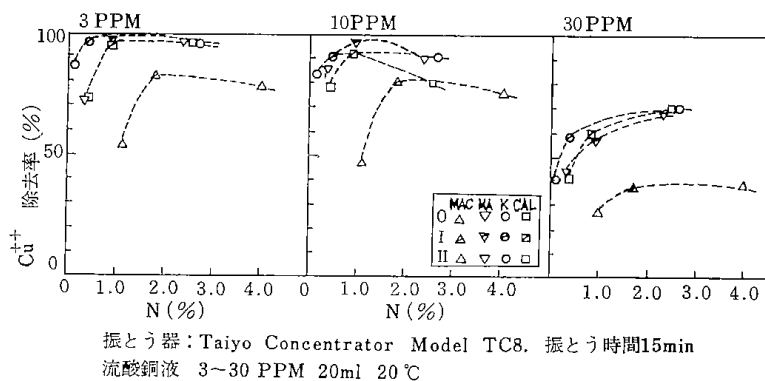


図1 試料中N分と銅イオン除去率の関係

各試料共に Cu^{+2} 除去率は, 70~100%と高く, N含有率は炭化物を除きほぼ1%程度で充分であると認められた。

また活性炭の表面積に対する Cu^{+2} 除去率は, 図2に示すように低濃度3 ppmではほとんど処理炭I, IIとも未処理炭よりすぐれた結果を示し, しかも各濃度とも表面積の大きな程, 除去率は良好であった。次に Cu^{+2} 重量に対する表面積の割合と Cu^{+2} 除去率の関係を図3に示すが上記の結果がさらに明らかに

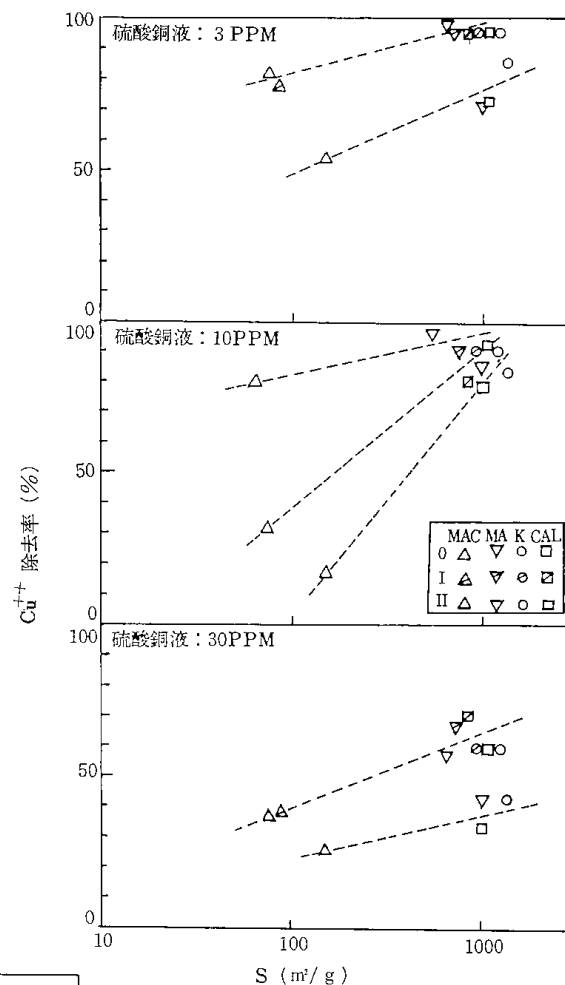


図2 表面積に対する Cu^{+2} 除去率の関係

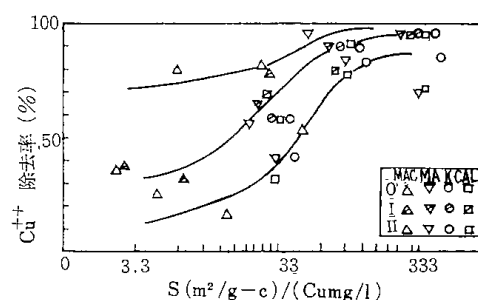


図3 単位銅イオン量を占める表面積の積の割合と銅イオン率の関係

なっている。特に表面積の小さい炭化物は, N分効果が著しいことが認められる。

次に残存濃度C [PPM] と吸着量X/Mの関係を図4~6に示す。

未処理炭はCが2ppmで急激な上昇を示す以外, 処理炭I, IIとも低濃度から高濃度にわたり良好な結果を示しN分1%程度の処理炭Iでは勾配kの値も小さく良結果となることが認められる。

追: 3~30ppmのCu 溶液に一定量の試料(活性炭)を添加してX/M—Cの関係を求めた。

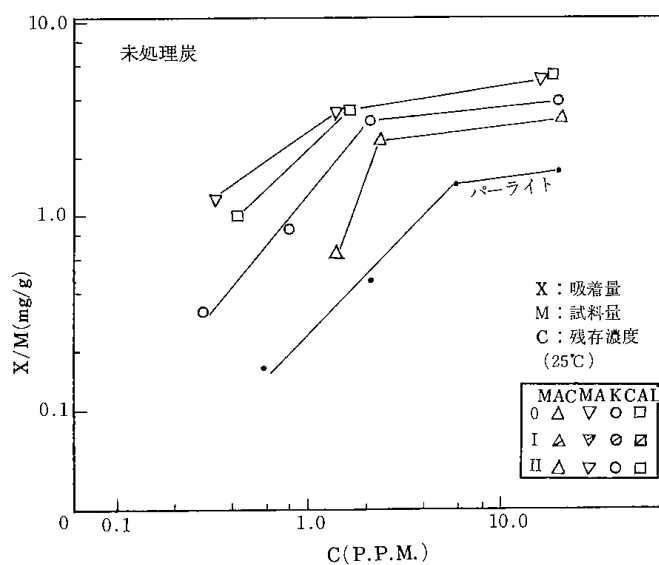


図4 未処理炭による Cu^{++} の等温吸着線

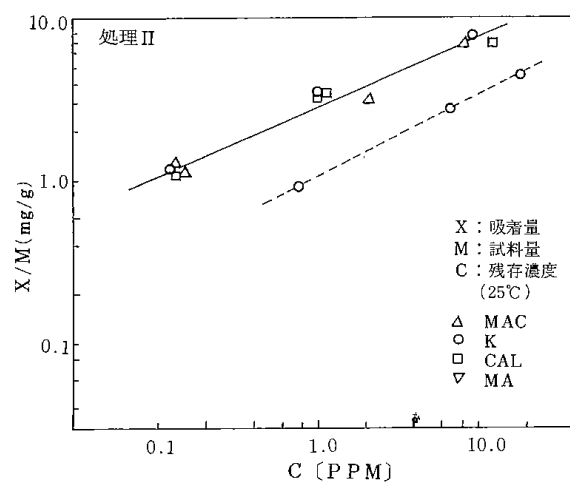


図5 処理II炭による Cu^{++} の等温吸着線

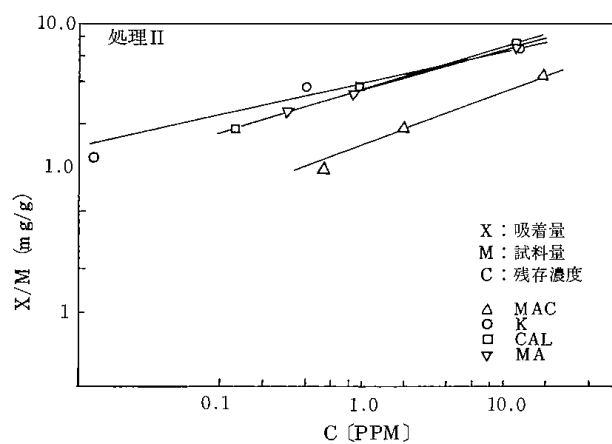


図6 処理II炭による Cu^{++} の等温吸着線

資 料

JGC FLUIDIZED CRAKING (JFC) プロセス*

(日揮株式会社提供による)

*本プロセスは北海道工業開発試験所において開発した技術を工業化し、商業ベースで稼動しているものである。日揮(株)はこれを設計・建設・試運転をした。

内容説明

1 再資源化技術の開発経過

プラスチック廃棄物は現在埋立・投棄・焼却などの手段によって処理されているが、プラスチックの性格から、投棄・埋立を行っても腐敗・分解が行われず、そのままの形で放置されることになる。また、焼却についてもプラスチックは燃焼熱が約8,000kcal/kgと高く専焼炉が必要となる上、有害ガスの発生など問題が多い。

プラスチック類の再資源化は現在でも行われているが、その量は廃プラスチック量の数パーセントに過ぎず、その主体は溶融再加工である。

日揮(株)は、プラスチックが高発熱量を内在していることに着目し、これを燃料油に還元し有効利用をはかると同時に廃プラスチック公害を解消すべく開発研究を行った。

開発研究を進めるに当たり、経済的に廃プラスチックを熱分解、燃料油化する方式につき検討した結果、流動化熱分解方式を採用することに決定し、通商産業省工業技術院北海道工業開発試験所と共同により工業化をはかることとした。以下に開発経過の概要を記す。

(1) 基礎実験段階(昭和47年4月～昭和47年5月)

以下の点につき検討し、工業化試験装置の設計データ、一次経済性評価データを採取した。

- 1) 流動層でのプラスチックの熱分解速度、燃焼速度の検討(回分式)
- 2) 小型流動層装置によるプラスチックの連続熱分解の可否
- 3) 同上装置による原料供給方法の検討
- 4) 熱分解熱供給方式としての流動化空気による部分燃焼法の検討
- 5) 攪拌流動方式の効果確認
- 6) 反応操作条件の検討

7) 反応の物質収支、生成分解油の評価

以上の検討から流動化法により、プラスチックの熱分解により高収率で分解油が得られることが確認され、本法が経済的に優れていると考えられた。

(2) 工業化試験段階

(昭和47年5月～昭和47年11月)

基礎実験の結果をもとに300mmφ、500mmφ中規模試験装置を製作、以下の点につき検討、実装置化および経済評価データーを採取した。

- 1) 原料供給装置の検討
- 2) 流動層分散板設計の検討
- 3) 攪拌機構造の検討
- 4) プロセス制御の検討
- 5) 反応操作に関する検討
- 6) 生成物の利用に関する検討
- 7) 連続運転、物質収支、経済性検討

以上の検討結果から、本方式が廃プラスチックの再資源化処理方式として極めて適していることが確認され、実用化プロセスとして本設計を行うこととなった。なお、(1)、(2)の検討結果については学会誌、専門誌等に発表したものもあり、今後、順次発表の予定である。

(3) 各種廃プラスチックへの応用性検討

(昭和47年12月～現在)

一口に廃プラスチックと云ってもその種類は極めて多い。そのため廃プラスチックによって装置の一部を変更する必要も出てくる。このため、各種廃プラスチックについて検討を行いプロセス設計に反映させている。現在迄に検討を行った廃プラスチックは以下の通りである。

- 1) ポリスチレン系廃プラスチック
- 2) ポリエチレン系廃プラスチック
- 3) SBR
- 4) ポリスチレン、ポリエチレン混合系プラスチック

ック

5) アタクチックポリプロピレン

6) ポリメチルメタクリル樹脂

(4) 実用化装置設計(昭和48年1月～昭和48年5月)

7ton/day廃プラスチックを対象に実用装置設計を行い、JFCプロセスと銘命した。

2 再資源化装置(JFCプロセス)の説明

JFCプロセスは廃プラスチックの性状により設計仕様が幾分異なるが、基本的なプロセスはほぼ同じである。

図1にプロセスのフローを示した。

(1) 原料供給部

5～50mm程度に破壊されたプラスチックはホッパーに貯えられ、下部に装備されたフィーダーによって反応器に定量的に供給される。原料供給装置、分解炉内の圧力は自動的にコントロールされており、分解炉内のガスが原料供給装置を通して逆流しないよう工夫されている。

(2) 反応器部

空気によって流動化されている砂媒体層によって構成されている。媒体層は予熱炉により450～500℃まで加熱しておきプラスチックを供給する。プラスチック供給と同時にプラスチックの燃焼反応が開始、プラスチックの熱分解熱を供給する。したがって、定常反応に入れば、予熱炉は停止できる。分解炉内

には攪拌羽根が設置されており、この効果により媒体層の反応温度は均一化される。同時に攪拌羽根は媒体とプラスチックの混合を促進し、プラスチックの反応器内での塊状化を阻止している。

(3) 分解生成油回収部、排ガス、廃水処理部

反応器を出た分解生成ガスは冷却凝縮され、生成水と分離され生成油として回収される。

非凝縮生成物は排ガス脱臭炉で焼却処理される。

また生成水もこの脱臭炉にて脱臭、蒸発処理される。

(4) JFCプロセスの特徴

JFCプロセスの特徴の主たる点は下記の通りである。

- 1) プラスチック廃棄物を溶融することなく、固体のまま処理できる。また、反応器に流動層を用いているため、固形異物の混入がプロセスの安定性にあまり影響しない。
- 2) 流動層の採用により部分燃焼法が可能となった。このため熱効率が良く、経済性が高い。
- 3) 温度コントロールが容易であり、運転操作が容易で、装置構造もシンプルであり、保守が容易である。

3 成果(実用化1号基のデータ)

(1) 性能

- | | |
|---------|---------------------------|
| 1) 処理能力 | 実績7ton/日(設計能力Max. 7ton/日) |
|---------|---------------------------|

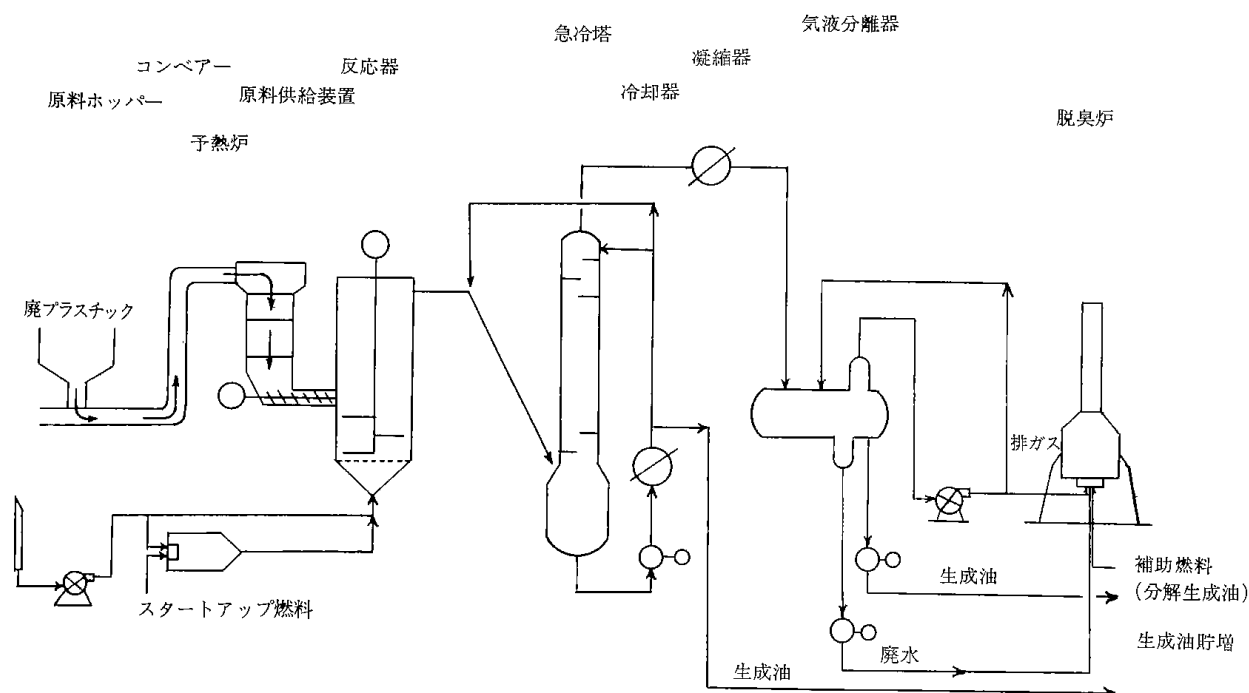


図1 JFCプロセス

2) 燃料油収率 平均 原料樹脂の75wt%,
(設計72wt%)

3) 燃料油性状

比重 0.93~0.95
動粘度(cst) 1.35
引火点(℃) 37
発熱量(kcal/kg) 9510
灰分(wt%) 0.05~0.1
水分(wt%) 0.5
平均分子量 176
燃焼性 良好(軽油の燃焼性に
近似)

(2) 特許の有無

現在, 数件の特許を申請中である。

(3) 維持管理

- 1) 連続運転性 連続運転3ヶ月, ライン清掃2
日のサイクル
- 2) 定期修理 年1回
- 3) 運 転 員 1シフト0.5名
(他の装置と兼務)

(4) 再資源化の経済性

経済性検討結果を表1に示す。なお, 検討の前提条件を以下に示す。

- 1) 処 理 量 7ton/日×330/年=2310ton/年
- 2) 原 料 5~20mm破碎品
- 3) 回収油収率 75wt%, 燃料換算(B重油相当
として)3000円/kℓ
- 4) 建 設 費 1974年6月時, 140,000,000円
- 5) 固 定 費 ユーティリティーズの内容は表
1に示した。

表1の結果からJFCプロセスの採用により廃プラスチックの処理費がまったく不用となる。廃プラスチックの焼却は専焼炉が必要であり, したがってかなりの処理コストになる。この点からJFCプロセスは廃プラスチック公害防除および資源の有効利用の両面で経済性があると云える。

(5) 再資源化製品の用途, 品質

再資源化製品は熱分解油であり, ボイラー等の燃料に供される。なお, 製品の品質は3-(1)の性能の項に示した通りである。

4 応用分野

JFCプロセスの応用として下記が挙げられる。

- (1) 流動化法による廃タイヤ, 廃ゴム処理(すでに実用化規模での試験完了)

- (2) 重質油・アスファルト等の軽質化又はガス化
- (3) 廃プラスチックの流動化焼却
- (4) 廃プラスチックのガス化处理
- (5) 都市ゴミの流動化法による処理

5 装置の納入実績

- (1) 装置の納入先 希望により明記できない。
- (2) 納入時期 昭和49年6月
- (3) 稼動期間 昭和49年6月~現在
- (4) トラブル発生の有無
納入前の試運転において, 原料搬送コンベヤーおよび反応器出口のラインでトラブルが発生したが, コンベヤーの形式変更および反応器出口ラインの改良により長期間の連続運転が可能となった。

6 同種技術の有無

日揮以外には, やはり共同研究を行った日本ゼオン, 北開試との技術指導関係にあった住友重機械(株)等があるが十分公開されていない。また実用装置としての実績があるのは本プロセスのみである。

表1. 経済性検討

試算方式	コスト
設備費 処理能力	140,000 千円 2,310 ton/年
ユーティリティーズ 電力(8円/KWh) 冷却水(5円/m³) 燃料(—) 小 計	70KW 4,435 千円/年 25m³/h 990 (分解油) (5,425)
固定費 労務費(250万円/年) 補修費(BLの3%) 償却(年9%償却, 10%残) 租税・保険(2%) 管理費(3%) 設備金利(5%) 小 計	4人/日×0.5 5,000千円/年 4,200 14,000 2,800 4,200 7,000 (37,200)
処理費合計(A)	42,625千円/年
廃プラton当り	18.45千円/ton
回収油評価(B)	(収率 75wt%, 25円/kg) 43,312.5千円/年
操業経費(B-A)	687.5千円/年
廃プラton当り	300円/ton

既往の研究発表

プラスチック廃棄物の媒体流動燃焼について

田村 勇, 斉藤喜代志, 西崎寛樹, 荒木富安, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会島広大会 45年10月)

プラスチック廃棄物の熱分解反応に関する実験的知見

斉藤喜代志, 田村 勇, 荒木富安, 西崎寛樹
(化学工学協会広島大会 45年10月)

プラスチック廃棄物(塩ビ)の媒体流動層による処理について(そのⅠ)

田村 勇, 西崎寛樹
(化学工学協会 36年会)

プラスチック廃棄物の媒体流動層による処理について—塩ビ樹脂—(そのⅡ)

荒木富安, 田村 勇, 西崎寛樹, 斉藤喜代志, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会 36年会)

プラスチックの媒体流動層による熱分解燃焼

田村 勇
(日本産業技術振興協会 46年9月)

媒体流動層によるポリエチレンの熱分解について(そのⅠ)

斉藤喜代志, 西崎寛樹, 荒木富安
(化学工学協会 秋田大会 46年9月)

流動層における分散板の影響

斉藤喜代志, 河村良男, 田中芳夫 (公資研)
(化学工学協会 秋田大会 46年9月)

媒体流動層によるポリマー廃棄物の熱分解について

西崎寛樹, 斉藤喜代志, 荒木富安, 田村 勇, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会 秋田大会 46年10月)

プラスチック廃棄物の媒体流動燃焼について(そのⅡ)

斉藤喜代志, 西崎寛樹, 荒木富安, 田村 勇, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会 秋田大会 46年10月)

熱分解法によるプラスチック廃棄物の処理と資源化

西崎寛樹
(P.P.M. Vol 3, No.1)

ポリエチレンの熱分解蒸留

森田幹雄, 広沢邦男, 西崎寛樹
(日本化学会 第26年春季大会)

合成分子化合物類の水素化分解(第一報)ポリスチレンの水素化分解

広沢邦男, 森田幹雄
(日本化学会 第26年春季大会)

合成高分子化合物類の水素化分解(第二報)ポリプロピレンの水素化分解

中田善徳, 森田幹雄, 広沢邦男

流動層によるポリスチレンの熱分解

西崎寛樹
(北海道高分子材料研究会 47年)

ポリエチレンの流動層による燃焼処理

斉藤喜代志, 西崎寛樹
(産業公害誌 Vol 8, No.7)

廃タイヤの流動乾留

新川一彦, 細田英雄, 三井茂夫, 荒木富安, 鈴木義一, 依田隆一郎 (日本ゼオン),
落合康額, 田中寛, 伊勢隆 (日揮), 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会 第38年会)

窒素化活性炭による重金属除去

石橋一二, 佐野寛 (大工試)
(日本化学会 第27年春季大会)

養豚センター排泄物の処理に関する研究

石橋一二, 野田良男, 新川一彦
(産業公害誌 Vol 9, No.5)

廃棄物からの活生炭製造

石橋一二
(公害研究者懇談会 48年6月)

廃材の利用法に関する研究

石橋一二, 細田英雄, 野田良男
(紙紙パルプ協会誌 48年10月)

流動層による廃棄物の資源化技術

三井茂夫
(産公相ニュース 48年9月)

ワンウエーパッケージの流動層による熱分解

西崎寛樹
(高分子崩壊利用討論会 48年11月)

含浸乾留法による液状高分子廃棄物の処理

三井茂夫, 本間専治
(化学工学協会 39年会)

媒体流動層による塩化ビニール樹脂の脱塩酸処理

田村勇, 荒木富安
(化学工学協会 39年会)

四塩化炭素によるアントラセンの炭化反応

森田幹雄, 広沢邦男, 武田詔平
(日本化学会 第28年春季大会)

攪拌流動層によるタイヤ廃棄物の処理

新川一彦, 荒木富安, 細田英雄, 三井茂夫, 遠藤一夫 ((北大工)
(化学工学誌 Vol 38, No.5)

ポリアクリルニトリルを原料とする活性炭の合成

石橋一二, 小林力夫 (東工試)
(日本化学会 第28年春季大会)

流動層による廃プラスチックの熱分解油化

西崎寛樹, 伊勢隆 (日揮)
(熱管理と公害誌 Vol 26, No.7)

タイヤ廃棄物の処理

新川一彦
(熱管理と公害誌 Vol 29, No 9)

機能を持つ高分子活性炭の合成とその性能

石橋一二, 小林力夫 (東工試)
(工業技術院内発表 49年10月)

廃タイヤの流動熱分解について—熱分解を伴う粉化—

荒木富安, 新川一彦, 細田英雄, 三井茂夫, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工業協会 秋田大会 49年10月)

塩化亜鉛によるフェノール樹脂の水素化分解

森田幹雄, 広沢邦男
(日本化学会 第31秋季大会)

PAN を原料とする合成吸着剤

石橋一二, 小林力夫 (東工試)
(日本産業技術振興協会 49年10月)

架橋ポリエチレンの熱分解液化処理について

西崎寛樹, 三井茂夫
(高分子崩壊利用討論会 49年11月)

有機系固形廃棄物の流動層による熱分解

西崎寛樹, 三井茂夫, 遠藤一夫 (北大工)
(化学工学協会 49年11月)

廃タイヤの流動乾留

三井茂夫
(北海道技術情報誌 Vol 2, No 6, 1975)

流動層技術

三井茂夫
(工業技術院誌 1975年3月号)

パルプ廃棄物からの活性炭の製造

石橋一二, 野田良男, 細田英雄
(紙パルプ協会誌 50年3月)

木質材料廃棄物を原料とする活性炭の製造

石橋一二, 野田良男, 細田英雄
(紙パルプ協会誌 第29巻第4号)

ポリアクリルニトリルを原料とする活性炭の合成

石橋一二, 小林力夫 (東工試)
(日本化学会 50年春季年会)

Granular Activated Carbon Produced from Asphalt

三井茂夫, 石橋一二, 河端淳一, 田崎米四郎, 雨宮登三, 外4名 (丸善石油)
(Bull, Jap, Petrom INST Vol 7, No 1, 1975)

プラスチックの熱分解特性について

齊藤喜代志, 三井茂夫
(化学工学協会 40年会)

合成高分子廃棄物の熱分解処理について

荒木富安
(有機合成誌 50年5月)

Pyrolysis of Polystyrene Chips in Fluidized Beds

三井茂夫, 西崎寛樹, 吉田邦夫 (東大)
(Eng, Faund, Conf 1975, 6月)

不飽和ポリエステル樹脂の熱分解

森田幹雄, 広沢邦男, 三井茂夫
加納久雄, 千野伸啓 (室工大)
(日本化学会北海道支部大会 50年7月)

ポリスチレン廃棄物の熱分解速度に関する知見

西崎寛樹, 三井茂夫
王振華 (成功大)
(化学工学協会 50年7月)

媒体流動層における含砂廃油の処理

出口 明, 田村 勇, 三井茂夫
(化学工学協会 50年10月)

メラミン樹脂の水素化分解

広沢邦男, 森田幹雄, 三井茂夫
(日本化学会 第33秋季年会)

活性炭の賦活過程におけるマイクロ細孔の発達

野田良男
鈴木基之, 河添邦太郎 (東大)
(化学工学協会 秋季大会50年10月)

プラスチックの熱分解処理

田村 勇
(化学工学協会 秋季大会 50年10月)

機能を有する高分子材料

石橋一二
(JITA ニュース 50年12月)
小林力夫 (東工試)

ゲルパーシエーションクロマトグラフィーを用いたポリスチレンの熱分解の研究

西崎寛樹
(日本化学会誌 1976年 331)

[51年3月現在までの発表]

共同研究, 技術指導, 受託研究

㊦ 廃PVC, 石油タール, 廃バガスから活性炭の製造研究

(日本ゼオン㈱) 46・9・6～12・5
47・4・1～6・30
荒木, 山口, 新川, 工藤, 田村, 細田
本間, 出口, 石橋, 野田

㊦ 流動層によるプラスチック廃棄物の処理について

(住友重機械工業㈱) 46・11・1～12・11
荒木, 田村

(112)

④ 攪拌式流動層による石油スラッジの焼却およびプラスチック熱分解

(日揮㈱) 46・11・10～47・3・31

河端, 西崎

④ 廃ゴムの流動反応層による油化

(日本ゼオン㈱) 47・3・6～3・18

荒木, 新川, 細田

④ 熱分解(流動化法)による廃ポリスチレン類の再資源化

(日揮㈱) 47・4・10～5・9

西崎

④ 廃ポリスチレンの再生資源化研究結果の討論

(日揮㈱横浜所) 47・10・7～10・10

西崎

① 塩化ビニール樹脂廃棄物の有効利用

(東工試 小林) 47・7・1～8・8

48・8・1～8・30

第3部

④ ⑤ 高分子廃棄物の油化方法

(ニチオ・エンジニアリング㈱) 49・6・1～11・30

三井, 西崎

④ 高分子廃棄物より活性炭の合成

(東邦ベスロン) 50・5・1～12・31

51・4・1～6・30

石橋

④ 廃タイヤ熱分解装置

(日揮, 日本ゼオン) 50・9～11

新川, 細田, 荒木, 三井

④ 技術指導, ⑤ 派遣指導,

① 工業技術院他試からの派遣研究員の受入れ

発 明

(国内特許)

登 録

登 録 番 号

発 明 の 名 称

発 明 者

804870

塩化ビニール系樹脂を原料とする活性炭の製造方法

荒 木 富 安
田 村 勇
西 崎 寛 樹
斉 藤 喜代志
石 橋 一 二
野 田 良 男
三 井 茂 夫

815628

ポリオレフィン廃棄物の処理方法

西 崎 寛 樹
荒 木 富 安
田 村 勇
斉 藤 喜代志

819217

粉碎ゴムの製造方法

三 井 茂 夫
荒 木 富 安
新 川 一 彦
細 田 英 雄

822606

ポリプロピレンなどの分枝構造状炭化水素系高分子廃棄物より良質ガソリンの製造方法

森 田 幹 雄
広 沢 邦 男
中 田 善 徳
吉 田 雄 次

828664

(発明の数 2)

プラスチック廃棄物の処理方法およびそれに用いる装置

斉 藤 喜代志

834622

フェノールホルムアルデヒド樹脂の水素化分解によるフェール類の回収方法

森 田 幹 雄
広 沢 邦 男
吉 田 雄 次

出 願 中

出 願 番 号

発 明 の 名 称

発 明 者

46-77219

スチレン系樹脂廃棄物の処理方法

森 田 幹 雄
広 沢 邦 男
吉 田 雄 次

47-30494

ポリスチレン系廃棄物の液化処理方法

西 崎 寛 樹

48- 2942

ゴムの乾留油化方法

三 井 茂 夫
荒 木 富 安
新 川 一 彦
細 田 英 雄

48- 2943

高密度炭素状物質の製造方法

森 田 幹 雄

		広 沢 邦 男 吉 田 雄 次
48-26291	廃プラスチックの熱分解処理方法	三 井 茂 夫 荒 木 富 安 新 川 一 彦 細 田 英 雄 西 崎 寛 樹
48-26292	廃プラスチックの熱分解炉又は焼却炉への供給方法	三 井 茂 夫 荒 木 富 安 新 川 一 彦 細 田 英 雄 西 崎 寛 樹
48-28756	廃タイヤの流動乾留方法	三 井 茂 夫 荒 木 富 安 新 川 一 彦 細 田 英 雄
50-60663	廃タイヤの処理方法	新 川 一 彦 荒 木 富 安 細 田 英 雄 三 井 茂 夫
50-150691	活性炭の製造方法	石 橋 一 二 三 井 茂 夫 小 林 力 夫 (東 工 試)
51- 1695	ガラス繊維強化硬化性樹脂の廃棄物処理方法	新 川 一 彦 三 井 茂 夫 荒 木 富 安 細 田 英 雄
51-16763	活性炭の製造方法	石 橋 一 二 小 林 力 夫 (東 工 試)

(外国特許)

登 録

登 録 番 号

発 明 の 名 称

発 明 者

(米) 3843339	プラスチック廃棄物の処理方法	斉 藤 喜代志
(米) 3901951	プラスチック廃棄物の処理方法	西 崎 寛 樹
(米) 3945810	プラスチック廃棄物の処理装置	斉 藤 喜代志
(仏) 73-10966	炭化水素系固体高分子物廃棄物の液化処理法	西 崎 寛 樹

出 願 中 出 願 番 号	発 明 の 名 称	発 明 者
(米) 562248	活性炭の製造方法	石 橋 一 二 三 井 茂 夫 小 林 力 夫 (東 工 試)

(民間との共同研究による発明も含まれているが会社名等は略す)

附 記

本報告は昭和48年度から50年度まで環境庁の公害特別研究として行ったプロジェクトをまとめたものである。

資源の再利用は地球的規模の研究果題であり、今後の研究の進展が強く望まれる。この巻では、我々の行った研究のうち主に期間中に発表したものを中心にしてまとめた。また本プロジェクトと同時に進めてきた都市ゴミに関する研究および後半に属するものは、続報として発表する予定である。

本研究の成果が公害関係の研究者、技術者、行政各方面の方々の参考になれば幸である。

50年度には「廃タイヤの流動熱分解技術」に対して日刊工業新聞社環境賞と有機合成化学協会環境賞が授与された。このことは、名誉なことであると同時に公害研究に携さわる者に大きな励みを与えた。

Research on the Reuse of Plastic Wastes by Chemical Processing

Sigeo Mitsui*, Mikio Morita, Kunio Hirosawa, Katsuji Ishibashi, Yoshio Noda, Tomiyasu Araki, Isamu Tamura, Kazuhiko Niikawa, Hiroki Nishizaki, Hideo Hosoda, Kiyoshi Saitoh, and Akira Deguchi.

(Gov. Ind. Development Laboratory, Hokkaido) (* Waste Eng. Laboratory)

Plastic waste has caused a serious pollution problem. Our natural resources are not unlimited and waste disposal should be redirected to waste reclamation and reuse. Our laboratory has the objective of obtaining basic data to convert plastic waste into synthetic raw materials and a crude substrate by means of thermo or hydrocracking and to design a plant for plastic waste disposal.

(1) The thermal degradation and pulverization of scrapped tires by a fluidized bed

Partial combustion (carbonization) in stirred fluidized bed was shown to be a feasible method for disposing of scrapped tires as a whole. Experiments were made with fluidized bed 800mm in diameter. The fluidized temperature ranged from 400 to 550°C. Air and steam were used as a fluidized gas. It was found that the optimum temperature was 500°C and the preheat in free board of the reactor was shown to be effective.

(2) Recovery of oil from oil sludge

To recover oil from oil sludge, a reactor of 200mm in diameter constructed and operated. In an experiment of a model sludge (heavy oil and sand mixture) at the temperature range from 245 to 300°C, using air as a fluidized gas, it was found that stable operation was possible and the sludge was completely separated into oil and sand.

(3) The thermal degradation of plastic waste

Using the thermal gravity-differential calorimeter and a batch tank reactor, the character of thermal degradation of polystyrene, polyethylene were investigated. Polystyrene was pyrolyzed at the temperature range from 360 to 415°C. From the change of molecular distribution of the products, the thermal degradation reaction was treated as an irreversible first order mixed reaction. The pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene in the fluidized bed has been studied. Their reaction rates were mostly controlled by the temperature. Dehydrochloride reaction of PVC was carried out at the temperature range of 310 to 350°C.

The reaction of polystyrene with contact particles was almost independent.

The combustion of polyethylene in the fluidized bed was burnt completely above 700°C at the air-fuel ratio 1:1.

(4) Catalytic hydrocracking of plastic waste

Using 300ml autoclave, catalytic hydrocracking of polystyrene and polypropylene was investigated at the temperature range from 350 to 450°C and the hydrogen pressure of about 100kg/cm².

Polystyrene in the presence of zinc chloride was converted into alkyl-benzenes and the yield was about 90 wt % at 450°C.

Polypropylene was converted into gasoline fraction with octan number of about 85 and the yield was about 75 wt % at 425°C.

(5) Manufacture of activated carbons from plastic waste

Activated carbon with surface area 1400m²/g. was made from phenolic resin char.

The carbonized polyvinylidenechloride had surface of 1400m²/g by only carbonization.

The scrapped tire char was found to have a good adsorbed character on cupric ions.

北海道工業開発試験所報告
第 15 号

昭和52年 3 月30日 印刷
昭和52年 3 月31日 発行

発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所 札幌市豊平区東月寒41-2 電 話 011 (851) 0 1 5 1
印 刷 所	協進印刷株式会社 札幌市東区北23条東7丁目 電 話 011 (751) 3 8 6 0
