

ポリエチレンの熱分解油化に及ぼす天然ゼオライトの触媒効果（第一報）

山岸 暢, 可児 浩, 吉田 光則
山口 文*, 大久保 茂*

Catalytic Effect of Natural Zeolite on Pyrolysis of PE into Fuel Oil
(Part I)

Tohru YAMAGISHI, Hiroshi KANI, Mitsunori YOSHIDA
Kazaru YAMAGUCHI*, Sigeru OOKUBO*

抄 録

ポリエチレンの熱分解油化反応に及ぼす天然ゼオライトの触媒効果を検討した。天然ゼオライトの添加により、ポリエチレンの熱分解が促進され、分解生成物が軽質化された。天然ゼオライトの添加量を多くする程、熱分解は促進されたが、ガス分が多くなることから、油分の収率が最も高くなる10wt%が最適な添加率であった。

キーワード：熱分解, 天然ゼオライト, 触媒, ポリエチレン, 廃プラスチック

Abstract

Catalytic effect of natural zeolite on pyrolysis of polyethylene was examined. With the addition of natural zeolite, the pyrolysis rate of polyethylene increased and products became oily at room temperature. These effects have been improved according to increase of zeolite contents, but, if too much added, yield of gas products increased and yield of oil products decreased. When the weight ratio of PE:zeolite was 9:1, yield of oil products was highest.

KEY-WORDS : Pyrolysis, Polyethylene, Natural zeolite, Catalyst, Waste plastics

1. はじめに

近年、環境問題への意識の高まりとともに、廃プラスチックの有効利用技術の開発が大きな課題となっている。従来は、廃プラスチックの処理方法として、未利用のまま埋立処分や単純な焼却処分が主に行われていたが、最近では、燃焼熱をエネルギーとして回収するサーマルリサイクル、材料として

繰り返し加工・製品化して再利用するマテリアルリサイクル、熱分解や化学反応により化学原料として再利用するケミカルリサイクルが盛んに検討されている。また、サーマルリサイクルとケミカルリサイクルの中間の位置付けとして熱分解油化技術も検討されている。

廃プラスチックの熱分解油化技術は、かつて1970年代のオイルショックの時に、省資源の一環として研究され、技術的には油化は可能であることが実証されたが、その後、原油価格が安定したため中断していた^{1)~3)}。しかし、環境問題が重要視されるとともに、再び1980年代後半から検討されるようになった^{4)~5)}。

本研究では、農畜産系廃プラスチックの有効利用を目的に、畑作地の保温に用いられるマルチフィルム、牧草の発酵に用

*株式会社北海道エコシス

*HOKKAIDO ECOSYS Co.,Ltd

事業名：共同研究（民間等）

課題名：廃プラスチック熱分解油化の高収率化に関する研究

いられるサイレージラップフィルム、肥料袋などのポリエチレン（PE）樹脂の熱分解油化技術について検討した。

一般に、PEを熱分解すると、ランダムに分子鎖が切断されるので、高分子量の重質な分解物が多く生成する。したがって、バッチ式の分解槽で熱分解し、分解ガスを冷却して油分を回収する方式では、高分子量の分解生成物は、軽質化される前に槽外に留出してしまい、常温ではワックス状に固化し、コンデンサーや留出配管を閉塞させるので危険である。また、常温で固体のため、燃料油への利用が困難となる。通常、分解生成物を軽質化するには、分解槽の温度を低くし、槽内の滞留時間を長くするのが簡便な方法であるが、時間が長くなるためコスト高となる。

そこで、PEの熱分解では、滞留時間を長くせずに軽質化するために、熱分解促進用の触媒がよく用いられる。触媒の種類やプラスチックとの接触方法については、数多くの研究が成されている^{4)~6)}。触媒を用いる方法としては、分解槽で生成したプラスチック分解ガスを触媒層を通して接触させ、さらに低分子量に分解させる方法が、最近の実験プラントでは多く用いられている。この方法を用いると、ワックスの生成を抑制出来、生成油の品質の調整も比較的容易である。しかし、触媒として反応性の安定している高価な合成ゼオライトを用いるため、定期的に触媒の再生を行う必要があること、コーキング反応が発生し易く炭化物が生成すること、オフガスの生成量が増えること等の欠点一般在に知られている。触媒の他の使用方法としては、溶融したプラスチック中に触媒を懸濁させ、液相で接触させる方法が考案されているが、触媒は分解槽中の残さと混ざり合って残留してしまうので、再生が困難である。したがって、この方法では高価な触媒を使い捨てるにはできないことから、出来るだけ安価な触媒を選択する必要がある。

平成12年度の研究では、道内で産出される安価な天然ゼオライトを液相懸濁反応用の触媒として検討し、熱分析およびピーカースケールでの実験を行った。

2. 実験方法

2.1 実験用試料

PEとして、日本ポリケムのノバテックLL UF421を用いた。一般的な物性を、表1に示した。

ゼオライトとして、上土幌産の天然ゼオライトを用いた。

表1 PEの物性

密度 (g/cm ³)	0.924
ビッカート軟化点 (°C)	104
マルチフローレト (g/10min)	0.9
引張破断強度 (MPa)	28.4

また、活性化処理としてゼオライトのプロトン型（H-ゼオライト）への変換は、NH₄⁺でイオン交換後、300°Cで6時間加熱した。表2に各ゼオライトの主な組成と、SiO₂/Al₂O₃モル比を示した。

表2 各ゼオライトの組成 (wt%)

	天然ゼオライト	H-ゼオライト
Na ₂ O	0.9	0.4
MgO	0.9	0.8
Al ₂ O ₃	13.6	13.3
SiO ₂	76.7	78.5
K ₂ O	2.5	1.8
CaO	3.5	3.1
Fe ₂ O ₃	1.4	1.7
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	9.6	10.0

2.2 熱分析測定方法

PEへのゼオライトの添加は、ゼオライトを150°Cで1時間乾燥後、所定の割合でプラスチックオーダー（ブラベンダー社）により混練した。混練条件は、210°C、1分とした。得られた混練物から約20mg採取した試料について、セイコーインスツルメントのTG/DTA6300によりN₂気流下4°C/minの昇温速度でTG（熱重量測定）およびDTG（TGの微分値）を測定した。

2.3 ピーカースケールでの熱分解油化

PEへのゼオライトの添加は、ゼオライトを150°Cで1時間乾燥後、所定の割合で単軸押出機により、210°Cで混練しペレット化した。

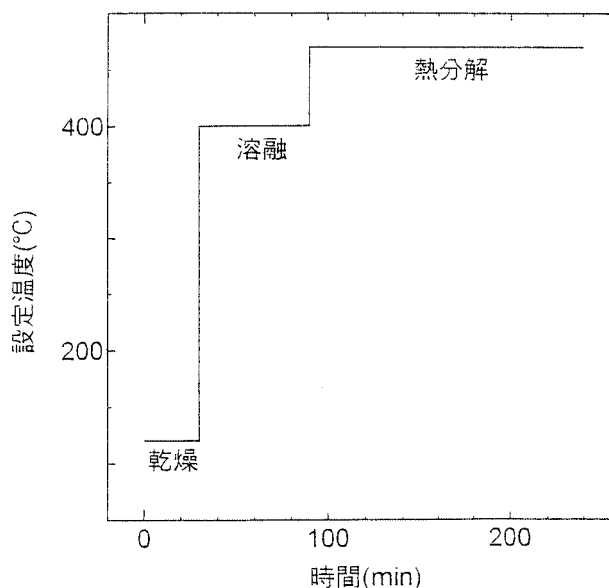


図1 熱分解実験の温度設定

熱分解油化は、容量500mlのセバラブルフラスコ内にペレットを150g入れ、N₂で内部を置換後、マントルヒーターにより図1に示した設定温度で加熱し行った。昇温のパターンは、120℃で30分ペレットを乾燥後、400℃で1時間加熱しペレットを熔融させ、攪拌できるまで粘度が低下してから470℃に昇温した。攪拌開始後10分程度で分解ガスが留出し始め、留出するガスを冷却管内で冷却油化し、捕集用のフラスコへの最初の滴下を開始点として10mlごとの留出時間を計測した。30分以上留出しなくなった時点分解の終了点と見なし、残さ量を測定した。さらに、初めのフラスコへの仕込み量との差から発生ガス量を求めた。得られた分解油は、23℃で1時間放置しワックスを析出させた後、ワックス分と油分の割合を求めた。

2.4 分解油の組成分析

分解油の組成は、ガスクロマトグラム SHIMADZU GC-14Bにより測定した。使用カラムは、SPELCO SPB-1(長さ60m, ID0.53mmのキャピラリーカラム)を用いた。キャリアーガスにはHeを用いた。

3. 結果および考察

3.1 天然ゼオライトの触媒効果

3.1.1 添加率の影響

図2に、PE単独の場合と、粒径60-80(mesh)のゼオライトを3.8, 7.5の各wt%で添加した場合の熱分解による重量減少曲線を示した。熱分解開始温度は明確でないが、分解開始後の分解速度は、PE単独の場合よりゼオライトを添加した場合の方が高くなり、ゼオライトの添加率が高い程、より分解が促進された。

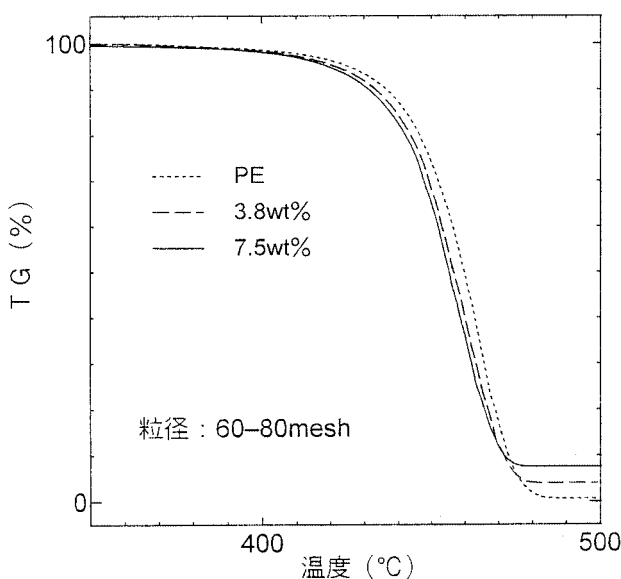


図2 ゼオライト添加率と重量減少

図3に、PE単独の場合と、ゼオライトを添加した場合の

DTGと温度の関係を示した。DTGのピークの温度は、PE単独の場合より、ゼオライトを添加した場合の方が低くなり、また、ゼオライトの添加率が高い程、低くなった。PE単独の場合のピークの中心の温度は465℃、ゼオライトを3.8wt%添加した場合は460℃、7.5wt%添加した場合は455℃であった。熱分解が終了する温度は、PE単独の場合より、ゼオライトを添加した場合の方が低くなり、PE単独の場合は490℃、ゼオライトを3.8wt%添加した場合は485℃、7.5wt%添加した場合は478℃であった。以上の結果から、天然ゼオライトのPEの熱分解への促進効果が確認された。

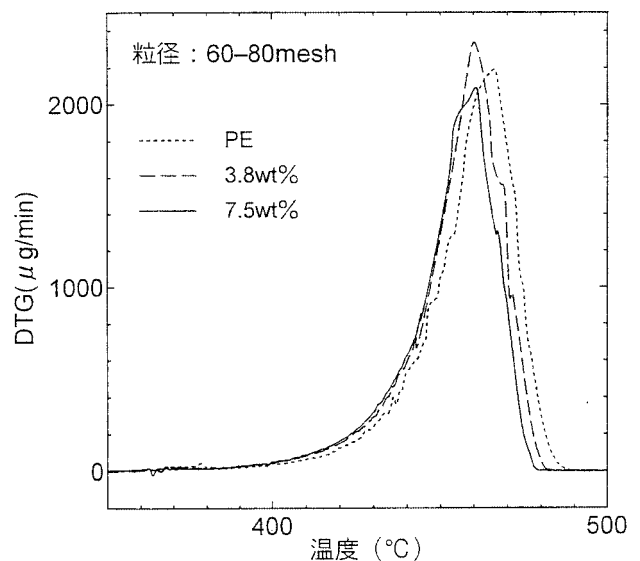


図3 ゼオライト添加率とDTG

3.1.2 粒子径の影響

図4に、粒径60-80, 80-100, 100-200, 200(mesh)以下の各ゼオライトを6wt%添加したときの熱分解による重量減少を、また、図5にDTGと温度の関係を示した。両者

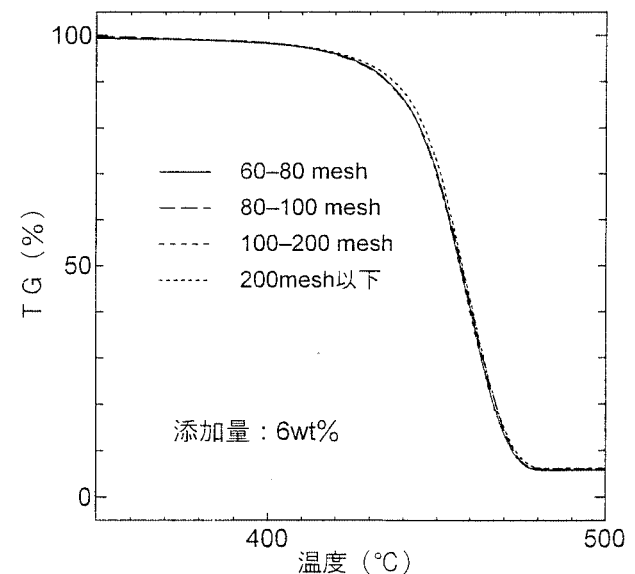


図4 ゼオライトの粒径と重量減少

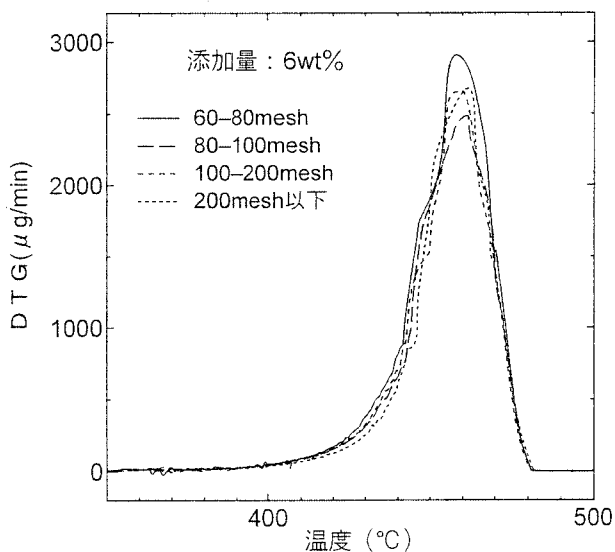


図5 ゼオライトの粒径とDTG

とも粒径による差は、ほとんど認められなかった。

一般的には、粒径が小さくなる程、粉体全体の表面積が大きくなるため、触媒効果は高くなるが、本研究で用いた天然ゼオライトは多孔質なため、粒径による表面積の変化が少なく、そのため、粒径による差がなかったものと考えられる。

以上の結果から、油化用触媒としてゼオライトを添加する際には、微粉碎の前処理工程は必要なく、操作上支障のない大きさに粗粉碎したもので充分であることがわかった。

3.1.3 ピーカースケールでの熱分解油化

2.3で示した実験条件で、PE単独の場合およびPEに粒径60-80(mesh)のゼオライトを5, 10, 15wt%添加した場合に得られたガス分、油分、ワックス分、残さ分の23°Cでの各割合を図6に示した。ゼオライトの添加率が高くなる程、生成したガス分の割合は高くなり、またフラスコ内の残さ分の割合は低くなった。油分の割合は、ゼオライト添加率が10wt%のとき最大になった。

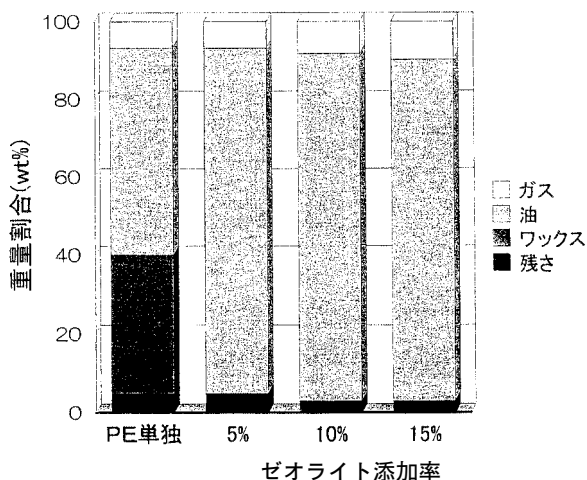


図6 ゼオライト添加率と分解生成物

図7に、PE単独の場合およびPEにゼオライトを10wt%添加した場合に得られた分解生成物の23°Cでの外観を示した。図中の左側がPE単独、右側が10wt%添加した場合である。PE単独の場合ワックス分が多く固化しているが、ゼオライトを添加した場合ワックス分は見られず、透明な液体であった。



図7 分解生成物の外観

油分およびワックス分のガスクロマトグラフによる測定結果から、 $C_{n-1}H_{2n}$ と C_nH_{2n+2} のパラフィンのピークの間を検出されるピークはすべて C_n としてまとめる方法で、炭素数と重量割合を整理した結果を図8に示した。PE単独の場合は $C_8 \sim C_{16}$ 付近に広いピークを示すが、ゼオライトの添加率が増えるに従ってピーク全体が低分子量側に移行し、 $C_6 \sim C_9$ 程度の範囲のピークが大きくなった。このことから、

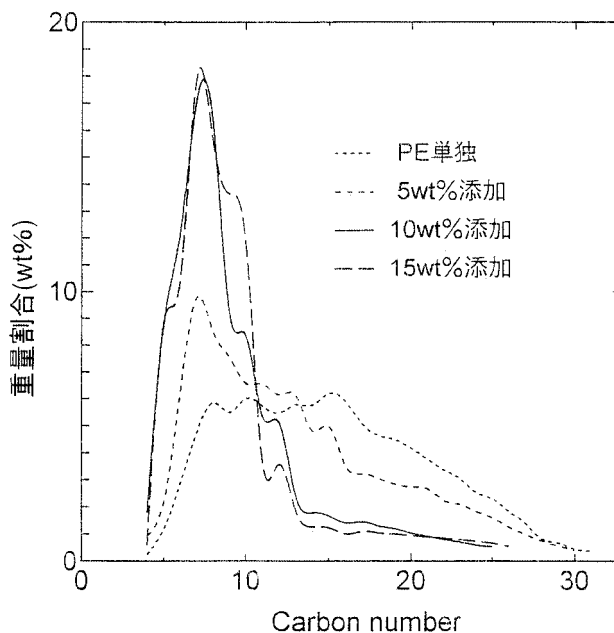


図8 分解生成物の炭素数分布

ゼオライトによる分解では、 $C_6 \sim C_9$ 程度の範囲の一定長さに分子鎖が切断されることが明らかになった。 C_{18} 以上のパラフィンでは23°Cでは固体であるが、炭素数の少ない軽質な油

分に少量溶解するため、ゼオライトを添加して得られた分解生成物からはワックス分が消失するものと考えられる。

ゼオライトの添加率が10wt%以上になっても、図8に示したC₆～C₉のピーク大きさはあまり変わらず、また図6からゼオライトの添加率が高くなるほどガス分の割合が高くなることから、油分の収率が最大となる10wt%程度の添加が最適と考えられる。

図9に、PE单独の場合とゼオライトを5wt%添加した場合に得られた分解生成物の、留出時間と留出量の関係を示

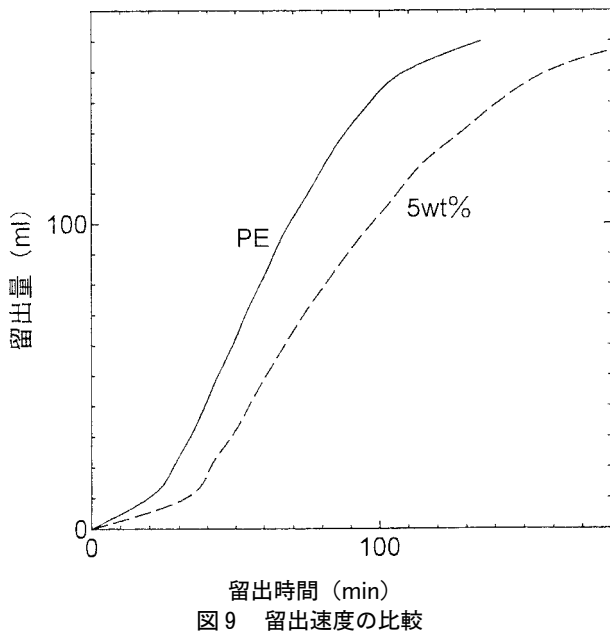


図9 留出速度の比較

した。ゼオライトを添加した方が、留出に時間がかかった。これは、PE中に添加されたゼオライトの表面に吸着したガスや水分が昇温されるにしたがって放出され、PEが熔融するときに発泡膨張し、熱伝導が悪くなるためと考えられる。PE中にゼオライトを混練したペレットを用いて実験を行ったのは、均一な反応系で熱分解させることが目的であったが、実際のスケールアップしたプラントでは混練工程を入れるとコスト高となるので、ゼオライトの添加はPEと単純に混合して行うのが好ましい。そこで、混練した場合と、混合した場合の比較検討を行った。

3.1.4 添加方法の検討

図10に、単軸押出機によりPEに粒径60-80(mesh)のゼオライトを10wt%混練しペレット化した場合と、PEのペレットとゼオライト粒子を同様の比率で単純に混合してフラスコ内に入れた場合に得られた分解生成物の、留出時間と留出量の関係を示した。混練した場合より混合した場合の方が、短時間で留出した。混合した場合の方が留出が速くなるのは、PEが熔融する前に、ゼオライト表面に吸着した水分やガスが放出されるため、熔融時に発泡膨張しにくくなるものと考え

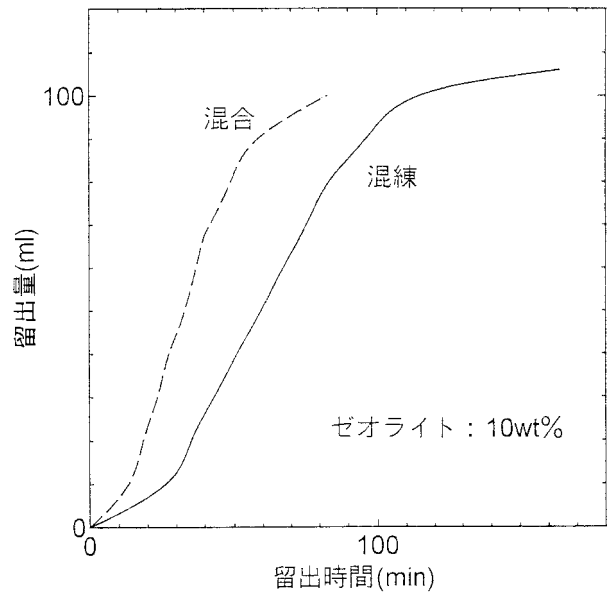


図10 留出速度の比較

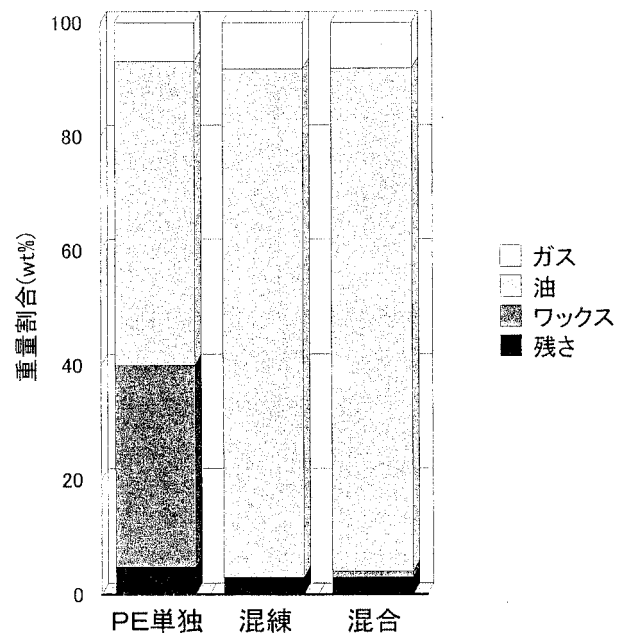


図11 ゼオライトの添加方法と分解生成物

えられる。

図11に、混練した場合と混合した場合に得られたガス分、油分、ワックス分、残さ分の23℃での各割合を示した。混合した場合には分解生成物中に少量のワックスが析出したが、ガス分や残さ分の組成は、混練した場合と、ほぼ等しかった。PE单独の場合、ゼオライトを混練した場合、および混合した場合に得られた分解生成物中の油分およびワックス分の炭素数分布を、図12に示した。混練した場合の方が、混合した場合より低分子量側のピークが大きくなった。これは、混合した場合より、混練した場合の方が留出に時間が掛かるので、フラスコ内の滞留時間が長くなり、分子鎖を切断する反応が多く起こることが原因と考えられる。混合した場合の方が分

解生成物は重質で、油中にワックスが析出しているが、常温で液体として取り扱える程度の僅かな析出量なので、燃料油としては十分に使用可能と考えられる。

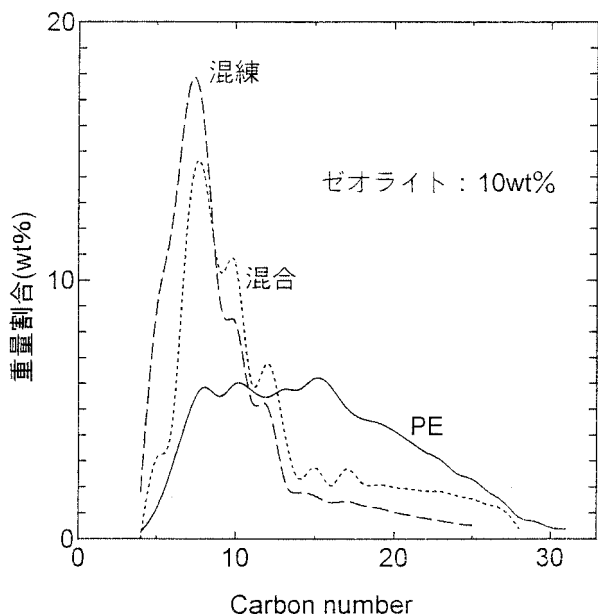


図12 分解生成物の炭素数分布

3.2 触媒活性化処理の効果

3.2.1 熱分析での検討

図13に、PE 単独の場合と、粒径60-80(mesh)の未処理のゼオライトおよび同じ粒径のゼオライトを活性化処理したプロトン型ゼオライトを、各6 wt%の割合でPEに混練して添加した場合の、熱分解による重量減少を示した。その結果、プロトン型ゼオライトを添加した方が、分解速度が高くなった。

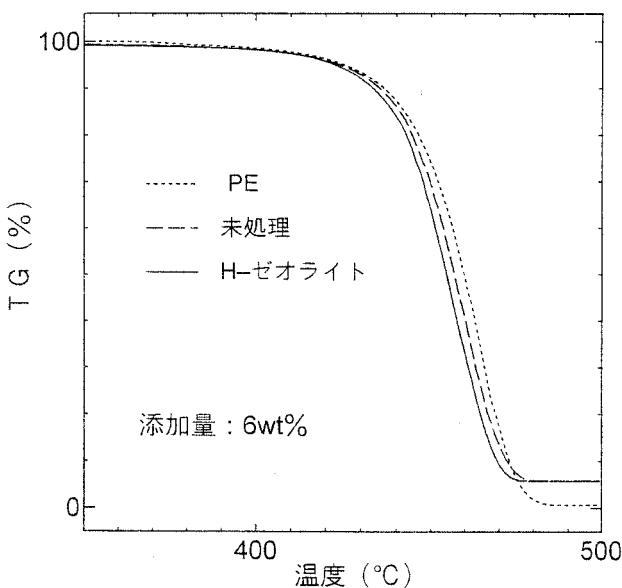


図13 触媒活性化処理と重量減少

図14に、PE 単独の場合と未処理のゼオライト、プロトン

型ゼオライトを添加した場合のDTGと温度の関係を示した。プロトン型ゼオライトを添加した方がDTGのピークの温度は低くなった。未処理のゼオライトを添加した場合、ピークの中心の温度は460°C、プロトン型ゼオライトを添加した場合は455°Cであった。熱分解が終了する温度は、未処理の場合482°C、プロトン型ゼオライトの場合477°Cであった。以上の結果から、ゼオライトのプロトン型への変換により、PEの熱分解への促進効果がさらに向上することが明らかになった。

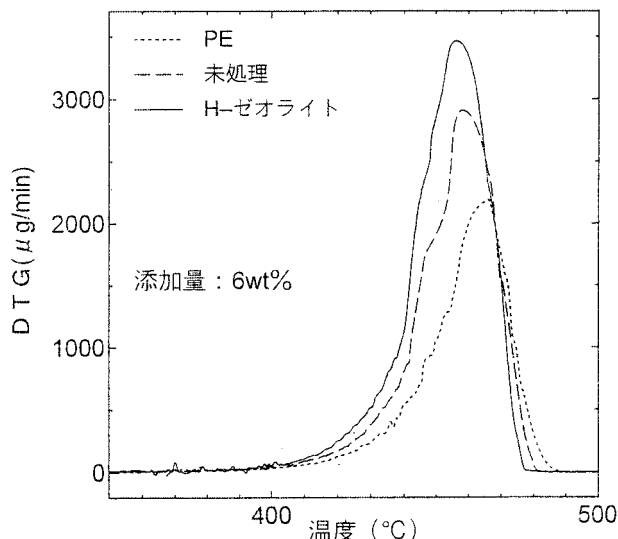


図14 触媒活性化処理とDTG

3.2.2 ビーカースケールでの熱分解油化

図15に、PE 単独の場合と、粒径60-80(mesh)の未処理のゼオライトおよびプロトン型ゼオライトを5 wt%の割合でPEに混練して添加した場合に得られた分解生成物の、留出時間と留出量の関係を示した。プロトン型の場合の方が、

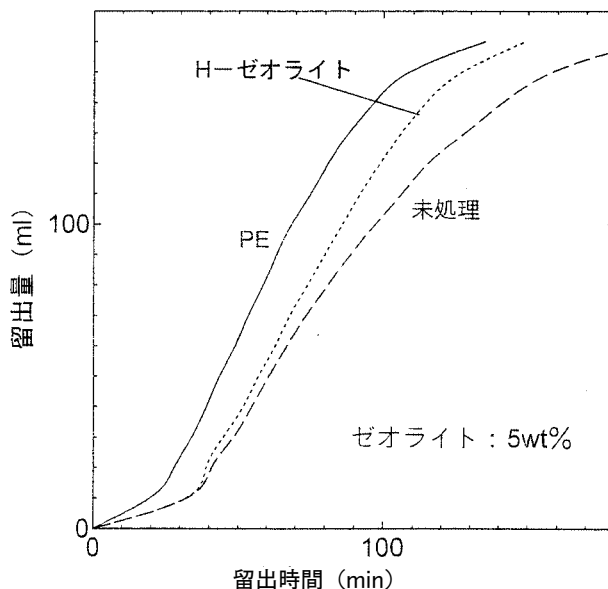


図15 留出速度の比較

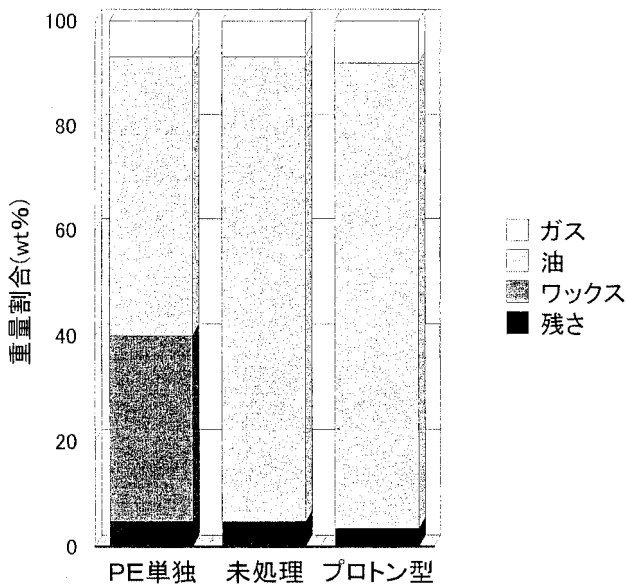


図16 プロトン型ゼオライトによる分解生成物

未処理のゼオライトより短時間で熱分解が終了したが、PE単独の場合より、留出時間は長かった。この原因は前節と同様に、熔融時の発泡膨張が影響しているものと考えられる。

2.3で示した実験条件で、PE単独の場合と、未処理のゼオライトおよびプロトン型ゼオライトを5wt%添加した場合に得られたガス分、油分、ワックス分、残さ分の23°Cでの各割合を図16に示した。ガス分の割合は、未処理の場合よりプロトン型の場合の方がやや高くなったが、残さ分の割合は、未処理の場合よりプロトン型の場合の方がやや少なくなった。油分の割合は、両者ほぼ同じであった。

図17に、3者の場合に得られた分解生成物中の油分およびワックス分の炭素数分布を示した。未処理の場合より、プロトン型の場合の方が低分子量側のピークが大きくなり、ピーク

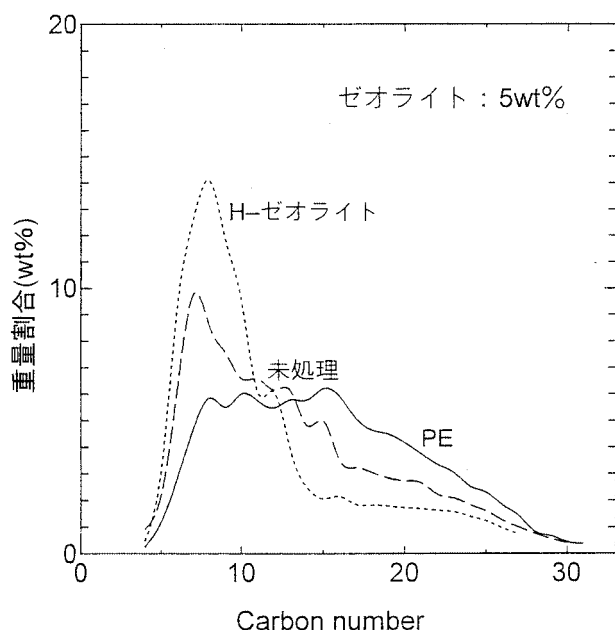


図17 分解生成物の炭素数分布

クの幅も大きくなった。また、ピークが最大となる炭素数は、未処理の場合には7であるが、プロトン型の場合には8であった。これは、ゼオライト表面の各カチオンをプロトンに置き換えたため、ゼオライトの細孔径が大きくなり、分子鎖の切断される部分が長くなったものと考えられる。以上の検討の結果、プロトン型を添加した場合の方が未処理の場合より軽質化されるが、何れも常温ではワックスは析出せず油分の収率は変わらないことから、コスト高となるプロトン型を用いなくても、実用的には未処理のゼオライトで充分である。

4. まとめ

今年度の検討により、以下の知見が得られた。

- 1) 上土幌産の天然ゼオライトは、PEの熱分解反応の促進用触媒として効果がある。
- 2) PEの液相懸濁熱分解反応用触媒としての天然ゼオライトの添加量は、油分の収率が最大となる10wt%程度が最適である。
- 3) ゼオライトの添加方法を検討した結果、ゼオライトとPEを混練したものをを用いた方が、単純に混合したものより、分解生成物は軽質化されたが、油分収率がほとんど変わらず、混練した場合は溶融前に発泡し分解生成物の留出に時間がかかることから、実用的には単純に混合する方式を用いることとした。
- 4) ゼオライトをプロトン型に変換したものをを用いると、反応速度は高くなるが、常温での油分の収率は未処理の場合とほとんど変わらないため、実用的には未処理のゼオライトで充分である。

引用文献

- 1) 村田勝英, 牧野忠彦: 高密度ポリエチレンの熱分解, 日本化学会誌, No.12 p.2414~2420, (1973)
- 2) 村田勝英, 牧野忠彦: ポリプロピレンの熱分解, 日本化学会誌, No.1 p.192~200, (1975)
- 3) 村田勝英, 牧野忠彦: 混合ポリマーの熱分解, 日本化学会誌, No.6 p.774~781, (1979)
- 4) 増田隆夫, 向井紳, 秋山崇, 藤方恒博, 橋本健治: REYゼオライト触媒による廃プラスチック熱分解油の接触分解反応の活性劣化, 化学工学論文集, 第21巻, 第6号 (1995)
- 5) 阪田祐作, 小泉一夫, 村田勝英: ポリオレフィンの触媒油化分解とその巨視的分解機構の考察, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集(1995)
- 6) 特開昭59-174691