

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（第二報）

山岸 暢, 可児 浩, 吉田 光則
山口 文*, 大久保 茂*, 國田 勲*

Catalytic Effect of Natural Zeolite on Pyrolysis of Polyethylene into Fuel Oil (Part II)

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

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、分解生成物は軽質化されたが、時間の経過につれて触媒作用の効果は低下した。また、添加量を多くする程、生成物中のガス分の割合が増加した。ポリエチレンにポリスチレンと天然ゼオライトを添加し熱分解すると、ガス分の生成が抑制され、油分の収率が向上した。

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, products became oily at room temperature, but the catalytic effect fell with time.

Yield of gas products increased according to increase of zeolite contents. When polystyrene and natural zeolite were added to polyethylene, yield of gas products decreased and yield of oil products increased.

KEY-WORDS：Pyrolysis, Polyethylene, Natural zeolite, Catalyst, Fuel oil, 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、技術的には油化が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。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。

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

*HOKKAIDO ECOSYS co-operation

*株式会社北海道エコシス

事業名：民間等共同研究

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

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。

昨年度の検討では、熱分解物を軽質化するために、溶融したプラスチック中に熱分解用触媒として天然ゼオライトを懸濁させ、液相で接触させる方法をピーカースケールで試みた。その結果、熱分解反応用触媒の効果が確認された^{1)~2)}。

今年度は、天然ゼオライトの熱分解反応用触媒の効果の比較、劣化による触媒効果の低下、分解促進剤としてのポリスチレンの添加の効果について検討した³⁾。

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、ポリスチレン (PS) として、新日鐵化学のエスチレン GPPS を用いた。一般的な物性を、表 1 に示した。

表 1 各プラスチックの物性

	PE	PS
密度 (g/cm ³)	0.924	1.05
ビッカート軟化点 (°C)	104	100
メルトフローレート (g/10min)	0.9	9.5
引張破断強度 (MPa)	28.4	47

天然ゼオライトとして、ゼオライト A (モルデナイト系) とゼオライト B (クリノプチロライト系) を用いた。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%)

	A	B
Na ₂ O	0.9	2.0
MgO	1.3	1.2
Al ₂ O ₃	15.7	11.7
SiO ₂	74.2	79.9
K ₂ O	1.9	0.9
CaO	3.0	3.0
Fe ₂ O ₃	2.4	0.9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	8.0	11.6

2.2 熱分析測定方法

PE とゼオライトまたは PS との混合は、所定の割合でプラスチックコーダー (プラベンダー社) により行った。混合条件は 210°C、1 分とした。混合前に、ゼオライトは 150°C、PE、PS は 105°C で 1 hr 乾燥した。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熱分析装置 (TG/DTA6300) により N₂気流下 4°C/min の昇温速度で TG を測定した。

2.3 ピーカースケールでの熱分解油化

熱分解実験は、容量 500ml のセパラブルフラスコ内に樹脂ペレットおよび 0.5mm 以下の粒径のゼオライトを所定の割合で入れ、N₂で内部を置換後、図 1 に示したマントルヒーターの設定温度で加熱した。昇温のパターンは、120°C で 30 分ペレットを乾燥後、400°C で 1 hr 加熱しペレットを溶融させ、攪拌できるまで粘度が低下してから 470°C 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ときに分解が終了したと見なし、残渣量を測定した。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°C で 1 hr 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。

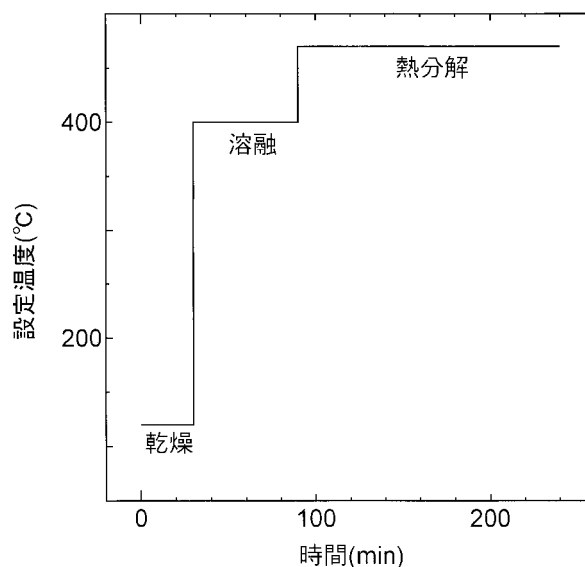


図 1 加熱設定温度

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-1S (長さ 60m, I.D. 0.53mm 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。分解物の定性は、MS スペクトル (日本電子, Auto mass sun200) により推定した。

3. 結果および考察

3.1 天然ゼオライトの比較

図2に、PE単独の場合と、ゼオライトAまたはゼオライトBを5wt%添加した混合物の熱分解による重量減少を示した。PE単独の場合より、ゼオライトを添加した場合の方が低温側で分解した。ゼオライトAとゼオライトBを添加した混合物の重量減少は、ほぼ同じであったことから同様の熱分解触媒の効果を有する。PEに、ゼオライトAまたはゼオ

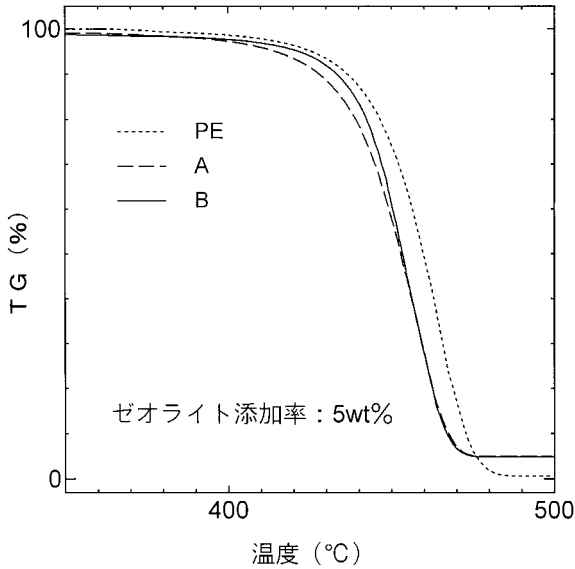


図2 ゼオライトAとゼオライトBの比較

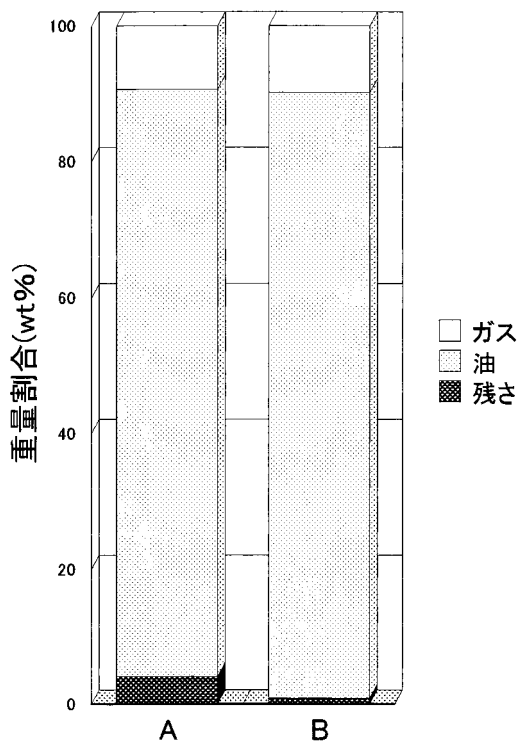


図3 生成物の組成

ライトBを10wt%添加し、2,3で示した実験条件で熱分解し、得られた生成物の23℃での組成を図3に示した。何れのゼオライトを添加した場合もワックスは生成しなかった。ガスの生成割合は何れの場合もほぼ同じであったが、残渣の割合は、ゼオライトBを用いた方が少なく、油の収率が高くなった。

分解物中の油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全て 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4に示した。ゼオライトBを添加した場合は、 $C_5 \sim C_8$ の間に大きなピークがあるが、ゼオライトAを添加した場合は、ピークが広く C_8 付近が最大となった。ゼオライトAよりもゼオライトBを添加した方が、分解物は軽質化された。またガスクロマトグラフで検出されたピークの数、ゼオライトBを添加した方が多いことから、

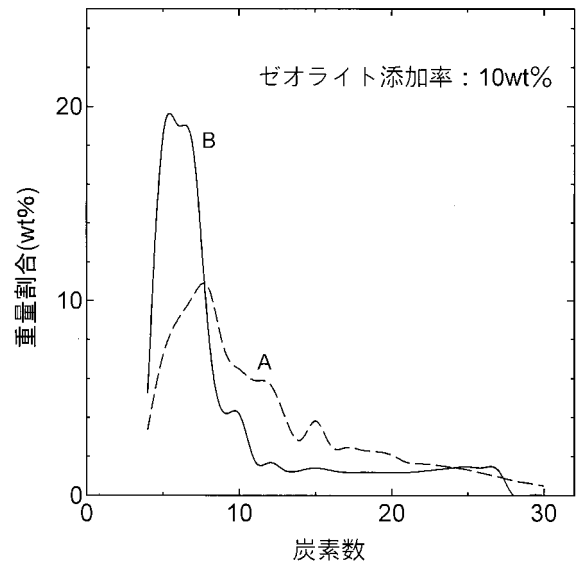


図4 ゼオライトの比較

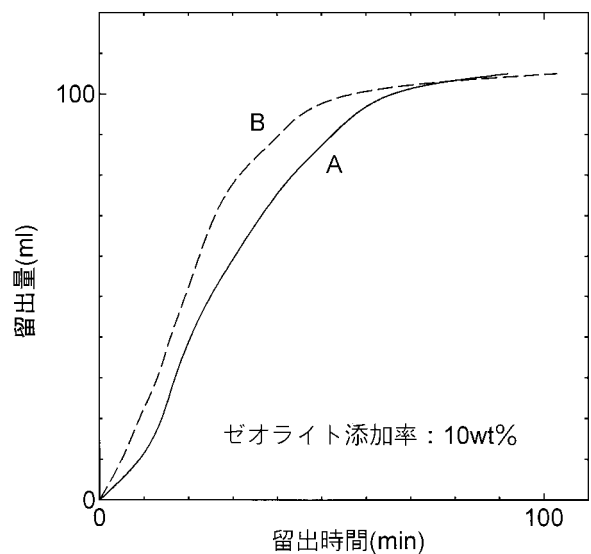


図5 各ゼオライトによる留出速度の比較

ゼオライトBの方がゼオライトAより熱分解触媒の効果は大きい、環化反応等の副反応も多く発生すると考えられる。

図5に、ゼオライトAとゼオライトBを添加した場合の、それぞれの分解物の留出時間と留出量の関係を示した。ゼオライトBを添加した方が、初期の留出は速いが、80分程度経過すると、ゼオライトAを添加した方が速くなった。ゼオライトBは、熱分解触媒としての効果が高いが、劣化も速く進行すると推測された。バッチ式のプラントでスケールアップし処理量を増やすと、反応時間が長くなるので、液相懸濁熱分解反応用の触媒は、短時間で反応性の高さより劣化の進行の遅い安定なものの方が好ましい。スケールアップする際には、これらの点について十分に検討する必要がある。

3.2 天然ゼオライトの劣化

PEの熱分解反応に伴う天然ゼオライトの触媒効果の劣化を調べるため、ゼオライトAを10wt%添加し熱分解を行った(1回目)後、残渣をフラスコ内に残したままゼオライトが10wt%の割合になるように、さらにPEを追加添加し熱分解を行い(2回目)、分解物の比較を行った。1回目と2回目の熱分解で得られた分解物中の油分の炭素数分布を、図6に示した。1回目の分解物は、C₇付近に大きなピークがあり、炭素数が大きくなる程少なくなった。2回目の分解物はC₇からC₂₀付近まで広く分布し、C₇、C₉、C₁₃、C₁₅付近に小さなピークがあった。C₂₃以上の高分子量の分解物は、2回目では1回目比べて少なくなった。

図7に、1回目と2回目およびPE単独での分解物の留出時間と留出量の関係を示した。1回目より2回目の方が留出が遅れた。また、PE単独の場合よりゼオライトを添加した方が留出が遅れた。PEの熱分解反応に伴う劣化で、ゼオライトの触媒としての性質が低下するだけであれば、2回目の

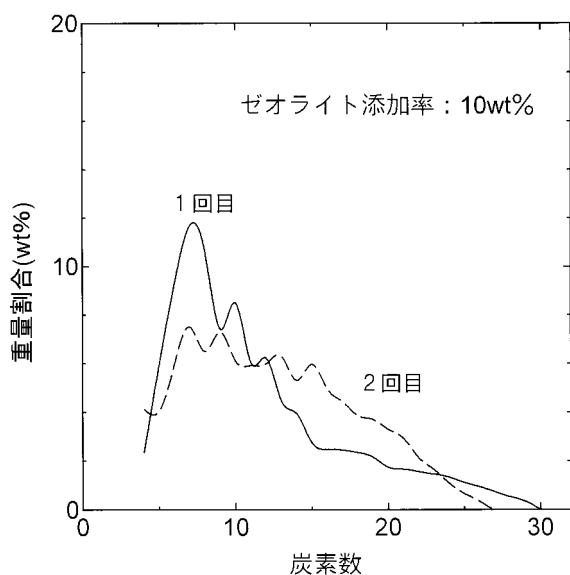


図6 ゼオライトの繰り返し使用

留出の速さはPE単独の場合に近づくはずであるが、1回目より2回目の方が留出が遅れることから、熱分解反応に伴い副反応として分解を遅らせる化合物が生成されると考えられる。PEの熱分解反応に伴いゼオライト粒子の周りには、一般にコークと呼ばれる主に多環芳香族から成る黒色の付着物が成長する。PEの熱分解反応は、ラジカル連鎖反応による2次的分解反応を伴って進行するが、多環芳香族は、これらのラジカルを捕捉し易いのでPEの熱分解反応の進行を遅らせると考えられる。

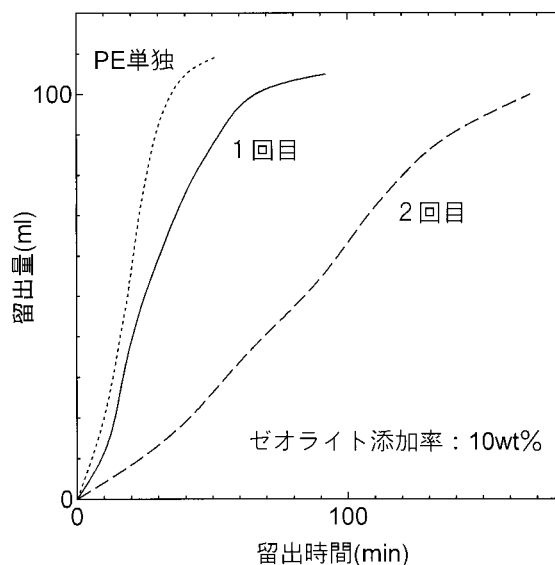


図7 ゼオライトの繰り返し使用

3.3 天然ゼオライトの添加率の影響

図8に、PE単独の場合とゼオライトAをそれぞれ10wt%と、20wt%添加した場合の分解物の留出時間と留出量の関

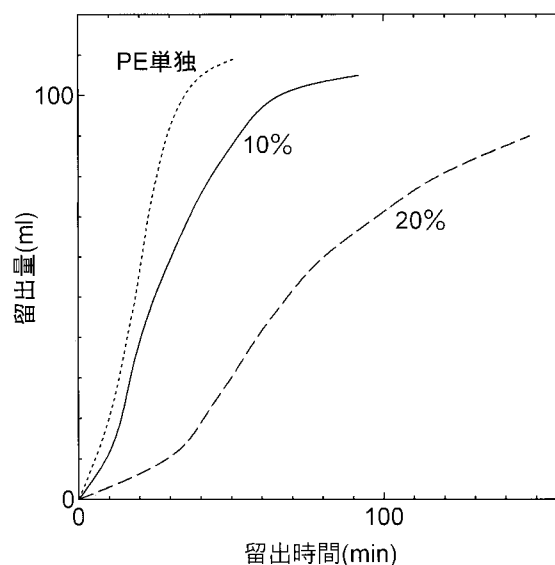


図8 ゼオライト添加による留出遅れ

係を示した。ゼオライトの添加率が高い程、留出は遅れた。ゼオライトの添加率が高い程、熱分解反応に伴う副反応により、分解反応を遅らせる化合物が多く生成することによるものと考えられる。図9に、PE単独の場合と、ゼオライトを10wt%と、20wt%添加した場合の分解物中に占めるガス分の重量割合を示した。ゼオライトの添加率が高い程、ガスの割合は増加した。ゼオライトの添加率が高い程留出が遅れるので、分解物のフラスコ内の滞留時間が長くなり、気相での熱分解により軽質化が進行し、ガスの割合が増えるものと考えられる。滞留時間が長くなる程、ゼオライトの触媒作用は低下し、さらにガス分の割合が増えることから、分解物の留出を促進し滞留時間を短くする方法を検討する必要がある。

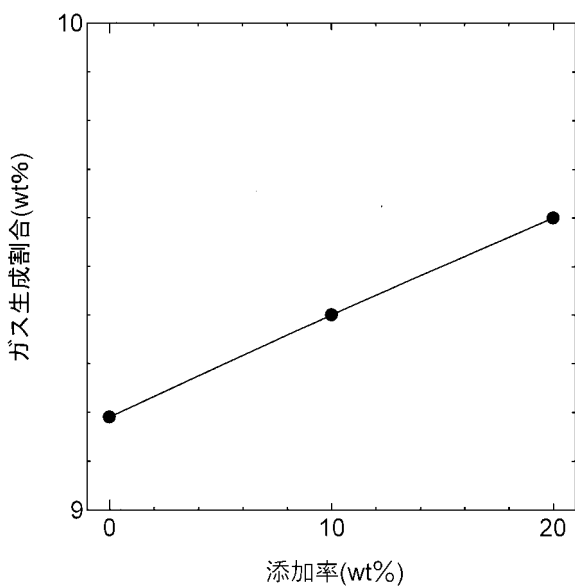


図9 ゼオライト添加率とガス生成割合

3.4 ポリスチレンの添加

本節では、PEの熱分解を促進させるものとして、PSの添加効果を検討した。PSはPEより低い温度で熱分解を開始し、スチレンラジカルを生成する。このラジカルは、安定化するためにPE分子を攻撃し、分子鎖の切断を促進することが期待された。また、スチレンラジカルは、PE分子から水素を引き抜き、スチレン、エチルベンゼン、トルエン等になり安定化し、反応器内の気相のガス圧を高め、分解物の留出を促進することが期待された。

3.4.1 熱分析による検討

図10に、PEに対するPSの添加率と熱分解による重量減少の関係を示した。PSの添加率が増える程、低温側で分解した。重量減少曲線がPS部分とPE部分に分かれていないことから、PSとPEは相互に影響し合って分解しているものと推定される。また、PSが30%以上の場合、分解開始温度はPS単独の場合に近くなるので、PSの添加率は20%以

下が適当である。図11に、PS添加の熱分解促進効果の下限を調べた結果を示した。1%程度の僅かな添加量でも効果があった。

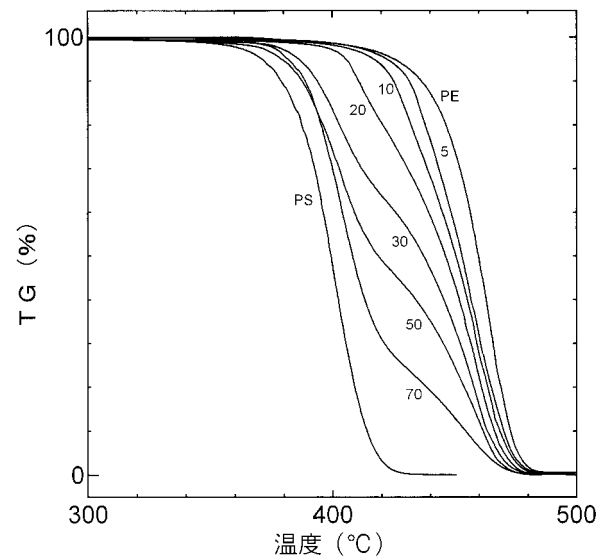


図10 PS添加率と重量減少

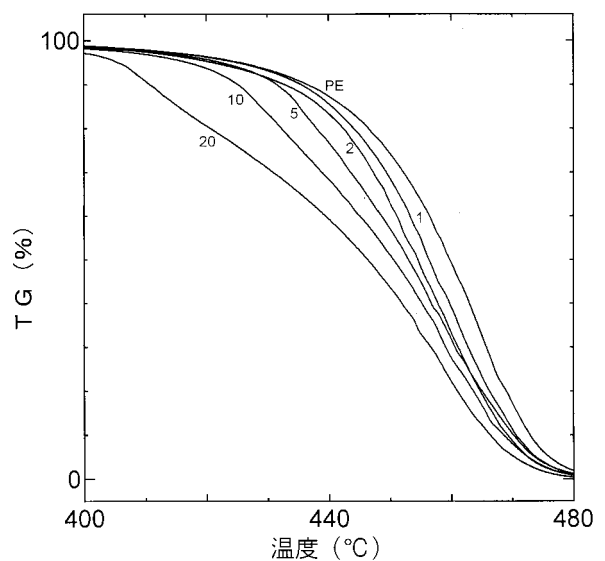


図11 PS添加率と重量減少

3.4.2 ピーカースケールでの熱分解油化

図12に、2.3で示した実験条件で、PE単独の場合と、PSをPEに対し5、10、20wt%添加した場合の分解物の、留出時間と留出量の関係を示した。PSの添加率が高くなる程留出時間が短くなった。図13に、PSの添加率と生成物の23°Cでの組成割合の関係を示した。PS添加によるワックス低減効果は、ほとんど認められなかった。

油分とワックス分の炭素数分布を、図14に示した。PE単独の場合C₈~C₁₆付近に広いピークを示すが、PSの添加率が増えるに従って低分子量側に移行し、C₉付近のピークが

大きくなった。この位置のピークの主成分は、MS スペクトルの測定結果からスチレンと推定された。

PS が PE の熱分解に及ぼす促進効果を調べるため、PS 由来の分解物のピークを除いて PE 由来のピークのみで炭素数と重量割合の関係を調べた結果を図15に示した。PS の添加率が大きくなるにしたがって、分解物は僅かに高分子量側に移行した。PS の分解により生じたラジカルは、PE の分子鎖をランダムに攻撃し切断するため高分子量のもが多く生成し、フラスコ内の分解温度よりも沸点が低いものは留出し

てしまうため、PS の添加率が高い程、PE の分解物は高分子量のものになる。しかし、PS の添加量が多いほどスチレン等の溶媒効果のある分解物が多く生成するので、相対的にワックスの析出量はあまり変わらなかったものと考えられる。ワックス分を減らすには、昇温速度を上げて高分子量の分解物の留出を押さえながら分解する方法が有効と考えられる。

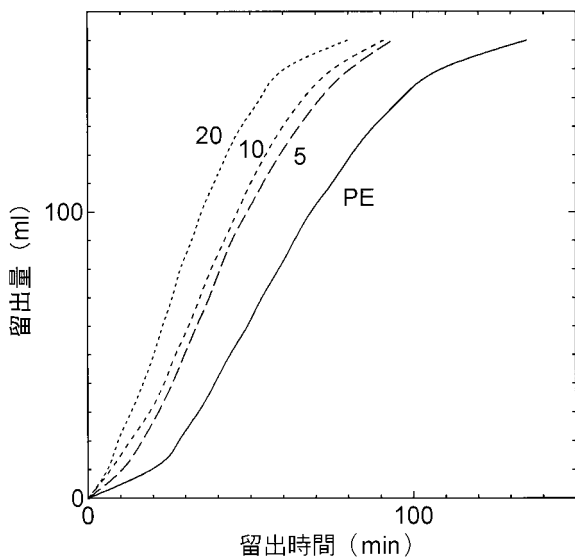


図12 PS 添加率と留出速度

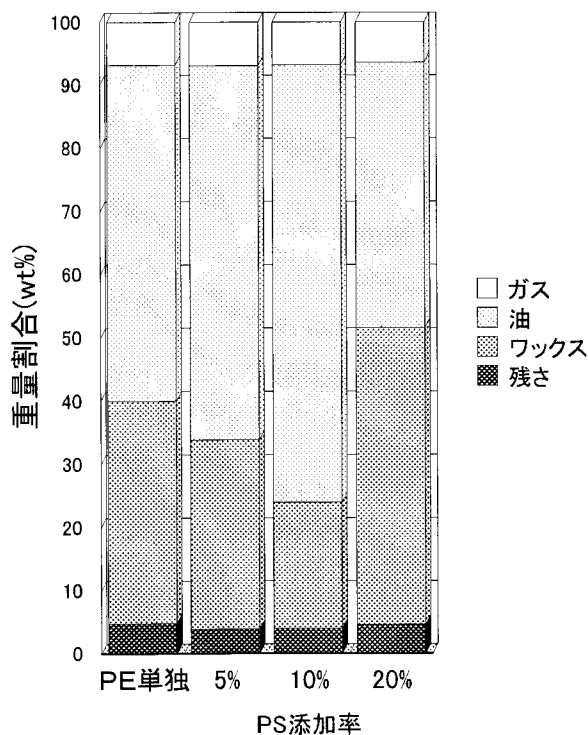


図13 生成物の組成

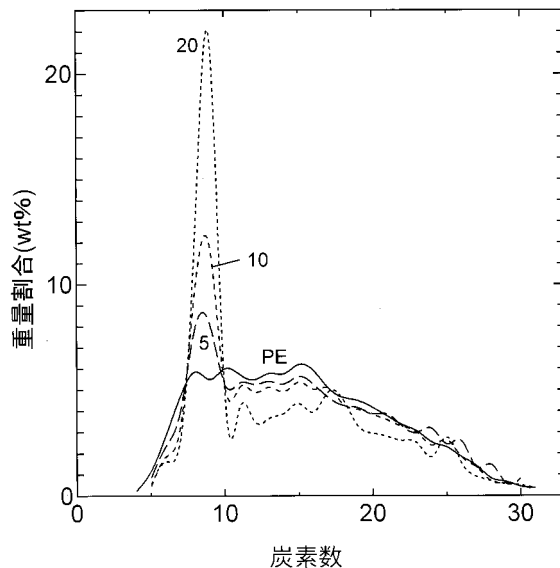


図14 PS 添加による炭素数分布

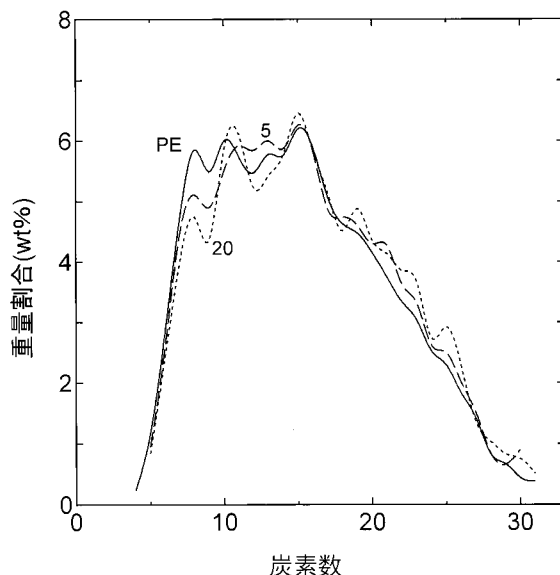


図15 PS 添加による炭素数分布

3.4.3 加熱温度の影響

加熱温度の影響を調べるため、400℃で樹脂溶融後470℃に急速昇温した場合と、430℃で30分、450℃で40分保持した後470℃に段階昇温した場合を比較した。PS の添加量は10wt%とした。図16に、各昇温パターンでの温度と時間の関係を示

した。

図17に、生成物の組成割合の関係を示した。段階昇温することでワックス分が消失し、油分の収率が向上した。

油分とワックス分の炭素数分布を、図18に示した。PE単独の場合に比べて、急速昇温したものはC₉付近に、また、段階昇温したものはC₈付近のピークが増大した。MSスペクトルの測定結果から、C₉のピークの主成分はスチレン、C₈のピークの主成分はトルエンと推定される。ゆっくりと昇温した場合にワックスが低減したのは、ワックスの溶解性の高いトルエンが多く生成したことによる影響が大きいもの

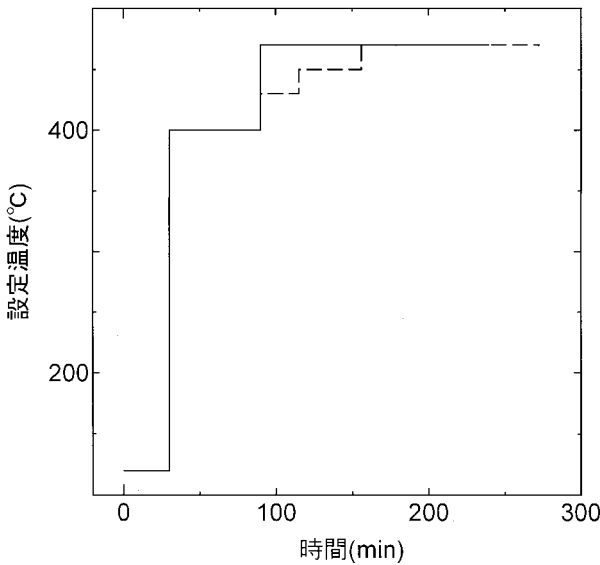


図16 昇温方法の検討

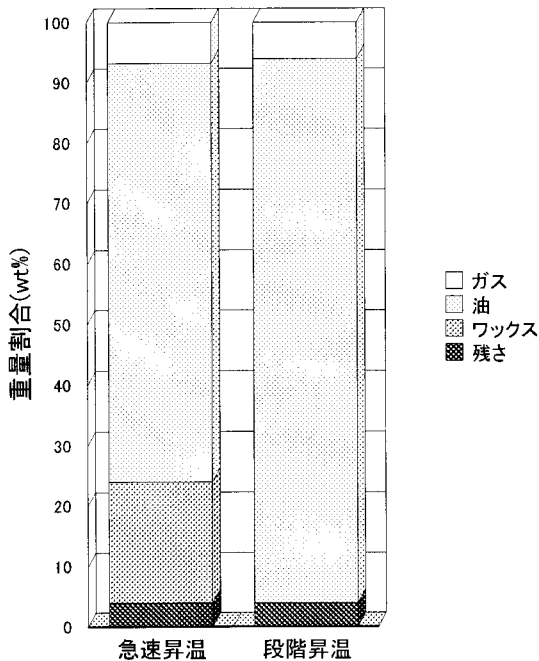


図17 生成物の組成

と考えられる。

PSの添加量を増やす程、分解時間が短縮されるが、生成物の分子量は低下しない。そこで、短縮された時間分ゆっくりと昇温することにより、ワックスの析出を防ぐことができる。

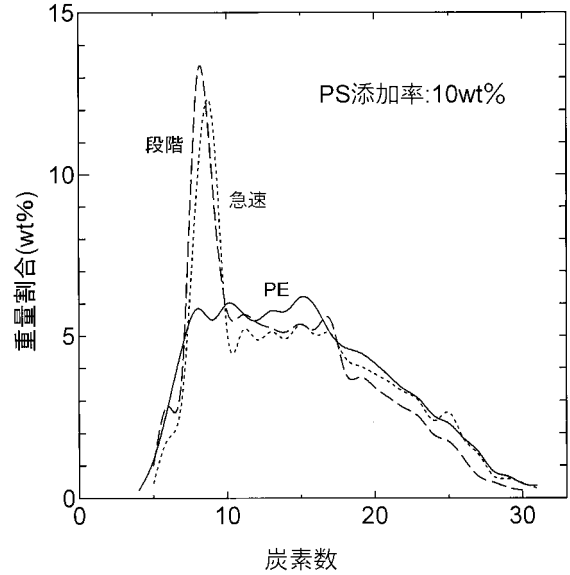


図18 昇温方法による比較

3.5 天然ゼオライト/ポリスチレン併用系の検討

天然ゼオライトの添加により留出が遅れることから、ゼオライトAを添加した系にさらにPSを添加し、留出速度の増加を試みた。図19に、2.3で示した実験条件でゼオライトを10wt%添加し、さらにPSの添加率を変えて添加した場合の留出時間と留出量の関係を示した。図中の数字は、フラスコ内に入れたPEとPSの混合物中のPSの重量%である。PS

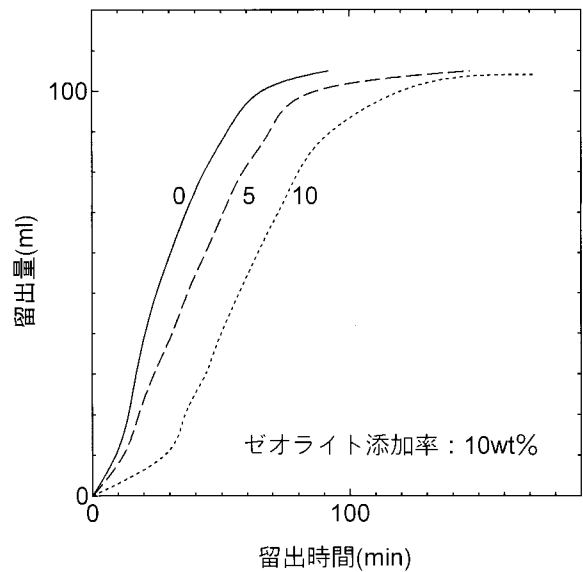


図19 留出速度の比較

の添加率が高くなる程留出が遅くなった。PSはPEより熱分解し易いが、分子中に芳香環を有するため炭化反応も進行し易く、副生した多環芳香族が熱分解のラジカル連鎖反応を阻害するものと考えられる。留出速度の増加に関しては、天然ゼオライトとPSの併用によっても期待された効果は得られなかった。

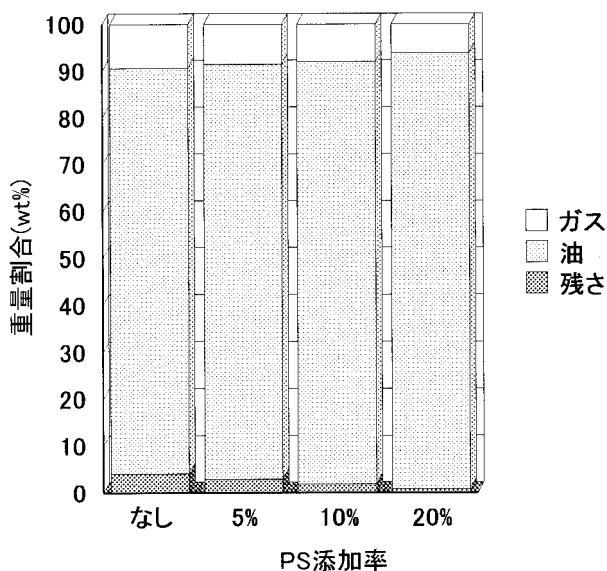


図20 生成物の比較

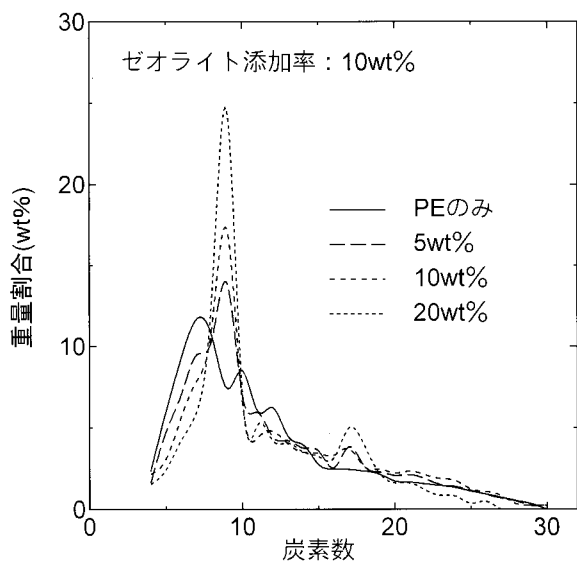


図21 PE/PS混合物へのゼオライトの添加

図20に、ゼオライトを10wt%添加し、さらにPSの添加率を5、10、20wt%にそれぞれ変えて添加し、熱分解した場合に得られた分解物の23°Cでの組成割合を示した。PS添加率が高くなる程ガスおよび残渣の割合は低下し、油分の収率が高くなった。油分の炭素数分布を、図21に示した。PSの添加率が高くなる程C₉付近のピークが増大し、C₈以下の割合は低下した。PSの添加により、軽質分の生成が抑制され

た。ゼオライトとPSの併用は、熱分解による過度の軽質化を抑制し、油分の収率を向上させるのに有効な方法である。

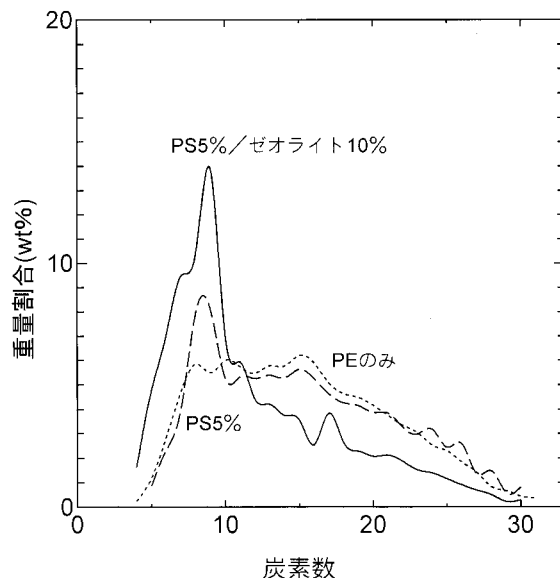


図22 PSとゼオライトの併用の効果

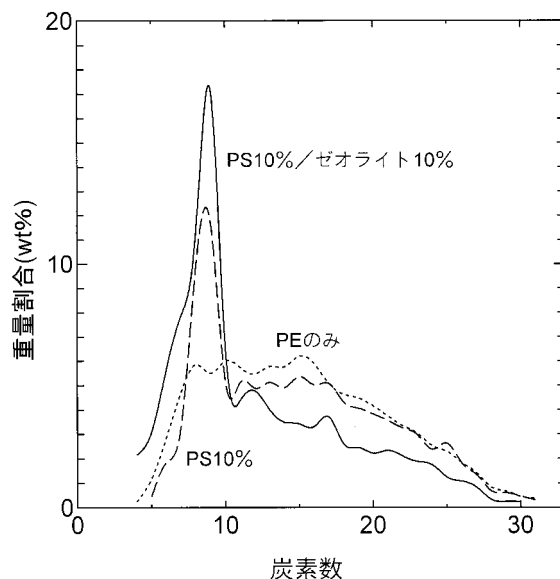


図23 PSとゼオライトの併用の効果

図22と23に、PEのみの分解物、PEにPSのみを添加した分解物、PSとゼオライトを併用し添加した分解物のそれぞれの炭素数分布と重量割合の関係を示した。図22は5%、図23は10%、それぞれPSを添加した結果である。PSのみを添加するよりも、ゼオライトを併用した方がC₉付近のピークが大きくなるとともに、全体が軽質化された。PSの添加率が5%の場合、ゼオライトを併用し添加することによる軽質化の効果が大きい、10%の場合ゼオライトを入れてもほとんど軽質化されず、PSのみの場合とPSとゼオライトを併用した場合の差がほとんどなくなった。PS添加率が高く

なる程留出も遅くなることから，PSの添加量は5%程度が上限と考えられた。

4.まとめ

農畜産系廃プラスチックの熱分解油化に与える天然ゼオライトの触媒効果，ポリスチレンの分解促進効果等を検討し，以下の知見が得られた。

- 1) 熱分解用触媒として天然物のモルデナイトとクリノプロクロライトを比較したところ，クリノプロクロライトの方が分解物の軽質化の効果が大きいですが，触媒機能の劣化も速く進行した。
- 2) ゼオライトを液相懸濁熱分解反応用の触媒として用いると，分解物を軽質化する効果が見られたが，副反応として分解の進行を阻害する化合物が生成された。
- 3) PSは，PEの熱分解用促進剤として効果があり，PSの添加率が多くなる程，留出速度は大きくなった。
- 4) PSの添加率が多くなる程，留出物中のスチレン等の生成量は増えるが，PE由来の分解物の分子量は大きくなった。
- 5) 昇温速度を下げ，分解反応系内の滞留時間を長くすると，ワックスの生成が抑制された。
- 6) PSとゼオライトを併用しても分解物の留出は速くならないが，分解物中の油分の収率は高くなった。

引用文献

- 1) 山岸 暢，可児 浩，吉田光則，山口 文，大久保 茂：
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)，北海道立工業試験場報告，NO.300 p.23～29，(2001)
- 2) 山岸 暢，可児 浩，吉田光則，山口 文，富田禎範：
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，高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集，p.45(2001)
- 3) 山岸 暢，可児 浩，吉田光則，山口 文，大久保 茂，
國田 勲：ポリエチレン／ポリスチレン混合物の熱分解油化特性，日本化学会北海道支部2001年夏季研究発表会講演要旨集，p.99(2001)