流動層を用いたポリエチレンの高温熱分解[†]

裴 成根・明畠高司・海野 肇*

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境工学専攻^{††}

流動層でガス化を目的とするプラスチックの高温熱分解を行う際の基礎的な知見を得ることを目的として、内径5.5cm、高さ60cmの流動層装置を用い、700～800°Cの窒素雰囲気下で高密度ポリエチレン(HDPE)の連続熱分解を行い、プラスチックの高温熱分解に影響を及ぼす因子、反応層温度、粒子供給速度、流動化ガスの流速などについて実験的に検討した。その結果、熱分解温度が高く、反応器での生成ガスの滞留時間が長いほど低分子量化が進み、HDPE単位質量当たりの熱分解生成ガス量が多くなった。また、HDPEの供給速度が大きくなるほどHDPE単位質量当たりの熱分解生成ガス量は少なくなるが、大きな発熱量をもつガスの生成することなどが明らかになった。

緒 言

廃プラスチック量は年々増加しており、その適切な処理・処分を行うことが重要な課題になっている。廃プラスチックの処理・処分の方法としては、現在のところ、焼却と埋め立てが主であるが、再利用、再資源化も行われている。廃プラスチックの熱分解は再資源化技術の中で、まだ大きな比重を占めるには至っていないが、熱分解は焼却よりも二次汚染が少なく、燃料として貯蔵できるエネルギーを得ることができるなどの利点もあって、次第に評価されるようになってきている¹⁾。

廃プラスチックの熱分解に関する研究は、石油危機とごみ公害が同時に問題になった1970年代前半に多く行われた。それらの研究の多くは熱分析装置を用い、再資源化プロセスの可能性を検討したものである。また、熱分解装置を用いた研究も、プラスチックの低温熱分解による油化を対象にしているものが多い。最近では、優れた伝熱特性、処理の均一性ならびに運転・管理の容易さなどの利点を持つ流動層装置が廃プラスチックの焼却と熱分解に利用されるようになってきている。しかし、これまでガス化を目的とした流動層におけるプラスチックの高温熱分解についての報告は少ない。

齊藤ら³⁾は流動層によるポリエチレンの燃焼処理を報告し、空気ならびに窒素気流中での熱分解特性から520°C以上の温度で残渣なく全量がガス化されると推定し、この温度以上で操作を始めれば燃焼処理が可能であると述べている。焼却処理による場合は高温排ガスの熱エネ

ルギーを有効に利用すれば熱水製造、スチーム発生、発電などが考えられる。しかし、エネルギーを要求する隣接のプロセスが高温を必要とする場合には、熱分解によって可燃性ガスを製造し、それを燃料として使用することが考えられる。詳細は明らかではないが、廃ポリエチレンフィルムを空気を用いた流動層装置により高温で熱分解し、生成ガスを燃料として利用している例がある²⁾。

本研究では、流動層装置でのガス化を目的とするプラスチックの高温熱分解に関する基礎的な知見を得るために、700～800°C、窒素雰囲気下の流動層で高密度ポリエチレン粒子の連続熱分解を行い、高温熱分解に影響を及ぼす種々の因子について検討した。

1. 実 験

1.1 実験装置および試料

実験装置全体のフローシートをFig. 1に示す。実験装置は流動化ガス供給部、ガス予熱部、反応部、試料供給部ならびに熱分解生成物回収部からなっている。反応器は内径5.5cmのステンレススチール(SUS304)製で、反応部とガス予熱部の長さはそれぞれ60cm、26cmである。分散板は反応器と同じ材質で、37個の0.5mmφ孔を三角配置した多孔板にした。試料供給部は冷却ジャケット付きのパイレクス管で、反応器上部蓋の中央に取り付け、その上にロータリー式連続供給装置を設置した。ガス予熱部にIntalox saddle形の金網を充填し、ガス供給口までの配管をリボンヒーターで包んでガスを予熱した。

反応器は電気炉によって外部から加熱される。電気炉は、反応器上半部と下半部ならびにガス予熱部ごとに加熱できるように、それぞれ2kWの容量の三つの電気ヒーターからなる。反応器外壁に付けた3本のクロメル-

[†] 1988年3月25日受理

^{††} 〒227 横浜市緑区長津田町4259

* 東京工業大学工学部 生物工学科

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

BL: Blower
 CD: Condenser
 CT: Cold Trap
 CY: Cyclone
 EH: Electric Heater
 FE: Feeder
 FL: Flow meter
 CW1: Cooling Water (room temperature)
 CW2: Cooling Water (0°C)
 GB: Gas Bag
 GC: Gas Chromatography
 GM: Gas meter
 GW: Glass Wool Filter
 N₂: Nitrogen Cylinder
 R: Reactor
 RH: Ribbon Heater

アルメル (CA) 熱電対と PID コントローラによって、反応器壁の温度を所定の温度に保つようにした。

反応層温度の測定は、流動層の中心軸上の分散板より 6cm 上部のところに置いた 1 本の CA 熱電対によって行った。流動層内の圧力降下の測定のために、分散板の 1 cm 上と下に圧力取出管の先端を置き、水銀マンメーターと水マンメーターならびに微分圧力変換器を用いた。

流動媒体としては、代表直径 0.5 mm、密度 2600 kg/m³ の珪砂 310 g を用いた。流動層の静止層高は 8.5 cm で、常温で空気をういた場合の流動化開始速度は 29 cm/s であった。

実験に用いた試料は、高密度ポリエチレンペレット (HDPE: チッソ石油化学(株)製) で、運搬容器や工業用部品の材料としてよく使われるものである。この HDPE 粒子は代表直径 3.2 mm、密度 965 kg/m³、融点 135°C、熱分解開始温度 400°C である。元素分析によると、組成は炭素 84.2 wt%、水素 14.8 wt% であった。

HDPE 粒子は、流動層内に入った瞬間に溶融し始め、そのまわりにある流動媒体の表面に付着し、流動媒体に付着した溶融 HDPE は、その温度が熱分解開始温度以上になると分解することとなる。

1.2 実験方法および分析方法

空気で流動化させ、炉が設定温度に安定したとき、窒素に切り換え、反応器内を窒素雰囲気とし、所定の実験

条件において、HDPE を連続供給しながら熱分解を行い、流動層内の温度と圧力を測定し、生成ガスの分析を行った。また、粒子の供給を止めたのち、そのまま窒素雰囲気で運転を続け (約 50 分間)、流動層の温度が炉設定温度に戻ったとき、窒素ガスを空気に切り換えて生成ガスの分析を行った。

生成ガスは所定の時刻ごとにガスバックでサンプリングした。ガスの分析は、VZ-10, Molecular sieve 5A ならびに活性炭を充填剤として、2 台のガスクロマトグラフを用いて行った。

熱分解生成物中のチャーとオイルは、1 回の実験ごとに、その生成全量を計った。実験前後にサイクロンからガラスウールまでの配管の全重さを計り、その差を生成したチャーとオイルの量にした。凝縮性熱分解生成物の中には、常温でワックス状で、エーテルに溶けないものが含まれているので、オイルとチャーを正確に分離し、定量するのは困難であった。そのために、以下の実験結果にはオイルとチャーの量を併せて示す。

HDPE の供給速度は、供給した全量を供給時間で割って求めた。熱分解によって生成されたガス量は、熱分解実験の初めから終了までに出了全ガス量と供給窒素ガス量との差によって求めた。また、同じ方法で空気にした場合のガス生成量をも求めた。

2. 実験結果および考察

熱分解反応は約 1 時間で定常状態に達する。実験条件によって異なるが、Fig. 2 に示すように、流動層温度は炉設定温度より低下し、反応開始後 5~20 分でほぼ安定になる。また、Fig. 3 に生成ガスの組成ならびにその量の経時変化を示す。反応時間とともに生成ガス中の水素とメタンは減り、アセチレンは若干増えるが、反応開始後 40~60 分で生成ガスの組成はほぼ安定になる。炉設定温度 800°C、供給速度 0.05 kg/h で、熱分解時間をそれぞれ 1, 2, 3 時間にした場合、定常状態における熱分解生成物ならびに流動層の温度低下に、違いはみられなかった。また、実験条件が同じであれば定常状態においての実験結果には再現性がみられた。本実験では、これらの結果に基づいて反応開始後 60 分から流動層での熱分解反応が定常状態になったと見なし、そのときから HDPE の供給を止めるまでの実験データを平均して、定常状態においてのデータとして取り扱うことにした。

実験結果の数例を Table 1 に示す。熱分解生成物は水素、C₁~C₅ の炭化水素、オイルならびにチャーである。供給したポリエチレンは表に示すように、ほとんどガスに分解し、生成ガスとオイルならびにチャーの総和は、供給ポリエチレン量とほぼ等しい結果が得られ、熱分解

Table 1 Experimental conditions and results of pyrolysis of polyethylene (HDPE) pellets

REACTION CONDITIONS									
	RUN 17	RUN 22	RUN 125	RUN 202	RUN 204	RUN 243	RUN 241	RUN 242	RUN 212*
wall temperature [°C]	700.0	749.5	750.0	750.0	800.0	795.0	796.0	799.0	800.0
bed temperature [°C]	687.5	745.5	738.6	724.6	788.1	789.5	791.6	795.2	789.0
HDPE feed rate $\times 10^{-3}$ [kg/h]	56.17	19.02	50.74	105.34	50.57	19.99	19.71	20.68	46.70
flow rate of fluidizing gas [Nm ³ /h]	1.03	1.01	1.03	1.02	0.98	0.77	0.95	1.16	0.97
ratio of superficial velocity to minimum fluidization velocity, U_0/U_{mf}	3	3	3	3	3	2	3	4	3
PRODUCTS									
flow rate of outlet gas [Nm ³ /h]	1.07	1.03	1.08	1.11	1.04	0.80	0.97	1.18	1.01
H ₂	vol% 0.27	wt% 0.17	vol% 0.53	wt% 1.02	vol% 0.74	wt% 0.40	vol% 0.36	wt% 0.22	wt% 0.68
CH ₄	wt% 1.45	wt% 0.68	wt% 1.56	wt% 23.72	wt% 2.70	wt% 1.61	wt% 1.12	wt% 0.92	wt% 2.21
C ₂ H ₆	wt% 0.12	wt% 3.03	wt% 0.12	wt% 3.37	wt% 0.12	wt% 0.05	wt% 0.04	wt% 0.04	wt% 0.11
C ₃ H ₄	wt% 0.94	wt% 22.37	wt% 0.39	wt% 26.70	wt% 0.92	wt% 23.56	wt% 0.42	wt% 25.61	wt% 0.81
C ₂ H ₂	wt% 0.00	wt% 0.00	wt% 0.00	wt% 0.00	wt% 0.02	wt% 0.01	wt% 0.00	wt% 0.00	wt% 0.01
C ₃ H ₈	wt% 0.06	wt% 2.32	wt% 0.01	wt% 1.53	wt% 0.03	wt% 1.17	wt% 0.01	wt% 0.92	wt% 0.01
C ₃ H ₆	wt% 0.63	wt% 22.63	wt% 0.22	wt% 22.08	wt% 0.52	wt% 20.66	wt% 0.92	wt% 18.47	wt% 0.40
C ₄ H ₁₀	wt% 0.02	wt% 0.90	wt% 0.01	wt% 0.95	wt% 0.01	wt% 0.80	wt% 0.01	wt% 0.93	wt% 0.01
C ₄ H ₈	wt% 0.28	wt% 13.46	wt% 0.06	wt% 8.51	wt% 0.24	wt% 12.52	wt% 0.61	wt% 15.97	wt% 0.81
C ₃ H ₁₂	wt% 0.01	wt% 0.39	wt% 0.00	wt% 0.16	wt% 0.00	wt% 0.28	wt% 0.01	wt% 0.35	wt% 0.00
C ₅ H ₁₀	wt% 0.13	wt% 7.89	wt% 0.04	wt% 6.46	wt% 0.11	wt% 7.05	wt% 0.27	wt% 9.03	wt% 0.10
sum	wt% 3.91	wt% 93.20	wt% 1.62	wt% 96.32	wt% 4.05	wt% 95.60	wt% 7.59	wt% 93.65	wt% 2.17
Oil + Char	wt% 6.59	wt% 3.68	wt% 4.14	wt% 5.79	wt% 3.76	wt% 3.00	wt% 3.04	wt% 3.38	wt% 5.76
Total	wt% 99.79	wt% 100.0	wt% 99.74	wt% 99.44	wt% 98.54	wt% 96.94	wt% 97.24	wt% 98.81	wt% 99.15

* The freeboard temperature of RUN 212 was 550°C, and others were almost same as respective bed temperatures.

Fig. 2 The variation of bed temperature

Fig. 3 The variation of product gas concentrations

率はほぼ100%であった。

2.1 熱分解温度による影響

Table 1 にみられるように、各炉設定温度における熱分解生成ガスの組成は、熱分解温度が高いほど、生成ガス中には分子量の小さい水素とメタンが多く生成される。HDPEは熱分解反応によってランダム開裂するので¹⁾、まず分子量が急激に低下して種々の分子量のものが生成し、分子量が多いものはさらにより小さいものに分解していく。熱分解温度が高くなると、分解反応速度が大きくなり、その結果として、分子量の小さいガス状の生成物、その中でも水素とメタンが多く生成されると考えられる。

HDPE 単位質量当たりの生成ガス量の変化を、 U_0/U_{mf} = 3 の場合の各反応層温度に対して図示すると Fig. 4 が得られる。HDPE 単位質量当たりの熱分解生成ガス量は、熱分解温度が高くなるほど多くなり、熱分解温度と密接な関係にある。

2.2 HDPE 供給速度による影響

Table 1 の、 $U_0/U_{mf} = 3$ 、炉設定温度 800°C の流動層で、HDPE 粒子の供給速度を変化させた場合の実験結果より、HDPE の供給速度が大きくなるほど、発熱量の高いガスが生成し、オイルとチャーの生成量は増加してい

Fig. 4 The volume of produced gas as a function of bed temperature

る様子がわかる。この傾向は、炉設定温度が異なる場合にも同じであった。しかし、Fig. 5 に示すように HDPE の供給速度が大きくなると、HDPE 単位質量当たりの生成ガス量は少なくなる。これは、HDPE 供給速度が大きくなるほど反応層温度が低くなるためである。

Fig. 6 に、 $U_0/U_{mf} = 3$ の場合の炉設定温度と反応層温度との温度差を、HDPE の供給速度に対して示す。炉設定温度が低いほど、その差はやや小さくなる。HDPE の供給速度の 0.05 kg/h までは初期設定温度と反応温度との温度差が、HDPE の供給速度とほぼ 1 次的に比例して大きくなるが、それより HDPE の供給速度が大きくなると、この直線関係からずれて温度差はさらに大きくなる。

2.3 流動化ガスの流量による影響

Fig. 7 に、流動化ガス空塔速度の影響を示す。流動化ガスの流速が大きくなるほど、炉設定温度と反応層温度との温度差は小さくなり、単位質量当たりの生成ガス量が少なくなる。生成ガスの組成は Table 1 に示すように、流動化ガスの流量が少ない場合にメタンが多く生成されるが、その影響は大きくない。

流動化ガスの流速が小さくなるに従って、単位質量当たりの生成ガス量は増加している。これは、流動化ガスの空塔速度が小さいほど、反応器内の滞留時間は長くなるので、熱分解して生成された分子量の大きい生成物がさらに分解して分子量の小さいガス状の生成物になるためであると考えられる。

2.4 総合的考察

流動層に入った HDPE 粒子は流動層から熱の供給を受け、加熱、熔融過程を経て熱分解されるので、高温流動

Fig. 5 The volume of produced gas at various HDPE feed rates

Fig. 6 The temperature difference between reactor wall and bed at various HDPE feed rates

層にHDPE粒子を連続的に供給して熱分解を行わせると、反応層温度は炉の設定温度より低くなる。この温度差は、粒子供給速度が大きいほど大きく、ガス供給速度が大きいほど小さく、炉設定温度が高いほど大きくなっている。これらの結果から、反応層温度と熱分解ガス生成速度は反応管壁温度、HDPE粒子の供給速度、流動化ガス空塔速度ならびに流動媒体の量などと密接に関係していると考えられる。

流動層に入ったHDPE粒子が溶融して珪砂に付着する量が多いものではなく、実験中良好な流動化状態が維持できることからHDPEが層内に存在することによって

Fig. 7 The volume of produced gas and the temperature difference between the reactor wall and bed at various superficial velocities of fluidizing gas

Fig. 8 The calorific value of produced gas as a function of HDPE feed rate

流動化状態が大きな影響を受けるとは考えられない。

HDPEの供給速度が大きくなるほど、反応層温度が低くなり、HDPE単位質量当たりの生成ガス量が少なくなる。しかしながら、Fig. 8にHDPE粒子供給速度に対する出口ガスの発熱量を示すように、粒子供給速度の大きい方が発熱量の大きいガスが得られるので、HDPE供給速度の限界が存在すると思われる。本実験では、試料供給装置上の制約から、限界の粒子供給速度を実験的に確かめることはできなかった。これについては、今後さらに検討する必要があると考えられる。

HDPEの熱分解が終わったのち、窒素ガスを空気に切り換えると、約10分間にわたり、ピーク濃度10数Vol%の二酸化炭素が測定された。これは、HDPEの熱分解されにくい炭化物が、反応時間の経過とともに流動層内に蓄積されたために生じる結果と考えられる。この炭化物を炭素と仮定し、蓄積された炭化物の量を二酸化炭素の生成量から化学量論的に推算してみると、その量は少なく、本実験範囲ではHDPE粒子全供給量に対して常に3wt%以下であった。炭化物の蓄積による層の圧力損失に大きな変化はなく、運転に特に支障を生じなかった。

本実験装置上、フリーボード部の高さによる影響を調べることは困難であったが、反応器下半部とガス予熱部のみを加熱し、反応器上半部を加熱しないことによってフリーボード部の影響を調べた。Table 1に示しているように、反応器上半部を加熱しなかった場合、供給速度が小さいにもかかわらず、オイルとチャーの生成量がより多くなり、HDPE単位質量当たりの生成ガス量は少なくなった。また、生成ガスの組成は、反応器上半部を加熱しなかった方がブテンが多く生成し、メタンと水素が少なくなったが、大きな差はないように考えられる。これらの結果は、フリーボード部も加熱されている場合、流動層で熱分解して生成されたおそらく分子量の大きい液状の生成物が、同じ高温のフリーボード部でさらに分解し、分子量が小さいガス状の生成物になるためであると考えられる。フリーボード部におけるガス状の生成物の熱分解についてはさらに検討する必要がある。

結 言

HDPEの連続熱分解実験を700~800°C、窒素雰囲気の流れ層で行い、流動層におけるHDPEの高温熱分解に影響を及ぼす種々の因子について詳しく調べた。その結果として、次のことが明らかになった。

1) 熱分解温度が高いほど、低分子量化が進み、HDPE単位質量当たりの熱分解生成ガス量が多くなる。

2) HDPEの供給速度が大きくなるほど、反応層温度と炉設定温度との温度差は大きくなり、HDPE単位質量当たりの熱分解生成ガス量は少なくなるが、高い発熱量をもつガスが生成される。

3) 反応器での生成ガスの滞留時間が長いほど、プラスチックの低分子量化が進む。

4) 量的には少ないが、流動層内に熱分解されにくい炭化物の蓄積が起こる。

Nomenclature

$H_{p,g}$	= calorific value of produced gas	[kJ·Nm ⁻³]
T_b	= bed temperature	[°C]
T_w	= reactor wall temperature	[°C]
U_0	= superficial velocity of fluidizing gas	[m·s ⁻¹]
U_{mf}	= minimum fluidization velocity	[m·s ⁻¹]
$V_{p,CiHj}$	= produced gas amount per unit reaction time	[Nm ³ ·h ⁻¹]
$W_{f,PE}$	= feed rate of polyethylene (HDPE) pellets	[kg·h ⁻¹]

Literature cited

- 1) Kanbe, H., ed.: "Thermal decomposition and Resistance of Polymer(in Japanese)", p.220, Baifuukan (1974)
- 2) Purastikku Shori Sokushin Kyokai (Plastic Waste Management Institute): "Research Report on Economical Efficiency of Disposal and Resource Recovery of Plastic Wastes (in Japanese)", p. 57 (1985)
- 3) Saitoh, K. and H. Nishizaki, *Sangyo Kougai*, 8, 429 (1972)
- 4) Shimada, Y., H. Nishizaki, T. Yamaguchi and M. Yamamoto: "The Efficient Utilization of Plastic Wastes (in Japanese)", p. 6, Sankyou Publishing Co. (1981)

High-Temperature Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed

Bae, Sung-Keun, Takashi Akehata and Hajime Unno*

Dept. of Env. Chem. and Eng., Tokyo Inst. of Tech., Yokohama 227

Key Words: Energy, Gasification, Pyrolysis, Fluidization, Plastics, Environment

Pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) pellets as a model of plastic wastes was studied at a furnace temperature of 700°C to 800°C and under nitrogen

atmosphere in a silica sands fluidized bed of 5.5cm inner diameter. The operating conditions such as the reaction bed temperature, feed rate of HDPE, and superficial velocity of fluidizing gas were varied.

The pyrolysis reaction was essentially complete in this range of reaction temperature. The gas produced became of lower molecular weight at higher reaction temperatures and at longer residence time. As the feed rate of HDPE increased, the product gas per unit weight of HDPE became small in volume, but of higher calorific value.

* Dept. of Bioeng., Tokyo Inst. of Tech.