

# 流動層熱分解・ガス化におけるプラスチックの混合影響に関する研究

環境システムコース エネルギー環境学分野

26643 木原正樹

## 1. はじめに

プラスチックはその素材としての利便性の高さから、家電製品、自動車、容器包装など我々の生活に密着した様々な用途に使用され、現在でもその使用範囲は拡大している。しかしその一方でその頑丈さ、腐食性のなさから大量に廃棄された場合の環境負荷は大きく、廃プラスチックを如何に処理すべきかということは大変重要な問題である。プラスチックはその種類によって物理的及び化学的性質が大きく異なるため、再資源化処理を行う際にはそれらを分別する必要がある場合が多い。しかしながら、廃プラスチックはただ混ざり合っているだけでなく、汚れていたり、紙などの異種材料と貼りあわされていたりするため分離・選別が非常に困難となる。そのことが分離・選別が不要なサーマルリサイクルが特に一般系廃プラスチックの処理の主流となっている所以である。

本研究では廃プラスチックリサイクル手法としてガス化を取り扱う。プラスチックのガス化は商品価値の高い合成ガスやモノマーを生成できるため、競争力の高いリサイクル手法として期待されている。ガス化技術の普及・発展のためには上述の理由により異種プラスチックを分離・選別せずに処理することが求められるが、ガス化反応場において組成の異なる複数のプラスチックが存在することは相互作用を引き起こす可能性が高い。現に過去多くの研究者が異種プラスチックの相互作用について言及してきたが、未だに異種プラスチックの相互作用を適切に管理したガス化システムは構築されていない。

そこで本研究では、流動層ガス化炉でのプラスチック間の相互作用メカニズムの解明を目的とする。実験室スケールの流動層ガス化炉での二種混合プラスチックの熱分解・ガス化実験結果と、熱分解反応シミュレーションによる流動層でのプラスチックへの伝熱過程の解析から、流動層ガス化炉での熱分解・ガス化反応における混合プラスチックの分解過程を考察した。

## 2. 二種混合プラスチックの熱分解・ガス化実験

### 2-1 実験装置

実験データは独立法人産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門クリーン燃料研究グループで行われている実験に参加し、得た。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。

### 2-2 実験条件

以下に実験条件を示す。

試料：PP, HDPE, PS 及び混合資料

としてPP/HDPE, PP/PS, PS/HDPE

試料サイズ：ペレット(直径約 5mm)

と微粉(直径数十  $\mu\text{m}$ )。混合物は全てペレット

試料混合条件：重量ベースで 1:1

反応時間：2, 5, 10, 20 秒。混合プラスチックについては 2, 5, 10 秒

反応雰囲気：窒素

炉内温度：800

炉内圧力：常圧

分析法：GC(TCD, FID)及び GS/MS

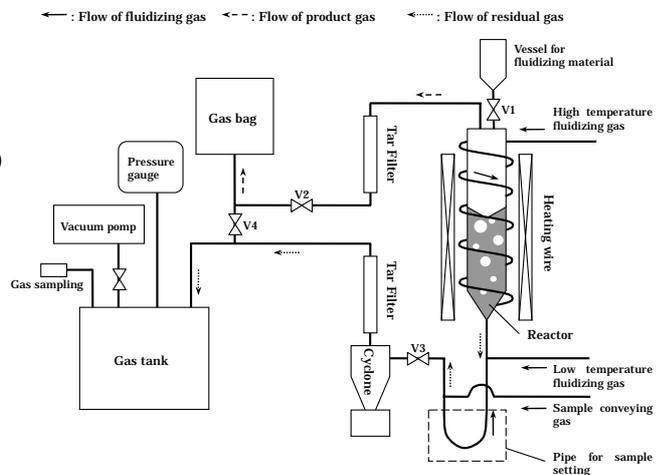


Fig.1 瞬間反応停止型流動層熱分解試験装置

### 2-3 実験結果

分析結果から、試料からガス、タール（一部試料についてチャー）への炭素及び水素の転換率を求め、炭素収支及び水素収支をみた。また、混合プラスチックの実験結果と混合物構成プラスチックの単独での実験結果の足し合わせ（相互作用を考慮しない）を比較し、混合した場合の変化を調べた。

Fig.2～4 に混合プラスチックの炭素転換率、及び混合物構成プラスチック単独ガス化の炭素転換率の和を示す。

#### (1) PP/PE mix

反応時間 5 秒での生成ガス組成が変化した（ $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、Benzene 収率増加。 $C_3H_6$ 、Toluene、 $C_6$  以上のアルカン、アルケン収率減少）。また、反応時間全体を通して  $C_8$  芳香族収率が減少した。

#### (2) PP/PS mix

反応時間 2～5 秒で若干  $CH_4$ 、 $C_2H_4$  収率が増加し、 $C_6$  以上のアルカン、アルケン収率が減少。反応時間 10 秒で水素収率が増加。また、反応時間 10 秒で液状物（タール、液状スチレン）収率が増加。タールはナフタレンなどの芳香族が主で、鎖状炭化水素は見られない。PP のモノマーである  $C_3H_6$  収率がいずれの反応時間でも数%減少。

#### (3) PS/PE mix

反応時間 2 秒で全体的にガス生成量が減少。反応時間 10 秒で液状物（タール、液状スチレン）収率が増加。タールはナフタレンなどの芳香族が主で、鎖状炭化水素は見られない。

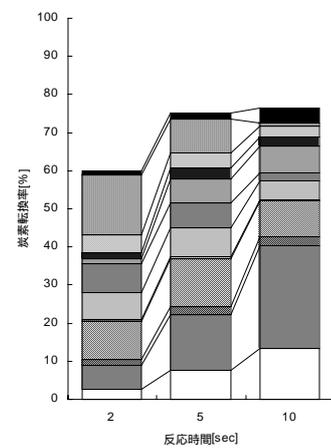
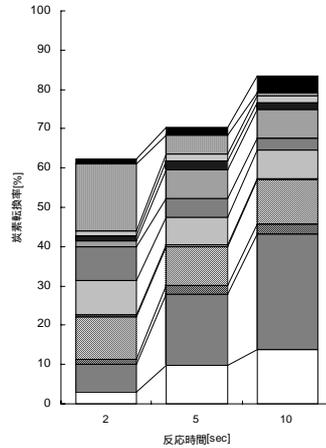
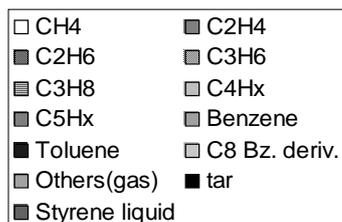


Fig.2(a) PP/PE mix の炭素転換率 Fig.2(b) PP 及び PE 単独ガス化の和

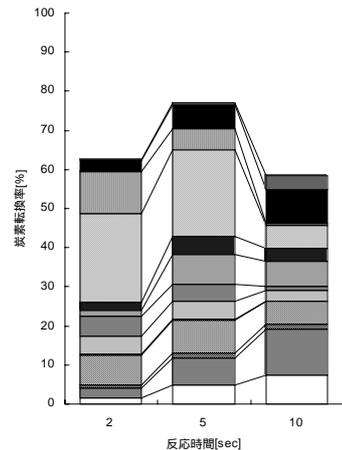
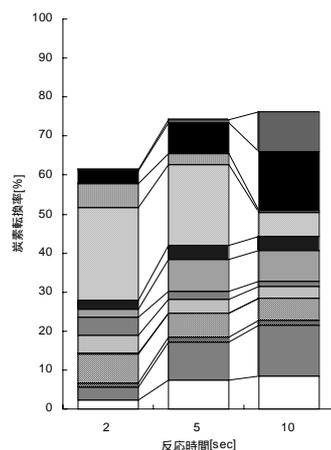


Fig.3(a) PP/PS mix の炭素転換率 Fig.3(b) PP 及び PS 単独ガス化の和

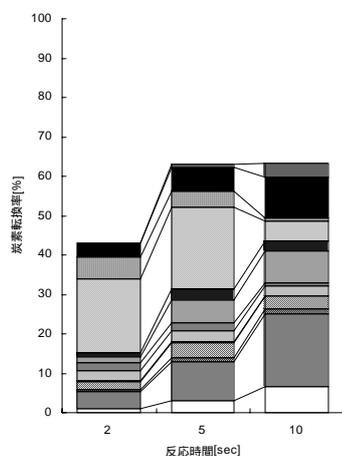
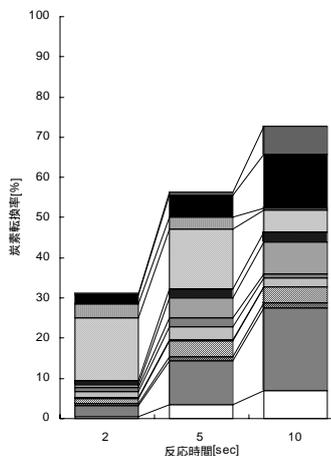


Fig.4(a) PS/PE mix の炭素転換率 Fig.4(b) PS 及び PE 単独ガス化の和

### 3. 熱分解・ガス化シミュレーション

流動層におけるプラスチック粒子への伝熱過程を考察するために、粒子を球殻に分割して温度勾配を設けた粒子内不均一モデルと温度分布を設けない粒子内均一モデルについて熱分解・ガス化反応シミュレーションを作成した。Fig.5 に不均一モデルの計算スキームを示す。以下、不均一モデルについて説明する。

#### 3-1 伝熱モデル

球殻の相（気相、粒子表面、固相）によって伝熱を定義している。それぞれの相について球殻の熱収支は以下ようになる。

$$\text{気相: } W_{p,1} C_p \frac{dT_1}{dt} = -4\pi \frac{\lambda_g (T_1 - T_2)}{1/r_1 - 1/r_2}$$

$$\text{粒子表面: } W_{p,s} C_p \frac{dT_s}{dt} = \frac{4}{3}\pi r^3 h (T_s - T_g) - \frac{4}{3}\pi r^3 \sigma \epsilon_i (T_\infty^4 - T_s^4) - \frac{dW_{p,s}}{dt} \Delta H$$

$$\text{固相: } W_{p,1} C_p \frac{dT_1}{dt} = -4\pi \frac{\lambda_p (T_1 - T_2)}{1/r_1 - 1/r_2} - \frac{dW_{p,1}}{dt} \Delta H$$

反応が進むと球殻の相は変化し（固相 表面 気相）それに伴って伝熱も変化する。熱伝達係数の計算には流動層での石炭燃焼をモデル化した Agarwal モデル<sup>1)</sup>を使用した。

#### 3-2 反応モデル

本モデルでは熱分解反応は以下の式で表わされる一次反応として定義した。



試料重量の物質収支は

$$\sum_k \frac{dW_{p,k}}{dt} = -k_p \sum_k W_{p,k}$$

と表せる。

反応速度定数はアレニウス型で表され、頻度因子及び活性化エネルギーは既往研究<sup>2)</sup>のものを使用した。

#### 3-3 拡散モデル

本モデルでは熱分解によって生成したガスは、粒子を包む境界膜から炉内へと拡散していく。ただし炉内では極めて速やかに拡散が進むとし、ガスの濃度分布は求めない。

拡散による炉内物質収支は以下ようになる。

$$V_f \frac{dp_{\infty,j}}{dt} = n \times \dot{m}_j \times S_p$$

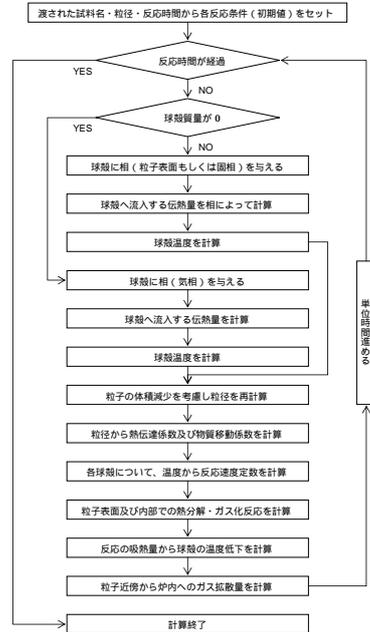


Fig.5 粒子内不均一モデル計算スキーム

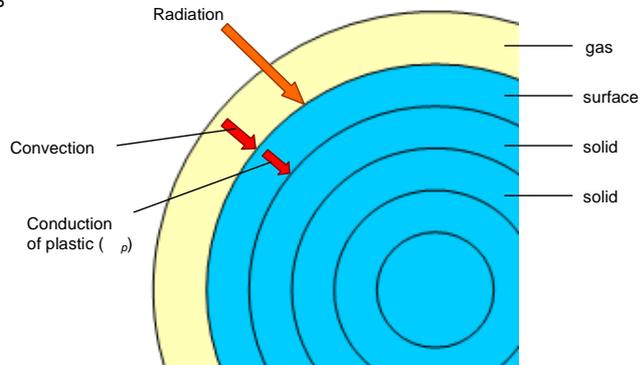


Fig.6 伝熱及び相変化モデル

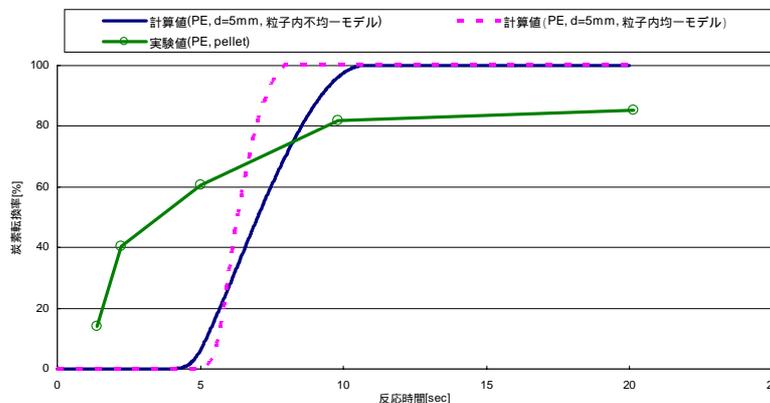


Fig.7 計算結果例・炭素転換率の時間変化 (PE, d=5mm)

### 3-4 計算結果

Fig. 7 に計算結果例として PE ( 粒径 5mm ) の炭素転換率の時間変化を示す。計算値と実験値を比較して、伝熱面に由来すると考えられる差異が以下の二点見つかった。

計算値では必ず発生する粒子予熱時間が実験値ではほとんど存在せず、反応開始時間にずれを生じる

PP や PS の計算では予熱時間が終わってからの反応の進行が遅く、揮発化完結が実験値に比べて遅くなる

## 4. 考察

### 4-1 実験から推測されるプラスチックの混合効果

#### (1) 生成ガスについて

短い反応時間 ( 2 ~ 5 秒 ) での変化は、混合した場合と混合物構成物の単独でのガス化の場合の反応時間のわずかなずれのためと考えられ、混合した場合のガス化生成物と単独の場合のガス化生成物との間にほぼ加成性が成り立つものと思われる。

#### (2) 生成タールについて

ポリオレフィンとポリスチレンの混合 ( PP/PS、PS/PE ) において、タールや液状スチレンといった液状物の収率が増加するという共通の傾向が見られた。タール中のナフタレン収率の増加はポリオレフィンの熱分解・ガス化における傾向であり、滞留時間の長いスチレンガスが炉内に多く存在することによって、気相においてポリオレフィン揮発分のタール化が進行する可能性が考えられる。

### 4-2 プラスチックの混合効果について流動層でのプラスチック粒子への伝熱・分解過程からの考察

3-4 に示した実験値と計算値の差異は、熱可塑性というプラスチックの特性と層内に直接試料を打ち込むという実験機の実験機によるものと考えられる。つまり、層内に投入されたプラスチック粒子に高温の砂が貫入し砂と混和することで、予熱時間の減少、熱伝導による伝熱抵抗の低下が起きるのではないかと考えられる。

既往研究<sup>3)</sup>においては混合による相互作用は揮発時の生成ラジカルの分子間移動によるものとされているが、4-1 において、本実験での相互作用は揮発段階より気相での二次反応段階により顕著に現れることが示唆された。流動層内で生成した揮発分はブルームとなって層内を移動することで、他種のプラスチック粒子に接触する確率を低下させる可能性がある。

以上の考えに基づく流動層内での混合プラスチックの伝熱・分解過程を Fig.8 に示す。

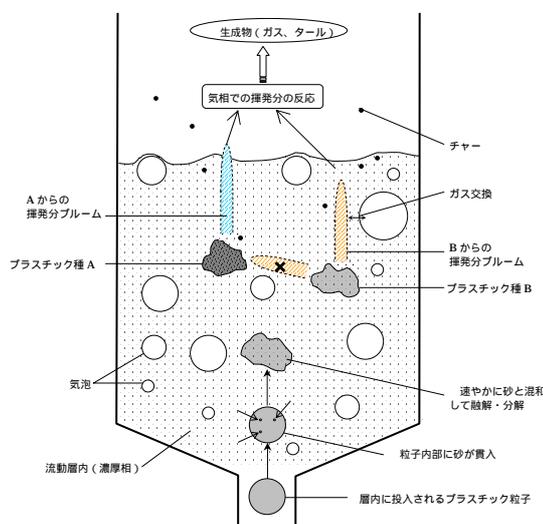


Fig.8 流動層内でのプラスチックの伝熱・分解過程

## 5 結論

本研究で行った実験結果及びシミュレーション結果から、砂の貫入により熱可塑性素材の処理に流動層ガス化炉が有利となる点、混和性の低い混合プラスチックの流動層ガス化では相互作用が揮発段階よりも気相での二次反応段階で顕著である点が示唆された。

### [参考文献]

- 1) P. K. Agarwal : Chem. Eng. Sci. 46, P1115-1127, 1991
- 2) 庄司恭敏ら : 化学工学論文集 27, P34-41, 2001
- 3) R.Miranda et al. : Polym. Degrad. Stab. 72, P469-491, 2001 など