

## N-19

## 連続式槽型反応装置を用いた廃プラスチックと木質バイオマスの共液化に関する検討

## Study on the co-liquefaction process between plastics and wood biomass with continuous stirred tank reactor

○貫井秀平<sup>1</sup>, 滝口翔<sup>2</sup>, 平野勝巳<sup>3</sup>,\*ShuheiNukui<sup>1</sup>, KakeruTakiguchi<sup>2</sup>, KatsumiHirano<sup>3</sup>

Abstract: The pyrolytic properties of the cellulose as a paper model and polyethylene (PE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS) as a plastic model were analyzed in attention to the influence of the retention time. As a result, it became clear that the interaction between the reactants greatly developed with extension of the retention time and liquid yield rose when the co-liquefaction of above mentioned materials was carried out. On the other hand, the quantity of circulation solvent may decrease because the solvent oneself decomposes and decomposed fragments of PP and PE cannot fill the solvent when the retention time is extended. It is necessary to set the retention time in lower than 60min. to perform the solvent circulation driving stably with this continuous tank reactor.

## 1. 緒言

一般廃プラスチックには種類の異なるプラスチックや紙などの木質バイオマスが混在しているため、有効利用率が低いことが問題である<sup>[1]</sup>.

当研究室では上記の問題を解決するため、廃プラスチックと木質バイオマスの共熱分解法を用いた高発熱液体燃料の製造について検討してきた。本研究は、都市部での大規模実用化を想定し、連続式反応装置の適用を目指した。ここで、製造された液体燃料の一部を次循の溶媒として用いることにより、外部副原料を必要としないことが特徴である。先行研究の結果、木質バイオマスはプラスチックに比べて早期に熱分解ラジカルを生成し、熱的に不安定化したプラスチックから水素を引き抜くことにより、プラスチックの軽質化を促進させる相互作用を発現することが判明した<sup>[2]</sup>.

そこで、これらを共存させることが可能な連続式槽型反応装置を製作した。しかし、一般廃プラスチックに含有する多種のプラスチックはそれぞれ熱分解特性の異なるため、これらを効率的に相互作用を発現させる滞留時間の選定が困難である。

本年度は、プラスチックモデルとしてポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP) およびポリスチレン (PS) の、紙モデルとしてセルロースの熱分解特性を把握し、これらが混在した場合の滞留時間の影響について検討した。

## 2. 実験

## 2. 1 回分式反応装置による熱分解反応

内容積 200ml の電磁誘導攪拌式オートクレーブに供試材として PE, PP, PS, またはセルロースを各 15g,

溶媒として鉱油を 75g を封入し、窒素ガスを 0.5MPa 充填した。内容物に対して 200rpm で水平攪拌しながら外部電気炉で 400℃まで加熱し、0, 30, 60 または 120min. 保持して反応させた。反応終了後は直ちに室温まで空冷し、スラリーと生成ガスを回収した。生成ガスは GC-TCD を用いて組成定量分析を行った。

## 2. 2 連続式反応装置による熱分解反応

内容積 380ml の連続式槽型反応装置内に窒素ガスを 0.2MPa 充填し、400℃に設定した。供試材 (排出割合に準拠し、PP46.7g, PE80.0g, PS33.3g, とセルロース 40.0g を混合) と溶媒を重量比 1:10 で原料タンクに封入し、滞留時間が 30, 60 または 90min.となるように流通させた。滞留時間の 3 倍の時間以降を定常状態と仮定し、所定時間毎反応器から排出されたスラリーおよび生成ガスを気液分離槽により回収した。生成ガスは GC-TCD を用いて組成定量分析を行った。

## 2. 3 単蒸留及び抽出

2.1 項および 2.2 項より得られたスラリーに対して常圧単蒸留操作を行い I.B.P~180℃留分 (ガソリン留分) を分離した。釜残については JIS-K2254 に準拠した減圧蒸留操作により b.p.180℃~350℃留分 (軽油留分) を分離した。蒸留残渣はトルエンを用いた抽出操作によりトルエン可溶分 (溶媒留分) とトルエン不溶分 (残渣) に分離した。

## 3. 結果と考察

各単独反応の保持時間による液収率の変化を Figure1 に、滞留時間による液収率の変化を Figure2 に、滞留時間による各留分の変化を Figure3 に示す。なお、Figure2 には計算値として各単独反応の加成則が成立

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・学部・応化 3 : 日大理工・教員・応化

すると仮定して算出した計算値を，Figure3 には必要溶媒量を併記した。

Figure1 より，セルロースは保持時間の延長と共に液収率（100 - (残渣収率+ガス収率)）が徐々に低下することがわかる。一方，PP や PE は保持時間の延長と共に液収率が上昇した。また，PS は 30min. までにはほぼ全量が液化し，それ以降は低下傾向を示した。

Figure2 より，これらの試料を共熱分解すると滞留時間の延長と共に液収率が上昇することがわかる。このときの実測値は計算値に比べて増加率が高いことがわかる。

これらより，滞留時間が短い場合はセルロースと分解速度の速い PS の間の相互作用により，滞留時間が長くなるとセルロースと分解速度の遅い PP や PE の間の相互作用により液収率が上昇したと考えられる。本実験条件下では PP と PE の添加量が PS に比べて多いため，滞留時間の延長により相互作用が大きく発現した可能性がある。

Figure3 より，滞留時間の延長に伴いガソリン留分と軽油留分の収率が上昇することがわかる。一方，溶媒留分は減少し，次循に回す溶媒量の確保が困難となることがわかる。

以上より，滞留時間を延長すると相互作用が大きく発現するが，PP や PE の分解物が溶媒留分と異なると共に，溶媒自身が分解する可能性があることが判明した。次循の溶媒量を確保するためには低沸点の製品留分を補填する必要があり，これにより液化特性に及ぼす可能性があるため，安定的に溶媒循環運転を行うために滞留時間 60min. 以下にする必要があることが判明した。

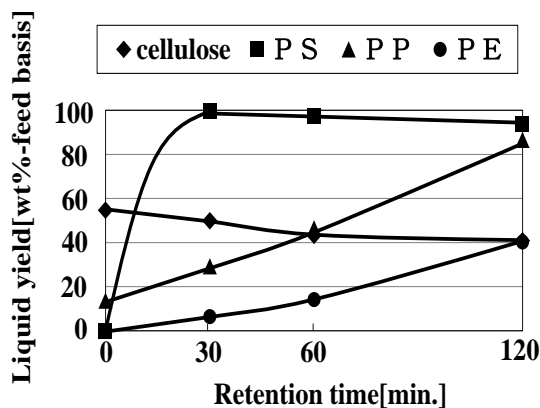


Figure1. Change of liquid yields with retention time

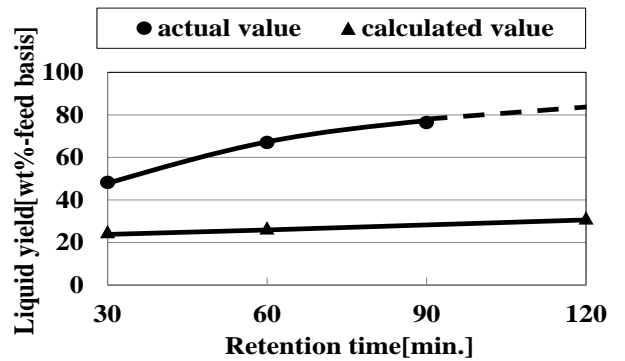


Figure2. Change of liquid yields with retention time

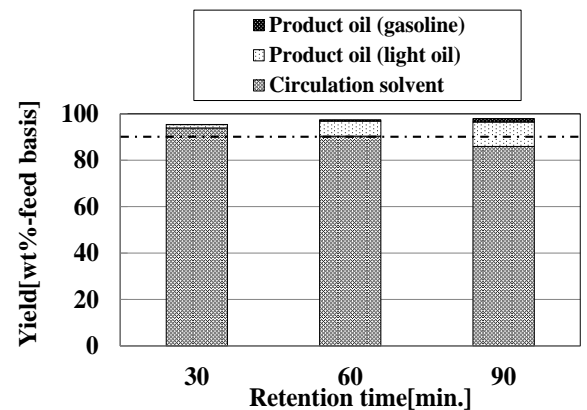


Figure3. Change of product yields with retention time

#### 4. 結言

廃プラスチックモデル(PP, PE, PS)と紙モデル(セルロース)の熱分解特性を把握し，これらが混合した場合の滞留時間の影響について検討した結果，以下のことが判明した。

- ①滞留時間の延長に伴い相互作用が大きく発現し，液収率が上昇する。
- ②ただし，PPやPEの分解物が溶媒留分と異なると共に溶媒自身が分解するため，循環溶媒量が確保できない可能性がある。
- ③本実験装置では，安定的に溶媒循環運転を行うためには滞留時間を60min. 以下にする必要がある。

#### 5. 参考資料

- [1] 一般社団法人プラスチック循環利用協会  
プラスチックリサイクルの基礎知識 (2013)
- [2] 遠田辰哉 修士論文 (2013) pp14~15