

Fri. Nov 12, 2021

Room-B

Waste plastic processing

[2B01-03] Waste plastic processing(1)

Chair:Yoshiyuki Toyooka(Japan Petroleum Energy Center)

9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B01] [Invited] Overview of the Development Innovative Plastic Recycling Process Technology: Focusing on Chemical Recycling

OMasahiko Matsukata¹ (1. Waseda University)

9:00 AM - 9:30 AM

[2B02] Evaluation of viscosity characteristics of various plastics for catalytic decomposition process of plastic waste

OKazuhiko Hagiwara¹, Yoshiyuki Toyooka¹, Ryuichi
Takasawa¹, Hiroshi Hayashi¹, Mayumi Saito¹, Hiroyuki
Nakamura¹, Jun Akimoto¹ (1. Japan Petroleum Energy
Center)

9:30 AM - 9:45 AM

[2B03] Effects of solvent in decomposition of polyolefin catalyzed by zeolite

OYuya Kawatani¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹,
Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green
Sustainable Chemistry, Tottori University)

9:45 AM - 10:00 AM

Waste plastic processing

[2B04-08] Waste plastic processing(2)

Chair:Kazuhiko Hagiwara(Japan Petroleum Energy Center)

10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B04] Co-pyrolysis effects during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

OShogo Kumagai¹, Ryo Kusumi¹, Siqingaowa Borjigin¹,
Yuko Saito¹, Tomohito Kameda¹, Akihiro Yoshida², Yasuo
Nakatsuka³, Ryuichi Takasawa⁴, Yoshiyuki Toyooka⁴,
Toshiaki Yoshioka¹ (1. Tohoku University, 2. Hirosaki
University, 3. ENEOS, 4. JPEC)

10:15 AM - 10:30 AM

[2B05] Recent study on reaction mechanism of co- pyrolysis reaction between vacuum residue and plastics

ORyuichi Takasawa¹, Yoshiyuki Toyooka¹, Toshiaki
Yoshioka², Shogo Kumagai², Akihiro Yoshida³, Yasuo
Nakatsuka⁴ (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER,
2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS

Corp.)

10:30 AM - 10:45 AM

[2B06] Investigation on plastic pretreatment conditions for chemical recycling of wasted plastics by co- pyrolysis with vacuum residue

OAkihiro Yoshida¹, Mihoko Jin¹, Shogo Kumagai², Yasuo
Nakatsuka³, Ryuichi Takasawa⁴, Yoshiyuki Toyooka⁴,
Toshiaki Yoshioka² (1. Hirosaki University, 2. Tohoku
University, 3. ENEOS Corporation, 4. Japan Petroleum
Energy Center)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B07] Development of plastic solubility technology for chemical recycling of waste plastics

Norihito Chiyoda¹, OTeruyo Namba¹, Rika Sasaki¹ (1.
PETROLEUM REFINING PROCESS GROUP
RESEARCH&DEVELOPMENT CENTER, Cosmo Oil Co.,
Ltd.)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B08] Chemical recycling of waste plastic using FCC unit

ONorihito Chiyoda¹, Teruyo Namba¹, Rika Sasaki¹ (1.
Cosmo Oil Co., Ltd. Research &Development Center)

11:15 AM - 11:30 AM

Waste plastic processing

[2B01-03] Waste plastic processing(1)

Chair:Yoshiyuki Toyooka(Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Nov 12, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B01] [Invited] Overview of the Development Innovative Plastic Recycling Process Technology: Focusing on Chemical Recycling

○Masahiko Matsukata¹ (1. Waseda University)

9:00 AM - 9:30 AM

[2B02] Evaluation of viscosity characteristics of various plastics for catalytic decomposition process of plastic waste

○Kazuhiko Hagiwara¹, Yoshiyuki Toyooka¹, Ryuichi Takasawa¹, Hiroshi Hayashi¹, Mayumi Saito¹, Hiroyuki Nakamura¹, Jun Akimoto¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)

9:30 AM - 9:45 AM

[2B03] Effects of solvent in decomposition of polyolefin catalyzed by zeolite

○Yuya Kawatani¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

9:45 AM - 10:00 AM

革新的プラスチック資源循環プロセス 技術開発の概要—ケミカルリサイクルを中心に—

(早大先進理工・早大理工総研) ^{まつかたまさひこ} 松方正彦

1. はじめに

近年の中国の廃プラスチック輸入規制に端を発したアジア諸国の廃プラスチック輸入規制強化の問題などにより、これまで日本から輸出していた廃プラスチックを含むプラスチック資源について、リサイクルなどの適正な処理が急務となっている。また、「プラスチック資源循環戦略」（2019年5月31日策定）が策定され、革新的リサイクル技術の開発が日本政府の重点戦略の一つとして掲げられている。

演者らはNEDO事業「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」に採択され、2020年9月より研究開発を行っている。このプロジェクトではFig. 1 左側に示す従来のシステムに対して、右側に示すように、高度選別技術によるマテリアルリサイクル（MR）、ケミカルリサイクル（CR）への原料供給の最大化、新規なMRとCRの技術による循環量の規模の大幅な拡大、燃焼によるエネルギーリカバリー技術においても冷熱製造による付加価値向上を組み合わせ、2035年に輸出および単純焼却・埋立ゼロを目指すこととした。このため、①「高度選別システム開発（新SR）」、②「材料再生プロセス開発（新MR）」、③「石油

化学原料化プロセス開発（新CR）」、④「高効率エネルギー回収・利用システム開発（新ER）」の4つのチームを構成し、密接に意見交換・情報交換を行いつつ研究開発を実施している。また、新SRチームには、LCAの研究者も加わり、このプロジェクトが手掛ける技術全体のLCAによる評価を実施し、社会実装の時間的、また我が国の面的な展開の最適化を試みている。全体として、産官学の参画機関は38、外部有識者15を数える大きなプロジェクトであり、プラスチックに関わるバリューチェーン全体を網羅している。

各チームのリーダー（TL）は、新SRが産総研の大木達也氏、新MRが福岡大の八尾滋氏、新CRが松方、新ERが名古屋大の成瀬一郎氏が務め、新SRの中でLCAについては北九州市立大の松本亨氏に取りまとめを行っている。また全体の取りまとめ・調整を行うプロジェクトリーダー（PL）を松方が、サブPLを元産総研・現早稲田大の加茂徹氏が務めている。

2. 新CR技術開発について

2.1. 事業概要

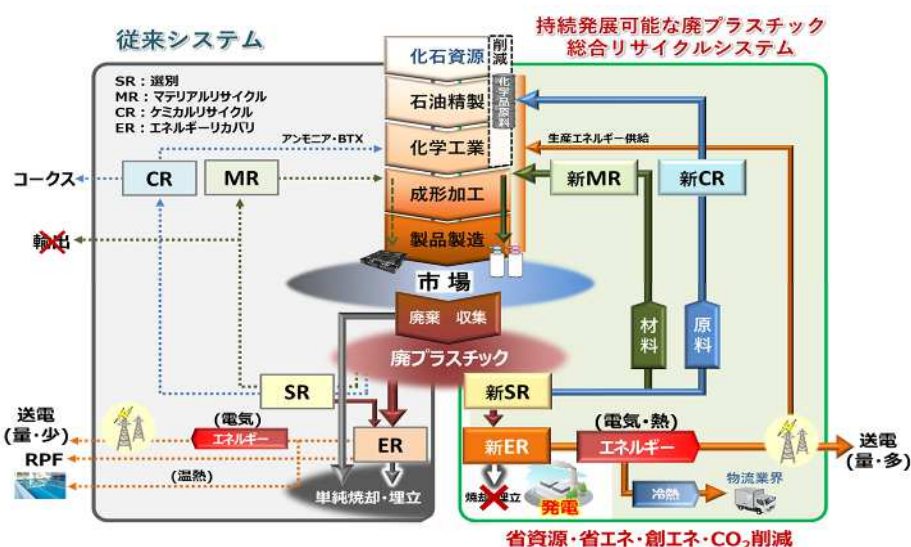


Fig. 1 本PJが目指す総合的なプラスチック循環システム

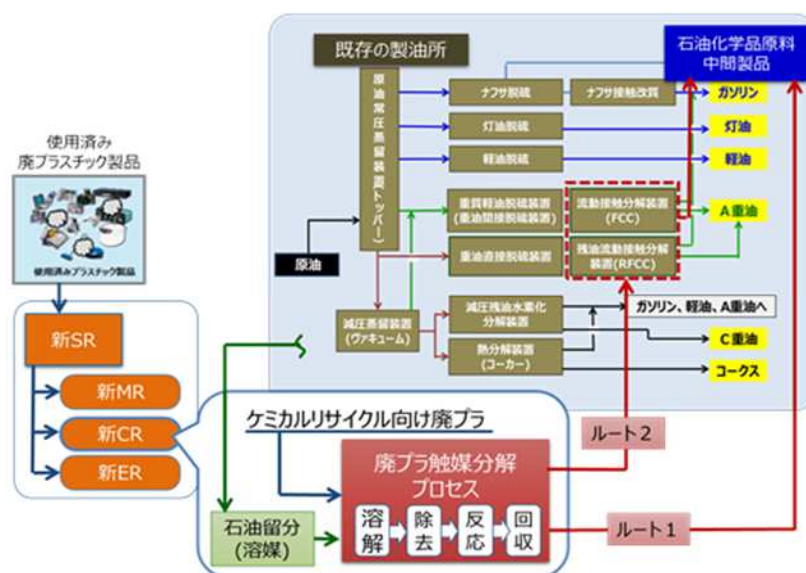


Fig. 2 新規開発の廃プラ触媒分解プロセスを含む全体フロースキーム

現在行われている廃プラスチックのCRでは、コークス炉原料利用が実用化され、化学品として利用する試みも行われており、廃プラを熱分解あるいは触媒分解して燃料や化学原料へ転換する研究開発例も数多く報告されている。しかし、熱分解では生成物中に高沸点の成分が残り、廃プラと触媒との直接混合による触媒分解では固体炭素の析出によって活性が急激に低下する等の問題が多い。さらに、このような技術開発で対象としている装置は小型バッチ式(回分式)処理が多く、本研究全体が目指すような廃プラ廃棄ゼロを目指した大型連続処理設備の開発検討は行われていない。加えて、小型装置で液体生成物の他に副生するガスや残渣を有効利用することは難しく、この点は設備の減価償却費の観点から経済性を著しく悪化させる。

そこで本研究では、既存の石油精製プロセスのうち、重質油を分解しオレフィン、芳香族などを生成するFCCあるいはRFCCを最大限活用しつつ、大規模に廃プラから基礎化学品を連続的に生成する触媒分解プロセスの開発を行うこととした。石油精製プロセスの有効活用を通じて価値の高い基礎化学品(プロピレンなどの軽質オレフィン、ナフサ、芳香族留分)の製造を収率高く実現することを目標とし、新規開発触媒による廃プラからの化学品原料生成活性の検討を経て、適切な廃プラ分解触媒の開発および反応条件を探索し、基礎化学品製造プロセスを構築することを目指している。

2.2. 研究開発内容

プラスチック製品は、単一素材だけで生産されることはほとんど無く、多数の素材が複合して使用され、その中には石油精製プロセスによって忌避物質となる物質も混入し、しかも廃プラには汚れが付着している。本研究開発においては、石油に含まれる分子よりもはるかに大きな分子量をもつ高分子を、プロセス一段で高収率な基礎化学品生産を目指すものではなく、触媒によって適度な分解によりそのまま石油化学原料となる生成物と、石油精製プロセスでの処理を経て石油化学原料となる低分解生成物に分離処理することで、トータルでCRの最大化、すなわち新CR技術の開発を目指す。

この目的を達成するために、本研究は4つの項目で構成(Fig. 2)。

触媒分解プロセス開発：新規プロセスの開発とパイロットプラントの基本設計、プラスチック分解触媒開発：多種多様な廃プラに対応する複数触媒の開発、生成物の回収技術開発：石油精製プラントを活用する最大回収技術の開発。新CR適合プラスチックの開発：新CRを促進する容器包装類の素材からの開発

3. おわりに

炭化水素溶媒中でゼオライトによってプラスチックを基礎化学品に分解できるめどが立ってきた。引き続きご指導・ご鞭撻をお願いする次第である。

廃プラスチック触媒分解プロセス開発に向けた各種プラスチックの粘度特性評価

はぎわらかずひこ とよおかよしゆき たかさわりゆういち はやしひろし さいとう ま ゆ み なかむらひろゆき あきもとじゅん
(JPEC) ○萩原和彦・豊岡義行・高澤隆一・林 宏・斎藤真由美・中村博幸・秋本 淳

1. 緒言

現在、JPEC では廃プラスチックを触媒で接触分解し石化原料に変換する新規プロセスの開発に取り組んでいる。原料となる廃プラスチックは、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)を主体とする原料を想定している。(以下、3P と記す)本プロセス開発では、3P を加熱して液体状態にし、ゼオライト系触媒に接触させ軽質分に分解する固液反応系を想定している。

一般的に使用されている 3P の平均分子量は数万～数十万である。石油精製プロセスで処理する原料油で最も重質な減圧残油でも分子量千数百程度であることから、3P の分子量は石油留分に比して極めて大きいといえる。一般に液状高分子の分子量と粘度は相関することから¹⁾、液状の 3P は重質油と比べて粘度が相当高いことが考えられる。そのため、本プロセスの機器設計の基本データとして、液状 3P の流動性と高分子ゆえの弾性体としての変形性、すなわち粘弾性を評価することが必要となる。そこで本研究では、3P 単独系/混合系の試料の様々な条件下における動的ずり粘弾性測定(複素粘性率で表示)を行った。

2. 実験

動的ずり粘弾性測定には、市販品グレードの高密度ポリエチレン(HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、汎用ポリスチレン(GPPS)を用いた。これら 4 種類の樹脂を単独もしくは混合した試料を測定した。混合試料は重量比で以下の 2 種類とした。

HDPE/LLDPE=50/50

HDPE/LLDPE/PP/GPPS=15/15/30/10

また上記 4 種類の樹脂とパラフィン系あるいはアロマ系溶剤を混合した時の粘度変化を調べた。ここでは、パラフィン系として n-ヘキサデカン、アロマ系として 1-メチルナフタレンを用いた。樹脂と溶剤の混合物の測定結果については、紙面の都合により割愛する。

動的ずり粘弾性測定装置にはサーモフィッシャーサイエンティフィック製 HAAKE MARSⅢを使用し、温度掃引速度(高温から低温)を 5°C/min、周波数 1Hz の条件で 3P 単独/混合系の動的ずり粘弾性測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に 3P 単独系/混合系の動的ずり粘弾性測定による複素粘性率の温度依存性を示す。HDPE,LLDPE,PP 単独系の複素粘性率(上図)は、110°C付近で 3-4 桁変化するのに対し、GPPS は温度の下降に伴って漸増した。この違いは HDPE,LLDPE,PP が融点を持つ結晶性樹脂

であるのに対して、GPPS が融点を持たない非晶質性樹脂のためである²⁾。また各樹脂の複素粘性率は、融点(HDPE,LLDPE:130~140°C、PP:160~170°C)よりも低い温度で大きく変化した。この現象は、各樹脂に含まれる非晶質部分のガラス転移による運動性の変化に由来している²⁾。

本プロセスでは複数の樹脂が混合した原料を処理することを想定し、3P 混合系の複素粘性率も測定した。その結果、3P 混合系も単独系と同様、融点よりも低い 110°C付近で複素粘性率が著しく変化することを確認した(下図)。ただし、110°C以上の値を一般的な減圧残油の粘度³⁾と比べると 1-2 桁高いため、融点以上の加熱や他の流体との混合等による低粘度化がプロセス開発では必要と考える。

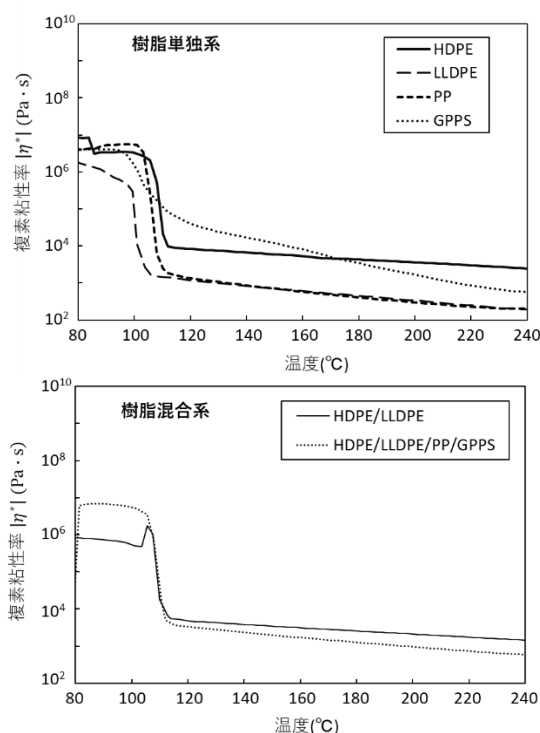


Fig.1 樹脂単独系(上)/混合系(下)の動的ずり粘弾性測定結果

(謝辞) 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託による技術開発事業として実施したものである。ここに記し謝意を表する。

- 1) 山田ら、高分子化学、**19**、307 (1962)。
- 2) 植松ら、日本ゴム協会誌、**30**、494 (1957)。
- 3) 安室ら、日本エネルギー学会予稿集、p.37 (2000)。

ゼオライト触媒によるポリオレフィンの分解における溶媒の効果

かわたに ゆうや すがぬま さとし つじ えつし かただ なおのぶ
(鳥取大) ○川谷 優也, 菅沼 学史, 辻 悦司, 片田 直伸

1. 緒言

持続性社会を実現するためにはプラスチックのリサイクルが必要である。なかでもケミカルリサイクルが有用と考えられ、プラスチックから原料であるナフサに相当する炭化水素を再び生成できれば資源のサイクルが完成する。ポリプロピレン(PP)はゼオライトなど固体酸触媒上で673 K程度で分解するが、無溶媒では分解速度が低い、転化率を高めるとナフサ成分(C5-10脂肪族など)の選択性が高くなる、などの問題を有する¹⁾。n-ヘキサデカンのような中級アルカン(反応温度では高分子の溶媒、ないしは液体として相溶していると推測されるので、溶媒と呼ぶ)を添加するとPP分解速度が上がるのが報告されている²⁾。本研究ではPP分解への溶媒と各種ゼオライト触媒の組み合わせの影響を調査した。

2. 実験

Wakiharaらの方法³⁾でMFIゼオライトをシリカ塩基処理した。テフロンビーカーにイオン交換水60 mLとNaOH 3.0 gを入れ、攪拌しながらSiO₂ (Reolosil) 4.0 gとMFI (水澤化学EX-122) 6.0 gを加えた後、383 Kで15 min加熱、密封容器中453 Kで攪拌しながら2 h加熱し、濾過、イオン交換水で洗浄、383 Kで一晩乾燥させてSB-MFIを得た³⁾。その後、NH₄型にイオン交換した。*BEA(東ソー HSZ-930 NHA)、アモルファスシリカアルミナ(日揮触媒化成N631-L、以後ASA)も用いた。PP分解反応は、直径10 mm、容積が約3.6 mLのSUS管に触媒、PP (Mw: 370,000)を250 mg、溶媒を1 g入れて気相をN₂でパージした後、密封して所定の温度で1 h振動を与えて行った。回収物から固体をペンタンで溶媒置換して乾燥させ、固体重量から未反応PP量を求め、気体と液体はGC分析した。

3. 結果および考察

シクロオクタン溶媒とSB-MFI触媒の組み合わせでは溶媒転化率は4 %でPP転化率が高かった(図1)。シクロオクタンと*BEA、ASAの組み合わせでは溶媒転化率が高くPP転化率は低かった。n-ヘキサデカンとSB-MFIの組み合わせでも溶媒転化率が高くPP転化率が低かった。n-ヘキサデカンの分子幅(0.40 nm) < MFIのミクロ細孔直径(0.56 nm) < シクロオクタンの分子幅 (0.60 nm) < *BEAのミクロ細孔直径(0.73 nm) < ASAのメソ細孔直径(平均3.6 nm)であることから、細孔より嵩高い溶媒分子を用いると溶媒は反応せずPPが選択的に分解することがわかった。細孔内で反応が起きたと推測される。

シクロオクタン溶媒とSB-MFI 0.05 gの組み合わせで、673 KではGCでは主にC5-20脂肪族、単環芳香族

が検出されたがGC非検出分(>C30の炭化水素)が30 %程度生成した(図2)。触媒量を0.1 gに増やすと溶媒転化率は低く抑えられたままPP転化率が上がり生成物のほとんどはC3-20脂肪族と単環芳香族となった。723 K、0.05 gでも溶媒転化率は低く抑えられ、PP転化率が84 %に達し、PPのほとんどがC3-20脂肪族と単環芳香族に転換された。溶媒のほとんどを回収し、PPをLPG、ナフサ、ディーゼル燃料相当の炭化水素に分解できることがわかった。

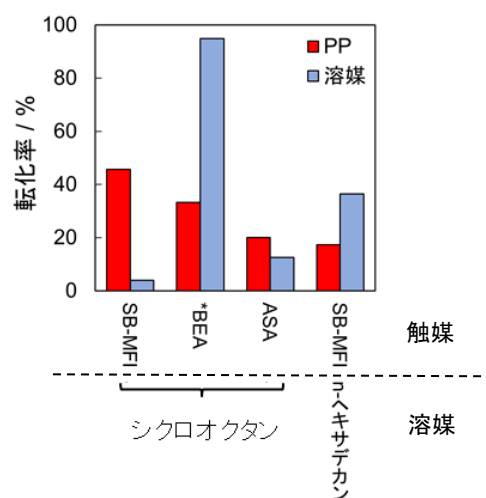


図1 673 K, 触媒0.05 g上でのPPと溶媒転化率。

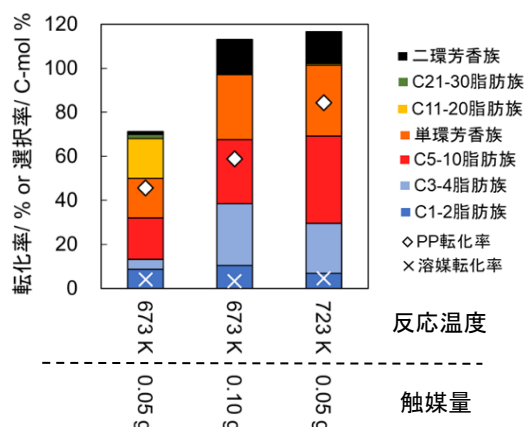


図2 SB-MFI-シクロオクタンでの転化率と選択率。

謝辞 一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発 (JPNP20012)として実施された。

1) Aguado, J., *et al.*, Energy Fuels, 11, 1225 (1997)

2) 大道康平, 酒井求, 松方正彦, 第50回石油・石油化学討論会, 2D03 (2020)

3) Wakihara, T., *et al.*, Cryst. Growth Des., 11, 5153 (2011)

Waste plastic processing

[2B04-08] Waste plastic processing(2)

Chair:Kazuhiko Hagiwara(Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Nov 12, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-B (Room-B/Hakodate Areana)

[2B04] Co-pyrolysis effects during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics

○Shogo Kumagai¹, Ryo Kusumi¹, Siqingaowa Borjigin¹, Yuko Saito¹, Tomohito Kameda¹, Akihiro Yoshida², Yasuo Nakatsuka³, Ryuichi Takasawa⁴, Yoshiyuki Toyooka⁴, Toshiaki Yoshioka¹ (1. Tohoku University, 2. Hirosaki University, 3. ENEOS, 4. JPEC)

10:15 AM - 10:30 AM

[2B05] Recent study on reaction mechanism of co-pyrolysis reaction between vacuum residue and plastics

○Ryuichi Takasawa¹, Yoshiyuki Toyooka¹, Toshiaki Yoshioka², Shogo Kumagai², Akihiro Yoshida³, Yasuo Nakatsuka⁴ (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER, 2. Tohoku University, 3. Hirosaki University, 4. ENEOS Corp.)

10:30 AM - 10:45 AM

[2B06] Investigation on plastic pretreatment conditions for chemical recycling of wasted plastics by co-pyrolysis with vacuum residue

○Akihiro Yoshida¹, Mihoko Jin¹, Shogo Kumagai², Yasuo Nakatsuka³, Ryuichi Takasawa⁴, Yoshiyuki Toyooka⁴, Toshiaki Yoshioka² (1. Hirosaki University, 2. Tohoku University, 3. ENEOS Corporation, 4. Japan Petroleum Energy Center)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B07] Development of plastic solubility technology for chemical recycling of waste plastics

Norihito Chiyoda¹, Oteruyo Namba¹, Rika Sasaki¹ (1. PETROLEUM REFINING PROCESS GROUP RESEARCH&DEVELOPMENT CENTER, Cosmo Oil Co., Ltd.)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B08] Chemical recycling of waste plastic using FCC unit

○Norihito Chiyoda¹, Teruyo Namba¹, Rika Sasaki¹ (1. Cosmo Oil Co., Ltd. Research &Development Center)

11:15 AM - 11:30 AM

減圧残油とプラスチックの共熱分解における共熱分解効果

(東北大学*・弘前大学**・ENEOS***・石油エネルギー技術センター****)

○熊谷 将吾*、久須美 諒*、博吉 汗 斯琴高娃*、齋藤 優子*、亀田 知人*、
吉田 暁弘**、中塚 康夫***、高澤 隆一****、豊岡 義行****、吉岡 敏明*

1. 緒言

近年、廃プラスチックを化学原料に転換するケミカルリサイクルに、再び大きな注目が集まっている。本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックの再資源化ルート^{1,2)}の開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油 (VR) と廃プラスチックの混合物をコークドラムに投入し、VR と廃プラスチックの共熱分解による直接処理に着目する (図 1)。共熱分解において、VR およびプラスチックの熱分解生成物が相互作用することで、VR 単体を処理するよりも付加価値の高い熱分解生成物の収率を向上する共熱分解シナジー効果³⁾の発現が期待できる。本研究では、VR および種々プラスチックの共熱分解試験を実施し、その共熱分解効果について検討を行った。

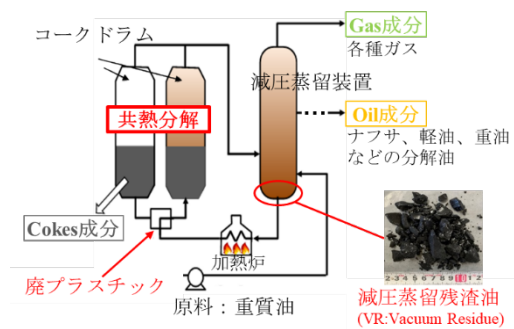


図1 既存設備を活用した VR 及び廃プラスチックの共熱分解のイメージ

2. 実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレドコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びプラスチック単体の熱分解および VR:プラスチック=90:10 混合物の共熱分解を行った。生成したオイルの分析は石油エネルギー技術センター (JPEC) と連携し、360 °C で軽質および重質留分に分離した後、両留分の詳細構造解析を実施した。ガス及びコークスの定性定量分析は東北大学にて実施した。

3. 結果および考察

結果の一例として、VR 及び市販の高密度ポリエチレン (HDPE) を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解試験して得た生成物の収率を図 2 に示す。本条件においては、いずれも 100 ± 1 wt% の良好なマテリアルバランスを確保した。VR は 52.8 wt% のオイル、HDPE は 91.1 wt% のオイル (ワックス含む) を生成した。どちらのオイルも軽質留分が大部分を占めることが確認された。共熱分解により得られるオイル収率は、VR および HDPE のオイル収率から予想される収率とほぼ一緒であったが、僅かに重質留分が減少し軽質留分が増加することを確認した。これより、共熱分解において VR および HDPE の双方の熱分解生成物同士が相互作用する共熱分解効果が発現することを明らかにした。

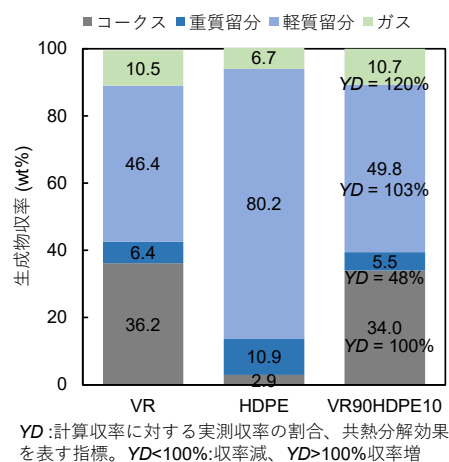


図2 VR 及び HDPE の熱分解及び VR:HDPE = 10:90 混合物の共熱分解収率

4. 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP14004) の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020). 2) 吉岡敏明, 齋藤優子, 熊谷将吾, 環境情報科学, 48, 39 (2019). 3) S. Kumagai and T. Yoshioka et al, *Bioresour. Technol. Rep.*, 11, 100431 (2020).

減圧残油とプラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

(JPEC*・東北大学**・弘前大学***・ENEOS****)

○高澤 たかさわ りゅういち とよおか よしゆき よしおか としあき くらまが い しょうご よしだ あきひろ なかつか やすお
隆一*・豊岡 義行*・吉岡 敏明**・熊谷 将吾**・吉田 暁弘***・中塚 康夫****

1. 緒言

我が国では、年間約 900 万トンのプラスチックを排出しているが、リサイクル量は限定的であり、廃プラの資源価値を高めて経済的な資源循環の達成が必要である。また、リサイクル技術を更に高めて二酸化炭素の排出削減に取り組むことは、喫緊の課題である。

このような環境下、既存の石油精製装置を活用して、減圧残油(VR)とプラスチックを共熱分解反応させて基礎化学品に転換する革新的なケミカルリサイクルプロセスの要素技術開発に取り組んで来た。今回は、共熱分解反応機構に関する検討について報告する。

2. 実験

2. 1 試料

東北大学、ENEOS が VR と高密度ポリエチレン(HDPE)を 470℃で熱分解させて得られる液体生成物、それを 360℃で分留して回収された軽質留分及び重質留分を試料として使用した。

2. 2 性状分析、詳細構造解析

軽質留分は、酸一塩基抽出フローに従って酸性油、中性油及び塩基性油に分画後、核磁気共鳴分光分析、質量分析、二次元 GC 等により構造解析した。また、重質留分は、溶剤及びカラム分画フローに従って飽和分、芳香族分、レジン分等に分画後、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS)により詳細構造解析を行った。

3. 結果および考察

3. 1 軽質留分と重質留分のマテバラ把握

VR と HDPE を用いて 470℃で 5 時間、共熱分解させる際、毎分 5℃で昇温させる低速昇温と 470℃に一気に昇温させる急速昇温において液体生成物量は、57-58wt%で同程度あったが、軽質留分と重質留分のマテリアルバランス（マテバラ）は大きく異なり、低速昇温の場合、重質留分が約 10wt%と急速昇温の半分以下となった。

また、表 1 に示した低速昇温の場合、軽質留分中の直鎖状炭化水素の生成量が 16vol%増大し、共熱分解反応により多くの基礎化学品に転換させるには、昇温プロファイルの制御が重要な因子だと考えられる。

表 1 軽質留分中の各成分のマテバラ把握結果

分類 [単位：Vol.%]	【実測値】 VR+ HDPE @低速	【計算値】 VR+ HDPE @低速	【実測値】 VR+ HDPE @急速	【計算値】 VR+ HDPE @急速
(直鎖状炭化水素)	89.0	87.5	73.0	73.2
(環状炭化水素)	3.6	3.2	11.2	11.3
脂肪族炭化水素 小計	92.6	90.6	84.2	84.6
芳香族炭化水素	3.9	5.0	9.5	9.9
ヘテロ化合物	3.2	4.0	6.1	5.2
不明	0.4	0.3	0.2	0.2
合計	100.1	99.8	100.0	99.9

3. 2 重質留分の成分分析と反応経路推測

共熱分解反応機構の検討に当たっては、FT-ICR MS により重質留分中の各分画成分の詳細構造（炭素数と不飽和度の分布、主要成分の分子式や構成分子等）が判ることから、それらの結果から反応経路を推測し、その結果を表 2 に整理した。

表 2 各成分の反応経路イメージ

分類	炭素数	DBE	各成分の反応経路イメージ
	主要成分	主要成分	
Sa	24~33	1~2	◇主にHDPE、一部VRの脂肪族成分の熱分解によって熱的に安定な飽和炭化水素を生成、二重結合も僅かに存在
1A	25~34	5~7	◇VR中の芳香環や複素環とHDPEの熱分解物の反応によりアルキル基置換単環芳香族を生成、半分程度Sを含有（主に複素環）、アルキル基の脱水素反応も併発
2A	25~40	8~11	◇単環芳香族同士の縮環反応、アルキル基単環芳香族の環化反応により、アルキル基 2 環芳香族を生成、半分以上Sを含有（主に複素環）、アルキル基の脱水素反応も併発
3A+	23~44	8~16	◇上記で生成したアルキル基置換 2 環芳香族とVR中の芳香環や複素環の縮環反応、単独環化反応により生成
Po	24~39	4~14	◇1A、2A、3A+の芳香環、複素環同士の縮環反応、架橋反応により生成（不飽和度の低い分子が多い）

注) Sa：飽和分、A：芳香族分、Po：極性レジン分

3. 3 共熱分解反応機構について

VR 中の脂肪族成分と HDPE の中分子量・非晶質部分が熱分解して生成したラジカル同士が反応し、軽質留分の脂肪族炭化水素を生成、VR 中の芳香族成分と HDPE の中分子量・結晶質部分から生成したラジカル同士が反応して、重質留分の飽和脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素等を生成したと考える。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものです。ここに記し、謝意を表する。

減圧残油との共熱分解による廃プラ化学リサイクルプロセスのためのプラスチック前処理条件の検討

(弘前大学*・東北大学**・ENEOS***・JPEC****)○吉田 曉弘*・神 美穂子*

・熊谷 将吾**・中塚 康夫***・高澤 隆一****・豊岡 義行****・吉岡 敏明**

1. 緒言

近年、廃プラスチックの輸出停止に端を発して、国内での廃プラリサイクル率の向上が求められている。特に、埋め立てや焼却に比べて環境親和性の高いケミカルリサイクル技術の適用拡大が望まれている。このような背景から、既存製油所設備を活用した大規模なケミカルリサイクル技術として、コーカー中で減圧蒸留残渣油 (VR) とプラスチックを共熱分解する手法が提案されている¹⁾。しかし、汎用樹脂は VR に溶解せず融解後も高粘度であるため、既存設備への導入に際して、原料油の流動性低下や配管閉塞を引き起こす恐れがある。そこで本研究では、汎用樹脂を VR に混和するために必要な前処理法とその条件を実廃プラ中で最も含有率の高い高密度ポリエチレン(HDPE)を対象として検討した。

2. 実験

HDPE の前処理は、ガラス製内筒に入れた 15 g の HDPE ($M_w = 150,000$) を Ar 雰囲気下としたステンレス製容器中で所定の温度、時間で加熱することで行った。触媒を使用する場合は、1.5 g の粒状触媒を HDPE と共にガラス製内筒に加えた。また、反応中に生じるガス生成物は随時ガスバックに捕集し、反応中の圧力を大気圧とした。反応後に生じたガス、オイル、固形物(以後、前処理物と記す)は、それぞれ計量して重量分率を算出した。加えて、前処理物については DSC, GPC により、融点、分子量を測定した。さらに、減圧蒸留残渣油 (VR) との混合性を評価し、混合物の動粘度を測定した。

3. 結果及び考察

温度、時間、触媒の有無を操作因子として、様々な条件で HDPE の前処理を行った。βゼオライト触媒を使用した場合、350°C 10 時間の前処理で、 $M_w = 58,000$ の前処理物を 62% の収率で得た。しかし、この前処理物は原料 HDPE と同様に硬質であり、VR との混合が困難であった。そこで、更なる前処理物の分子量低下を期待し、375°C 10 時間の前処理を行ったところ、HDPE の全量がガスとオイルへと転換され、コーカー導入に適した前処理物は生成しなかった。これは、マイクロ孔が発達したゼオライト上では、

HDPE を構成するポリマー分子よりも、HDPE が分解して生じた小分子の方が細孔内拡散により高い反応性を示すことから、過分解が容易に起こることを示す。

一方、無触媒下での前処理についても検討したところ、400°C 10 時間の前処理により、 $M_w = 2,600$ の前処理物が 75% の収率で得られた。さらに反応時間を 2.5 及び 5 時間に短縮したところ、前処理物収率がそれぞれ 98% 及び 95% ($M_w = 18,000$ 及び 11,000) へと向上した。この結果から、無触媒下での加熱処理でコーカー導入に適した前処理物が高収率で得られること、また加熱時間により前処理物の平均分子量を調整できることが明らかになった。実際に、 $M_w = 6,200$ の前処理物は VR との良好な混合性を示し、冷時でも流動性を示した(図 1)。また、VR との混合物の溶融時の動粘度は前処理により 1/20 に低下し、VR 単独時と同程度となった。これらの結果から、前処理によりプラスチックの既存製油所設備への投入可能性が向上することが示された。

発表時には、上記の結果の他、実廃プラの前処理やコーカー導入が忌避される物質への対策についても述べる。



図 1. VR と HDPE 及び HDPE 前処理物の混合(HDPE 及び HDPE 前処理物の添加率 30wt%).

4. 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020).

廃プラスチックのケミカルリサイクルに向けた プラスチック溶解技術の開発

(コスモ石油) 千代田 範人・〇難波 照代・佐々木 里香

1. 緒言

近年、プラスチックのリサイクルはカーボンニュートラルや海洋プラスチック問題の観点から関心が高まっている。中でもケミカルリサイクルは、多様な原料や用途への展開が可能である点で注目されており、コークス炉での分解¹⁾やガス化²⁾により化学製品への転換方法が提案、実用化されている。

我々は新たなケミカルリサイクル方法として、既存石油精製装置の活用を検討しているが、固体の廃プラスチックを処理するためには液状化する必要がある。

そこで本検討では、プラスチックの溶解方法においてハンセン溶解度パラメータ(HSP値)を指標に検討した結果を報告する。

2. 実験

2-1. 試料

供試試料には、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)を用い、溶媒は石油精製装置から留出する2種の炭化水素油を使用した。

2-2. 各プラスチックのHSP値算出

HSP値が既知の22種類の純試薬を用いて180℃におけるプラスチックの溶解性試験を実施した。溶解性試験は溶媒をプラスチックの融点以上の温度に加熱後、各プラスチックペレットを溶媒に対して5wt%投入、30分間加熱攪拌し、溶解状態を目視で確認した。その結果より溶解性指標を求め、Hansen球法により各プラスチックのHSP値を算出した。

2-3. 炭化水素油のHSP値算出

25℃における溶解性試験より溶解性指標を求め、Hansen球法によりHSP値を算出、温度補正により180℃におけるHSP値を推算した³⁾。

2-4. プラスチックの溶解評価

2-2.の溶解性試験と同様の評価方法で実施した。

3. 結果

3-1. 各プラスチックおよび炭化水素油のHSP値

図1に各プラスチックのHansen球と炭化水素油A,BのHSP値をプロットした三次元グラフを示す。各プラスチックのHansen球には重なり合う部分が存在することから、単一の溶媒ですべてのプラスチックを溶解することができる可能性が示唆された。

今回使用した炭化水素油A,BのHSP値プロットは、各プラスチックのHansen球の重なりの中に存在することからプラスチックを溶解可能と想定し、溶解試験により確認を行った。

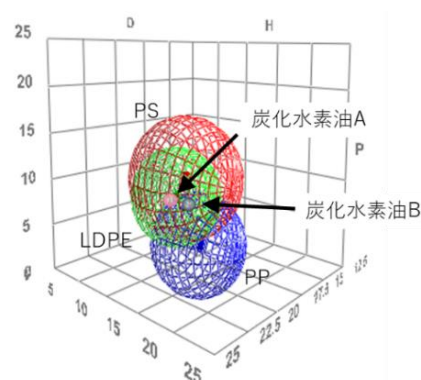


図1 各プラスチックのHansen球と炭化水素油A,BのHSP値

3-2. プラスチック溶解試験

図2は炭化水素油BにPEを溶解した溶解油の状態を示す。いずれの炭化水素油においても固体のプラスチックは確認できず、PEが完全に炭化水素油に溶解した。これはPP、PSでも同様の結果であり、HSP値から推定した結果と一致した。

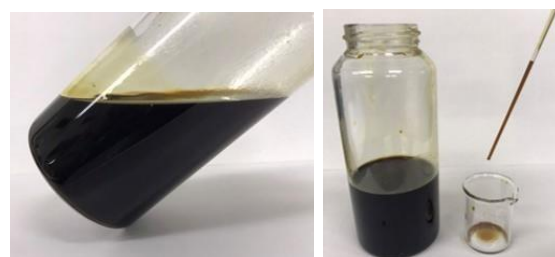


図2 PEが溶解した炭化水素油B

4. 結言

HSP値を活用することで各種プラスチックを温和な条件下で溶解可能な溶媒を選定することが可能となる。溶解、液状化により既存石油精製装置で廃プラスチックが処理できる可能性が示唆された。

1) 加藤健次ら, 新日鉄技報, **384**, 69(2006)

2) 井原貴行, 化学工学, **85**(3), 171(2021)

3) Laurie L. Williams, Ind. Eng. Chem. Res., **43**, 4967(2004).

FCC 装置を活用した廃プラスチックのケミカルリサイクル

(コスモ石油) ○千代田 範人・難波 照代・佐々木 里香

1. 緒言

近年、プラスチックリサイクルに大きな関心が集まっている。石油資源の浪費や焼却処理による CO₂ 排出問題に加えて、プラスチックごみが海洋環境に影響を及ぼし人体への影響が懸念される事態になっていることなどが挙げられる。

中でもケミカルリサイクルは、サーマルリサイクルと比較して CO₂ 排出量が抑制でき、マテリアルリサイクルと比較して多様な原料や用途への展開が可能である点で注目されている。

これまで、ケミカルリサイクル方法としてコークス炉での分解油から化学品を得る方法¹⁾や部分酸化により生成した合成ガスを原料に化学品を製造する方法²⁾が実用化されている。

本研究では、既存 FCC 装置を活用し高分子化合物であるプラスチックを分解、軽質オレフィン等の石化基礎原料を直接製造することを目的とした。

2. 実験

2-1. 原料油

石油精製装置から留出する炭化水素油にプラスチックペレット（低密度ポリエチレン（LDPE）およびポリスチレン（PS））を 5wt%溶解させたプラスチック溶解油を用いた。

2-2. 触媒

触媒は当社開発触媒を使用している FCC 装置の平衡触媒を用いた。

2-3. 触媒活性評価

触媒活性評価には ACE-MAT 装置を用いた。

生成油中の 28℃～190℃をナフサ留分、190℃以上を LCO 留分、350℃以上を SLO 留分とし、転化率は、「100-(LCO+SLO 得率)」(mass%)として算出した。

3. 結果

表 1 に LDPE 溶解油および PS 溶解油を用いて ACE-MAT 評価による分解反応を行った結果を示す。

溶剤と溶解したプラスチックはそれぞれの分解反応に影響を及ぼさず加成性が成り立つと仮定し、溶剤 100%評価結果を用いてプラスチック溶解油中の溶剤の影響を除外し、プラスチックのみの分解性として示した。

プラスチック種の違いにより分解反応で得られる生成物に差異が生じた。PS はナフサ留分のみが増加したのに対し、LDPE ではナフサ留分に加え LPG の増加も確認できた。

また、図 2 には分解反応で得られたナフサ留分の組成分析結果を示す。ただし、この結果は溶剤の影響を除外していない。

ナフサ組成に関してもプラスチック原料の種類による違いが見られた。LDPE では主にパラフィンやオレフィンなどの脂肪族炭化水素類が生成したのに対し、PS では C₈ 芳香族（主にエチルベンゼン）が増加していることを確認した。

いずれのプラスチックにおいても LPG やナフサ留分まで分解が進行しており、既存の FCC 装置・条件で軽質オレフィンや芳香族等の石化基礎原料を製造できることが示唆された。

表 1 プラスチック溶解油の評価結果

プラスチック種		LDPE	PS
転化率	mass%	+ 4.1	+ 4.2
Dry Gas	mass%	+ 0.1	+ 0.1
C3	mass%	+ 0.3	+ 0.2
C4	mass%	+ 0.7	+ 0.2
Naphtha	mass%	+ 2.4	+ 2.8
LCO	mass%	+ 0.2	± 0.0
SLO	mass%	+ 0.7	+ 0.8
Coke	mass%	+ 0.5	+ 1.0

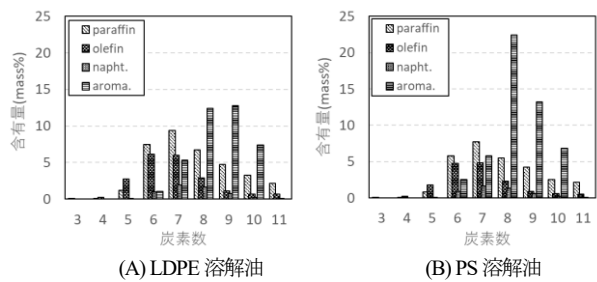


図 1 ナフサ留分の組成分析結果

4. 結言

既存の FCC 装置条件でプラスチックは分解し、軽質オレフィンやナフサ留分に転換、石化基礎原料化できることが確認された。

1) 加藤健次ら, 新日鉄技報, 384, 69(2006)
2) 井原貴之, 化学工学, 85(3), 171(2021)