

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。

この様な環境下、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
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。