

2024年度 JPECフォーラム

# 混合プラスチックの触媒分解評価

2024年5月14日

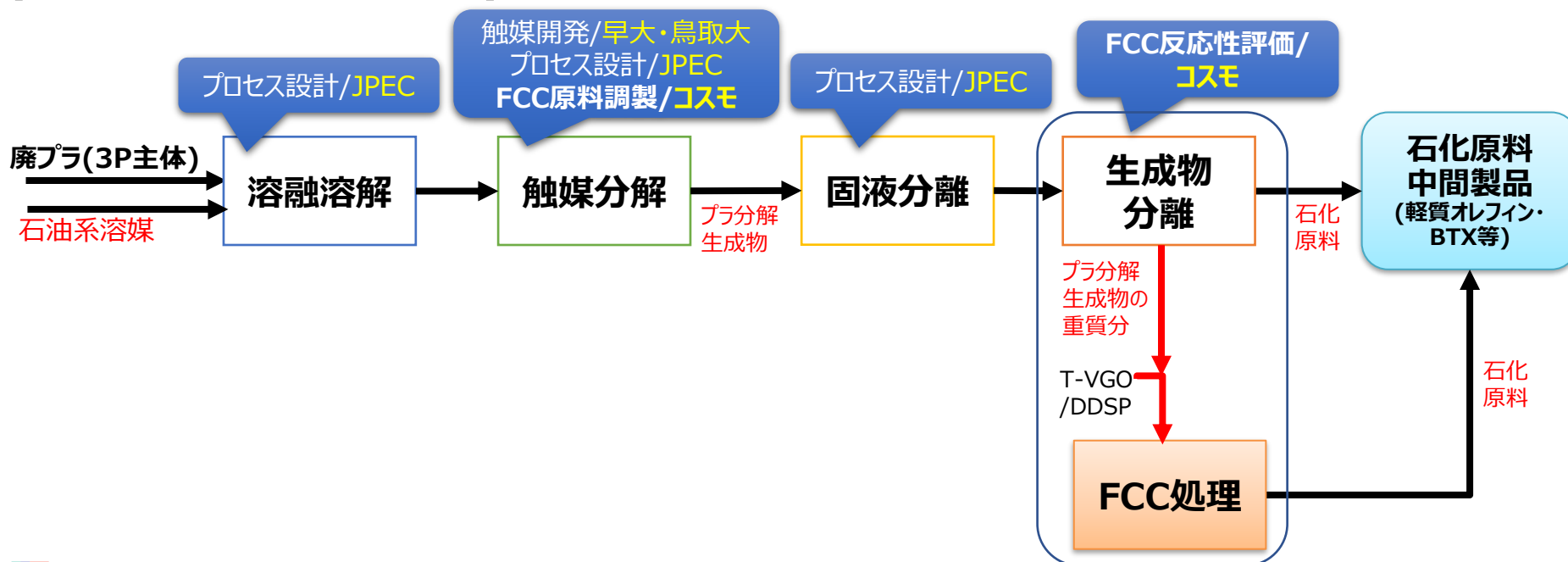
コスモ石油株式会社

# NEDO-PJで検討中の廃プラ分解プロセスについて

## (プロセスの特徴)

- ✓ 廃プラ触媒分解—FCC(石油精製設備)の2段触媒分解で廃プラからの石化収率を最大化。NEDO-PJ目標は、原料プラからの石化収率70%以上。
- ✓ 技術開発の特徴は、①プラと溶媒を混合させ、②ゼオライト系触媒で分解し、得られた生成物のうち③重質分をFCCでさらに分解(共処理)すること。
  - 溶融プラは粘度が石油系留分よりも約3桁高い。その対策として、プラと石油系溶媒を高温で混合させ流動性・伝熱性等を高め、ゼオライト系触媒で液相で分解し、その残分(重質分)をFCC処理。

## (プロセスの概略とPJ分担)

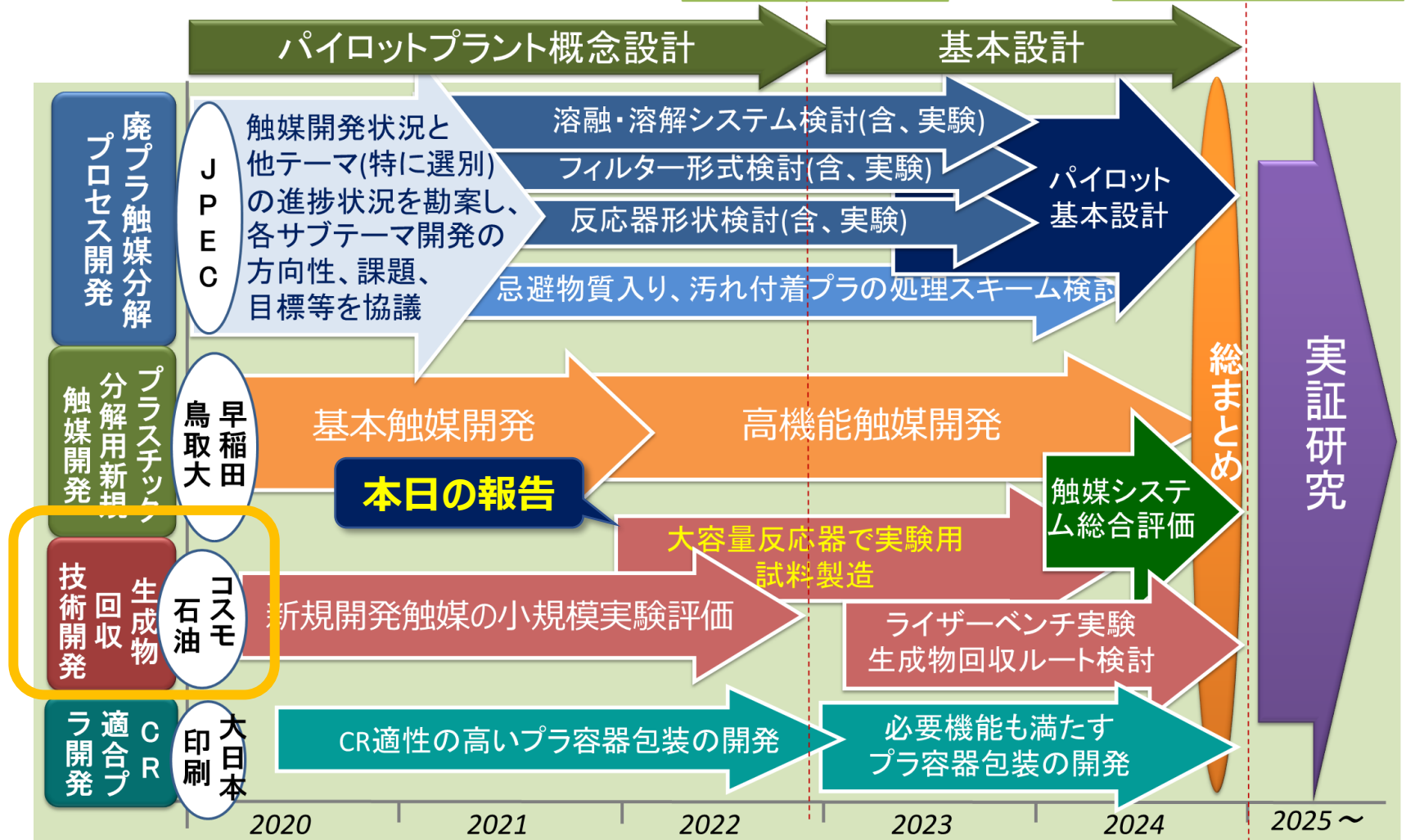


# NEDO-PJマクロスケジュール

**NEDO-PJは2024年度まで実施。**

【中間評価】  
石化原料への転換率  
50%

【終了審査】  
石化原料への転換率  
70%



# プラ触媒分解-FCCの2段分解による石化収率最大化

## 本日の報告

廃プラスチック

廃プラ触媒分解

石化留分

石化原料  
中間製品  
(軽質オレフィン・BTX等)

石化留分

低分解生成物由来の  
石化原料得率を算出

FCC触媒(実機平衡触媒)



MAT装置  
ライザーベンチ装置



GC分析



蒸留装置

低分解生成物  
(重質油相当留分)

FCCで分解

石油系FCC原料油  
・脱硫減圧軽油(DS-VGO)  
・脱硫常圧残渣(DS-AR)

- ・ガス (H<sub>2</sub>,C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>)
- ・LPG
- ・ガソリン留分
- ・軽油留分 (LCO)
- ・重油流分 (SLO)
- ・Coke

(PJ分担)実験計画:JPEC、**反応実施:コスモ**、生成物分析:早大、触媒分析:鳥取大

## (実験方法)

- 10L/0.5Lオートクレーブで、模擬3P混合プラ/石油系溶媒と触媒を反応させ、回収したろ物(=プラ残渣+触媒)の量からプラ転化率を算出。
- ろ物を空気焼成し、次RUNの触媒として再使用。
- 回収した反応生成物(液体)は、軽質分をカットしFCC反応性を評価中。

## (実験条件)

	オートクレーブ 容量(L)	総仕込量(g)	原料プラ(wt%)	溶媒(wt%)	触媒(wt%)	反応温度 (°C)	反応時間(h)
			模擬3P混合プラ*	石油系溶媒	βゼオライト		
RUN1	10	2,500	16	80	4	400	3
RUN2	10	2,375				400	3
RUN3	10	2,125				400	3
RUN4	10	1,875				400	3

\*3P混合プラの重量比率は、PP:LLDPE:HDPE:GPPS=3:1.5:1.5:1



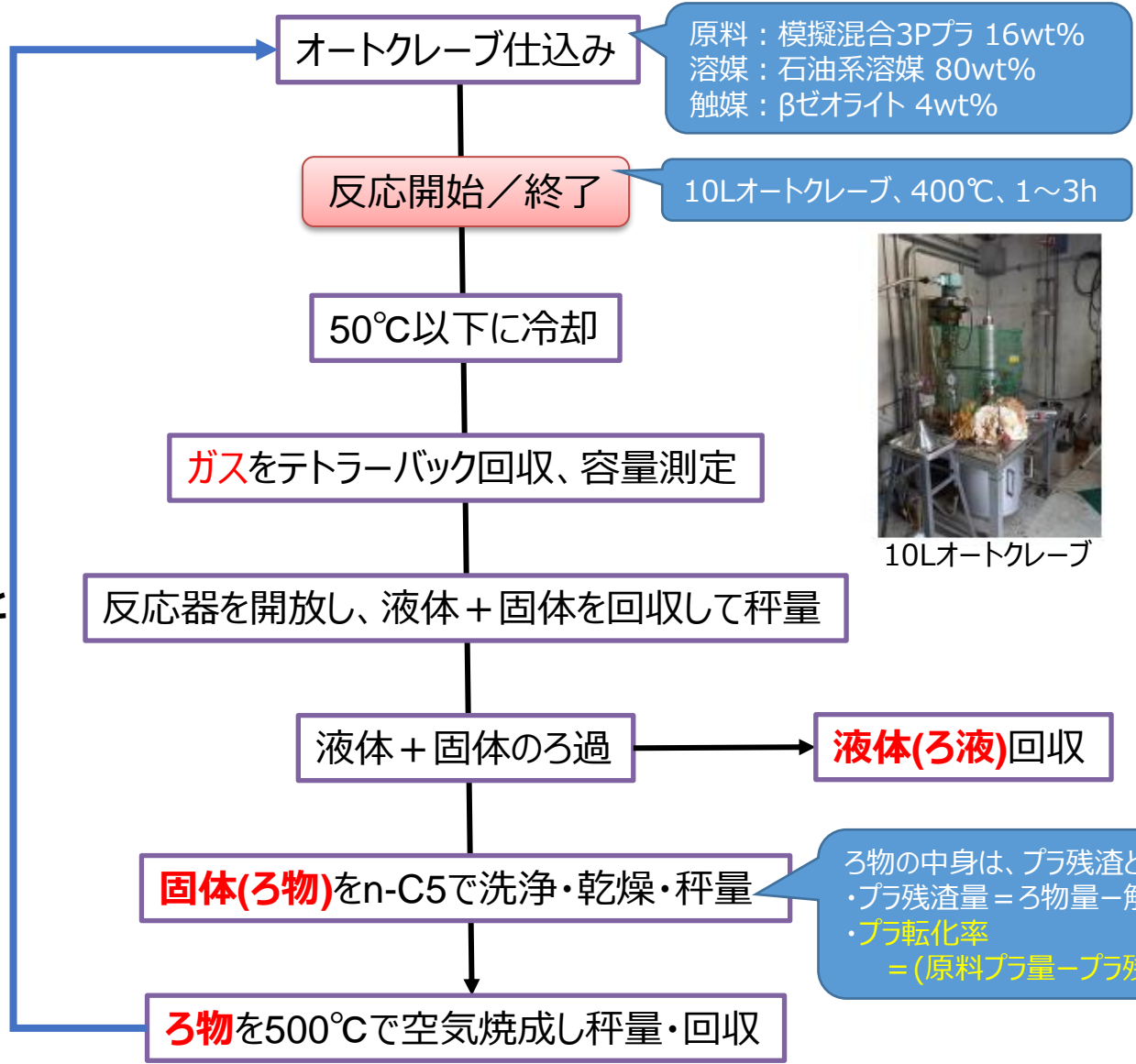
10L反応試験で回収したろ物

500°C, 3h 空气中焼成



焼成後のろ物

# プラ触媒分解の反応評価フロー



10Lオートクレーブ

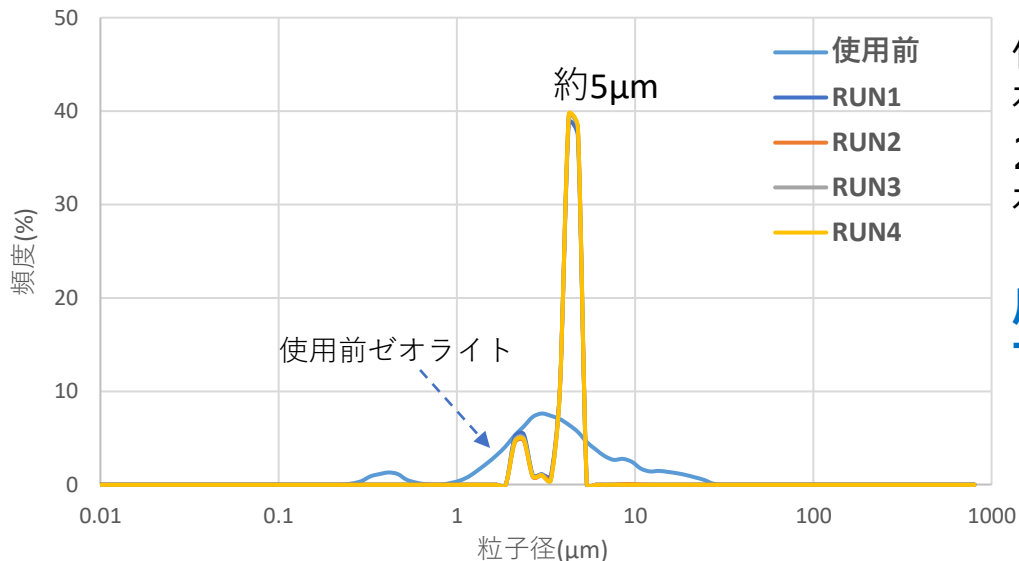
焼成したろ物を次試験で触媒として再使用

## (触媒繰返し使用の検討)

- プラ分解実験で用いた触媒をろ過で回収し空气中500℃で焼成後、再び触媒として使用。
- その結果、RUN4で95%という高いプラ転化率を確認。

	装置	反応前		反応後					
		オートクレーブ容量(L)	総仕込量(g)	原料プラ(g)	ガス量(g)	取り出し液(g)	乾燥後ろ物(g)	液量(g)	物質収支
RUN1	10	2504	400	135	2131	209	1922	90%	73%
RUN2	10	2381	380	111	2021	162	1858	90%	82%
RUN3	10	2127	340	97	1845	133	1712	91%	86%
RUN4	10	1877	300	76	1590	91	1499	89%	95%

## ① 10L反応試験→焼成後のゼオライト粒径分布



使用前ゼオライトでは3-4 $\mu\text{m}$ を中心に広く分布。焼成後のゼオライトの粒径分布は5 $\mu\text{m}$ と2 $\mu\text{m}$ 付近に分布しており、使用前後で粒径分布が異なる。

反応試験→焼成後のゼオライト(RUN1-4)では、粒径分布にほとんど差異無し。

## ② 焼成後のゼオライトの窒素吸着法によるマイクロ細孔分析

	マイクロ細孔容積/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> t-plot法	メソ細孔容積/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> BJH法	外表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> t-plot法
使用前	0.2709	0.05547	11.91
RUN1	0.2625	0.05095	10.59
RUN2	0.2849	0.08880	13.71
RUN3	0.2644	0.08640	12.39

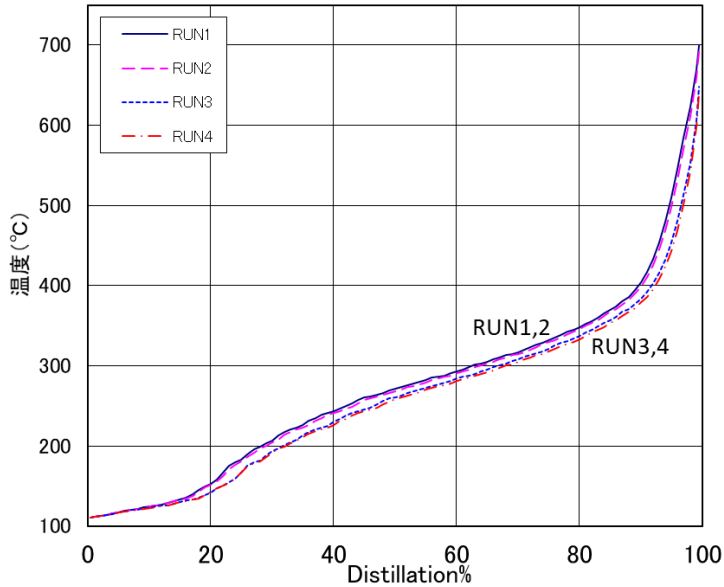
マイクロ細孔容積はほとんど変化せず。

- 触媒物性はRUN1-4で差が見られず。触媒酸性質は鳥取大で解析中。
- RUN4の転化率増加は、反応器仕込量の減少による攪拌効率向上によると推測中。



# RUN1~4の反応生成物分析結果(10L反応試験)

## GC蒸留結果



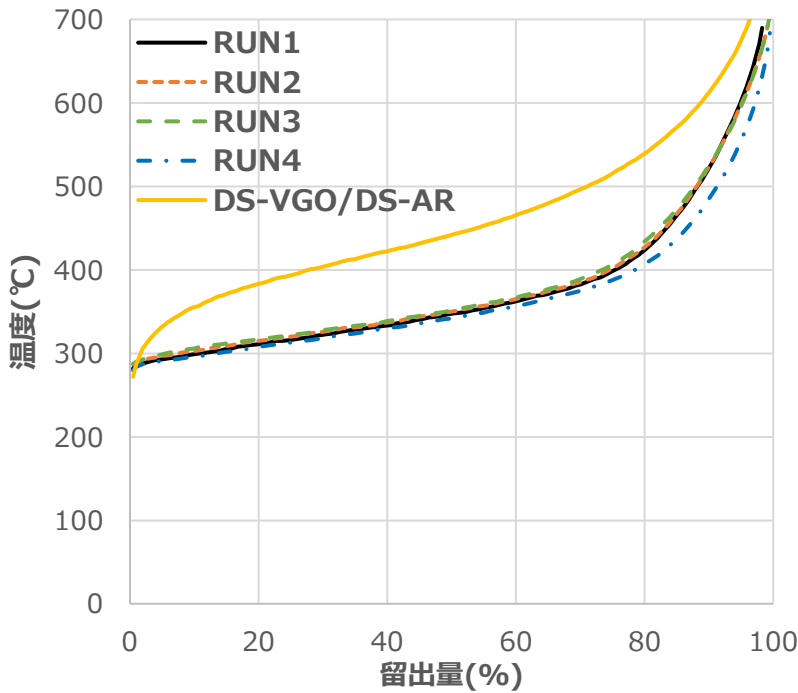
得率(%)	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
LN	0.0	0.0	0.0	0.0
HN	26.1	26.8	29.4	29.8
KERO	12.4	12.7	13.3	13.9
LGO	42.0	41.5	40.6	40.7
VGO+	19.5	19.0	16.8	15.6
300°C+	37.3	36.0	33.0	32.0

## GC×GC等の分析結果(早大)

ガス + 液(wt%)	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	石油系溶媒 (反応前)
プラ転化率	73%	82%	86%	95%	—
C1~C4	5.0	4.2	4.0	3.6	0.0
C5~C9 Aliphatic	25.7	27.2	30.9	26.7	0.3
<b>C6~C9 Monocyclic</b>	<b>15.0</b>	<b>14.9</b>	<b>16.4</b>	<b>16.7</b>	<b>0.4</b>
C10~C16 Aliphatic	10.7	9.9	12.4	12.9	19.2
C17~C28 Aliphatic	2.6	2.6	3.1	2.9	43.4
C9< Monocyclic	16.1	15.6	11.3	11.6	15.7
Dicyclic	9.7	9.1	7.6	8.6	3.6
Tricyclic~	2.5	2.5	2.4	2.6	0.6
C29~C44	2.5	2.5	2.4	2.4	0.2
C44<	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0
物質収支	90%	90%	91%	89%	—

**RUN1→4でHNが増加、KERO~VGO+が減少。成分としては1環アロマが増加。  
⇒ 原料・溶媒の環化が進んだと推測。分解反応のシビアリティが高い可能性。**

# RUN1~4低分解生成物(300°C+)の分析結果



- ✓ 低分解生成物はDS-VGO/DS-ARよりも軽質。
- ✓ RUN4はRUN1-3よりもやや軽質。

		RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	DS-VGO/DS-AR
密度(15°C)	g/mL	0.9276	0.9323	0.9377	0.9347	0.9043
C	wt%	88.5	88.6	88.7	88.8	87.1
H	wt%	11.5	11.4	11.3	11.2	12.9
残留炭素分	wt%	3.1	3.3	3.7	3.3	2.0
H/C	mol/mol	1.56	1.54	1.53	1.52	1.77

## 13C-NMR分析

脂肪族性C	mol%	61.4	60.2	59.7	58.0	66.0
芳香族性C	mol%	38.6	39.8	40.3	42.0	34.0

- ✓ 低分解生成物はDS-VGO/DS-ARよりも芳香族性が高い。
- ✓ RUN1→4にしたがい、低分解生成物の芳香族性が徐々に増加。

- 低分解生成物は石油系原料(DS-VGO/DS-AR)よりも芳香族性が高いことから、FCC反応性が石油系原料よりも低くなると推測。
- 前段・触媒分解のシビアリティにより、低分解生成物のFCC反応性が変化する可能性あり。

- ✓ NEDO廃プラPJ(20～24年)では、プラ触媒分解-FCC処理による石化収率最大化のプロセス技術開発を関係機関と連携して進めている。
- ✓ 昨年度、10Lオートクレーブによるプラ触媒分解反応評価の結果、使用後触媒を再生し繰返し用いた結果、3P転化率は4回目で転化率95%に達した。この結果より、使用後触媒の繰返し使用は可能と結論。
- ✓ 現在は、様々な3P触媒分解生成物のFCC反応性を評価中。

## (今後の予定)

プラ分解による石化収率最大化に向け、触媒分解のシビアリティ等と低分解生成物のFCC反応性との関係を解析・整理していく予定。

ご清聴ありがとうございました

**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（JPNP20012）の結果得られたものです。**