

「減圧残油とプラスチックの共熱分解反応について」

- ◇ JPEC は、我が国の資源循環社会の構築に向けて、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) からの委託事業である NEDO 先導研究プログラムのエネルギー・環境新技術先導研究プログラム「プラスチックの化学原料化再生プロセス開発」に 2018 年度から参画して、プラスチックのケミカルリサイクル技術開発に取り組んできた。
- ◇ 本技術開発では、共同事業者である国立大学法人東北大学等が見出したシナジー効果を発現する共熱分解反応について、JPEC がこれまで培ってきたペトロリオミクス®技術を活用し、共熱分解反応機構に関する仮説を立案すると共に、シナジー効果を促進する条件等を検討し、ケミカルリサイクル技術開発の基盤作りに貢献した。
- ◇ また、JPEC は、2021 年 4 月、石油基盤技術研究所にプラスチック資源循環研究室を設立し、研究推進体制を強化した。引き続き、資源循環社会やカーボンニュートラル社会の構築に積極的に貢献していく。

1. はじめに

我が国において、2018 年に排出されたプラスチックは、約 900 万トンであり、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) の 3 大プラスチックが全体の約 7 割を占めている。また、ポリ塩化ビニル (PVC) とポリエチレンテレフタレート (PET) を含めると全体の 8 割を超えている。しかしながら、その多くは、廃棄物として焼却 (熱エネルギーを回収)、若しくは、埋立処分されており、実質的にリサイクルされている量は、3 割弱と非常に限定的である。マテリアルリサイクル (MR) される廃プラの内、半分近くは、海外の輸入国におけるものだが、現在は、バーゼル条約の改正によって輸入国での規制が強化されて、輸出ができなくなったため、リサイクル量は減少している。特に、ケミカルリサイクル量は、非常に少なく、改善の余地が大きいことが判る (図 1)。

1. はじめに
2. 熱分解油の分留・分画、構造解析手法
 - 2-1. 軽質留分の構造解析手法
 - 2-2. 重質留分の構造解析手法
3. 熱分解油のマテバラ評価、構造解析結果
 - 3-1. 軽質留分の構造解析結果
 - 3-2. 重質留分の構造解析結果
4. 共熱分解反応機構について
 - 4-1. 仮説立案
 - 4-2. シナジー効果発現の要因
5. まとめ

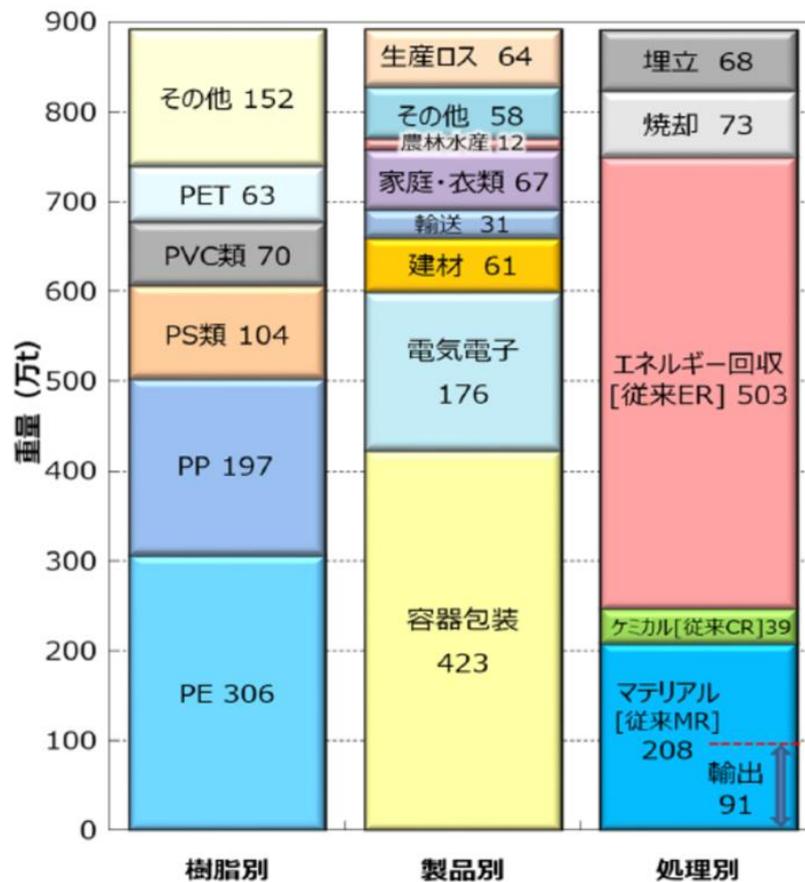


図1 国内廃プラスチックの排出・処理量 (2018年)

(出典) 一般社団法人プラスチック循環利用協会発行資料

NEDO 事業において、プラスチック資源循環の目指す姿を図2に示しているが、現状のワンウェイではなく、本当の意味でリサイクルにより循環させるループの構築が必要だと考えている。その実現に向けて大きな役割を果たすのが、多量の廃プラスチックを受け容れられる多くの製油所であり、製油所が有する廃プラを付加価値の高い化学品に転換する新たな機能であると考えており、大いに期待されている。

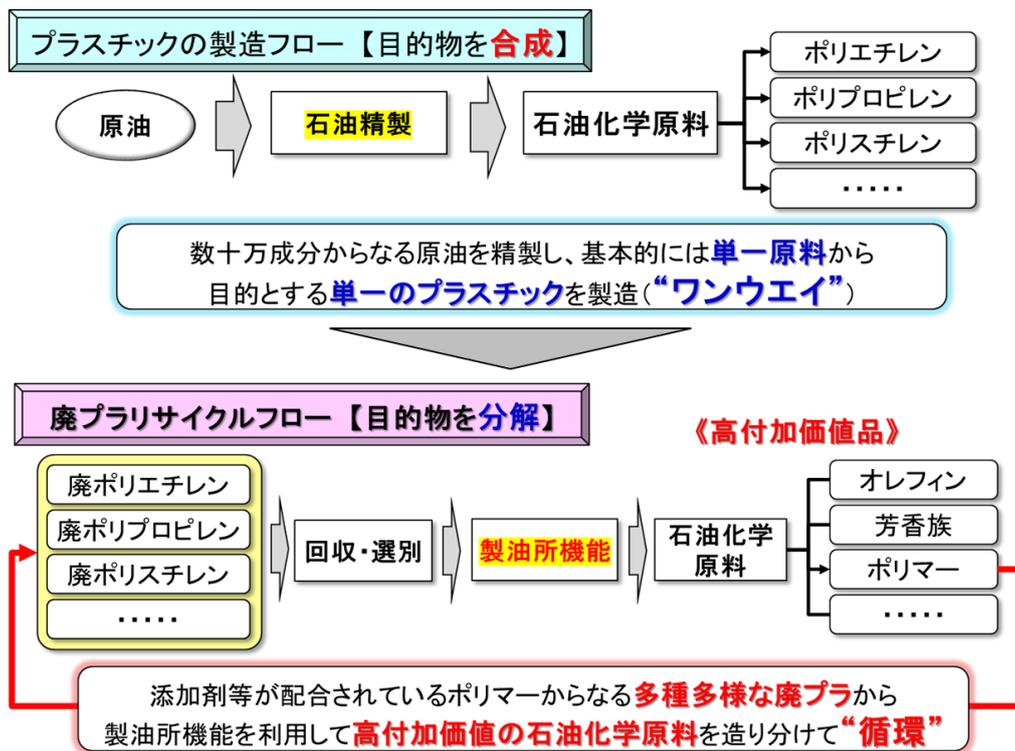


図2 プラスチック資源循環の目指す姿¹⁾²⁾

1) 2021年度JPECフォーラム「プラスチック資源循環プロセス技術開発～石油化学原料化学プロセス開発～“廃プラのケミカルリサイクル”」発表資料P12を加筆修正(2021年5月12日)

2) 経済産業省 第5回経済産業分野におけるトランジション・ファイナンス推進のためのロードマップ策定検討会「トランジション・ファイナンス」に関する石油分野におけるロードマップ(案)P20(2021年12月20日)

2. 熱分解油の分留・分画、構造解析手法

2-1. 軽質留分の構造解析手法

NEDO 事業の共同実施者である東北大学他は、図3に示されているスキームの様に、減圧残油(Vacuum residue/VR)とプラスチックについて、ディレードコーカーを想定した温度(470°C)で共熱分解(VRにプラスチックを混合して同時に熱分解)させて得られる気体、液体、固体の各生成物の収率が、或る条件下では、VRやプラスチックを単独で熱分解させた場合と比較して、気体及び液体生成物が増大する一方、固体生成物が減少するといった“シナジー効果(共熱分解効果)”が発現することを見出している³⁾⁴⁾。このような特異な現象は、世界で初めて観察されたものになる。

3) 「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」発表要旨集(2B04)(石油学会函館大会(第51回石油・石油化学討論会))(2021年11月12日)

4) “Synergistic interactions during co-pyrolysis of vacuum residue and plastics”発表要旨(Online International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials [e-ISFR 2021])(2021年11月30日)

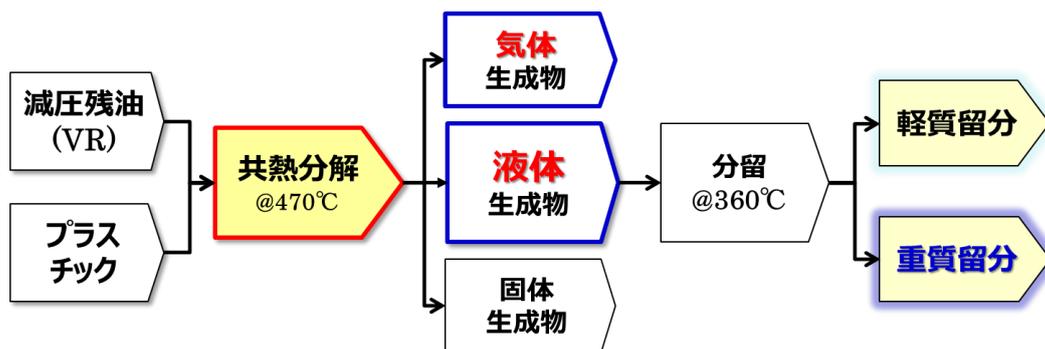


図3 減圧残油とプラスチックの共熱分解スキーム

我々は、共熱分解反応によって得られる液体生成物に着目し、360°Cでの分留により回収される軽質留分と重質留分について、構造解析を行った。特に、重質留分については、JPECが2011年度から長年に亘り開発しているペトロリオミクス®技術を活用して詳細に構造解析を行うことにより、共熱分解反応機構解明の重要なヒントが得られるのではないかと考えた。

軽質留分には、性状の異なる多くの成分が含まれていると考えられ、そのまま分析を行う方法以外に、図4に示す酸-塩基抽出フローに従って、3種類（酸性油、中性油、塩基性油）に分画し、様々な機器分析手法を活用して、性状分析や構造解析を行った。例えば、最も生成量が多かった中性油については、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FD-MS、GC/MS、元素分析等により、性状分析、構造解析を行った。また、軽質留分そのものについては、2次元GC (GC/GC) により脂肪族成分、芳香族成分等、各成分の定性、定量を行った。

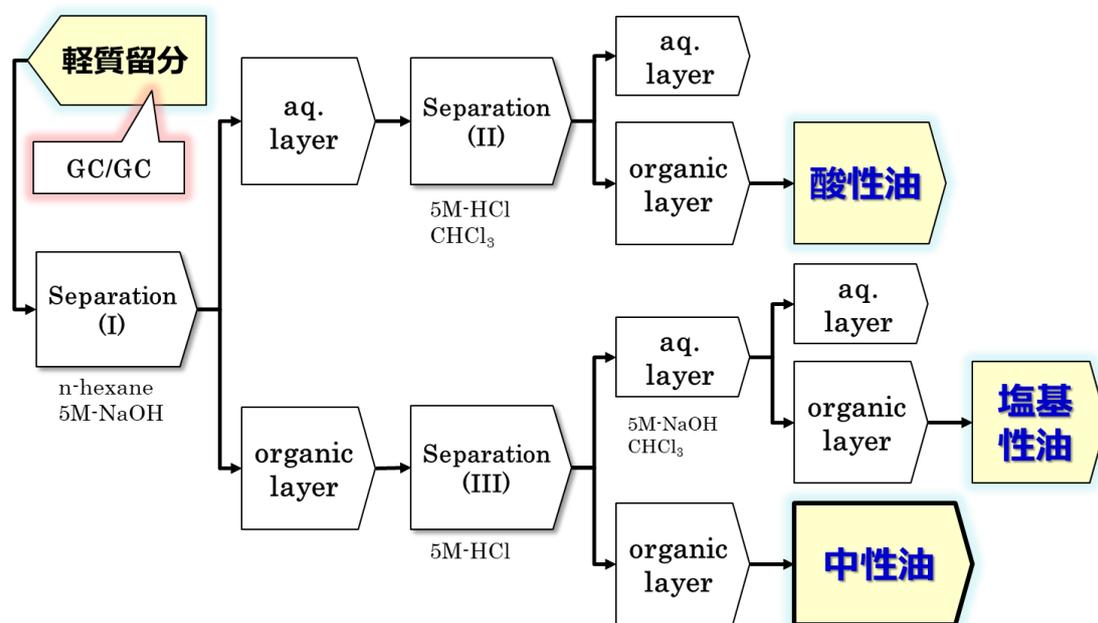


図4 軽質留分の酸-塩基抽出フロー

2-2. 重質留分の構造解析手法

重質留分については、原油や重質油の詳細構造解析を行う際に行っている図 5 に示す溶媒抽出、分画フローに従い、飽和分 (Sa)、単環芳香族成分 (1A)、2 環芳香族成分 (2A)、3 環以上の芳香族成分 (3A+)、極性レジン分 (Po)、多環芳香族レジン分 (PA)、アスファルテン分 (As) 及びコーク分 (Coke) の 8 種類の成分に分けて、当センターの石油基盤技術研究所が保有している超高分解能質量分析装置 (フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置/FT-ICR MS) を用いて詳細な構造解析を行った。

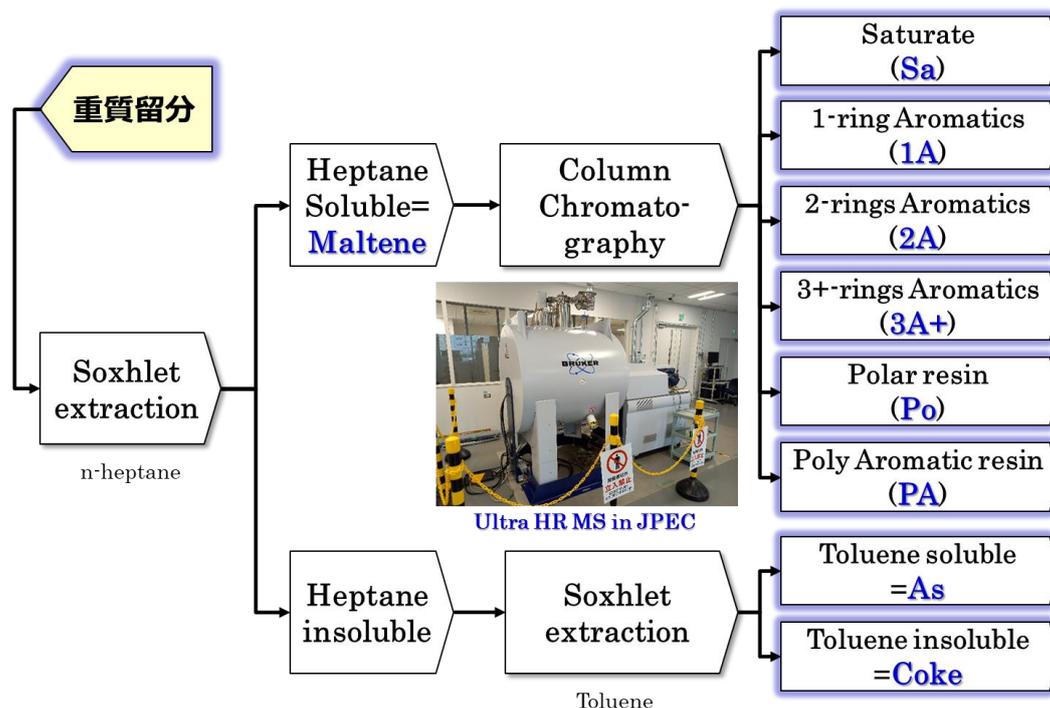


図 5 重質留分の溶媒抽出、分画フロー

この超高分解能質量分析装置を使用すると、化合物の分子量について、小数点以下 4 桁までの精密分子量を測定することが可能で、化合物の分子式を決定することができる。

3. 熱分解油のマテバラ評価、構造解析結果

3-1. 軽質留分の構造解析結果

VR と、プラスチックは市販の高密度ポリエチレン (HDPE) を原料として、室温から 470°C まで毎分 5°C で昇温し、その後、5 時間保持する低速昇温プログラムで共熱分解反応させた系と、470°C まで一気に昇温し、その後、5 時間保持する急速昇温プログラムのそれぞれで得る軽質留分のマテリアルバランス (マテバラ) 評価結果を表 1 に示した。

表1 低速昇温系と急速昇温系のマテバラ評価結果

No.	昇温速度	原料 (wt%)	液体生成物の収率	軽質留分の収率 (計算値)	中性油の収率	脂肪族炭素／芳香族炭素割合
1	低速	VR100	54.7%	84.9%	82.7%	81.6%/18.4%
2		HDPE 100	93.5	85.7	78.1	94.5/ 5.5
3		VR90+HDPE10	57.0	87.4 (85.0)	78.7	82.5/17.5
4	急速	VR100	57.7	73.0	80.8	95.7/ 4.4
5		HDPE 100	95.1	73.6	75.4	99.7/ 0.3
6		VR90+HDPE10	58.1	74.6 (73.1)	80.2	96.0/ 4.0

表1には、VRとHDPE単独で熱分解した結果も併せて記載してあるが、VR90+HDPE10の場合、低速昇温プログラムで回収された軽質留分は、有用な炭化水素化合物が87%程度、含んでいることが判った。昇温プログラムを変化させると軽質留分の収率が10%以上(87.4% vs 74.6%)、大きく異なることが判る。また、軽質留分の8割程度を占める中性油中の脂肪族炭素と芳香族炭素の比率も大きく異なることが判る。

原料としてVR90+HDPE10を用いて、低速昇温と急速昇温で得られた軽質留分そのものについて、2次元GCにて脂肪族成分、芳香族成分等の組成を、定性・定量評価した結果を表2に示した。低速昇温と急速昇温では、脂肪族成分と芳香族成分のバランスが異なっていることが判る。低速昇温の場合、脂肪族成分がより多く、芳香族成分が少ないことが判るし、非環状化合物の量が多いことも判る。

また、表2には、実測値及びVRとHDPEを単独で熱分解した結果を基に算出した計算値も併せて記述しているが、急速昇温時の脂肪族成分、芳香族成分の生成量は、実測値も計算値も同程度であるのに対して、低速昇温時は、脂肪族成分が多く、芳香族成分が少ないことが判る。

以上のことからVRとHDPEがそれぞれ単独で熱分解している訳ではなく、或る温度条件においてVRとHDPEの熱分解生成物が相互に反応していたことが判り、昇温プログラムが生成物の成分バランスに大きく影響していることも判る。

表2 軽質留分の脂肪族成分、芳香族成分等の組成物分布について

Classification [vol%]	低速昇温				急速昇温			
	VR100 @slow	HDPE100 @slow	[found] VR90+ HDPE10 @slow	[caled.] VR90+ HDPE10 @slow	VR100 @rapid	HDPE100 @rapid	[found] VR90+ HDPE10 @rapid	[caled.] VR90+ HDPE10 @rapid
n-saturated aliphatic hydrocarbons	49.0	57.0	52.8	49.8	26.1	41.4	30.9	27.6
iso-saturated aliphatic hydrocarbons	18.3	0.4	12.1	16.5	16.1	1.7	13.1	14.7
unsaturated aliphatic hydrocarbons	19.1	39.5	24.1	21.1	29.1	47.6	29.0	31.0
(sum of none cyclic aliphatic)	86.4	96.9	89.0	87.5	71.3	90.7	73.0	73.2
cyclic saturated aliphatic hydrocarbon	2.8	2.6	3.1	2.8	6.6	5.2	6.2	6.5
cyclic unsaturated aliphatic hydrocarbon	0.4	0.5	0.5	0.4	5.0	3.8	5.0	4.9
(sum of cyclic aliphatic)	3.2	3.1	3.6	3.2	11.6	9.0	11.2	11.3
(subtotal)	89.6	100.0	92.6	90.6	82.9	99.7	84.2	84.6
monocyclic aromatic hydrocarbons	4.8	<0.1	2.9	4.3	8.4	0.2	7.6	7.6
bicyclic aromatic hydrocarbons	0.7	<0.1	0.9	0.6	2.4	<0.1	1.6	2.2
tricyclic aromatic hydrocarbons	<0.1	<0.1	0.1	0.0	0.2	<0.1	0.3	0.2
tetracyclic aromatic hydrocarbons	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(subtotal)	5.5	0.0	3.9	5.0	11.0	0.2	9.5	9.9
ketone compounds	<0.1	<0.1	<0.1	0.0	<0.1	<0.1	<0.1	0.0
thiophene compounds	4.4	<0.1	3.2	4.0	5.8	<0.1	6.1	5.2
(subtotal)	4.4	0.0	3.2	4.0	5.8	0.0	6.1	5.2
unknown	0.3	<0.1	0.4	0.3	0.2	<0.1	0.2	0.2
Total	99.8	100.0	100.1	99.8	99.9	99.9	100.0	99.9

3-2. 重質留分の構造解析結果

低速昇温プログラムと急速昇温プログラムの重質留分のマテリアルバランス（マテバラ）評価結果を表3に示した。

表3 低速昇温系と急速昇温系のマテバラ評価結果

No.	昇温速度	原料 (wt%)	液体生成物の収率	重質留分の収率	各成分の収率（計算値）		
					Sa	1~3A+	Po, PA, As
1	低速	VR100	54.7%	11.7%	33.5%	49.8%	16.7%
2		HDPE100	93.5	11.7	86.5	8.9	4.6
3		VR90+ HDPE10	57.0	9.7	53.3 (38.8)	39.3 (45.7)	7.4 (15.5)
4	急速	VR100	57.7	24.8	34.3	43.8	21.9
5		HDPE100	95.1	25.4	76.6	10.9	3.5
6		VR90+ HDPE10	58.1	23.2	42.5 (38.5)	41.5 (40.5)	16.1 (20.1)

昇温プログラムを変化させると重質留分の収率が20%以上(9.7% vs 23.2%)と、顕著に異なることが判り、各成分分布も大きく違っている。特に、飽和分(Sa)とレジジン分等(Po、PA及びAs)が10%程度、大きく異なることが判る。

重質留分中の各成分について、更に詳細に解析するため分子分布を分析し、それらの結果を例として図6に示した。超高分解能質量分析装置を用いて詳細構造解析を行うと各成分中の炭化水素(白色)、硫黄(赤色)、窒素(緑色)、酸素(灰色)の存在割合が判る。それらの結果から昇温プログラムを変化すると構成される分子分布が大きく異なり、共熱分解反応に対して大きな影響因子であることが判る。

これらの情報は、共熱分解反応機構の仮説を立案するにあたり、非常に有益であった。

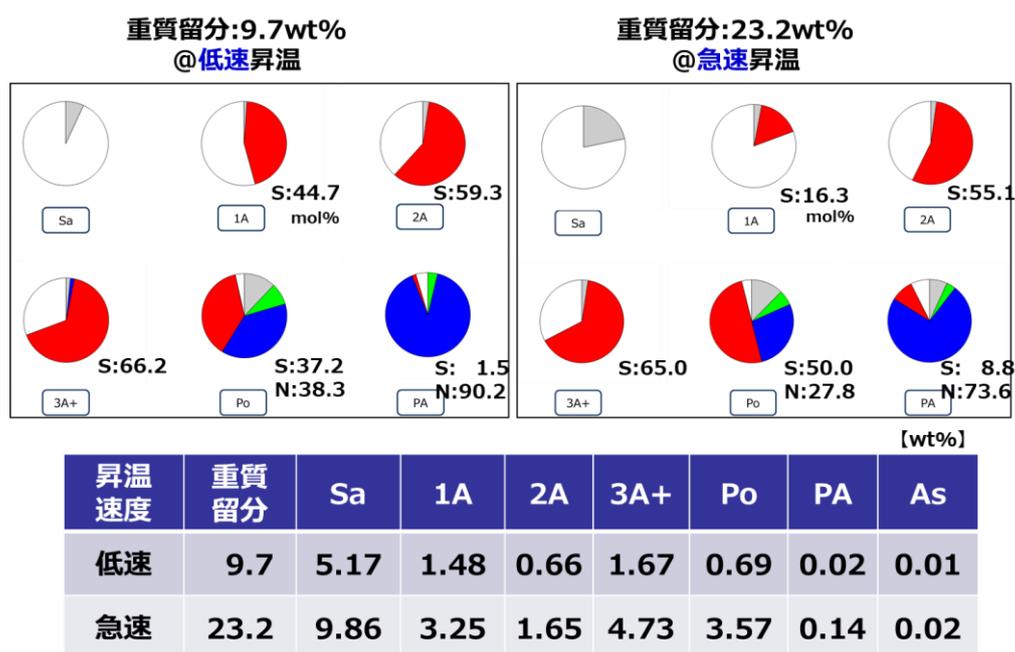


図6 重質留分中の成分毎の分子分布について

また、重質留分の飽和分中の各化合物のDBEプロット(炭素数と不飽和度について濃度分布を示したプロット)の例を図7に示した。例えば、図からは、存在割合が多い化合物の炭素数分布、化合物の不飽和度の大小が判る。急速昇温時では炭素数が多い化合物が少なく、共熱分解反応によって、長鎖アルキル基が切断されて短くなり、且つ、そのアルキル鎖からの脱水素反応が進行した化合物が生成したと推測される。

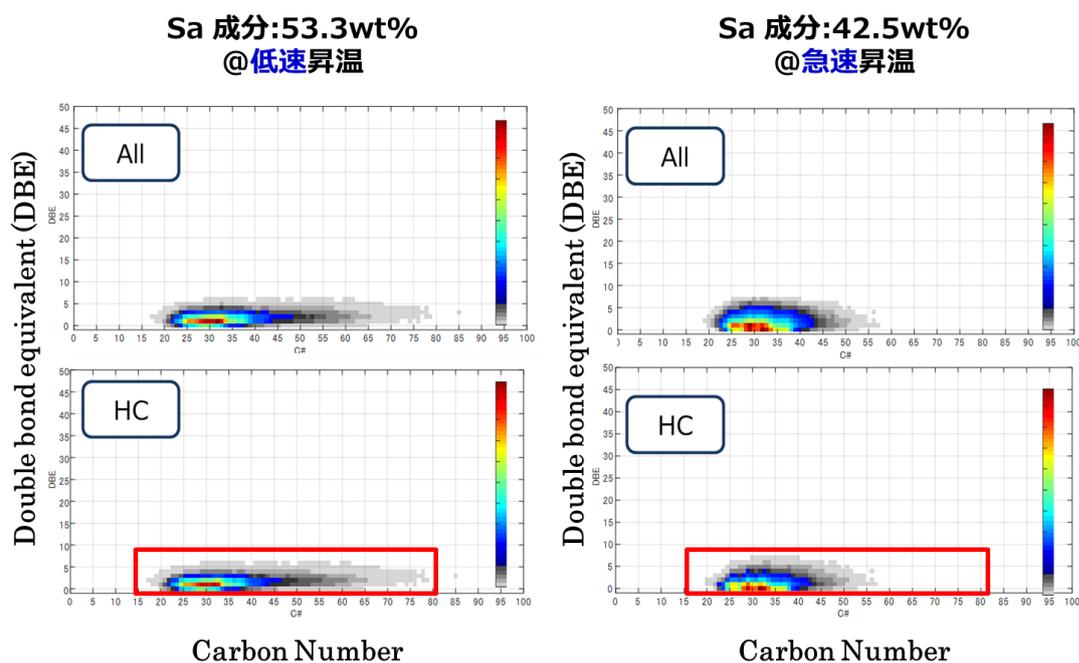


図7 飽和分中の各化合物のDBEプロット

昇温プログラム以外の反応条件を変更によって得られた重質留分や各成分の生成量、詳細構造解析結果等を総合的に解析し、各成分を生成させる主要な反応、それらの反応に関与する主要な反応種について、表4にまとめた。加熱による単純なアルキル鎖の切断反応（ランダム分解反応）だけではなく、熱分解によって生成した芳香環ラジカル同士の縮環反応、芳香環の自己環化反応、架橋反応等が主要な反応だと考えられる。

表4 重質留分中の各成分の主要化合物情報、主要な反応、反応種について

成分	主要炭素数	主要DBE	主要な反応、反応種
Sa	24~33	1~2	◇主にHDPEと一部VRの脂肪族成分の熱分解反応により熱的に安定な長鎖飽和脂肪族炭化水素を生成
1A	25~34	5~7	◇VRのヘテロ環や芳香環とHDPEの熱分解物が反応し、アルキル基置換単環芳香族を生成
2A	25~40	8~11	◇アルキル基置換単環芳香族同士の縮環反応 ◇アルキル基置換単環芳香族の自己環化反応によりアルキル基置換2環芳香族を生成
3A+	23~44	8~16	◇VR中のヘテロ環や芳香環がアルキル基置換2環芳香族と反応し、アルキル基置換3環芳香族を生成 ◇アルキル基置換2環芳香族の自己環化反応により生成
Po	24~39	4~14	◇1A, 2A, 3A+のヘテロ環と芳香環の縮環反応 ◇架橋反応により多環芳香族を生成

4. 共熱分解反応機構について

4-1. 仮説立案

以上の様に、決して生成割合は多くないが、重質留分の各成分を詳細に解析することにより、共熱分解反応機構に関する仮説が立案できと考えると、昇温プログラム以外の反応条件も変更させた重質留分について詳細構造解析を行い、仮説立案を行った。

先ず、VR と HDPE の共熱分解反応が起こる反応種、反応場について、図8に整理した。反応器中には、VR 由来の成分として、脂肪族成分、芳香族成分、複素原子を含む成分が存在している。HDPE は、分子量分布があるため、低分子量成分、中分子量成分、高分子量成分が存在している。また、HDPE には、結晶性が高い領域、結晶性が低い領域が存在していると考えられる。それらの成分は、固有の物理的性質や化学的性質を持っているが、もし、似た様な性質を持っている成分があれば、相互反応が進行し易くなると考えた。例えば、相溶性、軟化温度、粘度、熱安定性等が似ている場合に相互反応が進行したと推測している。具体的には、VR の長鎖脂肪族成分由来のラジカルと中分子量 HDPE の非晶質領域由来のラジカルが反応初期から中期にかけて、中高温度域（例えば、400～470℃）で相互に溶解、若しくは、溶融した状態で共熱分解反応を起こしたと考えた。また、VR の多環芳香族成分由来のラジカルと中分子量 HDPE の結晶質領域由来のラジカルが同様に反応初期から中期にかけて、中高温度域で共熱分解反応を起こしたと考えた。

一方、その他の成分、例えば、VR の短鎖脂肪族成分や単環芳香族成分、高分子量 HDPE の結晶質領域や非晶質領域については、様々な反応条件下で、他の成分とは反応せずに単独で熱分解したと考えている。

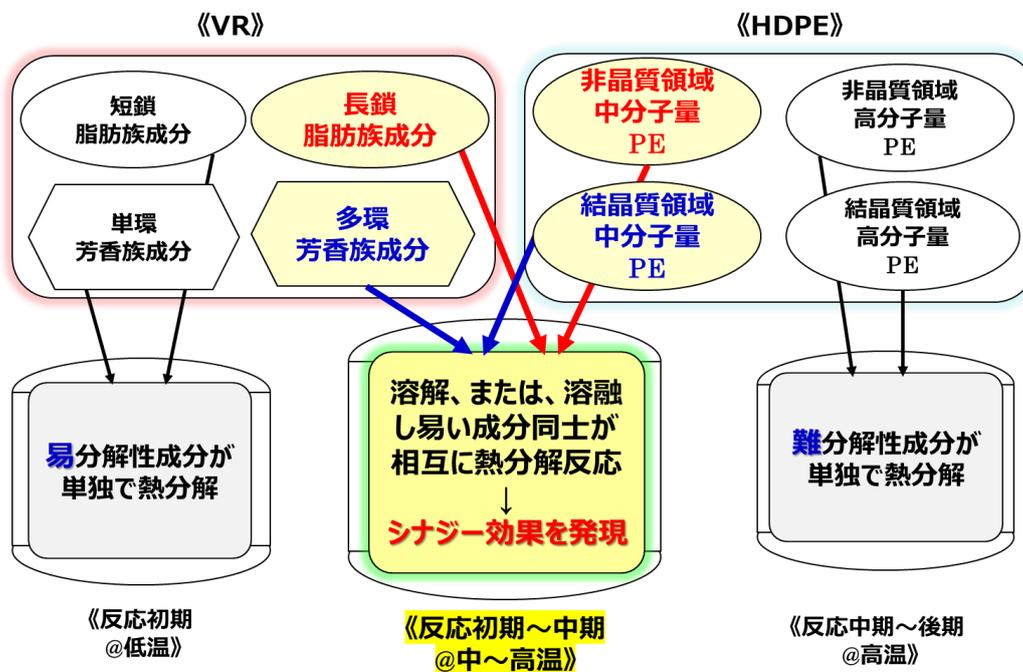


図8 共熱分解反応における反応種、反応場等について

以上の内容を整理して仮説として導出した共熱分解反応機構の概要を図9に示した。

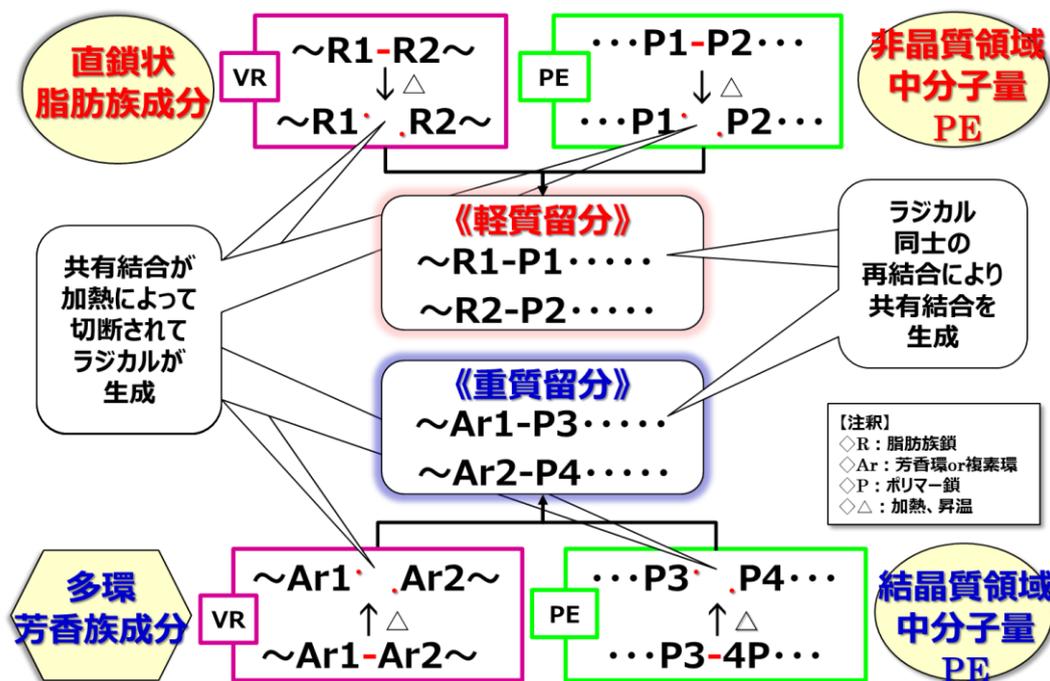


図9 VRとHDPEを用いた場合の共熱分解反応機構について

4-2. シナジー効果発現の要因

図9に示した共熱分解反応機構を踏まえ、VRとプラスチックを共熱分解反応させて、気体生成物と液体生成物が增大するといったシナジー効果（共熱分解効果）が発現するための要因として、次を考えている。

- ①原料系・・・減圧残油中の芳香族成分含量の大小、プラスチックの種類、VRとプラスチックの混合比率
- ②反応場・・・VRとプラスチックの混合状態、加熱温度と内温の温度差
- ③温度プロファイル・・・昇温速度、保持温度と時間、圧力条件 等

これまでの検討では、最適化条件を見出すまでには至らなかったが、更に詳細な条件検討を行えば、より付加価値の高い成分が多く生成する条件が見つかり、本ケミカルリサイクル技術のポテンシャルの高さが証明されると期待している。また、この技術開発により、廃プラスチックのリサイクル量が大幅に増大して、循環型社会の構築に大きく貢献するものと考えている。

5. まとめ

減圧残油とプラスチックの混合物を470℃まで昇温し、一定時間保持することにより、両者の成分が相互に反応する「共熱分解反応」が起こっていることが、熱分解により生成した液体生成物とそれを360℃にて分留した軽質留分、重質留分のマテバラ解析、軽質留分の一般性状分析及び重質留分の詳細構造解

析、並びに昇温プロファイルの解析等により示唆された。これらの知見は、これまで国内外で知られていない世界初の革新的なものと認識しており、非常に貴重な成果だと考えている。

減圧残油とプラスチックが単独熱分解時と比較して液体生成物等が増大するといったシナジー効果発現について、最適条件の確立には至らなかったが、「共熱分解反応機構に関する仮説」を立案できたことで、共熱分解反応を促進する要因について整理することができた。この仮説立案には、当センターが長年開発している“ペトロリオミクス®技術”が非常に有用であることも実証できた。

今後、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）からの委託事業である「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発／石油化学原料化プロセス技術開発」の推進を通して、ケミカルリサイクル技術の社会実装、資源循環社会やカーボンニュートラル社会の構築に積極的に貢献して行きたいと考えている。

(問い合わせ先)

一般財団法人石油エネルギー技術センター 技術企画部 jrepo-2@peci.or.jp

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。無断転載、複製を禁止します。

Copyright 2022 Japan Petroleum Energy Center all rights reserved