

2022年度 JPECフォーラム

< セッション5 >

プラスチック資源循環

# プラスチックの化学原料化再生プロセス開発

～減圧残油とプラスチックの共熱分解反応について～

2022年5月11日

一般財団法人石油エネルギー技術センター  
製造プロセス技術部

## 1. 背景、目的

## 2. 実験

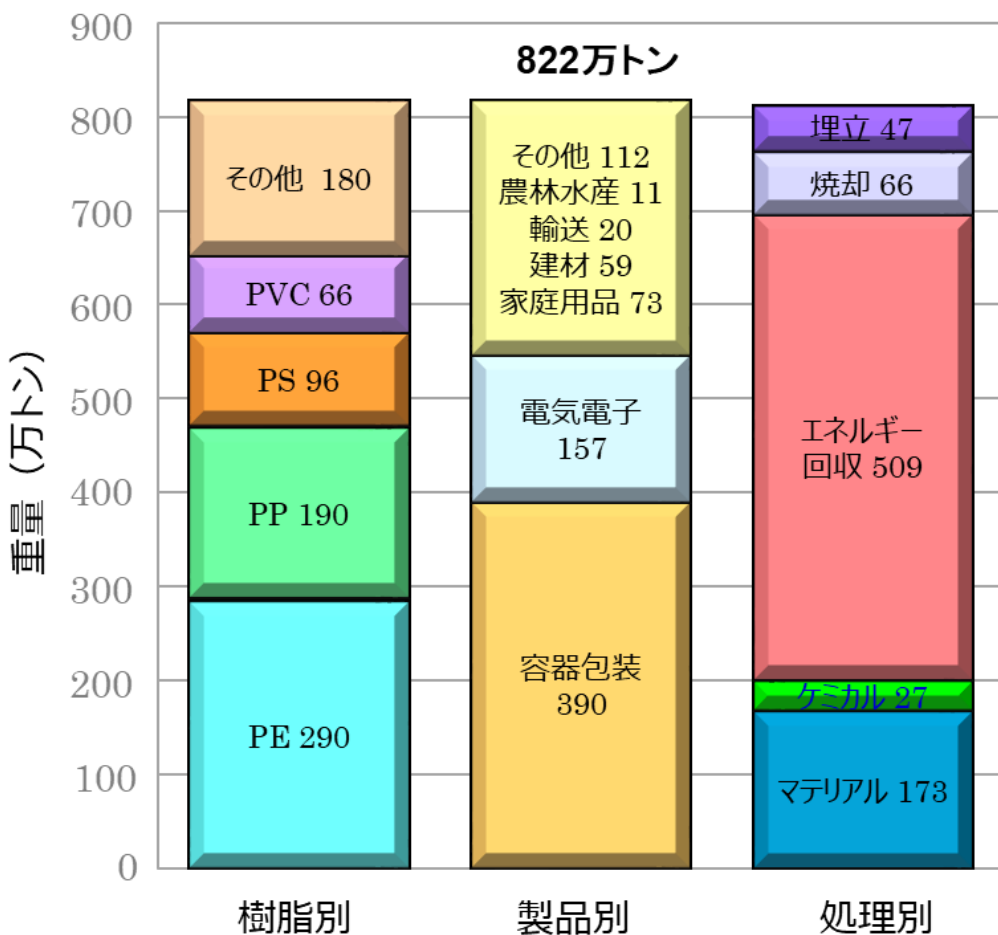
- ◇軽質留分の酸一塩基抽出方法、性状分析手法
- ◇重質留分の溶剤抽出、分画方法、構造解析手法

## 3. 結果と考察

- ◇加熱速度が異なる場合の軽質留分と重質留分のマテリアルバランス評価
- ◇両留分の性状分析、詳細構造解析
- ◇共熱分解反応機構に関する仮説立案

## 4. まとめ

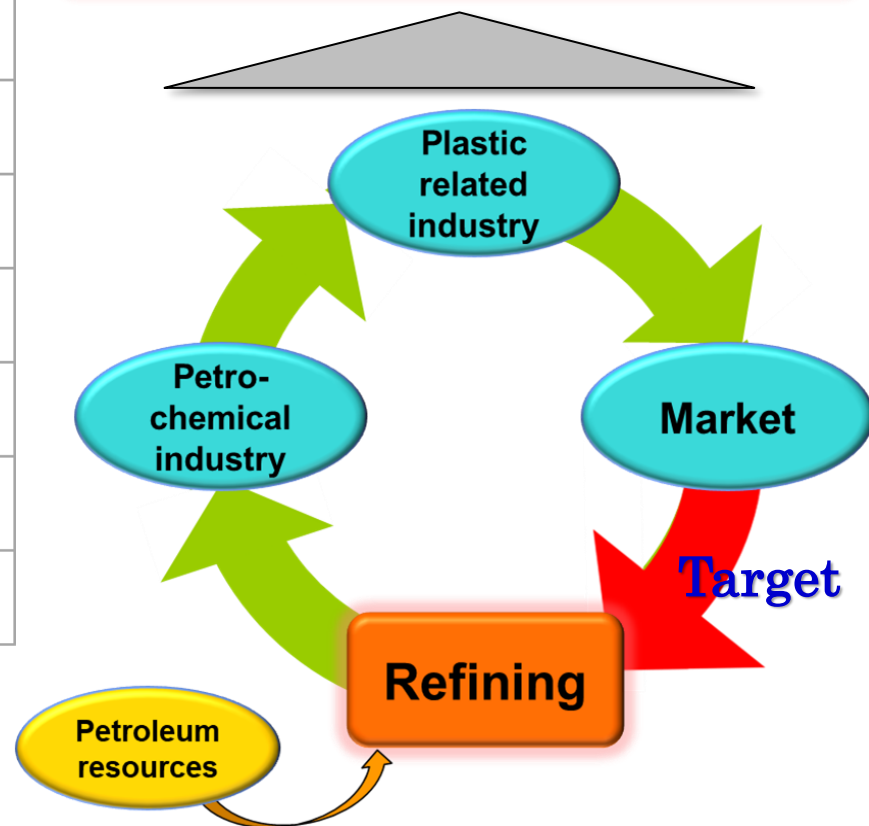




国内廃プラスチックの排出・処理量 (2020年)

出典：（一社）プラスチック循環利用協会発行資料より作成

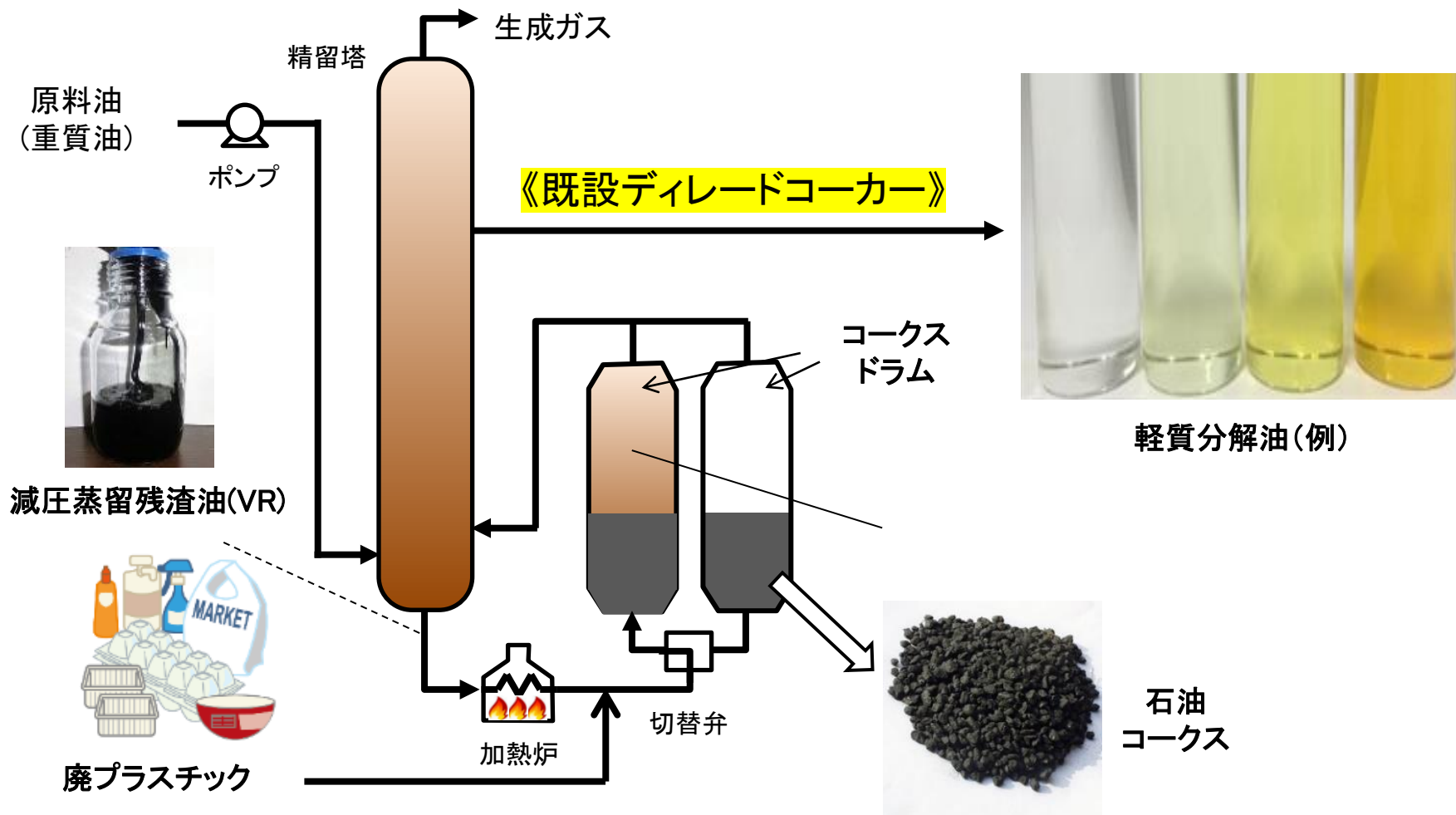
“循環型の経済社会  
活動”への貢献

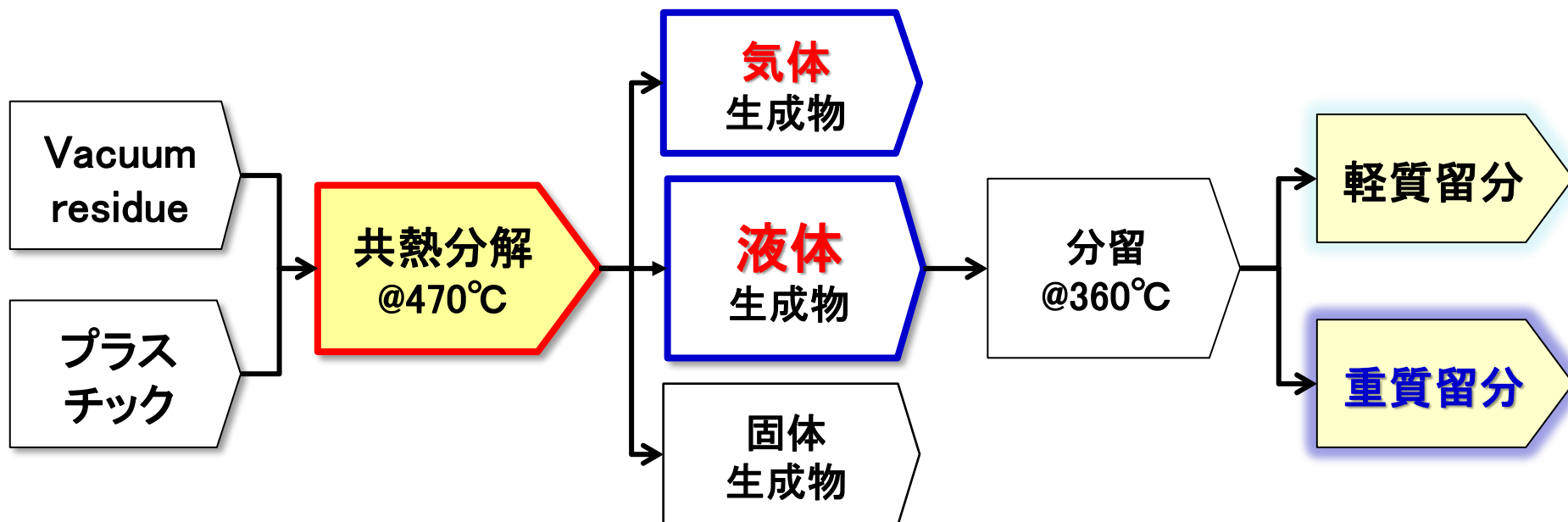


プラスチック資源循環の目指す姿

# 化学原料化再生プロセス開発の目的

大規模石油精製装置で廃プラスチックを大量に処理し、プラスチック原料を再生産する画期的な技術開発 ～真のリサイクルに値する社会的システム構築～

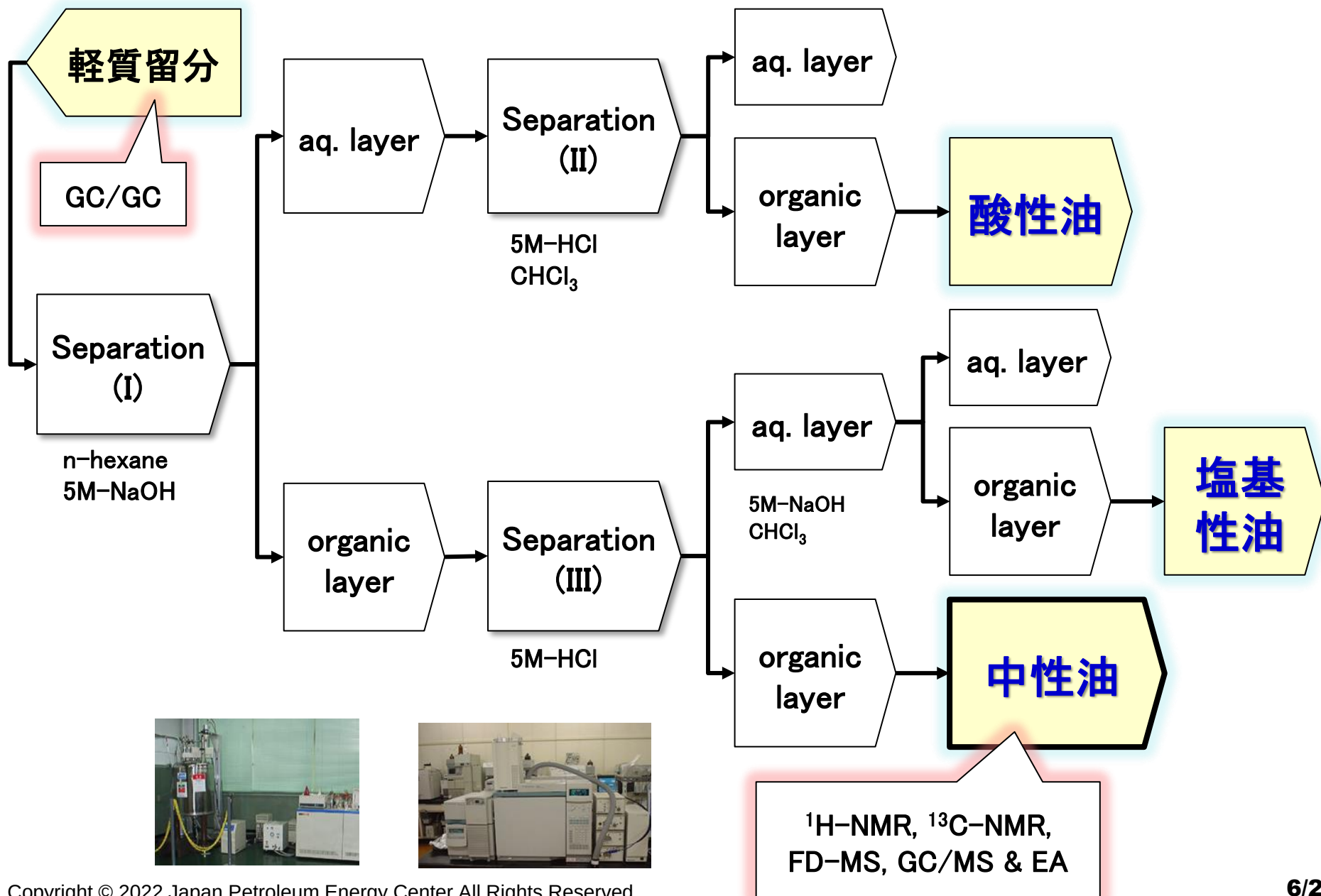




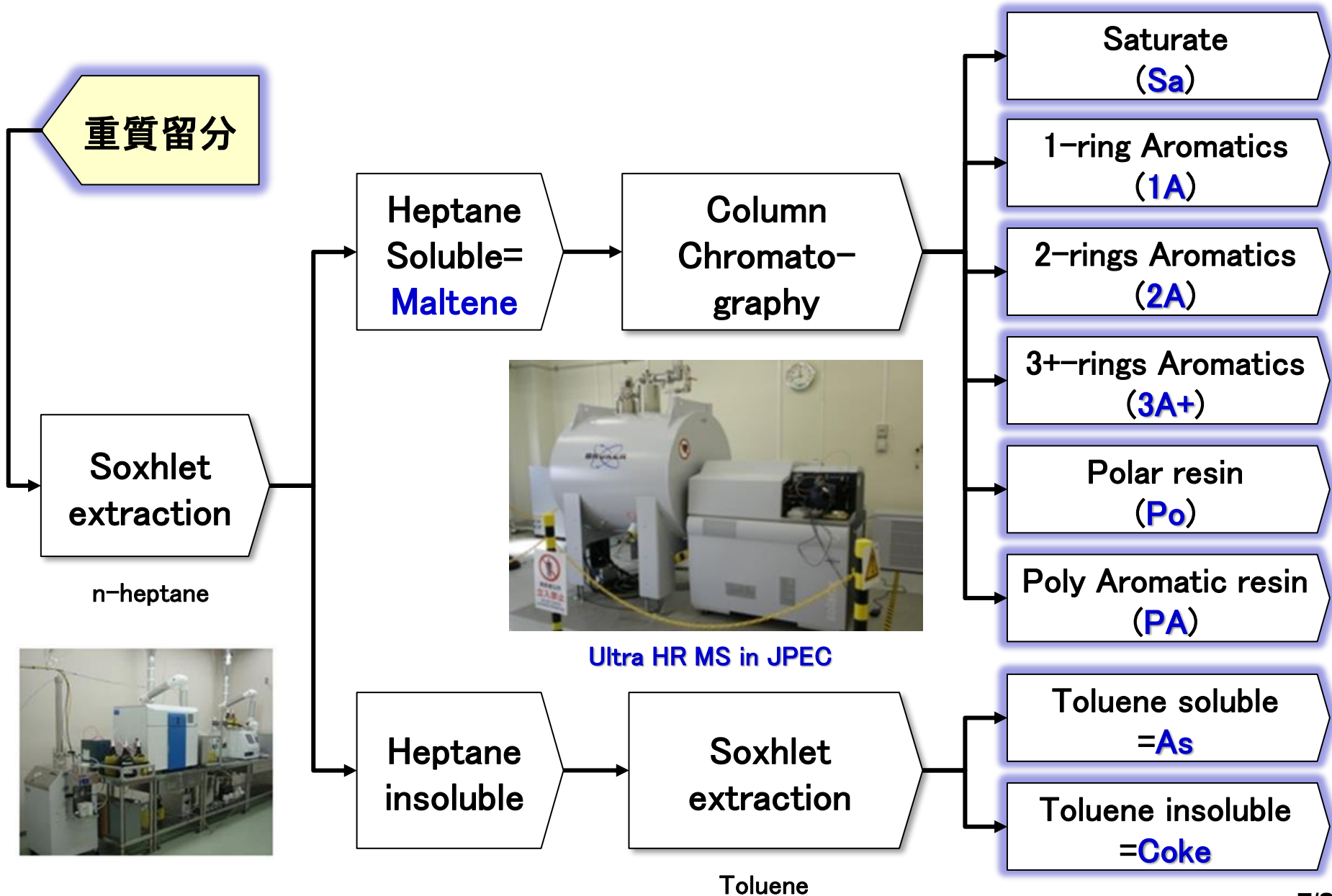
VRとプラスチックを混合して熱分解させた場合、  
VRを単独で熱分解させた場合と比較して、  
液体生成物や気体生成物が増大する一方、固体生成物が減少する  
**“シナジー効果が発現”**することを東北大学等が見出す

JPECが長年開発して来た**“ペトロリオミクス®技術”**の活用による  
共熱分解反応機構解明に貢献

# 軽質留分の酸一塩基抽出フローについて



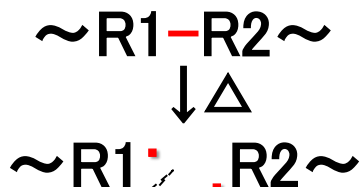
# 重質留分の溶媒抽出、分画フローについて



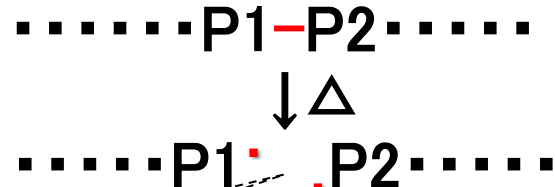
# 【仮説】 共熱分解反応機構の骨格イメージ

?

VR



PE



?

共有結合が  
加熱によって  
切断されて  
ラジカルが  
生成

## 【注釈】

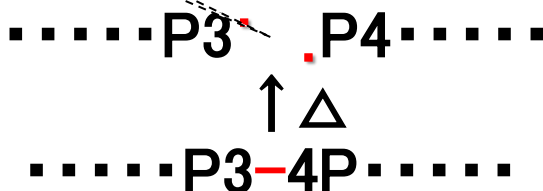
- ◇R: 脂肪族鎖
- ◇Ar: 芳香環or複素環
- ◇P: ポリマー鎖
- ◇Δ: 加熱、昇温

?

VR



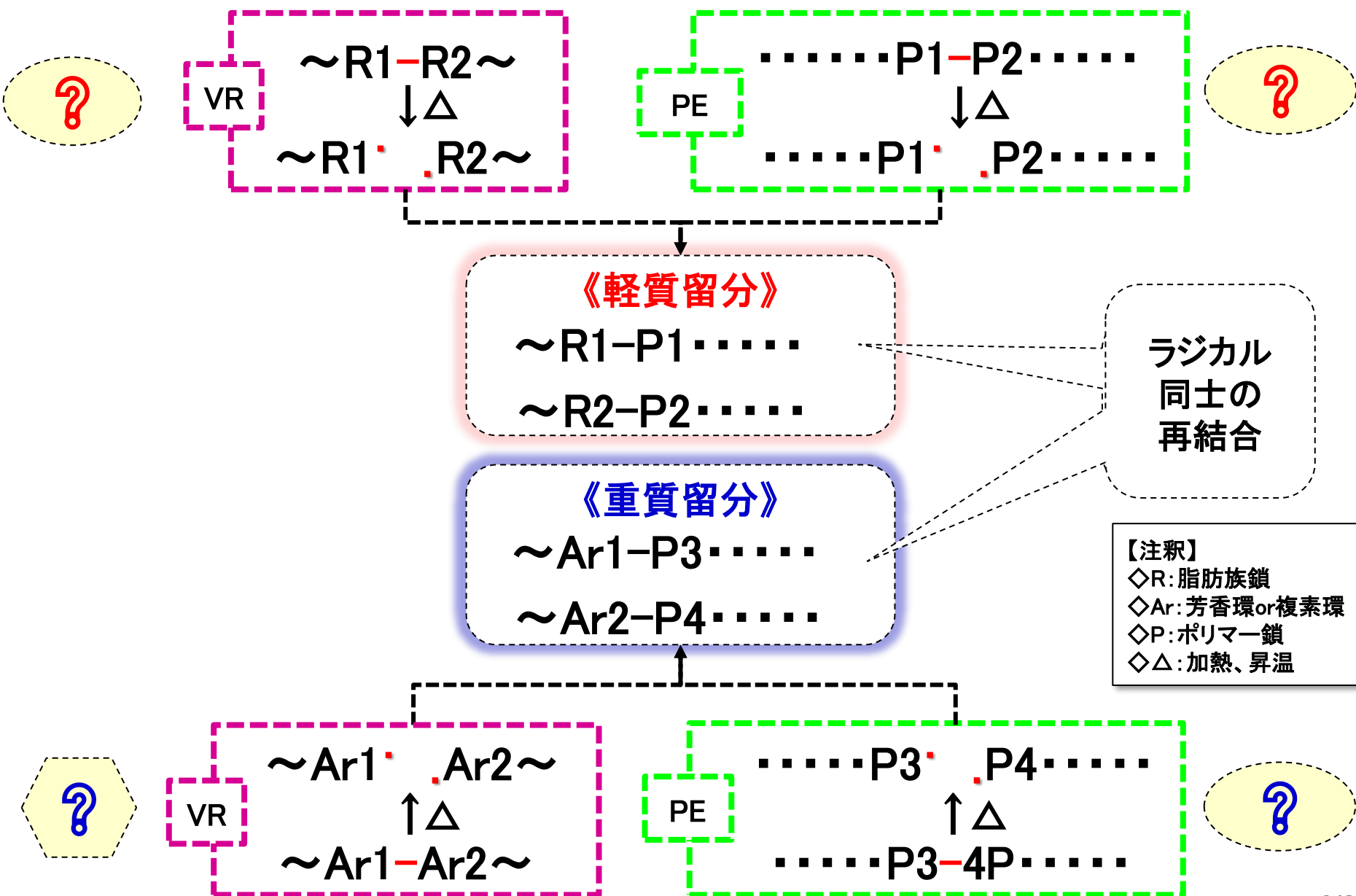
PE



?



# 【仮説】 共熱分解反応機構の骨格イメージ



# 軽質留分のマテバラ検討 低速 vs 急速昇温

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

# 軽質留分の成分分布について

| Classification [vol%]                    | 低速昇温           |                  |                                     |                                      | 急速昇温            |                   |                                      |                                       |
|------------------------------------------|----------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
|                                          | VR100<br>@slow | HDPE100<br>@slow | 【found】<br>VR90+<br>HDPE10<br>@slow | 【calcd.】<br>VR90+<br>HDPE10<br>@slow | VR100<br>@rapid | HDPE100<br>@rapid | 【found】<br>VR90+<br>HDPE10<br>@rapid | 【calcd.】<br>VR90+<br>HDPE10<br>@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                                  |

# 重質留分のマテバラ検討 低速 vs 急速昇温

| No. | 昇温速度 | 原料<br>(wt%)     | 液体<br>生成物<br>の収率 | 重質留分<br>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+<br>HDPE10 | 57.0             | 9.7         | 53.3<br>(38.8) | 39.3<br>(45.7) | 7.4<br>(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+<br>HDPE10 | 58.1             | 23.2        | 42.5<br>(38.5) | 41.5<br>(40.5) | 16.1<br>(20.1) |

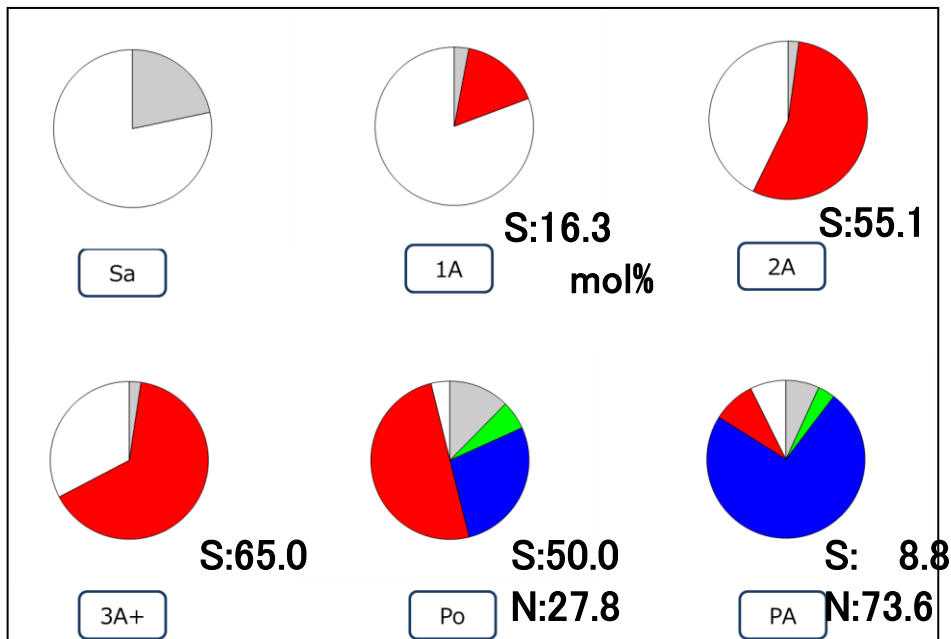
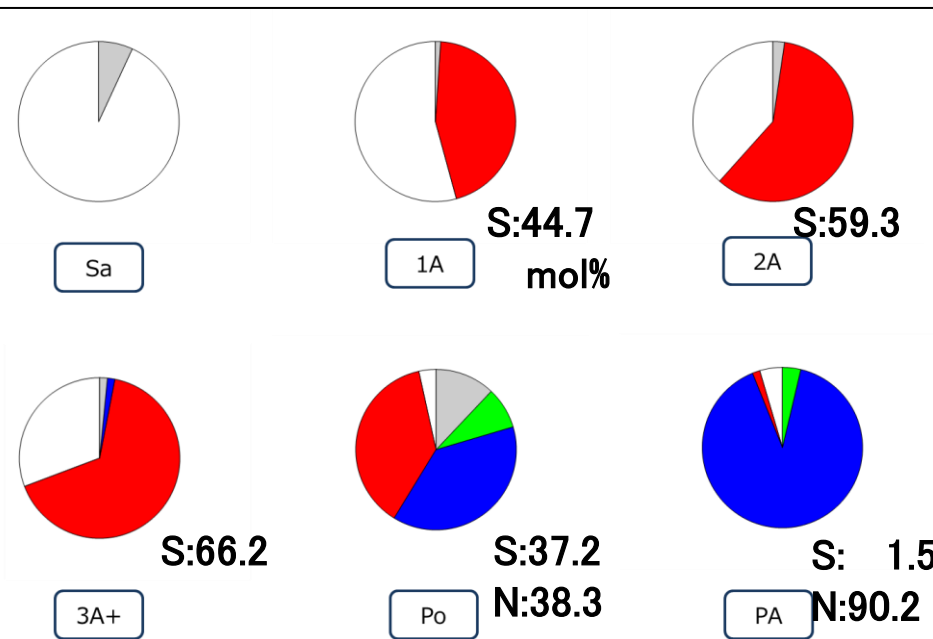
# 【例】 重質留分の成分毎の分子分布について

重質留分:9.7wt%

@**低速**昇温

重質留分:23.2wt%

@**急速**昇温



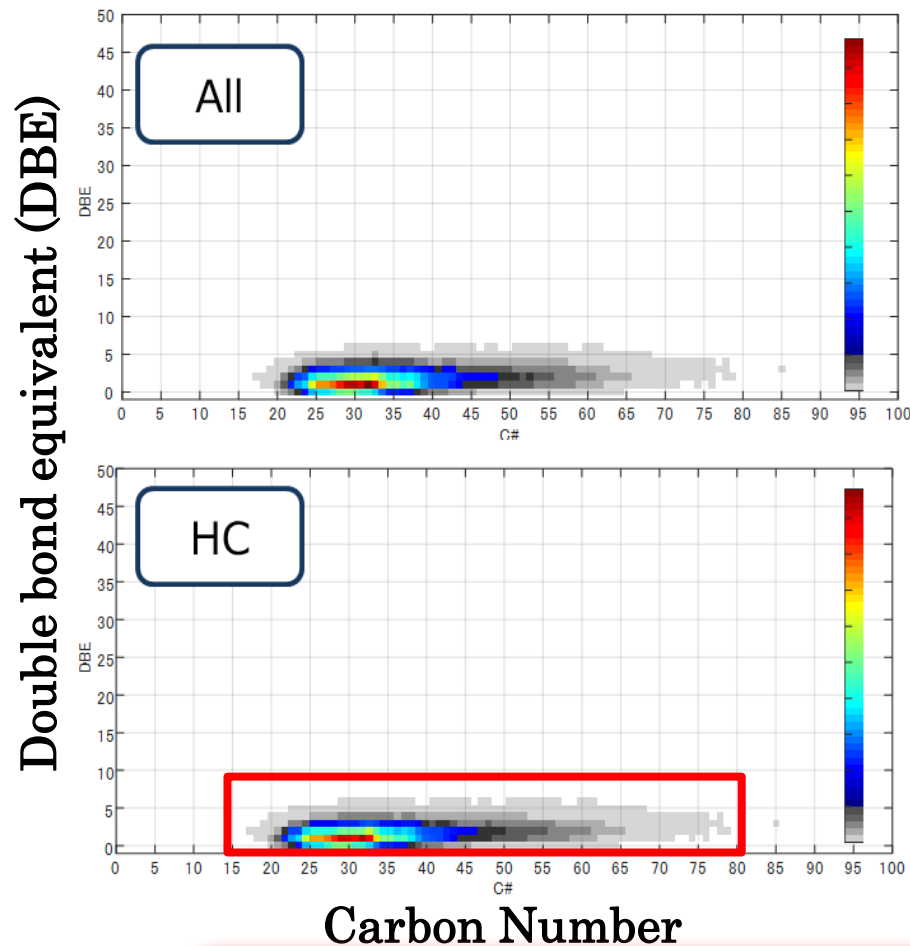
【wt%】

| 昇温速度 | 重質留分 | Sa   | 1A   | 2A   | 3A+  | Po   | PA   | As   |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 低速   | 9.7  | 5.17 | 1.48 | 0.66 | 1.67 | 0.69 | 0.02 | 0.01 |
| 急速   | 23.2 | 9.86 | 3.25 | 1.65 | 4.73 | 3.57 | 0.14 | 0.02 |

# 【例】 重質留分中のSa成分のDBEプロット

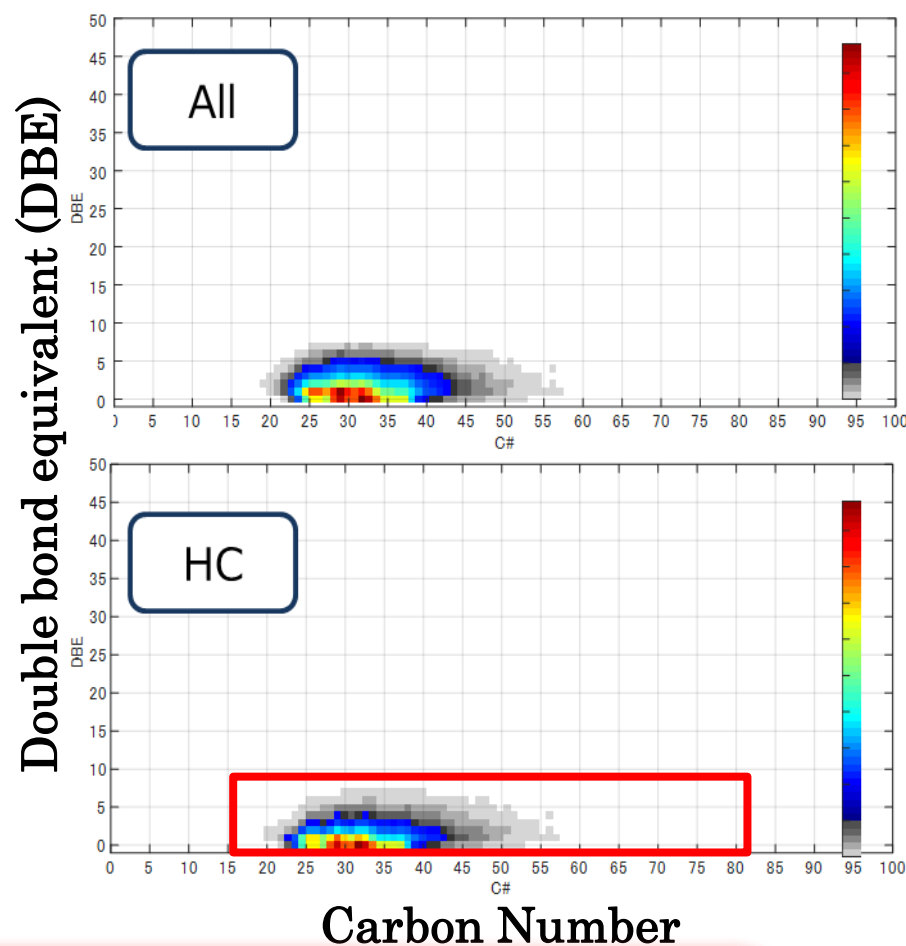
Sa 成分:53.3wt%

@低速昇温



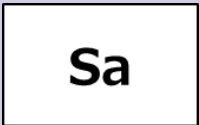
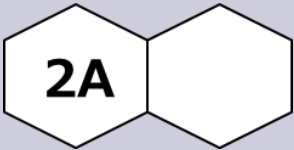
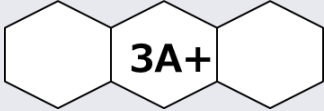
Sa 成分:42.5wt%

@急速昇温



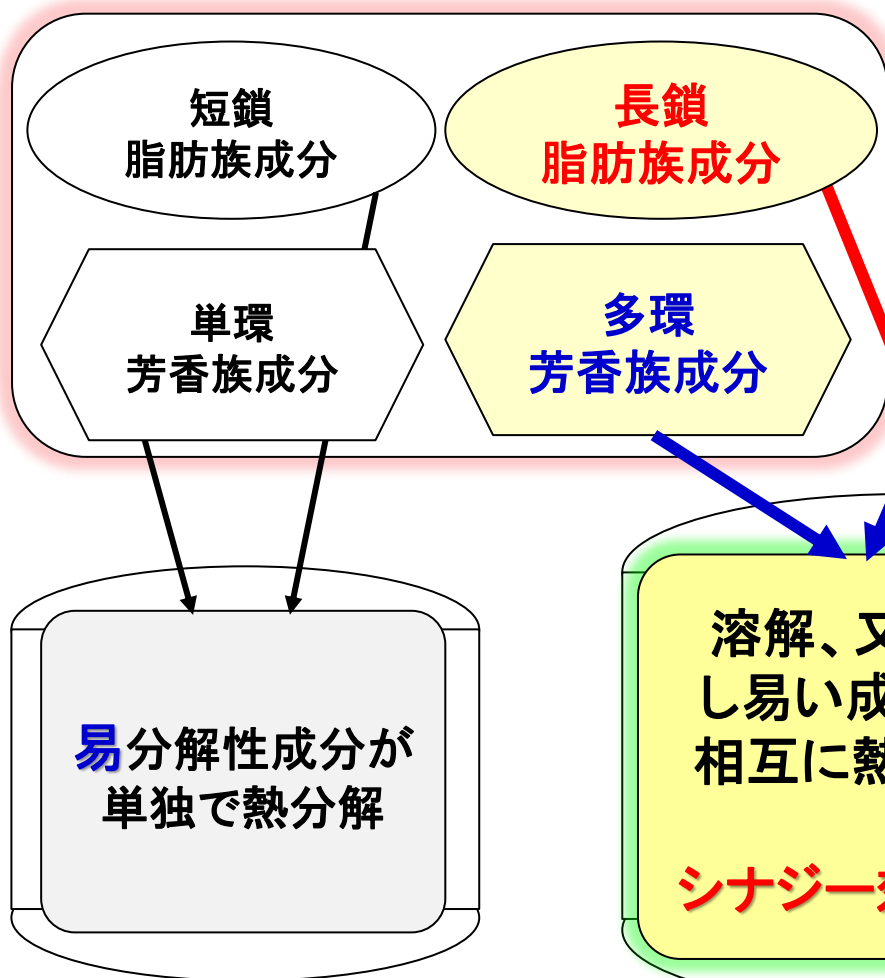
FT-ICR MS装置及び解析技術を駆使すると  
この様に詳細な部分まで違いが判り、反応機構の検討に有用

# 各成分の主要反応について

| 成分                                                                                 | 主要炭素数 | 主要DBE | 主要な反応、反応種                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|   | 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 <b>長鎖飽和</b> 脂肪族炭化水素を生成                                      |
|   | 25～34 | 5～7   | ◇VRの <b>ヘテロ環</b> 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                                           |
|    | 25～40 | 8～11  | ◇アルキル基置換単環芳香族同士の <b>縮環反応</b><br>◇アルキル基置換単環芳香族の <b>自己環化反応</b> によりアルキル基置換2環芳香族を生成               |
|   | 23～44 | 8～16  | ◇VR中の <b>ヘテロ環</b> 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<br>◇アルキル基置換2環芳香族の <b>自己環化反応</b> により生成 |
|  | 24～39 | 4～14  | ◇1A, 2A, 3A+の <b>ヘテロ環</b> と芳香環の <b>縮環反応</b><br>◇ <b>架橋反応</b> により多環芳香族を生成                      |

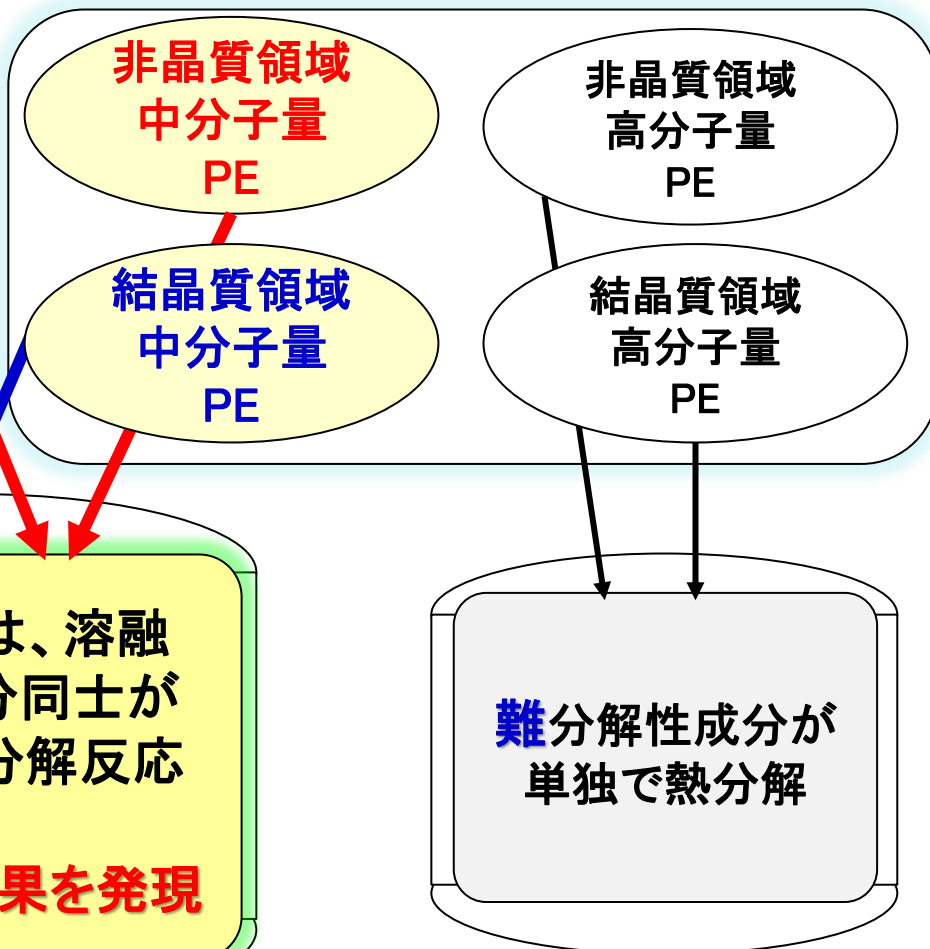
# 共熱分解反応の主な反応種、反応場について

《VR》



《反応初期  
@低温》

《HDPE》



《反応初期～中期  
@中～高温》

《反応中期～後期  
@高温》



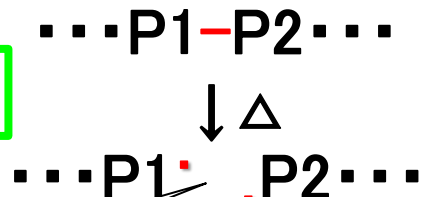
# 【仮説】 共熱分解反応機構について

直鎖状  
脂肪族成分

VR



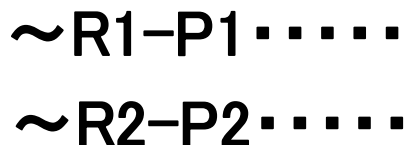
PE



非晶質領域  
中分子量  
PE

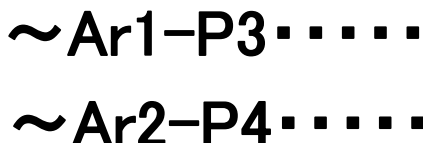
共有結合が  
加熱によって  
切断されて  
ラジカルが  
生成

《軽質留分》



ラジカル  
同士の  
再結合により  
共有結合を  
生成

《重質留分》

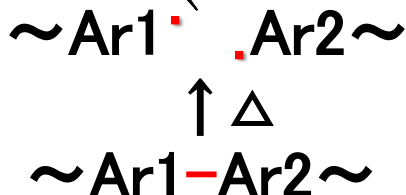


【注釈】

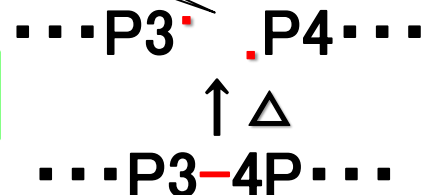
- ◇R: 脂肪族鎖
- ◇Ar: 芳香環or複素環
- ◇P: ポリマー鎖
- ◇△: 加熱、昇温

多環  
芳香族成分

VR



PE



結晶質領域  
中分子量  
PE

# シナジー効果発現の促進指針について

| 分類         | 項目、内容、条件等                                                | 備考                  |
|------------|----------------------------------------------------------|---------------------|
| ①原料系       | ◇VR: 多環芳香族が多くない性状<br>◇プラ種: ヘテロ原子含有プラ*                    | *: 3P以外のプラも同時処理     |
| ②反応場       | ◇混合状態: 原料同士が良く混じり合う<br>◇加熱状態: 温度分布が少ない                   | プラ種により熔融温度と粘度が大きく違う |
| ③温度プロファイル  | ◇昇温速度: 急速過ぎない<br>◇保持温度: 470℃より低い温度<br>◇保持時間: 過分解を起こさない時間 |                     |
| ④ディレードコーカー | ◇装置適用: 穏和な条件                                             |                     |

- ◇VRとプラスチックを共熱分解させて得られる液体生成物を分留し、軽質留分と重質留分について詳細に分画する一連の手法を開発
- ◇軽質留分と重質留分に含まれる数多くの成分について、詳細構造解析を行い、低速昇温と急速昇温では、成分バランスに大きな相違あり
- ◇共熱分解反応において付加価値の高い石化成分をより多く生成させるには、**昇温プロファイルの制御**が非常に重要
- ◇重質留分の詳細構造解析については、JPECが長年開発して来た**“ペトロリオミクス®技術”**が非常に有用
- ◇それらの結果を総合的に解析し、VRとプラスチックの**共熱分解反応機構に関する仮説を立案、促進指針を導出**

# 以 上

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。

共同事業者である国立大学法人東北大学、国立大学法人弘前大学及びENEOS株式会社の関係者の皆様に改めて謝意を表します。