

ポリプロピレンなどの分解における 水素キャッピングの効果

(東大) ○関根 泰・加藤 啓応・上村 知弘・藤元 薫

概要

我々は、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系プラスチックのケミカル・フュエルリサイクルの手法として、水素化熱分解を提唱している。切断された直鎖の末端を水素キャッピングすることで、オレフィン生成や環化・コーク生成などを抑え、パラフィンがメインの高品位なオイルを一段で生成しうる。高価な水素の供給のために、リファイナリ近傍で運転を行い、生成油を戻すこと等により、資源のノーブルユースへとつながると考えられる。

1. 緒言

フュエルリサイクルは、一般にガス化等に比べてコストが高く、装置も複雑となるが、一方で、我々のこれまでの研究により、触媒を用いた水素化プロセスを導入することで、生成油の品位を著しく向上させることが出来、また残渣の扱いも格段に向上する。そのために、アウトプットのレベルが向上することで、投入コストが多少大きくてもよいとの考えに基づき、ポリプロピレンを中心とした3Pプラスチックについて、使い捨て触媒を用いての水素化熱分解の検討を行った結果について報告する。

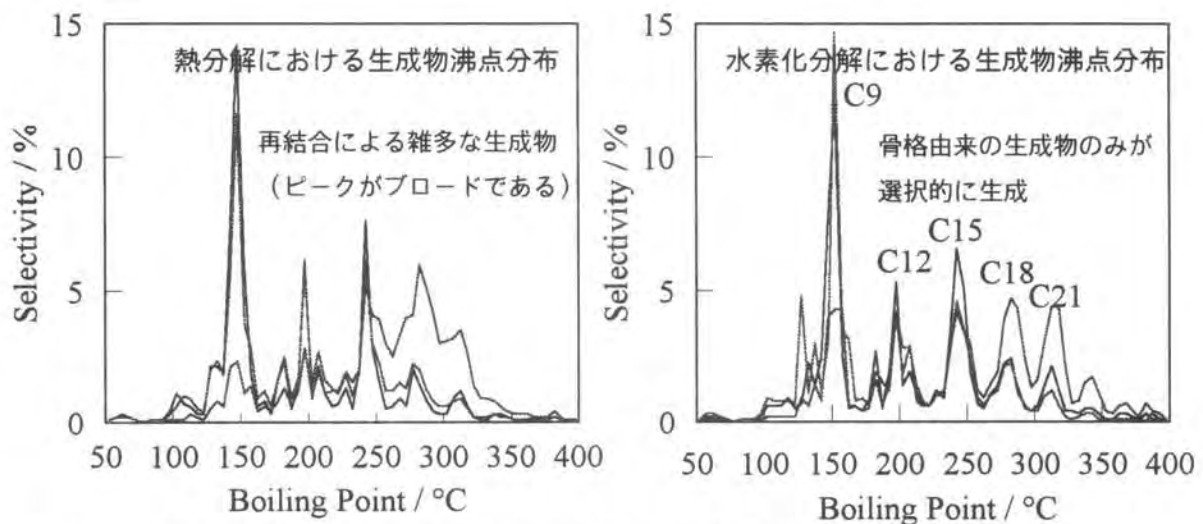
2. 実験

まず最初に内容積70 cm³の振とう式回分反応器を作製し、これを用いて水素化熱分解の諸特性を検討し、これら知見を元に内容積500 cm³程度の半回分式反応装置を作成し、これを用いて種々の実験を行った。分析にはSIMDIS (蘭AC社)、蒸留GC、イアトロスキャン、PONA (オクタン価測定) 等を用いた。得られたガス及びオイルは連続してサンプリングを行い、GC・DGCで解析を行い、反応終了後高圧トラップ内に溜まったオイルをSIMDIS、PONAにより分析・同定を、さらに反応器内に残留した若干の残渣はイアトロスキャンで飽和・芳香・レジン・アスファルテンに分離した。原料プラとしてはビーズ状バージン樹脂及び使用済み樹脂片を用いた。

触媒には、鉄を活性炭に担持した物を中心に用いた。これは、活性の劣化や炭素析出が起こっても、使用後燃焼して酸化鉄を分離することで、熱回収及び活性成分の再利用が可能となり、廃触媒の問題を低減することが出来るためである。

3. 結果

Fig. 1に、半回分式反応装置を用いて、ポリプロピレン単独で熱分解及び水素化熱分解を行った場合の生成オイルの沸点分布を示す。このように、水素雰囲気下、触媒を用いて、生成するラジカルフラグメントを速やかにキャッピングし、再結合・環化を抑制した場合、炭素数が3つずつ切れたイソパラフィンのみが選択的に得られる。これらイソパラフィンは、特にC9が多く、非常に高品位な高RONガソリンになりうる。一方の熱分解の場合では、高沸点側の沸点分布がかなりブロードになっており、再結合や環化の進行を示唆している。Fig. 2には熱分解オイルと水素化熱分解オイルの品位の違いを写真に示す。このように、熱分解オイルは再結合により不規則な生成物が多数混在し、オレフィンも多く、アロママも含んでいるた



PP 70 g, Fe/A.C. Catalyst 0 or 2.1 g, Hydrogen 3.0 MPa(STP), Temperature 673 K.

Fig. 1 ポリプロピレンの熱分解/水素化熱分解でのオイル沸点分布の違い

め、反応が進行するとともに着色が進み、長時間処理を行った場合では褐色に近い色を呈している。一方の水素化分解オイルにおいては、プロセス処理時間が長いケースでも残存残渣までがすべてきれいにイソパラフィンへと分解され、着色が起こらず熱安定性・保存安定性も非常に高い。一方、ポリエチレン及びポリスチレン単独ではポリプロピレン単独の時ほど生成油に顕著な違いは現れなかったものの、やはり残渣量や残渣中のイアトロスキャンによる芳香族量などに大きな違いが現れた。

4. 展望

これら技術は、使い捨てではあるものの安価な触媒を必要とし、かつ高価な水素を必要とする。一方で得られるオイルのクオリティは非常に高く、残渣はほとんど生成しない。残存する触媒は燃焼して熱を回収した後鉄だけを回収・再生が可能である。そのため、リファイナリー等ある程度まとまった量の水素をフローで回せる（そのうち実際に水素キャッピングに使う量はわずかだが）設備が近傍に存在するなど、ある特定のケースでは非常に有効であると考えている。色々なケースにあった最適なりサイクル技術が発展するべきであるとする。

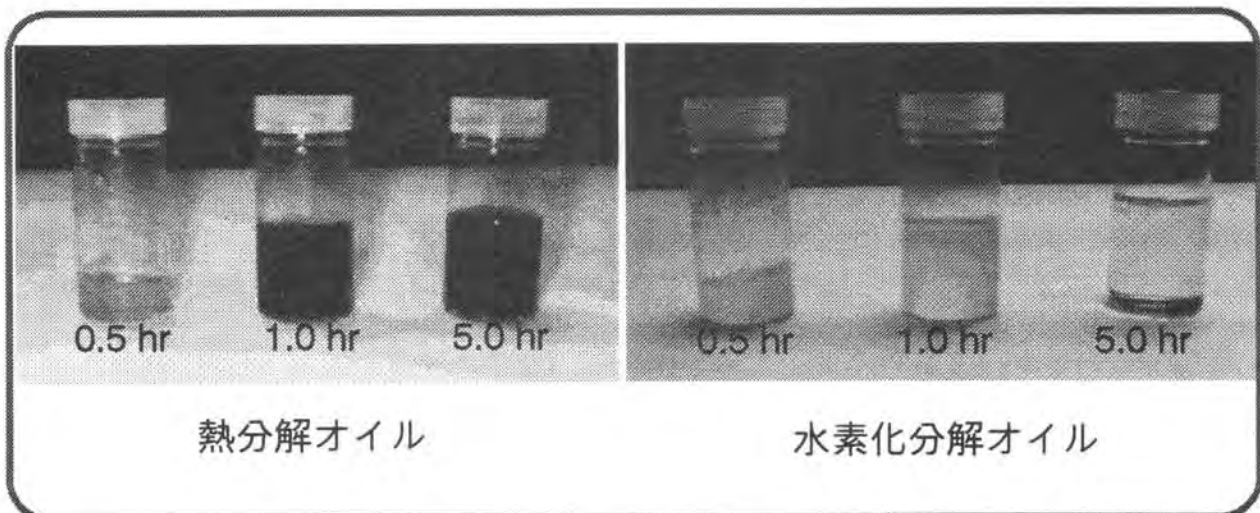


Fig.2 ポリプロピレンの熱分解/水素化熱分解での水素の影響