

# 1-10 FCC 廃触媒による廃プラスチックの油化プロセスの開発

(北九州市立大学) ○谷 春樹、芳賀 裕之、黎 暁紅、藤元 薫

触媒として FCC 廃触媒を用いることで従来よりも低温で分解し、高収率・高品質の分解油を得るプロセスを開発した。また、従来問題とされてきた、塩素分についても検討し、脱塩素剤を用いることで塩化水素の発生を抑制し、分解油中の塩素分を大幅に低減させる達成した。このプロセスでは、横型攪拌装置(模擬ロータリーキルン)を使用し、反応器内に FCC 廃触媒と脱塩素剤を共存させるため、従来必要とされた熔融・脱塩処理といった予備処理が不要となり、従来法よりもシンプルで低コストのプロセスとなった。

## 1. 緒言

廃プラスチックとして多量に排出されるプラスチックはポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、およびポリプロピレン(PP)である。PS、PP は 400℃以下で分解するが、PE は 420℃以上の分解温度を必要とし、プロセスの耐熱性、熱供給法の向上を必要とする。特に 420℃以上で炭化水素の炭化反応が進行し、プロセスの操作性が悪化しやすい。さらに PE は直線状の構造を有するため生成炭化水素も直鎖状であり、融点の高いワックスを生成し、流動性を失う。

本研究においては触媒を用いて熱分解より低温で分解し、しかも分岐体あるいは芳香族炭化水素に富んだ低流動点の分解油を得る方法を検討した。本研究では、流動接触分解触媒(FCC 触媒)の廃触媒を使用した。FCC 廃触媒は、触媒自体が廃棄物であるため触媒コストはほとんどからず、年間 3 万 t ほど排出されているため量的にも十分であると思われる。

また、本研究では塩化ビニルに代表される塩素分を含むプラスチックの分解方法についても検討した。本研究では、FCC 触媒とともに適当な塩素吸収物質を用い、分解により発生する塩化水素をその場で吸着させることで、塩化水素の発生を抑制と共に分解油に残留する塩素分の除去を試みた。

## 2. 実験

反応装置は図 1 に示したものである。分解そのものは溶解プラスチックに触媒の粉末を分散させ、オートクレーブ中で加熱することによって行った。分解油は、反応器に吹き込まれる窒素ガスと共に系外に出て冷却され液体となる。さらに、深冷トラップにより LPG 成分も捕集した。生成油の分析は GC、コークは、触媒重量の増加および TGA data から定量した。

また、プラスチックの連続供給が可能な横型攪拌式反応器を用いた分解も行った(図 2)。横

型反応器では、まず FCC 廃触媒や脱塩素剤を反応器に投入し廃プラスチックの分解温度まで攪拌器によって攪拌しながら加熱する。分解温度に達した後、原料となる廃プラスチックを室温のまま投入する。投入された廃プラスチックは攪拌されている触媒に表面を覆われる。熱媒である触媒と接触することで熱の供給を受け、触媒と接触しているプラスチック表面から分解しガス化する。その際、含塩素プラスチックから塩化水素が発生するが、触媒と共に投入されている脱塩素剤が作用しその場で除去するため系外に放出されることがなく装置の腐食を防ぐことが期待され、分解油中に残る塩素分も低減できる。分解・ガス化後の流れはバッチ式と同じである。この分解プロセスを用いることで従来のプロセスのような熔融、脱塩素などの前処理が不要となり、油化プロセスの簡略化が可能となる。

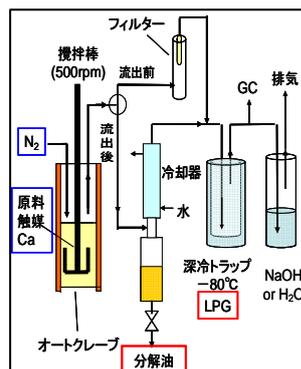


図 1：縦型反応装置

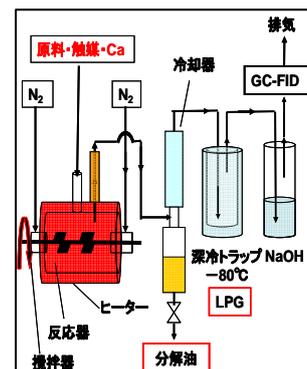


図 2：横型反応装置

## 3. 結果・考察

図 1 の装置で行った PE 分解の生成物の留出の状況を図 3 に示す。図より触媒を用いることでより低温で分解でき、分解時間も短くなることが分かる。表 1 より、触媒を用いることで生成物は LPG、ナフサ、灯油分が増加し、より軽質分へシフトしていることが分かる。表 2 には、生成物の構成比を示した。表より無触媒系の分

解はフリーラジカルを中間体とする分解で、骨格の異性化を起さず、生成物はパラフィンあるいは $\alpha$ -オレフィンとなることが分かる。一方 FCC 廃触媒を用いる場合には反応はゼオライト上で進行し、イオン機構により分解するため、分解反応の他骨格の異性化、脱水素芳香族化などが進行し生成物は極めて複雑となることがわかる。またその分解油の融点も低下し、室温で液体となる。

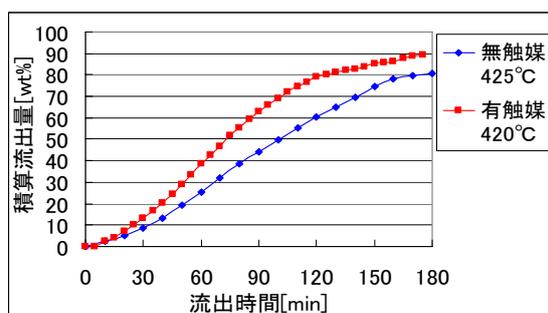


図 3：流出量の時間依存性

表 1：マテリアルバランス

	無触媒 [wt%]	有触媒[wt%]
ガス(C <sub>1</sub> ~C <sub>2</sub> )	1.5	2.9
LPG(C <sub>3</sub> ~C <sub>4</sub> )	2.3	5.2
ナフサ(C <sub>5</sub> ~C <sub>8</sub> )	2.7	21.5
灯油(C <sub>9</sub> ~C <sub>12</sub> )	13.1	20.8
軽油(C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub> )	37.8	36.6
重油 (C <sub>25</sub> ~)	29.9	12.1
残留物	12.6	0.9

表 2：生成物の構造

	無触媒[wt%]	FCC 廃触媒[wt%]
n-パラフィン	60	11.0
オレフィン	30	22.5
i-パラフィン	0	11.5
芳香族	1~2	45.0

表 3 に脱塩素試験結果を示す。カルシウム化合物の中では水酸化カルシウムが最も高い脱塩素効果を示したことが分かる。これによって、塩化水素の発生を抑制できたほか、分解油を簡易式検知管法のより分析した結果、塩素吸収剤を用いない場合の分解油中に残存する塩素分約 1000ppm を FCC 廃触媒と併用することで約 100ppm にまで抑えることにした。

また、図 2 に示した横型反応器を用いて一般系廃プラスチックとして容器包装リサイクル法に基づいて収集されたプラスチック(RDF)を用いて分解実験を行った。

PE の分解と同様に RDF の分解においても分解油の収率も触媒を用いた方が高く、無触媒系に比べ軽質分が多く得られた。得られた分解油

表 3：脱塩素試験結果

触媒		脱塩素率 [%]	塩化水素発生率 [%]	分解油中塩素濃度 [ppm]
FCC 廃触媒	Ca 化合物			
×	×	12.5	87.5	1150
○	×	33.9	66.1	830
×	CaCO <sub>3</sub>	32.1	67.9	480
×	CaO	84.8	15.2	433
×	Ca(OH) <sub>2</sub>	99.5	0.5	210
○	Ca(OH) <sub>2</sub>	99.6	0.4	118

は無触媒の系で分解油がワックス分を多く含む固形化したのに対し、FCC 廃触媒を用いた系ではワックス分がほとんどなく液体の分解油であった。また、塩素分についてもモデル廃プラスチックと同様に水酸化カルシウムを用いることで塩化水素の発生が抑制でき、分解油中の塩素分を無触媒では 1258ppm であったものを 120ppm まで低減することに成功した。また、さらに他の脱塩素剤を添加することで約 75ppm までの低減に成功している。

#### 4. 結論

FCC 廃触媒を用いることで、低温での分解が可能となり、高収率・高品位の分解油を得た。また、脱塩素触媒を用いることで塩化水素の発生の抑制と分解油中の塩素分の低減(100ppm 以下)に成功した。また、横型の攪拌装置を用いることで従来法よりもはるかに簡単なプロセスを実現した。

今後、スケールアップした接触分解プロセスの試験機を用いて、試験を行う。ここでは、容リ法に基づいた一般系廃プラスチックを用いた油化条件の実証、ランニングコストの試算、経済性の評価および事業者の可能性の検討などを行う予定である。処理能力は、5 kg/h 程度である。

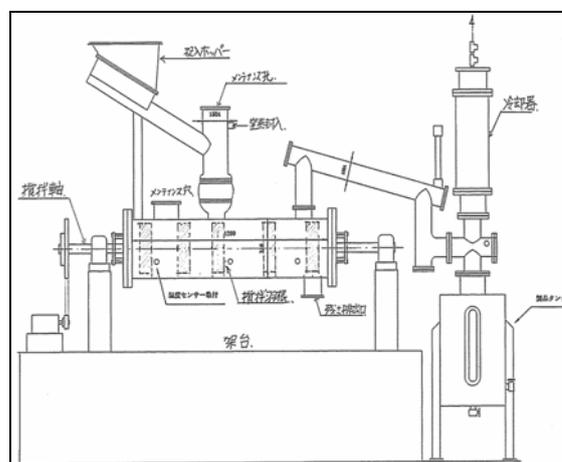


図 4：接触分解油化プロセス試験機