

(Jエナジー・水島製油所) ^{たなべかつもり} ○田辺克守 * ^{やの きょうじ}・矢野恭治

1. はじめに

各種廃プラスチックのリサイクルが社会的に重要な課題となっている。リサイクル方法には、マテリアル・ケミカル・エネルギーリサイクルの3つの方法があるが、産業的、地理的制約条件によりこれらの方法を組み合わせて対応することとなる。ケミカルリサイクルは主として熱処理により、燃料油や石油化学原料を得る方法であり、密閉系で反応を行なわせるので、環境保全の観点からも優位である。そこで製油所内に設置されている熱分解装置(ディレードコーカー)とこれに続く水素化精製装置を、このケミカルリサイクルに利用する観点から、各種プラスチックの熱分解により生成する分解油の性状と石油系重質油からの熱分解油の性状を比較した。

2. 実験

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)およびメキシコ産原油の減圧残油(MY-VR)から熱分解により分解油を得た。熱分解実験は分解油受器を備えた内容積 1,500cm³ のパッチ式反応器を用いて、465℃、98kPaG、6Hrの条件で行なった。あらかじめ気相を窒素ガスで置換し、反応進行に伴って生成する分解ガスを放出バルブから手動により排出することにより一定圧力を保持した。反応終了後、コークスおよび分解油を回収し重量測定により収率を算出した。また、分解ガスはガスメーターで計量した後テドラーパックに全量捕集しガスクロ分析を行なった。

得られた分解油を単蒸留により、ナフサ(NAP; 140℃以下)、灯油(K; 140-240℃)、軽質重油(LFO; 240-350℃)、重質重油(HFO; 350℃以上)の4つの留分に分けた。各々の留分について密度、硫黄分、窒素分、臭素価、ジエン価、残炭、蒸留性状、元素分析、PIONA分析、TLC分析を

実施した。

3. 結果

図1に熱分解反応生成物収率を示した。本反応装置ではディレードコーカーの原料油となる減圧残油からはコークス、分解油および分解ガスが各々36, 50, 14wt%程度生成した。これに対してプラスチックでは分解油が約 85wt%と多くなっている。PE・PPの場合分解ガスが残り15%、PSの場合はコークスが残り15%となっている。

図1 生成物収率

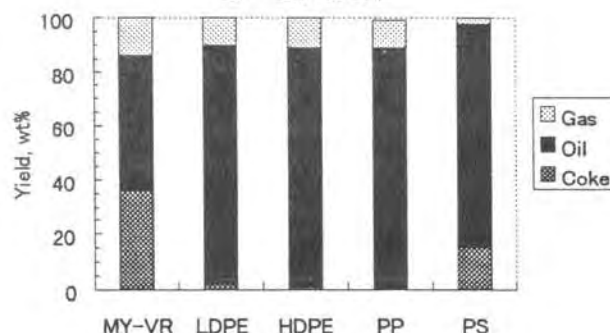


図2には分解油収率を各留分毎に示した。減圧残油からの分解油では HFO と LFO の合計が35%と重質留分を多く含むのに対して、プラスチックでは K、NAP の収率が高く(PPが最も高く45%に達する)、より軽質な分解油を生成している。分解油収率が大いこと、そしてその分解油が軽質であることは熱分解装置の原料として望ましい。

図2 分解油留分収率

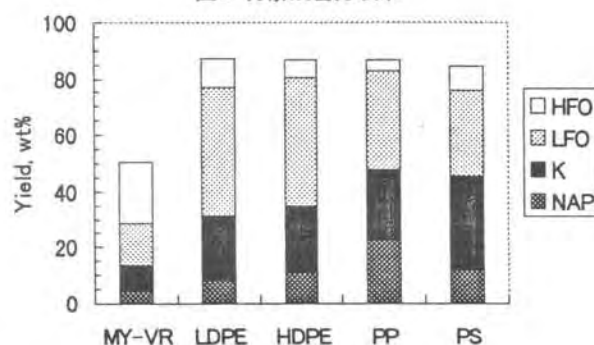


表1に減圧残油及び低密度ポリエチレン(LDPE)から生成した熱分解油の性状を各留分毎に比較して示した。分解油各留分は単蒸留により分離したため沸点範囲が厳密には同一になっていないが、すべての留分についてLDPEから生成したものの密度は減圧残油のそれよりも小さくなっている。TLC 分析の結果から明らかなようにLDPE からの分解油は芳香族分をほとんど含んでおらず、このことにより密度が低くなっていると考えられる。一方、NAP、K 留分の臭素価及びジエン価はLDPE 分解油の方が多くなっている。この傾向はNAP留分のPIONA分析の結果でオレフィン分が多いことと一致している。LDPE 分解油

には硫黄分、窒素分はほとんど含まれていない。また元素分析の結果から、水素が14%程度と減圧残油分解油の10%に比べて多くなっているのも特徴である。

LDPE 分解油のLFO、HFO 留分は密度が低く芳香族をほとんど含まないので二次精製装置の水素化触媒への悪影響も少ないと予想される。また、LDPE 分解油全留分について水素含有量が多く、硫黄分、窒素分をほとんど含まないことは二次精製コストの点でも優位である。

(本研究は、1994年石油学会北海道大会で発表された。)

表1 減圧残油およびポリエチレンの熱分解油各留分の性状

原料			MY-VR				LDPE			
留分			NAP	K	LFO	HFO	NAP	K	LFO	HFO
密度(15℃)		g/ml	0.723	0.801	0.882	0.985	0.718	0.774	0.811	0.844
硫黄		wt ppm	4,400	12,100	28,900	44,200	4.2	13	38	200
窒素		wt ppm	84	240	930	2,900	39	44	67	48
塩基性窒素		wt ppm	—	—	360	910	1	1	2	7
臭素価			86	61	41	22	120	83	44	28
ジエン価			—	4.9	3.4	4.8	6.8	9.0	2.6	1.5
残留炭素		wt%	—	—	0.09	3.45	—	—	0.00	0.30
SD-GC	IBP	℃	2	67	116	225	-17	50	65	139
	5%	℃	37	100	176	328	25	87	188	259
	10%	℃	48	121	208	376	30	104	219	316
	20%	℃	68	142	238	386	60	128	246	382
	30%	℃	77	158	261	397	65	143	273	418
	40%	℃	94	171	279	417	86	163	291	446
	50%	℃	100	187	297	436	93	181	310	474
	60%	℃	114	201	316	455	103	190	332	503
	70%	℃	126	214	335	478	117	206	350	541
	80%	℃	141	235	357	505	133	226	374	589
	90%	℃	163	269	387	552	160	260	404	655
	95%	℃	185	322	412	596	183	293	429	707
	EP	℃	251	381	469	730	246	372	443	750
EA	C	wt%	—	83.9	83.1	83.2	—	85.9	86.0	85.5
	H	wt%	—	11.7	10.1	9.6	—	13.8	14.0	13.8
	N	wt%	—	0.1	0.2	0.4	—	0.1	0.0	0.0
PIONA-GC	S	wt%	63.8	—	—	—	37.6	—	—	—
	O	wt%	24.1	—	—	—	54.7	—	—	—
	A	wt%	7.4	—	—	—	3.6	—	—	—
	200℃+	wt%	4.0	—	—	—	4.1	—	—	—
TLC	S	wt%	—	—	33.7	19.7	—	—	99.8	99.5
	A	wt%	—	—	63.3	74.5	—	—	0.0	0
	R	wt%	—	—	3.0	5.6	—	—	0.2	0.5
HPLCアロマ	1環	wt%	—	—	29.2	15.4	—	—	—	—
	2環	wt%	—	—	30.9	27.1	—	—	—	—
	多環	wt%	—	—	6.2	37.6	—	—	—	—