

FCC 廃触媒を用いる廃プラスチックの連続分解油化プロセスの開発 Development of a continueour cracking process with spent FCC catalyst

○谷 春樹、村上 弥生、芳賀 裕之、藤元 薫 (北九州市立大学)

Haruki Tani, Yayoi Murakami, Hiroyuki Haga, Kaoru Fujimoto, The University of Kitakyushu

Waste plastics from general use could be cracked to oil and LPG by injecting it directly into heated and agitated spent FCC powder catalyst (SFC), continuously. Product was mainly composed of naphtha, kerosene and gas oil with small amount of heavy oil. The amount of chlorine in the product oil containing one-ring aromatic hydrocarbons could be reduced to less than 100ppm by using powder SFC catalyst with suitable chlorine absorbing material, even the feed stock contained chlorine with 1% by weight or higher. A bench plant operation which utilize 10Kg of SFC catalyst could process the waste plastic in the rate of 5~10Kg/h and in total more than 250Kg without regeneration while giving oil and gas(LPG) with the yield of 85wt% with the chlorine level lower than 100ppm and no free hydrochloric acid formation.

Key Words: Waste plastics, Liquefaction, Catalytic cracking, Process development

1. 緒言

プラスチックの消費は世界的に毎年増加しており、日本においてもその消費、排出量はほぼ毎年増加し、年間約1000万t規模になっている。排出されるプラスチックの有効利用率は、年々上昇し、現在は約75%にまで達している。廃プラスチックの種類が限定され、また用途も限定されている産業廃棄物系のプラスチックではマテリアルリサイクルの率が高いが、雑多のプラスチックの混合物である一般系では大半がサーマルリサイクルであり、ケミカルリサイクルやマテリアルリサイクル率は数%以下である。

そもそもプラスチック類は大部分石油を原料としており、廃プラスチックをもとの石油あるいは炭化水素系化学品に戻すことはLCA的に優れたリサイクル法とされている。しかしながら、コークス炉あるいは高炉の原料化の場合には既存の設備を有効に利用することが可能であり、またガス化の場合には化学原料として製品の価格が評価されるため処理プロセスとして価格競争力を持つと言えるが、液化プロセスは得られる製品が必ずしも品質が高くないため現行では一般系廃プラスチック油化プロセスの競争力は高くない。

本研究は触媒を用いることにより従来の欠点を克服しつつ高効率のプラスチック油化プロセスを開発することを目的とした。本研究では触媒としてFCCの廃触媒を使用することで、廃プラスチックから高収率でナフサ分(特に一環芳香族)に富む分解油を回収できることを見出してきた⁽¹⁾。また、含塩素プラスチックに関しては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とFCC廃触媒と共存させることで分解油中の有機塩素分を100ppm程度に抑えられることを見出してきた^{(1),(2)}。

2. 実験

反応は、図1に示す横型の攪拌式横型反応器を用いた。反応は、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触媒に表面を覆われ、熱媒である触媒と接触することで熱の供給を受け、触媒と接触す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によりその場で除去されるため系外に放出されることはない。加熱により分解されてガス化した生成物は、キャリアガスと共に系外に排出し、2段

の冷却器によって冷却し分解油として回収し、ガス成分はGC-FIDによって定量した。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液化、脱塩素などの前処理が必要なくなり、油化プロセスの簡略化が可能となる。

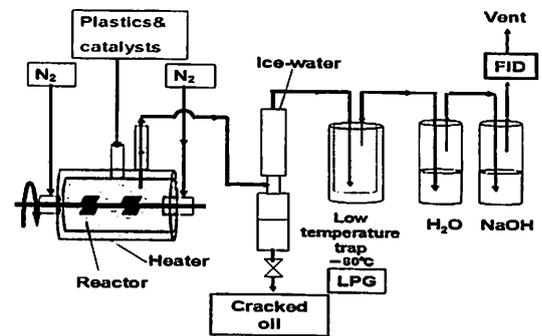


図1：横型攪拌式装置

3. 結果・考察

3.1 一般廃プラスチックの分解

横型反応器を用いて容器包装リサイクル法に基づいて収集された一般系廃プラスチック(RPF)を用いて分解実験を行った。用いたRPFの組成は樹脂量が重量基準で94.2%(うちPE44%、PP36%、PS15%)であり、残りは塩素分1.4%、灰分4.4%であった。

Table1に一般系廃プラスチックの分解結果を示した。Table1より分解油の収率も触媒を用いた方が高く、LPG分も多く得られたことがわかる。また、分解油は、PEの分解油と同様に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。塩素分もモデルプラスチックと同様に無触媒に比べ低い値となった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をFCC廃触媒に対して30%添加した時、高い脱塩素効果が得られた。発生する塩化水素の発生も見られず、発生する塩化水素を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が十分に捕捉していることがわかる。

次に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた系で、さらなる塩素分の低減を目指し、鉄系化合物を用いて実験を行った。鉄鉱石と FeOOH を添加すると分解油中の塩素分がさらに低下しTR基準である100ppmを下回る値を与えた。鉄化合物を用いた場合の収率は、定常状態であればこれまでの傾向から分解油の収率が10%程度向上すると推定された。

表1：一般系廃プラスチックの分解結果

	Cracked oil [wt%]	LPG [wt%]	Gas [wt%]	Residue [wt%]	Total [wt%]	HCl Generation [Cl/Cl in%]	Chlorine in oil [ppm]
Non catalytic	60.6	3.4	2.5	19.8	86.2	96.2	1258
Spent FCC	64.9	13.6	7.2	10.0	95.7	78.2	680
Spent FCC+Ca(OH) ₂ 20vol%	55.3	11.6	5.5	17.8	90.2	7.2	202
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol%	64.5	12.7	5.4	-	-	0	120
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol% +Iron ore 10vol%	48.2	11.1	2.9	16.7	78.9	0	85
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol% +FeOOH10vol%	50.8	14.7	6.4	23.1	95.0	0	74

また、これらの一般廃棄物系廃プラスチックの分解油の成分を分析したところ、50%以上が芳香族炭化水素であり、特に1環芳香族を多く生成している事が分かった(表2)。この1環芳香族はGC分析により、エチルベンゼン(約75%)を主成分とし、その他様々な1環芳香族から構成されている事が分かり、一般系廃プラスチックにおいても芳香族を多く含んだ分解油が得られることが分かった。

表2：一般系廃プラスチックの成分分析結果

Paraffine[vol%]	19.3
Olefin[vol%]	24.7
1ring-aromatic[vol%]	41.8
2rings-aromatic[vol%]	6.6
3rings-aromatic[vol%]	7.8

3. 2 ベンチプラント試験

10kg/h程度の処理能力を有するベンチプラントを建設し(図2)、同様の実験を行った。分解油の収率はラボ装置と同等の収率が得られ、塩素分についても100ppm前後の値を示し、大きな違いは見られなかった。

図3にベンチプラントにおける連続試験の結果を示す。ここでの1回の試験は触媒重量と同じプラスチックの分解を行い、触媒重量の20倍の分解を行った。12回目で、ワックス分の非常に多い分解油が得られ触媒活性の低下が見られ、分解油中の塩素分も4000ppmを超える高い値を示した。そこで、Ca(OH)₂をRPFに混合投入したところ、分解油の成分は触媒が高活性時の状態を、分解油中塩素分も100ppm以下を示し、脱塩素材が触媒寿命を延ばす効果があることが明らかとなった。

それを受け反応初期からCa(OH)₂を混合投入する実験も行った。この結果より、Ca(OH)₂を反応初期から混合投入することによって、触媒活性を安定的に高いレベルに保ち、分解油中の塩素分も一定のレベルを保持し得た。これより、塩化ビニル含有廃プラスチックの油化では、あらかじめ触媒中に一定量の脱塩素材を入れておき、廃プラスチック中の塩素分に応じた脱塩素材を混合投入することが有効であると考えられる。

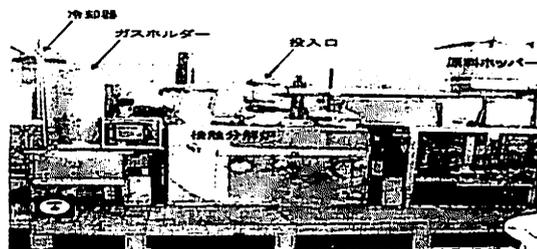


図2：ベンチプラントの概観

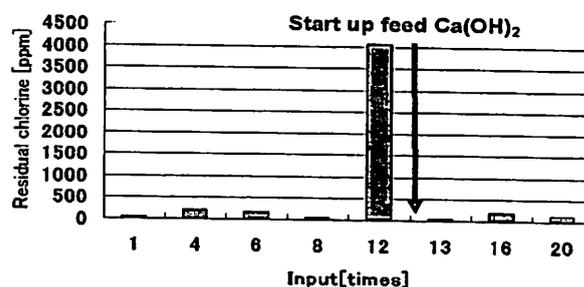


図3：分解油中の塩素分の変化

3. 3 実証化の進捗

本プロセスについては、実証化あるいは工業化に向け、北九州 TLO からの実施許諾を受けて平成 22 年 8 月時点で 2~4t/day の処理能力を持つ実証プラントが 2 基試験運転中であり、安定した運転性を示している。また、経済産業省の予算支援を受けた平成 21 年度プラスチック高度原料化技術開発事業「廃プラスチックの FCC 廃触媒利用接触分解による石油化学向け高度原料化プロセス開発」(コーディネーター：(財)北九州産業学術推進機構、プロジェクトリーダー：藤元薫)の実証化研究チームが北九州エコタウンで処理能力 80kg/h の実証プラントを運転中である。

4. 結論

FCC 廃触媒を用い、パドル攪拌型反応器により多種のプラスチックを含有する一般廃棄物系プラスチックを効率よく分解し得ることが分かった。含塩素プラスチックの混入時には、Ca(OH)₂またはCa(OH)₂に加えて鉄鉱石やFeOOHを添加して用いることにより分解油中の塩素濃度も著しく低減し得た。また、原料中に脱塩素剤を混合投入することでFCC 廃触媒の長寿命化が図られる共に、分解油中の塩素分も 100ppm 程度の値を安定して維持することができる。

謝辞

本研究は福岡県リサイクル総合センターおよび、(社)プラスチック処理促進協会の援助によって実施された。ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) Catalytic Cracking of Waste Plastics-Catalytic Performance of Spent FCC Catalyst for Polyolefins Cracking-, K.Fujimoto, H.Tani, X.Li, 4th ISFR 予稿集, pp.119-122,(2007)
- (2) Catalytic Cracking of Waste Plastics-High Quality Oil Production from General Waste Plastics with Agitated Spent FCC Catalyst-, K.Fujimoto, H.Haga, H.Tani, T.Yamawaki, 4th ISFR 予稿集, pp.123-127,(2007)