

## 〈論文〉

## FCC 廃触媒利用接触分解による廃プラスチック材料再資源化の実証研究

佐藤 毅 夫<sup>1)</sup>, 織田 真人<sup>1)</sup>, 呉 倍 莉<sup>1)</sup>  
谷 春 樹<sup>2)</sup>, 藤 元 薫<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ㈱東芝 水・環境エンジニアリングセンター (〒105-8001 東京都港区芝浦 1-1-1  
E-mail: takeo7.sato@toshiba.co.jp)

<sup>2)</sup> 北九州市立大学 国際環境工学部 (808-0135 北九州市若松区ひびきの 1-1  
E-mail: fujimoto@env.kitakyu-u.ac.jp)

## 概 要

マテリアルリサイクルが困難で、大部分が埋立や焼却処分されている混合廃プラスチック等を、効率よく石油化学原料に転換できる「FCC 廃触媒利用接触分解」(北九州市立大学)を適用した実証研究を実施した。実証プラント(2t/日)では、大学のラボ装置及びベンチプラント(10kg/h)の運転データとシステム構成を基本設計根拠とし、スケールアップによりシステム設計と実証運転を実施した。この実証研究で、自動車シュレッダダスト他数種の材料の石油化学原料化が可能であることが実証された。また、実証プラントの運転条件と性能を把握した。

キーワード：廃プラスチック、油化、接触分解、石油化学原料

原稿受付 2011.4.27 原稿受理 2011.8.23

EICA: 16(2・3) 22-27

## 1. はじめに

本実証試験設備は、廃プラスチックを効率よく高純度の石油化学原料に変換する設備である。

従来マテリアルリサイクルに有効利用が困難な廃プラスチックを対象に、北九州市立大学が開発を進めてきた FCC (Fluid Catalytic Cracking, 石油の流動接触分解) 廃触媒を利用した接触分解の技術を使用している。実証研究は北九州市立大学において既に実験室規模で有効性が実証済みである本技術を適用し、実用規模の FAIS 実証プラント(処理量: 約 2 t/日)を試作し、プロセス性能ならびに事業性を確認・検証することを主な目的とした。

本実証設備では、さまざまな廃プラスチック材料

(マテリアルリサイクル (MR) 製品 (PP/PE 混合ペレット), MR 原料, 家電リサイクルプラ, 自動車シュレッダダスト (ASR)) の FCC 廃触媒利用接触分解による石油化学原料化が可能であることを実証した。実証試験設備の外観を Fig. 1 に示す。

## 2. システムの概要

## 2.1 実証設備概要

北九州市立大学でのラボ機, 及び 10 kg/h 規模小型ベンチプラントでの運転実績データ, システム構成を基本設計根拠とし, スケールアップにより実証プラント設備のシステム設計・試作を実施した。実証試験設備の概略フローは Fig. 2 に示す。



Fig. 1 Image of the 2 t/day-capacity demonstration plant

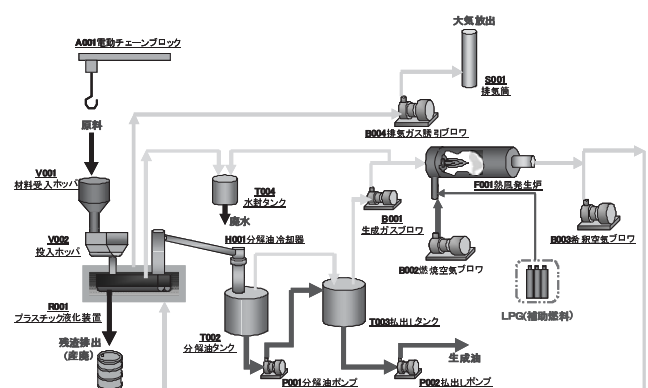


Fig. 2 The flow of the demonstration plant

実証プラント設備の能力及び連続運転目標は以下とした。

- ・処理能力：80 kg/h
- ・連続運転目標：24～48 時間

## 2.2 処理工程概要

### (1) 材料投入工程

プラスチック材料（荷姿：フレコンバック）を電動チェーンブロックを使用して材料受入ホッパに受け入れられる。材料は材料受入ホッパの投入口蓋閉止確認後、材料投入ホッパへと投入される。投入ホッパに受け入れられた材料はホッパ下部のスクリーンで定量的に送り出し、プラスチック液化装置に投入される。

### (2) プラスチック接触分解工程

プラスチック液化装置に投入された材料は炉内に設置されたパドルの回転によってあらかじめ充填されている触媒（FCC 廃触媒）及び消石灰（Ca(OH)<sub>2</sub>）と均質に攪拌混合され、希酸素（酸素濃度1%以下）の雰囲気下、高温（400℃～450℃）で一定時間流動させ接触分解し、分解ガス（約450℃）と残渣に分解される。分解ガスは後段の生成ガスブロウによって分解油冷却器へ送られる。

プラスチック液化装置は外熱式の接触分解炉で、加熱用熱源は、プラスチック材料の接触分解で発生する生成ガス（約30℃、分解油冷却器で凝縮されなかった可燃性ガス）を後段の熱風発生工程の熱風発生炉で燃焼させ発生した熱風をプラスチック液化装置の外被炉内に供給して熱源として利用する。

残渣は、プラスチック液化装置停止（材料供給停止）後、希釈空気ブロウ及び排ガス誘引ブロウで外気（常温）を循環することにより冷却される。希釈空気とは、運転中では、熱風発生炉で発生した熱風ガスをプラスチック液化装置へ移送する際に温度調整（750℃以下）する為に混合する外気（常温）であり、運転停止（プラスチック液化装置停止、熱風発生炉停止）後、外気を取り入れ、プラスチック液化装置を冷却する。残渣は冷却を確認後（50℃以下）プラスチック液化装置から排出する。

### (3) 分解油回収工程

プラスチック液化装置で発生した分解ガスは、分解油タンク上部に取り付けられた分解油冷却器へ送られ、約450℃から30℃まで冷却、凝縮した液体（油）は分解油タンクに保持される。分解油タンクに保持された分解油はその後、分解油ポンプにより払い出しタンクへ移送する。払い出しタンクに貯留された分解油は適宜、設備外に払出しポンプを使い払出す。

### (4) 熱風発生炉工程

分解油冷却器で凝縮されなかった生成ガスは、燃焼空気ブロウで送られた燃焼空気により熱風発生炉にて

安全に燃焼される。燃焼で得られる熱風は希釈空気ブロウで希釈し設定温度に調整された熱風として、プラスチック液化装置の加熱用として利用後、排気筒より大気へ放出する。

## 3. 実証試験の実施

### 3.1 実証試験材料

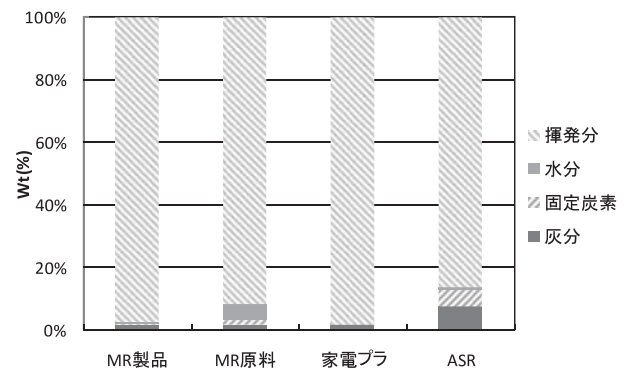
#### (1) プラスチック材料

今回使用したプラスチック材料の性状と成分分析については **Table 1** と **Fig. 3** に示す。実証試験は材料ごと個別に行った。

**Table 1** Material Characteristics

名称	MR 製品 *1	MR 原料 *2	家電プラ *3	ASR*4
組成	PP, PE : 99%	一般廃プラ	PP: 96-98%; PE, PS, ウレタン	PE: 9%; PP: 80%; EPDM: 7%; その他
形状	ペレット	ペレット	破砕物	破砕物
粒径 (mm)	6	7.5	20	20
かさ比重 (g/ml)	0.42	0.45	0.3	0.32
色	緑色	暗緑色	白	黒

- \*1 MR 製品：マテリアルリサイクル（Material Recycle）処理後の造粒品（ペレット）であり、主要組成は PE（ポリエチレン（Polyethylene））と PP（ポリプロピレン（Polypropylene））となる；
- \*2 MR 原料：テリアルリサイクル（Material Recycle）処理する前に、収集された一般廃プラスチックからの造粒品（ペレット）；
- \*3 家電プラ：ある程度選別された破砕物であり、主要組成 PP, PE, PS（ポリスチレン（Polystyrene））とウレタンとなる；
- \*4 ASR：自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue）；PP, PE のほか EPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）を含む。



**Fig. 3** Principal component analysis data of Materials

#### (2) 触媒等と消石灰

今回の実証試験で使用した FCC 廃触媒と消石灰について下記 **Table 2** に示す。FCC 触媒は、ゼオライトを主活性成分とする流動床接触分解触媒であり、石油の流動接触分解（FCC：Fluid Catalyst Cracking）プロセスで用いられる 40～80 μm の微粒子状に造粒された固体触媒である。本実証試験の FCC 廃触媒は製

**Table 2** Characteristics of Catalysts and Lime

名称	触媒	消石灰 (Ca(OH) <sub>2</sub> )
形状	粉体	粉末
粒径 (μm)	—	6~7
かさ密度 (g/mL)	0.6~0.9	0.4
色	灰色	白

油所で使用済みの FCC 廃触媒を利用した。消石灰 (Ca(OH)<sub>2</sub>) は市販品を使用した。

### 3.2 実証実験の方法

#### (1) 触媒等の投入

ラボ試験より、処理量に対して、触媒 5% を投入することによって、触媒の活性が十分確保されることが確認されたため、本設備処理目標 2 t/d に対して、触媒必要量は 100 kg/d となる。実証試験は最長 48 時間連続運転を実施する予定であるため、触媒は 200 kg あれば十分であるが、本設備プラスチック液化装置炉内パドルとスクリーによる触媒と材料の攪拌を行うことと投入したプラスチック材料の回転部への溶着を防止するため、触媒投入量はパドルとスクリー等の回転部が覆われる 1 t を投入した。触媒が多いことによる反応への影響はないことはラボ実験で検証済である。

最初に行った MR 製品以外は触媒初期活性を落とすため、前回試験にて利用した触媒を一部 (30%) 再利用して行った。触媒初期活性が高い場合は、分解油のガス化、軽質油化が進むことが北九州市立大学のラボ実験で分かっており、使用済み廃触媒と混合使用することにより、分解油の収率を高めることができると考えられる。また使用済み廃触媒の混合率は 30% とはラボ実験データに基づくものである。

また、消石灰の投入量について処理量の 4% 投入した。初期投入に加え MR 製品、MR 原料については材料フレコンバッグ投入ごとに消石灰を同時投入していたが、運転中に投入ホップスクリー部で水分結露等が原因と見られる消石灰の固着により投入不良を起こしたため、家電プラスチック・ASR では運転中の消石灰同時投入は行わず、必要量を触媒と同時に初期投入した。

初期投入の触媒・消石灰フレコンバッグを電動チェーンブロックで受入ホップに移送し、材料投入ホップ投入スクリーによりプラスチック液化装置へ投入し、液化装置本体のパドル・スクリーにより消石灰・触媒を混合攪拌した。

#### (2) 昇温運転

初期に投入したプラスチック液化装置内被炉内の触媒・消石灰を熱風発生炉で LPG を燃料として燃焼し、発生した熱風を液化装置外被炉内に供給し、昇温した。

昇温目標温度は、ラボの結果をもとに材料毎に変更した。

#### (3) 材料投入運転

昇温目標温度到達後、材料フレコンバッグを電動チェーンブロックで受入ホップに移送し、材料投入ホップ投入スクリーによりプラスチック液化装置へ投入した。液化装置本体パドルは 15 rpm、本体スクリーは 23 rpm にて固定速とし、投入ホップスクリー回転数を可変することにより投入量を制御した。

以後、投入ホップ貯留容量減少後 (レベルスイッチにて確認)、受入ホップ貯留材料を材料投入ホップへ投入し、材料を連続供給した。

材料投入を開始し、生成ガスが発生した後は、プラスチック液化装置への安定した熱源を確保するため (プラスチック液化装置炉内の触媒温度が常に一定であること)、プラスチック液化装置炉内触媒温度によって熱風発生炉の炉内温度、熱風量、希釈空気量の制御を行った。

#### (4) 分解油抽出

分解油タンクに一時貯留された油は水分をタンク下部ドレンより抜きながら、一定量ごとに抽出シタンクに移送し、ローリーへと抽出シを行った。ローリーへの抽出シ・各配管ドレンはそのつど計量し記録した。

運転終了後、各タンク下部や油配管の残油についても抜き出し、計量し記録した。

#### (5) 焼切り運転

所定の処理量を投入後、投入ホップ内の材料が無くなり、生成ガス量が低下したときより、プラスチック液化装置炉内温度を上げ、触媒内の残材料の焼切り運転を行った。分解ガス冷却器入口温度が昇温完了時の材料投入前の温度である 200℃ 以下となることを目安とし、2~2.5 時間程度行った。

#### (6) 冷却

焼切り運転終了後、自然冷却を行い、一定時間経過後に熱風発生炉燃焼空気ブロワ・希釈空気ブロワにより外気を液化装置外被炉内へ送風し冷却した。

#### (7) 残渣排出

冷却完了後、プラスチック液化装置下部より、ドラム缶に残渣を全量排出し、計量・記録した。

#### (8) プラスチック液化装置点検口・分解ガス配管開放確認

MR 製品・ASR 冷却完了後には、プラスチック液化装置本体点検口を開放し、残渣が残った状態と排出した内部状態の確認を行った。

プラスチック液化装置から分解ガス冷却器までの分解ガス配管についても、初回 MR 製品以外については配管を開放し内部状態の確認・清掃を行った。

## 4. 結果と考察

### 4.1 物質収支

各運転結果より、下記 Fig. 4 に各材料による運転後の物質収支を示す。

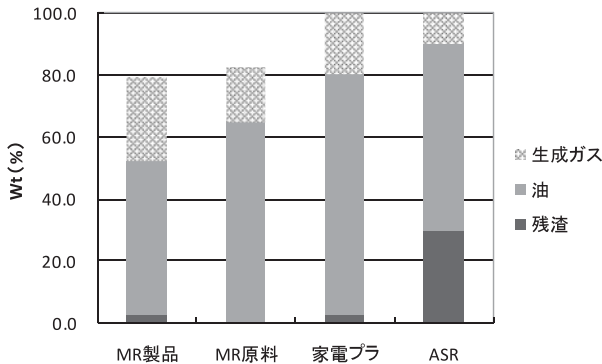


Fig. 4 Material balance of various materials

MR 製品、MR 原料の実証試験では、試験初期段階であり、残渣や分解油等が装置に滞留する可能性があり、物質収支は100%未満となった。家電リサイクルプラの場合では、最も高い油の収率約77%を得た。ASRの場合を除いて、各プラを処理した後の残渣の割合が3%未満であり、少なかった。ASRの場合では、材料中に非プラスチック性のものが多く含まれたため、残渣の割合が約30%で多かった。Fig. 3に示しているようにASR材料中に灰分と固定炭素が他より多く含まれることが考えられる。また、材料中のプラスチック (PP, PS, PE) の割合が高い場合は、より高い油収率を得ることが分かった。

### 4.2 油質

#### (1) 炭素数分布

各材料の分解油中の炭素分布を Fig. 5 に示す。

北九州市立大学のラボ機と実証機<sup>1)</sup>から得られた分解油組成に大きな差は見られない。

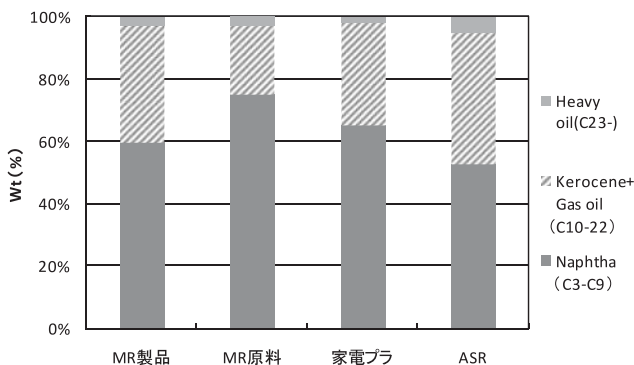


Fig. 5 Production of oil products by using various materials

各分解油中の成分内訳を Fig. 6 に示している。各分解油中に50%以上のナフサ相当の成分が含まれることが分かった。また、GC分析からこのナフサ相当の留分はC<sub>8</sub>の芳香族炭化水素であるエチルベンゼンを主とする一環の芳香族炭化水素を豊富に含有している事も明らかとなった。ASR材料中には非プラスチック成分 (繊維, ゴム等) が多く含まれるが、ナフサ相当分解油が収率50%以上で得られた。家電リサイクルプラの場合、プラスチック (PP, PE, PS) の割合が高い方がナフサ相当の分解油の割合がより高いことが分かった。

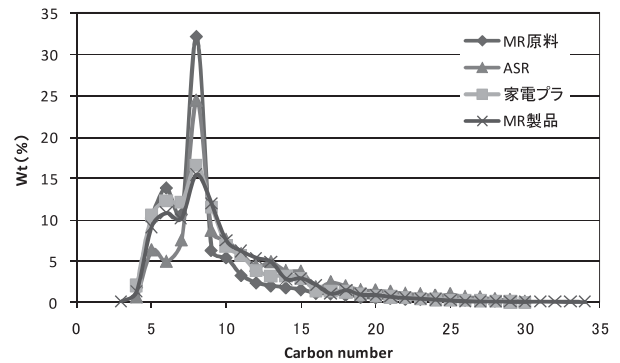


Fig. 6 Distribution of carbon contained in reclamation oil by using various materials

#### (2) 蒸留曲線

分解油の蒸留曲線を Fig. 7 に示す。

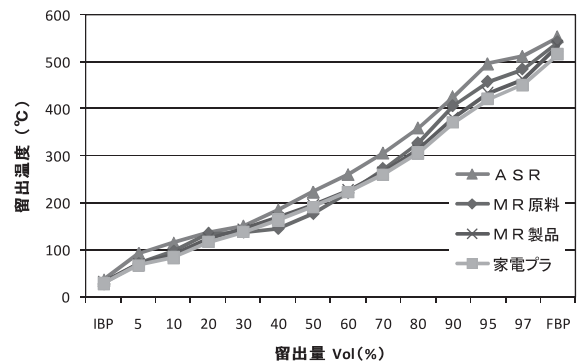


Fig. 7 Distillation curve of oil products by various materials

それぞれの分解油は約550℃前後で、全て留分が留出することが分かった。蒸留曲線には大きな違いは見られないものの、ASRは全体的に他の材料に比べ留出がより高温であり、分解油に重質成分が多い事が分かる。

FCC 廃触媒を利用したプラスチックの接触分解の場合、無触媒熱分解に比べ、ワックス分がほとんどなく常温でさらさらした液体の分解油であった<sup>1)</sup>。

#### (3) 塩素

材料と分解油中の塩素濃度は Table 3 に示している。今回は比較的塩素含有量の少ない材料を使用したものの、各分解油中の塩素分はいずれも100ppm以

下となり、分解油の品質に影響がない。これは、消石灰により中和されることで無機塩素として固定化され、除去されたものと考えられ、FCC 廃触媒と消石灰の併用による脱塩素法は実証レベルでも有効であることが明らかとなった。

Table 3 Chlorine content of reclamation oil

	材料中	分解油 (ppm)
MR 製品	0.48%	42
MR 原料	0.32%	30
家電プラ	0.01%	8
ASR	0.82%	86

### 4.3 生成ガス

生成ガスの発熱量と材料の発熱量を比較した (Fig. 8)。材料の発熱量が高いほど、生成ガスの発熱量が高くなる可能性があると考えられる。家電リサイクルプラの場合は、生成ガスの総発熱量は  $86473 \text{ kJ/m}^3$  であり、都市ガスの発熱量の約 2 倍である。本設備では、

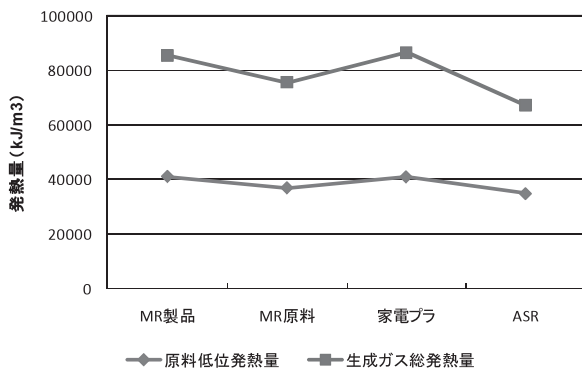


Fig. 8 Calorific value of raw material and gaseous products

生成ガスを燃焼させ、プラスチック液化装置の熱源として使用するため、高発熱量のガスが生成した場合は、補助燃料 (都市ガス, LPG 等) の使用量が少なく、運転コストが低減できる。

生成ガスの組成を Fig. 9 に示している。炭化水素ガスのほか、水素が 10~20% 生成したことが分かった。

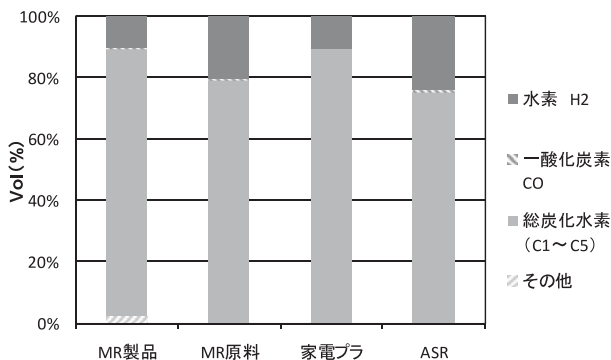


Fig. 9 Production of gaseous products by using various materials

### 4.4 設備点検結果

本実証試験後のプラスチック液化装置点検口よりの内部確認では、コーキングなどは見られず、本装置にて攪拌・分解が問題なく行われていることが確認された。

### 4.5 ASR 処理の課題

本実証試験では、自動車シュレッダーダスト (ASR) からの油生成も本実証設備で実証した。材料投入 22 時間 (平均処理能力約  $100 \text{ kg/h}$ ) の連続運転が達成でき、ナフサ相当分解油が収率 50% 以上で得られた。

しかし、ASR 材料に非プラスチック性のもの (ゴム, 繊維等)、また水分が多く含まれており、それらは低い温度 ( $100\sim 300^\circ\text{C}$ ) で分解、または蒸発するため、分解反応 (吸熱)、及び水分の蒸発潜熱として供給熱量が多く必要になる事が分かった。熱風炉方式の場合には、非プラスチック性のものを多く含む材料を処理すると、補助燃料 (LPG 等) が多く必要となり、運転コストが多少高くなる。そのため、非プラスチック性のものを多く含む材料を処理する場合には、前処理での選別についても検討が必要であると考えられる。

ASR 材料中に非プラスチック成分 (繊維, ゴム等) が多く含まれるが、ナフサ相当分解油が収率 50% 以上で得られた。しかし、材料中のウレタンなど含窒素プラスチックは分解により、生成ガス中にアンモニア、分解油中にアニリン等の有機窒素化合物を与えるため、それらの除去処理等が必要と考えられる。

## 5. ま と め

- ① 本実証設備で、廃プラスチック (マテリアルリサイクル (MR) 製品 (PP/PE 混合ペレット)、MR 原料、家電リサイクルプラ、自動車シュレッダーダスト (ASR)) の FCC 触媒利用接触分解による石油化学原料化が可能であることが実証された。
- ② 本設備のプラスチック液化装置 (パドル式分解炉方式) は炉内のコーキング、付着などの現象が見られなかったことより、触媒と材料を十分攪拌・熱分解を促進させており、本プロセスに適合することが実証された。
- ③ 北九州市立大学のラボ機と実証機から得られた分解油組成に大きな差は見られない。各分解油中に 50% 以上のナフサ相当の製品が得られることが分かった。FCC 廃触媒を利用したプラスチックの接触分解の場合は無触媒熱分解に比べ、ワックス分がほとんどなく常温でさらさらした液体の分解油であった。
- ④ プラスチック材料中プラスチックの割合 (比

率)が高いものほど(例えば家電リサイクル廃プラの場合),カロリーの高い生成ガスが生成される。本設備は熱風発生炉で生成ガスを燃焼し,プラスチック液化装置へ熱を供給する方式となっているため,カロリーの高いガスの利用によって,補助燃料LPGの使用量を減らせることが確認された。また,材料の組成(水分,灰分,揮発分,固定炭素,カロリー)により,生成ガスのカロリーをほぼ推算できると考えられる。

## 6. 謝 辞

本プロジェクトは経済産業省「平成21年度産業技術研究開発委託費(プラスチック高度原料化技術開発

事業)」に採択をいただき, (財)北九州産業学術推進機構(FAIS)を管理法人とし,北九州市立大学,(株)東芝,JX日鉱日石エネルギー(株),(株)イマナガを研究実施機関とする委託研究で本事業を実施した<sup>2)</sup>。

## 参 考 文 献

- 1) 谷 春樹, 村上弥生, 芳賀裕之, 藤元 薫: 廃 FCC 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, プラスチックリサイクル化学研究会 第13回討論会予稿集, pp. 73-74 (2010)
- 2) 経済産業省産業技術環境局: 「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」成果報告書, 経産省平成21年度産業技術研究開発委託費(プラスチック高度原料化技術開発事業) (2010)

# Development on The Demonstration Plant of Waste Plastics Decomposition to Petrochemical Feedstock

Takeo Sato<sup>1) †</sup>, Masato Oda<sup>1)</sup>, Beili Wu<sup>1)</sup>  
Haruki Tani<sup>2)</sup> and Kaoru Fujimoto<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Toshiba Corporation, Water&Environmental Engineering Center

<sup>2)</sup> The University of Kitakyushu, Faculty of Environmental Engineering

† Correspondence should be addressed to Takeo Sato :  
(Toshiba Corporation, Water&Environmental Engineering Center  
E-mail : takeo7.sato@toshiba.co.jp)

## Abstract

Landfill or incineration is the most popular method to dispose the waste plastics which are difficult to be recycled by material recycling (MR). To recycle these plastics efficiently development on the demonstration plant of waste plastics decomposition to petrochemical feedstock by Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst was carried out. The 2 t/d-capacity plant was established based on the data obtained from the 10 kg/h experimental equipment by the University of Kitakyushu. Various of waste plastics including automobile shredder residue (ASR) are demonstrated that they are fully possible to be recycled as petrochemical feedstock. We also evaluated the working performance of the plant.

**Key words :** waste plastic, oil reclamation, fluid catalytic cracking, petrochemical feedstock