



# 日産自動車株式会社 ASR 油化技術開発 報告書

環境エネルギー株式会社

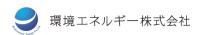




# 目 次

1.	第1章	ASR 油化 ·······	1
2.	第2章	水素化処理 ••••••	27
3.	第3章	禁止物質無害化検証 ••••••	77
4.	第 4 章	ASR のリサイクルに関する LCA 及び	
		総合評価	95





# 第1章 ASR油化

#### 1. 目的

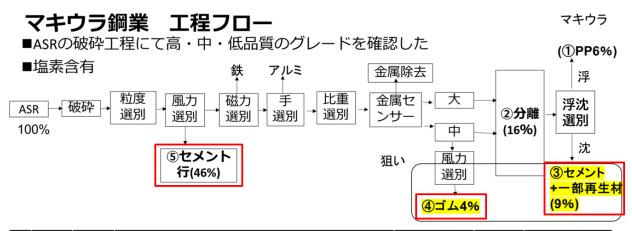
本委託事業の目的は、自動車から回収する廃プラスチックからケミカルリサイクルにより再生樹脂を開発することの技術的有用性、ビジネス上の可能性を検討することである。自動車シュレッダーダスト ASR (Automobile Shredder Residue) の破砕工程において、各種選別装置、方法により選別された検体のうち、産業廃棄物として処理されている検体を対象とし、油化した時のマテリアルバランス、ガスクロマトグラフィーによる生成油中の留分割合および生成油に含まれる主要元素の濃度に及ぼす影響を調べた。

#### 2. 検体の選別方法

図1にASR 破砕工程フローを示す。ASR 破砕工程において選別された検体①~⑤は、各検体の素材に応じ、手選別により大別した。これらの検体のうち、今回、対象とした検体は、③:PSP 浮沈選別後、沈み、④:PPP 選別、ゴム系、⑤:PPP 選別、ウレタンである。

表1に当該工程フローにて選別された検体組成、割合一覧を示し、表2に今回、対象とする3種類の検体の破砕工程における回収割合に準拠し、算出した3種類の検体の含有割合を示す。

図 2 に大別した各検体の外観を示す。図 2 (a)は検体③: PSP 浮沈選別後、沈み、(b)は検体④: PPP 選別、ゴム系、(c)は検体⑤: PPP 選別、ウレタンである。



	品質	収率	材料	油化	3(狙い)	値段	塩素含有
1		6%	PP (90%~)	-	5	高	無
2	中-上	-	PP(約40%)+PE,PS,アクリルなど(約60%)	-	3	-	無
3	中-中	9%	熱硬化性樹脂(エポキシ)PE,PS,アクリル(90~%)	0	1	安	有(中)
4	中-下	4%	ゴム(PVC,ブタジエンゴム,ウレタンゴムなど)	0	2	安	有(多)
(5)	低	46%	ウレタン(発泡性)・PVCなど(16%) 、タルク(30%)	0	4	安	-

:2023年度, 実施検体





# 表 1 ASR 破砕工程フローにて選別された検体組成、割合一覧

検 体	用途	組成等	割合 [%]	価値	備考
1	再生PP	PP	≧90	有価	PSP浮沈選別後, 浮き
2	再生PP 選別前原料	PP	約40	有価	PSP浮沈選別前,粉砕後
	医が削尿科(ミックスプラ)	PE, PS, PMMA等	約60	1月1121	PSP序况选列制,切件该
3	再生PP 選別残渣 (浮沈選別 : 沈降物)	熱硬化性樹脂 (エポキシ), PE, PS, PMMA	≧90	産廃	PSP浮沈選別後, 沈み 配線あり
4	再生PP 選別前原料 (ゴム・ウレタン)	ゴム (PVC, ブタジエンゴム, ウレタンゴム等)	情報 なし	産廃	PPP選別, ゴム系 配線, 金属魂あり
		ウレタン(発泡性)	54		
5	風力選別 (軽質ダスト)	PVC等	16	産廃	PPP選別,ウレタン 木片あり
		タルク	30		

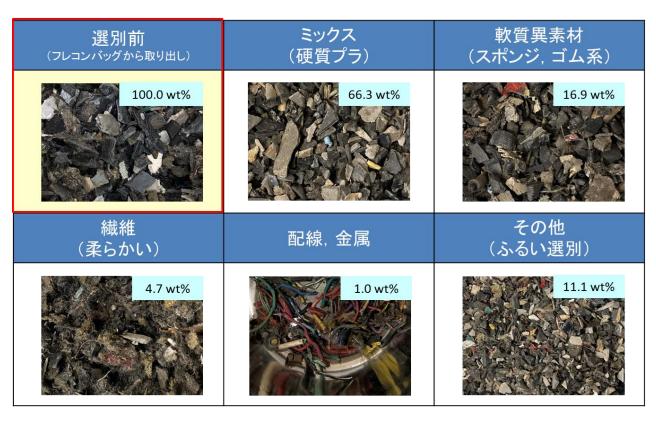
:2023年度, 実施検体

表 2 対象とする 3 種類の検体の破砕工程における回収割合に準拠し、 算出した3種類の検体の含有割合

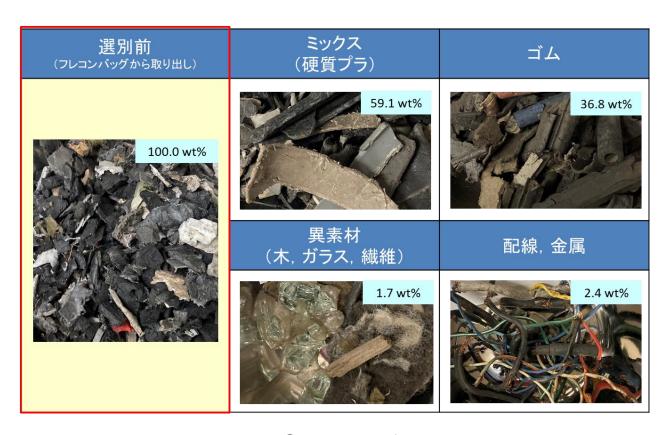
検体	用途	組成等	割合 [%]	価値	破砕工程 割合 [%]	3検体含有 割合 [%]
1	再生PP	PP	≧90	有価	6	_
2	再生PP 選別前原料	PP	約40	有価	16	_
	送が削尿料(ミックスプラ)	PE, PS, PMMA等	約60	1月12世	10	_
3	再生PP 選別残渣 (浮沈選別:沈降物)	熱硬化性樹脂 (エポキシ), PE, PS, PMMA	≧90	産廃	9	15.2
4	再生PP 選別前原料 (ゴム・ウレタン)	ゴム (PVC, ブタジエンゴム, ウレタンゴム等)	情報 なし	産廃	4	6.8
		ウレタン(発泡性)	54			
⑤	風力選別 (軽質ダスト)	PVC等	16	産廃	46	78.0
		タルク	30			







(a) 検体③:PSP 浮沈選別後、沈み

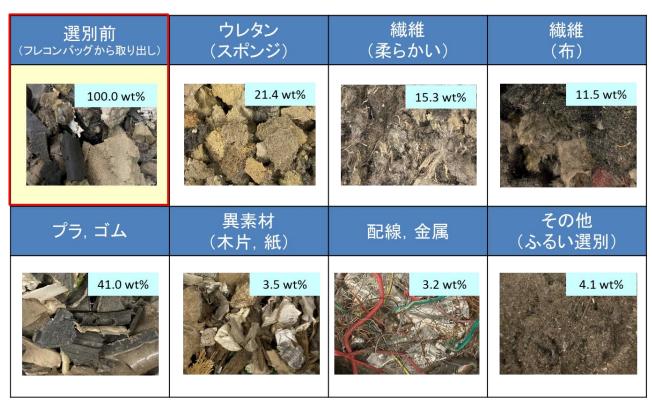


(b) 検体④: PPP 選別、ゴム系

図2 検体の外観







(c) 検体⑤: PPP 選別、ウレタン

図 2(続き) 検体の外観

#### 3. 実験装置および方法

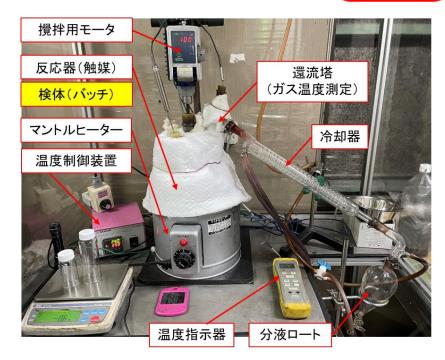
2022年度の「自動車廃プラスチック油化技術の開発」事業において、油化実験に供した装置は、研 究開発用に使用しているラボ油化実験装置(ラボ装置と称す)であった。今回、2023年度の事業にお いて、1日あたりの採油量を多く確保するため、「ラボ装置」と「パイロット油化装置」との間に位置 づけられている、ベンチ油化機(ベンチ機と称す)を使用し、油化を実施した。2023年度の事業は、 2022 年度の継続事業であり、採油装置が異なることによる油の収率、油の性質、性状が異なると、参 考にできないこと、比較が必要になった際、それが困難になることが懸念される。そこで、先ず、同 一検体、同一触媒条件において、ラボ装置とベンチ機を使用した時のマテリアルバランス、GC-FID クロマトグラム、生成油の留分割合に及ぼす影響を調べた。

#### 3.1 実験装置

#### 3.1.1 ラボ装置

図3にラボ装置の外観を示し、図4にラボ装置の概略を示す。油化は、事前に検体を反応器内に規 定量入れるバッチ方式を採用した。図3、図4より、触媒、熱媒体、検体を反応器に入れ、マントル ヒーターで加温した。反応器の内部温度は、マントルヒーターと反応器の間に入れた熱電対温度計に より計測する外部温度により、過昇温しないように温度制御装置で制御し、反応器の内部温度が 10分 間に数℃上昇するように緩やかに昇温した。検体が溶融し、攪拌用モータで連続攪拌ができるように なるまで、攪拌用モータの機能による正、逆回転の繰り返し操作により、反応器内の触媒、熱媒体、

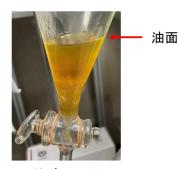








反応器内 (バッチ:検体充填)



分液ロート(生成油)

図3 実験装置(ラボ装置)外観

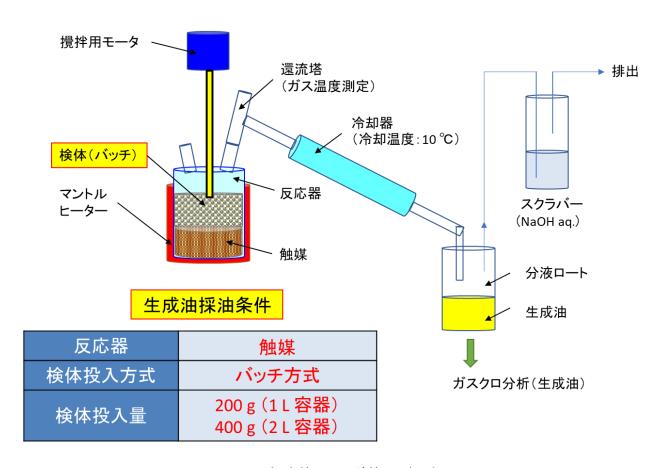


図4 実験装置(ラボ装置)概略





検体を攪拌させた。連続攪拌時、攪拌翼の回転数は、約 100 rpm で一定とした。反応器内の検体が溶 融し、発生したガスは還流塔部を上昇し、冷却管に流入する。 冷却管は、10 ℃の冷水を循環させてお り、検体から発生したガスが冷却され、凝縮し、油が分液ロートに溜まり、10分毎に採油した。

#### 3.1.2 ベンチ機

図 5 に油化実験装置(ベンチ機)の外観を示し、図 6 に油化実験装置(ベンチ機)の概略を示す。 基本仕様は、先述したラボ装置と同じである。油化は、ラボ装置と同様、事前に検体を反応器内に規 定量入れるバッチ方式を採用した。図 5、図 6 より、触媒と検体を交互の層になるように反応炉に入 れ、ヒーターで加温した。反応炉の内部温度は、ヒーターの温度を制御することにより、ラボ装置と 同様、反応器の内部温度が 10 分間に数℃上昇するように緩やかに昇温した。検体が溶融し、攪拌用 モータで連続攪拌ができるようになるまで、攪拌用モータを時々、手回しにより攪拌した。連続攪拌 時、攪拌翼の回転数は、周波数の設定により、約 90 rpm で一定とした。反応炉内の検体が溶融し、 発生したガスは還流塔部を上昇し、ラボ装置の冷却管に相当する熱交換器に流入する。熱交換器は、 10 ℃の冷水を循環させており、検体から発生したガスが冷却され、凝縮し、油が油回収タンクに溜ま り、15 分毎に採油した。

#### 3.2 マテリアルバランス:物質収支の定義

検体を油化した際、検体投入量に対する生成油量、油化後の残渣量、排出されるオフガス量の割合 を知ることが重要であり、次に記す算出式により算出(オフガス量率は推計)した。

なお、生成油収率(液収率)は、後述する生成油の留分;ナフサ、ガソリン(炭素数: $C_5 \sim C_{12}$ )、 灯油、軽油(炭素数: C<sub>13</sub>~C<sub>24</sub>)、重油(炭素数: C<sub>25</sub>~)のように、液体;油を全て合わせた油の収 率であり、この生成油収率の高さで評価することが重要である。

- (1)生成油収率=(生成油量(水分含む)/検体投入量)×100
- (2)残渣率=(反応器内残渣量:触媒等を除く/検体投入量)×100
- (3)オフガス量率(推計)=100-(生成油収率+残渣率)

#### 3.3 ガス採取器、検知管によるオフガス濃度の測定

ラボ装置、ベンチ機により検体を油化した際、発生すると思われるオフガス濃度を数種類、ガス採 取器を用いて簡易的に測定した。ガス採取器にて測定するオフガスは、塩化水素、シアン化水素、ア ンモニアの3種類とした。

図7にガス採取器の外観、仕様を示し、図8にアンモニアを一例とし、検知管の外観、仕様を示す。 オフガス濃度は、ラボ装置において、図3、図4に示す冷却管と分液ロートの間の分岐管に接続され たビニールホースからガス採取器、検知管を用いて測定した。ベンチ機において、図 5、図 6 に示す スプレー管上部の蓋に取り付けた配管を介したビニールチューブに挿入し、ガス採取器、検知管を用 いて測定した。オフガス濃度を測定する際の反応器内部温度は、ガス温度が最も高くなる温度帯域を 網羅するため、370 ℃付近、400 ℃付近、420 ℃の3条件とした。

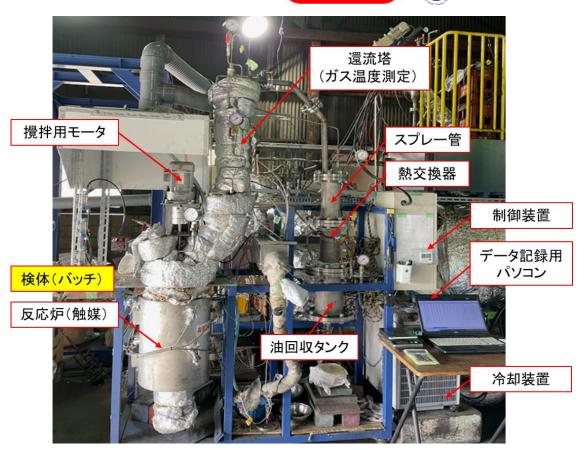


図5 実験装置(ベンチ機)外観

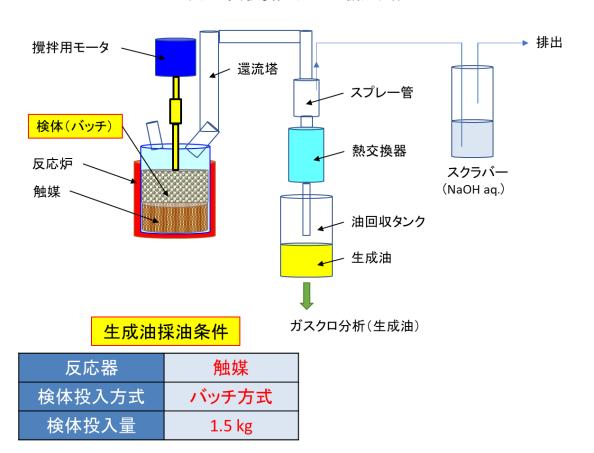


図 6 実験装置(ベンチ機)概略



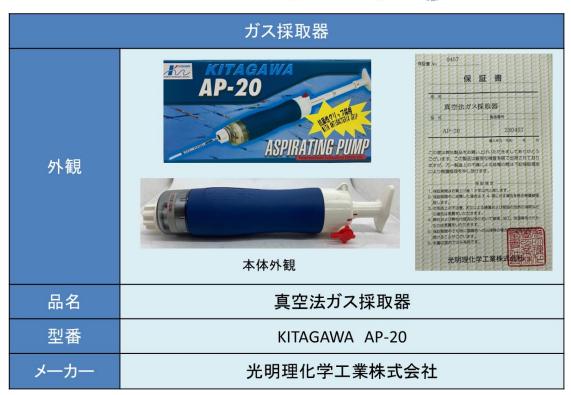


図 7 ガス採取器(検知管)本体の外観、仕様

	検知管									
外観	Tube No.105SM アンモーア 0.1-1.096 10回分 LoNo.174033 冷器所保存  現明に生まる場合の の電影の中央はある。20 1215-200 は 2002(11)	Tube No.105SA アンモニア 0.5-1096 10個分 LoNo.139062 治理所保存 光明原を学工業技会社 TTLE Set 2000 General Annual Set 2000 General Set 2000 Gen								
品名		アンモニア								
型番	Tube No. 105SM	Tube No. 105SA	Tube No. 105SH							
測定レンジ	0.1 – 1.0 %	0.5 – 10 %	0.5 – 30 %							
メーカー	光									

図8 検知管の外観、仕様(一例:アンモニア)





#### 3.4 分析方法

生成油のGC分析は、自社所有のガスクロマトグラフ(島津製作所製、GC-2014)を用いて実施し た。生成油の元素分析は、外部の分析機関:一般社団法人 日本海事検定協会に依頼し、禁止物質の残 留濃度の分析は、外部の分析機関:ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社に依頼した。 表3に生成油の元素分析項目、試験方法一覧を示し、表4に無害化検証実験の対象となる禁止物質名 一覧を示す。

生成油の GC 分析:環境エネルギー株式会社、福山本社にて実施

生成油の元素分析:一般社団法人 日本海事検定協会に依頼

禁止物質の残留濃度の分析:ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社に依頼

表 3 生成油の元素分析項目、試験方法一覧

分析項目	試験方法	単位
密度(15℃)	JIS K2249-1	g/cm <sup>3</sup>
引火点	JIS K2265-1	°C
動粘度(30℃)	JIS K2283	mm²/s
流動点	JIS K2269	°C
残留炭素分	JIS K2270-2	mass %
灰分	JIS K2272	mass %
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm
無機塩素	水抽出-イオンクロマトグラフィー	mass ppm
全塩素	ASTM D5808	mass ppm
硫黄分	JIS K2541-6	mass ppm
窒素分	JIS K2609	mass ppm
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm
酸素分	CHOコーダ	mass %
水分	JIS K2275-3	mass ppm
蒸留点	JIS K 2254(常圧蒸留)	°C
рН	JIS Z 8802	-
臭素	燃焼イオンクロマトグラフィー	mass ppm
ケイ素 (Si)	ICP(発光分光分析法)	mass ppm





#### 表 4 無害化検証実験の対象となる禁止物質名一覧

禁止物質名 (略称)	CAS No.	用途	定量下限値 [ppm]
HBCDD	25637-99-4 etc	難燃剤 (臭素系)	10
Deca-BDE	1163-19-5 etc	難燃剤 (臭素系)	10
TCEP	115-96-8	難燃剤 (塩素系)	100
Trixylyl phosphate TXP	25155-23-1	難燃剤 (リン酸系)	100
ВВР	85-68-7	可塑剤 (フタル酸系)	50
DMEP	117-82-8	可塑剤 (フタル酸系)	100

#### 4. 実験結果および考察

2022 年度の油化事業は、ラボ装置を用いて ASR 検体を油化した。2023 年度の油化事業において、 採油効率、すなわち、反応器に1回あたりの投入検体量を多くするため、ベンチ機による油化を予定 した。油化装置の仕様がほぼ同じ、方法が同じ場合においても、マテリアルバランス、生成油の性状 に違いが生じることが懸念されたため、先ず、ラボ装置とベンチ機による違いの有無を確認した。

#### 4.1 ラボ装置のマテリアルバランス

ラボ装置は、反応器の容積が1Lと2Lの2種類あり、1回あたりの採油量を増やす場合、2Lの 容器を使用するが、触媒と検体の容積比(質量比)が同じ場合においても、反応器の容積の違いによ る攪拌状態の違いが生じ、マテリアルバランス、生成油の性状に影響することが懸念される。そこで、 反応器の容積の違いが、マテリアルバランスに及ぼす影響を調べた。

検体の標本;サンプリングの影響の確認も踏まえ、反応器の容積が 2Lの場合、6回の油化を行い、 同1Lの場合、5回の油化を行い、マテリアルバランスの算術平均値により判断した。

表 5 にラボ装置を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時のマテリアルバランスを示す。表 5 (a)は、反応器の容積が 2 L の場合、(b)は、同 1 L の場合である。

表 5 (a)より、反応器の容積が 2 L の場合、生成油(油のみ)収率は、最低 37.3 %、最高 44.3 %で あり、数 %の違いである。残渣率は、最低 36.7%、最高 41.3%であり、数 %の違いである。これら、 生成油(油のみ)収率、残渣率の最低率、最高率とも、外れ値的な要素はなく、他のマテリアルバラ ンスは、これらに近い率、または、これらの率の間に分布しており、検体の標本;サンプリングの違 い、各油化時の機器のセッティング時の違いが起因しているものと思われる。



表 5 (b) より、反応器の容積が 1 L の場合、同 2 L の場合と同様に検討すると、生成油(油のみ)収率は、最低 38.3 %、最高 42.2 %であり、数%の違いである。残渣率は、最低 30.1 %、最高 37.2 %であり、数%の違いである。生成油(油のみ)収率、残渣率とも、反応器の容積が 2 L の場合と同様の所見であり、各油化時のマテリアルバランスの違いは、結果を議論する上で特に問題なしと判断し、反応器の容積が 2 L、1 L の場合の各結果の算術平均値により、両者の比較を行う。

表 6 にラボ装置の反応器の容積がマテリアルバランスに及ぼす影響を示す。表 6 より、反応器の容積が 2 L の場合の生成油(油のみ)収率の算術平均値は 41.0 %であり、1 L の場合、40.3 %である。また、残渣率は、反応器の容積が 2 L の場合、38.5 %であり、1 L の場合、34.1 %であり、ラボ装置の反応器の容積の違いによるマテリアルバランスの影響は、ほとんどないことがわかる。

#### 表 5 マテリアルバランス(ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)

#### (a) 反応器の容積:2 L

マテバラ [	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	平均	
	油	41.8	37.3	42.9	36.6	43.1	44.3	41.0
①生成油収率	水分	11.4	12.6	11.1	13.6	10.8	10.8	11.7
	油+水分	53.2	49.9	54.0	50.2	53.9	55.1	52.7
② 残渣率		37.6	39.4	38.3	41.3	37.8	36.7	38.5
③ オフガス量率		(9.2)	(10.7)	(7.7)	(8.5)	(8.3)	(8.2)	(8.8)
④ 比重 [-]		0.824	0.829	0.815	0.833	0.813	0.811	0.821

#### (b) 反応器の容積:1 L

マテバラ	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	平均	
	油	40.7	38.3	42.2	41.1	39.2	40.3
① 生成油収率	水分	13.2	16.7	14.0	13.9	13.3	14.2
	油 + 水分	53.9	55.0	56.2	54.9	52.5	54.5
② 残渣率	30.1	34.2	35.4	33.8	37.2	34.1	
③ オフガス量率	(16.0)	(10.8)	(8.4)	(11.2)	(10.3)	(11.4)	
④ 比重 [-]	0.825	0.825	0.823	0.813	0.813	0.820	





#### 表 6 ラボ装置の反応器の容積がマテリアルバランスに及ぼす影響

マテバラ [・	+ 0/1	反応器:2L	反応器:1L	平均(参考)
¥	W ( %)	No. 1~No. 6	No. 7~No. 11	干均(参有)
	油	41.0	40.3	40.9
①生成油収率	水分	11.7	14.2	12.9
	油+水分	52.7	54.5	53.8
② 残渣率		38.5	34.1	36.2
③ オフガス量率		(8.8)	(11.4)	(10.0)
④ 比重 [-]	0.821		0.820	0.820

#### 4.2 ベンチ機のマテリアルバランス

ラボ装置の場合と同様、検体の標本;サンプリングの影響の確認も踏まえ、また、水素化用油の採油を前提として 20 回の油化を行い、判断した。

表 7 にベンチ機を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時のマテリアルバランスを示す。ベンチ機は、1 回の油化が終了後、反応炉内の残渣を取り出す際、毎回、確実に取り出すことができず、反応炉内に残る残渣量が異なるため、油化毎の残渣率が大きく異なっている場合がある。したがって、ベンチ機の場合、主に生成油(油のみ)収率にて判断する。

表 7 より、生成油(油のみ)収率は、最低 31.0 %、最高 39.3 %であり、10 %弱の違いが見られるが、他の生成油(油のみ)収率において、最低率、最高率に近い値があるため、外れ値的な要素がなく、各々、算術平均値の計算から省く必要はないと判断する。20 回の油化中、12 回における生成油(油のみ)収率は、35 %前後であり、ベンチ機の生成油(油のみ)収率は、35 %程度であると判断できる。これは、10 回ずつの生成油(油のみ)収率の算術平均値(No.  $1\sim$ No. 10:35.2 %、No.  $11\sim$ No. 20:36.0 %)からも判断できる。

#### 4.3 ラボ装置とベンチ機におけるマテリアルバランスの比較

表8にラボ装置とベンチ機におけるマテリアルバランスの比較を示す。表8より、生成油(油のみ)収率は、ラボ装置;40.9%、ベンチ機;35.6%より、ベンチ機の方が若干(10%程度)、低くなっている。これは、実験装置外観にて示したように、ベンチ機は、ラボ装置より還流塔が長いため、還流量が増加することによる影響(詳細は、別小節にて後述)と考えられる。また、残渣率は、ラボ装置;36.2%、ベンチ機;34.7%であり、ほぼ同じである。

これらの結果より、ベンチ機の方が、生成油(油分のみ)の収率が若干低い程度であり、ラボ装置 とベンチ機におけるマテリアルバランスに大きな違いはないことがわかる。





### 表 7 マテリアルバランス(ベンチ機、触媒分解、検体③+④+⑤)

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No.10	平均
①油	31.7	33.3	35.3	34.9	36.3	35.3	35.1	38.0	36.1	35.8	35.2
①水	14.3	12.1	13.5	13.5	13.0	12.5	13.1	11.7	14.2	14.3	13.2
①収	46.0	45.5	48.7	48.4	49.3	47.8	48.3	49.7	50.3	50.1	48.4
②残	24.4	37.2	26.2	46.3	40.7	27.2	36.3	34.7	33.0	28.7	33.5
<b>③</b> ガ	(29.6)	(17.3)	(25.1)	(5.3)	(9.9)	(25.0)	(15.4)	(15.7)	(16.7)	(21.2)	(18.1)
4比	0.805	0.815	0.822	0.820	0.815	0.815	0.815	0.800	0.820	0.810	0.814
	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	平均
①油	393	383	36.6	33.0	31.0	32.7	36.1	38.5	38.4	36.3	36.0

	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	平均
①油	39.3	38.3	36.6	33.0	31.0	32.7	36.1	38.5	38.4	36.3	36.0
①水	12.6	13.1	12.7	13.8	14.5	13.8	13.0	13.1	12.6	12.9	13.2
①収	51.9	51.4	49.3	46.8	45.5	46.5	49.1	51.5	51.0	49.1	49.2
②残	35.8	28.2	49.6	18.9	29.8	29.6	47.1	37.6	37.1	44.9	35.9
③ガ	(12.3)	(20.4)	(1.1)	(34.3)	(24.7)	(23.9)	(3.9)	(10.9)	(11.9)	(5.9)	(14.9)
4比	0.815	0.810	0.815	0.805	0.815	0.815	0.805	0.810	0.805	0.810	0.811

①油:油のみ収率、①水:水分のみ収率、①収:生成油(油 + 水分)収率、

②残:残渣率、③ガ:オフガス量率(推計)、④比:比重

表 8 ラボ装置とベンチ機のマテリアルバランスの比較

マテバラ [	wt %]	* ラボ装置	* ベンチ機
	油	40.9	35.6
① 生成油収率	水分	12.9	13.2
	油+水分	53.8	48.8
② 残渣率		36.2	34.7
③ オフガス量率		(10.0)	(16.5)
④ 比重 [-]		0.820	0.813

\*各マテリアルバランスの算術平均値





#### 4.4 ラボ装置とベンチ機におけるガス採取器、検知管によるオフガス濃度の測定結果

表9にラボ装置とベンチ機におけるガス採取器、検知管によるオフガス濃度の測定結果を示す。表9より、酸性ガスである塩化水素、シアン化水素について、ラボ装置の塩化水素は、各反応器温度において検出されておらず、ベンチ機の塩化水素は、1ppm 程度であり、ほとんど検出されていない。シアン化水素は、ベンチ装置、ラボ装置とも、各反応器温度において検出されていない。

一方、塩基性ガスであるアンモニアについて、反応器温度により、濃度が異なるため、比較的高い反応器温度;400  $\mathbb C$ 、420  $\mathbb C$ に着目すると、ラボ装置の反応器の容積が 2L の場合、各反応器温度において濃度幅があり、100 ppm~700 ppm、概ね数 100 ppm 台である。ラボ装置の反応器の容積が 1L の場合、同 2L の場合と同じく、各反応器温度において濃度幅(1%前後~2%前後)があり、高くても 4.5%である。ベンチ機の場合、各反応器温度におけるアンモニアの濃度幅は、2%前後~3%前後である。

これらの結果から、酸性ガスである塩化水素、シアン化水素は、装置によらず、未検知(一部、1 ppm 程度)である傾向は、同じであることがわかった。また、塩基性ガスであるアンモニアは、ラボ装置の反応器の容積により、濃度が桁違いに異なる理由は不明であるが、ラボ装置、ベンチ機とも、高濃度であることがわかった。

#### 4.5 ラボ装置の GC-FID クロマトグラム

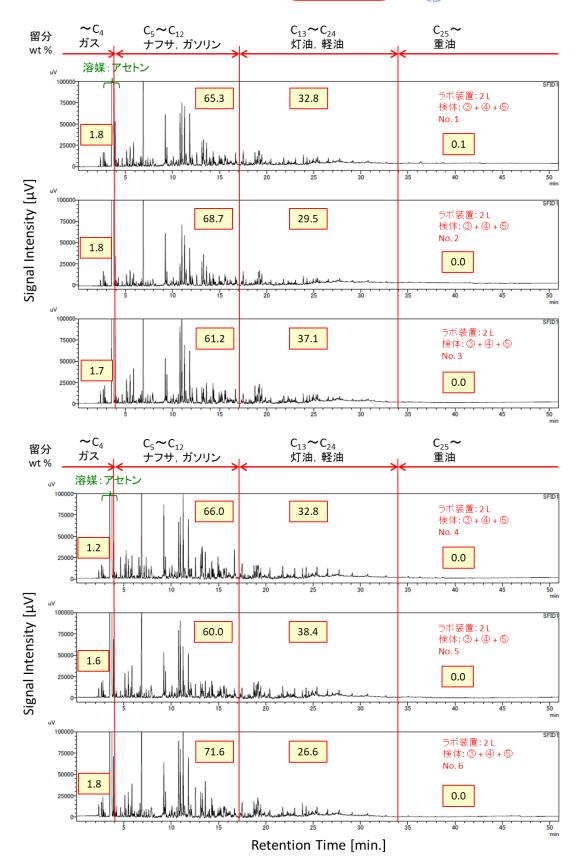
図 9 にラボ装置を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時の GC-FID クロマトグラムを示す。図 9 (a)は、反応器の容積が 2 L の場合、(b)は、同 1 L の場合である。

表 9 ラボ装置とベンチ機におけるガス採取器、検知管によるオフガス濃度の測定結果

オフガス濃度 ppm	反応器温度 ℃	ラボ装置 2 L容器	ラボ装置 1 L容器	ベンチ機
	370	N. D.	N. D.	1 未満 ~ 1
塩化水素 HCl	400	N. D.	N. D.	1未満
	420	N. D.	N. D.	1未満
	370	N. D.	N. D.	N. D.
シアン化水素 HCN	400	N. D.	N. D.	N. D.
	420	N. D.	N. D.	N. D.
	370	N. D. ~ 100	1.0 % ~ 2.0 %	2.5 % ~ 3.0 %
アンモニア NH₃	400	200 ~350, 700	1.0 % ~ 1.5 %, 4.5 %	2.5 % ~ 3.0 %
	420	100 ~600	0.5 % <b>~</b> 1.5 %, 2.0 %	2.0 % ~ 3.5 %

N. D.: 未検知

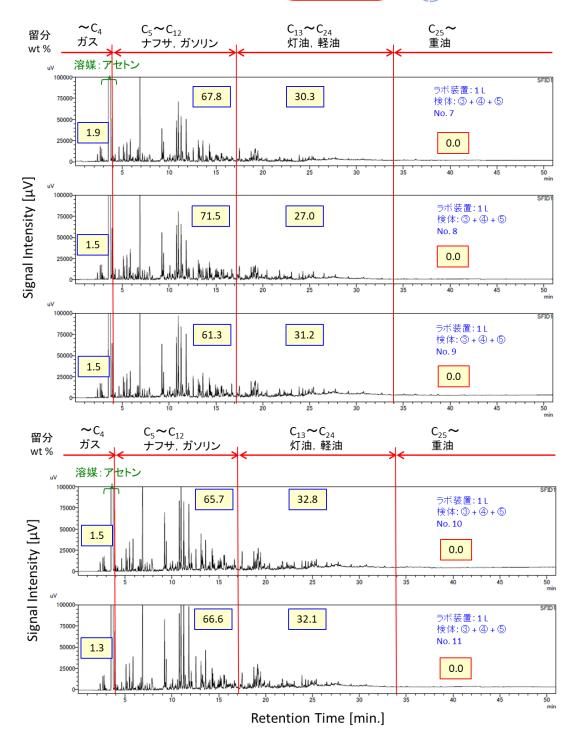




(a) 反応器の容積:2L

図 9 GC-FID クロマトグラム (ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)





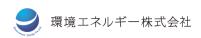
(b) 反応器の容積:1 L

図 9(続き) GC-FID クロマトグラム(ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)

図 9(a)より、反応器の容積が 2L の場合、保持時間に対するピーク高さの違いはあるが、視認できる範囲において、各油化時( $No.1\sim No.6$ )、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、各油化時における差異は、ほとんど見られない。

図 9 (b)より、反応器の容積が 1L の場合、一部、保持時間に対するピーク高さが、やや違う場合があるが (No. 10、No. 11)、同 2L の場合と同様、視認できる範囲において、各油化時 (No.  $7\sim$ No.





11)、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、各油化時によらず、ほぼ同じ油の性状であると言える。 図 10 にラボ装置の反応器の容積が GC-FID クロマトグラムに及ぼす影響を示す。図 10 より、視認できる卓越したピーク高さを含め、反応器の容積によらず、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、 生成油の GC-FID クロマトグラムに差異は、ほとんど見られない。この結果から、反応器の容積によらず、ほぼ同じ性状の油であることがわかる。

#### 4.6 ベンチ機の GC-FID クロマトグラム

図 11 にベンチ機を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時の GC-FID クロマトグラムを示し、図 12 に 20 回分の油を混合した油の GC-FID クロマトグラムを示す。

図 11 より、保持時間に対するピーク高さの違いは、若干あるが、視認できる範囲において、各油化時 (No.  $1\sim$ No. 20)、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、各油化時における差異は、ほとんど見られない。

図 12 より、20 回採油した各回の油(図 11)と、20 回採油した油を混合した油(図 12)のピーク値が現れる保持時間は同じであり、生成油の GC-FID クロマトグラムに差異は、ほとんど見られない。

#### 4.7 ラボ装置とベンチ機における GC-FID クロマトグラムの比較

図 13 にラボ装置とベンチ機における GC-FID クロマトグラムの比較を示す。図 13 より、視認できる卓越したピーク高さを含め、保持時間に対するピーク高さの違いはあるが、ラボ装置、ベンチ機と

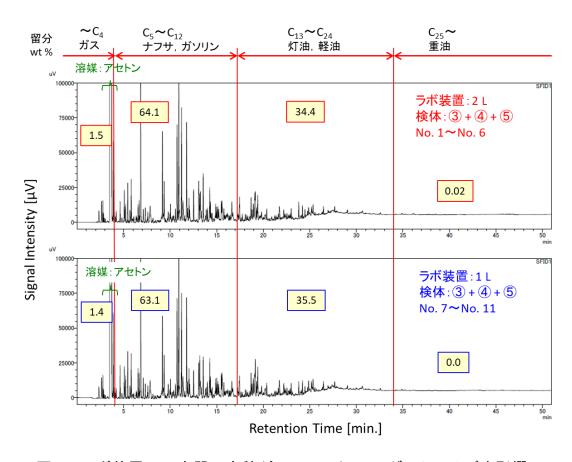


図 10 ラボ装置の反応器の容積が GC-FID クロマトグラムに及ぼす影響



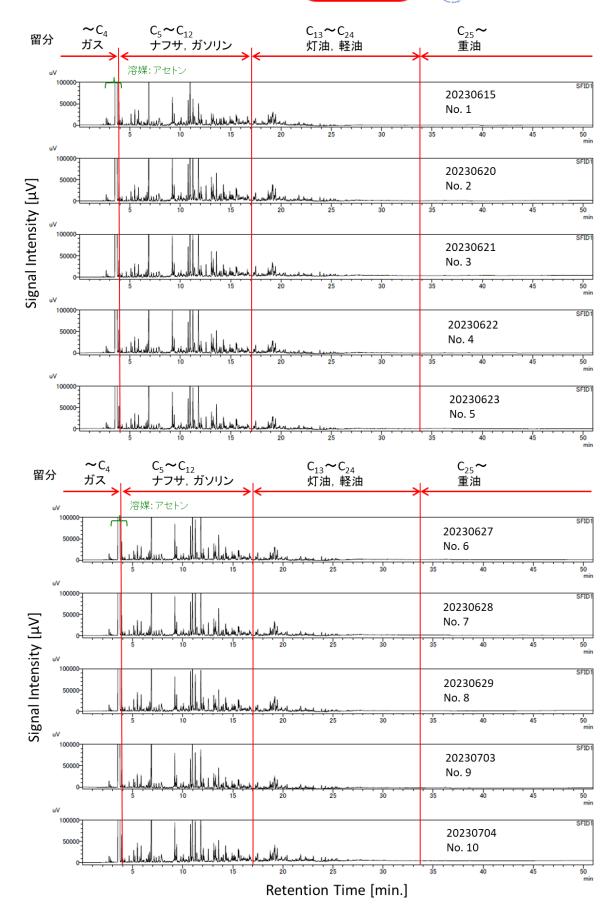
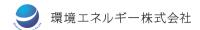


図 11 GC-FID クロマトグラム(ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)





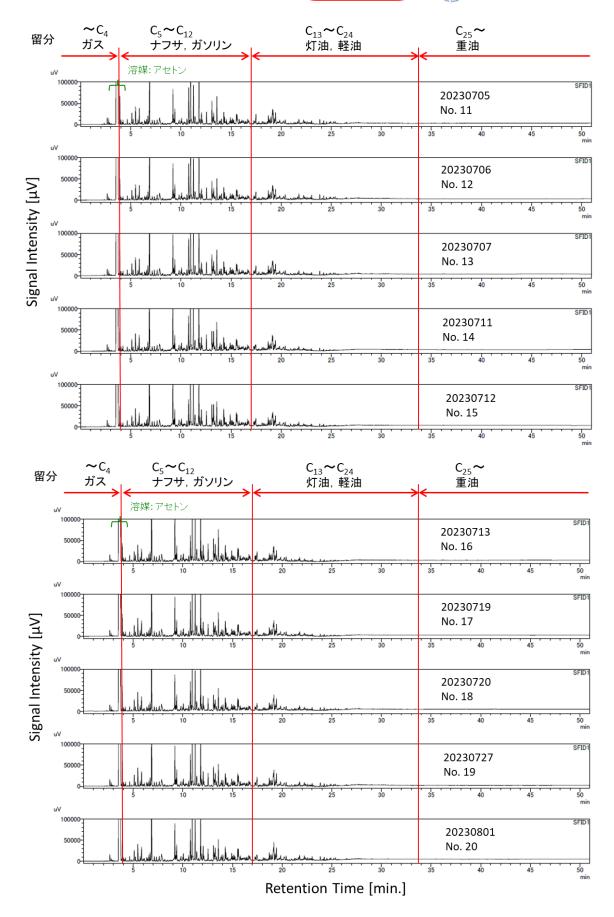


図 11(続き) GC-FID クロマトグラム(ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)





も、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、生成油の GC-FID クロマトグラムに差異は、ほとんど見られない。

この結果から、採油装置によらず、すなわち、反応器の容積が異なるラボ装置、ベンチ機によらず、 ほぼ同じ性状の油が得られていることがわかる。

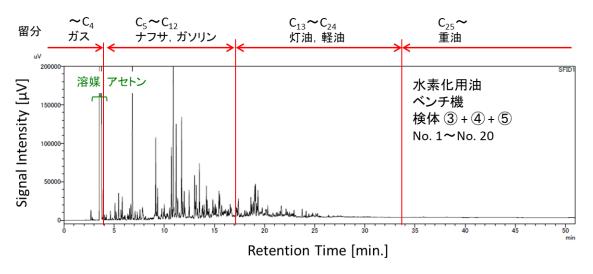


図 12 20 回分の油を混合した油の GC-FID クロマトグラム (ベンチ機、触媒分解、検体③+④+⑤)

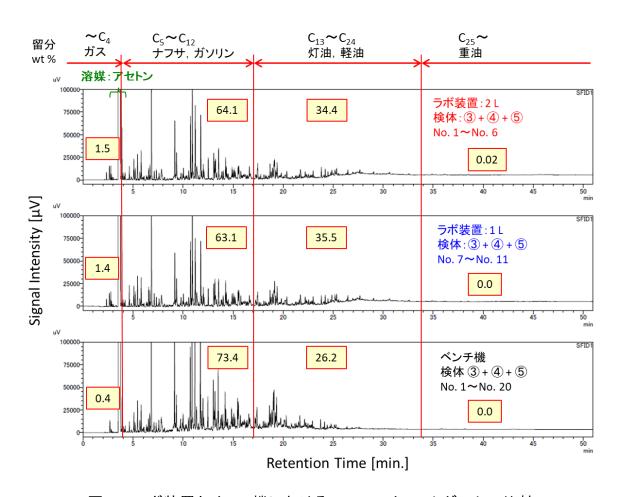


図 13 ラボ装置とベンチ機における GC-FID クロマトグラムの比較





#### 4.8 ラボ装置による生成油の留分

ラボ装置の反応器の容積が 2 L と 1 L において、生成油の留分に及ぼす影響を調べた。表 10 にラボ装置を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時の生成油の留分を示す。表 10 (a)は反応器の容積が 2 L の場合、(b)は反応器の容積が 1 L の場合、(c)は反応器の容積が 2 L と 1 L の各算術平均値(通常、条件毎に該当油を混合した油の分析結果を使用)を比較したものである。

#### 表 10 生成油の留分割合(ラボ装置、触媒分解、検体③+④+⑤)

#### (a) 反応器の容積:2L

炭素数	留分 [wt %]	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 1 <b>~</b> No. 6
<b>~</b> C₄	ガス	1.8	1.8	1.7	1.2	1.6	1.8	1.5
C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	ナフサ, ガソリン	65.3	68.7	61.2	66.0	60.0	71.6	64.1
C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub>	灯油, 軽油	32.8	29.5	37.1	32.8	38.4	26.6	34.4
C <sub>25</sub> ~	重油	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.02

#### (b) 反応器の容積:1 L

炭素数	留分 [wt %]	No. 7	No. 8	No. 9	No.10	No.11	No. 7~ No.11
<b>~</b> C₄	ガス	1.9	1.5	1.5	1.5	1.3	1.4
C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	ナフサ, ガソリン	67.8	71.5	61.3	65.7	66.6	63.1
C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub>	灯油, 軽油	30.3	27.0	31.2	32.8	32.1	35.5
C <sub>25</sub> ~	重油	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

#### (c) 反応器の容積が 2 L と 1 L の各算術平均値の比較

炭素数	留分 [wt %]	ラボ装置:2L No.1~No.6	ラボ装置:1L No.7~No.11
<b>~</b> C₄	ガス	1.5	1.4
C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	ナフサ、ガソリン	64.1	63.1
C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub>	灯油, 軽油	34.4	35.5
C <sub>25</sub> ~	重油	0.02	0.0

表 10 (a)より、反応器の容積が 2 L の場合、ガス留分の割合は、各採油時の違いがほとんどなく、1%台である。また、低沸点留分;ナフサ、ガソリンの割合は、最低 60.0 %、最高 71.6 %であり、約 16 %の違いが見られ、高沸点留分;灯油、軽油の割合は、最低 26.6 %、最高 38.4 %であり、約 40 % の違いが見られる。高沸点留分の割合のバラツキは、これら最低値、最高値を外れ値とした場合の平均値が 33.1 %であり、外れ値としない場合の算術平均値が 34.4 %である。両者にほとんど差がないことから、表 10 (a)に記した算術平均値は、反応器の容積が 2 L の場合の各留分割合を的確に表していると言え、低沸点留分割合は 60 %台、高沸点留分割合は 30 %台として検討する。

これ以降、生成油の留分は、各採油時の値を示すが、特筆する事項がない限り、各グループの算術平均値により議論する。

表 10(b)より、反応器の容積が 1L の場合、ガス留分の割合は、1%台であり、低沸点留分の割合は 60%台、高沸点留分割合は 30%台である。

表 10 (c)より、反応器の容積が 2 L と 1 L の各算術平均値は、両者ほとんど同じであり、ガス留分の割合は 1 %台、低沸点留分の割合は 60 %台、高沸点留分割合は 30 %台である。

#### 4.9 ベンチ機による生成油の留分割合

ベンチ機において、各油化時における生成油の留分割合に及ぼす影響を調べた。表 11 にベンチ機を用い、検体③+④+⑤を触媒により分解した時の生成油の留分割合を示す。ベンチ機により、全 20 回油化した時の留分割合である。

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No.10
ガ	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.6	0.8	0.6
ナ, ガ	74.4	76.0	74.9	77.0	77.5	75.5	77.4	75.0	74.0	71.9
灯, 軽	19.9	23.3	24.4	22.1	21.7	23.8	21.8	24.4	25.2	27.5
重	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 11 生成油の留分割合(ベンチ機、触媒分解、検体③+④+⑤)

	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
ガ	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.7	0.8	0.7	0.6
ナ, ガ	72.3	72.2	73.8	77.7	79.4	79.8	77.6	76.3	77.7	74.5
灯,軽	26.9	27.1	25.5	21.6	20.0	19.6	21.7	22.9	21.6	24.9
重	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ガ:ガス、ナ,ガ:ナフサ,ガソリン、灯,軽:灯油,軽油、重:重油



表 11 より、ガス留分の割合は、各採油時の違いはほとんどなく、いずれも 1%未満である。低沸点 留分; ナフサ、ガソリンの割合は、最低 71.9%、最高 79.4%であり、約 10%の違いが見られ、高沸 点留分;灯油、軽油の割合は、最低 19.6%、最高 27.5%であり、約30%の違いが見られる。高沸点 留分の割合のバラツキは、これら最低値、最高値に各々、近い値を外れ値とした場合の平均値が 23.2% であり、これらを外れ値としない場合の算術平均値が23.3%である。両者に全くと言える程、差がな いことから、ベンチ機において全20回、採油した各生成油を混合した油の留分を求めた。

表 12 にベンチ機において全 20 回、採油した各生成油を混合した油の留分割合を示す。表 12 より、 ガス留分の割合は1%未満、低沸点留分:ナフサ、ガソリンの割合は70%台、高沸点留分:灯油、軽 油の割合は20%強、重油留分の割合は0%である。

表 12 混合油の留分割合(ベンチ機、全 20 回採油、触媒分解、検体③+④+⑤)

炭素数	留分	留分割合 [wt %]
<b>~</b> C₄	ガス	0.4
C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	ナフサ,ガソリン	73.4
C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub>	灯油, 軽油	26.2
C <sub>25</sub> ~	重油	0.0

#### 4.10 ラボ装置とベンチ機における生成油の留分割合の比較

表 13 にラボ装置とベンチ機における生成油の留分割合の比較を示す。表 13 より、反応器の容積が 2 L と 1 L の各算術平均値は、両者ほとんど同じであり、ガス留分の割合は 1 %台、低沸点留分; ナ フサ、ガソリンの割合は60%台、高沸点留分:灯油、軽油の割合は30%台である。ベンチ機のガス 留分の割合は0%台、低沸点留分の割合は70%台、高沸点留分割合は20%台であり、ラボ装置と比

表 13 ラボ装置とベンチ機における生成油の留分割合の比較

炭素数	留分	留分割合 [wt %]				
<b>火糸</b> 奴	鱼刀	ラボ装置:2L	ラボ装置:1L	ベンチ機		
<b>~</b> C₄	ガス	1.5	1.4	0.4		
C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>	ナフサ, ガソリン	64.1	63.1	73.4		
C <sub>13</sub> ~C <sub>24</sub>	灯油, 軽油	34.4	35.5	26.2		
C <sub>25</sub> ~	重油	0.02	0.0	0.0		



較して、ベンチ機の低沸点留分の割合は約 10 %高く、高沸点留分の割合は約 10 %低くなっている。 これは、ベンチ機の方が、装置の仕様により、還流塔が長いため、ラボ装置よりも還流強化されてい るため、低沸点留分の割合が高くなっていることが考えられる。

これまで述べてきた結果より、ラボ装置とベンチ機のマテリアルバランス、GC-FID クロマトグラム、生成油の留分割合は、各装置の若干の仕様の違いによる差が表れているが、同じ ASR 検体を油化した時の影響は、ほとんど問題視する差ではないと判断する。したがって、採油効率を高めるため、ベンチ機により採油した油を水素化用油として使用する。

#### 4.11 ベンチ機における生成油の元素等の分析結果

表 14 にベンチ機において採油した水素化用油の元素等の分析結果を示し、図 14 に水素化用油の元素等の分析結果の原本を示す。表 14 中、赤文字で示した元素は、廃プラ油中の目標値が定められている主要な元素である。

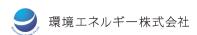
表 14 より、有機塩素濃度についてみると、700 ppm 台であり、廃プラ油中に含まれる有機塩素濃度の目標値よりもはるかに高く、脱塩処理が必要である。

硫黄濃度についてみると、400 ppm 弱であり、比較的、高濃度である。硫黄濃度が高くなる組成は、本事業にて使用した検体③、④、⑤の混合物のうち、検体③中の熱硬化性樹脂;エポキシ樹脂に含ま

表 14 ベンチ機において採油した生成油の元素等の分析結果

分析項目	試験方法	単位	分析結果
密度(15℃)	JIS K2249-1	g/cm <sup>3</sup>	0.8225
引火点	JIS K2265-1	°C	0 未満
動粘度(30℃)	JIS K2283	mm²/s	1.344
流動点	JIS K2269	°C	- 42.5 未満
残留炭素分	JIS K2270-2	mass %	0.1
灰分	JIS K2272	mass %	0.004
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm	720
無機塩素	水抽出-イオンクロマトグラフィー	mass ppm	20
全塩素	ASTM D5808	mass ppm	740
硫黄分	JIS K2541-6	mass ppm	380
窒素分	JIS K2609	mass ppm	10,000 (1%)
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm	4,300
酸素分	CHOコーダ	mass %	2.4
水分	JIS K2275-3	mass ppm	1,580
蒸留点	JIS K 2254(常圧蒸留)	°C	原紙参照
рН	JIS Z 8802	-	9.0
臭素	燃焼イオンクロマトグラフィー	mass ppm	20
ケイ素(Si)	ICP(発光分光分析法)	mass ppm	187





## 試験報告書

<u>横</u><u>浜</u> 2023 年 8 月 25 日 Report No.ZPE3455/23

(Ref. YH)

委 嘱 者: 環境エネルギー株式会社

試 料 名: NS\_ASR③+④+⑤ 水素化処理前油\_20230615-20230801

試料提供者: 委嘱者

備 考:

#### 試験結果:

No.	項目		単位	試験方法	結果
1.	密度 (15%	C)	g/cm <sup>3</sup>	ЛS K 2249-1	0.8225
2.	引火点		℃	ЛS K 2265-1	0未満
3.	動粘度 (3	0°C)	mm <sup>2</sup> /s	ЛS K 2283	1.344
4.	流動点		°C	ЛS K 2269	-42.5 未満
5.	残留炭素分	<b>चे</b>	mass%	ЛS K 2270-2	0.1
6.	灰分		mass%	ЛS K 2272	0.004
7.	有機塩素		massppm	微量電量滴定法	720
8.	無機塩素		massppm	水抽出-イオンクロマトグラフィー	20
9.	全塩素		massppm	ASTM D5808	740
10.	硫黄分		massppm	ЛS K 2541-6	380
11.	窒素分		massppm	ЛS К 2609	10,000
12.	塩基性窒素	#	massppm	UOP 269	4,300
13.	酸素分		mass%	CHO コーダ	2.4
14.	水分		massppm	ЛS K 2275-3	1,580
15.	蒸留性状	初留点	°C	ЛS K 2254	57.0
		10%	°C		100.0
		50%	°C		174.0
		95%	$^{\circ}$		313.5
	分解点(	96.5%)	°C		326.5
16.	pH		- 1	ЛS Z 8802	9.0
17.	臭素		massppm	燃焼イオンクロマトグラフィー	20

試験報告書

<u>横</u> 浜

2023年11月21日 Report No.ZPE3902/23

(Ref. HN)

委 嘱 者:環境エネルギー株式会社

試 料 名: NS\_ASR\_③+④+⑤\_\_水素化処理前油\_\_20230615-20230801

試料提供者: 委嘱者

備 考:

試験結果:

項目	単位	試験方法	結果
ケイ素 (Si)	mass ppm	ICP	187

図 14 ベンチ機において採油した生成油の元素等の分析結果(原本)





れる添加剤の可能性、検体④中のゴムである。また、検体⑤は、プラ、ゴムが約40%含まれていたこ とから、当該素材により、硫黄濃度が高くなったものと思われる。

窒素分(濃度)についてみると、1%(10,000 ppm)であり、問題視される濃度よりもかなり高く なっており、脱窒処理が必要である。窒素分(濃度)が高くなる組成について、検体③は不明である が、検体④中のゴム、検体⑤中のウレタン、ゴムである。

酸素量についてみると、2.4%であり、かなり高くなっている。触媒の永久被毒に影響するケイ素に ついてみると、200 ppm 弱であり、目標値よりもはるかに高くなっている。

ハロゲン元素の一つである臭素についてみると、20 ppm であり、10 ppm 未満が分析装置の感度、 検出限界であることから、低い濃度である。

#### 4. まとめ

2023 年度の事業において、水素化の連続運転に使用する油を多量に生成する必要があり、1 日あた りの採油量を多く確保するため、「ラボ装置」と「パイロット油化装置」の間に位置づけられている「ベ ンチ機」を使用し、油化を実施した。 2023 年度の事業は、 2022 年度の継続事業であり、 2022 年度は、 ラボ装置による油の生成であったため、採油装置が異なることによる油の収率、油の性質、性状に及 ぼす影響の有無を調べる必要がある。そこで、同一検体、同一触媒条件において、ラボ装置とベンチ 機を使用した時のマテリアルバランス、クロマトグラム、生成油の留分割合に及ぼす影響を調べた結 果、以下の結果が得られた。

- (1) ベンチ機の方が、生成油(油分のみ)の収率が若干低い程度であり、ラボ装置とベンチ機におけ るマテリアルバランスに大きな違いは見られない。
- (2) 酸性ガスである塩化水素、シアン化水素は、未検知(一部、1 ppm 程度)である傾向は、装置に よらず、同じである。また、塩基性ガスであるアンモニアは、ラボ装置、ベンチ機とも、高濃度
- (3) 反応器の容積が異なるラボ装置、ベンチ機において、生成油の GC-FID クロマトグラムに差異 は、ほとんど見られない。
- (4) 低沸点留分の割合は、ベンチ機の方がラボ装置よりも約10%高く、高沸点留分の割合は約10% 低くなる。
- (5) 主な元素について、臭素濃度は、比較的低い濃度であったが、有機塩素濃度、窒素分(濃度)、 酸素分(濃度)、ケイ素分は、目標値よりもはるかに高い濃度であり、事後処理が必要である。





# 第2章 水素化処理

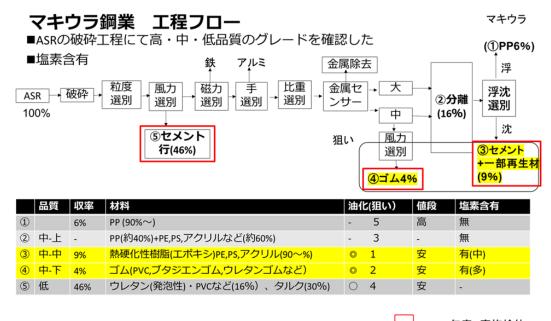
#### 1. 2022 年度の成果と 2023 年度の目的

2022 年度の事業として、ASR 分解油からの不純物の除去を目指し、水素化反応を利用した精製を 試みた。具体的には、まず始めに、ASR に含有される樹脂の熱分解により生成すると考えらえる物質 をモデル物質として軽油に添加したモデル実験を行い、各物質に対する水素化効果を確認した。その 結果、全てのモデル物質に対し、水素化反応によるモデル物質の含有量の低減効果が確認されたため、 次のステップとして、実際の ASR 分解油に対し、水素化実験を実施した。

図1にASRの破砕工程フローを示す。2022年度は、検体①~⑤の5検体について、それぞれから 得られた分解油の水素化を行った。この選別工程から得られる各検体の組成や用途等については、表 1 に示しており、検体②~⑤の検体については、含酸素、含窒素、含塩素プラスチックが含有される 検体である。

表2に各検体の分解油の水素化実験結果を示す。表2は、各検体の水素化前後の性状分析結果をま とめており、いずれの検体においても、水素化を行うことで水素、炭素以外の不純物が大きく低減さ れていることが分かる。特に、本来原油に含まれない有機塩素については、全検体において測定下限 値未満(1 ppm 未満)であり、高い低減効果を確認することができた。

しかし、これらの実験は、各検体共に数時間程度の比較的短時間の実験から得られたものであり、 使用した水素化触媒の耐久性については議論できていない。本反応には、原料に塩素が含まれるが、 水素化反応により生成する塩化水素; HCl は、一般的に広く触媒毒となることが知られているほか、 含酸素系の成分から水素化で生成する水; H<sub>2</sub>O は、金属成分を酸化させるため、同様に触媒毒となる ことが知られている。その他、窒素、硫黄、臭素等、様々な元素が含まれることから、2022 年度に使



:2023年度, 実施検体

図 1 ASR 破砕工程フロー





用した触媒を使用し、同様の反応条件による水素化反応を連続的に長時間行うことにより、触媒の安定性、実験上の問題点を把握することを目的として、ASR 分解油の連続水素化実験を実施することとした。

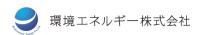
#### 表 1 ASR は再選別工程から発生する検体種と各検体の樹脂組成

検体	用途	組成等	割合 [%]	価値	備考	
1	再生PP	PP	≧90	有価	PSP浮沈選別後, 浮き	
	再生PP	PP	約40	<b>左</b> 無	PSP浮沈選別前, 粉砕後	
2	選別前原料 (ミックスプラ)	PE, PS, PMMA等	約60	有価		
3	再生PP 選別残渣 (浮沈選別:沈降物)	熱硬化性樹脂 (エポキシ), PE, PS, PMMA	≧90	産廃	PSP浮沈選別後, 沈み 配線あり	
4	再生PP 選別前原料 (ゴム・ウレタン)	ゴム (PVC, ブタジエンゴム, ウレタンゴム等)	情報 なし	産廃	PPP選別, ゴム系 配線, 金属魂あり	
	風力選別 (軽質ダスト)	ウレタン(発泡性)	54			
5		PVC等	16	産廃	PPP選別, ウレタン 木片あり	
		タルク	30			

表 2 ASR 分解油 5 検体の水素化前後の成分分析結果

分析項目	水素化前				水素化後					
万机块日	検体①	検体②	検体③	検体④	検体⑤	検体①	検体②	検体③	検体④	検体⑤
有機塩素 (mass ppm)	1 未満	240	230	250	140	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
無機塩素 (mass ppm)	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
硫黄分 (mass ppm)	9	250	400	738	241	1 未満	1	29	6	1
窒素濃度 (mass ppm)	70	5,600	13,000	8,700	12,000	1	4	2,700	87	590
塩基性窒素 (mass ppm)	40	2,200	4,300	5,500	7,600	10 未満	10 未満	2,200	52	437
酸素量 (mass %)	0.1 未満	0.7	1.3	1.2	2.4	0.1 未満	0.1 未満	0.3	0.1 未満	0.1 未満





#### 2. 実験方法

#### 2.1 水素化原料

第1章に示したように、ASR 破砕工程フローにおける検体③から検体⑤を混合した検体を油化し、得られた分解油を水素化原料油とした(図1、表1参照)。2023年度、対象とした検体は、③:PSP 浮沈選別後、沈み、④:PPP 選別、ゴム系、⑤:PPP 選別、ウレタンである。

表3に対象とした3種類の検体の破砕工程における回収割合に準拠し、算出した3種類の検体の含有割合を示す。表3に記した検体の含有割合に基づき、検体③から検体⑤を混合した。

表 4 に水素化原料油の性状分析結果を示す。3 検体から得た分解油の混合油(水素化原料油)は、表 4 に示す性状であり、赤字で示した有機塩素、硫黄分、窒素分、酸素分、ケイ素の低減を目指した。成分上、2022 年度の検体との違いとして、有機塩素分の含有量が 2022 年度の約 2 倍;720 ppm 含まれている点が挙げられる。その他、窒素、硫黄、酸素分について、2022 年度の 5 検体のうち、高いレベルに位置するが、いずれも 2022 年度の水素化検体の範囲内の数値である。

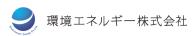
#### 2.2 水素化実験装置と実験方法

図 2、図 3 に水素化連続運転に使用した固定床流通式装置概略を示す。また、図 4 に本装置の外観を示す。反応管は、ダウンフロー型の固定床反応管であり、触媒充填量は 50 ml である。図 2 と図 3 の違いは、原料である ASR 分解油と  $H_2$  を混合する位置の違いである。図 2 の場合、予熱ライン前で混合することにより、水素化原料油と  $H_2$  の両方を加熱することを目的としており、図 3 の場合、 $H_2$  のみを予熱することにより、水素化原料油の熱的な変性を避けるプロセスとしている。図 2 の装置は、後述する Run 1 に使用しており、図 3 の装置は Run 2、Run 3-1、Run 3-2 に使用した。

表 3 対象とする 3 種類の検体の破砕工程における回収割合に準拠し、 算出した 3 種類の検体の含有割合

検体	用途	組成等	割合 [%]	価値	破砕工程 割合 [%]	3検体含有 割合 [%]
1	再生PP	PP	≧90	有価	6	_
2	再生PP 選別前原料	PP	約40	有価	16	_
	送が削原料(ミックスプラ)	PE, PS, PMMA等	約60	1月12世		
3	再生PP 選別残渣 (浮沈選別:沈降物)	熱硬化性樹脂 (エポキシ), PE, PS, PMMA	≧90	産廃	9	15.2
4	再生PP 選別前原料 (ゴム・ウレタン)	ゴム (PVC, ブタジエンゴム, ウレタンゴム等)	情報 なし	産廃	4	6.8
	風力選別 (軽質ダスト)	ウレタン(発泡性)	54			
5		PVC等	16	産廃	46	78.0
		タルク	30			





#### 表 4 水素化原料油の性状分析結果

分析項目	試験方法	単位	分析結果	
密度(15℃)	JIS K2249-1	g/cm <sup>3</sup>	0.8225	
引火点	JIS K2265-1	°C	0 未満	
動粘度(30℃)	JIS K2283	mm²/s	1.344	
流動点	JIS K2269	°C	- 42.5 未満	
残留炭素分	JIS K2270-2	mass %	0.1	
灰分	JIS K2272	mass %	0.004	
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm	720	
無機塩素	水抽出-イオンクロマトグラフィー	mass ppm	20	
全塩素	全塩素 ASTM D5808		740	
硫黄分	黄分 JIS K2541-6		380	
窒素分	<b>置素分</b> JIS K2609		10,000 (1%)	
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm	4,300	
酸素分	CHOコーダ	mass %	2.4	
水分	JIS K2275-3	mass ppm	1,580	
蒸留点	習点 JIS K 2254(常圧蒸留)		原紙参照	
pH	JIS Z 8802	-	9.0	
臭素	燃焼イオンクロマトグラフィー	mass ppm	20	
ケイ素(Si)	ケイ素(Si) ICP(発光分光分析法)		187	

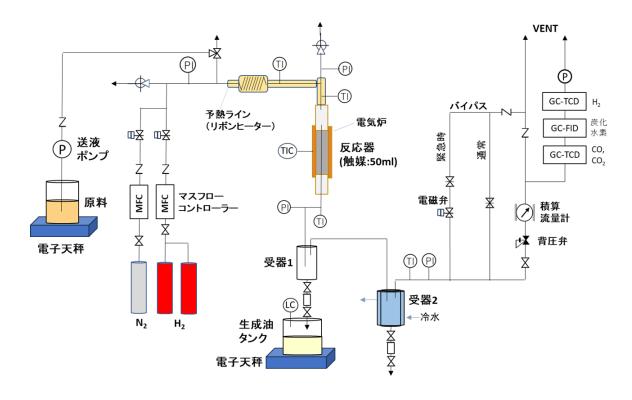


図 2 ASR 分解油連続水素化装置概略-1





反応は、送液ポンプにより流量制御された原料である ASR 分解油とマスフローコントローラーにより流量制御された  $H_2$  ガスを反応管手前で混合し、混合流体として予熱した後に連続的に触媒層へフィードした。原料油は、触媒層を通過する過程で雰囲気中の  $H_2$  と反応することにより水素化され、

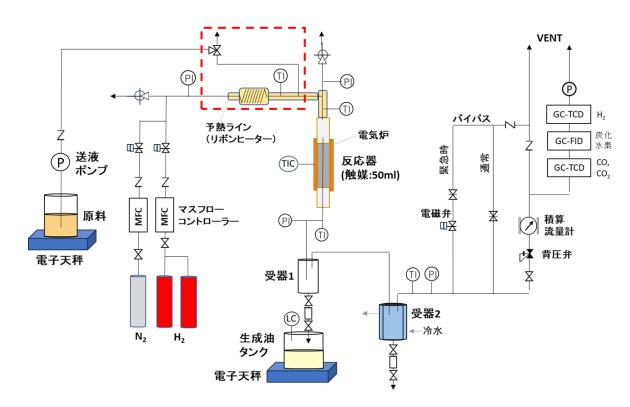


図3 ASR 分解油連続水素化装置概略-2

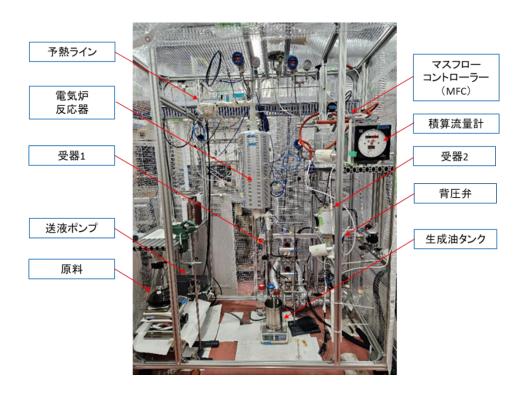
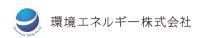


図 4 ASR 分解油の連続水素化装置外観





反応生成物は反応管下部から排出され、冷却・凝縮した後に二段の受器により回収される。受器に溜まった生成物は、自動弁を設置した受器 1 の下部から、60 分毎にサンプリングボンベを経て系外へ排出し、電子天秤上に設置した容器に回収した。二段の受器で回収されない、常温で気体として存在する成分は、背圧弁を経て常圧に減圧した後、積算流量計を用いて出口のガス流量を測定した。これ以外の気体は、一部をオンラインガスクロマトグラフ(GC)に引き込み、ガス成分の分析を行った。連続運転の反応条件は、反応温度を 350  $^{\circ}$   $^$ 

図 5 に反応管内の触媒と充填物の概略を示す。図 5 より、反応管は、水素化触媒 50 ml の他、触媒層下部に触媒を保持するための石英ウールを充填し、触媒層上部に分散のための石英ウール・シリカゲル・反応と同じ水素化触媒を充填した。

し、2022 年度と同じ水素化触媒を 50 ml 用いて水素化反応を行った。

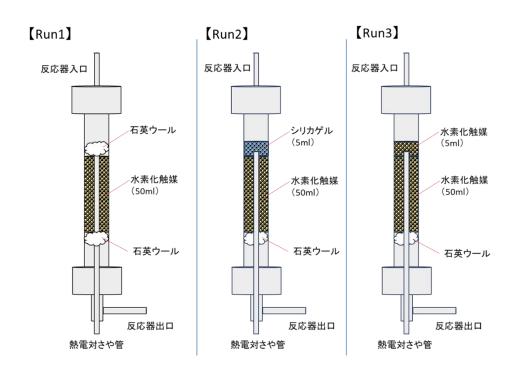


図 5 反応管内の触媒と充填物の概略

#### 2.3 分析

本反応で得られた液体生成物、原料油の分析は、GCMS: C<sub>6-31</sub> 相当沸点成分の定性分析(機種: Shimadzu、QP-2010、カラム: Inertcap1)を用いて定性分析を実施した。ただし、一般的に幅広く炭化水素化合物を分析する測定条件において、ハロゲン化物や含酸素化合物に対する感度が十分ではないため、定量的な評価は実施せず、GCMS上において認識可能な成分の特定、クロマトグラムの比較による相対的な各成分の含有量の評価を行うこととした。

定量的な分析については、2022 年度と同様、日本海事検定協会に依頼分析を行った。表 5 に依頼分析内容の一覧を示す。ASR 分解油に含まれる不純物の定量を行うことにより、水素化反応の効果、水素化能の経時変化を評価した。





#### 表 5 日本海事検定協会に依頼分析内容の一覧

分析項目	試験方法	一般用途		
有機塩素	微量電量滴定法	対象物中の微量成分試験		
無機塩素	水抽出-イオンクロマトグラフィー	対象物中の水溶性イオン成分試験		
硫黄分	JIS K2541-6	原油、石油製品の硫黄成分試験		
窒素濃度	JIS K2609	原油、石油製品の窒素成分試験		
塩基性窒素	UOP 269	原油、石油製品の塩基性窒素成分試験		
酸素量	COHコーダ	有機物の燃焼分解による元素分析		
炭素	COHコーダ	有機物の燃焼分解による元素分析		
水素	COHコーダ	有機物の燃焼分解による元素分析		

#### 3. 実験結果および考察(Run 1~Run 3)

#### 3.1 連続運転 Run 1

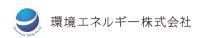
Run 1 は、触媒層の上下に従来のラボスケールの実験と同様に石英ウールを充填して 50 ml の水素化触媒を固定し、水素化反応を行った。反応条件は、反応温度を  $350 \text{ }^{\circ}$ 、反応圧力 2.5 MPa、LHSV= $0.4 \text{ }^{\circ}$  h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>/Oil= $1500 \text{ }^{\circ}$  とした。また、原料油、H<sub>2</sub>の投入により、触媒層の温度低下を抑制するため、予熱ラインを  $300 \text{ }^{\circ}$  に加熱し、反応温度に近い温度域まで予熱することにより、触媒層の温度分布を可能な限り均一に近づける運転とした。

運転は、原料、 $H_2$ の予熱ラインおよび触媒層における圧力上昇のため、 $61\,h$  で終了し、そのうち通油時間は  $59\,h$  であった。その間の原料投入量は  $1001.8\,g$  であり、受器にて回収した水素化生成物は  $877.1\,g$ 、収率は  $87.5\,wt$ %であった。図 6 に本運転にて得られた分解油の外観を示す。運転開始当初の水素化生成物と比較すると、反応の経過とともに生成物の色調は、茶色が濃くなっているが、 $12\,h$  以降、生成物の色調はほとんど不変である。



図 6 Run 1 の水素化生成物の外観 (左:水素化料油、左から2 本目以降:水素化生成物)





この結果より、反応後に予熱ライン、反応管内部の開放点検を行った。図7に予熱ライン配管部の開放・洗浄時の様子を示し、図8に装置開放時の反応管内部の様子と取り出した触媒の外観を示す。図7より、予熱ラインの内部状況から、予熱ラインの出口側の配管内内部に黒色の析出物が確認された。

また、予熱ラインの配管内部に黒色のタール状の高粘度の液体が残留しており、溶剤を用いた洗浄により、取り除くことができたが、洗浄液に固形物が含まれており、予熱配管内部において原料油が熱的な重合などにより変性し、出口付近に炭化物として堆積したことにより、内部の圧力が上昇したと考えられる。

さらに、図8より、反応管内部の様子から、触媒層上部の石英ウールの他、予熱ラインから触媒層への配管内部において、予熱ライン内と同様の黒色のタール状の液体が見られ、特に石英ウールがタール状物質を含んだ状態となっていた。そのため、タール状物質を含む石英ウールが触媒への原料油、H<sub>2</sub>の供給を妨げたため、反応管入り口部分の圧力上昇が発生したと考えられる。

このタール状物質は、石英ウールと触媒層表層に付着、吸収が見られたが、それよりも下部において、充填時と同様の色調であり、触媒同士の固着等も確認されず、触媒層全体には炭化物の析出や水素化により生成する塩化水素;HCl、アンモニア; $NH_3$ から生成する $NH_4Cl$ (塩化アンモニウム)の生成も確認されなかったことから、触媒活性そのものには大きな変化はなかったものと推測される。

このことから、予熱ライン内部における熱的な反応を抑える他、液体の保持力が高い石英ウールを他の材料に変更することにより、さらなる長時間の運転が可能になると考え、Run 2 において予熱温度を下げて運転を行う他、触媒層上部に石英ウールの代替として、球状のシリカゲルを充填して連続運転を再度行うこととした。

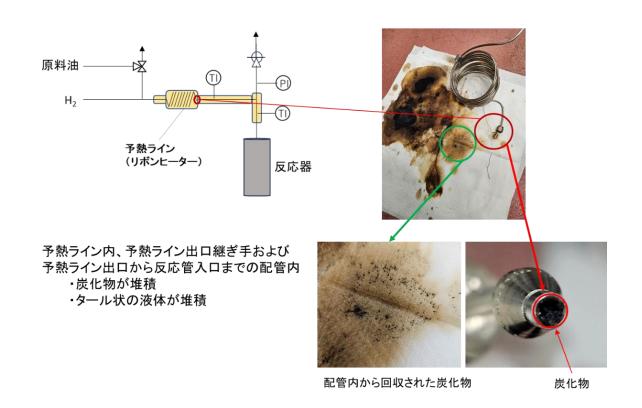


図 7 予熱ライン配管部の開放・洗浄時の様子



図8 装置開放時の反応管内部の様子と取り出した触媒の外観

#### 3.2 連続運転 Run 2

Run 2 は、触媒層の上部にシリカゲル 5 ml、下部に従来のラボスケールの実験と同様に石英ウールを充填して 50 ml の水素化触媒を固定し、水素化反応を行った。反応条件は、反応温度を 350  $\mathbb C$ 、反応圧力 2.5 MPa、LHSV=0.4 h<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>/Oil=1500 とした。また、原料油、H<sub>2</sub>の投入により、触媒層の温度低下を抑制するため、予熱ラインを加熱したが、前小節に記したとおり、予熱ライン内における熱的な反応の進行が疑われたため、予熱温度を 50  $\mathbb C$ 低下させ、予熱しつつ、熱的な変質を抑える方向において運転を実施した。

Run 2 の運転は、Run 1 と同様に反応系内における圧力上昇のため、 $62.5\,h$ (うち通油時間  $66.5\,h$ )において運転を停止した。その間の原料投入量は  $919.8\,g$  であり、 $804.6\,g$  の液体の水素化生成物を回収した。本運転における水素化生成物の収率は、 $87.5\,wt$ %であり、Run 1 と同等であった。図 9 に本



図9 Run 2 から得られた液体生成物の外観と Run 1 との比較





運転において得られた分解油の外観を示す。 $Run\ 2$  においても、先述した  $Run\ 1$  と同様、水素化反応の時間経過に伴い、生成物の色調は濃く変化していくが、17h 以降、色調が安定していることがわかる。

図 10 に反応管の開放点検結果と内部の触媒のイメージを示す。図 10 より、反応管の開放点検を行ったところ、予熱ライン内における閉塞は確認されず、触媒上部に充填していたシリカゲル層、触媒表層において、タール状物質の存在が確認された。このタールの存在領域外の触媒は、炭化物、その他の析出物の存在は確認できず、Run 1 同様に目視レベルにおける触媒の状態変化は確認できなかった。

この結果より、Run 2 においても、触媒層上部の水素化活性を持たないシリカゲル層における熱的な変性により、生成したタール状物質による閉塞が運転停止の主要因であると考えられ、長時間の運転を考えるに際し、熱的な反応を抑えることが重要であり、そのためにも触媒層上部のイナート物質を除く形で運転を行うことが望ましいと言える。

しかし、本来、原料の分散性を確保するため、原料と  $H_2$  の加熱のために充填している面があるため、Run~3 において、水素化触媒 5~ml をこの領域に充填し、原料が加熱されながら水素化されることにより、触媒に原料が到達する前に起こる熱的な変性を抑える方法を採ることとした。



図 10 反応管の開放点検結果と内部の触媒のイメージ

### 3.3 連続運転 Run 3 前半(Run 3-1, Run 3-2)

Run 3 は、Run 1、Run 2 において閉塞の要因となった水素化触媒が存在しない予熱エリアにおける熱的な変性を抑えるため、石英ウール、シリカゲルのようなイナート物質ではなく、水素化触媒量を増加することにより、反応管に供給された原料が加熱される過程において、速やかに水素化触媒か



ら活性な水素の供給を受ける環境を整えることにより、反応の安定化を図った。本運転は、従来の 50 ml の触媒層の上部に反応に使用する水素化触媒を 5 ml 追加投入し、下部に従来のラボスケールの実験と同様に石英ウールを充填して 50 ml の水素化触媒を固定し、水素化反応を行った。反応条件は、反応温度を 350  $^{\circ}$ C、反応圧力 2.5 MPa、LHSV=0.4 h $^{\circ}$ 1、 $^{\circ}$ 1、 $^{\circ}$ 2 とした。予熱条件は、変性が見られなかったことから、Run 2 と同様にヒーターを 250  $^{\circ}$ 2 に設定した。

Run 3 では、通油開始 15 h (運転時間 20 h) あたりから、これまで順調に稼働していた原料を供給するプランジャーポンプの不調による送液量の減少が発生した。そのため、途中、ポンプのメンテナンスを実施し、予備のポンプと交換して運転を再開したものの、今度はポンプのシールからの漏れが発生するといった不具合が続いた。

ポンプの不調が発生するまでを Run 3-1、それ以降からポンプシール漏れによる運転停止までを Run 3-2 としており、この間の原料供給量は、755.1 g であり、530.2 g を液体生成物として回収した。 しかし、この原料供給量は、ポンプから漏れてロスした原料を含んでおり、実際に触媒に供給された 原料の供給量は不明である。図 11 にこの Run 3-1、Run 3-2 で得られた生成物の外観を示す。原料の供給不良があったものの、生成物の色調の変化は、Run 1、Run 2 と同様であり、反応初期の黄色の色調から徐々に茶色へ濃く変色していることが分かる。

ここまでの運転は、触媒層の閉塞のために触媒を全量取り換えた後、改めて運転を実施していたが、本 Run において、触媒層の閉塞は発生しておらず、ポンプからの供給不良の問題が停止の主要因であったため、反応管は解放せず、触媒は継続して使用することとした。Run 3 における送液不良により、ポンプの部品交換、洗浄作業を行うことにより、機能は回復した他、送液しない状況に陥った現象についても、原料容器、ポンプヘッドの高さ関係を見直すことにより、改善したため、再開後の運転は、生成物分析の都合上、反応時間帯を区切って Run 3-3~Run 3-5 として、再度、連続水素化運転を行った。



図 11 Run 3-1、Run 3-2 から得られた液体生成物の外観

### 3.4 連続運転 Run 3 後半(Run 3-3、Run 3-4、Run 3-5)

ポンプのメンテナンス後に再開した Run 3·3~Run 3·5 において、Run 3·1、Run 3·2 と異なり、ポンプの状態が安定したことから、順調に運転を継続することができた。しかし、反応開始後 100 h 以上経過したある時点において、従来と同様、系内の圧力上昇が発生し、最終的に運転を終了した。こ





の間に供給した水素化原料油は、2942.8~g であり、そのうちの 2585.4~g を液体の生成物として回収し、その収率は 87.8~wt %であった。また、前半の Run~3-1、Run~3-2 との合計の水素化反応時間は、236~h であり、目標値であった 500~h の連続運転を達成することはできなかった。

図 12 に Run 3-3~Run 3-5 から得られた生成物の外観を示す。これまでの Run 1, Run 2 と異なり、触媒を Run 3-1、Run 3-2 から継続使用していることもあり、運転の再開当初から運転終了時まで色調に大きな変化はなく、安定した見た目の生成物が得られた。

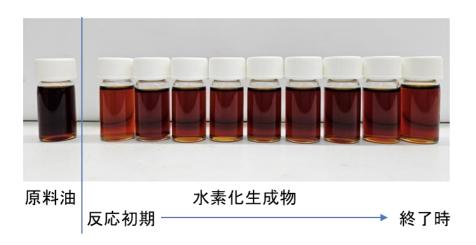


図 12 Run3-2 から得られた液体生成物の外観

図 13 に運転停止後に実施した反応管の開放、内部の状況確認の結果を示す。反応後の反応管の内部を触媒層の入口側から目視で確認した際、反応管の内壁にリング状の黒色の固形物が析出していることが確認された。これは、H<sub>2</sub>と混合した後、反応管内へ供給される水素化原料油が反応管の間壁に触れ、熱的な重合反応のような現象が起こり、炭化物として蓄積することにより生成したものであると推測される。また、この黒色の固形物は、触媒層の表層部にも存在していることが確認されたことから、触媒層の閉塞は、触媒層表層部に存在する黒色の固形物の影響によるものである可能性が高いと考えられる。

そこで、この黒色の固形物が触媒表面上に析出したものであるのかを確認するため、ピンセットを用いて選別を行ったところ、図 13 に示すように、触媒と黒色の固形物は独立して存在していることが分かり、触媒上に析出した炭化物と異なるものであることが確認された。そのため、触媒層に到達する前に生成した黒色の物質が触媒層に落下、混合状態となることにより、触媒層への水素化原料油と $H_2$ の流通を阻害したものと考えられる。また、Run 1、Run 2 と同様に、下部の触媒の状態は色調の変化や固着、その他の析出物なども確認されず、きれいな状態であったことから、触媒層へ到達する前に発生している熱的な変性(タール化)や重合などを抑制することができれば、水素化の連続運転は長時間継続して行うことができる可能性が高いと言える。

現装置は、反応管の長さに対して触媒充填量に余裕があり、空間部分が長いため、触媒充填量を増やし、実験そのもののスケールを上げる、もしくは触媒層の位置をより反応管の入口側へ移すことにより、反応管内部へ供給される水素化原料油を速やかに触媒層へ送ることにより、運転がより安定化するものと考えられる。また、本水素化原料油は、ABSに由来する芳香族成分が多く含まれると考え



図 13 反応管内部と取り出した触媒層の外観

られるが、芳香族成分の熱的な重合により、タール化やグラファイトのような強固な炭化物が生成することは広く知られているため、ABSやPSなどの分子内にベンゼン環を有するような樹脂の含有量を油化原料側でコントロールし、熱的な反応を起こり難くするという方法も考えられる。

水素化触媒そのものの活性の変化については、Run 1 から Run 3 までに得られた生成物の分析を行っているため、次項においてこれらの分析結果から議論を行う。

# 3.5 水素化生成物の分析

本検討において、Run 1~Run 3の水素化反応を3度行ったが、その過程から得られた液体生成物中のいくつかの検体についてGCMS、日本海事検定協会に依頼分析を行った。

表 6 に Run 1~Run 2 (Run 3 は、参考表記) における生成物の不純物含有量の分析結果を示す。 検体①、検体②は Run 1、検体③、検体④は Run 2 から得られた生成物を指している。表 6 より、 Run 1、Run 2 いずれにおいても、反応初期の有機塩素、窒素分、硫黄分の各含有量が大幅に低減されており、反応の経過とともに含有量はやや増加する傾向にあることが分かる。有機塩素は 720 ppm、 窒素分 10,000 ppm(塩基性窒素 4,000p mm)から、酸素分は 2.4 %、硫黄分は 380 ppm であり、それぞれ大幅に低減できており、特に有機塩素は、2022 年度の水素化原料の約 2 倍の濃度であったにもかかわらず、低い値にまで低減できている。

しかし、有機塩素と異なり、窒素分は主に塩基性窒素として数千 ppm のオーダーで残留しており、 有機塩素、硫黄分などに比べると、水素化の進行が遅いことが分かる。

また、今回の実験において、最も長い時間運転することができた Run 3 の生成物も同様の分析を実施した。表 7 に Run 3 (Run 3-1 から Run 3-5) における生成物の不純物含有量の分析結果を示し、図 14 に表 7 で示した反応時間経過に対する各不純物含有量の濃度変化を示す。表 7、図 14 より、表



5 と同様に反応時間の経過とともに各元素の含有量が増加していることが分かる。また、その含有量 の増加は、79 h 以降、数値の変化が小さく、表 6 に示した Run 1 の各含有量とも大差がないことか ら、反応初期のみ活性が高く、ある程度の反応時間を経過すると、触媒の活性が安定し、以降、その 状態が継続していることがわかる。今回の最大の懸念点であった有機塩素に関し、Run 3-5 の時点に おいても、10 ppm 程度と低い値を維持しており、この程度の反応時間において、塩素による被毒の 大幅な活性低下は進行しないことが明らかになった。

表 6 生成物の不純物含有量の分析結果 [Run 1、Run 2(参考表記: Run 3)]

			分析結果			
分析項目	試験方法	単位	原料油 (水素化前)	Run 1 0-60 h	Run 2 0-17 h	Run 3 0-238 h
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm	720	16	3	11
無機塩素	水抽出-イオン クロマトグラフィー	mass ppm	20	1未満	1未満	1未満
硫黄分	JIS K2541-6	mass ppm	380	131	15	160
窒素濃度	JIS K2609	mass ppm	10,000	4,900	2,600	4,800
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm	4,300	3,900	2,000	3,400
酸素量	сно⊐−ダ	mass %	2.4	0.6	0.3	0.4

表 7 生成物の不純物含有量の分析結果 [Run 3(Run 3-1 から Run 3-5)]

				分析結果				
分析項目	試験方法	単位	原料油 (水素化前)	Run 3-1 4-12 h	Run 3-2 12-24 h	Run 3-3 24-79 h	Run 3-4 79-151 h	Run 3-5 151-238h
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm	720	1未満	1未満	8	10	11
無機塩素	水抽出-イオン クロマトグラフィー	mass ppm	20	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
硫黄分	JIS K2541-6	mass ppm	380	5	55	130	150	160
窒素濃度	JIS K2609	mass ppm	10,000	2,200	3,800	4,300	4,800	4,800
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm	4,300	1,600	2,900	3,300	3,200	3,400
酸素量	CHOコーダ	mass %	2.4	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4



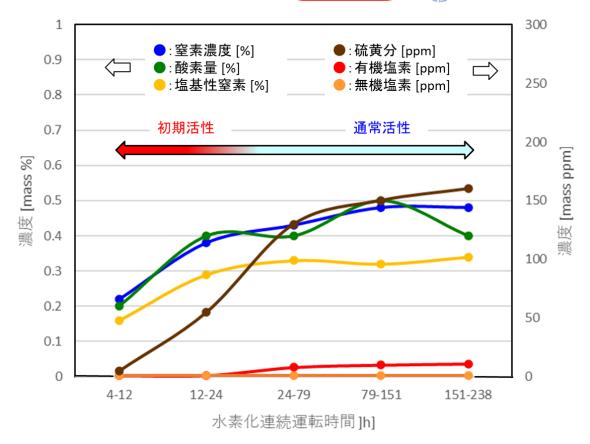


図 14 水素化生成物における各元素含有量の推移【Run 3(Run 3-1 から Run 3-5)】

#### 4. 再実験 Run 4

## 4.1 実験の目的

これまでの連続運転の結果を受けて、課題であると思われる点に対する改善策を反映させる目的により、再実験(Run 4)を行った。

図 15 に再実験(Run 4)時の実験装置概略を示す。図 15 より、再実験装置は、図 3 において示した赤破線部分における原料送液ラインの配管径を大きくし、改良している。Run 3 において、ポンプ送液不具合が発生したため、原料送液ラインの配管径を大きくすることにより(内径:  $\phi$ 2 mm から  $\phi$ 4 mm に変更)、ポンプ不具合の原因となり得るライン閉塞を防止できると考えた。

その他、 $Run 1 \sim Run 3$  の連続運転において、原料である ASR 分解油が触媒層に到達する前に、熱的な変性や重合が起こることにより、反応系が閉塞する可能性を考察している。そこで、再実験は、この事象を防止するための処置として、水素ガスの予熱を止め、常温で反応管へ投入することにした。

図 16 に再実験 (Run 4) に用いた反応装置と触媒充填の様子を示す。図 16 より、再実験は、2 種類の反応管 (反応管 A、反応管 B) を用いた。水素化反応の条件検討の他、原料である ASR 分解油に施す種々の処理が、水素化生成物の組成に及ぼす影響を確認する検討など、より多くのバッチ実験を短期間で実施可能であると考えた。

さらに、上記の ASR 分解油における熱的な変性や重合を防止する目的により、再実験は触媒の充填方法も変更した(図 16)。原料である ASR 分解油が反応管に到達した後、変性や重合を起こさず、直ちに水素化反応を起こすように、水素化触媒を反応管入口付近まで充填した。水素化触媒は、Run





1~Run 3 と同じもの(従来触媒)を用い、その際、反応管に本来仕込む触媒は、原料油との接触面積を増やし、反応を促進する目的として、2~3 mm の長さに破砕したものを用い、その上部に未破砕の従来触媒を反応管入口付近まで充填した。

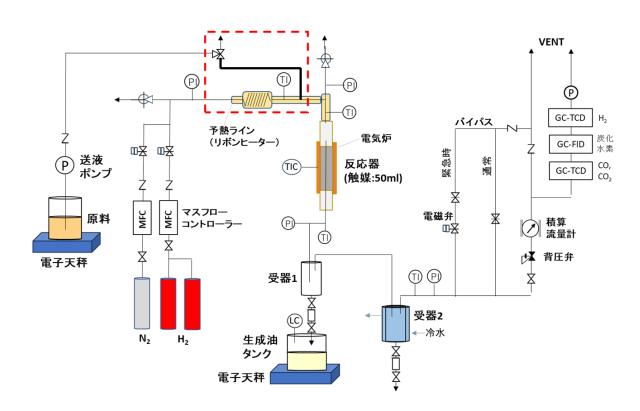


図 15 再実験(Run 4)時の実験装置概略

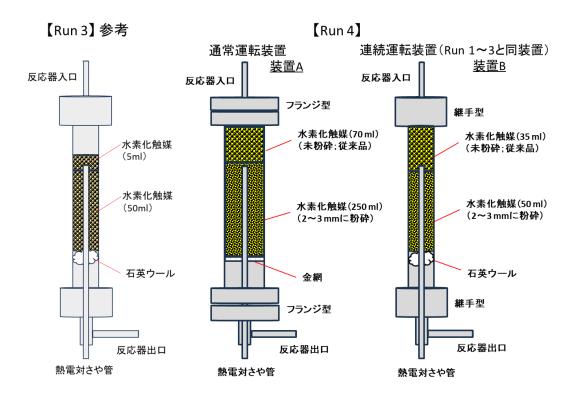


図 16 追実験(Run4)で用いた反応装置と触媒充填の様子





また、参考として、表 8 に反応管内の充填方法、原料油、水素ガスの予熱の有無について、Run 1 ~Run 3 と Run 4 を比較した結果を示す。

初回実験 再実験 実験番号 Run 1 Run 2 Run 3 Run 4 Run 4 水素化反応装置 装置B 装置A 装置B 50 ml 50 ml 50 ml 250 ml 50 ml 触媒 (未破砕) (未破砕) (未破砕) (破砕) (破砕) シリカ 水素化 水素化 水素化 石英 反応器内充填物(上部) ゲル 触媒 触媒 触媒 ウール (5 ml) (5 ml) (70 ml) (35 ml) 水素,油の予熱 あり あり あり なし なし 反応管概略

表 8 反応管内の充填方法、ライン予熱の有無の比較

### 4.2 実験内容

Run 4 の実験は、装置 A、装置 B 共に以下を基本条件として実施した。

反応温度:350 ℃,反応圧力:2.5 MPa, LHSV:0.4 h-1, H<sub>2</sub>/Oil = 1500

原料油:予熱なし、水素ガス:予熱なし

実験内容の詳細は、以下に示すように、装置 A の場合、LHSV の検討の他、水素化生成物中の塩素成分や窒素成分の低減を見据え、以下の①~③を検討した。また、装置 B の場合、ASR 分解油を原料とした 2 回水素化を検討した。表 9 に Run 4 において実施した反応条件、原料、水素ガスの実流量を示す。

### 装置Aの実験

- ① 従来の ASR 分解油の水素化 (ベンチマーク)
- ② ASR 分解油のナフサ留分蒸留油を原料に用いた水素化
- ③ ASR 分解油の活性白土処理油を原料に用いた水素化

#### 装置 B の実験

ASR 分解油を原料とした 2回水素化

# 表 9 Run 4 の反応条件、実流量

反応条件					
	装置A	装置B			
温度 [℃]	350	350			
圧力 [MPa]	2.5	2.5			
LHSV [h-1]	0.4, (0.3, 0.1)	0.4			
H <sub>2</sub> /Oil [-]	1500	1500			

実流量						
	装置A装置B					
LHSV [h <sup>-1</sup> ]	0.4	(0.3)	(0.1)	0.4		
原料投入速度 [mL/min.]	1.67	(1.25)	(0.42)	1.67		
H <sub>2</sub> 流量 [L/min.]	2.51	(1.88)	(0.63)	2.51		

### 4.3 実験結果(Run 4)

表 10 に Run 4 において実施した実験結果を示す。表 10 より、水素化生成物の液体収率は、各検討において、概ね  $80\sim90$  %であった。また、各バッチ実験中、系内圧力の急激な上昇も見られなかったため、反応系内での閉塞は起こっていないものと推測した。

図 17 に 2 回の水素化検討における水素化前後の油の外観、成分(有機塩素濃度、窒素濃度)の比較を示し、図 18 に ASR 分解油にナフサ留分蒸留、活性白土処理を施して行った水素化検討における水素化前後の油の外観、成分の比較を各々、示す。

図 17 より、ASR 分解油を元油として 2 回の水素化を実施することにより、油色が透明、有機塩素、窒素分が元油と比較して大幅に低減している水素化生成物が得られた。この検討は、Run 4 のうち、触媒を仕込んで最初のバッチ実験であったため、触媒の初期活性の影響も受けて良好な水素化生成物

表 10 Run 4 の実験結果

# 【通常運転装置(装置A)】

実験結果								
	水素化LHSV検討			ナフサ留分蒸留油 水素化	活性白土処理油 水素化			
LHSV [h <sup>-1</sup> ]	0.4	(0.3)	(0.1)	0.4	0.4			
運転時間 [h]	2.5	(3.0)	(5.5)	2.5	3			
原料投入量 [g]	200.6	(180.8)	(115.5)	196.7	230.5			
液体回収量 [g]	163.9	(160.6)	(113.0)	160.4	209.9			
液体収率 [wt %]	81.7	(88.8)	(97.8)	81.6	91.1			

# 【連続運転装置(装置B)】

実験結果					
	Run 4				
水素化	1回目	2回目			
運転時間 [h]	23	13.5			
原料投入量 [g]	374.9	209.4			
液体回収量 [g]	309.1	186.9			
液体収率 [wt %]	82.5	89.3			





が得られたとも考えられるが、本結果より、2回の水素化を実施することが有機塩素濃度、窒素分の 低減に効果的であることが示された。

図 18 より、ASR 分解油にナフサ留分蒸留、活性白土処理を施した検討において、1 回の水素化による水素化生成物は黄色の色調を帯びていた(この傾向は図 17 に示した結果においても見られた)。 Run 4 はバッチ検討であったが、反応バッチを重ねる中、水素化油生成物に徐々に黄色、もしくは褐色の着色が見られるようになった。この傾向は、Run 1~Run 3 の連続運転において見られた傾向と同様であった。

項目	粗油: ASR 分解油	1回目 水素化後	2回目 水素化後
油の外観			
有機塩素 [mass ppm]	720	1未満	1未満
窒素分 [wt %] [mass ppm]	1.0 10,000	0.28 2,800	0.0001未満 1未満

図 17 2 回の水素化検討の油の外観、成分

項目	粗油: 白土処理油	白土処理後 水素化	粗油: ナフサ留分	ナフサ留分 水素化
油の外観				
有機塩素 [mass ppm]	570	1未満	730	1未満
窒素分 [wt %] [mass ppm]	0.94 9,400	0.45 4,500	0.40 4,000	0.021 210

図 18 ASR 分解油処理による水素化検討の油の外観、成分





## 4.4 反応装置解体後の様子

図 19 にバッチ検討後、反応装置の解体を行い、反応管内部の確認を行った。連続運転装置における 反応管上部の Run 1、Run 4の比較写真を示し、図 20 に Run 4で用いた装置 A、装置 B について、 各々の検討後の触媒層上部における Run 3 との比較写真を示す。

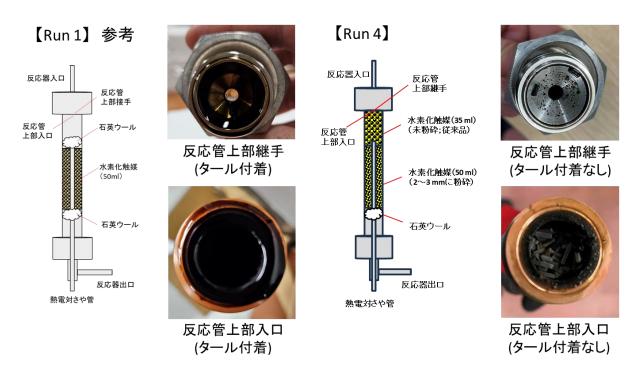
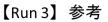


図 19 検討後における反応管上部の比較(Run 1、Run 4)



連続運転装置 装置B

触媒層上部



- 触媒層の表層に 析出物が付着

# 【再実験(Run 4)】

通常運転装置 装置A 触媒層上部



表層部を含め, 触媒層 上部に析出物なし ・触媒同士の固着なし

連続運転装置

装置B 触媒層上部



- ・表層部は少量の油が 付着
- 析出物なし
- ・触媒同士の固着なし

図 20 検討後における触媒層上部の比較(Run3とRun4)



図 19、図 20 より、再実験の検討後において、反応管上部におけるタールの付着、触媒層上部にお ける析出物による固着は見られなかった。これは、本再実験の作業仮説どおり、反応管前の予熱を停 止することによる原料油の熱変異、重合の抑制、触媒を反応管入口付近まで充填したことによる析出 物生成の抑制に効果が表れていることを示唆していると考える。これらの事象の抑制を安定的に保持 可能である場合、これまでの検討よりもさらに長時間の連続運転を実施することが可能であると考え られる。

### 4.5 ASR 検体から水素化処理までの生成油の割合

Run 4 を通して実施した一連の実験データに基づき、各々の検討において ASR 検体から水素化処 理までの生成油収率を算出した。図 21 に ASR 検体から水素化処理までの生成油収率を示す。

図 21 より、水素化処理前に事前処理を実施した場合、ASR 分解油のナフサ留分蒸留を経る工程を 除き、ASR 検体より水素化処理までの油収率は概ね 20~30 %であり、2 回水素化処理を実施した油 収率が最も高くなっている。なお、 $\mathsf{ASR}$  分解油の蒸留については、今回はナフサ留分( $\mathsf{\sim C}_{10}$ )の取 得であったが、重質カット蒸留を実施して C18 程度までを取得することにより、水素化処理油までの トータル収率はさらに向上するものと推測する。

#### 4.6 水素化生成物の分析

分析による評価は、本章の小節 2.3 に記述したとおり、GCMS クロマトグラム、日本海事検定協会 による有機塩素濃度、窒素分の分析結果により実施した。

図 22 から図 25 に水素化反応前後における GCMS クロマトグラムを各々、示す。図 22 から図 25より、各クロマトグラムにおいて、水素化前後において著しい変化は見られないが、水素化後につい て見ると、特に低沸点領域において、水素化前に見られた複雑な小ピークが消失し、ピーク高さが増 している傾向がある。窒素化合物、酸素化合物に由来する小ピークが、水素化により、それらの高さ が減少することに加え、不飽和炭化水素などの水素化によって特定の飽和炭化水素成分が増えている ことに起因するものと考えられる。なお、GCMS クロマトグラムの水素化前後の詳細比較は、別途付 録に掲載する。

表 11 に有機塩素濃度、窒素分の濃度変化を示す。表 11 より、有機塩素濃度は、水素化によって 1 ppm 未満(定量下限値未満)まで低減している。また、窒素分は、2 回の水素化検討において、水素 化後の濃度が 1 ppm 未満であり、最も大きい濃度減少となった。ただし、この結果は前述のように、 水素化触媒の初期活性の影響も受けているものと考えられる。

ASR 原料油のナフサ留分蒸留油の水素化においても、水素化後の窒素分の濃度低減が比較的大きい 結果となった。 理由の一つとして、付録の GCMS のクロマトグラムから分かる内容であるが、 芳香環 を有するアニリン系をはじめ、水素化に多量の水素を要する窒素化合物が、蒸留により、ASR 分解油 から除去されたことが考えられる。

なお、ASR 分解油の活性白土処理については、特に油中の窒素分の濃度低減を目的として実施した。 同処理によって、ASR 分解油中の有機塩素、窒素分の濃度は共に低減したものの、その程度は著しい ものではない結果となった。この理由は明確ではないが、活性白土処理後の ASR 分解油の GCMS ク ロマト中に依然としてアニリン等の窒素化合物の存在が確認されているため、活性白土はこれらの化 合物に対し、それ程作用しないことが示唆される。この活性白土処理油の水素化について、水素化後



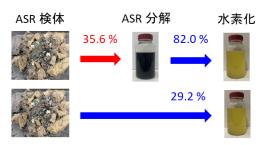


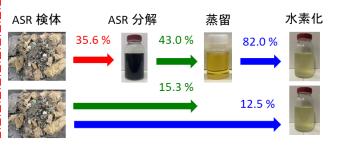
# 事前処理なし、水素化した場合

# ナフサ留分蒸留後(170°C), 水素化した場合

工程	各工程基準 油収率 [%]	ASR 検体基準 油収率 [%]
ASR 検体 ↓ ASR 分解油	35.6	35.6
_	I	_
ASR 分解油  ↓ 水素化処理油	82.0	29.2

工程	各工程基準 油収率 [%]	ASR 検体基準 油収率 [%]
ASR 検体 ↓ ASR 分解油	35.6	35.6
ASR 分解油 ↓ 蒸留処理油	43.0	15.3
蒸留処理油 ↓ 水素化処理油	82.0	12.5





# 活性白土処理後、水素化した場合

# 水素化処理を2回した場合

	工程	各工程基準 油収率 [%]	ASR 検体基準 油収率 [%]	工程	各工程基準 油収率 [%]	ASR 検体基準 油収率 [%]
	ASR 検体 ↓ ASR 分解油	35.6	35.6	ASR 検体 ↓ ASR 分解油	35.6	35.6
	ASR 分解油 ↓ 白土処理油	70.8	25.2	ASR 分解油 ↓ 1回目 水素化処理油	82.5	29.4
	白土処理油 ↓ 水素化処理油	91.1	23 (22.96)	1回目 水素化処理油 ↓ 2回目 水素化処理油	89.3	26.3
,	ASR 検体 AS	SR 分解 白.	土 水素化	ASR 検体	ASR 分解 1回	水素化 2回水素化
	35.6 %	70.8 %	91.1 %	35.6 %	•	89.3 %
		25.2 %	23 %		29.4 %	26.3 %

図 21 ASR 検体基準の油収率(Run4 検討)



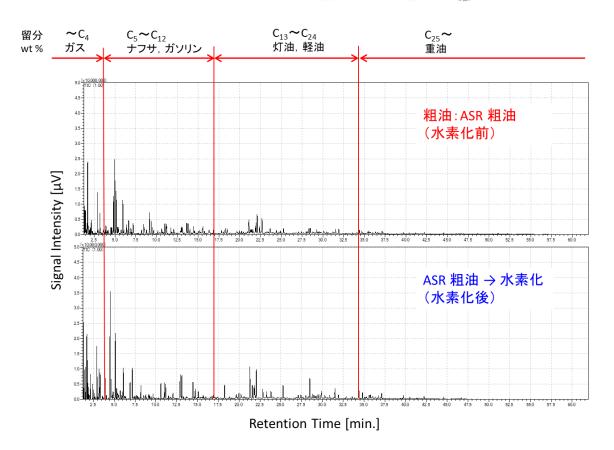


図 22 水素化前後の GCMS クロマトグラム (ASR 分解油 → 水素化)

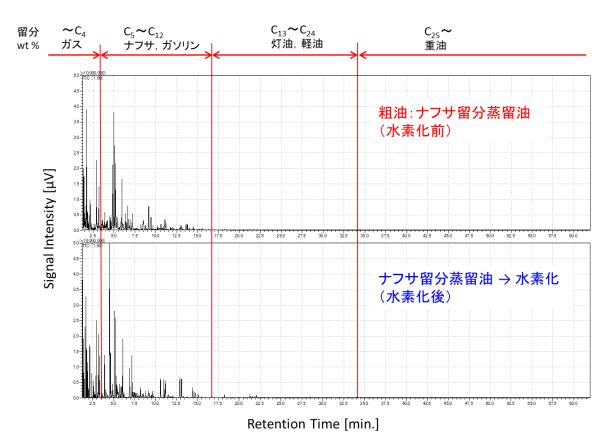


図 23 水素化前後の GCMS クロマトグラム(ナフサ留分蒸留油 → 水素化)



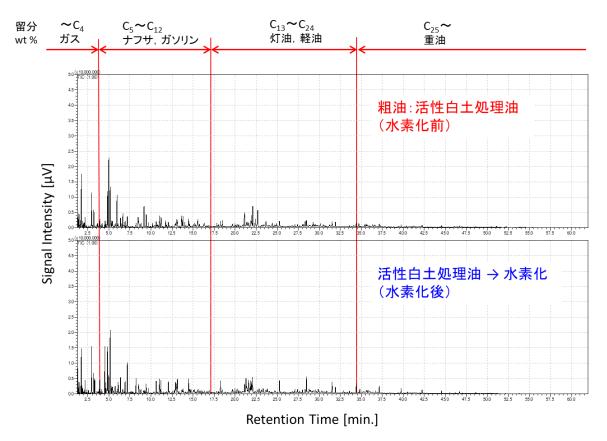


図 24 水素化前後の GCMS クロマトグラム(活性白土処理油 → 水素化)

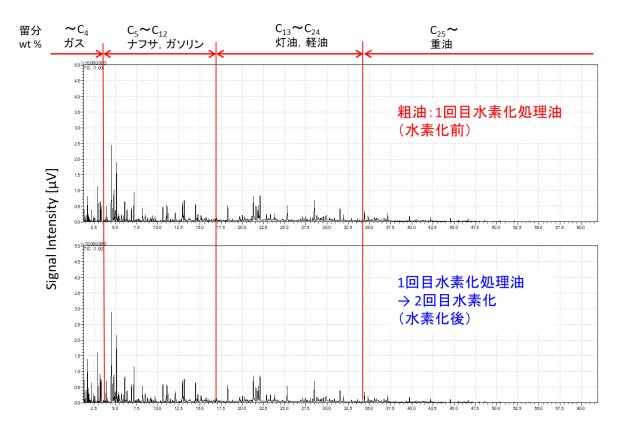


図 25 水素化前後の GCMS クロマトグラム(1回目水素化 → 2回目水素化)





の窒素分の濃度が 4,500 ppm となり、GCMS のクロマトグラムにおいても、水素化後に芳香環を有 するアニリン系やキノリン系の窒素化合物の残留が確認された。各元素の個々の含有量に関しては、 今後より低い値が求められるが、今後はより水素化に有利な高圧条件における運転を実施する、ある いは水素化触媒の選定などにより、改善を図る必要があると考える。

表 11 再実験(Run 4)における水素化検討の分析結果(有機塩素、窒素分)

		装包	置A	装置A	
分析項目	単位	ASR 分解油	水素化後油	ナフサ留分 蒸留油	水素化後油
有機塩素	mass ppm	720	1未満	730	1未満
窒素分	mass % mass ppm	1 10,000	0.28 2,800	0.40 4,000	0.021 210

分析項目	単位	装置A		装置B	
		活性白土 処理油	水素化後油	1回水素化 後油	2回水素化 後油
有機塩素	mass ppm	570	1 未満	1未満	1未満
窒素分	mass % mass ppm	0.94 9400	0.45 4500	0.28 2,800	0.0001未満 1未満

### 5. まとめ

2023 年度は、2022 年度に高い精製効果が得られた水素化反応を長時間連続的(目標 500 h)に行 った他、同長時間運転の結果を受けて、数条件の水素化再実験を実施した。

- (1) 連続運転 (Run 1~Run 3)
- ① 3度の連続運転を実施したが、いずれも系内の閉塞による圧力上昇により運転を停止した。
- ② 閉塞箇所以外、触媒の外観、生成物の性状から判断し、触媒活性の大幅な低下は見られず、ター ル化、炭化の抑制が可能である場合、長時間の水素化連続運転が可能と判断した(最長 238 h)。
- (2) 再実験(Run 4)

#### 【水素化処理条件】

- (事前処理なし) → 水素化処理 a. ASR 分解油 →
- b. ASR 分解油 → ナフサ留分蒸留処理 → 水素化処理
- c. ASR 分解油 → 活性白土処理 → 水素化処理
- d. ASR 分解油 → 1回水素化処理 → 水素化処理





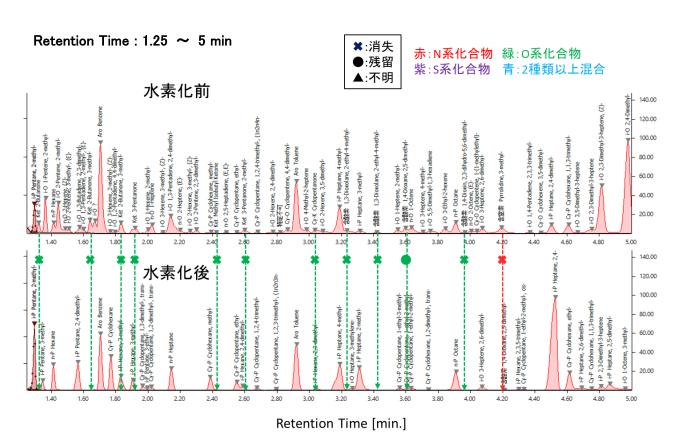
- ①条件 a.~d. 全ての条件において、有機塩素濃度は、1 ppm 未満(定量下限値未満)であった。
- ②水素化処理前に事前処理を実施した場合(条件 b.~d.)、条件 d. の生成油収率が最も高く (26.3%)、窒素分の濃度が最も低くなった(1 ppm 未満;定量下限値未満)。
- ③条件 a. の場合、生成油収率が最も高いが (29.2%)、窒素分の濃度がかなり高くなっている ため (0.28%)、油の品質はよくないと判断する。
- ④条件 d. の場合、事前処理を実施しない条件 a. に匹敵する生成油収率が得られ(26.3%)、 有機塩素濃度、窒素分の濃度が各々、定量下限値未満(1 ppm 未満)であることから、油の 品質は極めてよいと判断する。





# 分解油の水素化精製(付録)

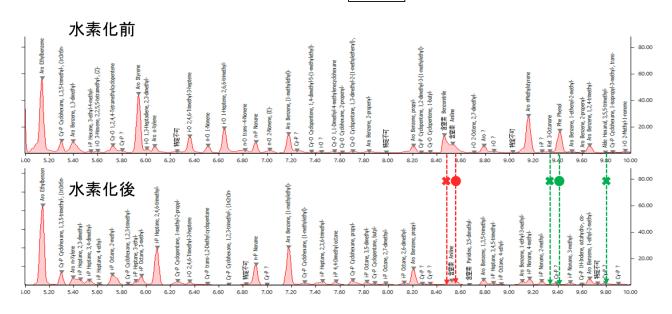
ASR 粗油の水素化精製前後の GC/MS クロマトグラム比較(N, O, S 成分)



Retention Time: 5 ~ 10 min

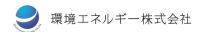
¥:消失 ●:残留 ▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]

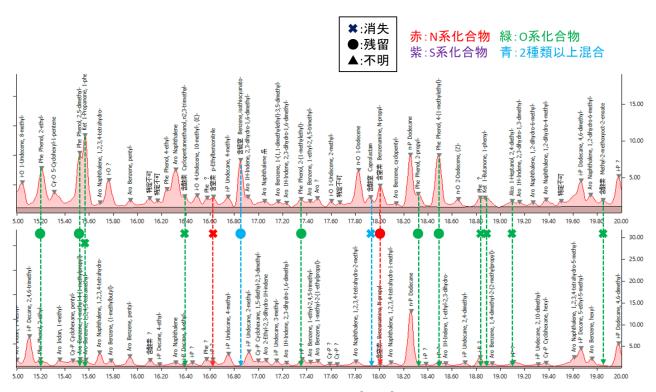




Retention Time: 10 ~ 15 min ¥:消失 赤:N系化合物 緑:O系化合物 ●:残留 紫:S系化合物 青:2種類以上混合 ▲:不明 - 50.00 40.00 ■ 哈姆索 Aniline, N-me 20.00 10.00 Aro Benz i-O ? → i-P Octane, 2,3,7-trimethyl-30.00 25.00 Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-15.00 5.00

Retention Time [min.]

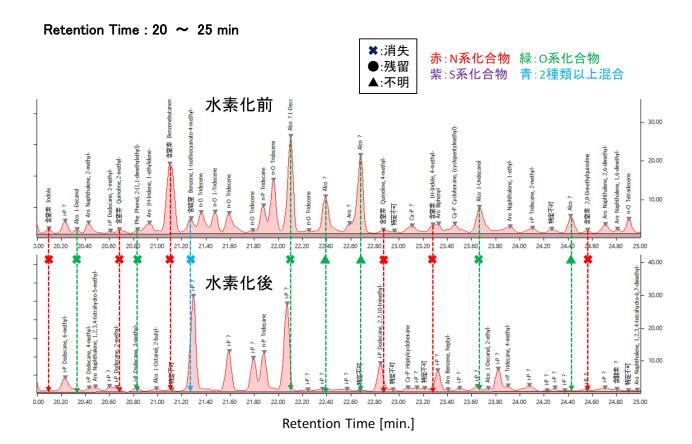
Retention Time: 15 ~ 20 min



Retention Time [min.]



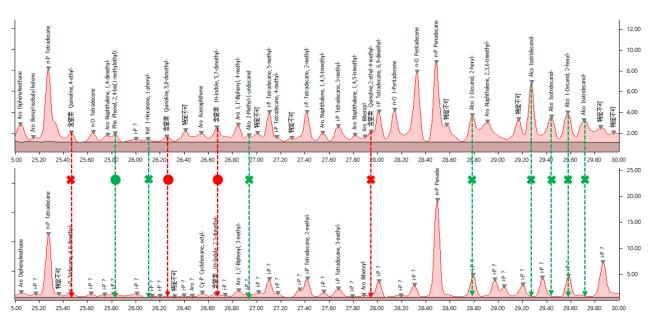




Retention Time: 25 ~ 30 min

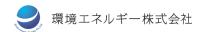
★:消失●:残留▲:不明赤:N系化合紫:S系化合

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]

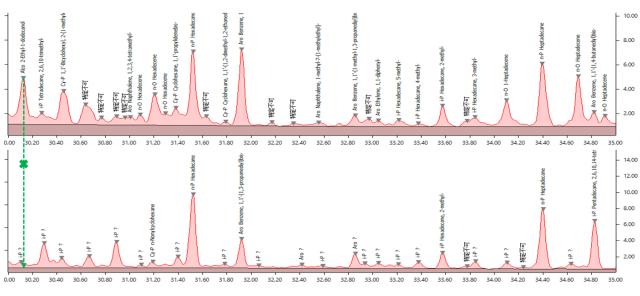




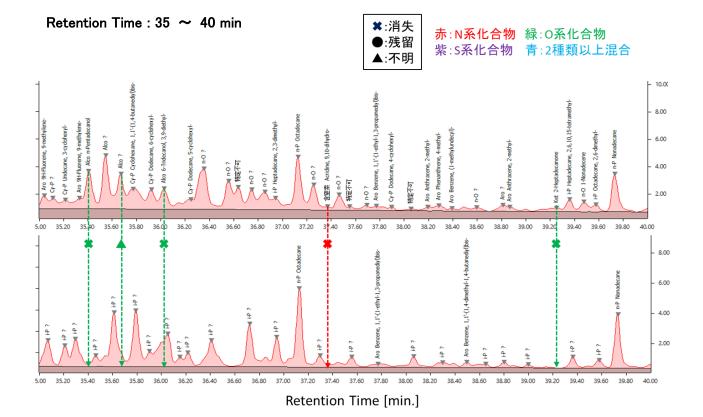
Retention Time: 30 ~ 35 min

★:消失●:残留▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合

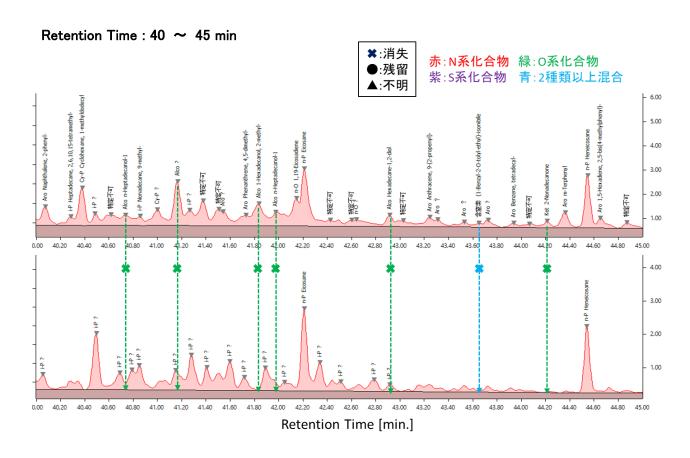


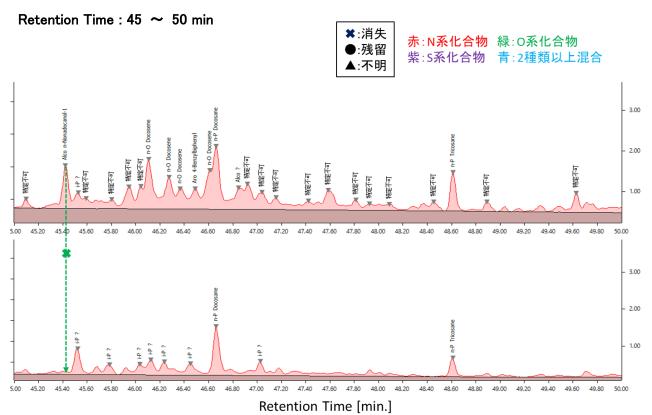
Retention Time [min.]



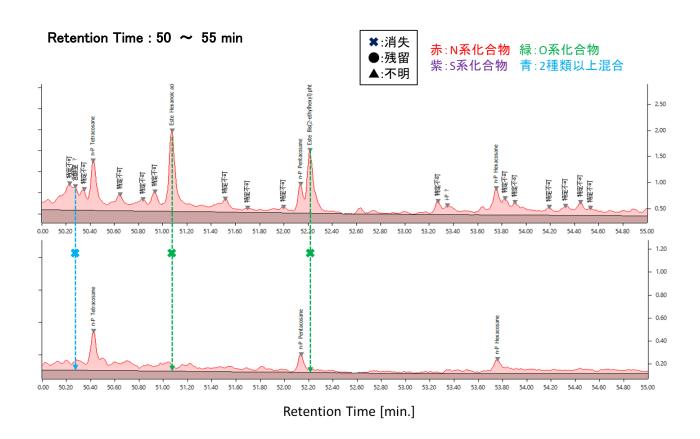
56

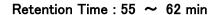


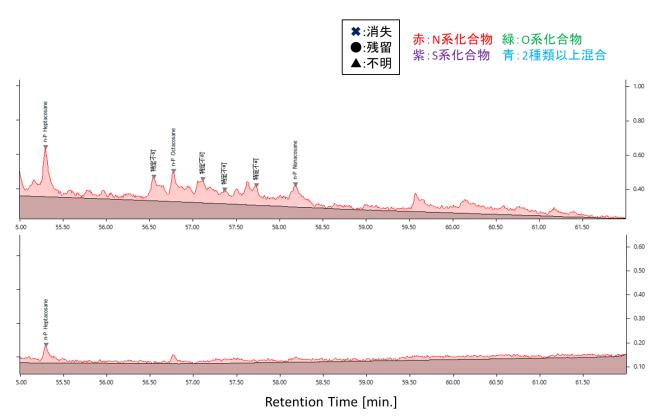




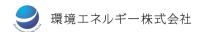




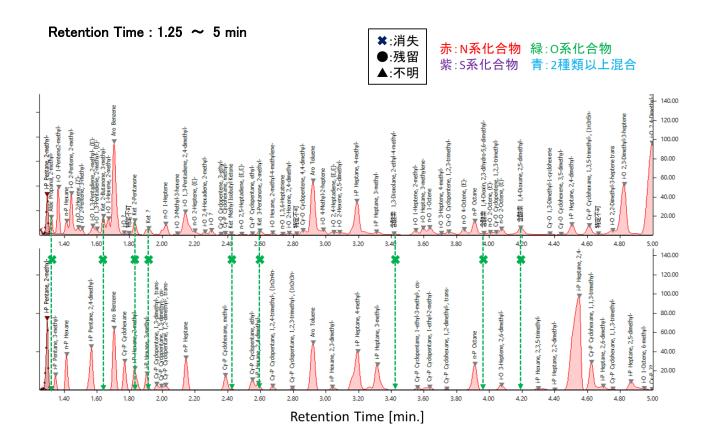


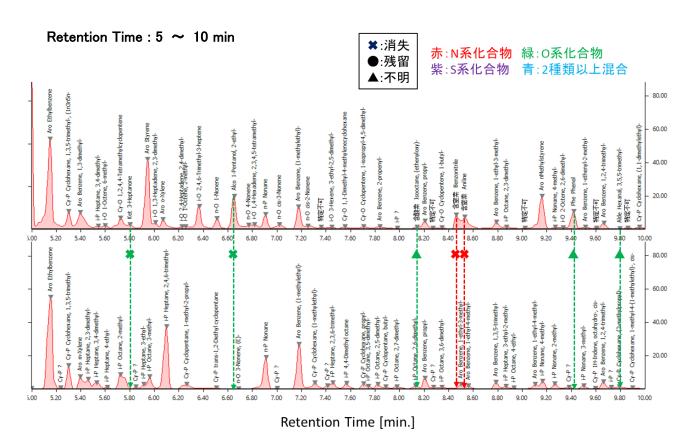






## 2. ナフサ留分蒸留油の水素化精製前後の GC/MS クロマトグラム比較(N, O, S 成分)





59

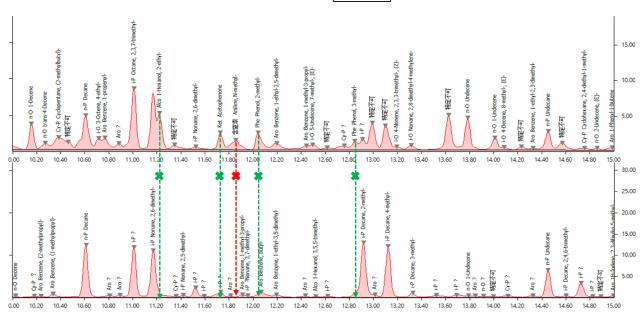




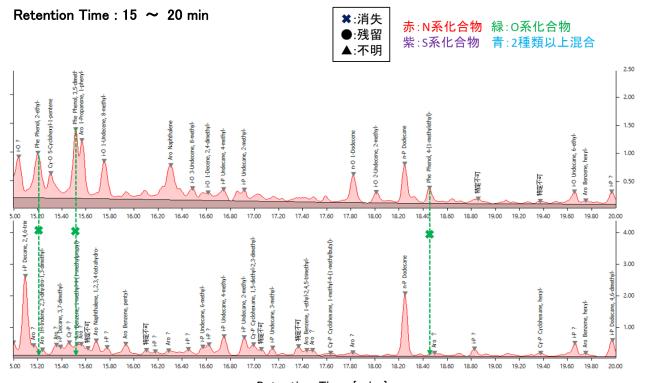
Retention Time: 10 ~ 15 min

¥:消失 ●:残留 ▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合

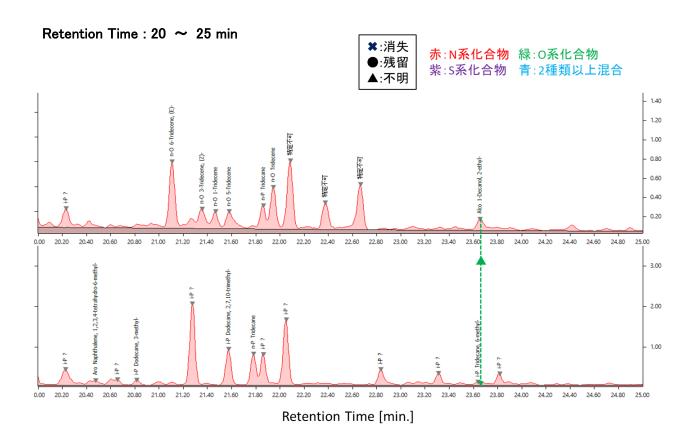


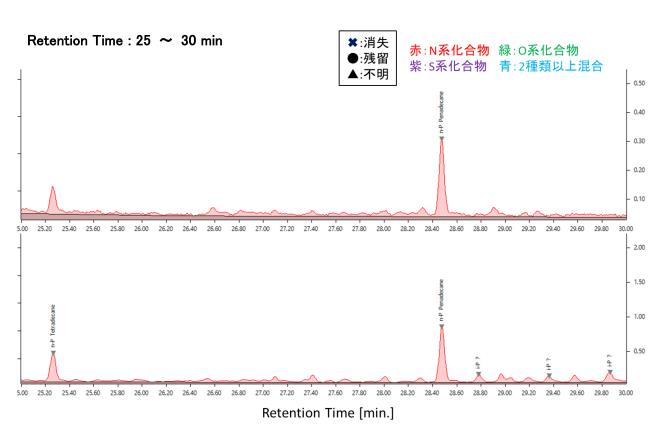
Retention Time [min.]



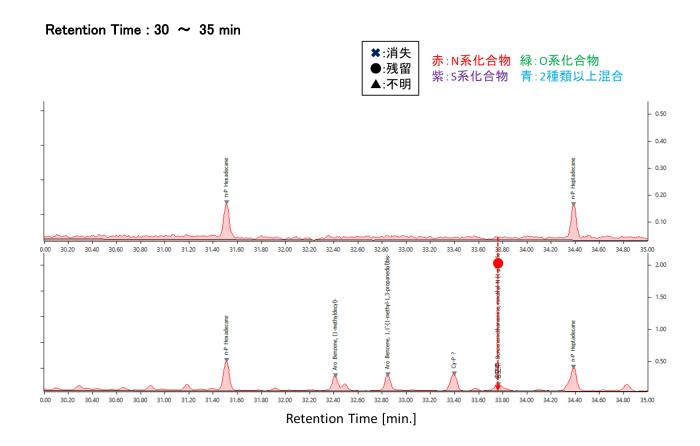
Retention Time [min.]







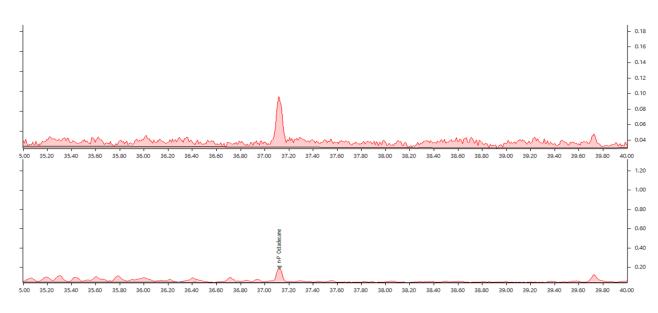




Retention Time: 35 ~ 40 min

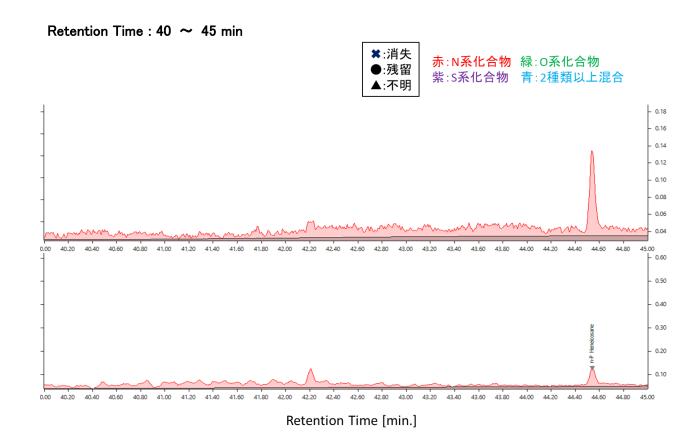
¥:消失 ●:残留 ▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]

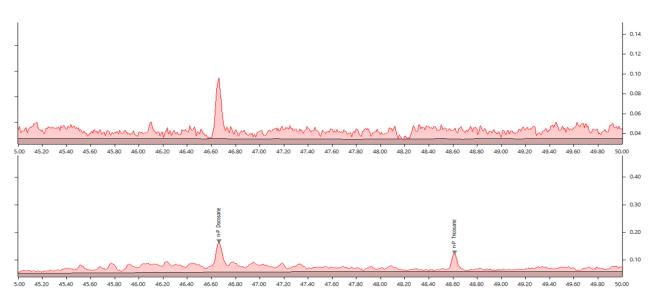




Retention Time: 45 ~ 50 min

¥:消失 ●:残留 ▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]

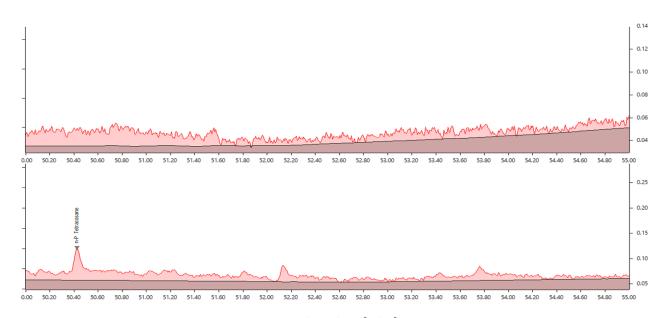




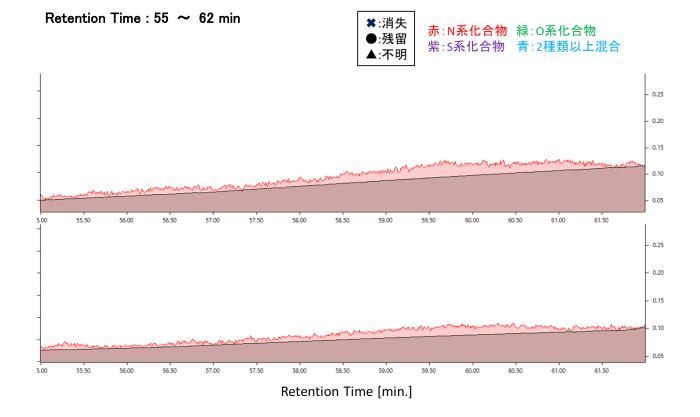
Retention Time: 50 ~ 55 min

¥:消失 ●:残留 ▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]





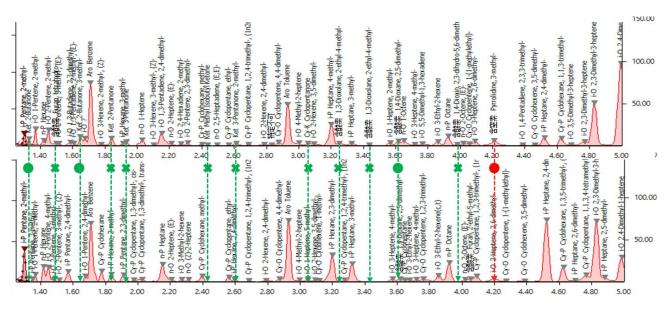


## 3. 活性白土処理油の水素化精製前後の GC/MS クロマトグラム比較(N, O, S 成分)

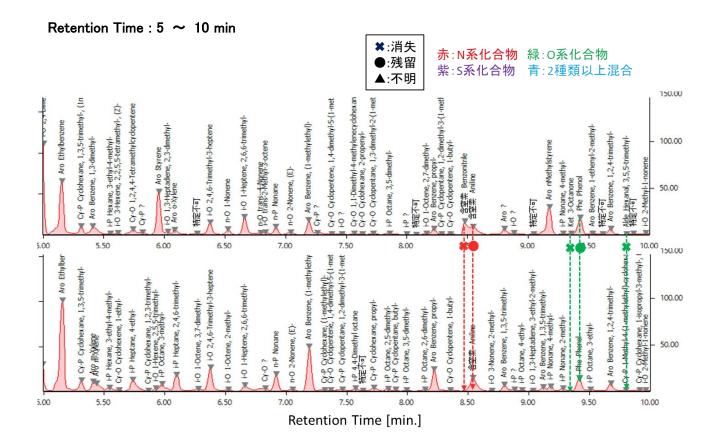
Retention Time: 1.25 ~ 5 min

★:消失●:残留▲:不明

<mark>赤:N系化合物</mark> 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合

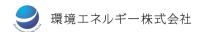


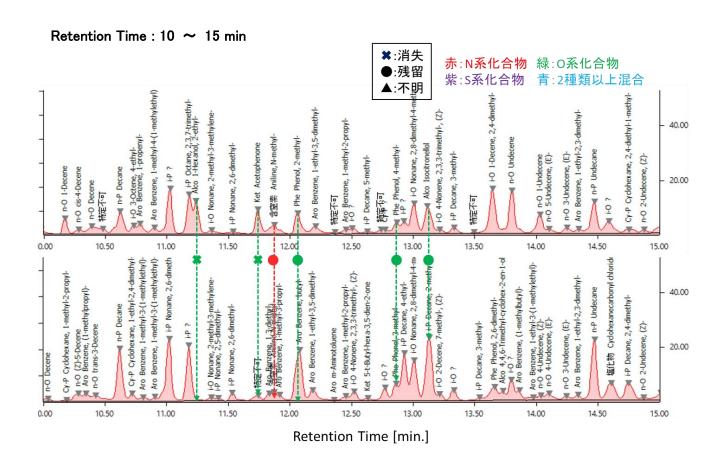
Retention Time [min.]

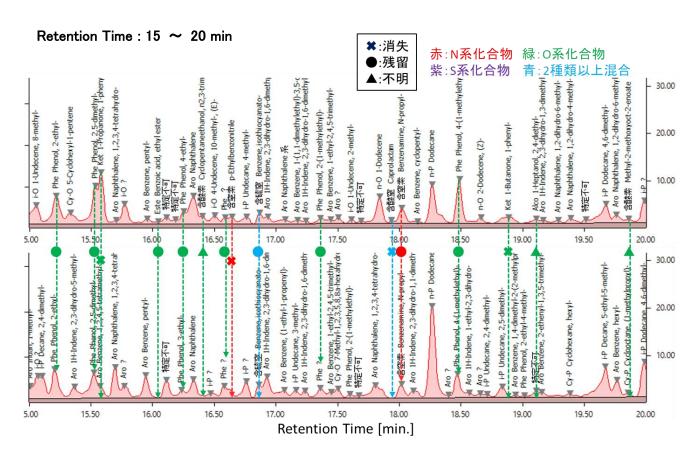


65

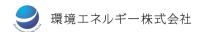


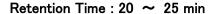


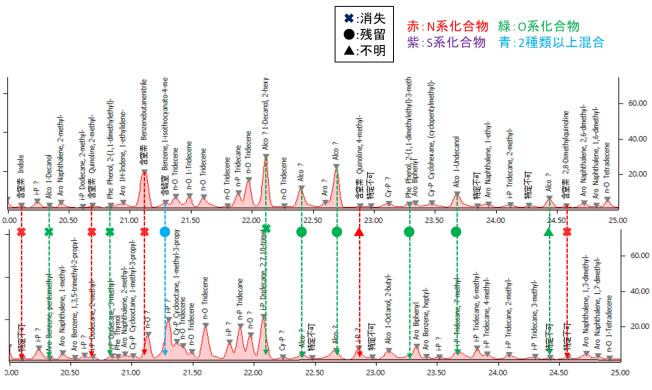




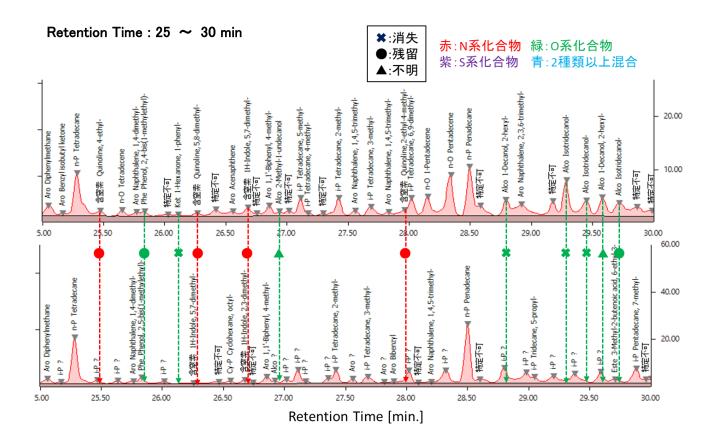




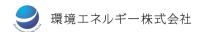


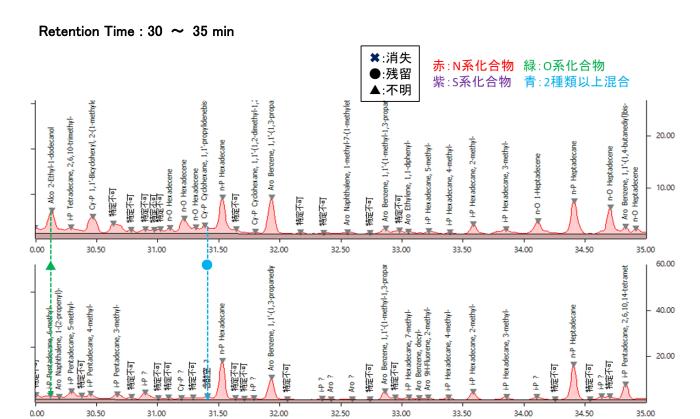




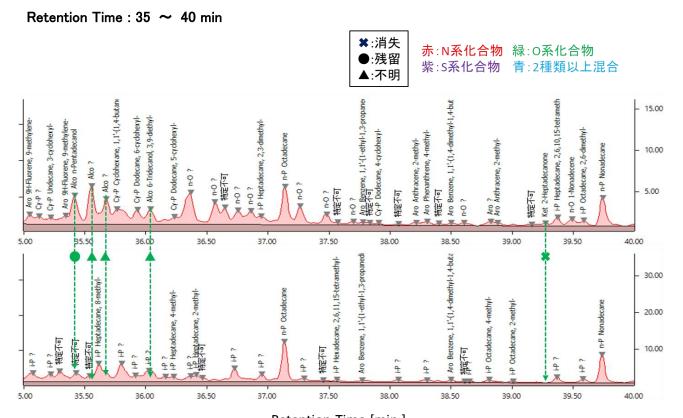








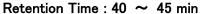
Retention Time [min.]

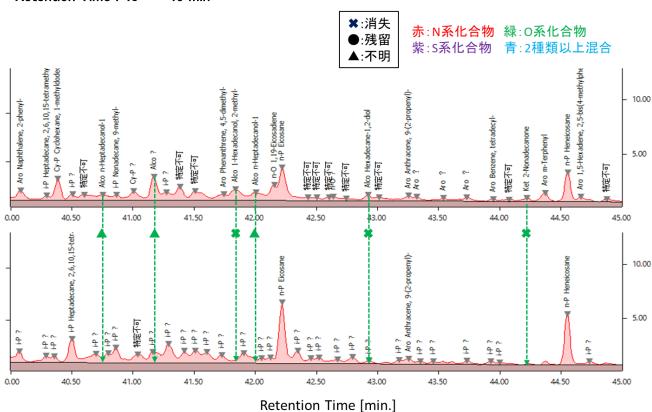


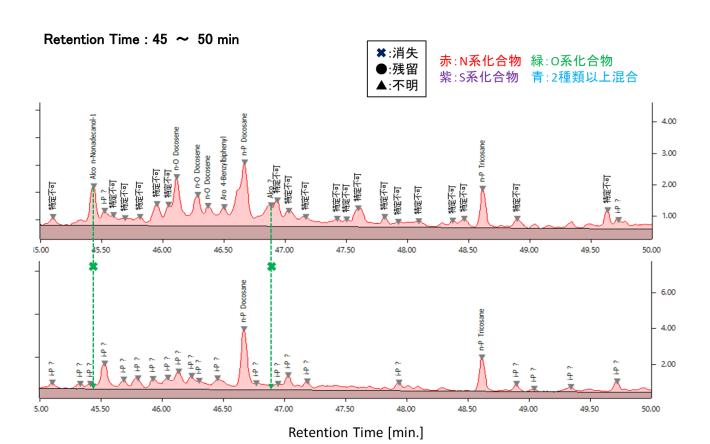
Retention Time [min.]











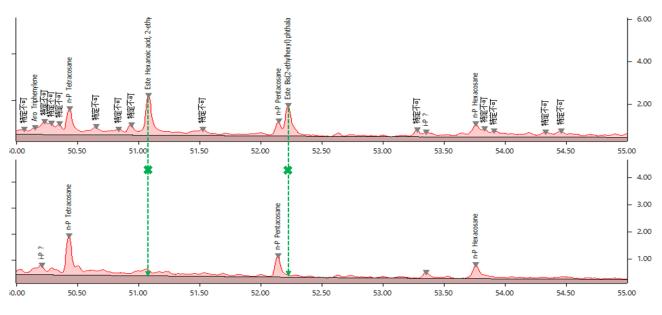




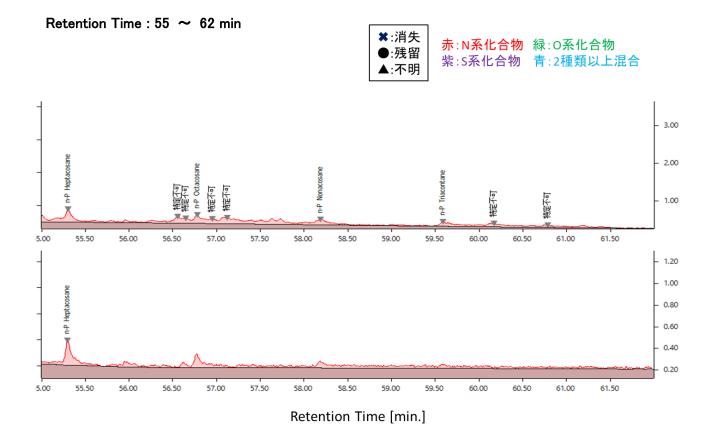
Retention Time: 50 ~ 55 min

★:消失●:残留▲:不明

赤:N系化合物 緑:O系化合物 紫:S系化合物 青:2種類以上混合



Retention Time [min.]

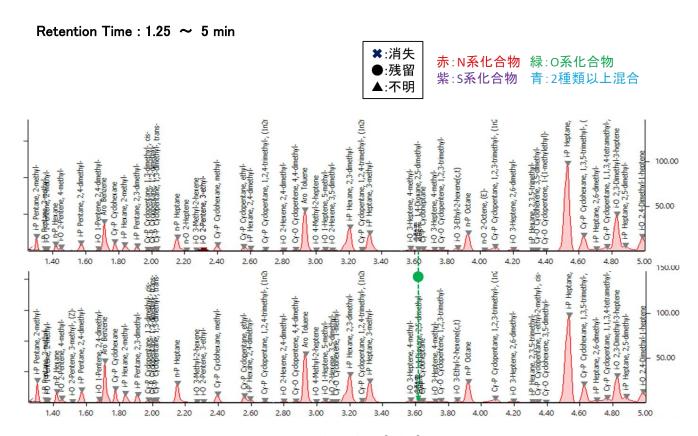


70

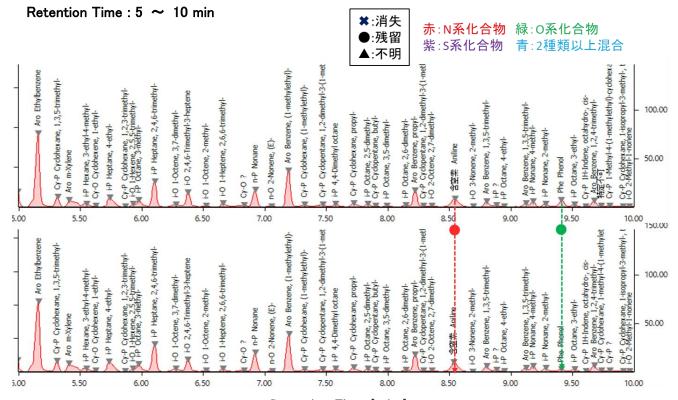




#### 4. 1 回目水素化→2 回目水素化の GC/MS クロマトグラム比較(N, O, S 成分)

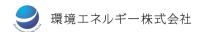


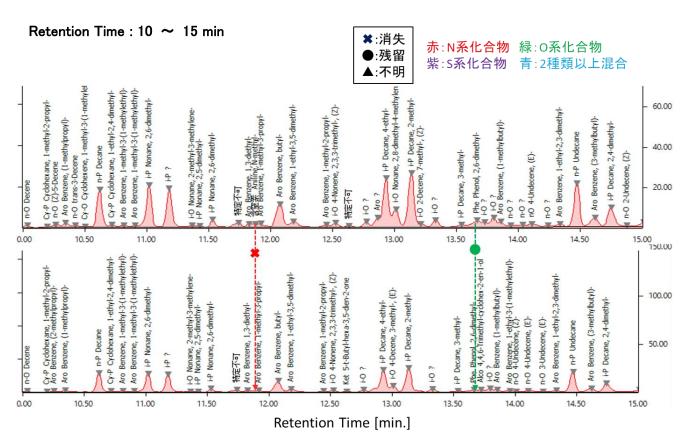
Retention Time [min.]



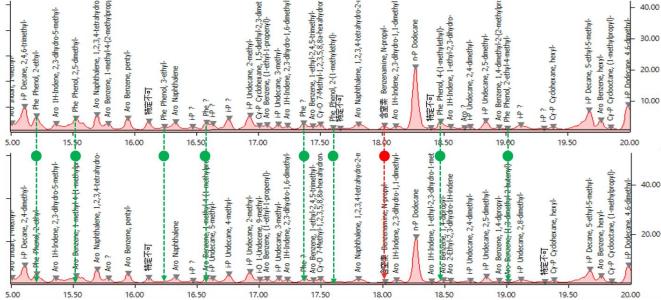
Retention Time [min.]





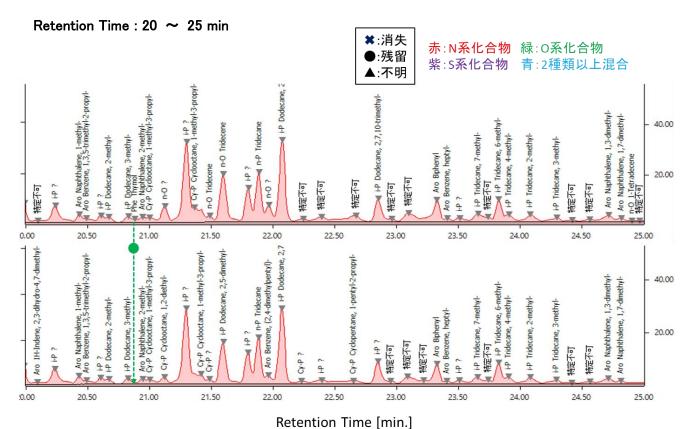


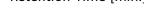
## Section that the standard of the standard

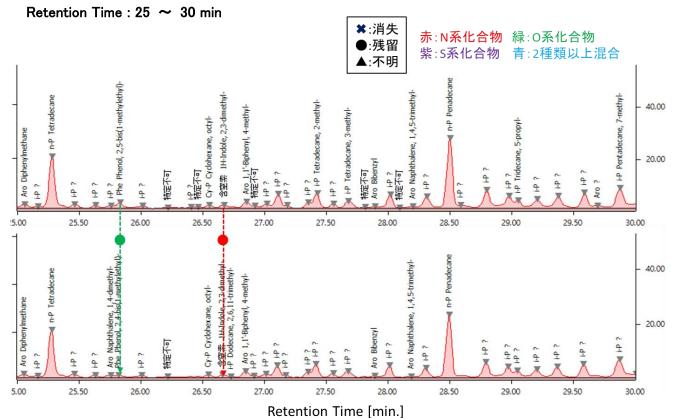


Retention Time [min.]



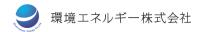


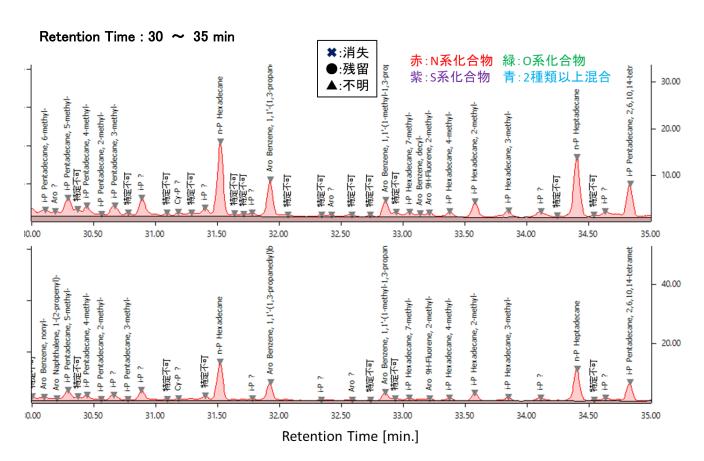


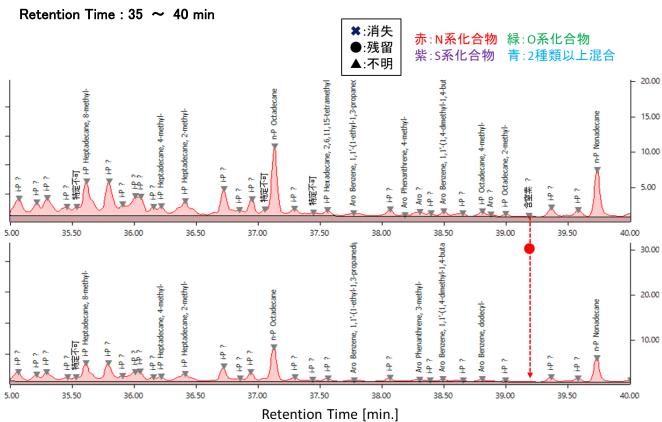


73

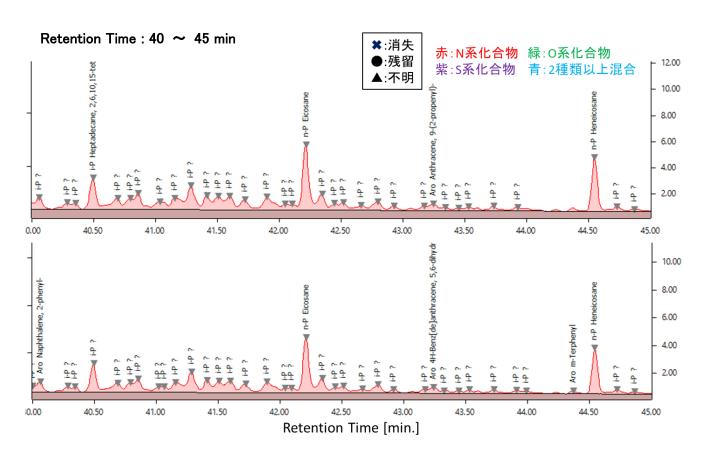


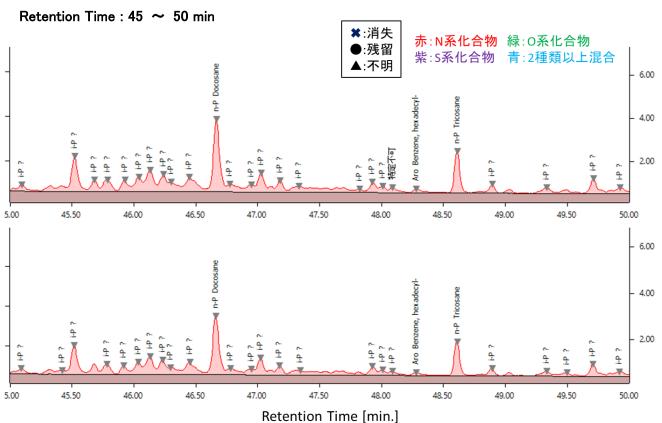




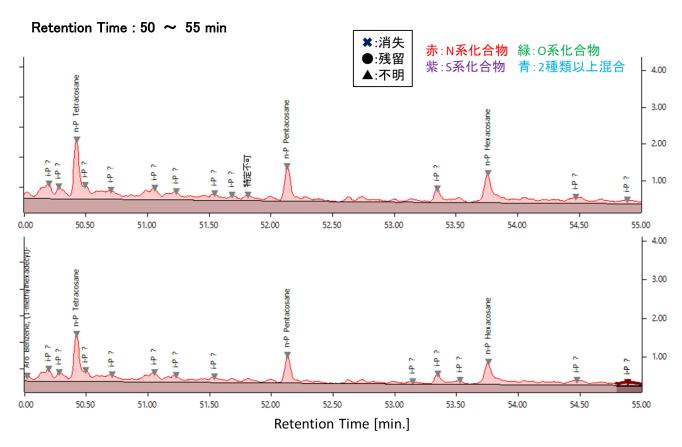


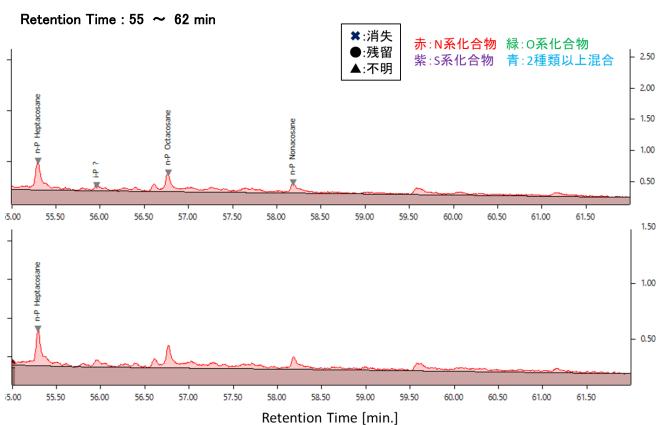




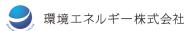












# 第3章 禁止物質無害化検証実験

### 1. 目的

自動車シュレッダーダスト ASR (Automobile Shredder Residue) の構成において、樹脂、発泡ウレタン、繊維、ゴム等の可燃物が約7割を占めており、各部材中にPOPs条約、欧州 REACH 規制で禁止されている可塑剤、難燃剤(以下、禁止物質と称す)が、自動車の製造年度により、含まれている場合がある。ASR に含まれていると思われる代表的な禁止物質のうち、特に忌避とされる禁止物質の代表を挙げ、ASR 部材における当該禁止物質の含有の有無を調査する。また、本事業で採用している油化手法により、禁止物質の無害化の達成の可否を確認することを目的とし、ASR 部材の油化、分析を行った。

#### 2. 代表的な禁止物質

表1にPOPs条約、欧州REACH規制で禁止されている代表的な禁止物質を示し、表2に表1の中から本事業にて無害化検証の対象とした6種類の禁止物質の詳細を示す。

表 1、表 2 より、本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質は、難燃剤として、臭素系の HBCDD、Deca – BDE、塩素系の TCEP、Trixylyl phosphate; TXP、可塑剤として、フタル酸系の BBP、DMEP である。表 2 に記した標準添加量は、エンドユーザーから使用済み自動車として持ち込まれる自動車の年式、種類等の実績に基づき、提示された数値である。また、各禁止物質の定量下限値は、分析機器、分析手法に基づき、分析機関から提供された数値である。これらの諸数値は、採用している油化手法による禁止物質の無害化検証を実施するに際し、各禁止物質を意図的に添加する際の指標、分析時における無害化達成の指標とした。各禁止物質の標準添加割合は、幅があるが、

#### 表 1 POPs 条約、欧州 REACH 規制で禁止されている代表的な禁止物質

Chemic	cal subst	rances		CAS No
	POPs	Flame retardant	HBCDD / Deca-BDE	25637-99-4 etc / 1163-19-5 etc
	<u>a</u>	PFOA and its salts		335-67-1 etc
		Flame retardant	TCEP	115-96-8
		riame retardant	Trixylyl phosphate	25155-23-1
tion	REACh	Plasticizer	DEHP / DBP / BBP / DIBP	117-81-7/84-74-2/ 85-68-7/84-69-5
ofregulation			DMEP / DHNUP / DIHP	117-82-8 / 68515-42-4 / 71888-89-6
pun			DIPP/DnHP	605-50-5/84-75-3
Background			1,2-benzenedicarboxylic acid, mixed decyl and hexyl and octyl diesters with $\geq 0.3\%$ of dihexyl phthalate	68648-93-1
ω			1,2-Benzenedicarboxylic acid, diexyl ester, branched and linear	68515-50-4
		1-bromopropane; n-propyl bromide		106-94-5
		4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol, ethoxylated		9036-19-5
		4-Nonylphenol, branched and linear, ethoxylated		9016-45-9
		1,6,7,8,9,14,15,16,17,17,18,18 do [12.2.1.16,9.02,13.05,10]octadeca	decachloropentacydo -7,15-diene (Dichlorane Plus)	13560-89-9





### 表 2 本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質の詳細

禁止物質名 (略称)	CAS No.	定量下限値 [ppm]	用途	標準添加量 (検体100gに各添加 割合を追加して作成)	含有
HBCDD	25637-99-4 etc	10	難燃剤 (臭素系)	1 wt% 以下	ポリアミド(PA) など
Deca-BDE	1163-19-5 etc	10	難燃剤 (臭素系)	10 wt% 前後	ポリアミド(PA) など
TCEP	115-96-8	100	難燃剤 (塩素系)	0.1~1 wt%	ウレタンコート
Trixylyl phosphate	25155-23-1	100	難燃剤 (リン酸系)	0.1~1 wt%	PVC/ウレタン コートなど
BBP	85-68-7	50	可塑剤 (フタル酸系)	10 ~50 wt%	塩ビなど
DMEP	117-82-8	100	可塑剤 (フタル酸系)	10 ~50 wt%	塩ビなど

協議の結果、最小添加割合とした。すなわち、HBCDD は 1 wt %、Deca – BDE は 10 wt %、TCEP は 0.1 wt %、Trixylyl phosphate; TXP は 0.1 wt %、BBP は 10 wt %、DMEP は 10 wt %とした。

表3に当初の予定と実績を併記した禁止物質無害化検証の実施内容を示す。表3の表中、

- ①PPペレット分解油(各禁止物質添加)は、禁止物質が含まれていない媒体(容リプラ;ポリプロピレン PPの分解油)に表 2 で記した 6 種類の禁止物質を各々、意図的に添加し、触媒を使用した油化手法による各禁止物質の無害化を検証するための実験内容である。
- ②スイッチボックス(固体)は、ASR中、各禁止物質が含まれると思われる部材であり、プラスチックの種類、色によらず、スイッチボックス全検体を粉砕し、均質に混合した検体を分析試料とし、各禁止物質の濃度を測定する内容である。
- ③銅線のビニール被膜(固体)は、先述した②と同様、各禁止物質が含まれると思われる、主にスイッチボックスに付随する銅線のビニール被膜であり、銅線のビニール被膜を全て粉砕し、均質に混合した検体を分析試料とし、各禁止物質の濃度を測定する内容である。
- ④スイッチボックス(固体)の分解油は、②のスイッチボックス(固体)試料を本事業の油化手法により分解し、分解油中の各禁止物質の濃度を測定する内容である。
- ⑤ASR 試料の分解油は、第1章で述べた本事業の検体である ASR 試料③、④、⑤の混合試料を本事業の油化手法により分解し、分解油中の各禁止物質の濃度を測定し、各禁止物質の無害化検証を行う内容である。表4に ASR 試料③、④、⑤の外観、混合割合を参考として示す。各試料の混合割合は、試料⑤が最も高く、78.0%であり、試料③が15.2%、試料④が最も低く、6.8%である。



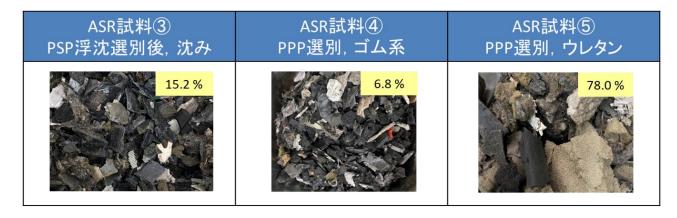


## 表 3 本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質の詳細

分析対象物	分析依頼試料, 分解油の生成方法	分析項目	分析可否	必要試料	備考
① PPペレット 分解油 (各禁止物質 試薬添加)	(例) PPペレット分解油に1 wt%のHBCDDを添加 した検体を油化 分解油 PP分解油 + 油化 + → HBCDDの濃 度測定	· HBCDD · Deca-BDE · BBP · DMEP · TCEP · Trixylyl phosphate	可	-	6検体(液体) 本表2列目: (例示) HBCDD 2頁の各禁止物質 を添加し, 当該濃 度分析
②スイッチボックス (固体)	<ul> <li>・5~10 mm程度に細かく切断</li> <li>・全検体を粉砕し、1検体として分析(2023.7.3 変更)</li> <li>・多色混合(2023.10.26 変更)</li> </ul>	難燃剤; 臭素系 ・HBCDD ・Deca-BDE 難燃剤; 塩素系 ・TCEP 難燃剤; リン酸系 ・Trixylyl phosphate	可	【固体の分析】 スイッチボック ス(固体), 約50g(10.26)	プラスチックの種 類、色によらず、 各々、全検体を粉 砕したもの1検体 (固体)
<ul><li>③ 銅線のビニール 被膜(固体)</li></ul>	見本       ・5~10 mm程度に短く切断         ・同上②の内容       試料の準備状況を踏まえ、	可塑剤; フタル 酸系 ・BBP ・DMEP 実施しない (10.27 更新	可 ī)	【固体の分析】 各ビニール被 膜,各約50g	ビニール 被膜の色 によらず, 各々, 全検体を粉砕した もの1検体(固体)
⊕ ②の試料の 分解油	分解油  油化 → 分解油中の 各禁止物質 の濃度測定 ②の分析結果より、実施し	②に準拠 ・HBCDD ・Deca-BDE ・TCEP ・Trixylyl phosphate ない(完了)(11.21 更新	可 f)	【分解油の分析】 スイッチボックス(固体),多色混合,200g	1検体(液体) 1回の油化に200g の試料を使用 数回の油化の予 定
⑤ ASR試料③ + ④ + ⑤の分解油	ASR試料を油化 分解油 ASR試料 ③ + ④ + ⑤ → AS禁止物質 の濃度測定	· HBCDD · Deca-BDE · BBP · DMEP · TCEP · Trixylyl phosphate	可	各約10g	1検体(液体) 分析依頼(8.7) 分析終了(8.31)

二重取り消し線:途中,進捗状況結果の報告時,実施不要になった項目

表 4 本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質の詳細







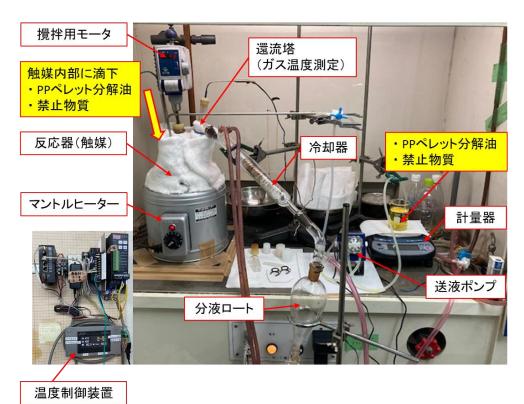
#### 3. 実験装置および方法

#### 3.1 容リプラ:ポリプロピレン PP の分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解による無害化検証実験

各禁止物質を添加する媒体は、容リプラ:ポリプロピレン PP の分解油を使用した。この PP の分 解油に表2で記した6種類の禁止物質を各々、規定の添加割合を添加し、触媒を使用した油化手法に よる各禁止物質の無害化検証を行った。

図1に禁止物質の無害化検証実験装置外観を示し、図2に禁止物質の無害化検証実験装置概略を示 す。また、図3にPPの分解油に各禁止物質を添加した試料油の送液方法の詳細を示す。

図1から図3より、試料油の供給は、反応器の設定温度:420℃まで昇温した反応器内の触媒に滴 下する方法を採用した。PP の分解油に各禁止物質を添加した試料油は、事前に体積流量を調整した 送液ポンプを用い、反応器の触媒内部まで挿入したステンレスパイプを介して注入した。通常、撹拌 している触媒の表面に試料液を滴下するが、今回の試料油は、PP の分解油に各禁止物質を添加して いるため、触媒の表面に滴下した場合、PPの分解油の成分のみが瞬時にガス化(蒸発)し、禁止物質 の成分が残存し、触媒により分解され難いことが懸念された。したがって、撹拌している触媒内部に 注入し、触媒との接触を促進させることを試みた。試料油は、ビーカー内、送液に使用したビニール チューブ内、ステンレス管内の全量を反応器内に供給した。反応器内の触媒により分解されたガスは、 還流塔を上昇し、冷却管内で冷却され凝縮し、分液ロートに溜まる。この油を分析し、意図的に添加 した禁止物質の濃度により、各禁止物質の無害化の可否を調べた。





反応器内(触媒)



分液ロート (生成油)

図 1 禁止物質の無害化検証実験装置外観



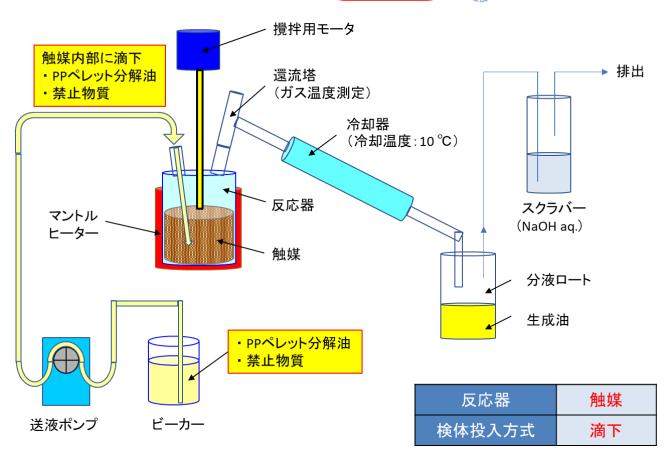


図 2 禁止物質の無害化検証実験装置概略



図3 PP の分解油に各禁止物質を添加した試料油の送液方法の詳細



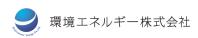


表 5 に本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質の詳細、外観、PP の分解油に添加前後の油の外観を示す。禁止物質の試薬の性状は、Trixylyl phosphate; TXP が白色の粉体であり、それ以外の 5 種類は、液体である。表 5 より、性状が液体である禁止物質は、PP の分解油と容易に均

表 5 本事業にて無害化検証の対象とした 6 種類の禁止物質の詳細

禁止物質名	用途	禁止物質 試薬	添加前	添加後,添加割合
HBCDD	難燃剤 (臭素系)	To sold	140 m 90 m 120 100 80 40 100 100 100 100 100 100 100	1 wt %
Deca-BDE	難燃剤 (臭素系)	DACOS MARGON AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN		10 wt%
TCEP	難燃剤 (塩素系)	O Gry Management Parties of the Part	140 m 120 120 100 100 100 100 100 100 100 100	0.1 wt %
Trixylyl phosphate	難燃剤(リン酸系)	25.21-11-FW 410-5 222-65-602	P IDD43.	0.1 wt % 粉体試薬投入(囲み部) 攪拌後(溶解)
ВВР	可塑剤 (フタル酸系)	O Account of the Control of the Cont		10 wt%
DMEP	可塑剤 (フタル酸系)	To Relandente	180 100 100 100 100 100 100 100 100 100	10 wt%





質混合し、性状が粉体である Trixylyl phosphate; TXP も軽く撹拌すると、粉砂糖が水に溶解するように、白色の粉体が視認できなくなる程、PP の分解油に溶解した。

#### 3.2 スイッチボックス(固体)における各禁止物質の濃度測定

ASR 中、スイッチボックスは、銅線の被膜と同じく、禁止物質が含まれていることが濃厚である部材である。図4にスイッチボックス片の外観を示す。スイッチボックス片は、主に白色、黄色、ねずみ色、黒色が混在しており、プラスチックの種類、色によらず、スイッチボックス全検体を粉砕し、均質に混合した検体を分析試料とした。



図 4 スイッチボックス片の外観

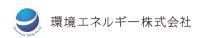
### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 PP ペレット分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解による無害化検証実験結果

各禁止物質を添加する媒体である容リプラ;ポリプロピレン PP の分解油は、事前に生成した。図 1、図 2 に示した実験装置と同じ仕様の装置を用い、PP をバッチ方式にて分解し、油を生成した。触媒条件は、①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)、②触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)]、③触媒 B (分解触媒)の B 種類とし、マテリアルバランス、B のロマトグラムの結果から、各禁止物質を添加する分解油を決定した。表 B に B を B を B の触媒条件におけるマテリアルバランスを示し、図 B に B に B のロマトグラムを示す。

表 6 より、生成油収率は、①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)、③触媒 C (分解触媒)が高く、80 %台であり、特に①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)は、90 %弱である。②触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] の生成油収率は、これら 3 種類の触





媒中、最も低いが、70%強である。①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)の場合、触媒の飛散が生じ、管内等への付着、冷却管内への流入により、残渣量が正確に測定できていないため、参考値としているが、それ以外の触媒とも、残渣率は、数%である。マテリアルバランスに

表 6 マテリアルバランス(各禁止物質を添加する PP の分解油として検討)

マテリアルバランス [wt %]	触媒 A + B	触媒 A	触媒 C
生成油(油 + 水分)収率	89.1	76.7	83.9
② 残渣率	* 0.1	5.9	4.4
③ オフガス量率	* (10.8)	(5.9)	(11.7)
④ 比重 [-]	0.752	0.745	0.758

触媒 A: 分解触媒(高活性タイプ)

触媒 B: 中和触媒 触媒 C: 分解触媒 \* 触媒の飛散があるため、参考値

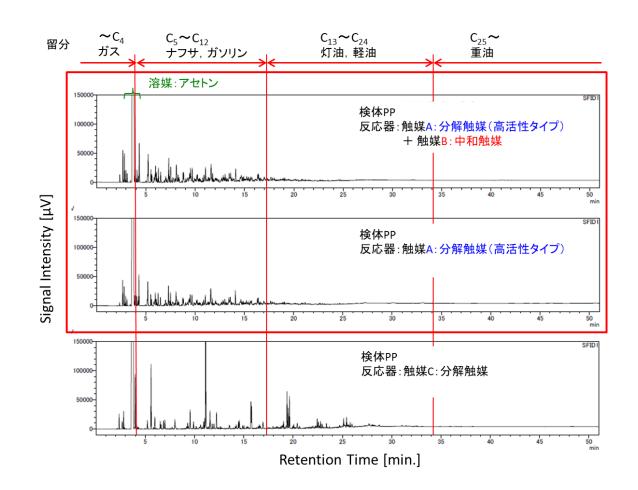
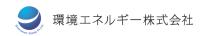


図 5 GC-FID クロマトグラム(各禁止物質を添加する PP の分解油として検討)



おいて、これら3種類の触媒条件により、生成された油を使用する上で、特段の問題はないと判断し、図5に示すGC-FIDクロマトグラムの結果を含めて、使用するPPの分解油を決定する。

図 5 より、①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)、②触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] の場合、保持時間に対するピーク高さの違いは若干あるが、視認できる範囲において、ピーク値が現れる保持時間は同じであり、触媒の違いによる差異は、ほとんど見られない。

一方、③触媒 C(分解触媒)の場合、①触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] +触媒 B(中和触媒)、②触媒 A [分解触媒(高活性タイプ)] と比較して、ピーク値が現れる保持時間は、一部を除き、大きく異なり、生成油の性状が異なっていることがわかる。

表 6、図 5 の結果より、各禁止物質を添加する媒体である PP の分解油として、①触媒 A [分解触媒 (高活性タイプ)] +触媒 B (中和触媒)、②触媒 A [分解触媒 (高活性タイプ)] により分解した油の混合油を使用することとした。

PP の分解油に 6 種類の禁止物質を各々添加し、触媒を使用した油化により、各禁止物質の無害化 検証を行った。本実験は、禁止物質を取り扱うため、安全性を考慮し、分析に必要な油を採油する以 外、マテリアルバランス、ガスクロマトグラフィーによる分析データは、取らないこととした。

表 7 に PP の分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解した時の分析結果を示し、図 6 に各禁止物質の分析結果の原本を示す。表 7、図 6 より、6 種類の禁止物質のうち、5 種類の禁止物質の測定結果は、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)であったが、DMEP の測定結果は、定量下限値である 100 ppm の 2.5 倍の 250 ppm であり、本油化手法により、DMEP が分解され、完全に無害化されていないことが分かった。

初めの油化手法の場合、禁止物質; DMEP の濃度が高く、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)ではなかったため、油化手法を工夫し、禁止物質; DMEP の分解実験を再度、実施した。図 7 に禁止物質; DMEP の無害化検証を再実施した実験装置外観を示し、図 8 に同実験装置概略を示す。

表 7 PP ペレット分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解した時の分析結果

試料名称 NS PP with 禁止物質名	系統	試薬添加 割合 (検体100gに各添加	定量下限值 mg/kg; ppm	測定結果 mg/kg; ppm
N3_PP WIUI 宗正彻貝伯		割合を追加して作成)		
HBCDD	難燃剤;臭素系	1 wt%以下 ⇒ 1 wt%	10	< 10
Deca - BDE	難燃剤;臭素系	10 wt%前後 ⇒ 10 wt%	10	< 10
TCEP	難燃剤;塩素系	$0.1 - 1 \text{ wt\%}$ $\Rightarrow 0.1 \text{ wt\%}$	100	< 100
Trixylyl phosphate; TXP	難燃剤;リン酸系	0.1 − 1 wt% ⇒ 0.1 wt%	100	< 100
ВВР	可塑剤;フタル酸系	10 − 50 wt% ⇒ 10 wt%	50	< 50
DMEP	可塑剤;フタル酸系	10 – 50 wt% ⇒ 10 wt%	100	250







ページ 1/1 報告書No AR-23-JQ-003232-01

オーダーコード EUJPTO6-00011170 報告日 2023.08.31

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

| 検体番号 | 295-2023-08000206 | 受領日 : 2023.08.16 | 分析日 : 2023.08.24 - 2023.08.24

検体情報: NS\_PP with HBCDD

 Analyte
 結果単位
 定量限界
 分析方法

 JQC59 JQ ^キサプロモシクロト゚デカン(HBCDD)
 <10 mg/kg</td>
 10 IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

(a) HBCDD(添加溶媒: PP 分解油)

eurofins

ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003233-01

0550939900003472

オーダーコード EUJPTO6-00011170 報告日 2023.08.31

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

検体番号 295-2023-08000207 受領日: 2023.08.16 分析日: 2023.08.24 - 2023.08.24

検体情報: NS\_PP with Deca-BDE

 結果 単位
 定量限界
 分析方法

 JQI11 JQ デカ臭化ジアエニルエーテル (Deca-BDE)
 <10 mg/kg</td>
 10
 IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

**Test Laboratory Manager** 

(b) Deca - BDE(添加溶媒:PP 分解油)

図 6 PP ペレット分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解した時の分析結果(原本)







ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003748-01

05509399000035243

オーダーコード EUJPTO6-00011392

報告日 2023.10.13

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

枝体番号 295-2023-09000372 受領日: 2023.09.27

分析日: 2023.10.06 - 2023.10.10

検体情報: NS\_PP with TCEP

 Analyte
 結果単位
 定量限界
 分析方法

 JQI09 JQ
 リン酸トリス(2-クロロエチル)(TCEP)
 <100 mg/kg</td>
 100
 JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

**Test Laboratory Manager** 

(c) TCEP(添加溶媒:PP 分解油)

eurofins

ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003749-01

オーダーコード EUJPTO6-00011392 報告日 2023.10.13

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

検体番号 295-2023-09000373 受領日: 2023.09.27

分析日: 2023.10.06 - 2023.10.10

検体情報: NS\_PP with Trixylyl phosphate

 Analyte
 結果単位
 定量限界
 分析方法

 JQI10 JQ リン酸トリキシリル (TXP)
 <100 mg/kg</td>
 100 JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

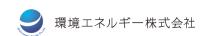
Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

(d) TXP(添加溶媒: PP 分解油)

図 6(続き) PP ペレット分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解した時の分析結果(原本)







ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003747-01



オーダーコード EUJPTO6-00011392 報告日 2023.10.13

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

検体番号 295-2023-09000370 受領日: 2023.09.27

分析日: 2023.10.06 - 2023.10.10

検体情報: NS\_PP with BBP

 Analyte
 結果単位
 定量限界
 分析方法

 JQD31 JQ 7外酸7゚チルペンジル(BBP)
 <50 mg/kg</td>
 50
 IEC 62321-8, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

(e) BBP(添加溶媒: PP 分解油)

eurofins

ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003746-01



オーダーコード EUJPTO6-00011392

報告日 2023.10.13

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

2023.10.06 - 2023.10.10

## 分析報告書

分析日:

検体番号 295-2023-09000371 受領日: 2023.09.27

検体情報: NS\_PP with DMEP

 Analyte
 結果単位
 定量限界
 分析方法

 JQI08 JQ 7外酸比 从(2-从+抄I升)(DMEP)
 250 mg/kg
 100 IEC 62321-8, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

(f) DMEP(添加溶媒: PP 分解油)

図 6(続き) PP ペレット分解油に各禁止物質を添加し、触媒分解した時の分析結果(原本)



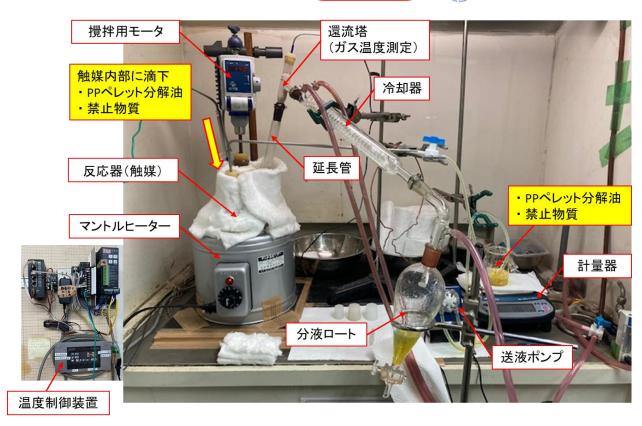


図 7 禁止物質の無害化検証実験装置外観(還流強化仕様)

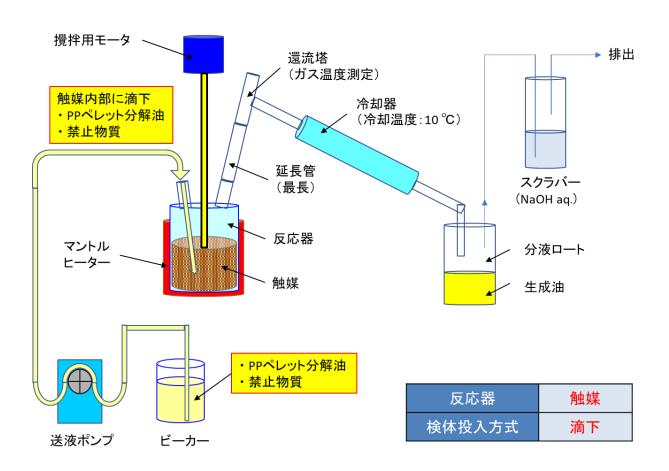


図8 禁止物質の無害化検証実験装置概略(還流強化仕様)



試料油の供給は、初めの油化手法と同じく、反応器の設定温度;430 ℃台まで昇温した反応器内の触媒に注入した。PP の分解油に禁止物質;DMEP を添加した試料油は、事前に体積流量を調整した送液ポンプを用い、反応器の触媒内部まで挿入したステンレスパイプを介して注入した。

表8にPPペレット分解油に禁止物質;DMEPを添加し、触媒分解(再実験)した時の分析結果を示し、図9に分析結果の原本を示す。表8、図9より、禁止物質;DMEPについても、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)であった。

この結果より、反応器内部温度をやや高くし、還流強化することにより、DMEPの濃度は、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)になり、DMEPが分解され、無害化を達成できることが分かる。

以上の結果より、POPs 条約、欧州 REACH 規制で禁止されている代表的な禁止物質のうち、特に 忌避とされる 6 種類の禁止物質;臭素系の HBCDD、Deca – BDE、塩素系の TCEP、Trixylyl phosphate; TXP、可塑剤として、フタル酸系の BBP、DMEP を禁止物質が含まれていない媒体(容 リプラ;ポリプロピレン PP の分解油)に各々、意図的に添加し、触媒分解により油化した結果、各 禁止物質が無害化されることが分かった。

#### 4.2 スイッチボックスに含まれる禁止物質の分析

スイッチボックスは、銅線の被膜と同じように、禁止物質が含まれていることが濃厚である部材である。スイッチボックスにおいて、プラスチックの種類、色が種々あるため、それらによらず、

表8 PPペレット分解油に禁止物質; DMEPを添加し, 触媒分解(再実験)した時の分析結果

試料名称 NS PP with 禁止物質名	系統	<b>試薬添加</b> 割合 <sub>(検体100 gに各添加</sub>	定量下限値 mg/kg; ppm	測定結果 mg/kg; ppm
HBCDD	難燃剤;臭素系	割合を追加して作成) 1 wt%以下 ⇒ 1 wt%	10	< 10
Deca - BDE	難燃剤;臭素系	10 wt%前後 ⇒ 10 wt%	10	< 10
TCEP	難燃剤;塩素系	0.1 − 1 wt% ⇒ 0.1 wt%	100	< 100
Trixylyl phosphate; TXP	難燃剤;リン酸系	0.1 − 1 wt% ⇒ 0.1 wt%	100	< 100
ВВР	可塑剤;フタル酸系	10 – 50 wt% ⇒ 10 wt%	50	< 50
DMEP	可塑剤;フタル酸系	10 – 50 wt% ⇒ 10 wt%	100	250
DMEP(再実験)	可塑剤;フタル酸系	10 – 50 wt% ⇒ 10 wt%	100	< 100







ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-004357-01

オーダーコード EUJPTO6-00011528 報告日 2023.11.08

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

 検体番号
 295-2023-10000444
 受領日:
 2023.10.24

 分析日:
 2023.11.01 - 2023.11.06

 検体情報:
 NS\_PP with DMEP\_Re-exp. 1

Analyte 結果 単位 定量限界 分析方法

 Analyte
 結果 单位
 定量限界
 分析方法

 JQ108 JQ 7外酸ピス(2-外杓汀ル)(DMEP)
 <100 mg/kg</td>
 100 lEC 62321-8, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

#### 図 9 禁止物質: DMEP の分析結果(再実験)の原本

スイッチボックス全検体を粉砕し、均質に混合した検体を分析用試料とし、各禁止物質の濃度を測定した。スイッチボックスの分析対象の禁止物質は、難燃剤;臭素系の HBCDD、Deca – BDE、塩素系の TCEP、リン酸系の Trixylyl phosphate; TXP の 4 種類とした。

表 9 にスイッチボックスの禁止物質の分析結果を示し、図 10 に分析結果の原本を示す。表 9、図 10 より、スイッチボックスに含まれていることが濃厚であった 4 種類の禁止物質、すなわち、難燃剤;臭素系の HBCDD、Deca – BDE、塩素系の TCEP、リン酸系の Trixylyl phosphate; TXP の濃度は、全て定量下限値未満であった。

#### 表 9 スイッチボックスの禁止物質の分析結果

		スイッチボックス(固体)		
禁止物質試料名称	系統	定量下限值 mg/kg; ppm	測定結果 mg/kg; ppm	
HBCDD	難燃剤;臭素系	10	< 10	
Deca-BDE	難燃剤;臭素系	10	< 10	
ТСЕР	難燃剤;塩素系	100	< 100	
Trixylyl phosphate; TXP	難燃剤;リン酸系	100	< 100	







ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-004607-01

オーダーコード EUJPTO6-00011599 報告日 2023.11.20

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

## 分析報告書

検体番号 295-2023-11000059 受領日: 2023.11.06 分析日: 2023.11.17 - 2023.11.17

検体情報: NS\_スイッチポックス(固体)

Analyte			結果 単位	定量限界	分析方法
JQI11	JQ	デカ臭化ジフエニルエーテル (Deca-BDE)	<10 mg/kg	10	IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQ109	JQ	リン酸トリス(2-700Ifル) (TCEP)	<100 mg/kg	100	JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQI10	JQ	リン酸トリキシリル (TXP)	<100 mg/kg	100	JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQC59	JQ	ላቶサブロモシクロドデカン (HBCDD)	<10 mg/kg	10	IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字がJQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

------- 以下余白 -------

### 図 10 スイッチボックスの禁止物質の分析結果(原本)

この結果より、今回、提供されたスイッチボックスは、該当する禁止物質が含まれていなかったことが分かる。当初、スイッチボックスを本事業の油化手法により触媒分解し、分解油中の各禁止物質の濃度を測定する計画であったが、表 9、図 10 の結果を踏まえ、実施しないことになった。また、スイッチボックスに付随する銅線のビニール被膜についても、銅線のビニール被膜を全て粉砕し、均質に混合した検体を分析試料とし、指定された各禁止物質の濃度を測定する計画であったが、試料の準備の都合上、実施しないことになった。

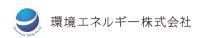
#### 4.3 ASR 試料の分解油に含まれる禁止物質の分析

ASR 試料の分解油は、第1章で述べた本事業の検体である ASR 試料③: PSP 浮沈選別後、沈み、④: PPP 選別、ゴム系、⑤: PPP 選別、ウレタンの混合試料を本事業の油化手法により分解したものである。この分解油中の各禁止物質の濃度を測定し、各禁止物質の無害化検証を行う。

表 10 に ASR 試料③+④+⑤の分解油における禁止物質の分析結果を示し、図 11 に分析結果の原本を示す。表 10、図 11 より、ASR 試料③+④+⑤の分解油における 6 種類の各禁止物質の濃度は、全て定量下限値未満であった。

この結果より、ASR 試料③+④+⑤を本事業の油化手法により触媒分解した際、4.1 節で述べた結果も踏まえ、ASR 試料③+④+⑤の分解油中に禁止物質が含まれていた場合においても、禁止物質の無害化が達成されるものと思われる。





### 表 10 ASR 試料③+④+⑤の分解油における禁止物質の分析結果

		NS_ASR試料 ③ + ④ + ⑤ の分解油		
禁止物質試料名称	系統	定量下限值 mg/kg; ppm	測定結果 mg/kg; ppm	
HBCDD	難燃剤;臭素系	10	< 10	
Deca-BDE	難燃剤;臭素系	10	< 10	
TCEP	難燃剤;塩素系	100	< 100	
Trixylyl phosphate; TXP	難燃剤;リン酸系	100	< 100	
BBP	可塑剤;フタル酸系	50	< 50	
DMEP	可塑剤;フタル酸系	100	< 100	



ページ 1/1

報告書No AR-23-JQ-003234-01

オーダーコード EUJPTO6-00011170 報告日 2023.08.31

環境エネルギー株式会社 御中

ユーロフィン・プロダクト・テスティング株式会社 神奈川県横浜市金沢区幸浦2-1-13 JP-2360003 日本

# 分析報告書

Analyte			結果 単位	定量限界	分析方法
JQI11	JQ	デカ臭化ジフエニルエーテル (Deca-BDE)	<10 mg/kg	10	IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQD31	JQ	7タル酸プチルペンジル(BBP)	<50 mg/kg	50	IEC 62321-8, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQ108	JQ	7久ル酸と、ス(2-xトキシェチル)(DMEP)	<100 mg/kg	100	IEC 62321-8, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQ109	JQ	リン酸トリス(2-7DDIチル)(TCEP)	<100 mg/kg	100	JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQI10	JQ	リン酸トリキシリル (TXP)	<100 mg/kg	100	JIS K 0123, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出
JQC59	JQ	ላቶサブロモシクロドデカン(HBCDD)	<10 mg/kg	10	IEC 62321-6, GC-MS, 前処理: 溶媒抽出

頭2文字が JQ の試験は Eurofins Product Testing JAPAN K.K. で分析された試験です。

Yuki Shindo

Test Laboratory Manager

図 11 ASR 試料③+④+⑤の分解油における禁止物質の分析結果(原本)





#### 5. まとめ

ASR に含まれていると思われる代表的な禁止物質のうち、特に忌避とされる禁止物質の代表を挙げ、ASR 部材における当該禁止物質の含有の有無を調査し、本事業で採用している油化手法により、禁止物質の無害化の達成の可否を確認することを目的とし、ASR 部材の油化、分析を行った結果、以下の結果が得られた。

- (1) 容リプラ;ポリプロピレン PP の分解油に各禁止物質を各々、意図的に添加し、通常の本油化手法により、触媒分解した場合、難燃剤;臭素系の HBCDD、Deca BDE、塩素系の TCEP、リン酸系の Trixylyl phosphate; TXP、可塑剤; フタル酸系の BBP は、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)であった。
- (2) 可塑剤; フタル酸系の DMEP は、定量下限値である 100 ppm の 2.5 倍の 250 ppm であり、通常の本油化手法により、DMEP が分解され、完全に無害化されていないことが分かった。
- (3) 可塑剤; フタル酸系の DMEP について、反応器内部温度をやや高くし、還流強化することにより、DMEP の濃度は、定量下限値未満(ほぼ未検出に相当)になり、禁止物質の無害化を達成できた。
- (4) スイッチボックスに含まれていることが濃厚であった 4 種類の禁止物質、すなわち、難燃剤; 臭素系の HBCDD、Deca BDE、塩素系の TCEP、リン酸系の Trixylyl phosphate; TXP の濃度は、全て定量下限値未満であり、今回、提供されたスイッチボックスは、該当する禁止物質が含まれていなかった。
- (5) ASR 試料③+④+⑤の分解油において、6 種類の各禁止物質の濃度は、全て定量下限値未満であった。





# 第4章

# ASR のリサイクルに関する LCA 及び総合評価

#### 1. 目的

本委託事業の最終的な目的は、ASR の油化によるケミカルリサイクル事業の実現であり、その事業化によって低環境負荷性が担保された ASR 由来のプラスチック製品(マスバランス方式を適用した形での  $CO_2$  オフセット商品など)を上市することであると考える。その際、欧州の ELV 規制を想定し、まずは ASR の中からマテリアルリサイクルに適した PP を選別し、残りの ASR を油化に加え、水素化処理を行うという最も現実的なプロセスにて LCA と経済性について評価した。LCA 分析は一般社団法人サステナブル経営推進機構に外部委託し、経済性評価は事業化を想定して年間 3 万 t の ASR を処理する工場を前提とした総合評価を行った。

#### 2. LCA 評価

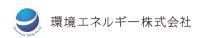
#### 2.1 検体の確認

生成油の品質評価の前に各工程から出た検体①~⑤を確認する。それぞれ組成等は検体ごとにある程度決まっており、下記のような一覧表となる。検体①と②は選別されマテリアルリサイクル原料として有価物でリサイクル原料となっており、選別残渣である検体③~⑤がケミカルリサイクル事業の原料となる。

表 1 検体組成,割合一覧

検体	用途	組成等	割合 [%]	価値	備考
1	再生PP	PP	≧90	有価	PSP浮沈選別後, 浮き
2	再生PP	PP	約40	<b>左</b> 压	DCD 海边 黎即 於 炒 办 终
	選別前原料 (ミックスプラ)	PE, PS, PMMA等	約60	有価	PSP浮沈選別前,粉砕後
3	再生PP 選別残渣 (浮沈選別:沈降物)	熱硬化性樹脂 (エポキシ), PE, PS, PMMA	≧90	産廃	PSP浮沈選別後, 沈み 配線あり
4	再生PP 選別前原料 (ゴム・ウレタン)	ゴム (PVC, ブタジエンゴム, ウレタンゴム等)	情報 なし	産廃	PPP選別, ゴム系 配線, 金属魂あり
		ウレタン(発泡性)	54		
⑤	風力選別 (軽質ダスト)	PVC等	16	産廃 -	PPP選別,ウレタン 木片あり
		タルク	30		





#### 2.2 ASR 選別フローとケミカルリサイクル原料

ASR のリサイクルフローの中で第一優先はマテリアルリサイクルであり、図1のようなフローにて選別される。しかし今回の事業で使用する原料は、このマテリアルリサイクルの選別後の残渣であり、ケミカルリサイクルしない限り焼却処理しかない原料となる。そのため、この原料が再び自動車部品としてリサイクルできるインパクトは大きい。またケミカルリサイクルではアップサイクルが可能となり、またマスバランス方式を適用することであらゆるプラスチック製品として使用することが可能となることから、ELV 規制などの環境規制等に関しても大きく寄与することが期待できる。

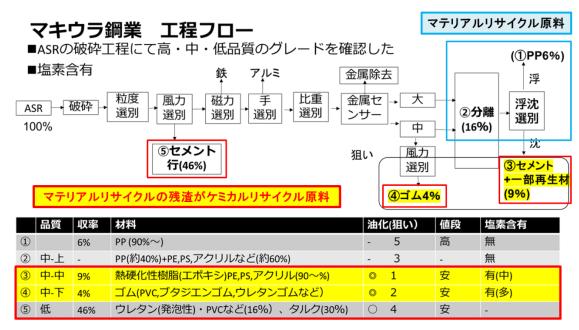
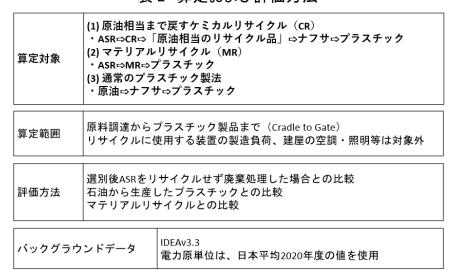


図1 選別フロー

#### 2.3 LCA の目的及び評価方法

今回 LCA をするにあたり、下記のような評価方法とした。

#### 表 2 算定および評価方法







繰り返しにはなるが、今回のポイントは原料が ASR のマテリアルリサイクル残渣を使用できるという点であり、そのたケミカルリサイクルの比較対象は単純焼却となる。算定範囲も ASR からケミカルリサイクル原料 (水素化処理後の油) までとして、装置製造時の環境負荷など詳細は割愛した。

#### 2.4 評価対象と比較対象のフロー図

今回の LCA では評価対象フローは図 2 のようになる。システム境界の考え方は負荷回避法を使用し、あくまでもマテリアルリサイクル残渣を原料にしているため、ケミカルリサイクルプロセス内での評価をメインとし、下記のようなフロー図で評価した。

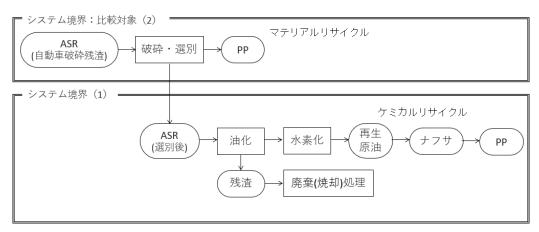


図2 評価対象のフロー図

また比較対象は、図3のように通常、マテリアルリサイクルの選別後は廃棄(焼却)処理され、PPを製造するという観点から図4とした。

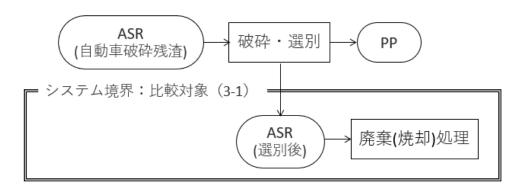


図 3 比較対象(選別後 ASR の廃棄(焼却)処理)のフロー図

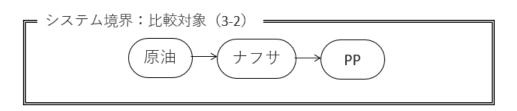


図 4 比較対象(石油由来 PP)のフロー図





#### 2.5 評価条件

最終的な LCA の評価条件は下記のような内容とした。

表 3 評価条件

対象製品	(1)ASRのCRによる再生原油を用いたPP製造 (2)ASRのMRによるPP製造 (3)石油を用いたPP製造
対象製品の機能	汎用プラスチック (PP)
機能単位	PP1kg
影響領域・特性化	地球温暖化・IPCC2021 100年指数によるGHG排出量
排出係数データベース	IDEA v3.3
システム境界	原料採掘からPP製造まで(Cradle to Gate)
カットオフ	輸送プロセスは省略,水素の負荷を考慮していない
配分基準	重量配分

#### 2. 6 LCA 評価結果

最終的な LCA の評価条件は下記のような内容となった。「ASR-MR-PP」は、実際にマテリアルリサイクルの混合率を 30%と仮定し、ASR 分別回収 PP 30%と石油由来 PP(従来品)70%で構成されるものとした。また「ASR 焼却処理」は、PP1kg 製造に必要な選別後 ASR あたりの焼却産廃処理による負荷とした。結果は図 5 の通り、ケミカルリサイクルプロセス導入前後の GHG 排出削減量は PP1kg あたり 7.4 kg-CO2e の排出削減が可能であり、868% GHG 削減に寄与できることがわかった。

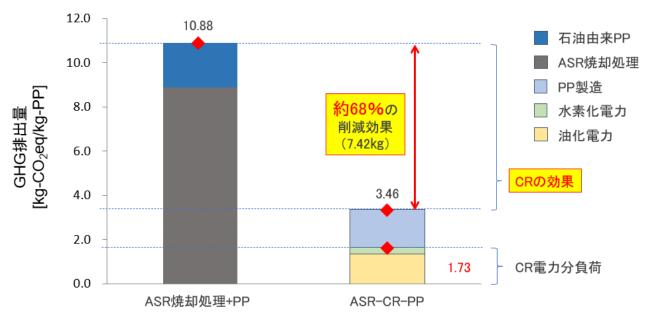


図 5 ケミカルリサイクルによる GHG 排出効果(PP1kg あたり)

図5の数字の詳細は表4となる。





### 表4 ケミカルリサイクルによる GHG 排出効果(PP 1 kg あたり)

#### CRプロセス導入前

プロセス名	プロセス入出力	PP1kgあたり	単位	GHG排出量 (kg·CO2eq/kg·PP)
廃棄	ASR焼却	3.23	kg	8.88
代替製品製造	石油由来PP製造	1	kg	2.00
輸送	※導入前後は同条件として試算	_	tkm	_
	10.88			

#### CRプロセス導入後

プロセス名	プロセス入出力	PP1kgあたり	単位	GHG排出量 (kg·CO2eq/kg·PP)
油化	油化電力	2.47	kWh	1.34
油化残渣	産廃埋立処理	1.14	kg	0.01
水素化	水素化電力	0.56	kWh	0.30
	水素ガス	0.56	Nm3	0.08
再生油→PP	(原油)→ナフサ→PP			1.73
輸送	※導入前後は同条件として試算		tkm	_
	3.46			

また通常で石油由来の PP と比較できるよう図 6 にて、石油由来 PP、マテリアルリサイクル PP、ケミカルリサイクル PP、焼却処理という 4 種類の PP 1 kgで比較した。低エネルギーでリサイクルが可能となるマテリアルリサイクルは、石油由来の PP と比較して GHG 排出量を低減することができるが、一方でバージン材としては 100 %使用できないというハンディキャップがあり、今回の評価でも使用可能上限率を 30 %としている。

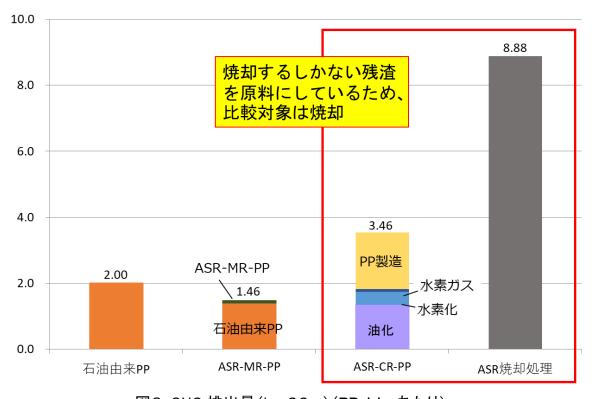


図6 GHG 排出量(kg-CO<sub>2</sub>e)(PP 1 kg あたり)



図 6 を見ると、ケミカルリサイクル PP は石油由来 PP と比較して、一見 GHG を排出してしまう ように見えるが、重要な点は今回のケースではケミカルリサイクルの原料はマテリアルリサイクル 残渣であり、焼却するしかない廃プラだという点である。またマテリアルリサイクル PP とケミカル リサイクル PP を比較すると、マテリアルリサイクルの方が GHG 排出削減効果が圧倒的に高いよう にも見えるが、あくまでもケミカルリサイクルの原料はマテリアルリサイクル後の残渣であり、今回 のケースではマテリアルとケミカルの手法的な優位性の比較は一切できない。事実、PP1kgを製造 するためにマテリアルリサイクルで必要な ASR は 1 kg だが、ケミカルリサイクルでは必要な ASR は 3.23 kgと 3 倍以上の開きが今回のケースでは出てしまっている。これは通常の廃プラ油化では収 率は80~90%となるが、今回の原料ではマテリアルリサイクル残渣ということもあり油の収率が 25~35 %と低い点にあることに加えて、油化した油の品質面においても通常の廃プラと比較して有 機塩素や窒素濃度が非常に高く、その後に水素化処理までしないとケミカルリサイクル原料にならな かったという側面もある。そのため、もし二つのリサイクル方法の優劣を比較するのであれば、少な くとも原料を同じにしない限り正確な比較は難しく、更には使用率の上限が限定されるマテリアルリ サイクルと限定されないケミカルリサイクルの特長も含めて議論する必要がある。

とにかく今回の検討はあくまでも ASR の総合的な有効活用方法の模索であり、リサイクル方法の 比較ではなく総合的な**資源循環**を主とした視点での考察が必要となる。またケミカルリサイクル自 体、廃プラをケミカルリサイクル原料まで戻すためにはマテリアルリサイクルと比較して多くのエネ ルギーを使用することは否定できず、GHG の観点からも厳しい数字となるが、その点はグリーン電 力の活用と共にやはり**資源循環という観点において、ASR**全体の再資源化の最適化を目標とするこ とが重要なる。特に今回のケースでは、焼却処理しかできない原料からバージンと同等品であるケ **ミカルリサイクル原料を製造できた**ことは資源循環において大きな前進となる。

ここまでは PP1kgという視点で比較していたが、参考までに ASR1kgという視点で比較した。

表5 ケミカルリサイクルによる GHG 排出効果(ASR 1 kg あたり)

#### CRプロセス導入前

プロセス名	加权从出力	ASR1kgあたり	単位	GHG排出量 (kg·CO2eq/kg·PP)
廃棄	ASR焼却	1	kg	2.75
代替製品製造	品製造 石油由来PP製造		kg	0.62
輸送 ※導入前後は同条件として試算		_	tkm	-
	3.37			

#### CRプロセス導入後

プロセス名	力权从出力	ASR1kgあたり	単位	GHG排出量 (kg·002eq/kg·PP)
油化	油化電力	0.76	kWh	0.41
油化残渣	産廃埋立処理	0.35	kg	0.002
水素化	水素化電力	0.17	kWh	0.09
	水素ガス	0.17	Nm3	0.03
再生油→PP	(原油→ナフサ→PP			0.53
輸送	※導入前後は同条件として試算	_	tkm	_
	1.07			



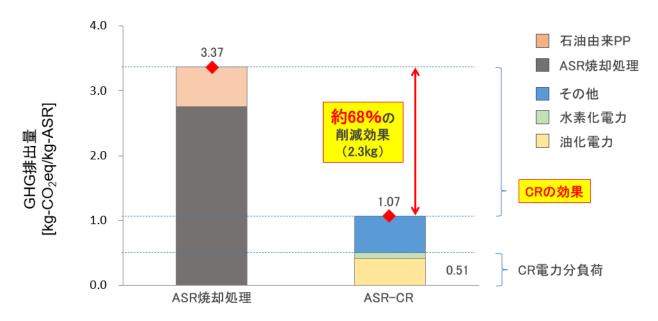


図7 GHG 排出量(kg-CO₂e)(ASR 1 kg あたり)

上記のように ASR~1~kg あたりとした場合でも、焼却する場合と比較してケミカルリサイクル<u>プロセス導入前後の GHG 排出削減量は ASR1~kg あたり 2.3 kg- $CO_2e$  の排出削減が可能であり、約 68 % の GHG 削減に寄与できることがわかった。</u>

#### 3. 事業の経済性評価

#### 3.1 廃プラの発生量と動向

一般社団法人プラスチック循環利用協会のデータを参照すると、2021年の廃プラの処理方法の詳細をみると図 8、図 9 のようになる。

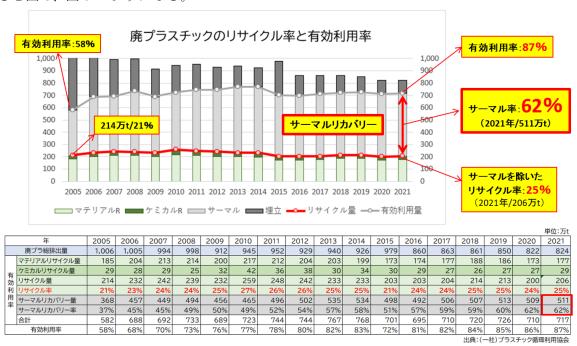
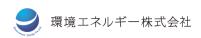


図8 廃プラスチックの発生量と有効利用率





日本全体で発生する廃プラの量は 2005 年の 1,006 万 t から 2021 年には 824 万 t と発生する廃プラの量は年々減少傾向にある。これは様々な要因が考えられるが、過剰包装の低減やプラスチックの使用量の削減に加え、各メーカーが自社の製品に使用するプラスチックの量を技術的な改良によって減らしている点やデフレ下や高齢化での国内消費の低迷などの様々な原因が複合的に重なった結果と考えられる。

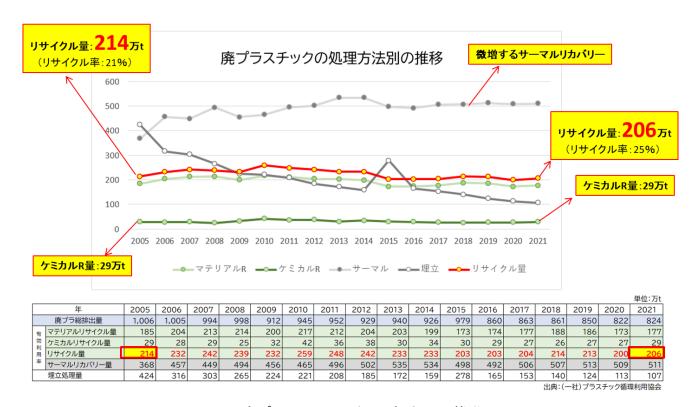


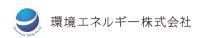
図 9 廃プラスチックの処理方法別の推移

図 9 はリサイクル手法別の処理量の推移となるが、注目すべき点は 2005 年から 2021 年まで廃プラ全体の総排出量が減っているのでリサイクル率は上がっているものの、実際のマテリアルリサイクル量は 2005 年の 214 万 t から 2021 年には 206 万 t と微減している点である。このように実際にはリサイクルを推進しようとしているが、実際は色や形や強度、衛生面の問題でマテリアルリサイクルしたペレットを使用できる用途には主にパレットや農業資材などに使用可能範囲が限定されるため、マテリアルリサイクルに関しては頭打ちしている様子が見てとれる。廃プラスチック全体の資源循環、リサイクル率向上に貢献するためも、やはり今回のようにケミカルリサイクルを行いバージンと同等品質に戻すことが必要となる。

### 3.2 各業界における廃プラの発生量と組成

様々な業界で発生する廃プラの組成とケミカルリサイクル難易度(CR 難易度)をまとめると表 6 のようになる。基本的にマテリアルリサイクルは、リサイクルを効率化するために PP、PE、PS、ASB などそれぞれ樹脂ごとに分別する必要があるが、ケミカルリサイクルにおいても水素化処理を行わず、油化のみで安価にリサイクルするためにはマテリアルリサイクルと同様に樹脂ごとに分別した方が良い。しかし複合素材が多い廃プラや、今回のように PP、PE、PS 以外の樹脂の混入が多いマテリアル





リサイクル残渣のような廃プラに関しては、油化+水素化処理にて、ケミカルリサイクルする必要がある。表 6 ではケミカルリサイクする難易度を油化のみでケミカルリサイクルできるものを『低』、油化だけではなく水素化処理も必要となるものは『高』、それ以外を『中』として 3 つに分類した。

種類	年間 発生量	年間 回収量	組成	CR 難易度
ASR	33万t	22万t	PP、ABS、ウレタン、熱硬化性	高
容器包装廃プラ(一廃系)	368万t	75万t	PP、PE、PS、ナイロン、PET	低
容器包装廃プラ(産廃系)	_	80万t	PP、PE、PS、ナイロン、PET	低
PETボトル系	58万t	29万t	PET	中
産廃系廃プラ	306万t	10万t	PP、PE、PS、ABS	高
家電系廃プラ	28万t	12万t	PP、PS、ABS	高
小型家電系廃プラ	60万t	6万t	PP、PS、ABS	高
建築系廃プラ	59万t	_	PP、PE、PVC、ウレタン	高
合計	940万t	826万t		

表 6 各業界の発生量と CR 難易度

また表 6 のデータを基に各業界の廃プラの発生量と CR の難易度、賦存量を可視化してみると図 10 のようになる。

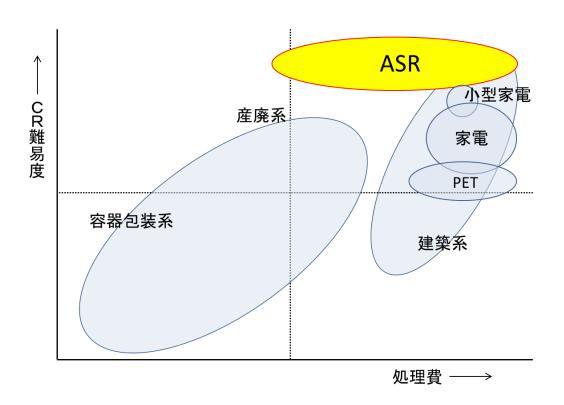
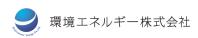


図 10 各業界の廃プラ回収量と処理費イメージ図





様々な業界の廃プラの中でも ASR は樹脂以外の異物も多く、PP、PE、PS 以外の樹脂の混入も割合も高く、それらを油化した場合、油中に塩素、窒素、臭素、酸素などの不純物が混入してしまう。 最終的には炭素と水素のみにする必要があるために水素化処理が必須となり、どうしても処理費が高い廃プラとなる。

#### 3.3 ASR の経済性評価

ASR を破砕、選別後に浮沈選別を行い、浮き物としてマテリアルリサイクル原料となる検体①と②は不純物の混入が非常に少ないため水素化処理の必要性はないが、マテリアルリサイクル残渣となる検体③~⑤に関しては、油化に加え水素化処理が必要となる。この 5 つの検体の ASR の処理コストでまとめると表 7 のようになる。

検		全体	全体	油化収率	油化収率 水素化収率		スト(L/P	3)	想定
体	組成	収率	重量 (万t/年)	生成油量 (kl <b>/年</b> )	生成油量 ( <b>kl/年</b> )	選別(輸送)	前処理油化	水素化	<b>追加</b> コスト
1	ÞÞ	6%	1.32	マテリアルリサ		20			20
2	PP, PE, PS, PMMA	16%	3.52	4.84万t/年		20	_	_	20
3	熱硬化性樹脂, PE, PS, PMMA	9%	1.98	MRの残渣がC 4.62万t	3.79万t				
4	ゴム(PVC, ブタ ジエンゴム, ウ レタン, 他)	4%	0.88	収率:35.6% 原料:12.98t	収率: 82% 原料: 29.2%	_	15 <b>~</b> 30	15 <b>~</b> 30	30 <b>~</b> 60
(5)	ウレダン (発泡性), PVC等, タルク	46%	10.12	<b>5.76万kl</b> (比重: 0.8)	<b>4.74万kl</b> (比重:0.8)				

表 7 ASR の賦存量と処理費

なお、表 7 の中の各組成の賦存量は ASR の回収量を 22 万 t/年として、今回の選別のマテリアルバランスから試算したものである。これによると<u>マテリアルリサイクルが可能なプラは 22 万 t 中、4.84 万 t /年、その残渣として排出され、焼却処理されていた約 13 万 t /年からは、3.79 万 t /年 (4.74 万 t t/年) のケミカルリサイクル原料を製造することが可能となる。</u>

またコスト的にはマテリアルリサイクルを行う検体①と②に関しては、通常の ASR 処理費に加えて選別コストが 20 円/kg(想定)、検体③~⑤の油化と水素化処理に必要なケミカルリサイクルコストが 30 円~60 円/kg となる。ただしケミカルリサイクルのコストが 30 円~60 円/kg と幅がある理由は、最終的な油の価値がどの程度で販売できるかという点において不確定な要素があるためであり、逆を言えば現在の ASR の処理費とあまりかけ離れないように仮に 30 円/kg と 60 円/kg と設定した場合の油の値段を試算したと言い換えることもできる。試算の条件は下記の通りとなる。





#### ≪表8、表9の事業計画の前提条件≫

年間3万tのASRの油化工場を想定し、下記の表8、表9のような事業計画を作成した。

- ・年間3万t(検体③~⑤)の油化+水素化処理工場
- ・生成油の収率は 29.2 wt% (今回の結果)、比重 0.8 にて試算
- ・年間稼働時間:7,500 h にて試算
- ・ASR 1 kgを油化+水素化処理するために必要な電力量を 1 kwh として試算
- ・水素化処理に必要となる水素量:約400 L/生成油 L
- ・水素コスト:1 Nm3=100 円として試算

結果は <u>ASR の処理費が 30 円の場合は油が 240 円/L、処理費が 60 円/kg の場合は油が 160 円/L</u>となり、詳細は表 8、表 9 の通りとなる。

表 8 事業計画(年間 3 万 t 処理) ※処理費 30 円/kg: 生成油 160 円/L

種類	年間量	単価	金額(円)
売上			
ASR処理費	3万t	30円/kg	900,000,000
生成油販売益	0.876万kl	<mark>240</mark> 円/L	2,628,000,000
費用			
人件費		45名	357,300,000
光熱費	3MW	30円/kwh	914,400,000
水素コスト		100円/Nm3	350,400,000
触媒コスト			116,040,000
保守メンテナンス費			103,200,000
産廃処理費			960,000,000
諸経費			50,000,000
設備償却費(設備)	10年均等償却	(50%補助想定)	459,250,000
設備償却費(建屋)	25年均等償	却	123,200,000
売上合計			3,528,000,000
費用合計			3,433,790,000
営業利益			94,210,000

表 8 と表 9 では処理費が 30 円/kg と 60 円/kg という二つのケースを試算した。繰り返しになるが今回のケースの原料はマテリアルリサイクル残渣であり、通常のケミカルリサイクルのコストよりも油の収率も悪く、不純物も多いため水素化処理にかかる費用は大きくなるため、通常の油化によるケミカルリサイクルと比較してもかなり高い数字となる。





### 表 9 事業計画(年間 3 万 t 処理) ※処理費 60 円/kg: 生成油 240 円/L

種類	年間量	単価	金額(円)
売上			
ASR処理費	3万t	60円/kg	1,800,000,000
生成油販売益	0.876万kl	160円/L	1,752,000,000
費用			
人件費		45名	357,300,000
光熱費	3MW	30円/kwh	914,400,000
水素コスト		100円/Nm3	350,400,000
触媒コスト			116,040,000
保守メンテナンス費			103,200,000
産廃処理費			960,000,000
諸経費			50,000,000
設備償却費(設備)	10年均等償却	(50%補助想定)	459,250,000
設備償却費(建屋)	25年均等償	却	123,200,000
売上合計			3,552,000,000
費用合計			3,433,790,000
営業利益			118,210,000

160~240 円/L という油の価格は、原油価格(2024 年 5 月 WTI 価格)が 1 バレル 80 \$ 、為替も 1 \$150円として日本円に換算すると約75円/Lとなるため、通常の原油価格と比較すると2倍~3倍 の価格となる。<u>しかし重要なことは油の価格が2~3倍になったからといっ</u>て、最終商品が必ず2~3 倍になるという訳ではないという事実である。これは下記の図 11 を確認すれば明確となる。この図 は極東アジアのナフサ市況と国内の PP 価格の連動性を示したグラフであるが、注目すべき点はその 価格差である。当然ではあるがナフサの市況が変われば同じ幅で PP の価格が変化していることが分 かる通り、PP の原料となるナフサの価格に製造コストが加算される事実を示している。 つまり、原料 が A 倍に上がれば、最終価格が同様の A 倍になる訳ではない。そのためここで重要になるのはケミカ ルリサイクルの原料となるリサイクル原油と通常の原油との価格差であり、それは今回のケースで言 えば、単純計算で**最終商品が <u>85~165 円/kg 程度上昇</u>するという意味である。少々、**乱暴な計算では あるが、車1台に使用するプラスチックの総量が 300 kgだと仮定した場合、ケミカルリサイクルによ るマスバランス方式を採用すると 100 %リサイクルプラスチック Car を誕生させることも可能とな り、その場合の車体価格は 1 台あたり、25,500 円~49,500 円の上昇となる。 またリサイクル率を ELV 規制同様に 25%に仮定すると、6.375 円 $\sim$ 12.375 円程度の上昇になるということであり、車体価格が 300 万円だとすれば価格の 0.21 % $\sim 0.41$  %、600 万円の車だとすると 0.11 % $\sim 0.21$  %、1,000 万 円の車だとすると 0.06 %~0.12 %の上昇となる。リサイクルを推進する見地からすると、これらの 価格上昇分を全て最終消費者に均等に転嫁するのではなく、あくまでもハイエンドブランドの車種に 対して、更に高付加価値を付けて販売するためのオプションとして使用することが望ましいと考える。



例えばエンブレムの色を緑に変えてグリーンエディションモデルで販売するなど、付加価値を高くし て高額販売すれば、低価格帯の自動車には転嫁しないで車を販売することができる。最終的には CO<sub>2</sub> 排出権のように欧州全体での販売台数分の車が使用したプラスチック製品の 25 %分のリサイクル量 を確保できるように主にハイエンドブランドに貴重性のある高額オプションとして販売していく形が 望ましいと考える。具体的にどのように実現化させるかの詳細に関しては次の『4.総合評価』に記載 するが、とにかくいかにケミカルリサイクルによって原料(再生原油)の価格が高くなったとしても、 総合的な車体価格に対して致命的な影響となることはなく、むしろ環境価値の高いグリーンエディシ **ョンモデル**を誕生させ有効的なマーケティング戦略に使用することが可能となる。

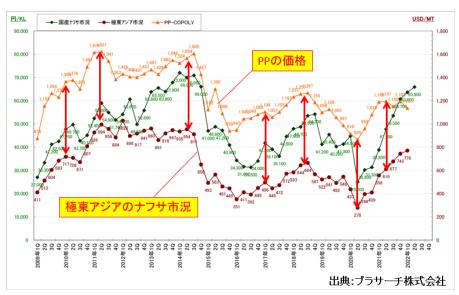


図 11 国内ナフサと PP 価格の推移

#### 3.4 目指すべきケミカルリサイクル原料(再生原油)の品質

今回、いくつかの条件で水素化のロングランを行ったが、やはり重要なことはケミカルリサイクル 原料の品質である。

			分析結果			
分析項目	試験方法	単位	原料油 (水素化前)	Run 3 0-238 h	2回水素化 後油	
有機塩素	微量電量滴定法	mass ppm	720	11	1未満	
無機塩素	水抽出-イオン クロマトグラフィー	mass ppm	20	1未満	ı	
硫黄分	JIS K2541-6	mass ppm	380	160	_	
窒素濃度	JIS K2609	mass ppm	10,000	4,800	1未満	
塩基性窒素	UOP 269	mass ppm	4,300	3,400	_	
酸素量	酸素量 CHOコーダ		2.4	0.4	1	
;	石油精製会社 評価	×	Δ	0		

表 10 水素化後の油の品質

最も重要な指標として油の中の有機塩素濃度と窒素濃度があるが、当初、有機塩素  $720\,\mathrm{ppm}$  と窒素 濃度  $10,000\,\mathrm{ppm}$  という極めて高い濃度を  $1\,\mathrm{im}$  回の水素化処理でそれぞれ  $11\,\mathrm{ppm}$  と  $4,800\,\mathrm{ppm}$  まで落とすことが可能となった。ただ、よりよい品質を目指すのであれば、この油を原料として  $2\,\mathrm{im}$  回目の水素化を行い、それぞれ有機塩素  $1\,\mathrm{ppm}$ 、窒素濃度  $1\,\mathrm{ppm}$  未満という値まで品質を向上出来ることが判明した。

この結果に対して、ケミカルリサイクル原料として再生原油の購入を検討している石油精製会社から下記のようなコメントをもらっている。『水素化前の ASR 分解油は、製油所処理における不純物 (腐食性・触媒毒) が多く含まれ処理は困難であるものの、2 回の水素化処理後の油に関しては製油所処理でも問題ない品質である。水素化処理には多くのコストが生じる為、既存の化石由来の原料と共処理する Co-Processing の観点において、一度の水素化処理 (Run3) によって塩基性窒素の低減が図られると、処理比率が高められる事も期待されるため、水素化処理触媒の改良や処理条件設定による最適化が今後図られる事が望まれる。』

このようにケミカルリサイクルループを実現化するために最も重要な石油精製会社からも上記のコメントをもらっているように ASR のマテリアルリサイクル残渣のケミカルリサイクル原料化の実現性は大きく広がった。

#### 4. 総合評価

#### 4.1 グリーン電力とマスバランス方式

グリーン電力の考え方

本事業において、明確になった課題を解決し、事業化へと進む段階では、ケミカルリサイクルの環境価値やアップサイクルの優位性をどのように数値化し評価していくかに加え、社会的な仕組み作りも非常に重要となる。既に各方面で議論が始まっているマスバランス方式の仕組みに関しては、消費者も含めて多くの人々に理解してもらい一般化させることがポイントとなる。

火力 発電所 100kWh→90kWh 10kWh 10kWh 10kWh 10kWh 10kWh 10kWh

全国どこでもグリーン電力を使用できる

グリーン電力と同じケミカルリサイクルのマスバランス方式

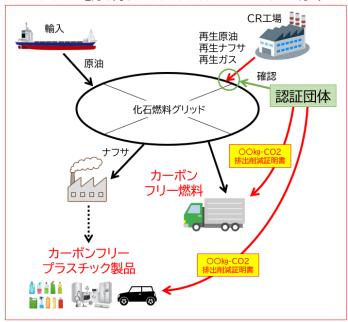


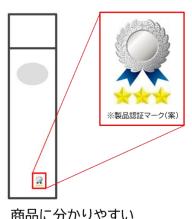
図 12 グリーン電力とマスバランス方式

ケミカルリサイクルの実走には必ず必要となるこのマスバランス方式は、実は上記の図 12 の左側のように既に定着しているグリーン電力と同じような考え方である。グリーン電力は電力グリッドに繋がっているグリーン電力発電所であれば、例え遠方にあったとしても直接送電されているとみなして、送電ロスや待機している火力発電所のことは無視して理論上で計算し供給することができる仕組みである。世界で始まろうとしている廃プラ油化によるケミカルリサイクルも同様に、投入された再生原油がケミカルリサイクル原料として化石燃料グリッドの原料となれば、その分の量をカーボンフリープラスチックやカーボンフリー燃料へ充当できる仕組みである。既に欧州ではマスバランス方式によるプラスチック製品も誕生しており、グリーン電力の様に一般化する日も近いと考える。

#### 4.2 消費者へのPR

原油を使用した従来の製品より、必ず高くなってしまうケミカルリサイクル品は、経済合理性を超えた領域にあるため、それを消費者に納得してもらう仕組み作りは非常に重要になる。例えば、下記の図 13 のように商品としての第三者の認証マークなどがあれば、消費者はその商品の環境価値が高く、価格も高いことが一目で分かる。フェアトレード製品やパームの RSPO 認証、アメリカの不動産の LEED のような認証制度をイメージしているが、これらが機能することにより、見えない環境的な付加価値を可視化できるようになる。

現在のケミカルリサイクルの中では ISCC や REDcert などの国際認証はあるが、これはあくまでもプロセス認証であり、環境貢献性が高く付加価値のある商品としての製品認証ではない。そのため、現状の仕組みでは、その製品の付加価値はブランドオーナー企業自身が証明する必要があるため、現時点ではあくまでも『当社調べ』という不透明な部分を拭い去ることができない。一方、フェアトレードや RSPO、LEED のような認証制度があれば、ブランドオーナー企業としては消費者に対して分かりやすい説明が可能であり、消費者にとっても分かりやすい仕組みとなることに加え、様々なプロセス認証制度が乱立し、消費者にとって分かりにくくなる懸念も排除できる。このように第三者による製品認証制度があれば、プロセス認証では手が届かない部分をカバーするとともに、今後の ELV 規制も含めてリサイクル原料の使用により高くなる販売価格に対する理解を消費者へ広めることができる。



商品に分かりやすい 製品認証マーク(案)を表示



自社の業界の廃プラをCRし、新製品の25%以上 使用している場合

あらゆる業界の廃プラをCRし、新製品の25%以上 使用している場合

あらゆる業界の廃プラをCRし、新製品の15%以上 使用している場合

あらゆる業界の廃プラをCRし、新製品の5%以上 使用している場合

図 13 分かりやすい商品認証マーク案

上記の図13はELV規制を睨み、自社の業界の廃プラを25%以上使用していればプラチナマーク、 業界関係なく廃プラを25%以上使用していればゴールド、15%以上であればシルバー、5%以上で あればブロンズというようなイメージを記した例である。もちろんこれにはマテリアルリサイクルも その割合に入れることを想定しており、総合的な数値を重量なのか、CO<sub>2</sub>排出削減量なのか、どのよ うに試算するかは今後、議論が必要となる。このような仕組みがあれば、数多くのプラスチックが使 用される車に対して、削減量が明確になるため、総合的なリサイクル率の評価方法として ELV 規制に 対して提案できるのではと考えている。そのため自動車業界として、この第三者製品認証組織の創設 に対して積極的に実行すべき課題であると考えている。既にいくつかの団体では準備を始めているの で、それらの団体と連携することにより、スムーズに立ち上がるのではと予想している。

#### 4.3 第三者商品認証組織の更なる意義

また前項のような第三者製品認証制度を立ち上るためには、当然、商品認証組織が必要となるが、 この仕組みの中でも最も重要なのは下記の図 14 のようなお金の流れである。これはリサイクルにか かった価格上昇分を工場の購買とは別の会計から第三者製品認証機関へ支払う仕組みであり、リサイ クルにかかった費用もこの認証組織から支払われるイメージである。これが実現すれば購買では普段 と変わることないため混乱もなく、また商流に入る様々な業者による**過度な値上げも発生しないため、 リサイクル費用も透明化**され、ブランドオーナー企業や最終的に購入する消費者に対して大きなメリ ットとなる。この第三者製品認証組織のお金の流れに関するイメージは、丁度、自動車リサイクル法 によってリサイクル料金を集めて、差配している既存の組織のようなものとなる。

またこの仕組みの最大のポイントは、従来の商流の混乱防止や価格の透明性が担保されることに加 え、第三者製品認証機関がお金をストックしておくことができるため、図 14 の左側にある海洋プラ やゴミ処理場の環境問題、児童労働問題などの大きな社会問題に対しても資金を継続的に提供するこ とが可能となる点にある。つまりこの仕組みを活用した製品は、環境に貢献していることはもちろん、 世界の重要な社会問題に対しても貢献しているという証となる。

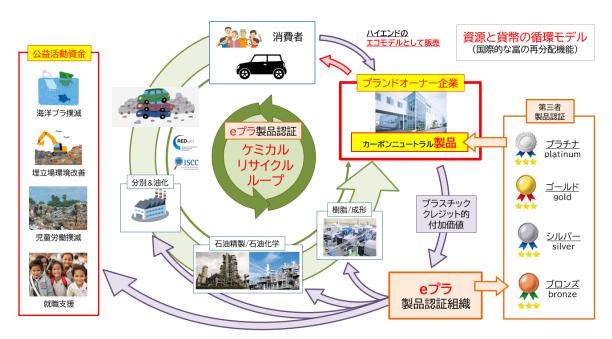
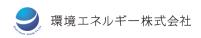


図 14 第三者商品認証組織のイメージ





物が溢れている現代にとって、車は移動する手段だけではなく、心を幸せに満たす存在へと変化している。この仕組みがあれば、自動車という物理的な満足に加え、環境や社会問題解決に貢献していると心の満足につながることになり、**富裕層に対する潜在ニーズに応える車創りが可能**となる。

#### 4.4 総評

今後、世界が益々発展していく中で、本当の意味での持続可能性を問われた時、現在の資本主義の 影の部分である広がり続ける格差問題を避けて通ることはできない。その有効的な打開策として、現 在、世界が進んでいるリサイクル文化が広がり、循環型社会を実現することが大きな鍵となるのでは と考えている。その理由は、環境にはいいが従来品より高いリサイクル品が広がるためには、安いも のだけを追い求めてきた従来の価値観、経済合理性とは真逆の考え方が必要だからである。



図 15 高い商品が選ばれる時代へ

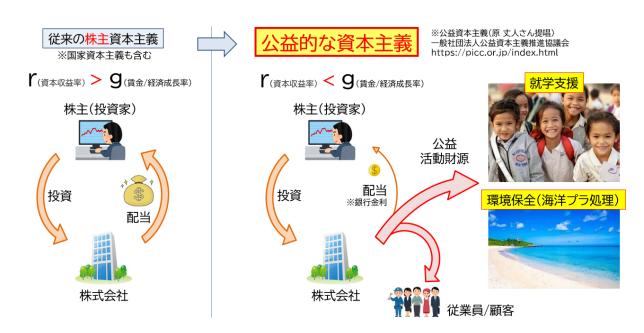
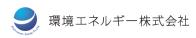


図 16 新しい世界が求める公益的な資本主義





自分自身の存在を超えた環境や、自分以外の人々に対する貢献が価値となり、商品価格となっているリサイクル品が広がることによって、多くの人々が『安いものを買って、自分だけ得をしたい』という自己中心的な考え方から、『自分の支払いが、誰かの所得になっている』という経済の原則を理解するきっかけとなり、安いものを追い求め続ける行為は、その製品を作っている人から正当な所得を奪う行為であり、その先には奴隷労働のような世界に繋がっていることに気付くことで、安いだけの製品を自然と購入しなくなり、地球環境全体に配慮した適正な価格の商品が選ばれる時代がやってくる可能性は極めて高いと考える。

格差が拡大し続ける行き過ぎた従来の資本主義に対しては、既に日本では公益資本主義という考え 方による一般社団法人公益資本主義推進協議会という組織も存在し、世界でも過度な株主配当が問題 になるなど、人々の意識の変革は確実に始まっている。この思想は元来、我々大和民族が受け継いで きた精神である『和を以て貴しとなす』という言葉通りであり、世界最古の国を作ってきた日本文化 とは非常に相性がよい。

近い将来、デザインや機能はもちろん、支払うお金の先にいる人々の未来とその製品がどのように 製造されてきたかというストーリーが価値となり、自動車が選ばれていく日が必ずやってくる。そし てそれは**環境貢献、社会貢献したいという想いと共に車が形になっていく新しい時代の到来**でもある。

以上