

しらが よしたか アズハ ウッディン むとう あきのり
(岡山大・工) ○白神善隆・Md. Azhar Uddin・武藤明徳

さかた ゆうさく むらた かつひで
・阪田祐作* (三井造船) 村田勝英

1. 緒言

我々はすでに PVC 混合プラスチックの分解により無機性・有機性塩素化合物が生成すること、またその脱塩素精製プロセスのついて報告^{1)~3)}してきた。現在運転されている廃プラスチック油化分解プラントでは、PVC 中の塩素の大部分は油化前の脱塩化水素工程で除去されるが、除去しきれなかった塩素は無機性・有機性有機塩素化合物として生成油に混入する。近年、有機塩素化合物の人体への影響が懸念されており、分解生成油の脱塩素精製は欠かすことのできない要素技術である。

本発表では酸化鉄を炭素で固めた酸化鉄-炭素複合剤を調製し、その脱塩素能、また生成油中の有機塩素化合物が減少するメカニズム、実廃プラスチックの油化ならびに生成油の精製について行った検討結果を報告する。

2. 実験

酸化鉄(FeOOH , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4)ならびに酸化鉄-炭素複合剤($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-carbon}$)は戸田工業(株)製である。プラスチック試料として市販のポリプロピレン(PP)とポリ塩化ビニル(PVC)を使用した。PVC は 52.8wt%(測定値)の塩素を含有している。

(1) プラスチック油化・脱塩素は PP/PVC=8/2(質量比)混合物(10g)を半回分操作により大気圧、380°Cで行った。酸化鉄ならびに酸化鉄-炭素複合剤はプラスチック熱分解により生成する蒸気と接触させ、分解油の脱塩素を試みた。実験後、生成する液、ガス、残渣と塩素収着剤として使用した酸化鉄および酸化鉄-炭素複合剤中の塩素含有量を分析し、脱塩素性能の評価を行った。分析には FID-GC、AED-GC、MS-GC およびイオンクロマトグラフを使用した。

(2) 実廃プラスチックの油化分解は脱塩化水素処理した鎌ヶ谷市(千葉県)分別廃プラスチック粉砕物を使用した(組成を表 1 に示す)。この試料は 0.8wt% の塩素を含有している。油化分解温度は 430°C、脱塩素反応温度は 300°C で行い、生成物は先述の PP/PVC 油化分解と同様に分析を行った。

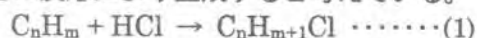
(3) またモデル有機塩素化合物について流通式触媒反応試験を温度:300°C、GHSV:900h⁻¹で行った。

3. 結果および考察

PP/PVC 混合プラスチックを酸化鉄および酸化

鉄-炭素複合体を脱塩素収着剤として蒸気相接触により脱塩素を行い、生成した液、ガス、残渣および塩素収着剤に分配された塩素量、および液生成物中の塩素化合物含有量を図 1 に示した。塩素分配率は分解に使用した PVC に含まれる塩素量を基準として算出した。塩素収着剤を使用しない場合、PVC 中の塩素の約 90% はガス中に HCl として放出された。生成液中に残りの 10% が分配され、残渣にはほとんど塩素は認められなかった。生成液中の有機塩素含有量は 12700ppm、全塩素含有量(有機塩素+無機塩素)は 17600ppm であった。 Fe_3O_4 は液生成物中の有機塩素含有量を減少させ、94% の塩素を固定化していた。酸化鉄の中で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べ、 Fe_3O_4 が脱塩素収着剤として最適であると判断した。しかし Fe_3O_4 の欠点として造粒が困難で、粒子強度が弱いことが挙げられる。この問題を解決すべく、 Fe_3O_4 -炭素複合剤を調製した。この Fe_3O_4 -炭素複合体は 90% 以上の塩素を固定化し、さらに液生成物中の無機性・有機性塩素化合物を飛躍的に減少させた。脱塩素実験使用後の Fe_3O_4 -炭素複合体は $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を有していた(図 2)。

我々是有機塩素化合物の大部分はプラスチックの分解により生成したオレフィン炭化水素と HCl との反応により生成すると考えている。



よって有機塩素化合物の生成を抑制するには

1. 反応器中の HCl 濃度を低減させる

2. 生成した有機塩素化合物から塩素を引き抜く

以上のいずれかの反応が必要である。1. の反応が起きているのは明らかである。しかし 2. の反応が起きているかは分からない。そこで Fe_3O_4 -炭素複合体を触媒として、モデル有機塩素化合物である Chlorocyclohexane の脱塩素反応実験を試みた。その結果を図 3 に示した。転化率は 4h 後で 98% 以上であった。ちなみに無触媒での転化率は 1.6% であった。生成物としては Cyclohexene、その異性体である Methylcyclopentene が生成していた。反応後の Fe_3O_4 -炭素複合体はプラスチック分解油の脱塩素化の場合と同様、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成が認められた。以上の結果から考えられる反応機構を図 4 に示した。 Fe_3O_4 -炭素複合剤は触媒として HCl を引

*〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Tel: 086-251-8082 Fax: 086-251-8082

E-mail: yssakata@cc.okayama-u.co.jp

き抜く触媒反応と、引き抜いた HCl を吸収し FeCl_2 を形成する固気反応の収着剤として作用する。

以上の結果を PP/PVC 油化分解生成物からの脱塩素に適用すると、 Fe_3O_4 -炭素複合体を用いた脱塩素化は反応器中の HCl 濃度を低減させる、生成した有機塩素化合物から塩素を引き抜く両方の反応により起こっていることが示唆された。

また同様に実廃プラスチックの油化分解においても、 Fe_3O_4 -炭素複合剤は生成油中の有機塩素含有量を低減させることを確認した(図5)。

4. 結論

Fe_3O_4 -炭素複合剤はプラスチック分解油の脱塩素に対して優れた脱塩素能を示した。また Fe_3O_4 -炭素複合剤は有機塩素化合物から HCl を引き抜く反応の触媒として、また引き抜いた HCl、および PVC の分解から発生した HCl を固定化させる収着剤として作用する。

本研究は NEDO 独創的産業技術促進事業および(財)岡山工学振興会平成10年度学術研究助成の一環として実施しました。記して感謝します。

Table1 composition of waste plastics in Kamagaya

Composition [wt%]	PE	PP	PS	PVC	PET	ABS
	30	17	27	8	13	5

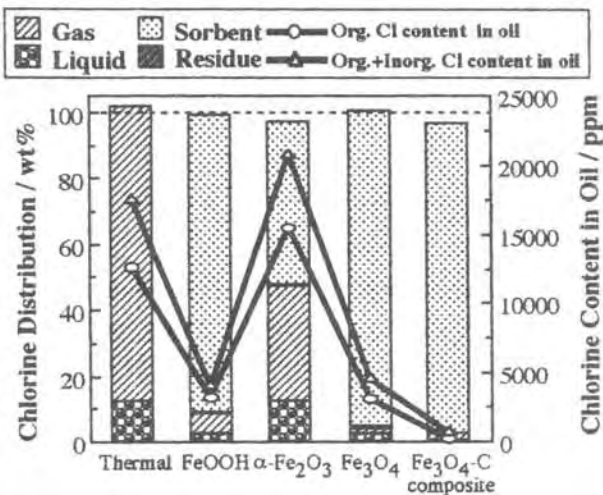


Fig.1 Distribution of chlorine in the products and sorbent, and total chlorine content in the oil

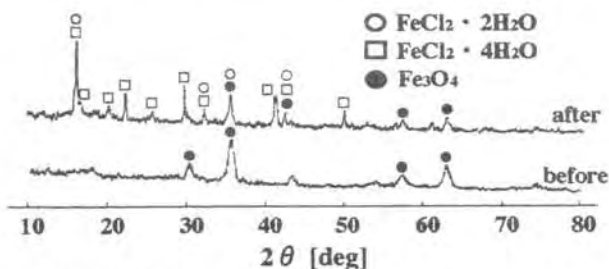


Fig.2 XRD patterns of Fe_3O_4 -carbon composite before and after using for chlorine sorbent at 380°C

Reactor : Fixed bed flow type reactor
Feed Gas : Chlorocyclohexane(12%)-He 30ml/min
Temperature : 300°C
Catalyst : Fe_3O_4 -carbon composite 2ml
GHSV : 900h⁻¹

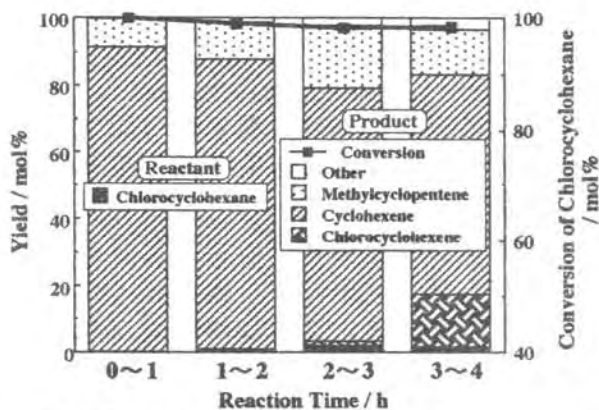


Fig.3 Dechlorination of model compound (chlorocyclohexane) using Fe_3O_4 -C composite at 300°C



Fig.4 Effect of Fe_3O_4 on dehydrochlorination of chlorocyclohexane

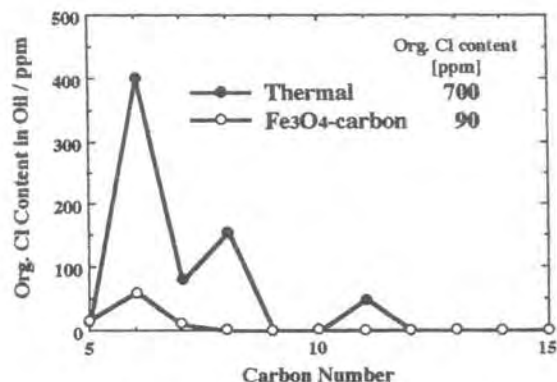


Fig.5 Cl-NP-gram of liquid products from thermaldegradation of dechlorinated waste plastics from Kamagaya city at 430°C
Dechlorination reactor : 300°C

参考文献

- 1) Y. Sakata et al., *Polymer Recycling*, Vol.2 (4), pp.309-315 (1996)
- 2) 白神他, 日本化学会第74回春季年会予稿集 II, p.1152 (1998), 同志社大学
- 3) Y. Shiraga et al., *Proceedings of The 1998 International Symposium on Advanced Energy Technology*, pp.185-192 (1998), Sapporo, Japan