

ならさき まさや しらが よしたか アズハ ウツディン むとう あきのり
 (岡山大学・工) 榎崎昌哉・○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 かじ みつお
 ・阪田祐作* (三井造船) 村田勝英 (社) プラ処理促進協会) 梶 光雄

1. 緒言

我々は各種プラスチックの混合物である都市ゴミ廃プラスチックの熱分解油化について検討¹⁾²⁾してきた。廃プラスチック熱分解により生成する油はガソリンや灯油、軽油、重油といった様々な成分の混合物であり、燃料油としては低品位である。このため重油専焼ボイラでは燃料受け入れ装置やバーナなど装置の改造を必要とする場合があり、また軽油を使用するディーゼル機関では分留して軽油分を取り出す必要がある。さらに生成油は窒素化合物、有機酸などを大量に含んでおり、装置の腐食に影響を及ぼし、有害物質の発生源ともなる。このような不都合な点をなくすため、熱分解油をできるだけ既存の石油系燃料と類似した品質に改質することが望まれる。

本発表では実廃プラスチック熱分解油の改質触媒の探索と特性評価を行った結果について報告する。

2. 試料および実験方法

原料油として(社)プラスチック処理促進協会から提供された鎌ヶ谷市(千葉県)分別廃プラスチック(組成を表1に示す)の脱塩素ペレットを410℃で熱分解し得られた油を、また触媒はシリカ・アルミナ比、酸点量の異なる市販の非晶質シリカ・アルミナ系触媒 SA-1(水沢化学(株)製)、SA-3、SA-4(日揮化学(株)製)、及びセカード(品川化成(株)製)の4種(平均粒径、3.0mm)を使用した。これらの諸物性を表2に示す。

本研究に使用したガラス製充填層型触媒反応器(反応管径30mm、高さ550mm)を図1に示す。予め窒素流中で、所定反応温度(320℃~400℃)に加熱した触媒充填層(60ml)に、原料油を所定流速(28[ml/h]、LHSV=0.47[1/h])で注入し、接触改質させた。反応管出口液をメスシリンダーに、ガスはテフロンバッグに捕集した。ここで触媒層の上部と下部には2mm粒径のガラスビーズを充填し、反応管中で一部蒸気となった原料油の偏流防止に留意した。

原料油と改質油について性状(比重、動粘度、引火点、残留炭素、流動点など)、蒸留曲線、セタン価や有機酸量、有機窒素含有量などを測定し、触媒改質効果を評価した。

3. 結果および考察

定常接触改質操作により、液生成物は75~80%

の収率で回収された。改質温度を320, 360, 400℃で行った結果、改質温度は400℃が最適であると判断し、以後400℃で検討を行った。

図2-a,bに原料油と400℃で接触改質した精製油の炭素数分布(C-np gram)³⁾、有機窒素分布(N-np gram)を示した。

図2-aから、固体酸触媒による改質でピークの見られるC14, 17成分も含め高沸点成分が減少し、低沸点のC7以下の成分が増加し、明らかに軽質化した。ここで大きいピークの見られるC9成分はポリプロピレンに由来するプロピレン三量体とポリスチレンに由来するスチレンのピークである。しかし固体酸触媒のシリカ・アルミナ比の違いによる軽質化の差は見られなかったため、以後はシリカ比の大きいSA-1とアルミナ比の大きいSA-4について検討を行った。

我々は半回分式反応器によるABS樹脂の固体酸触媒液相接触分解で、固体酸触媒は油回収速度促進と、有機窒素化合物の生成抑制効果に乏しいことを報告^{4,5)}している。しかし図2-bでは、原料油を固体酸触媒に流通接触させると油中の有機窒素含有量は1000ppmから300ppmへと減少した。現在の油化分解プラントにおいて脱塩素は前処理工程で行われているが、脱窒素は行われておらず、いかにプラスチック分解生成油中の窒素含有量を低減させるかは、今後の要素技術の1つである。本プロセスはその点に関しても非常に有用であることを示している。

次に改質精製前後の油中の有機酸量(テレフタル酸、フタル酸、安息香酸、パラトルイル酸の4種)の測定結果を表3に示した。シリカ比の大きいSA-1、アルミナ比の大きいSA-4ともに有機酸除去能はきわめて良好で、特にSA-4触媒は原料油中に17000ppm存在した安息香酸も含め、4成分とも10~20ppm以下にまで低減させた。除去された窒素の定量は出来ていないが、アンモニア(NH₃)とシアン化水素(HCN)として生成ガス中に放出されていた。今後いかに生成ガスからこれらを除去するかについても検討が必要である。

比重、動粘度、引火点、残留炭素、流動点の分析結果(表4)は、残留炭素が極微量増加した以外は、いずれの特性値も低下した。特に流動点が低

*〒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

下したのは有用である。これは触媒改質精製により軽質化していることと関係している。一方、原料油でも低かったセタン価(38.5)はSA-1(23.6)、SA-4(19.6)へとさらに低下した。すなわち、廃プラスチック熱分解油の固体酸触媒による改質精製により灯油成分への改質がもっとも期待できる。

4. 結論

シリカ・アルミナ固体酸触媒による常圧、400℃処理により廃プラスチック熱分解油は含有する有機酸、有機窒素化合物を低減させることができた。また、流動点を原料油の0℃から-10～20℃に低下でき、既存の燃料油の品質に近づけることができた。

表1. 鎌ヶ谷市分別廃プラスチックの組成

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

表2. 使用触媒一覧

触媒	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比 [mol%]	表面積 [m ² /g]	NH ₃ -TPD酸量 [mmol/g]
SA-1	83.3/16.7	420	0.24
SA-3	81.8/18.2	420	0.27
SA-4	29.6/70.4	240	0.34
セカード K-3	-	290	0.36

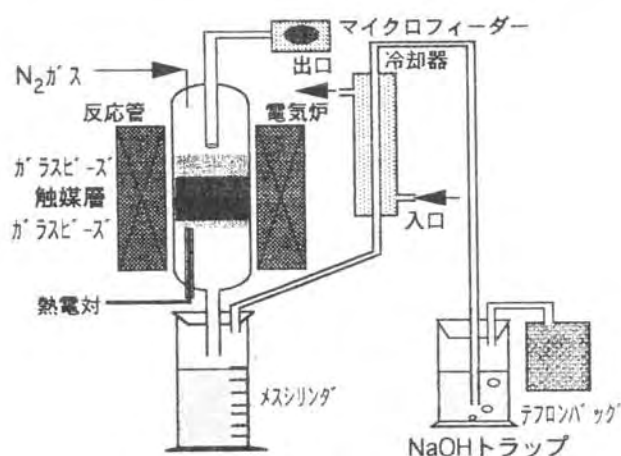


図1. 固定床流通式反応装置

表3. 生成油中の有機酸量の触媒による比較

有機酸[wt%]	原料油	SA-1(400℃)	SA-4(400℃)
テレフタル酸	0.026	0.001	0.001
フタル酸	0.014	0.001≥	0.001
安息香酸	1.7	0.017	0.002
パラトルイル酸	0.14	0.002	0.001≥

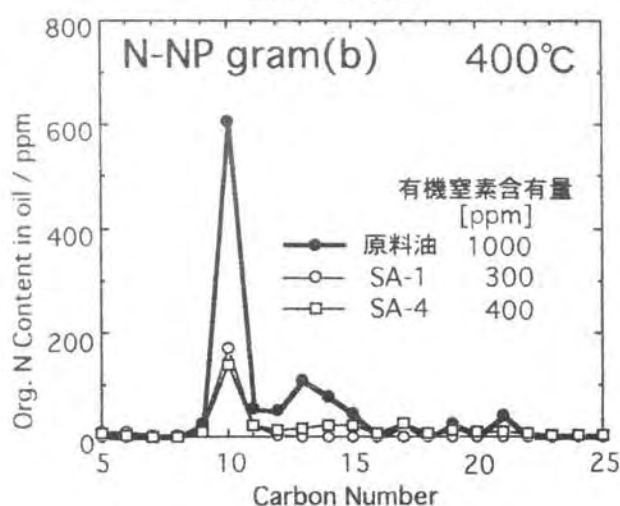
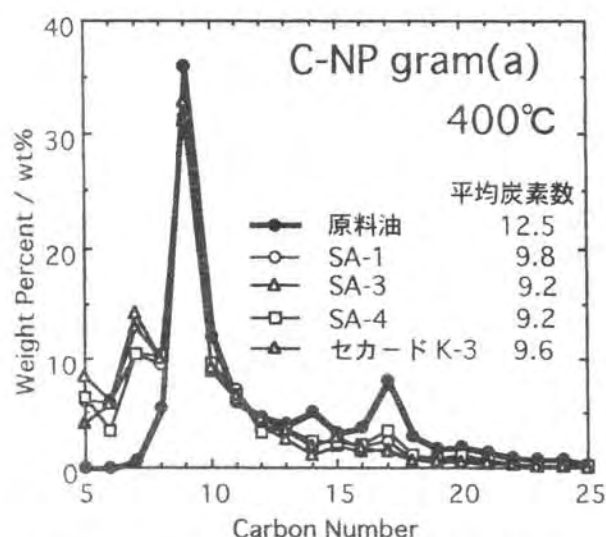


図2 シリカ・アルミナ触媒による改質油の炭素(C)-NPグラム(a)と有機窒素化合物に関するN-NPグラム(b)

表4 原料油および改質油の性状の比較

	原料油	SA-1(400℃)	SA-4(400℃)
1) 比重 (15/4℃)	0.8531	0.8315	0.8304
2) 動粘度 (cSt) (30℃)	1.94	1.61 (10℃)	1.41 (10℃)
3) 引火点(℃)	29	-17	-20
4) 残留炭素(%)	0.02	0.02	0.09
5) 流動点(℃)	0.0	-10.0	-20.0

参考文献

- 1) 阪田ら、廃棄物学会第7回研究発表会講演論文集Ⅰ、P8-5、p. 378-380 (1996)
- 2) Sakata et al., *Polymer Recycling*, Vol.2 (4), pp.309-315 (1996)
- 3) 村田ら、日本化学会誌, (1), p. 192-200 (1975)
- 4) Shiraga et al., *Proceeding of The 1998 International Symposium on Advanced Energy Technology*, pp.185-192, Sapporo, Japan (1998)
- 5) 植崎ら、化学工学会第30回秋季大会講演要旨集、第1分冊、U104、p. 94 (1997)