

1-3 アルカリ水溶液で前処理した都市分別 廃プラスチックの熱分解油化

(新潟工大工) 村山洋介、三宮 健、柳 健吾、○秋元正道*

200~300℃のアルカリ水溶液で前処理した都市分別廃プラスチックの熱分解を実施し、有機酸等の生成を伴わないクリーンな油の生産法を開発した。未処理廃プラスチックの450℃/熱分解では全塩素および全窒素含有量が各々3960ppm および 743ppm の油が収率53.5wt%で得られたが、同廃プラスチックを0.2N NaOHで300℃/60min 前処理すると油の全塩素および全窒素含有量は22ppm および 29ppmに低下し、油の収率は63.9wt%に増加した。0.2N NaOHの代わりに0.4N Ca(OH)₂を用いると油の全塩素含有量はさらに11ppmまで低下した。未処理の廃プラスチックから得られた油は安息香酸、フタル酸およびε-カプロラクタム等のヘテロ原子含有低分子有機化合物を合計1.68wt%含んでいたが、それら前処理廃プラスチックから得られた油はε-カプロラクタムを60ppm含むのみであった。

1. 緒言

今日の国内で稼働中の都市分別廃プラスチック油化プラントで生産される油は PVC、ナイロン、ウレタンおよびABS等のヘテロ原子含有プラスチックの混入が原因で塩素と窒素のみならず安息香酸やε-カプロラクタム等のヘテロ原子含有低分子有機化合物を含んでいる。また、これら低分子有機化合物の生成は油化プラントの腐食と閉塞をもたらし、プラント運転上の大きな障害となっている。

アルカリ水溶液中でのそれらヘテロ原子含有プラスチックの反応はリサイクルの観点から広く研究され、300℃以下の反応で100%脱塩素や解重合が進行すると報告されている。¹⁻⁵⁾ 本研究では、都市分別廃プラスチックを高温のアルカリ水溶液で前処理して得た廃プラスチックを熱分解し、有機酸やε-カプロラクタム等の生成を伴わないクリーンな油の生産法を開発した。

2. 実験方法

都市分別廃プラスチックは歴世礦油(株)から供与されたフラフ(PE 21wt%, PP 24wt%, PS 37wt%, PVC 5wt%, PET 6wt%, その他 7 wt%)を数mmの大きさに裁断して用いた。同フラフの前処理にはSUS316鋼製オートクレーブ(反応器容積200mL)を用い、窒素雰囲気下、同フラフ15.0gをアルカリ水溶液150mL中、温度200~300℃で30~60min処理した。同処理後、固形物をろ過、水洗、乾燥

して前処理廃プラスチックを得、内径30mm、長さ380mmのPyrexガラス製反応管内で窒素雰囲気下に熱分解し、油化した(図1)。昇温速度として3℃/minを用い、また昇温プログラムとして350℃で60min脱塩化水素後450℃で60min熱分解するA方式と450℃に直接昇温し、60min熱分解するB方式を用いた。A方式は未処理廃プラスチックの油化に、B方式は前処理したその油化に用いた。塩素、窒素およびNH₄⁺の分析にはイオンクロマトグラフ、元素分析および分光法を用いた。

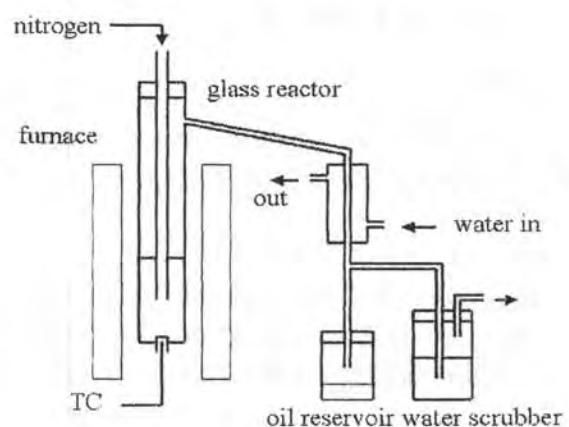


図1 熱分解装置

3. 結果と考察

表1に未処理廃プラスチックから得られた油の

特性をまとめた。油の収量 8.03g は原料廃プラスチック基準で 53.5wt% であり、他に炭素質残渣と炭化水素気体(ブタン臭)が生成した。

表 1 未処理廃プラスチックからの生成油^a

収量 (g)	全 Cl (ppm)	無機 Cl (ppm)	全 N (ppm)	NH ₄ ⁺ (ppm)
8.03	3960	1020	743	21

^a 廃プラスチック=15.0 g ; 炭素質残渣収量=4.77 g.

300°Cの各種アルカリ水溶液で前処理して得た廃プラスチック(12.4~12.8 g)を熱分解し、得られた油の塩素含有量と前処理廃プラスチック中の残存塩素含有量との関係を図 2 に、また油の窒素含有量に関する同様な関係を図 3 に各々示した。

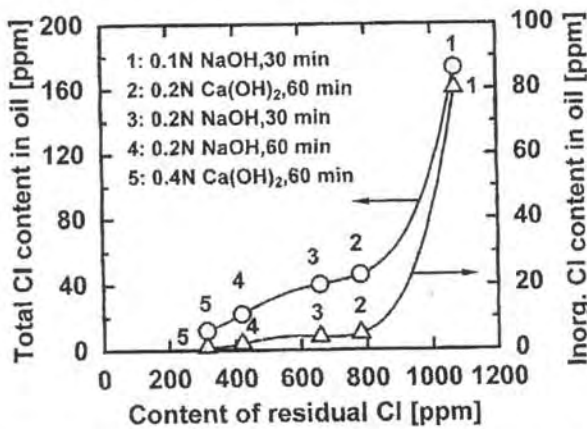


図 2 前処理廃プラスチック残存塩素含有量と生成油の塩素含有量
廃プラスチック前処理温度=300°C

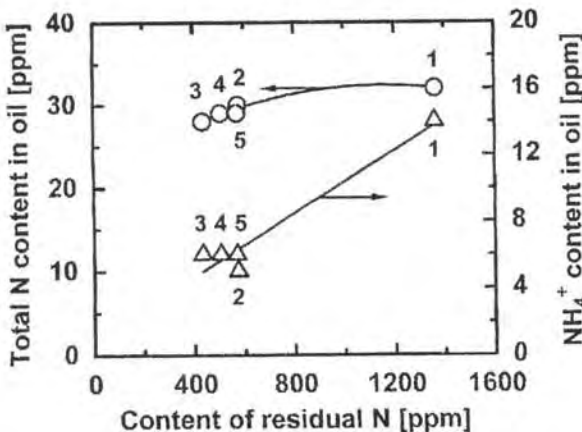


図 3 前処理廃プラスチック残存窒素含有量と生成油の窒素含有量

0.2N NaOH や 0.4N Ca(OH)₂ で 300°C/60min 前処理した廃プラスチックから得られた油の特性を表 2 にまとめた。

表 2 前処理 4 および 5 で得られた油

前処理	収量	全 Cl	無機 Cl	全 N	NH ₄ ⁺
4	9.58g ^a	22ppm	3ppm	29ppm	6ppm
5	9.32g ^b	11ppm	1ppm	29ppm	6ppm

^a 収率=63.9wt%. ^b 収率=62.1wt%.

油に含まれる有機酸等のヘテロ原子含有低分子有機化合物を冷水で抽出し、GC-MS で分析した(図 4)。

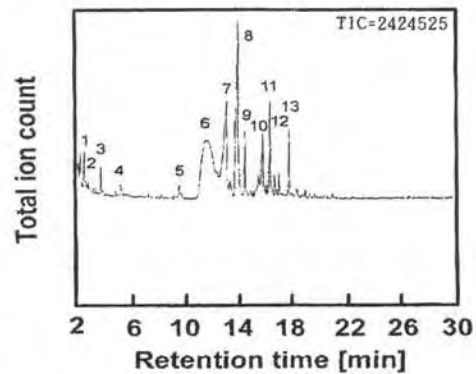


図 4 油の冷水抽出物の GC-MS スペクトル
(未処理廃プラスチックからの油)

ピーク 6 は内部標準の 2-フェニルエタノールで、7 は安息香酸(5600ppm)、8 は ε-カプロラクタム(2740ppm)、9 は無水フタル酸(1350ppm)、10 はアジピン酸(1030ppm) および 13 はテレフタル酸(1170ppm) であり、その他の化合物を含めてヘテロ原子含有低分子有機化合物含有量は合計 1.68wt% に達した。一方、前処理 4 で得られた油は ε-カプロラクタムを 60ppm 含むのみであった。

4. 参考文献

- 1) Kise, J. Polym. Sci. part A 20, 3189 (1982).
- 2) Enomoto et al., J. Jpn. Soc. Waste Mgmt. Exp., 6, 16 (1995).
- 3) Watanabe et al., 日本化学会誌, 1997, 64 (1997).
- 4) Mishra et al., Polym. React. Eng., 11, 963 (2003).
- 5) Goto et al., 高分子論文集, 58, 548 (2001) など。

E-mail: akimoto@acb.niit.ac.jp