

超臨界 NaOH/アルコール溶液で前処理した 都市分別廃プラスチックの熱分解油化

(新潟工大・工) ○秋元正道・柳 健吾・中村泰明・山本 卓

NaOH/C₁~C₄アルコール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を実施した。300°C/60min 前処理時の塩素と窒素の溶出率は MeOH > EtOH > 2-PrOH > t-BuOH であり、MeOH が最も有効であった。NaOH/MeOH 溶液で 30min 前処理したところ、塩素と窒素の溶出率は温度 250~300°C で各々 91.4~94.4% および 76.0~76.8% とほぼ一定であったが、亜臨界温度の 225°C では各々 59.7% と 71.7% に低下した。油の塩素含有量は前処理温度 250~300°C では 16 ppm と一定であったが、同 225°C では 85 ppm に増大し、他方窒素含有量は 300°C での 34 ppm から 225°C での 64 ppm に徐々に増大した。油の ε-カプロラクタム含有量は 250~300°C で 99~109 ppm とほぼ一定であった。この様に、NaOH/MeOH/250°C/30min 前処理で塩素 16 ppm, 窒素 47 ppm および ε-カプロラクタム 99 ppm を含む比較的クリーンな油を収率 62 wt% で生産できた。

1. 緒言

今日、都市分別廃プラスチックの熱分解で生産されている油は 50~60 ppm の塩素と 1200~1900 ppm の窒素を含有し、その利用に大幅な制限があるのが現状である。私達は、同廃プラスチックを予め、300°C の 0.2N NaOH 水溶液で前処理すると塩素 22 ppm、窒素 29 ppm および ε-カプロラクタム 60 ppm 含むクリーンな油を生産できることを報告してきた。¹⁾しかし、NaOH を含む EG や PEG で PVC を低温で脱塩素出来る報告²⁾があり、また PET の解重合に超臨界 MeOH が非常に有効であるという報告³⁾も多数ある。私達は超臨界 MeOH とヘテロ原子含有プラスチックとの反応を検討したところ、ほぼ 100% の脱塩素または解重合反応が各々温度 225°C (PU)、275°C (PET, PVC) および 300°C (6 および 66-ナイロン) で進行し、解重合生成物は MeOH に溶解することを見出した。³⁾

本研究では、250~300°C の NaOH/C₁~C₄ アルコール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を実施し、前処理温度の低温化を検討した。

2. 実験方法

都市分別廃プラスチックとして新潟市の歴世礦油(株)からのフラフ供与物(wt% 組成で、PE 21、PP 24、PS 37、PVC 5、PET 6、その他 7)を 2~3 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(内容積 200mL)を用い、N₂ 雰囲気中、同フラフ 15.0 g を NaOH/アルコール溶液(1.2 g/83 g)中、

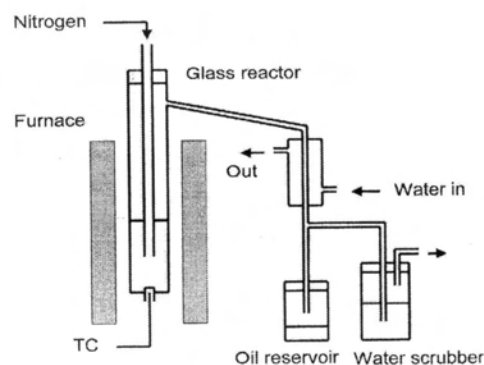


図 1 廃プラスチック熱分解油化装置

温度 225~300°C で 30~60min 処理した。処理後、固形物をろ過、MeOH 洗浄後乾燥して前処理廃プラスチックを得た。同廃プラスチックの熱分解油化は内径 30 mm、長さ 380 mm の Pyrex ガラス製反応器を用い、N₂ 気流中、450°C で 60 min 実施した(図 1)。

前処理ろ液、油化時のガス吸収水、生成油および炭素質残渣の塩素、窒素および NH₄⁺等の含有量はイオンクロマトグラフ、元素分析、GC-MS および分光法で決定した。

3. 結果と考察

3.1 アルコールの種類の影響

都市分別廃プラスチックを 300°C の NaOH/アルコール溶液で 60 min 前処理した結果と前処理された同廃プラスチックから得られた油の特性を表 1 と表 2 に各々まとめた。廃プラスチックの脱塩素と脱窒素には低級アルコールほ

表1 300°Cでの前処理結果*

ROH	前処理廃 CI 溶出量			N 溶出量		全 CI 全 N	
	プラ収量 (g)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(mg)
MeOH	13.5	324	96.7	25.1	76.8	335	32.7
EtOH	13.3	380	76.9	24.4	73.7	494	33.1
2-PrOH	13.6	229	69.0	18.6	56.7	332	32.8
t-BuOH	14.3	138	41.9	11.8	27.7	329	42.6

* 7.9~22.3MPa, 60 min.

表2 生成油特性*

前処理 ROH	収量 (g)	全 CI (ppm)	無機 CI (ppm)	全 N (ppm)	NH ₄ ⁺ ε-capr ^a (ppm)	ε-capr ^a (ppm)
MeOH	9.46	12	0.7	23	2.0	53
EtOH	9.37	15	0.8	80	2.2	495
2-PrOH	9.51	15	0.7	194	2.1	600
t-BuOH	9.56	16	1.8	208	5.7	506

* 表1の前処理廃プラ収量全てを熱分解

^a ε-caprolactam

ど有効で、MeOHが最も有効であった。また、前処理された廃プラスチックの収率は88.7~95.3wt%であった(表1)。

油の収量は9.37~9.56gと原料都市分別廃プラスチック基準で62.5~63.7wt%であり、他に炭素質残渣2.40~3.09g(収率16.0~20.6wt%)と気体炭化水素(低級アルカン)が生成した。油の塩素と窒素の含有量はMeOHの場合が12および23ppmと最も低かった(表2)。前処理された都市分別廃プラスチック中に残存するヘテロ原子濃度が油のヘテロ原子含有量を決定することが判る。

図2にNaOH/MeOH前処理時に得られたろ液のGc-Msスペクトルを示した。ε-カプロラクタム、トルエンジアミンおよびビスフェノールAのピークは見られるが、アジピン酸やテレフタル酸のメチルエステルのピークは見られない。ヘテロ原子含有プラスチックの脱塩素や解重合に関与しているのはNaOHであり、アルコールは溶媒として作用していることが判る。Huら⁴⁾はアルコール等の非水溶媒中でのPETのアルカリ分解でテレフタル酸塩の生成を認めている。

3.2 前処理温度の影響

表3と表4にNaOH/MeOHを用いて温度300~225°Cで30min前処理した結果と前処理された都市分別廃プラスチックから得られた油の特性を各々まとめた。

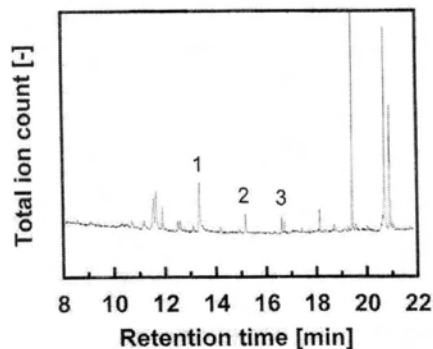


図2 前処理ろ液のGc-Msスペクトル

ろ液: 表1のMeOH

ピーク1: ε-caprolactam; ピーク2: トルエンジアミン; ピーク3: ビスフェノールA

表3 NaOH/MeOHによる前処理結果*

温度 (°C)	前処理廃 CI 溶出量			N 溶出量		全 CI 全 N	
	プラ収量 (g)	(mg)	(%)	(mg)	(%)	(mg)	(mg)
300	13.7	453	94.2	24.7	76.0	481	32.5
275	13.6	339	94.4	24.0	76.4	359	31.4
250	13.7	351	91.4	24.1	76.8	384	31.4
225	13.7	267	59.7	29.7	71.7	447	41.4

*5.6~22.5MPa, 30 min.

表4 生成油特性*

前処理温度 (°C)	収量 (g)	全 CI (ppm)	無機 CI (ppm)	全 N (ppm)	NH ₄ ⁺ ε-capr ^a (ppm)	ε-capr ^a (ppm)
300	9.38	16	0.7	34	3.5	109
275	9.00	16	0.6	47	4.2	103
250	9.27	16	0.8	47	8.7	99
225	9.16	85	29	64	14	135

*表3の前処理廃プラ収量全てを熱分解

^a ε-caprolactam

4. 引用文献

- 1) Akimoto et al., J. Chem. Eng. Japan, 37, 1478-1487 (2004).
- 2) Guo et al., Polymer J., 42, 5581-5587 (2001); 今井ら、第83回日本化学会講演予稿集、No. 2, p. 699 (2003) など。
- 3) Sako et al., J. Chem. Eng. Japan, 30, 342-346 (1997) など。
- 4) Hu et al., Polymer J., 29, 708-712 (1997).

* e-mail: akimoto@acb.niit.ac.jp