

1-6

PVC 混合プラスチックの熱分解油化における 新規脱塩素精製材の開発

[岡山大・工] ○(学) 金子純・(正) Md.Azhar Uddin・(正) 武藤明徳
(正) T.Bhaskar・(正) 阪田祐作*・[戸田工業(株)] (正) 松井敏樹

1. 緒言

都市分別プラスチックには多種プラスチックが混合し、単純に熱分解油化を行っただけでは、分解油中に Cl や Br、O、N などを含んだ化合物が混入してくる。これらの化合物は装置を腐食するだけでなく、燃料油として使用した際に、環境や人体に有害な物質を生成するので、燃料油としては、Cl や Br、O、Nなどを深度に除去する必要がある。本研究では、まず分解油から Cl 化合物の深度除去に焦点を絞り、脱塩素精製プロセスについて検討した。用いた脱塩素精製材は、量産品の酸化鉄・炭素複合材 (TR00301)、および炭酸カルシウム・炭素複合材 (Ca-Z) である。そこで TR00301 と Ca-Z の脱塩素精製能を PVC (Cl) 含有 3P (PE+PP+PS) 混合物を用いて、熱分解塔 (430°C) とそれに引き続く、触媒/収着方式を目指した精製塔 (350°C) とから成る 2 段階プロセスで評価した。

2. 実験方法

Fig. 1 に本研究で用いた実験装置図を示す。この装置は、プラスチック分解槽とハロゲン精製槽を併せ持ち、分解生成する液体と気体を連続的に系外に排出する半回分式分解装置である。枝付き反応管に所定量のプラスチック試料を、精製材を用いる時は所定量の精製材をハロゲン精製槽に仕込んだ。系内は実験中空素 (10ml/min) を供給した。分解生成油はメスシリンダーに捕集し、反応管に残っているものを残渣とした。生成気体はハロゲン化ガスのみを注目し、NaOH 水の Water Trap (80 mL) に無機ハロゲンガスを吸収させた。有機ハロゲンガスなどはテフロンバッグに捕集した。分解生成物分析には、FID-GC、AED-GC、GC-MS、イオンクロマトグラム等を用い、分解油中の塩素濃度、熱分解生成物への塩素分配率を求めた。

試料プラスチックは PVC (Cl) 含有 3P 混合物 (PE/PP/PS/PVC=3/3/3/1 [10 g]) である。PVC [ゼオン化成(株)] の塩素含有率は 52.4 wt% である。また脱塩素精製材として、マグネタイト・炭素複合材の TR-00301、炭酸カルシウム・炭素複合材の Ca-Z は、いずれも戸田工業(株)製を用いた。BET 表面積は TR00301 が 93 (m²/g)、Ca-Z が 16 (m²/g) である。

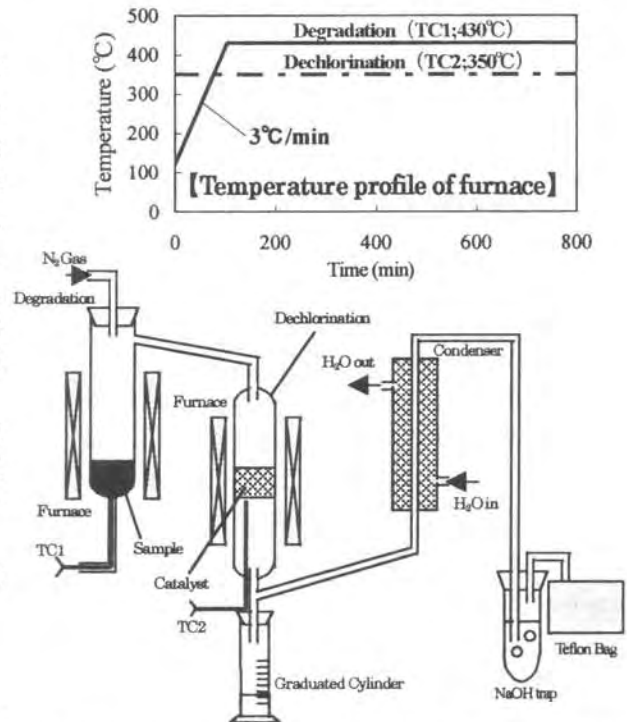


Fig. 1 Experimental two-step setup for plastic degradation and catalytic purification

3. 結果と考察

a) 両精製材 (TR00301, Ca-Z) の脱塩素精製能評価

熱分解温度 430°C (TC1)、脱塩素精製温度 350°C (TC2) で所定試料の熱分解を行い、熱分解生成物の収率、分解油中の塩素濃度および熱分解生成物への塩素分配率を検討した。精製材量は全塩素を塩化水素として処理するために必要な量の 7.1 倍 (TR00301)、5.4 倍 (Ca-Z) を用いた (共に 4 g)。

まず Table 1 に熱分解生成物の収率、分解油密度、C-NP-グラムでの平均炭素数 (Cnp) を、C-NP-グラムを Fig. 2 に、熱分解生成物への塩素分配率と分解油の塩素濃度を Table 2 に示した。

Table 1 Product yield and liquid properties from thermal degradation of 3P/PVC(10g) at 430°C and catalytic purification at 350°C.

Degradation Temperature (TC1, 430°C)	Dechlorination Temperature (TC2, 350°C) Cat: 4g	Yield of degradation Products ^{a)}			Liquid Products	
		Liquid [L] (wt%)	Gas [G] (wt%)	Residue [R] (wt%)	Cnp ^{b)}	Density (g/cm ³)
Thermal	—	64	23	13	10.6	0.80
Thermal	Crushed quartz	63	24	13	10.4	0.79
Thermal	TR00301	67	23	10	10.8	0.80
Thermal	Ca-Z	65	22	13	10.7	0.79

a) G=100 - (L+R) b) Average carbon number of liquid products

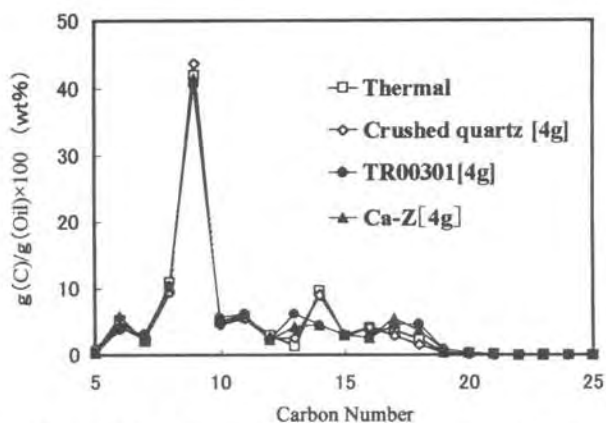


Fig. 2 C-NP-gram of liquid products from 3P/PVC(10g) by thermal degradation at 430 °C and catalytic purification at 350 °C.

Table 2 Chlorine distribution for thermal degradation of 3P/PVC(10g) at 430 °C and catalytic purification at 350 °C.

Degradation (430 °C)	Dechlorination (350 °C) Sorbent: 4g	Distribution of Cl in products		Total Cl in oil (ppm)
		Liquid[L] (wt%)	Gas[G] (wt%)	
Thermal	—	0.43	91.6	360
Thermal	Crushed quartz	0.85	93.4	380
Thermal	TR00301[4g]	0	1.81	0
Thermal	Ca-Z[4g]	0	0.01	0

【主要結果】

a-1) 生成油中の Cl は熱分解のみで精製塔に充填物がない場合の 360 ppm に対して、TR00301 と Ca-Z のいずれを用いても Cl は検出限界以下となった (Table 2)。

a-2) 精製工程は生成物組成にはほとんど影響を与えていない (Fig. 2)。

a-3) Table 2 より、熱分解のみでは Cl の 92~93% が水/NaOH トラップで捕捉され、生成ガス中に HCl として存在すると考えられた。精製後の生成ガスへの HCl としての漏れ出しは、TR00301 では 1.81%、Ca-Z では 0.01% であり、塩素捕捉材としての性能は Ca-Z の方が TR00301 より、優れている。

b) Ca-Z を用いた繰り返し実験 (耐久性評価)

優れた脱塩素性能をもつ Ca-Z[4g] を用いて繰り返し実験を行った。つまり、Ca-Z を繰り返し 7 回の熱分解に用いた。430 °C で所定試料の熱分解、350 °C で脱塩素精製を行い、生成物の収率、分解油中の塩素濃度および熱分解生成物への塩素分配率を検討した。

Table 3 に熱分解生成物の収率、液生成物の密度、C-NP-グラムでの平均炭素数 (Cnp) を示した。Table 4 には熱分解生成物への塩素の分配率と分解油の有機塩素濃度などを示した。

Table 3 Product yield and liquid properties from thermal degradation of 3P/PVC(10g) at 430 °C and catalytic purification at 350 °C.

Degradation (430 °C)	Dechlorination (350 °C) Sorbent: 4g	Yield of degradation Products ^{a)}			Liquid Products	
		Liquid[L] (wt%)	Gas[G] (wt%)	Residue[R] (wt%)	Cnp ^{b)}	Density (g/cm ³)
Thermal	Crushed quartz	63	24	13	10.4	0.79
Thermal	1st run, Ca-Z	67	23	10	10.8	0.80
Thermal	2nd run, Ca-Z	65	22	13	10.7	0.79
Thermal	3rd run, Ca-Z	67	21	12	10.7	0.79
Thermal	4th run, Ca-Z	69	21	10	10.9	0.80
Thermal	5th run, Ca-Z	75	15	10	10.8	0.81
Thermal	6th run, Ca-Z	70	20	10	10.6	0.80
Thermal	7th run, Ca-Z	71	17	12	10.5	0.81

a) G=100 - (L+R) b) Average carbon number of liquid

Table 4 Chlorine distribution for thermal degradation of 3P/PVC(10g) at 430 °C and catalytic purification at 350 °C.

Dechlorination (350 °C) Sorbent: 4g	Distribution of Cl in products		Total Cl in oil (ppm)	Cumulative sorption of HCl as a percent of theoretical adsorption capacity of CaCO ₃ [%] ^{a)}
	Liquid[L] (wt%)	Gas[G] (wt%)		
Crushed quartz	0.14	93.4	380	—
1st run, Ca-Z	0	0.01	0	18
2nd run, Ca-Z	0	0.01	0	35
3rd run, Ca-Z	0	0.33	0	53
4th run, Ca-Z	0	1.21	0	71
5th run, Ca-Z	0.22	1.68	150	89
6th run, Ca-Z	3.97	55.3	2970	106
7th run, Ca-Z	3.30	58.9	2430	124

a) Based on the reaction: CaCO₃ + HCl → CaCl₂ + CO₂ + H₂O

【主要結果】

b-1) 回分操作を 4 回繰り返しても、精製工程を終えた生成物の回収率などは変化なし (Table 3)。

b-2) 生成油中の Cl は精製しない場合の 380 ppm に対して、Ca-Z を用いると、1st run~4th run までいずれも検出限界以下であった (Table 4)。

b-3) Table 3 より、生成ガスへの HCl としての漏れ出しは、1st run および 2nd run では 0.01%、3rd run では 0.33% であり、4th run ですら 1.21% であった。塩素捕捉材としての性能は TR00301 [4g] を用いた時、1st run ですでに 1.81% の HCl としての漏れ出しがあったことから考えると、Ca-Z の塩素捕捉材としての性能は耐久性も富んでいる。

これらの結果をまとめると、Ca-Z の耐久性は優れて、理論上では、5 回までは完全に脱塩素できることになるが、3rd run 以降、その脱塩素性能に若干の陰りが見える。しかし、1 回目の TR00301 使用時の脱塩素性能より、Ca-Z の 5 回目使用時における脱塩素性能の方が優れている。

TEL/086-251-8081 FAX/086-251-8082
yssakata@cc.okayama-u.ac.jp