

(戸田工業) ○松井敏樹・沖田朋子・藤井泰彦・博多俊之・今井知之  
(岡山大・工) Md. Azhar Uddin・阪田祐作

## 1. 緒言

廃プラスチックのリサイクル方法として、近年、廃プラスチックの熱分解油化方法が注目されている。この廃プラスチックの熱分解油化方法においては、通常、脱塩化水素処理した後に熱分解処理して分解生成油を得るが、原料の廃プラスチックの種類に応じて、例えば 100~1000 ppm 程度の有機塩素化合物や無機塩素化合物が残存しており、これが大きな技術課題となっている。

この課題に対して、酸化鉄とフェノール樹脂を出発原料として得られる酸化鉄-炭素複合触媒を、脱塩素化処理の触媒として用いることで、今までになく高効率に廃プラスチック熱分解油中の塩素化合物を除去できることが最近研究報告されている<sup>1)</sup>。本研究においては、この酸化鉄-炭素複合触媒の最適調製法と接触脱塩素特性を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 酸化鉄-炭素複合触媒の調製

主原料の酸化鉄には、先の検討にて脱塩素触媒活性の高かった BET 比表面積 85 m<sup>2</sup>/g のゲータイト( $\alpha$ -FeO(OH))<sup>2)</sup>を使用した。ゲータイトは微粒子であり、触媒として使用する場合には、成形物として充填して使用するのが望ましい。そのための成形剤としては、複合化後の強度と多孔性、酸化鉄の触媒活性維持などを考慮して、炭素バインダーとしてフェノール樹脂を選定した。フェノール樹脂は、フェノライト J325(A), 5010(B) [大日本インキ化学工業(株)製], ベルパール S890(C) [カネボウ(株)製] の 3 種類を使用した。ゲータイト 80~95 wt%とアルコール溶媒を含むフェノール樹脂溶液 5~20 wt%(フェノール樹脂換算)を小型流動式混合機にて混合した後、錠剤成型機(1 ton/cm<sup>2</sup>)にて円板状に成型し、窒素中にて 450~600°Cで 1 h 炭化処理を行い、酸化鉄-炭素複合触媒試料を調製した。

### 2.2 酸化鉄-炭素複合触媒の成形強度評価

断面積 100 mm<sup>2</sup>×厚み 5 mm の試料をコンピュータ計測制御式精密万能試験機 AG-1000B(株島津製作所製)を用いて Test Speed 2 mm/min の条件で圧縮強度測定した。

### 2.3 パルス式反応装置による初期脱塩素触媒活性の評価

300°Cに保持した反応器内に 355~710  $\mu$ m に整粒した 35  $\mu$ l の試料を充填し、キャリアガスの He を 140 ml/min で流しながら、有機塩素化合物のモデル物質としてクロロシクロヘキサン(CCH)を 0.03  $\mu$ l 注入してパルス反応させ、反応ガスを GC-MS にて組成分析した。

### 2.4 流通式反応装置による脱塩素触媒活性の持続性評価

300°Cまたは 350°Cに保持した反応器内に 355~1000  $\mu$ m に整粒した 0.5 ml の試料を充填し、キャリアガスの He を 30 ml/min で流しながら、CCH を供給速度 2.4 ml/h で 1~5 h 流通反応させ、冷却後の液状生成物を GC-MS にて組成分析した。また、350°Cに保持した反応器内に 355~1000  $\mu$ m に整粒した 5 ml の試料を充填し、He を 10 ml/min で流しながら、廃プラスチック熱分解油(塩素含有量 420 ppm)を供給速度 1.2 ml/h で 6 h 流通反応させ、上記と同様に GC-MS にて組成分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 酸化鉄-炭素複合触媒の構造

酸化鉄-炭素複合触媒の SEM 写真を図 1 に示す。複合触媒は、主原料のゲータイトが還元されてマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)の単相になっており、その粒子表面がフェノール樹脂の炭化で生成した非晶質炭素と思われる相でコーティングされた状態となっている。

### 3.2 酸化鉄-炭素複合触媒の成形強度

各種フェノール樹脂をゲータイトに対して 10 wt%添加して得られた酸化鉄-炭素複合触媒の成形強度を図 2 に示す。フェノール樹脂 A, B および C のうち、フェノール樹脂 C を用いた場

合が最も成形強度が高かった。

また、フェノール樹脂 C の添加量については、5 wt% では成形不能であり、20 wt% では強度が低下し、10 wt% が最も高い強度が得られた。

### 3.3 パルス式反応装置によって測定した初期脱塩素触媒活性

フェノール樹脂 C を用いた酸化鉄-炭素複合触媒の炭化処理温度と CCH 反応率の関係を図 3 に示す。炭化処理温度が 475~500°C で最も CCH 反応率が高くなり、その前後の温度では反応率が低下することが判った。また、主な反応生成物はシクロヘキセンとベンゼンであった。

### 3.4 流通式反応装置によって測定した脱塩素触媒活性の持続性

フェノール樹脂 C を用いて炭化処理温度 500°C で得られた酸化鉄-炭素複合触媒の反応温度 300°C および 350°C における CCH 反応率を図 4 に示す。いずれの反応温度においても 5 h 流通後の CCH 反応率は 95% 以上の高い値を維持している。このことから、本複合触媒の活性持続性は良好であると考えられる。

上記の酸化鉄-炭素複合触媒を用いて、塩素含有量 420 ppm の廃プラスチック熱分解油を 350°C の反応温度で 6 h 連続して脱塩素処理を行った。その結果、生成した脱塩素処理油中の平均塩素含有量は 10 ppm となり、98% の塩素化合物を除去することができた。

## 4. まとめ

- 1) ゲータイトに 10 wt% のフェノール樹脂(ペルパール S890)を混合して成形し、475~500°C で炭化して得られた酸化鉄-炭素複合触媒は、CCH に対する脱塩素の初期触媒活性および触媒活性持続性が優れていた。
- 2) この酸化鉄-炭素複合触媒を用いて、塩素含有量 420 ppm の廃プラスチック熱分解油を脱塩素処理することで、98% の塩素化合物を除去できた。

尚、本研究は NEDO 平成 12 年度地域コンソーシアム研究開発事業「廃プラスチック分解油の深度脱塩素・脱臭素精製触媒および油化プロセスの実用化」の一環として実施したものである。

#### (参考文献)

- 1) Y.Sakata et al, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 135 (1999)
- 2) N.Lingaiah et al, Chemistry Letters, 1321 (1999)

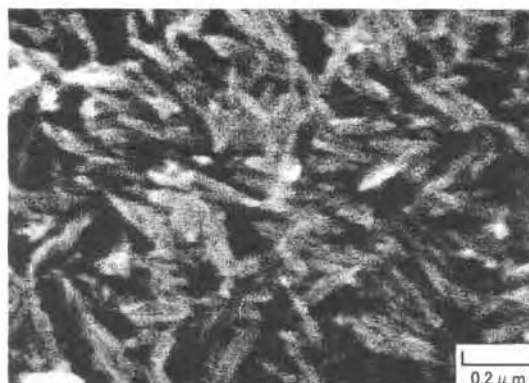


図1 酸化鉄-炭素複合触媒の SEM 写真

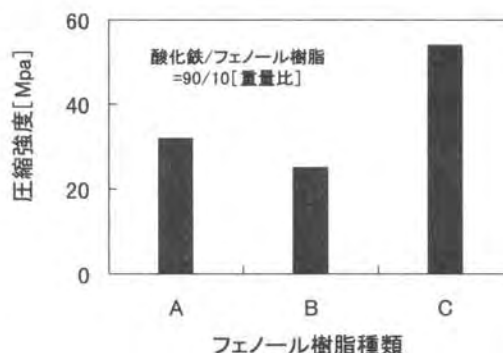


図2 酸化鉄-炭素複合触媒の成形強度

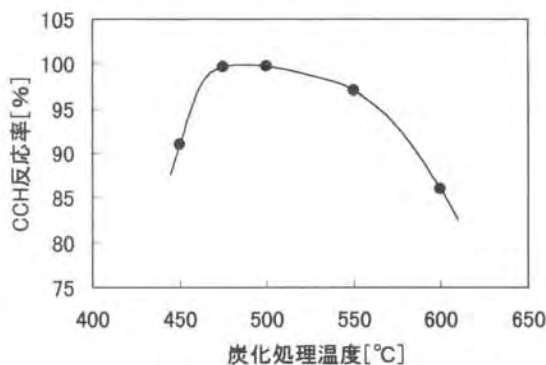


図3 フェノール樹脂Cを用いた酸化鉄-炭素複合触媒の炭化処理温度とCCH反応率の関係 (パルス反応温度: 300°C)

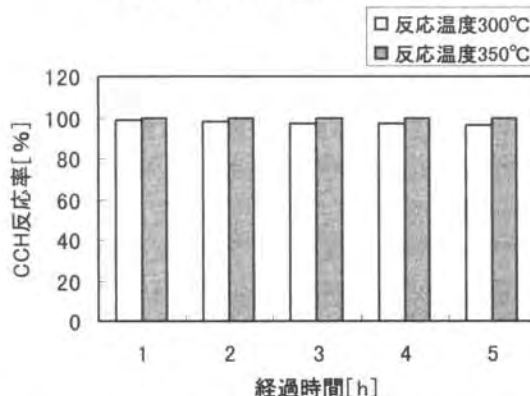


図4 酸化鉄-炭素複合触媒の反応温度300°Cおよび350°CにおけるCCH反応率 (フェノール樹脂C, 炭化処理温度500°C)