

1-6 高温高压水による廃プラスチック熱分解油の

脱塩素および脱窒素反応

(新潟工大・工) 二宮 清・石川正博・佐藤敏史・○秋元正道*

亜臨界～超臨界状態の水を用いて一般系廃プラスチックから得た熱分解油（中質油）の脱塩素および脱窒素反応を実施したところ、アルカリ金属水酸化物の添加がもつとも有効であり、塩素と窒素の残留濃度を各々5 および 100 ppm 以下に低下できた。脱窒素反応におけるNH₃ 選択性は反応温度の上昇に伴って増大し、油中の窒素は最終的にNH₃ として除去された。アルカリ金属イオンは水相中にすべて存在し、処理後の油中には残留しないことも判明した。熱分解油中に含まれる有機酸やε-カプロラクタムなども水相に抽出され、除去された。

1. 緒言

廃プラスチック（廃プラ）の再資源化の一方法として熱分解による油化燃料化法がある。しかし、今日の国内の商業プラントで生産される廃プラ熱分解油は原料廃プラ組成に応じて塩素と窒素を含んでおり、環境保全の観点から同熱分解油を脱塩素・脱窒素する技術の開発が急務となっている。廃プラ熱分解油の脱塩素・脱窒素処理に関しては岡山大・阪田らを中心としたグループによって Fe₃O₄/C や CaCO₃/C 等の複合体を用いる方法が報告されている。¹⁻³ 本研究では高温高压の水および各種無機金属化合物水溶液を用いた廃プラ熱分解油の処理結果^{4,5}について報告する。

2. 実験方法

原料の廃プラ熱分解油として新潟プラスチック油化センター（歴世礦油（株））と札幌プラスチックリサイクル（株）から供与された中質油（Cl 62 or 27 ppm, N 1150 or 927 ppm）を用いた。反応は回分式および連続流通式反応器を用いて実施した。回分式反応では反応器として外径 1/2 in.,肉厚 0.083 in.,長さ 6.7cm の SUS316 製パイプの両端を cap 型ユニオンで密閉した封管（内容積 4.0 cm³）を用い、窒素雰囲気下、坩堝炉中で加熱して実施した。流通式反応では反応器として 2 mm Raschig rings を充填した上記 SUS316 製パイプ（空隙率 58-60%）を用いて実施した。反応生成物は希硫酸で中和後、油相と水相に分離し、油相を無水 Na₂SO₄ で乾燥して処理油を得た。油中の残存窒素濃度は元素分析法で決定し、他方残存塩素濃度は 0.05N NaOH で 375°C/30 min 処理で放出された塩化物イオンをイオンクロマトグラフで定量し、決定した。室温での水抽出実験によると、歴世礦油から供与された熱分解油は NH₄⁺ 2 ppm, C₆H₅CN 1607 ppm および ε-カプロラクタム 238 ppm を含有し、それらの合計窒素濃度は 249 ppm であった。

3. 結果と考察

歴世礦油製の熱分解油を用いて先ず回分式反応器による処理を行った。図 1 に水による処理結果を示した。室温処理で油中の残存塩素濃度は 52～54 ppm に低下し、無機塩素が 8～10 ppm 含まれることが判る。反応温度が 150°C を超えると油中の残存塩素濃度は急激に低下し、300°C で 3 ppm, 400°C で 0 ppm となった。他方、室温処理で油中の残存窒素濃度はほぼ 900 ppm に低下し、油中に含まれる NH₄⁺, C₆H₅CN および ε-カプロラクタムが水に抽出され、除去されたことが判る。温度が 275°C を超えると油

中の残存窒素濃度は急激に低下し、425℃では 131ppm となった。

図 2 にアルカリ金属および同土類金属の塩および水酸化物の水溶液(0.05M or 0.05N)を用いて処理した場合の油中の残存窒素濃度を示した。水溶液が酸性または塩基性であるほど、特に塩基性であるほど有効である。他方、油中の残存塩素濃度は 0~3 ppm であった。

残存窒素濃度に及ぼす反応時間の影響を検討したところ、水を除いて、NaOH 水溶液では最初の 15min 以内に 82~96%の窒素が除去された。0.10 mol/LNaOH を 375℃で用いた場合、反応時間 15 min で残存窒素濃度は 49 ppm に低下した。

廃プラ熱分解油のそれら熱水処理における窒素の収支と NH₃ 選択性を表 1 にまとめた。反応温度が高温となって脱窒素反応が進行しやすくなるほど、窒素の収支が改善され、NH₃ 選択性も高くなった。他方、アルカリ金属イオンは反応後すべて水相に残留し、油中には残存しなかった。反応後の水相を分析したところ、フェノール、フタル酸、安息香酸、ベンズアミドおよび ε-カプロラクタムが含まれ、熱分解油の熱水処理時にこれら有機化合物は水相に抽出されることが判った。流通式反応器による廃プラ熱分解油の処理結果も報告する。

表 1 窒素収支と NH₃ 選択性

反応条件	N/原料油 (mg)	N/生成油 (ppm)	NH ₄ ⁺ /水相 (ppm)	N 収支 (%)	NH ₃ 選択性 (%)
0.05N LiOH 250℃/30min	1.15	570	5.2	83.5	34.9
0.05N LiOH 350℃/30min	1.15	158	20.4	82.6	80.0
0.05N NaOH 375℃/60min	1.15	28	27.9	98.2	96.6

反応：油 1.0g + アルカリ水溶液 1.0g、水相体積：50mL
水相中の生成物(C₆H₅CONH₂, ε-caprolactam)量も算入。

4. 参考文献

1)阪田ら、日本特許公開 H10-180759(1998); 2000-80380(2000)など。2)草場ら、化学工学会第 67 年会講演要旨集,2000,Q101。3)Brebun, M.ら、第 3 回 FSRJ 討論会予稿集,2000,1-13。4,5)秋元ら、Ind.Eng.Chem.Res., 41,5393-5400(2002); 42, 2074-2080(2003)。

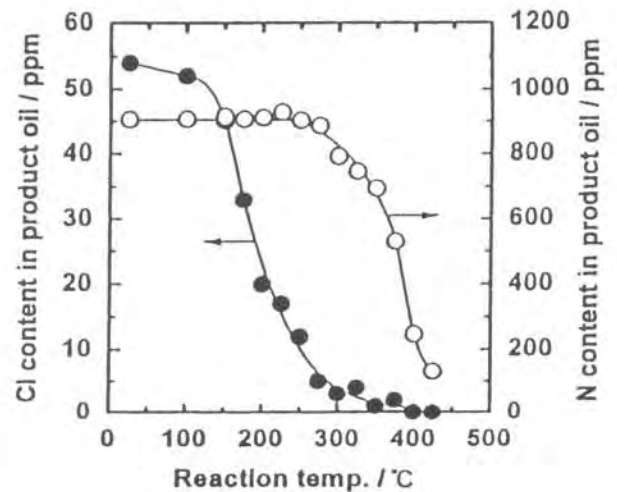


図 1 水による処理結果

油 1.0 g + 水 1.0 g、反応時間 = 30 min.

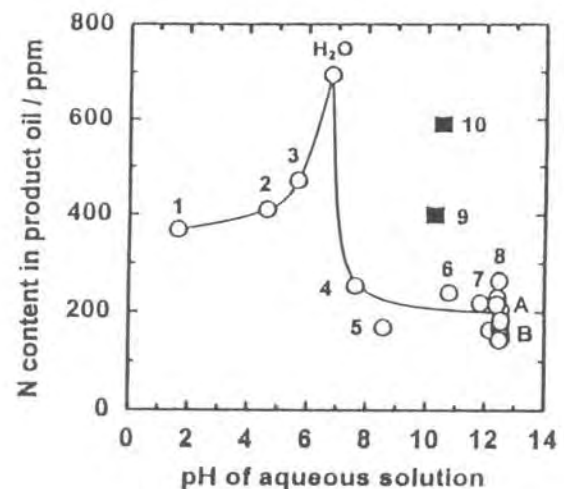


図 2 金属塩水溶液による処理結果

反応温度 = 350℃、他条件は図 1 に同じ

1, NaHSO₄; 2, KH₂PO₄; 3, Na₂SO₄; 4, AcONa; 5, NaHCO₃; 6, Na₂CO₃; 7, Na₃PO₄; A, アルカリ土類金属水酸化物; B, アルカリ金属水酸化物