

高温高压水による廃プラスチック熱分解油の改質

新潟工科大学工学部物質生物システム工学科

秋元 正道

緒言

近年、日本における廃プラスチックの総排出量は年間 1,000 万トンに達しており、環境保全と資源の有効利用の観点から廃プラスチックの再資源化技術の開発が急務となっている。同技術の中で特に熱分解油化法は生成油を直接石油化学原料化ができるので重要なリサイクル法の一つになっている。しかし、現在の日本国内で稼働中の商業プラントで生産される廃プラスチック熱分解油はかなり高濃度の塩素と窒素を含んでおり、同熱分解油の利用には制限があるのが現状である。近年、亜臨界～超臨界状態の水中における多数の有機化合物の反応性が報告されていることから¹⁻³⁾、私達は脱塩素と脱窒素を目的として高温高压水による廃プラスチック熱分解油の改質を研究してきた⁴⁻⁷⁾。ここでは、それら研究の概要を報告する。

～502.0°C; 全塩素 62 ppm; 全窒素 1150 ppm; 安息香酸 1100 ppm; フタル酸 210 ppm; C₆H₅CN 1607 ppm; ε-カプロラクタム 238 ppm; NH₄⁺ 2 ppm.

反応器: 両端を閉じた外径 1/2 in. SUS316 ステンレス鋼管 (内容積 4.0 cm³)。

反応器に原料油 1.0 g と水 1.0 g を充填し、室温～425°C (圧力 0.1013～33.2MPa) で 30 分加熱したところ、温度が 150°C を超えると油の塩素含有量は急激に低下し、300°C で 3 ppm, 400°C で 0 ppm となった。一方、室温処理で油の窒素含有量はほぼ 900 ppm に低下し、原料油に含まれる NH₄⁺、C₆H₅CN および ε-カプロラクタムが水に抽出されて除去されることがわかった。油の窒素含有量は温度が 275°C を超えると低下し、425°C で 131 ppm となった(図 1)。

改質反応に及ぼす水の液性の影響を検討したところ、水が酸性または塩基性であるほど、特にアルカリ金属水酸化物の水溶液で脱窒素反応が容易に進行した(図 2)。また、油の塩素含有量は酸性水溶液でほぼ 3 ppm だが塩基性水溶液で 0 ppm であった。この様に、廃プラスチック熱分解油の脱塩素および脱窒素反応にアルカリ金属水酸化物

回分式反応器を用いた基礎実験

使用原料油: 歴世礦油(株)産中質油。bp 109.5

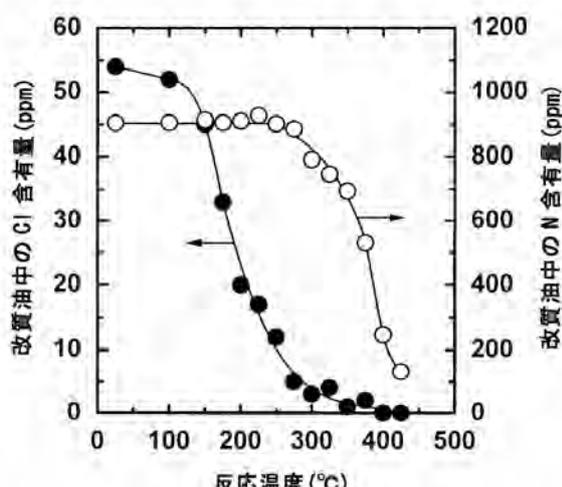


図 1 水による改質

油 1.0g + 水 1.0g; 反応時間=30min.

表 1 水相有機化合物量の挙動(mmol × 10⁴)

| | phenol | benzoic acid | phthalic acid | benzamide | ε-caprolactam | benzonitrile |
|------------------------------|--------|--------------|---------------|-----------|---------------|--------------|
| H ₂ O, 25°C/30min | 4.9 | 100 | 13 | 0 | 21 | 156 |
| 0.05N NaOH | 6.7 | 126 | 10 | 108 | 8.8 | 0 |
| 250°C/30min | | | | | | |
| 0.05N LiOH | 7.0 | 193 | 0 | 13 | 8.2 | 0 |
| 350°C/30min | | | | | | |
| 0.10N NaOH | 5.7 | 189 | 0 | 0 | 12 | 0 |
| 375°C/60min | | | | | | |

改質: 油 1.0 g + アルカリ水溶液 1.0 g.

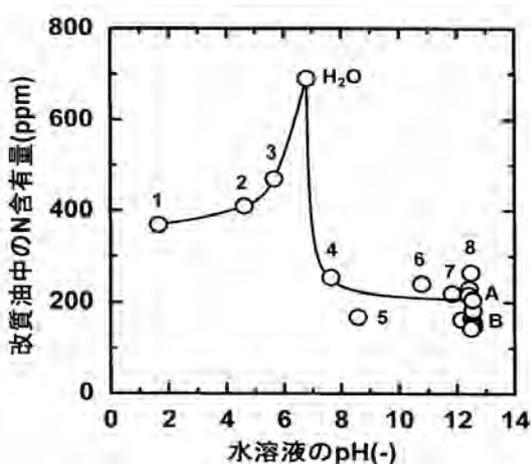


図2 金属塩水溶液による改質

反応温度 = 350°C、塩濃度 = 0.05N or 0.05M.

他条件は図1と同じ。

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。

表2 窒素収支とNH₃選択性

| 改質処理条件 | N/原料油 (mg) | N/生成油 (ppm) | NH ₃ ⁺ /水相 (ppm) | N収支 (%) | NH ₃ 選択性 (%) |
|---------------------------|------------|-------------|--|---------|-------------------------|
| 0.05N LiOH 250°C/30min | 1.15 | 570 | 5.2 | 83.5 | 34.9 |
| 0.05N LiOH 350°C/30min | 1.15 | 158 | 20.4 | 82.6 | 80.0 |
| 0.10N NaOH 375°C/60min | 1.15 | 28 | 27.9 | 98.2 | 96.6 |

改質: 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。

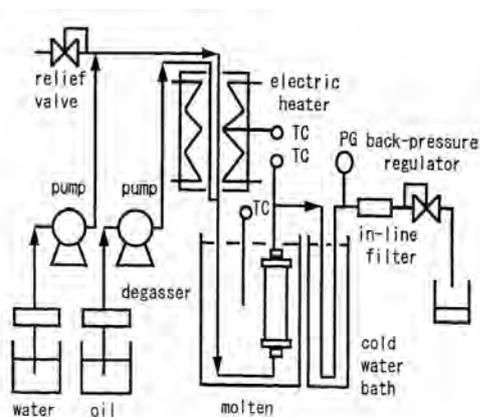


図3 高圧流通式反応装置

の水溶液が特に有効であった。

GCMS 分析によると、改質反応後の水相には C₆H₅OH、フタル酸、安息香酸、ベンツアミド、C₆H₅CN および ε-カプロラクタムが含まれ、改質時にこれら低分子有機化合物も分解、または水相に抽出されて油から除去されることがわかった(表 1)。一方、反応温度が高くなるほど窒素の物質収支と NH₃ 選択性は 100% に近づいた(表 2)。原料油中の有機窒素は NH₃ の形で除去され、この脱窒素反応に対して水は水素供与体として作用していることがわかる。水相のイオンクロマトグラフ分析によるとアルカリ金属イオンは改質後すべて水相に残存し、改質油中には全く残留しないことも判明した。

高圧流通式反応器による改質

本改質実験には札幌プラスチックリサイクル(株)産中質油も用いた。

札幌プラスチックリサイクル(株)産中質油: bp196.0 ~ 325.0°C; 全塩素 27 ppm; 全窒素 927ppm; 安息香酸 122 ppm; フタル酸 207 ppm; ε-カプロラクタム 1461 ppm; NH₄⁺ 7 ppm.

反応器: 外径 1/2 in. SUS316 ステンレス鋼管 (2 mm Raschig ring 充填)。

改質反応は水の亜臨界条件下、水の飽和蒸気圧より 0.5 MPa 高い圧力下に実施した。反応系は完全な液相反応である。図 4 と図 5 に歴世礦油(株)産中質油を用いた場合の改質結果を示した。水を対油質量供給比 1、滞留時間 2.75 分で用いたとき、油の窒素含有量は 250°C で 522 ppm, 325°C で 411 ppm に低下したが、NaOH 水溶液を使用するとさらに低下した。例えば 0.10N NaOH を滞留時間 5.50 分で用いたとき、油の窒素含有量は 300°C で 73ppm, 325°C で 55 ppm と 100 ppm 以下に低下した(図 4)。一方、油の塩素含有量は滞留時間 2.75 ~ 5.50 分、反応温度 275 ~ 325°C でいずれも 10 ppm 以下に低下した(図 5)。

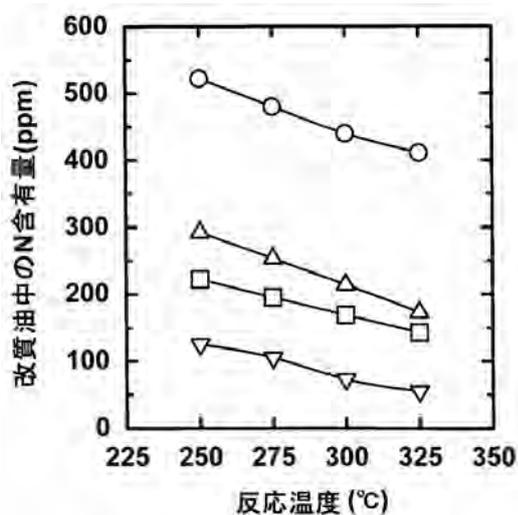


図4 歴世礦油産中質油の改質

H₂O or aq.NaOH/oil=1/1(w/w).○: H₂O, r.t.=2.75min;△:0.05N NaOH, 2.75min;□:0.05N NaOH,r.t.=5.50 min;▽:0.10N NaOH,r.t.=5.50min.

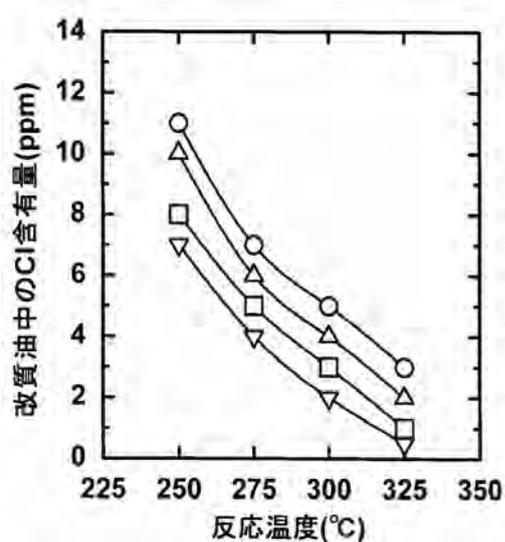


図5 歴世礦油産中質油の改質

改質条件は図4に同じ.

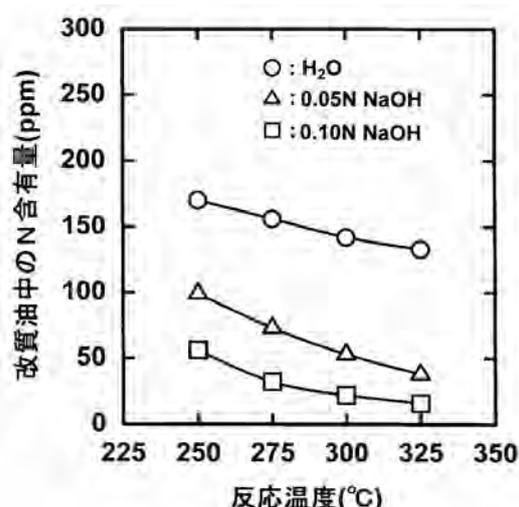


図6 札幌産中質油の改質

H₂O or aq.NaOH/oil=1/1(w/w),r.t.
= 4.0 min.

図6に滞留時間4.0分での札幌プラスチックリサイクル(株)産中質油の改質結果を示した。0.05N NaOHを対油質量供給比1で用いたとき、油の窒素含有量は275°Cで73ppm、325°Cで38ppmに低下し、0.10N NaOHではさらに低下した。一方、油の塩素含有量は0.05N NaOHを275°Cで使用したとき、3ppmであった。この様に、新潟産、札幌産いずれの廃プラスチック熱分解油に対しても、NaOH水溶液による改質は非常に有効であった。

表3 燃料油特性の比較

| | 改質前 | 改質後* |
|--------------------------------|--------|--------|
| 密度 at 15°C(g/cm ³) | 0.8384 | 0.8368 |
| 動粘度 at 30°C(cSt) | 2.370 | 2.327 |
| 流動点(°C) | -27.5 | -27.5 |
| 引火点(°C) | 82.0 | 80.0 |
| N含有量(ppm) | 927 | 73 |
| Cl含有量(ppm) | 27 | 3 |

*札幌産中質油: 0.05N NaOH/Fuel oil 供給比=1/1(w/w), 275°C,6.5MPa,滞留時間 = 4.0 min.

表3に原料油と改質油の燃料油特性をまとめた。改質油中には有機酸などの低分子有機化合物は含まれない。改質によって密度、動粘度および引火点が若干低下し、燃料油として使用し易くなって

いる。

予備実験によると、流通式改質条件(250～325℃)下では原料油は液体状態の水と完全に相溶していると推定された。そこで、ピストン流れ反応器と平衡残存ヘテロ原子含有量を有する均一系一次反応を仮定して次の(1)式を導出したところ、同式は脱塩素および脱窒素反応の結果に $R^2 = 0.9988 \sim 1.0000$ ($R =$ 回帰定数)で適合した。

$$x = x_e + (x_0 - x_e)\exp[-k(V/F)] \quad (1)$$

ここで、 x 、 x_e および x_0 は各々改質油のヘテロ原子含有量[ppm]と平衡残存ヘテロ原子含有量[ppm]および原料油のヘテロ原子含有量[ppm]であり、 k は反応速度定数 [min^{-1}]、 V は反応器体積 [cm^3] および F は改質条件下における原料液体体積流量 [cm^3/min]である。

さらに、脱窒素反応で x_0 として NH_4^+ と低分子有機窒素化合物に起因する窒素含有量を除いた値を用いたとき、算出された k の値は水による抽出の効果を含まない真の脱窒素反応の速度定数となる。この k の値は次のように水分子の直接的攻撃にもとづく項と OH^- イオンの触媒作用にもとづく項に分離できた。

$$k = k_w[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \quad (2)$$

反応条件下における水の活量係数と NaOH 水溶液中のイオンの会合度を用いて反応速度定数 k_w と k_{OH} を算出したところ、 k_{OH} は活性化エネルギー 48.6 kJ/mol の温度依存性を示した。油分子中の窒素の結合構造は不明であるが、(2)式の成立は脱窒素反応がこの有機窒素化合物に対する OH^- イオンまたは水分子の求核的攻撃によって起こっていることを示す。脱塩素反応も同様な反応機構で進行していると思われる。ピリジンの場合の様な芳香族複素環を形成している窒素原子は水との反応で脱窒素され難いとの報告がある。

結言

「プラスチックのリサイクルと水のかかわり」の一例として、高温高压の水、特に NaOH 水溶液を用いると 275～300℃という比較的低温で廃プラスチック熱分解油を改質できることを報告した。同改質反応で水は油を溶解する溶媒としてだけでなく、反応の基質としても作用している。水は環境を汚染しない溶媒かつ基質であり、プラスチックのリサイクルにおける水の役割は今後ますます増大するものと思われる。

引用文献

1. Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J., and Brock, E.E. *AIChE J.* 41,1723(1995).
2. Katritzky, A.R., Allin, S.M., and Siskin, M. *Acc.Chem.Res.* 29,399(1996).
3. Savage, P.E. *Chem.Rev.* 99,603(1999).
4. M.Akimoto, H.Tanaka, and A.Watanabe, *Can.J.Chem.Eng.* 78,1151(2000).
5. M.Akimoto, K.Ninomiya, S.Takami, M.Ishikawa, M.Sato, and K.Washio, *Ind.Eng.Chem.Res.* 41, 5393(2002).
6. M.Akimoto, T.Sato, and T.Nagasawa *Ind.Eng.Chem.Res.* 42, 2074(2003).
7. M.Akimoto, M.Ishikawa, M.Sato, and K.Washio *J.Chem.Eng.Japan* 36, 991(2003).