

## N-22

## NiO/SiO<sub>2</sub> を用いた廃プラスチックの油化における配管閉塞物質の分解に対する触媒効果 Catalytic effect for blockage decomposition during waste plastic liquefaction with NiO/SiO<sub>2</sub>

○竹田徹<sup>1</sup>, 小淵悠大<sup>1</sup>, 末松史行<sup>1</sup>, 飯島史彬<sup>2</sup>, 角田雄亮<sup>3</sup>, 平野勝巳\*Toru Takeda<sup>1</sup>, Yudai kobuchi<sup>1</sup>, Fumiyuki Suematsu<sup>1</sup>, Fumiaki Iijima<sup>2</sup>, Yusuke Kakuta<sup>3</sup>, Katumi Hirano<sup>3</sup>

Abstract : Waste plastic liquefaction in case of containing PET was difficult because chloro-organic compound was generated on dechlorination. In addition, blockage which was generated on pyrolysis of PET has piled up at the condensation of liquefaction oil. Then, the catalytic effect to pull out chlorine from chloro-organic compound and to decompose the blockage was examined. In this study, the catalytic effect for the blockage decomposition was examined especially. As a result, it was confirmed that the blockage was decomposed when 3P coexisted with NiO/SiO<sub>2</sub>. In addition, it turned out that the blockage decreased further when retention time was extended.

## 1. 諸言

現在、廃プラスチックは年間約 945 万トン排出されており<sup>[1]</sup>, そのうち 78%が有効利用されている。しかし、有効利用法としては市場価値の低い発電、熱回収の割合が 49%を占め、市場価値の高い再生樹脂化、油化の割合は低い。資源の有効利用の観点から、さらなる廃プラスチックの有効利用率および利用価値の向上が望まれる。特に、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS) (以下総称 3P)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET) 等が混合した状態で排出される一般廃棄物中のプラスチック(一般廃プラスチック)の利用が急務である。そこで、高度な分離が必要な再生樹脂化ではなく、混合処理可能で市場価値の高い油化に着目した。

油化プロセスでは、PVC から熱分解により生成する塩化水素による装置腐食や有機塩素化合物の残存を抑制するため約 300℃にて脱塩素処理を行い、その後約 450℃にて熱分解している。しかし、近年 PET の排出割合の増加により、PET 分解物と塩化水素が反応して有機塩素化合物を生成するため塩素が残存すること、および PET 分解物であるテレフタル酸(TPA) 等が配管を閉塞することが問題となっている。さらに、先行研究より軽油留分中に TPA 以外の析出物が生成し、これも配管の閉塞を引き起こす要因となっていることを明らかにした。

そこで、ルイス酸触媒である NiO/SiO<sub>2</sub>を添加し、脱塩素処理において脱塩素の促進、および熱分解において TPA および析出物の分解を目指す。

本報告では、熱分解における配管閉塞物質の分解に対する触媒効果について検討した結果を示す。

## 2. 実験

## 2. 1. 触媒調製

600℃で 30 min 焼成させた SiO<sub>2</sub>をギ酸 Ni 水溶液に含浸させ、攪拌、減圧乾燥させた。その後、120℃、常圧で 24 h 乾燥させ、500℃で 2 h 焼成し NiO/SiO<sub>2</sub>を得た<sup>[2]</sup>。

## 2. 2. 熱分解

PE 20.8 g, PP 8.8 g, PS 9.1 g, PET 6.7 g, およびこれらに対して 5 wt%の NiO/SiO<sub>2</sub>を内容積 300ml 電磁誘導攪拌式オートクレーブに仕込んだ。なお、PET 単独反応を行う場合は PET 30.3 g に上記と同割合の NiO/SiO<sub>2</sub>を添加した。その後、200rpm で水平攪拌を行いながら所定温度にて所定時間反応させた。反応終了後、スラリーとガスを回収した。ガスは GC-TCD により組成分析を行った。スラリーは単蒸留にて初留点～沸点 180℃までの留分(ガソリン留分)を回収した。釜残分に対してヘキサン抽出を行い、ヘキサン可溶分(HS)とヘキサン不溶分(HI)に分離した。HS に対して単蒸留を行い、沸点 180℃～350℃の留分(軽油留分)を回収した。釜残分は沸点 350℃以上の留分(重油留分)とした。また、HI に対して NaOH 水溶液を添加し、テレフタル酸(TPA)を溶解させ、ろ過により固液分離を行った。固相は残渣とし、ろ液は酸性になるまで塩酸を添加し TPA を析出させ、回収した。また、遠心分離により軽油留分中の固相(析出物)を回収し、FT-IR により構造解析した。

## 3. 結果および考察

PET または 3P+PET に NiO/SiO<sub>2</sub>を添加した反応における軽油留分中の析出物および TPA 収率を Fig. 1 に、

1: 日大理工・学部・応化 2: 日大理工・院・応化 3: 日大理工・教員・応化

NiO/SiO<sub>2</sub>無添加時の軽油留分中の析出物のFT-IR スペクトルを Fig. 2 に、保持時間を延長させた場合の軽油留分中の析出物および TPA 収率の変化を Fig. 3 に示す。なお、各収率は PET 添加量基準で算出し、Fig. 1 に NiO/SiO<sub>2</sub>無添加の結果を併記した。

Fig. 1 より, PET 単独反応において析出物および TPA が生成していることがわかる。これに 3P を添加すると析出物割合が上昇し, 100%を超過した。Fig. 2 より, PET 単独反応においてエステルおよびカルボキシル基に由来する吸収が確認され, これに 3P を添加するとさらにメチレン基に由来する吸収が確認された。これらのことから, 本実験条件下で PET を熱分解させると TPA を生成するが, 一部はオリゴマーとなり軽油留分中に残存して析出すると考えられる。さらに 3P を混合するとオリゴマーと 3P 分解物が反応して析出物となるため, その量が大幅に増加すると考えられる。また, Fig. 1 より PET に NiO/SiO<sub>2</sub>を添加しても析出物および TPA 割合に大きな変化はないが, 3P+PET に NiO/SiO<sub>2</sub>を添加すると析出物および TPA 割合が大幅に低下することがわかる。Fig. 3 より, 保持時間を延長すると析出物および TPA 割合が低下することがわかる。これらのことから, 触媒が作用するためには 3P が関与しており, ルイス酸触媒であることから水素を豊富に有する 3P からヒドリドイオンを引き抜き, これがエステルやカルボキシル部位に働き分解を促進した可能性が示唆された。また, 保持時間を延長することで配管閉塞物質の分解が促進されることが判明した。

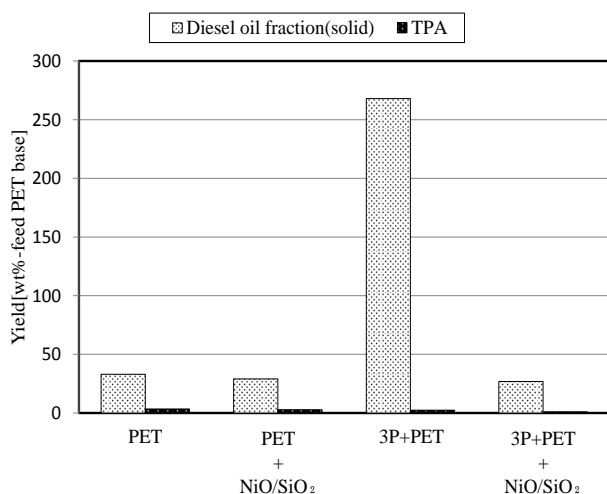


Fig.1 Yield of diesel oil fraction (solid) and TPA (Retention time : 0 [min])

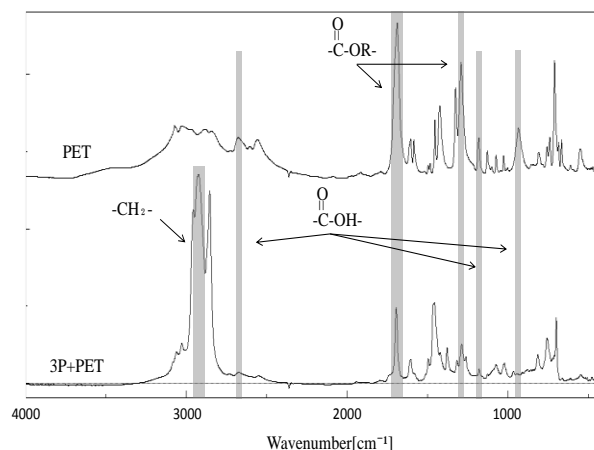


Fig.2 FT-IR spectra of diesel oil fraction (solid) without NiO/SiO<sub>2</sub>

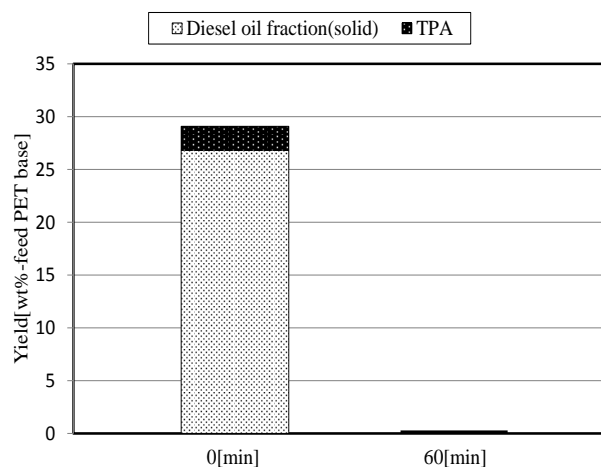


Fig.3 Effect of retention time on diesel oil fraction (solid) and TPA

#### 4. 結言

- PET を反応させると TPA を生成するが, 一部はオリゴマーとなり軽油留分中に残存して析出する。
- 3P を混合するとオリゴマーと 3P 分解物が反応して析出物となるため, その量が大幅に増加する。
- NiO/SiO<sub>2</sub>を添加するとこれが 3P からヒドリドイオンを引き抜き, エステルやカルボキシル部位に働いて分解を促進する可能性がある。

#### 5. 参考文献

- [1] 社団法人 プラスチック処理促進協会  
 [2] 藤谷忠博ら, 日本化学会誌, 1, 12, (1990)