

かとう けいおう かみむら ともひろ せきね やすし ふじもと かおる
(東大院工) ○加藤 啓応*, 上村 知弘、関根 泰、藤元 薫

1. 緒言

様々な廃プラスチックの処理方法が提案される中、混合廃プラスチックに対応でき、また、クローズドシステムで行えるため有毒ガスの排出も抑制できるなどの観点から、ケミカルリサイクルへの関心が高まっている。

本研究室では混合廃プラスチックの連続分解を目標に、安価でかつディスプレイな活性炭担持鉄触媒 (Fe/A.C.) を用いた、ポリオレフィン系炭化水素のラジカル転移型水添接触分解について検討を重ね、極微量の H_2S が分解を促進することなどを見い出してきた。

今回は、ポリプロピレン (PP) の接触分解における触媒及び共存 H_2 の効果を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

5 wt%Fe/A.C.は活性炭 (白鷺 G: 武田薬品) と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ から含浸法を用いて調製した。担持後乾燥させ、723 K で 1 時間水素還元を行い、さらに 673 K で 1 時間、20 % H_2S/H_2 混合ガスを用いて予備硫化を行った。

2.2 反応

内容積 70 ml のオートクレーブを用いてバッチ式で反応を行った (Fig. 1)。ビーズ状 PP および触媒所定量を導入した後、反応ガスを数回パージして空気を除去した。反応ガス (H_2 , Ar, H_2+Ar) を所定量充填し、70 回/min で振とうしながらバンドヒーターを用いて加熱した。反応温度に達してから時間を反応時間とし、反応終了後速やかに室温まで空冷した。

2.3 分析

ガス成分はガスバッグに採り、TCD 及び FID で H_2 , C1 ~ C5 を定量した。液体生成物は吸引ろ過によって固体と分離し、DGC から蒸留曲線を得た。吸引ろ過残留物をトルエンで洗浄し、乾燥後、固体成分として定量した。

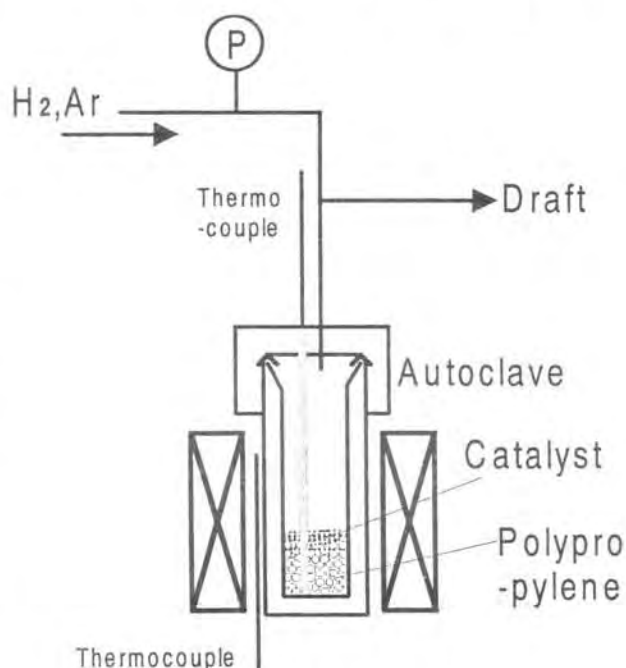


Fig. 1 装置の概略.

3. 結果及び考察

3.1 熱分解と接触分解における温度の影響

熱分解 (無触媒) と接触分解において、反応温度を変化させた場合の生成物分布を Fig. 2 に示す。触媒の有無に関わらず、反応温度の上昇に伴って分解は大きく促進し、生成油が軽質化していることが分かる。また、その程度は無触媒系においてより大きい。673 K での反応において触媒を用いると、固体や重質留分の分解が促進され、液収率の増加とともに生成油の軽質化が顕著であるが、反応温度の上昇とともに触媒の効果が小さくなっている。

これは、Fe/A.C.の接触水素化能によるものであると考えられる。 H_2 雰囲気において本触媒は炭化水素ラジカルに H ラジカルを供与して安定化する。低温ではラジカルの再結合、即ち重質化を抑制することになるため分解が進行するが、高温ではラジカル連鎖反応を停止することにもなってしまう、触媒の効果が見られない結果が得られたのではないかと考えている。

*〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Tel: 03-5689-0469 Fax: 同

3.3 接触分解における雰囲気の影響

次に H_2 の効果を明確にするため、683 K で接触分解を行い、雰囲気を変えて H_2 と Ar で変化させた。それぞれの雰囲気における生成物分布の経時変化を Fig. 3 に示す。

反応時間 0.5 hr では雰囲気による違いが見られない。これはまだ反応の初期段階に相当するため、熱分解のみが進行し、触媒が機能していないからである。

0.5 ~ 1.0 hr を見ると、Ar 雰囲気では重油と固体の和がほとんど変化していないのに対し、 H_2 雰囲気では固体や重質留分の分解が促進され、生成油も軽質化していることがわかる。これは本触媒を H_2 雰囲気で行うことにより、前述したような接触水素化の他に、接触水素化分解が進行していることを示す。

反応時間 2.0 hr では雰囲気による生成物分布の差が小さくなり、5.0 hr においてはほとんど差がなくなっている。これは触媒の活性劣化によるものと考えている。つまり、反応の進行とともに触媒表面上にコーク等が析出するため、接触水素化分解が起こりにくくなり、反応が熱分解支配になってしまうのである。ただ、 H_2 下での反応における水素消費量の経時変化 (Fig. 4) を見ると、やや頭打ちの傾向にあるものの、反応時間 5.0 hr でもまだ増加しており、接触水素化という点ではまだ触媒活性が持続していることが分かった。

次に触媒の BET 比表面積を測定したところ、反応前には $950 \text{ m}^2/\text{g}$ だったのが、Ar 雰囲気では反応 2.0 hr 後で $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、5.0 hr ではわずか $1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。一方、 H_2 雰囲気では 2.0 hr で $340 \text{ m}^2/\text{g}$ 、5.0 hr で $110 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。Ar 雰囲気での反応において生成ガス中に微量の H_2 が検出されたことから、炭化水素の過分解によるコークの析出が触媒活性の劣化を早めていると思われる。逆に、 H_2 雰囲気では接触分解を行うことにより、活性劣化を抑制できることが分かった。

今後はより細孔径の大きな活性炭を用いたり、あるいは全く新規な触媒を用いて基礎実験を行うとともに、半バッチ式および連続分解、あるいは混合プラスチックの分解へと応用していく予定である。

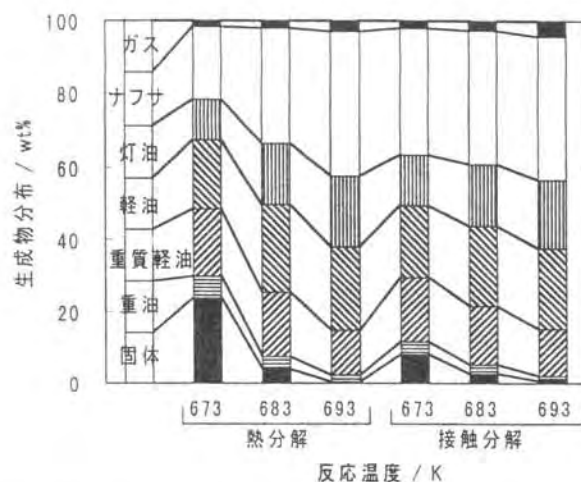


Fig. 2 H_2 下での熱分解と接触分解における反応温度の影響 PP 15.0 g, H_2 4.0 MPa (NTP), 5 wt%Fe/A.C. 0 or 0.45 g, 1 hr.

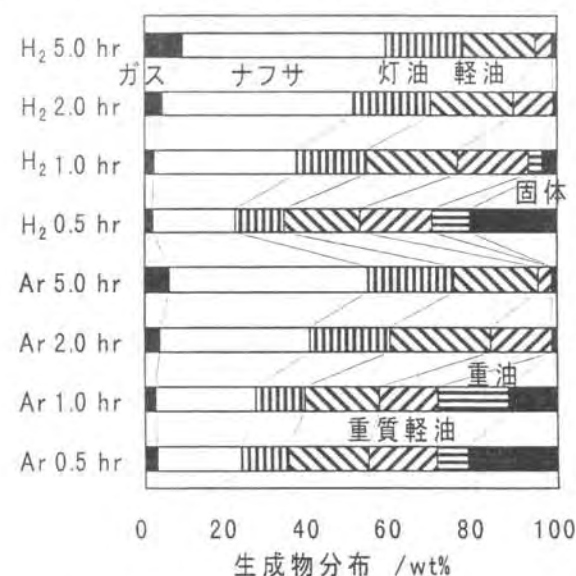


Fig. 3 PP の接触分解における雰囲気の影響と経時変化 PP 15.0 g, 5 wt%Fe/A.C. 0.45 g, H_2 or Ar 4.0 MPa (NTP), 683 K.

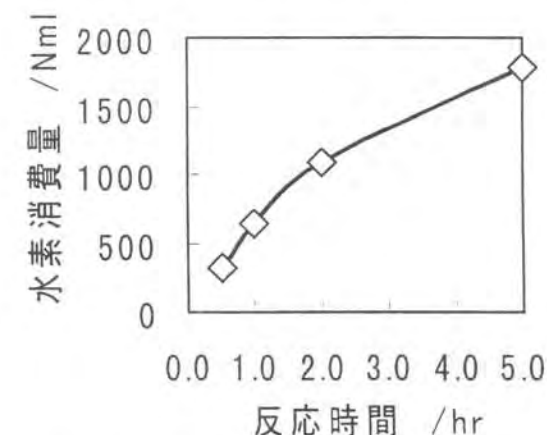


Fig. 4 上記における水素消費量の経時変化.