

(東海大学) ^{くろ たかおみ たかのじろう くりはらひろゆき} ○桑 孝臣*, 高野二郎, 栗原博之(神奈川県産業技術総研) ^{まつもとよしひさ ひよしかつのり} 松本佳久, 白吉勝則

1. 緒言

固体酸触媒を用い PS の液相分解を行うと、炭素質の形成が著しく、急激な活性低下を伴う。本研究では、触媒種による炭化傾向を調べるとともに、炭化しない低温で PS を低分子化し、液状成分を回収する方法について検討した。Si/Al 比の異なる USY、H-ZSM-5、無定形シリカアルミナ(SA)を触媒として用い、TG による生成コーク分、分解温度、GPC による所定温度での分子量分布の経時的変化について検討した。

2. 実験方法

2-1. サンプル調製

市販の PS ペレット(ALDRICH、 $M_w=2.88 \times 10^5$) 約 2g を THF に溶解させ、ゼオライト約 0.1g を加え攪拌した。続いてロータリーエバポレーターで THF を除去し、触媒が分散したサンプルを調製した。

2-2. TG によるコーク分、分解温度の測定

2-1 で調製したサンプルを TG で N_2 気流(100cc/min)中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 450°C まで昇温し、重量が一定になるまで 450°C に保った。 N_2 中での処理後、 O_2 気流(100cc/min)中で 600°C まで昇温し、重量が一定または増加するまで 600°C に保った。 N_2 処理後の最小重量と O_2 処理後の最小重量の差(B)を、生成コーク分とした。また、各 TG 曲線について、図 1 に示したような各点について評価を行った。A の分解温度は、10% 重量減少したときの温度である。

2-3. 等温分解時の分子量の変化

2-1 で調製したサンプルを用い、等温(250°C 、 300°C) TG 測定を行い、所定時間経過後の残留物を一定濃度の THF 溶液とし、GPC 測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. TG 測定

各触媒でのコーク分および分解温度を、表 1 に示した。

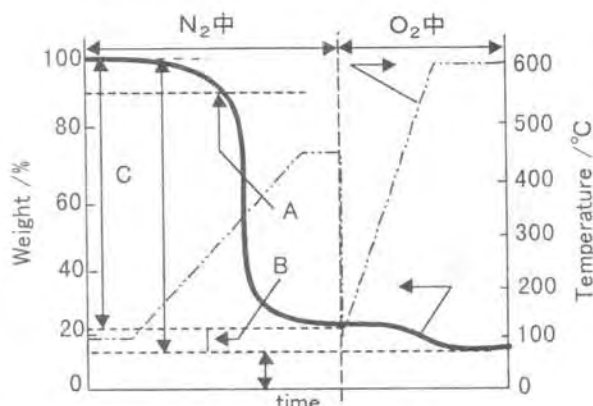


図 1: TG (昇温) による触媒評価

A: 分解温度
B: コーク分
C: 分解した PS 量
D: 全 PS 量
E: 触媒量

表 1 各触媒での分解温度(A)、コーク分(B)、全 PS 量(D)

触媒	Si/Al 比	A	B	D
USY	6	374.4	1.13	95.3
USY	10	381.3	0.89	95.1
USY	30	397.7	0.81	95.2
USY	40	384.0	0.49	95.7
H-ZSM-5	15	346.6	0.64	95.6
H-ZSM-5	25	318.2	0.42	95.2
H-ZSM-5	75	284.0	0.44	95.5
H-ZSM-5	150	281.0	0.23	95.1
SA	4	365.4	1.02	95.2
SA	10	311.3	1.05	96.0

この表より、USY、H-ZSM-5 とともに、Si/Al 比とコーク生成量が相関関係にあることがわかる。本研究での結果では、基本的にコーク生成量は Si/Al 比の増加に伴い減少する。また、H-ZSM-5 は、USY よりもコーク生成量が少ないことがわかる。SA では、Si/Al 比により分解温度に大きな差が見られるが、コーク量の差はほとんど無い事が分かる。

* 〒259-1207 神奈川県平塚市北金目 1117
東海大学理学研究科化学専攻 栗原研究室
Tel: (代表)0463-58-1211、(内線)3747

USY での分解開始温度は、Si/Al 比による影響が小さく、H-ZSM-5 と比べ PS 単独での分解温度 (406.4°C) との差が小さい。これに対して、H-ZSM-5 では Si/Al 比の増加に伴い分解温度が低下し、PS 単独での分解温度よりも大幅に低下する。SA では、Si/Al 比の分解温度への影響がはっきり見られ、特に、Si/Al 比が 10 のものでは分解温度がかなり低下する。

H-ZSM-5 で分解温度が低下しているのは、USY と比較して酸強度が強いためであると考えられ、さらに分解温度が低くなっているため、コーク生成が低下したものと考えられる。これに対し、SA では Si/Al 比=10 で分解温度が低下するにも関わらず、コーク分は減少しないことが分かる。これは、無定形 SA の場合、ポリマーが接触可能な外表面上に多くの酸点を有しているのに対し、ゼオライトでは、ポリマーが入り込めない細孔内に酸点が存在するためと考えられる。

3-2. GPC 測定

250°C、1.0h 経過後の残留物の GPC 測定結果を図2に示した。図には、分解前 PS も同時に示した。

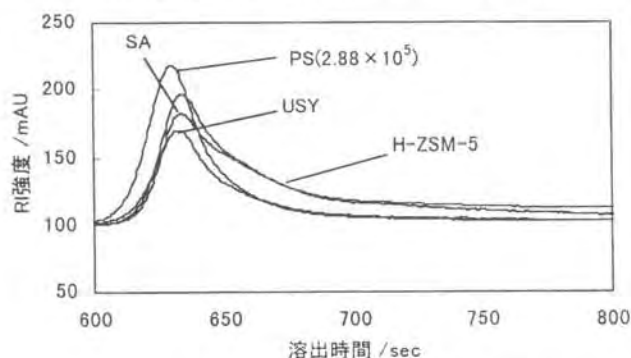


図2 触媒の影響(250°C, 1.0h)

250°Cで処理したものでは、分子量分布のピークトップにほとんど変化は見られない。しかし、ピーク幅が分解前の PS のものよりも低分子量側に向かって広がっており、分解が進行している事が分かる。また、300°Cで処理したものではピーク幅の変化のほかに、ピークトップが低分子量側へシフトするという結果が得られた。USY と H-ZSM-5 を比較すると、250、300°Cともに、H-ZSM-5 のピークトップの方が若干低分子量側へシフトしており、テーリングの度合いも大きい。

これは、TG による測定結果と同様の理由と考える。USY よりも酸強度が強いため、H-ZSM-5 を用いた場合、分解温度が低くなり、分解の進行も早くなると考える。

次に、250°Cで処理した PS/H-ZSM-5 (Si/Al=150) の経時変化について、図3に示した。

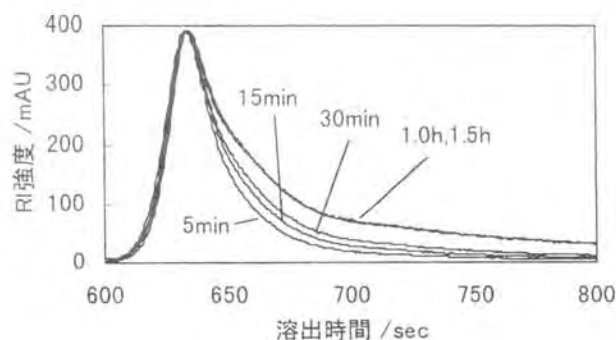


図3 分子量分布の経時変化 (H-ZSM-5, 250°C)

図より、ピークトップの経時変化はほとんど見られない。しかし、ピークのテーリングの度合いが、処理時間の増加とともに大きくなっている。USY でも同様の結果が得られている。

図4に、等温(250°C) TG 曲線を示した。

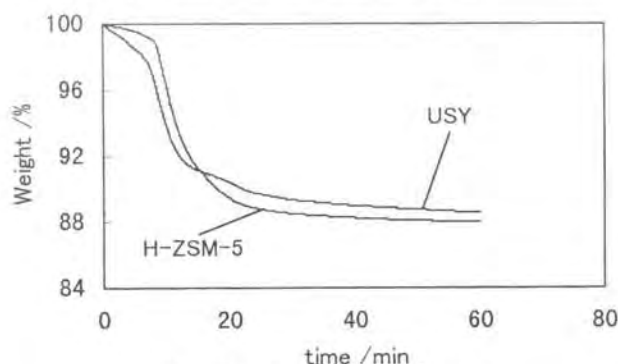


図4 TG(等温)曲線(250°C, 1.0h)

20 分を過ぎると減量速度が急激に低下し、ほぼ一定になる事が分かった。図3、4の結果より 250°C という低温において、揮発成分の生成は 20 分程度で終了するが、主鎖の切断は徐々に進行している事が分かる。しかし、GPC ピーク値の時間変化が見られず、大幅な分子量低下は見られなかった。

4. まとめ

固体酸の反応には、酸強度、酸点分布の両方が活性に関与しており、そのため本研究では、USY、H-ZSM-5、SA それぞれで Si/Al 比を変えて検討を行った。

本研究で用いた USY、H-ZSM-5、SA の Si/Al 比の範囲において、分解活性は Si/Al 比の増加に伴い高くなり、炭素化の少ない低温での低分子化の度合いも大きいことが分かった。