

チタニア／シリカ触媒によるPETを含む 廃プラスチックの油化

はやし たけのり おおぶちえいこ なかのかつゆき
(福岡大工) ○林 威範, 大淵英子, 中野勝之*

1. 緒言

近年、埋立地の減少やゴミ焼却に伴う環境汚染などの問題からゴミ処理技術の開発が急がれている。演者らは、シリカビーズにチタニアを担持した触媒に窒素雰囲気下で廃プラスチックを接触させると、油およびガスが得られることを見い出した¹⁻³⁾。今回はポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)を分解対象物質として接触分解を行い、操作条件と油化特性の関係および反応機構について、既発表データも含めて報告する。

2. 実験

<触媒調製>

平均細孔径110、310、485 Åのシリカビーズ(富士シリシア化学(株)製)にチタンテトライソプロポキシドとイソプロパノールの混合溶液を含浸させた後、湿潤空気気流中で加水分解・縮重合させ、チタニア(20wt%)を担持した。その後、773Kで2時間焼成し、チタニア／シリカ触媒を得た。

<実験方法>

常圧固定床触媒反応器を用い、大気圧下、窒素気流(流速40ml/min)中で廃プラスチックの熱分解成分を触媒と接触させた(反応条件は図中に示す)。生成物は、TCD、FIDガスクロマトグラフにより分析し、廃プラスチックからの生成油収率、生成物分布などを検討した。また、触媒にピリジンを吸着させ、触媒上でのピリジンの状態を識別し、チタニア／シリカ触媒の酸点の性質を検討した。

3. 結果と考察

<PE、PP、PSの分解>

PE、PP、PS、PETを単独で接触分解を行って得られる生成油の性状をTable 1に示す。炭素、水素のみで構成されるPE、PP、PSは、比較的容易にそれぞれ、軽油、ガソリン、芳香族炭化水素成分を多く含む油へ転化することができた。一方、酸素を含み、かつ水素含有率の低いPETは熱分解の際にフタル酸系の昇華物質を生成し、油へ転化できなかった。

次にPPの接触分解を例にとり、触媒担体の違いによる反応特性の比較を行い、結果をTable 2に示す。平均細孔径が大きいほど生成油の収率が増加し、触媒に吸着したコーク前駆体の量が減少したため、本

Table 1 熱分解および接触分解における生成油性状

	熱分解	接触分解
PE	ワックス状	赤褐色の液体 軽油の成分を含む
PP	粘性の高い 白濁した液体	淡黄色で透明の 粘性の低い液状油
PS	赤褐色の液体	赤褐色の液体 芳香族炭化水素を含む
PET	黄白色の固体	黄白色の固体 油化できない

Table 2 PPの接触分解における担体の平均細孔径と生成油収率の関係(PP:2.0g, 触媒量:5.0g)

平均細孔径[Å]	生成油収率[%]	コーク前駆体[g]
110	64.2	0.0604
310	68.2	0.0264
485	70.3	0.0144

反応の触媒には平均細孔径485 Åのシリカビーズを担体としたチタニア／シリカ触媒が適していると考えた。この触媒を繰り返し用いて、PPの接触分解を行った場合の生成油収率をFig. 1に示す。比較として平均細孔径4 ÅのZSM-5触媒も使用した。マイクロポア主体のZSM-5においてはコーク前駆体による細孔閉塞が起こるため、生成油収率の低下が見られたが、マクロポア主体のチタニア／シリカ触媒の場合、連続使用6回目でも生成油収率は70%前後を維持しており、触媒劣化の影響は認められなかった。

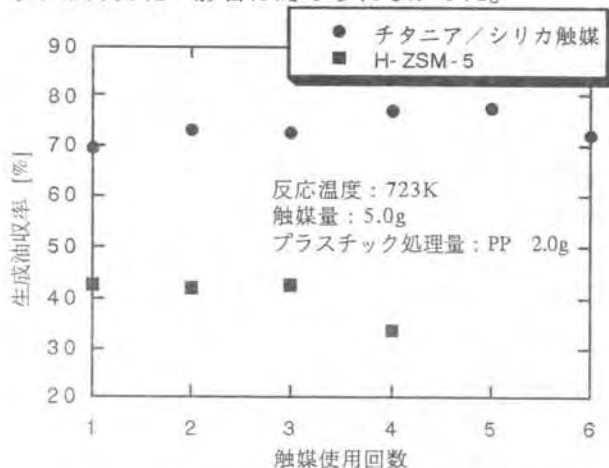


Fig. 1 触媒の使用回数と生成油収率の関係

*〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1
Tel. 092-871-6631, Fax. 092-865-6031

<PETの分解>

Table 1に示したように、PET単独の接触分解では油化できなかった原因として、PET構造中の水素含有率が低いと考え、水素含有率の高いPPと混合して種々の操作条件で接触分解を行い、Fig. 2の結果を得た。図中の斜線部では油化可能であったが、斜線部以外では生成油中に白色の固体を含み完全な油化はできなかった。触媒量を増加させると油化可能領域も拡大するが、PET/(PP+PET)値が0.6以上では生成油中に白色の固体が見られ完全に油化できなかった。また、生成油収率、生成ガス量はPET/(PP+PET)値が増加するほど減少し、触媒上への吸着物質質量は増加した。生成ガス中には、炭化水素のほかにCO、CO₂が存在することも確認した。

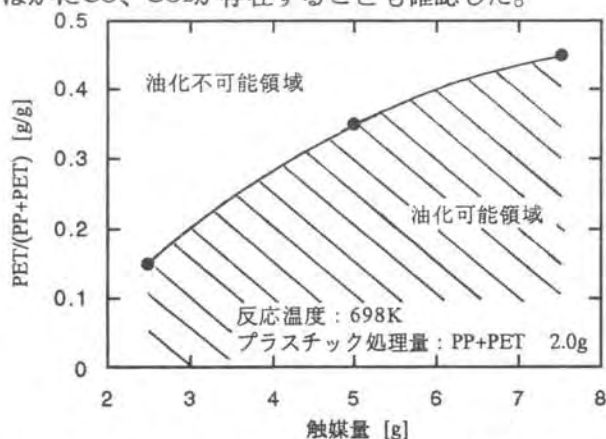


Fig. 2 触媒量とPET/(PP+PET)値を変化させた場合の油化可能領域

Fig. 3にPPおよびPP+PETの接触分解により得られた生成油をガスクロマトグラフにより分析し、その炭素数分布を示す。図よりPETを混合するとC5～C10成分が減少し、C12以上が増加し、重質化することが明らかになった。生成油中に含まれるC12以上の成分の割合とPET/(PP+PET)値の関係をFig. 4に示す。これより、PET/(PP+PET)値の増加にともない生成油は重質化することがわかった。このことは、PET中のベンゼン環に起因すると推察される。ま

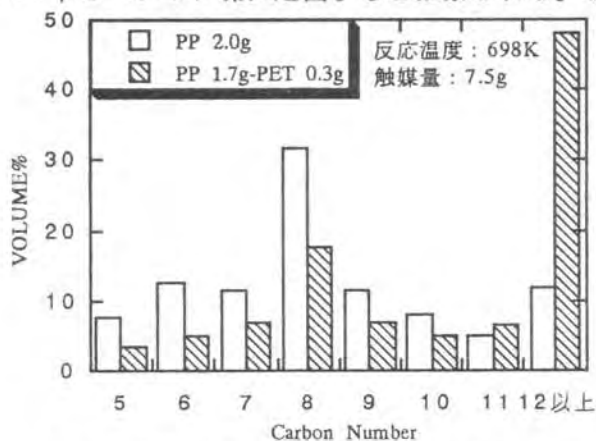


Fig. 3 炭素数と生成油VOLUME%の関係

た、触媒量を増加させると触媒とプラスチック成分の接触時間が長くなるため、生成油は軽質化することを確認した。

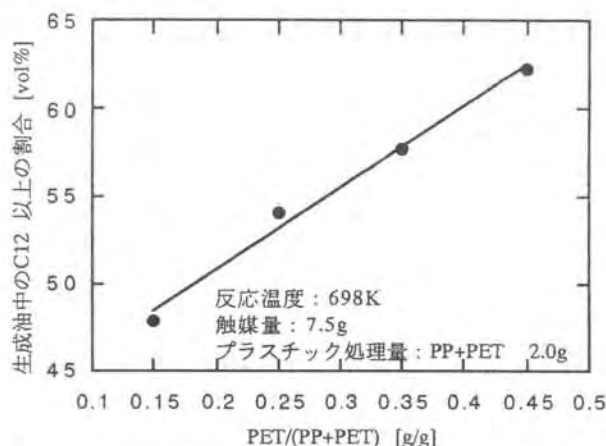


Fig. 4 PET/(PP+PET)値と生成油中のC12以上の成分の割合

<チタニア/シリカ触媒の酸特性>

ピリジンはブレンステッド(B)酸点上ではピリジニウムイオン、ルイス(L)酸点上では配位ピリジンを形成する。FT-IRを用いてピリジンが触媒上でプロトン(PyH)しているか、配位結合(PyL)しているかを明らかにするため、ピリジン化学吸着種の1700-1400cm⁻¹領域における赤外吸収バンドと実測値をTable 3に示す。これよりチタニア/シリカ触媒上のピリジンは配位結合したものしか認められず、主としてL酸点が存在すると推察できた。

Table 3 ピリジン化学吸着種の1700-1400cm⁻¹領域における赤外吸収バンド(cm⁻¹)

振動モード	PyL	PyB	TiO ₂ /SiO ₂
8a	1592-1615	1634-1640	1608
19a	1471-1490	1478-1490	1490
19b	1437-1461	1525-1542	1446

<反応機構の推察>

チタニア/シリカ触媒がL酸点を持つことや水素の逆スピルオーバー現象¹⁾の観察結果より、PPから引き抜かれた可動性の水素化物がCO、CO₂を引き抜かれたPET分子と反応し、油を生成すると推察した。

・参考文献

- 1) E. Obuchi, K. Nakano: Proceeding of Taipei- Kyusyu Joint Symposium on Chemical Engineering & Symposium on Transport Phenomena and Applications, Taipei, 253(1994), 2)大淵ら：化学工学会第60年会講演要旨集I 130(1995), 3)林ら：化学工学会第31回秋季大会講演要旨集N 107(1998)