

モハマッド・アズハ・ウッディン しらが よしたか こいずみ かずお むとう あきのり
(岡山大・工) ○ Md. Azhar Uddin・白神善隆・小泉一夫・武藤明徳
さかた ゆうさく むらた かつひで
・阪田祐作* (三井造船) 村田勝英

1. 緒言

熱分解油化による廃プラスチックの再資源化を目的に、これまで我々は PE や PP をモデルプラスチックとして用いて、液相接触油化分解においてシリカ・アルミナなどの固体酸触媒の影響を検討してきた。固体酸触媒では、強い酸点をもつゼオライト系触媒 ZSM-5 は PE や PP のガス化を促進し液収率を低下させるので ZSM-5 は油化には不適當であることを報告¹⁾した。プラスチックの接触油化分解に対する液収率や生成物の組成制御には固体触媒の酸点などの表面性質のコントロールが必要であることが分かった。²⁾

本研究では各種固体触媒、例えば酸性のシリカ・アルミナやゼオライト (ZSM-5)、無酸点非晶質のシリカゲルそして結晶性シリカ系触媒のマイクロポアシリカ (シリカライト) やメソポアシリカ (FSM) などを用いて、PE や PP の液相接触油化分解を半回分操作により行い、生成物収率や液生成物回収速度と組成に対する各種触媒の効果を比較検討した。

2. 試料・触媒および実験方法

2. 1. 試料プラスチックと触媒 試料プラスチックは市販の高密度ポリエチレン (HDPE) とポリプロピレン (PP) ペレットである。固体酸触媒としてはシリカ/アルミナ比の異なる市販のシリカ・アルミナ (SA-1～SA-4) 及びゼオライト系触媒 ZSM-5、メソ孔を持つシリカゲルとして市販の IR-60 と CARIACT Q3、無酸点結晶性シリカとしてミクロ孔を持つ市販のシリカライトと当研究室で調製したメソ孔を持つ FSM を使用した。

2. 2. 実験方法 試料プラスチックの接触分解実験は既報と同じ外部加熱式ガラス製反応器を用い常圧半回分操作 (HDPE: 430°C、PP: 380°C) で行った。分解生成物 (液体、気体) は実験終了後ガスクロマトグラフ (FID-GC, MS-GC) を用いて分析した。

3. 結果および考察

Table 1 の左半分に供試固体触媒の物性を示し、右半分に HDPE (430°C) 分解生成物及び PP (380°C) 分解生成物の液、ガス、残渣収率を示す。図 1 には液体生成物の留出曲線を示し、この曲線の最終高さは液収率に相当し、傾きは液回収速度に相当する。まず HDPE の固体酸触媒 (第 I

と第 II グループ) 分解では、無触媒熱分解に比べて液回収速度が速く、ガス収率は多少増加し、残渣が少なくなった。PP の分解のときも同様に固体酸の効果として液回収速度が速くなり、ガス収率は多少増加したが、残渣の量はあまり変わらなかった。ゼオライト系触媒では強い酸点を持つ ZSM-5 (第 II グループ) はガス化が顕著 (約 50%) であり、油化には不適當であることが分かった。酸点を持たない非晶質のメソポアシリカゲル (第 III グループ) の IR-60 と CARIACT Q3 では熱分解に比べて液回収速度およびガス収率もあまり変わらず、触媒効果がないことが分かる。第 IV グループの大孔径を持つ結晶性メソポアシリカ (FSM) は酸点をほとんど持たないにも関わらず、PE や PP の油化分解では液回収速度を促進し、液収率も増加した。

HDPE 分解生成物の組成を NP-グラムで整理して図 2 に示した。固体酸で得られた生成物の炭素数分布は、無触媒熱分解生成物に比べて、高沸点成分が少なく軽質化が顕著である。固体酸上での分解油の NP-グラムは自動車市販ガソリンの NP-グラムに類似していた。シリカゲルでは液組成は熱分解とほとんど変わらなかったが、FSM では生成液組成は熱分解と固体酸触媒分解の中間であり、灯・軽油成分をかなり含んでいた。PP の分解の場合も同様な触媒効果が得られた。

Table 2 には液生成物中の芳香族化合物の分析結果を示した。無触媒熱分解では生成物中には芳香族化合物を余り含まずパラフィンとオレフィンだけであった。一方 SA-1 を用いた酸触媒分解では、PP の場合約 6% と HDPE の場合 13% の芳香族化合物が生成した。これは固体酸上でのプラスチック分解の一つの特徴である。しかし酸点を持たない FSM でも PP では 1% と HDPE では 6% 程度の芳香族化合物が生成した。

参考文献

- 1) M. A. Uddin et al., Microporous and Mesoporous Materials, 2, 557-564 (1998).
- 2) Y. Sakata et al., J. Analytical and Applied Pyrolysis, 43, 15-25 (1997).

*〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Tel: 086-251-8082, Fax: 086-251-8082

E-mail: yssakata@cc.okayama-u.co.jp

Table 1. Property of catalyst and Product yield for degradation of HDPE at 430 °C and PP at 380 °C

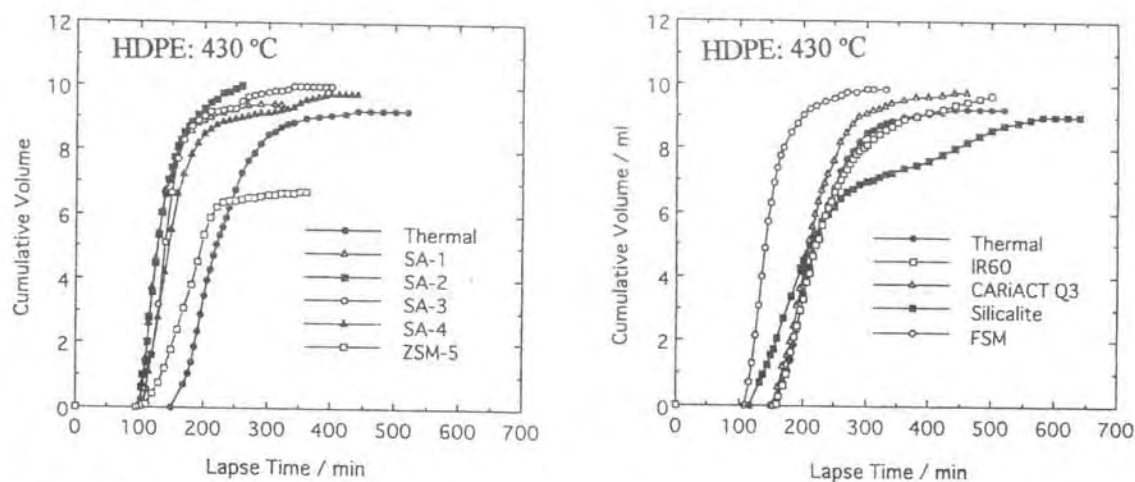
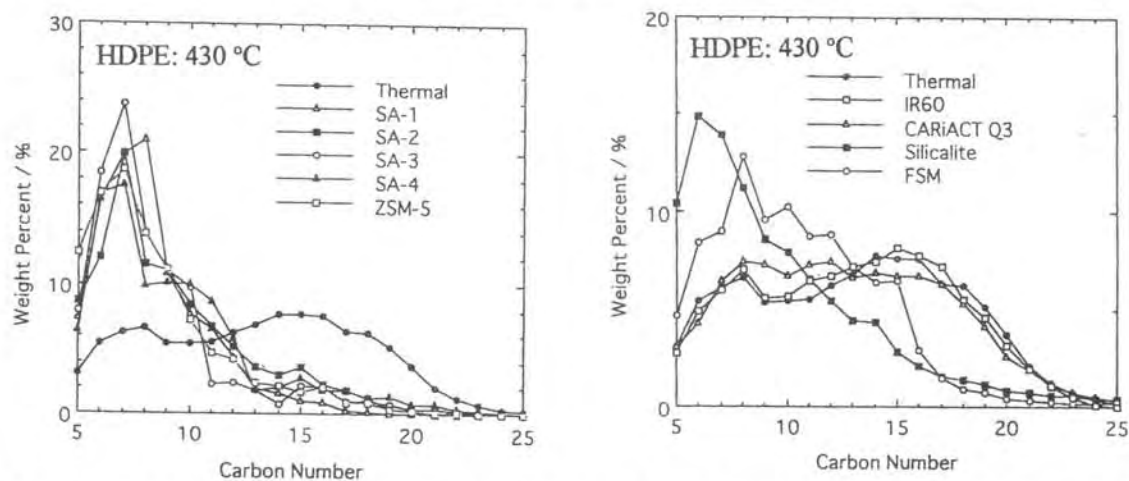
	Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio	Sg [m ² /g]	Product Yield [wt%]					
				HDPE 430 °C			PP 380 °C		
				Liquid	Gas	Residue	Liquid	Gas	Residue
I	SA-1	83.3/16.7	420	67.8	18.9	13.3	78.3	11.3	10.4
	SA-2	21.1/78.9	270	74.3	13.4	12.3	77.0	9.3	13.7
	SA-3	81.8/18.2	420	75.2	13.7	11.1	75.4	11.1	13.5
	SA-4	29.6/70.4	240	72.2	17.6	10.2	78.9	8.5	12.6
II	ZSM-5	98.3/1.7	360	49.8	44.3	5.8	47.0	50.0	3.0
III	IR-60	∞	330	74.2	7.1	18.7	—	—	—
	CARiACT Q3	∞	510	73.6	7.0	19.4	80.6	8.6	10.8
IV	Silicalite	∞	220	65.4	22.0	12.6	75.4	12.1	12.5
	FSM	∞	1030	73.3	10.4	16.3	86.4	6.6	6.9
Thermal (non-catalytic)				70.7	8.2	21.1	80.1	6.6	13.3

I Amorphous porous silica-alumina(acidic)

II Porous crystalline aluminosilicate(acidic)

III Amorphous porous silicagel(non-acidic)

IV Folded silica material with hexagonal pore(non-acidic)

**Fig. 1.** Cumulative volume of liquid products from thermal and catalytic degradation of HDPE (10g).**Fig. 2.** Carbon number distribution (NP-gram) of liquid products from thermal and catalytic degradation of HDPE .**Table 2.** Results of analysis for aromatic compounds (wt%) in the liquid products from thermal and catalytic degradation of HDPE (430 °C) and PP (380 °C).

	Catalyst	Paraffin + Olefin	Mono-aroma	Di-aroma	Tri-aroma
		[wt%]			
PP (10g, 380 °C)	Thermal	100	<0.1	—	—
	Catal. SA-1	93.5	6.1	0.4	—
	Catal. FSM	99.0	1.0	—	—
HDPE (10g, 430 °C)	Thermal	99.8	0.2	<0.1	<0.1
	Catal. SA-1	86.5	10.8	2.7	<0.1
	Catal. FSM	94.3	4.8	0.9	<0.1