

(室蘭工大) うえみちよしお たくまかずひこ あやめあきみ
 ○上道芳夫*・田熊一彦・菖蒲明己

1. 緒言

廃プラスチックを液体燃料あるいは化学原料へ転換するリサイクル法の研究が盛んに行われている。廃プラスチックの主成分であるポリオレフィンを選択的に分解し特定の成分を高収率で得ることは大変難しく、これまでは、炭化水素混合物をそのまま利用する液体燃料化が主要なポリオレフィンのリサイクル法として検討されてきた。

我々は様々な選択枝を持つことも重要であると考え、ポリオレフィンの燃料化¹⁾以外にも、芳香族化によるケミカルリサイクル^{2, 3)}の研究を行ってきたが、十分高い芳香族収率を得ることはできなかった。しかし最近、Ga-シリケートがこの反応に極めて高活性な触媒であることを見出し⁴⁾、ポリオレフィンのケミカルリサイクルも可能なことがわかった。本報では、H-Ga-Siシリケート (H-Ga-Si) 触媒を用いる固定床流通系でのPEの分解芳香族化について報告する。

2. 実験

LDPEの分解は既報¹⁾と同様に固定床流通系で行った。反応温度は400~550℃、触媒量(W)とPE供給速度(F)の比(W/F)は4~20 g-cat min/g-PEであった。H-Ga-Si触媒 (Si/Ga=25) は市販品で、550℃で3時間焼成後反応に使用した。Ga触媒と比較するため、HZSM-5 (Si/Al=15), SiO₂-Al₂O₃ (SA), Fe(5 wt%)/活性炭触媒 (Fe/C) についても検討した。触媒の酸性質はモデル反応に対する活性で評価した。

3. 結果と考察

図1は強酸点上で進行するヘキサデカンの分解、中程度の酸強度を必要とするクメンの分

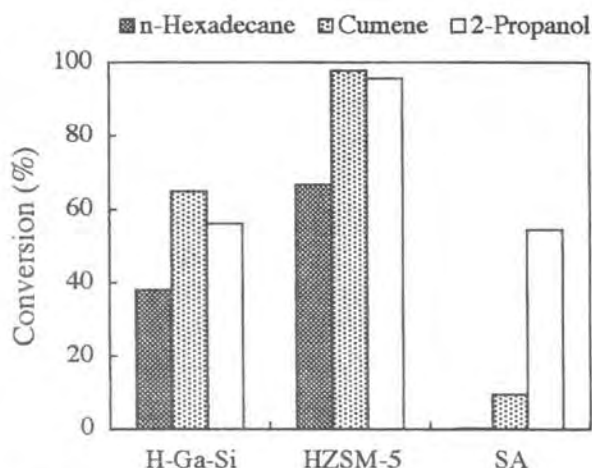


Fig.1 Catalytic activities for model reactions
 n-Hexadecane: 400 °C, Catalyst 1mg
 Cumene: 250 °C, 10 mg
 2-Propanol: 175 °C, 3 mg

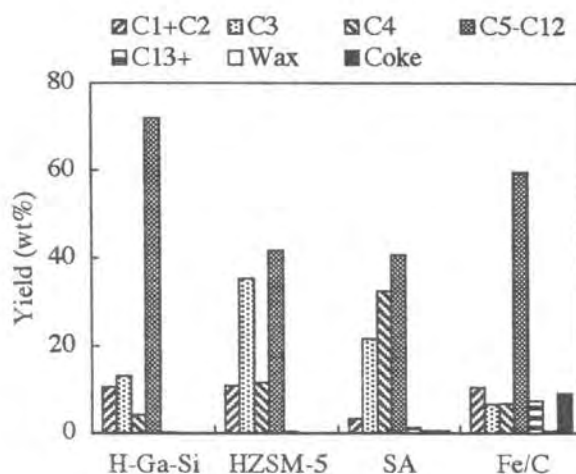


Fig. 2 Product distributions from catalytic degradation of PE at 525 °C

解および弱酸点上でも進行する2-プロパノールの分解反応をパルス法で行ったときの転化率を示している。この結果から、H-Ga-Siの酸性質はHZSM-5ほど高くはないが、SAより

*〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

Fax: 0143-46-5724

Email: uemichi@muroran-it.ac.jp

は十分高いことがわかる。

図2は525℃でのPEの分解における生成物分布を示している。なお、同条件での熱分解ではワックス成分が多量生成した。H-Ga-Siでは液体収率が著しく高く、失活につながるコークの生成は極めて少なかった。H-Ga-Siは酸触媒であるにもかかわらずC4成分の収率が低いのは、高温でC4成分の重合・環化が起これることを示唆している。プラスチックの分解に広く用いられているHZSM-5とSAではガス生成が多く、液体収率は低かった。さらに、Fe/C触媒は高い液収率を示したが、コーキングが顕著に起こった。

図3は液体、芳香族、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）の収率を示したものである。H-Ga-Siでは液体の99%以上が芳香族炭化水素で、特にBTXの選択性が高く、その収率は60%以上にもなった。HZSM-5あるいはFe/Cでも芳香族は生成するが、収率はそれぞれ40%、24%程度であった。

したがって、H-Ga-SiはPEの分解による芳香族炭化水素の回収に極めて有効な触媒であり、PEのケミカルリサイクルも可能な段階に達したと言える。

図4はH-Ga-Si触媒を用いたときの生成物収率に対する反応温度の影響を示している。液体収率は450℃まではあまり変化しなかったが、さらに高温になると徐々に増加した。芳香族およびBTXの収率は温度とともに増加し、高温ほど液体中の芳香族およびBTXの割合は高くなった。このような高温での芳香族収率の増加には、ガス成分の重合、それに引き続く環化反応の寄与が大きいと推測される。

PEから芳香族を選択的に得るためには、分解および環化能のバランスが重要である。分解および環化反応はともに高温が有利であるが、HZSM-5のように分解活性が高過ぎると、ガス生成が顕著になり高い芳香族収率は得られない。H-Ga-Siの分解活性はHZSM-5ほど高

くはなく、分解フラグメントはガス成分まで分解される前に、Gaの強い環化作用によって芳香族化され、選択的に芳香族が得られたと考えられる。

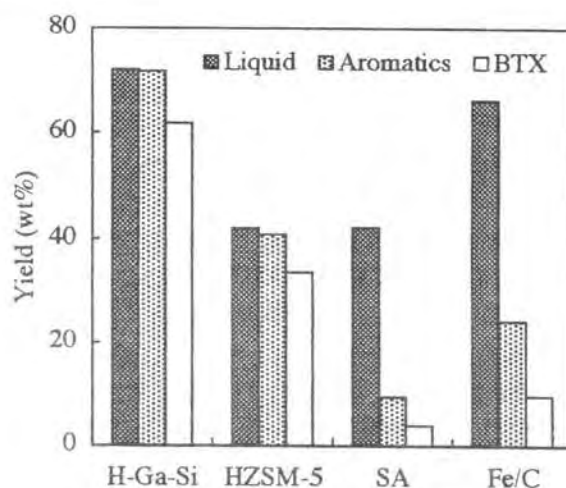


Fig. 3 Yields of products (525 °C)

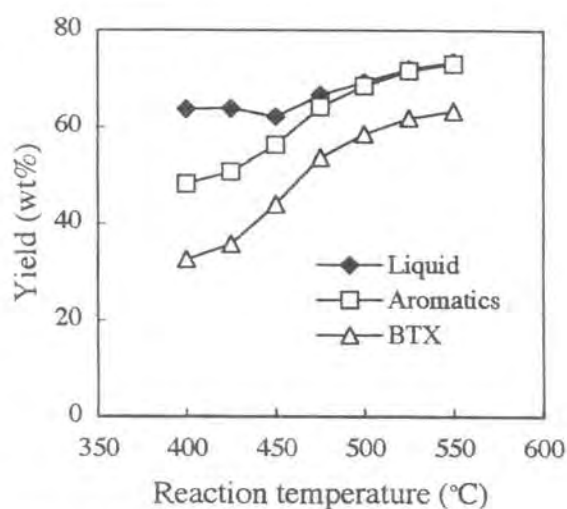


Fig. 4 Effect of reaction temperature on the yield of products (H-Ga-Si)

参考文献

- 1) Y. Uemichiet al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37(3), 867.
- 2) Y. Uemichi et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1989**, 14, 331.
- 3) Y. Uemichiet al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1989**, 16, 229.
- 4) Y. Uemichi et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 1975.