

熱重量分析法によるポリオレフィンの 接触分解反応の解析

(室蘭工大) 鈴木祐助・真保洋伸・清野章男・杉岡正敏・上道芳夫*

ミクロ細孔を有するホウ素シリケート (H-B-Si) とメソポーラスシリカ MCM-41 は、それぞれを単独で使用するよりも複合して用いる方がポリプロピレン (PP) の低級オレフィン化に高い触媒活性を示し、 $C_2\sim C_5$ オレフィンを 75% の高収率で生成した。ミクロ/メソ多孔体の複合効果を TG によって解析した結果、嵩高い PP の初期分解過程は細孔径の大きな MCM-41 が担い、細孔径が小さい H-B-Si は主にその分解フラグメントの低分子化過程に作用することが示唆された。一方、低密度ポリエチレンの分解においては顕著な複合効果は見られなかった。これらの結果から、ポリオレフィンの構造と複合効果発現機構の関係を考察した。

1. 緒言

当研究室では、廃プラスチックのケミカルリサイクル技術の確立を目指して、触媒を用いるポリオレフィンの分解について検討している。既に、H-B-Si がポリオレフィンから低級オレフィンを回収する有用な触媒であることを報告している¹⁾。また最近、H-B-Si に MCM-41 を添加すると触媒活性が向上することを見出している²⁾。本研究では、ポリオレフィンの分解における H-B-Si/MCM-41 複合多孔体の触媒活性を検討するとともに、熱重量分析 (TG) によってその作用を解明することを目的とした。

2. 実験

触媒として、H-B-Si、MCM-41 およびそれらを物理的に混合したものを空气中 550 で 3 時間焼成して使用した。TG 分析では、80mesh 以下に粉碎したポリオレフィンと触媒を 1:1 に混合し、窒素気流中 (200ml/min) で室温から 700 まで 5 /min で昇温して試料の重量減少を測定した。一方、固定床流通系でのポリオレフィンの分解は 525 、接触時間 W/F=10 g-cat·min/g-polyolefin、反応時間 30 分の条件で行い、生成物は GC によって分析した。また触媒の酸性質は 2-プロパノールの脱水反応に対する活性で評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 に固定床流通系での H-B-Si と MCM-41 および複合触媒を用いて PP を分解したときの $C_2\sim C_5$ 低級オレフィンの収率を示す。ここで触媒表記における括弧内の値は、複合触媒中の H-B-Si の割合を示している。H-B-Si と MCM-41 を単独で用いたときの低級オレフィンの収率はそれぞれ 60%、36%であった。これに対して、H-B-Si/MCM-41 複合触媒ではその値を大

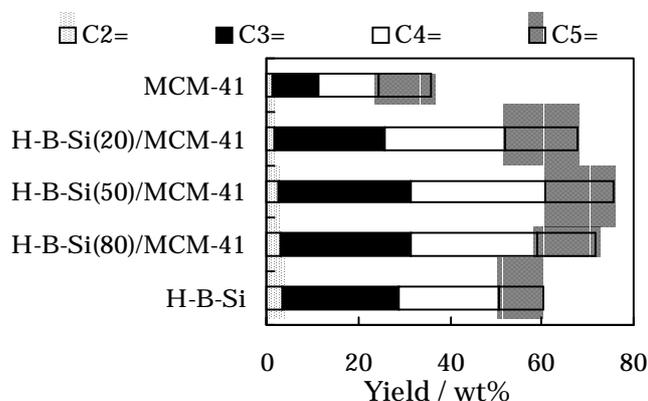


Fig.1 Yield of lower olefins obtained from catalytic degradation of PP.

きく超えて、1:1 に混合した場合に最大の低級オレフィン収率 75% が得られた。

ミクロ多孔体である H-B-Si とメソ多孔体の MCM-41 を複合すると顕著な相乗効果が発現する理由を解明するために TG 測定を行った。Fig.2-a は PP の熱分解と接触分解における重量減少曲線を微分した DTG 曲線を示している。MCM-41 は細孔が大きく、嵩高い分子の反応に適しており、最も低温で重量減少が起った。しかし弱酸性ゆえに分解速度は遅く、ブロードなピークが得られた。一方、細孔の小さな H-B-Si は熱分解よりもわずかに低温で重量減少が起るだけで、PP そのものの分解に対して H-B-Si は低活性なことを示している。しかし、分解フラグメントがミクロ孔内に拡散可能な大きさになると、H-B-Si は MCM-41 よりも酸性が強いので分解が迅速に進行し鋭いピークとなった。複合触媒によるピークは両成分の特徴を兼ね備えた形状であったが、混合比が 1:1 であるにも関わらず MCM-41 に近い低温度領域で分解が進行した。これらのことから、H-B-Si/MCM-41 複合触媒では PP の初期分解過程をメソ孔を有する MCM-41 が担い、その分解フラグメントがミクロ孔触媒である H-B-Si によってさらに低分子化されるため、それぞれ単独で使用した場合よりも高い低級オレフィン収率が得られたものと考えられる。

一方、低密度ポリエチレン (LDPE) の場合、H-B-Si/MCM-41 複合触媒では低級オレフィン収率が H-B-Si 単独よりも僅かに増加するだけで、PP の反応で見られたような顕著な相乗効果は認められなかった。Fig.2-b に LDPE の熱分解と接触分解における DTG 曲線を示すが、PP の場合とは明らかに異なり、H-B-Si も MCM-41 と同様に LDPE の初期分解過程を促進することがわかった。分岐の少ない LDPE では拡散の障害が小さくなり、ミクロ孔触媒でも分解の初期過程に作用できるため、MCM-41 を添加しても顕著な相乗効果は発現しなかったと理解される。

以上の結果より、ポリオレフィンの分解におけるミクロ/メソ複合多孔体触媒の相乗効果は、ポリオレフィンの初期分解過程をメソ多孔体が担い、その分解フラグメントをミクロ多孔体がさらに低分子化するように作用する場合に顕著に発現することが明らかになった。

(参考文献)

- 1) K.Takuma, Y.Uemichi, M.Sugioka and A.Ayame, *Chem. Lett.*, 288(2001)
- 2) 山田友也、清野章男、杉岡正敏、上道芳夫、第 96 回触媒討論会 A 予稿集、259(2005)

* E-mail : uemichi@mmm.muroran-it.ac.jp Tel : 0143-46-5724

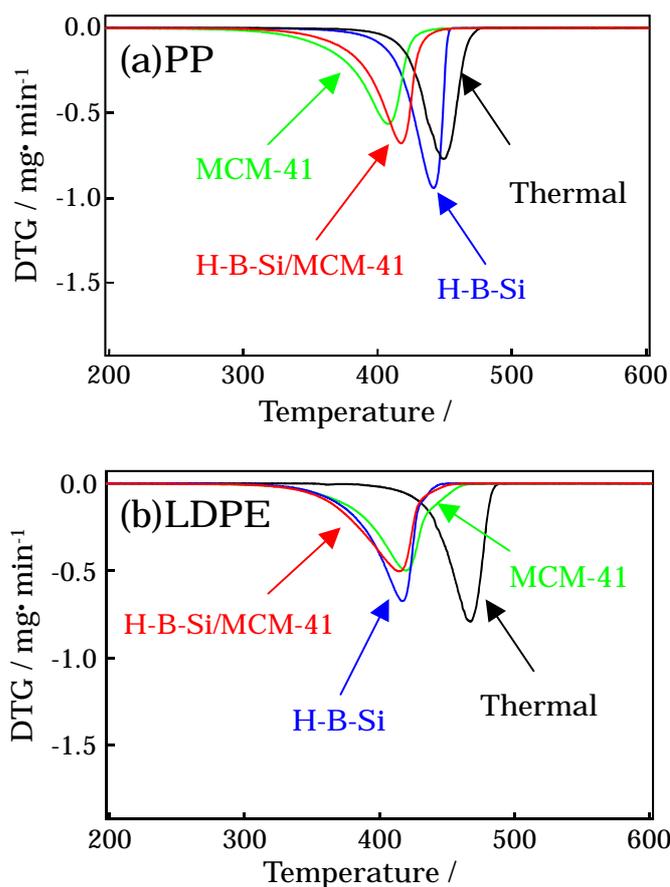


Fig.2 DTG curves for thermal and catalytic degradation of PP (a) and LDPE (b).