

# 固体酸触媒を用いた廃プラスチックの油化における昇華性物質の分解

Degradation of sublimate materials during liquefaction of waste plastics using a solid acid catalyst

○学 浅井 平 (日本大学) 正 角田 雄亮 (日本大学) 菅野 元行 (日本大学) 平野 勝巳 (日本大学)  
Taira Asai and Yusuke Kakuta and Motoyuki Sugano and Katsumi Hirano, Nihon University

Recently, the rate of polyethylene terephthalate (PET) in waste plastics has increased. When the waste plastics including PET are liquefied, the terephthalic acid (TPA) which is generated by decomposition of PET is accumulated in the piping for condensing of the generated oil so that it cause the blockage of the piping and the corrosion of the equipment. Then, the decarboxylation of TPA was examined using a solid acid catalyst. The results indicated that the catalyst was concerned indirectly the decarboxylation through 3P. Especially, it turned out that the hydrogen, which was pulled out from the polypropylene by the catalyst, was related to the decarboxylation.

Key Words: waste plastics; polyethylene terephthalate; terephthalic acid; solid acid catalyst

## 1. 緒言

生活環境の著しい向上に伴い、一般廃棄物の排出量は約 5000 t に達している<sup>1)</sup>。その結果、埋立て処分場の逼迫を引き起こしている。国土の狭い日本において、新たな埋立て処分場の用地の確保は困難である。そこで、一般廃棄物の大部分の容積を占める廃プラスチックに対し、減量および有効利用を促す容器包装リサイクル法が 2000 年に施行された。有効利用方法としては、当初マテリアルリサイクルが推奨されたが、単一プラスチックへの分別が不可欠であり、物理的性状が近似したプラスチック類の分別は困難であった。そのため、多種が混在した廃プラスチックは主に焼却や埋め立て処分され、有効利用の手法確立が急務となっている。一般廃棄物中の廃プラスチック（一般廃プラスチック）の組成のうち約 7 割を占めるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)（総称 3P）はいずれも高分子炭化水素であり、約 400~500°C で熱分解（油化）させると容易に低分子化し、軽質油が得られる。これを液体燃料や化学原料とすることで多種混在した一般廃プラスチックの有効利用が可能となると考えた。しかし、近年一般廃プラスチックの組成が変化しており、特にポリエチレンテレフタレート (PET) の割合が上昇している。これをそのまま油化するとテレフタル酸 (TPA) に代表される昇華性物質が生成し、軽質油凝縮時に配管内で析出して閉塞を引き起こすため問題となっている。TPA に代表される昇華性物質はカルボキシル基の脱炭酸反応を促進させると昇華性が失われる。上記問題を解決するため固体酸触媒（チタニアシリカ (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)）を添加し、脱炭酸反応の促進効果について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 触媒調整

チタンテトライソプロポキシド (TIP) とイソプロピルアルコール (IPA) の等モル混合溶液に、触媒担体としてシリカビーズ (SiO<sub>2</sub>) をそれぞれ常温で 18 時間浸漬させた。その後、湿潤空気を送りながら 30°C で 2 時間 TIP を加水分解させた。次に、乾燥空気を送りながら 150°C で 4 時間乾燥し、水分および IPA を除去した。さらに、450°C で 4 時間焼成し、粉碎した後、触媒として反応に用いた<sup>2)</sup>。

## 2.2 反応

試料添加量は一般廃プラスチックの排出割合に準拠し、PE20.8g、PP8.8g、PS9.1g、PET6.7g、触媒添加量は 3P に対して 10wt% とし、これらを内容積 300ml のオートクレーブに装入した。密閉後、内部を窒素ガスにより置換し、0.8MPa まで充填した。200rpm にて水平攪拌しながら外部電気炉により 420°C まで昇温し、60 分間温度を保持して反応させた。反応終了後は直ちに室温まで空冷し、GC-TCD による生成ガス (CO、CO<sub>2</sub> および有機ガス) の定量分析を行った。スラリーに対して単蒸留操作を行い、初留点から沸点 180°C までの留分 (ガソリン留分) を分取した。釜残分に対してヘキサンによる抽出操作を行い、ヘキサン可溶分とヘキサン不溶分に分別した。さらに、ヘキサン可溶分に対して単蒸留操作を行い、沸点 180~350°C までの留分 (軽油留分) を分取し、釜残分を沸点 350°C 以上の留分 (重油留分) とした。また、これらに対して FT-IR による構造解析を行った。一方、ヘキサン不溶分に対して NaOH 水溶液を添加し、TPA を溶解させた後固液分離した。固相は残渣とし、液相に対しては塩酸を添加し、TPA を析出・分離させ、これを秤量した。仕込み PET 中の酸素量から CO、CO<sub>2</sub> および TPA 中に含まれる酸素量を差し引いた値をその他 (スラリー) の酸素量と仮定し、仕込み PET 中の酸素量基準で生成物中の酸素分布を求めた。また、各生成物に対して元素分析を行い、各生成物中に含まれる水素量を算出した。仕込み試料中に含まれる水素量から生成物中に含まれる水素量を差し引いた値を水素ガス量と仮定し、試料中の水素量基準で生成物中の水素分布を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 触媒添加効果

生成物中の酸素分布の変化を Table 1 に示す。これより、PET 単独反応において CO、CO<sub>2</sub> が生成することがわかる。これに 3P を添加すると CO+CO<sub>2</sub> 割合が低下し、その他 (スラリー) の割合が上昇した。一方、PET に触媒を添加しても酸素分布にほとんど変化は見られないが、3P 共存下で触媒を添加すると TPA 割合が著しく低下し、CO+CO<sub>2</sub> 割合およびその他 (スラリー) の割合が上昇した。このとき、FT-IR の構造解析より、エステルに由来する吸収が確認された。これらのことから、PET の単純熱分解により一部は

CO、CO<sub>2</sub>となるが、3P が共存すると 3P 分解物と PET 分解物が重合してエステルを形成し、これを抑制したと考えられる。一方、触媒は 3P 共存時のみ脱炭酸を進行させたことから、触媒は 3P を介して PET 分解物由来のカルボキシル基に作用した可能性がある。ただし、このときも 3P 分解物と PET 分解物の重合は促進され、エステルを形成すると考えられる。

以上のことから、触媒添加により昇華性物質である TPA の生成を抑制できることが判明した。ただし、生成油中に酸素が多量に残存する可能性があり、製品の品質悪化（発熱量の低下、不純物の増加等）が懸念される。

Table 1 触媒添加による酸素分布の変化

	TPA	CO+CO <sub>2</sub>	その他(スラリー)
	[wt%-feed oxygen in PET basis]		
PET	23.3	46.4	30.3
3P+PET	21.9	30.9	47.2
PET+触媒	22.9	41.4	35.7
3P+PET+触媒	1.6	36.7	61.7

### 3.2 PE および PP と触媒の関係

3P の代わりに PE のみを用いた実験における生成物中の酸素分布の変化を Table 2 に示す。これより、PET に PE を添加すると TPA 割合が低下し、その他(スラリー)の割合が上昇することがわかる。これに触媒を添加しても酸素分布にほとんど変化が見られなかった。これらのことから、PE を介した触媒効果（カルボキシル基の脱炭酸反応の促進）は発現しないことが判明した。ただし、PE 分解物と PET 分解物の重合は生起すると考えられる。

Table 2 PE 添加における生成物中の酸素分布の変化

	TPA	CO+CO <sub>2</sub>	その他(スラリー)
	[wt%-feed oxygen in PET basis]		
PET	23.3	46.4	30.3
PE+PET	10.2	41.3	48.5
PE+PET+触媒	14.1	35.8	50.1

次に、3P の代わりに PP のみを用いた実験における生成物中の酸素分布の変化を Table 3 に、PP 単独反応および触媒を添加した場合の水素分布の変化を Fig.1 に示す。Table 3 より、PET に PP を添加すると TPA 割合が低下し、その他(スラリー)の割合が上昇することがわかる。これに触媒を添加すると TPA 割合が低下し、CO+CO<sub>2</sub> 割合が上昇した。Fig.1 より、PP 単独熱分解において主な水素割合は重油、軽油、およびガソリン留分であることがわかる。これに、触媒を添加するとガソリン留分が低下し、有機ガスおよび水素ガスの水素割合が著しく上昇した。FT-IR の構造解析よりいず

れの留分においても触媒の添加で、二重結合に由来する吸収の増大が確認された。これらのことから、PP を介した触媒効果（カルボキシル基の脱炭酸反応の促進）が発現することが判明した。特に、触媒は PP の水素引き抜きに関与している可能性がある。ただし、この際も PP 分解物と PET 分解物の重合は生起すると考えられる。

以上のことから、第 3 級水素を保有する PP に対して触媒が作用してヒドリドイオンを生成させ、これが PET の分解により生成したカルボキシル基に作用して脱炭酸反応を生起させたと推察される。また、プラスチック種によらず PET 分解物との重合が生起するため、製品品質の悪化を防ぐためには今後検討する必要がある。

Table 3 PP 添加における生成物中の酸素分布の変化

	TPA	CO+CO <sub>2</sub>	その他(スラリー)
	[wt%-feed oxygen in PET basis]		
PET	23.3	46.4	30.3
PP+PET	10.3	43.3	46.3
PP+PET+触媒	0.4	52.1	47.5

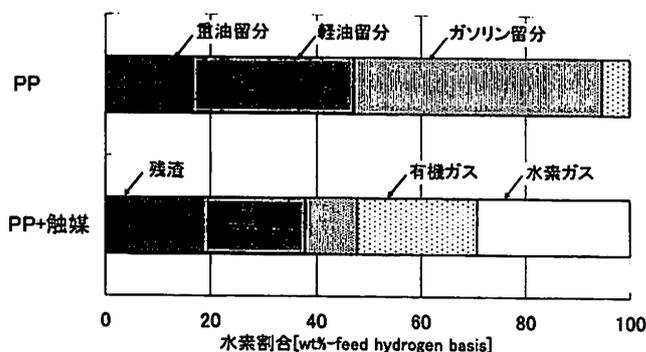


Fig.1 触媒添加による水素分布の変化

## 4. 結言

固体酸触媒による昇華性物質の脱炭酸反応の促進について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ 触媒は 3P 共存下でのみ脱炭酸反応を促進し、TPA の生成を抑制することが判明した。
- ・ 特に、PP 共存下では触媒により脱炭酸反応が著しく促進され、3P を用いた反応における脱炭酸反応の促進は PP による効果であると推察される。
- ・ ただし、触媒により PET 分解物と 3P 分解物との重合・安定化が促進されることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) プラスチック処理促進協会、“プラスチックリサイクルの基礎知識” P.23 (2009)
- 2) K.Matsuo, K.Nakano, Appl. Surf.sci., P.269(1984)