

酸化物触媒による PET を含む プラスチックの油化に関する研究

(福岡大工) ○(学)陶山将樹, (正)大淵英子, (正)中野勝之*

チタニア/シリカおよび活性アルミナを触媒とする常圧固定床触媒反応器を用いて、半回分操作により、PET 樹脂を含むプラスチックの油化に関する研究をおこなった。本報告では、触媒の違いによる油化特性の変化を調査し、チタニア/シリカでは活性アルミナに比較し、コーク様物質の生成が少なくなることを確認した。また、触媒の繰り返し使用における劣化特性および再生操作と再生後の触媒性能の検討をおこない、活性アルミナの場合、再生後の触媒酸点の変性を確認した。

1. 緒言

近年、廃棄プラスチックの処理に関心が注がれている。これまで、マクロポア主体のシリカベースにチタニアを担持したチタニア/シリカ触媒にポリエチレンテレフタレート(PET)と高水素含有率のポリプロピレン(PP)の混合物を N_2 雰囲気下で接触させると PET を分解し、油へと変換できることを見出し報告してきた¹⁾。本発表では、アルミナ系触媒との比較をおこない、触媒の違いによる油化特性の変化ならびに触媒の繰り返し使用による劣化特性と再生後の触媒性能について報告する。

2. 実験方法

既報²⁾に従い、担持率約 20%のチタニア/シリカ触媒を調製した。活性アルミナとして、住友化学工業(株)製のものを使用した。常圧固定床触媒反応器を用い、大気圧下でプラスチックの熱分解成分を触媒に接触させた。『触媒の繰り返し使用実験』においては、触媒を再生せずに劣化する(生成油中に固形物の生成を確認することにより判断した)まで使用し続けた。触媒が劣化した後、再生操作(コーク燃焼除去)を施し、再生後の触媒を用いて繰り返し使用実験をおこない、再生後の触媒性能を検討した。生成物は、FID ガスクロマトグラフにより分析し、炭素数分布などを検討した。また、触媒にピリジンを吸着させ、FT-IR により触媒上でのピリジンの状態を識別し、酸点の性質を検討した。

3. 結果と考察

(アルミナ系触媒とチタニア/シリカ触媒の油化特性の比較)

活性アルミナ(KHO-24, KHD-24, Z4A-24, NKHD-24)とチタニア/シリカの 5 種の触媒を用いて油化実験をおこなった。各触媒の物性と実験結果を Table 1 に示す。NKHD-24 とチタニア/シリカ触媒以外では、生成油中に白色固体が生成し完全な油化は不可能であった。生成油収率は、両触媒

Table 1 各種触媒の物性と油化実験結果との関係 (固)：生成油中に白色の固体物質を含んだ状態

| 触媒名 | 平均細孔径[Å] | 細孔容積[cm ³ /g] | コーク様物質[g] | 生成油収率[%] |
|------------------------------------|----------|--------------------------|-----------|----------|
| Z4A-24 | 4 | 0.30 | 0.1990 | 70.2(固) |
| KHD-24 | 50 | 0.36 | 0.1978 | 67.5(固) |
| KHO-24 | 114 | 0.40 | 0.2008 | 67.0(固) |
| NKHD-24 | 66 | 0.56 | 0.2003 | 67.5 |
| TiO ₂ /SiO ₂ | 485 | 0.97 | 0.0596 | 70.4 |

とも 70%と同程度であった。しかし、NKHD-24 ではコーク様物質量がチタニア/シリカに比べ約 3 倍となった。これは、活性アルミナでは PP から引き抜かれた可動性の水素化物が PET からの熱分解成分へスムーズに移動せず、気相中に水素ガスとして放出されるため、重合反応が促進され、コーク様物質の生成が多くなったものと推察した。

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

次に、両触媒から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 Fig.1 に示す。両触媒から得られた生成油の炭素数分布は、ほぼ同様となりチタニア/シリカでは C_{18} 以上の成分がわずかに減少し、その分だけ軽質な生成油が得られた。

(繰り返し油化実験)

完全な油化がおこなえた NKHD-24 とチタニア/シリカを用いて繰り返し使用による油化実験をおこなった。

その結果、FreshNKHD-24 では7回使用、チタニア/シリカでは9回使用で触媒が劣化した。そこで、両触媒に堆積しているコーク様物質を燃焼除去するため触媒再生操作をおこなった。その後、再生触媒を用いて繰り返し使用による油化実験をおこなった。NKHD-24 では4回使用、チタニア/シリカでは7回使用後に生成油中に固形物が生成した。これらの結果より、チタニア/シリカでは触媒劣化が起こりにくく長寿命であることがわかった。触媒の繰り返し使用による生成油収率、触媒への吸着量、生成油の性状の変化を Fig.2, 3 に示す。

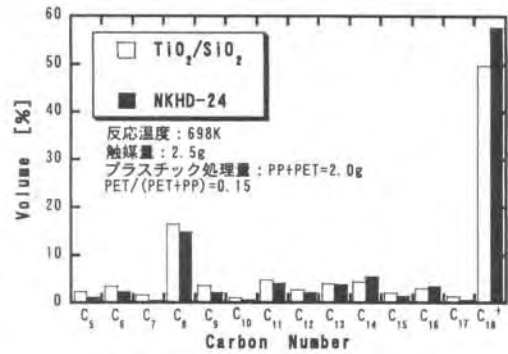


Fig.1 生成油中の炭素数分布の比較

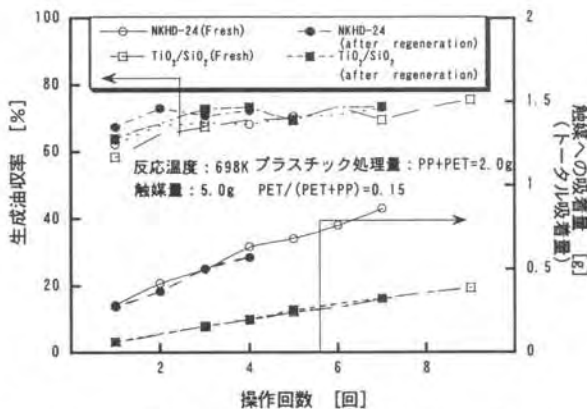


Fig.2 Fresh ならびに再生後の触媒の繰り返し使用による生成油収率、触媒への吸着量の変化

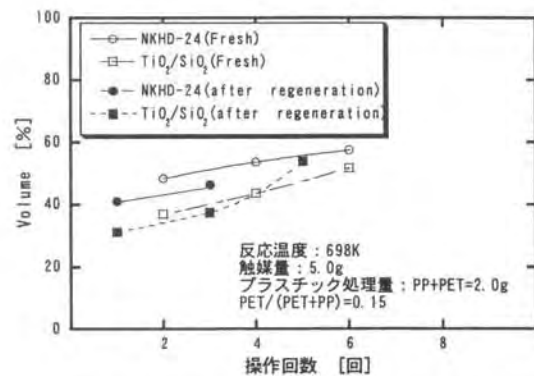


Fig.3 Fresh ならびに再生後の触媒の繰り返し使用による生成油中の C_{18}^+ 成分の割合の変化

Fig.2, 3 より Fresh および再生後にかかわらず触媒の使用回数が増すと、生成油収率が増加し、同時に生成油中の C_{18} 以上の成分も増加し重質化していく傾向にある。これは、触媒が徐々に劣化していることに起因するものと推察できる。また、触媒劣化の原因となるコーク様物質の生成はチタニア/シリカの方が、活性アルミナと比較して少ないことがわかった。以上の結果から、両触媒とも再生後も使用可能であること、またチタニア/シリカ触媒は、アルミナ系触媒(NKHD-24)より長寿命であることがわかった。

(酸特性)

既報¹⁾と同様の方法で Fresh ならびに再生後の触媒上のピリジンの状態を識別し、触媒の酸特性を調査した。Fig.4 に Fresh および再生後の NKHD-24 の FT-IR スペクトルを示す。Fig.4 より再生後の触媒では酸点が減少していることがわかる。また、NKHD-24 ではチタニア/シリカの差スペクトルのピークに比べ面積基準で約6倍の酸点減少を確認した。このことより、触媒性能の低下は酸点の減少によるものと推察した。

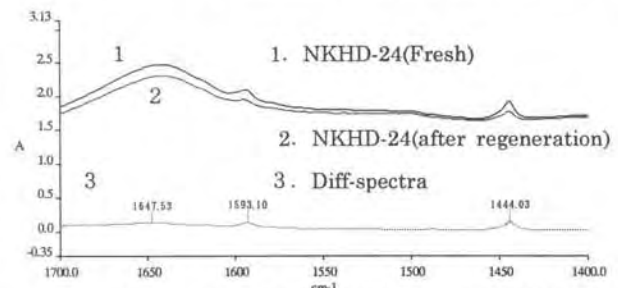


Fig.4 Fresh ならびに再生後の NKHD-24 の FT-IR スペクトル

<引用文献> 1)林, 大淵, 中野 化学工学会第31回秋季大会講演要旨集 N107(1998)
2)K. Matsuo and K. Nakano, Appl. Surf. Sci., 33134, 269(1988)