

ますだたかお しもとつとむ こんどうゆみ かわせもとあき はしもとけんじ
 (京大・工) ○増田 隆夫・霜 鳥 勉・近藤 由美・河瀬 元明・橋本 健治

1. 緒言

廃プラスチックの油化では、排出される地域で収集・減容後に熱分解して粗オイルを得る(熱分解工程)。ついで、粗オイルを改質プラントで軽質油を生成する(改質工程)方法が消費エネルギー最小のプロセスと考えられる¹⁾。このプロセスを構築するためには種々の要素技術を開発する必要がある。改質工程では(1)水蒸気など安価なキャリアガスの採用、(2)安定で高活性な触媒の開発、熱分解工程では(3)可塑剤、含酸素化合物の分解で発生するテレフタル酸などの昇華生物質による配管閉塞、(4)水蒸気など安価なキャリアガスの採用、(5)安価で安定な高分子鎖分解触媒の開発、(6)生成油からの脱Cl法の開発、などが挙げられる。

改質工程の(1)と(2)に関して演者らは水蒸気中での熱分解油の改質に Ni-REY 触媒が高活性を示すことを報告した²⁾。また、熱分解工程の(3)、(4)に関して、水蒸気雰囲気中含酸素化合物を加水分解した後、FeOOH 触媒により昇華性物質をアセトフェノンやベンゼンなどの液状物質に分解できることを報告した^{3,4)}。そこで、本研究では(5)の高分子鎖分解触媒について行った研究結果について報告する。

2. 実験

2.1 触媒

FeOOH 触媒は水蒸気中で水分子を解離して活性酸素種を生成し、その活性種により反応物質を酸化分解することが分かっている。その触媒能を向上するために水の解離能を有する Zr を担持する事で、FeOOH の触媒活性の向上を試みた⁵⁾。ZrO₂ 担持触媒は水蒸気処理(500℃、1h)を施した FeOOH を担体として ZrOCl₂aq を含浸させ、乾燥後、再び水蒸気処理によって脱 Cl 処理を行うことで合成した。触媒は圧縮成形後、粉碎・ふるい分けし粒径を 212~355 μm に揃えたものを使用した。触媒担持量はプラズマ発光分析(ICP)で測定した。以後、触媒の表現として Zr(X)/Fe を用い、X は担体に対する ZrO₂ の担持量 [wt%] を表す。Fig.1 は Zr(4.3)/Fe と Zr(13.7)/Fe の TEM 写真を示す。径 6-10 nm の Fe 触媒の細孔表面に ZrO₂ 粒子が担持され、その担持量が多くなると Fe 触媒の細孔を閉塞していることがわかる。

2.2 反応物質

プラスチックとして PE を一部用いるが、多様なプラス

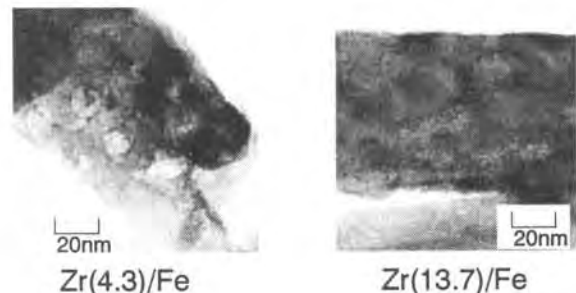


Fig.1 TEM photograph of Zr/Fe catalyst.

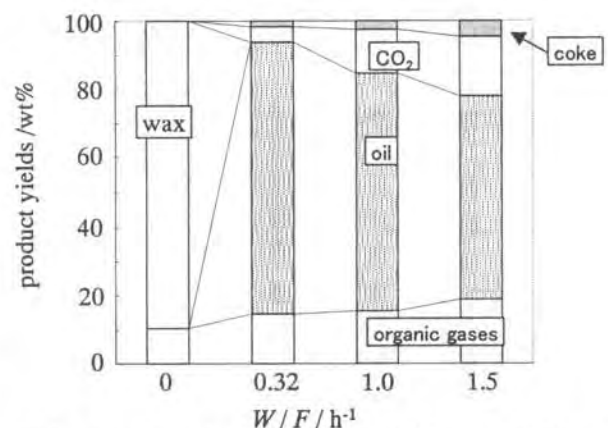


Fig.2 Product yields of the reaction of PE over Zr(0)/Fe catalyst.

チックの熱分解を想定し、モデル高分子として、主に常圧残油を用いた(平均分子量=880)を用いた。

2.3 反応実験

反応は、固定床型流通反応器を用い、水蒸気雰囲気を用いて行った。反応温度は 500℃、 $W/F=1$ h とした。PE の反応では PE 粒子(粒子径: 1-2 mm)を定期的に触媒層上部へ供給した。一方、常圧残油の反応では、常圧残油が高粘性であるため触媒との接触性を高める目的でベンゼンで 10 倍に希釈し、マイクロフィーダーで連続的に供給した。尚、ベンゼンに対してはこの触媒系の活性は無視小であった。生成ガスの分析には GC、生成油の分析には HPLC を用い、GPC カラムを使用した。

2.4 触媒のキャラクタリゼーション

触媒の水の分解能は TDS (昇温脱着スペクトル) 装置を用いて測定した。触媒表面に吸着した H₂O

*〒606-8501 京都市左京区吉田本町
 Tel: 075-753-5583 Fax: 075-761-7695
 E-mail: takao@cheme.kyoto-u.ac.jp

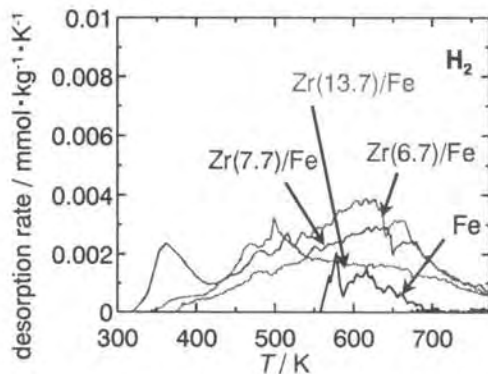


Fig.3 Desorption spectra of H₂ generated by the decomposition of H₂O.

を高真空下、昇温速度 60 K min⁻¹で 900 K まで昇温脱着させ、一部の H₂O の解離によって生成する H₂ と H₂O の脱着スペクトルを測定した。また、触媒中の Fe の状態をメスバウアーで測定した。

3. 結果と考察

3. 1 PE の熱分解

Fig.1 は Zr(0)/Fe 触媒(=FeOOH 触媒)の量を変化させて PE の分解反応を行ったときの生成物分布を示す。無触媒では生成物は主に淡黄色の Wax であったが、触媒量を用いることで、効率的にオイルに転換できることが分かった。そこで、この活性を向上させるために Zr を FeOOH 触媒に担持した。Zr が水分子の解離による活性酸素種の生成能を有することを TDS 分析によって調べた。

3. 2 水の分解能

Fig.3 は Zr/Fe 触媒の H₂ の TDS スペクトルを示す。これより、Zr(0)/Fe 触媒と比較して、Zr を担持した触媒は多くの H₂ が生成していることが分かった。また、Zr13.7%担持の触媒では H₂ 発生量が若干低下する。これは Fig.1 に見られるように Zr 粒子が凝集し、FeOOH の細孔内部の Zr が有効に作用しないためと考えられる。この H₂ は触媒表面に吸着した H₂O に由来すると考えられ、この結果より反応実験中には担持触媒表面上に活性酸素種が多く存在し、それが触媒の酸化能に寄与していると推測される。そこで、これら触媒を用いて高分子鎖の分解の可能性を調べるため、減圧残油の水蒸気分解特性を調べた。

3. 2 減圧残油の水蒸気分解に与える ZrO₂ 担持量の影響

Fig.4 は Zr 担持量の異なる Zr/Fe 触媒による減圧残油の水蒸気分解の生成物分布を示す。触媒を用いることで残渣が生成せず、効率的に水蒸気分解が進行することがわかる。また、Zr 担持量が増加すること活性が向上するが、13.7%の担持では化成が低下する。これは Fig.1 に示すように Zr 粒子による FeOOH の細孔閉塞と Fig.3 に見られるように水分解による活性酸素種生成能が低下するため

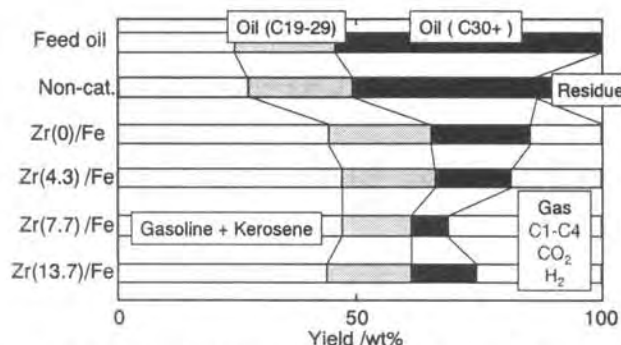


Fig.4 Product yields of the reaction of heavy oil over Zr/Fe catalyst. (W/F=1 h, T=773 K)

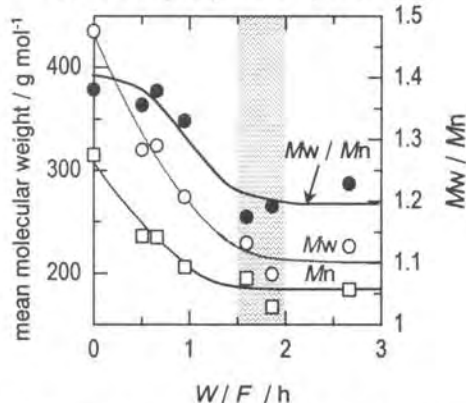


Fig.5 Change in molecular weight of oil produced by the reaction of heavy oil over Zr(7.7)/Fe catalyst. (T=773 K)

である。残油の分解を 2 次反応と仮定し⁶⁾、その速度定数と H₂ の脱離量(Fig.3)との間に良好な直線関係を得た。これは、反応が水分解により生成した活性酸素種が大きく寄与していることを示す。

3. 3 減圧残油の水蒸気分解に与える触媒量の影響

Fig.5 は Zr(7.7)/Fe 触媒を用いた水蒸気分解反応において、生成油の数平均分子量 M_n と質量平均分子量 M_w に与える触媒量の影響を示す。触媒量の増加にともない残油の分解は進み、W/F が 1.5 h 以上で分子量が 200 程度になることがわかる。また、 M_w/M_n の値が 1.2 まで低下し、分子量分布が狭くなっている(値 1: 炭素数分布が単分散)。

参考文献

- 1)橋本,増田,工業材料, 45(2), 119(1997).
- 2)T.Masuda, H.Kuwahara, S.R.Mukai and K.Hashimoto, Chem. Eng. Sci., 54, 2773(1999).
- 3)T.Masuda, Y.Miwa, A.Tamagawa, S.R.Mukai, K.Hashimoto and Y.Ikeda, Polym. Degrad. Stab., 58, 315(1997).
- 4)T.Masuda, Y.Miwa, K.Hashimoto and Y.Ikeda, Polym. Degrad. Stab., 61, 217(1998).
- 5) T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa, T. Shimotori, S. R. Mukai, K. Hashimoto, M. Takano, S. Kawasaki and S. Yoshida, Chem.Eng.Sci., in press.
- 6)A.R.Songip, T.Masuda, H.Kuwahara and K.Hashimoto, Energy & Fuels, 8, 131(1994).