

## メソポーラス触媒を用いるプラスチックの分解

ささき やすはる うえみちよしお すぎおかまさとし  
 (室蘭工大) ○佐々木康晴、上道芳夫、ジョン・ダパー、杉岡正敏

プラスチック (PP、LDPE、PS) の分解に対するメソポーラス物質 (FSM-16、Al-MCM-41) の触媒活性および選択性について検討し、代表的な固体酸であるシリカアルミナ (SA)、HZSM-5 の触媒特性と比較した。メソポーラス物質は、イオン機構でポリオレフィンの分解を促進し、SA 触媒と同様の生成物炭素数分布を示した。また、FSM-16 は他の触媒よりも酸性が弱いため、オレフィン生成が顕著であった。

### 1. はじめに

廃プラスチックを液体燃料や化学原料に転換するケミカルリサイクルにおいて触媒の利用は有効である。FSM-16、MCM-41 のように均一で大きな細孔を有するメソポーラス物質はプラスチックのようなマクロ分子の分解に効果的な触媒になると期待されている<sup>1-3)</sup>。本研究では、廃プラスチックの液体燃料・化学原料化技術の開発に関する研究の一環として、メソポーラス物質の酸性質とプラスチックの分解における触媒作用を検討した。

### 2. 実験

PP、LDPE、PS の分解は、バッチ式反応器を用いて反応温度 375~475 °C、反応時間 15~60 min、Catalyst / Polymer 重量比 0.2 の条件下で行った。触媒として FSM-16、Al-MCM-41 (Si/Al=17.5)、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SA)、HZSM-5 (Si/Al=15)、Silica-gel を用いた。これらは 500 °C で 3 時間焼成後反応に使用した。分解生成物はガスクロマトグラフで分析し、ガス (C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)、液体 (C<sub>5</sub>+), Wax, Residue (Coke を含む) に分類した。触媒の酸性質を検討するため、2-プロパノール (2-PA)、クメンの反応をパルス法で行った。

### 3. 結果と考察

図 1 は 400 °C での PP の熱分解および接触分解における生成物の収率を示している。熱分解では反応が遅く、Wax 成分が多量に生成した。これに対して強酸性の HZSM-5 は分解活性が高く、ガス生成が顕著であった。一方、FSM-16、Al-MCM-41、SA では液体成分が高収率で得られた。LDPE の分解でも同様の結果が得られ、メソポーラス触媒は SA に匹敵する高い分解活性を有する触媒であることがわかる。

図 2 はガス、液体成分だけに着目して相対的な炭

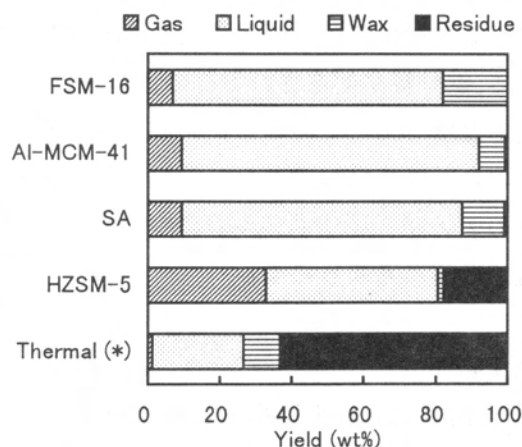


Figure 1. Yields of products in the thermal and catalytic degradation of PP at 400°C. (Reaction time 15 min, (\*) 60 min)

素数分布を示したものである。各触媒とも熱分解とは大きく異なる炭素数分布を示した。熱分解ではPP骨格を反映して3の倍数でピークとなる幅広い炭素数分布が得られたのに対し、メソポーラス触媒では炭素数3~15の範囲に分布し、細孔径の大きいSAと非常に良く似た分布を示した。

メソポーラス触媒の触媒特性についてさらに知見を得るため、炭素数5の成分の異性体分布について検討した。その結果を表1に示す。熱分解では主鎖C-C結合の切断だけで生成する*n*-ペンタンが主生成物であり、反応がラジカル機構で進行することを示している。FSM-16、Al-MCM-41上では*n*-ペンタンがほとんど生成せず、分岐化合物（特にオレフィン）が多量に生成した。これは、HZSM-5、SAと同様にメソポーラス触媒上でも骨格異性化反応が起こることを示唆している。LDPEの接触分解でも同様の結果が得られた。また、PSの分解では、触媒の分解促進効果は認められなかったが、他の固体酸触媒と同様にメソポーラス物質においても熱分解では生成しないベンゼンやエチルベンゼンが生成した。

以上の結果は、メソポーラス触媒が固体酸として作用していることを示唆するが、メソポーラス触媒が酸性を有することは2-PAの脱水反応（図3）などのモデル反応において確認した。

- 1) Y. Sakata et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 135 (1999). 2) J. Aguado et al., *Energy Fuels*, **11**, 1225 (1997). 3) A. Garforth et al., *Thermochimica Acta*, **294**, 65 (1997).

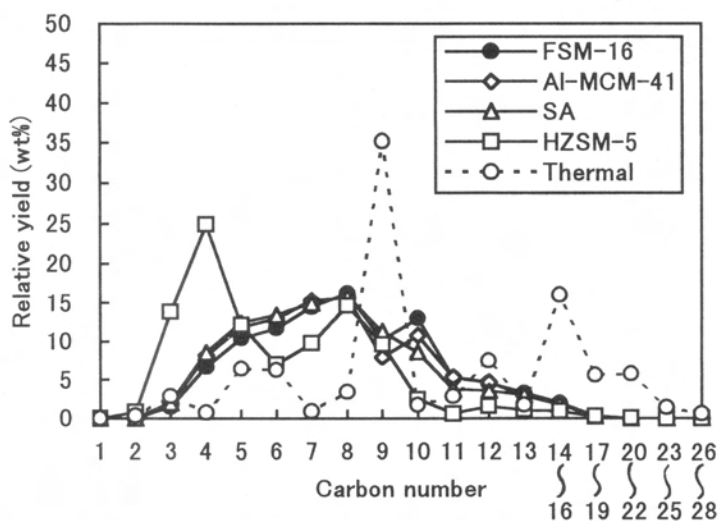


Figure 2. Carbon number distributions of the products obtained from thermal and catalytic degradation of PP at 400°C.

Table 1. Composition (wt%) of the C<sub>5</sub> products obtained from PP degradation at 400 °C.

	Catalysts				
	FSM-16	Al-MCM-41	SA	HZSM-5	Thermal
Reaction time (min)	15	15	15	15	60
Yield of C <sub>5</sub>	8.5	10.9	10.9	9.8	1.7
isoC <sub>5</sub> /nC <sub>5</sub>	1.7	8.6	9.4	2.9	-
C <sub>5</sub> olefins/C <sub>5</sub> paraffins	15.9	6.7	5.1	0.4	0.1
Composition of C <sub>5</sub> (wt%)					
3-Methyl-1-butene	2.2	2.1	2.0	0.8	0
Isopentane	3.8	11.6	14.8	53.9	0
1-Pentene	3.4	3.2	3.1	1.1	0.4
2-Methyl-1-butene	18.1	16.9	16.3	5.6	0.6
<i>n</i> -Pentane	2.2	1.4	1.6	18.9	94.1
<i>trans</i> -2-Pentene	13.7	12.7	12.1	3.9	2.9
<i>cis</i> -2-Pentene	7.3	6.8	6.5	2.0	1.5
2-Methyl-2-butene	49.3	45.3	43.6	13.8	0.5

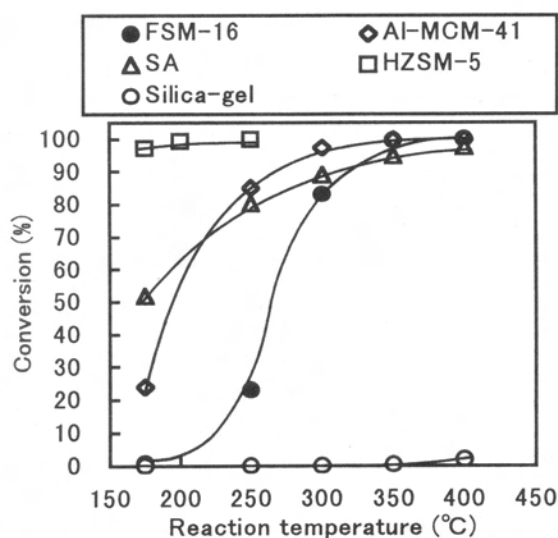


Figure 3. Catalytic activities for 2-propanol dehydration.