

## 2-4

### チタニア/シリカ触媒による PET を含む

### プラスチックの油化に関する研究

(福岡大工) ○吉田崇則, 大淵英子, 中野勝之

#### 1. 緒言

近年、プラスチックの廃棄量は年々増加しその処理方法に関心が注がれている。本研究では、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) と水素含有率の高いポリプロピレン (PP) の混合物を 425℃の窒素雰囲気下で接触させると油およびガスが生成することを見出した<sup>1)</sup>。本発表では、既報の半回分操作に続いて、連続操作における触媒の耐久性および再生後の触媒を用いた油化特性の経時変化について報告する。

#### 2. 実験方法

既報<sup>2)</sup>に従い、チタニア/シリカ触媒を調製した。常圧固定床触媒反応器を使用し、スクリューフーダーで PP と PET の混合試料を連続的に供給し、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。反応条件は図中 (Fig. 1~3) に示す。触媒の耐久実験においては、触媒が劣化する (生成油中に固形物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油化実験をおこなった。生成物は FID ガスクロマトグラフにより分析し、生成油収率、生成油中の炭化水素分布などを検討した。触媒劣化の状況を観察するため、触媒にピリジンを吸着させ、IR 分光法を用いる吸着種の識別により触媒の酸特性を検討した。

#### 3. 結果と考察

##### (油化特性の経時変化)

チタニア/シリカ触媒を用いて行った油化実験における生成油収率および生成油中の  $C_{18+}$  成分割合の経時変化を Fig. 1 に示す。反応時間 0~30min には油の生成はなく、30~210min において生成油が採取できた。さらに、210min 以降では生成油中に固体物質が生成していた。次に、30~210min での生成油をガスクロマトグラフで分析を行った結果、 $C_{18+}$  の成分が~90 min までは急激に増加し、それ以降はゆるやかに増加することがわかった。以上の結果から生成油収率は反応時間 60~210min で定常になるが、生成油組成は時間と共に重質化することがわかった。

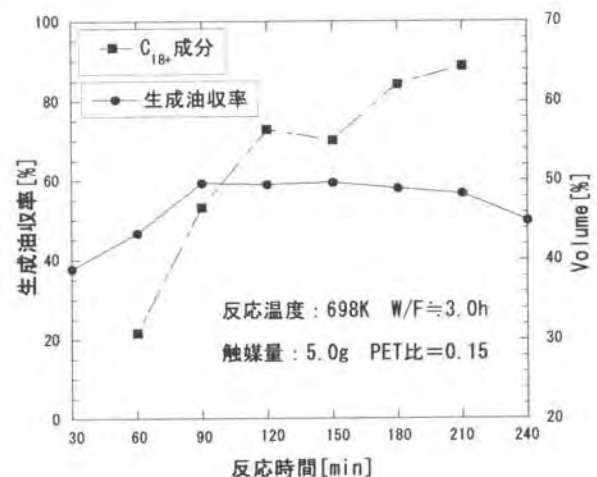


Fig. 1 生成油収, 生成油中の  $C_{18+}$  成分の経時変化

### (触媒の耐久性)

再生触媒による生成油収率の経時変化を Fig. 2 に、 $C_{18+}$ 成分比率の経時変化を Fig. 3 に示す。再生 1 回目では、0~30min おいて油の生成はなく、30~210min おいて固体物質を含まない生成油が採取できた。しかし、210min 以降は生成油中に固体物質が含まれていた。再生 2 回目では、0~30min において再生 1 回目と同じ様に油の生成はなく、30~90min まで固体物質を含まない生成油が採取できた。しかし、それ以降は生成油中に固体物質を含んでいた。以上より、再生 1 回目は 210min まで、再生 2 回目は 90min まで油化可能であることがわかる。 $C_{18+}$ 成分の割合は再生 1 回目では~60min まで急激に増加し、その後は徐々に増加した。再生 2 回目も同様の傾向を示した。これは、触媒が徐々に劣化し分解活性が低下しているためと考えられる。そこで、分解活性点と推察される酸点の特性について検討した。

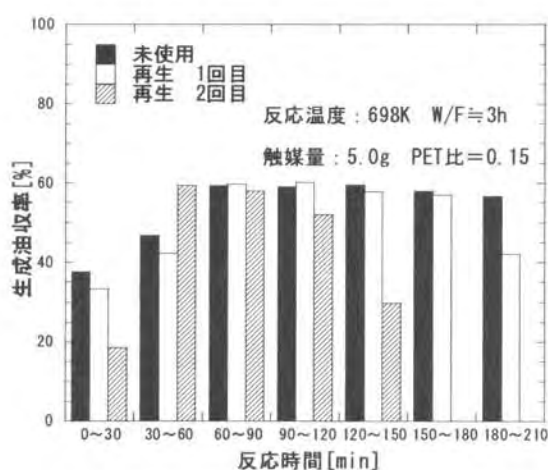


Fig. 2 未使用および再生触媒を使用したときの反応時間と生成油収率の関係

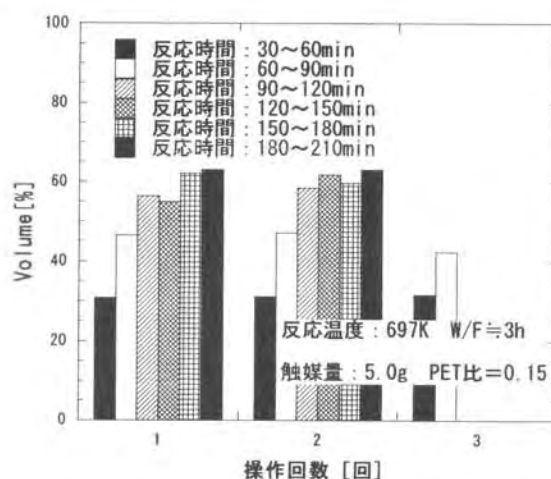


Fig. 3 未使用および再生後の触媒の使用回数と  $C_{18+}$ の成分割合の経時変化

### (酸特性)

既報<sup>1)</sup>と同様の方法で未使用および再生 2 回目の触媒上で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 に未使用および再生触媒のチタニア/シリカ触媒上に吸着させたピリジンの FT-IR スペクトルを示す。未使用および再生後の差スペクトルに変化はなく、酸点の消失がほとんどないことを確認できた。

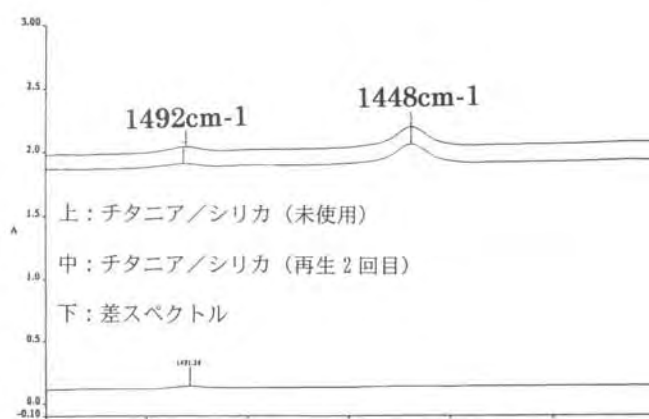


Fig. 4 未使用および再生後のチタニア/シリカ触媒の FT-IR スペクトル

### <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., 33/34, 269(1988)