

(室蘭工大) ○上道芳夫、田熊一彦

### 1. 緒言

プラスチックを循環型炭素資源として繰り返し利用するためには、廃プラスチックを石油化学原料に転換するケミカルリサイクル技術の開発が不可欠である。我々は廃プラスチックの主成分であるポリオレフィンを選択的に分解する触媒技術の開発を目指しており、既に、ガリウム触媒を用いて有用な化学原料である芳香族炭化水素を高収率で回収することに成功している<sup>1)</sup>。本報では、ホウ素シリケートを触媒とするポリオレフィンの低級オレフィンへの分解について報告する。

### 2. 実験

ポリオレフィン(LDPE、HDPE およびPP)の分解は固定床流通式反応装置を用いて400–550°C、触媒充填量0.2 g、ポリオレフィン供給速度約0.02 g/min、N<sub>2</sub>キャリアーガス流速10 ml/minの条件で行った。分解生成物の分析にはガスクロマトグラフを使用した。触媒としてプロトン型ホウ素シリケート(H-B-Si、Si/B=70)、H-ZSM-5ゼオライト(Si/Al=150)およびシリカアルミナ(SA)を550°C、空气中で3時間焼成後反応に使用した。

### 3. 結果と考察

表1は525°CでのLDPE分解生成物の収率を示している。本研究の熱分解条件下では、反応速度が小さく常温でグリース状のワックス成分が多量生成した。これに対し、触媒を使用すると分解は著しく促進され軽質成分が選択的に生成した。生成物の組成は触媒によって大きく異なり、H-B-Si触媒を用いるとC3–C5オレフィンが高収率で得られた。また、このときのパラフィン生成量は極めて少なく、低級オレフィンの選択性が高いというたいへん興味深い結果が得られた。図1はC3–C5成分の詳細な組成を示している。各成分の収率は反応温度に依存するが、525°Cで最も多く生成したのはプロピレンであり、次いでブテン、ペンテンの

表1 LDPE分解生成物の収率 (525°C)

収率 (wt%)	触 媒			(熱分解)
	H-B-Si	H-ZSM-5	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub>	0.1	0.3	0.2	tr
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	3.9	9.4	1.3	2.5
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> オレフィン	75.5	40.2	53.3	5.1
C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> パラフィン	5.2	21.9	9.7	1.7
C <sub>6</sub> +	3.0	20.8	6.8	tr
ワックス + コーク	0.2	tr	0.9	79.3

順であった。一般に、固体酸触媒による炭化水素の分解では C3-C5 成分が選択的に生成する。本研究においても、H-ZSM-5 と SA 触媒上で H-B-Si と同様に C3-C5 成分が主生成物として得られた。しかし、H-B-Si 以外の触媒ではパラフィンも相当量生成し、オレフィン選択性はそれほど高くはならなかった。H-B-Si は低級オレフィン選択性が著しく高い注目される触媒である。なお、本研究で比較触媒として用いた H-ZSM-5 の Si/Al 比は 150 であるが、低 Si/Al 比の ZSM-5 では芳香族炭化水素の収率が著しく高くなり、低級オレフィンの収率と選択性は低下する。

図 2 は LDPE に加えて HDPE, PP および LDPE と PP の 1:1 混合物を H-B-Si 上で分解したときの主生成物である C3-C5 オレフィンの収率を示している。各成分の収率はほぼ等しく、ポリオレフィン構造の差異は分解生成物の組成には影響しないことがわかった。このことは、H-B-Si 上では分解とともに骨格異性化反応が容易に進行することを示唆している。また、実用上の観点からは、廃プラスチックのポリオレフィン組成に依存しないリサイクルプロセスの設計が可能であることを意味する。

以上で述べた H-B-Si の優れた触媒特性はその固体酸性に起因すると考えられる。そこで H-B-Si の酸性質をモデル反応(2-プロパノールの脱水(175°C)とクメンの分解(250°C))に対する触媒活性で評価した。その結果を図 3 に示しているが、H-B-Si は両反応に対して最も低活性であり、酸点が少なく酸強度も低い触媒であることがわかった。したがって、他の触媒と比較して、弱い酸点が疎に存在するため単分子分解が選択的に起こり低級オレフィンの収率が高くなると考えられる。

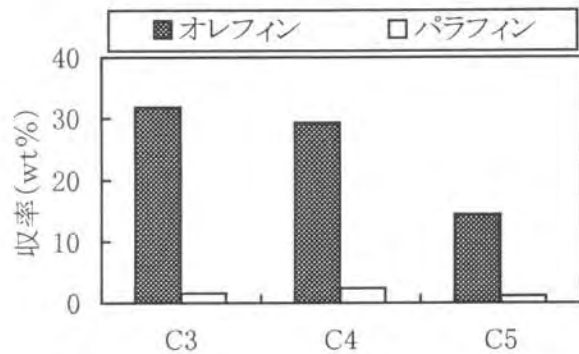


図 1 LDPEの分解におけるC3-C5成分の収率(H-B-Si, 525°C)

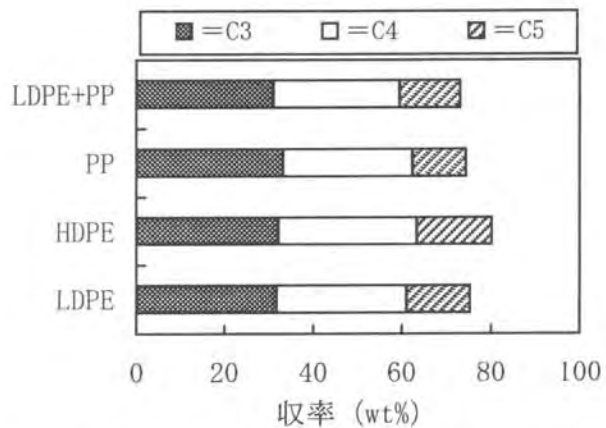


図 2 種々のポリオレフィンの分解におけるC3-C5オレフィンの収率(H-B-Si, 525°C)

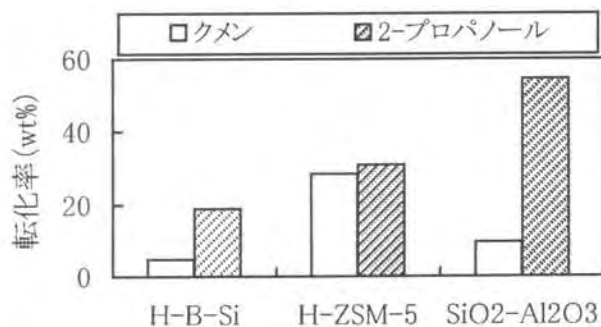


図 3 モデル反応に対する触媒の活性

1) Y. Uemichi, K. Takuma, A. Ayame, *Chem. Commun.*, 1975 (1998).