

GaAlMFI 触媒によるポリエチレンの分解—異種プラスチックの影響

Degradation of Polyethylene Using GaAlMFI Catalyst—Influence of Different Types of Plastics on Catalytic Activity

○落合 嘉美 (室蘭工大)・神田 康晴 (室蘭工大)・正 上道 芳夫 (室蘭工大)
Yoshimi Ochiai, Yasuharu Kanda and Yoshio Uemichi, Muroran Institute of Technology

Ga-containing metallocates have been employed as catalysts for degradation of low density polyethylene (LDPE) including small amounts of nylon and PVC into aromatic hydrocarbons. The catalytic activities decreased with increases in the concentrations of nylon and PVC in the plastic mixtures, suggesting that nitrogen and chlorine compounds produced from the decomposition of the plastics caused catalyst deactivation. Nevertheless, H-galloaluminosilicate (GaAlMFI) synthesized hydrothermally has been found to be a nitrogen and chlorine tolerant catalyst that shows good performance for converting LDPE into aromatics in the presence of the different types of plastics. Benzene, toluene and xylenes (BTX) accounted for most of the aromatics produced.

Key Words: LDPE, Degradation, MFI Catalyst, Nylon, PVC

1. 緒言

プラスチックを循環型炭素資源と位置づけ、石油化学原料へ分解して繰り返し利用するケミカルリサイクル技術を開発することは、石油資源の有効利用と環境対策の観点から重要なことである。プラスチックの種類は多いが、過半を占めるのはポリオレフィン（ポリエチレンとポリプロピレン）であり、そのリサイクル技術の開発は重要である。ポリオレフィンの分解では数多くの成分が生成するので、化学原料化のためには反応の選択性を高めて生成物を特定の成分へ収束させることが必要である。触媒は反応選択性の制御に有効であり、既に、ガリウムシリケートがポリオレフィンの芳香族炭化水素への分解に高活性な触媒であることが明らかにされている¹⁾。しかし、一般廃プラスチックにはポリオレフィン以外の様々な異種プラスチックが含まれている。より高性能なポリオレフィン分解触媒を開発するためには、異種プラスチックの影響に関する検討が不可欠である。

著者らは最近、低密度ポリエチレン (LDPE) の分解における微量のポリ塩化ビニル (PVC) の影響を明らかにして、耐塩素性の GaAlMFI 触媒を開発している²⁾。本研究では、Ga および Al を含む MFI 型ゼオライト触媒の LDPE 分解活性に対するナイロン 66 (Polyamide : PA) と PVC の影響について検討した。

2. 実験

LDPE 単独および PA または PVC を 0.2~1.0% 含む LDPE の分解は、10 ml/min の窒素ガス流通下で二段式反応器を用いて行った。一段目 (下段) 反応器にプラスチック試料 0.5g を充填し 455°C で熱分解を行った。そこで発生した熱分解生成物を、触媒 0.1g を充填した二段目 (上段) 反応器に導入して 525°C で接触分解を行った。触媒を用いない熱分解では二段目反応器にガラスウールを充填した。分解生成物はガス及び液状成分として回収し、組成をガスクロで分析した。

触媒として、日本化学工業製の H-ガロシリケート (GaMFI, Si/Ga=22.5) と H-ガロアルミノシリケート (GaAlMFI, Si/Ga=28, Si/Al=51)、N.E.CHEMCAT 製の H-ZSM-5 (Si/Al=15) および含浸法で Ga を 2~6% 担持した Ga/H-ZSM-5 を使用した。これらを空气中 550°C で焼成

後、反応に供した。触媒の酸性質は吸着アンモニアの昇温脱離法およびモデル反応 (クメンの脱アルキル化) に対する活性で評価した。

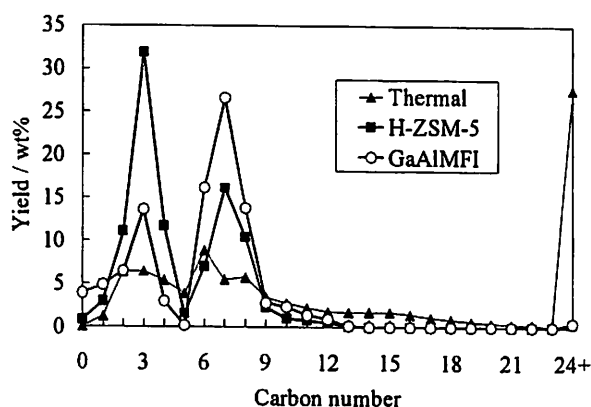


Fig. 1 Carbon number distributions of the products obtained from thermal and catalytic degradation of LDPE.

3. 結果と考察

Fig. 1 は LDPE の熱分解と、H-ZSM-5 および GaAlMFI による接触分解における生成物の炭素数分布を示している。熱分解では生成物の炭素数分布が広く、C₂₄ 以上の高炭素数成分が多量に生成した。熱分解の主生成物は直鎖状炭化水素であり、芳香族炭化水素はほとんど生成しなかった。これに対して、触媒を用いると LDPE の分解は促進され、C₁₃ 以下の成分のみが検出された。H-ZSM-5 では分解の促進が顕著で、ガス成分、とくに C₃ 成分が多く生成した。GaAlMFI は分解を促進するにもかかわらず、ガス成分の生成は少なく、液体成分が選択的に生成する特異的な分布が得られた。

GaAlMFI の触媒特性をより明確にするため、Fig. 2 では LDPE の分解生成物の組成を炭素数成分ごとにパラフィン、オレフィン、芳香族に分類して示している。C₃ 以上の脂肪族炭化水素はほとんど生成せず、液体生成物は芳香族炭化水素のみから成り、その収率は約 60% に達した。とくに C₆~C₈ 成分の収率が高いことからわかるように、石油化学原料として有用なベンゼン、トルエン、キシレン (総称して BTX) は全芳香族の 85~90% を占めた。ガス成分はパラフ

インが多くオレフィンが少なかった。この結果は、分解反応で生成した低級オレフィンが重合環化などの二次的反応によって芳香族炭化水素へ転化したことによるものである。このようなGaAIMFIの高い芳香族選択性は、LDPEの分解を促進する強酸点が多いことに加えて、脱水素環化反応の活性点となるGaが高分散していることに起因すると推測される。

なお、GaMFI および Ga/H-ZSM-5 による LDPE 分解生成物の炭素数分布と組成も Figs. 1 および 2 に示した GaAIMFI の場合と同様であった。

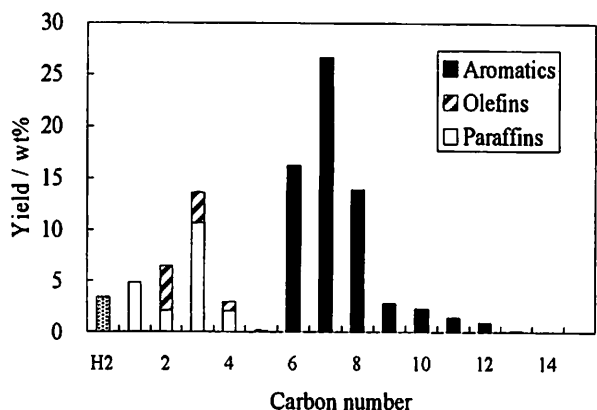


Fig. 2 Composition of each carbon number fraction obtained from LDPE degradation over GaAIMFI.

次に、LDPE に微量の PA を添加して触媒活性への影響を検討した。Fig. 3 は GaAIMFI 触媒を用いて PA を 0.2、0.5 および 1.0% 含む LDPE を分解したときの生成物の収率を示している。PA の濃度が増加するにつれて、液体および水素の収率が低下し、その他の成分の収率は増加した。これは PA の熱分解生成物によって触媒が被毒され、芳香族化活性が低下したためである。環化されない中間体は分解され、ガス成分の収率が増加したと考えられる。このような結果は、触媒の分解活性点よりも脱水素環化活性点がより大きく PA の影響を受けたことを示唆している。

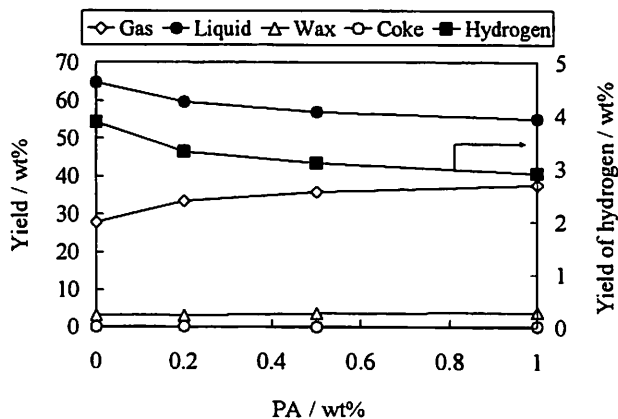


Fig. 3 Influence of PA concentration on the yield of products obtained from degradation of PA/LDPE over GaAIMFI.

Fig. 4 は芳香族の収率に対する PA の影響を各触媒間で比較したものである。いずれの触媒でも、PA の濃度が高くなると芳香族収率は低下した。低下率の序列は H-ZSM-5 ≒ GaMFI > Ga(2)/H-ZSM-5 > GaAIMFI となり、検討した触

媒の中では GaAIMFI が最も高活性で、かつ、PA の影響を受けにくい触媒であった。

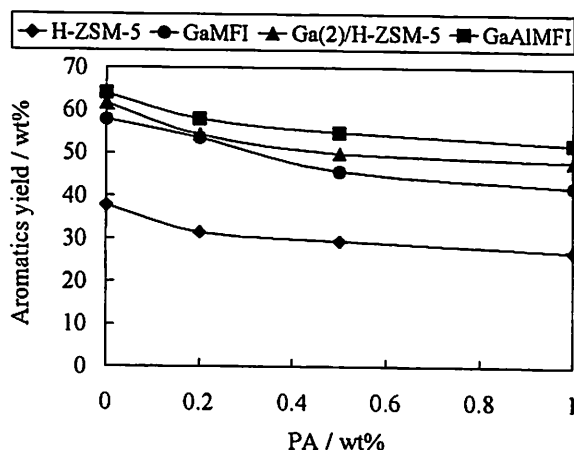


Fig. 4 Influence of PA concentration on the yield of aromatics obtained from degradation of PA/LDPE over various catalysts.

次に PA の影響を PVC と比較した結果を Fig. 5 に示している。PVC も触媒の環化活性を低下させるが、低下率は GaMFI > Ga(2)/H-ZSM-5 > GaAIMFI ≒ H-ZSM-5 の順となり、H-ZSM-5 と GaAIMFI は PVC に耐性を示す触媒であった。H-ZSM-5 に対する PA と PVC の影響の度合いが異なるのは、それぞれのプラスチックの作用が異なることを示唆している。GaAIMFI は PVC と PA の存在下でも比較的高い活性を示し、耐塩素性、耐窒素性を有する触媒であった。

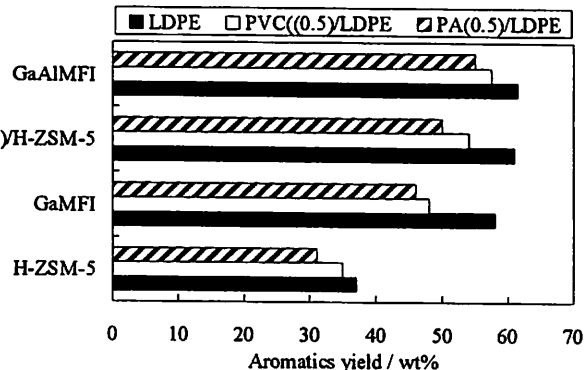


Fig. 5 Yield of aromatics obtained from degradation of LDPE, PVC (0.5) /LDPE and PA (0.5)/LDPE

4. 結言

GaAIMFI は LDPE の分解による芳香族炭化水素の回収に高活性な触媒で、液体成分は芳香族成分のみから成り、高い芳香族および BTX 収率が得られた。

PA と PVC は触媒の活性を低下させるが、その度合いは前者の方が大きかった。種々の Ga 触媒の中で、GaAIMFI は異種プラスチック存在下でも高い活性を示した。微量の異種プラスチックを許容する分解触媒の開発は、廃プラスチックの選別前処理工程の負荷を軽減することにつながる と期待される。

引用文献

- 1) 上道芳夫、他、触媒、50, 283 (2008).
- 2) A. Seino et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 52, 70 (2009).