

タンデムμリアクター GC/MSを用いたCaO触媒によるPET熱分解における芳香族炭化水素の選択性

[背景] 廃プラスチックの熱分解は、有用な化学原料や燃料を得るために、様々な触媒と組み合わせられて行われることが多い。しかし、ポリエチレンテレフタレート(PET)の熱分解では、高沸点のテレフタル酸(TPA、沸点約400 °C)が大量に生成し、配管の腐食や詰まりの原因となる。リサイクルシステムにおけるTPAの生成を回避するためのPETリサイクルプロトコルとして、酸化カルシウム(CaO)触媒を使用してTPAの生成を抑制し、ベンゼンに富む芳香族油を得る方法が開発されている。本報では、タンデムマイクロ(μ)リアクター GC/MS(TR-GC/MS)システム(Fig. 1)を用いて、強塩基性CaO触媒と弱塩基性CaO触媒を用い、芳香族炭化水素生成に及ぼすCaOの塩基性の影響を調べた。

[実験] CaCO₃を窒素雰囲気下900 °Cまたは1110 °Cで焼成し、粒径0.3~1.0 mmに粉砕した塩基度の異なるCaO試料を用いた。すべての実験にTR-GC/MSシステム(Fig. 1)を使用した。PET(1 mg)をヘリウム気流下、1st 反応炉で450 °Cで熱分解し、2nd 反応炉に流入した熱分解物を700 °CでCaO(5.8 mg)と触媒反応させた。生成物は、分離カラムの先端に設置した冷却トラップを用いて-196 °Cで捕捉した。その後、生成物をGC/MSで分離・検出した。

[結果] Fig. 2 に示すように、強塩基性 CaO₉₀₀ (900 °C) の存在下では、ベンゼンに富む芳香族化合物が選択的に生成された。CaO₁₁₁₀ の存在下では、安息香酸ビニル、安息香酸、ベンゾフェノンなどの含酸素化合物が大幅に増加した。3、4、6 などの脱酸素化合物も検出されたが、その選択性は CaO₉₀₀ の場合よりも低かった。

したがって、CaO の塩基性は生成物の分布に強く影響した。塩基性の高い CaO は芳香族炭化水素を選択的に生成したが、弱塩基性の CaO はアルデヒドとケトンの生成を促進した。CaO を繰り返し使用すると、酸素含有化合物の生成が促進された(10 回の繰り返しで 65 %)。SEM 分析により、CaO は繰り返し使用すると焼結し、その塩基性が低下することが分かった。この様に、本研究により、反応選択性はCaOの劣化とCaOの塩基性に強く影響されることが示された。

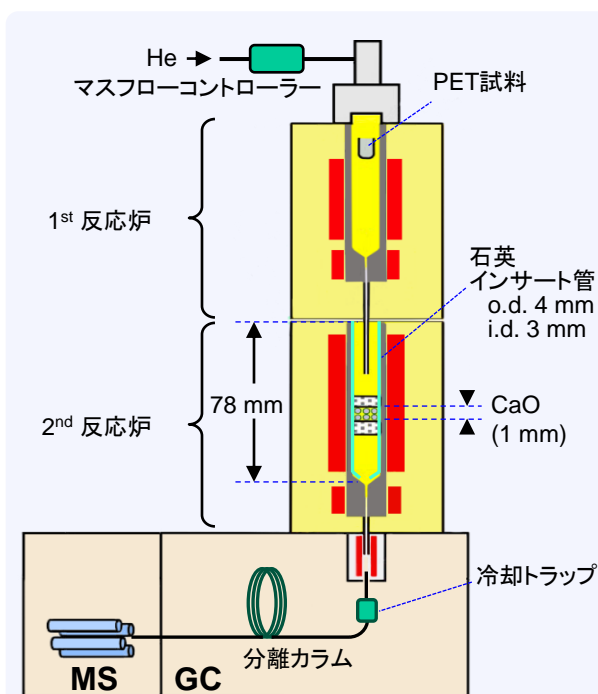


Fig. 1. タンデムμリアクター-GC/MS システム.

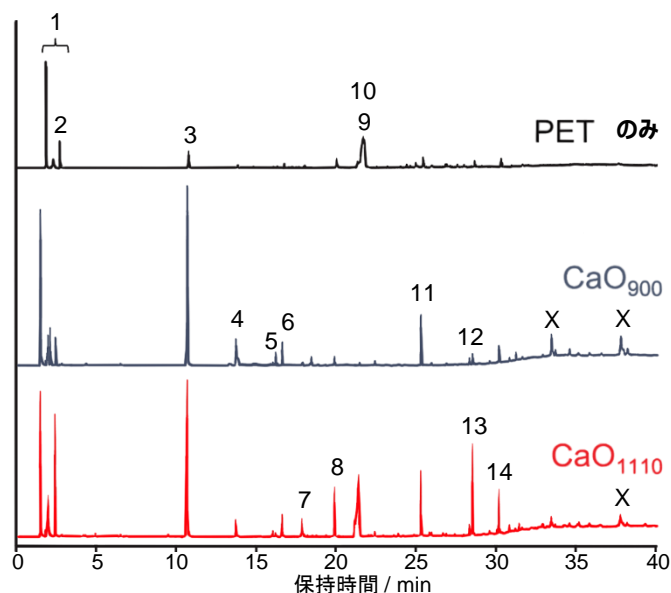


Fig. 2. 無触媒または塩基度を変えたCaO触媒上で得られたPETの熱分解物のGC/MSスペクトル.

GC オープン温度: 40 °C (5 min 保持) - 10 °C/min - 300 °C (10 min 保持).

1: CO₂, メタン, C₁-C₄ 炭化水素, 2: アセトアルデヒド, 3: ベンゼン, 4: トルエン, 5: アセチルベンゼン, 6: スチレン, 7: ベンズアルデヒド, 8: アセトフェン, 9: 安息香酸ビニル, 10: 安息香酸, 11: ビフェニル, 12: フルオレニレン, 13: ベンゾフェノン, 14: フルオレン, x: カラムブリード.

Ref.: S. Kumagai, et al., Chem. Eng. J. 332 (2018) 169-173.

Keywords : CaO 触媒, PET, 芳香族炭化水素, 選択性

使用製品 : タンデム μリアクター, マイクロジェット・クライオトラップ

応用分野 : 廃プラスチック変換, 触媒スクリーニング

関連テクニカルノート : RXA-003

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
www.frontier-lab.com/jp