

平成 30 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2015～2017
 課題番号：15K05581
 研究課題名(和文) Degradation of polyolefins at moderate temperatures employing a aluminum-titanium catalyst system
 研究課題名(英文) Degradation of polyolefins at moderate temperatures employing a aluminum-titanium catalyst system
 研究代表者
 Grause Guido (Grause, Guido)
 東北大学・環境科学研究科・准教授
 研究者番号：60570017
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：原料リサイクルでは触媒が反応温度を低下させ、生成物スペクトルを制御することができる。この研究では、単量体回収の向上のためにチーグラー・ナッタ触媒系を用いてポリエチレン(PE)を分解した。触媒は活性アルミナ上にTiCl₄を含んで、PEと混合し、種々の方法で分解させた。熱重量分析およびPyro-MSによる調査はTiCl₄を用いてPEの熱分解温度を70℃低下した。Pyro-MSおよび石英ガラス反応器での実験はアルカンおよびアルケンが存在を示したが、ジエンは存在しなかった。450℃ではPEに典型的な三重項生成物構造は観察されなかった。主な障害は触媒の急速な失活であった。

研究成果の概要(英文)：The vast amount of plastic materials used for packaging requires sophisticated solutions for recycling. Especially for polyolefins, feedstock recycling is a viable option. Catalysts can reduce the reaction temperature and control the product spectrum. In this research, polyethylene (PE) was degraded using a Ziegler-Natta catalyst system for the enhancement of monomer recovery. The catalyst consisted of TiCl₄ on activated alumina. The catalyst was mixed with PE and the degradation was investigated by various methods. Investigation by thermogravimetry (TGA) and pyrolysis coupled with mass-spectroscopy (Pyro-MS) showed a significant reduction of the degradation temperature from 470 °C for sole PE to 400 °C in the presence of TiCl₄. Pyro-MS and experiments in a quartz glass reactor showed the presence of alkanes and alkenes, but the absence of dienes. At 450 °C, the triplet product structure typical for PE was not observed. Main obstacle was the rapid deactivation of the catalyst.

研究分野：プラスチックリサイクル

キーワード：ポリオレフィン チタニウム ジルコニウム 熱分解 チーグラー・ナッタ触媒

1. 研究開始当初の背景

パッケージングに使用される膨大な量のプラスチック材料にはリサイクルのための洗練されたソリューションが必要である。特にポリオレフィンの場合には原料リサイクルが実行可能な選択肢である。触媒は反応温度を低下させ、生成物スペクトルを制御することができる。現在の研究はゼオライト触媒に焦点を当て、この研究ではチーグラ-ナッタ触媒をポリエチレンの分解に使用する予定である。チーグラ-ナッタ触媒はポリオレフィンの重合に一般に使用されている。平衡反応を仮定すると、逆反応のためにチーグラ-ナッタ触媒を利用する可能性が開かれる。チーグラ-ナッタ重合は適度な温度および高圧で行われるので、分解はより高い温度および低い圧力で触媒され得る。反応は特定の反応機構(図1)によって起こるため、増加したエテン収率が期待を得る可能性である。しかしながら、高い温度および水分による触媒の失活は懸念の理由である。

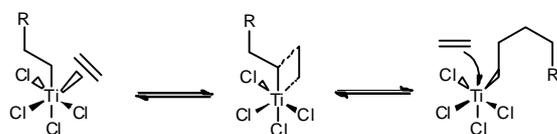


図1 チーグラ-ナッタ反応機構

2. 研究の目的

この研究の目的はポリマーの分解に必要な高温に耐える触媒系を見出すことである。250以上の温度で平衡がモノマー側にシフトすることが予想された。したがって、熱重量分析(TGA)と熱分解-MS(質量分析)および石英ガラス反応器を使用した実験を300~600で実施した。古典的なチーグラ-ナッタ触媒および触媒としてTiO₄と助触媒として活性化されたAl₂O₃からなる触媒を使用して、分解をモニターし、分解生成物を同定した。

3. 研究の方法

(1) 解重合実験には3つの異なる触媒を用いた。Ahmadjoらの手順に従って、AlCl₃、Si(CH₃)(OC₂H₅)₃、Mg(C₄H₉)ClおよびTiCl₄から1つの触媒(ZN1)を調製した(Iran. Polym. J. 2007, 16, 31-37)。グローブボックス中で触媒(10wt%)をポリエチレン(PE)(Sigma-Aldrich、Mw = 4000g mol⁻¹)と混合した。第2触媒はUmareら(J. Appl. Polym. Sci. 2007, 104, 1531-1539)の方法に従ってチタン 2,2'-ピフェノラートジイソプロパノラート(ZN2)を調製した。共触媒としてメチルアルミノキサンと共に使用した。触媒をMAO溶液(重量比9:1MO:ZN2)に溶解し、9mgのPEに添加して、90:9:1のPE:MAO:ZN2重量比を得た。第3の触媒は(ZN3)トルエン(10wt%)中のTiCl₄の溶液であった。10μLの触媒を10mgのPEと活性化Al₂O₃(1:1)との混合物に加えた。

(2) ZN1およびZN2の存在下および非存在下で熱分解を実施するためにSeiko TG/DTA6200 TGAシステムをHewlett Packard HP5973に連結した。実験は、10K min⁻¹の加熱速度を用いて室温と600との間で行った。ZN3を用いた実験にはTGAシステムのみを使用し、トルエンの蒸発のために温度を100で30分間維持した。

ZN3のPyro-MS実験における挙動の解析、および未知成分キャラクタリゼーションはガスクロマトグラフィー(GC/MS)およびオートショットサンプラーにより調査した。ガスクロマトグラフィーにはGCにAgilent社製7850A、MSにAgilent社製5975Cを使用した。マルチショットパイロライザーにはEGA/PY-3030Dを使用した。PEと酸化アルミナの混合物を1mgサンプルホルダーに入れ、オートショットサンプラーに内部にセットした。He流入状態でオートショットサンプラー上部のセプタムよりシリンジを用いて触媒溶液20μLをオートショットサンプラー内に注入し、それと同時に実験を開始した。TGAの通りに温度プログラムを利用した。石英ガラス反応器(図2)を利用した実験では試料をサンプルホルダーに充填し重量を測定後管内上部に設置し、二つある電気炉のうち電気炉1を100、電気炉2を450に設定した。電気炉が設定した温度に達した後、ゴム栓についたシリンジを通じて試料ホルダー内に触媒を加え試料ホルダーを100に設定した加熱部分に移動し、トルエンがすべて気化したそれから450部分に移動させて、所定の時間30分反応させた。気体と固体の生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

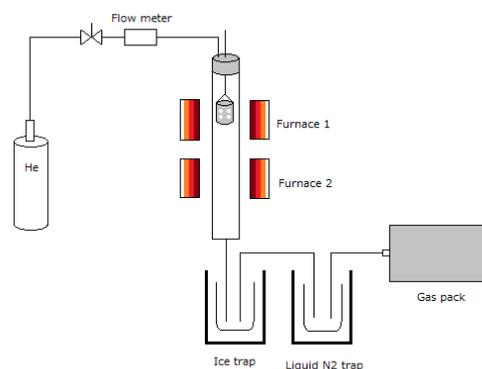


図2 石英ガラス反応器

4. 研究成果

(1) PEの熱分解

触媒の非存在下でのPEの分解は365から始まり、476でDTG最大に達し、487で終了した(図3a)。TG-MSによって観察されたフラグメントピークはm/z = 26(C₂H₂)~約250の範囲であった。オレフィン(C_nH_{n-1})およびパラフィン(C_nH_{n+1})に由来するイオンカウントの最大値は471~479C(図3b)。最も強い出現を有する断片は同

様の強度を有し、 $m/z = 55, 41, 43, 57, 69, 71, 93, 97$ および 85 の順で観察され、オレフィンおよびパラフィンの存在を示している。200 付近で、低分子量パラフィンの揮発が観察された。これらは PE の分解生成物ではなく、重合度の低い PE ユニットであった。

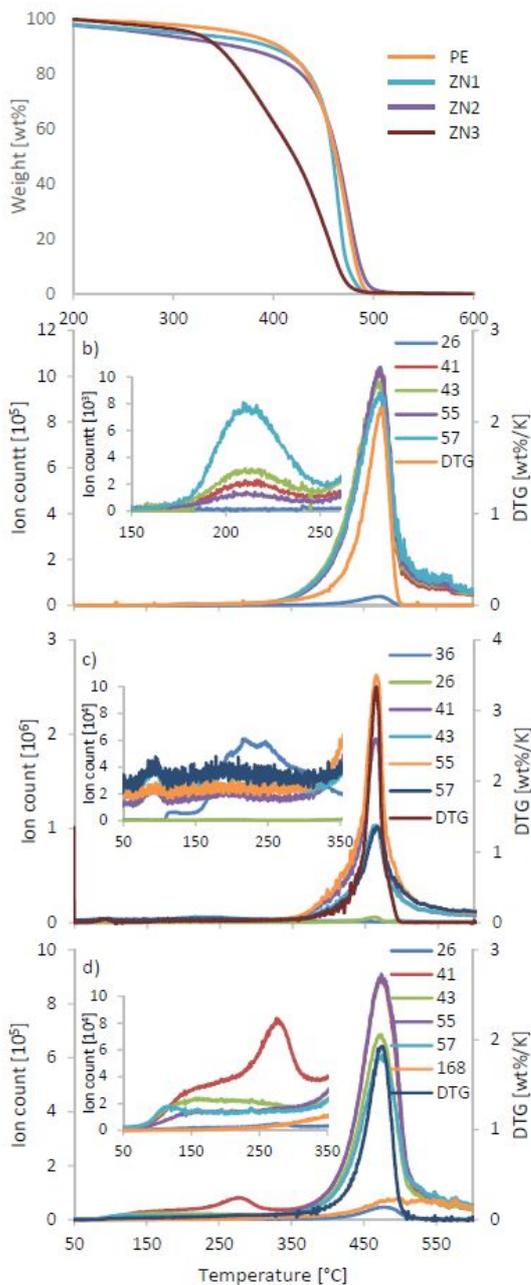


図3 PEの熱分解：a) TGA、b) PEのみ、c) PEとZN1、d) PEとZN2。

ZN1の添加は分解温度を有意に低下させた。PE分解は304 (図3a)から始まり、触媒の非存在下よりも60近く低かった。DTGの最大値および劣化の終点はそれぞれ465および480で生じた。半値全幅 (FWHM) は19Kであり、触媒なし (36K)で観察されたFWHMの半分のみであった。これは、PEの分解がより低い温度およびより小さな温度範囲で起こったことを意味する。触媒の分解は約110でHClの発生から始まり (図

3c) 220で最大に達した。脂肪族化合物は測定の開始から安定したバックグラウンドとして観察され、触媒が低温で低分子量PEオリゴマーの揮発を促進することを示唆している。分解は390付近で始まり、ピーク最大値は触媒なしのPEより約15低くなった。断片の出現は、 $m/z = 55, 69, 41, 43, 57, 83$ の順に減少した。オレフィンからのフラグメント ($m/z = 41, 55, 69, 83$)は温度の上昇と共により頻繁になり、パラフィンは減少した。PEの分解が始まる前に触媒ZN1が既に破壊されていると推定することができる。しかし、Si、Al、Mg、およびTiの酸化物からなる触媒劣化による残留無機材料も同様に触媒活性を示す可能性がある。

ZN2とMAOの添加はDTG最高温度 (475)と最終温度 (492)が無触媒熱時に観察されたものに匹敵するが、PE分解が始まる温度を273 (図3a)PEの分解が起こり、広いDTGピーク (FWHM = 47K)が生じる。触媒劣化はTG-MSによって観察された (図3d)。脂肪族フラグメントの上昇レベルは100付近で観察され、炭化水素化合物の一定の流れを示している。最初の段階の後、必須のフラグメントはすべて474でイオンカウントの最大値に達しました。フラグメント強度は $m/z = 55, 41, 43, 57, 71, 83, 29$ および27の順に低下し、オレフィンへの分解がわずかに優先されたことが示された。

次は Al_2O_3 および $TiCl_4$ を含んでいるZN3の触媒を使用した (図3a)。TGAを利用すると Al_2O_3 の存在下では熱分解がより高温にシフトし、残留物は1%から10%に増加した。 Al_2O_3 がポリエチレンに対して安定化効果を有する影響は Al_2O_3 細孔中で起こるケージ効果によって説明されると仮定することができる。熱分解生成物は細孔中に保持されるので、二次反応は追加のチャーの形成を引き起こす。 $TiCl_4$ を添加すると2つの分解ステップが観察された。第1ステップは約320で開始し、触媒の効率を実証した。このステップは触媒の失活と共に約400で終了した。残りのポリエチレンは熱分解された。チーグラー・ナッタ触媒反応から炭化水素鎖が結合される前に1つの塩素原子が $TiCl_4$ から助触媒に移動することが必要ということが知られている。 Al_2O_3 の多孔質構造は $TiCl_4$ の配位に使用できる活性中心がいっぱいである。この触媒系は400までの温度でのポリエチレンの熱分解を可能にする。1つの欠点は水に対する高い感度である。

石英ガラスの反応器を利用すると残留物が全体の44%を占めており (図4)、これは試料内にあったアルミナの重量とほぼ一致する。このことから試料内のポリエチレンはほぼすべて熱分解の反応をしていることが分かる。また液体生成物が42%と大きい割合を占めていることがわかる。これは液体生成物の重量割合を実験前および実験後のコンデンサおよびレシーバーの重量差から求めてい

るため、重量を測る際の誤差や液体生成物以外の物質を同時に測定してしまったために、実際の値とは少し違う値を示しているかと考えられる。未知成分が全体の12%を占めている。これには標準ガスに含まれていなかったため定量することができなかった、炭素数の5から7までの気体の炭化水素が含まれているのではないかと考えられる。

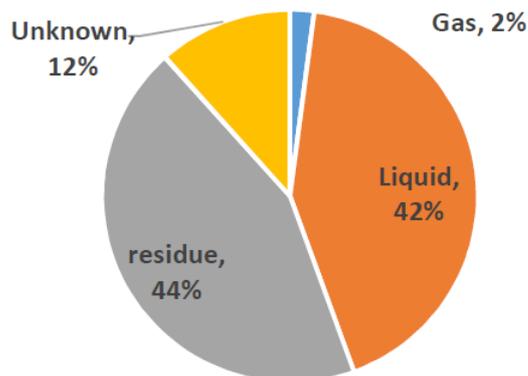


図4 石英ガラス反応器の生成物
図5に液体生成物のクロマトグラフデータの一部を示す。この図を見てみると、炭素数の少ない物質のほうがピークが小さいことがわかる。このことからポリエチレンの熱分解によって得られた液体生成物では炭素数の少ない物質のほうが多く存在することが分かる。

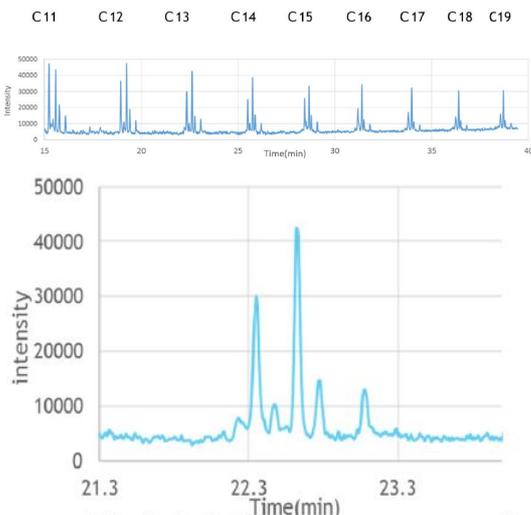


図5 液体のクロマトグラム
次にC₁₃のグループのピークを拡大化したものを図5に示す。この図を見るとひとつのグループに4つのピークが存在していることが確認できる。このピークを調べてみたところ、1つ目、3つ目、4つ目のピークがオレフィン、2つ目のピークがアルカンであることが分かった。触媒を利用せずに熱分解を行った際に得られた液体生成物のピークは3つであり、小さいほうからアルキン、オレフィン、アルカンとなる。このことと比べると、触媒を加えることでアルキンが減りオレフィンの生成物が増えたことがわかる。これは気体生成物割合から得られた結果と一致する。次に表

3.7に得られた液体生成物、成分割合をしめす。このデータより液体生成物の成分の割合はアルカン：50%、オレフィン 50%であることが分かった。

活性アルミナと TiCl₄ を含んでいる系は300 以上の間で触媒活性であることが判明した。しかし、触媒は水分および高温によって急速に失活する。ジルコニウムおよびハフニウム触媒はこのタイプの反応に適しているかもしれない。

(2) 資源管理システム

ますます上昇する廃棄物の量をリサイクルするだけでは不十分なので、次世代の自然資源を利用できるような資源管理システムについて考える必要である。したがって、エコポイントと呼ばれる概念が生態通貨として機能するように開発された。このコンセプトでは商品生産に必要な資源を購入するために毎月皆 1000 エコポイントを取得している。エコポイントは商人や製造業者を通して資源生産者に渡され、エコポイントを放出権者に鉱業料として返還する(図6)、使用されていないエコポイントは個人間で取引することができる。使用される資源の量は放出されるエコポイントの数によって制限されている。この概念で考慮される資源は化石燃料とか土地利用とか木材とか魚および金属や塩などの非生物的資源である。リストを表1に示す。

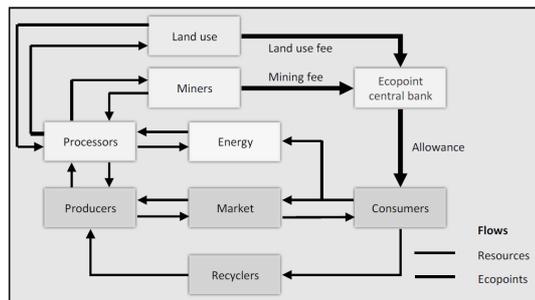


図6 エコポイントと資源の流れ

表1 資源の値段

| Resource | EP/unit | Unit |
|---------------------|---------|--------------------|
| Biotic | | |
| Intensive used land | 0.3509 | m ² -yr |
| Wood | 1070 | m ³ |
| Pasture | 0.06070 | m ² -yr |
| Fish | 6.187 | kg |
| Fossil fuel | | |
| Coal | 3.690 | kg |
| Oil | 4.413 | L |
| Gas | 3.881 | m ³ |
| Abiotic | | |
| Aluminium | 1.299 | kg |
| Antimony | 18.24 | kg |
| Arsenic | 205.2 | kg |
| Barite | 0.7237 | kg |
| Beryllium | 2.770 | kg |
| Boron | 0.7268 | kg |

| | | |
|------------------------------|----------|----------------|
| Cadmium | 2507 | kg |
| Chromium | 2.137 | kg |
| Cobalt | 4.255 | kg |
| Copper | 10.62 | kg |
| Gallium | 36.11 | kg |
| Gold | 106700 | kg |
| Helium | 35.85 | m ³ |
| Indium | 11220 | kg |
| Iodine | 0.01729 | kg |
| Iron | 0.1226 | kg |
| Lead | 5.150 | kg |
| Lithium | 7.295 | kg |
| Magnesite | 0.01986 | kg |
| Manganese | 0.2879 | kg |
| Mercury | 2.558 | kg |
| Molybdenum | 99.22 | kg |
| Nickel | 8.105 | kg |
| Perlite | 0.009965 | kg |
| Phosphate | 0.3368 | kg |
| Platinum metals | 10910 | kg |
| Potash (as K ₂ O) | 0.1641 | kg |
| Rare earth metals | 0.06944 | kg |
| Rhenium | 40.05 | kg |
| Scandium | 1059 | kg |
| Selenium | 1710 | kg |
| Silver | 20210 | kg |
| Strontium | 0.7675 | kg |
| Tantalum | 2462 | kg |
| Tellurium | 22800 | kg |
| Thallium | 241.4 | kg |
| Tin | 25.30 | kg |
| TiO ₂ | 1.985 | kg |
| Tungsten | 17.084 | kg |
| Uranium | 22.40 | kg |
| Vanadium | 2.134 | kg |
| Yttrium | 5.744 | kg |
| Zinc | 5.932 | kg |
| Zirconium | 16.20 | kg |

異なる資源からの PE の生産が一例として示されている。ブラジルの化石燃料から 1kg の PE を生産するには 13.2 エコポイントが必要であり、サトウキビからの生産はわずか 2.2 である。PE がインドのサトウキビから生産される場合、7.4 エコポイントが必要である。その違いは化石燃料の使用の変化を反映している。インドにおける電力と熱に対する石炭の電力依存はエコポイント需要を増加させる。エコポイントの推定値 0.06 US \$ で、サトウキビをベースにしたブラジルの PE は、インドと化石燃料ベースの PE より 0.31 米ドル安い 0.66 米ドルである。

化石燃料を放棄するということは他の資源を開発しなければならないことを意味する。世界はボトルネックとしての炭素を用いた食糧 - エネルギー - 化学物質 - 自然生息地のつながりに直面している。業界に十分な炭素を供給するためにバイオマスが選択肢

になる可能性である。しかし、これは食糧生産と自然生息地に圧力をかける。資源の使用を制限し、個人に選択権を与えることによって、両方が保護される。ギャップを埋めるためにリサイクルを使うことができる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

① Guido Grause, Resource control by introducing an environmental currency, SUM 2018 – Fourth Symposium on Urban Mining and Circular Economy, May 21st, 2018, Bergamo, Italy.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

グラウゼ ギド (GRAUSE, Guido)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号 : 60570017