

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究 C
研究期間：2007～2008
課題番号：19510078
研究課題名（和文） 耐塩素性分解触媒の開発による廃プラスチックの石油化学原料化
リサイクル技術の高度化
研究課題名（英文） Development of Chlorine Tolerant Degradation Catalyst for
Converting Waste Plastics into Petrochemicals
研究代表者
上道 芳夫 (UEMICHI YOSHIO)
室蘭工業大学・工学部・教授
研究者番号：90168659

研究成果の概要： 触媒を用いてポリオレフィン系廃プラスチックを石油化学原料へ分解するケミカルリサイクル技術の開発において、ポリ塩化ビニル（塩ビ）対策は重要な課題の一つである。本研究では、塩ビ存在下でも機能する分解触媒の開発について検討し、ガロアルミノシリケートが塩ビを含むポリエチレンの芳香族炭化水素への転換に高活性な触媒であることを明らかにした。この耐塩素性触媒の開発によって、選別工程を簡素化し微量の塩ビを許容するリサイクルプロセスの構築が可能になった。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：廃プラスチック、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化水素、リサイクル、ガリウム触媒、芳香族炭化水素、BTX

1. 研究開始当初の背景

プラスチックは石油を原料とする化学製品である。資源および環境問題と関連して、プラスチックを循環型炭化水素資源と見なして繰り返し利用するリサイクル技術確立することは重要である。そのためには廃プラスチックからモノマーや石油化学原料を高効率で回収する精密分解技術の開発が不可欠である。とくに、廃プラスチックの過半を占めるポリオレフィン（ポリエチレン（PE）とポリプロピレン（PP））に関する技術開発が重要である。ポリオレフィンの分解反応性

を制御するためには、触媒を利用する方法が有効であり、これまで、ポリオレフィンから芳香族炭化水素や低級オレフィンの有用成分を選択的に回収することが可能な高活性触媒が幾つか見出されている。

しかし、プラスチックリサイクル技術開発にはポリ塩化ビニル（PVC）対策という大きな課題がある。本来、石油系資源は塩素を含まず、その消費過程において塩素対策は不要であった。したがって、触媒の耐塩素性に関する研究はこれまでほとんど行われていないが、廃プラスチックの石油化学原料化では

耐塩素性が重要な要素技術である。

触媒分解技術に限らず、プラスチックリサイクル技術の多くは耐塩素性に乏しく PVC の高度除去を前提とし、このことがリサイクルを進める大きな障害となっている。触媒を利用する廃プラスチックの石油化学原料化において、触媒に耐塩素性を賦与することができれば、PVC を除去する前処理工程や塩素吸収工程は簡素化されプロセスの大幅な改善が期待される。

2. 研究の目的

ガリウムシリケートは PVC を含まない産業系廃プラスチックの芳香族炭化水素への転換に有効な触媒であり、石油化学基礎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）が高収率で得られる。しかし、一般廃プラスチックのように PVC を含む場合は、触媒活性が低下する傾向が見られた。

触媒の改良について予備的な検討を行ったところ、Al を含む触媒系で塩素の影響を抑制できる可能性があることがわかった。そこで本研究では、ガリウムシリケートへの Al 添加による耐塩素性プラスチック分解触媒の開発と、新触媒を用いる PVC 含有ポリオレフィンの芳香族炭化水素への高効率変換プロセスを確立することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 使用した触媒は、ガリウムシリケート (GaMFI ; Si/Ga=22.5)、ガロアルミノシリケート (GaAlMFI ; Si/Ga=28, Si/Al=51) および H-ZSM-5 (Si/Al=15) である。さらに、含浸法で調製した Al_2O_3 /GaMFI も使用した。これらの触媒の結晶構造は X 線回折法によって検討し、さらに酸性質はアンモニア昇温脱離法 (NH_3 -TPD) とクメン脱アルキル化反応に対する活性で評価した。いずれの触媒も $550^\circ C$ 、空气中で 3 時間焼成後に使用した。

(2) プラスチック (PVC (0~1.0wt%) / PE) の分解はバッチ式反応装置を用いて窒素気流中に行った。試料を $455^\circ C$ で熱分解し、その気化成分 (熱分解生成物) を $525^\circ C$ の触媒層に導いてさらに接触分解を行った。分解生成物はガスクロマトグラフを用いて分析し、BTX の収率により触媒の耐塩素性を評価した。

4. 研究成果

(1) 種々の触媒による PVC/PE の分解における芳香族炭化水素の収率を図 1 に示している。PE の熱分解では芳香族炭化水素はほとんど生成しなかったが、GaMFI 触媒を用いると PE から BTX を主成分とする芳香族炭化水素が高収率 (58.5%) で得られた。し

かし、PVC を含む PE の分解では、PVC 含有量の増加につれて芳香族収率が低下した。これは PVC から発生する塩化水素によって触媒が失活したことを示している。一方、H-ZSM-5 触媒の芳香族化活性は Ga 触媒ほど高くはなかったが、PVC 存在下での活性低下は小さかった。

以上の結果から、Ga は高い環化活性を発現するための必須元素であり、Al は耐塩素性を賦与する有効な触媒成分であることが示唆された。そこで、両元素を含む触媒として GaAlMFI と Al_2O_3 /GaMFI を調製し、PE および PVC/PE の反応を行った。水熱合成法で調製した GaAlMFI は GaMFI よりも高活性で、かつ、PVC 存在下でも高い芳香族化活性を示した。一方、 Al_2O_3 /GaMFI の活性は GaMFI のそれと同程度であり、耐塩素性の改善は認められなかった。したがって、耐塩素性の発現には、単に Al を添加するのではなく、シリケート骨格に Al を導入することが必要なことが明らかになった。

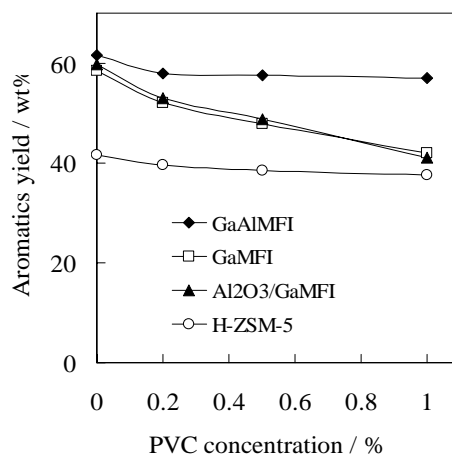


図 1 PVC/PE の接触分解における芳香族収率に対する PVC の影響

(2) 図 2 は GaMFI 触媒による PE の分解生成物の炭素数分布を示している。ここでは生成物を炭素数ごとにパラフィン、オレフィン、芳香族に分類した。Ga 触媒を使用すると分解は著しく促進され、 C_{15} 以下の軽質成分が選択的に生成した。 C_6 以上の脂肪族炭化水素はほとんど生成せず、液体生成物は主に芳香族炭化水素から成っていた。とくに炭素数 6~8 成分、すなわち、BTX が高収率で得られた。芳香族生成に伴って水素も生成した。重量基準の水素収率は 3% 強であるが、ガス成分中の水素濃度は約 70vol% であった。同様の結果は GaAlMFI でも得られた。

表 1 は、GaMFI および GaAlMFI 触媒に

よる PE と PVC(1%)/PE の分解における生成物の組成を示している。PE よりも PVC/PE の反応においてより多くのガス成分が生成し、液体と水素の収率は低下する傾向が見られた。しかし、GaMFI に比べて、GaAlMFI での PVC の影響は小さく、1%PVC を含む場合でも芳香族収率は 57% と高い値であった。

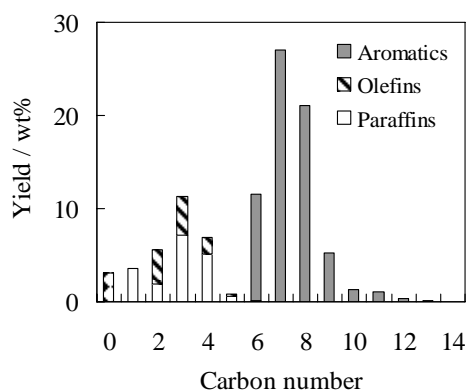


図 2 PE の接触分解生成物の炭素数分布

表 1 PE および PVC/PE の接触分解における生成物の組成

| Catalyst PVC / wt% | GaMFI | | GaAlMFI | |
|---------------------------------------|-------|------|---------|------|
| | 0 | 1.0 | 0 | 1.0 |
| Yield / wt% feed | | | | |
| H ₂ | 3.3 | 2.5 | 3.4 | 3.0 |
| Gas (C ₁ -C ₄) | 30.3 | 38.6 | 29.6 | 32.1 |
| Liquid | 63.0 | 51.2 | 63.6 | 59.2 |
| Aromatics | 58.5 | 41.9 | 61.6 | 57.0 |
| Wax | 3.0 | 5.6 | 3.0 | 3.7 |
| Coke | 0.4 | 0.6 | 0.5 | 0.5 |

(3) 触媒に対する PVC の影響、すなわち塩化水素の作用を解明するため、525°C で触媒を塩化水素処理して酸性質を検討した。この処理では PVC を 300°C で熱分解したときに発生する塩化水素ガスを利用した。図 3 は使用する PVC の量によって塩化水素処理の程度を変化させたときの、触媒のクメン脱アルキル化活性を示している。クメンの脱アルキル化はブレンステッド酸点上で進行することが知られており、反応率から触媒のブレンステッド酸量を評価することができる。GaMFI 触媒のクメン分解活性は塩化水素処理によって大きく低下し、PVC/PE の分解における芳香族収率の減少と対応していた。これに対して、GaAlMFI は塩化水素処理後も高いクメン分解活性を示した。このような結果は、PVC から発生する塩化水素は Ga に起因するブレンステッド酸点の酸強度を低下させるが、Al に起因する酸点は塩化水素の影響を受けにくいことを示唆している。Al は Ga よりも塩化水素との親和力が小さいことによるものと推測される。

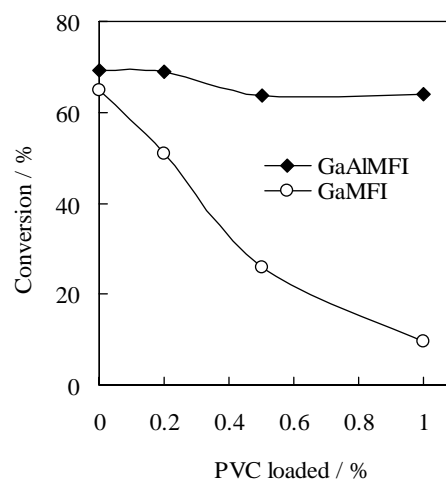


図 3 HCl 処理触媒のクメン分解活性

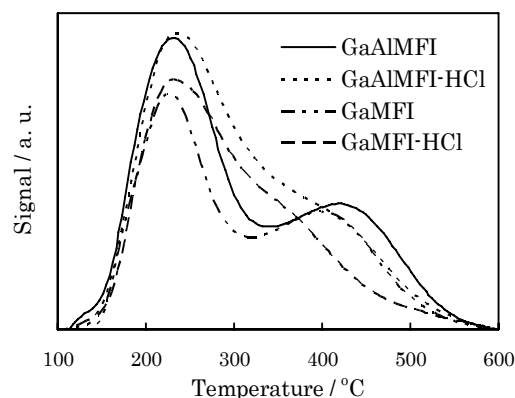


図 4 NH₃-TPD スペクトル

響を受けにくいことを示唆している。Al は Ga よりも塩化水素との親和力が小さいことによるものと推測される。

(4) 次に NH₃-TPD による酸性質の検討を行った。図 4 は塩化水素処理による触媒の NH₃-TPD スペクトルの変化を示したものである。GaMFI と GaAlMFI はともに塩化水素処理によって高温領域で脱離するアンモニアの量が減少し、低温領域の脱離量は増加したが、脱離ピークの総面積はほぼ一定であった。この結果は塩化水素によって酸点の強度が低下したことを示唆している。GaAlMFI は塩化水素処理後も未処理の GaMFI よりも強酸性であり、このことが GaAlMFI 触媒の優れた耐塩素性発現の理由と考えられる。

(5) プラスチックリサイクル技術の開発において PVC 対策は大きな課題である。前処理工程での PVC の除去と塩素補足財の併用は基本的に必要であるが、PVC を微量含む廃プラスチックにも適用可能な分解触媒が開

発された。これによって、前処理工程の負荷は軽減され、プロセス設計の自由度が増すことから、耐塩素性分解触媒の開発の異議は大きいといえる。

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5件)

- ① A. Seino, T. Nishizaki, Y. Kanda, M. Sugioka, Y. Uemichi, Development of Chlorine Tolerant Degradation Catalyst for Chemical Recycling of Polyethylene, J. Jpn. Petrol. Inst., 52, 70-71 (2009) 査読有
- ② J. Nishino, M. Itoh, H. Fujiyoshi, Y. Uemichi, Catalytic degradation of plastic waste into petrochemicals using Ga-ZSM-5, Fuel, 87, 3681-3686 (2008) 査読有
- ③ 上道芳夫、清野章男、西野順也、メタロシリケート触媒によるポリオレフィンの接触分解、触媒、50, 283-288 (2008) 査読有
- ④ 清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、ガリウムシリケート触媒による廃プラの石油化学原料化技術開発、工業材料、56, (5), 40-43 (2008) 査読無
- ⑤ 上道芳夫、清野章男、神田康晴、触媒による廃プラスチックからのBTX回収、アロマティックス、60, 244-250 (2008) 査読無

[学会発表] (計9件)

- ① A. Seino, M. Hiraga, Y. Kanda, M. Sugioka, Y. Uemichi, Effect of Chlorine from PVC on Catalytic Performance of Ga-containing MFI Zeolites for Degradation of LDPE, JSED 2009 (March 10, 2009) Muroran
- ② 平賀将之、清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、ポリエチレンのBTXへの分解によるケミカルリサイクル、日本化学会第89春季年会、2009.3.28、日大
- ③ 清野章男、上道芳夫、高分子の崩壊と安定化研究会グリーンケミストリー研究会合同講演会、2009.3.12、日大
- ④ 清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、ガリウムシリケート触媒によるポリエチレンの分解における塩化水素の影響、第102回触媒討論会、2008.9.23、名古屋大
- ⑤ A. Seino, T. Nishizaki, Y. Kanda, M. Sugioka, Y. Uemichi, Chemical recycling of plastics using gallium catalysts, JSED 2008 (March 7, 2008)

Muroran

- ⑥ 上原子翼、清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、ガロアルミノシリケート触媒によるポリオレフィンの分解、北海道支部 2008 年冬季研究発表会、2008.1.30、北大
- ⑦ 阿部一善、佐々木健、神田康晴、上道芳夫、メタンの芳香族化反応、北海道支部 2008 年冬季研究発表会、2008.1.30、北大
- ⑧ 真保洋伸、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、マイクロメソ複合多孔体触媒によるポリオレフィンの分解、北海道支部 2008 年冬季研究発表会、2008.1.30、北大
- ⑨ 清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、PVC含有ポリオレフィンの接触分解触媒の開発、第23回ゼオライト研究発表会、2007.11.7、秋田
- ⑩ 清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、耐塩素性分解触媒を用いる廃プラスチックの石油化学原料化、第2回グリーンケミストリー研究会講座、2007.6.8、日大

[図書] (計1件)

- ① 上道芳夫、神田康晴、各種手法による有機物の分解技術、2007、情報機構、331-341

[その他]

- ① 北海道新聞掲載 2007. 10. 20

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上道 芳夫 (UEMICHI YOSHIO)

室蘭工業大学・工学部・教授

研究者番号：90168659