

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：10103
 研究種目：基盤研究C
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21510077
 研究課題名（和文） 廃プラスチックの石油化学原料化ケミカルリサイクルのための多機能分解触媒の開発
 研究課題名（英文） Development of High Performance Catalyst for Degradation of Waste Plastics to Petrochemicals
 研究代表者
 上道 芳夫 (UEMICHI YOSHIO)
 室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：90168659

研究成果の概要（和文）： ポリ塩化ビニルやナイロンを含むポリオレフィン芳香族炭化水素へ選択的に分解する触媒の開発を行い、Ga 担持 H-ZSM-5 ゼオライトが微量の異種プラスチックに耐性を示す多機能分解触媒であることを明らかにした。とくに塩ビとナイロンが共存する系で高活性を示した。また、Ga/H-ZSM-5 はポリプロピレンとポリスチレンの混合物の分解においてコーク析出を抑制する優れた触媒であった。

研究成果の概要（英文）： Ga/H-ZSM-5 zeolite has been found to be a high performance catalyst for the catalytic degradation of polyolefins containing small amounts of PVC, nylon 6, and polystyrene into aromatic hydrocarbons. A good performance was especially observed in the presence of both PVC and nylon. Ga/H-ZSM-5 further showed an excellent catalytic activity for co-processing of polystyrene and polypropylene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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、ナイロン、リサイクル技術、ゼオライト触媒、芳香族炭化水素

1. 研究開始当初の背景

プラスチックは枯渇性石油資源から大量に生産されている化学品である。環境と調和した持続可能な社会を形成するため、廃プラスチックを循環型炭化水素資源として繰り返し利用する石油化学原料化ケミカルリサイクルシステムを確立することは重要である。そのためにはプラスチックからモノマーや石油化学原料を高収率で回収する精密分解技術の開発が不可欠である。

プラスチックの分解反応の制御には触媒が有効である。これまで、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））の分解に数多くの触媒が検討されてきた。その結果、ガリウムシリケート系触媒を用いてポリオレフィンから芳香族炭化水素（主成分はベンゼン、トルエン、キシレン：BTXと略記）を高収率で回収することが可能になった。しかし、廃プラスチックには様々なプラスチックが

含まれていることから、異種プラスチック対策が重要である。ポリオレフィンのケミカルリサイクルにおいて、異種プラスチックの高度選別除去は前処理工程の負荷を大きくする。よって、微量の異種プラスチックを許容する触媒分解プロセスの開発が望まれている。

2. 研究の目的

異種プラスチックの主要なものはポリ塩化ビニル (PVC)、ナイロン (PA)、ポリスチレン (PS) などである。最近、PVC 対策として、耐塩素性を賦与した GaAl シリケート系触媒が開発されたが、PA や PS、さらにはこれらと PVC が共存する場合の触媒活性は検討されていない。

本研究は、耐塩素性に加えて、窒素原子を含む PA や水素/炭素原子比が小さい PS の存在下でも優れた性能を示す多機能分解触媒の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 使用した触媒は、プロトン型のガリウムシリケート (H-GaMFI; Si/Ga=22.5)、ガロアルミノシリケート (H-GaAlMFI; Si/Ga=28, Si/Al=51)、H-ZSM-5 (Si/Al=15)、および H-ZSM-5 に Ga を含浸担持した Ga/H-ZSM-5 である。これらの触媒の酸性質は、アンモニア昇温脱離法 (NH₃-TPD) とクメンの分解 (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°C、空气中で 3 時間焼成後に使用した。

(2) ポリオレフィン単独および 0.2~20wt% の異種プラスチックを含むポリオレフィンの分解は、バッチ式反応装置を用いて窒素流通下 (10 ml/min) で行った。プラスチック試料を 455°C で熱分解し、その気化成分 (熱分解生成物) を 525°C の触媒層に導いて接触分解を行った。分解生成物はガスクロマトグラフを用いて分析し、芳香族炭化水素の収率により触媒の活性を評価した。

4. 研究成果

図 1 は、LDPE に未処理の PVC と窒素気流中 300°C で 2 時間の加熱脱塩化水素処理を行った PVC を混合し、H-GaMFI を用いて分解したときの芳香族炭化水素の収率を示している。未処理の PVC を使用した PVC(0.5)/LDPE では、芳香族収率が低下した。これに対して、脱塩化水素処理を施した脱塩素 PVC(0.5)/LDPE では、PVC の影響は認められず、LDPE 単独のときと同等の芳香族収率が得られた。これらのことは、PVC の熱分解によって発生する塩化水素が、触媒の活性を低下させることを示唆している。

図 2 は、種々の Ga 系触媒による LDPE の

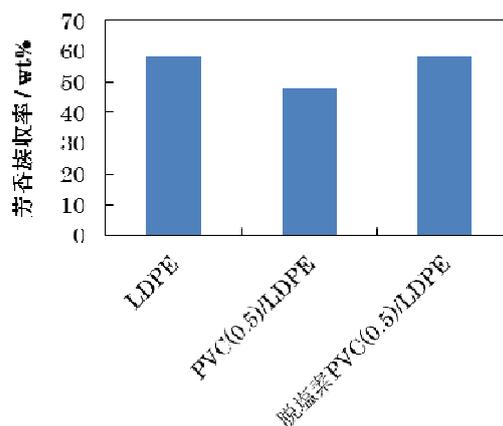


図1 脱塩素PVC/LDPEの分解

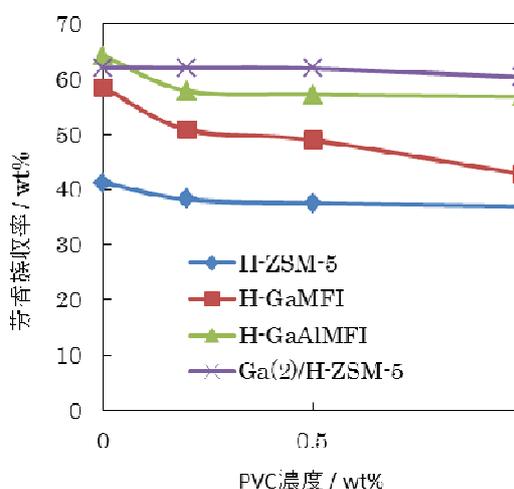


図2 芳香族収率に対するPVC濃度の影響

分解における PVC 濃度の影響を示している。H-GaMFI では、塩化水素によって触媒の活性が低下するので、PVC 添加量の増加につれて芳香族収率は大きく低下した。この PVC による活性低下を抑制するため、触媒の改良を行ったところ、Al を添加したとき顕著な効果が見られた。すでに H-GaAlMFI が耐塩素性を示すことは明らかになっているが、本研究では新たに、酸化 Ga 担持 H-ZSM-5 がたいへん優れた耐塩素性触媒であることがわかった。Ga の担持量は約 2% が最適であった。H-GaAlMFI と Ga/H-ZSM-5 の高い耐塩素性は、骨格内 Al に起因する強酸点の存在によるものと考えられる。

図 3 は LDPE の分解における PA 濃度の影響を示している。いずれの触媒でも PA 濃度が高くなると芳香族収率は低下し、PA によって触媒は被毒されることがわかった。しかし、H-GaMFI と比較して、H-GaAlMFI と Ga/H-ZSM-5 における芳香族収率の低下は小さく、これらの骨格内 Al 含有触媒は N 原

子を含む PA にも耐性を示すことがわかった。PVC と同様に、PA の熱分解生成物が触媒活性を低下させると考えられるが、その詳細は不明である。

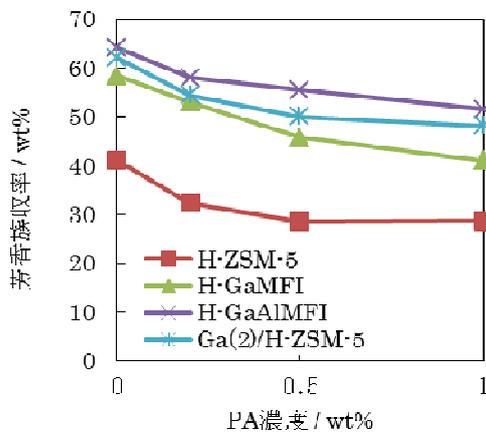


図3 芳香族収率に対するPA濃度の影響

図4は、Ga(2)/H-ZSM-5触媒を用いてLDPEにPVCとPAを添加して分解したときの芳香族炭化水素の収率をまとめたものである。上述のように、本触媒系はPAの影響を強く受けるが、PVCとPAが共存する場合はPAの影響が緩和され、高い触媒活性を示すことがわかった。熱分解層でPVCとPAから発生する成分同士が反応し、触媒に無害な成分へと転化したことによるものと推測される。このような現象はGa担持H-ZSM-5以外の触媒では認められなかった。

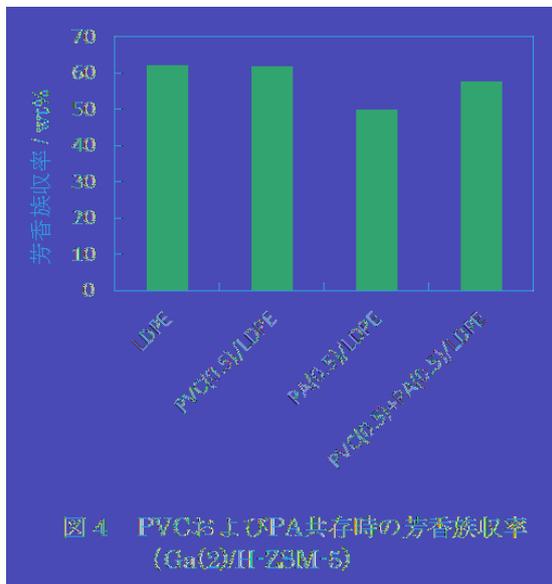


図4 PVCおよびPA共存時の芳香族収率 (Ga(2)/H-ZSM-5)

LDPEの芳香族炭化水素への接触分解では、触媒の酸点が重要な役割を担っている。そこで次に、PVCとPAが触媒の酸性質に及ぼす影響を明らかにするため、455°Cで発生するPVCとPAの熱分解生成物を用いて

525°Cで触媒を処理した後に、クメンの分解活性を測定した。その結果を図5に示している。比較的強い酸点上で進行すると考えられるクメンの分解に対する処理の影響は、触媒によって著しい差が見られた。H-GaMFIのクメン分解活性は処理によって大きく低下したのに対して、Ga(2)/H-ZSM-5は処理の影響を受けにくく、LDPEの分解における結果と対応していた。

PSについてもその影響を検討した。PSもポリオレフィンと同じ炭化水素系プラスチックであり、芳香族炭化水素への分解に適している。しかし、主生成物のスチレンモノマーが容易に重質化するため、安定な触媒活性を得るのは難しかった。しかし、PPに低濃度のPSを混合して分解すると、PPからの分解生成物によってスチレンモノマーの反応性が制御され、コーキングが抑制された。これによって、触媒活性は持続することがわかった。

以上、本研究では、Ga/H-ZSM-5が様々な異種プラスチック存在下で、ポリオレフィンからの芳香族炭化水素の回収に高活性な多機能分解触媒であることを明らかにした。

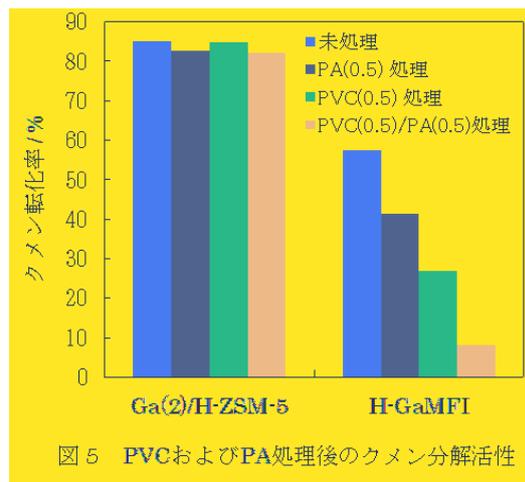


図5 PVCおよびPA処理後のクメン分解活性

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1件)

- ① 上道芳夫、落合嘉美、田幸恵、山田誠人、神田康晴、ポリオレフィンのケミカルリサイクルのための高性能分解触媒の開発、ケミカル・エンジニアリング、57, 254-257 (2012) 査読無

[学会発表] (計13件)

- ① 山田誠人、米森杏里、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、ガリウムゼオライト系触媒によるポリスチレン/ポリプロピレン混合

物の分解、日本化学会第92春季年会、
2012.3.26、慶應義塾大学

- ② 上道芳夫, 山田誠人, 落合嘉美, 田幸恵, 奈良和則, 谷優太郎, 神田康晴、ポリエチレンの接触分解における共存プラスチックの影響、第60回高分子討論会、2011.9.29、岡山大学
- ③ 田幸恵、落合嘉美、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、Ga/H-ZSM-5を用いたポリエチレンの接触分解によるケミカルリサイクル、第108回触媒討論会、2011.9.21、北見工業大学
- ④ S. Ta, A. Suga, Y. Ochiai, Y. Kanda, M. Sugioka, Y. Uemichi, Catalytic Degradation of Polyethylene into Aromatic Hydrocarbons over MFI Catalysts: Influence of Nylon, Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2011, March 9, 2011, Muroran, Japan
- ⑤ 落合嘉美、神田康晴、上道芳夫、Ga/AlMFI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、プラスチックリサイクル化学研究会FSRJ第13回討論会、2010.9.21、千葉大学
- ⑥ 上道芳夫、落合嘉美、中野由基、神田康晴、杉岡正敏、ポリオレフィンのケミカルリサイクルのための高性能分解触媒の開発、第59回高分子討論会、2010.9.15、北海道大学
- ⑦ 中野由基、清野章男、神田康晴、杉岡正敏、上道芳夫、Zn/H-ZSM-5触媒によるポリエチレンの分解、第104回触媒討論会、2009.9.28、宮崎
- ⑧ 上道芳夫、清野章男、神田康晴、杉岡正敏、耐塩素性分解触媒によるポリエチレンの石油化学原料化ケミカルリサイクル、第58回高分子討論会、2009.9.16、熊本大学

[図書] (計1件)

- ① 上道芳夫、高分子学会、プラスチックの資源循環のための化学と技術、2010、20-27

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上道 芳夫 (UEMICHI YOSHIO)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90168659