

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00597

研究課題名(和文) ポリオレフィン水素を利用する廃プラスチックの新規ケミカルリサイクルシステムの構築

研究課題名(英文) Development of New Technology for Chemical Recycling of Waste Plastics Using Polyolefin-derived Hydrogen

研究代表者

上道 芳夫 (UEMICHI, Yoshio)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：90168659

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)：ガリウム担持H-ZSM-5ゼオライト触媒を用いてポリオレフィン/ポリスチレン混合物を芳香族系石油化学原料へ分解する廃プラスチックの新規ケミカルリサイクル技術の開発について検討した。ポリスチレン濃度が20%程度のとき、ポリオレフィン由来水素によるコーキング抑制が顕著で接触分解が効率的に進行した。さらに、モデル化合物による反応機構の検討から、ポリオレフィン水素存在下ではスチレンモノマーの水素化及び水素化分解が促進され、二量化経路のコーキングは抑制されることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The catalytic degradation of polyolefin/polystyrene mixtures using gallium-supported H-ZSM-5 catalyst was investigated to develop a new technology for chemical recycling of waste plastics. When the concentration of polystyrene in plastic mixtures was about 20%, great coking suppression of polystyrene on the catalyst surface by polyolefin-derived hydrogen was observed and the conversion of the plastics into aromatics proceeded efficiently. Furthermore, from the results of the model reactions using 1-octene and styrene monomer, it was found that the hydrogenation and hydrocracking of styrene monomer were accelerated, while the coking following the dimerization of styrene monomer was suppressed in the presence of polyolefin-derived hydrogen.

研究分野：環境触媒化学

キーワード：廃プラスチック ケミカルリサイクル ポリオレフィン ポリスチレン ガリウムゼオライト触媒 ポリオレフィン水素 芳香族炭化水素 コーキング

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境と調和した持続可能な社会の構築に向けて、廃プラスチックを循環型資源として繰り返し利用するケミカルリサイクルシステムの開発が期待されている。そのためには、廃プラスチックをモノマーや石油化学原料へ高効率変換可能な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性を制御するには触媒が有効であり、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 (PO) の分解に多くの触媒が検討されてきた。中でもガリウム (Ga) 担持 H-ZSM-5 ゼオライトはポリオレフィンの芳香族炭化水素への変換に有効な触媒である。

(2) 従来の廃プラスチックの接触分解に関する研究は、主に単一プラスチックを対象としてきた。しかし実用的見地からは、混合プラスチックの分解も検討する必要がある。特に、廃プラスチックの約70%を占めるPOとポリスチレン (PS) の炭化水素系プラスチックを一括して分解する手法の開発は重要である。PSはH/C原子比が1と小さくコーキング (炭素析出) が起こりやすいため、触媒の寿命は短くなる。従って、PSを含むプラスチックの分解では、炭素析出を抑えることが課題である。最近、POの分解・芳香族化過程で発生する水素 (PO水素と称する) を利用すると、PSのコーキングを抑制できることが明らかになり、その技術の確立と展開が期待されている。

2. 研究の目的

(1) 外部から水素を供給する場合と異なり、POの反応で発生する水素の量は限られている。従って、PO水素が効果的に作用する条件を検討する必要がある。さらに、PO水素の作用を理解するためには、反応機構の解明が欠かせない。そこで本研究では、PS/PO混合物の反応におけるPSの許容濃度を明らかにし、さらにPOおよびPSのモデル化合物に相当する1-オクテン (1-C8=) とスチレンモノマー (SM) の反応から、PO水素の作用機構を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) PSと混合するポリオレフィンとしてポリプロピレン (PP) を使用した。PS/PPの分解はバッチ式二段反応装置を用いて行った。下段反応器にプラスチック試料 0.5 g を充填し 455°C で熱分解を行い、そこで発生した熱分解気化成分は触媒 0.1 g を充填した上段反応器に導いて 525°C で接触分解を行った。反応は窒素または水素流通下 (10 mL/min) でを行い、ガスおよび液体生成物の分析にはガスクロマトグラフを使用した。また、触媒上に析出したコークは熱重量分析 (TG) によって定量した。

(2) モデル化合物の SM と 1-C8=の反応は、

固定床流通系で反応温度 525°C、触媒充填量 0.05 g、試料供給速度 0.025 mL/min で 30 分間行った。

(3) 使用した触媒は市販の H-ZSM-5 ゼオライト (Si/Al=15) に Ga を 2 wt% 含浸担持した Ga/H-ZSM-5 である。比較のため H-ZSM-5 (Si/Al=150) 触媒も使用した。触媒は 16~30 メッシュに成型し、550°C で焼成後に反応に供した。

4. 研究成果

(1) 図 1 は PS/PP 混合物の分解における PS 濃度と触媒上のコーク析出量の関係を示している。混合による相互作用がなくコーク析出量に加成性が成り立つと仮定すると、析出量は両端 (PS と PP をそれぞれ単独で分解したときのコーク析出量) を結ぶ直線上にプロットされるはずである。事実、H-ZSM-5 (Si/Al=150) では PS 濃度とコーク析出量の関係はほぼ直線的になった。これに対して Ga/H-ZSM-5 触媒では下に凸の曲線が得られた。このことは混合によってコーキングが抑制されたことを意味している。Ga/H-ZSM-5 触媒を用いた PS 単独の反応では、PO 単独と比べて約 7 倍のコークが析出した。この多量のコーク析出が PS のリサイクルを難しくする理由であるが、PS を PP と混合するとコーク析出量は減少した。減少の程度は PS 濃度に依存し、PS 濃度が 50% 以下の低濃度領域でコーキング抑制効果が顕著であった。触媒によってコーキング抑制効果が異なるのは、芳香族収率の差異によるものである。H-ZSM-5 (150) では芳香族生成量が少なく、その結果発生する水素量も少ないため、コーキング抑制は起こらなかった。従って、Ga/H-ZSM-5 触媒におけるコーキング抑制は、芳香族化に伴って発生する PO 由来水素によることが明らかである。

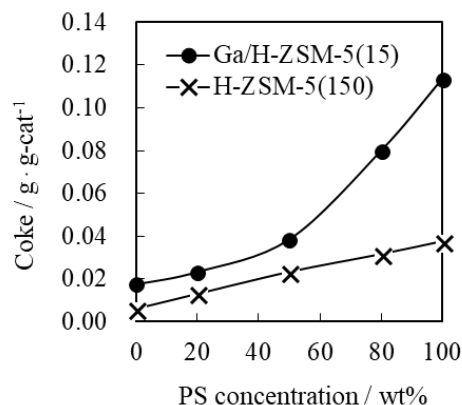


図 1 PS/PP 混合物中の PS 濃度とコーク析出量の関係

(2) Ga 触媒による PP の分解の主生成物はベンゼン・トルエン・キシレン (総称して BTX) であった。一方 PS の分解ではベンゼン, SM, インダン・ナフタレン (I+N) 類が主に生成

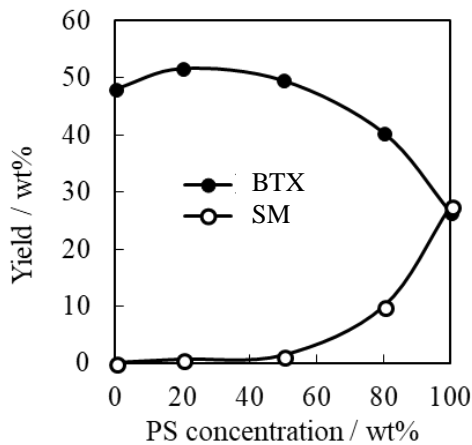


図2 PS濃度と生成物組成の関係

した。よって、PS/PP 混合系で高選択性が期待できるのは BTX である。図 2 に PS/PP 系の PS 濃度と BTX および SM の収率の関係を示す。PS 濃度 50% 以下では BTX の収率はほとんど変わらなかった。SM の収率は PS 濃度の低下につれて大きく減少した。これは、混合によって PS の一次分解生成物に相当する SM の反応性が変化したことを示唆している。図 1 および図 2 の結果から、PS を混合しても BTX の収率を低下させることなくコーキングを抑制できるのは PS 濃度が 50% 以下であり、特に 20% 程度するとき大きな混合効果が期待できることがわかった。実際の廃プラスチックにおいて、炭化水素系 (PO+PS) に占める PS の割合は約 20% である。従って、本法は炭化水素系廃プラスチック混合物を分別することなく一括してリサイクルすることが可能な接触分解法ということが出来る。

(3) PS/PP 混合物の反応における PO 水素の作用を解明するため、モデル化合物として SM と 1-C8= の反応を検討した。Ga/H-ZSM-5 触媒は強酸性で骨格異性化能が高く、直鎖状の 1-C8= の反応でも分岐構造の PP と同じ生成物組成が得られた。同様に PS と SM の生成物組成も一致した。このように 1-C8= と SM がそれぞれ PP と PS のモデル化合物として適

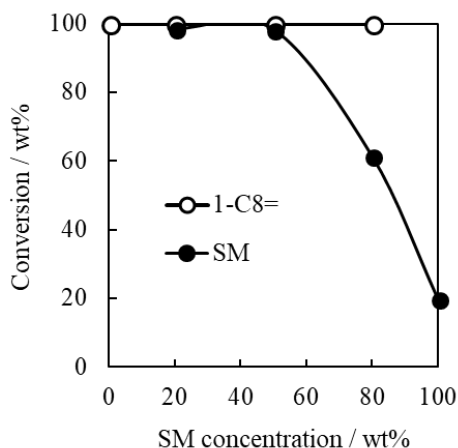


図3 SM/1-C8=の反応における転化率

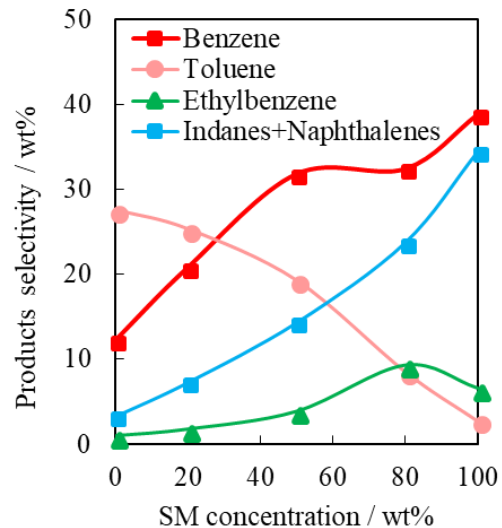


図4 SM/1-C8=の反応における主生成物の選択率

切なことを予め確認した。図 3 は 1-C8= と SM の反応における転化率を示している。1-C8= は反応性が高く本反応条件下では転化率が 100% であった。一方 SM 単独での転化率は低かったが、1-C8= と混合すると SM の転化率は大きく向上した。これは 1-C8= から発生する水素によって SM の反応が促進されたことによるものである。

(4) 1-C8= との混合によって SM の反応性が高くなると、生成物の組成も大きく変化した。図 4 は SM/1-C8= 混合物中の SM の濃度と主生成物の選択率の関係を示したものである。図 1 のコーク析出量と同様に、図 4 の両端、すなわち 1-C8= と SM が 100% のときの各生成物の選択率を結んだ直線よりも実測値が上側と下側のどちらにプロットされるかによって、混合による反応の促進と抑制を判断することができる。なお、ここで、SM 濃度が高いほど 1-C8= は少ないので、発生する水素も少なくなる。1-C8= からは主に BTX が生成し、SM の反応では二量化とそれに続く異性化および分解によってベンゼンと I+N 類が主生成物として得られた。I+N 類はコーク前駆体に相当する。混合系ではオクテン水素が存在するので二量化を経由する反応が起こりにくくなり、コーキングが抑制されたものと考えられる。さらに、混合系では SM 濃度が高いときは水素化によるエチルベンゼンの生成が促進され、逆に SM 濃度が低く 1-C8= 濃度が高いときは水素分圧が高くなるので水素化および水素化分解によるベンゼンとトルエンの生成が優勢になった。このように促進される反応に水素濃度依存性が認められた。

以上のように本研究では、ポリオレフィン水素が効果的に働く条件とその作用機構を明らかにして、廃プラスチックの新しいケミカルリサイクルが可能なことを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① 上道芳夫, 加賀慎之介, 神田康晴, ポリオレフィンの接触分解による低級オレフィン化, ファインケミカル, 査読無, Vol. 46, 2017, pp.44-51.

〔学会発表〕(計15件)

- ① 加賀慎之介, 神田康晴, 上道芳夫, ポリエチレンの接触分解による低級オレフィン化, 第47回石油・石油化学討論会, 2017.
- ② 加賀慎之介, 熊谷謙吾, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素による特殊反応場の形成とポリスチレンの接触分解, 第7回CSJ化学フェスタ2017, 2017.
- ③ 加賀慎之介, 神田康晴, 上道芳夫, MFIゼオライト触媒を用いたポリオレフィンの接触分解, 第66回高分子討論会, 2017.
- ④ 加賀慎之介, 熊谷謙吾, 神田康晴, 上道芳夫, 特殊反応場を利用したプラスチックリサイクルシステムの構築, 第66回高分子討論会, 2017.
- ⑤ 加賀慎之介, 熊谷謙吾, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素によって形成される特殊反応場を利用したプラスチックケミカルリサイクル, 第6回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム, 2017.
- ⑥ 上道芳夫, プラスチックの接触分解によるケミカルリサイクル, 第57回オーロラセミナー, 2017.
- ⑦ 加賀慎之介, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィンの接触分解による低級オレフィン化, 第119回触媒討論, 2017.
- ⑧ 加賀慎之介, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィンの選択的低級オレフィン化, 化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会, 2017.
- ⑨ 熊谷謙吾, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素を利用するポリスチレンの反応制御—モデル化合物による検討, 化学系学協会北海道支部2017年冬季研究発表会, 2017.
- ⑩ 熊谷謙吾, 加賀慎之介, 篠原猛真, 勝倉耀平, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素存在下でのポリスチレンの接触分解, 第46回石油・石油化学討論会, (京都大会), 2016.
- ⑪ 加賀慎之介, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィンの接触分解, 日本化学会北海道支部2016年夏季研究発表会, 2016.
- ⑫ 曾田直哉, 山田恭平, 大石亮太, 神田康晴, 上道芳夫, Zn/H-ZSM-5触媒を用いた炭化水素系プラスチックの接触分解, 第116回触媒討論会, 2015.
- ⑬ 熊谷謙吾, 篠原猛真, 勝倉耀平, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素を利用した廃プラスチックの接触分解による

ケミカルリサイクル, 第116回触媒討論会, 2015.

- ⑭ 熊谷謙吾, 篠原猛真, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン水素を利用した廃プラスチックのケミカルリサイクルシステムの構築, 第4回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム, 2015.
- ⑮ 熊谷謙吾, 篠原猛真, 神田康晴, 上道芳夫, ガリウムゼオライト触媒によるプラスチックの分解における水素の影響, 日本化学会北海道支部2015年夏季研究発表会, 2015.

6. 研究組織

(1)研究代表者

上道 芳夫 (UEMICHI, Yoshio)
室蘭工業大学・工学研究科・教授
研究者番号：90168659

(2)研究分担者

神田 康晴 (KANDA, Yasuharu)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70447085