

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510090

研究課題名(和文) 廃プラスチックのケミカルリサイクルのための水素移行型分解触媒およびプロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Catalytic Hydrogen Transfer Process for Chemical Recycling of Waste Plastics

研究代表者

上道 芳夫 (UEMICHI, Yoshio)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90168659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガリウム担持H-ZSM-5ゼオライトはポリスチレン/ポリプロピレン混合物の芳香族炭化水素への分解に高活性な触媒であり、ポリプロピレンから芳香族が生成する過程で発生する水素はポリスチレンのコーキングを抑制することが明らかになった。この水素移行型分解法の開発によって、コーキングを起こしやすいポリスチレンを含む炭化水素系プラスチック混合物の分解においても、有用な芳香族系石油化学基礎原料を高収率で回収するケミカルリサイクルプロセスの構築が可能になった。さらに、亜鉛担持H-ZSM-5もガリウム系触媒に匹敵する触媒性能を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Catalytic degradation of polystyrene/polypropylene mixtures has been carried out using gallium supported H-ZSM-5 zeolite catalyst. It has been found that the gallium catalyst is highly active for producing aromatic hydrocarbons in the degradation of the mixtures and the hydrogen atoms generated from the aromatization of polypropylene-decomposed fragments suppress the coking of polystyrene. The hydrogen transfer degradation thus developed is effective to establish a chemical recycling process in which waste hydrocarbon plastics are selectively converted into useful aromatic hydrocarbons. Furthermore, Zn/H-ZSM-5 also shows a high catalytic activity for the degradation of the plastics.

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 ポリプロピレン ポリスチレン 水素移行 芳香族炭化水素
ガリウムゼオライト 亜鉛ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

(1) 枯渇性石油資源から生産されるプラスチックを循環型資源として繰り返し利用するためには、廃プラスチックをモノマーや石油化学基礎原料へ選択的に変換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の分解に多くの触媒が検討されてきた。中でもガリウムシリケートはポリオレフィンを芳香族炭化水素へ分解する効果的な触媒である。

(2) Ga 触媒を用いるポリオレフィンの石油化学原料化ケミカルリサイクル技術を進展させるためには、異種プラスチック対策が重要である。一般廃プラスチックには主成分のポリオレフィンのほかに塩ビ (PVC) やポリスチレン (PS) などが含まれている。PVC は反応装置の腐食を引き起こすことから選別除去が基本であるが、最近、微量の PVC を許容する耐塩素性分解触媒が開発され、前処理選別工程の負荷が軽減できることがわかった。一方 PS は、ポリオレフィンと同じ炭化水素系プラスチックであり石油化学基礎原料への変換に適している。そのため、異種プラスチックとして除去するのではなく、むしろポリオレフィンの分解に取り込むことが望ましい。しかし、PS は H/C 原子比が 1 と小さく重質化しやすいことから、これまで固体酸触媒を用いた有力な PS 分解プロセスは開発されていない。

2. 研究の目的

(1) PS をポリオレフィンの分解に取り込むためには、生成物選択性を低下させないことと、コーキングの抑制が重要である。コークの生成を抑えるためには水素の供給が有効と考えられる。そこで本研究では、ポリオレフィンの分解・脱水素環化過程で発生する水素を利用する水素移行型分解技術の開発を目的とした。これによって、廃プラスチックの約 70% を占めるポリオレフィンと PS の炭化水素系プラスチックを一括して化学原料へ変換する新しいリサイクル技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) ポリオレフィンとしてポリプロピレン (PP) を選び、PP と PS およびそれらの混合物の分解にはバッチ式二段反応装置を使用した。下段反応器にプラスチック試料 0.5 g を充填し 455 で熱分解を行い、そこで発生した熱分解気化成分を触媒 0.1 g を充填し 525 に設定した上段反応器に導いて接触分解を行った。反応は窒素または水素流通下 (10 mL/min) で行い、分解生成物の分析にはガスクロマトグラフを使用した。また、触媒上に析出するコークの定量は熱重量分析

(TG) で行った。

(2) 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。触媒は 16 - 30 メッシュに成型し 550 で焼成後に反応に供した。同様に Zn を 2% 担持した触媒も調製した。

4. 研究成果

(1) 表 1 は、Ga/H-ZSM-5 触媒を用いて PS と PP および PS を 20% 含む PP を分解したときの生成物の組成を示したものである。ここで分解生成物は水素、C₁ ~ C₄ のガス、C₅ 以上の液体、反応器に付着するワックス、触媒上に析出するコーク、および 1 段目の熱分解槽に残る残渣に分類し、主要芳香族成分の収率も示している。PP の熱分解では脂肪族炭化水素が生成し芳香族はほとんど生成しなかったが、Ga 触媒を用いると芳香族炭化水素が高収率で得られ、その主成分はベンゼン、トルエン、キシレン (総称して BTX) であった。一方、芳香族系の PS の反応ではベンゼンとスチレンモノマーが主要な分解生成物であった。PS(20)/PP 混合物ではスチレンモノマーはほとんど生成せず、PP 単独の場合と同様に BTX が選択的に得られた。熱分解では PP と PS の分解生成物に共通性はないが、Ga 触媒を用いると PP を芳香族へ分解できるので、

表 1 接触分解生成物の組成

	Product yield / wt%		
	PS	PS(20)/PP	PP
H ₂	0.1	2.2	2.7
Gas (C ₁ -C ₄)	2.6	25.5	31.6
Liquid (C ₅ +)	91.0	67.0	62.8
Wax	2.1	0.6	0.4
Coke	2.2	0.4	0.3
Residue	2.0	4.4	2.1
Aromatics	90.2	63.7	60.5
BTX	33.9	53.1	52.7
Benzene	28.8	17.2	10.5
Toluene	4.8	22.3	25.0
Xylenes	0.2	13.6	17.2
Styrene	20.4	0.1	0.1
Ethylbenzene	4.0	1.7	1.2
Indanes + Naphthalenes	20.8	5.2	1.7

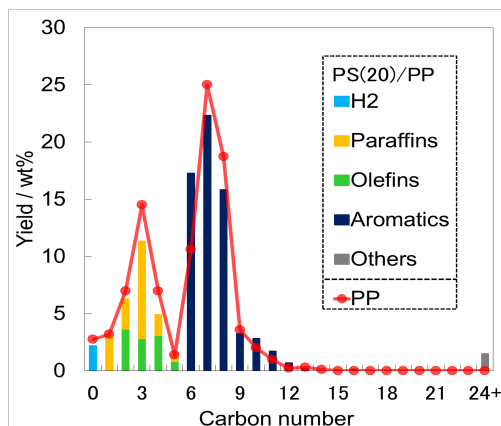


図 1 接触分解生成物の炭素数分布

PS/PP 混合物の分解においても芳香族選択性は高いことがわかった。図 1 は PP 単独のときと PS(20)/PP の分解における生成物の炭素数分布を示している。いずれの場合も液体成分は芳香族炭化水素から成り、特に C₆~C₈ 成分が多く、PP に PS が 20% 程度混ざっても BTX の高選択性は損なわれないことが確認された。

(2) 次に触媒を繰り返し使用して活性の持続性を検討した。図 2 は Ga 触媒を繰り返し使用したときの、接触分解に特有の生成物であるベンゼンの生成量の変化を見たものである。PP 単独の分解ではベンゼンの生成量はほとんど変わらず、Ga 触媒の活性は持続したことを示している。一方 PS 単独の反応では触媒活性が大きく低下したが、PS(20)/PP では活性持続性が著しく改善された。

(3) 図 3 は、PS を単独で 1 回反応させたときと PS(20)/PP 混合物を 5 回繰り返し反応させたときの触媒上へのコーク析出量を比較したものである。PS を同量反応させたにもかかわらず（プラスチック総試料量は混合系が 5 倍）、混合系でのコーク析出量は半減した。このコーキング抑制によって、図 2 に示されているように、触媒活性の低下も抑制されたものと考えられる。

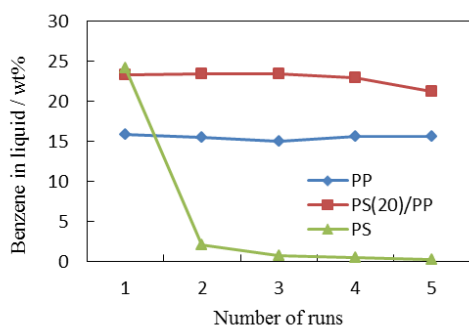


図 2 触媒の活性持続性

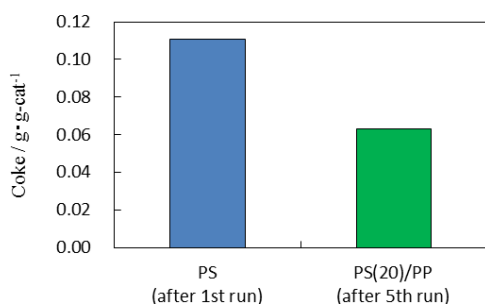


図 3 PS と PS(20)/PP の分解におけるコーク析出量

(4) PS/PP 混合系でのコーク析出量の減少は、PP から芳香族が生成する過程で発生する水素の効果と考えられる。このことを確認する

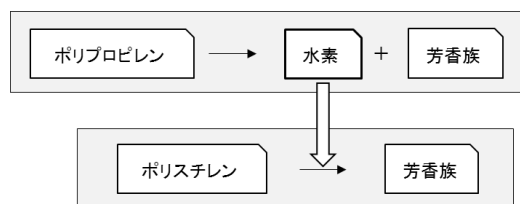


図 4 ポリプロピレン水素による PS の反応制御

ために、水素気流中での分解を行いコーキングへの水素の影響を検討した。その結果、窒素雰囲気と比べて水素中では、PS のコーキングが抑制されることがわかった。したがって、PS/PP 混合系で PS に起因するコーキングが抑制されるのは図 4 に示した水素移行型分解によるものと考えられることができる。なお、水素気流中ではコーキングの抑制と同時に PP から生成する芳香族の収率も低下し、外部からの水素添加は得策ではなかった。PP 由来水素を利用するのが効果的である。

これまで、混合物の分解は複雑さが増すだけと考えられてきたが、混合の効果を上手く利用すると新しいリサイクル技術の開発が可能になる。水素移行型分解は Ga 触媒だけに限らない。Zn を担持した H-ZSM-5 触媒でも同様の結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

上道芳夫, プラスチックリサイクル触媒の開発とケミカルリサイクルシステムの構築, ペトロテック, 査読無, Vol. 37, No. 9, 2014, pp. 683 - 686.

上道芳夫, 落合嘉美, 田幸恵, 山田誠人, 神田康晴, 杉岡正敏, ガリウムゼオライト系触媒を用いる低密度ポリエチレンの接触分解による石油化学原料化ケミカルリサイクル, 高分子論文集, 査読有, Vol. 70, No.12, 2013, pp. 738 - 743.

〔学会発表〕(計 14 件)

山田恭平, 大石亮太, 野口 知, 神田康晴, 上道芳夫, 亜鉛担持ゼオライト触媒を用いたプラスチックの接触分解による化学原料化ケミカルリサイクル, 日本化学会第95春季年会, 2015.3.27, 日大船橋(千葉県・船橋市)

篠原猛真, 勝倉耀平, 神田康晴, 上道芳夫, ポリオレフィン由来水素を利用した廃プラスチックの高度ケミカルリサイクルシステムの構築, 日本化学会第95春季年会, 2015.3.27, 日大船橋(千葉県・船橋市)

篠原猛真, 勝倉耀平, 神田康晴, 上道芳夫, 炭化水素系プラスチックのケミカルリサイクル, 化学系学協会北海道支部 2015年冬季研究発表会, 2015.1.28, 北海

道大学（北海道・札幌市）
上道芳夫，プラスチック分解触媒の開発とケミカルリサイクル，触媒学会北海道支部札幌講演会，2014.11.11，北海道大学（北海道・札幌市）
野口 知，大石亮太，山田恭平，神田康晴，上道芳夫，廃プラスチック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4回CSJ化学フェスタ2014，2014.10.16，タワーホール船堀（東京都・江戸川区）
勝倉耀平，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新しいケミカルリサイクルシステムの構築，第4回CSJ化学フェスタ2014，2014.10.15，タワーホール船橋（東京都・江戸川区）
勝倉耀平，篠原猛真，神田康晴，上道芳夫，炭化水素系プラスチックの化学原料化ケミカルリサイクル，FSRJ第17回研究討論会，2014.9.11，名古屋大学（愛知県・名古屋市）
篠原猛真，勝倉耀平，神田康晴，上道芳夫，炭化水素系プラスチックの接触分解における共存水素の影響，日本化学会北海道支部2014年夏季研究発表会，2014.7.12，苫小牧高専（北海道・苫小牧市）
大石亮太，神田康晴，杉岡正敏，上道芳夫，担持Znゼオライト触媒を用いるポリエチレンの接触分解によるケミカルリサイクル，日本化学会第94春季年会，2014.3.29，名古屋大学（愛知県・名古屋市）
勝倉耀平，神田康晴，杉岡正敏，上道芳夫，炭化水素系プラスチック混合物の接触分解による化学原料化ケミカルリサイクル，化学系学協会北海道支部2014年冬季研究発表会，2014.1.28，北海道大学（北海道・札幌市）
庄司 眞，神田康晴，上道芳夫，Ga担持H-ZSM-5触媒を用いる廃プラスチックのケミカルリサイクル，第3回CSJ化学フェスタ2013，2013.10.22，タワーホール船堀（東京都・江戸川区）
勝倉耀平，山田誠人，神田康晴，杉岡正敏，上道芳夫，ガリウムゼオライト系触媒を用いるポリスチレン/ポリオレフィン混合物の接触分解によるケミカルリサイクル，第62回高分子討論会，2013.9.11，金沢大学（石川県・金沢市）
勝倉耀平，山田誠人，庄司 眞，神田康晴，杉岡正敏，上道芳夫，ポリスチレン/ポリプロピレン混合物の接触分解による石油化学原料化ケミカルリサイクル，第2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，2013.8.5，日本大学（東京都・千代田区）
山田誠人，庄司眞，神田康晴，杉岡正敏，上道芳夫，触媒を用いるポリスチレンおよびポリプロピレンのケミカルリサイクル，第110回触媒討論会，2012.9.25，九州

大学（福岡県・福岡市）

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・助教
研究者番号：70447085