

## 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

その他（別言語等）のタイトル	Chemical Recycling of Polyethylene by Catalytic Degradation into Chemical Feedstocks
著者	上道 芳夫, 西崎 貴洋, 多田 景二郎, 清野 章男, 杉岡 正敏, 菖蒲 明己, 伊藤 正皓, 西野 順也
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	29-34
発行年	2003-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/82">http://hdl.handle.net/10258/82</a>

## 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

その他（別言語等）のタイトル	Chemical Recycling of Polyethylene by Catalytic Degradation into Chemical Feedstocks
著者	上道 芳夫, 西崎 貴洋, 多田 景二郎, 清野 章男, 杉岡 正敏, 菖蒲 明己, 伊藤 正皓, 西野 順也
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	29-34
発行年	2003-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/82">http://hdl.handle.net/10258/82</a>

# 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

上道 芳夫\*1, 西崎 貴洋\*2, 多田 景二郎\*1, 清野 章男\*3, 杉岡 正敏\*1, 菫蒲 明己\*1,  
伊東 正皓\*4, 西野 順也\*4

## Chemical Recycling of Polyethylene by Catalytic Degradation into Chemical Feedstocks

Yoshio Uemichi, Takahiro Nishizaki, Keijiro Tada, Akio Seino, Masatoshi Sugioka,  
Akimi Ayame, Masaaki Itoh, and Junya Nishino

(論文受理日 平成 15 年 8 月 29 日)

### Abstract

In order to develop a new recycling technology for waste plastics, catalytic degradation of low-density polyethylene has been investigated using a batch reactor system, in which the polymer thermally degraded first and the resulting decomposed fragments underwent further cracking on H-borosilicate catalyst. The presence of the boron catalyst was highly effective for converting the polymer into such lower alkenes as propene, butenes, and pentenes. Propene was more produced with decreasing thermal degradation temperature and increasing catalytic degradation temperature. However, the yield of the alkenes produced in the batch system was lower than that obtained in a fixed-bed flow reactor system. An excessive occurrence of the thermal degradation of polyethylene in the former might lead to a lowering of the alkenes yield, suggesting that the primary thermal reaction should be properly controlled to produce lower alkenes selectively in the subsequent catalytic process.

Keywords: Plastics, Polyethylene, Chemical recycling, Borosilicate catalyst, Degradation, Lower alkenes

## 1 緒言

我が国のプラスチック排出量は年々増加し、2000 年には約 1,000 万トンに達した<sup>(1)</sup>。それに対応して、廃プラスチックのリサイクル技術の開発が活発に行われているが、リサイクル率はまだ 50% 強に過ぎない。さらに、リサイクルの手法も発電・熱利用焼却などの燃焼技術に負う所が大きいのが現状である。プラスチックは枯渇性資源の石油を

原料とする製品であり、廃プラスチックを化学原料へ分解して繰り返し利用するケミカルリサイクル技術を開発することは、循環型社会システムの構築に寄与する重要な課題の一つである。そのためには、プラスチックを選択的に分解する技術の開発が不可欠である。

プラスチックはその種類によって分解反応性が大きく異なる。PET, ナイロンなどの縮合系プラスチックは、加水分解によって容易に原料モノマーへ転換可能である。これに対して、付加重合系プラスチックのポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) など (総称ポリオレフィン) は、主鎖炭素 - 炭素結合のランダムな開裂によって、特定成

\*1 応用化学科

\*2 博士前期課程応用化学専攻

\*3 産学官連携研究員

\*4 石川島播磨重工業 (株)

分への選択的な分解が著しく困難である。しかし、ポリオレフィン廃プラスチックの過半を占める成分であるから、これらを石油化学原料へ転換する技術の開発なくして、廃プラスチックのケミカルリサイクルシステムを確立することはできない。

筆者らは、触媒を利用するポリオレフィンの分解について検討している。触媒存在下でのポリオレフィンの分解は、1975年にYoshida, Ayameら<sup>(2)</sup>によって初めて報告された。当初はX型ゼオライト、シリカ アルミナが使用され、その後、活性炭<sup>(3)</sup>、H-ZSM-5<sup>(4)(5)(6)</sup>およびREYゼオライト<sup>(7)(8)</sup>、メソポーラス物質<sup>(9)(10)</sup>などの高活性触媒が次々と見出された。これらの研究は廃プラスチックの燃料化技術の開発に大きく貢献した。

ポリオレフィンの石油化学原料化は、燃料化以上に高選択性触媒を必要とする。筆者らは最近、ガリウムシリケート<sup>(11)(12)</sup>がPEの芳香族炭化水素と水素への分解に対する優れた触媒であることを明らかにした。さらに最近、ホウ素シリケート触媒<sup>(13)</sup>を用いると、低級オレフィンを高収率で回収できることを見出した。これらのメタロシリケートを使用するポリオレフィンの分解は、石油化学原料化ケミカルリサイクルを可能にする新しい技術と期待され、現在、実証化が検討されている<sup>(14)</sup>。

固体触媒によるプラスチックの分解は気・液・固相が共存する複雑な反応系であり、装置依存性が大きいと言われている<sup>(15)(16)</sup>。これは、反応形式によって触媒とプラスチックの接触状態が異なるためと推測される。前報<sup>(13)</sup>では固定床流通式反応装置を使用した。本研究ではバッチ式反応装置を用いて、低密度ポリエチレン(LDPE)の分解に対するホウ素シリケートの触媒特性を検討したところ、新たな知見を得たので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料

本研究で使用したLDPE試料は宇部興産製のペレット状UBEC 180N ( $d=0.91 \text{ g/cm}^3$ )であり、GPCで求めた数平均分子量は32,000であった。プロトン型ホウ素シリケート触媒(Si/B=71、H-B-Siと表記)は、エヌ・イー・ケムキャット製の粉末品を加圧成型後に粉砕して16~32メッシュに整粒した。これを空气中550℃で3時間焼成し、さらに反応器中N<sub>2</sub>ガス流通下550℃で1時間前処理後反応に使用した。

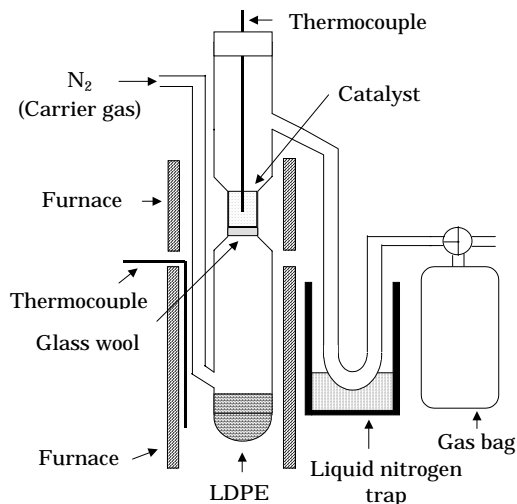


Fig. 1 Schematic diagram of a batch reactor system.

### 2.2 分解反応

LDPEの分解に使用したバッチ式反応装置をFig. 1に示す。一段目(下段)反応器でLDPEを熱分解し、そこで生成した気化成分が二段目(上段)の触媒層に運ばれさらに接触分解される二段式反応装置である。本報では、一段目が熱分解、二段目が接触分解の場合を単に接触分解と称し、両段共に熱的反応の場合を熱分解と表記する。反応は以下の手順で行った。反応器にLDPE0.5gと触媒0.2gを充填し、窒素ガス流通下(20 cm<sup>3</sup>/min)で触媒層の温度を450~575℃の任意の値に設定した。次に、予め435~500℃に設定しておいた下段熱分解層用電気炉を装置に取り付け、LDPEを急速に加熱して反応を開始した。熱分解層が設定温度に達するまでの所用時間は約4分であった。LDPEの分解が完了するまでに要する時間は熱分解層の温度に依存し、435および500℃ではそれぞれ120、12分であった。反応が終了してから5分後に熱分解層電気炉を外し、触媒層はさらに15分間加熱状態を保って、触媒から脱離する成分をトラップへ移動させた。なお、熱分解では触媒層にグラスウールを充填して反応を行った。

分解生成物はまずガスバックと液体窒素温度に冷却したU字型トラップに捕集し、反応終了後にトラップ温度を0℃にしてガスと液体成分に分離した。捕集したガス成分は体積を、液体成分は重量を測定してそれぞれの生成量を求めた。また、反応器に付着する高沸点成分(ワックス)と触媒表面に析出する炭素質(コーク)の量も重量基準

で測定した。

### 2.3 分析

ガスおよび液体生成物の組成は島津 GC-14B-FID および GC-3B-TCD、柳本 G180-FID の 3 台のガスクロマトグラフによって分析した。使用した分離カラムはそれぞれ TC-1 (0.25 mm i.d. × 60 m)、モレキュラーシーブ 5A (3 mm i.d. × 3 m)、VZ-10 (3 mm i.d. × 2 m) であった。分離ピークの同定には島津ガスクロマトグラフ - 質量分析計 GCMS-QP50 50 を使用したが、炭素数 7 以上の脂肪族炭化水素では異性体が多く正確な同定は困難であり、炭素数の決定と、オレフィン/パラフィンの区別をするだけにとどめた。本研究では、水素と炭素数 1~4 の炭化水素をガス生成物、炭素数 5 以上の炭化水素を液体生成物と分類した。

コークの定量には熱重量分析装置 (島津 TGA-50) を用いた。反応後の使用済み触媒を空気気流中 (50 cm<sup>3</sup>/min) で室温から 600 まで 10 /min の昇温速度で加熱したときの、酸化による重量減少をコーク析出量とした。

## 3 結果と考察

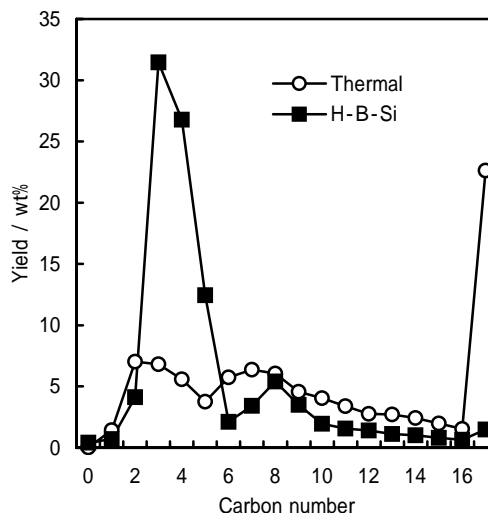
### 3.1 分解生成物の組成

一段目の熱分解層を 450 に設定し、525 の二段目反応器に触媒あるいはガラスウールを充填して LDPE の分解を行なったときの生成物の収率を Table 1 に示している。反応の物質収支は 96% 以上であった。熱分解における物質収支が若干低いのは、熱分解層に少量の高沸点成分が残存するためである。

熱分解層が 450 のとき、LDPE が全て分解するのに約 60 分要し、触媒が存在しない場合でも LDPE の大部分はガスおよび液体成分へ分解さ

**Table 1** Yield of products obtained from LDPE degradation at 525 °C.

	Thermal	H-B-Si
Product yield / wt%		
Gas	20.9	59.6
Liquid	68.0	35.7
Wax	7.3	4.0
Coke	tr	0.2
Material balance / %	96.2	99.3



**Fig. 2** Carbon number distributions of the products obtained from LDPE degradation at 525 °C.

れた。一方、H-B-Si を用いた場合は、分解がより深く進行し、ガス成分の収率が約 60% に達した。このことは、ホウ素シリケートが分解を促進する触媒として有効に機能したことを示している。

Fig. 2 はガスおよび液体生成物の炭素数分布を示したものである。熱分解と接触分解では著しい差異が認められた。熱分解では選択性が低く、生成物は広い炭素数範囲に比較的均等に分布した。液体生成物には炭素数 35 程度までの高沸点成分が含まれており、C<sub>17</sub>は炭素数 17 以上の成分の総和である。このように熱分解では、ガス成分からガソリン、灯油、軽油、重油等の液体成分に至るまで、種々の燃料成分が得られるが、特定の留分だけを選択的に得ることはできなかった。また、熱分解生成物には燃料としては好ましくない不飽和成分が多量に含まれていた。ラジカル機構で進行する熱分解では、リサイクルに資する高い反応選択性を発現させることは難しいと考えられる。

触媒の効果は炭素数分布に顕著に表れた。H-B-Siを使用すると、LDPEの分解は促進され高沸点成分が少なくなるだけでなく、C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>成分の選択性が大変高い特徴的な結果が得られた。C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>成分の選択的生成は、H-B-Siが酸触媒として作用し、反応がカルベニウムイオン機構<sup>(15)</sup>で進行したことを示唆している。

Fig. 3 はC<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>成分のオレフィンとパラフィンの割合を示している。熱分解でのオレフィン/パラフィン比は 2~4 程度であったが、H-B-Si触媒

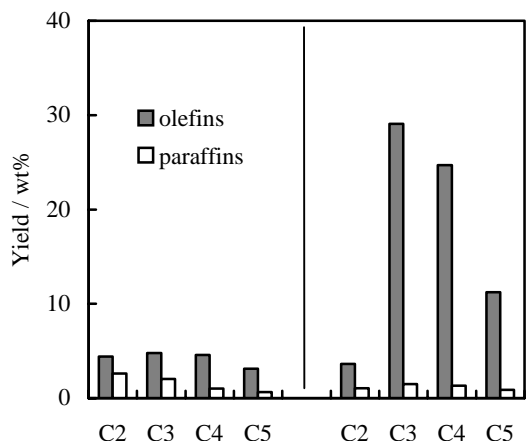


Fig. 3 Yield of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olefins and paraffins obtained from LDPE degradation at 525 °C.

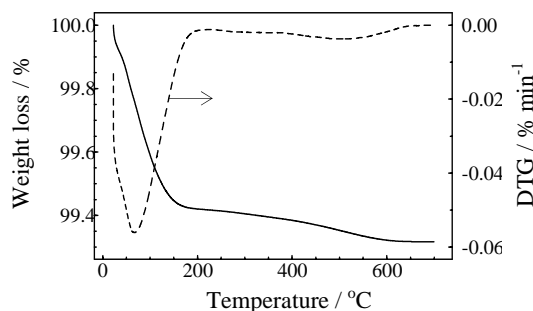


Fig. 4 TG and DTG curves for oxidation of coke deposited on H-B-Si catalyst at heating rate of 10 °C/min.

ではこの比が非常に高くなった。とくに、C<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub>成分ではオレフィンがパラフィンよりも 10 ~ 20 倍多く生成した。なお、C<sub>2</sub>オレフィンとパラフィンの収率が熱分解と大差ないのは、ホウ素触媒存在下でもエタン、エチレンは主に熱分解で生成するためと推測される。

ゼオライト<sup>(6)</sup>、シリカ - アルミナ<sup>(17)</sup>などの固体酸触媒によるポリエチレンの分解においても、C<sub>3</sub>およびC<sub>4</sub>成分は主生成物となる。しかし、H-B-Siが他の固体酸触媒と大きく異なる点は、オレフィン選択性が著しく高いことである。低級オレフィンは石油化学工業における基幹原料であるから、廃プラスチックからそれらの有用な化学原料を回収するプロセスは新しいプラスチックリサイクルを可能にするものと期待できる。財団法人化学技術戦略推進機構も、循環型社会の構築に資するリサイクル法として、ポリオレフィンの

接触分解による石油化学原料化を提案している<sup>(19)</sup>。

固体酸触媒によるポリオレフィンの分解では、触媒上に析出するコークによって活性点が覆われ触媒機能の低下が起こる。コーク析出量は反応前後での触媒重量の差から求めることができるが、コーク析出量が少ない場合は誤差が大きくなる。そこで本研究では、熱重量法 (TG) によって H-B-Si 上の微量のコークを定量した。Fig. 4 は LDPE の分解に使用した H-B-Si 触媒を空気流通下で処理したときの TG 曲線とその微分曲線を示している。約 200 までの重量減少は、触媒を空气中で扱ったときに吸着した水の脱離によるもので、コークの燃焼による重量減少は 400 以上で観測されたが、その重量変化は 0.1% ときわめて僅かであった。この値は LDPE 仕込み量の 0.04% に相当し、H-B-Si はコーキングを起こし難い触媒であることが明らかになった。この結果から、H-B-Si の急速な活性低下は起こらないものと期待される。

### 3.2 反応条件の影響

H-B-Si触媒によるLDPEの分解に特徴的な生成物であるC<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub>オレフィンの収率の反応条件依存性について検討した。Fig. 5 は一段目熱分解層温度を一定 (450 ) にし、二段目触媒層温度を 450 ~ 575 の範囲で変化させたときの低級オレフィンの収率を示している。反応温度が上昇するにつれて、プロピレン (C<sub>3</sub>=) の収率は向上し、

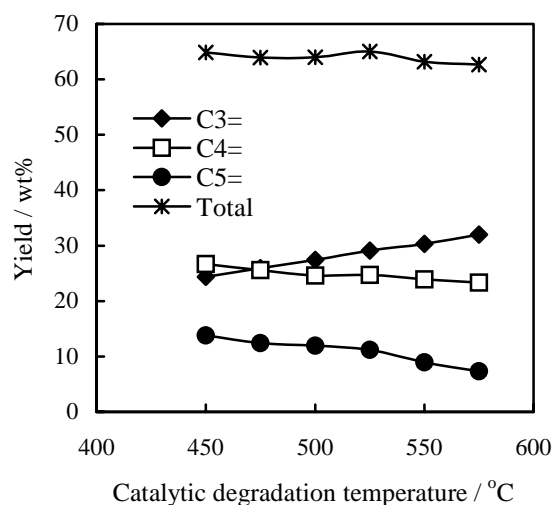


Fig. 5 Effect of reaction temperature on the yield of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefins obtained from catalytic degradation of LDPE (thermal degradation temperature: 450 °C)

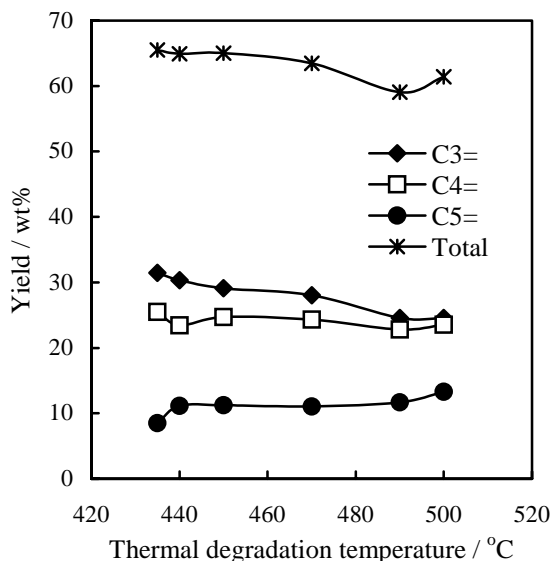


Fig. 6 Effect of thermal degradation temperature on the yield of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefins obtained from catalytic degradation of LDPE at 525 °C.

ブテン (C<sub>4</sub>=) とペンテン (C<sub>5</sub>=) の収率は減少した。これは、高温ほど逐次的な分解が促進され、生成物の分布が低炭素数側へシフトすることによるものである。また、低級オレフィンの総和は反応温度とともに僅かに減少する傾向が見られた。

次に、二段目触媒層温度を 525 に固定して、一段目熱分解層温度の影響を検討した。熱分解温度が高くなると、触媒層への熱分解生成物の供給速度が大きくなり滞留時間は減少する。その結果、分解が抑制され、Fig. 6 に示されているように、高温ほどプロピレンとブテンの収率は低下し、ペンテンの収率は増加した。

以上の結果から、低級オレフィンの中でとくに有用なプロピレンを選択的に得るためには、一段目の熱分解温度を低くし、二段目の接触分解温度を高くする方がよいことが明らかになった。なお、C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>低級オレフィンの総和は、反応温度にあまり大きく依存しなかった。

### 3.3 流通系との比較

LDPEを熱分解し、その気化成分をH-B-Si触媒上でさらに分解する方法によって、低級オレフィンを高収率で回収することができた。しかし、収率は固定床流通式反応器を用いて行ったときほど高くはならなかった。Fig. 7 は、見掛けの接触時間が流通系と同じくなるように、触媒量を 0.1 g として反応を行ったときの低級オレフィンの

収率を比較しているが、バッチ式では 15%ほど低い値が得られた。バッチ式と流通式の最も大きな違いは装置の形状に起因する熱分解深度の差異であると考えられる。流通式反応器の詳細は既報<sup>(13)</sup>に述べられているので、Fig. 8 にはその主要部分のみを示した。流通系では 320 で溶融した LDPEを 340 のキャピラリーを通して連続的に触媒層へ供給した。この方法でも、LDPEは触媒表面の活性点へ拡散するまでに熱分解され低分子化しているが、バッチ式ほど熱分解は進行しない。即ち、バッチ系では熱分解深度が高く、より小さな分子にまで分解されてから触媒層へ達すると考えることができる。事実、流通系とバッチ系では熱分解生成物の炭素数分布が大きく異なり、前者では低炭素数成分の収率が低く、ワックス成分が多量 (84%) に生成した。

以上のことから、H-B-Si 触媒を使用して低級オレフィンを選択的に得るためには、触媒と接触する前の分解フラグメントがあまり低分子化していない方が有利であると考えられる。即ち、熱

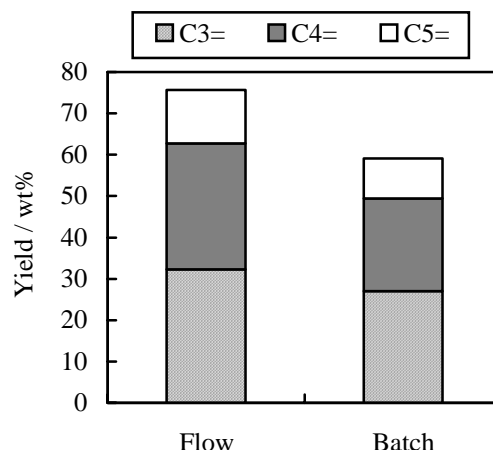


Fig. 7 Yields of lower alkenes obtained in the flow and batch reactor systems at 525 °C.

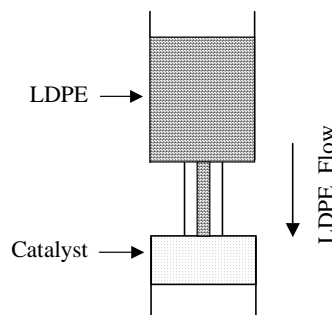


Fig. 8 LDPE flow in a fixed-bed flow reactor system

分解過程の制御が重要なことが示唆された。適度な熱分解深度を明らかにすることによって、H-B-Si の触媒機能をより高度に発現させることが可能になるものと期待される。

#### 4 結言

熱分解と接触分解を組み合わせたバッチ式反応器を用いて、H-B-Si 触媒による LDPE の分解を行い、以下の結果を得た。

(1) H-B-Si を触媒として用いると、LDPE の分解は著しく促進され、炭素数 3~5 の低級オレフィンが高収率で得られた。

(2) 熱分解および接触分解の温度は低級オレフィンの総量には大きな影響を与えなかった。しかし、個々の収率は温度に依存し、熱分解温度が低く接触分解温度が高いほど、プロピレンの収率は増加し、ブテンとペンテンの収率は減少した。

(3) 低級オレフィンの収率を既報の固定床流通系での結果と比較すると、バッチ式反応系ではオレフィン収率が低いことが明らかになった。これは、バッチ式反応では熱分解深度が高く、H-B-Si 触媒と接触する前に LDPE の過度の分解が進行しているためと推測される。バッチ式反応装置は処理量の大小、連続・非連続操作を問わず広く対応できることから、実用化技術開発には適した反応装置であるが、H-B-Si 触媒の性能を最大限に活用するためには、熱分解深度を高度に制御するための装置および操作上の工夫が必要と考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 基盤技術研究促進事業 (平成 13~17 年度) および科学研究費 (No. 15550136) による支援を受けて行ったものである。ここに記

して謝意を表する。

#### 文献

- (1) 草川紀久, プラスチックス, 54 (2003) 163-167.
- (2) T. Yoshida, A. Ayame, H. Kanoh, Bull. Jpn. Petrol. Inst., 17 (1975) 218-225.
- (3) Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, A. Ayame, H. Kanoh, Chem. Lett., (1984) 41-44.
- (4) T. Fukuda, K. Saito, S. Suzuki, H. Sato, T. Hirota, US Patent 4851601 (1989).
- (5) D. L. Negelein, R. L. Lin, R. L. White, J. Appl. Polym. Sci., 67 (1998) 341-348.
- (6) Y. Uemichi, M. Hattori, T. Itoh, J. Nakamura, M. Sugioka, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 867-872.
- (7) P. L. Beltrame, P. Carniti, G. Audisio, F. Bertini, Polym. Degrad. Stab., 26 (1989) 209-220.
- (8) A. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, K. Hashimoto, Appl. Catal. B, 2 (1993) 153-164.
- (9) J. Aguado, D. P. Serrano, M. D. Romero, J. M. Escola, Chem. Commun., (1996) 725-726.
- (10) Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 43 (1997) 15-25.
- (11) Y. Uemichi, K. Takuma, A. Ayame, Chem. Commun., (1998) 1975-1976.
- (12) K. Takuma, Y. Uemichi, M. Sugioka, A. Ayame, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 1076-1082.
- (13) K. Takuma, Y. Uemichi, M. Sugioka, A. Ayame, Chem. Lett., (2001) 288-289.
- (14) J. Nishino, M. Itoh, T. Ishinomori, N. Kubota, Y. Uemichi, J. Material Cycles and Waste Manage., in press.
- (15) S. T. Sie, Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 1881-1889.
- (16) Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi, K. Murata, Chem. Lett., (1996) 245-246.
- (17) Y. Uemichi, T. Suzuki, Chem. Lett., (1999) 1137-1138.
- (18) Y. Uemichi, A. Ayame, Y. Kashiwaya, H. Kanoh, J. Chromatography, 259 (1983) 69-77.
- (19) (財)化学技術戦略推進機構活動報告書、“プラスチック廃棄物の新しいケミカルリサイクル法の提案”, (2001) .