

## 廃プラスチックの分解による高品位液体燃料の製造

### Development of New Disposable Catalyst for Waste Plastics Treatment for High Quality Transportation Fuel

研究代表者 東京大学工学部講師 中村 育世  
Lecturer, Faculty of Engineering, The University of Tokyo  
Ikusei NAKAMURA

An iron supported coal-derived active carbon catalyst showed excellent activity for liquefaction of polypropylene (PP) at low reaction temperature (380 °C) to give colorless distillates selectively (98 wt%) in the presence of small amount of H<sub>2</sub>S. Free radical on active carbon should initiate cracking reaction by hydrogen abstraction to form hydrocarbon radical. H<sub>2</sub>S and HS• should promote radical transfer from the hydrocarbon radical to large size hydrocarbon molecule to suppress consecutive cracking of the hydrocarbon radical and to promote cracking of the large size molecule which cannot contact with solid catalyst.

#### 研究目的

近年プラスチック生産量の増加にともない、その廃棄量も急増しており、廃プラスチックのリサイクルプロセスの開発が強く望まれている。

一部のプラスチック（ポリメチルメタクリレートPMMA）については原料モノマーへの還元が可能であるとされているが、生産量の多いポリプロピレン(PP)等の汎用樹脂ではその構造からモノマーへの選択的還元は困難である。しかし、これらの分解・油化が可能となればその波及効果は大きく、化石エネルギー資源を有効利用することにもなる。熱、あるいは固体酸に代表される炭化水素分解触媒を用いることによりプラスチックは容易に分解・油化可能であると考えられているが、分解生成油がC重油としての価値しか持たないか、ガソリン、灯油、軽油として分解生成油をそのまま製品として利用出来るかではプロセスとしての価値が大きく異なってくる。これら既存の方法では分解生成油の性状に問題がある場合が多く、灯、軽油の製造には適さない。

これら既存の分解プロセスに対して筆者らは石炭の中でも品位の低い褐炭を二酸化炭素、あるいはスチームを用いて賦活した活性炭に少量の鉄を添加して調製した触媒を用いるプラスチックの液相分解を検討してきた。本触媒は、アスファルトに代表される超重質油から灯油、軽油等を製造するための触媒として開発され、不純物を多量に含有する原料油に対して特に有効に作用するため廃プラスチックの分解においてもいかにその効果を発揮することが期待された。

#### 研究経過

触媒は、褐炭（豪州産ヤルーン炭）を炭酸ガス気流中850℃で2時間賦活することにより調製した活性炭に硝酸鉄水溶液を用いて鉄を金属として5wt%担持したものを使用した。

プラスチックの分解反応は内容積75mlの小型オートクレーブを用いる回分型装置を用い水素加圧下（水素初圧；3.0MPa）で行った。

図1に鉄を含まない活性炭のみを触媒としてPPの分解を400℃で行った結果を示した。市販活性炭を用いた場合にも残存固形物は無触媒反応と比べて10wt%減少し、活性炭が分解活性を持つといえる。さらに著者らが試作した褐炭ベースの活性炭では固形物収率は無触媒反応の1/5まで低下し、本触媒が優れた分解活性を示すことがわかる。

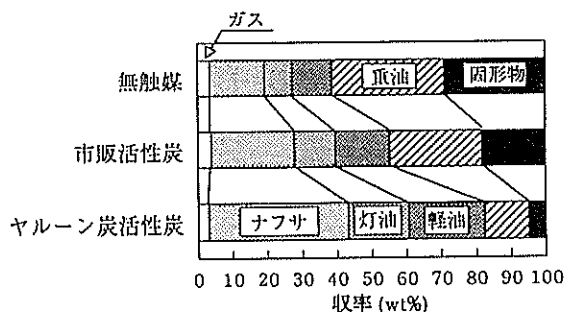


図1 無担持褐炭活性炭によるポリプロピレンの分解・油化  
400 °C, 1 h, H<sub>2</sub> 3.0 MPa, 触媒 3 wt%, 硫黄化合物なし

PP等の高分子量炭化水素の油化とは炭化水素骨格を分断して低分子化することであるから、油化の進行とともに最も低分子量の低いガス状炭化水素量が増加する。ところが、活性炭触媒、特に掲炭ベースの触媒を用いた場合には高い分解率にもかかわらずガス状炭化水素の収率が増加せず、選択的に分解油が生成していることが注目される。

活性炭表面には多数のラジカルが存在することが知られている。図2に示すようにESRによる測定では特にヤルーン炭を炭酸ガスにより賦活した活性炭でラジカル濃度が高い。脱水素活性をバルス法によるメチルシクロヘキサン(MCH)の反応で調べるとラジカル濃度の高い活性炭で脱水素活性が高い。図3に示すような活性炭表面のラジカルによる炭化水素からの水素引き抜きを開始反応とするラジカル的な分解により本触媒系では高い分解率が得られたものと説明される。

	MCH conv. (%)
— Yalourn	42
---- Commercial	28

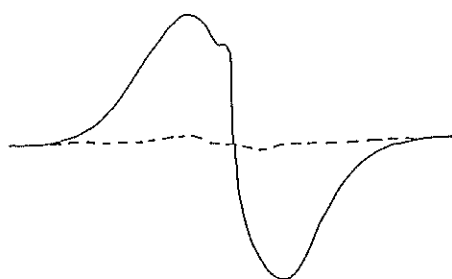


図2 活性炭のラジカル濃度(ESR)と脱水素活性(MCH;メチルシクロヘキサン)

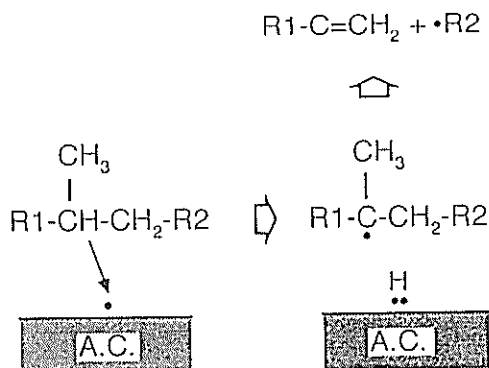


図3 活性炭触媒によるPPの分解機構

前述のように活性炭のみでも分解・油化に対して効果が認められたが、この場合分解生成油はオレフィンに富み、灯、軽油としての利用に適さない。パラフィン分に富む高品位の灯、軽油を得るために鉄を担持し水素化能を付与した触媒を用いて以下では反応を行った。当初鉄の硫化の目的で微量の二硫化炭素を反応器内に添加してきたが、研究を進めるうちに二硫化炭素が分解反応に大きく寄与している可能性が頭をもたげてきた。

図1の実験に対して反応温度を20℃低下せると図4に示すように鉄/活性炭触媒を使用しても油化率の向上はわずかであった。一方、触媒を添加しない単純な反応系に二硫化炭素を添加すると、灯、軽油等の留出油の収率は低いが固形物残存量は著しく低減され、重油に相当する成分が多量に生成した。鉄/活性炭触媒と二硫化炭素を共存させると低い反応温度にもかかわらず100%の油化が達成された。この時、ナフサ、灯油、軽油の収率の合計は90wt%を越え、しかもガス状炭化水素の収率はわずかに2wt%に留まった。

水素共存下での炭化水素の分解プロセスとしては、シリカーアルミナ等の固体酸にモリブデン等の金属を担持した二元機能触媒を用いる水素化分解法が知られている。このような水素化分解触媒の一例として鉄を担持したシリカーアルミナを用いてPPの分解を行った場合の生成物分布を併せて図4に示す。

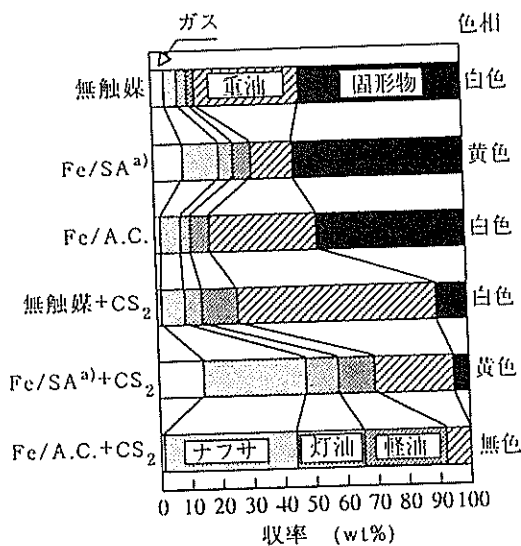


図4 ポリプロピレンの分解でのCS<sub>2</sub>添加効果

a) SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 380℃, H<sub>2</sub> 3.0 MPa, 触媒 3 wt%, 1 h, CS<sub>2</sub> 0.3wt%

硫黄化合物を添加しない場合にはガス、ナフサ等の軽質分が多いことを除き、褐炭活性化触媒と比較して生成物の分布に大きな違いは認められなかった。一方、二硫化炭素の添加効果は鉄担持シリカアルミナ触媒でも認められ、留出油収率は無添加の場合の約2倍まで向上した。ただし、二硫化炭素添加によるガス状炭化水素の増減には大きな違いが認められ、シリカアルミナ触媒では分解率の上昇にともないガス状炭化水素収率が増加したのに対し、活性炭触媒では分解率の上昇にもかかわらずガス状炭化水素の収率は減少した。この原因については後述する。生成油は二硫化炭素の有無にかかわらず黄色に着色した。

図5に予備硫化処理を行った触媒に対して、硫黄化合物として硫化水素の添加効果を検討した結果を示す。硫化水素を共存させない場合には分解率は低く留出油の収率は23%過ぎない。ところが、劈阻気水素中にわずか0.1vol%の硫化水素を共存させるだけで留出油収率は約50%向上し、それ以上の硫化水素添加ではこの値は一定となった。硫化水素もPP分解に対して二硫化炭素と同様な効果を持つことが確認された。

硫黄化合物の添加により生成油への硫黄分の混入が危惧される。しかし、硫黄を含む反応中間体は極めて水素化脱硫の容易なチオール、あるいはスルフィドの形をとると考えられ、水素加圧下で脱硫機能を持つ金属担持活性炭触媒が使用されるため、有機硫黄化合物として生成油に混入してくる量は極めて低いものと考えられることができる。事実硫化水素濃度の効果を調べた実験では、気相の硫化水素の減少は認められなかった。

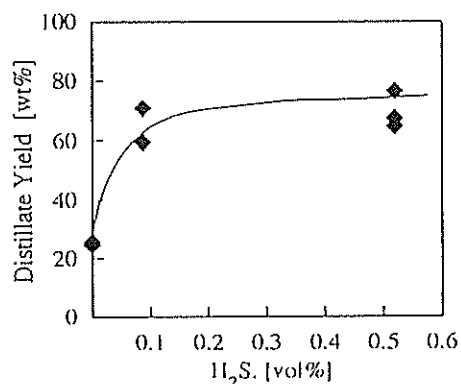


図5 PPの分解における硫化水素の添加効果  
390℃, 3.0MPa, 1h, 触媒: Fe5wt%/A.C. 3wt%

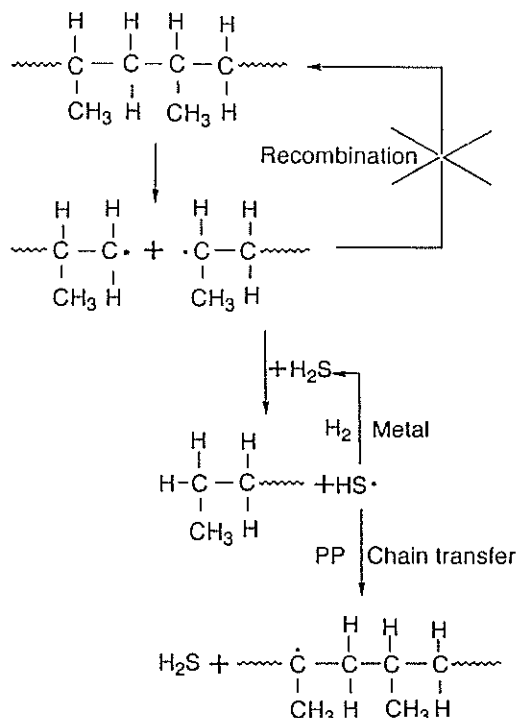


図6 PPの分解における硫化水素の作用機構

ポリオレフィンの分解は、オレフィンの重合の逆反応である。熱分解、および炭素系触媒による分解反応ではラジカルを中間体として分解が進行することから、ラジカル重合に注目するとメルカプタン等の硫黄化合物が重合度調節剤として用いられている。この重合度調節剤としての効果を逆反応であるポリオレフィンの分解に当てはめると、硫黄化合物の添加による高い分解率、高い液収率は図6に示すような機構により説明される。

PP分解は熱的なC-C結合の開裂、あるいは活性炭表面に存在するラジカルによる炭化水素骨格からの水素引き抜きを開始反応とする。生成した炭化水素ラジカルは安定化が行われない場合、ラジカル炭素から二つ目のβ位のC-C結合の開裂を繰り返してガス状炭化水素の収率が高まるか、あるいはラジカルの再結合により高分子量化し、いずれの場合にも高い液収率は得られない。

一方、硫化水素はメルカプタンと同様炭化水素ラジカルに対して水素を供与し、過分解、高分子量化を抑制する。生成したSHラジカルは、図6に示すように金属(硫化物)触媒やステンレス製の

反応器壁で水素化されるか、あるいは他の炭化水素から水素を引き抜き新たな炭化水素ラジカルを生成させ（ラジカル転移）、それ自身は再び硫化水素となる。後者のように硫化水素を介してラジカルの転移が速やかに進行する場合には、個々の炭化水素ラジカルの寿命は短くなり、ガス状炭化水素の生成につながる炭化水素ラジカルの連続的な分解は抑制される。しかも、単なるラジカルの安定化と異なり系内のラジカル濃度は低下することがないから分解反応は抑制されず高い分解率と高い液収率が同時に満足されることになる。

図1に示されるように活性炭触媒はラジカル反応の触媒として同様の役割を果たしていると考えられる。しかし、プラスチックは熔融状態ではランダムコイル形態をとり、その一端と活性炭触媒の粒子外表面が接触できるだけである。また、内部で熱的な結合の切断によりラジカルが生成してもその場で生成したラジカルが互いに再結合する割合が高いと考えられる。一方、硫化水素は固体触媒と比較して遥かに分子サイズが小さいため、固体触媒では接触不可能な高分子内のラジカルサイトまで入り込み効果的にラジカル転移を促進するのであろう。

一方、シリカ-アルミナのような固体酸を触媒とする反応では、カルベニウムイオンを中間体として分解が進行するため、硫化水素を介したラジカルの転移により反応が制御されることはなく、ガス状炭化水素の生成は二硫化炭素の添加によって抑制されなかったものと説明される。

#### 研究成果

褐炭を賦活することにより調製した活性炭を触媒としてポリプロピレン(PP)の水素化分解を行うことにより以下の成果を得た。

- ① PPの分解に対して当該触媒が高い分解活性を持つと同時に、選択的に液状生成物を与えることが明らかにした。
- ② 金属担持活性炭を少量の硫黄化合物の共存下でPP分解に用いると、硫化水素無添加の場合と比較して20℃以上低い反応温度で無色透明の分解生成油が高い選択率で得られることを見出した。熱分解、あるいは固体接触酸触媒を用いる接触分解法では、10~20wt%のガス状炭化水素の生成が避けられないのに対し、本反応系のそれは3wt%以下であった。
- ③ 硫化水素が炭化水素のラジカル分解においてラジカル連鎖の転移を促進することにより特異な分解生成物パターンを与えるとのモデルを提案

し、硫化水素の添加がラジカル炭化水素の分解を制御するため極めて有効な手段であることを明らかにした。

#### 今後の課題と発展

平成6年度は、ポリプロピレンの分解における活性炭触媒、および共存硫化水素の効果に限定して研究を進めた。廃プラスチック処理においては、単一プラスチックの処理は極めて希であるから、他のプラスチックへの展開、特に複数のプラスチックの処理を検討する必要がある。

当該技術では現在のところ重質油の水素化分解に比較すれば温和な反応条件（低温、低水素圧力）で分解・油化が可能であるが、自治体レベルでの処理を考慮するとより温和な条件での簡便な処理法の開発が課題であろう。

硫黄化合物の添加効果はプラスチックの分解のみならず重質油等其他の高分子量炭化水素の分解にも応用可能で、重質油の水素化分解、および熱分解においてガス状炭化水素、およびコークの生成が顕著に抑制され、有用な灯、軽油の収率が向上することを確認している。

#### 発表論文リスト

- 1) I. Nakamura and K. Fujimoto, "Development of New Disposable Catalyst for Waste Plastics Treatment for High Quality Transportation Fuel", *Catalysis Today*, in press.