

ポリプロピレンのケミカルリサイクルに関する基礎的検討 Primary investigation for chemical recycling of polypropylene

黒川秀樹^{1*}、竹内 康²

Hideki Kurokawa¹, Takeuchi Yasushi²

¹ 埼玉大学理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² 日本バイリーン株式会社

Japan Vilene Co. Ltd.

Abstract

ポリプロピレンのケミカルリサイクルに関する基礎的な検討として、固体酸触媒の存在下、160℃における液相での分解反応を試みた。固体酸触媒としてH-ベータゼオライト、H-Yゼオライト、及びシリカアルミナを用いたところ、H-ベータゼオライト、H-Yゼオライトで分解反応が進行した。生成物はいずれも飽和炭化水素で、主な生成物は70%及び28%（何れも生成物中のmol%）のイソブタンとイソペンタン、及び少量のn-ブタン及びプロパンであった。この生成物分布から、低温でさえも分解反応によって触媒表面に生成する中間体がアルケンとして脱離する反応よりも、他の分子から水素を引き抜いて（水素移行反応）飽和炭化水素として脱離する反応の方が速いことが分かった。

Key Words: ポリプロピレン、ケミカルリサイクル、液相分解、固体酸触媒、ゼオライト

1. 緒言

プラスチック生産量で見た場合、第二位となるポリプロピレン（PP）は自動車部品、家電から日用品まで幅広く利用されている。その日本国内での年間生産量は、270万t（2001年）で、プラスチック総生産量の約20%を占める。PPのリサイクルについて見ると、現状では主にリユース（再使用）及びマテリアルリサイクル（再加工）が行われている。マテリアルリサイクルは、リサイクルに必要なエネルギーも少なく合理的なリサイクル方法であるが、異物の混入や再加工による物性低下のため、高品位を必要とする用途にはリサイクルできない。一方、ケミカルリサイクルは化学反応によって一度、原料まで戻すことから、異物の混入に寛容、物性が低下しないなど品質面からは理想的なリサイクルであるため、1970年頃から多くの研究が行われてきた¹⁾。

PPは、400～500℃に加熱すると、ラジカ

ル反応によりポリマー鎖が切断されて、ガス状生成物を与える。また、ゼオライトに代表される固体酸を触媒として共存させると、ラジカル反応に加えてカルボカチオン経由の分解反応も競争的に起こり、より低温で分解反応が進行する²⁾。しかしどちらの場合も生成物は主として付加価値の低いアルカン類であることや反応メカニズムを反映して多種多様な生成物を生じるため、そのまま化学原料として利用することが出来ない。現在、日本国内では熱分解によるケミカルリサイクルプラントが数基稼働しているが、生成物は主に燃料油として利用されている。

以上の様にこれまでの研究では、PPを原料であるプロピレンへ選択的に分解可能なプロセスあるいは触媒反応は知られていない。そこで本研究では、PPの選択的な分解反応が可能な触媒を開発するための基礎的な検討として、固体酸触媒を使った低温度域（200℃以下）での分解反応を試みた。PPは200℃では融解するが、高粘度であるために局部的に過加熱を受けて分解、炭化する可能性がある。そのため反応は、溶媒を用いて行った。

*〒338-8570 さいたま市下大久保255

電話：048-858-957 Fax：048-858-9547

Email：kuro@apc.saitama-u.ac.jp

2. 実験方法

ポリプロピレンとしては、日本ポリケム(株)製、MA-3(ホモポリマー、MI=10)を使用した。反応は、誘導攪拌器付きのガラス製200mlセパブルフラスコにPP(20g)、反応溶媒(150ml)、及び触媒(5 or 10g)を添加後、160℃で所定時間行った。生成物分布は、冷却管で溶媒と分離した後の生成ガス、1mlを、TCD-GC(VZ-10, ID=3mm, L=3m)に導入することで求めた。反応率は、水上捕集することで求めた生成物の物質量と上で求めた生成物分布から決定した。また、液相中の生成物は、反応溶液を室温まで冷却し、ろ過によりPPを除去した後、FID-GC(J&W製DB-1701キャピラリーカラム、ID=0.25mm, L=30m)により分析した。

3. 結果と考察

まず始めに、反応溶媒を選定した。PPの性質と予想される反応メカニズムから、反応溶媒には、脂肪族あるいは芳香族炭化水素でかつ、分岐の無いものが好ましい。そこで、脂肪族炭化水素としてn-トリデカン、芳香族炭化水素としてメシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)について検討した。

まずn-トリデカン溶媒、H-ベータゼオライト(5g)存在下、反応温度160℃でPP無しの条件で6時間反応を行った結果、ガス状生成物として、イソブタン、イソペンタンが確認された。一方、メシチレン溶媒では同一条件下、ガス状生成物及び液相中の生成物は確認されなかった。したがって反応溶媒としてはメシチレンが適切であると判断し、以後の実験は全てメシチレン溶媒で実施した。

表1には、固体酸触媒としてH-ベータゼオライト(H-β)、H-Yゼオライト(H-Y)、Al₂O₃/SiO₂比の異なる二種類のシリカアルミナ(SA)を用いて行ったPPの分解反応結果をまとめた。

表1、固体酸触媒によるPPの液相分解反応^{*1}

Run	触媒 ^{*2}	分解率(%)	主生成物 ^{*3}
1	—	0	—
2	H-β	0.14	i-C ₄ ⁺ , i-C ₅ ⁺
3	H-Y	0.04	i-C ₄ ⁺
4	SA(LA)	0	—
5	SA(HA)	0	—

*1 反応条件；反応温度200℃、反応時間=6h、メシチレン150ml、触媒量10g、PP=20g

*2 LA=13% Al₂O₃, HA=28% Al₂O₃.

*3 i-C₄⁺=イブタン、i-C₅⁺=イペンタン。

Run1はブランクテストとして無触媒条件下で行った反応の結果である。この結果は、本反応条件下ではポリプロピレンの熱分解が進行しない事を示している。固体酸を触媒として添加した実験では、H-β(Run2)及びH-Y(Run3)触媒の場合にはガス状生成物が確認され、PPの分解反応が進行した。しかし、どちらの触媒を用いた場合でも、PPの分解率は極めて低く、またSAは全く反応しなかった。PP分解率の最も高かったH-β触媒を用いた反応では、イソブタン(70mol%)およびイソペンタン(28mol%)が主生成物であり、その他、少量のn-ブタン及びプロパンが確認された。500℃での固体酸触媒(H-モルデナイト)による分解反応では、主生成物であるイソブタン(26mol%)他に、プロピレン(21mol%)、プロパン(20mol%)、エタン・エチレン(16mol%)及びメタン(10mol%)が生成すると報告されている²⁾。これらの分解生成物の中で不飽和炭化水素は、熱分解反応の結果と合わせて考えると、主としてラジカル反応によって生成していることは明らかである。それらの生成物を除けば、低温での分解の方がメタンを生成するような二次的な分解反応が進行しないと言う点で、より選択的に分解することを示している。

また、生成物が全て飽和炭化水素であるという事実は、一般的な分解反応温度より200℃以上低い反応温度でさえも、分解反応によって触媒表面に生成したカルボカチオンがアルケンとして脱離する反応よりも、他の分子から水素を引き抜いて飽和炭化水素として脱離する反応(水素移行反応)が速いことを示している。

最後に触媒活性が低い理由としては以下のことが考えられる。PPは末端構造を無視すればH/C=2であり、分解反応によって飽和炭化水素(C_nH_{2n+2})を生成すると、水素が不足する。本反応の場合、主生成物はいずれも飽和炭化水素であり、恐らく分解反応に伴ってH/Cの小さい炭素状化合物が触媒表面に生成して活性点を被毒しているものと思われる。

References:

- 1) R. J. Ehrig, プラスチックサイクリング研究会訳、“プラスチックサイクリング”、(1993)工業調査会。
- 2) 小平勲、大沢善次郎、安藤宏、“ポリプロピレンの熱分解におけるゼオライトの影響”、日本化学会誌、(12)、pp.1892-1898(1977)。