

一般研究課題 使用済み汎用プラスチックからの水素の回収と
炭素の資源化に関する研究
助成研究者 豊橋技術科学大学 角田 範義



使用済み汎用プラスチックからの水素の回収と 炭素の資源化に関する研究

角田 範義
(豊橋技術科学大学)

1. はじめに

近年において産業界から日常社会に至る様々な分野にて使用されるプラスチックは、「軽い」、「耐久性が高い」、「成形性が良い」などといった優れた材料特性を有す事から、構造材料代替品や容器・包装材料など日用品から工業材料に至る様々な分野にて使用される重要・不可欠なる材料の一つに挙げられている。現在、我が国においては熱可塑性および熱硬化性樹脂を含め年間約1400万トンのプラスチックが生産されているが、これらの内、約70%は4大汎用プラスチックに挙げられるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)にて占められている¹⁾。プラスチックの生産は、我が国の石油化学工業の発展に伴う高度経済成長に伴い増加し現在の生産量に至っているが、大量生産は自ずと大量廃棄を招く結果となり、2001年統計によれば総生産量の約70%に相当する1016万トンが廃棄プラスチックとして排出されるに至った。

一方、これらプラスチックの廃棄処理対策としては、主として(1)埋め立て処理、(2)単純焼却処理が近年までになされてきた。しかしながら、上述してきた様にプラスチックは優れた特性を有す反面、その特性が故に廃棄プラスチックは埋め立てても腐らず半永久的に地球上に残存する事、また単純焼却処理を行うと塩化水素など腐食性ガスの発生に伴う大気汚染や廃棄プラスチックの燃焼に伴う高発熱による焼却炉の低寿命化、ダイオキシン類の発生による生体および環境負荷の拡大、更にはCO₂発生による地球温暖化の促進など様々なる問題の発生が指摘されている事から、上記2処理法による廃棄プラスチック処理対策としては限界を抱えているのが現状である。

これらの現状を背景に、我が国では地球環境保護ならびに資源再利用の観点から廃棄プラスチックを1資源とみなしリサイクルするという循環型リサイクル概念のもと、2000年4月より「容器・包装リサイクル法」が完全施行され、結果として、(1)サ-マルリサイクル(熱エネルギーとしての回収)、(2)マテリアルリサイクル(プラスチック原材料としての再利用)、(3)ケミカルリサイクル(化学原料や燃料としての回収)の3技術が提案され、学術的レベルから実用化レベルに至る多くの技術研究・開発が行われた^{2),3),4)}。法的施行の結果、2001年統計において総廃棄プラスチック

ク量1016万トンの内535万トンが再利用されるに至ったものの、現状にて約53%相当のリサイクル率にとどまっております、更なる新規廃棄プラスチック処理技術の確立化が急務課題となっている。

本申請課題では廃棄プラスチックとして最も廃棄量が多いポリエチレンを取り挙げ、これらに対する新規リサイクル技術として、

(1) 次世代クリーンエネルギーとして需要が見込まれる水素製造

(2) 廃棄プラスチックからの化学原料 (BTX成分) や燃料 (ガソリン留分) への転換

以上2つの異なる技術が融合化した新規複合型ケミカルリサイクルプロセスを新たに提案し、これら新規プロセスを促す石油化学工業用固体酸触媒の探索、固体酸触媒の表面特性 (細孔構造、固体酸の種類、固体酸量、固体酸強度、) 評価、反応特性 (水素、BTX、ならびにガソリン留分選択性) への影響の評価、を石油化学工業の分野において重要である触媒化学の学術的見地から検討を行い、新規複合型ケミカルリサイクルプロセスの構築において必要不可欠となる高機能触媒の設計指針に対する知見を得る事を目的として研究を行った。

2. 実験

本研究では石油化学工業の分野にて使用される固体酸触媒であるMFI型ゼオライトを用いた。本研究にて用いたMFI型ゼオライトは、細孔径0.55[nm]、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されるゼオライトであり、構成される骨格内金属種Mを変更する事により骨格ならびに細孔構造は同一であるが化学特性が大きく異なる事が知られている (図1)。構成される骨格内金属種MがAlの場合はH-MFI、Gaの場合はH-gallosilicate-1と呼ばれ、これらの場合は電荷のバランスを保つためのカチオンサイトが存在し、本研究ではプロトン化されているものを用いている。一方、構成される骨格内金属種MがSiのみの場合はSilicalite-1と呼ばれ、カチオンサイトはないとされている。本研究では、H-MFI(Si/Al=45) は市販品を用い、H-gallosilicate-1(Si/Ga=45)およびSilicalite-1は特許^{5),6)}に基づき調製したものをそれぞれ用いた。

触媒のキャラクタリゼーションとして、X線回折 (XRD) 測定による合成ゼオライト構造の確認、アンモニア昇温脱離 (NH₃-TPD)、ピリジン吸着赤外分光法 (IR) により合成ゼオライトの固体酸特性の評価を行った。

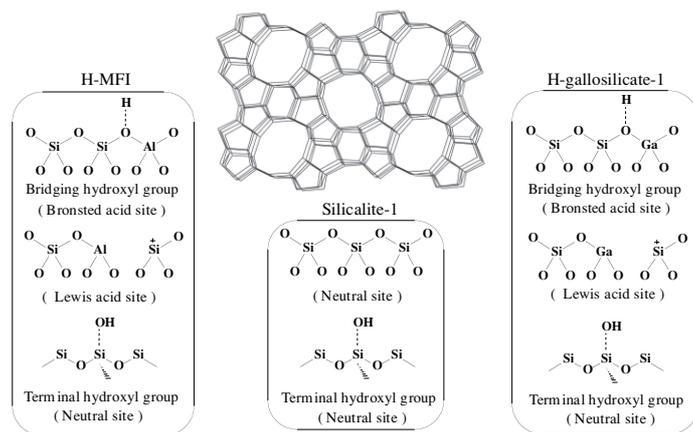


図1 MFI型ゼオライトの構造と表面活性点構造

廃棄プラスチックのケミカルリサイクル評価を行うにあたり、プラスチックとして容器・包装材として最も利用され廃棄量が最も多い低密度ポリエチレン（LDPE：Mn=16.2 × 10³，Mw=63.5 × 10³，Mw/Mn=3.92）を選んだ。反応装置図を図2に示す。反応はバッチ型反応装置を用い、窒素流通下（50[ml./min.]）の下、反応器1内にセットした低密度ポリエチレン 15[g]を673[K]において熱分解を行い、得られた一次熱分解生成物を1.5[g]の触媒をセットした反応器2内へ導入後、773[K]にて更なる接触分解を行う二段階接触分解法にて8時間反応を行った。分解生成物は冷却管にて冷却を行う事によりガスならびに液体生成物に分離し、液体生成物は氷浴トラップにて捕集を行った。分解生成物であるガスおよび液体生成物はGCにて分析評価を行い、比較として単純熱分解（無触媒）反応も行った。

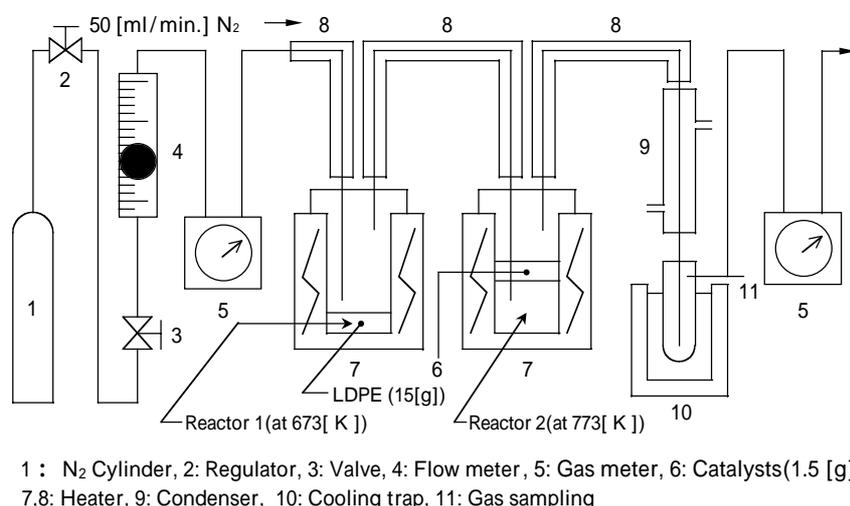


図2 低密度ポリエチレン分解反応装置図

3. 結果と考察

本研究にて用いた低密度ポリエチレンは、炭素と水素から構成される高分子である為、得られる分解生成物は水素ガス～炭化水素～炭素に至る数多くの生成物ならびに成分が期待されるが、廃棄プラスチックを用いたケミカルリサイクルを考える場合、得られる分解生成物は化学原料（BTX成分）や燃料（H₂ガスやガソリン留分）など利用価値の高い成分へと再転換させる事が最も望ましいものと考えられる。

本研究における低密度ポリエチレンの熱分解、固体酸触媒であるMFI型ゼオライト（H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1）を用いた接触分解の結果を表1に示す。触媒の有無に関わらず低密度ポリエチレンの分解生成物はガス（H₂とC₁～C₄成分）液体（C₅～C₂₀成分）及びWaxと残渣成分（C₂₁⁺成分）から構成されるものの、これらの分解生成物成分や組成は、反応形態の差違（触媒の有無）ならびに使用触媒の種類により大きく異なる事が本結果から明らかとなった。

触媒を用いない単純熱分解の場合、得られる主分解生成物は液体成分であったが、その主成分は直鎖型炭化水素に属すn-パラフィンならびに1-オレフィンにより占められ、芳香族（BTX）成分はわずか1.8[wt%]しか含まれない低品位な液体が回収される事、またガス成分においても水素ガスとしての回収はわずか0.05[wt%]である事が明らかとなった。この事実は、単純熱分解法による低密度

ポリエチレンのケミカルリサイクル化は不向きである事を示している。

これらに対し、3種のMFI型ゼオライト（H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1）を用いた接触分解法による検討を行った結果、その反応特性はMFI型ゼオライトを構成する骨格内金属種Mに依存し、骨格内金属種MがSiであるSilicalite-1では単純熱分解と類似分解特性を示すものの、骨格内金属種MがAlであるH-MFIやGaであるH-gallosilicate-1においては水素ガスならびに芳香族(BTX)成分からなる高品位なガスならびに液体生成物が選択的に得られ、中でもH-gallosilicate-1においては熱分解に対比して水素収率にて30倍（0.05→1.48[wt%]）、芳香族選択性にて41倍（1.8→73.9[wt%]）まで向上化させる事ができる最も高活性を示す固体酸触媒である事が明らかとなった。この事実は低密度ポリエチレンのケミカルリサイクルを考える場合、単純熱分解法よりもMFI型ゼオライトを用いた接触分解法を用いる事が有利である事、使用触媒としてH-gallosilicate-1を用いる事が望ましい事、次世代クリーンエネルギーとして需要が見込まれる水素製造ならびに化学原料(BTX成分)や燃料(ガソリン留分)への転換という2つの異なる技術が融合化した新規複合型ケミカルリサイクルプロセスを想定した場合は、使用触媒としてH-gallosilicate-1が有望視される事を示すものである。

図1にも示した様に、本研究にて用いた3種のMFI型ゼオライト（H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1）は、細孔径0.55[nm]、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されるゼオライトであり、これらの特徴は本研究にて用いた3種のゼオライト触媒に対して共通した特徴として挙げる事ができる。しかしながら、本研究においてこれら同一構造を有す3種のMFI型ゼオライト（H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1）を用いた場合、結果として反応特性が大いに異なる事が明らかとなった（表1）。MFI型ゼオライトでプロトン（カチオンサイト）を有さないSilicalite-1においては、熱分解挙動と類似傾向を示すのに対し、MFI型ゼオライトでプロトン（カチオンサイト）を有すH-MFI、H-gallosilicate-1では熱分解ならびにSilicalite-1を用いた結果とは大いに異なる事実から、廃棄プラスチックのケミカルリサイクル触媒としては、その特徴として細孔径0.55[nm]、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI型ゼオライト構造を有すだけでなく、その触媒中にプロトン（カチオンサイト）が存在する事が重要である事、すなわちこのプロトンが反応活性点として作用するという事を本結果は示している。また、触媒表面にプロトン（カチオンサイト）を有すH-MFI、H-gallosilicate-1においても反応特性が異なる事実から、触媒表面にプロトン（カチオンサイト）を生み出す理由と考えられるMFI型ゼオライトを構成する骨格内への金属種Mの導入の有無とその導入金属Mの差違（M = Al or Ga）がこれらの反応特性、ならびにこれらを支

Components	Thermal	Catalysts		
		H-MFI	H-gallosilicate-1	Silicalite-1
Gas	7.4	33.4	33.1	1.7
Oil	81.9	51.1	60.6	77.8
Wax + Residue	10.8	15.4	4.8	20.5
H ₂ in the Products	0.05	0.27	1.48	0.01
Aromatics in the Oil	1.8	58.9	73.9	2.8

表1 低密度ポリエチレンの熱分解ならびに触媒分解における生成物収率(wt%)

配する反応活性点特性へ大きく関与しているものと推定される。図1にも示されている様に、MFI型ゼオライトを構成する骨格内に対する金属種Mの導入は、その表面にBrönstedならびにLewis酸点と呼ばれる固体酸点を生じさせる事が知られている。これら理由により本研究にて用いたH-MFIならびにH-gallosilicate-1においては、その表面にBrönstedならびにLewis酸点と呼ばれる固体酸点を両者有している事が共通事項として推定されるが、実際の反応結果よりその反応特性が大きく異なる事から、本反応に対する活性点として考えられるこの両固体酸点の固体酸特性としての性質が、H-MFIならびにH-gallosilicate-1においては異なる事、すわわちMFI型ゼオライトを構成する骨格内へ導入された金属種Mの差違(M = Al or Ga)がこれら固体酸特性に対し影響を与える支配因子である事を本結果は示唆している。

次に低密度ポリエチレンの熱分解、固体酸触媒であるMFI型ゼオライト(H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1)を用いた接触分解における生成物分布(炭素数分布)への影響を図3に示す。

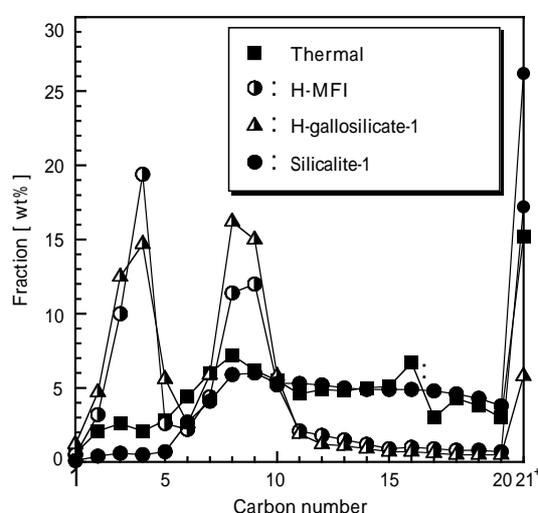


図3 低密度ポリエチレンの熱分解ならびに接触分解における生成物分布(NP-gram)

単純熱分解の場合、その分解生成物はガス(C₁ ~ C₄成分)、液体(C₅ ~ C₂₀成分)及びWaxと残渣成分(C₂₁⁺成分)から構成され、その分布は全炭素数領域においてほぼ均一化している事が明らかとなった。この事実は、低密度ポリエチレンの単純熱分解がラジカル反応にて進行し、 β -開裂、およびback-biting反応によるランダム開裂により進行する事がその理由であると考えられる。

一方、3種のMFI型ゼオライト(H-MFI、H-gallosilicate-1、Silicalite-1)を用いた接触分解法による検討を行った結果、生成物(炭素数)分布においてもMFI型ゼオライトを構成する骨格内金属種Mに依存し、骨格内金属種MがSiであるSilicalite-1では単純熱分解と類似分解特性を示す事、対して骨格内金属種MがAlであるH-MFIやGaであるH-gallosilicate-1においてはC₁₁成分以上の成分の急激なる生成低下、それに伴いガス成分領域においてC₃ ~ C₄成分、液体成分領域においてC₈ ~ C₉成分が選択的に生成する事が明らかとなった。一般に、ゼオライト、特に細孔径0.55[nm]、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI型ゼオライトにおいては、その特異的構造よ

り反応場において(1)反応物選択性、(2)生成物選択性、(3)遷移状態選択性、という3つの選択性が発現すると言われ、実際、これらの性質を利用した反応生成物の選択的生成プロセスが幾つか実働プラントとして稼働している。本研究においても使用触媒においてこれらの機能が発現すれば、単純熱分解とは大きく異なる生成物の選択的生成、ならびに選択的なる生成物(炭素数)分布が期待されるはずである。しかしながら、本研究において細孔径0.55[nm]、ストレ-トおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI構造を有すSilicalite-1の使用では、その生成物(炭素数)分布に対しても単純熱分解と類似の傾向しか示さない事実から、本研究における廃棄プラスチックのケミカルリサイクル用触媒には、その触媒構造として細孔径0.55[nm]、ストレ-トおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI型ゼオライト構造を有すだけでなく、その触媒表面にプロトン(カチオンサイト)を有す事がキ-である事、これら全ての因子の存在が本反応におけるゼオライトの特異的反応場ならびに特異的反応特性を生み出す原動力となっている事を本結果は支持している。すなわちSilicalite-1の結果は、廃棄プラスチックの単純熱分解にて発生した一次熱分解生成物が触媒層においてSilicalite-1と接触しても何も影響もなく未反応(単純熱分解生成物)のまま出てきた為、結果として単純熱分解と類似した結果が得られたものと結論できる。

一方、細孔径0.55[nm]、ストレ-トおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI型ゼオライト構造を有し、かつその触媒表面にプロトン(カチオンサイト)を有すH-MFIならびにH-gallosilicate-1においてはSilicalite-1とは異なり、 C_{11} 成分以上の成分の急激なる生成低下、それに伴いガス成分領域において $C_3 \sim C_4$ 成分、液体成分領域において $C_8 \sim C_9$ 成分が選択的に生成する事が明らかとなった。これらの事実は、H-MFIならびにH-gallosilicate-1においては、低密度ポリエチレンの単純熱分解にて生成した一次熱分解生成物のH-MFIならびにH-gallosilicate-1表面活性点との更なる接触に伴う低分子量化(クラッキング)の促進と、細孔径0.55[nm]、ストレ-トおよびジグザグチャンネルから構成されるH-MFIならびにH-gallosilicate-1における(1)反応物選択性、(2)生成物選択性、(3)遷移状態選択性に起因する3つの選択性が発現した事による効果である事を示している。これらの特異的傾向は、H-MFIならびにH-gallosilicate-1では若干異なり、H-MFIではガス成分領域における $C_3 \sim C_4$ 成分選択性がより高く、H-gallosilicate-1では逆に液体成分領域における $C_8 \sim C_9$ 成分選択性が高くなる事から、この差違はMFI型ゼオライトを構成する骨格内への導入金属種M(M = Al or Ga)の化学的性質の違いが表面活性点特性の違いとして反映されたためであると考えられる。

H-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒の使用において発現した特異的生成物選択性により生成したガス成分領域における $C_3 \sim C_4$ 成分、ならびに液体成分領域における $C_8 \sim C_9$ 成分の同定を目的としてGCによる分析調査を行った(表2)。その結果、ガス成分領域における C_3 成分としてプロピレン、 C_4 成分としてiso-ブタン、液体成分領域における C_8 成分としてトルエン、 C_9 成分としてキシレン類(o-, m-, p-の3異性体)の生成に大きく関与している事が明らかとなった。この事実は、低密度ポリエチレンの単純熱分解に対比して、H-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒の使用においては熱分解生成物の更なる低分子量化反応、脱水素化反応、骨格異性化反応、ならびに芳香族化反応が特異的に進行した事を示している。本研究課題における反応において脱水素化合物の生成は、生成物として水素が期待される為、次世代クリ-ンエネルギー-として需要が見込まれる水素製造プロセスには重要な因子となりうる事、特に脱水素芳香族化反応により生成する芳香族成分の選択的生成が認め

Components	N.P.-gram	Compound	Catalysts		
			H-MFI	H-gallosilicate-1	Silicalite-1
Gas	C ₃	C ₃ H ₈	5.2	5.3	0.2
		C ₃ H ₆	4.8	7.2	0.4
		Others	trace	0.0	0.0
	C ₄	iso-C ₄ H ₁₀	2.0	6.5	trace
		n-C ₄ H ₁₀	1.7	3.1	0.2
		trans-2-C ₄ H ₈	0.8	1.2	0.1
		1-C ₄ H ₈	0.6	0.8	0.2
		iso-C ₄ H ₈	1.5	2.2	0.1
		cis-2-C ₄ H ₈	12.9	0.9	0.1
		Others	trace	trace	trace
Oil	C ₆	Toluene	9.6	14.9	0.7
		1-C ₆ H ₁₆	0.0	0.0	0.1
		n-C ₆ H ₁₈	0.7	0.6	1.6
		Others	1.1	0.7	3.5
	C ₉	Ethylbenzene	1.0	1.4	0.1
		Xylenes	9.9	12.8	0.5
		Styrene	0.0	trace	0.0
		1-C ₉ H ₁₈	0.0	0.0	0.9
		n-C ₉ H ₂₀	0.6	0.4	1.7
		Others	0.5	0.3	2.8

表2 MFI型ゼオライトを用いた低密度ポリエチレンの接触分解における生成物分布(wt%)

られる場合は、更なる水素の選択的生成が期待できる事、これらに伴う骨格異性体ならびに芳香族成分の選択的生成は、得られる生成物に対するオクタン価の向上など、化学原料や燃料としての利用価値が高い高付加価値な化学原料や燃料への転換・回収が大いに期待できる事から、本反応へのH-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒の展開、特にH-gallosilicate-1触媒の展開は、次世代クリーンエネルギーとして需要が見込まれる水素製造ならびに化学原料（BTX成分）や燃料（ガソリン留分）への転換という2つの異なる技術が融合化した新規複合型ケミカルリサイクルプロセスの構築化に対し有望であると結論される。

本研究において、細孔径0.55[nm]、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されMFI型ゼオライト構造を有し、かつその触媒表面にプロトン（カチオンサイト）を有すH-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒を用いた場合、その反応特性はMFI型ゼオライトを構成する骨格内への導入金属種Mの差違（M = Al or Ga）とそれに伴う表面活性点特性の差違により大きく異なる事が明らかとなったが、これらの理由を触媒のキャラクタリゼーション（特性化）の観点から詳細に検証する事を試みた。

一般に触媒表面が固体酸特性を示す固体酸触媒においては、その表面が酸としての性質を示す事から、塩基と反応させる事によりその固体酸としての性質を明らかにする事が期待できる。図1にも示した様に本研究にて用いたH-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒表面上には、固体酸点と呼ばれるBrönsted酸点、及びLewis酸点が存在する事が考えられるが、その存在の確認と発現固体酸種の識別は、塩基プロブであるピリジンの吸着処理後における1400 ~ 1700[cm⁻¹]領域に出現するピリジン吸着ピークの観察から可能である。一方、表面に存在する表面水酸基自身の観察や塩基プロ-

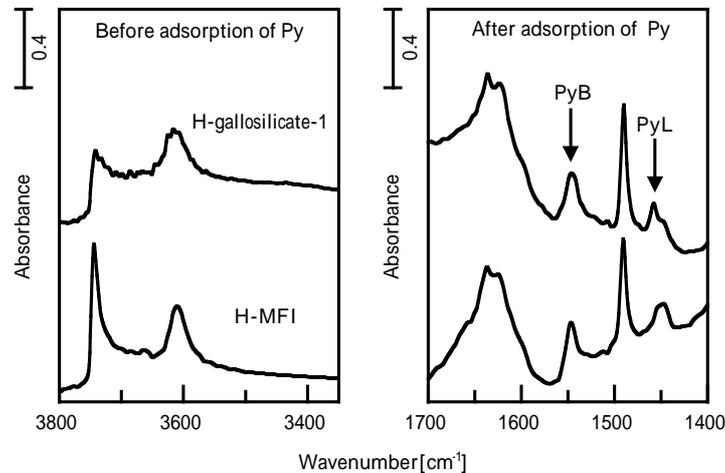


図4 ピリジン吸着IR法によるMFI型ゼオライト表面活性点の評価

ブ処理による表面水酸基への影響に関しては3300 ~ 3800[cm⁻¹]領域の観察により検討が可能である事が指摘されている。これらの事実を元に、本研究ではH-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒に対してピリジン吸着法によるIR測定を適用する事により、その表面固体酸特性の評価を試みた。なお本研究では、反応において大量の水素発生が認められている事実(表1)に基づき、触媒の前処理として反応時における触媒層温度である773[K]での水素還元処理後において評価を行った(図4)。

その結果、H-MFI触媒において、ピリジン未吸着時には表面水酸基として3611[cm⁻¹]にBrönsted酸特性を示すブリッジング水酸基(Si-OH-M : $\text{M} = \text{Al}$)が、また3744[cm⁻¹]には中性である末端シラノール基(Si-OH)が観測される事(図4左下段スペクトル)、これらにピリジンを吸着後、物理吸着種のみを除去する為に473[K]にて真空脱気を行った後のスペクトルでは3611[cm⁻¹]に観測されたブリッジング水酸基(Si-OH-M : $\text{M} = \text{Al}$)がピリジン吸着により消失し、それに伴い1547[cm⁻¹]にBrönsted酸点が支配的に出現する事、更に1450[cm⁻¹]にLewis酸点に帰因するスペクトルが観測される事(図4右下段スペクトル)が明らかとなった。しかしながらH-gallosilicate-1触媒においては、Lewis酸点に帰因するスペクトルがH-MFI触媒に対して8[cm⁻¹]高波数側にシフトした1458[cm⁻¹]に観測される点のみ異なる(図4右上段スペクトル)ものの、その他の傾向はH-gallosilicate-1触媒に対しても同様な傾向を示し、反応活性点と考えられる触媒表面固体酸点(Brönsted酸点、ならびにLewis酸点)には大きな違いが認められず、結果としてピリジン吸着IRによる固体酸特性評価からは本反応におけるH-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒に対する反応特性の差に関する触媒表面固体酸特性因子の解明には至らなかった(図4)。

更なる検討を行う事を目的として、塩基プロトン分子としてアンモニアを適用し、H-MFIならびにH-gallosilicate-1触媒へ吸着後、昇温脱離を行う事により固体酸強度(強さ)の評価を行うNH₃-TPD(アンモニア昇温脱離)法による検討を行った。一般にNH₃-TPD法は、固体酸触媒表面上にプロトン分子であるアンモニアを吸着させ、一定速度における昇温脱離によりアンモニアを脱離させる事によりその脱離挙動を観測する手法である事から、これらの挙動を観測する事により固体酸点の強さが判定できるとされている(高温にてアンモニア脱離が観測されると固体酸点は強いという事になる)。本研究では、反応において大量の水素発生が認められている事実(表1)に基づき、触媒の前処理として反応時における触媒層温度である773[K]での水素還元処理後において評価を行っ

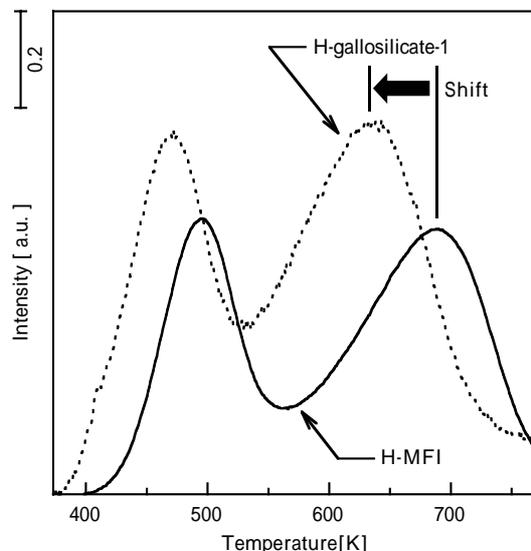


図5 NH₃-TPD法によるMFI型ゼオライト固体酸強度の評価

た(図5)。ゼオライト表面上に観測される固体酸点に起因する600～700[K]付近におけるアンモニアの脱離ピークの挙動を観察した所、H-MFIに対比してH-gallosilicate-1においては、アンモニアの脱離ピークが低温側にシフトしている事が明らかとなった。この事実は、H-MFIに対比してH-gallosilicate-1においては表面に存在する固体酸点の強度(強さ)がより弱い事を示している。

現在に至る研究報告、本申請課題におけるピリジン吸着法によるIR測定、ならびにNH₃-TPD法による測定結果との対比から、H-MFIならびにH-gallosilicate-1においては、細孔径として0.55[nm]を有す事、ストレートおよびジグザグチャンネルから構成されるMFI型ゼオライト構造を有す事、その触媒表面には表面水酸基としてBrønsted酸特性を示すブリッジング水酸基(Si-OH-M : $\text{M} = \text{Al or Ga}$)と中性である末端シラノール基(Si-OH)を有す事、固体酸種としてBrønsted酸点、ならびにLewis酸点が存在している事においては共通であり有意さは認められなかったが、唯一、表面に存在する固体酸強度が異なる事が新たに明らかとなった。この事実は、MFI型ゼオライトを構成する骨格内への導入金属種Mの差違($\text{M} = \text{Al or Ga}$)が、表面固体酸特性の内、固体酸強度に対して大きく影響を与えた事を示すものである。本研究においては、この効果はH-gallosilicate-1にて顕著に現れ、MFI型ゼオライトを構成する骨格内へのGaの導入が固体酸強度を低下させる効果を導いた事、この事実が反応特性に大きく影響を示し、水素収率、C₃～C₄成分およびC₈～C₉成分に対する選択性、ならびに芳香族選択性の飛躍的向上を効率的に導いたものと結論される。

4. まとめ

本申請課題では廃棄プラスチックとして最も廃棄量が多いポリエチレンを取り挙げ、これらに対する新規リサイクル技術として、

- (1) 次世代クリーンエネルギーとして需要が見込まれる水素製造
- (2) 廃棄プラスチックからの化学原料(BTX成分)や燃料(ガソリン留分)への転換

以上2つの異なる技術が融合化した新規複合型ケミカルリサイクルプロセスを新たに提案し、これ

ら新規プロセスを促す石油化学工業用固体酸触媒の探索、固体酸触媒の表面特性（細孔構造、固体酸の種類、固体酸量、固体酸強度、）評価、反応特性（水素、BTX、ならびにガソリン留分選択性）への影響の評価、を石油化学工業の分野において重要である触媒化学の学術的見地から検討を行った。

その結果、新規提案における廃棄プラスチックの複合型ケミカルリサイクルを考える場合、単純熱分解よりも固体酸触媒を用いる事が有利である事、使用する固体酸触媒はMFI型ゼオライト、特にH-gallosilicate-1が望ましくこれらの使用により水素収率、 $C_3 \sim C_4$ 成分および $C_8 \sim C_9$ 成分に対する選択性、ならびに芳香族選択性の飛躍的向上化により高付加価値なる生成物が最も効率良く回収できる事、本研究に対する廃棄プラスチック用複合型リサイクル触媒としてのMFI型ゼオライトの使用、これらの使用による新規複合型ケミカルリサイクル技術の実現には、ゼオライトという特異的反応場における表面固体酸特性の精密なコントロールが重要である事が明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) 「プラスチックリサイクルの基礎知識2003」社団法人プラスチック処理促進協会
- 2) 嶋田吉英他： 産業廃棄物再資源化技術。「プラスチック廃棄物の有効利用」三共出版 株式会社(1981)
- 3) 「廃プラスチック油化技術の開発と実施動向」株式会社NTS(1995)
- 4) 大北博宣・水嶋生智・角田範義：「工業材料」Vol.48, No.3, 20(2000)
- 5) 特開昭54-72795
- 6) US Pat. 3702886