

氏名	もりや たけひこ 守谷 武彦
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)地球工学専攻
学位論文題目	超臨界水によるポリエチレンの分解油化に関する研究
指導教官	東北大学教授 榎本 兵治
論文審査委員	主査 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 奥脇 嗣昭

論文内容要旨

近年のエネルギーと環境問題に対する関心の高まりから、廃プラスチックの有効利用について様々な検討が行われている。一方、近年の高圧技術の急速な進歩により、超臨界水技術を利用した高分子化合物の改質・分解に関する研究が注目されるようになってきた。超臨界水は温度、圧力等を変化させることによりその物理・化学的性質を連続的かつ大幅に制御できることから、それによって分解反応を制御すれば、例えばプラスチック廃棄物の場合には生成油の組成、粘度等を変化させることが可能と考えられる。

これまで、石炭、オイルサンドなどのエネルギー資源および加硫ゴム廃棄物などについて超臨界水中での分解による油化に関する研究が行われており、加硫ゴムについてはアルカリ水溶液を用いた場合低分子化に必要な水素が水から供給されていることが、生成物の NMR 解析により明らかにされている。また、これらの化合物は分子内にヘテロ原子を有することから、モデル化合物を用いた反応機構解析においても酸素原子や硫黄原子を有する有機化合物について研究が行われてきている。しかし、これらの高分子化合物は分子構造が複雑なため、分解に伴う詳細な構造変化や水の分解反応への寄与機構に関しては未解明であり、高分子化合物が低分子生成物になるまでの一連の分解過程を構造変化から検討した研究は見当たらない。また、工学的な観点から見た場合においても、プラスチック廃棄物の中で最も量的に多いポリエチレンの超臨界水分解についての報告は見当たらない。

本研究は、高分子化合物中で構造が最も単純であり、かつヘテロ原子を分子中にもたないポリエチレンを分解対象物として選定し、超臨界水分解法の工学的有効性を明らかにすることで、プラスチック廃棄物中で最も量的に多いポリエチレンの油化技術の実用化へ資すること、ならびに超臨界水中でのポリエチレン分解における水の反応溶媒としての作用の解明を目的とする。

このため、水が不存在の条件下における熱分解との比較・検討による超臨界水分解の特徴の究明、各種工学的パラメータの影響の解明、低分子直鎖炭化水素モデル化合物およびトレーサとして超臨界 $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ 、超臨界 $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ 等を用いることによってポリエチレンの分解過程および水からの水素供与機構の解明を図った。

本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全文 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、研究の背景、従来の研究の概要および本研究の目的について述べている。

第 2 章では、超臨界水中でのポリエチレンの分解の特徴とその工学的有効性について検討するため、水が不在の条件下における熱分解実験と、超臨界状態の水の存在下における超臨界水分解実験を行い、回収油の収率、性状などについて比較を行った。

その結果、反応温度を 425℃、反応時間を 120 分とした場合、熱分解での回収油は不透明黒褐色であるのに対し超臨界水分解では透明性のある淡黄褐色であること、超臨界水分解の場合により高収率で油分が得られること、また、熱分解では大量の微粒子状コークスが生成するが、超臨界水分解ではコークスの生成が抑制されることなどが解明され、超臨界水分解によるポリエチレンの油化処理は工学的に有効であることが明らかとなった。

第 3 章では、ポリエチレンの超臨界水分解における回収油の収率、性状および構造などに及ぼす反応温度、反応時間、反応圧力、および実操業で変動が予測されるポリエチレン/水供給比、等の基礎的パラメータの影響に加え、反応溶媒である水を循環利用した場合の影響、さらには反応系に混入する微量酸素ガスの影響を明らかにし、超臨界水中でのポリエチレン油化の工学的な観点から見た実用化の可能性について検討を行った。さらに、高温・短時間での実験を行い、高速油化プロセスの可能性についても検討した。

その結果、反応温度 415℃と 425℃では燃料相当油の回収率は約 90wt%と高いこと、反応温度によって回収油の組成に変化が見られ、反応温度 425℃までは 1-Alkene および n-Alkane が主成分であるが、435℃以上では芳香族化合物が生成すること、水充填率の増加とともに回収率が上昇すること、などが明らかとなった。また、ポリエチレン/水比が 2/10~5/10 の範囲においてはその比が変動しても高収率で油化処理が可能であり、安定した性状の油が得られること、反応溶媒である水の再循環使用が可能であること、そして溶存酸素などによる酸素の混入を制御する必要がないことなどから、超臨界水分解によるポリエチレンの油化方法は実用技術としての可能性が高いことが分かった。

さらには、反応温度を 500℃とすると、反応時間 2 分であっても軽質油が得られ、また、その際にはコークスの生成は認められず、高速油化プロセスとして確立できる可能性を有していることを明らかとした。

第 4 章では、超臨界水中でのポリエチレンの分解過程の解明を図った。すなわち、熱分解と超臨界水分解における分解生成物の平均分子量および構造等の反応時間による変化の比較から超臨界水分解におけるポリエチレンの低分子化過程の特徴を明らかとし、さらに、低分子直鎖炭化水素モデル化合物を用いた実験を

行い、分解反応過程で生成する中低分子の分解反応性を解明することにより、超臨界水中でのポリエチレンの分解過程について考察した。また、超臨界水分解後の水相生成物は全て含酸素化合物であることを明らかにし、水相生成物から推測される超臨界水のポリエチレン分解への寄与についても考察した。

その結果、反応初期の極めて急速な低分子化はポリエチレン分子中の分岐等の構造に由来するが、超臨界水分解においてはこの段階においても水がポリエチレンの分解に影響を及ぼしていることが分かった。また、中低分子の Alkane と Alkene の分解では、Alkane の分解に有意な相違は見られず、1-Alkene の超臨界水分解は熱分解の場合よりも進行しないことから、超臨界水分解におけるポリエチレンの分解速度が低いのは、この反応機構の相違によるものと推定した。超臨界水分解では水から供与される水素による活性分子の安定化や、生成した活性な分子の間に水が存在することで分子間で連鎖的に進行する分解反応や重合反応が抑制されることが推測され、Alkene の分解では分子内二重結合の移動が起こっている。

さらに、超臨界水分解における水相生成物である 2-Propanol などの 2 級アルコールは Propylene などの 1-Alkene の水和により生成し、さらに 2-Propanol は超臨界水中で水素を放出して 2-Propanone を生成することを実験で確認し、この水素がポリエチレンの分解反応に関与するという、新たな水からの水素供与機構を提唱した。

第 5 章では、ポリエチレン分解反応における超臨界水の反応物としての作用を明らかにすることを目的として、 ^2H と ^{18}O をトレーサとした超臨界 $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ ならびに超臨界 $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ によるポリエチレン分解実験を行った。さらには、2-Propanol-d8 を用いた実験により、分解生成物への水素供与機構を検証した。また、超臨界水分解反応条件と分解生成物中のメチレン鎖およびメチル基へ超臨界水から供与される水素の付加割合との関係についても究明した。

その結果、超臨界水中の水素は生成油中へ、また酸素は二酸化炭素などの生成ガスおよび水相生成物中に取込まれていること、そして、水のイオン性を高くするにつれて水溶性生成物濃度が増加し、超臨界水から生成油への水素供与量も増加することが明らかとなった。

また、2-Propanol-d8 中の ^2H が生成油中に取り込まれていることから、超臨界水からの生成油中への水素供与機構として、前章で提唱した水相生成物からの生成油への水素供与機構が存在することを確認した。

さらに、ポリエチレンの分解により生成する活性な分子末端に超臨界水から水素が供与され分子が安定化される水素化分解反応が生じていること、アルカリ超臨界水中でなくても ^1H と ^2H の交換反応が生じていることが示唆されたこと、そして、生成油中のメチレン鎖への水素供与はある特定の部位に高い割合で生じていることなどが明らかとなった。

第 6 章は結論であり、本研究で得られた成果を総括して述べている。

審査結果の要旨

近年のエネルギーと環境問題に対する関心の高まりから、廃プラスチックの有効利用について種々の検討が行われている。一方、近年の高圧技術の急速な進歩により、超臨界水技術が注目されるようになってきた。本論文は、プラスチック廃棄物中で量的に最も多いポリエチレン(PE)を油化・資源化するための超臨界水分解法の実用化に関する基礎的検討、ならびに、ヘテロ原子を分子中に有しない単純構造の高分子化合物である PE を用いることにより、超臨界水分解における水の反応溶媒としての作用の解明を目的とした基礎的研究の成果をまとめたものであり、全文 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、PE の熱分解実験と超臨界水分解実験の結果の比較を行い、超臨界水分解では、高収率で透明な淡黄褐色油が得られ、またコークスの生成が抑制されることなどを明らかにしている。これは、超臨界水分解法の工学的有効性を示唆する重要な成果である。

第 3 章では、PE の分解生成物に及ぼす反応パラメータの影響および実用化で想定される諸問題について検討し、超臨界水分解法は実用技術としての可能性を有することを述べている。また、500℃では反応時間 2 分で同等の軽質油が得られ、その際にコークスは生成しないなど、高速油化プロセスとしての可能性を指摘している。これは超臨界水分解法の新たな展開を示唆する有用な知見である。

第 4 章では、PE の低分子化反応過程における生成物の分子量・構造を詳細に分析し、その結果を基に超臨界水中での PE の分解機構について考察している。さらに、超臨界水の反応への寄与についても考察している。その結果、水は反応初期においても分解反応に影響を及ぼしていること、また、分解反応によって生成する中低分子 1-Alkene のさらなる分解は超臨界水分解において遅く、この差が熱分解と超臨界水分解における PE の分解速度の差の一因になっているものと推定している。さらには、Propylene \rightarrow 2-Propanol \rightarrow 2-Propanone+水素の反応が進行し、この水素が PE の分解反応に関与するという、水からの水素供与機構を提唱している。これは新たな機構であり、極めて重要な知見である。

第 5 章では、PE の分解反応における超臨界水の反応溶媒としての作用の解明を目的として各種トレーサを利用した分解実験を行い、超臨界水中の水素は生成油中へ、酸素は生成ガスおよび水相生成物中に取込まれていること、またこの水素供与量は水のイオン性ととも増加することなどを明らかにし、分解により生成する活性な分子末端にこの水素が供与され分子が安定化される水素化分解反応が生じていることを述べている。また、超臨界水からの水素供与機構として、本研究で初めて提唱した 2 級アルコールを経由する水素供与機構を検証している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、プラスチック廃棄物の新たな処理・利用方法の開発ならびに超臨界水中での高分子化合物の分解機構の解明のため、その基礎的反応条件および分解機構の解明を図り、油化・資源化する方法について検討したものであり、エネルギー資源工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。