

課題番号：3-2202

**研究課題名：ポリオレフィン系廃プラスチックのケミカルアップ
サイクル技術の開発**

研究代表者：田村正純（大阪公立大学）

体系的番号：JPMEERF20223002

重点課題：

主：【重点課題⑫】

社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

副：【重点課題⑪】

ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

研究実施期間：2022年度～2024年度

【研究体制】

サブテーマ1

田村正純（大阪公立大学）

梅原有美（大阪公立大学、令和4年4月～令和5年3月）

福田晶世（大阪公立大学、令和5年4月～）

S. M. A. Hakim Siddiki（大阪公立大学、令和4年5月～）

花王株式会社

丸善石油化学株式会社

サブテーマ2

熊谷将吾（東北大学）

J&T環境株式会社

仙台市

サブテーマ3

高橋厚（東北大学）

大野肇（東北大学）

ENEOS株式会社

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標 1/2

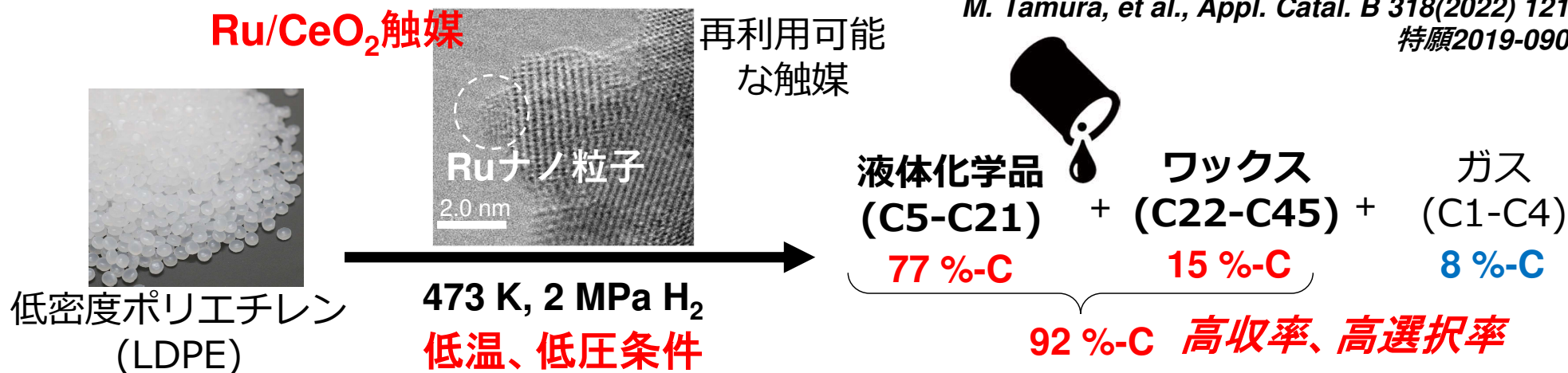
【研究背景】

- 廃プラスチックによる環境問題、生体系への影響は年々深刻。プラスチックの適正処理手法の確立は急務。
- プラスチックのケミカルリサイクルは、低炭素化、廃棄物削減、および原料・化学品供給を可能にするプロセスとして期待。しかし、大半が高炉原料化・コークス炉化学原料化であり、ガス化や油化は限られる。
- 温和な条件でプラスチック原料や有用化学品に高効率に変換できる有効手法がほとんどない。

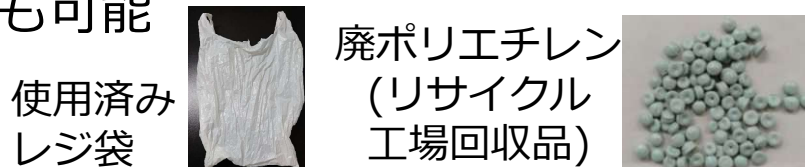


【これまでの研究開発：3RF-1803 (若手革新枠)】

M. Tamura, et al., Appl. Catal. B 285 (2021) 119805
M. Tamura, et al., Appl. Catal. B 318(2022) 121870
特願2019-090122



- 低温、低水素圧で変換可能なRu/CeO₂触媒の開発に成功、有用化学品の高収率合成(~90%)
- 実廃プラ変換も可能



課題

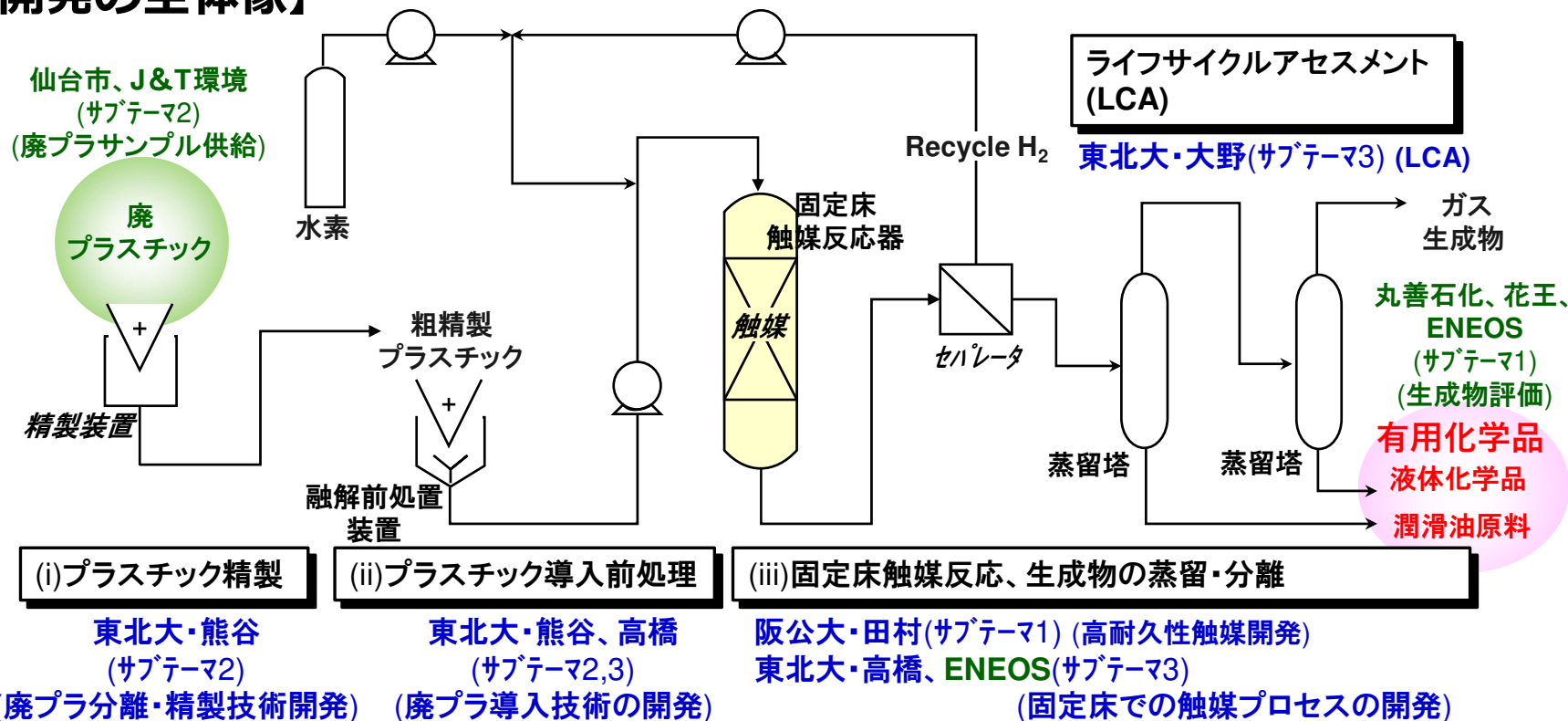
- ① 廃プラに含まれる触媒被毒物質 (S, P, Tiなど)・・・**触媒材料の課題**
- ② プラスチックは粘性が高く、液化・導入といったハンドリングが難しい・・・**プロセス技術の課題**

1.研究背景、研究開発目的及び研究目標 2/2

【研究開発目的】

- ポリオレフィン系廃プラスチックの回収～処理～有用化学品化に至るケミカルアップサイクルプロセスの基本技術の確立
- 廃プラスチックの回収、リサイクルから成る地域循環共生圏モデルの構築

【研究開発の全体像】



【研究全体目標】

「①高耐久性触媒系の開発」、「②プラスチックの液化、固定床反応器へ導入技術の確立」を主に行い、さらに、得られた実験データを基に、プロセスシミュレーションやLCAを行うことで、CO₂削減効果、エネルギー効率、コストを評価し、原料から製品までの実証プロセスイメージを構築する。

2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ1) 1/2

サブテーマ1:

廃プラスチック変換用固体触媒開発 (大阪公立大学、丸善石化、花王)

【サブテーマ1の研究目標】

- 触媒被毒物質に対する高耐久性触媒系の構築
 - 被毒物資除去検討 (サブテーマ2) と連携して行う(大阪公立大学)。固体触媒は長期的に使えるのが理想的だが、現状、PやS化合物の被毒性が非常に強いことを考慮すると、触媒重量に対して100倍以上の廃プラスチックの変換を目標値とする。
- 長時間耐久性触媒系の構築
 - 固定床での耐久性評価(サブテーマ3)の結果も考慮して進める (大阪公立大学)。上記と同じ目標値とする。
- 高付加価値化学品である潤滑油収率の向上
 - 潤滑油収率75%以上、有用化学品 (潤滑油+液体化学品) 収率90%以上を可能にする触媒系を構築する(大阪公立大学)。
- 実使用適合性評価
 - 生成物が実使用に適合する化合物であることを明らかにする(丸善石化、花王)。

2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ1) 2/2

【令和4年度研究計画】

- R4① Ru系触媒への第二成分修飾や複合酸化物形成などによる表面酸・塩基物性制御に基づいた高耐久性触媒の開発。
- R4② 有効触媒の解析による触媒構造・触媒耐久性向上機構の解明(大阪公立大学)
- R4③ サブテーマ2の被毒物質除去検討やサブテーマ3の固定床反応実験のデータを参考にし、連携して進める

【令和5年度研究計画】

- R5① 更なる高耐久性触媒の開発。触媒の劣化原因の解明のための触媒解析とその結果のフィードバックによる更なる高耐久性触媒の設計(大阪公立大学)。
- R5② 潤滑油選択性を向上させる触媒の開発検討(大阪公立大学)。
- R5③ 生成物の実使用評価(丸善石化、花王)。

【令和6年度研究計画】

- R6① 異なる廃プラスチックサンプルでの触媒性能評価とその適用範囲の確認(大阪公立大学)。
- R6② 触媒解析に基づいた触媒構造への影響に関する評価と触媒改良へのフィードバック(大阪公立大学)。
- R6③ 出発原料の生成物への影響の確認(丸善石化、花王)。

【自己評価】 計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

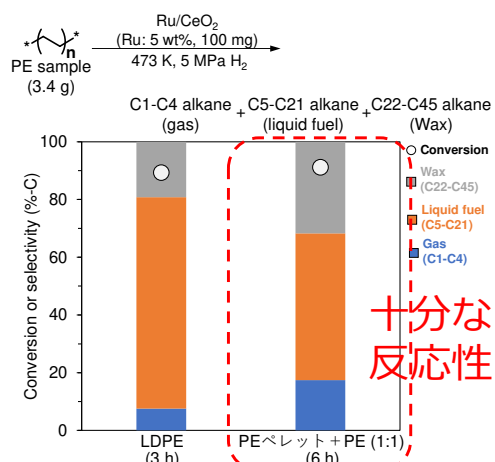
【具体的な理由・根拠】

Ru/La₂O₃-ZrO₂触媒がS化合物に、Ru/ZrO₂-Al₂O₃触媒がP化合物に対し被毒耐久性が高いことを見出した。サブテーマ2の分析データより、被毒耐性および適用廃プラを評価した結果、PEペレットへの適用が最適であり、反応性も確認した。サブテーマ3との連携により、反応詳細データを取得し、数理解析モデルを構築することで、ポリエチレンの切断モデルを示した。令和5年度「潤滑油選択性を向上させる触媒の開発」も前倒しで検討し、潤滑油収率を向上できるRu/CeO₂-1173K触媒、有用化学品収率95%を達成できるCu-Ru/CeO₂触媒を開発した。

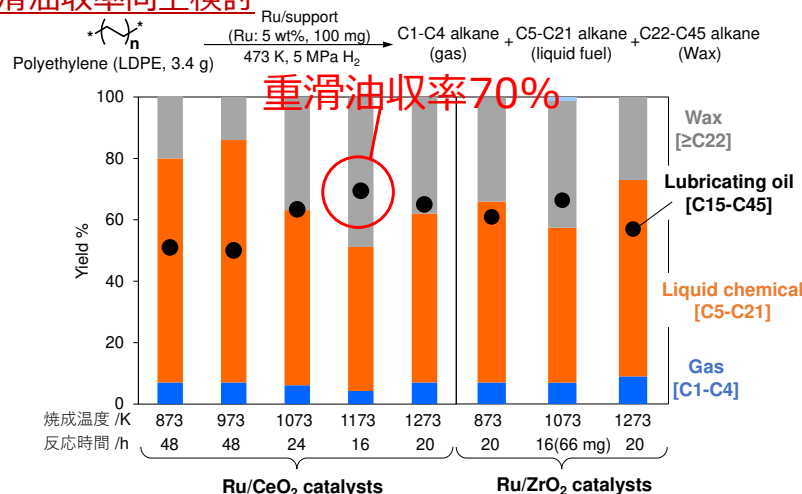
【目標達成の見通し】

スライド7に示す目標①、②については、開発触媒は高耐久性触媒であることを確認し、また、触媒重量に対して140倍以上の廃プラスチックを変換できる可能性を示した。サブテーマ3と連携し固定床反応で評価することで達成できる見込み。目標③については、潤滑油収率を70%まで向上でき、有用化学品収率95%を達成している。更なる触媒改良で達成できる見込み。目標④については、固定床反応サンプルを採取し、協力企業が評価することで達成できる見込み。

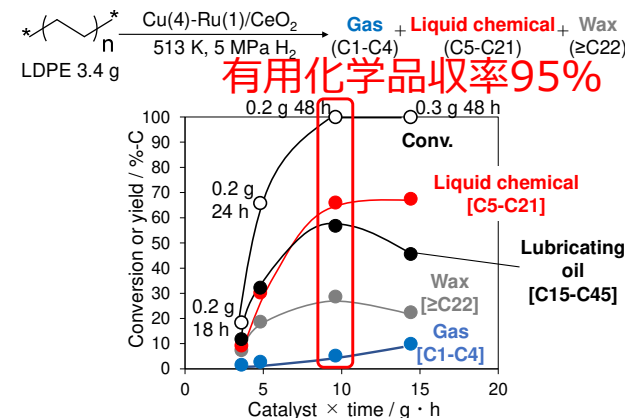
PEペレットでの反応結果



潤滑油収率向上検討



有用化学品収率向上検討



2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ2) 1/2

サブテーマ2 :

廃プラスチック分離・精製技術開発 (東北大学)

【サブテーマ2の研究目標】

➤ 目標①：試料調達、組成及び不純物評価

- 東北エリアで入手する容器包装由来のポリエチレン (PE) ・ポリプロピレン (PP) および家電由来のPPを中心に、各試料の組成及び不純物の詳細を解明する(東北大、J&T環境、仙台市)。各種サンプルに含まれる触媒被毒成分の含有量を数値化する。

➤ 目標②：不純物除去手法の確立

- サブテーマ2・目標①及び触媒耐久性評価(サブテーマ1)から見出された被毒成分に対して、サブテーマ3の液化前処理手法との連携を考慮した除去手法を開発する(東北大)。サブテーマ1の固体触媒性能に影響の無いレベルまで触媒被毒物質を低減する。

➤ 目標③：原料調達見通しを立てる

- 実験データ(サブテーマ1、3)を基に、本プロセスに供給可能なPE・PPの品質決定および供給量の推算を行う(東北大、J&T環境、仙台市、サブテーマ1、3と連携)。

2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ2) 2/2

【令和4年度研究計画】

- R4④ 各種分析手法を駆使し、容器包装由来PE・PPおよび家電由来PPを中心に試料組成や不純物の詳細を解明(東北大、J&T環境、仙台市)。
- R4⑤ プラスチック導入前処理後のプラスチック組成、物性評価も合わせて行う(東北大)。
- R4⑥ 触媒被毒物質除去は、熱脱着法及び溶媒抽出法を中心に行い、サブテーマ3の液化前処理との同時処理を念頭に置き、条件を最適化(東北大)。サブテーマ1、3と連携して進める。

【令和5年度研究計画】

- R5④ 反応後残渣の組成分析による反応できないポリマー成分・不純物の解明(東北大)。
- R5⑤ 残渣は触媒毒やプロセスの障害になるため、触媒被毒物質の除去と合わせて検討(東北大)。
- R5⑥ 触媒反応プロセスにもフィードバックする(東北大)。

【令和6年度研究計画】

- R6④ 触媒耐久性評価から得られたデータ、反応残渣の詳細解析から、被毒物質除去手法を改良(東北大)。
- R6⑤ 本プロセスに供給可能なPE・PPの品質決定および供給量の推算、混合プラスチック等への展開可能性検討を行う(東北大、J&T環境、仙台市)。

【自己評価】 計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

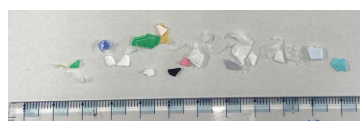
(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ2)

【具体的な理由・根拠】

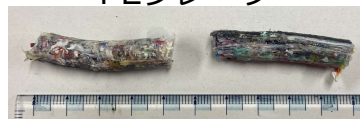
マテリアルバランス (C+H+N+S+Cl+Br+Ash) の高い元素組成を安定して得られるようになり、複合分析および添加剤・不純物分析のメソッドを早い段階で確立した。触媒被毒物質除去は熱脱着法を中心に行い、特に、サブテーマ3の液化前処理との同時処理を念頭に置いた比較的低温 (PEの重量減少が比較的少ない300 °C前後) における加熱処理を検討した。その結果、加熱処理によってPE純度を高められるだけでなく、PE試料の液化導入ハードルを低下させる効果があることも期待され、当初想定以上の結果が得られた。

【目標達成の見通し】

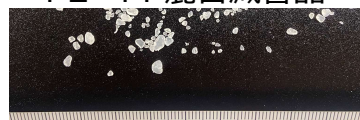
現時点でスライド7に示す目標①を達成している。目標②については、これまでの検討結果を踏まえて熱脱着法による前処理に対象を絞り込んでいる。今後、サブテーマ1および3と連携かすることで熱脱着条件を最適化することで、本目標は達成できる見込みである。目標③については、今後、本技術で対応可能なPE・PP品質および本プロセスの処理能力等が明らかになった時点で推算可能となり、本目標も研究開発期間内に達成できる見込みである。



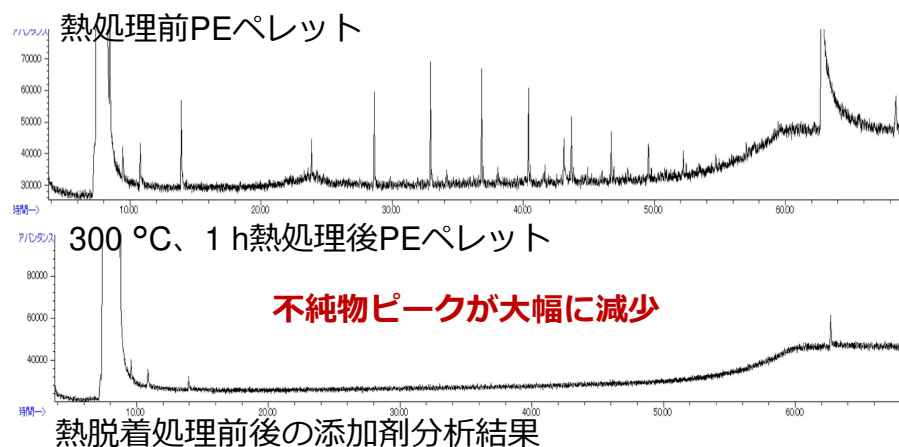
PEフレーク



PE・PP混合減容品



PEペレット



処理条件	$\frac{M_n}{(\times 10^5)}$	$\frac{M_w}{(\times 10^5)}$	$\frac{M_z}{(\times 10^5)}$	M_w/M_n
PEペレット				
熱処理前	0.24	1.6	5.8	6.7
300 °C熱処理	0.20	1.5	6.2	7.4
PEフレーク				
熱処理前	0.13	1.4	7.3	11
300 °C熱処理	0.12	1.1	4.6	8.9

熱処理によって分子量低下

2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ3) 1/2

サブテーマ3 :

プラスチックアップサイクルプロセスの開発及びLCA(東北大学)

【サブテーマ3の研究目標】

- 廃プラスチックの液化前処理の手法の確立
 - 固定床への連続導入化が可能なレベルの前処理手法の確立を目標とする。触媒被毒物質除去を同時に行う可能性も念頭に入れ、サブテーマ2と連携して行う(東北大)。
- 連続反応装置設計に必要な反応条件に関するデータ取得
 - 仙台市で想定されるポリオレフィン系廃プラスチックが最大で1万トン/年であることを考慮し、ラボスケールで500 g/day程度の連続運転を可能にする(東北大、ENEOS)。
- プロセスイメージを提案
 - プロセスシミュレーションによる全プロセス(精製プロセス、プラスチック導入前処理プロセス、固体触媒反応プロセス、蒸留分離プロセス)の最適化を行う(東北大、ENEOS)。
- エネルギーやCO₂の削減効果の見積り
 - LCAにより、既存の石油原料プロセスに対するエネルギーやCO₂の削減効果を見積もる。更なる高効率プロセスの構築に求められる課題の提案を行う。また、反応条件や反応装置の改善指針も示す(東北大)。

2.研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価 (サブテーマ3) 2/2

【令和4年度研究計画】

- R4⑦ プラスチックの液化、固定床反応装置への導入手法の開発(東北大、ENEOS)。
- R4⑧ 固定床触媒反応装置での触媒耐久性を含めた基礎プロセスデータの取得(東北大)。
- R4⑨ その結果を触媒改良のためにフィードバックする(東北大、ENEOS)。サブテーマ1、2と連携して進める。
- R4⑩ 各種プラスチック、生成物、触媒等のインベントリーの収集(東北大)。
- R4⑪ 石化原料からの液体燃料や潤滑油合成プロセスのLCAの情報収集を行う(東北大、ENEOS)。

【令和5年度研究計画】

- R5⑦ サブテーマ1で見出された改良触媒を用いた、固定床触媒反応装置での基礎プロセスデータの取得(東北大、ENEOS)。
- R5⑧ 実験データを基にプロセスシミュレーションを行い、反応器以外に必要な単位操作の選定と各条件の探索を行い、現行の石油原料由来のプロセスのLCAと比較する(東北大、ENEOS)。

【令和6年度研究計画】

- R6⑦ 各種廃プラスチックを用いた触媒耐久性試験による基礎プロセスデータの取得(東北大、ENEOS)。
- R6⑧ 2年間の研究から得られた実験データを基に、LCAを行い、二酸化炭素削減効果、エネルギー収支、炭素固定の評価を行う(東北大)。

【自己評価】 計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ3) 1/2

【具体的な理由・根拠】

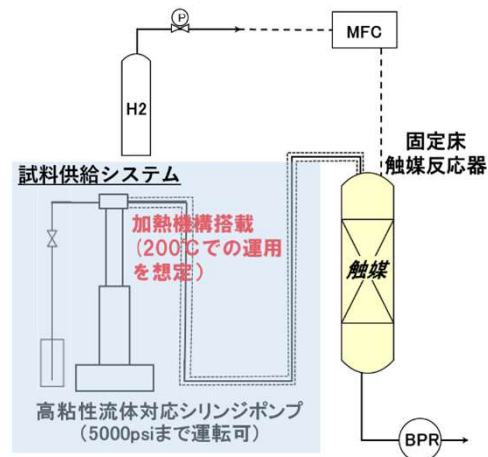
固定床流通式反応システム構築に向けて、プラスチックを溶融・液化させながらの供給を想定し、供給機構に加熱機構を独自に導入し、これを組み合わせることで高粘性かつ高温でのプラスチック導入可能な試料供給システムが実際に導入された。

流通式反応システム設計にあたり、ターゲットとなる触媒活性データを記述可能な数理モデルが構築され、プロセス設計の基礎データとなる反応速度定数の高精度の推算を達成、さらに、メカニズム解明により、サブテーマ1の触媒改良に向けてフィードバックも達成した。

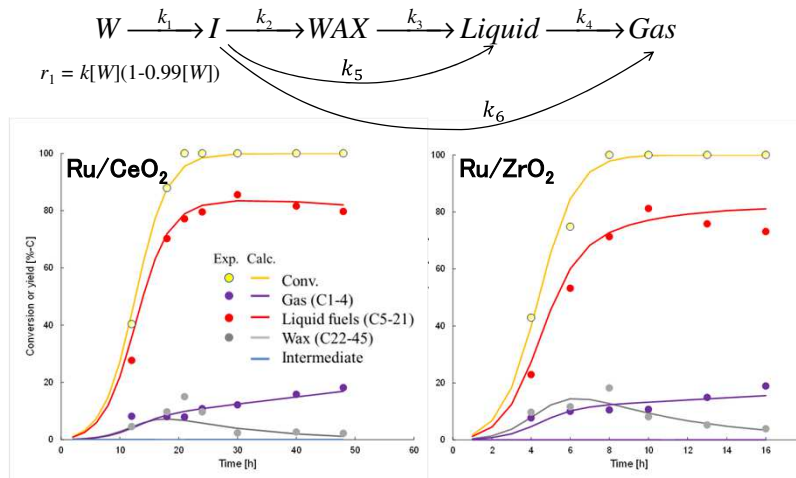
計画前倒しで流通反応システムの設置に着手し、ここまで得られた基礎データを基に、ENEOSとの情報交換により、サブテーマ2の前処理プロセス導入の組み合わせ時の最適接続箇所の設定や流通反応時の温度、圧力条件、水素導入法についてシステム設計の詳細を詰めた。それを基に現在液相流通式充填層反応システムを設計し、実際に構築を進めている。

【目標達成の見通し】

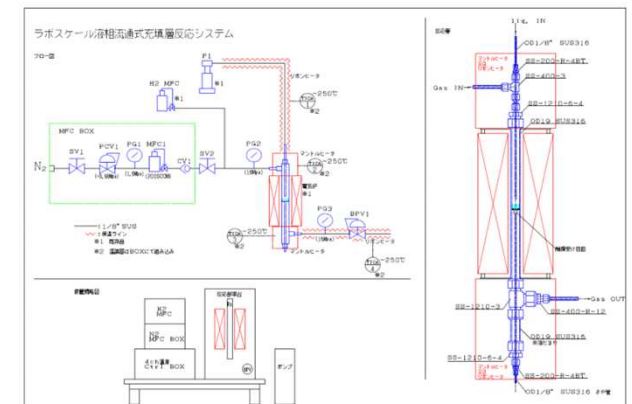
令和4年度の目標はすべて達成され、すでに令和5年の研究計画について先行し取り組んでいる。



ラボスケール試料供給システム概略図



改良モデルの適用結果



ラボスケール液相流通式反応システム設計図

2.研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ3) 2/2

【具体的な理由・根拠】

本アップサイクルプロセスに関連する排出インベントリを収集するとともに、プロセス開発に先立ち、本アップサイクルプロセスを①プラスチックリサイクルプロセスとしておよび②潤滑油製造プロセスとしての観点から、既存技術との温室効果ガス排出量の比較を行った。比較に際し、潤滑油収率およびプロセスの消費エネルギーを変数としBreak-even解析を行うことで、今後得られる実験データと照らし合わせながら開発目標を定められるプラットフォームを開発した。

【目標達成の見通し】

令和4年度の目標はすべて達成され、令和5年度以降に取り組む実験データを反映したLCAに向けたプラットフォームの構築などを先行して行うことができおり、計画を前倒しして取り組んでいる。

Wax生成物を非石油系潤滑油の代替として用いることでパレット化に対しても本技術が優位となる条件が見出せた。

図中オレンジの範囲内にWax成分生成比率、高圧蒸気消費量が収まればパレット化よりも優位

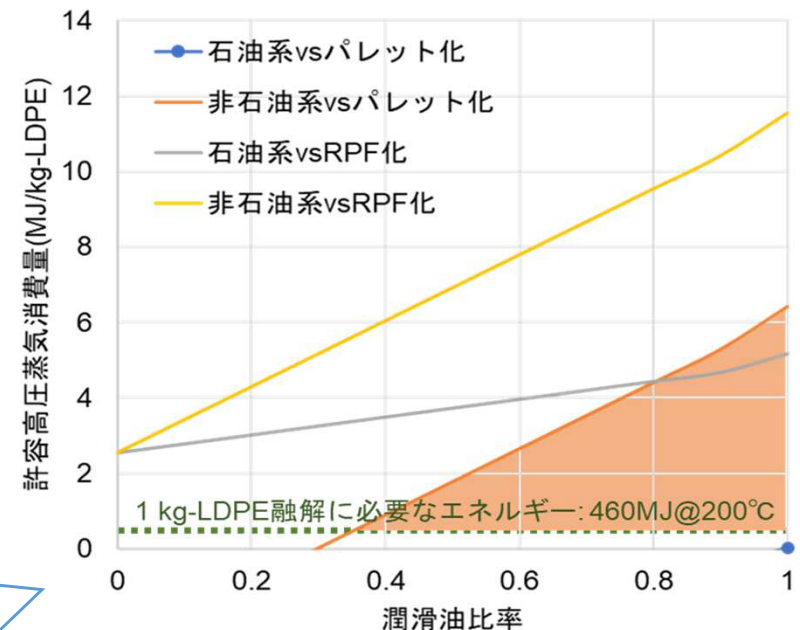


図 Wax生成物を非石油系グリース代替物と想定した場合の廃LDPE1 kg処理技術とのBreak-even解析結果

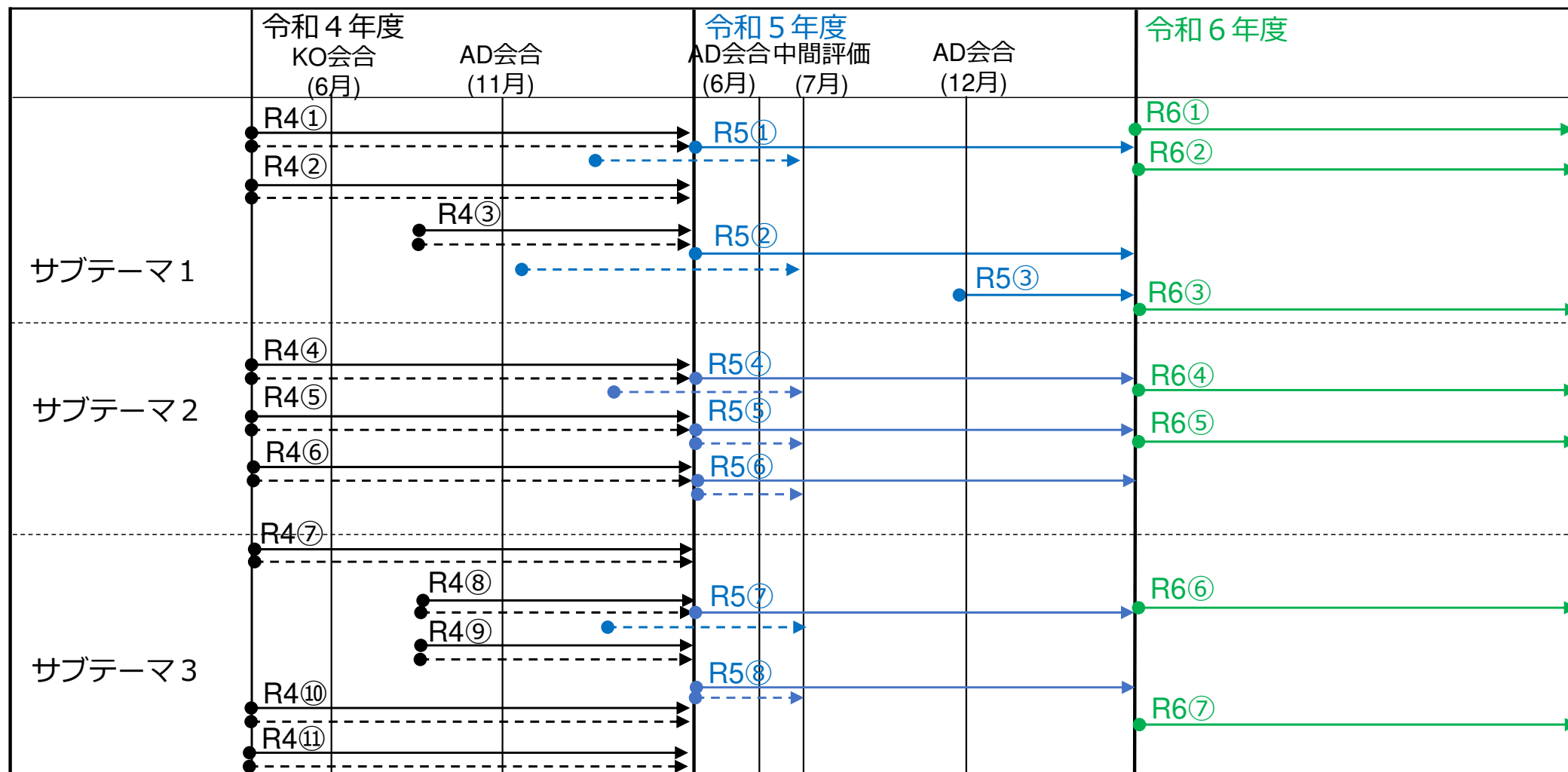
2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1,2,3共通)

【当初研究計画および実施実績線表】

●——→ : 当初計画 ●-----→ : 実施実績

※表中の項目は「3. 研究目標及び研究計画」の各研究計画項目に対応



当初研究計画よりも前倒してR5年度検討に着手

【行政等が活用することが見込まれる成果】

- 高温焼成(1173 K)した酸化セリウムを用いたRu/CeO₂-1173 Kがポリエチレンの分解に有効であり、潤滑油収率を70%の収率で合成できることを確認
- Cu-Ru/CeO₂触媒が有用化学品（潤滑油＋液体化学品）収率95%を実現できることも確認
- これらの触媒技術は200℃程度の低温条件で変換できる効率的なプラスチック変換技術
- 重点課題⑪、⑫に資する研究成果
- 第4次循環型社会形成推進基本計画にある徹底的な資源循環、SDGsやプラスチック資源循環戦略にあるプラスチック資源のリサイクルに資する技術（例えば、廃PEとPP総数約500万トン/年の約半数を潤滑油に変換できれば、世界の潤滑油需要の10%弱をまかなうことが可能。CO₂削減効果はサーマルリサイクルに比べて700万トン/年以上と見積られる。）
- 既存の石化資源プロセスと置き換えることで、低炭素社会の実現、炭素循環社会の実現にも寄与。重点課題⑦「気候変動の緩和策に係る研究・技術開発」にも間接的に寄与する成果

- 廃プラスチック性状の概要を把握可能かつ高精度な元素組成の複合分析のメソッドを確立
- プラスチック資源循環戦略が掲げる、海洋プラスチック対策の漂流・漂着・海底ごみの実態把握のためのモニタリング・計測手法等の高度化に関する研究や重点課題⑥の海洋プラスチックごみ問題への対応に将来的に活用できる可能性

- 政府主導による不純物成分に耐性のある触媒技術開発、添加剤除去技術開発、添加剤の迅速解析技術開発、さらには添加剤コントロールの政策等を実施することで、廃プラスチックの資源循環の高度化が期待される。
- 大学及び仙台市、仙台市の企業、仙台の製油所を有するENEOSが一体となり推し進めることで、地域循環共生圏の創造のモデル構築する。

4.研究成果の発表状況①

【誌上発表（査読あり）：0件】

特に記載すべき事項はない。

【その他誌上発表（査読なし）：1件】

1. 田村正純、富重圭一：触媒(Vol. 65, No.2), 108-113 (2023)、ポリオレフィン系プラスチックの低温水素化分解による有用化学品合成に有効な固体触媒の開発

【口頭発表（学会等）：14件】

1. 田村正純、R&D支援センターセミナー (2022) 固体触媒の基礎と種類、特徴と技術動向～二酸化炭素、プラスチック変換反応への応用、国内・**招待講演**
2. Masazumi Tamura, Taipei International Conference on Catalysis (TICC-2022) (2022) Hydrogenolysis of polyolefins to valuable chemicals over Ru catalysts, 海外・**招待講演**
3. 田村正純、CSJ化学フェスタ2022 (2022)、ポリオレフィン系プラスチックのケミカルアップサイクル、国内・**招待講演**
4. Masazumi Tamura, The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials 2022 (ISFR2022) (2022) Hydrogenolysis of Polyethylenes by Ru-based Heterogeneous Catalysts, 海外.
5. Masazumi, Tamura, BASF ARENA 2022 (2022) Direct Synthesis of polycarbonates from CO₂ and diols and transformation of polyolefins to valuable chemicals, 海外・**招待講演**
6. 篠野 由奈、SHIM Joo Young、衣田 幸司、山田 裕介、田村 正純、第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、第23回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会（2022）銅で修飾した酸化セリウム担持ルテニウム触媒を用いたポリエチレンの水素化分解、国内

【口頭発表（学会等）：14件つづき】

7. 熊谷将吾、高分子学会東北支部 第49回東北地区若手研究会夏季ゼミナール（2022）プラスチックリサイクルの現状とケミカルリサイクルへの期待、国内・招待講演
8. 熊谷将吾、令和4年度分析イノベーション交流会（2023）プラスチックリサイクルにおける熱分解分析の役割、国内・招待講演
9. 熊谷将吾、アジレント・テクノロジー ウェビナー「GXに向けた分析機器の役割」（2023）、プラスチックのケミカルリサイクルプロセス開発への熱分解ガスクロマトグラフィーの応用、講師
10. 熊谷将吾、CREST「分解と安定化」領域 第4回Webinar（2023）、熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子分析ならびに熱分解反応解析、講師
- 11~14. 発表予定4件

【国民との科学・技術対話：2件】

1. 田村正純、FSRJ Web Lesson「固体触媒を用いた水素化分解によるポリオレフィンのケミカルリサイクル技術の開発」（主催：プラスチック リサイクル化学 研究会、2022年12月9日、オンライン、観客約50名）にて講演
2. 熊谷将吾、FSRJ Web Lesson「プラスチックリサイクルにおける熱分解法の活用」（主催：プラスチック リサイクル化学 研究会、2022年10月21日、オンライン、観客約50名）にて講演

【本研究費の成果による受賞：1件】

1. **優秀発表賞(ポスター)** 篠野 由奈、SHIM Joo Young、衣田 幸司、山田 裕介、田村正純、第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、第23回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会、2023年10月

5.研究の効率性

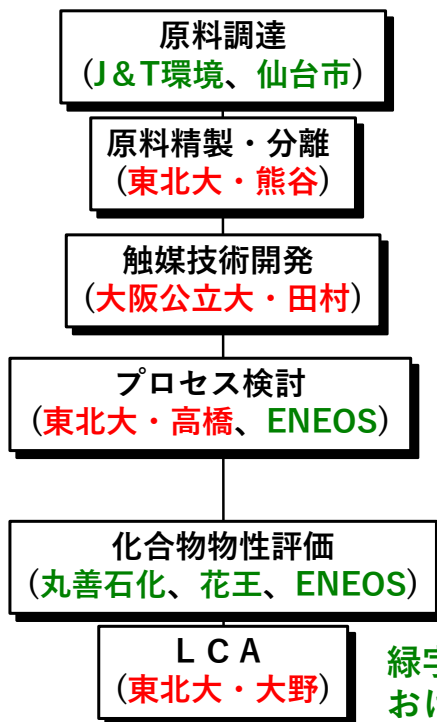
【研究体制の工夫】 下図に示すように、研究代表者・分担者・協力者が密に連携する産学でコンソーシアム体制を構築し、社会実装を想定して研究を進めている。また、ADとして、物質流体に詳しい渡邊賢教授(東北大)を招き、研究の円滑な推進に努めている。

【課題管理の工夫】 令和4年度は、KO会合(6月)・AD会合(11月)を2回、サブテーマ1,2,3合同の実務者会合を3回(4, 10, 3月)実施し、また、令和5年度に入って、AD会合(6月)を1回を行った。東日本リサイクルシステムズ株式会社、J&T環境株式会社、ENEOS株式会社とのフィールドワーク、意見交換を行った。研究代表者が中心となり各研究者間の連携強化・進捗管理を徹底している。

【研究資金運用の工夫】 各大学(大阪公立大学、東北大学)の外部資金係、所属部局会計係、代表者、分担者及びその秘書の連携により資金を適正管理・運用している。

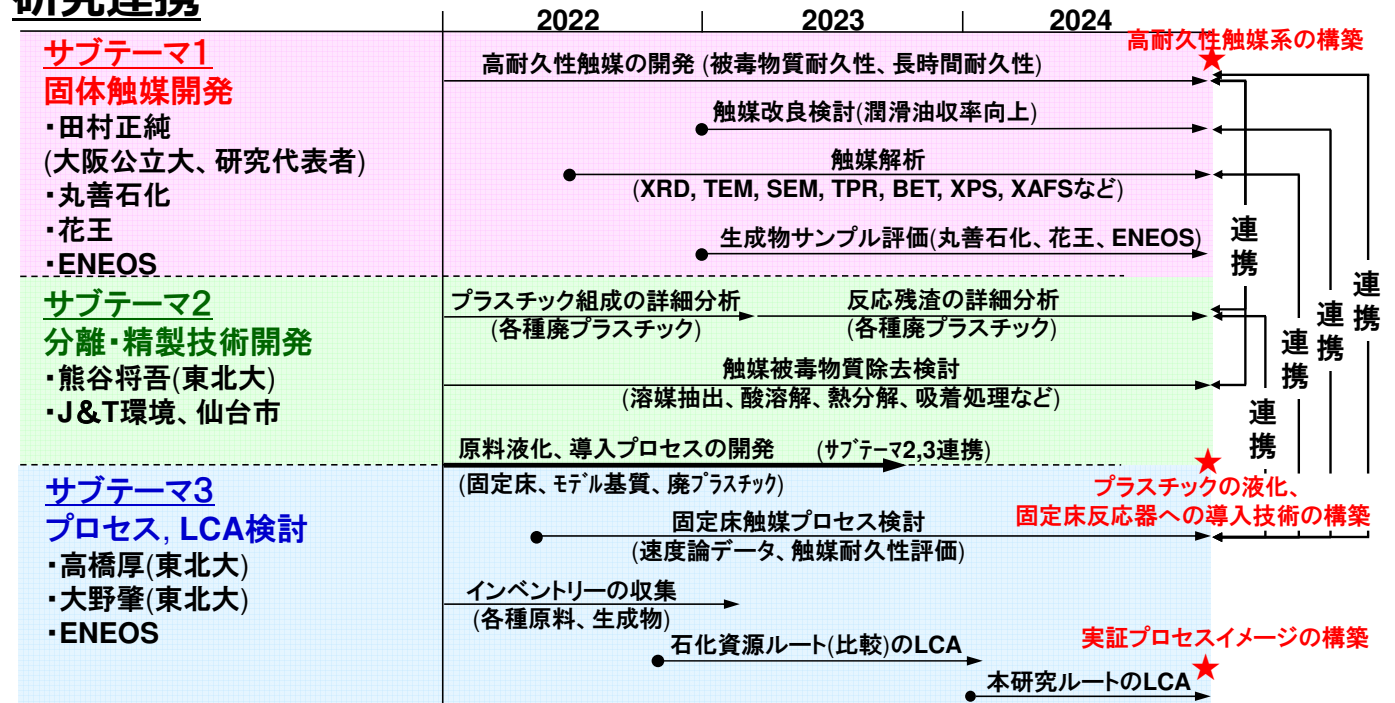
【コンソーシアムと研究連携】

コンソーシアム



緑字：本申請における協力機関

研究連携



各サブテーマの研究者が連携して研究を推進