

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

研究区分 : 環境問題対応型研究（一般課題）

研究実施期間 : 2022（令和4）年度～2024（令和6）年度

課題番号 : 3-2202

体系的番号 : JPMEERF20223002

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

Project Title : Development of Processes for Chemical Upcycling of Polyolefinic Waste Plastics

研究代表者 : 田村 正純

研究代表機関 : 大阪公立大学

研究分担機関 : 東北大学

キーワード : ケミカルリサイクル、ポリオレフィン、潤滑油、固体触媒、水素化分解

注：研究機関等は研究実施期間中のものです。また、各機関の名称は本報告書作成時点のものです。

令和7（2025）年11月



## 目次

<b>環境研究総合推進費 終了研究成果報告書</b>	<b>1</b>
<b>研究課題情報</b>	<b>3</b>
<基本情報>	3
<研究体制>	3
<研究経費の実績>	4
<研究の全体概要図>	5
<b>1. 研究成果</b>	<b>6</b>
1. 1. 研究背景	6
1. 2. 研究目的	6
1. 3. 研究目標	6
1. 4. 研究内容・研究結果	8
1. 4. 1. 研究内容	8
1. 4. 2. 研究結果及び考察	9
1. 5. 研究成果及び自己評価	35
1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	35
1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価	36
1. 6. 研究成果発表状況の概要	37
1. 6. 1. 研究成果発表の件数	37
1. 6. 2. 主要な研究成果発表	37
1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動	38
1. 7. 國際共同研究等の状況	38
1. 8. 研究者略歴	38
<b>2. 研究成果発表の一覧</b>	<b>39</b>
(1) 産業財産権	39
(2) 論文	39
(3) 著書	39
(4) 口頭発表・ポスター発表	39
(5) 「國民との科学・技術対話」の実施	42
(6) マスメディア等への公表・報道等	42
(7) 研究成果による受賞	42
(8) その他の成果発表	43
<b>権利表示・義務記載</b>	<b>43</b>

Abstract

## 研究課題情報

&lt;基本情報&gt;

研究区分 :	環境問題対応型研究（一般課題）
研究実施期間 :	2022（令和4）年度～2024（令和6）年度
研究領域 :	資源循環領域
重点課題 :	【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 【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
行政ニーズ :	
課題番号 :	3-2202
体系的番号 :	JPMEERF20223002
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
研究代表機関 :	大阪公立大学
研究分担機関 :	東北大学
研究協力機関 :	

注：研究協力機関は公開の了承があった機関名のみ記載されます。

## &lt;研究体制&gt;

サブテーマ1 「廃プラスチック変換用固体触媒開発」

&lt;サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者&gt;

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	大阪公立大学	大学院工学研究科	准教授	田村正純	
研究分担者	大阪公立大学	大学院工学研究科	研究補佐	梅原有美	2022年4月～2023年3月
研究分担者	大阪公立大学	大学院工学研究科	研究補佐	福田晶世	2023年5月～2025年3月
研究分担者	大阪公立大学	大学院工学研究科	特任助教	S. M. A. Hakim Siddiki	2023年5月～2025年3月

注：研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

## サブテーマ2 「廃プラスチック分離・精製技術開発」

&lt;サブテーマリーダー (STL)、研究分担者、及び研究協力者&gt;

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東北大学	大学院工学研究科	准教授	熊谷将吾	

注： 研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

## 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」

&lt;サブテーマリーダー (STL)、研究分担者、及び研究協力者&gt;

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東北大学	大学院工学研究科	准教授	高橋厚	
研究分担者	東北大学	大学院環境科学研究科	准教授	大野肇	

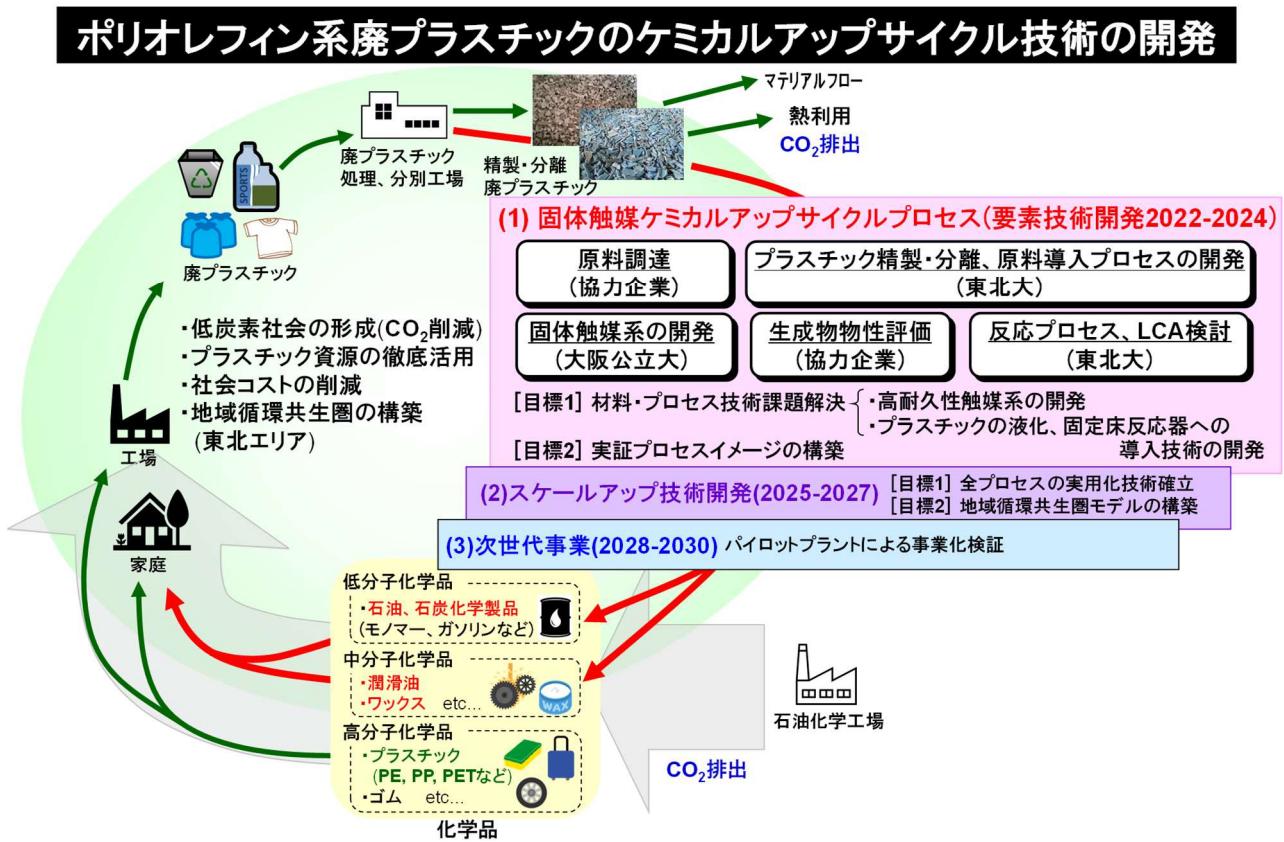
注： 研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

## &lt;研究経費の実績&gt;

年度	直接経費（円）	間接経費（円）	経費合計（円）	備考（自己充当等）
2022	27,717,600	8,282,400	36,000,000	36000000
2023	27,713,462	8,286,538	36,000,000	36000000
2024	27,692,310	8,307,690	36,000,000	36000000
全期間	83,123,372	24,876,628	108,000,000	108000000

注： 環境研究総合推進費の規定する研究経費の支援規模を超えた額は自己充当等によるものです。

## &lt;研究の全体概要図&gt;



## 1. 研究成果

### 1. 1. 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となっており、プラスチックの適正処理手法の確立は急務である。これは、【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・技術開発に関する。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されているが、その大半が高炉原料化・コークス炉化学原料化であり、ガス化や油化は限られる。その理由としては、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とが挙げられる。このような背景において、本提案者らは、2018-2020年の環境研究総合推進費(若手枠【3RF-1803】)の研究により、革新的な触媒系であるRu/CeO<sub>2</sub>、Ru/ZrO<sub>2</sub>触媒を見出し、温和な条件下において、廃プラスチックの大部分を占めるポリオレフィンから潤滑油などの有用液体化学品へのアップグレードが可能であることを見出した(特許、論文報告済)。また、廃プラスチック成分に関する詳細解析手法も確立した。これは、【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・技術開発に関する。一方、これらの研究を通じ、廃プラスチックに含まれる触媒の被毒物質に対する触媒の高耐久性化技術および、量産プロセスである固定床反応において、廃プラスチック/触媒反応の高効率化のためにプラスチックを液化し速やかに固定床反応装置へ導入する技術といった材料・プロセス技術の開発が実用化に向けての課題となることが明らかとなった。

### 1. 2. 研究目的

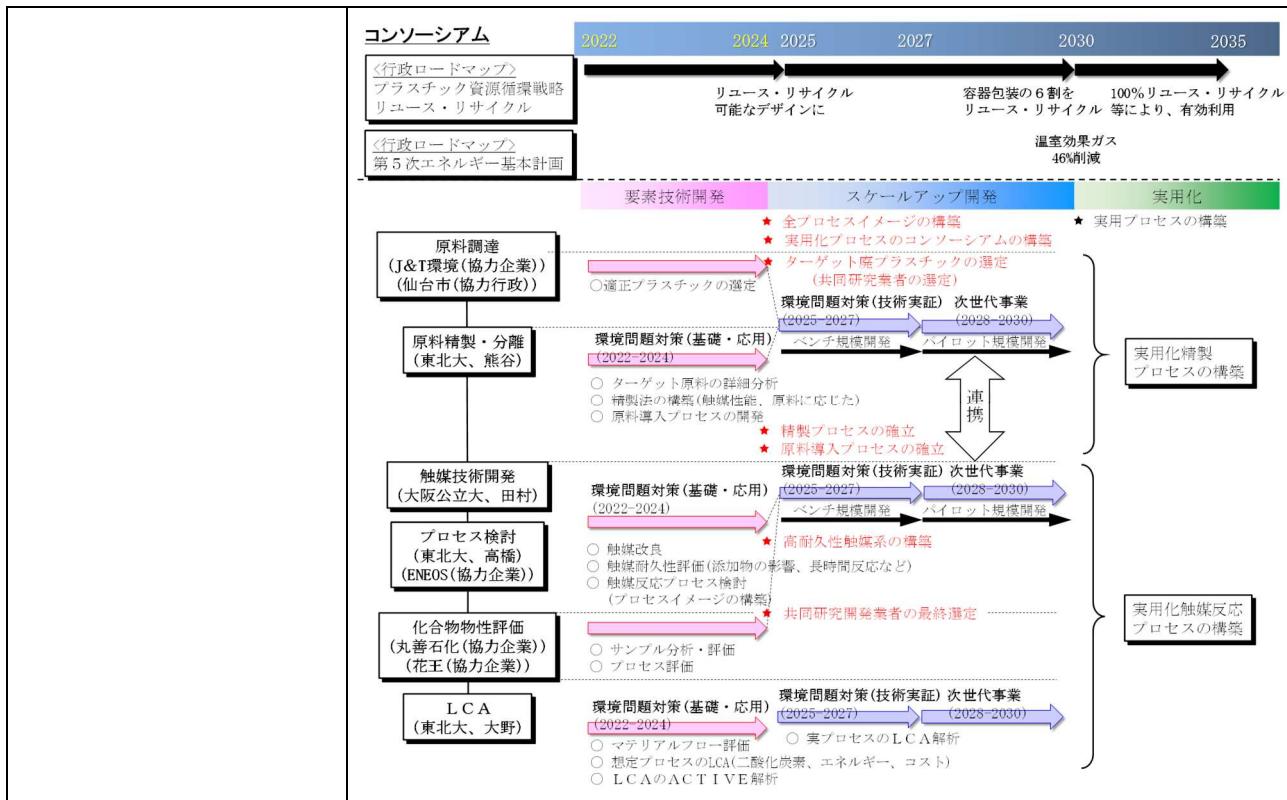
【重点課題12】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

【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

### 1. 3. 研究目標

<全体の研究目標>

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
全体目標	<p>固体触媒を用いた廃プラスチックのケミカルアップサイクルによる潤滑油などの有用化学品合成プロセスにおける材料・プロセス技術課題に対し、「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」を行なう。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、CO<sub>2</sub>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。ターゲットとなる廃プラスチックの選定、詳細な実験データ、生成物評価、LCAといった、スケールアップ実証検討に進むために必要不可欠な基礎的情報、データを得る。</p> <p>本研究でのコンソーシアムと今後のロードマップについて下図に示す。本研究は実用化のための要素技術開発であり、その成果を基に、技術実証型のスケールアップ開発につなげ、2030年の実用化に向けた研究を進める。東北エリアでの実用化を見据え、行政、仙台のリサイクル業者、製油所が参画している。生成物評価として、協力企業が実使用での適合性を評価する。</p>



## &lt;サブテーマ1の研究目標&gt;

サブテーマ1名	廃プラスチック変換用固体触媒開発
サブテーマ1実施機関	大阪公立大学
サブテーマ1目標	<p>① 触媒被毒物質に対し高耐久性を示す触媒系を構築する。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。</p> <p>② 長時間耐久性を有する触媒系を構築する。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。</p> <p>③ 高付加価値化学品である潤滑油収率を高めることはコストの観点から有利である。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)。</p> <p>④ 生成物が実使用に適合する化合物であるかを明らかにする(協力企業)。</p>

## &lt;サブテーマ2の研究目標&gt;

サブテーマ2名	廃プラスチック分離・精製技術開発
サブテーマ2実施機関	東北大学
サブテーマ2目標	<p>① 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、協力企業)。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。</p> <p>② 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</p>

	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。 ③ 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、協力企業、サブテーマ1、3と連携)。
--	--

## &lt;サブテーマ3の研究目標&gt;

サブテーマ3名	プラスチックアップサイクルプロセスの開発及びLCA
サブテーマ3実施機関	東北大学
サブテーマ3目標	① 廃プラスチックの液化前処理の手法を確立する(東北大)。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。 ② 連続反応装置設計に必要な反応条件に関するすべてのデータをサブテーマ2と連携して取得する(東北大、協力企業)。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すると、ラボスケールで500 g/day程度の連続運転を可能にする。 ③ 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)の最適化により、プロセスイメージを提案する(東北大、協力企業)。 ④ LCAにより、既存の石油原料プロセスに対するエネルギーとCO <sub>2</sub> 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)。

## 1. 4. 研究内容・研究結果

## 1. 4. 1. 研究内容

この研究課題では、サブテーマ1では主に高耐久性触媒の開発、サブテーマ2では、プラスチックの液化、固定床反応器へ導入技術の確立を行い、サブテーマ3では、プロセス設計を目指したプロセスシミュレーションと想定プロセスのライフサイクルアセスメントを行った。研究内容及び連携に関する詳細は以下に記述する。

サブテーマ1では、触媒被毒物質に対して高耐久性を有する触媒系を構築するため、ZrO<sub>2</sub>に第2金属をドープした複合酸化物を担体としてルテニウムを担持させた触媒を調製し、低密度ポリエチレン(LDPE)の水素化分解をモデル反応として触媒特性評価(活性、選択性)を行った。また、これらの触媒を用い、触媒被毒性の高いSやP化合物への耐久性について評価した。得られた触媒の構造解析も行った。サブテーマ2の解析から得られた実サンプルのコンタミ成分量に関するデータから、本触媒系の耐久性のポテンシャル評価を行った。また、被毒により失活した触媒の構造解析を行い、被毒による触媒構造の変化、被毒メカニズムを考察した。サブテーマ3の反応シミュレーションのための詳細な反応実験データを取得し、分解機構解析を高橋先生と共同で行った。有用化学品収率、特に潤滑油収率の向上検討として、主金属であるルテニウム金属に第2金属を導入した触媒を調製し、ポリエチレンの水素化分解における触媒特性評価も行った。また、有効触媒に関しては構造解析を行った。また、触媒担体の焼成温度の潤滑油収率への影響についても評価した。さらに、生成物評価として、反応により得られたサンプルを丸善石油に提供し、実使用性評価をした。

サブテーマ2では、使用済み容器包装プラスチックを原料としたPEを主成分とするプラスチック試料およびPE・PPを主成分とするプラスチック試料を調達した。またボトル製造メーカより、回収した使用済みウォーターサーバータンク(PE製)を、家電リサイクルメーカーより家電由来のPP試料を入手した。各種分析手法を組み合わせた複合分析により、これらの試料組成や不純物を検討した。続いて、これらの試料に含まれる種々添加剤を除去する手法として熱脱着法(プラスチック試料の加熱処理によって添加剤を揮発もしくは熱分解することでプラスチックから除去する手法)に着目し、加熱処理に伴うプラスチック試料組成の変化を検討した。その際、サブテーマ1と連携し、触媒被毒の原因となる元素を中心に検討を進めた。また、熱脱着条件は、サブテーマ3と連携し、プラスチック液化前処理を想定した温度帯を中心に検討した。なお、

確立された複合分析のフローをベースとして、令和5年度研究計画である反応後残渣の組成分析も行った。

サブテーマ3では、固定床流通式反応システム構築に向けて、溶融プラスチックを想定した試料供給システムについて導入検討を行った。まずはラボスケールでの連続反応試験を考慮し、コンパクトかつ高粘度流体でも流通可能なサンプル導入システムの検討を行った。固定床触媒反応装置におけるプロセスデータ取得に向けて、反応器設計に向けてまずは種々の触媒での反応速度データを獲得する必要がある。そこで、サブテーマ1で得られた回分実験結果を基に、速度論モデル解析を行い、速度定数の推算を行った。対象となる触媒として、担体にCeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたもの、ならびにCeO<sub>2</sub>については焼成温度を873-1273Kまで変化させたものを用いた。この結果から分解反応機構の詳細について解析を行った。また、連続流通反応を想定し、反応条件の影響として、水素圧の影響を検討した。この速度論モデルによる速度解析により、モデルプラスチックとしてのポリエチレンの水素化分解反応メカニズムについて検討を行い、触媒改良のための情報を提供した。また、企業との連携により、得られたプロセスデータと反応システムについての設計・構築を行った。また、実験室レベルの固定床流通装置を立ち上げ、サブテーマ1から供給されたルテニウム触媒を用いた触媒性能評価も行った。操作因子として、触媒形状（粉末、成形）、触媒層高さ（石英粒による希釈）、反応温度ならびにPE流量を変化させた。得られた試験結果を装置改良情報としてフィードバックし、連続反応装置の最適化を行った。

また、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变数とし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。また、実験データをもとにプロセスシミュレーションを行い幅広い幅のある混合生成物を分離する際のエネルギー消費量を定量することにより、現在の条件でBreak-even線図のどの位置にプロットできるかを確認し、本開発技術の優位性を確かめた。

#### 1. 4. 2. 研究結果及び考察

サブテーマ1では、廃プラスチック変換用固体触媒の開発について、大阪公立大学・田村が中心となり固体触媒系の開発を行った。また、生成物評価に関しては、協力会社により行われた。

##### ① 触媒被毒物質に対し高耐久性を示す触媒系の構築

ZrO<sub>2</sub>に第2金属をドープした複合酸化物をルテニウム金属の担体とした触媒を調製し、市販のLDPEの水素化分解における触媒特性評価(活性、選択性)を行った(図1)。各種担体について、担体の焼成温度により触媒活性が大きく変わることを我々のこれまでの検討から見出していることから(M. Tamura, et al., Appl. Catal. B 318(2022) 121870)、焼成温度を未焼成もしくは873-1273 Kに変化させたものに関する同様に調製し評価を行い、焼成温度の影響も合わせて確認した。また、比較として、CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担体として用いた触媒も調製し、反応評価を行った(図1)。これまでの検討から有効な触媒であることが見出されているRu/CeO<sub>2</sub>及びRu/ZrO<sub>2</sub>触媒と活性、選択性を比較した。有効な触媒の評価基準として、転化率50%以上、安価なガスの収率10%以下の触媒を有効触媒とみなした。20, 50, 80%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, 5, 10%W<sub>0</sub><sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体にルテニウムを担持させた触媒が有効であることが明らかとなった。

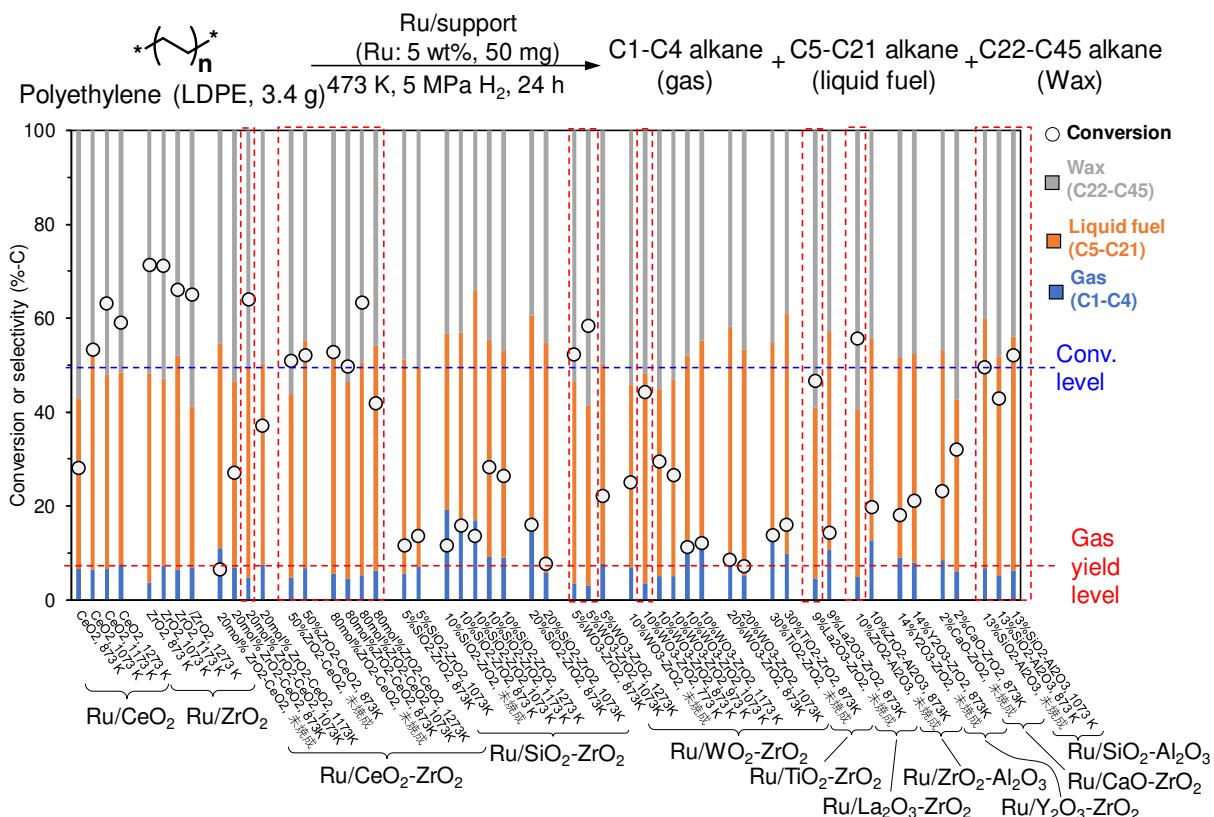


図1. 第2金属ドープZrO<sub>2</sub>担体に担持したルテニウム触媒(Ru/担体)を用いたLDPEの水素化分解

これらの有効触媒を用いて、ERCA推進費の若手枠【3RF-1803】により明らかとなった被毒性の高いS及びP化合物(他のコンタミ元素種については、ほとんど被毒性が無いことを確認済み)への触媒被毒耐性評価を行った(図2、3)。サブテーマ2の解析からコンタミS、P化合物と基本構造が同じであるエチルスルフィドと亜リン酸トリフェニルを用いた。Ru/10%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/10%W<sub>0</sub><sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>、Ru/80%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>、Ru/5%W<sub>0</sub><sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒では、PやS化合物を触媒50 mgに対して0.01 mmol導入するだけで活性は大幅に低下した(図2)。この結果は、Ru/ZrO<sub>2</sub>やRu/CeO<sub>2</sub>と同等の被毒耐性であった。次に、Ru/9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>、Ru/10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/20%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒を検討した(図3)。Ru/9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒では、S化合物への耐久性はRu/ZrO<sub>2</sub>やRu/CeO<sub>2</sub>と同等であるのに対し、P化合物への耐久性は著しく向上した。0.01 mmolのP化合物の添加実験において、被毒前に対する転化率比率を比較すると、Ru/9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>では84%、Ru/ZrO<sub>2</sub>では35%であることから、大きな改善があったと言える。しかし、0.02 mmolのP化合物では、転化率は大きく低下した。一方、Ru/10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では、P化合物への耐久性はRu/ZrO<sub>2</sub>やRu/CeO<sub>2</sub>と同等の被毒耐性であるのに対し、S化合物への耐久性が向上した。0.01 mmolのS化合物の添加実験において、被毒前に対する転化率比率を比較すると、Ru/10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では68%、Ru/ZrO<sub>2</sub>では10%となり、改善したと言える。Ru/20%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒はRu/ZrO<sub>2</sub>やRu/CeO<sub>2</sub>と同等の被毒耐性であった。P化合物の被毒に強いRu/9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒、S化合物の被毒に強いRu/10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の開発に成功した。XRDによる触媒構造解析から、金属酸化物は複合酸化物を形成しており、ルテニウムは非常に高分散したナノ粒子(<2 nm)として存在していることも明らかにした。本開発触媒に関して、特許【研究成果1、3】を出願済みである。

被毒の原因を解明するために、被毒された触媒の解析を行った。XRD解析より、エチルスルフィドや亜リン酸トリフェニルの添加によりルテニウム金属に由来するピークが消失した。従って、金属ルテニウムがこれら添加剤と何らかの相互作用を起こし、触媒担体表面上において、金属ルテニウムの状態ではなくなつたためと考えられる。ルテニウム金属種が何に変化したかを明らかにするために、被毒されたRu/ZrO<sub>2</sub>触媒のXPS解析を行った。Ru 3d XPS解析の結果、エチルスルフィドを添加した触媒では、ルテニウムが金属状態ではなく、RuS<sub>2</sub>に変化していると考えた。さらに、S 2p XPS解析から、S-C結合ではなくS-Ru結合に帰属できるピークが観測されたことから、RuS<sub>2</sub>が生成していると判断した。従って、エチルスルフィドの添加によって、Ru金属がRuS<sub>2</sub>に変化することで触媒が失活したと結論した。一方、エチルスルフィドによる被毒を抑制できたRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒のXPS解析では、エチルスルフィドの有、無にかかわらずスペクトルの大きな変化は見られず、また、Ru-Sに帰属できるピークもほとんど観測されなかった。

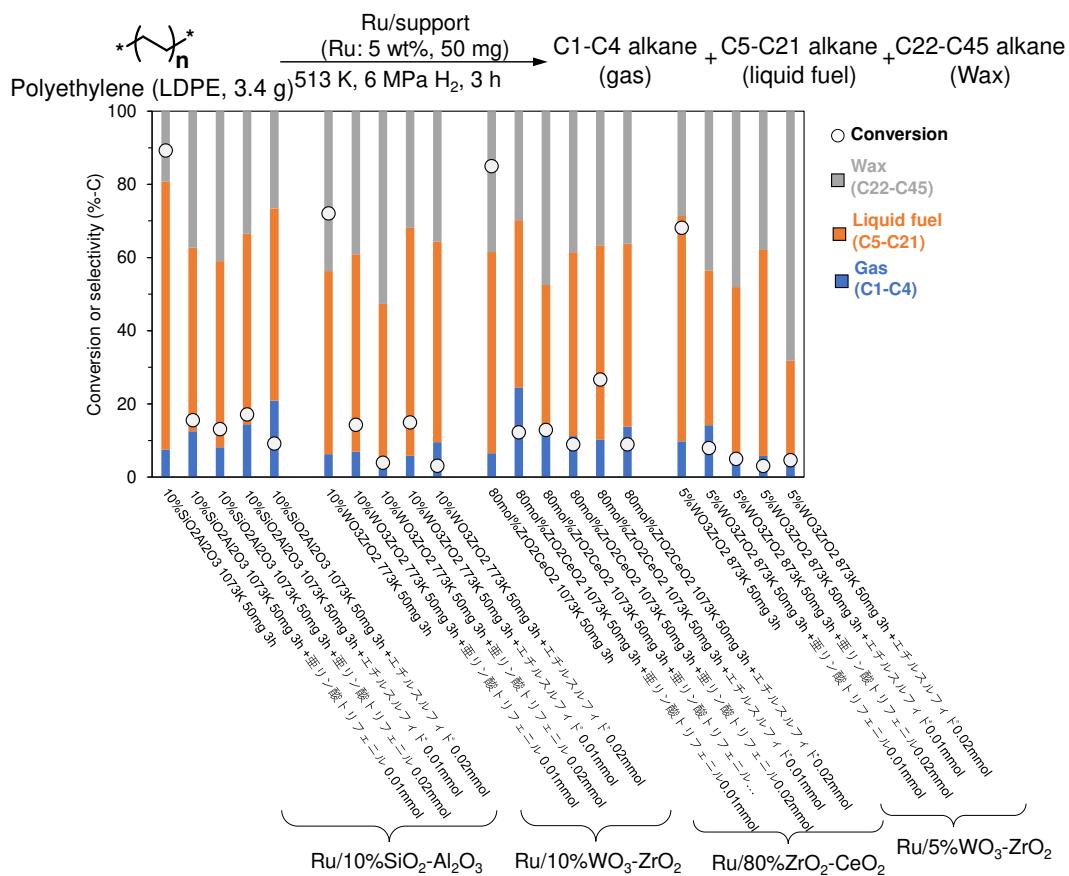


図2. LDPEの水素化分解におけるRu/10%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/10%WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Ru/80%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, Ru/5%WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒のP(亜リン酸トリフェニル)及びS(エチルスルフィド)化合物への触媒被毒耐性評価

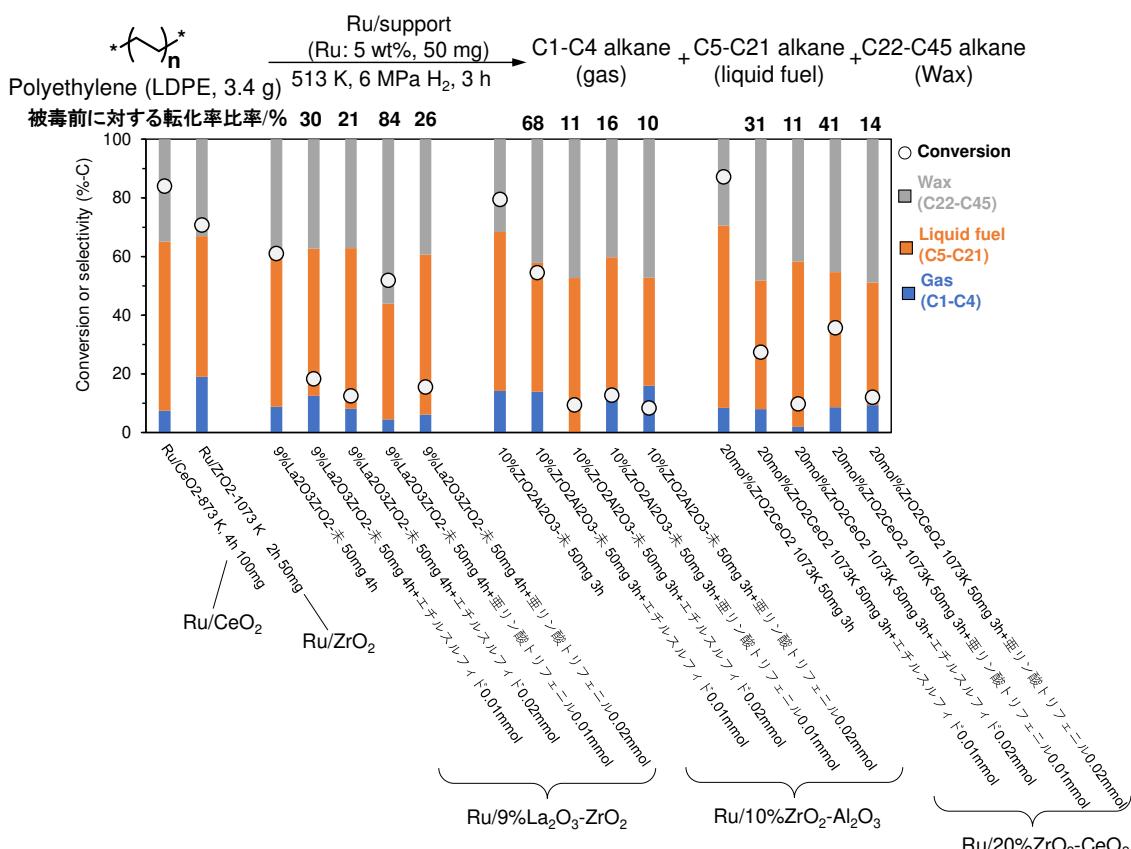


図3. LDPEの水素化分解におけるRu/9%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Ru/10%ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

Ru/20%ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒のP(亜リン酸トリフェニル)及びS(エチルスルフィド)化合物への触媒被毒耐性評価  
従って、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒ではルテニウム金属はRuS<sub>2</sub>にはほとんど変化しないため、被毒効果が低減されたと結論した。本研究成果は、論文として報告した[研究成果5]。

一方、亜リン酸トリフェニル(P(OPh)<sub>3</sub>)添加した場合のRu/ZrO<sub>2</sub>触媒のXPS解析も行った。亜リン酸トリフェニル有の条件で反応を行い回収されたRu/ZrO<sub>2</sub>触媒では、ルテニウムに帰属されるピークが大幅に低下した。一方、亜リン酸トリフェニルに被毒耐性が高かったRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒では、ルテニウムに帰属されるピークが、亜リン酸トリフェニル無しの条件での結果とほぼ同じであった。従って、ルテニウムは亜リン酸トリフェニルの影響を受けないことがわかった。P 2p XPSスペクトル解析から、Ru/ZrO<sub>2</sub>触媒の場合では、ルテニウムリン酸塩が生成することで失活することがわかった。一方、Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒では、主にLaPO<sub>4</sub>が生成することで、ルテニウムリン酸塩の生成を抑制し、ルテニウム金属の被毒を抑制していると考えられた。

以上、被毒成分であるSやP化合物に耐久性のあるRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒、Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒の開発に成功し、さらに被毒のメカニズム、被毒抑制メカニズムも明らかにした。

## ② 長時間耐久性を有する触媒系の構築

まず、各種実プラスチックサンプルを用いて、反応評価を行った。ウォーターサーバータンクの製造メーカーから入手したPE製のウォーターサーバータンク(PEタンク)及びその原料各種、使用済み容器包装プラスチックを原料としたPEを主成分とするプラスチック試料(PEフレーク)を用いて反応を行った結果を図4に示す。比較として、市販のAldrich製LDPEの結果も示す。市販のLDPEに比べ、どのサンプルにおいても反応性の低下が確認された。特に、LLDPE原料では反応性が低く、裁断処理を入れることで反応性がある程度向上することがわかる。LLDPEは分子量が27万と非常に大きいため反応性が低いと考えられる。一方、PEタンク使用後やPEフレークでは十分反応が進行していることが確認されている。従って、これらの入手可能なPEサンプルは十分反応できることを確認した。

更なる反応性の向上を目指し、これらの入手サンプルに市販のLDPE(Aldrich製)を1:1で混入したサンプルを調整して反応を行った。その結果を図5に示す。市販のLDPEを混合することで、LLDPE原料では活性が向上し、非常に円滑に反応が進行した。また、PEタンクやPEフレークに関しても転化率の向上がみられた。市販のLDPEを入れる効果としては、プラスチックの流動性が影響していると考えており、これまでの検討からも、ポリオレフィンの流動性が反応性に大きく影響していることを我々の研究から明らかにしている(M. Tamura, et al., Appl. Catal. B 318(2022) 121870)。従って、比較的流動性の高いポリオレフィンなどを導入することは、分子量が大きい実サンプルの反応性を向上させる上で非常に重要と考えられる。

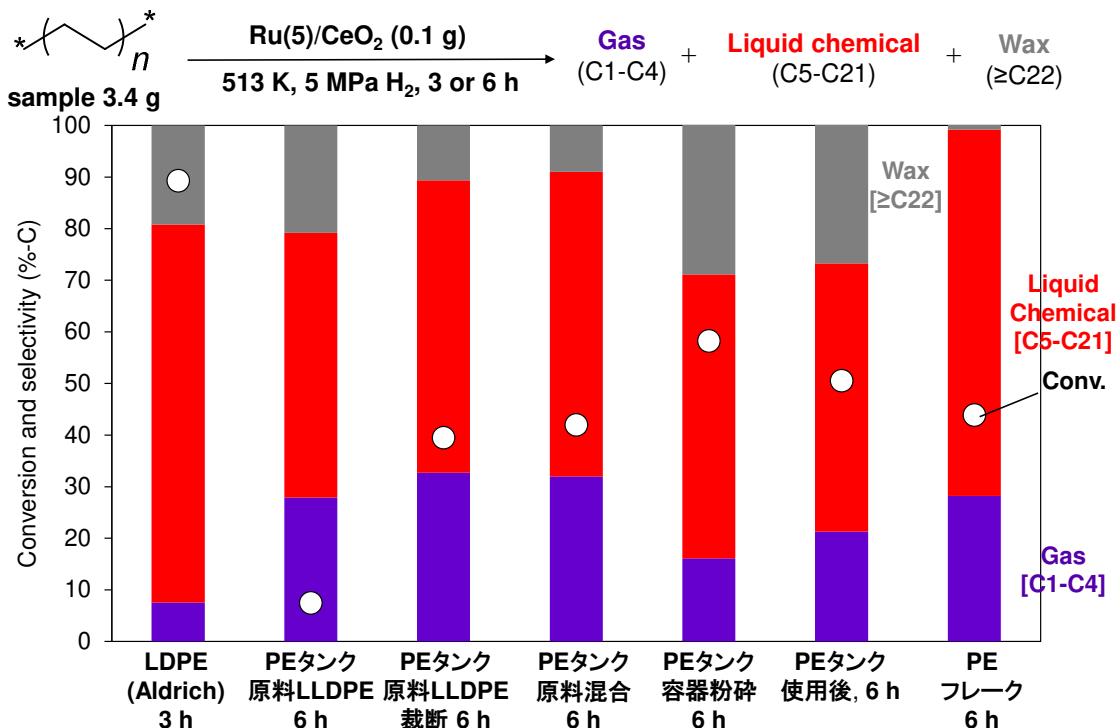
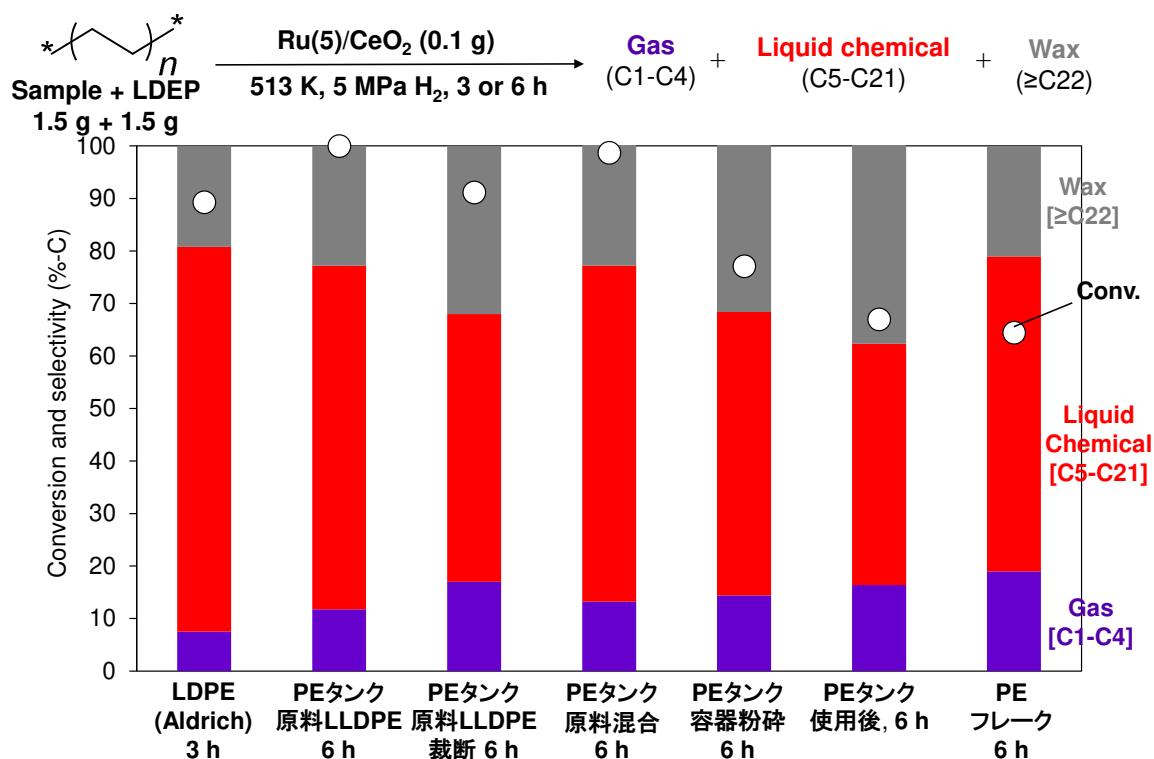


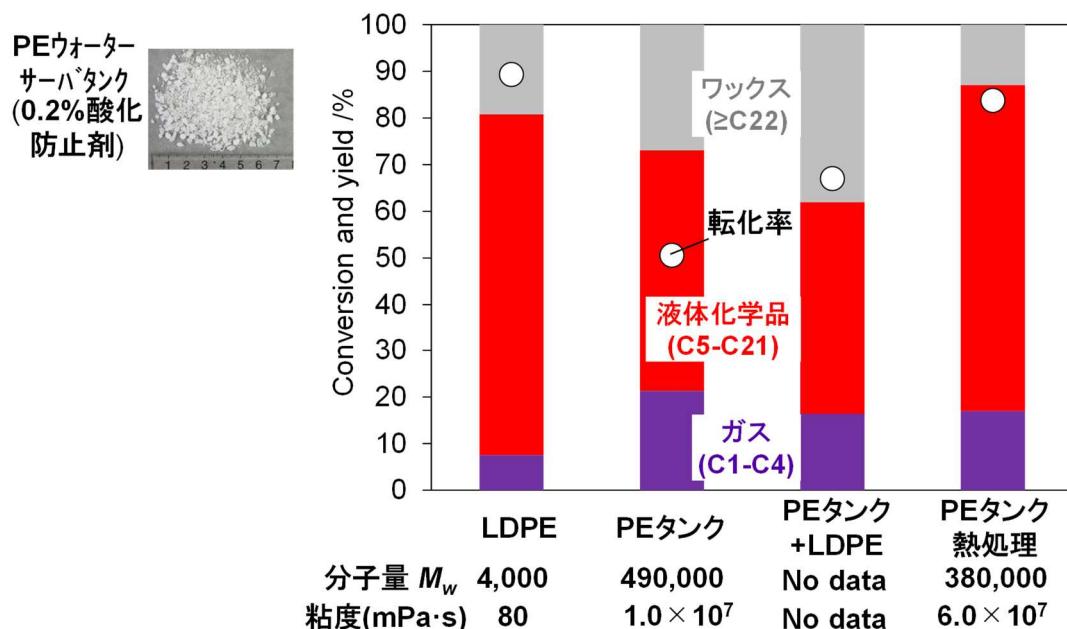
図4. Ru/CeO<sub>2</sub>触媒を用いた各種PEサンプルの水素化分解

Reaction condition: Ru(5)/CeO<sub>2</sub> (873 K) 100 mg, LDPE or other polyethylene 3.4 g, H<sub>2</sub> 3.5 MPa (at room temp.), 513 K, 6 h (LDPE 3 h).

図5. Ru/CeO<sub>2</sub>触媒を用いた各種PEサンプル+市販LDPE 1 : 1混合物の水素化分解

Reaction condition: Ru(5)/CeO<sub>2</sub> (873 K) 100 mg, LDPE or other polyethylene 1.7 g + LDPE 1.7 g, H<sub>2</sub> 3.5 MPa (at room temp.), 513 K, 6 h (LDPE 3 h).

さらに、サブテーマ2の熱処理データより、PEタンクを熱処理することで、分子量及び粘度を低下させられることを明らかにしている。そこで、熱処理により粘度を低減させたPEタンク（熱処理）を用いた反応を行った。結果を図6に示す。比較として、PEタンクのみや市販のLDPEと1:1で混ぜたものの結果も示している。熱処理を行ったものは明らかに活性の向上が大きくみられ、粘度の低減が反応性を大きく向上させるための重要なファクターであることを示唆している。

図6. Ru/CeO<sub>2</sub>触媒を用いたPEタンクの水素化分解

Reaction condition: Ru(5)/CeO<sub>2</sub> (873 K) 100 mg, PE 3.4 g, H<sub>2</sub> 3.5 MPa (at room temp.), 513 K, 6 h (LDPE 3 h).

これまで、Ru/CeO<sub>2</sub>触媒やRu/ZrO<sub>2</sub>触媒を用いたLDPEの水素化分解反応の再利用実験から、4回の再利用が可能であることを確認している。この結果より、触媒重量に対して170倍以上のLDPEを処理可能である。サブテーマ2の解析(詳細データはサブテーマ2の結果及び考察を参照)から得られた実サンプルのコンタミ成分量に関するデータを基に耐久性について考察した。試薬のLDPEに関してはS及びPは検出限界以下であるため、SやPといった被毒物質が無ければ再利用が可能であると考えられる。本分析結果と被毒実験の結果を基に、実サンプルの耐久性について評価した。図2、3での0.01 mmol添加は、含有量0.01 mmol wt%の濃度に相当する。使用済みPE及びPPボトルから得られたPEフレークやPE・PP混合減容品は、SやP化合物が0.04及び0.02 wt%それぞれ含まれるため、反応が困難と考えられる。一方、使用済みウォーターサーバー由来のPEペレット(PEタンク)は、S含有量が検出限界以下、P含有量は0.02 wt%であり、十分可能性があると考えられた。そこで、PEペレット+LDPEサンプルで反応を行った結果(図6)、時間は2倍かかったが、反応は円滑に進行した。また、前処理することでさらに活性を向上できている。反応性が低いは、平均分子量が標準試薬のLDPEよりも大きく粘性が高いためと考えられ(Appl. Catal. B 285 (2021) 119805, Appl. Catal. B 318 (2022) 121870)、Pの影響は上記被毒実験で見られた結果よりも小さいと考えられる。従って、PEペレットは本触媒系に有効な廃プラスチックであることがわかった。Pに被毒特性の高いRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒を用い、半分以上の活性を維持して反応させると、触媒重量に対して140倍以上反応可能と推算された。

### ③ 高付加価値化学品である有用化学品収率、潤滑油収率の向上

潤滑油や液体化学品などの有用化学品収率の向上させるためには、安価なガス生成物(C1-C4)の選択率を下げる必要がある。固体触媒系の開発から、Cu-Ru/CeO<sub>2</sub>がガス生成を著しく抑制できることを見出し、有用化学品収率の大幅な向上を達成した。また、担体であるCeO<sub>2</sub>への金属酸化物ドープも検討し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をドープしたRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒がガス生成を抑制でき、有用化学品収率を向上させられることがわかった。有用化学品収率向上に効果が大きかったCu-Ru/CeO<sub>2</sub>およびRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒の結果について説明する。

#### Cu-Ru/CeO<sub>2</sub>触媒の開発

まずルテニウム担持量の影響を検討した(図7)。Ru担持量の減少に合わせて触媒量を増加させて反応時間も調整して行った。図の上部に転化速度(Conversion rate)を示した。Ru担持量を低下させると転化速度が低下することがわかった。一方、右図にガス生成物の拡大図を示しているが、ルテニウム担持量を低下させるとガス生成物が低下することがわかった。このことから、ルテニウム担持量を低下させると、安価なガス生成物の選択性を低下させることができることがわかった。

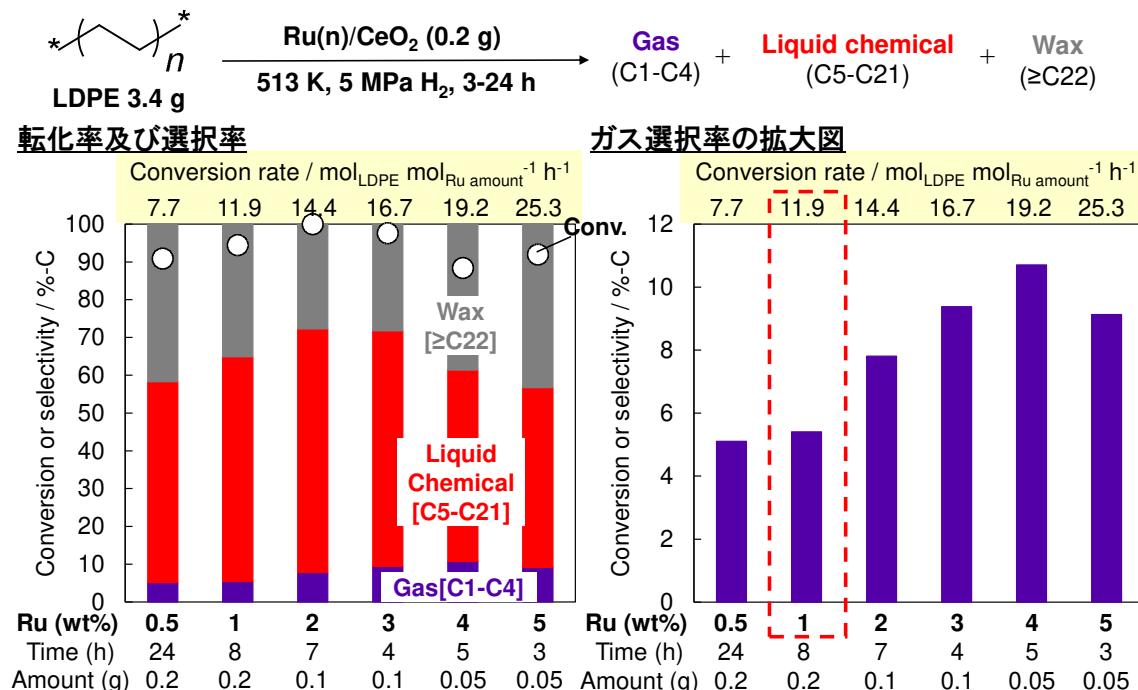


図7. LDPEの水素化分解におけるRu/CeO<sub>2</sub>触媒のRu担持量の影響

Reaction conditions: Catalyst calcination temp. of CeO<sub>2</sub> 1173 K 0.05-0.2 g, LDPE 3.4 g, H<sub>2</sub> 5 MPa (at 513 K), 513 K, 3-24 h, 450 rpm

次に、Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒への第二金属担持の影響を検討した(図8)。第二金属として安価なCu、Co、Ni、Zn、

Feを選択し、その添加効果を検討した。担持量は1 wt%とした。金属を導入するとどの金属でも転化速度は低下したが、Cu、Coでは他の金属種に比べ転化速度が高く、次に、Niが高い結果となり、Zn、Feではほとんど活性を示さなかった。右図にガス生成物の拡大図を示してあるが、Cu添加によりガス選択性が最も低下したことがわかる。従って、Cuの添加がガス生成物の抑制に最も有効であることがわかった。一方、Cu/CeO<sub>2</sub>触媒での反応評価も行ったが、活性はほとんど示さずLDPEの水素化分解活性を有していないことが分かった。従って、第二金属としてCuが有効な添加金属であり、ルテニウムの活性点状態をコントロールしていると考えられる。

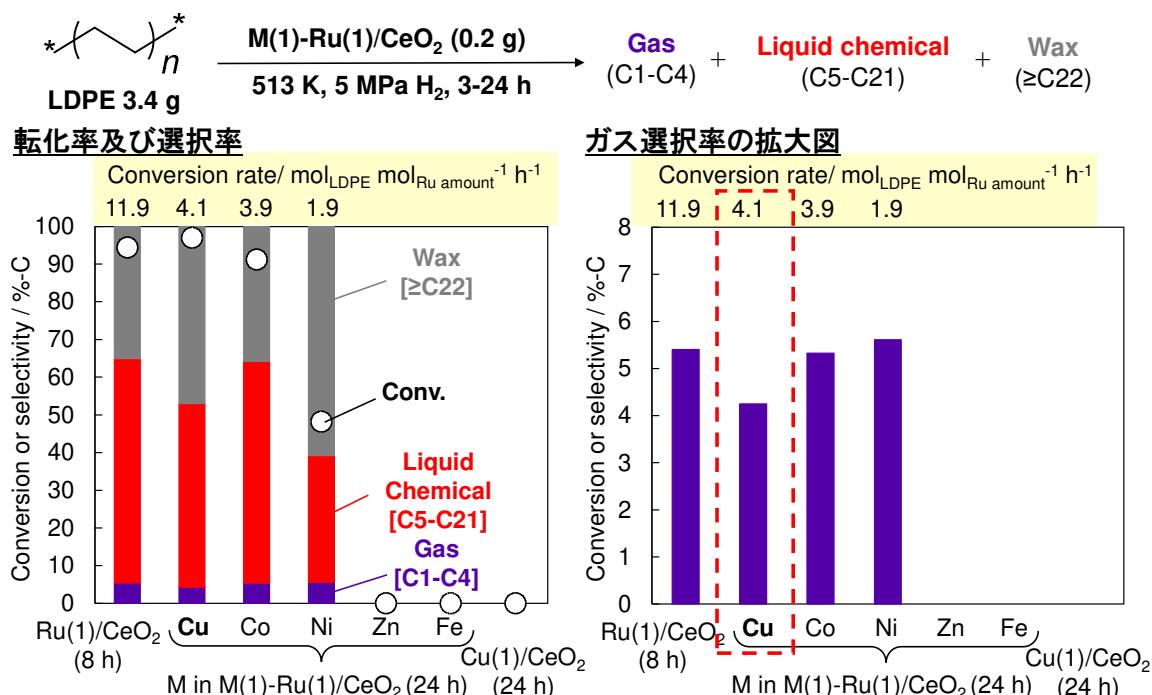


図8. LDPEの水素化分解におけるRu/CeO<sub>2</sub>触媒への第二金属添加の影響

Reaction conditions: Catalyst (CeO<sub>2</sub> calcined at 1173 K) 0.2 g, LDPE 3.4 g, H<sub>2</sub> 5 MPa (at 513 K), 513 K, 8 or 24 h

Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒を用いて経時変化を測定した（図9）。反応時間の経過とともに転化率は増加し、26時間で転化率が100%に到達した。一方、生成物に着目すると、ワックス生成物(C $\geq$ 22)及び液体化学品(C5-C21)がまず大きく増加し、転化率が100%に近づくとワックスがまず減少し始め、それに次いで液体化学品が徐々に低下した。ガス生成物については、反応時間と共に増加し続けることがわかった。反応時間26時間でガス生成量は4%と抑制されており、有用化学品(液体化学品+ワックス)収率が96%に到達した。これまでに開発してきたRu(5)/CeO<sub>2</sub>, Ru(1)/CeO<sub>2</sub>, Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒の高転化率での生成物収率の比較を右図に示しているが、ルテニウム担持量を低下させることで、ガス生成物を抑制し、Cuを添加することでさらにガス生成物を抑制できていることがわかる。従って、Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒は安価なガス生成物を大きく抑制可能な触媒であり、有用化学品(液体化学品+ワックス)収率を96%まで向上させることができた。

様々な触媒構造解析(H<sub>2</sub>-TPR, TEM, XRD, XAS, CO吸着FT-IR)の結果から提案されたRu(5)/CeO<sub>2</sub>, Ru(1)/CeO<sub>2</sub>, Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒の触媒構造及び活性サイトイメージを図10に示す。Ru(5)/CeO<sub>2</sub>触媒はルテニウムの粒子サイズが1.7 nm程度のルテニウム粒子を有しており、XAS解析のRu-Ru配位数から図に示したような粒子であると考えられる。Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒はルテニウムの粒子サイズが1.2 nm程度であり、EXAFS解析のRu-Ru配位数から図に示した粒子であると考えられる。Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒は、ルテニウムの粒子サイズが1.1 nm程度であり、XAS解析のRu-Ru配位数及びCO吸着FT-IRの結果から、Cuはルテニウム金属表面と表面合金を形成しており、一方、Cuの大部分はラフト状に酸化セリウム上に高分散した状態であると考えられる。

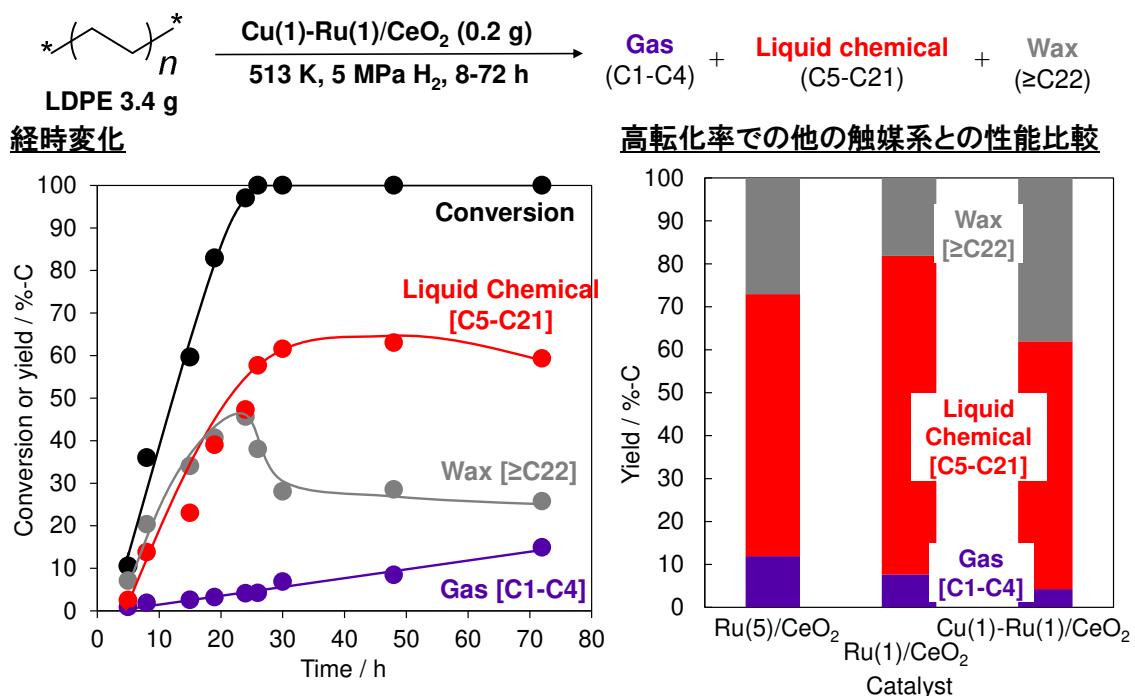


図9. Cu-Ru/CeO<sub>2</sub>触媒を用いたLDPEの水素化分解の経時変化と高転化率条件での他の触媒との性能比較  
Reaction conditions: Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> calcined at 1173 K) 0.2 g, LDPE 3.4 g, H<sub>2</sub> 5 MPa (at 513 K), 513 K, 2-72 h.

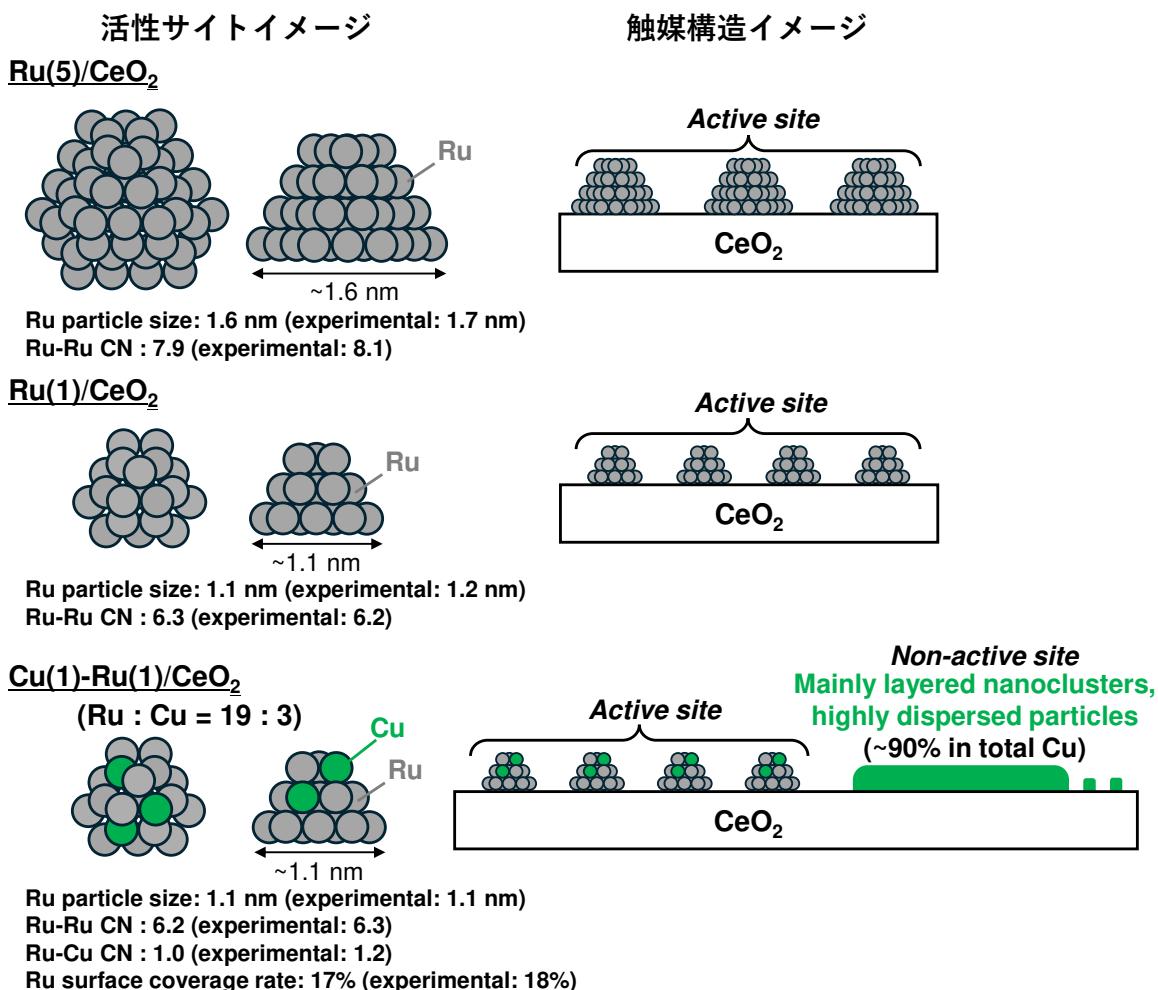


図10. Ru(5)/CeO<sub>2</sub>, Ru(1)/CeO<sub>2</sub>, Cu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒の活性サイトイメージと触媒構造イメージ  
なぜ、ルテニウム粒子サイズが小さくなることと、CuのRu金属粒子への導入がガス生成抑制に寄与したか

について考察する。図11にルテニウム金属上でポリエチレン水素化分解の推定メカニズムを示してある。ポリエチレンがルテニウム金属表面に近づくと吸着し、C-C水素化分解により、Ru-C結合を形成した吸着種が生成する（赤色ルート）。さらに水素化されると目的のC-C水素化分解生成物が得られるが、隣接するルテニウム金属種が多い（ルテニウムのアンサンブルが大きい）と、次々とC-C結合の分解が進行し、メタンの生成が促進されることになる（青色ルート）。従って、ルテニウム金属表面での連続的なメタン生成を抑制するためには、ルテニウム担持量を減少させることで、ルテニウム金属粒子サイズが低下することで、表面のルテニウムアンサンブルサイズが減少させることができている。さらに、Cuを導入することで、表面ルテニウムが一部Cuに置き換わることで、ルテニウムアンサンブルサイズが減少した。これらにより、ルテニウムアンサンブルサイズが減少し、ガスの生成が抑制されたと結論した。本研究成果は、論文として報告した[研究成果6]。また、特許も取得した[研究成果2]。

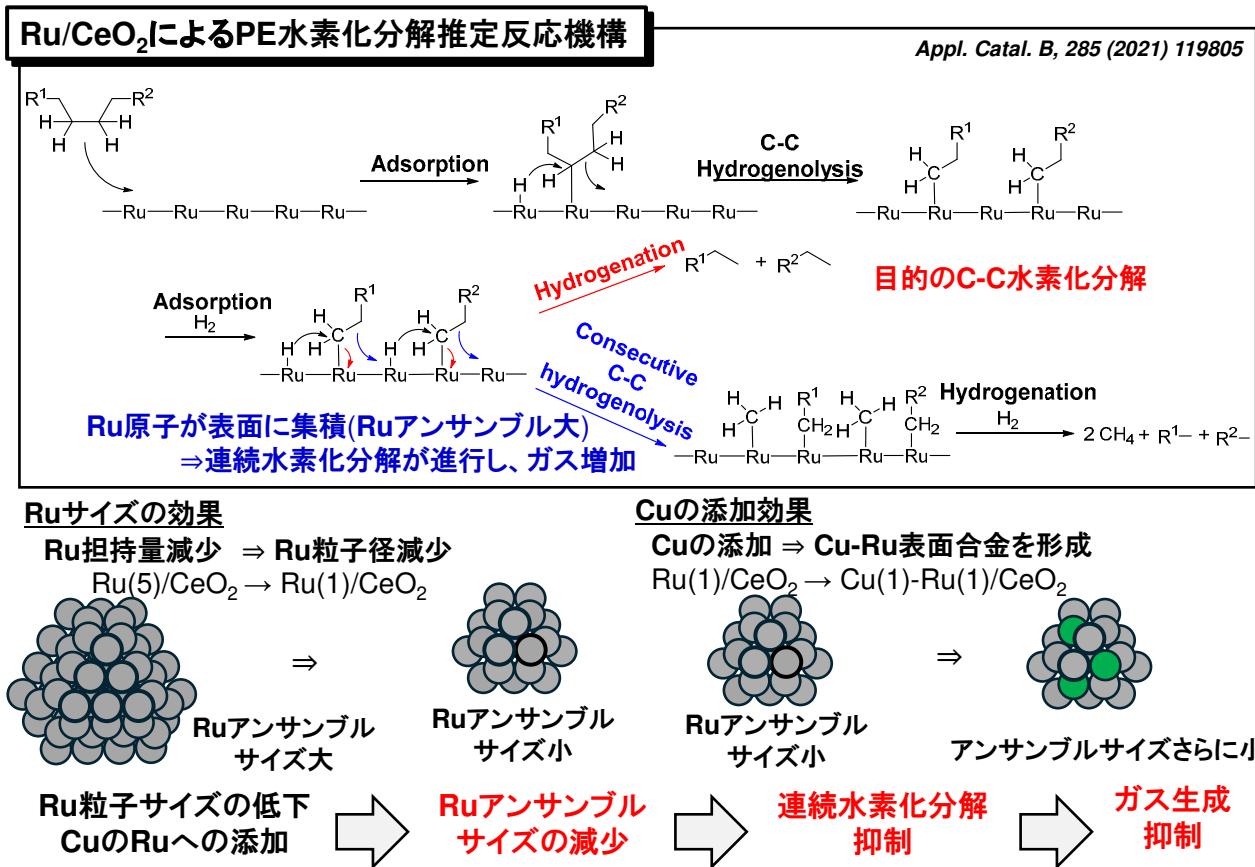
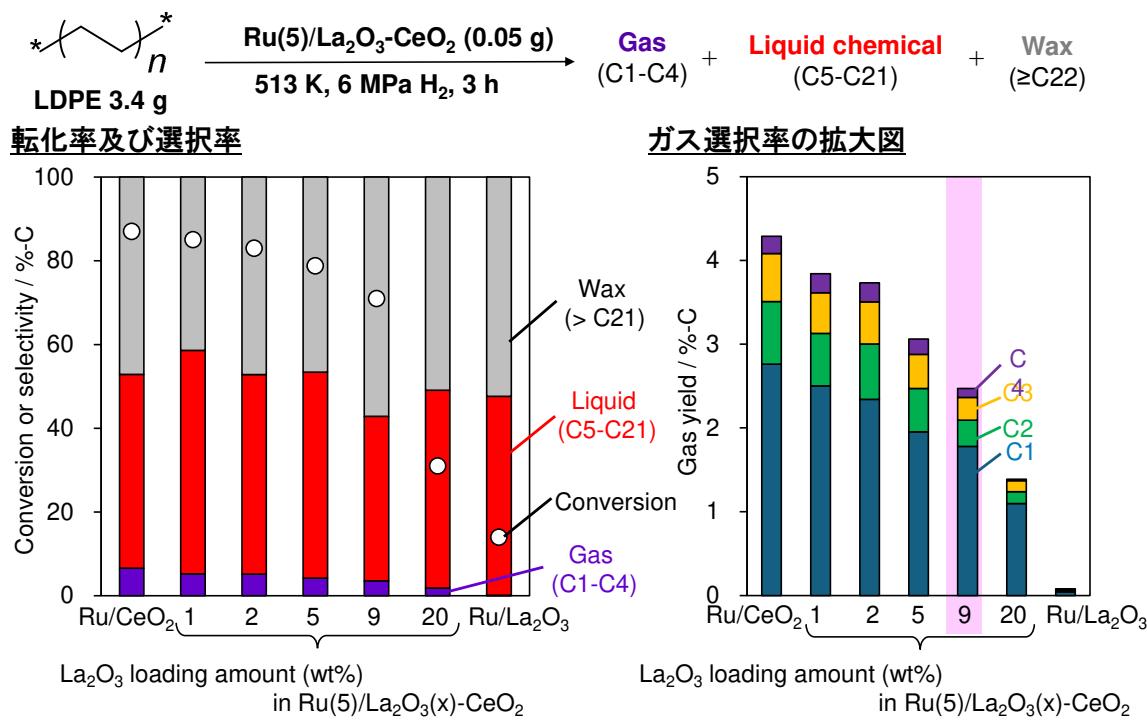


図11. ルテニウム上でのポリエチレン水素化分解の推定反応メカニズムと本触媒系でのガス生成抑制メカニズム

#### Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒の開発

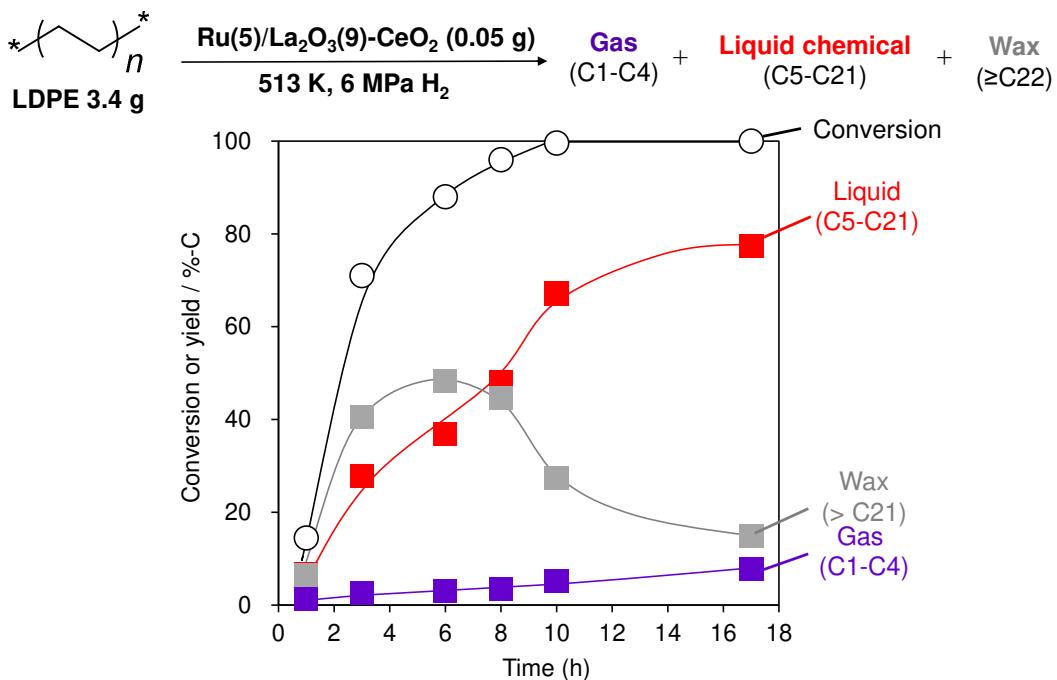
被毒耐久性向上のための触媒開発において、酸化ランタンを導入した酸化物がガス生成物を抑制する傾向があることに気づいた。そこで、酸化セリウムに酸化ランタンを導入した担体を用いてRu/CeO<sub>2</sub>触媒を調製し、酸化ランタン導入の触媒特性への影響を検討した。

図12に酸化ランタンの導入量依存性の結果を示す。酸化ランタンの導入量を1~20 wt%に変化させたLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>を担体として用い、ルテニウム担持触媒の性能評価を行った。酸化ランタン担持量が増加するにつれて徐々に転化率が低下することがわかったが、酸化ランタン9 wt%まではそれほど大きな低下ではなかった。しかし、20 wt%に増加させると活性は大幅に低下した。一方、ガス選択性を右図に示しているが、酸化ランタンの導入量の増加に連れてガス選択制が低下することがわかった。活性と選択性のバランスから、酸化ランタンを9 wt%導入したLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9)-CeO<sub>2</sub>担体を有効な担体とみなした。

図1-2. LDPEの水素化分解におけるRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>導入量の影響

Reaction conditions: catalyst 50 mg, LDPE ( $M_n \sim 1700$ ;  $M_w \sim 4000$ ) 3.4 g, 513 K, H<sub>2</sub> 6 MPa (at 513 K), 3 h.

最適Ru(5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9)-CeO<sub>2</sub>触媒を用いた時間依存性を検討した（図1-3）。反応は円滑に進行し、反応時間10時間で転化率100%に到達した。各生成物の挙動をみてみると、ワックス収率が最初に増加し、続いて液体化学品の収率が増加した。高転化率になるとワックス収率の低下が始まり、液体化学品収率の伸びが低下した。一方、ガス生成物に関しては、反応時間と共に徐々に増加した。反応時間10時間で、有用化学品（ワックス+液体化学品）収率95%に到達し、ガス生成収率は5%程度に抑制できることが分かった。本研究成果については、現在、論文にまとめている段階である。

図1-3. Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒を用いたLDPEの水素化分解の経時変化

Reaction conditions: Ru(5)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9)-CeO<sub>2</sub> 50 mg, LDPE ( $M_n \sim 1700$ ;  $M_w \sim 4000$ ) 3.4 g, H<sub>2</sub> 6 MPa (at 513 K), 513 K.

以上のように、Cu-Ru/CeO<sub>2</sub>触媒、Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒はガス生成物を抑制し、有用化学品（ワックス+液体化学品）収率を向上させることを明らかにし、ルテニウムアンサンブルサイズを小さくすることで、ガス生成が抑制されるメカニズムを提案した。

今回開発した触媒系での最大の潤滑油（C15—C45）収率を出せる条件をまとめた結果を図14に示す。スタンダード触媒であるRu(5)/CeO<sub>2</sub>触媒では、転化率100%での潤滑油収率は40%弱程度と低く、潤滑油収率の向上には、担体焼成温度等をコントロールする必要がある。また、ガス生成を抑制できるルテニウム担持量を1 wt%としたRu(1)/CeO<sub>2</sub>触媒では、潤滑油収率は向上し、50%弱程度である。さらに、開発した二元系触媒であるCu(1)-Ru(1)/CeO<sub>2</sub>触媒では70%弱程度まで潤滑油収率を向上させることができている。また、もう一つの開発触媒であるRu(1)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒を用いることで、潤滑油収率最大71%まで向上させることができた。従って、ガス選択性を低下させることで、有用化学品（ワックス+液体化学品）収率は増加し、また、潤滑油収率を増加させることができると考えられる。

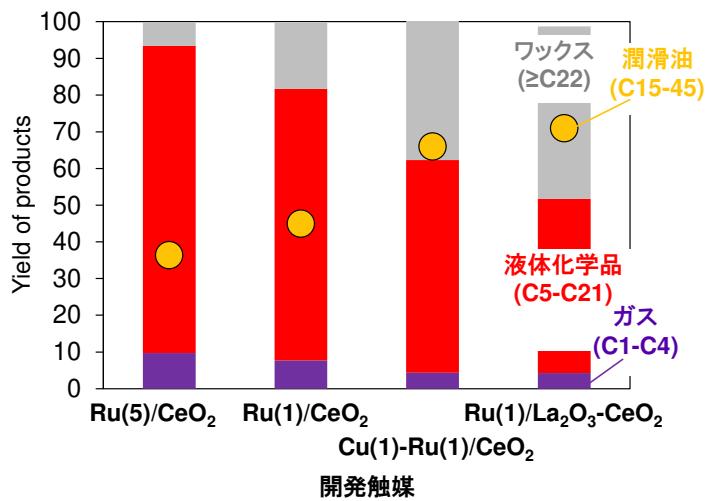


図14. 開発触媒の性能比較

金属酸化物の焼成温度を変化させることで、表面の酸・塩基性を変化させることが可能であり、水素化分解特性を変化させられる。担体である酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)及びジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)の焼成温度の潤滑油収率に与える影響を検討した。CeO<sub>2</sub>担体の焼成温度を上げると、潤滑油収率(C15—C45)が向上することがわかった。標準触媒である873 Kで焼成したCeO<sub>2</sub>を担体として用いたRu/CeO<sub>2</sub>触媒の潤滑油収率が51%であるのに対し、1173 Kで焼成したCeO<sub>2</sub>を担体として用いたRu/CeO<sub>2</sub>-1173 K触媒で高い潤滑油収率70%を達成した。また、Ru/ZrO<sub>2</sub>触媒においても、ZrO<sub>2</sub>焼成温度1073 Kで潤滑油収率66%となった。このように、担体の焼成温度を変えることで、活性や選択性をコントロール可能であり、潤滑油収率を向上させることも可能である。しかしながら、経時変化でも示したが、反応は長鎖のアルカンから切断が進行し、短鎖へと向かっていくため、高い収率で潤滑油を得ることは理論上非常に難しい。

#### ④ 生成物の実使用性検討

反応後生成物の評価として、丸善石油化学(丸善石化)に我々が合成したサンプルの詳細情報を提供し、生成物の実使用性評価をしていただいた。丸善石化は、我々のサンプルの液体化学品領域、特にナフサ相当の生成物に興味があり、その部分の評価を行った。丸善石化のナフサの規格(極東向けCFR仕様書フォーム ナフサ契約 2022年版)をベースに評価された。詳細は社外秘なので示せないが、今回の評価では、不純物や色相のデータが無いため、現段階では「比重」「リード蒸気圧」「I.B.P.」「F.B.P.」の四点で、ナフサの規格に入っているかについて評価しました。純物質の物性をまとめ、四点の規格が全て入っている範囲を見積りました。前項の純物質の物性から、水素化分解サンプルを蒸留してC6～C10を混合すれば、極東向けCFR仕様書フォームナフサ契約を満たす化合物について、適用可能と判定された。ただし、C5やC11も割合によっては全体で調整され、入れられる可能性がある。また、色相及びオレフィンが規格値に入らない場合は、水添して規格に収める必要がある。

サブテーマ2では、廃プラスチックの分離・精製技術開発について、東北大・熊谷が中心となり検討を行った。

### ① 各試料の化学組成および添加剤種の解析

本研究のために入手したサンプルを表1に示す。使用済み容器包装プラスチックを原料としたPEを主成分とするプラスチック試料(PEフレーク)およびPE・PPを主成分とするプラスチック試料(PE・PP混合減容品)を調達した。またウォーターサーバータンクの製造メーカーより、回収した使用済みウォーターサーバー用タンク(PEタンク)を、家電リサイクルメーカーより家電由来のPP試料を入手した。本報告書ではPEを主成分とするPEタンクおよびPEフレークについて報告する。

表1 入手したサンプル

使用済みウォーター サーバータンク (PEタンク)	使用済み容器包装 プラスチック (PEフレーク)	ボトル由来 PE・PP混合減容品	洗濯機PP	エアコン プロペラファンPP

これらの試料を凍結粉碎機(Retsch製 CryoMill)により凍結粉碎した。粉碎した試料は、燃焼法による有機元素分析(C, H, N, S, Cl, およびBr)およびAshの定量を行なった。また、誘導結合プラズマ-質量分析(ICP-MS)による無機元素分析を実施した。半定量分析において、重量割合が0.01 wt%以上となったNa, K, Mg, Ca, Ti, Fe, Zn, Al, Si, およびPを定量対象元素として、再度本定量した。本複合分析によって得られたプラスチック試料の元素分析結果を表2に示す。PEフレークおよびPEタンクとともにPEの理論的なC含有量である85.7 wt%に近い値を示すことが確認され、かつPEタンクにashは確認されなかったことから、PE純度が高いことが確認された。PEフレークには、触媒の被毒成分となり得る微量のNおよびSが含まれていた。ICP-MSによる分析の結果、触媒の被毒物質として懸念されるPに関しては、PEフレークに0.020 wt%, PEタンクに0.024 wt%含まれていることを確認した。各元素+ashの合計値が100に満たないのは、有機物として存在する酸素や加熱時に揮発する無機元素成分が存在するためである。

表2 PEタンクおよびPEフレークの元素分析結果

試料名		元素分析 (wt%)							Mass balance C+H+N+S +Cl+Br+Ash
		C	H	N	S	Cl	Br	Ash	
PEタンク	平均値	84.96	13.75	ND	ND	ND	ND	ND	98.7
	標準偏差	0.09	0.02	-	-	-	-	-	
	変動係数%	0.10	0.11	-	-	-	-	-	
PEフレーク	平均値	83.88	13.56	0.03	0.03	ND	ND	1.4	98.9
	標準偏差	0.03	0.02	0.00	0.00	-	-	0.06	
	変動係数%	0.04	0.11	0.00	0.00	-	-	4.03	

PEタンクおよびPEフレークの熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析(Py-GC/MS分析)により得られたパイログラムをそれぞれ図15および図16に、F-Searchによる定性結果を表3および表4に示す。図中に示す炭化水素(図中●)はPEもしくは滑剤に由来する低級炭化水素であると考えられ、これら以外のピークが添加剤や汚れ等の不純物に由来するピークと考えられる。PEフレークとPEタンクを比較すると、PEフレークには複数の不純物ピークが検出され、その数はPEタンクのそれよりも格段に多い。酸化防止剤である2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol、リン系酸化防止剤に由来すると予想されるピーク、紫外線吸収剤に類似した骨格の化合物等が様々検出された。

## PEタンク

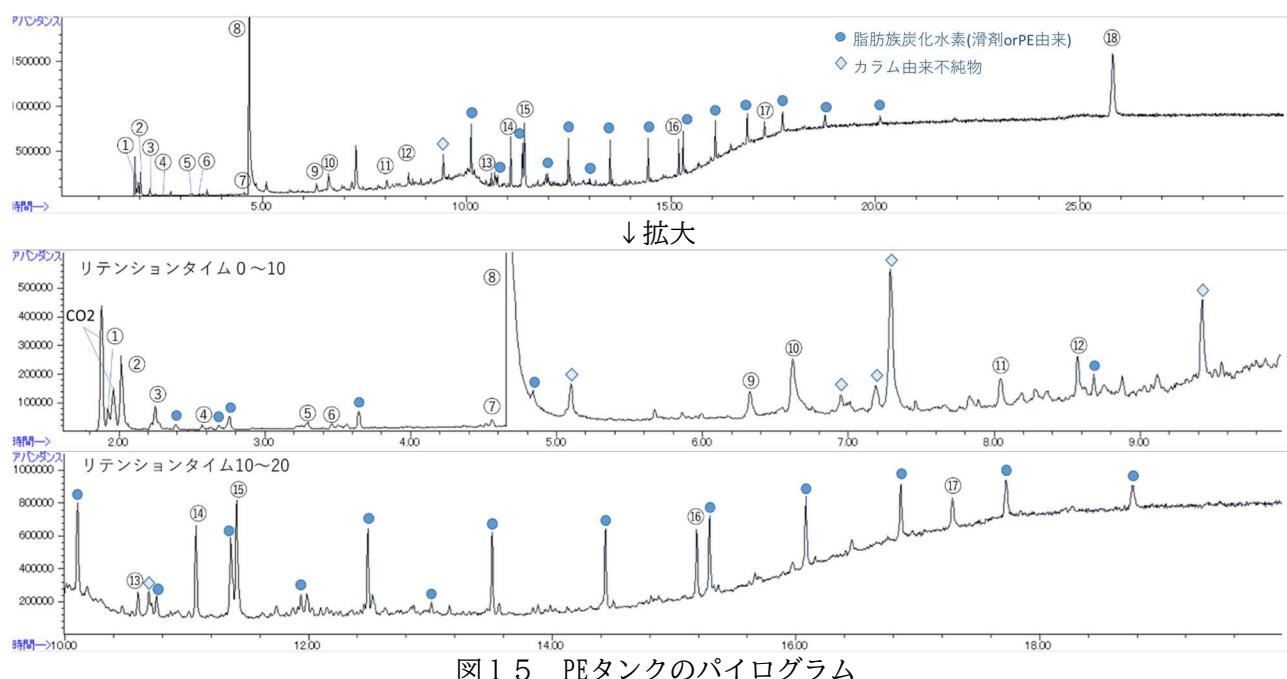


図15 PEタンクのパイログラム

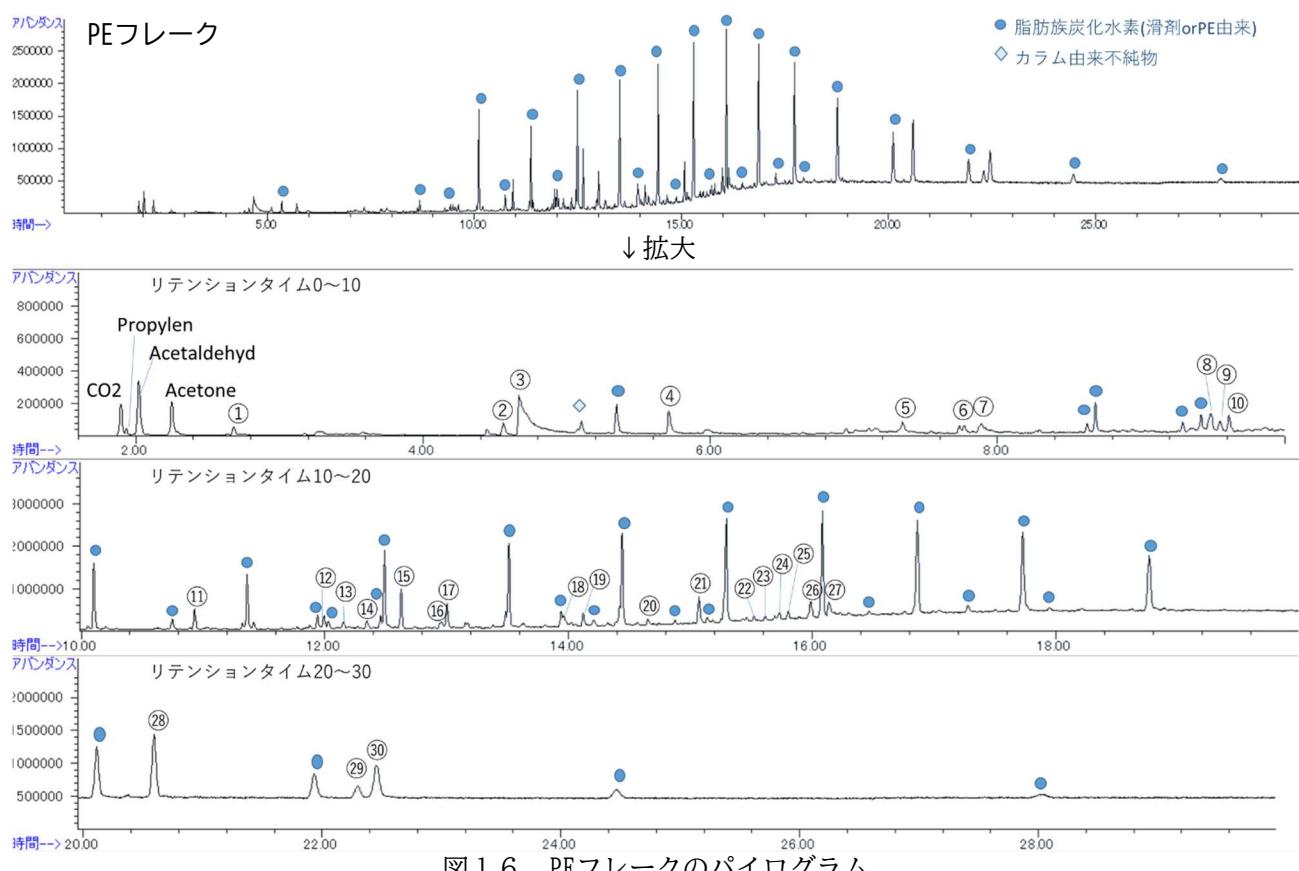


図16 PEフレークのパイログラム

表3 PE タンクの Py-GC/MS 測定による定性結果

	compound	structural formula	polymer	additive	Mol. formula	Qual%
①	Propylene (mixed with isobutene)		Ethylene-methyl methacrylate copolymer ; P(E-MMA)		C3H6 (C4H8)	95.4
②	1-Butene [CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]		Glycerides, montan-wax	Licolub WE 4(Clariant)	C4H8	90.3
③	Acetone		Poly(vinyl alcohol) ; PVA		C3H6O	95.4
④	4-Chloropent-4-enenitrile		Acrylonitrile-vinyl chloride alternating copolymer	—	C5H6NCl	71.0
⑤	Benzene		99以上多数	—	C6H6	99以上
⑥	2-tert-Butyl-6-methyl-4-vinylphenol		Triethyleneglycol bis[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate]	Irganox 245(BASF), Tominox 917(Yoshitomi), ADK STAB A0-70(Adeka), Primanox 245(Anhui Primechem)	C13H18O	91.1
⑦	6-Methyl-3,4-dihydro-2H-pyran		Ethylene-vinyl alcohol copolymer ; P(E-VA)	—	C6H10O	97.4
⑧	1,3-Dioxolane		Polyoxymethylene (copolymer)	—	C3H6O2	85.1
⑨	Tetramethyl pyromellitate		Polypyromellitimide ; PI	—	C14H14O8	88.5
⑩	4,4'-Di-tert-butylidiphenyl ether		Sodium bis(4-tert-butylphenyl)phosphate	ADK STAB NA-10, Mark NA-10(Adeka)	C20H26O	84.0
⑪	Bisphenol A dipropenyl ether		Poly(4,4-dipropoxy-2,2-diphenylpropane fumarate)	—	C21H24O2	79.9
⑫	Triphenylphosphine oxide		Phenylphosphonic acid zinc salt	ECOPROMOTE(Nissan Chem Ind.)	C18H15OP	84.5
⑬	2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone		2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol	—	C14H20O2	88.5
⑭	4-Allyl-2-tert-butyl-6-methylphenol		6-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propoxy]-2,4,8,10-tetra-tert-butylbenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin	Sumilizer-GP(Sumitomo Chem)	C14H20O	98.5
⑮	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate		2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	CS-16(Chisso), Kodaflex TXIB(Eastman)	C16H30O4	99.8
⑯	3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl-2,2'-diol		2,2',2''-Nitrilo[triethyltris[3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl]]phosphite	Irgafos 12(BASF)	C28H42O2	97.2
⑰	2,4,8,10-Tetra-tert-butyl-5,7-dioxa-6-phosphadibenzo[a,c]cyclohepten-6-ol		2,2',2''-Nitrilo[triethyltris[3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl]]phosphite	Irgafos 12(BASF)	C28H41O3P	94.9
⑱	2,6-Di-tert-butyl-4-[3-(2,4-di-tert-butyl-5,7-dioxa-6-phosphadibenzo[a,c]cyclohepten-6-yloxy)propyl]phenol		6-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propoxy]-2,4,8,10-tetra-tert-butylbenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin	Sumilizer-GP(Sumitomo Chem)	C34H45O4P	99.3

表4 PE フレークの Py-GC/MS 測定による定性結果

	compound	structural formula	polymer	additive	Mol.formula	Qual%
①	2-Methyl-1-pentene		Polypropylene, isotactic ; iso-PP		C6H12	97.8
②	6-Methyl-3,4-dihydro-2H-pyran		Ethylene-vinyl alcohol copolymer ; P(E-VA)		C6H10	98.1
③	1,3-Dioxolane		Polyoxymethylene (copolymer)		C3H6O2	85.4
④	p-Xylene		Chloromethylated styrene-divinylbenzene copolymer	—	C8H10	99.9
⑤	Dipentene		Natural rubber ; NR	—	C10H16	93.7
⑥	2,4,6-Trimethyl-1-nonene (P-tetramer; meso form)		Polypropylene, isotactic ; iso-PP	—	C12H24	93.9
⑦	p-Methylbenzaldehyde		Bis(dimethylbenzylidene) sorbitol	—	C8H8O	88.0
⑧	2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene (P-pentamer)		Mixture of esters of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol with higher fatty acids and PP wax	Hostavin N845PP(Clariant) esters of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol with higher fatty acids; 50%, PP wax; 50%	C15H30	89.9
⑨	2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene (syndiotactic)		Polypropylene (syndiotactic) ; syn-PP	—	C15H30	91.0
⑩	2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene (heterotactic)		Polypropylene, isotactic ; iso-PP	—	C15H30	91.6
⑪	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol		Cyclceneopentane tetrail bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl phosphite)	Mark PEP-36, ADK STAB PEP-36(Adeka )	C15H24O	98.8
⑫	Unidentified		Poly(acrylic acid) ; PAA	—		65.9
⑬	2-Methylxanthene		Phenol formaldehyde resin (Resol) ; PF	—	C14H12O	64.1
⑭	Unidentified		Hexabromocyclododecane	Unflame FSB-164(NOF), Flamecut 130R(Tosoh), Saytex HBCD-LM(Albemarle), FR-1206(ICL-IP), CD-75P(Chemtura)		54.4
⑮	Isopropyl myristate*				C17H34O2	99
⑯	Unidentified		Glycerol diacetate monolaurate	Rikemal PL-012(Riken Vitamin)		29.2
⑰	4-Octadecylmorpholine		Poly(oxyethylene) alkyl amine	Ethomen(Akzo Nobel)	C22H45NO	99.8
⑱	Oleanitrile		N-Stearyl oleylamide		C18H33N	91.5
⑲	Benzidine		Mixture of aromatic amines		C12H12N2	93.6
⑳	Unidentified		Alkyl diethanolamine	Electrostripper EA(Kao), Armostat 310(Akzo Nobel), Denon 31P(Marubishi Oil Chem)		90.1
㉑	2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester*				C18H26O3	98
㉒	Dodecyl ether		Alkyl sulfate		C24H50O	91.8
㉓	Octadecyl 2-ethylhexanoate		Hexadecyl 2-ethylhexanoate	EXEPARL HO(Kao)	C26H52O2	91.2
㉔	2-Ethylhexyl palmitate		Epoxidized 2-ethylhexyl oleate	ADK CIZER D-32(Adeka), Epocizer W-131(DIC)	C24H48O2	92.2
㉕	4-Octadecylmorpholine		Poly(oxyethylene) alkyl amine	Additive Synonyms : Ethomen(Akzo Nobel)	C22H45NO	99.4
㉖	Isomer of diundecyl phthalate		Diundecyl phthalate		C30H50O4	89.9
㉗	Isomer of di-2-benzothiazolyl sulfide		Isomer of Zinc 2-mercaptopbenzothiazole	Nocceler MZ (Ouchi Shinko Chem), Accel MZ (Kawaguchi Chem), Sanceler MZ (Sanshin Chem), Soxinol MZ (Sumitomo Chem)	C14H8N2S3	60.3
㉘	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite		Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	Irgafos 168(BASF), Sumilizer P-16(Sumitomo Chem), ADK STAB AO-2112(Adeka), JP-650(Johoku Chemica), Alkanox 240(Addivant)	C42H63O3P	97.7
㉙	n-Octadecyl-3-(4-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)propionate		n-Octadecyl-3-(4-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)propionate	Irganox 1076(BASF), Anox PP18(Addivant), Thanox1076(Rianlon Chem))	C35H62O3	92.1
㉚	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate		Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate	Irgafos 168(BASF), Sumilizer P-16(Sumitomo Chem), ADK STAB AO-2112(Adeka), JP-650(Johoku Chemica), Alkanox 240(Addivant)	C42H63O4P	74.8

\*: F-SearchよりNISTの方が一致率が高かったためNISTの結果を示した。

## (2) 触媒被毒物質除去法の検討

廃プラスチックに含まれる種々添加剤を除去する手法として、溶媒抽出法（プラスチック試料を有機溶媒に浸漬・攪拌することにより添加剤を抽出除去する手法）と熱脱着法（プラスチック試料の加熱処理によって添加剤を揮発もしくは熱分解することで除去する手法）に着目し、それぞれの処理方法に伴うプラスチック試料組成の変化を確認した。本項では熱脱着法の結果について報告する。

窒素雰囲気下において熱処理を様々な温度・時間（200～400°C、10分～3時間）で施し、熱脱着前後の試料のCHNS分析およびICP-OES分析により元素組成を評価した。サブテーマ1の結果から、水素化分解反応ではSおよびP化合物の触媒被毒性が高いことが判明しており、熱脱着によりSとPを除去できるか確認することを主な目的としたが、今回収集したプラスチック試料のこれら元素の含有量は非常に少なく、熱脱着による明確な除去効果を確認することは困難であることが確認された。その他の元素についても同様に、熱脱着条件の違いによる明瞭な増減傾向は認められなかった。

PEタンクの熱処理に伴う熱脱着成分の変化の例（300°Cで1時間加熱）を図17に示す（図中のピーク⑧～⑯の定性結果は表3を参照）。添加剤や不純物に由来すると考えられる⑧～⑯のうち、⑧1,3-Dioxolane、⑯4-Allyl-2-tert-butyl-6-methylphenol以外の成分は、300°Cの加熱においてそれらの強度は弱い、あるいは検出されず、熱脱着により除去されたと考えられる。なお、⑧は350°C以上で、⑯は400°Cで検出されなくなつた。J&T提供品の熱処理に伴う熱脱着成分の変化の例（300°Cで1時間加熱）を図18に示す。表4の⑪～㉙は200°Cの加熱（条件A）でピーク強度は弱い、あるいは検出されなくなり、熱脱着による除去効果が確認された。㉚Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphateはあまり変化がみられなかつたが、300°Cで3時間および400°Cで10分でピークの減少がみられた。

以上の結果から、熱脱着法が一部添加剤等不純物の除去に有効であることが明らかになった。

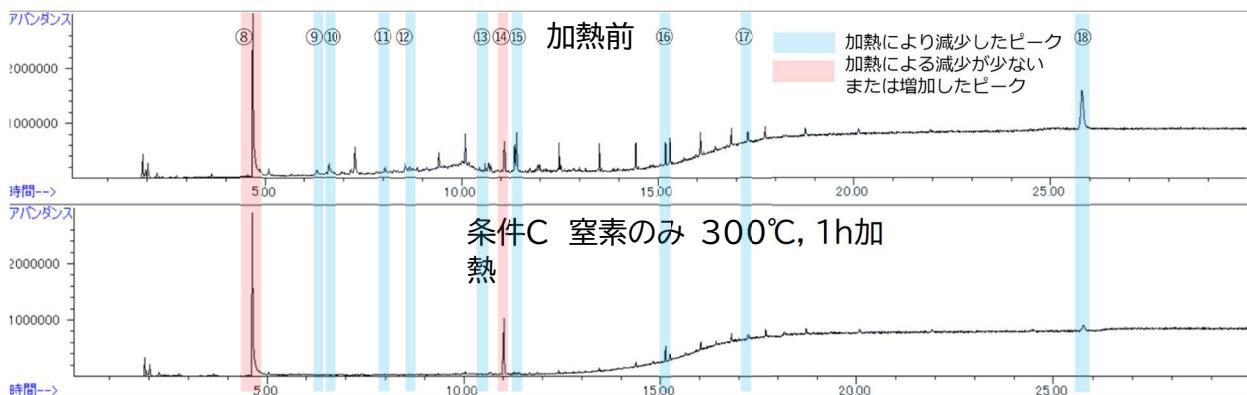


図17 PEタンクの熱処理に伴う熱脱着成分の変化

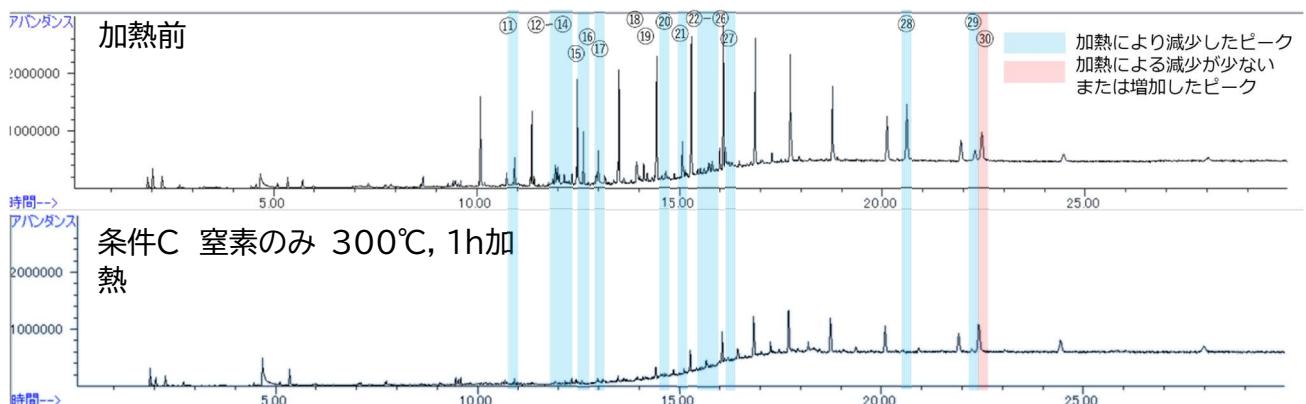


図18 PEフレークの熱処理に伴う熱脱着成分の変化

熱脱着処理による分子量の変化を図19に示す。加熱温度が高くなるほど分子量が低下することが確認され、熱脱着処理が分子量の低下に有効であることが明らかとなった。300 °Cで3時間よりも350°Cで10分の方が分子量は低くなつておらず、加熱時間よりも加熱温度の方が分子量低下に寄与するものと考えられる。

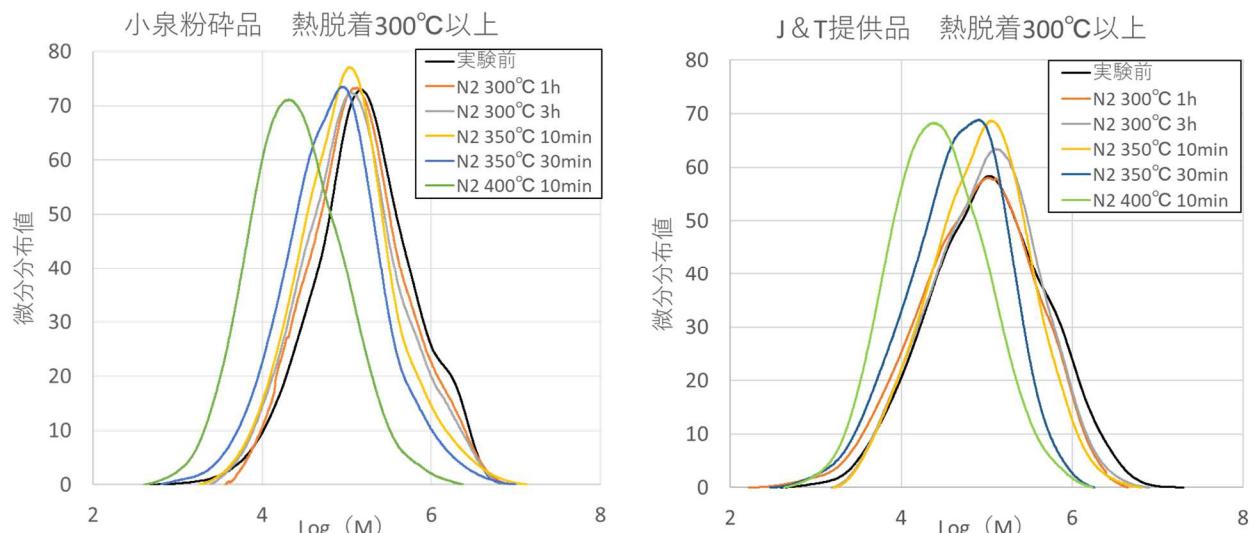


図19 热脱着処理による微分分子量分布曲線の変化 (GPC分析結果)

熱脱着による溶融粘度の変化を図20に示す。溶融粘度も分子量と同様に温度が高くなるほど低下したことから、加熱時間よりも加熱温度の方が溶融粘度に与える影響が大きいと考えられる。PEフレークでは、せん断速度0.5 (1/s) 以上で条件300 °C処理試料と350°C処理試料の溶融粘度が逆転する現象が見られ、プラスチック組成の違いによる熱処理の溶融粘度に及ぼす効果の違いも確認された。

熱脱着による粘弾性の変化を図21に示す。溶融粘度と同様に、加熱温度が高くなるほど粘弾性は低下し、貯蔵剛性率G'（弹性）よりも損失剛性率G''（粘性）が優位となる周波数域が広がることから、混練の際の操作性が向上するものと考えられる。

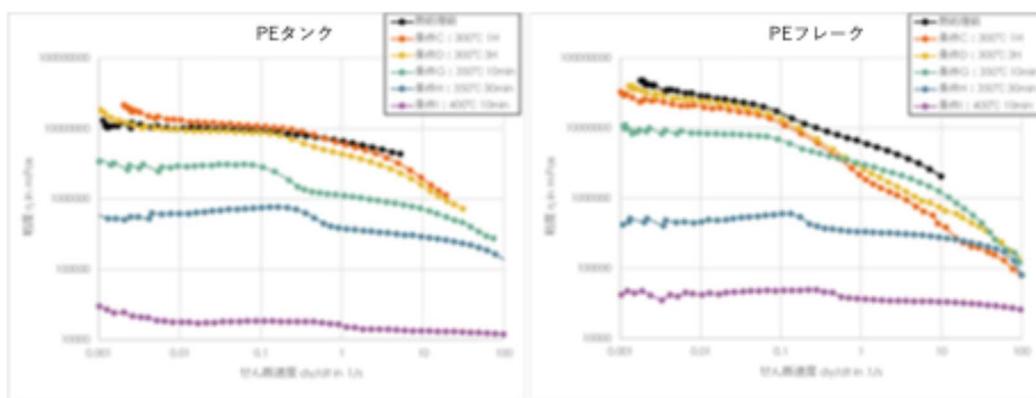


図20 热脱着処理による溶融粘度の変化

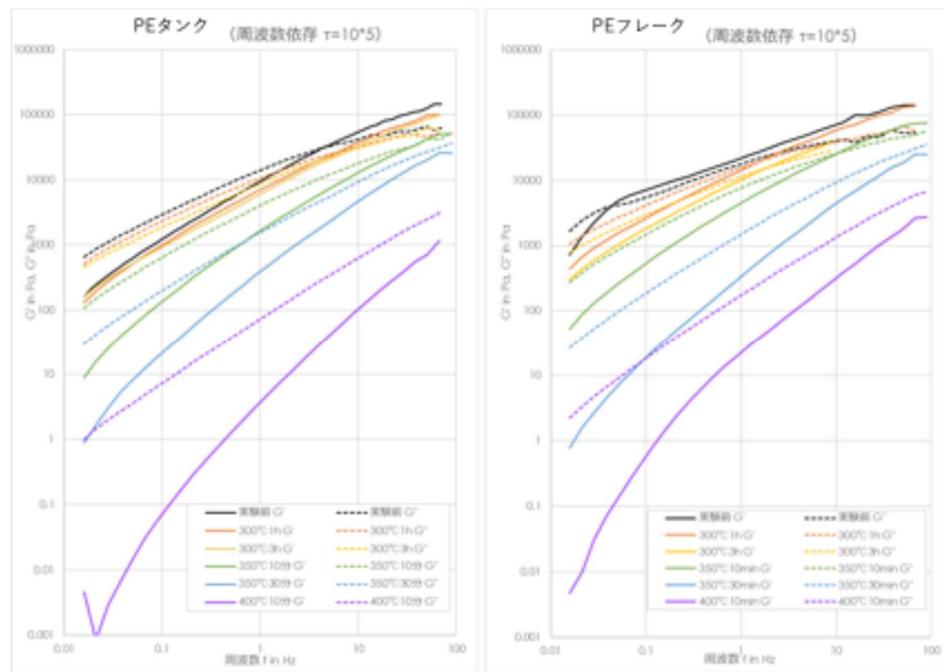


図21 熱脱着処理による粘弾性の変化

以上の結果より、熱脱着処理が、触媒被毒物質となる添加剤の除去や分子量および粘度の低下に寄与することが確認された。これにより、PE 導入における操作性向上や触媒反応時の反応性向上の効果が期待され、前処理方法として有効であると考えられる。

### ③ 供給可能なPE, PPの品質決定及び供給量の算定

表1に示したボトル由来PEPP混合減容品、洗濯機PP、エアコンPP、および試薬として購入したPE標準品を用いて、元素分析、溶融粘度測定、およびGPC分析を実施し、本プロセスに適用可能かどうか検証した。これらの他の試料のCHNS分析結果を表5に示す。PEPP混合減容品には、ごく僅かではあるが塩素が含まれており、ポリ塩化ビニルが混入している可能性が示唆された。300°Cで1時間の熱脱着処理を行うと、塩素および硫黄を半減させることができた。エアコンPPには無機フィラーが含まれているため灰分が多くCとHが少ないことを確認した。

表5 その他の試料のCHNS分析結果

サンプル	加熱温度		元素分析 (wt%)							Mass balance C+H+N+S+ Cl+Br+Ash
			C	H	N	S	Cl	Br	Ash	
PEPP混合 減容品	加熱前	平均値	82.5	12.3	0.277	0.042	0.073	<0.02	1.3	96.47
		標準偏差	0.797	0.344	0.082	0.026	0.015	-	0.100	
		変動係数%	0.97	2.79	29.5	63.3	20.8	-	7.7	
	300°C	平均値	79.7	12.6	0.107	0.020	0.030	<0.02	1.6	94.09
		標準偏差	7.228	1.112	0.015	0.017	0.000	-	0.000	
		変動係数%	9.07	8.82	14.3	86.6	0.0	-	0.0	
洗濯機PP	加熱前	平均値	85.3	13.9	0.010	0.073	-	-	-	99.25
		標準偏差	0.469	0.314	0.015	0.015	-	-	-	
		変動係数%	0.55	2.26	155	20.8	-	-	-	
エアコン PP	加熱前	平均値	54.7	9.1	0.025	0.025	<0.02	<0.02	32.6	96.49
		標準偏差	0.566	0.187	0.012	0.020	-	-	0.814	
		変動係数%	1.03	2.06	49.0	79.0	-	-	2.5	
	300°C	平均値	58.0	9.3	0.037	N.D.	<0.02	<0.02	31.5	98.92
		標準偏差	0.180	0.035	0.032	-	-	-	0.000	
		変動係数%	0.31	0.38	87.7	-	-	-	0.00	
PE4000	加熱前	平均値	84.7	13.7	<0.03	<0.03	<0.02	<0.02	<0.01	98.39
		標準偏差	0.067	0.006	-	-	-	-	-	
		変動係数%	0.08	0.04	-	-	-	-	-	

その他の試料の溶融粘度測定結果を図22に、GPC分析結果を図23および表6に示す。PPおよびPEPP混合試料の溶融粘度および分子量は、今回の実験で使用したPE試料に比べ、同程度か低い値であった。溶融粘度と分子量の観点からは、PEとPEPP混合試料およびPP試料に大きな差異はないと推測される。

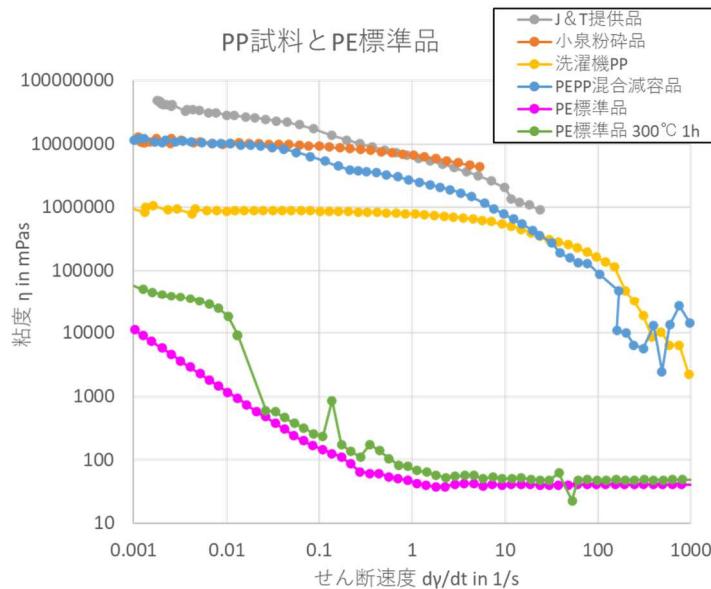


図22 その他の試料の溶融粘度測定結果

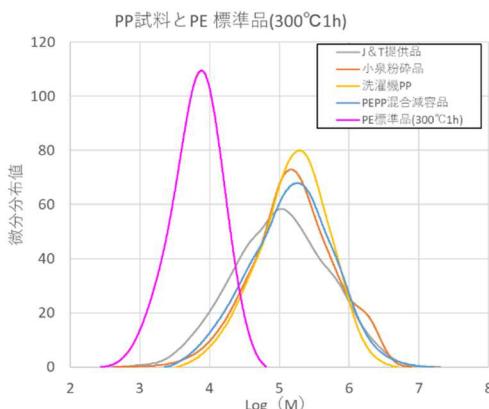


図23 その他の試料のGPC分析結果

表6 その他の試料の分子量 (GPC分析結果)

	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
	( $\times 10^5$ )			
PEタンク	0.56	3.8	14	6.7
PEフレーク	0.31	3.3	17	11
PEPP混合減容品	0.57	3.6	16	6.3
洗濯機PP	0.76	2.9	7.7	3.9
PE標準品 (300°C1時間)	0.04	0.091	0.16	2.1

以上の結果から、熱脱着処理により、水素化分解反応における触媒被毒物質の限界濃度以下に低減できれば、PEPP混合試料やPP試料についても本プロセスを適用できる可能性があると考えられる。

以上より、サブテーマ1において、PEおよびPPの水素化分解反応が進行すること、ならびに触媒被毒元素として主にCl、S、N、Pが特定されたこと、さらにサブテーマ3における流通試験の成果を踏まえ、本プロセスに供給可能なPEおよびPPは、パレット向け材料リサイクル原料となり得る品質の廃PEおよびPPであると考えられた。さらに、Ohnoら(Ohno et al., 2024)の報告をもとに、仙台製油所を中心とする半径80 km圏内を回収エリアと仮定した場合、PEおよびPPを主成分とするフラクション(PE: 52 wt%、PP: 44 wt%、およびPS: 3 wt%)を、27.6 t/day(年間10,000 t)回収可能であると推算した。

## 参考文献

Ohno, H.; Kumagai, S.; Nakatani, J.; Fukushima, Y.; Yoshioka, T. Feedstock recycling of waste plastics in an oil refinery: Scenario development based on sorting and pyrolysis experiments. 2024. 208, 107714.

サブテーマ3では、プラスチックアップサイクルプロセスの開発を東北大学・高橋が、ラスチックアップサイクルプロセスのライフサイクルアセスメント（LCA）は東北大学・大野が中心となり、検討を行った。

### プラスチックアップサイクルプロセスの開発

#### ① 試料供給システムの導入

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を設定した。まずはラボスケール（触媒量1-10 g）での連続運転による固定床反応プロセスデータ取得であることを考慮すると、押出機・ニーダー等では過剰に大型となってしまい、スケール的に不適である。そこで、これを考慮し、あまり大型にならず、かつプラスチックを溶融させつつ反応器へ送ることを前提に、図24で示す試料供給システムを導入した。このシステムではプラスチックを高粘性の流体を押し出せる500 ccの容量を持つ高圧シリジポンプと200°Cまでの加熱機構の組み合わせからなる。流量レンジも0.001から100 mL/minオーダーまで幅広く設定が可能であり、これにより、触媒の反応速度に合わせた供給量の調整が可能となる。このように、ポリエチレン、ポリプロピレンといった汎用プラスチックを溶融させながらの反応器連続試料導入が可能となった。

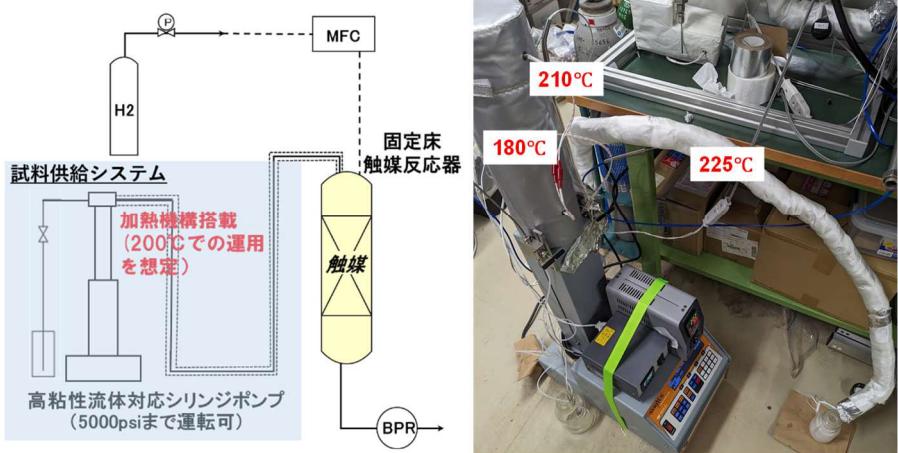


図24 ラボスケール試料供給システムの概略と設置状況

#### ② 流通反応プロセス設計のための反応速度データの取得ならびに反応メカニズム解析

流通反応器システムの設計を行うには、使用する触媒上での反応における速度定数をまず知る必要がある。これは触媒の反応速度に応じて触媒充填量や流量を設定する必要があり、それに合わせて反応管径等反応器サイズを等大きさが決まるためである。一方、速度定数がわかったとしても、回分と流通では反応の様子が異なるため、その反応メカニズムを知ることもまた重要となる。本反応系は特に、固体触媒、高粘性プラスチック、水素ガスという気液固の三相反応であることから、少なくとも触媒表面上でのプラスチックの分解反応メカニズムについては詳細を把握しておく必要がある。そこで、今年度は、ターゲットとなるRu/CeO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>触媒活性の経時データを記述可能な数理モデルを構築し、流通式反応プロセス設計の基礎データとなる各触媒の反応速度定数の推算を行うとともにそのメカニズムの検討を行った。

まず、サブテーマ1から提供された回分反応によるモデルポリエチレン(LDPE ( $M_w$ :~1,700,  $M_n$ :~4,000))の水素化分解実験の経時変化データに基づき数理モデルを構築、速度定数の推算を行った。数理モデル構築のために使用した実験データは、触媒種として本PJのターゲットであるRu/CeO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>に加え、対照触媒としてRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のデータも用いた。また、調製条件の与える影響についての検討では、Ru/CeO<sub>2</sub>を対象として焼成温度を873~1273 Kとしたものを用いた。反応条件として触媒0.5 g, 473 K, 2 MPa H<sub>2</sub>での経時変化データを用いた。また、Ru/ZrO<sub>2</sub>とRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、0.1 g, 513 K, 6 MPa H<sub>2</sub>のデータも使用した。数理モデル構築では、既往の速度論モデルの改良から本反応系への適用を行った。Miskolcziらの廃ポリエチレンのケミカルリサイクルにおけるモデル (Trans IChem, Part B, 82 (B3) 223, 2004)において、彼らは溶解ポリエチレンの触媒接触分解モデルとして、プラスチックが分解途中にたどる経路として仮想的な中間体Iをおき、そのIから併発的にオレフィン類、パラフィン、残渣にへと分解するとして、それぞれの速度がI濃度の一次に比例するとしたシンプルな数理モデルを構築している。彼らは、そのモデルによって熱分解、ならびにゼオライトの接触分解挙動が表現できたとしている。そこで、本研究反応系への適用として、本モデルでは、仮想的

な中間体Iを同じく採用し、一方、当PJの対象であるガス成分(C1-4), 液体燃料成分(C5-21), WAX成分(C22-45)の中からの特定成分への選択的分解を視野に入れ、本モデルでは、右図のように逐次併発的に反応が進行するとして構築した。ここで、Wはポリマー原料、Iは仮想的中間体、Gas, Liquid, WAXはそれぞれガス成分(C1-4), 液体燃料成分(C5-21), WAX成分(C22-45)を示し、 $k_i$ は各過程の速度定数を示す。各過程の速度は、Miskolcziらと同じく濃度の一次に比例するとした。そこで、これらの反応速度を表す微分式からなる速度式群を数値的に解き、各速度定数を得られた数値解と実験値との誤差が最小となるようフィッティングにより推算した。図25にRu/CeO<sub>2</sub>(焼成温度873K)での実験結果へ適用した結果を示す。プロットは実験結果をラインは計算結果を示す。モデルはおおよそ実験結果を表現できているものの、ずれが大きくなっている。

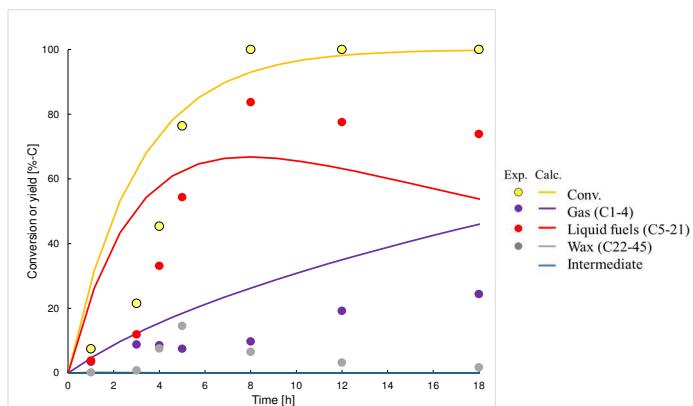
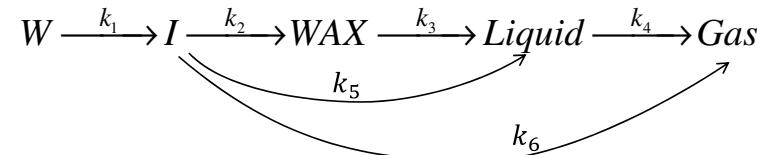
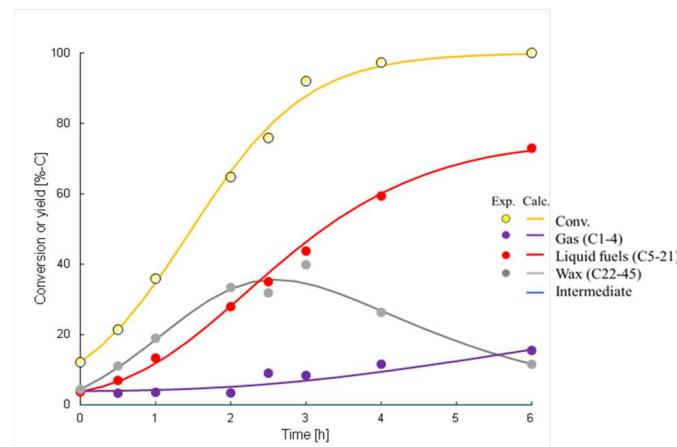
そこで、さらにモデルを改良した。特に転化率の傾向から、反応自体は開始後すぐに進行しておらず、ある程度のタイムラグの後に反応が急激に進行するシグモイド型の傾向を示していることがわかる。ここで、過去の報告(A.K.Burnham et al., Energy Fuels, 10, 49 (1996))において、ポリマー熱分解系で

はあるが、固体が徐々に溶解し分解する挙動を説明するためにシグモイド型の速度変化となることを報告している。そこで、前述の報告で用いられていたシグモイド関数をポリマー原料Wから仮想的中間体Iへの過程の速度として導入した。

$$r_1 = k[W](1-0.99[W]) \quad (1)$$

この関数を組み入れたモデルを改良モデルとし、再度実験結果へのフィッティングを行った。その結果を図26に示す。実験結果と計算結果は良好に一致しており、本モデルの改良は妥当であると考えられる。ここで、本系で見られた初期のシグモイド型の挙動については、ポリエチレンは触媒表面にて水素と接触することで分解していくと考えられるが、この際、最初に絡み合った状態のポリエチレン分子では、触媒との良好な接触が得られず、これが少しずつほぐれ、このほぐれる速度が徐々に速まることで接触分解が加速していくことによる可能性が理由の一つとして考えられる。

このように、本触媒系での実験結果を説明できる速度論モデルが構築できたことから、これをRu/ZrO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の別のRu触媒へ適用した。その結果を図27に示す。いずれの触媒に対しても計算結果は実験結果を良好に表現できた。すなわち、本モデルは、Ru系触媒によるモデルポリエチレンの水素化分解メカニズムの本質的な要素を捉えているといえる。

図25 Ru/CeO<sub>2</sub>触媒へのモデルの適用結果図26 Ru/CeO<sub>2</sub>触媒への改良モデルの適用結果

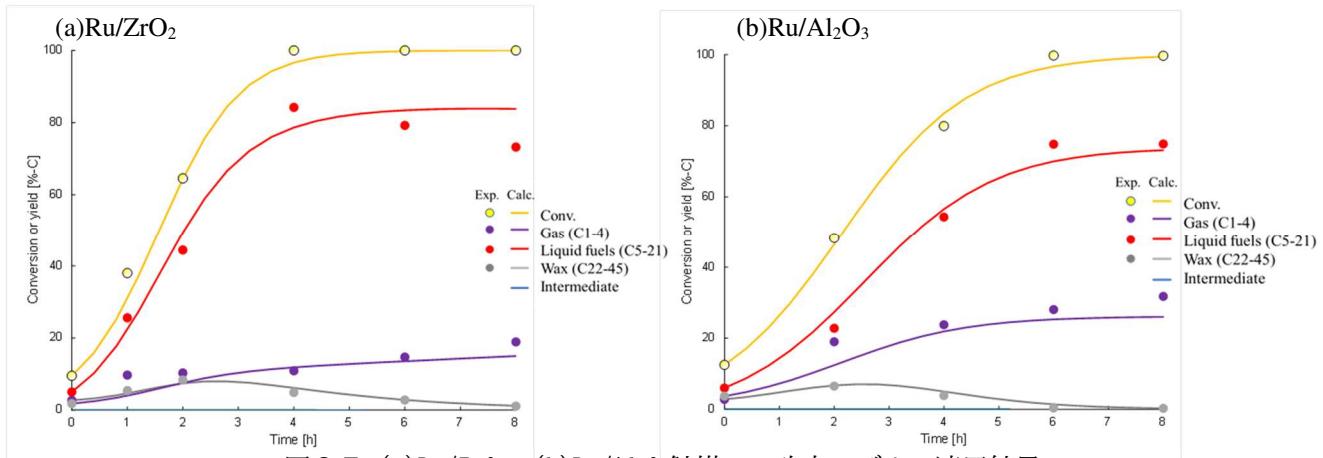


図27 (a)Ru/ZrO<sub>2</sub>, (b)Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒への改良モデルの適用結果  
(Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は触媒量0.1g, 513 K, 6 MPa H<sub>2</sub>)

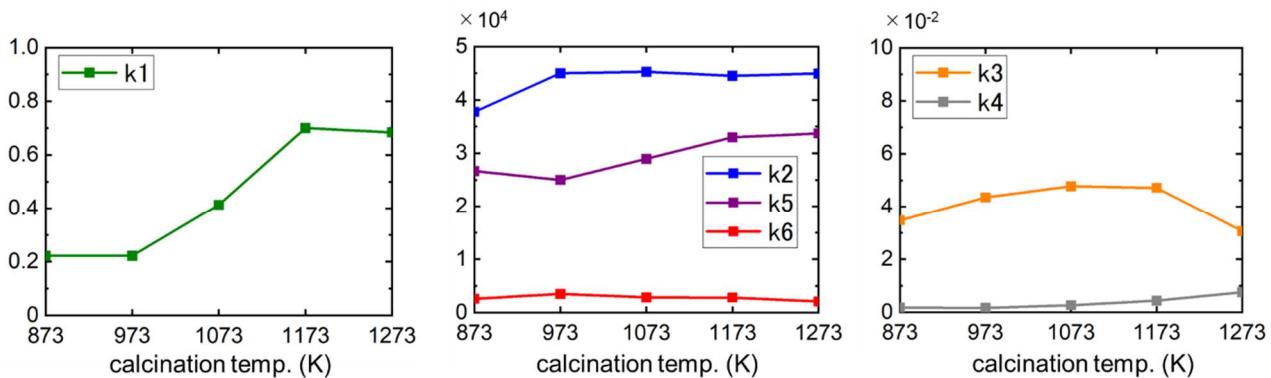
表7 各触媒において推算した速度定数

Constants	Ru/CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Ru/ZrO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Ru/ZrO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>
$k_1 \times 10^1$	3.6	11	14	8.8
$k_2 \times 10^{-4}$	0.7	1.1	2.3	39
$k_3 \times 10^1$	0.7	1.7	4.4	22
$k_4 \times 10^3$	3.0	4.8	8.0	0
$k_5 \times 10^{-4}$	4.6	3.0	11	0
$k_6 \times 10^{-4}$	0.5	0.5	1.4	13

a: 触媒量0.5 g, 473 K, 2 MPa H<sub>2</sub>, b: 触媒量0.1 g, 513 K, 6 MPa H<sub>2</sub>

そこで、3種の触媒に対して推算した速度定数の比較を行った。その結果を表7に示す。表より、Ru/CeO<sub>2</sub>とRu/ZrO<sub>2</sub>では、ZrO<sub>2</sub>のほうが、 $k_1$ の中間体への過程が3倍以上大きくなっていることがわかる。実際にRu/ZrO<sub>2</sub>のほうが反応自体は速く進むが、この理由として、前述したようにZrO<sub>2</sub>上では中間体への転換すなわち、ポリエチレン分子が触媒上で反応しやすいようほどかれる速度が上がることで速度が大きくなっている可能性も示唆される。一方、本プロジェクトの目的であるLiquid成分でみると、中間体Iからの生成を示す $k_5$ でCeO<sub>2</sub>のほうが大きくなっています。触媒上でのLiquid成分への反応自体はCeO<sub>2</sub>の方がより進行していると考えられる。すなわち、触媒上での反応としては、目的成分を得るためにCeO<sub>2</sub>のほうがより適している可能性が示唆される。さらに、反応機構をより考察するため、Ru/ZrO<sub>2</sub>とRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でも同様の比較を行った。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>とは全く異なる速度定数の傾向を示した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、中間体Iからのパスが、WAX成分かGAS成分の2択になっており、Liquid成分へのパスは、WAXからの逐次しか存在しない。このことが示唆するのは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではポリエチレン末端からのみ順次切断している可能性を示すものであり、一方のZrO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>では逐次というより併発的に”満遍なく”切断して分解が進行していると考えられ、担体の種類によって全く異なる機構で反応が進行していることを示すものと考えられる。

次に、サブテーマ1への触媒選定に向けてのフィードバックを得るため、Ru/CeO<sub>2</sub>触媒において焼成温度を873, 973, 1073, 1173, 1273 Kとした各触媒に対しモデルを適用し、得られた速度定数の比較を行った。図28に速度定数に与える焼成温度の影響を示す。中間体Iからの各成分への分解については焼成温度であまり大きな変化ではなく、WAXへの $k_2$ 、Liquidへの $k_5$ が僅かに増加する一方、GASへの $k_6$ はわずかに減少した。すなわち、焼成温度の増加は本プロジェクトで求める成分としてはポジティブに働くと考えられる。一方、ポリマーからの中間体への変換過程 $k_1$ は973 K以降1173 Kまで大きく増加したが1273 Kでは頭打ちとなり、一方で、1173 K以降は、Liquidへの逐次分解の $k_3$ が減少、Gasへの逐次分解 $k_4$ が増加した。このことから、1173 KまではLiquid成分獲得のためにメリットが大きいものの1273 Kでは、Gas成分の増加などデメリットが大きくなることが示された。この情報は、サブテーマ1にフィードバック済みである。また、メカニズムの観点からすると、高焼成温度ではRu粒径が増加の可能性が高いことから、粒径の増大は、例えはポリエチレン分子のほどきを加速させ、さらに分子の逐次分解を促進する働きがある可能性も考えられる。すなわち、目的のLiquid成分を高収量、高効率で獲得するには、最適なRu粒径サイズが存在する可能性も示唆される。

図2-8 焼成温度の異なるRu/CeO<sub>2</sub>触媒への改良モデルの適用結果

以上のモデル解析の結果から、Ru触媒によるポリエチレンの水素化分解においては、最初の過程の原料から中間体までの変換を加速しつつ、中間体からは分子は満遍なく切断し、過剰な逐次分解を抑制することが、触媒設計の鍵となることが示された。原料から中間体への変換については、現在その駆動力が何かについて検討中であるが、これが解明されれば、たとえば2段反応とすることなども可能性として考えられる。中間体までの変換を特異的に加速させるような前段の反応から、後段では、逐次は進行させずに、分子のLiquid成分への切断のみ促進させる触媒反応を設計するなど、新たな反応様式の提案も考えうる。

### ③ 固定床触媒反応装置での基礎プロセスデータの取得のための反応器設計・構築

以上のように反応速度データを基に速度論モデルが構築できることから、実際の流通反応システム展開が可能となった。そこで、計画前倒しで流通反応システムの設置に着手した。ここまで得られた基礎データを基に、企業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意見交換を行い、反応システム設計の詳細を詰めた。それを基に図2-9に示すような液相流通式充填層反応システムを設計し、構築を行った。

ラボスケール液相流通式反応システム  
全景

太洋システム社、特注品



図2-9 流通反応システム全景の写真

表8 連続流通反応試験の反応条件

	焼成 温度 (K)	触媒 形状	触媒 量(g)	希釀 石英 粒(g)	触媒層 高さ (cm)	反応 温度 (K)	PE流量 (ml/min)	(g/day)	物質 収支
A	873	粉末	1	2.7	1	513	0.16	202	0.73
B	873	成型	1	—	0.2	573	0.16	202	0.99
C	1173	成型	2	4.4	2	513	0.08	101	0.89
D	1173	粉末	2	4.4	2	513	0.08	101	0.65

連続流通反応試験の反応の基本条件として、触媒は所定の焼成温度で焼成した 5 wt% Ru/CeO<sub>2</sub> 搅拌触媒を用い、プラスチック原料として市販の LDPE (Mn : ~1700, M<sub>w</sub> : ~4000) を用いた。水素供給流量は 10 cc/min で固定して行った。この場合はすべて大気圧下とした。表8に反応条件を示す。触媒形状として粉末と 1mm 程度の粒上に成形したものを用いた。触媒層高さを調整するために 2-4mm 程度の石英粒を混ぜた試験も行った。また、反応温度ならびに PE 流量を変えた試験も行った。本PJの供給量の最終目標値は 500 g/day であり、どの試験もそれと同じオーダーにて行

っている。反応前後のトラップを含めた反応管総重量を測定することで、供給 PE 量との差し引きにより物質収支も合わせて算出した。反応後の触媒についてはほぼ回収されていたことから、この場合の物質収支のロス分は、そのほとんどがトラップしきれなかった生成ガス成分と考えられる。

反応後の反応管内分の状況を図 3 0 に示す。本来反応管下部のトラップ部にて試料が回収されるはずだが、試験後確認したところ、触媒層とトラップとの中間地点あたりと、トラップに近いが反応管後部に固体成分がそれぞれ固着している様子が確認された。これを踏まえ、後の装置改良では、そのすべてがトラップ部と回収部ですべて回収されるように構築し直した。今回行った表中のこの 4 つのサンプルについて、この固体サンプルを回収し、分析することで、反応性を評価した。回収されたサンプルの分析結果を図 3 1 に示す。

ここで A-D の結果から、成形触媒では転化率低くなる傾向が見られた。これは、PE と触媒、水素は液 - 固 - 気の関係であり、これらを触媒層にて如何に効果的に接触させるか、がこの反応の進行を決めている重要な因子であることを示すものと考えられる。特に、B では反応温度を大幅に上げたにもかかわらず、転化率は非常に低くなつており、これは成形触媒で接触効率が悪い上に、かつ石英粒を使っていないために触媒層高さが大幅に低下していたことによると考えられる。したがって、この充填層流通式反応器においては、上記 3 物質の効率的接触がシステムの鍵であることが明確となった。一方で、粉末 + 石英粒で接触効率が向上した条件では前述のように転化率は 40% 程度得られるものの、液成分や WAX 成分が少ない結果となった。これは前述の水素圧によるものではないかと考えられ、水素圧低下によりより低分子量しやすくなったことによるものと考えられた。すなわち、装置改良としては、水素圧がある程度高くしておく必要があることが示唆された。

採取したサンプルの生成物分布から、どの結果においても生成物としてはアルカンが得られており、触媒上の水素化自体は進行していることが確認できた。また目的の液成分も得られていることから、本充填層流通反応装置によって連続的に目的液成分が得られる可能性が示された。世界でもこのようなプラスチックを連続流通下で触媒的水素化を行っている例は全くなく、世界初の事例となる。一方で、実験によって分布に偏りがあり、また C9 以下の低分子量側が回収されていないことからも、サンプル回収部を改良する必要があると考えられた。

そこで、さらなる装置の改良を行った。改良を前述の結果を踏まえ以下 2 点とした。①サンプル回収部と回収方法の改善、②水素圧加圧を可能とするシステム、である。

改良設計方針として、まずはトラップについては、反応器下部の 1 箇所で、かつ常温としていた。これは、下部のみで原料も生成物もすべて得るためにあったが、先述したように機能してなかった。そこで、トラップは 2 箇所に分けることとして、反応器下部のほうはプラスチックが溶融したままの温度である 220°C で保つようにし、主に未反応原料をこちらで捉えるようにした。一方で液成分については、ベント手前のところで新たにトラップ管を設けて、そこでは氷冷もしくはドライアイスマタノール、ドライアイスアセトン等で温度をより低く落とすことで低分量成分まで捉えるようにした。また、その後方ではケースに合わせてガスバック等でガス成分も回収できるようにした。また、新たに反応管の後方に背圧弁を設けた。この背圧弁の調整によって最大 1 MPa までの加圧が可能となる。

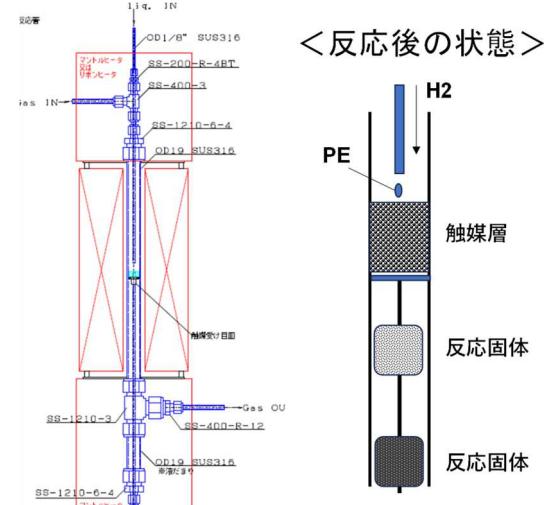


図 3 0 反応後の反応管内部の様子

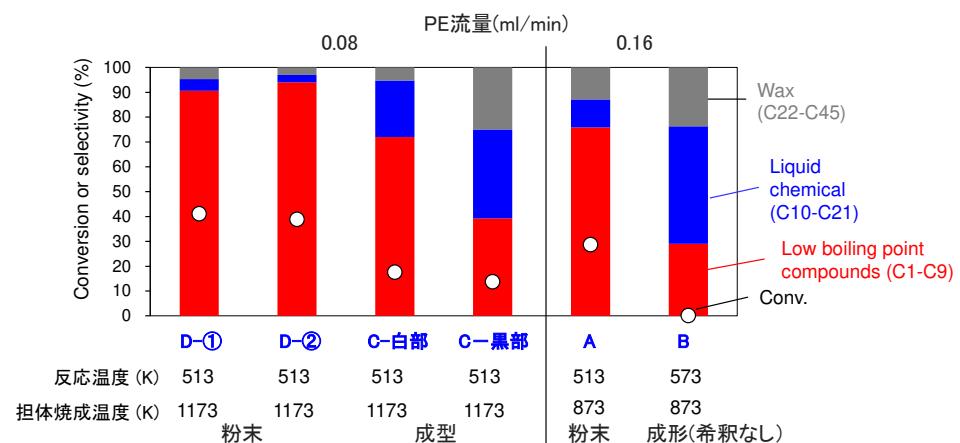


図 3 1 反応後に回収されたサンプルから推算した反応結果

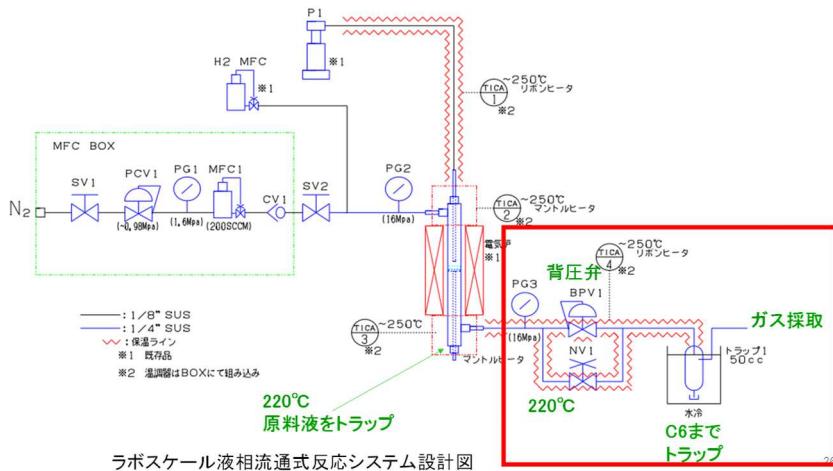


図3-2 流通連続触媒反応システムの設計模式図

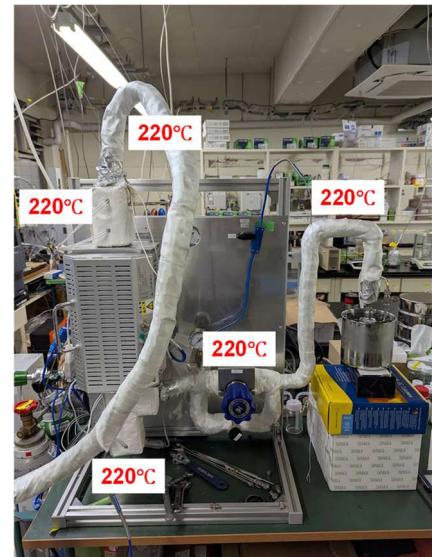


図3-3 流通連続触媒反応システムの実際の運転状況

図3-2、3-3に改良流通反応システムの実際の設置状況と運転状況を写真で示す。

この改良システムにて流通実験を行った。反応条件は前述の表8のDと同じで、水素圧のみ 0.8 MPa（ゲージ圧 0.7 MPa）として実験を行った。その際、サンプル回収部の冷媒には、ドライアイスーアセトンを用いた。まず、サンプル回収については、設計どおり、未反応原料等の固体成分については、触媒層下等で留まることなく、反応器下部のトラップで回収することができた。これは将来的な長時間試験においてもプラグ等の心配がないことを示すものであり、実用化へ向けて有効な改良となった。また、反応圧も、実験は3時間程度行ったが、その間低下することもなく安定に保つことができていた。また、CO、H<sub>2</sub>センサーによるリークチェック等も行ったが、漏れもなくこちらも安全に運転可能であることが示された。反応活性については現在測定が精密進行中であるが、図のトラップにおいて液体としてサンプルを回収することに成功した。こちらも分析中であるが、これまでの改良前システムの実験では得られておらず、このシステムにより、各成分において分離回収が可能であることが示された。

このように、溶融したプラスチックを固体触媒上で、連続的に流通下で水素化反応を進行させ、さらに、成分についても固体成分、液成分と連続的に分離回収を行うことができるこを示した例は世界的にもなく、本プロジェクトの成果としても非常に価値の高いものといえるであろう。

### プラスチックアップサイクルプロセスのLCA

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。

#### ① プラスチックリサイクルプロセスとしての比較

廃LDPEをリサイクルする手法として、海洋プラスチック問題対応協議会(JaIME)がまとめたプラスチックリサイクルのLCAの結果を参考に、パレット化、固体燃料(RPF)化、焼却発電を比較対象とした。本アップサイクルプロセスを含むすべてのリサイクル手法において、1 kgのLDPEを処理することを機能単位とした。パレット化では、1個9.5 kgのバージン樹脂パレットを、1個23.5 kgの再生プラ由来パレットで代替することを想定し、再生プラ由来パレット内の0.97 kgを評価対象である1 kgのLDPEの樹脂が占めるものとした。0.03 kgの損失は、射出成型時に生じるロスとした。RPF化では、一般炭を代替し、LDPEの低位発熱量の75%の発熱量が得られると想定した。焼却発電では、発電効率12.8%(REF)で排出原単位 0.463 kg-CO<sub>2</sub>/kWhの系統電力を代替することを想定した。本アップサイクルプロセスでは、生成物の生成比率をWax:Oil:Gas=(0.05:0.2:0.75)とし、それぞれ石油由来の潤滑油、ナフサ及び天然ガスを代替可能とした。また、1 kgのLDPEの処理に0.01 kgの水素が消費されると仮定した。結果として、本アップサイクルプロセスにおいてエネルギー消費由来の排出を考慮しない段階における、石油由来潤滑油(石油精製プロセス参照:石油学会編)との比較では、基油の差により幅があるものの、本アップサイクル技術パレット化<RPF化<焼却発電の順に低GHG排出となった。(図3-4)。この時点で、Wax比率0.75で、石油由来潤滑油の基油がA重油または軽油である場合、パレット化に対しても優位性が発現することが明らかとなった。この差分に、未考慮のエネルギー消費由来排出が収まれば優位性を維持することが可能となる。

#### ② 潤滑油製造プロセスとしての比較

本アップサイクルプロセスを潤滑油製造プロセスとみなし、石油由来潤滑油製造プロセスに対する優位性の確認を行った。機能単位を1 kgの潤滑油製造とし、本技術によって得られる生成物におけるWax成分の比率を変数として扱った。Wax比率から、1 kgの潤滑油代替物(Wax)を製造するために必要なLDPEの量を算出し、石油由来潤滑油製造プロセスの評価には、同量のLDPEを処理するプロセスを含めることでシステム境界を揃えた。石油由来潤滑油製造プロセスに付随するLDPE処理方法はパレット化及びRPF化とした。石油由来潤滑油製造プロセス+LDPE処理に対して、同等のGHG排出量となるときの本アップサイクルプロセスにおいて許容されるエネルギー消費量を逆算するとともに、PEの昇温融解に必要なエネルギー及び水素化におけるエネルギー消費量を推算することで、達成すべき潤滑油比率の算出を試みた。結果として、石油由来潤滑油製造プロセス+パレット化に

対しては低い潤滑油生成比率の段階では優位性が見出せないが、潤滑油生成比率が0.2を超えると本技術に優位性が発現する(図3-5)。これは、システム境界を1 kgの潤滑油の製造に加えて、それを得るために必要なLDPEの処理と置いているためで、本技術の潤滑油生成比率が上がると処理しなければならないLDPEの量が減っていくことで排出控除が小さくなっていくことで、本技術の排出と逆転が起こる。ここで見ることができ本技術の排出量(水色線)と従来技術+パレット化(赤線)の差分が、この検討では未検討であるエネルギー

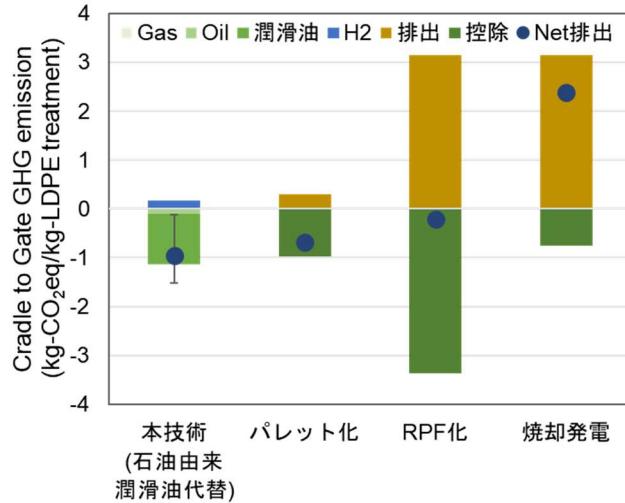


図3-4 LDPE1 kg処理プロセスとしてのGHG排出量比較

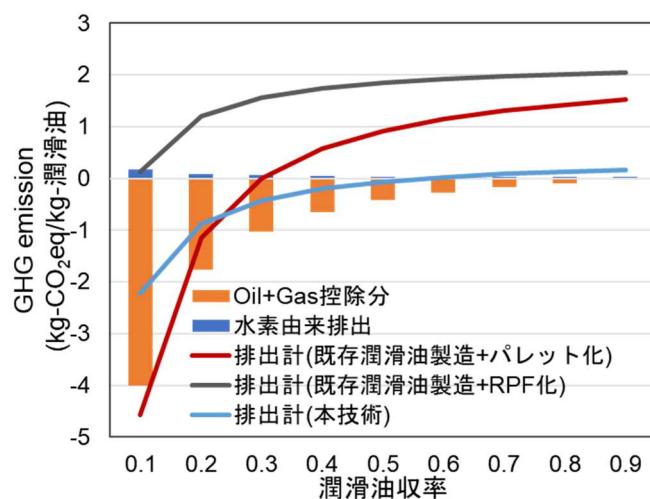


図3-5 潤滑油製造プロセス+廃LDPE処理に対するアップサイクルプロセスにおけるWax比率別許容エネルギー消費量

消費由来の排出に許される排出のマージンであると考えることができる。

①で算出された排出マージンから、許容されるエネルギー消費由来の排出量、高圧蒸気の消費量を逆算し、潤滑油の生成比率別にプロットし線としたものをBreak-even線として表現する(図3-6)。ここでは、パレット化を比較対象としている。Break-even線は、軸に取ったプロセス変数がどのような値の組み合わせの時に対抗技術と等排出量となるかを示しており、今回の検討では線の右下領域が高潤滑油収率、低エネルギー消費で好ましい領域となる。プロセスシミュレーションで求めたプロセスの潤滑油回収率が0.62、エネルギー消費量が0.116 MJ→32 Whに加えPEの溶解分として128 Whとすると、図3-6中の★マークにプロットできる。現段階の簡易的な検討では、十分に従来潤滑油製造プロセスおよびパレット化に対して優位性を保っていることが示唆された。

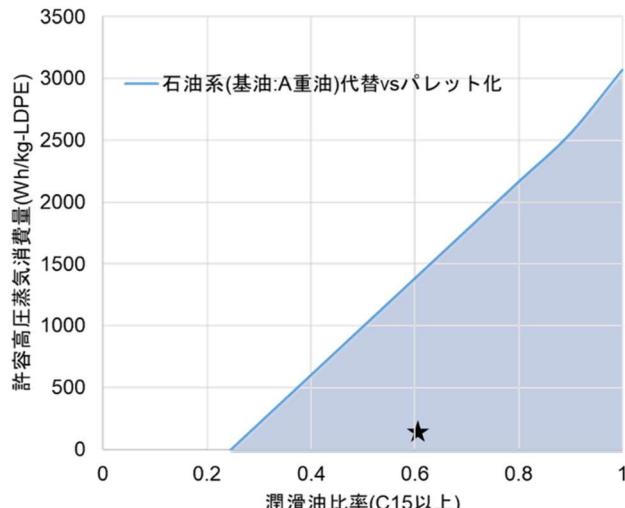


図3-6 Wax生成物を非石油系グリース代替物と想定した場合の廃LDPE1 kg処理技術とのBreak-even解析結果

## 1. 5. 研究成果及び自己評価

### 1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

#### <得られた研究成果の学術的意義>

サブテーマ1では、ポリエチレンの水素化分解における被毒物質であるSやPを含む化合物に耐被毒性の高い固体触媒系の開発を行い、被毒物質耐性を持つRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒やRu/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の開発にも成功している。ポリエチレンの水素化分解における触媒被毒評価や被毒物の耐久性を向上させた触媒設計に関する研究は非常に限られており、先進的な研究成果であると考えている。また、被毒のメカニズム、被毒抑制のメカニズムも明らかにしており、これまでに明らかにされていない新しい知見を与えた。

また、ポリエチレンの水素化分解において、安価な生成物であるガス(C1-C4)を抑制することで、有用化学品(ワックス+液体化学品)を高収率で得られる固体触媒系の開発を行い、ガス生成を5%以下に抑制可能なCu-Ru/CeO<sub>2</sub>触媒及びRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒を見出だし、有用化学品収率最大96%に到達した。これらの触媒はこれまでに報告されていない新しい触媒系であり、また、ガス生成物を抑制できる触媒系としてもトップレベルの性能を有する触媒系である。これらの成果は、プラスチックの水素化分解の新しい触媒設計指針を与える結果と言える。

以上より、本研究は、廃プラスチック資源化における触媒設計、触媒プロセスの効率向上に向けた基礎科学的知見の深化に大きく寄与するものであり、重要な学術的意義を有する。

サブテーマ2では、ポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)を主成分とする使用済みプラスチックを対象に、化学組成、不純物分布、ならびに熱処理による物性変化を体系的に解明し、触媒反応プロセスに適した前処理技術構築に資する知見を得た点に学術的意義がある。具体的には、各種廃プラスチック試料に対して、元素分析および熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析(Py-GC/MS)を用いた詳細な組成解析を行い、C1、S、N、Pといった触媒被毒元素の含有量を定量とともに、添加剤種の推定を行った。サブテーマ1における触媒反応試験結果と、本サブテーマで得られた組成評価結果を総合的に検討することにより、廃プラスチック中の触媒被毒元素が水素化分解性能に与える影響を明らかにし、触媒工学および廃棄物資源化学分野における重要な知見を提供した。

また、熱脱着法による処理により、廃プラスチック中の触媒被毒成分の一部を揮発除去できることを確認した。特に、加熱温度および処理時間が分子量および溶融粘度に及ぼす影響について詳細に解析し、高温・短時間の熱処理により効率的な低分子化および低粘度化が達成できることを明らかにした。この成果は、今後の水素化反応プロセス最適設計において、試料供給方法に関する重要な設計指針を提供するものである。

以上より、本研究は、廃プラスチック資源化における前処理技術の高度化、および水素化反応プロセスの効率向上に向けた基礎科学的知見の深化に大きく寄与するものであり、重要な学術的意義を有する。

サブテーマ3では、まず固体触媒上での水素化分解反応の速度論モデル解析により、新たにポリエチレン分子が触媒表面での水素化に至るまでの「前駆状態、中間状態」と呼ぶべき状態が存在し、この状態の反応性が触媒活性を決めるというメカニズム上の知見が得られたことは、これまでに知られてきていない事象であり、今後のプラスチックの触媒的分解に対して重要な洞察を与えるものである。

また、新たに構築した流通連続水素化触媒分解反応システムについては、これまでプラスチックの触媒的熱分解については報告があるものの、これに反応性ガスを加えて連続供給しながら反応を行う例は皆無であった。これは、液というよりも半固体とも呼ぶべき高粘性の溶融したプラスチックと、気である水素ガスという異相の供給反応物を、これもまた異相の固定された充填固体触媒上で同時に効果的に接触させつつ反応を進行させるという非常に高難度の反応であるためであり、装置設計の指針すら立たないものであった。今回これをラボスケールではあるが実機として構築、さらには連続運転し反応の進行まで達成したことは、触媒反応プロセス分野に革新をもたらすものであり、反応器設計の新たな領域を開いたといつても過言ではない。

さらに、これまでLCAは技術が完成したのちに実施されることが多かったが、本研究では、技術開発初期の段階から未知のパラメータを含める形で評価を行い、実験と同時並行で進行した。比較対象技術を早期に設定し、それに対して排出削減の面で優位性を担保するための技術要件を可視化することで、より効率的に新規技術開発を進めるための好例となった。これは、LCA分野における学術的な進展であるとともに、今後の環境政策に対してLCAが貢献していくためのケーススタディとなりえる。

<環境政策等へ既に貢献した研究成果>  
特に記載する事項はない。

<環境政策等へ貢献することが見込まれる研究成果>

高温焼成(1173 K)した酸化セリウムを用いたRu/CeO<sub>2</sub>-1173 Kがポリエチレンの分解に有効であり、潤滑油収率を71%の収率で合成できることを見出した。また、Cu-Ru/CeO<sub>2</sub>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した。これらの触媒技術は473 K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であり、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。CO<sub>2</sub>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）である。重点課題である⑪、⑫に有効な技術と言える。さらに、低エネルギーでのプラスチック変換技術を提供するため、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有効な技術と期待され、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技術である。

本触媒系は、触媒の使用により活性・選択性が変化せず、また、触媒構造の変化もない高耐久性触媒であることも確認している。また、被毒物質耐性を持つRu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒やRu/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の開発にも成功しており、金属使用量の削減に貢献できる技術につながる。

被毒物質等の整理を行うことで、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。

廃PEおよびPPに対して適切な条件下で熱処理を施すことで、廃プラスチックの溶融粘度を低下させ、反応プロセスへの供給性を向上できる可能性が示された。また、被毒元素の一部を揮発除去することにより、水素化触媒の寿命延長に寄与できる可能性も明らかとなった。このような前処理技術の発展は、ケミカルリサイクルプロセス、特に水素化分解プロセスの効率および生成物品質の向上に資するものである。さらに、本研究開発で得られた成果を基盤とし、前処理によるプラスチックの物性制御および忌避成分除去性能がさらに向上すれば、水素化触媒反応に供給可能な廃プラスチックの適用範囲が拡大できると考えられる。

これらの成果は、日本政府が推進するプラスチック資源循環促進法やプラスチック資源循環戦略等の主要政策の実現に向けた科学的根拠として、大きく貢献するものである。

汎用プラスチックであるポリエチレンのCO<sub>2</sub>削減、経済性の優位性も示されたスケールアップ可能なアップサイクルプロセスイメージの提案というものは、これまで割合が圧倒的に低かったケミカルリサイクルの割合を大幅に引き上げうるものであり、重要な貢献をなす可能性を示すことができた。

また、仙台市内でのプラスチックの循環型システム構築を目指した研究であることから、「持続可能な地域づくり～「地域循環共生圏」の創造」といった地域循環共生圏の構築にも寄与できる技術と考えている。

### 1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価

<全体達成状況の自己評価> · · · · · 2. 目標を上回る成果をあげた

<サブテーマ1 達成状況の自己評価> · · · · · 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

<サブテーマ2達成状況の自己評価> ······ 3. 目標どおりの成果をあげた<サブテーマ3達成状況の自己評価> ······ 2. 目標を上回る成果をあげた

## 1. 6. 研究成果発表状況の概要

## 1. 6. 1. 研究成果発表の件数

成果発表の種別	件数
産業財産権	3
査読付き論文	2
査読無し論文	1
著書	1
「国民との科学・技術対話」の実施	2
口頭発表・ポスター発表	3 3
マスコミ等への公表・報道等	0
成果による受賞	3
その他の成果発表	0

## 1. 6. 2. 主要な研究成果発表

成果番号	主要な研究成果発表 (「研究成果発表の一覧」から10件まで抜粋)
1	田村正純、遠藤雅大、大阪公立大学、丸善石油化学株式会社、プラスチック分解用固体触媒及び液状油の製造方法、特願2022-156379、
2	田村正純、衣田幸司、花王株式会社、固体触媒、特願2022-1749037、2022年11月
3	田村正純、遠藤雅大、大阪公立大学、丸善石油化学株式会社、SOLID CATALYST FOR PLASTIC DECOMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING LIQUID OIL、W02024/071294、2023年9月
5	Yusuke Kita, Akiyo Fukuda, Pengru Chen, Masazumi Tamura*, Poisoning Effects of Impurities on Hydrogenolysis of Polyethylenes over Supported Ru Catalysts, Catalysis Today, 461 (2025) 115492.
6	Masazumi Tamura*, Yuna Sasano, SMA Hakim Siddiki, Masato Akatsuka, Pengru Chen, Yusuke Kita, Chemical Recycling of Polyethylenes with Low Gas Products by Catalytic Hydrogenolysis with Heterogeneous CeO <sub>2</sub> -Supported Cu-Doped Ru Catalyst, Journal of Catalysis, 452 (2025) 116417.

注：この欄の成果番号は「研究成果発表の一覧」と共通です。

### 1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動

研究課題での成果普及活動は、合計で2件行った。そのうち、重要なものとしては、田村と熊谷がそれぞれ行ったFSRJ(Research Association For Feedstock Recycling of Plastics Japan)のWeb Lesson（田村「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」、熊谷「プラスチックリサイクルにおける熱分解法の活用」）であり、プラスチックリサイクルに高い関心を持つ研究者や一般市民を対象として、講演を行い、また質問応答を行い、我々の研究成果及びプラスチックリサイクルの重要性の普及活動を行った。

### 1. 7. 國際共同研究等の状況

<国際共同研究の概要>

国際共同研究を実施していない。

### 1. 8. 研究者略歴

<研究者（研究代表者及びサブテーマリーダー）略歴>

研究者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
田村正純	研究代表者及びサブテーマ1リーダー 東京大学工学系研究科修士課程修了 博士（工学） 東北大学助教を経て、 現在、大阪公立大学大学院工学研究科 准教授 専門は触媒化学、研究テーマは資源循環に資する固体触媒の開発
熊谷将吾	サブテーマ2リーダー 東北大学環境科学研究所博士課程修了 博士（環境科学） 東北大学助教を経て、 現在、東北大学大学院工学研究科応用科学専攻 准教授 専門はリサイクル化学
高橋厚	サブテーマ3リーダー 東北大学工学研究科博士課程修了 博士（工学） 産業技術総合研究所 主任研究員を経て、 現在、東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 准教授 専門は化学工学

## 2. 研究成果発表の一覧

### (1) 産業財産権

成果番号	出願年月日	発明者	出願者	名称	出願以降の番号
1	2022年9月	田村正純、遠藤雅大	大阪公立大学、丸善石油化学株式会社	プラスチック分解用固体触媒及び液状油の製造方法	特願2022-156379
2	2022年11月	田村正純、衣田幸司	花王株式会社	固体触媒	特願2022-1749037
3	2023年9月	田村正純、遠藤雅大	大阪公立大学、丸善石油化学株式会社	SOLID CATALYST FOR PLASTIC DECOMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING LIQUID OIL	WO2024/071294 (2023/9/28)

### (2) 論文

&lt;論文&gt;

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ	査読の有無
4	2023	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	1	無
5	2025	Yusuke Kita, Akiyo Fukuda, Pengru Chen, Masazumi Tamura*, Poisoning Effects of Impurities on Hydrogenolysis of Polyethylenes over Supported Ru Catalysts, Catalysis Today, 461 (2025) 115492. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115492	1	有
6	2025	Masazumi Tamura*, Yuna Sasano, SMA Hakim Siddiki, Masato Akatsuka, Pengru Chen, Yusuke Kita, Chemical Recycling of Polyethylenes with Low Gas Products by Catalytic Hydrogenolysis with Heterogeneous CeO <sub>2</sub> -Supported Cu-Doped Ru Catalyst, Journal of Catalysis, 452 (2025) 116417. DOI: 10.1016/j.jcat.2025.116417	1	有

### (3) 著書

&lt;著書&gt;

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
7	2024	田村正純、廃棄物資源循環学会誌(Vol. 35, No.5), 325-330 (2024)、「触媒分解によるポリオレフィン系プラスチックの化学原料化」	1

### (4) 口頭発表・ポスター発表

&lt;口頭発表・ポスター発表&gt;

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ	査読の有無
8	2022	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、	1	無

		プラスチック変換反応への応用、国内・招待講演		
9	2022	Masazumi Tamura, Taipei International Conference on Catalysis (TICC-2022) (2022) Hydrogenolysis of polyolefins to valuable chemicals over Ru catalysts, 国際・招待講演	1	無
10	2022	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	1	無
11	2022	Masazumi Tamura, The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials 2022 (ISFR2022) (2022) Hydrogenolysis of Polyethylenes by Ru-based Heterogeneous Catalysts, 国際	1	無
12	2022	Masazumi Tamura, BASF ARENA 2022 (2022) Direct Synthesis of polycarbonates from CO <sub>2</sub> and diols and transformation of polyolefins to valuable chemicals, 国際・招待講演	1	無
13	2022	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	1	無
14	2022	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	2	無
15	2022	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	2	無
16	2023	篠野由奈、SHIM Joo young、田村正純、第10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24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) 酸化セリウム担持銅修飾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	1	無
17	2023	篠野由奈、SHIM Joo young、田村正純、第132回触媒討論会 (2023) ポリオレフィン系プラスチックの水素化分解に有効な銅修飾ルテニウム触媒の開発、国内	1	無
18	2023	Masazumi Tamura、令和5年度化学系学協会東北大会および日本化学会東北支部80周年記念国際会議 (2023)、Development of Ru-based catalysts for hydrogenolysis of plastic wastes to valuable chemicals、国際・招待講演	1	無
19	2023	田村正純、第72回高分子討論会 (2023)、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に有効な固体触媒プロセスの開発、国内・招待講演	1	無
20	2023	Masazumi Tamura, The International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials 2022 (ISFR2023) (2023), Chemical upcycling of olefinic plastics to valuable chemicals by hydrogenolysis over heterogeneous Ru-based catalysts, 国際	1	無

21	2023	田村正純、令和5年度触媒学会西日本支部 触媒技術セミナー（2023）、プラスチックのケミカルアップサイクルに有効な固体触媒系の開発、国際・招待講演	1	無
22	2023	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	2	無
23	2023	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	2	無
24	2023	熊谷将吾、JASIS2023（2023）、プラスチックリサイクルにおける機器分析の役割、国内・招待講演	2	無
25	2023	熊谷将吾、第385回ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演会（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(招待講演)	2	無
26	2023	Shogo Kumagai, PYROASIA Symposium 2023 (2023) Pyrolysis-gas chromatography for applied pyrolysis of polymers (招待講演)	2	無
27	2023	Atsushi Takahashi, Shogo Kumagai, Hajime Ohno, Masazumi Tamura, ISFR(International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials)2023 (2023) Kinetic Model for Catalytic Upcycling of Polyolefin Over Heterogeneous Supported Ru Catalyst, 国際	3	無
28	2024	田村正純、第73回高分子討論会（2024）、ポリオレフィンの水素化分解に有効なRu系固体触媒の開発、国内・招待講演	1	無
29	2024	Masazumi Tamura, International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2024), Transformation of polyethylenes to valuable chemicals by heterogeneous Copper-doped Ruthenium catalyst, 国際	1	無
30	2024	田村正純、第55回Continuing Educationシリーズ講習会「カーボンニュートラル実現に向けた炭素資源リサイクル技術開発と社会実装」（2023）、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用固体触媒の開発、国内・招待講演	1	無
31	2024	Masazumi Tamura, 18th Taiwan-Japan Joint Symposium on Catalysis, Chemical recycling of polyolefins to valuable chemicals over heterogeneous Ru catalysts, 国際・招待講演	1	無
32	2024	田村正純、第六回CLOMA技術セミナー（2024）、炭素循環に資する固体触媒技術の開発、炭素循環に資する固体触媒技術の開発、国内・招待講演	1	無
33	2024	田村正純、日本化学会 第105春季年会（2025）、ポリオレフィンの低温ケミカルリサイクル用固体触媒の開発、国内・招待講演	1	無
34	2024	彭子宸, S.M.A. Siddiki Hakim, 喜多祐介, 田村正純、第11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25回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会、Hydrogenolysis of polyethylenes over La2O3-CeO2-supported Ru catalysts、国内	1	無

35	2024	Zichen Peng, S.M.A. Siddiki Hakim, Masato Akatsuka, Pengru Chen, Yusuke Kita, Masazumi Tamura, OKCAT2024(Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis), Transformation of polyethylenes to valuable chemicals by hydrogenolysis with a heterogeneous Ru/La2O3-CeO2 catalyst, 国際	1	無
36	2024	Shogo Kumagai, NERI-Frontier Lab Joint Seminar on Waste Plastic Recycling and Chemical Recycling Technologies (2024), Latest Trends in Waste Plastic Recycling and Chemical Recycling Technologies, 国際・招待講演	2	無
37	2025	Xinyue Li, Yusuke Kita, Pengru Chen, Masazumi Tamura, 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis (2025), Development of Cerium Oxide-Supported Ru-Based Bimetallic Catalysts for Hydrogenolysis of LDPE under Low Pressure, 国際	1	無
38	2025	Zichen Peng, S. M. A. Hakim Siddiki, Masato Akatsuka, Pengru Chen, Yusuke Kita, Masazumi Tamura, 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis (2025), Synthesis of Valuable Chemicals by Hydrogenolysis of Polyethylenes with Heterogeneous Ru/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> catalyst, 国際	1	無
39	2025	熊谷将吾, 第42回無機・分析化学コロキウム(2025), プラスチックのリサイクル技術開発と熱分解ガスクロマトグラフィーとの出会い, 国内・招待講演	2	無
40	2025	Shogo Kumagai, 1 <sup>st</sup> Frontier Lab/Agilent Distributor Meeting (2025), Applications of pyrolysis-gas chromatography for developing pyrolysis processes for feedstock recycling of plastics, 国際・招待講演	2	無

## (5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
41	2022	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	1
42	2022	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	2

(6) マスメディア等への公表・報道等  
特に記載する事項はない。

## (7) 研究成果による受賞

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
43	2023	第10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24回プラスチックリサイクル化学研究会研究検討会合同発表会、優秀発表賞	1

4 5	2024	第11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25回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会、優秀発表賞	1
4 6	2024	Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2024), Outstanding Research Award	1

(8) その他の成果発表  
特に記載する事項はない。

権利表示・義務記載  
特に記載する事項はない。

この研究成果報告書の文責は、研究課題に代表者又は分担者として参画した研究者にあります。  
この研究成果報告書の著作権は、引用部分及び独立行政法人環境再生保全機構（ERCA）のロゴマークを除いて、原則的に著作者に属します。  
ERCAは、この文書の複製及び公衆送信について許諾されています。

**Abstract****[Project Information]**

Project Title : Development of Processes for Chemical Upcycling of Polyolefinic Waste Plastics

Project Number : JPMEERF20223002

Project Period (FY) : 2022-2024

Principal Investigator : Tamura Masazumi

(PI ORCID) : ORCID0000-0002-8293-6093

Principal Institution : Osaka Metropolitan University  
Osaka City, Osaka, JAPAN  
Tel: +81-6-6605-2980  
E-mail: mtamura@omu.ac.jp

Cooperated by : Tohoku University

Keywords : Chemical recycling, Polyolefin, Lubricating oil, Solid catalyst, Hydrogenolysis

**[Abstract]**

In this study, we aim to acquire essential fundamental information and data, including target waste plastic selection, detailed experimental results, product evaluation, and LCA, necessary for progressing to scale-up and demonstration studies. For this purpose, we addressed the material and process engineering challenges associated with the chemical upcycling of waste plastics into valuable chemicals such as lubricants using solid catalysts. Our focus is on (1) the development of highly durable catalytic systems, and (2) the establishment of technologies for liquefying plastics and introducing them into fixed-bed reactors. Furthermore, based on the experimental data obtained, we conducted process simulations and life cycle assessments (LCA) to evaluate CO<sub>2</sub> reduction effects, energy efficiency, and cost, thereby constructing a conceptual image of a demonstration-scale process from raw materials to final products.

Regarding the development of highly durable catalysts, we have developed catalysts such as Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> that exhibit high resistance to catalyst poisons such as sulfur and phosphorus, respectively. These ruthenium-based catalysts demonstrate excellent durability, which confirms the ability to maintain catalytic performance with at least 140 times the amount of plastic feedstock per catalyst mass. In addition, we developed Cu-Ru/CeO<sub>2</sub> and Ru/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts that suppress the formation of low-value gaseous products while yielding high amounts of valuable chemicals (waxes and liquid chemicals), achieving up to 96% yield of the valuable chemicals and up to 71% yield of lubricating oils.

Using the data obtained from experiments, we constructed a kinetic model of the reaction through simulation. Through LCA, we evaluated CO<sub>2</sub> reduction, energy efficiency, and costs, and constructed

a process flow from raw material input to product output, identifying conditions necessary for scale-up.

Close collaboration with partner companies participating in the consortium enabled smooth progress in sample procurement and process development. Component analysis of the products from plastics confirmed that the current liquid chemicals meet the required specifications.

### [References]

Kita, Y., Fukuda, A., Chen, P., Tamura, M. (2025) 'Poisoning Effects of Impurities on Hydrogenolysis of Polyethylenes over Supported Ru Catalysts', *Catalysis Today*, 461 (2025) 115492. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115492

Tamura, M., Sasano, Y., Hakim Siddiki, S.M.A., Akatsuka, M., Chen, P., Kita, Y. (2025) 'Chemical Recycling of Polyethylenes with Low Gas Products by Catalytic Hydrogenolysis with Heterogeneous CeO<sub>2</sub>-Supported Cu-Doped Ru Catalyst', *Journal of Catalysis*, 452 (2025) 116417. DOI: 10.1016/j.jcat.2025.116417

This study was supported by the Environment Research and Technology Development Fund of the ERCA ({JPMEERF20223002}) funded by the Ministry of the Environment.