

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-1803 廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする
固体触媒プロセスの開発
(JPMEERF20183R03)
平成30年度～令和2年度

Development of Solid Catalyst Process for Selective
Synthesis of Valuable Chemicals from Waste Plastics

〈研究代表機関〉

公立大学法人大阪 大阪市立大学

〈研究分担機関〉

東北大学

令和3年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする固体触媒プロセスの開発	14
(公立大学法人大阪 大阪市立大学 人工光合成研究センター)	
(国立大学法人東北大学大学院 環境科学研究科)	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	29
IV. 英文Abstract	32

I. 成果の概要

課題名 3RF-1803 廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする固体触媒プロセスの開発

課題代表者名 田村 正純 (公立大学法人大阪 大阪市立大学 人工光合成研究センター 触媒資源変換研究部門 准教授)

重点課題 主：【重点課題⑨】 3Rを推進する技術・社会システムの構築

副：【重点課題③】 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) 非該当

研究実施期間 平成30年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	5,400	5,400
令和1年度	6,000	6,000
令和2年度	6,000	6,000
合計額	17,400	17,400

本研究のキーワード プラスチック、ポリエチレン、ポリプロピレン、廃プラスチック、潤滑油、液体燃料、固体触媒、ルテニウム、酸化セリウム、水素化分解、プラスチックアップリサイクル

研究体制

他のサブテーマはない。

研究協力機関

研究協力機関はない。

1. はじめに (研究背景等)

昨今の資源・廃棄物制約、海洋ゴミ対策、中国等の廃棄物禁輸措置、および地球温暖化対策等の広範な課題に対応した国内資源循環体制の構築、および廃プラスチックも含む使用済資源を徹底的に回収・循環利用することを主旨とし、第四次循環型社会形成推進基本計画が閣議決定された。2019年5月にプラスチック資源循環戦略が策定され、その中では、質・量共に優れた資源循環性の高い革新的な廃プラスチックリサイクル技術の開発が求められている。2030年までに、プラスチック製容器包装の6割をリユース・リサイクル、2035年までに、熱回収も含めて全ての使用済みプラスチックをリユース・リサイクルすることを野心的マイルストーンと設定している。その実現のためには、ケミカルリサイクル技術の革新がキーとなる。廃棄物から直接有用な燃料や化学品への変換が可能になれば、プロセスの低炭素化、廃棄物削減、および製品原料の安定的確保が飛躍的に促進される。材料リサイクルによる処理が難しい廃プラスチックは極一部がケミカルリサイクル (主に高炉原料化・コークス炉化学原料化) により処理され、その他大部分は焼却による熱回収に留まり、資源循環性が低い。そ

の背景には、廃プラスチックから高選択的に有用化合物に変換する技術と温和な条件での変換技術が確立していない現状がある。高選択的な変換には、プラスチックの化学構造に着目し、狙いの結合のみを選択的に切断する触媒技術が必須であり、そのためには、高度に設計された触媒が必要となる。また、エネルギー負荷の低減かつ副反応抑制のためにも、温和な条件（低温、低圧条件）で十分な触媒機能を発揮できる触媒系を構築する必要がある。さらに、実用的な触媒プロセスを構築するためには、触媒機能に大きな影響を与えると考えられる廃プラスチックの原料組成や不純物量をコントロールするための、前処理(精製、分離)手法の確立も必要不可欠である。

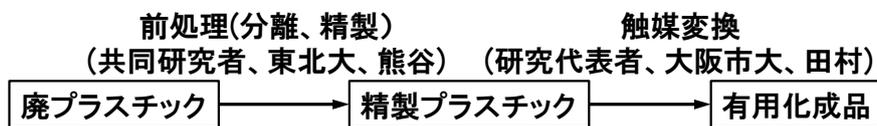
2. 研究開発目的

本研究では、触媒による位置かつ官能基の認識による目的結合の選択的切断技術（研究代表者、田村）と、ポリマー組成や不純物量のコントロールを可能にする実廃プラスチックの精製・分離手法（共同研究者、東北大、熊谷）を組み合わせることで、実廃プラスチックからの温和な条件での高選択的有用化学品合成を可能にする新規固体触媒プロセスの構築を目指す（下図）。

触媒技術開発に関しては、独自触媒をベースとし、高純度ポリマーをモデルプラスチックとして用い、触媒組成、触媒調製方法、反応条件を検討することで、最適固体触媒系を見出す。ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン）プラスチックのC-C結合の選択的水素化分解に注力し、Ru/CeO₂をベース触媒に、金属前駆体、担体、触媒調製方法を検討することで、高活性、高選択性を表現できる触媒系を見出す。絞り込まれた最適触媒系を用い、ポリオレフィン系実廃プラスチックに適用し、プラスチックの組成や不純物の触媒系への影響（触媒の活性、選択性、耐久性など）を評価し、問題点、課題等を明らかにする。触媒探索研究から見出された高性能触媒については、触媒活性点構造の解明を行い、結果は更なる高性能化に活用する。触媒構造の詳細解析、速度論的解析により、特に、C-C結合の活性化・切断を可能にする活性点構造を明らかにする。

廃プラスチックの前処理手法に関しては、触媒反応に適した廃プラスチックの分離・精製手法の開発に向け、ポリオレフィン系廃プラスチックの詳細な性状解析を行う。実廃プラスチックに含まれる無機・有機系安定剤および機能付与剤種、含有量、熱安定性、溶出挙動等を明らかにする。触媒反応に悪影響を及ぼす不純物が発見された場合、抽出法、加溶媒分解法、熱分解法等から有効な除去手法を絞り込み、その挙動を明らかにする。触媒系及び廃プラスチックの分離・精製の両面からの最適化を行い、実用化に耐えうる固体触媒プロセスの構築を行う。低エネルギー・低環境負荷が望ましいため、見出した不純物除去手法に対して温和な不純物除去条件を確立し、低負荷溶媒の選択を念頭に入れた手法を開発する。

フィールドワークを行い、プラスチックリサイクル業者からプラスチックリサイクルの現状をヒアリングし、また、廃プラスチックサンプル提供体制を確立する。さらに、実用化を目指したプラスチックリサイクル業者、化学メーカ、行政、大学等からなるコンソーシアムを構築する。



3. 研究目標

全体目標	ポリオレフィンからの有用化学品合成に有効な固体触媒開発と廃プラスチックの分離・生成技術開発を融合することで、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を明らかにする。有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を目指す。
サブテーマ1	廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする固体触媒プロセスの

	開発
サブテーマリーダー /所属機関	田村 正純/公立大学法人大阪 大阪市立大学
目標	ポリオレフィンからの有用化学品合成に有効な固体触媒開発と廃プラスチックの分離・生成技術開発を融合することで、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を明らかにする。有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を目指す。

4. 研究開発内容

フィールドワーク（関連施設見学及び意見交換）（大阪市立大、田村、東北大、熊谷）

株式会社グリーンサイクルシステムズ（千葉県）、株式会社富山環境整備（富山県）を訪問し、容器包装プラを対象とした最先端の物理選別システム（リバースシステム）を見学した。また、宮城県近隣地域のプラスチックリサイクル業者である、新港リサイクル株式会社（宮城県）、東日本リサイクルシステムズ株式会社（宮城県）の訪問も行った。家電および小型家電の解体・破碎・物理選別工程を見学した。物理選別後のプラスチック性状および量、現在のリサイクル状況について意見交換を行った。これらを通じて、様々な性状、種類の廃プラスチックサンプルを入手でき、サンプル提供体制も築くことができた。また、本技術の対象となる廃プラスチックの性状および排出源を把握することができた。高付加価値化学品が得られる本研究の将来性に各社期待していることもわかった。さらに、プラスチック変換技術に関する調査として、八尾滋教授（福岡県）と環境エネルギー株式会社（広島県）を訪問し、プラスチック物性や不純物に関する意見交換を行った。実廃プラスチックの油化装置の見学と廃プラスチックのハンドリングに関する意見交換を行った。廃プラスチックの高粘性及び不純物混入によるプラスチックの反応器へのフィードが課題になる可能性が高いことがわかった。

プラスチック分解用固体触媒プロセスの開発（大阪市立大、田村）

プラスチック分解用新規固体触媒の開発

様々な金属を酸化セリウムに担持させた触媒を調製し、240℃、水素条件下でのポリエチレンの分解反応を検討した（図0.1）。Ru以外の金属担持触媒では、ほとんど活性を示さなかった。特に、石油精製で一般的に用いられる接触分解用触媒であるPt/ゼオライト触媒でも反応はほとんど進行せず、Ru触媒のみが活性を示したのは特筆すべき点である。さらに、活性を示さなかった触媒について、より高温である260℃でも反応させたがほとんど反応が進行しなかった。従って、Ru触媒は他の触媒に比べて、違いに高活性な触媒であると言える。

酸化セリウム(CeO₂)以外の担体(SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂, C)を用いた触媒を調製し検討した結果、酸化セリウムにおいて、安価なガス(C1-C4)の選択率が最も低くなり、有用化学品選択率が高いことがわかった。従って、酸化セリウムとルテニウムを組み合わせたRu/CeO₂が本反応に有効な触媒であることが明らかとなった。

反応条件検討として、水素圧依存性と温度依存性について検討した。反応性に関しては、水素圧依存性は低く、低水素圧2 MPaでも高い活性を示した。一方、選択性への影響もほとんどないことがわかった。従って、より温和な水素圧条件である2 MPa H₂でも

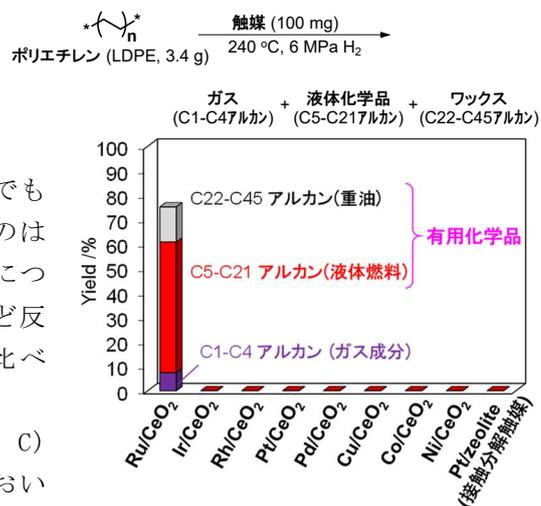


図0.1 低密度ポリエチレンの水素化分解における主金属の影響
反応条件：触媒 100 mg (M: 5 wt%), LDPE (M_n : ~1700, M_w : ~5000) 3.4 g, H₂ 6 MPa, 240 °C.

反応を行えることが分かった。反応温度を240℃から200℃に低下させることで、100%転化に必要な時間は増加したが、生成物選択性はほとんど変化なく、200℃といった低温条件でも十分反応を行えることが確認された。これらの検討から、低温(200℃)、低水素圧(2 MPa)で反応を十分行える触媒系であることが明らかとなった。

Ru/CeO₂触媒を用い、200℃、H₂ 2 MPaの条件下での経時変化を測定した(図1.8)。21 hで転化率100%に到達し、液体化学品収率77%、ワックス収率15%、有用化学品合計収率92%を得た。反応時間30 hで液体化学品収率最大86%となった。生成物は分岐鎖をほとんど持たない直鎖アルカンであり、本触媒系はアルカンの異性化や芳香族化をほとんど起こすことなく、ポリエチレンのC-C結合のみが切断された。以上より、比較的温和な反応条件(200℃、水素2 MPa)で、ポリエチレンを変換できることを明らかにした。

触媒の再利用性は、触媒の耐久性を評価する上で重要となる。本触媒系は、4回の再利用において、転化率100%を維持し、さらに、選択性の変化もほとんど見られなかった。反応前後の触媒の構造解析(XRD、XAS、TPR、TG-DTA)から、触媒構造の変化はなく、反応中や再利用過程においても安定であることが確認された。従って、本触媒は耐久性の高い触媒系であることがわかった。

実プラスチックへの展開を考えると、さまざまな構造のポリエチレンやポリエチレン以外のポリオレフィンの混入は不可避である。そこで、密度や分子量の異なるポリエチレン、種類の異なるポリプロピレンへの適用性について検討を行った(図1.10)。どのポリマーにおいても分解反応は進行し、高収率で有用化学品(液体化学品+ワックス相当)に変換可能であることを確認できた。ポリプロピレンの場合、ポリエチレンに比べて反応時間が長くかかった。分岐構造を有するために、触媒との接触が立体的に抑制されたためと考えられる。従って、本開発触媒は、異種のプラスチックの混合による影響は少なく、混合プラ分解にも展開可能であると考えられる。様々なポリエチレンやポリプロピレンといった廃プラスチックの大部分を占めるポリオレフィンに対して、適用可能であることを示した結果と言える。

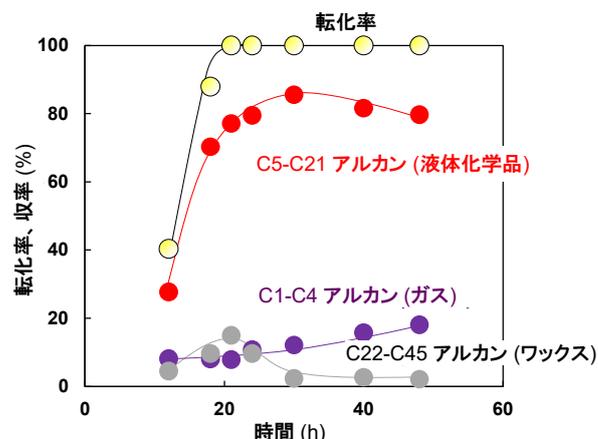


図1.8 Ru/CeO₂触媒を用いたポリエチレンの水素化分解の経時変化

反応条件: Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 500 mg, LDPE 3.4 g, H₂ 2 MPa(at 200℃), 200℃.

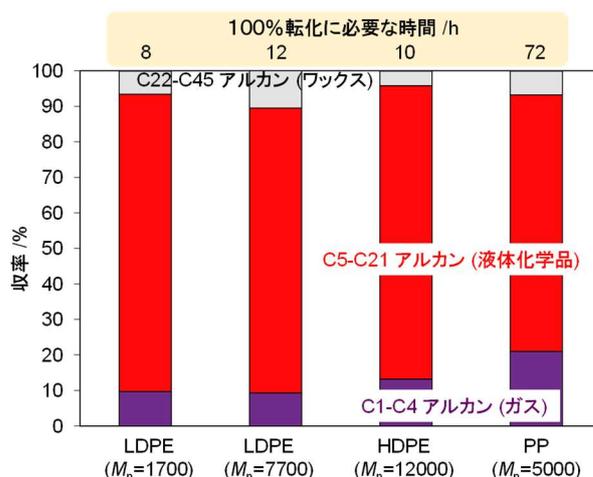


図1.10 Ru/CeO₂触媒を用いた様々なポリオレフィンの水素化分解

反応条件: Ru/CeO₂ 100 mg, substrate 3.4 g, H₂ 6 MPa, 240℃.

実廃プラスチックでの反応検討、触媒改良

市販のレジ袋とプラスチックリサイクル会社からいただいた廃プラスチックサンプルを反応させた(図1.11)。粉碎されたこれらのプラスチックと市販のLDPE(M_n~1,700, M_w~4,000)を1:1の比率で混合したサンプルを用いて反応させた。反応は200℃、水素圧2 MPaで進行し、目的生成物である液体化学品、ワックスを約90%の高収率で得ることができた。固体触媒を用い、このような低温条件でポリオレフィンを分解させた例は報告されておらず、世界初の例となった。また、この研究成果に関して論文、プレスリリースを行った。

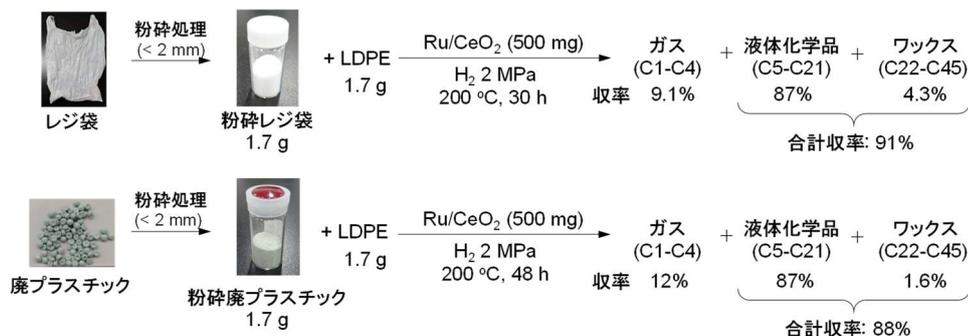


図1.11 Ru/CeO₂触媒を用いたレジ袋及び廃プラスチックの変換

高活性触媒の開発を目指し、触媒調製条件を詳細に検討した。酸化セリウムの焼成温度を向上させると活性は向上し、1000℃焼成で最大を示し、1100℃では活性が低下した。一方、他の金属酸化物でも類似の傾向を示し、特に、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃において、600℃や800℃焼成処理を行うことで、CeO₂よりも高活性を示した。ZrO₂では安価なガス生成物がCeO₂と同程度であることから、ZrO₂、800℃焼成を担体としたRu/ZrO₂触媒が高活性かつ選択性の高い触媒であることを見出した。また、反応条件検討から、潤滑油収率最大67%を達成した。

モデル不純物およびその濃度の影響

熊谷による組成分析から明らかになったプラスチックサンプルに混入する不純物の基本構造から添加物を選定し、プラスチックに含まれる不純物の影響を検討した(図1.13)。CaCO₃、ZnO、ブチルアミド、ピリジンでは、10 mol%添加してもほとんど活性、選択性の変化がないことから、触媒への影響は低いと考えられる。一方、エチルスルフィドやトリフェニルフォスファイトでは1 mol%の添加でも活性が著しく低下し、また、NaCl、TiO₂では添加量を増やすと徐々に活性が低下することが分かった。従って、S、P、Na、Ti種は本触媒の被毒物質となることが明らかとなった。これらの被毒物質の除去方法の開発及び被毒物に対して耐久性の高い触媒の開発が、今後の課題となる。

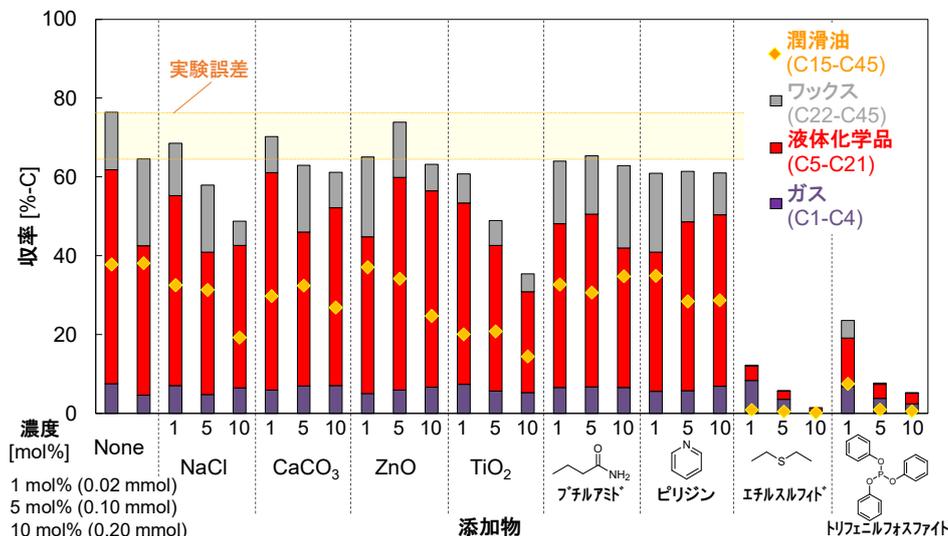


図1.13 Ru/CeO₂触媒への被毒物質評価

Reaction conditions: Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 100 mg, LDPE (M_n : ~1700, M_w : ~4000) 3.4 g, 添加剤 1-10 mol%, H₂ 6 MPa (at 240 °C), 240 °C, 5 h.

触媒解析および活性種の解明

各種触媒解析(TEM, XRD, TPR, XAS)を行った。Ruは酸化セリウム上に高分散しており、非常に小さいナノサイズ(~1.5 nm程度)のRu金属が形成されていることが分かった。触媒前処理条件を変え、Ru粒子サイズの異なる触媒を調製し、反応させることで、Ru粒子径と活性、選択性との相関性について検討を行った。活性、選択性はRu粒子サイズに依存し、粒子サイズが大きいほど表面Ru当たりの活性が向上し、粒子サイズが小さいほど有用化学品選択性が向上することを明らかにした。従って、C-C結合の切断反応は主に、Ru金属のプレーン面で進行していると考えられるが、表面が広すぎると、C-Cの切断が進行し過ぎ、ガス成分が増加してしまい、選択性が低下すると考えられる。従って、2~3 nm程度のRu粒子が最適であり、活性と選択性を両立できる触媒系となることを明らかにした。

廃プラスチックの化学組成分析および添加剤除去手法の開発（東北大、熊谷）

廃プラスチックの化学組成分析手法の開発

葛岡工場にてサンプリングした廃プラスチックを例に、廃プラスチック組成の分析法を検討した。各種分析手法（熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析、誘導結合プラズマ質量分析、元素分析、走査型電子顕微鏡・元素マッピング、熱質量・示唆熱分析・CCDカメラ分析）を駆使し、プラスチック種や加熱による熔融挙動の調査も可能となった。さらに、表1.2に示す通り、高精度に元素組成を算出する分析条件も確立した。また、熱脱着した添加剤を質量分析する簡易分析法により、サンプリングした廃プラスチックに含まれている種々の酸化防止剤、滑剤、有機顔料の推定が可能となった。本技術は一方で、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に将来的に活用できる可能性を秘めており、更なる分析技術のブラッシュアップやデータの蓄積を行うことで、海洋プラスチックの高精度分析技術につながると考えている。これらの組成分析を通じて、無機元素としてNa、Ca、Ti、ZnおよびSi等を含むこと、有機分としてN、S等を含むコンタミの存在が確認され、これらの分析結果は、1-3. ポリオレフィン変換用固体触媒の耐久性評価の研究計画立案に活かされた。

表1.2 各試料の元素組成、灰分、およびマテリアルバランス

Sample	Weight composition [wt%]																Material balance (C+H+N+S+Cl+Ash)
	C	H	N	S	Cl	Na	K	Mg	Ca	Ti	Fe	Zn	Al	Si	P	Ash	
A1	76.8	12.7	-	-	+ 0.7	0.2	0.1	6.5	0.30	10.5	+ 0.2	0.1	10.2			99.7	
A2	76.3	16.6	0.5	+ 0.2	0.3	+	+	4.0	0.6	+ 0.2	+ 0.1	0.1	6.9			100.5	
B	75.0	12.6	-	0.8	- 0.3	+	+	1.4	0.4	+ 0.1	+ 0.2	+	3.4			91.9	
C	82.8	14.0	-	-	+ 0.3	+	+	1.4	0.20	10.1	+ 0.2	+	2.4			99.1	
D	80.2	13.1	-	0.4	+ 0.4	+	+	2.2	0.10	20.1	+ 0.3	0.1	6.5			100.3	
E2	81.5	13.7	0.5	0.1	- 0.3	+	+	0.9	0.20	10.1	0.1	0.2	0.1	3.7		99.5	
市販袋	73.7	12.2	-	0.2	+ 0.3	0.1	+	4.2	3.50	10.4	0.1	0.9	0.1	10.3		96.4	

-: not detected, +: <0.05 wt%

添加剤既知モデルプラスチックの調製および添加剤の溶媒抽出除去

図1.4に示す有機添加剤（UVA、S-A0、およびP-A0）、CaCO₃、NaCl、およびTiO₂を練り込んだモデルポリエチレンを調製した（N, S, P, Ca, Na, Ti = 0.3 wt%）。これら有機添加剤とHSPiP Solvent Optimizerに登録されている101種類の溶媒+decalinと溶媒間のHSP距離 R_a を計算し、 R_a が近いものから遠い溶媒として、*p*-xylene、decalin、ethyl acetate、acetone、methanol、およびwaterを選定した。

選定溶媒を用いて添加剤抽出を行い、各添加剤の除去率を縦軸、HSP距離 R_a を横軸としてプロットしたものを図1.17に示す。UVAはethyl acetate、*p*-xylene、acetone、decalinを用いた場合に完全に除去され、本研究の結果から、 R_a が20程度までの溶媒であれば9割を超える高い除去率を示すことが確認された（図1.17(a)）。S-A0はwater以外の溶媒で7~9割除去されたが、UVAに匹敵する高い除去率は得られなかった（図1.17(b)）。P-A0は*p*-xyleneおよびdecalinを用いた場合8割以上の高い除去率を示し、除去率はHSP距離 R_a の増加に伴い大きく低下する傾向を示した（図1.17(c)）。

以上より、各添加剤および溶媒間のHSP距離 R_a の計算結果と除去率の関係を整理することができた。本アプローチにより、ポリエチレンをマトリックスとした場合において、HSP距離 R_a から抽出に適した溶媒選定や除去率を推定できる可能性が示された。

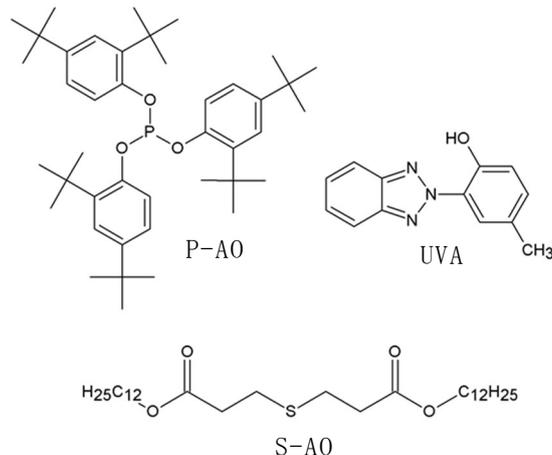


図1.4 用いた添加剤の化学構造

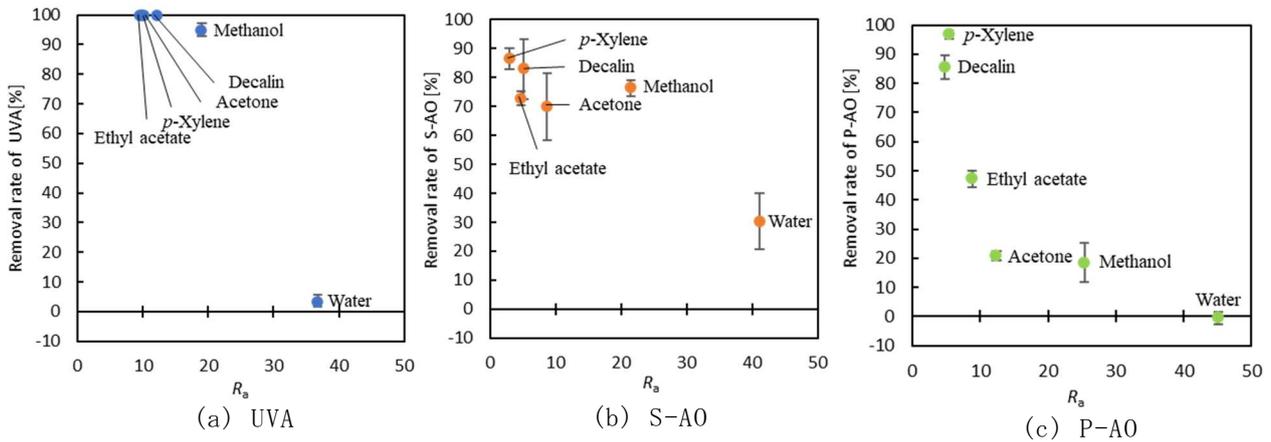


図1.17 添加剤(a)UVA、(b)S-AO、および(c) P-AOの R_a と除去率の関係

熱脱着法による添加剤除去

図1.19にLDPEおよび各添加剤のTG/DTA曲線を示す。試薬のLDPEは110 °C付近で融解後約400 °Cまで重量減少はほとんど確認されなかった (図1.19(a))。UVAは約130 °Cで融解し200~280 °Cで重量減少を示した(図1.19(b))。S-AOは50 °C付近で融解し200~380 °Cで重量減少 (図1.19(c))、P-AOは約190 °Cで融解し230~370 °Cで重量減少(図1.19(d))を示した。LDPEを300 °Cおよび350 °Cに1時間保持したところ、重量減少は僅か0.1 wt%および1.7 wt%であったことから、300~350 °Cに加熱することで有機系添加剤をプラスチックから除去できる可能性が示された。

実際に、モデルポリエチレンの熱重量分析 (図1.20(a)) および各添加剤の揮発挙動をTD-GC/MS分析 (図1.20(b, c)) を行った結果、350 °Cにおいて、LDPEの分解を抑制しつつ有機添加剤が揮発除去できることを確認した。UVAの分子量イオンに相当する $m/z=225$ のピークトップが約250 °C、S-AOおよびP-AOのフラグメントイオンに相当する $m/z=143$ および441のピークトップが約350 °Cで確認され、いずれの添加剤も分解せず揮発除去されていることが明らかとなった。300 °Cおよび350 °Cで1時間保持することにより、これら有機添加剤はそれぞれ68%および72%揮発除去された。

よって、溶媒抽出法と比較して除去率は劣るものの、溶媒を使わずに触媒の被毒物質を効果的に除去できる手法として有効であることが明らかとなった。

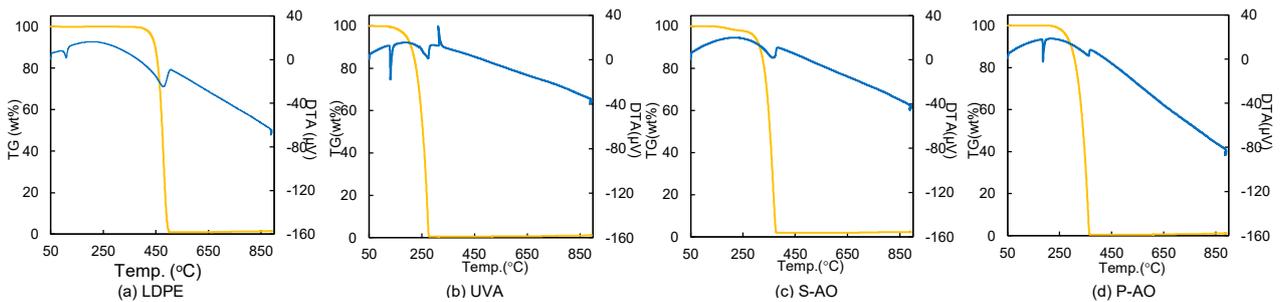


図1.19 LDPEおよび各添加剤の熱重量変化

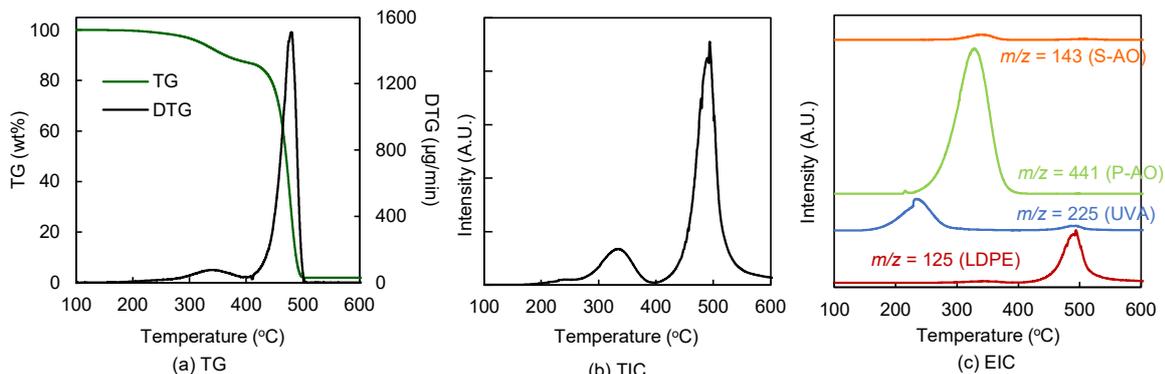


図1.20 各添加剤の R_a と除去率の関係

コンソーシアムの構築（大阪市大、田村、東北大、熊谷）

これまでの研究成果から、現在、2社（丸善石油、花王）との共同研究に発展している。また、フィールドワークでも示したが、原料調達に関しては、様々な廃プラスチック業者との意見交換を図り、サンプル提供してもらえ環境にある。また、仙台市とも意見交換を行い、協力体制を構築していく予定である。さらに、触媒プロセスに関しては、反応プロセスが専門である東北大の高橋准教授と、LCA評価については、LCAが専門である東北大の大野助教と意見交換をしており、本研究に参

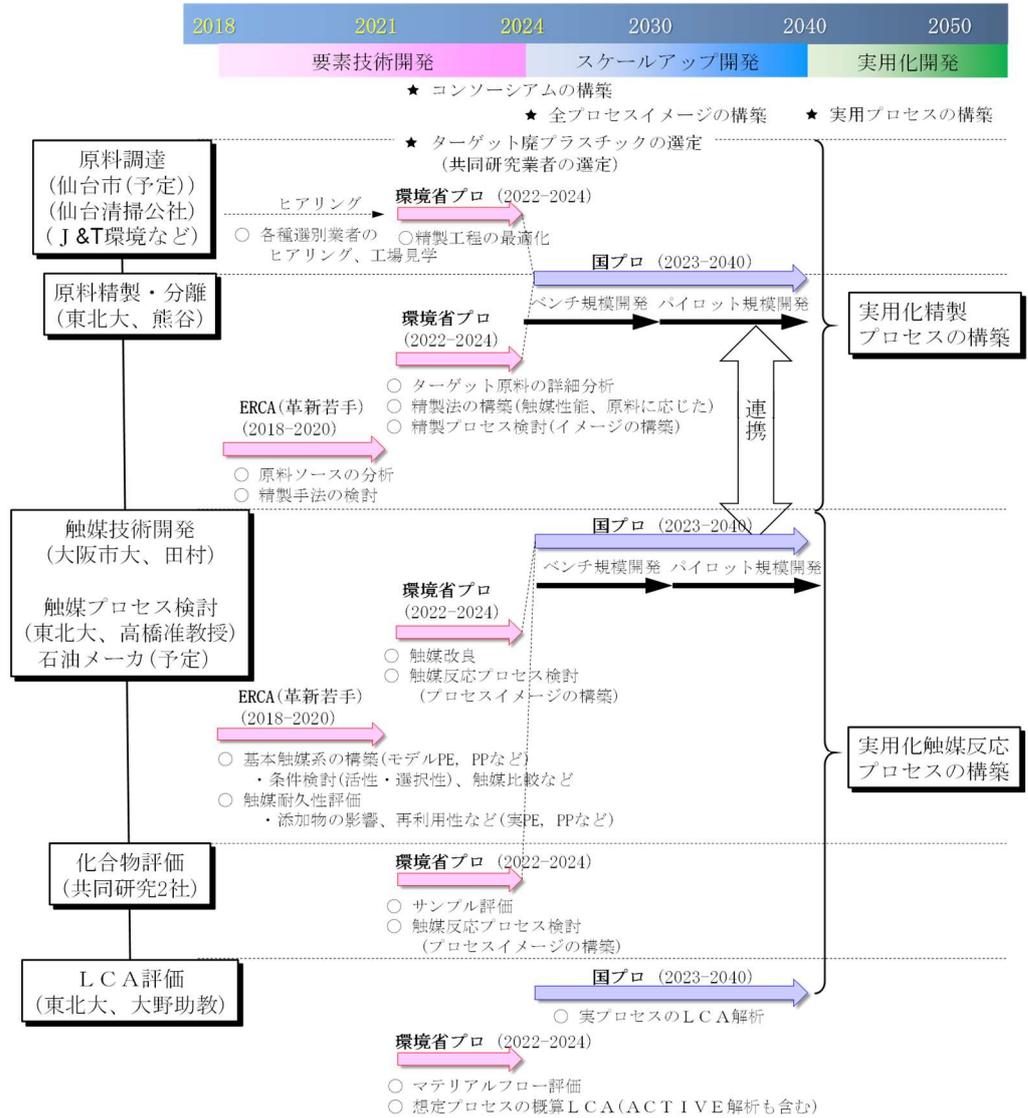


図1.21 コンソーシアム構想

画してもらえ約束をしている。さらに、石油メーカーのENEOSも本技術に非常に興味を示しており、本技術に関する意見交換を行っている。今後、複数の企業を含めたコンソーシアムで、環境省のプロジェクトを進めていく予定。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

ポリオレフィン系プラスチックを200℃といった低温条件下で変換可能な固体触媒系である酸化セリウム担持ルテニウム触媒(Ru/CeO₂触媒)を見出し、潤滑油や液体化学品などの有用化学品を高収率(>90%)で得られることを明らかにした。分子量の異なるポリエチレン、ポリプロピレンにも適用可能であり、また、市販のレジ袋や廃棄物処理施設から分別された廃ポリエチレンにも適用可能であることを見出し、約90%程度の収率で有用化学品を得ることに成功した。すなわち、廃プラスチックに含まれる不純物に対する耐久性を十分有する触媒系であると言える。また、本触媒は再利用可能であり、反応前後で触媒の構造変化もみられなかった。本触媒系は、報告されている熱分解や固体触媒分解に比べ100℃以上低温での変換を可能にしており、また、有用液体化学品の収率も最高レベルを示している。本成果は、特許出願(特願2019-090122)を行い、また、国内外プレスリリースを行い、Applied Catalysis B: Environmental (IF=16.7, 化学工学誌の世界ランキング3位、環

境工学誌世界ランキング1位)に出版された。

さらに、触媒系の開発に関してはRu系触媒の触媒改良、触媒活性サイトの解明、不純物の影響について検討を行った。触媒改良検討から、標準のRu/CeO₂触媒に比べて3倍以上の活性を示す高活性なRu/ZrO₂触媒の開発にも成功した。また、反応条件検討から、潤滑油収率最大67%を達成した。触媒活性サイトの解明に関しては、各種調製条件の異なる触媒を用いた解析(TEM, XRD, TPR, XAFS)した結果、活性、選択性はRu粒子サイズに依存し、粒子サイズが大きいほど表面Ru当たりの活性が向上し、粒子サイズが小さいほど有用化学品選択性が向上することを明らかにした。不純物の影響に関しては、熊谷(東北大)によるプラスチックの分析データを基に、プラスチックに混入しうる有機物、金属種の濃度と活性の相関性を検討した。有機化合物としてSやPを含む化合物が強い触媒被毒物になることを見出した。さらに、SやP化合物ほどではないが、Na, Ti金属種も非毒物になる可能性があることも明らかにした。

プラスチックの分析・分離・精製に関しては、廃プラスチック組成および性状を把握するための複合分析手法の確立、ハンセン溶解度パラメーターを活用した添加剤の溶媒抽出除去、および熱脱着法による添加剤除去、について検討を行った。化学組成分析は、容器包装由来の廃プラスチックを主なターゲットとして、精度の高いマテリアルバランスを確保する燃焼法および酸溶解前処理+ICP-MS分析のメソッドを確立した。また、添加剤および樹脂種は熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(TD-GC/MS法)および熱分解-GC/MS法(Py-GC/MS法)により推定することができた。SやPを含む添加剤が触媒の強い被毒物質となることが田村(大阪市大)によって見出されたため、これら元素を含む酸化防止剤(dilauryl thiodipropionate、tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite)等をPEに練り込んだ添加剤含有量既知のモデルポリマーを調製し、溶媒抽出法および熱脱着法による除去を検討した。溶媒抽出法に関しては、適切な溶媒を選択することで8割以上の酸化防止剤が抽出除去できた他、これらの添加剤除去に効果的な抽出溶媒を、溶解度パラメーターを基に予測できる可能性を示した。一方、プラスチックの分解温度以下で加熱して添加剤を揮発除去する熱脱着法は、モデルポリマーに含まれる有機添加剤の7割以上を除去可能であることも明らかにし、溶媒フリーな除去手法としての可能性を明らかにした。

社会実装を目指した取り組みとして、研究開発当初からフィールドワークを行い、5社の廃プラスチック回収業者(仙台清掃公社、J&T環境、GSC、富山環境整備、東日本サイクルシステムズ)やプラスチックリサイクル業者(環境エネルギー株式会社)やプラスチックリサイクルの専門家(福岡大、八尾教授)を訪問し、ヒアリング、サンプル提供、意見交換などを行ってきた。また、現在、これらの成果を基に、2社の会社との共同研究に発展し、実装に向けたコンソーシアム構想の土台を作ることができた。

テーマ	設定目標	達成状況	図表番号
全体目標 サブテーマ1 廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする固体触媒プロセスの開発	ポリオレフィンからの有用化学品合成に有効な固体触媒開発と廃プラスチックの分離・生成技術開発を融合することで、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を明らかにする。 有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を目指す。	200℃といった低温条件下で変換可能な固体触媒系である酸化セリウム担持ルテニウム触媒(Ru/CeO₂触媒)を見出し、潤滑油や液体化学品などの有用化学品を高収率(>90%)で得られることを明らかにした。 市販のレジ袋や廃棄物処理施設から分別された廃ポリエチレンにも適用可能であることを見出し、 約90%程度の収率で有用化学品を得ること、潤滑油収率最大67%で得ることにも成功した。 達成度100%以上	図1.5 図1.8 図1.11

5-2. 環境政策等への貢献

本研究により、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)から高付加価値化学品への変換が可能になる。日本において、ポリオレフィンの総プラスチック生産量に占める割合は約50% (～500万トン/2018年)である。更に、プラスチック資源循環戦略において、2030年までにプラスチック製容器包装の6割をリユース・リサイクルすることをマイルストーンに掲げている。プラスチック製容器包装に占めるポリオレフィンの割合は高く、これまでのケミカルリサイクル率が4%程度であることを考慮すると、本技術が実用化されることにより廃ポリエチレンやポリプロピレンが処理可能になり、ケミカルリサイクル率を大幅に向上させることも可能になる。従って、本成果は、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であり、また、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、低炭素社会の実現にも有効な技術となる。

幅広いプラスチックに適用できる触媒系であることを考えると、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に資する技術と言える。例えば、廃ポリエチレンとポリプロピレン総数約500万トン/年の約半数を潤滑油に変換することができれば、世界の潤滑油需要の10%弱をまかなうことが可能になり、二酸化炭素の削減効果はサーマルリサイクルに比べて700万トン/年以上と見積もれる。

実廃プラスチックの検討、不純物成分の触媒機能への影響及び触媒耐久性評価などを行うことで高効率固体触媒系を構築していくことで、SDGs目標「12 つくる責任つかう責任」、特に、ターゲット「12.5 2030年までに、廃棄物の発生防止、削減、再生利用及び再利用により、廃棄物の発生を大幅に削減する」に貢献できる。

廃プラスチックからジェット燃料や潤滑油基材といった有用化学品が安価かつ低エネルギーで合成することが可能になれば、廃プラスチックを基幹原材料とした新しい化学製造プロセスが構築されことになる。これまで行われてきたサーマル利用から脱却することによる二酸化炭素の削減効果、さらに、既存の化学品に置換されることにより、エネルギーや二酸化炭素が削減され、低炭素社会の実現につながる基盤技術となりうる。昨年10月、菅首相が2050年カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現を目指す、と宣言したように、二酸化炭素削減技術は急務であり、本技術は間接的ではあるが二酸化炭素削減に貢献できる技術となる。また、本技術により地域で生じる廃プラスチックを原料として、自動車等に用いられる潤滑油等に高効率で変換する仕組みを構築できれば、地域の循環資源の利活用に貢献できる技術であり、重点戦略①である持続可能な生産と消費を実現するグリーンな経済システムの構築につながる。さらに、廃プラスチックのケミカル変換技術が確立され、廃プラスチックが原料として有効に活用できるシステムを構築することで、現在、問題となっているマイクロプラスチックを含む海洋ゴミ対策の推進等に繋がり、重点戦略④の健康で心豊かな暮らしの実現にも貢献できる技術であると考えている。また、これらの活動を、東北大と仙台市の企業と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にもつながる。

一方、廃プラスチックのサンプリングとその組成分析に関しては、プラスチックリサイクル施設見学および意見交換会を通じて、容器包装材や家電等から本技術のターゲット候補となるポリオレフィンの回収が可能であることを確認し、また、それらを高付加価値の有用化学品に転換する本技術開発について各社前向きであった。政府主導による本技術開発の進展および廃プラスチック回収・選別方法の更なる検討により、既存のリサイクルよりも高付加価値な化学品製造および高度な資源循環の実現につながる技術となる。また、サンプリング・提供試料の組成分析を実施し、廃プラスチック性状の概要を把握可能な簡易分析のノウハウを確立し、多岐に渡るプラスチックや添加剤が不純物として混在していることを確認した。本技術開発も含め、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。本技術は一方で、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に将来的に活用できる技術であり、更なる分析技術のブラッシュアップやデータの蓄積を行うことで、海洋プラスチックの高精度分析技術にもつなげていく。

<行政等が既に活用した成果>

該当なし。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

ルテニウム担持酸化セリウム (Ru/CeO₂) 触媒がポリエチレンの分解に有効であり、有用化学品（液体化学品＋重油相当）を90%以上の収率で合成できることを確認した。さらに、本触媒は密度や分子量の異なるポリエチレンやポリプロピレンの分解にも適用可能である。本結果は、幅広いプラスチックに適用できること示した結果であり、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に資する技術であると考えられる。

開発されたRu/CeO₂やRu/ZrO₂触媒は再利用しても、活性・選択性が変化せず、また、触媒構造の変化もない耐久性の高い触媒であることを確認した。実プラスチックに含まれる主なコンタミ成分であるNa, Ca, N系化合物に対する耐性も確認できた。更なる長期耐久性評価や多種のコンタミ成分の影響評価により、高耐久性触媒系を構築することで、レアメタル金属使用量の削減に貢献できる技術につながる。

プラスチックリサイクル施設の見学および意見交換会を通じて、容器包装材や家電等から本技術のターゲット候補となるポリオレフィンの回収が可能であることを確認した。また、それらを高付加価値の有用化学品に転換する本技術開発について各社前向きであった。政府主導による本技術開発の進展および廃プラスチック回収・選別方法の更なる検討により、既存のリサイクルよりも高付加価値な化学品製造および高度な資源循環の実現につながる技術となる。

サンプリング・提供試料の組成分析を実施し、廃プラスチック性状の概要を把握可能な簡易分析のノウハウを確立した。多岐に渡るプラスチックや添加剤が不純物として混在していることを確認した。本技術開発も含め、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。

5-3. 研究目標の達成状況

触媒開発検討から、低温条件下(200℃)でポリオレフィン系プラスチックの変換に有効なRu系固体触媒を見出し、有用化学品収率最大95%、潤滑油最高収率67%(この時の有用化学品収率約92%)を得ることができ、また、実廃プラスチックを用いた実験でも、高い有用化学品収率(約90%)を得ることに成功した。従って、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を十分明らかにするとともに、数値目標である有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を達成した。

研究開発目標に加えて、プラスチック精製・分離、フィールドワーク、コンソーシアム構想において、新しい知見や大きな進展が得られた。

元素レベルで高いマテリアルバランスが得られる化学組成分析法および樹脂種や添加剤種を迅速に推定する熱分解分析法を確立した。触媒反応を阻害する有機系添加剤を溶媒抽出法により8割以上除去し、更に、ハンセン溶解度パラメーターと除去率の関係を整理したことで、溶媒選定や抽出率予想ができる可能性も見出した。溶媒フリーの熱脱着法においても、対象の有機系添加剤を7割以上揮発除去できた。本研究開発により、今後、あらゆる廃プラスチックへの挑戦を可能とする分析基盤が構築でき、かつ、廃プラスチック性状や触媒反応との相性に応じた添加剤除去プロセスのオプションを提示できる、期待以上の成果を得ることができた。

実用化に向けた取り組みとして、田村と熊谷が共同してフィールドワークを行い、様々なプラスチックリサイクル業者を回ることで、技術、政策面での現状把握が可能となり、廃プラスチックサンプルの入手、提供体制の確立ができた。また、田村、熊谷の各々のデータを共有することで、精製・分離と触媒変換からなるプロセス全体としての課題が明らかとなり、効率的に研究を進めることが可能になった。また、アドバイザー(東北大、猪股宏教授、産総研 山口有朋チーム長)会合を通じて得られたアドバイスや課題に対して遂行することで、効率的に研究を進めることができた。さらに、本プラスチックのケミカルリサイクルの各ステップの専門家である研究者との意見交換、リサイクル業者、化学メーカ、触媒製造メーカなど各種企業との意見交換を通じて、新しいプラスチックのケミカルリサイクルを目指すコンソーシアム構想を確立することができた。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

1件

<主な査読付き論文>

- 1) Y. Nakaji, M. Tamura, S. Miyaoka, S. Kumagai, M. Tanji, Y. Nakagawa, T. Yoshioka, K. Tomishige Appl. Catal. B Environ. 285, 15, 119805 (2021) (IF=16.7)
Low-Temperature Catalytic Upgrading of Waste Polyolefinic Plastics into Liquid Fuels and Waxes

6-2. 知的財産権

- 1) 田村正純、富重圭一、中川善直：東北大；「固体触媒およびその製造方法、油状物の製造方法」、特願2019-090122、令和元年5月10日

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	1件
その他誌上発表（査読なし）	2件
口頭発表（学会等）	9件
「国民との科学・技術対話」の実施	1件
マスコミ等への公表・報道等	8件
本研究に関連する受賞	3件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

田村 正純

京都大学理学部卒業、博士（工学）、現在、大阪市立大学准教授

研究分担者

熊谷 将吾

東北大学工学部卒業、博士（環境科学）、現在、東北大学助教

II. 成果の詳細

II-1 廃プラスチックからの選択的有用化学品合成を可能にする固体触媒プロセスの開発

公立大学法人大阪 大阪市立大学 人工光合成研究センター

触媒資源変換研究部門 准教授

田村 正純

国立大学法人東北大学大学院環境科学研究科

資源再生プロセス学分野 助教

熊谷 将吾

[要旨]

触媒開発において、主金属、担体、担持量などの触媒活性への影響について検討した結果、ポリオレフィン系プラスチックを200℃といった低温条件下で変換可能な固体触媒系である酸化セリウム担持ルテニウム触媒(Ru/CeO₂触媒)を見出し、潤滑油や液体化学品などの有用化学品を高収率(>90%)で得られることを明らかにした。分子量の異なるポリエチレン、ポリプロピレンにも適用可能であり、また、市販のレジ袋や廃棄物処理施設から分別された廃ポリエチレンにも適用可能であることを見出し、約90%程度の収率で有用化学品を得ることに成功した。すなわち、廃プラスチックに含まれる不純物に対する耐久性を十分有する触媒系であると言える。また、本触媒は再利用可能であり、反応前後で触媒の構造変化もみられなかった。従って、非常に耐久性の高い固体触媒系であると考えられる。本触媒系は、報告されている熱分解や固体触媒分解に比べ100℃以上低温での変換を可能にしており、また、有用化学品の収率も最高レベルを示している。

さらに、触媒系の開発に関してはRu系触媒の触媒改良、触媒活性サイトの解明、不純物の影響について検討を行った。各担体を用いた触媒の触媒前処理検討を詳細に行うことで、標準のRu/CeO₂触媒に比べて3倍以上の活性を示す高活性なRu/ZrO₂触媒の開発にも成功した。また、反応条件検討から、潤滑油収率最大67%を達成した。触媒活性サイトの解明に関しては、各種調製条件の異なる触媒を用いることで、ルテニウム粒子サイズの異なる触媒を合成し、触媒解析(TEM, XRD, TPR, XAFS)を踏まえて、粒子サイズの活性、選択性への影響を評価した。活性、選択性はRu粒子サイズに依存し、粒子サイズが大きいほど表面Ru当たりの活性が向上し、粒子サイズが小さいほど有用化学品選択性が向上することを明らかにした。不純物の影響に関しては、熊谷(東北大)によるプラスチックの分析データを基に、プラスチックに混入しうる有機物、金属種の濃度と活性の相関性を検討した。アミドやアミン、CaCO₃、ZnOは活性、選択性にほとんど影響が無いのに対し、有機化合物としてSやPを含む化合物が強い触媒被毒物になることを見出した。さらに、SやP化合物ほどではないが、Na、Ti金属種も非毒物になる可能性があることも明らかにした。

プラスチックの分析・分離・精製に関しては、廃プラスチック組成および性状を把握するための複合分析手法の確立、ハンセン溶解度パラメーターを活用した添加剤の溶媒抽出除去、および熱脱着法による添加剤除去、について検討を行った。化学組成分析は、容器包装由来の廃プラスチックを主なターゲットとして、精度の高いマテリアルバランスを確保する燃焼法および酸溶解前処理+ICP-MS分析のメソッドを確立した。また、添加剤および樹脂種は熱脱着-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(TD-GC/MS法)および熱分解-GC/MS法(Py-GC/MS法)により推定することができた。SやPを含む添加剤が触媒の強い被毒物質となることが田村(大阪市大)によって見出されたため、これら元素を含む酸化防止剤(dilauryl thiodipropionate, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite)等をPEに練り込んだ添加剤含有量既知のモデルポリマーを調製し、溶媒抽出法および熱脱着法による除去を検討した。溶媒抽出法に関しては、適切な溶媒を選択することで8割以上の酸化防止剤が抽出除去できた他、これらの添加剤除去に効果的な抽出溶媒を、溶解度パラメーターをもとに予測できる可能性を示した。一方、プラスチックの分解温度以下で加熱して添加剤を揮発除去する熱脱着法は、モデルポリマーに含まれる有機添加剤の7割以上を除去可能であることも明らかにし、溶媒フリーな除去手法

としての可能性を明らかにした。

社会実装を目指した取り組みとして、当初から、フィールドワークを行い、5社の廃プラスチック回収業者（仙台清掃公社、J&T環境、GSC、富山環境整備、東日本サイクルシステムズ）やプラスチックリサイクル業者（環境エネルギー株式会社）やプラスチックリサイクルの専門家（福岡大、八尾教授）を訪問し、ヒアリング、サンプル提供、意見交換などを行ってきた。また、現在、これらの成果を基に、2社の会社との共同研究に発展し、また、各工程の専門家である大学の研究者にも参画してもらうことで、実装に向けたコンソーシアム構想の土台を作ることができた。

1. 研究開発目的

本研究では、触媒による位置かつ官能基の認識による目的結合の選択的切断技術（研究代表者、田村）と、ポリマー組成や不純物のコントロールを可能にする実廃プラスチックの精製・分離手法（共同研究者、東北大、熊谷）を組み合わせることで、実廃プラスチックからの温和な条件下での高選択的有用化学品合成を可能にする新規固体触媒プロセスの構築を目指す。

触媒技術に関しては、独自触媒をベースとし、高純度ポリマーをモデルプラスチックとして用い、触媒組成、触媒調製方法、反応条件を検討することで、最適固体触媒系を見出す。ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン）プラスチックのC-C結合の選択的水素化分解に注力し、Ru/CeO₂をベース触媒に、金属前駆体、担体、触媒調製方法を検討することで、高活性、高選択性を実現できる触媒系を見出す。絞り込まれた最適触媒系を用い、ポリオレフィン系実廃プラスチックに適用し、プラスチックの組成や不純物の触媒系への影響（触媒の活性、選択性、耐久性など）を評価し、問題点、課題等を明らかにする。触媒探索研究から見出された高性能触媒については、触媒活性点構造の解明を行い、結果は更なる高性能化に活用する。触媒構造の詳細解析、速度論解析により、特に、C-C結合の活性化・切断を可能にする活性点構造を明らかにする。

廃プラスチックの前処理手法に関しては、触媒反応に適した廃プラスチックの分離・精製手法の開発に向け、ポリオレフィン系廃プラスチックの詳細な性状解析を行う。実廃プラスチックに含まれる無機・有機系安定剤および機能付与剤種、含有量、熱安定性、溶出挙動等を明らかにする。触媒反応に悪影響を及ぼす不純物が発見された場合、抽出法、加溶媒分解法、熱分解法等から有効な除去手法を絞り込み、その挙動を明らかにする。触媒系及び廃プラスチックの分離・精製の両面からの最適化を行い、実用化に耐えうる固体触媒プロセスの構築を行う。低エネルギー・低環境負荷が望ましいため、前年度絞り込んだ不純物除去手法に対して温和な不純物除去条件を確立し、低負荷溶媒の選択を念頭に入れた手法を開発する。

2. 研究目標

ポリオレフィンからの有用化学品合成に有効な固体触媒開発と廃プラスチックの分離・生成技術開発を融合することで、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を明らかにする。有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を目指す。

3. 研究開発内容

3-1. プラスチック分解用固体触媒プロセスの開発（大阪市立大、田村）

① 触媒

M/CeO₂ (M=Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Cu, Co, Ni; M: 5 wt%)

Ru/Support (Support= C, CeO₂, SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂; Ru: 5 wt%; Ru/Cは市販触媒(和光純薬))

Pt/H-USY (Pt: 1 wt%)

前駆体：Ru(NO)(NO₃)_{3-x}(OH)_x（アルドリッチ），Ir(NO₃)₄（フルヤ金属），Rh(NO₃)₃（和光純薬），Pt(NH₃)₂(NO₂)₂（田中貴金属），Pd(NO₃)₂（N. E. CHEMCAT），Cu(NO₃)₂·3H₂O（和光純薬），

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬)

担体: CeO_2 (第一稀元素; HS), SiO_2 (富士シリシア; G-6), Al_2O_3 (日本アエロジル; AEROXIDE Alu C), MgO (宇部興産; 500A), TiO_2 (日本アエロジル; AEROXIDE P25), ZrO_2 (第一稀元素; RC-100P), H-USY (東ソー; HSZ-330HUA). 標準前焼成条件は CeO_2 では873 K, 3 h, 他の担体は973 K, 1 hで前焼成. H-USYは未焼成のまま使用した.

調製法: 含浸法

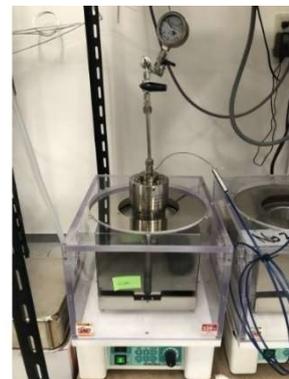
焼成条件: 383 K, 12 h空気下で乾燥後のサンプルを573 K, 1 h窒素フロー下で加熱処理.

② 標準反応条件

触媒: 100 mg, ポリエチレン ($M_n=1700$, $M_w=4000$): 3.4 g, $\text{P}(\text{H}_2)$: 6 MPa (at 513 K), 反応温度: 513 K, 反応時間: 5 h, 攪拌速度: 450 rpm.

③ 活性試験

1. 触媒、基質、ガラス製スターラーチップをオートクレーブ反応器 (左下図) 内に導入した。
2. 水素で反応器内を3回パージし、水素 3.5 MPa 導入した。
3. 1 h で 513 K まで昇温し、加熱開始から 1 h 経過後を反応時間 0 h とした。
4. 所定反応時間の経過後、反応器の冷却をウォーターバスで行った。
5. 反応器からガスバッグにガスを全量取り出し、内部標準ジクロロメタンを 80 μl 導入した。
6. オートクレーブに内部標準として 9, 10-ジヒドロアントラセンを 100 mg 加えてからメシチレンを用いて液相の回収を行った。
7. 減圧濾過により固体の回収を行い、重量を計測した。
8. ガスクロマトグラフ (水素炎イオン化検出器) GC-FID (右下図) を用いて気相、液相の分析を行った。



オートクレーブ反応器



ガスクロマトグラフ

(水素炎イオン化検出器)
(GC-FID)

④ 評価指標

転化率、選択率、物質収支、開裂回数、生成速度は以下の式で計算を行った。ただし、残存固体は基質として仮定し、GCで定性可能な炭素数は45までである。

$$\text{転化率 (Conversion) } [\%-\text{C}] = \left(\frac{\text{導入基質量 } [\text{mol}-\text{C}] - \text{回収固体 } [\text{mol}-\text{C}]}{\text{導入基質量 } [\text{mol}-\text{C}]} \right) \times 100$$

$$\text{物質収支 (Carbon balance) } [\%-\text{C}] = \left(\frac{\text{回収固体 } [\text{mol}-\text{C}] + \text{生成物量 } [\text{mol}-\text{C}]}{\text{導入基質量 } [\text{mol}-\text{C}]} \right) \times 100$$

$$\text{収率 (Yield) } [\%-\text{C}] = \text{転化率 } [\%-\text{C}] \times \frac{\text{目的生成物量 } [\text{mol}-\text{C}]}{\text{生成物量 } [\text{mol}-\text{C}]} [\%-\text{C}] \div 100$$

$$\text{開裂回数 (Cleavage number)} = \left(\frac{(\text{生成物量 } [\text{mol}] + \text{未反応の基質 } [\text{mol}]) \times \frac{100}{\text{物質収支 } [\%-\text{C}]} - \text{導入基質量 } [\text{mol}]}{\text{導入基質量 } [\text{mol}]} \right)$$

生成物を評価するために、生成物を炭素数によりガス (C1-C4)、液体有用品 (C5-C21)、重質油 (C22-C45)、潤滑油基材 (C15-C30) に振り分けた。ガス、液体有用品、重質油は沸点により、潤滑油基材はCAS: 72623-86-0に従って炭素数を決定した。

3-2 廃プラスチックの化学組成分析および添加剤除去手法の開発 (東北大、熊谷)

3-2-1. 廃プラスチックの化学組成分析手法の開発

① 試料

＜葛岡工場にて容器包装プラスチックを調達＞

2018年5月25日に仙台市葛岡工場にて、仙台市で回収したプラスチック製容器包装のサンプリングを実施。その中から、本研究開発がターゲットとするPE製容器包装材を抜き取った。組成分析を実施した試料写真を図1.1に示す。

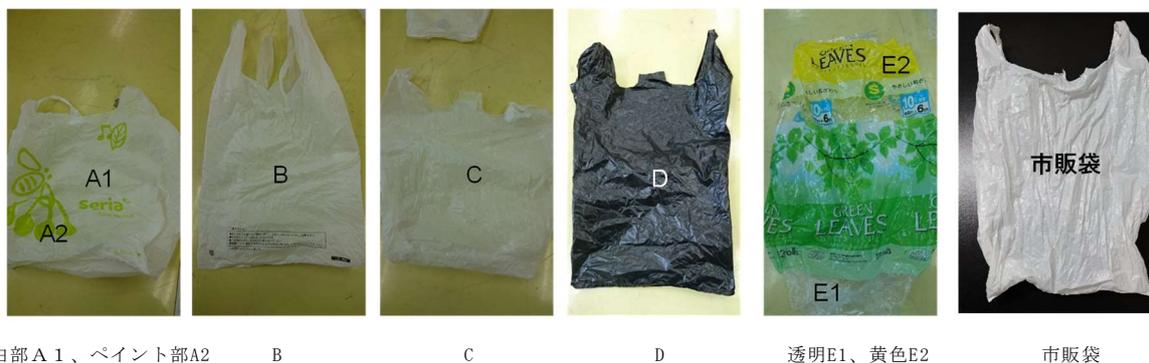


図1.1 PE試料の写真

＜新港リサイクル（現J&T環境）提供のプラスチック＞

2018年8月24日に新港リサイクルからプラスチック試料を提供していただいた。そのうち、ベールフラフ（図1.2(a)）およびPE・PP造粒品（図1.2(b)）を分析対象とした。ベールフラフは一般廃棄物由来のプラスチック製容器包装のベールを解砕したものであり、PE・PP造粒品はベールフラフを光学選別によるPS除去、手選別による異種プラスチックや金属類の除去、比重および遠心分離選別により、主にPS、PET、およびPVCを除去して得られた、PEおよびPP成分に富む成分を造粒したものである。



(a) ベールフラフ

(b) PE・PP造粒品

図1.2 新港リサイクルより提供を受けた(a)ベールフラフおよび(b)PE・PP造粒品

② 元素組成分析

燃焼法による有機元素分析（C、H、N、F、Cl、Br、I、およびS）および誘導結合プラズマ-質量分析（ICP-MS）による無機元素分析を実施した。ICP-MS分析のための酸溶解前処理として、各試料5mgに濃硫酸5mLを加え、ホットプレートで473Kに加熱しながら、濃硝酸5mLを滴下しながら固形物を分解した。酸分解溶液を適宜希釈して濃度調整し、ICP-MS測定に供した。半定量分析において、重量割合が0.01wt%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。灰分は、熱重量分析装置を用いて、試料約5mgを空気流通下（200mL/min）において、323Kから20K/minで1173Kまで昇温し5min保持することで有機分を全て燃焼し、その固体残渣重量とした。

③ Py-GC/MS法およびTD-GC/MS法による樹脂種および添加剤種の推定

Py-GC/MS（図1.3および表1.1）を用いた熱分解試験により、その熱分解生成物からプラスチック種を推定した。試料を873Kで熱分解し、熱分解生成物はUltra ALLOY⁺-5カラムを用いて分離した。アメリカ国立標準技術研究所（NIST）のライブラリー（NIST08）を用いて、フラグメントパターンから化合物を同定した。

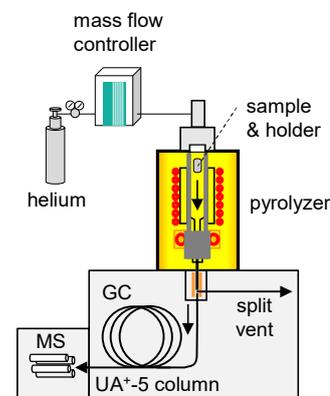


図1.3 Py-GC/MSの概略図

TD-GC/MS法による添加剤推定においては、図1.3のシステムを用い、PEの熱分解反応がほとんど進行

しない573 Kにおいて試料に含まれる添加剤を熱脱着した。熱脱着した化合物はGC/MSにより分析し、化合物の同定はNIST08ライブラリーを用いて、フラグメントパターンから化合物を同定した。同定された化合物種を、フロンティア・ラボのF-search添加剤ライブラリと照合し、元の添加剤の推定を行った。

表1.1 Py-GC/MSの装置概要および使用条件

Py	装置	フロンティア・ラボ社製 EGA/Py-3030D
	試料	各試料0.5 mg
	反応炉温度	773 K
GC	装置	Agilent社製 7890AおよびAgilent technologies社製 6890N
	カラム	Ultra ALLOY ⁺ -5 (フロンティア・ラボ社製)
	キャリアガス	Helium: 1 mL/min
	注入口温度	573 K
	試料導入方式	スプリット方式 (スプリット比100:1)
	オープン	313 K (2 min) → 313 K-593 K (20 K/min) → 593 K (13 min)
MS	装置	Agilent technologies社製 5975C
	イオン源	イオン源温度: 503 K 四重極温度: 423 K
	測定質量範囲	$m/z = 10-600$

3-2-2. 添加剤既知モデルプラスチックの調製および添加剤の溶媒抽出除去

① 添加剤既知モデルプラスチックの調製

P、S、N、Na、Ca、および Ti が触媒反応へ影響を及ぼすことが懸念された。そこで、重量平均分子量 50,000 の LDPE 樹脂に対し、これら元素の重量割合が各 0.3 wt%となるよう、紫外線吸収剤の phenol、2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl(UVA)、硫黄系酸化防止剤の dilauryl thiodipropionate(S-A0)、リン系酸化防止剤の tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite(P-A0) (図 1.4)、NaCl、CaCO₃、及び TiO₂を練り込み、モデルプラスチックを調製した。

② ハンセン溶解度パラメーターの評価

PE、添加剤、および溶媒のHansen Solubility Parameters(HSP)を、Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP)を用いて推算した。PEのHSP各項はHSPiP中のライブラリdefault polymersから得た。続いて、HSPiPのSolvent Optimizerに登録されている101種類の溶媒およびdecalinについて、各添加剤と溶媒間のHSP距離 R_a を下式により計算し、 R_a の近い溶媒から遠い溶媒まで、ethyl acetate、*p*-xylene、acetone、decaline、methanol、およびwaterの6種を選定した。

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2}$$

③ 溶媒抽出試験

モデルプラスチック0.25 gを6種の選定溶媒30 mLに投入し、30 °Cにおいて250 rpmで30 min攪拌した。抽出試験は $n=3$ で行い、抽出処理後のモデルプラスチックの元素分析及びICP-MS分析により、各添加剤の除去率を算出した。また、*p*-xyleneを用いて、粒径の異なるモデルプラスチックからの添加剤抽出試験を実施し、除去率に及ぼす試料サイズの影響も検討した。

2-3. 熱脱着法による添加剤除去

モデルプラスチックおよびモデルプラスチックに混練した各々の添加剤約10 mgを熱重量分析装置にセットし、それらの加熱処理における熱重量変化を測定した。さらに、図2-3に示したPy-GC/MSシステムのカラムを不活性カラムに変更し、揮発した各有機添加剤をMSでモニタリングした(発生ガス分析法: EGA-MS法)。

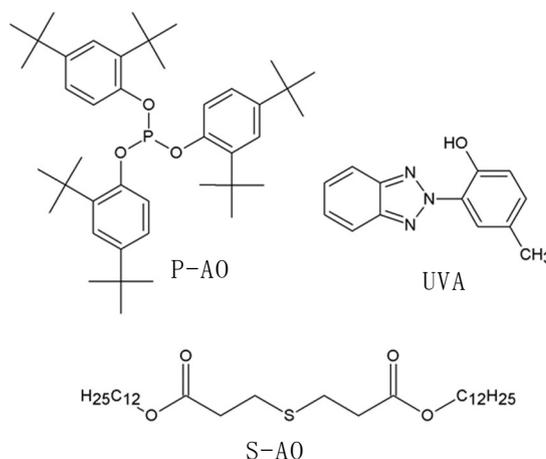


図1.4 用いた添加剤の化学構造

4. 結果及び考察

4-1. フィールドワーク（関連施設見学及び意見交換）（大阪市立大、田村、東北大、熊谷）

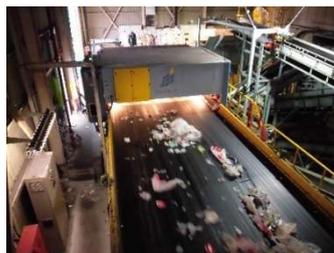
①プラスチックの高度物理選別に関する調査

- ・2018年実施済：株式会社グリーンサイクルシステムズ（千葉県） 対象：家電リサイクル法プラ
- ・2019年実施済：株式会社富山環境整備（富山県） 対象：容器包装プラ

容器包装プラを対象とした最先端の物理選別システム（リバースシステム）を見学した。物理選別精度および選別後プラの性状および量について意見交換を行った。これらを通じて、様々な性状、種類の廃プラスチックサンプルを入手できた。本技術の対象となる廃プラスチックの性状および排出源を把握することができた。また、既存技術よりも高付加価値化学品が得られる本研究の将来性に各社期待していることがわかった。



提供いただいたPE・PP混合品
（新港リサイクル）



容器包装プラの光学選別
（新港リサイクル）



これまで入手した様々な種類の
廃プラスチック

②プラスチック変換技術に関する調査

- ・2019年実施済：八尾滋教授（福岡県） 対象：プラスチック物性
- ・2019年実施済：環境エネルギー株式会社（広島県） 対象：実廃プラ油化プラント

プラスチック物性や不純物に関する意見交換を行った。実廃プラスチックの油化装置の見学と廃プラスチックのハンドリングに関する意見交換を行った。廃プラスチックの高粘性及び不純物混入によるプラスチックの反応器へのフィードが課題になる可能性が高いことがわかった。

③宮城近隣地域における本技術の適用可能性に関する調査

- ・2018年実施済：新港リサイクル株式会社（宮城県） 対象：容器包装プラ
- ・2020年実施済：東日本リサイクルシステムズ株式会社（宮城県） 対象：家電リサイクル法プラ

家電および小型家電の解体・破砕・物理選別工程を見学した。物理選別後のプラスチック性状および量、これらの現在のリサイクル状況について意見交換を行った。また、宮城近隣のリサイクル会社も、既存技術よりも高付加価値化学品が得られる本研究の将来性に各社期待していることがわかった。

4-2. プラスチック分解用固体触媒プロセスの開発（大阪市立大、田村）

4-2-1. プラスチック分解用新規固体触媒の開発

低密度ポリエチレンの水素化分解をモデル反応として、触媒性能比較を行った（図1.1）。酸化セリウムに各種金属種（Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Cu, Co, Ni）を担持させた触媒及び、石油の改質プロセスで用いられる酸型ゼオライトH-USY担持白金触媒（Pt/H-USY触媒）を用い、水素圧6 MPa、反応温度240℃で検討した。240℃、5時間の反応条件での実験の結果（図

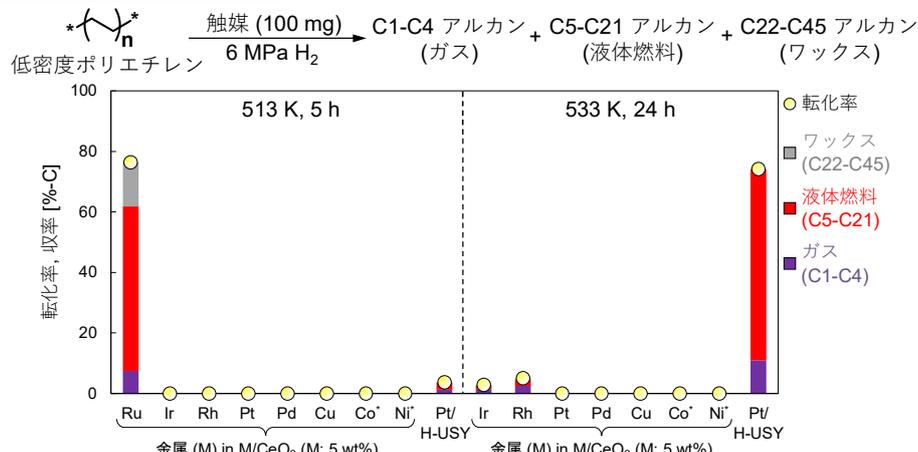


図1.5 低密度ポリエチレンの水素化分解における主金属の影響
 反応条件：触媒 100 mg (M: 5 wt%)、低密度ポリエチレン (M_n : ~1700, M_w : ~5000) 3.4 g, H_2 6 MPa. * H_2 流通下、700℃還元処理

1.5、左側)、ルテニウムを担持させた酸化セリウム触媒(Ru/CeO₂触媒)で高活性を示したのに対し、他の金属を担持させた酸化セリウム触媒では、ほとんど活性を示さなかった。Pt/H-USY触媒では、少しだけ活性を示したが、非常に低い転化率となった。Ru/CeO₂触媒では、液体化学品(C5-C21)が主な生成物として得られ、ワックス(C22-C45)やガス(C1-C4)も得られた。反応性が低かったルテニウム以外の触媒に関しては、反応温度を260°Cに向上させ、24時間反応を行った(図1.5、右側)。イリジウムとロジウム担持酸化セリウム触媒(Ir/CeO₂, Rh/CeO₂触媒)で活性を示したが、転化率は低い結果となった。Pt/H-USY触媒では80%程度の転化率が得られた。従って、Ru/CeO₂触媒が他の触媒に比べ、圧倒的に活性が高いことが明らかとなった。

酸化セリウム以外の担体(SiO₂, MgO, TiO₂, ZrO₂, C)を用いて触媒性能比較を行った(図1.6)。活性については、シリカ担持触媒はやや低い活性を示したが、その他の担体では、酸化セリウム担体と同等ではあったが、安価な生成物であるガス(C1-C4)選択性が高くなり、酸化セリウム担体で最もガス選択性が低いことが分かった。従って、酸化セリウムとルテニウムを組み合わせたRu/CeO₂が本反応に有効な触媒であることが明らかとなった。

次に、Ru/CeO₂触媒を用いて水素圧依存性について検討した(図

1.7(a))。図の上部に100%転化に必要な時間を示したが、2 MPaまで水素圧を低下させても、反応時間を大幅に延ばす必要はなく、ポリエチレンを100%転化できることがわかった。従って、反応性は水素圧に大きく依存せず、低水素圧2 MPaでも高い活性を示すことがわかった。次に選択性に着目すると、水素圧2-8 MPaの範囲においてガス収率がほとんど変化しないことから、水素圧の生成物選択性への影響は小さいものと考えられる。

Ru/CeO₂触媒を用いて反応温度依存性についても検討した(図1.7(b))。反応温度を240°Cから200°Cに低下させることで、100%転化に必要な時間が大幅に増加した。生成物選択性はほとんど変化なく、反応は200°Cといった低温条件でも十分反応を行えることが確認された。

Ru/CeO₂触媒を500 mgに増加させ、200°C、H₂ 2 MPaの条件下での経時変化を測定した。その結果を図1.8に示す。反応は円滑に進行し、21 hで転化率100%に到達した。各生成物の収率に着目すると、液体化学品(C5-C21)収率は30 hまで増加し、その後減少した。一方、ワックス(C22-C45)収率は21 hまで増加し、それ以降は減少した。30 h以上反応させるとガスの収率が著しく増加することもわかった。反応時間が長くなることで、生成した液体化学品がさらに分解され、ガスが増加したと考えられる。反応時

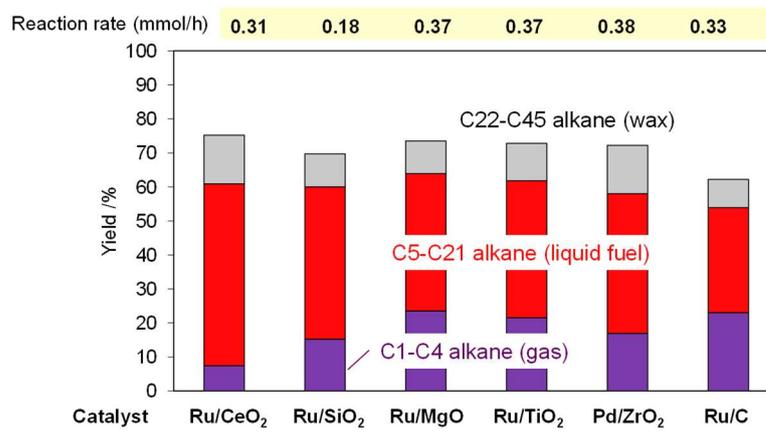


図1.6 ポリエチレンの水素化分解反応における担持ルテニウム(Ru/担体)触媒の担体依存性。反応条件: Ru/担体 100 mg, LDPE 3.4 g, H₂ 6 MPa, 240°C。

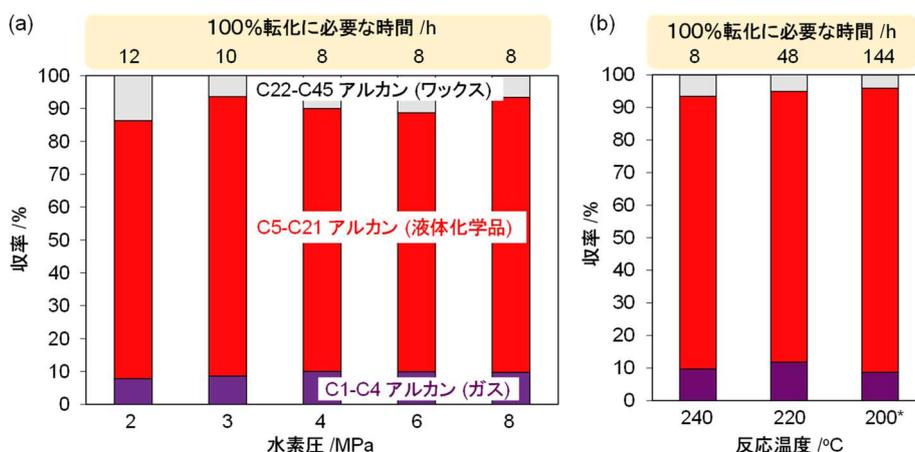


図1.7. Ru/CeO₂触媒を用いたポリエチレンの水素化分解における水素圧(a)及び反応温度(b)の依存性
 反応条件(a): Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 100 mg, LDPE 3.4 g, H₂ 2-8 MPa, 513 K. (b): Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 100 mg(*200 mg), LDPE 3.4 g, H₂ 6 MPa, 200-240°C。

間21 hで、液体化学品収率77%、ワックス収率15%、有用化学品合計収率92%に到達した。生成物分析から、生成物は分岐鎖をほとんど持たない直鎖のアルカンであり、本触媒系はアルカンの異性化や芳香族化をほとんど起こすことなく、ポリエチレンのC-C結合のみを切断できる触媒であることがわかった。以上より、比較的温和な反応条件(200°C, 水素2 MPa)で、ポリエチレンを変換できることを明らかにした。

Ru/CeO₂触媒の再利用実験を行った(図1.9)。4回の再利用において、転化率は100%を維持し、さらに、選択性の変化はほとんどなかった。従って、Ru/CeO₂は再利用可能な触媒である。反応前後のXRDパターンの変化は見られなかった。次に、Ru K-edgeのXAS解析を行った。Ru K-edge XANES、XAFS解析の結果から、Ru種は0価の金属種であり、反応前後で変化しない。従って、反応により触媒構造は変化せず安定である。

本触媒系を、様々な分子量、密度のポリエチレン、ポリプロピレンの反応に適用した(図1.10)。反応時間を調整し、転化率が100%である結果を示しており、図上部に反応時間を示している。低密度ポリエチレン(LDPE)において分子量を大きくすると、反応時間は少し長くなるが、反応は円滑に進行した。生成物の選択率もほぼ同等であった。高密度ポリエチレン(HDPE)に適用しても反応は進行し、LDPEと同等の反応性を示した。目的の液体化学品、ワックス成分が高収率で得られた。ポリプロピレン(PP)の反応では、ポリエチレンに比べると基質転化率が100%に到達するために長時間を必要としたが、すべての基質を転化させることができた。選択率はPEに比べ、ガス収率が多い結果となった。PEは直鎖のアルカンであるのに対し、PPは分岐構造を有するアルカンであるため、分岐鎖の立体効果により、PP主鎖のC-C結合が活性サイトであるRuに近づき難くなり、反応性が低下すると考えられる。また、分岐した末端C-C結合が反応することでメタンの生成が促進され、ガス成分が増加したと考えられた。

4-2-2. 実廃プラスチックでの反応検討、触媒改良

市販のレジ袋とプラスチックリサイクル会社からいただいた廃プラスチックサンプルを反応させた(図1.11)。まず、これらの廃プラスチックを粉碎処理することで粉々の状態にし、上記実験で用いていた市販のLDPE(M_n=~1,700, M_w=~4,000)を1:1の比率で混合したサンプルを出発原料として用いて反応させた。反応は200°C、水素圧2 MPaで進行し、LDPE単独に比べて100%転化に要する時間は少し長くなったが、廃プラスチックを100%転化させることができた。また、目的生成物である液体化学品、ワックスを高収率で得ることができた。200°Cといっ

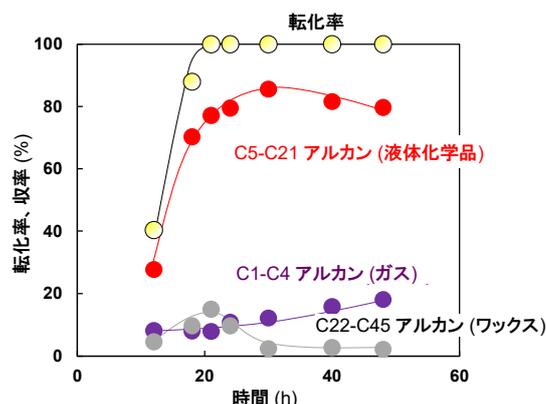


図1.8 Ru/CeO₂触媒を用いたポリエチレンの水素化分解の経時変化
反応条件: Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 500 mg, LDPE 3.4 g, H₂ 2 MPa(at 200°C), 200°C.

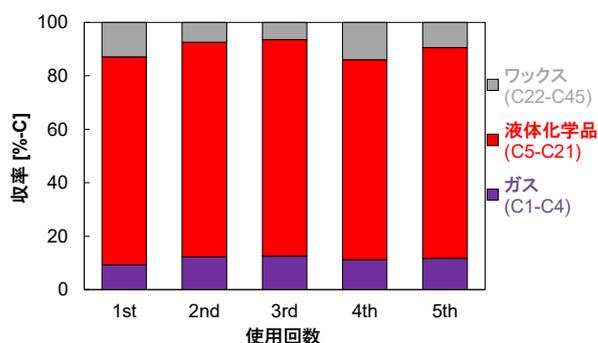


図1.9 ポリエチレンの水素化分解反応におけるRu/CeO₂触媒の再利用検討
Conditions: Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 100 mg, polyethylene (M_n=1700 g/mol) 3.4 g, H₂ 6 MPa, 240°C, 8 h.

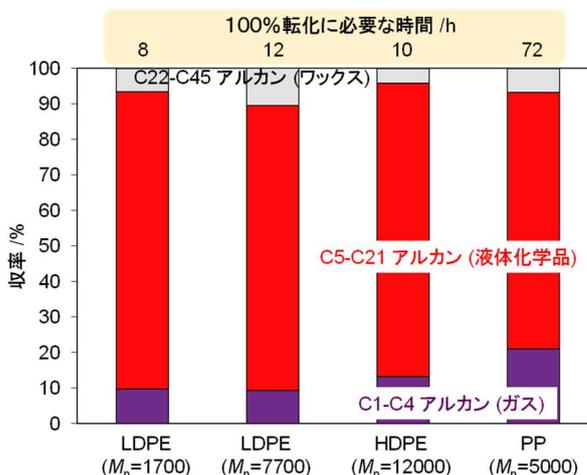


図1.10 Ru/CeO₂触媒を用いた様々なポリオレフィンの水素化分解
反応条件: Ru/CeO₂ 100 mg, substrate 3.4 g, H₂ 6 MPa, 240°C.

た低温でプラスチックを変換した初めての例となり、この研究成果に関してプレスリリースを行った。

更なる高活性触媒の開発を目指し、触媒調製条件の検討を詳細に行った。各種金属酸化

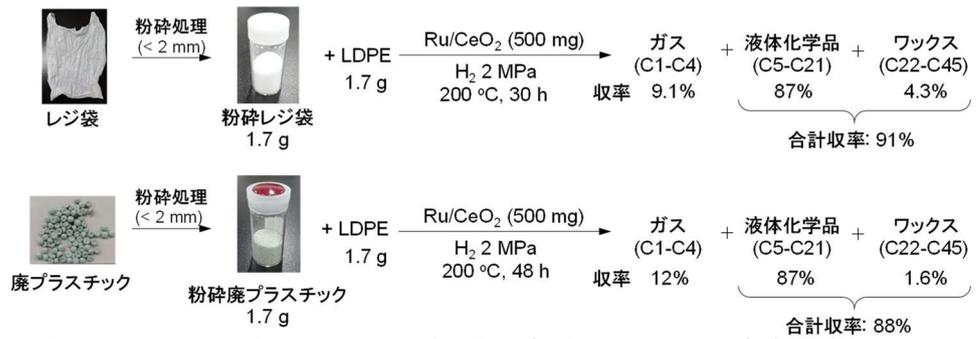


図1.11 Ru/CeO₂触媒を用いたレジ袋及び廃プラスチックの変換

物の焼成温度を変化させた触媒を調製し、反応活性、選択性を比較した(図1.12)。酸化セリウムの場合、焼成温度を向上させると活性は向上し、1000 °C焼成で最大を示し、1100 °Cでは活性が低下した。

一方、他の金属酸化物の結果をみると、ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅では焼成温度に対して山形の傾向を示し、最適な焼成温度が存在することがわかった。一方、CeO₂-ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃では焼成温度の向上につれて活性は向上した。SiO₂では焼成温度が向上すると活性は低下した。特に、ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃において、600 °Cや800 °C焼成において、CeO₂よりも高い活性を示した。TiO₂, Al₂O₃ではガス生成物が多いの

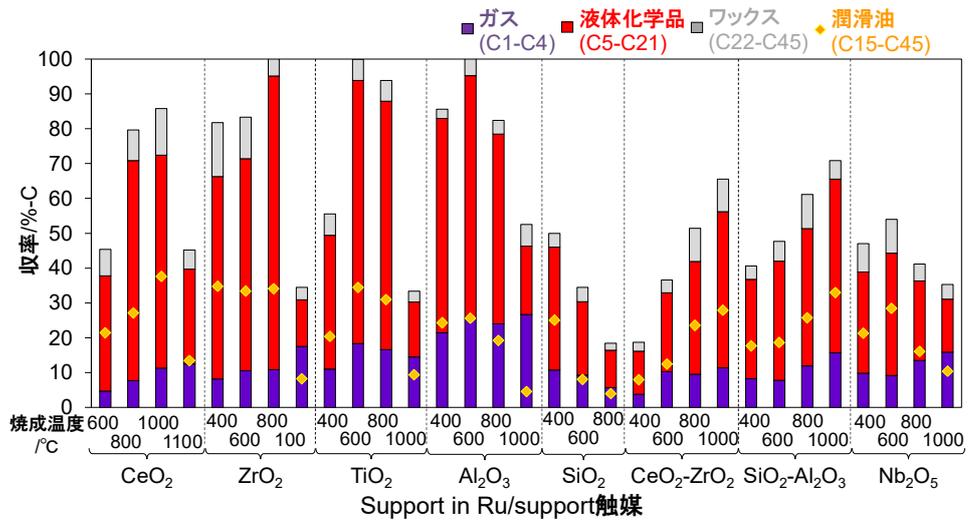


図1.12 Ru触媒の担体及び焼成温度依存性評価

Reaction conditions: catalyst (Ru: 5 wt%) 0.1 g; LDPE ($M_n \sim 1700$, $M_w \sim 4000$) 3.4 g, H₂ 6 MPa (at 240 °C), 240 °C, 4 h.

に対して、ZrO₂ではガス生成物がCeO₂と同程度であることから、ZrO₂, 800 °C焼成を担体としたRu/ZrO₂触媒が高活性かつ選択性の高い触媒であることを見出した。また、反応条件検討から、潤滑油収率最大67%を達成した。

4-2-3. モデル不純物およびその濃度の影響

廃プラスチックへの適用を考えた場合、プラスチックに含まれる不純物の影響が懸念される。そこで、熊谷による組成分析から明らかになったプラスチックサンプルに混入する不純物の基本構造から添加物を選定し、各種添加物量に対する触媒活性、選択性への影響を評価した(図1.13)。

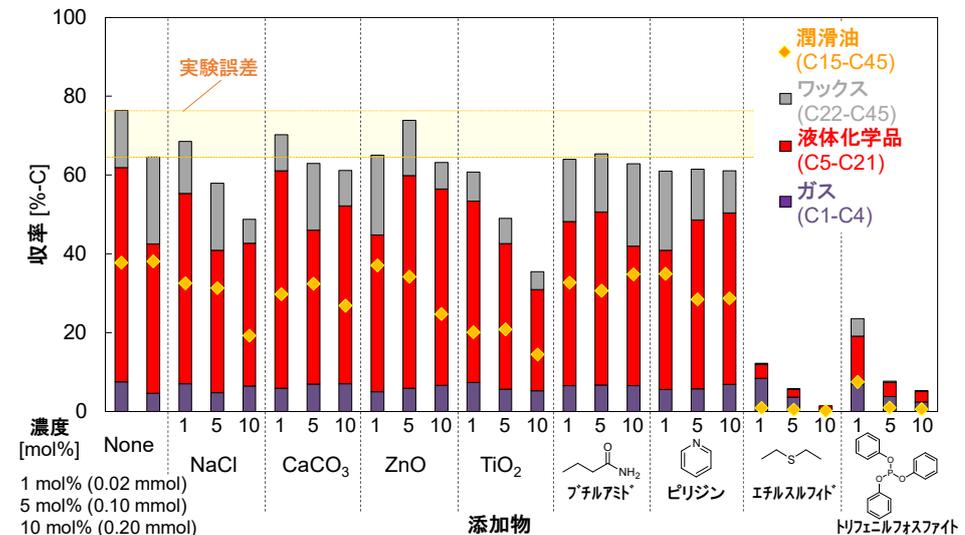


図1.13 Ru/CeO₂触媒への被毒物質評価

反応条件: Ru/CeO₂ (Ru: 5 wt%) 100 mg, LDPE (M_n : ~ 1700 , M_w : ~ 4000) 3.4 g, 添加剤 1-10 mol%, H₂ 6 MPa (at 240 °C), 240 °C, 5 h.

ンでは、10 mol%添加してもほとんど活性、選択性の変化がないことから、触媒への影響がないと考えられる。一方、ジエチルスルフィドやトリフェニルフォスファイトでは1 mol%の添加でも活性が低下し、強い被毒物質となることが明らかとなった。また、NaCl, TiO₂では、添加量を増やすと徐々に活性が低下することが分かった。それほど強い被毒物質では無いが、触媒への混入を避ける必要がある。以上より、触媒被毒物質になる化合物が明らかになった。今後、これらの被毒物質の除去方法の開発及び被毒物に対して耐久性の高い触媒の開発を行っていく。

4-2-4. 触媒解析および活性種の解明

触媒活性種を明らかにするために、各種触媒解析を行った(図1.14)。TEM解析より、Ruは酸化セリウム上に高分散しており、非常に小さいナノサイズ(~1 nm程度)のRu金属が形成されていることが分かった。XRD解析から、酸化セリウム由来のピークは観測されたが、Ru金属由来のピークは観測されず、Ru金属の粒子径が小さく、高分散していると考えられ、TEMの結果と一致した。また、X線吸収分光法(XAS)のエックス線吸収端近傍構造(XANES)解析より、Ruは金属種として酸化セリウム上に存在していることが確認された。

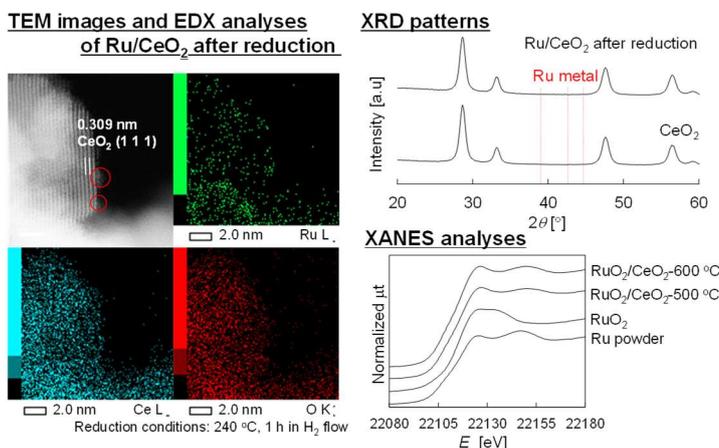


図1.14 Ru/CeO₂触媒のキャラクタリゼーション (TEM, XRD, XANES)

各種前処理条件を変え、Ruの粒子サイズの異なる触媒を調製し、反応検討を行い、Ru粒子径と活性、選択性との相関性について検討を行った。活性、選択性はRu粒子サイズに依存し、粒子サイズが大きいほど表面Ru当たりの活性が向上し、粒子サイズが小さいほど有用化学品選択性が向上することを明らかにした。従って、C-C結合の切断反応は主に、Ruのプレーン面の金属表面で進行していると考えられるが、表面が広すぎると、C-Cの切断が進行しすぎて、ガス成分が増加してしまうと考えられる。従って、2~3 nm程度のRu粒子が活性と選択性を両立できる触媒系であることを明らかにした。

4-3 廃プラスチックの化学組成分析および添加剤除去手法の開発 (東北大、熊谷)

4-3-1. 廃プラスチックの化学組成分析手法の開発

図1.1に示した調達試料および市販袋の元素組成、灰分、およびマテリアルバランスを表1.2に示す。いずれの試料においても、高いマテリアルバランスが得られ、燃焼法とICP-MS法の組み合わせにより高精度に元素組成を求められることが明らかとなった。マテリアルバランスが100に満たない部分は主として有機添加剤由来の酸素量に相当すると考えている。混合プラスチックであるフラフや造粒品においても、高いマテリアルバランスが得られることを表1.3の通り確認した。

表1.2 各試料の元素組成、灰分、およびマテリアルバランス

Sample	Weight composition [wt%]															Ash	Material balance (C+H+N+S+Cl+Ash)
	C	H	N	S	Cl	Na	K	Mg	Ca	Ti	Fe	Zn	Al	Si	P		
A1	76.8	12.7	-	-	+ 0.7	0.2	0.1	6.5	0.30	1.0	0.5	+ 0.2	0.1	10.2	99.7		
A2	76.3	16.6	0.5	+ 0.2	0.3	+	+	4.0	0.6	+ 0.2	+ 0.1	0.1	6.9	100.5			
B	75.0	12.6	-	0.8	- 0.3	+	+	1.4	0.4	+ 0.1	+ 0.2	+	3.4	91.9			
C	82.8	14.0	-	-	+ 0.3	+	+	1.4	0.20	1.0	0.1	+ 0.2	+	2.4	99.1		
D	80.2	13.1	-	0.4	+ 0.4	+	+	2.2	0.10	2.0	0.1	+ 0.3	0.1	6.5	100.3		
E2	81.5	13.7	0.5	0.1	- 0.3	+	+	0.9	0.20	1.0	0.1	0.1	0.2	0.1	3.7	99.5	
市販袋	73.7	12.2	-	0.2	+ 0.3	0.1	+	4.2	3.50	1.0	0.4	0.1	0.9	0.1	10.3	96.4	

-: not detected, +: <0.05 wt%

表1.3 混合プラスチック (フラフ・造粒品) の元素組成、灰分、およびマテリアルバランス

Sample	Weight composition [wt%]																Material balance
	C	H	N	S	Cl	B	P	Na	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Al	Si	Ash	
フラフ	82.5	12.5	0.5	+	0.4	0.3	+	0.3	0.1	0.2	+	+	+	+	1.3	5.5	101.4
造粒品	84.0	14.4	-	-	0.1	0.4	+	0.3	0.1	0.1	+	+	+	0.1	1.8	1.2	99.5

-: not detected, +: <0.05 wt%

各試料の熱脱着試験結果を図1.15に示す。検出されたピークのうち添加剤由来すると予想される化合物を1~13とナンバリングし、これら化合物の元となる添加剤情報を表1.4にまとめた。主に酸化防止剤や滑剤に由来する化合物が確認された。例えば、1はリン系酸化防止剤の分解化合物である可能性が示され、本添加剤または類似骨格の酸化防止剤が含まれている可能性が高い。化合物4は、国内に流通する酸化防止剤そのものである。化合物8は国内に流通しているリン系酸化防止剤である。他にも、脂肪酸や脂肪族アミド系の滑剤の存在も確認された。一方、化合物6、7、および12は顔料を含む試料からのみ検出されており、顔料の熱分解生成物であると考えられる。試料A2に関しては、正確な化学構造や配位している金属種の特特定は難しいが、フタロシアニン系の有機顔料（グリーン系、ブルー系）が含まれていることが想定される。このように添加剤種の推定ができることも確認した。

*: 鎖式炭化水素(PEまたは滑剤由来) u: unknown

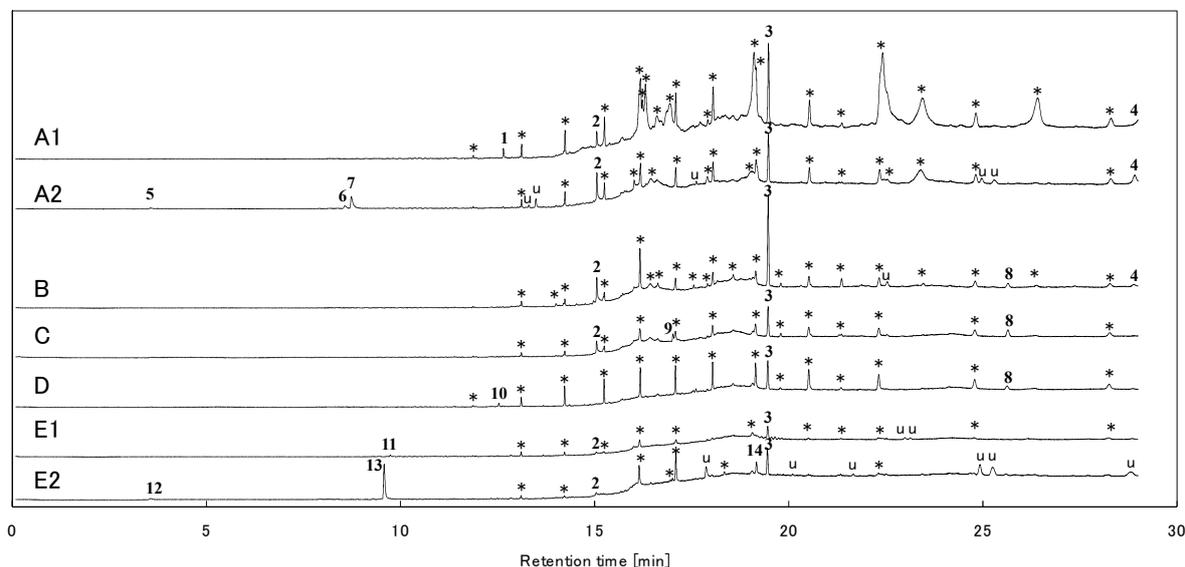
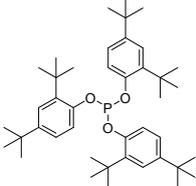
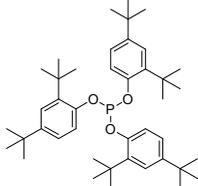
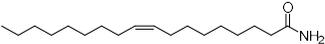
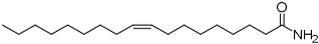
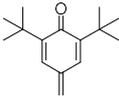
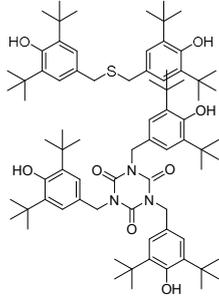
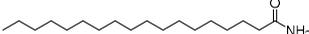
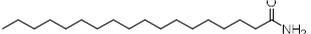


図1.15 熱脱着試験 (573 K) で得た各試料のクロマトグラム

表1.4 図1.15に示す添加剤由来と予想される化合物1~13および推定される添加剤構造

No.	Identified name	Structure	Predicted additives	Additive structure
1	2,4-di-tert-butylphenol		リン系酸化防止剤	
2	palmitic acid		滑剤	—
3	squalene		脂汚れ	—
4	octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoate		酸化防止剤	
5	CO ₂			
6	phenyl isocyanate		フタロシアニン系有機顔料	—

7	aniline			
8	tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite		リン系酸化防止剤	
9	oleic acid amide		滑剤	
10	2,6-di-tert-butyl-4-methylenecyclohexa2,5-dien-1-one		酸化防止剤	
11	nonanal		滑剤	—
12	o-toluidine		有機顔料	—
13	steramide		滑剤	

ベールフラフには窒素が0.5 wt%含まれており、これは、主に有機顔料や多層フィルムのナイロン等に由来すると考えられる。その他の元素については、B、Na、K、Ca、Al、およびSiの含有量が比較的多いことを確認した。試料を773 Kで急速熱分解した結果、PEの熱分解生成物に特徴的な一定間隔の鎖式炭化水素、およびPPの熱分解生成物として最も特徴的な2,4-dimethyl-1-hepteneを主生成物として確認した。また、PSに由来するstyrene、PETやPVCに由来するbenzene、toluene、ethylbenzene、およびnaphthaleneの生成を確認した。CO₂は主にPETの熱分解生成物であると考えられる。今回の測定条件においては、窒素源に由来する熱分解生成物は確認されなかった。一方、ベールフラフを物理選別して得たPE・PP造粒品のパイログラムからは、PETやPVCに由来するCO₂、benzene、toluene、ethylbenzene、およびnaphthalene等のピークは検出されず、styreneのピーク強度も明らかに弱くなった。PE・PP造粒品に含まれる主な不純物はPSであり、新港リサイクルにおいて物理選別によってPSを積極的に除去していない事実とも合致している。PVCが物理選別により除去されているため塩素含有量も減少している。このように、熱分解生成物組成から廃プラスチックに含まれている樹脂種を推定することが可能であることを確認した。

4-3-2. 添加剤既知モデルプラスチックの調製および添加剤の溶媒抽出除去

添加剤および溶媒間のHSP距離

図1.16に、各種添加剤（UVA、S-AO、およびP-AO）とHSPiP Solvent Optimizerに登録されている101種類の溶媒+decalinとの間のHSP距離 R_a を計算した結果を示す。この中から、 R_a が近いものから遠い溶媒として、*p*-xylene、decalin、ethyl acetate、acetone、methanol、およびwaterを選定し、HSP各項および各溶媒と各添加剤間のHSP距離 R_a を表1.5に示す。UVAに関しては*p*-xylene、ethyl acetate、acetoneが同程度の近い距離を示し、S-AOでは*p*-xylene、ethyl acetate、decalinが近い距離を示し、P-AOは、*p*-xyleneおよびdecalinとの距離が近かった。これらの結果から、*p*-xylene、ethyl acetate、およびdecalinには各添加剤の高い抽出効果が期待され、一方、waterおよびmethanolはHSP距離がいずれの添加剤からも遠く、抽出効果は低いことが予想できる。

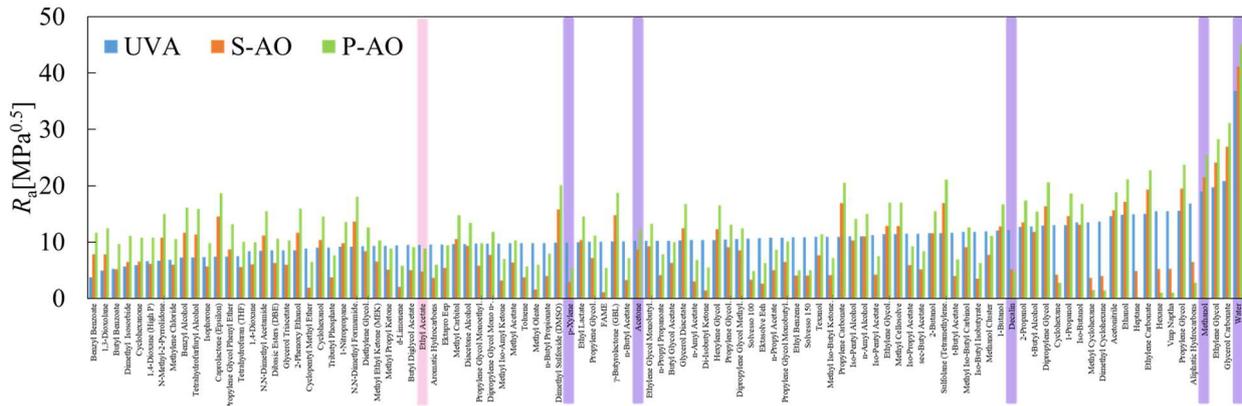


図1.16 各種添加剤とHSPiP Solvent Optimizerに登録されている101種類の溶媒+decalinと溶媒間のHSP距離 R_a

溶媒抽出による添加剤除去

選定溶媒を用いて添加剤抽出を行い、各添加剤の除去率を縦軸、HSP距離 R_a を横軸としてプロットしたものを図1.17に示す。UVAはethyl acetate、*p*-xylene、acetone、decalinを用いた場合に完全に除去され、本研究の結果から、 R_a が20程度までの溶媒であれば9割を超える高い除去率を示すことが確認された(図1.17(a))。S-AOはwater以外の溶媒で7~9割除去されたが、UVAに匹敵する高い除去率は得られなかった(図1.17(b))。P-AOは*p*-xyleneおよびdecalinを用いた場合8割以上の高い除去率を示し、除去率はHSP距離 R_a の増加に伴い大きく低下する傾向を示した(図1.17(c))。

表1.5 添加剤, PE, 及び各溶媒のHSP, 添加剤-溶媒間および添加剤-PE間のHSP距離 R_a

	δ_D	δ_P	δ_H	R_a		
				UVA	S-AO	P-AO
UVA	20.4	7.7	7.8			
S-AO	16.4	2.7	3.4			
P-AO	15.4	0.1	0.1			
PE	16.9	0.8	2.8	11.0	2.2	4.1
Ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	9.5	4.8	8.8
<i>p</i> -Xylene	17.6	1.0	3.1	9.9	3.0	5.4
Acetone	15.5	10.4	7.0	10.2	8.7	12.4
Decalin	17.8	0.0	0.0	12.1	5.2	4.8
Methanol	14.7	12.3	22.3	19.0	21.5	25.4
Water	15.5	16.0	42.3	36.8	41.2	45.1

次に3つの添加剤すべてについて最も高い添加剤除去率が確認された*p*-xyleneを抽出溶媒として、粒径の異なるモデルプラスチックからの添加剤抽出を行った(図1.18)。いずれの添加剤も粒径増加に伴い除去率が大きく低下したが、その低下の程度はS-AOおよびP-AOにおいてより大きくなった。添加剤-PE間のHSP距離 R_a はUVAが大きく離れた11.0であったが、P-AOおよびS-AOはそれぞれ4.1および2.2に近い値であった。これより、P-AOおよびS-AOはPEとの親和性がより強く、粒径の増加に伴い除去率が大きく低下したと考えられる。

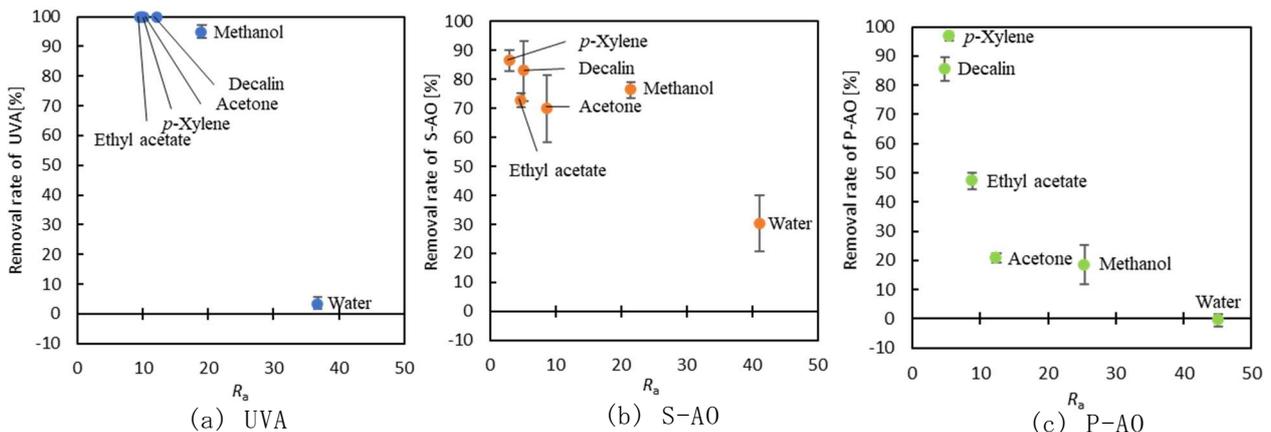


図1.17 添加剤(a)UVA、(b)S-AO、および(c) P-AOの R_a と除去率の関係

以上より、添加剤種および添加量既知のモデルポリエチレンを調製し、かつ、各添加剤および溶媒間のHSP距離 R_a の計算結果と除去率の関係を整理した。本アプローチにより、ポリエチレンをマトリックスとした場合において、HSP距離 R_a から抽出に適した溶媒選定や除去率推定の可能性を示した。

4-3-3. 熱脱着法による添加剤除去

図1.19にLDPEおよび各添加剤のTG/DTA曲線を示す。試薬のLDPEは110 °C付近で融解後約400 °Cまで重量減少はほとんど確認されなかった(図1.19(a))。UVAは約130 °Cで融解し200~280 °Cで重量減少を示した(図1.19(b))。S-AOは50 °C付近で融解し200~380 °Cで重量減少(図1.19(c))、P-AOは約190 °Cで融解し230~370 °Cで重量減少(図1.19(d))を示した。LDPEを300 °Cおよび350 °Cに1時間保持したところ、重量減少は僅か0.1 wt%および1.7 wt%であったことから、300~350 °Cに加熱することで有機系添加剤をプラスチックから除去できる可能性が示された。

実際に、モデルポリエチレンの熱重量分析(図1.20(a))および各添加剤の揮発挙動をTD-GC/MS分析(図1.20(b,c))を行った結果、350 °Cにおいて、LDPEの分解を抑制しつつ有機添加剤が揮発除去できることを確認した。UVAの分子量イオンに相当する $m/z=225$ のピークトップが約250 °C、S-AOおよびP-AOのフラグメントイオンに相当する $m/z=143$ および441のピークトップが約350 °Cで確認され、いずれの添加剤も分解せず揮発除去されていることが明らかとなった。300 °Cおよび350 °Cで1時間保持することにより、これら有機添加剤はそれぞれ68%および72%揮発除去された。よって、溶媒抽出法と比較して除去率は劣るものの、溶媒を使わずに触媒の被毒物質を効果的に除去できる手法として有効であることが明らかとなった。

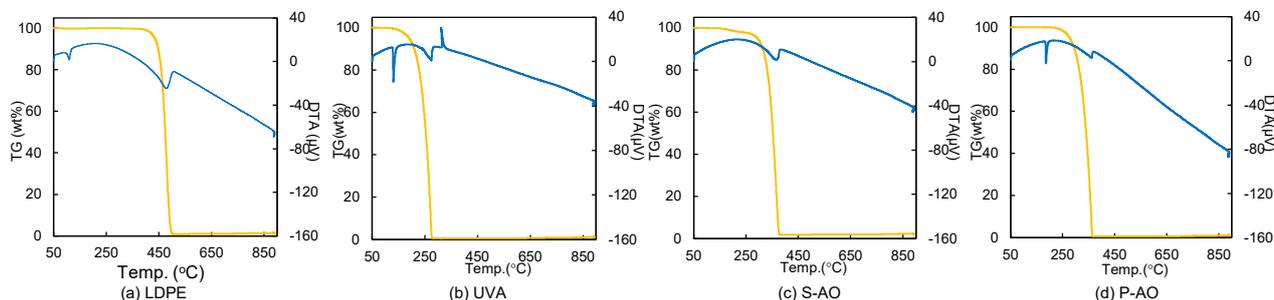


図1.19 LDPEおよび各添加剤の熱重量変化

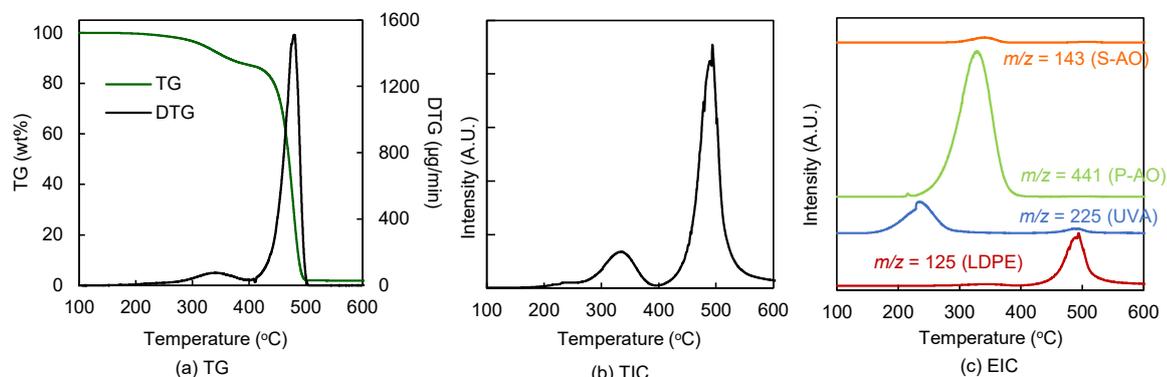


図1.20 各添加剤の R_a と除去率の関係

4-4 コンソーシアムの構築(大阪市大、田村、東北大、熊谷)

これまでの研究成果から、現在、2社(丸善石油、花王)との共同研究に発展している。また、フィールドワークでも示したが、原料調達に関しては、様々な廃プラスチック業者との意見交流を図り、サン

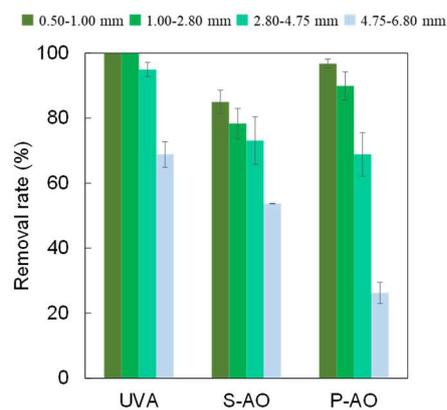


図1.18 粒径と除去率の関係

ブル提供してもらえ環境にある。また、仙台市とも意見交換を行い、協力体制を構築していく予定である。触媒プロセスに関しては、東北大の高橋准教授と、LCA評価については、LCAが専門である東北大の大野助教と意見交換をしており、本研究に参画する約束をしている。さらに、石油メーカーのENEOSも本技術に非常に興味を示しており、本技術に関する意見交換を行っている。コンソーシアム構想を図1.21に示す。今後、複数の企業を含めたコンソーシアムで、環境省のプロジェクトを進めていく予定。

5. 研究目標の達成状況

触媒開発検討から、低温条件下(200℃)でポリオレフィン系プラスチック

の変換に有効なRu系固体触媒を見出し、有用化学品収率最大95%、潤滑油最高収率67%(この時の有用化学品収率約92%)を得ることができ、また、実廃プラスチックを用いた実験でも、高い有用化学品収率(約90%)を得ることに成功した。従って、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を十分明らかにするとともに、数値目標である有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を達成した。

元素レベルで高いマテリアルバランスが得られる化学組成分析法および樹脂種や添加剤種を迅速に推定する熱分解分析法を確立した。触媒反応を阻害する有機系添加剤を溶媒抽出法により8割以上除去し、更に、ハンセン溶解度パラメーターと除去率の関係を整理したことで、溶媒選定や抽出率予想ができる可能性も見出した。溶媒フリーの熱脱着法においても、対象の有機系添加材を7割以上揮発除去できた。本研究開発により、今後、あらゆる廃プラスチックへの挑戦を可能とする分析基盤が構築でき、かつ、廃プラスチック性状や触媒反応との相性に応じた添加剤除去プロセスのオプションを提示できる、期待以上の成果を得ることができた。

実用化に向けた取り組みとして、田村と熊谷が共同してフィールドワークを行い、様々なプラスチックリサイクル業者を回ることで、技術、政策面での現状把握が可能となり、廃プラスチックサンプルの入手、提供体制の確立ができた。また、田村、熊谷の各々のデータを共有することで、精製・分離と触媒変換からなるプロセス全体としての課題が明らかとなり、効率的に研究を進めることが可能になった。本プラスチックのケミカルリサイクルの各ステップの専門家である研究者との意見交換、リサイクル業者、化学メーカー、触媒製造メーカーなど各種企業との意見交換を通じて、新しいプラスチックのケミカルリサイクルを目指すコンソーシアム構想を確立することができた。

6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

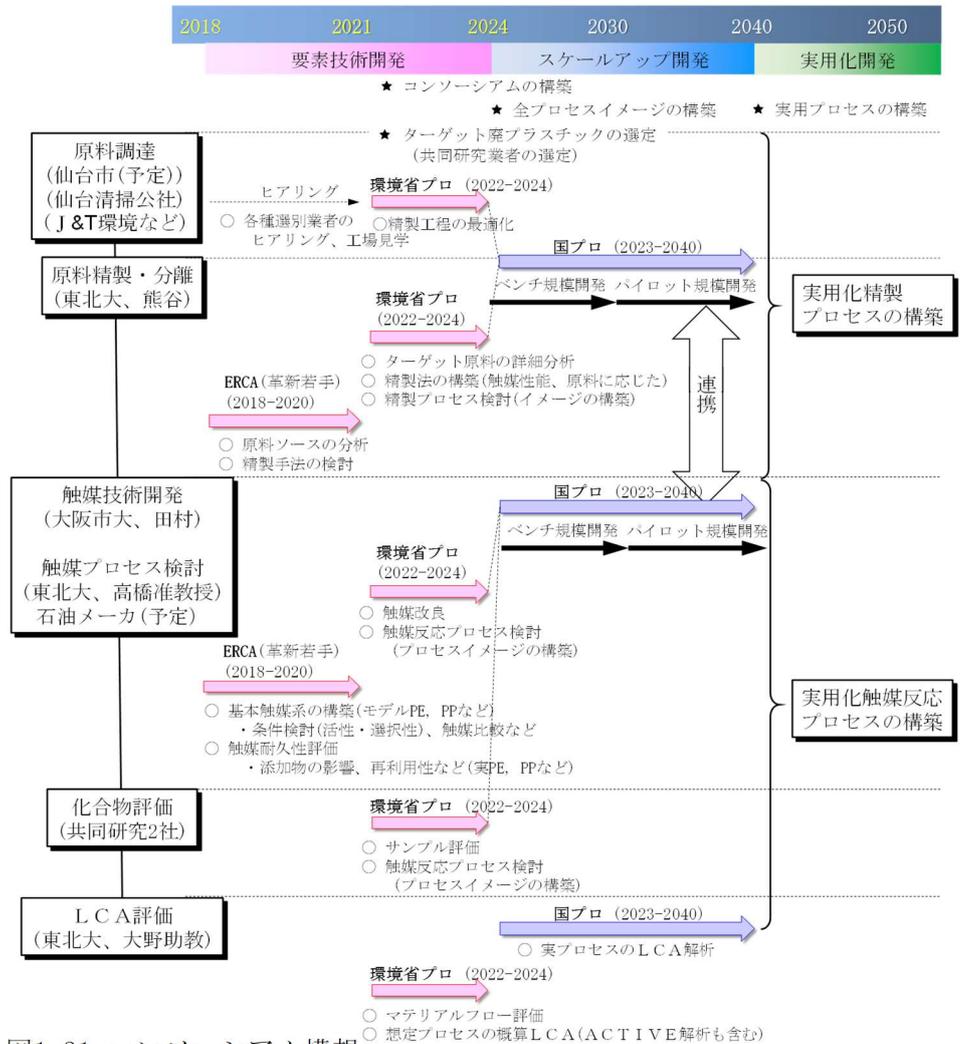


図1.21 コンソーシアム構想

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) Y. Nakaji, M. Tamura, S. Miyaoka, S. Kumagai, M. Tanji, Y. Nakagawa, T. Yoshioka, K. Tomishige Appl. Catal. B Environ. 285, 15, 119805 (2021) (IF=16.7)
Low-Temperature Catalytic Upgrading of Waste Polyolefinic Plastics into Liquid Fuels and Waxes

<その他誌上発表 (査読なし) >

【サブテーマ1】

- 1) 田村正純：コンバーテック、加工技術研究会、578, 49, 68-72 (2021)
「ポリオレフィン系プラスチックからの直接化学品合成」
- 2) 田村正純：プラスチックエージ、プラスチックエージ、7月号 (2021) (予定)
「ポリオレフィン系プラスチックの触媒変換による有用化学品合成」

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

- 1) M. Tamura, Y. Nakaji, S. Kumagai, Y. Nakagawa, T. Yoshioka, K. Tomishige: 10th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR-2019), Hungary, 2019
“Catalytic transformation of polyolefins to valuable chemicals over a heterogeneous Ru/CeO₂ catalyst”
- 2) Y. Nakaji, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, 10th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR-2019), Hungary, 2019
“Catalytic degradation of polyethylene to liquid fuels”
- 3) 中路洋輔、田村正純、中川善直、熊谷将吾、吉岡敏明、富重圭一：第8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22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, 2019
「固体Ru触媒によるポリエチレンの水素化分解」
- 4) 中路洋輔、田村正純、中川善直、富重圭一、第126回触媒討論会, 2020
「セリア担持ルテニウム触媒によるポリオレフィンの水素化分解」
- 5) 丹治聖史、熊谷将吾、田村正純、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明：令和2年度化学系学協会東北大会, 2020
「Removal of polymer additives from polyethylene by solvent extraction」
- 6) 丹治聖史、熊谷将吾、田村正純、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会, 2020
「ポリエチレンからの酸化防止剤および紫外線吸収剤の除去」
- 7) 熊谷将吾：第1回FSRJ講演会(研究進歩賞受賞講演), 2020
「熱分解ガスクロマトグラフィーを応用したプラスチックのフィードストックリサイクルに関する研究」
- 8) 熊谷将吾：高分子分析研究懇談会第401回例会(依頼講演), 2020
「プラスチックを取り巻く状況およびリサイクルにおける高分子分析の重要性」
- 9) Y. Nakaji, M. Tamura, Y. Nakagawa and K. Tomishige, Pacifichem2021, 2021(予定)
“Low-Temperature Hydrogenolysis of Polyolefins over Ru/CeO₂ Catalyst” (アブス

トラクト提出済み)

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

- 1) エコプロ2019 持続可能な社会の実現に向けて（主催：（一社）産業環境管理協会、日本経済新聞2019年12月5－7日、東京ビックサイト、来客数147,653人）にてポスター展示

(4) マスコミ等への公表・報道等>

【サブテーマ1】

- 1) プレスリリース「プラスチックの新たな変換法を確立！～低温でのポリオレフィン系プラスチックからの有用化学品合成に有効な固体触媒系の開発に成功～」大阪市大, 2020/12/15
<https://www.osaka-cu.ac.jp/ja/news/2020/201215>
- 2) 海外プレスリリース “Catalyst transforms plastic waste to valuable ingredients at low temperature”, 大阪市大, 2021/1/5
<https://www.osaka-cu.ac.jp/en/news/2020/catalyst-transforms-plastic-waste-to-valuable-ingredients-at-low-temperature>
- 3) メディア紹介「プラごみ分解 新触媒」化学工業日報, 2021/1/14
- 4) メディア紹介「ポリオレフィン低温条件で変換」化学工業日報, 2021/2/8
- 5) メディア紹介 “Catalyst transforms plastic waste to valuable ingredients at low temperature” Asia Research News, 2021/1/5
<https://www.asiaresearchnews.com/content/catalyst-transforms-plastic-waste-valuable-ingredients-low-temperature>
- 6) メディア紹介 “Catalyst transforms plastic waste to valuable ingredients at low temperature” AlphaGalileo, 2021/1/5
<https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/202946?returnurl=https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/202946>
- 7) 研究動画紹介 “Turning plastic waste into liquid fuel” South China Morning Post (facebook)
<https://www.facebook.com/scmp/videos/200047065224916/>
- 8) 研究動画紹介 “No time wasted! Japanese scientists use game-changing process for plastic waste recycling”, Ruptly(youtube)
<https://www.youtube.com/watch?v=F3odQQ-rPoE>

IV. 英文Abstract

Development of Solid Catalyst Process for Selective Synthesis of Valuable Chemicals from Waste Plastics

Principal Investigator: Masazumi TAMURA

Institution: Osaka City University, Osaka, 558-8585, JAPAN

Tel: +81-6-6605-3725 / Fax: +81-6-6605-3725

E-mail: mtamura@osaka-cu.ac.jp

Cooperated by: Tohoku University

[Abstract]

Key Words: Plastics, Polyethylene, Polypropylene, Waste plastics, Lubricating oil, liquid fuels, Solid catalyst, Ruthenium, Cerium oxide, Hydrogenolysis, Plastic up-recycling

A new chemical recycling system based on purification and separation of waste plastics and catalytic transformation of plastics to valuable chemicals with heterogeneous catalysts was investigated. As for the catalytic transformation, a new low-temperature catalytic upgrading of waste polyolefinic plastics to valuable chemicals such as liquid fuels and waxes was developed with a heterogeneous catalyst. Cerium oxide-supported Ru (Ru/CeO₂) acted as an effective and reusable heterogeneous catalyst, showing much higher activity than other metal-supported catalysts in hydrogenolysis of low-density polyethylene, and the catalyst worked even under mild reaction conditions such as the low temperature of 473 K and low H₂ pressure of 2 MPa, providing liquid fuel (C₅-C₂₁) and wax (C₂₂-C₄₅) in 77 % and 15 % yields (total 92 % yield), respectively. The highest yield of lubricating oils reached 67% by controlling the reaction conditions. This catalyst was applicable to hydrogenolysis of various low-density polyethylenes, high-density polyethylene, polypropylene to provide the valuable chemicals (liquid fuel + wax) in high yields (83-90 %). Furthermore, a commercial plastic bag and waste polyethylenes could be transformed into valuable chemicals in high yields (91 % and 88 % yields). As for the purification and separation, a new analysis method of waste plastics with high material balance was constructed by the combination of combustion method, acid solution pretreatment and ICP-MS analysis. Impurities and plastic types could be estimated by TD-GC/MS and Pyrolysis-GC/MS methods. Moreover, antioxidants included in model waste plastics as impurities could be removed by an extraction method selecting suitable solvents, and under the investigation, a prediction method of suitable solvents for the extraction of impurity chemicals was also developed based on the solubility parameter. Based on the above outcomes and the field works to consult with companies dealing with plastic wastes, a new consortium concept for this chemical recycling was proposed.