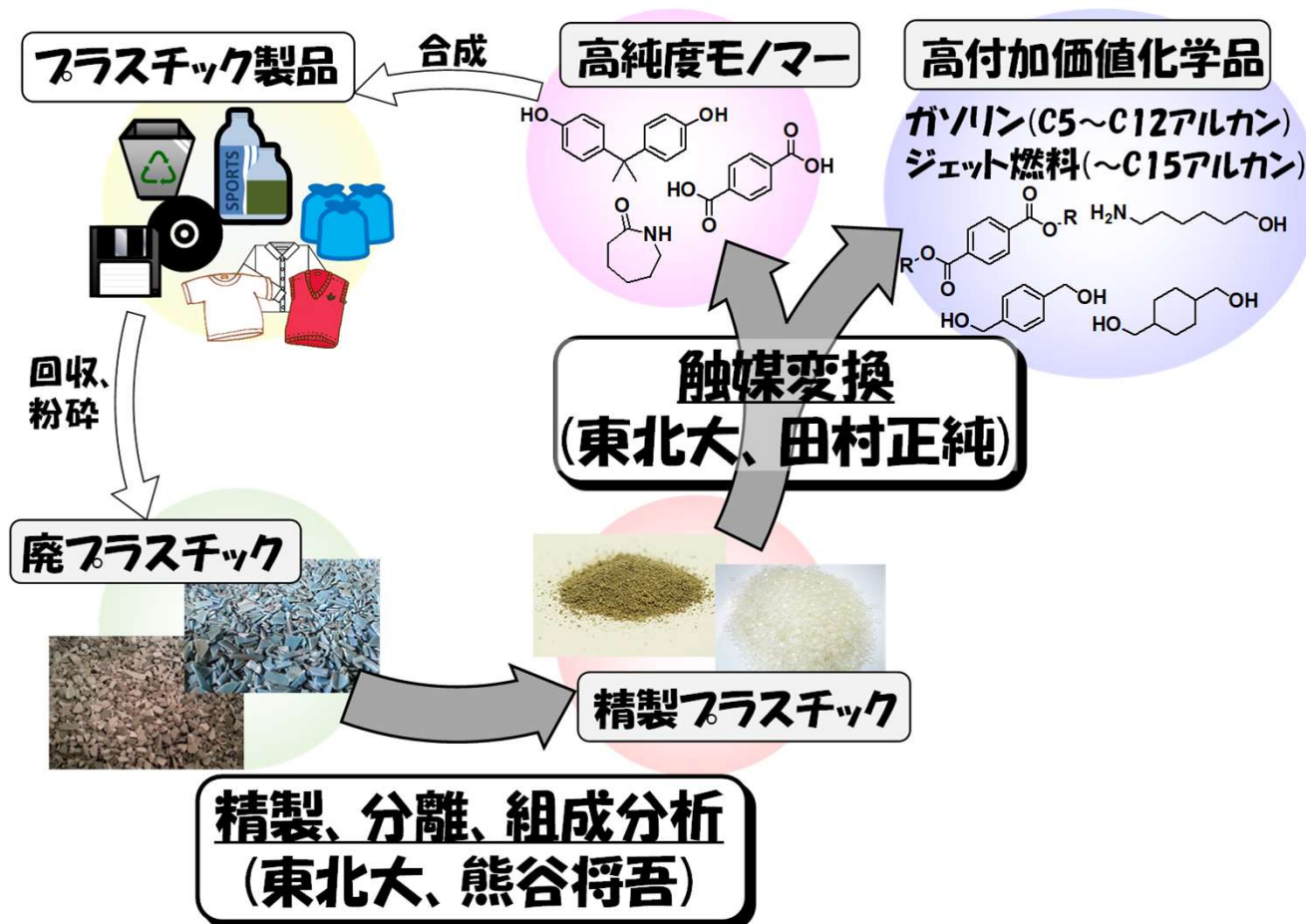


課題番号3RF-1803

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

研究代表者:(大阪市立大学、人工光合成研究センター) 田村正純

共同研究者:(東北大、環境科学研究科) 熊谷将吾

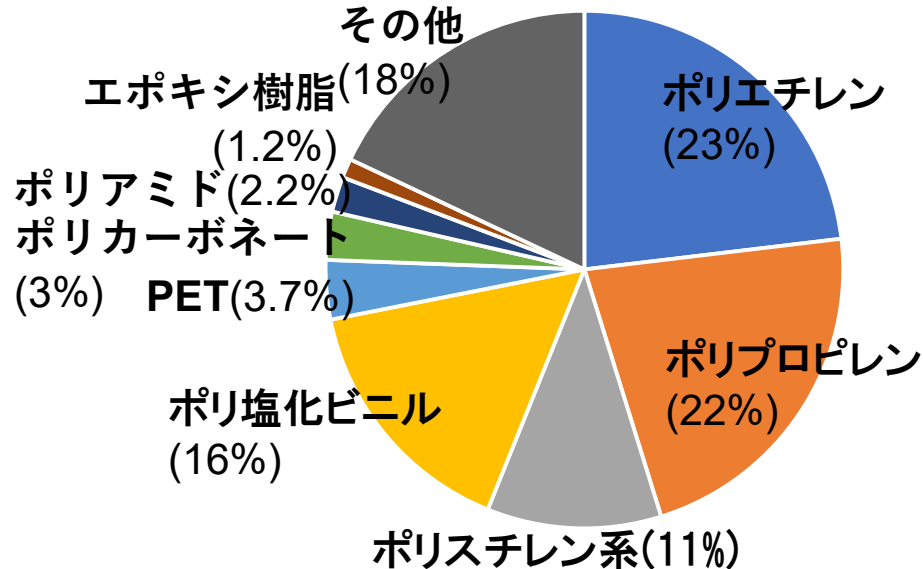


1. はじめに~研究背景~

(参考) (一社)プラスチック循環利用協会、プラスチックリサイクルの基礎知識 2019

既存のプラスチックの種類

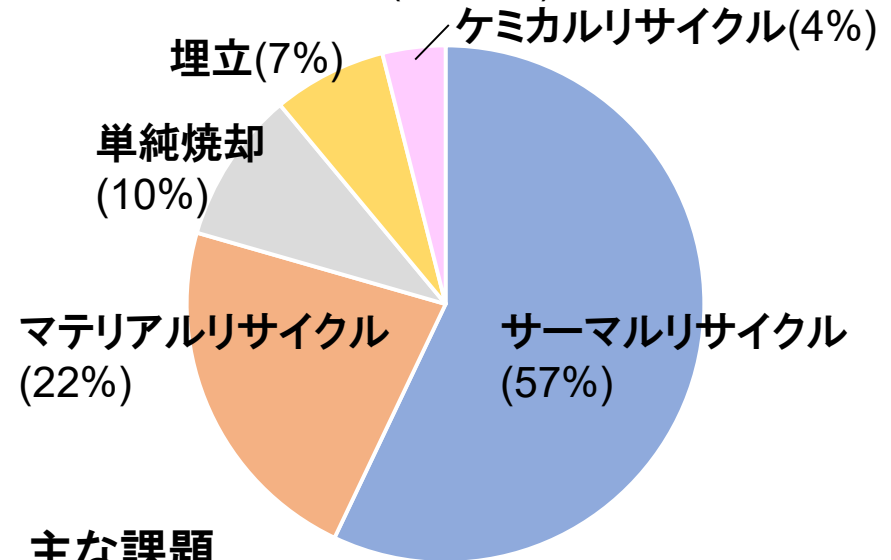
総生産量 1067万トン(2018年)



・ポリオレフィン系プラスチックが全体の約55%を占める・・・再利用によるインパクト大

既存の廃プラスチックのリサイクル

総廃プラ 903万トン(2017年)



主な課題

- カスケード利用による素材価値の低下
- 資源循環性・資源効率が低い

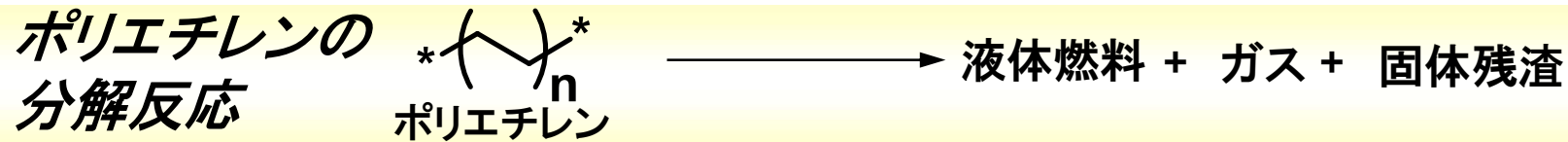
プラスチックリサイクルに求められること

持続可能な開発目標(SDGs)、
欧州サーキュラーエコノミー

- ✓ CO₂排出・天然資源・エネルギー消費抑制
 - 温和かつ効率的な条件
 - ✓ 高付加価値製品への転換
 - 素材価値の高いモノ
 - 社会的需要の高いモノ
- ⇒ 資源循環性・資源効率向上

効果的なケミカルリサイクルを可能にする新規プロセス開発に期待

2. 研究開発目的~先行例(2019年時点)と本研究~



触媒	雰囲気	添加剤	T /°C	t /h	収率(%)			文献	
					液体燃料 脂肪族	ガス 芳香族 (C1-C4)	固体		
無	Air	-	400-600	-	51-91	2-8	4-31	0-20	ECM 115, 308, 2016
無	H ₂ 4 MPa	H ₂ O	450	<1	62	~2	(36 bar)	0	J. Appl. Polym. Sci. 25, 747, 1980
Zeolite	N ₂	-	290-430	Flow	20-54	1-5	22-62	0-9	Appl. Catal. A 169, 331, 1998
H-Ga-silicate	He	-	400+525	Flow	2	68	30	<1	Ind. Eng. Chem. Res. 40, 1076, 2001
Zr錯体/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	H ₂ 1atm	-	150	5	45		55	0	Angew. Chem. Int. Ed. 37, 806, 1998
Ir錯体+Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	Ar	Hexane t-Butylethylene	150	72	98		n.d.	2	Science Adv. 2, e1501591, 2016

問題点

- ・非錯体触媒系：高温(通常 ≥ 400 °C)が必要。
- ・錯体系触媒：触媒の耐久性、分離・再利用の問題あり。添加剤も必要。
- ・ガス生成、異性化、芳香族化合物生成により、低選択率。

再利用容易な固体触媒のみでの低温変換技術は未開発。

本研究

高選択的かつ温和な条件下での変換を可能にする
新規固体触媒プロセスの構築

3. 研究開発目標~研究概要と目標~

研究プロセス

①精製、分離
(熊谷、東北大)

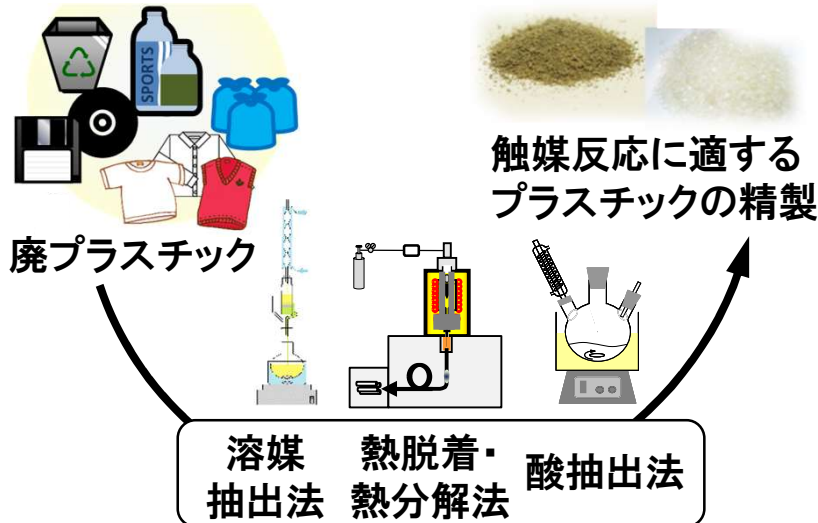
②触媒変換
(田村、大阪市大)

廃プラスチック

精製プラスチック

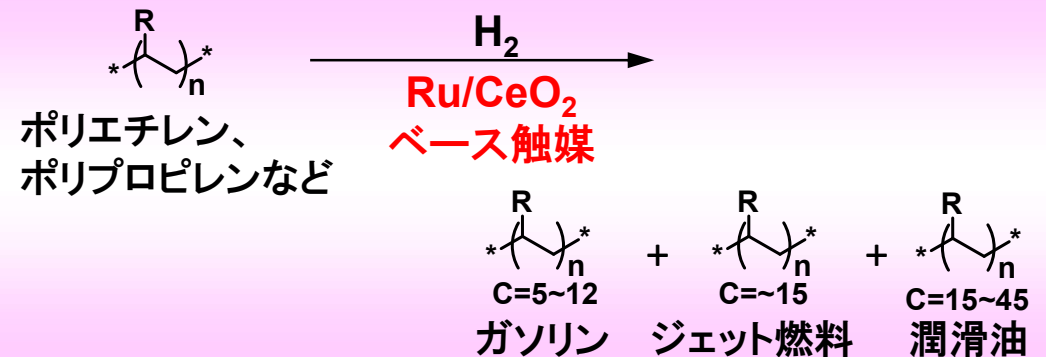
有用化成品

①精製、分離、分析手法の確立 ②高機能固体触媒系の確立



触媒反応に影響を及ぼす添加剤の分離
有機系)可塑剤、難燃剤、安定剤、滑剤等
無機系)難燃剤、充填剤等

ポリオレフィンの選択的水素化分解



検討項目

- ・主金属の種類、担持量 ・担体の種類 ・触媒調製条件
- ・反応条件検討(反応温度、水素圧、反応時間など)
- ・触媒耐久性評価(再利用性、被毒物質評価)
- ・生成物解析 ・触媒解析、活性点構造の解明
- ・実廃プラスチックでの検討 など

開発目標

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と分離・精製技術開発により、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

4. 研究開発内容~研究計画とスケジュール~

開発目標

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と分離・精製技術開発により、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

全体の研究計画

	H30年度	R元年度	R2年度
新規固体触媒開発 (田村正純、大阪市大、 研究代表者)	触媒の調製法、組成、反応条件 の最適化など (モデル基質での反応)		
		● 実廃プラスチックでの反応検討、触媒の改良 ● モデル不純物、組成の影響検討	
		● 触媒解析(XRD, TEM, SEM, TPR, BET, XPS, XAFSなど)	
精製、分離、分析 技術の開発 (熊谷将吾、東北大、 研究分担者)	廃プラスチックの組成、 不純物の分析		
		● 廃プラスチックの精製、分離手法の確立 (触媒性能に合わせて精製方法を検討する)	

4-1. フィールドワーク: 施設見学および意見交換会(田村+熊谷) ⁶

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)の見学
- 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



提供いただいたPE・PP混合品
(新港リサイクル)

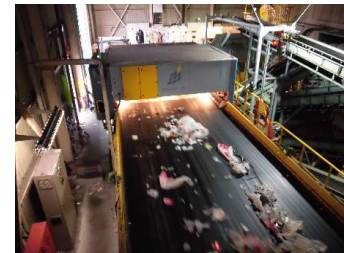
プラスチック変換技術に関する調査

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
- 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

⇒ 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フィードの課題



容器包装プラの光学選別
(新港リサイクル)

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

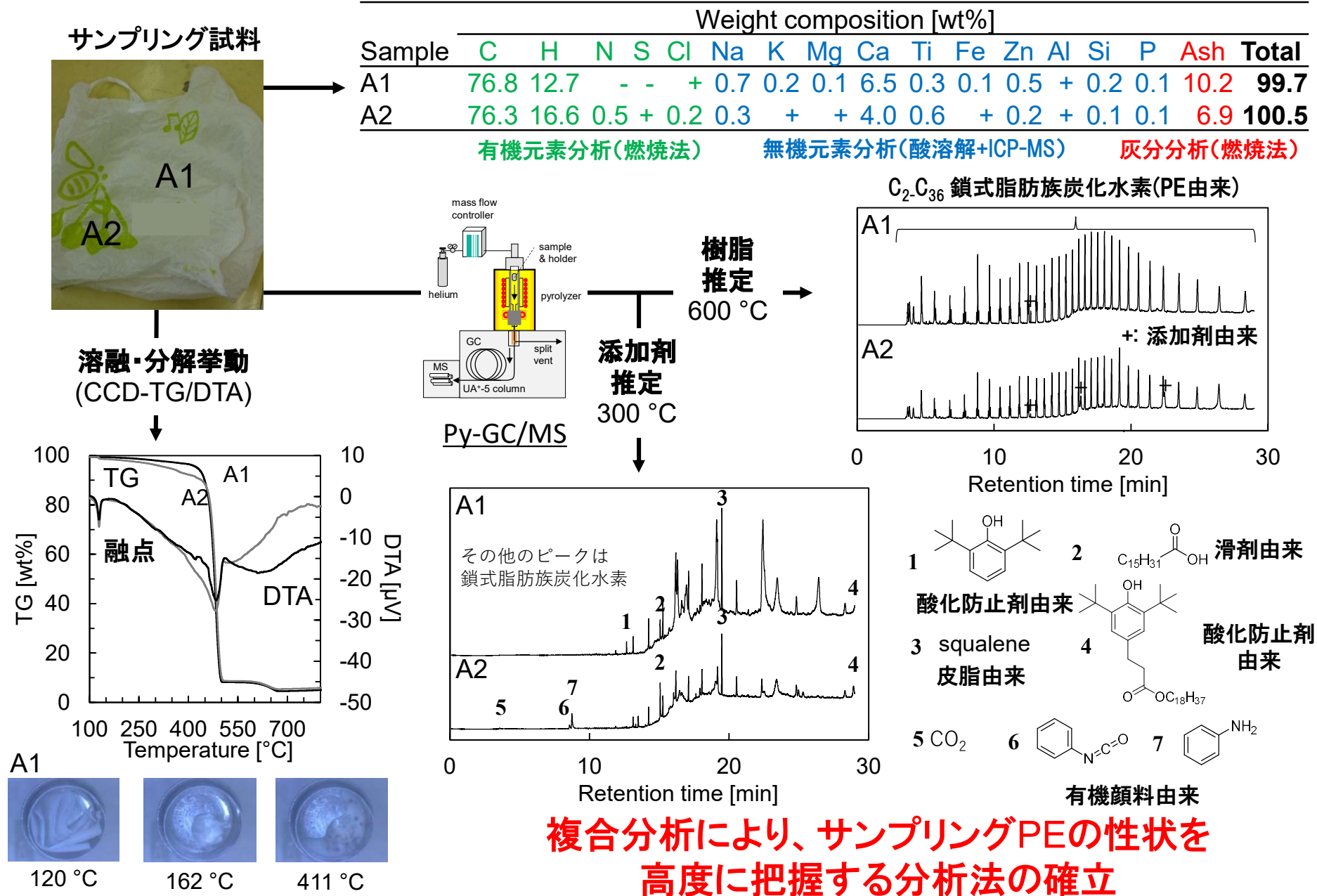
- 家電および小型家電の解体・破碎・物理選別工程の見学
- 物理選別後のプラスチック性状および量、これらの現在のリサイクル状況について意見交換

- 廃プラスチックサンプルの入手
- 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の把握
- 地域循環共生圏の形成を視野に入れた宮城近隣地域のリサイクル状況の把握
- 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



廃プラスチックサンプル

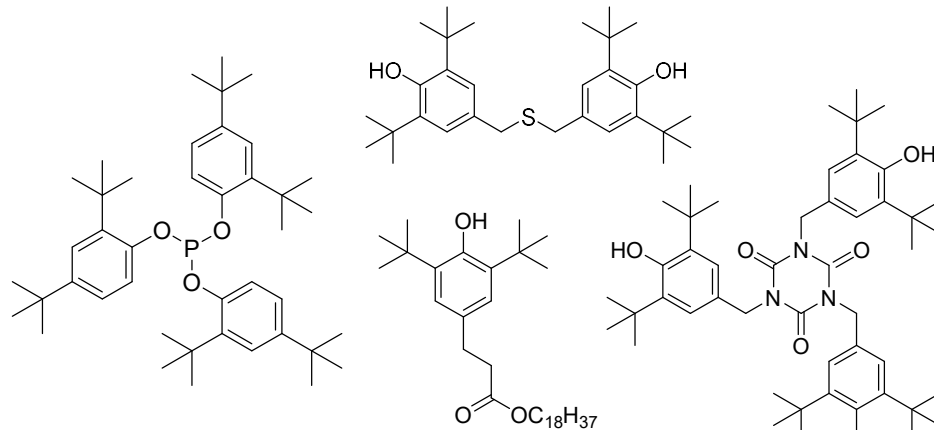
4-2. プラスチック試料の組成・性状分析法の確立



触媒への影響が懸念される添加剤・不純物の選定

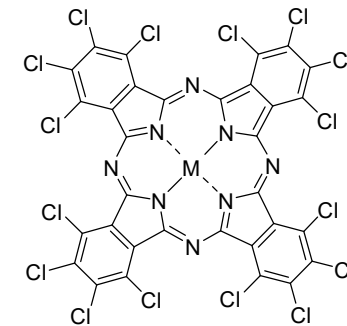
対象とするPE・PP混合プラに含まれることが予想される添加剤および不純物の例

➤ 酸化防止剤(N, S, Pを含む)



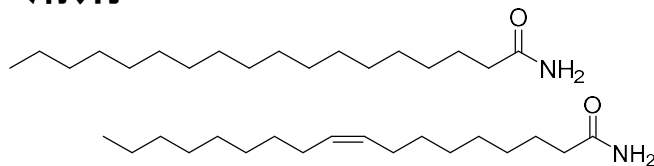
代表的な酸化防止剤の例

➤ 有機顔料



フタロシアニン系有機顔料の骨格
(ハロゲン置換数・配位金属種は種々存在)

➤ 滑剤



脂肪酸アミド系滑剤の例

➤ 無機添加剤

充填剤



残留重合触媒



➤ 塩分(汚れ)

NaCl

**添加剤、不純物の基本構造の解明
⇒触媒反応検討でのモデル添加剤の提案**

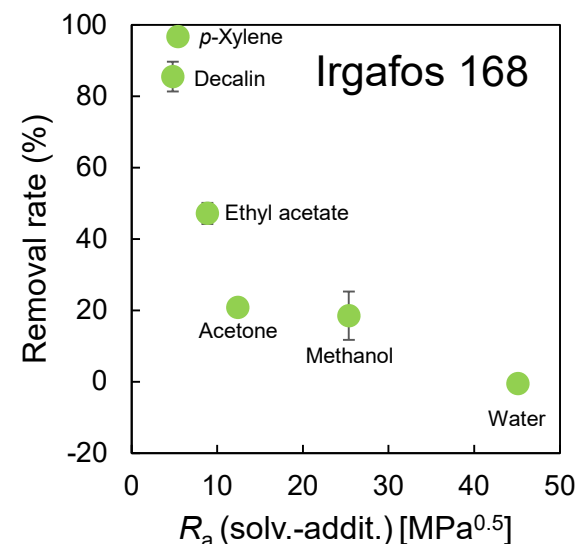
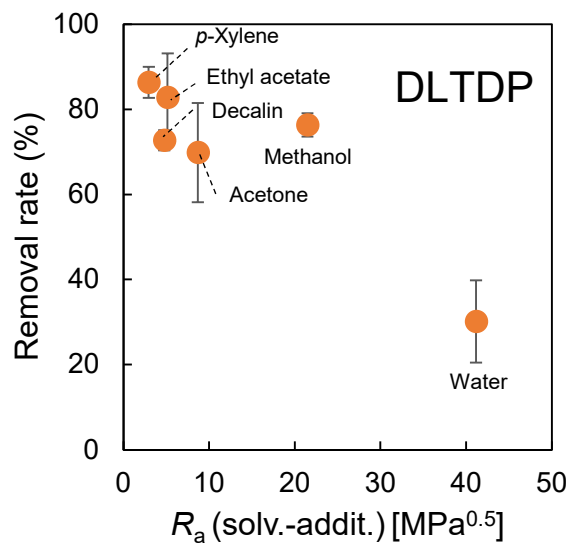
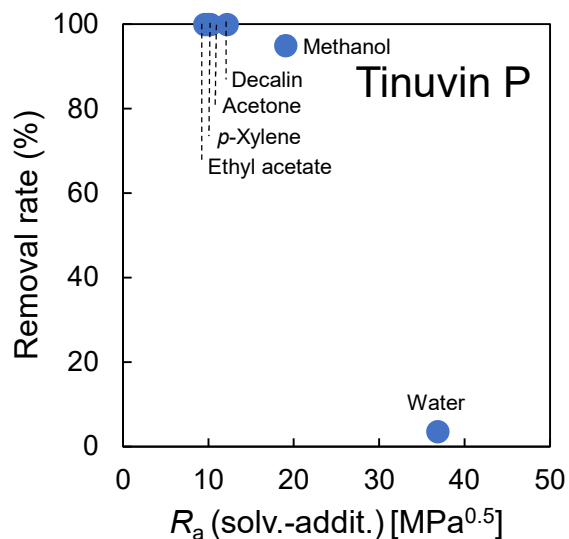
モデルプラスチックの調製および溶媒抽出法による除去

触媒反応への影響が懸念されるP, S, N, Na, Ca, Tiを含むモデル添加剤を選択
例)各元素が0.3 wt%となる配合例

LDPE ($M_w = \sim 50,000$) 42.6 g	Tinuvin P(N) 0.8 g		混練 180 °C 2 min	モデルプラ 50 g
Irgafos 168(P) 3.1 g	CaCO ₃ (Ca) 0.4 g			
DLTDP(S) 2.4 g	NaCl(Na) 0.4 g			
	TiO ₂ (Ti) 0.3 g			

添加剤の種類および量が既知のモデルプラスチックを調製

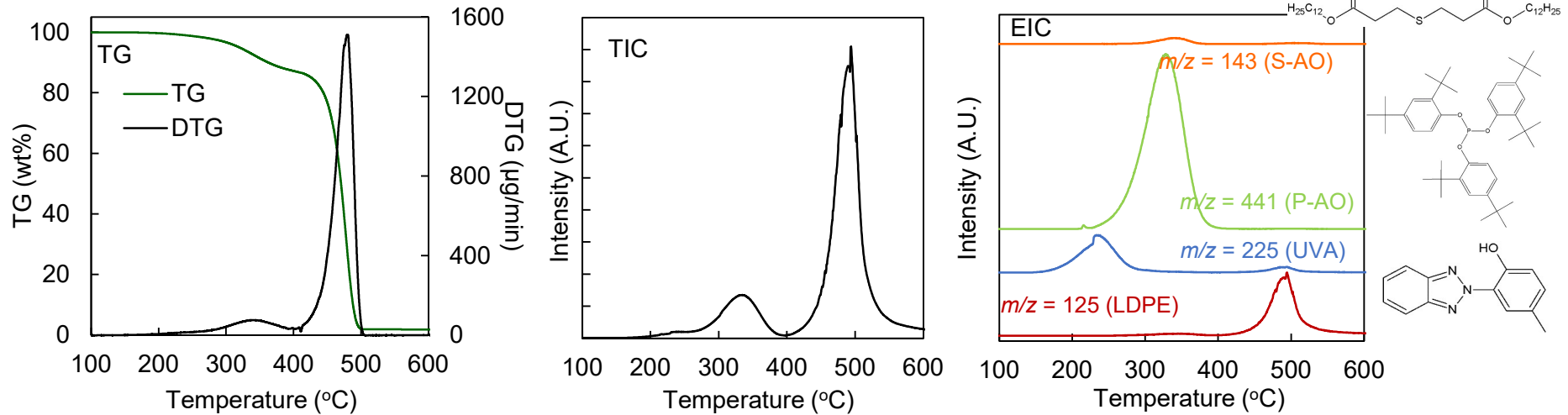
溶媒抽出試験(モデルPE (対象元素0.3 wt%) 0.25 g, 溶媒 30 mL, 30 °C, 30 min)



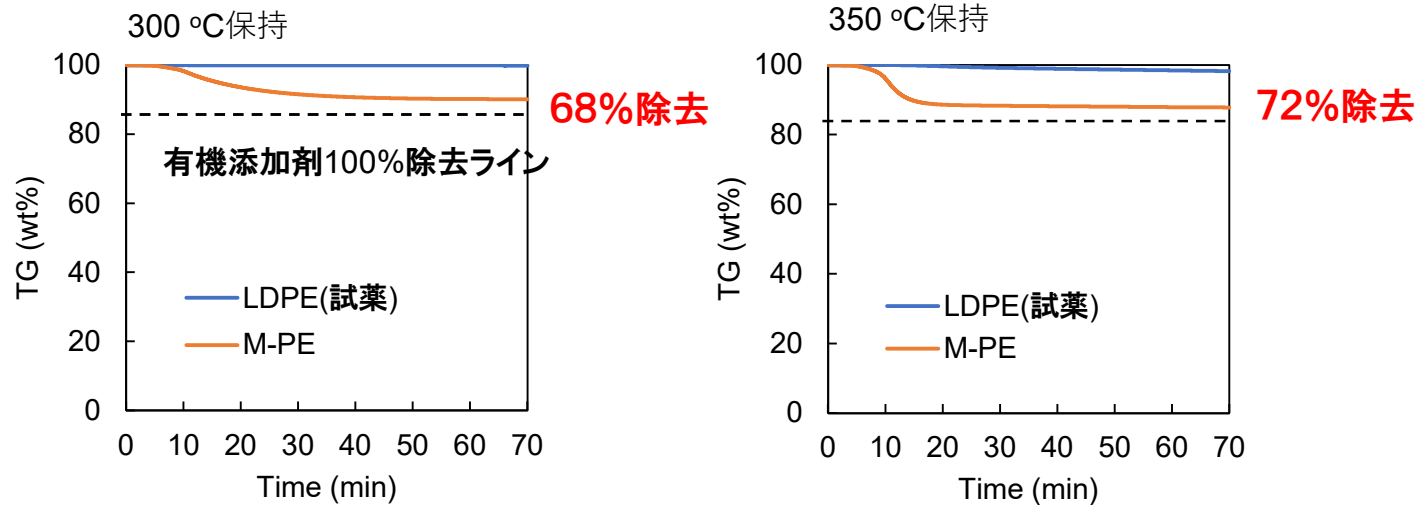
各種溶媒による添加剤抽出除去率およびHSP距離(R_a)との関係を整理

熱脱着法による添加剤の揮発除去

モデルプラスチックからの熱脱着挙動のモニタリング

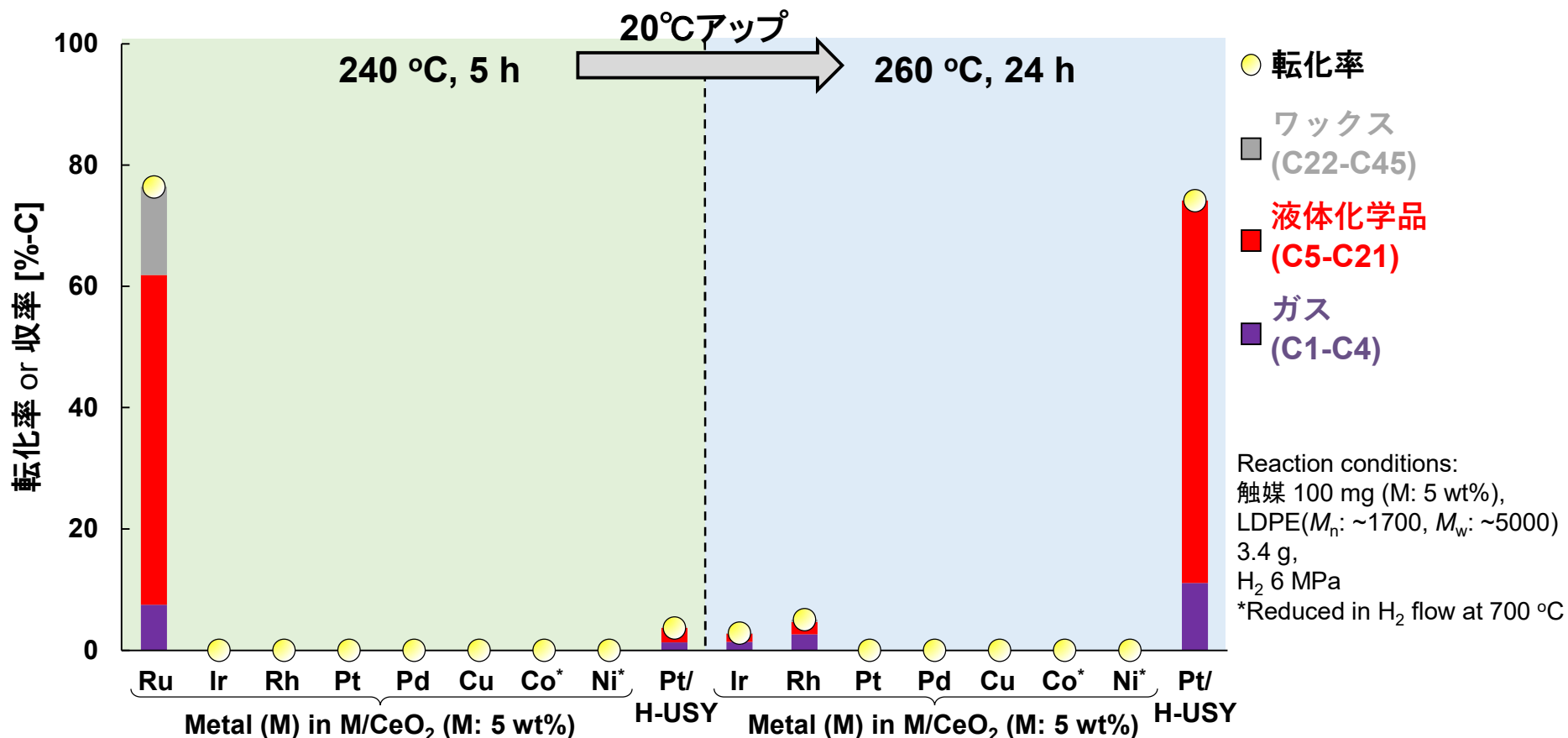
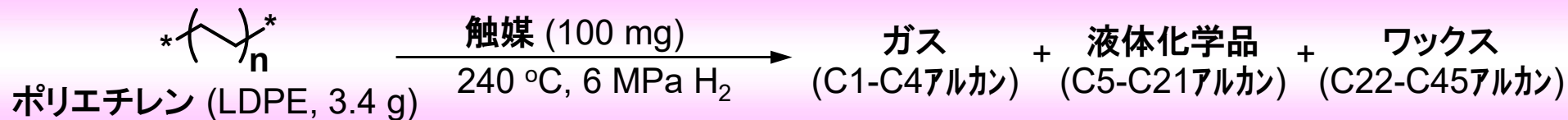


300および350 °Cにおける熱脱着による揮発除去



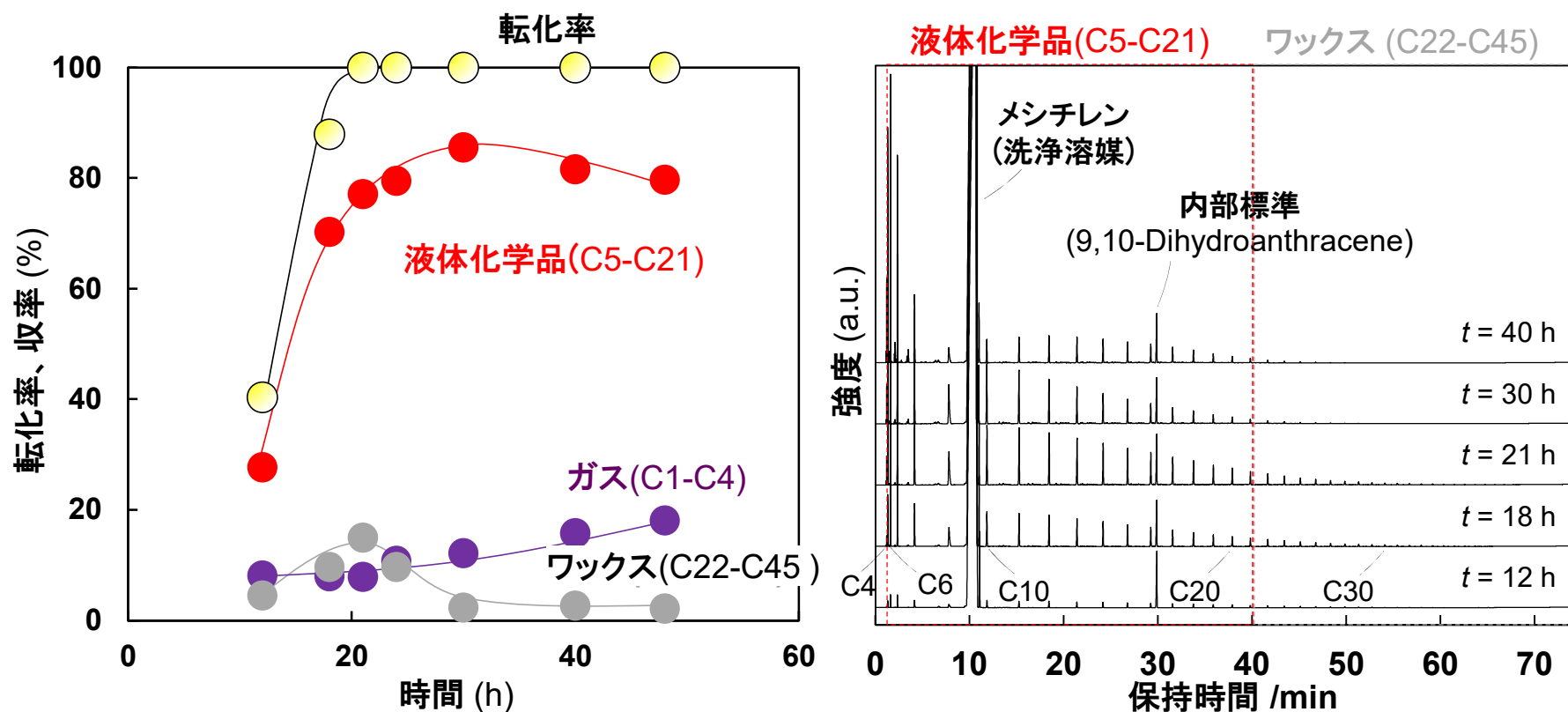
プラスチックの熱分解を抑制しつつ有機添加剤を熱脱着により除去

4-3. 触媒比較



○ 240 °CでRu/CeO₂は高活性、高い液体化学品収率
 ○ 260 °CでもIr、Rhは低活性。Pt/H-USYは80%程度の転化率。
 Ruは他の金属種に比べけた違いに高活性

経時変化(200°C, H₂ 2 MPa)



Reaction conditions: Ru/CeO₂, 500 mg(Ru: 5 wt%); LDPE(M_n: ~1700, M_w: ~5000), 3.4 g; H₂, 2 MPa(at 200°C); 200°C.

○ 反応時間とともに生成物の炭素鎖長が減少。

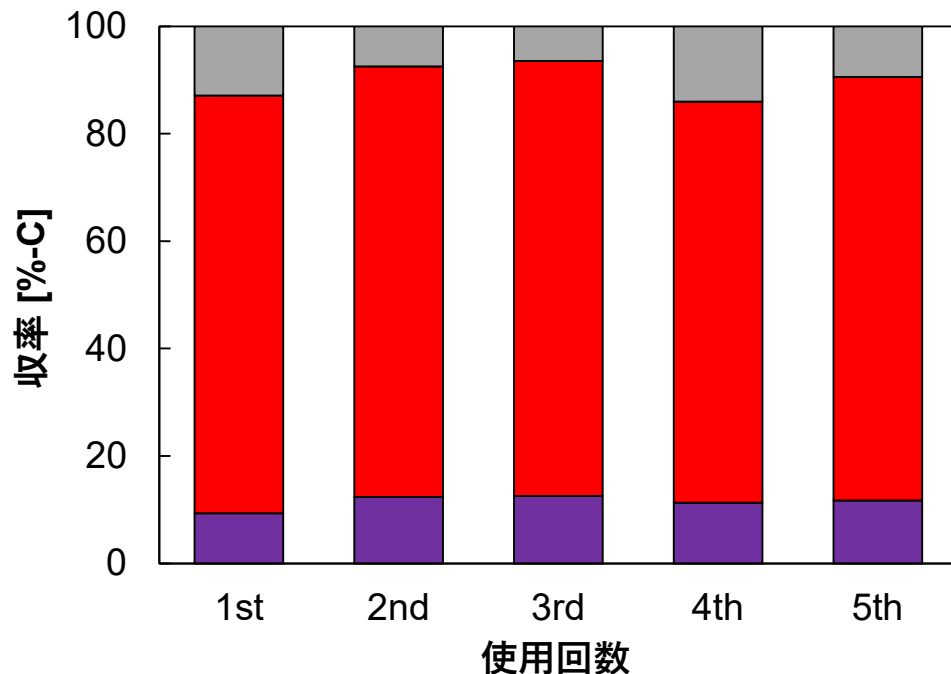
ワックス(C22-C45) → 液体化学品(C5-C21) → ガス(C1-C4)

○ 473 K, 21 hで最高液体化学品(液体化学品(77%) +ワックス(15%))収率92 %-C

○ ガス成分を10 %-C以下に抑制

Ru/CeO₂は高選択的に有用化学品を与える

活性試験 → メシチレンで生成物を回収 → 遠心分離で触媒を分離 → *n*-ヘキサンで洗浄
 → 空気下で乾燥 → 活性試験(回収ロス分約15%を未使用の触媒で補填)



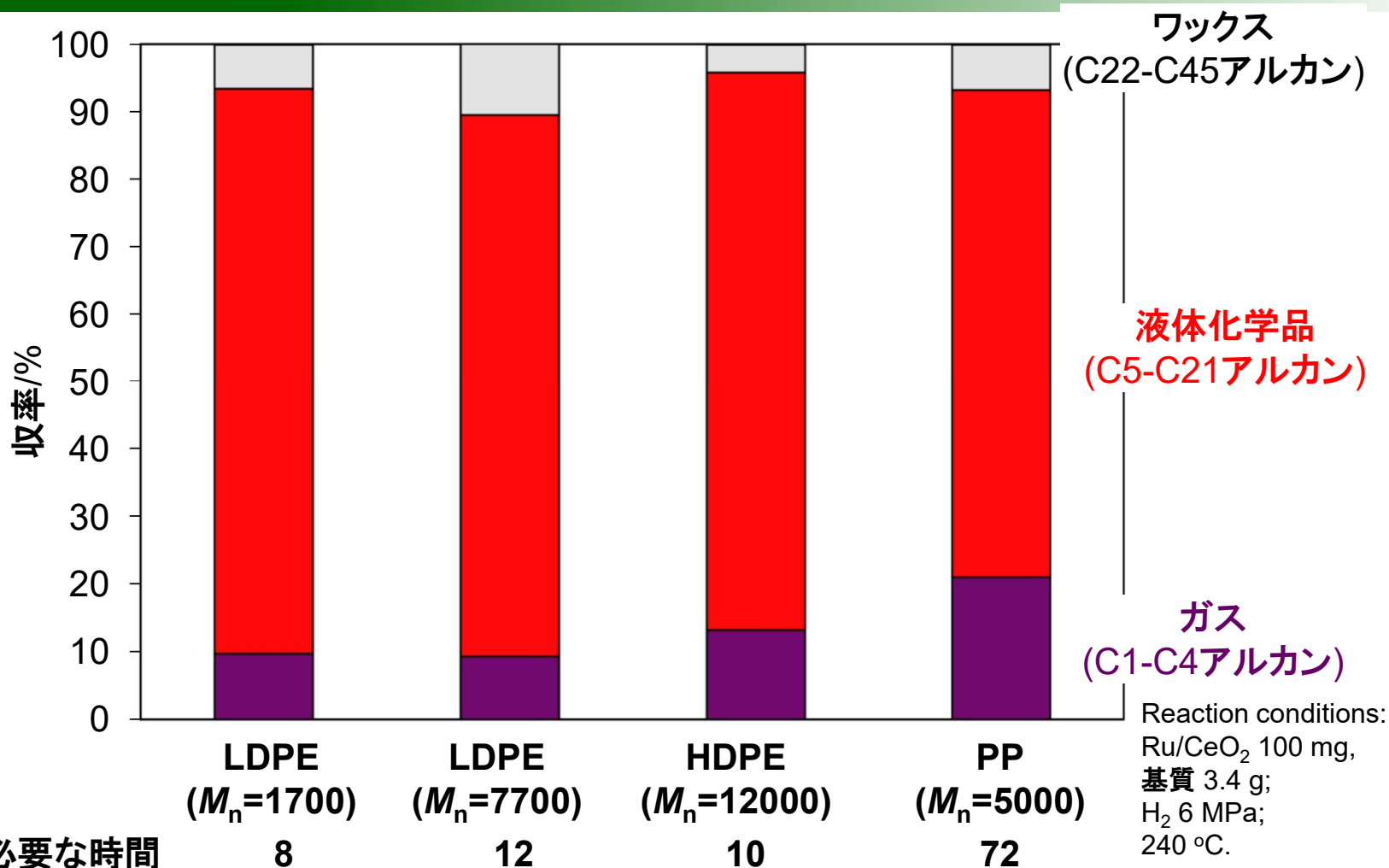
■ BET比表面積
 → 変化せず
 (81 m²/g → 83 m²/g)

■ XRD
 → Ruは高分散に担持されたまま
 (Ru particle size < 1.5 nm)

■ XAFS
 → Ru-Ru結合の配位数,
 結合距離に変化なし
 (配位数5、結合距離0.26 nm)

Reaction conditions:
 catalyst (Ru: 5 wt%), 100 mg; LDPE(*M_n*: ~1700, *M_w*: ~4000, CH₃/1000C: 43), 3.4 g;
 H₂, 6 MPa(at 240 °C); 240 °C; 8 h.

- 反応結果に大きな変化は見られず、触媒の失活も見られない。
 - 反応前後でRu/CeO₂の構造に変化なし。
- ⇒ Ru/CeO₂は耐久性が高く、再利用可能

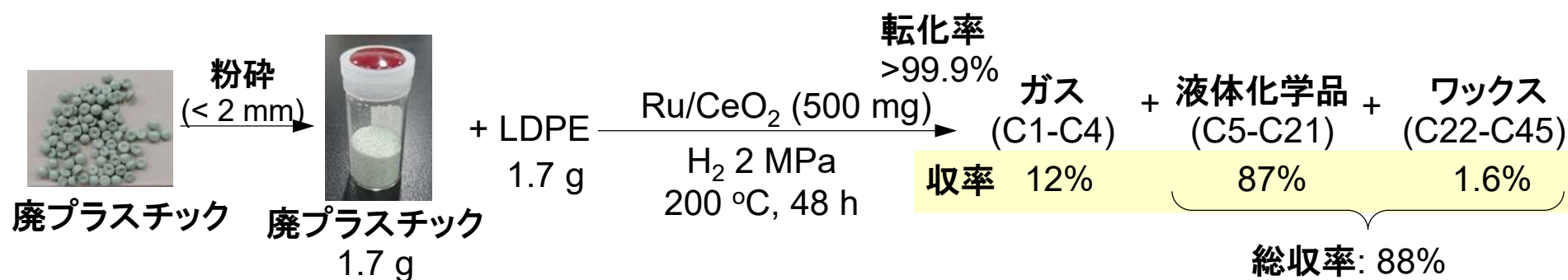
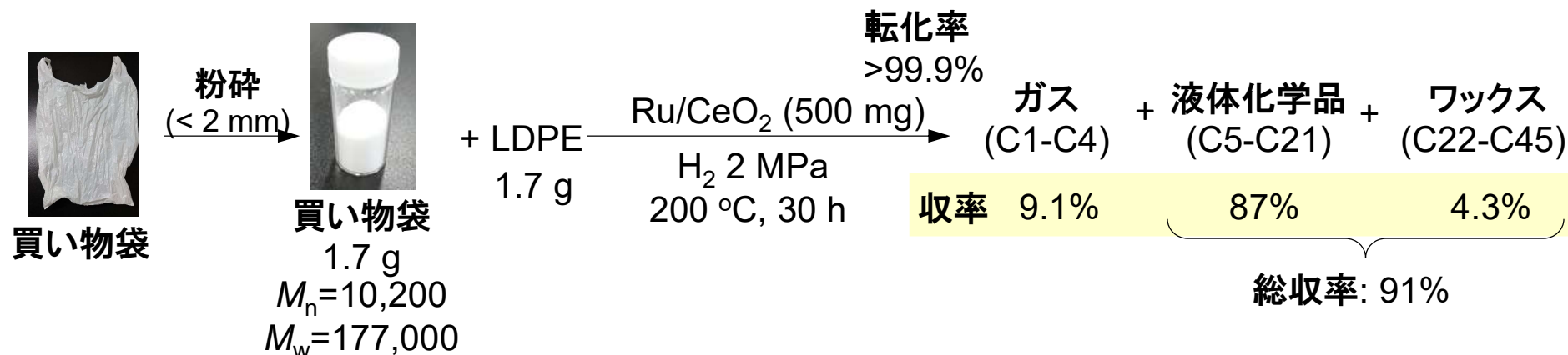


100%転化に必要な時間

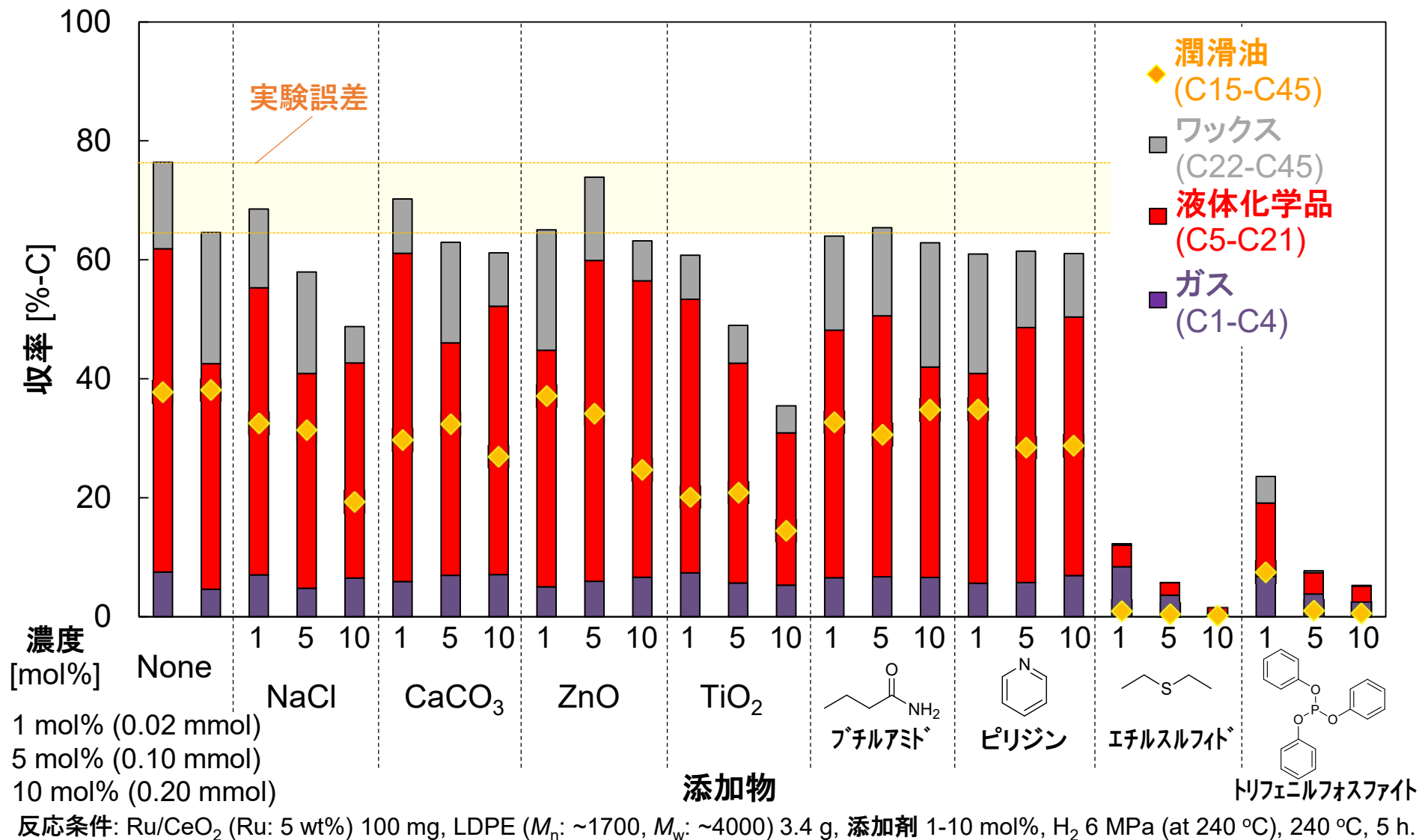
PEの分子量の活性、選択性への影響はほとんどない。
 PEの密度の活性、選択性への影響は大きくない。
 PPの反応性はPEに比べて低い。

様々なポリオレフィンに適用可能な触媒系

市販及び実廃プラスチックの反応まとめ



市販のゴミ袋や廃プラスチックにも適用可能



Ca, Zn, N化合物(アミド, ピリジン)は影響小
Na, Ti, S, P化合物(スルフィド, ホスファイト)は被毒物

5-1. 研究目標に対する成果の概要

開発目標

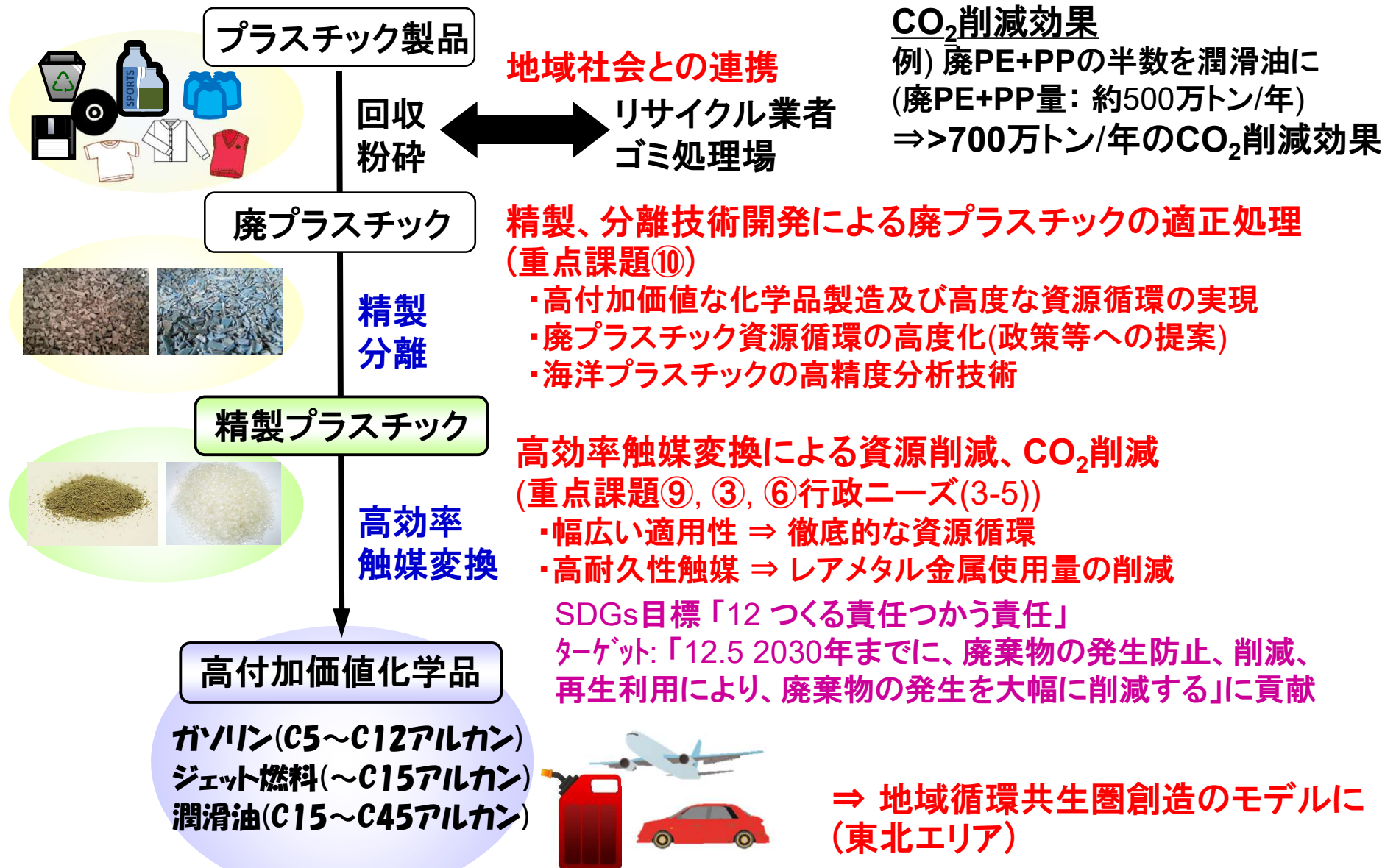
ポリオレフィンからの有用化学品合成に有効な固体触媒と分離・精製技術開発により、廃プラスチックのケミカルリサイクルの可能性を明らかにする。
有用化学品収率90%以上、潤滑油収率50%以上を目指す。

全体の研究計画

	H30年度	R元年度	R2年度
新規固体触媒開発 (田村正純、大阪市大、研究代表者)	触媒の調製法、組成、反応条件の最適化など (モデル基質での反応)	Ru/CeO ₂ 触媒の開発に成功 低温(473 K)、低圧(2 MPa)条件での反応が可能 実廃プラへの展開の可能性を確認 触媒改良により、高活性Ru/ZrO ₂ 触媒を開発 有用化学品収率92%、潤滑油最高収率67%を達成	
		実廃プラスチックでの反応検討、触媒の改良 ● モデル不純物、組成の影響検討 ● 触媒解析(XRD, TEM, SEM, TPR, BET, XPS, XAFSなど)	Na, Ti, S, Pは被毒性 特に、有機S, P化合物 触媒構造を解明 Ru粒子サイズと活性、選択性の関係解明
精製、分離、分析技術の開発 (熊谷将吾、東北大、研究分担者)	廃プラスチックの組成、不純物の分析	分析手法確立～忌避成分除去まで: 包括的に検討	
	廃プラスチックの精製、分離手法の確立 (触媒性能に合わせて精製方法を検討する)	対象廃プラ選定および添加剤処理指針構築に資する 基盤的成果獲得	

開発目標を達成。さらに、触媒改良、新規分析・精製技術開発で大きな進展。

5-2. 環境政策等への貢献



ケミカルリサイクルによる循環型社会、低炭素社会の実現

5-3. 研究目標の達成状況

テーマ 全体目標	設定目標	達成状況
<p>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</p>	<p>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。</p>	<p>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。</p> <p>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%で得ることに成功した。</p> <p>高いマテリアルバランスが得られる化学組成分析法、及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、溶媒選定や抽出率予想ができる可能性を見出した。</p> <p>達成度100%以上</p>

6. 研究成果の発表状況(学術的意義、技術的意義)

知的財産権 1件

- 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

特許技術紹介 1件

- 1) 東北大学シーズ紹介「ポリオレフィン系プラスチック水素化分解用固体触媒」
東北テクノアーチ <https://www.t-technoarch.co.jp/system/download.php>

論文発表 1件

- 1) “Low-Temperature Catalytic Upgrading of Waste Polyolefinic Plastics into Liquid Fuels and Waxes”
Y. Nakaji, **M. Tamura***, S. Miyaoka, **S. Kumagai**, M. Tanji, Y. Nakagawa, T. Yoshioka, K. Tomishige*
Appl. Catal. B Environ. 285 (2021) 119805. (IF=16.68), **Listed as the most downloaded articles (2021/4/27).**

学会発表(口頭発表) 9件(予定を含む)

- 1) “Catalytic transformation of polyolefins to valuable chemicals over a heterogeneous Ru/CeO₂ catalyst”
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
- 2) “Catalytic degradation of polyethylene to liquid fuels”
Y. Nakaji, **M. Tamura**, Y. Nakagawa and K. Tomishige
10th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR-2019), Hungary, 2019
- 3) 「固体Ru触媒によるポリエチレンの水素化分解」
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
- 4) 「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」
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
- 5) 「Removal of polymer additives from polyethylene by solvent extraction」
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
- 6) 「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」
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
- 7) 「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」
熊谷将吾：第1回FSRJ講演会(研究進歩賞受賞講演), 2020
- 8) 「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」
熊谷将吾：高分子分析研究懇談会第401回例会(依頼講演), 2020
- 9) “Low-Temperature Hydrogenolysis of Polyolefins over Ru/CeO₂ Catalyst”
Y. Nakaji, **M. Tamura**, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Pacificchem2021, 2021(予定)

6. 研究成果の発表(学術的意義、技術的意義)

プレス、メディア関連

- 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
- 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
- 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
- 6) メディア紹介“Catalyst transforms plastic waste to valuable ingredients at low temperature” AlphaGalileo, 2021/1/5
- 7) 研究動画紹介“Turning plastic waste into liquid fuel” South China Morning Post(facebook)
- 8) 研究動画紹介“No time wasted! Japanese scientists use game-changing process for plastic waste recycling”, Ruptly(youtube)

受賞

- 1) Y. Nakaji, Excellent Research Award for oral presentation “Catalytic degradation of polyethylene to liquid fuels”, ISFR-2019, 2019.
- 2) 丹治聖史, 優秀ポスター賞, “Removal of polymer additives from polyethylene by solvent extraction”, 令和2年度 化学系学協会東北大会
- 3) 熊谷将吾, 令和元年度FSRJ 研究進歩賞, 「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」

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2020年12月15日
大阪市立大学
東北大学

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

【新しい固体触媒技術の仕組み】

大阪市大 東北大 低低温条件で高効率に プラごみ分解 新触媒

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年1月14日
化学工業日報

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年2月8日
化学工業日報

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年1月5日
Asia Research News

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年1月5日
AlphaGalileo

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年1月5日
South China Morning Post

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先: 文部科学記者会、科学記者会)

2021年1月5日
Ruptly