

2022年10月27日(木)

C会場

プラスチックリサイクル

[1C01-1C05] プラスチックリサイクル（1）

座長:石原 篤(三重大学)

09:30 ~ 10:45 C会場 (12B会議室)

[1C01] 熱分解廃棄ガス中のフェノール改質のための触媒へのアルカリ土類金属添加

○大島 一真<sup>1</sup>、柳田 晃秀<sup>2</sup>、田代 啓悟<sup>2</sup>、岸田 昌浩<sup>1</sup>、里川 重夫<sup>2</sup> (1. 九州大学、2. 成蹊大学)

09:30 ~ 09:45

[1C02] ゼオライト触媒を用いたプラスチック熱分解ガスの変換

○坂本 聖空<sup>1</sup>、田代 啓悟<sup>1</sup>、大島 一真<sup>2</sup>、岸田 昌浩<sup>2</sup>、里川 重夫<sup>1</sup> (1. 成蹊大学、2. 九州大学)

09:45 ~ 10:00

[1C03] PVC共存下における PET熱分解によるテレフタル酸誘導体の回収

○吉田 曉弘<sup>1</sup>、本宮 拓実<sup>1</sup>、熊谷 将吾<sup>2</sup>、中塚 康夫<sup>3</sup>、高澤 隆一<sup>4</sup>、豊岡 義行<sup>4</sup>、吉岡 敏明<sup>2</sup> (1. 弘前大学、2. 東北大学、3. ENEOS株式会社、4. 石油エネルギー技術センター)

10:00 ~ 10:15

[1C04] 減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響

熊谷 将吾<sup>1</sup>、久須美 諒<sup>1</sup>、博吉汗 斯琴高娃<sup>1</sup>、齋藤 優子<sup>1</sup>、亀田 知人<sup>1</sup>、吉田 曉弘<sup>2</sup>、中塚 康夫<sup>3</sup>、高澤 隆一<sup>4</sup>、豊岡 義行<sup>4</sup>、○吉岡 敏明<sup>1</sup> (1. 東北大学、2. 弘前大学、3. ENEOS、4. 石油エネルギー技術センター)

10:15 ~ 10:30

[1C05] 減圧残油と混合プラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

○高澤 隆一<sup>1</sup>、豊岡 義行<sup>1</sup>、吉岡 敏明<sup>2</sup>、熊谷 将吾<sup>2</sup>、吉田 曉弘<sup>3</sup>、中塚 康夫<sup>4</sup> (1. 石油エネルギー技術センター、2. 東北大学、3. 弘前大学、4. ENEOS)

10:30 ~ 10:45

プラスチックリサイクル

[1C06-1C07] プラスチックリサイクル（2）

座長:松方 正彦(早稲田大学)

11:00 ~ 12:00 C会場 (12B会議室)

[1C06] 【招待】カーボンニュートラルへ向かう社会における製油所の役割に関するライフサイクル思考

○菊池 康紀<sup>1</sup> (1. 東京大学未来ビジョン研究センター)

11:00 ~ 11:30

[1C07] プラスチックのケミカルリサイクルに関する

NEDO事業の進捗状況

○松方 正彦<sup>1</sup> (1. 早稲田大学)

11:30 ~ 12:00

プラスチックリサイクル

[1C08-1C11] プラスチックリサイクル（3）

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

13:15 ~ 14:15 C会場 (12B会議室)

[1C08] ゲル骨格補強シリカ-ゼオライト階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応に及ぼすゼオライトの種類の影響

○水野 皓大<sup>1</sup>、橋本 忠範<sup>1</sup>、石原 篤<sup>1</sup> (1. 三重大学大学院工学研究科)

13:15 ~ 13:30

[1C09] ノルマルセタン中でのポリプロピレンの触媒分解

○松下 真大<sup>1</sup>、加茂 徹<sup>2</sup>、酒井 求<sup>2</sup>、松方 正彦<sup>1,2,3</sup> (1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学理工学術院総合研究所)

13:30 ~ 13:45

[1C10] ゼオライト触媒を用いたノルマルセタン中のポリエチレンの触媒分解

○三浦 えり<sup>1</sup>、加茂 徹<sup>2</sup>、酒井 求<sup>2</sup>、松方 正彦<sup>1,2,3</sup> (1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学理工学術院総合研究所)

13:45 ~ 14:00

[1C11] ポリオレフィンの触媒分解に対する共存物質の影響

○増田 大毅<sup>1</sup>、川谷 優也<sup>1</sup>、菅沼 学史<sup>1</sup>、辻 悦司<sup>1</sup>、片田 直伸<sup>1</sup> (1. 鳥取大学)

14:00 ~ 14:15

---

プラスチックリサイクル

## [1C01-1C05] プラスチックリサイクル（1）

座長:石原 篤(三重大学)

2022年10月27日(木) 09:30 ~ 10:45 C会場 (12B会議室)

---

### [1C01] 熱分解廃棄ガス中のフェノール改質のための触媒へのアルカリ土類金属添加

○大島 一真<sup>1</sup>、柳田 晃秀<sup>2</sup>、田代 啓悟<sup>2</sup>、岸田 昌浩<sup>1</sup>、里川 重夫<sup>2</sup>（1.九州大学、2.成蹊大学）

09:30 ~ 09:45

### [1C02] ゼオライト触媒を用いたプラスチック熱分解ガスの変換

○坂本 聖空<sup>1</sup>、田代 啓悟<sup>1</sup>、大島 一真<sup>2</sup>、岸田 昌浩<sup>2</sup>、里川 重夫<sup>1</sup>（1.成蹊大学、2.九州大学）

09:45 ~ 10:00

### [1C03] PVC共存下におけるPET熱分解によるテレフタル酸誘導体の回収

○吉田 暁弘<sup>1</sup>、本宮 拓実<sup>1</sup>、熊谷 将吾<sup>2</sup>、中塚 康夫<sup>3</sup>、高澤 隆一<sup>4</sup>、豊岡 義行<sup>4</sup>、吉岡 敏明<sup>2</sup>（1.弘前大学、2.東北大学、3.ENEOS株式会社、4.石油エネルギー技術センター）

10:00 ~ 10:15

### [1C04] 減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響

熊谷 将吾<sup>1</sup>、久須美 諒<sup>1</sup>、博吉汗 斯琴高娃<sup>1</sup>、齋藤 優子<sup>1</sup>、亀田 知人<sup>1</sup>、吉田 暁弘<sup>2</sup>、中塚 康夫<sup>3</sup>、高澤 隆一<sup>4</sup>、豊岡 義行<sup>4</sup>、○吉岡 敏明<sup>1</sup>（1.東北大学、2.弘前大学、3.ENEOS、4.石油エネルギー技術センター）

10:15 ~ 10:30

### [1C05] 減圧残油と混合プラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

○高澤 隆一<sup>1</sup>、豊岡 義行<sup>1</sup>、吉岡 敏明<sup>2</sup>、熊谷 将吾<sup>2</sup>、吉田 暁弘<sup>3</sup>、中塚 康夫<sup>4</sup>（1.石油エネルギー技術センター、2.東北大学、3.弘前大学、4.ENEOS）

10:30 ~ 10:45

## 熱分解廃棄ガス中のフェノール改質のための 触媒へのアルカリ土類金属添加

(九州大\*・成蹊大\*\*) ○大島 一真\*・柳田 晃秀\*\*・田代 啓悟\*\*  
 ・岸田 昌浩\*・里川 重夫\*\*

### 1. 緒言

物質循環を促進するために、プラスチックのフィードストックリサイクルへの注目が集まっている。我々は炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastic)の熱分解リサイクルにおいて、ゼオライトを用いることで廃棄ガス中の含酸素炭化水素をフェノールに転換できることを見出した。これにより廃棄ガスからの有価物回収の可能性を示すことができたが、フェノール選択性に課題が残っており、より単一な物質へと転換できるプロセスの開発は重要である。そこで本研究ではフェノールのさらなる転換を狙い、水蒸気改質( $C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 14H_2$ )による水素製造について検討した。具体的にはNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に対してアルカリ土類金属であるSrを添加することで、フェノール水蒸気改質のさらなる促進について検討した。

### 2. 実験

触媒は硝酸塩を前駆体とした含浸法により調製した。担体にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、Ni担持量は8wt%とした。アルカリ土類金属は逐次含浸および共含浸法により添加し、Niに対して等モルとした。

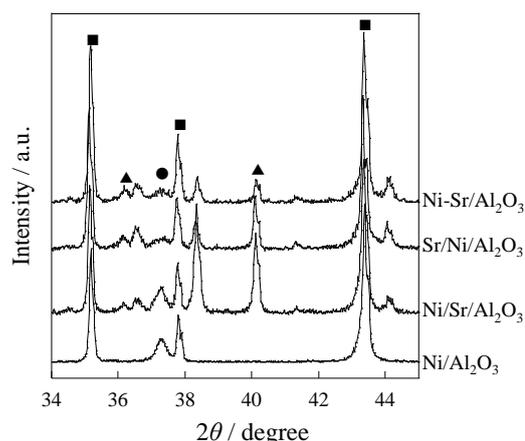
触媒のフェノール水蒸気改質特性はBELCAT IIを用いた昇温反応法(TPR: Temperature-Programmed Reaction)にて評価した。触媒を2h水素還元した後、降温し、フェノールと水をS/C=10でバブリング供給しながら一定速度で昇温することで反応開始点を評価した。出口ガスは吸着剤にて原料をトラップした後、TCDシグナルにて反応性を評価した。

### 3. 実験結果および考察

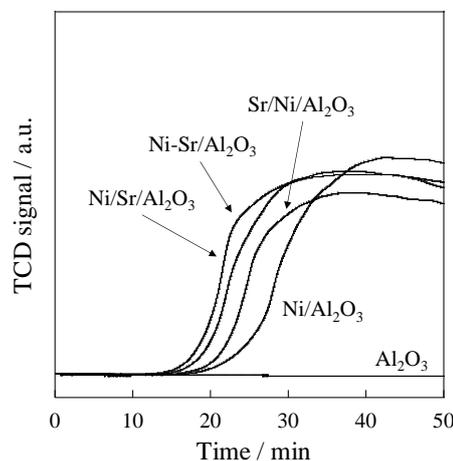
まず合成した各触媒のXRDパターンをFig. 1に示す。Fig. 1よりSrは水酸化物として担持されていることが分かった。またSrを後から担持したSr/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や、共含浸したNi-Sr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、NiOのピークがブロードになっていることから、担持されているNi種の結晶性は低いことが分かった。

次に各触媒のフェノール水蒸気改質のTPRプロファイルをFig. 2に示す。Srを添加することで、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも反応開始が早まったことから、Sr添加によってフェノール水蒸気改質が低温化されたことが示された。アルカリ土類金属はフェノールの吸着サイトになることから、<sup>2)</sup>フェノール吸着性の向上が、低温化に寄与したと考えられる。その中でも

Ni/Sr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も低温で反応が進行した。Fig. 1より本触媒では結晶性の高いNi種が担持されていることから、Srが吸着サイトとして機能しつつ、触媒であるNiの性能を阻害しなかったことが高活性に寄与したと考えている。



**Fig. 1** XRD pattern of various Ni catalysts.  
 Circle: NiO, square: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and triangle: Sr hydroxide



**Fig. 2** TPR profile in phenol steam reforming over various Ni catalysts.

- 1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, Ind. Eng. Chem. Res., 59, 30, 13460-13466 (2020).
- 2) W. Nabgan, T.A.T. Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, M. Ibrahim, A. Ahmad, A.A. Jalil, S. Triwahyono, I. Saeh, Renewable Sustainable Energy Rev., 79, 347-357, (2017).

## ゼオライト触媒を用いたプラスチック熱分解ガスの変換

(成蹊大\*・九州大\*\*) ○坂本 聖空\*・田代 啓悟\*・  
 おおしま かずまさ\*\* きしだ まさひろ\* きとかわ しげお\*  
 大島 一真\*\* 岸田 昌浩\*\*・里川 重夫\*

## 1. 緒言

廃棄プラスチックの有効利用が求められている。現在主流となっている利用法は、プラスチックの焼却によるエネルギー回収であるが、CO<sub>2</sub>の排出による環境負荷が大きい。持続可能な社会を実現するために、廃棄プラスチックを材料もしくは化学品にリサイクルする新たな方法が必要とされている。我々は、プラスチック熱分解ガスを触媒反応により有価物へ変換することで有効にプラスチックのリサイクルが可能ではないかと考えた。

本研究では、ゼオライトを触媒として熱分解ガスの変換を行った。我々は先行研究において炭素繊維強化プラスチックに用いられているエポキシ樹脂の熱分解ガスをゼオライト触媒上で改質することで、フェノールを選択的に得られることを報告した。<sup>1)</sup>そこでエポキシ樹脂以外のプラスチック熱分解ガスの変換にも有効であると考え、本研究ではゼオライトを用いた汎用プラスチックの熱分解ガスの変換による有価物回収の可能性について検討した。

## 2. 実験

評価プラスチックとして、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)の各ペレットを用いた。ゼオライトはクラリアント触媒製の H-BEA 型 (Si/Al=18.5、92.5) 粉末を 100~150 μm に整粒したものをを用いた。プラスチックの熱分解はタンデム μ-リアクター (Rx-3050T; フロンティア・ラボ社製) を用いて実施した。20 mg のゼオライトを内径 3 mm の反応管に充填し、その両端を石英ウールで固定した。プラスチック片 2.0 mg を装置上部から加え、600 °C の加熱分解炉 (1<sup>st</sup> 反応器) で瞬間的に熱分解させることでガス化し、引き続き 600 °C の触媒反応炉 (2<sup>nd</sup> 反応器) に流通させた。生成物は、引き続きガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS2030; 島津製作所製) を用いて分析した。キャリアガスとして He を用いた。また、同じ触媒を用いて試験を繰り返し行った。

## 3. 実験結果および考察

LDPE の熱分解ガス及びそれを触媒変換した場合の生成物の分析結果を Fig. 1 に示す。LDPE 熱分解ガスを BEA 型ゼオライト (Si/Al モル比 18.5) に通した場合、C3 (プロピレン) の他にベンゼン (B)、トルエン (T)、キシレン (X) などの芳香族化合物が生成した (Fig. 1 a)。一方、LDPE を触媒に通さず熱

分解のみを行った場合は C3~24 までの様々な炭化水素が生成した (Fig. 1b)。したがって、ゼオライト触媒はさまざまな炭素数の炭化水素の炭素-炭素結合を切断して、芳香族化していくことがわかった。同じ触媒を用いて 30 回試験を繰り返しても同様の結果が得られたことから、触媒は繰り返し使用できることを確認した。

次に Si/Al モル比が 92.5 の BEA 型ゼオライトを用いてプラスチック熱分解ガスの変換を行った結果を Fig. 2 に示す。この場合は多種多様な化合物が生成した。したがって、酸点の密度が相対的に高いゼオライトを用いるほうが、プラスチック熱分解ガスから芳香族類 (ベンゼン、トルエン、キシレン) を選択的に生成させる反応に有効であった。

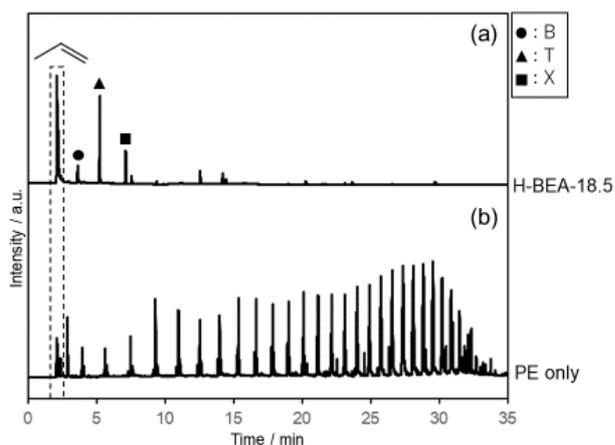


Fig. 1 Total ion chromatograph of products converted over H-BEA-18.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 °C (a), and that of the raw LDPE pyrolysis products (b).

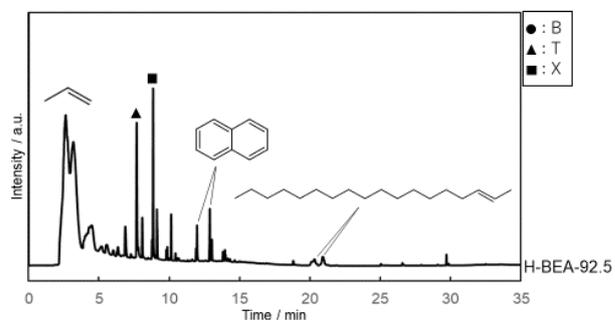


Fig. 2 Total ion chromatograph of product converted over H-BEA-92.5 catalyst of LDPE pyrolysis gas at 600 °C.

- 1) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59** (30), 13460-13466 (2020).

# PVC 共存下における PET 熱分解によるテレフタル酸誘導体の回収

(弘前大学\*・東北大学\*\*・ENEOS\*\*\*・JPEC\*\*\*\*)

よしだ あきひろ\*、本宮 拓実\*、くまがい しょうご\*\*、なかつか やすお\*\*\*、たかさわ りゅういち\*\*\*\*、

とよおか よしゆき\*\*\*\*、よしおか としあき\*\*

## 1. 緒言

近年、食品包装材等の一般廃棄物を含む様々な廃プラスチックのリサイクルに対する社会的要求が高まっている。中でもケミカルリサイクルは、分別度の低い廃棄物への適用が期待されている。

熱分解は様々な廃棄物に適応可能なリサイクル法であるが、酸性化合物を生成し配管の腐食や閉塞を招くポリエチレンテレフタレート (PET) とポリ塩化ビニル (PVC) は忌避物質とされている。また、石化プラントを活用した廃プラリサイクルでは、PET、PVC に加えて無機物も忌避物質となり得る。これら忌避物質を除去する前処理工程について研究する中で(図 1)、昨年度は廃プラ混合物からの無機物除去について報告した<sup>2)</sup>。今回は、忌避物質の除去並びに混合廃プラからの PET ケミカルリサイクル技術としての可能性を持つ、PVC 共存下での PET 熱分解反応について報告する。

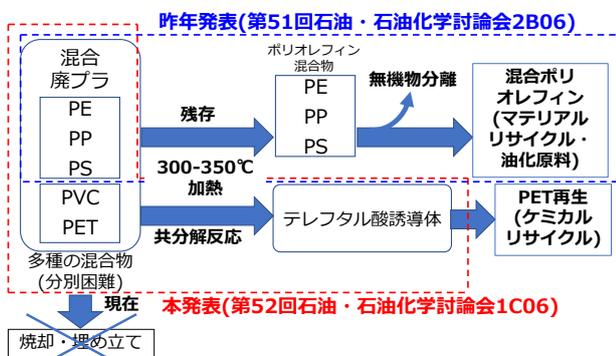


図 1 無機物除去ならびに PET-PVC 共熱分解反応を活用した混合廃プラの想定リサイクルスキーム

## 2. 実験

熱分解実験は、PET 粉末と PVC 粉末の混合物 1~2 g を充填したガラス管の下部を電気炉により 330°C で加熱することで行った。温度、保持時間、PET-PVC 混合重量比を変更し比較した。加熱後、ガラス管上部の冷部に昇華した昇華固体とガラス管底部の残留物をそれぞれ回収した。これら回収物は、塩基で加水分解してテレフタル酸に変換した後、HPLC で定量した。

## 3. 結果および考察

PET と PVC の粉末混合物を真空中 330°C で 2 時間加熱したところ、反応管の冷部に白色の昇華物が析出した。PET のみを同一条件で加熱しても昇華物を生成しないことから、この昇華物が PET と PVC の共熱分解により生成したことが確認された。この昇華物を GC-MS 及び <sup>1</sup>H NMR にて分析したところ、テレフタル酸及びその誘導体であることが明らかとなった。そこで、これら化合物の生成量をテレフタル酸ベースで定量した(表 1)。原料 PET を構成するテレフタル酸のうちで昇華したものの割合は、PET と PVC の混合比に大きく依存しており、2:1 の混合重量比の際に 92% に達することがわかった。一方、反応管の底部には黒色固体が残存しており、この底部残存物中のテレフタル酸含有量は、仕込み PET 量中の 9% にまで削減された。したがって、PVC の共存下で PET を加熱することで、テレフタル酸を昇華・回収できることが明らかとなった。発表では、テレフタル酸誘導体の昇華反応や反応条件の最適化について述べる。

表 1 PET-PVC 共熱分解反応による昇華生成物及び反応管底部残留固体中のテレフタル酸含有量(投入 PET を構成するテレフタル酸を 100 とした割合、反応温度 330°C、2 時間加熱)

	PETのみ	PET-PVC混合物 (混合重量比)		
		4:1	3:1	2:1
昇華物	0.1	17	49	92
底部残留物	99	70	42	9

## 4. 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)及び科学技術振興機構(JST)の大学発新産業創出プログラム(START)による研究の結果得られたものである。

1) Fukushima ら, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2010**, *12*, 108–122.

2) 吉田ら, 第 51 回石油・石油化学討論会 2B06(2021).

## 減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響

(東北大学\*・弘前大学\*\*・ENEOS\*\*\*・JPEC\*\*\*\*)

熊谷 将吾\*、久須美 諒\*、博吉汗 斯琴高娃\*、齋藤 優子\*、亀田 知人\*、

吉田 暁弘\*\*、中塚 康夫\*\*\*、高澤 隆一\*\*\*\*、豊岡 義行\*\*\*\*、○吉岡 敏明\*

## 1. 緒言

本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックの再資源化ルート<sup>1,2)</sup>の開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油 (VR) と廃プラスチックの混合物をコークドラムに投入し、VR と廃プラスチックの共熱分解による直接処理に着目する(図1)。前回の発表では、VR および高密度ポリエチレン (HDPE) の共熱分解における温度プロファイルの影響<sup>3)</sup>を報告した。本発表では、減圧残油とプラスチックの共熱分解効果に及ぼすプラスチック種の影響について報告する。

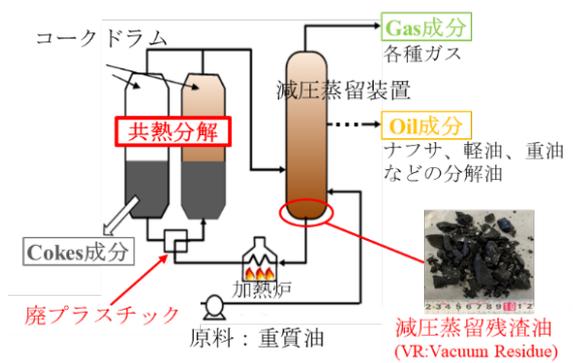


図1 既存設備を活用した VR 及び廃プラスチックの共熱分解のイメージ

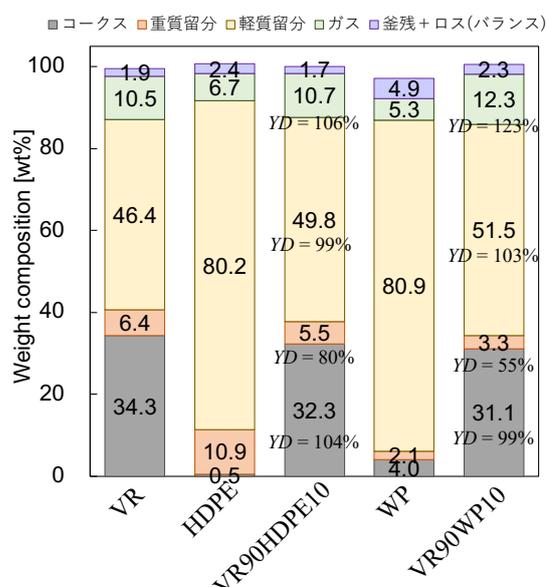
## 2. 実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレードコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びプラスチック単体の熱分解および VR:プラスチック=90:10 混合物を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解を行った。生成したオイルの分析は石油エネルギー技術センター (JPEC) と連携し、360 °C で軽質および重質留分に分離した後、両留分の詳細構造解析を実施した。ガス及びコークスの定性定量分析は東北大学にて実施した。

## 3. 結果および考察

結果の一例として、VR 及び市販 HDPE または PE・PP を主とする実廃プラ (WP) の共熱分解試験において得た生成物の収率を図2に示す。本条件下において

は、VR を HDPE または WP と共熱分解することで、重質留分の減少およびガス収率の増加が確認された。WP との共熱分解においては、僅かではあるが軽質留分が増加するシナジー効果も確認された。軽質・重質留分の成分定量結果については、講演「1C05」において報告する。今後、熱分解生成物の詳細構造解析等を通じて共熱分解反応機構を明らかにし、熱分解生成物の性状が制御可能となれば、製油所活用と生成物の品質向上を可能とするケミカルリサイクルの一手法として有望となることが期待される。



YD: 計算収率に対する実測収率の割合、共熱分解効果を表す指標。YD < 100%: 収率減、YD > 100%: 収率増

図2 VR、HDPE、および WP の熱分解生成物及び VR: プラ = 10:90 混合物の共熱分解生成物の収率

## 4. 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものである。

1) 吉岡敏明, 熊谷将吾, 齋藤優子, ペトロテック, 43, 250 (2020). 2) 吉岡敏明, 齋藤優子, 熊谷将吾, 環境情報科学, 48, 39 (2019). 3) 熊谷将吾, 吉田暁弘, 中塚康夫, 高澤隆一, 豊岡義行, 吉岡敏明ら, 第 51 回石油・石油化学討論会

## 減圧残油と混合プラスチックの共熱分解反応機構に関する検討

(JPEC\*・東北大学\*\*・弘前大学\*\*\*・ENEOS\*\*\*\*)

たかさわ りゅういち とよおか よしゆき よしおか としあき くまがい しょうご よしだ あきひろ なかつか やすお  
 ○高澤 隆一\*・豊岡 義行\*・吉岡 敏明\*\*・熊谷 将吾\*\*・吉田 暁弘\*\*\*・中塚 康夫\*\*\*\*

## 1. 緒言

我が国では、年間約 820 万トンのプラスチックを排出しているが、リサイクル量は限定的であり、廃プラの資源価値を高めて経済的な資源循環の達成が必要である。また、リサイクル技術を更に高めて二酸化炭素の排出削減に取り組むことは、喫緊の課題である。

この様な環境下、既存の石油精製装置を活用して、減圧残油(VR)とプラスチックを共熱分解反応させて基礎化学品に転換する革新的なケミカルリサイクルプロセスの要素技術開発に取り組み、今回は、VR と高密度ポリエチレンの共熱分解反応機構について報告したが、今回は、VR と混合プラスチックの共熱分解反応機構の検討結果他について報告する。

## 2. 実験

## 2. 1 試料

東北大学、ENEOS が VR とポリエチレン(PE)、実廃プラ、模擬プラを 470℃で熱分解させて3種類の生成物(気体、液体及び固体)を作製した。その後、液体生成物を 360℃で分留し、得られた軽質留分及び重質留分を試料として分析、解析に使用した。

## 2. 2 性状分析、詳細構造解析

軽質留分は、酸-塩基抽出フローに従って酸性油、中性油及び塩基性油に分画後、質量分析、二次元 GC 等により構造解析した。また、重質留分は、溶剤及びカラム分画フローに従って飽和分、芳香族分、レジン分等に分画後、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR MS)により詳細構造解析を行った。

## 3. 結果および考察

## 3. 1 VR と実廃プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+実廃プラ)系の軽質留分、重質留分の各成分のマテリアルバランス(マテバラ)解析を行った結果、実廃プラ中には、ポリマー主鎖に分岐構造を有するポリプロピレンが混在していることが要因と考えられる成分(iso体、不飽和体等)に違いが見られた(表1)。

## 3. 2 VR と模擬プラの共熱分解反応結果

(VR+PE)系と(VR+模擬プラ)系の軽質留分、重質留分のマテバラ解析を行った結果、(VR+模擬プラ)系の

場合、軽質留分が顕著に増大する一方、重質留分は大きく減少した。特に、重質留分において、飽和脂肪族成分が顕著に増大し、芳香族成分が極端に減少する等、特異な結果となった(表2)。

表1 実廃プラ系の軽質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+実廃プラ10 *1	
	実測値	計算値	実測値	計算値
n-飽和脂肪族炭化水素	52.8	49.8	49.8	47.0
iso-飽和脂肪族炭化水素	12.1	16.5	19.4	16.7
不飽和脂肪族炭化水素	24.1	21.1	19.2	21.1
環状飽和炭化水素	3.1	2.8	2.2	2.6
環状不飽和炭化水素	0.5	0.4	0.2	0.4
単環芳香族炭化水素	2.9	4.3	4.5	5.0
2環芳香族炭化水素	0.9	0.6	0.7	0.7
3環芳香族炭化水素	0.1	0.0	<0.1	0.0
ケトン類化合物	<0.1	0.0	<0.1	0.0
チオフェン類化合物	3.2	4.0	3.5	4.0
不明成分	0.4	0.3	0.3	2.5

\*1:合計が100にならないケースあり

表2 模擬プラ系の重質留分の成分定量結果

成分分類 [vol%]	VR90+PE10 *1		VR90+模擬プラ10 *1 (PE9+PVC0.7+PET0.3)	
	実測値	計算値	実測値	計算値
飽和脂肪族(Sa)	30.7	30.7	75.8	75.8
単環芳香族(1A)	11.8	46.2	6.6	9.5
2環芳香族(2A)	5.8		1.2	
≥3環芳香族(3A+)	28.6		1.7	
極性レジン(Po)	19.4	23.0	12.2	14.7
多環レジン(PA)	3.3		2.4	
アスファルテン(As)	0.3		0.1	

\*1:合計が100にならないケースあり

## 3. 3 共熱分解反応機構について

(VR+実廃プラ)系は、提案している共熱分解反応機構と同様な機構だと考えられる。一方、(VR+模擬プラ)系の場合、新たな反応機構の検討が必要である。

## 3. 4 共熱分解反応技術のポテンシャルについて

VR とポリオレフィンを中心とした混合プラ系の共熱分解反応によって、有用な脂肪族炭化水素が高収率で得られ、ケミカルリサイクルの一手法として共熱分解反応技術が有望であることが示唆された。

## 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものです。ここに記し、謝意を表する。

プラスチックリサイクル

## [1C06-1C07] プラスチックリサイクル（2）

座長:松方 正彦(早稲田大学)

2022年10月27日(木) 11:00 ~ 12:00 C会場 (12B会議室)

---

### [1C06] 【招待】カーボンニュートラルへ向かう社会における製油所の役割に関するライフサイクル思考

○菊池 康紀<sup>1</sup>（1. 東京大学未来ビジョン研究センター）

11:00 ~ 11:30

### [1C07] プラスチックのケミカルリサイクルに関する NEDO事業の進捗状況

○松方 正彦<sup>1</sup>（1. 早稲田大学）

11:30 ~ 12:00

# カーボンニュートラルへ向かう社会における 製油所の役割に関するライフサイクル思考

(東京大学 未来ビ)○菊池 康紀<sup>きくち やすのり</sup>

## 1. はじめに

カーボンニュートラル (CN) が実現したとき、化石由来炭素を一切使用しないと仮定すると、化学産業における炭素源は大きくリサイクル由来、バイオマス由来、空気からの CO<sub>2</sub>分離回収由来、など、限られていく<sup>1)</sup>。ここで、バイオマス由来炭素は、一定の制限の在る中<sup>2)</sup>、廃棄物系バイオマスを含めれば脱化石資源化の効果があり<sup>3)</sup>、農林業への経済波及的影響<sup>4)</sup>を考慮すると、入手可能な範囲で活用すべきといえる。ただし、入手可能量としては化成品原料に対する需要を満たすためにはバイオマス資源の入手可能量は十分ではなく<sup>2)</sup>、化成品需要を満たすためにはリサイクル由来炭素の活用を増加させ、高品質化させることが不可欠である<sup>1)</sup>。

本稿においては、CN へ向かう社会における製油所の役割について、ライフサイクル思考に基づき議論する。特に、廃プラの循環型ケミカルリサイクル(CR)のうち廃プラの熱分解により低分子炭化水素を得る化学原料化についてプロセスモデリングおよび温室効果ガス (GHG) 排出量の評価を行った事例<sup>5)</sup>について触れる。

## 2. 既存インフラとしての製油所に期待される役割

原油から生産される連産品の多くは、CN 後も化成品・燃料として必要となると想定できる。バイオマス資源やプラスチック資源としての廃プラは、熱分解や水素化処理等を行うことにより、従来の石油精製のための製油所で用いられる炭化水素に近い成分のものとなりうる。実際に、廃食用油や油脂などから化学原料を生産し、製油所もしくは石化プラントと同様な設備から化成品を生産する事例は存在し、ライフサイクル評価 (LCA) による GHG 排出削減効果が確認されている<sup>3)</sup>。廃プラに関しては産廃・一廃の別や用途により収集できる状態が異なるが、バイオマス由来原料とともに、油化等の適切な処理により製油所・石化プラント内にて利用可能な炭化水素に変換できる可能性がある。製油所の機能としての炭化水素連産品の生産を、原料を転換し維持することで、CN 後の化成品・原料生産を可能とする。

## 3. 廃プラ由来の化学原料化システム

廃プラを化学原料化することにより、製品を生産できることは既に知られており<sup>6)</sup>、細かな技術の組み合わせが必要となっている。原油からの原料転換により、製油所内のフロー<sup>7)</sup>は変化しうるが、これらを適切にモデリングし、LCA 等により解析していくことで、廃プラ由来原料を新たな製油所原料として活用できる可能性がある。例えば、触媒による選択的熱分解や、減圧残渣などとの共熱分解により、化学原料を直接生産し

たり、ナフサ同等品をクラッカーへ投入したり、重質分を接触分解させたりすることで、炭化水素連産品を生産できる可能性がある<sup>5)</sup>。ただし、回収できた廃プラの性状によっては、マテリアルリサイクルにて素材として再資源化すべき場合があったり、混在しているプラ以外成分によっては分解工程にとって忌避すべき廃プラであったりしうる。個別の技術の性能に偏らず、ライフサイクル全体から製油所が担うべき機能を定義していくことが必要といえる。

## 4. おわりに

化石資源からの原料転換を進めるためには、個別技術の単位量あたりの生産性だけではなく、社会全体の需要を満たしうるマテリアルフローを意識した技術評価と開発が必要となる。ライフサイクル思考により、起こりうる課題を探索し、対処していく必要がある。

## 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発」の支援を受けている。

## 参考文献

- 1) Meng, F., Wagner, A., Kremer, A.B., Kanazawa, D., Leung, J.J., Goult, P., Guan, M., Herrmann, S., Speelman, E., Sauter, P., Lingeswaran, S., Stuchtey, M.M., Hansen, K., Masanet, E., Serrenho, A.C., Ishii, N., Kikuchi, Y., Cullen, J.M., *ChemRxiv*, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-hx17h-v2>
- 2) Energy Transition Commission, “Bioresources within a Net-Zero Emissions Economy: Making a Sustainable Approach Possible” (2021)
- 3) Kikuchi, Y., Torizaki, N., Tähkämö, L., Enström, A., Kuusisto, S., *Proc. Saf. Environ. Protec.*, 166, 693-703, (2022)
- 4) Kikuchi, Y., Nakai, M., Kanematsu, Y., Oosawa, K., Okubo, T., Oshita, Y., Fukushima, Y., *Sustain. Sci.*, 15, 1473-1494 (2020)
- 5) 野村祐貴、藤井祥万、兼松祐一郎、下野僚子、菊池康紀、化学工学会第 87 年会、PC266 (2022)
- 6) Keller, F. Voss, R.L., Lee, R.P., Meyer, B., *Resour. Conserv. Recycl.* 179, 106106 (2022).
- 7) 吉留俊英、齋藤健一郎、稲村和浩, *PETROTECH*, 45 (1), (2022), 21-28.

11:30 ~ 12:00 (2022年10月27日(木) 11:00 ~ 12:00 C会場)

[1C07] プラスチックのケミカルリサイクルに関する NEDO事業の進捗状況

○松方正彦<sup>1</sup> (1. 早稲田大学)

---

プラスチックリサイクル

## [1C08-1C11] プラスチックリサイクル（3）

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

2022年10月27日(木) 13:15 ~ 14:15 C会場 (12B会議室)

---

### [1C08] ゲル骨格補強シリカ-ゼオライト階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応に及ぼすゼオライトの種類の影響

○水野 皓大<sup>1</sup>、橋本 忠範<sup>1</sup>、石原 篤<sup>1</sup> (1. 三重大学大学院工学研究科)

13:15 ~ 13:30

### [1C09] ノルマルセタン中でのポリプロピレンの触媒分解

○松下 真大<sup>1</sup>、加茂 徹<sup>2</sup>、酒井 求<sup>2</sup>、松方 正彦<sup>1,2,3</sup> (1. 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学理工学術院総合研究所)

13:30 ~ 13:45

### [1C10] ゼオライト触媒を用いたノルマルセタン中のポリエチレンの触媒分解

○三浦 えり<sup>1</sup>、加茂 徹<sup>2</sup>、酒井 求<sup>2</sup>、松方 正彦<sup>1,2,3</sup> (1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、3. 早稲田大学理工学術院総合研究所)

13:45 ~ 14:00

### [1C11] ポリオレフィンの触媒分解に対する共存物質の影響

○増田 大毅<sup>1</sup>、川谷 優也<sup>1</sup>、菅沼 学史<sup>1</sup>、辻 悦司<sup>1</sup>、片田 直伸<sup>1</sup> (1. 鳥取大学)

14:00 ~ 14:15

# ゲル骨格補強シリカ-ゼオライト階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解反応に及ぼすゼオライトの種類の影響

(三重大院工) ○水野<sup>みずのこうだい</sup>皓太・橋本<sup>はしもただのり</sup>忠範・石原<sup>いしはら</sup> 篤<sup>あつし</sup>

## 1. 緒言

ポリエチレンは、容器や包装材料などさまざまな分野で大量に使用されるが、製品寿命が短い。そのため発生する廃棄物の再利用が求められているが、その中で廃プラスチックの接触分解により石油化学原料や輸送用燃料を製造するプロセスが有望である<sup>1-3)</sup>。当研究室では、これまで大きなメソ細孔を有するメソポーラスシリカを調製するためのゲル骨格補強法 (GSR)を開発してきた<sup>1-3)</sup>。

本研究では、GSR 法シリカで多層化したゼオライト含有階層構造触媒を用いて低密度ポリエチレン (LDPE) の接触分解を検討し、石油化学原料や輸送燃料としてのオレフィンや芳香族化合物を得ることを目的とした。

## 2. 実験

シリカ源としてのテトラエチルオルトシリケート (TEOS)、酸触媒およびテンプレートとしてリンゴ酸を用いて、 $\beta$ -ゼオライト (東ソー、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$ ) および Y-ゼオライト (東ソー、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$ ) の存在下で TEOS を加水分解し、2 層構造触媒を得た。次に TEOS をシリカ源とし、2 層構造触媒存在下で TEOS を加水分解し、補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン (HMDS) -無水酢酸 (AA) 混合溶液を使用して 50°C で保持後乾燥した。焼成は乾燥空気流中、600°C で 3 時間行った (共ゲル型)。GSR シリカと 2 層構造触媒を混合した 3 層構造触媒は物理混合型として用いた。2 層構造触媒は 2L- $\beta(37)(Z50)$  と 2L-Y(5.5)(Z50)、3 層構造触媒は、共ゲル型が 3L-co-gel- $\beta(37)(Z25)$  と 3L-co-gel-Y(5.5)(Z25)、物理混合型が 3L-mix- $\beta(37)(Z25)$  と 3L-mix-Y(5.5)(Z25) である。

触媒の特性評価として、XRD、窒素吸脱着測定、 $\text{NH}_3$ -TPD、TEM、TG-DTA を行った。

反応実験は、キュリー・ポイント・パイロライザー (CPP, JCI-22) を用いて、触媒 1.0mg、500°C、LDPE 0.2mg、He 雰囲気 0.6MPa の条件下で実施した。液体および気体生成物は GC-FID で分析した。

## 3. 結果および考察

XRD 測定により、すべての階層型触媒において  $\beta$  ゼオライト および Y ゼオライトのピークが確認され、ゼオライトの結晶構造が維持されていることが示された。階層構造触媒ではゼオライト結晶量が減少することが確認された。

窒素吸脱着測定の結果から  $\beta$ -ゼオライト単独および Y-ゼオライト単独と比較して、2L および 3L 階

層触媒の表面積および細孔容積は大きく増加し、触媒構造に大きなメソ孔が導入されたことが示された。さらに、3L 触媒の細孔容積は 2L 触媒のそれよりもはるかに大きく、2 層構造触媒と GSR 法を用いた 3 層構造触媒の調製が、大きなメソ孔の導入に寄与したと考えられる。

LDPE 接触分解特性として  $\beta$ -ゼオライト含有触媒を使用した場合、転化率は約 70% であった。Y ゼオライトは非常に高い水素移動能力を有することが知られている<sup>4)</sup>。そのため、Y 型ゼオライトを含む触媒は、 $\beta$  型ゼオライトを含む触媒よりも高いパラフィン比率を示すことがわかった。さらに、階層型触媒はゼオライトの含有量が少ないため、オレフィン選択性が高くなる傾向があった。Y-ゼオライト含有触媒の転化率は、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒より低く、3L-Y 触媒では最大 57% であった。Y-ゼオライトでは Al 含有量が高いので、酸点量は多く計測されるが、ゼオライト骨格外に存在する Al も多く、低い活性と関係している。

ガス状生成物の転化率および選択率は、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒では過分解が進行することが示唆された。Y-ゼオライト含有触媒は、ガソリン留分の選択性が高く、ゼオライトの細孔径も生成物選択性に関係していると考えられる。 $\beta$ -及び Y-ゼオライト含有触媒は、階層構造触媒の接触分解において、ガソリン選択性を向上させた。RON 値は、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、これは前者の方が、オレフィン選択性が高いためと考えられる。

## 4. まとめ

ゲル骨格補強法を用いて調製した 3 層の  $\beta$ -および Y-ゼオライト含有階層構造触媒は、LDPE の接触分解において、転化率を大きく向上させ、ガソリン選択性およびガソリン留分中のオレフィン選択性と RON 値を向上させることができた。

- 1) K. Mizuno, K. Mori, S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Chem. Lett., 2022 in press. 2) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2022, 227, 107106. 3) A. Ishihara, S. Matsuura, F. Hayashi, K. Suemitsu, T. Hashimoto, Energy Fuel, 34 (2020), pp. 7448. 4) A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2019, 194, 106116.

## ノルマルセタン中でのポリプロピレンの触媒分解

(早大先進理工\*・早大ナノ・ライフ\*\*・早大理工総研\*\*\*)

○松下真大\*・加茂 徹\*\*・酒井 求\*\*・松方正彦\*、\*\*\*、\*\*\*

## 1. 緒言

廃プラスチックの主な処理法として、マテリアルリサイクル(MR)、ケミカルリサイクル(CR)、エネルギーリカバリー(ER)が挙げられる。国内においてはERによる処理が過半数以上を占めているため、最終的に多くの廃プラスチックが二酸化炭素に変換されている。資源循環を行うためにもMR,CRの技術力向上は重要であり、我々はケミカルリサイクルに着目した。

廃プラスチック中に含まれる忌避物質の除去を見込み、有機溶媒中に廃プラスチックを溶解させ、熱分解・触媒分解によって化学品原料に転換を行うこととした。本研究ではポリプロピレン(PP)を対象に、大細孔を有するBeta型ゼオライトを用い、有機溶媒としてノルマルセタン(*n*-C16)を選択した。*n*-C16中におけるPP分解反応での生成物について検討を行った。

## 2. 実験方法

*n*-C16、PP(Mw ~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ20 g、5 g、1 gを用いて分解実験を行った。100 ccの回分反応器にて窒素置換後におよそ10 °C/minで昇温し、反応温度に到達した瞬間を反応時間0分とした。反応終了後は室温まで冷却した後、気体生成物の体積を測定した。反応後の反応器の重量を測定した後、内標準物質としてテトラリンを1.0 g加え、ミニザルトにて濾過し、液体生成物を回収した。その後、吸引濾過を行い残渣、触媒を回収し、*n*-C5を用いて溶媒置換後、一晚放置してPPの転化率を算出した。気体生成物はGC-FIDにて定量し、液体生成物は蒸留GC、GC-MSを用いて生成物の炭素数分布、脂肪族・芳香族の割合を算出した。

Fig. 1に示した収率は(a) *n*-C16+Betaの重量(21 g)を分母とし、(b) *n*-C16+PP+Beta (26 g)、(c) *n*-C16+PP (25 g)をそれぞれ算出した。

## 3. 実験結果および考察

反応温度400 °C、反応時間60分におけるPPの有無による生成物および、触媒の効果について検討した。Fig. 1 (a)より、PP無しの場合、*n*-C16転化率は97.7%であり、熱分解・触媒分解によって50%以上がC5~C9の脂肪族に分解されたことが分かった。次にPP有りの場合(b)では*n*-C16転化率は96.9%、PP転化率は97.9%であった。PP転化率は100%に近く、C5~C9の脂肪族が主生成物であった。触媒を加えず、*n*-C16とPPを熱分解させた場合(c)においては、*n*-C16の転化率は48.7%、PPの転化率は73.8%であった。熱分解のみではPPの転化率は100%に達せず、C10~C16の脂肪族が主生成物であった。また、芳香族の生成はみられなかった。

PP有無の結果の比較より、気体生成物、芳香族の

割合は*n*-C16のみを分解させた場合と大きな違いがなく、C5~C9の脂肪族の収率が大きく増加した。Fig. 2にPP有りの結果(b)からPP無しの結果(a)を差し引いた結果を示す。PPからの生成物はおおよそ24%であるが、そのうち14%がC5~C9の脂肪族であることが分かった。これよりPPを加えた際には化学品原料となるものの割合が増加することが分かった。次に触媒の有無を比較すると、触媒を用いた際のPP転化率が97.9%で、主生成物がC5~C9の脂肪族であるのに対し、熱分解のみではPPの転化率が73.8%で、主生成物がC10~C16の脂肪族であり、C5~C9の脂肪族の割合が小さいことから、触媒を用いることによってPPの分解が促進されることが分かった。一方で触媒を用いることで溶媒である*n*-C16も分解された。

以上より、*n*-C16中においてPPは十分に触媒分解し、化学品原料となるC5~C9の脂肪族が主生成物であった。

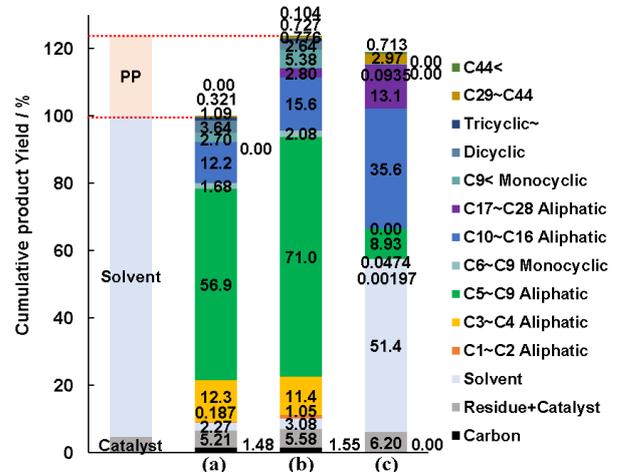


Fig. 1 Product yields for the cases of (a) *n*-C16+Beta (b) *n*-C16+PP+Beta (c) *n*-C16+PP.

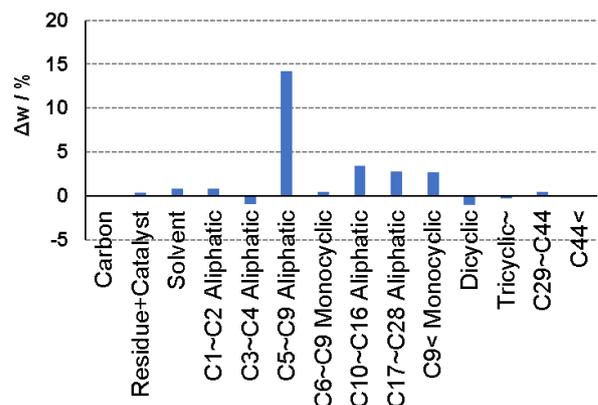


Fig. 2 Product distribution in comparison of the cases of (a) *n*-C16+Beta and (b) *n*-C16+PP+Beta.

## ゼオライト触媒を用いたノルマルセタン中のポリエチレンの触媒分解

(早大先進理工\*・早大ナノ・ライフ\*\*・早大理工総研\*\*\*)

○三浦えり\*・加茂徹\*\*・酒井求\*\*・松方正彦\*\*\*,\*\*\*

### 1. 緒言

現在年間約 880 万トンの廃プラスチックが排出されており、持続可能な社会実現に向けて、ケミカルリサイクル(CR)が着目されている。しかし、CR 率は約 4%と低く、CR 率の拡張には廃プラスチックにおける忌避物質の混在なども問題である。そこで、有機溶媒を用いて廃プラスチックを溶解し、忌避物質を分離し除去することで、リサイクル率向上につながる考えた。そこで、本研究は有機溶媒中においてプラスチックを触媒分解させ、その分解挙動を検討することを目的とした。

プラスチックには汎用樹脂であるポリエチレン(PE)を選定し、触媒は熱安定性が高く、大細孔である Beta ゼオライトとした。また溶媒には分解挙動を検討する上でシンプルな構造で軽油留分の代表であるノルマルセタン(*n*-C16)を用いた。

### 2. 実験方法

100 cc バッチ式反応器を用いて、PE (Mw~35,000) を 5g、*n*-C16 を 20g、Beta(931-HOA)を 1g 反応器に充填した。一部の実験では PE を加えず、*n*-C16 と Beta のみで実験を行った。反応器は、昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup> で目標温度 400 °C まで加熱し、1h 保持した後、約 1h かけて室温まで冷却した。PE の転化率は反応物中に残存する未反応 PE と原料 PE の重量の差から求めた。

GC-FID を用いてガス生成物を、蒸留 GC と 2 次元 GC を用いて液体生成物の炭素数分布や脂肪族と芳香族の割合などの分析を行った。また TG を用いて活性試験後の触媒への炭素析出量を測定した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1に PE 添加と無添加の場合の生成物収率を、Fig. 2に PE 由来の分解生成物の分布を示す。Fig.1 では、分母を *n*-C16と触媒の合計量として収率を求めたので、PE を添加した場合には収率が120%以上となっている。PE 存在下では、PE 転化率が94.1%、*n*-C16転化率が97.9%となった。PE の熱分解開始温度が439 °Cであるのに対して、反応温度400 °Cにおいて90%以上の PE が分解されたことから、触媒が PE の分解に寄与していることが示された。

Fig. 1の結果より、分解生成物は脂肪族の割合が多く、PE 存在下では、Aliphatic / Aroma = 5.27となった。PE の有無に関わらず *n*-C16は9割以上分解され、PE が存在しない場合の分解生成物では、C5~C9の割合が56.9%を占めた。PE と共に溶媒も分解されるので、PE 由来の分解生成物を定量的に示すため、PE を加えた際の生成物収率から加えなかった場合の結果を

を差し引くことで、PE 由来の分解生成物を算出した (Fig. 2)。その結果、C5~C9の直鎖留分が10%と最も多く、PE は *n*-C16溶媒中で低級炭化水素にまで分解することがわかった。その他にも C17~28の直鎖留分が3.50%、単環芳香族が4.16%、二環芳香族が2.33%生成した。芳香族生成物については、β 開裂によって分解した直鎖の一次分解生成物が芳香族化したものと考えられる。

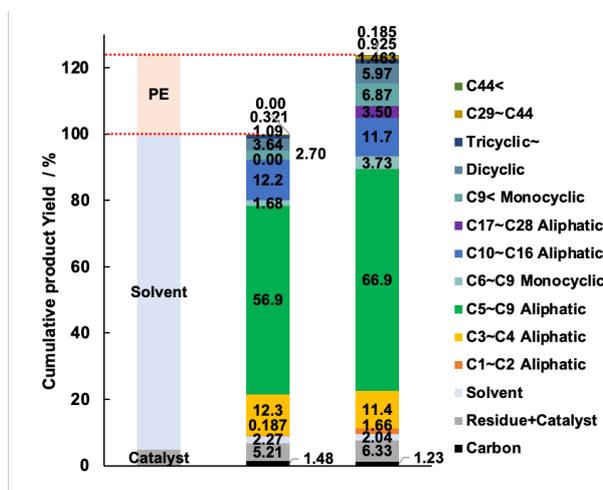


Fig. 1 Comparison of product yields with and without PE (400 °C, 60 min).

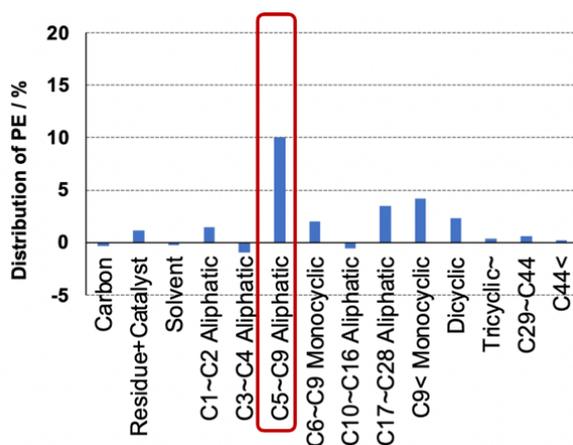


Fig. 2 Distribution of decomposition products from PE (400 °C, 60 min).

# ポリオレフィンの触媒分解に対する共存物質の影響

ますだ ひろき かわたに ゆうや すがぬま さとし つじ えつし かただ なおのぶ  
(鳥取大) ○増田 大毅, 川谷 優也, 菅沼 学史, 辻 悦司, 片田 直伸

## 1. 緒言

成型が容易な三大汎用プラスチックであるポリエチレン(PE), ポリプロピレン(PP), ポリスチレン(PS)は欠かせない物質で, 需要は高まり続けている. 持続性社会を実現するためにはこれらポリオレフィンのリサイクルが必要である. プラスチックリサイクルとされる方法の中でも, 燃焼によるエネルギー回収や劣化したプラスチックでできた製品としての再利用とは異なり, ポリオレフィンから原料であるナフサに相当する炭化水素混合物を再び生成するケミカルリサイクルが有用で, これによって初めて資源のサイクルが完成する. 当研究室では酸型ゼオライトを触媒, アルカンを溶媒とするポリオレフィンの分解によってナフサ相当の炭化水素が得られることを見出している<sup>1)</sup>. 実際にはプラスチックの分別に寄与すること, コストなどを考慮して溶媒が選択され, ポリオレフィンとは混合して供給され, ポリ塩化ビニル(PVC), ポリエチレンテレフタレート(PET)などが最大数%含まれることとなる. 本研究では実用化に向けてこれら共存物質が与える影響について調査した.

## 2. 実験

直径10 mm, 容積3.6 mLのSUS管に触媒(H-Betaゼオライト) 50 mg, JPECから供給されたLLDPE(低密度直鎖ポリエチレン), HDPE(高密度ポリエチレン), PP, PS 250 mg, 溶媒(ヘキサデカン) 1000 mgを入れ気相をN<sub>2</sub>でパージし, 密閉して振動を加えながら400 °Cで1h加熱し, 常温になるまで放冷し, 気・液・固体を回収した. 固体をペンタンで溶媒置換して乾燥させ, 触媒重量を差し引いた重量を未反応ポリマー量とした. したがってポリマー転化率はペンタンに不溶な固体が消失した割合である. 気体は体積測定後, 水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ(GC)で定量した. 液体は内部標準物質法でFIDを備えた二次元GCで定量した.

## 3. 結果および考察

本条件でPP・溶媒とも90%程度が主にC5-20脂肪酸族と単環芳香族に転換され, PVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても大きな変化がないことがわかった(Fig. 1). 詳細には, PVC1%・PET・ウレタン4.3%を加えるとPP・溶媒転化率は減少し, 液体中のGC非検出成分(>C28)が増えたことから, 触媒活性が少し下がっており, 添加した物質または添加物由来の生成物が活性点を被毒していると考えられる. PVCやウレタンを増すとPP転化率は上昇に転じた. これまでに溶媒として脂肪酸族に代えて極性の高い芳香族を用いるとPP転化率が高くなることを見出しており, 極性物質の共存によってPP高分子鎖が溶液中で触媒とよく接触するようになるなどの効果が推測される. PPに比べPE(LLDPE・HDPE)では転

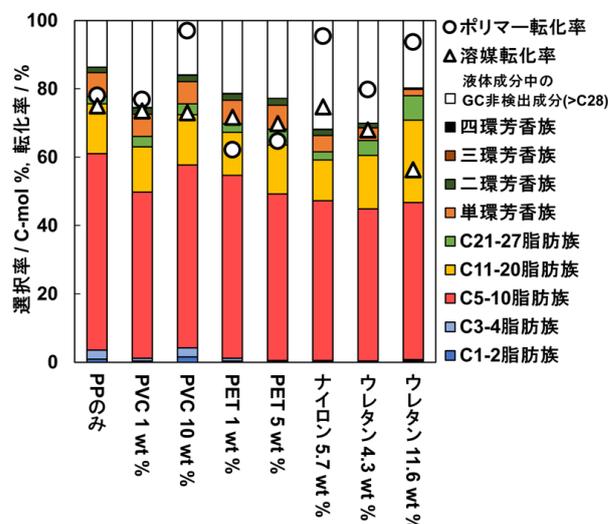


Fig.1 添加物によるPPの反応性の変化. 添加物量はPPに対する重量比.

化率が低くGC非検出成分が多かったことから, 反応が遅いと言える(Fig. 2). PSはよく反応したが, 単環芳香族に加え利用価値の低い二～四環芳香族を生成した. ポリオレフィンを混合しPVC・PET・ナイロン・ウレタンを加えても, 収率や選択率はそれらを加えていないときと同程度となった.

以上のように, 数%以内の添加物を加えたり原料ポリオレフィンが混合物であっても, 致命的な影響はないことがわかった.

**謝辞** 本研究の一部はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発(JPNP20012)として実施された.

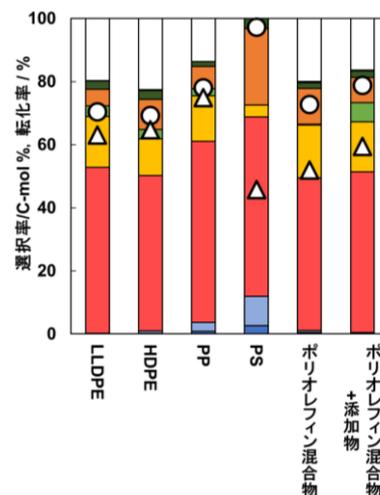


Fig.2 ポリオレフィンの種類の影響. 記号はFig.1と同じ. ポリオレフィン混合物はLLDPE : HDPE : PP : PS重量比=15 : 15 : 30 : 10で混合. 添加物はPVC・PET・ナイロン・ウレタンをそれぞれ1 wt%を混合.

1) 大道康平, 酒井求, 松方正彦, 第50回石油・石油化学討論会, 2D03 (2020)