

2024年度 JPECフォーラム

触媒分解によるケミカルリサイクルの意義と最近の展開

2024年5月14日

早稲田大学先進理工学研究科
松方正彦

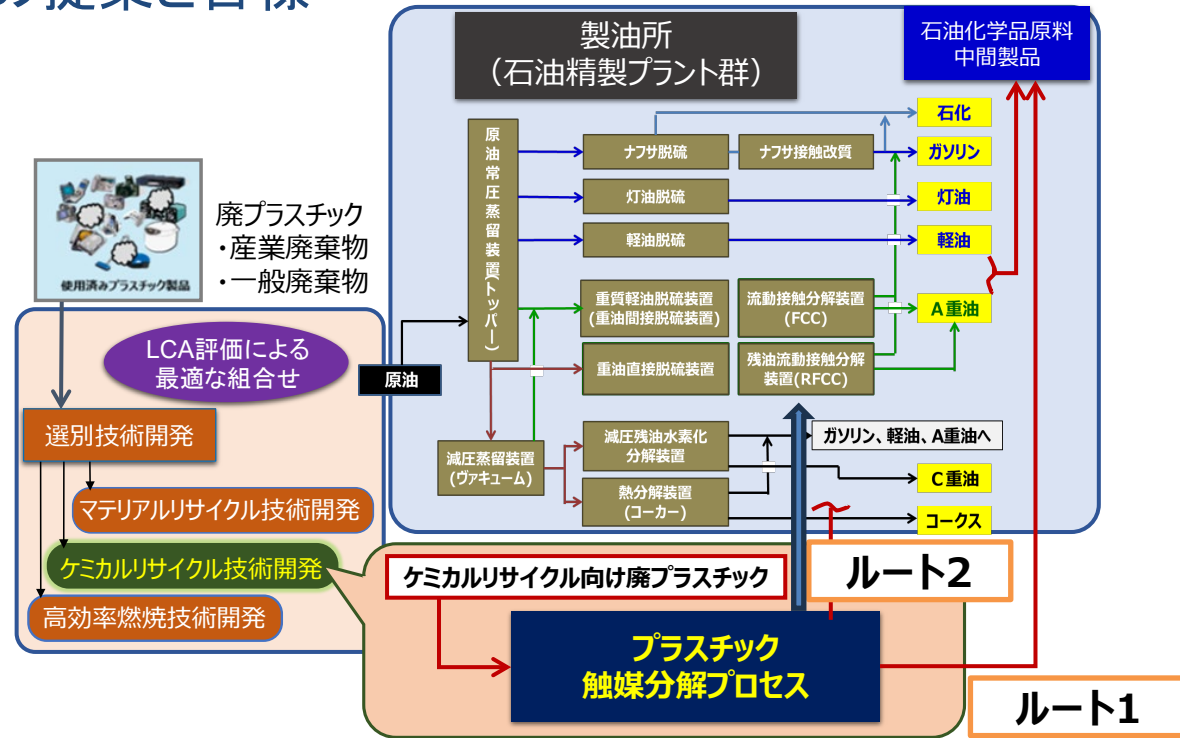
現PJ(2020-2024)の提案と目標

• 日本各地に存在する石油精製設備を最大活用し、石油系溶媒を使用して、主に3Pを対象とする液相触媒分解プロセスの開発。

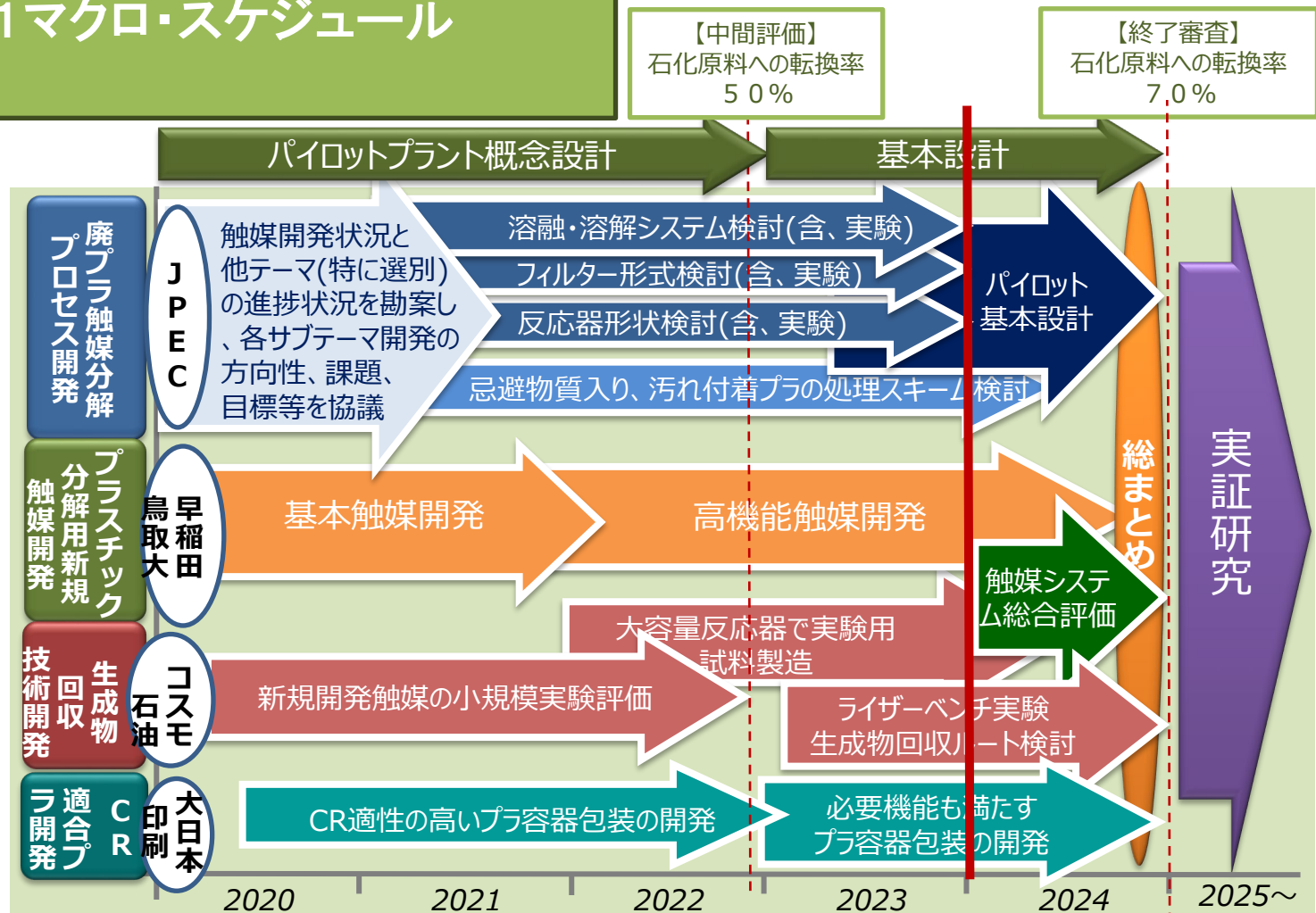
• 生成物の一部（C2-C9炭化水素）は石油化学に直送（ルート1）。

• C10以上の低分解炭化水素は石油精製のFCC、RFCCを活用して分解、石油化学原料化。（ルート2）

• 合計の石化原料収率70%以上。

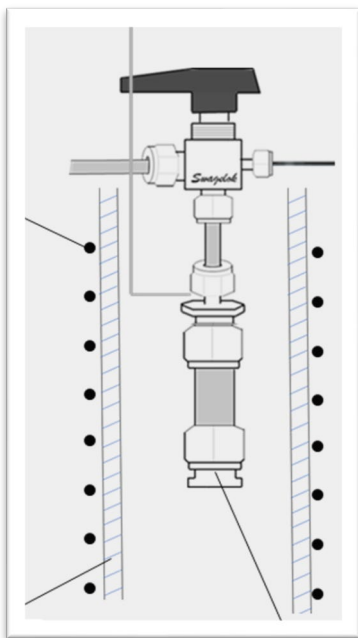


新CR1マクロ・スケジュール

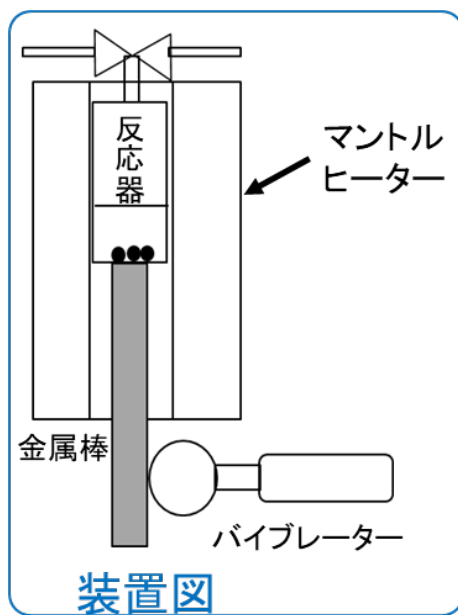


各種触媒分解反応器について

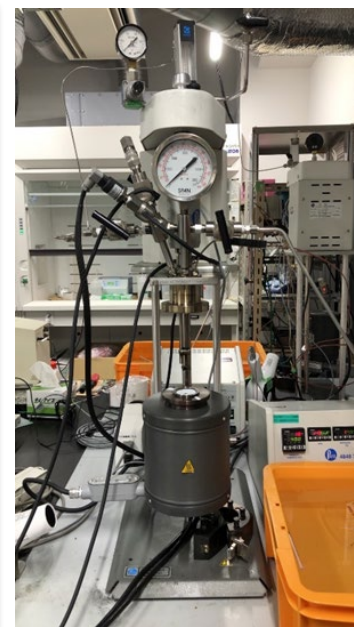
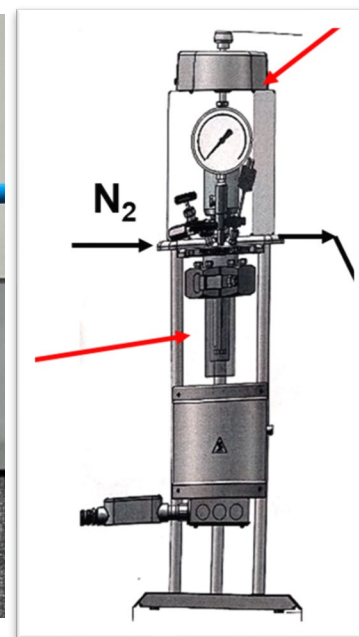
鳥取大 Rx:3.6ml



早大 Rx:4ml

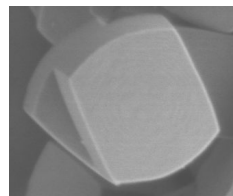


早大 Rx:100ml

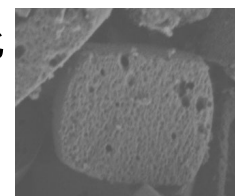


プラスチック分解触媒のイメージ

ゼオライトの階層構造化
(マイクロ、メソ孔性の両方を付与)
Hierarchical zeolite

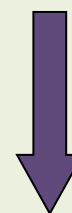
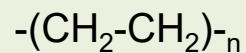


階層構造化



第1ステップ 廃プラの分解(低分子化)

- ・ゼオライトの外表面酸点による分解



第2ステップ 基礎化学品(原料・中間製品等)の生成

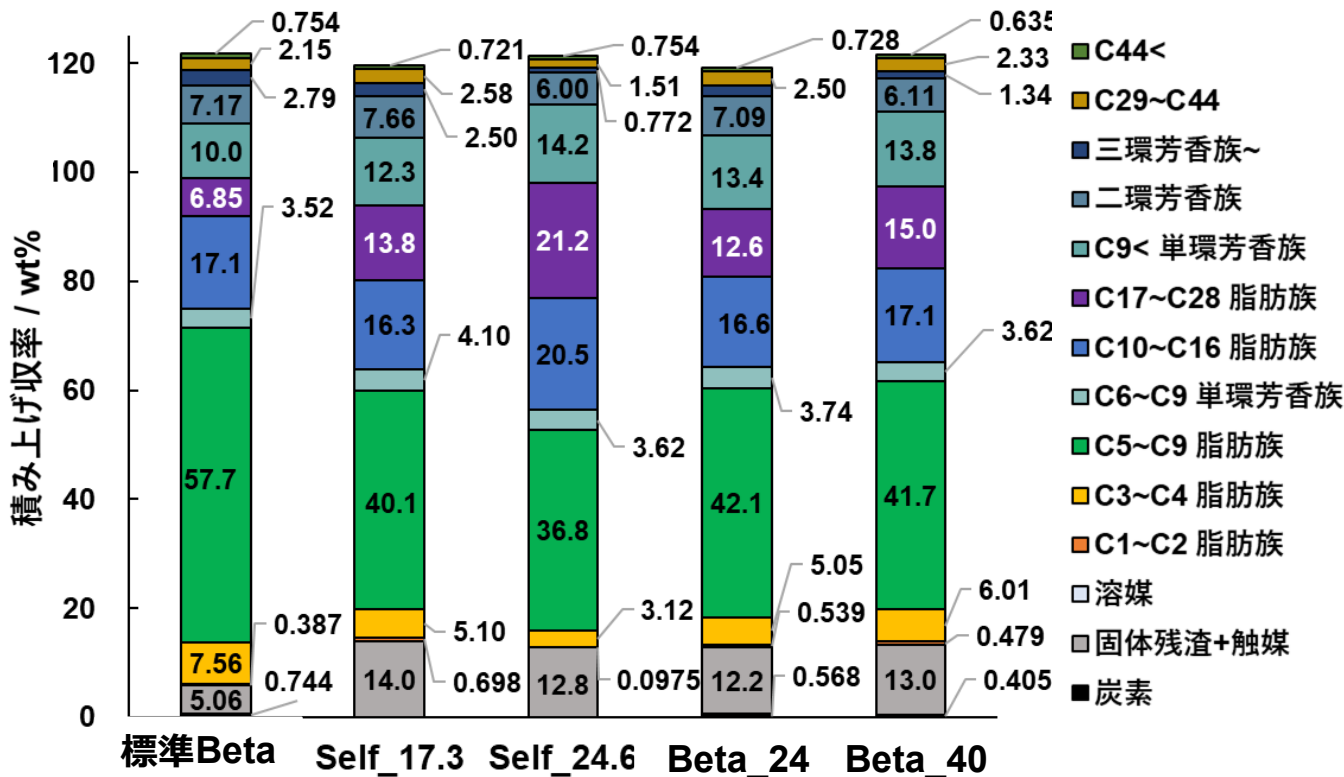
- ・ゼオライトのマイクロ細孔内酸点での反応



様々なBeta触媒を用いた反応結果の比較

◇PP分解試験の結果

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分, 触媒: 1.0 g



触媒	PP転化率 / %
w/o	39.1
標準Beta	98.9
Self-17.3	59.1
Self-24.6	65.9
Beta_24	66.0
Beta_40	63.0

➤ 標準Betaは100%近いPP転化率と高いC3~C9収率

✓ Betaゼオライトにアルカリ処理 → メソ孔形成、外表面積増大の効果

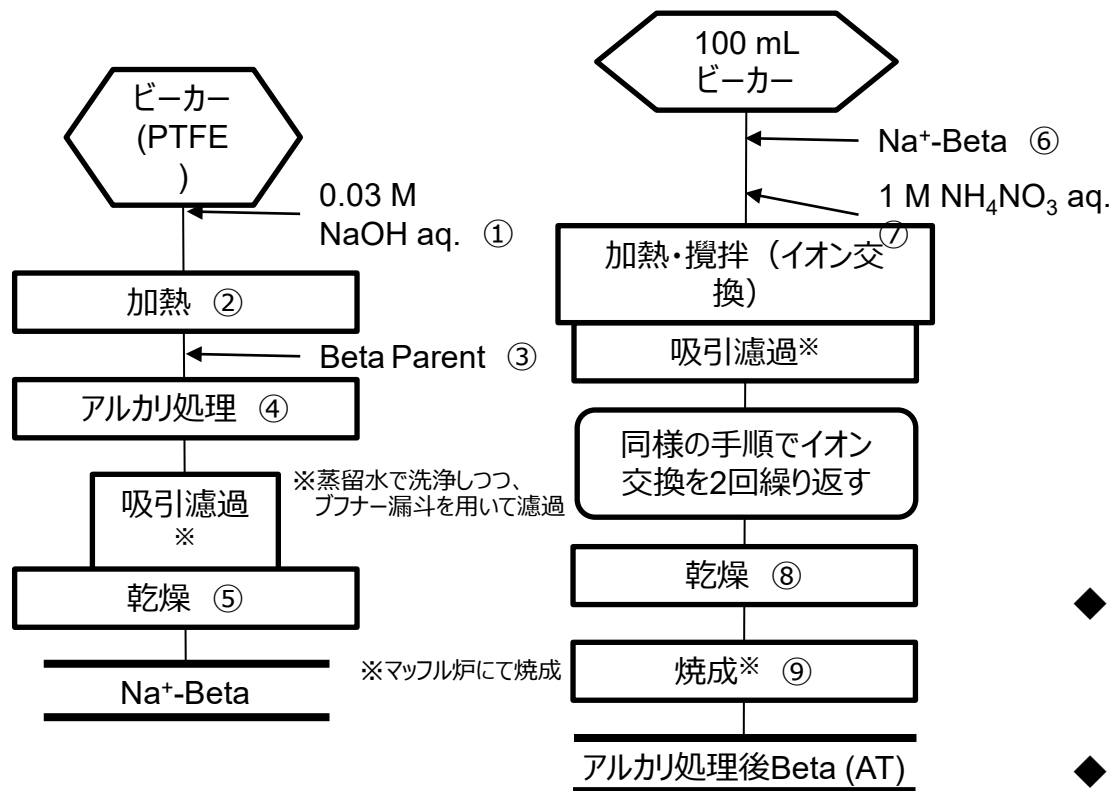


表 アルカリ処理条件

番号	量	温度 / °C	時間
①	400 mL	-	-
②	-	60	-
③	4.00 g	-	-
④	-	60	10 min
⑤	-	70	一晩
⑥	全量	-	-
⑦	60 mL	80	1.0 h
⑧	-	70	一晩
⑨	全量	550	10 h

◆ **AT_x M_on y** と記載

・x: アルカリ処理時のNaOH aqの濃度

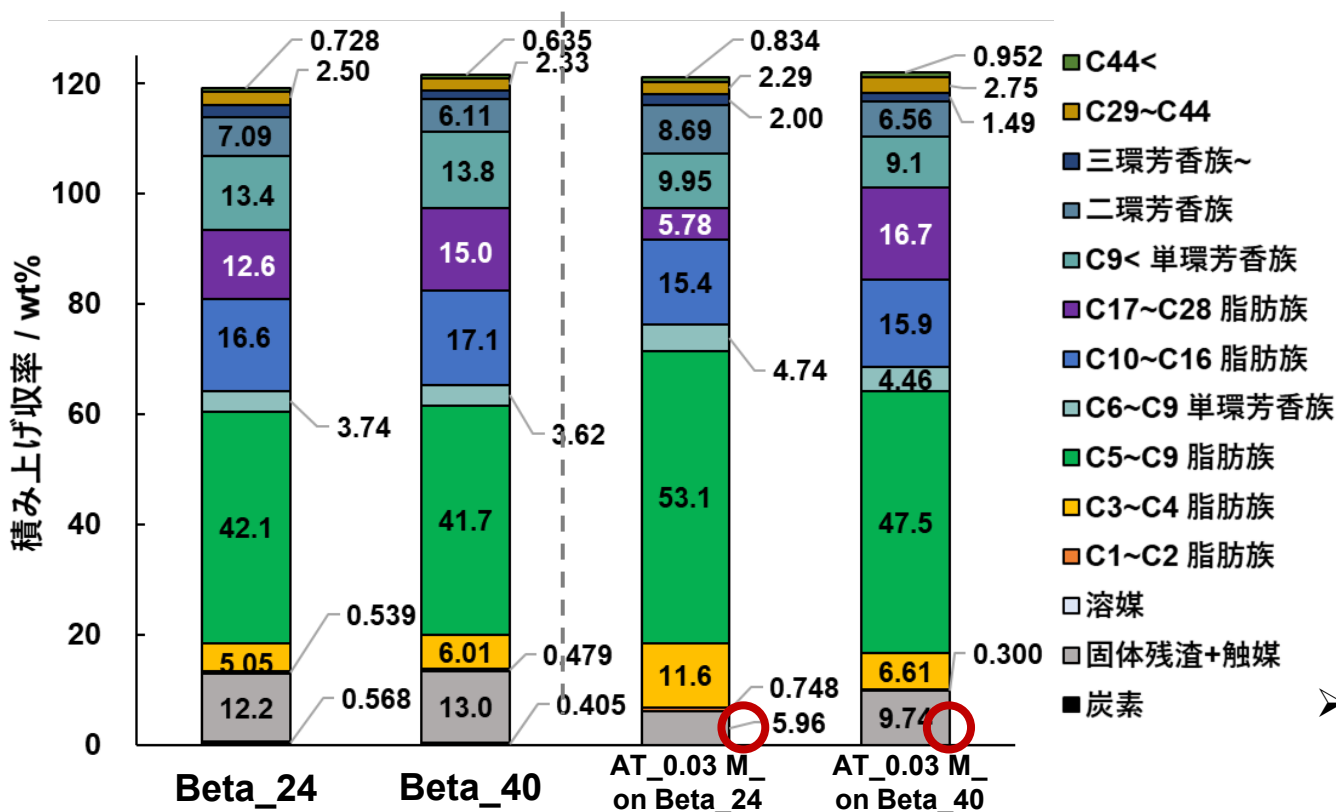
・y: アルカリ処理を施す対象のBeta

◆ 例: AT_0.03 M_on Beta_24

アルカリ処理前後のBetaを用いた実験

◇PP分解試験の結果

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分, 触媒: 1.0 g



アルカリ処理前

アルカリ処理後

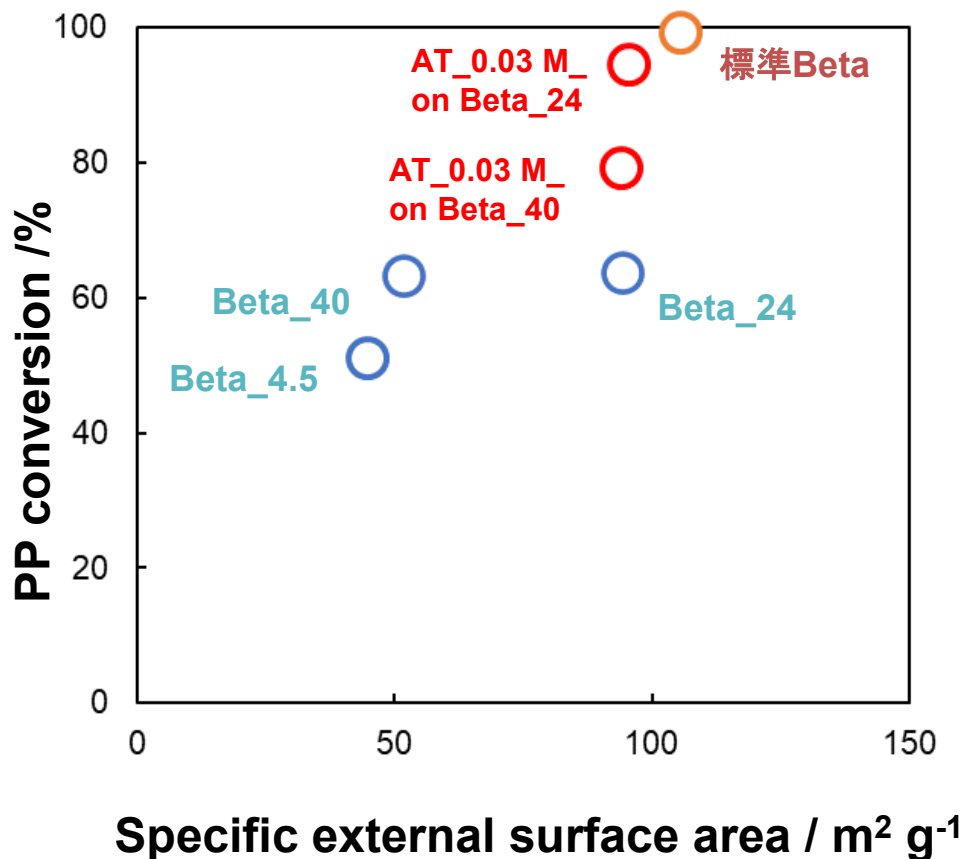
触媒	PP転化率 / %
AT_0.03 M_on Beta_24	94.2
AT_0.03 M_on Beta_40	79.0
Beta_24	66.0
Beta_40	63.0
cf. 標準Beta	98.9

➤ アルカリ処理後はPP転化率 C3~C9収率ともに高くなった

アルカリ処理前後のBetaを用いた結果の比較

◇PP分解試験の結果

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**, 触媒: **1.0 g**

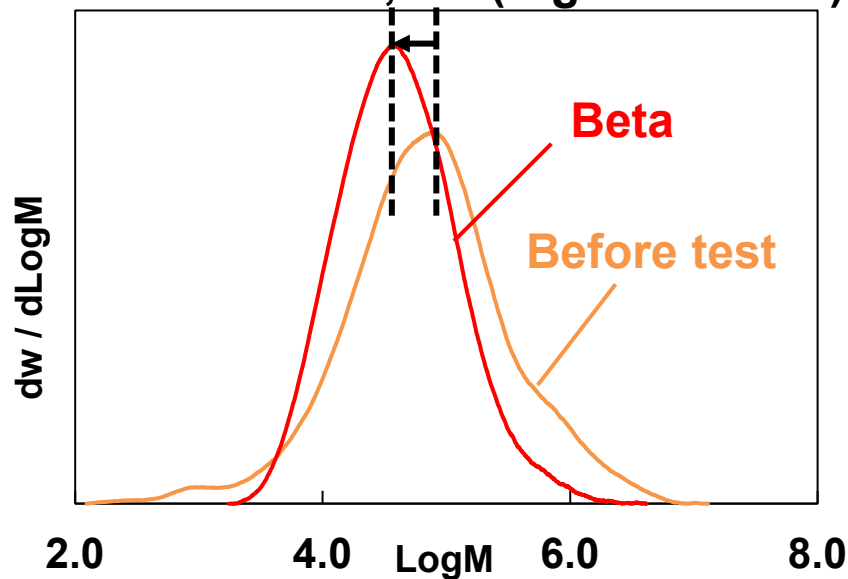


触媒	PP転化率 / %
AT_0.03 M_on Beta_24	94.2
AT_0.03 M_on Beta_40	79.0
Beta_24	66.0
Beta_40	63.0
cf. 標準Beta	98.9

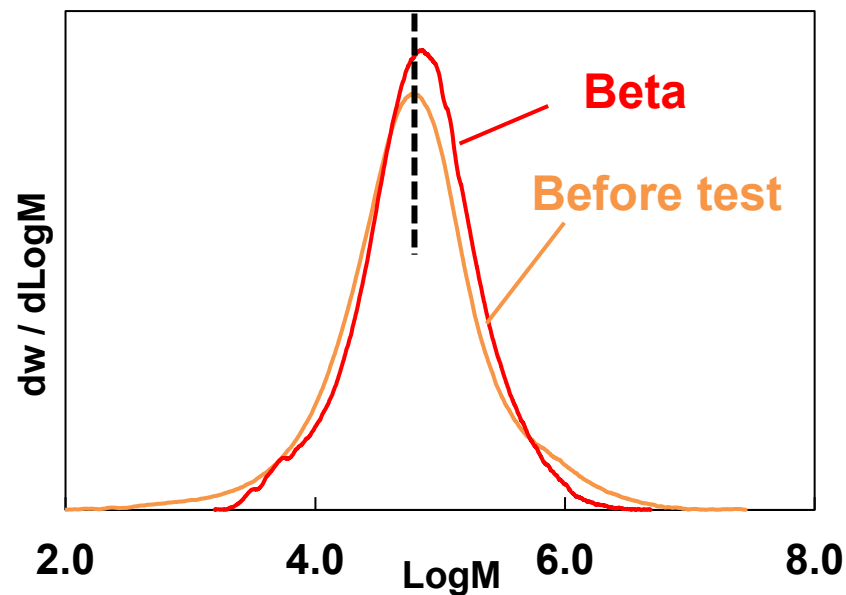
- 横軸に触媒の外表面積、縦軸にPP転化率
- ✓ 外表面積とPP転化率の間には正の相関がある可能性
- ✓ しかし、Beta_24の場合はアルカリ処理前後で外表面積にほぼ違いが見られないにもかかわらずPP転化率は30ポイントほど向上

◇ HDPEとLDPEの比較

LDPE: $M_w \sim 216,000$ (Sigma-Aldrich)



HDPE: $M_w \sim 174,000$ (Sigma-Aldrich)



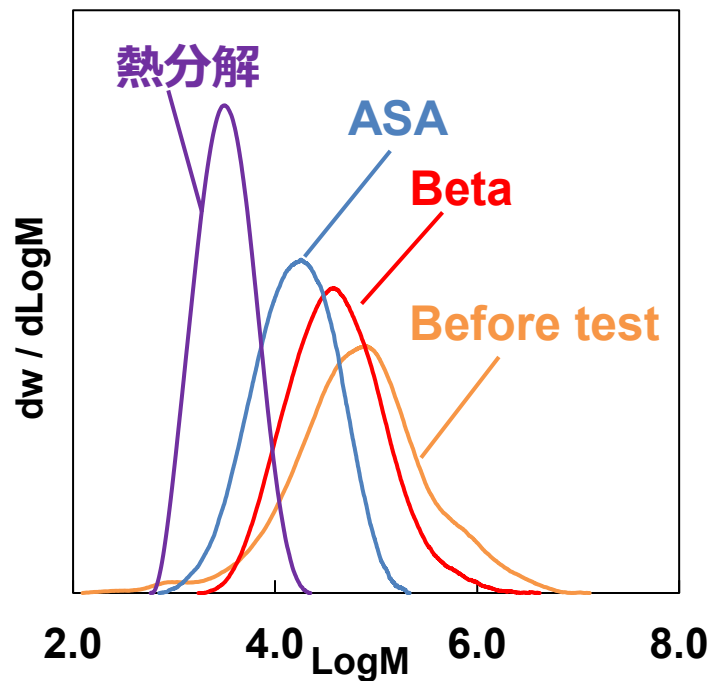
✓ゼオライトを用いた際には、HDPEではピークトップがあまり変化しない



✓熱分解、ASAを用いた際についても検討

Column: TSKgel G3000H × L, Temperature: 130 °C
Flow rate: 1.0 mL min⁻¹, Detector: RI, Solvent: o -Dichlorobenzene
Measurement range: Mw 589~5,480,000(PS)

○ LDPEの分子量の変化



溶媒 : *n*-C16, 触媒 : ASA 1 g or Beta 0.25 g

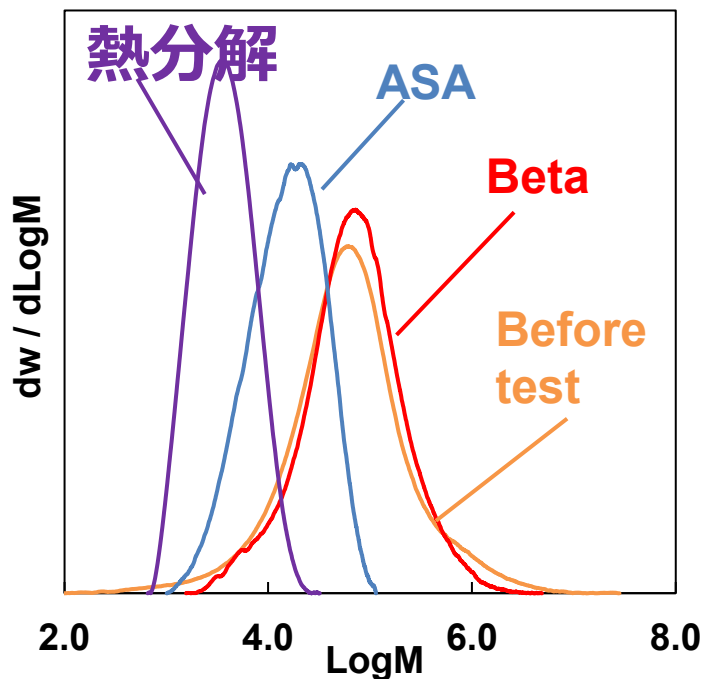
condition	catalyst	Mw / -	Mp / -	Mw/Mn	PE conv. / %
Before test	-	215,638	66,002	12.985	-
360 °C, 0 min,	Beta	79,921	30,949	3.348	47.7
380 °C, 60 min	ASA	23,544	14,390	1.995	66.9
400 °C, 90 min	-	2,962	3,895	1.481	37.2

- ASA, 熱分解ともに分子量が低分子量側に移動
 - 分子量が大きく減少
- ランダム分解が起きていると考えられる

固体残渣分子量

Column: TSKgel G3000H ×L, Temperature: 130 °C
 Flow rate: 1.0 mL min⁻¹, Detector: RI, Solvent: *o*-Dichlorobenzene
 Measurement range: Mw 589~5,480,000(PS)

○ HDPEの分子量の変化

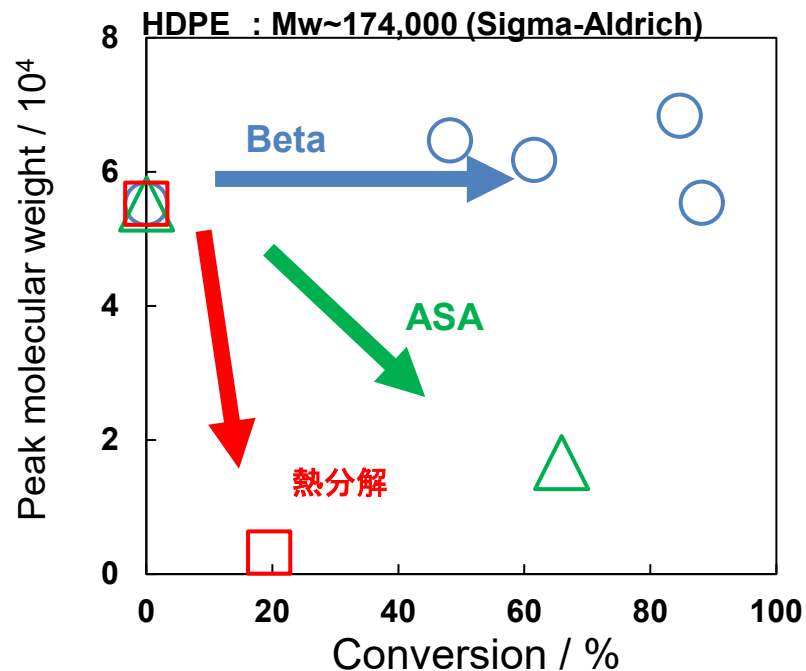
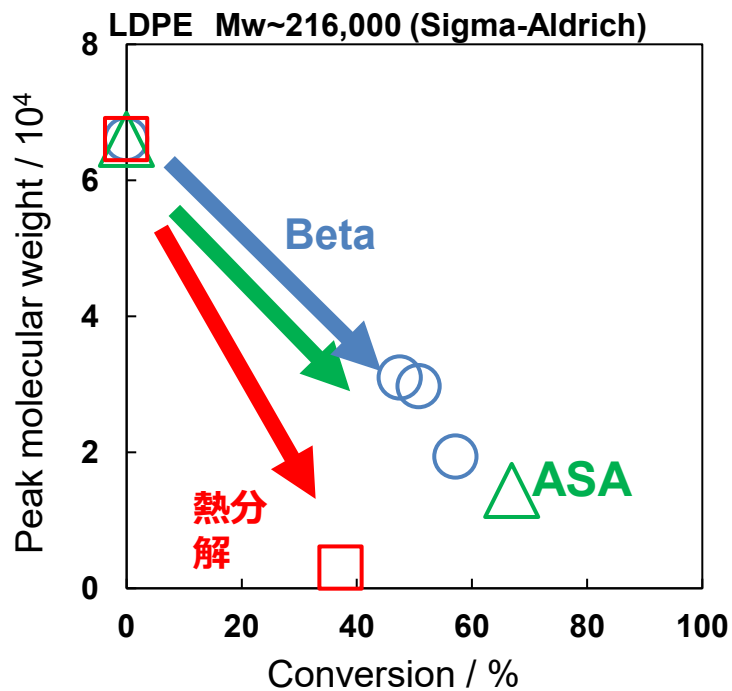


溶媒 : *n*-C16, 触媒 : ASA 1 g or Beta 0.25 g

condition	catalyst	Mw /-	Mp /-	Mw/Mn	PE conv. / %
Before test	-	174,296	55,191	9.996	-
360 °C, 0 min,	Beta	123,775	68,343	3.495	84.4
380 °C, 60 min	ASA	20,401	16,644	1.995	65.9
400 °C, 90 min	-	4,499	3,175	1.524	19.5

- アモルファスシリカアルミナを用いたHDPE分解、および熱分解では分子量が大きく減少
 →ランダムに分解が起きていると考えられる

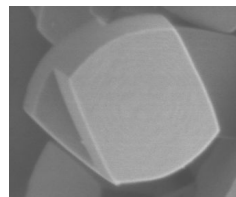
HDPE, LDPEの違い



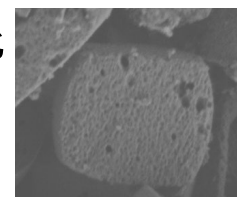
HDPEはゼオライト細孔内に侵入し、細孔内で分子鎖が気体、液体生成物まで分解されるため、ピークトップ分子量は変化が少ないと考えられる

プラスチック分解触媒のイメージ

ゼオライトの階層構造化
(マイクロ、メソ孔性の両方を付与)
Hierarchical zeolite

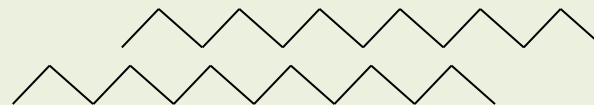
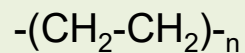


階層構造化



第1ステップ 廃プラの分解(低分子化)

- ゼオライトの外表面酸点による分解



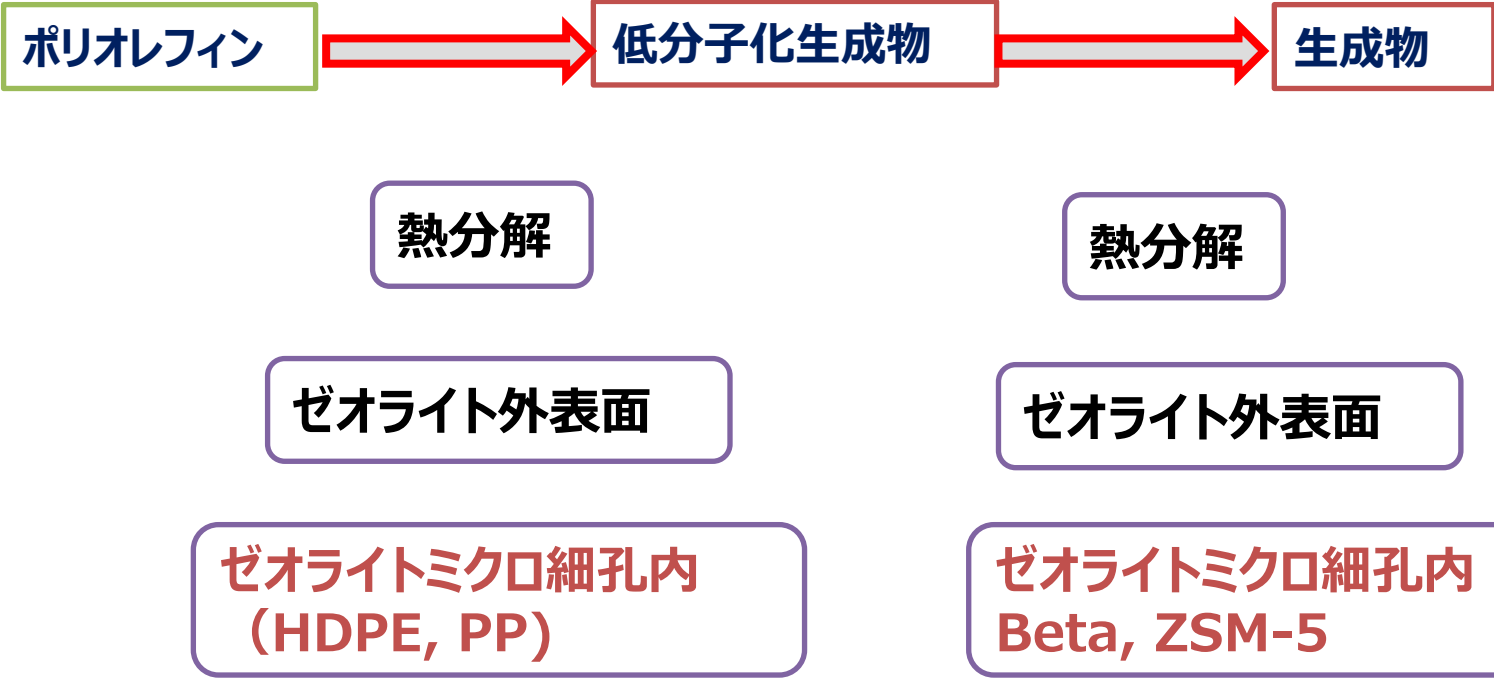
第2ステップ 基礎化学品(原料・中間製品等)の生成

- ゼオライトのマイクロ細孔内酸点での反応

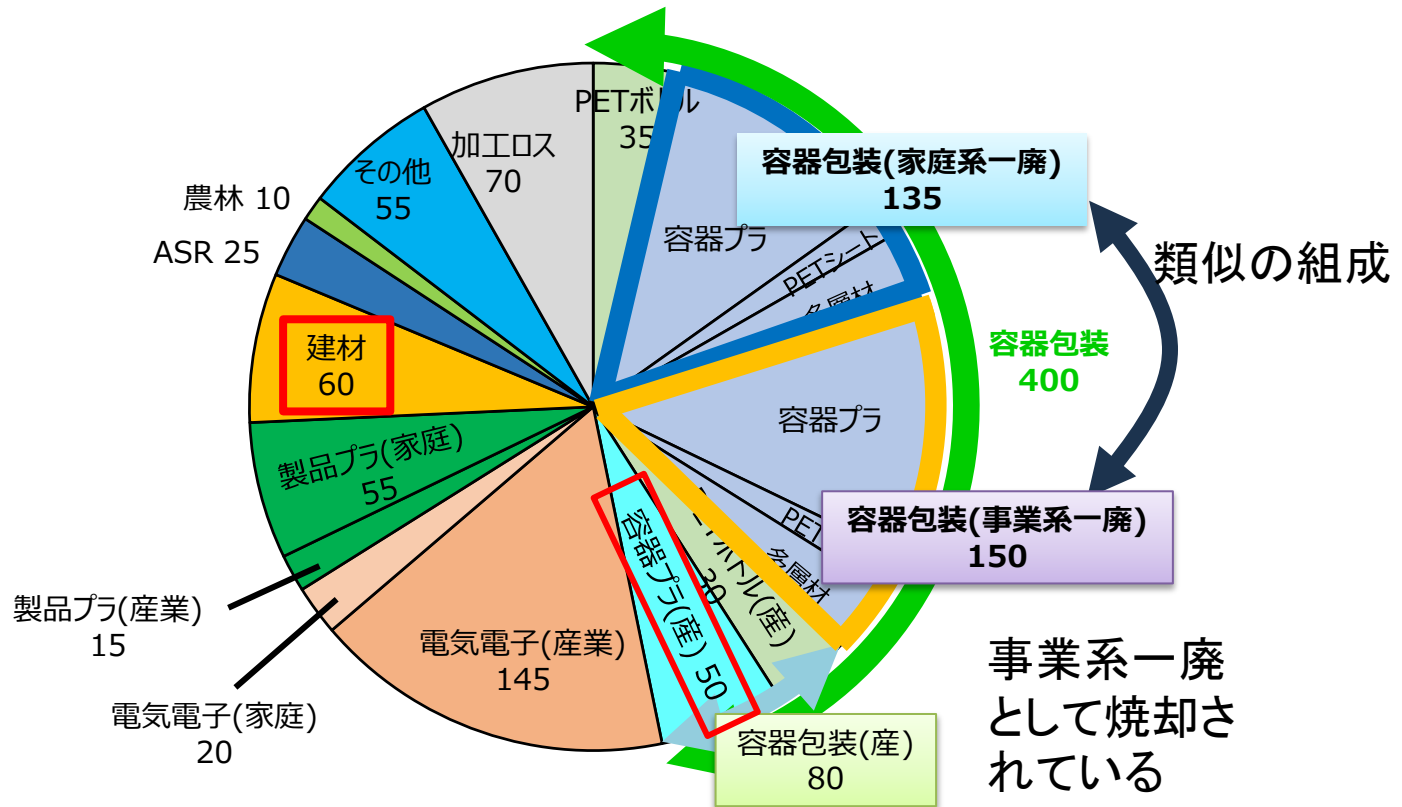




プラの分解機構

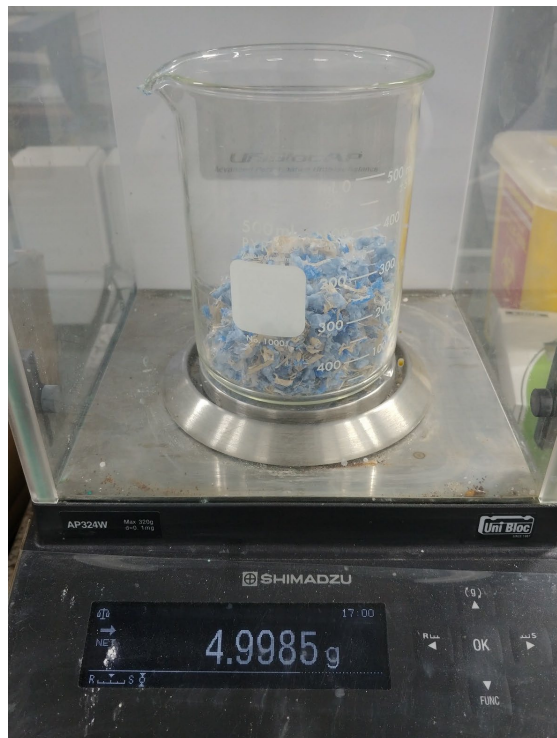


廃プラスチックの内訳 (2019年)

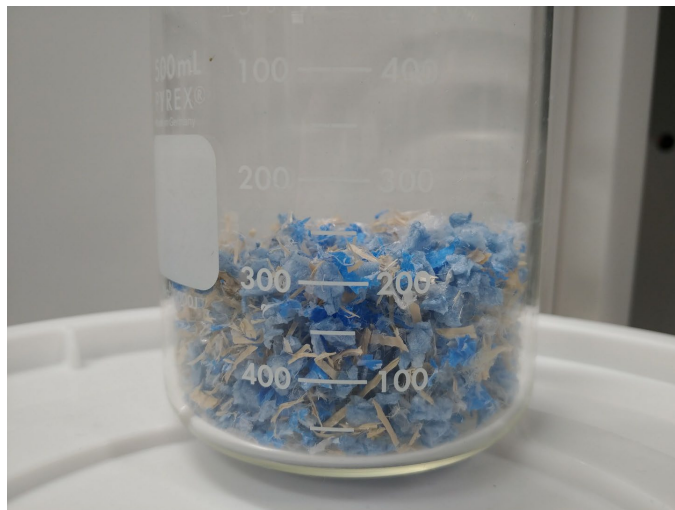


単位: 万t

実廃プラ分解に関する検討



重量: 約5.0 g



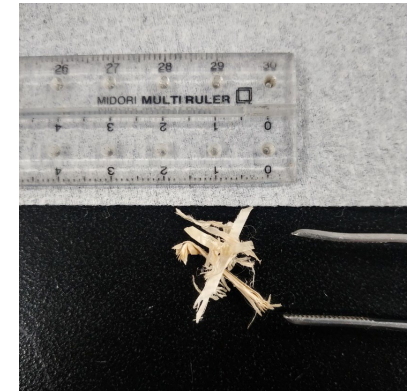
そのままと体積200 mLほど



100 mL回分反応器との比較

- ◆ 従来の純品のプラスチック分解試験では粉末～ビーズ状のものを**5.0 g**使用
- ◆ 同重量の実廃プラを集めたところ**体積が200 mLほどに** (手で押せば100 mL程度には小さくなる)
- ◆ 実廃プラの成分は以下の通り(重量ベース)
PE: 63.2% PP: 21.1% PS: 15.8%

実廃プラ：溶融試験



1. 発泡スチロール？

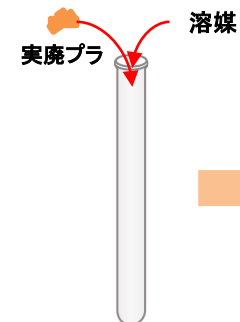
2. ブルーシート？

3. ゴミ袋？

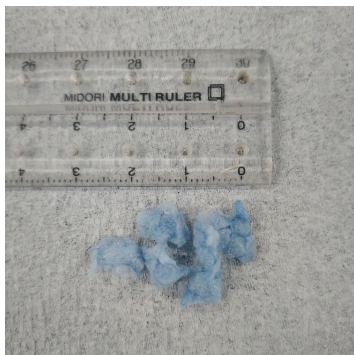
4. ???

✓ 実廃プラを従来と同様の方法で触媒分解できるか検討する実験に先立ち、溶融の可否について試験

- ① 1~4の種類の実廃プラを目視にて選別・回収し、ひと破片を溶媒と共に試験管に入れる
- ② 180 °Cのオイルバスに入れ、実廃プラの溶融挙動を観察



実廃プラ: 溶融試験



1. 発泡スチロール?



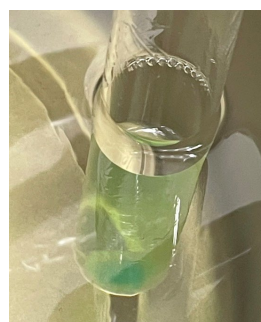
- ✓ 非常に見えづらいが、サンプル1は溶媒上に浮いていたもののオイルバスに入れると**10秒ほどで溶融が開始**
- ✓ 青色の色素成分が沈んでいく様子が観察された



2. ブルーシート?



10 min



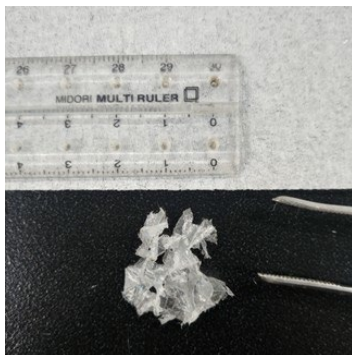
60 min



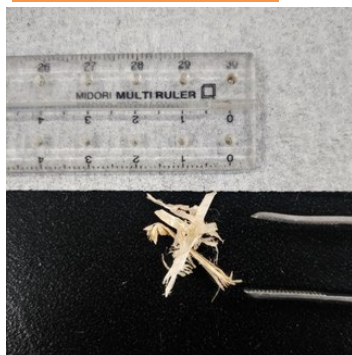
150 min

- ✓ 完全に溶融するには**2時間30分ほど要した**
- ✓ 溶媒中で沈んだ
- ✓ もやがかかったような見た目になった後最終的に溶融

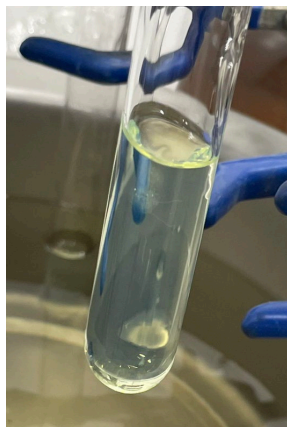
実廃プラ: 溶融試験 180℃



3. ゴミ袋?



4. ???



- ✓ オイルバスに入れて**10~30秒ほどで溶融し**
目視で識別できない状態に

※藁のような見た目・触感を有するサンプル

- ✓ 性質上写真撮影が難しかった
- ✓ 比較的溶融に時間を有した
- ✓ オイルバスに入れて**1時間経過すると完全に溶融**

溶融試験後

どのサンプルでも溶融後冷却すると
小さい**粒子が溶媒中に分散**
沈殿物などは見られなかった



液体生成物
(固体残渣の除去後)



活性試験後に回収した固体
(黒色は炭素析出した触媒と考えられる)

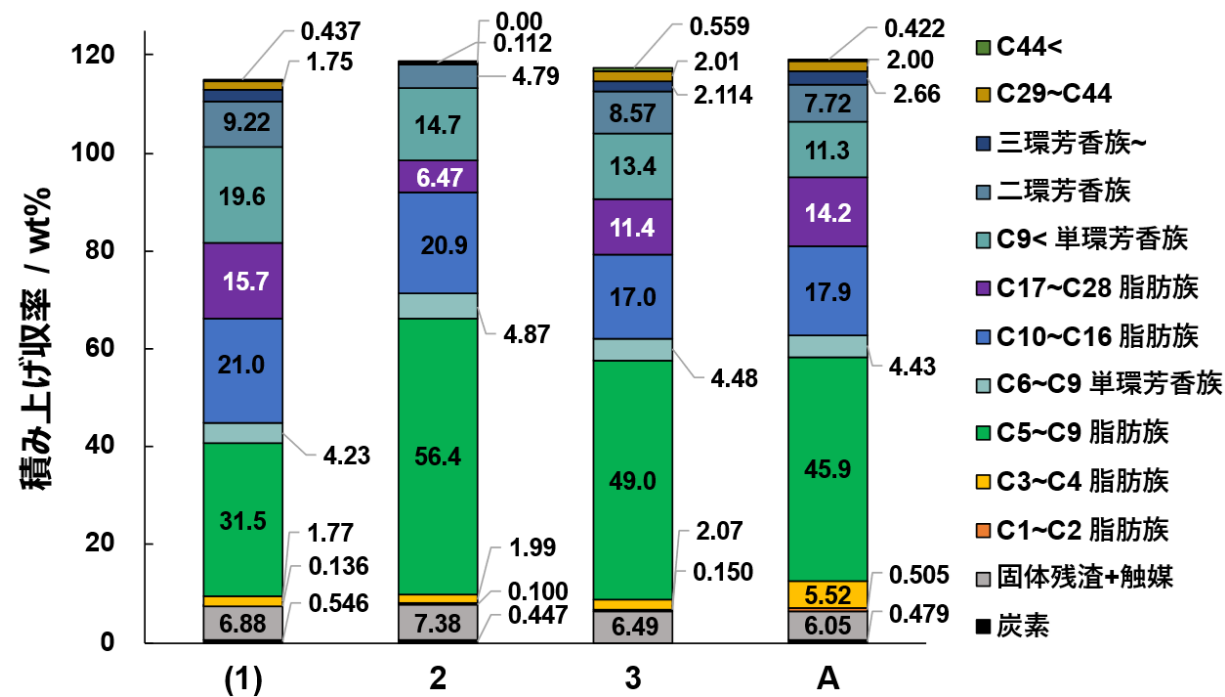
Sample... 実廃プラ: 5.0 g, Solvent: 20 g,
Catalyst: 標準Beta 1.0 g

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**

- ◆ ベンチマーク触媒 (931HOA) にて実廃プラの分解試験を実施
(触媒: 1.0 g、炭化水素溶媒 20 g、
反応温度: 400 °C、反応時間: 60 min)
- ◆ この条件で**実廃プラはほぼ分解**
- ◆ 液体生成物の色はオレンジ色で純品プラの分解時と同様
- ◆ 400°Cまでの昇温に要する時間も純品プラの場合とほぼ変わらなかった

① 実廃プラ分解試験の生成物分布

Sample... 実廃プラ: 5.0 g, Solvent: 20 g,
Catalyst: 標準Beta 1.0 g



反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**

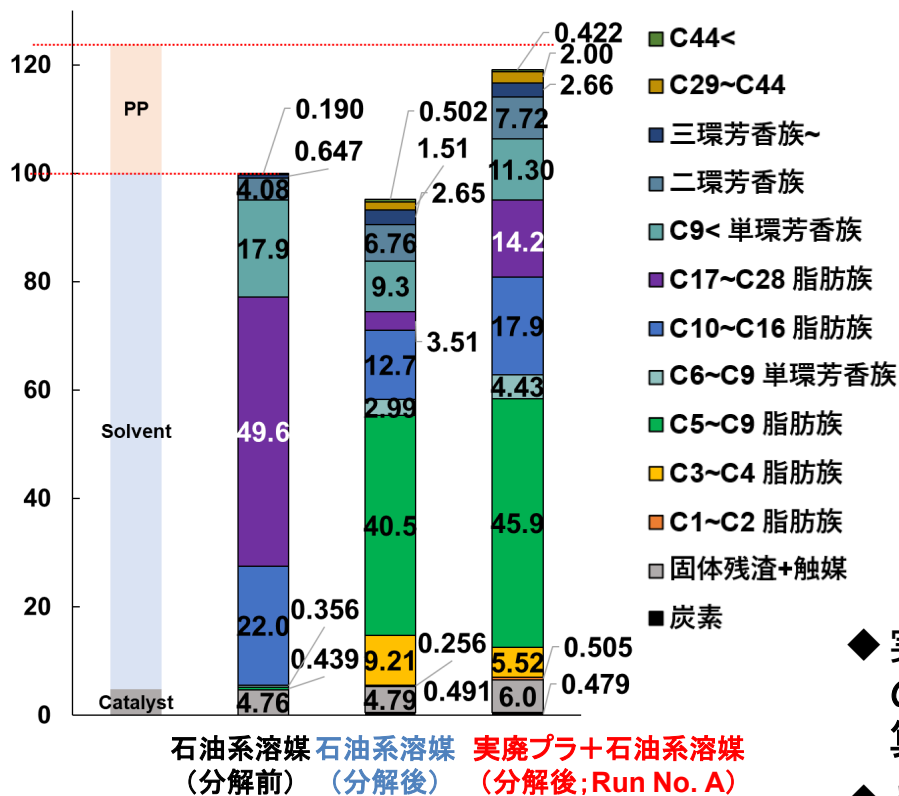
Run No.	プラ転化率 / %	C3~C9収率 / wt%
(1)	90.9	37.5
2	89.2	63.3
3	92.9	55.6
4	93.7	55.8

◆ 生成物分布: やや違いが見られたが大きな違いは見られなかった

◆ PP転化率: どの実験でも**90%程度**で変わらなかった

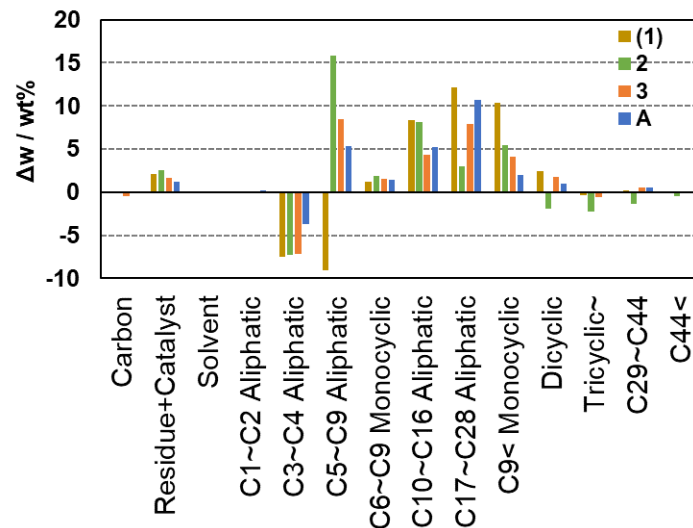
※(1)...蒸留GCの測定に不備、C5~C9収率が極端に低い

② 溶媒のみの実験結果の差し引き



Sample... 実廃プラ: 5.0 g, Solvent: 20 g,
Catalyst: 標準Beta 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



※(1)...蒸留GCの測定に不備があり、C5~C9収率が極端に低くなっています

- ◆ 実廃プラ+溶媒の分解試験から溶媒のみの分解試験の結果を差し引くことで、実廃プラ由来の生成物量を算出
- ◆ ややバラつきは見られるが、**C5~C9生成、ただしC28の幅広い範囲の脂肪族**が実廃プラ由来で生成

③ 純品プラの分解試験との比較

Sample... 実廃プラ: 5.0 g, Solvent: 20 g,
Catalyst: 標準Beta 1.0 g

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60**

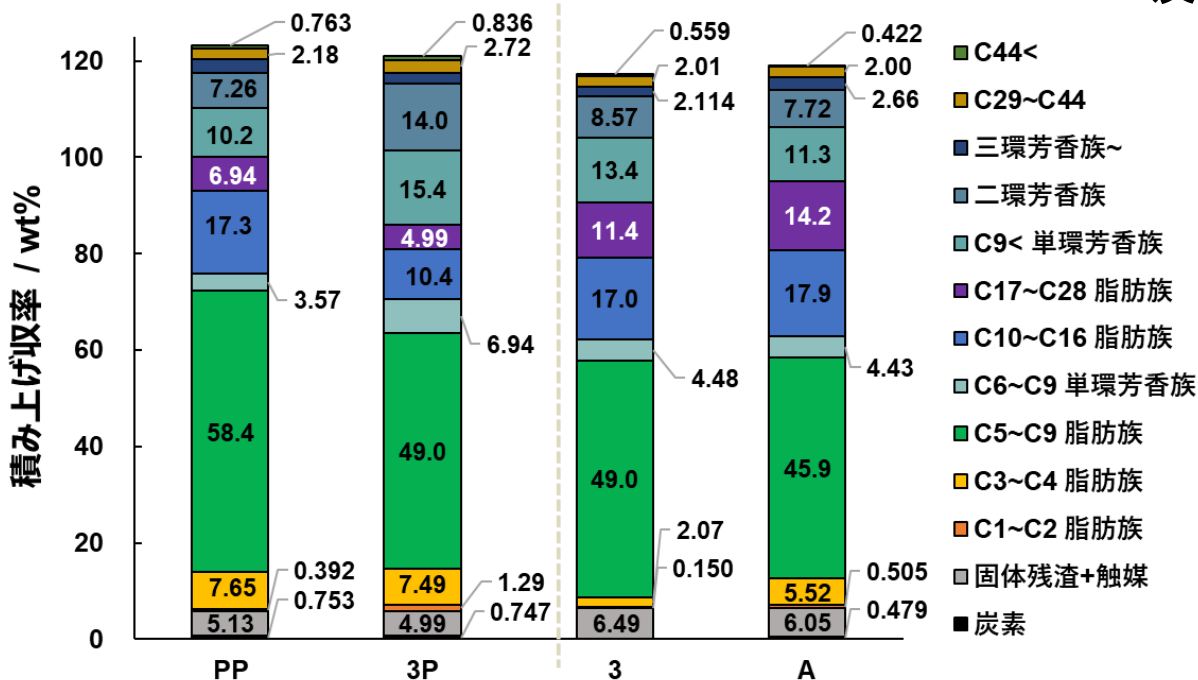
条件	プラ転化率 / %	C3~C9収率 / wt%
PP	98.9	69.6
3P	99.1	63.5
3	92.9	55.6
A	93.7	55.8

◆ 生成物分布: **大きな違いは見られなかった**

◆ C3~C9収率: 純品の場合に比べて
実廃プラでは**約10ポイント低下**

◆ PP転化率: 純品の場合に比べて
実廃プラでは**6~7ポイント程度低下**

(PSの影響はあるか)



実廃プラ使用

PP...JPEC提供, Mw≈370,000

3P...JPEC提供, PP : HDPE : LDPE : GPPS = 3 : 1.5 : 1.5 : 1



実廃プラについて

- ◆ 実廃プラの重量比率 : PE: 63.2% PP: 21.1% PS: 15.8%
- ◆ ふわふわしており嵩張るが、180 °Cで溶融、また反応器にも5.0 g分は入れられる

実廃プラ分解試験

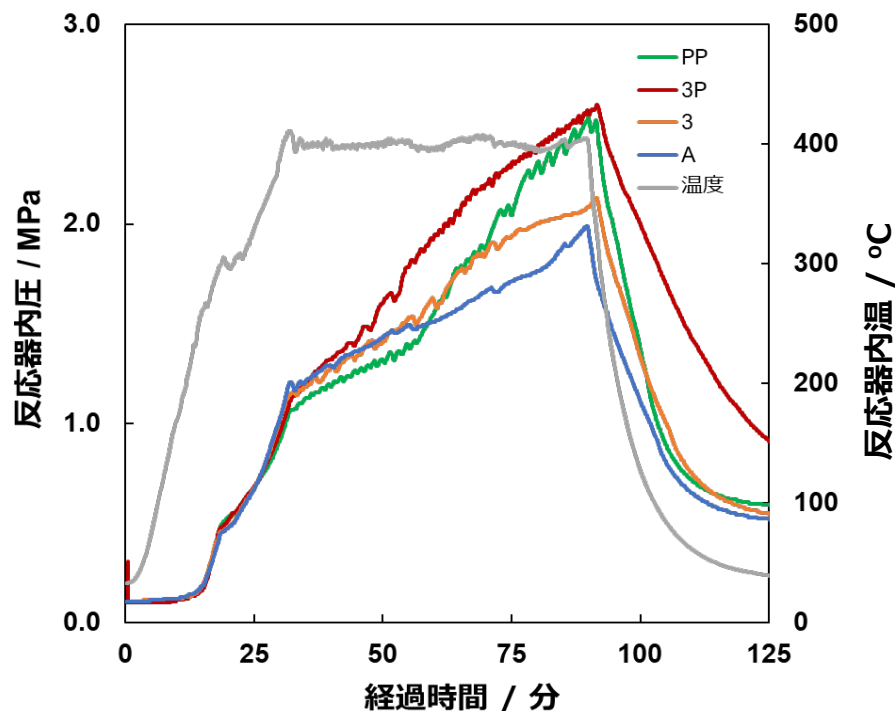
- ◆ 実廃プラは400 °C, 60 minで**90%以上分解**し液体生成物に
- ◆ プラ転化率、C3~C9収率は純品プラの場合に比べて若干低下
- ◆ 全体を通して、従来通りの方法で実廃プラを分解は可能

③ 純品プラの分解試験との比較

Sample... 実廃プラ: 5.0 g, Solvent: 20 g,
Catalyst: 標準Beta 1.0 g

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**

条件	プラ転化率 / %	C3~C9収率 / wt%
PP	98.9	69.6
3P	99.1	63.5
3	92.9	55.6
A	93.7	55.8



PP...JPEC提供, Mw≈370,000
3P...JPEC提供, PP : HDPE : LDPE : GPPS = 3 : 1.5 : 1.5 : 1

- ◆ 反応器内圧については、純品プラに比べて実廃プラのほうが0.3~0.5 MPaほど小さい
←C3~C9生成物収率が低くなったため？
- ◆ 反応圧の変化から判断するに、60分の反応まで触媒は完全に劣化はしていないと推測、熱分解の寄与の考慮必要



結果のまとめ

- アルカリ処理による触媒性能の顕著な向上を確認
- Betaは石油原料化に適した触媒で、後処理によって活性向上顕著
- ゼオライトによって3Pが直接分解し、とくにHDPEはミクロ細孔の分解への寄与が顕著(PPも)
- 実廃プラ(建材+事業系容器)の分解ができることを確認(ただし、課題有)

ご清聴ありがとうございました

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(JPNP20012)の結果得られたものです。