

2023年度 JPECフォーラム

< セッション9 >

ケミカルリサイクルによるプラスチック資源循環技術開発

**プラスチック資源循環プロセス技術開発概要
炭化水素溶媒中におけるポリプロピレンの
触媒分解**

2023年5月10日

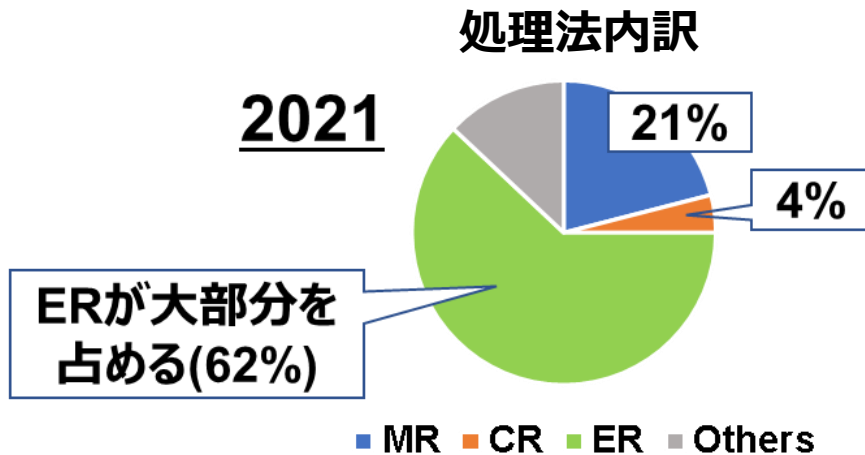
早稲田大学 松方研究室

— 禁無断転載・複製 ©早稲田大学 2023—

背景

◇国内における廃プラスチック処理の現状

✓廃プラスチック年間約820万トン¹⁾



<廃プラスチックのリサイクル手法>

MR:マテリアルリサイクル

→物理的に細かくし、製品原料として利用

CR:ケミカルリサイクル

→化学的に分解し、製品原料として利用

ER:エネルギーリカバリー

→廃プラを焼却した際に生じる熱エネルギーを回収

◇廃プラスチック処理の問題点

✓**ERが大部分を占めている**

→プラスチックを資源として活用できない

→欧米ではリサイクルとみなされない

✓**廃プラスチックの輸出が制限(バーゼル法)**

→国内で処理する必要がある

リサイクルの技術力向上が必要
CRに着目

背景

◇CRについて

- ✓高炉還元, コークス炉化学原料化
- ✓油化, ガス化, 原料・モノマー化

従来と異なる新たな手法

石油化学原料化

- ✓利用先が限定されない
- ✓資源循環が可能

◇ケミカルリサイクル(CR)課題

①設備費用などコストがかかることが課題

製油所の既存の設備を活用

②プラスチックは熱を加えて溶かした際に高粘度となる

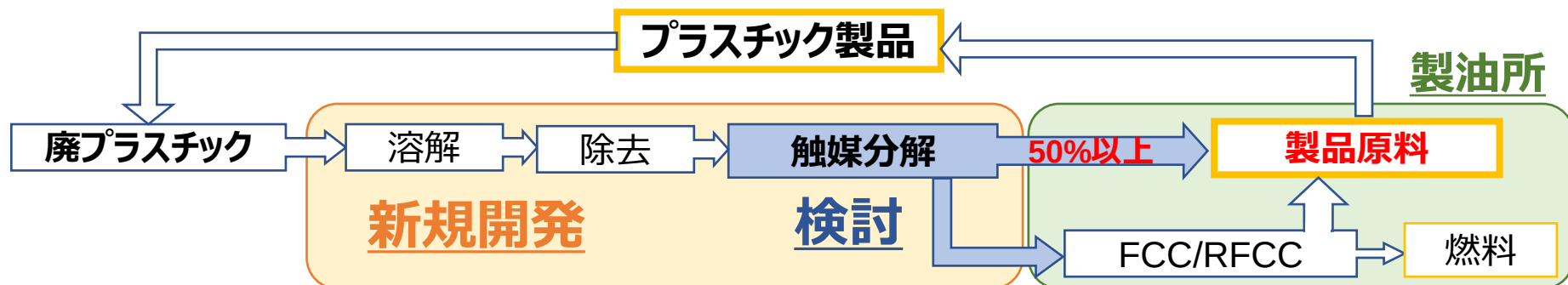
溶媒を用いて流動性を上げる

③熱分解のみではプラスチック転化率が低い
(あるいは高温450-500℃程度必要)

触媒を用いて分解を促進

◇想定プロセス

- ✓溶媒に溶かした後、触媒分解を行うことで、廃プラの50%以上を目的とする生成物に変換
- ✓低分解生成物もFCCを活用することで、目的生成物へ変換・・・合計で75%以上を目指す



背景

◇溶媒について

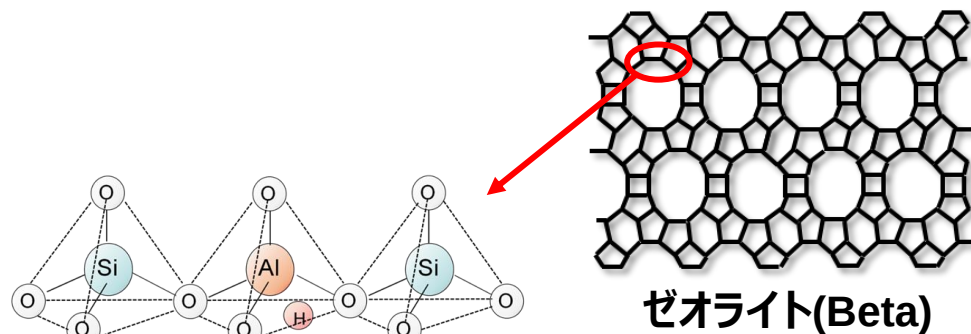
✓石油精製から得られる炭化水素系溶媒を想定

◇触媒について

✓ゼオライト

利点

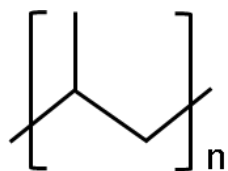
- ・安価で工業的にも広く利用
- ・強酸点、形状選択性を有する



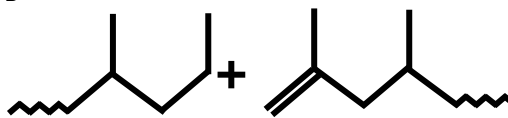
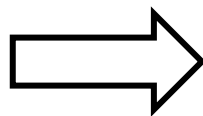
Si(ケイ素), Al(アルミニウム), O(酸素)により構成

◇分解のイメージ

ポリプロピレン(PP)

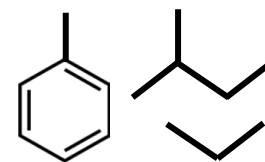
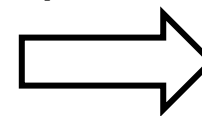


ゼオライト
外表面・細孔内



分解が進行し、分子鎖が短くなる

ゼオライト
細孔内



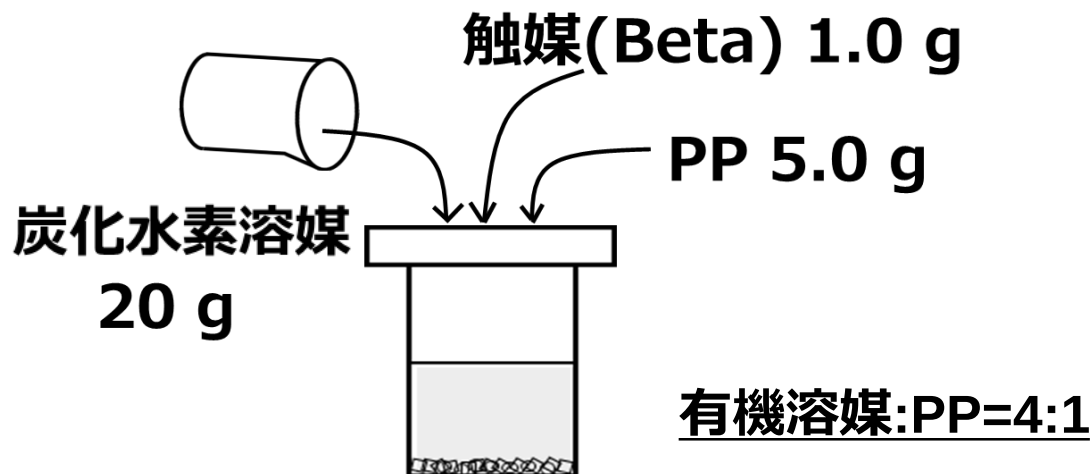
目的生成物(C3~C9)

研究の目的

炭化水素溶媒の種類によるプラ転化率、分解生成物の違いについて検討

実験方法

◇活性試験



反応器に炭化水素溶媒, PP, 触媒を加える

・炭化水素溶媒: n -C16, 1-メチルナフタレン(1-MN)

・プラスチック: PP, PE, PS

→3P(PE,PP,PS)が廃プラスチックの約70%弱

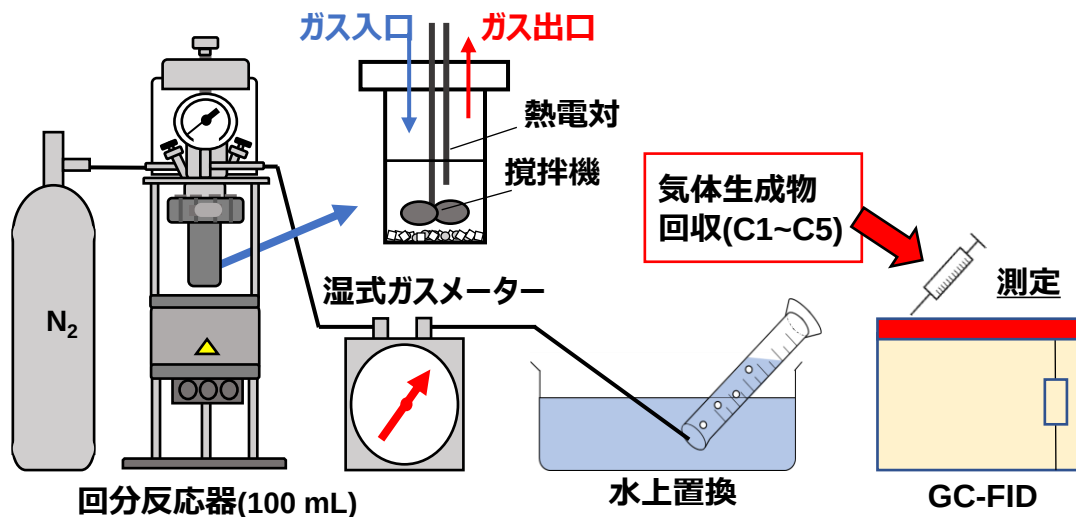
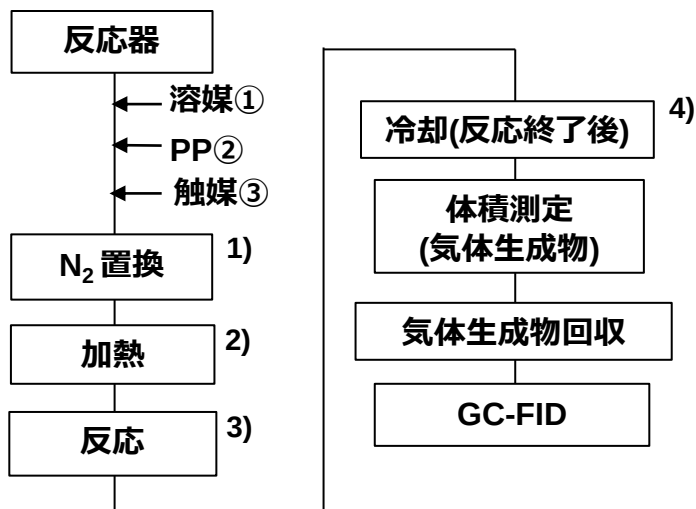
・触媒: Betaゼオライト(TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)

→三次元方向に12員環の大細孔

・装置: 回分反応器(100 mL)

実験方法

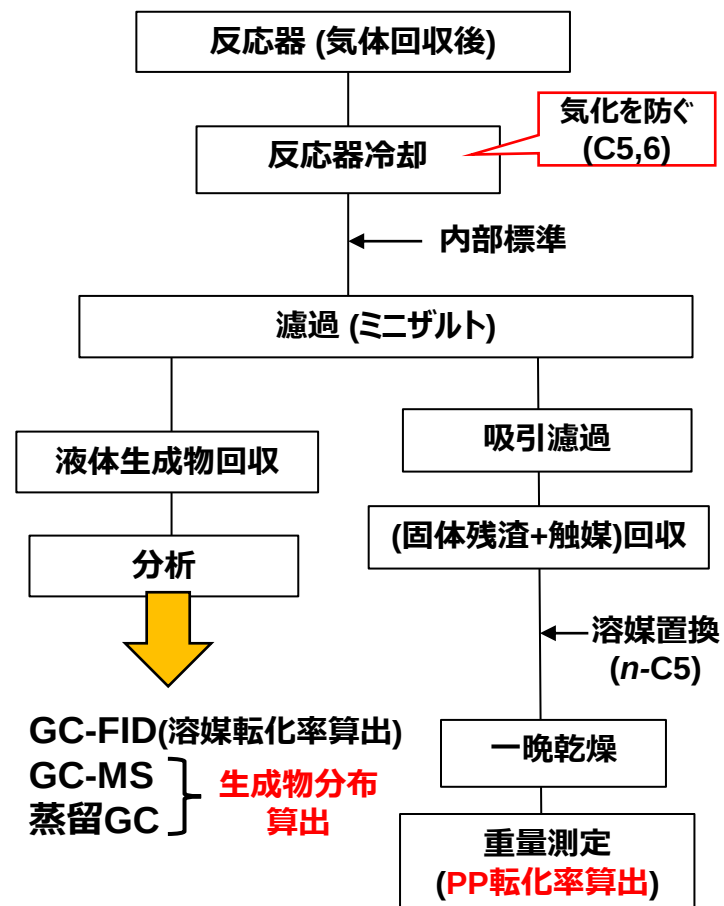
◇活性試験、気体生成物について



	重量 / g
①	20
②	5.0
③	1.0

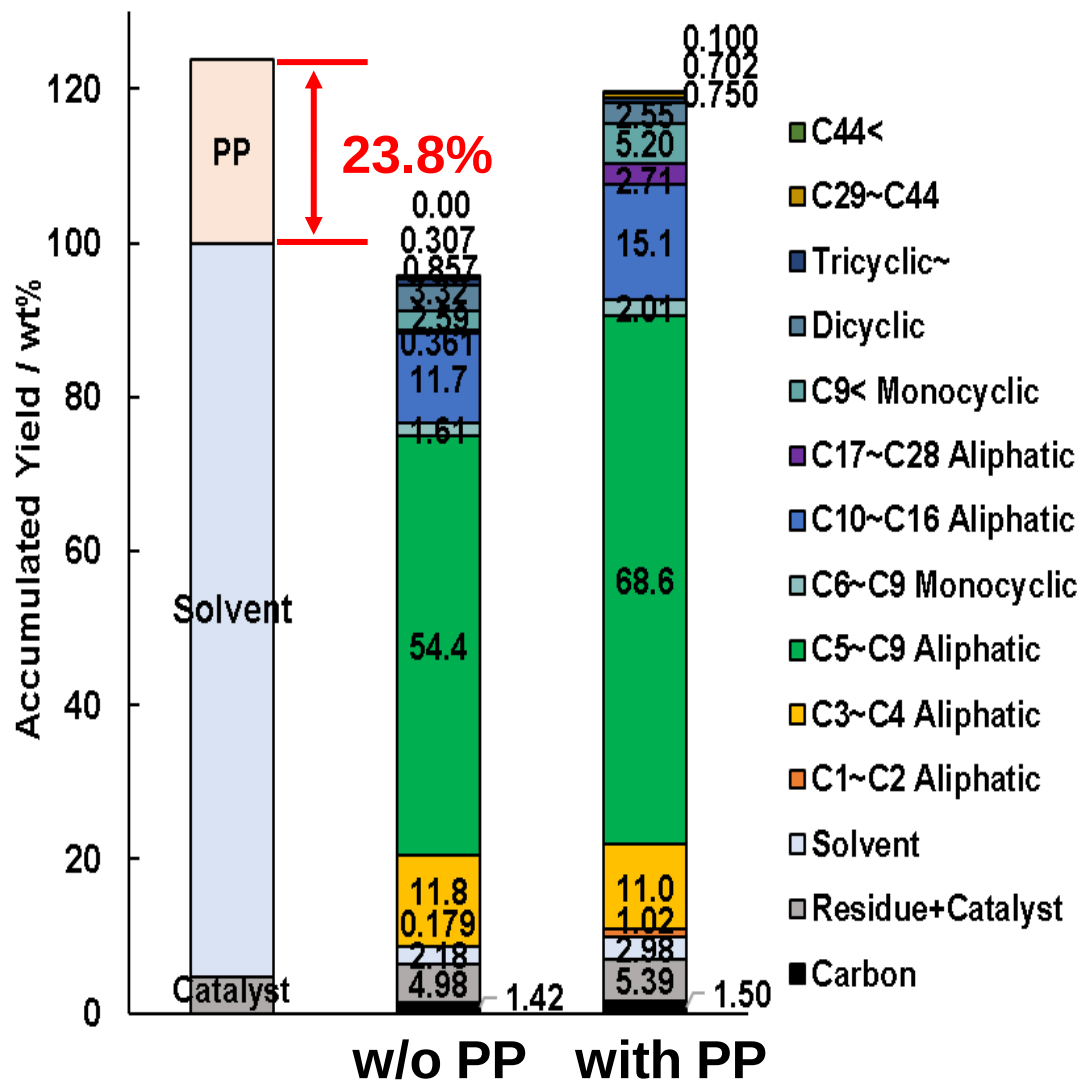
	条件
1)	0.1 MPa
2)	400 °C, 約10 °C / min(昇温)
3)	60 min, 攪拌速度:400 rpm
4)	室温

◇液体生成物、PP転化率について



活性試験結果整理の仕方

PP Mw~370,000 (JPEC提供)
 PP: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g
 反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



w/o PP→溶媒+触媒
 with PP→溶媒+触媒+PP

<収率の算出方法>

溶媒(20 g)+触媒(1 g)の
合計21 gを分母に収率を算出

✓溶媒+触媒の重量(21 g)を基準
 PPを加えた分上積みされる

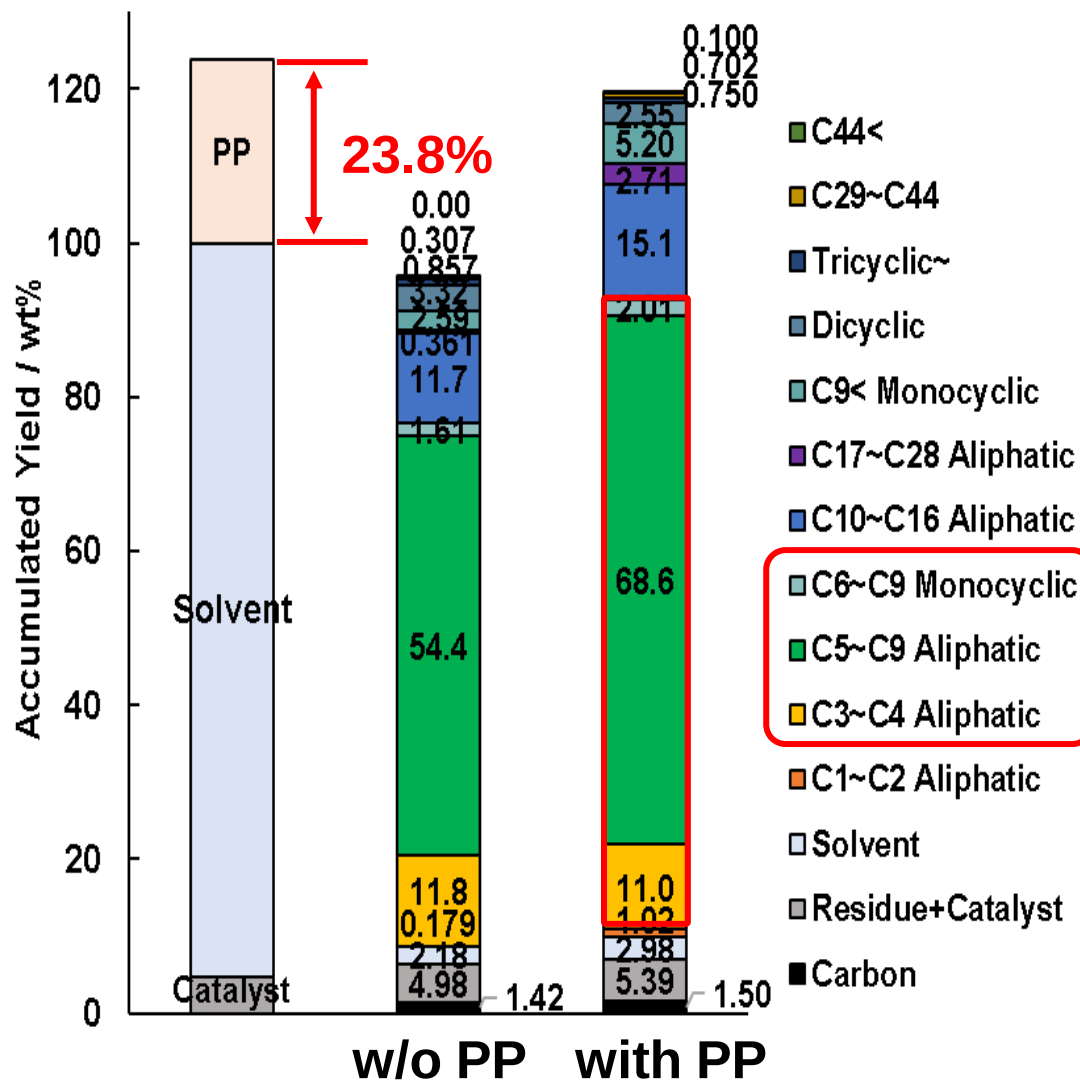
PP無し:溶媒+触媒(21 g)→**100%**

PP有り:溶媒+PP+触媒(26 g)→**124%**

* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP無し→100%, 有り→124%)

活性試験結果整理の仕方

PP Mw~370,000 (JPEC提供)
PP: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g
反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



w/o PP→溶媒+触媒
with PP→溶媒+触媒+PP

<収率の算出方法>

溶媒(20 g)+触媒(1 g)の
合計21 gを分母に収率を算出

C5~C9の脂肪族、C6~C9の芳香族

C3~C4の気体生成物



C3~C9が目的生成物

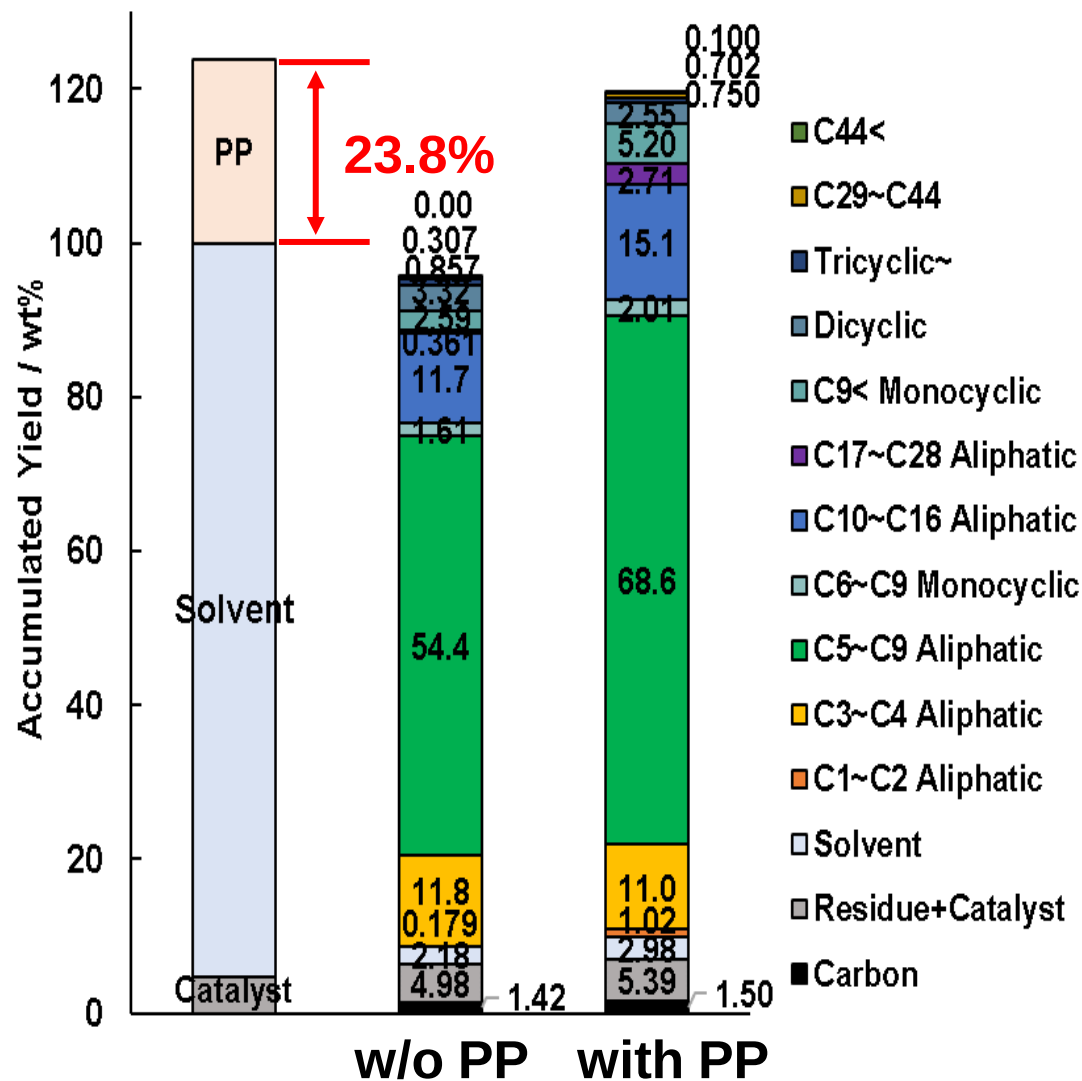
* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の**合計21 gを分母に収率を算出**(PP無し→100%, 有り→124%)

活性試験結果整理の仕方

PP Mw~370,000 (JPEC提供)

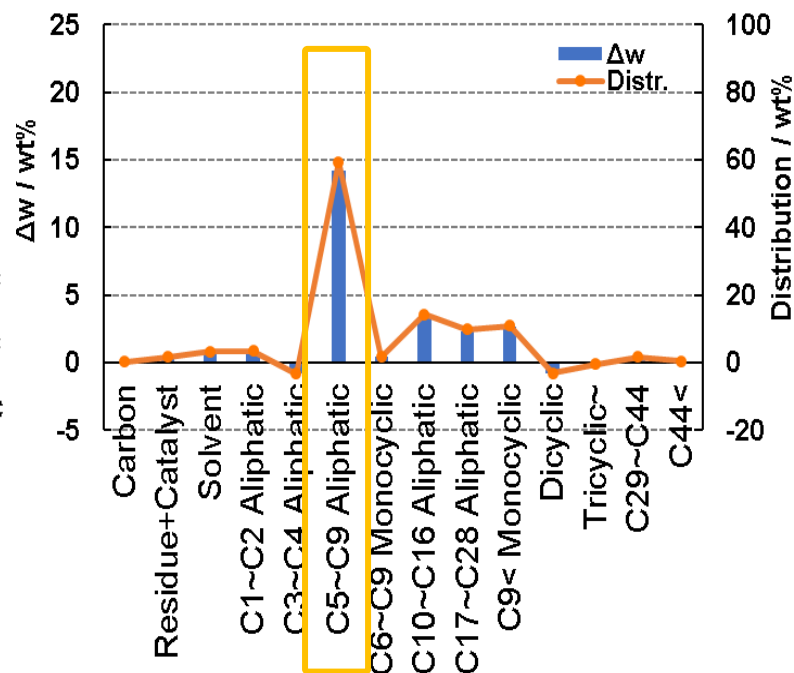
PP: 5.0 g, n-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



w/o PP→溶媒+触媒
with PP→溶媒+触媒+PP

PP有り(右)からPP無し(左)を差し引いた結果



✓C5~C9の生成物割合が高い

この場合、PPを加えたことでC5~C9の脂肪族割合が増加

* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP無し→100%, 有り→124%)

- ◇触媒の効果について
- ◇*n*-C16中におけるPP有無による違いについて
- ◇混合溶媒を用いた試験について
- ◇PPとLDPEとGPPSの違いについて
- ◇PE種類、分子量について

触媒の効果について

PP Mw~370,000 (JPEC提供)

PP: 5.0 g, Solvent: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

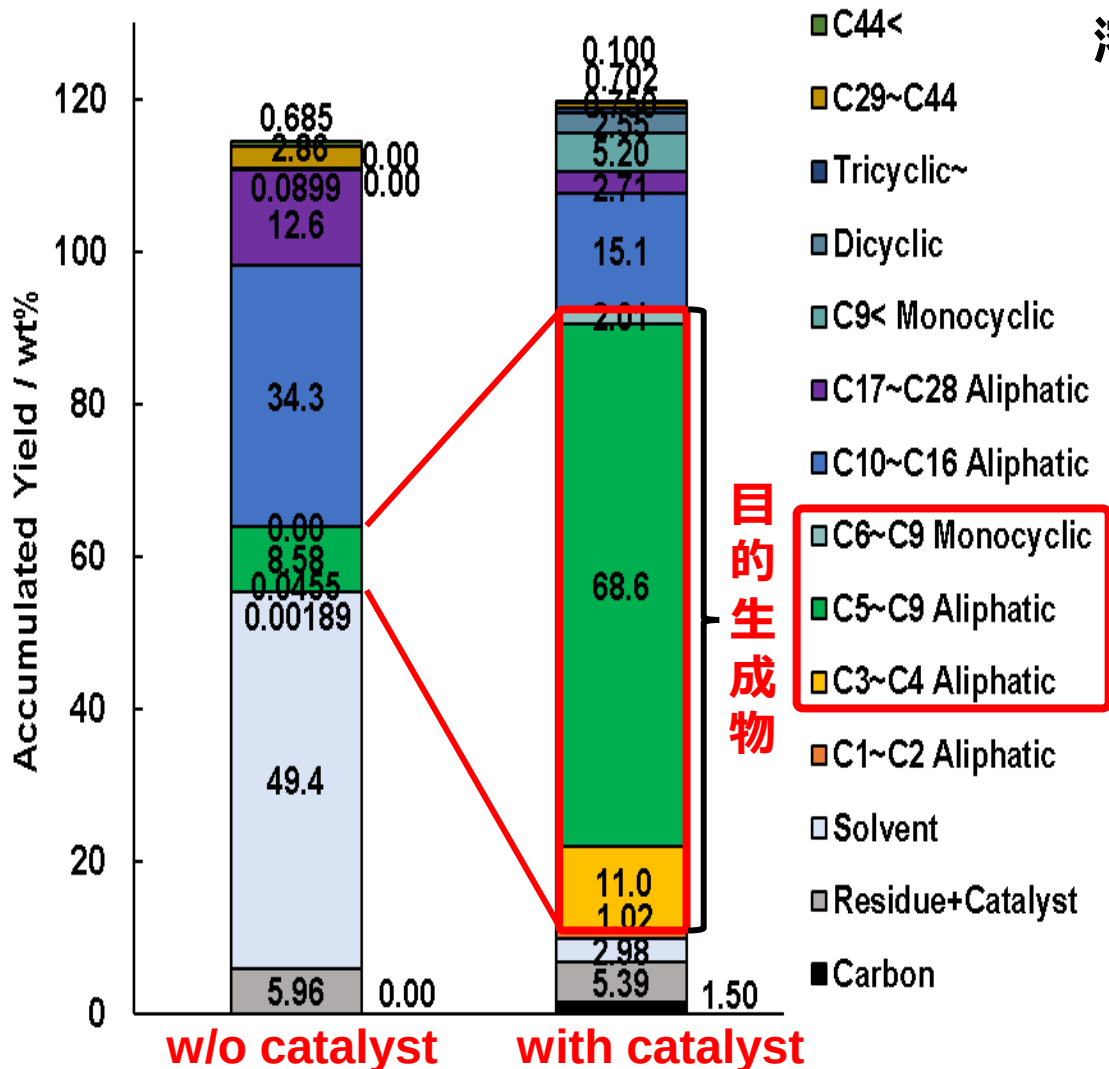
反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**

溶媒: ノルマルヘキサデカン(*n*-C16)

w/o catalyst → 溶媒+PP

with catalyst → 溶媒+PP+**触媒**



	Conversion / %	
	PP	<i>n</i> -C16
w/o catalyst	73.8	48.7
with catalyst	97.9	96.9

✓触媒を加えることで・・・

PP転化率増加

目的生成物の収率増加

**触媒によってPP転化率向上
PP分解が促進**

* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP有り→124%)

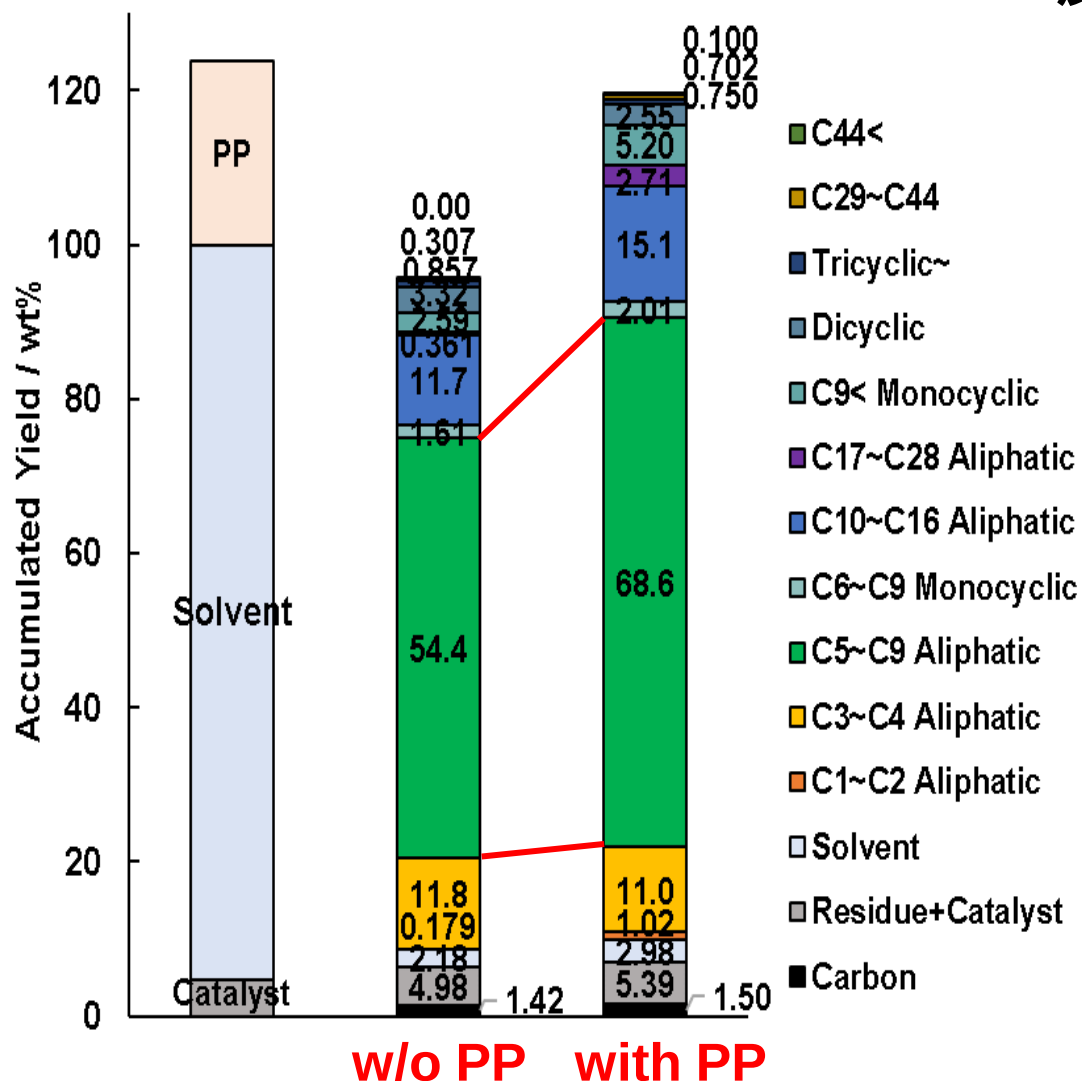
n-C16中：PPの有無による違い

PP Mw~370,000 (JPEC提供)

PP: 5.0 g, n-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



w/o PP→溶媒+触媒

with PP→溶媒+触媒+PP

PP, n-C16転化率について

	Conversion / %	
	PP	n-C16
w/o PP	-	97.7
with PP	97.9	96.9

✓PP転化率は95%以上

✓気体生成物、芳香族の割合は
PPの有無による大きな違いはない

✓C5~C9の脂肪族の割合が大きく増加

* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP無し→100%, 有り→124%)

n-C16中：PPの有無による違い

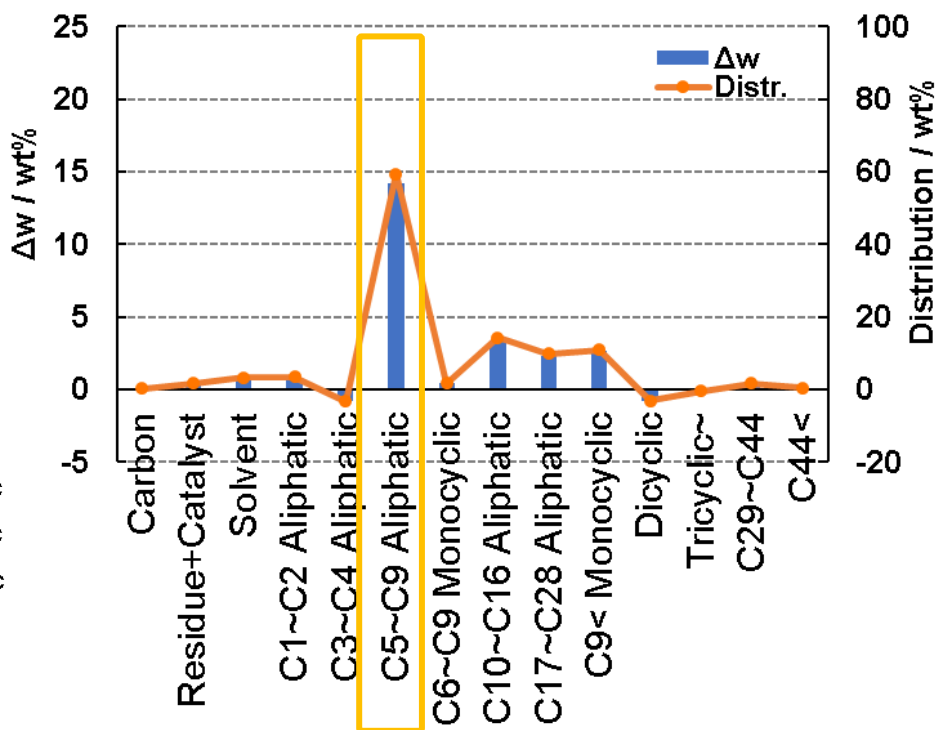
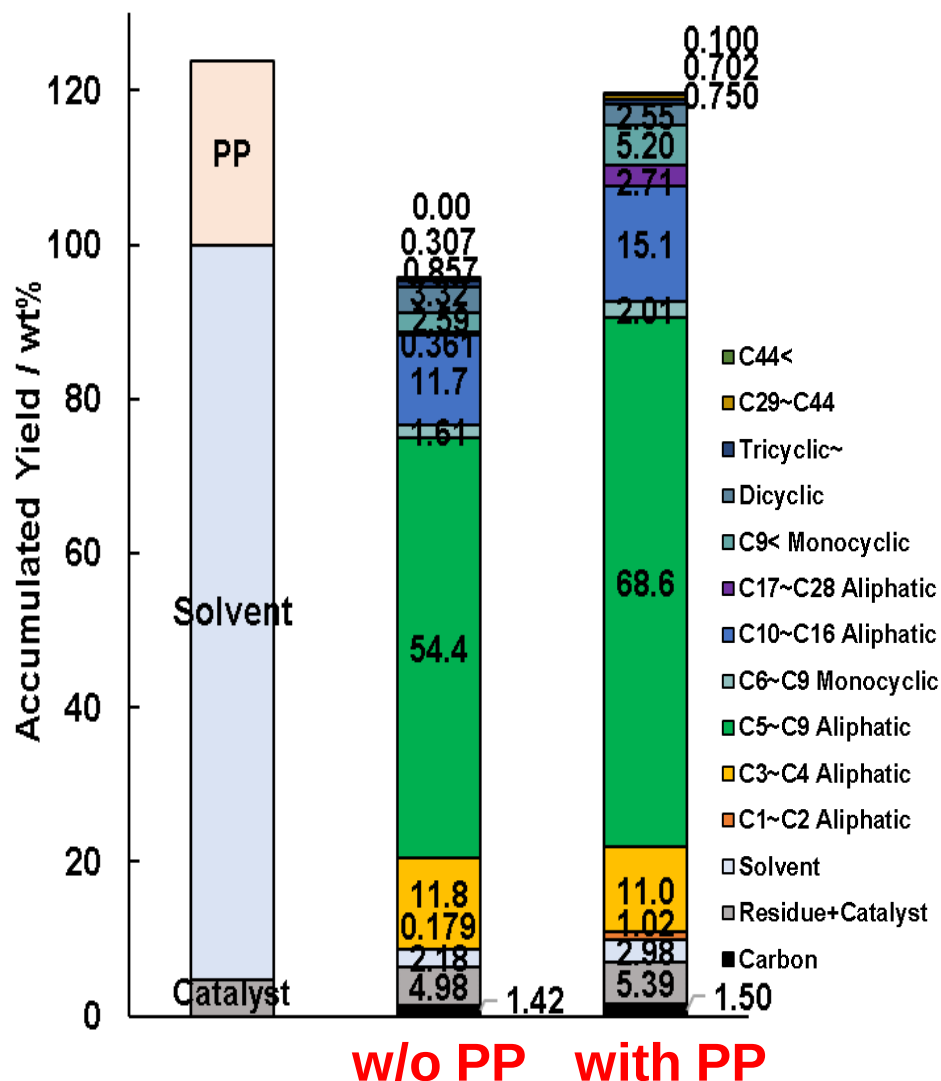
PP Mw~370,000 (JPEC提供)

PP: 5.0 g, n-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

PP有り(右)からPP無し(左)を差し引いた結果



✓C5~C9の脂肪族の生成物割合が高い

PPを加えた際に目的生成物
C5~C9の脂肪族割合が増加

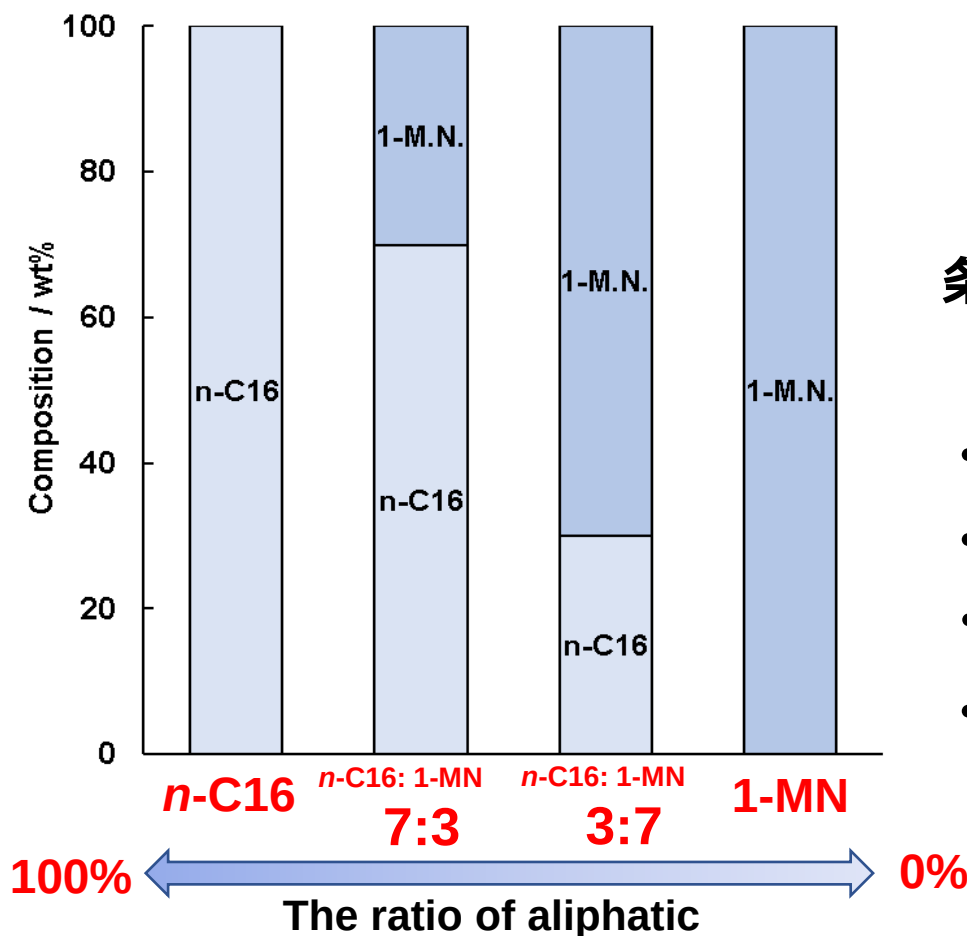
* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP無し→100%, 有り→124%)

n -C16と1-メチルナフタレン(1-MN)の 混合溶媒を用いた試験

PP Mw~370,000 (JPEC提供)

PP: 5.0 g, Solvent: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分



反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

条件: 溶媒(20 g) + PP(5 g) + 触媒(1 g)

- n -C16

- n -C16:1-MN=7:3

- n -C16:1-MN=3:7

- 1-MN

重量比を
7:3, 3:7とした

✓石油精製の際に得られる炭化水素系溶媒を想定し、 n -C16と1-MNを混合
 n -C16と1-MNの混合比を7:3, 3:7として活性試験を実施

混合比による違い (*n*-C16, 1-MN)

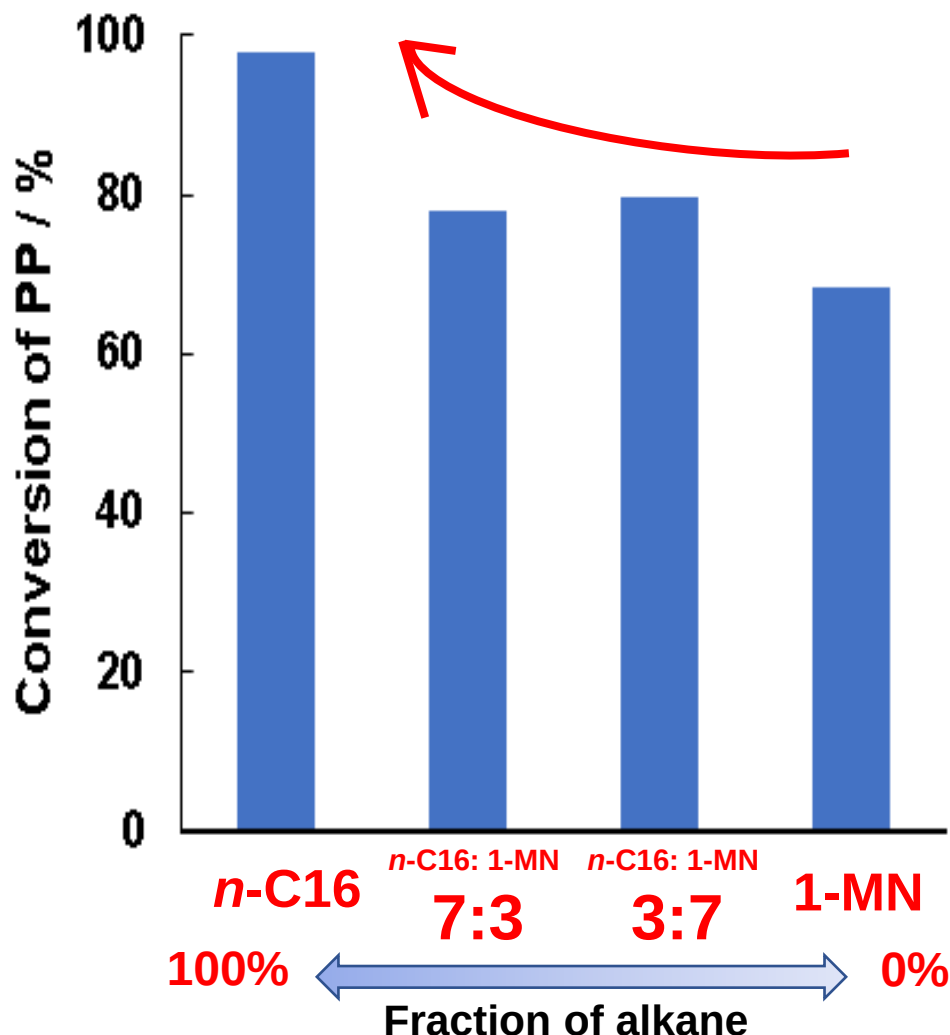
PP Mw~370,000 (JPEC提供)

PP: 5.0 g, Solvent: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

混合比とPP転化率の関係について



	Conversion / %		
		Solvents	
	PP	<i>n</i> -C16	1-MN
<i>n</i> -C16	97.9	96.9	-
7:3	78.0	81.3	61.6
3:7	79.8	72.0	72.2
1-M.N.	68.2	-	72.6

✓ *n*-C16割合が高いほどPP転化率は増加

1-MNを用いるとPP転化率が低い



溶媒によってPP転化率が異なり、芳香族はPP転化率を低下させる可能性あり

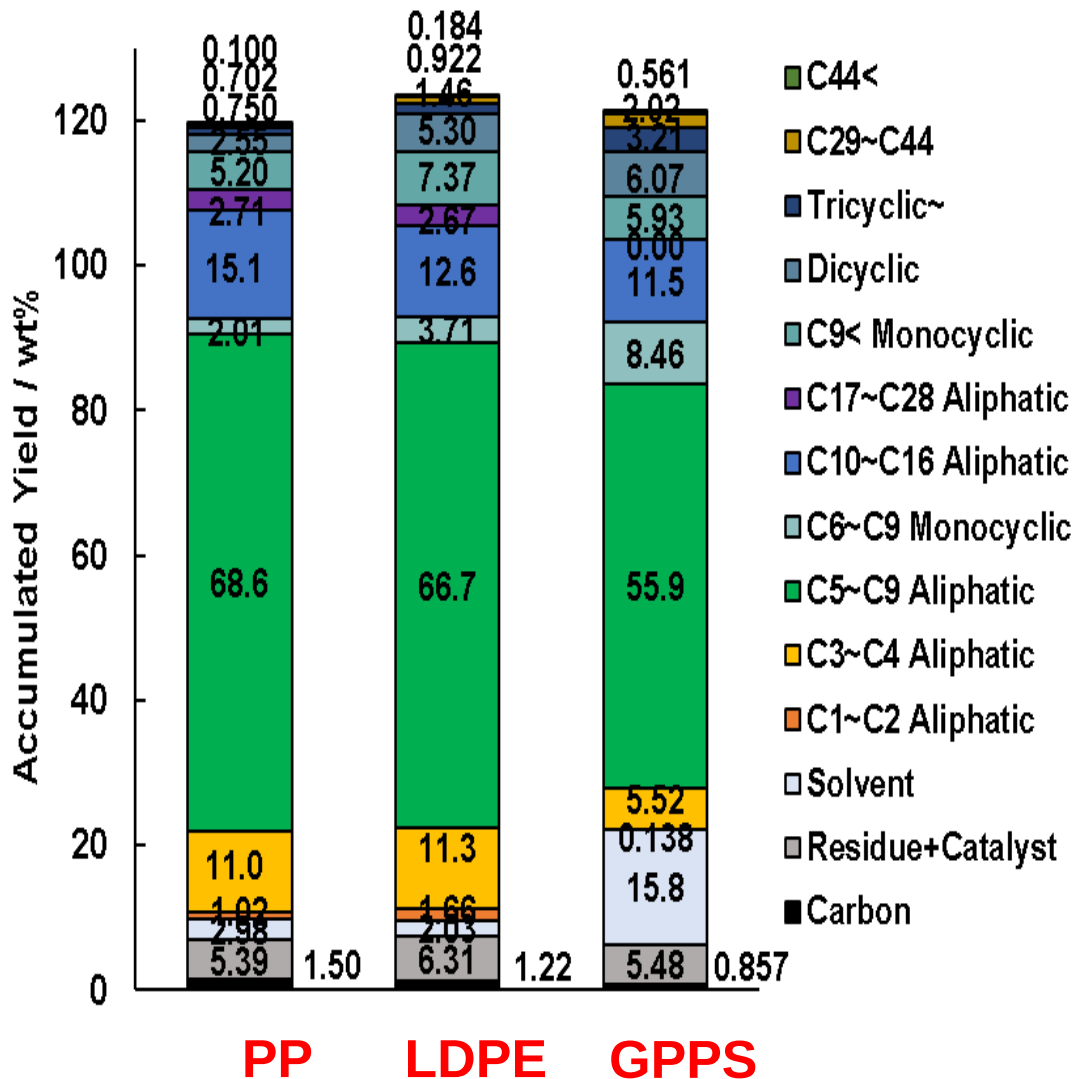
PPとLDPEとGPPSの違い

Plastic: PP, PE, PS

Plastic: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: **400 °C**, 反応時間: **60分**



	Conversion / %	
	Plastic	<i>n</i> -C16
PP	97.9	96.9
LDPE	94.1	97.9
GPPS	96.8	83.4

PP: Mw~370,000 (JPEC提供)

LDPE: Mw~35,000 (Sigma Aldrich)

GPPS: Mw~210,000 (JPEC提供)

✓プラ転化率に大きな違いは見られず

✓PPとLDPEでは分解生成物に大きな違いは見られず

✓GPPSを分解した際はC6~C9の芳香族割合が他と比べて高い

* 溶媒(20 g)+触媒(1 g)の合計21 gを分母に収率を算出(PP有り→124%)

PPとLDPEとGPPSの違い

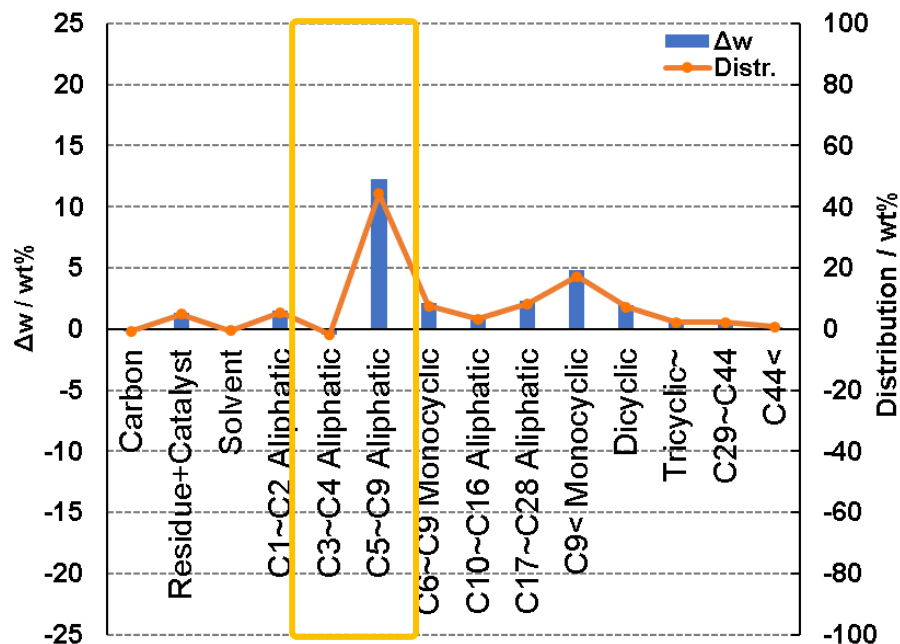
Plastic: PP, PE, PS

Plastic: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 1.0 g

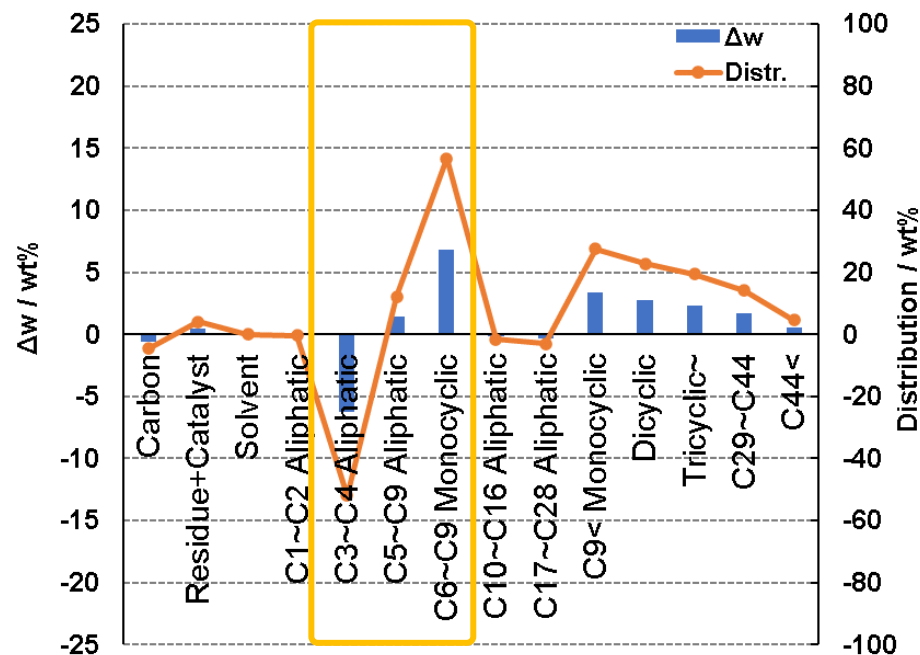
反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

反応温度: 400 °C, 反応時間: 60分

LDPE



GPPS



✓LDPEではPPと同様に目的生成物であるC5~C9の脂肪族割合が高い

✓GPPSではC3~C9の脂肪族割合は低く、C6~C9の芳香族割合が高い

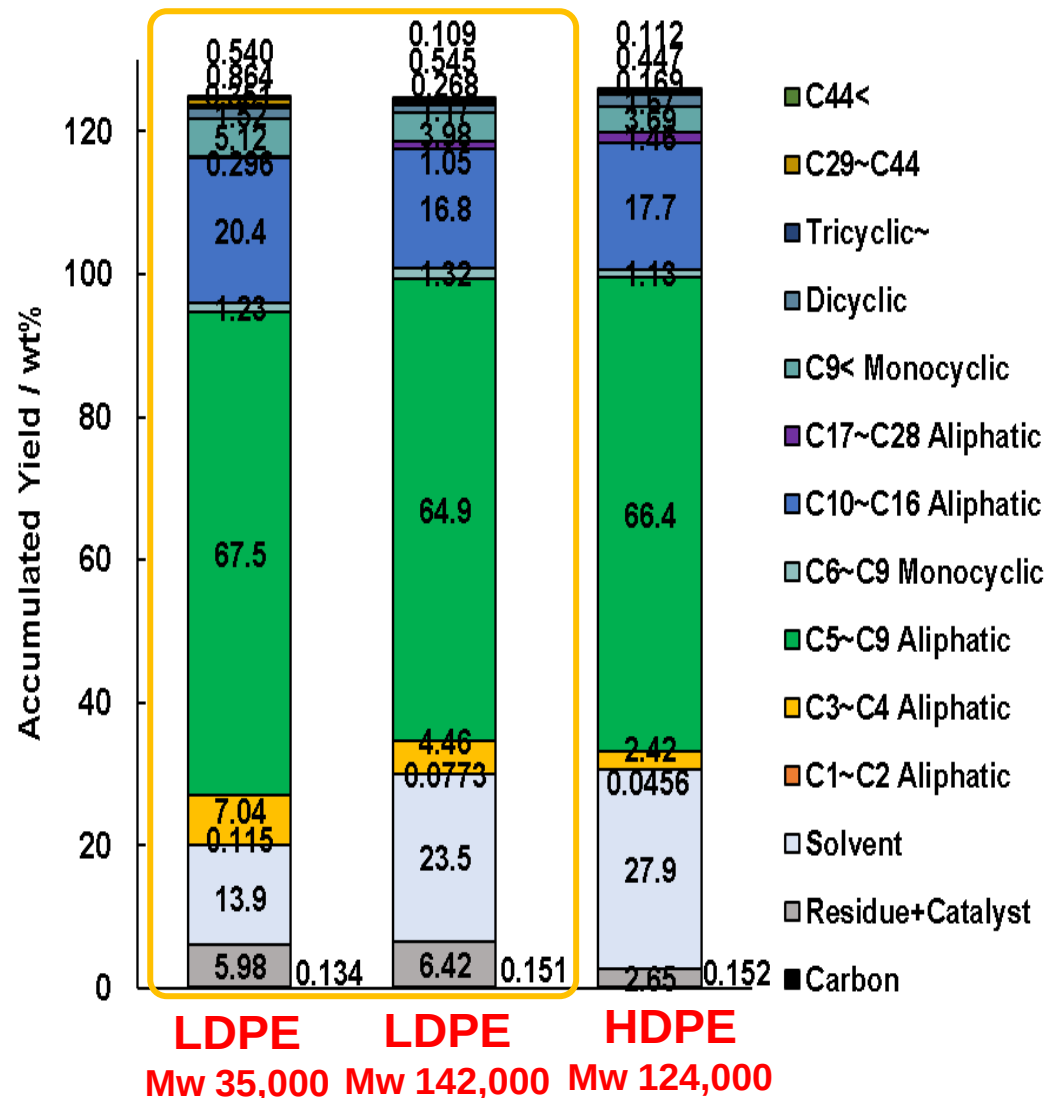
PE種類、分子量について

Plastic: PE

Plastic: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 0.25 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 15分

◇ 分子量の違いについて



反応温度: 400 °C, 反応時間: 15分

	Conversion / %	
	PE	<i>n</i> -C16
LDPE Mw 35,000	80.6	86.0
LDPE Mw 142,000	78.9	76.4
HDPE Mw 124,000	94.3	72.0

LDPE: Mw~35,000 (Sigma Aldrich)

LDPE: Mw~142,000 (Sigma Aldrich)

HDPE: Mw~124,000 (Sigma Aldrich)

✓PE転化率について分子量による
大きな違いは見られず

✓生成物についても大きな違い無し

* 溶媒(20 g)+触媒(0.25 g)の合計20.25 gを分母に収率を算出(PP有り→125%)

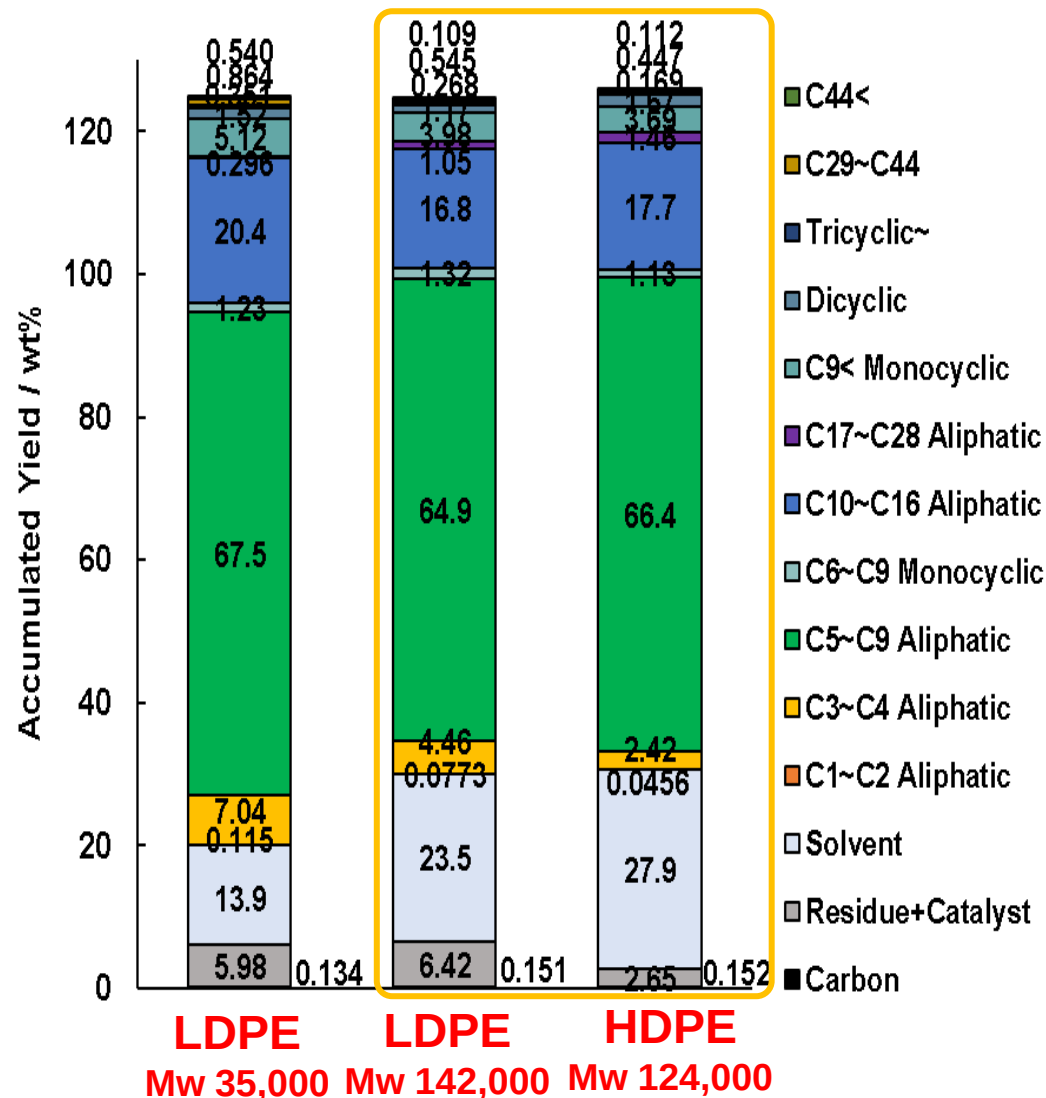
PE種類、分子量について

Plastic: PE

Plastic: 5.0 g, *n*-C16: 20 g, Beta(TOSOH 931HOA): 0.25 g

反応温度: 400 °C, 反応時間: 15分

◇ LDPE, HDPEの違いについて



反応温度: 400 °C, 反応時間: 15分

	Conversion / %	
	PE	<i>n</i> -C16
LDPE Mw 35,000	80.6	86.0
LDPE Mw 142,000	78.9	76.4
HDPE Mw 124,000	94.3	72.0

LDPE: Mw~35,000 (Sigma Aldrich)

LDPE: Mw~142,000 (Sigma Aldrich)

HDPE: Mw~124,000 (Sigma Aldrich)

✓LDPEと比較し、HDPEの方が
転化率が高い

✓生成物は両者で大きな違い無し

* 溶媒(20 g)+触媒(0.25 g)の合計20.25 gを分母に収率を算出(PP有り→125%)

まとめ

- ✓触媒を用いることでPP転化率が上昇し、目的生成物の収率も増加
- ✓PP有無の結果から n -C16中においてはPPを加えた際に目的生成物であるC5~C9の脂肪族割合が増加した
- ✓溶媒によってPP転化率が異なり、芳香族溶媒はPP転化率を低下させる可能性が示された
- ✓分解生成物について、LDPEではPPと同様に目的生成物であるC5~C9の脂肪族割合が高くPSではC6~C9の芳香族割合が高い
- ✓分子量による違いは見られず、LDPE,HDPEではHDPEの方が転化率が高いが、分解生成物には大きな違いは見られなかった

謝辞

本研究はNEDO革新的プラスチック資源循環プロセス技術開発(JPNP20012)として行われたここに記し謝意を表する