

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

新しい炭素源としての廃プラ

中條哲夫

1、廃プラはエネルギー保有炭素資源

1) カーボンニュートラル

カーボンニュートラルは色々な定義がありそうだが、結局は化石燃料資源を極力使わないことだ。



図1 カーボンニュートラル

2) 再生可能エネルギー

再生可能エネルギーのエネルギー密度は化石燃料に比べ桁違いに低い。再エネを主軸に置くならばエネルギーをなるべく使わない方法で組み立てるべきである。



図2 エネルギー密度比較(火力 vs 太陽光)

3) 炭素資源の選択

エネルギー保有の廃プラは本来有効活用されるべきだ。しかしながら現状技術課題が山積し、燃料でなく特に化学原料への戻

しに到っては一部を除いてほぼ皆無に近い。

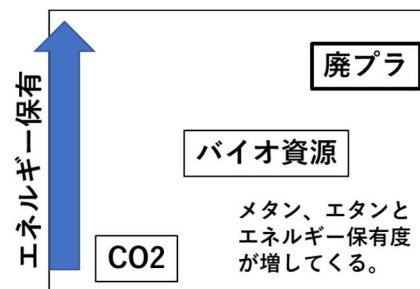


図3 炭素資源とエネルギー保有量

2、廃プラへの取り組み：日本の実情

1) 2000年代の取り組み

廃プラにかかわる法規に伴い新潟や札幌で廃プラから分解油を製造するプラントが立ち上がった。しかしながら2010年には事業は撤退した。理由は火災のリスク、新たな処理設備(既存のナフ分解炉以外)を必要のためと記載されている。何故か？

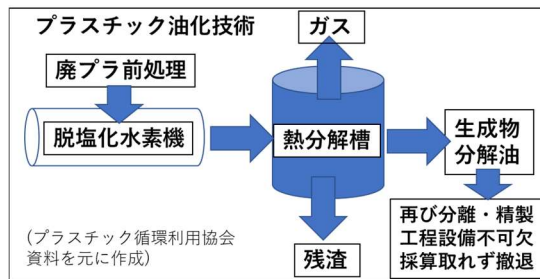


図4 プラスチック油化技術

2) 廃プラの分解油

廃プラから分解油を作る報告はうなぎ登り

に増えている。注目の領域だと感じる。分解油をナフサと比べた文献がある。

一目で大きな差があることがわかる。分解油は①オレフィンが多い。②炭素数がテーリングしている。③不純物を含む。

表1 ナフサと廃プラ分解油の比較

	オレフィン	C数	不純物
ナフサ	ゼロ	C10以下	ほぼゼロ
分解油	多い	C50+まで	Cl, Br, 金属

3) ナフサ分解炉

①分解炉の反応管壁への炭素付着

個人的体験も踏まえ以下のことが要求される。ナフサ分解炉の中の反応管は細長い。水蒸気とナフサを 0.1 秒以下で高速通過させオレフィンを得る。時間と共に管壁へ炭素付着する。定期的に除去する。このデコーキング時間頻度が多いと生産性が悪化する。この観点から反応性部位を持つオレフィンリッチな分解油は原料として不適である。

更には炭素数が長い成分は事前に精製除去されるべきだ。従来のコンビナート留分は炭素数 8 までは高付加価値成分で炭素数 10+は燃料評価である。

②極微量な不純物であっても

もう一つ、低級オレフィン(エチレンとか)は重合触媒でポリマー製造の原料だが不純物での生産性低下は許されない。受け入れ規格は極めて厳しい。酸化プロセスの化学品製造はその限りではない。

4) 廃プラリサイクルシステム

日本は少なくとも廃プラ(ケミカルリサイクルグレード)は関係協会を中心に法規で体系化されている。流通する価格も合理的で入手できるようになっている。

協会のホームページによれば、競売落札

価格はここ 10 年間安定した価格(ケミカルリサイクル用だと 50 円/kg 前後)で推移している。日本では廃プラ利用の原料入手は恵まれている。

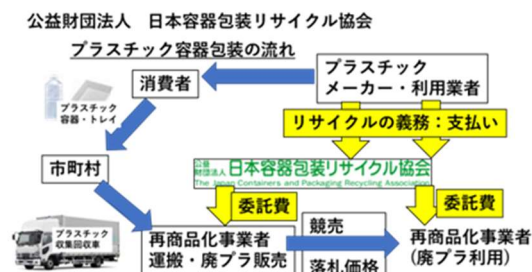


図5 廃プラリサイクル関連図

5) ガス化プロセス

廃プラリサイクルシステムを上手く活用している例として、旧昭和電工(株)のガス化プロセスがある。旧宇部興産(株)から 2003 年にパイロット技術を導入し工業化に成功し現在も稼働中。水素を製造しアンモニアの原料としている。同伴する炭酸ガスもドライアイス、炭酸飲料など商品化している。商業運転のため、技術課題を乗り越えた努力の結果ではあるが。

一方、宇部興産(株)は合成ガス経由での化学品製造で取り組んだが、2010 年に撤退宣言している。(EPU 事業撤退 2010 年 5 月)

6) 廃プラのリサイクルの現状

リサイクルの呼称は日本の分類と ISO15270 では異なっている。ケミカルリサイクルで化学品に戻す方法は皆無に近い(一部実証プラントが PMMA などで立ち上がっている)。

日本 2020年	
マテリアルR.	21%
(Mechanical Recycle)	
ケミカルR.	3%*
(Feedstock Recycle)	
サーマルR.	63%
(Energy Recycle)	

*ケミカルリサイクル＝
 高炉・コークス炉原料＋ガス化
 (化学原料利用)＋油化
 出典：(一社)プラスチック循環利用協会

図6 日本の廃プラリサイクル

3、廃プラへの取り組み：海外

多くのベンチャーが取り組みパイロットプラントで実績を積み上げ、本格稼働を計画している。詳細は不明。

一般的な総説にプロセスブロック図がある。関連する文献から多くの場合パートナーとして大手化学メーカーが存在する。

総説：Green Chemistry
 DOI:10.1039/d2gc02588d (2022)

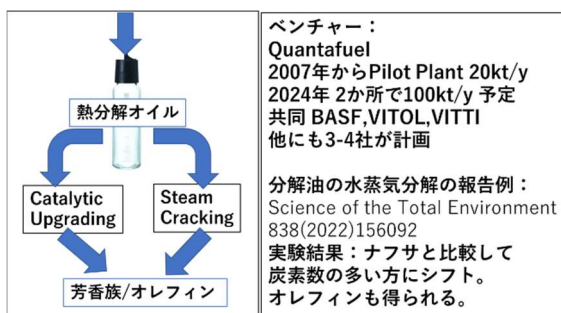


図7 総説 Green Chemistry から抜粋

4、廃プラリサイクルの注目した技術

1) メカニカルリサイクル

いわゆるマテリアルリサイクルで日本の場合、製造時の廃棄物を除くとPETボトル、包装用フィルム、家電筐体(きょうたい)である。このリサイクルのメリットは分子切断を原則伴わないのでエネルギー最小である。ポリエチレン(LDPE,HDPE)は熱履歴を受けても分子量低下がみられずこのリサイクルに向く。もっと利用すべきと感じた。

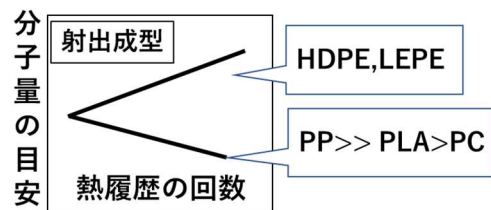


図8 総説 Green Chem.より作図

2) 溶媒法

①ポリプロピレンを取り出す

PURECYCLE Tech.社は廃プラから溶媒を使ってポリプロピレンをきれいに取り出す。添加剤まで除去している。



図9 Purecycle Tech.(internet 情報)

②混合樹脂を溶媒分別

文献で調べると、LDPE と PP を混合してキシレンと n-プロパノールを使って、ほぼ100%分離回収できる。Kg 規模での実験結果とある。

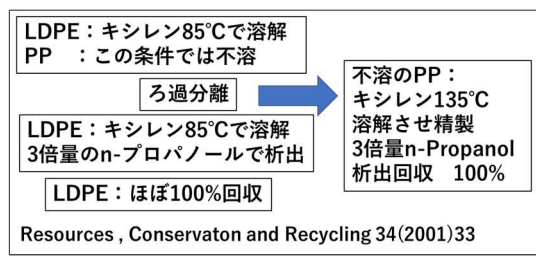


図10 混合樹脂の溶媒による分別

③樹脂と溶媒との相性/ΔG で表記

この溶媒法で興味深かったのは、溶媒の指標としてギブスの自由エネルギーを用いる点である。溶媒和すれば、エネルギー安定化することを示す。

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

mix:polymer-solvent mixing

良溶媒は ΔG が負を示す。

3) 触媒

ゼオライトや Al-MCM-41 など細孔径と酸点の報告があるが今回は割愛する。

5、新しい考え方(と個人的に感じた)

1) Nature

Nature 603 (2022) 803

ご存じの方が多いと思われるが、敢えて紹介したい。廃プラはナフサが大元(もちろんエタンの場合もある)なので、ナフサに戻すのがケミカルリサイクルと疑わなかった。しかし前述のように分子構造から水素不足でもあり容易ではない。

しかし、本文献が報告するように、新しい炭素原料と捉え付加価値向上に切り替えるのは一つの方向性と感じた。技術と市場に通じていないと難しい。しかしもう大量生産大量消費の時代でもなく、世の中の流れにも合っている。

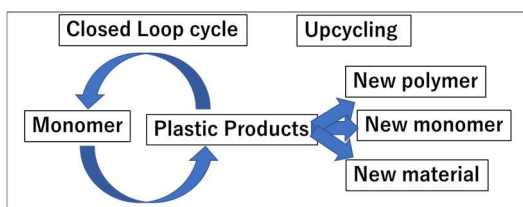


図 1 1 Nature 概念図を作図

付加価値への事例紹介は原文を見てもらうことにして(インターネットでも見れる)、ポリエチレンを改質させ高付加価値化するのは、1985年頃に周囲で研究開発していた事を思い出す。当時とは時代背景環境価値観も異なり、技術進歩も相まって期待で来る分野ではないかと密かに思う。

2) Science & JACS

Science 377, 156-1566 (2022)

J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 18526

Science の論文は廃プラポリエチレンを原料に①末端アルキルをイリジウム触媒で脱水素する。②Pd 触媒で異性化(内部オレフィンへ)する。③Ru 触媒で外部から供給したエチレンとメタセシスし、プロピレンと末端二重結合ポリマーが出来る。④これを②から同じように繰り返す反応機構。

JACS の論文も同様で C9 nonane にエチレンを加えプロピレンやブタジエンを得る。特に固定化触媒 Re 系を報告している。

6、廃プラを新しい炭素源として

個人的な話で恐縮だが 2022 年 3 月に廃プラの話をする機会があった。それから 1 年過ぎて文献数の増加は著しく、しかも 5 章で上げたような論文もその間に世に出た。

廃プラ(廃プラでなくても製品ポリマーでも良いが)を新しい炭素源とし高付加価値化することは、新しい工業化学到来か! 色々な領域の方々と協力が必要だが。

触媒も重要な武器だがターゲットとプロセスあってこそ貢献出来る。

7、汎用樹脂以外(PMMAなど)

最後にアクリル樹脂のリサイクルの実証設備完成(住友化学 2022 年 12 月 23 日発表)、また三菱ケミとマイクロ波化学がテールランプカバーのアクリル系樹脂リサイクル(2021 年 5 月発表)もある。Polymers 2020, 12, 1667 によれば純度の高いモノマーが得られやすい事など記載されている。今回は廃プラの 80% 近くを占める汎用樹脂に焦点を当てた。

(日付) 2023 年 3 月 28 日