

## 廃プラの資源活用と付加価値化

中條哲夫

### 1. 今回の内容の要約

ポリエチレン(PE)は汎用樹脂の一つでリサイクルしにくい。一方、ペットボトルで知られるポリエチレンテレフタレート(PET)は色々利用されている。化学反応で処理し易い。汎用樹脂はプラスチックの70-80%を占めている。廃プラ処理を正面から取り上げるなら避けて通れない。PEは自然界でほとんど分解しないので厄介物扱いされている。今回は「廃プラから高付加価値化」の例まで触れたい。まずは(1)前処理を紹介。(2)活用例はガソリンの例が多く重要だが是非(3)高付加価値化まで切り開いて欲しい。

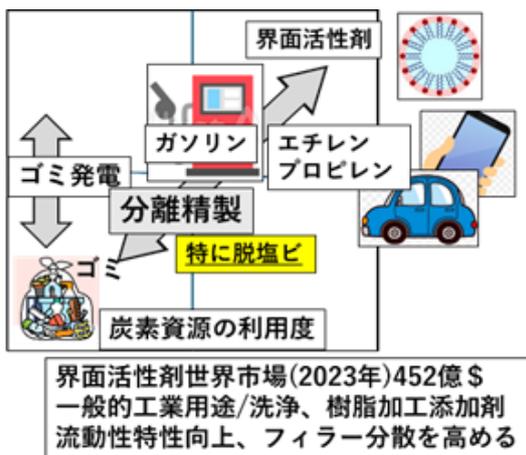


図1 今回の取り上げた課題(イメージ図)

簡単に技術内容を説明する。まずは廃プラ

に塩ビポリマーが混入しているのごみ発電でも発電能力を落とすことが知られている。

#### 1-1 前処理(塩化ビニル、多層フィルム)

廃プラは全て回収再利用できる訳ではない。農業用フィルム、医療用保護具、身の回りにあるレジ袋などは1回のみでの使用である。これは適切に前処理しごみ発電すべきである。

設備腐食を招く塩素系ポリマー含有廃プラは水素を使って熱処理を行い、触媒で液体燃料にする。塩化物は固体アルカリで捕集する。



図2 廃プラ混合(含塩素)の処理

多層フィルムは、酸素を透過しない食品包装など日常生活では欠かせない。既報の溶媒法以外に水熱処理がある。

## 1-2 廃プラからガソリンなど

混合廃プラからオクタン価の高い良質のガソリンを製造できる。また、廃プラからエチレンやプロピレンなど低級オレフィン(C<sub>2</sub> -C<sub>4</sub>)を選択的に得ることも出来る。今回は界面活性剤に関しての高付加価値化について紹介する。

## 2. 詳細

### 2-1 塩ビポリマー含有廃プラ処理

(*J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 11227-11238)

廃プラを炭素資源として有効利用する場合の障害の一つは塩素系ポリマーの処理である。そのままでは反応器の腐食を招く。触媒を使って脱塩素し、副生する HCl を固体アルカリで捕集する (図2と図3)。

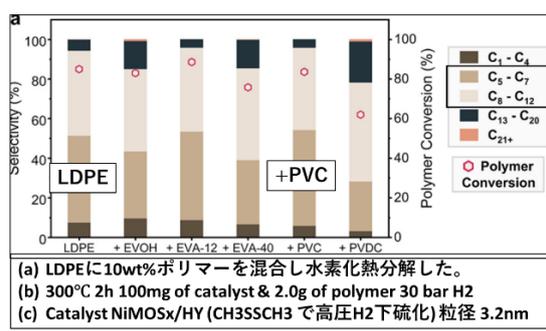


図3 廃プラ(含有PVC)の水素化分解

図3でPVCと表示した棒グラフは塩ビポリマーを含んだLDPEであり、94%の液体生成物ガソリン(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>+C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)が得られた。この方法は、固体塩基で脱塩素し次に脱重合する二段法ではなく、一段で行うものである。図3でPVDC(食品包装用)には高沸点物が多く反応性も悪いが、実際の使用量は<1%であり問題はない。また、ここではN含有抗酸化剤除去も検討している。

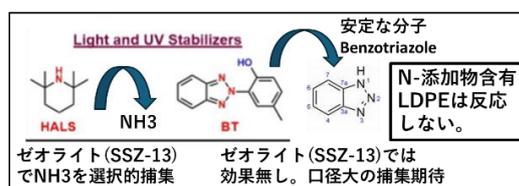


図4 N含有抗酸化剤の影響

紫外線吸収剤等の抗酸化剤が混入したLDPEは分解生成物により触媒が被毒され目的の水素化分解が全く起こらない。そこでアルカリトラップ剤のゼオライトを添加する事で回避出来る。

### 2-2 多層フィルムの処理

(*Angew. Chem, Int, Ed*, 2024, 63, 202410888)

プラスチックの用途には多層フィルムがある。クリーン性が求められる半導体関連、食品や医療容器包装で用いられる。回収再利用技術も開発されている。PET(ポリエチレンテレフタレート)とPEからなるフィルムでは構成する材料を考えると、溶解法なら溶かす溶媒が必要である。

今回の方法は熱水処理である。300°C、10Mpaにて1時間保持した。この処理条件でPETは加水分解されエチレンテレフタル酸とEGになる。フィルターを通して固液分離する。更に冷却しカルボン酸とEGを回収。

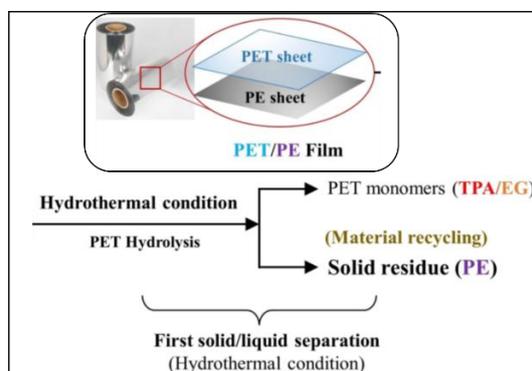


図5 熱水処理による多層フィルム処理

この方法のメリットは、

- 1) 溶媒が要らない。バッチ反応の検討なのでフローにすれば回収率向上が期待出来る。
- 2) 対象の多層フィルム濃度制限が無い。
- 一方デメリットとしては、
- 3) 熱水条件が 300°C、10Mpa、保持時間 1h と厳しい。
- 4) 分離出来る組み合わせが限られる、ことがあげられる。
- 5) 文献では 0.5 μ フィルターを使用。

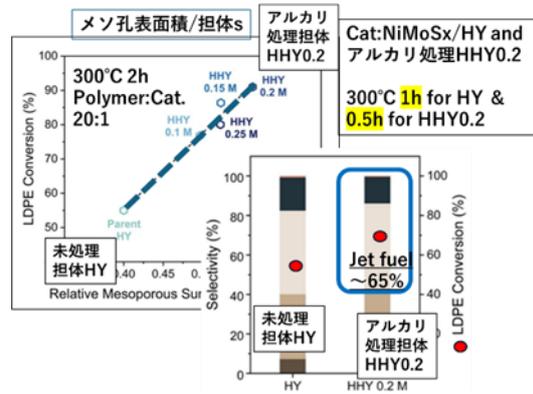


図7 メソ孔増の担体触媒の性能

### 2-3 廃プラからガソリン

(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, 202417923)

様々な触媒が検討されているが、特にゼオライト系がよく知られている。HZSM-5は高い活性を示す。一方、ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけでは低いSO<sub>4</sub>で修飾すると高活性化し、転化率は8%に対して40%と大幅に向上する。これは修飾した硫化物がルイス酸としてPEと作用した結果である。弱から中程度のB酸点としてZrO<sub>4</sub>が関与して異性化反応を起こしイソ体を選択的に生成している。これにより良質の高オクタン価ガソリンになる。

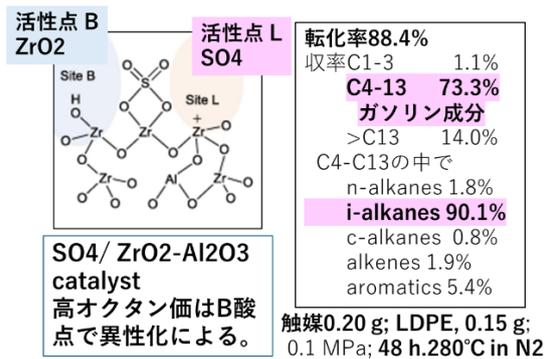


図6 廃プラポリエチレンからガソリン

(*J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 11227-11238)

先の塩素系ポリマー処理以外を紹介する。

図3ではガソリンが94%得られる。脚注(C)にある硫化したNiMoSx/HYがポイント。図7にはメソ孔をアルカリで増加した担体の触媒を用いると活性も上がり高沸点物選択性も向上する。反応物の拡散、移動がメソ孔増加で容易になる事に起因している。

低温でのガソリン製造もある。

(*Science.* 2023, 379, 807-811)

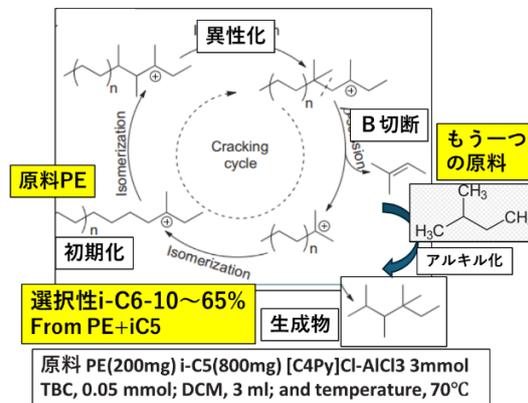


図8 イオン液体での70°Cガソリン製造

ルイス酸である塩化アルミ系イオン液体を用い異性化、β切断、イソペンタンも原料にしてオクタン価の高い選択性を得た。

### 2-4 廃プラから低級オレフィン

(*Science* 385, 1322-1327 (2024))

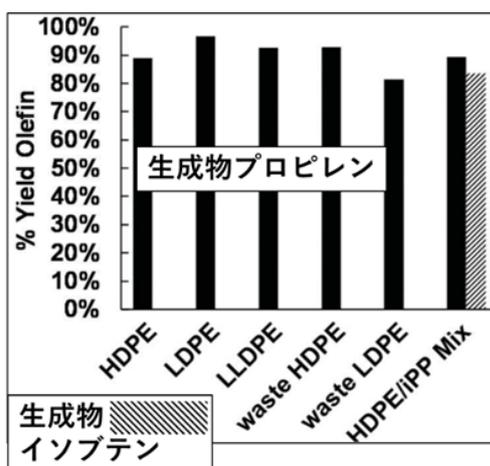


図9 廃プラから低級オレフィン

廃プラ(ポリエチレン、ポリプロピレン)からエチレンを使って夫々プロピレン、イソブテンを定量的に作れる。メタセシスと異性化を 320°C, 15bar Ethylene、90min の条件で行う。メタンは全く生成しない。耐久性もありスケールアップも可能である。

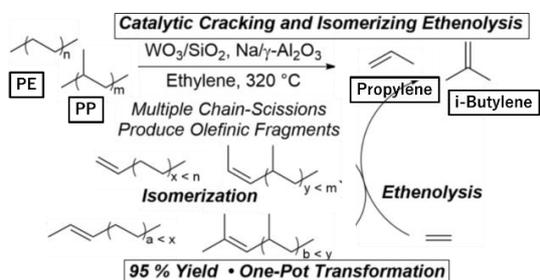


図10 メカニズム

メタセシスではなくナフサスチーム分解のようなプロセスもある。流動方式反応で低級オレフィン(C2” -C4” )が>70wt%得られる。

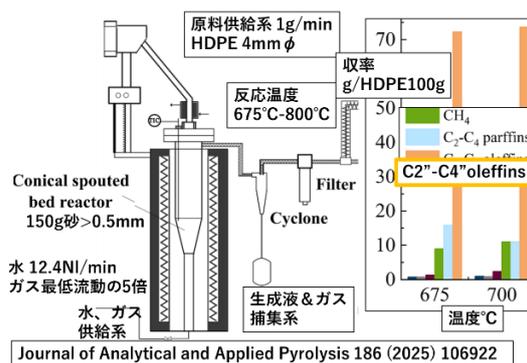


図11 廃プラ PE から低級オレフィン

メタンが多い。接触時間が長い(1.5 秒)ので 0.1 秒程度に短縮するか、2 段プロセス化(500°C前後のクラッキング反応次に温度上げ異性化、β 切断)すればメタンを抑制出来る。

### 2-5 廃プラの付加価値を上げる

(Science 2023, 381, 666-671)

廃プラの付加価値を上げる例として界面活性剤へ誘導する方法がある。徐々に昇温して小分子にしない様にして分子量 700 程度の wax に分解する。その後 Mn 系触媒で酸化し長鎖飽和脂肪酸にする。PP は狙い通りのモノカルボン酸にならなかった。PE から得られる超長鎖飽和脂肪酸は抗酸化性を持つ。図12の酸価(acid value)は超長鎖飽和脂肪酸なら小さい値を示す。ステアリン酸は工業用途での需要増なので本界面活性剤も期待したい。

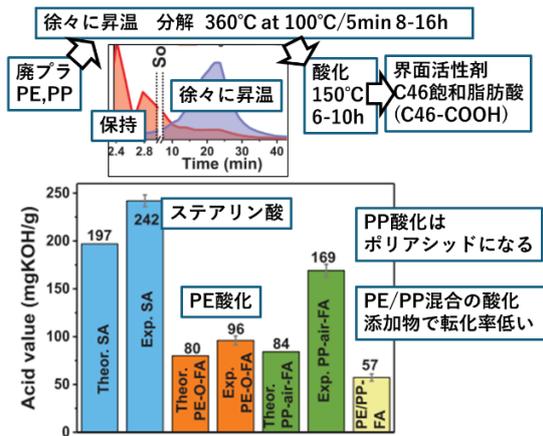


図12 廃プラから界面活性

### 3. まとめ

1. 廃プラは炭素資源である。分別精製が困難な場合は設備腐食対策しごみ発電へ。
2. 廃プラは前処理が重要である。今回は水素化分解、熱水処理を取り上げた。
3. ポリオレフィン廃プラはガソリンなど燃料油に転換出来る。触媒等で工夫がみられる。
4. ポリオレフィン廃プラからは低級オレフィンを作ることができる。その手法は2つある。
5. ポリオレフィン廃プラからの高付加価値化が検討されている。今回は界面活性剤に関してだが、色々ある。相溶化剤で異種樹脂をつなぐことも考えられる。一部既報。

(日付) 2025年5月13日