

特別講演 1

ケミカルリサイクルの技術開発と社会実装

(住友化学) 川端 智則*

1. はじめに

炭素循環社会の実現のためには、CCU やケミカルリサイクルの幅広い社会実装が重要である。住友化学では、経営として取り組む最重要課題（マテリアリティ）の一つに環境負荷低減への貢献を掲げており、2020 年 4 月に石油化学品研究所（千葉県袖ヶ浦市）に、「研究グループ（環境負荷低減技術開発）」を新設した。ここでは、“ごみ”由来のエタノールを原料にしたポリオレフィンの製造技術、廃プラスチックのケミカルリサイクル技術、二酸化炭素を用いた化学品製造技術、化学製造プロセスへの省エネルギー技術導入、省エネルギー排水処理システムの開発等、炭素循環や温室効果ガス排出削減に関する環境負荷低減の技術開発に取り組んでいる。2021 年 4 月には本社に「プラスチック資源循環事業化推進室」を新設し、プラスチック資源循環に関わる取り組みをさらに加速させている。本稿では、ケミカルリサイクルにおける事業化の取り組みを紹介する。

2. 住友化学が取り組むケミカルリサイクル

住友化学では、化石資源に代わり、使用済みプラやごみからプラスチックを製造する技術として、主に 3 つのケミカルリサイクルの技術開発を行っている(図 1)。これらは、メタノール、エタノールを経由して、プラスチックの基幹材料であるオレフィンに転化する技術であり、加えて、メタノール化では、ケミカルリサイクルだけでなく二酸化炭素を原料にできるのが特徴であるため、CCU 技術としての重要度も大きい。以下、3 つの技術の特徴をその意義と共に紹介する。

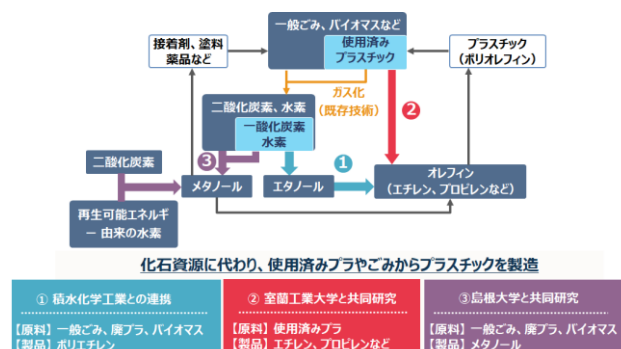


図 1. 住友化学が取り組む 3 つのケミカルリサイクル

2-(1) "ごみ"を資源にするポリオレフィンの製造

日本で排出される可燃性ごみは、年間約 6,000 万トン^[1]であり、そのエネルギー量はカロリー換算で約 200 兆 kcal にも達する。これらの量は日本でプラスチック素材を生産するのに用いられる化石資源の量（年間約 3,000 万トン^[2]）およびカロリー換算したエネルギー量（約 150 兆 kcal）に比べて大きいにもかかわらず、その再利用は一部に留まっているのが現状である。雑多・不均質であり、含まれる成分・組成の変動が大きいという“ごみ”の工業用途資源としての扱いにくさが、その再利用を阻んできたといえる。

“ごみ”をエタノールに変換する生産技術の開発に成功した積水化学と、ポリオレフィンの製造に関する技術・ノウハウを有する住友化学が協力することにより、“ごみ”をポリオレフィンにケミカルリサイクルするサーキュラーエコノミーの取り組みを推進するもので、2022 年度から試験的な生産を開始し、2025 年度には本格上市を目指している。



図 2. "ごみ"からポリオレフィンを得るスキーム

2-(2) 触媒による低級オレフィン化

プラスチックは、フードロスの削減や、自動車等の軽量化によるエネルギー効率の向上・環境負荷低減など、さまざまな社会課題の解決に貢献する有用な材料である。一方、廃プラスチックの環境への排出量や化石資源である石油利用による温室効果ガスの増加が、世界的に喫緊の課題となっており、これらの課題解決手法の一つとして、石油資源の代わり

に廃プラスチックを原料として利用するケミカルリサイクル技術の社会実装が強く求められている。

室蘭工業大学が開発した、ゼオライト触媒を用いて廃プラスチックを任意のモノマーへ高選択率で分解する技術をベースとして、廃プラスチックを効率的に石化原料にリサイクルする技術の確立を目指している(図3)。具体的には、ポリオレフィン(ポリプロピレン、ポリエチレン)比率の高い廃プラを選別し、触媒による選択接触分解を用いて高選択率でオレフィンモノマー(エチレン、プロピレン)に分解/リサイクルする手法であり、室蘭工業大学と共同で開発を進めている。

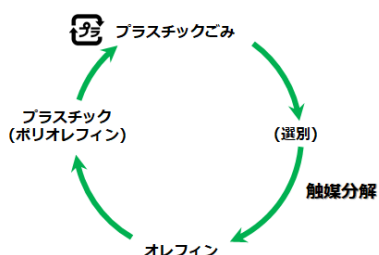


図3. 廃プラスチックのケミカルリサイクル

2-(3) 高効率メタノール製造

メタノールは、エチレンやプロピレンといった低級オレフィンを製造する原料として広く使用されているほか、合成樹脂や接着剤、薬品、塗料など化学品の基礎原料である。世界で年間約 8,000 万トンの需要があり、現在は、化石資源である天然ガスや石炭ガスを主原料に、高温高压下で複数の製造工程を経て生産されている。

このメタノールをごみの焼却処理により発生する二酸化炭素と再生可能エネルギー由来の水素を原料として合成すれば、温室効果ガス排出量の削減と有用な工業製品の生産を同時に達成することができる(図4)。

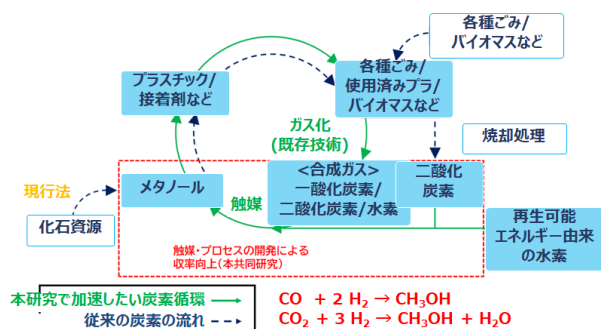


図4. "メタノール"を介したケミカルリサイクル

また、合成ガス(一酸化炭素、二酸化炭素および水素の混合ガス)からも製造ができるため、地域の使用済みプラスチックやバイオマス資源を合成ガスに変換し、この合成ガスを原料としてメタノールを得ることで、炭素循環の実現が可能となる。

二酸化炭素を原料としたメタノール合成の実用化に向けた課題として、平衡の制約でメタノールの収率が低いことや(図5)、反応で副生する水蒸気による触媒劣化が知られている。近年、島根大学では、この課題を克服し、平衡よりも高い二酸化炭素転化率が得られる反応プロセスを開発した。住友化学は、その基礎技術をもとに触媒とプロセスの工業化に取り組み、高効率なメタノールの合成反応の確立を目指し、島根大学と共同で開発を進めている。

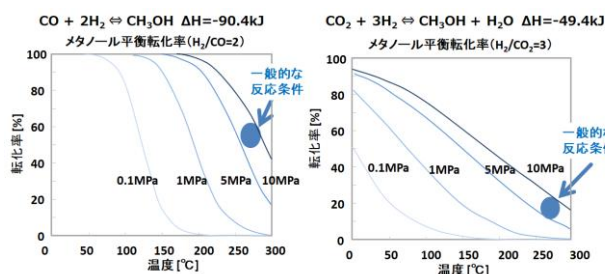


図5. 一酸化炭素または二酸化炭素と水素を原料とするメタノール製造における平衡転化率

3. おわりに

本稿で紹介したケミカルリサイクル技術を広く社会実装していくためには、技術開発の加速だけでなく、原料となるプラスチック資源の確保、リサイクルにより得られたプラスチック製品の市場開拓など多くの課題の解決に取り組むことが不可欠である。今後も、顧客や同業他社、自治体などとの連携体制の構築も含めたケミカルリサイクル技術の事業化、および資源循環サイクルの社会実装を推進していく。

[1] 環境省『廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用量実態調査報告書』

[2] プラスチック循環利用協会『プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況』

川端智則 e-mail:kawabat4@sc.sumitomo-chem.co.jp
かわばたのものり

特別講演 2

パワフルな触媒反応場であるゼオライト

(富山大工) 椿範立*

1. 緒言

ゼオライトには多彩な内部トンネル空間分布および酸触媒・塩基触媒サイトがあり、多数の触媒反応に有力な触媒作用をもたらしてきた。更にゼオライトは金属・金属氧化物などが *taylor-made* 的に織り込まれたら、シナジー効果を示し、複数触媒反応を設計通りに一括で遂行できる。ゼオライトのトンネルサイズが大きくないが、筆者が主に研究している C1 化学反応の原料分子が小さく、連続反応において、原料の拡散速度低下がほとんど問題にならない。触媒としてゼオライトの反応性能だけではなく、ゼオライトの分子識別機能を最大限に生かすと、反応と同時に *in situ* な分離機能も発揮でき、目標生成物の選択率を大幅に向上できる。

なお、ゼオライト触媒膜と触媒ペレットを融合した「カプセル触媒」は多段触媒合成を一段にアレンジでき、新しい触媒合成反応を創出できる。

2. 金属担持ゼオライト触媒

金属触媒の表面で生成した一次生成物をゼオライト触媒を用いて、目標生成物まで集中させることは複数反応を一括遂行できる典型的な方法論である。

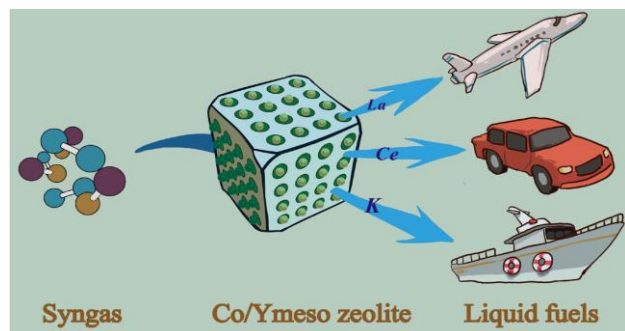


図1 交換イオンを変えるだけで、合成ガスからジェット燃料、軽油、ガソリンを直接製造できるコバルト触媒

ジェット燃料は分子内炭素原子数が主に 11 あたり(C11)にある分岐炭化水素の混合物(isoC8-C16)である。C1 化学、いわゆる炭素原子数一個である CO_x から作るのとは不可能であった。筆者は数年前に軽質オレフィンの添加によって、FT 合成から選択的にジェット燃料留分を製造する技術を確認した。更に三菱重工(株)らと NEDO 事業を担当し、バイオマス・ガス化-FT 合成一貫試験を実施した。三菱重工長崎

事業所に設置されたバイオマスガス化-FT 合成試験プラントを使用し、トドマツ、スギ、スギ樹皮といったバイオマス原料から、2012~15 年度に計 4 回の長時間試験運転を実施した。しかし、得られたジェット燃料は殆んど直鎖炭化水素であり、分岐炭化水素成分が少ないため、そのままでは使えず、厳しいジェット燃料基準をクリアするために、ENEOS 社の製油所で再度水素化精製される必要があった。我々は、以上の課題を鑑み、FT 合成によるジェット燃料の直接合成に取り組んできた。ジェット燃料に適した分岐構造の多い炭化水素を選択率良く合成するために、担体および酸触媒としての機能を有する Y 型ゼオライトに関しては、ナノ空間構造、メソ細孔構造および酸点分布を精密に制御した。その上で、希土類元素 La をイオン交換してから金属 Co を担持し、新たな FT 合成用金属担持ゼオライト触媒を開発した。これを用いて改良版 FT 合成を行うと、炭素-炭素結合生成・クラッキング、および炭素骨格の異性化・分岐化がバランスよく進行し、狙い通りにイソ体炭化水素を多く含むジェット燃料を 72%という非常に高い選択率で得ることが世界初で出来た¹⁾。また、本反応は、合成ガスのみならず、二酸化炭素と水素にも適用可能なことを実証した。本触媒系は、担持金属イオンを La から Ce に変えるとガソリンが合成でき、K に変えると軽油が合成できるという「オンデマンド触媒」としての特徴も有する(図 1)。

なお、本研究ではゼオライト触媒酸点の寄与を定量的に計算できる新規数学モデル(Anti-ASF モデル)も考案し、これらの現象の発生理論を確立した。

3. カプセル触媒と多段触媒合成の一段化：軽質オレフィンの直接合成

合成ガス(CO+H₂)、或いは二酸化炭素の水素化では、炭素、水素と酸素が揃い、どこまで高い付加価値および大きなマケットを持つ有機化学製品を効率よく合成できるかが投入される触媒の力によって決まる。

CO_x の水素化から軽質オレフィンの直接合成にはメタノール(MeOH)合成触媒あるいは FT 合成触媒にゼオライト酸性触媒を同伴させるのは一般的な研究方法であった。このような物理混合触媒はタンデム触媒合成(tandem catalysis)によく使われる触媒手法

である。しかし、図 2 に比較された様に、物理混合触媒の最大欠点は中間生成物の流失および副反応の多発による目標生成物の選択率の減少である。この問題を解決するために、筆者はカプセル触媒の概念を提唱し、ゼオライト触媒膜に中間生成物を強制的に通過させ、触媒反応の効率を抜本的に向上した。

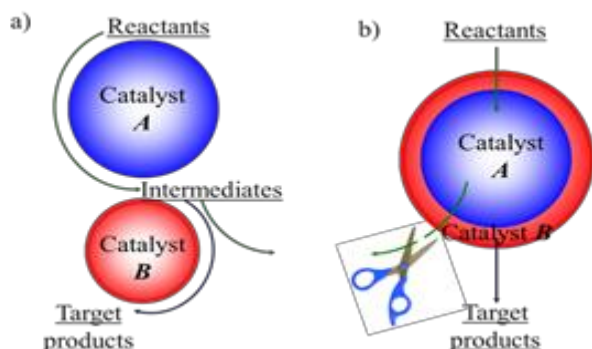


図 2 物理混合触媒 a) と新規カプセル触媒 b) の比較—カプセル触媒の空間規定性による中間生成物の大幅な抑制

合成ガス(CO+H₂)からの軽質オレフィン一段合成において従来の物理混合触媒では MeOH からのオレフィンの生成に伴う大量な水が、MeOH 合成触媒表面で CO と反応し、水性ガスシフト反応(CO+H₂O=CO₂+H₂)によって大量な CO₂ を副生する。CO 原料ベースでの軽質オレフィンの収率が低い。この問題を解決するために、筆者は Zn-Cr-O@SAPO-34 カプセル触媒を調製でき、CO₂ の副生を有効に抑制し、軽質オレフィンの収率を物理混合触媒の三倍ほど向上させた²⁾。

4. 物理混合触媒とカプセル触媒のハイブリッド化：パラキシレン(PX)の一段合成

従来合成ガスから PX までは MeOH、DME (ジメチルエーテル)、軽質オレフィン、ベンゼン、キシレン混合体、PX と六段階の触媒反応が必要であるが、筆者は上述のカプセル触媒概念を生かし、世界初で一段合成できた³⁾。

反応と触媒の設計スキームは図 3 に示す。まず Cr-Zn-O 高温型メタノール合成触媒を設計し、CO+CO₂+H₂ から高温でも MeOH を合成する。更に同伴する ZSM-5 ゼオライト触媒を利用して、生成した MeOH をその場でベンゼンまで転換する。ゼオライトチャンネル内部の空間局限効果を生かし、ゼオライトのルイス酸点の力で Friedel-Crafts 反応を起こし、ベンゼン環の 1、4 位に MeOH からメチル基を付けて PX まで到達する。ZSM-5 ゼオライト内部空間のサイズが 0.5 nm であり、PX の生成が可能であるが、

嵩高い OX, MX 異性体(オルト体とメタ体パラキシレン)がゼオライトのトンネル内では生成できない。

しかしゼオライト内部空間において PX が生成しても、空間局限効果のないゼオライト外表面まで PX が拡散すると、平衡的にメタ体とオルト体に異性化することは必ず起きる(キシレンの熱力学平衡組成 PX/MX/OX=1/2/1)。Zn-ZSM5 の外表面の酸点をなくし、拡散通路を残すために、酸性のない Silicalite-1(S-1)ゼオライト膜を被膜し(カプセル触媒化)、PX の異性化を阻止した。これらの触媒設計方針を同時に導入して調製された Cr/Zn-Zn/Z5@S-1 Hybrid 触媒は 60%以上の高い CO 転化率を維持し、数百時間の連続反応でも触媒の失活がなかった。PX の選択率が 30-40%まで急増し、PX/X の比も 80-90 %まで非常に高い値を示した。



図 3 合成ガスから一段で PX を合成する：メタノール合成触媒とカプセル触媒の連携プレー

類似したゼオライト触媒設計概念を採用した Cr₂O₃-H-ZSM-5@S-1 カプセル触媒は CO₂ の水素化から PX 合成の一段合成において、20-40%の転化率、40%以上の PX 選択率を収めた。数百時間の触媒寿命も達成した⁴⁾。

5. まとめ

炭素連鎖成長および方向性制御は触媒化学・有機合成の鍵である。多彩かつパワフルな空間規定性および酸塩基分布を有するゼオライトは触媒として無限な可能性を有している。

参考文献

- 1) J. Li, N. Tsubaki, et al, Nature Catal., 1, 787 (2018); Nature, 561, 286, 2018 (Editorial)
- 2) L. Tan, N. Tsubaki, et al, Chem. Sci., 11, 4097 (2020)
- 3) P. Zhang, N. Tsubaki, et al., Chem. Sci., 8, 7941 (2017).
- 4) Y. Wang, N. Tsubaki, et al., ACS Catal., 9, 895 (2019).

椿範立, tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp

つばき のりたつ