

令和 6 年度環境省委託業務

令和 6 年度脱炭素型循環経済システム構築促進
事業（うち、プラスチック等資源循環システム
構築実証事業）（一般廃棄プラスチックを石油
化学プラントにおいてケミカルリサイクルする
ために必要な前処理装置開発検討実証事業）
委託業務

成果報告書

令和 7 年 3 月

丸紅株式会社

要旨

廃プラスチック、特に容器包装用プラスチックのケミカルリサイクルプロセスの確立は化石資源使用量を削減し、循環経済社会を構築するために重要な課題である。選別・非選別のプラスチックを熱分解油化し、前処理工程、後処理工程を随伴し、ナフサクラッカーへの投入により、基礎化学製品を製造するプロセスは有効なリサイクル手法と考えられる。同プロセスにおいて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンが主なリサイクル対象物質であるが、塩素系化合物やポリエチレンテレフタレート樹脂、無機、金属成分が夾雑物質として混在すると、忌避物質が生成するため、得られた熱分解生成油を直接ナフサクラッカーに投入することが不可能となる。過去の様々な研究から主な夾雑物質は把握できているが、製品に使用されるプラスチックの組成も年々変わってきており、石油化学プラントに投入するためには、改めて夾雑物質を精度良く分析する必要がある。また、その夾雑物の由来となるプラスチック製品を把握することでケミカルリサイクル不適合物の効率的・実効的な分別が可能となる。

人口密度が低い地域では、少量かつ分散的に排出される一般廃棄プラスチックを最も効率良く減容・運搬する方法として油化技術が有効と考えられ、経済性を確保するためには小型の油化装置を各地域に導入することが現実的である。ナフサクラッカー投入前処理設備の効率化のためには、小型油化装置での減容時にも極力夾雑物質を除去することが求められる。

本業務の目的は、排出元で油化した分解油を石油化学プラントで受入するための暫定的な数値目標の設定を行い、またケミカルリサイクル不適合物を分別・除去するための装置の開発検討及び社会実装の実現可能性を評価するための基礎データ収集のための実証試験を行った。主な実証内容は以下の通りである。

- (1) 不適合物特定のための試料検体作成を行った。再商品化事業者から提供された試料検体を人為的に手選別し、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのみの試料、夾雑物質を含む5試料、及び選別、非選別試料を作成した。その組成調査結果は以下の通りであった。
 - 1) ポリエチレンはレジ袋が50%以上。汚れが多く付着するマヨネーズ等のチューブ類が2番目に多く確認された。
 - 2) ポリプロピレンは菓子パン等の包装類が最も多く、重量だけでなく、数量も多く確認された。汚れが多く付着するカップ類が2番目に多かった。
 - 3) ポリスチレンは大半がトレーであった。

- 4) ポリエチレンテレフタレートでは、容器が 63%で最も多く、卵パックやキムチパック等の容器が多く確認された。また、焼肉のたれやドレッシング等の汚れが多いボトルも確認された。
- 5) アルミニウムについては、蒸着フィルムが大半であった。お菓子や冷凍食品の包装フィルムが主であった。
- 6) 塩素系プラスチックは大半がラップであった。
- 7) 複合材としては、ナイロンを含む複合材（柔軟剤の詰め替え容器等）が半分を占めた
- 8) A1 蒸着フィルムを完全に分類することは、手作業・機械選別によらず不可能であり、混入した A1 は油化後の固体残渣内に析出した。特に、機械選別では多量の A1 蒸着フィルムが存在した。
- 9) 廃プラスチックには食品や液体調味料、洗剤等の残渣の付着がみられた。とりわけ、PP のチューブ及び PET のボトルには液体残渣が付着していた。これらの残渣には食塩が含まれており、ケミカルリサイクルによる生成物に食塩由来の塩素が溶出する可能性が示唆される。
- 10) 直近 20 年において、廃プラスチックに含まれる PET 樹脂の割合は増加傾向にあり、PET 樹脂の割合が今後更に増えると、容リプラスチックからのマテリアルリサイクルの比率を 50%以上に保つことが難しくなると考えられる。

(2) 実証内容 (1) で作成した計 8 検体の油化後試料について蛍光 X 線、FTIR、NMR、シンクロトロン放射光を駆使して塩素含有量の定量や不純物の特定を行った。

まず、塩素含有化合物に着目したところ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのみの試料、夾雑物質を含む 5 試料、及び選別、非選別試料について、熱分解・油化した試料についても塩素が検出されており、人為的な手選別、光学選別を行った試料においても含塩素化合物を完全に除去するのは難しいことがわかった。ただし、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンを含有させた試料では、熱分解・油化後の試料では塩素含有量が多かった。一方、調味料（塩分）を添加しても塩素濃度は増加しなかった。

熱分解・油化過程において、初期の留分、中期の留分、後期の留分の塩素濃度を比較したところ、初期の留分において最も塩素濃度が高く、中期、後期になるにつれて塩素含有量が減少した。特に、再商品化事業者において光学選別を行った試料では、後期留分の塩素濃度は 10 ppm 以下に減少した。従って、熱分解過程を制御することにより、生成油中の塩素濃度を低減できると考えら

れる。なお、いずれの生成油においても、塩化物イオンはほとんど検出されなかった。

シンクロトロン放射光により生成油中の塩素の X 線吸収スペクトルを測定したところ、有機系の塩素（炭素と直接に共有結合を有する塩素）が観測され、無機系の塩素（塩化物イオン）は見られなかった。なお、ナイロンを添加した試料においても塩素濃度が増加しており、X 線吸収スペクトルナイロン系試料にも塩素の混在が確認された。一方、熱分解後に得られた残渣では、炭化物に加えて無機系の塩素が検出された。以上の結果より、廃プラスチックの熱分解過程において、含塩素化合物は比較的低沸点の含塩素有機化合物に転換され、生成油中に残存することがわかった。一方、脱離した塩化物イオンなどは揮発せず、反応器中に残渣として残ることがわかった。

テレフタル酸などのカルボン酸類については、液体用セルを装填した FTIR により分析した。ポリエチレンテレフタレートなどの含酸素化合物を含まない試料を熱分解して得られた生成油にも含酸素化合物が生成した。一方、ポリエチレンテレフタレート含有量を増加させた検体から油化した試料にはカルボン酸が若干増加した。金属・無機成分についても分析を行った。熱分解で得られた生成油中に金属種などは検出されず、Ca, K, Si, Al, P, S, Fe, Cr, Ni, Cu などが残渣に含まれていた。

(3) 実証内容 (2) の分析結果を踏まえ、塩素、テレフタル酸除去方法について検討を行った。光学選別を行い、PVC、PET を除去することにより、塩素含有化合物やテレフタル酸の生成を抑制できることを実証した。また、塩化水素のトラップを熱分解装置に装填し、その有効性を示すことができた。

(4) 一般廃棄プラスチック排出元からの効率的な運搬を行うための手段として排出元近郊に小型油化装置を導入するシステムを想定し、石油化学プラント（ナフサクラッカー）投入前の前処理までをシステム境界（バウンダリ）としてライフサイクルアセスメントを実施した。廃棄プラスチック輸送、破碎・選別工程、熱分解工程、生成粗油輸送などの各工程について精査し、現時点の想定では、現状よりもエネルギー起源、非エネルギー起源共に削減が可能との結果が示された。

Summary

To reduce the use of fossil resources and build a circular economy, it is important to establish a chemical recycling process for waste plastics, especially those used in containers and packaging. Pyrolyzing and converting sorted and unsorted plastics into oil and then feeding the generated oil into a naphtha cracker via pre- and posttreatment processes is an effective recycling method that enables the manufacture of basic chemical products. This process is mainly applied to polyethylene, polypropylene (PP), and polystyrene. However, when the plastic samples contain foreign substances, such as chlorine-containing compounds, polyethylene terephthalate (PET) resin, and metallic components, repellent substances are generated, making it impossible to feed the oil generated via pyrolysis directly into a naphtha cracker. Although the main foreign substances have been identified in previous studies, the composition of plastics used in various products has changed over time. Therefore, the foreign substances must be precisely analyzed before feeding the samples into petrochemical plants. In addition, determining which plastic products contain adulterants will enable the efficient and effective separation of materials that are not suitable for typical chemical recycling.

In low-population-density areas, oilification technology is considered the most efficient method for reducing the volume of and transporting small amounts of dispersed general waste plastics. Small oilification units can realistically be installed in such areas to ensure the economic efficiency of the process. To improve the efficiency of the pretreatment step before the oil generated via pyrolysis is fed into naphtha crackers, foreign substances must be removed to the greatest extent possible during the volume reduction step in small oilification units.

The aims of this study were to establish tentative numerical targets for the acceptable conversion of cracked oil to oil at the discharge site of petrochemical plants, to develop equipment for sorting and removing materials unsuitable for chemical recycling, and to collect basic data to evaluate the feasibility of social implementation of such equipment.

- (1) Samples were prepared to identify materials unsuitable for chemical recycling. The specimens provided by the recycler were subjected to artificial manual sorting to prepare polyethylene-only, PP-only, and polystyrene-only samples; five samples containing foreign substances; and both sorted and unsorted samples. The following results were obtained from a compositional investigation.
- ① Over 50% of the polyethylene in the samples originated from plastic bags. Tubes, such as those containing mayonnaise, which are often contaminated, were identified as the second most common source of polyethylene.
 - ② PP was the most common plastic used in packaging, such as that used for pastries, and this type of packaging was found in large amounts, in terms of both quantity and weight, in the samples. Cups with a substantial amount of dirt adhered to them were the second most common source of PP.
 - ③ Most of the polystyrene present in the samples originated from plastic trays.
 - ④ Containers, including many egg cartons and kimchi packs, were the most common source of PET (63%). Bottles with high levels of contamination, such as those containing yakiniku sauce and dressing, were also identified.
 - ⑤ The majority of aluminum in the samples was present in the form of vapor-deposited films, primarily those used for confectionery and frozen food packaging.
 - ⑥ The predominant source of chlorinated plastics was plastic wraps.
 - ⑦ Half of the materials sampled were composite materials containing nylon (e.g., refill containers for fabric softeners).
 - ⑧ The aluminum foil could not be completely separated, either by manual or mechanical sorting, and all the aluminum in the mixture was deposited within the solid residue after the oiling process. In particular, a large quantity of aluminum foil was observed during machine sorting.
 - ⑨ Food, liquid seasoning, and detergent residues adhered to the waste plastic were observed. In particular, the PP tubes and PET bottles were covered with liquid residues containing salt, and the chlorine

derived from this salt may leach into the products during chemical recycling.

- ⑩ The proportion of PET resin in waste plastic has increased during the past 20 years, and further increases in this proportion will make it difficult to continue recycling 50% or more of this material from recycled plastic.

(2) The chlorine content in eight posttreatment oil samples prepared in study (1) was quantified, and impurities were identified by using X-ray fluorescence, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and synchrotron radiation.

First, chlorine-containing compounds were detected in the polyethylene-, PP-, and polystyrene-only samples; five samples containing foreign substances; sorted and nonsorted samples; pyrolyzed and oiled samples; and even samples subjected to artificial manual and optical sorting. Complete removal of the chlorine-containing compounds was difficult. However, in the samples containing polyvinyl chloride (PVC) or polyvinylidene chloride, the chlorine content was high after thermal decomposition and oilification of the samples, and the addition of seasonings (salt) did not increase the chlorine concentration.

The chlorine concentrations during pyrolysis and oil conversion were highest in the early fractions and lower in the middle and late fractions. In particular, the chlorine concentration was less than 10 ppm in the later fractions of samples that were optically sorted at the recycler. Therefore, the chlorine concentration in the product oil can be decreased by controlling the pyrolysis process parameters. Chloride ions were barely detected in any of the produced oils.

An X-ray absorption spectrum of the chlorine in the product oil was obtained by using synchrotron radiation. Chlorine directly covalently bonded to carbon was observed, whereas chloride ions were not detected. The chlorine concentration in a sample to which nylon was added was high, and a chlorine mixture was also observed in the X-ray absorption spectrum of this nylon-based sample. However, in the residue obtained after pyrolysis, both inorganic chlorine and carbides were detected. These results indicated that during the pyrolysis of waste plastics, chlorine-containing compounds were converted to chlorine-containing organic

compounds with relatively low boiling points that remained in the product oil. In contrast, the desorbed chloride ions did not evaporate but remained in the reactor as residues.

Carboxylic acids, such as terephthalic acid, were analyzed via FTIR by placing the samples in cells designed for liquids. Oxygen-containing compounds were also observed in the product oil obtained by pyrolysis of samples free of oxygen-containing compounds, such as PET. Conversely, a slight increase in the carboxylic acid content was observed in the oils obtained from samples with high PET contents. Metal-containing and inorganic components were also analyzed in this study. No metal elements were detected in the oil generated via pyrolysis, whereas Ca, K, Si, Al, P, S, Fe, Cr, Ni, and Cu were observed in the residue.

(3) On the basis of the results of study (2), a method to remove chlorine and terephthalic acid was evaluated. The removal of PVC and PET by optical sorting suppressed the generation of chlorine-containing compounds and terephthalic acid. In addition, the effectiveness of a hydrogen chloride trap loaded into a pyrolysis system was evaluated.

(4) For a system in which a small oil processor was installed near the discharge source to achieve efficient transport of general waste plastics from the source, a life cycle assessment was conducted from the system boundary (boundary) until pretreatment prior to feeding the sample into a petrochemical plant (naphtha cracker). Processes such as waste plastic transport, crushing and sorting, pyrolysis, and crude oil transport were carefully examined, and decreases in both energy and nonenergy sources compared to the current situation are possible.

目次

要旨	2
Summary	5
第1章	11
1.1 背景.....	12
1.2 プラスチックのマテリアルフロー～石油化学プロセスとの接続.....	13
1.3 リサイクルプロセス.....	14
1.4 現在検討されているケミカルリサイクルプロセス	19
1.5 九州地区における循環型社会形成の意義と「知」の拠点	20
1.6 「知の拠点」が目指すケミカルリサイクルプロセス.....	22
2. 本実証業務の目的.....	24
3. 業務の内容.....	25
第2章	31
2.1 不適合物特定のための試料検体作成.....	32
2.2 実験方法	32
2.3 結果と考察.....	36
2.4 第2章のまとめ.....	67
第3章	68
3.1 九州大学での不適合物特定分析.....	69
3.2 各種検体の分析手法.....	70
3.2.1 蛍光X線による元素分析	71
3.2.2 イオンクロマトグラフィー.....	72
3.2.3 FTIR	73
3.2.4 Raman 分光.....	74
3.2.5 結果と考察.....	75
3.2.6 シンクロトロン光センターによる試料の分析	96
3.3 残渣の分析.....	116
3.5 第3章のまとめ.....	125
第4章	127
4.1 塩素・テレフタル酸対策実証テスト.....	128
4.2 当実証における対象検体概要	128
4.3 塩素・テレフタル酸除去方法	128
4.4 結果と考察.....	130
4.5 第4章のまとめ	132
第5章	136

5.1	本事業における LCA の概要	137
5.2	本事業における LCA の前提条件	138
5.3	インベントリ分析	140
5.3.1	廃プラスチック必要収集量及び各工程での歩留の検討	140
5.3.2	一般廃棄プラスチック輸送のインベントリデータの検討	145
5.3.3	破砕・選別工程のインベントリデータの検討	145
5.3.4	熱分解工程のインベントリデータの検討	146
5.3.5	生成粗油輸送距離の検討	147
5.3.6	石油化学プラント投入前処理のインベントリデータの検討	149
5.3.7	原油由来の石油精製が不要になる分の控除	149
5.4	ベースラインのインベントリデータの検討	149
5.4.1	一般廃棄プラスチック輸送のインベントリデータの検討	149
5.4.2	一般廃棄プラスチック処理のインベントリデータの検討	149
5.4.3	石油精製のインベントリデータの検討	149
5.5	LCA の算定結果	150
5.6	エネルギー由来 CO ₂ を削減するのに必要な更なる対策案の検討	151
5.7	第 5 章のまとめ	152

第 1 章

1.1 背景

(社会的背景) 地球温暖化防止のため温室効果ガスの排出量削減が世界的な課題であり、2050 年までにカーボンネットゼロを目指す脱炭素社会の構築が必達の目標となっている。脱炭素化には化石資源使用量の削減が必要である。

一方、マイクロプラスチックによる海洋汚染が深刻な環境問題となっている。マイクロプラスチック (Microplastics, MPs) は、塗料や洗剤などの一次マイクロプラスチック (Primary Microplastics) に加え、投棄されたビニール袋、ペットボトル、合成繊維の衣類が劣化・分解して生成した二次マイクロプラスチック (Secondary Microplastics) に大別されるが、5mm 以下の微小なプラスチック粒子を指し、物理的・化学的に海洋生物や人間に悪影響を及ぼすため、食物連鎖を通じた生物濃縮により、長期的な健康リスクが懸念される。石油由来のプラスチック、樹脂などを適正に使用し、資源化することが強く求められている。

石油由来のプラスチックは 800 万トン/年廃棄されている。我が国では石油由来のプラスチックのうち、約 60%が容器包装用のプラスチックとして利用されている。1990 年代に廃棄物処理の問題が顕在化し、1995 年に「容器リサイクル法」(特定容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律) が制定された。この法律では廃棄物の発生抑制と資源の有効利用が強調されており、3R (リデュース、リユース、リサイクル) の中でも特にリサイクルが重要視され、リサイクルを義務づけることで資源の無駄遣いを防ぐとともに、ゴミの減量化を目指している(出典)。対象としては飲料や食品を保護するペットボトルや缶などの「容器」、商品を包んで保護するためのフィルムや紙袋などの「包装」に限定されており、これらを使用する企業には、リサイクルのための再商品化義務が課されている。本法律の施行後、多くのプラスチックや紙容器包装がリサイクルされ、廃棄物の削減が進んだものの、消費者の分別負担が大きく、リサイクルされた素材の品質の問題など、課題も残った。さらに、輸出制限がかかる国々での廃棄物処理問題が浮上するなど、グローバルな課題にも対応する必要がある。

このような課題がありながらも、一般市民にとってプラスチックの資源としての有効活用について強い意識づけがなされており、各自治体において、白色トレーなどのプラスチックの回収が始まるなど、生活に浸透していることは評価される。しかし、依然として大量のプラスチック廃棄物による環境問題があり、これを解決するために、プラスチックの廃棄物管理と循環利用を促進するための法律「プラスチック資源循環促進法(プラ新法)」が 2022 年 4 月に施行された。プラ新法は、プラスチック製品の設計から廃棄まで、全ライフサイクルをカバーし、環境負荷を減らすことを目指している。また、プラ新法の基本は、従来のリデュース (Reduce)、リユース (Reuse)、リサイクル (Recycle) に加え、再生可

能資源（Renewable）の使用を推進することであり、環境配慮設計：製品設計段階で環境負荷の少ない設計を求め、再生プラスチックや代替素材の活用を奨励している。

1.2 プラスチックのマテリアルフロー～石油化学プロセスとの接続

石油由来のプラスチック製造工程を図 1.1 に示す。我が国は主に中東地域（サウジアラビア（約 493, 395 キロリットル；全体の約 40%）、アラブ首長国連邦（約 8%）など）から原油の 90%を輸入し、国内の精油所でガソリン、ナフサ、灯油、軽油、重油などに分離される。このうち、ガソリンの用途が最も多く、次いで軽油となっており、自動車用燃料としての利用が 55%と最も大きい割合を占めている。一方、ナフサは 9%程度に留まっているが、輸入されたナフサと合わせ、石油化学用ナフサ 3, 639 万 kL が石油化学基礎製品（エチレン、プロピレン、芳香族炭化水素など）に転換される。さらに、これらの基礎化学製品から 951 万トンものプラスチックが製造されている。

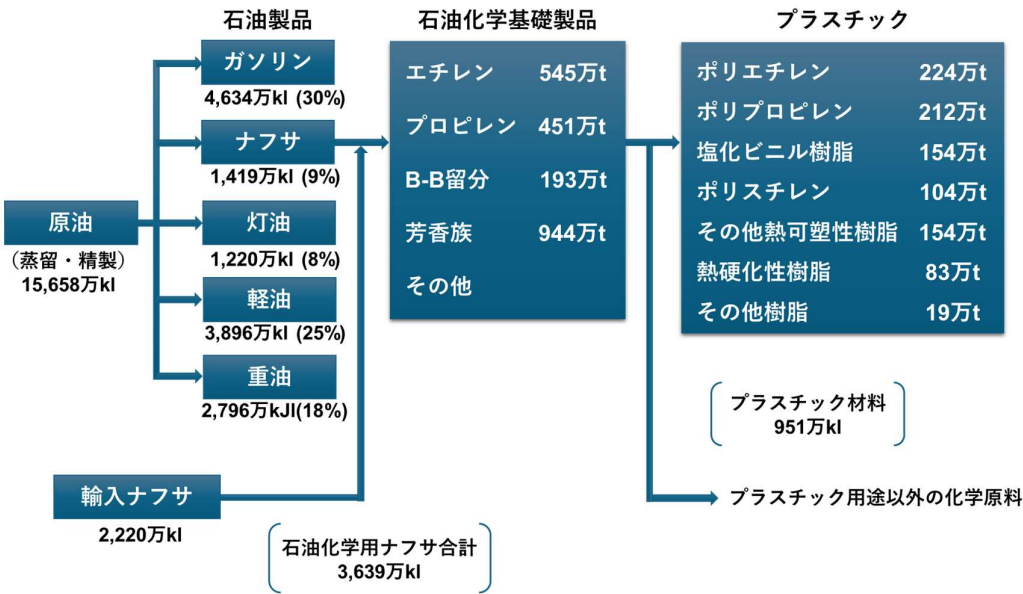


図 1.1 原油使用量と製品別生産量（2022 年実績）

図 1.2 に我が国で生産されるプラスチックの樹脂別生産比率を示す。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンが全体の 6 割弱を占めている。これらは容器包装用プラスチックとしての用途が最も多く、後段で述べるケミカルリサイクルの対象製品となる。塩化ビニル樹脂の生産量は 15.6%に上り、重要な化高分子系化学製品であるが、その用途は配管部材などにも多用されている。

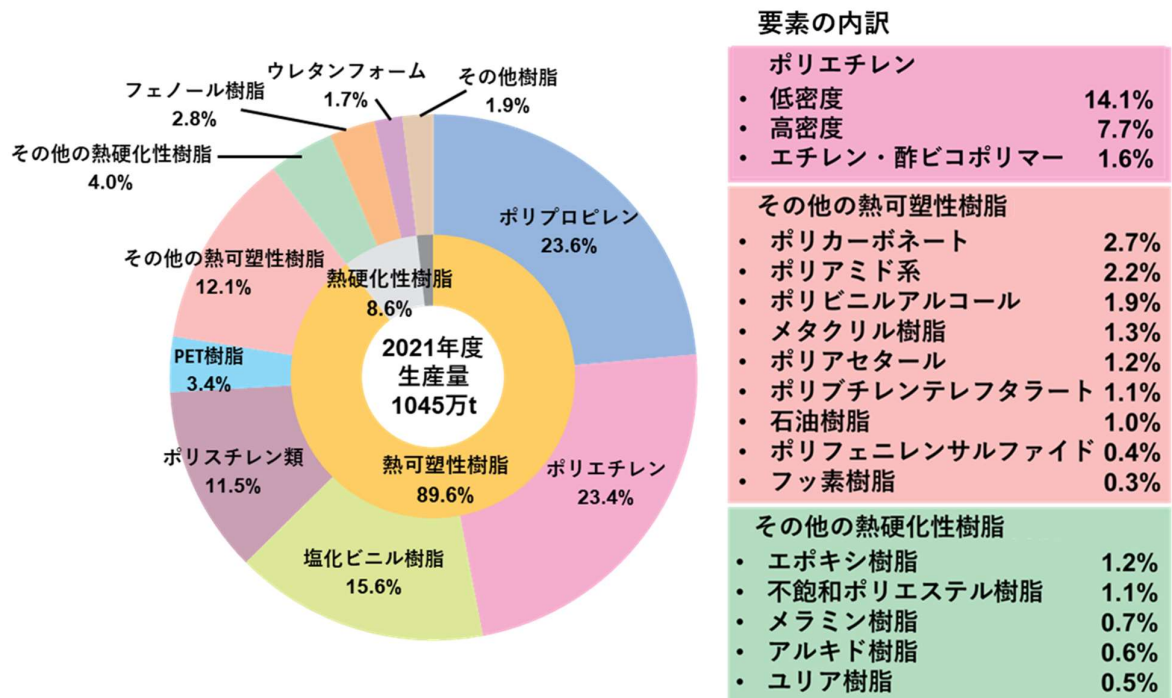


図 1.2 プラスチックの樹脂別生産比率
(石油化学工業協会「石油化学工業の現状」2023 年版を元に作成)

1.3 リサイクルプロセス

リサイクル方法として、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルがある。それらの分類について表 1 に示す。ISO 15270:2008 は、プラスチックのリサイクルに関する国際規格（“Plastics – Guidelines for the recovery and recycling of plastics waste”（プラスチック廃棄物の回収とリサイクルの指針））であり、プラスチック廃棄物の適切な処理方法やリサイクルプロセスを標準化し、環境負荷の低減や資源循環型社会の実現を目的としている。

サーマルリサイクル（ISO 15270:エネルギーリカバリー (Energy Recovery)）

プラスチックは有機化合物群に属するため、燃焼処理が可能であるため、プラスチックは高温で燃焼させることで、化学エネルギーを熱エネルギーとして回収できる。プラスチックのサーマルリサイクル（熱処理によるリサイクル）は、プラスチック廃棄物を熱によって処理し、エネルギーとして再利用する方法の一つである。この方法は、プラスチックを物理的に再加工して新たな製品にする機械的リサイクルとは異なり、熱を利用してプラスチックをエネルギー源とし

て活用する。この熱エネルギーは、発電所での電力生産に利用されるほか、工場の加熱装置や暖房にも活用される。このプロセスは「熱分解」や「焼却」と呼ばれる。そのため、サーマルリサイクルは厳密にはリサイクルとは見做せなくなっている。しかし、現状のリサイクルプロセスでは、廃プラスチックの約 60%がサーマルリサイクルされている。この方法では、廃プラスチックは CO₂ となって大気中に拡散されるため、CO₂ 排出量の低減にはつながらない。従って、脱炭素社会の構築には、廃プラスチックをプラスチック製品に再生する技術として、以下に述べるマテリアルリサイクルに加えてケミカルリサイクルを社会実装することが必要不可欠である。

表 1.1 リサイクルの分類

分類（日本）	リサイクルの手法		ISO 15270
マテリアルリサイクル （材料リサイクル）	再生利用・プラ原料化 ・プラ製品化		Mechanical Recycle （メカニカルリサイ クル）
ケミカルリサイクル	原料・モノマー化		Feedstock Recycle （フィードストック リサイクル）
	高炉還元剤		
	コークス炉化学原材料化		
	ガス化	化学原料化	
サーマルリサイクル （エネルギー回収）	油化	燃料	Energy Recovery （エネルギーリカバ リー）
	セメント原・燃料化 ごみ発電 RPF*1 RDF*2		

*1：Refuse Paper & Plastic Fuel（マテリアルリサイクルが困難な古紙と廃プラスチック類を原料とした高カロリーの固形燃料）

*2：Refuse Derived Fuel（生ごみや可燃ごみや廃プラスチックなどからつくられる固形燃料）

マテリアルリサイクル（ISO 15270 メカニカルリサイクル（Mechanical Recycle））

プラスチックのマテリアルリサイクル（物理的リサイクル）は、プラスチック廃棄物を物理的に処理して、新たな製品を作り直す方法であり、サーマルリサイクル（熱処理）とは異なり、マテリアルリサイクルではプラスチックの素材自体を回収して再利用する。この際には、主に以下の工程で処理される。

① 収集と選別：最初に、プラスチック廃棄物を収集し、異なる種類のプラスチ

- ックを選別する。
- ② 洗浄：汚れや油分、食べ物の残りなどを洗浄する。
 - ③ 破碎：破碎機で細かく砕き、ペレットやフレーク状にする。
 - ④ 熔融と成型：破碎されたプラスチックを熔融し、成型機を使用して新たな製品や部品に加工する。

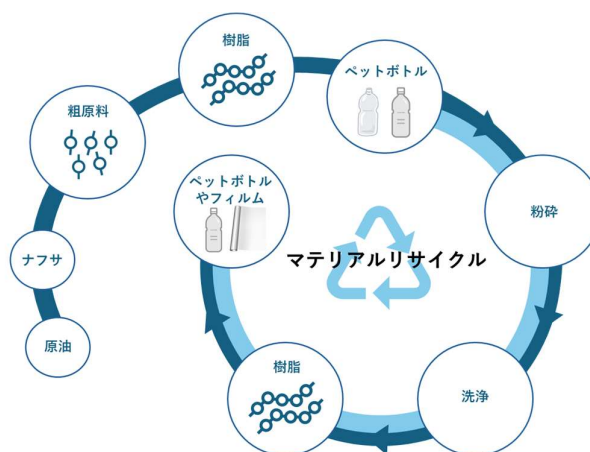


図 1.3 マテリアルリサイクルの工程

参考文献

https://solution.toppan.co.jp/packaging/contents/sustainable_column3.html

この方法は、原料の消費を減らし、プラスチックの持つ資源としての価値を最大限に活かすことができる。また、廃棄物として埋め立てられるプラスチックの量を減らすことができるため、環境に与える負荷を軽減できる。PET（ポリエチレンテレフタレート）ボトルは、再び新しいペットボトルや衣料品、カーペットの素材などに利用され、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）は、容器や袋、パレットなどにリサイクルされる。しかし、リサイクル技術の進化とプラスチックの種類に対応した処理が必要であり、品質の維持やコストの問題も依然として課題となっている。例えば、異なるポリマーが混じっていると、物理的・化学的性質が異なるため、品質の低下を招く可能性がある。また、食品残渣、接着剤、インクなどの不純物がリサイクル工程に混じると、リサイクルされたプラスチックの品質が低下する。選別、洗浄、破碎、熔融などの工程には多大なエネルギーや時間が必要であり、サーマルリサイクルに比べて手間やコストがかかる。さらに、リサイクルを繰り返すと、プラスチックの物理的性質（強度、柔軟性、透明度など）が劣化するため、マテリアルリサイクルされたプラスチックは

高品質な製品の製造には適さないといった問題がある。

ケミカルリサイクル

プラスチックのケミカルリサイクル（化学的リサイクル）は、使用済みプラスチックを化学的に分解し、新たな原料として再利用するリサイクル技術の一つである。物理的な加工によって再利用するマテリアルリサイクルや、燃焼してエネルギーを回収するサーマルリカバリー（エネルギー回収）とは異なり、化学反応を利用してプラスチックを分子レベルで分解し、元のモノマーやオイルなどの原料に戻すため、高品質な製品を製造することも可能である。

表 1.3 プラスチックケミカルリサイクルの分類

	概要	生成物	対象プラスチック
熱分解 Pyrolysis	高温で加熱し、プラスチックを分解してオイルやガスを生成する。	合成油（パイロオイル）→ 石油精製プロセスで再利用 ガス→工場の燃料として利用	ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）など
ガス化 Gasification	高温・高圧でプラスチックを分解し、水素や一酸化炭素を含む合成ガスを生成	合成ガス（CO、H ₂ ）→ 化学品や燃料の原料	雑多なプラスチックも処理可能
モノマーリサイクル Depolymerization	プラスチックをモノマー（原料の分子レベル）に分解し、再びプラスチックを製造する	PET（ポリエチレンテレフタレート）→ テレフタル酸とエチレングリコールに分解し、新たなPETを製造	PET、ナイロン、ポリウレタンなど
水素化分解 Hydrogenation	水素を用いてプラスチックを低分子の化合物に分解し、石油化学原料を生成	軽油、ナフサ、ガスなど	雑多なプラスチックを含む複合材料

表 1.3 に、プラスチックのケミカルリサイクル方法について比較する。いずれのプロセスにおいても、高分子成分を低分子に変換する方法である。

熱分解（Pyrolysis）プロセスは、酸素を遮断した状態で 400℃以上の高温にプラスチックを晒すものである。このプロセスでは、触媒を使用しない場合、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが分解され、ガソリンから灯油、軽油、重油成分と同程度の沸点を有する炭化水素成分に転換される。この方法は既に商業化されていた。一方、ゼオライトなどの触媒を用いる場合にはより軽質の成分の油分を生成することができる。藤元らは、使用済みの FCC 用触媒を用いたプロセスを開発し、現在、有力なプラスチック分解方法として実用化されている。

プラスチックの熱分解温度を高い温度まで上昇させると、水素、一酸化炭素などに分解される。この過程はガス化（Gasification）と呼ばれる。この過程で生成する合成ガスは基礎化学製品や燃料に転換することも可能である。このプロセスでは、ポリエチレン、ポリプロピレンに留まらず、雑多なプラスチックも処理可能であるという特長を有する。

モノマーリサイクル（Depolymerization）は、高分子を、その原料であるモノマー成分に分解する方法である。ポリスチレンは加熱過程でスチレンモノマーに変換されるので、再重合してポリスチレンを製造することができる。ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂のモノマーリサイクルも盛んに検討されている。例えば、PET 樹脂とポリエチレングリコールを混合して加熱するとモノマー成分が得られる。この方法を利用して PET のリサイクルプラントを JEPLAN が商業化している。また、より効率性の高いプロセスの構築を目指し、触媒プロセスなどが検討されている。そのほか、自動車解体過程で排出されるアクリル樹脂について、マイクロ波を利用したモノマー化プロセスの開発も行われている。

熱分解の際に、水素を添加する方法も活用されている（水素化分解：Hydrogenation）。この方法も、雑多なプラスチックを含む複合材料を原料として軽油やナフサ、ガスなどに転換する有望な方法である。

製鉄プロセスでのケミカルプロセスも実用化されている。高炉還元剤として廃プラスチックを直接高炉に投入する、もしくはコークス炉に投入するプロセスが日本で行われている。後者の場合、廃プラスチックは多岐に渡るものが使用されており、コークスに対して 1%程度の量が用いられている。この場合、コークス炉ガスからの化学製品を利用することも可能となる。

これらのケミカルリサイクルは、従来のリサイクル方法では難しかった低品質のプラスチックも資源に戻せる有望な技術であるが、以下に示すコストやエネルギー消費の課題がある。従って、現状、ケミカルリサイクルされている廃プラスチックの比率は 4%に留まっており、更なるリサイクル率の向上が求められている。今後はサーマルリサイクルは ISO 基準ではリサイクルとして認められなくなる可能性も指摘されており、今後の技術革新や政策支援によって、より持続可能なリサイクルシステムの確立が期待される。

ケミカルリサイクルのメリットと課題

「メリット」

- ・低品質のプラスチックもリサイクル可能

マテリアルリサイクルでは再利用が難しい汚れたプラスチックや複合素材も処理できる。

- ・石油資源の消費を削減

廃プラスチックから新たなプラスチック原料を製造できるため、石油依存度を低減できる。

- ・リサイクルの質が高い

モノマーまで戻せば、新品同様の品質のプラスチックを再生可能。

「課題」

- ・コストが高い

物理的なリサイクルに比べて設備投資やエネルギーコストが大きい。

- ・技術的なハードル

プラスチックの種類によって適したリサイクル方法が異なるため、分別や前処理が必要。エネルギー消費

高温・高圧の処理が必要なため、大量のエネルギーを使用する。

以上を示したケミカルリサイクルの特徴と課題を理解しつつ、新規なプロセスの開発を行うことが肝要である。この観点から、経済性の評価が不可欠である。

1.4 現在検討されているケミカルリサイクルプロセス

廃プラスチックのリサイクルの社会実装が加速している。国内では三菱ケミカルと ENEOS が共同で年間2万トンの処理能力のケミカルリサイクル設備を稼働させる予定である。Mura Technology 社の超臨界水技術を導入し、新設備にて化学的に液化し、製造された油を石油精製装置及びナフサクラッカーにおいて原料として使用し、基礎化学品の原料に変換する。

デンカ株式会社と東洋スチレン株式会社は使用済みポリスチレン (PS) のケミカルリサイクルプラントをデンカ千葉工場 (千葉県市原市) 内に完成させている。デンカグループのケミカルリサイクルは、PS を化学的に分解し、化学原料 (スチレンモノマー) の状態に戻した後に再度重合する方法であり、年間 3000 トンの処理能力となる。

フィンランドのエネルギー企業であるネステ (Neste) は、主に再生可能エネ

ルギーと化学製品の製造を行っている。同社は 1948 年に設立され、主に石油精製を中心に事業を展開しているが、近年は持続可能なエネルギーソリューションにシフトしている。ネステは PULSE プロジェクトの一環として、プラスチック廃棄物のケミカルリサイクルを進めている。既にポルヴォーの製油所では、廃プラスチックの液化処理を行っている。現在までに、合計 6,000 トン以上の廃プラスチックを液化処理し、さらに処理量を増やした操業が進行中である。

ポリエチレン、ポリプロピレンの熱分解・液化によるリサイクル油の生成は技術的には困難ではないが、塩素や微量の金属が夾雑物として混在していると装置の腐食やプロセスの非効率化、最終製品の品質低下の原因となる。従って、産業界から排出される製品など組成が既知のプラスチックの処理は比較的容易であるが、様々な複合材料を含む一般廃プラスチックを適切に処理するには、不純物を除去し、化学組成を最適化するための前処理とアップグレードステップが必要になる。ネステは、ポルヴォーにアップグレード施設の建設を開始する予定である。年間 15 万トンの液化廃プラスチックを改良する能力を構築する。同社は様々な企業と連携し、洋上風力などの再生可能エネルギーを廃プラスチック処理に活用する計画を立てている。

九州における循環型社会形成の意義と「知の拠点」

1.5 九州地区における循環型社会形成の意義と「知」の拠点

地域レベルでのプラスチックの再資源化の取り組みが急務であるが、大半の廃プラスチックはサーマルリサイクルという名のもとに燃焼・熱回収が行われており、世界的な基準では「リサイクル」とは到底呼べない現状である。

福岡県はアジアに隣接し、古くから文化交流の場として栄えており、商業都市である福岡市を中心に、工業地帯の北九州市、大牟田市、筑後平野に位置する田園都市・久留米市といった多様な街が隣接しており、自然環境にも恵まれている。また、西日本屈指の「住みやすい町」大野城市には子育て層が住居しており、地域によって文化が異なる地域により構成され、国内外から多くの人材が集まる地域である。

福岡県は一次、二次、三次産業ともに盛んである一方、公害克服の歴史や九州大学を中心として、環境・エネルギー関係の先端技術が集積していることを大きな強みとしている。これらの実績により、福岡県ではグリーンアジア総合特区に指定され、循環型社会システムの構築と資源確保の観点から、環境と経済発展の両立（サステナブル・デベロップメント）を図り、次世代の 3R を推進している。

九州大学は 2021 年に指定国立大学に指定され、「脱炭素」、「環境」を研究の柱としている。理学、工学、農学に加え、融合的な先端研究を行う総合理工学の教

育研究組織に豊富な人的資源を抱えており、さらには、全学的に教員が集積するプラットフォーム「エネルギー研究教育機構」にて、異分野の人的・学術交流の場が整っている。一方、超顕微解析センターやシンクロトン光設備を保有し、先端的な物質科学の研究を行うインフラが整備されている。さらに、福岡県内の国立工業高等専門学校との連携により、先端研究・基礎研究と実践的研究の融合が進んでおり、資源循環技術の開発を強く推進できる状況にある。



図 1.4 「知の拠点」

- ・プラスチックから基礎化学製品を経てプラスチックに戻す
- ・廃プラスチックを回収し、適正に処理を行う仕組みを構築
- ・幅広いステークホルダー（企業、自治体）との共創の場を形成

上記の状況の下、2024 年 1 月 9 日（火）、九州大学グリーンテクノロジー研究教育センターは、株式会社レゾナック、丸紅株式会社、三井住友信託銀行株式会社とともに、資源循環型社会九州モデル構築のためのコンソーシアムとして「知の拠点」を形成した。本拠点は、九州地域において産業界や自治体から排出される様々な廃棄物や未利用資源の活用などについて課題を抽出・整理し、解決するための「協議の場」とすることを目的としている。本拠点では、まず初めに九州地区における一般、産業廃棄物からのプラスチックの収集・分別・再資源化方法及び油化・資源利用技術に関する事業について、今後 10 年以内に実用化するための方策を検討する。多くのステークホルダーの方々や既存の廃棄物リサイクルプロセスとも連携することで、九州地区初の試みとして、九州地区から排出された廃プラスチックを九州圏内で基礎化学製品に変換する地産地消型プロセスを確立する。

また、本拠点事業では、九州における自治体、市民と共創して循環型社会構築のための「知」の拠点もつくる。産業、地域から排出されるプラスチックを高効率で資源化し、環境汚染を抑制しつつ経済を循環させ、誰もが良質の生活環境を得られ、「幸せを享受できる」まちづくりと、「ゼロカーボン」「環境保全」と「経

済循環」を両立させる資源循環社会九州モデルの構築を目指す。

これらの社会的課題を解決するためには、①プラスチック使用量の削減、②石油由来のプラスチックの再資源化、③バイオマス原料の利用が重要である。産業界、自治体から廃棄されるプラスチック、未利用資源を活用できれば、石油使用量の削減・脱炭素化のみならず環境保全と地域経済の活性化に資する。

以上の背景より本拠点事業では、**廃棄されたプラスチックを適正に処理して再資源化し、「ゼロカーボン」「環境保全」と「経済循環」を両立させる資源循環社会福岡モデルを構築する。**

1.6 「知の拠点」が目指すケミカルリサイクルプロセス

現在のリサイクルプロセス

生産されているプラスチックの中で、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）が約 50%を占めており、主に容器包装用プラスチックとして利用されている。これらは、自治体から回収され、高度選別後、高純度の PP を分離してマテリアルリサイクルに供される。この際のリサイクル率は 50%に留まっており、残渣は固形燃料（Refuse derived paper and plastics densified Fuel : RPF）として用いられる。これらの焼却処分されている成分を資源化できれば、廃プラスチックの化学製品へのリサイクル率が格段に向上する。廃プラスチックには PE、PP、PS に加え、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）が混在すること、アルミニウムなどの金属が混入すること、また、多くの製品が上記の数種類の高分子の複合材で構成されていることから、現状ではマテリアルリサイクルやケミカルリサイクル（原料化）が困難であり、製鉄での高炉還元剤もしくはコークス炉を経た金属還元利用など、用途が制限されている。

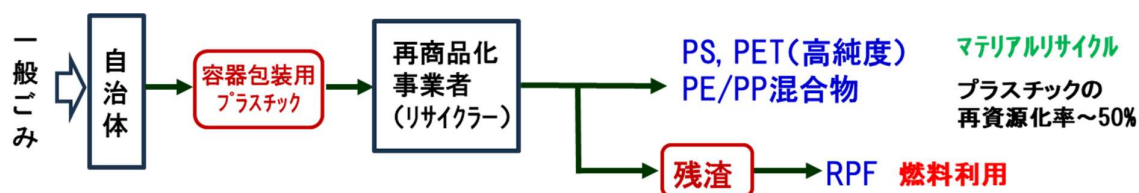


図 1.5 現行の廃プラスチックリサイクルプロセス

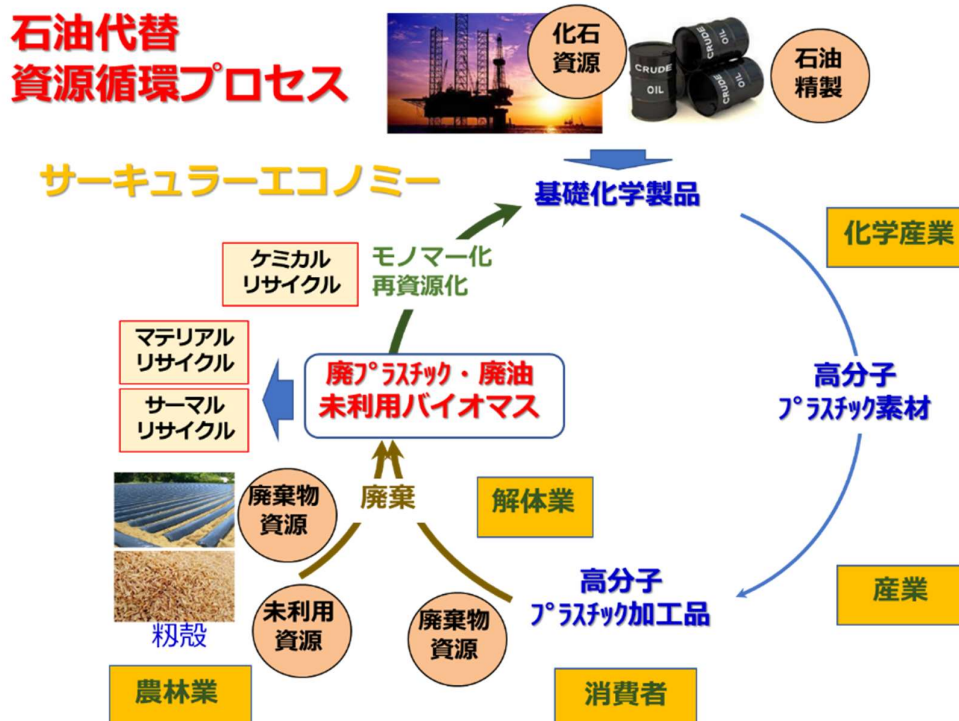


図 1.6 「知」の拠点が目指す石油化学・リサイクルプロセス

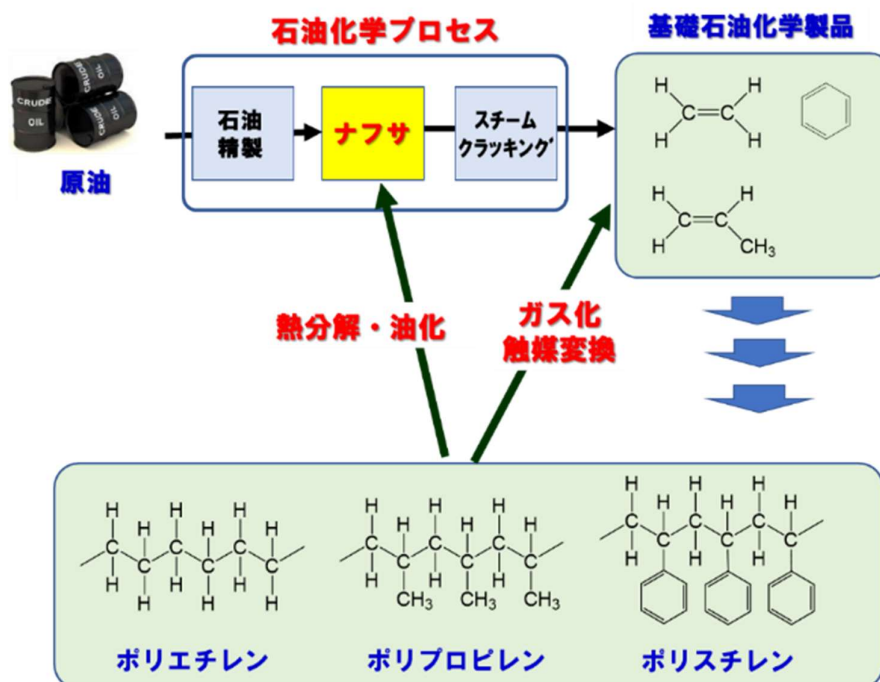


図 1.7 「知」の拠点が目指す石油化学・リサイクルプロセス

新規プロセス

「知」の拠点が目指すケミカルリサイクルプロセスを図 1.6、に示す。

図 1.7 には、より具体的な循環プロセスを示す。ナフサを熱分解した基礎化学製品から高分子材料を合成し、使用後、これらを熱分解・油化してナフサ成分に戻すプロセスを想定している。この場合、純粋なポリエチレン、ポリプロピレンの熱分解（無触媒プロセス）では、生成油に含まれる成分の沸点は幅広く、メタン、ガソリン、灯油、軽油に近い化合物が多岐に渡って生成する。このため、後段での処理プロセスが必須となる。また、一般廃棄物系プラスチックすなわち PCR (Post Consumers Recycle) プラスチックには、塩素系化合物、含窒素化合物、含酸素化合物、及び金属種などが混在している。これらの夾雑物を適切に除去し、対象となる油化可能成分を熱分解することが強く求められる。このため、廃プラスチック及びその熱分解生成油に含まれる不純物の特定、特に、塩素系化合物が生成油に含まれていた場合、石油化学プラントにおいて腐食の原因となり得るため、これらを精確に定量し、その除去方法について検討する必要がある。

また、不純物としてポリエチレンテレフタラートの混入も問題となる。この樹脂は、熱分解過程においてテレフタル酸などに転換される。その対策についても検討を行う必要がある。

「知の拠点」は九州地域において、産業界や自治体から排出される様々な廃棄物や未利用資源を活用する九州地区初の地産地消型プロセス確立を目指している。このためには、雑多な廃プラスチックを適切に分別する技術が不可欠であり、適切に分別することが可能になれば、ケミカルリサイクルとマテリアルリサイクルのベストミックスにより、リサイクルを最適化することが可能になる。

2. 本実証業務の目的

1.6 で述べた通り、「知の拠点」で目指す一般廃棄プラスチックの油化によるケミカルリサイクルは、油化後、直接石油化学プラントに投入する。夾雑物を含む廃プラスチック分解油をナフサクラッカーに投入するための前処理設備が必要となり、石油精製工程を含むリサイクルシステムとは異なる、より精緻なケミカルリサイクル不適合物の特定及び分別・除去が必要となる。過去の様々な研究から主な夾雑物質は把握できているが、製品に使用されるプラスチックの組成も年々変わってきており、石油化学プラントに投入するためには、改めて夾雑物質を精度良く分析する必要がある、また、その夾雑物の由来となるプラスチック製品を把握することでケミカルリサイクル不適合物の効率的・実効的な分別が可能となる。

加えて地域に散在する嵩比重 0.1-0.2 の一般廃棄プラスチックをそのままケミカルリサイクルプラントへ輸送するには経済的・環境的負荷が大きく、排出元

での減容化による効率的な運搬検討も併せて必要となる。

経済性を確保するためには小型装置であることが現実的である。ナフサクラッカー投入前処理設備の効率化のためには、小型油化装置での減容時にも極力夾雑物質を除去することが求められる。

本実証業務では、排出元で油化した分解油を石油化学プラントで受入するための暫定的な数値目標の設定を行い、またケミカルリサイクル不適合物を分別・除去するための装置の開発検討及び社会実装の実現可能性を評価するための基礎データ収集のための実証試験を行う。これらの実証結果を踏まえ、「知の拠点」は九州地区でのケミカルリサイクルを活用した資源循環社会の構築を目指す。

3. 業務の内容

(1) 不適合物特定のための試料検体作成

①試料検体作成のための一般廃棄プラスチックの組成調査及びサンプル作成（丸紅（株）、（株）エコポート九州、トスミック（株））

プラスチック素材判別機を使い一般廃棄プラスチックの組成調査を行う。製品・素材を分類し数種類の代表組成一般廃棄プラスチックのサンプルを作成する。

（ex、多層フィルム、白トレイ、PET フィルム、ラップ、調味料等複数種類の組み合わせ等）

油化装置メーカーであるトスミック（株）（広島県福山市）においてプラスチック組成実地調査（2回程度）を行う。

サンプル作成に当たっては、（株）エコポート九州（熊本県熊本市）において検体提供について打合せ（1回程度）を行う。

②組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成（丸紅（株）、トスミック（株）、トルムスイニシエイト（株））

組成調査に基づき作成した各サンプルを小型油化装置にて油化テスト（コントロール実験）を行う。

トスミック（株）（広島県福山市）において油化実証試験（4回程度）を行う。

トルムスイニシエイト（株）（愛知県瀬戸市）において微粉サンプル作成を行う。

(2) 九州大学での不適合物特定分析

①油化前一般廃棄プラスチックの化学物質解析・分析（九州大学）

上記（1）①で採取した一般廃棄プラスチックの微粉碎サンプル及びそれら

を卓上油装置で簡易油化した分解油を、九州大学が保有する FTIR、Raman、ICP、放射光施設により、含まれる化学物質を解析する。

九州大学（福岡県春日市）において分析（２回程度）を行う。

②油化試験で得られた分解油の化学物質の分析及び同定（九州大学）

上記（１）②で得られた検体（分解油）及び上記（２）①で得られた微粉碎サンプルを分光学的分析により化学物質を同定する。

九州大学（福岡県春日市）において分析（２回程度）を行う。

（３）塩素・テレフタル酸対策実証テスト

①夾雑物の除去対策検討（丸紅（株）、トスミック（株））

上記（２）で得られた結果より夾雑物の除去対策を検討すること。想定される塩素濃度低減のための効率的な分別・中和方法、及びテレフタル酸の機械的除去方法を考案し、その実証テストを行った上で、再度一般廃棄プラスチックの油化実証試験を行う。

効率的な分別方法考案業務については、一般廃棄プラスチックの回収・分別の知見があるエコポート九州において分別作業に関する打合せを実施する。

小型油化装置投入前の簡易分別機の開発のためのデータを確立する。

トスミック（株）（広島県福山市）において油化実証試験（４回程度）を行う。

（４）LCA の検証・評価

①一般廃棄プラスチックの収集先検討と評価結果への反映（丸紅（株））

本実証事業では、一般廃棄プラスチックを排出元において小型油化装置で減容（油化）し、大分コンビナートへ効率的に輸送する全体スキームにつき LCA の検証・評価を実施する。年間約 2 万トン程度のケミカルリサイクルナフサを製造することを前提にする。

令和6年度は、九州地域における自治体の現在の一般廃棄プラスチックの発生量と処理状況、大分コンビナートまでの輸送距離等を考慮した上で、必要量の一般廃棄プラスチックを収集し油化するに当たって候補となる自治体を仮定した上で実施する。

検討項目	検討方法
夾雑物対策を施した油化実証実験におけるインベントリデータの取得	九州大学による分析結果を基に、下記の数値を把握する。 ・投入するエネルギー及び各種資材の種類とそれらの投入プラスチック量当たりの消費量 ・排出される物質の種類（熱分解生成油を含む）とそれらの排出（生成）量

②夾雑物対策を実施した際のインベントリデータの検討（丸紅（株））

業務の内容（2）に基づき（3）で実施する夾雑物対策を施した油化実証実験におけるインベントリデータを取得する。複数タイプの夾雑物対策を検討する場合は、最も有効だった対策のインベントリデータを活用する。

九州大学（福岡県春日市）へのヒアリング調査（1回程度）を行う。

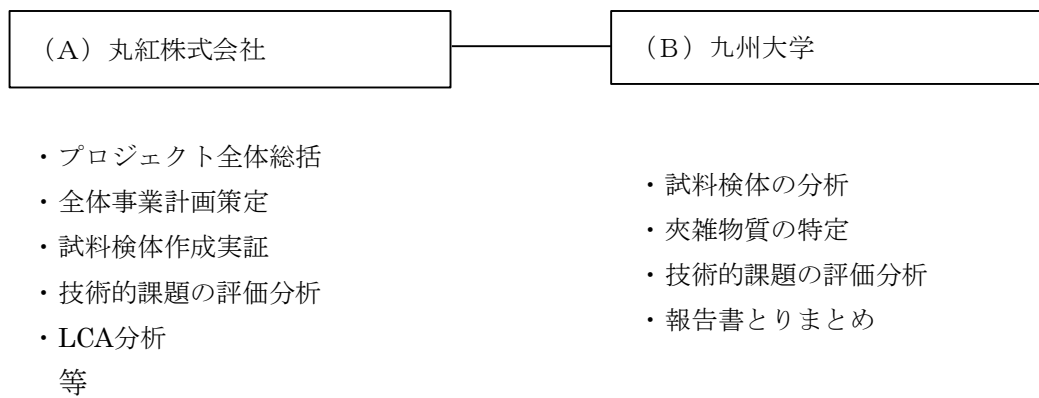
トスミック（株）（広島県福山市）へのヒアリング調査（1回程度）を行う。

	項 目	採択時の技術の状況
0	全体目標	一般廃棄プラスチックの熱分解については、過去の研究から問題となる夾雑物はおよそ特定されているものの、時を経てプラスチックごみの組成も変わってきていることから現状分析は必要である。また小型分散型装置を利用した効率的な収集運搬、石油精製を経ない石油化学プラントへの投入は未検討である。
1	不適合物特定のための試料検体作成	夾雑物特定のための分析用検体は存在しない。
2	九州大学での不適合物特定分析	夾雑物となる化学物質を同定し、その由来となる製品を特定したデータは存在しない。
3	塩素・テレフタル酸対策実証テスト	採取したデータを基に夾雑物質対策を施した上でのテストデータは存在しない。
4	LCAの検証・評価	排出元から化学プラントに投入するまでの工程に係るLCA分析結果はない。

③エネルギー由来 CO₂ を削減するのに必要な更なる対策案の検討（丸紅（株））
 業務の内容（４）①～②の検討結果を踏まえて、本実証事業とベースラインシナリオそれぞれの CO₂ 排出量と削減量を再算定する。エネルギー由来 CO₂ の削減に向けて令和 6 年度は下記対策につき、データ取得できる範囲において検討する。令和 7 年度は令和 6 年度の実証を踏まえて、開発検討する廃棄プラスチック排出元での簡易分別方法及び石油化学プラントでの前処理設備を導入した場合に想定される一連の工程における CO₂ 排出量につき LCA 分析を行う。

	項 目	最終目標
0	全体目標	
1	不適合物特定のための試料検体作成	前処理設備及び簡易分別機の開発検討のためのデータを取得するためのサンプルを作成する。
2	九州大学での不適合物特定分析	夾雑物化学物質の特定及びその由来となるプラスチック製品を特定する。
3	塩素・テレフタル酸対策実証テスト	前年度に得られたデータを基に、排出元での分別及び前処理設備で、夾雑物質を除去する方策を確立する。 簡易分別機の開発は概念設計まで行う。
4	LCAの検証・評価	前年度に実施したLCA分析の結果を踏まえ、再エネを使用する設計への変更等エネルギー起源CO ₂ を削減する方策を検討し、処理フロー設計を行う。

業務実施体制図



第 2 章

2.1 不適合物特定のための試料検体作成

- ①試料検体作成のための一般廃棄プラスチックの組成調査及びサンプル作成（丸紅（株）、（株）エコポート九州、トスミック（株）、九州大学）
- ②組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成（丸紅（株）、トスミック（株）、トルムスイニシエイト（株））

業務の目的

不適合物特定のための試料検体作成を行う。検体とは、コントロール実験を行うため8種類の混合廃プラスチックを意図的に作成し、それらを熱分解した生成油及び100 μm以下に微粉碎したものである。

前者は生成油内の夾雑物の特定、後者は夾雑物の由来となる商品の特定のためである。8種類の混合廃プラスチックを実際のプラスチックごみの商品、材質、混合率に近づけるため、7月31日から8月1日の3日間で一般プラスチックごみの組成調査を行った。

2.2 実験方法

全体の流れ

1. 一般廃棄プラスチックの受け入れ

提供者：エコポート九州

提供物：①混合廃プラ（選別前）40kg、②選別後 PE 20kg、③選別後 PP 20kg、④選別後 PS 20kg

2. プラスチック判別機「ぷらしる」によるプラごみ分類

プラスチック材質判別装置ぷらしる-山本製作所環境関連機器事業(yamamoto-ss.co.jp)

判別機：山本製作所「ぷらしる」をレンタル

プラスチック材質判別装置 ぷらしる-山本製作所 環境関連機器事業(yamamoto-ss.co.jp)

ぷらしるは近赤外線分光法を利用したハンディタイプのプラスチック材質判別装置である。

測定対象物に近赤外線を照射し、対象からの反射光の波形を測定する。得られた波形データを装置に登録されているプラスチックの波形データと照合することで、試料材質の同定を行う。同定された試料材質はタブレット端末へと瞬時に表示され、プラスチック判別作業の迅速化に貢献できる。測定可能なプラスチックはポリスチレン(PS)、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、

ポリプロピレン(PP)、アクリル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ABS 合成樹脂(ABS)、ポリアセタール(POM)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリアミド(PA)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の12種類である。

本装置の特長として、①装置形状がコンパクトであり持ち運びが可能である点、②測定者によらず同基準での測定が容易である点、③装置は廉価である点、が挙げられる。一方で、測定試料の色によっては材質の判別が困難となる場合がある。具体例を記述する。黒色のプラスチックは近赤外線を吸収し、反射光の波形を測定できないため、材質を同定できない。また、透明なプラスチックは近赤外線を透過するため、測定試料の裏側にセラミックなどの光を反射する物質を設置する必要がある。



図 2.1 ふらしる装置

参考文献

山本製作所、”プラスチック材質判別装置 ふらしる”、山本製作所
https://www.yamamoto-ss.co.jp/sp_recycle/products/placil/、2025/2/17 閲覧

3. プラ分別・計量

製品商品別・素材別分類（別添 Excel「組成調査 INPUT 表」に記入）
計量

作業手順

日時：2024 年 7 月 31 日～8 月 2 日

場所：トスミック株式会社(第二工場)

1. 全体数量の計測

調査対象となる選別前混合廃プラ 40kg を 10kg × 4 つ(A、B、C、D グループ)に分け、各々分別計測していく。

初日：A 担当 (学生 1 名)、B 担当 (学生 1 名)、ふらしる (学生 1 名)、記録・撮影 (学生 1 名)

2. 分別

目視により「組成調査 INPUT 表」の素材ごとに分別。

不明なものはふらしる又は Internet の商品検索で素材を確認。

3. 計量

組成分類ごとに計量。

複合材については、おおよその各素材(PE/PP など) 割合を計測。

4. 記録・撮影

データを組成調査票に INPUT。

後日、レポート作成のため、手順ごとに細かく写真撮影を行う。

従来の組成調査との違い

従来の組成調査

目的：

主にプラ新法におけるマテリアルを対象とする。そのため外形的な判断によりプラかプラでないかなどに主眼が置かれており、再資源化可能かどうかの視点はない。素材ごとの調査もされているが、割合を調査するに止まり、化学物質や夾雑物の特定またはその由来となる製品・商品特定はされていない。

主要調査項目：

- ①可燃物内に占めるプラ割合。
- ②容リプラと製品プラの割合。
- ③汚れの有無。
- ④新法対象外の PET ボトル混入率は対象外。

本実証の組成調査

目的：

ケミリサを対象とする。ケミリサ不適合物である夾雑化学物質、その由来となる製品・商品の特定が目的。

主要調査項目

- ①混合廃プラの各素材割合。
- ②各素材の由来となる製品・商品。
- ③汚れの種類。
- ⑤ PET ボトルも対象。

作業手順

1. 食品残渣（調味料）の計測

PE チューブに残るマヨネーズやケチャップ等の分析による塩分調査。

PET ボトルに残るドレッシング等の分析による塩分調査。

2. サンプル原料作成

分析結果に基づき油化用の 8 種類検体原料の作成。

同じく破碎・粉碎用検体(2kg)の作成。

各素材は汚れ（食品残渣等）の付着してないものを選定。

調味料については計測に基づき食塩を塗す。

3. 記録・撮影

後日、レポート作成のため、手順ごとに細かく写真撮影を行う。

2.3 結果と考察

2.3.1 試料検体作成のための一般廃棄プラスチックの組成調査及びサンプル作成

油化装置メーカーであるトスミック(株)(広島県福山市)においてプラスチック組成
実地調査(2回程度)を行った結果を示す。

1 回目 日時:2024 年 7 月 31 日～8 月 2 日

2 回目 日時:2024 年 8 月 5 日～8 月 7 日

担当:丸紅株式会社、九州大学

図 2.2、2.3 に今回の調査で用いた試料を示す。この試料はエコポート九州が
実際に九州地区で一般廃棄物として回収したものである。また、図 2.4 に作業
中の様子を示す。さらに、図 2.5 に試料の重量測定装置として使用した秤を示
す。



図 2.2 エコポート九州よりご恵与頂いた試料



図 2.3 分類前の廃プラスチック



図 2.4 作業中の風景



図 2.5 試料の重量測定装置

作業①

ゴミを袋に詰め、各袋の合計が 10 kg となるようにした。10 kg×4 セット作成し、それぞれ袋 A・袋 B・袋 C・袋 D とした。図 2.6-9 に仕分け後の各袋の外観を示す。

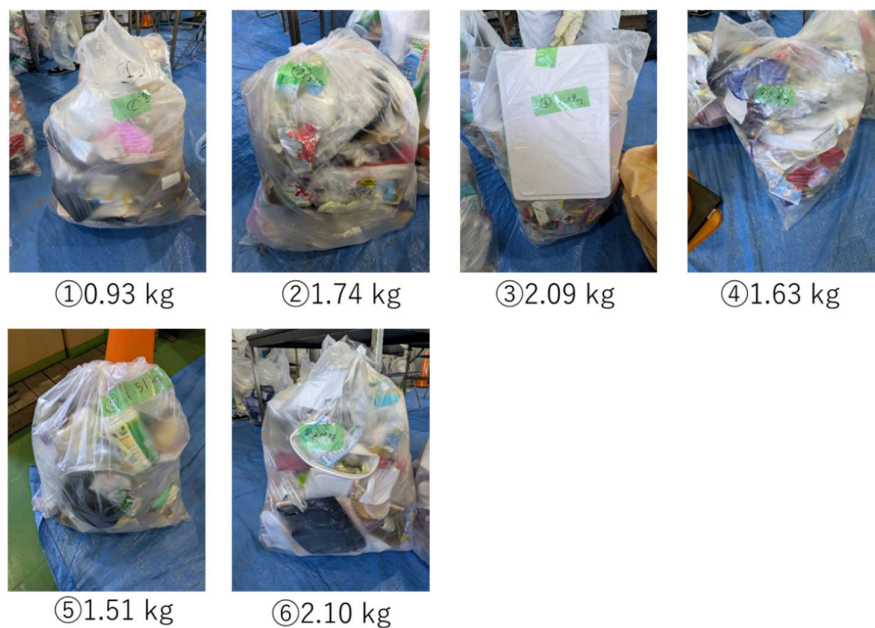


図 2.6 仕分け後の A 袋



図 2.7 仕分け後の B 袋



図 2.8 仕分け後の C 袋



図 2.9 仕分け後の D 袋

作業②

各袋(A~D 袋)を PE、PP、PET、PS、アルミ蒸着、PVC、複合材にそれぞれ分類した後、さらに細分化した。図 2.10 に分類後試料の外観を示す。また、表 2.1-7 に各プラスチックを形状・用途によって詳細に分類した結果を示し、図 2.11-18 に詳細分類後試料の外観を示す。

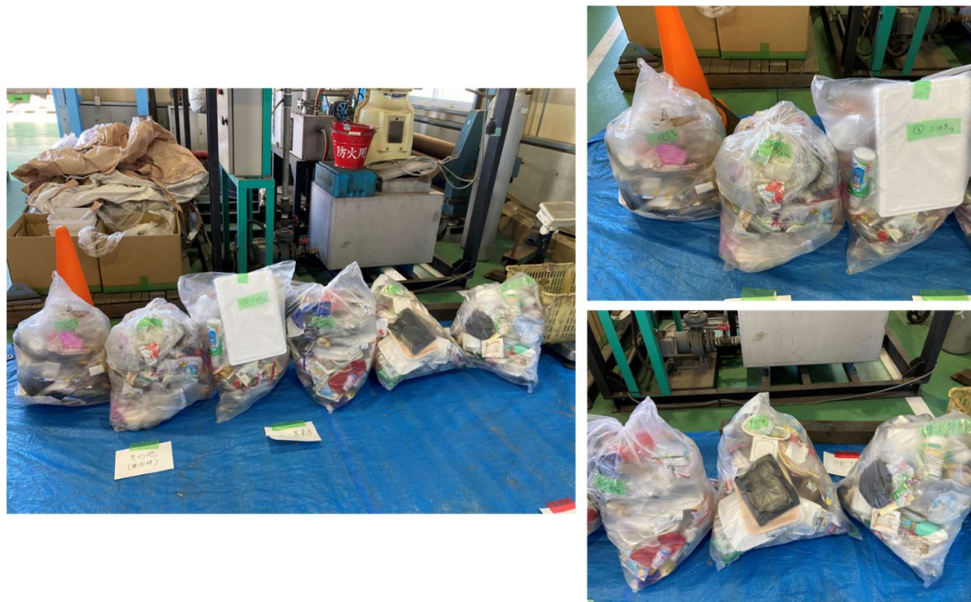


図 2.10 分類後の試料

表 2.1 ポリエチレン詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
レジ袋・包装類	レジ袋	58
チューブ類	マヨネーズ・ケチャップ類	23
緩衝材・詰め物類	気泡緩衝材・果実緩衝材	6
製品プラ・ボトル類	漂白剤容器・製品	14



図 2.11 細分化後のポリエチレン

表 2.2 ポリプロピレン詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
カップ類	ゼリーカップ・豆腐・ヨーグルト・ マーガリン容器	25
キャップ類	ペットボトルキャップ	13
ボトル類	シャンプー・甜菜オリゴ	4
製品プラスチック類	プラスチックかご	20
包装類	菓子パン等の袋	38



図 2.12 細分化後のポリプロピレン

表 2.3 ポリスチレン詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
発泡スチロール・緩衝材	発泡スチロール	8
トレイ	精肉・鮮魚トレイ	47
透明シート	惣菜パック・精肉保水シート	19
カップ	ヨーグルト・ヤクルト容器	17
その他容器	ペットボトルラベル・湿布フィルム	9



図 2.13 細分化後のポリスチレン

表 2.4 ポリエチレンテレフタレート詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
Typical PET ボトル	飲料ペットボトル	0
その他のボトル	焼肉たれ・ドレッシング・洗剤・ ドレッシング・ソース・洗剤・醤油	34
容器	卵パック・キムチパック	63
フィルム類	ペットボトルラベル・湿布フィルム	3



図 2.14 細分化後のポリエチレンテレフタレート

表 2.5 A1 蒸着詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
フィルム類	お菓子・冷凍食品の包装フィルム	100



図 2.15 細分化後のアルミ蒸着フィルム類

表 2.6 塩素系プラスチック詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
ラップ	ラップ	99
錠剤	錠剤類	1

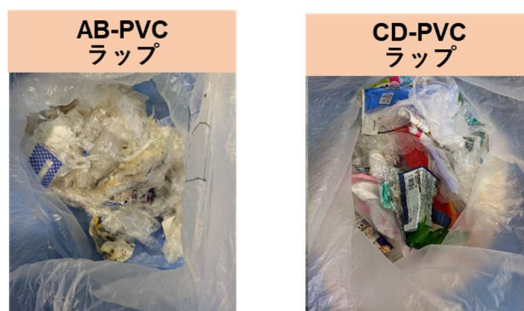


図 2.16 細分化後のポリ塩化ビニル

表 2.7 その他複合材料詳細分類

小分類	内容物	重量(%)
PA 含有	洗濯洗剤・柔軟剤等の詰め替え容器 水分量の多い食品(糸こんにゃく・かにかま) 包装材	51
PA なし	食品包装材等	49



図 2.17 細分化後の複合材



図 2.18 細分化後のごみ

組成調査結果

表 2.8 に今回分類した廃プラスチックの素材組成を示す。また、図 19 に各素材を形状・用途ごとに分類し、重量分率を算出した結果を示す。

表 2.8 廃プラスチックの素材組成

	合計					割合	
	A (kg)	B (kg)	C (kg)	D (kg)	総重量 (kg)	ごみ有 (%)	ごみ無 (%)
PE	1.59	1.73	1.98	1.71	7.01	17	20
PP	2.12	2.27	2.18	1.99	8.56	21	25
PS	1.49	1.48	1.34	1.29	5.6	14	16
Al 蒸着	0.52	0.48	0.58	0.44	2.02	5	6
PET	2.29	2.3	1.91	1.89	8.39	21	24
PVC	0.21	0.39	0.28	0.23	1.11	3	3
PA	0.07	0	0	0	0.07	0	0
複合	0.35	0.2	0.41	0.37	1.33	3	4
不明	0.16	0.07	0	0	0.23	1	1
ゴミ	1.2	1.16	1.37	2.31	6.04	15	0
合計	10	10.08	10.05	10.23	40.36	100	100

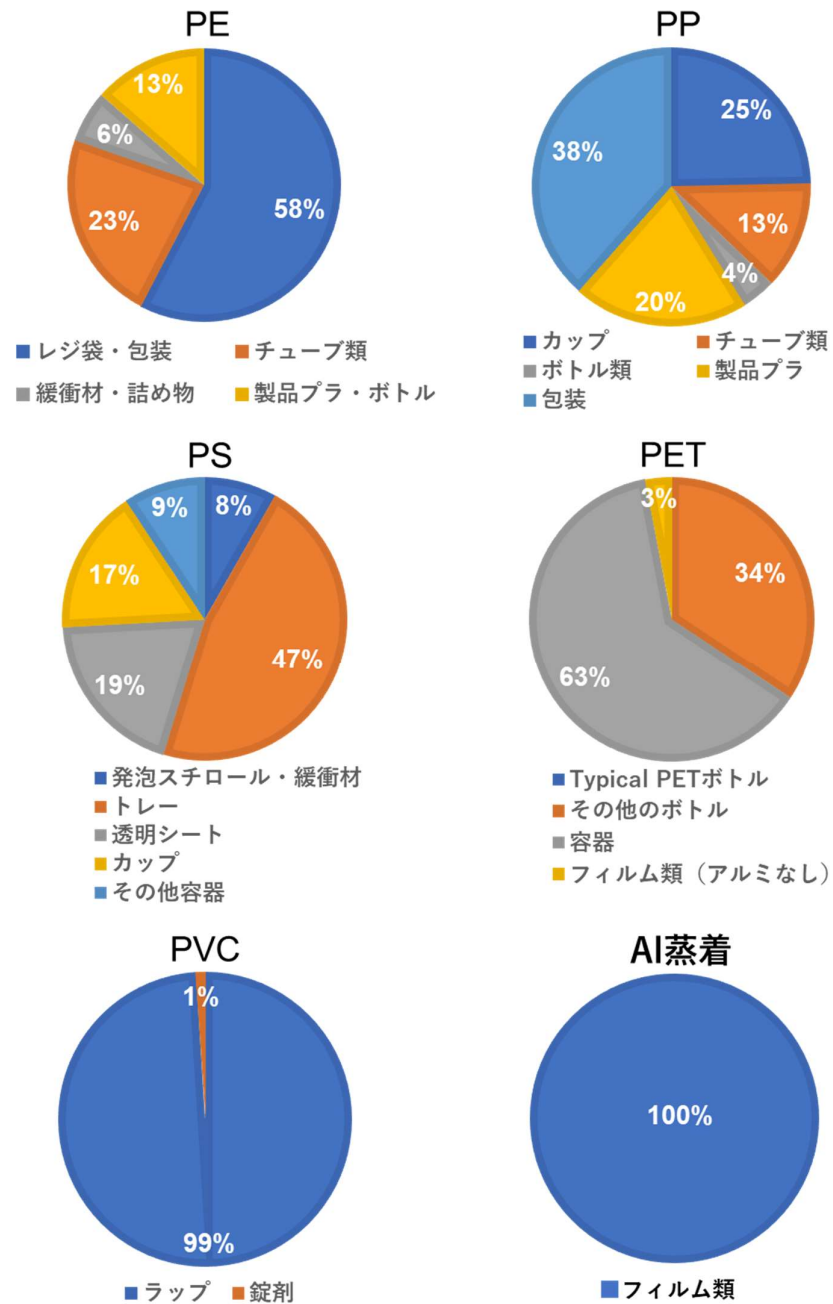


図 2.19 各素材の形状・用途分類及び重量分率

成果と課題

今回の調査において、PET の排出量が増加傾向にあることが分かった。今後、PET の排出量が増えると、「プラスチック製容器包装再生処理ガイドライン」における再商品化 50%を保持することが困難となる。従って、今後、PET の除去が非常に重要である。

今回得られた調査結果と過去の類似した調査結果を比較した。比較データは、プラスチック処理促進協会などが発表している 2004 年における容リプラの成分割合(表 2.9)、日本容器包装リサイクル協会で発表された一般ごみの材質別構成比分布の年間平均(2012 年)である。図 2.20 に 2004 年、2012 年、2024 年(今回得られた調査結果)の廃プラスチック組成を示す。この結果によると、廃プラスチック組成に占める PET 樹脂の割合は年数とともに増加していることが分かった。

表 2.9 容リプラの成分割合⁽¹⁾

	PE (%)	PP (%)	PS (%)	PET (%)	PVC (%)	Other (%)	H ₂ O、 Ash(%)	合計 (%)
ベール 1	27.0	18.9	17.8	13.9	4.9	3.1	14.4	100
ベール 2	21.9	18.1	16.0	5.2	3.8	14.3	20.8	100
ベール 3	23.6	22.7	20.4	4.8	2.8	11.6	13.9	100
ベール 4	29.8	20.9	17.7	13.8	4.9	7.0	9.9	100
平均	30	23	21	11	5.0	10	-	100

(1)ごみを除いた 6 成分の割合を再計算した。

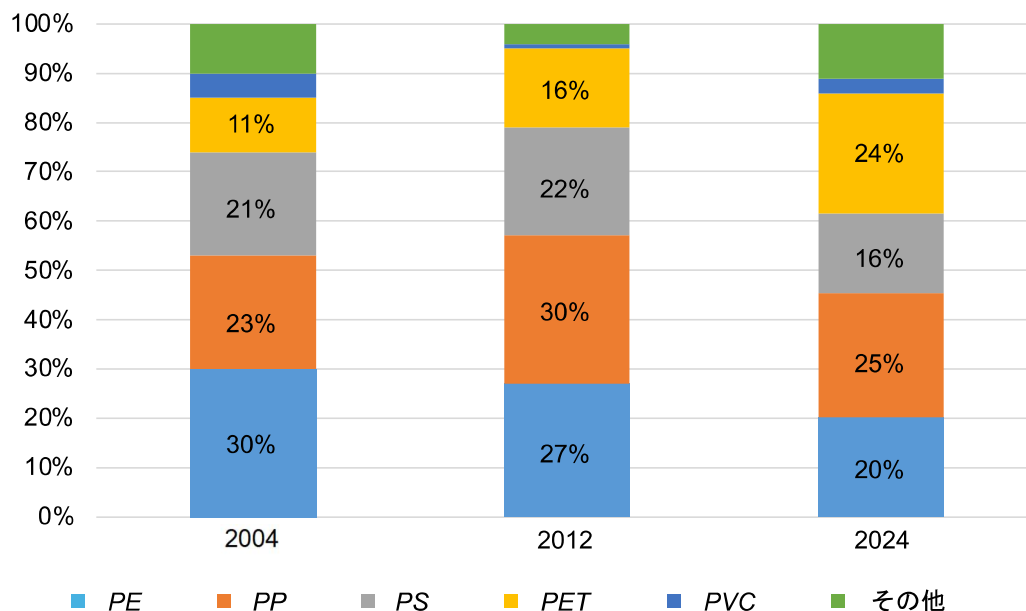


図 2.20 2004 年、2012 年、2024 年における廃プラスチック組成

考察

廃プラスチックの組成変化(棒グラフ)

図 2.20 より、廃プラスチック組成に占める PET 樹脂の割合は年数とともに増加していることがわかった。PET 樹脂はケミカルリサイクル過程においてテレフタル酸を析出させ、装置に対して重大な悪影響をもたらす。

PET 樹脂の用途には PET ボトルのほかに、容器やフィルムがある。外観はポリスチレン系のものと差異がなく、目視による材質判別は困難である。また、容器やフィルムは無色透明のものが多く、ふらしるを用いた材質判別においても近赤外光の反射材を設置する必要が生じるなど分別は困難である。従い、プラスチックのケミカルリサイクルにおいて PET 容器・フィルムの混在は大きな障壁となる。

今回の廃プラスチック試料には PET ボトルは含まれていなかったが、これは廃プラスチックの分類に関する専門的な知識がない一般市民でも、ボトル形状の PET 樹脂は容易に分別できることによることと考えられる。

容器・フィルム用途としての PET 利用を低減することが民間企業への課題になると推察される。

A1 蒸着の混入

今回の組成調査において、A1 蒸着系のフィルムは手作業で容易に分類できた。一方で、油化後の固体残渣にはすべての試料に A1 由来の析出物が確認された。

特に、⑥3P+A1 蒸着、⑦機械選別による PE+PP、⑧混合プラ、の固体残渣には多くの析出物が認められた。この結果から、A1 蒸着系のフィルムを完全に分類することは不可能であり、特に機械選別では手作業と比較して A1 蒸着フィルムの混入量が増加したといえる。廃プラスチック分類における課題として、A1 蒸着包装除去の困難度の高さが明確となった。

廃プラスチックに付着した汚れ

今回の組成調査において、廃プラスチック試料には汚れの付着が確認された。具体例を挙げると、容器・ラップ類には食品残渣の付着がみられ、ボトル類には液体調味料や洗剤の残渣がみられた。廃プラスチックに付着した残渣の中で、液体調味料残渣は食塩をはじめとした多量の塩素成分を含有している。塩素成分はケミカルリサイクルによる生成物の品質低下や装置劣化を招く。

そこで、今回分類した廃プラスチックに含まれる食塩重量を推定した。推定には、特に液体系残渣の多かったポリプロピレンのチューブ類及び PET の typical ボトルを除いたボトル系容器を使用した。組成・形状分類後のポリプロピレンのチューブ類及び PET のボトル系容器の総重量を測定し、その値から容器重量を差し引くことで、残渣量を算出した。この残渣量に製造各社が公表している実際の製品における塩分濃度を用い、食塩含有量を推定した。推定結果を表 2.10、2.11 に示す。ポリプロピレンチューブ及び PET ボトル系容器の食塩含有量はそれぞれ 13.8 g、10.7 g と推定された。

表 2.10 ポリプロピレンチューブの液体調味料残渣に含まれる推定食塩重量

製品種類	本数	容器重量 (g)	総重量 (g)	残渣量 (g)	塩分濃度 (%)	食塩含有量 (g)
マヨネーズ	26	728	830	102	2	2.0
ケチャップ	12	192	470	278	3	9.2
ソース	5	110	150	40	5	1.9
その他	19	76	150	74	1	0.7
合計	70	1106	1600	494	—	13.8

※製造各社が公表している塩分濃度：

- ・マヨネーズ：キューピー、”キューピーマヨネーズ | 商品情報”、キューピー、
<https://www.kewpie.co.jp/products/product/mayonnaise/mayonnaise/4901577042072/>、2025/2/17 閲覧
- ・ケチャップ：カゴメ、”カゴメケチャップ | カゴメ株式会社”、カゴメ、
<https://www.kagome.co.jp/products/food/A2803/>、2025/2/17 閲覧
- ・ソース：オタフクソース、”お好みソース”、オタフクソース、

https://www.otafuku.co.jp/product/detail/?product_id=12、2025/2/17 閲覧

・その他：エスビー食品、“おろし生しょうが|風味推薦シリーズ”、エスビー食品、<https://www.sbfoods.co.jp/products/detail/18142.html>、2025/2/17 閲覧

表 2.11 PET ボトル系容器の液体調味料残渣に含まれる推定食塩重量

製品種類	本数	容器重量 (g)	総重量 (g)	残渣量 (g)	塩分濃度 (%)	食塩含有量 (g)
ドレッシング	39	897	990	93	3	3.1
焼肉たれ	26	286	430	144	5	7.6
洗剤	36	468	540	72	－	0
その他	38	950	940	0	7	0
合計	139	2601	2900	309	－	10.7

ドレッシング：

あいほ食卓にある kewpie | 商品情報、ドレッシング、キューピードレッシング、
深煎りごまドレッシング

<https://www.kewpie.co.jp/products/product/dressing/regular/4901577073557/>
2025/2/17 閲覧

焼肉たれ：

エバラ食品、“こころ、はずむ、おいしさ。エバラ | 商品情報”、エバラ食品、
<https://www.ebarafoods.com/products/detail/YOC360.html>、2025/2/17 閲覧

その他：

ヤマキ、“めんつゆ 500ml | 商品情報”、ヤマキ、
<https://www.yamaki.co.jp/catalog/products/index.php?id=56>、2025/2/17 閲覧

これらの食塩がケミカルリサイクルに与える影響を検討するために、油化用サンプル⑤(3P+調味料)を作製し、油化試験のためのサンプルを表 2.12 の通りに作成した。

表 2.12 作成した試料中の組成

	素材	実測値	素材	実測値	素材	実測値	素材	実測値	総重量
		(kg)		(kg)		(kg)		(kg)	(kg)
試料①	PE	3.30	PP	4.00	PS	2.60			9.90
試料②	PE	2.50	PP	3.05	PS	2.00	PET	2.49	10.04
試料③	PE	3.20	PP	3.91	PS	2.56	PVC /PVDC	0.30	9.97
試料④	PE	3.25	PP	3.96	PS	2.59	PA	0.20	10.00
試料⑤	PE	3.15	PP	3.84	PS	2.51	調味料		9.50
試料⑥	PE	3.12	PP	3.81	PS	2.49	Al 蒸着	0.60	10.02
試料⑦	選別 後 PE	5.00	選別 後 PP	5.00					10.00
試料⑧	混合 プラ	100%							1

2.3.2 組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成

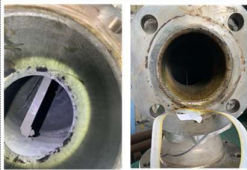
令和7年度における石油化学プラント受入のための前処理装置開発検討に向けた基礎的知見を得ることを目的として、前節で詳述した8種類の混合廃プラスチック試料(表2.12)をトスミック株式会社が保有する油化装置を活用して油化处理を実施し、この処理過程において各試料から分解油を採取した。分解油採取工程については次ページ以降を参照されたい。

- 1回目 日時：2024年8月19日～8月20日
- 2回目 日時：2024年8月21日～8月22日
- 3回目 日時：2024年9月3日～9月4日
- 4回目 日時：2024年9月5日～9月6日
- 5回目 日時：2024年9月17日～9月18日
- 6回目 日時：2024年9月19日～9月20日
- 7回目 日時：2024年10月1日～10月2日
- 8回目 日時：2024年10月3日～10月4日

第3章においては、これらの採取された分解油について、物理化学的特性の詳細分析、成分組成の定量評価、不純物含有状況の精査など、多角的な分析調査を実施した結果を報告する。本分析により得られた知見及びデータは、令和7年度に予定されている実証事業において、石油化学プラントでの受入基準策定に活用する予定である。

担当：丸紅株式会社、トスミック株式会社

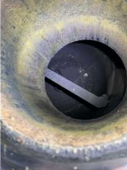
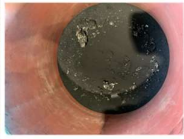
・ トスミック社にて試料①②を油化

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務			
日時/場所	8月19日（月）～20日（火） / トスミック第二工場			
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS)			
オペレーター	トスミック 古志主任、丸紅 松浦			
	時間	作業項目	写真	作業内容
初日	9:00	原料破碎及び充填		検体を破碎。 破碎できないもの（エチレン性ゴムスリッパ）除外。 投入原料は、9.6kg
	10:30	火入れ		油化時間 合計5時間
	15:30 18:00	油化終了 作業終了		Cooling Down
二日目	8:30	釜開け		3Pであったため付着物はほとんどなし。
	8:45	清掃		採油量は、8.75ℓ。ほぼ想定通り。 クリーナーにて残渣回収。519g。
	15:00	作業終了		翌日の原料破碎、充填して終了。

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務			
日時/場所	8月21日（水）～22日（木） / トスミック第二工場			
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS) + PET			
オペレーター	トスミック 古志主任、丸紅 松浦			
参加	九州大学 永長先生			
	時間	作業項目	写真	作業内容
初日	8:55	火入れ		投入原料 10kg 油化時間 合計5.5時間
	14:30 18:00	油化終了 作業終了		Cooling Down
	8:45	釜開け		付着物確認。
二日目	8:45	清掃		採油量は、6.33ℓ。ほぼ想定通り。
	11:00	作業終了		残渣量は、781g。白く見えるのはアルミ。

・トスミック社にて試料③④を油化

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務			
日時/場所	9月3日（火）～4日（水） / トスミック第二工場			
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS) +PVC/PVDC			
オペレーター	トスミック 岡野工場長、丸紅 松浦			
参加				
	時間	作業項目	写真	作業内容
初日	9:00	原料投入 火入れ		投入原料 10kg
	9:40			油化時間 合計5時間20分
	15:00	油化終了 作業終了		Cooling Down
	17:00			
二日目	9:00	釜開け		付着物なし。
	9:30	翌日の原料投入 サンプル仕分け		採油量は、8.2ℓ。ほぼ想定通り。 残渣量は、451g。 循環水 400ml、初留水(??ml)採取。 →塩素測定@九大
				
				
	15:00	作業終了		

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務			
日時/場所	9月5日（木）～6日（金） / トスミック第二工場			
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS) + PA（ナイロン）			
オペレーター	トスミック岡野工場長、古志主任、丸紅 松浦			
参加	丸紅（滝本、松本）			
	時間	作業項目	写真	作業内容
初日	9:00	火入れ		投入原料 10kg
				油化時間 合計6時間30分（通常以上に油が出続けた）
	15:30 18:00	油化終了 作業終了		Cooling Down
二日目	8:30	釜開け	 	原料投入口にうっすらと付着物あるが問題なし。
	9:30	清掃		採油量は、10.7ℓ。想定以上。 残渣量は、365g。
	11:00	作業終了		

・トスミック社にて試料⑤⑥を油化

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務		
日時/場所	9月17日（火）～18日（水） / トスミック第二工場		
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS) + 調味料		
オペレーター	トスミック土利川社長、丸紅 松浦		
参加			
	時間	作業項目	写真 作業内容
初日	9:00 10:20	原料投入 火入れ	 投入原料 10kg 調味料：ソース500ml 組成調査の結果、主にソース、マヨネーズ等チューブ系プラ及びトレイに付着したも全体重量の約5%に相当する残渣が混入しており、主要商品の成分調査から、とんかつソース500mlが重量比塩分含有量が適当と判断。
	16:30 18:00	油化終了 作業終了	
二日目	9:00	釜開け	 採油量は、9.127ℓ。 うち初留水600mlと多い。ソースの水分か？ 何故か真ん中の油の色がとても綺麗。 残渣量は257g。かなり少量。
	9:30	清掃	
	11:00	翌日の原料投入	
	14:00	作業終了	

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務		
日時/場所	9月19日（木）～20日（金） / トスミック第二工場		
検体	手選別による 3P(PE・PP・PS) + 複合材（アルミ蒸着）		
オペレーター	トスミック古志主任、丸紅 松浦		
参加			
	時間	作業項目	写真 作業内容
初日	9:00	火入れ	 投入原料 10kg 油化時間 合計6時間50分
	15:50 18:00	油化終了 作業終了	
二日目	8:30	釜開け	 付着物なし。  採油量は、9.5ℓ。アルミが多いわりに採油量多い。 （全体写真撮るのを失念したが、2本目が綺麗） 残渣量は、850g。とても多い。
	9:00	清掃	
	10:00	作業終了	

・トスミック社にて試料⑦⑧を油化

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務		
日時/場所	10月1日（火）～2日（水） / トスミック第二工場		
検体	EPK光学センサー選別後PE/PP		
オペレーター	トスミック古志主任、丸紅 松浦		
参加	レゾナック吉村氏、溝田氏、三井住友信託 小中氏		
	時間	作業項目 写真	作業内容
初日	8:45	原料投入 火入れ 	投入原料 9.75kg
	9:40		油化時間 合計7時間40分 焼き切までに時間がかかる。
	17:20 20:00	油化終了 作業終了	Cooling Down
二日目	8:45	釜開け 	付着物なし。
	9:20	清掃	循環水500ml採取。→サンプル③との比較。 採油量は、9.2ℓ。 (写真撮るのを失念した)
			残渣量は、498g。少ない。
	10:00	翌日の原料投入	
	14:00	破碎減容 打合せ	
	16:00	作業終了	

事業項目	組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成業務		
日時/場所	10月3（火）～4日（水） / トスミック第二工場		
検体	一般廃棄混合容リプラ		
オペレーター	トスミック古志主任、丸紅 松浦		
参加	二日目 環境省高麗係長、早稲田大学加茂博士、日本環境衛生センター		
	時間	作業項目 写真	作業内容
初日	8:40	火入れ 	投入原料 9.64kg
	14:50 17:00	油化終了 作業終了	油化時間 合計5時間50分 サンプル②と同様
			Cooling Down
二日目	12:30	釜開け 	環境省ご一行12:40到着。 見学後、約1時間ほど会話。
	13:30	清掃 	採油量は、6.45ℓ。 真っ黒。2本目にテレフタル酸多い。
			残渣量は、861g。多い。 環境省出発
	14:30	清掃	
	14:30	清掃	
	16:00	作業終了	

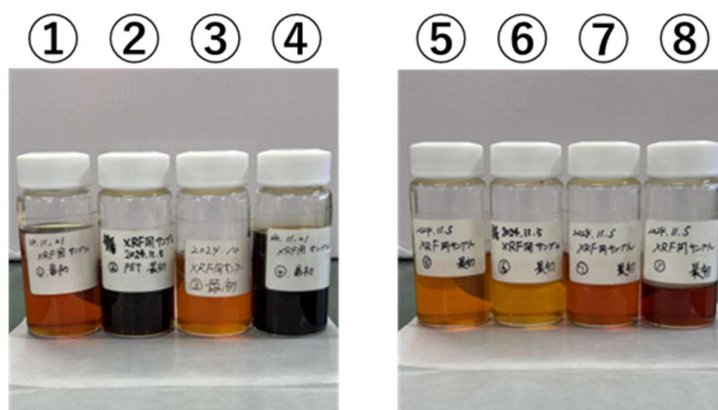
本研究では各種廃プラスチック試料の熱分解・油化過程において、初期、中期、後期と、3つの検体を得た。廃プラスチック中の各成分（PE、PP、PS、PVC、PET、ナイロンなど）が分解する際に C-C 結合開裂、脱塩素化などの様々な反応が進行し、所定温度で蒸気圧を有する成分が冷却されて分解油となる。この際の生成物は反応時間の経過とともに変化することが予想される。実際に各廃プラスチック試料から得られた分解油の写真を図 2.2.1 に示す。初留分の色調は前駆体となる資料の種類によって大きく異なり、PE/PP/PS 由来の検体（試料①）は比較的透明度が高い。PVC、NaCl、アルミニウム蒸着フィルムが混在した PE/PP/PS 由来の検体（試料③、⑤、⑥）では色調に少し差異が見られるものの、透明度が高いことがわかった。従って、塩素成分が高いプラスチックにおいても分解油成分に与える影響は比較的小さい可能性がある。これらの試料について、中期留分では初留分と同様の色調であったが、後期留分では色調が濃くなっていることから、分解油の成分が異なっているものと考えられる。

PET、ナイロンが含まれるプラスチック試料からの分解油（試料）では、初留分、中期留分、後期留分ともに透明度が低く、黒色を示した。PET は熱分解過程においてテレフタル酸や安息香酸を生成する。これらの芳香族炭化水素が色調変化をもたらすものと考えられる。

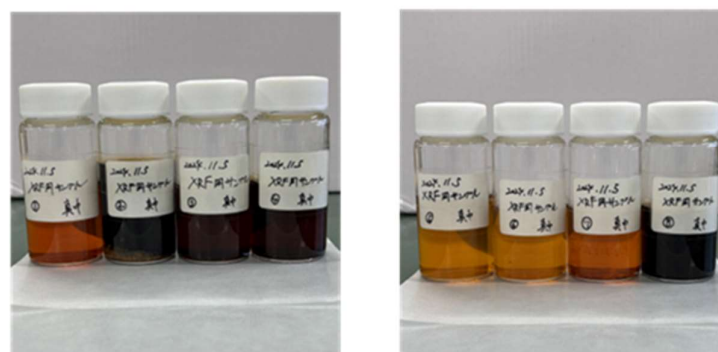
エコポート九州にて光学選別を行った試料由来の分解油（試料⑦）と未選別試料由来の分解油（試料⑧）では大きく色調が異なり、前者は PET、ナイロンが存在しない試料からの分解油と似ているが、後者は PET、ナイロン混入試料由来のものと同様であった。

廃プラスチックの熱分解過程では固形物も生成する。熱分解反応後のリアクタ内の残渣を図 2.2.2 に示す。いずれの試料を熱分解した後も黒色の粉末が得られており、いずれも第 3 章に分析結果を示す。

初留分



中期留分



後期留分

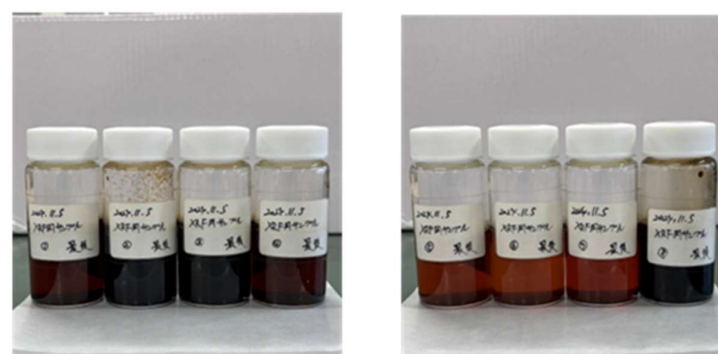


図 2.21 油化試料

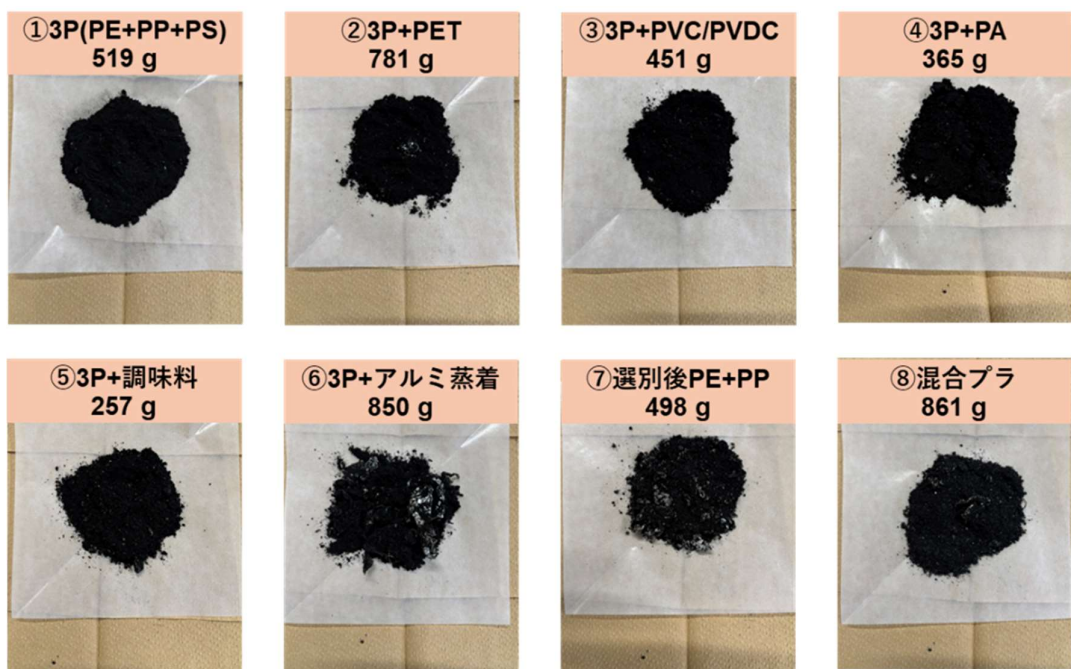


図 2.22 油化後の固体残渣

2.3.3 組成調査に基づくサンプル油化試験による試料検体作成

エコポート九州にて素材毎に選別された5種類の検体を分析するために、粉碎作業を行った。光学選別後の試料を図2.2.3に示す。



図 2.2.3 エコポート九州にて光学選別を行った後の試料

微粉サンプルの作成はトルムスイニシエイト株式会社（愛知県瀬戸市）において行った。先ず3-5mmサイズに粗破碎し、更に当検体を粉碎機活用し100 μ サイズに調整した。粉碎後の試料を図2.2.4に示す。また、粉碎前後の各試料を図2.2.5～2.2.9に示す。



図 2.2.4 粉碎後の試料



図 2. 2. 5 粉碎前後の試料 (PE)

(上段左) 粉碎前試料 (上段右) 粗粉碎試料 (下段) 微粉碎試料



図 2. 2. 6 粉碎前後の試料 (PP)

(上段左) 粉碎前試料 (上段右) 粗粉碎試料 (下段) 微粉碎試料



図 2.2.7 粉碎前後の試料 (PS)
(上段左) 粉碎前試料 (上段右) 粗粉碎試料 (下段) 微粉碎試料



図 2.2.8 粉碎前後の試料 (PET)
(上段左) 粉碎前試料 (上段右) 粗粉碎試料 (下段) 微粉碎試料



図 2.2.9 粉碎前後の試料（PVC および複合材料）
（上段左）粉碎前試料（上段右）粗粉碎試料（下段）微粉碎試料

2.4 第2章のまとめ

組成調査結果

- 調査結果から得られた各プラスチックの細分化後の特徴について、以下に列挙する。
- PE：レジ袋が50%以上。汚れが多く付着するマヨネーズ等のチューブ類が2番目に多く確認。
- PP：菓子パン等の包装類が最も多い。重量だけでなく、数量も多く確認。汚れが多く付着するカップ類が2番目に多い。PPのチューブには液体残渣が付着していた。
- PS：大半がトレイ。
- PET：容器が63%で最も多い。卵パックやキムチパック等の容器を多く確認。また、焼肉のたれやドレッシング等の汚れが多いボトルも確認。直近20年において、廃プラスチックに含まれるPET樹脂の割合は増加傾向にある。
- AI 蒸着：フィルムが大半であった。お菓子や冷凍食品の包装フィルムが主であった。AI 蒸着フィルムを完全に分類することは、手作業・機械選別によらず不可能であり、混入したAIは油化後の固定残渣内に析出した。特に、機械選別ではAI 蒸着フィルムの混入量が増加し、多量のAI析出が確認された。
- PVC：大半がラップ。
- 複合材：PAを含む複合材（柔軟剤の詰め替え容器等）が半分を占める。

第2章は試料検体の組成調査結果を示したが、次章では一般廃棄プラスチックの化学物質解析・分析、並びに分解油の化学物質の分析、及び同定を行い、詳細を解説する。

第 3 章

3.1 九州大学での不適合物特定分析

我が国では石油起源のプラスチックが年間 800 万トン生産され、その 60%が熱利用（サーマルリサイクル）されている。廃プラスチックの資源化率を向上させるには、ケミカルリサイクル率を上げる必要がある。プラスチックの中でも、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）は使用量が多く、これらを石油代替資源として活用する技術の開発が求められている。

九州大学では、PE、PP、PS を熱分解、油化した後にナフサクラッカーに投入するプロセスの開発を行っている。このプロセスにより、廃プラスチックを基礎化学製品に変換することができる。しかし、このプロセスにおいて、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）が混在すると塩素成分が他種有機成分と反応し、含塩素化合物を生成する。この際の塩素化合物が油化成分の性状に影響を及ぼすことが明らかとなっている。また、熱分解過程において、ポリエチレンテレフタレート（PET）が多量に混在するとテレフタル酸や安息香酸が大量に生成し、熱分解装置の配管などに固着、堆積し、閉塞することになる。さらに、微量の無機成分や金属種が夾雑物として存在すると後段の処理工程において触媒劣化の要因となる。従って、これらの含塩素化合物やカルボン酸類を定量するとともに、これらの生成物の抑制が必須となる。

本研究では、PE、PP、PS、PVC、PVDC などの他種のプラスチック成分が混在した試料、及びこれらに NaCl を添加した試料について、油化前後の検体に含まれる塩素系化合物、カルボン酸及び微量の異種成分の分析を行った。分析方法として、蛍光 X 線分析法、赤外分光法（FTIR）などの分光法を駆使した。特に、新規性の高い手法として、シンクロトロン放射光を用いた塩素成分の化学状態の分析方法を開発した。この手法では、Cl 吸収端 XANES スペクトルを測定することで、塩素が有機系の塩素成分であるか、無機系の塩素成分であるかが端的に識別することができる。

3.2 各種検体の分析手法

①装置及び試料の分析手法

表 3.2.1 に、本事業で用いた分析手法と、得られる情報について列記した。塩素の量は蛍光 X 線分析法により、固体、液体試料いずれにおいても簡便に測定することができる。イオンクロマトグラフィーは塩化物イオンの定量に優れている。また、有機系塩素化合物など、C-Cl 結合を有する成分については NMR や FTIR などにより明らかにすることができる。一方、本研究では、新規性の高い手法として、シンクロトロン放射光を用いた Cl K 吸収端 XANES 法により、有機系塩素/無機系塩素化合物の識別を容易とすることができた。

表 3.2.1 各種分析方法

分析手法	特徴	本事業での用途	備考
蛍光 X 線分析法	特性 X 線の分析による元素の定性・定量	塩素濃度の定量	固体、液体試料ともに可
イオンクロマトグラフィー	各種陰イオンの分離・定量	塩化物イオンなどの定量	液体（水系）試料
NMR	Cl 種の核磁気共鳴スペクトル	塩素成分の化学状態の解明	^1H , ^{13}C -NMR
FTIR	C-Cl 結合、C=O 結合などの特性振動スペクトル	カルボン酸類の同定と定量	生成油中のカルボン酸類の定量
Raman	Raman 振動の分析	炭化物種の分析	固体残渣の分析
ガスクロマトグラフ質量分析	化学物質の同定	生成油中の炭化水素の同定	
ガスクロマトグラフィー	化学物質の定量	生成油中の炭化水素の定量	
シンクロトロン放射光	X 線吸収スペクトル	塩素の化学状態分析	

カルボン酸類の分析には液体セルを装填した FTIR 分光法を用いた。この手法では、特有のカルボニル結合 ($C=O$) より、油分中のカルボン酸類を定量することができる。

②油化試験で得られた分解油の化学物質の分析及び同定（九州大学）
実験方法

3.2.1 蛍光 X 線による元素分析



図 3.2.1 株式会社リガク 波長分散小型蛍光 X 線分析装置 (Supermini200)

装置仕様 波長分散蛍光 X 線分析 (WDXRF) 用途 元素分析：0～U

光源：Pd ターゲット (200 W)

空冷 200W X 線管、12 試料交換機、3 結晶交換機。

分光結晶：LiF(200)；

検出器：シンチレーション計測管 (SC)、ガスフロー型比例計数管

実験方法

- ① 試料セルを作成 (図 3.2.2)
- ② 所定の試料検体を試料セルに充填
- ③ 密閉し、装置ホルダーに装填
- ④ 装置に設置
- ⑤ X 線照射により蛍光 X 線を測定

液体試料の測定の際には測定部 (X 線照射部) にヘリウムガスを流通させた。固体試料の測定の際には、測定部を真空排気、もしくはヘリウムガス流通下で行った。



図 3.2.2 試料セル

検量線の作成

液体試料用の塩素成分の分析には、標準試料を用いて検量線を作成した。炭化水素（オクタン）に所定量の 1-クロロオクタンを添加し、標準試料とした。この際の塩素濃度を変えた際の塩素の特性 X 線の強度は濃度とほぼ比例関係にあることを確認した。

3.2.2 イオンクロマトグラフィー

各種廃プラスチック検体を熱分解して得た生成油中の塩化物イオンの濃度はイオンクロマトグラフィーにより行った。本事業で用いたイオンクロマトグラフ装置の仕様を図 3.2.2 に示す。



図 3.2.3 イオンクロマトグラフ装置（ノンサプレッサー方式）

当該装置はノンサプレッサー方式であり、カラムは I-524A, IA-G を用い、送

液ポンプ、インジェクションポート、カラム用恒温槽とデータ処理部（クロマトパック）で構成されている。溶離液はフタル酸と 2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールの混合水溶液を使用しており、株式会社レゾナック社（Shodex）のプロトコルに従った。この方法では、 Cl^- イオンの検出限界が 10 ppm 程度以下であり、精度良く定量できる。

(<https://www.shodex.com/ja/dc/07/06/01.html>)

装置仕様：

送液ポンプ 日本分光製：PU-2089Plus

恒温槽：CO-2067Plus イオンカラム：I-524A, IA-G

検出器 Shodex CD-200

溶離液 2.5 mM フタル酸+2.3 mM 2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール混合水溶液

流量 1.2 mL/min

・測定範囲 0～600mS/m・温度調節 OFF、30～50℃（1℃ステップ）

・セル耐圧 1 MPa ・セル容量 2.5 μL

・レスポンス 0、0.1、0.25、1、1.5、2、3、6 sec

データ処理部 Shimadzu クロマトパック CR-8

3.2.3 FTIR

生成油中のカルボン酸類などの分析にはFTIRを用いた。



図 3.2.4 FTIR 分光装置（日本分光製 FT/IR-430）

光源：高輝度セラミック光源

検出器：TGS、MCT

液体セル 透過法、光路固定（1.0 mm） KBr 窓板

3.2.4 Raman 分光



図 3.2.5 レーザーラマン分光装置 (Nanofinder30)

共焦点顕微レーザーラマン分光装置

励起レーザー：532 nm

出力：1.60 mW (最大 50 mW 出力)

レーザースポット径：600 nm

3.2.5 結果と考察

3.2.5.1 粉体試料の分析

結果と考察

粉碎後の試料の蛍光 X 線分析の結果を図 3.3.1～図 3.3.5 に示す。また、これらの成分の定量（概算）結果を表 3.3.1 に示す。いずれの試料においても、無機成分として Fe、Ti、Ca、K、Si、Al のピークが明瞭に観察された。これらは微量が粉碎工程で混入した可能性がある。

塩素成分及び硫黄成分のピークについて着目すると、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）系の粉碎試料においても、塩素が検出された。これは、非塩素系樹脂においても、微量の塩素成分が含まれている可能性があること、第2章で述べた人的選別工程において、塩素系樹脂を完全に取り除けなかった可能性がある。一方、PVC 系試料においては蛍光 X 線強度が高く、塩素濃度が非常に高いことが確認された。

一方、硫黄成分については、PS 系試料で 0.04 mol%と求められ、PE、PP、PVC、PET 系では 0.02 mol%以下となった。

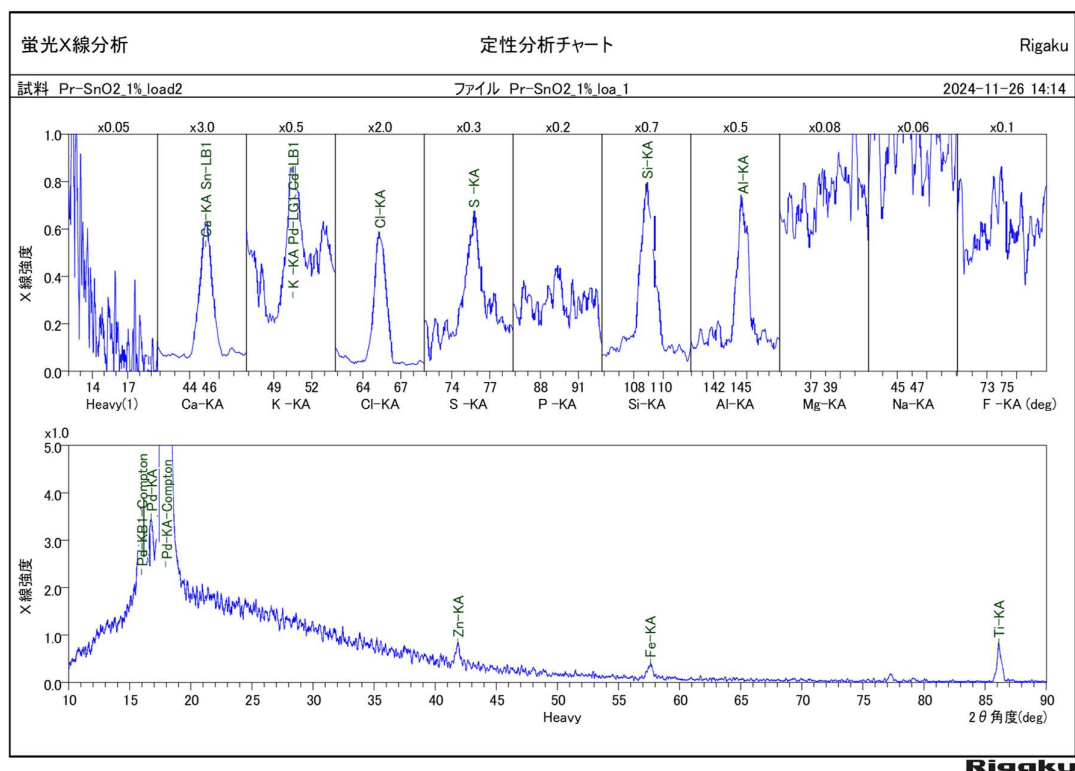


図 3.3.1 ポリエチレン（PE）系試料の蛍光 X 線スペクトル

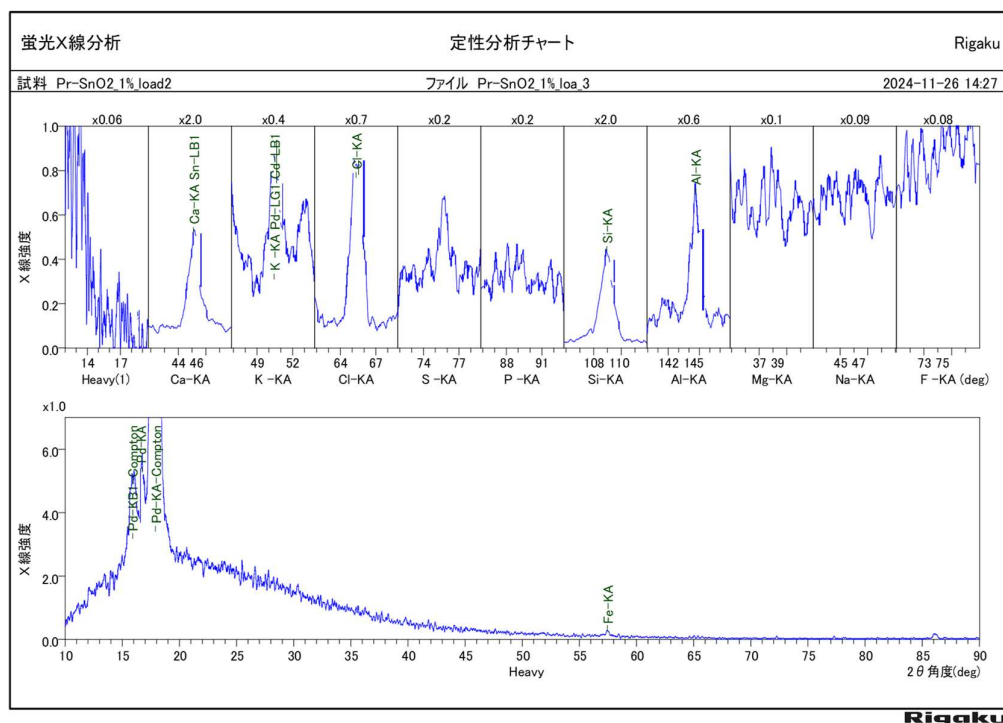


図 3.3.2 ポリエチレンテレフタレート (PET) 系試料の蛍光 X 線スペクトル

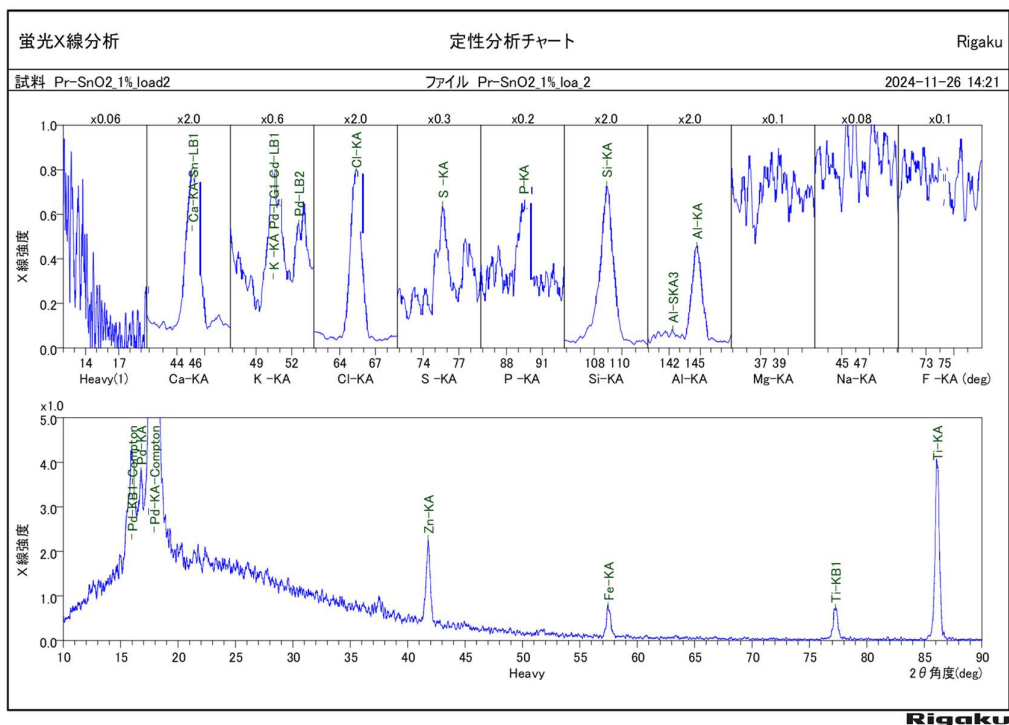


図 3.3.3 ポリプロピレン (PP) 系試料の蛍光 X 線スペクトル

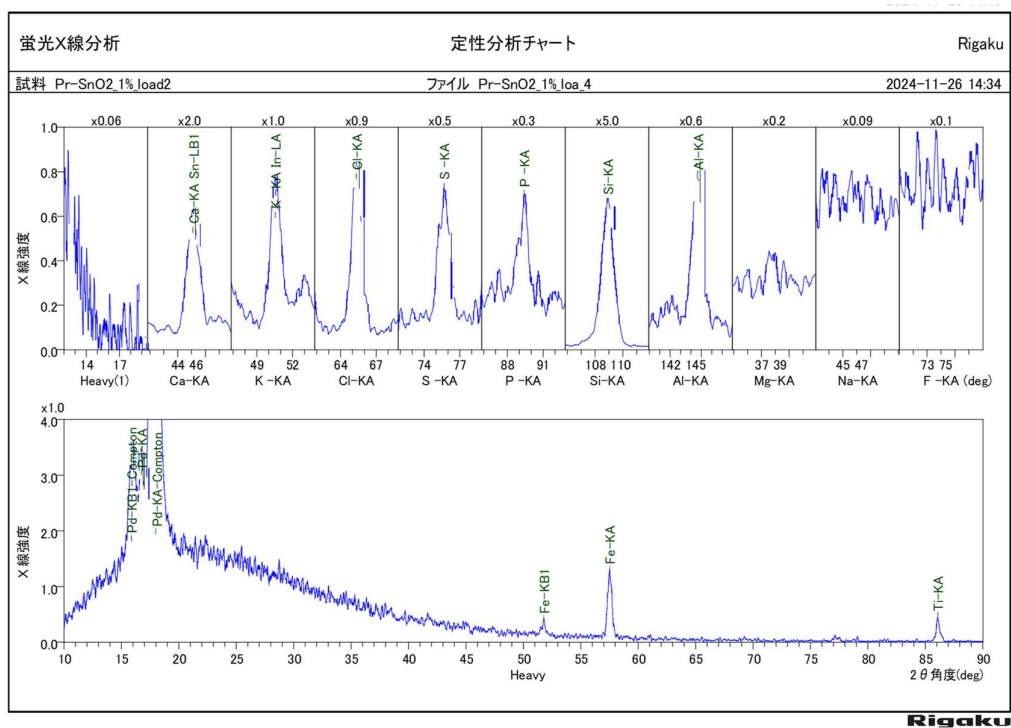


図 3.3.4 ポリスチレン (PS) 系試料の蛍光 X 線スペクトル

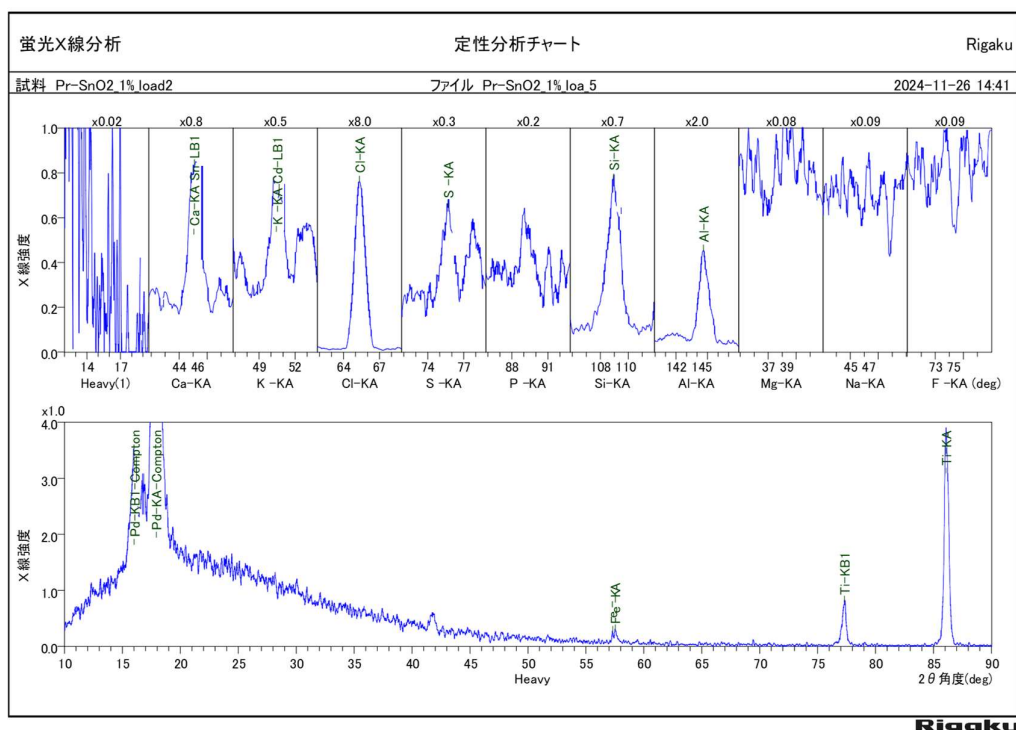


図 3.3.5 ポリ塩化ビニル (PVC) 系試料の蛍光 X 線スペクトル

表 3.3.1 各種検体中に含まれる元素の種類と定量（概算）結果

成分	PE	PET	PP	PS	PVC
Al	0.278	0.3380	0.8410	0.4019	0.7993
Mass%	0.161	0.195	0.487	0.231	0.463
Si	0.485	0.7889	1.3925	3.2823	0.4553
	0.226	0.367	0.657	1.53	0.214
S	0.136		0.1213	0.2821	0.1209
	0.0186		0.0171	0.0406	0.0168
K	0.208	0.2177	0.3299	0.6292	0.2044
	0.0330	0.0327	0.0543	0.105	0.0351
Ca	1.655	0.8807	1.4246	1.0277	0.5078
	0.144	0.0652	0.127	0.0972	0.0476
Ti			3.8978	0.4082	3.7891
			1.23	0.128	1.19
Fe	0.287	0.1951	0.6225	1.1723	0.2109
	0.0131	0.0085	0.0342	0.0564	0.0115
Zn	0.499		1.8047		
	0.0064		0.0284		

上段：蛍光 X 線強度； 下段：重量%（単位 mass%）

3.2.5.2 油化後の生成油の性状

表 3.3.3 油化試料の各種分析結果（試料①～④）

項目	単位	試験方法	結果			
			3P	PET	PVC	ナイロン
密度 @15℃	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.8374	0.8560	0.8237	0.8189
流動点	℃	JIS K 2269	-15.0	-12.5	-27.5	-25.0
残留炭素分	質量%	JIS K 2270-2	0.02	0.08	0.03	0.03
水分	容量%	JIS K 2275-1	0.8	0.1	0.1	0.3
動粘度 @30℃	mm ² /s	JIS K 2283	1.351	1.481	1.187	1.082
動粘度 @50℃	mm ² /s	JIS K 2283	1.046	1.130	0.9268	0.9074
動粘度 @75℃	mm ² /s	JIS K 2283	0.7928	0.8496	0.7183	0.6601
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	8.26	34.6	8.02	7.72
硫黄分	質量ppm	JIS K 2541-6	25	37	31	55
窒素分	質量%	JIS K 2609	0.16	0.14	0.089	0.093
酸素分	質量%	CHO コーダ	1.0	2.7	0.9	0.9
塩素分	質量ppm	UOP 779 (mod.)	500	590	1700	1200
ニッケル (Ni)	mg/kg	IP 501	8	1 未満	1 未満	1 未満
バナジウム (V)	mg/kg	IP 501	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
鉄 (Fe)	mg/kg	IP 501	22	2	7	3
水泥分	容量%	JIS K 2601	0.8	0.1	0.2	0.4
塩分 (NaCl とし て)	mg/kg	JIS K 2601	34	126	307	84
引火点	℃	JIS K 2265-1	0℃未満	0℃未満	0℃未満	0℃未満
発火点	℃	ASTM E659	256	257	248	249
セタン指数	-	JIS K 2280-5	32.9	31.3	32.9	31.9
総発熱量	J/g	JIS K 2279	44,350	43,260	44,750	44,530
目詰まり点 (CFPP)	℃	JIS K 2288	-8	-5	-26	-21
灰分	質量%	JIS K 2272	0.001	0.001 未満	0.001 未満	0.005

試験項目	単位	結果				試験方法
		3P	PET	PVC	ナイロン	
蒸留性状						JIS K 2254
初留点	℃	60.5	67.0	53.0	49.5	
5%	℃	102.0	78.5	85.5	83.0	
10%	℃	127.0	125.5	116.0	109.0	
20%	℃	137.5	137.5	132.5	128.5	
30%	℃	147.5	148.5	146.0	140.5	
40%	℃	159.0	162.0	156.0	149.0	
50%	℃	181.0	188.0	173.0	165.0	
60%	℃	219.5	222.0	204.0	191.5	
70%	℃	257.5	250.0	236.5	231.0	
80%	℃	291.0	283.0	266.5	264.0	
90%	℃	323.0	318.0	297.5	294.0	
95%	℃	346.5	—	317.5	314.0	
終点	℃	360.0	—	336.5	328.0	
分解点	℃	—	351.3	—	—	
	容量%	—	94.0	—	—	
全留出量	容量%	97.5	—	96.5	97.0	
残油量	容量%	1.0	—	1.5	1.5	
減失量	容量%	1.5	—	2.0	1.5	
製品収率						JIS K 2254
IBP～ 70℃	容量%	1.0	1.5	2.5	3.0	
70～ 155℃	容量%	35.5	33.5	36.5	41.0	
155～ 230℃	容量%	26.5	28.0	29.0	25.5	
230～ 300℃	容量%	20.0	22.0	22.5	22.0	
300℃以 上	容量%	17.0	15.0	9.5	8.5	

表 3.3.4 油化試料の各種分析結果（試料⑤～⑧）

項目	単位	試験方法	結果			
			調味料	アルミ 蒸着	選別後 PE/PP	未選別
密度 @15℃	g/cm ³	JIS K 2249-1	0.8280	0.8191	0.7935	0.8309
流動点	℃	JIS K 2269	−32.5	−22.5	−25.0	−27.5
残留炭素分	質量%	JIS K 2270-2	0.03	0.02	0.02	0.07
水分	容量%	JIS K 2275-1	0.00	0.05	0.00	0.3
動粘度 @30℃	mm ² /s	JIS K 2283	0.9911	1.203	1.264	1.176
動粘度 @50℃	mm ² /s	JIS K 2283	0.7895	0.9394	0.9892	0.9207
動粘度 @75℃	mm ² /s	JIS K 2283	0.6110	0.7616	0.7586	0.7096
酸価	mgKOH/g	JIS K 2501	7.99	8.98	8.48	30.8
硫黄分	質量ppm	JIS K 2541-6	24	26	23	76
窒素分	質量%	JIS K 2609	0.11	0.12	0.33	0.12
酸素分	質量%	CHO コーダ	1.0	0.8	1.1	2.4
塩素分	質量ppm	UOP 779 (mod.)	480	380	270	3500
ニッケル (Ni)	mg/kg	IP 501	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
バナジウム (V)	mg/kg	IP 501	1 未満	1 未満	1 未満	1 未満
鉄 (Fe)	mg/kg	IP 501	1 未満	1 未満	1 未満	11
水泥分	容量%	JIS K 2601	0.025	0.1	0.025	0.55
塩分 (NaCl とし て)	mg/kg	JIS K 2601	12	4	18	856
引火点	℃	JIS K 2265-1	0℃未満	0℃未満	0℃未満	0℃未満
発火点	℃	ASTM E659	261	233	226	240
セタン指数	–	JIS K 2280-5	28.6	35.6	48.3	33.1
総発熱量	J/g	JIS K 2279	44,600	45,010	45,580	43,810
目詰まり点 (CFPP)	℃	JIS K 2288	−11	−20	−8	−10
灰分	質量%	JIS K 2272	0.003	0.001 未満	0.001 未満	0.005

試験項目	単位	結果				試験方法	
		調味料	アルミ蒸着	選別後 PE/PP	未選別		
蒸留 性状	初留点	℃	54.0	56.5	52.5	53.5	JIS K 2254
	5%	℃	107.0	112.0	93.5	98.0	
	10%	℃	122.0	124.5	111.5	115.0	
	20%	℃	133.0	135.5	133.0	131.0	
	30%	℃	142.0	150.0	150.5	144.0	
	40%	℃	147.5	157.5	174.0	156.0	
	50%	℃	157.5	181.0	200.0	179.0	
	60%	℃	176.0	218.0	225.0	215.0	
	70%	℃	212.5	251.5	244.5	242.0	
	80%	℃	250.0	280.5	266.0	269.5	
	90%	℃	287.0	305.5	294.0	306.0	
	95%	℃	317.0	326.0	319.5	—	
	終点	℃	328.5	332.0	333.5	—	
	分解点	℃	—	—	—	324.5	
		容量%	—	—	—	94.0	
	全留出量	容量%	98.0	99.0	98.0	—	
残油量	容量%	1.0	1.0	1.0	—		
減失量	容量%	1.0	0.0	1.0	—		
製品 収率	IBP～ 70℃	容量%	1.5	1.0	2.0	2.0	JIS K 2254
	70～ 155℃	容量%	46.0	35.5	30.0	37.0	
	155～ 230℃	容量%	27.0	27.0	30.5	26.5	
	230～ 300℃	容量%	17.5	24.5	28.5	23.0	
	300℃以上	容量%	8.0	12.0	9.0	11.5	

3.2.5.3 油化後の生成油の元素分析

未選別の廃プラスチックを熱分解して得られた生成油（試料⑧）の蛍光 X 線スペクトルを図 3.3.6 に示す。Cl、S の明瞭なピーク及び Si の微小なピークが観測されたが、油化前の粉体試料にて観測された無機成分（Ca、K、Fe、Ti）は検出されなかった。本研究で使用した蛍光 X 線分析装置では、これらの元素の検出限界は 1-10 ppm 程度であり、少なくとも、もしこれらの元素が混入していたとしても数 ppm 以下のレベルであると考えられる。熱分解過程では、廃プラスチック中に含まれる高分子成分が分解されて気化した後、冷却されて液化する。この過程において、沸点の低い金属、無機成分は気化せずにリアクタに残存する。実際に、熱分解実験後のリアクタ内の残渣には多種の金属、無機成分が検出された（「3.5 残渣の分析」にて詳述する。）

一方、有機系の塩素は、熱分解過程において塩素ラジカルなどを経由して、比較的 low molecular weight の含塩素化合物に変換され、気化、液化を通して油化試料中に混入する。塩化水素や塩素ガスは液化せずにオフガスとして排出される。硫黄種としては、 H_2S や SO_2 として気化された後、冷却後に油化試料に添加されることが考えられる。

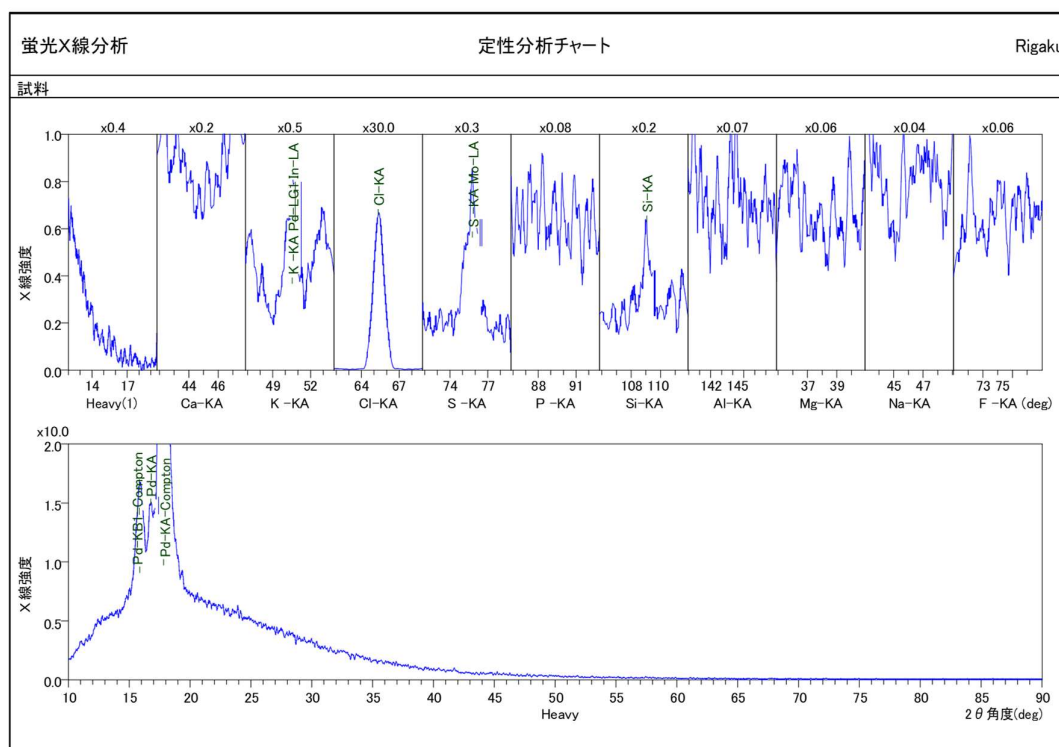


図 3.3.6 未選別の廃プラスチックを熱分解して得られた生成油（試料⑧）の蛍光 X 線スペクトル

なお、後述するように、イオンクロマトグラフィーでは油化試料中に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が検出された。

廃プラスチックを熱分解・油化した試料をナフサに投入する際には、特に Pb, As, Hg が忌避物質となり、1 ppm 以下に抑制する必要がある。これらの成分は蛍光 X 線分析では検出されなかったが、検出限界よりも低いレベルである。鉛 (Pb)、ヒ素 (As) は原子吸光分析法 (AAS) で分析し、検出限界である 100 ppb 未満の数値であった。一方、Hg の濃度は UOP938 の方法で分析し、8.1 ppb と求められた。これらの濃度レベルから、油化試料の適合性について株式会社レゾナック、クラサスケミカル株式会社と協議する予定である。今後、ICP-OES によりこれらの忌避物質を定量するシステムを構築する予定である。

表 3.3.2 試料⑧に含まれる忌避物質の定量結果

No.	項目	単位	試験方法	結果
1.	鉛 (Pb)	mass ppb	AAS	100 未満
2.	ヒ素 (As)	mass ppb	AAS	100 未満
3.	水銀 (Hg)	mass ppb	UOP 938	8.1

ポリエチレン (PE) /ポリプロピレン (PP) /ポリスチレン (PS) (以下 3P 試料と略す) にポリ塩化ビニル (PVC) を添加した後に熱分解した生成油試料

(試料③)、及びナイロン添加後に熱分解した生成油試料 (試料④) の X 線蛍光分析データを図 3.3.7、図 3.3.8 に示す。同様に塩素成分、硫黄成分が観測されたが、Ca、K などの無機成分、Fe、Ti などの遷移金属成分などは検出されなかった。

各種生成油検体 (試料①～⑧) について、蛍光 X 線分析により定量した結果を図 3.3.9 に示す。いずれも、熱分解過程において、初留分、中期留分、後期留分の試料を採取しており、合計 24 サンプルのデータを示す。まず、3P 試料を熱分解・油化した試料においても初期留分には 800 ppm 程度の塩素成分が検出された。第 2 章で述べたように、未選別の廃プラスチック試料検体を、容器の表示に基づいて分別した、もしくは識別器「ぷらしる」を用いて各種の樹脂に分けているが、この工程において、塩素含有樹脂が混在したものと考えられる。従って、ヒューマンエラーにより塩素含有樹脂を除外できなかった、もしくは、塩素系成分の表示がなかった樹脂においても塩素が含まれていた可能性が挙げられる。3P 試料検体において、中期留分、後期留分となるに従って塩素濃度が減少する傾向が見られた。

3P 試料に PET を添加試料では、初期留分において、塩素成分濃度が無添加試料検体に比べて微増していた。PET 樹脂中に塩素成分が含まれていたか否かについては今後検討する予定である。この試料においても、初期留分から中期、後期留分になるにつれて塩素成分濃度が低下した。

3P 試料に PVC を添加すると、塩素成分濃度が著しく増加し、初期留分では 4500 ppm にも上った。その後、中期、後期留分では塩素成分濃度が著しく低下したが、1000 ppm 程度のレベルに高く留まった。従って、生成油から塩素成分を除去するためには、熱分解前に除去する工程が不可欠である。

3P 試料にナイロン系樹脂を混入させた場合においても、生成油中の塩素成分濃度が増加し、その濃度は PVC 添加試料に比べて低く、中期、後期留分で減少したものの、500 ppm 以上の濃度となった。純粋なナイロン系高分子には塩素が含まれないため、このような塩素増加の効果について今後さらに検討する予定である。なお、シンクロトロン放射光を用いた XAFS 測定では、市販の食品包装用のポリアミドフィルムでは微量の塩素が検出されており、この影響についても検討する予定である。詳細は後段の「3.4 シンクロトロン光センターによる試料の分析」にて述べる。

本実証事業では、塩素系夾雑物として、食品用調味料（ブルドックソース 500 mL ; NaCl 15 g）を 3P 試料に添加した検体を調製した（試料⑤）。この検体では、熱分解過程において、NaCl が化学的に反応し、含塩素化合物を生成可能性について検討した。その結果、図 3.3.9 に示すように、塩素成分の濃度は 3P 試料と同程度であり、NaCl の添加が生成油中の塩素成分濃度の変化に寄与しないことがわかった。この場合、後述するように、残渣として炭化物に含有されると考えられる。

アルミニウムを添加した試料においても、生成油中の塩素成分濃度には影響を与えなかった（試料⑥）。

株式会社エコポート九州より提供頂いた試料検体として、光学選別機により選別した後に熱分解した生成油（試料⑦）、及び未選別試料から得られた生成油（試料⑧）について塩素濃度を定量した。前者では、初期留分における塩素成分濃度が 1000 ppm 近い値となったが、中期留分、後期留分では著しく濃度が低下し、特に、後期留分においては 10 ppm 以下の濃度となった。一方、後者では、最も塩素成分濃度が高く、中期、後期留分においても 1000 ppm 以上の濃度となった。

以上の結果から、熱分解・油化過程の前段において、夾雑物質を除去することで塩素成分濃度を低減させることが実証された。今後は、安価かつ簡便な選別工程を考案、実装することにより、ケミカルリサイクルのコストを大きく低減できると考えられる。

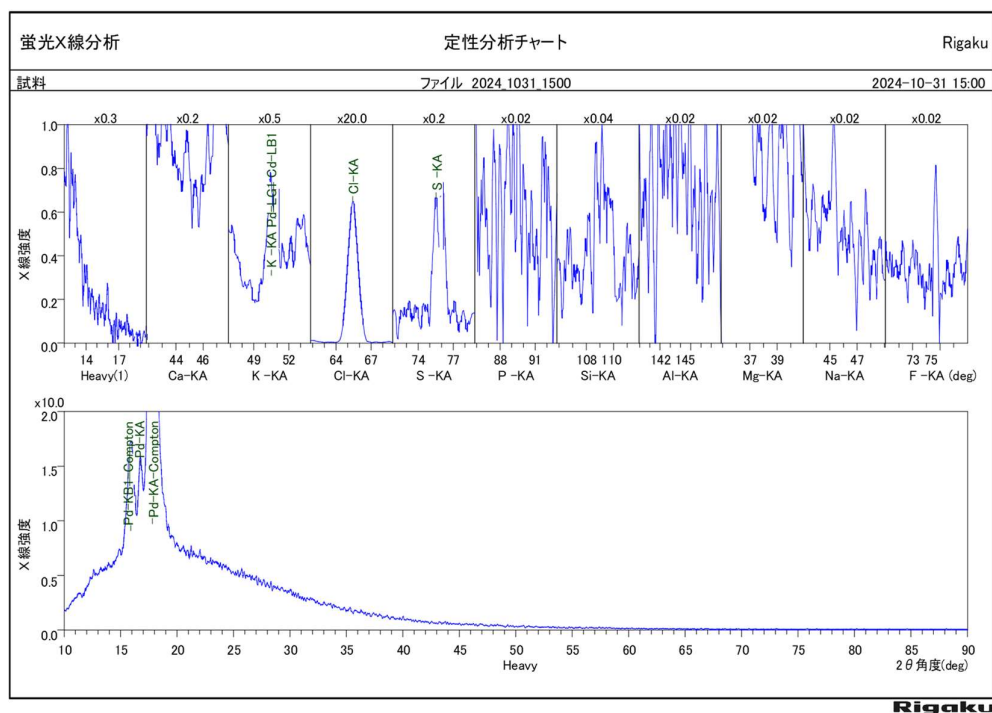


図 3.3.7 PVC 混入試料を熱分解して得られた生成油（試料③）の蛍光 X 線スペクトル

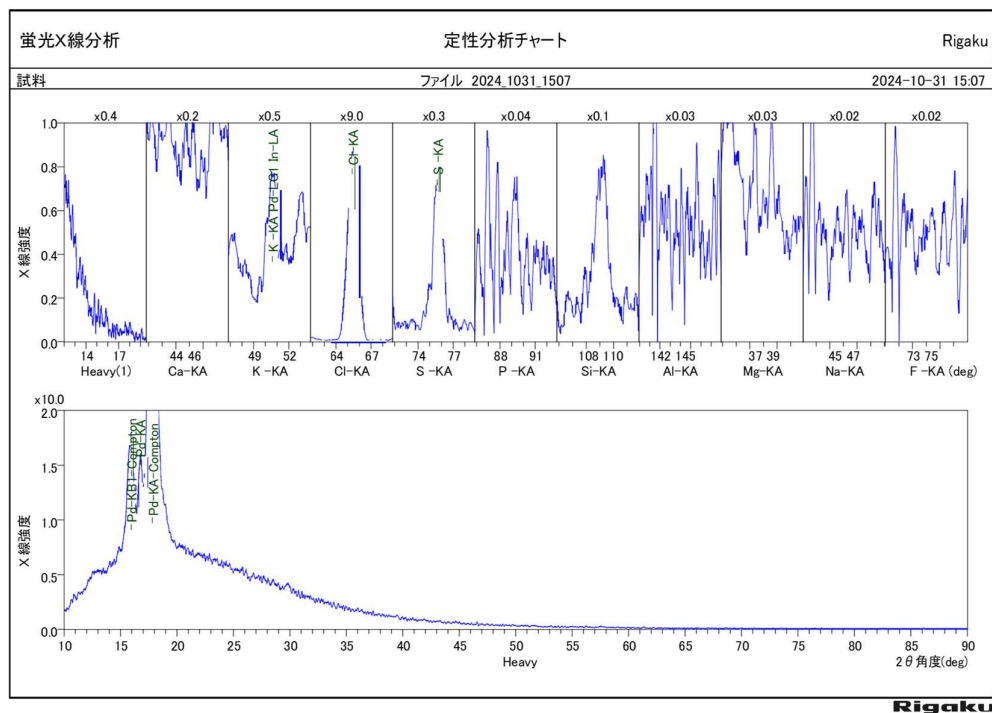


図 3.3.8 ナイロン混入試料を熱分解して得られた生成油（試料④）の蛍光 X 線スペクトル

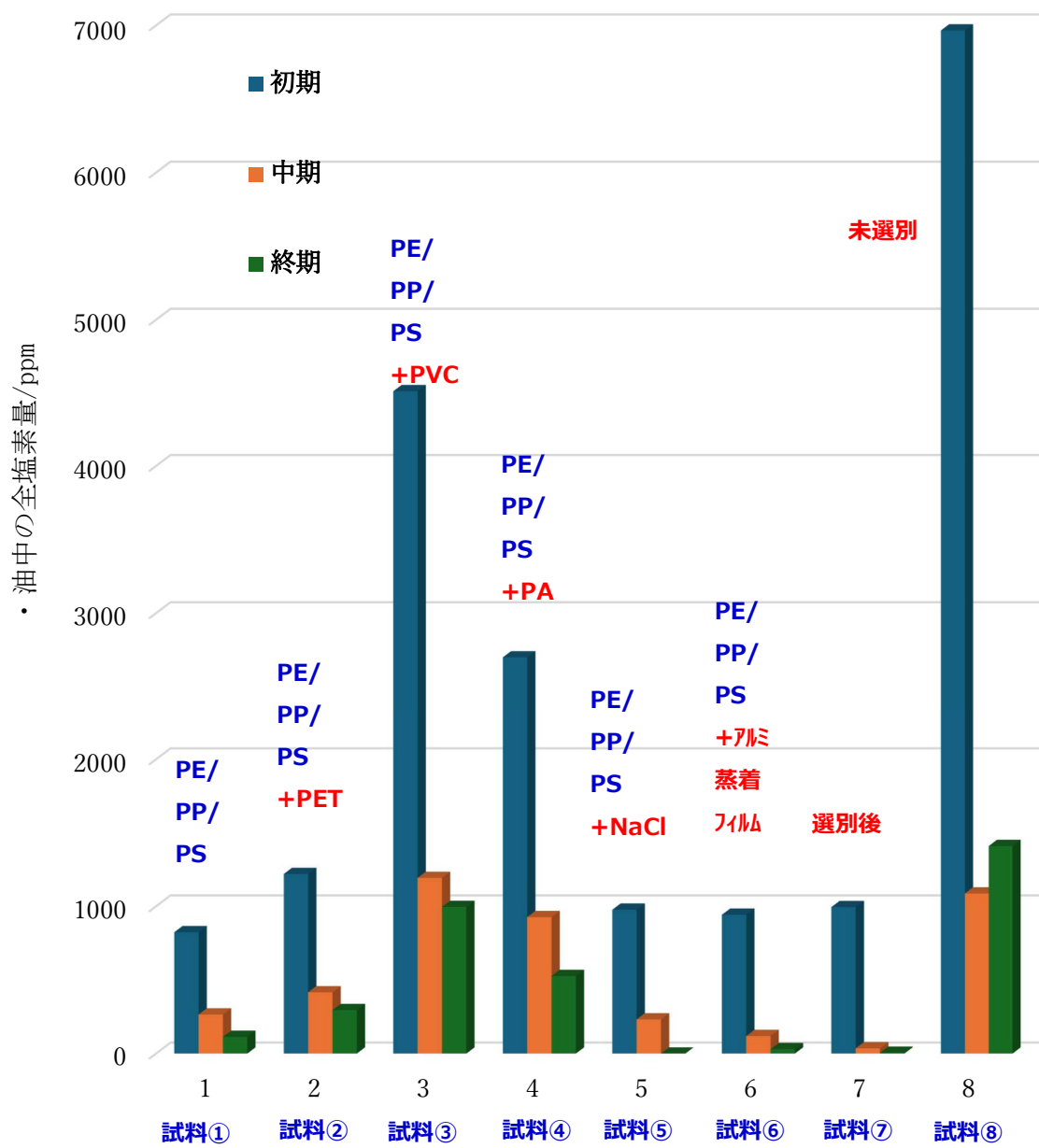


図 3.3.9 各種生成油に含まれる塩素成分の量

イオンクロマトグラフィーによる塩化物イオンの定量

図 3.3.9 に示したように、熱分解して得た生成油の合計 24 検体について、塩素成分の濃度を定量することができたが、蛍光 X 線分析では、塩素成分の化学形態についての情報は得られない。生成油中の塩素は、炭化水素化合物において、炭素と直接共有結合するもの（有機系塩素）、もしくは、塩化物イオンや、カウンターカチオン（ Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ など）と相互作用した状態の塩化物イオン（無機系塩素）として存在している。このうち、無機系塩素はイオンクロマトグラフィーにより検出することができる。そこで、24 検体試料すべての試料をイオンクロマトグラフィーで分析した。

いずれの試料においても、 Cl^- に帰属されるピークが著しく低いもしくは検出されず、塩化物イオンとして存在する可能性が低いことが示唆された。

NMR による分析

生成油に含まれる塩素成分は ^{35}Cl -NMR により定性分析することができる。図 3.3.10 に、試料検体③（PVC を含む廃プラスチックからの生成油）について、最も塩素成分の量が多い初留分の NMR スペクトルを示す。 Cl^- を基準として測定した場合、 NaCl は -45 ppm に検出される（図 3.3.10（上））。有機系塩素化合物は低磁場側に観測される。しかし、本研究で測定した試料検体では明瞭なピークは見られなかった（図 3.3.10（下））。このことについて、以下の理由が挙げられる。

- ・ Cl -NMR は感度が低いため、試料検体③中に含まれる 4500 ppm 程度の塩素成分を測定できなかった。

- ・ 有機塩素系の試料では、NMR スペクトルではブロードニングしやすく、明瞭なピークが得られなかった。

なお、無機系の塩素系化合物はブロードニングしにくく、有機系塩素に比べて検出されやすい。従って、上記の測定で検出されなかったのは、試料検体中に塩素成分が含まれていなかった可能性が高い。

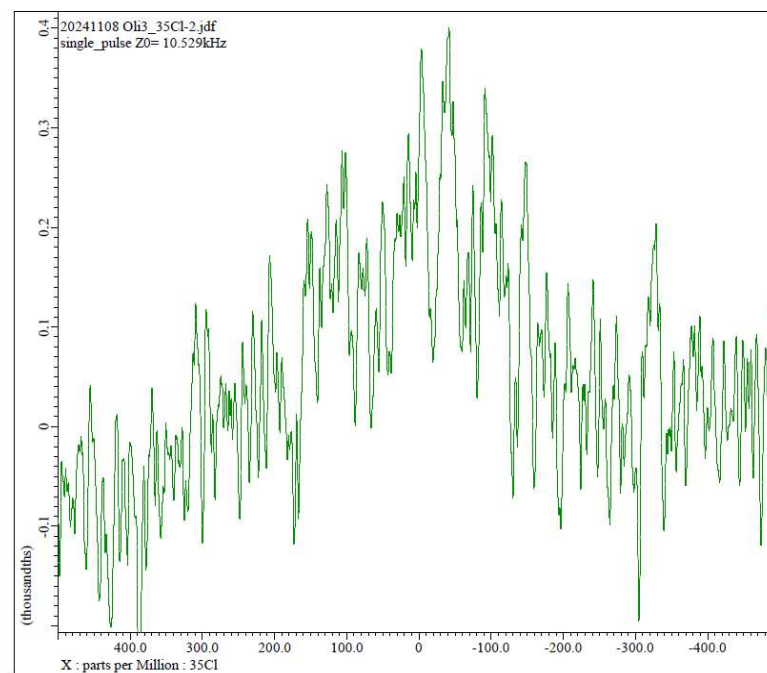
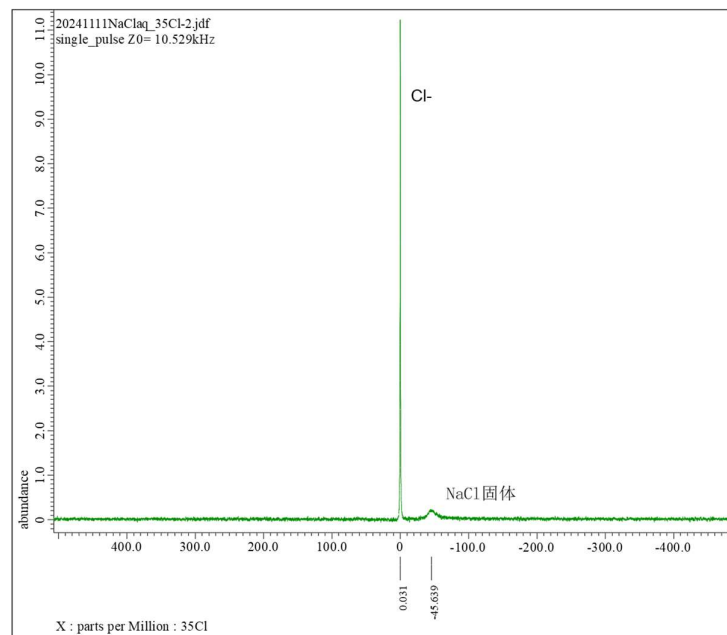


図 3.3.10 ^{35}Cl -NMR スペクトル

(上) 標準試料 (NaCl)

(下) 油化試料

FTIR による生成油中のカルボン酸類、含塩素化合物

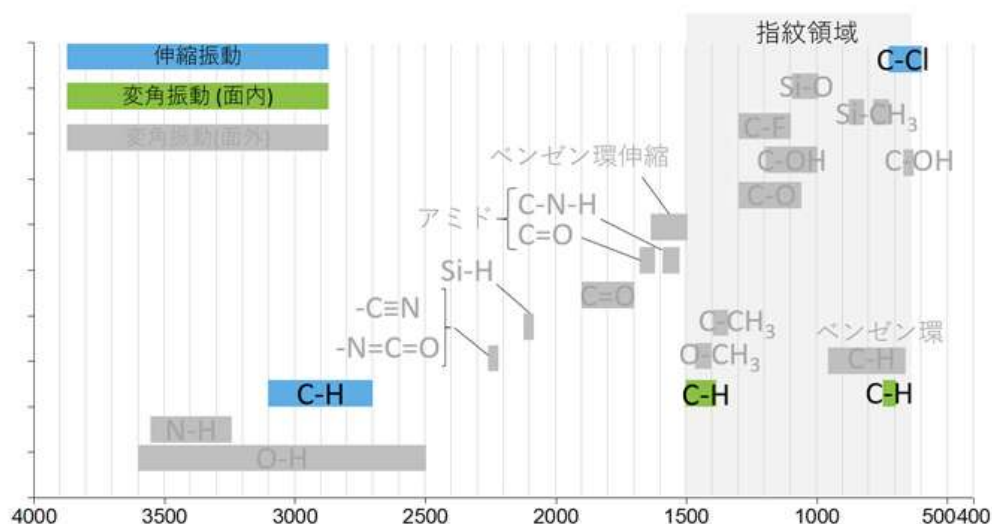


図 3.3.11 塩素系プラスチックの特性振動

廃プラスチック熱分解・油化により得られた生成油の化学的成分は FTIR により検討することができる。塩素や芳香族炭化水素などの分子の分析を得意とし、特に、テレフタル酸や安息香酸などのカルボキシル基を有する分子は、対応する C=O 結合の赤外領域でのモル吸光係数が高く、感度良く定性・定量することができる。光路長を一定に保つことで、Lambert-Beer の法則から、カルボン酸類の量を比較することができる。

図 3.3.11 に各種官能基の振動状態の吸収領域を示す。生成油では、C-H 変角振動、C-H 伸縮振動が特徴的であるが、塩素含有化合物では C-Cl 伸縮振動が出現する。また、炭化水素が酸化された場合には、ヒドロキシ基 (O-H)、カルボニル基 (C=O)、などが観測される。

廃プラスチック中に PET が含まれる場合、熱分解過程で PET が分解し、テレフタル酸が生成する。この場合、テレフタル酸に特徴的なピークとして、O-H、C=O、芳香族環の振動状態が識別できる。

図 3.3.12 に、標準試料である n-ヘキサン（和光純薬製特級）と PVC 含有検体の熱分解生成油の FTIR スペクトルを示す。前者では C-H 変角振動 (1400～1500 cm^{-1})、C-H 伸縮振動 (2800～3100 cm^{-1}) が観測されている。一方、後者では、これらのピークに加え、C-Cl 伸縮振動 (600～700 cm^{-1})、C=O 伸

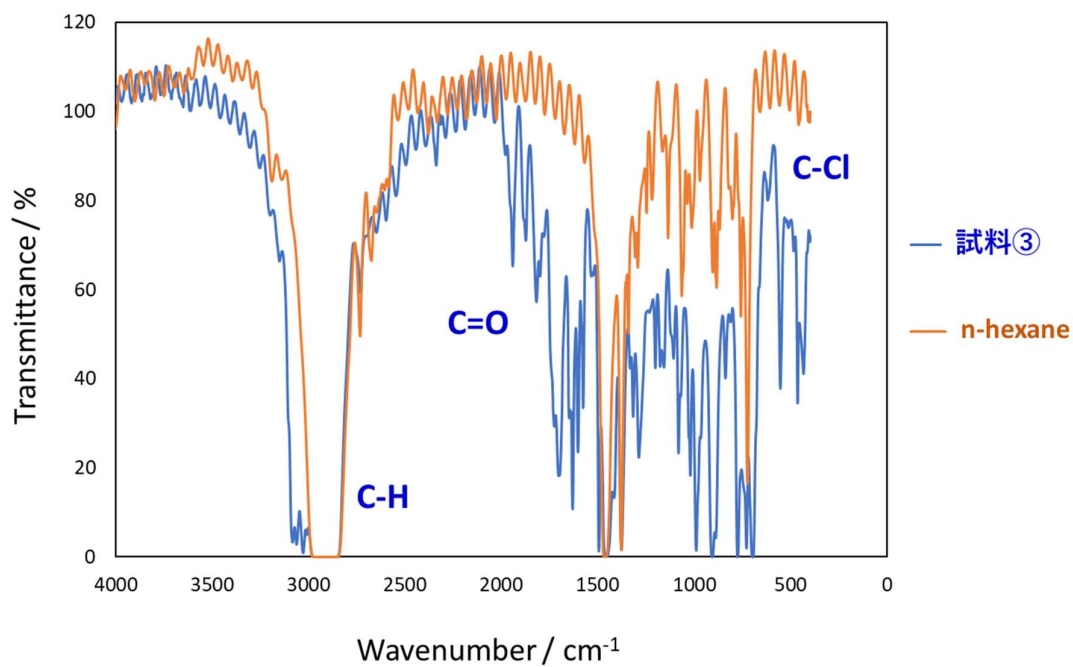


図 3.3.12 n-ヘキサン（和光純薬製特級）と PVC 含有検体の熱分解生成油の FTIR スペクトル

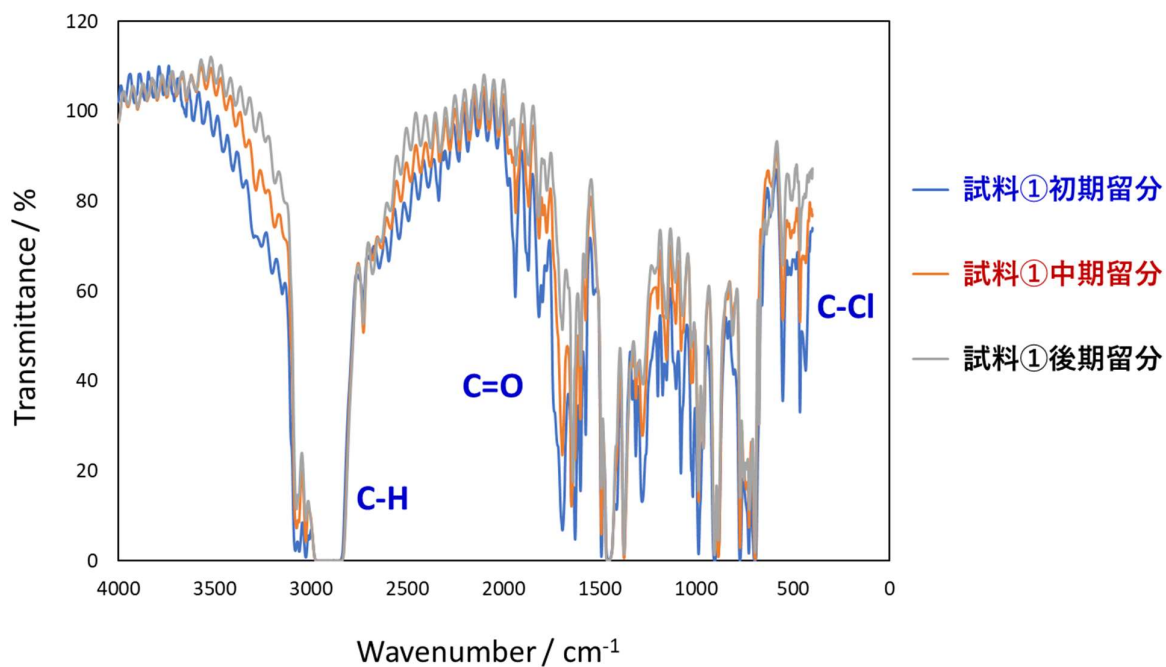


図 3.3.13 3P 試料を熱分解して得た生成油（試料①）の FTIR スペクトル
初期、中期、後期留分

縮振動 ($1600\sim1750\text{ cm}^{-1}$) に帰属されるピークが見られており、塩素含有の有機分子やカルボニル基、カルボキシル基の生成が確認された。

このスペクトルにおいて、 3000 cm^{-1} よりも高振動数の領域に C-H 伸縮振動が現れた。また、 3000 cm^{-1} よりも高波数側にピークが検出されており、芳香族環が生成したものと考えられる。このように、標準試料と比較することで、生成油の化学状態に関する知見を得ることができる。

図 3.3.13 に 3P 試料を熱分解して得た生成油 (試料①) の FTIR スペクトルを示す。初期留分では C-Cl 結合のピークが検出されているが、中期留分、後期留分ではこれらのピークが小さくなっている。上述した通り、試料①では初期留分では塩素成分濃度が高いものの、中期、後期留分での塩素成分濃度が著しく低下しており、この定量結果と一致している。また、芳香族炭化水素に帰属されるピーク ($> 3000\text{ cm}^{-1}$) も検出されている。

3P 試料に PET を加え熱分解して得た生成油 (試料②) の FTIR スペクトルを図 3.3.14 に示す。初期留分では、試料①で見られた C-H、C-Cl、C=O、芳香族炭化水素のピークに加え、テレフタル酸に帰属されるピークが $2500\sim2700\text{ cm}^{-1}$ に検出されている。元素分析のデータ (3.3.1) より、試料②では酸素含有量が 2% となっており、他の試料よりも 1% 程度高い。これは、テレフタル酸の濃度上昇によるものと考えられる。ただし、このピークは中期留分、後期留分において低下しており、熱分解過程が進行するとともに生成油中のテレフタル酸の量が低くなることがわかった。

3P 試料にアルミニウムオイルや調味料 (NaCl) を添加して生成した油 (試料⑤、⑥) においても、試料①と同様のスペクトルが得られており、これらの添加により、含酸素化合物の生成過程において変化するとは考えにくい。ただし、詳細な分析は今後 GC、GC-MS により詳細な分析を行う必要がある。

廃プラスチックからポリエチレン/ポリプロピレンを光学選別した試料 (試料⑦) では、3P 由来試料と同様のスペクトルを示している。初期留分では C-Cl 結合が見られているが、中期留分、後期留分ではこのピークの強度が低下しており、蛍光 X 線による元素分析の結果と一致している。

一方、未選別由来の試料 (試料⑧) では、C-Cl 結合のピークが中期、後期留分においても残存し、テレフタル酸に帰属されるピークが観測されている。

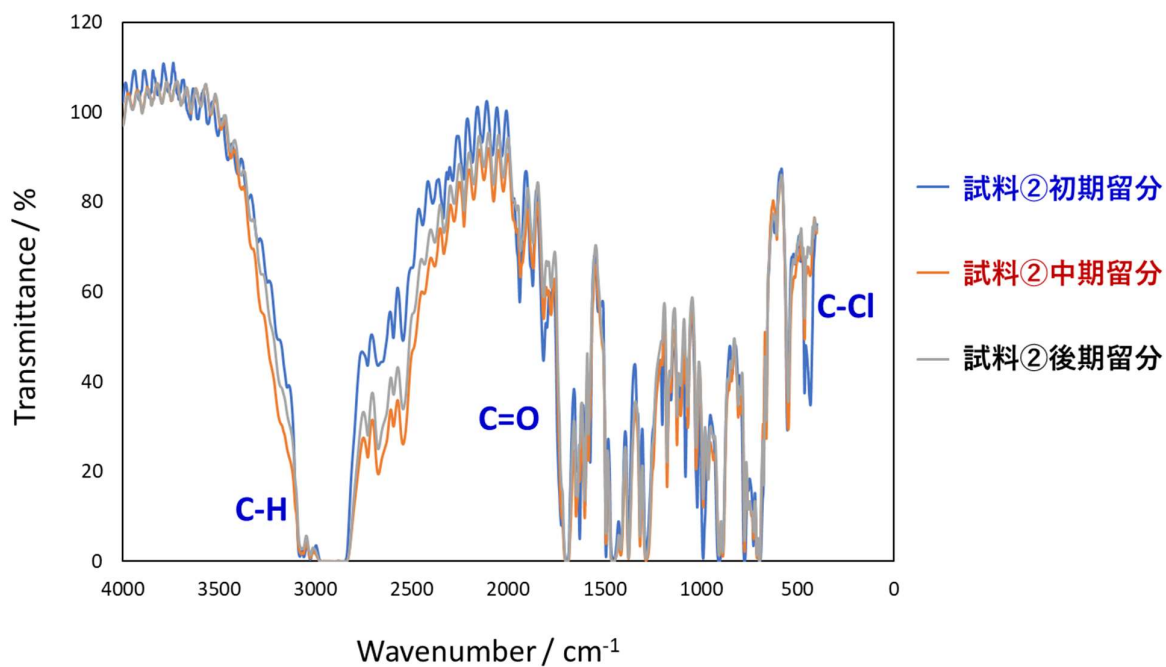


図 3. 3. 14 3P 試料に PET を加え熱分解して得た生成油（試料②）の FTIR スペクトル

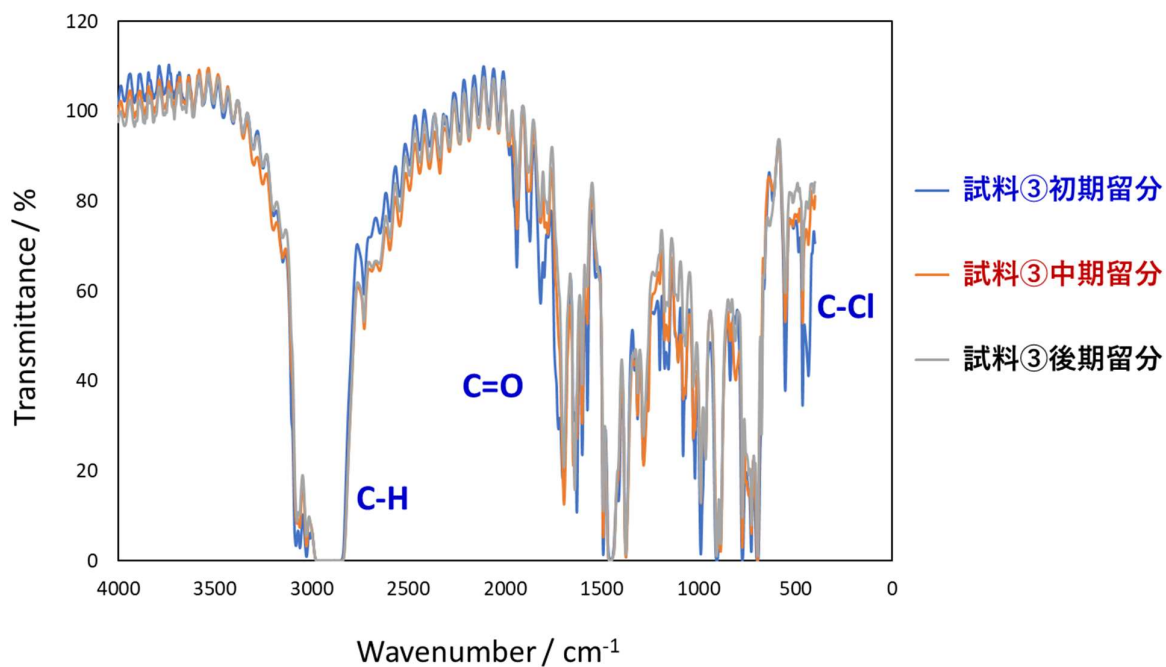


図 3. 3. 15 3P 試料に PVC を加え熱分解して得た生成油（試料③）の FTIR スペクトル

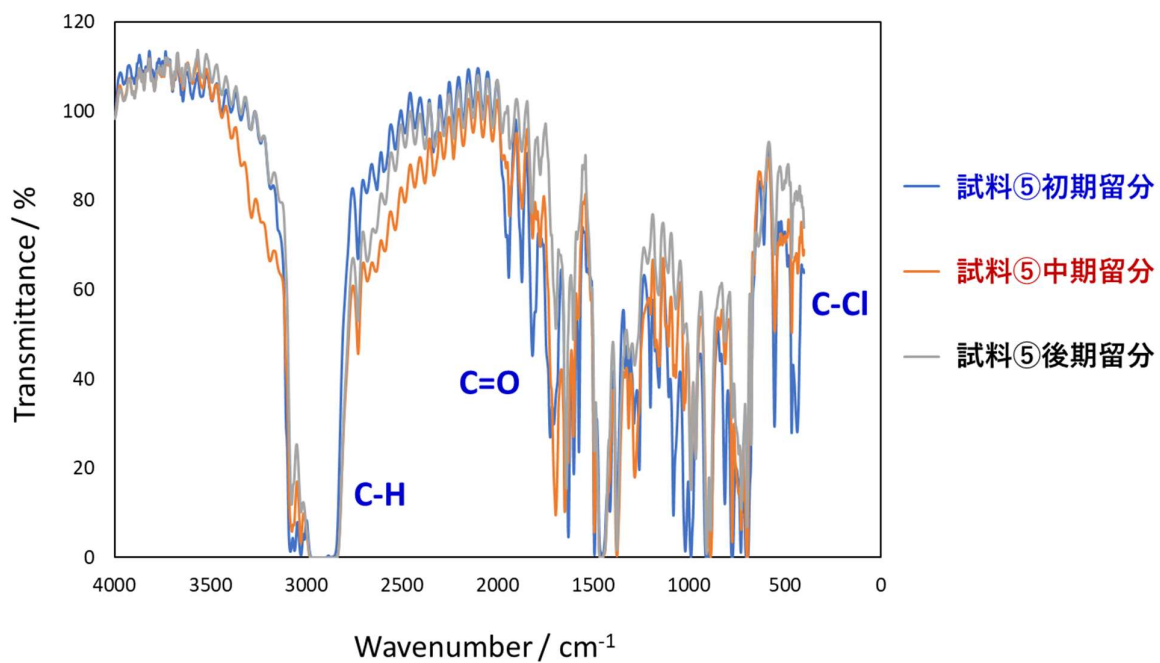


図 3.3.16 3P 試料にアルミ箔を加え熱分解して得た生成油（試料⑤）の FTIR スペクトル

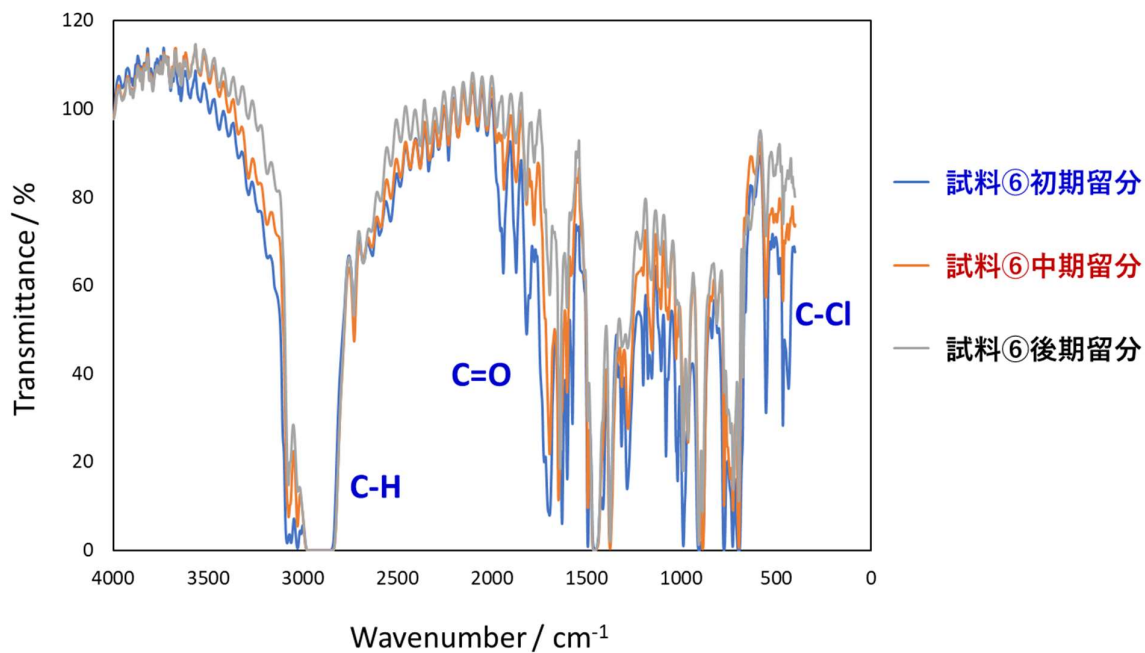


図 3.3.17 3P 試料に調味料を加え熱分解して得た生成油（試料⑥）の FTIR スペクトル

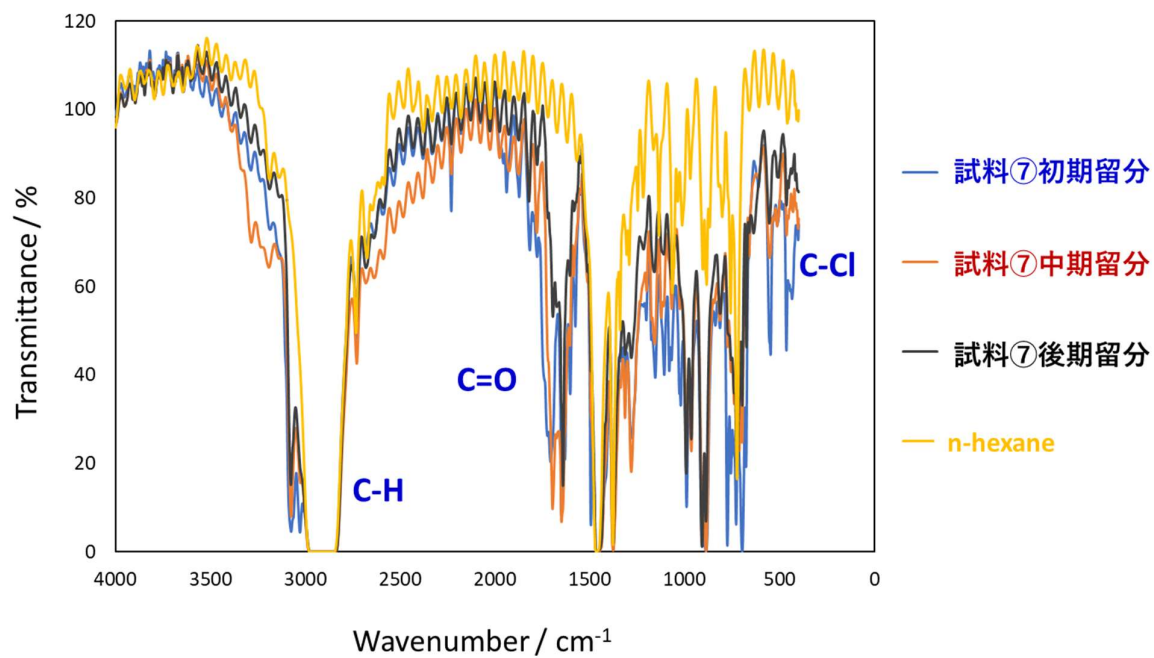


図 3. 3. 18 光学選別後の試料を熱分解して得た生成油（試料⑦）の FTIR スペクトル

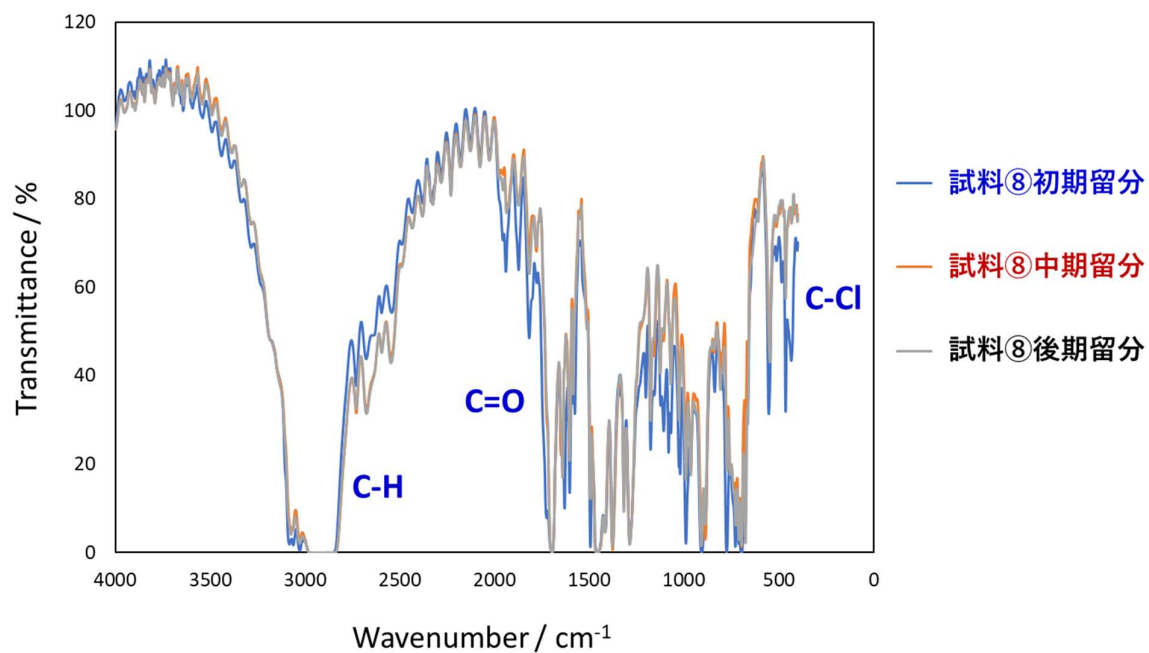


図 3. 3. 19 未選別の試料を熱分解して得た生成油（試料⑧）の FTIR スペクトル

3.2.6 シンクロtron光センターによる試料の分析

3.2.6.1 九州大学シンクロtron光利用研究センター

九州においては、平成 18 年、鳥栖市に九州初の佐賀県立九州シンクロtron光研究センター（「SAGA-LS」）が設立された。蓄積リングはエネルギー1.4 GeV、エミッタンス 25 (nm・rad)の性能を有し、県有ビームライン 6 本が設置されている。

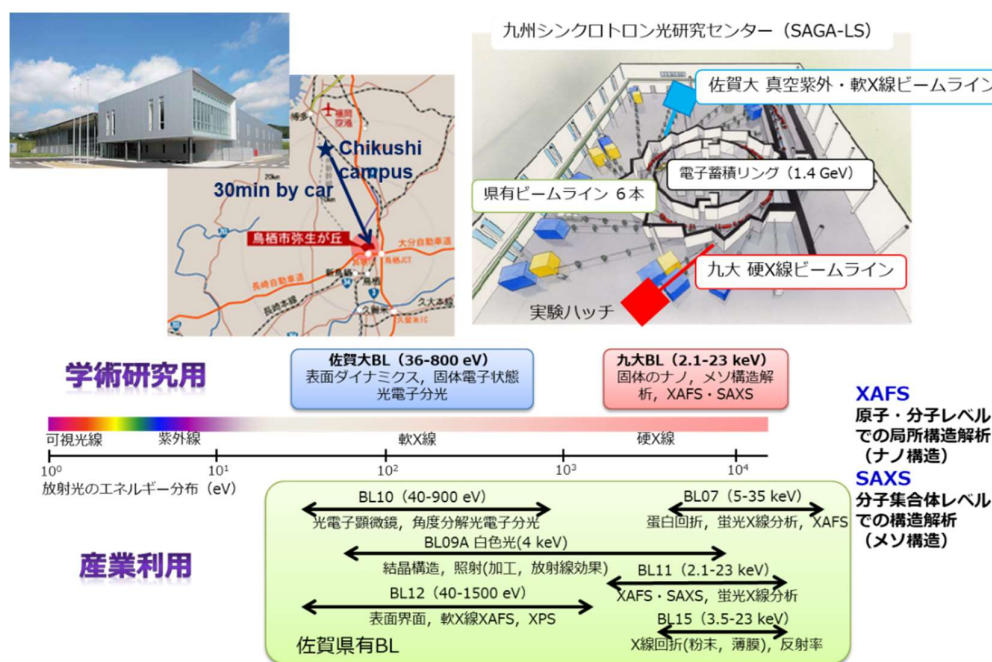


図 3.4.1 SAGA-LS と九州大学ビームライン (KU-BL-06)



図 3.4.2 九州大学ビームライン (KU-BL-06) 実験ハッチ

九州大学においても、平成 20 年度 国立大学法人施設整備費補助金（大型特別機械整備費）により「高輝度放射光利用実験装置」として九州大学ビームライ

ン建設が予算承認され、学内のスタートアップ経費の援助を得て、SAGA-LS 内に九州大学ビームラインを立ち上げることになった(九州大学 BL-06:KU-BL-06)。KU-BL-06 は物質のナノ構造解析装置としての X 線吸収微細構造測定システム (XAFS)、メソ構造解析装置としての小角散乱測定システム (SAXS) を保有している。XAFS ではイオンチェンバを用いた透過法による XAFS 測定に加え、シリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた蛍光法測定、転換電子収量法による測定が可能である。さらに、ヘリウム、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや、反応性のガスの流通が可能であり、硫化水素などの有害物質を含むガスは後段の除害装置により処理を施し、有害物質を除去することが可能である。

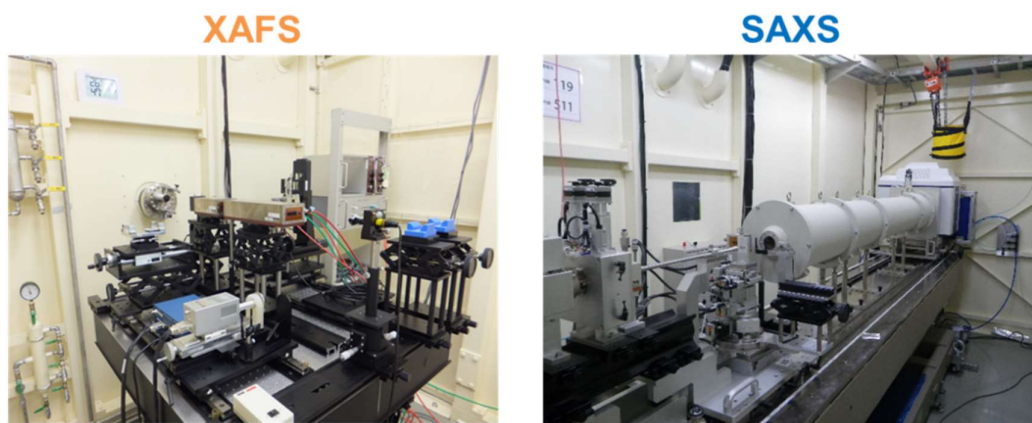


図 3.4.3 KU-BL-06 が保有する実験設備 (XAFS、SAXS ライン) と仕様
XAFS

検出方式: 透過法、転換電子収量法、蛍光法

掃引方式: Step または Quick

その他: 軽元素チェンバー (転換電子収量法、蛍光法)
ガス供給・除害設備 in situ 高温セル

SAXS

検出器: Imaging Plate (Rigaku R-AXIS IV++)

X-ray CMOS Flat Panel Sensor (Hamamatsu Photonics)

カメラ長: 500-2500 mm

KU-BL-06 では、表 3.4.1 に示す仕様を有する。蓄積リングから放射されるシンクロトロン光 (X 線) を第一結晶、第二結晶および Si (111) 平板結晶により分光し、2.1~23 keV の X 線を測定に用いることができる。特に、テンドー X 線領域の測定が可能であり、第四周期の遷移金属元素 (Ti, V~Cu, Zn) 塩素、硫黄などの系元素の分析を得意とする。

表 3.4.1 KU-BL-06 の特性

特性	
光源	偏向電磁石 臨界エネルギー 1.9keV 水平取り込み角度 5mrad
分光器	二結晶分光器 第一, 第二結晶 Si(111) 平板結晶
エネルギー範囲	2.1 ~ 23 keV
光子数	2×10 ¹⁰ photons/second (第一ミラー) @300 mA, 6.5 keV
集光ミラー	第一ミラー Pt コート 第二ミラー Rh コート

3.2.6.2 放射光による塩素の分析

油化前後の廃プラスチック（及びモデル化合物）について、Cl（塩素）の XANES スペクトルを取得し、塩素の化学状態について明らかにした。塩素は K 吸収端（2822 eV）、L 吸収端（L₁: 270, L₂: 202, L₃: 200 eV）、M 吸収端（M₁: 18, M₂: 10, M₃: 10 eV）にて、各エネルギーに相当する X 線を吸収することが可能である。KU-BL-06 の測定範囲と特性を考慮し、Cl の K 吸収端スペクトルを測定し、その化学形態について解析することとした。

3.2.6.3 実験方法の検討

実験セットアップ

実験ハッチ内にて設置した光学系及び試料セルを図 3.3.4 に示す。貫通孔を有する試料セルに試料を装填し、ガス漏れがないようにカプトンフィルムで覆った。上流側からのビーム分光した後、シンクロトロン X 線をイオンチェンバで計測する。X 線は下流側に装填したアクリル製の試料セルを透過し、試料に照射される。この際、試料セルにはヘリウムガスで流通させ、空気による X 線吸収を極力防ぐ方法とした。試料から発生する蛍光 X 線は、入射 X 線ビームと 90° の角度で設置した単素子シリコンドリフト検出器（SDD）により検出した。

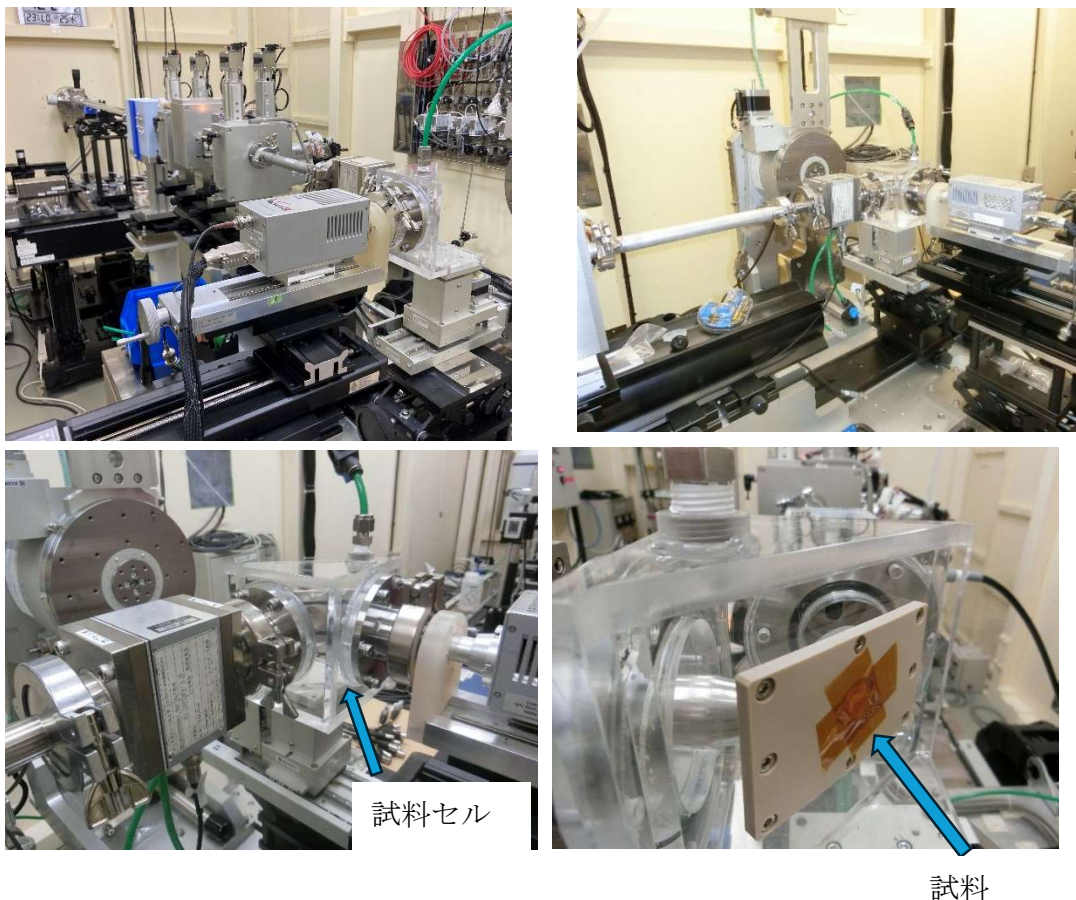


図 3.4.4 装置のセットアップ

(左上) セットアップ構成 (背面図)

(左下) イオンチェンバ、試料セル、検出器の配置 (右下) 試料装填方法

試料セルへの試料設置方法

C1 K-吸収端のX線吸収スペクトルの測定領域は、X線波長として2760～2930 eVであるため、酸素が存在するとX線の減衰が著しくなり、正確な測定が出来なくなる。そのため、図3.3.4に示すような試料セルを用いた。当該試料セルはアクリル製のプラスチックで製造されており、ヘリウムガスを流通させることが可能であるため、空気をパージすることが可能になる。同試料セルには貫通孔があり、薄膜状のカプトンフィルムを貼付している。このフィルムの後段に試料を接触、設置させることで、X線を試料に照射することが可能になる。

試料は固体、液体いずれも測定可能である。固体試料は粉体もしくはペレット状として、試料セルの上記フィルムに貼り付ける。一方、液体試料については、図のように、ポリエチレン袋に封入し、同様にフィルム部に接触させ、さ

らにカプトンフィルムを貼付した。この際、空気がX線光路上に混入しないように配慮した。

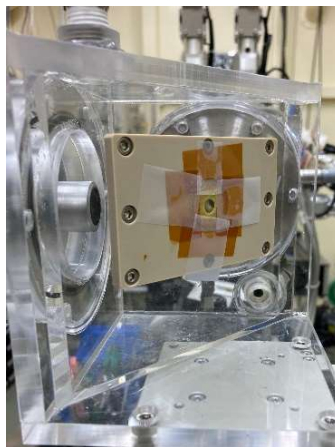


図 3.4.5 測定試料のセルへの貼付方法

試料調製

1) 固体

標準試料として、無機系塩素化合物 (NaCl、KCl) 及び有機系塩素化合物であるポリ塩化ビニル (PVC) , サランラップ (PVDC フィルム) を用いた。これらを、そのままもしくは窒化ホウ素 (BN 和光純薬製) に混合した後に錠剤成型で加圧成型した。

固体状の油化残渣試料については、接着性を有するカプトンフィルム上に散布した後、試料セルのフィルム部に貼付した。

2) 液体

標準試料として、無機系塩素化合物 (NaCl、KCl) を純水に溶解させたもの、及び有機系塩素化合物である 1-クロロオクタンを用いた。

油化試料はポリエチレン袋に所定量を導入し、封入した (図 3.4.5)。

測定条件

蛍光法による Cl K 吸収端 XANES スペクトルでは、単素子 SDD の設定が重要である。試料からの蛍光 X 線は 2622 eV (K-L₃; 強度 0.6372)、2620 eV (K-L₂; 強度 0.3199)、2552 eV (K-L₁; 強度 0.0002) であり、検出器での X 線測定範囲は 2.5~2.7 keV とした。一方、試料に入射する X 線は 2810~2850 eV で掃引した。試料の測定温度は室温とした。

測定モードは Q-XAFS モードとし、測定条件は表 3.1.2 の設定とした。塩素のスペクトルの吸収端は 2822 eV であるため、測定範囲 (2760~2930 eV

(45.75314~42.43689°)) を3つのブロックに分け、吸収端近傍の領域はデータポイントの間隔を小さくして測定した。

表 3.1.2

ブロック	初期角度	最終角度	ステップ/角度	測定時間/s	ポイント数
1	45.75314	45.12413	-0.148760	1.00	4
2	45.12413	43.33505	-0.005000	1.00	358
3	43.33505	42.43689	-0.034440	1.00	26

3.2.6.4 データ解析

データ処理は Athena9.26 により行った。得られたデータについて、Main Window の「Plugin registry」において、「PFBL12C: Photon Factory, Spring8, SAGA, Aichi XAS Beamlines」を選択すれば、「File」→「Import data」から読み込むことができる。その際、Data type を「xanes」とする。また、Natural log のチェックボックスではチェックを外しておく。

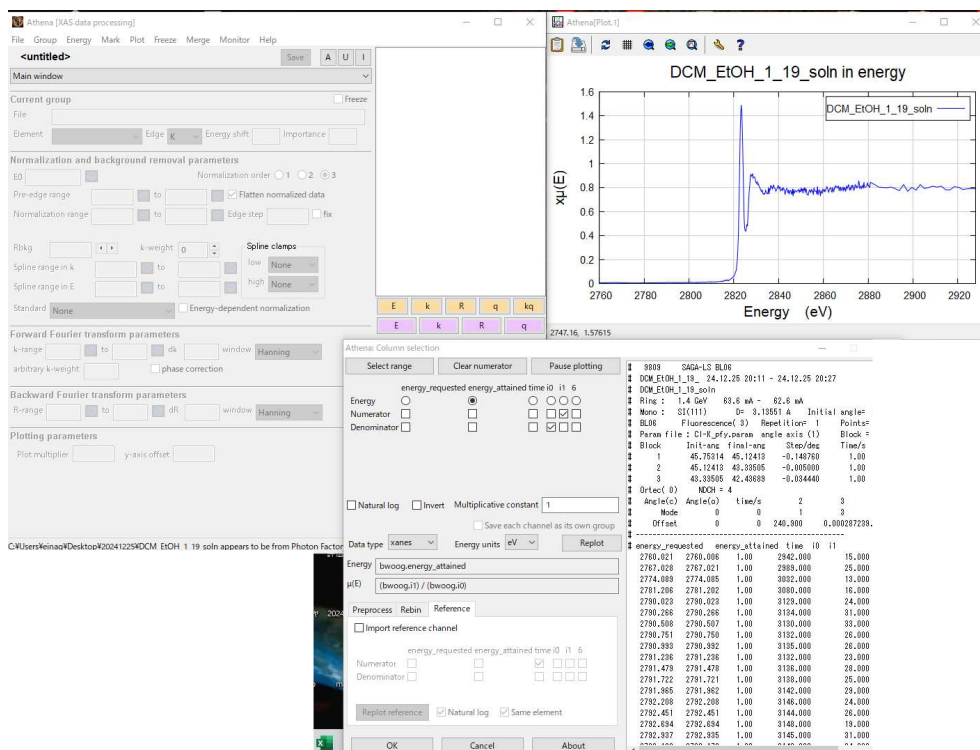


図 3.4.6 Athena によるデータ読み込み

吸収端の位置 (E_0) を 2822.00 eV とし、Pre-edge 領域 (-62.828~-30.000 eV ; 吸収端基準) において直線状にベースラインを掃引した。また、吸収端よ

りも高エネルギー側では 15.000～105.111 eV の範囲で直線を掃引し、2840 eV よりも高エネルギー側でのスペクトルの高さが 1 となるように規格化した。このようなデータ処理を施したスペクトルを規格化された (Normalized) スペクトルと定義する。未処理のスペクトルにおけるピーク高さは試料中の濃度に依存するが、規格化されたスペクトルでは、ピークの高さは濃度に依存しないため、化学形態の情報のみが反映される。

データ取得の際には、光路におけるコンタミネーションを防ぐ必要がある。特に、試料や試料セルのカプトンフィルム部を素手で触ると皮膚からの塩分由来の塩素が検出される可能性がある。従って、試料を取り扱う際には、グローブを装着するとともに、カプトンフィルム部をエタノールで拭いた。ただし、油化試料など、塩素を含む液体試料が直接接触するとエタノール清掃でもカプトンフィルム部から塩素成分を完全に除去できず、フィルム自体を交換した。いずれの試料についても、このようなフィルム部のコンタミを避けた状態でスペクトルを測定した。

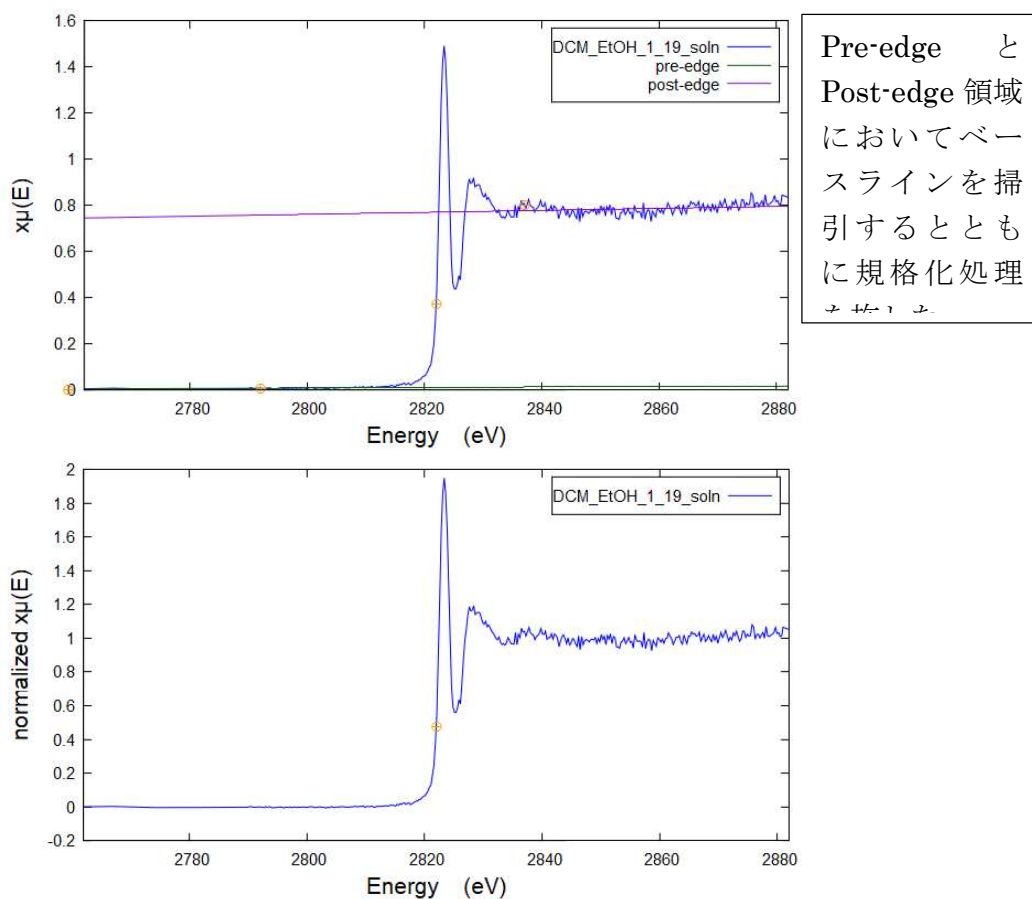


図 3.4.7 生データスペクトル（上）と規格化されたスペクトル（下）

3.2.6.5 結果と考察

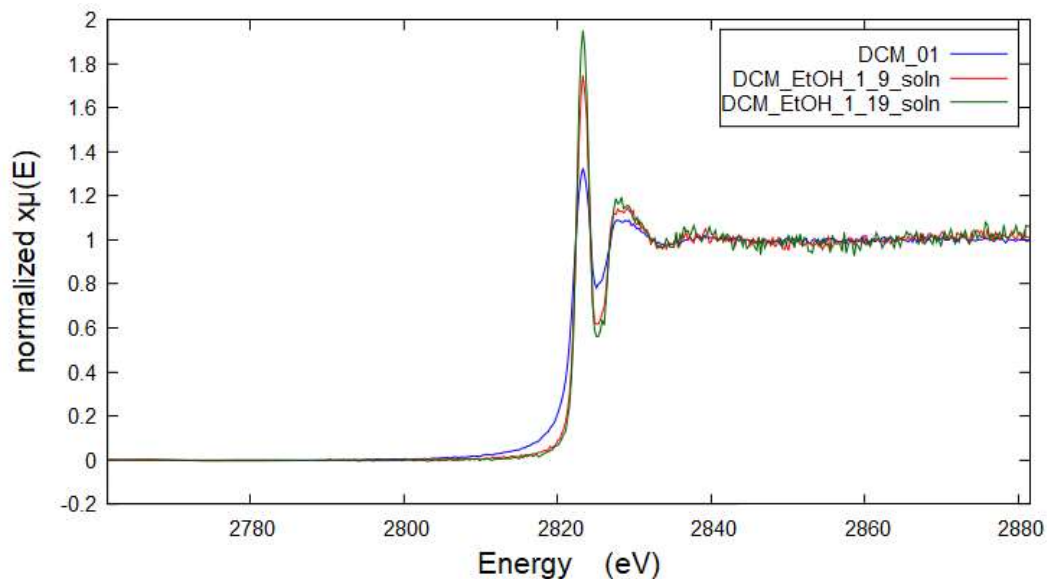


図 3.4.8 ジクロロメタンの C1 K 吸収端 XANES スペクトル

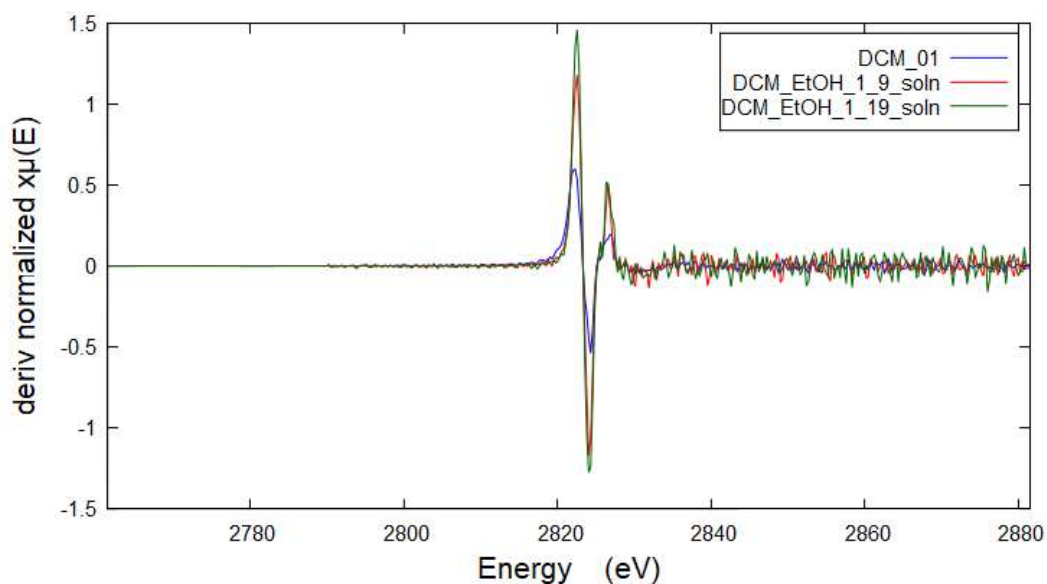


図 3.4.9 ジクロロメタンの C1 K 吸収端 XANES のデータ（一次微分スペクトル）

標準試料（含塩素有機化合物：低分子化合物）

図 3.4.8 にジクロロメタンの C1 K 吸収端 XANES のデータを示す。吸収端は 2822 eV であり、2823 eV に鋭いピークが観測された。さらに高エネルギー側（2828 eV）にブロードなピークが見られた。ジクロロメタンをエタノールと

混合した試料については、これらのピークの強度が増大している。ジクロロメタンの濃度を低下させるにつれて、これらのピーク強度が増加していることから、これらのピークは、X線を吸収したジクロロメタン分子からの蛍光が隣接するジクロロメタン分子により吸収される、いわゆる「自己吸収」により強度が低下しやすいと考えられる。従って、純粋なジクロロメタンではピークがつぶれることがわかった。

なお、一次微分スペクトル（図 3.4.9）では、ピークが先鋭化されるため、ピークシフトについて明確に議論することができる。ジクロロメタンをエタノールと混合した試料では若干のピーク強度の違いがあるものの、ピークシフトが見られないことを確認した。

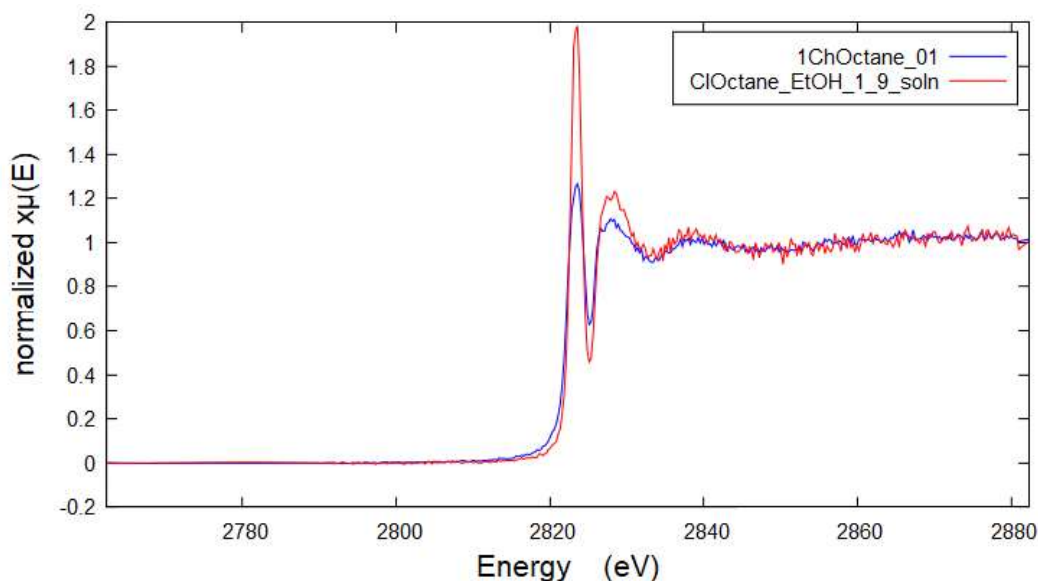


図 3.4.10 1-クロロオクタンのC1 K吸収端 XANES スペクトル

1-クロロオクタンのC1 K吸収端 XANES スペクトル（図 3.4.10）では、ジクロロメタンと同様に、純物質よりもエタノール混合試料とすることにより、蛍光 X 線の自己吸収を抑制し、明瞭なスペクトルを得ることができた。

以上の結果を踏まえ、ジクロロメタン、1-クロロオクトン、2-クロロメチルプロパン（2C1MP）のエタノール混合試料のスペクトルを比較検討した（図 3.4.11）。いずれの試料も同様の形状を示しており、炭化水素に直接塩素が結合した有機分子では、スペクトルに違いが現れない、すなわち、塩素含有化合物のC1 K吸収端スペクトルはその分子構造にほとんど依存しないことがわかった。

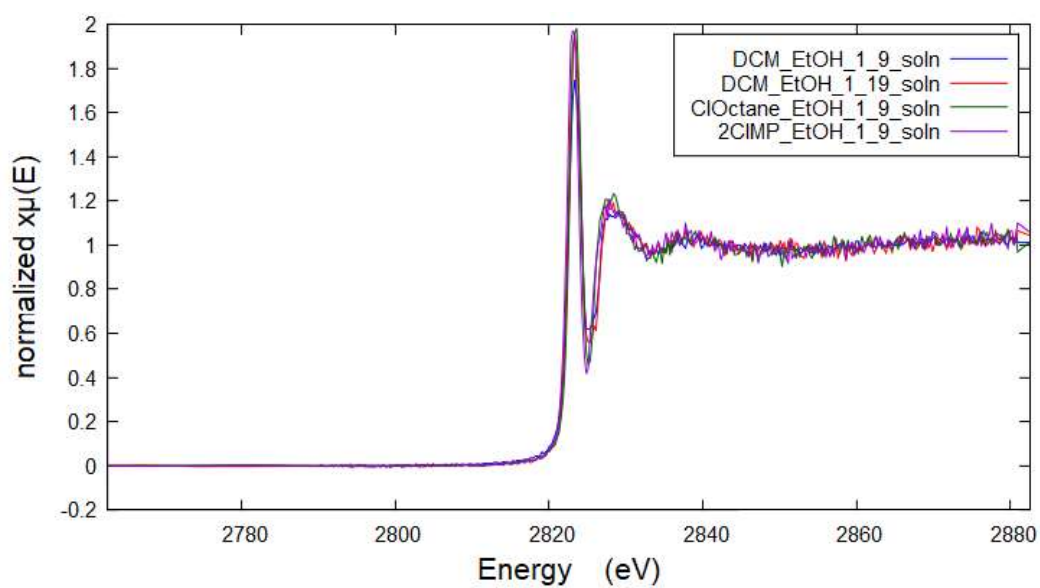


図 3.4.11 ジクロロメタン、1-クロロオクタン、2ClMP のエタノール混合試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル

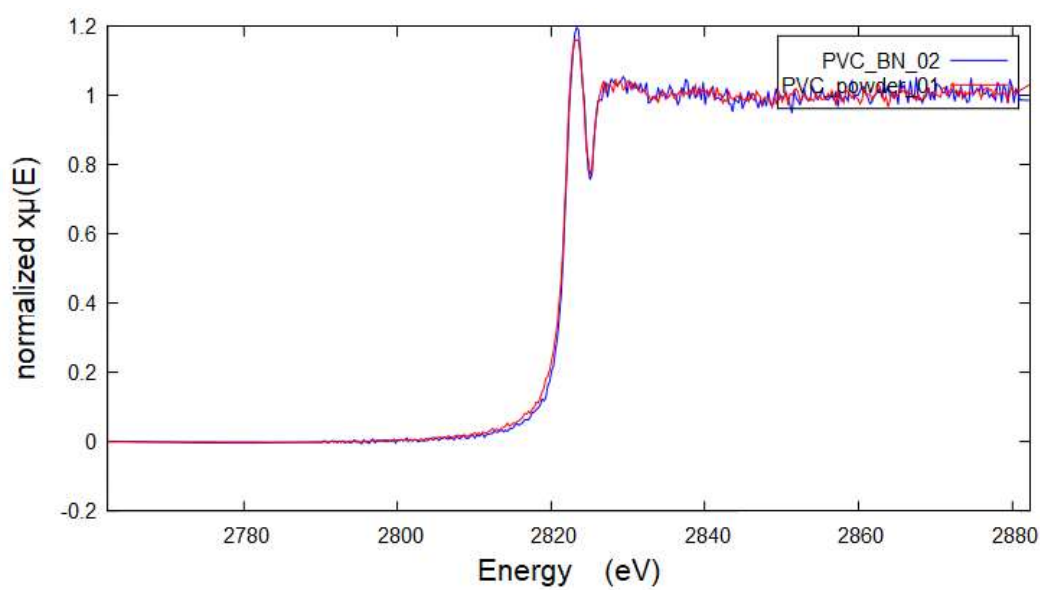


図 3.4.12 ポリ塩化ビニルの C1 K 吸収端 XANES スペクトル

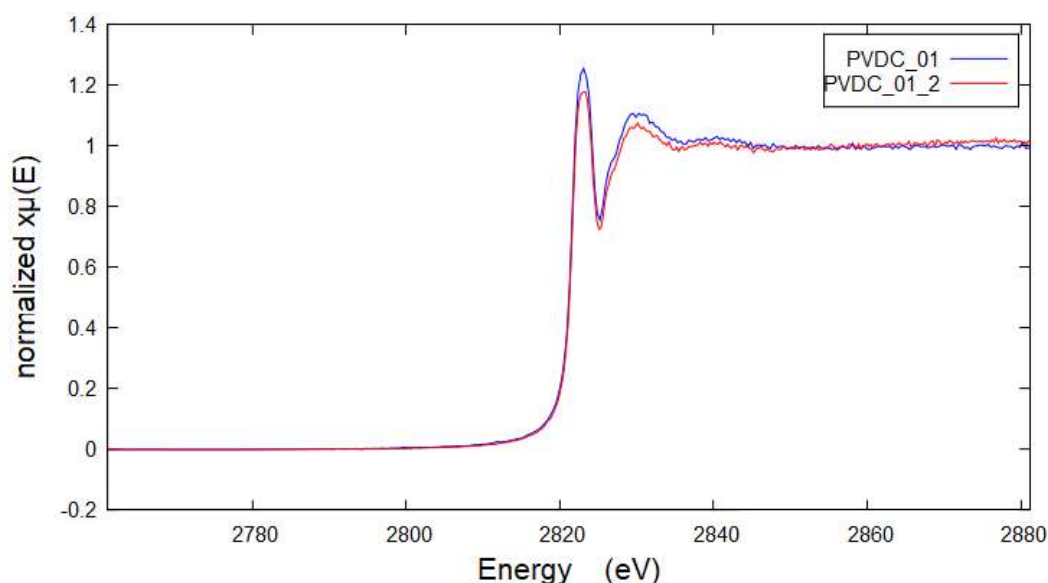


図 3.4.13 ポリ塩化ビニリデンフィルムの C1 K 吸収端 XANES スペクトル

標準試料（含塩素有機化合物：高分子化合物）

図 3.4.12 にポリ塩化ビニル (PVC) の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを示す。PVC の純粋な粉末試料及び BN との混合試料 (PVC/BN 混合重量比率 1/4) では、ほとんど同様のスペクトルを示しており、スペクトルの濃度依存性は見られなかった。低分子試料と同様に、吸収端付近 (2823 eV) にピークが観察されているが、ピーク強度は低分子試料に比べて低いことがわかった。

ポリ塩化ビニリデンフィルム (PVDC；旭化成製サランラップ) のスペクトル (図 3.4.13) においても 2823 eV、2830 eV に鋭いピークとブロードなピークが観察された。特に、ジクロロメタン純物質 (液体) と類似した形状のスペクトルとなっており、2823 eV のピークは自己吸収によりピーク強度が低下したものと考えられる。一方、低分子と高分子の差異があっても、局所的な分子構造が類似していれば、類似性の高いスペクトルが得られると考えられる。

標準試料（含塩素無機化合物）固体試料

1) 塩化ナトリウム (NaCl)

図 3.4.14 に NaCl の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを示す。2827 eV に比較的に緩やかな高強度のピークが観察されるとともに、2838 eV にピークが見られている。NaCl は岩塩型構造を有し、6, 6 配位型の構造を示す。ナトリウムイオン (Na^+) と塩化物イオン (Cl^-) のイオン結合性で主に化合物を形成している

が、共有結合性も有している。この構造において、Cl K 吸収端のスペクトルは隣接する Na イオンの影響を受けているものと考えられる。

NaCl についても、100%純物質及び BN に混合した試料（重量比 1/2）のスペクトルの差異について検討した結果、2827 eV のピーク強度が低下した。ただし、ジクロロメタンのスペクトルに比べて濃度依存性が小さく、自己吸収の影響が大きいことがわかった。

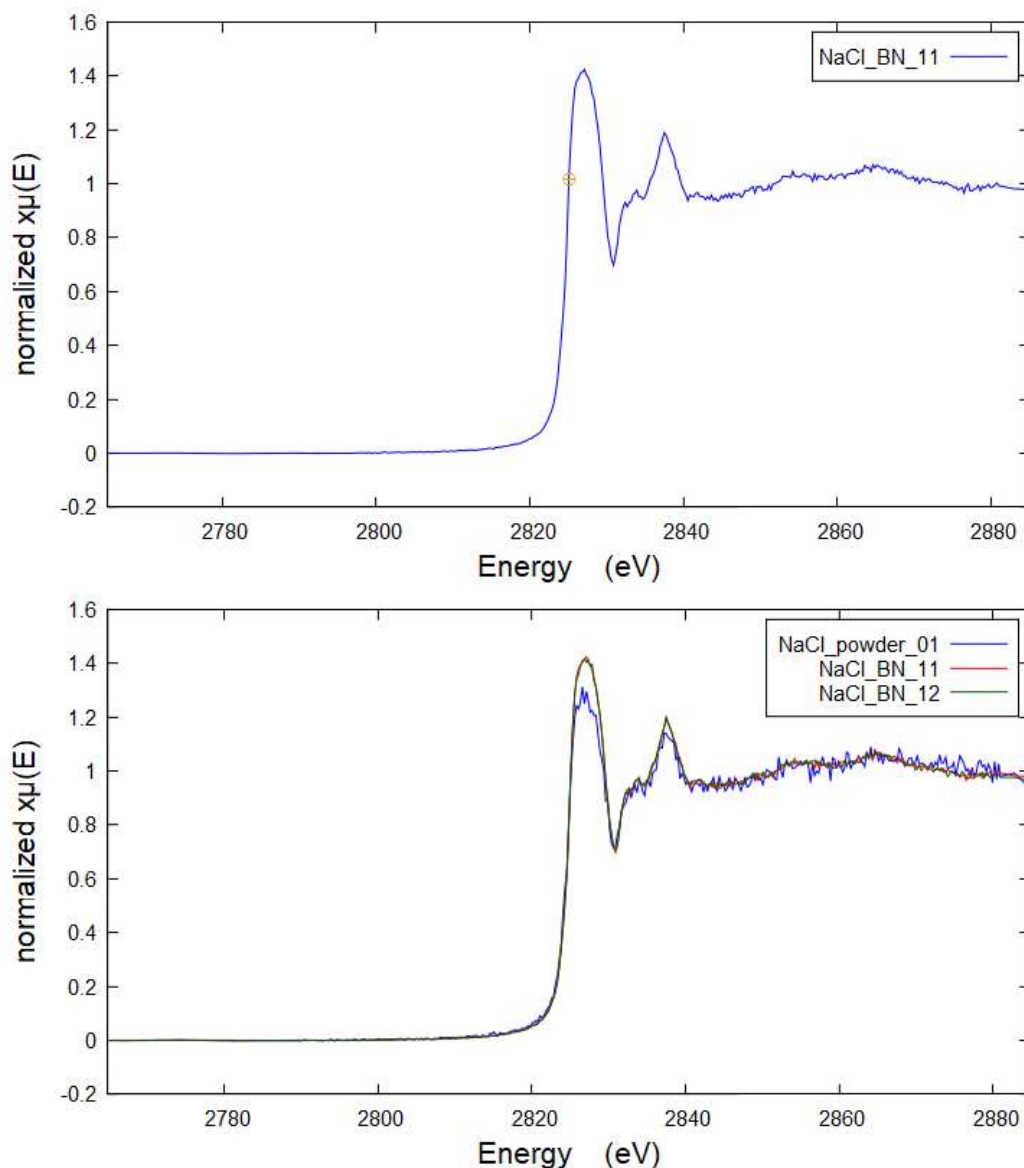


図 3.4.14 NaCl の Cl K 吸収端 XANES スペクトル

2) 塩化カリウム (KCl)

図 3.4.15 に KCl (BN との混合試料) の Cl K 吸収端 XANES スペクトルを示す。KCl も NaCl と同様に 6, 6 配位型の岩塩型構造を有する。2825 eV、2829 eV、2845 eV にピークが見られるが、そのスペクトルの微細構造は NaCl と大きく異なることがわかった。KCl もカリウムイオンと塩化物イオンのイオン結合性が強いが、NaCl よりも共有結合性が強いために、隣接する K の影響をより強く受けるものと考えられる。

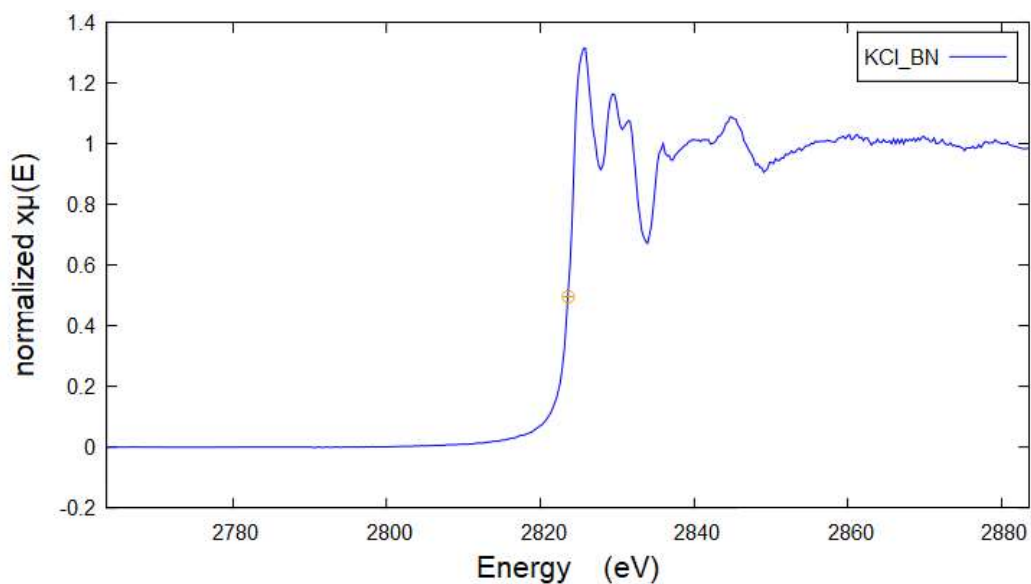
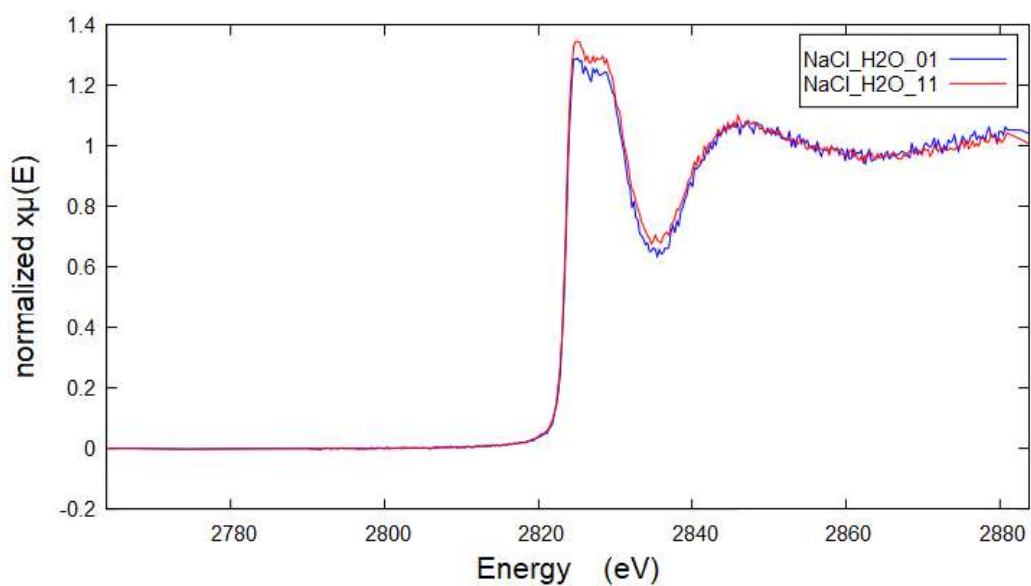


図 3.4.15 KCl の Cl K 吸収端 XANES スペクトル



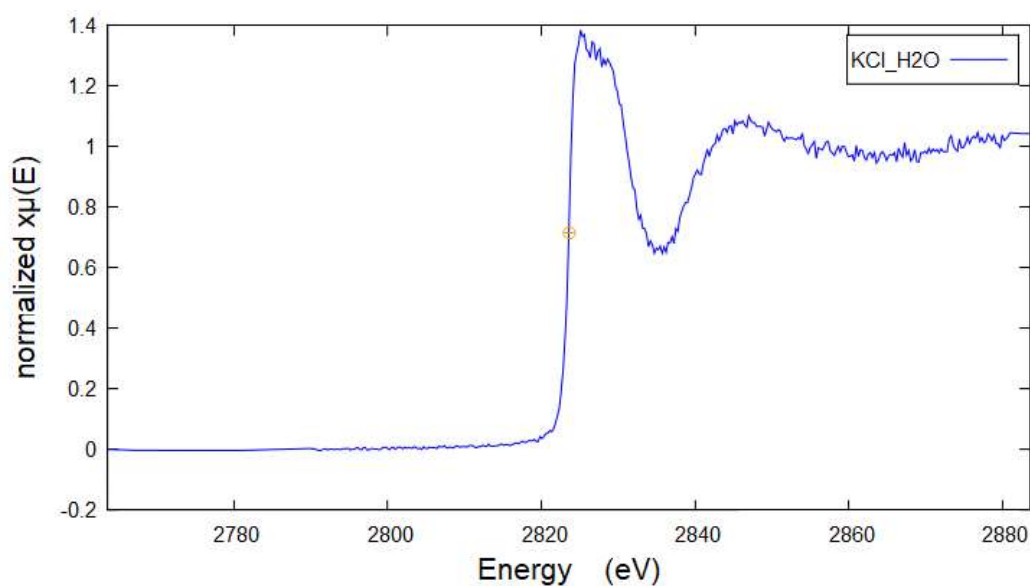


図 3.4.16 水溶液中の NaCl、KCl の Cl K 吸収端 XANES スペクトル

標準試料（含塩素無機化合物）水溶液中試料

NaCl を純水に溶解させた試料（混合比率：0.10 g/1.0 mL）の Cl K 吸収端 XANES スペクトル（図 3.4.16）では固体状のスペクトルとは大きく異なった。2828 eV の吸収はブロード化し、2838 eV のピークが消失した。同試料では塩素は完全に解離し、Cl⁻が水和した状態となっているため、カウンターカチオンの影響を受けにくい。実際に、KCl を純水に溶解させた試料（混合比率：0.10 g/1.0 mL）においても同様のスペクトルが観測された。

以上の結果より、液体中の塩素成分は比較的容易に区別することができる。図 3.4.17 に示すように、例えば有機系塩素（ジクロロメタン、1-クロロオクタンなど、炭化水素と直接に共有結合する塩素）と無機系塩素（塩化物イオン）は、その形状から明確に識別することができる。従って、油化試料中に溶解した含塩素系有機分子と塩化物イオンはピークプロファイルが全く異なっており、簡単に判別することが可能となる。

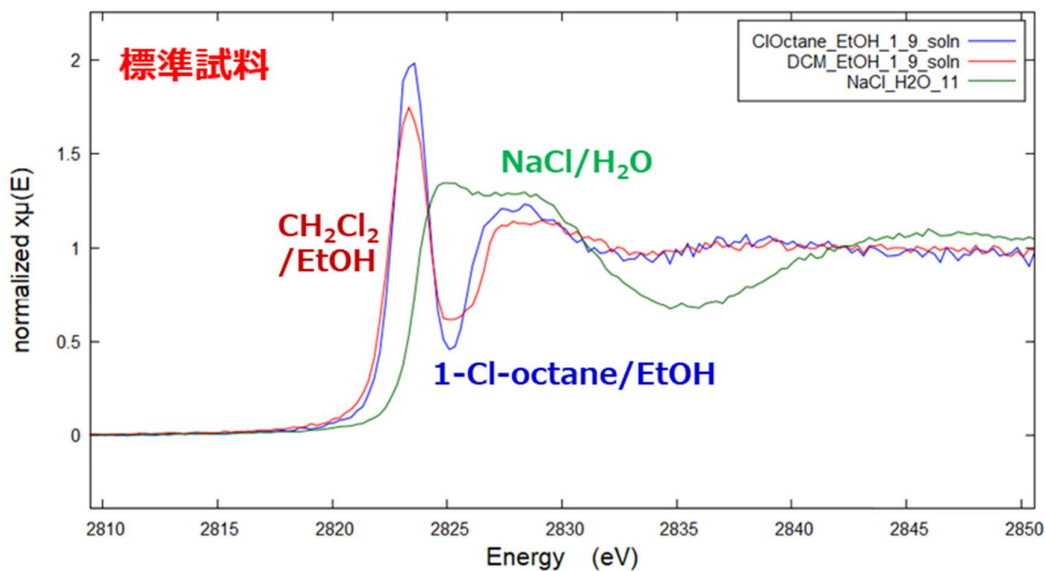


図 3.4.17 各種試料の Cl K 吸収端 XANES スペクトル

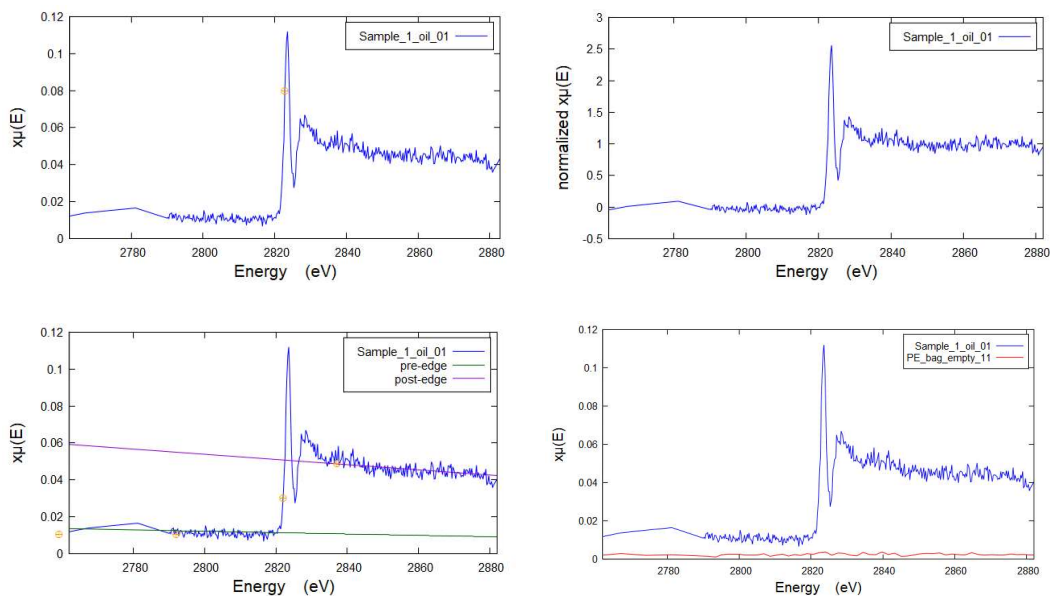


図 3.4.18 熱分解・油化後試料（PVC 混入試料由来）の Cl K 吸収端 XANES スペクトルのデータ処理過程

試料（油化試料）

以上の結果と考察を踏まえ、廃プラスチックの熱分解・生成油の分析と解析を行った。標準試料と同様に、得られた生データについて、吸収端前後でのベースライン掃引と規格化を行った（図 3.4.18）。なお、標準試料に比べて、油

化試料中の塩素成分の濃度が低いため、コンタミネーションの影響をより受けやすくなる。このため、試料以外からの塩素の蛍光 X 線が発生しないように、特に注意を払った。なお、試料を封入するために用いたポリエチレン袋のみで測定を行い、塩素が含まれていないことを確認した。

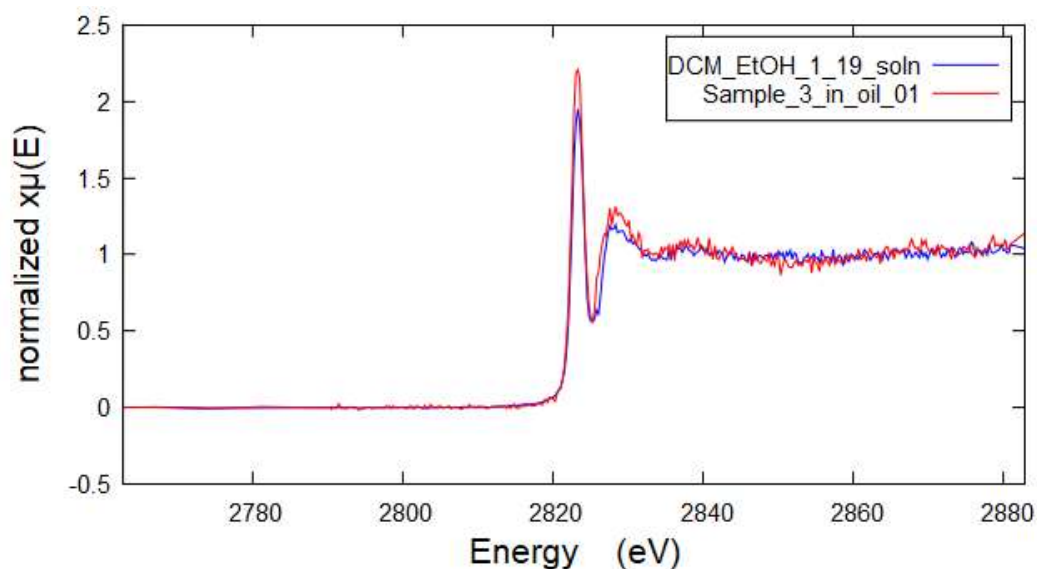


図 3.4.19 熱分解・油化後試料（PVC 混入試料由来）とジクロロメタン（エタノール混合試料）の C1 K 吸収端 XANES スペクトル

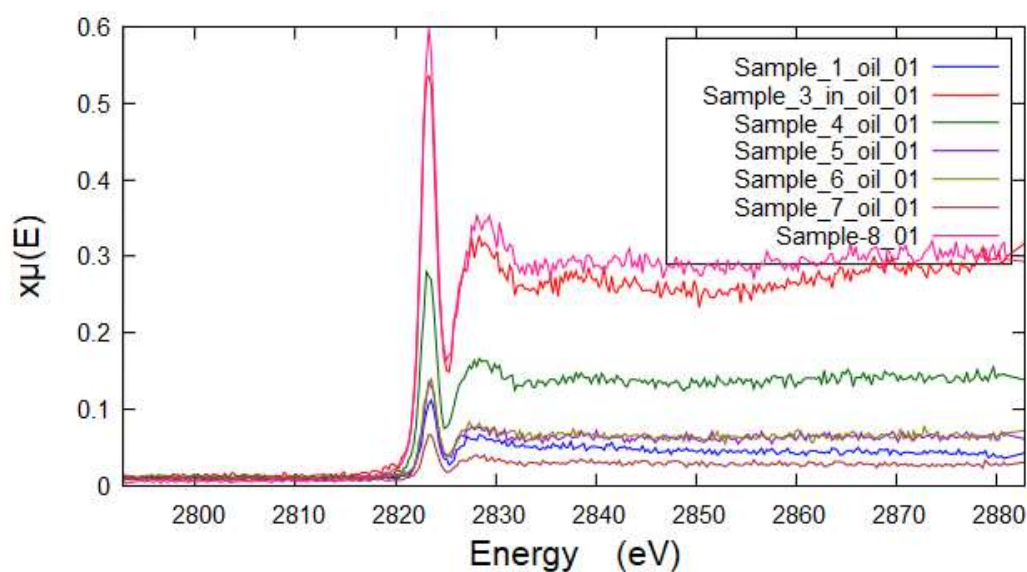


図 3.4.20 各種廃プラスチックからの熱分解・油化後試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル（規格化前のスペクトル）

PVC 混入試料由来の熱分解・油化後試料とジクロロメタン-エタノール混合溶液の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを図 3.4.19 に示す。吸収端 (E_0) は 2822 eV であり、先鋭かつ明瞭なピークが 2823 eV に見られ、次いで、ブロードなピークが 2828 eV 付近に観測されている。後者のピークの位置に差異があるが、有機系化合物にて塩素-炭素の直接結合を有する分子の特徴が見られている。

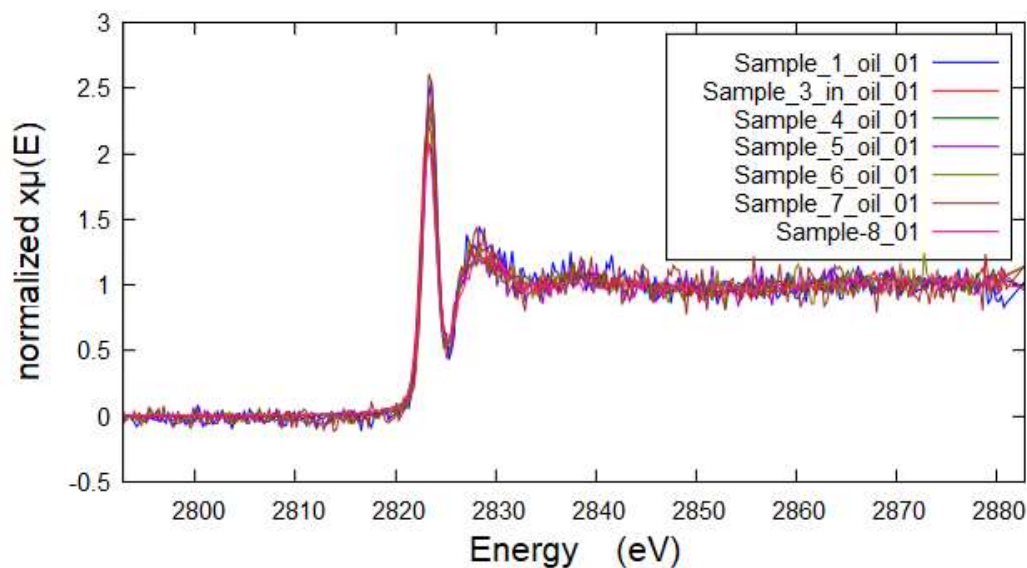


図 3.4.21 各種廃プラスチックからの熱分解・油化後試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル (規格化後のスペクトル)

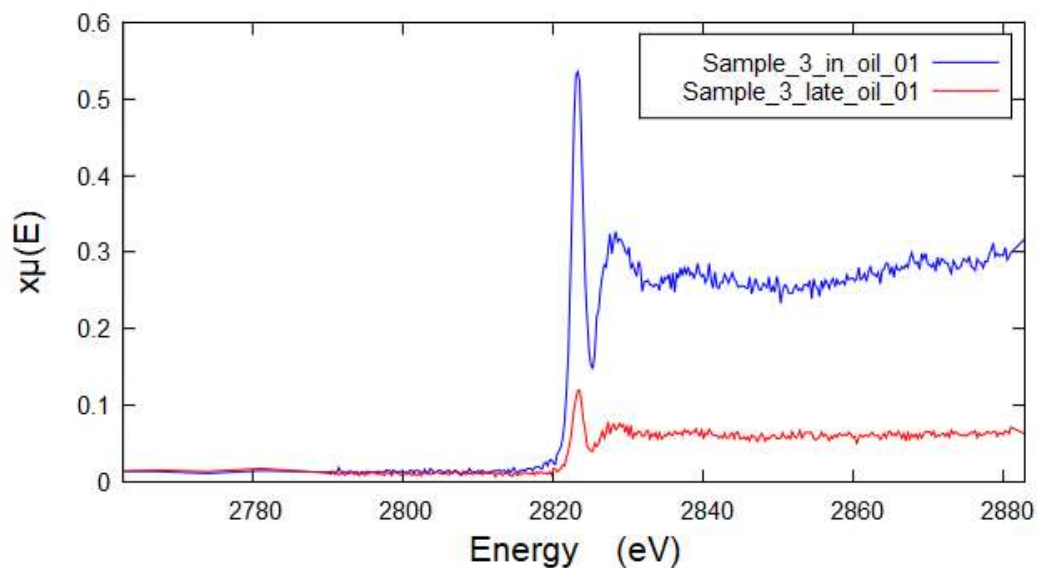


図 3.4.22 PVC 混入廃プラスチックからの熱分解・油化後試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル（初期留分、後期留分の比較；規格化前試料）

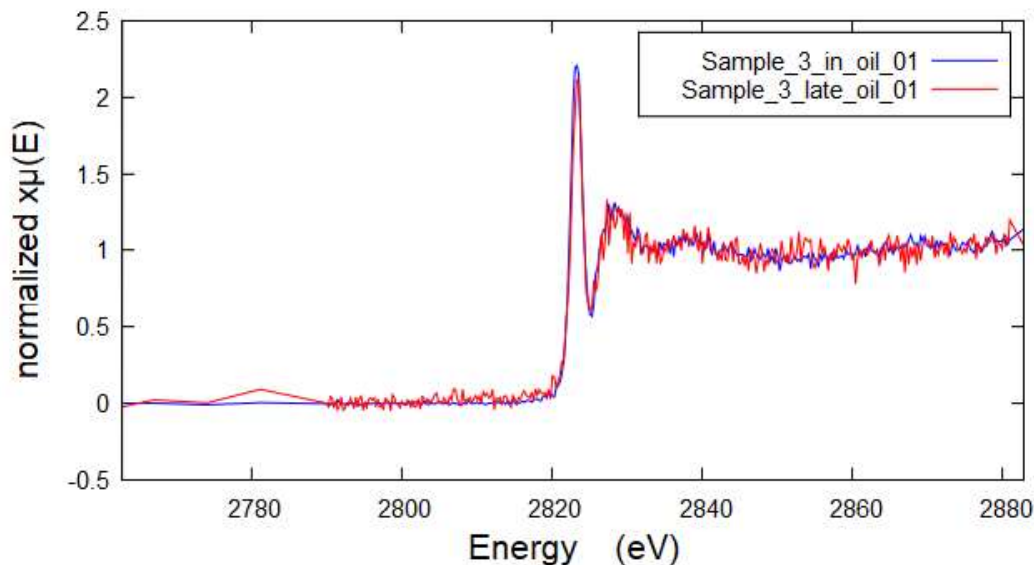


図 3.4.23 PVC 混入廃プラスチックからの熱分解・油化後試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル（初期留分、後期留分の比較；規格化後試料）

図 3.4.20, 3.4.21 に各種廃プラスチックからの熱分解・油化後試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを示す。規格化前のスペクトルでは、エッジジャンプが異なっており、生成油中の塩素成分の濃度が反映されている。しかし、蛍光 X 線法で求められた塩素濃度と強度の相関性が必ずしも一致していない。これは、ポリエチレン袋中の試料からの蛍光 X 線の強度は、試料の形状や SDD 検出器のヘッドと試料の間の距離などに影響を受けるため、このスペクトル強度の序列から塩素濃度を定量するのは困難である。塩素の定量方法については蛍光 X 線の強度を直接測定する方法が有効であると考えられ、この件について後で述べる。

一方、規格化後の C1 K 吸収端 XANES スペクトルでは、いずれもほぼ同型のスペクトルが見られている。従って、いずれの廃プラスチック試料検体から熱分解して得られた生成油中に含まれる塩素成分は、有機塩素系成分と考えられ、イオンクロマトグラフィーにより分析した結果から導かれた結論と一致する。

PVC 混入廃プラスチックを熱分解した際、初期留分よりも後期留分に含まれる塩素の量が著しく減少することを上記にて述べた。これらの試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを図 3.3.22（規格化後のスペクトル）、図 3.3.23（規格

化後のスペクトル) に示す。前者ではエッジジャンプ、ピーク強度が初期留分において高く、後期留分において低くなっており、塩素濃度が反映されている。一方、後者では、ほぼ相似のスペクトルが得られており、熱分解過程では有機塩素系が生成することがわかった。

また、上記で述べた通り、ナイロン系包装プラスチックを含む廃プラスチック検体では塩素濃度が増加している。この理由について考察するため、市販の食品で使用されているフィルム（ポリアミド系）の C1 K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。図 3.3.24 に示すように、有機系塩素に帰属されるスペクトルが観察された。同フィルムにはポリアミド系フィルムである旨の記載があったが、塩素系樹脂の使用の記載はない。このように、市販の非塩素系フィルムにも塩素成分が混入されていると考えられる。ただし、スペクトル強度より、塩素成分の濃度は高くなく、上述した、ナイロン系樹脂の混在による油化後試料中の塩素濃度の増大を説明するためには、更なる多種のフィルムの分析が必要となる。

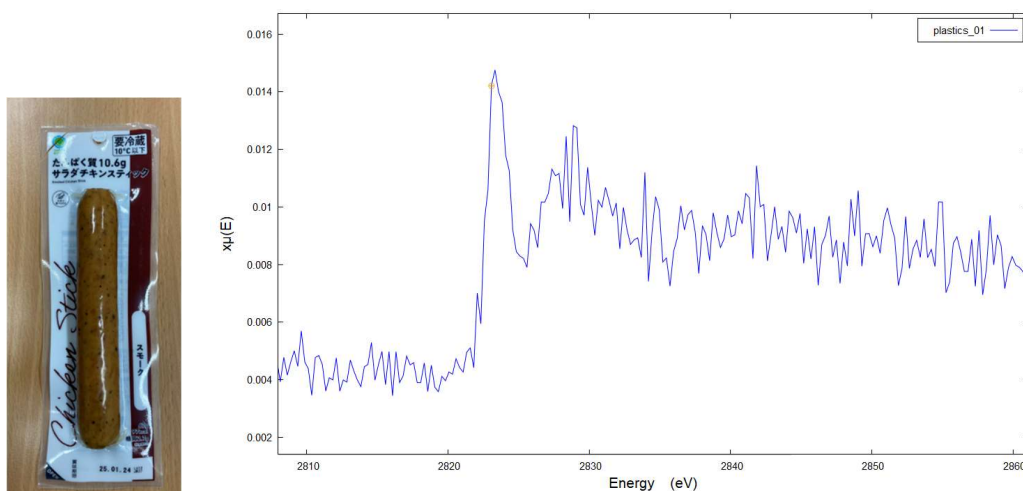


図 3.3.24 市販の食品で用いられているナイロン（ポリアミド系）フィルムの C1 K 吸収端 XANES スペクトル

試料検体中に NaCl を添加した場合においても生成油中の塩素成分の濃度は増加しなかった。これらの試料においても有機塩素系成分のみが観察されており、塩化物イオンは熱分解過程に全く影響しないものと考えられる。従って、廃プラスチック中にしょう油などの調味料などが残存しても、塩素成分に関しては、熱分解を経由するケミカルリサイクルに悪影響を及ぼさないと考えられる。

定量分析

上に述べた通り、シンクロトロン光を利用した C1 K 吸収端 XANES 分析は塩素系化合物の化学形態を明らかにすることが容易である。一方、同時に定量分析が行えれば、生成油の分析工程が非常に簡素化される。蛍光検出器 (SDD) を用いた測定では、原理上、蛍光 X 線強度を直接測定することで定量分析が可能となる。ただし、この場合、留意する点が以下の通りに挙げられる。

- ・ 試料の量、形態を統一し、検体ごとの差をなくすこと。

固体の試料においては、形状や厚みを統一したディスク成型体などに加工すれば個体差をなくすことが可能である。一方、ポリエチレン袋を用いた場合には、袋の形状を統一することが困難となるため、形状が変化しない容器などを用いる必要がある。

- ・ 試料と SDD との距離を統一すること。

本研究で用いた試料セルは SDD の X 線検出素子の位置を変えられることができる。このため、蛍光 X 線強度が小さい場合には、素子を試料にできるだけ近づけて測定できる利点がある。一方、定量分析の際には素子の位置を変えずに固定することが必要となる。

- ・ 入射 X 線の強度を一定にすること。

SAGA-LS では、蓄積リングに加速電子を蓄積させた後、ユーザー測定が始まるが、測定中には蓄積リングへの電子の投入は行われず。従って、蓄積リングから放射される X 線の強度は時間とともに低下する。この際には、同一の試料を測定しても蛍光 X 線の強度が低下し、定量分析データに影響を与える。このため、X 線強度の低下に関して補正する方法を考案する方法が求められる。

以上の留意点を加味し、今後、定量分析と XAFS 分析の同時測定方法を確立させる予定である。

測定にかかるコスト試算

シンクロトロン光を用いる分析は高額の利用料がかかる場合が多い。例えば、Spring 8 では、産業用利用として、720,000 円/8 時間の利用料を支払う必要がある。一方、SAGA-LS では、1 日の利用料が 244,200 円/日となっており、比較的安価に抑えられている。本研究では、試料 1 検体の測定にかかる時間が 20 分であり、1 日のマシンタイム 10 時間のうち、セットアップに 2 時間、測定に 8 時間要するとして、24 検体の測定が可能であり、1 検体の測定に 1 万円を要する。ただし、測定条件を最適化することにより 1 検体を 10 分程度で測定できると考えられ、1 検体の測定に要するコストが数千円程度に下げられると予想される。

3.3 残渣の分析

廃プラスチックの熱分解過程では、固形物の残渣がリアクタ内に生成する。これらの廃棄もしくは資源利用の観点から、化学的分析が必須である。本事業では、残渣について、Raman 分光法、蛍光 X 線分析法、シンクロトロン XAFS により分析を行った。

Raman 分光分析

図 3.5.1～図 3.5.8 に残渣の Raman スペクトルを示す。炭化物に特徴的な D バンドと G バンドが見られた。

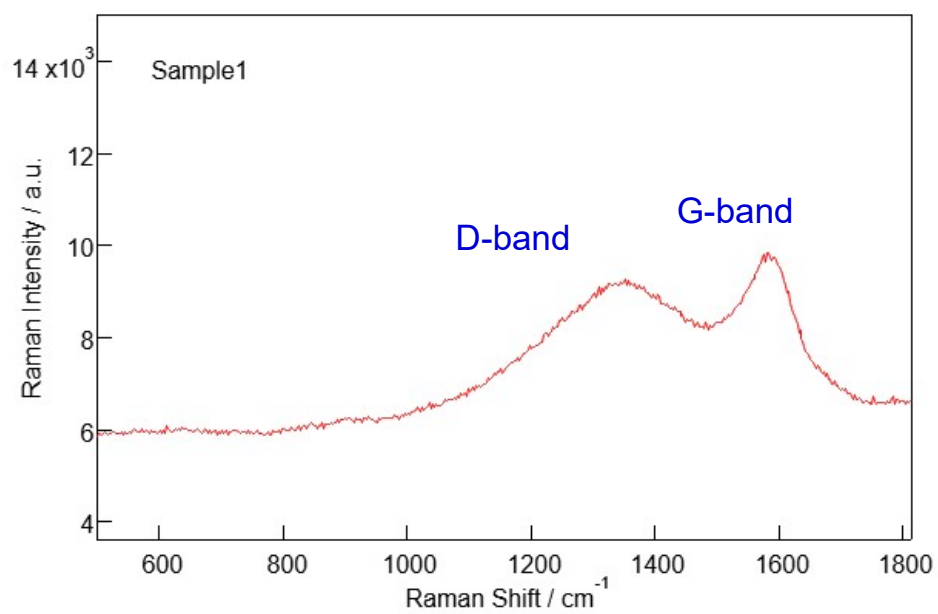


図 3. 5. 1 残渣試料の Raman スペクトル
(試料①残渣)

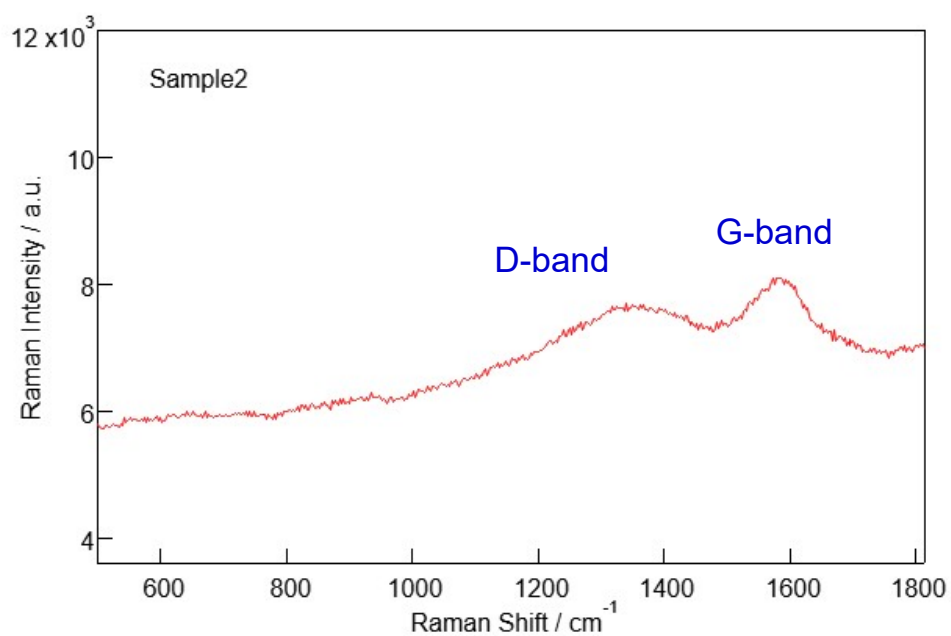


図 3. 5. 2 残渣試料の Raman スペクトル
(試料②残渣)

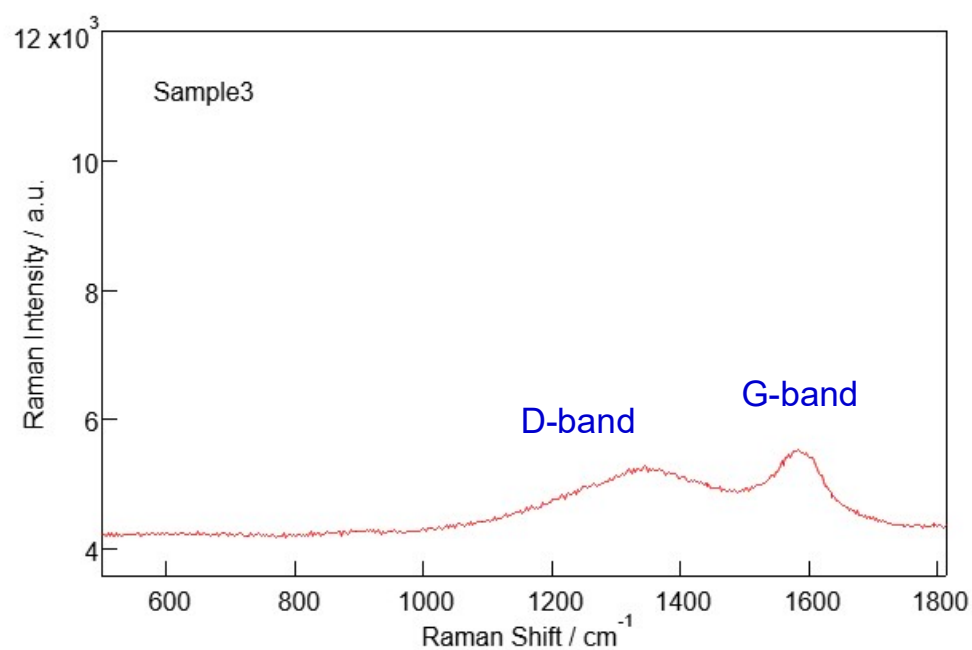


図 3.5.3 残渣試料の Raman スペクトル
(試料③残渣)

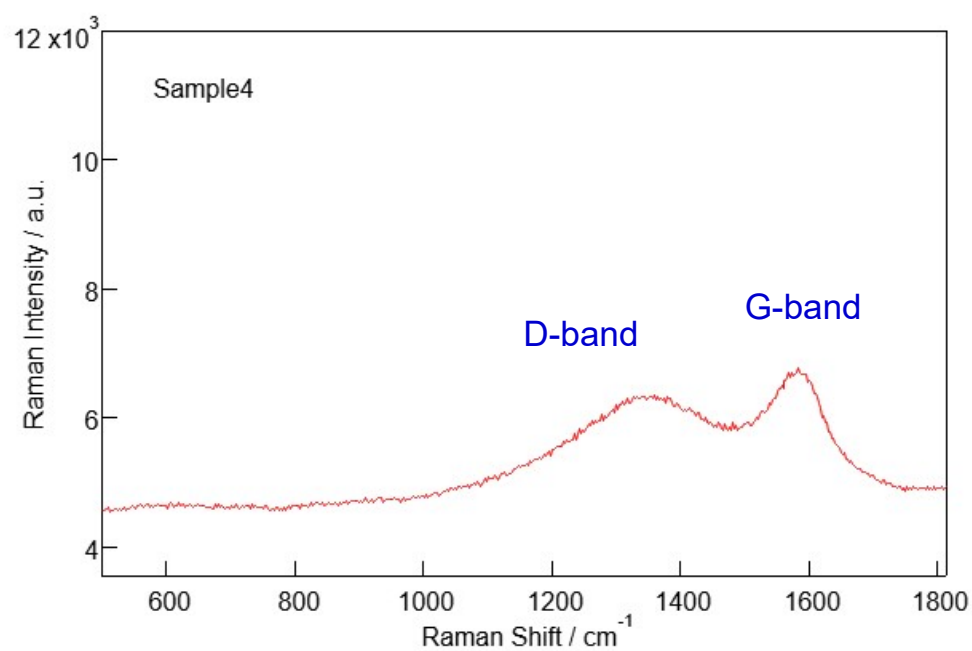


図 3.5.4 残渣試料の Raman スペクトル
(試料④残渣)

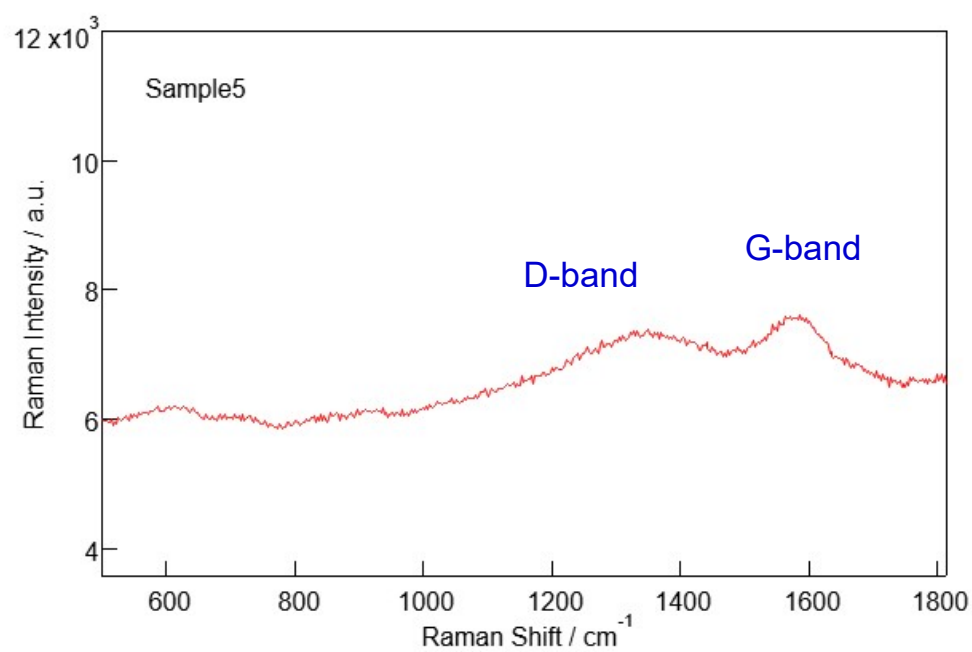


図 3. 5. 5 残渣試料の Raman スペクトル
(試料⑤残渣)

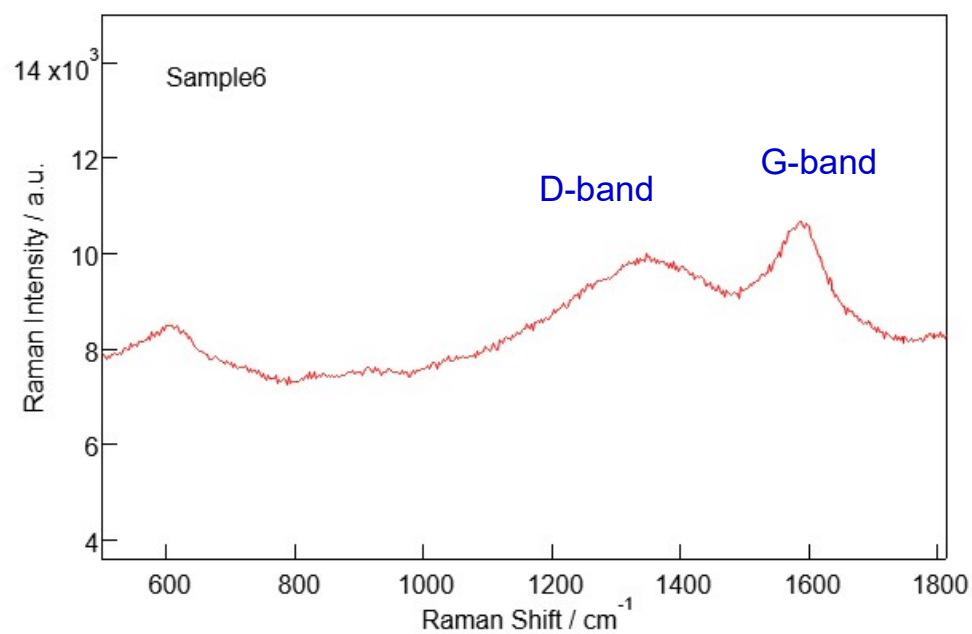


図 3. 5. 6 残渣試料の Raman スペクトル
(試料⑥残渣)

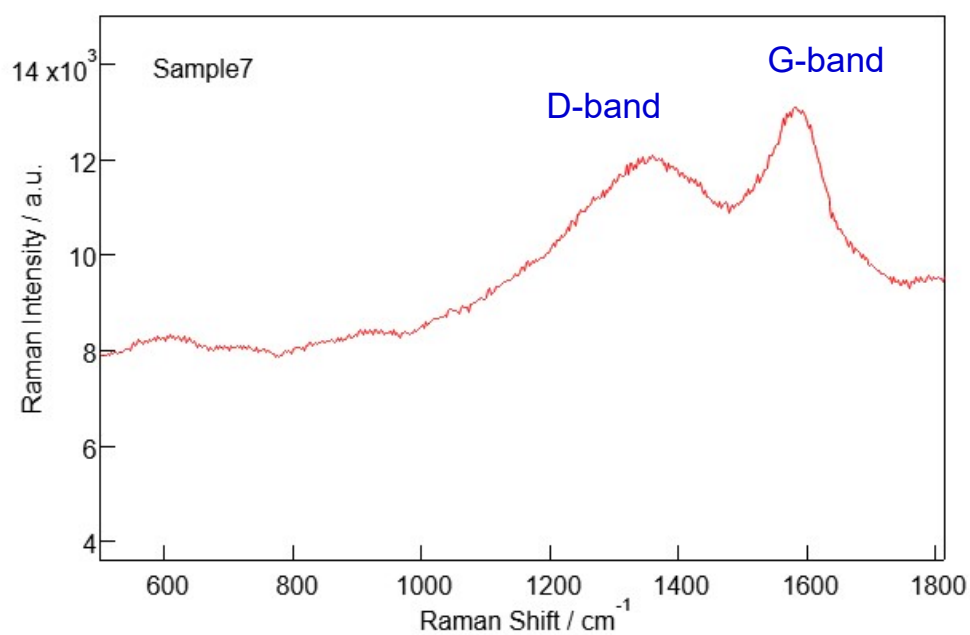


図 3.5.7 残渣試料の Raman スペクトル
(試料⑦残渣)

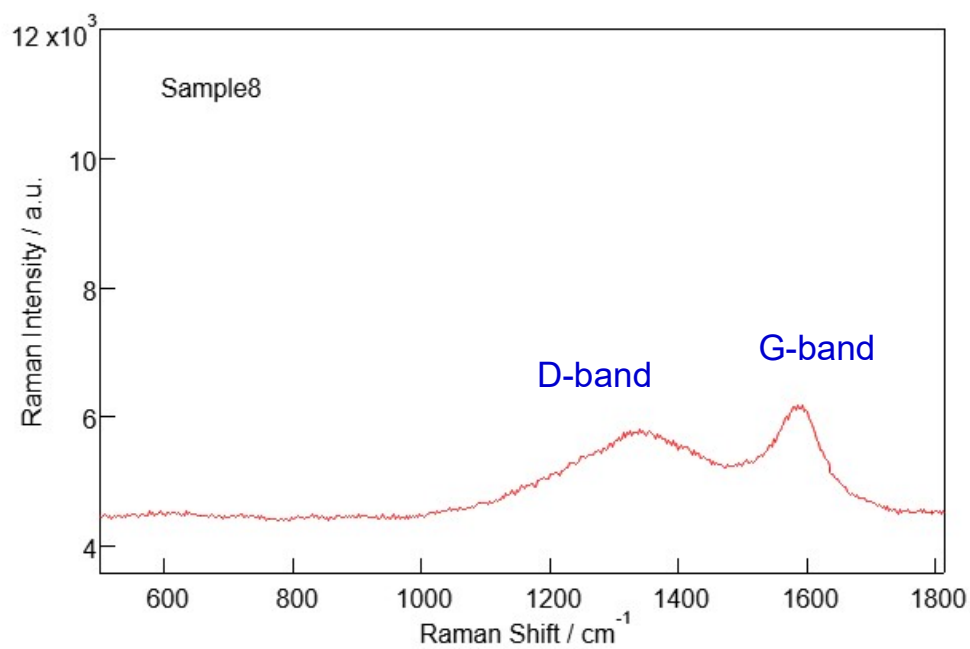


図 3.5.8 残渣試料の Raman スペクトル
(試料⑧残渣)

蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析の結果を図 3.5.9 に示す。熱分解前の固体試料に含まれていた成分が同様に観測された。さらに、Cu、Cr などの遷移金属も新たに観測されており、これらは熱分解に使用したリアクタによるものと考えられる。

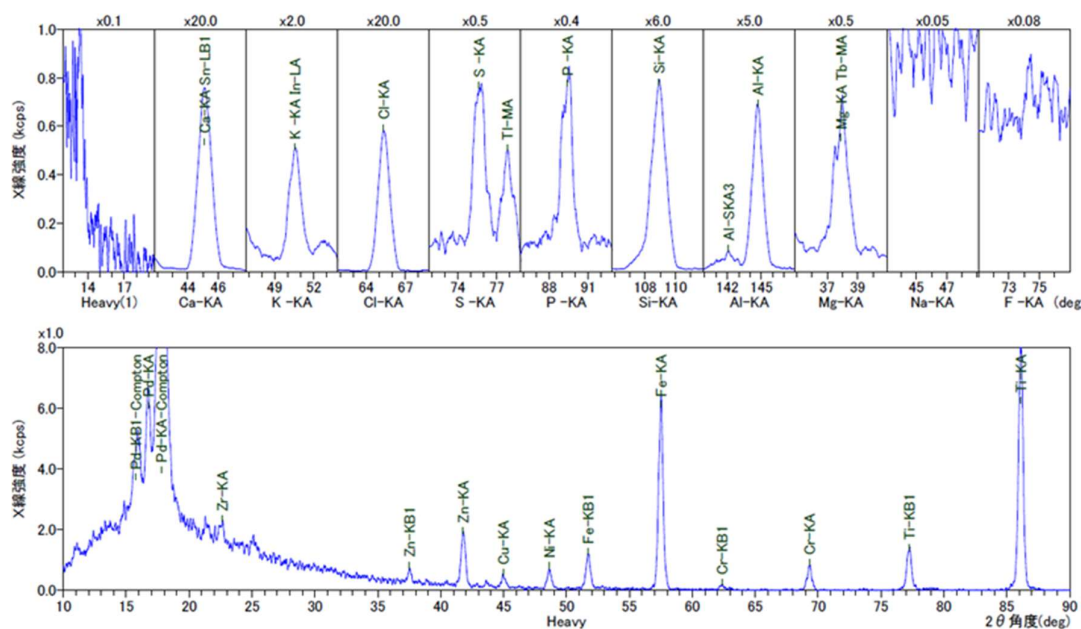


図 3.5.9 残渣試料の蛍光 X 線分析結果

残渣試料中の塩素濃度を図 3.5.10 に示す。いずれの試料においても、生成油に比べて非常に高い濃度となっている。また、生成油中の塩素濃度との相関性は必ずしも高くなく、例えば、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリスチレンのみの検体を熱分解した際に生成する残渣においても 6000 ppm 以上の高濃度の塩素が検出されている。これは、投入した廃プラスチックの試料検体のみでなく、本事業での熱分解試験を行う前のリアクタ内に塩素成分が残存していたことに起因すると考えられる。

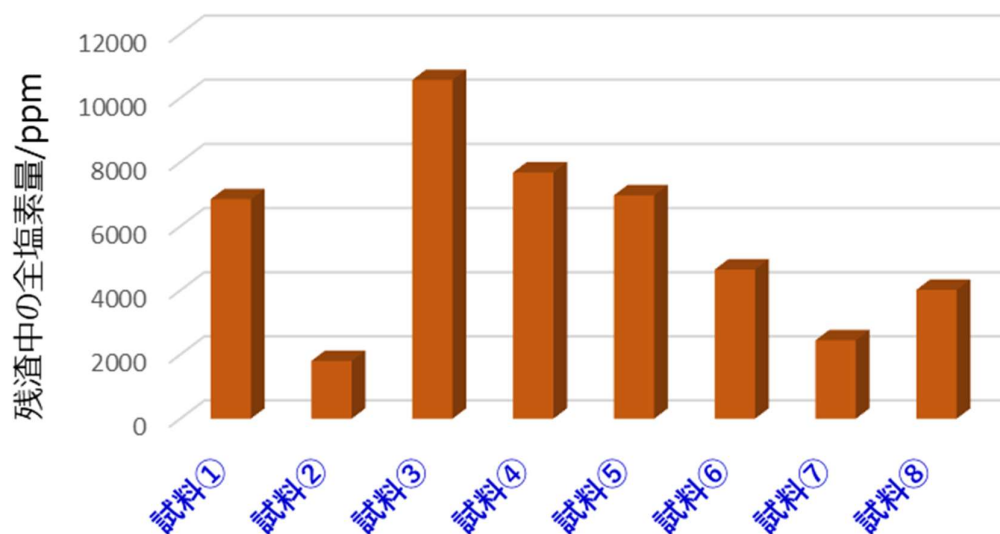


図 3.5.10 残渣試料中の塩素濃度

シンクロトロン光による XAFS 分析

各種廃プラスチック検体由来の残渣試料の Cl K 吸収端 XANES スペクトルを図 3.5.11～3.5.13 に示す。図 3.5.4 には規格化前のスペクトル、図 3.5.5 には規格化後のスペクトルを示す。また、標準試料との比較を図 3.5.6 に示す。いずれの残渣試料においても無機系塩素（塩化物イオン）に帰属されるスペクトルが見られている。

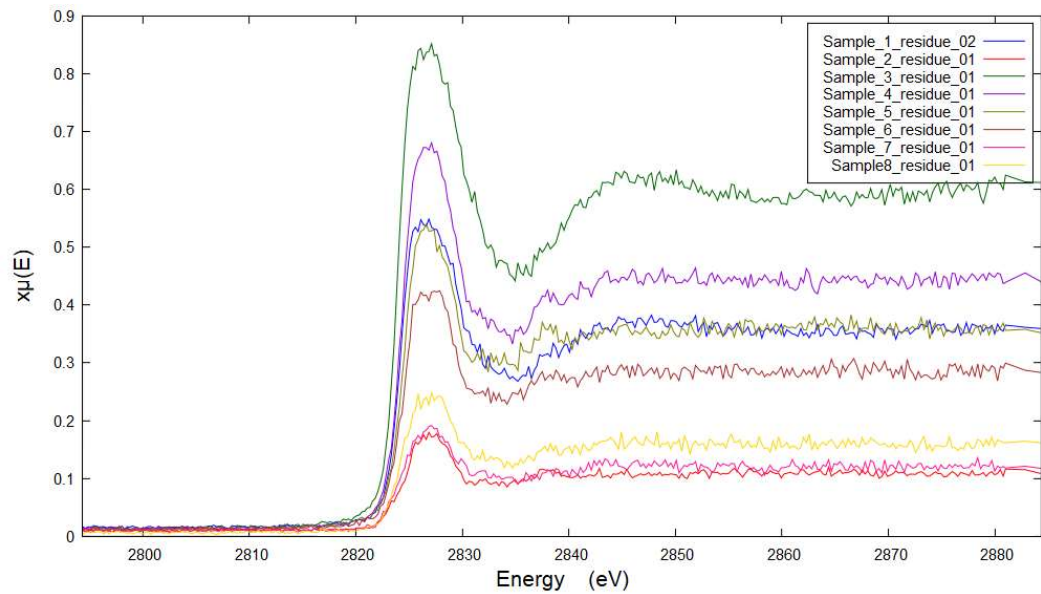


図 3.5.11 各種廃プラスチック検体由来の残渣試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル（規格化前のスペクトル）

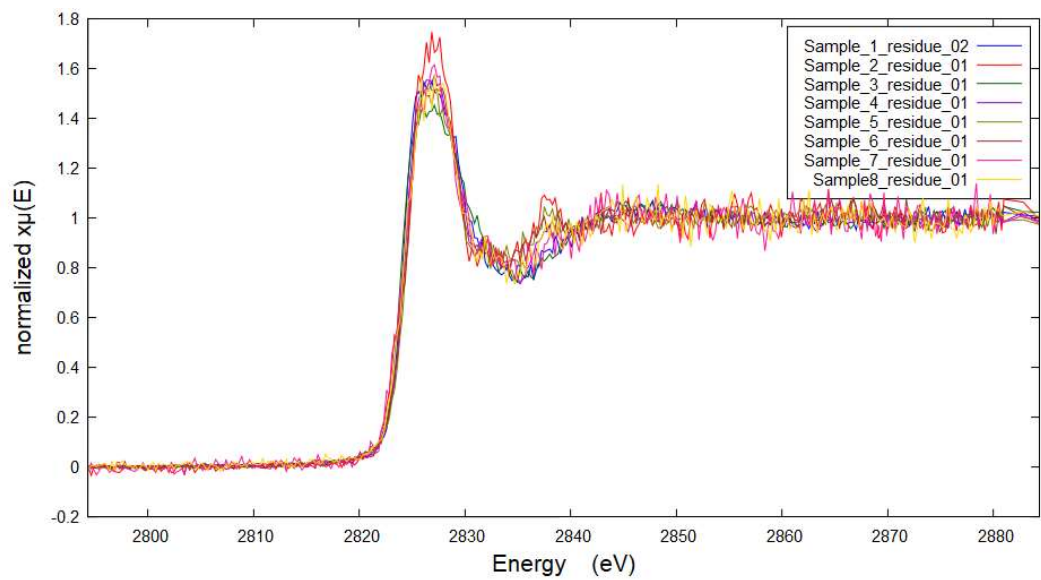


図 3.5.12 各種廃プラスチック検体由来の残渣試料の C1 K 吸収端 XANES スペクトル（規格化後のスペクトル）

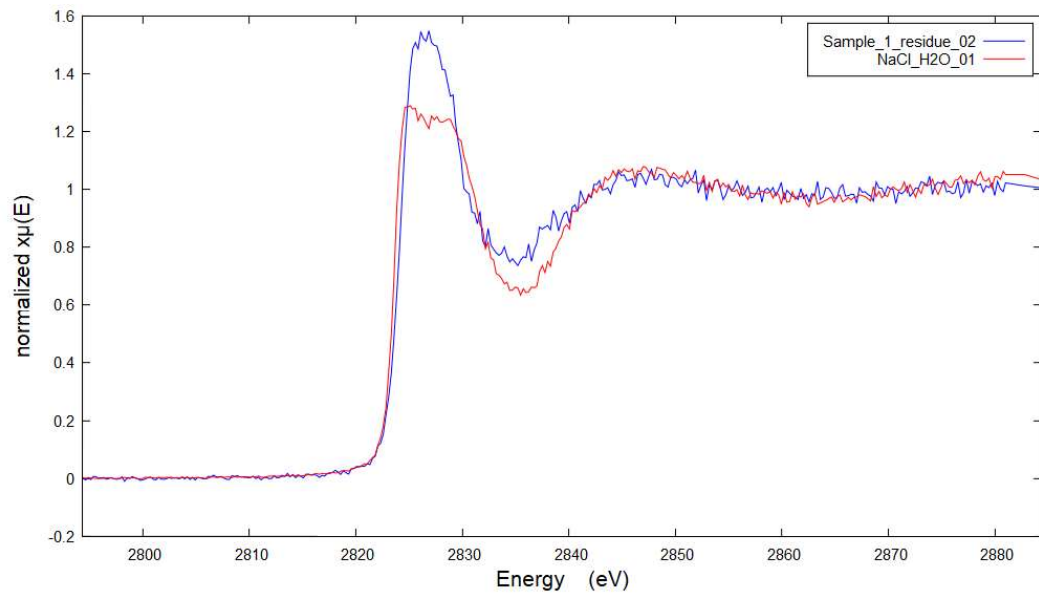


図 3.5.13 残渣試料と塩化物イオンの C1 K 吸収端 XANES スペクトル

3.5 第3章のまとめ

・第2章で作成した計8検体の油化後試料について蛍光X線、FTIR、NMRを駆使して塩素含有量の定量や不純物の特定を行い、以下の結果を得た。

塩素の分析

- 容リプラスチックを選別し、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリスチレン混合試料、及び同試料にポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどを混入した試料を熱分解して得た分解油はいずれの油化後試料においても有機系塩素を含むことがわかった。
- 光学選別されたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートの粉碎後試料（油化前の固体試料）にも塩素が含まれていた。
- PVC/PVDCを含む試料の油化後には塩素含有量が多い。調味料（塩分）を添加しても塩素濃度は増加しない。
- 熱分解過程では、初期に採取した生成油中の塩素量が多く、時間の経過とともに含有量が低下した。この結果より、熱分解過程の制御により塩素を除去可能と考えられる。
- ナイロンを添加した試料④においても塩素濃度が増加した。
- シンクロトロン放射光を用いたC1 K吸収端XAFSスペクトルを用いた塩素の分析方法を確立した。
- C1 K吸収端XAFSスペクトルより、廃プラスチック熱分解生成油中の塩素は有機分子に直接結合する塩素であることがわかった。
- 熱分解残渣（固形物）中の塩素は塩化物イオンとして存在することがわかった。
- 市販のナイロン系試料にも塩素が含有されていることを放射光測定により確認した。

金属・無機成分の分析

- 廃プラスチックの熱分解生成油および固体残渣
- 熱分解生成油中に金属種などは検出されなかった。また、鉛、ヒ素も検出限界以下であった。
-
- 金属、無機成分は残渣に含まれており、Ca, K, Si, Al, P, S, Fe, Cr, Ni, Cuなどが検出された。

テレフタル酸などのカルボン酸類

- 液体セルを用いた FTIR 分光法より、熱分解生成油中のテレフタル酸などを分析する方法を確立した。
- PET 含有量を増加させた検体から油化した試料にはカルボン酸が若干増加した。
- PET を含まない検体から油化した場合にも含酸素化合物が生成した。
- 光学選別した廃プラスチック（ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリスチレン）を熱分解して得た生成油ではテレフタル酸の生成を抑制することができた。

残渣の分析

- Raman スペクトルより、熱分解残渣は主に炭化物であることがわかった。

第 4 章

4.1 塩素・テレフタル酸対策実証テスト

九州大学において実施された不適合物特定分析の詳細な結果(第3章)に基づき、廃プラスチックに含まれる夾雑物の効果的な除去対策について検討を行った。この検討プロセスの結果として、廃プラスチックリサイクルにおいて課題となる塩素濃度を効率的に低減するための最適な分別方法、ならびにリサイクル工程に悪影響を及ぼすテレフタル酸の機械的除去方法について具体的な手法を策定し、その実効性を確認するための実証試験を実施した。

4.2 当実証における対象検体概要

本実証試験においては、異なる性質と処理段階を特徴とする以下の2種類の検体を使用した(表4.1 検体組成に詳細を記載)。検体①は既に光学選別技術を用いて一定の不純物除去処理を施した3P(ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン)であり、検体②は分別処理を行う前の状態である排出元から直接回収された未選別状態の一般廃プラスチック混合物である。各除去方法の有効性と実用性を客観的に評価するため、塩素含有物質およびテレフタル酸の由来となる特定の廃プラスチック成分を事前に選別除去したもの(検体①)と、あらゆる種類の廃プラスチックが混在する未選別の状態の検体(検体②)の両方を対象として、同一条件下での比較試験を実施した。

尚、本事業においてエコポート九州との間でも効率的な分別方法に関する検討も実施した。同社が保有する光学選別機は指定した素材を選択的に除去する機能を有しており、油化装置における塩素やテレフタル酸の発生原因となる特定素材を指定することで、それらの効果的な除去が技術的に可能であることが確認された。今後は油化装置における塩素・テレフタル酸除去実証の結果を踏まえ、エコポート九州と連携しながら更なる効率的分別方法の検討を進める予定である。

表 4.1 検体組成

	素材	重量 kg	割合 %	素材	重量 kg	割合 %	素材	重量 kg	割合 %	総重量 kg
①	PE	3.5	35%	PP	4.0	40%	PS	2.50	25%	10.0
②	混合プラ	10.0	100%							10.0

4.3 塩素・テレフタル酸除去方法

塩素除去に関する実証試験においては、廃プラスチック油化プロセスの重要な構成要素である反応釜から反応塔へと連結されるパイプラインに新たなバイパス経路を設計・設置し、油化プロセス中に発生する気流から塩素成分を効率的

に回収することによる塩素濃度低減の可能性について検証を行った(図 4.1：黄色枠部分)。この手法は、油化プロセス中で生成される塩素含有ガスを選択的に分離・捕捉することを目的としている。



図 4.1 反応釜から反応塔へ連結するパイプラインに取り付けたバイパス

一方、テレフタル酸除去に関する実証検討においては、油化装置の反応塔上部に特殊な構造を持つ専用パーツ(図 4.2)を新たに設計・取り付けることによって、反応過程で生成されるテレフタル酸を物理的に捕集し、最終生成物から効果的に分離除去する技術的実現可能性について検証を実施した。この方法は、テレフタル酸の機械的分離プロセスの確立を目指すものである。



図 4.2 テレフタル酸除去専用パーツ、及び反応塔上部の取付箇所

これらの複数の検証プロセスを通じて、廃プラスチックリサイクルにおける主要な不適合物である塩素化合物およびテレフタル酸の効果的かつ経済的な除

去方法の確立に向けた技術的知見の蓄積を図るとともに、実用化に向けた課題抽出を行った。

4.4 結果と考察

塩素除去に関する実証試験の結果として、具体的には油化プロセスにおいて発生する初期気流を専用に設計されたトラップ装置によって回収したところ、当初は中性(図 4.3)であったトラップ内の水が初期気流との接触後に明確な酸性を示すことが確認された(図 4.4) (実証工程は表 4.2 参照)。この現象は、初期気流中に含まれる塩素水素が水に溶解したことを示している。これより、反応塔への経路に適切に設計されたバイパス装置を設置し、当該バイパスを経由して初期気流を選択的に回収するシステムを構築することにより、廃プラスチック油化プロセスにおける塩素成分の効率的な捕捉・回収が技術的に十分可能であるとの結論に至った。

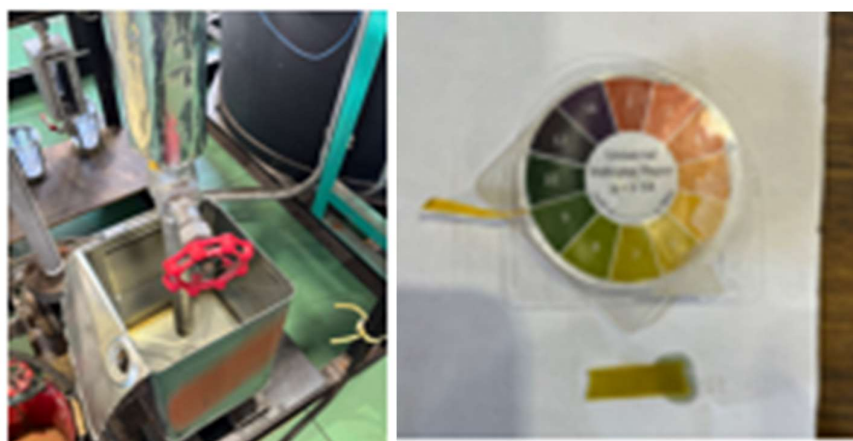


図 4.3 初期気流回収前



図 4.4 初期気流回収後

テレフタル酸除去に関する技術的検証においては、反応塔上部に特殊な構造と機能を持つ専用パーツを設置し、実際の油化プロセス条件下でのテレフタル酸捕集効果について検証を実施した。この検証過程において、光学選別技術によって事前に選別された 3P（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン）のみで構成される比較的均質な廃プラスチック試料を油化処理した場合には、設置したパーツへの顕著な物質付着は観察されなかった(図 4.5)（実証工程は表 4.2 参照）。一方で、PET などの様々な種類のプラスチックが混在する未選別状態の混合廃プラスチックを同条件で油化処理した際には、設置パーツの内側表面に PET（ポリエチレンテレフタレート）由来と推定される付着物の形成が確認された(図 4.6)（実証工程は表 4.3 参照）。

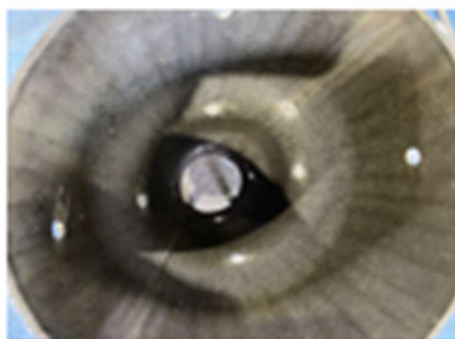


図 4.5 検体①の油化後、油化装置から専用パーツを取り外し付着物確認



図 4.6 検体②の油化後、油化装置から専用パーツを取り外し付着物確認

4.5 第4章のまとめ

これらの実証試験から得られた結果は、新たに設置したパーツによる塩素成分およびテレフタル酸の効果的かつ選択的な回収・除去が実用的な条件下で十分に可能であることを実証するものである。

当初の計画においては、簡易分別機の開発のためのデータを確立、及び令和7年度に廃プラスチック排出元における効率的かつ低コストの簡易分別方法の詳細検討を予定していたが、実証の進展に伴い以下の社会的・経済的課題が明確となった。

- ・現状において廃プラスチック分別制度を未導入の自治体や地域において、新規の分別制度を導入・定着させるためには、住民への周知・教育や収集システムの整備など、相当の期間と行政的努力を要すること。

- ・高精度の光学選別システムの導入には多額の初期設備投資が必要であり、さらにその後の運用・メンテナンスにも継続的な高額コストが発生することから、経済的負担が大きいこと。

これらの現実的課題を総合的に検討した結果、本事業においては研究方針を転換し、廃プラスチック排出源での分別強化に代わる代替アプローチとして、油化处理装置における塩素およびテレフタル酸の直接的・効率的な除去技術の開発に重点を置いて取り組んだ。その結果、両物質に対して除去効果が確認されたため、当初予定していた廃プラスチック排出元での簡易分別方法の検討に代わり、本研究で開発した技術的対策をもって本検討項目は所期の目標を達成したものと判断する。

本研究成果により、廃プラスチックの排出源における煩雑な分別作業の軽減とそれに伴う社会的コストの削減、さらには処理プロセスの効率化を同時に実現する、より経済合理性に優れた廃プラスチック処理システムの確立に向けた重要かつ実用的な技術的知見が体系的に獲得されたものとする。

表 4.2 トスミック社にて検体①を油化

事業項目	塩素・テレフタル酸対策実証テスト		
日時/場所	2月3日（月） / トスミック第二工場		
検体	光学選別による3P(PE・PP・PS)		
オペレーター	トスミック土利川社長、古志主任、松浦、松本		
参加			
時間	作業項目	写真	作業内容
9:00	充填	 	投入原料：PE3.5kg、PP4kg、PSペレット2.5kg 計10kg
		 	
		 	
			
9:30	火入れ		
10:30	初期気流回収終了	   	缶内部の水分より油分の匂いを確認 初期気流回収パイプから採油装置へ流路変更
11:45	採油開始		
15:50	油化終了		油化時間合計6時間20分、クーリングダウン開始
16:00	作業終了		

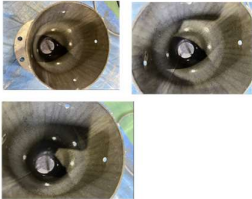
事業項目	塩素・テレフタル酸対策実証テスト		
日時/場所	2月4日（火） / トスミック第二工場		
検体	光学選別による3P (PE・PP・PS)		
オペレーター	トスミック土利川社長、古志主任、松浦、松本		
参加			
時間	作業項目	写真	作業内容
8:30	テレフタル酸除去パーツ取り外		パーツ内部の付着物を確認
9:00	釜開け ・清掃		クリーナーにて残渣回収、290g
9:15	反応塔パイプ取り外し		パイプ確認
9:30	反応塔パイプ取り付け		
10:15	混合廃プラ粉砕		10kg粉砕

表 4.3 トスミック社にて検体②を油化

事業項目	環境省委託事業最終テスト 第五回油化テスト（テレフタル酸/塩素対策を施した改造装置）		
日時/場所	2月5日（水） / トスミック第二工場		
検体	混合廃プラ		
オペレーター	トスミック土利川社長、古志主任、松浦		
参加			
時間	作業項目	写真	作業内容
9:00	火入れ	検体 	投入原料：混合廃プラ10.06kg
	サンプル採取	塩素トラップ 	初水も採取、初留 (500ml/500ml/500ml。初留内の 塩化化合物の確認)、中間、end の3点を採取。
15:50	作業終了	残渣 	油化時間6時間50分 採油量 7.4L 残渣 1.065kg

事業項目	環境省委託事業最終テスト 第五回油化テスト（テレフタル酸/塩素対策を施した改造装置）		
日時/場所	2月6日（木） / トスミック第二工場		
検体	混合廃プラ		
オペレーター	トスミック土利川社長、古志主任、松浦		
参加			
時間	作業項目	写真	作業内容
8:30	釜開け	PETトラップに付着したテレフタル酸  	残渣確認、サンプル採取（残渣、 九州大学 合計1.75ℓ 初留 250ml×3, 中 500ml, 下 500ml NKKK 合計1.75ℓ 初留250ml ×3、中下混合 1ℓ クラサス 合計2.0ℓ 上中下混合
10:00	作業終了		配管内、塩素水交換など

第 5 章

5.1 本事業における LCA の概要

本事業では、九州地域に散在する一般廃棄プラスチックを、2030 年頃を目途に石油化学プラントで原料として利用することを目指している。一般廃棄プラスチック排出元からの効率的な運搬を行うための手段として排出元近郊に小型油化装置を導入するシステムを想定し、石油化学プラント（ナフサクラッカー）投入前の前処理までをシステム境界（バウンダリ）として LCA を実施し、本事業提案時の内容から更新を行った。

ただし、今年度は小型油化装置から出てくる生成粗油の性状分析を中心に実証事業を推進したため、石油化学プラントに運ぶまでの各プロセスのインベントリデータの更新が中心であった。したがって、石油化学プラント投入前の前処理プロセスのインベントリデータは仮置きの数値となっている。

なお、小型油化装置におけるインベントリデータの更新のために、11 月 21 日にトスミック（株）へのヒアリングを実施した。また、生成粗油や残渣に含まれる夾雑物の分析結果を踏まえ、小型油化装置への投入前の前処理（分別・破碎・その他）（図 5.1.1 [2]）として想定されうる内容を協議するため、11 月 28 日に九州大学へのヒアリングを実施した。加えて、12 月 20 日に大分コンビナートで開催した「知の拠点」関係者の定例会議において、小型油化装置への投入前の前処理（図 5.1.1 [2]）、及び石油化学プラント投入前の前処理プロセス（図 5.1.1 [4]）のそれぞれについて、想定されうる内容を協議した。協議の結果を踏まえ、小型油化装置投入前の前処理（図 5.1.1 [2]）のインベントリデータを更新した。

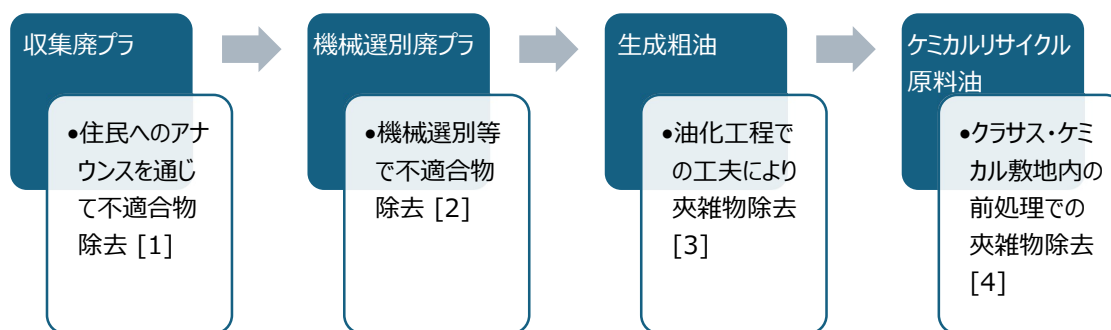


図 5.1.1 一般廃棄プラスチックがケミカルリサイクル原料油になるまでの分別・処理イメージ

出典：丸紅経済研究所作成（断りのない限り本章の図表は同上）

5.2 本事業における LCA の前提条件

- **機能単位**：ナフサクラッカーに投入可能なケミカルリサイクル原料油ないしはナフサ 2 万 t/年
- **システムバウンダリ**：次ページの図 5.2.1 参照。本事業は国内における排出削減を企図しているため、原油の採掘や輸送などの国外における排出は算定対象外としている。
- **対象とするプロセス**：
リサイクルシナリオ → 一般廃棄プラスチック収集、油化前処理（破碎・選別）、油化、輸送、クラッカー投入前処理（、ケミカルリサイクル原料油に対する控除として原油由来ナフサ製造工程、熱分解不適合物の焼却時熱回収に対する控除として九州における一般的な発電工程）
ベースラインシナリオ → 一般廃棄プラスチック収集、焼却・熱回収、石油精製によるナフサ製造（、プラスチック焼却時熱回収に対する控除として九州における一般的な発電工程）
※原油採掘、原油輸送は国外における排出であるため本事業における算定対象外とした。
- **算定対象**：装置の製造・設置等に由来する排出量は影響軽微と想定されるため算定対象外、装置に投入する物質やエネルギー、そこから生成する物質やエネルギーは算定対象。

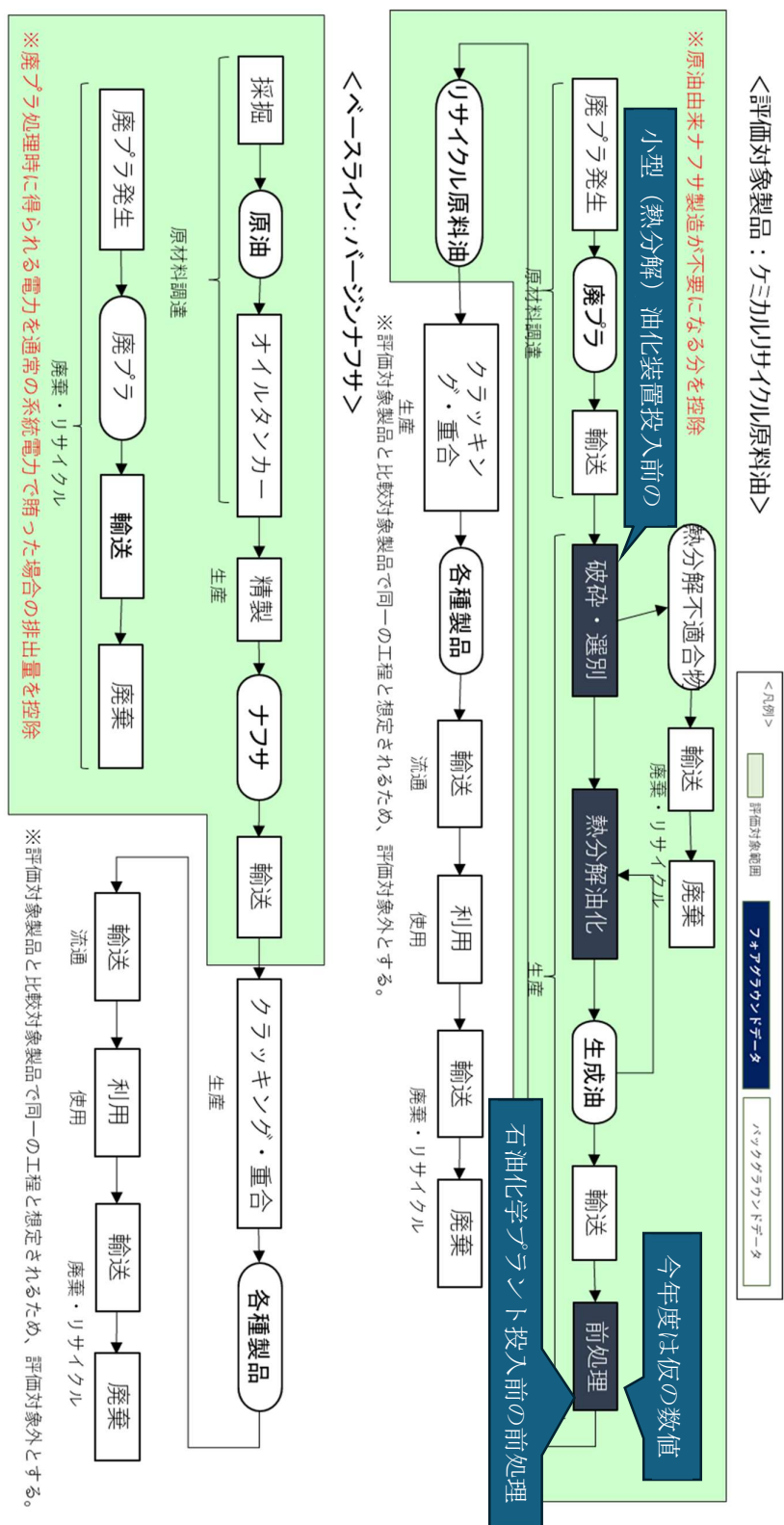


図 5.2.1 システムバウンダリ

5.3 インベントリ分析

5.3.1 廃プラスチック必要収集量及び各工程での歩留の検討

本事業では、ケミカルリサイクル原料油 2 万 t を生成可能な前処理プラントを想定している。このプラントを安定稼働させるためには、高稼働率の実現が不可欠であり、そのために必要な一般廃棄プラスチック量を、本事業提案段階では、年間で 3 万トン前後（熱分解不適合物の混合比率により上下する）と想定していた。本実証事業（仕様書 2.（1）、（2）、（4））の結果を受けて、各工程で実際に想定される歩留まりを明らかにし、算定に反映したところ、一般廃棄プラスチックの収集必要量は 36,550 t/年であることが明らかになった。検討結果概要を以下に示す。

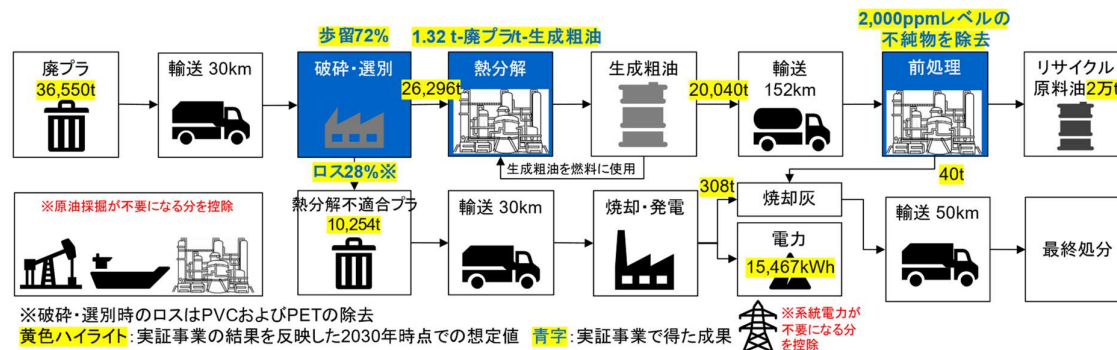


図 5.3.1 実証事業の結果を踏まえた歩留やロス率などの前提条件
(ケミカルリサイクルケース)

収集必要量である 36,550 t/年を算定する際の前提の一つが、仕様書 2.（1）①で実施した一般廃棄プラスチック組成調査結果である。下表にその結果を示す。仕様書 2.（2）の結果を踏まえ、プラスチック以外のごみの他、PET 及び PVC を熱分解不適合物と想定した。廃プラスチック中にこの 2 種が占める割合は 28%であったため、その値を算定に当たって採用した。

ただし、実際には自治体によって一般廃棄プラスチックの組成は異なる。また、仕様書 2.（3）でも検討した通り、熱分解装置での塩素やテレフタル酸対策や石油化学プラント投入前の前処理などを通じて一定量の PET や PVC の混入が許容される可能性がある。こうした状況を踏まえ、今後より詳細な検証が必要となる。本章後段では異なる前提条件での分析も実施し、今後の参考に活用する。

表 5.3.1 一般廃棄プラスチックの組成

プラスチック 種別	重量/kg	割合		油化不適合物
		ゴミあり	ゴミなし	
PE	7.01	17%	20%	
PP	8.56	21%	25%	
PS	5.6	14%	16%	
A1 蒸着	2.02	5%	6%	
PET	8.39	21%	24%	✓
PVC	1.11	3%	3%	✓
PA	0.07	0%	0%	
複合	1.33	3%	4%	
不明	0.23	1%	1%	
ゴミ	6.04	15%	0%	✓
合計	40.36	100%	100%	
		油化適合物の混合率		72%

また、収集必要量である 36,550 t/年を算定する際のその他の前提として、仕様書 2. (1) ②で実施した油化試験の結果を活用した。ただし、今年度事業では、PET と PVC のみを除去した試料を作成していない。このため、8 種類の試料の油化試験結果を踏まえ、PET 及び PVC を含まない試料 5 つ (①、④、⑤、⑥、⑦) のうち最も生成粗油収率の低い試料である、試料①の収率等 (生成粗油収率 76%、残渣発生率 5%) を算定に使用した。

表 5.3.2 各試料（塩素・テレフタル酸対策前）の結果概要と平均的な収率

	試料①	試料②	試料③	試料④	試料⑤	試料⑥	試料⑦	試料⑧	
素材	PE	PE	PE	PE	PE	PE	選別・ 洗浄後 PE	混合プ ラ	
実測値 (kg)	3.3	2.5	3.2	3.25	3.15	3.12	5	100%	
素材	PP	PP	PP	PP	PP	PP	選別・ 洗浄後 PP		
実測値 (kg)	4	3.05	3.91	3.96	3.84	3.81	5		
素材	PS	PS	PS	PS	PS	PS			
実測値 (kg)	2.6	2	2.56	2.59	2.51	2.49			
素材		PET	PVC/PV DC	PA	調味料	アルミ蒸 着フィルム			
実測値 (kg)		2.49	0.3	0.2		0.6			
総重量 (kg)	9.9	10.04	9.97	10	9.5	10.02	10	1	
投入量 (kg)	9.6	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.8	9.6	
採油量 (L)	8.8	6.3	8.2	10.7	9.1	9.5	9.2	6.5	
採油量 (kg)	7.3	5.3	6.9	9.0	7.6	8.0	7.7	5.4	
残渣量 (g)	519	781	451	365	257	850	498	861	平均
生成粗油収 率	76%	53%	69%	90%	76%	80%	79%	56%	72%
残渣発生率	5%	8%	5%	4%	3%	9%	5%	9%	6%

また、感度分析実施におけるシナリオとして、仕様書 2.（4）で実施した塩素及びテレフタル酸対策を施した場合の油化試験の結果も前提条件として活用

した。ただし、今年度事業では、PET と PVC のみを除去した試料を作成していない。このため、混合プラの油化試験結果（生成粗油収率 62%、残渣発生率 10%）を算定に使用し、代わりに熱分解不適合物の発生を 0%（PET、PVC も熱分解する前提）とした。

表 5.3.3 各試料（塩素・テレフタル酸対策後）の結果概要

	試料[1]	試料[2]
素材	PE	混合プラ
実測値 (kg)	3.5	100%
素材	PP	－
実測値 (kg)	4	－
素材	PS	－
実測値 (kg)	2.5	－
投入量 (kg)	10.0	10.06
採油量 (L)	－	7.4
採油量 (kg)	－	6.3
残渣量 (g)	290	1,065
生成粗油収率	－	62%
残渣発生率	2.9%	10.6%

また、収集必要量である 36,550 t/年を算定する際のその他の前提として、仕様書 2. (2) ②の夾雑物分析結果を活用した。今回生成粗油収率等を参照している試料①については、油中の塩素量が 1,000ppm 程度であった。しかし、実際には PE、PP、PS 以外のプラスチック（PA やアルミ蒸着、複合材など）も含まれる想定であるため、塩素分やその他夾雑物が若干増加する可能性がある。このため、試料①・④・⑤・⑥の平均的な値として **2,000ppm 程度**の塩素等の夾雑物が含まれる想定をした。

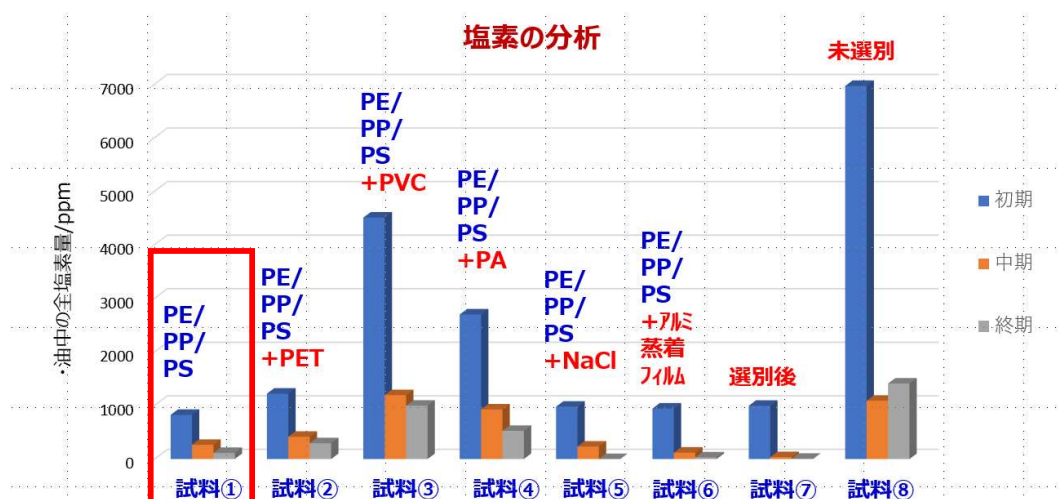


図 5.3.2 夾雑物分析結果（塩素を中心に）

（出所）九州大学

5.3.2 一般廃棄プラスチック輸送のインベントリデータの検討

本事業では、一般廃棄プラスチックを排出元（自治体等）の近傍で熱分解油化をしたのち、大分コンビナートまで運ぶことをメインシナリオとして想定している。たとえば、現在、各自治体が所有する廃棄物処理施設の近傍に設置するのが有力な考え方である。したがって、一般廃棄プラスチックを熱分解油化装置まで輸送する際には、通常の一般廃棄プラスチックの収集ルートと大きく変わらないことが予想される。自治体ごとに実測するのは現実的ではないため、ここではシナリオとして平均的に 30km 程度の距離を周回して 4t クラスのごみ収集車が一般廃棄プラスチックを収集することとした。

5.3.3 破碎・選別工程のインベントリデータの検討

破碎・選別工程は実証テストの直接の対象とはなっていない。このため、国内で採用実績のある破碎機を用いる想定でインベントリデータを想定した（[文献 7](#)、[文献 8](#)）。なお、提案当初は減容機を用いて、プラスチックに熱をかけて容積を小さくし固化する可能性も検討していた。ただし、エネルギー起源排出量を減らすという観点から、まずは減容工程を実施しない前提で算定を行った。加えて選別工程も、機械選別や光学選別など複数の手法を考えうるが、今回はエネルギー起源排出量を削減し、選別機導入の初期投資を抑える観点から、地元住民による手選別（プラスチック以外の廃棄物、PET・PVC の除去）を想定している。表 5.3.2 の試料①はプラスチック簡易判別機を用いた手選別により PE、PP、PS のみを選び分けたものであるため、前提条件としてもおおむね整合がとれていると考える。

なお、破碎後の熱分解適合プラスチックは隣接する熱分解装置に投入するため輸送無としている。一方の熱分解適合物は同敷地内に廃棄物焼却場が無い場合もあると考え、30km の輸送が必要と仮定した。さらに、焼却後の残渣は最終処分場まで 50km の輸送をすると仮定した。

表 5.3.4 破碎工程のインベントリデータ（手選別・塩素テレフタル酸対策無）

投入物			排出物		
廃プラスチック	397	t / 月	破碎後プラスチック	267	t / 月
電力	12,887	kWh / 月	熱分解不適合物	111	t / 月
			不適合物焼却後の残渣	3	t / 月

表 5.3.5 破碎工程のインベントリデータ
（プラ選別無・塩素テレフタル酸対策有）

投入物			排出物		
廃プラスチック	267	t / 月	破碎後プラスチック	267	t / 月
電力	12,887	kWh / 月	熱分解不適合物	0	t / 月
			不適合物焼却後の残渣	0	t / 月

5.3.4 熱分解工程のインベントリデータの検討

仕様書 2.（1）②における油化試験と同 2.（3）における実証テストの結果をそれぞれ用いて、熱分解工程のインベントリデータを整理した。取得に当たっては、トスミック（株）の福山工場にて、実際の装置を見ながら数値を設定した。

ただし、熱分解用の熱源を得るのに必要な燃料は、テスト用の装置（日量（1 バッチ）10kg 程度）では軽油を用いており、実際の商用化の際に使用する燃料とは異なる。実用化（2030 年）の際には、生成粗油の一部と A 重油を半量ずつ用いる想定であるため、LCA の算定に当たっても、軽油ではなく生成粗油と A 重油を前提とした。

また、熱分解用の熱源を得るのに必要な燃料の使用量については、プラントサイズが異なることを踏まえると、そのまま用いることが難しい。このため、同じ熱分解技術を用いて実用化（2030 年）時点に導入予定の熱分解装置と同程度の規模、かつ同じ技術を用いてすでに長期間（2006 年～）稼働をしている[株式会社細川洋行](#)に設置された装置の事例を参考にした。同社の装置では生成される粗油の 20%-重量を燃料として使用しているとのヒアリング結果を得ており、本

実証事業の LCA ではこの値をベースに算定している。

表 5.3.6 熱分解工程のインベントリデータ
(夾雑物対策前の油化テストに基づくデータ)

投入物			排出物		
破碎選別後廃プラスチック	9.6	kg / バッチ	生成粗油	7.33	kg / バッチ
生成油	0.73	kg / バッチ	残渣	0.52	kg / バッチ
A 重油	0.73	kg / バッチ	オフガス	1.75	kg / バッチ
水	3.125	kg / バッチ			
窒素	2,333	L / バッチ			
電力	8.00	kWh / バッチ			

表 5.3.7 熱分解工程のインベントリデータ
(夾雑物対策後の油化テストに基づくデータ)

投入物			排出物		
破碎選別後廃プラスチック	10.06	kg / バッチ	生成粗油	6.28	kg / バッチ
生成油	0.63	kg / バッチ	残渣	1.07	kg / バッチ
A 重油	0.63	kg / バッチ	オフガス	2.72	kg / バッチ
水	3.125	kg / バッチ			
窒素	2,333	L / バッチ			
電力	8.00	kWh / バッチ			

5.3.5 生成粗油輸送距離の検討

今年度の九州域内の各自治体等と「知の拠点」との協議状況を踏まえ、本事業が実用化した際に参画いただける可能性のある自治体や組織の現在の一般廃棄プラスチックの処理量や処理状況、熱分解後の大分コンビナートまでの輸送距離などを整理した。整理に当たっては、各自治体や容器包装リサイクル協会のウェブサイト、Google map などを活用した。整理した結果、加重平均した生成粗

油の輸送距離は 152km となり、提案時の 180km よりも短くなることが明らかとなった。本報告書では前提条件を 152km として算定している（10t ローリーでの輸送を想定）。

現在協議が進んでいる自治体や組織でのプラスチック処理量の合計をケミカルリサイクル用のプラスチック収集可能量と定義すると、5.3.1 で整理した廃プラスチック収集必要量に近い数値となっている。まずはこれらの自治体・組織との協議を円滑に進めることが重要となる。ただし、エコポート九州などではメカニカルリサイクルも実施している実情や、各自治体・組織で発生するプラスチックの組成が不明であることを踏まえると、九州圏内でさらなる自治体と連携を深める必要があろう。その際は、エネルギー起源 CO₂ 削減の観点でも、またおそらくはコストの観点でもより大分近傍の自治体と連携することができればなお望ましいと考えられる。

表 5.3.8 大分コンビナートまでの距離と廃棄物処理量

自治体・組織名		距離 (km)	一般廃棄物 処理量 (t/年)	プラスチッ ク 処理量 (t/年)	プラスチ ック比率*	参考文献
佐賀県 唐津市	唐津市清掃 センター	204	35,128	8,079	23.00%	文献 1 、 文献 2
福岡県 糸島市	糸島市クリ ーンセンタ ーごみ処理 場	199	31,096	2,253		文献 3
熊本県エ コポート 九州	エコポート 九州熊本工 場	146	—	20,826		文献 4
大分県 別府市	別杵速見地 域広域市町 村圏事務組 合「藤ヶ谷 清掃センタ ー」	38	21,613	3,389	15.68%	文献 5 、 文献 6
平均距離（加重平均）		152	プラスチッ ク収集可能 量	34,547		

※プラスチック処理量を算定するのに比率を用いた自治体のみ記載

5.3.6 石油化学プラント投入前処理のインベントリデータの検討

石油化学プラント投入前処理の概要については、大分コンビナートにおける「知の拠点」定例会の場で協議を行い、検討を進めた。しかし、実際の活動量（装置稼働に必要な量）は依然として検討が難しいため、出来上がりの生成粗油の2%分に相当する熱量を稼働に用いる（熱源は化石燃料）との前提で推計をしている。また、前処理時の歩留まりは、前述の通り、2,000ppm レベルの夾雑物を除去するとの想定に基づいて設定した。

5.3.7 原油由来の石油精製が不要になる分の控除

本事業を実施することで、日本国内での石油精製によるナフサ製造が不要となる。したがって、輸入した石油からナフサを得るまでに発生する排出量が無くなることを考慮し、5.3.1～5.3.6 までの算定結果から控除（マイナス）した。控除量については5.4.3で後述する考え方・数値を用いた。

5.4 ベースラインのインベントリデータの検討

5.4.1 一般廃棄プラスチック輸送のインベントリデータの検討

5.3.1で述べたものと同様の条件とした。

5.4.2 一般廃棄プラスチック処理のインベントリデータの検討

一般的な廃棄プラスチック処理方法として、廃棄物焼却施設での熱回収（蒸気を用いた発電）をした。日本の平均的な廃棄物焼却時の発電効率は14.05%であるため、それに基づき発電量を算定した。

廃棄物由来の発電を行うことで、旧一般送配電事業者による発電が不要になるという考え方にに基づき、平均的な系統電力の発電係数に一般廃棄プラスチック由来の発電量をかけた分を算定結果から控除（マイナス）した。なお、廃棄プラスチック焼却に伴う温室効果排出は非エネルギー起源とカウントしている。

5.4.3 石油精製のインベントリデータの検討

本事業は、国内における排出量の削減を目指すものである。したがって、原油の採掘と日本への輸送は対象外となる。本事業で算定対象となるのは石油精製のGate to Gateの排出量のみである。

石油精製のGate to Gate排出のためのインベントリデータは、一般社団法人プラスチック循環利用協会（2009）「石油化学製品のLCIデータ調査報告書」などの公開文献を元に整理した。

5.5 LCA の算定結果

ここまでの検討結果を踏まえて、本実証事業とベースラインシナリオそれぞれの CO₂ 排出量と削減量を算定した。現時点の想定では、エネルギー起源、非エネルギー起源共に削減が可能との結果が示された。なお、排出係数は ecoinvent v3.7.1 の他、温暖化対策基本法に基づく算定・報告・開示制度のマニュアルや資源エネルギー庁の公表する標準炭素排出量、標準発熱量、その他各種文献に基づき設定している。

本実証事業のシナリオは、以下の 2 パターンを設定し、算定している。

- 手選別・塩素テレフタル酸対策無
- プラスチックの選別無・塩素テレフタル酸対策有

表 5.5.1 算定結果概要（手選別・塩素テレフタル酸対策無）

		原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計
本事業	エネルギー起源	595	4,522	0	0	272	5,389
	非エネルギー起源	0	6,295	0	0	18,079	24,374
	合計	595	10,818	0	0	18,351	29,763
ベースライン	エネルギー起源	0	5,921	0	0	970	6,891
	非エネルギー起源	0	0	0	0	64,437	64,437
	合計	0	5,921	0	0	65,408	71,329
削減量	エネルギー起源	▲595	1,398	0	0	698	1,502
	非エネルギー起源	0	▲6,295	0	0	46,359	40,063
	合計	▲595	▲4,897	0	0	47,057	41,565

表 5.5.2 算定結果概要（選別無・塩素テレフタル酸対策有）

		原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計
本事業	エネルギー起源	522	5,000	0	0	0	5,521
	非エネルギー起源	0	6,375	0	0	0	6,375
	合計	522	11,375	0	0	0	11,897
ベースライン	エネルギー起源	0	5,921	0	0	851	6,772
	非エネルギー起源	0	0	0	0	56,527	56,527
	合計	0	5,921	0	0	57,378	63,299

		原材料調達・生産	生産	流通	使用	廃棄・リサイクル	合計
削減量	エネルギー起源	▲522	921	0	0	851	1,251
	非エネルギー起源	0	▲6,375	0	0	56,527	50,152
	合計	▲522	▲5,454	0	0	57,378	51,402

5.6 エネルギー由来 CO₂ を削減するのに必要な更なる対策案の検討

算定結果を踏まえ、エネルギー由来 CO₂ の削減に向けて来年度以降に必要な対策案としては以下のようなものが想定される。

- 今年度の検証内容に関連する対策
 - 熱分解生成油の輸送距離のさらなる短縮
現在の自治体との交渉を継続し、実装に向けて協力していくとともに、より大分コンビナート近傍の自治体との連携が重要になると考えられる。
 - 熱分解不適合物の混入率の低減
熱分解不適合物が混入することで、熱分解の収率が悪化するだけでなく、不適合物の輸送と処理などに伴う排出量が増えるという問題が生じる。熱分解装置や石油化学プラント投入前の前処理を通じて不適合物への許容度を高める工夫や、住民への周知によって熱分解不適合物の混入率を低減する努力が必要となろう。
 - 熱分解油化工程のエネルギー効率および収率の向上
熱分解油化工程のエネルギー効率は、現在稼働する実機を前提にしているが、実際の設備を導入する際の熱源やエンジニアリング上の工夫を通じてさらなる低減を図ることが望ましい。また、収率向上のために最適な稼働条件（温度帯や時間）を検討することも有用と考える。
 - 熱分解油化工程における再生可能エネルギーの導入
現状では、化石燃料と生成粗油の自己消費を前提に算定しているが、再生可能燃料（廃油由来など）や再生可能電力などを導入すればさらなる排出削減が可能と考えられる。ただし、再生可能燃料の入手可能量や再生可能電力に切り替えた際の総合エネルギー効率低下など、障壁は高いと考えられるため、まずはこれ以外の項目での対策の優先度が高いだろう。
- 来年度の検証内容に関連する対策
来年度の検証内容を踏まえ、以下の項目の検討が必要になるかを確認す

る必要がある。

- ナフサクラッカー投入前の前処理工程のエネルギー効率向上
- ナフサクラッカー投入前の前処理工程での再生可能エネルギー導入

5.7 第5章のまとめ

第5章では、一般廃棄プラスチックのケミカルリサイクルによる石油化学プラントに投入可能な原料油の製造と、それが実施されていない現状（ベースケース）それぞれのライフサイクルアセスメントを実施した。

現時点の2パターンの算定結果によれば、2030年に実際の設備が稼働する際に、エネルギー起源CO₂が削減される可能性が示された。ただし現時点では、石油化学プラント投入前の前処理装置におけるインベントリデータなど、不確定要素が多いため、来年度以降も引き続き検証が必要である。