

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K20484

研究課題名(和文)CFRP熱分解ガス中の有害物除去を指向した含酸素芳香族の低温改質用触媒の開発

研究課題名(英文)Low temperature removal using catalytic reforming of harmful gases generated in CFRP thermal decomposition

研究代表者

大島 一真(Oshima, Kaumasa)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60734275

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)のリサイクル促進を目的として、熱分解時に発生する含酸素芳香族の除去および有価物回収について検討を行った。CFRP熱分解ガス中に含まれる重質炭化水素の軽質化にはBEA型ゼオライトが有効であり、熱分解ガスを選択的にフェノールに転換できることを見出した。そしてNi触媒にアルカリ土類金属を添加することで、フェノール転換が低温化できることを見出した。さらに熱分解リサイクル時に発生した炭素繊維の有効活用法として、炭素繊維をテンプレートに用いて中空形状を有するペロブスカイトの合成を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年需要が増大しているCFRPのリサイクルの課題である熱分解中の有害ガスの除去について、熱分解排熱を活用した触媒的除去プロセスを提案できた。車体軽量化による燃費向上を背景としてCFRP需要は年々増加しており、リサイクルにおける課題の解決策の提案は、社会的に意義のある成果であったと考える。また使用済み炭素繊維を活用した中空材料の合成では、その形状を活かした様々な用途が考えられ、学術的にも貢献できたと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the removal of harmful gases including aromatics generated from thermal decomposition of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) and the recovery of valuable product in order to promote the CFRP recycling. We found that BEA-type zeolite was effective for the conversion of heavy hydrocarbons generated in the CFRP thermal decomposition, and that the zeolite can selectively convert to phenol which is a valuable product. In addition, we found that the temperature of phenol steam reforming could be lowered by adding an alkaline earth metal to a Ni catalyst. Furthermore, as an effective method of reusing carbon fibers collected in the thermal decomposition, we achieved the synthesis of perovskite having a hollow-form, which could utilize for PM combustion catalyst using carbon fibers as a template.

研究分野：反応工学

キーワード：炭素繊維強化プラスチック 有害物除去 熱分解リサイクル フェノール水蒸気改質 ペロブスカイト型酸化物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)の熱分解リサイクルにおける問題は、炭素繊維の損傷を抑制するために低温(500°C)で運転するため、樹脂から不完全分解物であるフェノールといった有害な含酸素芳香族を排出してしまう点である。車体軽量化による燃費向上を背景として、今後も CFRP 需要は増大すると見込まれるが、現状では廃棄 CFRP のリサイクルには課題が山積している。炭素繊維と樹脂の熱分解温度差を活用した熱分解法は、高い処理能力を有する点から最も有効なリサイクル法であるが、発生するフェノール系有害物のハンドリングが困難であるため、中小規模リサイクル工場に展開することが難しい。しかしながら欧州 ELV 指令に代表されるように、自動車部品にはリサイクル率が法令で定められており、社会的ニーズに適した技術的な課題解決策が迫られている状況にある。

2. 研究の目的

申請者は CFRP 熱分解中に発生する有害ガスの除去を目的として、触媒反応によって有害物を分解し、有価物として回収する触媒プロセスについて着手した。具体的には熱分解中に発生する様々な炭化水素を、選択的に軽質化するゼオライト触媒、フェノールを効率よく水素に転換する水蒸気改質触媒について検討を行った。これによりハンドリングが困難な有害物質から、クリーンなエネルギーである水素に転換することができ、持続可能な社会の構築に資することを目的とした。併せて CFRP リサイクルを促進するために、回収された炭素繊維の有効活用法についても検討した。具体的には炭素繊維の均一な形状を活かして、中空状のペロブスカイト型酸化物を調製し、その PM(粒子状物質)燃焼特性について評価した。

3. 研究の方法

(1) ゼオライトによる重質炭化水素のクラッキング

CFRP 熱分解リサイクルは、炭素繊維の熱損傷を避けるために、一般的なプラスチック熱分解よりも低温(500°C)で実施される。そのため CFRP のエポキシ樹脂が十分に分解されず、重質炭化水素を含む含酸素芳香族が大量に排出される。とりわけ重質炭化水素は、装置閉塞を誘発するだけでなく触媒劣化の原因となる物質であり、フェノール水蒸気改質より以前の除去する必要がある。そこで分解反応であるクラッキングに有効なゼオライト触媒を用いて、CFRP 熱分解ガスの軽質化について検討した。具体的には CFRP の熱分解炉と、ゼオライトを充填した触媒反応炉を連結したタンデム型反応器を構築し、CFRP 瞬間熱分解によって発生したガスを触媒層に通して質量分析計付きガスクロマトグラムに導入・定性した。触媒反応の最適化を通して、ゼオライトによるクラッキング反応のメカニズム検討や、熱分解排熱を活用したプロセス設計を実施した。

(2) Ni 触媒によるフェノール水蒸気改質触媒

含酸素芳香族のモデル物質としてフェノールに着目し、それをクリーンなエネルギーである水素に変換する水蒸気改質($C_6H_5OH + 11H_2O \rightarrow 6CO_2 + 14H_2$)について検討した。フェノール水蒸気改質の課題は、低い反応性と炭素析出による触媒劣化である。そこで 2 つアプローチから課題解決を試みた。1 つは析出炭素の除去に有効な、酸素イオン伝導性ペロブスカイト型酸化物を触媒担体に用いた触媒設計である。析出した炭素を担体中の酸素イオンを活用して除去することで、炭素の堆積を抑えることを狙う。もう 1 つは反応性の向上として、フェノールの吸着サイトとなる塩基点の修飾である。フェノールの吸着形態を制御することで、反応の低温化を狙った。反応評価は流通式反応炉を用いて実施し、出口ガスの水素濃度から反応性を評価した。

(3) 使用済み炭素繊維の有効利用のための中空状ペロブスカイトの合成

使用不可能になった炭素繊維の有効活用法として、炭素繊維の形状を活用したペロブスカイト型酸化物の合成を行った。炭素繊維は 2 μm の均一な炭素材料であり、また不純物が少ないことから燃焼特性も高い。そこで炭素繊維をテンプレートとして、2 μm の中空形状を有する触媒を調製し、同様の粒径を有する PM の燃焼除去への応用について検討した。具体的には前駆体集積法を調製法として採用し、前駆体金属イオンを炭素繊維に集積させ、焼成することで炭素繊維を除去、ペロブスカイト型酸化物を合成した。その際の調製条件の最適化および得られた中空状ペロブスカイト型酸化物の PM 燃焼特性について評価した。

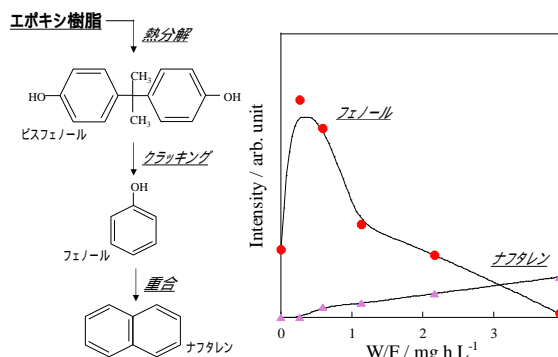


図1 ゼオライト上でのクラッキングメカニズム

4. 研究成果

(1) ゼオライトによる重質炭化水素の分解

まず CFRP 熱分解での発生ガスを分析したところ、熱分解生成物としてエポキシ樹脂を構成するビスフェノール類が多く排出することがわかった。次に、後段の触媒反応炉にゼオライトを充填したところ、ビスフェノールが減少してフェノール生成量が増加した。そのことから、ゼオライト触媒によって CFRP 熱分解時に発生するビスフェノールが、フェノールに転換されることがわかった。種々のゼオライトを検討した結果、BEA 型ゼオライトが最も高いフェノール生成量を示すことがわかった。そこで BEA 型ゼオライトを用いて、クラッキング反応のメカニズム解析を行った。その結果を図 1 に示す。接触時間(W/F)が短い場合にはフェノールが多く生成したが、接触時間が長い場合にはナフタレンの生成が進行することがわかった。この挙動から、ビスフェノールのクラッキングにおける一次生成物がフェノール、二次生成物がナフタレンであることがわかった。すなわちゼオライト上でビスフェノールの分解反応が進行するものの、逐次的に分解・環化してナフタレンに転換されることが示された。ナフタレンは重質炭化水素と同様に、装置閉塞や触媒劣化を誘発する物質であることから、短い接触時間でクラッキング反応を運転させることが有効であることがわかった。実際にゼオライトの酸密度を制御したところ、反応が進行しやすい酸密度の高いゼオライトでは、同様にナフタレン生成がより進行した。すなわち使用した BEA 型ゼオライトが高いフェノール生成量を示した要因は、ビスフェノールの分解に適した酸密度および酸強度であることがわかった。

さらに CFRP リサイクルを促進するために、触媒反応炉の温度依存性を検討した。熱分解温度以下でクラッキングが進行すれば、新たに外部熱供給を必要としないグリーンなプロセスを構築することができる。図 2 に BEA 型ゼオライトを用いたクラッキングの温度依存性を示す。低温ではフェノール生成量が減少するものの、CFRP 熱分解温度よりも著しく低い 250 °C でもクラッキングが十分に進行することがわかった。すなわち申請者の提案するプロセスは、新たな外熱供給を必要とせず CFRP 熱分ガスから選択的にフェノールを回収できるプロセスであることが示された。以上の結果は、Industrial and Engineering Chemical Research にて発表した。

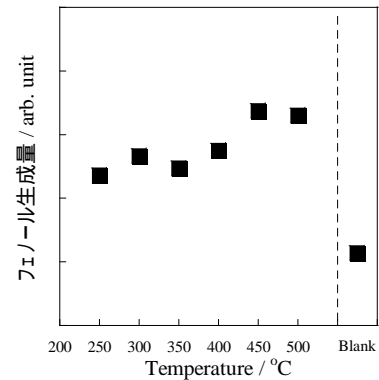


図 2 低温でのフェノール転換性能の評価

(2) フェノール水蒸気改質触媒

ゼオライト触媒によるクラッキングによって、重質炭化水素をフェノールとして回収できることを見出したが、さらなる有害物除去および有価物回収を目的として、フェノール水蒸気改質による水素製造に着手した。1 つ目のアプローチである酸素イオン伝導性ペロブスカイト型酸化物について検討したが、反応性の向上および炭素析出の除去には至らなかった。そこでもう 1 つアプローチである Ni 触媒へのアルカリ土類金属修飾を検討した。一般的な水蒸気改質触媒である Ni/Al₂O₃ に対して、アルカリ土類金属を表面に少量修飾することで反応が低温化することを発見した。

(3) 使用済み炭素繊維の有効利用のための中空状ペロブスカイトの合成

以上のように CFRP 熱分解時に発生する有害ガスの触媒的除去について検討を行ってきた。一方で、炭素資源のリサイクル促進を達成するために、使用不可能になった炭素繊維の新たな活用法について検討した。炭素繊維をテンプレートに用いて LaNiO₃ ペロブスカイト型酸化物を調製したところ、一般的なゾルゲル法よりも焼成が低温化することが示された。均一な炭素繊維であるため燃焼特性が優れており、炭素繊維の燃焼による内熱供給によって合成の低温化が達成された。さらに中空形状を活かして PM 燃焼触媒としての応用を検討した。粉末触媒と中空触媒の PM 燃焼特性を図 3 に示す。粉末触媒では未燃 PM が残存しているのに対して、中空触媒では PM との接触が促進されるため燃焼除去特性が向上することがわかった。これにより使用済み炭素繊維の新たな活用法を示すことができ、炭素資源循環に資する結果を示すことができた。以上の結果は、Journal of Chemical Engineering of Japan にて発表した。

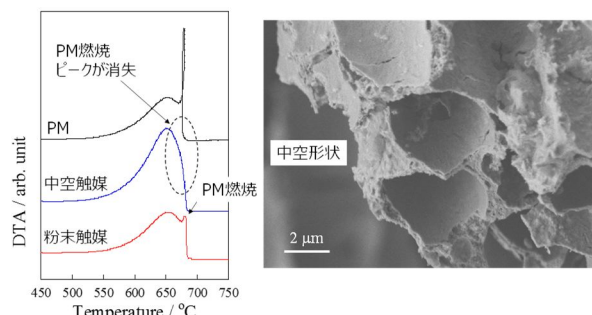


図 3 中空ペロブスカイトと PM 燃焼特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Oshima Kazumasa, Fujii Hiromasa, Morita Kazumasa, Hosaka Masaki, Muroi Takashiro, Satokawa Shigeo	4. 巻 59
2. 論文標題 Selective Phenol Recovery by Catalytic Cracking of Thermal Decomposition Gas from Epoxy-Based Carbon-Fiber-Reinforced Plastic	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 13460 ~ 13466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.0c02152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazumasa Oshima, Masataka Sakamoto, Kazumasa Morita, Kenichi Kon, Ken-ichi Shimizu, Tsuyoshi Yamamoto, Masahiro Kishida, Shigeo Satokawa	4. 巻 in press
2. 論文標題 Hollow-form LaNiO ₃ perovskite catalyst for PM combustion using carbon fibers as a template	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大島一真、藤井大将、森田一将、室井高城、里川重夫
2. 発表標題 ゼオライトを用いたCFRP熱分解ガスの軽質化および有害物除去
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島一真、藤井大将、森田一将、保阪真喜、室井高城、里川重夫
2. 発表標題 廃棄CFRPの熱分解リサイクルにおける排気ガスの軽質化
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazumasa Oshima
2. 発表標題 New approach for CFRP recycling using electrical treatment and catalytic process
3. 学会等名 The 5th Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島一真、藤井大将、森田一将、保阪真喜、室井高城、里川重夫
2. 発表標題 ゼオライト触媒によるCFRP熱分解ガスの軽質化プロセスの検討
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島一真、坂本聖空、山本 剛、岸田昌浩、里川重夫
2. 発表標題 炭素繊維をテンプレートに用いたペロブスカイト型酸化物によるPM燃焼
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------