

令和 2 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K20057

研究課題名（和文）窒素含有廃プラスチックの合成ガス転換と有害窒素化合物無害化の同時実現

研究課題名（英文）Simultaneous achievement of toxic N-containing compounds removal and syngas recovery via catalytic reforming of product gas from gasification of N-containing plastic wastes

研究代表者

熊谷 将吾（Kumagai, Shogo）

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：40757598

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、骨格中に窒素を有するプラスチックを熱分解し、さらにその熱分解生成物をNi/Mg/Al触媒を用いた水蒸気ガス化により、合成ガス（H<sub>2</sub>+CO）に転換すると同時に有害なシアン化水素（HCN）を分解することに成功した。ポリウレタン緩衝材の試験結果を例に挙げると、通常の熱分解（500℃）により得られるガス収量は52 mL/g-sampleでHCN濃度が2.8 vol%であったのに対し、触媒反応によってガス収量は1497 mL/g-sampleに増大し、かつHCN濃度は0.5 vol%まで低下した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来窒素含有プラスチックは熱分解すると有害なシアン化水素を生成するため、熱分解法には不向きなプラスチックと考えられていた。本研究は、ポリウレタンやポリイミドを中心に熱分解反応挙動を詳細に調査し、さらに窒素含有廃プラスチックを合成ガスに転換すると同時にシアン化水素等の有害窒素化合物を同時に無害化することに成功した。窒素含有プラスチックの熱分解機構やHCNの分解反応の理解を深める上で学術的意義のある成果である。さらに、窒素含有廃プラスチックのリサイクルの新しい可能性を見出すことができたため、この社会的意義は極めて大きいと考えている。

研究成果の概要（英文）：This work conducted pyrolysis of N-containing plastics such as polyurethane and the subsequent catalytic steam reforming of the pyrolyzates including toxic HCN using Ni/Mg/Al catalysts to achieve simultaneous syngas (H<sub>2</sub>+CO) recovery and toxic HCN decomposition. This approach significantly improved gas production and reduced HCN, from 52 mL/g-sample with 2.8 vol% HCN at pyrolysis condition to 1497 mL/g-sample with 0.5 vol% HCN.

研究分野：リサイクル化学

キーワード：ポリウレタン ポリイミド 熱分解 ガス化 シアン化水素分解

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

窒素含有プラスチックはプラスチック需要全体の約 10%に相当するが、ポリエチレンやポリプロピレンなどの汎用プラスチックと比べてリサイクルが進んでいない。本研究で対象とするポリイミドはフレキシブルプリント基板、ポリウレタンは住宅断熱材やクッション材などに利用され、その需要は増加の一途を辿っている。いずれも、異樹脂・金属・添加剤等と複合または混合して廃棄されることが多い。優れたモノマー化技術もいくつかこれまでに報告されてきたが（横山ら、特開 2001-163973, Kamimura et al., ChemSusChem, 7, 2473 (2014), Borda et al., Polym. Degrad. Stab., 68, 419 (2000)など）複合物や混合物はこれらの可溶媒反応には適しておらず、現在も多くが焼却・埋立処分されている。

材料・モノマーリサイクルに不向きな品質の廃プラの再資源化手法として、本研究は熱分解法に着目する。20 年以上も前から、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)等に対する熱分解法の高い効果が認められてきた(Kaminsky et al., J. Anal. Appl. Pyrol., 19, 311 (1991), Williams et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 70, 9 (1997)など)。一方、本研究で対象とする窒素含有プラは、熱分解により HCN や NOx 等の有害窒素化合物を生成し(Guo et al., J. Anal. Appl. Pyrol., 108, 143 (2014), Yu et al., Fuel, 86, 611 (2007))、その解決に未だ至っていない。現在、HCN は酸化分解法、熱水反応法、不溶錯体法等により工業的に処理されているが、これら処理設備の追加導入はリサイクルプロセスの複雑化とコスト増大を招く。

### 2. 研究の目的

上記の背景から、合成ガスへの転換と同時に有害窒素化合物が無害化されていることが望ましい。本研究は、窒素含有プラスチックであるポリイミドおよびポリウレタンの廃棄物を、天然資源代替となる合成ガス(H<sub>2</sub>+CO)に転換すると同時に、HCN を始めとする有害窒素化合物を無害化する熱分解および Ni/Mg/Al 触媒を用いた触媒反応プロセスを開発する。

### 3. 研究の方法

ポリマーの熱分解挙動を詳細に調査するため、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析装置(Py-GC/MS、図 1)を用いて熱分解生成物のその場分析を実施した。また、熱分解生成物および水蒸気改質生成物を定量的に評価するため、二段型固定床反応器を用いた生成物回収試験を実施した。ポリマーは 1 段目の熱分解炉で分解し、その熱分解生成物を 2 段目の触媒層でガス化した。ガス化および HCN の分解には Ni、Mg、Al の共沈水酸化物をか焼・水素還元することを得た Ni/Mg/Al 触媒を用いた。

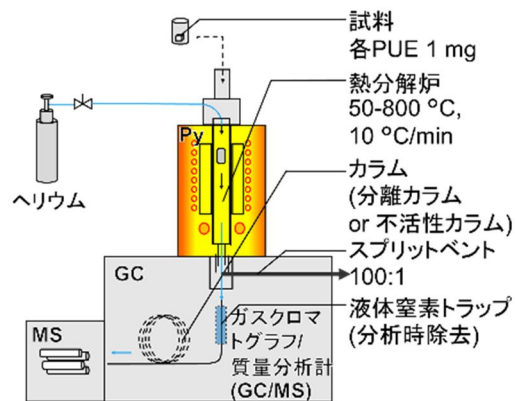


図 1 Py-GC/MSの構成図および分析条件

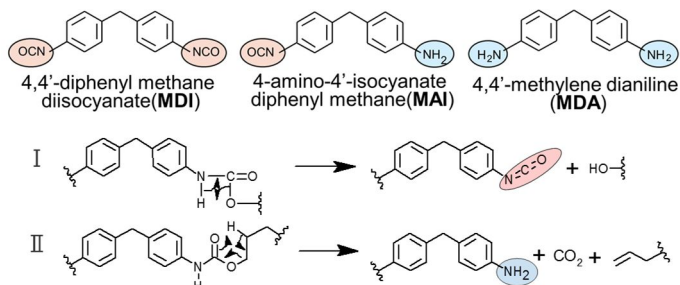
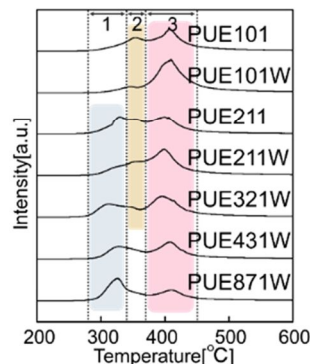


図 2 MDI由来熱分解生成物およびウレタン結合の熱分解機構

### 4. 研究成果

ポリマーの熱分解挙動の検討結果として、Py-GC/MSを用いて種々ポリウレタンエラストマー(PUE)の熱分解反応の解析を行った。図 1 に示す熱分解条件で種々 PUE を熱分解し、熱分解生成物を定性した。今回用いた PUE は MDI-BD-PTMG 型であり、試料名の PUE の横に示す数字は MDI:BD:PTMG のモル比を示す。試料名に W を含むものは PTMG の数平均分子量( $M_n$ )が 1911、W を含まないものは  $M_n = 991$  である。本研究では多様な PUE に対応する熱分解挙動を調査するため、7 種のモル比の異なる PUE を合成した。ウレタン結合の分解によって生じるハードセグメント(MDI+BD)分解生成物に着目すると、全ての PUE において、MDI、MAI および MDA (図 2) の生成を確認し、ウレタン結合は図 3 に示す 2 つの機構によって、イソシアネート末端およびアミン末端を形成していることが確認された。

次に、発生ガス分析法(EGA-MS 法)を用いて、熱分解生成物のその場分析を行った。EGA クロマトグラムおよび特徴的な生成物を図 3 に示す。HS および SS 比の異



熱分解温度域	特徴的な生成物
1 (280-340 °C)	CO <sub>2</sub> , BD, MDI
2 (340-370 °C)	CO <sub>2</sub> , MAI, MDA, SS由来
3 (370-450 °C)	SS由来

図 3 EGAクロマトグラムと各分解温度帯に特徴的な生成物

なる様々な PUE を熱分解したことで、3つの熱分解領域の存在が示唆された。一段階目の熱分解領域では、HSを有する5つのPUEにおいて、CO<sub>2</sub>、ブタンジオール(BD)およびMDIなどのHS分解生成物が生成された。これより、図2- に示すイソシアネート末端の形成がこの温度で支配的であることが示唆された。二段階目の熱分解領域では、主にHS比の低い5つのPUEからSS由来生成物とCO<sub>2</sub>の生成が確認された。また、この温度域ではMAIおよびMDAが多く生成した一方で、MDIの生成は抑制された。これらの結果より、高温によらず2- に示すようなアミン末端への分解が促進されることが示された。また、この温度域ではSS由来生成物が生成していることから、HSとSSの間のMDIが分解していると考えられる。三段階目の熱分解領域では、すべてのPUEからSS由来生成物が確認され、SSの分解の進行を確認した。これらの結果より、図4に示す熱分解温度に依存した熱分解挙動が示された。熱分解挙動を検討したことで、ポリウレタンからは、比較的低い温度域においてHCNが生成しないことも明らかとなった。上記の熱分解機構から、HCNの発生源はイソシアネート基を有する熱分解生成物と考えられる。これよりも高い温度域において、イソシアネート基がニトリル基に転換し、最終的にHCNとして放出されると考えられる。よって、低温域でHCNを放出しないようPUEをイソシアネート化合物に分解する(ウレタン原料とする)ことも一つの有効なオプションとなることが示唆された。

続いて、得られた成果の一例として、軟質ポリウレタンフォームの熱分解-水蒸気改質試験の結果を示す。二段型固定床反応器を用いて、一段目反応炉にて軟質PUフォームを500℃で熱分解および水蒸気分解(水蒸気濃度:50vol%)した。触媒を用いる場合、二段目反応炉に調製した触媒を充填し、800℃で分解生成物を改質した。触媒には、共沈法で得たNi/Mg/Al水酸化物(Ni:Mg:Al(元素比)=1:5:5)を仮焼処理(Air雰囲気下、800℃、3h)することで得たoxy-Ni/Mg/Al、oxy-Ni/Mg/Alを還元処理(H<sub>2</sub>雰囲気下、800℃、1h)することで得たred-Ni/Mg/Alを用いた。図5に得られた気体収量および生成したHCNおよびNH<sub>3</sub>の窒素割合を示す。熱分解条件では、PU由来のイソシアネートユニットが重合したポリウレタが反応管内壁に凝集し、気体収量は僅かだった。本条件下では水蒸気の添加効果は確認されなかった。触媒層温度を800℃にすると一段目反応炉の分解生成物が更に低分子化し、気体収量が増加した。このとき、17N%に相当する窒素がHCNとなった。oxy-Ni/Mg/Alを添加することで、一段目反応炉の分解生成物の水蒸気改質反応(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>+nH<sub>2</sub>O → nCO+(m/2+n)H<sub>2</sub>)が促進されたため、H<sub>2</sub>およびCOの収量が大きく増加した。oxy-Ni/Mg/Al添加によりイソシアネートユニットも分解されるため、本来であればHCNの生成量も増加するが、HCNの生成量に大きな変化はなく、NH<sub>3</sub>の生成量が増加した。このことから、生成したHCNがoxy-Ni/Mg/Alに

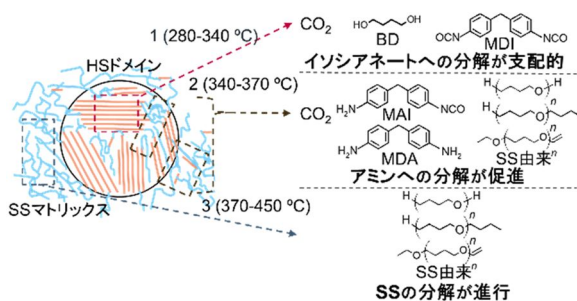


図4 熱分解温度に依存した熱分解挙動

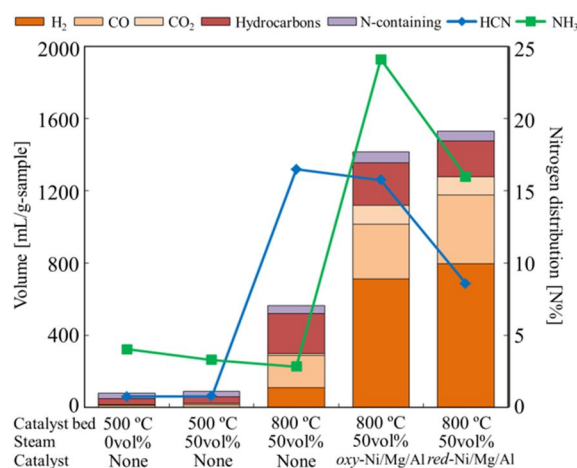


図5 ガス収量およびHCN・NH<sub>3</sub>の窒素収率[N%]に及ぼす触媒添加の影響

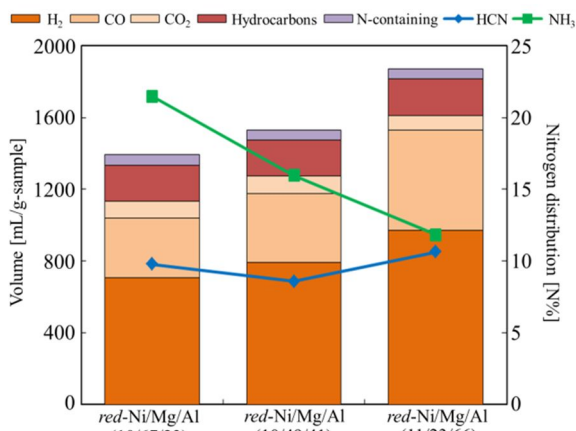


図6 ガス収量およびHCN・NH<sub>3</sub>の窒素収率[N%]に及ぼす触媒のNi/Mg/Al比の影響

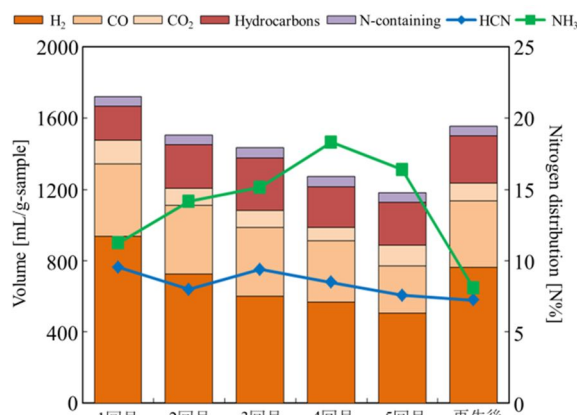


図7 連続投入および触媒再生試験におけるガス収量およびHCN・NH<sub>3</sub>の窒素収率[N%]

より NH<sub>3</sub> へと加水分解したと考えられる。red-Ni/Mg/Al を添加することで HCN と NH<sub>3</sub> のどちらも生成量が減少したことから、活性の高い金属 Ni 上で HCN の分解に加え NH<sub>3</sub> の分解 (2NH<sub>3</sub> → N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>) も進行することが確認された。

Ni、Mg、および Al の元素比が異なる red-Ni/Mg/Al 触媒を調製し、気体収量および HCN 分解に及ぼす触媒組成の影響を検討した。図 6 に得られた気体収量および生成した HCN および NH<sub>3</sub> の窒素割合を示す。触媒中の Al 割合が大きいほど、気体収量が増加する傾向を示した。Al の割合が大きい触媒ほど Ni の還元温度が低いことを確認しており、改質試験中に酸化した Ni が高活性の金属 Ni に還元しやすかったためと考えられる。red-Ni/Mg/Al (10/67/23)、red-Ni/Mg/Al (10/49/41)、および red-Ni/Mg/Al (11/23/66) の Ni 粒子サイズはそれぞれ、47、33、および 86 nm となった。HCN 生成量は Ni 粒子の平均粒子径の増加に伴い増加し、一方、NH<sub>3</sub> 生成量は触媒の Ni 還元温度が低い触媒ほど低くなることを確認された。各実験条件で得られた気体生成物中の HCN 濃度を測定したところ、red-Ni/Mg/Al (10/49/41)、および red-Ni/Mg/Al (11/23/66) を用いた際には、世界保健機関の定める作業環境許容濃度 (TLV) の基準値 (World Health Organization, HYDROGEN CYANIDE AND HYDROGEN CYANIDES: HUMAN HEALTH ASPECTS) を満たすことが確認された。

続いて、red-Ni/Mg/Al (10/49/41) を用いた PU のガス化試験を繰り返し実施し、触媒の耐久性を検討した (図 7)。試験回数の増加に伴い気体収量は減少し、5 回目には収量が 1 回目の約 70% まで低下した。HCN 生成量に大きな変化が確認されなかった一方、NH<sub>3</sub> 生成量は試験回数と共に増加した。5 回使用後の触媒の昇温酸化 (TPO、図 8 (a)) を実施したところ、コークの燃焼に起因する重量減少が確認された。また、5 回使用後の触媒の Ni 粒子が凝集していることも確認された (図 8 (b1))。これらの結果より、金属 Ni の凝集や触媒へのコーク析出が活性低下の原因と考えられる。5 回目使用後に再度仮焼処理および還元処理を施すことで、1 回目試験と同程度の気体収量および HCN および NH<sub>3</sub> 生成量が得られた。再生処理を施すことで Ni 粒子が再分散していることが確認された (図 8 (b2))。Nakamura ら (Nakamura et al., *Appl. Catal. B*, 86, 36 (2009)) は Ni との相互作用が強い Mg が触媒中に含まれることで、酸化・還元処理により再度 Ni が分散することを報告している。本研究においても、同様の効果により凝集した Ni が再分散したと考えている。

市販のポリウレタン廃棄物 (軟質ポリウレタンフォーム：緩衝材・スポンジ、硬質ポリウレタンフォーム：ブロック材・断熱材、ポリウレタンエラストマー：チューブ・スマートフォンケース) を試料として、red-Ni/Mg/Al (10/49/41) を触媒に用いてガス化試験を実施した (図 9)。いずれの試料を用いた場合でも H<sub>2</sub> および CO を主成分とする気体生成物が得られ、気体収量は 1450-1700 mL/g-sample の範囲となった。HCN および NH<sub>3</sub> の生成量もそれぞれ 5-10% および 15-20% の範囲となり、試料による大きな差異は確認されなかった。以上、これまで有効なリサイクル手法が確立されていなかった窒素含有プラスチックの熱分解-水蒸気改質による合成ガス回収および HCN の分解が技術的に可能であることを明らかにした。

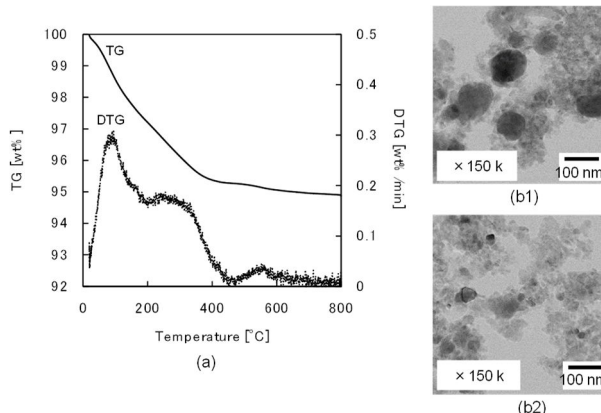


図8 5回使用後触媒の(a)TPO結果および(b1)TEM像、および再生後の触媒のTEM像(b2)

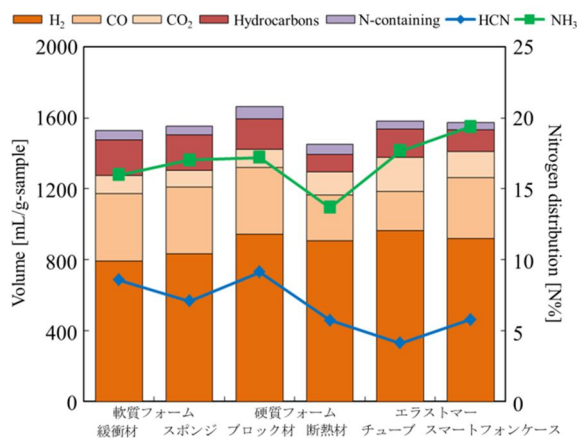


図9 種々ポリウレタン廃棄物を処理して得たガス収量およびHCN・NH<sub>3</sub>の窒素収率[N%]

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Kumagai Shogo, Yabuki Ryosuke, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Impact of Ni/Mg/Al Catalyst Composition on Simultaneous H <sub>2</sub> -Rich Syngas Recovery and Toxic HCN Removal through a Two-Step Polyurethane Pyrolysis and Steam Reforming Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 9023 ~ 9033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.0c00931	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 Nishiyama Yuya, Kumagai Shogo, Motokucho Suguru, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Watanabe Atsushi, Nakatani Hisayuki, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 145
2. 論文標題 Temperature-dependent pyrolysis behavior of polyurethane elastomers with different hard- and soft-segment compositions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	6. 最初と最後の頁 104754 ~ 104754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jaap.2019.104754	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 Kumagai Shogo, Yabuki Ryosuke, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 361
2. 論文標題 Simultaneous recovery of H <sub>2</sub> -rich syngas and removal of HCN during pyrolytic recycling of polyurethane by Ni/Mg/Al catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 408 ~ 415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2018.12.099	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 Shogo Kumagai, Suguru Motokucho, Ryosuke Yabuki, Airi Anzai, Tomohito Kameda, Atsushi Watanabe, Hisayuki Nakatani, Toshiaki Yoshioka	4. 巻 126
2. 論文標題 Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	6. 最初と最後の頁 337-345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jaap.2017.05.012	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14件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis for Feedstock recycling of plastic wastes
3. 学会等名 1st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis in the Asian Region (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Ryosuke Yabuki, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Simultaneous Achievement of Syngas Recovery and Toxic HCN Removal through Catalytic Gasification of Polyurethanes
3. 学会等名 1st International Symposium on Electronic Waste and End-of-Life Vehicles (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 プラスチックを取り巻く状況およびリサイクル技術の研究開発
3. 学会等名 東北大学-DOWA技術者交流会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明
2. 発表標題 プラスチックのケミカルリサイクルへの熱分解法の応用
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山雄也、熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、渡辺壺、本九町卓、中谷久之、吉岡敏明
2. 発表標題 タンデムマイクロリアクター-GC/MSを用いた熱分解生成物の気相誘導体化
3. 学会等名 第24回高分子分析討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Ryosuke Yabuki, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 H <sub>2</sub> -rich syngas recovery and HCN removal via catalytic reforming of product gas from thermal degradation of polyurethanes over Ni/Mg/Al catalyst
3. 学会等名 5th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山雄也、熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、渡辺壺、本九町卓、中谷久之、吉岡敏明
2. 発表標題 MDI、BD、PTMG組成の異なるポリウレタンエラストマーの熱分解
3. 学会等名 第11回廃棄物資源循環学会東北支部第6回日本水環境学会東北支部合同研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 環境科学に立脚した高分子の熱分解反応解析
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西山雄也、熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、渡辺杏、本九町卓、中谷久之、吉岡敏明
2. 発表標題 ポリウレタンエラストマーの熱分解挙動に及ぼすハードセグメント比率の影響
3. 学会等名 第7回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、第21回プラスチックリサイクル化学研究会討論会 合同発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryosuke Yabuki, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Syngas reovery during steam gasification of polyurethane using Ni/Mg/Al catalysts
3. 学会等名 21th Korea-Japan Joint International Session (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Tomoyuki Hosaka, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 H <sub>2</sub> -rich syngas recovery and toxic HCN removal from N-containing plastics using Ni catalysts
3. 学会等名 9th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis I : Methodology for conducting analytical pyrolysis of polymers
3. 学会等名 Special lectures for Department of Chemical Engineering students and staffs (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 高分子の熱分解研究の方法論および応用分野
3. 学会等名 第10回 製鉄・資源に関するWorkshop (還元研究会) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Tandem $\mu$ -reactor-GC/MS for evaluation of solid acid- and base-catalysts performance
3. 学会等名 Frontier Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 560
3. 書名 生分解、バイオマスプラの開発と応用	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----