

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21856

研究課題名(和文)低温プラスチック改質による革新的ケミカルリサイクルシステムの構築

研究課題名(英文) Development of innovative chemical recycling system of plastic waste via low-temperature reforming

研究代表者

筈居 高明 (Tomai, Takaaki)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授

研究者番号：80583351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、廃プラスチックを熱分解による軽質炭化水素化したガスを、ケミカルループ型プロセスにより改質する、低温廃プラガス化プロセスのための基礎検討を行った。ケミカルループ型プロセスにより、大きな吸熱を伴う炭化水素改質反応が、比較的小さな2つの吸熱反応に分割されることを示し、本プロセスの熱力学的有意性を示した。さらに種々の炭化水素改質の反応を実施し、ケミカルループ型の炭化水素改質プロセスが500℃で進行可能なことを実証した。加えて、酸素キャリアナノ粒子の安定性評価を実施し、白金族金属の添加や異種ナノ粒子との混合が焼結を抑制することを見出し、劣化抑制のためのナノ粒子設計指針を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本では、70%近くのプラスチック廃棄物が焼却され、年間約2000万トンのCO<sub>2</sub>が排出されている。このCO<sub>2</sub>排出削減のためには、プラスチックのリサイクルは不可欠である。しかし、ガス化ケミカルリサイクルの場合、1000℃を超える高温条件を必要とする現行プロセスでは、その熱供給のため約50%の廃プラスチックの自己燃焼を必要とし、CO<sub>2</sub>を多く排出する。低温条件で、プラスチックのガス化プロセスが可能な革新的プロセスが実現できれば、プラントから排出される低温廃熱を融通できるようになるため、自己燃焼を抑制でき、リサイクル比率の飛躍的な向上、さらには大きなCO<sub>2</sub>排出削減が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the basic study for a low-temperature waste plastic gasification process, in which waste plastic is reformed into light hydrocarbon gas by pyrolysis using a chemical-loop type process, was conducted. It is shown that the chemical-loop process can split the large endothermic hydrocarbon reforming reaction into two relatively small endothermic reactions, and the thermodynamic significance of this process is demonstrated. Furthermore, various hydrocarbon reforming reactions were performed, demonstrating that the chemical-loop type hydrocarbon reforming process can proceed at 500 °C. In addition, the stability of oxygen carrier nanoparticles was evaluated, and it was found that the addition of platinum group metals and mixing with different types of nanoparticles suppresses sintering, and guidelines for nanoparticle design to suppress degradation were established.

研究分野：材料プロセス工学

キーワード：ケミカルリサイクル 低温改質 ナノ粒子 酸素キャリア

### 1. 研究開始当初の背景

プラスチックを始めとする合成樹脂製品は現代社会に欠かせない部材であり、その年間廃棄量は日本だけでも 900 万トンにも及ぶ。現在日本では、70%近くのプラスチック廃棄物が焼却され、年間約 2000 万トン (日本の CO<sub>2</sub> 排出の 1.7%に相当) の CO<sub>2</sub> が排出されている。この CO<sub>2</sub> 排出削減のためには、プラスチックのリサイクルは不可欠である。

本研究ではプラスチックのケミカルリサイクルを対象とする。プラスチックを分解する過程は、高温環境で駆動する大きな吸熱反応プロセスであり、1000 を超える高温条件を必要とする現行のガス化プロセスでは、その熱供給のため約 50%の廃プラスチックの自己燃焼を必要とする CO<sub>2</sub> 多排出型のプロセスとなっている。

低温条件で、プラスチックのガス化プロセスが可能な革新的プロセスが実現できれば、合成ガスからプラスチックを合成する過程や他のプラントから排出される低温廃熱を融通できるようになるため、自己燃焼を抑制でき、プラスチックのケミカルリサイクルの比率の飛躍的な向上、さらには大きな CO<sub>2</sub> 排出削減が期待できる。低温で駆動するプラスチックからの合成ガス生成プロセスの開発は、産業的・社会的に重要性の高い課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、低温で駆動可能な改質プロセスの考案と実証、さらには実プロセスを想定した場合の課題を抽出し、最終目標である低温廃プラスチックガス化プロセスの開発に必要な学術的知見の蓄積を行うことが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

初期検討の結果、まず廃プラスチックの熱分解による軽質炭化水素化を行い、その後ケミカルループ型プロセスにより、炭化水素を改質する、2 段階ガス化システムが妥当であるという結論に至った。前段は単純な熱分解プロセスであり、既存の知見が活用できる。一方、後段のケミカルループ型プロセスでは、格子酸素の吸蔵放出が可能な酸素キャリアを利用した反応場分離により、炭化水素の改質反応を、酸素キャリアから放出される酸素を利用した炭化水素の部分酸化反応と、格子酸素を失った酸素キャリアが水と反応し格子酸素を回復させると同時に水素を生成する反応、に分けて進行させる (図 1)。

反応場分離により熱力学的制約を打破することが、本構想の挑戦であり、各種炭化水素を利用して、(1) ケミカルループ型プロセスを利用した低温ガス化プロセス進行の確認を行うとともに、(2) 反応熱の評価を通じた、プロセス分離による熱力学的有意性の検証を行い、コンセプトの実証を行った。さらに、酸素キャリアである酸化セリウムをナノサイズにし、低温での酸素貯蔵放出能を高めているが、ナノ粒子特有の不安定性が、実運用時の課題となると考え、(3) 酸素ナノキャリアの劣化メカニズム検証と耐久性向上方策の検討についても実施した。

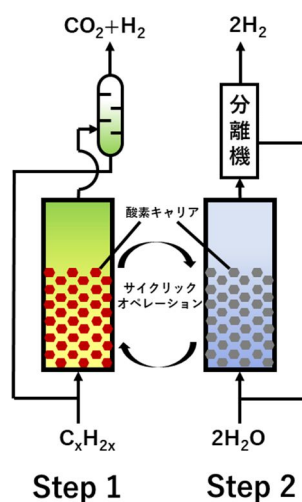


図 1 ケミカルループ型改質プロセス

#### 4. 研究成果

##### (1) ケミカルループ型プロセスを利用した低温ガス化プロセス進行の確認

超臨界水熱合成法を用いて調整した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子に 1wt% の Pt を担持させた、Pt 担持 CeO<sub>2</sub> ナノ粒子 (Pt-CeO<sub>2</sub>) を酸素キャリアとして用いた。代表的なポリマーである PP、PE はおよそ 500 で熱分解が急速に進み、モノマーへと分解される。その中でも比較的生成量の多い炭化水素の一種である n-オクタンを 0.01g、酸素キャリアを 0.9g バッチ管に入れ、10 分間 0.4MPa の窒素を充填させた後、500 で 10 60 分加熱・反応させた。反応後、ガスパックで生成したガスを回収し、解析をガスクロマトグラフィーで行った。

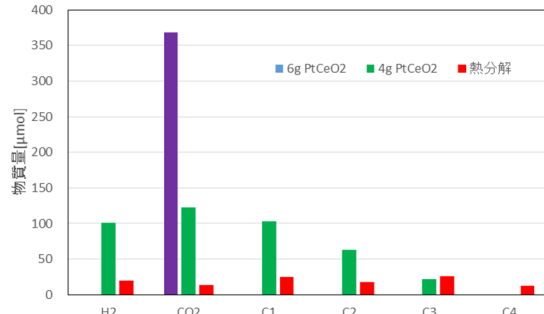


図 2 酸素キャリアによる酸化分解結果

酸素キャリアの酸化分解能を調べるために、酸素キャリアの量と時間を調整し、n-オクタンの分解を行った。酸素キャリアを添加することで熱分解だけでなくキャリアから放出される酸素により酸化分解が起こり、反応は飛躍的に進行した(図 2)。グラフ横軸の C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> はそれぞれ CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>&C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>&C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>&n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> に対応している。縦軸はそれぞれの生成物の物質質量 (μmol) である。結果として添加量が 6g を超えた時点でオクタンの炭素は全て CO<sub>2</sub> へ、水素は H<sub>2</sub>O へと改質された。この時、炭素基準の転化率は 50% 前後に留まったが、これは生成した CO<sub>2</sub> が CeO<sub>2</sub> 表面に吸着したからだと考えられたため、反応後に新たに水を加えて加熱することで吸着した CO<sub>2</sub> を脱離させるとともに、水に含まれる酸素でキャリアを酸化、水素を回収し H<sub>2</sub>O 内の酸素を利用した酸素キャリアの回復を試みたところ、水の添加により、吸着していた CO<sub>2</sub> の回収に成功し、転化率は 90% 近い値となった。

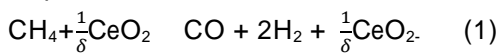
以上より、Pt-CeO<sub>2</sub> を酸素キャリアとして使い、二段階プロセスを経ることで、500 の低温でも炭化水素の改質反応が進行することを確認できた。

##### (2) 反応熱の評価

酸素キャリアの酸化還元反応熱分析を行い、還元度を変化させたときの酸素キャリアの酸化(還元) 反応熱を実験的に求めた。

Pt-CeO<sub>2</sub> について、TG および DSC の結果から、ケミカルループ型プロセスのそれぞれのステップ(式(1)、(2): 図 6)の、酸素放出度 に応じた反応熱を算出した。炭化水素は簡潔のためにメタンの値を使って計算した。

Step1 (炭化水素の部分酸化反応)



Step2 (水の分解反応)



実験結果をもとに算出した反応熱を表 1 に示す。

表 1 の値と各ステップの反応熱

	Step1[kJ/mol]	Step2[kJ/mol]
0.0126	-584	377
0.0260	-310	104
0.0389	-221	12.7
0.0443	-204	-2.38
0.0481	-192	-13.9

この結果より、酸素キャリアからの酸素放出度 が 0.0443 以上では step1 と step2 ともに吸熱反応となっており、平衡制約の打破が実現できていることが分かる。酸素キャリアの還元がさらに容易に進行する酸素キャリアを選択し、大きい吸熱反応を二つの小さい吸熱反応に分割することで、低温平衡制約が緩和され、より低温での反応進行が可能となることが、熱力学的にも確かめられた。

### (3) 酸素ナノキャリアの劣化メカニズム検証と耐久性向上方策の検討

本研究で利用した  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子は、材料をナノサイズ化することで、反応速度や酸素吸蔵放出能 OSC (Oxygen Storage Capacity) を向上させている。しかし、一般的に、ナノサイズ化に伴い、易焼結性が上昇するため、長期的な耐久性に課題が生じることが考えられる。そこで、500 における  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の焼結挙動のサイズ依存性を観察した。

水蒸気雰囲気での反応時間と XRD 測定から算出した結晶子サイズの関係を図 3 に示す。比較として行った、3 nm、5 nm、25 nm の  $\text{CeO}_2$  のみでの試験結果から、ナノサイズ化に伴い、熱処理時の結晶子サイズの増大が顕著となることが確認できた。

次に酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) と混合した系において同様の試験を行った。試料は 5 nm の  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子とオレイン酸修飾  $\text{ZrO}_2$  を重量比で 1:1 及び 7:3 の割合でそれぞれシクロヘキサンに投入後、室温で 30 分超音波分散させた。その後、溶媒を乾燥・焼成し、目的の試料を得た。これらを実験室の水蒸気雰囲気中で処理し、耐久性を評価した。

その結果、 $\text{ZrO}_2$  が存在すると、 $\text{CeO}_2$  の結晶子サイズの増大が抑制された。また、 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2 = 1:1$  の方が 7:3 に比べて抑制効果が大きかった。OSC の測定結果を図 4 に示す。 $\text{ZrO}_2$  と混合することで、単位  $\text{CeO}_2$  重量当たりの OSC 値は増大した。これらの結果は、 $\text{CeO}_2$  の周囲に存在する  $\text{ZrO}_2$  粒子によって焼結が妨げられ、微小サイズの結晶子が維持されたことに起因すると考える。

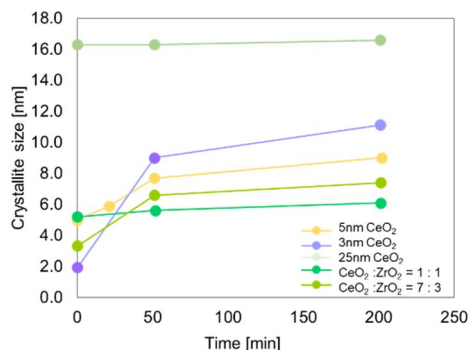


図 3 高温水蒸気中における  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の結晶子サイズ変化

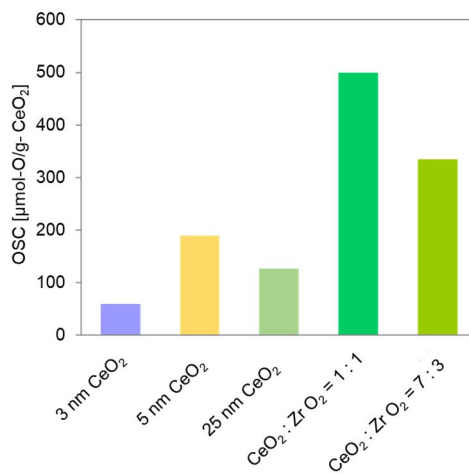


図 4 各  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の OSC

以上より、本研究により、酸素ナノキャリアを利用したケミカルループ型プロセスを利用することで、熱力学的制約を打破し、低温で炭化水素を改質可能であることが明らかとなった。さらに酸素ナノキャリア特有の易焼結性という課題を、不活性な異種ナノ粒子との混合により解決可能であるという、低温動作酸素ナノキャリアの実用に不可欠な材料設計指針を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takaaki Tomai
2. 発表標題 Low-temperature gasification of waste plastics using chemical looping process with oxygen nanocarriers
3. 学会等名 International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (e-ISFR) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬田 幸於、横 哲、成 基明、筈居 高明、阿尻 雅文
2. 発表標題 ケミカルリサイクルに資する低温駆動酸素キャリアを利用したケミカルルーピング型炭化水素改質
3. 学会等名 化学工学会第24回学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaaki Tomai
2. 発表標題 Highly Durable CeO <sub>2</sub> Oxygen Nanocarrier for Low-temperature Gasification of Waste Plastics
3. 学会等名 International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋大希, 岩瀬和至, 筈居高明
2. 発表標題 高活性結晶面制御CeO <sub>2</sub> の触媒活性及び耐久性に与える 他種金属酸化物の効果
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Takahashi, Akira Yoko, Tadafumi Adschiri, Takaaki Tomai
2. 発表標題 Degradation of CeO <sub>2</sub> Nanocatalyst under Hydrothermal Condition and Durability Enhancement by Assembly Control
3. 学会等名 International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023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
研究分担者	成 基明  (Gimyeong Seong)  (30747259)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・特任助教   (11301)	

	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
研究協力者	高橋 大希  (Takahashi Daiki)	東北大学・工学研究科・博士前期課程   (11301)	
研究協力者	瀬田 幸於  (Seta Yukio)	東北大学・工学部・学部生   (11301)	
研究協力者	関根 裕功  (Sekine Hironori)	東北大学・工学部・学部生   (11301)	

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			
韓国	The University of Swon			