

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05893

研究課題名(和文) 熱分解法によるプラスチック/木質バイオマス混合廃棄物の化学原燃料化の実現

研究課題名(英文) Co-pyrolysis of plastic/biomass mixtures for feedstock recovery

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) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：プラスチックおよび木質バイオマスの混合物を共に熱分解する共熱分解において、双方の熱分解生成物間に生じる相互作用(シナジー効果)の発現条件やそのメカニズムを検討してきた。例えば、水素を豊富に含むポリエチレンやポリプロピレンと木質バイオマスを共熱分解した際、低温や低速熱分解でセルロース由来のレボグルコサンやメトキシフェノール類の収率を向上することを見出し、急速熱分解ではプラスチック由来の炭化水素も収率が増加することを見出した。今後、これらシナジー効果の制御を実現することで、プラスチック/木質バイオマス混合物の効果的な資源化の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

将来的な世界人口増加や発展途上国の経済発展に伴う資源供給不足に備え、天然資源への極度の依存を脱却し、本国資源を創出する技術開発が喫緊の課題となっている。大部分が単純焼却または埋立処分に留まっているプラスチック/木質バイオマス混合廃棄物を化石資源代替に転換する本研究の社会的意義は大きい。また、プラスチック-木質バイオマスの共熱分解において生じる相互作用を明確にすること、また、共熱分解におけるプラスチックや木質バイオマス間の相互作用を活用した熱分解反応の制御は未だ実現しておらず、本研究の独創的な点である。

研究成果の概要(英文)：This work investigated pyrolytic interactions between plastic and biomass pyrolyzates during co-pyrolysis of plastic/biomass mixtures to achieve effective recovery of chemical feedstock and fuels. We have revealed several pyrolytic interactions such as enhanced production of levoglucosan from cellulose and methoxyphenols from lignin at slow pyrolysis conditions and enhanced gasification of plastics at fast pyrolysis conditions. These findings will be beneficial to control or maximize product yield and quality from plastic and biomass mixed wastes in the future.

研究分野：リサイクル化学

キーワード：共熱分解 プラスチック バイオマス 相互作用 シナジー効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究が対象とするプラスチック/木質バイオマス混合廃棄物として、木屑がプラスチックに練り込まれたデッキ材や床材等の建材、および建設廃棄物に由来する物理選別残渣が挙げられる。これら廃棄物の物理選別の精度には、技術的かつ経済的に限界があり、混ざり合ったプラスチックおよび木質バイオマス双方が、それぞれのリサイクルにおいて不純物となるため既存のリサイクル技術が適用できず、大部分が直接埋立および焼却処理されている。本研究では、これら混合物を処理する手法として熱分解法に着目した。熱分解法は、高分子中の様々な化学結合を熱のみで切断できるため、雑多な組成のプラスチック/木質バイオマス混合物をまとめて低分子化できるメリットを有する。プラスチックおよびバイオマスの共熱分解においては、プラスチック-バイオマス間で相互作用(シナジー効果)を生じることが報告されているが、その全容については未だ明らかになっておらず、これら混合物を効果的に化学原料や燃料に転換するためには相互作用の効果や機構を明らかにする必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、未だ明らかとなっていないプラスチック/木質バイオマスの共熱分解機構および両物質間に生じる相互作用を明らかにする。さらに、両物質間に生じる相互作用の制御の可能性を探るため、プラスチックやバイオマスの混合比や熱分解条件を多岐に渡って検討する。本研究が進展して得られる熱分解生成物が、既存の化学原料製造および石油・ガス精製プロセスの供給原料として化石資源の一部を代替可能となれば、化石資源消費量削減および未有効利用資源循環が同時に貢献できる。将来的に、既存のリサイクル技術では再資源化困難なプラスチック/木質バイオマス混合廃棄物を、高付加価値の化学原料や燃料に転換することを可能とする基盤的研究成果をあげることを目的とする。

3. 研究の方法

五大汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル(PVC)、およびポリエチレンテレフタレート(PET)と木質バイオマスの主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンの共熱分解試験を実施した。共熱分解における相互作用を定量的に評価するため、管型反応器を用いた熱分解生成物回収試験、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計(Py-GC/MS)を用いた共熱分解生成物のその場分析による共熱分解挙動の解析を中心に実施した。

4. 研究成果

共熱分解試験結果の一例として、まずは、PE とブナ(BW)の低速熱分解における相互作用を検討した結果を示す。熱分解試験は固定床反応器を用いて行い、BW 及び PE を重量割合で BW:PE=100:0、60:40、40:60、0:100 に混合したものを試料とした。これら試料を、室温から 650 °C まで 10 °C/min で昇温しながら共熱分解した。生成物の定義として、gas はガスバックにて回収したもの、tar 及び oil は反応管内及びトラップに析出した BW 由来及び PE 由来のテトラヒドロフラン(THF)溶解生成物、char は試料ホルダーに残存した固体生成物、wax は反応管及びトラップに析出した PE 由来の THF 不溶固体生成物とした。gas、tar 及び oil は GC で分析し、char 及び wax は重量測定により定量した。相互作用の有無を式(1)に示す Yield Difference (YD) により評価した。例えば YD>1 の場合、混合により収率が増加したことを意味する。

$$YD[-] = \frac{F_W}{F_{W,BW100} \times R_{BW} + F_{W,PE100} \times R_{PE}} \quad (1)$$

F_W [wt%]: 生成物重量割合, $F_{W,BW100}$ [wt%]: BW 単体を熱分解した際の生成物重量割合, R_{BW} [-]: BW の混合比, $F_{W,PE100}$ [wt%]: PE 単体を熱分解した際の生成物重量割合, R_{PE} [-]: PE の混合比

回収した生成物の YD を図 1 に示す (Kumagai et al., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 122, 531 (2016))。セルロースの主熱分解生成物であるレボグルコサン(LG)の YD は 1 を超え、LG のフラグメンテーション化合物である gas 及びグリコールアルデヒド(GA)の YD は 1 を割った。これは、PE と共熱分解することで LG のフラグメンテーションが抑制されることを示唆した。LG のラジカル種が水素リッチな PE の熱分解生成物から水素を引き抜いたことで安定化したためと考えられる。側鎖にカルボニル及び不飽和結合を持つ methoxyphenol の YD は 1 を超え、その他リグニンの熱分解生成物の YD

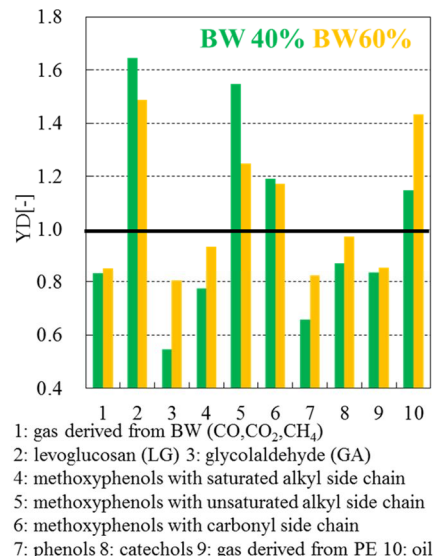


図1 BW/PE混合物の低速共熱分解生成物の YD

は1を割った。これより、LGの安定化と同様に、リグニンモノマーのラジカルがPEの熱分解生成物から水素を引き抜き、安定化したと考えられる。

一方、同じBW/PE混合物でも、650 °Cで急速熱分解した際には、低速熱分解とは異なる相互作用の傾向を示した。図2に急速熱分解生成物のYDを示す。LG、GA及びcharのYDは1を割り、BW由来のgasは1を超え、低速熱分解とは全く異なる結果を示した。つまり、PEが共存することでBWの熱分解生成物全体が軽質化された。同様に、PEに由来するoilのYDは1を下回り、gasのYDは1を上回り、PEの熱分解生成物も全体的に軽質化された。これより、急速熱分解においては、双方の熱分解生成物が急速に気相に放出されることで、ラジカル的に低分子化することが示唆された。charの減少は、上記のラジカルによる低分子化の影響、またはBW粒子間に存在するPEが物理的に凝集を抑制したためと考えられる。

このBWの凝集反応をPEが抑制する効果については、より低温(350 °C)の共熱分解試験においても確認された。本温度条件ではPEはほとんど熱分解せず溶融した状態となる。すなわち、BWが溶融したPE中に分散した状態で熱分解される。この時得られた生成物のYDを図3(Kumagai et al., Scientific Reports, 9, 1955 (2019))に示す。低速熱分解時と類似した生成物のYD変化が確認された。よって、低速熱分解において得られた相互作用の影響(図1)は、プラスチックとバイオマス間の水素授受やラジカルの相互作用だけでなく、溶融したPE中でBWが分散した状態で熱分解されることにより、凝集反応を起こしやすいLGや側鎖に反応性の高い二重結合を有するメトキシフェノール類の重合反応が抑制されたことも本検討により明らかとなった。

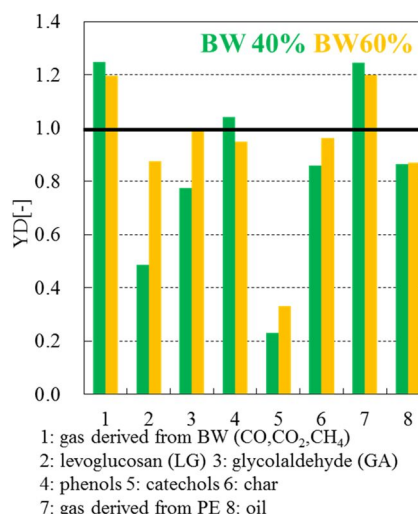


図2 BW/PE混合物の急速共熱分解生成物のYD

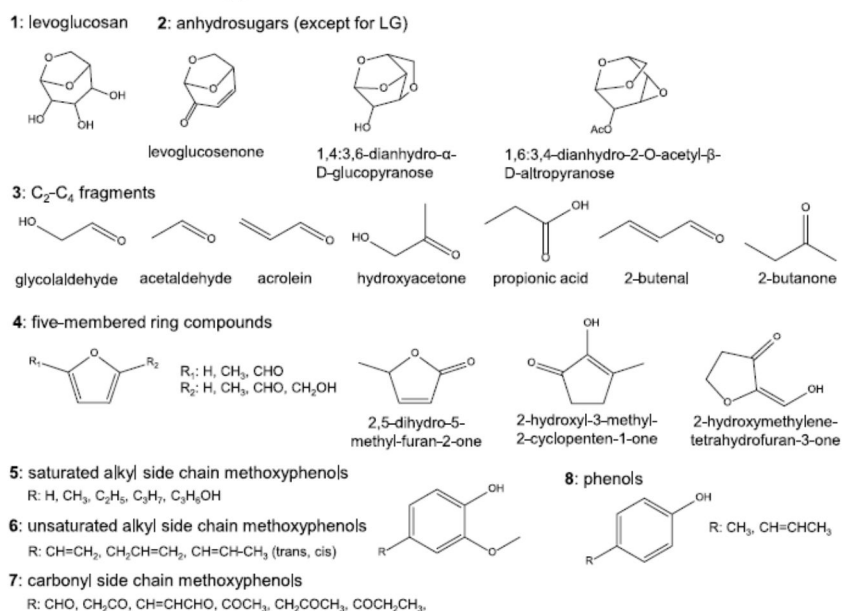
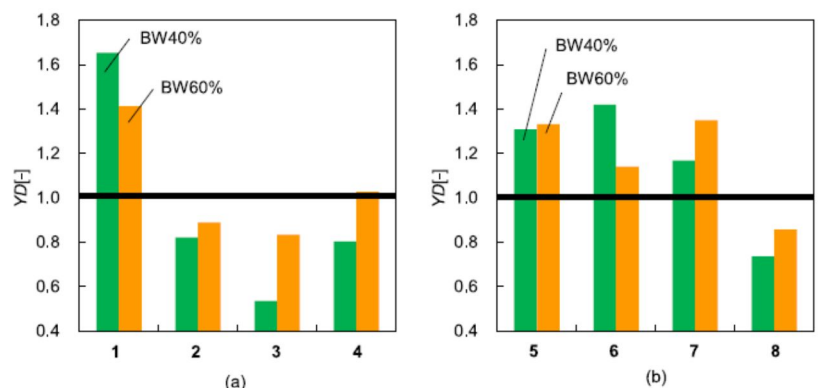


図3 溶融PE中でBWを熱分解して得た生成物のYD: (a)セルロースおよびヘミセルロース由来成分; (b)リグニン由来成分

続いて、セルロースと五大汎用樹脂（PE, PP, PS, PVC, PET）との共熱分解によって明らかとなった共熱分解の相互作用について解説する。PE は先述の通り直鎖脂肪族炭化水素を主とする生成物を生じ、PP についても同様である。一方、PS はスチレンモノマー・ダイマーを主とする芳香族炭化水素が主生成物である。PVC に関しては酸性ガスである塩化水素（HCl）が主熱分解生成物であり、PET からは含酸素化合物、特にテレフタル酸や安息香酸などの有機酸を主とする化合物が得られる。これらバラエティに富む熱分解生成物はセルロースの熱分解に大きな影響を及ぼした。各プラスチックの熱分解生成物とセルロースの相互作用機構を図4（Kumagai et al., Energy & Fuels, 33, 6837 (2019)）に示す。例えば、PE と BW の共熱分解において LG の生成量が増加することを報告したが、LG の生成量増加量は PE < PP < PS の順番となり、LG の生成量は計算値の 1.1 倍、1.4 倍、および 3.5 倍となった。これは PE よりも PP、PP よりも PS の方がポリマー構造的に LG への水素供与が容易であると考えられるためである。PE および PP は熱分解により wax を生成し、wax は LG と同じポイントに析出する。この wax が LG の分散剤として働き LG の再重合を抑制する働きについても示唆された。PVC 由来の HCl はセルロース熱分解生成物の脱水反応を大きく促進することが確認され、その結果、セルロース由来のチャーの生成量が計算値の 2 倍、さらにセルロースの主成分である LG はレボグルコセノンへと転換されることが明らかとなった。

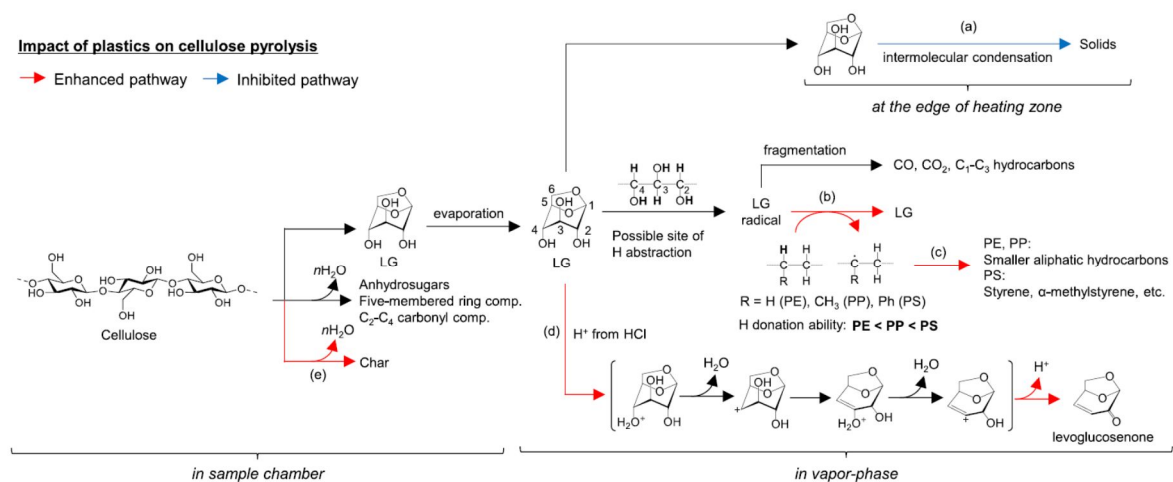


図4 各種プラスチックとセルロースの共熱分解において予想された相互作用機構

以上、本研究課題において実施した共熱分解試験結果および相互作用の検討結果の一部を本成果報告書にまとめた。混合するプラスチック種および共熱分解温度条件によって、発現する相互作用が大きく変化することを明らかとした。今後、共熱分解における相互作用の影響を系統的に理解すると同時に制御できるようになることで、プラスチック/木質バイオマス混合廃棄物から効果的に化学原料や燃料を回収可能になると期待している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Savou Viliame, Grause Guido, Kumagai Shogo, Saito Yuko, Kameda Tomohito, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 92
2. 論文標題 Pyrolysis of sugarcane bagasse pretreated with sulfuric acid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Energy Institute	6. 最初と最後の頁 1149 ~ 1157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.joei.2018.06.003	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, Fujita Kohei, Takahashi Yusuke, Nakai Yumi, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Beech Wood Pyrolysis in Polyethylene Melt as a Means of Enhancing Levoglucosan and Methoxyphenol Production	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-37146-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 熊谷将吾, 吉岡敏明	4. 巻 28
2. 論文標題 木質バイオマス/廃プラスチック混合物の共熱分解による化学原燃料化	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 廃棄物資源循環学会誌	6. 最初と最後の頁 4-12
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 無
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, Kohei Fujita, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka	4. 巻 122
2. 論文標題 Interactions of beech wood-polyethylene mixtures during co-pyrolysis	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	6. 最初と最後の頁 531-540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jaap.2016.08.012	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26件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 14件）

1. 発表者名 熊谷将吾、山崎僚太、浅川将輝、亀田知人、齋藤優子、渡辺壱、吉岡敏明
2. 発表標題 Tandem μ -reactor-GC/MSによる高分子の熱分解-触媒反応の解析
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 松神麻美、樺島文恵、金井みちこ、熊谷将吾、吉岡敏明
2. 発表標題 GC \times GC-TOFMSによるcellulose/PVCの共熱分解生成物の網羅的解析
3. 学会等名 第23回高分子分析討論会
4. 発表年 2018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 Juan Diego Fonseca, Diana C. Vargas, Shogo Kumagai, Toshiaki Yoshioka, Daniela Almeida Streitwieser
2. 発表標題 Pyrolysis product distribution and kinetic study for selected Ecuadorian agricultural wastes
3. 学会等名 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Takahashi, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Impact of PE and PP addition on cellulose pyrolysis
3. 学会等名 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asami Matsukami, Shogo Kumagai, Fumie Kabashima, Michiko Kanai, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Non-target analysis of PVC/cellulose mixture pyrolysates by Py-GCxGC-TOFMS
3. 学会等名 22nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 パイロライザーおよびタンデム μ -リアクター導入による熱分解研究の進展
3. 学会等名 フロンティアセミナー (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Viliame Savou, Shogo Kumagai, Kameda Tomohito, Yoshioka Toshiaki
2. 発表標題 Tars enhancement from pyrolysis of H ₂ S ₀₄ pretreated sugarcane bagasse
3. 学会等名 International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 プラスチックの熱分解反応解析 - 材料評価技術および環境保全技術としての展望 -
3. 学会等名 LECOジャパン材料解析セミナー (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋佑輔、熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明
2. 発表標題 セルロース-ポリプロピレン混合物の共熱分解挙動
3. 学会等名 第26回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 BREAKING THE WALL OF HARD-TO-RECYCLE POLYMERIC WASTES
3. 学会等名 FALLING WALLS LAB SENDAI (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Viliame Savou, Shogo Kumagai, Kameda Tomohito, Yoshioka Toshiaki
2. 発表標題 Effects of sulfuric acid pretreatment on the gasification of sugarcane bagasse
3. 学会等名 第28回廃棄物資源循環学会研究発表会国際セッション (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋佑輔, 熊谷将吾, 亀田知人, 吉岡敏明
2. 発表標題 Pyrolysis of cellulose in the presence of polypropylene
3. 学会等名 平成29年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Feedstock Recycling of Waste Plastics through Pyrolysis
3. 学会等名 5th Dalian University of Technology-Tohoku University Joint Symposium on Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 BREAKING THE WALL OF HARD-TO-RECYCLE POLYMERIC WASTE
3. 学会等名 FALLING WALLS LAB 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis II : Methodology for conducting feedstock recovery from plastics
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 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis for chemical feedstock recovery from plastic waste
3. 学会等名 New Trends in Process Engineering for a Sustainable Future (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Plastic recycling inspired by Mobius strip
3. 学会等名 TFC Fusion Research Seminar #3 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 熊谷将吾、藤田航平、高橋佑輔、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明
2. 発表標題 木質バイオマスとプラスチックの共熱分解
3. 学会等名 第13回バイオマス科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋佑輔、熊谷将吾、亀田知人、齋藤優子、吉岡敏明
2. 発表標題 セルロース及びキシランの熱分解におけるPE混合の影響
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Kohei Fujita, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Co-pyrolysis behaviors of beech wood-polyethylene mixtures
3. 学会等名 4th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Viliane Savou, Guido Grause, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Production of Bio-Oil from Fixed Bed Pyrolysis of Bagasse Pretreated with Sulfuric Acid and Acetic Acid
3. 学会等名 International Conference on: Combustion, Incineration/Pyrolysis, Emission and Climate change (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 難リサイクル性高分子廃棄物の化学原燃料化実現を目指して
3. 学会等名 平成28年度育志賞研究発表会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 藤田航平、熊谷将吾、亀田知人、吉岡敏明
2. 発表標題 低温ガス化温度域におけるブナ/ポリエチレン混合物の共熱分解機構
3. 学会等名 第25回エネルギー学会大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kohei Fujita, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Pyrolysis of cellulose in the presence of polyethylene
3. 学会等名 20th Korea-Japan Joint International Session (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Kohei Fujita, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Co-pyrolysis behaviors of beech wood and polyethylene mixtures
3. 学会等名 21st International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 熊谷将吾, 吉岡敏明	4. 発行年 2017年
2. 出版社 産業技術サービスセンター	5. 総ページ数 750
3. 書名 最新 材料の再資源化技術事典	

〔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