

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04306

研究課題名（和文）共熱分解制御によるプラスチック/木質バイオマス混合廃棄物の高度化学原燃料転換

研究課題名（英文）Co-pyrolysis of plastic and wood for chemical 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） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、プラスチック/バイオマスからなる混合物の共熱分解反応において、その際に生じるプラスチックとバイオマスの熱分解相互作用（本研究ではこれをシナジー効果と定義）を理解し、更にそのシナジー効果を高める熱分解反応制御法を確立することを目的に検討を行った。本研究により、混合するプラスチック種、混合比、熱分解方法を適切に制御することで、ガス化および液化の促進、チャーを抑制するシナジー効果を発現可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混合するプラスチック種、バイオマス種、混合比、熱分解方法をコントロールすることによって、ガス化および液化の促進、チャーを抑制するシナジー効果を発現できることが明らかにした。熱分解法そのものは一般的な手法であり、廃プラスチックやバイオマスを化学原料に転換するために適用されることは珍しくないが、共熱分解における相互作用の制御を目的とした本研究のアプローチは新しい。本研究のアイデアをより発展させることで、プラスチックやバイオマスから、より効果的に化学原料を回収する事が可能になると期待しており、資源循環やカーボンニュートラルの実現に貢献する。

研究成果の概要（英文）：This project investigated pyrolytic synergistic interactions during co-pyrolysis of biomass and plastic. We achieved enhanced gasification and liquefaction and inhibited char formation by controlling pyrolytic synergistic interactions.

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 リサイクル 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

木粉をプラに練り込んだ複合材料やバイオマス繊維強化樹脂の需要が世界的に伸長しており、そのような複合材料需要は年々増加している。一方、プラスチック/バイオマスからなる混合廃棄物を、プラとバイオマスに物理選別してリサイクルすることは技術的・経済的に困難であり、大部分がリサイクルできずに焼却または埋立処分されている。

本研究で着目する熱分解法は、不活性ガス雰囲気下において熱により高分子中の様々な化学結合を切断し、オイルまたはガス状の低分子化合物を与える。プラスチック/バイオマスからなる混合廃棄物をまとめて低分子化する唯一の手法と言えるが、併発する様々な副反応を抑制し、狙った化合物を効果的に得ることが難しい。これがボトルネックとなり、熱分解法による高分子廃棄物の再資源化を難しくしている。

2. 研究の目的

本研究は、プラスチック/バイオマスからなる混合物の共熱分解反応において、その際に生じるプラスチックとバイオマスの熱分解相互作用(本研究ではこれをシナジー効果と定義)を理解し、更にそのシナジー効果を高める熱分解反応制御法を確立することを目的とする。熱分解法そのものは一般的な手法であり、廃プラスチックやバイオマスを化学原料に転換するために適用されることは珍しくない。一方で、大半は「高分子を低分子化するための手段」であり、熱分解反応そのものの制御を目的とした本研究のアプローチは独自性のあるものである。

3. 研究の方法

種々プラスチックおよびバイオマスの混合試料を調製し、管型熱分解反応器を用いた共熱分解試験および熱分解生成物の回収試験を実施した。プラスチックの種類、バイオマスの種類、試料サイズ(接触効率)、共熱分解温度、プラスチックおよびバイオマス熱分解生成物同士の接触方法などを検討パラメーターとして、共熱分解試験を実施した。また、小型熱分解装置を搭載したガスクロマトグラフ/質量分析装置(Py-GC/MS)により、熱分解生成物のその場分析を実施し、共熱分解において各熱分解生成物がどのような挙動で発生するのか検討も行った。

4. 研究成果

本研究成果の一例として、まずは、低密度ポリエチレン(PE)とスギ(*Cryptomeria japonica*, CW)の急速熱分解により、CWの熱分解によって生成する炭素残渣(チャー)を低減するシナジー効果発現かつガス化の同時促進に向けて検討した成果を報告す

る。CW 始め木質バイオマスの熱分解生成物同士が凝集・重合することで、2~4割のチャーを形成することが知られている。本検討では、図1に示す管型熱分解反応器を用いて、PE および CW の粒径および混合比の異なる混合試料の急速共熱分解試験を 700 °C で実施した。具体的には、粒径 75 μm 以下 (75CW)、425 ~ 500 μm (500CW)、および 850 ~ 1000 μm (1000CW) の CW 粉末を用いることで、共熱分解シナジー効果に及ぼす CW 粒子サイズ(≒CW と LDPE の接触性)の影響を検討した。LDPE に関しても粉碎により粒径 75 μm 以下の試料を得た。総重量が 100 mg となるよう CW:PE (重量比)=10:0、1:9、0:10 に調製したものを熱分解試料とした。回収した熱分解生成物の定性を GC/MS で、定量をガスクロマトグラフ/熱伝導度検出器及び水素炎イオン検出器(GC/TCD および/FID)で行った。

生成物の定義は以下の通りとした。Gas:ガスバックで捕集した生成物、Tar 及び Oil: CW 及び LDPE 由来のテトラヒドロフラン (THF) に可溶性液体生成物 (Liquid)、Solid:スギおよび LDPE 由来の THF に不要な固体生成物、Char:試料充填部に残存した生成物。共熱分解における相互作用の大小は、式(1)で定義した Yield Difference (YD) により評価した。YD > 1 の場合、混合によりその生成物の収率が増加し、YD < 1 の場合、混合により生成物の収率が減少したことを示す。

$$YD_i[-] = \frac{F_i}{F_{i,CW100} \times R_{CW} + F_{i,P100} \times R_P} \quad (1)$$

F_i (wt%): 共熱分解生成物の重量割合, $F_{i,CW100}$ (wt%): CW 単体を熱分解した際の生成物重量割合, $R_{CW}(-)$: CW の混合比, $F_{i,P100}$ (wt%): LDPE 単体を熱分解した際の生成物重量割合, $R_P(-)$: LDPE の混

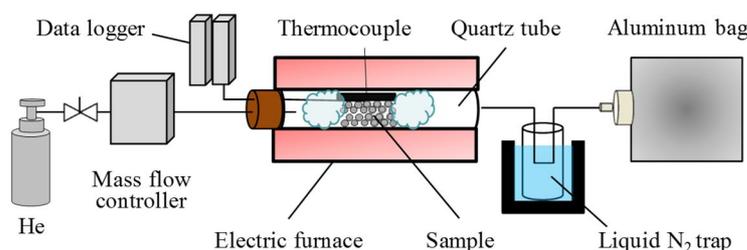


図1 管型熱分解装置図

合比

得られた熱分解生成物の重量割合を図 2 に示す。粒径の異なる CW 単体の熱分解では、熱分解生成物の重量割合に大きな差は見られなかった。一方で PE との共熱分解では CW の粒径が小さいほど、Gas および Liquid の収率増加、Coke および Char の収率減少は顕著であった。このことから CW の粒径がシナジー効果に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。各生成物の YD(図 3) を比較すると、最も粒径の小さい 75CW では Gas の YD が 2 を超え、計算値と比較して 2 倍以上の Gas が得られた。また liquid に含まれる Tar および Oil、セルロースの主な熱分解生成物であるレボグルコサン (LG) も YD が 1 を超え、収率の増加が確認された。一方、Solid 及び Char は YD が 1 を下回った。特に 75CW with PE では Char の YD が 0.4 となり、スギ単体の熱分解と比較して収率が半分以下になった。また図 4 より、共熱分解によるアルカンの減少、アルケン、ジエンの増加が観察された。この不飽和炭化水素の増加は PE 由来の熱分解生成物がスギの熱分解生成物に水素を供与していることを示唆しており、75CW で最も大きい増減が観察された。

Py-GC/MS を用いて測定した発生ガス分析法 (EGA-MS) により得られた共熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 5 に示す。PE を混合することでピークの立ち上がりが計算値と比較して鋭くなっていることから、熱分解生成物が LDPE からの水素供与によって安定化され、迅速に生成されたと考える。加えてピークのブロード化が確認された。これは、単体での熱分解では検出されなかった分子量の大きな Solid が共熱分解により低分子化したことで、ピークとして現れたと考える。

以上のように、プラスチック比率を高め、かつバイオマスを高分散とした状態で急速熱分解することにより、ガス化を促進し、かつバイオマス由来のチャーの生成を抑制するシナジー効果を発現可能であることが明らかとなった。これらの成果は Bioresource Technology Reports, 11, 100431 (2020) に発表された。

更に、本研究では液化を促進するためのシナジー効果制御の方法を検討した。例えば、セルロースにおいては、熱分解で生成するレボグルコサンが液体生成物の主となる成分である。レボグルコサンは揮発した後、脱水素されてラジカル体となり、フラグメンテーション反応により更に低分子化合物に分解することが知られている。その際、水素を豊富に含む PE やポリプロピレン (PP) 等ポリオレフィンの熱分解生成物と共存することで、それらが水素供与することでフラグメンテーションが抑制される可能性を見出している (Kumagai et al., J. Anal. Appl.

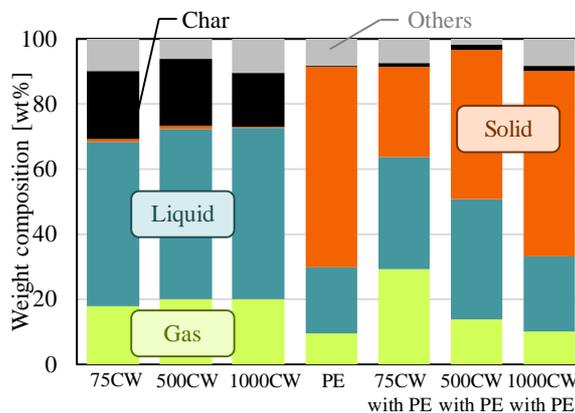


図 2 熱分解生成物の重量割合

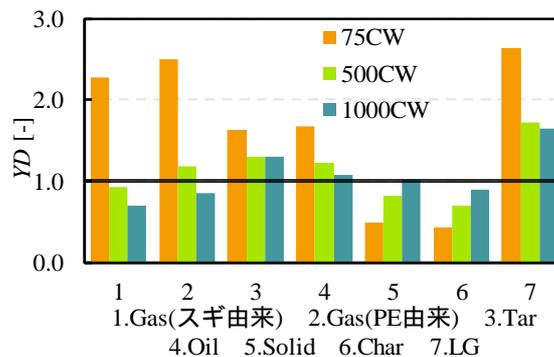


図 3 共熱分解生成物の YD

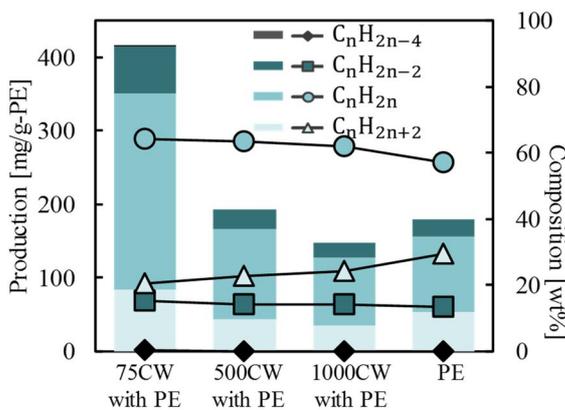


図 4 炭化水素の生成分布

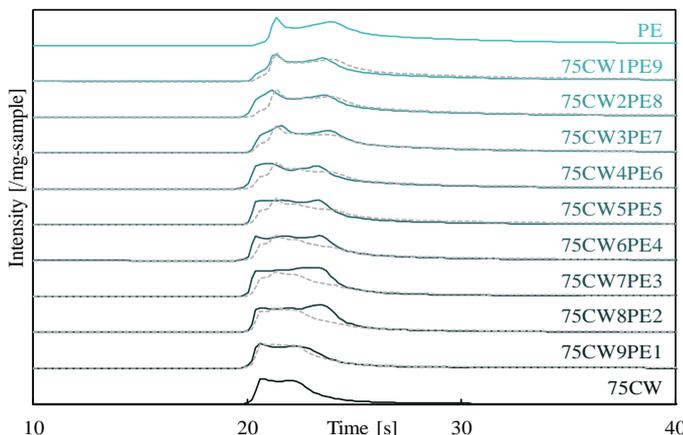


図 5 共熱分解生成物の TIC

Pyrolysis, 122, 531 (2016))。一方で、PE や PP の溶融物とレボグルコサンが液相で共存する場合、これら溶融プラスチックがレボグルコサンの揮発を阻害する可能性が示唆された。そこで、気相における相互作用だけを活用して（プラスチックとバイオマスの熱分解生成物同士を気相で反応させ）液体生成物収率を向上する手法を考案した。成果の一例として、セルロースと PE または PP の気相接触試験の検討結果を報告する。図 6 に示す気相接触反応器を用いて、セルロースおよびプラスチックをそれぞれ独立して熱分解し、その熱分解ガス同士を接触させることで液相状態での両者の接触を避けつつ気相中の共熱分解相互作用のみを発現させた。セルロース：PE = 1:2（重量比）の共熱分解試験 650 °C における共熱分解試験の結果、レボグルコサンの含有量は 3 割程度であるにもかかわらず、セルロース単体を熱分解した際と同等の収量が得られることが明らかとなった（図 7）。また、PE からは熱分解によってワックスが生成するが、セルロース熱分解生成物との気相接触の結果、ワックスが減少し炭化水素油の収量が増加することも明らかとなった。

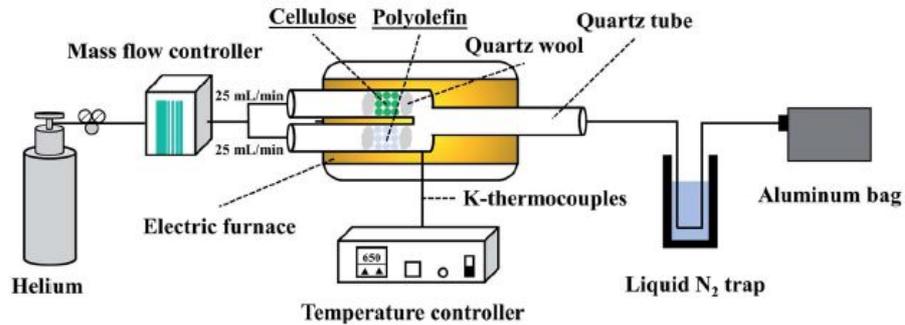


図 6 気相接触反応器

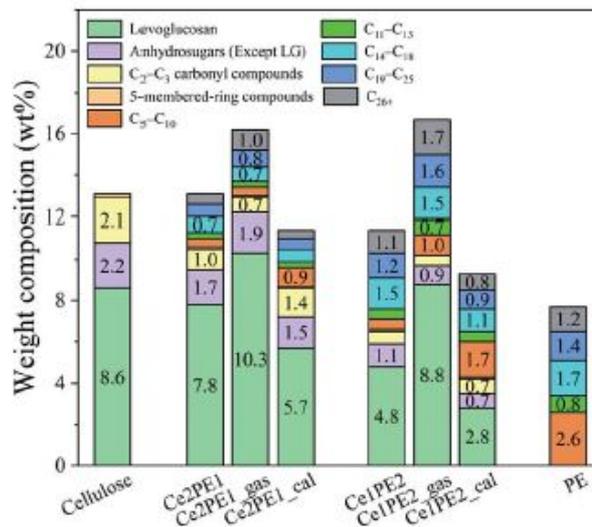


図 7 セルロース/PE の熱分解により得られたオイルの重量割合

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、混合比、熱分解方法をコントロールすることによって、ガス化および液化の促進、チャーを抑制するシナジー効果を発現することが明らかとなった。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8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kasataka Koyo, Kumagai Shogo, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancement of gasification and liquefaction during fast co-pyrolysis of cedar wood and polyethylene through control of synergistic interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bioresource Technology Reports	6. 最初と最後の頁 100431 ~ 100431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biteb.2020.100431	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, Matsukami Asami, Kabashima Fumie, Sakurai Masafumi, Kanai Michiko, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 143
2. 論文標題 Combining pyrolysis two-dimensional gas chromatography?time-of-flight mass spectrometry with hierarchical cluster analysis for rapid identification of pyrolytic interactions: Case study of co-pyrolysis of PVC and biomass components	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Process Safety and Environmental Protection	6. 最初と最後の頁 91 ~ 100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.psep.2020.06.036	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, NAKATANI Jun, SAITO Yuko, FUKUSHIMA Yasuhiro, YOSHIOKA Toshiaki	4. 巻 63
2. 論文標題 Latest Trends and Challenges in Feedstock Recycling of Polyolefinic Plastics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 345 ~ 364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.345	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 Nishiyama Yuya, Kumagai Shogo, Kameda Tomohito, Saito Yuko, Watanabe Atsushi, Watanabe Chuichi, Teramae Norio, Yoshioka Toshiaki	4. 巻 92
2. 論文標題 Direct Gas-Phase Derivatization by Employing Tandem μ -Reactor-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Case Study of Trifluoroacetylation of 4,4'-Methylenedianiline	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 14924 ~ 14929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.0c01830	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, YOSHIOKA Toshiaki	4. 巻 37
2. 論文標題 Latest Trends in Pyrolysis Gas Chromatography for Analytical and Applied Pyrolysis of Plastics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 145 ~ 157
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20SAR04	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 Shogo Kumagai, Kohei Fujita, Yusuke Takahashi, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka	4. 巻 98
2. 論文標題 Impacts of Pyrolytic Interactions during the Co-pyrolysis of Biomass/Plastic: Synergies in Lignocellulose-Polyethylene System	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Energy	6. 最初と最後の頁 202 ~ 219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3775/jie.98.202	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, Miki Yamamoto, Yusuke Takahashi, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka	4. 巻 33
2. 論文標題 Impact of Common Plastics on Cellulose Pyrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 6837 ~ 6841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.9b01376	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22件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 7件）

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における高分子分析の重要性
3. 学会等名 高分子分析研究懇談会 第401回例会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis-gas chromatography for feedstock recycling of waste plastic
3. 学会等名 27th Joint Annual Conference of the Chinese Society of Chemical Science and Technology in the UK and Society of Chemical Industry 's Chinese UK Regional Group（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷将吾, 吉岡敏明
2. 発表標題 プラスチックを取り巻く状況および石油・化学産業の役割
3. 学会等名 第126回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 笠高宏洋, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
2. 発表標題 スギとポリエチレンのシナジー効果増強によるガス化促進および炭化抑制
3. 学会等名 第31回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis gas-chromatography for analytical pyrolysis of polymers
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生田大地, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
2. 発表標題 Analysis of polymer pyrolyzates by employing a pyrolysis-gas chromatograph/multi-detector
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Kumagai
2. 発表標題 Pyrolysis-gas chromatography for analytical and applied pyrolysis of polymeric materials
3. 学会等名 BIOMASA2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生田大地, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤 優子, 吉岡 敏明
2. 発表標題 熱分解-ガスクロマトグラフ/マルチ検出器によるポリマー熱分解物の分析
3. 学会等名 第25回高分子分析討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 熱分解ガスクロマトグラフィーを応用したプラスチックのフィードストックリサイクルに関する研究
3. 学会等名 第1回FSRJ講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shengyu Xie, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Investigation of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and polyethylene using response surface methodology
3. 学会等名 2nd International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis in Asia(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Kumagai, Jun Nakatani, Yuko Saito, Tomohito Kameda, Hajime Ohno, Yasuhiro Fukushima, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Latest Trends and Challenges in Feedstock Recycling Technologies for Waste Plastics
3. 学会等名 The 14th Biennial International Conference on EcoBalance(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shengyu Xie, Shogo Kumagai, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Co-pyrolysis of cellulose and polyethylene: Prediction of pyrolyzate yields using response surface methodology
3. 学会等名 The 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 生田 大地, 熊谷 将吾, 亀田 知人, 齋藤 優子, 吉岡 敏明
2. 発表標題 熱分解-ガスクロマトグラフ/マルチ検出器を用いたポリマー熱分解物の同時検出
3. 学会等名 日本化学会第101年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷将吾
2. 発表標題 難リサイクル性プラスチック廃棄物を化学原料に転換する熱分解プロセスの開拓
3. 学会等名 日本化学会第101年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笠高宏洋, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
2. 発表標題 スギ/ポリエチレン混合物の共熱分解における試料混合条件の影響
3. 学会等名 第12回廃棄物資源循環学会東北支部・第7回日本水環境学会東北支部合同研究発表会
4. 発表年 2020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 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
2. 発表標題 難リサイクル性プラスチックのリサイクルに向けた研究開発
3. 学会等名 日本エネルギー学会三部会（RGB）シンポジウム プラスチックリサイクル技術の最新動向（招待講演）
4. 発表年 2019年

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 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠高宏洋, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
2. 発表標題 スギ/ポリエチレン混合物の共熱分解におけるシナジー効果
3. 学会等名 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠高宏洋, 熊谷将吾, 亀田知人, 齋藤優子, 吉岡敏明
2. 発表標題 スギとポリエチレンの共熱分解による炭化抑制とガス化促進
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mehmet Kuddusi Akalin, Shogo Kumagai, Atsushi Watanabe, Tomohito Kameda, Yuko Saito, Toshiaki Yoshioka
2. 発表標題 Online Catalytic Pyrolysis of Chestnut Wood Sawdust Using Tandem micro-Reactor-GC/MS
3. 学会等名 10th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

熊谷将吾 Researchmap https://researchmap.jp/7000012617/ 吉岡研究室 熊谷将吾 紹介 http://www.che.tohoku.ac.jp/~env/staff3.html

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	吉岡 敏明	東北大学・環境科学研究科・教授	
	(Yoshioka Toshiaki) (30241532)	(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
---------	---------