

世界最先端の熱分解分析機器および分析技術の開発を目指して

Towards Development of Innovative Analytical Pyrolysis Technologies

熱分解 - ガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (Py-GC/MS 法) による高分子のキャラクタリゼーション、廃プラスチックのリサイクルやバイオマス資源の有効活用に向けた高分子の分解反応評価、これらを可能とする新しい分析手法および分析機器開発 (熱分析装置、ガスクロマトグラフ、質量分析装置、それらの周辺機器など) を行っている。また、フロンティア・ラボが有する海外拠点を通じて研究成果を世界に発信、海外との研究交流や共同研究を実施することで、グローバル人材の育成にも積極的に取り組む。

We are developing innovative pyrolysis technologies, such as pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS), and the related equipment for polymer characterization and development of pyrolysis processes for feedstock recovery from waste plastics and biomass resources. We are also trying to develop human resources capable of global perspectives through international collaborative researches and seminars with Frontier Laboratories' global branch offices.

タンデム μ -リアクター-GC/MS システムを活用し、臭素系難燃剤含有プリント基盤 / タイヤ混合物から石油化学基礎製品の (BTX) 回収および脱臭素に成功

本講座では、ポリマーの構造解析および廃プラスチックやバイオマス化学原料に転換するための手法として、熱分解法に着目している。熱分解法は不活性ガス雰囲気下において「熱」によって種々の化学結合を切断する手法である。本講座では、小型熱分解装置 (通称: パイロライザー) を用いてプラスチックやバイオマス等の高分子を熱分解し、熱分解によって生じる揮発生成物をガスクロマトグラフ / 質量分析装置 (GC/MS) により直接分析するアプローチを研究している。

今年、本講座では、臭素系難燃剤含有プリント基盤 / タイヤ混合物を共熱分解し、さらに共熱分解生成物を活性炭およびゼオライト触媒と反応させることで、石油化学基礎製品である BTX の回収と脱臭素を同時に可能とする共熱分解アプローチ (Fig.1) を発表した。パイロライザーを直列に接続したタンデム μ -リアクター-GC/MS システム (Fig.2) を本検討に採用することで、高効率な共熱分解試験を可能とした。本成果は、アメリカ化学会 (ACS) の ACS Sustainable Chemistry & Engineering 誌に掲載され、本研究のイメージは Supplementary Cover Art として採用された (Fig.3)。なお、本研究成果は、同研究科吉岡研究室との共同成果である。

Production of BTX via Catalytic Fast Pyrolysis of Printed Circuit Boards and Waste Tires Using Hierarchical ZSM-5 Zeolites and Biochar

Pyrolysis is considered a promising method for polymer characterization (in the field of analytical pyrolysis) and chemical feedstock recovery from polymeric wastes (in the area of applied pyrolysis) because it can decompose any polymeric material into smaller molecules by applying heat alone in an inert atmosphere. Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) involves pyrolyzing polymeric materials in a microreactor and a subsequent direct GC analysis of pyrolyzates. Py-GC has immense potential for applications in the fields of analytical and applied pyrolysis because it allows for rapid and accurate analysis of pyrolyzates. This is beneficial for elucidating the microstructure and composition of polymers and for rapid screening of pyrolysis conditions for designing feedstock-recycling processes.

This year, we co-pyrolyzed printed circuit board/tire mixtures containing brominated flame retardants, and the pyrolyzates were further reacted with activated carbon and zeolite catalysts. This approach achieved enhanced production of benzene, toluene, and xylene (BTX) simultaneous with debromination (Fig.1). We employed a tandem microreactor-GC/MS (TR-GC/MS) (Fig.2) that facilitates the high-throughput investigation of pyrolysis-catalyst reactions at desired conditions. This work was published in *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, and the image of this work was selected as the supplementary cover art for the journal (Fig.3).

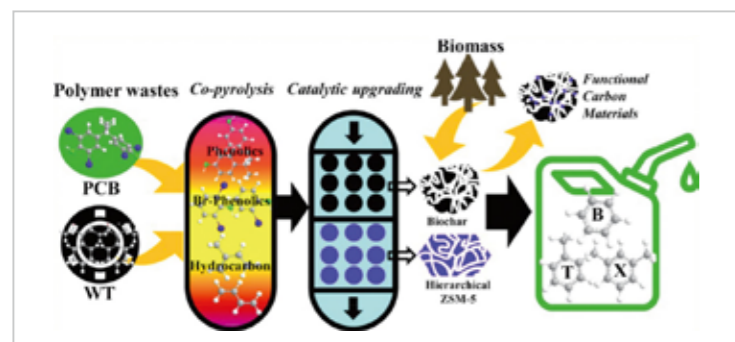


Fig.1 Schematic illustration of BTX production simultaneous with debromination through catalytic co-pyrolysis of printed circuit board/tire mixtures.

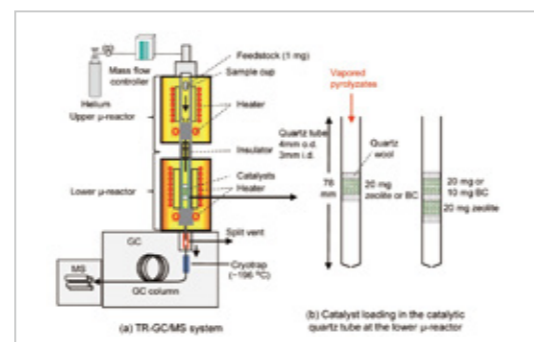


Fig.2 Schematic illustration of TR-GC/MS system.



教授 吉岡 敏明
Professor (兼務)
Toshiaki Yoshioka



准教授 渡辺 壱
Associate Professor
Atsushi Watanabe



助教 熊谷 将吾
Assistant Professor (兼務)
Shogo Kumagai

スーパーエンジニアリングプラスチックの熱酸化分解挙動をモニタリングする新アプローチを発表

フロンティア・ラボ株式会社が開発した燃焼反応生成物を in-situ 分析する熱分解ガスクロマトグラフシステム (Fig.4)、および日本電子が開発した 400 °C まで加熱しながらラジカルを in-situ 分析可能な加熱ユニットを装着した電子スピン共鳴装置 (ESR) (Fig.5)、を駆逐することで、含硫黄スーパーエンジニアリングプラスチックの熱酸化分解挙動を詳細にモニタリングする新アプローチを発表した。今後、様々な高分子の熱酸化分解反応機構の検討に応用できるパワフルな分析手法として期待。なお、本研究成果は、同研究科吉岡研究室および日本電子株式会社との共同成果である。本成果は、*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 誌に掲載された。

A comprehensive study into the thermo-oxidative degradation of sulfur-based engineering plastics

A combination of a pyrolysis gas chromatograph system developed by Frontier Laboratories Ltd. for in situ analysis of combustion reaction products (Fig.4) with an electron spin resonance (ESR) equipped with a heating system developed by JEOL (Fig.5) achieved detailed monitoring of the thermo-oxidative decomposition behavior of sulfur-containing super-engineering plastics. This technique will be a powerful analytical method that can be applied to investigate the thermo-oxidative decomposition mechanism of various polymers. This work was achieved by collaboration with Yoshioka laboratory and JEOL Ltd. This work was published in the *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

査読付原著論文

- [1] 熊谷将吾*, 吉岡敏明, “プラスチックのケミカルリサイクルプロセス開発への熱分解ガスクロマトグラフィーの応用”, *分析化学*, 71, 549 (2022). **Invited paper**
- [2] C. Ma*, S. Kumagai*, Y. Saito, T. Kameda, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, “Production of BTX via Catalytic Fast Pyrolysis of Printed Circuit Boards and Waste Tires Using Hierarchical ZSM-5 Zeolites and Biochar”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 10, 14775 (2022). **Supplementary Cover Art**
- [3] S. Kumagai*, M. Sato, C. Ma*, Y. Nakai, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, “A comprehensive study into the thermo-oxidative degradation of sulfur-based engineering plastics”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 168, 105754 (2022).

- [4] K. Tei, M. Matsueda, K. Matsui, T. Ishimura, A. Watanabe, W. Pipkin, N. Teramae, H. Ohtani, C. Watanabe, “Highly sensitive detection of polystyrene by on-line splitless pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry with cryo-trapping of pyrolyzates and forced venting of carrier gas”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 168, 105707 (2022).

招待講演

- [1] A. Watanabe, “Practical characterization of EPDM by pyrolysis gas chromatography”, *Analytical Pyrolysis Symposium 2022*, January 28, 2022.
- [2] S. Kumagai, “Characterization of engineered plastics using pyrolysis-GC/MS”, *International Online Analytical Science Conference Advances & Recent Trends in Analytical Science*, July 4, 2022.
- [3] S. Kumagai, et al., “Potential of pyrolytic synergistic interactions during co-pyrolysis of plastic, biomass, and petroleum”, *23rd edition of the International Conference on Analytical and Applied Pyrolysis*, May 16, 2022.

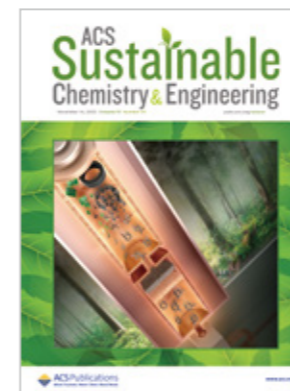


Fig.3 Selected journal cover image by ACS Sustainable Chemistry & Engineering

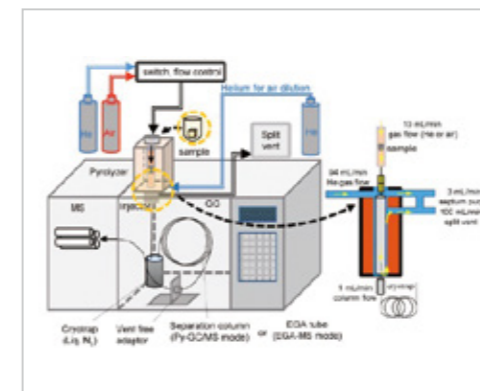


Fig.4 Schematic illustration of customized Py-GC/MS system.

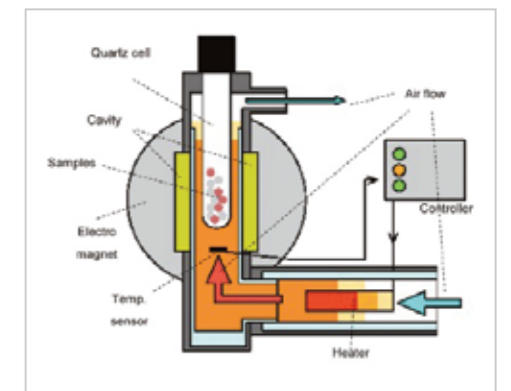


Fig.5 Schematic illustration of the heated-ESR spectrometer.