

# 水熱・亜臨界水・超臨界水について

東北大学 環境保全センター 渡邊賢

1999年 東北大学大学院工学研究科 化学工学専攻 博士後期課程修了  
博士(工学) 取得

2000年 東北大学大学院工学研究科 助手

2006年 東北大学大学院工学研究科 助教授

2018年 東北大学大学院工学研究科 教授

2020年 現職

この間、2005年 文部科学省海外教育研究実践プログラム研究員としてドイツに派遣

1

## 概要

- ✓液相：高温高压状態の水の液相を活用する技術を表した言葉
- ✓水熱や亜臨界水：水の液相条件
- ✓バイオマスやプラスチックの反応がどのように進むのか
- ✓水の状態図の理解
- ✓水の機能性に与える温度、圧力の影響
- ✓バイオマスやプラスチックに関わる分子の反応性
- ✓高温高压水のどのような状態がバイオマスやプラスチックの分解反応に有用なのか

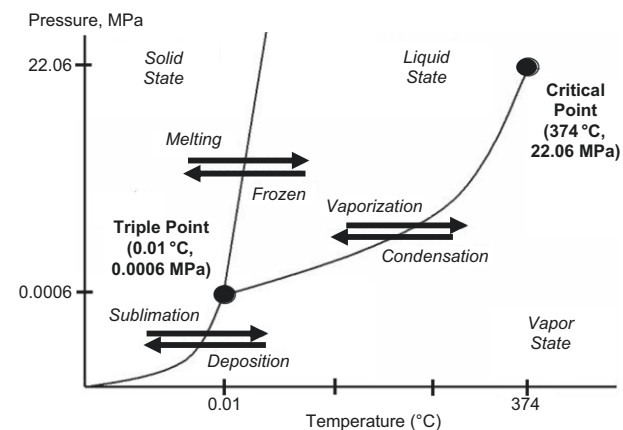
2

## 講演内容

1. 液相反応
2. バイオマスの反応：炭素化の観点から
3. プラスチックの反応
  - 3.1 付加重合系
  - 3.2 脱水縮合系
4. バイオマスとプラスチックを低分子化するには
5. まとめ

3

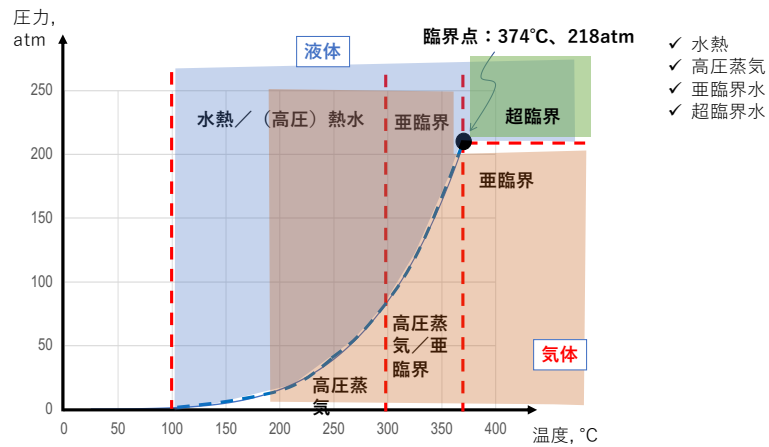
## 液相反応：水の状態図（水の三態）



Advanced  
Nanotechnology  
and Application  
of Supercritical  
Fluids

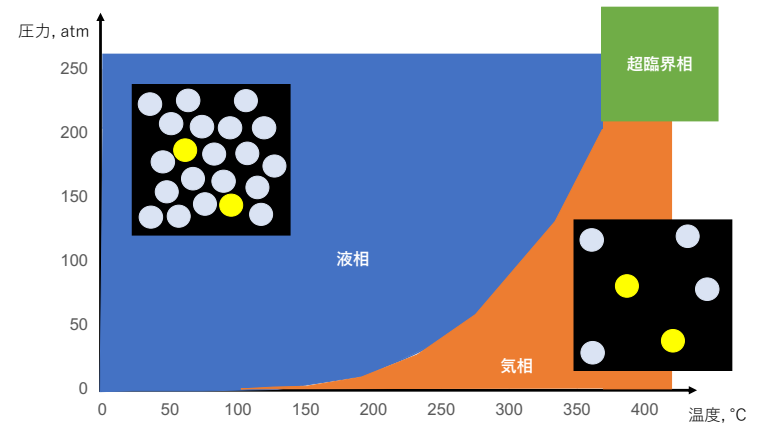
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-44984-1>

## 液相反応：水の状態図（液相）



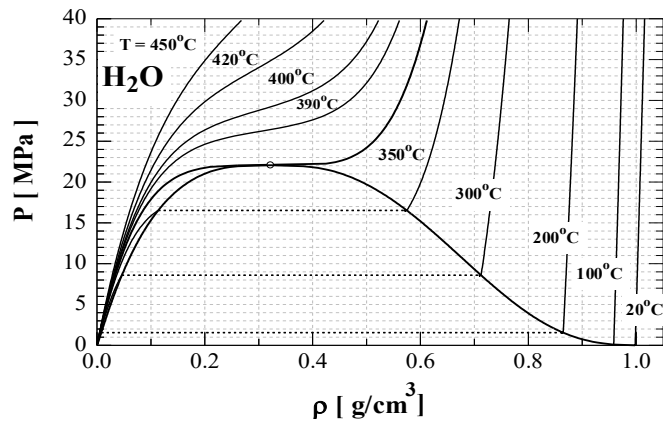
5

## 液相反応：水の状態図（液相）



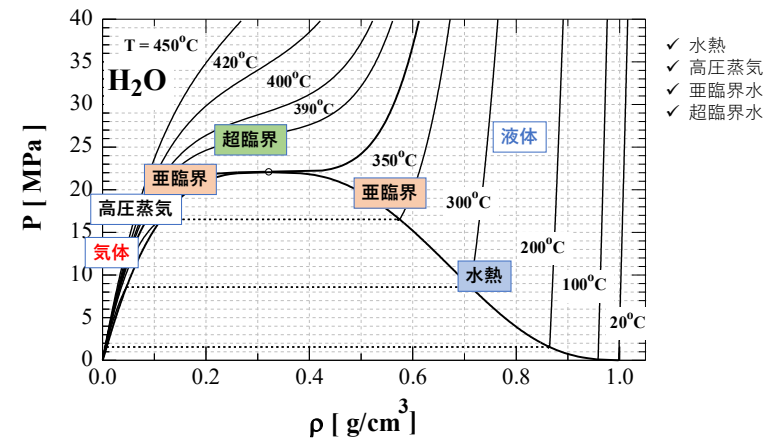
6

## 液相反応：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



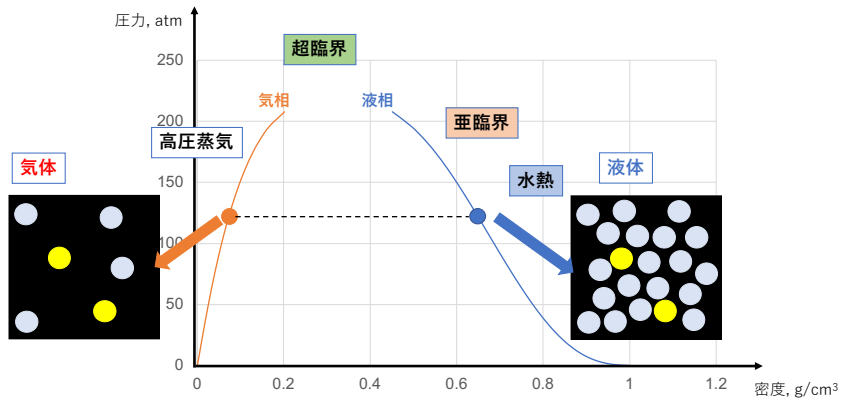
7

## 液相反応：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



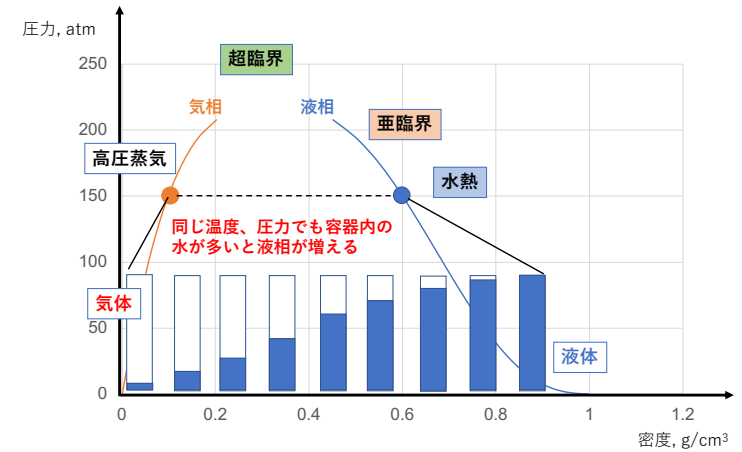
8

## 液相反応：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



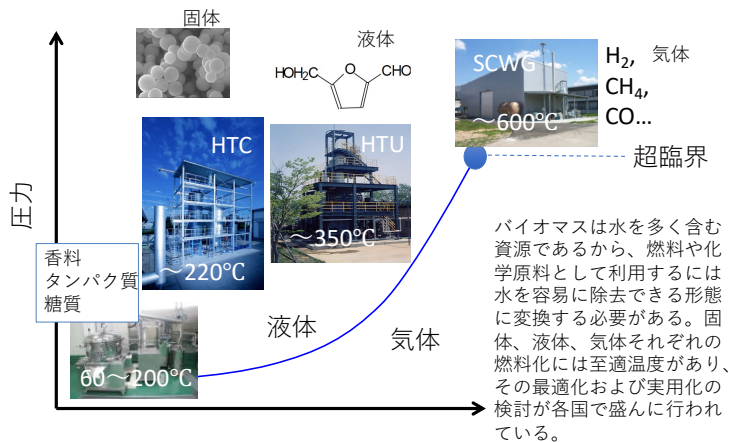
9

## 液相反応：水の状態図 ( $P$ - $\rho$ - $T$ )



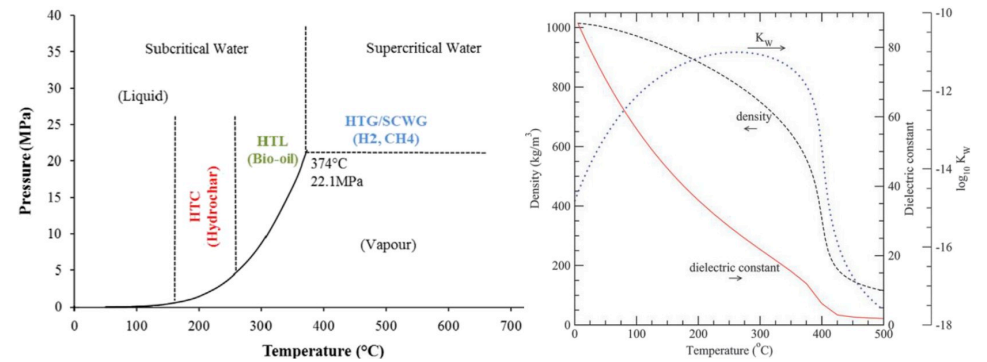
10

## 液相反応：水の物性 (イオン積、誘電率)



11

## 液相反応：水の物性 (イオン積、誘電率)

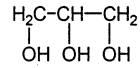


H.S.Kambo,A.Dutta,Acomparativereviewofbiocharandhydrocharintermsof production, physico-chemical properties and applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 45 (2015) 359–378.

12

## 液相反応：水中での反応（イオン反応）

グリセリン

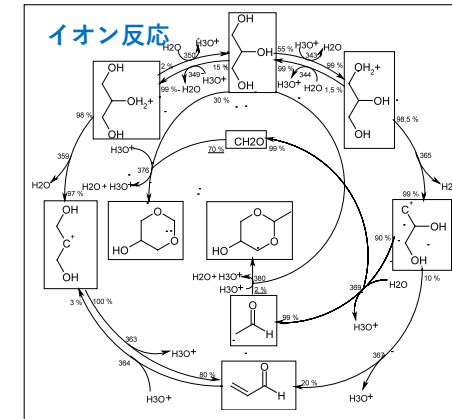
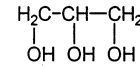


Reaction type	Example
1. Autoprotolysis	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2. Protonation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
3. Deprotonation by OH <sup>-</sup> ion	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^- \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
4. Dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}^+ + \text{H}_2\text{O}$
5. Keto-enol-tautomerization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
6. Acetalization	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Aldol condensation	$2 \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

## 液相反応：水中での反応（イオン反応）

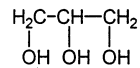
グリセリン



W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

## 液相反応：水中での反応（ラジカル反応）

グリセリン

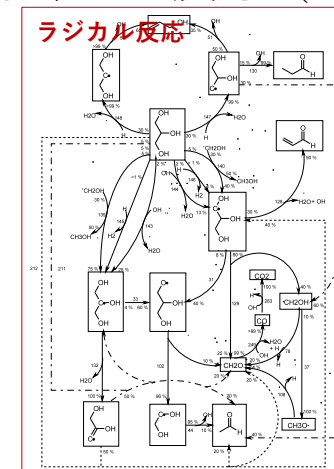
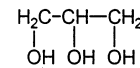


Reaction type	Example
1. Initiation reaction	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \cdot\text{CH}_2$
2. β-Scission	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^\cdot \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
3. Hydrogen transfer	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}^\cdot \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2$
4. Radical isomerization	$\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2-\text{O}^\cdot$
5. Radical addition	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
6. Radical dehydration	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
7. Radical substitution	$\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{C}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$
8. Radical termination reaction	$\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$

W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

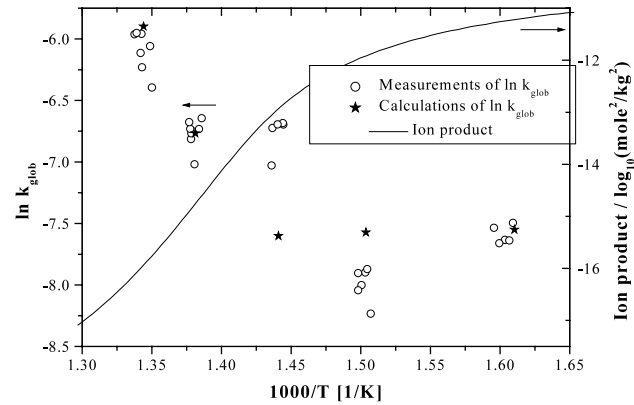
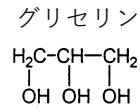
## 液相反応：水中での反応（ラジカル反応）

グリセリン



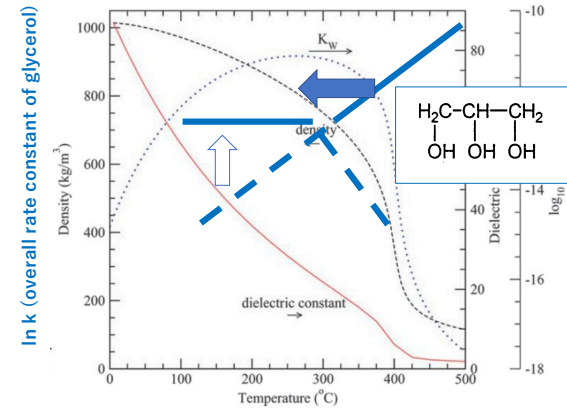
W. Böhler et al. / J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

## 液相反応：水中での反応（ラジカル反応）



W. Bühler et al., J. of Supercritical Fluids 22 (2002) 37-53

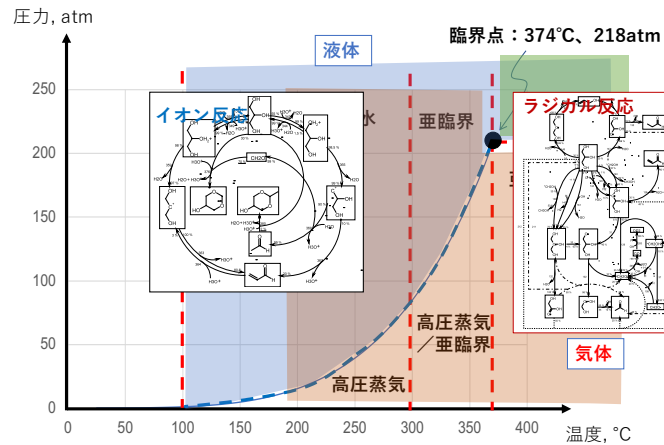
## 液相反応：水の物性（イオン積、誘電率）



H.S.Kambo,A.Dutta,Acomparativereviewofbiocharandhydrocharintermsof production, physico-chemical properties and applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 45 (2015) 359-378.

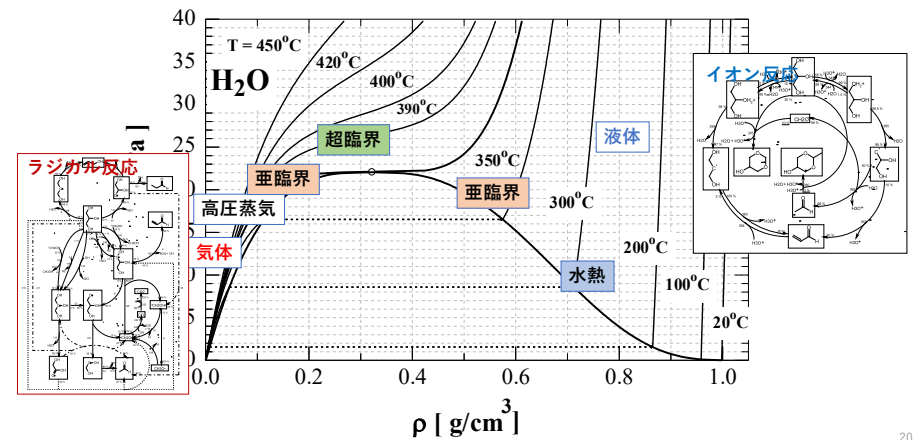
18

## 液相反応：水の状態図（液相）



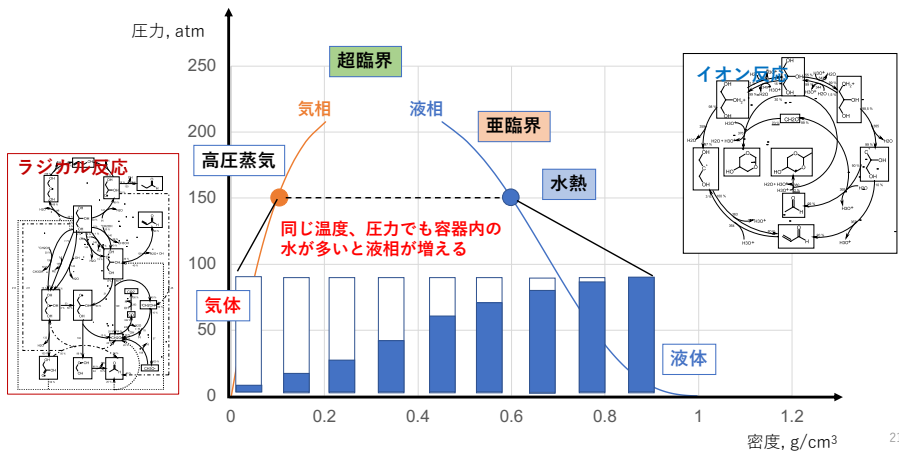
19

## 液相反応：水の状態図（P-ρ-T）



20

## 液相反応：水の状態図 ( $P-\rho-T$ )



## 液相反応：水の状態図 ( $P-\rho-T$ )

- ✓ 気相ではラジカル反応が主
- ✓ 低温では結合解離が生じず速度が遅い
- ✓ 表面が焦げる
- ✓ 低分子化が進まない

同じ温度、圧力

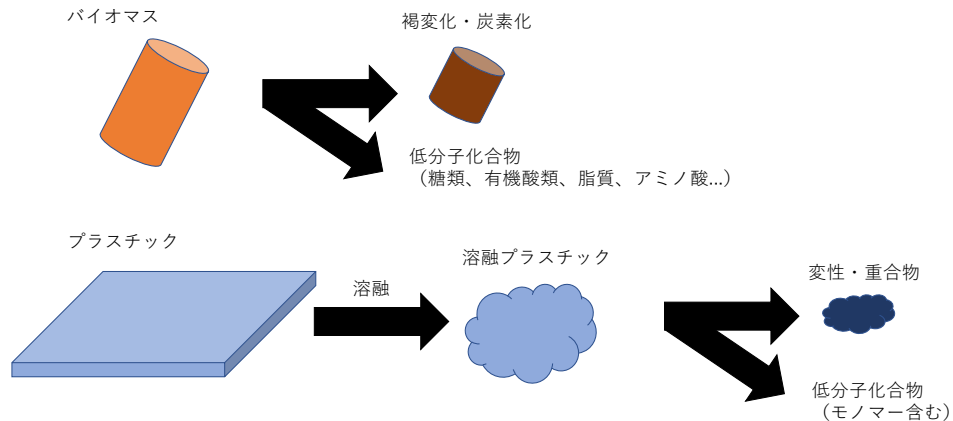
←→

同じ反応は進まない

- ✓ 液相ではイオン反応が主
- ✓ 低温でも、酸などのイオンの存在割合に応じて反応速度が高くなる
- ✓ 全体的に反応が生じる
- ✓ 低分子化と炭素化が進む
- ✓ 全てを加水分解できるわけではない
- ✓ 気体の発生はそれほど期待できない
- ✓ プラスチックは溶解するため小さくなる
- ✓ プラスチックの分解・低分子化は250°C以上で有意に進行
- ✓ 金属は液相に溶解するものもあるが、全てが溶解するわけではない

22

## バイオマスとプラスチックの反応



## バイオマスの反応性：植物系

Sample	T °C	Time h	P MPa	Ash %	Yield (solid) %	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	S wt%	O/C	H/C	HHV MJ/kg	HHV (cal.) MJ/kg	Ref.
Bark of the fruit of <i>Magonia pubescens</i> (MP)					43.04	5.46	0.54	50.9	0.88	1.55	14.81	16.2			
MP-HT1	170	5 h			46.25	64.1	4.6	0.7	30.4	0.35	0.87	23.95	24.6		[1]
MP-HT2	180	5 h			~37.5	61.8	4.3	0.6	33.2	0.4	0.83	22.14	23.2		
MP-HT3	190	5 h			27.43	52.1	5	0.4	42.3	0.6	1.16	18.33	19.7		
Corn stover (CS1)				6.6	46.5	5.7	1.3	39.3	0.63	1.46	19	18.7			
CS1-HT	260	6h	-3.5	9.4	21.1	66.2	5.2	2.3	15.9	0.18	0.94	27	27.4		
Corn leaves (CL)				2.8	46.8	6.3	1.5	44.4	0.71	1.60	19	19.1			
CL-HT	260	6h	-3.5	1.6	28.7	72.2	5.3	2.5	15.8	0.16	0.87	30	29.7		
Scots pine bark (SPB)				2.4	53	5.9	0.3	41.7	0.59	1.33	21	21.1			[2]
SPB-HT	260	6h	-3.5	1.3	49.9	70.1	4.9	0.3	21.8	0.23	0.83	28	28.0		
Wheat straw (WS)				8.6	45.6	5.8	0.3	42.9	0.71	1.52	18	18.1			
WS-HT	260	6h	-3.5	6.3	24.2	67.3	5	0.7	19	0.21	0.89	27	27.3		
Willow				1.9	49.3	6	0.4	45.3	0.69	1.45	19	19.6			
WL-HT	260	6h	-3.5	0.7	40.3	69.5	5	0.6	21.4	0.23	0.86	28	27.9		
Waste eucalyptus bark (EB)				3.6	45.22	6.38		48.4	0.8	1.69	18.5	18.2			
EB-HT1	220	2h	4.4	2.7	46.4	49.5	5.59		44.91	0.68	1.36	20.2	19.2		
EB-HT2	240	2h		5.5	41.2	68.42	5.07		26.51	0.29	0.89	27	27.0		
EB-HT3	275	2h		5.7	42.2	69.73	5.04		25.23	0.27	0.87	27.3	27.6		
EB-HT4	300	2h	6	5.9	40	72.72	5.05		22.23	0.23	0.83	29.2	28.9		[3]
EB-HT5	240	4h		5.6	41.5	69.22	5.07		25.71	0.28	0.88	28.2	27.4		
EB-HT6	240	6h		6	40.9	68.92	5.07		26.01	0.28	0.88	28	27.2		
EB-HT7	240	8h		10.9	40.1	69.58	4.93		25.49	0.27	0.85	27.1	27.2		
EB-HT8	240	10h		9.8	40.3	68.89	5.13		25.98	0.28	0.89	26.7	27.2		

[1] R. V. P. Antero, M. Domingos, L. L. Suzuki, S. B. de Oliveira, S. A. Ojala, A. R. V. Mendonca and S. S. Brum, *Materia*, 2019, 24, 19.

[2] H. Wikberg, S. Gronqvist, P. Niemi, A. Mikkelsen, M. Siika-Aho, H. Kanerva, A. Kasper and T. Tamminen, *Bioresour. Technol.*, 2017, 235, 70-78.

[3] P. Gao, Y. Y. Zhou, F. Meng, Y. H. Zhang, Z. H. Liu, W. Q. Zhang and G. Xue, *Energy*, 2016, 97, 238-245.

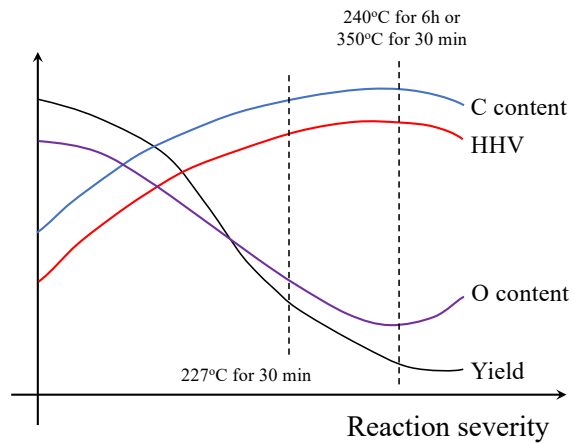
24

# バイオマスの反応性：植物系

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Bark mulch (BM)				7.7		59.8	6.3	1.2	32.6	0.1	0.41	1.26		24.8	
BM-HT1	200	3h		4.7		64.4	6.6	1.4	27.5	0.1	0.32	1.22		27.3	[4]
BM-HT2	250	3h		6.2		70.8	6.1	0.1	21.3	0.6	0.23	1.03		29.6	
BM-HT3	250	20h		7.9		72.2	6	0.4	17.7	0.7	0.18	0.99		30.3	
Waste wood (WW)				8.53		38.36	6.34	3.56	43.22		0.85	1.97		16.2	
WW-HT1	210	30 min		7.43	73	45.02	6.33	1.5	39.72		0.66	1.68		18.9	[5]
WW-HT2	210	1h		7.12	65	46.14	6.25	1.82	38.67		0.63	1.61		19.3	
WW-HT3	250	30 min		8.14	55	51.08	5.99	2.78	32.02		0.47	1.40		21.4	
WW-HT4	250	1h		9.49	50	55.36	5.71	3.72	25.72		0.35	1.23		23.1	
Eucalyptus sawdust (ES)				0.62							0.71	1.47		16.69	
ES-HT	250	2h		0.54	40						0.27	0.81		26.19	[6]
Barley straw (BS)				4.3							0.66	1.45		17.34	
BS-1	250	2h		0.43	37						0.21	0.86		27.49	
Corn stover-2 (CS2)				2.8							0.73	1.62		16.2	[7]
CS2-HT	250	4h		2.1	0.36						0.18	0.94		27.76	
Spruce (SP)				0.23							0.65	1.49		19.94	
SP-HT1	175	30 min		0.11	88						0.62	1.44		20.4	
SP-HT2	200	30 min		0.12	80						0.59	1.4		21	
SP-HT3	225	30 min		0.14	70						0.49	1.24		22.5	[8]
Birch (BR)				0.28							0.68	1.56		20.42	
BR-HT1	175	30 min		0.09							0.67	1.55		20.5	
BR-HT2	200	30 min		0.09							0.62	1.45		20.6	
BR-HT3	225	30 min		0.13							0.49	1.24		22.5	

[4] X. Y. Cao, K. S. Ro, J. A. Libra, C. I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. L. Deng and J. D. Mao, *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61, 9401-9411.  
 [5] Y. Lin, X. Ma, X. Peng and Z. Yu, *Bioresource Technology*, 2017, 243, 539-547.  
 [6] M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló and A. B. Fuertes, *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35, 3152-3159.  
 [7] A. B. Fuertes, M. C. Arbestain, M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, S. Fiol, R. López, R. J. Smernik, W. P. Aitkenhead, F. Arce and F. Macias, *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48, 618-626.  
 [8] Q.-V. Bach, K.-Q. Tran, R. A. Khalil, O. Skreiberg and G. Seisenbaeva, *Energy & Fuels*, 2013, 27, 6743-6753.

# 植物系バイオマスの反応性



# バイオマスの反応性：植物系

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Maize silage (MS)				11.45							0.55	1.58		22.3	
MS-HT1	190	2h		11.65	71.8						0.39	1.37		25.4	[9]
MS-HT2	190	6h		8.71	55.7						0.34	1.29		26.4	
MS-HT3	190	10h		10.41	65						0.33	1.33		27	
MS-HT4	230	2h		12.38	60.4						0.24	1.26		29.7	
MS-HT5	230	6h		13.29	49.5						0.16	1.2		32.6	
MS-HT6	230	10h		13.21	49.3						0.14	1.18		33.3	
MS-HT7	270	2h		13.1	41.3						0.12	1.13		33.8	
MS-HT8	270	6h		14.57	43.4						0.1	1.16		35.2	
MS-HT9	270	10h		14.26	40.2						0.09	1.13		35.7	
Coconut fiber (CF)				8.1							0.71	1.41		18.4	
CF-HT1	220	30 min		6.2	76.6						0.37	1.01		24.7	
CF-HT2	250	30 min		5	65.7						0.3	0.93		26.7	
CF-HT3	300	30 min		4.3	65						0.21	0.97		29.4	
CF-HT4	350	30 min		4.9	55.78						0.21	0.74		28.7	
CF-HT5	375	30 min		8.6	59						0.15	0.66		30.6	[10]
Eucalyptus leaves (EL)				10.5							0.72	1.59		18.9	
EL-HT1	220	30 min		7.3	87.34						0.38	1.2		25.3	
EL-HT2	250	30 min		6.9	61.12						0.37	1.05		25	
EL-HT3	300	30 min		7.1	61.32						0.25	1.05		28.7	
EL-HT4	350	30 min		9.9	47.84						0.22	1.01		29.4	
EL-HT5	375	30 min		14.2	42.78						0.21	0.8		28.7	
Corn stalk (CS3)				4.64							0.65	1.58		17.51	
CS3-HT	250	4h		3.36	35.48						0.17	0.94		29.21	[11]
Wood				1.31							0.68	1.65		17.93	
Wood-HT	250	4h		0.41	38.1						0.22	0.9		28.38	

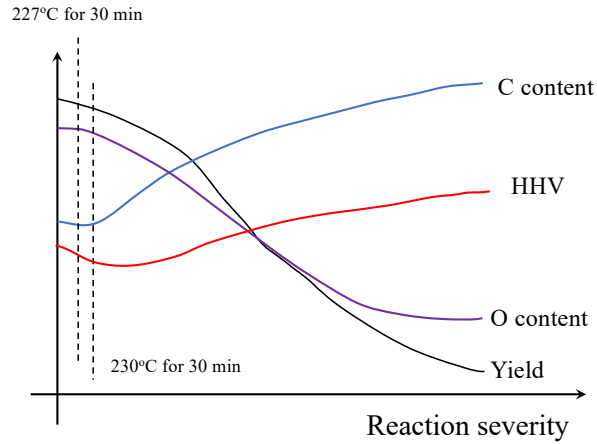
[9] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakité, F. Rupp and J. Kern, *Bioresource Technology*, 2011, 102, 9255-9260.  
 [10] Z. Liu, A. Quack, S. Kent Hoekman and R. Balasubramanian, *Fuel*, 2013, 103, 943-949.  
 [11] L.-P. Xiao, Z.-J. Shi, F. Xu and R.-C. Sun, *Bioresource Technology*, 2012, 118, 619-623.

# バイオマスの反応性：古紙系

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Waste paper (WP)				8.4		36.03	5.86	0.01	49.7		1.04	1.94		14.2	
WP-HT1	230	30 min		13.2	84	35.01	5.32	0	46.47		1.00	1.81		13.4	[5]
WP-HT2	250	30 min		22.27	58	37.53	4.08	0.02	36.11		0.72	1.30		13.7	
WP-HT3	250	1h		29.13	54	38.3	3.69	0.03	28.85		0.57	1.15		14.1	
WP-HT4	250	2h		31.23	45	39.32	3.02	0.02	26.41		0.50	0.92		13.9	
Office paper (OP1)				15.8		36.9	5.3		42		0.85	1.71		12.6	14.5
OP1-HT	200	5h	1	14.2	83	36.4	5.1		44.3		0.91	1.67		13.6	13.8
Office paper (OP2)															
OP2-HT	200	5h	1.4	13.6	76	38.2	3.6		44.7		0.88	1.12		12.9	12.7
Newspaper (NP)				7		42.7	5.7		44.6		0.78	1.59		16.4	16.9
NP-HT	200	5h	1.4-1.6	3.4	70	50	5.6		41		0.62	1.33		19.3	19.7
Mixed paper (MP)				12.4		35.3	4.7		47.6		1.01	1.59		13.4	12.7
MP-HT	200	5h	1.4-1.6	11	70	39.2	6.4		44.4		0.85	1.95		15	16.4
Mixed paper recycled (MPR)															
MPR-HT	200	5h	1.4-1.6	11	73	39.6	5.1		45.3		0.86	1.53		14.8	14.9

[5] Y. Lin, X. Ma, X. Peng and Z. Yu, *Bioresource Technology*, 2017, 243, 539-547.  
 [12] D. Gupta, S. M. Mahajani and A. Garg, *Bioresource Technology*, 2019, 285, 121329.

## 古紙系バイオマスの反応性



29

## バイオマスの反応性：食品系

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Grape pomace (GP)				4		54	6.1	1.9	35.5	0.49	1.35	22	22.3		
GP-HT	260	6h	~3.5	3.1	47.7	68	5.6	1.9	18.6	0.21	0.98	28	28.3		
Coffee cake (CC)				0.4		60	7.7	2.3	31.9	0.40	1.53	27	26.7		
CC-HT	260	6h	~3.5	0.3	54.7	73.4	7.2	3.1	15.6	0.16	1.17	32	32.4		[2]
Brewer's spent grain (SG)				4.1		50	6.6	3.9	39.1	0.59	1.57	21	21.0		
SG-HT	260	6h	~3.5	3.7	34.5	69.3	6.7	3.8	15.4	0.17	1.15	30	30.4		
Greenhouse residues (GR)				26		39.1	4.7	1.4	30.8	0.59	1.43	15	15.4		
GR-HT	260	6h	~3.5	23.4	28.4	55.5	4.8	1.7	16.1	0.22	1.03	23	22.8		
Sugar beet pulp (SB)				6.2		51.1	6.7	3.4	38.7	0.2	0.57	1.56	21.6		
SB-HT1	200	3h	12.6			61.3	5.4	5.3	27.8	0.1	0.34	1.05	24.6		[4]
SB-HT2	250	3h	12.5			71.1	7.6	1.7	17.1	0.9	0.18	1.27	31.8		
SB-HT3	250	20h	12			72.2	7.1	2.7	18	1.2	0.19	1.17	31.5		
Waste food (WF)				4.65		43.02	6.98	2.8	42.56	0.74	1.93		18.7		
WF-HT1	210	30 min	4.57	70		61.63	6.6	4.14	23.06	0.28	1.28		26.7		[4]
WF-HT2	210	90 min	4.21	60		61.51	6.41	3.99	23.9	0.29	1.24		26.4		[5]
WF-HT3	250	30 min	4.44	55		65.38	6.45	4.07	19.66	0.23	1.18		28.2		
Food waste (FW)				1.8		50.6	6.6	2.3	39	0.58	1.55	18.8	21.3		[12]
FW-HT	200	5h	1.8~2	1	61	71.6	8.5	2.8	15.8	0.17	1.41	29.6	33.3		

[2] H. Wikberg, S. Grönqvist, P. Niemi, A. Mikkelsen, M. Siika-Aho, H. Kanerva, A. Kasper and T. Tamminen, *Bioresource Technology*, 2017, 235, 70-78.

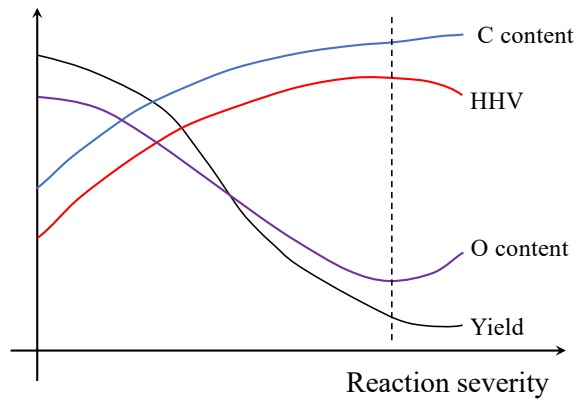
[4] X. Y. Cao, K. S. Ro, J. A. Libra, C. I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. L. Deng and J. D. Mao, *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61, 9401-9411.

[5] Y. Lin, X. Ma, X. Peng and Z. Yu, *Bioresource Technology*, 2017, 243, 539-547.

[12] D. Gupta, S. M. Mahajani and A. Garg, *Bioresource Technology*, 2019, 285, 121329.

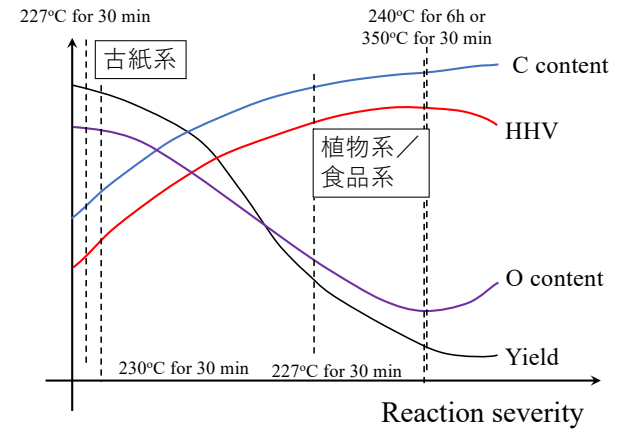
30

## 食品系バイオマスの反応性



31

## バイオマスの反応性



32



# プラスチックの反応性

Sample	T °C	Time	P MPa	Ash %	Yield (solid) %	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	S wt%	Cl wt%	O/C	H/C	HHV MJ/kg	HHV (cal.) MJ/kg	Ref.
Polyethylene (PE)				0.05		84.22	11.32	0	3.85	0.61		0.03	1.60		42.4	
PE-HT (almost no change)	280	2h			~100											[1]
Polypropylene (PP)				0.12		82.23	11.01	0	6.63	0.13		0.06	1.60		41.0	
PP-HT (almost no change)	280	2h			~100											
Polyvinyl chloride (PVC)						38.6	4.7	0.1			56.8	0.00	1.45		19.0	
PVC-HT1	180	15h			92	43.3	4.71	0	54	0.00	1.3				20.7	
PVC-HT2	190	15h			85	46.3	4.83	3.9	45	0.06	1.25				21.5	
PVC-HT3	200	15h			64	59.1	4.93	5	31	0.06	1.01				25.9	
PVC-HT4	210	15h			52	65.5	4.43	13	19	0.15	0.82				26.7	
PVC-HT5	220	15h			45	72.4	4.51	12.1	6.5	0.13	0.75				29.3	[2]
PVC-HT6	230	15h			39	75.8	5.09	15	4.1	0.15	0.8				30.9	
PVC-HT7	240	15h			35	80.7	5.25	12.5	1.6	0.12	0.75				33.1	
PVC-HT8	245	15h			33	84	5.14	10.1	0.78	0.09	0.73				34.3	
PVC-HT9	250	15h			33	85.2	5.3	9.1	0.5	0.08	0.74				35.0	
PVC-HT10	260	15h			32	84.5	5.02	10	0.43	0.09	0.71				34.4	
A mixture of the four waste polymers in the sea (PE, PP, PET and Nylon) (MPS)						77.4	12.6	2.99	1.22		0.01	1.94	35.6	41.6		
MPS-HT1	200	3h		6.95	66.7	79	11.9	0.6	1.45		0.01	1.80	38.3	41.3		[3]
MPS-HT2	250	3h		6.2	40.1	80.1	12.6	1.14		0.01	1.87	38.9	42.6			
MPS-HT3	300	3h		5.27	37.4	80.9	13	0.77		0.01	1.92	39.1	43.4			

付加重合系プラスチック

付加重合系プラスチック

[1] R. V. P. Antero, M. Domingos, L. L. Suzuki, S. B. de Oliveira, S. A. Ojala, A. R. V. Mendonca and S. S. Brum, *Materia*, 2019, 24, 19.  
 [2] J. Poerschmann, B. Weiner, S. Woszidlo, R. Koehler and F. D. Kopinke, *Chemosphere*, 2015, 119, 682-689.  
 [3] M. E. Iniguez, J. A. Conesa and A. Fullana, *Fuel*, 2019, 257, 7.

# プラスチックの反応性

Sample	T °C	Time	P MPa	Ash %	Yield (solid) %	C wt%	H wt%	N wt%	O wt%	S wt%	Cl wt%	O/C	H/C	HHV MJ/kg	HHV (cal.) MJ/kg	Ref.
Polycarbonate (PC)						74.25	8.56	0.02	17.17			0.17	1.37		34.2	
PC-HT1	250	1h			18	79.41	7.94	0.08	12.57			0.12	1.19		35.8	
PC-HT2	300	1h			9	79.14	7.74	0.2	12.92			0.12	1.17		35.4	
PC-HT3	350	1h			8	82.12	7.18	0.12	10.58			0.10	1.04		36.0	
High impact polystyrene (HIPS)						87.39	7.63						1.04		39.5	
HIPS-HT1	250	1h			96	87.78	7.45						1.01		39.4	
HIPS-HT2	300	1h			66	87.42	6.37						0.87		38.0	
HIPS-HT3	350	1h			11	80.45	5.89						0.87		35.0	
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)						80.35	7.29	5.2		0.21			1.08		36.6	
ABS-HT1	250	1h			94	82.5	7.49	5.15		0.26			1.08		37.6	[4]
ABS-HT2	300	1h			61	79.08	6.34	0.4					0.96		35.1	
ABS-HT3	350	1h			2											
Polypropylene (PP)						83.95	13.82						1.96		45.6	
PP-HT1	250	1h			91	83.82	13.8						1.96		45.5	
PP-HT2	300	1h			88	84.67	13.83						1.95		45.9	
PP-HT3	350	1h			64	84.17	13.22						1.87		45.0	
Polyamide 6 (PA6)						41.67	6.47	7.97					1.85		22.1	
PA6-HT1	250	1h			27	2.08	0.26	0.22					1.49		1.0	
PA6-HT2	300	1h			21	1.51	0.16	0.06					1.26		0.7	
PA6-HT3	350	1h			20	1.23	0.17	0.07					1.65		0.6	

脱水縮合系プラスチック

付加重合系プラスチック

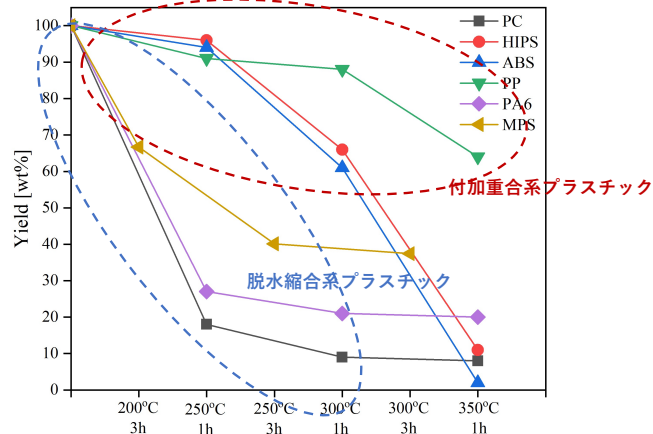
付加重合系プラスチック

付加重合系プラスチック

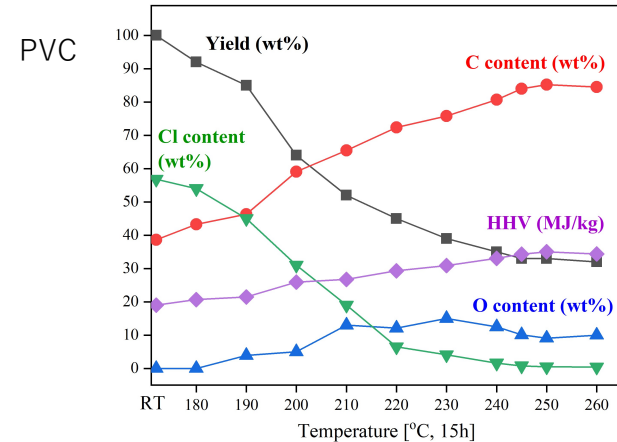
脱水縮合系プラスチック

[4] X. Y. Zhao, L. Zhan, B. Xie and B. Gao, *Chemosphere*, 2018, 207, 742-752.

# プラスチックの反応性

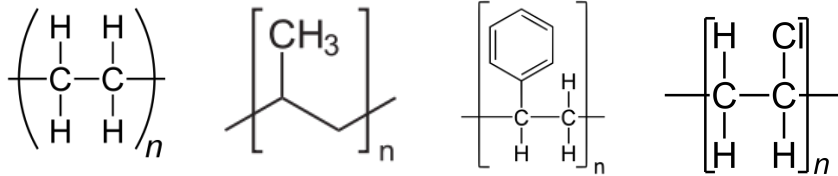


# プラスチックの反応性



# プラスチックの反応性 1 : 付加重合系

PE = PP < PS < PVC

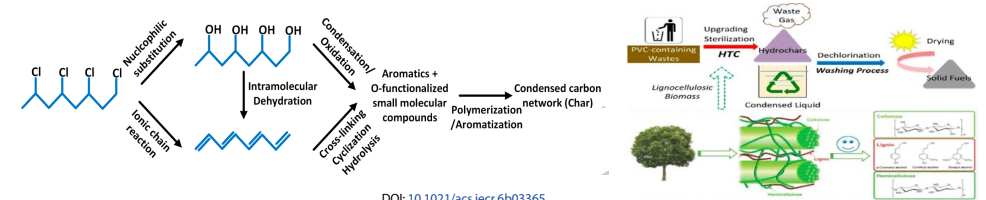


- ✓ラジカル反応が主反応となり反応が進行
- ✓イオン反応が期待できない場合、結合が解離するための熱エネルギーが必要
- ✓350°C以上で有意に反応が進む

# プラスチックの反応性 1 : PVC

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	Cl	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Polyvinyl chloride (PVC)					<b>38.6</b>	4.7	0.1				<b>56.8</b>	0.00	1.45	<b>19.0</b>	<b>18.1</b>	[1]
PVC-HT	210	30 min	2.2	0	45.36	3.82		21.29			29.53	0.35	1.01	<b>26.15</b>	<b>18.1</b>	
PVC/cellulose-HT	210	30 min	2.2	1.25	53.28	5.26		27.21			14.25	0.38	1.18	<b>30.43</b>	<b>22.0</b>	[2]
PVC/lignin-HT	210	30 min	2.2	4.36	59.5	6.33		28.19			5.98	0.35	1.28	<b>31.8</b>	<b>25.2</b>	
PVC/xylan-HT	210	30 min	2.2	2.85	51.8	4.93		25.03			18.24	0.36	1.14	<b>29.08</b>	<b>21.2</b>	

[1] J. Poerschmann, B. Weiner, S. Wozidlo, R. Kochler and F. D. Kopinke, *Chemosphere*, 2015, 119, 682-689.  
 [2] Y. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55, 11638-11644.



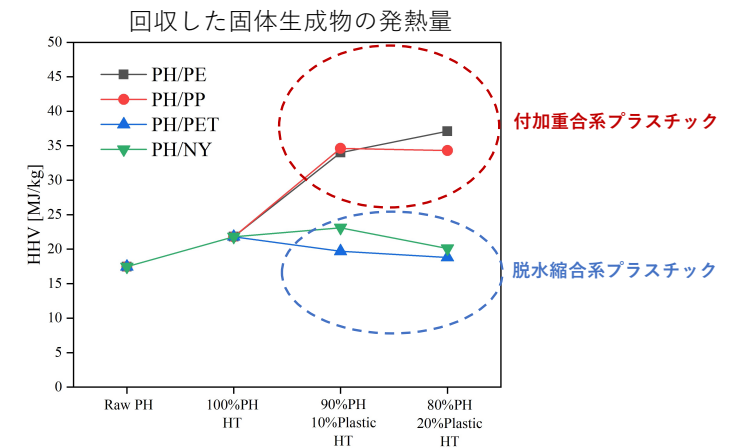
DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03365  
*Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 11638-11644

# バイオマス+プラスチックの反応性

Sample	T	Time	P	Ash	Yield (solid)	C	H	N	O	S	Cl	O/C	H/C	HHV	HHV (cal.)	Ref.
	°C		MPa	%	%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			MJ/kg	MJ/kg	
Pistachio hull (PH)					49.3	6.8	1.78	46.1			0.70	1.64	<b>17.46</b>	20.4		
PE					84.9	12.2	0.1	2.9			0.03	1.71	<b>45.6</b>	43.7		
PP					85.1	13.3	0.1	1.5			0.01	1.86	<b>47.4</b>	45.2		
Polyethylene terephthalate (PET)					43.7	4	0.41	52			0.89	1.09	<b>11.2</b>	14.6		
Nylon-6 (NY)					60.8	8.1	12	19.1			0.24	1.59	<b>28.6</b>	28.6		
PH-HT	350	15			<b>22.1</b>	61.2	5.1	3.5	31.1		0.38	0.99	<b>21.8</b>	24.1		
PH90/PE10-HT	350	15			<b>35.6</b>	73.1	8.6	2.8	15.8		0.16	1.41	<b>34</b>	34.0		
PH80/PE20-HT	350	15			<b>40.7</b>	75.4	9.8	1.8	13.1		0.13	1.55	<b>37.1</b>	36.5		[1]
PH90/PP10-HT	350	15			<b>30.1</b>	71.5	9.2	2.3	16.5		0.17	1.54	<b>34.6</b>	34.1		
PH80/PP20-HT	350	15			<b>40.3</b>	72.0	9.0	2.1	16.3		0.17	1.48	<b>34.3</b>	34.0		
PH90/PET10-HT	350	15			<b>24.2</b>	58.6	4.3	3.5	33.6		0.43	0.87	<b>19.7</b>	21.9		
PH80/PET20-HT	350	15			<b>37.8</b>	50.4	3.8	2.1	43.5		0.65	0.90	<b>18.8</b>	17.5		
PH90/NY10-HT	350	15			<b>24.1</b>	60.9	5.5	3.9	29.3		0.36	1.08	<b>23.1</b>	24.7		
PH80/NY20-HT	350	15			<b>23.8</b>	58.5	4.3	3.9	32.9		0.42	0.87	<b>20.1</b>	22.0		
PH90/Mix10-HT	350	15			<b>30.6</b>	61.7	6.2	2.8	29.6		0.36	1.20		25.8		
PH80/Mix20-HT	350	15			<b>33.9</b>	64.9	5.1	2.1	28.1		0.32	0.93		25.7		

[1] S. Hongthong, S. Raikova, H. S. Leese and C. J. Chuck, *Waste Management*, 2020, 102, 351-361..

# バイオマス+プラスチックの反応性



## まとめ

### 1. 液相反応

水を活用してバイオマスやプラスチックは改質・低分子化することができる

### 2. バイオマスの反応：炭素化の観点から

### 3. プラスチックの反応

プラスチックの反応性1：付加重合系

（付加重合系プラスチックの反応生はラジカルの発生のしやすさに依存）

プラスチックの反応性2：脱水縮合系

（イオン反応のため低温でも進行）

### 4. バイオマスとプラスチックを低分子化するには

イオン反応が鍵

液相か気相か理解しながら反応を解析する必要性