Short Paper

The Effects of Reaction Temperature and Time
on Coprocessing of Coal and Plastics

Koji KOYANO, Motoyuki SUGANO, Katsumi HIRANO, and Kiyoshi MASHIMO

(Received August 5, 2004)

石炭とプラスチックのコプロセッシングに及ぼす反応温度と時間の影響
小谷野耕二, 菅野元行, 平野勝巳, 真下 清

It is difficult to recycle effectively the waste plastic mixture. Plastics were employed in the coal liquefaction process as a source of hydrogen. Mixture of a coal and three kinds of plastics was liquefied by using a non-hydrogen donor solvent, and the effects of reaction temperature and time on the coprocessing were investigated.

Radicals are derived from coal at about 300°C, and those attack plastics. Therefore, the possibility of a lowering of the initial reaction temperature on this coprocessing was suggested. The combination of radicals from coal and plastics produced radicals having large molecular weight, so the yield of residue increased. The residue decomposed with the increase of the reaction time. As the reaction temperature increased, the decomposition rate of residue was becoming faster. However, the over-decomposition of plastic radicals occurred, and the interaction of radicals from plastics and coal would be inhibited. The result was linked to the increase of the final yield of residue. In conclusion, the increase of reaction time rather than that of reaction temperature was effective for the appearance of interaction of coal and plastics to bring about the decrease of residue.

Key Words

Coprocessing, Coal liquefaction, Plastic liquefaction, Interaction

1. 緒 言

多量のプラスチックが廃棄されているが、分別の困難な混合廃プラスチックには有効なリサイクル方法がない。プラスチックのH/C原子比の値が高いことに着目し、プラスチックを石炭液化プロセスに水素源として投入し共反応するコプロセッシングが、有効な利用法として期待されている¹⁾。

前報²⁾では気相および液相からの水素供与と、石炭とプラスチックの相互作用との関係について検討し、水素供与能のない溶媒下における条件でそれらの相互作用が強く発現することを見出した。このことから石炭液化における高コスト要因である水素の使用量を低減するために、循環溶媒の水素化工程を必要としないプロセスを想定し、非水素供与性溶媒を用いたコプロセッシングを検討した。

石炭とプラスチックの相互作用は、石炭およびプラスチックから生成したラジカル同士の反応によると考えられるが、

その反応経路はまだ分かっていない。本研究では、ポリ塩化ビニルを含まないことを前提に高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)の混合物を用いた。反応条件として、気相に水素を、液相にデカリンを用いて、転化率、そしてヘキサン可溶分、ガス収率の変化から、コプロセッシングにおける石炭とプラスチック間のラジカルによる相互作用の発現する温度と時間について検討した。

2. 実 験

供試材として60 mesh以下に粉碎したワイオミング亜瀝青炭を110°Cで180 min減圧乾燥したもの、市販ベレット(Aldrich Chemical Company, Inc)のHDPE(Melt index 36), PP(Melt index 35), PS(Average Mw 280,000)を常温で60 min減圧乾燥したものを用いた。ワイオミング炭の元素組成と灰分含量をTable 1に示す。

Department of Materials and Applied Chemistry,
College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14 Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308, Japan

日本大学理工学部物質応用化学科
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

Table 1 Ultimate analysis and ash content of Wyoming subbituminous coal

Ultimate analysis (wt%, d.a.f. basis)				H/C	O/C	Ash (wt%, dry)
H	C	N	O*			
5.5	69.4	0.9	24.2	0.944	0.262	5.28

*by difference

試料として石炭1.5 g, 3種類のプラスチック各0.5 gの合計3.0 g, および溶媒としてデカリン4.5 gを内容積100 mlのオートクレーブに装入し, 内部を水素ガスで置換後, 5.9 MPa (60 kgf/cm²G) に加圧した。

電気炉で所定の温度 (400, 420, 440, 460℃) まで加熱し, 温度に到達した時点を開始点として所定の時間 (0, 7.5, 15, 60min) その温度を保持する反応を行った。昇温には約30 minを要し, 反応中の圧力は最高で12 MPa 前後であった。

反応後直ちに氷水につけて25℃以下に冷却し, 反応を停止した。テドラーバッグで気体生成物 (Gas) を捕集し, GC-TCD (ジーエルサイエンス社製 Molecular Sieve13X, BMEE 充填カラムを使用) でCO, CO₂, 炭化水素を定量し, 定量されないものは水素とした。内容物はn-ヘキサンでろ過分別し, ろ残を60℃で180 min減圧乾燥してヘキサン不溶分 (HI) とした。

HIとGasは試料の仕込み重量から有機質基準で百分率で求めた。試料の仕込み重量と水素消費量から, HIとGasを引いたものをオイルおよび生成水であるヘキサン可溶分 (HS) とし, 次式でその割合を求めた。また, HS+Gasの仕込み重量に対する割合を転化率と定義した。

ヘキサン可溶分 (wt%)

$$= \frac{\text{仕込み重量} + \text{水素消費量} - \text{Gas} - \text{HI}}{\text{仕込み重量}} \times 100$$

3. 結果と考察

3.1 反応温度による影響

Fig. 1に400℃から460℃における, 保持時間0 minでのコプロセッシングの反応収率を示す。400℃では転化率がきわめて低く, HI中には未反応のプラスチックと考えられる白色固体が確認された。そのため, 以後の実験は, 本条件においてプラスチックの液化が開始する温度に近いと考えられる420

Fig. 1 Effect of reaction temperature on coprocessing (Coal: 1.5g, HDPE, PP and PS: each 0.5g, Decalin: 4.5g, Hydrogen: 5.9MPa, Time: 0 min)

℃, 440℃で行った。

3.2 単独反応

Fig. 2に石炭の単独反応を保持時間を変えて行った結果を示す。0 minでは転化率において温度による差が見られず, 石炭の分解は時間を必要とすることが分かる。7.5 minの転化率の比較から440℃の方が転化速度は速いと考えられ, また60 minの転化率は440℃の方が高く, より反応が進行したと考えられる。Gasは時間とともに増加するがその変化は小さく, 主にHSの増加が確認された。

Fig. 3にプラスチックの単独反応を同様に行った結果を示す。プラスチックは420℃, 0 min以外の条件ではほぼ全量がHSとなり, 石炭に比べほとんどHIが残らず, 容易に液化することが分かる。420℃, 0 minでは白色のHIが残ったことから, 420℃におけるプラスチックの分解にはやや時間がかかると言える。また, Gasは440℃, 60 min以外の条件ではほとんど変化がなく, 440℃, 60 minでのみ増加したが, これはHSがGasに過分解したものと考えられる。

3.3 コプロセッシング反応

420℃および440℃において, 保持時間を変えながらコプロセッシング反応を行った結果をFig. 4に示す。また, 各単独反応におけるHI, HS, Gas収率の相加平均を取ったものを計

Fig. 2 Liquefaction of coal (Coal: 1.5g, Decalin: 4.5g, Hydrogen: 5.9MPa)

Fig. 3 Liquefaction of plastics (HDPE, PP and PS: each 0.5g, Decalin: 4.5g, Hydrogen: 5.9MPa)

Fig. 4 Effect of reaction time on coprocessing (Coal: 1.5g, HDPE, PP and PS: each 0.5g, Decalin: 4.5g, Hydrogen: 5.9MPa)

算値とした。実験値から計算値を引いたものをコプロセッシングにおける相互作用による収率の変化としてFig. 5に示す。

420°Cのコプロセッシングにおいて保持時間を変化させたところ、0 minでは転化率が低かった。計算値と比較するとHIが減少しておりHSが増加している。プラスチックの単独反応では多量のHIが残ったが、コプロセッシングのHI中に見掛け上白色の生成物が見られないことから、このHIの減少はプラスチック由来のHIによると推察され、相互作用により420°Cに到達する前からプラスチックの分解が促進されたことが考えられる。石炭は300°Cを越えると熱分解によるラジカルが生成する³⁾ため、これがプラスチックを攻撃し、反応開始温度を低下させた可能性が示唆された。

7.5 minでは0 minに比べ転化率が上昇したが、計算値と比較するとその値は低い。これは石炭から生成したラジカルが、水素ラジカルではなくプラスチックから生成したアルキルラジカルによりキャッピングされて安定化し、結果として分子量が大きくなり、HIとなったためと考えられる。

60 minでの転化率は大きく上昇し、計算値よりもやや高かった。未反応の石炭やプラスチックが分解しラジカルを生成する反応の他に、生成したHIが分解しラジカルを生成する

Fig. 5 Effect of coprocessing (Coal: 1.5g, HDPE, PP and PS: each 0.5g, Decalin: 4.5g, Hydrogen: 5.9MPa)

反応が並列して進行していると考えられる。これにより反応時間が長くなるにつれて存在するラジカルの分子量が小さくなり、それらの反応による生成物がHSやGasになったこと、および、その過程でプラスチック由来ラジカルの存在により、石炭由来ラジカル同士の反応によるHIの生成が抑制され、結果として単独反応に比べ転化率が上昇したのと考えられる。

一方、440°Cの条件について見ると、0 minでは計算値と比較して転化率が大きく低下した。420°Cのときと同様にプラスチックラジカルが石炭ラジカルを安定化させHIとなる反応が主として起こり、転化率が減少したのと考えられる。

7.5 minまでに急激な転化率の上昇が見られた。これは生成したHIが420°Cに比べ速やかに分解したと考えられる。時間の経過とともに転化率における実験値と計算値の差は小さくなったが、420°Cと異なり60 minにおける転化率は計算値よりも低かった。また、このときGasが増加した。計算値に比べるとGasが少ないことから、プラスチック由来ラジカルの連鎖的な分解は石炭由来ラジカルの存在により阻害されたものの、その一部は過分解を起こしGasになったと推察される。液相中のプラスチック由来ラジカルが減少し、石炭由来ラジカル同士の重合を十分に抑制できなかったのと考えられる。

4. 相互作用の発現する反応機構

コプロセッシングにおいてHSやGasの生成物収率が変化する相互作用が見られたが、これは石炭およびプラスチックそれぞれから生成したラジカル同士の反応によるものと推測される。そこで相互作用の発現機構を以下のように考えた。

反応初期 (420°C, 0 min)

石炭は低い温度からラジカルを生成しており、このラジカルがプラスチックを攻撃することで、プラスチックの反応開始温度の低下をもたらした可能性が示唆される。

反応中期 (420°C, 7.5 min, 440°C, 0 - 7.5 min)

石炭単独反応では石炭から生成したラジカルは水素により安定化されるが、コプロセッシングにおいてはプラスチック由来のアルキルラジカルによる安定化が起こり、その結果分子量の大きな生成物となりHIが増加した。

保持時間の経過に伴い転化率が上昇したことから、未反応の石炭およびプラスチックが熱分解しラジカルを生成する反応の他に、ラジカル同士の結合した生成物がさらに分解しラジカルを生成する反応も同時に進行したと考えられる。転化速度は420°Cよりも440°Cの方が大きい。

反応終期 (420°C, 60 min, 440°C, 60 min)

ラジカルの生成と結合が繰り返され、生成するラジカルの分子量が低下していくことにより転化率が上昇する。ラジカル間の相互作用により、420°Cでは石炭由来ラジカル同士の結合によるHIの生成が抑制され、440°Cではプラスチック由来ラジカルの連鎖的な分解反応が抑制されGasが減少したと考えられ、長時間の反応によりHSが増加すると結論づけられ

る。

しかし、440℃においてはプラスチック由来ラジカルの一部が過分解を起こしてGasとなり、その結果石炭由来ラジカルとの接触確率が下がったため、石炭由来ラジカルの一部は重質化反応を起こしてHIが増加したと考えられる。

以上から、温度により反応機構はやや異なるものの、HS収率の増加する相互作用を発現させるには、保持時間の増加が特に有効であることが分かった。

文 献：References

- 1) Wang L., Chen P., Chem. Eng. Proc., **43**, 145 (2004)
 - 2) 小谷野耕二, 菅野元行, 平野勝己, 真下清, 日エネ誌, **83** (6), 423 (2004): Koyano, K., Sugano, M., Hirano, K., Mashimo, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **83** (6), 423 (2004)
 - 3) 沈建立, 鷹觜利公, 飯野雅, 日エネ誌, **74** (5), 272 (1995): Shen, J., Takanohashi, T., Iino, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **74** (5), 272 (1995)
-