Original Paper

The Influence of PVC on the Coprocessing of Coal and Plastics

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

(Received June 8, 2005)

石炭とプラスチックのコプロセッシングに及ぼすPVCの影響

小谷野耕二, 菅野元行, 平野勝巳, 真下 清

The coprocessing with coal is one of the beneficial technologies to convert waste plastics into alternative liquid hydrocarbon for fuel oil and chemical feedstock. The waste plastics having high H / C ratio are expected to play the role of hydrogen source. On the other hand, the waste plastics include chlorine-containing plastic such as polyvinyl chloride (PVC). Hydrogen chloride generated from pyrolysis of PVC causes the problems such as the corrosion of equipment. In the coprocessing reaction, it is expected that the hydrogen chloride is captured by the minerals in coal.

In this paper, the influence of PVC on the coprocessing with Wyoming subbituminous coal and the mixture of high density polyethylene, polypropylene, polystyrene, and PVC was investigated under decalin solvent.

A part of hydrogen chloride generated from PVC was fixed as chlorides by the minerals in coal, but the rest formed chlorinated organic compounds. These reactions occurred competitively. When a sufficient amount of hydrogen chloride was not captured, the chain reactions of polymer radicals were inhibited by chlorine radical. This inhibition resulted in the increase of heavy oil yield. To avoid it, the optimization of the ratio of coal and plastics was desired.

Key Words

Coal liquefaction, Coprocessing, Minerals in coal, PVC, Chlorine capture

1. 緒 言

国内のプラスチック廃棄物の排出量は年間で約1,000万トンにも上り¹⁾, 今後さらに増加するといわれている。近年, 埋め立て処分場の残余年数が残り少ないことからプラスチック廃棄物の有効なリサイクル法の開発が求められているが, 特に混合廃プラスチックは分別や洗浄に莫大なコストが必要でありリサイクルが困難である。再生利用を目的としたマテリアルリサイクル, 原料・モノマー化や鉄鋼業原料化などのケミカルリサイクルに比べ, 燃料化や廃棄物発電などのサーマルリサイクルは純度の要求が比較的 low, 混合廃プラスチックに適した方法である。

サーマルリサイクルの一つとして, 石炭液化プロセスにプラスチックを投入するコプロセッシングが提案されている。石炭液化プロセスにおいて水素のコストが問題となっているが, プラスチックは石油製品であるために水素含有率が高く,

プラスチックから石炭ラジカルへの水素移動などによって, それぞれを単独で反応したときよりも多くオイルが生成することが報告されている²⁾。

著者らはモデルプラスチックと石炭のコプロセッシングにより, 液相水素のない条件で, それぞれから生成するラジカル同士の相互作用が強く起こりガスが減少しオイルが増加すること³⁾, 反応時間を増加させることがオイル増加に有効であること⁴⁾を報告した。

また, プラスチックと石炭のコプロセッシングは, ポリ塩化ビニル (PVC) に代表される含塩素プラスチックを効率的にリサイクルできる技術として有望である。含塩素プラスチックの一般的な熱分解処理では塩化水素が副生し, 装置腐食や回収設備に要するコスト, あるいは, 反応中に再度取り込まれて有機塩素化合物を生成する⁵⁾ことが問題となるが, コプロセッシングでは石炭に由来する無機鉱物質により, 塩

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

化水素を固定除去できると考えられる。これにより、含塩素プラスチックを除去せずに廃プラスチックを処理できるプロセスを提案できる可能性がある。

そこで本研究ではPVCを含むモデルプラスチックを用いて、石炭とのコプロセッシングを行い、塩素の固定量、及び、生成物収率の変化から含塩素プラスチックの反応に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1 試料

供試材として亜瀝青炭(ワイオミング炭を60mesh以下に粉碎し3時間真空乾燥したもの)を用いた。元素組成をTable 1に示す。灰分率は5.28wt%で、この灰分をSEA2010(セイコーインスツル社製)で蛍光X線分析した結果をTable 2に示す。灰分にはCaが24.15%, Feが8.77%含まれ、これらが塩化物を形成することが考えられる。それぞれCaCl₂, FeCl₃となると仮定し、灰分率から最大で石炭重量の3.14wt%の塩素を固定できると推算され、これを固定可能量とした。石炭中の塩素濃度は0.02wt%以下で、プラスチック中の仕込み塩素量に対し無視できるものとした。

プラスチックは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), ポリ塩化ビニル(PVC)の市販ペレット(Aldrich Chemical Company, Inc)を1時間真空乾燥し、それらを混合したものを用いた。

2.2 反応と生成物の分別

試料の混合割合は石炭50%, プラスチック50%とし、プラスチックの内訳は2001年の国内排出量¹⁾を参考にHDPE:38.9%, PP:25.6%, PS:20.7%, PVC:14.8%としてコプロセッシングを行った。さらに石炭:プラスチック比、およびHDPE:PP:PS比を固定して、プラスチック中のPVC濃度を変化させた実験を行った。また、プラスチックの組成を固定して、石炭:プラスチック比を変化させた実験も行った。

内容量100mlの電磁誘導攪拌式オートクレーブに試料3.0gとデカリン4.5gを仕込み、水素を初圧5.9MPa(60kgf/cm²G)充填し、約30minかけて電気炉で420℃まで昇温し、60minその温度を保持した。反応中の圧力は最高で12MPa前後であっ

た。

反応終了後、オートクレーブを氷水で常温まで急冷して気体をテドラーバッグで回収し、GC-TCDで定量し生成ガス(Gas)とした。スラリーを回収してn-ヘキサンで抽出し、残渣を60℃で3時間真空乾燥したものをヘキサン不溶分(HI)とした。HIはFT/IR-420(日本分光社製)でFT-IRスペクトル測定を行った。無機鉍物質の塩化物に由来すると思われるピークを特定するため、一部のHIは水抽出残渣(HIWI)のFT-IR測定も行った。ヘキサン可溶分(HS)はガスクロマトグラフ蒸留試験により分析し、その組成から沸点200℃以上の留分(HS(200+))と沸点200℃以下の留分(HS(200-))を得た。このHS(200-)は既報³⁾で揮発分と定義したものに相当する。

2.3 塩素の定量

HIは0.1gの試料を酸素気流中1030℃で燃焼させる高温燃焼を行い、燃焼ガスを3% H₂O₂含有NaOH溶液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法(DIONEX 2000i-SP型)によりHI中の塩素(HI-Cl)を求めた。HIをメノウ乳鉢ですりつぶし、蒸留水を加え20分間超音波抽出し、0.2μmメンブレンフィルターでろ過したものを、イオンクロマトグラフ法により測定し、無機塩化物に相当するHI中の水可溶塩素(HI(WS)-Cl)を得た。HI-ClとHI(WS)-Clの差を、有機塩素化合物に相当するHI中の水不溶塩素(HI(WI)-Cl)とした。PVCの仕込み量より求めた仕込み塩素量から、HI-Clを引いた差分をHS・Gasに含まれる塩素(HS・Gas-Cl)と定義した。ガス検知管でGas中の塩化水素とクロロベンゼンを測定した。検知管の検出濃度範囲は、それぞれ2.5-1000ppm, 0.2-10ppmである。

塩素バランスの確認のために、PVC濃度14.8%の条件におけるHSについて、0.05gの試料を3MPa酸素圧力下で燃焼させるボンブ燃焼を行い、燃焼ガスを3% H₂O₂含有NaOH溶液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 PVC濃度の塩素収率への影響

試料の混合割合を石炭:プラスチック=1:1とし、HDPE:PP:PSの比を固定しつつプラスチック中のPVC濃度を変化させてコプロセッシングを行った。Fig. 1に試料の仕込み重量(3.0g)に対する塩素収率と、2.1で求めた固定可能量(estimated capacity)を合わせて示す。

塩化水素はいずれの条件でも検出されず、クロロベンゼンはプラスチック中のPVC濃度が7.4%以下の条件では検出されなかった。PVCは200℃以上で連鎖的に脱塩化水素反応を起こし⁷⁾、400℃までに完全に塩化水素を放出する⁸⁾。本実験条件では昇温中に速やかな脱塩化水素反応が進行したが、石炭とのコプロセッシングにより全て捕捉されたと考えられた。

PVC濃度が14.8%の条件で、仕込み塩素量に対しHS・Gas-Clが48.3%となったが、そのうちHS中の塩素が2.1%, クロロベンゼンの塩素が0.1%未満であったことから、HS・Gas-Cl中の塩素は主に沸点30-100℃程度の物質に含まれ、HSからヘキサンを除去する過程で損失したと考えられた。

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

Table 2 Ash component analysis by XRFs (wt%)

Ca	Fe	Al	Si	Ti	S	O*
24.15	8.77	8.02	10.59	1.67	5.24	41.57

*estimated value

Fig. 1 Chlorine yield in each product from the coprocessing of coal and plastics containing various PVC contents (Coal:1.5g, Plastics:1.5g, Decalin:4.5g, Hydrogen: 5.9MPa, Temp.:420°C, Time:60min)

Fig. 2 FT-IR spectra of HI and HIWI (Coal:1.5g, Plastics:1.5g, Decalin:4.5g, Hydrogen:5.9MPa, Temp.:420°C, Time: 60min)

HI(WS)-ClはPVC濃度の上昇に伴い増加した。そこで Fig. 2に示すようにHIのFT-IRスペクトルを測定したところ、PVC濃度の上昇に伴い、 3500cm^{-1} 付近のOH基を示すピークが増大した。PVC7.4%におけるHIの水抽出物(HIWI)のFT-IRスペクトルを測定したところ、 3500cm^{-1} 付近のピークが消失したことから、このピークは水溶性物質の水和水によるものと推察された。石炭中のカルシウムが石炭から脱離した塩素を CaCl_2 としてトラップするという報告もあり⁶⁾、HI(WS)-Clは、PVCから生成した塩化水素が無機塩化物として固定されたものと言える。

Fig. 1に示したように、PVC濃度が14.8%の条件ではHI(WS)-Clは固定可能量に近い値であったが、PVC濃度が下がるとHI(WS)-Clの量も減少した。PVC濃度が3.7%のときには塩素仕込み量が固定可能量より少なく、過剰量の無機塩化物が存在するが、全ての塩化水素がHI(WS)-Clを形成することではなく、HS·Gas-Clも生成した。塩化水素が無機塩化物となる反応の他に、有機物のラジカルと反応して有機塩素化合物となる反応が競争的に起こったと考えられた。

3.2 PVC濃度の生成物収率への影響

PVC濃度を変化させてコプロセッシングを行ったときの生成物収率を Fig. 3に示す。PVC濃度の増加に伴い、HIとGas

Fig. 3 Product yields from the coprocessing of coal and plastics having various PVC contents (Coal:1.5g, Plastics:1.5g, Decalin:4.5g, Hydrogen:5.9MPa, Temp.: 420°C, Time:60min)

が微増した。PVC濃度が7.4%から14.8%になると、大幅なHS(200+)の増加とHS(200-)の減少が見られた。オイル中の高沸点成分が大きく増加したことから、塩化水素による低分子化の阻害が考えられる。

すなわち、仕込み塩素量が多くなると、無機物により固定されない塩化水素が反応雰囲気中に多く存在するようになり、それに由来する塩素ラジカルが停止剤として働く効果が無視できなくなる。その結果、有機塩素化合物になる割合が増加するとともに、HS(200+)の増加が起こったと考えられる。

ビニル系プラスチックの熱分解はランダム開始反応によりラジカルが生成したのち、ラジカル連鎖移動を繰り返して分子量が低下し、ラジカルの2分子停止により終了する⁹⁾。コプロセッシングにおいて、プラスチック由来のポリマーラジカルと石炭ラジカルとの間に連鎖移動や停止反応が起こっている³⁾と考えられるが、プラスチック由来のポリマーラジカルが低分子化する機構はこれと同様であり、塩素ラジカルがこの連鎖反応を阻害したものと考えられた。

以上からコプロセッシングにおいて、石炭中の無機塩物質が塩素の一部を固定し、塩化水素の副生を防ぐことが分かった。しかし、PVC濃度が高いと低分子化が阻害されHS(200+)が増加した。そこで、PVC濃度の高いプラスチックの処理を想定し、試料中の石炭の割合を変化させて実験を行った。

3.3 石炭混合割合の塩素収率と生成物収率への影響

プラスチック中のPVC濃度を14.8%で一定とし、石炭と混合プラスチックを任意の割合で混合して反応を行った。試料の仕込み重量(3.0g)に対する、塩素収率と固定可能量を Fig. 4に、各生成物収率を Fig. 5に示す。

石炭0%で反応を行ったところ、HI-Clは $0.03\text{wt}\%$ で、塩素はほとんど回収できなかった。Gas中に検知管の検出上限($1,000\text{ppm}$)以上の塩化水素が検出されたが、これは試料の仕込み重量の $0.26\text{wt}\%$ 以上に相当する。本実験条件においてもPVCの分解により塩化水素が生成すること、そして石炭とのコプロセッシングにより塩化水素の生成が抑制されることが確認された。

Fig. 4 Chlorine yield in each product from the samples having various percentages of coal (Feed:3.0g, PVC content in plastics:14.8%, Decalin:4.5g, Hydrogen:5.9MPa, Temp.:420°C, Time:60min)

Fig. 5 Product yield in each product from the samples having various percentages of coal (Feed:3.0g, PVC content in plastics:14.8%, Decalin:4.5g, Hydrogen:5.9MPa, Temp.:420°C, Time:60min)

石炭50%の場合は、Fig. 5より石炭0%と石炭100%における収率から相加平均値により推算値を求めると、HIが37%、HS(200+)が26%であるのに対し、実際の収率はHIが38%で変化がなく、HS(200+)は40%と多くなった。これに対し、石炭75%では、収率の推算値はHIが51%、HS(200+)が20%であるのに対し、実際の収率はHIが47%、HS(200+)は24%となり、それぞれの収率の増加が抑制された。

また、Fig. 4の塩素収率を見ると石炭50%に比べてHI(WI)-Cl、HS-Gas-Clが大きく減少し、また、Gas中にも塩素系化合物が検出されず、HI(WS)-Clが増加した。これは仕込み塩素量と塩素の固定可能量とのバランスによる量論的な変化と思われる。

以上から石炭の混合割合を50%から75%に増やすと、固定される塩化水素の割合が高くなり、塩素による反応の障害が回避されてHIやHS(200+)の増加が抑制されたと考えられた。

4. 結 言

ワイオミング炭とPVCを含む混合プラスチックのコプロセッシングにおいて、以下のことが明らかになった。

1. PVCから生成した塩化水素は石炭中の無機鉱物質により無機塩化物として固定されるが、有機塩素化合物としてHSになる反応も競争的に起こる。
2. PVC濃度が低いときは生成物収率に影響を及ぼさないが、PVC濃度が高くなるとHS(200+)が増加した。これは反応中に塩素ラジカルが増加し、プラスチック由来のポリマーラジカルのラジカル連鎖反応が抑制されたためと考えられる。したがって、反応中の塩素ラジカル濃度を低く保つことが必要であると考えられる。
3. 石炭とPVCを含むプラスチックの適切な混合比により、塩化水素の多くを無機鉱物質に捕捉させ、HS(200+)の増加を抑制することができる。実プロセスにおいても、廃プラスチック中に含まれるPVC濃度に応じて、石炭とプラスチックの混合比を適切に制御することが必要であると考えられる。

文 献 : References

- 1) (社)プラスチック処理促進協会, プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況, (2001): Plastic Waste Management Institute, Plastic Products, Plastic Waste and Resource Recovery, (2001)
- 2) T. Kanno, M. Kimura, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Energy & Fuels*, **14**, 612(2000)
- 3) 小谷野耕二, 菅野元行, 平野勝巳, 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)
- 4) 小谷野耕二, 菅野元行, 平野勝巳, 真下清, 日エネ誌, **84**(4), 366(2005): Koyano, K., Sugano, M., Hirano, K., Mashimo, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**(4), 366(2005)
- 5) Kamo, T., *PETROTECH*, **27**(3), 205-209(2004)
- 6) Nomura, S., Kato, K., Maeno, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **82**(11), 866-873(2003)
- 7) Marongiu, A., Faravelli, T., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 519-553(2003)
- 8) Kamo, T., Kondo, Y., Kōdera, Y., Sato, Y., Kushiyama, S., *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 187-196(2003)
- 9) 妹尾学, 栗田公夫, 矢野彰一郎, 澤口孝志, 基礎高分子科学, (共立出版), p. 264(2000): Seno, M., Kurita, K., Yano, S., Sawaguchi, T., Kiso Kobunshi Kagaku, (Kyoritsu shuppan), p. 264(2000)