

(研究題目)

石炭と廃プラスチックの共熱分解 Copyrolysis of Coal and Plastic Waste

林潤一郎、九州大学工学部応用物質科学科 助手

Jun-ichiro Hayashi, Research Associate, Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University

**Summary:** Pulverized coals were mixed with a fine powder of polyolefins (a homo-polypropylene, a low-density polyethylene and a high-density polyethylene). Their mixture was heat-treated above the melting point of polyolefins. The copyrolysis of coal-polyolefin composites by using a Curie-point pyrolyzer and an entrained-flow reactor decreased total char yield and increased total tar yield for all combinations. The promotion of tar evolution was well explained by the transfer of hydrogen and hydrocarbon radicals from polyolefin to coal and by the suppression of cross-linking reactions in the coal.

【研究目的】

石炭の急速熱分解において、揮発分及びタール生成を促進するためには、固体の熱反応である初期熱分解において生成する石炭の熱分解ラジカルを、水素あるいは炭化水素のような低分子ラジカルで、反応が完結する100ミリ秒という極めて短時間のうちに効率よく安定化する必要がある。また、熱分解では、結合切断による低分子化とともに、架橋形成反応も進行するため、これを誘発する含酸素基 (-OH基など) 間の水素結合を緩和あるいは除去する必要がある。以上を踏まえ、本研究では、熱分解速度が石炭と同等であり、しかも高いH/C比を有するポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレン) をラジカル供与物質として用いる新規の熱分解法により、石炭転化率及び有用物質収率の向上を大気圧下という穏和な雰囲気において達成することを目的とした。

【研究経過及び成果】

石炭試料として、Yallourn褐炭 (YL) 及び太平洋炭 (TH) を使用した。ポリオレフィンとしては2種の高密度ポリエチレン (HDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) 及び3種のポリプロピレン (Homo-PP) を使用した。ポリオレフィンは、予め350℃で熱処理して塊化したのち、これを粉砕して210 μm以下の粒子を調製した。石炭粒子 (74~125 μm) とプラスチック粒子を4:1の重量比で混合した後、ステンレス製耐圧容器に充填した。この混合物を1.0MPaの窒素加圧下、200℃で1時間熱処理することにより両者を複合化した。複合化粒子のSEM観察より、熱処理により溶融したプラスチックが石炭粒子表面を均一にコーティングしたことがわかった。プラスチックと複合化

したYL炭粒子は、凝集することもなく、原炭と同等の流動化性を示した。原炭、プラスチック及び複合化炭試料をキュリーポイントパイロライザ(CPP)及び気流層型連続熱分解装置(EFR)を用い、常圧のHeあるいはN<sub>2</sub>気流下で急速熱分解した。まず、HDPEあるいはHomo-PPと複合化した石炭の熱分解を、揮発分の二次的気相反応が起こらないCPPを用い、764℃ならびに920℃で行った。共熱分解による相乗効果は、YL炭およびPPをそれぞれ単独で熱分解したときの収率の和と共熱分解したときの収率を比較することにより評価した。共熱分解を行うことによってチャー収率が6~7kg/(原炭100kg)減少し、PPとの接触により、石炭の初期熱分解が促進されることがわかった。タール収率の増加はチャー収率の減少を上回り、10-12kgに達した。揮発分およびタール収率増加のメカニズムはガス収率の変化から考察することができる。無機ガス(CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)収率はいずれの温度においても減少した。無機ガス収率の低下は、PPが石炭内架橋反応を抑制したことを示唆している。水素ガス収率も他の無機ガスと同様に減少した。これはPPから石炭へ水素ラジカルが移行した、すなわち、PP単独での熱分解では水素ガスとして安定化される水素ラジカルが石炭熱分解フラグメントの安定化に効率よく消費されたと考えることができる。さらに、PP単独の熱分解ではプロピレンをはじめとして様々な炭化水素ガスが生成するが、これらも共熱分解により収率が減少した。C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>のオレフィンガスおよびメタン収率の減少が明らかであり、この中でもメタン(特に920℃)収率の減少率が大きい。メタン収率の減少は、PP単独(あるいは石炭単独)では、メタンとして安定化されるメチルラジカルが、複合熱分解においては石炭フラグメントの安定化に寄与した可能性がある。石炭とポリオレフィンの組み合わせ及び熱分解温度を変化させて実験を行ったところ、共熱分解によるタール収率の増加量は、水素及び炭化水素ラジカル移行量と架橋抑制量(無機ガス収率の低下量から評価)との和によって良好に相関できることが判った。

CPPを用いた熱分解に引き続き、実装置を想定したEFRを用いた連続熱分解も行った。YL炭とポリエチレン及びポリプロピレンを複合化した場合、いずれもキュリーポイントパイロライザを用いた熱分解結果と同様、タール収率の増加及びチャー収率の低下が認められた。また、水素、炭化水素及び無機ガス収率が減少した。さらに、タール及びBTX、ナフタレンをはじめとして芳香族(特に無置換の化合物)の収率が2倍程度に増加することを確認し、軽質芳香族収率が最も重要なファクターとなる急

速熱分解プロセスにおいてポリオレフィンの石炭への添加が有効であることがわかった。

本研究では、ポリオレフィンの基本構造である長鎖脂肪族のモデル物質（1-オクタデカノール,  $C_{18}H_{37}OH$ ）を含浸した石炭の急速熱分解を行った。タールならびに軽質芳香族収率が、ポリオレフィンに比べて顕著に増加し、石炭高分子網目に挿入可能なサイズの分子をラジカル供与剤としたほうが、熱分解促進効果が高いことがわかった。今後、ポリオレフィンを事前に低分子化するなどして、本熱分解法の更なる高効率化を目指す必要がある。

#### 【発表論文リスト】

##### 1. Flash Copyrolysis of Coal and Polyolefin.

Jun-ichiro Hayashi, Hirotaka Mizuta, Katsuki Ksakabe and Shigeharu Morooka  
Energy & Fuels誌、投稿中（1994年5月に投稿）