

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)等温反応器による廃プラスチックの熱分解解析および脱塩処理
に関する研究
(Study of the isothermal degradation and dechlorination of plastic waste)

氏 名 (Name)

Glen Khew Mun Loong

近年、廃プラスチックのケミカルリサイクルが、化学プラントにおける高カロリー燃料生成法として期待されている。廃プラスチックは、容り法によれば、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの炭化水素系プラスチックだけではなく、ポリ塩化ビニルも含まれており、適切な前処理や適切な熱分解過程を把握することが重要である。以上のことから、本研究では、廃プラスチックのケミカルリサイクルのために、その主要成分である、PS、PE、PP の熱分解速度の適切なモデル化を行い、さらに、塩化ビニル(PVC)の熱分解によって生成された塩化水素(HCl)発生量におよぼすアルカリ金属の影響を調査することを目的とした。本論文を通して行った検討内容については各章ごとに以下に示す。

第 1 章では、廃プラスチックの熱分解やポリ塩化ビニル(PVC)からの脱塩量低減に着目した理由について述べ、既往の熱分解解析法、PVC からの脱塩低減法を紹介し、本研究の位置づけを明らかにした。また、既往の研究では、プラスチック成分の熱分解が終了するまで昇温し続ける「非等温過程」を用いた報告例が多く、到達温度における適切な反応速度定数が得られているかどうか不明である。また、アルカリ金属を 500℃~700℃という高温雰囲気下で同時熱分解させると HCl の捕捉が可能であるという報告がなされている。しかし、その温度域では、せつかくのカロリーを持った PVC の HCl 以外の成分も分解することになる。これらのことを指摘し、本研究の意義を明確にした。

第 2 章では、廃プラスチックの主要成分である、PS、PE、PP を試料として、熱分解速度の調査を行った。一定昇温速度で所望の温度に達してから「等温」条件における反応解析を行った。その結果、熱分解過程は、低温 (PS: $T < 623$ K, PP: $T < 693$ K, PE: $T < 653$ K) では一次反応に従い、それより高温になると 2 段階逐次反応に従うことを明らかにした。1 次反応モデルの活性化エネルギー ΔE_1 は、 $106 \text{ kJ/mol} < \Delta E_1 < 227 \text{ kJ/mol}$ であり、 $\Delta E_{1,PP} < \Delta E_{1,PE} < \Delta E_{1,PS}$ となった。一方、2 段階逐次反応モデルの活性化エネルギー ΔE_2 、 ΔE_3 は、 $190 \text{ kJ/mol} < \Delta E_2 < 396 \text{ kJ/mol}$ 、 $178 \text{ kJ/mol} < \Delta E_3 < 238 \text{ kJ/mol}$ であったが、プラスチック種による明確な傾向は見られなかった。さらに、ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) 測定を用いて、ポリスチレン熱分解中の生成物について調査を行った。その結果、「一次反応モデル」温度域では、ダイマー、トリマーのみが発生することが分かった。一方、「二段階逐次反応モデル」温度域では、ダイマー、トリマーだけではなく、さらにそれが逐次的に分解したモノマーの発生が顕在化していくことが明らかとなった。

第 3 章では、PVC の脱塩のみが生じると報告されている 300 °C での低温同時熱分解を行い、アルカリ金属の添加による HCl 捕捉過程の変化について調査を行った。酸化カルシウム(CaO)または炭酸カルシウム (K_2CO_3) を添加させると、PVC に対するモル比の増加とともに捕捉が進行し、モル比が 3 で約 20%まで低下することを明らかにした。一方、炭酸カルシウム(CaCO_3)を添加させると、捕捉作用はあまり見られず、逆に HCl の発生を促進する触媒効果を示すことが分かった。これらの捕捉作用、触媒作用について、ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) を用いて、経時変化を調査した結果、いずれのアルカリ金属においても、HCl 発生時のピーク値は、PVC のみに比べて高くなることがわかり、最初は触媒作用が生じることが示唆された。その後、CaO および K_2CO_3 添加の場合は、HCl 発生が急激に抑えられ、捕捉作用に転じることが観察された。一方、 CaCO_3 の添加の場合は、触媒作用が継続され、さらには、ベンゼンの生成が顕著になることから HCl 以外の熱分解も進行しやすくなることが分かった。また、(塩化物の生成) = { (PVC+CaO) の収率 } - (PVC のみが独立して熱分解していると想定した収率) の仮説をもとに、PVC+CaO の低温同時熱分解における反応機構について熱天秤 (TG) による調査を行った。その結果から、CaO の消費率から、設定温度を変えながら HCl との反応を評価した。所望の設定温度に到達した時刻から捕捉作用が生じることが明らかとなり、加熱温度が高くなるほどその効果が顕著になることが分かった。時間が十分に経過すると、CaO の消費が特定の定常値に収束し、捕捉効果が停止することがわかり、設定温度により、その定常値が小さくなることが分かった。

第 4 章では本研究で明らかになったことを総括した。「等温」条件におけるプラスチックの熱分解過程における反応解析により、低温 (PS: $T < 623$ K, PP: $T < 693$ K, PE: $T < 653$ K) ではダイマーおよびトリマー生成を伴う一次反応に従い、それより高温になるとダイマー・トリマー生成に引き続きモノマー生成を伴う 2 段階逐次反応に従うことを明らかにした。PVC のアルカリ金属の添加による熱分解中の HCl 捕捉過程の変化について調査を行った結果、CaO または K_2CO_3 を添加させると、PVC に対するモル比の増加とともに捕捉が進行し、モル比が 3 で約 20%まで低下することを明らかにした。一方、 CaCO_3 を添加させると、捕捉作用はあまり見られず、逆に HCl の発生を促進する触媒効果を示すことを明らかにした。

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目

(Dissertation Title)

等温反応器による廃プラスチックの熱分解解析および脱塩処理
に関する研究

(Study of the isothermal degradation and dechlorination of plastic waste)

氏 名 (Name)

Glen Khew Mun Loong

In recent years, the usage of chemical recycling on plastic waste has shown promise in generating fuels with high calorific value. These wastes include not only hydrocarbon-based plastics such as polystyrene (PS), polyethylene (PE), and polypropylene (PP) but also polyvinyl chloride (PVC) as well. It is important to understand the thermal degradation of each plastic component as well as the appropriate pretreatment method. To improve the chemical recycling of plastic waste, this study involves modeling the thermal degradation of PS, PE, and PP, which are the main components of plastic waste. This thesis also aims to focus on the effect of alkali metals on hydrogen chloride (HCl) produced when PVC is undergoing pyrolysis. The studies carried out throughout this thesis are detailed below for each chapter.

Chapter 1 emphasizes the importance of pyrolysis of plastic wastes and the dechlorination of polyvinyl chloride (PVC), as well as introduces existing pyrolysis analysis methods, clarifying the position of this study. Many of the previous studies reported the use of a "non-isothermal process" in which the temperature is continuously increased until the plastic is pyrolyzed completely. As the required heating temperature is achieved, whether or not the appropriate reaction rate constant has been obtained is unclear in those studies. It has also been reported that simultaneous pyrolysis of alkali metals under $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ enables the uptaking of HCl. However, under that temperature range, other hydrocarbon components with high calorific values would also undergo unnecessary thermal degradation. These facts are pointed out and the significance of the present study is clarified.

In Chapter 2, the pyrolysis kinetics of PS, PE, and PP, were investigated. Reaction analyses were carried out under an "isothermal" condition at a constant temperature increase rate. It was found that the pyrolysis process follows a first-order reaction at low temperatures (PS: $T < 623\text{ K}$, PP: $T < 693\text{ K}$, PE: $T < 653\text{ K}$) and a two-step consecutive reaction at higher temperatures: the activation energy ΔE_1 of the first-order reaction model is $106\text{ kJ/mol} < \Delta E_1 < 227\text{ kJ/mol}$. $\Delta E_{1,PP} < \Delta E_{1,PE} < \Delta E_{1,PS}$. On the other hand, the activation energies ΔE_2 and ΔE_3 of the two-step consecutive reaction model were $190\text{ kJ/mol} < \Delta E_2 < 396\text{ kJ/mol}$ and $178\text{ kJ/mol} < \Delta E_3 < 238\text{ kJ/mol}$, with no clear trend related to the plastic type. The pyrolysis products of PS were further investigated using gas chromatography-mass spectrometry system (GC-MS) analysis. The results showed that only dimers and trimers were generated in the 'first-order reaction model' temperature range. On the other hand, under the 'two-step consecutive reaction model' temperature range, styrene monomers were also detected.

In Chapter 3, the change in the HCl uptake effect with the addition of alkali metals was investigated by conducting low-temperature pyrolysis simultaneously at 300°C , where only dechlorination of PVC has been reported to occur. With the addition of calcium oxide (CaO) or potassium carbonate (K_2CO_3), the uptake effect

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)
(about 800 words)

on HCl progressed as the molar ratio of additives increased, and the generation of HCl was reduced to about 20% at a molar ratio of 3. On the other hand, the addition of calcium carbonate (CaCO_3) showed little uptake effect, and a catalytic effect that promoted the generation of HCl was instead detected. A GC-MS analysis was conducted and it was found that for all alkali metals, the peak value during HCl generation was higher than a pure PVC alone, suggesting that a catalytic effect occurs initially. Subsequently, in the case of CaO and K_2CO_3 additions, it was observed that HCl generation was rapidly suppressed by the uptake effect. In the case of CaCO_3 , the catalytic action continued and the formation of benzene became more pronounced, indicating that pyrolysis other than HCl was also more likely to proceed. Based on the hypothesis that (chloride salt produced) = {(actual yield of PVC + CaO) - (theoretical yield assuming that only PVC is pyrolyzed)}, the reaction mechanism of PVC + CaO was investigated using a thermogravimetric (TG) analysis. Based on the results, the reaction with HCl was evaluated at different temperature settings based on the consumption rate of CaO. It was found that the uptake effect occurred from the time at which the setting temperature was reached and that the effect became more pronounced at higher heating temperatures. It was found that after a sufficient time, the consumption of CaO converged to a specific value and the capture effect ceased, with the value decreasing with the set temperature.

Chapter 4 summarizes the findings of this study. Reaction analysis of the thermal degradation of individual plastics under "isothermal" conditions revealed that at low temperatures (PS: $T < 623$ K, PP: $T < 693$ K, PE: $T < 653$ K) the reaction follows a first-order reaction with dimer and trimer formation, while at higher temperatures it follows a two-step consecutive reaction followed by the formation of styrene monomer. The HCl uptake effect with the addition of alkali metals was investigated and the results showed that with the addition of CaO or K_2CO_3 , the generation of HCl decreased with the increase in the molar ratio of additives, converging to about 20% at a molar ratio of 3. On the other hand, CaCO_3 had a catalytic effect on the generation of HCl, without much uptake effect being shown.

(様式9号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	Glen Khew Mun Loong
審査委員	主査：田之上 健一郎
	副査：望月 信介
	副査：三上 真人
	副査：蔣 飛
	副査：白石 僚也
論文題目	等温反応器による廃プラスチックの熱分解解析および脱塩処理に関する研究 (Study of the isothermal degradation and dechlorination of plastic waste)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>近年、廃プラスチックのケミカルリサイクルが、化学プラントにおける高カロリー燃料生成法として期待されている。廃プラスチックは、容り法によれば、ポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの炭化水素系プラスチックだけではなく、ポリ塩化ビニル(PVC)も含まれており、適切な熱分解過程や適切な前処理方法を把握することが重要である。</p> <p>本研究では、廃プラスチックの主要成分である、PS、PE、PPの熱分解速度のモデル化を行い、さらに、塩化ビニル(PVC)の熱分解によって生成された塩化水素(HCl)発生量におよぼすアルカリ金属の影響を調査することを目的とした。“等温”条件におけるプラスチックの熱分解過程における反応解析により、低温ではダイマーおよびトリマー生成を伴う一次反応に従い、それより高温になるとダイマー・トリマー生成に引き続きモノマー生成を伴う2段階逐次反応に従うことを明らかにした。PVCのアルカリ金属の添加による熱分解中のHCl捕捉過程の変化について調査を行った結果、CaOまたはK₂CO₃を添加させると、PVCに対するモル比の増加とともに捕捉が進行し、モル比が3で約20%まで低下することを明らかにした。一方、CaCO₃を添加させると、HClの発生を促進する触媒効果を示すことを明らかにした。</p> <p>本論文は4章から構成されている。</p> <p>第1章では、廃プラスチックの熱分解やポリ塩化ビニル(PVC)からの脱塩量低減に着目した理由について述べ、既往の熱分解解析法、PVCからの脱塩低減法を紹介し、本研究の位置づけを明らかにした。また、既往の研究では、プラスチック成分の熱分解が終了するまで昇温し続ける“非等温過程”を用いた報告例が多く、到達温度における適切な反応速度定数が得られているかどうか不明である。また、アルカリ金属を500℃～700℃という高温雰囲気中で同時熱分解させるとHClの捕捉が可能であるという報告がなされている。しかし、その温度域では、カロリーを持った炭化水素も分解することになる。これらのことを指摘し、本研究の意義を明確にした。</p> <p>第2章では、廃プラスチックの主要成分である、PS、PE、PPを試料として、熱分解速度の</p>	

(様式 9 号)

調査を行った。一定昇温速度で所望の温度に達してから“等温”条件における反応解析を行った。その結果、熱分解過程は、低温では一次反応に従い、それより高温になると 2 段階逐次反応に従うことを明らかにした。さらに、ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) 測定を用いて、ポリスチレン熱分解中の生成物について調査を行った。その結果、「一次反応モデル」温度域では、ダイマー、トリマーのみが発生することが分かった。一方、「二段階逐次反応モデル」温度域では、ダイマー、トリマーだけではなく、さらにそれが逐次的に分解したモノマーの発生が顕在化していくことが明らかとなった。

第 3 章では、PVC の脱塩のみが生じると報告されている 300 °C での低温同時熱分解を行い、アルカリ金属の添加による HCl 捕捉過程の変化について調査を行った。酸化カルシウム (CaO) または炭酸カリウム (K_2CO_3) を添加させると、PVC に対するモル比の増加とともに捕捉が進行し、モル比が 3 で約 20% まで低下することを明らかにした。一方、炭酸カルシウム ($CaCO_3$) を添加させると、捕捉作用はあまり見られず、逆に HCl の発生を促進する触媒効果を示すことが分かった。これらの捕捉作用、触媒作用について、ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) を用いて、経時変化を調査した結果、いずれのアルカリ金属においても、HCl 発生時のピーク値は、PVC のみに比べて高くなることがわかり、最初は触媒作用が生じることが示唆された。その後、CaO および K_2CO_3 添加の場合は、HCl 発生が急激に抑えられ、捕捉作用に転じることが観察された。一方、 $CaCO_3$ の添加の場合は、触媒作用が継続され、さらには、ベンゼンの生成が顕著になることから HCl 以外の熱分解も進行しやすくなることが分かった。また、CaO の消費率から、設定温度を変えながら HCl との反応を評価した。所望の設定温度に到達した時刻から捕捉作用が生じることが明らかとなり、加熱温度が高くなるほどその効果が顕著になることが分かった。時間が十分に経過すると、CaO の消費が特定の定常値に収束し、捕捉効果が停止することがわかり、設定温度により、その定常値が小さくなることが分かった。

第 4 章においては以上により得られた知見をまとめている。

公聴会における主な質問内容は、試料の充填方法に関する質問、等温反応モデルの位置づけに関する質問、主要ガス成分分析に関する質問などについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編)

(a) 査読のある雑誌

- 1) Glen Khew Mun Loong, N. Morishige, K. Yamaji, K. Tanoue, Consecutive Reaction Model of the Pyrolysis of Polystyrene, Polyethylene and Polypropylene under an Isothermal Condition, Journal of the Japan Institute of Energy, 101, 162-170, 2022.
- 2) Glen Khew Mun Loong, K. Okada, N. Morishige, N. Konakahara, M. Yokota and K. Tanoue, Investigation of the uptake and catalytic effect of calcium and potassium-based additives under low-temperature pyrolysis of polyvinyl chloride, Environmental Progress & Sustainable Energy, Accepted.