

# 学 位 論 文 の 要 旨

## Heavy tar upgrading by co-pyrolysis with plastic for chemical feedstock/liquid fuel production

化学原料/液体燃料製造のためのプラスチックとの共処理による重質タールの  
高品位化

氏 名 CHUNTIMA CHUNTI 印

Environmental issues and depletion of energy resources are an important motivation to develop conversion technologies for unutilized wastes into valued-added feedstock production. In this study, heavy tar upgrading by co-pyrolysis with plastic was investigated to produce liquid chemical feedstock. A treatment process was demonstrated at 300 °C during 0 to 3 h with/without catalyst in three different solvents under N<sub>2</sub> atmosphere.

In chapter 1, as an introduction, status of biomass conversion technologies and the related issues and circumstances of plastic recycling in Japan and its problem points were confirmed. And then a solution of the issues was discussed to configure research subjects.

In chapter 2, homogenization of heavy tar and plastic mixture was demonstrated to upgrade of heavy tar into chemical feedstock for liquid fuel production. The results showed that the synergetic effect between heavy tar and PS degradation by thermal co-treatment had affected to form aromatic hydrocarbon such as ethylbenzene, (1-methylethyl)benzene and 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-benzene. In addition, fragments from heavy tar degradation could react with acetone to increase ketone compounds. The treatment with solvents could prevent formation of solid residue in the process.

The effect of different plastic (PE, PP, and PS) mixture and solvent types was investigated under the same reaction conditions as 300 °C for 30 min due to reaction time had affected to increase

formation of solid residue. The results showed that the highest of liquefied yield was obtained at 25 %PS mixture treated with THF solvent. On the other hand, liquefied product of 25 %PS mixture treated with acetone produced the highest of heating value (HHV). Nevertheless, thermal co-treatment of heavy mixture with 25% of PE or PP had slightly degraded at 300 °C for 30 min with increase in solid yields and decrease in liquid yields. The optimal condition was considered at 25 %PS mixture treated with acetone.

In chapter 3, catalytic co-pyrolysis of 25 %PS mixture with acetone was demonstrated to study effects and performances of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catalytic pyrolysis of pure substrates (heavy tar and PS) was carried out at 300 °C for 30 min. As results of experiments, catalyst pyrolysis in both catalysts increased formation of solid residue in the process. In addition, it has affected to produce ketones fraction by self-condensation and cyclization of acetone.

Catalytic co-pyrolysis of 25 %PS mixture was investigated to elucidate effects of catalysts before and after reduction by hydrogen. Reduced catalysts can decrease solid residue production when comparison the influence of oxide catalysts. Considering the product distribution, phenol and their derivatives were decreased while ketones and aromatic hydrocarbons were increased when treated with reduced catalysts. However, atomic ratio and HHVs value had no significant difference for liquid production when treated with reduced and oxide catalysts.

In chapter 4, a liquid feedstock/fuel production process was discussed based on the results obtained in chapter 2 and 3. An appropriate process was proposed and its developing points in future were also elucidated.

In chapter 5, the conclusion of this study was obtained the optimal condition at 25 %PS mixture using acetone without catalyst.

# 学 位 論 文 の 要 旨

## Heavy tar upgrading by co-pyrolysis with plastic for chemical feedstock/liquid fuel production

化学原料/液体燃料製造のためのプラスチックとの共処理による重質タールの

高品位化

氏 名 CHUNTIMA CHUNTI 印

環境問題とエネルギー資源の枯渇は、未利用廃棄物を高付加価値資源とする転換技術の開発における重要な動機となっている。本研究では、液体化学原料を生産するために、プラスチック混合物との共熱分解による重質タールのアップグレーディングについて研究を行った。処理実験は、N<sub>2</sub>雰囲気下で3種類の異なる溶媒を使用して、触媒あり/なし、300°Cで0~3時間で実施された。

第1章は、緒言として、バイオマス転換技術の現状と関連する課題、ならびに日本におけるプラスチックリサイクルの状況と問題点を確認する。その上で、それらの問題点の解決方法を議論し、研究課題を整理する。

第2章では、液体燃料生産用の化学原料への重質タールのアップグレーディングのための重質タールとプラスチック混合物の均質化が検討された。結果は、共熱処理による重質タールとPS分解の相乗効果が、エチルベンゼン、(1-メチルエチル)ベンゼン、1,1'-(1,3-プロパンジイル)ビス-ベンゼンなどの芳香族炭化水素の形成に影響することを示した。さらに、重度のタール分解で生成する中間体がアセトンと反応することで、ケトン化合物を増加させることができた。溶媒で処理することにより、プロセスでの固体残留物の形成を防ぐことができた。反応時間が固体残留物の形成の増加に影響を与えることから、異なるプラスチック(PE、PP、およびPS)の混合物および溶媒の種類の影響は、一定の反応条件(300°C、30分間)の下で検討された。結果は、THF溶媒で処理した25%PS混合液で最高の液体収率が得られることを示した。一方、アセトンで処理した25%PS混合物の液化製品は、高位発熱量が最大となった。それにもかかわらず、25%のPEまたはPPを含む重質混合物の熱共処理は、300°Cで30分間わずかに分解しただけで固体収率は増加し、液体収率は減少した。最適条件は、アセトンで処理した25%PS混合物と考察された。

第3章では、Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Co-Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の効果を調べるために、25%PS混合物とアセトンの触媒共熱分解が行われた。純粋な基質(重質タールおよびPS)およびその混合物触媒熱分解試験が300°Cで30分間の反応条件で行われた。結果として、いずれの触媒熱分解もプロセス中の固体残留物の形成を増加させた。さらに、アセトンの自己縮合と環化によりケトン由来物の

生成に影響した。25%PS 混合物の触媒共熱分解は、水素による還元の前後の触媒の効果が調査された。酸化物触媒と比較して還元触媒は固体残渣の生成を減少させた。生成物分布の検討から、還元触媒で処理すると、フェノールとその誘導体が減少し、ケトンと芳香族炭化水素が増加した。しかし原子比と発熱量は、還元触媒と酸化物触媒で処理した場合の液体生産物に関して有意な差はなかった。

第4章では、第2章及び第3章の結果に基づいて、液体化学原料/燃料の製造プロセスについて議論した。そのための好適プロセスを提案し、実現のための開発課題を明確化した。

第5章で、本研究の結論をまとめ、触媒なしのアセトンを使用した25%PS混合物での共熱分解が最適条件との結論を得た。