

1-14 アルカリ溶融塩を用いた難処理性廃棄物からの水素製造

(産総研) ^{かもとおる} ○加茂徹*、(東京大学) ^{たかおかかんじ} 鷹岡寛治、(工学院大学) ^{おおともじゅんいちろう} 大友順一郎、
(東京大学) ^{たかはしひろし} 高橋宏

* : tel&fax 029-861-8427, e-mail tohru-kamo@aist.go.jp

【概要】熱天秤を用いて PVC を 10°C/min で昇温すると、600°C 以上で PVC の固体残渣と水酸化ナトリウムとの反応から水素が生成することが観測された。架橋ポリエチレン(架橋 PE)、エポキシ板、ポリ塩化ビニル(PVC)と、これらのプラスチックの固体残渣のモデル化合物として活性炭とを水酸化ナトリウムおよび水共存下、650°C で 30 分間熱分解すると、活性炭>エポキシ板>PVC>架橋 PE の順で水素が生成した。PVC からの固体残渣と水酸化ナトリウムとの反応では、水素を生成するためには一定量の水および水酸化ナトリウムが必要であり、固体残渣と水酸化ナトリウムとの接触が重要であることが分かった。

【緒言】 使用済みの電気電子機器、自動車および建築材等の難処理性廃棄物のリサイクル率をさらに向上させるには、ハロゲンや重金属を多く含むプラスチック、熱硬化性樹脂や架橋ポリエチレン等の難分解性プラスチックの処理技術の開発が重要である。最近、石炭等を水酸化カルシウム共存下の高温高圧水蒸気中でガス化させると、1モルの炭素から最終的に2モルの水素が生成する新しいプロセスが提案された[1]。また、水酸化ナトリウムを反応媒体とすることにより、より温和な条件下で水素を製造できることが提案されている[2]。

図1に、水酸化ナトリウムを利用した水素製造法を示す。本法では、多様な有機廃棄物から分散型エネルギー源として有望な水素を製造でき、しかも臭素や塩素等を安定で安全な無機塩として固定・回収できる。本研究では、各種の難処理性プラスチックを水酸化ナトリウムおよび水共存下で熱分解し、その反応性を検討した。

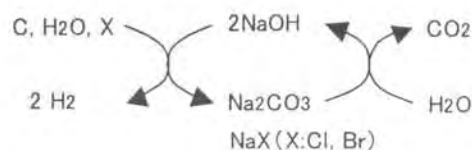


図1 水酸化ナトリウムを用いた水素製造法

【実験】 各試料の熱分解反応性および各温度における主生成物を観測するため、試料約 20~50mg を熱天秤を用いて 10°C/分で 650°C まで昇温させ、重量変化を測定すると共に、生成物を内径 0.1mm のキャピラリーを介して四重極質量分析計で観測した。水および水酸化ナトリウム共存下における各試料の熱分解では、内容積は約 36ml の内表面を金で被服したハステロイ製オートクレイブを用いた。実験は、約 0.5g の試料に対して所定量の水および水酸化ナトリウムを加え、650°C~670°C で 30~60 分間行った。

【結果と考察】 PVC と水酸化ナトリウムの混合物(重量比:NaOH/PVC=1.7)を熱天秤を用いて 650°C まで昇温した場合の反応温度と試料の重量変化(PVC 基準)および水素の生成量との関係を図2に示す。300°C、450°C における重量減少は、それぞれ PVC の脱塩化水素および脱塩素化 PVC の分解に相当する。600°C 以上において水素(m/z=2)の急激な生成が観測されたが、一酸化炭素(m/z=28)や二酸化炭素(m/z=44)の生成

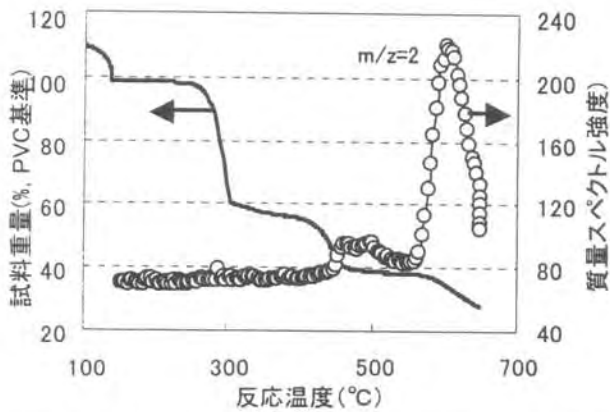


図2 水酸化ナトリウム共存下でのPVCの熱分解における重量変化と水素生成

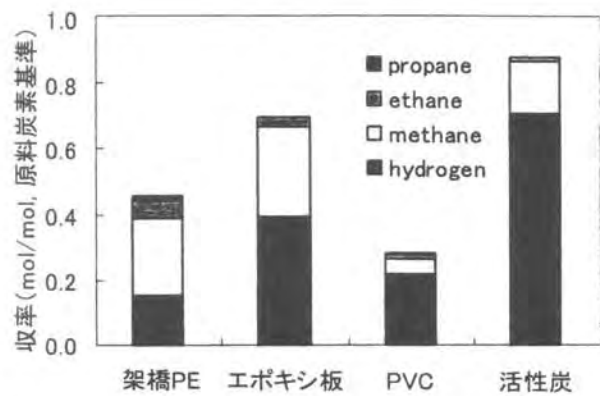


図3 水酸化ナトリウム共存下での各種プラスチックの熱分解における主な気体生成物(650°C, 30分)

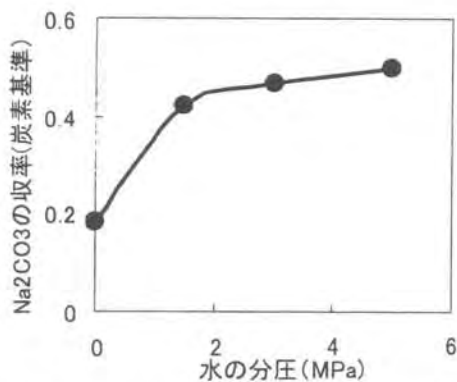


図4 脱塩化水素されたPVCと水酸化ナトリウムとの反応で生成する炭酸ナトリウムに対する水分圧の影響

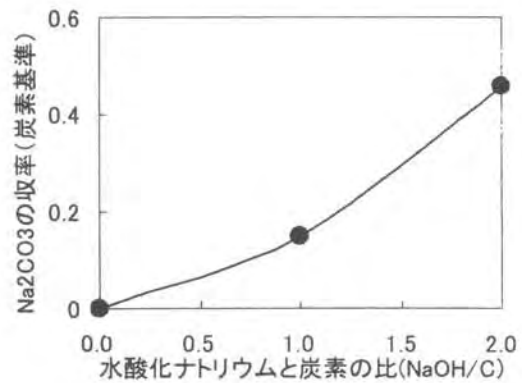


図5 炭酸ナトリウムの収率に対する水酸化ナトリウム添加量の影響

は観測されなかった。一方、PVCのみの熱分解では水素の生成は観測されず、PVCから生成した固体残渣と水酸化ナトリウムとの反応によって水素が生成したと考えられる。

架橋PE、エポキシ板、PVCおよび活性炭を水酸化ナトリウムおよび水共存下650°C、30分間熱分解した場合の主な気体生成物の収率を図3に示す。メタンやエタンは主に各試料の熱分解によって生成し、水素は600°C以上の固体残渣と水酸化ナトリウムとの反応によって生じたと考えられる。活性炭を用いた場合に比べて各プラスチックからの水素の収率が低いのは、水素生成反応が始まる前にプラスチックが分解して反応内壁等に付着し、水酸化ナトリウムとの接触が不十分なためと考えられる。

PVCを脱塩化水素させて生成した固体残渣と水酸化ナトリウムおよび水との熱分解において、炭酸ナトリウムの収率に対する(生成した水素の収率に相当、 $C + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2$)水の分圧および水酸化ナトリウムの添加量との関係を図4、図5に示す。炭酸ナトリウムは水が共存すると急激に増加するが、水蒸気分圧2MPa以上ではほぼ一定となった。一方、炭酸ナトリウムの収率は、水酸化ナトリウムの添加量に対して直線的に増加した。すなわち、各プラスチックの熱分解によって得られた固体炭素と水酸化ナトリウムおよび水との反応によって、水素が得られることが明らかにされた。今後、反応器内における試料と水酸化ナトリウムとの接触効率を高め、水素の収率を向上させることが課題である。

(1) S. Y. Lin, Y. Suzuki, H. Hatano, and M. Harada, "Hydrogen production from Hydrocarbon by Integration of Water-carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr-RING METHOD), Energy & Fuels, 15(2), 339-343 (2001).

(2) 長瀬賢三、「水素製造法」、公開特許公報、特開平10-251001