

1-15

スチームリフォーミングによる 廃プラスチックからの水素製造

(北大工) ○辻 俊郎*・佐々木 玲・岡島 聡・増田 隆夫

一般廃棄物に多く含まれるポリオレフィン類廃プラスチックからスチームリフォーミングにより水素を製造する方法を検討した。プラスチックを低温で熱分解して得た油を、Ni触媒を用いて、600°C~800°Cでスチームリフォーミングを行い、ガスの生成量、ガス成分、炭素転化率、コーキングの程度を調べる実験を行った。ポリエチレン、ポリスチレンの分解油とも700°C以上で非常に高い炭素転化率でガス化し、ガス組成は水性ガス転化反応と一酸化炭素のメタネーションの、2つの反応の平衡組成に非常に近い値となった。水素比率の少ないポリスチレン分解油の方が、コーキングの割合が高くなった。

1. 緒言

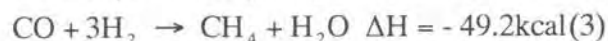
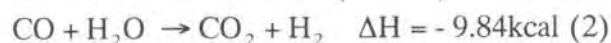
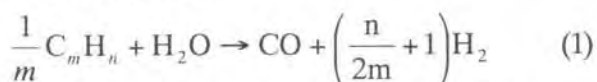
容器包装リサイクル法の施行とともに、廃プラスチックの油化、ガス化、高炉やコークス炉原料化などがリサイクル方法として実用化されている。

廃プラスチックのガス化方法は、EUP法¹⁾やTexaco法²⁾などが知られているが、これらは部分酸化により1000°C以上の非常に高温でガス化し、そのため多量の酸素を必要とする。そこで、熱効率の改善と、酸素ではなく空気を利用する方法として、本研究では、外熱式水蒸気改質法について検討した。

水蒸気改質はメタンやナフサなどの改質で古くから良く知られている。しかし廃プラスチック分解油は、水素が少なく、これらと比較してコーキングが起こりやすいと予想されるが、その特性は未だ良く知られていない。そこで小型装置を用いて実験を行った。

2. 理論

炭化水素と水蒸気の反応は非常に古くから研究されている³⁾。ここでは、分解油を C_mH_n と表わし、 m と n の比に対するガス化反応の特性について考える。この反応は以下の式で記述できる。



今、コーキングが起こらないと仮定すると、(1)式の平衡定数は(2)(3)のそれに比べると小さいので²⁾ほぼ完全に反応が完結していると考えることができ、(2)と(3)の平衡定数(K_1 , K_2)の値⁴⁾から、平衡状態のガス組成を求めることができる。廃プラスチックの場合、 n/m の値は、ポリスチレン(PS)では $n/m=1$ と小さいが、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)では $n/m=2$ で、ナフサと同程度であり、生成ガスの組成はナフサの水蒸気改質の場合とそれほど変わらないと、考えられる。(1)の反応は非常に大

きな吸熱反応である。 C_mH_n が n -アルカン(C_nH_{2n+2})の場合、反応熱は

$$\Delta H_{298} = 151.77n + 43.51 \text{ kJ/mol}$$

で与えられる⁴⁾。一方、燃焼熱は

$$\Delta H_{298} = -635.44n - 241.82 \text{ kJ/mol}$$

で与えられるので、1モルの改質反応(1)に対して、熱損失を無視すれば、約0.24モルの燃焼で、熱的にはバランスすることになる。従って廃プラスチックの場合、低温での熱分解で得られた比較的軽い成分の油を改質の原料とし、2~3割の重質の油を燃焼させてその熱源とすれば、効率よくエネルギーを回収することが可能である。

3. 実験装置および実験方法

市販のPE,PP,PSベレットを380°C~420°Cで熱分解し、分解油を得た^{6),7)}。これを原料とし、市販のNi触媒(Strem Chemical, Ni/Al₂O₃)を用いて、水蒸気改質の実験を行った。触媒はあらかじめ600°C、水素気流中で約5時間還元した。実験装置は、既報⁷⁾の熱分解装置に触媒層を設けたものを使用した。反応管は内径10mmの石英管で、充填した触媒重量は約3g、触媒層の長さは約45mmであった。触媒層の上部に約50mmの長さに石英ウールを充填し、この中に外形約1mmのステンレスチューブを通して、水と油の供給を行った。LHSV、温度、水蒸気比Rを変え、常圧下で実験をおこなった。

4. 実験結果と考察

Fig.1~3にポリエチレン分解油のLHSV=1, R=3.5の条件における実験開始約1時間後のガス化特性を示した。Fig.1は炭素転化率と反応温度の関係を示す。この条件では、700°C以上では、1時間後でも炭素析出割合(単位触媒重量当たりの炭素析出量)は1%以下であり、ガスへの炭素転化率CCは、ほぼ1であった。しかし700°C以下では、炭素転化率CCは低下し、600°Cで約0.84まで下がった。これは低温になると炭素析出量が増加して触媒の活性が下がることにもよるが、炭素析出割合は600°Cで7%程度であるので、これのみが原因ではない。温度が低

くなると、プラスチック分解油自体の熱分解が低下し、未反応の油が流出するためである。しかし未反応油は少量で、大量の水と一緒にトラップ中に流出してくるため、正確な定量はできなかった。

Fig.2 はガス組成の実験結果と、平衡組成の計算結果(実線)とを、比較したものである。600℃では炭素転化率の低下のため、計算結果と実測値は多少ずれるが、生成ガスの組成は炭素転化率が多少変化しても、時間的にはあまり変化なく、Fig.2 に示すように、(2)(3)式で計算される平衡組成にほぼ近い値であった。Fig.3 は分解油単位重量当たりの生成ガス全量を示す。このように、操作条件を適当に選定すれば、廃プラスチック分解油からも、非常に効率よく水素ガスを製造できることが期待できる。

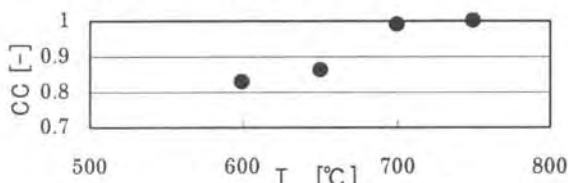


Fig.1 Carbon conversion (PE oil, R=3.5)

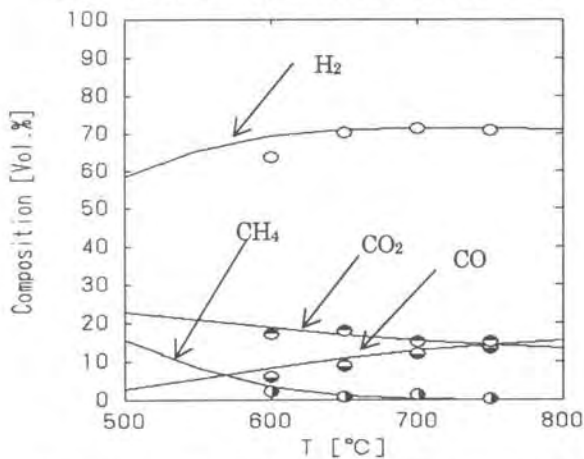


Fig.2 Gas composition (PE oil, R=3.5, n/m=2)

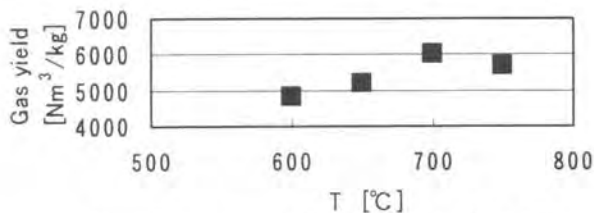


Fig.3 Total gas yield (PE oil, R=3.5)

Figs.4-5 にはポリスチレン分解油の実験結果を示した。ポリスチレン分解油は $n/m=1$ で、水素が少ないために、ポリエチレン分解油よりも炭素析出割合は多く、700℃1時間後で約 3.5%となった。しかしこの程度の炭素析出はあっても、炭素転化率CCは、1時間後で、ほぼ1であった。700℃以下では、ポリエチレン分解油の時と同様、炭素転化率の低下が見られた。しかし炭素析出割合は温度が下がるほど少なくなっているため、炭素転化率の低下の

原因はポリエチレン分解油の場合と同様に、プラスチックの分解速度が低下するためと考えられる。ガス組成はFig.5 に示すように、この場合も平衡組成とほぼ等しい。

5. 結論

ポリエチレン、ポリスチレンの熱分解油をスチームリフォーミングすることにより、炭素転化率が、ほぼ1、モル比で70%近い水素を得られることが、実験により示された。ガス組成は、反応式の平衡定数から計算される平衡値に非常に近い値であった。ポリスチレンは水素の含有割合が少ないため、コーキングの量が多く、高温になるほどコーキングが増加した。コーキングを少なくするための操作条件や、触媒の選定を適切に行えば、廃プラスチックは、水素製造の原料として、有望な資源のひとつとなるであろう。

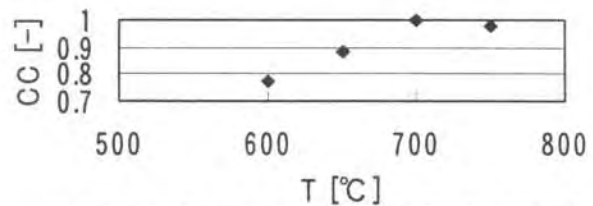


Fig.4 Carbon conversion (PS oil, R=3.5)

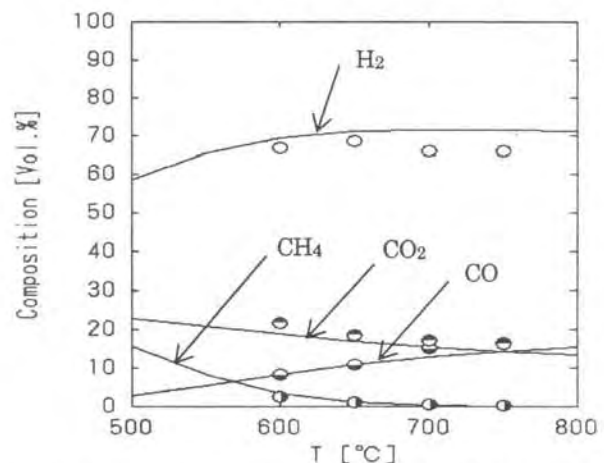


Fig.5 Gas composition (PS oil, R=3.5, n/m=1)

参考文献

- 1) <http://www.pwmi.or.jp/>
- 2) F.C. Jahnek, PETROTECH, **22**, 943(1999)
- 3) R.E. Reitmeier et al., Ind. Eng. Chem., **40**, 620(1948)
- 4) 触媒学会編集, 触媒工学講座 9, 触媒反応(4), (1966)
- 5) 森田彰久, 倉石迪夫, 近藤欣也, 佐藤文夫, 富士野司朗, 石油学会誌, **11**, No.10, 778(1968)
- 6) 辻, 他, ケミカルエンジニアリング, **44**, 697(1999)
- 7) Toshiro Tsuji, Yoshiki Tanaka, Hironori Itoh, J Mater Cycles Waste Manag (2001)3:2-7

* e-mail: ttsuji@eng.hokudai.ac.jp