

1- 3 超臨界水による廃プラスチックのガス化・水素製造技術

(静岡大学)○佐古 猛*、岡島いづみ、下山大輔、(三光製作)山岸洋一

超臨界水を用いてシュレッダーダスト等の難処理プラスチック廃棄物から効率よく水素ガスを製造する技術を開発するために、ポリエチレンと脱塩化水素処理したポリ塩化ビニルの超臨界水ガス化を検討した。その結果、約 700℃の高温で、水とプラスチック中の炭素のモル比が大きいほど、廃プラスチック単位重量当りの水素生成量が増大すること、圧力の効果はプラスチックの種類によって異なることが明らかになった。また安価、高活性、長期間使用可能な触媒を探索した結果、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒が優れた性能を持っていることを見出した。更にこの触媒は空気中で加熱処理するだけで容易に再生することができた。

1. はじめに

廃自動車や廃家電製品等の最終処理工程で、有価金属を取り除いた後に排出されるシュレッダーダストは、様々なプラスチックや無機分などを含んでいるためにリサイクルが難しく、難処理廃棄物として主に埋立て処理されている。しかし埋立地の確保の困難さ、処理費用の高騰から、新しい減容化技術や適正処理方法の開発が急務となっている。

最近、我々は超臨界水を用いてシュレッダーダスト等の混合プラスチック廃棄物から効率よく水素ガスを製造する技術の研究開発を行っている。ここでは超臨界水中でポリエチレンと脱塩化水素処理したポリ塩化ビニルを分解・ガス化し、水素ガスの生成量に対する温度、圧力、水とプラスチック中の炭素のモル比、触媒の種類の影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

サンプルにはポリエチレンおよびポリエチン(ポリ塩化ビニルを 380℃、0.1MPa の窒素雰囲気下で脱塩化水素処理したもの、元素比 C:H=1:1)を使用した。また触媒には、ニッケル触媒として Ni-5132P(エヌ・イー・ケムキャット製)、アルカリ触媒として特級の水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを用いた。

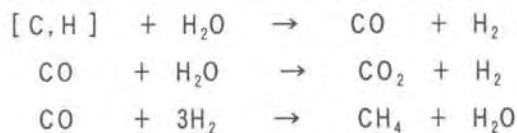
実験方法として、まず初めに内容積約 9cm³ のステンレス製反応管に所定量の水、プラスチック、触媒を仕込み、管内の空気をアルゴン置換した後、密閉した。そして反応管を電気炉によって反応温度まで加熱した。室温から 700℃まで加熱する場合、昇温時間は約 15 分である。反応温度に達してから、送液ポンプを用いて反応管内に水を供給し、圧力調整を行った。反応の開始時刻は圧力調整の終了時とした。そして一定時間分解・ガス化を行った後、電気炉を停止し、反応管を放冷して反応を止めた。

冷却後、反応管内の生成ガスをデドラーバックに回収し、TCD 検出器付ガスクロ 2 台[水素、窒素、CO 分析用:GC-8A(カラム:Molecular Sieve 5A、キャリアーガス:アルゴン)、メタン、CO₂、エタン分析用:GC-14B(カラム:Porapak Q、キャリアーガス:ヘリウム)]を用いて生成ガス中の各成分の定量分析を行った。また反応管から回収した水は TOC 分析を行い、水中のガス化していない有機物濃度を測定した。一方、固形分は塩酸処理により触媒を溶解・除去し乾燥した後、その重量を測定してプラスチックの分解率を求めた。

3. 結果と考察

図1に、超臨界水中でのポリエチレンとポリエンのガス化・水素製造における触媒種の影響を示す。ここでグラフの縦軸のガス生成量はサンプル1gをガス化した際に生成するガス量(25℃、大気圧)、触媒の仕込量はサンプルの20wt%だった。ポリエチレンの場合、ニッケル触媒を用いると完全分解し、生成ガス全体の53%に当たる1650cm³の水素が生成した。またアルカリ触媒の場合、分解率は少し下がるが、水素生成量は水酸化カリウムでは1340cm³、水酸化ナトリウムでは1220cm³だった。一方、ポリエンの場合、触媒の種類に関わりなく分解率は72%前後でほぼ一定だったが、水素ガス生成量は、ニッケル触媒では1500cm³、水酸化カリウムでは1340cm³、水酸化ナトリウムでは1100cm³だった。以上の結果、安価なアルカリ触媒、とりわけ水酸化カリウムは50~100倍の価格のニッケル触媒に近い水素生成能を持つことがわかった。更に触媒の再生法を検討したところ、ニッケル触媒は再生困難だったが、アルカリ触媒は空气中で700℃、4時間加熱すると、活性をほぼ完全に回復することができた。

超臨界水中での廃プラスチックのガス化は主に以下の反応で進行する。



今回のガス化法の特徴は、プラスチック等の有機物中の水素のみならず、水分子中の水素も水素ガスとして得られるので、他のガス化法に比べて水素の生成量が格段に多いことである。

図2に、水酸化カリウム触媒を用いて超臨界水ガス化した際に生成した水素の由来を示す。グラフの横軸が「生成ガス」の時の水素生成量は、生成した水素、メタンおよびエタン中に含まれる水素の合計量を表している。また横軸が「水素の由来」の時は、プラスチックと超臨界水という2種類の由来から得られる水素の量を表している。ポリエチレン、ポリエン共に、プラスチック由来の水素とほぼ同量の水素が超臨界水の分解により生成していることがわかった。

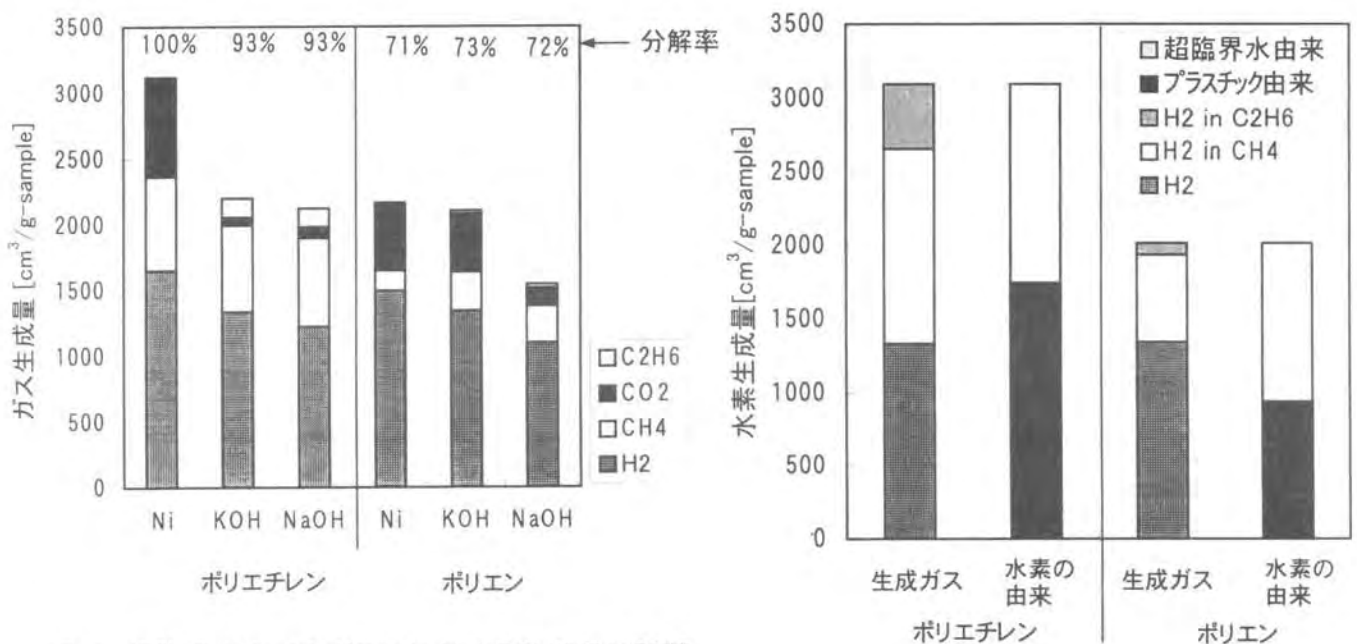


図1 超臨界水中でのガス化に対する触媒種の影響 (700℃、30MPa、30分、H₂O/C=20、触媒量20wt%)

図2 生成した水素の由来 (700℃、30MPa、30分、H₂O/C=20、KOH20wt%)