

スチームリフォーミングにおける触媒特性の比較

(北大院工) ○岡島 聡, 辻 俊郎\*, 多湖輝興, 増田隆夫

廃プラスチックの熱分解油をスチームリフォーミングにより合成ガスに転化することを目的として、種々の Ni 触媒を用い、温度、水蒸気供給量を変えて実験を行った。用いた Ni 触媒の特性と、炭素転化率、ガス化組成などのガス化特性との関係について報告する。

1. 緒言

プラスチックリサイクルの現状は、主に高炉の還元剤や油化による燃料油への転換という形で一部行われており、増加し続けるプラスチック廃棄物のさらなる有効な処理プロセスが必要となっている。一方、水素や合成ガスは多くの工業プロセスに必要不可欠な物質であり、また近年注目されている燃料電池の普及には、さらなる水素源の確保が必要とされている。

そこで本研究では廃プラスチックの処理プロセスの一つとして、スチームリフォーミングによる合成ガスの転化を目的とした。ここでは現在プラスチックの中で最も多く排出されており、構造が単純なポリエチレンを熱分解油化し、得られた分解油のリフォーミングの実験を、種々の Ni 触媒を用い、温度、水蒸気供給量を変えて行った。用いた Ni 触媒の特性と、炭素転化率、ガス化組成などのガス化特性との関係について報告する。

2. 実験

Fig.1 に本研究で用いた実験装置図を示す。

市販の低密度ポリエチレンペレットを 430°C で熱分解し、生成した分解油を試料とした。分解油のスチームリフォーミングは、種々の Ni 触媒粒子を 4cm 充填した内径 10mm 長さ 600mm の石英管製固定床反応器を用いて行った。用いた Ni 触媒は、安定化 Ni 触媒および工業的にナフサのスチームリフォーミングに用いられている触媒 2 種類を使用し、反応前に 600°C、3 時間水素雰囲気下で還元処理を行った。触媒の特性を Table1 に示す。触媒層温度 650-750°C、原料供給速度 2.5g/h、供給時間 10 分とした。水蒸気及び液体生成物はトラップで回収した。また、ガス生成物はテドラーバッグで全量を捕集し、ガス成分はガスクロマトグラフィーで分析した。触媒に付着した残渣は反応前後の触媒重量の変化から算出した。

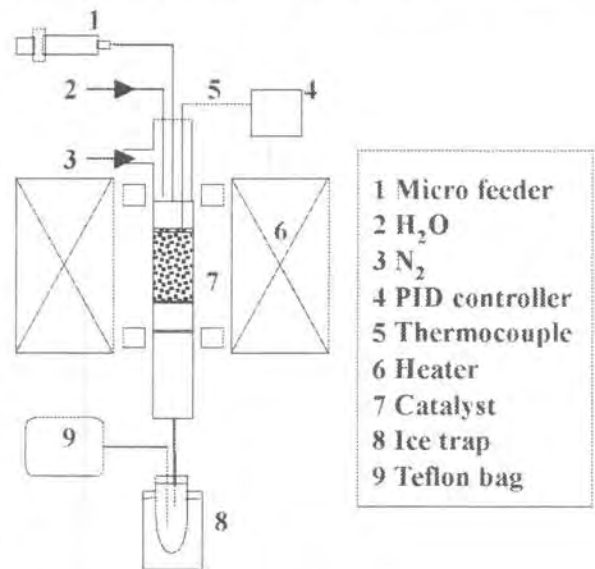


Fig.1 実験装置図

Table1 触媒特性

	Ni wt%	MgO wt%	SiO <sub>2</sub> wt%	K <sub>2</sub> O wt%	size
N112	48	-	26	-	3φ*3mm
C11N	16	10	0.5	-	2.3mm-4.0mm
C11NK	18	14	16	8.5	2.3mm-4.0mm

### 3. 結果および考察

Fig.2に触媒層温度700°Cにおける各種Ni触媒を用いた際の、水素収率の経時変化を示す。工業用触媒であるC11NおよびC11NKは反応開始時では活性が低い、時間とともに活性の上昇が見られた。また、ガス生成物に未反応の炭素数2以上の炭化水素がほとんど見られなくなった。このような水素生成量の増加は、反応前の水素による還元操作では十分に還元されなかった触媒表面上のNiが、反応生成物により還元されたためと考えられる。60分反応後のコーク生成量はC11NおよびC11NKいずれも2wt%未満であり、触媒粒子に崩壊は見られなかった。一方、安定化Ni触媒N112は反応初期の活性が高く、時間の経過に伴

い、比較的高いガス化活性を維持しているものの、水素生成量に減少が見られた。さらに、反応時間45分前後に反応管上部から水蒸気の吹き出しが見られた。これは触媒のコークによる反応管の閉塞と考えられる。また、触媒層上部の触媒粒子が崩壊し細かい粉になっていた。このことから、工業用触媒の高いコーク耐性がうかがえる。

次に反応時間35-40分における、炭素原子に着目した炭素転化率および水素収率をFig.3に示した。また、Fig.4にはその際のガス生成物組成を示した。工業用触媒は反応開始直後の転化率は低いものの、Fig.3に示すように安定化Ni触媒よりも高い活性を示している。Fig.4より、生成ガスの組成は平衡組成に近いが、触媒の種類により多少異なっている。特にC11Nの場合はCOの濃度が高い。これは、C11Nが水性ガスシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )に対して逆方向の活性があると考えられる。

以上のことから、ナフサのスチームリフォーミングに用いられている工業用触媒は、コークを少なくする点で、ポリエチレン分解油のスチームリフォーミングにおいても有効であり、廃プラスチック処理への応用が期待できる。今後、コークの一層の低下や、生成ガスの用途に応じた触媒の改良、プロセスの最適化等の検討が必要である。

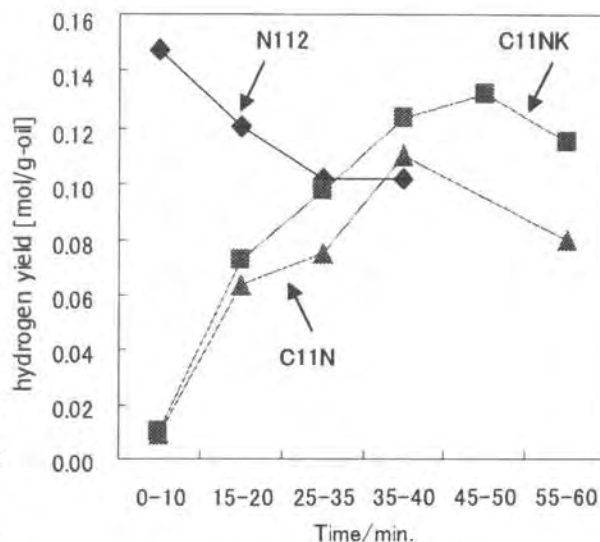


Fig.2 水素生成量の経時変化

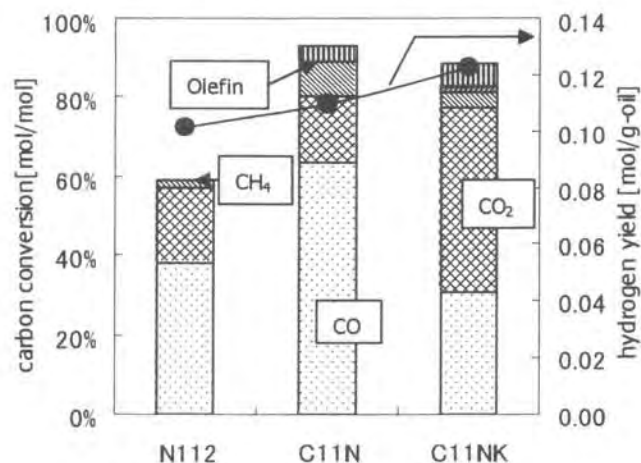


Fig.3 触媒による炭素原子転化率の変化  
(700°C 35-40min.)

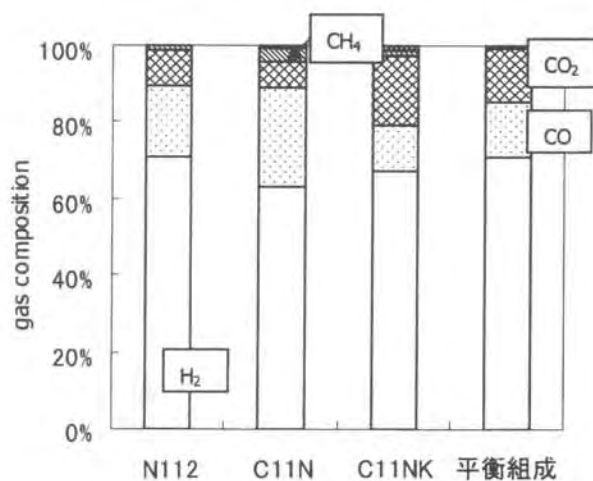


Fig.4 触媒によるガス生成物組成の変化  
(700°C 35-40min.)

\* Tel&Fax: 011-706-6551 e-mail: ttsuji@eng.hokudai.ac.jp