

1-3 ポリエチレン - 石炭混合原料を用いた水素添加ガス化反応における相乗効果に与える混合比の影響

(産業技術総合研究所) 安田肇*・山田理・海保守・(千葉大学) 中込秀樹

主に石炭から天然ガスを代替するメタンを直接取得する技術として開発されてきた水素添加ガス化プロセスに廃棄物を混合利用する場合を想定し、ポリエチレン - 石炭混合原料を用いた水素添加ガス化反応試験を行った。混合比 50:50 の場合には混合による相乗効果で目的生成物であるメタン等の収量が上昇する現象を見いだしている。本研究では相乗効果に与える原料混合比の影響を調べるため、実用時を念頭に特にポリエチレンの混合比率が低い(10%, 25%)混合試料を用い水素添加ガス化実験を行い、反応生成物を分析し、その反応時間による変化を比較・解析した。その結果、いずれの混合比率においても相乗効果が発現し、メタン等の収率が上昇した。

1. 緒言

水素添加ガス化プロセスでは、石炭からクリーンな燃料である天然ガスの需要拡大を補う代替天然ガス製造を実現でき、BTX 等の有用な化学原料を副生する。エネルギー資源の供給安定化を図るプロセスとして、原料の多様化についても検討されてきた。その一環として廃プラスチック等を混合して原料に利用することが候補に挙げられる。廃プラスチックの有効利用の観点からもクリーンな化学エネルギーや化学原料へ転換を図ることが有効である。

石炭/プラスチック混合物に対する急速水素化熱分解反応に関する基礎的知見を得るため、これまでにポリエチレン(以下、PE)単独、および石炭/PE 混合物(50:50)を原料に水素添加ガス化試験を行った¹⁾²⁾。PE 単独では石炭を上回るメタンが生成し、ベンゼンの生成も見られ、PE が水素添加ガス化原料として適合することが確認された。また、石炭と PE の混合により相乗効果が発現し、メタン生成量が増加した。相乗効果は主にポリエチレンの水素化反応に伴う発熱が石炭の熱分解反応に伴う吸熱を補うことにより石炭の反応が促進された結果と考えられた。

混合利用の実用化を想定すると、プラスチック混合比率が少ない場合を検討する必要がある。本報では PE 含有率の少ない混合原料を水素添加ガス化し、メタン収率におよぼす PE 混合効果を調べた。

2. 実験方法

試料には太平洋炭(C 75.93, H 6.46, N 1.31, O+S 16.27 wt%(daf), ash 8.09 wt%; 粒径 40~50 μm)と高密度ポリエチレン(Aldrich 42,796-9; MI(ASTM D 1238): 4g/10min); 粒径 < 50 μm)を使用した。混合試料では石炭と PE に含まれる炭素の全体量を一定に保ちながら、所定の石炭/PE 比(炭素基準)になるよう混合比を決定した。すなわち、石炭/PE 比が 90:10 の混合試料(以下[90:10])では石炭 0.60g と PE 0.06g を混合し、同様に[75:25]では石炭 0.51g と PE 0.15g、[50:50]では石炭 0.335g と PE 0.305g を混合して用いた。石炭単独の場合[100:0]は 0.67g、PE 単独の場合[0:100]は 0.61g を用いた。水素添加ガス化実験は反応空間に存在する H_2 /試料比および反応時間の制御を可能にする様に設計・製作された回分式装置¹⁾で行った。実験条件は 1073K、7.1MPa の水素雰囲気下、反応時間 1~80 秒で行った。

3. 結果と考察

3.1 生成物分布

混合試料[90:10]の水素添加ガス化実験で得られた主要な生成物 (CH_4 (メタン), C_2H_x , C_3H_x , ベンゼン)の反応時間による変化を Fig. 1 に示す。生成物収率は試料に対する炭素転換率、反応時間は対数軸で示した。 C_2H_x は C_2 炭化水素 (エタンおよびエチレン) の合計を、 C_3H_x は C_3 炭化水素 (プロパンおよびプロピレン) の合計を示す。その他の炭化水素類 (C_4 炭化水素やトルエン、キシレン等) は合計で通常 1% に満たない。メタンは時間の対数に対し直線的に増加し、 C_2H_x と C_3H_x は単調に減少した。ベンゼンは 10 秒付近まで増加し、その後減少した。生成物収率の経時変化の傾向は石炭単独および[50:50]の場合と類似している¹⁾²⁾。

3.2 メタン生成における原料混合による相乗効果

[90:10]および石炭・PE 各々単独の場合のメタン収率を Fig. 2 に重ねて示す。石炭と PE 各々単独の場合の収率に炭素量の割合である 90%と 10%を乗じて合計した値、すなわち 90:10 で混合した両原料が相互に影響しないと仮定した時に予測されるメタン収率を計算し、破線で示した。[90:10]の実験結果（実線）を破線の計算値と比較すると、反応時間全域にわたり実測値の方が計算値より大きかった。この傾向は[50:50]の場合^{1) 2)}と同様であり、試料中の PE 含有量が 10%であっても混合によるメタン生成に対する相乗効果が発現したことを意味する。

メタン収率と試料中の PE 含有率の関係を反応時間ごとに、Fig.3 に示した。石炭と PE を各々単独に水素添加ガス化した場合の収率（図の両端）に炭素基準の混合比を乗じて合計した値、すなわち各比率で混合した両原料が相互に影響しないと仮定した時に予想されるメタン収率は PE 含有率に対して直線関係となる。したがって、実験値と計算値との差分が混合効果と見なせる。80 秒の場合について計算値を破線で示した。他の時間に対しては省略したが、同様に直線で描かれる。いずれの反応時間においても PE 含有率全体にわたり実験値が計算値を上回り、混合により正の相乗効果が発現したと認められる。PE 含有率の少ない混合系においても顕著な混合効果を示す結果であり、実用的な石炭/プラスチック混合比での高效率メタン製造の可能性を示唆する。

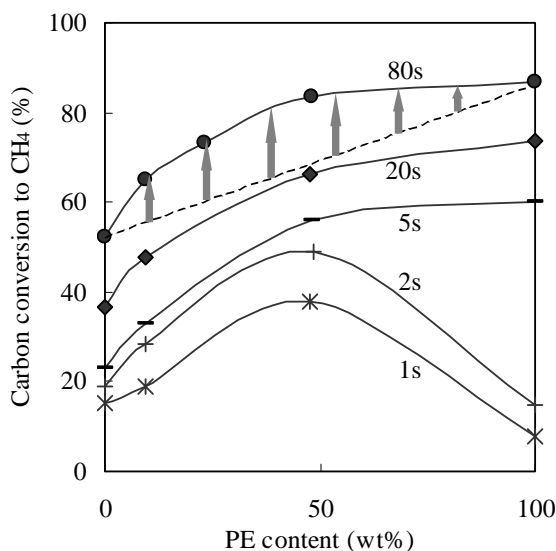


Fig. 3 Carbon conversion to methane by mixture hydrogasification varying PE content.

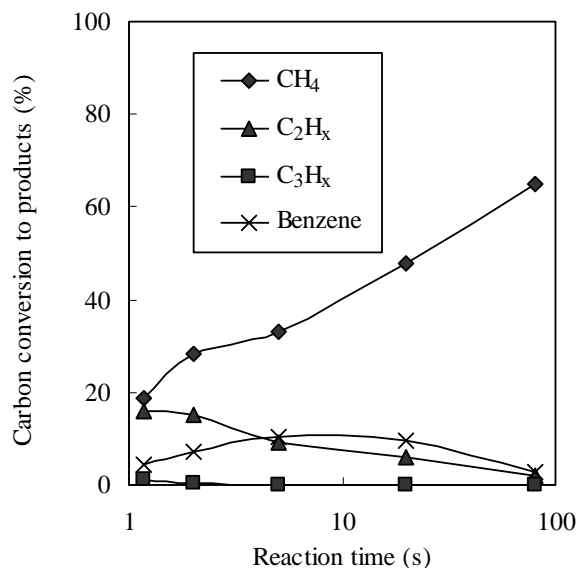


Fig. 1 Carbon conversion to major hydrogasification products from coal/PE mixture [90:10].

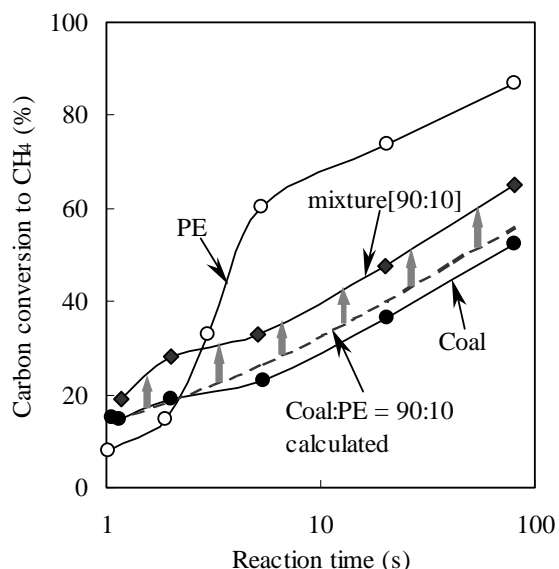


Fig. 2 Carbon conversion to methane by hydrogasification from coal, PE, and mixture [90:10].

4. 結論

PE 含有率の少ない石炭/PE 混合物を原料に水素添加ガス化実験を行い、反応生成物分布およびメタン収率を調べた。その結果、石炭に PE を 10%、25% 混合した場合でもメタン生成に対し顕著な混合効果を示した。石炭水素添加ガス化に共原料として少量のプラスチック類を用いることで高效率のメタン製造が期待される。

文献

- 1) Yasuda, et al., Fuel, 83 (2004), 2251-2254.
- 2) Yasuda, et al., 2nd ISFR (2002), A59.

*E-mail : yasuda-hajime@aist.go.jp , 電話 : 029-861-8040 , FAX : 029-861-8256