

# 超臨界メタノールによる廃タイヤ熱分解炭素の脱硫

(新潟工大・工) (正)秋元正道\*、五十嵐祥太、尾山秋彦、滝村洋介、矢代光輝

粒状廃タイヤを $N_2$ 気流中で熱分解して得た炭素質残渣( $S = 1.59wt\%$ )の脱硫を研究した。超臨界状態のアルコールを用いたところ、メタノールが最も有効であり、アルコールが高級になるほど脱硫は進行しなかった。 $CH_3OH/60min$ 処理のとき、炭素質残渣の硫黄含有率は 375 で  $0.63wt\%$ 、400 で  $0.33wt\%$ に低下し、また脱硫反応はメタノール分圧に零次であった。375 /60min処理で、メタノールに対する第 2 成分(モル分率 0.1)の添加効果を検討したところ、誘電率 7.52(20 )のテトラヒドロフラン(THF)で硫黄含有率  $0.46wt\%$ と最小値を示した。同THF/ $CH_3OH$ 混合物を用いた 400 /60min処理で、炭素質残渣の硫黄含有率は  $0.25wt\%$ に低下した。脱硫反応は粒子内均一反応モデルに適合した。

## 1. 緒言

今日、国内で発生する廃タイヤは年間 1 億本、重量にして 100 万トンに達しているが、回収の容易さ故にリサイクル率は 90%を超えている。リサイクル法として、ゴム材として約 40%、燃料として約 51%が利用されているが、廃タイヤがゴム分約 50%、カーボンブラック約 26%含むことから燃料としての利用は資源循環上好ましくない。

廃タイヤのケミカルリサイクル法として、液相油化分解法とガス化熱分解法があるが、カーボンブラックの再生を目的とした熱分解法も報告されている。他方、電炉工業では硫黄含有率が  $0.2wt\%$ 以下の炭素質残渣が脱酸素材として利用できるとも言われている。そこで、発表者らは廃タイヤの熱分解で生成する液状油は石油化学原料として、また炭素質残渣は電炉工業での脱酸素材としての利用を目指し、標記の研究を実施した。

## 2. 実験方法

原料廃タイヤは NC 工業(株)提供物(粒径  $1.5mm$ ,  $S=1.66wt\%$ )を使用した。この廃タイヤを窒素気流中で徐々に昇温し、最終的には 500 で 60min 熱分解して廃タイヤ熱分解炭素(以後炭素質残渣)を得た。この熱分解時の物質収支は、炭素質残渣  $42.9wt\%$ 、液状油( $S=0.85wt\%$ )  $47.9wt\%$ および気体生成物  $9.2wt\%$ であり、炭素質残渣の組成は  $C=89.1wt\%$ 、 $H=0.62wt\%$ 、 $N=0.30wt\%$ 、 $S=1.59wt\%$ および灰分 $=8.39wt\%$ であった。

炭素質残渣の脱硫は、外径  $1/2$  in.、肉厚  $2mm$ 、長さ  $6.7cm$ の SUS316 鋼管(内容積  $4.0cm^3$ )中に炭素質残渣  $500mg$ とアルコール  $15.6 \sim 62.4mmol$

( $CH_3OH$ で  $0.5 \sim 2.0g$ )を加え、 $N_2$ 置換後密閉し、加熱して行った。加熱には予熱した電気炉を用い、反応温度は同反応管外壁に固定した熱電対で測定した。反応後、冷却、ろ過、メタノール洗浄そして  $80$  で乾燥し、炭素質残渣を回収した。炭素質残渣の硫黄含有率は、純酸素気流中、 $830$  で燃焼し、燃焼ガスを  $H_2O_2/NaOH$ 水溶液に吸収後イオンクロマト法で硫酸根濃度を定量して決定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アルコールの種類の影響

$C_1 \sim C_4$ のアルコールを用いた炭素質残渣の脱硫結果を表 1 にまとめた。

表 1 アルコールの種類の影響

Alcohol	Sulfur content [wt%]
$CH_3OH$	0.63
$C_2H_5OH$	1.27
$1-C_3H_7OH$	1.52
$1-C_4H_9OH$	1.57

炭素質残渣 :  $500mg$ , ROH:  $31.2mmol$ ,  $375^\circ C/60min$  処理

高級アルコールほど、処理後の硫黄含有率が高く、結局メタノールが最も有効であった。炭素質残渣の回収率はほぼ 95%であった。他方、水では全く脱硫が進行しなかった。

図 1 にメタノールを脱硫剤としたときの反応温度の影響を示した。脱硫反応は  $300$  を超えると進行し、 $400$  では硫黄含有率は  $0.33wt\%$ に低下した。 $375$  でメタノールの使用量を  $15.6 \sim 62.4mmol$  ( $0.5 \sim 2.0g$ )と変えたところ、 $60min$  処理後の硫黄含有率は  $0.63 \sim 0.61wt\%$ と

ほぼ一定であり、脱硫反応はメタノール分圧に零次であった。

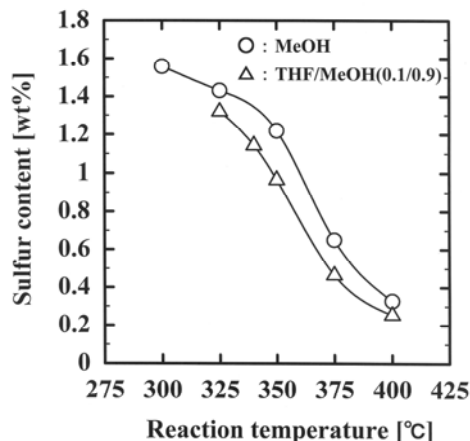


図1 反応温度の影響

炭素質残渣：500mg, 脱硫剤：31.2mmol,  
反応時間：60min

### 3.2 メタノールに対する第2成分添加効果

まず、ヘキサンを第2成分とし、脱硫率に及ぼす組成の影響を375 で検討した(図2)。回収炭素質残渣の硫黄含有率はヘキサンモル分率0.10で最小値0.55wt%を示し、一方ヘキサン単独では同硫黄含有率1.56wt%と脱硫は殆ど進行しなかった。

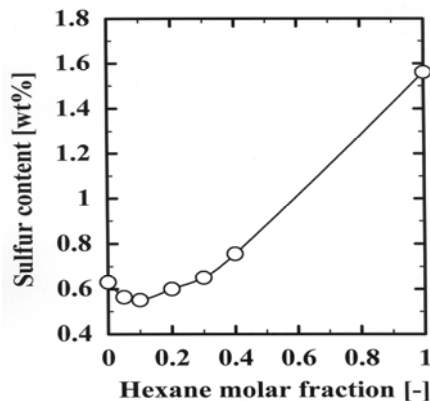


図2 ヘキサンの添加効果

炭素質残渣：500mg、脱硫剤：31.2mmol  
(CH<sub>3</sub>OH + C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)、375 /60min 処理

次に、第2成分のモル分率を0.10に固定し、20での誘電率が1.86~25.3なる9種の有機化合物(エーテル、ケトン、アルコールなど)

の添加効果を375 で検討した(図3)。メタノール単独では回収炭素質残渣の硫黄含有率は0.63wt%であるが、誘電率7.52のテトラヒドロフラン(THF)で最小値0.46wt%が得られた。THF単独では、硫黄含有率は1.57wt%であり、脱硫反応は殆ど進行しなかった。

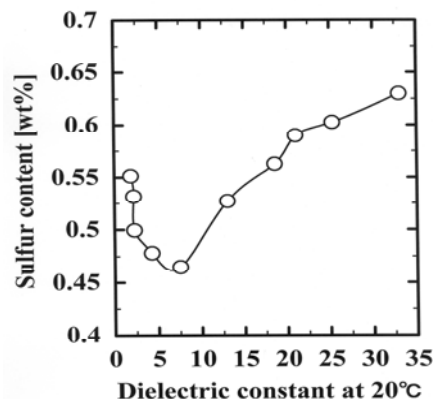


図3 CH<sub>3</sub>OHに対する第2成分添加効果

炭素質残渣：500mg, 脱硫剤：31.2mmol  
(第2成分モル分率0.10)、375 /60min

THF/CH<sub>3</sub>OH混合物(THFモル分率0.10)を使用した場合の脱硫反応結果を図1に示した。400/60min処理で回収炭素質残渣の硫黄含有率は0.25wt%にまで低下した。

### 3.3 脱硫の反応速度式

その反応温度では除去し得ない硫黄濃度を平衡硫黄濃度 $C_{se}$ とする粒子内均一反応モデルを仮定し、次のような反応速度式を得た。

$$r = dC_s/dt = -k(C_s - C_{se}) \quad (1)$$

$$C_s = C_{se} + (C_{s0} - C_{se})\exp(-kt) \quad (2)$$

ただし、 $C_{s0} = 1.59\text{wt}\%$

THF/CH<sub>3</sub>OH混合物(THFモル分率0.10)を用いた400での脱硫反応結果に(2)式は $R^2=0.9982$ で適合し、 $k = 0.0754 \text{ min}^{-1}$ ,  $C_{se} = 0.24\text{wt}\%$ が得られた。

### 3.4 引用文献

小松忠昭、日本ゴム協会誌、66、174-179(1993);  
佐藤芳樹、資源と素材、113、999-1004(1997);  
山田哲夫ら、日本エネルギー学会誌、79、  
850-858(2000)など。

---

【連絡先】〒945-1195 新潟県柏崎市藤橋 1719 番地 新潟工科大学工学部環境科学科  
秋元 正道 TEL : 0257-22-8138 FAX : 0257-22-8138 E-mail : akimoto@acb.niit.ac.jp

(つづき)

---

【連絡先】〒945-1195 新潟県柏崎市藤橋 1719 番地 新潟工科大学工学部環境科学科  
秋元 正道 TEL : 0257-22-8138 FAX : 0257-22-8138 E-mail : akimoto@acb.niit.ac.jp