

ポリエチレンの急速水素化熱分解に与える共存石炭の影響 Influence on rapid hydrolyrolysis of polyethylene by coexistence of coal

○ 川崎 一彰 (千葉大学) 佐島 慧 (千葉大学) 正 中込 秀樹 (千葉大学)
 正 安田 肇 (産総研) 山田 理 (産総研) 海保 守 (産総研)
 Kazuaki Kawasaki, Satoshi Sajima, Hideki Nakagome, (Chiba University)
 Hajime Yasuda, Osamu Yamada, Mamoru Kaiho,
 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

Coal hydrogasification is a process to produce methane which substitutes natural gas. Waste plastics mixed with coal seems to be suitable materials as a means of feedstock. Hydrogasification of polyethylene singly and a mixture of the coal and polyethylene (50:50) were carried out. Synergistic effect was observed when polyethylene was mixed with coal for raw materials, increasing in yield of methane. In this study, the ratio of polyethylene-coal mixture was varied to clarify the mixing effect. The amounts of products were analyzed and reaction enhancement affected by mixing was discussed from the methane yield. As a result, synergistic effect was observed when the ratio of polyethylene-coal mixture was varied.

Key Words: Rapid hydrolyrolysis, Hydrogasification, Polyethylene, Coal, Mixture

1. 緒言

廃プラスチックのリサイクル手法は多種多様であり、廃棄物の成分や性状により適する手法が異なる。廃プラスチックは多くの場合が混合物の状態であるため、混合物をリサイクルの対象とした場合、処理前にどの程度分別するか、混合物のまま適用するのか、といった視点で適用する技術を見極める必要がある。多くの場合、混合廃棄物を各成分に分離するには多くの手間とコスト、エネルギーを要する。さらに、複合材料が存在すれば、それを手作業の様な通常の方法で単独成分に分離することは困難である。その様な場合には、排出された混合物のまま、または粗分別で得られる混合物を処理することが適切と考えられる。

混合物にも適する反応の一つに急速水素化熱分解がある。石炭から一段階の反応でメタンを生成する水素添加ガス化(水添ガス化)は急速水素化熱分解反応を利用したプロセスである。水添ガス化原料に廃プラスチックを適用し、廃プラスチックからメタンを生成することが検討された。

石炭とプラスチックの混合物に対する急速水素化熱分解反応を調べた結果、ポリエチレン(以下 PE)単独では石炭を上回るメタンが生成し、PEが水素添加ガス化原料として適していることが確認された。また、石炭と PE 混合により、加成性で予測される値を上回るメタン収率が得られた⁽¹⁾。すなわち、原料混合により相乗効果が発現した。Fig.1 に示すように相乗効果は主に PE 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で石炭の反応が促進された結果と考えられている。一方、石炭だけでなく PE 自体の反応も促進したのかあるいは抑制したのか、に関する知見は示されていない。PE 混合比の高い試料を用いることにより、PE 自体の反応促進に関する知見を得られる可能性があると考えられる。本研究では、混合比を変えた混合試料を急速水素化熱分解試験し、混合効果を調べ、メタン収率の加成性に関する計算から PE 側の反応挙動変化を調べた。

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))と高密度 PE を使用した。混合試料には石炭 0.17g と PE0.52g を混合した [25:75]、石炭 0.335g と PE0.305g を混合した [50:50] を用いた。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。

Fig.2 に概略を示した急速水素化熱分解実験には回分式装置である噴射型熱分解試験装置⁽²⁾を用いた。実験は 1073K、7.1MPa の水素雰囲気下、反応時間 1~80 秒で行った。

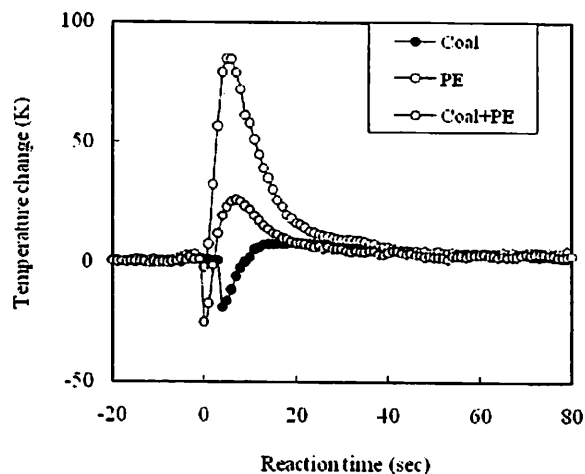


Fig.1 水添ガス化反応による温度変化
(石炭・PE・石炭/PE 混合物 [50:50])

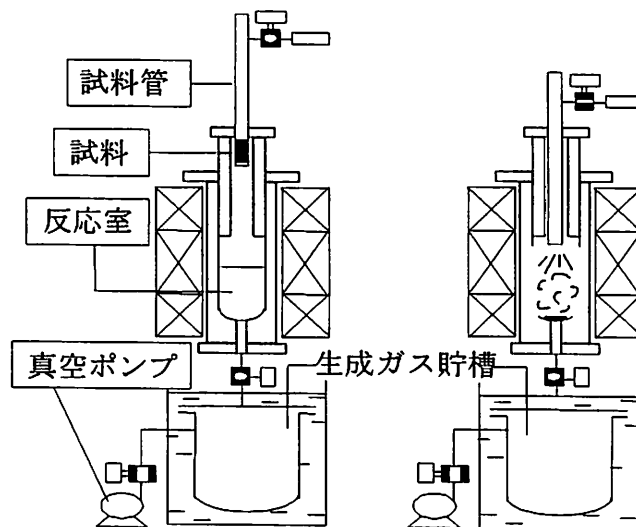


Fig.2 噴射型熱分解試験装置の概略

3. 結果と考察

3-1. 生成物分布

混合試料[25:75]の水素添加ガス化実験で得られた主要な生成物として Fig. 3 に示した。メタンは時間の対数に対し直線的に増加した。また、C₂は反応時間2秒程度まで増加し、C₃は単調に減少した。ベンゼンは10秒付近まで緩やかに増加し、その後緩やかに減少した。また、生成物収率の経時変化の傾向は石炭単独および[50:50]の場合と類似しており⁽¹⁾、PE単独の場合と比べて変化が緩やかであった。

3-2. 原料混合による相乗効果

[25:75]および石炭・PE各々単独の場合のメタン収率を重ねて Fig. 4 に示した。石炭とPE各々単独の場合の収率に炭素量の割合である25%と75%を乗じて合計した値、すなわち25:75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、一点鎖線“(0)”で示した。[25:75]の実験結果(実線“mixture”)を一点鎖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]の場合と同様であり、試料中のPE含有量が75%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. 5 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含有率がどの値の混合率においても顕著な混合効果を示す結果であり、石炭とプラスチック混合での高効率メタン製造の可能性があることがわかる。

3-3. 反応促進効果の発現機構についての計算

原料混合による相乗効果は、主にPE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で石炭の反応が促進された結果と考えられた。そこで、PE自体の反応は加成則に従うと仮定し、石炭収率の加成則からのずれを変化させた場合のメタン収率を石炭・PE各々単独での実験結果から算出し、実験結果と比較し検証した。検証を行うためにこの仮定①(石炭の反応のみ促進し、PEの反応は加成則に従う)に基づいた計算と、石炭とPEを逆にした仮定②(PEの反応のみが促進し、石炭の反応は加成則に従う)に基づいた計算を試み、試算結果を比較した。

上記に示した仮定①に基づき、混合比率[25:75]で反応促進率を0.4~1.0とした値を Fig. 4 に7通りの反応促進率について各々破線で示す。

Fig. 4 では反応時間全域にわたり同一の反応促進率で説明することはできないが、実験値が1秒では反応促進率0.9、2秒では反応促進率0.8、5秒では反応促進率0.6、20秒では反応促進率1.0とした計算値と近い値を示したが、80秒では1.0、すなわち石炭がすべてメタンに転換したと仮定しても合わなかった。すなわち、仮定①では実験値を再現できないことが示され、石炭の反応だけでなくPEの反応も促進することが示唆された。

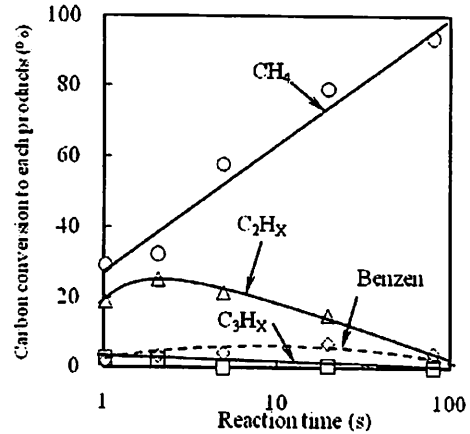


Fig. 3 石炭/PE混合物[25:75]の急速水素化熱分解による生成物分布

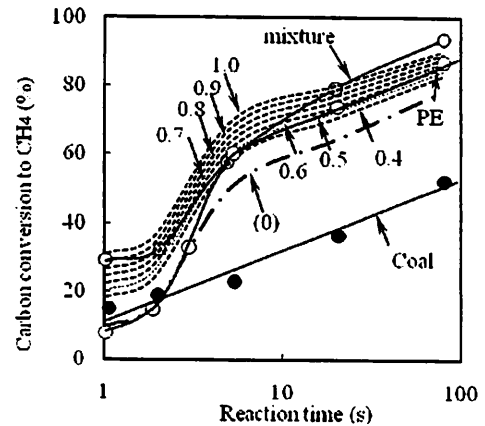


Fig. 4 反応促進率0.4~1.0とした計算値と実測値の比較

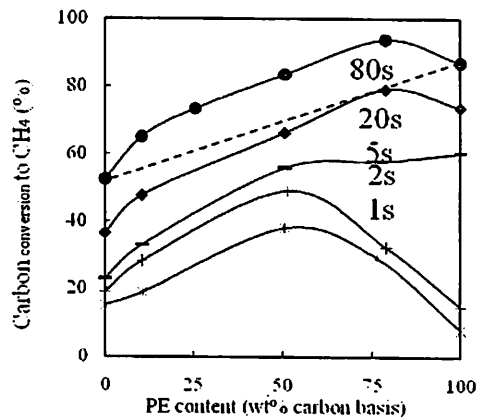


Fig. 5 水添ガス化によるメタン収率に与える混合原料中PEの影響

4. 結論

PE含有率を変えた石炭とPEの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75%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。また、その反応機構を解明するために加成則に関する仮定に基づき計算した結果、PEの反応も促進していることが示唆された。

文献

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