

1-14 スチームリフォーミングによる 廃プラスチックのガス化

(北大工) ○辻 俊郎*・佐々木 玲・岡島 聡・増田 隆夫

一般廃棄物に多く含まれるポリオレフィン類廃プラスチックをスチームリフォーミングによりガス化する方法を検討した。プラスチックを低温で熱分解して得た油を、Ni 系触媒を用いて、600°C～800°Cでスチームリフォーミングすることにより、合成ガスを高収率で得ることができる。ポリエチレン、ポリスチレンの分解油とも 700°C以上で高収率でガス化し、ガス組成は水性ガス転化反応と一酸化炭素のメタネーションの、2つの反応を仮定した平衡組成に非常に近い値となった。また廃プラスチック分解油は、重質の炭化水素を含むため、メタンや、ナフサ等のスチームリフォーミングと比較すると、コークを多く生じやすい。そこで、触媒を循環再生させることができる、流動層によるスチームリフォーミングについても検討を行った。

1. 緒言

容器包装リサイクル法の施行とともに、廃プラスチックの油化、ガス化、高炉やコークス炉の原料化などがリサイクル方法として実用化されているが、未だ多くは埋め立てや燃焼に回されているのが実状であり、より有効なリサイクルや、エネルギー回収が求められている。

廃プラスチックのガス化方法としては部分酸化法が知られているが、本研究では、小規模でも熱効率の高い方法として、外熱式水蒸気改質法について検討した。水蒸気改質はメタンやナフサからの合成ガス（および水素）製造方法として、古くから良く知られている。廃プラスチックは、これらメタンやナフサと比べると、水素が少なく、重質であり、コーキングや反応の低さが予想される。しかし著者らのこれまでの基礎的な実験結果から、ポリエチレンや、ポリスチレンなどのポリオレフィン系プラスチックを低温で分解し、分解油をNi 触媒を用いてスチームリフォーミングすることにより、非常に高い転化率で、ガス化が可能であることが示された。だが、廃プラスチック分解油はメタンやナフサと比較するとコークの生成が多い。そこで、本研究では、炭化水素の接触分解のように、触媒を循環再生しながら水蒸気改質を行う方法も検討し、基礎的な実験を行った。

2. 実験

2. 1 固定層による実験

市販の低密度ポリエチレンペレット(LDPE)、ポリスチレンペレット(PS)を 380-420°Cで熱分解し、分解油を得た。これを原料とし、市販のNi 担持アルミナ触媒(日揮化学、N134)を用いて、スチームリフォーミングの実験を行った。実験装置は既報^{1), 2)}に示したように、熱分解装置に触媒層を設けたものを使用した。実験は常圧で行い、LHSV、水蒸気比R（水蒸気モル流量/炭素原子モル流量）を変えた。生成ガスをガスバッグでサンプリングし、ガス生成量を求め、ガスクロで成分を分析して、ガス収率、炭素転化率CC（生成ガス中の炭素重量/原料中の炭素重量）ガス組成の時間変化を求めた。また実験の前後の触媒、反応管の重量を測定して、単位時間、単位触媒重量当たりのコーキング重量を求めた。

2. 2 流動層による実験

Fig. 1 に示す小型の流動層（内径 52mm 高さ約 500mm）を用いて、前述のプラスチック分解油のスチームリフォーミングの実験を行った。触媒は工業触媒（ズード化学 C11NK）を粉碎後、篩い分けし、平均粒径約 0.24mm のものを使用した。実験はまず触媒 80g を流動層に投入し、窒素気流中で 700°Cに加熱した。次に、50%水素気流中で約 3時間予備還元した後、流動ガスを水蒸気に切り替え、所定の温度で一定になった後、原料の分解油を流動層に供給し、実験を開始した。原料の供給速度は WHSV=0.8 g/(g・h)、水蒸気と原料中の炭素のモル比は約 3 で実験を行った。この条件で、水蒸気の流速は、最小流動化速度（約 3cm/s）の約 2 倍である。実験は約 1 時間連続して行い、20分間隔でデドラーバックに 30秒間ガスをサンプリングし、生成ガス量の測定と、ガスクロでの成分分析を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 固定層での実験結果

Fig. 2にLDPE分解油(LDPE-oil)、ポリスチレン分解油(PS-oil)、および比較としてヘキサン(Hexane)、スチレンモノマー(Styrene)を、LHSV=1h⁻¹、R=3.5の条件で水蒸気改質を行ったときの、実験開始約1時間後の炭素転化率CCを示した。

いずれのオイルでも700℃以下では改質反応の速度が遅く、CCは低下した。LDPE-oilはヘキサンと比較すると、低温度でのCCの低下が大きい。これはLDPE-oilは分子量の大きな炭化水素を多く含んでいるために、低温度では十分に分解されず、改質反応が十分起こらぬまま未反応オイルとして、流出してしまうためと考えられる。PS-oilは主成分がスチレンモノマーであるため、スチレンモノマー単独の実験結果とそれほど大きな差は無かった。いずれのオイルでも、750℃以上では、CCは0.8以上の高い転化率を示した。

3.3 流動層での実験結果

Fig. 3にLDPE分解油を原料とし、約700℃で実験を行ったときの、炭素転化率とガス組成の時間変化の一例を示した。

炭素転化率は、時間とともに多少低下するが、実験時間1時間ではそれほど大きな低下はなく、固定層での炭素転化率の実験値よりも、多少大きな値を示した。生成ガスの組成は、時間的にほとんど変化がなく、固定層での実験結果と同様に平衡組成に近い値を示した。実験1時間後におけるガス収率は5.4 Nm³/kg-oilであり、これも固定層での実験結果とほぼ同じ値であった。流動層では、磨耗による触媒の損失があるため、短い実験時間では、わずかな炭素析出量の測定はできなかった。流動層における触媒重量、原料供給量は、固定層での実験値の約2.7倍であったが、生成ガスの組成および収率は固定層での値とそれほど大きな変化は見られず、固定層と同様、高いガス生成率が得られた。

今後は、流動層の特性を生かして、触媒を循環、再生、加熱する技術の開発が必要である。

参考文献

- 1) 辻、他、化学工学会エネルギー部会シンポジウム講演論文集 Vol. 3, No.1, pp. 151-154 (2003)
同 化学工学論文集 印刷中
- 2) 辻、他、FSRJ 第6回討論会予稿集
PP. 31-32 (2003)

* ttsuji@eng.hokudai.ac.jp

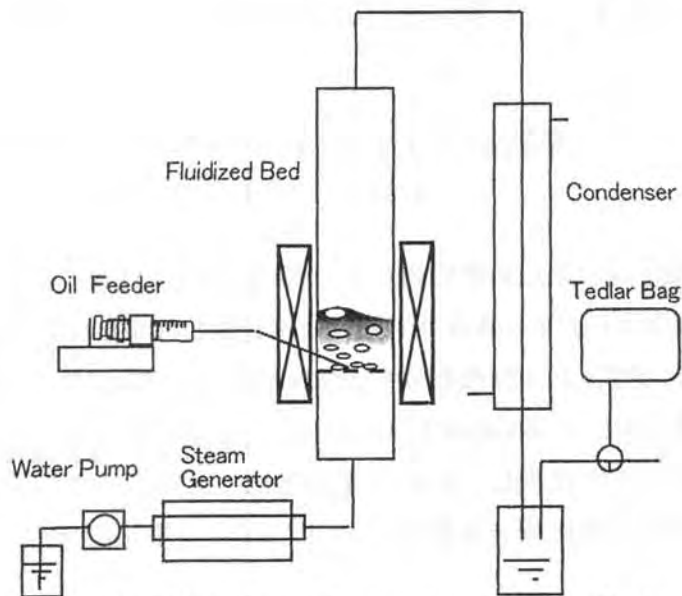


Fig.1 Experimental apparatus of fluidized bed

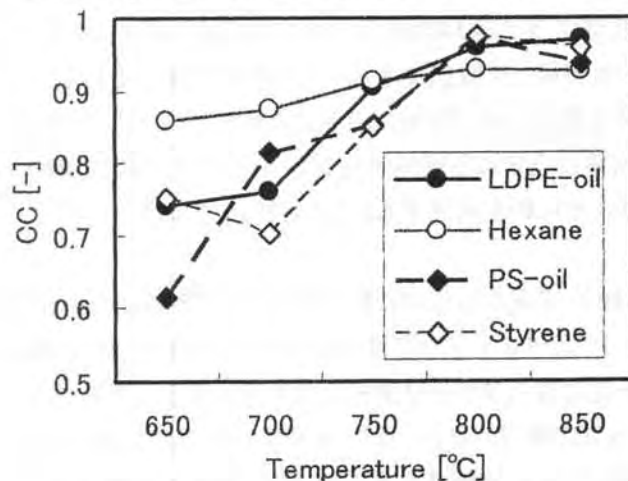


Fig.2 Carbon conversion vs. temperature

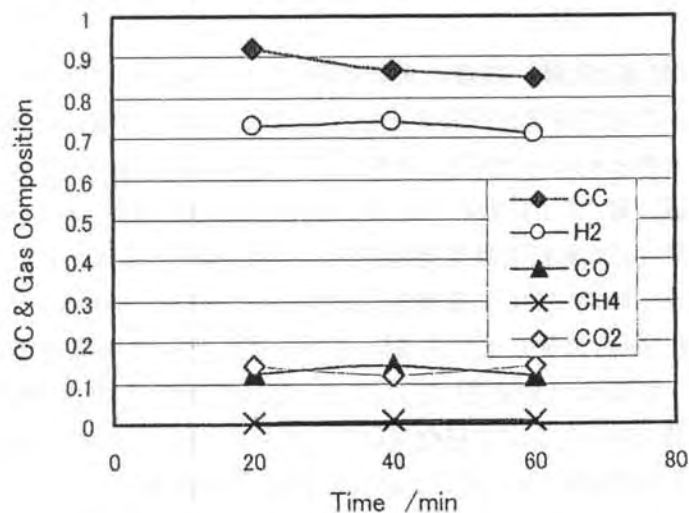


Fig.3 Carbon conversion and product gas composition vs. time