

水蒸気改質による廃プラスチックからの 合成ガスの製造

北海道大学工学研究科 辻 俊郎*、畑山明人、向井 紳、増田隆夫

ポリエチレンとポリスチレン分解油の水蒸気改質を行い、合成ガスを製造する実験を行った。触媒に対する原料の負荷を均一にする事と、伝熱速度を大きくする目的で、反応器には流動層を用い、改質触媒を流動させながら、改質反応を行った。触媒には工業用のナフサ改質触媒を、粉碎した後、流動層の粒子径に合うように篩い分けたものを用いた。ポリエチレン分解油、ポリスチレン分解油とも温度 750 以上で、炭素転化率 90%以上の値が得られた。ガス組成は、水素の組成が 70vol%以上と、非常に高く、水性ガスシフト反応とメタンの水蒸気改質反応がともに平衡であると仮定して計算された値にほぼ一致した。

1. 緒言

廃プラスチックを低温で熱分解ガス化し、そのガスをさらに高温で酸素と水蒸気の混合ガスと反応させて合成ガスを製造する方法は、EUP 法として知られており、既に実用化されている¹⁾。この方法は、Texaco 法による重質油類の部分酸化によるガス化方法²⁾と同様、1300 以上の非常に高温で反応させるため多量の純酸素が必要で、大規模な設備を必要とする。しかし、一般に廃プラスチックは、かさ密度が小さいため、輸送に不向きであり、比較的小規模で効率的なりサイクルを行なう事が望ましい。本法の水蒸気改質は、触媒の存在下で、炭化水素に水蒸気を反応させてガスを生産するプロセスである。この反応は比較的低温で起こり、従来のガス化プロセスのような純酸素は必要としないので比較的小規模なガス化が可能である。また生成ガスは、化学原料としての再利用のみならず、水素の割合が高いため、水性ガス転換反応により全量水素に転換し、現在発展が著しい燃料電池の燃料として利用する事ができれば、比較的小規模な設備で高効率なエネルギー回収が可能になると考えられる。

2. 流動層によるプラスチック分解油の水蒸気改質の実験

水蒸気改質は、触媒を充填した反応管を、輻射により加熱するのが一般的である。しかし、プラスチック分解油は非常に重質で、特に入り口付近の炭素濃度が非常に大きくなる。また多量の水蒸気で希釈する方法は、熱効率を大きく下げることになる。そこで、固定層ではなく、流動層による水蒸気改質を試みた。流動層は触媒の流動が良好で、全触媒に対しほぼ均一に反応が起こるため、固定層で問題となる入口付近の炭素析出を防止することができる。また、層内の伝熱係数が大きいので、壁面からの伝熱が非常に良く、水蒸気改質のような大きな吸熱反応に適している。流動層によるプラスチック分解油の水蒸気改質の反応特性を評価するために、図1に示すような、小型の流動層を用いて実験を行った。流動層は内径約 55mm で、触媒にはナフサの改質触媒

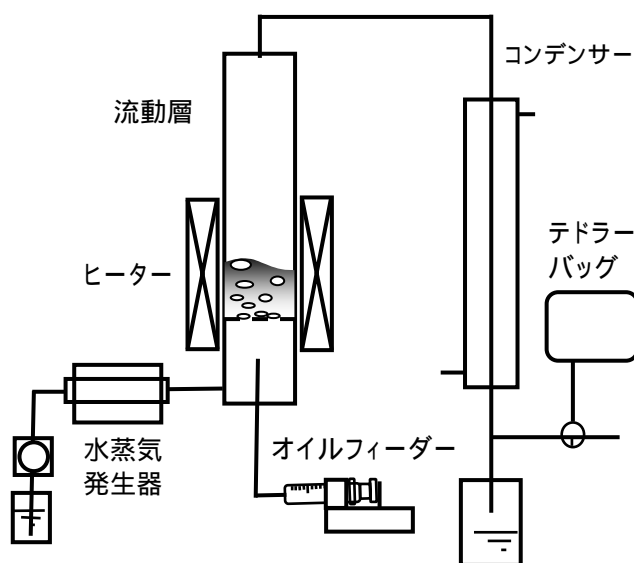
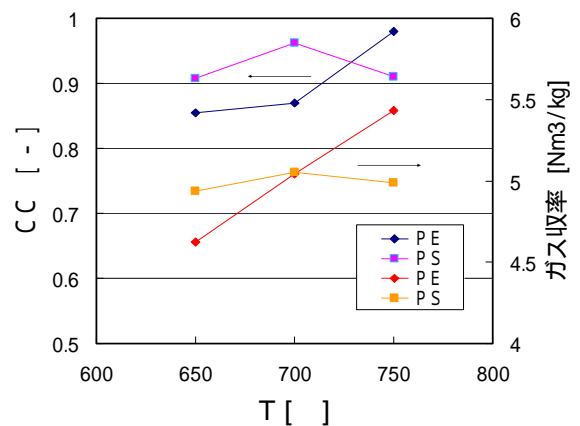


図1 流動層によるスチームリフォーミング実験装置

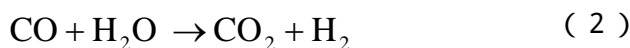
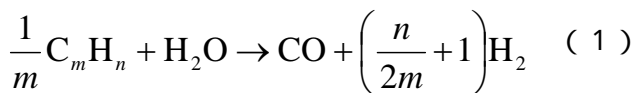
であるズード化学の C11NK を用いた。C11NK は、16 x16 mm で中心に穴の空いた固定層用の円筒状のペレットであるが、流動層で用いるためにこれを粉碎し、平均粒径約 0.24mm になるように篩い分けして用いた。触媒の層高は約 50mm で、加熱には、電気炉を用いている。原料のプラスチック分解油は低密度ポリエチレンとポリスチレンの分解油³⁾を用い、流動層の分散板下部に供給し、ここで蒸発させて、水蒸気と混合して流動層に供給した。実験は、常圧下で行った。

3. 実験結果と考察

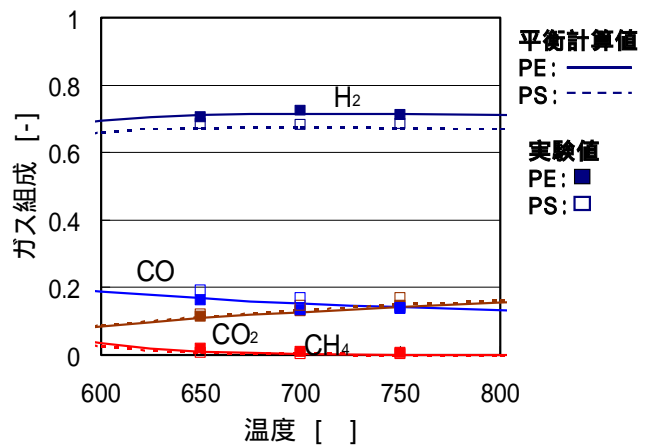
分解油の空間速度を $WHSV=1hr^{-1}$ 、水蒸気流量を、水のモル流量/原料油中の炭素のモル流量 = $H_2O/C = 3.5$ で反応を行ったときの炭素転化率とガス収率の温度変化を図 2 に示した。温度が低い場合は、未反応の分解油やコークの生成も多いが、本実験条件では 750 以上でコークの生成が非常に少なくなり、ポリエチレン分解油 (PE)、ポリスチレン分解油 (PS) とも炭素転化率は、0.9 以上となって、非常に良好に反応することが示された。このとき生成ガスは 750 以上で最大となり、水素、一酸化炭素、二酸化炭素と微量のメタン以外は、ほとんど生成しない。ガス収率の最大値は分解油 1kg あたりポリエチレン分解油で約 $5.8 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ 、ポリスチレン分解油で約 $5.1 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ であった。



水蒸気改質に関する反応は、次式のように記述される。ここで C_mH_n はプラスチック分解油を表す、



この反応のガス組成は (2) (3) 式が平衡であると仮定して計算した値と、ほぼ等しくなることが知られている⁴⁾。図 7 にその計算値と実験値との比較を示した。ポリエチレンとポリスチレンでは H/C



比が異なるために、ガス組成は異なるが、(2) 式の水性ガス転換反応により、水と一酸化炭素が反応して水素を生成するために、水素のガス組成はそれほど変わらず、約 70vol% の水素が得られる。実験値は計算値と良く一致している。このように流動層反応器を用いる事により、プラスチック分解油のスチームリフォーミングを良好に行う事ができた。流動層反応器はコーキングも少なく、数時間の実験時間内ではガス収率の低下は全く見られなかった。また 10 数回の繰り返し再生実験でも、触媒の活性の低下は見られなかった。従って炭素析出を少なくする点から、水蒸気改質には流動層の利用が、非常に有効である。

参考文献

- 1) プラスチック処理促進協会 Web サイト; <http://www.pwmi.or.jp>
- 2) F. C. Jahnek : *PETROTECH*, **22**, pp.943-942 (1999)
- 3) 辻 俊郎, 上牧 修, 伊藤 博徳 : *ケミカルエンジニアリング*, **44**, pp.697-701 (1999)
- 4) 辻 俊郎, 佐々木 玲, 岡島 聡, 増田 隆夫; *化学工学論文集*, **30**, pp.705-709(2004)