

2 段ガス化装置を用いた廃プラスチックからの水素リッチガス製造 H₂ rich gas producing from waste plastic by using two-stage gasification process

○学 井上 幸治 (東京工業大学) 学 Yeongsu Park (Korea Institute of Machinery & Materials)
 正 波岡 知昭 (東京工業大学) 正 吉川邦夫 (東京工業大学)
 Yukiharu Inoue, Tomoaki Namioka and Kunio Yoshikawa, Tokyo Institute of Technology
 Yeongsu Park, Korea Institute of Machinery & Materials

We have been studying a two-stage gasification process with Ru catalyst. In this study, optimum operating condition for polystyrene was discussed with the 60 g h⁻¹ scale continuous experimental apparatus. Optimum operating condition of pyrolyzer was 673 K for suppressing residue fraction. Optimum operating condition of the reformer was 903 K and 0.1 g-sample g-catalyst⁻¹h⁻¹ by taking coke formation on catalyst and carbon conversion to gaseous product into account. Steam shift reaction rate was enough fast with Ru/Al₂O₃ catalyst, therefore steam reforming reaction was the rate controlling step in the range studied.

Key Words: Ru catalyst, Hydrogen-rich-gas production, Polystyrene

1. 序論

本研究室では、廃棄物処理問題解決の一策として、高い発熱量を持つ廃プラスチックのガス化による再利用・エネルギー転換技術に関する研究開発を行っている。

本研究で提案するシステムフローを Fig.1 に示す。本システムは外熱式の熱分解炉に接触改質炉を連結させた二段ガス化システムである。ガス化プロセスは、窒素による生成物の希釈を避けるため、ガス化システムから発生した生成油または可燃性ガスを熱源とする外熱式の熱分解炉を採用した。改質プロセスでは接触水蒸気改質を行なう。本システムにおいて二段ガス化を採用した目的は、マイルドな条件でプラスチックをガス化させ、改質炉へ供給されるプラスチック蒸気濃度をコントロールすることにより、触媒表面へのコーク生成をコントロールするためである。

触媒には、Ni よりも高活性な Ru を用いることとした。

本研究では熱分解炉と接触改質炉を連結させた連続式 2 段ガス化装置を用い、ポリスチレンガス化特性に及ぼす各炉内温度及び重量空間速度 (WHSV) の影響を調べた。

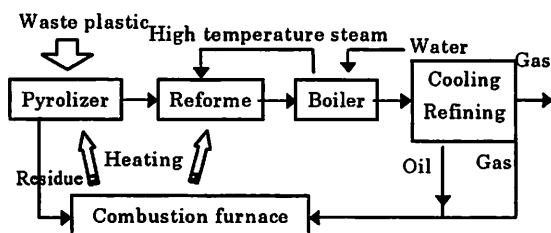
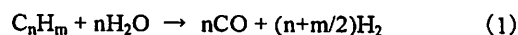


Fig.1 Gasification system

ガスは、改質炉内の触媒上で水蒸気と反応 (Eq.1, Eq.2) し、改質ガスとなる。冷却部で改質ガスから油と水を分離し、改質ガスのみマイクロ GC (Agilent technology GC3000A) で計測を行う。改質ガスは、マイクロ GC で測定可能なガスである H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈ と定義し、キャリアガスである N₂ の体積割合から生成量を計測した。冷却部で分離された油を oil と定義した。実験後、キャリアガスを N₂ から空気に変え、熱分解炉内の残渣、触媒上コーキングを燃焼することで測定しそれぞれ residue、coke と定義した。供給したプラスチック中の炭素数と、これら改質ガス、oil、residue、coke から得られる炭素数の収支に着目し、炭素転換率を算出した。



本研究で行った実験条件を Table 1 に示す。プラスチックには三井化学製のポリスチレン (PS) ペレットを用い、1g/min で供給した。触媒にはエヌ・イー・ケムキャット製の 4.4wt% Ru/Al₂O₃ を用いた。

プラスチック投入量と触媒量の比を表わす WHSV の定義を Eq.3 に示す。

$$WHSV = \frac{\text{Feed rate of polystyrene pellets [g-sample/h]}}{\text{Weight of catalyst [g-catalyst/h]}} \quad (3)$$

2. 実験装置及び実験方法

Fig.2 に実験装置の構成を示す。本装置は燃料供給装置、熱分解炉、水蒸気発生装置、改質炉、及び冷却装置から構成されている。熱分解炉は内径 109mm、高さ 300mm、改質炉は内径 109mm、高さ 500mm で、電気ヒータに覆われている。

まず、反応器全体をキャリアガスである N₂ で置換する。次に、電気ヒータにより熱分解炉と改質炉を設定温度まで昇温し、燃料となるプラスチックペレットを投入する。投入されたプラスチックは熱分解炉で低分子化され、熱分解ガスとなり水蒸気雰囲気下で改質炉に供給される。熱分解

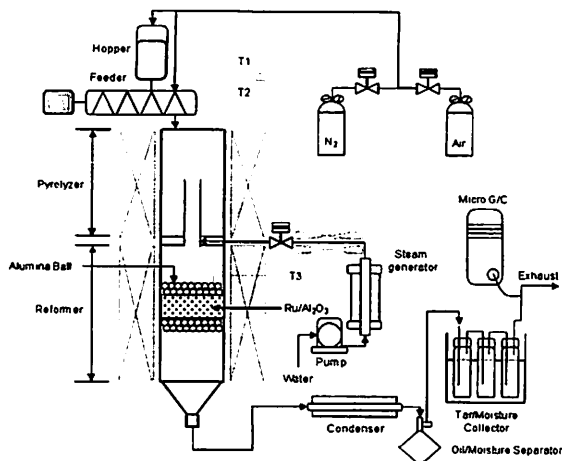


Fig.2 Experimental setup

Table 1 Experimental condition

Parameters	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Ru Conc., wt%	4.4	4.4	4.4	4.4
Pyrolysis temp., K	673	673	673	673
Reforming temp., K	903	853	953	853
WHSV, g-sample g-cat ⁻¹ h ⁻¹	0.10	0.09	0.10	0.03
S/C, -	3.7	3.8	3.7	3.9

3. 実験結果及び考察

3.1 改質温度の変化による炭素転換率への影響

炭素転換率に及ぼす水蒸気改質温度の影響を調べるため、Run 1、2、3の結果を比較した。(Fig.3、Fig.4)

改質温度の上昇に伴い、ガス化転換率の増加が見られた。しかしながら、触媒上へのコーク生成量も増加傾向を示す結果となった。ガス化転換率の増加は、改質温度の上昇により熱分解反応及び水蒸気改質反応速度の増加によるものと考えられる。また、コーク生成量の増加は改質温度の上昇による PS 熱分解生成物の重合速度の増加が原因であると考えられる。コークの抑制を考慮すると改質温度はより低下させた方がよいことになるが、WHSV 0.09 の条件では、853K でのガス化率が 75%程度と、ガス化には不十分であることがわかった。

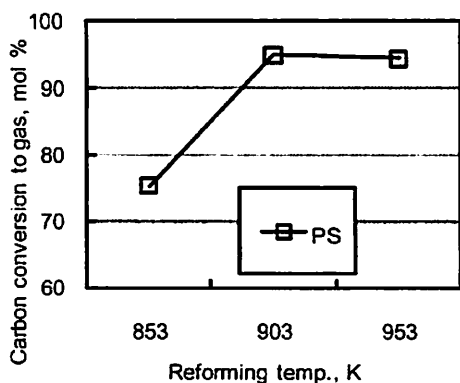


Fig.3 Effects of steam reforming temperature on produced gas

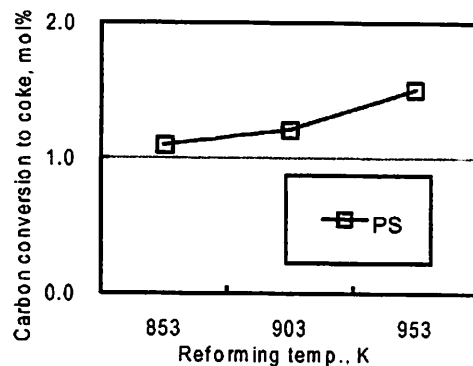


Fig.4 Effects of steam reforming temperature on coke deposition on catalyst

3.2 WHSV の変化による炭素転換率への影響

炭素転換率に及ぼす WHSV の影響を調べるため、Run 2、4の結果を比較した。改質温度 853K において、WHSV を 0.09 から 0.03 に低下することで、ガス化率が 90%以上となった。しかし、Fig.5 に示すように、コークの生成量が増加する傾向が見られた。

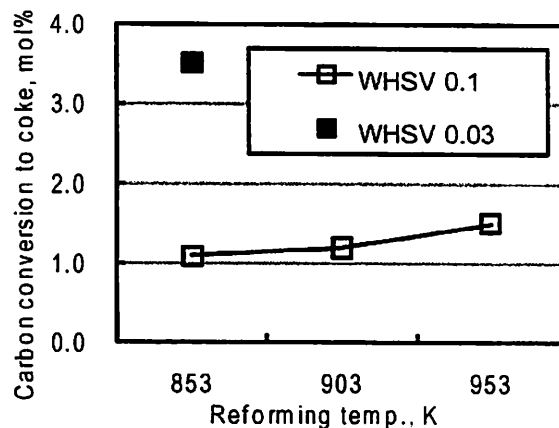


Fig.5 Effect of steam reforming temperature on coke deposition on catalyst

以上の結果から、本実験条件の範囲内においては、改質温度 903K、WHSV 0.1 による運転が最適な条件であるといえる。

4. 結論

実験室規模の連続二段接触ガス化装置を用いて PS のガス化実験を行った結果以下の結論を得た。本実験条件の範囲内において、ガス化率とコークの生成量を考慮した結果、改質温度は 903K で WHSV 0.1 による運転条件が最適であった。