

PP, PS と石炭の混合原料を用いた水素添加ガス化反応における相乗効果 Synergistic Effect on hydrogasification of PP or PS mixed with coal

○正 安田 肇, 山田 理, 海保 守 (産業技術総合研究所),
正 中込 秀樹 (千葉大学)

Hajime Yasuda, Osamu Yamada, Mamoru Kaiho, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
and Hideki Nakagome, Chiba University

Hydrogasification of polypropylene (PP) and polystyrene (PS), mixed with coal, was carried out. Experiment was conducted using a unique batch reactor at 1073K and under 7.1MPa of hydrogen atmosphere. Reaction time was varied from 1 to 80 seconds. As the result, promising products such as mainly methane were obtained from PP, PS respectively. Methane yield from the mixtures were noticeably greater than the values which was calculated with additivity. It is suggested that the synergistic effect could occur with wide variety of plastics in the waste while high hydrogenation heat is released independently of its chemical structure.

Key Words: polypropylene, coal, hydrogasification, mixture, synergistic effect

1. 緒言

我が国はエネルギー資源の大半を輸入に頼っており、その多くは化石燃料である。天然ガスはクリーンな燃料として需要が拡大している。しかし、価格は石油価格の影響を受けやすく不安定であり、中長期的視点から代替天然ガス製造技術の開発が求められる。水素添加ガス化(水添ガス化)技術は、比較的価格が安定し埋蔵量の多い石炭から代替天然ガス製造を実現でき、BTX等の化学原料を副生する。わが国におけるエネルギー資源の供給安定化を図るプロセスとして、水添ガス化原料の多様化についても検討された。化石燃料の適正利用を図るため、原料多様化の一環として廃プラスチックの混合が提起された。プラスチックは石油から製造され、保有エネルギーも高いため、廃プラ処理手法の選択肢として化学エネルギーへの転換が挙げられる。特に現実的に分別困難な混合廃棄物には、比較的単純な化合物でエネルギー現として有用な物質への転換利用が適合する。我々は、水添ガス化技術のプラスチックへの適用を試みてきた。

石炭/プラスチック混合物に対する急速水素化熱分解反応に関する基礎的知見を得るため、まずポリエチレン(PE)単独、および石炭/PE混合物を原料に水添ガス化試験を行い報告した⁽¹⁾⁽²⁾。PE単独では石炭を上回るメタンが生成し、副生成物として有効利用が期待されるベンゼンの生成も見られた。PEが水添ガス化原料として適合することが確認された。この研究の過程で、石炭とPEの混合(50:50)により相乗効果が発現し、メタン生成量が増加することを見出した⁽¹⁾。混合効果は主にPEの水素化反応に伴う発熱が石炭の熱分解に伴う吸熱を補うことにより石炭の水添ガス化反応が促進された結果と推測された。PE量を全体の1割に減じても(90:10)同様の効果が示された⁽²⁾。

実廃プラスチックを念頭におけば、PE以外のプラスチック類を調べる必要がある。また、反応機構を考える上でも、混合による相乗効果がPEに特異な現象か、他のプラスチックにも共通の現象か調べる必要がある。本研究ではPEに次いで廃プラスチック中に多く含まれるポリプロピレン(PP)およびポリスチレン(PS)を用い水添ガス化を行い、共原料としての適合性を確認するとともに混合効果を検証した。

2. 実験方法

試料には石炭およびプラスチックをそれぞれ微粉碎し用

いた。石炭は亜れき青炭(C 75.93, H 6.46, N 1.31, O+S 16.27 wt%(daf), ash 8.09 wt%; 粒径 40~50 μ m)を用い、プラスチックはPP (Aldrich 42,786-1, 粒径<50 μ m)およびPS(Aldrich 44,114-7, 粒径<50 μ m)を使用した。試料中に含まれる炭素の全体量を一定に保つため、試料量は石炭単独で実験を行う場合は0.67g、PP単独の場合は0.61g、混合試料では石炭0.335gとPP0.305gを混合して用いた。PSは単独で用いた実験のみ行った。実験は低 H_2 /試料比を実現し、反応時間の制御を可能にする様に設計・製作された回分式装置⁽³⁾で行った。実験条件は1073K、7.1MPaの水素雰囲気下、反応時間1~80秒とした。

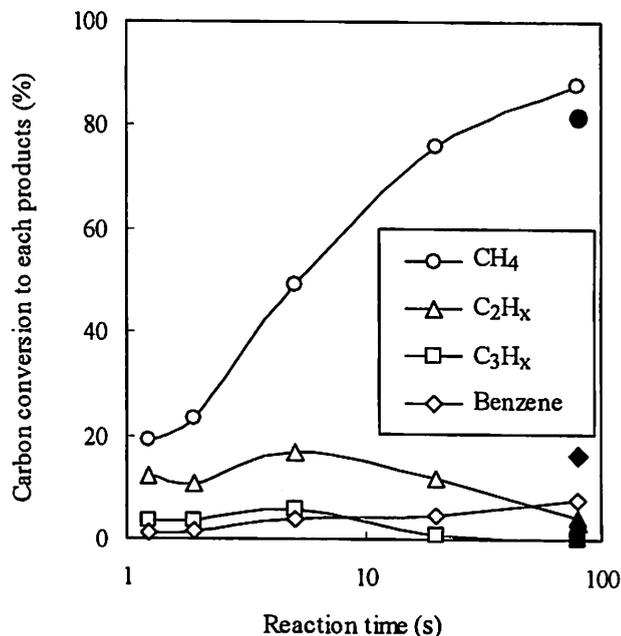


Fig. 1 Carbon conversion to major products by hydrogasification from polypropylene (blank) and polystyrene (solid).

3. 結果と考察

3.1 水添ガス化原料としての適合性

PP, PSの水添ガス化試験から得られた主な生成物収率を、試料に対する炭素転換率(%)としてFig. 1に示す。生成物の量は試料に対する炭素転換率、反応時間は対数軸で示した。C₂H_xはエタンおよびエチレンの合計を、C₃H_xはプロパンお

よびプロピレンの合計を示す。その他の炭化水素類(C₄炭化水素やトルエン、キシレン等)は合計で通常1%に満たない。メタン収率は1~2秒の誘導期間の後に急速に増加し、その後落ち着く様子を示した。反応時間80秒でメタン収率は約90%近くに達した。C₂とC₃は5秒までは増加し、その後減少した。比較のため、石炭、PEの場合をTable 1に示す。本研究でPP、PSの場合には石炭以上のメタン収率を示し、ベンゼンも多く生成した。特にPSの場合にベンゼン収率が高かった。石炭水添ガス化プロセスの主な目的生成物はメタンおよびBTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)であり、生成物の面からはPP、PSも水添ガス化の共原料として適合すると認められた。

3.2 反応中の炉内温度変化

Fig. 1に反応時間80秒で行ったPP、PSの水添ガス化反応場の温度変化を示す。比較のため、PE、石炭の場合も示す。PP、PSでは反応開始直後から発熱による温度上昇が見られ、5~6秒後に低下に転じ反応終了まで初期温度より高い状態が継続した。石炭の場合には反応初期に温度が急速に低下した後すぐに上昇に転じ、10秒程度かけて初期温度(=外熱温度)まで回復した。回復した後さらに上昇し、反応開始より20秒程度をピークに初期温度より数K高い状態が続いた。石炭では反応初期数秒間は熱分解に伴う吸熱により温度が低下するが、PP、PSでは明瞭な温度低下は観測されなかった。PP、PSの挙動はPEの場合と同様であり、熱分解による吸熱よりも水素化反応による発熱が大きいことを示すと理解できる。PP、PSを石炭と混合した場合を想定すると、PP、PS水素化の発熱が石炭熱分解の吸熱を補い、PEとの混合で見られた現象⁽¹⁾と同様、混合によるメタン収率向上効果が期待される。

3.3 メタン収率に見られる石炭とPPの混合効果

PPについて、実際に石炭と混合し水添ガス化試験を行った結果をFig. 2に示す。石炭+PP混合試料および石炭・PP各々単独の場合のメタン収率を重ねた。反応時間は対数軸で示す。各々単独の場合の収率の平均、すなわち両原料が相互に影響しない仮定で予測される値を計算し破線で示した。混合試料の実験値(○)を計算値(破線)と比較すると、反応時間全域にわたり実験値の方が明らかに大きい。この傾向はPEの場合⁽¹⁾と同様であり、PPで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。すなわち、石炭とプラスチックの水添ガス化における混合効果は、プラスチックの化学構造によらず、水素化反応熱の寄与が支配的であると考えられる。

4. 結論

PP、PSの水添ガス化試験を行い、生成物分布の面から原料としての適合性を確認した。また、石炭との混合効果を調べた結果、熱的挙動からPEと同様の発熱を確認し、メタン収率からもPEの時と同様に相乗効果が得られることが認められた。石炭とプラスチックの水添ガス化における原料混合による相乗効果はプラスチックの化学構造によらず、水素化反応熱の寄与が支配的であると考えられた。

文献

- (1) Yasuda, et al., *Fuel*, **83** (2004), 2251-2254.
- (2) 安田ら, FSRJ 第9回研究討論会 (2006), 18-19.
- (3) Zhang A., et al., *Fuel*, **81** (2002), 1189-1197.

PE					
time[s]	1	2	5	20	80
CH ₄	7.9	14.7	60.2	73.7	89.6
C ₂ H _x	10.4	17.0	17.6	13.9	5.0
C ₃ H _x	1.1	1.9	1.1	1.0	0.0
C ₆ H ₆	0.4	0.9	3.6	8.2	7.0

coal					
time[s]	1	2	5	20	80
CH ₄	15.0	18.9	23.0	36.4	52.3
C ₂ H _x	10.3	10.5	9.3	6.3	3.3
C ₃ H _x	1.5	0.6	0.3	0.0	0.0
C ₆ H ₆	4.3	7.7	11.0	11.4	7.5

Table 1 Carbon conversion (%) to major products by hydrogasification from polyethylene and coal.

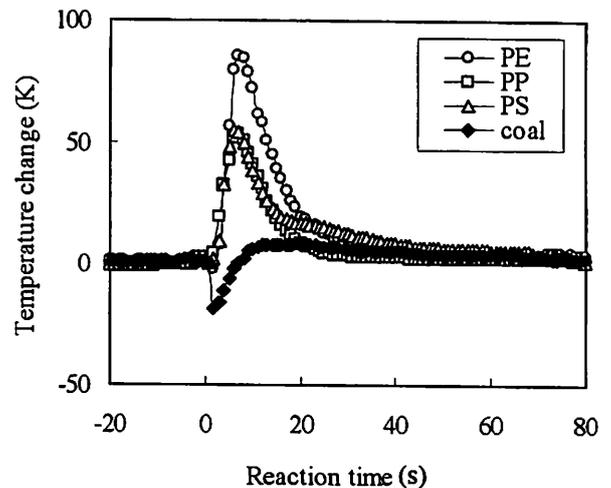


Fig. 2 Temperature change during hydrogasification for PE, PP, PS, and coal

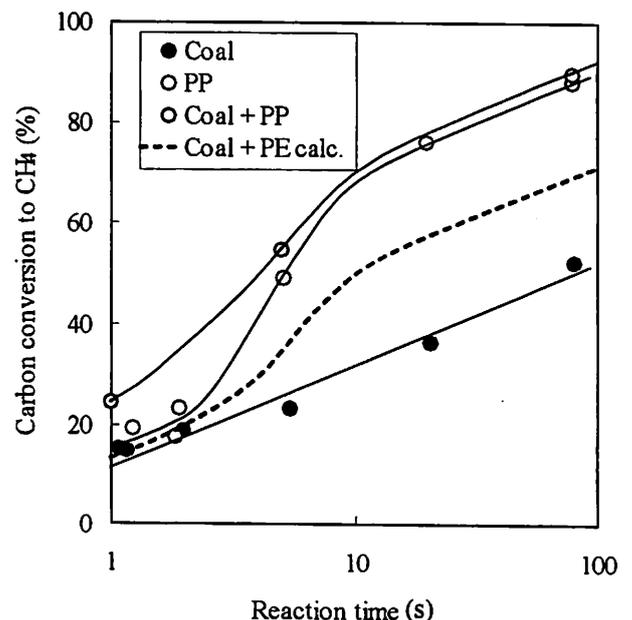


Fig. 3 Carbon conversion to methane by hydrogasification from coal, PP, and mixture.