

炭化水素ガスの炭素と水素への熱及び接触分解 -回収プラスチックの炭素と水素への転化を目的とす るプロセスの基礎研究-

大江 浩之* 大角 義浩** 上村 芳三** 幡手 泰雄**

THERMAL AND CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROCARBON GASES INTO
CARBON AND HYDROGEN IN A FIXED BED REACTOR
-A FUNDAMENTAL STUDY ON WASTE PLASTIC CONVERSION PROCESS WHICH
PRODUCES CARBON AND HYDROGEN-

Hiroyuki OHE, Yoshihiro OHZUNO, Yoshimitsu UEMURA and Yasuo HATATE

Plastics are produced in a large quantity for various uses. Therefore the amount of waste plastics is huge. In the present technological and social conditions, it is difficult to recycle all the waste plastics because recycling is more costly than using virgin materials. The process proposed consists of two stages. In the first stage, plastics are thermally decomposed to hydrocarbon gases and vapors. In the second stage, the hydrocarbons are decomposed to carbon and hydrogen. This paper describes the result of the basic investigation using a fixed-bed reactor for the second stage.

Keywords: plastic, decomposition, hydrocarbon, hydrogen, carbon, recycling

1. 緒言

プラスチックは飲料水の容器や、電気製品の部品など様々な分野において大量に生産、利用、廃棄されている。これらプラスチックはほとんどが焼却またはごみの埋め立てで処理されている。しかし、大

気汚染やごみの埋め立て地の不足など環境問題が大きくなる中、その解決にごみのリサイクルが大きな役割を担っている。そのため、リサイクルをしようとする団体や企業は出てきてはいるが、新しく製品を作るよりもコストがかかるため、あまり普及していないというのが現状である。

リサイクルの方法にはプラスチック製品を洗浄してそのまま利用するリユース、プラスチックを原材料として再利用するマテリアルリサイクル、化学反応や分解などにより原材料化するケミカルリサイク

2000年7月15日受理

* 博士前期課程応用化学工学専攻

** 応用化学工学科

ル、燃料として再利用するサーマルリサイクルなどがある。本研究は新しいケミカルリサイクルを提案するものである。

ケミカルリサイクルの研究においては分解油化が主流である。我々は回収プラスチックの他の再利用策を検討した結果、炭素と水素に分解するプロセスを考案した。図-1に示すような二段噴流層プロセスである。第一段階ではポリマーを炭化水素ガスと蒸気に熱分解する。第二段階では、分解生成炭化水素を主として炭素と水素へと接触分解する。この一連の研究に関しては、第一段階の基礎研究として先に各種ポリマーの熱分解実験を実施し、報告した¹⁾。今回の報告は、第二段階の基礎研究に関するものである。

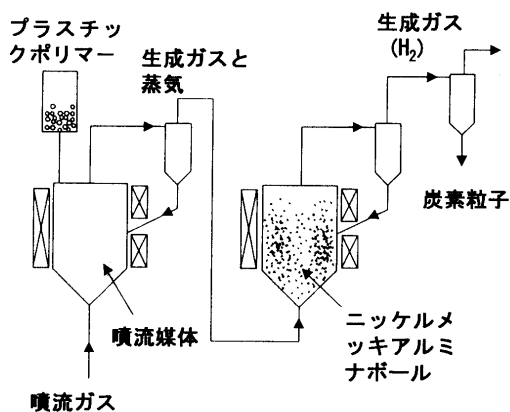


図-1 二段噴流層

2. 実験

通常の常圧流通型固定床反応器による熱分解を行った。装置を図-2に示す。反応管は内径16mmのムライト製であり、分解促進のため外表面に無電解ニッケルメッキを施した非多孔性 α -アルミナボール（直径1mm、粒子密度 3600kg/m^3 、かさ密度 1920kg/m^3 ）を充填した。4gのニッケルメッキアルミナボールを反応管に充填し、系内をアルゴンで置換した。置換後、アルゴン流通下で所定の温度まで昇温した。温度安定後、四方コックにより反応管流

通ガスをアルゴンから炭化水素（アルゴン希釈）に切り替えた。炭化水素（アルゴン希釈）の分解を通常60分行った。反応速度が大きいものは30分に短縮して行った。その間出口ガス流量を石鹼膜流量計で測定すると同時に、出口ガスを定期的にガスクロマトグラフ（Shimadzu GC-8AIT, MS-5A及びシリカゲル）により分析を行った。実験終了後、反応管中のアルミナボールを取り出した。分解によりアルミナボール上に生成した炭素様固形物を秤量し、更にXPS測定（Shimadzu ESCA-1000）及びSEM（Topcon SM-300）観察を行った。実験条件を表-1に示す。

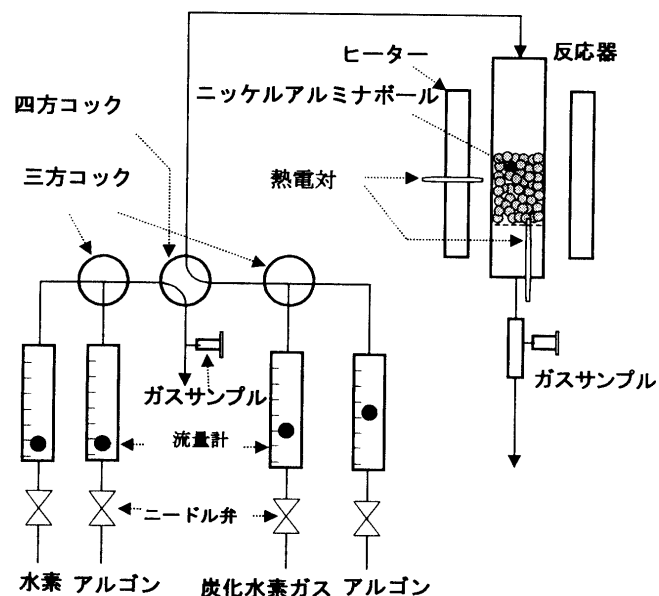


図-2 実験装置

表-1 実験条件

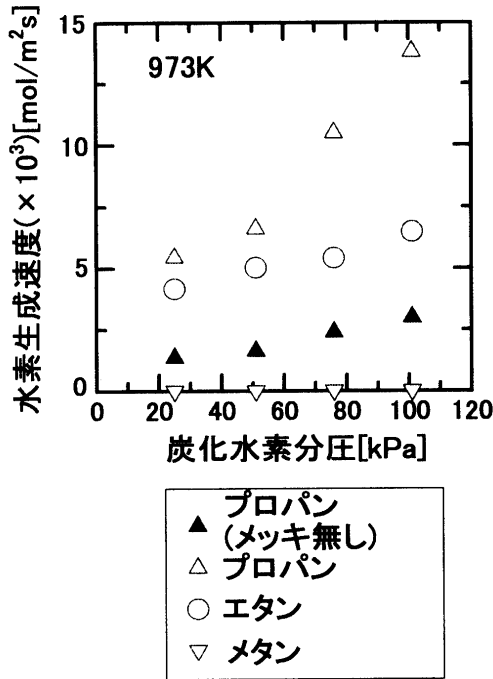
炭化水素	メタン、エタン、エチレン プロパン、プロピレン
合計流量 [ml-NTP/min]	200
炭化水素分圧 [kPa]	25, 51, 76, 101
温度 [K]	773, 873, 973, 1073, 1123, 1173
充填物	ニッケルメッキ α -アルミナボール、 α -アルミナボール

3. 結果と考察

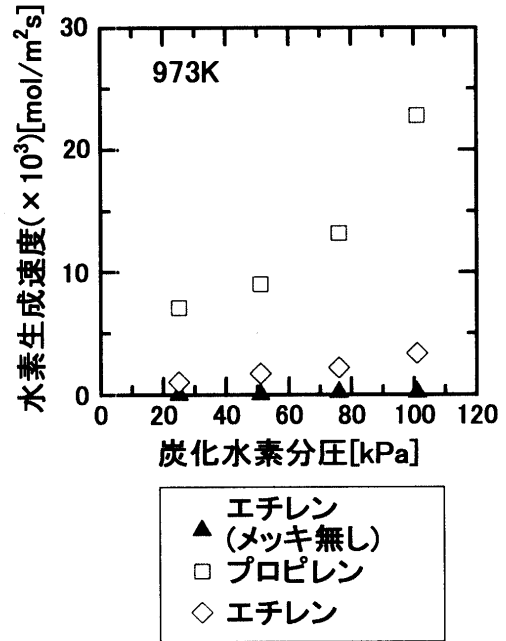
3.1 水素生成速度に及ぼす炭化水素の種類の影響

図—3, 4は炭化水素の種類、アルミナボールの有無及び炭化水素分圧とが水素生成速度に及ぼす影響を示したものである。これは973Kにおいて実験を行ったものである。これらを比較してみると以下のことが分かる。

- 1) 炭素数が多いものほど水素生成速度が大きい。
- 2) ニッケルアルミナボールの方がメッキ無しよりも水素生成速度が大きい。
- 3) 炭化水素分圧が大きいほど水素生成速度が大きい。



図—3 熱分解による水素生成速度におけるアルカンの種類の影響

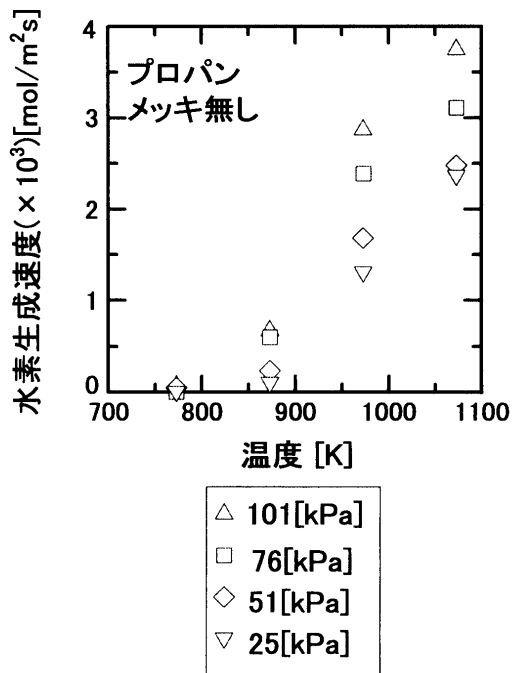


図—4 熱分解による水素生成速度におけるアルキンの種類の影響

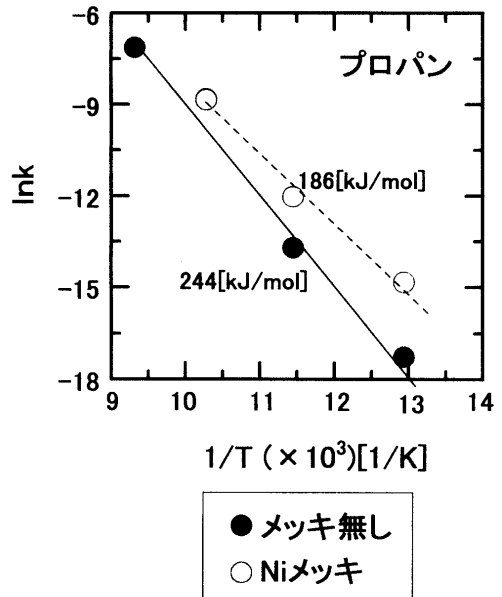
3.2 水素生成速度に及ぼす温度の影響

図—5, 6はそれぞれメッキ無しアルミナボールとニッケルメッキアルミナボールを用いた場合の水素生成速度に及ぼす温度の影響を示したものである。図—5, 6を比較してみるとメッキ無しするときよりもメッキを行ったときの水素生成速度が大きいということが分かる。また、これらの二つの図より温度が高くなるに従って水素生成速度が増加していることが分かる。

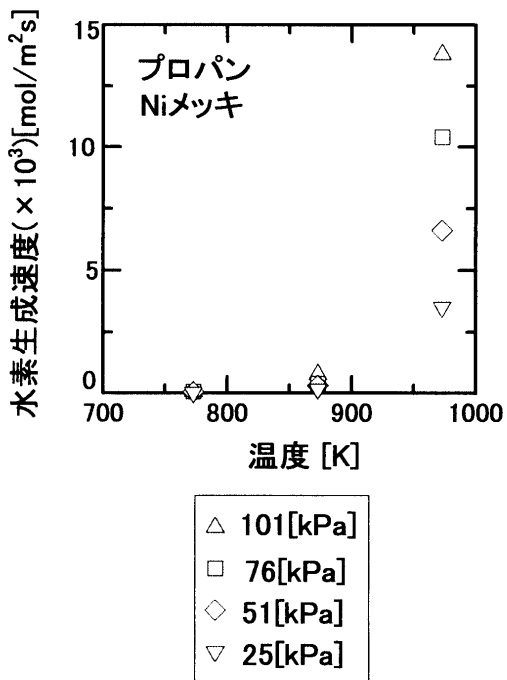
また、図—7はメッキ無しのアルミナボールとニッケルメッキアルミナボールを用いた時の反応のアレニウスプロットである。活性化エネルギーをそれぞれ計算したところメッキ無しのアルミナボールの時は244 kJ/mol、ニッケルメッキアルミナボールの時は186 kJ/molであった。



図—5 メッキ無しでのプロパン熱分解による水素生成速度の温度の影響



図—7 プロパン熱分解におけるアレニウスプロット



図—6 ニッケルメッキでのプロパン熱分解による水素生成速度の温度の影響

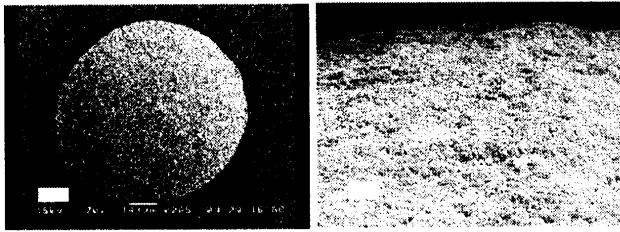
3.3 反応後のニッケルメッキアルミナボールの表面観察

図—8に反応前後のニッケルメッキアルミナボールの走査型電子顕微鏡写真を示す。表面析出物を分析するためにXPS測定を行った。その結果を表-3に示す。XPSスペクトルは炭素の1sにただ一つのピークを示し、284.1eV付近であった。これはグラファイトの1sピーク284.1eVに極めて近いものであった。

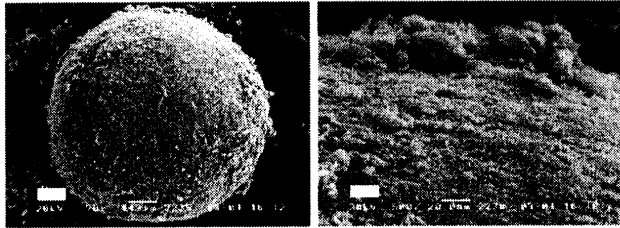
表—2 XPSによる炭素質残渣の1sピーク位置

	炭化水素分圧 [kPa]			
	25	51	76	101
メタン	284.1	284.1	284.1	284.1
エタン	284.1	284.1	284.1	284.1
エチレン	284.1	284.1	284.1	284.1
プロパン	284.1	284.1	284.1	284.1

単位：eV



反応前のニッケルアルミナボール



反応後のニッケルアルミナボール

図—8 熱分解前後のニッケルアルミナボールのSEM写真

3.4 反応後の炭素生成量

表-3 に各炭化水素がニッケルメッキアルミナボール上において 973K で熱分解したときの炭素の生成量を示す。併せて、 $C_nH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1)H_2$ もしくは $C_nH_{2n} \rightarrow nC + nH_2$ を仮定して、水素生成速度より求めた炭素量をも示す。773K 及び 873K においては質量測定が可能なほどの炭素が生成しなかった。

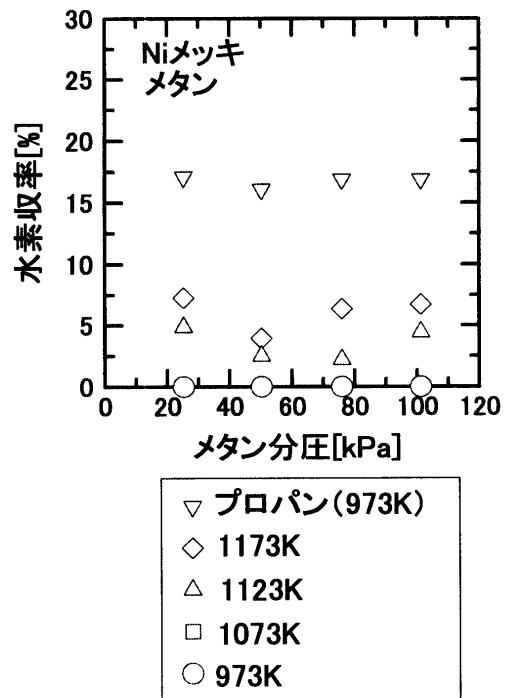
3.5 メタンの高温熱分解

図—3 に示すようにメタンは 973K ではほとんど分解しなかった。そこで我々は、さらに高温で分解を行った。図—9 及び図—10 にメタンの高温(973K-1173K)での熱分解結果を示す。1173K において水素収率 7%を得た。

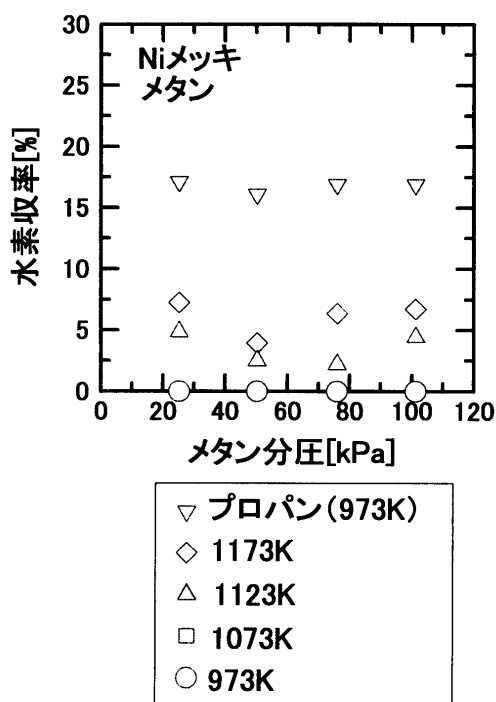
表—3 炭化水素からの炭素収率

(973K, ニッケルメッキアルミナボール)

種類	分圧[kPa]	炭素収率[g]	
		測定値[g]	生成した水素からの計算値[g]
エタン	25	—	0.07
	56	0.34	0.12
	76	0.23	0.48
	101	1.08	0.54
エチレン	25	0.37	0.18
	56	0.87	0.25
	76	1.17	0.35
	101	1.20	0.42
プロパン	25	—	0.17
	56	0.37	0.25
	76	0.78	0.45
	101	0.90	0.51
プロピレン	25	0.21	0.82
	56	1.50	1.65
	76	2.02	2.78
	101	3.36	2.90



図—9 メタン熱分解における水素生成速度の影響



図—10 メタン熱分解における水素収率

4. 結言

最終目的である二段噴流層プラスチック分解プロセスのための基礎データを得るために炭化水素(メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン)のアルミナボールとニッケルメッキアルミナボール上での固定床流通熱分解実験を行った。熱分解及び炭化水素の分圧も変化させて実験を行った。実験結果から我々は以下のような結論を得た。

- 1) 分解によって得られる主な成分は炭素と水素であった。
- 2) ニッケルメッキアルミナボールを使用した場合メッキ無しのアルミナボールより、高い水素生成速度、生成炭素量を得た。ニッケルに脱水素の機能があるためと考えられる。
- 3) 炭化水素についてはそれぞれ、炭素数の多いものほど、より高い水素生成速度を示した。
- 4) 水素生成速度及び生成炭素量は温度と共に増加した。
- 5) 水素生成速度、生成炭素量は炭化水素分圧と共に増加した。

謝辞

ニッケルメッキに関し、吉玉精鍍(株)に援助を頂きました。ここに記して謝意を表します。

引用文献

- 1) Y. Uemura, M. Azeura, Y. Ohzuno and Y. Hatate: "Products from Flash Pyrolysis of Plastics," Proceedings for The Fifteenth International Conference on Solid Waste Technology and Management, 1D-2 (1999.)
- 2) Y. Uemura, H. Ohe, Y. Ohzuno and Y. Hatate: "Carbon and Hydrogen from Hydrocarbon Pyrolysis," Proceedings for The Fifteenth International Conference on Solid Waste Technology and Management, 5E-4 (1999.)
- 3) W.C. Kuhlke, Hydrocarbon Processing, May, 89 (1990)
- 4) T. Yoshioka, N. Okayama and A. Okuwaki, Ind. Eng. Chem., Res., 37, 336 (1998)
- 5) A.G. Buekens, and H. Huang, Resources, Conservation and Recycling, 23, 163 (1998)
- 6) Y. Sakata, Md. A. Uddin, A. Muto, K. Koizumi, K. Murata and M. Kaji, Polymer Recycling, 2, 309 (1996)
- 7) M. Kaji, Kankyo Kanri, 35, 235 (1999)
- 8) S. Kasaoka, Y. Sakata, H. Yamato and G. Nishiyama, Nippon Kagaku-kaishi, 858, (1980)
- 9) M. P. Nadler, T. M. Donovan and A. K. Green, Application of Surface Science, 18, 10 (1984)
- 10) T.A. Carlson; "Photoelectron and Auger Spectroscopy," Plenum Press, New York (1975)