

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18206093
 研究課題名（和文） ポリ塩化ビニル廃棄物の常温脱塩素産物からの燃料ガスの発生法の開発
 研究課題名（英文） Development for producing fuel gases from dechlorinated PVC by means of mechanochemical treatment
 研究代表者
 齋藤 文良（SAITO FUMIO）
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：10007198

研究成果の概要：

本研究では、廃塩ビ(PVC)およびその他廃棄物に無機物を添加して粉碎し、更に加熱することによって高純度な水素を発生できる次世代エネルギー（水素）の回収法を開発し、ガス発生機構を明確にすることを目指した。

平成 18 年度はPVCに、平成 19 年度はPVC以外のポリエチレンなどポリマーに、平成 20 年度はセルロース系の廃木片や廃紙などに、ガス発生のため、及ぼす添加物の種類と量の変化を把握し、両者の関連性をそれぞれ明確にした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	19,900,000	5,970,000	25,870,000
2007 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
総計	33,200,000	9,960,000	43,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：(1) 混合粉碎 (2) 水素発生 (3) 廃プラスチック (4) バイオマス
(5) 触媒

1. 研究開始当初の背景

申請者は、“有機ハロゲン化合物の非加熱ハロゲン除去方法”では既に特許取得（特開：

11-124463）しており、所望する脱塩素率達成のための条件を掌握している。最近、その処理産物を低温加熱した結果、有害ガス発生

もなく水素やメタンなどが発生するという新しい事実を見出し、特許出願した(特開：2007-246681)。一つ事例として(PVC+CaO)混合系産物に対する粉砕(メカノケミカル)処理の有無で得た産物に対する加熱(300℃)処理という予備試験によるガス発生を確認した。

2. 研究の目的

本研究は、“難処理プラスチック廃棄物からの新しいエネルギー(水素などの燃料ガス)回収技術の確立”である。すなわち、申請者らが開発した“PVCの常温脱塩素処理産物を低温加熱し、有害ガス発生もなく水素やメタンなどの燃料ガスを発生させる機構解明とガス発生の効率化”を明確にすることを目的とした。

3. 研究の方法

実験に用いたPVC、CaO、Ca(OH)₂は、和光純薬(株)製の試薬特級である。PVCとCaO/Ca(OH)₂との混合割合は1:3で固定し、それにNi(OH)₂を0から2モルまで添加し、混合粉砕した。

混合粉末試料のMC処理には、小型遊星ミル(Fritsch, Pulverizete-7)を用いた。小型遊星ミルは、容量50mlのジルコニア製ポット2個と直径15mmのジルコニア製ボール7個を充填し、更に、混合粉体3gを装填し、空气中でMC処理した。ミルの運転は、15分毎に停止し、15分間自然冷却してミル内温度の過剰な上昇を防止した。通算のMC処理時間は2時間までとした。

粉砕産物をXRDやTG/MSなどの手法により分析し、さらにアルゴン(Ar)ガスを流通した電気炉で550℃に加熱し、発生したガスと固体残渣を回収した。発生ガスをGCにより定量分析し、固体残渣の相をXRDで同定した。

4. 研究成果

まず4種類混合粉砕産物のTG/MS分析結果を図1に示す。

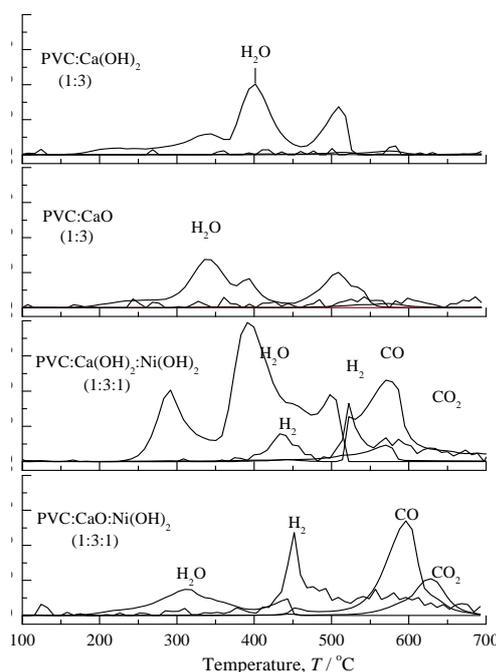


図1 種々混合物のTG/MSパターン

Ni(OH)₂の添加なしでは、CaOとCa(OH)₂のいずれを用いても水素の発生は明確には確認できず、水分の発生が主であることがわかった。Ni(OH)₂を添加した場合は、水素やCOガスなどの発生が観察され、特に、CaOの使用では、水素を発生させる加熱温度は450℃付近になり、COガスと分離可能であるがわかった。以上の結果より、以後の実験ではCaOを添加することとした。

PVCからの水素発生には、出発試料以外に、ニッケル/その化合物の添加割合、粉砕時間など、多くのパラメータを考慮する必要がある。ここでは示していないが、PVCに対してNi(OH)₂の添加割合についても2モルまで変化して検討した結果、0.1モル添加で水素発生が顕著になり、1モル添加ではガス発生量が最も多く、2モル添加ではガス発生量が逆に減少した。これに伴って、加熱後の固体試

料に脱塩素物 CaOHCl のほかに、 CaCO_3 の生成が現れ、水素の発生と良好な対応関係を示している。つまり、 CaCO_3 の生成に伴って水素発生という反応機構が考えられる。試料加熱により得られたガス中に含まれる水素の濃度は87%以上であり、 CO や CO_2 ガス濃度は1%以下に抑えることができた。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1 モル添加で、粉碎時間を変化させた場合の混合粉碎産物の TG-MS 分析結果より、粉碎時間が2時間になると水素発生のピーク面積が小さくなり、発生温度も高くなり、また、 CO などとの分離も難しくなり、ガス発生量も減少していく傾向にある。粉碎時間が長いほど脱塩素に有利であるが、水素発生の視点ではメリットはない。加熱により脱塩素後に生成した物質 (CaOHCl) が確認され、短時間の粉碎処理後、低温加熱処理において、脱塩素と水素発生が同時進むことで経済的に合理性があると思われる。

本手法が PVC 以外のポリマーへの適用も試みた結果、ほとんどのポリマー（有機化合物）から水素が発生することを確認し、特に、ポリエチロンでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ との混合による粉碎と加熱によって高濃度水素ガスが発生することを見出した。なお、その場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加割合を増加させると水素濃度の更なる向上も見出され、この添加物が水素発生には最も効果的な材料といえる。加熱過程で水素を発生させる温度も原料に依存せず、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲にあり、水素発生のメカニズムは両水酸化物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$) の使用に依存すると思われる。

上記2種類の水酸化物の代替物として、2層水酸化物 (LDH: Layered Double Hydroxides) をメカノケミカル的に合成し、その水素発生に及ぼす効果も確認した結果、その効果が発揮されることを見出した。すなわち、Ni を LDH の構造に固溶し、一つ触媒物

質 (LDH) として PVC などの樹脂に混合して粉碎+加熱した結果、水素発生が確認できた。

PVC (樹脂廃棄物) の他に、再生可能なバイオマス (主成分はセルロース) から水素ガスが発生するか否かを検討した。その結果、純セルロース試料はもちろん、落ち葉、コーヒー搾りかす、廃紙などからも水素が発生することを確認し、そのガス濃度は PVC などの廃プラスチックに比べて、メタン発生が少なく、高純度の水素が発生する傾向も認められた。

以上、本研究では、PVC などの廃プラスチックからバイオマスまでの広範囲な原料を用い、添加物との混合粉碎 (メカノケミカル処理) と無酸素状態での加熱処理により次世代エネルギーと目される水素、 CO 、メタンガスを簡単に発生できるプロセスを明確にし、発生機構など学術的な基礎研究を展開し、成果を挙げることができた。

これらの結果を踏まえ、新しい概念に基づき PVC などの構造に C-H 結合を持つ物質 (廃棄物) から適宜な添加物との混合粉碎 - 非酸素雰囲気下での加熱により、水素が発生するという新しい次世代エネルギー回収プロセスの広範囲な適用性を具体化する試みを進めたいと考えている。なお、付随して、今後、メカノケミカル処理と物理的/化学的処理との併用による、より取扱易い“液化”などを含めた次世代エネルギーの回収への挑戦を積極的に進めたいと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

【雑誌論文】 (計8件)

1. William Tongamp, Qiwu Zhang and Fumio Saito, “Generation of hydrogen from polyvinyl chloride by milling and heating with CaO and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ”, *J. Hazardous Mater.* In press <査読有り>
2. William Tongamp, Qiwu Zhang and Fumio Saito, “Generation of hydrogen gas from polyethylene mechanically milled with Ni-doped layered double hydroxide”, *Fuel*

- Processing Technol.* In press <査読有り>
3. Qiwu Zhang, In-Cheol Kang, William Tongamp, and Fumio Saito, "Generation of High-purity Hydrogen from Cellulose by Its Mechanochemical Treatment", *Bioresource Technol.* 100 pp3731-3733 (2009) <査読有り>
 4. William TONGAMP, Junya KANO, Yuichiro SUZUTA, Fumio SAITO and Nickolas J. Themelis, "Relation between mechanochemical dechlorination rate of polyvinyl chloride and mill power consumption", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **11**, pp32-37 (2009) <査読有り>
 5. William Tongamp, Qiwu Zhang and Fumio Saito, "Hydrogen generation from polyethylene by milling and heating with Ca(OH)₂ and Ni(OH)₂", *Inter. J. Hydrogen Energy* 33 pp4097-4103 (2008) <査読有り>
 6. W. Tongamp, J. Kano, Q. Zhang, F. Saito, "Simultaneous treatment of PVC and oyster-shell wastes by mechanochemical means", *Waste Manag.*, 28 pp484-488 (2008) <査読有り>
 7. Tongamp, William Junya Kano, Qiwu Zhang, Fumio Saito, "Mechanochemical Dechlorination of PVC with Calcium Sulfates", *J Mater. Cycles Waste Manag.* 10 pp140-143 (2008) <査読有り>
 8. William Tongamp, Qiwu Zhang, Fumio Saito, "Preparation of meixnerite (Mg-Al-OH) type layered double hydroxide by a mechanochemical route", *J. Mater. Sci.*, 42 pp9210-9215 (2007) <査読有り>

[学会発表] (計 5 件)

1. Chen Jie, Tongamp William, Zhang Qiwu, Saito Fumio, "H₂ gas generation from cellulose and PE resin by means of MC treatment with LDH as catalyst", 化学工学会第40回秋季大会, 仙台, (2008.9.24 - 2008.9.26)
2. 張 其武, 姜 寅喆, 本田 至, 齋藤 文良, "粉碎加熱法によるセルロースからの水素発生に及ぼす水酸化リチウムの効果", 化学工学会第40回秋季大会, 仙台 (2008.9.24-2008.9.26)
3. 齋藤 文良, "粉碎が拓く環境材料と次世代エネルギーの創造" 第5回粉体工学大講演会, 東京, (2008.8.19)
4. Qiwu Zhang, William Tongamp, Fumio Saito, "Generation of high-purity hydrogen from cellulose by its mechanochemical treatment", *2nd International Conference on*

Engineering for Waste Valorisation, Greece, Patras, (2008.6.3-2008.6.5)

5. 張 其武, 齋藤 文良, "メカノケミカル処理と加熱法を組み合わせたセルロースからの水素発生", 化学工学会 第39回秋季大会, 北海道, (2007.9.13-2007.9.15)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)
 名称: エネルギーガス製造方法およびエネルギーガス貯蔵材料
 発明者: 張 其武など 6 名
 権利者: 東北大学、豊田中央研究所
 種類: 発明
 番号: 特願 2008-217435
 出願年月日: 2008 年 8 月 26 日
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)
 名称: 水素ガスの製造方法
 発明者: 張 其武、齋藤 文良
 権利者: 東北大学
 種類: 発明
 番号: 特開 2009-18955
 取得年月日: 2009 年 1 月 29 日
 国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 文良 (SAITO FUMIO)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号: 10007198

(2) 研究分担者

張 其武 (ZHANG QIWU)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号: 30292270

加納 純也 (KANO JUNYA)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号: 40271978