

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360435
 研究課題名（和文） 触媒改質を用いた廃プラスチックからの小規模な水素製造の実証研究
 研究課題名（英文） Demonstration Study on Small-scale Hydrogen Production from Waste Plastics Using Catalytic Reforming
 研究代表者
 吉川 邦夫（YOSHIKAWA KUNIO）
 東京工業大学・フロンティア研究センター・教授
 研究者番号：70134848

研究成果の概要：

本研究では、廃プラスチックを熱分解炉に供給し、得られるガス状の熱分解生成物を、Ru触媒が充填され、加熱された改質炉に水蒸気と共に供給し、改質反応を生じさせることによって、小規模な設備で水素リッチな燃料ガスを製造する新たなプロセスを検討した。ポリプロピレンを用いた実験条件の範囲内においては、熱分解温度は 673K、触媒担持量は 5wt% が最適であることを明らかにし、水素濃度が 70% を超える水素リッチな燃料ガスの生成に成功した。改質温度は、853K まで下げることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	11,600,000	3,480,000	15,080,000

研究分野：エネルギー変換工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：触媒・化学プロセス、新エネルギー、水素、廃棄物再資源化、廃プラスチック、水蒸気改質、熱分解

1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池は分散型電源として注目されているが、その燃料となる水素をどのようにして製造し、供給するのには未だに明確なビジョンが描かれていない。通常は、天然ガスなどから水蒸気改質によって水素を製造するが、天然ガスを含む化石燃料から水素を製造している限り、燃料電池の持つメリットがあまり生かされないため、廃棄物やバイオマスなどの未利用資源をガス化して、水素リッチな燃料ガスを製造する技術の研究開発が必要である。

(2) こうした未利用資源は、「広く薄く」存在するという特徴を有しており、小規模な設備で未利用資源の発生する現場で水素を製造し、燃料電池の燃料として利用できれば、未利用資源や製造された水素の運搬が不要となり、経済的に成り立ちやすくなると思われる。

(3) 木屑を含むバイオマス系燃料の場合、燃料中に多量の酸素が含有されており、ガス化時に、生成される水素の一部が、この酸素と反応して水蒸気となり、水素収率が低下するという問題がある。そこで、酸素を含まない

プラスチック系材料から水素リッチな燃料ガスの製造プロセスの確立が望まれる。

(4) プラスチック系材料からの水素リッチな燃料ガスの製造には、水蒸気改質が有望であるが、高分子材料であることから、触媒層中での炭素析出（コーキング）が大きな問題となる。

2. 研究の目的

(1) 廃プラスチックを熱分解炉に供給し、得られるガス状の熱分解生成物を、触媒が充填され、加熱された改質炉に水蒸気と共に供給し、改質反応を生じさせることによって、小規模な設備で水素リッチな燃料ガスを製造する新たなプロセスを考案し、コーキングが生じにくい Ru/Al₂O₃ 触媒を用いてかかるプロセスの実証を行うことを目的とする。

(2) プロセスの実証のために、連続式の熱分解・改質実験装置を製作し、純粋なポリプロピレン材料を用いて、実用化に必要なエンジニアリングデータを取得することを目的とする。

(3) 合わせて、触媒改質反応を調べる小型触媒充填層反応器を製作し、ポリプロピレン熱分解油の模擬物質として n-ノナンを用いて、水蒸気改質反応の反応速度解析を行い、本プロセスの中核となる触媒改質炉内での反応のモデル化を行うことも目的とする。

3. 研究の方法

(1) 連続式熱分解・改質装置での実験

①実験装置

本研究で製作した連続式熱分解・改質装置の構成図と写真をそれぞれ図1と図2に示す。本実験装置は、試料供給用フィーダー、熱分解層、改質層、水蒸気発生装置、ガス冷却器、ガス洗浄器、ガスクロマトグラフィーから構成されている。

改質層の中ほどに分散板が設置されており、そこに触媒を充填する。温度は、熱分解層上部のフランジ、改質層上部のフランジから内部に熱電対を挿入しそれを代表温度とした。水蒸気は熱分解層と改質層の間の部分から注入した。

②実験方法

プラスチック試料は、三井化学製のポリプロピレン(PP)ペレット(MG03B)を用いた。また、改質触媒は、0.5wt%、5wt% Ru/Al₂O₃(エヌイーケムキャット社製)のペレットタイプのものを用いた。直径 3.2mm、長さ 3.4mm で円筒形である。

実験では初めにフィーダーを用いて、所定の温度に加熱された熱分解層へプラスチック試料を投入した。プラスチック試料の熱分解ガスはキャリアガスの窒素、予熱水蒸気と共に、触媒が充填された改質層に供給される。生成物は冷却部を通り、生成ガスと生成油に

分離される。生成ガスはガス洗浄部へと流れていく。ガス洗浄部では、塩水で冷却された捕集瓶内の 2-プロパノールに生成ガスを通し、冷却部で回収できなかった油および水分を吸収させる。その後、ガスクロマトグラフィーにより生成ガス組成の分析を行った。

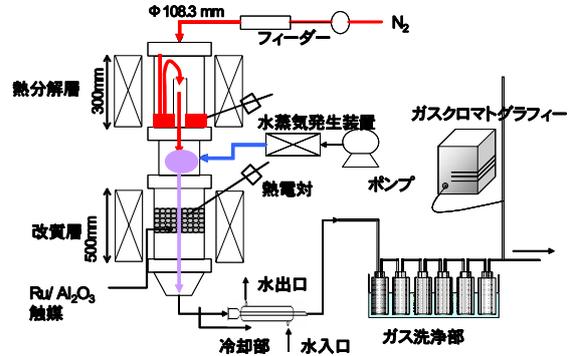


図1 連続式熱分解・改質装置の構成

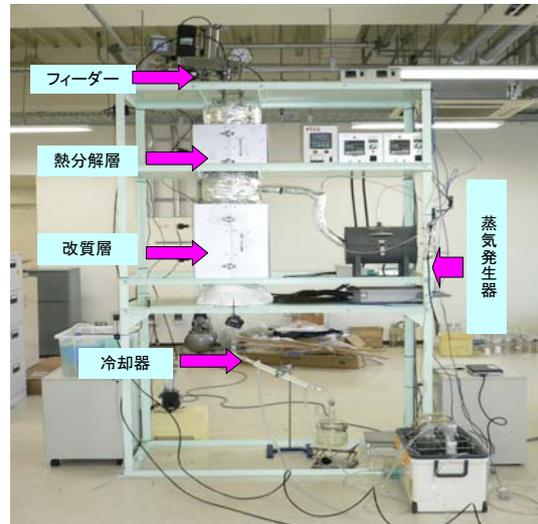


図2 連続式熱分解・改質装置の写真

(2) 小型触媒充填層反応器での実験

①実験装置

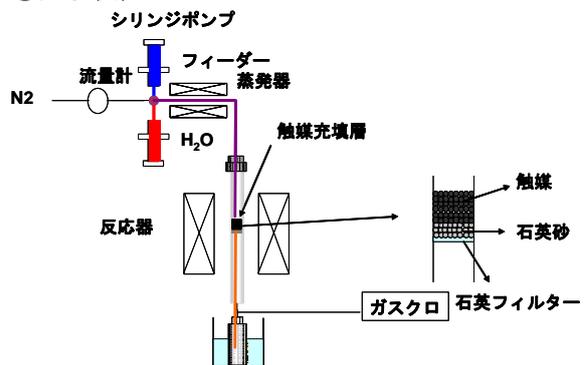


図3 小型触媒充填層反応器の構成

図3に本研究で製作した小型触媒充填層反応器の構成を示す。本実験装置は、試料供給用、水投入用マイクロシリンジポンプ、外熱

式電気ヒーター、フィルター付石英ガラス管、ガス洗浄瓶、ガスクロマトグラフィーから構成されている。反応管が細いため、反応温度は電気ヒーターの設定温度と同一とみなして実験を行った。

②実験方法

ポリプロピレンの熱分解生成物に関してはいくつかの報告があるが、揮発性の成分、脂肪族炭化水素どちらにおいても炭素数9の成分が多く、その構造はジエン、アルカン、アルケンなどである。またポリプロピレンは直鎖状の構造を持つ高分子炭化水素であることから、熱分解生成物の模擬物質には n-ノナンを選定した。また、触媒としては、粒径 110 μm 以下の 5wt% Ru/Al₂O₃ を用いた。実験時には、前処理として、25% H₂-N₂ 100ml 流通下で1時間程度還元処理を行った。

実験においては、反応器を所定の温度に昇温させた後に、反応条件に合わせ、キャリアガスの N₂ 流量、シリンジポンプの水蒸気投入量、n-ノナン投入量を調節した。そして、反応ガス成分をガスクロマトグラフィーで測定した。得られた実測結果より、n-ノナンの水蒸気改質反応のモデル化を行った。

(3) 改質反応器のシミュレーション

ポリプロピレンの熱分解生成物の模擬物質である n-ノナンの水蒸気改質実験により得られたべき乗型反応速度式を基に、5wt% Ru/Al₂O₃ を用いたポリプロピレンの水蒸気改質反応器のシミュレーションを行い、軸方向の反応率と温度分布を求め、改質反応器運転パラメータの最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 連続式熱分解・改質装置での実験

①熱分解温度の最適化

熱分解温度を低く設定することは、熱分解炉内残渣の低減などの面で望ましいが、熱分解ガス中の高分子炭化水素割合が増加し、触媒上への炭素析出が増加する可能性がある。そこで熱分解温度が熱分解層内残渣発生量と炭素析出に及ぼす影響について考察し、実験的に最適な熱分解温度を決定した。

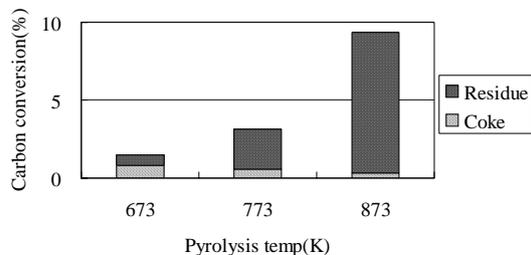


図4 熱分解温度と残渣量及び炭素析出量の関係

図4に、熱分解温度を変化させた時の、残渣量及び触媒層中での炭素析出量（いずれも、炭素転換率で評価）の変化の様子を示す。この図からわかるように、673K~873Kの熱分解温度の上昇で、熱分解層残渣が8%ほど増加したのに対し、炭素析出量の減少は0.5%程度と極めて微量であった。以上の結果より、熱分解温度は673K程度の低温に設定することとした。

②Ru 担持量の影響

Ruは他の金属と比べ炭化水素の水蒸気改質に対して活性が高く、反応温度や担持量の低減が可能である。しかし、通常用いられるNiと比較すると高コストで、適切な担持量を設定し、さらに既存の水蒸気改質温度に比べ低温で運転することによる触媒の延命化が必要となる。そこで、Ruの担持量の影響を調べた。

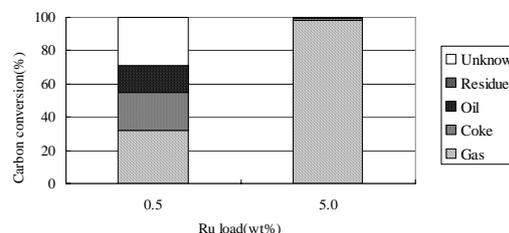


図5 Ru 担持量が炭素転換率に与える影響

図5に、Ru 担持量が炭素転換率に与える影響を示す。図中の不明成分は、未計測ガス成分だと考えられる。0.5wt%の結果は5wt%の結果に比べ、ガスへの炭素転換率が低く、炭素析出も多いことがわかる。一方で、5wt%以上 Ru を担持させることは経済性の面で無理があると考えられ、Ru 担持量としては5wt%を選定した。

③改質温度の影響

改質温度は、触媒の寿命を左右する重要なパラメータの一つである。しかし低温化に伴い反応速度も低下するため、改質反応が十分行われな可能性もある。そこで最適な改質温度について検討した。

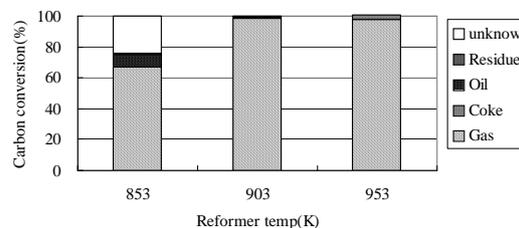


図6 改質温度が炭素転換率に与える影響

改質温度が炭素転換率に及ぼす影響を図6に示す。改質温度を853Kから953Kへ増加させると、ガスへの炭素転換率は増加し、

不明成分は減少する。ただし、炭素析出は温度上昇とともに0.3%から2.6%までやや増加した。903Kにおいて既に改質温度は十分であるが、炭素析出の低減や、触媒の長寿命化という観点から、853Kでの最適な運転条件をさらに追求するために、次に改質温度853Kにおいて接触時間を変化させた実験を行った。

④接触時間の影響

上記の結果では853Kのときだけ十分に改質されず、不明成分や油分が生成した。そこでこの改質温度での接触時間の影響を評価した。

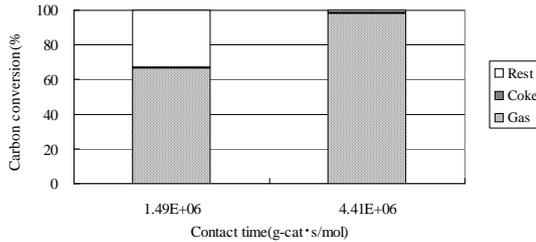


図7 接触時間が炭素転換率に与える影響

炭素転換率に及ぼす接触時間の影響を図7に示す。熱分解ガスと触媒の接触時間を3倍にしたことで98%以上ガスへ転換することができた。また、触媒単位重量あたりの炭素析出量も減少している。

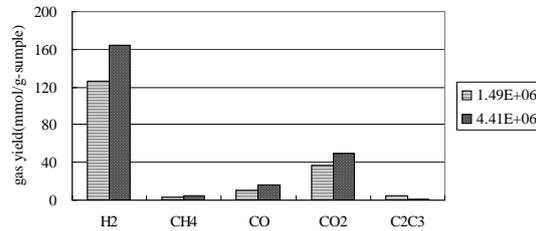


図8 接触時間がガス生成量に与える影響

ガス生成量に及ぼす接触時間の影響を図8に示す。接触時間を3倍にすることで、油分やC₂以上の炭化水素が減少した分、H₂、CO、CO₂が増加しており、70%を超える水素濃度のガスが生成されていることがわかる。

以上の結果より、本実験条件下では、熱分解温度は673K、Ru担持量は5wt%、改質温度は853K、接触時間は4.41[(g-cat·s/mol)×10⁶]が最適な運転条件であると結論できる。

(2) 小型触媒充填層反応器での実験

①反応速度の測定

本研究では、微分反応器の条件下で、反応速度の測定を行った。本実験条件の範囲内では、COが検出されず、さらに触媒上への炭

素析出も検出限界以下だったため、水性シフト反応速度を無限大とみなし、n-ノナンの水蒸気改質反応を(1)式で表した。また微分反応器の定義に従い、反応速度は以下の式(2)で表される。



$$r = \frac{dX_{C_9H_{20}}}{d(W/F_{C_9H_{20}})} [mol\ g\ cat^{-1}\ s^{-1}] \quad (2)$$

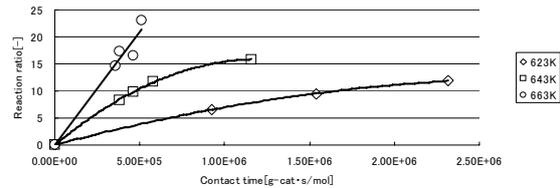


図9 反応率と接触時間の関係

図9に、W/F_{C₉H₂₀}(接触時間)とX_{C₉H₂₀}の関係を示す。この図より、各接触時間における反応速度を求めた。

②反応速度式の決定

以上の反応速度の測定結果に基づいて、以下の反応速度式を導出した。

$$-r = 66.17 \exp\left(-\frac{92019.35}{RT}\right) P_{C_9H_{20}}^{0.1} P_{H_2O}^{0.72} \quad (3)$$

(3) 改質反応器のシミュレーション

式(3)を用いて、2t/日の処理量のプラントの改質反応器のシミュレーションを行った。触媒としては、5wt%Ru/Al₂O₃が高さ1m充填されているとした。

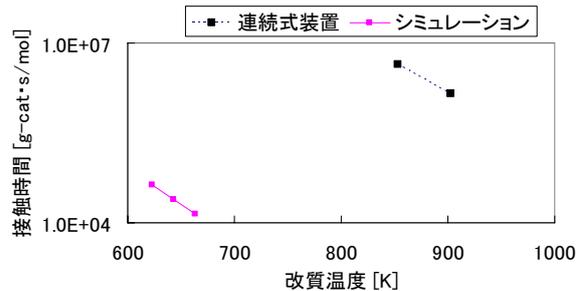


図10 ガス転換率100%を得るために必要な接触時間と改質温度の関係

図10にガス転換率100%を得るために必要な接触時間と改質温度の関係を連続式装置で得られた結果と、本シミュレーションで得られた結果を比較する形で示した。この図を見ると、連続式装置の900Kでの接触時間とシミュレーションの600Kでの接触時間がおおよそ一致している。このことから、シミュレーション条件のような理想状態、すなわち圧力損失や放熱損失を無視した場合に、触媒の粒子径を細かくすることによって改質温

度が劇的に下がる可能性があることがわかる。ただし、粒子径があまりに小さすぎると圧力損失が大きくなり、固定床ではなく、流動床で改質反応行う必要がある。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

- ① S.Sakamoto, Y.Park, A.Saitou, Y.Inoue, T.Namioka and K.Yoshikawa, “Research on Steam Reforming of Pyrolysis Gas from Waste Plastic with Ru Catalyst”, 4th Korea-Japan Joint Workshop (KIMM-TITech), 2008年11月17日,山中湖(山梨)
- ② 坂本真輔、朴英秀、波岡知昭、吉川邦夫、「Ru触媒を用いた廃プラスチック模擬物質の水蒸気改質に関する研究」、第17回日本エネルギー学会大会、2008年8月5日、工学院大学(東京)
- ③ Y.Park, T.Namioka, K.Yoshikawa, S.Roh and W.Kim, “Catalytic Reforming of Model Compounds of Pyrolysis Tars”, 第18回環境工学総合シンポジウム2008, 2008年7月11日,産業技術総合研究所臨界副都心センター(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 邦夫 (YOSHIKAWA KUNIO)
東京工業大学・フロンティア研究センター・
教授
研究者番号：70134848

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし