

# FT-IRを用いた水素雰囲気中でのプラスチックの熱分解発生ガスのモニタリング

西藤 将之\*・藤岡 裕二\*・齋藤 公児\*・林 尚樹\*<sup>2</sup>・田中 龍彦\*<sup>3</sup>

Monitoring of Generated Gas from Plastics during Pyrolysis in Hydrogen Atmosphere by FT-IR

Masayuki NISHIFUJI, Yuji FUJIOKA, Koji SAITO, Naoki HAYASHI and Tatsuhiko TANAKA

**Synopsis** : In order to characterize gas generation behavior of plastics during pyrolysis, a monitoring system using Fourier transform-infrared spectrometer (FT-IR) has been applied. This system can monitor simultaneously, continuously and simply the several kinds of gases, such as hydrocarbons, CO and CO<sub>2</sub>.

Using this system, the influences of pyrolysis condition on gasification of plastics were investigated. The amount of gaseous components obtained from polyethylene(PE) and polypropylene(PP) heated in nitrogen gas were almost constant at 40wt%-carbon on changes of temperature (at 600 and 1000°C). In the case of pyrolysis in hydrogen gas, the amounts of gas from both plastics were increased to 100 wt%-carbon at 1000°C. On the other hand, the gasification ratio of polystyrene at 1000°C was only about 60 wt%-carbon even in hydrogen gas.

Thus, the gas generation behavior from plastics on various conditions can be monitored by this system. It is thought that the gasification of (waste) plastics in actual processes such as a coke oven can be monitored by this system.

**Key words** : plastics; pyrolysis; gasification; FT-IR; sensor; gas monitoring.

## 1. 緒言

近年、使用済みプラスチックはこれまでの埋め立てや焼却を中心とした廃棄処理から、その資源としての有用性に着目したりサイクルが積極的に進められるようになってきている。製鉄業においても、以前より各リサイクル技術の検討がなされ、既に実用化されている技術もある。このうち、コークス炉化学原料化法は、廃プラスチックを石炭とともにコークス炉に装入して乾留することにより、コークス品質を劣化させずに、廃プラスチックを油分、コークス、及びコークス炉ガス等に変換する再資源化技術である。このコークス炉化学原料化法により、使用済みプラスチックはコークス炉において1000°Cを超える高温で熱分解処理される。この場合、プラスチックはコークス分として20%、ガスとして40%、油状生成物として40%と大きく3つの形態へと変化し、各々再利用されている<sup>1)</sup>。

一般に、コークス炉で発生するガスはコークス炉ガス(COG)と呼ばれ製鉄所のエネルギーとして利用される。この場合、発生するガスの組成や量によって確保できるエネルギーは変化するため、ガスエネルギーの観点から処理されるプラスチックの組成と発生ガスの関係を把握することは重要である。

一方、プラスチックの熱分解によるリサイクル技術につ

いては、従来からその機構や生成物などの検討がなされており、さらに利材化のためのプロセスや設備などの開発も進んでいる。このため、使用済みプラスチックの主成分であるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)などは熱分解挙動について詳しく調べられている<sup>2-7)</sup>。また、これらを混合した際の熱分解挙動も検討されている<sup>8)</sup>。しかしながら、これらの研究はコークス炉内のような水素が豊富な環境下で、さらにより分解が進み、ガス化が促進されると予測される1000°Cに至る高温反応場での挙動はほとんど調べられていない。

そこで本研究では、コークス炉での加熱分解を想定し、1000°Cまでの高温条件におけるプラスチックのガス化について試薬のPE、PP、PSを試料として用いて水素雰囲気下における基礎的な検討を行い、ガス成分の発生挙動を調べた。また、比較として雰囲気窒素とした場合の発生ガスも調べた。なお、ここでガスとして評価するのは、通常COGのエネルギーとして管理される主成分ガスであるC=4以下の炭化水素およびCO、CO<sub>2</sub>とした。

発生するガスの測定には、筆者らが石炭の乾留反応などを解析したフーリエ変換-赤外分光光度計(FT-IR)を検出器とする連続ガス測定システムの適用を試みた。本法は、測定簡便性、設備の可搬性に優れる<sup>9)</sup>ことから、実操業設備など現場測定への展開も考えられる。

平成18年6月9日受付 平成18年8月21日受理 (Received on June 9, 2006; Accepted on Aug. 21, 2006)

\* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futu 293-8511)

\* 2 東京理科大学工学研究科 (現: 出光興産(株)) (Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, now Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

\* 3 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University of Science)

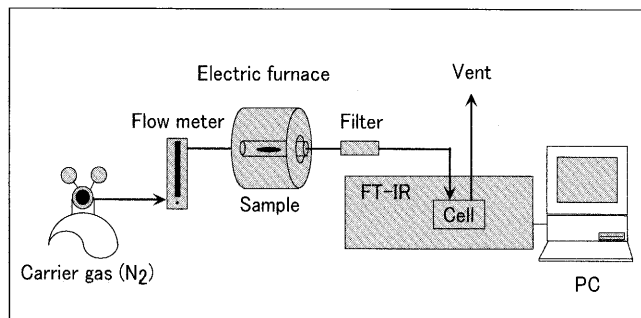


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

## 2. 実験

### 2.1 分解生成ガスのモニタリング

本実験で使用した連続ガス測定方法は検出器にFT-IRを用いた。使用したモニタリングシステムの概略をFig. 1に示す<sup>9)</sup>。システムは試料加熱部、雰囲気ガスおよび搬送ガス供給部、発生ガス検出部からなる。各部の接続には内径1 mmの管を用いた。試料の加熱には管状の電気炉（加熱部200 mm）を用い、熱電対によりプラスチック試料が設置される加熱炉中央部を测温した。

ガス検出にはフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR、日本電子製SPX-60）を用いた。測定に使用したガスセルは、発生ガスの挙動を詳細に捉えるため、容量が約15 mLの小型のものとし、セル内でのガスの滞留や拡散の影響ができるだけ小さくなるようにした。なお、このセルを用いたときの測定ガスの検出限界はおおよそ0.01 vol%である。

プラスチック試料は約0.05 gを透明石英炉心管（内径12 mm、容量約40 mL）内の石英ポートに均一に設置した。このポートを石英炉心管内の加熱を受けない部分に待機させ、雰囲気ガスにより十分に管内を置換した。ガス置換後、石英炉心管前後の弁を閉じ、ポートを管状電気炉で任意の温度に保持した加熱部内に一気に挿入して試料を加熱した。

### 2.2 測定条件

FT-IRのガス測定条件を以下に示す。各ガスの定量の際の波数は、各々について妨害が少なく、吸光度が大きい波数域を選んだ。ガスの発生量は、各ガスの標準ガスにより検量線を作成し、これを用いて定量した。

#### 【FT-IR ガス測定条件】

検出器：TGS

光束：センターフォーカス 13 mmφ

分解：4 cm<sup>-1</sup>

スキャンスピード：4 mm/s

積算回数：3回

測定間隔：10秒

#### 【ガス成分波数域】

CH<sub>4</sub> 3002~3203 cm<sup>-1</sup>

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 935~962 cm<sup>-1</sup>

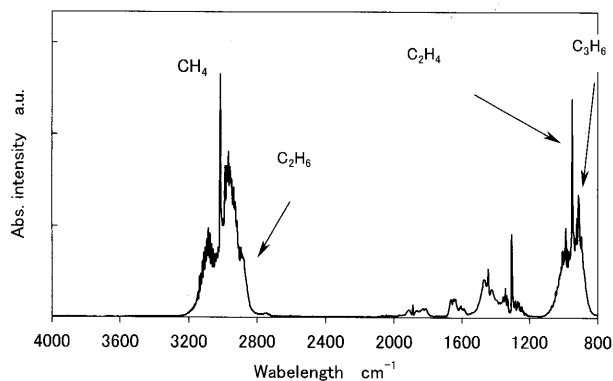


Fig. 2. Example of IR spectrum of generated gas from polyethylene in nitrogen atmosphere (600°C).

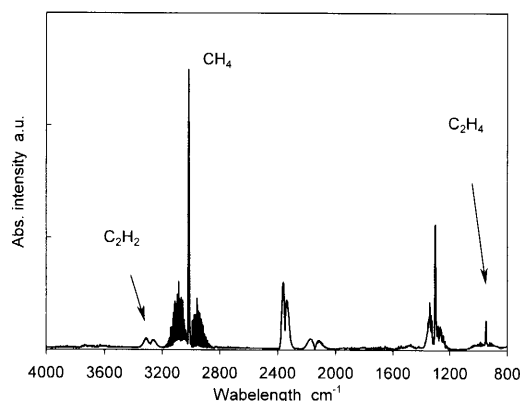


Fig. 3. Example of IR spectrum of generated gas from polypropylene in nitrogen atmosphere (1000°C).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 904~917 cm<sup>-1</sup>

CO 2011~2242 cm<sup>-1</sup>

CO<sub>2</sub> 2283~2391 cm<sup>-1</sup>

### 2.3 試料

実験に使用した試料は、PE（平均分子量250000）、PP（同250000）およびPS（同35000）である。試料は200メッシュ程度の粉状のものを使用した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 窒素雰囲気下での分解発生ガス

各プラスチックの熱分解発生ガスを調べるために、まず窒素雰囲気中で加熱温度を変えた実験を行った。加熱部に試料を5分間設置して発生するガスを測定した。

#### 3.1.1 ポリエチレン (PE) の分解生成ガス

PEを600~1000°Cの範囲で温度を変化させたときの発生ガスを測定した。このとき得られたガスの600°Cと1000°Cにおける赤外吸収スペクトルをFig. 2, Fig. 3にそれぞれ示す。

また、発生ガス量の測定結果をTable 1に示す。ここで、測定したCを含むガス量中のC量を、試料中のC量に対する比率として規格化したものを回収率として示した。600°Cにおけるガスの組成およびガス発生率は、沢口ら<sup>10)</sup>

Table 1. Analytical results of generated gas from polyethylene during pyrolysis in nitrogen atmosphere.

Temp.(°C)	%					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
600	7.9	18.0	13.9	0.2	ND	40.0
1000	21.5	1.7	ND	10.2	5.7	39.2

Table 2. Analytical results of generated gas from polypropylene during pyrolysis in nitrogen atmosphere.

Temp.(°C)	%					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
1000	28.7	2.0	ND	10.0	5.7	46.4

が報告するガス化生成物の組成および発生率とほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、600°CにおいてはCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が主成分として認められ、そのガス発生率は50%程度である。本法によってPEの熱分解に伴う発生ガスの測定が可能であることが示された。なお、600°Cにおいては、完全に分解されないPEの一部が反応管内に油状成分として付着した。

一方、1000°CではC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>は見られず、CH<sub>4</sub>が支配的な組成となった。分解が進む結果、脱水素反応によるC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の生成も観察され、発生ガスの総量も増加した。なお、高温になるに従ってCOおよびCO<sub>2</sub>の発生が見られたのは、高温下で一部のC源が酸化（燃焼）されたためであると考えられる。粉状試料を用いたことによる持込の酸素の影響であると思われる。

また、1000°Cにおいては反応管内壁にコーキングにより炭素が付着したが、これを以下のように確認した。すなわち、1000°Cの加熱により付着物のある反応管を、空気を用いて焼きだしたところ反応管内の付着物は除かれた。さらに、この際生成するガス成分を測定したところCOおよびCO<sub>2</sub>のみが検出された。

### 3.1.2 ポリプロピレン(PP)の分解生成ガス

PPについて、PEと同様に温度による分解発生ガスの違いを調べた。PEと同様に温度の上昇とともに分解が進んだ。1000°Cにおける発生ガスの測定結果をTable 2に示す。1000°Cにおけるガスの回収率は約40%でありPEの場合と比べ、回収率および組成ともほぼ同一となった。これら二つのプラスチックは、その化学構造上類似しているため、同様の分解反応が起きていると考えられる。

### 3.1.3 ポリスチレン(PS)の分解生成ガス

Fig. 4に600°Cにおける発生ガスの赤外吸収スペクトルの例を示す。ガス成分はほとんどがCH<sub>4</sub>であることが分かる。

発生ガスの定量結果をTable 3に示す。PSは燃焼したと思われるCO発生分を除くとガスとしての回収率は他のPE、PPに比較して低かった。

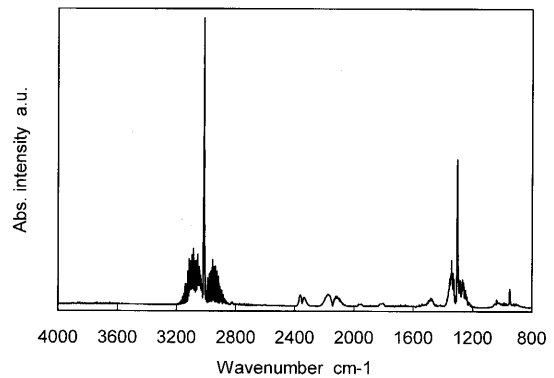


Fig. 4. Example of IR spectrum of generated gas from polystyrene in nitrogen atmosphere (600°C).

Table 3. Analytical results of generated gas from polystyrene during pyrolysis in nitrogen atmosphere.

Temp.(°C)	%					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
600	1.1	2.3	0.4	0.2	ND	4.0
1000	10.1	4.3	ND	19.8	7.7	41.9

## 3.2 水素雰囲気下での分解発生ガス

コークス炉化学原料化法では、プラスチック類はコークス炉内のガス雰囲気中で分解される。コークス炉内は水素が存在する還元雰囲気となるので、通常の不活性ガス雰囲気での乾留分解とは異なっていることが予想される。そこで、雰囲気の影響を調べるために水素雰囲気下でプラスチック類を加熱分解したときの発生ガスについて測定した。加熱温度を1000°Cとし、加熱時間を炉内の滞留時間とほぼ等しいと予測できる5分間として各プラスチックについて発生ガスを調べた。

### 3.2.1 PEの分解生成ガス

発生ガスの赤外吸収スペクトルをFig. 5に示す。600°Cでは窒素雰囲気の場合と同様にCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が確認できるが、1000°CではほぼCH<sub>4</sub>のみとなっており、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>はほとんど見られない。また、窒素雰囲気の場合と比べると、低温域でもCH<sub>4</sub>の発生量が増加している。これは、PEが熱分解されたとき、雰囲気の水素と反応してよりCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>にガス化されやすくなるためと考えられる。なお、CO、CO<sub>2</sub>は巻き込みの微量の酸素により一部燃焼したものであると思われる。

窒素雰囲気の場合に見られた、反応管内への炭素付着は全くなかった。さらに、Table 4に示したように、検出された炭素系ガスの合算値が、1000°Cにおいては炭素の回収率としてほぼ100%となることから、水素雰囲気下では、PE試料のほとんどがCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>としてガス化することが示された。

### 3.2.2 PPの分解生成ガス

Table 5に示したように、1000°Cに加熱した時の発生ガ

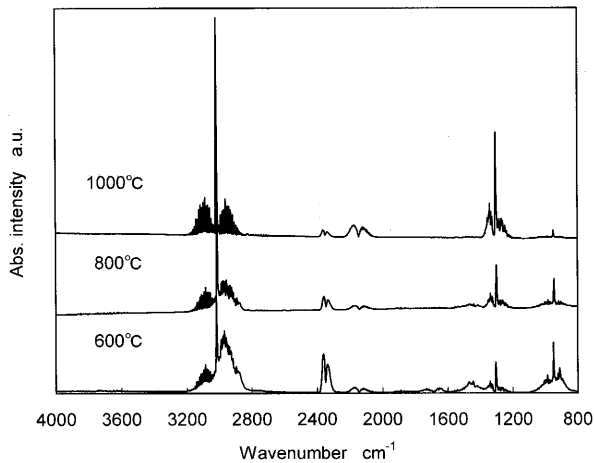


Fig. 5. Effect of temperature on gasification of polyethylene (IR spectra of generated gas from polyethylene during pyrolysis in hydrogen atmosphere.)

Table 4. Analytical results of generated gas from polyethylene during pyrolysis in hydrogen atmosphere.

Temp.(°C)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
600	19.2	14.3	ND	7.6	5.8	49.9
800	45.9	16.4	ND	9.3	1.4	73.0
1000	68.6	4.6	ND	22.2	0.5	95.9

Table 5. Analytical results of generated gas from polypropylene during pyrolysis in hydrogen atmosphere.

Temp.(°C)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
1000	72.5	5.8	ND	20.1	0.4	98.8

スの赤外吸収スペクトルはPEとほぼ同様となり、検出された成分はCH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>であった。1000°Cにおけるこれらの合算値は、炭素量に換算してほぼ100%であった。

PPは、アルカンの主鎖に-CH<sub>3</sub>が結合しており、化学構造的にはPEと異なる。しかし、1000°Cにおける熱分解では、この構造の差なく一気にCH<sub>4</sub>まで分解されるため、生成ガスはPEとほぼ同様になると考えられる。

### 3.2.3 PSの分解生成ガス

PSを水素雰囲気中でそれぞれ600、800、1000°Cに加熱した時の発生ガスの赤外吸収スペクトルの例をFig. 6に示す。PSはPE、PPとは発生ガスのスペクトルは大きく異なり、600°CではC=以下の炭化水素のガス成分はほとんど見られなかった。

一方、温度の上昇とともに測定ガス中にCH<sub>4</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の存在量が多くなった。本実験においては、1000°Cではガスの発生が増大し、約4割がCH<sub>4</sub>として回収されたが(Table 6)、800°Cまでは窒素雰囲気の場合と同様にガスとしての回収率は5%以下だった。

この結果からPSはコークス炉の熱条件の約1000°C、水

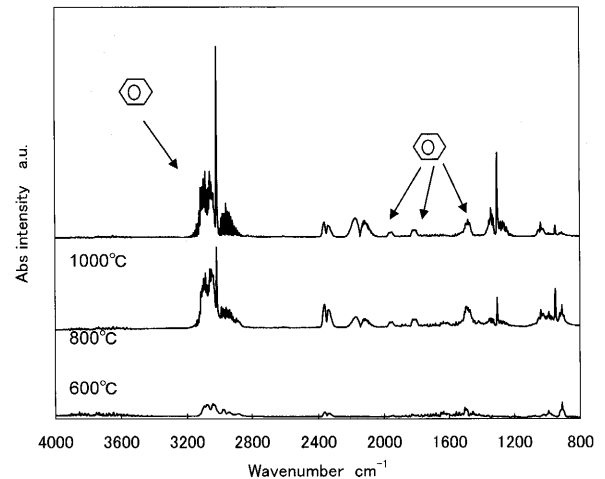


Fig. 6. Effect of temperature on gasification of polystyrene. (IR spectra of generated gas from polystyrene during pyrolysis in hydrogen atmosphere.)

Table 6. Analytical results of generated gas from polystyrene during pyrolysis in hydrogen atmosphere.

Temp.(°C)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Total
1000	39.6	1.5	ND	21.5	0.7	63.3

素雰囲気下では、熱分解を受けCH<sub>4</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>を生成すると考えられる。1000°Cにおいては、水素と窒素の雰囲気の違いによりガスの生成は大きく変化し、特にCH<sub>4</sub>生成量は約4倍となっている。PSの化学構造から、CH<sub>4</sub>は主鎖の-CH<sub>2</sub>-CH-部分が分解したものと考えられるが、この際のCH<sub>4</sub>化に必要な水素が雰囲気から十分に供給されるためであると考えられる。

## 4. 結言

プラスチック試料を電気炉で加熱し、キャリアーガスで発生するガスを雰囲気中のガスとともにFT-IRに導入して発生ガスを測定した。コークス炉でのプラスチック処理を想定して、雰囲気を水素および窒素としたときの発生ガスの違いを比較した。得られた結果より、以下のことが明らかとなった。

(1) PEおよびPPは、窒素ガス中において600°C以上では主鎖の分解後、さらに分解反応が進みガス化され、一部炭化が起きる。また、同分解を水素雰囲気下で行うと、発生ガスの主成分はCH<sub>4</sub>となって、ほぼ全量がガス化される。

(2) PSは、水素存在下においても上記のPE、PPに比べ分解後のガスとしての回収率は低かった。これは、ガス化部分は主にその主鎖である-CH<sub>2</sub>-CH-部分であり、フェニル基の分解はほとんど起こらないためであると考えられる。

(3) コークス炉のような水素が豊富な雰囲気における熱分解工程では、PE、PP、PSとも窒素雰囲気よりも熱分解ガス化が進みC=2以下の低級炭化水素ガスが多く発生する傾向があることが確認できた。

本報をまとめるに当たっては、新日本製鐵(株)環境・プロセス研究開発センター主幹研究員 加藤健次博士にご指導、ご助言をいただきました。深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) K.Kato: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (2003), 890.
- 2) K.Inomata: *J. Fuel Soc.*, **53** (1974), 715.
- 3) H.Otani and S.Tsuge: *Kobunshi*, **46** (1997), 394.
- 4) T.Kuroki, T.Sawaguchi, T.Hashima, T.Kawashima and T.Ikemura: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1976), 322.
- 5) K.Akamine, S.Tomita and E.Oshima: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7** (1981), 291.
- 6) T.Kuroki, T.Sawaguchi, N.Ikebayashi, T.Ikemura and N.Sakikawa: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1976), 1766.
- 7) T.Kuroki, T.Honda, Y.Sekiguchi, T.Ogawa, T.Sawaguchi and T.Ikemura: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1977), 894.
- 8) K.Murata and M.Akimoto: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1979), 774.
- 9) M.Nishifuji, K.Kanehashi, Y.Fujioka, K.Saito, M.Ueki and Y.Ishiharaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 299.
- 10) T.Sawaguchi, T.Kuroki, T.Isono and T.Ikemura: *Nippon Kagaku Kaishi*, (1977), 565.