

K109

担持金属触媒を用いたおからの超臨界水ガス化

(宇都宮大工) ○(学)印田 健太郎・(正)佐藤 剛史*・(正)伊藤 直次

【緒言】含水系バイオマスである「おから」は、豆腐残渣であり、栃木県内で一日数十トン発生するものの、現状では大部分が業者委託により廃棄処分されている。担持金属触媒を用いた超臨界水ガス化は、試料乾燥工程を必要としないため、おからのような含水系バイオマスの処理法として期待されている。本研究では、おからの超臨界水ガス化を行い、その反応経路と水密度が生成物分布におよぼす影響を検討した。

【実験】原料には粒径 1000 μm 以上の乾燥おから(C_{0.28}H_{0.51}O_{0.19}N_{0.02})を用い、金属触媒には 5wt%Ru/C を使用した。ストップバルブ付きの回分式反応器(SUS316 製、6 cm³)におから 0.1 g、触媒 0.1 g と水を所定量(0-3.0 g)仕込み、系内をアルゴン置換し密閉した。反応温度(673 K)に設定したサンドバスにて所定時間反応させた。反応終了後、気体生成物をシリンジに捕集し GC-TCD で定性・定量した。反応管内の残留物は水可溶分、THF 可溶分、THF 不溶分に分画し、水可溶分の TOC を測定した。生成物炭素収率は仕込みおからに対する炭素モル数基準で評価した。なお、原料おからの THF 不溶分は 74.5wt% であり、水溶性炭素収率は 5.8% である。

【結果と考察】超臨界水中での反応では、回収物中に THF 不溶分はほとんど生成しておらず、生成物はガス、水可溶分、THF 可溶分であった。生成ガスは H₂, CH₄, CO₂ であり、C₂H₄, C₂H₆, CO の収率は 1% 以下とわずかであった。H₂, CH₄, CO₂ の比はおおよそ 1:4:5 であり、水素に比べて CH₄, CO₂ の割合が高く、リグニンの超臨界水ガス化¹⁾とほぼ同様の結果であった。

Figure 1 に水密度 0.5 g/cm³ における主生成ガス、水可溶分、THF 可溶分炭素収率の経時変化を示す。ここで、THF 可溶分炭素収率は差し引きで評価した。反応時間の経過と共に、CH₄, CO₂ 収率は増大し、水溶性炭素収率は一旦増大した後、徐々に減少した。これは、反応初期に生成した水溶性成分が主にガス化されていることを示している。また、THF 可溶分と水可溶分が常に約 20% 程度存在しており、ガス化が困難な成分が存在していると考えられる。

Figure 2 に反応時間 30 min における主生成ガス、水可溶分炭素収率の水密度依存性を示す。水が無い場合にはガス化がほとんど進行しなかったのに対し、水密度の増大によりガスと水可溶分の炭素収率が増大した。この結果は、反応場に存在する水が、おからの可溶化とガス化の双方を促進することを示している。

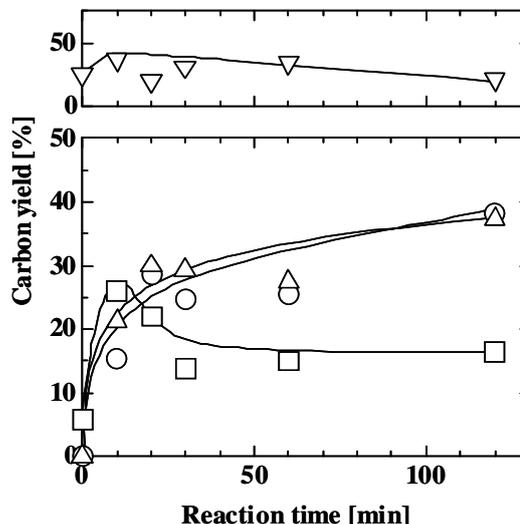


Figure 1 主生成ガス、水可溶分、THF 可溶分炭素収率の経時変化 (5wt% Ru/C, 673 K, 水密度 0.5 g/cm³, ○:CH₄, △:CO₂, □:水可溶分, ▽:THF 可溶分)

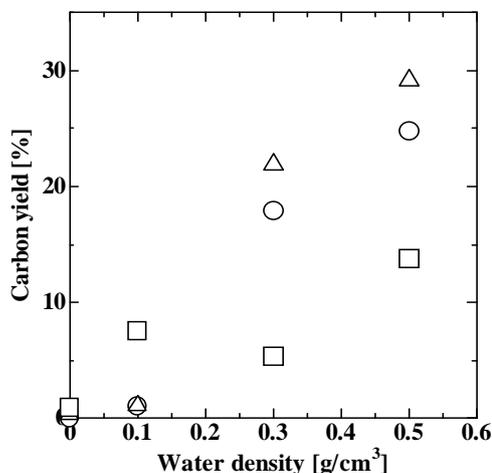


Figure 2 主生成ガス、水可溶分炭素収率の水密度依存性 (5 wt% Ru/C, 673 K, 30 min, ○:CH₄, △:CO₂, □:水可溶分)

【参考文献】 1) Osada et al., *Energy & Fuels*, **18**, 327-333 (2004).

【謝辞】本研究は JST シーズ発掘試験の一部として行われました。ここに謝意を表します。

*TEL: 028-689-6159, FAX: 028-689-6159, E-mail: takafumi@cc.utsunomiya-u.ac.jp