

M15

新規Ni担持炭素触媒を用いた各種廃水の水熱ガス化プロセスの実用化に向けた検討
(京大工) ○ (学) 宗平雅己・(正) 蘆田隆一・(正) 三浦孝一*

1. 緒言

今日、有機物を含んだ廃水処理の問題は深刻化しており、効率的な処理技術の開発が求められている。我々は、これまでにイオン交換樹脂を原料として多量のNiが高分散で担持された炭素触媒を開発し¹⁾、この触媒を用いて工業廃水中の有機物を水熱条件で完全にガス化して浄化すると同時に高効率でメタン、水素等の高品位燃料ガスを回収することに成功している²⁾。本研究では、この新規触媒がバイオディーゼル生産時の有機廃水処理に対しても有効かを検討した。さらに、様々な水溶性有機物のガス化速度を比較した。

2. 実験

バイオディーゼル生産時に副生成物として得られるグリセリンをターゲットとし、グリセリン水溶液(TOC15000ppm)を試料とした。なお、実廃水には触媒NaOHが残留するため、ここでもNaOHを0.25 mol/Lとなるよう試料に加えた。Ni/炭素触媒は、市販のイオン交換樹脂WK-11(三菱化学)をNi²⁺でイオン交換した後500°Cで炭化することにより得た¹⁾。以後、触媒をNi/C_{cat}と呼ぶ。Ni/C_{cat}のNi担持量は47wt%でありBET表面積は195 cm²/g-catであった。水熱ガス化実験は以下のように実施した。触媒(約1.36g)を充填した固定層型反応器を反応温度(250~350°C)に保った流動砂浴に浸し、高圧ポンプにより2~20MPaで水を0.1~3.0 mL/minで連続供給した。反応器内の温度が安定したら、水を各試料溶液に切り替えて反応を開始しトラップにより液成分とガス成分の捕集を行った。液成分はTOC計、ガス成分はガスクロにより分析定量した。

3. 実験結果と考察

1)グリセリンの水熱ガス化挙動

Fig.1にNi/C_{cat}を用いて試料を270°C, LHSV=10 h⁻¹においてガス化を行ったときの実験結果を示す。尚、炭素転化率は処理前後のTOCの変化から算出した。

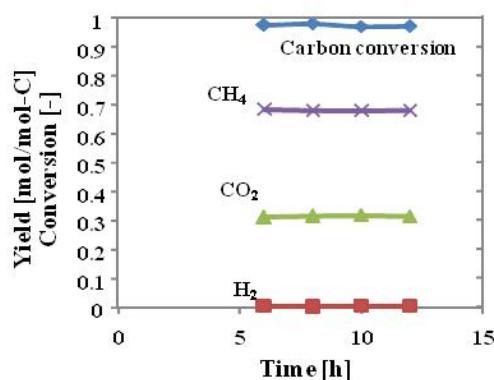


Fig.1 炭素転化率とガス組成の経時変化

T:270°C P:8.8 MPa LHSV:10 h⁻¹

270°Cという低温でも、LHSV:10 h⁻¹でグリセリンはほぼ完全にCH₄, CO₂やH₂にガス化していることがわかり、Ni/C_{cat}はグリセリンの分解に関して高い初期活性をもつといえる。

2)温度, LHSVが水熱ガス化挙動に与える影響

温度、LHSVが炭素転化率に与える影響をFig.2に、生成ガス組成に与える影響をFig.3に示す。

250°Cというよりマイルドな条件でも、LHSVを10 h⁻¹ま

で下げれば炭素転化率は0.9を超えることがわかった。

また、異なるLHSVでは生成ガスの組成が大きく異なった。例えば、LHSVの値が大きいほど炭素転化率が小さくなるにもかかわらず、H₂の収率は高くなっている。本反応系では、下記に示すようにガス化反応(反応1)と水性ガスシフト反応(反応2)、メタン化反応(反応3)が起こっていると考えられる。

COが生成ガス中に含まれないことと水が大過剰に存在することから、反応2は迅速に進行すると考えられる。一方、反応3は反応2よりもゆっくり進行するため、LHSVが大きいと、反応2と3が平衡に至るまでに、生成ガスが反応器外へ流出してしまい、H₂の消費が抑えられると考えられる。



3)各種水溶性有機物の水熱ガス化速度の比較

本実験のガス化反応を一次反応と仮定し、反応速度定数を求め、様々な水溶性有機物のガス化速度をFig.4のアレニウスプロットに比較した。グリセリンのガス化速度はメタノールやシクロヘキサンのガス化速度には及ばないが、実廃水のようにNaOHを含んだ状態でも、ベンゼン環をもつフェノールのガス化速度よりも270°Cで約3.5倍も大きいことが確認された。

4. 結言

開発したNi担持炭素触媒はグリセリンに対しても250~270°Cという非常にマイルドな条件で高い水熱ガス化活性をもち、バイオディーゼル生産時の廃水処理に有用であることが示唆された。

[参考文献]

1)K. Miura et al., *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1623(2001).

2)難波ら, 化学工学会第68年会, P203(2003).

