

超臨界水と炭素含有物との反応による 炭酸ガス固定型水素エネルギー回収

林 昭二*・井口 義章*

Hydrogen Recovery by Reactions of Carbonaceous Materials in Supercritical Water along with CO₂ Fixation

Shoji HAYASHI and Yoshiaki IGUCHI

1. 緒言

現在、人類社会では膨大な量の様々な廃棄物が排出されており処理方策が緊急の課題となっている。そこで、製鉄所を主体として廃棄物の有効利用のための取組みもかなり進展している。一方で、環境を配慮したクリーンな水素利用が特に自動車業界等で注目されてきている。このような状況下で、最近一つの新しい解決法が、Linらによって報告された¹⁾。

すなわち、彼らは、亜・超臨界水状態を反応場とし、炭素含有物(例:石炭,汚泥,塩化ビニル,木材など)より水素ガス回収を企図し、水と炭素を原料に酸素や空気を必要とせず、炭酸ガス固定化剤としての生石灰CaOや消石灰Ca(OH)₂存在の下で一段の反応で水素を主体としたガスが生成できることを示した。同時に、彼らは、生成ガスには硫黄や窒素酸化物は含まれず、塩素、硫黄成分の固定無害化、ダイオキシンの分解も可能であることを報告した。

そこで、本研究では、さらに本プロセスの特徴や反応効率、反応機構などを明らかにするために炭素含有物として固形化燃料RDF、木炭、石炭を用いて消石灰Ca(OH)₂と触媒(NaOH or KOH)存在の下で亜・超臨界水条件下にて反応実験を遂行した。

なお、水の臨界点(374°C, 221気圧(atm), ただし atm=0.101325 MPa)を越えた超臨界水状態では一般的に有機物の分解が可能となるが、本研究では、かなりの生成ガスが認められる温度600~650°C, 200気圧を反応条件とした。

2. 実験方法

炭素含有物試料としてRDF、木炭、石炭の化学組成をTable 1に示す。Fig. 1に示す電気炉内に設置した空気流動層型サンドバスを反応実験用熱媒体として使用する。ステンレス製チュービングポンプ式耐圧反応容器内(7cm³

内容積)に、炭素含有物試料0.06g,炭酸ガス固定化材Ca(OH)₂0.36g,触媒(NaOH or KOH)0.03gの各粉体と純水0.375~0.408cm³を装入し、窒素ガス置換後に密封する。これをサンドバス内にて所定の温度(600, 650°C),時間保持し、反応させた後、室温まで急冷後、水上置換法にて全発生ガス量を知る。かつ各ガス成分濃度をガスクロマトグラフィ分析装置にて決定した。また反応後残留物の状態分析を一部遂行した。

反応容器内圧は van der Waals 式の(1)式より推算した。

$$P = \left(\frac{RT}{(V_m - b)} \right) - \left(\frac{a}{V_m^2} \right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、R: 気体定数, V_m: モル体積, a, b: 定数である。例として、650°C, 600°Cでそれぞれ水0.375cm³, 水0.408cm³添加において反応器内圧は200気圧と推算された。

Table 1. Chemical composition of sample (mass%).

	Ash	VM	C	H	N	O	S
RDF	39.8	12.5	45.2	1.1	1	8.7	0.096
Charcoal	15		66.72				0.174
Coal	9.3	18.3	82	4.47	0.77	3.3	0.2

RDF is carbonized.

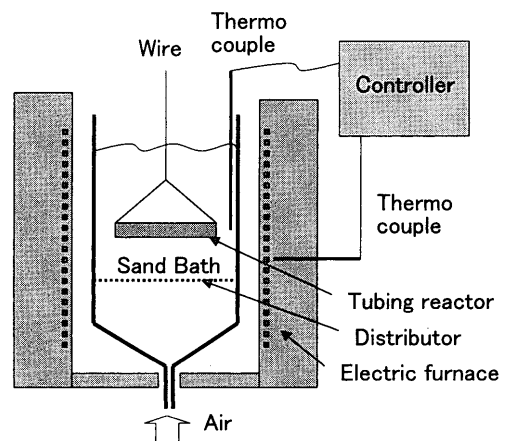


Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 実験結果と考察

ガスクロマトグラフィーより発生ガス中主成分ガスは H₂, CH₄ であり, CO, CO₂, H₂S, 炭化水素(C₂H₄, C₂H₆)はほとんど認められないことがわかった。

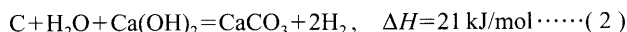
Fig. 2 に各生成ガス量に及ぼす反応時間, 触媒(NaOH or KOH)有無の影響を示す。全発生ガス量は反応時間に伴い, 全体的に増大した。両触媒ともかなりの反応促進作用を示した。KOHが少し強い効果を示した。木炭よりも RDFの方が全発生ガス量が多かった。ガス中の CH₄濃度は RDFより木炭の方が小さい傾向を示した。

Fig. 3 に各生成ガス量に及ぼす反応温度, 触媒の影響を示す。全発生ガス量は反応温度に伴い, 全体的に増大した。RDFの方が木炭よりも全発生ガス量の反応温度依存性が大きかった。

今後, 触媒の種類と添加量, 水添加量, 反応温度, 反応時間の影響などをさらに調べる必要がある。また, X線回折より反応生成物 CaCO₃を認めた。

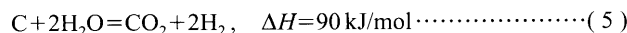
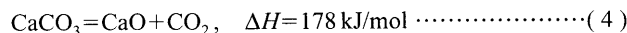
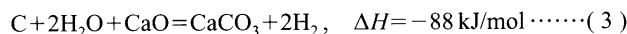
Fig. 4 に石炭の場合での各生成ガス量に及ぼす触媒の影響を示す。RDFと木炭の場合と同様に NaOHよりも KOHの方が少し強い効果を示した。石炭での全発生ガス量は全体的に RDFと木炭の中間的な値を示した。

本反応系では, 下記の主反応(2)式反応に従って水と炭素を原料に, 炭酸ガス固定化剤 Ca(OH)₂ 存在の下で一段の反応で水素を主体としたガスが生成でき, 炭素1モルに対して水素2モルの高率で水素ガスが生成することが期待された。結果は, 触媒 KOH, 20 min 反応において RDF 中炭素モル数に対して全ガスモル数は 0.73 倍であった。



なお, 本反応温度, 圧力条件下では Ca(OH)₂ 水酸化物が熱力学的に安定である²⁾。

炭酸ガス固定用カルシウム剤を循環使用する場合には, 1モル炭素から2モルの水素ガスが生成するが, 同時に炭酸ガス1モルが発生し, かつ反応熱 $\Delta H = 90 \text{ kJ/mol}$ の吸熱となり ((5)式反応), 熱的にはかなり不利となる。



一方, 廃コンクリート (主成分: Ca(OH)₂) や製鋼スラグ (主成分: CaO) 等を炭酸ガス固定用カルシウム剤として想定するならば, 前者では(2)式反応が起こるので $\Delta H = 21 \text{ kJ/mol}$ と僅かな吸熱であり, 後者では(3)式反応が起こるので $\Delta H = -88 \text{ kJ/mol}$ と発熱であり, 熱的には両者ともより有利である。今後, 本系における反応速度, 反応収率, 反応機構の解明, そして環境や物質, エネルギー

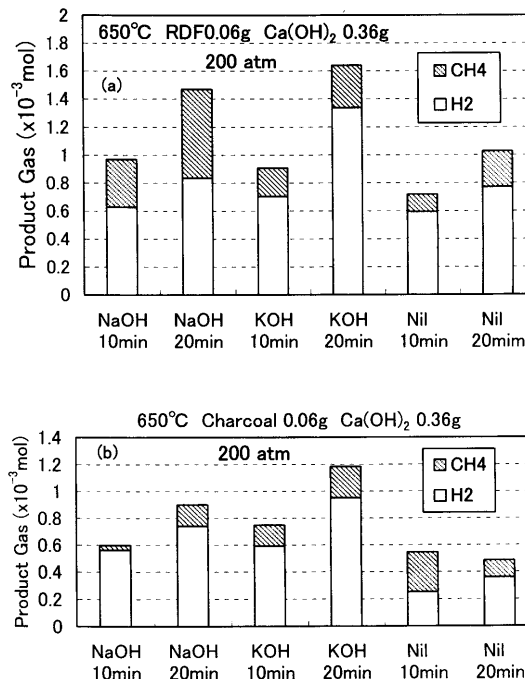


Fig. 2. Influence of additives and time on amount of product gas. (a) RDF, (b) charcoal.

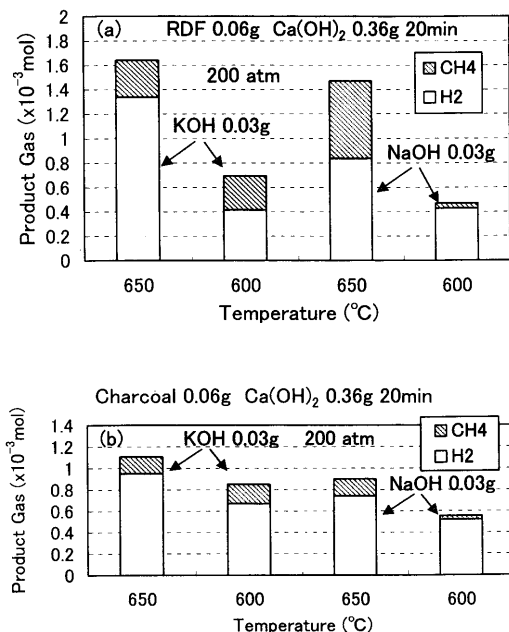


Fig. 3. Influence of additives and temperature on amount of product gas. (a) RDF, (b) charcoal.

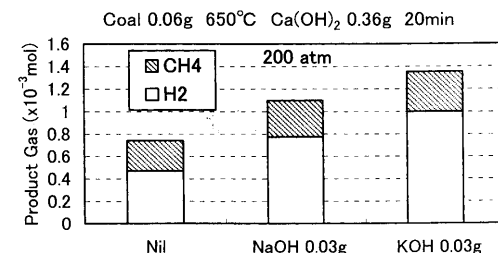


Fig. 4. Influence of additives on amount of product gas in case of coal.

評価より本法の特徴を明確化し、これらの結果をもとに最適プロセス条件や将来への発展性をさらに検討する必要がある。

4. 結言

(1) 発生ガス中主成分ガスは H_2 , CH_4 であり, CO , CO_2 , H_2S はほとんど認められなかった。

(2) 両触媒ともかなりの反応促進作用を示した。KOHが少し強い効果を示した。

(3) 木炭よりもRDFの方が全発生ガス量が多かった。ガス中の CH_4 濃度は木炭の方が小さい傾向を示した。石炭の全発生ガス量はRDFと木炭の中間の値であった。RDFの方が木炭よりも全発生ガス量の反応温度依存性が大きかった。

(4) 全発生ガス量は高温ほど多かった。

(5) 本系では、水と炭素を原料に、石灰存在の下で、炭素1モルに対して水素2モルの高率で水素ガスが生成することが期待されたが、最大でRDF中炭素モル数に対して全ガスモル数は0.73倍であった。

本研究に対して助言戴いた岐阜大学大学院工学研究科守富寛教授に、また日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金（平成15-16年度）の援助と学生上野雅弘、西川晃央両君の実験の労に対して感謝する。

文 献

- 1) S.Y.Lin, Y.Suzuki, H.Hatano and M.Harada: *Energy Fuels*, **15** (2001), 339.
- 2) J.Wang and T.Takarada: *Energy Fuels*, **15** (2001), 356.