

混合炭酸塩を用いた有機廃棄物の 熱分解残渣からの水素製造

(産業技術総合研究所)(正)加茂徹、(千葉大・工) (学)江上ゆりこ
(産業技術総合研究所)(正)安田肇、(千葉大・工)(正)中込秀樹

1. 緒言

水素は、分散型エネルギー供給システムを中心となる燃料電池のエネルギー源であると同時に、太陽光発電や風力発電などエネルギー源が多様化した場合の共通の転換・貯蔵媒体と考えられている。将来、水素インフラが普及した場合、廃棄物をエネルギー資源として利用するにはいったん水素へ転換することが最も効率的であり、多様な廃棄物を収率良く水素へ転換できる小型装置の開発が進められている。

現在、石油精製所においてニッケル触媒を用いた水蒸気改質法で主にナフサから水素が製造されているが、廃棄物等の固体試料へ適用することはできない。また製鉄所では部分酸化ガス化法を用いた水素と一酸化炭素が製造されているが、1000 以上での高温で反応させるために大規模な施設が必要で、発生密度が低い廃棄物を処理するためには不相当であり、新しい小型で高効率な水素製造技術の開発が必要とされている。

炭酸塩や水酸化ナトリウム[1]を用いた水素製造法はこれまでも数多く報告されている。特に炭酸塩は安価で化学的に安定であり、また原料の廃棄物中にポリ塩化ビニルや臭素系難燃剤が混入していても塩素や臭素を安定で安全な無機塩として回収されるため、地域で発生する多様な有機廃棄物の処理に適している。

本研究では、各種の混合炭酸塩共存下で熱分解残渣やそのモデル化合物である活性炭と水蒸気とを反応させ、各条件下における反応速度を検討した。

2. 実験

実験では主に活性炭(20-40 mesh、アルドリッチ社製)を用い、いくつかの実験では実際のパーティクルボードや杉チップを500 で乾留して得られた残渣を粉砕して使用した。各試料の元素分析値をTable 1に示す。試料0.4 g(炭素20.9 mmol)に

Table 1 各原料の元素分析値(%), 比表面積(m²/g)

	炭素	水素	窒素	灰分	H/C	比表面積
活性炭	73.45	1.28	0.47	14.64	0.21	630
PP残渣	79.49	2.81	2.44	4.14	0.42	40
杉残渣	85.89	2.68	0.08	-	0.37	-

炭酸塩75.5 mmol(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムの合計)をそれぞれ所定のモル比で加えて反応を行った。

反応器には、内表面を金で被覆したハステロイ製オートクレーブ(30 cm³)を使用した。各実験では脱気した超純水と窒素を混合し、500 で加熱したプレヒータを介して反応器内の炭酸中へ導入した。反応器は20分で所定の温度(600~700)まで昇温させ、反応が終了するまで一定に保持した。反応器から流出したガス生成物を冷却した後に水を分離し、ガス生成物の流量及び組成を湿式ガスメーターおよび迅速GCで一定時間毎に分析した。

反応時間(t)における転化率(X_t)は、原料中の炭素(C₀)および生成した炭素を含む全生成ガス量(C_p)から(1)式を用いて算出した。次にガス化反応速度(k)は、擬一次反応を仮定して転化率(ln(1 - X_{t}))と反応時間(t)との関係から(2)式を用いて求めた。}

$$X_t = 1 - (C_0 - C_p)/C_0 \quad (1)$$

$$\ln(1 - X_t) = k \cdot t \quad (2)$$

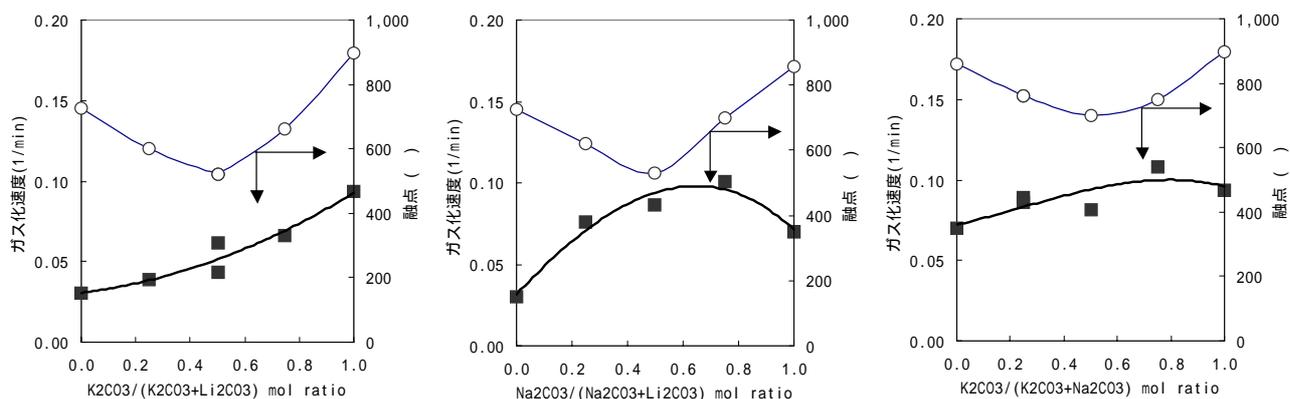


Fig.1 溶融塩組成とガス化反応速度および融点との関係

3. 結果と議論

本実験では水素と二酸化炭素が主に生成し、この他に微量の一酸化炭素およびメタンが生成した。水素の生成量は消失した炭素の約2倍量に相当し、生成物のガス組成は反応条件下における平衡組成とほぼ一致した。

反応温度 700、反応圧力 0.1 MPa、水蒸気分圧 0.09 MPa で各種の混合炭酸塩共存下におけるガス化反応速度(k)を Fig1 に示す。炭酸リチウムを単独で用いた場合にはガス化反応速度は最も小さく、0.3 1/min 程度であるが、炭酸カリウムの存在割合が増加するに従ってガス化反応速度は大きくなり、炭酸カリウムを単独で用いた場合には 0.94 1/min であった。炭酸カリウムと炭酸リチウムの混合系では、ガス化反応速度は主に触媒活性の高い炭酸カリウムの存在割合に大きく影響されていることが明らかである。

炭酸ナトリウムと炭酸リチウムの系では、ガス化反応速度は炭酸ナトリウムの割合が増加するに従って増加し、炭酸ナトリウムのモル比が 0.75 の場合に極大となり、比較的触媒活性が低い炭酸ナトリウムを用いても混合塩を使用することにより、炭酸カリウム単独の場合より高いガス化反応速度が得られることが分かった。ガス化速度は混合炭酸塩の融点が高い場合に高く、炭酸塩の流動性が触媒活性に大きく影響していることが示唆された。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムとの混合系でも、ガス化速度は炭酸カリウムのモル比が 0.75 の場合に極大となり、溶融塩の融点が反応温度より低い場合に触媒活性が高くなった。

炭酸リチウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムの3種混合炭酸塩(モル比 0.2/0.4/0.2)を用いた場合、ガス化反応速度は水蒸気分圧が増加するに従って直線的に増加した。また、水蒸気分圧を全反応圧の90%に保持した場合、ガス化反応速度は反応圧が高くなるに従って増加したが、反応圧が高くなるに従って増加率が低下する傾向が観測された。

4. 結論

活性炭と水蒸気から水素を製造する反応において、ガス化反応速度は炭酸塩の組成、水蒸気分圧、反応圧によって大きく影響を受けることが明らかにされた。発表では、実際の建築廃材の還流で得られた残渣の反応挙動についても検討する。

5. 参考文献

1) T. Kamo, K. Takaoka, J. Otomo, H. Takahashi, Fuel, 85, 1052-1059 (2006).