

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18510073

研究課題名（和文） 触媒水熱ガス化を用いた難燃性有機塩素化合物の分解と除去

研究課題名（英文） Degradation of chlorinated organic compounds through the catalytic hydrothermal gasification

研究代表者 中川浩行（NAKAGAWA HIROYUKI）

京都大学・環境保全センター・准教授

研究者番号：40263115

研究成果の概要：

開発したニッケル／炭素触媒を用いて、難燃性の有機塩素化合物の触媒水熱ガス化を実施したところ、300℃程度でほぼ完全にガス化することができたが、時間とともに触媒であるニッケルがシンタリングし、活性の低下が見られた。この原因としては、ガス化時に塩素が塩化水素となり、液が酸性になるためだと考えられた。そのため、廃水に水酸化ナトリウムを添加したところ、270℃で 50 時間にわたって活性を維持することができ、有機塩素化合物を効率よくガス化できる方法であることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,600,000	630,000	4,230,000

研究分野：環境保全工学

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：ニッケル／炭素触媒、触媒水熱ガス化、有機塩素化合物

1. 研究開始当初の背景

廃水中に含まれる微量の難分解性有機物は、一般的に廃水処理法として用いられている活性汚泥法では分解されにくく、環境に排出される可能性がある。難分解性有機物は、環境中においても分解されにくいため水性生物を通して生体濃縮が起こるので、甚大な環境汚染を起こす原因として危惧されている。

難分解性の有機物を分解する手法としては、UV やオゾンを用いる方法、フェントン反応等、さまざまな方法が提案されている。これらの方法は、難分解の有機物のみを微量に含む廃水に関しては効果的とも言えるが、水

溶性の有機物が比較的高濃度に含まれている場合は、処理コストが非常に高くなり、適した方法とは言えない。水溶性有機物中に微量の難分解性有機物が含まれる廃水に対する効率的な処理方法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

研究代表者は、これまでにイオン交換樹脂を原料として、多量の金属ニッケルが高分散したニッケル／炭素触媒を開発し、それを有機物の水熱ガス化触媒に応用している。これは、水溶性の有機物を水熱条件下 300℃程度でガス化し、メタンや水素を生成ガスと得る方法であり、比較的高濃度で水溶性有機物を

含む廃水の処理と同時にエネルギー（燃料ガス）を得ることができる。シリカやアルミナ等の通常の無機物を担体とする触媒では、水熱条件下では安定でないために使用できないので、疎水性で水熱条件下でも安定な炭素が担体ということに大きな意味がある。

本研究では、開発したニッケル／炭素触媒を用いて、水溶性有機物を含んだ廃水中に含まれる難分解性の有機塩素化合物を分解除去することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 触媒の調製

ニッケル担持炭素触媒の原料として、市販のイオン交換樹脂を用いた。イオン交換樹脂はカルボキシル基をイオン交換基として持つメタクリル酸型で、構造を図1に示す。

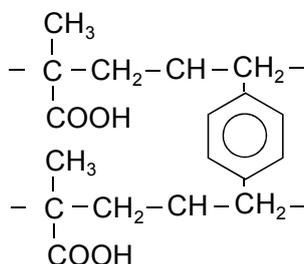


図1 使用したイオン交換樹脂の構造

イオン交換は、回分式で行った。0.2MのNiSO₄水溶液にアンモニア水を加えた後、イオン交換樹脂を入れ、24時間攪拌した。イオン交換後の樹脂は純水で洗浄し、遊離イオンを除いた後に70°Cで1昼夜真空乾燥させた。乾燥後の樹脂は、窒素中、室温から10 K/minで500~900°Cまで昇温し、炭素化することで、ニッケル担持炭素触媒を調製した。表1に調製した触媒の物性を示す。

表1 調製した触媒の物性

触媒粒子径[mm]	0.2 - 0.3
Ni含有量[wt%]	47.0
Ni粒子径[nm]	2 - 4
BET表面積[m ² /g]	184
見かけ密度[g/cm ³]	1.80
充填密度[g/cm ³]	1.21

(2) 水熱ガス化実験

図2に水熱ガス化装置を示す。反応器は、SUS316製のSweglokで製作した。所定量の触媒をSUS焼結フィルター付ガスケットで支持し、反応器に充填した。反応器は流動浴層で均一に反応温度に加熱し、所定の圧力、流量で蒸留水を供給した。使用前の触媒の場合、触媒中の活性な炭素がガス化され、しばらくの間二酸化炭素が発生するので、二酸化炭素の発生が終わるまでは

蒸留水を流し、二酸化炭素の発生がなくなったことを確認してから、反応液に切り替えた。なお、反応器内の圧力については、反応器の後段に設置した背圧弁で制御した。背圧弁からは、ガス化によって生成したガスと処理された水の混合物が出てくるが、それは液トラップに導入され、水はトラップ中に溜まり、生成ガスはガスバッグに捕集した。得られたガスはガスクロで分析し、各生成ガスの収率を算出した。処理された水は全有機炭素濃度計（TOC-5000, 島津製作所）で、処理水中に含まれる炭素量を定量し、炭素転化率を算出した。

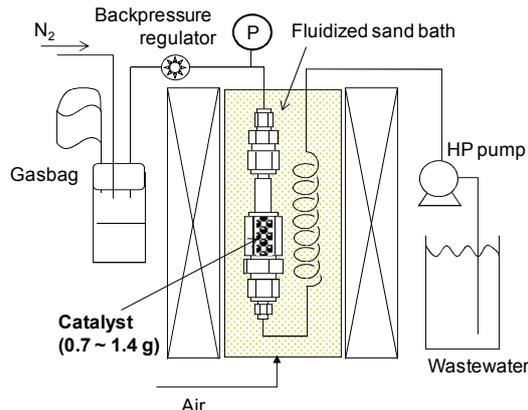


図2 水熱ガス化装置図

4. 研究成果

(1) 工場からの実廃水の水熱ガス化

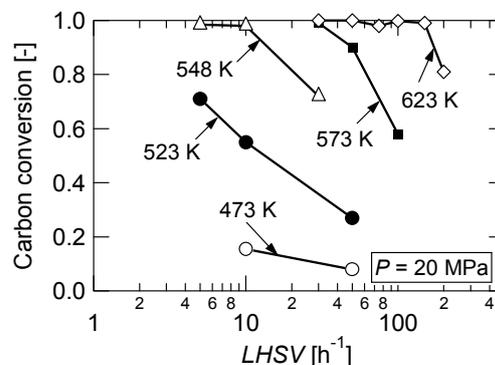


図3 実廃水の水熱ガス化における有機物の炭素転化率とLHSVの関係

図3に工場からの実廃水について、各ガス化温度における有機物の炭素転化率とLHSVの関係を示す。いずれの温度においても、LHSVを小さくすると炭素転化率が向上していることがわかる。623KではLHSV = 150 h⁻¹という非常に高速で処理をしてもほぼ完全に廃水中の有機物をガス化できている。しかしながら、623 Kでガス化する場合、装置の信頼性を確保するためには特殊な材料を反応器に使用しなくてはならず、装置コストが

非常に高くなってしまいます。実用上の観点からは、反応温度は 573 K 以下の方が好ましい。反応温度が 548 K では、LHSV = 10 h⁻¹ でもほぼ完全にガス化できていることから、548 K が実用的なガス化温度と言える。

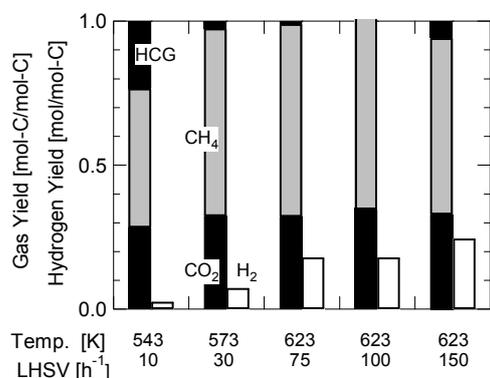


図4 水熱ガス化条件と各生成ガス収率の関係

図4にはほぼ完全にガス化することができた条件（炭素転化率がほぼ1の条件）において、各生成ガスの収率を示す。収率は廃水中に含まれる有機炭素の物質量を基準に表している。図のHCG（炭化水素ガス）収率は、炭素バランスより推定している。この図を見ると、543 K では廃水中の有機炭素のうち20%程度はHCGとなっているが、573 K、623 K では、ほとんどHCGが見られない。つまり、573 K 以上では、廃水中の有機炭素は、ほとんど非凝縮性のメタンと二酸化炭素に転換されることがわかった。

(2) 有機塩素化合物を含んだ廃水の水熱ガス化

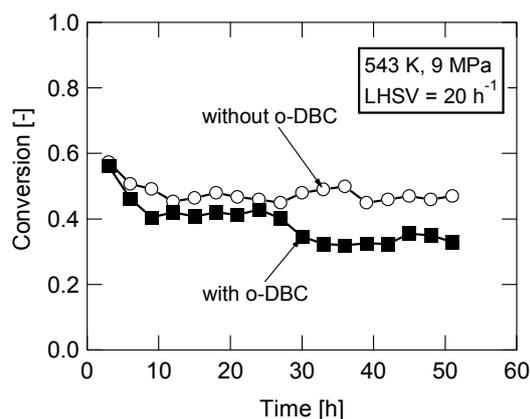


図5 o-DCBを含んだ模擬廃水の水熱ガス化における炭素転化率の経時変化

図5に先の実廃水の主成分（フェノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン）からなる模擬廃水およびそれにオルトジクロロベンゼン（o-DCB）を加えた廃水（o-DCB濃度：100 mg/L）の水熱ガス化における炭素転化率の経時変化を示す。活性の

変化がわかるように、炭素転化率が0.5程度となる T = 543 K、LHSV = 20 h⁻¹ で水熱ガス化を実施した。o-DCBを含まない廃水の場合、反応初期でやや炭素転化率が低下するものの、反応時間が10 h以降はほぼ炭素転化率が0.45程度と安定しており、活性が時間とともに低下していないことが確認できた。一方、o-DCBを含む廃水の場合は、30 h程度から徐々に炭素転化率が低下しており、o-DCBを含まない廃水とは異なる結果が得られた。これは明らかにガス化反応にo-DCBが関与していることを示す結果である。この実験においては、o-DCBの濃度が非常に低いために処理前後の濃度変化を直接定量はできなかった。処理前の模擬廃水のpHは7であったが、処理後の模擬廃水のpHは3になっていた。o-DCBを含まない模擬廃水では、pHの低下が見られなかったため、このpHの低下はo-DCBの分解によって生成したHClによるものと考えられた。処理前の模擬廃水中に含まれるo-DCBの塩素量から計算した処理前後のpH変化と実際のpH変化はほぼ一致しており、この条件でほぼo-DCBは分解できていると推定できた。

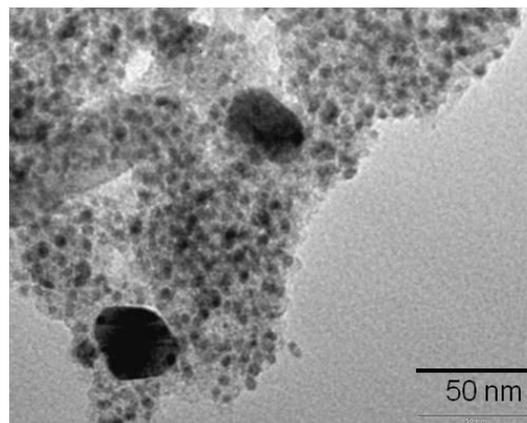


図6 o-DCBを含む模擬廃水の水熱ガス化後の触媒のTEM写真

o-DCBを含む模擬廃水の水熱ガス化において触媒の活性が低下する要因を検討するために、触媒の物性の変化を調べた。触媒活性に影響を与える特性としては、表面積、触媒（ニッケル）の量、触媒（ニッケル）の分散度が考えられる。触媒のBET表面積およびニッケルの量に関しては、水熱ガス化前後で違いが見られなかったが、分散度に関しては大きな違いが見られた。図6にo-DCBを含む模擬廃水の水熱ガス化後の触媒のTEM写真を示す。写真中で黒い斑点が触媒となるニッケル粒子である。ガス化前の触媒では、ニッケルは高分散しており、直径4~5 nmのみの粒子しか存在していなかったが、図6を見ると、直径4~5 nmの粒子も依然存在しているが、直径が30 nm程度の非常に大きく成長したニッケル粒子も存在している。これは

明らかにニッケルの微粒子が合一（シンタリング）して大きくなったものである。X線回折においても、ガス化前は半値幅が数度の非常にブロードなニッケルのピークであったのが、ガス化後にはブロードピークの中にシャープなピークも見られ、TEM写真の結果を裏付ける結果が得られた。触媒中のニッケルは、塩酸によって溶出できることから、*o*-DCBを含む模擬廃水の水熱ガス化で生成したHClによってニッケル粒子の移動度が増し、シンタリングによって一部大きな粒子ができたと考えられた。有機塩素化合物を分解すると、一般的に化合物中の塩素はHClに転換されることから、*o*-DCBだけでなく、一般的な有機塩素化合物の水熱ガス化に見られる問題である。そのため、活性の維持のためには、シンタリングを抑制するガス化方法を開発する必要がある。

(3) 廃水への水酸化ナトリウムの添加

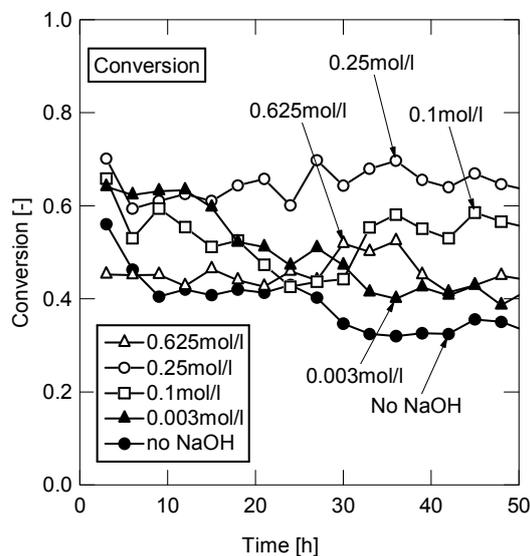


図7 NaOHを添加した模擬廃水の水熱ガス化における炭素転化率の経時変化

有機塩素化合物の水熱ガス化に伴って生成するHClによるシンタリングを抑制する方法として廃水中にNaOHを添加する方法について検討した。これは、ニッケル粒子の移動性を抑制するために、生成したHClをNaOHで中和し、反応器内を酸性条件にしないためである。図7に*o*-DCBを含む模擬廃水の水熱ガス化における炭素転化率の経時変化を示す。NaOHの廃水中の濃度は0.003~0.625 mol/lで変化させた。NaOHが0.03 mol/lでは活性の低下速度がやや遅くなったものの大きな変化は見られなかったが、0.1 mol/lになると活性の低下が見られず、NaOHの廃水への添加が触媒の活性維持に効果的であることがわかった。さらにNaOHの濃度を高くし、0.25 mol/lとすると、活性が維持できただけでなく、炭素転化率も向上し0.6程度となった。水熱ガス化条件は

図5と同じであるので、*o*-DCBを含まない模擬廃水よりも炭素転化率が向上している。つまり、NaOHの添加は触媒の活性維持だけでなく、活性自身も向上させる働きがあることがわかった。しかしながら、NaOH濃度を0.625 mol/lとすると活性の低下は抑制できているものの炭素転化率は0.4程度に低下しており、最適なNaOH濃度があることがわかった。

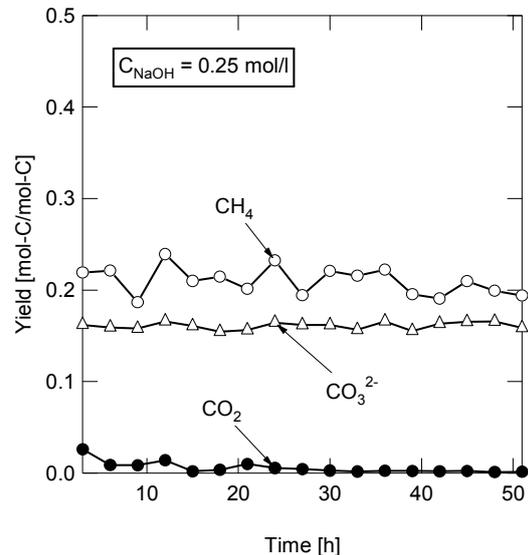


図8 NaOHを添加した模擬廃水の水熱ガス化における各生成ガス収率の経時変化 (NaOH濃度=0.25 mol/l)

最も活性が高く、活性の低下も抑制できた条件 (NaOH濃度=0.25 mol/l) における生成ガスを分析したところ、ほぼメタンのみであった (図8)。しかしながら、メタン中の炭素は水熱ガス化によって廃水から除去された炭素分の40%程度しかなかった。これは、水熱ガス化によって生成した二酸化炭素は、廃液がNaOHでアルカリ性であるために吸収されていると考えられた。そこで、処理水中の炭酸イオンの濃度を分析したところ、除去された炭素量の30%程度あり、水熱ガス化によって二酸化炭素は生成するが、ほぼ全量が処理水中に吸収されていることがわかった。その他の炭素は、メタン以外の炭化水素ガスに転換されていると考えられる。実プロセスでの条件を考慮し、炭素転化率が90%以上になるように、LHSVを7 h⁻¹程度にし、処理速度を遅くした実験も行ったが、この場合では除去された炭素分のほとんどがメタン、二酸化炭素および炭酸イオンになっていることを確認できた。生成した二酸化炭素が処理水に吸収されているということは、図8に示したように生成ガス中のメタン濃度が非常に高くなる。つまり廃水へのNaOHの添加は、触媒の活性低下の抑制、触媒活性の向上、生成ガスのカロリーアップという3つの効果があることがわかった。

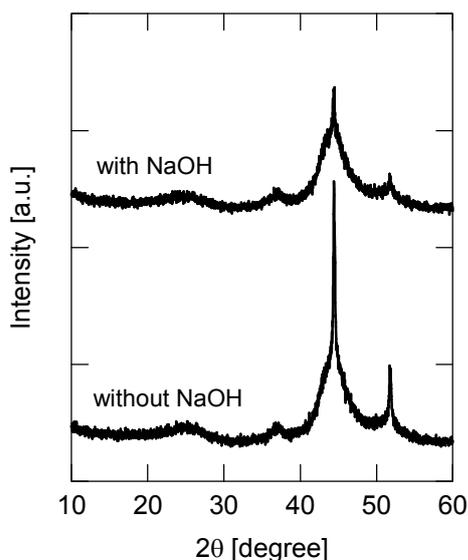


図9 水熱ガス化後の触媒のXRDパターン

NaOHの添加で活性低下を抑制できた要因を明らかにするために、NaOHを添加した触媒と添加しなかった触媒について、水熱ガス化後のXRDパターンを比較した。図9では、42~48度のブロードなピークがニッケルのピークである。NaOHを添加しなかった触媒には44度付近に非常に鋭いピークがあり、ニッケル粒子のシンタリングを示しているが、NaOHを添加した触媒については、44度付近の鋭いピークが著しく小さくなっており、NaOHを添加することでニッケルのシンタリングの抑制に成功することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Nakagawa H, Namba A, Sharma A, Miura K, "Production of Fuel Gas through the Hydrothermal Gasification of Wastewater Using Highly Active Carbon-Base Catalyst", Journal of Chemical Engineering of JAPAN, 40, 1210-1215(2007): 査読有

[学会発表] (計6件)

Worasuwannarak N、中川浩行、三浦孝一「ニッケル／炭素触媒を用いた工業廃水の水熱ガス化プロセスの実用化検討」日本エネルギー学会第51回研究発表会、講演番号1 (2006年12月8日 京都)

中川浩行、Worasuwannarak N、三浦孝一「ニッケル／炭素触媒を用いた水熱ガス化による工業廃水からのエネルギー回収プロセスの実用化検討」第16回日本エネルギー学会

大会講演要旨集、pp.318-319 (2007年8月3日 福岡)

中川浩行、森本正人、三浦孝一「水熱抽出－水熱ガス化を利用した褐炭の高効率転換プロセスの開発」化学工学会第39回秋季大会、D108 (2007年9月13日 札幌)

森本正人、中川浩行、三浦孝一「水熱抽出を利用した褐炭の高効率転換法の開発」第44回石炭科学会議、発表論文集、pp.22-23 (2007年10月11日 秋田)

Nakagawa H, Namba A, Sharma A, Miura K, "Production of Fuel Gas Through the Hydrothermal Gasification of Wastewater Using Highly Active Carbon-base Catalyst", Int. Symp. on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, P15 (Kyoto, 2007)

Worasuwannarak N、中川浩行、三浦孝一、"Effect of chlorinated compounds on the catalytic hydrothermal gasification of industrial wastewater using highly active Nickel/Carbon catalyst", 化学工学会第73年会、S117, (2008年3月18日 浜松)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中川 浩行
京都大学・環境保全センター・准教授
40263115