CO₂ 吸収剤共存における有機物を利用した超臨界水の熱化学分解反応による H₂ の製造[†]

林 石英*・鈴木善三・幡野博之・原田道昭**

資源環境技術総合研究所 熱エネルギー技術利用部, 305-8569 つくば市小野川 16-3

高圧反応器を用い、温度 923 K、圧力 23–105 MPa の範囲で CO₂ 吸収剤を添加した様々な有機物と超臨界水との反応実験を行い、H₂ ガスの生成特性を検討した。太平洋炭 0.1 g から H₂ 80%、CH₄ 20% のガスが約 170 cm³ を生成され、石炭中炭素の約 90% が H₂O と反応した。塩化ビニルや下水汚泥など塩素及び硫黄分が多く含まれる有機物も、その生成ガスは H₂ と CH₄ が主成分であり、塩素及び含硫黄ガスはほとんどなかった。

序

H₂ はクリーンな燃料かつ利用しやすい化学原料として、今後最も期待される物質の一つであり、より高効率かつ低コストの製造法が求められている。

炭素と水との反応で CO と H₂ を製造する方法は、古くから水性ガス化反応 (反応 (1)) として知られている (Johnson, 1979)。

しかし、この反応は吸熱反応、また気相モル増加反応であるため、石炭ガス化プロセスなどでは通常、1,273 K 以上及び 4 MPa 以下の条件でよく利用されている。

反応 (1) に同伴する気相反応としては次に示す水蒸気シフト反応 (反応 (2)) がある。

反応 (1) から生成した CO は H₂O と反応して CO₂ と H₂ に転換される。ここで CO₂ を連続的に反応系から取り除けば反応 (1) 及び (2) は H₂ 生成の方向に進むこととなる。そこで著者らは CO₂ 吸収剤を用いて反応 (1) および (2) の同時に CO₂ 吸収反応を起こし、H₂ を選択的に生成することを考えた。例えば CaO による CO₂ の吸収反応は次の式で表される。

この反応を反応 (1) 及び (2) と合わせると、総括反応 (反応 (4)) は次式で表される。

反応 (4) は気相モル数に変化しないため、水蒸気分圧が高いほど水素生成の方向へ加速し、また、発熱反応であるため、比較的低い温度でも十分な反応速度で進行する可能性がある。

本研究は上記の考えに基づき高圧反応器を用い、温度 923 K、圧力 23–105 MPa の超臨界水の中で石炭を始め、様々な有機物を対象にし、CO₂ 吸収剤を添加し、有機物中の炭素と超臨界水の反応実験を行い、H₂ ガス生成特性を検討した。

1. 実験

実験に使用した有機物は太平洋炭 (瀝青炭)、ヤルーン炭 (褐炭)、木屑 (コナラ)、塩化ビニルおよび下水汚泥である。Table 1 に各種有機物の物性値を示す。試料は約数十 μm に粉砕して実験に供した。CO₂ 吸収剤として市販 (和光純薬工業) の Ca(OH)₂ を使用した。また、触媒として NaOH および Na₂CO₃ を使用した。

Fig. 1 には高圧実験装置の概略図を示す。実験装置は反応部とガス導出部から成る。反応部は内容積約 10 cm³ のステンレス容器 (インコネル 625) である。ガス導出部は内径 1.6 mm のステンレスパイプとバルブからなる。

実験はまず試料約 0.1 g、Ca(OH)₂ 約 0.6 g、触媒約 0.1 g および一定の割合の水を混合してスラリーにし、ガス導出部から反応部内に注入した。その後バルブを閉じ、反応部を 100 K/min で電気炉によって加熱して昇温し、電気炉の設定温度 973 K で約 20 分間保持して反応させた。このとき、反応容器中の水は超臨界状態となる。反応終了後、反応部を室温まで冷却してから生成ガスを採集し、生成ガス量を測定した。また、CO₂ 吸収剤によって固定された CO₂ を定量するため、生成ガス採集後の容器内にさらに希塩酸を注入し、発生するガスおよび残留固形物を回収した。

希塩酸の注入により発生するガス (以下は回収ガスと呼ぶ) および生成ガスの組成分析はマイクロガスクロマトグラフ (MTI-Q 30 L) を用いて行った。残留固形物中の炭素含有量は CHN 分析装置で分析した。

装置内の温度は予め熱電対を入れて測定したところ、電気炉の昇温より約 10 分間遅れていた。また、電気炉の中心部から両端にかけて温度分布があり、平均値を採用して反応容器内の温度を 923 K とした。

反応容器内の圧力は van der Waals の状態式 (Kagiya, 1969) を用いて計算した。

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (5)$$

ここで、 v は容器内における 1 モル H₂O が占める容積であり、 p および T はそれぞれ圧力および温度であり、 a と b は van der Waals 定数である。装置内に 0.5, 1, 2 および 4 cm³ 水を注入した 923 K 場合の圧力は (5) 式を用いて計算したところ、それぞれ 23, 34, 60 および 105 MPa である。

[†] 1998 年 12 月 14 日受理

* 新エネルギー・産業技術総合開発機構

** 石炭総合利用センター

Table 1 Properties of materials

materials	Proximate anal. wt%,				Ultimate anal. wt%, daf				
	Vol.	Mois.	FC	Ash	C	H	N	O	Cl
Sludge	66.6	13.5	8.87	24.5	50.6	6.5	8.3	33.1	
Polyvinyl chloride					37.8	6.3			55.9
Wood	79.5	8.62	11.7	0.20	50.6	6.2	1.3	41.8	
Yallourn coal	47.3	14.3	37.6	0.80	66.1	5.3	0.6	27.7	
Taiheiyo coal	51.3	5.08	40.8	7.90	71.5	6.1	1.1	18.5	

Table 2 Results from Taiheiyo coal experiments (923 K, 600 atm, NaOH addition)

Sample	Vol. [cm ³]	Gas products Composition [%]				Collect. from residue CO ₂ vol. [cm ³]	Solid C [g]	Carbon balance × 10 ⁻³ [mol] in 0.1 g product gases and solid				carbon conversion [%]
		H ₂	CH ₄	CO ₂	CO			CO ₂ /CO	CH ₄	C		
TY coal	164	79.7	14.8	5.50	0.251	71.1	0.00310	5.18	3.60	1.08	0.258	90.0
TY coal	170	83.2	12.7	4.14	0.184	74.8	0.00616	5.18	3.65	0.964	0.513	89.2
TY coal	170	82.6	12.8	4.54	0.210	77.3	0.00474	5.18	3.86	0.710	0.395	93.3

TY : Taiheiyo

Fig. 1 Micro-autoclave

2. 実験結果および検討

Fig. 2 に石炭のみ、CO₂ 吸収剤及び触媒を添加する場合の生成ガス量及び組成を示す。石炭のみの場合では石炭 1 g あたり約 0.79 l のガスを生成し、その組成は CO₂ が 32%，CH₄ が 13%，水素が 55% であった。しかし、この反応系に CO₂ 吸収剤の Ca(OH)₂ を加えると生成ガス量が約 2 倍の 1.3 l に増加するとともに、CO₂ が 4% に減少し、CH₄ が 22% に増加し、特に水素が 74% に大幅に増加した。さらに、触媒の NaOH を加えると生成ガス量及び水素の割合はさらに増加した。

Table 2 には温度が 923 K、圧力が 60 MPa、NaOH を添加した条件で行った太平洋炭の 3 回の実験結果を示す。3 回ともほぼ同様な結果が得られた。平均で太平洋炭 0.1 g から約 168 cm³ のガスを生成し、その組成は H₂ 82%，CH₄ 13% で、H₂ と CH₄ が主成分であった。CO₂ と CO の生成はごくわずかであり、他の炭化水素ガス及び含硫黄ガスがほとんど生成しなかった。生成ガス、回収ガスおよび残留固形物中の炭素含有量を投入試料中の炭素含有量と比べ、炭素収支の誤差は 3 回実験においてそれぞれ 4.67%，1.02% および 4.15% である。

Fig. 2 Effects of the CO₂ sorbent and the catalyst addition on gas products

炭素収支の誤差 =

$$\frac{\text{投入炭素量} - (\text{生成ガス, 回収ガスおよび残留固形物中の炭素量})}{\text{投入炭素量}}$$

$$\times 100\% \quad (6)$$

炭素の収支から炭素の反応率が得られ、3 回の実験とも 90% に近い高い反応率を達成した。

$$\text{炭素の反応率} = \frac{\text{生成ガス及び回収ガス中の炭素量}}{\text{投入炭素量}} \times 100\%$$

$$(7)$$

太平洋炭の O/C モル比は約 0.194 であり、炭素が CO₂ に転換するために必要な O は反応容器内の H₂O から求める他ない。即ち、反応 (1) および (2) に示した C から CO₂ に転換する経路しか考えられない。この場合 1 モルの CO₂ を生成するとき、2 モルの H₂ を生成することになる。Table 2 に示した実験結果はこれと近い値を示し、上述した CO₂ と H₂ の由来を裏づける。

Fig. 3 には Na₂CO₃ を添加した各圧力場合の太平洋炭の生成ガス量および組成を示す。Na₂CO₃ を添加した場合も NaOH の場合とはほぼ同様に高いガス生成量および H₂ 組成が得られた。ガス生成量は圧力の増加とともに増加する傾向があった。これは炭素の転換率は圧力の増加とともに高くなったことを示している。ガス組成から見ると、比較的低い圧力 23 と 34 MPa の場合には H₂ の

Fig. 3 Effect of pressure on gas products

割合は約 84% であることに対して、比較的高い圧力の 105 MPa 場合では H₂ の割合は 74% に減り、CH₄ の割合は増加した。また、圧力の一番低い 23 MPa 場合では CO₂ が若干残り、CO₂ の吸収にとっては高い圧力の方が有利であることを示した。

Fig. 4 には各種有機物のガス生成を示す。木屑から太平洋炭まで炭素含有率が高ければ高いほど生成ガス量が多くなったことがわかる。これは生成したガスが主に炭素と水との反応から得られたことから説明される。塩化ビニルおよび下水汚泥など塩素および硫黄分が多く含まれる有機物も水と反応してガスを生成し、その生成ガスは H₂ と CH₄ が主であり、塩素および含硫黄ガスがほとんどないことがこの図からわかる。

結 論

本研究は CO₂ 吸収剤を共存することで有機物と超臨界水との

Fig. 4 Gas products with various materials

反応から高い H₂ 割合の生成ガスを得られることを実証した。また、H₂ が生成すると同時に CO₂、塩素および含硫黄ガスを吸収剤により反応器内で吸収することが可能であることを示した。

〔謝 辞〕 本研究は NEDO の石炭利用基盤技術開発事業の一つとして行われたものであり、記して謝意を表す。

Literature cited

- Johnson, J. L.; "Kinetics of Coal Gasification," John Wiley & Sons, New York, USA (1979)
 Kagiya, Z.; "Kagaku Hanno no Sokudoronteki Kenkyuhou," Kagakudojin, Tokyo, Japan (1969)

Hydrogen Production from Organic Material Reaction with Supercritical Water Accompanied by CO₂ Adsorption

SHI-YING LIN*, YOSHIZO SUZUKI, HIROYUKI HATANO and MICHIAKI HARADA**

Thermal Energy and Combustion Engineering Department, National Institute for Resources and Environment, Tsukuba 305-8569

Key words: hydeogen, energy, environment, coal, waste, supercritical water.

Hydrogen productivity from the reactions of organic material(s) with supercritical water was investigated in range of pressure 23-105 MPa and temperature of 923 K by using a micro-autoclave. CO₂ was absorbed by a sorbent during the reactions in the micro-autoclave. It was found that about 170 cm³ gas with 80% H₂ and 20% CH₄ was produced from 0.1 g Taiheiyo coal at 60 MPa and 923 K. At this case, about 90% carbon in the Taiheiyo coal was converted to produce H₂. Some materials included chlorine and sulfur, such as the Polyvinyl chloride and the Sludge also produced gases which mainly contained H₂ and CH₄, no chlorine and sulfur gases can be found in these products.

* New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)

** Center for Coal Utilization, Japan