

## 2. 新技術・新産業の創出に関する報告

### サブテーマ1-1 固体廃棄物と廃熱のシーケンシャル・ユースによる環境負荷低減技術の開発

#### はじめに

本グループが取り組んだテーマは、「固体廃棄物と廃熱のシーケンシャル・ユースによる環境負荷低減技術の開発」である。このテーマは、固体廃棄物である使用済みのイオン交換樹脂と低レベルの廃熱を利用して、廃水に含まれる有機物の資源化を図ることを目的としたものである。具体的には、イオン交換樹脂を原料としてニッケルなどの金属を高分散した状態で大量に担持した炭素触媒を調製し、それを用いて排水中に含まれる有機物を可能な限り温和な条件でガス化して水素やメタンに転換するプロセスの開発を目指した。以下に、このテーマに取り組むに至った経緯と、得られた成果を紹介する。

#### 新規ニッケル担持炭素触媒を用いた有機廃水の水熱ガス化プロセスを開発するに至った経緯

有機物を含んだ廃液の処理技術としては、一般に活性汚泥法が広く採用されている。この方法は、微生物反応を利用して有機物を分解する方法であるが、処理された清浄な水と同時に汚泥という新たな廃棄物も発生し、その処理が問題になっている。さらにこの方法では、微生物反応の速度が遅いため大規模な設備が必要になる上に、付加価値の高いもの(エネルギー等)は得られず、多大なエネルギーを投入して廃水を処理していると言える。これに対して、近年、短時間で処理ができると同時に、有機物を燃料ガスに変換する方法として、亜/超臨界水での分解・ガス化法が注目されているが、分解・ガス化できる有機物が限られている上に、一般に非常に厳しい反応条件が必要である。よりマイルドな条件にするためには、触媒の利用が効果的であるが、市販されているシリカ・アルミナ系触媒は、高圧熱水中では不安定なため、使用することができない。これに対して、我々はイオン交換樹脂を原料として新規な金属担持炭素触媒を開発してきている。この成果を踏まえて、新たな触媒の開発と、それを利用する有機物を含んだ廃液の新たな処理技術の開発に取り組むこととした。

#### Phase I: 提案プロセス実現に向けた基礎的な検討

##### (a) イオン交換樹脂からの高性能金属担持炭素触媒の製造

本研究では、高圧熱水中でも安定な炭素を担体とした高活性触媒の開発を目指した。炭素を担体とした金属担持触媒の調製法としては、活性炭に金属水溶液を含浸させてから熱処理する方法と、炭素前駆体に金属塩を混合してから炭素化・賦活する方法が提案されている。触媒の活性を上げるためには、一般に多量の金属を高分散に担持しなければならない。含浸法で多量の金属を担持するために高濃度の水溶液で含浸すると、熱処理時に金属がシンタリングするため、通常の担持量は10wt%以下である。混合法では、多量の金属塩を混合して金属含有率を高くすることはできるが、表面に露出した有効な触媒金属の割合が低いという問題がある。本研究では、これらの方法とは異なる、イオン交換樹脂に触媒金属をイオン交換してから炭素化するという非常にシンプルな方法で新規な高活性金属担持炭素触媒の調製を試みた。金属イオンはイオン交換で樹脂内に取り込まれるので、多量の触媒金属源が樹脂中に原子(イオン)レベルで分散している。これを炭素化した後も、多量の金属が高分散した状態で存在することが期待できる。また、イオン交換樹脂は、現在大量に廃棄されており、その処理(主に埋め立てであった)が非常に問題となっているので、そのような廃イオン交換樹脂を触媒調製に有効に利用できる可能性も秘めている。

フェーズ I では、提案したプロセスを実現するために必要な触媒スペックとして、ニッケル含有量 40wt%以上、ニッケル粒子径 5nm 以下、BET 表面積 150m<sup>2</sup>/g 以上と設定し、そのような触媒を調製するための製造条件を探索することを目的とした。具体的な方法としては、カルボキシル基をイオン交換基として有する市販の弱酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学 WK11)を原料とし、アンモニア水を用いて pH を調整しながら硫酸ニッケル水溶液で処理することで得られるニッケル型のイオン交換樹脂を窒素中で炭素化するという方法である。種々の条件で触媒を調製したところ、硫酸ニッケルの濃度および pH でニッケルの含有量を、炭素化温度でニッケルの分散度を変化させることができた。スクリーニングの結果、硫酸ニッケル濃度 1.0 M、処理時の pH = 7.0、炭素化温度 500°C で調製したニッケル/炭素触媒は、ニッケル含有量 45 wt%、ニッケル粒子径 4 nm、BET 表面積 170 m<sup>2</sup>/g であり、目標スペックを達成できた。

#### (b) 模擬廃水を用いた触媒耐久性試験

最適なガス化条件の探索を目的として、実際の工場からの廃水の水熱ガス化を実施したところ、350°C、20 MPa では LHSV = 100 h<sup>-1</sup> でもほぼ完全にガス化できた。300°C でも LHSV = 30 h<sup>-1</sup> でほぼガス化できたが、LHSV = 50 h<sup>-1</sup> では炭素転化率は 0.9 程度であった。そこで、高速での処理がプロセス的に有利と判断し、350°C、20 MPa、LHSV = 50 h<sup>-1</sup> を最適なガス化温度、圧力、空間速度と決定した。この条件下で、まず被毒物質が存在しない状態での触媒の耐久試験を実施することとした。廃水として実廃水の組成を模擬した廃水を用い、触媒充填量 2ml 程度の反応器を用いて長期ガス化実験を実施した。その結果、2100 時間にわたって含有有機物をほぼ完全にガス化できた。この結果から、触媒の活性としては実用化のレベルに達していることを明らかにした。生成ガス組成は、メタン 55%、水素 15%、二酸化炭素 30% で、発熱量は高カロリー都市ガスの 50% 程度であるが、十分にボイラー等の燃料ガスとして利用できることと判断された。さらに、本プロセスのエネルギーバランスを計算したところ、反応器から排出される高温の処理水の熱回収を効率よく行えば、得られた燃料ガスの 50% 程度を投入すれば本プロセスを運転できることがわかった。つまり生成した燃料ガスの 50% 程度を純粋な生成物として得ることができていることを意味しており、本プロセスがただ単に廃水処理プロセスだけでなくエネルギー生産プロセスになり得ることがわかった。

次に、実廃水を用いて触媒耐久試験を試みたところ、200 時間程度で活性が低下し、実廃水が触媒を被毒する物質が含まれていることが示唆された。

### Phase II：提案プロセスの実用化を目指した検討

#### (a) 被毒物質の特定とその対策および触媒の大量製造方法の確立

上述のように、開発した触媒は、実廃水に対しては 200 時間程度で活性が低下した。これは、実廃水中には触媒を劣化させる(シンタリングを促進する)被毒物質が含まれていることを示しており、実用化には被毒物質に対する対策が必要である。また、触媒の調製方法についても、安価で大量に調製できる方法の開発が必要である。そのため、フェーズ II では、被毒物質の特定とその対策および触媒の大量製造方法の確立を目的とした。

実廃水中の成分について、C、H、O 以外の元素を含む成分を詳細に定量分析したところ、塩素化合物がガス化して生成する塩酸が被毒成分になっていることが推定された。そこで、ニッケルの粒子サイズを大きくする、ニッケルに加えて被毒に強いもう一つの金属を担持するなどの改良を試みたが、シンタリングの進行を止めることはできなかった。それは、金属ニッケルが容易に塩酸に溶解して水中を流出してしまうためであると考えられた。そこで、微量の添加剤を加えて塩酸を中和するようにしたところ、塩素化合物を含む模擬廃水でシンタリング抑制の効果が見られ、対策として非常に有効な方法と考えられた。また、大量製造の方法について、地下水や工業用アンモニア

水でも同様の触媒を製造できることを示し、実際に1バッチで500g程度の触媒を調製してその妥当性を明らかにした。さらに、大規模な装置での使用を想定して、触媒造粒法の開発も試みた。

#### (b) 実廃水を用いた触媒耐久性試験

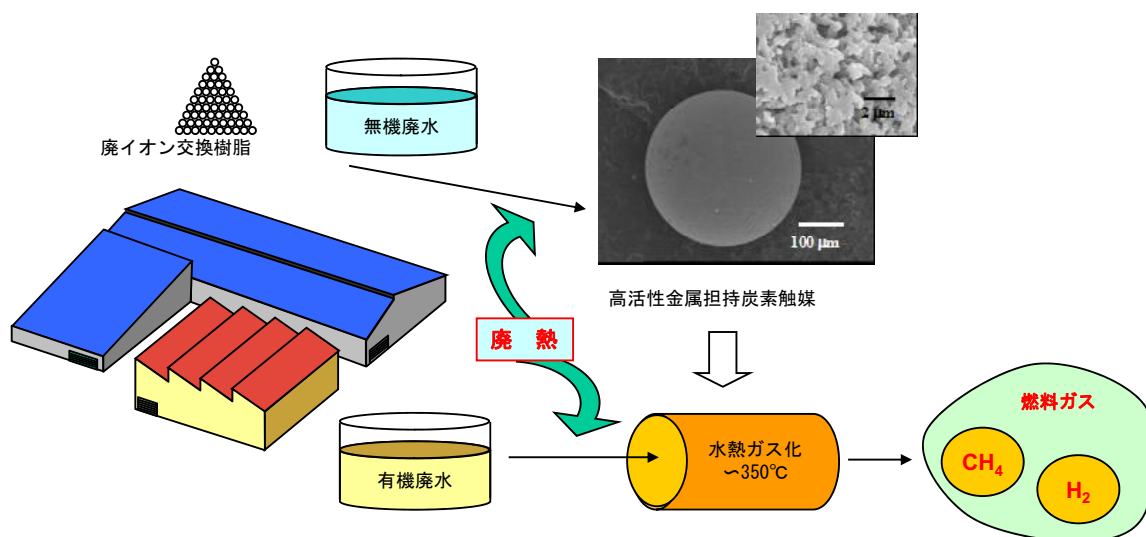
実用化のためのエンジニアリング的な検討を行ったところ、350℃では反応器に特殊な材料を使用する必要があり、初期導入コストが実用化への大きな障壁となりうるということがわかった。高速処理を優先して350℃が最適な温度とフェーズⅠでは判断したが、処理速度を大きく落としても300℃以下で運転する方が好ましいと考え、ガス化温度・圧力の低温・低圧化と活性の劣化機構の検討をフェーズⅡの目的とし、4,000時間の活性を持続できるプロセスの開発を目標とした。フェーズⅠで2,000時間の耐久試験を行った後の触媒を分析したところ、ニッケル粒子が非常に大きくなっており、シンタリングが進行していた。シンタリングの進行に及ぼすガス化温度とガス化圧力の影響を検討したところ、ガス化温度はあまり影響を与えないが、ガス化圧力が高いほど、シンタリングの進行速度が速いことがわかった。また、反応器入口よりも出口の方がシンタリングが進行しており、被毒物質が存在していなくても生成したガスとニッケルの反応によりシンタリングが進行することが示唆された。ガス化温度、圧力については、炭素転化率0.9以上を満たす条件の探索を行った。300℃以下で検討したところ、270℃、9 MPaであればLHSV = 5 h<sup>-1</sup>で炭素転化率0.9以上を達成できた。250℃では炭素転化率0.9以上とするためには、LHSV = 0.5 h<sup>-1</sup>以下が必要であり、触媒量から考えて270℃を最適温度とし、耐久試験を実施した。微量の添加剤を実廃水に添加し、270℃、9 MPa、LHSV = 5 h<sup>-1</sup>の条件で実施したところ、4,000時間にわたって0.9以上の炭素転化率を維持することができ、フェーズⅡの目標であった4,000時間の耐久性を達成することができた。このように、提案した「新規ニッケル担持炭素触媒を用いる有機廃水の水熱ガス化プロセス」の有効性と実用化の可能性を明らかにすることができ、我々のグループの所期の目標を達成できた。

## 研究テーマ：1-1 新規金属担持触媒を用いる水熱ガス化による有機廃水の資源化技術

研究リーダー： 京都大学大学院工学研究科 三浦孝一  
 共同研究者： 京都大学大学院工学研究科 河瀬元明、中川浩行  
 大阪ガス(株) 小川悦郎、大隅省二郎、山崎健一、  
 富士谷 啓  
 関西日本電気(株) 山口浩司、西口佳孝、三好君雄、安藤 勝、  
 田尻孝介、矢谷龍男、二神義英  
 三菱化学(株) 高柳弘昭  
 雇用研究員： マーク・ボウルマン  
 アトウル・シャーマ  
 ウォラスワンナラク・ナコーン

1

## 研究の概要



最小限のエネルギーで固体廃棄物(廃イオン交換樹脂)、廃水、廃熱をシーケンシャルに処理・有効利用！

2

# 研究の目的・目標

- 新規ニッケル担持炭素触媒を用いた有機廃水の水熱ガス化プロセスの構築

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
触媒製造方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎調製条件</li> <li>活性評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>活性劣化原因調査</li> <li>大量製造(造粒)</li> </ul>
水熱ガス化技術の実用性確認	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎ガス化条件</li> <li>触媒寿命確認(1)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>最適ガス化条件</li> <li>触媒毒成分対策</li> <li>触媒寿命確認(2)</li> </ul>

3

## 新規ニッケル担持炭素触媒の特長

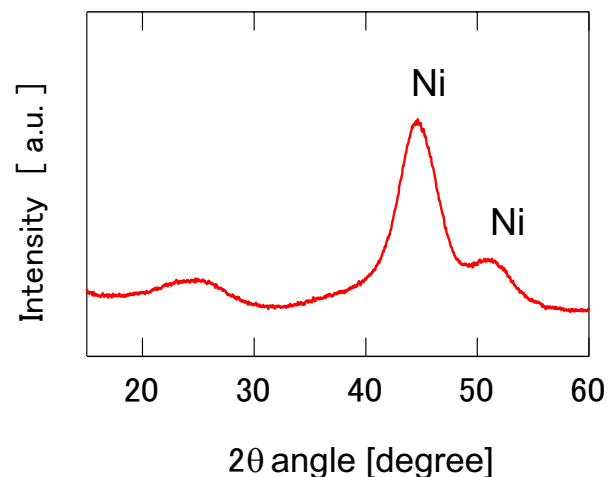
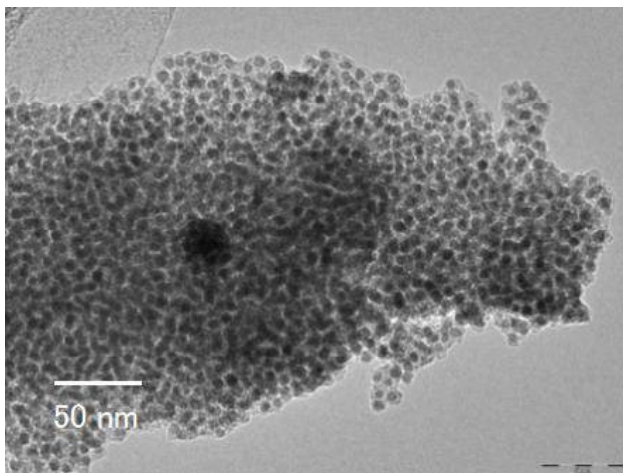


Fig. XRD profile of Ni/carbon catalyst

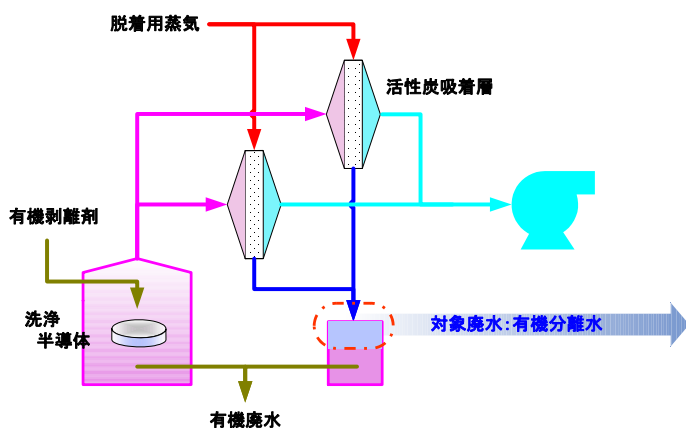
- 球形で非常に硬い
- 非常に多孔性
- 多量のNiが高分散で担持されている。
- 使用前の水素化処理は不要。
- 耐熱、耐薬品性に優れる。
- 水熱条件下でも使用できる。
- 疎水性である → 水溶液中の有機物の処理に適している。

4

# 実廃水性状

項目	有機分離水		
	旧	新	
水分	wt%	93.3	
Cl	wt%	<0.001	
S	mg/L	1.0	1.2
TOC	mg/L	20400	17700
Mg	mg/L	2.0~8.1	
Ca	mg/L	14~56	
Fe	mg/L	0.95~3.8	

項目	有機分離水 mg/L
フェノール	10000
メチルエチルケトン	7100
イソプロピルアルコール	1200
塩素系化合物	1.3
アルキルベンゼンスルホン酸	0.73
上記有機剥離剤C	13100(64%)
不明成分C	7300(36%)



5

# 触媒調製条件の検討

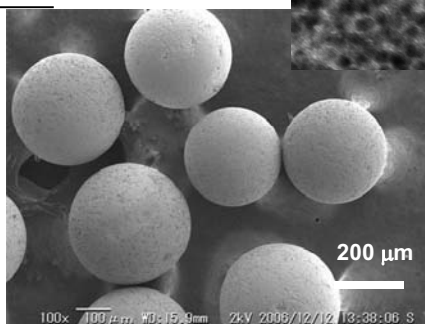
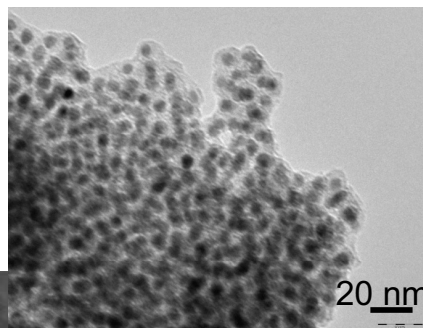
目標: 高活性なニッケル／炭素触媒  
(Ni含有量>40 wt%, Ni粒子径<5 nm, BET表面積>150m<sup>2</sup>/g)

Niのイオン交換濃度と炭素化温度を検討

表 各触媒の物性

	Ni-500-45	Ni-500-29	Ni-700-45
C <sub>Ni</sub> [M]	1.0	0.1	1.0
T <sub>f</sub> [°C]	500	500	700
W <sub>Ni</sub> [wt%]	45	29	45
S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	170	229	195

C<sub>Ni</sub>: ニッケルイオン濃度  
T<sub>f</sub>: 炭素化温度  
W<sub>Ni</sub>: ニッケル含有量  
S<sub>BET</sub>: BET表面積



6

# 活性評価

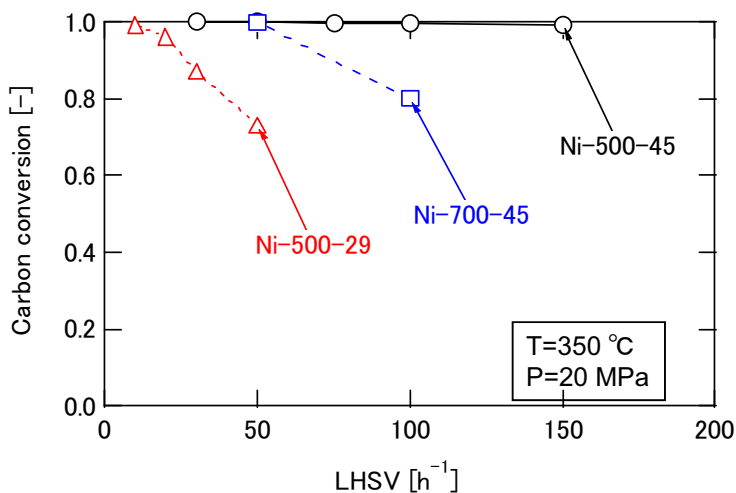


図 実廃水の水熱ガス化におけるLHSVと炭素転化率の関係

炭素化温度500 °C、Ni含有率45 wt%が最も活性が高い。

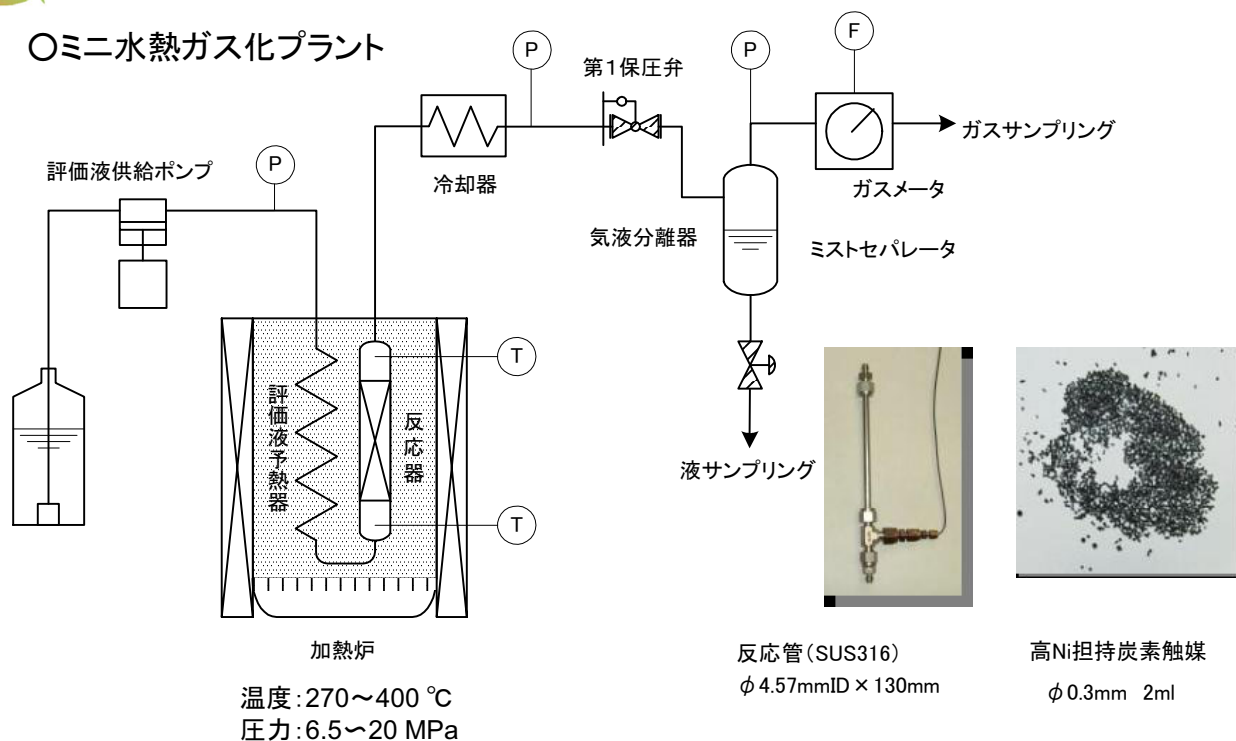
### ニッケル／炭素触媒の最適調製条件

ニッケルイオン交換濃度: 1.0 M  
炭素化温度: 500 °C

7

# 耐久試験装置

## ミニ水熱ガス化プラント



大阪ガスにて実施

触媒量: 10~50 g

8

# 耐久試験(350 °C)

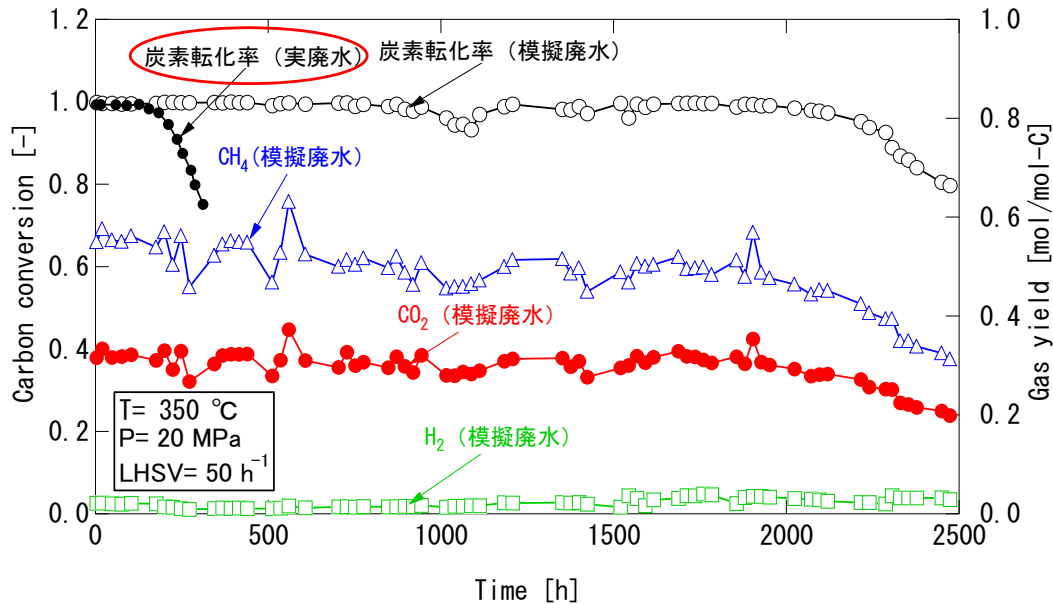


図 炭素転化率、生成ガス収率の変化

模擬廃水: 2000時間の耐久性あり

実廃水: 150時間程度から炭素転化率が急激に低下

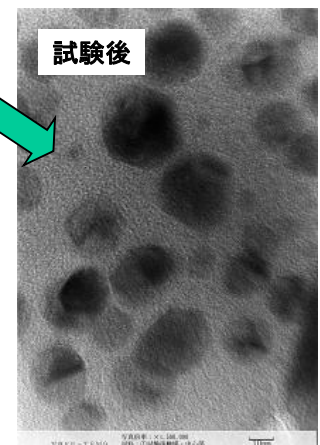
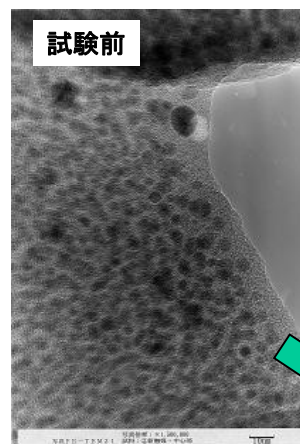
触媒の被毒物質が廃水に含有

9

# 耐久試験前後の触媒の変化

耐久試験前後の触媒物性の変化(模擬廃水)

分析項目		新	試験後
重量	g	1.06	1.07
比表面積	m <sup>2</sup> /g	164	238
細孔容積	cc/g	0.446	0.525
細孔表面積	m <sup>2</sup> /g	11	39
平均細孔径	Å	806	269
Ni表面積	m <sup>2</sup> /g	10.8	1.39



Niのシンタリングによる活性低下



Niのシンタリングを促進する物質

10





# フェーズ I の成果と課題

1. 最適な(最も活性の高い)触媒調製条件を明らかにした。
2. 模擬廃水で2,000時間の耐久性を確認した。
3. 実廃水では150時間程度から炭素転化率が低下し、触媒被毒成分(シタリング促進物質)が含まれていることがわかった。

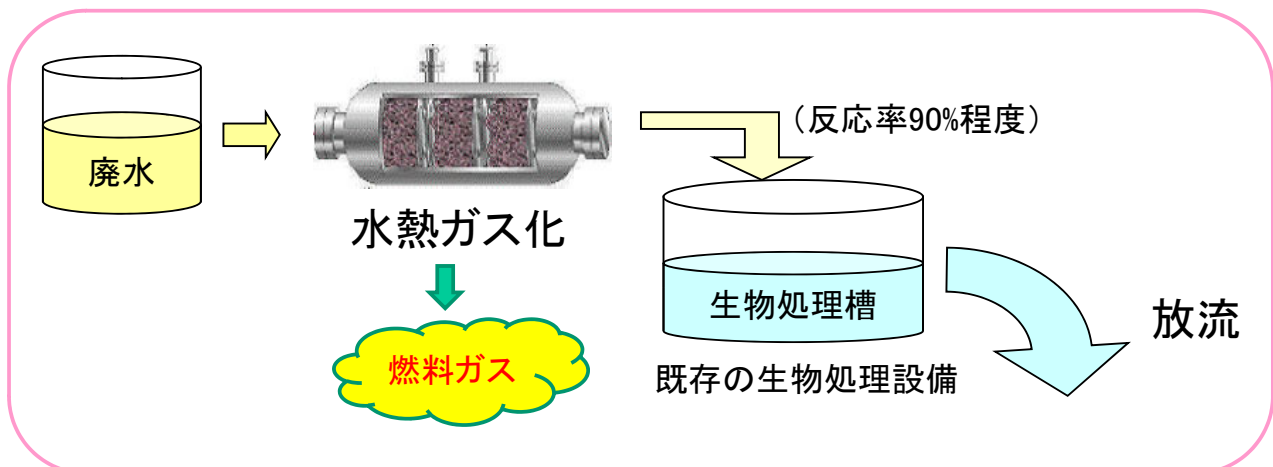
シタリング成分の特定  
シタリング抑制技術の開発→添加物の使用  
実用化のためには、ガス化条件の低温・低圧化が必要  
(イニシャルコストを下げるため)

11



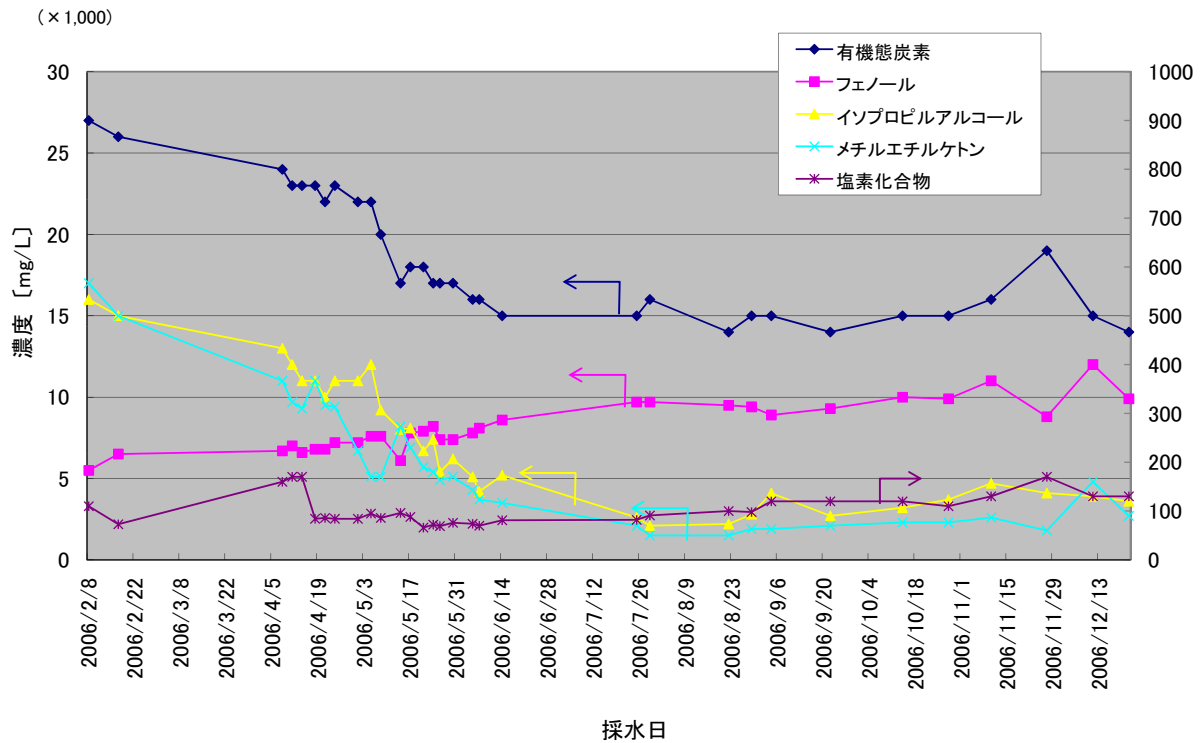
## 最適ガス化条件とプロセスイメージ

1. 温度 :  $< 270 \text{ }^{\circ}\text{C}$
2. 圧力 :  $< 10 \text{ MPa}$
3. 処理速度 :  $4 \text{ L-廃水} / (\text{kg}\cdot\text{h})$   
LHSV  $5 \text{ h}^{-1}$  ( $5 \text{ m}^3 / \text{day}$ で触媒50 kg)
4. 触媒耐久性: 4,000時間





# 実廃水の性状変化



13



# 炭素転化率

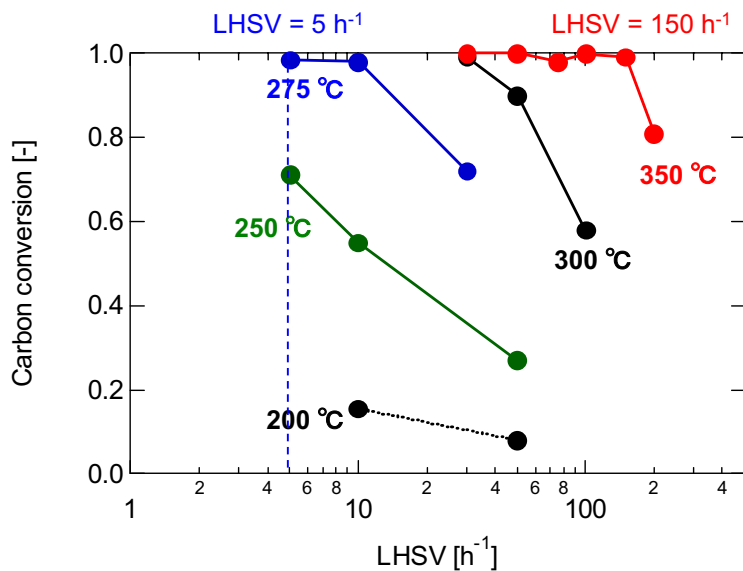


図 炭素転化率とLHSVの関係

275 °C, 6 MPa → LHSV = 5 h<sup>-1</sup>

14

# 生成ガス組成

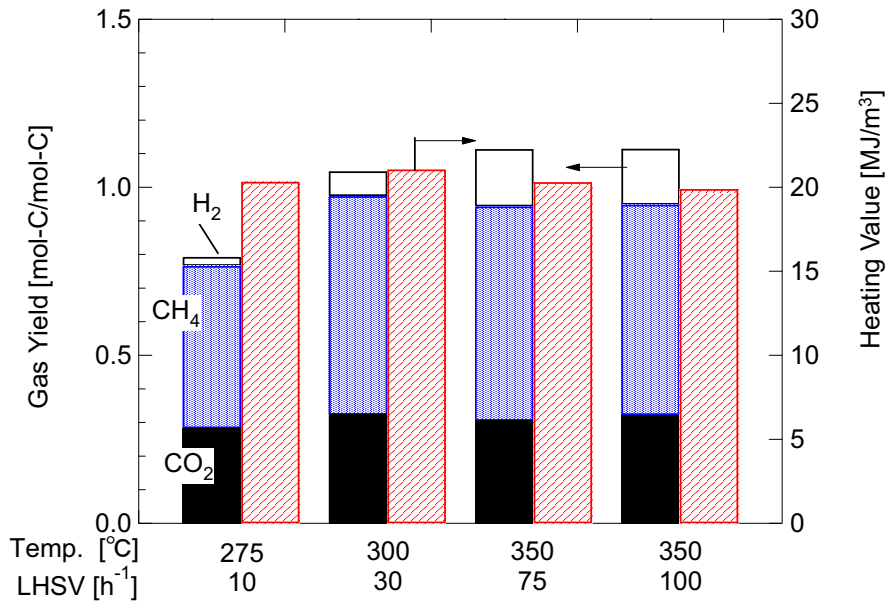


図 実廃水の水熱ガス化における生成ガス収率と発熱量

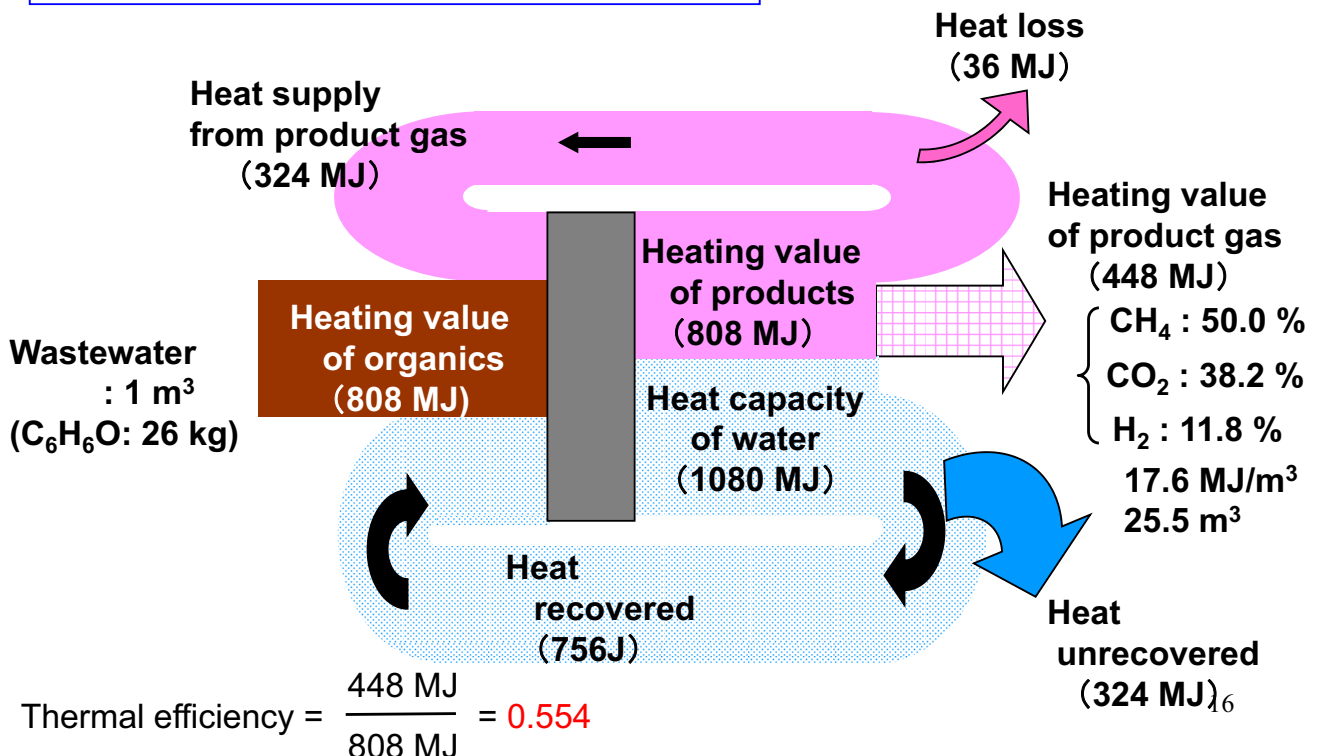
生成ガスの発熱量: 20 MJ/m<sup>3</sup>程度

# プロセスのエネルギー収支

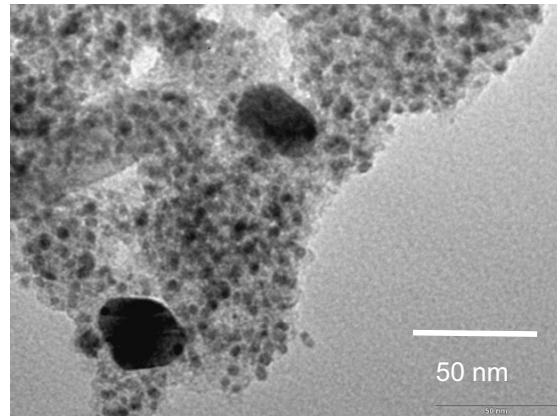
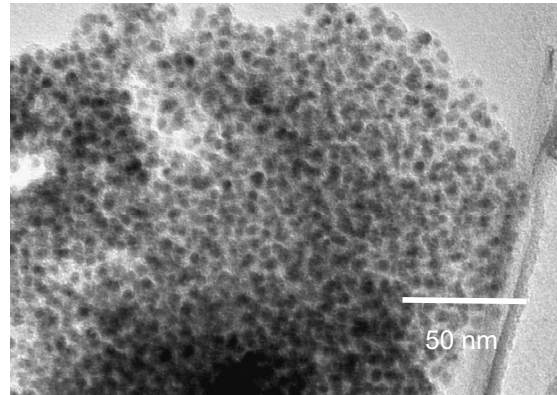
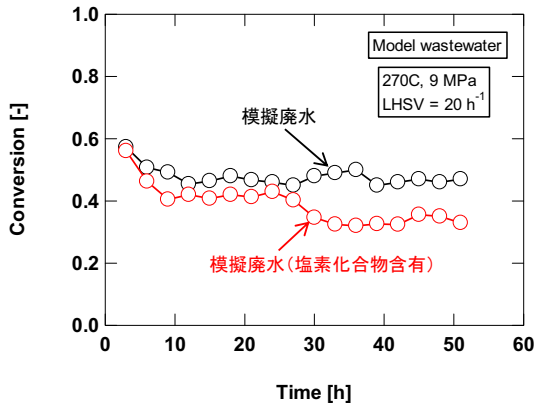
プロセスに外部からエネルギーを加えずに  
廃水中の有機物のエネルギーの55%を回収可能



エネルギー生産プロセス  
としての可能性を示唆



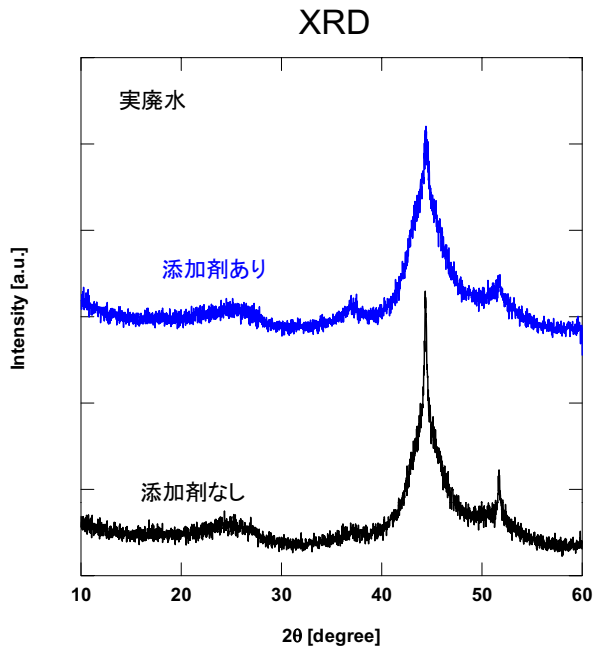
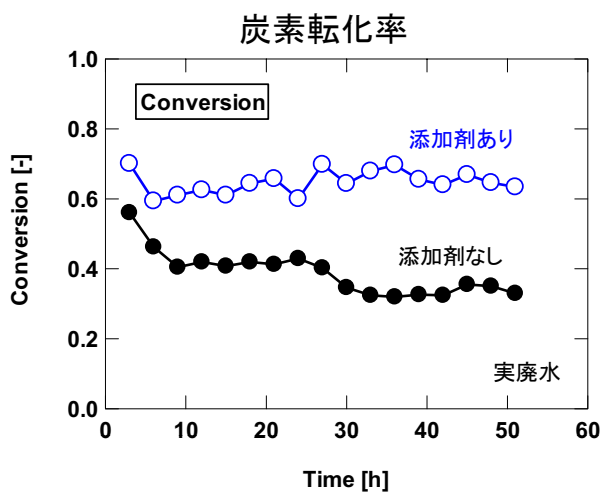
# 塩素系有機化合物の水熱ガス化



塩素化合物によって

- ・活性が低下傾向
- ・シンタリングが進行

# 添加物の効果



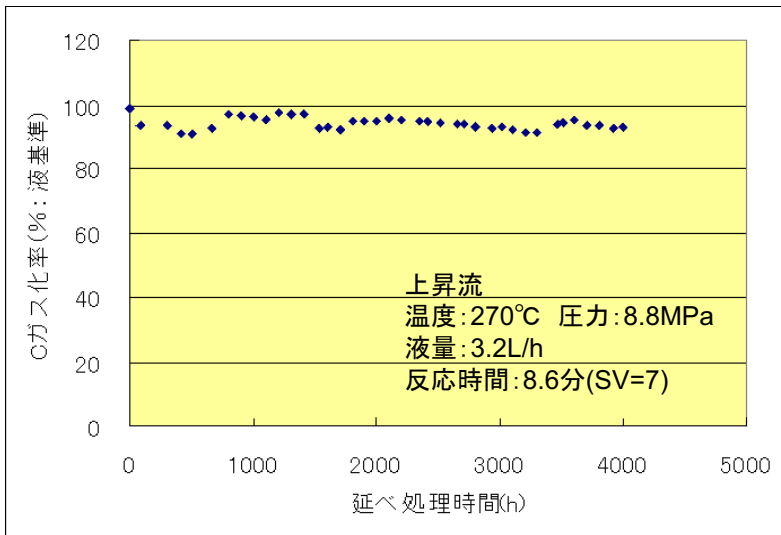
⇒ 添加剤Xにより

- 活性の向上
- 活性の安定化
- シンタリングの抑制



# 耐久試験 (270 °C)

実廃水+添加剤Xで処理



数~10L/hスケール  
(ラボの数十~100倍)

反応器  
 内径: 21mm  
 長さ: 2000mm  
 触媒: 715g/0.65L

触媒交換なしで4000時間処理(Cガス化率90%以上)を達成!

発生ガス:

CH<sub>4</sub>

H<sub>2</sub>

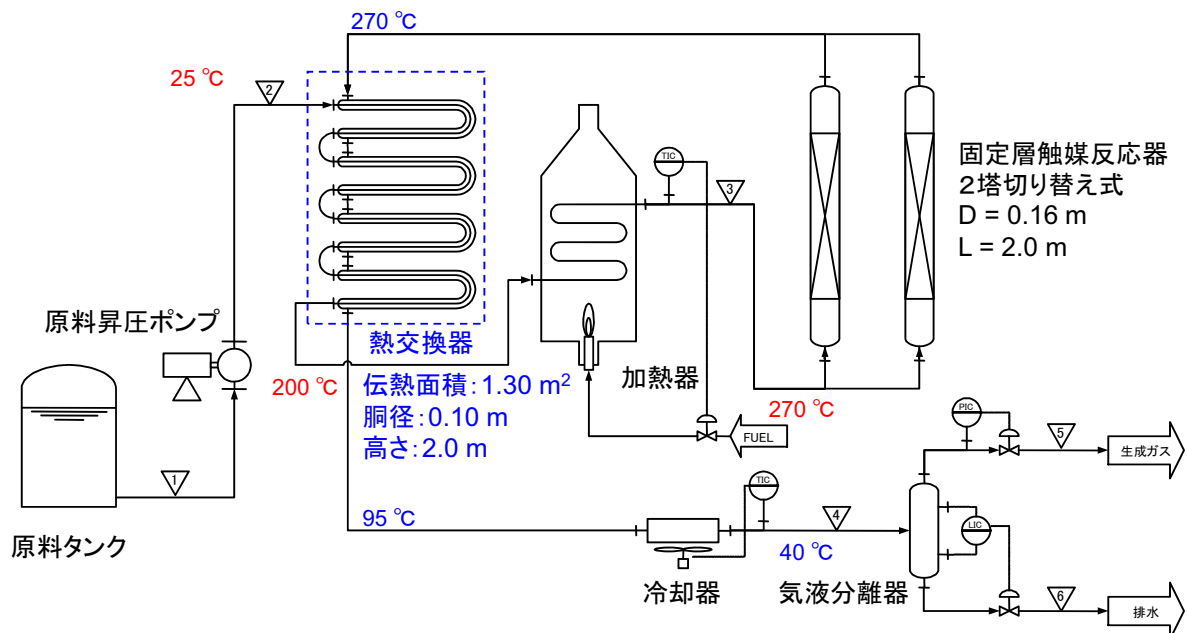
CO<sub>2</sub> **液中溶解**

19



# パイロットプラント

( 5 t/day )



20

# 触媒の大量製造

～満栄工業(株)にて検討～

## イオン交換

～30 kg-resin／1バッチ  
 (20 g-resin／1バッチ:ラボスケール)  
 井戸水:OK  
 工業用アンモニア水:OK  
 交換時間:10～24時間程度必要  
 アンモニア水の添加量

## 焼成

バッチ式、連続式  
 焼成方法  
 (1段 or 多段)

⇒ 0.5kg/回の製造を確認



バッチ式ロータリーキルン



ニッケル炭素触媒



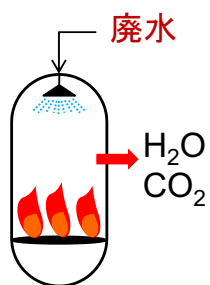
造粒Ni/C触媒!

# 提案プロセスのメリット

—既存技術との比較—

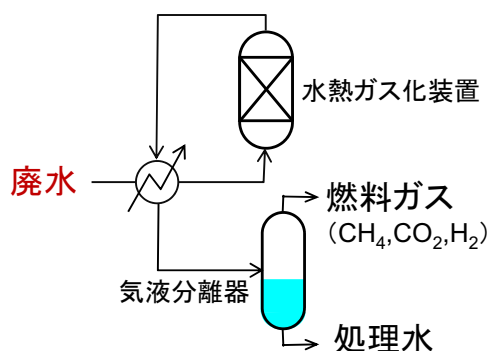
### 現行法

#### 燃焼法



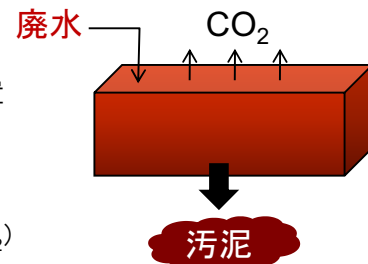
水是水蒸気になる  
 熱回収が困難  
 炭素分はすべてCO<sub>2</sub>に

#### 水熱ガス化法

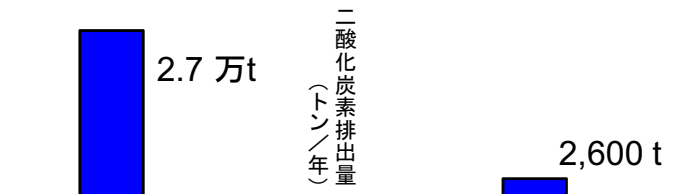


高圧のため水が蒸発しない  
 熱回収が容易  
 生成ガスを燃料ガスとして利用可能

#### 活性汚泥法



処理速度が遅いので設備が大きい  
 汚泥が発生  
 高濃度廃水では効率が悪い  
 生物毒を含む廃水は不可





# 成 果

有機物を含む廃水の効率的な処理方法として、新規ニッケル／炭素触媒を用いた水熱ガス化プロセスを提案し、触媒が工場からの実廃水に対して4,000時間の耐久性を持つことをベンチスケールの装置で実証した。

1. 触媒調製条件  
イオン交換濃度: 1 M, 焼成温度: 500°C
2. 水熱ガス化条件  
温度: 270°C, 圧力: 9MPa, LHSV: 5~7 h<sup>-1</sup>
3. 触媒の被毒物質対策  
添加物の使用
4. 触媒の大量製造技術  
井戸水と工業用アンモニア水の使用, ロータリーキルン