

【グループ・テーマ1 シーケンシャル・ユース・プロセス技術の開発】

サブテーマ名：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
 小テーマ名：1-1-1 イオン交換樹脂からの高性能金属担持炭素触媒の製造

サブテマリーダー(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 教授 三浦 孝一

研究従事者(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 准教授 河瀬元明、准教授 中川浩行

立命館大学理工学部 教授 松岡政夫

三菱化学㈱イオン交換樹脂研究所 グループリーダー 高柳弘昭

研究の概要、新規性及び目標

①研究の概要

イオン交換樹脂を、種々の触媒金属を含む水溶液で処理してイオン交換し、その後炭素化することで炭素担体中に触媒金属が高分散した高性能炭素触媒を調製する。この触媒は、水中の有機物を分解する水熱ガス化触媒に利用する。通常のシリカ系やアルミナ系担体の触媒は、高压熱水中では安定でないで、そのような条件で実施される水熱ガス化には使用することができない。高压熱水中でも安定な炭素は、触媒の担体として有望である。一般的には、触媒の性能は、触媒金属の有効表面積に強く依存し、なるべく小さい粒径の触媒金属を担体に固定するのが好ましいとされている。本法では、イオン交換樹脂中にイオン交換で触媒金属種を担持し、炭素化するという方法なので、多量の金属を高分散させるのに非常に有効な方法である。本研究では、水熱ガス化触媒に最適な触媒を調製することを目的とし、触媒金属種、イオン交換法、炭素化温度などの諸条件について検討する。

②研究の独自性・新規性

炭素を担体とした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が、本法はいずれの方法とも異なる新しい方法である。含浸法では、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シンタリングし、通常は10wt%以下しか担持できない。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。これまでに本法で調製した触媒をNOの分解触媒として利用したが、ほぼ全ての触媒金属がNOの分解に関与しており、多量の触媒金属を多孔質炭素上に高分散かつ表面を露出させて担持する新しい方法であるといえる。

③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

フェーズⅠ：ニッケル含有率40wt%以上、ニッケル粒子径5nm以下、BET表面積150m²/g以上のニッケル/炭素触媒の製造法の探索。

フェーズⅡ：触媒中のニッケル超微粒子のシンタリング機構の解明、実廃水中の触媒毒成分の特定、活性劣化を抑制する技術の開発、金属担持炭素触媒の大量製造方法の検討。

研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

[フェーズⅠ]

Ni濃度1.0M(モル)、アンモニア大過剰中でメタクリル酸型のイオン交換樹脂を処理し、窒素中500℃で炭素化することにより、ニッケル/炭素触媒を調製した。本触媒は、ニッケル含有率45wt%、BET表面積170m²/gであり、TEM観察およびX線回折により、ニッケル粒子径が4nm程度と推定された。有機物の水熱ガス化触媒として使用し、300~350℃において酢酸やショ糖、フェノール等の種々の有機物を50時間以上完全にガス化することができることを確認し、フェーズⅠの目標を達成した。また、アンモニアの添加量の最適化を検討し、過剰に加えなくてもイオン交換が可能であることを明らかにした。

[フェーズⅡ]

フェーズⅠでは、模擬廃水により寿命試験を行ったところ2,000時間超の触媒寿命を確認できたが、実廃水で検討すると、数100時間で低下することがわかった。そこで、実廃水中の触媒毒成分の特定、活性低下触媒の原因調査とその対策を検討した。その結果、廃水中に含まれる塩素含有化合物が触媒毒成分であると特定できた。塩素含有化合物がガス化されて生成する塩酸がニッケル粒子と反応して活性を低下させるとともにニッケル粒子のシンタリングを促進させていることが推定された。その対策として、塩酸と親和性の高い添加剤Xを廃水に加えることにより、活性の低下を防ぎ、シンタリングを大きく抑制できることが

わかった。

これまで触媒製造量はグラムオーダーであったが、パイロットプラントレベルの実験をするためにキログラムオーダーの製造方法を検討し、バッチ式焼成で0.5kg/回の製造条件を確立した。また、触媒はイオン交換樹脂を焼成して作製しているため、形状は揃っているものの粒径が0.2～0.3mmと小さい。そのため、反応容器から流出の可能性があるため、数mmオーダーに造粒した。造粒触媒において、従来の触媒と同等の活性があることを確認し、フェーズⅡの目標を達成した。

主な成果

具体的な成果内容：

[フェーズⅠ]

メタクリル酸型のイオン交換樹脂を原料として、ニッケル含有量45wt%、ニッケル粒子径4nm、BET表面積170m²/gのニッケル/炭素触媒を調製することができた(イオン交換濃度1.0M, 炭素化温度500℃)。種々の有機物の水熱ガス化触媒に使用したところ、300～350℃でほぼ完全にガス化できた。

また、ニッケルとカリウムの混合水溶液中、pHを調整してイオン交換を実施し、ニッケル-カリウム/炭素触媒を調製することに成功した。

[フェーズⅡ]

触媒の劣化メカニズムを明確にし、270℃、9MPaという水熱ガス化条件で、触媒の活性、耐久性が実用化可能なレベルにあることを検証した。また、触媒の大量製造技術を確立した。

特許件数：1

論文数：6

口頭発表件数：18

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

金属を担持した炭素触媒の製造は、含浸法と混合法が知られている。含浸法については、高濃度の金属水溶液で含浸することで多量の金属を担持することができるが、10%を越えるとシンタリングが著しく進行し、金属が高分散した触媒を調製できない。混合法においても、多量の金属塩を混合すると、賦活過程で触媒金属を表面に露出させることが難しい。そのため、多量の金属を高分散かつ表面に露出した多孔質炭素を調製する方法として、非常に独自性があり、高い水準にある。

2 実用化に向けた波及効果

炭素は疎水性であり、通常のシリカ・アルミナ系触媒と異なり、水中や多量の水蒸気中でも高い触媒能が期待できるため、単に廃水中の有機物の水熱ガス化触媒としてだけでなく、様々な系への応用も期待できるため、他の分野、反応系への波及効果は大きい。

残された課題と対応方針について

270℃、9MPaという水熱ガス化条件で、触媒の活性、耐久性が実用化可能なレベルであることを示した。今後は、建設コストや運転コストを低減させることを目的とした水熱ガス化触媒の実現を検討する。その他、触媒粒径の制御、添加剤等を検討することにより、さらなる活性の向上を目指す。

	JST負担分(千円)							地域負担分(千円)							合計
	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	
人件費	175	603	494	731	676	606	3,285	0	3,900	4,400	9,400	4,400	8,000	30,100	33,385
設備費	3,673	14,067	0	317	0	6	18,063	0	0	0	0	0	0	0	18,063
その他研究費*	2,529	11,756	12,620	7,951	5,527	3,162	43,546	0	1,800	5,500	5,500	0	350	13,150	56,696
旅費	5	65	58	114	81	84	407	0	50	100	100	0	220	470	877
その他	19	343	544	1,610	1,667	1,399	5,582	0	150	100	100	500	10	860	6,442
小計	6,401	26,834	13,717	10,724	7,952	5,257	70,883	0	5,900	10,100	15,100	4,900	8,580	44,580	115,463

代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]

JST負担による設備：イオンクロマトグラフ、リアルサーフェスビュー顕微鏡一式、小型高周波誘導加熱装置一式、

地域負担による設備：

※複数の研究課題に共通した経費については按分する。

*：その他研究費は、消耗品費、材料費等