

in-situ 生成ニッケルナノ触媒を用いた連続式バイオマス SCWG プロセスの検討

2022 年 9 月修了予定 環境システム学専攻 47-206658 張鵬

指導教員：布浦鉄兵 准教授

Keywords: supercritical water gasification, nickel catalyst, in-situ synthesis

1. 背景及び目的

超臨界水ガス化(SCWG)はバイオマスを短時間で水素やメタンなどのエネルギー源に変換する技術である。しかし、従来の SCWG プロセスでは副産物の付着等の原因により触媒が失活するため、装置を冷却し触媒や 試料を再装填することになり、副産物、消費エネルギー および時間が増加してしまう^[1]。一方、バイオマス SCWG の最中に触媒を塩溶液から in-situ 生成させて反応器内に留まらせ、そのまま触媒として SCWG に提供することができれば、装置の状態を変えずに随時新しい触媒の補充が可能であり、ガス化効率を維持したまま、長時間な連続式 SCWG プロセスを実現する可能性がある。

水素製造を目的とした SCWG において最も使用されているニッケル触媒にかんしては、これまでに回分式反応器での in-situ 合成に関する検討例はあるが、それを連続式反応器に持ち込んで SCWG の最中に in-situ 合成を行う事例がない。Sue ら^[2]はまず連続式反応器を使用し、水熱結晶化により硝酸ニッケルから NiO を得た。その後ギ酸を還元剤として得られた NiO と共に回分式反応器に投入し、5-60min 間の還元を終えてニッケルナノ触媒を作った。そのほか、Huang ら^[3]は石英製の回分式反応器を用いて、酢酸ニッケル溶液とグルコース溶液を混合し、in-situ 合成触媒による SCWG を行った。結果、実験条件がグルコース 2.5wt.%、CH₃COO⁻：グルコース=1:10、500°C、RT=300s の場合、4.10mol/kg の水素産率を得た。

金属塩の水熱結晶化において、亜臨界の場合結晶サイズがより大きくなること^[4]。回分式反応器では昇温に長い時間を要するため、故に触媒の前駆体である NiO は亜臨界状態で形成した可能性がある。また、長い昇温時間及びプロセス初期の無触媒に近い状態がより多い副産物の生成をもたらし、触媒の生成を阻害した可能性が考えられる。初期の触媒不足による水素不足がされに触媒の生成を遅らせ、最終的にプロセスガス化効率の低下につながると思われる。

2. 研究目的

そこで、より昇温が急速な連続式反応器を用いて、さらに還元剤を使用することで、上述の昇温問題及び初期の触媒不足を解決できると考えた。本研究では、in-situ 生成ニッケルナノ触媒を用いた連続式バイオマス SCWG プロセスにおけるガス産率およびプロセスの持続性を評価した。また、同プロセスにおけるカルボン酸還元剤の添加効果についても報告する。

3. 実験方法

実験には上限温度 500°C の塩浴が使用される。システム配管及び予熱器には主に外径 1/8 インチの SUS316 ステンレス管が使用される。反応器には同じ素材の外径 1/4 インチ管が使用される（水熱結晶化実験時は 1/8 インチ）。両ポンプの総合送液速度は 2~4 ml/min である。

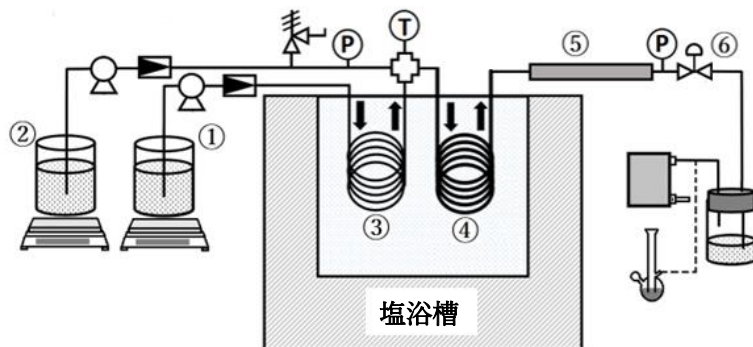


図 1 連続式 SCWG 装置

①②試料瓶；③予熱器；④反応器⑤冷却管；⑥BPR

本実験は二段階が含まれる。第一段階の結果により実験設計を調整したことがある。

第一段階：この段階では主に酢酸ニッケルの水熱結晶化過程及び還元剤であるギ酸によるニッケル触媒の in-situ 合成について検証した。プロセス内の流れとしては、水熱結晶化の場合試料瓶②から酢酸ニッケルが送られ、反応器の入口前で試料瓶①から送られた予熱された水と混合し温度が一気に 300°C前後まで加熱し、その後反応器内で NiO が生成される；in-situ 合成の場合では上述の実験の試料瓶①を水からギ酸溶液に置き換え、ギ酸は予熱器内で分解し水素を作り、その後反応器内で NiO が水素により Ni 触媒に還元される。

第二段階：この段階では SCWG と同時に触媒の in-situ 合成を行い、この触媒を用いたプロセスの効果、持続性、そしてギ酸を添加した場合の影響について検討した。反応の流れとして、先ず試料瓶②から触媒原料液（酢酸 Ni/ギ酸 Ni）とグルコースの混合液が送られ、同じように反応器前で予熱水より短時間で加熱され、その後反応器内で触媒の in-situ 合成及び SCWG が行われる。ギ酸の添加は第一段階と同じ試料瓶①に添加される。

実験から回収された液体、固体、気体サンプルは TOC、AAS、SEM-EDX、TEM、XRD、GC-TCD,GC-FID により分析される。

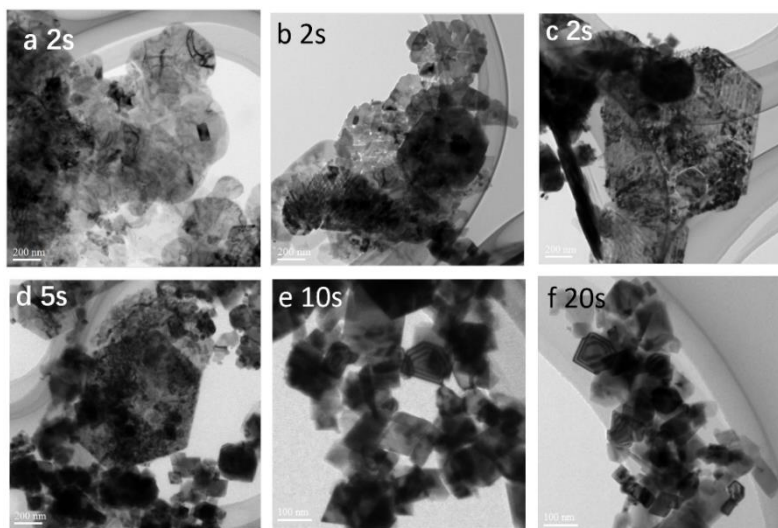
4.結果及び考察

4.1 水熱結晶化及びギ酸による Ni 触媒の in-situ 合成（第一段階）

水熱結晶化実験：

背景に述べたように、Ni 触媒の生成過程は SCWG の副産物により阻害される恐れがある。故に、当初では本プロセスにおける Ni 触媒の生成区間と CSCWG 区間（触媒による超臨界水ガス化）をズラして設置するように考えている。故に、触媒の生成に必要な精確な時間を調べる必要がある。この部分では触媒の前駆体である NiO の成長状況の時間による変化を調べた。回収された NiO の TEM 分析結果を図 2 に示す。

TEM 分析の結果 2s の場合 NiO のほか水酸化ニッケルも存在した。5s 以後 NiO 以外の成分は殆どなくなった。図のように、2s では a のような霧状なものが確認できる、これは水酸化ニッケルと思われる。それ以外に、2s の場合において、500nm 前後の大きな結晶がみられた。しかし、e,f のような NiO は殆どない。5s の場合では、c のような結晶はまだ存在したが、e,f のような NiO 結晶が多く確認できる。



10s 以後は c のような結晶がなくなり、そして 20s まで時間を延長しても大きな変化はなかった。また、液相に残された Ni の割合は、2s から 5s で 17%から 4%まで減少した。

ギ酸による Ni 触媒の in-situ 合成

この部分に関しては本来プロセス設計のために Ni 触媒還元に必要な反応器時間などを評価する予定だが、予想外の状況が起きたことより予定お変更した。実際行った実験の結果、in-situ 合成から Ni ナノ触媒を得られたが、合成された触媒は沈殿しやすく、ほとんど反応器の先端部分に堆積しており、排出口から回収するのはできなかった。だが、回収された固体に Ni 以外の成分が検出されず（図 4 a）、加え液素 Ni の残留は 1%以下であるため、Ni 触媒の収率が高いと思われる。

4.2 in-situ 合成触媒を用いた連続式 SCWG プロセス (第二段階)

還元剤の使用及びグルコースによる Ni の in-situ 合成

第一段階の結果を受け、触媒生成区間と CSCWG 区間を併合すると設計を変更した。この部分の実験では、酢酸 Ni、ギ酸 Ni はグルコースと混合され反応器に添加された。ガスの生成状況は図 3 に示す。無触媒の場合ガス産率は 3mol/kg 前後、これに比べ、Ni 塩溶液が

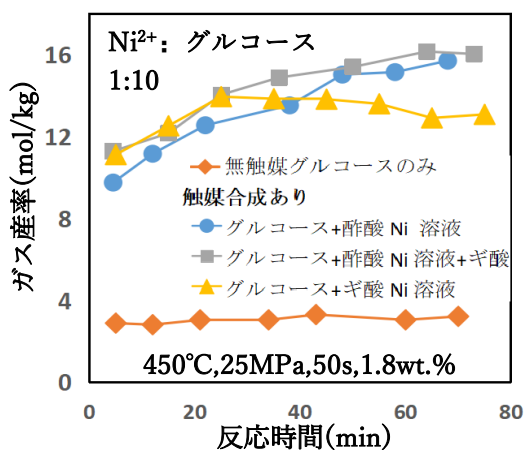


図 3 還元剤使用の影響

が横ばいしていた。以上のことから、還元剤の使用は初期における触媒の生成を促進させる可能性はあるが、本実験においてその効果は薄いと思われる。

添加された場合のガス産率が大きく上昇し、最大 16mol/kg/mol まで増加した。また、ガス産物の割合において、 H_2 の割合は無触媒の時の 15%前後から、55%まで増加した。そのほか CO_2 の割合も増加し、 CO の割合が減少した。これは Ni 触媒が合成され、水性ガスシフト反応が促進された結果と思われる。

なお、還元剤が使用されていない場合では使用された場合に比べ、実験前半のガス産率が多少低くなっているが、後半ではほぼ同じ水準になっていた。また、ギ酸 Ni が使用された場合では前半において直接ギ酸を使用する場合とほぼ同じ水準だったが、後半ガス産率

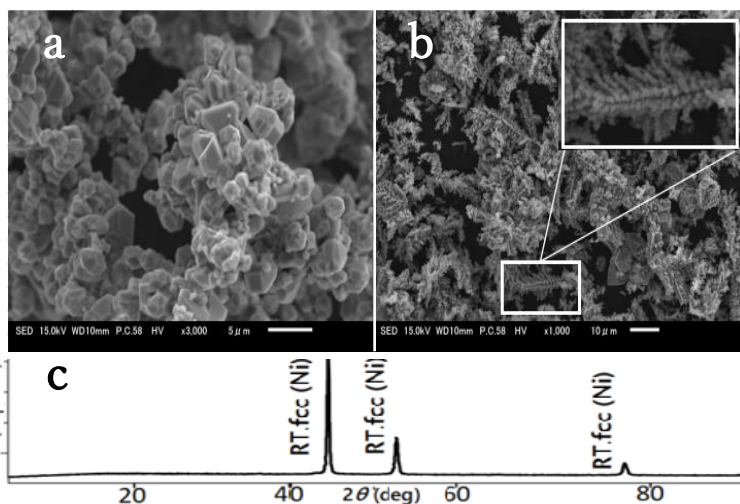


図 4、合成触媒の SEM、XRD 分析

(a: ギ酸+酢酸 Ni, b, c: グルコース+酢酸 Ni)

とは明らかに異なっているのがみられる。a の場合は不規則な多面体であるが、b はデンドライト(樹状結晶)になっていた。両者には異なる生成経路を経由していたと考えられる。

プロセス持続性の検証

この部分では、in-situ 合成触媒を用いて長時間な稼働を想定し触媒の効果及びプロセスの持続性を検証する。実験は 7h 行われ、0-3h は前述と同様グルコースと酢酸ニッケルを用いて触媒を in-situ 合成し、反応器内で蓄積させる；3-6h ではガス産率が安定後、触媒の合成を中止し、中に残った触媒だけで CSCWG を行う；6-7h では触媒が一定程度失活した後、触媒の合成を再開し、プロセスのガス化効率を回復させる。図 5 のように、供給停止後ガス産率は一時的に急落し、その後徐々に低下した。供給再開後ガス産率は短時間で回復できた。急落した原因について、合成後の触媒は反応器の底部に沈殿しているが、合成中流体の中に

4.1 及び 4.2 の実験から回収した触媒サンプルを分析したところ、図 4c と同様すべてのサンプルにおいて Ni 以外のものはほぼ検出されなかった。なお、各実験から得られた触媒のサイズに関して、ギ酸により合成された場合は 69.8nm;グルコースが使用された場合は 35~45.6nm である。また、SEM 分析を行ったところ、図 4a,b のようにグルコース SCWG の最中に合成された Ni 触媒の結晶は、ギ酸により合成されたもの

は成長中の触媒が分散しているため、触媒効果がより発揮できると考えられる。

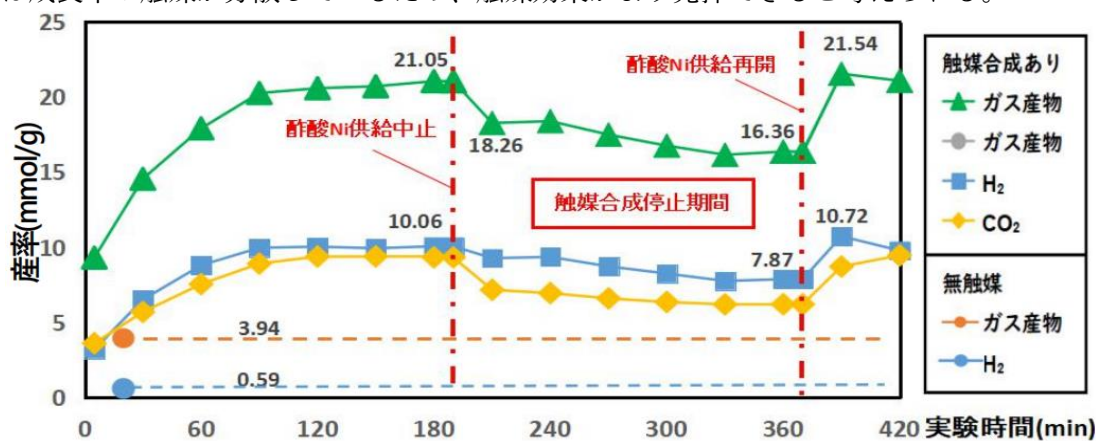


図 5、プロセス安定性の検証 (450°C, 35s, 25MPa, 1.8wt.%, Ni²⁺:グルコース=1:10)

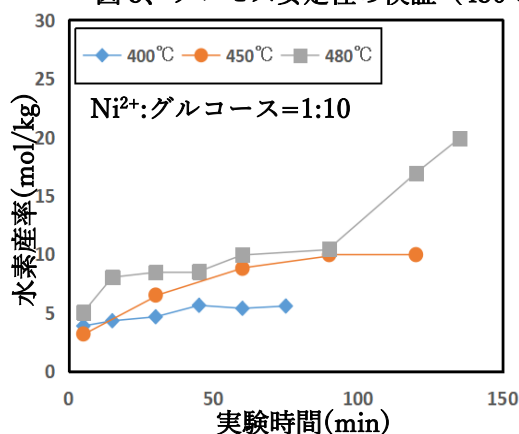


図 6、温度影響の検証 (35s, 25MPa, 1.8wt.%) 下することがある、副産物の生成により触媒合成が阻害されたと思われる。しかし、比率が一定の場合試料濃度の上昇は初期においてガス化効率の低下を起こすが、時間と共にガス化効率が同じ水準に戻る傾向がみられる。また、480°Cの実験において、反応器内一時的圧力急増及び急落が二回発生した、これにより触媒が反応器後部に移動され、水素産率及び液相の TOC 削減量が大きく上昇した。

各種パラメーターの影響

この部分では、温度、試料濃度、塩溶液比率によるプロセス効果の変化について調べた。また、滞留時間に関して、触媒の分布が極めて不均一であるため検証しないとする。

まず温度においては、400°Cから 450°Cまで温度の上昇はガス化効率をこうじょうさせるが、450°Cから 480°Cまではその差が軽微であった。だが、温度の高い場合では初期におけるガス効率の上昇がより早くなった。そして、試料濃度に関しては、濃度の上昇につれガス化効率が低

5. 結論及び考察

連続式 SCWG プロセスにおいて、Ni 塩溶液を添加することで、反応器内で Ni 触媒を in-situ 合成することが可能、それによりプロセスのガス効率は大きく上昇する。本研究で得られた水素産率の最大値は 19.87mol/kg、SCWG で合成された Ni 触媒のサイズは 35~45.6nm である。また、触媒の in-situ 合成によりプロセスのガス化効率を長時間一定水準に維持することができる。そして、グルコースの SCWG により合成された Ni 触媒は、還元剤による合成と異なる生成経路が存在する可能性がある。

なお、初期のガス化効率上昇速度を加速するには、昇温、還元剤の添加、塩溶液の増量などの処置が考えられる。本研究において、設備の制限により触媒の分布が極めて不均一であり、これを改善することでより高いガス化効率が見られると思われる。

参考文献：[1]福井啓祐ら，超臨界水を用いた連続式下水汚泥ガス化 プロセスの検討，第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会，B6-12 (2014). [2] K. Sue et al., "Synthesis of Ni Nanoparticles by Reduction of NiO Prepared with a Flow-through Supercritical Water Method," vol. 35, no. 8, pp. 35-36, 2006. [3] J. Huang et al., "Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 44, no. 38, pp. 21020-21029, 2019. [4] T. Adschiri, Y. Hakuta, and K. Arai, "Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 39, no. 12, pp. 4901-4907, 2000.