

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

2022 年度

修士論文

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 7 月 20 日提出

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

張 鵬

目次

第 1 章 緒論.....	- 1 -
1.1 現在のエネルギー事情	- 1 -
1.1.1 エネルギー現状	- 1 -
1.1.2 再生可能エネルギー	- 4 -
1.2 超臨界水ガス化.....	- 8 -
1.2.1 超臨界水の概要	- 8 -
1.2.2 バイオマスの超臨界水ガス化.....	- 11 -
1.2.3 超臨界水ガス化反応器の概要	- 17 -
1.3 触媒の in-situ 合成	- 19 -
1.3.1 従来の触媒合成及び金属塩の水熱結晶化.....	- 19 -
1.3.2 触媒の SCWS 及び in-situ 合成に関する既往の研究.....	- 20 -
1.4 本研究の目的	- 24 -
1.5 本論文の構成	- 25 -
第 2 章 実験設計.....	- 27 -
2.1 実験試料.....	- 27 -
2.2 実験装置.....	- 28 -
2.2.1 送液部分.....	- 31 -
2.2.2 反応部分	- 32 -
2.2.3 サンプリング部分	- 39 -
2.3 実験方法.....	- 42 -
2.3.1 第 3 章 3.1 における実験	- 42 -
2.3.2 第 3 章 3.2 及び 3.3 における実験.....	- 49 -

2.3.3 第4章における実験	- 56 -
第3章 予備実験及び触媒の in-situ 合成実験	- 63 -
3.1 超臨界水によるギ酸の分解実験	- 63 -
3.2 超臨界水下の酢酸ニッケルの水熱結晶化	- 67 -
3.3 ギ酸を用いたニッケル触媒の in-situ 合成実験	- 71 -
第4章 in-situ 合成 Ni 触媒を使用した SCWG プロセス	- 75 -
4.1 SCWG プロセスにおける Ni 触媒の in-situ 合成	- 75 -
4.1.1 還元剤の添加についての検討	- 75 -
4.1.2 グルコースによる Ni 触媒の in-situ 合成	- 81 -
4.2 in-situ 合成触媒を用いた超臨界水ガス化プロセスの評価	- 85 -
4.3 実験条件がプロセスに与える影響	- 90 -
4.3.1 実験温度	- 90 -
4.3.2 試料対触媒原料液の比率	- 94 -
4.3.3 試料濃度	- 98 -
4.4 オレイン酸を用いたプロセス効果の評価	- 101 -
4.5 触媒失活及び再利用に関する検討	- 103 -
4.6 プロセスの構図	- 108 -
第5章 結論	- 111 -
5.1 総括	- 111 -
5.2 今後の展望	- 112 -
参考文献	- 113 -
謝辞	- 117 -

第 1 章 緒論

1.1 現在のエネルギー事情

1.1.1 エネルギー現状

1.1.1.1 世界エネルギー現状

第二次世界大戦後、世界情勢が安定に戻るにつれ、世界各国が急速に発展し、経済及び人口規模が大きく膨らみ、これに伴う主要エネルギー源である化石燃料の消費量も著しく拡大した。21 世紀以来、先進国において、経済成長の鈍化に加え人々の環境意識が高まり、積極的に再生可能エネルギーを取り込む動きが現れた。一方、先進国に代わり、世界人口の大半を占める一部の発展途上国において、近代化が急速に進み、経済面の原因もあり、より安価で大規模なエネルギー供給ができる化石燃料の需要が大きく膨らみ、世界においてエネルギー消費量及び化石燃料の需要は依然として高い水準で推移している。国際エネルギー機関（IEA）の調査により、2022 年まで、世界のエネルギー消費量において、石油、石炭、天然ガスを中心とした化石燃料は約 80%の割合を占めている[1]。

化石燃料は長い年月を経て生成されたものであり、再生することができないため、大規模な消費につれ、近い将来で枯渇することが考えられる。また、化石燃料の使用により大量な温室効果ガスが放出され、これによる地球温暖化、酸性雨、気象災害の多発などの環境問題が深刻さを増している。この状況を打破するために、2015 年世界主要国家が環境問題の対策に合意し、パリ協定を結び、産業革命以後世界気温の上昇幅を 2°C以内に抑えるという目標を打ち出した。さらにその後の 2021 年 5 月、地球温暖化がもたらす環境リスクをより抑えるために、この目標は 1.5°Cまでに再調整された。この目標においては、2050 年までに世界のエネルギー消費に占める化石燃料使用の割合を 30%以下まで削減される。対して再生可能エネルギーの割合は、今の 10%から 60%以上までに引き上げられる。[1]この目標を実現するのは決して容易ではないが、世界のエネルギー構成において、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換は今後の流れであることに変わりはない。そして、エネルギー転換を実現するには、現在の再生

可能エネルギー生産技術への更なる研究が必要不可欠である。

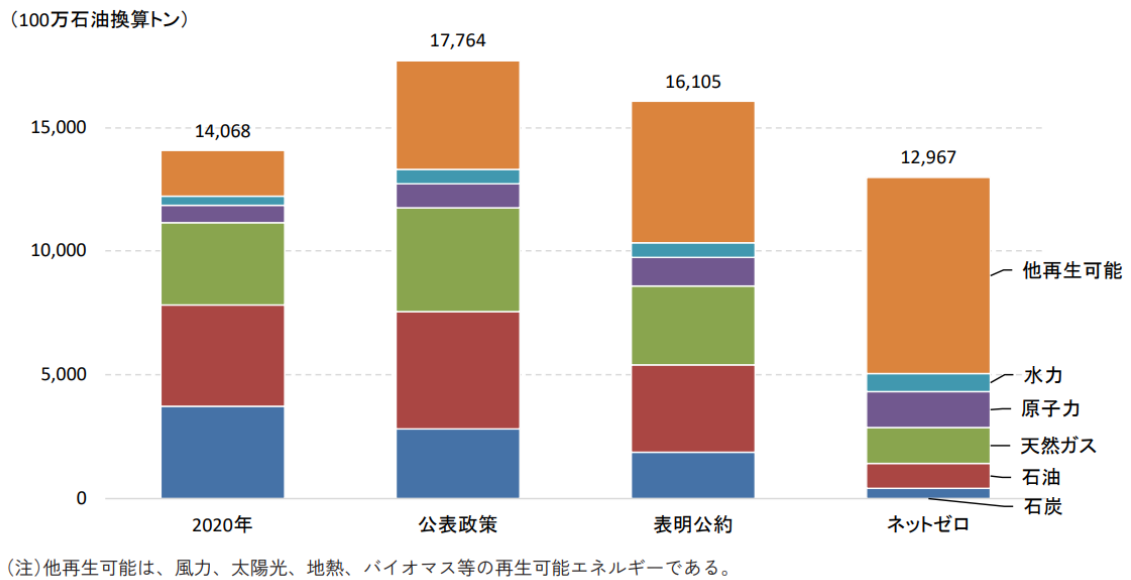


図 1-1 世界のエネルギー供給展望[1]

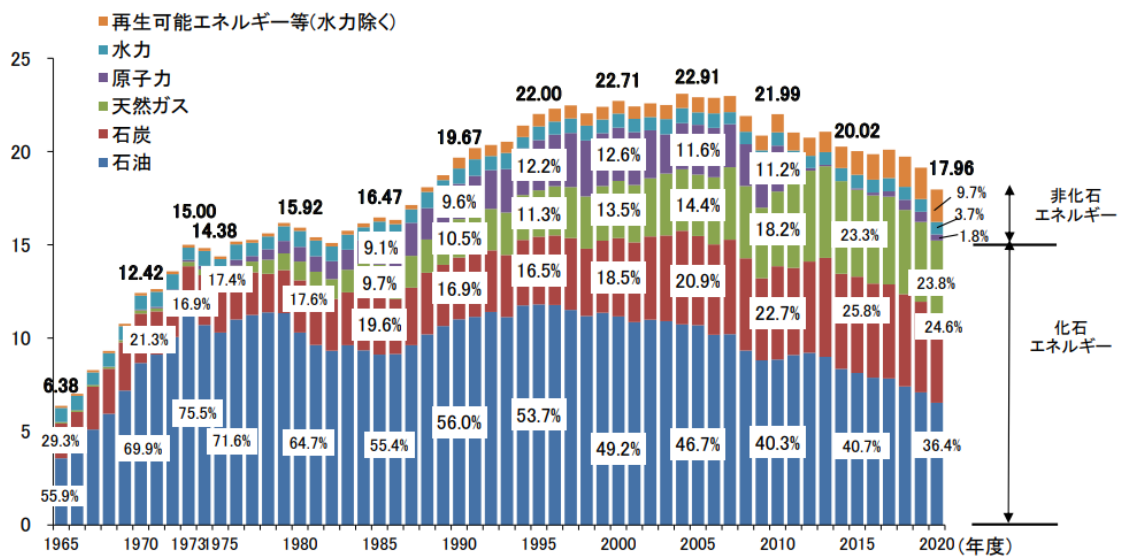


図 1-2 日本における一次エネルギー国内供給の推移[1]

1.1.1.2 日本エネルギー現状

1970年代の高度成長期以後、日本におけるエネルギー消費量は約20年にわたって急速に増大した。しかし、90年代以後において、その勢いが徐々に失われ、その後の2005年以降から、エネルギーの消費量は年々減少する傾向に転じた。エネルギー消費の構成をみると、他の先進国に比べ日本における化石燃料の消費がエネルギー消費量に占める割合は比較的に高く、特に2011年の東日本大震災以後、多数の原子力発電所の一時的廃止が起こり、本来原子力が担うエネルギー消費の部分を補うために、化石燃料の使用の割合が一気に拡大した。一方、エネルギー消費の削減及び近年発生した新型コロナウイルスの影響を受け、エネルギー消費が大きく減少し、化石燃料の消費量自体は既に2011年以前の水準より低い数値まで減少した。だが、エネルギー消費量における化石燃料の割合は88.3%に留まり、依然として高い水準が続いている[1]。

それ以外に、低いエネルギー自給率も日本のエネルギー安全にとって一つ大きな課題である。日本が保有する人口及び経済規模に比べ、国内における化石燃料資源の埋蔵量は極めて低く、これによって、日本の国家安全及び社会安定の維持が常に不利の状況に直面している。特に2022年において、資源輸出大国による大規模な衝突が起こり、それを原因に世界において大幅なエネルギー価格の高騰が発生し、日本国内は企業の経営から国民の日常生活まであらゆる面において大きな振動が生じた。これにより、エネルギーの自給率を引き上げる必要性がより強く感じられた。現在日本のエネルギー自給率においては、2011年後、大規模な原子力発電の廃止により一時的に6.3%までに減少したが、近年再生可能エネルギーへの取り組みの拡大により、エネルギー自給率が徐々に回復し、2020年は11.2%まで上昇した。しかし、地理的位置や地形特徴の制約から、日本における風力、太陽光発電の大規模な展開は欧米諸国に比べてより困難であり、再生可能エネルギーの規模を拡張するにはより多様な再生可能エネルギー事業を展開する必要がある。その中、バイオマスによる再生可能エネルギーの生産が対策の一つとして注目されている。

1.1.2 再生可能エネルギー

1.1.2.1 再生可能エネルギー

近年、世界各国におけるエネルギー問題及び環境問題への関心の深まりに伴い、再生可能エネルギーの規模は急速な成長を成し遂げ、再生可能エネルギーへの取り組みは各国の国家政策の作成において重要な問題として見られている。IEA がまとめた報告書によると、2021 年に新設された再生可能エネルギー発電の容量はこれまで最も高い上昇幅になる 10%に達する可能性がある」と述べ、2025 年までは、発電事業において現在主流の石炭発電に代わり、再生可能エネルギーが最大なエネルギー源になると予測した[2]。現在再生可能エネルギーにおいて成長が最も急速なのが太陽光、風力などを用いたエネルギー生産である。しかし、これらの事業は直接自然界に存在する日射及び風をエネルギー源として利用するため、エネルギーの生産量は季節、気候の変動に大きく左右される。それ以外に、太陽光、風力エネルギー密度において、世界各地の間に大きな差があり、これは再生可能エネルギーの普及にとって大きな障害である。これに対し、再生可能エネルギーの生産に H₂ エネルギーを導入することは一つの対策として考えられる。

H₂が燃焼する際の産物は H₂O のみであり、温室ガスが含まれないため環境にやさしいエネルギー源として注目されている。しかし多くの場合において、H₂は一次エネルギーではなく、様々の方法により生産されている。これらの H₂は生産方法によって、いくつかの種類に分けられている。一般的に、再生可能エネルギー発電による水の電気分解から得られた H₂はグリーン H₂と呼ばれている；天然ガスや石炭等の化石燃料から、蒸気メタン改質（Steam Methane Reforming）や自動熱分解（Autothermal Reforming）などの過程を通して生成された H₂及び CO₂を分離し、得られた H₂はグレイ H₂と呼ばれている；グレイ H₂の生産過程に産出された CO₂を回収し保存する場合（CCS - Carbon Capture and Storage）、元のグレイ H₂はブルー H₂に変わる[3]。そして、現在生産された H₂の約 96%が石油、石炭、天然ガスから作られたものであり、平均的に 1kg の H₂を生産するのに必要なエネルギー消費は約 46kWh であり、2 kg のメタンを消費し、約 5.5kg の CO₂を放出する[4][5]。

CCS を用いて CO₂ の産出を抑えることができるが、技術及びコストの制約の原因により、現在使用されている H₂ のなかに、グレイ H₂ が大きな割合を占めている。再生可能エネルギーにより生産されたグリーン H₂ の応用は太陽光、風力発電において、供給の安定性を向上させ、地域分布の不均一性を調整することができるが、生産コストがグレイ H₂ より高いため、普及は難航している。しかし近年では、電解槽製造コスト及び再生可能エネルギーの生産コストの安価化及び化石エネルギー価格の高騰の複合効果により、グリーン H₂ の生産コストが急速に削減され、これにより、再生可能エネルギー規模の拡大と共にグリーン H₂ を生産し、さまざまな分野で化石燃料に代わり、新しいエネルギー源として使用することが可能になる。

1.1.2.2 バイオマスのエネルギー化

バイオマスエネルギーは再生可能エネルギーの一つであり、太陽光及び風力と違い、バイオマスエネルギーを作るための原料の多くは有機廃棄物であり、そのためバイオマスのエネルギー化はエネルギーを生産すると同時に廃棄物を処理することができる。バイオマスには、下水汚泥、廃棄食品、農業・畜産廃棄物など、幅広いものが含まれている。広い意味で、化石燃料も自然により加工されたバイオマスエネルギーである。エネルギー資源の乏しい日本にとって、バイオマスのエネルギー化もエネルギー自給率問題を緩和させる一つの方法である。

下水汚泥を例として、国土交通省の調査報告によると、2016年日本における下水汚泥の年間産出量は約215万トンであり、そのうちおよそ40%は建築材料として利用され、エネルギー化を含むバイオマスリサイクル率はおよそ27%である。それ以外に、およそ27%の下水汚泥は有効利用されずあるいは埋め立てで処理された。経済産業省・資源エネルギー庁が策定したエネルギー基本計画(2021年7月策定)においては、再生可能エネルギーの主力電源化に向けた取組として、家畜排せつ物、下水汚泥、食品廃棄物等のバイオマスのエネルギー利用の推進を位置付けている[6]。

バイオマスエネルギー化の原料となるバイオマス原料の多くは動物または植物由来の有機物であり、これらの有機物を構成する炭素は元々自然界における炭素循環を構成する一環であり、特に植物由来のバイオマスは、その成長過程において大気中から二酸化炭素を吸収し、それを原料として体内で有機物を作り成長していた。これらの有機物を原料としたバイオマスエネルギーの使用は追加の炭素放出がなく、「カーボンニュートラル」なエネルギーとされている[1]。

バイオマスのエネルギーに関してこれまでに多くの研究が行われた。Huら[7]がまとめた従来のバイオマスのエネルギー化方法によると、微生物を用いた発酵処理によりバイオマスからエタノールを得ることができる。また、バイオマスを使用した嫌気性消化により CH_4 及び CO_2 を生産することができる。一方、加熱が必要な熱処理において、バイオマスの熱分解により CO が生成され、その後 CO と H_2O が水性ガスシフト反応を起こし、 H_2 を得ることができる。し

かし、含水率の高いバイオマスに関して、従来の熱分解において乾燥などの過程に大きなエネルギー投入が必要であるため、エネルギー効率が低い。これに対し、超臨界水ガス化 (SCWG) は含水率の高いバイオマスを直接処理することができ、下水汚泥などのバイオマスの H₂ 生産において有利である。また、バイオマスによる H₂ 生産に CCS 技術を取り込むことで、H₂ 生産プロセスにおける炭素排出をマイナスにすることができ、これにより 2050 年まで年間 45Mt の CO₂ を削減することが可能と思われる [8]。

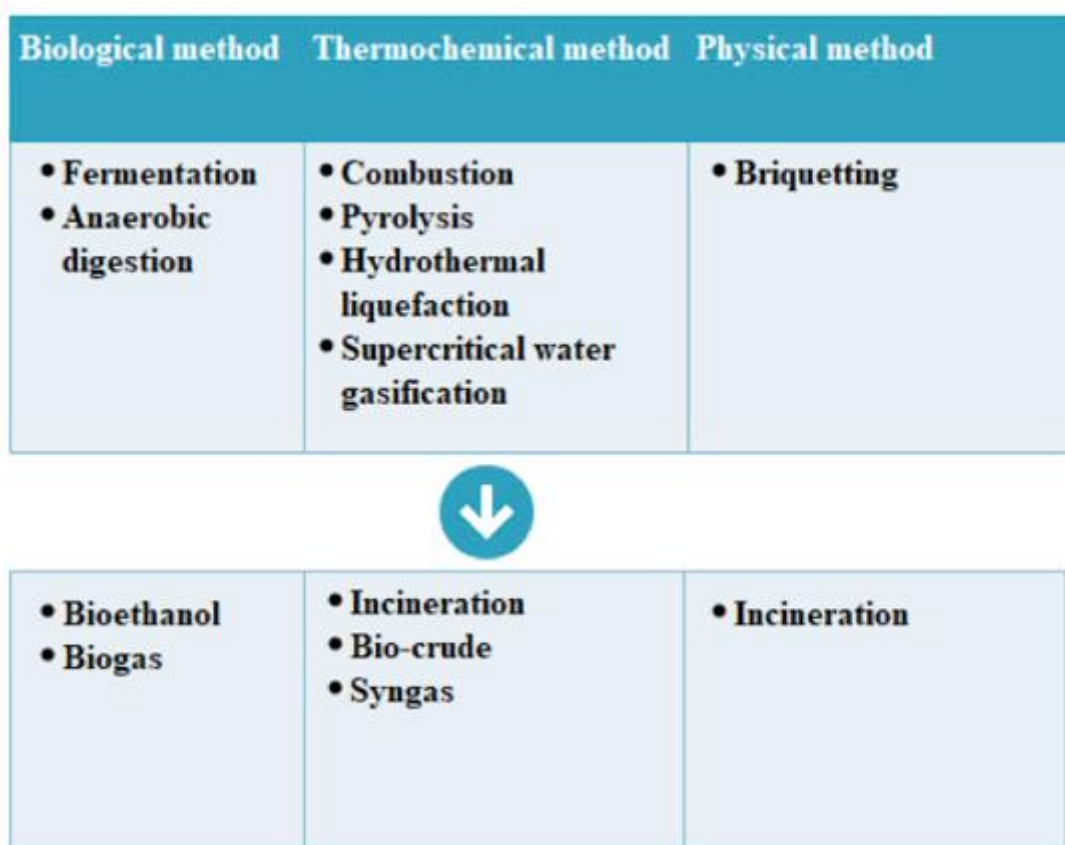


図 1-3 バイオマスによるエネルギー生産に用いられる主要方法[7]

1.2 超臨界水ガス化

1.2.1 超臨界水の概要

超臨界水 (SCW) は水の一つの存在形態である。自然環境において、例えば深海の海底あるいは地層の中には自然な超臨界水が存在する。図 1-4 に示しているように、水の形態は温度及び圧力の変化と共に変化する。標準大気圧においては、水が 100°C までに加熱されると沸点に到達し、水の形態も液体から気体に変化する。また、水の沸点は圧力の増加とともに徐々に上昇することがあり、これは水を構成する分子間の相互作用力によるもので、水の形態はこれによって決められる。分子間力が分子と分子を結束させる一方、分子自体の熱運動は分子を拡散しやすくする。

水が加熱される場合、エネルギーを得た水分子の熱運動がより激しくなり、分子を拡散させる力が増大される。沸点に到達するとき、この力は分子間力を上回り結果として水の状態が変化する。しかし、圧力が上昇した場合において、分子を結束させる力が強化され、そのため水の状態を変えるために分子がより多くのエネルギーを得る必要がある。故に、圧力が十分高い場合においては温度が 100°C 以上になっても水は液体状態を保つことができる。

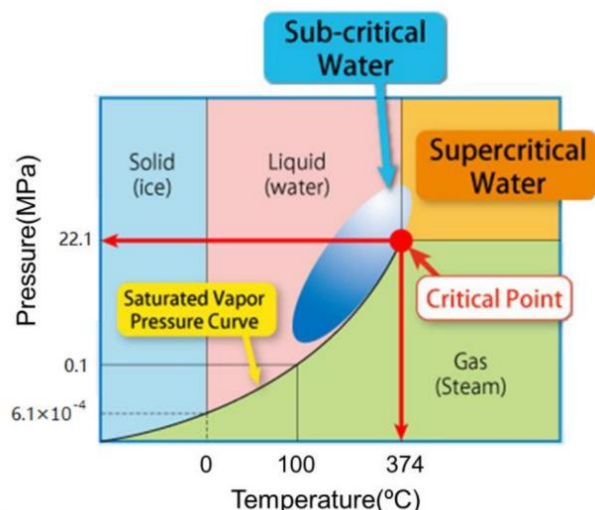


図 1-4 水の相図 (P - T 線図)

(http://www.asiabiomass.jp/english/topics/1101_01.html)

しかし、水の温度を一定以上に加熱させる場合、水は一つの均一な相に変わり、いくら圧力を引き上げても水が液体状態に戻ることはない、この温度が水の臨界温度である。また、気液

平衡曲線上においてこの温度に対応する圧力が臨界圧力とであり、臨界温度と臨界圧力が水の臨界点を形成する。臨界点を越えた水は超臨界水（SCW）と呼ばれる。

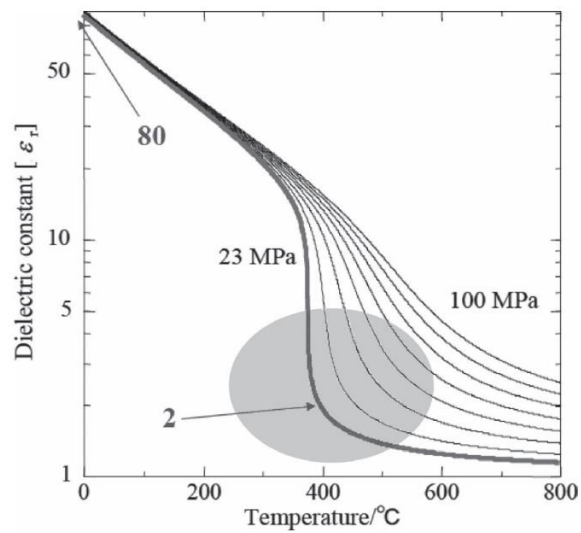


図 1-5 水の比誘電率の温度及び圧力依存性[9]

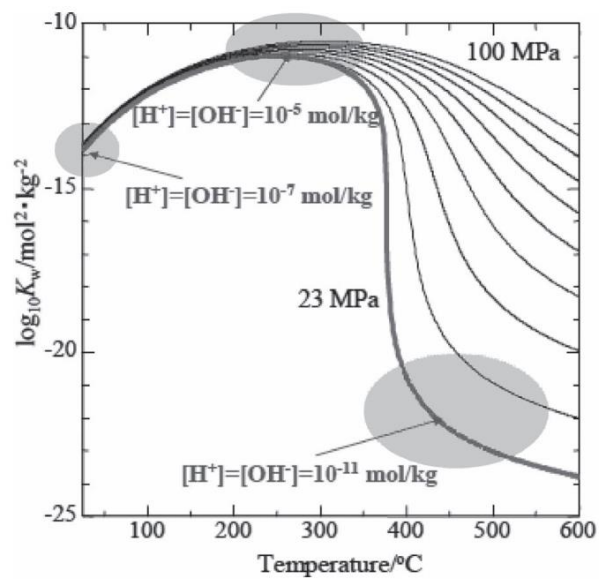


図 1-6 水のイオン積の温度及び圧力依存性[9]

水は最も使われている溶剤として、その密度、拡散係数、粘度といった基本物性及び溶剤としての性質を決める比誘電率、イオン積などの物性は臨界点において大きく変動する[10]。これにより、超臨界水には常温の水はない特性を保有している。

水が超臨界状態にあるとき、その物性は気相及び液相のどちらとも異なっており、気相と液相が共存あるいは気相と液相の状態にあるとしてみることができる。その密度は、温度と圧力の変化により、気体と液体の密度数値の間で変化する。また、超臨界水は常温の水に比べより低い粘度、そしてより高い拡散係数を持ち、これにより、超臨界水において発生する反応の速度が加速される。図 1-5 に示したのが水の比誘電率の温度及び圧力依存性である。比誘電率は水の極性を決める重要な性質であり、比誘電率が高いほど極性の高い物質がより溶解しやすくなる。図に示したように、常温下において水の比誘電率は高く、約 80 になる。これにより、常温の場合水は無機塩の溶剤として多く使用される。温度の増加につれ水の比誘電率が徐々に下がり、特に臨界点付近において比誘電率の低下が激しく、一気に一桁まで減少する。これにより、極性の高い無機塩類の溶解率が著しく低下し、本来溶解された無機塩も短時間で析出される。これと反対に、有機物など本来常温の水において溶解がほぼできない極性の低い物質は超臨界水に溶解することができるようになる。この特性を利用し、普段では反応しないあるいは反応速度が極めて低い物質を超臨界水の中で素早く反応させることができる[9]。

イオン積に関しても常温とは大きく異なっている。イオン積とは水が解離して生成する H^+ イオンの濃度と OH^- イオンの濃度の積のことで、この値が大きいほど水中に存在する H^+ や OH^- のイオン濃度が高いことを意味している[10]。図 1-6 に示したように、イオン積は 300°C 前後までは徐々に増加するが、臨界点付近では数値が激しく変動し、元の約 10^{-10} から 10^{-20} まで一気に低下する。これにより、水の酸性とアルカリ性が大きく変わり、化学反応の進行に影響を及ぼす。

1.2.2 バイオマスの超臨界水ガス化

1.2.2.1 超臨界水ガス化

超臨界水ガス化（SCWG）はバイオマスによるグリーン水素生産の主要な方法である。前節に述べたように、超臨界水において水の比誘電率が極めて低く、常温の水に溶解しない有機物を溶解することが可能である。また、高い拡散係数は超臨界水において発生する反応の反応速度を促進することができる。従来の方法に比べ、SCWG プロセスにおいては、有機廃棄物以外の反応物は水だけであり、環境に対する負荷が低い。それ以外に、従来の方法において処理が難しい有機廃棄物を素早く処理すると同時にメタン、水素などの資源ガスを生成することもできる。特に、下水汚泥のような含水率の高いバイオマスにおいて、時間及びエネルギーコストの高い乾燥工程を省くことができるため、処理効率が大きく改善される。また低温において、SCWG のガス化効率は何れも熱分解、例えば熱蒸気を用いた熱分解方法により高いという報告もみられる[15]。

バイオマスの SCWG において、一般的に有機物質はまず有機酸、フェノール類、アルデヒド類などに分解し、その後これらの物質がさらに分解され、ガス化反応を引き起こし、 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 などのガス産物を産出する。しかし、ガス化反応が進行しにくい場合、例えば反応温度が低いときにおいて、最初の分解から現れた有機物質は重合反応を引き起こし、超臨界水では反応が難しいタールなどの副産物が生成される[11]。これも触媒の失活及び設備の故障が発生する主な原因の一つである。一般的に、ガス化反応は以下の三つの反応により構成される：

(1)水蒸気改質反応；(2)水性ガスシフト反応；(3)メタン化反応。



1.2.2.2 バイオマス超臨界水ガス化の例

これまでに、バイオマスを用いた SCWG に関する研究は多くみられる。これらの研究において、リアルバイオマス及びモデルバイオマスの両方が原料として使用された。

リアルバイオマスを使用した SCWG に関しては、Schumacher ら[12]は回分式反応器を利用して、500°Cで異なる種類の大型藻類に対し SCWG 実験を行った。得られたガス産物の中において H₂ が最も高い割合を占めており、各種大型藻類のガス産率は約 300~500g/kg である。また報告によると、大型藻類を使用した場合副産物であるタールの生成量はタンパク質やリグノセルロースの高いバイオマスより少なくなっている。Gong ら[13]は回分式反応器を用いて、400°Cで Ni 及び NaOH を触媒として、下水汚泥に対し SCWG を行った。実験において、一番高い時の H₂ 産率は 4.8mol/kg であり、触媒が使用されていない場合より H₂ の産率が約 5 倍前後上昇した。Yan ら[14]は 420~500°Cまでの温度範囲内で回分式反応器を使用し、米、鶏肉、野菜、食用油により合成されたモデル食品廃棄物に対し SCWG を行った。実験においては、塩基触媒や活性炭触媒などいくつかの触媒の効果が評価された。結果、H₂ 産率が最も高い 5wt%KOH を添加した場合の H₂ 産率は 20.37mol/kg であり、ガス収率は 38.36%であった。

バイオマスは一般的に、多糖類、リグニン、脂質、タンパク質などの有機物質によって構成されており、反応過程をより分析しやすくするために、さまざまなモデルバイオマスを使用した SCWG 実験が多くみられる。本研究においても、モデルバイオマスとしてグルコースが使用される。

グルコースは一部のバイオマスの SCW における分解の主要産物の一つであると思われる。過去の研究によると、水熱反応において、反応温度が 320°Cを超える場合、ほとんどのセルロースは数秒以内で分解し、グルコースなどの単糖に変わる。そして、400°Cにおいては 1s 以内に 98%のセルロースが分解される[15]。超臨界水におけるグルコースの分解及びガス化過程は、Goodwin ら[18]が示した三つの経路により説明できる (図 1-7)。一つ目の経路において、グルコースはまず分解し酢酸及びプロピオン酸に変わる。その後これらの有機酸が高温で分解しガスが生成される。なお、酢酸は温度の低い SCW において分解が難しく、反応器内に蓄積する

ことがある。もう一つの経路においては、SCW でグルコースはまず脱水により 5-HMF に変わり、その後 2,5-ヘキサジオンなどのケトンに変わる。ガス産物はこれらの物質の分解により得られる。SCWG における 5-HMF の分解の主要産物はガスであるが、濃度が高い場合にはターールなどの副産物が生成されることがある[16]。故に SCWG において 5-HMF の生成を抑える必要があると思われる。最後に三つ目の経路において、グルコースはフェノール類を經由し、最終的に分解によりガスが得られる[17][18][19]。

Goto ら[20]は超臨界水及び亜臨界水におけるグルコース、フルクトースの分解経路について研究し、有機酸やアルデヒド類が生成するレトロアルドール縮合反応、及び 5-HMF が生成する脱水反応の選択率を評価した。結果によると、反応温度が臨界温度以上の場合、脱水反応の選択率は非常に低く、レトロアルドール縮合反応の選択率に比べほとんど無視することができ、反応温度が 300°C 以下の場合のみ、脱水反応が主導になる。ただし、臨界温度以上の場合において脱水反応の選択率は低いが、圧力の上昇とともに増加する傾向がみられる。

これと同様に、Kruse ら[21]の研究においては、臨界温度を超えた SCW の中でグルコースとフルクトースは優先的に有機酸とアルデヒドを形成する傾向があり、臨界温度より低い温度においてはフルフラールが優先的に生成されると指摘した。これは上述の Goodwin ら[18]がまとめた経路においてもみられる。さらに Kruse ら[21]の研究によると、この現象は水の圧力とイオン積に関連していると思われる。温度の低い亜臨界状態において、水の物性は液体水と近く、イオン積が高い、これによりフルフラールが生成されるイオン反応が促進される。一方、超臨界状態において、水のイオン積が低下するため、イオン反応が抑えられる。それに加え、超臨界水の密度が低く、これにより H₂ や CH₄ などのガスを形成するために必要なフリーラジカル反応が促進される[21][22]。しかし、圧力が上昇した場合、水の密度などの物性が液体水に近い方向へ移動し、これは 5-HMF 及びフルフラールの産率が圧力の上昇と共に増加する原因と思われる[21]。

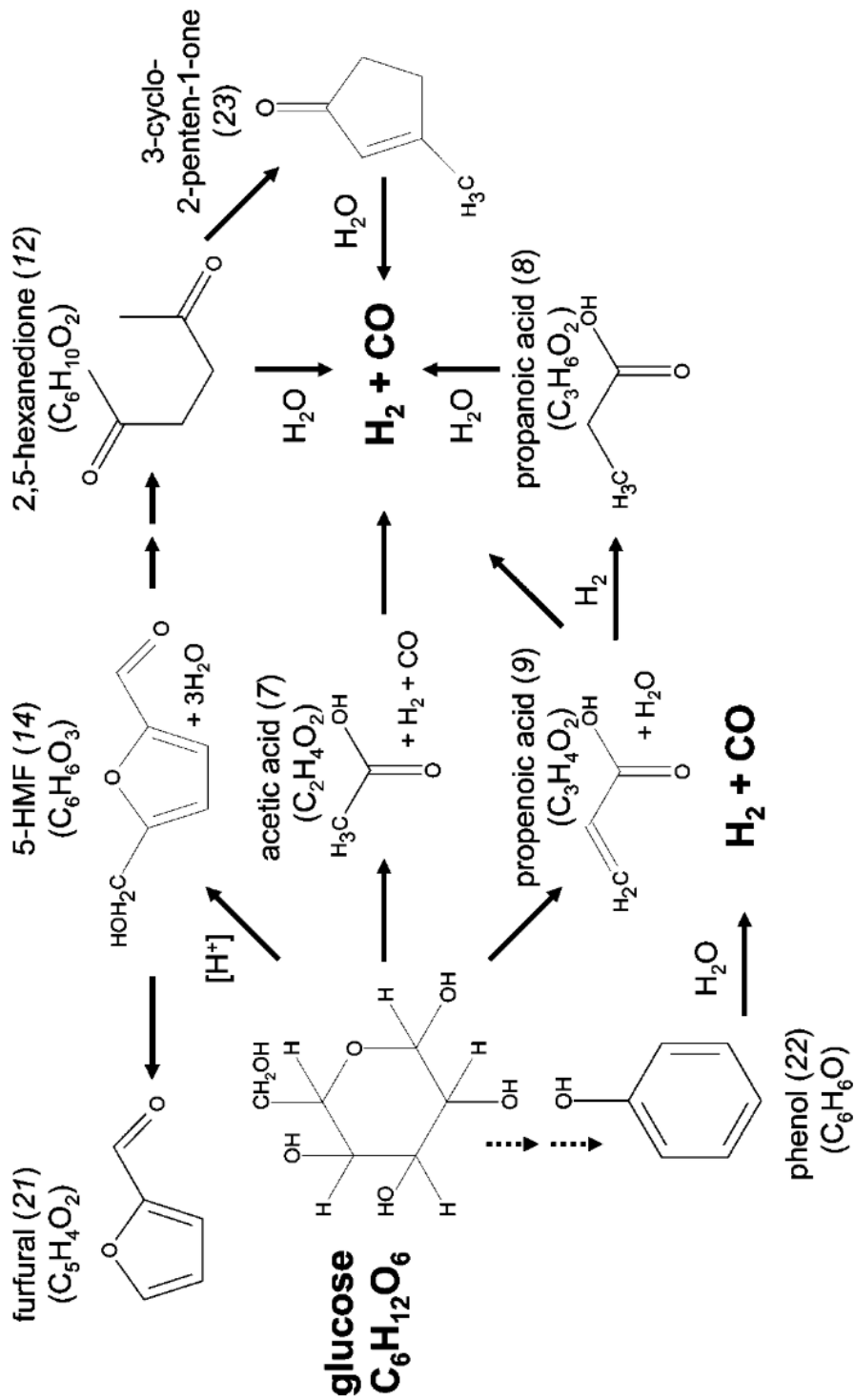


図 1-7 SCWG におけるグルコースのガス化経路[18]

1.2.2.3 超臨界ガス化における触媒

前節に述べたように、SCWG における温度、圧力などの条件の変化は試料の分解経路に影響を及ぼし、それによりガス産物の構成やガス化効率も大きく左右される。これらの条件以外に、SCWG のガス化効率は触媒の使用にも大きく影響される。一般的に、SCWG において使用されている触媒は大きく分けて均一系触媒（アルカリベース）及び不均一系触媒（Ni、Ru など遷移金属ベース、活性炭など）の二種類が存在する。SCWG における有機反応の効率を上げるには、C-H、C-C、C-O、C-N などの化学結合を選択的に生成及び切断する有効な方法を見つけるのが非常に重要である[23]。

全体的に、多くの場合に触媒は水性ガスシフト反応を促進することで、CO の生成を減らし H₂ の産率を高める。アルカリ系触媒（均一系）および遷移金属ベース触媒（不均一系）は、SCWG プロセスにおいて有効であると指摘されている[24]。

Kruse ら[25]は 500°C、250bar の条件下で KOH を触媒として使用し、ハイドロカテコールに対して SCWG を行った。この結果、KOH の使用量が 0 から 5wt.%までに増加した場合、CO の割合が減少し、代わりに H₂ 及び CO₂ の割合が大幅に増加した。Onwudili ら[26]は回分式反応器を用いて、NaOH を触媒として、450°C、34MPa の条件下でグルコースに対し SCWG を行った。結果、NaOH が使用された場合において H₂ の割合が大幅に増加し、70%まで達した。また、無触媒の場合に比べ、NaOH が使用された場合から回収された液体サンプルにはフルフラール及び 5-HMF がほとんど検出されなかった。

均一系触媒に比べ、不均一系触媒には選択性が高く、回収可能、環境への負担が低いなどの利点を持つ。不均一系触媒においては、金属ベースの触媒及び活性炭などが多く使われている[27] [29]。

Lu ら[28]は 9.1wt.%のグルコースをモデル有機物として、回分式反応器を用いて 400°Cで SCWG を行い、Ni/γAl₂O₃ 及び Ni/CeO₂-γAl₂O₃ を触媒として使用した場合 H₂ の産率が無触媒のときの 1.3mol/kg からそれぞれ 10.5mol/kg、12.7mol/kg まで増加した。また、Onwudili ら[29]は 6.7wt.%のセルロースをモデル有機物として、550°C、36MPa の条件下で SCWG を行い、

CaO、Ru/ α -Al₂O₃を同時に触媒として使用し、9.1mol/kg の H₂産率を得た。Siah[24]らは金属ベースの不均一系触媒を用いた研究を分析し、これらの実験における H₂の産率は 2~23 mol/kg であり、実験温度は 400°C~550°Cである。なお、同分析の中では Ni より Ru の触媒効果がより優れていると報告されているが、Ru の価格が高いため Ni を使用するのが望ましいと思われる。本研究においては、SCWG において最も使用されている遷移金属系不均一系触媒である Ni を触媒として使用する。

1.2.3 超臨界水ガス化反応器の概要

現在バイオマスの SCWG において使用される反応器は主に回分式反応器、連続式反応器の二種類に分類されている。実験レベルにおいては、モデル有機物の SCWG からアルバイオマスの SCWG に関わらず、二種類の反応器が使用される研究が多くみられる。

回分式反応器は比較的構造が簡単であり、多くの研究に用いられていた。図 1-8(左)のように回分式反応器は主に反応器であるオートクレーブとそれを加熱する装置によって構成される。多くの場合オートクレーブは金属製であり、SCWG を行う際に反応物及び触媒などは事前に反応器の中に添加され、その後オートクレーブは加熱装置により所定の温度まで加熱され、添加された水により反応器内に超臨界水環境が作られ、バイオマスのガス化が発生する。一部の回分式反応器には、圧力調整装置やスターラーなどが設置され、反応物をかき回すことで反応を促進することができる。また、回分式反応器においては、使用される温度及び加熱装置の性能により、試料を所定温度まで加熱するのに数分程度の時間を要し、同じように液体固体産物を回収する場合冷却時間がかかり、短時間の SCWG を行う場合活用が難しく、その代わり長時間の SCWG には向いている。一方、温度の上昇期間が長

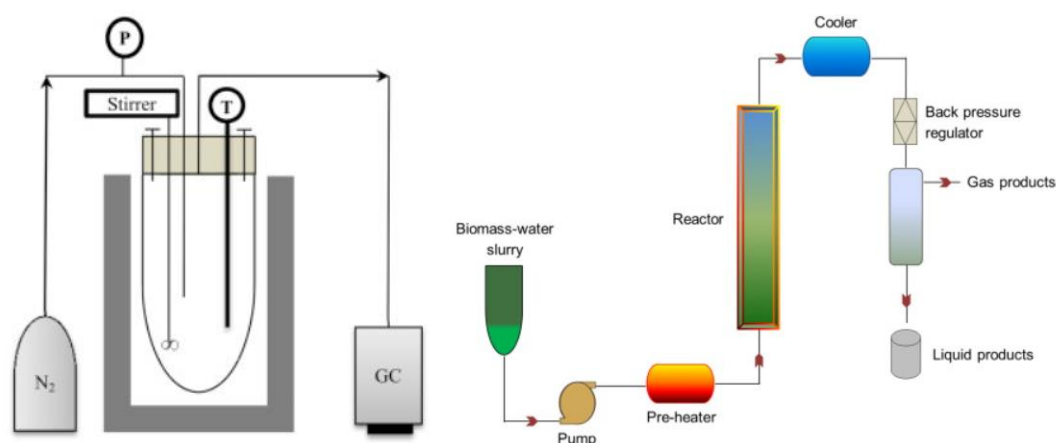


図 1-8 回分式反応器の例[17](左) 連続式反応器の例[48](右)

くなることにより、副産物の生成量が増え、これは触媒の失活や、ガス化効率の低下、または

装置の故障の原因にもなる。

近年ではバイオマスによる再生可能エネルギーの需要が高まり、より効率の高いプロセスが求められている。回分式反応器は処理するたびに試料の装填や、装置の加熱または冷却作業を繰り返す必要があり、これに対して、連続式反応器はこれらの問題を避けることができる。図 1-8 (右) に示されたのが連続式反応器の例になる。連続式反応器は主に試料を送る装置、反応器、加熱装置によって構成される。この場合、反応器の多くはチューブになっており、試料はポンプによって反応器内に送り続けられる。そのため、リアルバイオマスを使用する際、場合によって試料の粉碎、溶解などの前処理が求められる。また、多くの連続式反応器において、冷却部分から回収される熱量は熱交換器を経由し試料を加熱することができる。回分式反応器に比べ、連続式の場合加熱速度がより高く、副産物の生成量を抑えることができる。それ以外に、バイオマス試料はポンプによりおくられ、反応器内で SCWG を終えてプロセスから排出されるため短時間の処理が可能になり、試料交換による時間コストを抑えることもできる。しかし、連続式反応器では送液パイプ、または反応器内において副産物による詰まりが発生しやすいため、故障になるリスクも高い[24]。

なお、回分式反応器及び連続式反応器において、触媒の失活も一つの問題である。前節に述べたように、SCWG において触媒はガス化効果を引き上げ、副産物の生成を抑える役割を担っている。一般的に、SCWG 中に使用される触媒はタールなどの副産物の付着や、超臨界水中での酸化により、徐々に触媒効果を失う。最終的に、副産物が大量発生し、ガス化効率も落ち込み、プロセスを停止し、装置を冷却させて触媒を交換する必要がある。それにより、エネルギー及び時間の消費が増加する。この問題を避けることができれば、より長時間の稼働ができるようになり、より高い処理効率を得ることが期待できる。

1.3 触媒の in-situ 合成

前節に述べたように、本来の連続式反応器においては触媒の失活問題が存在し、最終的に触媒を交換する必要があるため、長時間連続的な稼働が難しい。また、SCWG において使用されている不均一系触媒は固体であり、送液ポンプを使用して補充する場合、ポンプへの損傷及びシステムへの負担が高まり、それによって故障が発生する恐れがある。故に、本研究では、連続式反応器の本来の触媒添加方式を変え、事前に触媒を装填するのではなく、SCWG を行う際に触媒原料液を添加し、反応器内で触媒を作り、そのまま触媒として効果を発揮させるプロセスを提案する。このプロセスを実現するために用いられたのが SCWG における触媒の in-situ 合成である。

1.3.1 従来の触媒合成及び金属塩の水熱結晶化

Ni は SCWG において H_2 の生成に対し強い促進効果があり、安価で生産できるためバイオマによる H_2 製造プロセスに最も使用されている不均一系金属触媒である[27][30]。Su ら[31]がまとめた文献によると、SCWG 触媒の合成においては主に含浸及び共沈法、ゾルゲル法、超臨界合成 (SCWS)、マイクロエマルジョン法の四つの方法が用いられている。そのうち、含浸及び共沈法が最も使用された合成方法である。

含浸法において触媒は以下の過程を経由し合成される[32]：(1)担体を触媒成分が含まれた溶液と十分接触させる；(2)担体を取り出し、付着した液体を取り除く；(3)煅焼あるいは還元により触媒効果を引き出す。また、共沈法において触媒は以下のように合成される[33]：(1)複数種類の触媒原料液を混合し、沈殿剤あるいは加熱により混合液が過飽和状態になる；(2) 結晶核が生成され、触媒が成長する；(3)乾燥、煅焼などにより触媒が活性化される。いずれの方法においても長時間の乾燥、活性化を経由する必要がある。ゾルゲル法においては、多くの場合触媒成分が含まれたアルコキシドが用いられ、まず加水分解、重縮合反応によってゾルを作り、乾燥などの作業を経てゾルをゲル化させ、純度の高い触媒産物が得られる[34]。マイクロエマルジョン法においては使用されるケースは少ないが、合成された触媒粒径が含浸法より小さくなっている報告がある[35]。

前節に述べたように、超臨界水は臨界点付近で溶剤としての属性が大きく変化し、これにより本来常温で溶解可能な無機塩は超臨界水において溶解率が極めて低くなっていく。

これは塩イオンの結晶化にとって非常に有利であり、通常では合成しにくい触媒を合成することが可能となり、均一な触媒を得ることができる[36]。触媒原料液となる触媒金属成分が含まれた金属塩溶液は超臨界水においてまず水熱結晶化が発生し、それにより金属酸化物または水酸化物が生成される。Adschiri ら[37]は Fe、Ce、Ni、Al、Ti などの塩溶液に対して水熱結晶化を行い、温度及び滞留時間が結晶化に与える影響を評価した。実験において各金属の酸化物が得られ、そのうち NiO の結晶サイズは 200nm 以内であると述べた。また、金属酸化物の生成過程においては図 1-9 のような過程が報告された。

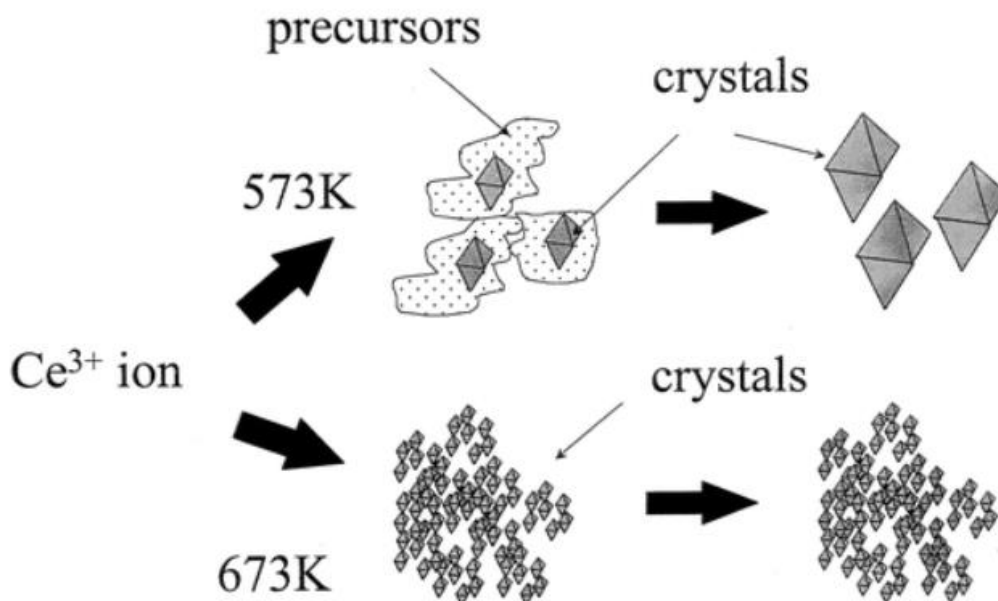


図 1-9 Adschiri らの実験における CeO₂ の生成過程[37]

300°C前後の亜臨界状態の場合、Ce³⁺水熱結晶化においては、まず少量の結晶と雲状の前駆体と思われるものが生成され、その後雲状物質が徐々に消え、触媒がより大きく成長する。また、400°C前後の超臨界状態においては、雲状の物質が確認されず、その代わり結晶のサイズが小さくなり、滞留時間が延長しても結晶の拡大はなかった。

1.3.2 触媒の SCWS 及び in-situ 合成に関する既往の研究

超臨界水環境において、触媒原料液として添加される金属塩溶液が水熱結晶化反応によって

金属酸化物に転換される。得られた酸化物に対し還元反応を行い、酸化物から金属触媒を合成することができる。還元方法は大きく分けて、水熱結晶化後生成した NiO を回収し、高温状態で H₂ などのガスと接触させ、酸化物の還元を行う方法と、超臨界水装置内で還元剤を用いて酸化物の還元を行う方法の二種類が存在する。

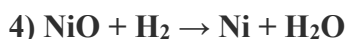
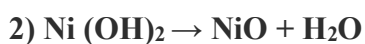
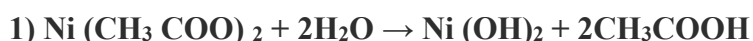
Zhu ら[38]は SCWS 法で ZrO₂ 担持の Ni ナノ触媒を合成し、Ni と Zr の比率による触媒効果の変化及び触媒の安定性について評価した。同実験においては回分式反応器が用いられ、まず 500°C の温度下で Ni、Zr の塩溶液から Ni-Zr の酸化物を合成した。その後、合成した酸化物を回収し、105°C で 12 時間乾燥させ、最後に H₂ を用いて 500°C で酸化物を 2 時間還元し Ni/ZrO₂ ナノ触媒を合成した。合成された触媒において、Ni のサイズは 30-70nm、ZrO₂ のサイズは ~11nm である。Hui ら[39]は回分式反応器を用いて、複数種類の金属を担持する TiO₂ を合成した。同実験において、まず Zn、Ni、Cu、Co のうち二種類の金属塩溶液を反応器に添加し、十分混合させた上で TiO₂ 固体を反応器内に添加した。塩溶液は各金属の酢酸塩から作られた。続いて、200°C-400°C の温度下で 20min 反応させ触媒を合成した。合成された触媒のサイズは 20-30nm であり、その後フルフルールを用いた SCWG に使用され、18.92mol/kg のガス産率を得た。このように、回分式反応器を用いた SCW プロセスは複合型不均一系触媒の合成において多く使用されていた。

超臨界水装置内で還元を行う方法に関しては、Sue ら[40]は連続式反応器から合成された NiO を用いて、ギ酸を還元剤として超臨界水装置内で Ni ナノ触媒を in-situ 合成した。同実験においては、まず触媒原料液となる硝酸ニッケルを使用し、そして KOH を加え連続式超臨界水装置内で NiO を合成した、実験条件は 400°C、30MPa、滞留時間 1s である。合成された NiO 結晶のサイズは 3.8nm であった。その後 NiO は回分式反応器に移られ、ギ酸：NiO モル数比率 = 0.5~6 : 1 のギ酸が添加され、超臨界水中で 5~60min の還元反応を行った。実験の結果、モル数の比率がおおよそ 1:1 の場合、還元時間が 5min から 60min まで増加した場合、回収された Ni のサイズが 4.9nm から 6.1nm まで増加した。なお、還元時間が 5min 及び 30min の場合において、回収されたサンプル内に還元されていない NiO が検出された。また、同じ還元時間

が 30min の場合において、比率が 0.5 から 6 まで増加したとき、Ni のサイズが 5.0nm から 8.1nm まで増加した。このように、Ni 触媒のサイズは還元時間及び還元剤使用量の増加と共に増大する。そして、前駆体である NiO を合成する場合、連続式反応器を使用することでより粒径の小さい Ni 触媒を得ることができる。

それ以外に、NiO の合成と還元を一つの過程で行うケースもある。Huang ら[41]は石英チューブ型の回分式反応器を用いて、グルコースによる SCWG の最中に Ni 触媒を合成した。

同実験において、先ず触媒原料液となる酢酸ニッケル溶液とグルコース溶液は CH_3COO^- : グルコース = 1:10 の比率で混合され、その後混合液は反応器内に入れられ、500°C、滞留時間 300s の条件で SCWG を行った。彼らによると Ni は以下のような過程から生成される：



実験においては異なる温度、試料濃度、反応時間に対し検討が行われ、無触媒の場合に比べ in-situ 合成触媒が使用された場合、400°C、滞留時間 100s の時の 10wt.%のグルコースの H_2 産率は約 0.4mol/kg から約 1.8mol/kg まで増加した。ガス産物における H_2 の割合も 6%前後から 16.5%前後まで変わった。また、低濃度のグルコースにおいては、試料濃度低下による H_2 産率の増加がほとんどなく、図 1-10 のように 500°C、滞留時間 300s、試料濃度 2.5wt.%の場合において、 H_2 産率はおおよそ 4.1mol/kg であり、 H_2 の割合は約 13.77%である。なお、回収された触媒サンプルのサイズは 100nm 以下である。

以上のように、Huang らが行った SCWG における触媒の in-situ 合成において、触媒効果を得ることは可能だが、 H_2 の産率は比較的に低く、改善する必要がある。 H_2 産率の低下に関して、先ず回分式反応器を使用する場合では昇温に必要な時間が長く、水熱結晶化のような数秒間で発生する反応に対して、反応は低温区間で既に完了した可能性がある。前節に述べたように、低温区間で発生する水熱結晶化の結晶サイズはより大きくなる傾向があり、それが合成さ

れた触媒の効果に影響を与えたと思われる。また、昇温時間内において副産物が生成しやすく、副産物が NiO あるいは Ni と結合し、触媒の生成を阻害する可能性も考えられる。それ以外に、実験には酢酸ニッケルが使用されており、酢酸は比較的分解しにくいいため、実験の初期において反応器内の H₂ 不足が予想される。これも触媒の生成及び副産物生成の抑制にとって不利であると考えられる。

前節に述べたように、より長時間稼働する SCWG プロセスを実現するために、連続式反応器を触媒の in-situ 合成技術と結合する必要がある。連続式反応器を使用することで触媒を in-situ 合成する場合、昇温時間による問題を回避することができる。また、酢酸ニッケル以外に、ギ酸などの還元剤を使用し、実験初期の H₂ 環境を改善させ、これにより初期の触媒合成速度が促進され、連鎖的に触媒の合成及び SCWG 両方を促進できると思われる。

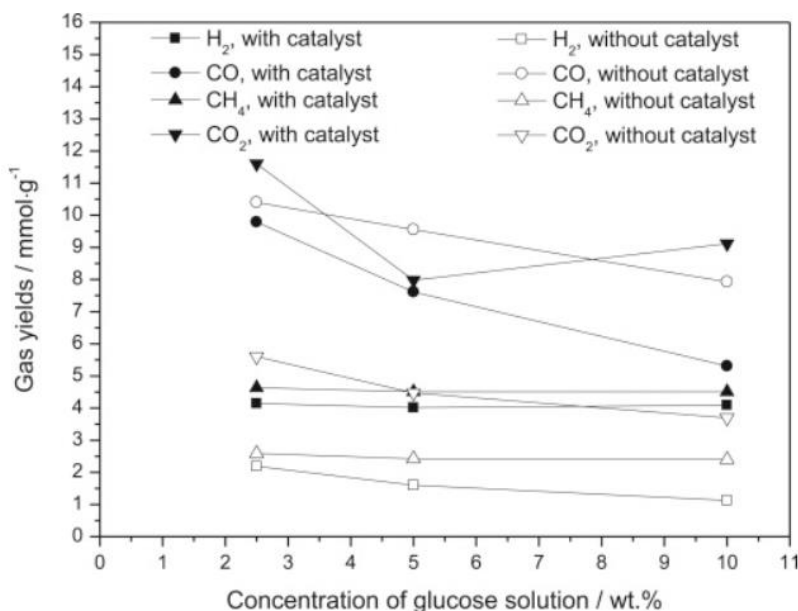


図 1-10 Huang らの実験におけるガスの産率[41] 500°C,300s

1.4 本研究の目的

このように、世界及び日本における環境、エネルギー問題を緩和するために、再生可能エネルギーの更なる利用拡大が求められている。SCWG によるバイオマスガス化は再生可能エネルギーを生産する一つの手段であり、需要の拡大に対応し、現在の SCWG プロセスの効率を引き上げる必要がある。In-situ 合成触媒を用いることで、従来の SCWG における試料の再装填、触媒の失活による時間効率及びガス化効率の低下を避けることができるが、これまでに行われた回分式反応器を用いた SCWG 中の触媒 in-situ 合成においては、副産物の生成や還元剤の不足により触媒効果が制限され水素の産率が比較的に低かった、連続式反応器を用いることでこの問題を改善することができる。

連続式反応器においては試料を短時間で所定の温度まで昇温させることができるため、副産物が生成しにくく、触媒の生成により有利な環境を提供することができる。また、触媒前駆体の生成に対し、昇温時間を短縮することで、低温での結晶化を抑えることができるため、より小さいナノ触媒を得る可能性がある。また、酢酸に代わりギ酸を還元剤として使用することで、反応初期に触媒生成に必要な水素を提供することができる。これにより初期における触媒不足問題を緩和し、その後の SCWG 及び触媒生成に対しても有利である。

従って、本研究においての目標は以下のようになる：

- ① 連続式反応器を用いて、さらに還元剤を追加し、in-situ 合成触媒の産率を引き上げる。
- ② in-situ 合成触媒を使用した連続式バイオマス SCWG プロセスを作り、合成された触媒による高いガス化効率を目指す。
- ② 作成したプロセスの安定性、in-situ 合成触媒を使用したガス化効率の回復効果を評価する。
- ④ 稼働環境の影響によるプロセス効果の変化を評価する。

1.5 本論文の構成

本論文は5つの章により構成されている。

第1章では、現在のエネルギー問題、超臨界水によるバイオマスエネルギー化の役割について紹介し、プロセス効率改善の必要性を示す。また、これまでの触媒 in-situ 合成に関連する研究を分析し、改善可能な方法を探る。

第2章では、本研究において行われた実験に使用された実験装置の設計、各実験の条件設定、実行手順、分析方法について説明した。

第3章では、触媒の前駆体の生成過程及び触媒の in-situ 合成について検証した。

第4章では、3章の結果に基づいて、プロセスの設計を調整し、SCWG と同時に触媒の in-situ 合成を検証した。この場合還元剤使用の効果についても検討を行った。また、in-situ 合成触媒を使用した連続式 SCWG プロセスの安定性、持続性、稼働条件から受ける影響について評価した。そのほか、回収された失活触媒の再利用についても検討した。

第5章では、実験結果をまとめ、得られた結論及びこれからの課題を述べた。

巻末には参考文献の一覧を掲示した。

第2章 実験設計

2.1 実験試料

本研究で用いる試薬を下に示す。

物質名	入手先
• ギ酸	• • • • • 富士フィルム
• 酢酸ニッケル	• • • • • 富士フィルム
• ギ酸ニッケル	• • • • • 富士フィルム
• グルコース	• • • • • 和光純薬、富士フィルム
• オレイン酸	• • • • • 富士フィルム
TOC 標準液	
• フタル酸カリウム	• • • • • 和光純薬
• 炭酸水素ナトリウム	• • • • • 和光純薬
• 炭酸ナトリウム	• • • • • 和光純薬
原子吸光標準液	
• ニッケルイオン標準液	• • • • • 和光純薬、富士フィルム

2.2 実験装置

本研究は主に連続式超臨界水反応装置を用いて実験を行う。実験に使用される実験装置の例を図2-1に示す。図2-1に示したのは第4章において使用される装置だが、ほかの部分の実験にも類似な装置が使用されている。本研究に使用されている実験装置は主に送液部分、反応部分、サンプリング部分の三つの部分により構成される。

各部分の実験における大まかな流れは以下ようになる：

先ず、実験に使用されている試料及び予熱部に必要な純水は送液部分のポンプより試料瓶からステンレス (SUS316) 製のチューブを經由し反応部分までに送られる。システム後部に接続された背圧弁 (BPR) の締め具合を調整することで、システム内の圧力を一定値に維持することができる。そして、反応部分においては、設置された塩浴は実験所定の温度環境を提供する。送液部分から送られた水はまず予熱器を通し、400°C以上に加熱される。その一方、送られた試料は熱電対が設置された十字管の中で加熱された水と混合し一気に300°C前後に加熱されその後反応器に入り、所定の反応を行う。最後に、反応を終えた産物はまず冷却管により室温までに冷却し、サンプル瓶によって気体産物が分離され、液体固体産物はサンプル瓶に残り（一部の実験において固体産物は反応器から回収される）、ガス産物は流量計により測定され、あるいはガスバッグに回収保存される。

実験条件を測定するために、実験装置においては複数の圧力計や、熱電対が設置されている。実験中においては、様々な原因により送液ポンプの送液速度が変化する状況が多々あるため、熱電対の数字を観測することでシステム内流速の変化を気づくことができる。そのほか、一部の実験においては反応器の入口付近に詰まりが発生する場合があります、そうするとシステム後半の圧力は変化しないが、前半の圧力だけが增加することになる。この圧力変動は一部のポンプの圧力センサーにも反映するが、圧力測定機能がないあるいは圧力、流速数字が同時に表示できないポンプがあるため、安全面を考慮する上前半にも圧力計を設置するのが望ましい。

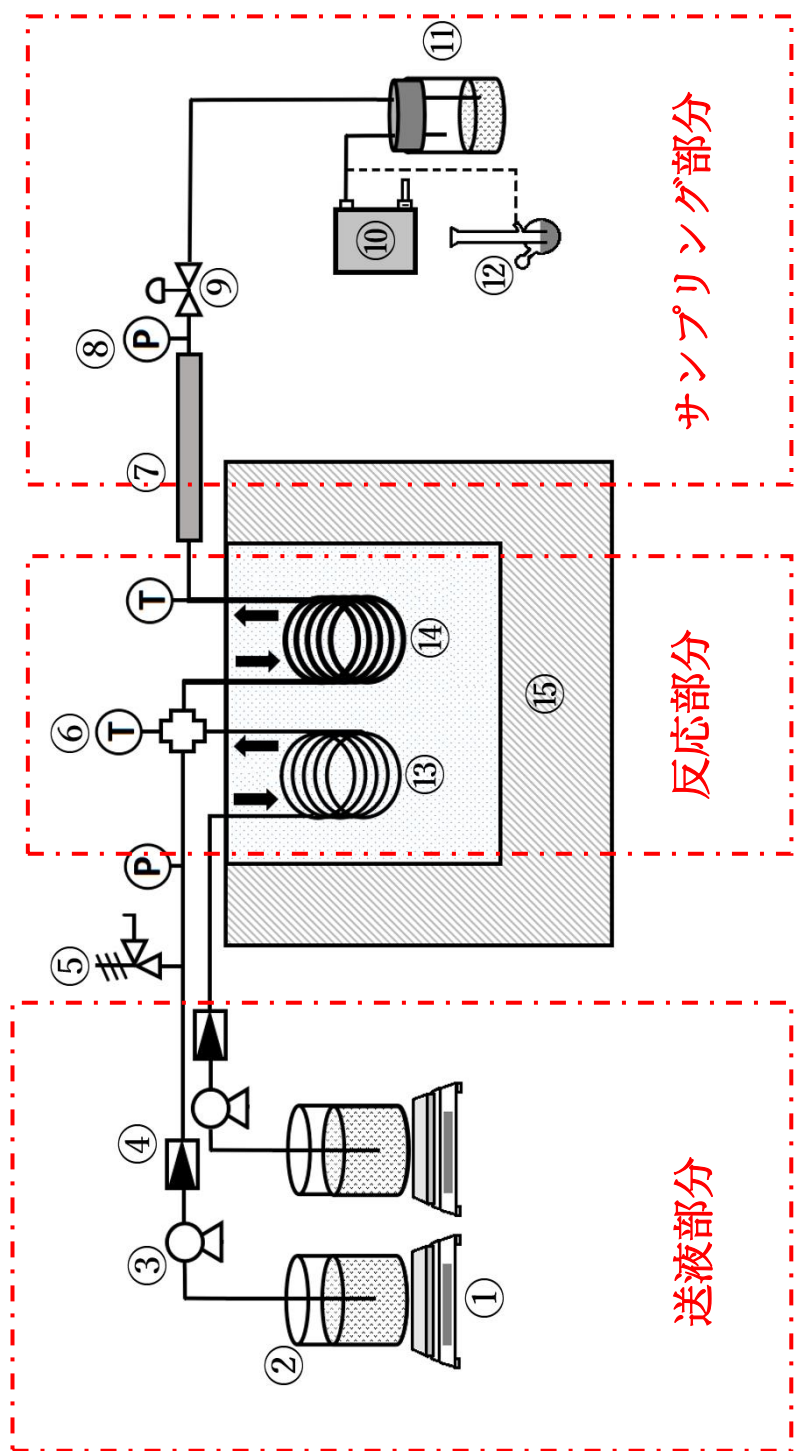


図 2-1 実験装置図(第四章)

①天秤②試料瓶③送液ポンプ④逆止弁⑤安全弁⑥熱電対⑦冷却管⑧圧力計⑨背圧弁

(BPR)⑩ガスバッグ⑪サンプリング瓶⑫ガス流量計⑬予熱管⑭反応器⑮塩浴

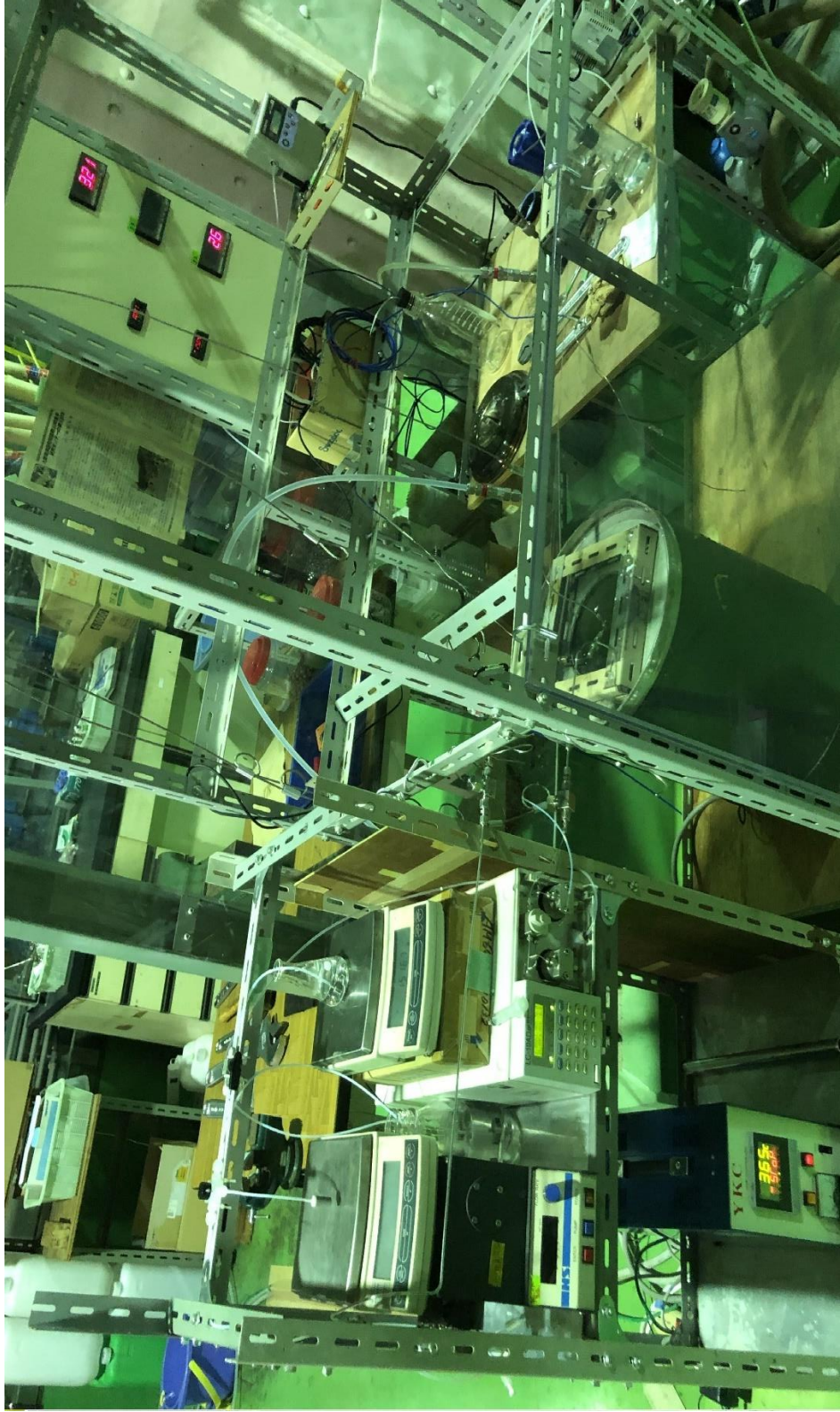


図 2-2 実験装置の全貌

2.2.1 送液部分

送液部分（図 2-2）は主に試料瓶、天秤、送液ポンプ、送液パイプにより構成される。本研究に使用されていたポンプの情報は表 2-1 に示す。

表 2-1 ポンプ情報

ポンプ	型番	製造元
①	NP-KX-500-40	日本精密科学株式会社
②	LC-10AD	島津製造所
③	PU-2080	日本分光
④	PU-4086	日本分光

ポンプ使用上の注意：

ポンプ①は構造上の問題により送られる試料の濃度が用意された濃度になるまで長い時間を要する、具体的には試料はまずポンプにより試料瓶から吸出し、ポンプ本体に付属された二つの 5ml 前後のガラス瓶に入れられる。この場合試料は瓶内にもともと入った液体と混合し濃度が変化するため、濃度が一時低下することになる。故に本研究においてポンプ①は水の送液のみに使用される。ポンプ②③④は構造上類似しており、ポンプ①のような問題がなく主に試料の送液に使用される。

また、これらのポンプは気体に弱く、試料内に溶解した気体や試料瓶を交換する際、送液管に入る気体がポンプの故障に繋がるので、実験開始前超音波を用いた試料の脱気、及びシリンジを用いたポンプ内の脱気作業が必要である。

上述の問題以外に、ポンプ部品の経年劣化や、使用する圧力、またはポンプとパイプラインの落差などの影響により、設定した送液速度と実際の送液速度の間に差があることが多い。故に実験を行う際にはシステムを所定の圧力まで加圧した後、天秤に合わせてポンプの送液速度を調整することが必要になる。

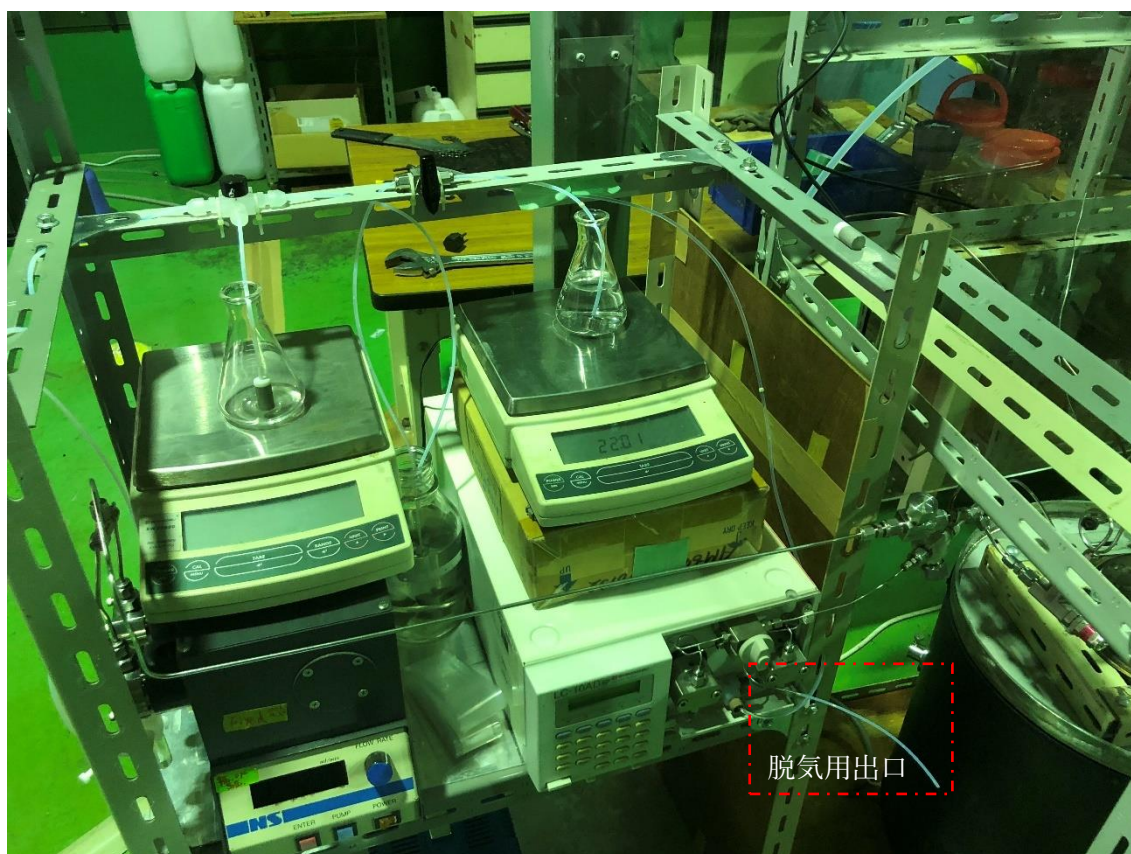


図 2-3 送液部分 (ポンプ①、②)

送液パイプの設計に関して、試薬瓶からポンプまでの部分は外径 1/8 インチの樹脂製のチューブを使用しており、水から試薬に切り替えるようにそれぞれ三方バルブを設置した。ポンプから反応部分までは主に外径 1/8 インチ及び 1/16 インチのステンレス (SUS316) 製チューブを使用する。また、安全面を考慮し、ポンプから反応部の間の送液パイプにスウェージロック社製の逆止弁をそれぞれ一個設置した。逆止弁にも故障が発生する場合があり、それがポンプの故障を引き起こす可能性が高い定期的なチェックが必要である。実際第 4 章に記載されたオレイン酸を用いた実験を行う際に逆止弁の故障が発生し、一体のポンプから送られたオレイン酸が送液ポンプを通じもう一体のポンプの中に入った。なお、安全弁に関してはポンプ①を除くポンプ②③④には高圧からの自動停止機能が備えているためポンプ①のパイプにだけ設置した。

2.2.2 反応部分

図 2-4 に示すのが反応部分の装置である。反応部分は主に塩浴、予熱器 (一部の実験では予

熱器がない)、反応器により構成されている。

塩浴

本研究において必要な実験温度条件を満たすために溶融塩浴が用いられた。塩浴の構図は図 2-4 の③に示した。溶融塩浴は硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを質量比 6:5:1 の比率で混合し熱媒として使用されている。これらの熱媒は 500°C を超えると沸騰するため実験温度 500°C 以下の実験のみ使用できる。また、塩浴の温度は坂口電熱製の T-35 型 K タイプの熱電対により測定され、温度調節器を用いて一定値に維持される。

予熱器

本研究における予熱器は主に予熱水を加熱し、あるいはギ酸を分解させる役割として使用される。予熱管として外径 1/8 インチの SUS316 製チューブ(Swagelok)が使用されており、その詳細は表 2-2 に示している。また、チューブの最高耐圧値は温度の上昇により低下することがあり、圧力の低下係数は表 2-3 に示す。

表 2-2 実験に使用されたチューブの情報

チューブ外径 (インチ)	肉厚 (mm)	耐圧値 (MPa)	製造元
1/16	0.30	55.8	Swagelok
1/8	0.71	58.5	
1/4	0.89	35.1	
3/8	1.65	44.7	

表 2-3 SUS316 ステレンス管最高使用圧低下係数

温度 °C	93	204	315	426	537
低下係数	1.0	0.96	0.85	0.79	0.76

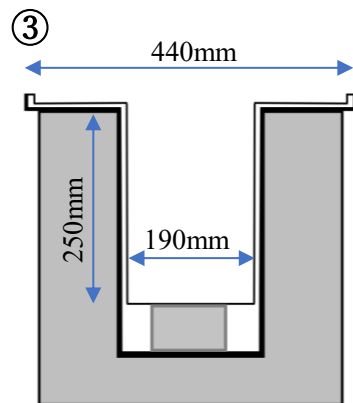
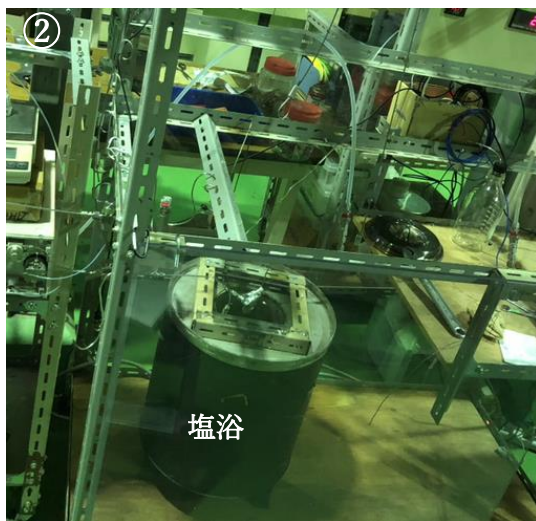
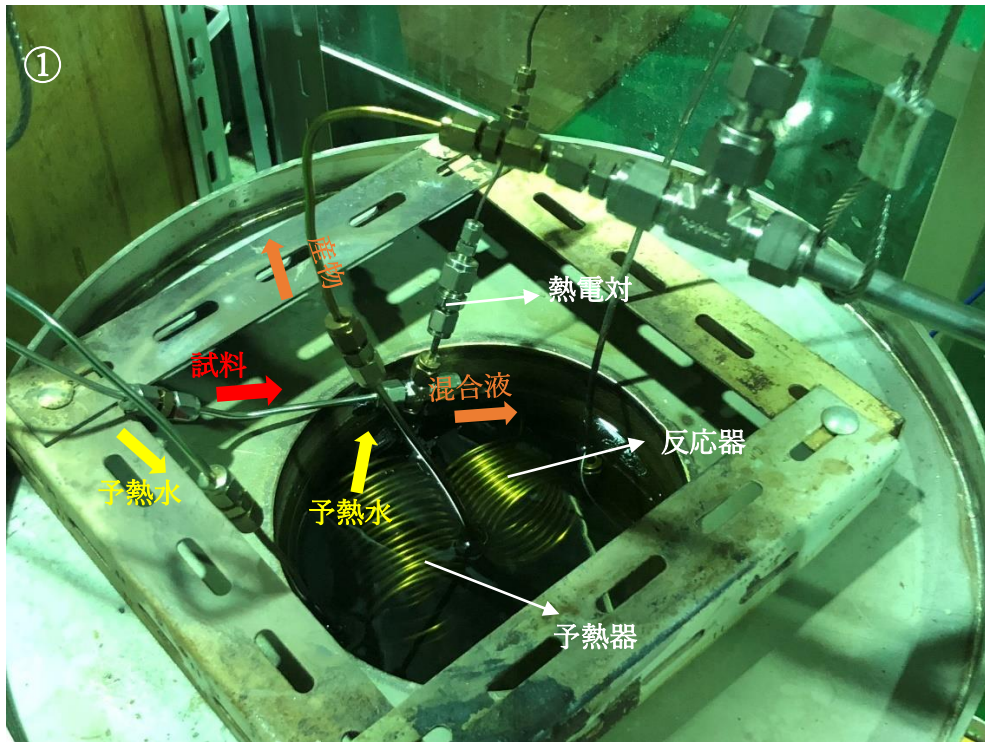


图 2-4 反应部分

(①全体図 ②予熱器、反応器 ③塩浴構造)

予熱管は塩浴中の高温溶媒と熱交換を行うことで管内の流体を所定の温度までに加熱する。そのため予熱管の長さは熱交換に必要な長さを上回る必要があり、それは冷却管においても同じである。流速一定の時、管内の流体の温度を室温（25°C）から所定の温度までに加熱、あるいは所定温度から室温までに冷却するとした場合、必要とされる予熱管または冷却管の長さ L は以下のように算出できる。（この部分は Hirai[43][44]の計算方法を参照して行った）

管内の流体が長さ L の距離を通過し温度が t_0 から Δt 変化した場合、必要とする熱量 Q は以下の式を用いて表すことができる。

$$Q = C_p \times \rho \frac{\pi D^2}{4} L \times \Delta t \quad (2-1)$$

C_p = 流体の定圧比熱 [J kg⁻¹K⁻¹]

ρ = t_0 の時流体の密度 [kg m⁻³]

D = 管の内径 [m]

また、塩浴槽内の熱媒の温度が T 、流体が長さ L の距離を通過した際に管外の熱媒から伝わる熱量 Q_{out} は以下の式を用いて表すことができる。

$$Q_{out} = U \times \pi D L \times (T - t) \times \frac{\pi D^2}{4} L \times \frac{\rho}{q_m} \quad (2-2)$$

U = 総括伝熱係数 [W m⁻² K⁻¹]

ρ = t_0 の時流体の密度 [kg m⁻³]

$t = t_0 + \Delta t / 2$

q_m = 管内流体の質量流速 [kg s⁻¹]

管内流体の温度変化は塩浴槽内の熱媒との熱交換の結果であり、故に $Q = Q_{out}$ がある。式 2-1、2-2 を連立し、管内流体が温度 t_0 から Δt 変化した場合必要な管の長さ L は以下の式を用いて表すことができる。

$$L = \frac{q_m}{\pi D} \times \frac{C_p}{U} \times \frac{\Delta t}{(T - t)} \quad (2-3)$$

管内流体の温度の変化につれ密度や伝熱効率なども変化するため、流体を室温から所定の温度までに加熱する際に必要な加熱管の長さを計算する場合、加熱幅を小分けし、各区間に必要な管の長さを算出し、それを足し合わせることで求めることができる。

流体温度を T まで加熱する場合：
$$L = \frac{q_m}{\pi D} \sum \frac{C_p \Delta t}{U(T-t)} \quad (2-4)$$

流体温度を室温 t' まで冷却する場合：
$$L = \frac{q_m}{\pi D} \sum \frac{C_p \Delta t}{U(t-t')} \quad (2-5)$$

式 (2-4)、(2-5) に基づいて各実験に必要な予熱管の長さが算出され、その結果を表 2-4 に示した。

表 2-4 予熱管長さの計算結果

温度変化 (°C)	送液速度	必要な長さ (m)	使用した長さ (m)
25→400	1 ml/min	0.044	1.65
	2ml/min	0.086	
	3ml/min	0.121	
	4ml/min	0.159	

表に示したように、本研究において使用される最大流速は 4ml/min であり、この場合計算上の必要となる予熱管の長さはおおよそ 16 cm である。予熱管としてはこの長さを上回ればよいので、研究室に既存の予熱器（長さ 1.65m）を使用することにした。しかし、触媒の合成実験においては、結晶化に必要な時間は極めて短いため、管内流体を所定温度まで加熱するのに必要な時間は実験結果にも大きな影響を及ぼす。そのため精確な情報を把握するために、上述の計算結果に対して検証を行った。

検証方法及び結果は図 2-5 に示したように：

- ① 検証用の予熱器を用意する。1 回目は長さ 1.5m の 1/8 インチステンレス管を使用。
- ② 塩浴を 400°C まで加熱し、ポンプを起動し一定な送液速度で水をシステム内に流し込む。
- ③ システム圧力を 25MPa までに上昇させ、予熱器を完全に塩浴熱媒の中に沈没させる。

- ④ 予熱器の出口後方、熱媒液面上 3 cm の場所に設置された熱電対の測定値 T を記録する。
- ⑤ 流速を変え、 T の数値が安定するのを待ち、安定後の数値を記録する。
- ⑥ 実験を停止し、予熱器を 10 cm ほど切り落とし、残る部分を用いて①~⑥を繰り返す。

送液速度が一定の場合、管内流体を 400°C まで加熱するに必要な管の長さを L とし、使用された予熱器の長さ L' が L より長い場合、管内の水が予熱器の出口から出るとき温度は 400°C になる、その後熱電対までに到着するまで、管内の流体は管外の空気に冷却され温度が下がる。 $L' > L$ の場合予熱器から出る流体は 400°C であり、熱電対の測定値 T も一定である。しかし $L' < L$ の場合、流体は予熱器出口から出るとき十分に加熱されておらず温度は 400°C 以下になる、 L' が L より短くなるほど T と塩浴温度の差も拡大する。その結果図 2-6 のような結果が得られた。

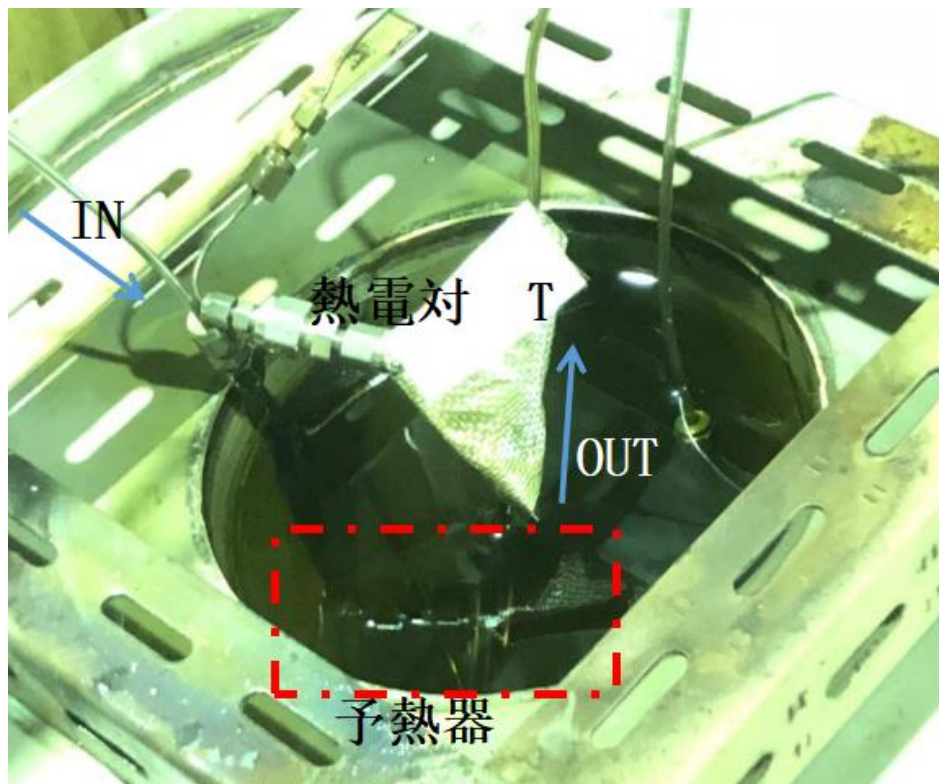


図 2-5 予熱器検証実験

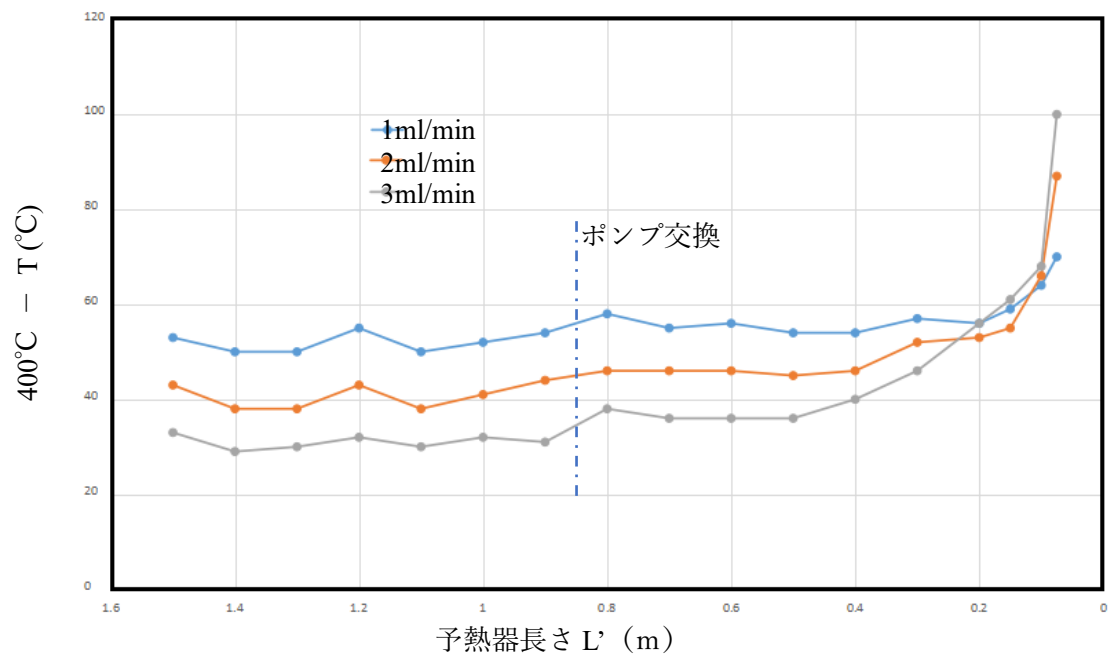


図 2-6 予熱器加熱効果検証結果

図に示したように、流速が 1ml/min、2ml/min、3ml/min の場合、温度差はそれぞれ予熱管が 0.2m、0.3m、0.5m までに短縮されたとき拡大傾向に移行し始めた。従って、流体を 400°C までに加熱する際、必要な予熱管の長さは流速が 1ml/min、2ml/min、3ml/min に対しそれぞれ 0.2m、0.3m、0.5m であると考えられる。

2.2.3 サンプルング部分

サンプルング部分は主に冷却管、背圧弁、サンプル瓶、流量計により構成される (図 2-8)。

冷却管

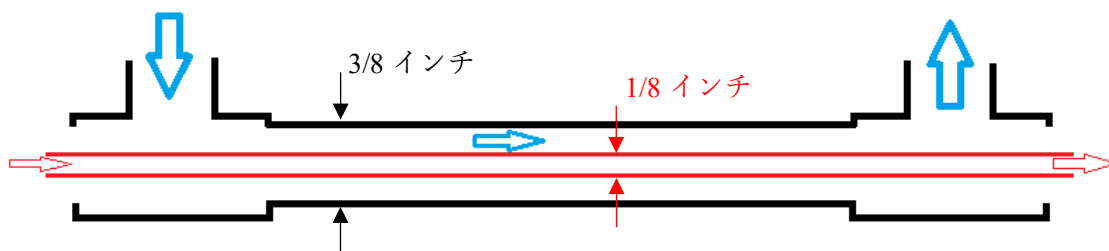


図 2-7 冷却管

本研究に使用された冷却管の構造を図 2-7 に示した。生成物が流れる部分のチューブは前述の 1/8 インチステンレス管を使用している。冷却管はこの管を 3/8 インチのステンレス管に入れ、二つの管の間に常温の水 (水道水) を流すことで生成物を冷却させることができる。生成物の冷却に必要なとする冷却管の長さは式 2-5 を用いて算出され、その結果を表 2-5 に示す。

表 2-5 冷却管長さの計算結果

温度変化 (°C)	送液速度	必要な長さ (m)	使用した長さ (m)
400→25	1 ml/min	0.05	0.55
	2ml/min	0.08	
	3ml/min	0.12	
	4ml/min	0.14	

背圧弁

本研究においては TESCOM 社製 26-1725 シリーズ背圧弁が使用された、流体に固体産物が含まれない場合は安定な高圧環境が維持できるが、流体に固体パーティクルや溶解しない有機物がある場合、これらが背圧弁の圧力コントロール部分に付着し、圧力が徐々に低下することがある。

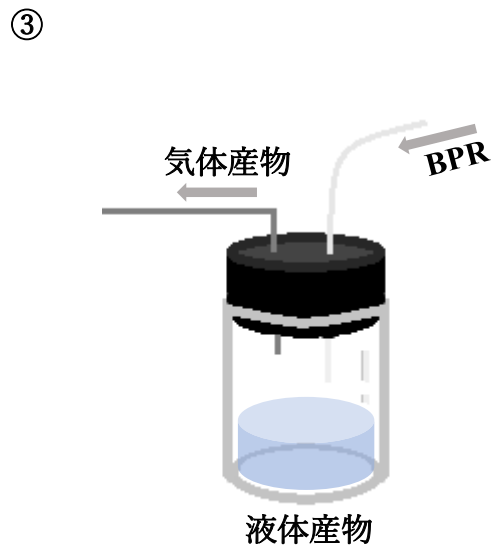
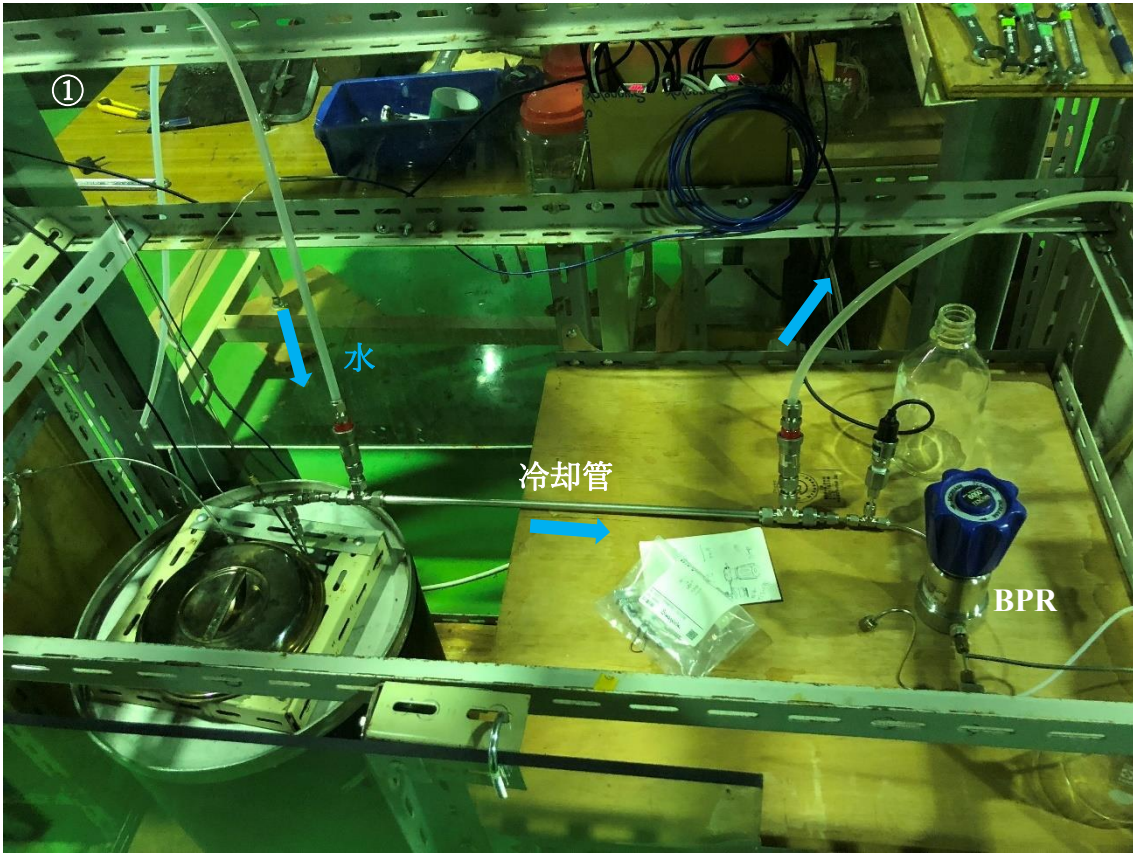


図 2-8 サンプリング部分

①冷却管、BPR ②石鹼膜流量計 ③気液分離瓶

気液分離瓶

各実験において、サンプルは主に図 2-7③に示したような気液分離瓶を用いて回収する。BPR から出る産物はまずチューブを經由し瓶 a に入り、液体及び固体産物はそのまま瓶 a に留まり、ガス産物はもう一本のチューブを經由し、ガスバッグあるいはガス流量計に到達する。BPR からサンプル瓶までのチューブは PVC 製の半透明チューブを使用し、これによりガス産出速度の変化は直接見てわかるようになる。また、実験中この区間のチューブの内壁には多くの溶解困難な副産物が付着し、洗浄においてもより便利になる（主にタール、NiO）

ガス排出口は一本しかないため流速の測定とガスサンプルの回収の間に多少時間差がある。また、各実験において使用されている送液速度は比較的到低く、試料が反応器に到達し、生成物が反応器からサンプル瓶まで到達するには数分間掛かるため、具体的な時間差が測定された（表 2-6）。ポンプ部分の時間はギ酸を用いて pH の変化を観測することで測定された。

表 2-6 システム内各部分流体の停留時間

区間	必要な時間(1ml/min)
試料瓶 → 予熱器ポンプ出口	2min51s
試料瓶 → 試料ポンプ出口	3min14s
予熱器ポンプ → 予熱器	2min07s
試料ポンプ → 反応器	3min46s
反応器 → サンプル瓶	4min53s

2.3 実験方法

2.3.1 第3章 3.1 における実験

2.3.1.1 実験装置

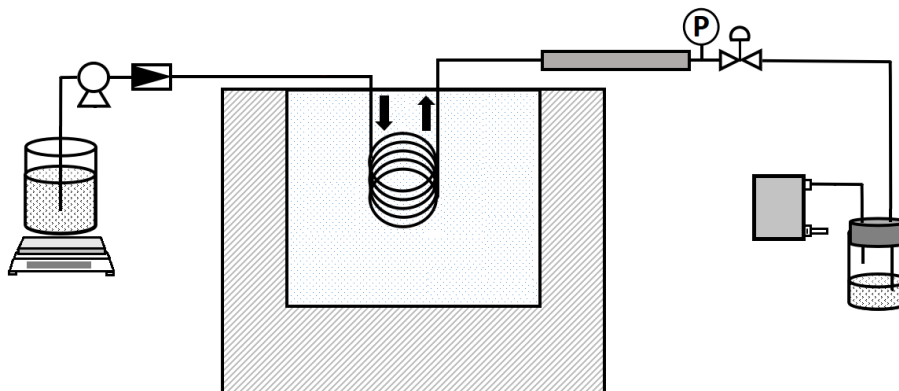


図 2-9 ギ酸分解実験の実験装置

ギ酸分解実験において使用されていた装置を図 2-9 に示す。調製されたギ酸溶液がポンプにより塩浴の中に置かれた反応器内に入り、分解され、その後液体産物及びガス産物がサンプル瓶またはガスバッグに回収される。

2.3.1.2 実験条件

この部分では異なる温度、試料濃度、滞留時間の条件下ギ酸の分解実験を行った、具体的な実験条件は表 2-7 に示す。

表 2-7 ギ酸水熱分解実験 実験条件表

2-7-1 滞留時間実験

温度 (°C)	ギ酸濃度	滞留時間 (s)	圧力
450	1.0mol/L	8.9	25MPa
450	1.0mol/L	14.5	25MPa
450	1.0mol/L	20	25MPa
450	1.0mol/L	31.5	25MPa
450	1.0mol/L	68	25MPa

2-7-2 反応温度実験

温度 (°C)	ギ酸濃度	滞留時間 (s)	圧力
400	1.0mol/L	14.5	25MPa
430	1.0mol/L	14.5	25MPa
450	1.0mol/L	14.5	25MPa
480	1.0mol/L	14.5	25MPa

2-7-3 ギ酸濃度実験

温度 (°C)	ギ酸濃度	滞留時間 (s)	圧力
450	0.1mol/L	14.5	25MPa
450	0.3mol/L	14.5	25MPa
450	0.5mol/L	14.5	25MPa
450	1.0mol/L	14.5	25MPa

2.3.1.3 実験手順

この部分の実験の手順は以下のように行われる。

準備段階 (後記の実験においては同様な準備作業が行われる)

- ① 塩浴の電源を入れ、所定の温度を設定する。通常室温から 450°Cまでに加熱するにはおよそ 2 時間半が必要。冬の場合は 3 時間前後。
- ② GC-TCD の電源を入れ、GC-TCD のガス供給をオープンし、起動プログラムを開始する。起動から次の操作が可能になるまでおよそ 15 分が必要、冬の場合は 30 分。(必要な場合は GC-FID に対しても同じ作業を行う)
- ③ GC-TCD の起動プログラムが終了後、パラメーターを設定し、ベースラインの自動安定化プロセスを開始させる。この部分はおおよそ 1-1.5 時間が必要になる。
- ④ 浄化水 1 L 以上を用意し、超音波を用いて脱気作業を 20 分前後行う。
- ⑤ 塩浴の温度がまだ低いうちに用意された (洗浄、乾燥済みの) 反応器、BPR などを取り付ける。
- ⑥ ポンプ、天秤、測定器具の電源を入れる。
- ⑦ ポンプの脱気作業を行う。

- ⑧ 常温常圧においてポンプを起動し、脱気済みの浄化水をシステム内に送り込む。
- ⑨ BPR を絞めて、システム内の圧力を所定の圧力までに上昇させる。正常の場合では送液速度が 2ml/min 前後の時圧力は 3 分以内に所定の圧力まで到達できる（通常 1MPa までの圧力上昇速度が非常に遅い）。この段階においては BPR の故障により圧力が上がらない（1MPa 以下）場合がある、そうすると BPR を取り外してから分解し、重要部品を洗浄し、再度組立てることで問題が解消される可能性が高い。
- ⑩ システム各部分の漏れをチェックし、漏れている部分を締め直す。漏れが存在するときシステム圧力が上がらない、または不安定になることがある。
- ⑪ GC-TCD の標準ガスの測定を開始させる。
- ⑫ 冷却水の供給を開始する。
- ⑬ 用意した試料に対し、超音波を用いて脱気を行う。
- ⑭ 塩浴温度が所定の温度に到達した後、防護具を着用した上、システムを塩浴槽に入れる。入れるときは反応器をゆっくり塩浴の熱媒に入れさせる。この時反応器の接続具の隙間に乾燥し切れてない水分がある場合は、水分が急激に気化し熱媒が飛び散ることがあるため注意が必要。また、同じことにより接続具に漏れが生じることもある。
- ⑮ 圧力が安定後、システムの漏れを再度チェックする。高温になってから漏れ始める場合がある。
- ⑯ ポンプの出力を所定の数値に設定し、天秤に合わせて送液速度の調準を行う。

実験段階

- ⑰ ポンプ給液チューブに接続された三方バルブを浄化水から脱気済みのギ酸溶液にシフトして、ギ酸の供給を開始し、同時にタイマーを起動。
- ⑱ 表 2-6 を参照し、反応開始時間 t_1 及び反応物がサンプル瓶に到達する時間 t_2 を計算する。
- ⑲ t_2 が経過した以後、サンプリングを開始する。

ガスサンプリングに関して、脱気済みの GL science 製アルミガスバッグを用いてガス

産物を回収する。また、この実験においては、ガス産物の排出速度は非常に不安定であり、具体的にはシステム圧力が徐々に増加し、25.5MPa 前後になると一気に大量のガスが10秒間以内に噴出され、同時に圧力は24.5MPa 前後までに下がる。この現象は数分置きに一回発生する。故にガスのサンプリング期間は一回のガス噴出終了から次のガス噴出終了まで行う。ガス産物の回収時間 T_s も記録される。サンプリングは一回の実験に三回行われる。

- ⑳ GC-TCD を用いて、回収されたガスの測定を行う。回収2時間以内に測定するのが望ましい。

終了段階

- ㉑ ポンプ給液チューブに接続された三方バルブを試料から浄化水にシフトする。
- ㉒ シフトから t_1 +滞留時間の時間が経過した後反応部分を塩浴から取り出す。
- ㉓ 浄化水の供給を継続し、システムの温度を室温までに冷却させる。(20分前後)
- ㉔ BPR を徐々に開け、配管内の圧力を解放する。
- ㉕ ポンプ及び冷却管の供水を停止し、ポンプ、塩浴などの電源を閉める。
- ㉖ システムの反応器以後(反応器を含む)の配管を分解し、洗浄を行う。

反応器部分の洗浄に関しては、接続口部分に冷却した塩浴塩の塊が付着しているケースが多い。除去しない場合次回使用の時に漏れが発生する原因にもなる。

反応器以後の配管に関しては(BPRを含め)、内壁に冷却された溶解困難な有機物、金属酸化物が付着されることがあり、熱水、エタノール、超音波を用いた洗浄が必要となる。

- ㉗ ガス測定が終了後、GC-TCD を冷却させ。その後電源及びガス供給を止める。

2.3.1.4 分析、計算方法

この実験においては、主に回収されたガスサンプルに対して分析を行った。分析方法及び手順を下に示す。

GC-TCD 分析

ガス成分を分析することにおいて、島津製造所製 GC-2014 が用いられた。測定可能なガス

は H₂、CO、CO₂、CH₄、N₂、O₂ の六種類になる。使用された標準ガスの構成は：H₂5.59%、CO14.20%、CO₂18.39%、CH₄4.44%、残りが N₂である。分析の際のパラメーター設定を表 2-8 に示す。

表 2-8 GC-TCD 分析パラメーター設定

分析条件	
カラム	PORAPAQ N (島津)
キャリアガス	アルゴン (流速=30ml/min)
注入口温度	170°C
検出器温度	170°C
カラム温度	120°C
検出器電流 (mA)	60
分析時間 (min)	21

分析以下の手順に従って行われる。

- ① GC-TCD を所定の分析条件に調整し、ベースラインを安定させる。
- ② キャリブレーションカーブを作るため、GL science 製シリンジを用いて標準ガスを 0.3ml、0.5ml、1.0ml 注入口に注入し、測定を行う。
- ③ 実験中に回収されたガスサンプルを 1 回 1.0ml 注入口に注入し、測定を行う。
測定する際は環境温度 T₁ を記録する、また、キャリブレーションからサンプル測定の間経過時間が長い場合 (半日以上) は標準ガスの再測定が必要。
- ④ 得られた測定結果をもとに、ガス成分を計算する。

GC-TCD 分析から直接得られるデータは注入されたガスサンプルに含まれた H₂、CO、CO₂、CH₄、N₂ それぞれのモル数 N_{H₂}、N_{CO}、N_{CO₂}、N_{CH₄} が含まれる；窒素は本実験においてガス産物ではないと思われるため、ガスの割合を計算するとき窒素を除く必要がある。また、注入されたガスの中に検出されない種類のガスが存在し、H₂、CO、CO₂、CH₄ それぞれがガス産物に

占める割合は以下の式を用いて計算することができる（H₂の割合 C_{H2}を例として）。

$$C_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{\frac{V_{Inj}T_0}{T_1V_0} - N_{N_2}}$$

T₀ = 標準温度 (K)

T₁ = 環境温度 (K)

V₀ = ガスの標準モル体積 (L mol⁻¹)

V_{Inj} = ガス注入量 (L)

ガス産量分析

ギ酸のガス化効率を測定するため、石鹼膜流量計を用いてガス産量を測定した。TOC を用いる場合もガス化効率を測定できるが、この実験において TOC 分析は行われなかった。

ガス産量は以下の手順を従って測定された。

- ① 石鹼膜流量計の管内に石鹼膜を作り、それを 0ml 線までに移動させる。
- ② ガスサンプルが入っているガスバッグの排出口を流量計のゴム製送気チューブに挿入。
- ③ ガスバッグ排出口のバルブを開け、ガスを流量計管内に流し込む。ガスの排出に関しては水圧を利用して作業を行った。
- ④ ①に作った石鹼膜が 50ml（流量計上限）まで到達したときガスバッグ排出口のバルブを閉める。
- ⑤ ステップ①から④をガスバッグ内のガスがなくなるまで繰り返す。測定したガス量 V_p及び測定時の環境温度 T₁'を記録する。

超臨界水によるギ酸分解のガス化産物は主に H₂、CO、CO₂であり[45]、GC-TCD 分析及びガス産量測定により、ギ酸のガス化効率 E_g (CGE) は以下の式を用いて表すことができる。この実験において各条件に対しガスサンプリングを 3 回行っており、その平均値を最終のガス化効率とする。

$$E_g = \frac{\text{ガス産物に含まれたCの量}}{\text{試料に含まれたCの量}} = \frac{(C_{co} + C_{co2} + C_{CH4}) \frac{V_p T_0}{T_1 V_0}}{q_n T_s} \times 100\% \quad (2-7)$$

'C_{co}、C_{co2}、C_{CH4}' = ガス産物中 CO、CO₂、CH₄ の割合

q_n = ギ酸のモル流速 (mol s⁻¹)

T_s = ガスサンプリング時間 (s)

2.3.2 第3章 3.2 及び 3.3 における実験

2.3.2.1 実験装置

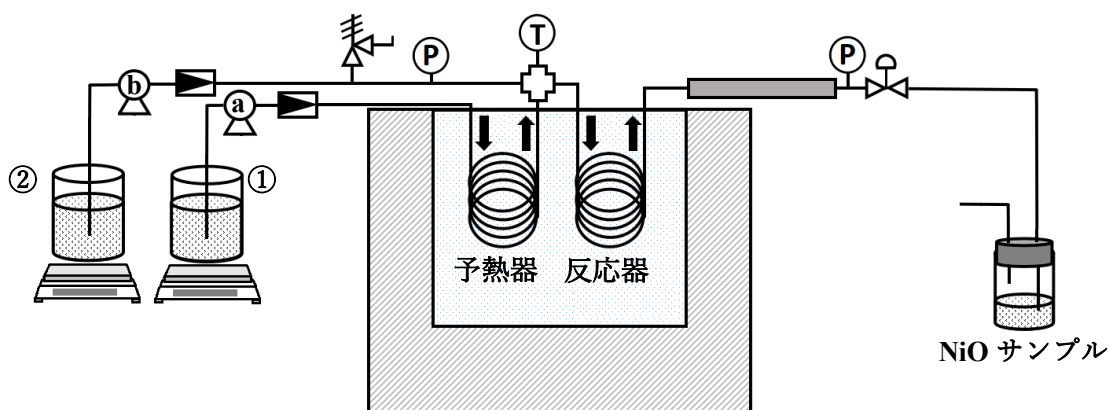


図 2-10 水熱化及びニッケル in-situ 合成の実験装置

酢酸の水熱結晶化実験及びギ酸を用いた Ni の in-situ 合成実験において使用されていた装置を図 2-10 に示す。

水熱結晶化実験の場合、用意された酢酸ニッケル溶液がポンプにより試料瓶②から反応器までに送られる。反応器手前の十字管内で予熱器から送られた高温な純水と接触し温度が急激に上がり (300°C前後)、この時点ですでに結晶化が始まっていたと思われる。その後混合液が反応器内に入り結晶化反応は反応器内で継続する。最後に生成された固体パーティクルは流体と共にシステムの排出口からサンプル瓶に入る。また、ガスに関しては、回収は行われない。

ギ酸による Ni の in-situ 合成実験においては、試料瓶の水はギ酸溶液に置き換えられ、ギ酸は予熱管内で分解し水素、二酸化炭素などの気体となる。生成された気体はその後反応器に入り結晶化過程に参加し、還元剤として生成された NiO から Ni ナノ粒子を作る。

なお、反応器に関しては酢酸ニッケルの水熱結晶化実験において、外径 1/8 インチの SUS316 製チューブが使用された。Ni の in-situ 合成実験においては滞留時間を延長するために、外径 1/4 インチの SUS316 製チューブが使用された。

2.3.2.2 実験条件

二つの実験に使用された実験条件を表 2-9、2-10 に示す。

表 2-9 酢酸ニッケル水熱結晶化実験の実験条件

滞留時間に関する実験			
温度 (°C)	酢酸ニッケル濃度	滞留時間 (s)	圧力
400	0.025mol/L	20	25MPa
		15	
		10	
		7	
		5	
		2	
実験温度に関する実験			
温度 (°C)	酢酸ニッケル濃度	滞留時間 (s)	圧力
360	0.01mol/L	10s	25MPa
380			
430			
480			

表 2-10 ギ酸を用いた Ni の in-situ 合成実験の実験条件

試料瓶①	試料瓶②	反応温度	滞留時間 (s)	圧力
H ₂ O	ギ酸ニッケル溶液 0.01mol/L	400°C	100s	25MPa
ギ酸溶液 0.1mol/L	酢酸ニッケル溶液 0.01mol/L			

2.3.2.3 実験手順

• 酢酸ニッケル水熱結晶化実験

準備段階及び終了段階

基本的にギ酸分解実験の作業と同様。ただし GC の使用はない。

実験段階

- ① ポンプ b の給水チューブの三方バルブを用意された酢酸ニッケル溶液に切り替える。
- ② 表 2-6 を参照し、排出口から出る液体の変化を待つ。NiO が排出口に到達すると、排出液は透明から薄い緑色が掛かった懸濁液に変化する図(2-12)。
- ③ 排出液に変化が起きてからさらに 5 分ほど経過させ、サンプリングを開始する。この実験において、固体生成物は沈殿しにくいいため排出液をそのまま回収する。なお、一回の実験にサンプリングを三回行う。
- ④ 回収された排出液に対し、遠心分離機を用いて 4000r/min、10min の分離を 2 回行う。分離後の液体部分はさらにグラスファイバーフィルタを用いて濾過してサンプル瓶に保存する。沈殿部分はピペットを用いて少量の液体と共にプラスチック製の皿に移される。
- ⑤ 沈殿部分を載せた皿を乾燥オーブンに入れ、70°C で乾燥させる。空気による酸化を抑えるためこまめにサンプルの乾燥状況を確認する。乾燥されたサンプルはサンプル瓶に保管される。

次の実験条件に移す場合はシステムを洗浄した上実験を行う。

• ギ酸を用いた Ni の in-situ 合成実験

準備段階及び終了段階

基本的にギ酸分解実験の作業と同様。ただし GC の使用はない。

実験段階（ギ酸、酢酸使用する場合）

- ① ポンプ a の給水チューブの三方バルブを用意されたギ酸溶液に切り替える。
- ② 表 2-6 を参照し、排出口からガス産物の排出状況を観測する。ガス産物が排出口に到達す

ると排出口に接続されたPVC製チューブに大量の気泡が移動することが確認できる。

- ③ ガスの排出状況が安定になると、ポンプbの給水チューブの三方バルブを用意された酢酸ニッケル溶液に切り替える。
- ④ 表2-6を参照し、産物が排出口に到達するに必要な時間が経過するのを待ち、その後液体サンプルを回収する。

ギ酸ニッケルを用いた実験に関して、手順は基本的に酢酸ニッケルの水熱結晶化実験と同様である。ただし、Niのin-situ合成実験においては排出口からNiパーティクルの排出がほとんど確認されず、Niパーティクルのサンプルは実験終了後に反応器から回収される。

2.3.2.4 分析、計算方法

SEM-EDX 分析

本研究においてSEM-EDXは主にNiナノ触媒、NiO、失活触媒の表面観測、主要元素の特定に使用される。物東京大学性研究所電子顕微鏡室のJSM-IT100型電子顕微鏡（日本電子）が使用された。測定された主な元素はNi、C、Oである。測定された固体サンプルは主に粉末状なものであり、分析手順は以下になる。

- ① 得られた固体産物粉末を均一になるようにかき回す。
- ② 試料ホルダーに両面テープを張り、その上に固体サンプルを貼り付ける。
- ③ 試料ホルダーをセットしSEM分析を行う。
- ④ 選出したターゲットに対しEDX分析を行う。

TEM 分析

水熱結晶化により生成されたNiOの成長を観測するためTEMが用いられた。使用されたのは東京大学物性研究所電子顕微鏡室のTEM,JEM-2100型である。分析手順は以下のようになる。

- ① 乾燥されたNiO粉末を少量アセトン溶剤に入れる。
- ② 超音波を用いて溶剤とサンプルを十分混合させ、懸濁液を作る。
- ③ 懸濁液を一滴取り出し、用意されたグリッドに垂らす。

④ グリッドを顕微鏡に設置し TEM 分析を行う。

なお、本実験において回収された NiO 濁液は分解されていない酢酸が含まれ、pH は酸性である。そのままの懸濁液の使用は TEM グリッド（図 2-11）を破損させる恐れがあるため、NiO 懸濁液に対し遠心分離を行う際は純水を用いて数回行うのが必要である。



図 2-11 TEM 分析に使用されたグリッド

原子吸光光度計

触媒原料液（酢酸ニッケル、ギ酸ニッケル）から、Ni の転移率を調べるために原子吸光光度計が用いられた。

分析手順は以下のようになる。

第 3 章における実験のサンプルの場合

- ① 実験で回収された懸濁液を遠心分離し、分離された液体をさらに濾過し液体サンプルを得る。

第 4 章における実験のサンプルの場合（図 2-13）

- ① 1) 回収された液体サンプルを 10ml 取り出し、25ml のバイアル瓶に入れる。2) バイアル瓶に塩酸を 1ml 添加する。3) 加熱板を用いてバイアル瓶内の液体を加熱し、残り 1ml までに沸騰させる。4) バイアル瓶に純水 10ml と硝酸 1ml 添加する。5) バイアル瓶を再び加熱し、液体が完全になくなるまで沸騰させる。6) バイアル瓶が冷却した後、純水を 10ml 添加する。8) 超音波を用いてバイアル瓶を 10min 処理する。（以上の作業はドラフト内で行われる）

- ② 1000ppm の Ni 標準液を用いて 1ppm、5ppm、10ppm、15ppm の標準液を作る。
- ③ 液体サンプルを希釈する。
- ④ 原子吸光光度計を起動し、調整を行う。
- ⑤ 用意された標準液を測定し、キャリブレーションカーブを作る。
- ⑥ キャリブレーションカーブが有効であれば液体サンプルの測定を開始する。

液体サンプルの希釈倍数は以下の式を用いて決められる：

$$\text{希釈倍数} = \frac{\text{触媒原料液中Niの濃度 (ppm)}}{\text{用意したNi標準液の最大濃度 (ppm)}} \quad (2-8)$$

触媒原料液から Ni の転移率 E_{Ni} は以下の式を用いて算出される：

$$E_{Ni} = \left(1 - \frac{\text{液体サンプル中Niの濃度 (ppm)}}{\text{触媒原料液中Niの濃度 (ppm)}} \right) \times 100\% \quad (2-9)$$

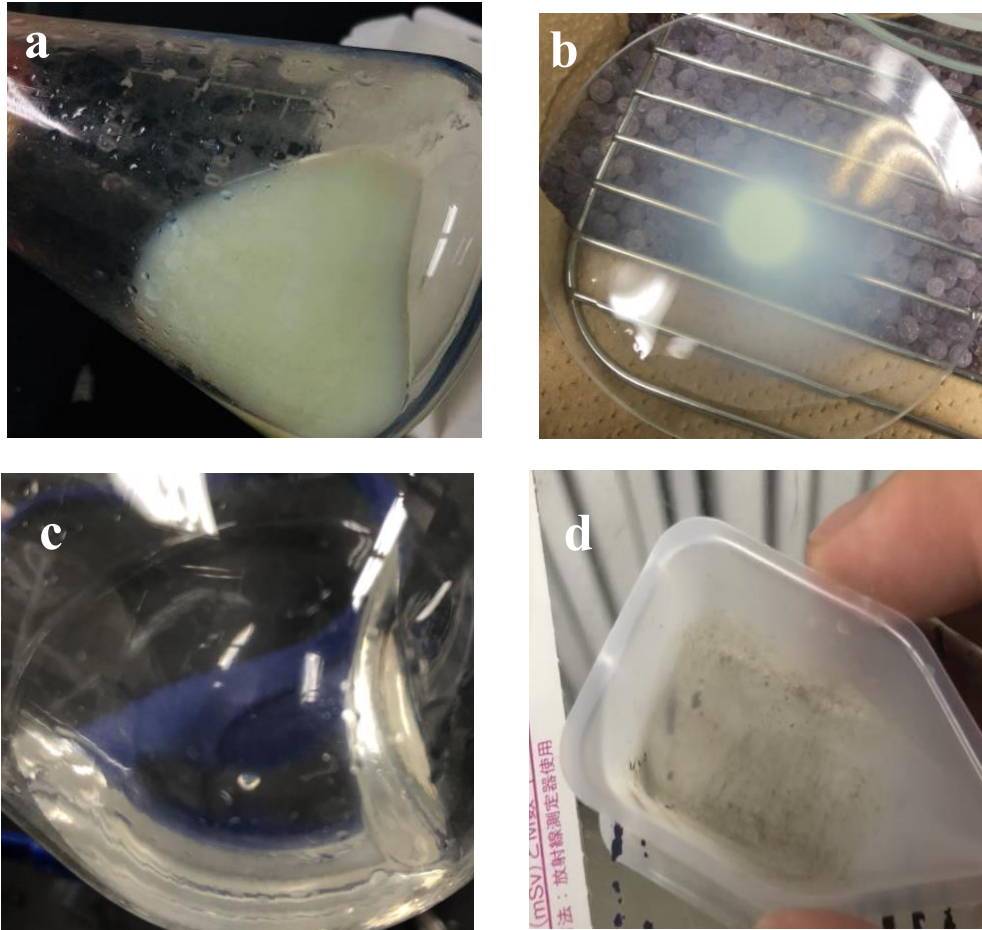


図 2-12 (a) 酢酸ニッケル水熱結晶化実験の懸濁液；(b) 1h 沈殿させた懸濁液；
 (c) 遠心分離、濾過後得た液体サンプル；(d) 遠心分離、乾燥後得た固体サンプル



図 2-13 原子吸光分析 液体サンプルの前処理

2.3.3 第4章における実験

2.3.3.1 実験装置

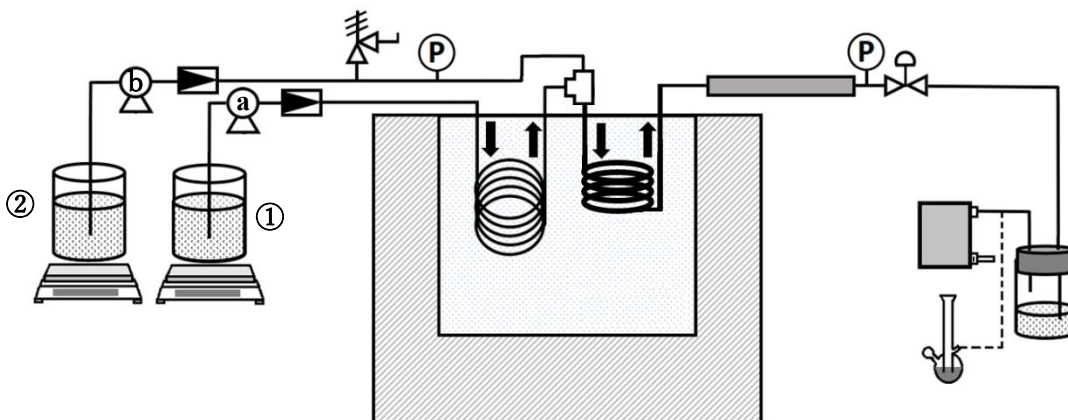


図 2-14 第4章における実験装置

第4章において使用された実験装置を図 2-14 に示す、反応器部分は前節と同様螺旋状の直径 1/4 インチの SUS316 製チューブを使用するが、生成された触媒がより反応器後方に移動しやすくなるよう方向を縦方向から横方向に変更した。試料瓶①には主に純水、あるいは還元剤（ギ酸）が装填され、試料瓶②には主にモデル有機物溶液、あるいはモデル有機物と触媒原料液の混合液を装填する。反応の流れに関しては前節と同様である。ただしこの部分の実験において、Ni ナノパーティクルの生成プロセスにはモデル有機物の SCWG が同時に発生し、生成された Ni はその場で触媒として効果を発揮する。また、試料液が合流する部分では詰まりが生じやすいため、熱電対を取り外した。実際使用された反応器を図 2-15 に示す。

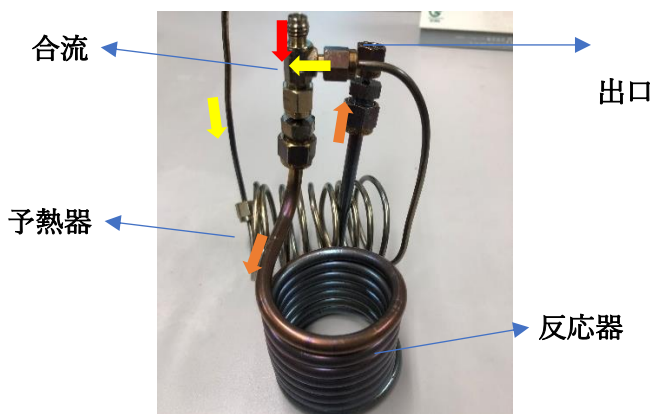


図 2-15 第4章において使用された反応器

2.3.3.2 実験条件

第四章第1節における実験の条件を表 2-11 に示す。

表 2-11 4.1 における実験条件

	PUMP a			PUMP b			温度 (°C)	反応 時間	圧力 (MPa)
	試料	流速	濃度 Mol/L	試料	流速	濃度 Mol/L			
RUN1	H ₂ O	2ml/ min	0.04	グルコース溶液	2ml/ min	0.2	450	50s	25
RUN2	H ₂ O			グルコース+酢酸 ニッケル混合液		0.2 0.02			
RUN3	ギ酸			グルコース+酢酸 ニッケル混合液		0.2 0.02			
RUN4	H ₂ O			グルコース+ギ酸 ニッケル混合液		0.2 0.02			
RUN5	H ₂ O			ギ酸ニッケル溶液		0.02			
RUN6	H ₂ O			酢酸ニッケル溶液		0.02			
RUN7	ギ酸			H ₂ O					

**PUMP a の H₂O と混合後各試料の濃度が半分になる

RUN5、RUN6、RUN7 は RUN2、RUN3、RUN4 におけるモデル有機物の分解率を特定するために設置され、前節の実験においては同様な実験が行われたが、反応器の交換により結果が異なる可能性があるため、再度の測定が必要になる。具体的に：1) 反応器の素材である SUS316 ステンレスは SCWG に対し多少の触媒効果がある。この部分の実験においては直径がより大きな反応器が使用されており、同じ量の流体が通ると反応器内壁との接触面積が減る。2) 反応器直径増大により、管内流体の流速が減り、管中心部の流体と内壁付近の流体の間の移動が弱くなる。

第4章第2節の実験条件を表2-12に示す。

表 2-12 4.2 における実験条件

時間推移 (min)	PUMP b	濃度 (mol/L)	PUMP a	温度 (°C)	圧力 (MPa)	滞留時間 (s)
0~190	酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.02 0.2	H ₂ O	450	25	35
190~370	グルコース溶液	0.2				
370~420	酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.02 0.2				

*PUMP a の H₂O と混合後各試料の濃度が半分になる

第4章第3節の実験条件を表2-13に示す。

表 2-13 4.3 における実験条件

温度に関する実験					
PUMP b	濃度 (mol/L)	PUMP a	温度 (°C)	圧力 (MPa)	滞留時間 (s)
酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.02 0.2	H ₂ O	400	25	35
			450		
			480		
試料と原料液の比率に関する実験					
酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.02 0.14	H ₂ O	450	25	35
	0.02 0.2				
	0.02 0.3				
	0.02 0.5				
試料濃度に関する実験					
酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.03 0.3	H ₂ O	450	25	35

*PUMP a の H₂O と混合後各試料の濃度が半分になる

第4章第4節の実験条件を表2-14に示す。

表 2-14 4.4 における実験条件

時間推移 (min)	PUMP b	濃度 (mol/L)	PUMP a	温度 (°C)	圧力 (MPa)	滞留時間 (s)
0~90	酢酸ニッケル+ グルコース混合液	0.02 0.14	H ₂ O	450	25	35
90~150	H ₂ O	—				
150~180	オレイン酸	—				

*PUMP b の試料と PUMP a の H₂O と混合後濃度が半分になる。オレイン酸は混合後 0.15mol/L になる。

2.3.3.3 実験手順

• 4.1 及び 4.3 における実験の手順

準備段階及び終了段階

基本的にギ酸分解実験の作業と同様。

実験段階

- ① PUMP b を用意された触媒原料液とグルコースの混合液に切り替える。ギ酸が使用された場合は先にギ酸を送り、ギ酸によるガスの発生を確認してからバルブの切り替えを行う。
- ② 表 2-6 を参照し、生成物がサンプル瓶に到達するときからタイマーを開始する。
- ③ タイマー開始からそれぞれ 5 分、15 分、30 分、45 分、60 分、75 分、90 分後ガス排出速度の測定を行う。また、45 分、75 分を除きガス、液体産物のサンプリングを行う。
サンプリングについて、先ず 5ml サンプル瓶を用いて 2ml ほどの液体を回収する。その後ガス産出速度を測定（石鹼膜流量計を用いて石鹼膜が 30ml、ガス産物が少ない場合は 10ml 上がるのに掛かった時間を記録し産出速度を計算する。なお、測定の間サンプル瓶に入った液体によるガスの排出体積は除かれる）。最後に 100ml のガスバッグを繋ぎガサンプリングを 5min ほど行う。1 回のサンプリングに掛かる時間は 10min 前後である。

④ 実験終了後反応器から固体サンプルを回収する。

• 4.2 における実験の手順

準備段階及び終了段階

基本的にギ酸分解実験の作業と同様。

実験段階

- ① PUMP b を用意された触媒原料液とグルコースの混合液に切り替える。
- ② 表 2-6 を参照し、反応物がサンプル瓶に到達するからタイマーを開始する。
- ③ タイマー開始から 5 分、30 分、60 分... 180 分、30 分毎にガス産出速度の測定、ガス産物及び液体産物のサンプリングを行う。サンプリング方法は 4.1 と同様。
- ④ タイマー開始から 180 分後、PUMP b に供給した試料をグルコースと触媒原料液の混合液からグルコース溶液に変える。(反応器に到達するまで 10min 前後掛かる)
- ⑤ ③と同様に 30min 毎に一回サンプリングなどを行う。
- ⑥ タイマー開始から 360 分後、PUMP b に供給した試料をグルコースと触媒原料液の混合液に戻す。
- ⑦ ③と同様に 420 分まで 30min 毎に一回サンプリングなどを行う。

以上の実験は 2 回行われ、一回目では手順⑤が終了後実験を停止させ、反応器から固体サンプルを回収した。二回目は全部の手順が終わってから固体サンプルの回収を行った。

• 4.4 における実験の手順

4.4 の実験において、前半の手順は 4.3 と同様。後半の手順は以下のようになる。

- ① タイマー開始から 85 分後、触媒原料液とグルコース混合液の供給を停止する。
- ② 試料瓶②の試料をオレイン酸に置き換え、PUMP b の脱気用バルブを開け、シリンジを用いてオレイン酸を脱気口から吸い出す。その後バルブを閉め送液を開始する。
- ③ PUMP b の送液速度を 0.1ml/min に調整、PUMP a の送液速度を 1.9ml/min 調整する。
- ④ タイマー開始から 150 分前後でオレイン酸が反応器までたどり着き、排出口の液体が白くなってからサンプリングを行う、その 30 分後二回目のサンプリングを行う。

この実験では本来3台のポンプを用いてオレイン酸によるNi触媒のin-situ合成を検証する予定であったが、逆止弁の故障により送られたオレイン酸がもう一台のポンプに侵入し送液が出来なくなったことから、予定を生成された触媒の検証に変更した。

2.3.3.4 分析、計算方法

TOC分析

本研究において、TOCは主にSCWGにおけるモデル有機物のガス化効率を求めるために用いられる。東京大学工学部飛野研究室のTNM-1型（島津製造所）TOC測定器が使用される。分析を行う際に必要な検量線用標準液は以下の手順で制作される。

- ① TC標準液を作るためのフタル酸カリウムを105°Cで3h乾燥させる。
- ② 乾燥後0.2125gを取り出し100mlの純水に溶解させる。(TC1000ppm)
- ③ 炭酸水素ナトリウム0.350gと炭酸ナトリウム0.441gを100mlの純水に溶解させる。
(IC1000ppm)
- ④ ②③に作られた標準液からTC、IC用の50ppm,25ppm,10ppm,1ppm標準液を作成する。
- ⑤ 測定予定の液体サンプルを50ppm以下までに希釈し、20ml以上の測定用サンプルを作る。また、倍数は式2-10で決める。
- ⑥ TOCを用いてサンプルを測定し、式2-11、2-12を用いてTOC値及びグルコースのガス化効率 E_g を計算する。

$$\text{希釈倍数} = \frac{\text{試料に含まれたCの濃度ppm}}{50\text{ppm}} \quad (2-10)$$

$$TOC = (TC - IC) \times \text{希釈倍数} \quad (2-11)$$

$$E_g = \left(1 - \frac{TOC - \text{酢酸ニッケル中Cの濃度ppm}}{\text{グルコース中Cの濃度ppm}} \right) \times 100\% \quad (2-12)$$

XRD

本研究においてXRDは主に固体サンプル成分の分析、Ni触媒結晶サイズの測定などに用い

られる。使用された設備は物性研究所 X 線測定室のもの (SmartLab) である。結晶のサイズ D (nm) は式 2-13(Scherrer の式)を用いて算出される。

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (2-13)$$

k = Scherrer 定数

λ = 使用 x 線の波長(nm)

β = 結晶子の回折 x 線の広がり (半値幅)

θ = ブラック角 (rad) (ピークの位置)

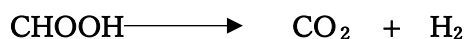
今回の XRD 分析において β が半値幅であるため Scherrer 定数 k は 0.89 の値をとる。X 線の波長は 0.154056nm である。

第3章 予備実験及び触媒の in-situ 合成実験

3.1 超臨界水によるギ酸の分解実験

ギ酸は最も簡単な有機物であり、本研究においてギ酸は主に水素の供給源としてニッケル触媒の合成実験等に用いられる。故に、この部分の実験ではギ酸分解の先行研究をもとにギ酸の SCWG を行い、異なる実験条件下のギ酸のガス化効率、水素の産率を分析する。

ギ酸の水熱分解に関する研究は多く存在する。Saito らの研究によると[46]、ギ酸の熱分解において、主に以下の二つの経路から気体に分解される。気体産物の多くを占めるのは CO、そのほか CO₂ 及び H₂ も存在する。



水熱分解の後、水性ガスシフト反応により CO と H₂O が反応し、結果 CO₂ と H₂ の割合が大幅に増加、CO の割合は大きく減少する。Yu[45]、Zhang[47]らは亜臨界、超臨界条件下でギ酸の水熱分解実験を行い、ギ酸の分解率を評価した。その結果の一部を表 3-1 に示す。

表 3-1 ギ酸水熱分解に関する先行研究

600°C 30MPa 20s					
	濃度(mol/L)	0.1	0.2	0.4	0.7
	ガス化効率	約 95%	約 67%	約 56%	53.6%
600°C 30MPa 0.1mol/L					
Zhang	滞留時間 (s)	16	20	28	47
	ガス化効率	58.9%	94.5%	98%	約 98%
20s 24MPa 0.1mol/L					
	反応温度 (°C)	550	600	650	
	ガス化効率	約 50%	約 85%	約 95%	
Yu					
	反応条件 (250atm)	400°C 6.8s	420°C 3.4s	461°C 1.5s	480°C 1.5s
		0.0028mol/L	0.0022mol/L	0.0015mol/L	0.0016mol/L
	ガス化効率	100%	90%	100%	100%

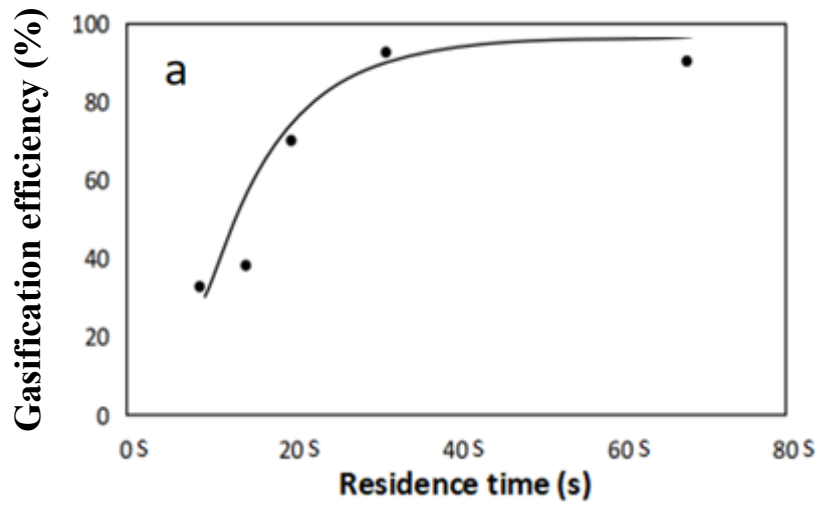
彼らの研究から、ギ酸の水熱分解は分解温度の上昇とともにガス化効率も上昇し、特に濃度

の低い場合では短時間で完全分解が可能と思われる。本研究において前述のようにギ酸は水素源として使用され、高い濃度のギ酸を使用することが望ましい。表 3-1 によると、温度 600°C 圧力 30MPa 滞留時間 20s の場合、濃度 0.2mol/L のギ酸のガス化効率は約 67%であり、本実験では塩浴の温度制限により反応温度は常に 500°C以下になっており、より高いガス化効率を得るためには反応時間を増やす必要があると考えられる。実際のギ酸水熱分解実験は 2.3.2.1 に記載された条件に従って行われた。その結果を図 3-1、図 3-2 に示す。

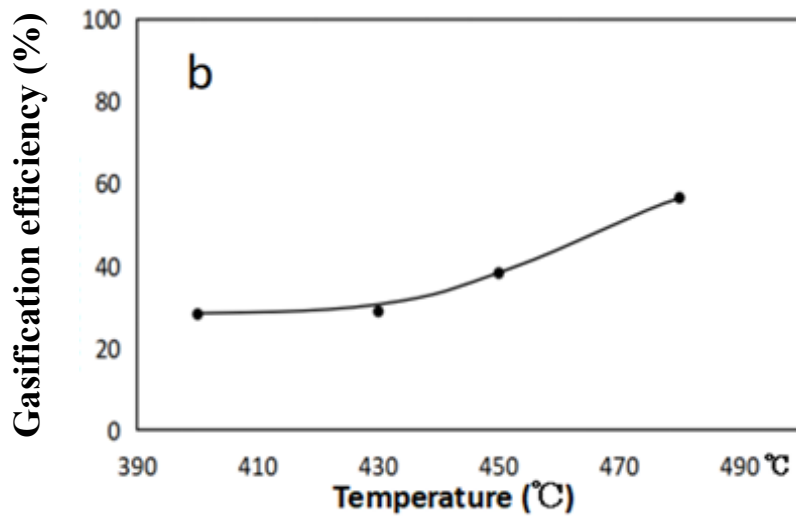
ギ酸のガス化効率に関して、図 3-1 のように先行研究と同様ガス化効率は温度、滞留時間の増加、試料濃度の減少とともに増加する傾向がみられる。滞留時間 8.9s のガス化効率 32.83% に対し、20s の時ガス化効率が 70.13%まで増加した、そして 31.5s の時ガス化効率が 90%以上になった。温度による変化に関して、温度が 400°Cから 480°Cまでに増加した場合、ギ酸のガス化効率は約 2 倍となった。試料の濃度による影響に関してはギ酸添加濃度を下げることによりガス化効率が大幅に増加することがみられる、1mol/L の場合ガス化効率が四割未満に対し、濃度 0.3mol/L 以下の場合ほぼ完全にガス化したとみられる。

また、ガス産物の成分に関しては、 H_2 、 CO_2 がガス産物の 90%以上占めることがみられる。必要とされる H_2 の割合は 47%から 49.6%まで、行った実際条件による影響が少ない。なお、 CO の割合は試料濃度の低下及び滞留時間の増加とともに減少する傾向がみられる。今後の触媒調製実験において CO の影響を抑えるためにも CO の割合を抑えることが求められる。

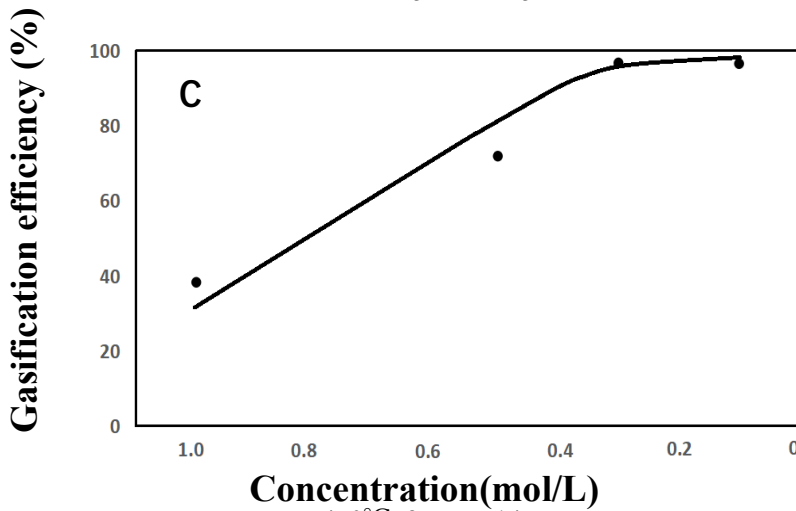
以上のことから、高濃度 (1mol/L) のギ酸を使用する場合では、ギ酸を完全にガス化させるには長い滞留時間が必要とされる。本研究に使用する塩浴の容量を考慮し高濃度のギ酸の使用を避けるべきと思われる。従って、今後の実験においては 450°Cの場合滞留時間を 30s 以上、濃度を 0.5mol/L 以下にする。400°Cの場合濃度 0.1mol/L 以下にするのが望ましい。



450°C 1mol/L 25MPa



1mol/L 25MPa 14.5s



450°C 25MPa 14.5s

図 3-1 ガス化効率と滞留時間の依存(a)、ガス化効率と反応温度の依存(b)
ガス化効率と試料濃度の依存(c)

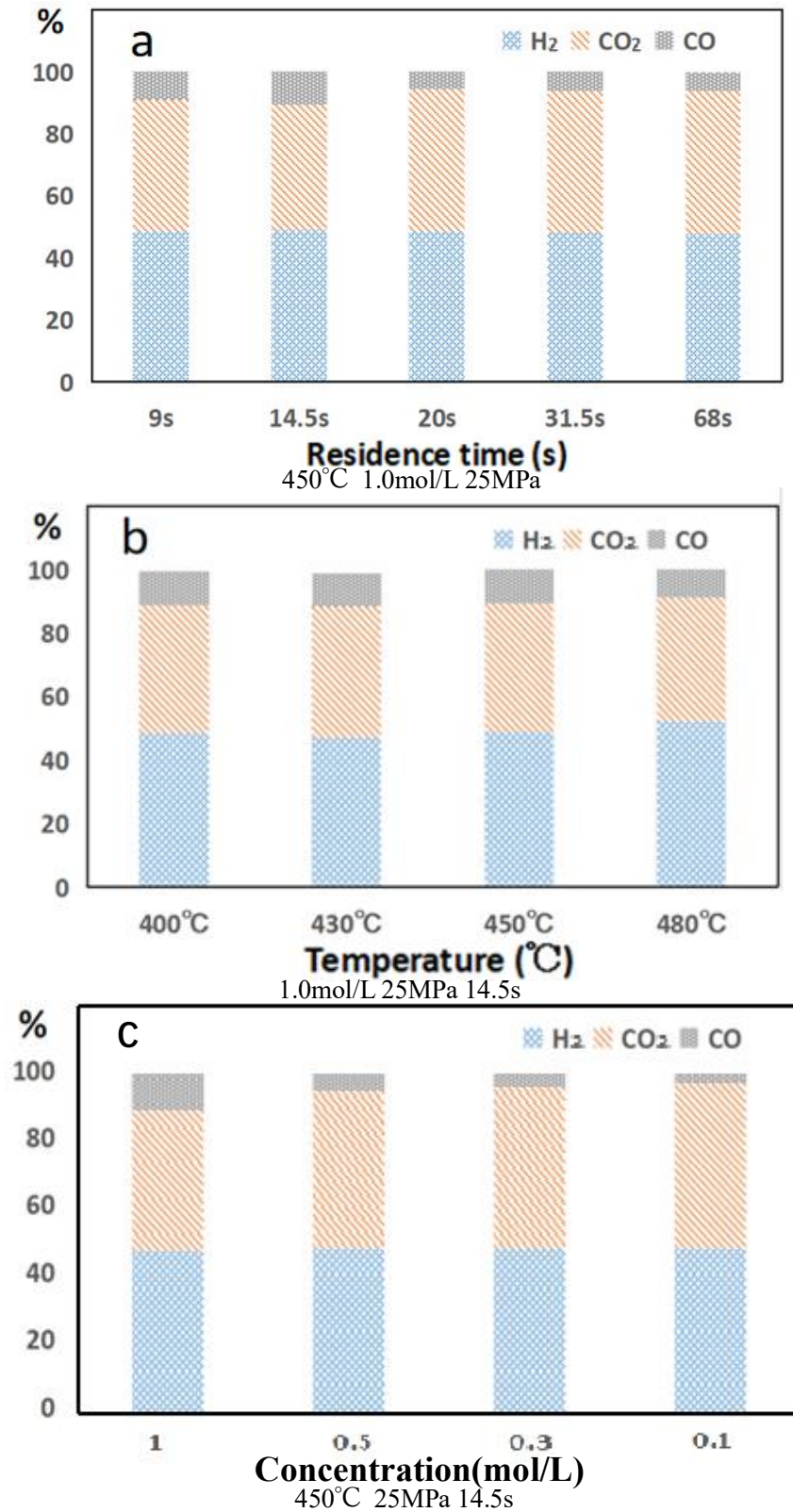


図 3-2 ガス成分と滞留時間の依存 (a) ; ガス成分と反応温度の依存 (b) ;
 ガス成分と試料濃度の依存 (c)

3.2 超臨界水下の酢酸ニッケルの水熱結晶化

水熱結晶化により生成された NiO はニッケル触媒の前駆体であり、前節に述べたように、先行研究[41]においてはグルコースの SCWG を行う際に Ni 触媒を in-situ 合成する場合、ガス化産率が低く、グルコース分解により発生した副産物が Ni 触媒の生成を阻害する可能性があると考えられる。故に、Ni 触媒の生成期間と SCWG が行われる期間をずらし、Ni 触媒が生成した後から有機物と接触させることでガス化効率を改善する可能性があると思われる。従って、Ni 触媒 in-situ 合成の第一段階として、この部分の実験においては主に触媒原料液の水熱結晶化過程に対して分析し、前駆体である NiO の結晶化に必要な時間を調べ、時間に伴う結晶の変化についても検討する。

なお、本研究においては酢酸ニッケル溶液が触媒原料液として使用され、酢酸ニッケルは COOH を持つカルボン酸であり、超臨界水において水素を生成することがあるため、Ni 触媒の生成を促進する効果が期待できる。また、ギ酸ニッケルは酢酸ニッケルより水素が生成しやすいが、価格が酢酸より数倍高くなっており、酢酸ニッケルによる水素供給が困難の場合に候補として使用される。行われた実験の詳細は第 2 章の表 2-9 に記載されている。

実験中において、触媒原料液である酢酸ニッケルは反応器に入る直前に予熱器によって 400°C に加熱された純水と混合し、一気に温度が 300°C 前後までに加熱される。この時点で水熱結晶化がすでに開始しており、その後反応器内に入り 400°C で結晶化を継続する。生成した NiO パーティクルは沈殿しにくく、流体と共に排出口から懸濁液として直接回収することができる。回収された NiO 懸濁液は遠心分離により NiO が分離され、乾燥された上で分析される。なお、NiO パーティクルは装置内壁に付着しやすいため、それによる BPR の故障が多発していた。BPR の故障が発生する場合、システム内の圧力は当初の 25MPa から数十分の間に徐々に低下し、最後はいくら BPR を閉め直しても圧力は回復せず、代わりに急激に数 MPa まで落ちる。

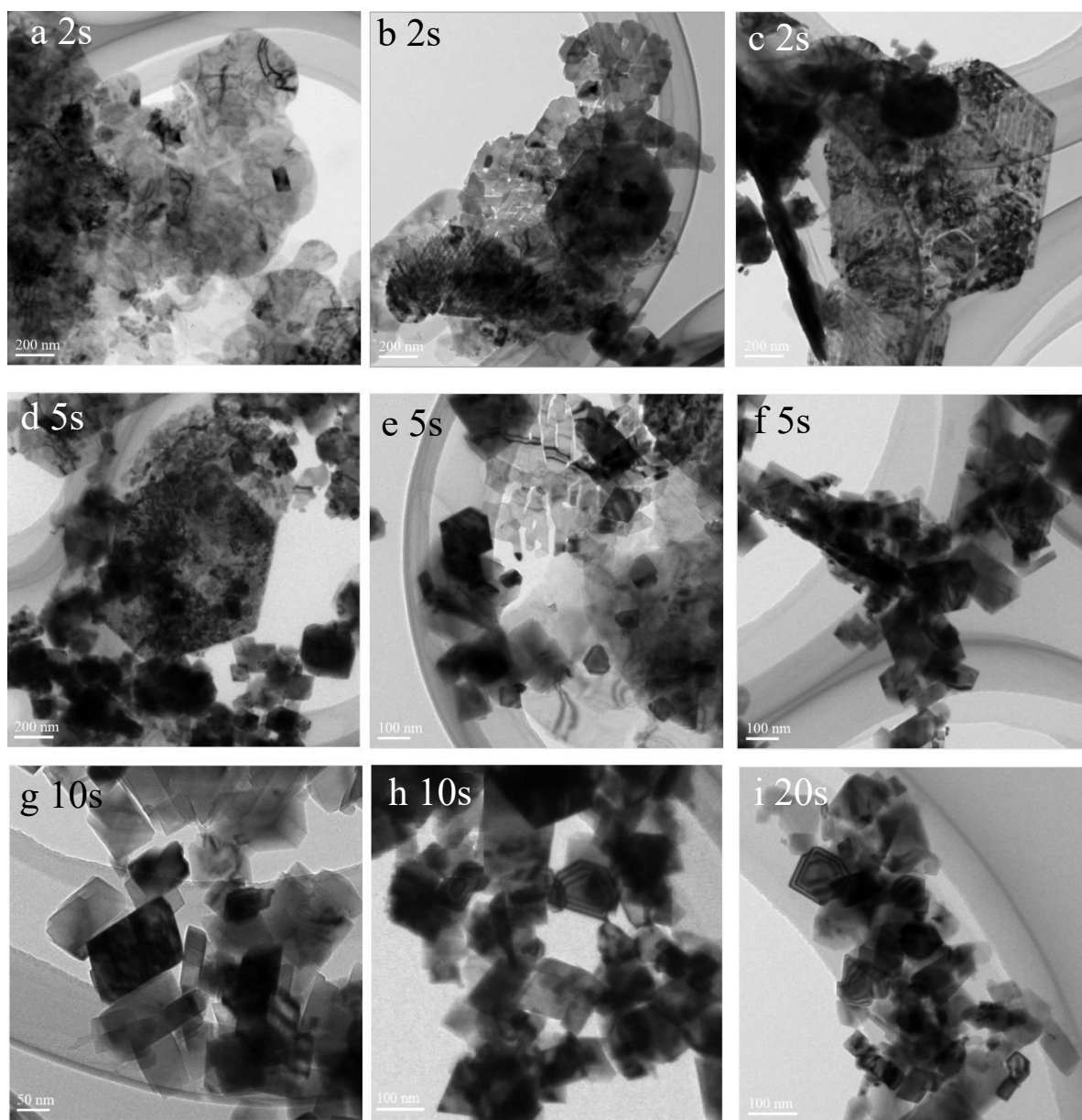


図 3-3 回収された NiO の TEM 画像
(400°C、0.025mol/L、25MPa)

図 3-3 に示されたのが異なる反応時間で回収された固体産物の TEM 分析結果である。図が示すように、水熱結晶化開始から 2s が経過した場合、固体産物の中に雲のような境界線が明確でないものがみられる。成分を分析した結果、雲状の物質は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と思われる。これは Adschiri ら[37]の研究においても似たような現象が指摘されていた。また、2s においては四角形の NiO 結晶がほとんど見られず、b のような崩れた六角形及び c のような完全な六角形のような物質が確認できる。5s の場合においては d、f のように数十 nm から 100nm 前後の四角形の NiO 結晶が明らかに触れていた。また、2s と同じような 500nm 前後の六角形結晶が 5s の場合にも存在した。e には分解していると思われる六角形結晶も確認できる。

そして 10s、20s においては、六角形結晶は確認できず、f のような四角形の NiO 結晶は g、h、i において多くみられる。10s と 20s の間では大きな変化が確認できず、 NiO 触媒の生成過程はほぼ終了したと思われる。六角形結晶に関しては、 NiO と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のどちらとも当てはまらず、比較的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ との類似度が高い。

以上のことから、SCW における Ni 塩溶液の水熱結晶化において、 400°C の場合では反応開始後 2s 以内で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生成され、同時に通常の NiO 結晶より大きい六角形結晶が生成される。そして 2s から 5s の間に、六角形結晶が消えはじめ、同時に数十 nm から 100nm 前後の NiO 結晶が一気に増えた。最後に、反応開始から 10s 以内に六角形結晶がなくなり、 NiO 結晶の成長もほぼ完了した。

続いて、回収された液体サンプルに対し、濾過後原子吸光分析が行われた。各実験における液相から Ni の移転率は図 3-4、3-5 に示されている。図 3-4 のように、異なる反応時間においては、移転率が時間の増加と共に上昇していることがみられる。特に 2s から 5s までの上昇速度が速く、82% から 96% まで増加した。5s 以後においては移転率が 96% 以上に達し、その後上昇が緩くなり、20s の時は移転率が 99% を上回った。一方、温度に関する実験に関しては、実験日程の関係で固体サンプルに対する TEM 分析が行われず、液相からの Ni の移転率については図 3-5 に示したようになっている。図のように、反応時間が 10s の場合では 400°C までの移転率の変化が激しく、これは水の特性が臨界ポイント前後で大きく変化するによるものと

考えられる。400°C以後 480°Cまでの変化が軽微であり、よって、この温度区間における NiO 結晶化に必要な時間の変化も小さいと推測する。

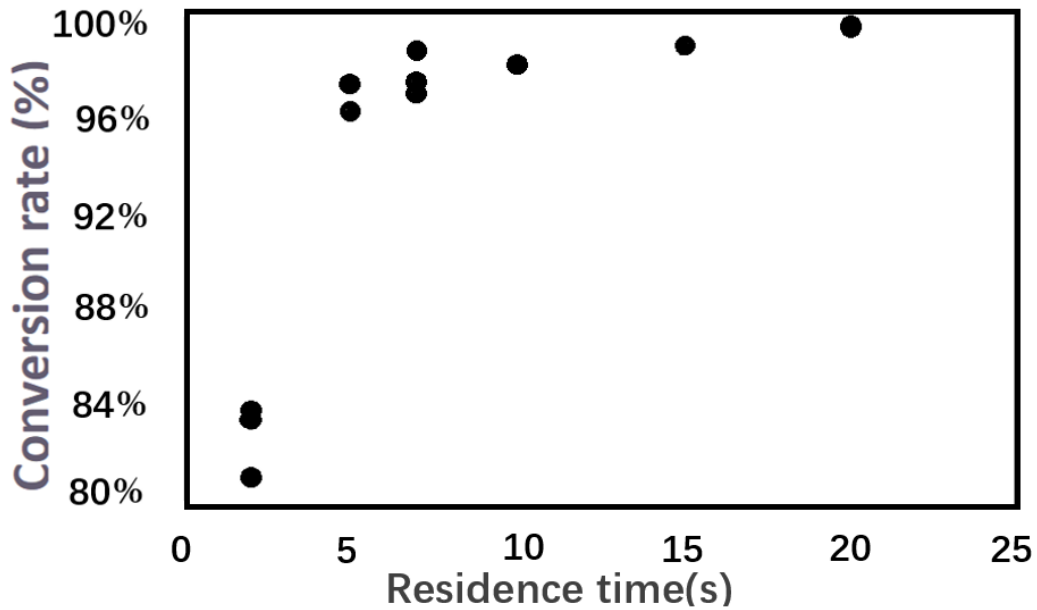


図 3-4 異なる反応時間における液相中 Ni 移転率の変化 (400°C、0.025mol/L、25MPa)

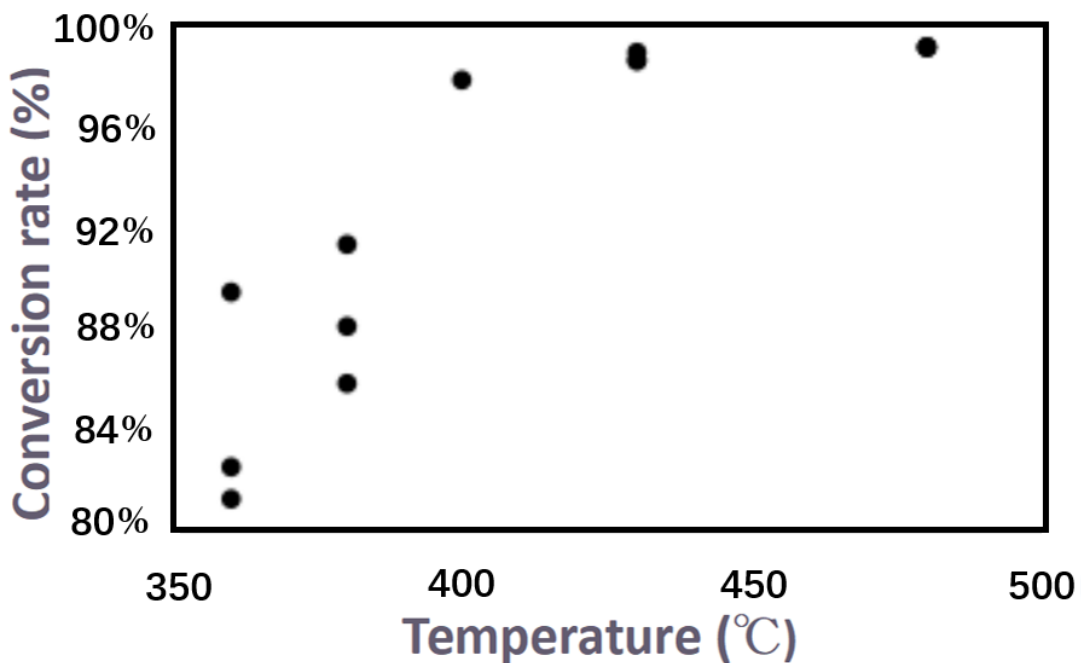


図 3-5 異なる反応温度における液相中 Ni 移転率の変化 (10s、0.025mol/L、25MPa)

3.3 ギ酸を用いたニッケル触媒の in-situ 合成実験

本プロセスでは、SCWG の際に生成された副産物から触媒成長への干渉を避けるために、触媒の生成区間を SCWG 区間と分離して設置するよう考えている。前節では、触媒の生成区間を設計するために、触媒の前駆体である NiO の生成過程について分析した。この部分の実験では続きとして Ni 触媒の in-situ 合成を行う。

一般的に、SCW における Ni 触媒の in-situ 合成において、Ni 触媒は H₂ の還元により NiO から生成される。3.2 の実験では、実験の際にガス産物はほとんど確認できず、本研究の温度範囲以内において、酢酸ニッケルによる H₂ の供給は難しいと思われる。そのため、新たな H₂ 源が必要である。ギ酸は最も簡単なカルボン酸であり、3.1 の実験が証明したように、ギ酸は低い温度においても H₂ の産率が高く、H₂ 源としてギ酸を使用することで、触媒生成区間内で大量な触媒を作り、これにより回分式反応器を使用する場合発生した初期の触媒不足によるプロセスのガス化効率低下問題を改善することが可能と思われる。そのため、NiO が Ni 触媒に還元される場合必要な時間を測定する必要がある。従って、この部分の実験においては、異なる滞留時間の場合回収された触媒サンプルを分析し、時間による Ni 触媒成長状況の変化を評価する。

しかし、実際に実験を行った際にある問題が発覚し、結果として当初の目的を放棄せざるを得なくなった。実際行われた実験の条件設定は表 2-10 に示されている。3.2 の実験においては、生成された NiO はプロセス内の流体と共に排出口から排出されるが、ギ酸を使用した場合、反応器内で生成された産物は排出口から出ることがなく、ほとんど反応器内に蓄積していると思われる。そのため、生成された触媒を回収するにはプロセスを停止し、直接反応器から回収するしかない。また、触媒原料液は継続的に反応器に送られており、反応器内に堆積する場合は触媒の成長時間はすべて異なっているため、評価するのが困難である。

最終的に、固体サンプルはプロセスが停止した後反応器から直接回収された。図 3-6 に示されたように、回収された触媒サンプルは乾燥後灰色の粉末になっており、磁石による反応が大きかった。また、常温の水においては、大きな振動を与える場合、液体中に浮遊することがで

きるが、沈殿が速いため約数十秒後にほとんどの触媒が底部に集まる。一方、排出口から回収された液体サンプルに関しては、第 2 章 2.3.2 に示した手順で原子吸光を行った結果、図 3-7 のように液相から Ni の移転率は実験の間において常に 99%前後を維持していた。このことから、添加した酢酸ニッケルの殆どが Ni 触媒に転換されており、反応器内に堆積していることが考えられる。

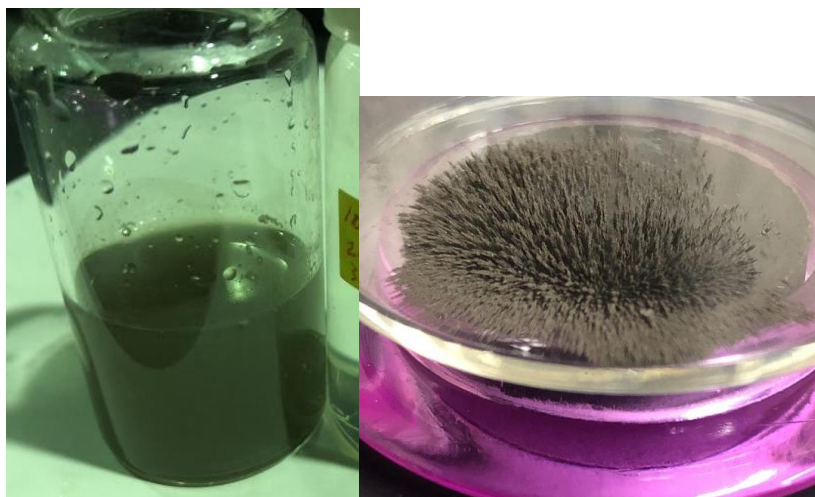


図 3-6 3.3 の実験から回収された触媒
(回収された直後 (左) 乾燥後 (右))

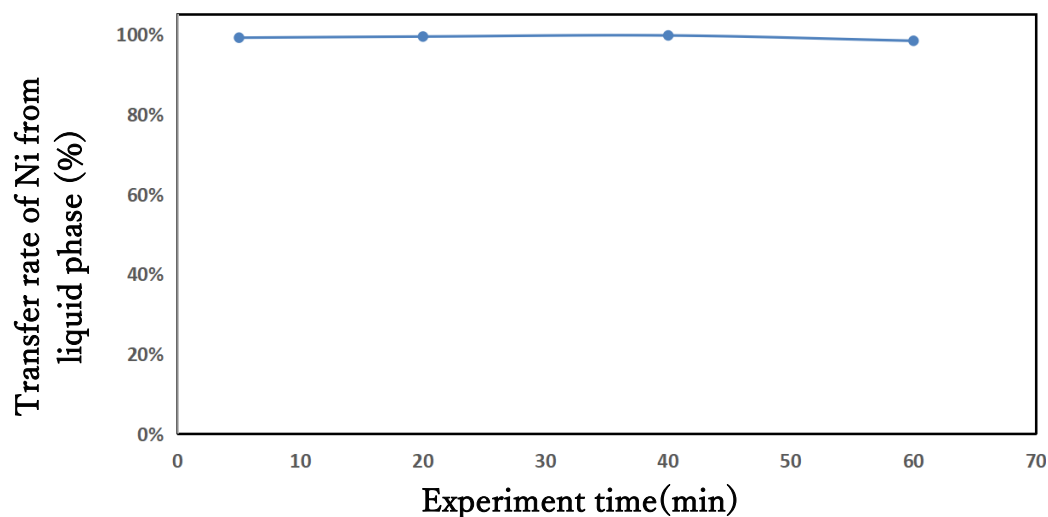


図 3-7 3.3 の実験における液相からの Ni 移転率
(400°C、酢酸ニッケル=0.01mol/L、25MPa、滞留時間不明)

回収された触媒の SEM-EDX 分析結果は図 3-8 に示されている。図のように、この実験において、触媒の成長時間は添加される時間によってそれぞれ異なっている。そのため、生成された触媒パーティクルのサイズは不均一であり、外見も不規則な多面体になっている。成分に関しては、比較的大きいパーティクルと小さいパーティクルについて分析を行った結果、両者とも Ni であると思われる。

以上のように、連続式反応器においてはギ酸を使用する場合、Ni 触媒の in-situ 合成は可能であり、産率も高いと思われる。だが、レイノルズ数が極めて低いこの実験においては、生成された触媒は反応器内で沈殿し、反応器の全体に拡散しない。本来連続式反応器において、触媒が沈殿しない場合では触媒の利用率を引き上げるため、触媒が流失しないように何らかの措置をとる必要があるが、今回の実験のように、触媒の流失がほとんどなく、触媒利用率にとっては有利と思われる。一方、触媒が沈殿しやすくなると、試料と触媒の接触も弱くなり、プロセスの効果を損なう恐れがある。そのため、理想的なプロセス設計において、触媒を反応器内で拡散させる措置が必要と思われる。この場合、触媒の流失を防ぐために、反応器の排出部分を垂直方向に設置することで、拡散しても流失しないようにさせることが可能と思われる。

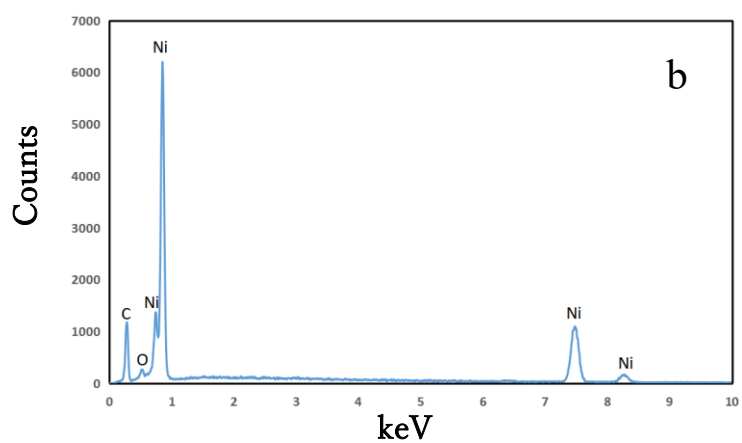
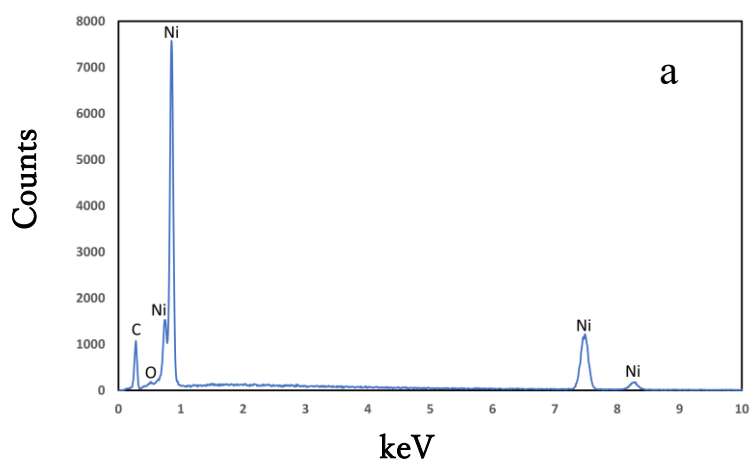
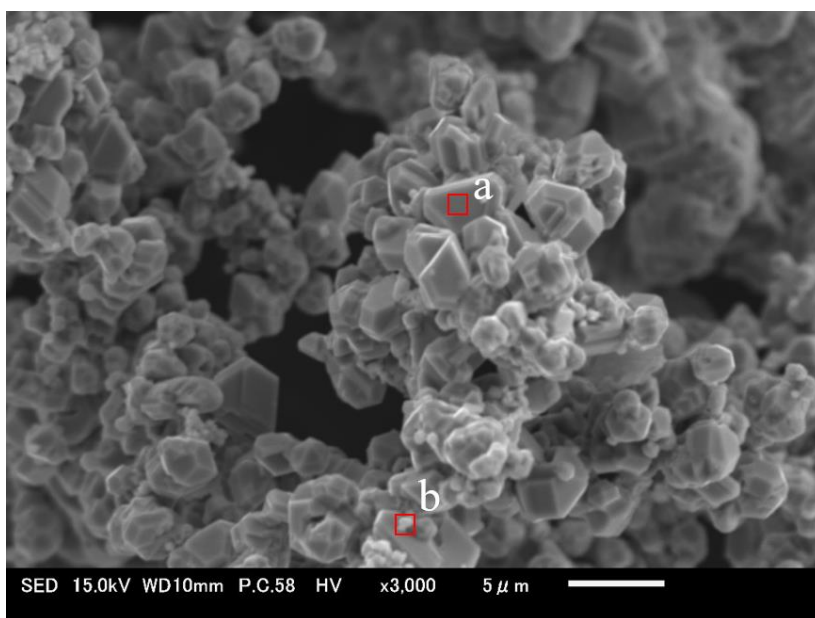


図 3-8 3.3 に合成された触媒の SEM-EDX 分析結果

第4章 in-situ 合成 Ni 触媒を使用した SCWG プロセス

4.1 SCWG プロセスにおける Ni 触媒の in-situ 合成

4.1.1 還元剤の添加についての検討

前節に述べたように、連続式超臨界水装置を用いてギ酸を還元剤として使用した場合、Ni の塩溶液から Ni ナノ触媒を反応器内で in-situ 合成することが可能であり、Ni 触媒への転換率も高いと思われる。また、本研究で使用された流速の範囲内において、生成された触媒が流体と共に排出されることはほとんど確認されず、反応器内に蓄積しているため、そのまま触媒として利用することが可能と思われる。

前章に述べたように、本来 SCWG と同時に Ni 触媒の in-situ 合成を行う場合、触媒の産率が低くなると考え、触媒の合成区間と SCWG 区間を分離させ、有機物の添加口を触媒生成区間の後に設置することを想定したが、3.3 の実験のように、反応器内の触媒の移動が難しく、そのような設計を採用する場合、有機物と触媒の接触時間が大きく減少する可能性がある。また、同実験において、還元剤を用いた場合では触媒の産率が高く、このことから還元剤を使用することで、SCWG と同時に in-situ 合成を行う場合でも十分な触媒を合成することが期待できる。

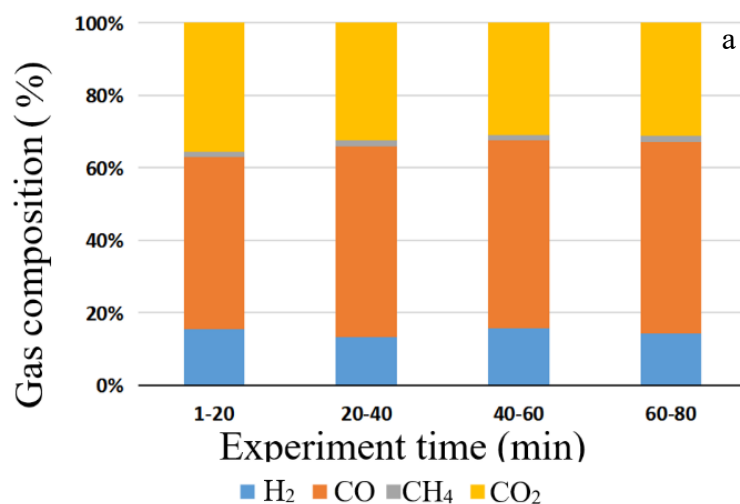
この部分の実験ではギ酸を還元剤として、還元剤を用いた in-situ 合成触媒による連続式 SCWG プロセスのガス化効率を検証するため、表 2-11 に示したように実験を行った。ガス化効率を比較するために、触媒なし (RUN2)、還元剤なし (RUN3)、還元剤あり (RUN4、RUN5) の三つのパターンが検証され、還元剤ありの場合では直接的なギ酸の添加とギ酸ニッケルの二つのパターンを実施した。

ギ酸ニッケルを使用する場合にもギ酸の分解により H_2 が供給されるが、直接添加の場合ではギ酸はすべて事前に予熱器部分で分解され、反応器内にギ酸が入ることがなく代わりに酢酸ニッケルが水熱結晶化を開始する時点で大量な H_2 を提供することが可能である。また、還元剤を使用しない場合では、グルコース以外に触媒原料液となる酢酸ニッケルのみが使用され、酢酸が 450°C において非常に分解しにくいいため、水熱結晶化から生成された NiO の還元に必要な

な H₂ はすべてグルコースの SCWG から供給されることになる。この場合 H₂ の供給不足により一部の NiO が還元されずにそのまま流体と共に排出される可能性があり、触媒産率の低下によるガス化効率の低下が考えられる。

各触媒合成パターンと比較するためにまずは触媒なしの SCWG 実験 (RUN1) が行われた。図 4-1 のように、触媒のない場合では CO がガス産物の約 50% を占めていた。そのほか CO₂、H₂ がそれぞれ 30%、15% 前後を占めており、わずかだが CH₄ も検出された。グルコースの SCWG においてはまず CO などのガスが生成され、その後水性ガスシフト反応により生成された CO が CO₂ と H₂ に転換される。SCWG に使用される触媒の多くは水性ガスシフト反応を促進する効果があり、触媒がない場合では水性ガスシフト反応の進行が遅れ、結果的にガス産物に CO の割合が高くなる。また、この実験の場合ガス化効率がわずか 15% 前後、H₂ の産率も 0.5mmol/g 以下に留まり、低い水準となっている。なお上述以外のガス産物に関しては、GC-TCD の分析結果から計算したところ酸素を含めて 5% 以下となっており、

GC-FID を用いて分析した結果 C₂、C₃、C₄ ガスは確認できなかった。



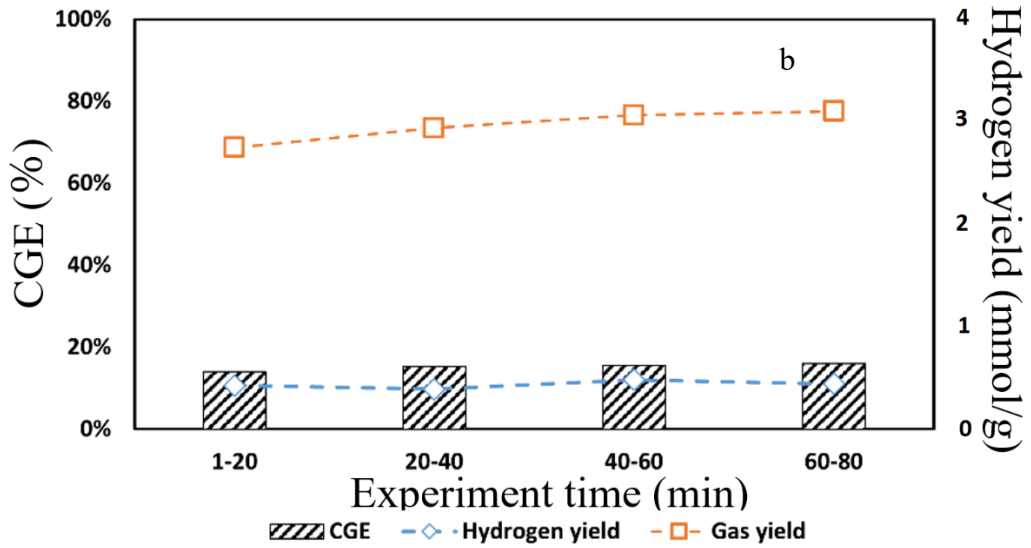
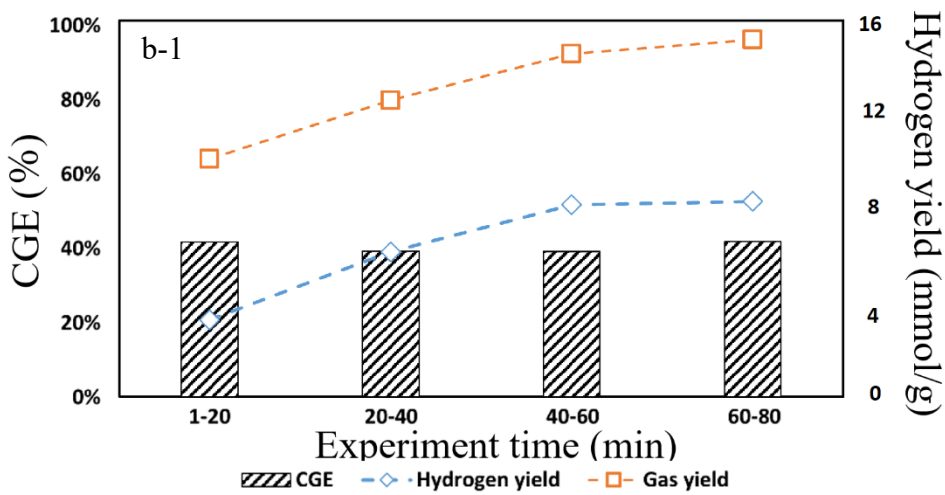
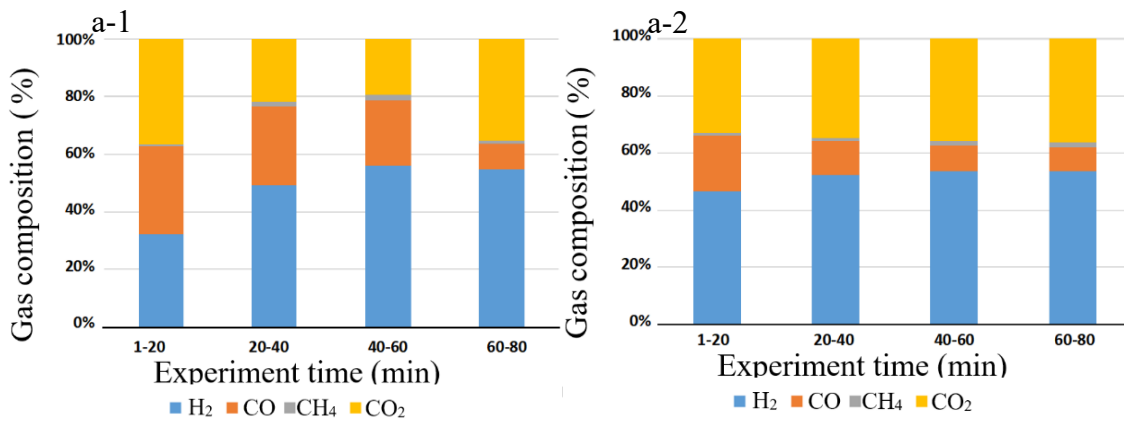


図 4-1 RUN1 におけるガス産物分析結果
(a.ガス産物の構成 b.ガス化効率及び水素産率)



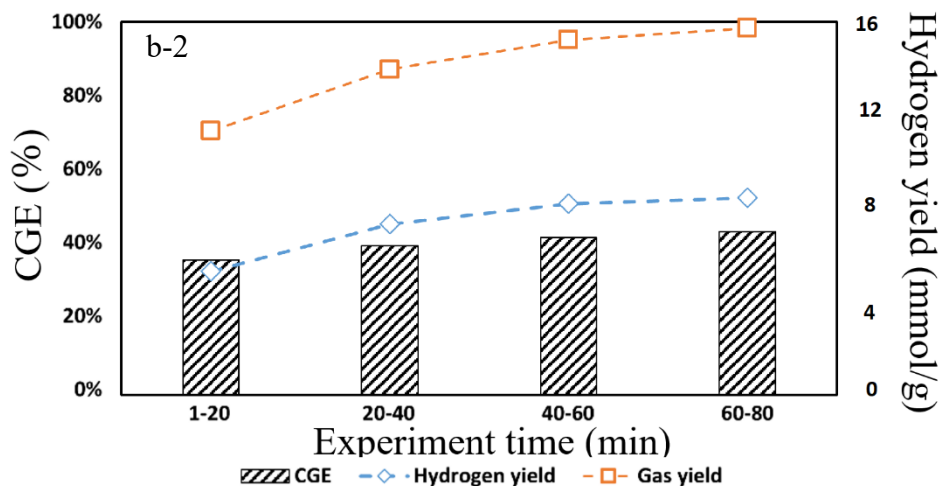


図 4-2 RUN2、RUN3 におけるガス産物分析結果
 (a-1,a-2. RUN2、RUN3 におけるガス産物の構成 b-1,b-2. RUN2、RUN3
 ガス化効率及び水素産率)

RUN2、RUN3 の実験においては触媒原料液として酢酸ニッケル溶液が使用され、反応器内で Ni ナノパーティクルが生成し、触媒による SCWG が行われた。また、RUN3 において還元剤としてギ酸が使用された。回収された気体産物の分析結果を見ると(図 4-2)、無触媒の RUN1 に比べ酢酸ニッケルを使用した場合のガス産率、水素産率、ガス化効率が大幅に上昇したことが確認できる。ガス産率の場合、RUN1 の 3mmol/g に対して RUN2、RUN3 では 15mmol/g 前後と約 5 倍上昇した。特に水素産率に関して、RUN1 の 0.5mmol/g 未満に対し RUN2、RUN3 では両方とも 16 倍の 8.5mmol/g までに上った。また、ガス産物の構成からでは、CO の割合において大幅に縮小し、代わりに CO₂、H₂ の割合が大きく上昇し、このことから RUN2、RUN3 において触媒効果を持つ物質が生成され、水性ガスシフト反応が促進されたことが考えられる。

一方、RUN2 に関しては予想と違い、水素不足による NiO の流失は見られなかった。RUN2、RUN3 の実験から回収された液体サンプルは両方とも終始透明であり、固体産物がほとんど確認できなかった。このことから、グルコース SCWG の最中に発生する Ni イオンの水熱結晶化は何等かの干渉を受け反応器内にとどまったことが考えられる。RUN2、RUN3 のガス産物分析結果を比較してみると、RUN2 の場合実験の前半においては CO の割合が高く、実験時間の増加につれて徐々に減少することがみられる。それと逆の傾向は H₂ 割合の変化からもみられ

る。これに対し、還元剤が添加された RUN3 においては、実験の前半では H₂ の割合が多少低くなっていることはあるが、各全体的にガス産物の割合の変動が小さく、実験開始 20min の H₂ の割合は RUN2 より高いことがみられる。また、実験の後半においては、両方のガス産物構成、ガス産率などに大きな差がなく、SCWG 反応はほぼ同じ水準で進行していると見受けられる。

なお、ガス化効率に関しては RUN2、RUN3 は両方とも約 40% となっており、RUN1 の約 2.7 倍になっていた。回収された液体サンプルに関しては図 4-3 のように色が異なっているが、GC-MS 分析を行っていないため成分の詳細はまだ不明である。

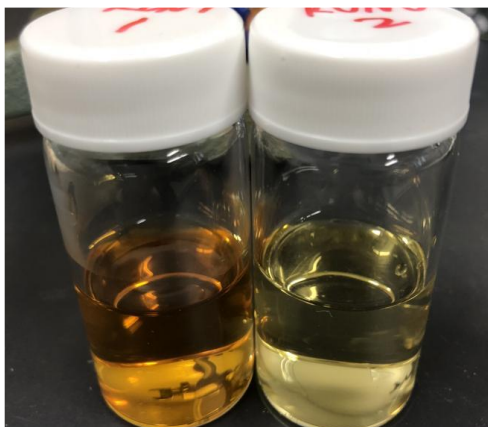


図 4-3 回収された液体サンプル（濾過後）RUN1（左）、RUN3（右）

RUN4 においてはギ酸ニッケル溶液が触媒原料液として使用された。RUN3 と同じギ酸ニッケルの分解により水素の供給が可能となり、それにより予熱器にギ酸を添加しなくても触媒の生成を加速できることが考えられる。図 4-5、4-6 に示したように、ギ酸ニッケルを用いた場合には、実験の前半において直接ギ酸を使用する場合とほぼ同じガス産量が得られる。また、RUN3 と同様 RUN4 においてガス産物の構成の変化が非常に小さく、実験初期で高い水素の割合を得ることができる。だが、実験の後半において RUN4 では水素の割合が低く RUN2、RUN3 より約 10% 下がり、ガス産量が低下したことがみられる。実際に RUN4 の実験中に、後半につれて排出された液体サンプルの中 NiO とみられるパーティクルが確認され、液体サンプル自体も薄く濁っていて、SCWG 反応に何等かの影響をもたしたと考

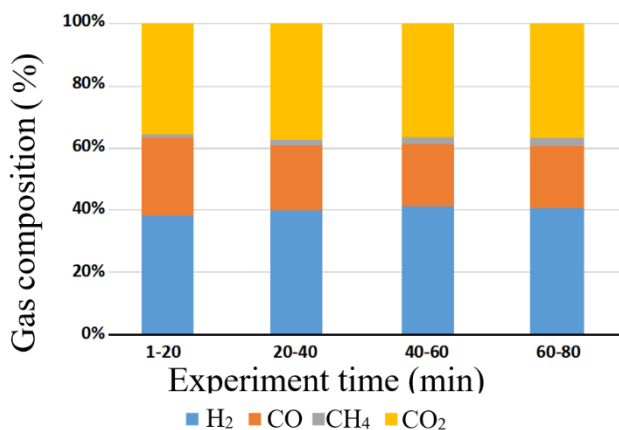


図 4-5 RUN4 におけるガス産物構成

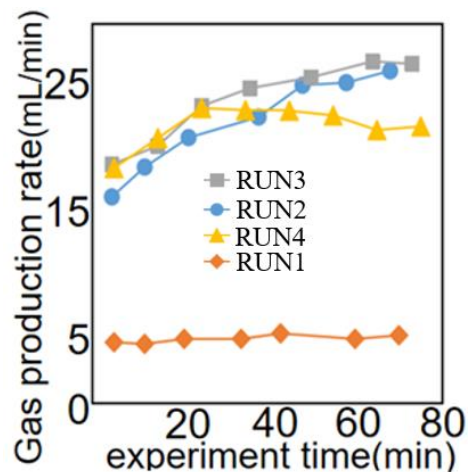


図 4-6 各実験におけるガス生成速度

えられる。しかし、その後ギ酸ニッケルを用いた検証実験が行われず、ギ酸ニッケルを使用することによる問題とは断定できない。

以上のように、in-situ 合成 Ni 触媒を使用した連続式 SCWG プロセスにおいて、酢酸ニッケルを原料液として還元剤を使用しない場合でも触媒効果のある触媒を生成し、SCWG のガス化効率を大きく改善するごとか可能であると考えられる。Huang[41]らが行った回分式反応器を使用した実験の結果に比べ、同じ反応温度、圧力、滞留時間、触媒：バイオマス比率に対し連続式反応器を使用する場合のガス化効率などが大きく上昇し、水素の産率は約 1.7mmol/g から RUN2 の 16.60mmol/g まで約 10 倍近く増加した。

また、還元剤の添加に関しては、還元剤の添加によりプロセス初期における触媒の生成速度が加速され、より早く高い水素産率に達することができる。プロセスの後半においては還元剤を使用する場合と使用しない場合の差が軽微であり、ガス化効率及び水素産率の増加は確認できず、プロセスの効果を引き上げることができないと考えられる。故に、in-situ 合成 Ni 触媒を使用した連続式 SCWG プロセスにおいて、プロセスの初期段階に還元剤を使用するのが有効であるが、後半に使用する必要がないと思われる。

4.1.2 グルコースによる Ni 触媒の in-situ 合成

前節に述べたように、これまでに異なる合成パターンで Ni 触媒の in-situ 合成を行った。ギ酸といった還元剤を使用しない場合でも触媒効果を得ることができ、反応器内に Ni 触媒が合成されていたと考えられる。それを検証するため、各実験後反応器内から固体産物が回収され、SEM、XRD 分析が行われた。

図 4-7 に示したのが各実験から回収された固体産物の XRD 分析結果である。このように検査を行ったすべてのグループにおいて Ni が検出されており、Ni 以外にわずかだが NiO も存在するが、ほとんどの物質が Ni であることがみられる。従って、RUN2、RUN3、RUN4 において合成された触媒効果を持つものは Ni である。

また、各グループの XRD 結果を比較した場合、ピーク強度の変化が確認できる。特に RUN2 の場合では $2\theta=44.446^\circ$ 、 $2\theta=51.78^\circ$ 、 $2\theta=76.32^\circ$ の Ni のピークはほかのグループに比べ、強度が明らかに低下していることがみられる。このことから、還元剤使用する場合に in-situ 合成された Ni 触媒の結晶化がより進んでおり、結晶のサイズもより大きくなっていることがわかる。なお、還元剤が用いられたグループに関しては、グルコースを使用された場合ピーク強度が下がっていることがみられる。式 2-13 に基づいて算出された各グループにおける Ni 触媒の結晶子サイズはそれぞれ、RUN2=35nm、RUN3=45.6nm、RUN4=43.9nm、グルコースを使用しないグループは 69.8nm となっていた。SCWG の最中に行われたグループで合成された Ni 触媒のサイズがより小さく、約 1/2 に縮小していることがみられる。

次に SEM 分析の結果に関しては、図 4-8 の a,b,c,d,e に示されたのはグルコースが使用された場合の Ni 触媒であり、f に示されたのはグルコースが使用されていない場合の Ni 触媒結晶となる。両者を比べてみると、結晶の形が明らかに異なっていることがみられる。グルコースが使用されていたグループにおいては、還元剤の使用があるかどうかを問わず、すべてのグループにおいて合成された Ni 触媒の結晶は木のような形をしており、デンドライトとなっていることがみられる。また、グルコースが使用されていない場合の Ni 結晶に関しては、複数の不規則な立方体となっていて、粒子のサイズもばらつきが大きい。しかし、全体的にみると、グ

ルコースが使用されていない場合の Ni 触媒の粒子サイズが比較的に大きいことが確認できる。以上のことから、グルコースを用いた SCWG の最中に行われた Ni 触媒の in-situ 合成において、Ni 触媒の生成過程が還元剤のみを使用する場合の生成過程と異なっている可能性があると考えられる。

以上述べたように、本研究において行われた Ni 触媒の in-situ 合成実験に関しては、還元剤を使用しなくても一定量の Ni 触媒を反応器内で合成することが可能であると判明した。また、各実験において使用された Ni 触媒の量は非常に少なく、1 時間あたり最大で約 0.07 g の Ni 触媒が生成される。しかし、生成された Ni 触媒は反応器から排出されることがないため、触媒生成に必要な時間はまだ不明であり、更なる研究が必要と思われる。

それ以外に、本研究において反応器内で in-situ 合成された Ni 触媒の分布が非常に不均一である問題が存在する。触媒を回収する際に、回収された Ni 触媒の大半は反応器の先端から回収されており、従って設定された 35s の滞留時間の中に有効な触媒効果が得られる区間は限られていると考えられる。もし触媒の分布が改善された場合、より高いガス化効率を得られる可能性があると思われる。

この問題を引き起こす原因として、本研究において反応器に送られた流体の送液速度は多くの場合では 2ml/min 前後であり、故に反応器内の流体の流速が非常に低く、そのため生成された触媒は流体により反応器外に移動させるのが難しく、その代わり反応器チューブの下部分に沈殿していたことが考えられる。実際反応器の内壁を確認したところ、図 4-9 のように反応器チューブの下部分の内壁では多くの Ni 触媒が付着していることがみられる、それに対しチューブの上部分及び両側の側面では Ni 触媒はほとんど見られない。もう一つ原因として、今回では数十秒の滞留時間を確保するために反応器が横方向の螺旋状な形となっていて、触媒が入口から出口まで移動する場合では上下運動を繰り返す必要がある、そのため反応器内の触媒の移動がより困難になったと思われる。

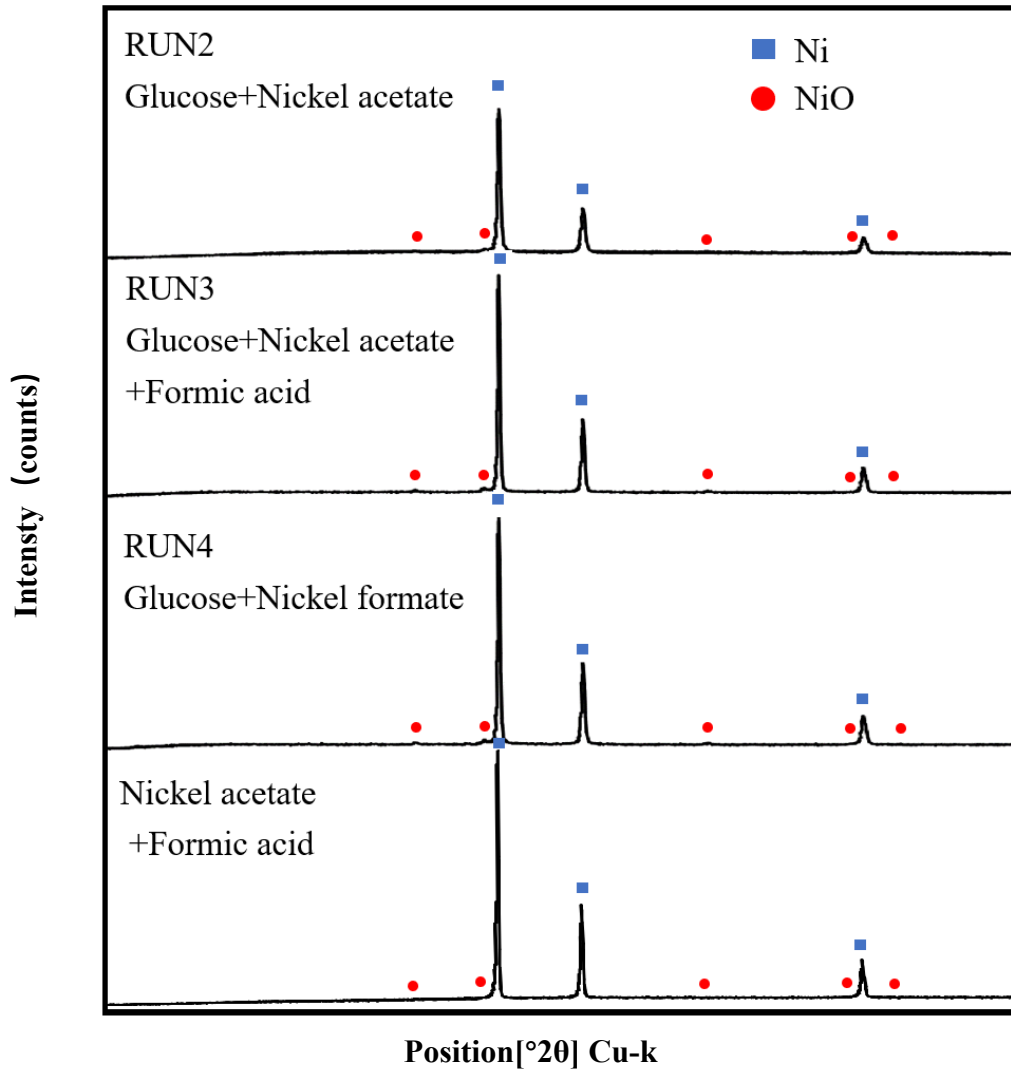
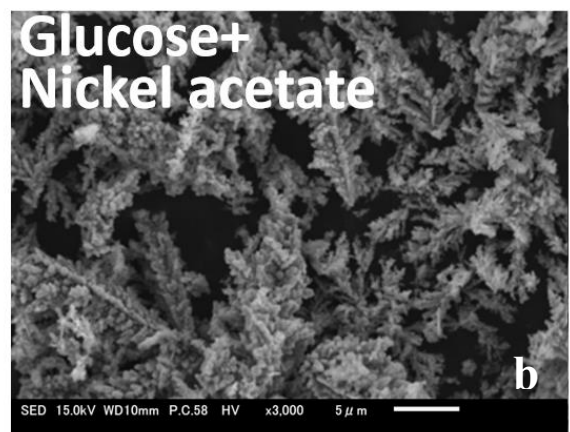
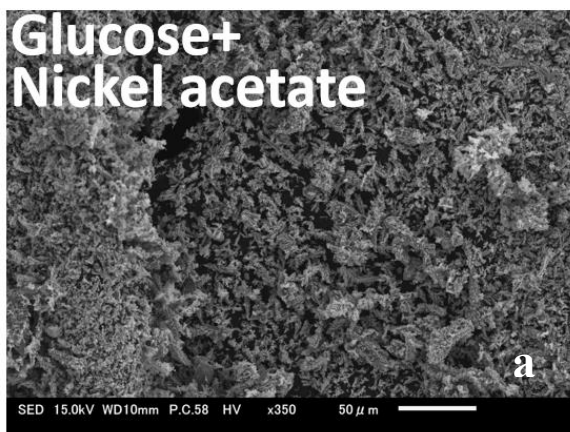


図 4-7 固体産物の XRD 分析結果



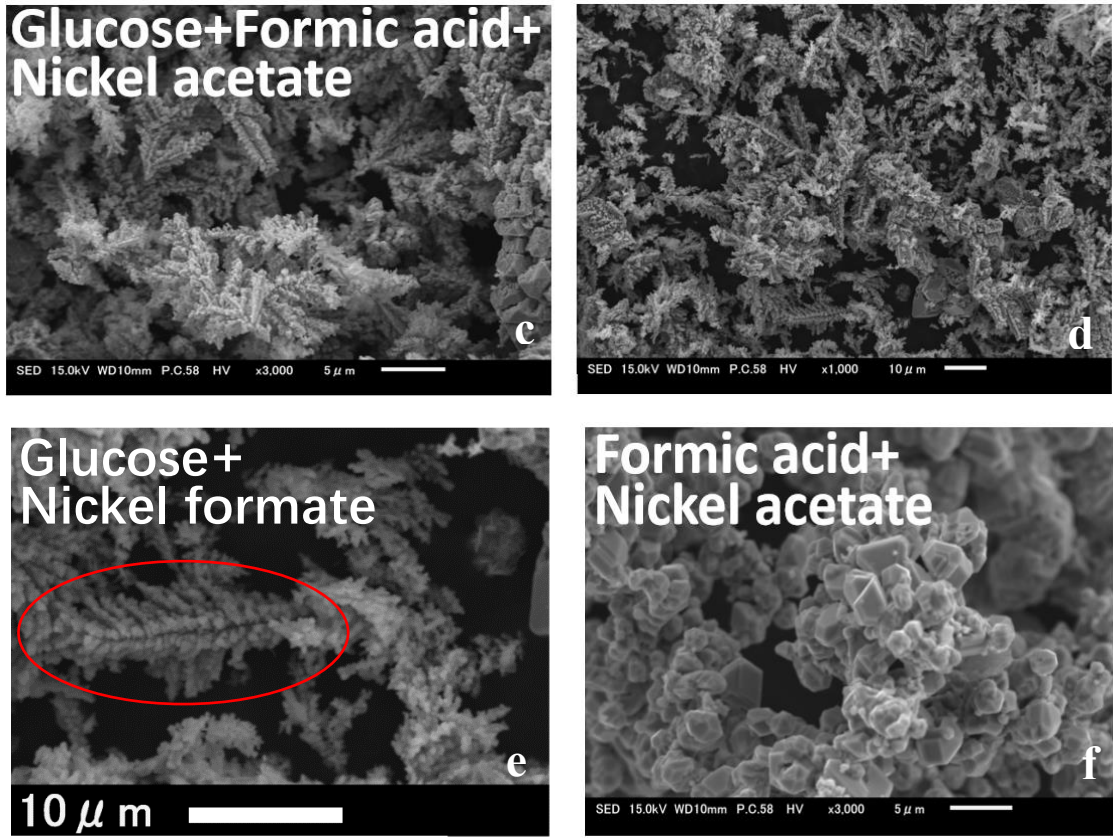


図 4-8 in-situ 合成された Ni 触媒の SEM 画像
 (a,b.RUN2 c.RUN3 d,e.RUN4 f. 3.3 節で合成された触媒)

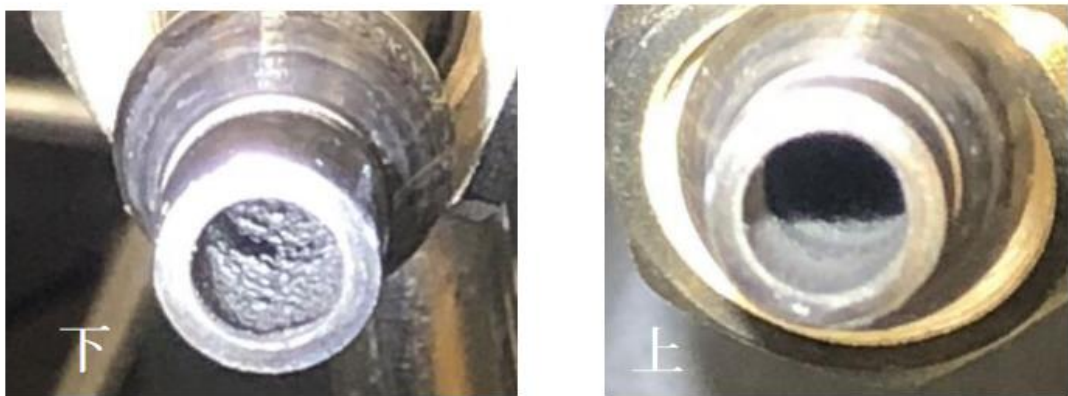


図 4-9 実験後の反応器内壁

4.2 in-situ 合成触媒を用いた超臨界水ガス化プロセスの評価

これまでの実験では連続式超臨界水反応器を用いて、SCWGを行うと同時にNi触媒を反応器内でin-situ合成させ、SCWG反応を促進できるかどうかについて検証を行った。結果、連続式反応器の場合in-situ合成触媒の使用はガス化効率の上昇に有効であることが判明された。しかし、4.1の実験結果が示したように、1.5hの実験において前半では触媒の生成及び堆積によりガス化効率は上昇したが、後半につれ触媒が生成しているにもかかわらず、ガス化効率の上昇傾向が徐々に消失した。故に、in-situ合成触媒を使用するプロセスにおいて触媒を常に合成し続ける必要はなく、一定水準のガス化効率に達してから触媒の合成を停止し、反応器内に既存する触媒を活用してSCWG反応を継続させるのがより良いと思われる。この場合では触媒の合成を中止した後、SCWGの継続と共に、触媒が徐々に失活し、ガス化効率も低下することが予想される。ここで、反応を停止せずに触媒の合成を再開し、ガス化効率をもとに回復させるのが長時間継続可能なSCWGプロセスを実現することにおいて重要な条件であり、本研究の主な目標でもある。

従って、この部分の実験では想定したin-situ合成触媒を用いた連続式SCWGプロセスを一通りに行い、主に触媒合成停止後プロセスの継続、触媒失活後プロセスの回復の二つの段階に対して評価を行う。図4-10のように、本実験は開始から終了まで合わせて7時間行われる。最初の3時間は4.1と同じように、酢酸ニッケルを原料液としてグルコースと



図 4-10 4.2 における実験の流れ

共に反応器に送られ、反応器内で触媒を生成させる。実験開始から3時間が経過した後酢酸ニッケルの供給を停止させ、反応器内で新規の触媒の生成がなく既存の触媒を用いてグルコースの SCWG 反応を継続させる。それからさらに3時間を経過させ、ガス化効率が一定程度低下した後酢酸ニッケルの供給を再度開始し、新規の触媒を合成させガス化効率の回復状況を検証する。この部分の実験は 2.3.3 に記載された条件及び手順に従い行われた。回収された液体及びガス産物を分析しその結果を図 4-11、4-12、4-13 に示す。

まず、ガス産率に関しては図 4-11 に示したように触媒が継続に合成されていた 0-180min の間では 4.1 の実験結果と同じように、ガス産率が徐々に増加し、90min 前後でその傾向が緩められ、この時点で H_2 の産率は 10mmol/g 前後まで上昇し、その後ガス産率はほぼ同じ水準で推移しているのがみられる。この間のガス産物の構成においては CO の割合が徐々に減少し、最初の 25.8% から 90min の 5.1% に変わった。一方、 H_2 及び CO_2 の割合はそれぞれ最初の 34.3%、38.7% から 49.2%、43.9% までに上昇した。そのほか、 H_2 の量の増加によりメタン化反応が進み、 CH_4 の割合も多少増加したことも確認できる。TOC 分析の結果、図 4-13 のように液相からの炭素の移転率はガス産率と同様な推移がみられ、また副産物などの生成量が減少したと思われる。

次に、触媒の合成が停止された 180-360min の間に関しては、供給が停止された直後にガス産率、液相中炭素の移転率において急速な低下が確認できる。ガス産率は 180min の 17.61mmol/g から 210min の 15.28mmol/g までに下がった。この原因に関しては、触媒の失活によるものとは考えにくい。可能性としては、触媒が合成されていた段階において、流体の中には常に NiO から Ni 触媒パーティクルが生成し、そして生成した Ni 触媒結晶が徐々に大きくなり、反応器下部に沈殿するといったことが繰り返され、そのため流体の中には一定量の Ni 触媒が分散していると思われる。しかし、触媒の合成が停止された後では、本来流体中に分散していた Ni 触媒が少なくなり、結果としてグルコースと触媒の接触が弱まり、ガス産率などの一時な低下を引き起こしたと考えられる。その後のガス産率に関しては、3時間において低下の速度が非常に緩やかであり、360min 時点でガス産率は 13.68mmol/g まで減少した。これ

に関しては、原因が副産物の生成による触媒の失活と思われる。図 4-13 に示したように、180min 後液相や気相に含まれた炭素の割合が減少したことがみられる。180min に対してガス産率の低下幅は約 22.3%、210min に対してガス産率の低下幅は約 10.5%である。

最後に、触媒の供給を再開した 360-420min までの間に関して、前述のように 360min までに触媒の失活によりガス産率は一定程度低下した。その後、360min の時に触媒原料液を再開した結果、図 4-11 のようにガス産率は 390min 時点で 180min、つまり触媒供給を停止した時と同じような水準に回復したことがみられる。図 4-12 の CO の割合の変化からも、触媒効果の回復により 180-360min の間に拡大していた CO の割合が大きく減少したのがみられる。また、プロセスから触媒の流失を調べるために、液体サンプルに対して原子吸光分析を行った結果、液体サンプルに含まれた Ni の量は投入試料中 Ni 含有量の 1%以下になっており、触媒の流失は極めて少ないと思われる。

以上のことから、in-situ 合成触媒を用いた連続式 SCWG プロセスにおいて、最初に一定量の触媒が生成した後触媒原料液を停止させた場合では、直後にある程度のガス産率の低下がある。しかし、これは本実験に使用された実験条件及び設備による問題と思われ、ナノ触媒粒子を反応器内で分散させる機能がある反応器を使用する場合は、この問題を避けることが可能であり、本実験のガス産率より高い産率を得る可能性があると思われる。また、本プロセスにおいては触媒が一定程度失活した場合、プロセスの稼働を停止せずに触媒の補充が可能であり、短時間でガス産率を回復することができると判明された。なお、本実験においては触媒の失活度合がやや低くなっており、失活度合の大きい場合に再度検証実験を行うのが望ましいと思われる。

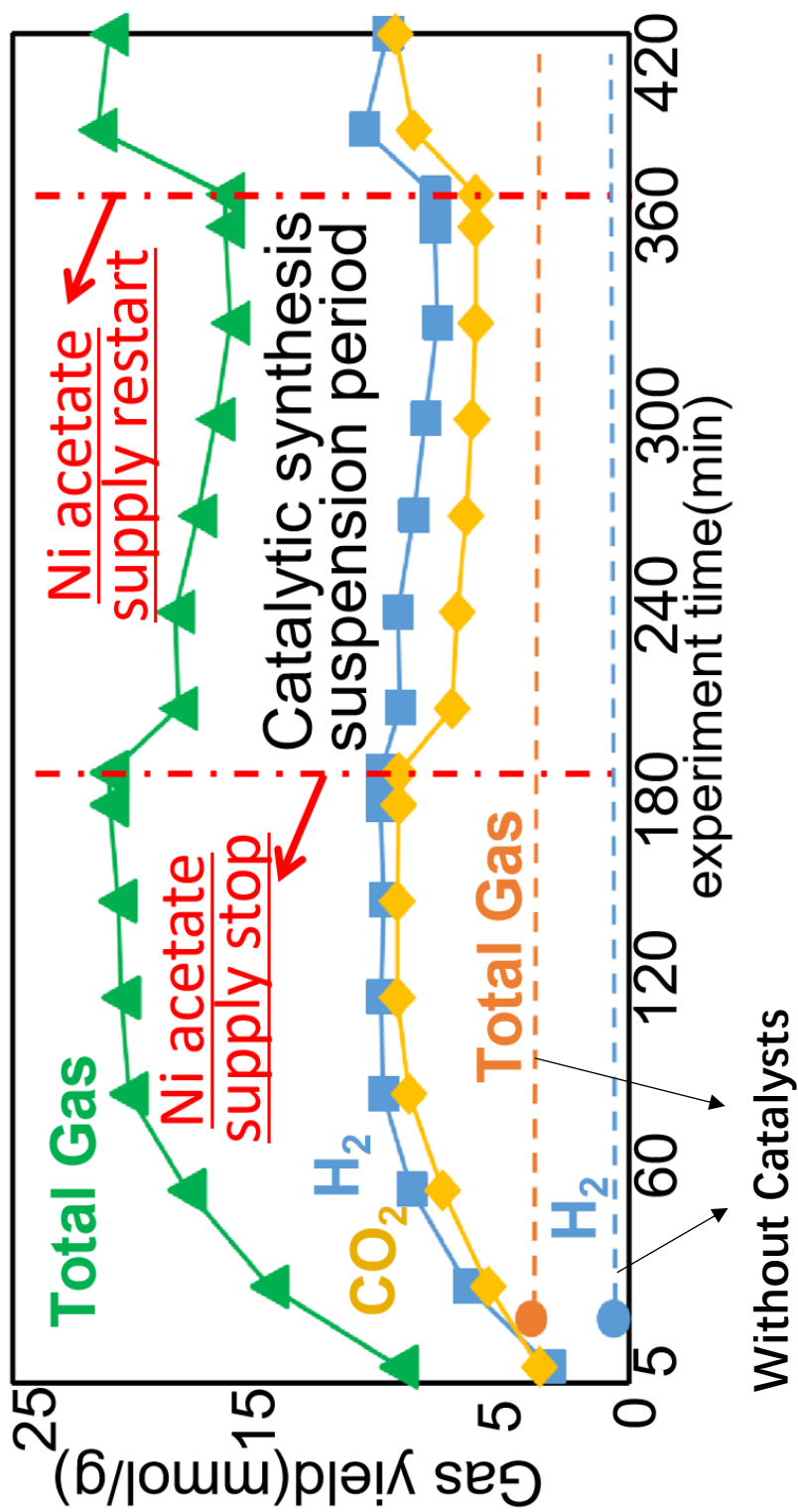


図 4-11、4.2 の実験におけるガス化率の変化

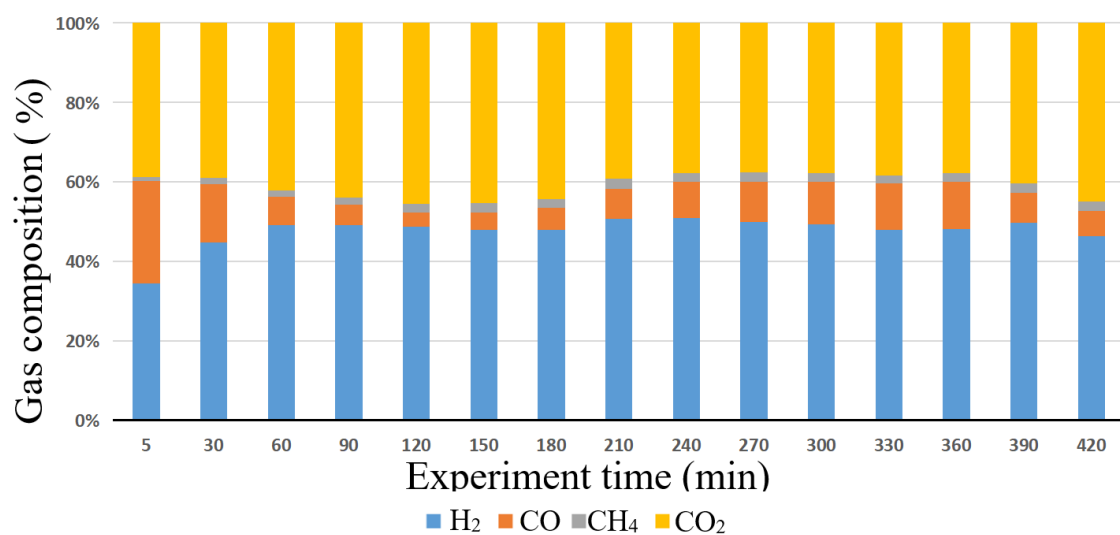


図 4-12 4.2 の実験における主なガス産物の割合

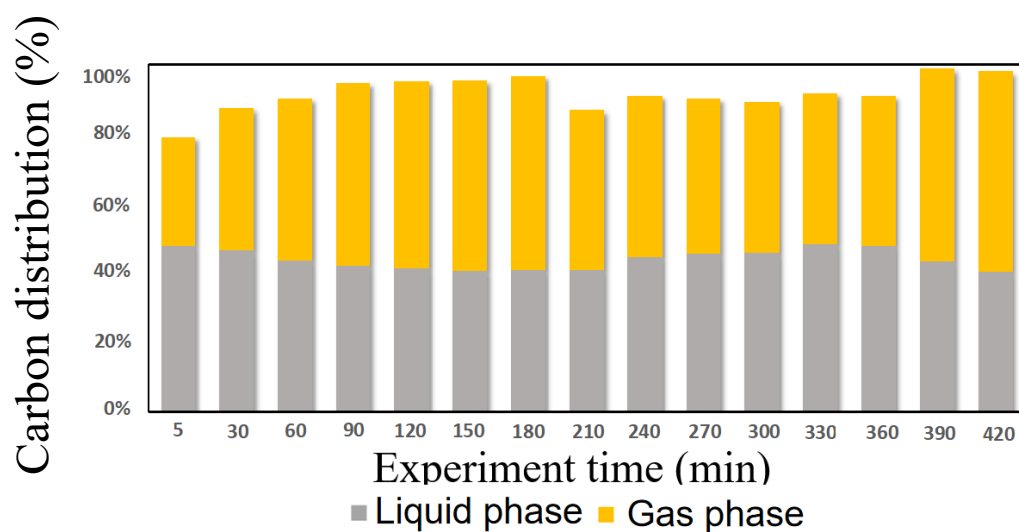


図 4-13 4.2 の実験における炭素の分布

4.3 実験条件がプロセスに与える影響

これまでの実験においては in-situ 合成触媒を用いた連続式 SCWG プロセスのガス化効率や、長時間の稼働における安定性について評価した。この部分の実験では上述の実験のパラメータ一設定を変え、異なる実験温度、触媒比率、試料濃度の場合のプロセスガス化効果の変化について検討する。また、滞留時間に関しては、本実験の場合反応器内において生成された触媒が主に先端部分に集中している問題があるため、滞留時間による影響を正確に評価するのが難しいと判断し、関連の実験を行わないこととする。

4.3.1 実験温度

この部分の実験では、400°C、450°C、480°Cの三つの温度においてプロセスのガス化効果について評価した。図 4-14 に示したように、全体的にみると温度の増加によりプロセスのガス化効果が上昇した。また、実験の前半においては温度の上昇と共にガス、水素産率の上昇速度もより早くなっていることがみられる。後半においては 450°Cに比べ 480°Cの場合ガス、水素産率の上昇幅が小さく、これに対して 400°Cと 450°Cの間では約 2 倍近い差があった。

主要ガス産物の割合に関しては図 4-16 に示したように、480°Cの場合では実験開始から 5min の時点で CO の割合が比較的小さく、水素の割合も常に 40%を上回っていた。450°C、400°Cにおいては、実験初期の CO の割合が高く、450°Cの場合ではその後水素の割合が徐々に上昇し、30min までにはすでに 40%を超えたが、400°Cでは水素の割合の上昇が非常に緩やかであり、実験開始から 90min 前後でようやく 40%に達した。

そして、回収された液体サンプルに対する TOC 検査に関しては図 4-15 に示したように、400°Cではグルコースの分解が遅れ、液相に含まれた炭素の割合は非常に高くなっていた。これは温度による影響と考えられる。一方、450°Cと 480°Cの場合においては、グルコースの分解が比較的進んでおり、実験前半においては両者の間の差は非常に軽微であった。

以上のこと以外に、480°Cの場合においては実験開始後 90min 以後、ガス産率、水素割合などに急激な上昇が確認された。また、TOC においても同じような結果が確認できる。これまでに行われた実験において得られた最大の水素産率は 10.7mmol/g (4.2 の実験) であったが、こ

の実験では 135min 時点で 19.87mmol/g まで大きく上昇した。これに関しては、480°Cの実験の際に発生したある出来事が関連していると考えられる。

本来この部分の実験において、各グループの実験は 90min を予定していた。しかし、480°Cの実験の場合実験開始 90min が経過したときに、反応器内に触媒によると思われる詰まりが発生した。その際にプロセス内の圧力が 1min 前後で急激に上昇し、本来の 25MPa から一気に 35MPa 以上までに上昇した。実際のところ、以前に行われた実験においても似たような状況が数回発生したが、その時は安全のためにポンプを停止し、実験を中止した。今回の実験に関しては詰まりが発生した際に GC-TCD 測定が行われており、それに気づきポンプを止めようとしたところ、高まった圧力が一瞬で下がり、元の 25MPa までに回復した。だが、この際に異常な音や振動などは一切確認できなかった。

以上のことから考察すると、この実験においては本来反応器内で生成された触媒が沈殿により反応器チューブの一箇所に集まり、それで詰まりが発生し、それ以後の部分に触媒が到達できなくなっていたことが考えられる。その後、詰まりの発生により管内の圧力が急激に上昇し、35MPa 前後で詰まり箇所の耐圧限度を超え、詰まった触媒の塊が圧力により破壊され、それと同時に圧力の開放により管内流体の流速が一気に加速され、その際に一部の触媒が反応器の後半までに流されたと思われる。なお、同じ現象がこの実験の後半において 2 回発生しており、発生した度にガス産率などの上昇が確認できる。このことから、前節にも述べたように、プロセス内で合成された触媒の分布を改善することがガス化効率の上昇と大きく繋がると考えられる。

最後にこの実験を通して、本プロセスで実験温度の上昇がプロセスの効果の上昇と関係していることが考えられる。しかし異なる温度区間においてその上昇の幅も異なることがある。また、より高い温度を使用した場合、初期のガス化効率の上昇速度もより早くなる。

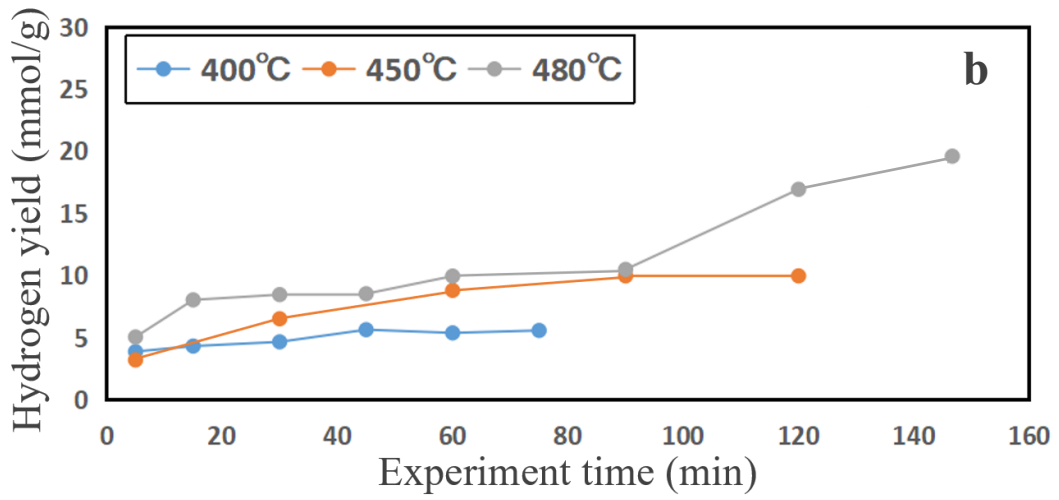
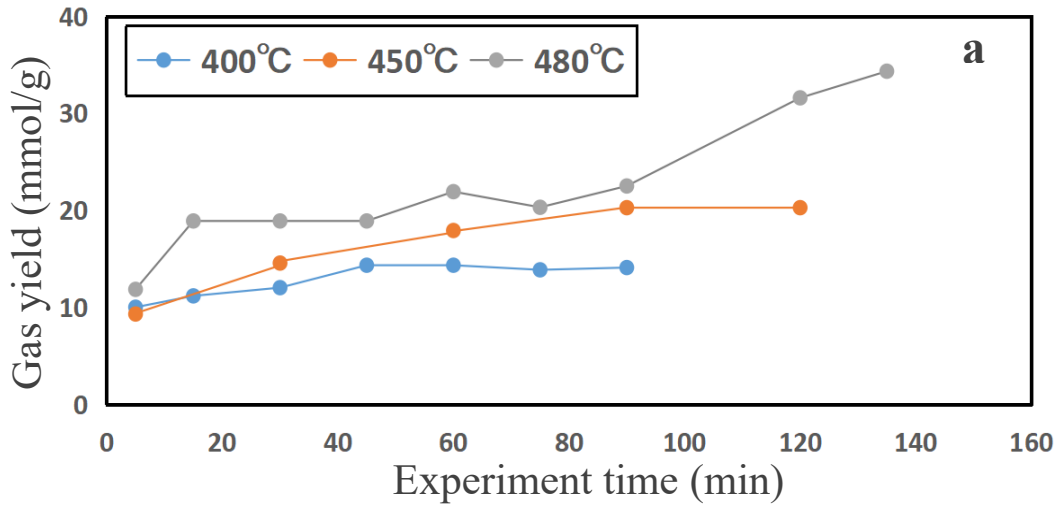


図 4-14 温度実験におけるガス産率(a)及び水素産率(b)

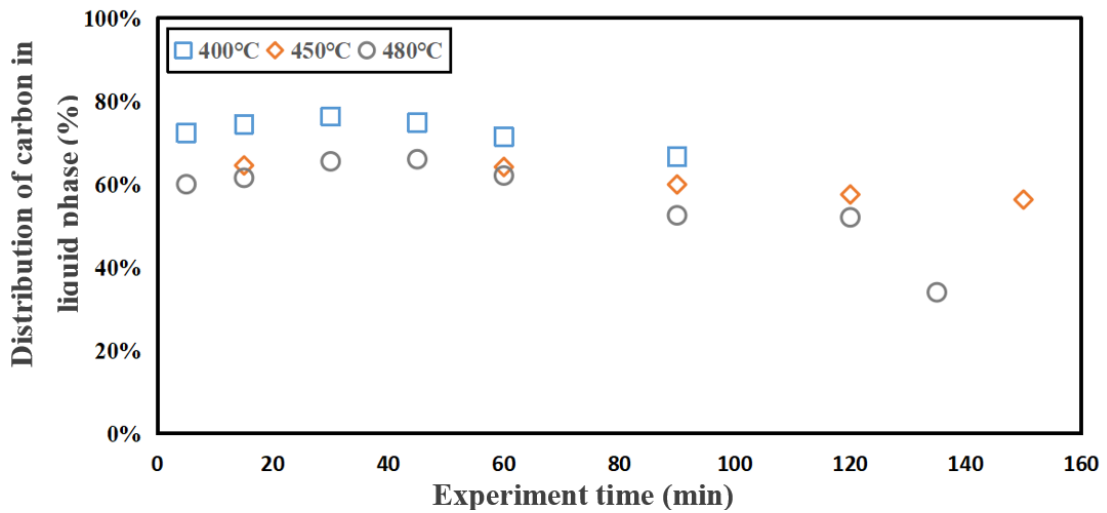


図 4-15 温度実験における液相内 C の割合

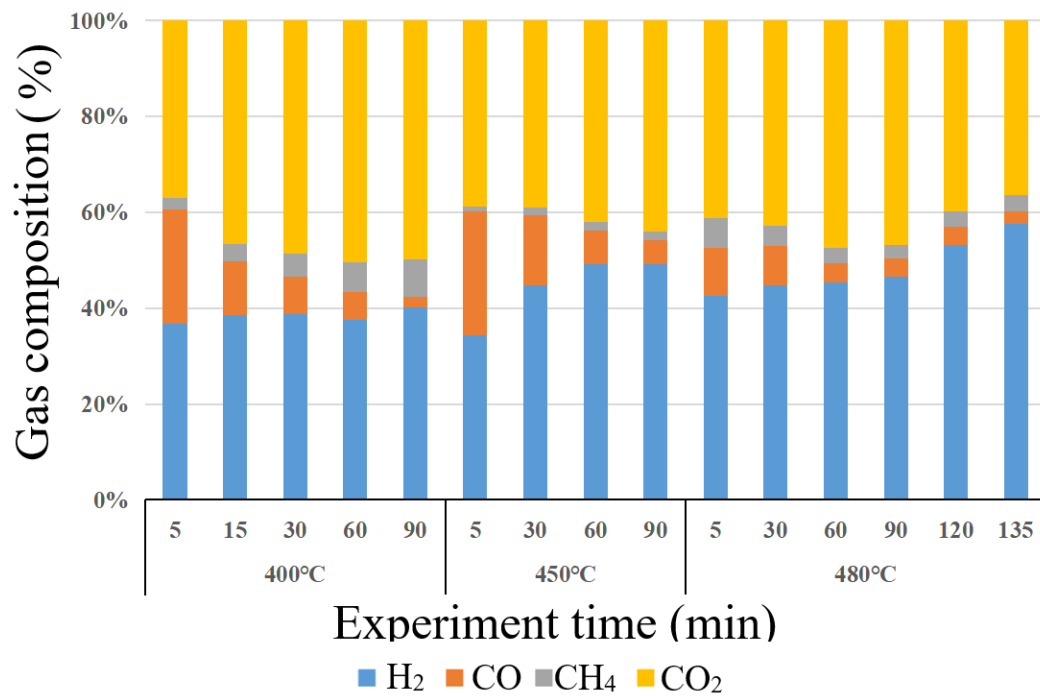


図 4-16 温度実験における主要ガス産物の割合

4.3.2 試料対触媒原料液の比率

SCWG プロセスにおいて、投入された触媒の量はプロセスのガス化効率に大きく影響する。これまでに行った実験は、グルコースのモル数：触媒原料液中 Ni のモル数=10：1 の比率で行われた。この比率は Huang[41]らが行った Ni 触媒の in-situ 合成実験と同様である。本プロセスにおいて、グルコースは分解されるモデル有機物であると同時に、分解により発生した H₂ は Ni 触媒の生成を促す役割を担っている。Ni の量が一定の場合、グルコースの濃度が増加すると、Ni イオンに対する H₂ の量も増加すると思われる。一方、グルコースの濃度が高くなる場合、副産物も増加することがあり、Ni 触媒の生成が阻害される恐れもある。この部分ではこの比率に対して、比率の変動はプロセスの効果にどれくらいの影響をもたらすのかを検証するために実験を行う。使用された比率はそれぞれグルコース (mol)：Ni²⁺=7：1、10：1、15：1、25：1 の四つの比率であり、詳細に関しては第 2 章の表 2-13 に示されている。また、行われた 25：1 の実験において反応器に詰まりが発生したため、所定の 1.5h より半時間ぐらい実験を短縮した。

図 4-18 が示しているように、グルコース対 Ni イオン比率の増加とともに、ガス産率に大幅な低下が見られる。10:1 以内の場合では変化は比較的小さいが、それ以降の低下幅が大きく拡大していて、特に水素の産率においてはその傾向がより顕著になっている。60min の時に比率が 25：1 の場合では 10：1 に比べ、8.79mmol/g から 2.16mmol/g までに減少した。また 15：1 の場合では同じ時点で 3.95mmol/g までに減少した。

主要ガス産物の割合からも SCWG 反応の変化がみられる。図 4-19 に示したように、各比率においては実験の初期から時間の経過につれ、Ni 触媒の生成により水素の割合が増加し、CO の割合が減少する傾向がみられるが、比率が高くなる程その傾向もより遅れていることが確認できる。試料濃度の増加により、Ni 濃度が一定であれば同じ水準に達するために必要な量の Ni 触媒を合成するにもより長い時間を要すると思われる。



図 4-17 比率 25 : 1 の実験で回収された白い固体産物

無論、グルコース濃度の増加による触媒の不足がガス化効率の低下の一つの原因ではあるが、25:1 の実験においては実験後反応器から大量の白い固体産物が確認された (図 4-17)。15 : 1 の場合回収された触媒サンプルにも同様なものが含まれていた。図 4-20 に示したように、回収された白い固体産物に対して XRD 検査を行ったところ、サンプルの中から一定量の NiO が検出された。このことから、比率の高い場合においては触媒の生成がより困難になり、そのため触媒不足問題がより深刻になっていた。原因としては、高濃度の場合生成した副産物が触媒の前駆体である NiO と結合し、触媒の生成がそれによって阻害されたと思われる。

以上の実験から、試料 : Ni イオンの比率を引き上げることはガス化効果の低下と繋がると判明した。また、比率が高い場合では副産物などの生成により、触媒の in-situ 合成も阻害される恐れがあると考えられる。

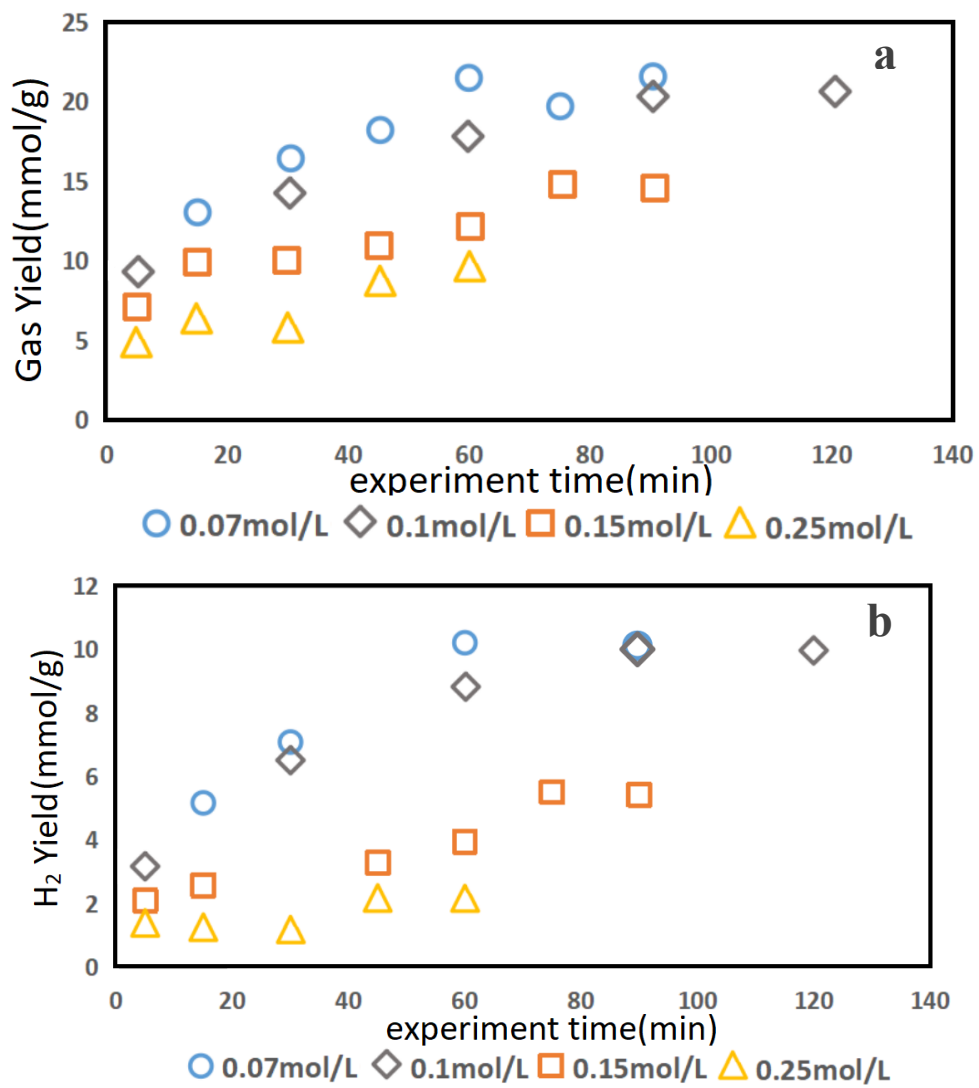


図 4-18 比率実験におけるガス産率(a)及び水素産率(b)
 (Glucose 濃度 = 0.07、0.1、0.15、0.25 mol/L, Ni²⁺濃度 = 0.01 mol/L)

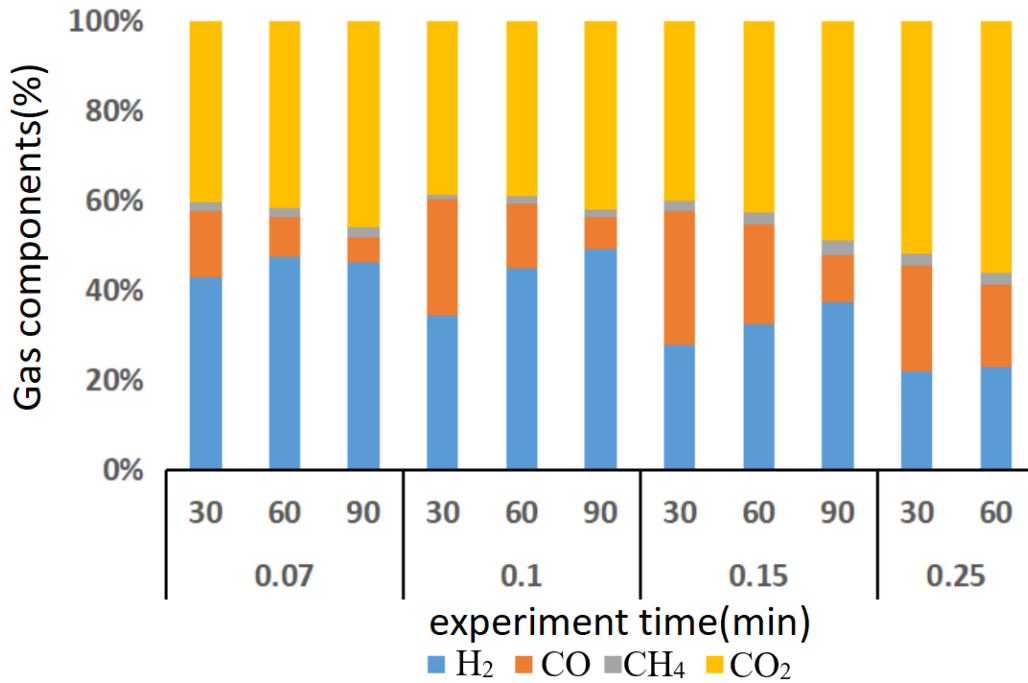


図 4-19 比率実験における主要ガス産物の割合
(Glucose 濃度 = 0.07、0.1、0.15、0.25 mol/L, Ni²⁺濃度 = 0.01 mol/L)

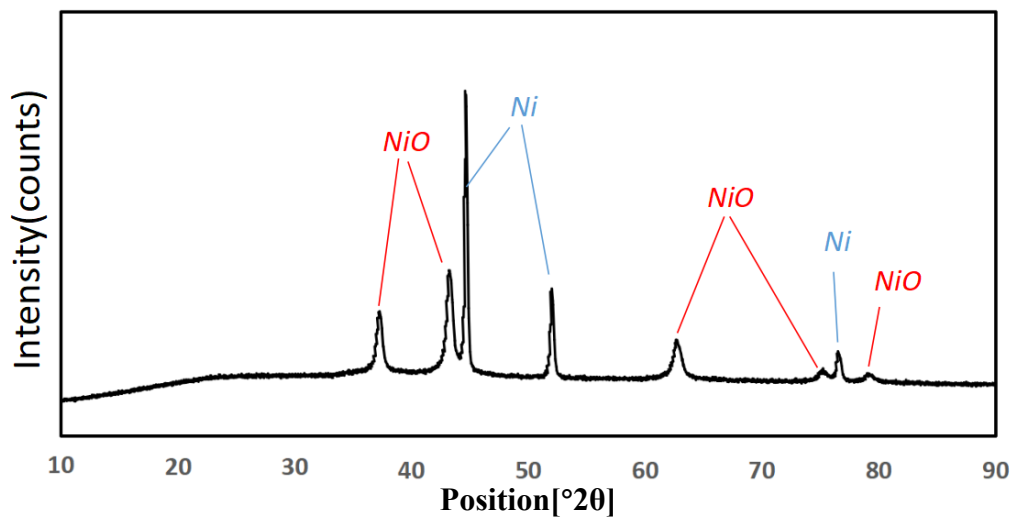


図 4-20 比率実験で回収された固体サンプルの XRD 分析結果

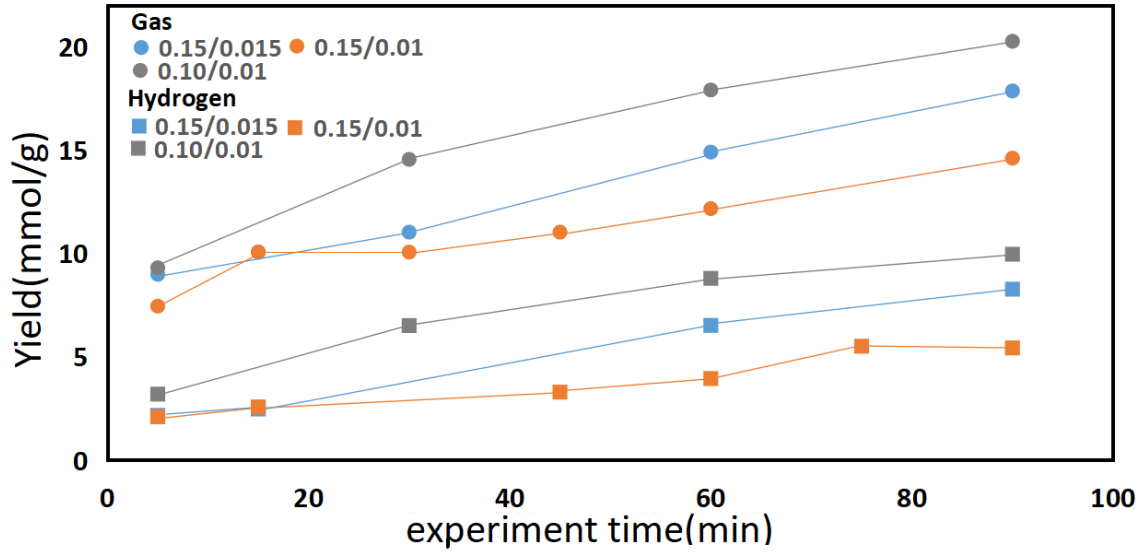
4.3.3 試料濃度

前述の実験において、触媒原料液の濃度が一定の場合、試料濃度だけを引き上げるのはガス化効率の低下につながると判明された。この場合、触媒不足が主な原因と考えられる。故に、この部分の実験では試料濃度を引き上げると同時に触媒原料液も引き上げ、試料対触媒原料となる Ni イオンの比率を一定値に維持する。実験は第 2 章表 2-13 を参照して行われる。なお、本実験においては実験装置の原因により、濃度が 0.01mol/L より高い酢酸ニッケルを使用した場合、詰まりが発生する可能性が大きくなるため、試料濃度 0.25mol/L の場合の実験は行われていない。

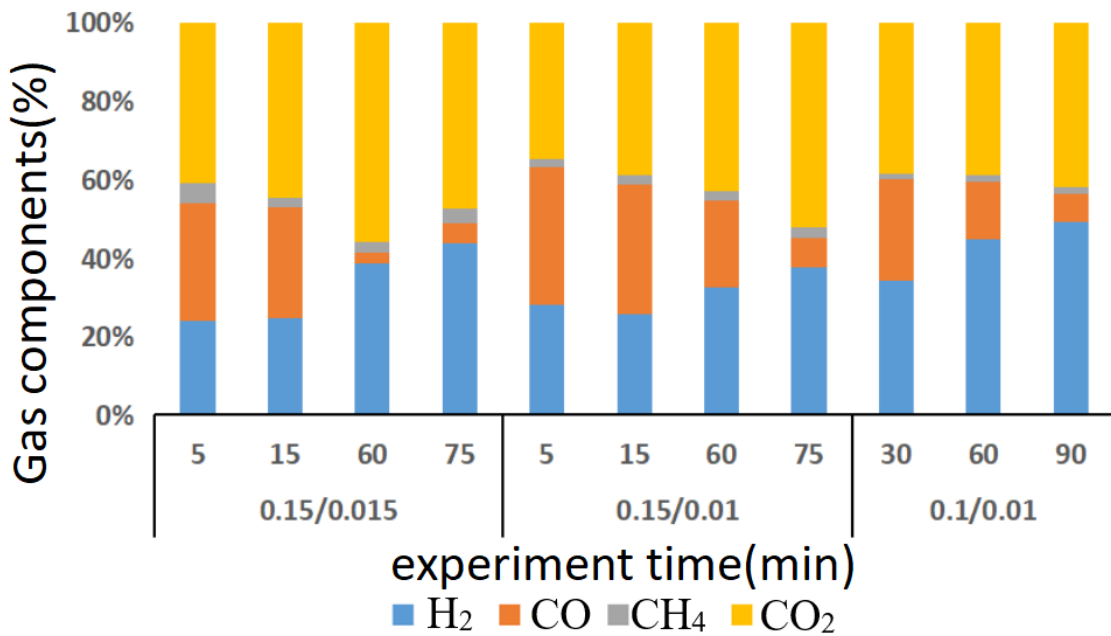
図 4-21 に示されたのはグルコース濃度：酢酸ニッケル濃度 (mol/L) がそれぞれ 0.1 : 0.01 (RUN1)、0.15 : 0.01 (RUN2)、0.15 : 0.015 (RUN3) の場合のガス産率及び水素産率である。RUN2 はグルコースのみ、RUN3 はグルコースと酢酸ニッケルを同時に引き上げた場合になる。図が示したように、全体的にグルコースの濃度上昇によりガスの産率が低下したが、RUN3 においては RUN2 よりガス産率が高くなっていることがみられる。より高濃度の触媒原料液を使用することにより反応器内触媒の増加速度が上がり、それによってガス産率が RUN 1 に追いつくのに必要な時間も短縮されたと考えられる。

この傾向に関しては、ガス産物の変化及び液相からの炭素の移転率においてより顕著になっていることがみられる。ガス産物割合の変化に関しては図 4-22 に示したように、RUN2 RUN3 の場合では実験の前半において触媒不足により CO の割合が高くなっていたが、後半においては RUN3 の水素割合の増加速度がより早く、最終的には RUN1 とほぼ同じような割合になっていた。また、各実験から回収された液体サンプルに対する TOC 分析の結果からでは、図 4-23 のように RUN1、2、3 において液相から移転した炭素の割合は RUN2 とが一番低く、また RUN3 に関しては 30min の時移転率は RUN1 より低いが、90min の時ではすでに RUN 1 と同じ水準まで上昇した。

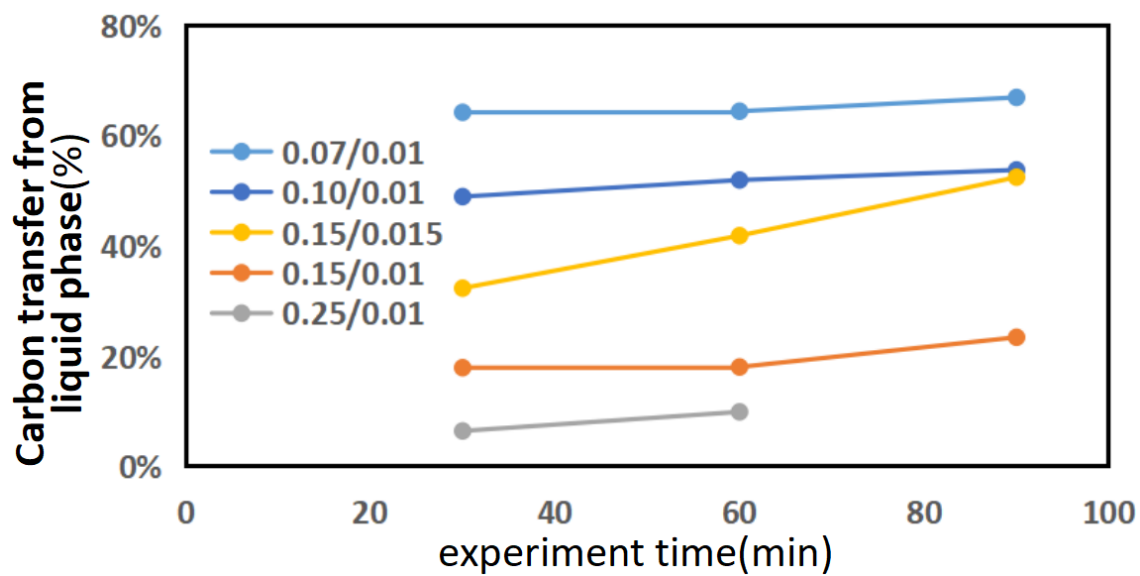
以上のように試料濃度の上昇はガス産率の低下を引き起こすが、触媒原料液の濃度を引き上げることで、ガス産率をより早く回復させることが可能と思われる。



4-21 濃度実験におけるガス及び水素の産率
 (Glucose 濃度 = 0.1、0.15、0.25mol/L, Ni²⁺濃度 = 0.01mol/L)



4-22 濃度実験における主要ガス産物の割合
 (Glucose 濃度 = 0.1、0.15、0.25mol/L, Ni²⁺濃度 = 0.01mol/L)



4-23 比率実験及び濃度実験における液体サンプルの TOC 分析結果
 (Glucose 濃度 = 0.07、0.1、0.15、0.25 mol/L, Ni²⁺ 濃度 = 0.01、0.015 mol/L)

4.4 オレイン酸を用いたプロセス効果の評価

これまでの実験においては主にグルコースをモデル有機物として実験を行った。この部分の実験ではグルコース以外のモデル有機物としてオレイン酸を使用して、ほかの有機物を使用した場合の触媒の成長及びプロセスの効果の変化を検証する。オレイン酸はグルコースより分解しにくく、食品廃棄物や食用油に多く含まれる。

本来この部分の実験ではオレイン酸のみを使用し、前節に述べた実験と同様にオレイン酸による触媒の合成及び SCWG を行う予定であったが、設備の問題により予定通りの実験は実

施できなかった。予定の実験を行うには現在使用した二つのポンプのほかもう一台のポンプを追加する必要があるが、逆止弁の故障により三つのポンプを同時に接続したとき、ポンプから送られたオレイン酸がもう一台のポンプに入り、ポンプの故障を引き起こした。最終的に日程以内にこの問題を解決することができず、予定の実験を変更せざるを得ないことになった。変更後の実験条件は第 2 章の表 2-14 に示したようになる。変更後の実験においては、触媒は実験の前半に 4.3.2 の実験と同じようにグルコースの SCWG と同時に合成される。触媒合成を 1.5h 実施した後グルコース及び酢酸ニッケルの供給を停止し、代わりに同じポンプを用いてオレイン酸を反応器内に送り込み、既に合成された触媒を用いて SCWG を行う。酢酸ニッケルの送液速度から 1.5h 後反応器内に最大約 0.1 g の Ni 触媒が存在する。なお、オレイン酸の濃度に関しては、オレイン酸は水に溶解しないため純オレイン酸をポンプで送る必要があり、またポンプの送液速度が 0.1ml/min 以下になると精度が低下するため、結果的に反応器内のオレイン酸濃度を 0.15mol/L (約 4.5Wt%) 以下に調整することができない。この濃度は使用された触媒の量及び滞留時間にとっては厳しいと思われる。

実際実験を行う際は、触媒合成期間が終了後ポンプを整備し、オレイン酸に入れ替えるには約 30min が掛かった。また、オレイン酸の送液速度が非常に遅いため、オレイン酸が送液管を經由し反応器に到達するときはさらに 30min が経過した。オレイン酸が反応器に到達してから、サンプリング部分の排出口から出る液体は一気に透明な液体から白い乳液のような液体に変わった。その後 SCWG 反応を 30min 継続させ、その間ガスの産出速度が低く、大き

な変動がみられなかった。加えて、予定した TOC 分析のサンプル数は 2 個しか残ってないため、採取された液体サンプルは排出液が変化した場合と、それから 30min 経った後のものの、合わせて 2 個のみだった。

TOC 分析を行った結果、オレイン酸の反応が開始から 30min 後、液相から炭素の移転率はわずか 6%であった。最初に採取したサンプルに関しては、排出液が変わった直後に採取されたため、排出液が管内に既存していた水によって希釈されていると思われる、TOC の数値が非常に低くなった（原料液 TOC の約 15%）。回収されたガスサンプルの構成は図 4-24 のようになる。図に示したようにガス産物のなか水素が一番多く約 60%を占めていた。次に多いのが CO₂ であり、それ以外に CO、CH₄、C2-C4 ガスも存在する。反応開始当初に比べ、30min 後 H₂ の割合が 66.11%から 59.57%まで減少し、CO₂ の割合も 23.09%から 16.05%まで減少した。また、C2-C4 ガスの割合が約 4%増加し、GC-TCD、GC-FID で測定できないガスが 12.49%占めた。これは触媒の失活による結果と考えられる。

以上のように、予想通りこの実験条件においてはオレイン酸のガス化効率が非常に悪くなっていた。これを改善するためには触媒の量を増やし、オレイン酸と触媒の接触時間を長くする必要があると考えられる。

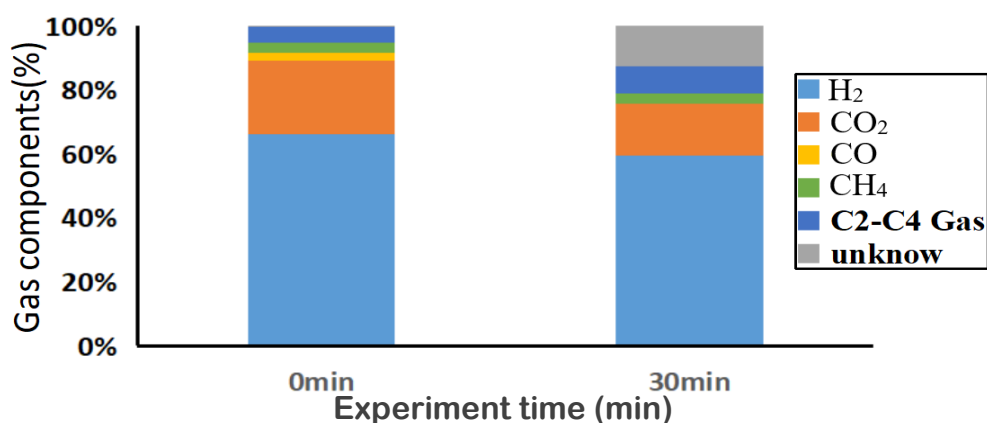


図 4-24 4.4 の実験におけるガス産物の構成

表 4-1 ガス産物中各種 C2-C4 ガスの割合

	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
0min	1.90%	1.24%	0.78%	0.58%	0%	0.31%
30min	2.77%	2.36%	1.78%	1.36%	0%	0.40%

4.5 触媒失活及び再利用に関する検討

SCWG プロセスにおいては、反応中に生成されたタールなどの副産物の付着、あるいは酸化により、触媒の効果が徐々に失われ、ガス化効率が低下することがある。本プロセスでは触媒の失活を避けるのではなく、随時反応器内に新たな触媒を補充することを可能にすることで、プロセスの長時間な稼働を実現させる。故に、プロセスの中で触媒の量は稼働時間の増加とともに徐々に増え、失活後の触媒もそのまま反応器内に残されている。これまでの実験において、毎回使用される触媒の量は従来の研究に比べては比較的少ないが、それでも触媒の補充を繰り返された場合、反応器内において失活した触媒が堆積し、プロセスの故障を引き起こす可能性は十分考えられる。従って、反応器内に堆積した触媒の回収、そして回収された触媒の再利用について検討する必要がある。

•失活触媒の回収

まず、失活した触媒の回収に関して。前節に述べたように、本研究においては、実験装置の制限より、反応器内に生成された触媒パーティクルは流体と共に移動することがなく、ほとんど反応器下部に沈殿していた。触媒の効果を十分に発揮させるには合成された触媒を沈殿させるのではなく、反応器内で拡散させるのが望ましい。故に、想定された in-situ 合成触媒を用いた連続式反応器において、触媒は常に反応器中の流体に浮遊していると思われる。故に、失活した触媒を回収する際はまず触媒を沈殿させる必要がある。これまでの実験で合成された Ni 触媒では、常温の水において約 1-2 分で完全に沈殿する。超臨界水の場合では沈殿はより早くなると思われる。

また、Ni は磁性を持つ物質であり、それに加え合成された Ni 触媒のパーティクルサイズが非常に小さく、磁石を使用した場合では常温の水において、触媒は約数秒間で沈殿することができる。この点を利用することで、反応器下部に収納スペースを設置し、失活した触媒が一定量達した後に磁力を利用して、失活した触媒を収納スペースまでに誘導し、プロセスを停止することなく失活触媒を一時的に保管することが可能になると思われる。

•失活触媒の再利用に関しての検討

本研究において、触媒が失活する主な原因としてタールなどの副産物による付着が考えられる。失活した触媒を再利用するには、触媒に付着した副産物を除去する必要がある。

これまでの実験では、失活触媒が発生した実験は主に 4.2 における実験である。この実験において、プロセスの持続性を検証するために 7h にわたり SCWG を継続させた、そのうち 3h は触媒補充なしの状態で作動させている。失活触媒を回収するために、4.2 と同様な実験が行われ、ただし 4.2 の場合と違って触媒原料液が停止された 3h 後に触媒原料液を再開することなく、そのままプロセスを停止させ、反応器から触媒サンプルを回収した。

しかし、回収された触媒サンプルを分析するために乾燥させた際に、触媒に付着したと思われる副産物が分離することが発生した。その際具体的な乾燥及び分離過程は図 4-25 に示されている。

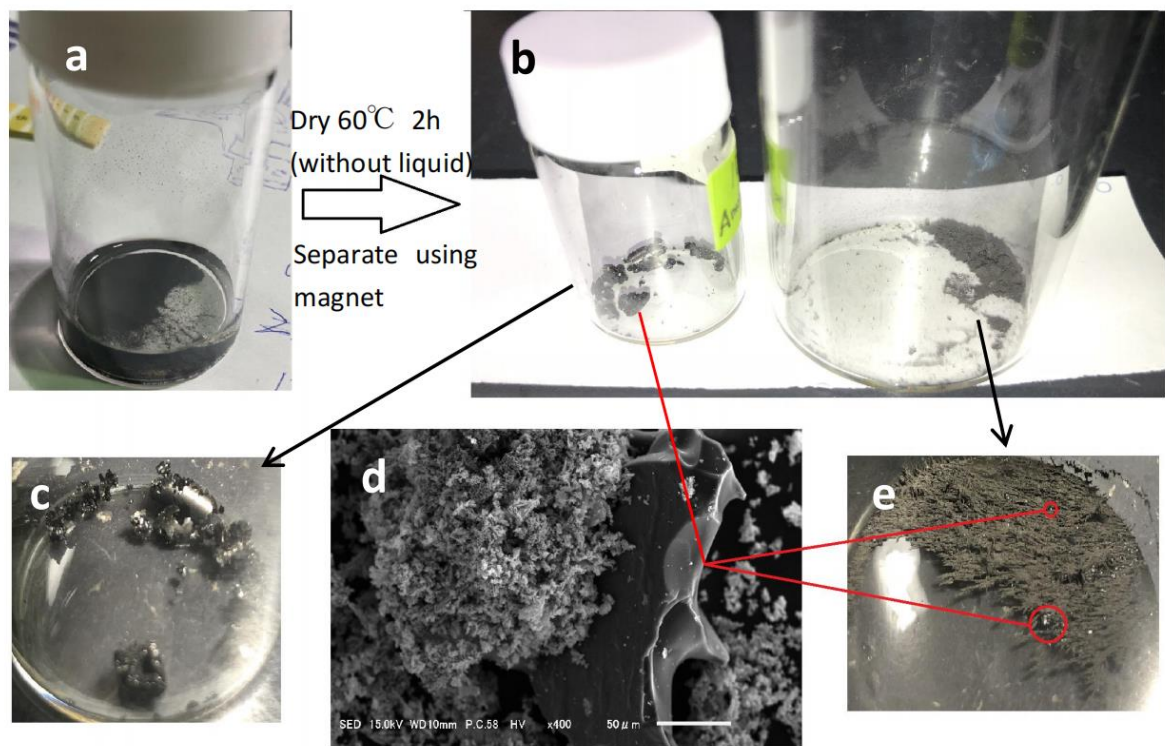


図 4-25 失活触媒の乾燥及び分離

(a 回収された後の失活触媒, b 出現した固体(左)と分離後の触媒(右), c 出現した固体, d 出現した固体及び触媒の SEM 画像, e 分離後の触媒)

失活した触媒サンプルは管内の液体と共に回収されており、液体中には SCWG の際ガス化していない有機物質が取り残されている。失活触媒の表面の炭素付着状況を確認する場合、乾燥過程に液相に存在する有機物質が触媒表面に付着することを避けるため、回収されたサンプルは回収後エタノールにより 2 回洗浄され、洗浄は 1 回につきおよそ十数秒間行われる。エタノール洗浄後は再度純水により 2, 3 回洗浄される。今回回収されたサンプルは回収から XRD 分析が行われたときまでおよそ 1 か月が経過した。保管する際、サンプルは密封されたガラスのサンプル瓶に 5ml 前後の純水と共に入れられ、サンプル瓶は遮光された暗所で保管されていた。

図 4-25 に示したように、XRD 分析を行う前の乾燥過程において、先ず本来サンプル瓶に存在する液体が捨てられ、その後瓶に入れた状態で 60°C の乾燥装置の中でおよそ 2 時間乾燥された。乾燥後、本来粉状のサンプルから明らかに大きい固体が多数現れた。固体の一部はサンプル瓶の内壁に張り付いており、接触面が非常に滑らかなになっていた。このことから、固体は形成された前では液体状態になっていると思われる。故に、触媒に付着した副産物が加熱により溶かされ、その後大きな固体を形成したことが考えられる。

出現した固体は磁石を用いて簡単に触媒から分離することが可能であり、分離された二種類のサンプルに対し SEM、XRD 分析を行った。図 4-26 のように、分離された触媒部分から Ni 以外の物質はほとんど検出されておらず、一方炭素の場合では大きな鈍いピークが出現した。触媒から副産物が分離されたと考えられる。

一方、触媒が本来失活していない可能性を考え、4.2 で行われた 7h の実験から回収されたサンプルに対しても SEM 分析を行った。この分析は当サンプルが回収された 1 日後に行われ、乾燥する際に副産物の固体は確認できなかった。SEM 分析の画像を図 4-27 に示す。図に示したように、分離が発生していない失活触媒の外見はデンドライトの特徴がほとんど見えなくなっていた。副産物によって表面が覆われているのが考えられる。一方、分離が発生した触媒の場合では、デンドライトの特徴的な外見は確認できる。このことから、分離が発生した失活触媒において、本来付着された副産物が表面から離れ、触媒から分離されたと推測される。

以上のように、プロセスに堆積し続けている失活触媒は定期的に回収することが想定され、回収されたものに関しては、実験の際に付着した副産物を分離させることはできたが、分離した原因に関してはまだ不明であり、更なる検証が必要と思われる。分解方法が確立された場合、失活した Ni 触媒をもとに戻すことは可能だが、プロセスに再度利用する場合には再び塩溶液に戻す必要がある。

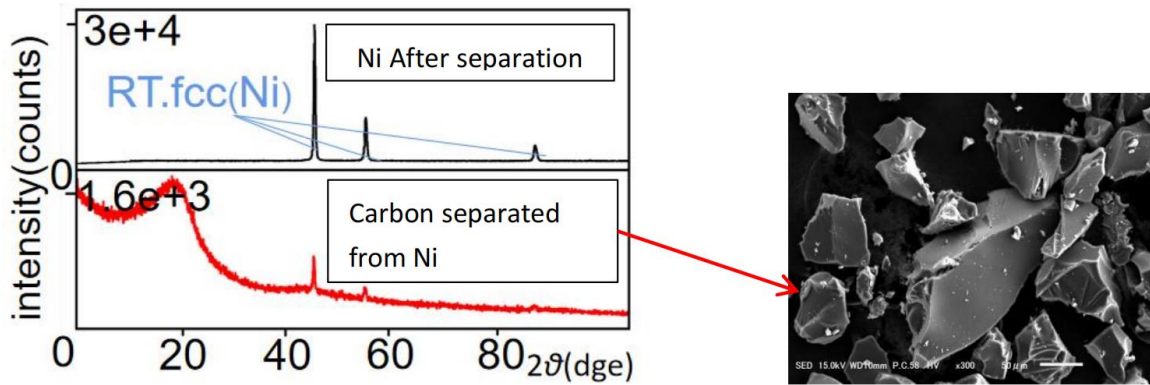
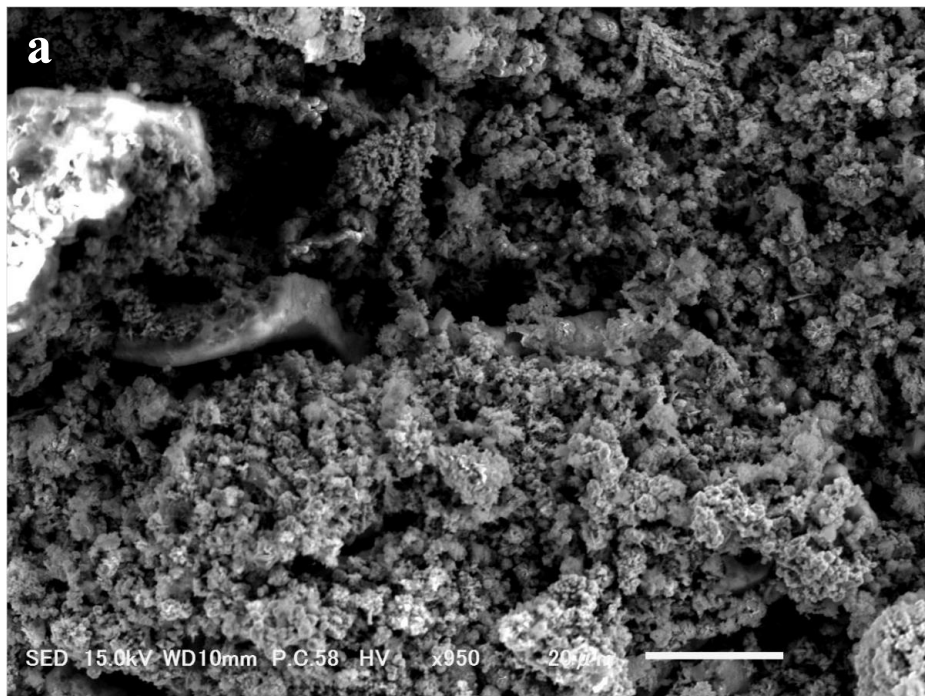


図 4-26 分離されたサンプルの XRD 分析結果（左）及び炭素の SEM 画像（右）



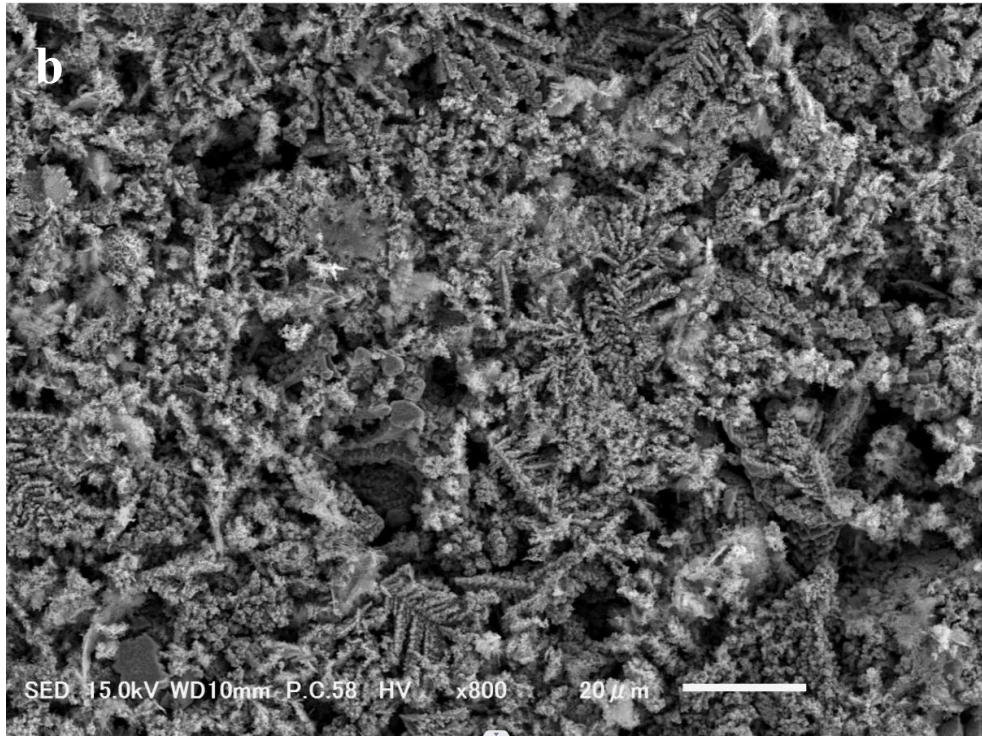


図 4-27 回収された失活触媒の SEM 画像

(a 副産物の分離が発生していない失活触媒, b 副産物の分離が発生した失活触媒)

4.6 プロセスの構図

これまでの実験結果を用いて、最終的に想定したプロセスの構図を図 4-28 に示す。

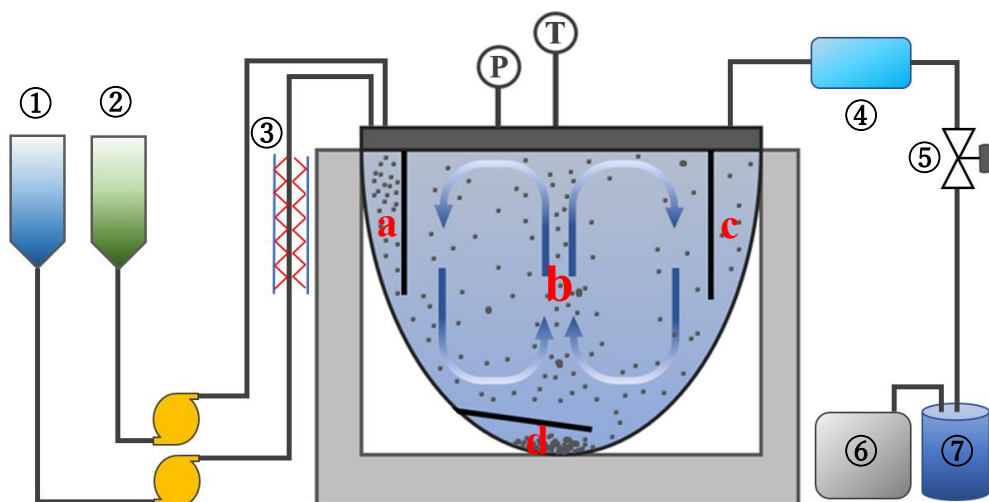


図 4-28 in-situ 合成触媒を用いた連続式バイオマス SCWG プロセスの構図

①②試料タンク, ③予熱器, ④冷却器又は熱交換器, ⑤背圧弁, ⑥⑦サンプル回収装置

図に示したように、本実験では主にチューブ型反応器を使用していたが、稼働中プロセス内において触媒が継続的に生成され、チューブ型反応器の場合、生成された触媒は管の下部に堆積するかまたは流体の移動方向を沿って移動するかの二つの運動パターンしか存在しない、そのため生成された触媒を十分に活用することが難しく、詰まりの発生リスクも高いと考えられる。故に、実際のプロセスではタンク型反応器の使用が望ましいと思われる。

図に示したプロセスにおいては、試料タンク①②にはそれぞれ還元剤、バイオマスと触媒原料の混合液が装填される。プロセスの初期においては還元剤の使用が必須と考えられるが、時間がたつにつれ、還元剤の使用が不要になる可能性も考えられる。反応器内部に関しては、主に a、b、c、d の四つの区域が分けられる。反応器に入った触媒原料液はまず区域 a で水熱結晶化反応を行い、のちに触媒ナノ粒子を生成する。

区域 b は SCWG 反応が発生する主な場所であり、何等かの攪拌装置 (未定) を用いて図のような流れが作られる。区域 a で生成された触媒粒子は重力により区域 b に入り、その後区域 b の流れに乗り区域全体で循環される。これにより本実験で発生した触媒の分散問題を改善す

ることが可能になる。そして、反応器内の触媒がある程度蓄積してから触媒原料液の供給を停止し、循環された既存触媒を頼って SCWG 反応を継続できると思われる。また、出口が設置された区域 c においては流体の流れが比較的穏やかであり、ここに侵入した触媒は重力により再び区域 b に戻され、触媒の流失を防ぐことが可能と考えられる（区域 c の縦方向の長さを拡張することでこの効果を強化できると思われる）。

最後に、触媒が一定程度失活した場合、二つの可能な措置が考えられる。本プロセスにおいては、触媒が一定程度失活した後、触媒原料液の供給を再開し、新規の触媒を生成させるのが想定されている。新規の触媒が失活触媒の表面で生成され、かつ触媒の循環が継続できる場合には区域 d の設置が不要である。しかし、新規の触媒は独立な粒子である場合には、触媒を補充する前に既存の失活触媒を除去する必要がある。本実験に使用された Ni 触媒は磁性を持っており、磁石を設置した場合、液相で移動している Ni 触媒粒子は数十秒ないで沈殿することができる。故に、実際のプロセスにおいては、磁性を利用して失活触媒を短時間で反応器の一箇所に集めることが可能と思われる。反応器内に区域 d のような場所を設置し、そこに失活触媒を集め、一時的に失活触媒を保管することができるようになる。

以上が本研究の結果をもとに想定した in-situ 合成触媒を用いた連続式バイオマス SCWG プロセスの大まかな構図であるが、ここまでにまだいくつか課題が残っており、プロセスを設立には更なる検証及び改善が必要と思われる。

第5章 結論

5.1 総括

本研究では、in-situ 合成触媒を使用した連続式バイオマス SCWG プロセスを提案し、そのプロセスの効果について評価した。Ni 触媒が目標触媒として合成された。

実験の結果、還元剤を使用しなくても、グルコースの SCWG により Ni 塩溶液から Ni 触媒を in-situ 合成することができる。合成された触媒により、プロセスのガス化効率が大きく上昇した。また、還元剤の使用は触媒の生成速度を促進する効果があると思われるが、本研究においてその効果は軽微であった。そのほか、グルコースの SCWG により合成された Ni 触媒の結晶は従来還元剤により合成された Ni 触媒の結晶と異なっており、デンドライトになっていた。これは、両者に異なる生成経路が存在すると示唆している。

次に、4.2 の実験では本研究が想定したプロセスの流れが検証された。触媒 in-situ 合成を通して、反応器に触媒を蓄積させ、その後触媒の供給を停止しても既存の触媒によりガス化効率是一定時間維持された。なお、触媒が失活しガス化効率が低下した場合、触媒の供給を再開することでガス化効率を短時間で回復させることが可能であることが分かった。これにより、プロセスを停止せずに触媒を補充する構想が検証された。

また、実験条件からの影響に関して、温度の場合 400°C から 450°C まで昇温した場合ガス化効率が共に上昇したが、450°C から 480°C まで昇温した場合において、最終的にガス化効率が同じ水準に達していた。しかし、480°C の場合初期におけるガス化効率の上昇速度がより早かった。試料濃度の場合、ガス化効率は試料濃度の上昇と共に低下していたことがみられる。しかし、 Ni^{2+} : グルコースの比率が一定の場合、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。

なお、本研究においてガス化効率は触媒の分布状況により大きく左右される。得られた水素産率の最大値は 480°C の 19.87mol/kg である。グルコースの SCWG により合成された Ni 触媒のサイズは 35nm~45.6nm である。

5.2 今後の展望

前述のように、in-situ 合成触媒を用いた連続式 SCWG プロセスはガス化効率を維持したまま長時間稼働することができるが、この実験を通して、まだ様々な課題が残っている。

まず、本研究においては、設備の制限により生成された触媒の分布が極めて不均一である、実験中触媒の移動が発生するたびに、ガス化効率の上昇がみられる。故に、in-situ 合成触媒を使用する場合、何等かの措置を取り込んで生成後の触媒を反応器全体に拡散させる必要がある。これによって、更なるガス化効率の上昇が期待できる。

そして、プロセスの前半においてはガス産率が比較的に低い区間がある。プロセスの効率を引き上げるにはこの区間を短縮させる必要がある。これに対し、昇温、還元剤の追加、触媒原料液の増量、触媒生成区間の分離などの方法が考えられる。

それ以外に、本研究においては主にグルコースをモデルバイオマスとして実験を行った。実際のリアルバイオマスは複雑であり、これらのバイオマスの本プロセスで処理するには、より選択性、触媒効果の高い触媒あるいは複合触媒の in-situ 合成を検討する必要がある。

参考文献

- [1] 経済産業省, “エネルギー白書2022,” 2022.
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2022/pdf/>
- [2] IEA, “International Energy Agency, Renewables 2020 - analysis and forecast to 2050,” 2020.
<https://www.iea.org/reports/renewables-2020>
- [3] T. Koch Blank and P. Molly, “Hydrogen’s Decarbonization Impact for Industry Near-term challenges and long-term potential,” 2020. <https://www.rmi.org>
- [4] T. Capurso, M. Stefanizzi, M. Torresi, and S. M. Camporeale, “Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 251, no. September 2021, p. 114898, 2022.
- [5] R. Louise, C. Font-palma, and J. Howe, “The status of hydrogen technologies in the UK : A multi-disciplinary review,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 43, no. July 2020, p. 100901, 2021.
- [6] 国土交通省, “下水汚泥広域利活用検討マニュアル,” 2019.
<https://www.mlit.go.jp/common/001282926.pdf>
- [7] Y. Hu, M. Gong, X. Xing, H. Wang, Y. Zeng, and C. C. Xu, “Supercritical water gasification of biomass model compounds: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 118, no. October 2019,
- [8] I. Staffell *et al.*, “The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 463–491, 2019.
- [9] H. IWAMURA, T. SATO, M. OKADA, K. SUE, and T. HIAKI, “Organic Reactions in Sub- and Supercritical Water in the Absence of Any Added Catalyst,” *J. Res. Inst. Sci. Technol. Coll. Sci. Technol. Nihon Univ.*, vol. 2014, no. 132, pp. 132_1-132_9, 2014.
- [10] 文部科学省, “地球上の生命を育む水のすばらしさの更なる認識と新たな発見を目指して,” 2002. https://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331533.htm
- [11] T. Fujii, M. Fujii, and T. Honda, “Theoretical and Experimental Studies on the Free Convection Around a Horizontal Long Thin Wire in Air,” *Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. B*, vol. 48, no. 431, pp. 1312–1320, 1982.
- [12] M. Schumacher, J. Yanik, A. Sinag, and A. Kruse, “Hydrothermal conversion of seaweeds in a batch autoclave,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, no. 1, pp. 131–135, 2011.
- [13] M. Gong, W. Zhu, H. W. Zhang, Q. Ma, Y. Su, and Y. J. Fan, “Influence of NaOH and Ni catalysts on hydrogen production from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 35, pp. 19947–19954, 2014.
- [14] M. Yan *et al.*, “Experimental study on the energy conversion of food waste via supercritical water gasification: Improvement of hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 10, pp. 4664–4673, 2019.
- [15] M. Sasaki *et al.*, “Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1–3, pp. 261–268, 1998.
- [16] S. Leng, L. Leng, L. Chen, J. Chen, J. Chen, and W. Zhou, “The effect of aqueous phase

- recirculation on hydrothermal liquefaction/carbonization of biomass: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 318, no. August, p. 124081, 2020.
- [17] A. B. A. Ibrahim and H. Akilli, “Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 21, pp. 10328–10349, 2019.
- [18] G. L. Rorrer, A. Goodwin, and B. Paul, “Conversion of glucose to hydrogen gas by supercritical water within a microchannel reactor,” *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.*, no. 541, pp. 4106–4114, 2006.
- [19] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, “Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2888–2895, 1999.
- [20] K. Goto, K. Tajima, M. Sasaki, T. Adschiri, and K. Arai, “Reaction mechanism of sugar derivatives in subcritical and supercritical water,” *Kobunshi Ronbunshu*, vol. 58, no. 12, pp. 685–691, 2001.
- [21] A. Kruse and A. Gawlik, “Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 267–279, 2003.
- [22] Q. Yan, L. Guo, and Y. Lu, “Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1515–1528, 2006.
- [23] P. E. Savage, “Heterogeneous catalysis in supercritical water,” *Catal. Today*, vol. 62, no. 2–3, pp. 167–173, 2000.
- [24] C. Siah, A. V Conradie, and E. Lester, “Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks : Process parameters , biomass composition , catalyst development , reactor design and its challenges,” *Chem. Eng. J.*, vol. 415, no. January, p. 128837, 2021.
- [25] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, and M. Schacht, “Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 4842–4848, 2000.
- [26] J. A. Onwudili and P. T. Williams, “Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 14, pp. 5645–5656, 2009.
- [27] Y. Guo, S. Z. Wang, D. H. Xu, Y. M. Gong, H. H. Ma, and X. Y. Tang, “Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 334–343, 2010.
- [28] Y. Lu, S. Li, L. Guo, and X. Zhang, “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni / g Al₂ O₃ and Ni / CeO₂ - g Al₂ O₃ catalysts,” vol. 35, pp. 7161–7168, 2010.
- [29] J. A. Onwudili and P. T. Williams, “Applied Catalysis B : Environmental Hydrogen and methane selectivity during alkaline supercritical water gasification of biomass with ruthenium-alumina catalyst,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 132–133, pp. 70–79, 2013.

- [30] S. Abdpour and R. M. Santos, "Recent advances in heterogeneous catalysis for supercritical water oxidation/gasification processes: Insight into catalyst development," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 149, pp. 169–184, 2021.
- [31] H. Su, M. Yan, and S. Wang, "Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 154, no. November 2021.
- [32] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281–305, 1997.
- [33] I. E. Achouri, N. Abatzoglou, C. Fauteux-lefebvre, and N. Braidy, "Diesel steam reforming : Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation," *Catal. Today*, vol. 207, pp. 13–20, 2013.
- [34] Z. Hossain, M. B. I. Chowdhury, Q. Alsharari, A. K. Jhwar, and P. A. Charpentier, "Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose," *Fuel Process. Technol.*, vol. 159, pp. 55–66, 2017.
- [35] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, and M. Boutonnet, "Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis," vol. 265, pp. 207–219, 2004.
- [36] H. Jin, X. Zhao, Z. Wu, C. Cao, and L. Guo, "Supercritical water synthesis of nano-particle catalyst on TiO₂ and its application in supercritical water gasification of biomass," vol. 8080, 2017.
- [37] 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.
- [38] B. Zhu, S. Li, W. Wang, and H. Zhang, "Supercritical water synthesized Ni / ZrO₂ catalyst for hydrogen production from supercritical water gasification of glycerol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 59, pp. 30917–30926, 2019.
- [39] H. Jin, X. Zhao, X. Su, C. Zhu, C. Cao, and L. Guo, "Supercritical water synthesis of bimetallic catalyst and its application in hydrogen production by furfural gasification in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 8, pp. 4943–4950, 2016.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] P. Azadi and R. Farnood, "Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 16, pp. 9529–9541, 2011.
- [43] 晴菜平井, "オスミウム含有廃液処理における超臨界水の適用可能性に関する検討," 東京大学, 修士論文, 2018.
- [44] 鉄兵布浦, "フェノールの超臨界水酸化反応及び反応に及ぼす炭素添加の影響に関する研究," 東京大学, 修士論文, 2000.
- [45] J. Yu and P. E. Savage, "Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 2–10, Jan. 1998.

- [46] K. Saito, T. Kakumoto, H. Kuroda, S. Torii, and A. Imamura, "Thermal unimolecular decomposition of formic acid," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 10, pp. 4989–4996, 1984.
- [47] Y. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, and C. Sheng, "Decomposition of Formic Acid in Supercritical Water †," *energy and fuels*, vol. 102, no. 11, pp. 95–99, 2010.
- [48] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, and J. A. Kozinski, "Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 13, pp. 6912–6926, 2014.

謝辞

本論文は私が 2019 年 4 月に研究生として東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻布浦研教室に入学してから、2022 年 9 月に卒業するまでの 3 年半において行われた研究内容をまとめたものです。研究の実行及び論文の作成にあたって多くの方々からご助力をいただいております、ここで感謝の意を申し上げます。

布浦鉄兵准教授は不出来な私に対しいつも優しく、気を配っていただきながらも的確なご助言を賜りました。私の研究が本筋から外し、迷走したときは必ず鋭くご指摘を下さり、研究が行き詰まっている際にもいつも啓発的なアドバイスをくれました。そのほかに、日本語の不慣れな私に対し、学会や学内の発表に関連する文章の作成等において、ご多忙にもかかわらず細かくチェックしていただき、大変有難く思っております。また、研究以外において先生は私の出身国の文化にも詳しく、幸いにいくつかの機会を得て先生と語り合う事が出来、非常に嬉しく存じます。在学期間中私は度々ご迷惑をおかけしてしまい、それでも先生は私をお見捨てなさることなく丁寧にご指導を賜って下さり、ここで深くお詫び及び感謝申し上げます。

澤井理助教先生には、研究室の設備の使用方法及び分析方法に関して手厚く教えていただきました。特に私の実験においては実験装置の故障発生が非常に頻繁であり、いつも先生に助けをいただいております。また、澤井先生は非常にユーモアなかつ率直な方と感じており、先生との会話はいつも愉快的な雰囲気に包まれていて、先生の率直なご意見からも多く学びました。心より感謝申し上げます。

副査の井原智彦准教授はいつも真剣に私の研究を聞いて下さり、より広い面で私に貴重なご質問及びご意見を賜りました。また、環境プロジェクトの授業の際は、風力ポテンシャルを調査するため福島県まで同行させ、貴重な体験をいただきました。心より感謝申し上げます。

環境安全センターの佐藤和子様並びに環境システム学専攻事務宮崎美穂様、そして各種事務の方々にはいつも手続き等でお手数をおかけしており、感謝申し上げます。

東京大学物性研究所の浜根大輔先生並びに矢島健先生には、X 線装置を使わせていただき、そして工学系研究科都市工学専攻の飛野智宏先生には TOC 分析装置を使わせていただき、大

変お世話になりました、感謝申し上げます。

先輩の Jennifer Chia Wee Fern 氏、Diane Valenzuela Gubatanga 氏には長い間私の研究や就職等の相談に乗っていただきました。特に Diane 先輩は私と類似な実験装置を扱っており、いろんなことについて細かく教えていただいております。本当に貴重な先輩方と思っております。

先輩の萱村剛志氏、小川拓哉氏からは多くのアドバイスをいただいております、また、私の日本語練習にも付き合ってくれました。ありがとうございました。

先輩の Qin shiming 氏、Zhou xiaoyun 氏、Yang jiongmei 氏には、同じ出身国の存在として、日ごろからお世話になっておりました。特に私がまた研究生の時に、受験に関して大変貴重なアドバイスをくれて、いつも私を励ましてくれました。ありがとうございました。

同期の Wen yaru 氏、Yang dan 氏にはいつも実験室で共に作業を行っており、お互いに助け合い、非常に有意義な時間を過ごしました。

後輩の Dang bowen 氏、Jia yanqiong 氏、Dinis RASULOV 氏には、いつも実験のお手伝いをしてくれて、大変助かりました。プライベートにも時々私を招いてくれて、楽しい思い出が多く残しました。

先輩の Zhu lingjiao 氏、後輩の Han zixin 氏、Wu fan 氏、Wang jiaqi 氏、Li lei 氏には、コロナウイルスの原因で出会いが遅れ、共に過ごす時間が短いだが、個性豊かな人たちと感じました。これからの研究生活が順調に進むことを祈っております。また、後輩の堂脇大志氏には、重ねた趣味もありいろいろ面白い話を聞かせてくれました、迷惑になっていないことを願っております。

ついでに、私の自転車の Bianchi infinito 氏、Giant tcr 氏、Miyata freedom 氏にも感謝の意を示す、きみたちのおかげでキャンパスに来るモチベーションが非常にプラスされました。

上述以外にも、この三年半の間にいろんな方々にご助力をいただきました。心から感謝を申し上げます。

最後に、長い間に生活目で手厚く支えて下さった家族に篤く感謝を申し上げます。

張鵬