

超臨界水中における有機硫黄化合物の分解挙動および触媒被毒に関する検討

環境システム学専攻

指導教員：布浦鉄兵 准教授 47-156669 鈴木萌 (2017年3月修了)

キーワード：超臨界水ガス化、バイオマス、含硫有機化合物

1. 緒言

2000年代以降、日本国内では再生可能エネルギーの一つであるバイオマスの利用が推進されてきた。それに伴い、様々なバイオマス利用技術が提案されており、超臨界水ガス化もその一つである。

超臨界水とは、374°C、22.1 MPaの臨界点を越えた状態の水を指す。温度が高いため、分子が大きな運動エネルギーを持つとともに、高圧であるため、分子同士が集まって安定する性質を持っている。また、誘電率が低いため、極性の低い有機物等とよく混合する性質を持っている。超臨界ガス化は、反応性に富み、有機物ともよく混合する超臨界水の性質を利用し、バイオマスに含まれる水素やメタンなどの燃料ガスに転換する技術である。特に有機物を多く含むバイオマスの研究が盛んに行われており、下水汚泥や都市固形廃棄物などの廃棄物系バイオマスの利用法としても注目されている^{[1],[2]}。一般的な超臨界水ガス化反応の式を以下に示す^[3]。



超臨界水ガス化のメリットは、バイオマスに含まれる水を利用するため、前処理で乾燥する必要がない点やメタン発酵に比べ、反応速度が速く、装置を小型化できる点、またヘミセルロースやリグニン等の難分解物質のガス化が可能な点などが挙げられる。しかし、実バイオマスには炭素、水素、酸素以外のヘテロ元素が含まれており、これらの挙動による影響が懸念されている。Bircan et al.^[4]の研究によれば、硫黄や窒素を含むバイオマスを超臨界水ガス化することによってSO_xやNO_x等の有害ガスが生成することがわかっている。また、福井^[5]やElliott et al.^[6]の研究の結果から、水性ガスシフト反応による水素生成促進のためにNi触媒を用いる際、硫黄やリンを含む固体ができ、触媒表面に付着することで触媒活性を低下させることが報告されている。そのため、ヘテロ元素を含む化合物の超臨界水中の挙動を解明することは重要だと考えられる。だが、超臨界水中における硫黄化合物の分解挙動とそれによって引き起こされる影響の関係に焦点を当てた詳細な知見は少なく、処理対象物質もほとんどが実バイオマスを使用した結果である。本研究では、硫黄化合物のモデル物質としてL-システインおよびタウリンを用いて、硫黄化合物の超臨界水ガス化における分解特性を検討することを目的としている。

2. 実験手順

2.1 回分式装置によるガス化

L-システイン(東京化成)とタウリン(和光純薬工業)を使用し、それぞれ0.032 mol/Lと0.030 mol/Lの反応基質溶液を6 mLとスポンジニッケル触媒(Ni 68.2%, Al 30.8%, Mo 1.0%, 日興リカ株式会社)0.5 gを体積17 mLの回分式超臨界ガス化装置に密閉した後、硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム(全て和光純薬工業)を6:5:1で混合した塩浴に投入した時点を開始とし、25 MPa、400 °Cで反応させた。反応後、水浴で冷却し、生成ガスをサンプリングした。

2.2 流通式装置によるガス化

L-システインを使用し、0.030～0.087 mol/L の反応基質溶液を作成した。スポンジニッケル触媒 3 g を、流通式装置 (図 1) の反応部に密閉した。HPLC ポンプを 2 台使用し、純水を合計 2～10 ml/min で流し、予熱部と反応器を塩浴で加熱した。系内圧力が 25 MPa, 温度が 400℃で安定したら 1 台のポンプを反応基質溶液に切り替え、反応開始とした。

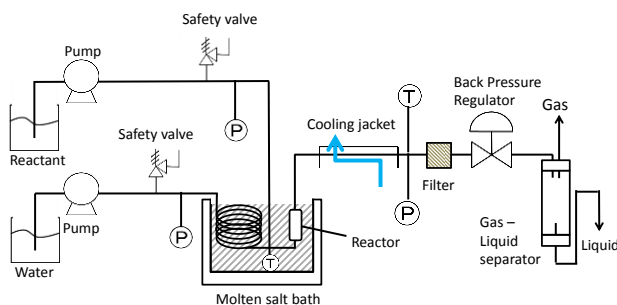


図 1 : 流通式超臨界水ガス化装置

2.3 分析方法

実験後の気相分析には、PORAPAQ N (ジーエルサイエンス) をカラムとして、GC-TCD (GC-2014, 島津製作所) を使用した。液相中における反応基質の測定には、YMC Triart18C (ワイエムシィ) をカラムとして使用し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。液相中の S^{2-} は、メチレンブルー比色変法を原理とする硫化物測定用パックテスト (共立理化学研究所) を用いた。陰イオンの測定には、イオンクロマトグラフ法を用いた。その際、Shodex IC I-524A (昭和電工) をカラムとして、導電率検出計 (CDD-6A, 島津製作所) で測定を行った。液中の全有機炭素量 (TOC) は、TOC/TN 計 (TOC-V-CPN, 島津製作所) を用いて測定した。反応後の液相に含まれる中間生成物は GC-MS (GC-2010, 島津製作所) を用いて検討した。

3. 結果及び考察

3.1 超臨界水ガス化における含硫有機化合物の分解特性

図 2-a に L-システイン、図 2-b にタウリンの回分式ガス化装置による有機硫黄化合物における超臨界水ガス化の水素のガス化率 (HGE) 及び炭素のガス化率 (CGE) の経時変化を示す。63 分の反応時間で L-システインは HGE が 86%、CGE が 66% で、タウリンの HGE が 114%、CGE が 107% であった。この時二成分のガス化後の液相中の TOC の経時変化を見ると、63 分間の反応で L-システインは 60% 程度、60 分間の反応でタウリンは約 90% 分解できることがわかった。この時、生成した気体の組成は L-システインでは CO_2 と H_2 が多く、タウリンでは H_2 と CH_4 が多かった。なお、硫黄化合物の超臨界水ガス化では有毒ガスの生成が問題視されることがあるが、本実験では硫化物を含む気体特有の臭気はあるものの GC-TCD のピークには表れなかった。これは H_2S や SO_2 は液相に溶解しやすいため、生成しても液相中に溶け込んだことが原因だと考えられる。このとき液相からは、 S^{2-} や $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} が検出された。

3.2 触媒添加による含硫化合物の超臨界水ガス化挙動に関する検討

図 2-a に L-システイン、図 2-b にタウリンのスポンジニッケル触媒を用いた超臨界水ガス化実験の結果を示す。Ni 触媒を添加することにより、反応時間 60 分で L-システインの HGE は 86% から 168% に、CGE は 66% から 76% に上昇しており、液中 TOC の減少も促進していることから、Ni 触媒により分解が促進され、ガス化率も高くなったと考えられる (図 4)。一方、タウリンでは HGE は 114% から 159% に向上したが、CGE はそれほど向上しなかった。したがって、ニッケル触媒を添加することにより、有機硫黄化合物でも水性ガスシフト反応が促進され、水素ガスの生成効率が向上することがわかった。

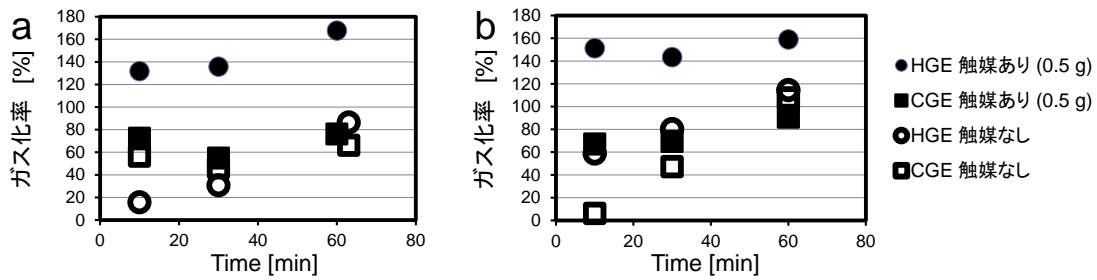


図 2：超臨界水ガス化における HGE および CGE の経時変化(400°C、25 MPa：a. L-システイン、b. タウリン)

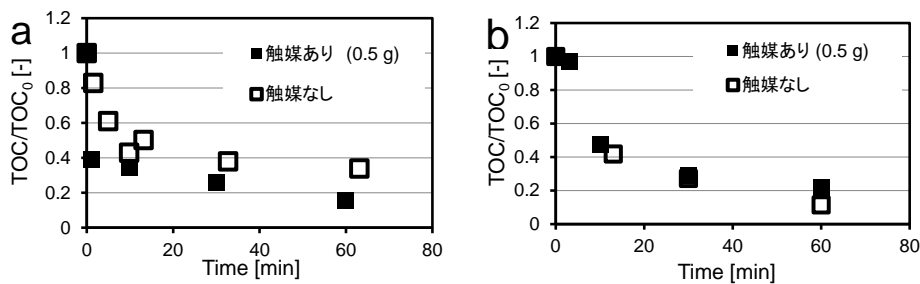


図 3：超臨界水ガス化における TOC の経時変化 (400°C、25 MPa：a. L-システイン、b. タウリン)

このとき L-システインでは S^{2-} と $S_2O_3^{2-}$ が、タウリンでは S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ と SO_4^{2-} が反応後の液相中において検出された。回収した生成ガスからは硫黄化合物は検出されなかった。しかし、反応基質に含まれる硫黄分に対して液相中の硫黄分が少なかった。そこで触媒や反応器表面への硫黄化合物の付着を検討するため、触媒、Ni 及び SUS316 製の板を入れた実験を行った。図 4 に硫黄のマスバランスを示す。触媒及び Ni 板の実験結果は反応基質に含まれる硫黄分に対して液相中の硫黄分が少なかったため、触媒、Ni 及び SUS 板の表面を SEM・EDX で観察した。その結果、反応時間 60 分で表面に硫黄分が付着していたのは Ni 板のみであり、触媒及び SUS316 表面への硫黄分の付着は観察できなかった。以上の結果から Ni と L-システインは超臨界水中で反応し、Ni 表面に付着することが示唆された。同時に触媒を添加しても反応時間 60 分では、硫黄分のほとんどは固相ではなく液体生成物に含まれると予想され、液体生成物の GC-MS での定性結果から、チオール基やジスルフィド基を持つ化合物が確認されたことで、超臨界水ガス化によって生成された硫黄を含む中間生成物は主に液中に存在すると考えられる。この実験から、ニッケル触媒と有機硫黄化合物が反応する可能性が示唆されたものの、短時間の運用では触媒に対する影響は少ないことがわかった。

次に流通式超臨界水ガス化装置を用いて長時間連続試験による有機硫黄化合物の触媒活性への影響についての検討を行った。反応基質は L-システインを用い、基質初期濃度は Term1 が 0.021~0.043 mol/L、Term2 は 0.065 mol/L、Term3 は 0.065~0.087 mol/L、Term4 は 0.087 mol/L で連続実験を行った。この実験における反応器内滞留時間は約 3 秒である。各 Term 終了後にはそれぞれ水を流通している。Term1~4 の合計 8 時間の実験では、Term1 の低濃度時に比べると高濃度条件では処理が追いつかず分解率は下がるものの、TOC を基準とした触媒活性の低下は認められなかった (図 5)。その一方で使用した触媒の表面状態を SEM・EDX で観察したところ表面に付着物が存在しており、元素分析の結果硫黄元素

が存在していることがわかった（図 5）。この時の硫黄の挙動を見ると液相中の S^{2-} の濃度が 900 ppm 前後であり、そのほかの含硫イオンは検出されなかった。そのため、触媒表面に硫黄が付着した原因は S^{2-} による影響が大きいと考えられる。

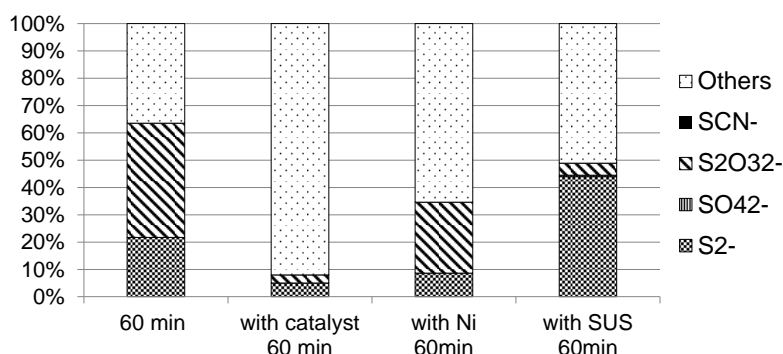


図 4：回分式実験における硫黄のマスバランス（400°C、25 MPa、60 分、L-システイン 0.032 mol/L）

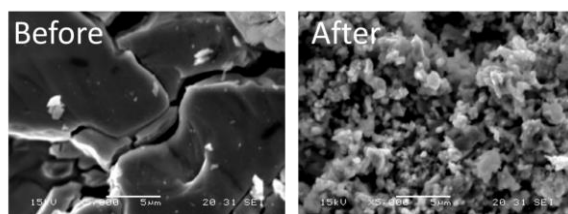
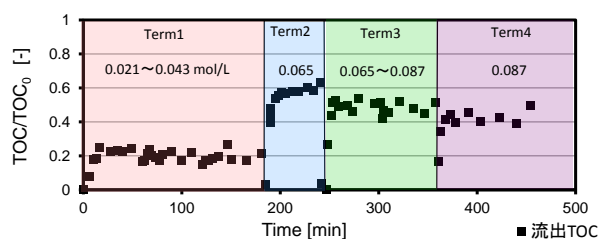


図 5：長時間実験における TOC 分解率の経時変化と Ni 触媒の表面状態の変化（400°C、25 MPa、8 時間、L-システイン 0.021~0.087 mol/L）

4. 結言

L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化を行った。L-システイン及びタウリンはニッケル触媒を用いることで HGE 100%以上を達成することができた。触媒を用いた流通式超臨界水ガス化を行った結果、8 時間の長時間連続実験においては活性の低下は見られなかった。しかし、表面に硫黄化合物が存在することが確認され、その原因は S^{2-} である可能性が高いことがわかった。

5. 参考文献

- [1] L. Lu *et al.*, Applied Energy 88, 2011, 3659–3664
- [2] L. Qian *et al.*, A review: Water Research 89, 2016, 118-131
- [3] 日本エネルギー学会, 「バイオマスハンドブック」, オーム社, 2009
- [4] S.Y. Bircan *et al.*, Applied Energy 88, 2011, 4874–4878
- [5] 福井啓祐, 東京大学大学院 修士論文, 2015
- [6] C. Elliott *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1994, 566-574