

平成26年度

「高エネルギー場を利用した廃棄物の
処理と有用物質への転換システムに関
する調査研究」
報告書

平成27年3月

東京工業大学 大学院理工学研究科化学工学専攻

関口 秀俊

一般社団法人 日本海事検定協会安全技術サービスセンター

萬崎 陸生

1. 研究目的

ビルジに代表される含油廃棄物やケミカルタンカーのタンク洗浄水などの廃棄物は有害な化学物質が含まれている可能性がある一方で、処理の方法によっては有用物質への変換やエネルギー回収が可能と考えられる。そこでこの研究では、プラズマ場や熔融塩場などの高エネルギー場を利用することにより、これらの廃棄物を小規模装置により安全に処理するだけでなく、一酸化炭素や水素などの有用物質への転換とさらにこれらを燃焼させてエネルギー回収をも可能とする処理システムの開発を目指し、このための基礎的知見を得ることを目的とする。

この研究における特色は、上述したようにプラズマ場や熔融塩場といった高エネルギー場の利用に他ならない。前者は、マイクロ波放電やアーク放電を利用することによりプラズマを発生させ、局所的に数千度以上の超高温場を形成させるものであり、これにより瞬時に触媒無しで廃棄物に含まれる炭素成分を熱力学的に安定な一酸化炭素や水素に変換できると考えられる。さらに廃棄物に含まれる無機物は安定な酸化物に、ハロゲンは容易に回収可能な水素化物に変換されると想定される。一方、熔融塩場は種類により数百度以上千度弱の温度を有する安定な液体であり、ここに触媒を懸濁させることで低温でも放電場と同様な反応が期待できる。特に熔融塩場は、太陽熱を集熱して熔融塩に与えこれを循環することで高温の反応場が構築できるため、クリーンなエネルギーを用いる反応システムの構築が期待される。

ここでは、このような特色ある 2 つの高エネルギー場の利用による廃棄物処理実験を行うと共に、反応機構を、数値計算を用いて解析し、これらから処理システム構築のための知見を得る。そして、これらの高エネルギー場の特徴と欠点、差異などを明らかにし、廃棄物の特性や含有物に適した処理システムの設計を行う。なお、得られた成果は学会等に広く公表し、これにより環境保全に貢献する。

2. 平成 26 年度の成果

平成 26 年度は、熔融塩場を用いた擬似廃棄物の処理実験を行った。成果は以下の 3 つの研究報告に集約される。以下にこれらの概要を述べるとともに、研究報告を添付する。

2-1. 熔融炭酸塩を利用したバイオマス廃棄物の CO₂ ガス化における Ni/Al₂O₃ 混入の効果

(CO₂ gasification of biomass wastes enhanced by Ni/Al₂O₃ catalyst in molten eutectic carbonate salt)

セルロース、バイオマス廃棄物（割箸、新聞紙、鋸屑）、および鋸屑から作成した炭の CO₂ ガス化反応において、3 成分共晶物の炭酸塩と Ni/Al₂O₃ の複合物（MS-Ni）を組み合わせた際の合成ガスの生成量および収率の促進効果をラボスケールの反応器を用いて検討した。上記 5 種類の原料を反応温度 1173 K の条件でガス化した結果、触媒を組み合わせた条件（MS-Ni）では、熔融塩のみを用いた条件（MS）と比較して、合成ガス収率がそれぞれ 28、23、18、17、12% 上昇した。また、すべての原料において H₂ の収率が 300% 上昇したのに対し、CO の収率は 10-15% の増加にとどまった。そして、ガス化生成物が生成するピーク温度は、およそ 100K 低下した。炭のガス化反応における活性化エネルギーをアレニウス速度式から求めた結果、MS では 125 kJ·mol⁻¹ であったのに対して MS-Ni では 105 kJ·mol⁻¹ であった。これらの結果から、触媒は H₂ 生成の促進だけでなく CO の生成も促進することが示された。そして、MS-Ni におけるセルロースの CO₂ ガス化反応メカニズムを提案し、この反応系においては、CO₂ をガス化材として用いることで、高温条件下での炭酸塩の分解に伴う金属酸化物の析出が効果的に抑制されることが示唆された。*(添付資料 1)*

2-2. 熔融塩と Ni/Al₂O₃ 触媒粒子を混合した媒体の高品質合成ガス製造への相乗効果

(Combined molten salt-Ni/Al₂O₃ as synergistic medium for high-quality syngas production)

セルロースの熱分解による高純度合成ガス製造の促進を目的として、熔融塩と Ni/Al₂O₃ 触媒粒子の混合物媒体（MS-Ni）の相乗効果を検討した。クリーンかつ再生可能な太陽熱エネルギーを熔融塩（MS）に貯蔵し、この熱により熱分解を行うことを想定した。熔融塩と触媒の混合物（MS-Ni）を用いた反応では、MS のみを使用した反応と比較して、水素の収量が 3 倍、CO 収率が 15% 増となった。このとき H₂ と CO の最大生成速度はそれぞれ最大で 4 倍、2.5 倍となり、温度はおよそ 80K 低下した。また、好ましくない反応生成物である CH₄ の合成ガスに対する比は半分となった。熱分解が擬一次反応で起こると仮定した時、反応の活性化エネルギーは、MS のみの条件では 206 kJ·mol⁻¹ であったのに対して、MS-Ni を用いた条件では 128 kJ·mol⁻¹ であった。以上の結果より、セルロースの熱分解による高純度合成ガス生成において MS-Ni の相乗効果が示された。*(添付資料 2)*

2-3. 熔融塩を利用した連続ガス化装置のプロセス概念設計

(Conceptual process design of continuous syngas production in molten salt gasifier)

高温熔融塩中に分散させたセルロース粉末の、熱分解及び CO₂ ガス化反応を実験的に検討した。熔融塩のみ (MS) を用いた場合と比較して、粉末状の Ni/Al₂O₃ 触媒を分散させた熔融塩 (CLMS) を用いることで、セルロースの熱分解と熱分解生成物であるチャーのガス化反応の両方において、合成ガスの生成速度と収率が向上した。熱分解・CO₂ ガス化の複合プロセス (CPG) では、逆水性ガスシフト反応により、生成した H₂ が消費するため、CO 含有量の多い合成ガスが生じるが、ここでは H₂ 濃度の高い合成ガスを生成することを目的として、熱分解と CO₂ ガス化反応を個別に進めるプロセス (SPG) を提案した。このプロセスの評価のため、熔融塩の特性 (触媒有り/無し) とプロセスの特性 (複合/個別) を組み合わせさせた 4 つのシステム、すなわち SPG+MS、SPG+CLMS、CPG+MS、CPG+CLMS について検討した。なお、評価においてセルロースの熱分解で生成した CO₂ は CPG におけるチャーのガス化反応ですべて消費されるものと仮定した。設計基準は、セルロースの供給量を 100 kmol/h とした。計算の結果、CPG+MS では 593 kmol/h、CPG+CLMS では 485 kmol/h の合成ガスが生じ、最終的な H₂ と CO のモル比はそれぞれ 0.21 と 0.14 であったのに対して、SPG+MS では 770 kmol/h、SPG+CLMS では 1,137 kmol/h の合成ガスが生じ、最終的な H₂ と CO のモル比はそれぞれ 0.58 と 0.76 であった。また、SPG では CPG と比較して、MS を使用した条件ではチャーの残存量を 239 kmol/h から 33 kmol/h へ、CLMS を使用した条件では 268 kmol/h から 30 kmol/h へ減少させることができた。さらに、SPG で必要な反応器体積は CPG の半分となり、所要熱量も SPG では大きく減少した。残余のチャーと等しい量論比の CO₂ をガス化反応に供給するとした既報の結果と比較すると、CO₂ の供給量を減少できるため、熔融塩の流量と所要熱量が、SPG では 1%、CPG では 7% 減少することがわかった。以上より、生成する合成ガスの質および量、残余のチャー量、熱源となる太陽熱の有効利用の観点から、CLMS+SPG が最も効率的なシステムであることが示された。(添付資料 3)

3. 今後の計画

次年度は、本年度に引き続き、熔融塩を用いた処理実験を中心に進め、反応機構の解析とモデル化、処理システムのプロセス設計を進める予定である。加えて、昨年度に行ったプラズマを用いた処理の実験も進め、2 つの場の処理の違いについて考察する。