

溶融炭酸塩触媒を利用した炭素質の二酸化炭素によるガス化[†]

井土忠厚・水野成治・吉森友孝・森 幹夫・後藤繁雄^{††}

名古屋大学大学院工学研究科 分子化学工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

グラファイト、活性炭およびリグニンと二酸化炭素との反応をアルカリ金属炭酸塩(融点 891~1,164K) およびこれらの共融混合物(融点 669~787K)を触媒として 973K で行った。触媒の融点が反応温度より低い場合には、触媒とグラファイトを物理的に混合するだけで反応は起きた。この物理混合法によるグラファイトおよび活性炭のガス化速度は、触媒を含浸法で担持した時のガス化速度とほぼ同じだった。しかし触媒の融点が反応温度より高い場合には、物理混合法による触媒では反応は進まなかった。

炭素質の連続ガス化の可能性を検討するため、触媒の反復利用を行った。回分反応器において活性炭(又はリグニン)が消費された後、触媒を含む反応器に同量を加え再び反応を行った。この反復操作で、触媒活性を失うことなく共融組成の溶融塩触媒を再利用できる事が分かった。

更に、ニッケルと溶融塩触媒の共存効果を調べた。両者の触媒が共存している時の 773K における反応速度は、ニッケル触媒だけの場合の 4.3 倍であった。

緒 言

バイオマスや石炭はエネルギー源や化学原料として重要であるが、今後これらの利用に際してはこれまでよりも一層グリーンで効率的な利用方法が必要である。

二酸化炭素と炭素からの一酸化炭素生成反応 ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) は、水性ガス反応 ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) や CO の転化反応 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) などとならんで、石炭ガス化の基本反応の一つである。また、バイオマスの熱分解やガス化ではチャーやタールが生成するが (Nunn *et al.*, 1985; Caballero *et al.*, 1997), これらのガス化にも炭素と二酸化炭素の反応が利用されている (Kumar and Gupta, 1994; Dasappa *et al.*, 1994)。

この反応に対して、アルカリやアルカリ土類金属、遷移金属などが触媒作用を示すことは知られており (Yokoyama *et al.*, 1980), 石炭のガス化 (Nishiyama and Terada, 1994; Lizzio and Radovic, 1991) やバイオマスのガス化 (Wang *et al.*, 1995; Arauzo *et al.*, 1997; Encinar *et al.*, 1997) にすでに利用されている。

しかし、石炭やバイオマスは高い温度でも固体である。流動層などで反応を行う場合には、反応物である石炭(又はバイオマス)と触媒との接触は固体-固体間となり効率が悪い。また、触媒を含浸法などで反応物に担持すると、接触効率は良くなるが触媒の反復利用が困難となる。

そこで本研究では触媒と反応物の接触を良くし、かつ触媒を反復利用することを目的とした。そのためアルカリ金属の炭酸塩を溶融状態にして触媒とする。これを反応器に入れ、ここに二酸化炭素と固体炭素質を連続的に供給して反応させ、一酸化炭素を生成させる。反応操作の概念図を Fig. 1 に示す。この操作が可能であるためには、触媒は溶融状態でも活性があり、かつ活性低下がなくて連続的に使用できなければならない。これを確かめるため、触媒の反復使用実験を行い活性変化について検討した。973 K を

基準反応温度とし、触媒には Li, Na, K の炭酸塩(融点 891~1,164 K) およびこれらの共融混合物(融点 669~787 K)を使った。炭素質にはグラファイト、活性炭およびリグニンを使った。

最後に溶融塩触媒の特徴を調べるため、ニッケル触媒と共存させて反応を行った。溶融塩触媒が単独で特異な性質を示すことは、すでにアルドール縮合 (Ido *et al.*, 1993 a) およびメチルターシャリーブチルエーテル生成反応 (Ido *et al.*, 1993 b) で示した。

1. 実験法

1.1 触媒および試薬

1.1.1 触媒の分散 融点が反応温度前後である触媒を固体炭素質と混合した時の初期及び反応中の触媒状態を Fig. 2 に示す。

(I) は触媒担体への担持で通常行われる含浸法による分散状態である。反応前から触媒は炭素質に均一かつ細かく分散されている。反応中も触媒はこのような状態に保たれていると考えられるが、炭素質は反応に伴って消費されるのでその大きさは減少する。

(II) は触媒と炭素質を物理的に混合した場合である(物理混合法と呼ぶ)。このとき触媒の融点が反応温度より高い場合には、(II-1) に示すように触媒と炭素質の接触は固体-固体間接触となり反応はほとんど進行しない。(II-2) は触媒の融点が反応温度より低い場合である。触媒は反応前から溶融し液体となっている。このとき炭素質に比べ触媒が少ない場合には (II-2 a) に示すように触媒は初め炭素質の外表面のみに吸着しているが、時間がたつにつれ内部に浸透、拡散して分散し触媒作用を示す。この場合の触媒分散の最も良い状態が先に示した含浸法による (I) の状態である。(II-2 b) は触媒が炭素質に比べ多量に存在する場合である。触媒が連続相となりここに炭素質が分散している。先の概念図 Fig. 1 の触媒と炭素質の関係は (II-2 b) の状態になっていると考えられる。

以上の 4 つの状態における反応速度を測定するため、融点の異なる触媒と炭素質を含浸法及び物理混合法で接触させ、かつ物理混合法の場合には触媒対炭素質の質量比を 0.05~13 まで変化させて反応を行った。また、得られた結果を比較するため本研究では炭素質に関しては連続操作ではなく、回分操作で反応を行った。

1.1.2 触媒および試薬 触媒に使用した Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ,

[†] 1998 年 8 月 3 日受理

化学工学会第 30 回秋季大会 (福岡, 1997 年 9 月) にて発表

^{††} goto@park.nuce.nagoya-u.ac.jp

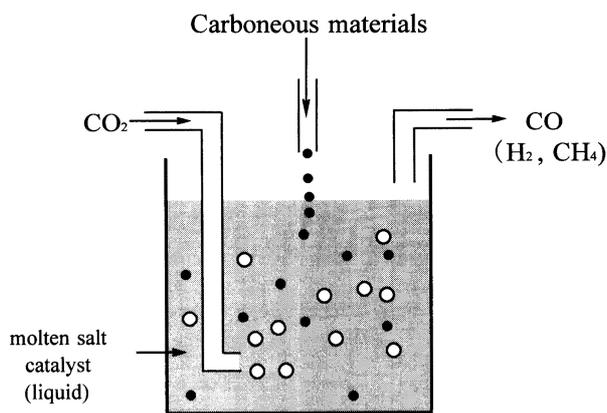


Fig. 1 Concept of continuous gasification of carbonaceous materials

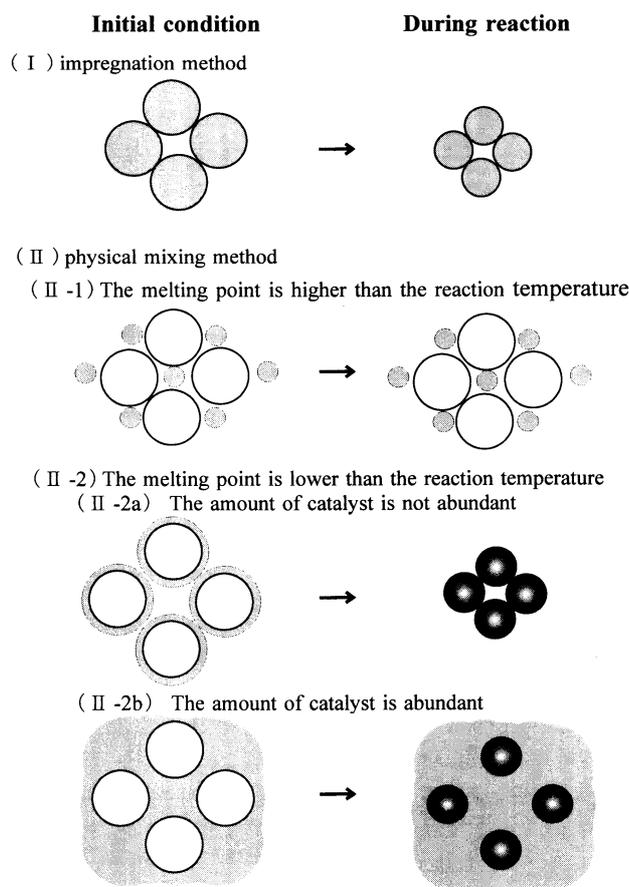


Fig. 2 Concept of distribution of catalyst in carbonaceous materials

K_2CO_3 および $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ はいずれも試薬特級 (和光純薬製). 活性炭 (60~80 メッシュ, 特級), グラファイト (200~300 メッシュ, 特級) およびリグニンはいずれもナカライテスク社製をそのまま用いた.

1.2 反応装置

反応装置の概略を Fig. 3 に示す. 反応器は内径 3.4 cm, 高さ 15 cm の磁製管で, ここに物理混合法 (又は含浸法) で混合した炭素質と触媒を 0.2~2.0 g 入れた. 窒素を流しながら 973 K まで昇温し, この温度で 15 分保った後二酸化炭素と窒素の混合ガス (モル比 3 : 2, 流量 2.6×10^{-5} mol/s) に切り換え反応を開始した. 反応器出口からアイストラップまではリボンヒーターで加熱し, ガスサンプラー中の試料を所定時間毎にガスクロマトグラフ (充填剤: 活性炭, 1.8 m, 373 K) に導入し, 生成物の分析を行った. グラファイトと活性炭の場合には一酸化炭素と二酸化炭素の濃度

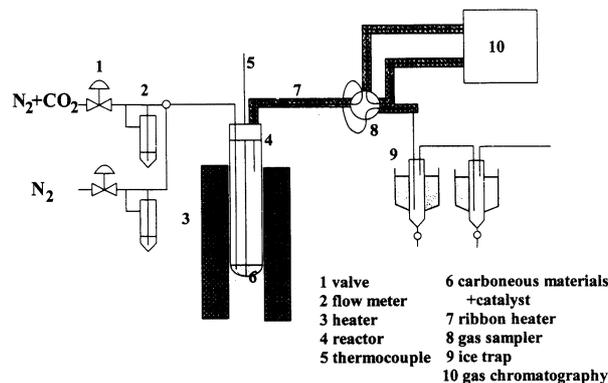


Fig. 3 Reaction apparatus

を, リグニンの場合には更に水素, メタンおよび水 (充填剤: PorapakQ, 2 m, 393 K) を分析した.

1.3 反応速度

活性炭およびグラファイト 二酸化炭素と炭素からの一酸化炭素生成反応 (1) において



反応器出口の一酸化炭素と二酸化炭素の流量比 α は次式となる.

$$\alpha = \frac{F_{CO}}{F_{CO_2}} = \frac{X_{CO} \cdot F_{CO_2,0}}{(1 - (1/2) X_{CO}) F_{CO_2,0}} = \frac{2X_{CO}}{2 - X_{CO}} \quad (2)$$

そこで, 一酸化炭素への反応率 X_{CO} は α を測定することにより式 (3) から求めた.

$$X_{CO} = 2\alpha / (2 + \alpha) \quad (3)$$

炭素のガス化速度 ($-R_C$) は, 炭素のガス化の難易さを表す尺度とするため一定量の炭素を基準として次式で表した.

$$-R_C = (1/2) R_{CO} = (1/2) X_{CO} \cdot F_{CO_2,0} / W_{carbon,0} \quad (4)$$

ここで, $W_{carbon,0}$ は始めに反応器に入れた炭素の質量である. 使用した触媒の種類と質量及び炭素の質量をパラメーターとして ($-R_C$) を求めることにより, 触媒活性を評価した. この総括反応速度 ($-R_C$) を支配する因子は, 後で示すように反応系および反応条件によって変化する.

リグニン 本研究の実験条件では, CO の他に H_2 , CH_4 および H_2O が生成した. そこでこれらの生成速度は反応器出口の各成分の流量 F_i を使いリグニンを基準として次式で表した.

$$R_i = \gamma_i \cdot F_{N_2} / W_{lignin,0} \quad i = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (5)$$

ここで, γ_i は反応器出口の成分 i と窒素のモル数の比, F_{N_2} は反応器入口の窒素流量である. $W_{lignin,0}$ は反応器に入れたリグニン質量であり, その C, H, O の質量% は 54.01, 4.40, 31.72 である (京都大学元素分析センター). R_i も ($-R_C$) と同様に実測値を表すものであり, 使用した触媒やリグニンの質量によって変化する.

1.4 反復実験

共融組成の炭酸塩 12 g と活性炭 0.2 g を物理混合法で混ぜて昇温した後, CO_2 を流しながら 973 K で 450 分間反応を行った. 窒素を流しながら冷却した後, 活性炭を 0.2 g 加え再び反応を行い, 両者の結果を比較した. リグニンについても同様の実験を行ったが, この場合には, CO だけでなく, H_2 と CH_4 の生成速度も測定した.

1.5 熔融炭酸塩とニッケルの混合効果

活性炭 1.72 g に $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を 0.6 g 含浸法で担持し, これと共融組成の炭酸塩 12.7 g を物理混合法で混ぜ, 773, 873, 及び 973 K で反応を行った. また, 炭酸塩および Ni 触媒のみについても反応を行った.

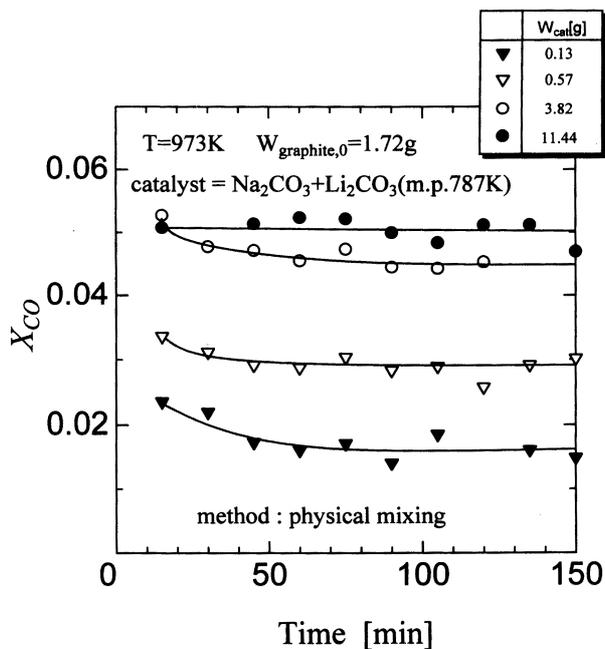


Fig. 4 Variation of catalytic activity with time

2. 結果と考察

2.1 反応の経時変化

Fig. 4は反応温度973Kで、グラファイト1.72gに対し融点787Kの Na_2CO_3 と Li_2CO_3 の共融混合物を物理混合法で0.13~11.44g加え反応を行った結果である。グラファイト1.72gに対し、触媒3.82g以下ではグラファイトに触媒が分散した状態(Fig. 2のII-2 a), 11.44gでは触媒が連続相となりここにグラファイトが分散した状態(Fig. 2のII-2 b)になっている。いずれの場合にも触媒活性は有り、一酸化炭素への反応率は60分後から時間に対し一定となった。その他についても同様の結果が得られたので、以下では一定になった X_{CO} を使い式(4)により炭素のガス化速度($-R_c$)を求め、これを使って実験結果を示した。

2.2 溶融状態の触媒効果

反応速度に対する触媒の溶融状態の影響を調べるため、融点の異なる触媒をグラファイトと物理混合法および含浸法で接触させ反応を行った。Fig. 5がその結果である。物理混合法の場合、触媒の融点が反応温度より低い時には反応したが(Fig. 2のII-2), 高い場合には全く反応しなかった(Fig. 2のII-1)。含浸法ではいずれの場合(Fig. 2のI)にも反応した。従って、融点が反応温度以下であれば触媒とグラファイトを物理的に混合するだけでも、触媒はグラファイトの内部に侵透し、触媒活性を示すことが分かった。なおFig. 5において、同じ含浸法で担持した時 Li_2CO_3 の方が Na_2CO_3 よりも反応速度が大きく、Liの方がNaより活性が高いことを示している。これはこれまでに得られている結果(Yokoyama *et al.*, 1980)と一致している。また同一触媒の場合、含浸法の方が炭素質の内部に均一に分散しているために物理混合法よりも反応速度が高くなっている。そこで、次にこの点について更にくわしく調べた。

グラファイト1.72gに対し、 Li_2CO_3 と Na_2CO_3 の共融混合物を含浸法および物理混合法で0.0904~22.9g加え反応を行った。Fig. 6の白抜き四角および黒塗り四角はそれぞれ含浸法および物理混合法の結果である。横軸の触媒対グラファイトの質量比が1.33までは含浸法で触媒を担持することができ、物理混合法より

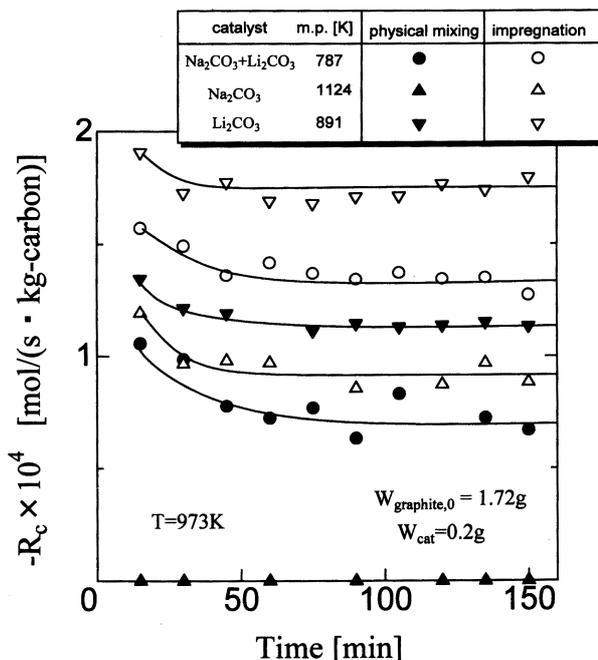


Fig. 5 Effect of melting point of catalyst on catalytic activity

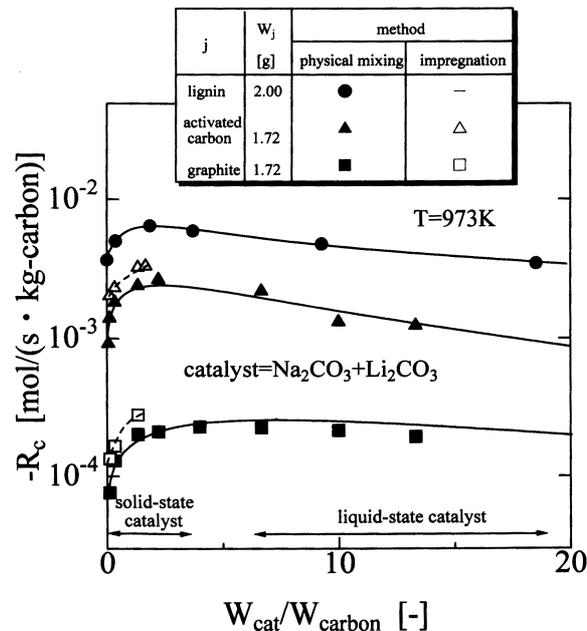


Fig. 6 Effect of catalyst weight on reaction rate

反応速度が高く約1.38倍であった。これ以上の質量比は含浸法では担持できず、物理混合法のみが可能となる。その場合質量比3.3までは、触媒はグラファイトに分散された状態(Fig. 2のII-2 a)であり、見掛け上は固体である。質量比が5.5以上になるとグラファイトが液状の触媒中に分散された状態(Fig. 2のII-2 b)となるが、この時の反応速度は図からわかるように含浸法による速度とほぼ同じであった。

活性炭についても同様の実験を行いFig. 6に示した。活性炭のガス化速度はグラファイトの約10倍であったが、反応速度に対する触媒の担持法および触媒対活性炭の質量比の影響は、グラファイトと同じように、小さかった。従ってFig. 1のような操作を行っても、アルカリ金属の触媒活性を保ちながらガス化できることがわかった。

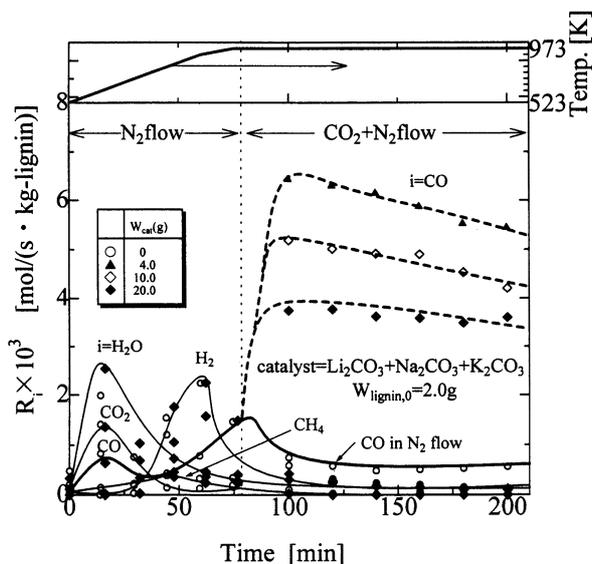


Fig. 7 Variation of product distribution of lignin with temperature

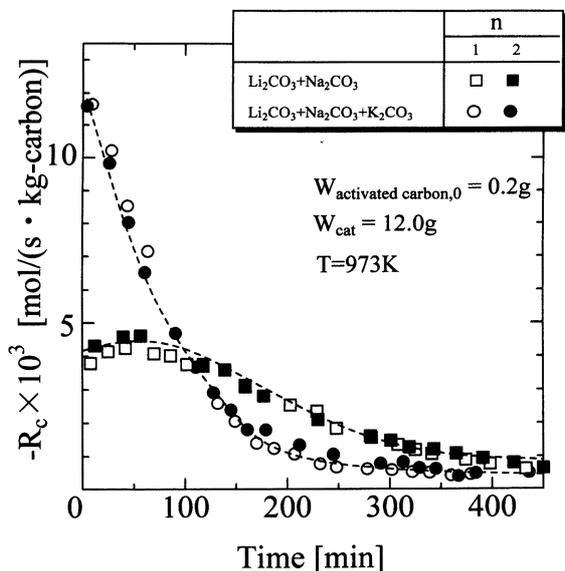


Fig. 8 Repeated use of catalyst for activated carbon

2.3 リグニンのガス化

水素および酸素を含む化合物中の炭素も二酸化炭素によって一酸化炭素へガス化できることを確かめるために、リグニンのガス化を行った。

2 g のリグニンに対し 0~20.0 g の触媒を物理的に混合し、窒素を流しながら 80 分で 973 K まで昇温した。この温度で二酸化炭素と窒素の混合ガス(モル比, 3:2)に切り換え 120 分間反応を行ったが、比較のため窒素のみをそのまま流した場合についても測定を行った。Fig. 7 がその結果である。はじめ 623 K 前後で、H₂O、CO₂、および CO のピークが現れた。これはリグニンの反応性の高い部分が分解したためと思われる。その後 723 K から、H₂ と CH₄ が生成し 823~873 K で極大に達した。973 K に保ちそのまま窒素を流し続けると、CO は再びピークが現れた。その後は、いずれの成分も生成速度は小さくなった。これらの生成速度は触媒量に依存しなかった。973 K に達した時のリグニン中の炭素成分は 65.6 wt % であり、昇温前に比べ 11.6% 増加した(京都大学元素分析センター)。

973 K で窒素を二酸化炭素と窒素の混合ガスに切り換えると、

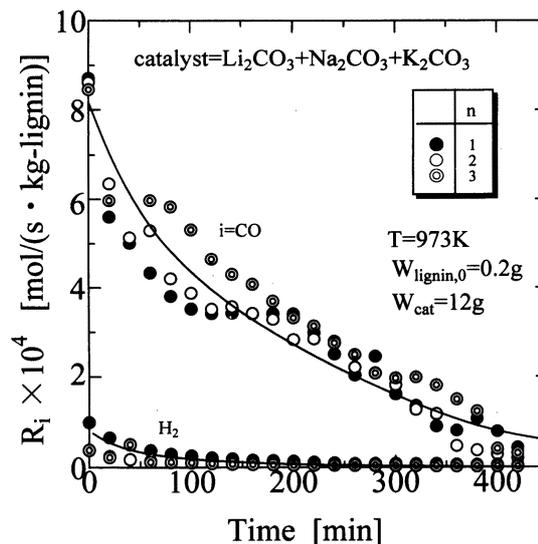


Fig. 9 Repeated use of catalyst for lignin

一酸化炭素の生成速度が急激に増加し、図の下側の太い実線で示した窒素のみを流した場合に比べ 5 倍以上になった。またその速度は活性炭やグラファイトと同じように触媒量によって変化した。これらの速度をリグニンの質量基準から炭素の質量基準に直して、Fig. 6 に示した。これよりリグニンは活性炭より更に速い速度でガス化することが分かった。なお水素、メタンおよび水の生成速度は窒素を流し続けた場合と同じであり、触媒量や二酸化炭素の有無によってほとんど変化しなかった。

2.4 触媒の反復利用

Fig. 1 に示した連続操作の可能性を、触媒を反復使用し触媒活性の変化を測定することにより調べた。Fig. 8 がその結果である。共触組成の Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 12 g と活性炭 0.2 g を物理的に混合し、窒素を流しながら 973 K まで昇温した。この温度では反応器内は熔融した触媒に活性炭が分散した状態(Fig. 2 の II-2b)になっている。ここに二酸化炭素を流して反応を開始し、所定時間毎に一酸化炭素への反応率を測定し 450 分間反応を続けた。この時までの CO への反応率から求めた活性炭の反応率は 98% であった。窒素を流しながら室温まで冷却し、再び活性炭を 0.2 g 加え同じ操作を繰り返した。また同様の実験を 2 成分の共触組成の Li₂CO₃ と K₂CO₃ についても行い図に示した。いずれの場合も 1 回目と 2 回目の結果はよく一致した。Fig. 9 はリグニンについての結果である。この場合には CO の他に H₂ やごく少量の CH₄ が生成したが、CO だけでなくこれらの成分の生成速度も 1 回目から 3 回目の結果はよく一致した。

これらの結果より、熔融炭酸塩を触媒とすることにより、炭素質を連続的に反応器に供給してもよく反応し、触媒活性は低下しないことから、Fig. 1 に示した連続操作が可能であると結論できる。

2.5 ニッケル触媒との共存効果

熔融塩触媒は、その融点が反応温度より低ければ反応中液体に保たれている。従って、これと他の固体触媒を共存させた場合、固体触媒どうしを共存させた時とは異なる触媒効果が期待できる。そこで石炭やチャーのガス化に触媒活性がある(Takarada *et al.*, 1987)ニッケルとの共存効果を調べた。活性炭 1.72 g にニッケル 0.12 g を含浸法で担持し、これと共触組成の Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ 12.7 g を物理混合法で混合し、反応を行った。

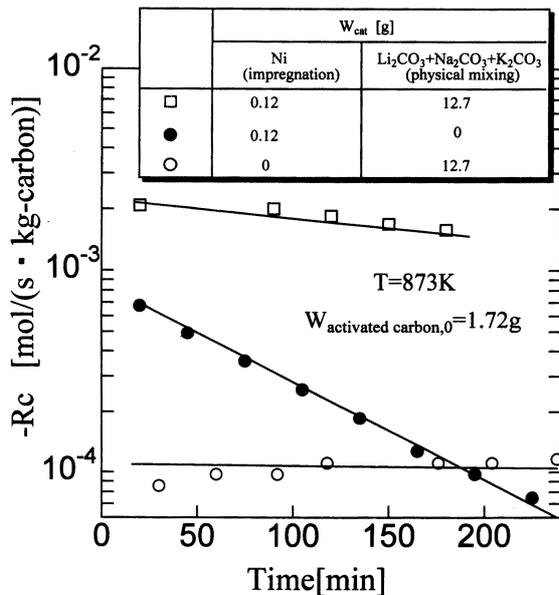


Fig. 10 Effect of mixing of Ni and molten salt catalyst on reaction rate at 873 K

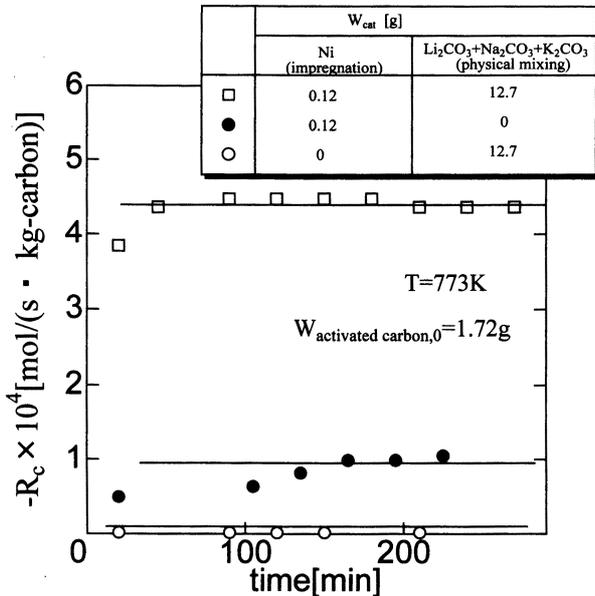


Fig. 11 Effect of mixing of Ni and molten salt catalyst on reaction rate at 773 K

まずこれまでと同じ 973 K で反応を行ったところ、ニッケルのみを担持した場合およびこれと熔融塩触媒を共存させた場合のいずれも反応速度は時間とともに急激に減少した。そこで、次に温度を変えて実験を行った。

Fig. 10 は 873 K の結果である。ニッケルのみを担持した場合には反応速度は時間と共に減少した。この原因は Ni 粒子の凝集によるものと思われる (Tamai *et al.*, 1978)。しかし、熔融塩触媒を共存させると反応速度の低下は抑えられた。

Fig. 11 は 773 K の結果である。ニッケル単独でも反応速度の減少はなかったが、熔融塩触媒と共存させるとその速度は約 4.3 倍になった。この温度では、図に示したように熔融塩触媒単独では活性がなかった。3 成分の炭酸塩の共融点は 669 K であり反応温度 773 K よりも低く、Fig. 2 の II-2 b の状態になっているにもかかわらず反応しないのは、触媒活性そのものが低いためである。

熔融塩触媒の添加効果は先に示した研究結果 (Tamai *et al.*,

1978) から考えニッケルを高分散の状態に保つためであると考えられる。しかしこの点については、熔融塩触媒の共存効果の他の具体例の発見とあわせて、更に詳しく検討する必要がある。

結 言

アルカリ金属炭酸塩の共融混合物を触媒として、炭素質と二酸化炭素からの一酸化炭素生成反応を 973 K で行った。炭素質にはグラファイト、活性炭およびリグニンを使った。触媒とグラファイトを物理的に混合して反応を行ったところ、触媒の融点が反応温度より低い場合には反応し、高い場合には反応しなかった。従って、触媒は溶融状態では炭素質の外部から内部へ拡散し、分散して触媒作用を示すことがわかった。この物理混合法によって得られた反応の速度は、触媒を含まない場合の速度とあまり変わらなかった。更にこの物理混合法による反応操作をくり返し行ったところ、反復操作による触媒活性の低下は認められなかった。このことは水素や酸素を含むリグニンについても同様であった。これらの結果より、溶融状態の炭酸塩触媒を利用することにより、炭素質の二酸化炭素による連続ガス化が可能であることがわかった。また熔融塩触媒のニッケル触媒との共存効果を調べたところ、両者を混合すると 773 K でもよく反応し、その速度はニッケルだけの場合の約 4.3 倍となった。

Nomenclature

- F_i = molar feed rate of component i [mol/s]
- n = repeated number [-]
- $-R_c$ = gasification rate of carbon [mol/(s·kg)]
- R_i = reaction rate of component i [mol/(s·kg)]
- T = reaction temperature [K]
- W_{cat} = weight of catalyst [kg]
- W_j = weight of reactant of j [kg]
- X_i = conversion [-]

- γ_i = ratio of mole of component i to that of N₂ [-]
- <subscript>
- i = component i (CO₂, CO, CH₄, H₂, H₂O)
- j = reactant (activated carbon, graphite, lignin)
- 0 = reactor inlet or initial condition

Literature cited

- Arauzo, J., D. Radlein, J. Piskorz and D. S. Scott; "Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 67-75 (1997)
- Caballero, M. A., M. P. Aznar, J. Gil, J. A. Martin, E. Frances and J. Corella; "Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam-Oxygen Mixtures. 1. Hot Gas Upgrading by the Catalytic Reactor," *ibid.*, **36**, 5227-5239 (1997)
- Dasappa, S., P. J. Paul, H. S. Mukunda and U. Shrinivasa; "The Gasification of Wood-Char Spheres in CO₂-N₂ Mixtures: Analysis and Experiments," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 223-232 (1994)
- Encinar, J. M., F. J. Beltran, A. Ramiro and J. F. Gonzalez; "Catalyzed Pyrolysis of Grape and Olive Bagasse. Influence of Catalyst Type and Chemical Treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4176-4183 (1997)
- Ido, T., T. Yoshida and S. Goto; "Vapor-Phase Aldol Condensation of n-Butylaldehyde by Molten Basic Catalyst," *Kagaku Kogaku Ronbunshu.*, **19**, 1060-1066 (1993 a)
- Ido, T., T. Mizuta and S. Goto; "Production Rate of Methyl Tert-Butyl Ether in Vapor Phase on Molten Benzenesulfonic Acid Catalyst," *ibid.*, **19**, 1067-1073 (1993 b)
- Kumar, M. and R. C. Gupta; "Influence of Carbonization Conditions on

- the Gasification of Acacia and Euclyptus Wood Chars by Carbon Dioxide," *Fuel.*, **73**, 1922-1925 (1994)
- Lizzio, A. and L. R. Radovic; "Transient Kinetics Study of Catalytic Char Gasification in Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1735-1744 (1991)
- Nishiyama, Y. and K. Terada; "Reactivity of Catalysts for Coal Gasification-Effects of Gases Formed on Reactivity-," *Kagaku Kogaku Ronbunshu.*, **20**, 793-798 (1994)
- Nunn, T. R., J. B. Howard, J. P. Longwell and W. A. Peters; "Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 836-844 (1985)
- Takarada, T., J. Sasaki, Y. Ohtsuka, Y. Tamai and A. Tomita; "Direct Production of Methane-Rich Gas from the Low-Temperature Steam Gasification of Brown Coal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 627-629 (1987)
- Tamai, Y., Y. Nishiyama and H. Hagiwara; "The Formation of Methane from Carbon and Hydrogen Catalyzed by Nickel," *Nippon Kagaku Kaishi.*, 1670-1674, (1978)
- Wang, C., H. Machida, N. Nadagawa, T. Takarada and K. Kato; "Catalytic Pyrolysis of Plant-Biomass in a Powder-Particle Fluidized Bed," *Kagaku Kogaku Ronbunshu.*, **21**, 531-539 (1995)
- Yokoyama, S., K. Miyahara, K. Tanaka, J. Tashiro and I. Takakuwa; "The Promoting Effects of Various Alkali Metal Carbonates on the Reduction of Carbon Dioxide with Carbon," *Nippon Kagaku Kaishi.*, 974-980 (1980)

Gasification of Carboneous Materials by Carbon Dioxide with Molten Carbonate Catalysts

TADAATSU IDO, SEIJI MIZUNO, TOMOTAKA YOSIMORI,
MIKIO MORI and SHIGEO GOTO

Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

Key words: chemical reaction, molten catalyst, gasification, carbon dioxide, activated carbon, lignin.

Reactions of graphite, activated carbon and lignin with carbon dioxide are carried out at 973 K by using alkali metal carbonates (m.p. 891~1,164 K) and eutectic mixtures of these compounds (m.p. 669~787 K) as catalysts.

The reaction occurs by mixing catalyst with graphite physically when the melting points of the catalysts are lower than the reaction temperature. The gasification rates of graphite and activated carbon by this physical mixing method are almost the same as those of the impregnation method of the catalyst. However, the reaction with catalyst using the physical mixing method did not proceed when the melting points of the catalysts are higher than the reaction temperature.

Repeated use of the molten catalyst is also studied to investigate the possibility of continuous gasification of carboneous materials. After the activated carbon (or lignin) is consumed in a batch reactor, the same amount is added in the reactor containing the catalyst and the reaction starts again. It is found that the eutectic molten catalyst can be reused without any loss of catalytic activity by repeating this operation.

Furthermore, the co-existing effect of molten catalyst with Ni catalyst is investigated. The reaction rate at 773 K in the case of co-existing these catalysts is 4.3 times of Ni catalyst.

~~~~~