

研究成果報告書

所属機関
宇都宮大学 大学院工学研究科

職名
准教授

氏名
古澤 毅

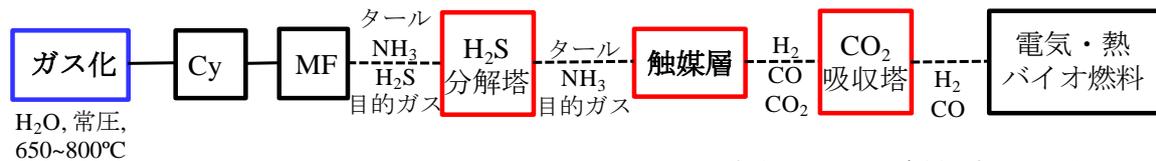
研究テーマ

木質系バイオマスのガス化で生じる副生物のエネルギー損失ミニマムな逐次的精製プロセスの開発および液体燃料用合成ガスの製造

研究報告

1. 研究の背景と目的

現在世界が抱えるエネルギー・環境問題を解決し、循環型社会を構築するためには、バイオマスを合成原料あるいは再生可能エネルギーとしてどの程度導入できるかが鍵である。バイオマスの転換技術は数多く提案されているが、ガス化が最も効率的なエネルギーへの転換方法である。ところが、現行のガス化プロセスには数々の課題があり、世界中でガス化反応条件の最適化・反応方式の変更・副生成物の分解触媒の開発・システム全体の最適化など研究が活発である。また、原料となるバイオマス試料の性状・組成が一定ではない点も実用化を困難にしている原因である。本研究では栃木県内での調達体制を整えた原料である「杉・檜の未利用間伐材」をバイオマス試料と定め、現行プロセスの課題を解決しつつ、バイオマスのガス化からバイオ燃料の合成に至る一連のシステムを安定に稼働できる新たな「バイオマスのガス化+小規模分散型バイオガス精製」プロセスを提案し、その基礎的検討を行うこととした。当研究グループで提案するプロセスを図1に示すが、(1) タール・NH₃同時分解



Cy:サイクロン, MF:金属回収フィルター

図1 本提案プロセス

触媒の失活を抑制, (2) CO₂吸収塔の設置に伴いPSA等の精製工程が不要, (3) 全ての段階がガス化炉出口温度で稼働しエネルギー損失が最小, といった特徴を有する。この新規精製プロセスを実現するには、各段階で十分な性能を発揮する材料を設計・創製する必要があり、本研究では(a) 未利用間伐材の固体層ガス化反応の確認, (b) H₂S選択分解材料の調製, (c) タール・NH₃同時分解触媒の開発, (d) CO₂吸収材料の開発, の4点について検討することとした。

2. 研究成果および考察

2.1 バイオマスの固定層ガス化反応

今回用いたバイオマス試料の工業分析・元素分析・構成成分分析結果を表1に示す。まず、工業分析結果より、檜の葉以外の水分量は総じて10%前後であり、灰分量が3%以下であるため、揮発分・固定

表1 バイオマス試料の工業分析・元素分析・構成成分分析結果

試料	工業分析 [%]				元素分析 [%]					構成成分 [%]		
	水分	灰分	揮発分	固定炭素	C	H	N	S	O	cellulose	Hemi-cellulose	Lignin
杉材	11.9	0.2	83.5	16.3	51.1	7.0	0.1	<0.05	41.7	46.2	17.4	36.4
檜材	4.3	0.1	85.2	14.7	50.7	6.2	0.1	<0.05	42.9	52.1	4.9	43.0
檜の樹皮	10.0	2.0	71.1	26.9	53.2	5.8	0.7	<0.05	38.4	30.1	6.1	63.8
檜の枝	14.4	1.4	79.8	18.8	51.5	6.1	0.3	<0.05	40.7	30.8	13.6	55.6
檜の葉	30.7	3.0	78.3	18.7	53.7	6.8	1.3	0.09	35.0	13.8	23.8	62.4

炭素分が占める割合が大きく、ガス化反応で生成するガス・タール・チャー量が十分であると予想される。また、元素分析結果より、セルロースの単位組成(C₆H₁₂O₆)と比べ炭素分・水素分が高いので、構成成分はセルロースだけではないことも分かる。さらに、窒素分・硫黄分が微量であり、生成するNH₃とH₂Sの濃度は低いと推定される。ここで、既報^[1]を参照し、各バイオマス試料の構成成分を分析した結果、檜の樹皮・葉・枝ではリグニン分が多く、杉および檜の材ではセルロース分が多いことが分かった。以上の各バイオマス試料3 gを反応管に充填し、10%H₂O+Heを流通させながら、28°C/minで700°Cまで昇温し、700°Cで100分間維持した際に生成したガス・タール・チャー量をそれぞれ測定した結果を図2に示す。セルロースを多く含む杉材・檜材

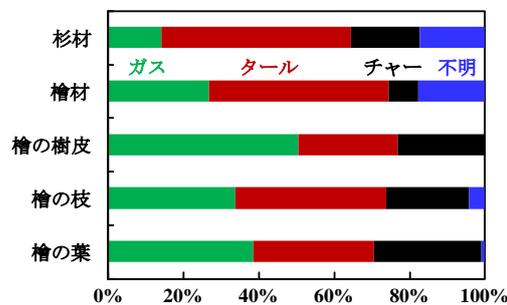


図2 炭素基準生成物収支

では、昇温過程で揮発分が一気にタールとなるため、チャー・ガス量が少なく、タール量が多くなった。一方、リグニンを多く含む檜の樹皮・檜の葉では、昇温過程で揮発分の一部がタール・ガスとして生成するが、大部分はチャーとなり、700°Cにおいてチャーのガス化が起こり、ガス生成量が増加するので、ガス・チャー量が多く、タール量が少なくなった。なお、タール分析も詳細に行っており、セルロース由来のタールは酸・フラン類であるのに対し、リグニン由来のタールはフェノール類・多環式化合物・多員環化合物と重質になる傾向であった。ところで、表1で示したように、窒素量・硫黄量が明白でNH₃やH₂Sの理論生成量が見積もれるバイオマス試料は「檜の葉」のみであったため、檜の葉を原料とするガス化で生成したガス(タール・NH₃・H₂S含む)を供給し、H₂S選択分解材料の開発を行った。

2.2 H₂S選択分解材料の開発

様々な分解材料が報告されているが、600~650°CにおいてH₂Sの分解が可能であり、形成した硫化物が水蒸気存在下で安定して存在できる材料はCu-Al複合酸化物かCu-Cr複合酸化物のみである。本研究ではCu-Cr複合酸化物をH₂S選択分解材料と定め、共沈法で調製し、XRDおよびXRF測定結果よりCuCrO₂であることを確認した。同材料を反応管に充填し、檜の葉のガス化で生成したガス分を650°Cで供給した結果、H₂S選択分解性能に直接関与はしないものの、試料上にタールが固着し、反応後の分析が困難であったため、各所にガラスビーズ層を設置してタールを吸着・回収し、分解性能を再度確認した。図3に反応前後のXRD測定結果を、表2に反応前後のXRF測定結果を示す。CuCrO₂上でのH₂S

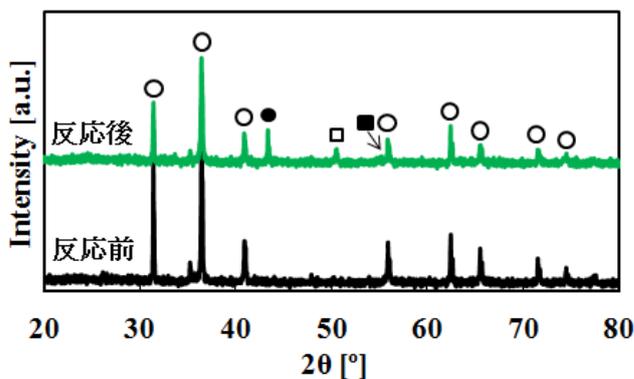


図3 反応前後の XRD 測定結果:

○ CuCrO₂, ● Cu₂O, □ CrS, ■ Cu₂S

ことが分かった(表2)。すなわち、檜の葉に含まれる硫黄分はH₂Sとしてガス化炉より放出され、CuCrO₂上で選択的に反応し、H₂と硫化物となり、ほぼ100%分解できることが分かった。

表2 反応前後の XRF 測定結果

	反応前	反応後
Cu	25.4	21.7
Cr	25.3	21.8
O	49.3	46.5
S	0	0.6
C	0	9.4
測定 S 量	0.00 g	0.0057 g
理論 S 量		0.0053 g

数値の単位は[mol%]

分解によって、CrSあるいはCu₂Sの硫化物の形成(図3)と水素生成を確認した。試料中のS量をXRF測定結果から算出すると、檜の葉に当初含有するS量と一致すること

2.3 タール・NH₃同時分解触媒とCO₂吸収材料の開発

シリカビーズ等で回収したタールと未処理NH₃を後段へ供給すると想定し、タールのモデル化合物としてナフタレン/ベンゼンを選定し、タール・NH₃同時分解触媒を開発することとした。様々な触媒を鋭意検討した結果、水蒸気量/タール中の炭素量=3, 650°C, GHSV=15000mL/g-cat/hにおいて炭素基準転化率100%を達成し、650°C, GHSV=2000mL-NH₃/g-cat/hにおいてNH₃分解率100%を達成するBa/Ni/Al₂O₃ (Ba/Ni=0.25)触媒を開発することに成功した(図4)。さらに、タール・NH₃同時分解触媒層より生じるガス成分からCO₂のみを選択的に吸収する材料を見出すため、10%CO₂+He標準ガスをGHSV=300~600mL/g/hで流通させ、CaOよりも性能が良いサンプルAを発見した(図5)。但し、反応初期における吸収速度が遅く、CO₂が漏れ出ているため、更なる改善が必要である。

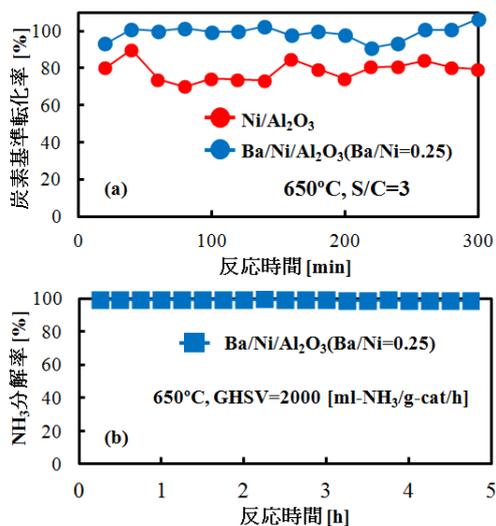


図4 タール(a)およびNH₃(b)の分解特性

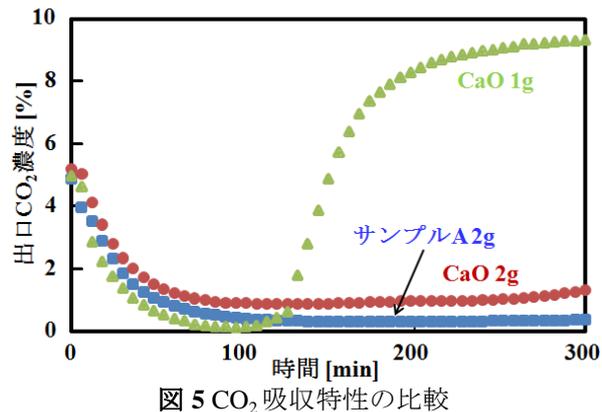


図5 CO₂吸収特性の比較

参考文献

[1] Suk-Jun Jung *et al.*, Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops, *Biomass and Bioenergy*, **83** (2015) 322-327.

3. 将来展望

今回の研究成果を整理すると、栃木県内での調達体制が定まるバイオマス試料のガス化特性の把握、およびH₂S選択分解材料の開発に成功し、タール/NH₃同時分解触媒の開発にも目処が立っており、残るはCO₂選択吸収材料の開発のみである。但し、(a) H₂S分解層前に設置するタール回収層の選定と濃縮したタールの供給方法、(b) 実バイオマス・NH₃同時分解の可否については更に検討が必要である。もし、タール・NH₃同時分解触媒層より生じるガス成分から選択的にCO₂を吸収できる材料の開発に成功したならば、ベンチスケール装置において各段階の稼働状況を確認し、栃木県内で実働中のバイオマス発電施設に当研究グループが開発した「ガス化+バイオガス精製装置」を隣接させ、実用化への一歩としたいと考える。

また、現在共同研究者が、全国におけるエネルギー利用可能なバイオマス量を調査しており、その結果を受けて本研究で用いたバイオマス試料以外についても検証を開始したいと考えている。

4. 研究発表

- 1) 山本嵩久, 有賀一広, 古澤毅: 栃木県における資源量から見た小規模木質バイオマスガス化発電の可能性, 第12回バイオマス科学会議(東京大学), 講演番号 P-5, 2017.1.
- 2) 飯村光士郎, 古澤毅, 稲川徳人, 有賀一広, 佐藤正秀, 鈴木昇: 木質バイオマスの水蒸気ガス化反応で副生する物質の精製プロセスに関する研究, 化学工学会第49回秋季大会(名古屋大学), 講演番号 DB101, 2017.9.
- 3) 山本嵩久, 有賀一広, 古澤毅, 當山啓介, 鈴木保志, 白澤紘明: 栃木県における木質バイオマス発電のための長期的な未利用材利用可能量推計, 日本森林学会誌, Vol.99, No.6, pp.266-271, 2017.12.
- 4) Yoshito Inagawa, Koshiro Imura, Takeshi Furusawa, Masahide Sato, Noboru Suzuki: Effect of Ba addition on Ni/Al₂O₃ catalyst for the steam reforming of naphthalene/benzene as tar model compounds, TOCAT8, 2018.8. 発表予定