

学位論文題名

Studies on Reforming of Tar over Carbonized Solid

(炭化物上のタール改質に関する研究)

学位論文内容の要旨

熱化学的ガス化は、最も有効なバイオマスの化学エネルギー変換法の一つとして期待されているが、その実用化や普及を阻む最大の要因が生成ガスに含まれるタールの分解除去である。タールは、ガス化反応器下流の配管や集塵フィルターの閉塞、ガスを燃料とする内燃機関の運転トラブル、燃料電池の不可逆的性能劣化の要因となるばかりでなく、廃水処理にかかるコストを増大させる。それらの問題を解決するためには、タール残留量を原料バイオマスの 0.01 wt% あるいはそれ未満に低減する必要がある。タールの分解除去についてはこれまで多くの研究が報告されている。ガス化反応器あるいはその後段における天然鉱物触媒あるいは合成触媒の使用は残留タール濃度を著しく低減する方法として期待されている。しかしながら、天然鉱物の触媒活性は必ずしも十分でなく、また、遷移金属や貴金属を担持した合成触媒の場合も揮発アルカリ金属、含塩素化合物、含硫黄化合物等による被毒や失活を阻止するのは容易でない。

ナノ多孔質活性アルミナはコーキングによってタールを分解する。本研究では、アルミナのナノ細孔に析出したコークが極めて活性の高い触媒となることを見出し、この特性を活かしてタール分解触媒を反応器内で自動生成するガス化プロセスを提案した。さらに、炭化物表面の活性に着目し、チャーや活性炭のマイクロ細孔を反応場とするタール迅速分解法を提案した。本論文はそれらの成果を纏めたものである。

本論文は六章より構成される。

第一章では、本研究の背景を述べた。まず、炭素系資源の化学エネルギー変換方法としての水蒸気ガス化の特徴と有効性を熱力学的に考察し、石炭ガス化と比較した場合のバイオマスガス化の特性や技術開発の課題を述べた。ついで、バイオマスガス化プロセスが直面する最大の課題であるタール分解除去に関する既往の提案をレビューし、それらの問題点を指摘した。さらに、それらの問題点を解決するために、バイオマスの変換過程で生成する炭化物をタール分解材として活用する概念ならびにこれを可能とする二並行ガス流 (DGF) 二段流動層ガス化プロセスを提案した。

第二章では、ナノ多孔質アルミナ粒子充填層におけるバイオマス迅速熱分解タールの *in-situ* 改質特性について述べた。マツおが粉を 773 K に保持した熱分解反応器に連続供給し、そこで生成したタールを冷却することなく不活性ガスあるいは含水蒸気ガスで希釈して 873 K~1073 K に保持したアルミナ粒子充填層に供給した。1073 K で改質を行った場合、タールの 40%~50% がコークに転化した。BTX とナフタレンを除くタール (重質タール) の充填層下流への流出速度は、タール供給開始の直後では炭素基準のマツおが粉供給速度の約 1% であったが、コーク析出量の増加とともに低下した。とくに、析出量が 30~40 mmol-C/g-alumina に達したところでは、重質タールの流出速度は 0.01% 未満になった。このことから、タールから析出したコークは極めて高いタール分解活性を有

することが示唆された。タールのコークへの転化率は、水蒸気添加の有無によって 1.5 倍ほど変化した。重質タール流出速度とコーク析出量の関係は、雰囲気の影響をほとんど受けなかった。

第三章では、第一章で提案した DGF 二段流動層ガス化プロセスの実現可能性について考察した。多孔質アルミナ粒子流動層におけるスギおが粉およびサトウキビバガスの改質特性を、温度および質量基準の水蒸気/バイオマス供給速度比 (S/B) の範囲をそれぞれ 973 K~1123 K および 0~3.5 として調べた。まず、これらの条件範囲内で、タール収率がアルミナ粒子へのコーク析出の進行とともに低下し、やがて 0.01%-C 未満となることを確認した。さらに、改質温度と S/B の組み合わせによってガス収率、換言すると、チャーおよびコーク収率の合計を最大で 20%-C 変化させ得ることを明らかにした。つぎに、バイオマス改質反応器とチャー・コーク燃焼器の間を、熱媒体でもあるアルミナ粒子が循環する DGF 二段流動層ガス化プロセスのシミュレータを構築し、実験で得た生成物分布をもとに、定常状態を仮定したプロセスシミュレーションを行った。その結果、総括の冷ガス効率はチャーおよびコークに加えて生成ガスの一部を燃焼器で燃焼し、その熱を改質反応器に供給する条件下で最大となること、さらに、そのような条件を改質温度と S/B の組み合わせによって実現できることが明らかとなった。なお、冷ガス効率が最大となる条件では、バイオマス供給速度の約 20 倍のアルミナ粒子循環速度が必要であると推定した。

第四章では、チャー粒子上のタール改質特性について得られた知見を述べた。第二章に示したコークのタール分解能が主として炭素表面におけるタールのコーキングに由来するとの予測を踏まえ、ナフタレン等の難分解性芳香族化合物の分解に対するチャー粒子の活性を 1023 K~1173 K の範囲内で調べた。芳香族は主としてチャーのマイクロ細孔におけるコーキングによって分解するが、コーキングが進行するとマイクロ細孔が消費され、チャーの活性が低下することがわかった。チャーの活性が十分に高い場合は、ナフタレン、フェノールおよび 3 環以上の多核芳香族はチャー粒子充填層において完全に分解し、最も難分解性であるベンゼンも 90% 以上が分解した。芳香族と水蒸気が共存する場合、前者のコーキングと析出コークを含むチャー炭素の水蒸気ガス化が同時に進行する。このとき、ガス化速度がコーキング速度以上であれば、チャーのマイクロ細孔容積が維持されるかあるいは増大し、その結果、チャーの初期活性が維持されることを明らかにした。さらに、水素が水蒸気と共存する場合は、前者がガス化を阻害するためにガス化速度が低下し、その結果、チャーの活性を維持するためにはより高温が必要になることがわかった。

第五章では、マツおが粉の迅速熱分解によって生成したタールの活性炭粒子充填層における *in-situ* 分解特性を調べた結果を述べた。チャー等の炭化物のタール分解活性はマイクロ細孔の発達程度に強く依存するとの知見から、チャーのガス化によって生成する活性炭が極めて高いタール分解活性を有すると予想した。市販活性炭を水蒸気賦活し、比表面積の異なる試料を調製した。予想通り、活性炭のタール分解活性はマイクロ細孔容積が大きいほど高く、このことに加えて、マイクロ細孔容積はコーク析出の進行とともに減少するが、メソ細孔容積はほとんど変化しないことがわかった。比表面積が 2300 m²/g の場合、30 ms という短接触時間でもナフタレンを含む全ての重質タール成分が完全に分解できること、また、活性炭の活性は長時間維持され、マツおが粉供給質量が活性炭質量の約 3 倍に至るまで重質タールの流出は認められないことを示した。このように、活性炭がコーク担持アルミナを上回るタール分解活性を有することを明らかにした。

第六章では、本研究で得られた知見を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 潤一郎
副 査 教 授 増 田 隆 夫
副 査 教 授 秋 山 友 宏
副 査 准教授 則 永 行 庸

学 位 論 文 題 名

Studies on Reforming of Tar over Carbonized Solid

(炭化物上のタール改質に関する研究)

熱化学的ガス化はバイオマスの化学エネルギー変換法の一つとして期待されているが、副生するタールの除去が実用化に向けての重要な課題である。ナノ多孔質活性アルミナはコーキングによってタールを分解する。本論文の著者は、アルミナのナノ細孔に析出したコークが極めて活性の高いタール分解促進材となることを見出し、この特性を活かしてタール分解触媒が反応器内で自動生成するガス化プロセスを提案した。さらに、炭化物表面のタール改質の主な反応機構を明らかにし、チャーや活性炭のミクロ細孔を反応場とするタールの迅速分解法を提案した。本論文は以上の成果を纏めたものである。

本論文は六章より構成される。

第一章では、本研究の背景を述べた。まず、バイオマスガス化の技術的課題とタール分解除去における問題点を指摘した。それらの問題点を解決するために、バイオマス変換過程で生成する炭化物をタール分解材として活用する二並行ガス流 (DGF) 二段流動層ガス化プロセスを提案した。

第二章では、ナノ多孔質アルミナ粒子充填層におけるバイオマス迅速熱分解タールの in-situ 改質特性について述べた。マツおが粉を 773 K に保持した熱分解反応器に連続供給し、そこで生成したタールを冷却することなく不活性ガスあるいは含水蒸気ガスで希釈して 873 K~1073 K に保持したアルミナ粒子充填層に供給した。BTX とナフタレンを除くタール (重質タール) の充填層下流への流出速度はコーク析出量の増加とともに低下した。とくに、析出量が 30~40 mmol-C/g-alumina に達したところでは、重質タールの流出速度は 0.01% 未満になった。このことから、タールから析出したコークは極めて高いタール分解活性を有することが示唆された。

第三章では、第一章で提案した DGF 二段流動層ガス化プロセスの実現可能性について考察した。多孔質アルミナ粒子流動層におけるスギおが粉およびサトウキビバガスの改質特性を、温度および質量基準の水蒸気/バイオマス供給速度比 (S/B) の範囲をそれぞれ 973 K~1123 K および 0~3.5 として調べた。まず、これらの条件範囲内で、タールフリーガス化の実証と、チャーおよびコーク収率の合計を最大で 20%-C 変化させ得ることを明らかにした。つぎに、バイオマス改質反応器とチャー・コーク燃焼器の間を、熱媒体でもあるアルミナ粒子が循環する DGF 二段流動層ガス化プロセスのシミュレータを構築し、実験で得た生成物分布をもとに、定常状態を仮定したプロセスシミュレー

ションを行った。その結果、改質温度と S/B の組み合わせによって総括の冷ガス効率は最大で 0.8 と高い冷ガス効率を得られることがわかった。

第四章では、チャー粒子上のタール改質特性について得られた知見を述べた。第二章に示したコークのタール分解能が主として炭素表面におけるタールのコーキングに由来するとの予測を踏まえ、ナフタレン等の難分解性芳香族化合物の分解に対するチャー粒子の活性を 1023 K~1173 K の範囲内で調べた。芳香族は主としてチャーのマイクロ細孔におけるコーキングによって分解すること、さらに、コーキングが進行するとマイクロ細孔が消費され、チャーの活性が低下することを明らかにしている。チャーの活性が十分に高い場合は、ナフタレン、フェノールおよび 3 環以上の多核芳香族はチャー粒子充填層において完全に分解した。芳香族と水蒸気が共存する場合、前者のコーキングと析出コークを含むチャー炭素の水蒸気ガス化が同時に進行する。このとき、ガス化速度がコーキング速度以上であれば、チャーのマイクロ細孔容積が維持されるかあるいは増大し、その結果、チャーの初期活性が維持されることを明らかにした。

第五章では、マツおが粉の迅速熱分解によって生成したタールの活性炭粒子充填層における in-situ 分解特性を調べた結果を述べた。チャー等の炭化物のタール分解活性はマイクロ細孔の発達程度に強く依存するとの知見から、チャーのガス化によって生成する活性炭が極めて高いタール分解活性を有すると予想した。市販活性炭を水蒸気賦活し、比表面積の異なる試料を調製した。予想の通り、活性炭のタール分解活性はマイクロ細孔容積が大きいほど高かった。比表面積が 2300 m²/g である活性炭の場合、30 ms という短接触時間でも BTX を除くすべてのタール成分が完全に分解できること、また、活性炭の活性は長時間維持され、マツおが粉供給質量が活性炭質量の約 3 倍に至るまで重質タールの流出がおこらないことを示した。このように、活性炭がコーク担持アルミナを上回るタール分解活性を有することを明らかにした。

第六章では、本研究で得られた知見を総括した。

これを要するに、著者が得た炭化物上のタール分解特性および反応機構に関する知見は、炭素系資源転換に関わる工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。