

平成23年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

「ナノ膜分離プロセスを組み込んだ熱分解ガス化-触媒改質技術の開発」  
に関する研究（K2106）（K22086）（K2318）

平成24年3月

(代表研究者)	(独) 国立環境研究所	川本 克也
	名古屋大学	田川 智彦
	名古屋大学	山田 博史

補助事業名 平成21年度～23年度環境研究総合推進費補助金事業

所 管 環境省

国庫補助金 95,686,000円

研究課題名 「ナノ膜分離プロセスを組み込んだ熱分解ガス化-触媒改質技術の開発」に関する研究

研究期間 平成21年4月28日～平成24年3月31日

研究代表者 川本克也 ((独) 国立環境研究所)

共同研究者 田川 智彦 (名古屋大学)  
山田 博史 (名古屋大学)  
小林 潤 (独立行政法人国立環境研究所) (H21.4-H22.3)  
魏 立綱 (独立行政法人国立環境研究所) (H22.4-H22.10)

## 摘 要

本研究は、廃棄物系バイオマスからの新規エネルギー回収技術となることをめざして「ナノ膜分離プロセスを組み込んだ熱分解ガス化-触媒改質技術の開発」を行い、ナノスケールでの物質制御技術の進展を踏まえた持続型低炭素技術開発を目指すものである。ガス化-触媒改質技術は、可燃性廃棄物に対する有望な資源化・エネルギー回収技術と考えられる。これがさらに期待される技術となる一つの要点が、水素 ( $H_2$ ) の分離であり、そのために必要な要素技術がナノサイズ膜分離技術と考えた。

研究の主な目的は、燃料電池などに  $H_2$  ガスを直接適用すること、あるいは化学合成原料化が可能なガスとして  $H_2$  を選択的に高純度回収することで、ガス利用システムの拡大に資するガス化-改質技術を開発すること、およびそのために用いる有効な触媒や分離膜を開発し、評価することでプロセスを高付加価値化すること、とした。これらを通じて、1) 触媒変換および分離によるガス化-改質の先端技術化が図られること、2) エネルギーまたは化学原料合成による廃棄物の多様な資源化技術が創出できること、などの成果を期待した。

研究の実施においては、実際の廃棄物系バイオマスを用いるガス化および改質に取り組む課題、ステンレス鋼管合金の改質触媒能を各種定量的に評価し、触媒適用に必要な条件を明らかにする課題、ナノサイズの分離機能をもつセラミック製膜材料によって  $H_2$  ガス分離の特性を求める課題の3課題に代表および分担研究者が取り組んだ。

木質からのガス化ガスにニッケル (Ni) 系触媒と補助材料、および合金を用いて改質効果を評価した。その結果、Ni の効果は高く、改質後  $H_2$  と CO の増大に有効であった。タール成分の水蒸気改質反応の促進が、主な要因と考えられた。しかし、炭素の析出も生じ、酸素放出能力をもつ酸化セリウム ( $CeO_2$ ) の添加が有効であることを見出した。合金触媒の中でハステロイを用いると、とくに水蒸気改質に効果があることを示した。ナノ多孔性セラミック膜のガス分子透過特性は、温度および拡散方向の影響を受けた。水蒸気が共存すると、乾燥条件に比較しガスの透過性がかなり阻害されることを示した。硫化水素 ( $H_2S$ ) の共存は、乾燥条件では  $H_2$  の分離性にほとんど影響を与えなかった。膜処理実用化には加圧型適用法が有利と推算した。Cu-Zn 系触媒を組み込んだ膜反応管を適用すると、触媒固定床に比し CO 転化率の増大、 $H_2$  生成量の増加が認められた。貴金属成分を使用しない改質触媒開発として Ni 含有合金各種の酸化処理を行った結果、模擬対象物質テトラデカン、トルエン、ナフタレンおよびチオフェンに対し水蒸気、 $CO_2$ 、 $O_2$  を改質ガスとする様々な活性が発現した。ハステロイおよびコバルトが高い性能を示したが、合金酸化触媒は、改質ガスや原料の種類によって反応性が大きく異なった。合金内の各種金属が酸化処理により触媒あるいは助触媒として機能することで、反応系に対する特異性を発現すると考えられる。各々の反応系に適した合金を選定することで、最適触媒系が実現される可能性を示した。

代表研究者

川本克也 (独立行政法人 国立環境研究所)

# 目 次

1.研究概要.....	1
1.1 研究目的.....	1
1.2 研究方法.....	1
1.2.1 ガス化改質試験.....	1
1.2.2 膜分離試験.....	2
1.2.3.改質プロセス・触媒開発.....	2
1.3 結果と考察.....	3
1.3.1 ガス化改質試験.....	3
1.3.2 膜分離試験.....	4
1.3.3 改質プロセス・触媒開発.....	4
1.4 結論.....	5
図および表.....	7
英語概要.....	10
2. 本研究の目的と趣旨.....	11
参考文献.....	13
3. ガス化-改質技術の開発・評価と新規触媒の適用性評価.....	14
3.1 はじめに.....	14
3.2 木質バイオマスのガス化特性.....	15
3.2.1 実験.....	15
3.2.2 結果と考察.....	19
3.3 改質プロセスの機能特性.....	27
3.3.1 実験.....	27
3.3.2 結果および考察.....	31
3.4 合金触媒の性能評価.....	36
3.4.1 実験.....	36
3.4.2 結果および考察.....	37
参考文献.....	41
4.ナノ多孔性セラミック膜分離を適用したガス化-改質ガス中水素等の分離.....	42
4.1 研究目的.....	42
4.2 ガス化と膜分離技術の適用.....	42
4.3 膜分離理論.....	44
4.4 研究方法.....	45
4.4.1 膜材料と管内への組み込み.....	45
4.4.2 測定方法.....	46

4.4.3	触媒の調製.....	47
4.4.4	膜反応器.....	47
4.4.5	実用設備の評価およびコストの解析.....	49
4.5	結果および考察.....	52
4.5.1	吸着した水分の除去.....	52
4.5.2	ガス透過特性.....	52
4.5.3	膜の初期性能.....	55
4.5.4	H <sub>2</sub> ガス透過特性測定.....	56
4.5.5	H <sub>2</sub> ガス透過特性への共存硫化水素の影響.....	57
4.5.6	CO、CO <sub>2</sub> が共存する場合の H <sub>2</sub> の膜透過性.....	57
4.5.7	熱力学的平衡解析.....	57
4.5.8	ガス透過.....	59
4.5.9	膜リアクター (MR) における WGS 反応.....	63
4.6	膜反応器のモデリング.....	67
4.6.1	理論と方法.....	67
4.6.2	結果および考察.....	71
	参考文献.....	78
5.	改質触媒の開発.....	80
5.1	研究の経緯と目的.....	80
5.2	研究方法.....	82
5.3	結果と考察.....	84
5.3.1	ブランクテスト.....	84
5.3.2	スクリーニングテスト.....	87
5.3.3	SUS304 の特性.....	91
5.3.4	ハステロイ触媒の特性.....	97
5.3.5	コパール の特性.....	110
5.4	結論.....	120
	参考文献.....	121
	研究発表.....	122

# 1.研究概要

## 1.1 研究目的

廃棄物系バイオマス等からエネルギーを効率的に回収する技術として、熱分解ガス化および改質工程からなるプロセスによる水素等のガス成分の高効率回収システム、およびこれに基づく分散型エネルギー利用システムの確立を最終目標として、ガスの選択分離を可能とするナノ膜分離プロセス組込型ガス化および低温触媒改質技術の開発を行うこととした。そこで、重要な要素技術として、ガス化工程で生成した各種成分の共存するガスに対し、有用なガスを選択的に分離するナノサイズ孔を有する膜素材の開発・改良と性能評価、ガス化ガスの組成調整と精製機能をもつ改質触媒の開発とその適用性評価を目的とした。

3 年度の研究期間において、実験装置の組み立て、ガス化における全般的なガス生成特性の解明と改質触媒の適用性評価、シリカ製のナノサイズ膜を用いたガス分離における分離特性と触媒リアクターとしての適用性評価、ステンレス鋼製合金が模擬タール物質に示す水蒸気改質など各種改質反応活性の試験・評価を段階的に目的とした。

## 1.2 研究方法

### 1.2.1 ガス化改質試験

ガス化実験装置、およびガスの採取・測定設備の構成について図 1.1 に示す。試料は、熱分解炉上部に設置のテーブルフィーダーからの切り出しによって炉内に供給され、それとともに、ガス化剤となる水蒸気およびキャリアガスとなる窒素 ( $N_2$ ) および条件によって少量の酸素 ( $O_2$ ) が、予熱ヒータを通じて熱分解炉下部から供給される。ガス化炉内では、流動媒体および管壁からの伝熱と部分酸化により試料の熱分解反応が進行する。生成したガスは、ガス化炉上部からサイクロンを経て改質炉上部へ流れ、改質触媒などの充填層を通過して改質炉下部から排出される。炉外へ排出された生成ガスは、タールや関連する多環芳香族化合物対象のガス採取ユニットを通過する過程でガス中の水分およびタール分が除去され、分析装置に供給される。

ガス化対象試料には、杉材を主とする木質を 1mm 程度に粉砕した試料を用いた。用いた試料の代表的性状を表 1.1 に示す。3 か年にわたる実験では、若干用いた試料の組成は異なった。改質触媒には、直径 1/4 インチのステンレス鋼 (SUS304) 製管およびこの内外壁面に触媒成分を固定したものを管長 10 cm 程度に調整して用いた。改質反応装置への充てんの状況は、図 1.2 に示すとおりである。実験条件としては、ガス化・改質温度は 1023 K (750°C) とし、キャリアガスとしての窒素および少量の酸素、またガス化剤となる水蒸気を供給した。このため、試料供給量は 60~140 g/h、空気比 (ER) =0.2、水蒸気/炭素モル比 (S/C) =3 前後を基本とした。用いた木質試料は杉材であるが、実験の Run すなわち材料のロットによって組成はいくぶん異なる。生成ガスは、サイクロンを経て改質反応器に入り、触媒充てん層を通過して改質反応を受ける。一部の Run では、触媒充填層の前段にガス改質の補助的機能が期待される酸化カルシウム (CaO) または多孔質シリカを充てんした。主な無機ガスと低級炭化水素成分は、マイクロ GC に導入することによって短い時間間隔で継続的に測定した。用いた触媒は、市販の Ni 系触媒 (Reformax 330 LDP: ズードケミー製)、またはアルミナを担体とし有効成分に Ni を用いた自製触媒、およびこれに酸化セリウム ( $CeO_2$ ) を添加した触媒系、さらにはステンレス鋼系合金を用いた触媒といった多様な材料を適用した。合金触媒の場合、径 1/4 インチの管状のものを長さ 10 cm 程度に調整

して用いた。ガス化改質温度は 1,023 K (750°C) とし、空気比 (ER) = 0.2, 水蒸気/炭素モル比 (S/C) = 3 を基本的な条件とした。この合金触媒および CaO の充てん量は、管状材料を反応管内に隙間なく充てんした結果、充てん量はそれぞれ 460 g および 200 g となった。

### 1.2.2 膜分離試験

適用した膜試料を図 1.3、および試験装置の構成を図 1.4 にそれぞれ示す。使用した膜材料は(株)ノリタケカンパニーリミテド製で、外径 6 mm、平均孔径 700 nm、膜厚約 2 mm、また膜のガス透過有効長は 100 mm である。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を支持体とし、さらに  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  層および上層のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 膜で構成され、この多層膜のガス透過特性 (透過性および選択性) は、主に上層であるシリカ層の透過特性に左右される。ガス透過性の測定は、混合ガスを予熱器に通してから管状膜内に供給し、膜層外側の空間に接続した真空ポンプで吸引し透過駆動力を発生させた。外側の空間には透過ガスに対する掃流ガスとして、窒素ガスを 50 ないし 100 ml/min で供給した。排出口でのガス流量と透過側のガス濃度を測定することによって、透過量パラメータを算出した。膜反応管温度は 100~500 °C、供給ガス流は総量で 50~100 ml/min、入口圧力は 0.1 MPa 程度である。用いた調製混合ガスは、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  成分系、 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$  の 4 成分系である。

ガス透過量パラメータは以下の式から求められる。

$$Q_i = \frac{F_i}{A_m \Delta P_i} \quad (1)$$

ここで、 $Q_i$  はガス  $i$  の透過性 ( $\text{molm}^{-2}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、 $F_i$  は管外側のガス流速 ( $\text{mols}^{-1}$ )、 $A_m$  は膜部分の有効表面積 ( $\text{m}^2$ )、 $\Delta P_i$  は膜管内側と外側の差圧 (Pa) である。

分離性に対する硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の共存の影響については、 $\text{H}_2\text{S}$  の濃度を 50 ppm とするのを基本条件とし、一部 10 ppm の低濃度についても試験を行った。温度などの条件は基本条件と同様であり、乾燥ガスを用いた。透過性試験は、 $\text{H}_2$  および  $\text{N}_2$  を各々 30ml/min で混合した試料ガスを予熱後管状器内側に供給し、膜層外側の空間には掃流用の  $\text{N}_2$  を流した。このときの  $\text{N}_2$  流量に関し、分離試験に適切な値を求めて採用した。系内の圧力をガス非透過側の圧力調整弁で 0.1MPa 程度に調整し、圧力とガス透過量の安定を待って測定を行った。ガス組成の測定には、TCD 検出器付きのマイクロ GC を用い、濃度既知の標準ガスを用いて検量した。

触媒を用いた水性ガスシフト反応を膜分離とともに起こさせるため、Cu、Zn、 $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$  水溶液と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液を両論的に混合し、共沈法により  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  系触媒ほかを調製した。

膜分離装置を実際に装置化することを想定したコスト試算等をプロセスデータの設定にもとづいて行った。設定条件は、木質廃棄物 20kg/h、RPF : 220kg/h の処理量とし、ガスの組成は、単純化のため、 $\text{N}_2$  : 50%、 $\text{H}_2$  : 20%、CO : 8%、 $\text{CO}_2$  : 20%、 $\text{CH}_4$  : 2% (以上いずれも乾燥ガスの体積組成)、および水分を 30%とした。膜の透過率は、 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/Pa/m}^2/\text{s}$  とした。

### 1.2.3.改質プロセス・触媒開発

改質触媒開発にあたっては、ガス化プロセス出口ガス中の触媒劣化要因のひとつである高級炭化水素のモデルとして、テトラデカン、芳香族炭化水素のモデルとしてトルエンおよびナフタレン、触媒被毒による劣化要因のモデルとしてチオフェンを取り上げる。触媒はニッケルを含む合金として、ステンレス SUS304、インコネル (Inconel) 600,601、スーパーインバー (Super Invar)、ハステロイ (Hastelloy) コバール (Kobar) の 7 種類の合金製の管を反応管中で予備酸化して用いた。

図 1.5 に触媒反応装置図を示す。触媒は外径 6mm の市販の合金管を 1,003K、2h 酸化処理したものを、内径 10mm の石英管中に設置して 2 重管型構造としたものを用いた。反応に関与する部分は（長さ 30cm の電気炉の恒温部分）約 20cm の管外表面である。二重管型構造にすることにより、多少の炭素質析出が生起しても反応管の閉塞は回避できる。外管に石英を用いることで、管壁の反応性を無視できるようにした。生成物は冷却トラップで液成分を分離した後のドライガスをガスクロマトグラフィーにて分析した。

標準条件として、原料  $C_{14}H_{30}$  流量： $1.06 \times 10^{-6}$  mol/s、 反応温度；1,003K とし、窒素： $36.3 \times 10^{-6}$  mol/s で希釈した。改質ガス流量については、以下の値を採用した。

水蒸気改質反応 ( $C_{14}H_{30} + 14H_2O \rightarrow 14CO + 22H_2$ ) の場合、 $H_2O$  流量： $1.50 \times 10^{-4}$  mol/s

ドライリフォーミング ( $C_{14}H_{30} + 14CO_2 \rightarrow 28CO + 15H_2$ ) の場合、 $CO_2$  流量： $3.59 \times 10^{-5}$  mol/s

部分酸化反応( $C_{14}H_{30} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 15H_2$ )の場合、 $O_2$  流量： $7.08 \times 10^{-6}$  mol/s

また、液体反応物は気化器で気化させてから供給した。

高い性能を示したハステロイ処理触媒については、より炭素質析出がおりやすい化合物として、芳香族化合物を取り上げ、そのモデルとしてトルエンとナフタレンの検討も行った。この場合、テトラデカンに換えて、トルエン： $2.09 \times 10^{-6}$  mol/s あるいは、このトルエンにナフタレンを所定量（10%、5%、1%）溶解したものを反応物として供給した。

より炭素質析出が生じやすい化合物として芳香族化合物を取り上げ、そのモデルとしてトルエンとナフタレンの検討も行った。この場合、テトラデカンに換えて、トルエン： $2.09 \times 10^{-6}$  mol/s または、このトルエンにナフタレンを所定量（10%、5%、1%）溶解したものを反応物として供給した。チオフェンについては、濃度 1vol%ではチオフェン濃度が高く反応は進行なかったため、チオフェン濃度を 0.01vol%にまで減らし、さらに反応温度を 1,173K まで上げて反応を行った。

## 1.3 結果と考察

### 1.3.1 ガス化改質試験

市販の Ni 触媒と補助材料として多孔質シリカを用いて行った実験結果例を図 1.6 に示す。ガス組成は、 $N_2$  ガスを除いた体積分率としての換算値である。なお、 $C_2$ （エタン，エチレン，アセチレン）以上の炭素数の炭化水素類については、分析下限以下であった。全 4Run のうち、対照の無触媒においては、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  が概ね 20~30 vol%の範囲であり、 $CH_4$  および  $C_2H_4$  は 5~10vol% 程度となった。改質触媒の適用により炭化水素類はほぼ消失し、 $CO$  濃度も 10 vol%前後になった。触媒補助材料の効果が特徴であり、これを使用しない場合の  $H_2$  組成が約 50 vol%であるのに対し、補助材料使用の場合いずれも 60 vol%まで増加することが明らかとなった。タール成分の水蒸気改質反応の促進が、 $H_2$  組成向上の主な要因として考えられた。ただし、実験後において、触媒および補助材料上に炭素質析出が認められた。

ガス化改質反応における残さ（チャー）および触媒・触媒補助材料上の析出炭素質中に含まれる炭素質から求められるカーボンガス化率、生成  $H_2$  ガス組成およびガス流量から算出される単位原料重量当たりの  $H_2$  生成量およびガス組成から算出される高位発熱量をまとめたものを表 1.2 に示した。 $H_2$  生成量は、触媒適用の場合、概ね 40 mol/kg-原料程度になることが示された。ただし、組成ガスの保有熱量から高位発熱量はあまり大きくはならないと算出された。

Ni を含みこれに  $CeO_2$  を添加した触媒系を用いた木質のガス化ガスに対する改質試験結果を、図 1.7 に示す。 $H_2$  は安定して 45vol%前後で得られた。Ni のみを用いた比較試験結果では、初期の水素濃度 40vol%が時間経過とともに低下したほか、 $CO$  濃度は  $CeO_2$  添加系の方が高く推移した。



これらの結果は、 $\text{CeO}_2$  が、 $\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + (1/2)\text{O}_2$  なる反応で示されるように酸素の吸蔵および放出能力が高いことに起因し、Ni と  $\text{CeO}_2$  の界面において酸化物イオンが周囲の化学種に供与されることによる効果と考えられた。一方、副生するタール成分に関しても、水蒸気共存の条件で  $\text{CeO}_2$  添加触媒系の適用により効率よく除去され、タールの炭化水素成分が  $\text{CeO}_2$  から供給の酸化物イオンによって酸化分解され、消費された酸化物イオンが水蒸気から供給されることによる効果と考えられた。Reformax を適用した場合は、炭素分の析出が認められた。

次に、ステンレス鋼系合金を用いた触媒の適用試験では、Ni-コーティングした SUS304 管からなる合金触媒を用いた改質によって、 $\text{H}_2$  濃度が 40 vol%以上となる結果となった。また、分担研究者によって基礎的に効果の認められたハステロイ (Hastelloy) を触媒に用いると、水蒸気改質に効果がみられ、水素濃度が高くなった。タールの除去効果に関しては、84%程度であった。

### 1.3.2 膜分離試験

膜のガス分離への適用においては、最初に、 $\text{SiO}_2$  層に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  分子を除去してガス透過速度を測定した。このため、実験に際しては十分な加熱を行った。図 1.8 は、 $\text{H}_2$  の膜透過率について各温度条件における測定結果を示している。研究開始初期の製造ロットの膜を使用した時点から次第に改良され、最大  $6 \times 10^{-7} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の値が得られた。図 1.9 は、ガスの種類および透過の方向が膜透過性にどのような影響を与えるかについて明らかにした結果である。これより、100~300°C という低温での透過速度は  $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}$  の順になり、これは分子径の順と同じである。温度を上げると、分子活性の増大とともに  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の透過性は高くなった。

ガスの透過方向と透過性の関係については、総じて、膜の内側すなわち管腔の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  層からシリカ層に向けて透過する方が透過率が高いことが認められた (図 1.10)。水蒸気の共存については、透過率はこれに大きく影響され、図中 lumen  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  の結果にあるように乾燥条件に比較しガスの透過性がかなり阻害されることが明らかになった。また、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) の共存が水素の透過性に与える影響を検討した結果からは、 $\text{H}_2\text{S}$  が 10 および 50 ppm のいずれの濃度水準で共存した場合においても、透過性値の違いは 13%以内であり、とくに  $\text{H}_2$  の分離性に影響を与えないと判断された。

次に、分離膜管内に、Cu-Zn 系触媒を充てんした膜反応管 (MR) を適用した結果の例を図 1.11 に示す。シフト反応による  $\text{CO}$  転化率は、固定床反応管を用いた場合には、最大となった温度 250°C においても 60%を超えることはなかったが、同一の試験条件で得られた MR による転化率は、図に示すように 275°C で 80%近くに達し大幅に高くなった。また、ガス供給圧が高いほど転化率は高くなった。 $\text{CO}$  転化率が高くなることで、 $\text{H}_2$  生成量の増加および膜透過の駆動力が高くなり透過ガスから回収される  $\text{H}_2$  量が多くなると考えられた。

最後に、膜分離装置を設置することを想定したコスト解析を行い、適用ガス条件と  $\text{H}_2$  透過率条件における膜コスト、とくに膜寿命の設定年数と所要膜コストの関係について試算を行った結果からは、膜コストを 500 千円/ $\text{m}^2$  以下とした場合において内部収益率および正味現在価値ともに正になり、膜コストが非常に重要な因子であることが確認された。

### 1.3.3 改質プロセス・触媒開発

表 1.3 に触媒管合金の主要な組成をまとめた。ニッケル含有量は、Inconel-600 > Inconel-601 > Hastelloy > Super-Invar > Kobar > SUS-304 の順に減少した。各合金は特有の種々の成分を含有するが、すべての合金はバランス成分として鉄を含有し、Super Invar 以外はクロム成分も含有している。Inconel-601 は 1-2%程度アルミニウム成分も含有し、Inconel-601、Super-Invar、Hastelloy、

Kobar はコバルトを含有する特徴がある。

表 1.4 に、酸化処理した各管壁触媒の、1,003K における反応開始後 2 時間の活性を示す。酸化処理は、各々、反応管中にセットした状態で、酸素気流中 1273K 2 時間行った。各管壁触媒上でドライリフォーミング (CO<sub>2</sub> 改質反応)、水蒸気改質反応、部分酸化反応を行った際の、CO、水素、メタンの生成速度を比較した。水素生成速度に注目すると、Kobar, Hastelloy(水蒸気改質、部分酸化), Inconel-601 (水蒸気改質、), Super-Invar (部分酸化), SUS304(部分酸化) 等で高い値が得られた。CO 生成速度で比較すると、水蒸気改質反応では; Hastelloy>Super-Invar > Inconel 601 =Kobar > SUS304, Inconel 600 = 0、ドライリフォーミングでは; Kobar >Super Invar > SUS304 > Hastelloy > Inconels = 0、部分酸化反応では; Kobar >Hastelloy > SUS304 > Super Invar > Inconel の順となり、改質ガスにより活性序列が変化するという興味深い結果が得られた。CO 生成速度から劣化傾向にあると考えられるが、その程度は少ないと考えられる。ナフタレンの反応でも CO などが生成したが劣化程度はトルエンの場合と同程度と考えられる。チオフェンを用いた場合、CO などが検出され改質反応が進行している。しかし、硫黄被毒により触媒の活性が下がり劣化することがわかった。

いずれの触媒でも、若干量のメタンが生成した。昨年度のブランクテストにより、触媒管が存在しない場合 80%程度のメタンが生成し、同条件下では熱分解が生起することを明らかにしたが、触媒管の存在下でこうしたメタンも改質されることがわかる。活性序列は必ずしもニッケル含有量と相関するわけではなく、各種含有成分や酸化処理後の構造など、さまざまな因子を考慮する必要があると思われる。合金組成との相関からは、水蒸気改質反応におけるクロム、マンガン成分、ドライリフォーミング反応におけるコバルト成分、部分酸化反応における鉄成分などの影響が注目される。反応機構からは、酸化ガスから、酸素を解離・活性化し、活性化された炭化水素種と反応させるステップにそれぞれの元素の酸化物が関与すると考えられる。生成ガス中の CO/H<sub>2</sub> 比は反応によって異なり、理論値は、水蒸気改質で 14/22、ドライリフォーミングで 28/15、部分酸化で 14/15 である。この値から乖離することは、炭素質析出や、水素や CO の逐次酸化など副反応が進行していることを示唆する。たとえば、SUS304 の水蒸気改質、Inconel-600 の水蒸気改質とドライリフォーミング、Inconel-601 のドライリフォーミング では、CO の生成は認められないが水素は生成している (CO/H<sub>2</sub>=0)。このことは、これらの触媒上ではテトラデカンの分解反応により炭素質が析出している可能性を示唆している。また、Inconel では部分酸化反応における水素量が量論比より少ない (CO/H<sub>2</sub>=2/1)。したがって、水素はさらに酸化されて水へ変換されている可能性が高い。

ハステロイ (Hastelloy) 処理触媒とコバル (Kobar) 処理触媒について、各種反応物の反応性を 1.5 に示した。活性、安定性、炭素質析出等を総合的に判断するため、序列を◎>○>△>×の記号で表記した。ハステロイは水蒸気改質と部分酸化反応に、コバルはドライリフォーミングに適していることがわかる。また、反応物の種類も触媒特性に大きく影響していることがあきらかとなった。ガス化条件に応じて、改質反応条件が決定されるため、触媒の選択によってシステムの最適設計がなされる可能性が示された。

#### 1.4 結論

木質からのガス化ガスに Ni 系触媒と補助材料、およびステンレス鋼管合金を用いて改質効果を評価した。その結果、Ni の効果は高く、改質後 H<sub>2</sub> と CO の増大に有効であった。タール成分の水蒸気改質反応の促進が、主な要因と考えられた。しかし、炭素の析出も生じ、酸素放出能力をもつ

CeO<sub>2</sub>の添加が有効であることを見出した。合金中ハステロイを触媒に用いると、とくに水蒸気改質に効果があることを示した。ナノ多孔性セラミック膜のガス分子透過特性は、温度および拡散方向の影響を受けた。水蒸気が共存すると、乾燥条件に比較しガスの透過性がかなり阻害されることを示した。H<sub>2</sub>Sの共存は、乾燥条件ではH<sub>2</sub>の分離性にほとんど影響を与えなかった。Cu-Zn系触媒を組み込んだ膜反応管を適用すると、触媒固定床に比しCO転化率の増大、H<sub>2</sub>生成量の増加が認められた。貴金属成分を使用しない改質触媒開発の結果、市販のニッケル含有合金の酸化処理を行った結果テトラデカン、トルエン、ナフタレン、チオフェンを反応物とし、水蒸気、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>を改質ガスとする様々な活性が発現した。HastelloyやKobarなどが高い性能を示した。合金酸化触媒は、改質ガスや原料の種類によって反応性が大きく異なった。合金内の各種金属が酸化処理により触媒あるいは助触媒として機能することで、反応系に対する特異性を発現すると考えられる。各々の反応系に適した合金を選定することで、最適触媒系が実現される可能性を示した。

● 図および表

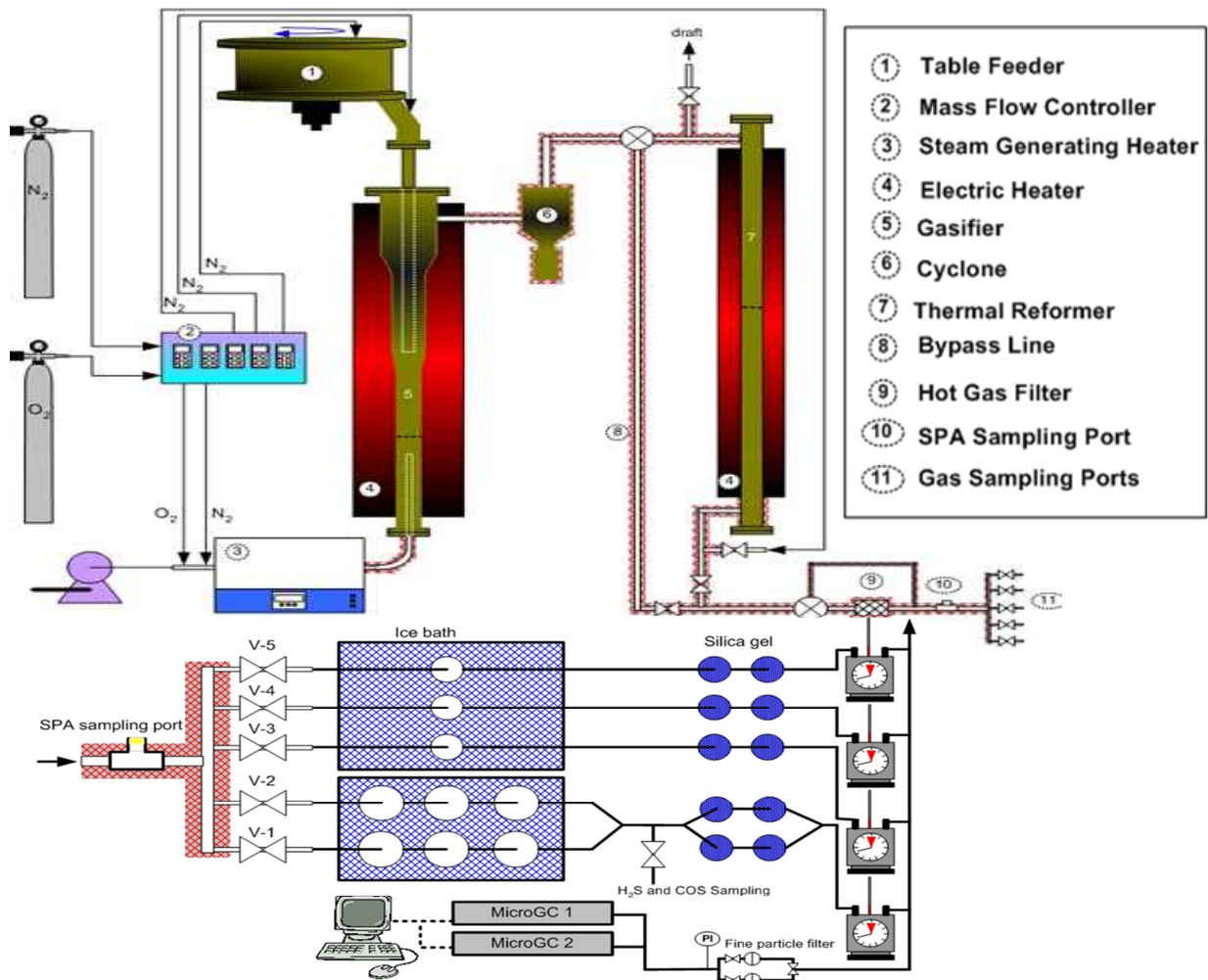


図 1.1 ガス化改質実験装置およびガス採取・測定機材類の構成

表1 適用木質試料の組成の代表例

Proximate Analysis		Ultimate Analysis	
Volatiles (wt % dry)	75.2	H (wt % dry)	6.3
Fixed carbon (wt % dry)	15.4	C (wt % dry)	51.4
Ash (wt % dry)	0.5	O (wt % dry)	41.4
Moisture (wt %)	8.9	N (wt % dry)	< 0.1
HHV (MJ/kg dry)	20.3	Cl (wt % dry)	< 0.008
LHV (MJ/kg dry)	18.8	S (wt % dry)	< 0.05

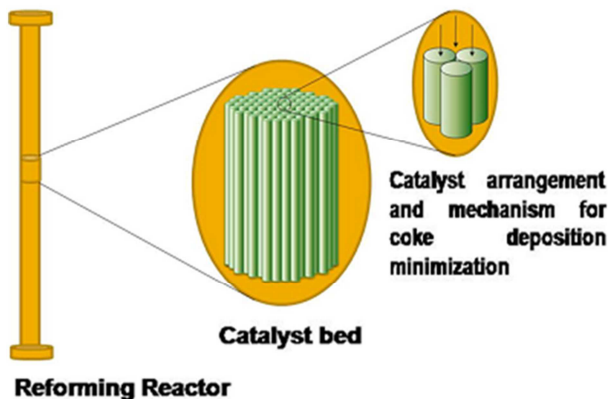


図 1.2 改質反応器への合金触媒の充てん方法

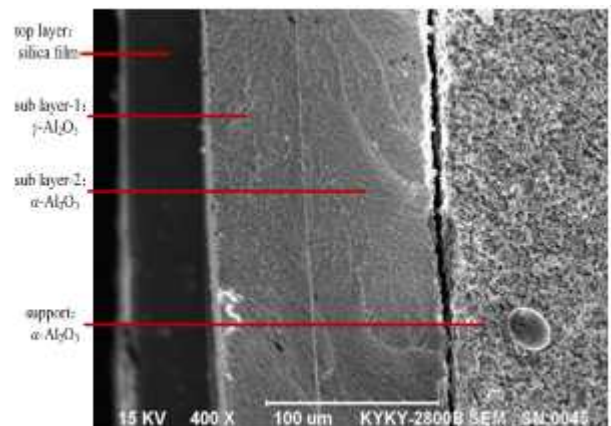


図 1.3 用いたセラミック製ナノサイズ膜の走査電子顕微鏡写真

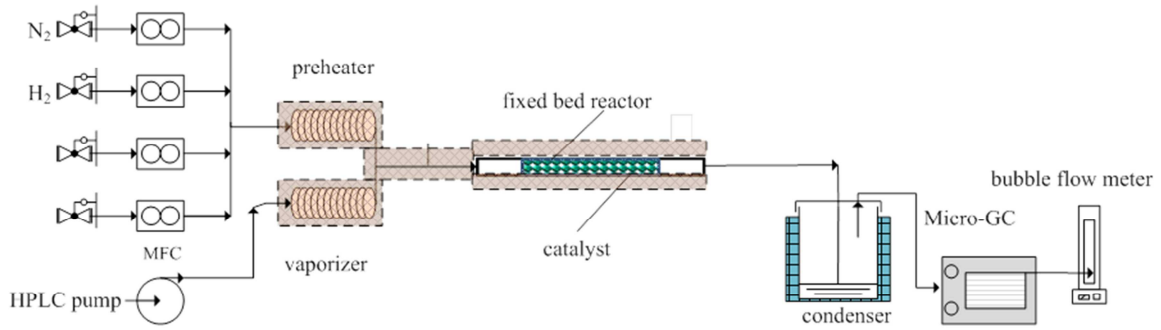


図 1.4 固定床膜分離装置の構成

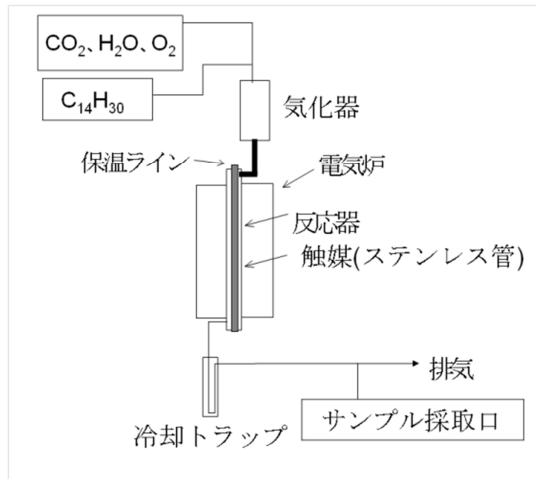


図 1.5 模擬物質を用いた触媒反応装置構成

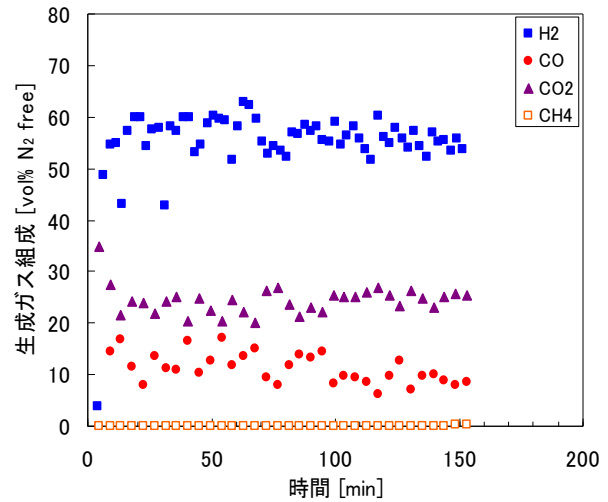


図 1.6 ガス化改質における生成ガス組成の経時変化 (触媒: Ni 系、補助材料: 多孔質シリカ)

表 1.2 市販 Ni 系触媒および補助材料を用いた木質・RPF 混合物のガス化改質実験結果

	Run 1 無触媒	Run 2 改質触媒のみ	Run 3 改質触媒 + CaO	Run 4 改質触媒 + 多孔質シリカ
カーボンガス化率 [wt%]	98.5	93.9	96.6	91.5
水素生成量 [mol/kg-原料]	6.1	41.0	32.9	43.3
高位発熱量* [MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	8.6	6.3	6.3	6.3

\* 水蒸気なし、空気比に相当する窒素を含む条件で算出した。

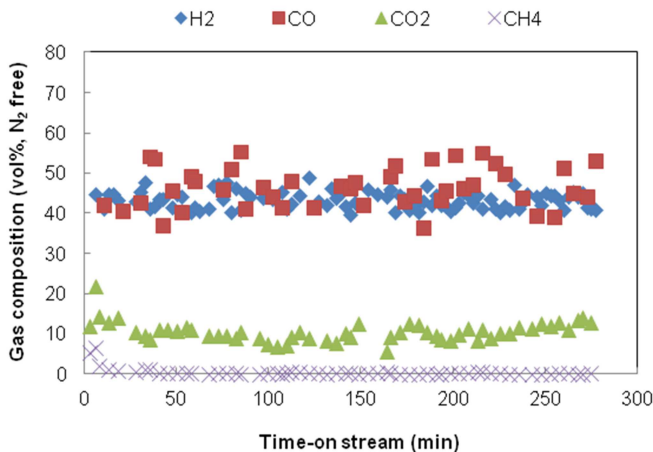


図 1.7 Ni-Ce/Alumina 触媒を用いたガス化 (750°C, ER: 0.2)

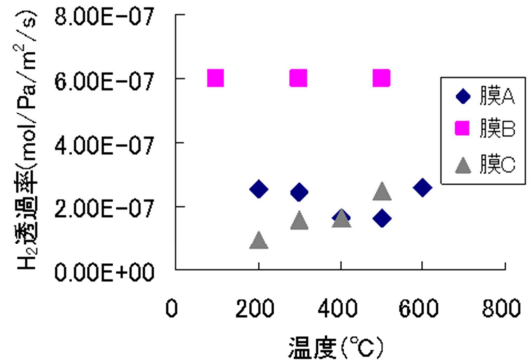


図 1.8 水素透過率測定値の膜ロットによる違い

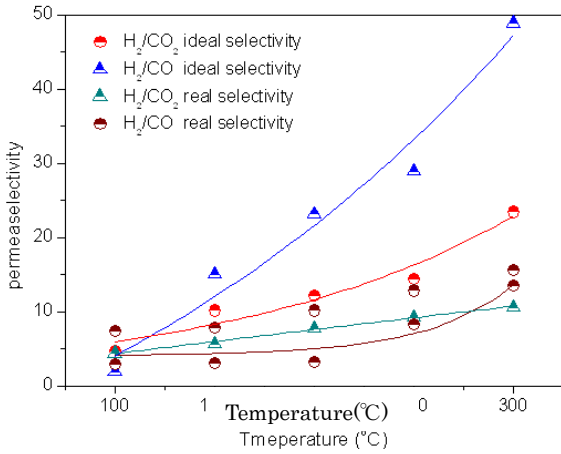


図 1.9 各温度・各共存ガス条件における H<sub>2</sub> の膜透過性

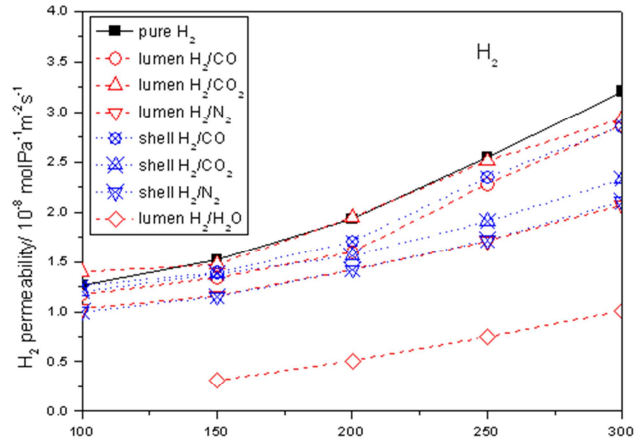


図 1.10 H<sub>2</sub> 単独または 2 成分系での透過方向別 H<sub>2</sub> 透過性

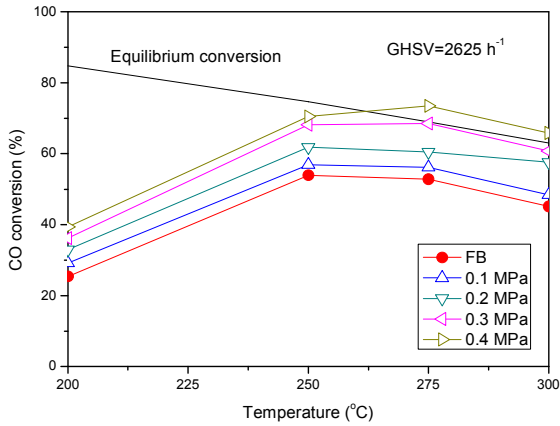


図 1.11 MR での温度とガス供給圧の CO 転化率に及ぼす影響 (空間速度 2,625 h<sup>-1</sup>)

表 1.3 合金製触媒管の主な組成

	C	Al	Co	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Fe
SUS 304	0.08 以下			1.00 以下	2.00 以下	0.04 5 以下	0.03 以下	10.0~14.0	18.0~20.0			Bal
Inconel-600	0.15 以下				1.00 以下			72.0 以上	14.0~17.0			6.00~10.0
Inconel-601		1.00~1.70						(+Co)58.0~63.0	21.0~25.0	1.00 以下		Bal
Super-Invar (5mm)	0.07		4.00~6.00		0.30~0.40			31.0				Bal
Hastelloy (4mm)	0.02		2.50	0.08	1.00			57.0	14.5~16.5	15.0~17.0		4.00~7.00
Kobar	0.06	0.1	17.0	0.20	0.50			29.0				Bal

表 1.4 管壁触媒の活性 (1,003K, 2h 後)

合金		生成速度 [10 <sup>-6</sup> × mol/s]		
		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SUS304	CO <sub>2</sub> 改質	7.62	2.61	1.88
	H <sub>2</sub> O 改質	0	0.726	0.735
	部分酸化	5.48	8.34	2.64
Inconel-600	CO <sub>2</sub> 改質	0	0.979	1.16
	H <sub>2</sub> O 改質	2.09	16.8	0.287
	部分酸化	1.70	0.892	1.13
Inconel-601	CO <sub>2</sub> 改質	0	1.02	1.28
	H <sub>2</sub> O 改質	0	2.23	1.63
	部分酸化	1.76	0.886	1.02
Super-Invar	CO <sub>2</sub> 改質	22.6	6.55	0.789
	H <sub>2</sub> O 改質	2.76	9.44	1.44
	部分酸化	6.51	13.7	0.24
Hastelloy	CO <sub>2</sub> 改質	3.01	2.73	1.42
	H <sub>2</sub> O 改質	7.45	21.5	0.987
	部分酸化	7.18	10.3	1.68
Kovar	CO <sub>2</sub> 改質	29.9	11.7	0.231
	H <sub>2</sub> O 改質	1.93	30.4	0.561
	部分酸化	9.92	24.7	0.223

表 1.5 ハステロイおよびコバルによる各反応物の改質反応等スクリーニング結果

反応	対象物質	ハステロイ	コバル
H <sub>2</sub> O 改質	テトラデカン	◎*	△
	トルエン	◎	○
	ナフタレン	◎	△
	チオフェン	◎	△
部分酸化	テトラデカン	×	×
	トルエン	◎	×
	ナフタレン	○	-
	チオフェン	○	-
CO <sub>2</sub> 改質	テトラデカン	-	◎
	トルエン	×	○
	ナフタレン	-	○
	チオフェン	-	○

※◎,○,△,×はこの順に反応活性が高いことを示す。

## 英語概要

- 研究課題名 =Development of Waste Gasification and Catalytic Reforming Technologies with Molecular Separation Process using Nano-Porous Membrane
  
- 研究代表者氏名及び所属 =Katsuya Kawamoto (National Institute for Environmental Studies), Jun Kobayashi (National Institute for Environmental Studies) Apr.2001-Mar.2002, Wei Ligang (National Institute for Environmental Studies) Apr.2002-Oct.2002, Tagawa Tomohisa (Nagoya University), Yamada Hiroshi (Nagoya University)
  
- 要旨 (200 語以内) = Nickel (Ni) catalysts with additive materials and Ni containing alloy tubes were tested to evaluate reforming performance for the syngas from biomass. The reforming provided high concentration H<sub>2</sub> and CO gases. The acceleration of the steam reforming for tar components was suggested to be the main cause; however, a carbon deposit occurred. The application of CeO<sub>2</sub> that has oxygen release ability was found to be effective for the control of the deposit. The permeance of gaseous molecules in nano-porous ceramic membrane was influenced by temperature and permeation direction. The steam in gas affected gas permeance. Hydrogen sulfide did not affect the permeance of H<sub>2</sub>. The membrane reactor incorporating Cu-Zr catalyst showed good results in CO conversion and H<sub>2</sub> production. In order to develop an original low cost catalyst for reforming process, commercial alloy tubes containing Ni were tested. Steam- and dry- reforming reactions and partial oxidation of tetradecane, toluene and thiophen etc. were tested over the tube wall catalyst. Hastelloy and Kobar alloys showed higher reaction rates. Promotion effects of metal components were varied on the reactants as well as reforming gases. The best catalytic system can be designed by selecting alloys depending on the reactant and reforming gas.
  
- キーワード (5 語以内) =Gasification and reforming, Nano-porous ceramic membrane, Gas permeability, Reforming catalyst, Nickel containing alloy



## 2. 本研究の目的と趣旨

代表研究者 川本克也（独立行政法人国立環境研究所）

将来にわたり持続的な社会を形成する上で、エネルギーの確保をいかに持続的に行うかが重要であるとともに、そこでは地球温暖化の抑制など環境要因がエネルギー創出の方法に大きく影響する。本研究の対象とするバイオマスは、カーボンニュートラルな再生可能資源として、長期の視点では環境への影響を回避可能であり、また本質的に持続可能なエネルギー生産への適用にかなった原材料と考えられる。その賦存量は、図2.1に概略の品目分類ごとの数量を示すように、廃棄物系バイオマスとして総

量3億トン（水分を含む）を超え、これは一次燃料に換算して約5.6%のポテンシャルをもつ資源と見積られている<sup>1)</sup>。廃棄物であることは、基本的に既存の廃棄物収集システムが機能することで収集が行われることを意味し、原材料の調達においては有利に働くことになる。

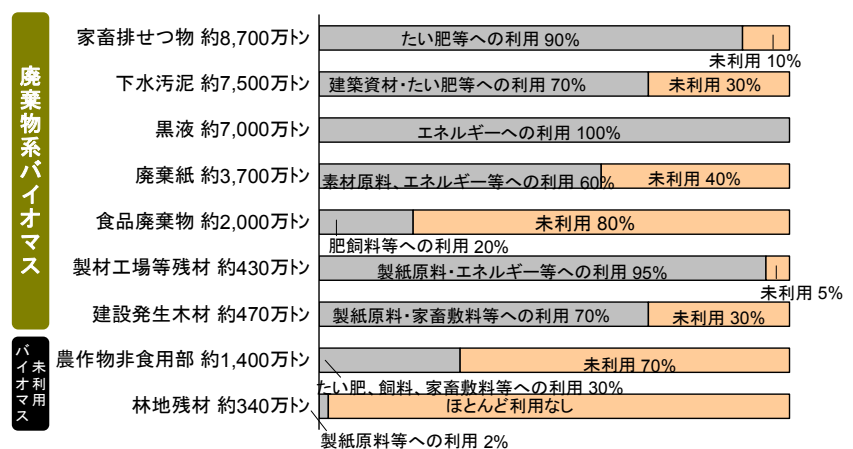


図2.1 バイオマスの排出と利用の実態  
参考：末松広行，廃棄物学会誌，vol.18, 138-147 (2007)

従来、一般廃棄物の約80%は排出後すみやかに直接焼却され、その量は年間約4,000万トンにのぼる。その中には非バイオマスの廃プラスチック類なども含まれるが、廃棄紙類や生ごみなどが合わせて3,000万トンを超えると推定され、一般廃棄物は大量のバイオマスとみなすことができる。また、産業廃棄物に分類される建設分野からの廃木材は、図からわかるように500万トン近くが発生している。そのほか、製材工程からの残材や廃棄物に分類されない林地残材などが存在している。すなわち、可燃性バイオマスはかなりの量について利用可能性をもっている。しかし、現在の廃棄物処理の体系および取り巻く社会的条件のもとでは、焼却処理やそれに付随する発電によるエネルギー回収を超える新たなバイオマス利用の体系の出現は容易でない。その主たる要因は、焼却処理に勝る経済性がある、かつ操業の安定性が明確な廃棄物系バイオマスからのエネルギー回収技術が未だ社会的に認知されていないことと思われる。

一方で、持続型の社会を恒常的なものにするためには、いわゆる低炭素社会の実現が重要な意味を持ち、その方向性を体現するエネルギーの一つの基軸が水素にあることに疑いの余地はないであろう。ただし、長年にわたって築かれた化石燃料利用社会から水素を主体とする社会へ移行



するには非常に多くの技術要素および社会の新たな体系を必要とすることから、実現にはなお多くの時間と道のりを要すると考えられる。

将来の水素社会において、燃料電池によって水素から作り出される電力は、他のエネルギー技術と比較して効率が高く、しかも硫黄酸化物や窒素酸化物などの各種の有害物質および二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）といった地球規模での環境負荷物質をほとんど排出しない利点がある。この点は、環境負荷を極力排した低炭素社会のシナリオに大変よく合致するエネルギー源である。したがって、都市ごみを含む廃棄物系バイオマスを低コストの代替原料として利用する水素製造プロセスが確立されれば、燃料電池は将来のエネルギー需要に対する理想的な解決策になりうると考えられる<sup>2)</sup>。

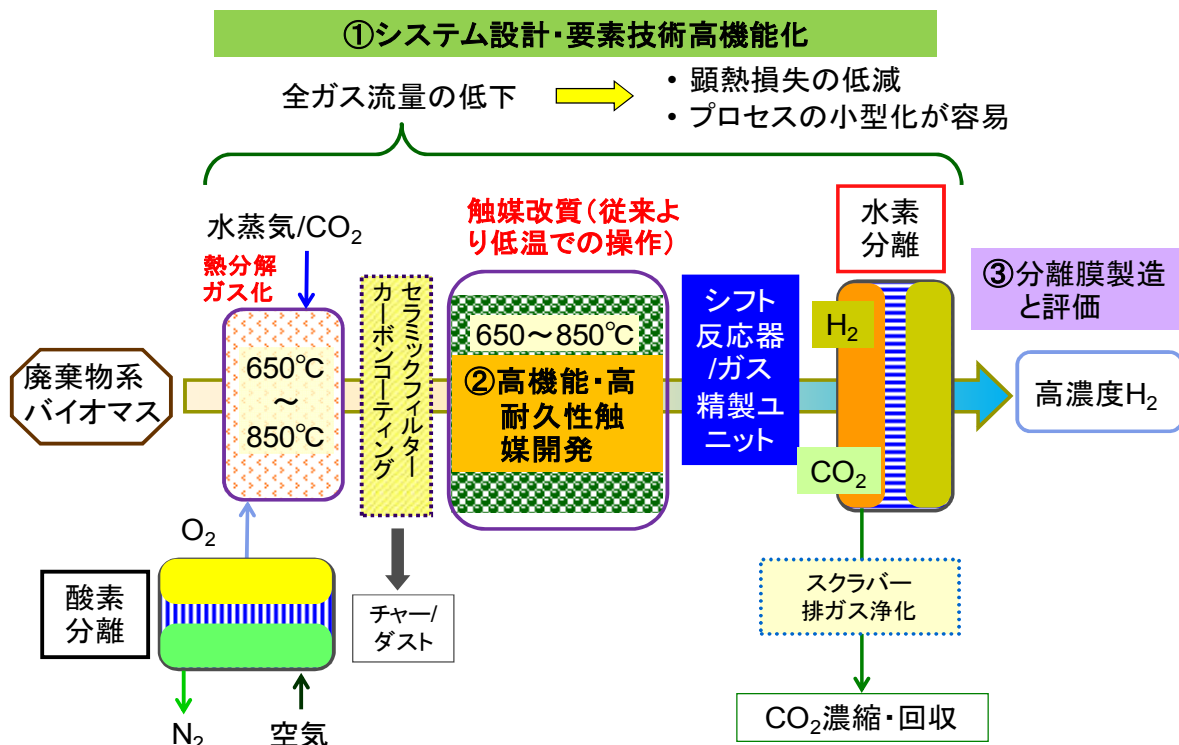


図2.2 研究の全体概念

本研究は、廃棄物系バイオマスを将来の持続的なエネルギー源の一つと想定し、これを対象とした新規のエネルギー回収技術として、「ナノ膜分離プロセスを組み込んだ熱分解ガス化-触媒改質技術の開発」を行うものである。その背景として、上述した全般的な持続型・低炭素技術の必要性とともに、ナノサイズでの物質制御を可能とする諸技術の進展を踏まえている。熱分解ガス化-触媒改質技術<sup>3)</sup>については、いわば「ポスト焼却」の技術と筆者は考えており、これは可燃性廃棄物処理が資源化技術という枠組みを備える上でのおそらくもっとも現実的な解ではないかと思われる。このガス化-改質技術がさらに良質の技術になるポイントが、CO<sub>2</sub>の分離およびその有効活用ではないかと考える。そのための必要な要素技術が、ナノ膜分離技術なのである。ただし、本研究の枠組みでは、CO<sub>2</sub>の有効活用技術開発までは範囲に含んでいない。

本研究の構想に関する概念を図2.2に示す。

本研究の目的は、燃料電池への水素ガスの直接適用、発電用機関の燃料および化学合成原料化が可能なガスとして水素を選択的に高純度回収し、有効かつ実用的なガス利用システムの形成に資するガス化-改質技術を開発すること、およびそこで用いる分離膜、触媒を開発し、評価することで機能の強化手法を明らかにすること、である。これらを通じて、1) 高度な分離技術と触媒によるガス化-改質の先端技術化が図られ、2) エネルギーおよび化学原料合成による廃棄物の多様な資源化技術創出が可能となり、3) 廃棄物系バイオマスの利用と分離によるCO<sub>2</sub>の削減などが達成できると期待している。

図2.2で示す研究構想における基本的な流れは、ガス化を行って得たガスについて、従来技術より低温（700～800℃と想定）において高機能な触媒を用いて改質を行うことで水素濃度のできるだけ高いガスを調製し、その後さらに水素ガス組成を高めるとともに、一方で二酸化炭素を分離することである。すなわち、基本的な単位工程はガス化、改質、膜分離の3通りである。付随する可能性のある工程としては、ガス化におけるいわゆるガス化剤として少量の酸素を空気の膜分離で得る工程、ガス化後のチャーやダスト分を捕捉する高温対応型セラミック膜分離工程、改質後に必要となり得るシフト反応およびガス精製工程がある。全体の総合的なシステム化構想とガス化-触媒改質技術に関しては国立環境研究所が担当し、高機能の新規触媒の開発については名古屋大学が担当する。そして、ナノサイズ分離膜の製造と改良、主要な無機ガス分離特性の検討などに関しては、国立環境研究所の計画のもとにセラミック膜素材に技術的な蓄積をもつ民間の膜開発企業に委託を行うとともに、提供された膜を用いた各種の試験を国立環境研究所において行うこととする。なお、膜開発企業として膜の製造と提供を委ねたのは、(株)ノリタケカンパニーリミテッドである。

以上の全体構想のもとに、本研究は実施された。この後、各章において個別の研究成果を実験に基づいて述べることとする。

#### 参考文献

- 1) 末松広行：「バイオマス・ニッポン総合戦略」とバイオマス利活用の促進－国産バイオ燃料の大幅生産拡大に向けた取り組みとバイオマス利活用のさらなる加速化－, 廃棄物学会誌, Vol.18, 138-147 (2007)
- 2) Eudy, L., Chandler, K., Gikakis, C. : Fuel cell buses in U.S. transit fleets: Current status 2009. Research Report to NREL (national laboratory of the U.S. Department of Energy), NREL Report No.: TP-560-46490. Colorado (2009)
- 3) 川本克也, 倉持秀敏, 呉 畏：熱分解ガス化-改質によるバイオマス・廃棄物からの水素製造技術の現状と課題, 廃棄物学会論文誌, Vol.15, 443-455 (2004)

### 3. ガス化-改質技術の開発・評価と新規触媒の適用性評価

代表研究者 川本克也（独立行政法人 国立環境研究所）

#### 3.1 はじめに

化石資源の埋蔵量の枯渇および温暖化の世界的な進行の結果、再生可能なエネルギー源に対する関心が高まっている<sup>1)</sup>。わが国のエネルギー政策の基本は需要と供給の構造に基づいているが、エネルギーの安定供給とともに環境に配慮した生産と消費も重要と考えられる。現在のところ、依然として、石油は日本全体の総一次エネルギー供給量の約50%を占めており、またそのほぼすべてを輸入に頼っている<sup>2)</sup>。このため、エネルギー源を多様化するための手段として原子力エネルギー利用を推進してきたことは周知の通りである。しかし、2011年3月11日の東日本大震災と津波により引き起こされた福島第一原子力発電所の重大事故により、わが国のエネルギー安全性に重大な問題が生じた。原子力エネルギーは、2020年までの二酸化炭素排出量削減目標とされた25%減を達成するための計画に不可欠であるとみなされていた<sup>3)</sup>が、地球環境問題への影響も複雑さがが増すと想定される。

このような背景のもと、再生可能なエネルギーへの関心は一層高まる状況にある。本研究の趣旨とするバイオマスのガス化は、再生可能な水素ガスを生成するための一つの有望なシステムとみなされており、バイオマス資源の活用および大規模水素生産のための効率的かつクリーンな技術システムの開発に有益である<sup>4,5)</sup>。わが国の森林資源は豊富であり、木質バイオマスは、全体のエネルギー需要の一部を担うに足る有望な候補となる可能性がある。さらに、温室効果ガスの排出量削減となるため、より優れたエネルギー産生システムとして、また気候変動対策としての世界的な温室ガス排出量削減の長期目標にも寄与するものとなっている。日本の家屋の大部分は木造であり、解体の対象となる古い家屋から年間約500万トンの建築廃材の回収資源が生まれており<sup>6)</sup>、こうした木材の再利用および再生が重要な課題ともなっている。このため、バイオマスのガス化による熱の総合的な利用は適切な再生法と考えられている。ただし、信頼性の高いバイオマスガス化工程の開発およびデザインにおいては、生成ガスの品質が主な懸念事項である。生成ガス品質と稼働条件の関係を根本的に理解することが、バイオマスガス化工程の商業化および持続可能性に不可欠である。

ガス化工程においては、生成ガスとともにタールが副産物として生成される。タールは、それを保持しているガスが冷却されるまで気化されたままであるが、凝縮により、タールに対する耐性が低い工程用の機器類で用いるのに不適となりやすい。タールだけでなく、その他の微量汚染物質も生成ガスには存在する。例として、硫黄化合物、窒素化合物、塩素化合物、その他の分子種があげられる。これらの汚染物質の生成はガス化工程では避けがたく、用いられている燃料中に、S、N、Clなどが多量に存在していることに関係する。生成ガス中のこれらの汚染物質の存在は望ましいことではなく、最終用途のアプリケーションが制限さ

れることになる。したがって、生成ガス中の汚染物質量を監視し、その放出を抑制して、最終用途アプリケーションの稼働要件に合うようにする必要がある。

以上の諸課題の技術的な鍵となるのは、優れた触媒の適用である。本稿では、木質バイオマスガス化時の稼働条件が、生成ガスの特性に及ぼす影響を検討した。主なタール成分の発生プロファイルとその他の汚染物質生成に関する試験の結果について、触媒の適用と関連させて述べることとする。

## 3.2 木質バイオマスのガス化特性

### 3.2.1 実験

#### (1) バイオマス試料

廃木材のスギ材を試料に用いた。スギ材は、多くの建築材料および内装材などとして用いられている。この木質材を破碎し、ふるい分けして粒径0.5~2 mmの実験試料とした。調製した試料ロットを密封することにより、水分の放出または周囲からの吸収を最小限にした。

表3.1に、用いた試料の分析値を示す。ガス化プロセスから生成し排出される種々の化学成分に関する実験研究を研究カテゴリー1とし、3.3において分担研究者である名古屋大学グループによって試験された合金触媒の適用性を検討した実験研究を研究カテゴリー2と呼ぶ。研究カテゴリー1の試料は杉材のみの木質試料であり、研究カテゴリー2の使用試料は杉材とともに他の木質主を含む試料である。その組成は表のように多少異なった。

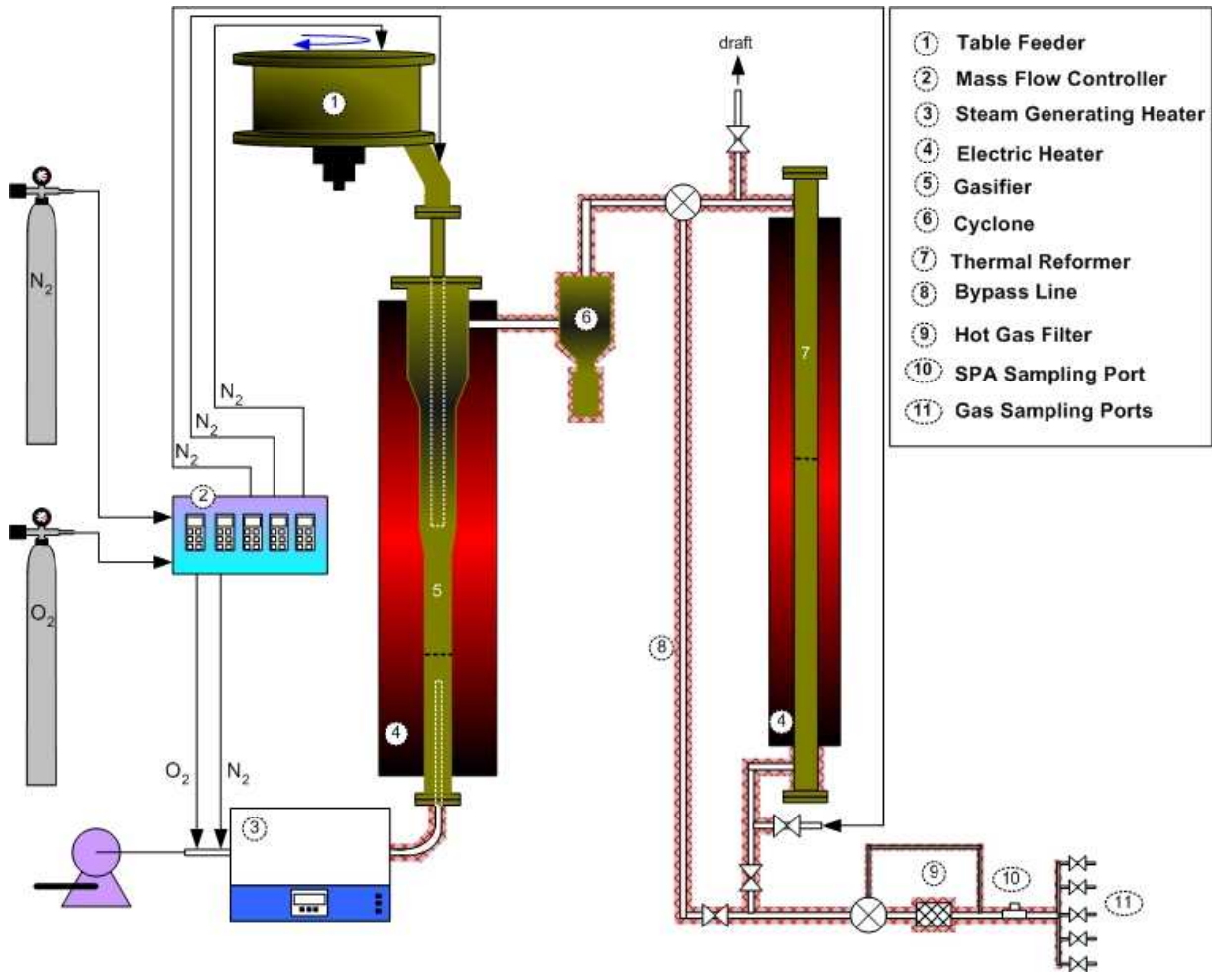
表3.1 用いた木質試料の工業分析と元素分析

Proximate Analysis		Ultimate Analysis	
Volatiles (wt % dry)	75.2	H (wt % dry)	6.3, 5.9*
Fixed carbon (wt % dry)	15.4	C (wt % dry)	51.4, 45.6*
Ash (wt % dry)	0.5	O (wt % dry)	41.4, 48.5*
Moisture (wt %)	8.9, 11.7*	N (wt % dry)	< 0.1
HHV (MJ/kg dry)	20, 18*	Cl (wt % dry)	< 0.008
LHV (MJ/kg dry)	18.8	S (wt % dry)	< 0.005

\* 2つの数値が記載された欄の右側の数値は研究カテゴリー2における実験で使用の試料分析値であり、他はすべて研究カテゴリー1で用いた試料の値である。

#### (2) 実験装置

ガス化実験に用いたベンチスケールの装置構成とサンプリング機器鋼製を図3.1に示す。本システムでは、基本的にガス化反応および改質反応の2種類の反応炉が直列に設けられている。ガス化反応炉は、アップドラフト型ガス化炉 [内径 (ID) : 35~100 mm、高さ (H) : 1210 mm] としてデザインされており、改質反応炉は管状炉 (ID : 48 mm、H : 1620 mm) である。装置の各部分はすべて1インチの配管で接続されている。両反応炉にはフランジが備えられ、適用はステンレス鋼製金属ガスケットである。このガスケットの両面にガスケットペーストを塗布して、十分なシール性能が得られるようにしている。



- ① Table Feeder
- ② Mass Flow Controller
- ③ Steam Generating Heater
- ④ Electric Heater
- ⑤ Gasifier
- ⑥ Cyclone
- ⑦ Thermal Reformer
- ⑧ Bypass Line
- ⑨ Hot Gas Filter
- ⑩ SPA Sampling Port
- ⑪ Gas Sampling Ports

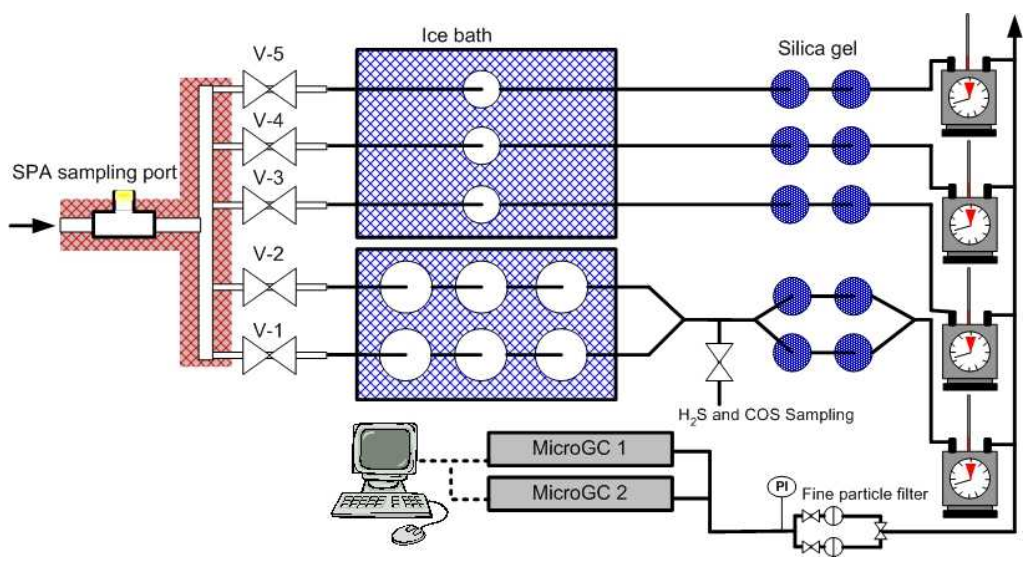


図 3.1 実験装置の構成とガス試料のサンプリング系構成

反応炉は、予めヒーターで外部から加温し温度調節される。マントルヒーターなどにより、管、継手およびサンプリングポートの温度を 200°C以上の一定温度に維持した。ヒーターで加温できない露出部は、被覆断熱材を用いることにより保温した。水蒸気は、ポンプにより管状炉に水を小流量で注入することにより発生させた。窒素ガスをキャリアーに用いて、ガス化による生成ガスの輸送を行うとともに、パージを行った。ガス化媒体として酸素も添加し、ガス化炉の底部から供給した。試料の供給については、シリンダー状鉄製容器に充てんし、これを円形のテーブルフィーダーによりガス化反応炉に供給した。試料の切り出しについては、可変式のモーター速度を調節することにより広範な排出率で供給可能であり、各実験前に、燃料供給速度をモーター速度によって校正した。ガスのサンプリングは、並行した 5 つの Swagelok バルブを出口パイプラインに設置して行った。

### (3) サンプリング方法

#### (i) 生成ガスの組成分析

バルブ 1 および 2 に接続したシリコン管からガス試料を連続的に吸引する。このガス流は、分析前にタール除去装置、水分除去装置、微粒子フィルター装置を通る。タール除去装置は、2 種類のインピンジャーボトル群で構成される。シリコン管とインピンジャーボトルの間の接続は、気密性を確保するために正確にデザインされている。1 系列につき 500 mL のインピンジャーボトル 3 本で構成した。1 本目と 2 本目のインピンジャーボトルにはイソプロパノールが 200 mL ずつ入っているが、3 本目のインピンジャーボトルに溶媒は入っていない。これらのインピンジャーボトルは氷浴に浸漬されている。次に、水分を除去するため、4 本のインピンジャーボトルに粒状シリカゲルを充てんして用いた。タールを取り除いたガスは、2 台の micro-GC 3000（アジレントテクノロジー製）によりオンライン分析を行った。1 台目の micro-GC は分子ふるいカラムを備えており、2 分おきに H<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 濃度を測定する。他の 1 台は 3 通りのカラムを備え、4 分おきに CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> および C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> の濃度を測定する。

#### (ii) タールのサンプリングと分析

本研究では、固相吸着（SPA）法によりタールとなり得る成分のサンプリングを行った。シリカ結合アミノ相をもつ SampliQ Amino：アジレントテクノロジー製、アミノ相 200 mg 含有）に物質を吸着させ、タール成分をガス状でサンプリングする。ここでは、固相容量 3 mL の SPA カラムを用いた。ガスサンプリングポンプ（GSP-250FT、ガステック製）を用いて、各サンプルについて、50 mL/min の速度で 2 分間採取した。高タールとなる条件の実験（低温でのガス化）については、2 本の SPA カラムを連続で用いて、タールの破過が起らないようにした。サンプリング後は、カラムを取り外し、試験管に入れて密栓した。この SPA カラムから、PAH を主に溶出可能なジクロロメタン 3 mL、フェノール性タールを溶出可能なイソプロパノール 3 mL を用いて、捕捉された各種成分を SPA カラムから回収した。溶液は、GC/MS

システム（GCMS-QP2010 Plus、島津製作所製）を用いて定量および定性分析を行った。以下の12化合物について測定を行った：ナフタレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、フルオランテン、ベンズ（b）アントラセン、スチレン、プロピニルベンゼン、2-フェニルナフタレンおよびトリフェニレンである。また別の3種類の標準溶液を用いて、以下の6種類のフェノール性タールの検量線を作成した。すなわちフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、ピロカテコール、ヒドロキノン、4-メチルカテコールである。

(iii) NH<sub>3</sub>、HCNなど低濃度成分のサンプリングと分析

ガス流を、シリコン管を通してバルブ3から吸引し、インピンジャーボトルに導入してNH<sub>3</sub>を捕捉した。別のガス流をシリコン管を通してバルブ4から吸引し、インピンジャーボトルに導入してHCNを捕捉した。NH<sub>3</sub>採取にはホウ酸（5g/L）溶液75 mLを用い、HCN採取用には0.1N NaOHを75 mL用いた。インピンジャーを通るサンプル流は0.5 L/minに維持し、各サンプルについて計20 Lの乾燥ガスを処理した。2本のインピンジャーを連続的に設置し予備試験を行った結果、1本目のインピンジャーボトルではほぼ全分析物が捕捉されることが示された。次に、捕捉溶液を、NH<sub>3</sub>およびHCNについてそれぞれ、日本工業規格JIS K 0099（2004）およびJIS K 0109（1998）に従って分析した。これらの規格では、NH<sub>3</sub>はインドフェノールブルー吸収スペクトロメトリーにより定量し、HCNについては、まず塩化シアンに変換した後、ピリジン-ピラゾロン混合物による呈色反応を行って定量した。

HClに関しては、バルブ6からガスを吸引し、インピンジャーボトルに導入して捕捉した。このインピンジャーボトルは氷浴に浸漬され、脱イオン水75 mLで満たされている。インピンジャーを通るガス流速は0.5 L/minに保ち、各サンプルについて計20 Lの乾ガスを処理した。溶液中に捕捉されたHClは、日本工業規格JIS K 0107（2002）に従ってイオンクロマトグラフィーにより定量した。

H<sub>2</sub>SおよびCOSのサンプリングと分析については、タール捕捉インピンジャーシステムの下流ラインの水分捕捉インピンジャーの前において、生成ガスを、採取バッグを用いて定間隔で採取した。生成ガス中のH<sub>2</sub>SおよびCOS量は、炎光光度検出器（GC-14B、島津製作所製）付きガスクロマトグラフィーで定量した。H<sub>2</sub>SおよびCOSの標準検量線はそれぞれ、H<sub>2</sub>Sを100 ppmおよびCOSを50 ppm含有する標準ガス混合物を用いて調製した。

#### (4) 実験手順

スタートアップに際しては、外部ヒーターを用いて目的とする温度になるまでシステムを加熱し、システム内に安定した温度プロファイルが得られるまで空気流を送る。酸素濃度が安定したら、次に窒素ガスを供給する。本システムの加熱中に、ガスサンプル装置および器具類を上記の通り組み立てる。また、水蒸気生成炉の電源を入れ、その温度をコントロールして、水蒸気調製の温度約260°Cに到達させる。この後、テーブルフィーダーをガス化炉に接続する。次に、所定の実験パラメータに基づき、窒素、酸素および水蒸気を供給した。システムが再び安定化した後、テーブルフィーダーのスイッチを入れ、試験を開始した。システムが温度的に安定した後に、それぞれのサンプリングを開始した。



実験終了後窒素パージにより装置は冷却する。冷却後、残った供給原料をテーブルフィーダーから取り除き、ガス化炉およびサイクロンからチャーを回収する。それぞれ計量し、分析用サンプルとして採取する。

ガス化により生成する気体の最大到達収量は、ガス化反応が熱力学的平衡状態にあるという仮定に基づく燃料組成および平衡温度を想定した平衡モデルを用いることにより、推定可能である。そこで、市販のASPEN HYSISソフトウェア（バージョン 2006.5）を用いて、多様な稼働条件下でのガス組成を予測した。ガス化工程の平衡モデルでは、バイオマスが完全に気体に変換され、チャーの生成は無視できると仮定、すなわちH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>Oからなる揮発性のある生成物との平衡状態が直ちに生じると仮定する。なお、生成ガス中のタールは無視し得るとし考慮しない。

### 3.2.2 結果と考察

#### (1) ガス化プロセスのガス生成特性

##### (i) 滞留時間の効果

図3.2は、923K（650℃）での結果である。滞留時間を長くすると、CO濃度が上昇し、CO<sub>2</sub>濃度が低下した。H<sub>2</sub>濃度はわずかに増加した。バイオマスのガス化は、多数の同時発生的および連続的の反応からなり、ガス生成の一方でチャーが生成することにも留意する必要がある。酸素によるガス化が起こっている間に組成の変化が生じ、これはガス化媒質とバイオマスおよびチャー間の接触効率に依存する。

COの増加とCO<sub>2</sub>の低減という現象から、CO<sub>2</sub>がチャーと反応する結果、消費されることが示唆される：



H<sub>2</sub>濃度は若干の増加であることから、生成H<sub>2</sub>の一部はCOとの反応により消費される：



このようにH<sub>2</sub>は、同時に生成と消費が生じるため、その濃度は長時間一定となる。図3.3から、滞留時間を14sから25sに延長することにより、CO<sub>2</sub>/CO比が0.86から0.65に低下した。一方、滞留時間をさらに長くしても同比に変化は認められず、ほぼ一定の0.65であった。すなわち、この滞留時間において平衡に達することが示される。

組成および実験で得られた組成の両者を示している。

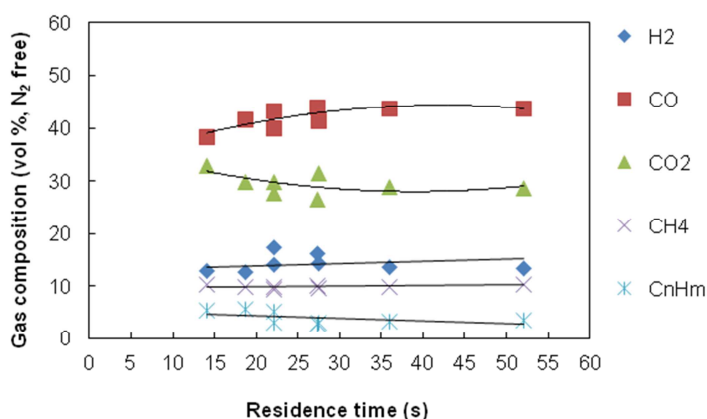


図 3.2 滞留時間とガス組成（923 K, ER=0.2, S/C = 0）



表 3.2 理論的ガス組成と実験値(ER = 0.2, S/C = 0)

	Temperature = 923 K		Temperature = 1,223 K	
	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
H <sub>2</sub>	26.1	14.1	42.8	38.9
CO	39.1	43.8	52.9	49
CO <sub>2</sub>	20	28.7	4.2	6.3
CH <sub>4</sub>	14.8	10.4	0.1	4.7

高温条件における予測値と実験データの間にはおおむね良好な一致が認められる。

(ii) スチームカーボン (S/C) 比の影響

バイオマスの水蒸気ガス化は以下のように表せる：



ここで CH<sub>1.45</sub>O<sub>0.6</sub> は、表 3.1 に示した実測組成に基づく平均組成式である。

水蒸気は、次に示す吸熱性の水性ガス反応に従って高温の炭素と反応する：



また水蒸気は、CO による水蒸気の還元を通してガス改質を補助し、水素の生成を促進する。水性ガスシフト反応である：



1,123K (850℃) で検討した結果を図 3.3 に示す。S/C 比を大きくした結果、H<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> 濃度が上昇し、CO 濃度が低下した。すなわち、S/C 比を 0 から 2 に増加させたところ、H<sub>2</sub>/CO 比が 0.71 から 2.56 に増加し、CO<sub>2</sub>/CO 比が 0.36 から 1.52 に増加した。これは(5)式のシフト反応によるものと考えられる。しかし、S/C 比を過度に増大させても、水素濃度の上昇には結びつかない傾向も認められる。また、CH<sub>4</sub> などの炭化水素濃度は、S/C 比の増加によりほとんど変化しなかった。

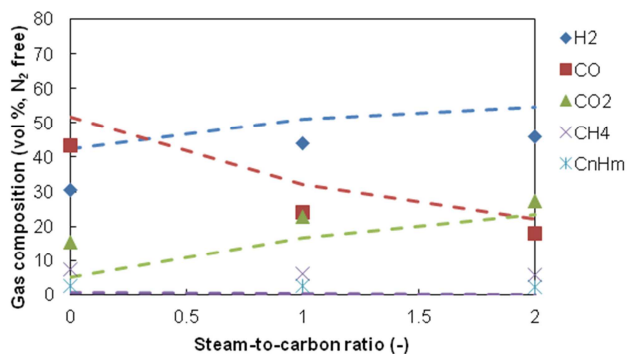


図 3.3 S/C 比とガス組成 (1,123 K, ER=0.2, 破線は理論計算値)

(iii) 酸素当量比 (ER) の影響

ガス化工程には一連の吸熱反応が関わっていることから、チャーの酸化または燃焼が、吸熱反応に必要とされる熱エネルギーのすべてを供給するのに役立つと考えられる。理想的には、バイオマスを H<sub>2</sub> と CO のガス混合物に変換するために、以下の式に従って少量の酸素を添加するのが望ましい：



ER が生成ガスの質に及ぼす影響を、1,123K において調べた結果を図 3.4 に示す。これより、ガス化ガスの質は、ガス化で使用された酸素量にある程度依存することが示される。ER が 0 の場合、生成ガス中の H<sub>2</sub> 濃度は 50.4 vol% で最も高い。しかし、この条件下ではチャーが過剰に生成する。ER 値を増加させると、H<sub>2</sub> 濃度は低下し、CO<sub>2</sub> 濃度が増加する。ER を 0 から 0.3 に増加させた結果、H<sub>2</sub>/CO 比が 2.14 から 1.75 に低下し、CO<sub>2</sub>/CO 比が 0.73 から 1.06 に増加した。軽質炭化水素量は ER を増加

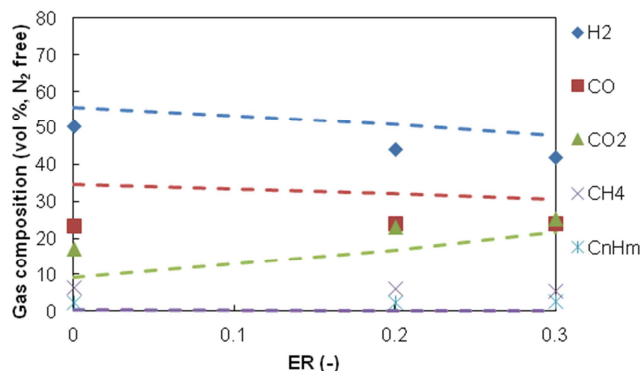


図 3.4 ER 比とガス組成 (1,123 K, S/C=1, 破線は理論計算値)

させてもほぼ一定であった。平衡計算により、ER を 0 から 0.2 に増加させても H<sub>2</sub>/CO 比には影響が認められず、ほぼ 1.6 で一定であった。一方、CO<sub>2</sub>/CO 比は 0.27 から 0.72 に増加した。

(iv) 温度の影響

図 3.5 は、ER=0.2 および S/C = 0 におけるガス化/改質中のガス組成を温度に対して求めた結果である。923K から 1,223K に上昇させた場合、H<sub>2</sub> 濃度が 16.5 vol% から 37.5 vol% に有意に増加し、対応して CO<sub>2</sub> 濃度は 27.1 vol% から 5.6 vol% に低下した。低温では、CO 濃度は 42 vol% とほぼ一定であったが、高温では 50 vol% に増加した。これらの結果から、CO と H<sub>2</sub> の含有量を大きくしたい場合には、高温でのガス化が有利と示唆される。

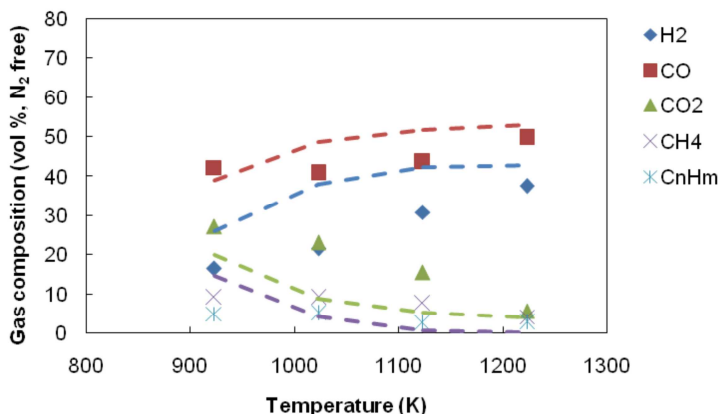


図 3.5 温度とガス組成の関係 (ER = 0.2, S/C = 0, (波線は計算値))

一方、CH<sub>4</sub> およびその他の炭化水素濃度は、温度の上昇により低下した。このことから、CH<sub>4</sub> 含量が高いガスが望ましい場合は低温でのガス化が示唆される。メタンは高発熱量であるため、これは、ガスを直接燃焼システムで用いる場合に適合する。

(v) ガス化効率

ガス化プロセスの機能を判断するための基準にはいくつかあり、例えば、直接燃焼システムでは、ガス化ガスは近くの燃焼装置に送られる。その場合、ガス化工程由来の生成ガスは高発熱量でなければならない。したがって、供給原料に含まれる熱に対する生成ガスに含まれる熱の比として定義される高温ガス効率が、ガス化プロセスの効率を評価する優れた指標となり得る。その他、CO 効率、H<sub>2</sub>/CO 比、炭素変換効率、ガス収量および水素収量がある。

表 3.3 および 3.4 は、各実験結果から算出された平均水素収量、CO 効率、高位発熱量 (HHV) を示す。1123K での水素収量は、供給原料 1kg あたり 41.8~59.1 mol の範囲である。H<sub>2</sub> 生成率は、S/C 比が増加するに従い上昇する。H<sub>2</sub> の最高生成率は水蒸気改質と部分酸化の条件の組み合わせにより達成される。部分酸化条件のみの場合、水素生成量は温度の上昇に伴い劇的に増加する。1,123K での CO 効率は、適用された稼働条件の影響を強く受けている。ER を増加させ、S/C 比を低下させることにより生成 CO 量が増加する。同様に、部分酸化条件のみの場合、温度を上昇させると CO 効率は劇的に上昇する。生成ガスの高位発熱量は、6.5~12.1 MJ/m<sup>3</sup><sub>N</sub> の範囲である。

表 3.3 一定温度下でのガス化に関する諸効率 (温度 1,123 K)

S/C	ER	Hydrogen yield	CO efficiency	HHV
(-)	(-)	(mol H <sub>2</sub> /kg-feed)	(kg CO/kg-C <sub>feed</sub> )*100	(MJ/Nm <sup>3</sup> )
0	0.2	41.8	67.9	11.3
1	0	55.3	29.6	9.1
1	0.2	58.7	36.7	7.3
1	0.3	59.1	38.7	6.5
2	0.2	57.7	25.9	8.4

表 3.4 温度とガス化に関する諸効率(ER = 0.2, S/C = 0)

Temperature	Hydrogen yield	CO efficiency	HHV
(K)	(mol H <sub>2</sub> /kg-feed)	(kg CO/kg-C <sub>feed</sub> )*100	MJ/Nm <sup>3</sup>
923	11.8	34.6	9.3
1023	14.5	31.4	10.4
1123	41.8	67.9	11.3
1223	54.0	82.2	12.1

(vi) タール生成および分解生成物の特性

a. 滞留時間の影響

図 3.6 に、ガス化/改質温度 923K における全フェノールタール濃度と全 PAH 濃度を示している。9 全タールのうちフェノールタールが最も多くを占めている。PAH タールの発生量はフェノールタールの発生量と比較すると、低温では小さい傾向にある。生成ガス中の PAH タールの含有量は、滞留時間を延長すると若干増加した。この図にみられる通り、滞留時間を 14s から 36s に延長すると、総 PAH タール含有量が  $5 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $7 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  に増加した。同様の傾向は、全 PAH タール含有量で最も高い占有率を示すナフタレンでも認められる。ナフタレン濃度は一般に、全 PAH タール中の他の PAH タール成分より

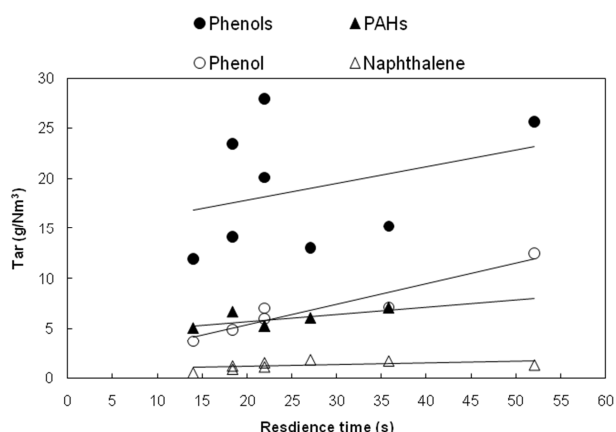


図 3.6 タール量と滞留時間との関係 (ER = 0.2, S/C = 0, 923 K)

多い。生成ガス中のフェノールタール含有量については、滞留時間が長くなるとフェノール濃度が  $3.8 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $12.5 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  に増加することが示されている。

図 3.7 は、ガス化/改質温度 1223K での結果である。PAH タール含有量は、滞留時間を 8.5s から 14s に延長すると、 $4.2 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $1.7 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  に減少した。特定の PAH をみると、生成ガス中のナフタレン濃度は、 $1.9 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $0.8 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  に減少した。ここに示される生成ガス中 PAH 含有量の低減は、1223K における PAH の熱分解が滞留時間が長くなることにより増強されたためといえるかもしれない。別の説明として、PAH タールの触媒分解（例えばチャーによる）がこの温度で発生した可能性もある。

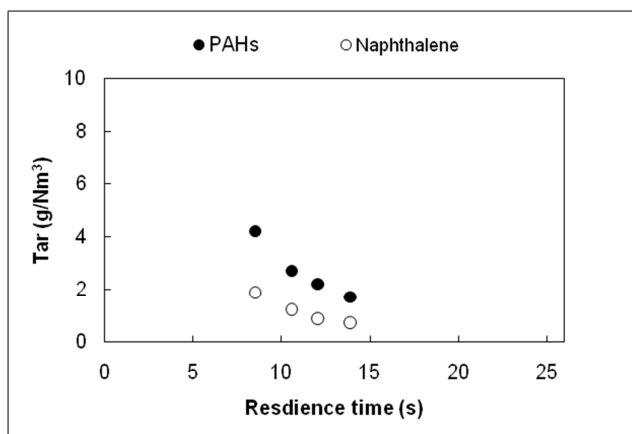
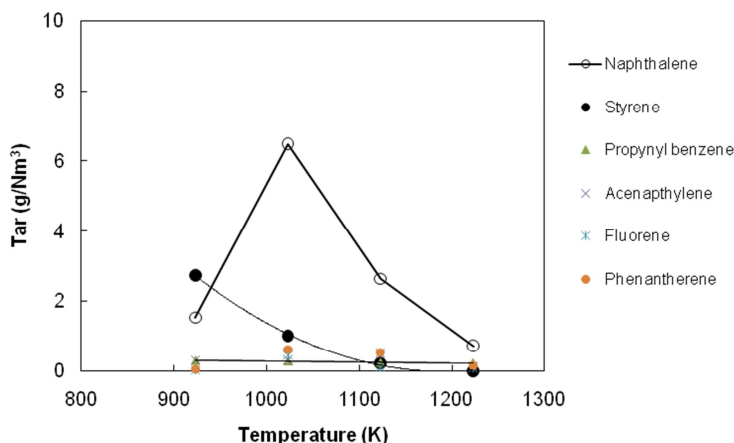


図 3.7 タール量と滞留時間との関係 (ER = 0.2, S/C = 0, 1223K)

本研究では、1220K でのガス化中に採取されたチャー中の炭素の大部分がガス化されていた。チャーの炭素の成分分析により、炭素変換率が 90% 以上であることが示された。ガス化チャー中の灰分は、タールの触媒変換を促進すると考えられている。明らかに、ガス滞留時間の延長によりタールを含有するガスとチャーの金属成分の接触時間が増加し、その結果タールの触媒分解が発生する。

### b. 温度の影響

ガス化温度の影響に関しては、生成ガス中のフェノールタール成分は、923K では  $20.1 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ であったのが、1,023K では  $13 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に、1,123K では  $0.1 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に低下した（図 3.8）。生成ガス中のナフタレン濃度は、923K では  $1.5 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ であったのが 1,023K では  $6.5 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ となり、1,223K では  $0.73 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に低下した。プロピニルベンゼン、アセナフチレン、フルオリン、フェナントレン、アントラセンなどのその他の PAH 成分は、温度の上昇によりわずかに増加した。一方、スチレン濃度は、923K で  $2.7 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ であったが 1,223K では  $0.1 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に低下した。ナフタレン濃度の初期の上昇は、温度上昇に伴うフェノールタール成分の減少と関連している可能性があると考えられた。



高温かつ滞留時間が十分な場合に、チャーがタールの触媒変換を促進する効果に関連すると考えられる。

### c. スチーム-カーボン比 (S/C 比) の影響

図 3.9 に、PAH タール濃度と S/C 比の関係を示す。S/C 比を 0 から 1 に増加させると、PAH 濃度が  $4.7 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $5.8 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に増加した。さらに同比を 2 にすると、PAH 濃度は  $4.8 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に低下した。生成ガス中のナフタレン濃度は、S/C 比を 0 から 1 に増加させると  $2.6 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $3.5 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に増加し、さらに S/C 比を 2 まで増加させると  $3.1 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に低下した。これらの結果から、水蒸気の添加は PAH 変換の促進に顕著な効果は認められないことが示唆される。

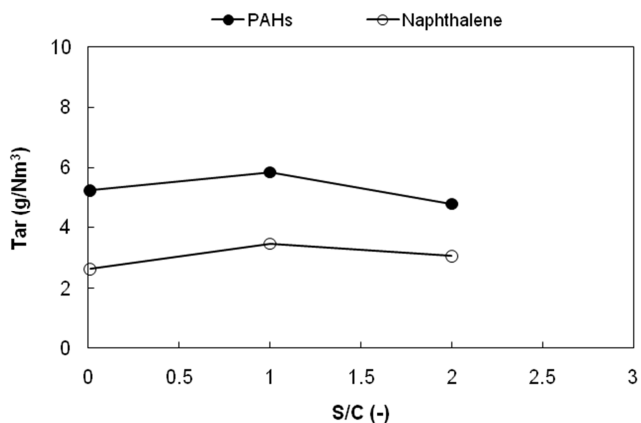


図 3.9 タール量と S/C との関係 (ER = 0.2, 1,123K)

### (iv) 酸素等量比 (ER) の影響

ER がタール変換に及ぼす影響を図 3.10 に示す。生成ガス中の PAH 濃度を、1,123K および S/C=1 における ER の関数として示している。ER を 0 から 0.3 に上昇させると、生産ガス中の PAH 濃度は  $7.7 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $4.1 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ に直線的に低下した。この当量比の範囲内で、生成ガ

ス中のナフタレン濃度は  $4.8 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  から  $2.6 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  に低下した。ER の関数としてのタール濃度の低下におけるこのような線形性は、他の PAH タール成分でも認められた。酸素添加が生成ガス中のタール濃度の低下を促進する効果は、タール成分の部分的酸化反応によるものである。

### (VII) 汚染物質の生成特性

#### a. $\text{H}_2\text{S}$ および $\text{COS}$ の生成

図 3.11 は、原料中の硫黄が  $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{COS}$  ガスに変換される割合を ER との関係で示したものである。1,123K で ER を増加させると含硫黄化合物に変換される割合が高くなり、 $\text{H}_2\text{S}$  が優占種となった。ER=0 では、原料中硫黄の 81wt% が生成ガス中に  $\text{H}_2\text{S}$  として遊離し、2.4wt% が  $\text{COS}$  として遊離した。ER=0.3 では、同 92wt% が  $\text{H}_2\text{S}$  として生成ガス中に遊離し、3.8wt% が  $\text{COS}$  として遊離した。残りの硫黄分の行方については、固体化合物に保持されているのか、他の硫黄ガスとして遊離または生成しているのかは明らかでない。

S/C 比の影響については、1,123K で同様に S/C 比を増加させると、 $\text{H}_2\text{S}$  への変換量が直線的に増加した。しかし水蒸気が存在すると、生成ガス中に  $\text{COS}$  として存在する硫黄の量が低下した。S/C=0 では、燃料硫黄の 87.6wt% が生成ガス中に  $\text{H}_2\text{S}$  として遊離し、6.6wt% が  $\text{COS}$  として遊離した。S/C=2 では、燃料硫黄の 97.5wt% が生成ガス中に  $\text{H}_2\text{S}$  として遊離し、2.1wt% が  $\text{COS}$  として遊離した。この傾向は、以下の通り、加水分解反応に基づき  $\text{H}_2\text{S}$  ガスと  $\text{COS}$  ガスの関係で説明できる：



また、S/C 比の増加は水素生成を促進する。これは、以下に示す  $\text{COS}$  の水素化によるものである：

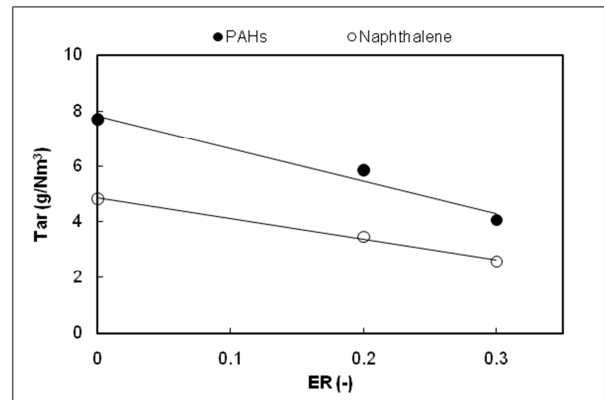


図 3.10 タール量と ER との関係 (S/C = 1, 1,123K)

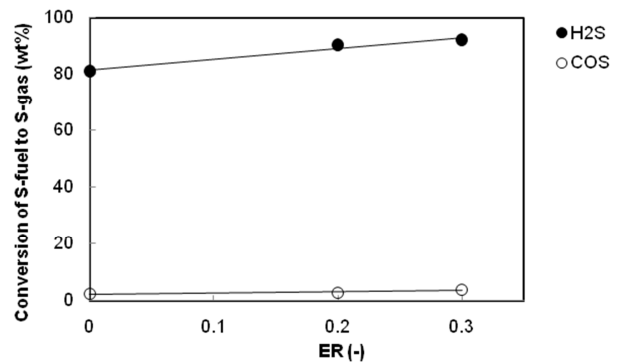


図 3.11 燃料硫黄から硫黄ガスへの変換率と ER との関係 (S/C = 1, 1,123K)

温度の影響については、 $\text{H}_2\text{S}$  への変換率は 1,023~1,123K で 87.7wt% と安定していた。しかし、 $\text{COS}$  への変換率は、1,023K における 11.8wt% から 1,123K では 6.6wt% に低下した。

b.  $\text{NH}_3$  および  $\text{HCN}$  の生成

図 3.12 は、原料中窒素の  $\text{NH}_3$  ガスおよび  $\text{HCN}$  ガスへの変換率を、S/C 比との関係で示したものである。同比を増加させると窒素の  $\text{NH}_3$  への変換率が顕著に増加した。 $\text{NH}_3$  への変換率は、S/C=0 で 6.4wt% であったのが S/C=2 では 55.4wt% に増加した。この S/C 比範囲での  $\text{HCN}$  への最高変換率は 0.14% であり、生成ガス中の

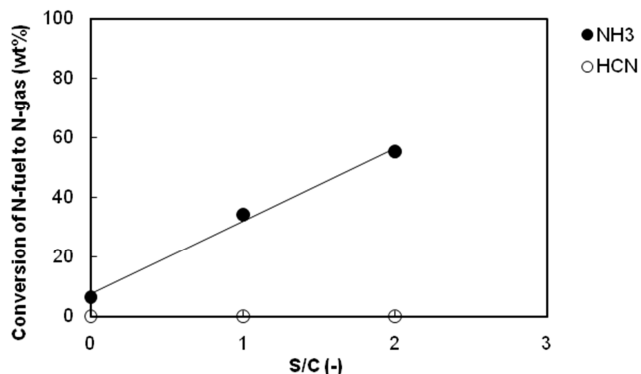


図 3.12 原料中窒素から N 含有ガス化合物への変換率と S/C との関係 (ER = 0.2, 1,123K)

対応する  $\text{NH}_3$  濃度は 72~686 ppm であった。水蒸気存在下での  $\text{NH}_3$  の変化の増大は、揮発性窒素による改質反応によると考えられる。

また、ER の増加も  $\text{NH}_3$  への変換を増加させた。原料中窒素の  $\text{NH}_3$  への変換率は、ER=0 における 24.7wt% から、ER=0.3 では 45.1wt% に増加した。この範囲の ER での  $\text{HCN}$  への変換率は 0.09 wt% 未満であった。同じ ER 範囲における生成ガス中の対応する窒素化合物濃度は、 $\text{NH}_3$  および  $\text{HCN}$  についてそれぞれ 353~505 ppm および 1.7~6.2 ppm であった。一方、ER=0.2 および S/C=1 の条件で、温度を上昇させると窒素の  $\text{NH}_3$  への変換率は低下した。

(VIII)  $\text{HCl}$  の生成

図 3.13 は、 $\text{HCl}$  濃度と ER との関数を表わしている。1,123K および S/C=1 における  $\text{HCl}$  濃度と ER のあいだには弱い依存関係が示される。ER を 0 から 0.3 に増加させると、 $\text{HCl}$  濃度は若干低下し、 $\text{HCl}$  濃度は 80~112ppm の範囲であった。一方、S/C との間では、これが増して 2 になると  $\text{HCl}$  濃度は低下した。ガス化中の  $\text{HCl}$  の気相への変化は燃料中の無機物含有量に大きく影響を受ける。これらの無機不純物の存在は、塩化物が  $\text{HCl}$  として気相に放出されるのを妨げ、元の塩化物の大部分がガス化後にタール、チャー、灰、スラグに保持されやすい。また、高温では、塩化アルカリの濃度が高くなるほど  $\text{HCl}$  の放出量は低くなる。これを念頭に置くと、水蒸気の存在は固

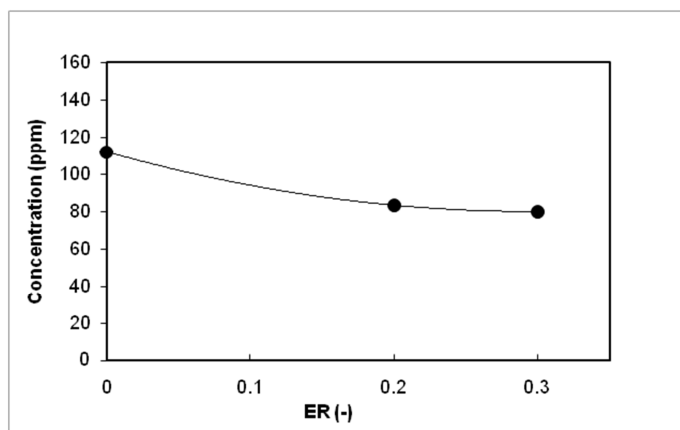


図 3.13 生成ガス中  $\text{HCl}$  濃度 と ER との関係 (S/C = 0.2, 1,123K)

体マトリクスからのカリウムの放出を促進し、ひいてはカリウムが塩化物と反応して KCl を生成する可能性を高めることが予測される。これにより、低 HCl 放出量となる。

### 3.3 改質プロセスの機能特性

改質反応プロセスにおいて、Ni系触媒に触媒補助材料を適用することで、阻害物質各種が改質反応場における (*in situ*) 分解除去・低減について探索した。

#### 3.3.1 実験

##### (1) ガス化-改質装置および触媒分解試験装置

ガス化-改質実験装置を図 3.14 に示す。触媒改質反応炉は改質反応プロセスと触媒再生プロセスを同時に実施できるように、2 塔式とした。その他は、図 3.1 と同様である。触媒改質反応実験装置については図 3.15 に概略を示す。電気炉に直径 30 mm の石英製反応管を設置した構造であり、反応管内部に触媒を充填し実験を行う。試験触媒は粉碎し 0.5-1.18 mm にふるい分けしたものを充填層長さ 10 mm に調節して用いた。分解対象とした有機化合物はベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX) であり、試薬気化装置 (パーミエーター) を用いて所定濃度に設定したガスを反応管に供給した。反応管入口および出口ガス濃度の測定は FID 付きガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC-14B) を用いた。

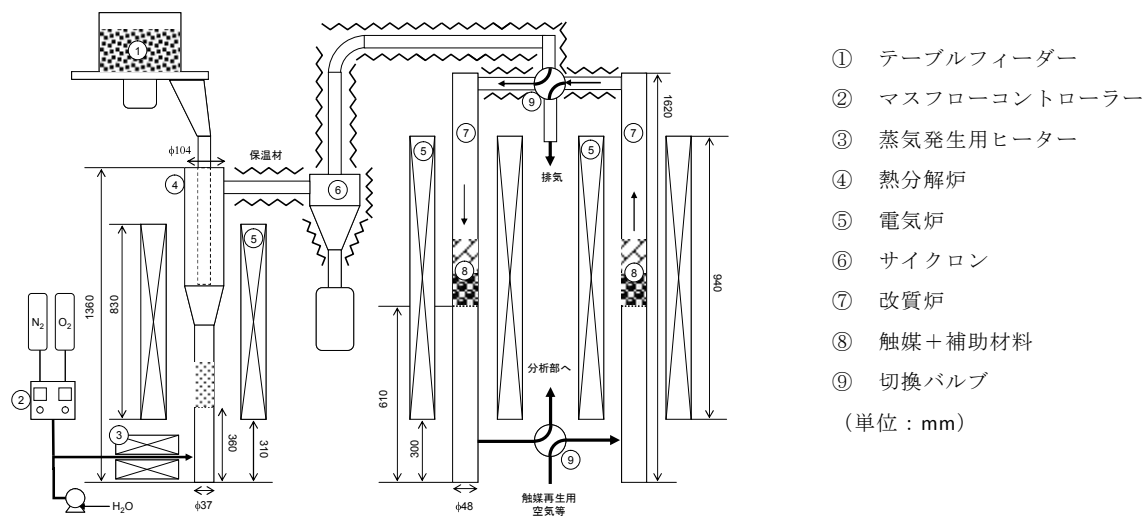


図 3.14 ガス化-改質実験装置

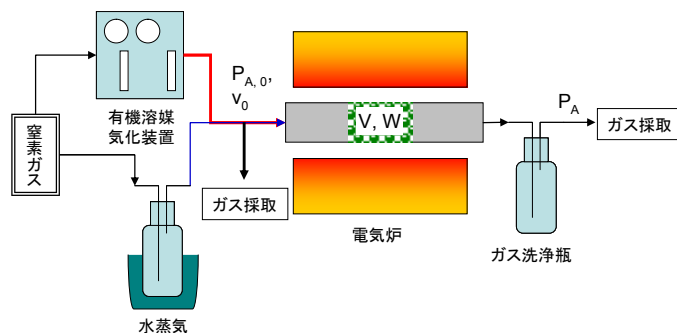


図 3.15 触媒改質反応実験装置構成



(2) 試料

ガス化対象試料には、建築系廃木材およびRPFを1mm程度に粉碎し、重量比1：1で混合したものを用いた。廃木材およびRPFの工業分析結果および元素分析結果をまとめたものを表3.5および3.6に示す。水蒸気改質触媒については、既往の検討の結果<sup>9,10)</sup>優れた特性を示したNi系改質触媒（ズードケミー（株）製：Reformax 330 LDP）を用いた。組成は、アルミナ担体でNi：11 wt%、CaO：13 wt%を含む。なお、試験時には、改質反応器の管径および充填密度（空隙率）を考え、1～2 mmに粉碎したものを用いた。触媒補助材料として改質触媒と併せて充てんする酸化カルシウム（新見化学工業（株）製）は、カルサイトを脱炭酸化処理したもので、カルシウム含有率95%以上であり、粒径は3～5 mmに調整されている。同じく、触媒補助材料として用いた多孔質シリカ（富士シリシア化学（株）製 CARiACT Q-15）は、比表面積約200 m<sup>2</sup>/gで細孔径約20 nmのメソ孔を選択的に有する疎水性材料であり、粒径は約3 mmであった。

表 3.5 廃木材分析結果

工業分析			元素分析		
分析項目	単位	測定値	分析項目	単位	測定値
水分	wt%	9.0	水素	乾 wt%	5.9
揮発分	乾 wt%	80.0	炭素	乾 wt%	51.4
固定炭素	乾 wt%	18.0	酸素	乾 wt%	40.7
灰分	乾 wt%	2.0	窒素	乾 wt%	0.06
高位発熱量	MJ/kg	20.5	塩素	乾 wt%	<0.01
低位発熱量	MJ/kg	17.2	硫黄	乾 wt%	<0.02
灰分分析					
分析項目	単位	測定値	分析項目	単位	測定値
カドミウム	乾 mg/kg	5	アルミニウム	乾 wt%	3.14
鉛	乾 mg/kg	58	カルシウム	乾 wt%	4.86
ヒ素	乾 mg/kg	21	全鉄	乾 wt%	34.9
六価クロム	乾 mg/kg	15	ケイ素	乾 wt%	12.6
銅	乾 mg/kg	200	ナトリウム	乾 wt%	2.46
亜鉛	乾 mg/kg	360	カリウム	乾 wt%	7.7

表 3.6 RPF 分析結果

工業分析			元素分析		
分析項目	単位	測定値	分析項目	単位	測定値
水分	wt%	3.9	水素	乾 wt%	8.1
揮発分	乾 wt%	83.6	炭素	乾 wt%	50.6
固定炭素	乾 wt%	8.4	酸素	乾 wt%	33.0
灰分	乾 wt%	8.0	窒素	乾 wt%	0.3
高位発熱量	MJ/kg	24.0	塩素	乾 wt%	0.04
低位発熱量	MJ/kg	21.2	硫黄	乾 wt%	0.05
灰分分析					
分析項目	単位	測定値	分析項目	単位	測定値
カドミウム	乾 mg/kg	<5	アルミニウム	乾 wt%	22.0
鉛	乾 mg/kg	79	カルシウム	乾 wt%	14.0
ヒ素	乾 mg/kg	<5	全鉄	乾 wt%	0.79
六価クロム	乾 mg/kg	<2	ケイ素	乾 wt%	2.42
銅	乾 mg/kg	220	ナトリウム	乾 wt%	0.63
亜鉛	乾 mg/kg	1300	カリウム	乾 wt%	0.31

### (3) 実験方法

ガス化-触媒改質実験の手順は以下のように行った。

- 1) 予め改質炉に改質触媒 200 g および改質触媒と同じ充填層体積の触媒補助材料を充填し、試料ホッパーに試料を 1 kg 程度入れアルゴンガスでホッパー内の残留空気をパージする。なお、無触媒条件においては、改質触媒および触媒補助材料の代わりにアルミナボールを同体積充填する。
- 2) 装置内を窒素ガスでパージした状態で熱分解ガス化炉および改質炉を所定温度まで昇温させる。また水蒸気加熱用電気ヒーターの電源を入れ 923 K まで昇温させる。
- 3) 炉内温度が安定したことを確認した後、所定量の水をポンプにて水蒸気加熱炉前のガス配管に供給する。同時に、酸素ガスを所定の流量にて供給する。
- 4) 試料供給用テーブルフィーダーを駆動させ試料搬送用の窒素ガスを所定流量供給し、試料を一定の供給量で熱分解ガス化炉内に投入し、試験を開始する。
- 5) 改質炉出口において排出される生成ガスは、ダイオキシン、多環芳香族類炭化水素およびベンゼン・トルエン・キシレン採取ユニットにおいて生成ガス中の水分および各成分の分離過程を経て、先述のガス分析装置に導入される。ここで、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$  等の濃度は概ね 5 分おきに自動測定される。
- 6) ダイオキシン類、多環芳香族化合物 (PAHs) および BTX については、公定法に則り

試料採取し測定する。

- 7) 試験終了後熱分解炉内の未反応試料、サイクロンにて捕集されるチャー、改質炉内の使用済み改質触媒および補助材料をそれぞれ採取する。

試験終了後、未反応試料、チャー、使用済み改質触媒および補助材料について元素（固定炭素）分析（（株）住化分析センター製 SUMIGRAPH NC-22）を行い、各材料の固定炭素量について評価する。

次に、モデル化合物の触媒改質反応実験の手順は、下記のようなものである。

- 1) 予め石英製反応管に改質触媒約 1 g（充填層長さ 10 mm）を充填し、電気炉に横置きに設置する。無触媒条件の場合、触媒の代わりにアルミナボールを同体積充填する。（ガス空間速度（標準状態換算）：約 30,000 h<sup>-1</sup>）
- 2) 装置内を窒素ガスでパージした状態で電気炉を所定温度まで昇温させる。あわせて、有機溶媒気化装置を稼働させる。また水蒸気発生用氷浴を準備する。
- 3) 電気炉温度および気化装置が安定したことを確認した後、気化装置に 1.5 L/min、水蒸気発生用洗浄瓶に 1.5 L/min の窒素ガスをそれぞれ供給し実験を開始する。
- 4) 一定時間毎に反応管入口および出口においてガス採取を行う。
- 5) 採取されたガスは FID ガスクロマトグラフにより濃度測定を行う。

ガス化-触媒改質実験の条件は、ER=0.2、S/C=3 を基本条件として酸素、水の各流量および試料供給量を設定した。次表に試験条件をまとめて示す。

表 3.7 ガス化-改質試験条件

Run No.	1	2	3	4
試料供給量 [g/h]	135	130	143	126
酸素流量 [L/min]	0.42	0.42	0.42	0.42
水流量 [mL/min]	4.62	4.62	4.62	4.62
ガス化炉設定温度 [K]	1023	1023	1023	1023
改質炉設定温度 [K]	1023	1023	1023	1023
S/C [mol/mol]	3.0	3.1	2.8	3.2
ER [-]	0.18	0.19	0.17	0.20
改質触媒充填量 [g]	-	200	200	200
触媒補助材料 [g]	-	-	酸化カルシウム	多孔質シリカ
	-	-	203	94
触媒層平均ガス空間速度* [h <sup>-1</sup> ]	-	4,600	4,500	4,700
補助材料層平均ガス空間速度* [h <sup>-1</sup> ]	-	-	4,700	4,200

\* 水蒸気を含む生成ガス流量を標準状態に換算した値から算出。

#### (4) 触媒改質反応実験の条件

改質反応温度は 773~1073 K の範囲で温度を変えて実験を行った。反応管入口の BTX 濃度は概ねベンゼン：250 ppm，トルエン：30 ppm，キシレン：10 ppm を目標値として制御した。

### 3.3.2 結果および考察

#### (1) ガス化-改質特性

生成ガス組成を図 3.16～3.19 に示す。なお、各組成は窒素ガスを除いた値である。なお、C2 (エタン, エチレン, アセチレン) 以上の炭化水素類については、触媒使用条件下において分析下限以下であった。

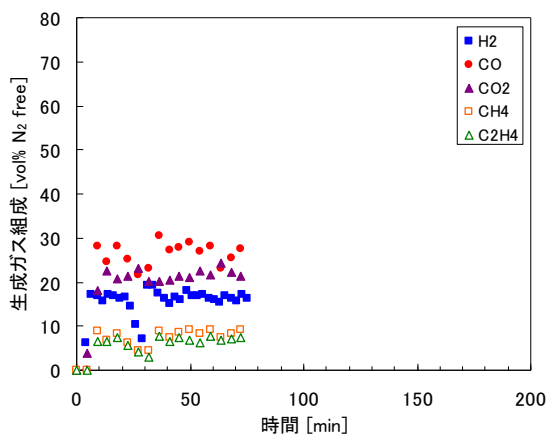


図 3.16 ガス化・改質実験における生成ガス組成の経時変化 (Run 1)

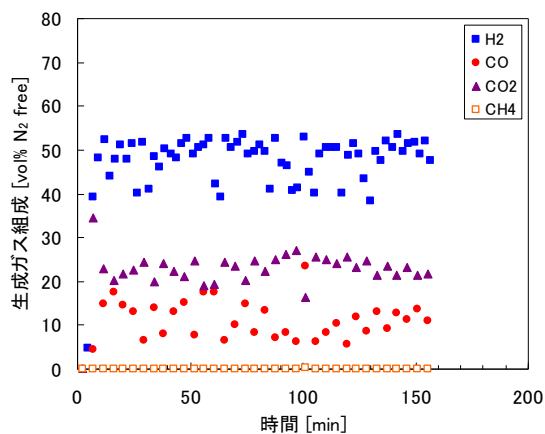


図 3.17 ガス化・改質実験における生成ガス組成の経時変化 (Run 2)

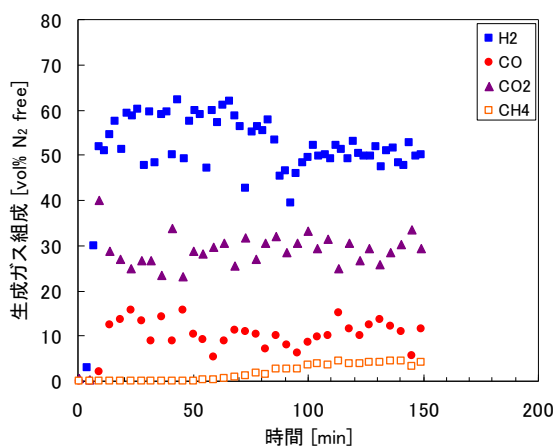


図 3.18 ガス化・改質実験における生成ガス組成の経時変化 (Run 3)

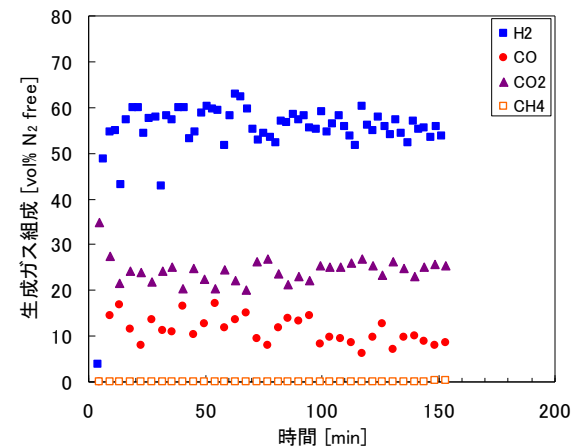


図 3.19 ガス化・改質実験における生成ガス組成の経時変化 (Run 4)

無触媒条件 (Run 1) においては、 $H_2$ 、CO および  $CO_2$  の各濃度が概ね 20～30 vol% の範囲であり、 $CH_4$  およびエチレン ( $C_2H_4$ ) が 5～10 vol% 程度となるが、改質触媒を適用する (Run 2-4) ことにより炭化水素類はほぼ 0 vol% となり、CO 濃度も 10 vol% 前後になることが図の結果から読み取れる。さらに、触媒補助材料の効果については、補助材料を使用しない場合 (Run 2) の  $H_2$  組成が概ね 50 vol% であるのに対し、補助材料を使用した場合 (Run 3, 4) はいずれも 60 vol% まで向上することが明らかとなった。その一方で  $CH_4$  や CO 濃度はそ

れほど大きな差が見られないことから、タール成分の水蒸気改質反応の促進が、H<sub>2</sub> 組成向上の主な要因として考えられる。酸化カルシウム (CaO) を触媒補助材料として用いた場合 (Run 3)、Run 2 および 4 と比較して CH<sub>4</sub> 濃度の経時変化が大きく異なり、実験開始後約 1 時間経過時点より徐々に CH<sub>4</sub> 濃度が上昇し、2 時間後には概ね 4 vol% に到達した。

実験条件において算出される平衡組成は、H<sub>2</sub>: 57 vol%、CO: 11 vol%、CO<sub>2</sub>: 32 vol% となり、触媒補助材料を併用した条件では概ね平衡に到達していることがわかる。CaO の効果としては、炭酸化反応による生成ガス中の CO<sub>2</sub> の吸収除去 (CaO+CO<sub>2</sub>⇌CaCO<sub>3</sub>) が考えられるが、生成する CaCO<sub>3</sub> は CaO よりも密度が小さく比較的脆いため、剥離・粉化しやすい。これが後段の触媒表面に付着することで炭化水素等のガス拡散が阻害され、見かけ上改質触媒の活性が低下したような挙動を示した可能性がある。多孔質シリカを触媒補助材料として用いた場合 (Run 4)、他の条件と比較して最も H<sub>2</sub> 組成が高いことが確認された。実験後当該試料を確認したところ改質触媒および各触媒補助材料ともに炭素析出が認められたが、分析の結果多孔質シリカ上の析出炭素量が最も多く (1.4 wt%)、触媒の約 20 倍、CaO の 10 倍弱の値を示した。これら析出炭素は、多環芳香族類炭化水素等を原料とする脱水素縮合重合反応の進行によるものと考えられ、多孔質シリカ表面上では H<sub>2</sub> が分離生成し、その後水蒸気により析出炭素が徐々にガス化され H<sub>2</sub> および CO が生成するという一連の反応が進行していると推測される。その結果として H<sub>2</sub> 組成が他の条件と比較して高くなったと考えられる。

実験後に採取される熱分解残さ、サイクロンチャーおよび触媒・触媒補助材料上の析出炭素中に含まれる炭素量から求められるカーボンガス化率、生成 H<sub>2</sub> ガス組成およびガス流量から算出される単位原料重量当たりの H<sub>2</sub> 生成量およびガス組成から算出される高位発熱量をまとめたものを表 3.8 に示す。カーボンガス化率については、やや低い値となった。これは、試料供給方法を変えたために熱分解炉での供給試料とガス化剤との混合が不十分になったことが主な原因と考えられる。実際に、これまでは熱分解炉内での残さはほとんど確認されなかったが、今回は 10~20 g 程度の存在が確認されている。H<sub>2</sub> 生成量については若干ばらつくものの、触媒を用いた場合は概ね 40 mol/kg-原料程度となることがわかる。H<sub>2</sub> 生成量の増大により熱量の高い CO や CH<sub>4</sub> は減少するため、高位発熱量は無触媒条件と比較して小さくなる。

表 3.8 廃木材+RPF 熱分解ガス化-改質実験結果のまとめ

	Run 1 無触媒	Run 2 改質触媒 のみ	Run 3 改質触媒+ CaO	Run 4 改質触媒+ 多孔質シリカ
カーボンガス化率 [wt%]	98.5	93.9	96.6	91.5
水素生成量 [mol/kg-原料]	6.1	41.0	32.9	43.3
高位発熱量*) [MJ/m <sup>3</sup> ]	8.6	6.3	6.3	6.3

\* 水蒸気なし、空気比に相当する窒素を含む条件で算出。

## (2) ダイオキシン類 (DXNs) ・多環芳香族類炭化水素 (PAHs) ・BTX 排出特性

表 3.9 に、ガス化-改質実験の改質炉出口における DXNs の測定結果を示す。

表 3.9 ガス化-改質実験における DXNs 改質炉出口濃度の比較

	改質炉出口濃度 (ng/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )			
	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4
TeCDDs	5.3	0.13	0.047	0.0089
PeCDDs	8.1	0.19	0.058	0.010
HxCDDs	4.1	0.12	0.048	0.020
HpCDDs	2.8	0.051	0.025	0.010
OCDD	2.1	0.021	0.023	0.009
Total PCDDs	22	0.51	0.20	0.058
TeCDFs	9.0	3.1	0.73	0.19
PeCDFs	1.9	2.7	0.89	0.25
HxCDFs	1.3	1.3	0.52	0.16
HpCDFs	0.73	0.33	0.17	0.050
OCDF	0.3	0.037	0.022	0.009
Total PCDFs	13	7.5	2.3	0.66
Total (PCDDs+PCDFs)	36	8.0	2.5	0.72
Non-ortho Co-PCBs *	8.4	0.21	0.010	0.029
Mono-ortho Co-PCBs *	34	1.3	0.040	0.20
Total Co-PCBs *	43	1.5	0.050	0.23
DXNs	79	9.5	2.6	0.95

\* Co-PCBs については表 3.6 での Non-ortho 体 4 種類、Mono-ortho 体 8 種類のみを対象とする

この結果から、ガス化および改質工程を経た後のガス中の PCDDs、PCDFs および Co-PCBs の濃度は、無触媒条件の Run-1 が最も高く、触媒を適用した Run-2 においてかなり低下し、さらに補助材料を用いた Run-3 および 4 において数分の 1 以下に低減した。多孔質シリカを用いた Run-4 がもっとも低濃度である。改質触媒および触媒補助材がダイオキシン類の除去にも有効であることが示唆された。図 3.20 には、各 Run 間の比較をわかりやすく示した。

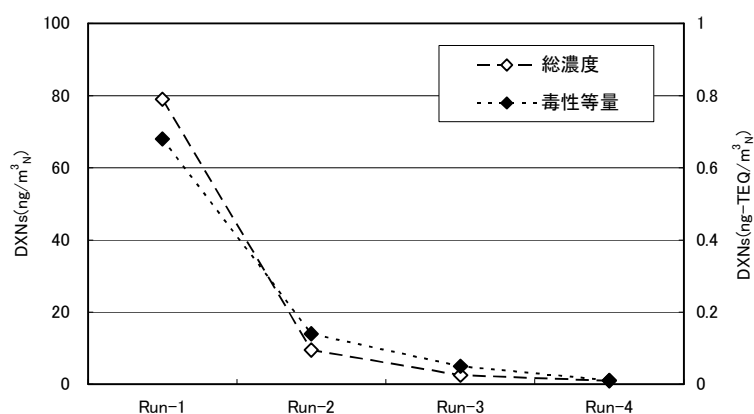


図 3.20 各 Run の排ガス中 DXNs 濃度の比較

図によると、ダイオキシン類の濃度は無触媒時よりも触媒時さらに触媒補助材を併用した条件で低減することが明瞭であり、また H<sub>2</sub> の生成量と比較すると、両者は逆の関係を示す傾向があることが理解される。一方、PCDDs と PCDFs の同族体分布をみると、塩素数の少ない同族体がより濃度が高く、その傾向は Run によらず同様であった。また、PCDDs と PCDFs 別に減少率を比較すると、PCDDs の減少率の方が PCDFs のそれよりもかなり高いことが明瞭である。

次に、表 3.10 に、同じく改質炉出口における PAHs 濃度の測定結果を示す。

表 3.10 ガス化-改質実験における各 PAH の改質炉出口濃度

	改質炉出口濃度(mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )			
	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4
Naphthalene	1400	1.9	180	2.9
Acenaphthylene	330	0.0018	0.026	0.0014
Acenaphthene	23	N.D.	0.021	N.D.
Fluorene	82	0.034	1	0.022
Anthracene	65	0.0075	0.6	0.019
Phenanthrene	170	0.24	14	0.38
Pyrene	33	0.07	3.1	0.11
Fluoranthene	29	0.015	0.22	0.024
Benz[a]anthracene	11	0.0084	0.036	0.0061
Chrysene* <sup>1</sup>	11	0.013	0.15	0.012
Benzo[b]fluoranthene	7.3	0.0049	0.015	0.0028
Benzo[k]fluoranthene* <sup>2</sup>	2.1	0.0011	0.0019	0.00064
Benzo[a]pyrene	6.6	0.0019	0.0099	0.0017
Benzo[g,h,i]perylene	2.1	0.001	0.0095	0.001
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.5	0.00073	0.0017	0.00051
Dibenz[a,h]anthracene* <sup>3</sup>	0.69	0.00013	0.00027	0.00009
total PAHS	2175	2.3	199	3.5

\*1 Triphenylene,\*2 Benzo[ j ]fluoranthene,\*3 Dibenz[a,c]anthracene を含む。

表をみると、無触媒条件の Run 1 で PAH 総濃度はもっとも高く、2,000 mg/m<sup>3</sup><sub>N</sub> を超えている。しかし、改質触媒を用いた Run 2 およびそれに補助材としての多孔質シリカを適用した Run 4 で大きく濃度が低減している。酸化カルシウムを用いた Run 3 では比較的 low 減度が小さい。なお、これらの濃度はメタン濃度（メタン濃度：Run 1 6.8 vol%, Run 2 200 ppm, Run 3 1.8 vol%, Run 4 250 ppm ただし、これらの値は、ガス分析中のデータを N<sub>2</sub> を除外しての割合に換算した算出濃度の平均値である。）と正の相関関係を示す傾向が認められる。

BTX に関しては、図 3.21 に示すように、無触媒時の濃度は 980 および 1600 ppm となったが、Run 3 の減少度が小さく、Run 2 および 4 の場合に大きく濃度が低減した。

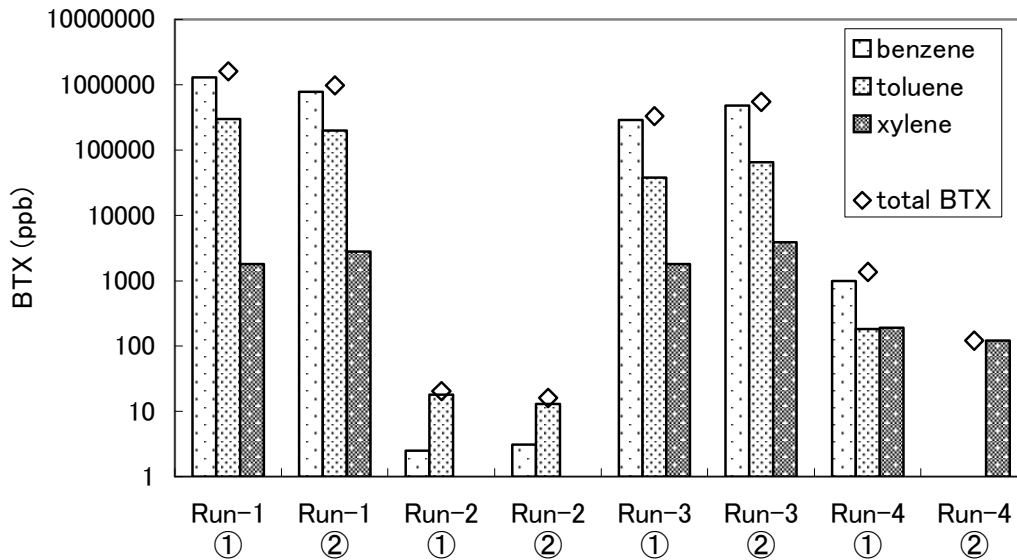
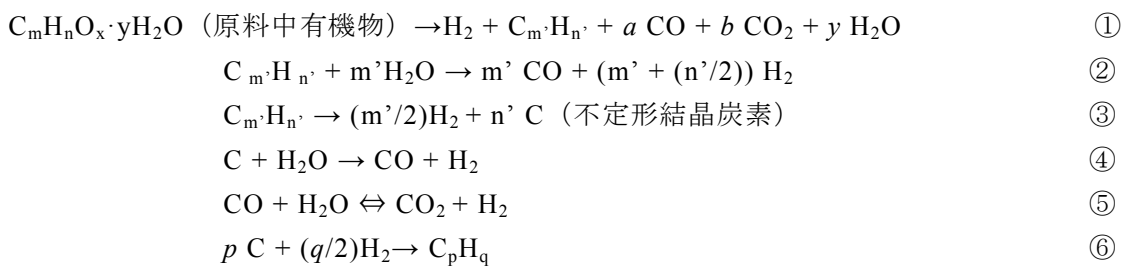


図 3.21 ガス化-改質実験における BTX の生成量の比較

PAHs と BTX の生成について、有機化合物の熱分解の概要は、①のように表わせる。引き続き反応である各種分解物の改質反応②および脱水素縮合重合③の反応場を阻害した可能性が考えられる。そのため、原料の熱分解生成物である PAHs や BTX などの生成量が見かけ上増加したものと推測した。一方で改質反応②、あるいは④の反応において生成した CO は、CO<sub>2</sub> 濃度の低下により促進された水性ガスシフト反応⑤にしたがって、より多く H<sub>2</sub> ガスを生成した可能性がある。



実験において補助材として多孔質シリカを用いた場合には、表面に炭素の析出が比較的多く認められ、反応が進行したことを示していた。また、PAHs の成分に関して、多孔質シリカを用いた場合に触媒単独時と比較して、低分子量 PAHs 濃度がより高く (BTX の傾向も類似) なっており、これは安定性が低いと考えられる高分子量 PAHs の生成が抑えられたためと考えられる。



### (3) 水蒸気改質反応速度特性

触媒を適用しない条件における BTX の水蒸気改質反応特性について、トルエンの反応転化率の経時変化を反応温度毎にまとめた結果を図 3.22 に示す。反応性（分解性）はベンゼン、トルエン、キシレンの順に高くなった。転化率の温度依存性については、ベンゼンを除いて概ね温度上昇とともに転化率が向上し、反応速度の温度依存性が示された。本結果に基づき、各成分の水蒸気改質反応が一次反応であると仮定して得られる反応速度定数を用いて、アレニウスプロットを行ったところ、ベンゼンを除き良好な直線関係が得られた。得られた活性化エネルギーは、トルエンが約 24 kJ/mol、キシレンが約 16 kJ/mol となった。

次に、触媒を用いて同様の実験を行い得られたトルエンの反応転化率の経時変化を反応温度毎にまとめた結果を図 3.23 に示す。トルエンの反応速度は非常に高く、ガス空間速度 30,000 h<sup>-1</sup> という条件にもかかわらず転化率はほぼ 100% 近い値を示した。無触媒条件の結果と同様、ベンゼン、トルエン、キシレンの順に反応性が向上した。

## 3.4 合金触媒の性能評価

### 3.4.1 実験

分担研究者である名古屋大学で基礎的に試験評価された合金触媒を用いた。用いた装置は、図 3.1 に示すガス化および改質装置である。図 3.24 に、触媒充填の方法を示す。

長さ約 10cm に切断したステンレス鋼管合金触媒を図 3.24 に示すように束状に充填して触媒層を作成した。この合金触媒には、

- 1) 通常のスチレンス鋼管
- 2) 同上管に Ni をコーティングした試料
- 3) ハステロイ合金管
- 4) コバルト合金管

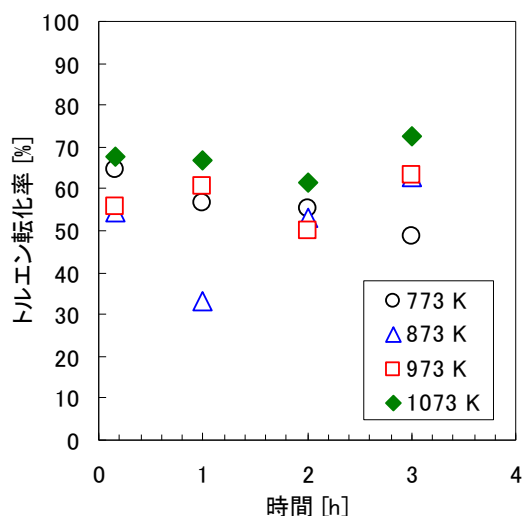


図 3.22 水蒸気改質反応におけるトルエン転化率の経時変化（無触媒）

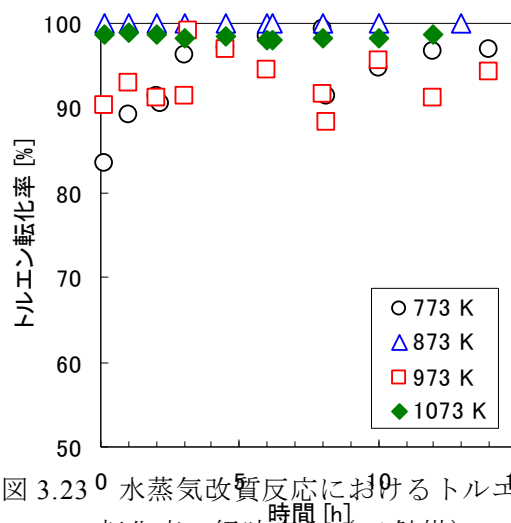
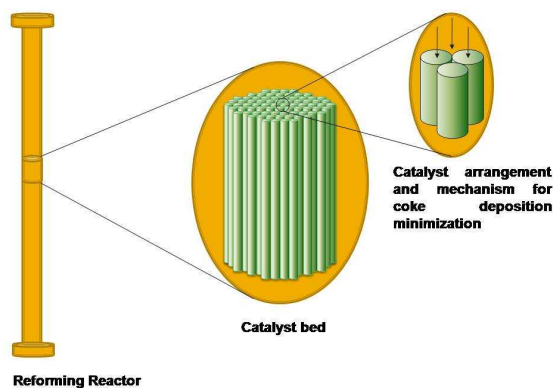


図 3.23 水蒸気改質反応におけるトルエン転化率の経時変化（Ni 触媒）



の4種類の管状試料を用いた。ハステロイはNi以外にクロムとモリブデンを多く含み、コバルトはコバルトを多く含む。上記以外に、アルミナを担体としNiを用いた触媒も自作し、これに酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) を添加した触媒も適用した。比較対象に、ReforMax330LDPを用いた。適用した一般的なガス化改質条件については、原料供給速度は60 g/h程度とし、ガス化温度は750℃、改質温度も同様である。S/Cは1.5~2、ERは0.2程度となるように水蒸気および酸素を供給する。合金触媒は、必要に応じて空気雰囲気下800℃で2時間加熱酸化により再生し反応管に充てんした。自作触媒は150 gを充てんした。

図 3.24 合金触媒と充てん方法

### 3.4.2 結果および考察

用いた合金触媒の中で、ステンレス鋼管の改質効果は生成ガス組成の面で不十分であったため、Niをコーティングし(前項2)試料)、改質に用いたのが図3.25である。モードIおよびVは、それぞれS/C=0および1に対するガス化ガスの組成を示す。モードIIIが改質反応ガスの組成を示す。初期には水素およびCO生成が大幅に促進され、タール除去の効率も高かった。初期のガス組成は、H<sub>2</sub> 40%、CO 50%、CO<sub>2</sub> 7%、CH<sub>4</sub> 2.5%、炭化水素類0.5%となった。しかし、反応時間の経過に伴い、触媒の活性は急激に低下した。モードIVでは生成したチャーおよび

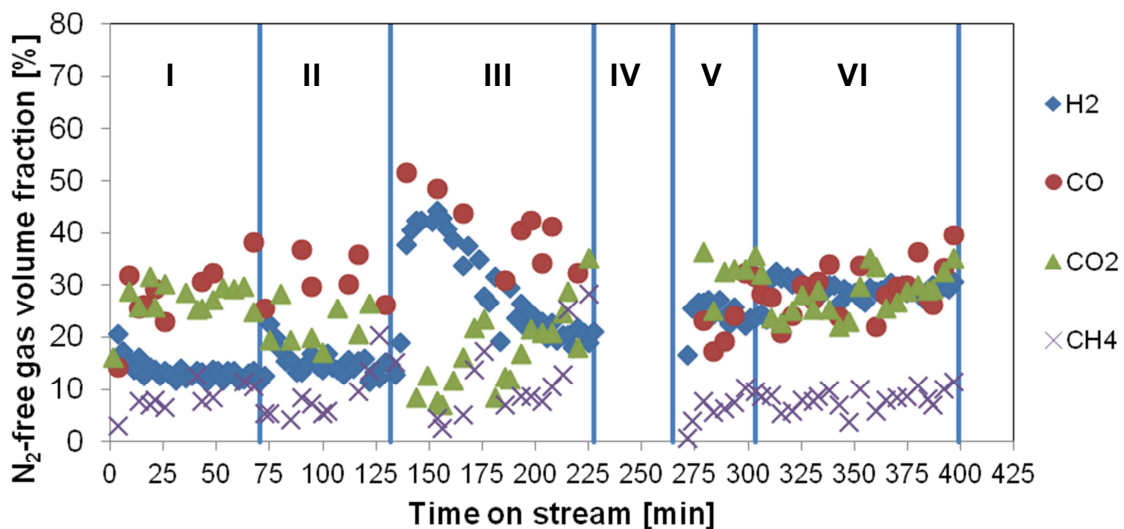


図 3.25 実験モードにおける主成分のガス組成データ

炭素析出物を燃焼させた。モードVは水蒸気条件下でのガス化ガス組成を示し、モードVIは再生触媒による改質効果を示すが、完全には回復していない。

自作触媒での触媒改質と添加物としての CeO<sub>2</sub> の効果について、以下の結果を得た。図 3.26 と 3.27 は、杉材試料（研究カテゴリ-1 と同じもの）を用いた Ni 触媒の適用ガス化改質試験結果である。

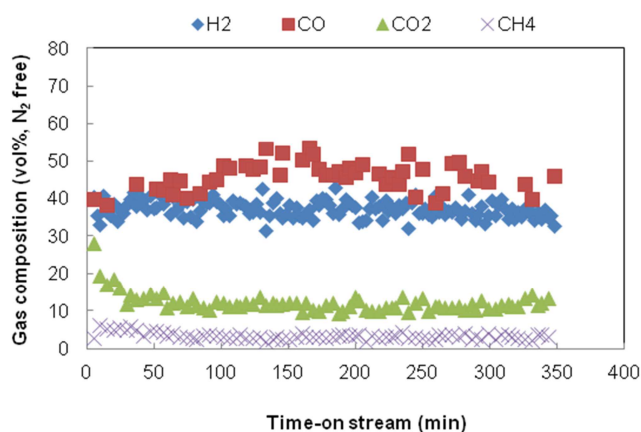


図 3.26 Ni/アルミナを用いたガス化改質データ (ER=0.2, 750°C)

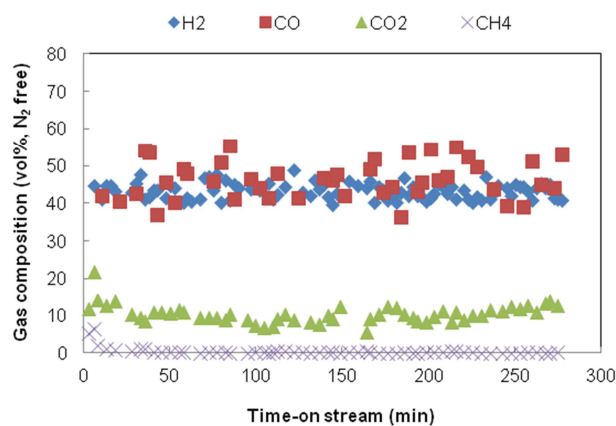


図 3.27 CeO<sub>2</sub> 添加 Ni/アルミナを用いたガス化改質データ (ER=0.2, 750°C)

両図を比較すると、Ni/アルミナ触媒にさらに CeO<sub>2</sub> を添加した触媒を用いた場合の方が、得られる H<sub>2</sub> 濃度がやや高く 45vol%前後となつてかつ 4 時間以上安定して得られた。Ni のみを用いた図 3.26 の結果からは、初期の水素濃度 40vol%が時間経過とともに若干低下した。CO 濃度は CeO<sub>2</sub> 添加系の方が高く推移し、また、メタンについては CeO<sub>2</sub> 添加系においてかなり低くなった。ここにみられる特徴は、CeO<sub>2</sub> 分子がもつ特性として、 $CeO_2 \rightleftharpoons Ce_2O_3 + (1/2)O_2$  なる反応で示されるように、酸素の吸蔵および放出能力が高いことに起因すると考えられる。すなわち、Ni と CeO<sub>2</sub> の界面において、酸化物イオンが周囲の化学種に供与されることによって生じる効果と考えられる。これに対し、ReforMax330LDP を適用した場合 (図 3.28) には、H<sub>2</sub> 濃度は初期に約 40 であったものが徐々に減少し、また、しだいに CO<sub>2</sub> 濃度が増加している。なお、S/C=2.4 の条件で行った実験では、水素の濃度が増加したほか、データのばらつきが大きくなった。

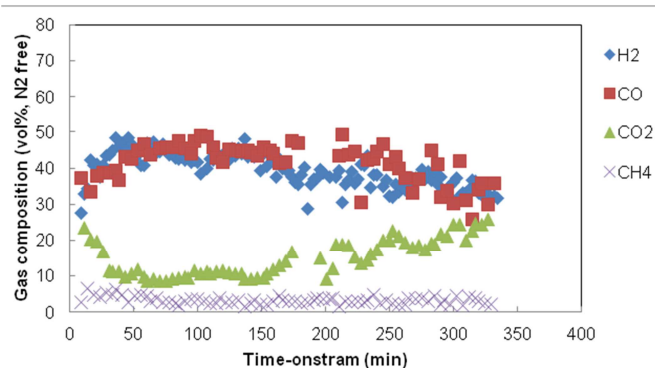


図 3.28 ReforMax330LDP を用いたガス化改質データ (ER=0.2, 750°C)

一方、副生するタール成分に関しては、表 3.11 に示すように、水蒸気を共存させた S/C 1.2 ないし 2.4 の条件で CeO<sub>2</sub> 添加触媒系の適用により効率よく除去が進行した。これは、タールの炭化水素成分が CeO<sub>2</sub> から供給の酸化物イオンによって

酸化分解され、消費された酸化物イオンが水蒸気 (H<sub>2</sub>O) から供給されることによると考えられる。Ni のみではタールの高効率除去に限界があることが示された。比較として、ReforMax330LDP を用いて試験した結果では水蒸気の注入条件で炭素分 (いわゆるスス) の析出が生じたことから、触媒の選択には注意が必要であることが明らかになった。

表 3.11 タールの測定値 (重量法による。単位: g/m<sup>3</sup><sub>N</sub> (N<sub>2</sub> 除外での値))

触媒	ER =0.2, S/C = 0	ER =0.2, S/C = 1.2	ER =0.2, S/C = 2.4
Ni-Ce/Alumina	0.384	0.018	0.002
Ni/Alumina	0.270	0.589	0.383
ReforMax330LDP	0.2	- (ススの生成)	- (激しくススの生成)

次に、合金触媒を用いた試験では、ハステロイ合金 461.4g (試験後は 451.5g に変化) および補助材料として試薬 CaO (不定形長さ 5 mm 程度) を 200 g 充てんした。ガス化条件は S/C = 2 (実測 2.1) , ER = 0.3 (実測 0.31) であった。コバル合金の場合は 220.3 g (試験

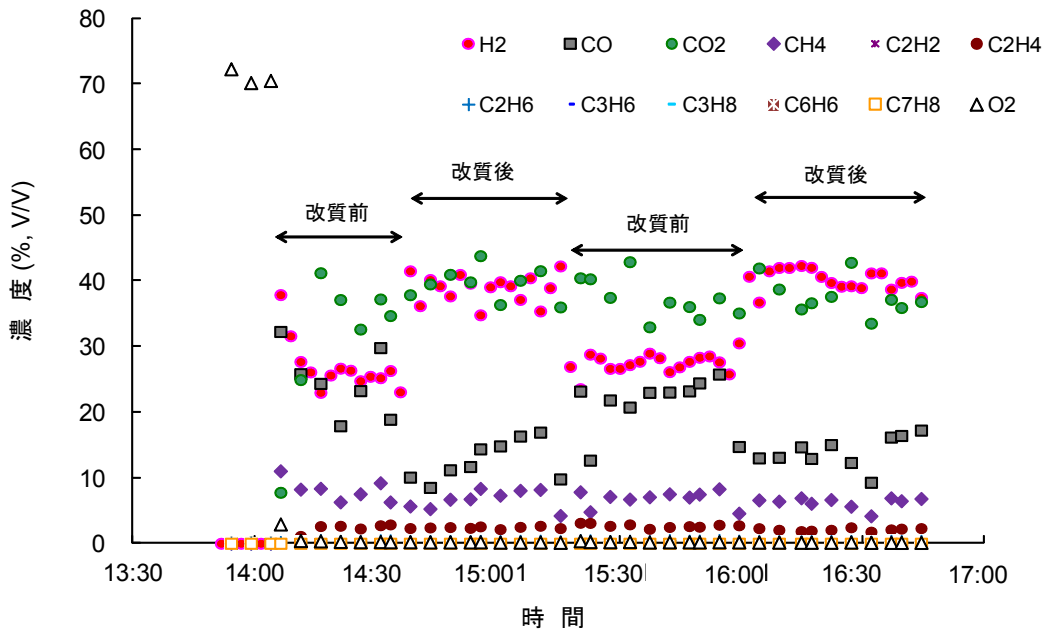


図 3.29 ハステロイを触媒とした Run 1 のガス化改質試験経過 (ガス測定は 1 台の装置で行ったため採取ポイントを切り替えて行った。また、窒素ガスを除いた濃度表示である。)

後は 213.9 g に変化) 及び補助材料として CaO を同じく充てんした。

図 3.29 には、ガス化および改質試験を行った間における各ガス成分の濃度推移をプロットした。H<sub>2</sub> と CO が水性ガスシフト反応を受ける結果、対照的な濃度変化の経過をたどることがよくわかる。表 3.12 には、2つの合金触媒で得られた各種ガスの組成について整理した。H<sub>2</sub> の濃度は約 40% となり、改質の効果は認められるが、同じ装置で従来得られたガス性状に比較すると H<sub>2</sub> 回収という点でいまだ十分ではないと判断される。また、改質プロセスでのタールの除去効果に関しては、ハステロイの場合、改質前：9.3 g/m<sup>3</sup>N(dry)、改質後：1.6 g/m<sup>3</sup>N (dry) で除去率 83%、コバルの場合、改質前：14.6 g/m<sup>3</sup>N (dry)、改質後：2.0 g/m<sup>3</sup>N (dry) で除去率 86% となった。改質後の濃度がいずれも 1 g/m<sup>3</sup>N 以上であり、タールの除去性の面においても従来よりやや劣る結果となった。ここで測定された改質効果は総じて良好ではあるが、改質ガスの水素濃度およびタール成分濃度ともなお向上の余地があると思われ、一層の性能向上が必要と思われた。

表 3.12 ハステロイおよびコバル合金触媒による改質効果 (値はガス組成：vol%、()内は N<sub>2</sub> 除外の場合の値)

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub>
ハステロイ									
改質前	76	6.6 (29)	5.7 (25)	8.3 (37)	1.9 (8.4)	0.1	0.6	0.090	0.08
改質後	69	12(40)	4.2 (14)	12 (39)	2.0 (6.6)	0.1	0.7	0.055	0.06
コバル									
改質前	79	6.0 (28)	4.5(21)	5.9 (25)	1.5 (7.0)	0.1	0.3	0.07	1.1
改質後	71	10(35)	3.7 (14)	11 (35)	1.8 (5.7)	0.1	0.6	0.065	0.78

木質バイオマスのガス化時の操作条件が、ガスの生成と生成ガスの諸特性すなわち温度や S/C などの運転因子によるガス組成への影響、ガスに含まれる H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、タールなどに及ぼされる影響について検討した。また、新たに試験された合金触媒の性能、または Ni 触媒への酸化セリウムの添加効果などを評価した。

その結果、850℃ (1,123K) でのガス化操作によって 40 mol/kg 原料以上の H<sub>2</sub> 回収効果が得られること、このときのガス高位発熱量は 11MJ/m<sup>3</sup><sub>N</sub> であることがわかった。また、タールなどのガス利用阻害物質の生成と温度、滞留時間などとの関係が得られ、阻害を回避するための知見を得た。

ガス化プロセスに関しては、Ni 触媒に CeO<sub>2</sub> を添加することでガス回収効果およびタール成分除去効果が高まる効果を示し、これは CeO<sub>2</sub> の酸化能によると考察した。また、合

金触媒については、改質効果は総じて良好ではあるが、改質ガスの水素濃度およびタール成分濃度ともなお向上の余地があると思われ、一層の性能向上が必要と思われた。

#### 参考文献

- 1) Balat, M.: Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*. **34**, 3589-3603 (2009)
- 2) Energy in Japan, Japan Ministry of Economy, Trade and Environment, 2008.3.
- 3) Nakano, J. : Japan's Energy Supply and Security since the March 11 Earthquake. Published on Center for Strategic and International Studies, Commentary Mar 23, (2011)
- 4) Wang, L., Weller, C. L., Jones, D. D.: Hanna, M. A. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass Bioenerg.* **32**, 573-581 (2008)
- 5) Kawamoto, K., Wu, W., Kuramochi, H.: Development of Gasification and Reforming Technology using Catalyst at Lower Temperature for Effective Energy Recovery: Hydrogen Recovery Using Waste Wood. *J. of Environ. Eng.* **4**, 409-421 (2009)
- 6) Wu, W., Kawamoto, K., Kuramochi, H.: Hydrogen-rich synthesis gas production from waste wood via gasification and reforming technology for fuel cell application. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **8**, 70-77 (2006)

## 4. ナノ多孔性セラミック膜分離を適用したガス化-改質ガス中水素等の分離

代表研究者 川本克也（独立行政法人国立環境研究所）

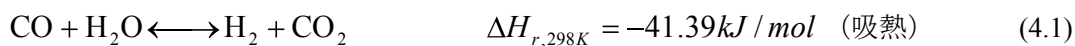
### 4.1 研究目的

本研究の目的は、廃棄物系バイオマスのガス化により得たガスから水素を選択的に高純度回収し、有用なガス利用システムの形成に資するガス化-改質技術を開発すること、およびそこで用いる分離膜や触媒等に関し、一定の評価をすることで機能の強化手法を明らかにすること、である。そこで、開発・試作された分離膜材料を用いて、膜が実際にどのようなガス分離特性をもつのかについて、モデルガスを用いた実験装置によって試験し、評価すること、さらにその結果を新たな膜の開発にフィードバックすることを目的とした。

### 4.2 ガス化と膜分離技術の適用

バイオマスから水素に富むガスを製造する熱化学的ガス化プロセスは、バイオマスが持続可能なエネルギーとして利用できる可能性が高いことを示している<sup>1,2)</sup>。その一つの応用として、例えば、バイオマスから生成した水素などを含む合成ガスから燃料電池用水素原料を効率的に取り出す方法について多くの研究が行われている<sup>3-8)</sup>。

一般的に、合成ガスはH<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、水蒸気と微量のメタン（CH<sub>4</sub>）を含んでいる<sup>9)</sup>。これらのガス混合物を効率よく分離し、特定の成分を濃縮回収することができれば、応用の範囲は広がる。燃料電池の中では、輸送用途の場合、低温高分子電解質膜（PEM）型燃料電池技術の開発がもっとも現実的に利用が進んでいる。しかし、これはCOによってアノード触媒が被毒され燃料電池の性能が低下するため、バイオマスから製造のガス中に必ず含まれるCOをppmレベルまで除去する必要があり、このような高純度水素製造における技術的課題に対処しなければならない。PEM型燃料電池では、CO濃度を最小にするために、水性ガスシフト（WGS）反応（式4.1）が広く検討されている<sup>10)</sup>。これは熱力学的平衡の制約がある可逆的な発熱反応で、低温で転化率が高くなる。



熱力学的な視点からみると、低温で水分量が多く水素濃度の低い方がWGS反応の効率は高くなるが、低温では反応速度が遅い。すなわち、低温でのWGS反応装置に効果的な触媒を加えることが必要である。従来のWGS反応においては、まず高温シフト反応を行い、温度を下げた後低温シフト反応を行い、圧力スイング吸着（PSA）装置などを使用してガスの分離をしなければならない。高温であり平衡論的に不利な条件下ではあるが、実際には、多くの工業的な触媒プロセスが用いられてきた<sup>11)</sup>。

図4.1に示すように、膜反応器 (MR) は反応と分離を同時に行うため解決策となる可能性がある<sup>12)-14)</sup>。WGS反応において、MRを適用すると主に以下の利点がある。

- 1) 後段での処理とそれに関連する装置コスト、運転コストを最小限にできる。
- 2) 反応によって合成ガス中のCOがシフトし、熱力学的平衡と反応速度が改善され、その結果、効率が上がる。
- 3) MRによってCO<sub>2</sub>ガス流のH<sub>2</sub>濃度が低下し、CO<sub>2</sub>を容易に捕捉して分離することができる。

したがって、MRは高純度水素を製造するバイオマスのガス化システムにおいて大きな可能性をもつといえる。

分離の実際においては、図に示すとおり、CO、H<sub>2</sub>Oなどを含む合成ガスを膜反応器に供給する。膜は選択的水素透過性をもつので、H<sub>2</sub>分子が膜を透過して拡散し、反応でのCOの転化率が上がる。MRの場合、H<sub>2</sub>が膜を透過して拡散するためには、膜の両側におけるH<sub>2</sub>の分圧差 ( $\Delta p$ ) による駆動力が必要である。

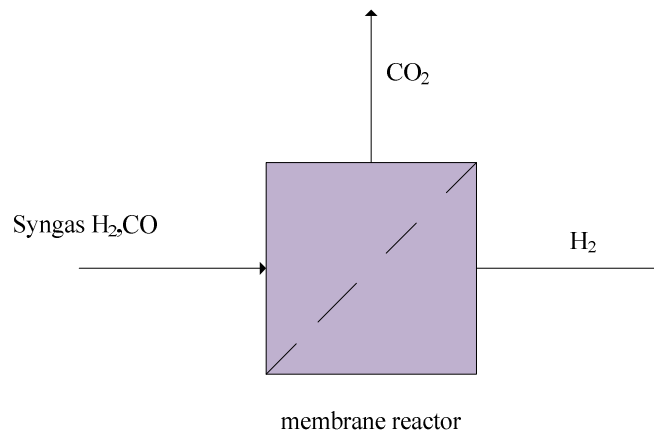


図4.1 WGS反応のためのMRの概念

これまで、各種の膜素材についてWGS反応への適用性が検討され、パラジウム (Pd) 膜はH<sub>2</sub>の選択性が100%と理想的であるため、ほとんどの研究で取り上げられており、メタンやメタノールの改質にPd膜のMRを使用する研究が活発に行われている<sup>15)</sup>。近年、WGS反応に多くの注目が集まり始めた<sup>16)-18)</sup>が、Pd膜のH<sub>2</sub>透過性はむしろ低く、また膜自体非常に高価である。さらに、供給ガス中の硫黄化合物によって膜が汚染されやすいため、これによる劣化も起こり得る。このため、Pd膜の大規模な適用はむずかしいと思われる。

バイオマスのガス化による合成ガスの特性から、多孔質セラミック膜反応器 (PCMR) の方が商用化にはまだ熱安定性や化学的安定性の問題はあるものの、比較的安価で、かつ高い透過性と十分な選択性があるため、このプロセスには有望であると思われる。しかし、文献でのWGS反応用の膜反応器に関する情報は限られている。

Diniz da Costaらは、マクロ多孔性膜のWGS反応への応用について報告している<sup>19-20)</sup>。行われた研究から、MRを用いてWGS反応で完全な転化が達成されたと結論付けることができる。また、同グループは金属 (コバルト) をドーピングしたシリカ膜を使用して、150~250°CでWGS反応を行った場合の性能



について評価している。その結果、CO転化率が高いために反応室内のH<sub>2</sub>とCOの分圧が逆方向に移動するので、低温でのH<sub>2</sub>の分離が容易になることが示された。空間速度 (7500 h<sup>-1</sup>) に応じて温度を250°Cまで上げると、充填層反応器 (PBR) と比べて、MR内のCO転化率が12%まで上がる。同グループの実験に基づいて、高温・低温両方のWGS反応による水素製造について、膜反応器の性能を分析し予測するための数学モデルも構築された。

Leeら<sup>19,20)</sup> は、ステンレス鋼でサポートした新規のシリカクヌーセン膜でできたマクロ多孔性Ti/Si膜反応器を用いて、メタノールの改質に付随するWGS反応によって、1つのプロセスで78ないし79%という高い水素回収率とCO転化を達成した。さらに、クヌーセン膜を透過したCOを、MRの透過側でWGS反応によってうまく除去することができた。このことから、PEM燃料電池の発電について、バイオマスガス化による合成ガスを改質するプロセスで、高純度水素製造に多孔性セラミック膜 (PCM) を確実に使用することができると考えられる。

本研究の一つの具体的目的は、このPCMの分離特性を合成ガスへの適用を想定した条件であきらかにすることと同時に、合成ガスを改質するためのWSG反応へ適用できるナノ多孔性セラミック膜反応器 (NPCMR) の基礎開発である。MRの作動特性は、膜透過プロセスと化学反応を組み合わせているためやや複雑であるため、プロセスパラメータが反応器の性能に与える影響を特定するために、理論研究がとくに重要である。そこで、実験室規模のPCMRシステムを使用してガス透過性を評価し、温度と圧力低下に依存したガス透過性の相関モデルを構築した。実験の結果に基づき、数値シミュレーションによってWGS反应用のPCMRの性能を系統的に分析することとした。本研究によって、比較的複雑な挙動を呈するPCMR内でのWGS反応系を詳細に理解することができると思われる。

### 4.3 膜分離理論

物質の膜透過性は以下の式から求められる。

$$Q_i = \frac{F_i}{A_m \Delta P_i} \quad (4.2)$$

ここで、 $Q_i$  は化学種*i*の透過性 ( $\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ )、 $F_i$ はシェル側のガス流速( $\text{mol s}^{-1}$ )、 $A_m$ は膜部分の有効表面積 ( $\text{m}^2$ )、 $\Delta P_i$ はシェル側と管腔側の差圧 (Pa)である。

本研究では、膜により混合ガスからH<sub>2</sub>を選択的に分離することが主題である。このとき、化学種*i*と*j*それぞれのガス透過性に基づいて、理想的な選択性を以下のように示すことができる。

$$\alpha_{i/j}^{id} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (4.3)$$

しかし実際には、 $H_2$ 分子の拡散と膜の透過は、混合ガスを分離する過程で、他の成分分子によって負の影響（阻害）を受ける可能性がある。したがって、2種混合ガスの選択性( $i/j$ )は個々のガス透過性の比として定義される。つまり、透過ガス中のガス成分 $j$ の濃度( $y_j$ )に対するガス成分 $i$ の濃度 ( $x_i$ )の関数として計算することができる。

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i}{x_j} \quad (4.4)$$

したがって、選択性は2種類のガスの拡散係数と溶解度係数両方における差の関数とみなすことができる。

#### 4.4 研究方法

##### 4.4.1 膜材料と管内への組み込み

実験には、(株)ノリタケカンパニーリミテッド製のナノサイズ多孔性セラミック膜を用いた。膜の構造を図4.2に、その仕様を表4.1に示す。

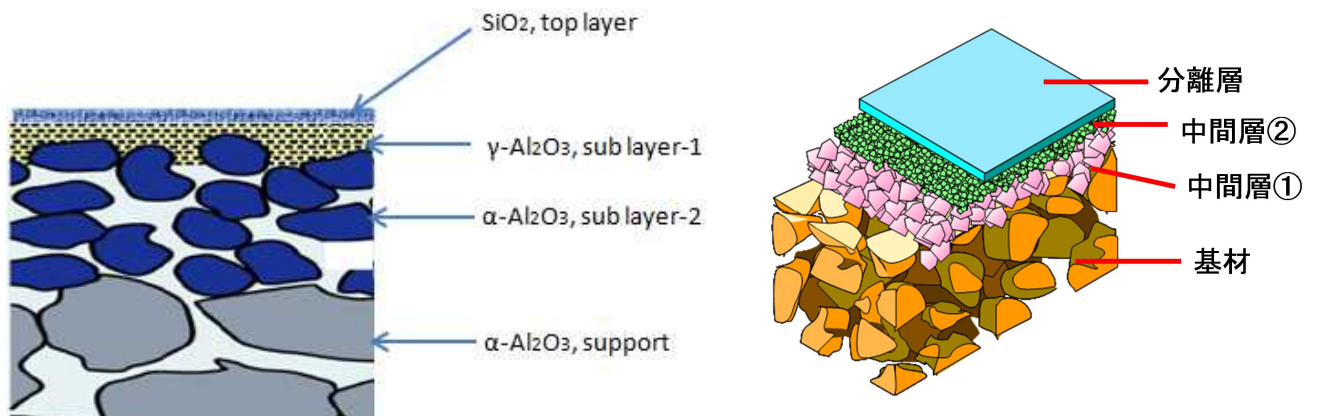


図4.2 ナノ多孔性セラミック膜の構造

表4.1 ナノ多孔性セラミック膜の仕様

膜の構造	材質	平均孔径 (nm)	膜厚 (nm)
最上層	SiO <sub>2</sub>	<1	200
中間層-1	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	200
支持体	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	5×10 <sup>4</sup>
粗大孔管	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	1×10 <sup>6</sup>

セラミック膜は、支持体である粗大孔の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>管を微細孔の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層で、さらにその上を平均孔径4 nmの $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層で被膜した多層構造になっている。支持体の上には平均孔径1 nm未満のシリカ薄層が形成されている。この多層膜の全体的なガス透過特性（透過性および選択性）は、主に上層である

シリカ層の透過特性に左右される。これは、支持層の大径孔より最上層の小径孔によるガスの拡散抵抗の方が大きいためである。

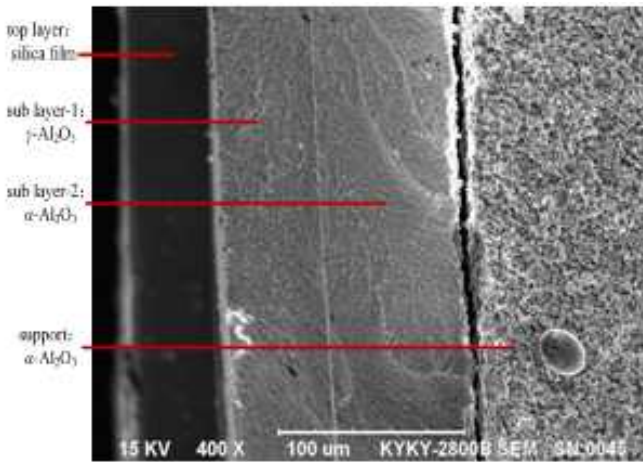


図4.3 用いたセラミック製ナノサイズ膜の走査電子顕微鏡写真

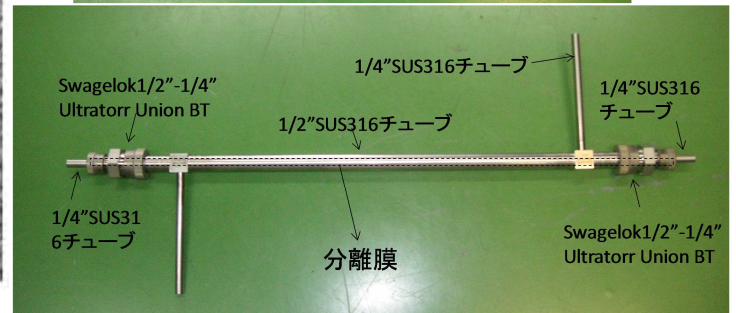
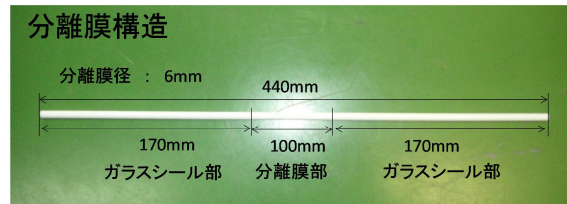


図4.4 膜分離管 (上) とモジュール (下)

図4.3は膜の走査電子顕微鏡写真である。また、膜材料はステンレス鋼製の管状モジュールに挿入された。膜管は外径6 mm、厚さ約2 mmで、膜のガス透過の有効長は100 mmである。図4.4にそれらの写真を示す。膜モジュールとしての内径25.4 mm、長さ400 mmのSUS316ステンレス鋼管の中に膜管を収めた。

#### 4.4.2 測定方法

図4.5は、用いた膜透過試験システムのフローである。それぞれのガス流量はマスフローコントローラによって調節した。ガス透過性の測定は、2通りの方法で行った。一つは加圧と減圧を両方用いる方法で、供給ガスを予熱器に通してから、膜管（管腔側）に供給した。シェル側に接続した真空ポンプで圧力を下げて透過させる力を発生させた。透過ガスに対する掃流ガスとして、シェル側に窒素を供給した。ガスクロマトグラフ（マイクロ

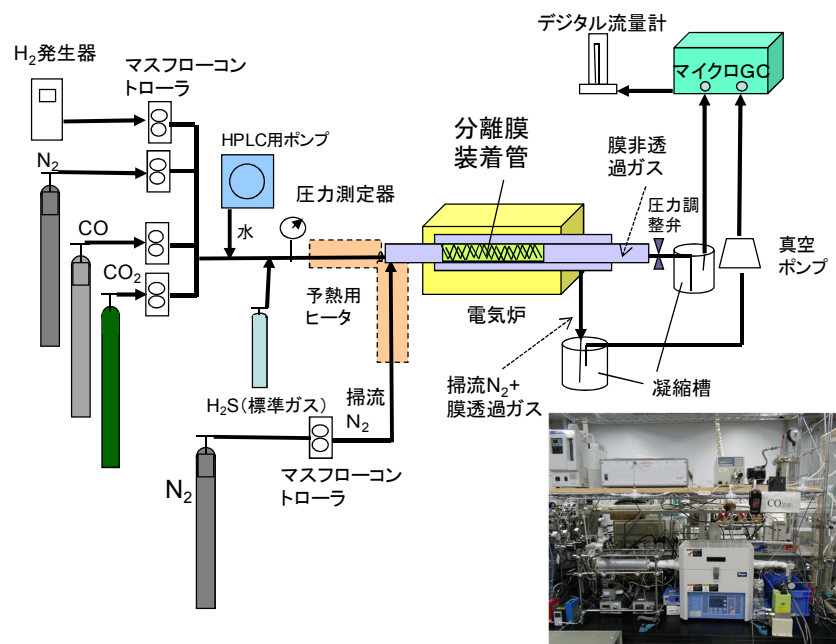


図4.5 膜分離試験装置の構成

GC) で未透過ガスと透過ガスの組成を分析した。定量にあたっては、純ガスまたは濃度既知の標準ガスを用いて検量線を作成した。これは、プッシュ缶入りのガスを注射筒に定容採取し、サンプリン

グバッグ内で混合する方法で行った。ガスの流量は石鹼膜流量計またはデジタル精密膜流量計で測定した。排出口でのガス流量とシェル側の透過ガス濃度を用いて透過性を計算した。

第二の方法は、減圧を行わず掃流ガスとしての $N_2$ ガスのみを透過側に流す方法である。 $H_2$ および $N_2$ の2成分系の場合、両ガスを各々30 ml/minの流量で混合した試料ガスを予熱後管状膜分離装置の内側に供給し、膜層外側の空間には掃流用の $N_2$ を流した。系内の圧力をガス非透過側の圧力調整弁を用いて0.1 MPa程度に調整し、ある程度の時間、圧力とガス透過量の安定を待って測定を開始した。

膜分離の操作温度は、100～600℃の範囲で行った。

硫化水素 ( $H_2S$ ) が共存する場合の影響に関しては、 $H_2-N_2$ 混合系において乾燥ガスによる試験を行った。これは、 $H_2S$ の500 ppmの標準ガスボンベから $H_2-N_2$ 混合系に1/10となるように希釈混合を行い、50 ppmの濃度となるようにした。

#### 4.4.3 触媒の調製

##### (1) 共沈法

膜分離反応器のための触媒として用いた $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 、 $Cu/Zn$ 、 $Cu/CeO_2$ を、不均一共沈法により調製した。 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ の共沈系は、必要量の銅、亜鉛、硝酸アルミニウムの水溶液と化学量論的量の $Na_2CO_3$ 溶液を急速に混合し、一定のpH 6.5に達するまで約60℃で攪拌することにより調製した。100 gの $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 水塩、94 gの $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 水塩、34 gの $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水塩を水1000 mLに溶解して、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 水塩におけるCu : Zn : Alの原子比率が一般的な1 : 0.75 : 0.25となるように調製し、次に850 mLの1 M  $Na_2CO_3$ 溶液により共沈させた。この懸濁液を同じ温度で1時間置いた。その後、慎重に洗浄、ろ過を行い、100℃で24時間乾燥させて最終的に薄青色の共沈物を得た。次に、この前駆物質を350～800℃の間の選択した温度で焼成するためすりつぶした。焼成前に、10℃/minという一定の加熱速度によって、全触媒前駆物質についての焼成を10時間行った。その結果得られた粉末に、結合剤として1 wt%の黒鉛を混合した後、圧力60 atm下で成型した。得られたペレットを粉砕して、0.30～0.45 mmの粒径にふるい分けした。

##### (2) 含浸法

$Cu/Zn$ 触媒は含浸法でも調製した。触媒の支持体として、 $Al_2O_3$ 球 (0.5 mm) および多孔性シリカ (0.3～0.5 mm) をそれぞれ用いた。触媒元素/支持体の重量比は、それぞれ15.0 wt%および10.0 wt%であった。Cu : Znの元素比は75 : 25である。 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ および $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の試薬をエタノール中で混合し、次に超音波ユニットにより均一に拡散させた。次に、この溶液に触媒の支持体を添加し、空気中で乾燥させた。これらの調製済み前駆物質をマッフル炉内において、500℃で4時間焼成した。

#### 4.4.4 膜反応器

MR実験系の構成を図4.6に示す。

##### (1) ガスの透過

フィードガスの透過試験を、温度範囲100～300℃において0.11 MPa前後の圧力で実施した。フィードガス中の $H_2/N_2$ 、 $H_2/CO$ 、 $H_2/CO_2$ 、 $H_2$ /水蒸気の成分比は、50/50 (v/v) と設定した。透過駆動力となる圧力降下は、掃流側に接続した真空ポンプにより生じさせた。 $N_2$  (またはAr) 50 ml/minを掃流ガスとして用いた。ただし、実験によっては、負圧の駆動力は用いずに、掃流ガスとして $N_2$ ガスを流すことによるのみ駆動力を生じさせた。このときの掃流ガス流量は、200 ml/minまたはそれ以下とした。

透過特性に及ぼすガス透過の方向性の影響を検討するために、管腔側とシェル側にフィードガスを添加した。同一の温度で測定した2種類の純粋ガス透過率の比が、理想的な選択性を示す指標と思われたが、混合ガスにおいて測定した透過率の比を実際の選択性とみなした。

操作条件は次のとおりである：

ガス：H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、水蒸気；

二成分ガスの組成：50/50 (vol/vol)

温度：100～600 °C

フィード圧：0.11 MPa；

透過圧：-0.95 mPa（真空ポンプ）；

## (2) WGS反応性能

膜の内側：管腔側で反応を行い、膜モジュールのシェル側を透過側とした。加熱および冷却時に、温度は2°C/minの割合で変化させた。反応圧力を背圧調整器により制御し、透過側は真空により-0.95 mPaに維持した。透過側の掃流ガスにN<sub>2</sub> 50 ml/minを用いた。

WGS反応は、モデル混合ガスを用いて実施した。このガスは、乾燥基準でH<sub>2</sub>：50.5 vol%、N<sub>2</sub>：16.8 vol%、CO：15.8 vol%およびCO<sub>2</sub>：16.8 vol%とした。空間速度（GHSV/ST）は2,625 h<sup>-1</sup>であった。膜管中の触媒添加量は0.7 gであった。触媒を入れた膜反応器をまずN<sub>2</sub>ガス流のもとで200°Cに加熱し、コンディショニングした。未透過側および透過側の流出ガス成分を、TCD検出器を備えたオンラインのAgilent製Micro-GCにより分析した。水蒸気の凝縮・除去後に、透過流束および未透過流束を石鹼膜流量計により測定した。

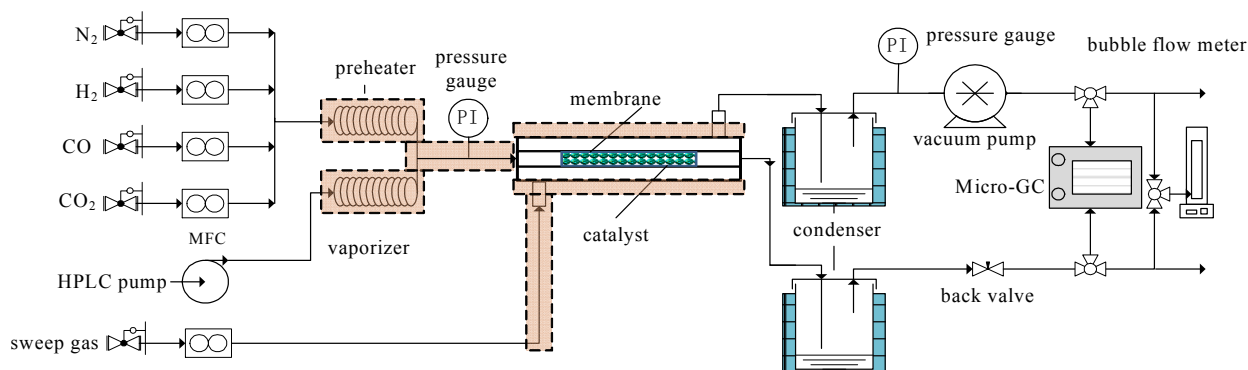


図4.6 MR系の構成図

CO転化率は式（4.5）を用いて算出した。

$$\text{CO conversion} = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{feed}} - F_{\text{CO}}^{\text{retentate}} - F_{\text{CO}}^{\text{permeance}}}{F_{\text{CO}}^{\text{feed}}} \times 100\% \quad (4.5)$$

MRでのH<sub>2</sub>回収率は以下のように定義した。

$$H_2 \text{ recovery} = \frac{F_{H_2}^{\text{permeance}}}{F_{H_2}^{\text{retentate}} - F_{H_2}^{\text{permeance}}} \times 100\% \quad (4.6)$$

#### 4.4.5 実用設備の評価およびコストの解析

##### (1) プロセスのシミュレーション解析

膜分離装置に付随するコンプレッサなどの設備機器を含めた物質・エネルギー収支について、プロセスシミュレーションソフトを用いて求める。このとき、膜分離プロセスの適用方法には減圧系での適用と加圧系での適用の2通りがあり得る。そこで、次のようにそれぞれの技術適用上の構成を設定することとした。

##### (a) 減圧操作

図4.7が構成である。膜分離プロセスの二次側を減圧にすることにより透過に必要な差圧を得る。原料ガスは400℃まで冷却したのち、分離膜モジュールへ供給する。透過ガス（H<sub>2</sub>ガス）は60℃程度まで冷却した後、水封式真空ポンプで0.02MPa (Abs) 程度まで減圧する。真空ポンプ下流は大気圧とし、隣接する水素ガスの消費設備へ供給するものとする。非透過ガスは、大部分が不燃性の窒素、CO<sub>2</sub>および水分であるが、COを6.5%程度含むのでフレアスタックにて燃焼処理するものとした。

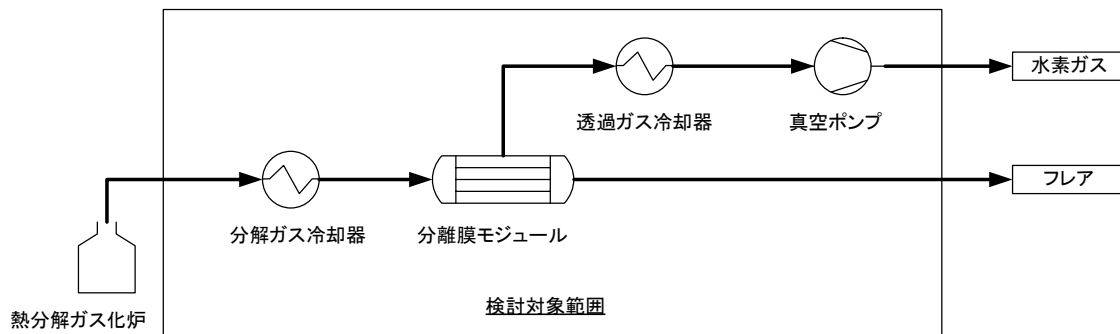


図4.7 膜分離プロセスの減圧系での構成設定

##### (b) 加圧操作

図4.8が構成である。熱分解炉からの分解ガスを一旦冷却し、圧縮機で0.3MPa(ゲージ圧)程度まで加圧した後分離膜モジュールへ供給する。分離膜モジュール透過側をほぼ大気圧とし、透過に必要な差圧を得る。透過ガスは負圧の場合と同様、隣接する設備へ供給し、非透過ガスはフレアにて燃焼処理するものとする。

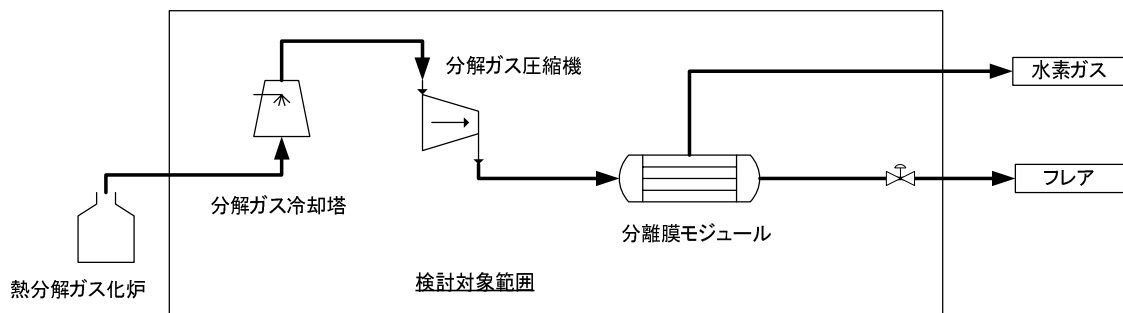


図4.8 膜分離プロセスの加圧系での構成設定

次に、分離膜への原料ガスの供給条件に関しては、ガス化プロセスによる廃棄物処理量の設定を10 t/dとする。この場合ガス化に投入される炭素量は9.71kmol/hで、廃棄物処理量は次のようである。

・木質廃棄物：19.8 kg/h

炭素 51.4 wt%、水素5.9 wt%、酸素 40.7 wt%、灰分2.0 wt%

高位発熱量 20.5 MJ/kg、低位発熱量 17.2 MJ/kg

・RPF：218.3kg/h

炭素 50.6 wt%、水素8.1 wt%、酸素 33.0 wt%、灰分8.0 wt%

高位発熱量 24.0 MJ/kg、低位発熱量 21.2 MJ/kg

一方、ガス化反応工程からの熱分解ガスの組成は、N<sub>2</sub>:50%、H<sub>2</sub>:20%、CO:8%、CO<sub>2</sub>: 20%、CH<sub>4</sub>: 2%、水分: 30%とし、値はすべて乾燥条件である。したがって、ガス化で得られるガスの成分流量は下記のように推算される。

表4.2 ガス化ガスの組成設定値

温度 [°C]	750
圧力 [bar]	1.01325
モル流量 [kmol/h]	46.24
水	13.87
H <sub>2</sub>	6.47
CH <sub>4</sub>	0.65
CO <sub>2</sub>	6.47
N <sub>2</sub>	16.18
CO	2.59

膜分離操作条件については、以下のように操作圧力の設定を行った。

表4.3 膜分離プロセスの圧力設定値

	供給圧力	透過側圧力
減圧操作	0.1MPa(Abs)	0.02MPa(Abs)
加圧操作	0.4MPa(Abs)	0.1MPa(Abs)

また、膜分離プロセスの操作温度は100°C以上、ガス中の成分分配比については、H<sub>2</sub>は全量透過し、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>についてはH<sub>2</sub>の透過速度の1/10とみなし、水素の透過量の1/10が透過するものとする。透過速度に関しては、代表的な値として $1 \times 10^{-7} \text{ mol/Pa/m}^2/\text{s}$ を用いた。

## (2) 建設費および運転費の推算

シミュレーション解析に基づいて構成機器の価格を推定し、それをもとに設備全体の建設費を試算する。また、ユーティリティの消費および設備運用に必要な人員を推定し、設備の運転に要する経費を試算する。分離膜モジュールに関しては、膜分離プロセスは現在技術開発途上であり、実用装置に関する現時点での膜メーカー提示（ヒアリングによる）の価格は、100万円/m<sup>2</sup>である。ただし、商用プラントとなった場合、膜の生産技術の向上や生産量増加に伴う合理化による低コスト化ができるものとして現時点の1/10程度のコストダウンが期待される。本検討では、基本となる推算としては100万円/m<sup>2</sup>に基づくが、この膜のコストをパラメータとして、本設備の事業性が成立するために必要な



膜の価格について検討するものとする。なお、分離膜モジュールの容器本体価格については、膜面積×100万円/m<sup>2</sup>により算出して金額の10%程度と想定する。

次に、運転費のうち変動費（用役費）に関しては、一般に公開されているプラントのコスト試算のレポートを参考に、各ユーティリティのコストを右表のとおり設定し、運転費を推算するものとする。ここで、電力を要する機器は、減圧操作の場合には25kWの真空ポンプが年間運転時間8,000h/で、200,800kWh/年消費するとして表4.4の単価から年額2,410千円と設定する。冷却水については、ガス化ガス冷却器（14.4t/h）および膜透過ガス冷却器（2.2t/h）双方での消費水量が132,800t/年、年額で1,328千円と設定する。

表4.4 主なユーティリティ単価

	ユーティリティ単価
電力	12円/kWh
冷却水	10円/m <sup>3</sup>
工業用水	75円/m <sup>3</sup>

同様に加圧条件の設定においては、コンプレッサーで消費される電力（1,279,200kWh/年）に年額15,350千円、冷却水（49,600m<sup>3</sup>/年）および工業用水（4,000m<sup>3</sup>/年）に年額796千円

と設定する。加圧条件の方がコンプレッサーの電力消費が多いため高額となる。

固定費（人件費）に関しては、膜分離設備は、バイオマスのガス化プラントの一部として設置されるものであるため、共通する管理者、管理技術者、事務員等について本設備単独では配置しないと考えられる。このため、本設備担当としては運転責任者1名および運転員3名を置くものとした。

保全補修費に関しては、分離膜自体の価格を除く機器費の3%を年間の保全・補修費とする。また、それとは別に分離膜は3年に一度交換するものとする。すなわち、減圧条件では、年間1,400千円+3年間で350,000千円となり、加圧条件では、年間1,200千円+3年間で100,000千円となる。

設備の建設費について、加圧操作想定を例に表4.5に示す。

表4.5 加圧操作想定での建設費

項目	数量	金額（千円）	比率	備考
膜分離モジュール容器	1式	10,000		
分解ガス圧縮機	1台	20,000		防爆仕様、110kW
分解ガス冷却器	1台	8,400		
機器費合計		38,400	100%	
工事費	1式	38,400	100%	
設計・試運転費	1式	7,680	20%	
建設費合計（膜費用除く）		84,480		
膜費用	100m <sup>2</sup>	100,000		1,000千円/m <sup>2</sup>
建設費合計（膜費用含む）		184,480		



## 4.5 結果および考察

### 4.5.1 吸着した水分の除去

図4.9 は透過ガス中のH<sub>2</sub>濃度の経時変化を示している。膜モジュールを予熱していない場合は、透過ガス中のH<sub>2</sub>濃度が上がり続けるが、300°Cで2時間予熱した場合は、50分経過以降H<sub>2</sub>濃度は一定である。これは、SiO<sub>2</sub>層に物理的に吸着されたH<sub>2</sub>O分子が除去されるためである。

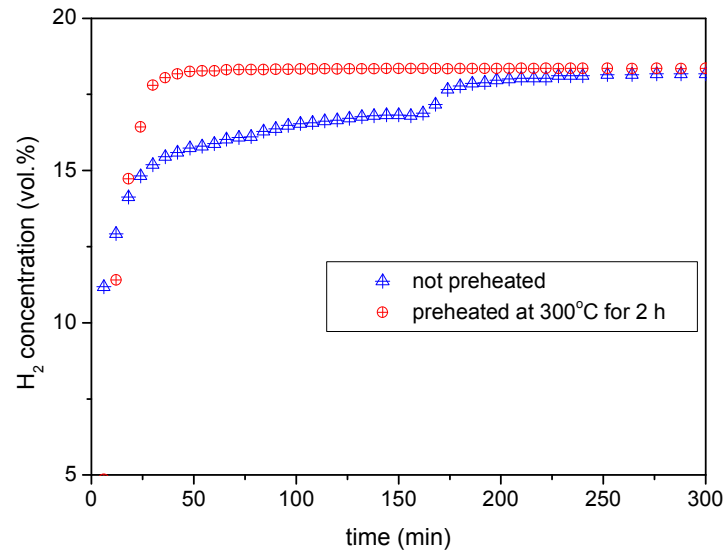


図4.9 透過ガス中のH<sub>2</sub>濃度の経時変化

高極性のH<sub>2</sub>O分子は、SiO<sub>2</sub>層の不飽和結合したSi原子、ヒドロキシル基、シロキサン基の活性部位と強い相互作用がある。空気中のH<sub>2</sub>Oは通常的环境中でSiO<sub>2</sub>層に吸着する。SiO<sub>2</sub>層のナノ孔チャンネルが吸着したH<sub>2</sub>O分子によってふさがれて、ガス分子が透過しにくくなる。したがって、吸着したH<sub>2</sub>分子の大部分を除去するために、膜を予熱することがガス透過性を評価するために必要となる。一般的に、物理吸着水は200°C以上で除去することができる。実験では300°Cで3時間の予熱を行った。

### 4.5.2 ガス透過特性

100~300°Cの範囲での、単一成分ガスの透過結果を図4.10に示す。100°Cの場合、透過率は H<sub>2</sub>> CO<sub>2</sub>> N<sub>2</sub>> COの順となり、これは分子の大きさの順と同じある (H<sub>2</sub>= 0.289 nm、CO<sub>2</sub>=0.33 nm、N<sub>2</sub>=0.364 nm、CO=0.376 nm)。このことは、使用した膜の孔の大部分がN<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>の直径よりも小さな均一の直径を有していることを示唆している。

温度が上昇するとH<sub>2</sub>とCOの透過性は上昇したが、N<sub>2</sub>とCOの透過性は低下した。これは上層の孔の内部に大きな分子が吸着し、分子の拡散が妨げられるためであると思われる。温度を100°Cから300°Cに上げると、H<sub>2</sub>の透過性は $0.8 \times 10^{-9} \text{ molm}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から $5.8 \times 10^{-8} \text{ molm}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ へと明らかに上昇した。ナノ多孔性シリカ膜の場合は、外表面の流束の寄与度が大きくないため、透過流束が速度を決定する。したがって、ガス透過の活性化エネルギー( $E_a$ )は以下の式によって求められる。

$$E_a = E_m - Q_{st} \quad (4.7)$$

ここで、 $Q_{st}$ は吸着の等比体積熱、 $E_m$ は分子が孔の内部の部位から別の部位に移動するために必要な移動エネルギーである。

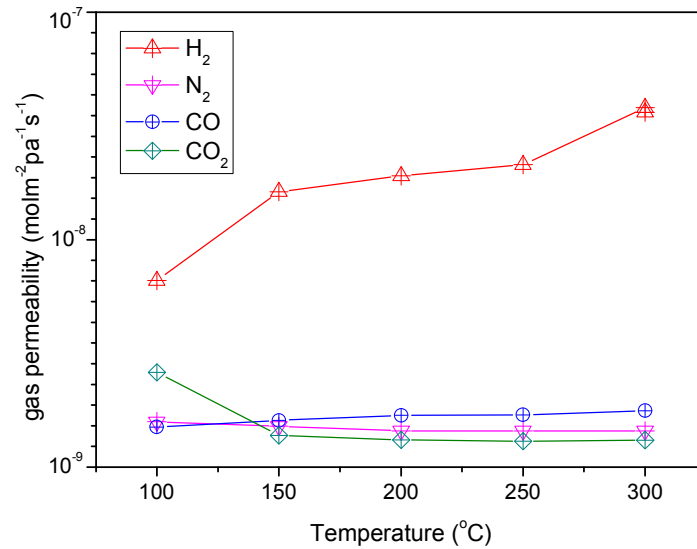


図4.10 温度の関数としての単一成分ガスの透過性

透過の活性化エネルギーは、ガス透過率の実験データをアレニウスの式に当てはめて求めた。

$$Q = Q_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.8)$$

ここで $Q$ は透過率、 $Q_0$ は頻度因子 ( $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )、 $E_a$ は活性化エネルギー ( $\text{J mol}^{-1}$ )、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、 $T$ は温度(K)である。当てはめた結果と関連するパラメータ値を図4.11と表4.6に示す。

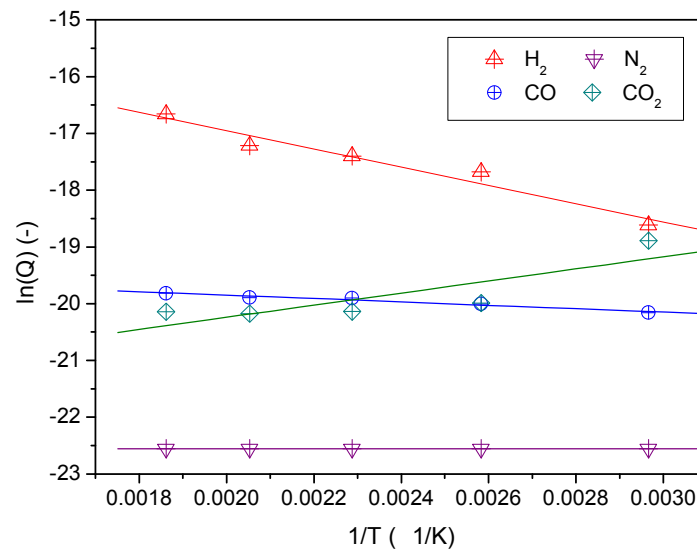


図4.11 H<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>の透過率(Q)のアレニウスプロット

表4.6 ナノ多孔性セラミック膜透過のアレニウス型線形回帰適合の活性化エネルギー ( $E_a$ :  $\text{kJ mol}^{-1}$ )、頻度因子 ( $\ln Q$ )、 $R^2$ の値

膜の特性	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$	15.3	2.9	-18.8	-2.1
$\ln(Q_0)$	-13.6	-19.2	-25.05	-23.03
$R^2$	0.96	0.95	0.90	0.87

見かけの活性化エネルギーは H<sub>2</sub>が15.3  $\text{kJ mol}^{-1}$ で、COが2.9  $\text{kJ mol}^{-1}$ である。N<sub>2</sub> の見かけの活性化エネルギーは-2.1  $\text{kJ mol}^{-1}$ でCO<sub>2</sub> は-18.8  $\text{kJ mol}^{-1}$ となった。E<sub>a</sub> が負の値になる場合があるのは、孔の表面に分子が強く吸着するためと解釈される。

図4.12は実験データと文献のデータで透過性を比較したものである。これらの研究では、概して時間の経過とともにH<sub>2</sub>の透過性が上がっていることがわかる。

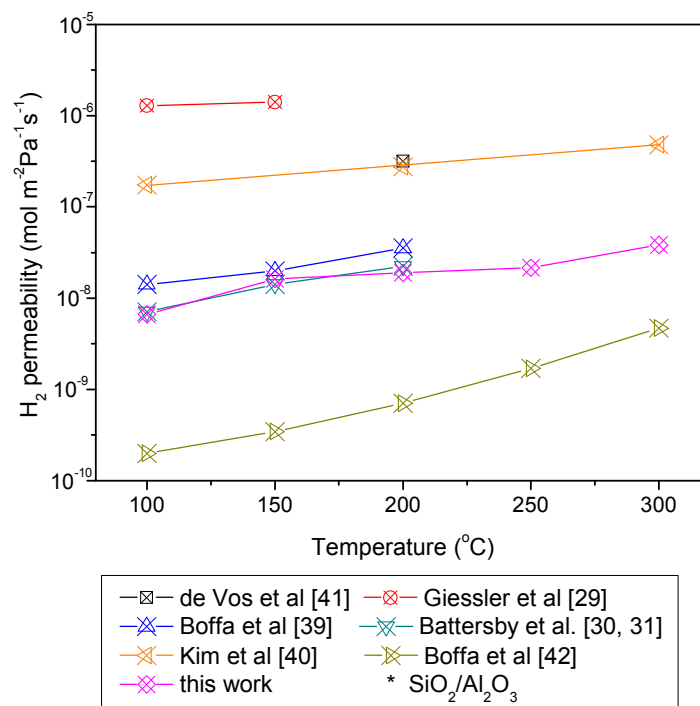


図4.12 実験データと文献のデータのH<sub>2</sub>透過性の比較（文献番号は平成21年度報告書記載の文献を指す。）

H<sub>2</sub>/COとH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>の透過選択性について実際の値と理想値を比較したものが図4.13である。単一ガス透過において温度を上げると、H<sub>2</sub>分子とそれより大きな分子の透過性の差も拡大する。H<sub>2</sub>/CO混合ガスで温度を100°Cから300°Cに上げると、実際の透過選択性が2倍以上になり、高いH<sub>2</sub>流束と分離性能向上によって2倍の改善が実現できる。しかし、これら2つの混合ガスでは実際の選択性は理想の選択性よりもかなり低くなる可能性がある。COやCO<sub>2</sub> などの大きな分子は小さな分子であるH<sub>2</sub>の拡散を

妨げる可能性がある。大きな分子は上層の孔の入り口に吸着すると推測することができ、これによってH<sub>2</sub>透過流量が低下する。

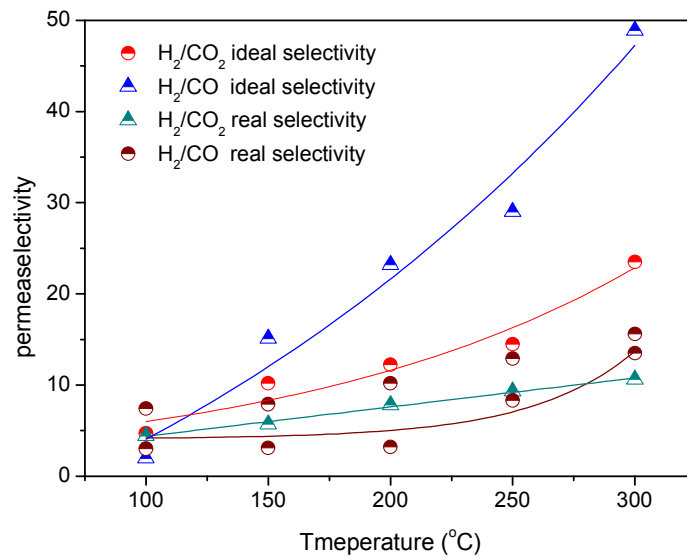


図4.13 H<sub>2</sub>/CO とH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>の選択性

#### 4.5.3 膜の初期性能

試験に適用したセラミック製分離膜試料の第3年度制作時の初期ガス分離性能を表4.7に示す。図4.14、4.15はこれらをグラフ化したものである。

表4.7 実験で用いた分離膜各試料の製造時初期性能

温度 (°C)	ガス	透過率 (mol/Pa/m <sup>2</sup> /s)		
		膜A	膜B	膜C
500	H <sub>2</sub>	1.2×10 <sup>-7</sup>	1.15×10 <sup>-7</sup>	2.0×10 <sup>-7</sup>
	N <sub>2</sub>	7.3×10 <sup>-10</sup>	7.33×10 <sup>-10</sup>	1.8×10 <sup>-9</sup>
	He	-	3.99×10 <sup>-7</sup>	2.8×10 <sup>-7</sup>
	CO <sub>2</sub>	-	7.48×10 <sup>-10</sup>	3.2×10 <sup>-9</sup>
400	H <sub>2</sub>	7.6×10 <sup>-7</sup>	7.62×10 <sup>-8</sup>	-
	N <sub>2</sub>	6.7×10 <sup>-10</sup>	6.66×10 <sup>-10</sup>	-
	He	-	3.09×10 <sup>-7</sup>	-
	CO <sub>2</sub>	-	5.56×10 <sup>-10</sup>	-
300	H <sub>2</sub>	4.5×10 <sup>-8</sup>	4.53×10 <sup>-8</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup>
	N <sub>2</sub>	6.0×10 <sup>-10</sup>	6.01×10 <sup>-10</sup>	1.7×10 <sup>-9</sup>
	He	2.3×10 <sup>-7</sup>	2.29×10 <sup>-7</sup>	1.8×10 <sup>-7</sup>
	CO <sub>2</sub>	5.6×10 <sup>-10</sup>	5.65×10 <sup>-10</sup>	3.0×10 <sup>-9</sup>
200	H <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>-8</sup>	2.46×10 <sup>-8</sup>	-
	N <sub>2</sub>	1.5×10 <sup>-9</sup>	1.48×10 <sup>-9</sup>	-
	He	-	1.42×10 <sup>-7</sup>	-
	CO <sub>2</sub>	-	1.05×10 <sup>-9</sup>	-

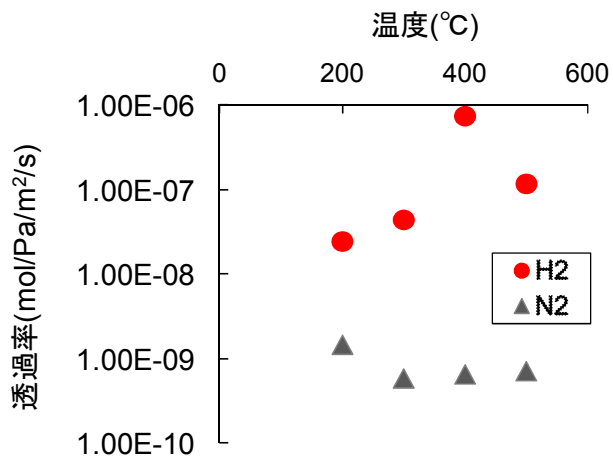


図4.14 膜A調製時のH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系の分離特性

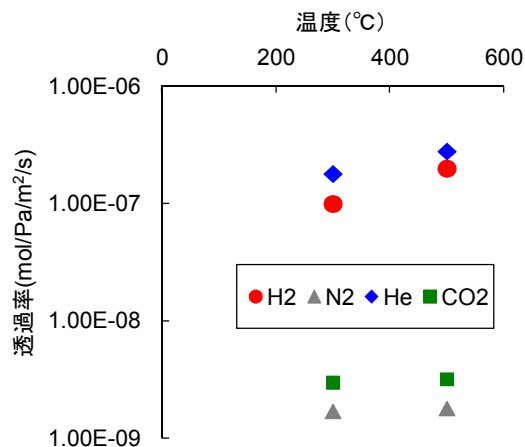


図4.15 膜C調製時のH<sub>2</sub>, HeおよびCO<sub>2</sub>の分離特性

膜の初期性能に関しては、H<sub>2</sub>ガスの透過率値の最大は $7.6 \times 10^{-7}$  mol/Pa/m<sup>2</sup>/sなる値が得られている。この値は、本研究の第1、2年度で得られていた値と比較して約3倍となった。H<sub>2</sub>ガスおよびHeガスに関しては、透過率の対温度依存性に正の関係が認められる。しかし、N<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>に関しては、必ずしも規則的な温度依存性は認められない。

#### 4.5.4 H<sub>2</sub> ガス透過特性測定

ガス透過特性を測定するに際し、N<sub>2</sub>ガスを掃流ガスとして用いた方法を適用したが、このときの掃流ガス流量とそれぞれ得られたH<sub>2</sub>ガスの透過率との関係を図4.16示す。これより、掃流としてのN<sub>2</sub>ガス流量は200 ml/min以上であれば透過率に影響を与えないことが確認された。

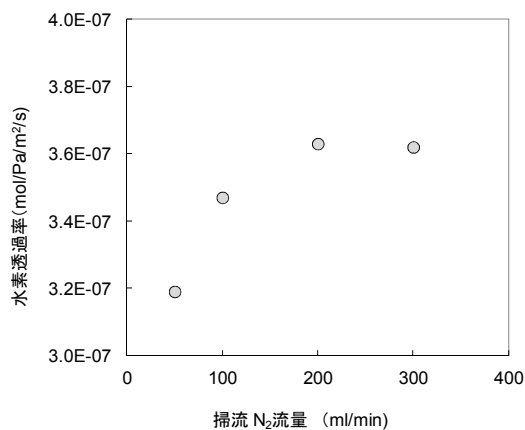


図4.16 掃流N<sub>2</sub>流量のH<sub>2</sub>透過率に対する影響

水分を含まない乾燥ガス条件において、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス系でのH<sub>2</sub>ガスの透過率を繰り返し測定した結果を図4.17に示す。温度範囲は600°Cまで拡張した。透過率値は、 $3.6 \times 10^{-7}$ から $5.2 \times 10^{-7}$  molPa<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>なる値で得られた。また、温度が高くなるほど透過率が高くなるという温度依存性は観察されなかった。全体の平均的なH<sub>2</sub>透過率は、 $4.4 \times 10^{-7}$  molPa<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>であった。同じ分離膜について2~3か月経過後にH<sub>2</sub>の測定を行った結果である。このときは、500°Cにおける測定値が100および300°Cの場合に比較して20%程度高くなった。測定値はおおむね $4.5 \times 10^{-7}$ から $7.6 \times 10^{-7}$  molPa<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>という値で得られ、全体平均は $5.7 \times 10^{-7}$  molPa<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>となった。

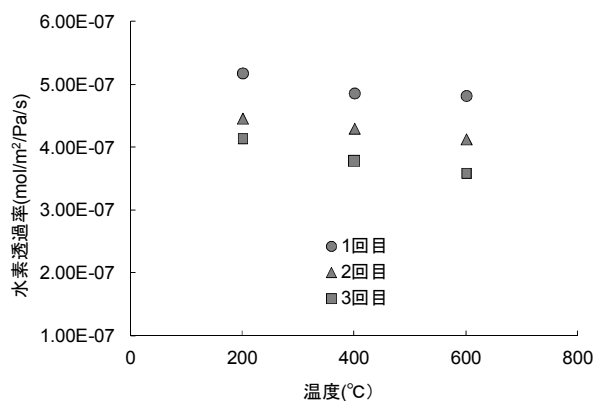


図4.17 H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系でのH<sub>2</sub>透過率

これらの結果から考えられることは、分子径が

0.218 nmであり、 $N_2$  : 0.36 nm、 $CO_2$  : 0.46 nmおよび $CO$  : 0.38 nmと比較して小さな $H_2$ 分子の膜透過においては、温度の影響に規則性はないこと、また、できる限りガスの流量条件を定常に保っても、ガスの透過流量において同一温度条件で20%程度の変動が生じるということである。なお、 $H_2$ と $N_2$ の間の選択係数 $\alpha$ は最大17となったが、条件によっては2~3程度の範囲にとどまる場合もあった。

#### 4.5.5 $H_2$ ガス透過特性への共存硫化水素の影響

図4.18は、硫化水素共存の影響を調べた結果である。 $H_2$ 自体の透過率にやや大きな変動がみられたが、温度が比較的低い $200^\circ C$ および $300^\circ C$ において、 $H_2S$ の共存する場合に透過率の測定値はやや大きくなった。 $400$ および $500^\circ C$ の条件ではほぼ同じ値となった。これより、硫化水素が50 ppmという低濃度で共存する条件においては、それが $H_2$ の膜透過性に及ぼす影響はないと結論できる。

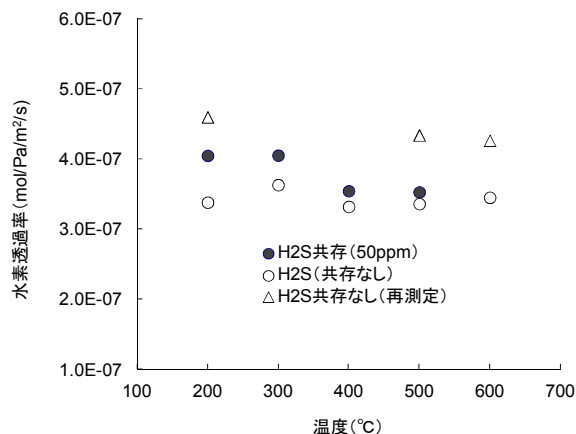


図4.18  $H_2$ 透過率への $H_2S$ の影響 (使用膜 : A)

#### 4.5.6 $CO$ 、 $CO_2$ が共存する場合の $H_2$ の膜透過性

実際の分離対象ガスには、主要なガス成分として $CO$ や $CO_2$ が $H_2$ と同程度以上の濃度で共存する。そこで、これらが $H_2$ の膜透過性にどのような影響を及ぼすか、あるいはそれらのガス成分自体がどれだけの透過性を示すかを知ることは重要である。図4.19は、 $H_2$ と $CO$ 、または $H_2$ と $CO_2$ が各々50%で存在するガスの膜分離における $H_2$ の膜透過率測定値である。これによると、 $CO_2$ と等量組成のガスでは $H_2$ 膜透過率はいくぶん小さくなり、一方 $CO$ との混合においては、やや大きい測定値となる結果になった。 $CO_2$ 分子は、ナノサイズ孔内および膜最上層の $SiO_2$ 層に吸収され、 $H_2$ の透過を抑制するともいわれることから、若干小さな値になったと思われる。また、これらの場合も、温度の高い方が透過率の値が大きくなるといった傾向はみられていない。おおむね同等の値である。

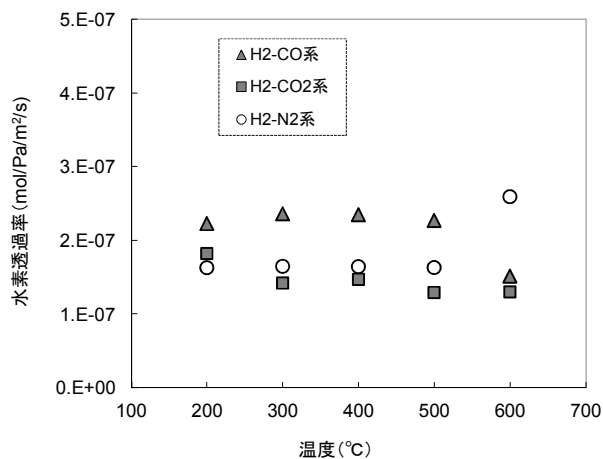


図4.19  $CO$ 、 $CO_2$ が $H_2$ と等量混合の場合の $H_2$ 透過率 (使用膜 : A)

このように、実際の分離対象ガスを想定しておそらく3成分以上からなる系でのガスの膜分離で水分が含まれない条件では、異種分子の競合的な膜透過が生じ、顕著に特定のガスの分離性が低下するということはないと考えられる。

#### 4.5.7 熱力学的平衡解析

図4.20は、模擬ガスを供給した場合の $CO$ 転化率と $H_2O/CO$ モル比の関係を示す。この結果から、とくに比較的高温 ( $400^\circ C$ ) である場合、同様の実験条件下では、 $CO$ 転化率は、常に、 $MR$ の方が固定床装置 ( $FR$ ) よりも高いことが示される。 $H_2$ が膜を通過して拡散するにつれて、反応は、 $H_2$ 生成に有利な高 $CO$ 転化率側にシフトする。 $FR$ の場合、反応室に $H_2$ が滞留する時間が長いいため、 $CO$ 転化率に

限界が生じる。CO転化率は80%を超えるため、経済的観点から、1.0~1.5のモル比の適用が最も有益と考えられる。

供給ガス流におけるガス成分がCO転化率に及ぼす影響を図4.21に示す。供給ガス中のH<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>は順方向のWGS反応を大幅に阻害した。ガス中にH<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>が存在しない場合、CO転化率が明らかに増大する。しかし、N<sub>2</sub>ガスが存在しない場合のCO転化率は、N<sub>2</sub>ガス存在下でのCO転化率と同等であった。不活性成分としてのN<sub>2</sub>は、WGS反応に熱力学的な影響を及ぼさないが、H<sub>2</sub>分圧を低下させるからである。

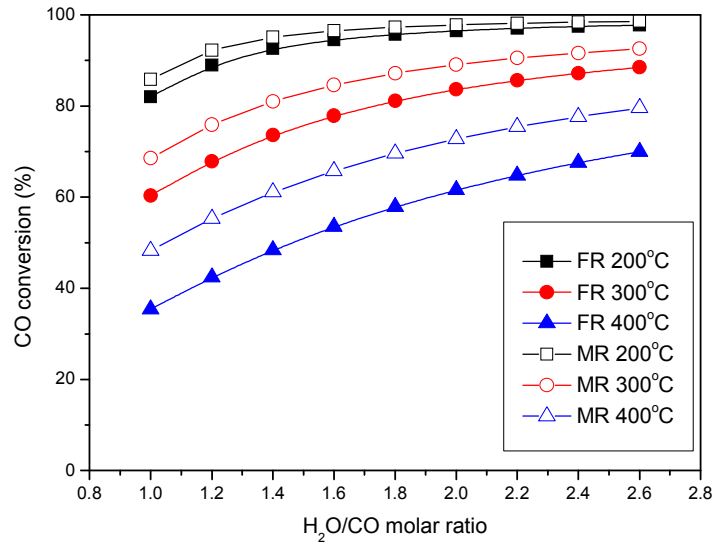


図4.20 フィードガス中のH<sub>2</sub>/COモル比の関数としてのCO転化率 (H<sub>2</sub>分離率50%の場合)

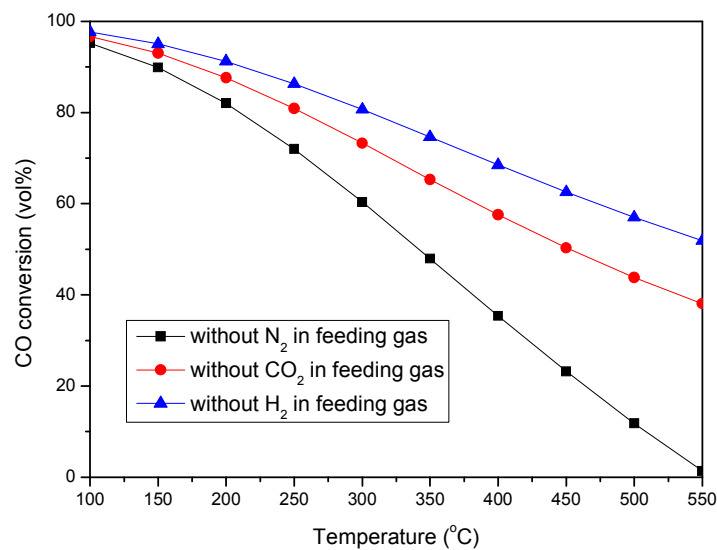


図4.21 ガス成分がCO転化率に及ぼす影響 (FRの場合)

このモデルは、可逆的な発熱反応であるWGS反応に基づいているが、図4.22に示すように、WGS反応では高温が熱力学的な有利性を示さない。すなわちFRでは100°Cという低温でCO転化率が90%以上に達するが、550°Cの高温ではわずか1.3%となる。MRでは、生成物の除去量が多いため、より実用的な運転温度で高い転化率が得られるように反応器の平衡がシフトした。図にみられるように、H<sub>2</sub>分離率が0%から90%へと増加するのにもない、同一の温度点に対するCO転化率が大幅に増加している。この傾向は、とくに、温度が300°Cを超えるような場合に明確に認められる。

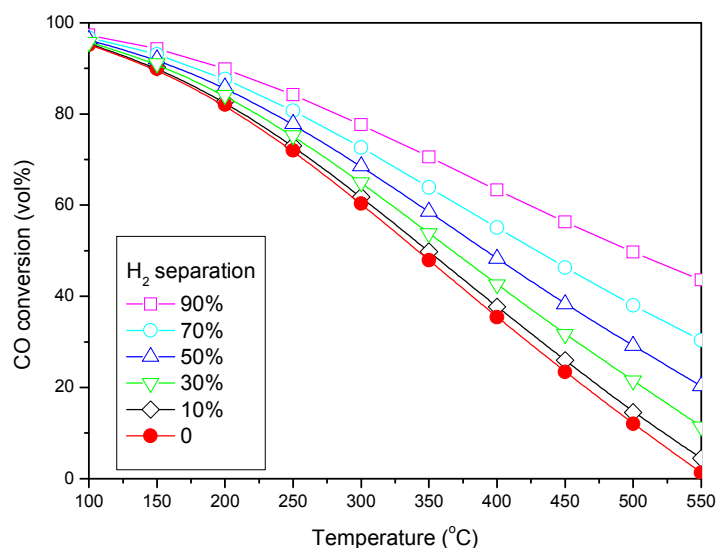


図4.22 H<sub>2</sub>分離率がCOの平衡転化率に及ぼす影響 (H<sub>2</sub>O/COモル比=1.0の場合)

#### 4.5.8 ガス透過

ガス成分の種類および透過方向が膜のH<sub>2</sub>透過特性に及ぼす影響について、図4.23および4.24に示す。CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、COなどの他の成分ガスの透過性は図4.25～4.27にそれぞれ示す。これらの結果から、H<sub>2</sub>の透過性および選択性は温度（実験では300°Cまで）の上昇とともに増大することが明らかである。水素単独の条件について結果をみると、透過性は、温度が100°Cから300°Cに上昇するにつれて $1.26 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $3.21 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に増加した。H<sub>2</sub>の透過性は、これ以外のガス成分の透過性よりも1桁以上高い。

CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>に対するH<sub>2</sub>の選択性については、H<sub>2</sub>/CO選択性は250°C以上で比較的大きく増加した。このため、高温ではCO含有量が低く、H<sub>2</sub>に富む透過流が得られるものと考えられる。



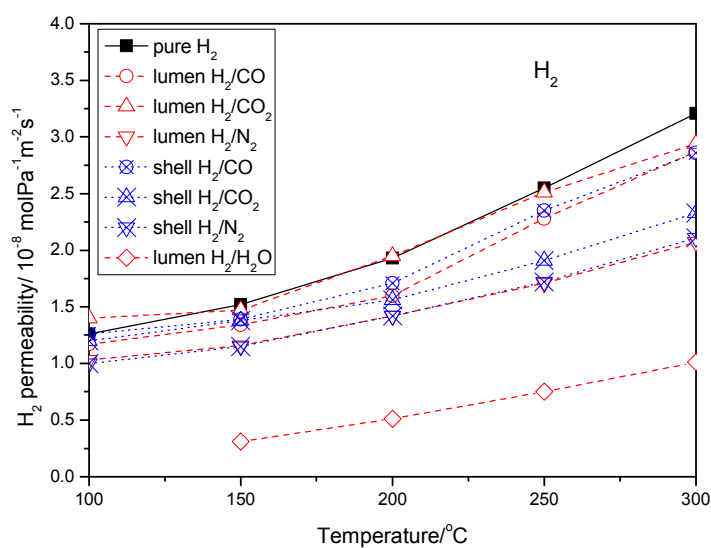


図4.23 ガス成分および透過方向がH<sub>2</sub>の透過性に及ぼす影響

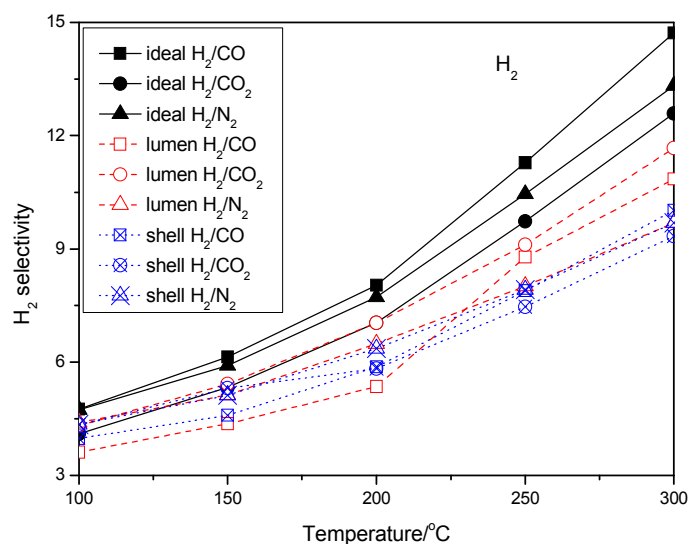


図4.24 ガス成分および透過方向がH<sub>2</sub>の選択性に及ぼす影響

水蒸気はWGS反応に必須の成分である。しかし、図4.23をみると、供給した混合ガスにおける水蒸気の存在はH<sub>2</sub>の膜透過に大きな影響を及ぼした。純粋なH<sub>2</sub>ガスの透過性は $3.21 \times 10^{-8} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であったが、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O混合ガスのH<sub>2</sub>透過性は $1.01 \times 10^{-8} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に低下した。これは、H<sub>2</sub>O分子が膜最上層のSiO<sub>2</sub>表面に吸着してナノ孔に捕捉され、H<sub>2</sub>の透過を妨げるためと考えられる。

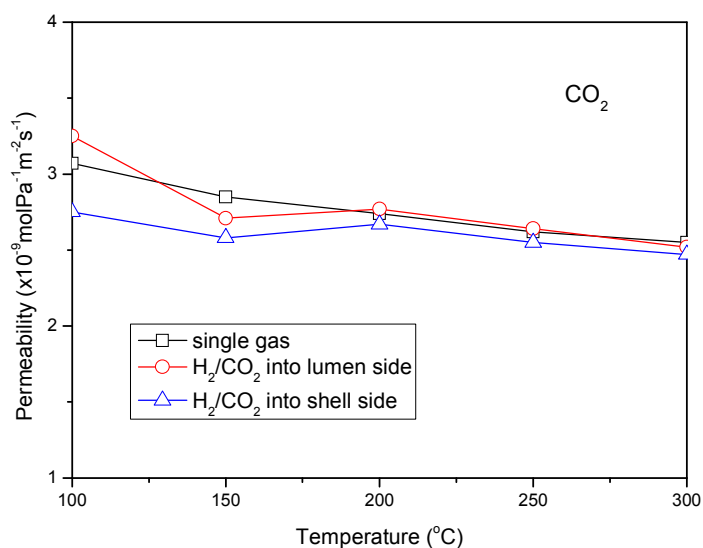


図4.25 透過の向きがCO<sub>2</sub>の膜透過に及ぼす影響

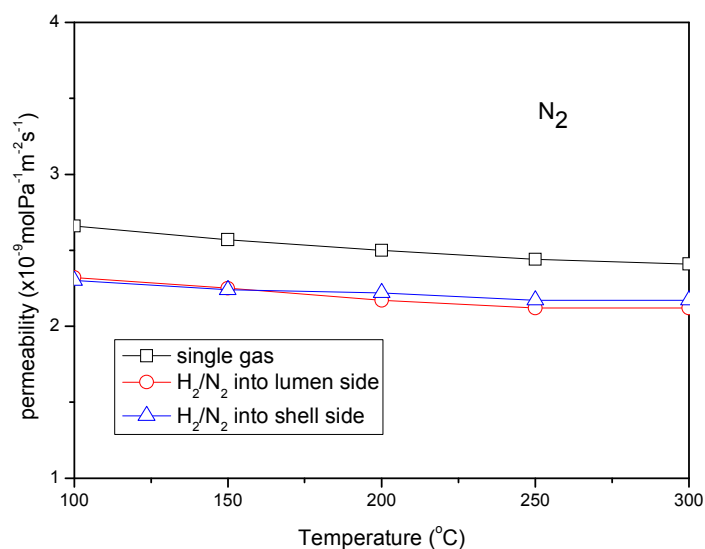


図4.26 透過の向きがN<sub>2</sub>の膜透過に及ぼす影響

これらの結果に基づき、単独ガスならびにH<sub>2</sub>/COおよびH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の混合ガスについては、透過方向が透過性および選択性に明確な影響を及ぼさないことが認められた。しかし、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>の混合ガスについては、管腔側からの透過の方が、シェル側からの透過よりもH<sub>2</sub>の透過性および選択性において量的に多かった。この差は、図4.28に示すとおり、ガス挙動および遷移帯の差によるものと考えられる。

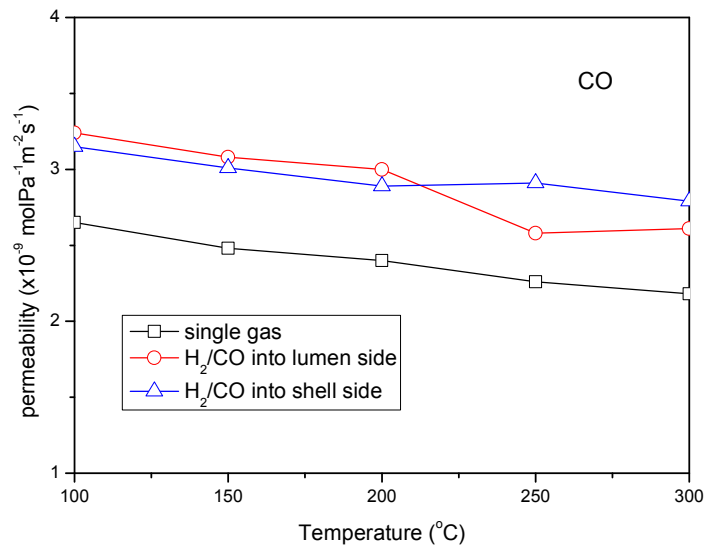


図4.27 透過の向きがCOの膜透過に及ぼす影響

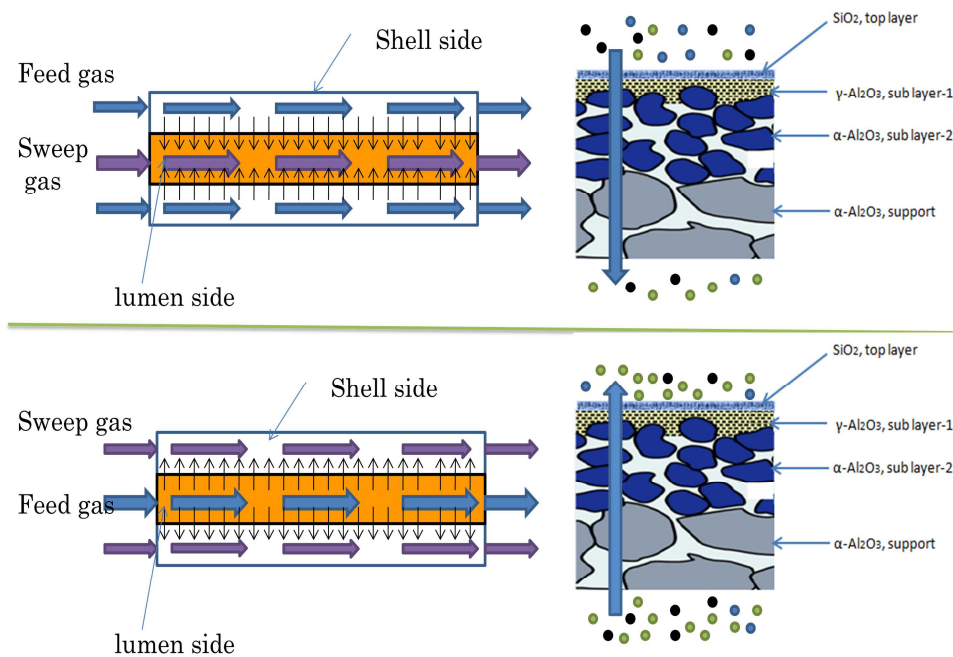


図4.28 ガスの膜透過における透過の方向性

CO<sub>2</sub>分子は、孔内および最上層のSiO<sub>2</sub>層に強く吸収され、H<sub>2</sub>の透過を抑制する。ナノ多孔性セラミック膜については、ガス分子の透過性は最上層のSiO<sub>2</sub>層に左右される。シェル側からガスが透過する場合、ガス分子はまず最上層に運ばれて膜の孔を満たすため、これがH<sub>2</sub>の移動を阻害する。管腔側からのガス透過の場合、ガス分子は孔の大きな領域（支持体および中間層）から最上層へと移動していく。CO<sub>2</sub>の含有量はクヌーセン拡散により減少し、これがH<sub>2</sub>の透過に有利に働くことになる。

以上の結果から、膜の応用法について以下に示す有益な知見を得ることができた。

- 1) 透過の向きがガス透過性能に及ぼす影響は、CO<sub>2</sub>を除いて明確ではない。

2) 用いられた膜は水蒸気にきわめて感受性が高かった。ガス中に水蒸気が存在すると、ガス成分の透過が阻害される。

次に、各膜層の水蒸気耐性を表4.8に示す。最上層は、その非晶質構造のために水熱安定性が劣る。このため、水蒸気が存在し、かつ高温条件におかれると最上層のシリカ層が破壊される可能性がある。発熱性のWGS反応では、大量の熱が反応域から放出され、局所温度が上昇する。したがって、WGS反応については、管腔側からSiO<sub>2</sub>セラミック膜を通してシェル側方向へと抜けるガス透過方向が最適と判断される。実験では、この管腔側を反応域とみなし、触媒を膜管の内部に置くことで、最上層のSiO<sub>2</sub>セラミック膜を水蒸気から保護されるようにした。

表4.8 各膜層の水蒸気耐性

Layer	Material	Diameter (nm)	Steam tolerance
top layer	SiO <sub>2</sub>	<1	No
sub-layer-1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	No
sub-layer-2	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	Yes
support	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	Yes

#### 4.5.9 膜リアクター (MR) におけるWGS反応

図4.29～4.32に、2通りの空間速度で供給圧力がCO転化率およびH<sub>2</sub>回収率に及ぼす影響を示す。このうち図4.29および4.31は、特定の温度でCO転化率が改善されることを、供給圧の関数として示している。これによると、MRのCO転化率の方が、触媒固定床で得られる転化率よりもかなり高かった。MRのCO転化率は、7,880 h<sup>-1</sup>で22.7% (0.1mPa) ～40.0% (0.4 mPa) に達した。また、MRのCO転化率はガス供給圧により大幅に促進される。圧力は、透過の駆動力を促進し、反応側のH<sub>2</sub>の比率にも変化を与える。

図に示すように、圧力が同じ場合どの温度でも低空間速度の2,665 h<sup>-1</sup>におけるCO転化率の方が、高空間速度の7,880 h<sup>-1</sup>におけるCO転化率よりも高かった。実際、空間速度が小さいほど反応物質と触媒の接触時間が長いこと、CO転化率が高くなることになる。さらに、2,665 h<sup>-1</sup>に対応するCO転化率曲線は、供給圧が高くなるにつれて平衡転化率に近づく。これは、滞留時間の長さでH<sub>2</sub>膜透過に対する有利性という正の効果が合わさったためと考えられる。

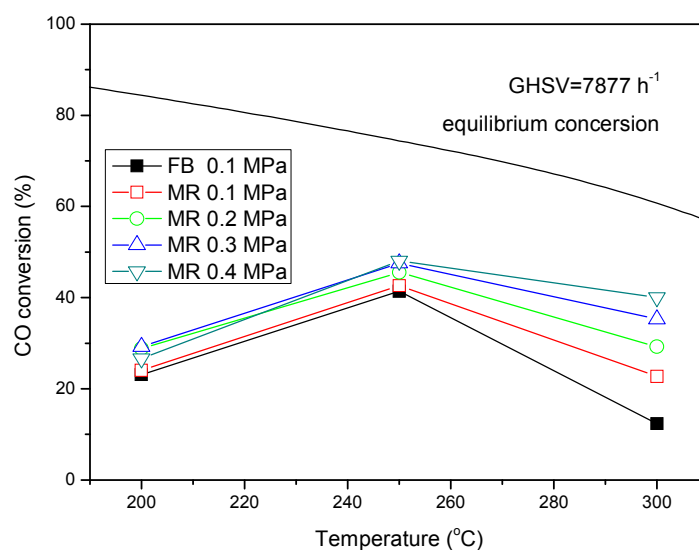


図4.29 MRでのガス供給圧のCO転化率に及ぼす影響（空間速度7,877 h<sup>-1</sup>）

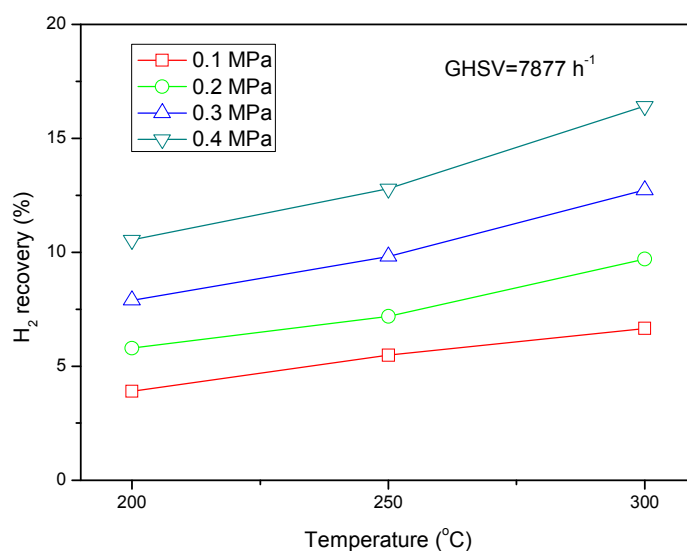


図4.30 MRでのガス供給圧のH<sub>2</sub>回収率に及ぼす影響（空間速度7,877 h<sup>-1</sup>）

全温度条件において、最高の転化率は最大のガス供給圧で達成された。図4.29に示すように、CO転化率最大値は250°Cで達成されたが、熱力学的平衡転化率よりも低かった。しかし、275°Cで70.3~73.5%という高CO転化率が得られ、300°Cではわずかに低下した。これらはいずれも、平衡限界値を超えていた。この傾向は、熱力学的観点からは低温が反応に有利に働くが、反応速度および透過率は、アレニウスの法則に従っているため、それらについては低温が有利に働かないことを示すと考えられる。したがって、H<sub>2</sub>透過率により決定されるCO転化率は、温度が250~275°Cに達するまでは増加し、その後は熱力学的制約条件が重要になってくるため、低下する。

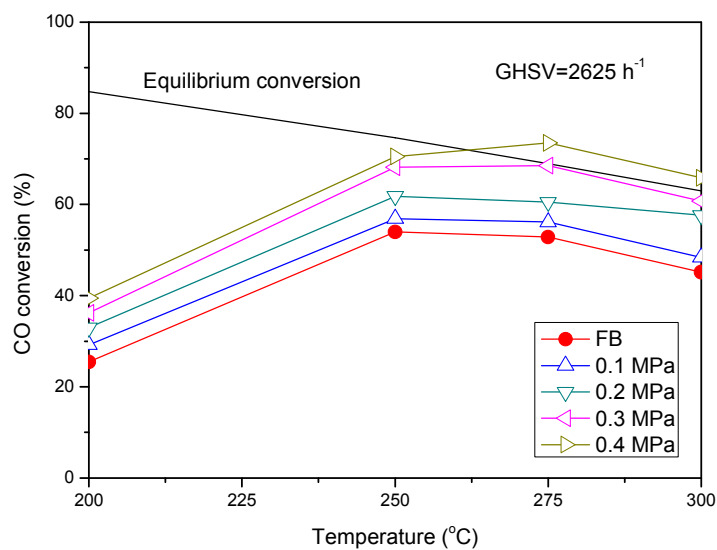


図4.31 MRでのガス供給圧のCO転化率に及ぼす影響（空間速度2,625 h<sup>-1</sup>）

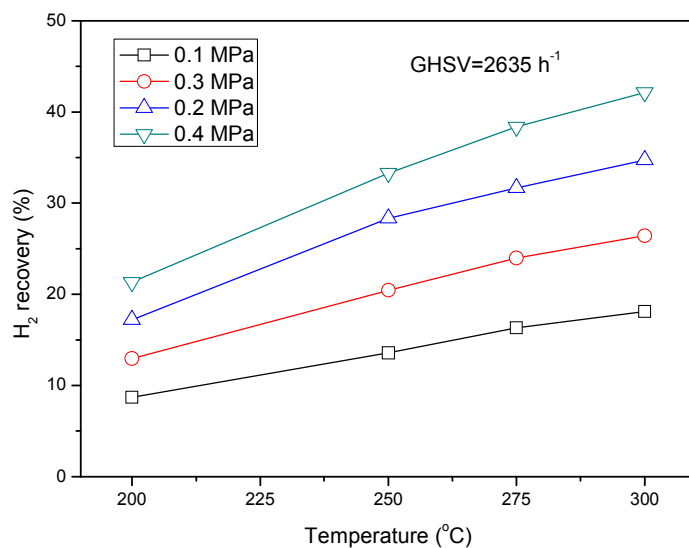


図4.32 MRでのガス供給圧のH<sub>2</sub>回収率に及ぼす影響（空間速度2,625 h<sup>-1</sup>）

CO転化率が高くなるということは、H<sub>2</sub>生成量が多くなる、または透過の駆動力が高くなり、ひいては透過ガスから回収されるH<sub>2</sub>量が多くなることを意味する。図4.30および図4.32に示すとおり、H<sub>2</sub>回収率は、圧力駆動力に対し線形依存でありまた温度依存でもある。とくに、H<sub>2</sub>回収率は低空間速度の2,665 h<sup>-1</sup>で常に高くなるが、これは7,877 h<sup>-1</sup>の場合に比較してCO転化率が高くなるためである。

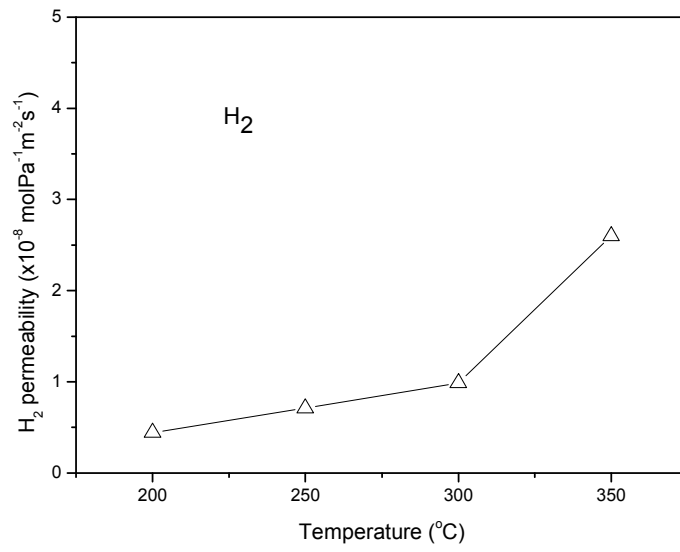


図4.33 反応条件下で45日後のH<sub>2</sub>透過性

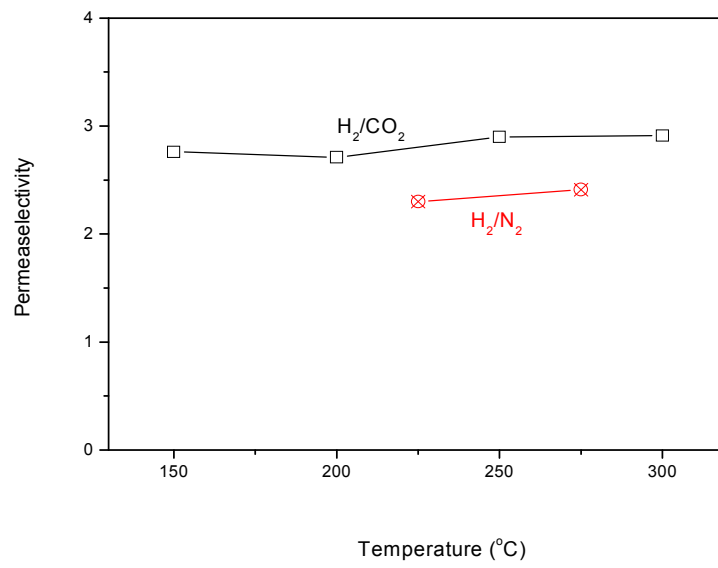


図4.34 反応条件下で45日後のH<sub>2</sub>透過選択性

膜の性能維持に関し、図4.33に示すとおり、使用開始前に純粋H<sub>2</sub>ガス流で $3.21 \times 10^{-8} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であったH<sub>2</sub>透過性は、反応条件下45日後にはかなり低下し、 $0.99 \times 10^{-8} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった（300℃）。これは、前述のようにSiO<sub>2</sub>層で水分子が吸収されたことが原因と考えられた。図4.34に示すように、H<sub>2</sub>の透過選択性も、反応前に比較して明らかに低下することにも注目する必要がある。H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>供給系について、H<sub>2</sub>の透過選択性は11.7から45日後に2.9となった（300℃）。

ここで、モジュールおよび膜管内を50 ml/minのN<sub>2</sub>ガス流を250℃で4時間流し、温度を500℃に上昇させることにより膜のガス透過性を回復させることを試みた。しかし、図4.35に示すように、H<sub>2</sub>透過率は200℃で $1.7 \times 10^{-7} \text{ molPa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に増加するが、その選択性は改善されなかった。

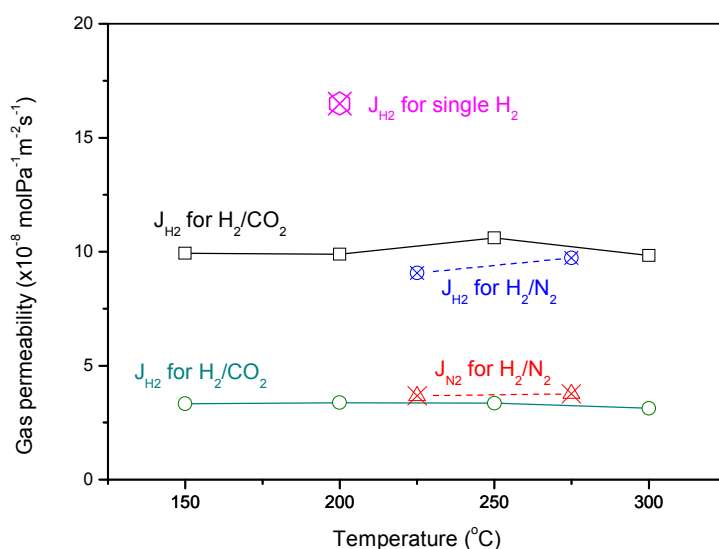


図4.35 500℃で膜を回復後のH<sub>2</sub>透過性および選択性（加熱速度2℃/min）

## 4.6 膜反応器のモデリング

### 4.6.1 理論と方法

ここでは、PCMR反応器は、シェルと平行に設置した複管構造の膜チューブで作動すると想定した。図4.36のように触媒粒子を膜チューブに充填した。透過ガス流はシェル側で回収し、掃流ガスとして不活性N<sub>2</sub>を使用した。

モデルの構築において以下の共通する仮説を想定した。

- 1) モジュールは断熱性であり定常状態で作動する。
- 2) 軸方向混合はない。
- 3) 管内側とシェル側の圧力損失はごくわずかである。
- 4) 供給流と掃流は並流であると想定する。
- 5) 膜チューブ内の触媒層の密度は一定である。



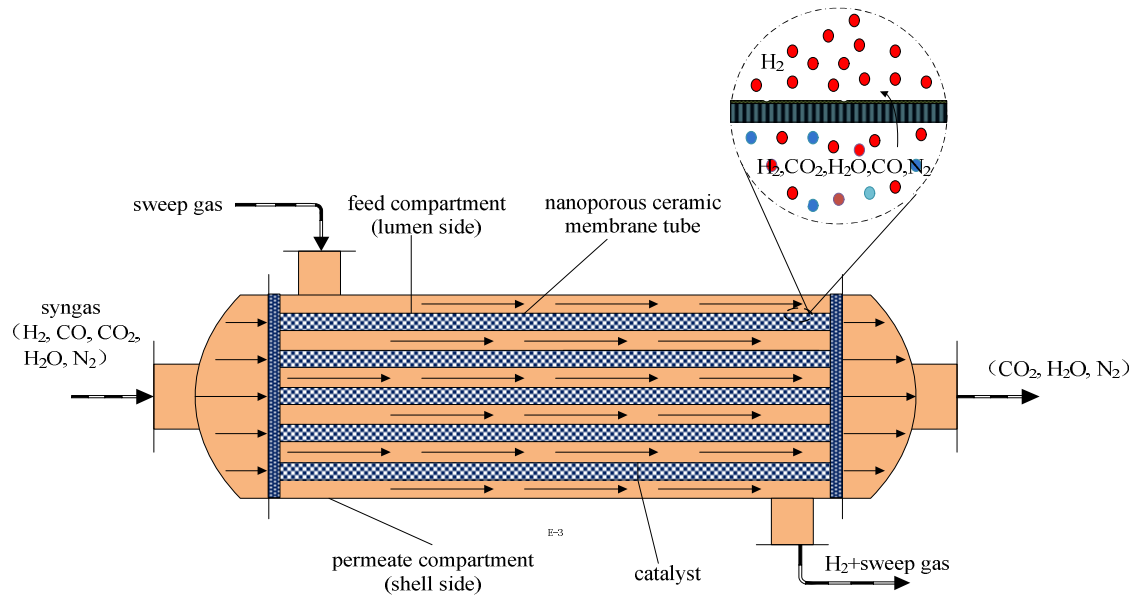


図4.36 複管式PCMRの概略図

WGS反応の動態方程式について、充填した触媒は商用の低WGS反应用Cu/Zn 触媒と想定した。本研究では、Keiskiら<sup>43)</sup>が提示したべき法則の動態方程式(4.7)を選んだ。

$$r_{\text{CO}} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) c(\text{CO})^n c(\text{H}_2\text{O})^m (1 - \beta) \quad (4.7)$$

ここで $\beta$ は反応の可逆係数である。

$$\beta = \frac{c(\text{CO}_2)c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})c(\text{CO})K_T} \quad (4.8)$$

$K_T$ は平衡定数である。

$$K_T = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) \quad (4.9)$$

したがって、 $n=1$ 、 $m=0$ で活性化エネルギーは46.1 kJ/molとなる。

上記の仮説に基づいて、管内(供給)側とシェル(透過)側のそれぞれについてモルとエネルギーを計算した。モル収支は、図4.37に示すとおり、 $z$ から $z + \Delta z$ の体積要素に基づくガス種 $i$ の管内側のモルバランスは以下のように表すことができる。

$$In - Out + Generation = Accumulation$$

入－出＋生成＝累積

$$n_{i,z}^L - n_{i,z+\Delta z}^L - \pi d_{ex} \Delta z J_i + \frac{1}{4} \pi d_{ex}^2 \Delta z r_i = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{dn_i^L}{dz} = \frac{1}{4} \pi d_{ex}^2 r_i - \pi d_{ex} J_i \quad (4.11)$$

同様に、シェル側の収支についても検討し、以下の方程式を得た。

$$\frac{dn_i^S}{dz} = \pm \pi d_{ex} J_i \quad (4.12)$$

膜チューブを通る水素透過流 ( $J_i$ 、 $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) は以下の方程式を用いて計算できる。

$$J_i = Q\Delta p \quad (4.13)$$

ここで、 $Q$ は単一ガス透過性 ( $\text{molm}^{-2}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、 $\Delta p$ は管内側とシェル側の差圧 (Pa) である。

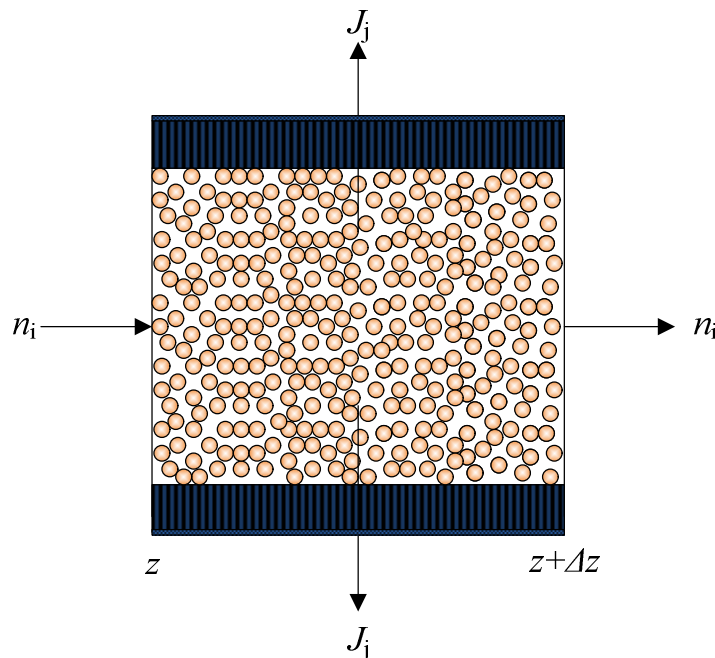


図4.37 PCMRの体積要素の概略図

エネルギー収支については、次のようである。

反応熱、膜を介した熱伝達、透過ガスが運ぶエネルギーを考慮して、 $z$  から  $z + \Delta z$  のMRの体積要素に基づいてエネルギーバランスを計算した。限界を  $\Delta z \rightarrow 0$  として微分方程式を求めた。管内側の微分方程式は以下である。

非等温モデルの場合、管内側のエネルギーバランス方程式は以下で表すことができる。

$$\sum_i^5 n_i^L C_{p,i} \frac{dT^L}{dz} = \frac{1}{4} \pi d_{ex}^2 r_i \Delta H_r T^L - \pi d_{ex} (U_i + \sum_i^5 D_i C_{p,i}) \Delta T \quad (4.14)$$

ここで、 $\Delta H_r$  は反応熱、 $C_p$  はガス混合体中の各ガス種の熱容量である。

シェル側の微分方程式は次のとおりである。

$$\sum_i^5 n_i^S C_{p,i} \frac{dT^S}{dz} = \pi d_{ex} (U_i + \sum_i^5 D_i C_{p,i}) \Delta T \quad (4.15)$$

上記微分方程式の境界条件を下記に示す。

$$z = 0, \quad n_i^L = x_i n_{t0}, \quad n_i^P = 0, \quad T^L = 200^\circ\text{C}, \quad T^S = 200^\circ\text{C}$$

圧力損失については、触媒充填層（管内側）の圧力損失（運動量損失）を、よく知られているエルガンの式を用いて計算した。透過側の圧力は一定と想定した。

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)2\mu \cdot u_s}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)\rho \cdot u_s^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad (4.16)$$

ここで、 $\Delta p$  は反応層の軸方向の圧力損失 (Pa)、 $L$  は触媒層の長さ (m)、 $\varepsilon$  は層の多孔性（無次元）、 $\mu$  はガスの粘度 (Pa·s)、 $u_s$  は空塔速度 ( $\text{ms}^{-1}$ ) である。各コンパートメントの端部における圧力損失を計算し、反応器チューブ全体の圧力損失を求めた。

計算した圧力損失は非常に小さい（4%未満）。したがって、圧力損失が膜の性能に与える影響を無視したが、これは他の研究におけるアプローチと同じである<sup>16-21</sup>。

シミュレーションで用いた設計パラメータと運転条件を表4.9に示す。方程式（4.7）に基づくと、透過ガス流束は圧力とともに増大すると推定することができる。本研究で使用した膜チューブの差圧（ $\Delta p$ ）許容値は0.2 MPaである。ここでは、このような狭い範囲の圧力がPCMRの性能に与える影響は考えない。したがって、圧力は管内側で0.3 MPa、シェル側では0.1 MPaに固定した。

表4.9 PCMR のシミュレーションで使用した幾何学的パラメータと基本的な運転条件\*

$d_{in}/m$	$4.0 \times 10^{-3}$
$d_{ex}/m$	$6.0 \times 10^{-3}$
$d_p/m$	$4.5 \times 10^{-4}$
$T_0^L / ^\circ C$	200
$T_0^S / ^\circ C$	200
$p^L / MPa$	0.3 MPa
$p^S / MPa$	0.1 MPa
供給ガス流/ $mols^{-1}$	$6.82 \times 10^{-2} mols^{-1}$ (c.a.10kW)
掃流ガス流/ $mols^{-1}$	$6.82 \times 10^{-2} mols^{-1}$
一般的な供給ガス組成**/mol%	
CO	13.8
H <sub>2</sub> O	13.8
H <sub>2</sub>	43.1
CO	14.6
N <sub>2</sub>	14.7

\* シミュレーションでは、特に明記せずにこの基本的な運転条件を使用する。 \*\* 著者らのグループのガス化改質システムでの結果に基づく。

PCMRの性能を評価するために、以下の目的関数を定めた。

一酸化炭素の転化率：

$$X_{CO} = \left(1 - \frac{n_{CO}^L + n_{CO}^S}{n_{CO}^{feed}}\right) \times 100\% \quad (4.17)$$

水素回収率：

$$R_{H_2} = \frac{n_{H_2}^S}{n_{H_2}^S + n_{H_2}^L} \times 100\% \quad (4.18)$$

並流のシミュレーションについては、初期値タイプの連立微分方程式をルンゲ・クッタ法を使って解いた。

#### 4.6.2 結果および考察

##### (1) 反応器の設計

図4.38は、膜チューブを増やすことがCO転化率とH<sub>2</sub>回収率にどのように影響するかを示している。図4.39は、膜チューブの数に依存する管内側とシェル側の温度プロファイルを示している。これらのデータはすべて、反応器の長さ/シェルの直径の比を一定にして ( $L/D=2$ ) 得たものである。本研究では、適切な流量分布を維持するために、チューブ間の最小クリアランスは粒径の8倍以上とした。図4.38に示すように、膜チューブの数を42本（長さは0.5 m）から233本（長さは2.8 m）に増すと、H<sub>2</sub>の回収率は6.5 mol%から88.9 mol%へと大幅に上昇した。膜チューブ、つまり透過面積を増やすとH<sub>2</sub>の

回収率が上がることが明らかである。H<sub>2</sub>回収率を70 mol%以上にするには、少なくとも167本の膜チューブ（長さは2 m）が必要ということになる。

一方、CO転化率はチューブが42本のときは72.0 mol%で、233本のときは79.2 mol%であることに着目する必要がある。膜チューブを増すとCO転化率はやや上昇した。

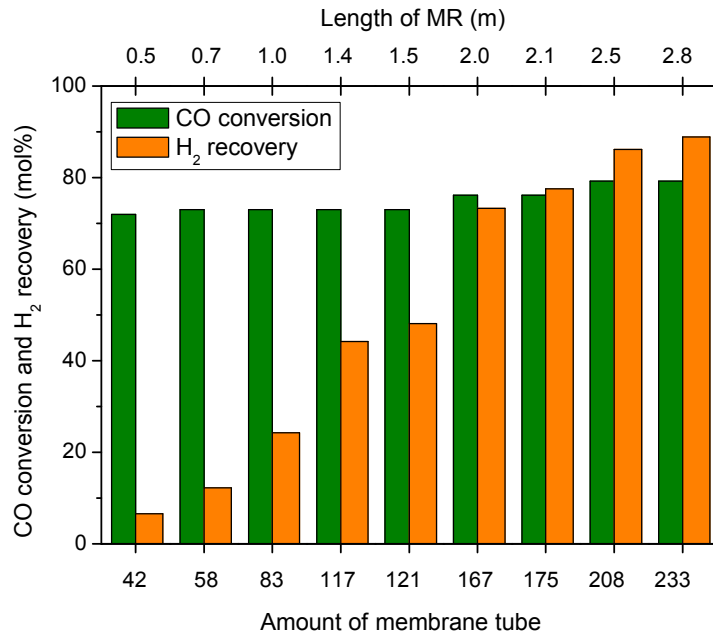


図4.38 チューブの数によるCO転化率とH<sub>2</sub>回収率の変化

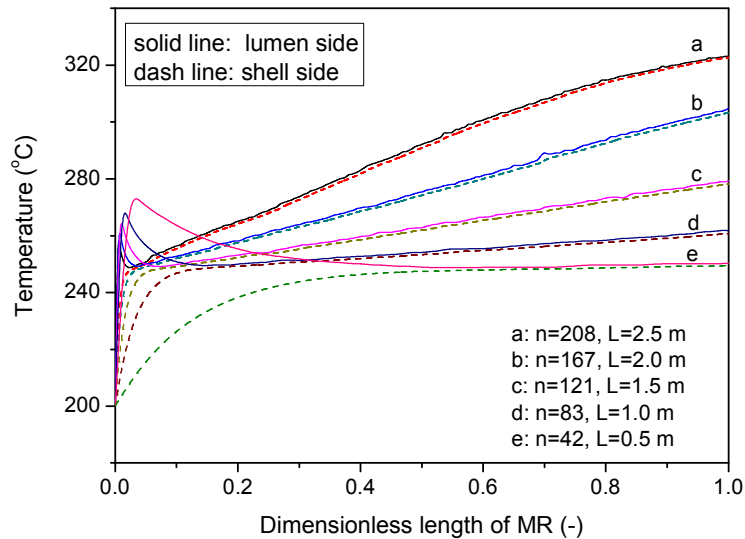


図4.39 チューブの数による管内側とシェル側の温度プロファイルの違い

図4.39は、各プロファイルにおいてMR入口部で温度のピークがあることを示している。モジュール全体は断熱性である。供給ガスは発熱性のWGS反応によって加熱された。WGS反応の速度が非常

に速いために、PCMRの入口部で多くの熱が生成したと推定することができる。それ以降は、MRに沿って管内側の温度がほぼシェル側の温度になるまで上昇した。これは、多孔性セラミックチューブの構造によって熱伝達が効率的に行われたためである。使用する膜チューブの数が少ない場合は、PCMR全体で温度はほぼ一定（250°C近辺）であった。低温の方が発熱性のWGS反応に有利である。CO転化はガス透過ではなく、主に熱力学的平衡によって制御された。しかし、使用する膜チューブの数が多（121本、167本、233本）場合は、PCMRに沿って温度が大幅に上昇した。最高温度は、233本のチューブを使用した場合のPCMR出口での327°Cであった。これは、PCMRに沿って発熱性のWGS反応が徐々に進行するためである。高温の方がより多くのH<sub>2</sub>が管内側からシェル側に透過することは明らかである。しかし高温の場合には、熱力学的にCO転化率が80 mol%以下になる。

全体的に、CO転化率とH<sub>2</sub>回収率は膜チューブの数に大きく左右される。多数の膜チューブを使用することは、それだけ装置のコストもかかるということを意味する。本研究では、167本の膜チューブ（長さは2 m）を使用したPCMRが入手可能であると想定した。

## (2) 水素ガスの透過性

本研究で使用した膜のH<sub>2</sub>透過性は、図4.12に示すように、他の研究と比較すると中間レベルである。本節では、H<sub>2</sub>透過性のPCMR性能への影響を評価するために、無次元係数 $\alpha$ を以下のように定義した。

$$\alpha = \frac{Q_{H_2}^{ideal}}{Q_{H_2}^{real}} \quad (4.19)$$

ここで、 $Q_{H_2}^{real}$  は本研究で使用した膜のH<sub>2</sub>透過性で、対応する $\alpha$ は1、 $Q_{H_2}^{ideal}$  は比較対象の膜のH<sub>2</sub>透過性である。なお、 $\alpha = 0.5 - 10$ の範囲で計算を行い、その他のガス成分の透過性は変えなかった。

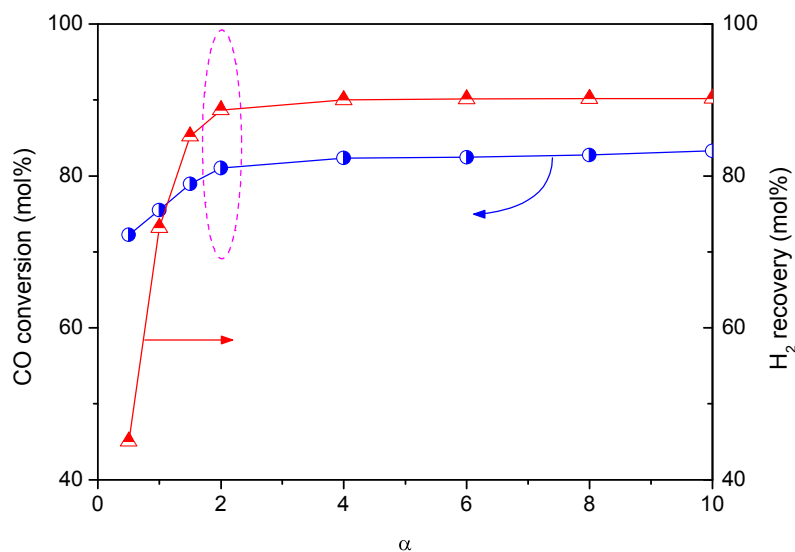


図4.40 H<sub>2</sub>透過性のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響

H<sub>2</sub>透過性がCO転化率とH<sub>2</sub>回収率に与える影響を図4.40に示す。また、PCMRに沿った対応する温度プロファイルを図4.41に示す。図4.40に示されるように、 $\alpha$ が0.5から2に増すとCO転化率は72.3 mol%から81.3 mol%に上昇し、H<sub>2</sub>回収率は45.0 mol%から88.7 mol%に上がった。H<sub>2</sub>透過率が向上するとH<sub>2</sub>透過速度が増大してH<sub>2</sub>除去も促進され、これによってWGS反応が生成物側にシフトすることになる。次いで $\alpha$ が2から10に増すと、CO転化率がおよそ83.0 mol%、H<sub>2</sub>回収率がおよそ90.0 mol%の漸近値に少しずつ近づいていくことがわかる。これは、H<sub>2</sub>透過性が高くなるとH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>透過選択性も高くなるために管内側でCO<sub>2</sub>濃度が高くなり、WGS反応の正反応には不利な状態になるからである。システム全体において反応が制御され、その結果、H<sub>2</sub>透過性の影響も小さくなる。

上記のモデリングの結果に基づいて $\alpha = 2$ が最適値であると考えられた。すなわち、望ましいH<sub>2</sub>透過性（たとえば300 °Cで $1.0 \times 10^{-7} \text{ molPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）は本研究の測定値の2倍であり、これが今後の研究における膜作成の目標を示唆している。

### (3) 入口供給ガス温度

入口供給ガス温度がPCMRの性能に与える影響について、100~300°Cの範囲で予測した。その結果を図4.41と図4.42に示す。

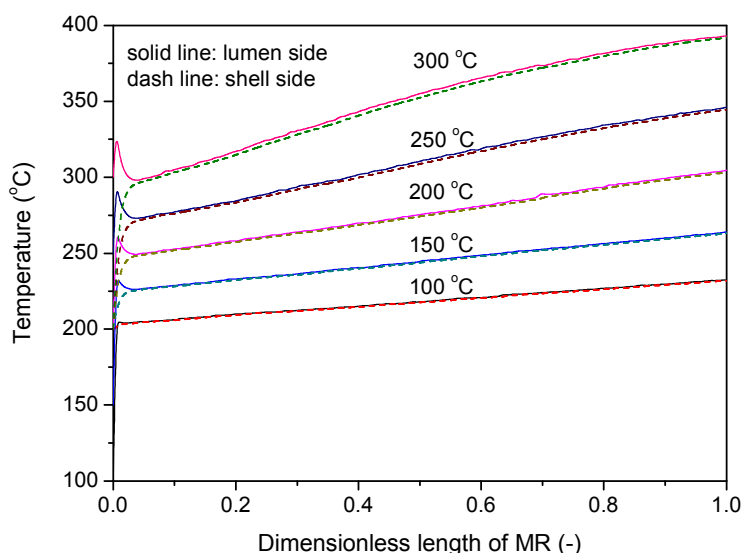


図4.41 入口供給ガス温度を変えたときのPCMRの管内側とシェル側の温度プロファイル

図4.41に示すとおり、入口供給ガス温度を上げると、管内側の平均温度が上昇した。高温によってH<sub>2</sub>透過速度が加速化されH<sub>2</sub>回収率が上がった。図4.42に示すとおり、入口供給ガス温度が300°CのときにH<sub>2</sub>回収率が83.0 mol%と最大値を示した。逆に、入口供給ガス温度を上げるとCO転化率は激的に低下した。高温ではWGS反応の正反応率が抑制され、同時にPCMR内のH<sub>2</sub>を除去してもそれを補うことはできない。

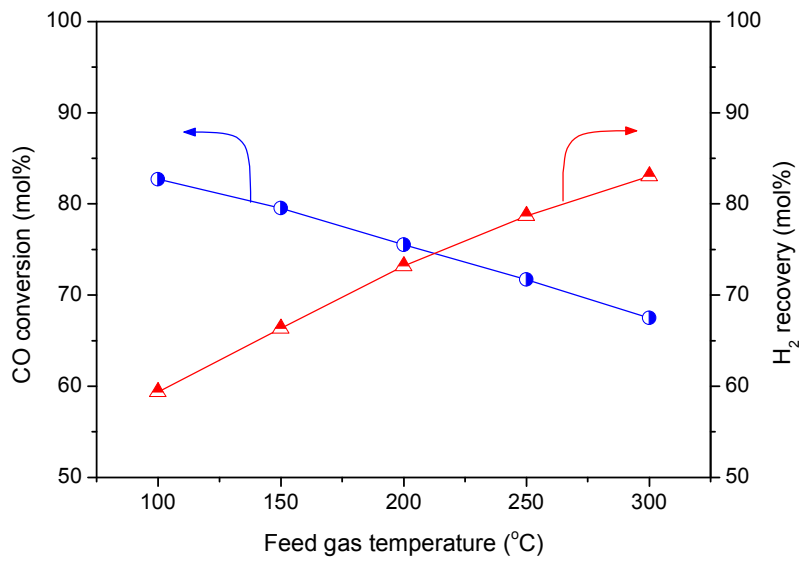


図4.42 入口供給ガス温度のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響

#### (4) 入口掃流ガス温度

PCMRで掃流ガスを使用すると駆動力が上がり、その結果H<sub>2</sub>透過流も増すため、その使用が提案されている。非等温断熱システムでは、スweepガスによって熱交換も促進され、発熱性のWGS正反応によって適切に温度が制御できる。そこで、入口掃流ガス温度の影響を次の項で分析する。

図4.43は、50~300°Cの範囲におけるPCMRの管内側とシェル側の温度プロファイルを示している。入口掃流ガス温度のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響を図4.44に示す。

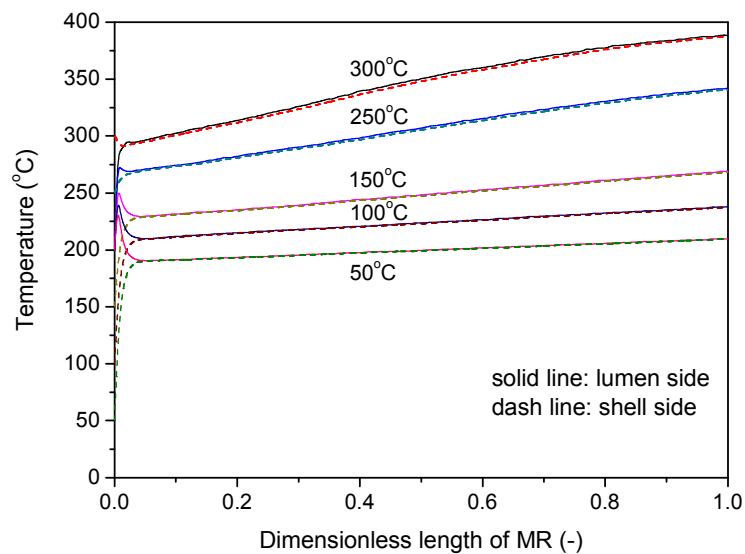


図4.43 入口掃流ガス温度を変えた場合のPCMRの管内側とシェル側の温度プロファイル



図4.43に示すように、シェル側の入口掃流ガス温度を上昇させる（250℃→300℃）と、膜を通してシェル側に伝達される熱負荷が減少するため、管内側入口の温度ピークが大幅に上昇する。高温ではWGS反応速度が上がってH<sub>2</sub>透過が増大する一方、WGSの平衡反応が起こり生成物側へシフトするのを抑制する。図4.44に示すように、入口掃流ガス温度が300℃の場合、H<sub>2</sub>回収率は82.6 mol%だがCO転化率は67.9 mol%に過ぎなかった。逆に、入口掃流ガス温度が入口供給ガス温度（200℃）よりも低い場合は、掃流ガスによって熱が奪われ続けるために反応と透過の速度が低下した。温度はPCMRに沿ってゆっくりと上昇したが、これがシェル側でのH<sub>2</sub>回収率の低下を決定づけた。しかし、低温ではWGSの平衡反応が起こりCO転化の方にシフトする。図4.44に示すとおり、入口掃流ガス温度が50℃の場合は、H<sub>2</sub>透過率はわずか54.2 mol%だが、CO転化率は最大85.1 mol%となった。

これらの結果は、入口掃流ガス温度がPCMR性能に与える影響が大きいことを証明している。H<sub>2</sub>透過とWGS反応の相互作用が実際にPCMRシステム内で生じたのである。CO転化率とH<sub>2</sub>回収率のバランスを取るためにPCMRの性能を評価しなければならない。本研究では、最適な入口掃流ガス温度を200℃としたが、これは入口供給ガス温度と同じである。

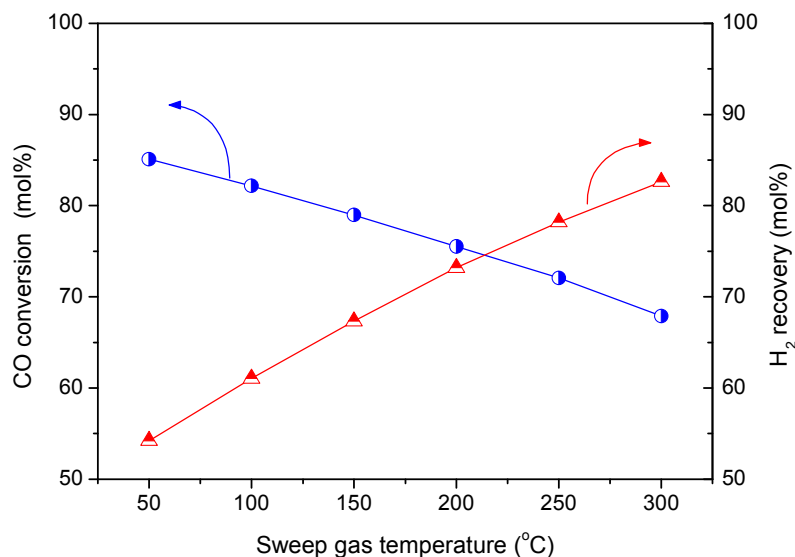


図4.44 入口掃流ガス温度のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響

#### (5) 掃流ガス対供給ガス比

掃流ガス流量の影響を評価するために、計算に入口掃流ガス対供給ガスのモル流量比を用いた。基準ケースのその他のパラメータは一定とした。図4.45は、掃流ガス対供給ガス比を変えた場合のMRに沿った管内側とシェル側の温度プロファイルを示し、図4.24 は掃流ガス対供給ガス比のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響を示している。掃流ガス対供給ガス比を低くすると管内側温度とシェル側温度が大幅に上昇した。実際、この比率が0（掃流ガスを供給しない）の場合、管内側の温度はMRの出口で357℃（2倍近く）に達した。この場合、掃流ガス流による冷却作用がないために温度が上昇した。また、反応器内に残留する反応熱によって吸熱性の逆反応が促進され、全体的な転化値が低下した。こ

の場合のCO転化率はわずか51.4 mol%でH<sub>2</sub>回収率も42.7 mol%にとどまった。この結果は、シェル側に掃流ガスを供給することが全体的な効率を上げるためには欠かせないということを示している。

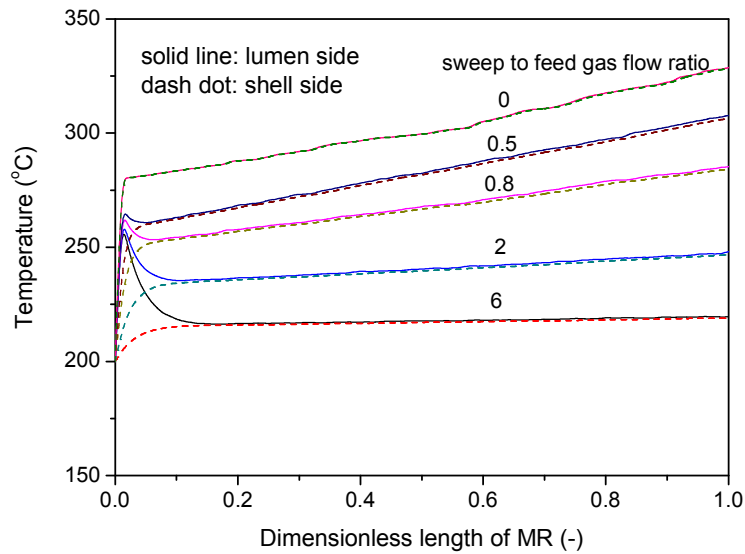


図4.45 掃流ガス対供給ガス比を変えた場合のMRの管内側とシェル側の温度プロファイル

図4.46に示すとおり、掃流ガス対供給ガス比を0から1.5に上げると、CO転化率が51.4 mol%から80.9 mol% まで明らかに上がったが、比率を2から10に変化させた場合には、転化率は80.9 mol%から85.5 mol% までわずかに上がったただけであった。一方、掃流ガス対供給ガス比を0から0.7に上げるとH<sub>2</sub>の回収率は42.7 mol%から73.7 mol%に上がったが、比率を0.8から10に上げた場合には、回収率は73.5 mol%から62.9 ml/minに低下した。これらはすべて、ガス透過と反応の相互作用の結果による。

なお、図4.45に示すとおり、掃流ガス対供給ガス比を上げると管内側とシェル側とで熱伝達が促進される。掃流ガス流量を上げると、管内側から多くの反応熱を奪い管内側とシェル側の温度が低下するが、これはWGS反応速度とH<sub>2</sub>透過を抑制することになる。しかし低温では平衡反応が起こりCO転化の方にシフトする。したがって図4.24に示すとおり、H<sub>2</sub>透過率とCO転化率への影響をトレードオフ的に考慮すると、最適な掃流ガス対供給ガス比は0.7~1.0であった。

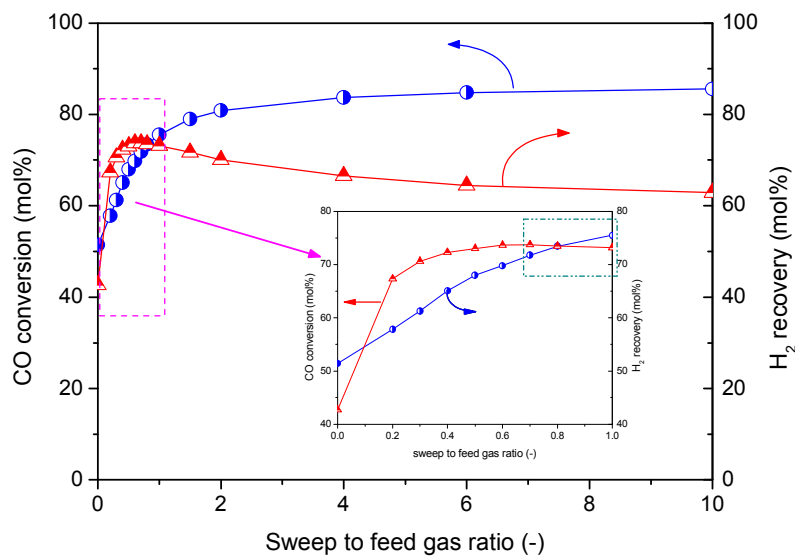


図4.46 掃流ガス対供給ガス比のCO転化率とH<sub>2</sub>回収率への影響

#### 参考文献

- 1) Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Jr., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T. : The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, 2006, 311:484-489.
- 2) McKendry, P. "Energy Production from Biomass (Part 3): Gasification Technologies." *Bioresource Technology* 2002, 83: 55-63.
- 3) Milne, T. A., Elam, C. C., Evans, R. J. Hydrogen from Biomass: State of the Art and Research Challenges. A Report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen: Task 16, Hydrogen from Carbon-Containing Materials (IEA/H2/TR-02/001). Washington, 2002.
- 4) Rapagna S., Jand N., Foscolo P. U. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen-rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, 23: 551-557.
- 5) Matsumura Y, Minowab T. Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29:701-707.
- 6) Corella J, Toledo JM, Padilla R. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 1. Their effectiveness for tar elimination. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44:2036-2045.
- 7) Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo P U. Steam-gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles, *Biomass Bioenergy*, 2000,19:187-197.
- 8) Wu Z S, Wu C Z, Huang H T, Zheng S P, Dai X W. Test results and operation performance analysis of a 1-MW biomass gasification electric power generation system, *Energy Fuels*, 2003, 17:619-624.
- 9) Don J. Stevens. Hot gas conditioning: Recent progress with larger-scale biomass gasification systems,

August 2001. NREL/SR-510-29952. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337.

- 10) Ladebeck J. R., Wagner J. P. Catalyst development for water-gas shift. Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, Volume 3:190-201. Edited by Wof Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2003.
- 11) Kluiters S. C. A. Status review on membrane systems for hydrogen separation. Intermediate report EU project MIGREYD, 2004, Contract No. NNE5-2002-670.
- 12) D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa, A. Basile. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors-a review, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, Published online in Wiley Interscience.
- 13) Meinema H. A., Dirrix R. W. J., Brinkman H. W., Terpstra R. A., Kusters P. H., Ceramic membranes for gas separation-recent developments and state of the art. *Interceram*, 2005, 54: 86-91.
- 14) Lu G.Q., Diniz da Costa J. C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, 2007, 314: 589-603.
- 15) Tosti S., Basile A., Chiappetta G., Rizzello C., Violante V. Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction. *Chemical Engineering science*, 2003, 93:23-30.
- 16) Barbieri G., Brunetti A., Granato T., Bernardo P., Drioli E. Engineering Evaluations of a catalytic membrane reactor for the water gas shift reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44:7676-7683.
- 17) Brunetti A, Barbieri G., Drioli E., Lee K.-H., Sea B., Lee D.-H. WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane, *Chemical Engineering and Processing*, 2007, 46, 119-126.
- 18) Yu W., Ohmori T., Kataoka S. Yamamoto T., Endo A., Nakaiwa M., Itoh N. A comparative simulation study of membrane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor using nitrogen and steam as sweep gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 685-692.
- 19) Giessler S., Jordan L., Diniz da Costa J. C., Lu (max) G. Q. Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction, *Separation and Purition technology*, 2003, 32, 255-264.
- 20) Battersby S., Ladewig E.P., Duke M, Rudolph V. Diniz da Costa J. C. Membrane reactor modeling, validation and simulation for the WGS reaction using metal doped silica membrane, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2009. Published online in Wiley Interscience.
- 21) Lee D. W., Park S. J., Yu C. Y., Ihm S. K., Lee K. H. Remarkable improvement in hydrogen recovery and reaction efficiency of a methanol reforming- membrane reactor by using a novel Knudsen membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 1392-1397.

## 5. 改質触媒の開発

研究分担者 名古屋大学 田川智彦、山田博史

### 5.1 研究の経緯と目的

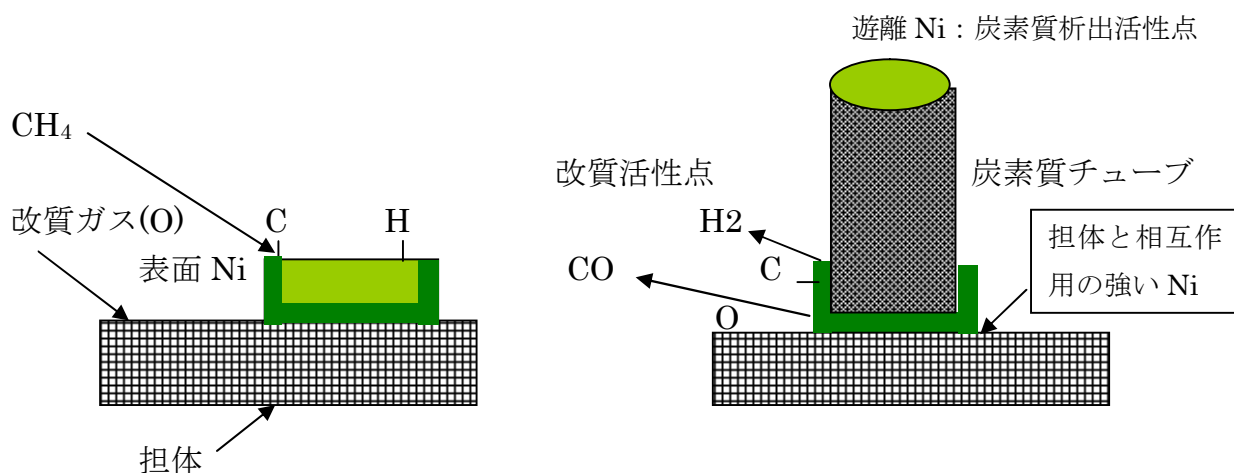
水蒸気改質触媒についての検討例は多いが、近年では多様な改質ガスへの対応が求められている。また、炭素質析出や活性劣化に関する対策は十分とはいえない現状がある。われわれは、これまでにメタンの二酸化炭素改質<sup>1-3)</sup>や部分酸化反応<sup>4-5)</sup>用触媒の開発を検討してきた。反応機構や活性点の機能は水蒸気改質反応と類似したものであること、炭素質の析出は触媒表面で遊離したニッケル粒子上で進行し、担体と強く相互作用したニッケル上では改質反応のみが進行すること、こうした活性点は酸化再生処理で再生可能なこと、貴金属を用いることなくリチウムなど塩基性元素の添加によりある程度の炭素質析出は回避できること、また、セラミックフォームなど空隙率の高い担体の使用によりある程度炭素質が生成しても反応管の閉塞までは回避できること、などを明らかにしてきた。スキーム1にこれらの概略を示す。

また、合金を温和な温度条件下で酸化処理すると、酸化を受けやすい金属種が優先的に酸化されて、酸化物マトリックスを形成し、酸化を受けにくい金属がマトリックス中に高分散されて残留するという現象が知られているが、我々はこの手法を触媒調製手法を応用し、合金を高温酸化処理しその後還元処理する手法を開発した。この手法により、担体成分として酸化されやすい物質を選択し、活性成分として残留金属成分を選択することで、活性金属種が担体金属酸化物のマトリックス中に高度に分散した構造の新規な触媒の調製を試みてきた<sup>6-8)</sup>。その結果銅—マグネシウム系水素吸蔵合金を酸化処理することで二重結合とエステル基を含有する高級脂肪酸エステルの選択的な水素化分解に安定な活性を示す触媒の調製に成功した。担体と活性種に対応するような合金の種類を適切に選択することで、さまざまな反応に対応する触媒を調製することが可能である。

本研究では、改質システムは、ガス化システムの後段に設置されるため、ここで使用される触媒は、ガス化プロセスで発生するバイオマス由来の活性劣化物等に対する耐久性が要求される。たとえば、炭素質析出の原因となる高級炭化水素や芳香族炭化水素、被毒要因となる多感芳香族、硫黄やハロゲンを含む化合物などである。このような劣化に対しては貴金属成分の担持による防止対策が一般的であるが、本研究では貴金属を使用しない触媒開発を目指す。具体的には、ニッケルを含む合金を酸化処理することで、触媒成分(ニッケル)を担体となる酸化物マトリックス中に安定に高分散させ、かつ担体との相互作用を強固にして、劣化を防止し、安定性を向上させる新たな手法である。調製条件を最適化すれば、炭素質析出の活性点となるバルク状のニッケルの生成は抑制できるであろう。また、この触媒相の上にガード相や助触媒を担持することも可能となる。こうした触媒活性発現の作業仮説をスキーム2にまとめた。

初年度(平成21年度)は活性成分としてニッケルを含有するステンレス合金を触媒前駆体として上記作業仮説の検証を試みた。炭素質析出による反応器閉塞の対策として、反応部の空間を大きくとることとし、ステンレス管の外表面を触媒部としこれを石英製の外套管中に設置する二重管型の管壁型触媒反応器とした。その結果、合金管外表面を1003K、2時間酸素気流中で酸化処理することにより、長鎖炭化水素のモデル反応物であるテトラデカンに対する改質活性が発現した。この触媒は、二酸化炭素改質反応に最も有効であった。水蒸気改質活性は二酸化炭素改質活性に比べれば、劣るものの調製した触媒上にさらにニッケル成分を担持することにより反応活性が発現する可能性も示された。部分酸化改質活

性も確認された。反応条件を最適化することで安定活性が得られ、貴金属成分を用いることなしに炭素質析出による活性劣化は抑制可能であることがわかった。市販のステンレス管を用いることで、これ

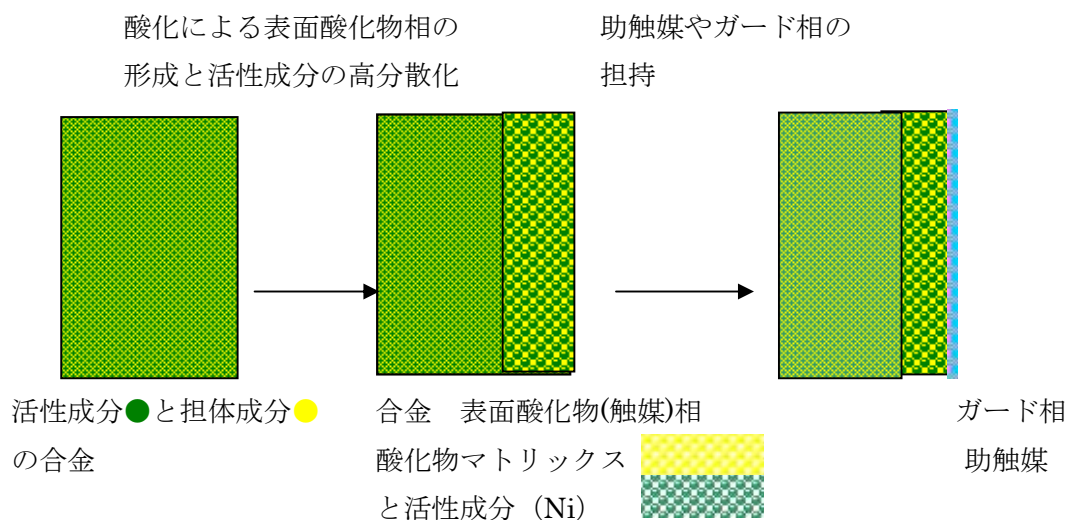


スキーム 5.1 ニッケル系触媒上での炭素質析出と改質反応

らの成果が得られたことより、初年度の目標はほぼ達成できたと評価した。<sup>9)</sup>

第2年度(平成22年度)は、ニッケルを含有する各種合金の酸化処理を行い、スクリーニングにより高性能触媒を抽出し、長鎖炭化水素に加え、炭素質析出の可能性が高い芳香族炭化水素について検討した。本研究で提案するプロセスでは前段のガス化操作条件により、改質システムの入口ガス組成は大きく変化する。たとえば、純酸素酸化ガス化を行う場合は生成ガスに大量の二酸化炭素や水蒸気、未反応酸素などが共存する。また、改質部から水蒸気を供給する操作も考えられる。水蒸気や二酸化炭素による改質反応は大きな吸熱を伴うため、エネルギー的には有利とはいえないが、部分酸化改質やオートサーマル改質はこの点の改善が期待できる。このため改質反応用触媒も、酸素過剰の場合の部分酸化反応、完全酸化後の水蒸気改質反応、二酸化炭素改質反応などさまざまな反応条件に対応する必要がある、上記触媒をさまざまな改質反応条件で性能評価することもあわせて目的とした。市販されているニッケルを含む各種合金を酸化処理し、触媒活性のスクリーニングを行ったところ、改質活性が発現した。ハステロイ、インコネル-601等で水蒸気改質反応において貴金属フリーの状態、高い水素生成速度が得られた。合金組成により、改質ガス(酸化剤)との組み合わせの適否や、炭素質析出の有無を含む選択制が支配されているようであり、組成や酸化処理後の構造が及ぼす影響について詳細な検討が必要と考えられた。

以上の研究経過を踏まえ、最終年度(平成23年度)は、ハステロイを補完する酸化能力が期待される成分を含有する合金としてコバルトを追加し、スクリーニングを行なった。これにより選定された触媒候補について、長時間の安定性を検証するとともに、ガス化炉出口ガス成分の中で、劣化要因となる物質である、芳香族系炭化水素、多環芳香族炭化水素、含硫黄化合物、などについてモデル物質を用いた耐久性評価を行うことを主な目的とした。さらに、最適化触媒については、キャラクタリゼーションを実施し、合金の酸化前処理で得られた触媒の構造に関する作業仮説を検証するとともに、ガス化システムに搭載して、実ガス運転条件下での評価を実施する。



スキーム 5 触媒調製の概念

## 5.2 研究方法

改質触媒開発にあたっては、ガス化プロセス出口ガス中の触媒劣化要因のひとつである高級炭化水素のモデルとして、テトラデカンおよび、芳香族炭化水素のモデルとしてトルエンおよびナフタレン、さらに含硫黄化合物のモデルとしてチオフェンを取り上げる。

触媒はニッケルを含む合金として、ステンレススチール (SUS304)、インコネル (Inconel) 600,601、スーパーインバー (Super Invar)、ハステロイ (Hastelloy)、コバル (Kavar) の 6 種類の合金製の管を反応管中で酸素気流中 1003K、2 時間予備酸化して用いた。

図 5.1 に反応装置図を示す。触媒は外径 6mm の市販の合金管を 1003K、2h 酸化処

理したものを、内径 10mm の石英管中に設置して 2 重管型構造としたものを用いた。反応に関与する部分は (長さ 30cm の電気炉の恒温部分) 約 20cm の管外表面である。二重管型構造にすることにより、多少の炭素質析出が生起しても反応管の閉塞は回避できる。外管に石英を用いることで、管壁の反応性を無視できるようにした。気体反応物は電子式のマスフローコントローラーで流量を制御し、液体反応物は押し出し式のシリンジポンプを用いて供給し、反応器直前で気化器を用いて気化し改質ガスに同伴させて反応器に供給した。生成物は冷却トラップで液成分を分離した後のドライガスをガ

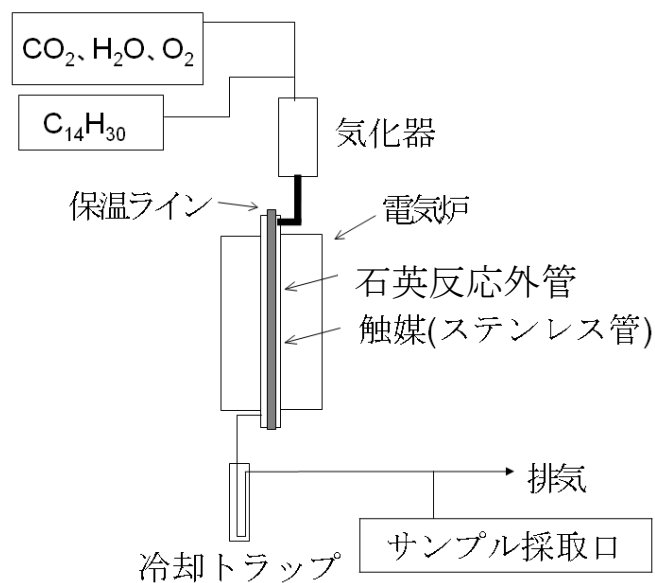


図 5.1 反応装置概略



スクロマトグラフィーにて分析した。炭化水素類はFIDガスクロ（ヘリウムキャリア、GL-PoraPLOT Q カラム、50°C）を無機ガス類はTCDガスクロ（アルゴンキャリア、GL-WG-100 カラム、80°C）を用いて分析した。分析結果の解析にあたっては、各々のデータで物質収支を評価しつつ行った。C 原子ベースの収支  $M_C$ 、H 原子ベースの収支  $M_H$  はそれぞれ以下の式で算出した。

$$\text{二酸化炭素改質反応、部分酸化反応； } M_C = (F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2}) / 14F_{A,0}$$

$$\text{水蒸気改質反応； } M_C = (F_{CO} + F_{CH_4}) / 14F_{A,0}$$

$$\text{すべての反応で； } M_H = (F_{H_2} \times 2 + F_{CH_4} \times 4 + 14F_A) / 14F_{A,0}$$

標準条件として、原料  $C_{14}H_{30}$  流量： $1.06 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$ 、反応温度；1003K とし、窒素： $36.3 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$  で希釈した。改質ガス流量は、

水蒸気改質反応 ( $C_{14}H_{30} + 14H_2O \rightarrow 14CO + 22H_2$ ) の場合、 $H_2O$  流量： $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$ 、

ドライリフォーミング ( $C_{14}H_{30} + 14CO_2 \rightarrow 28CO + 15H_2$ ) の場合、 $CO_2$  流量： $3.59 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ 、

部分酸化反応 ( $C_{14}H_{30} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 15H_2$ ) の場合、 $O_2$  流量： $7.08 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$ 、を採用した。

液体反応物は気化器で気化させてから供給した。

高い性能を示したハステロイ処理触媒およびコバルト処理触媒については、より炭素質析出がおりやすい化合物として、芳香族化合物および含硫黄化合物を取り上げ、そのモデルとしてトルエン、ナフタレン、チオフェンの検討も行った。この場合、テトラデカンに換えて、トルエン： $2.09 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$  を供給し、固体反応物のナフタレンはトルエンに所定量（10%、5%、1%）溶解した溶液を反応物として供給した。チオフェンについてもトルエンに所定量溶解させて供給したが、チオフェンは、被毒能力が強く濃度 1vol% では濃度が高すぎて反応は進行しなかった。そこで、チオフェン濃度を 0.01vol% にまで減らし、さらに反応温度を 1173K まで上げて反応を行った。

検討した合金はすべて管状の形状で市販されているものであり、使用した合金管の主要な組成を表 5.1 にまとめた。

表 5.1 合金製触媒管の主な組成

	C	Al	Co	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Fe
<b>SUS 304</b>	0.08 以下			1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.03 以下	<b>10.0</b> ~ <b>14.0</b>	18.0 ~ 20.0			Bal
<b>Incone l-600</b>	0.15 以下				1.00 以下			<b>72.0</b> 以上	14.0 ~ 17.0			6.00 ~ 10.0
<b>Incone l-601</b>		1.00 ~ 1.70						<b>(+Co)</b> <b>58.0</b> ~ <b>63.0</b>	21.0 ~ 25.0	1.00 以下		Bal
<b>Super-Invar (5 m m)</b>	0.07		4.00 ~ 6.00		0.30 ~ 0.40			<b>31.0</b>				Bal
<b>Hastelloy (4 m m)</b>	0.02		2.50	0.08	1.00			<b>57.0</b>	14.5 ~ 16.5	15.0 ~ 17.0		4.00 ~ 7.00
<b>Kovar</b>	0.06		17.0	0.20	0.50			29.0			0.1	Bal



SUS304 処理触媒については、水蒸気改質反応実験の際、前処理した触媒管単独では活性が低かったため、以下の調製法により管表面にニッケル成分の担持を試みた。触媒原料として硝酸ニッケルをグリセリン 1ml に対し 0.4g の割合で分散させた。この液を触媒管である SUS 管に塗布したのち空気気流中で 1073K まで 20 分かけて昇温し、その後 3 時間焼成した。塗布に際してあらかじめ SUS 管表面を紙やすりで荒削りした。1003K で酸素雰囲気下 1 時間前処理した場合と、酸化前処理を行わない場合を比較した。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 ブランクテスト

図 5.2 と図 5.3 に触媒管を使用しないブランクテストの結果を示す（石英管のみ）。図 2 は生成物の生成速度の経時変化を示す。窒素ガス流通下で、原料のみ供給したところ時間の経過とともにメタンと水素の生成が認められた。しかし、CO の生成は認められなかった。このときの物質収支を図 5.3 に示す。炭素の収支、水素の収支いずれも低い値であり、熱分解反応がおり、分子量の大きな副生成物が生成したことを示唆している。同伴ガスを二酸化炭素にしても結果は同様であり、触媒が存在しないと改質反応は進行しないことが確認された。

#### SUS304 管における二酸化炭素改質の前処理の影響

図 5.4~5.10 に SUS304 製、触媒管を挿入した場合の 1003K での二酸化炭素改質反応（ドライリフォーミング）の反応性に及ぼす前処理ガスの影響を示す。図 5.4 は未処理の SUS304 管、図 5.5 は CO<sub>2</sub> 処理、図 5.6 は O<sub>2</sub> 処理をそれぞれ前処理として実施した場合の生成速度の経時変化を示す。図 5.7 と図 5.8 は各々 CO<sub>2</sub> 前処理と O<sub>2</sub> 前処理の場合の物質収支、図 5.9 と図 5.10 は各々 CO<sub>2</sub> 前処理の場合 O<sub>2</sub> 前処理の場合の H<sub>2</sub>/CO 比の経時変化を示している。

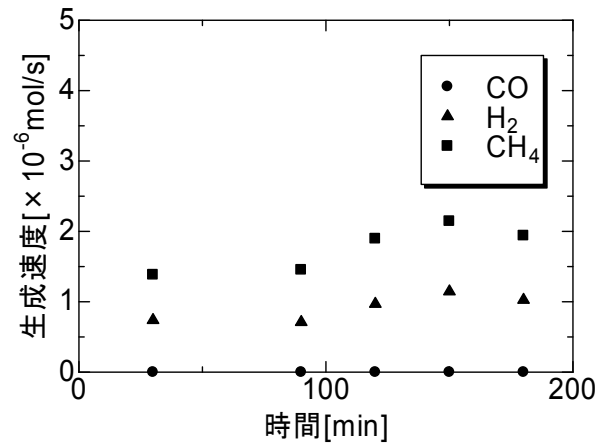


図 5.2 窒素流通下ブランクテスト(触媒なし)  
テトラデカン流量  $1.06 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$   
N<sub>2</sub> 流量  $2.90 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$

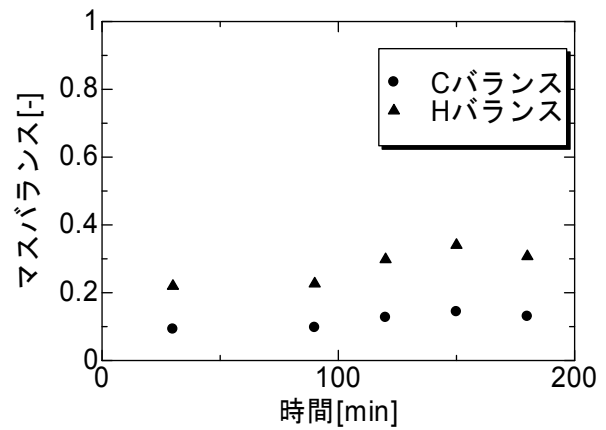


図 5.3 窒素流通下ブランクテストの物質収支(触媒なし)

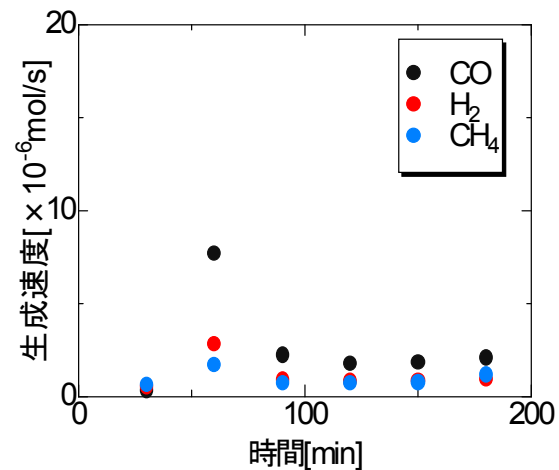


図 5.4 未処理の SUS 触媒管による二酸化炭素改質

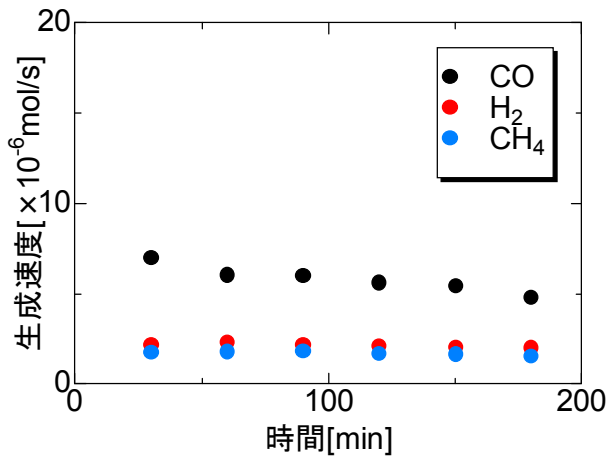


図 5.5 二酸化炭素前処理 SUS 触媒管による二酸化炭素改質

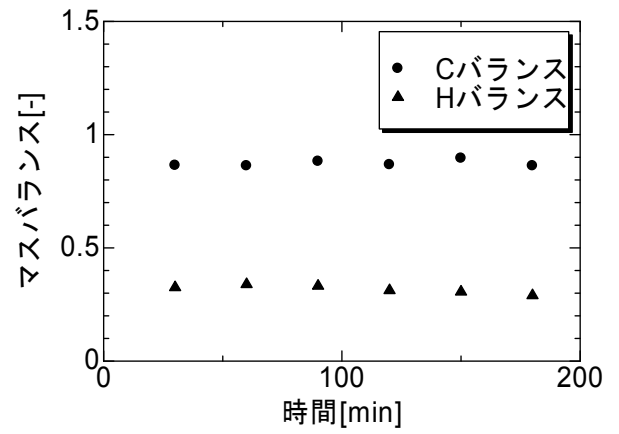


図 5.8 酸素前処理 SUS 触媒管による二酸化炭素改質の物質収支

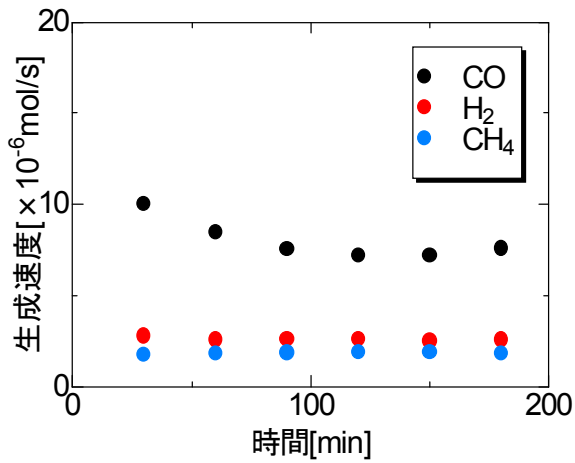


図 5.6 酸素前処理 SUS 触媒管による二酸化炭素改質

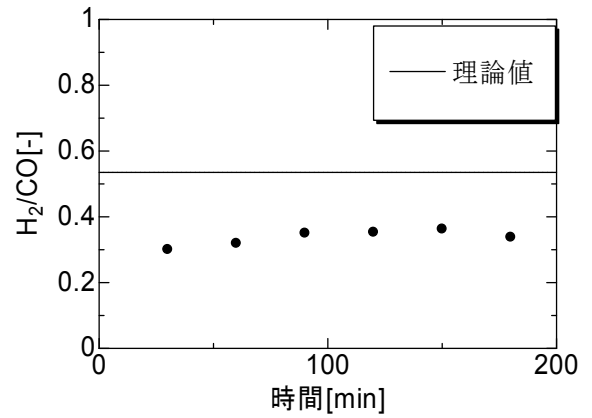


図 5.9 二酸化炭素前処理 SUS 触媒管による二酸化炭素改質の H<sub>2</sub>/CO 比

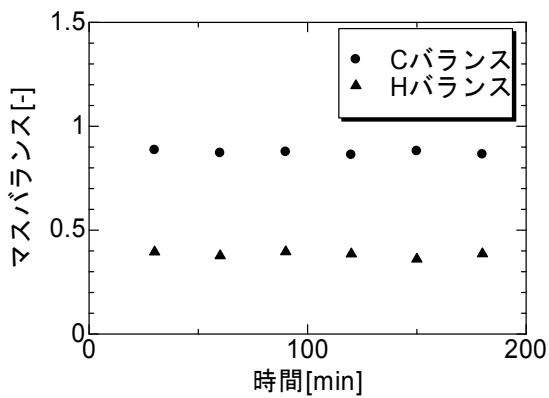


図 5.7 二酸化炭素前処理 SUS 触媒管による二酸化炭素改質の物質収支

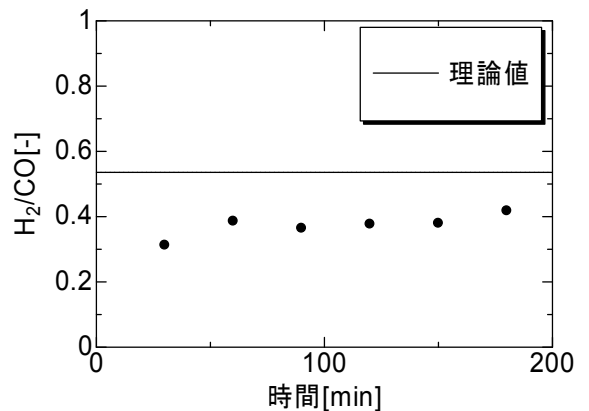


図 5.10 酸素前処理の SUS 触媒管による二酸化炭素改質の H<sub>2</sub>/CO 比

いずれも、CO と水素が生成しており、SUS 管の存在により、改質反応が進行したことを示している。しかし、未処理の場合は、活性は安定しているが、生成速度が低く、活性点が十分に発現していないことがわかる。一方、これに比べて CO<sub>2</sub> 処理と O<sub>2</sub> 処理では CO 生成速度が高く、O<sub>2</sub> 処理により高い生成速度が得られた。炭素のマスバランスは安定して 90%程度の値を示した。一方水素のマスバランスは安定しているもの、炭素に比べると低い値である。炭素のバランスが比較的良好であることを考えると、水の生成等が原因ではないかと推測される。H<sub>2</sub>/CO比も理論値に比べて低い値を示したが、これは、水素のバランスが取れていないことに起因している。以上の結果は、SUS304 の表面が改質触媒としての活性を有し、酸化処理によって活性が発現し、その程度は二酸化炭素酸化処理より酸素酸化処理のほうが有効であることを示すものである。ただし、いずれも初期活性が不安定な傾向にある。

図 5.11 に未処理の SUS 管の反応後の写真を、図 5.12 に酸素処理 SUS 管の反応後の写真を、図 5.13 に二酸化炭素処理 SUS 管の反応後の写真を示す。いずれも左端は低温部分でもとのステンレス鋼の光沢を保持している。

反応部分はいずれも灰白色に変色しており反応により表面性状が変化したことを示している。この部分の目視観察では、処理による明らかな相違は認められなかった。図あのサンプルは未処理であることからこうした変化は、反応ガスとの接触で起こりうることを示している。酸素処理サンプル(図 5.12)は反応管上流部表面に炭素質の析出が認められた。高活性との関連が示唆される。他のサンプルも原料供給部分には局所的な炭素質の付着が認められた。温度の低いところでは熱分解に伴う炭素質の析出が生起するものと推定される。



図 5.11 未処理 SUS 管



図 5.12 O<sub>2</sub> 前処理 SUS 管



図 5.13 CO<sub>2</sub> 前処理 SUS 管

### 5.3.2 スクリーニングテスト

表 5.1 に触媒のスクリーニングに用いた触媒管合金の主要な組成をまとめた。

ニッケル含有量は、インコネル-600>インコネル-601>ハステロイ>スーパーインバー>コバル>SUS-304 の順に減少した。各合金は特有の種々の成分を含有するが、すべての合金はバランス成分として鉄を含有し、スーパーインバーとコバル以外はクロム成分も含有している。インコネル-601 は1-2%程度アルミニウム成分も含有し、インコネル-601、スーパーインバー、ハステロイ、コバルはコバルトを含有する特徴がある。特にコバルはコバルト含有量が多い特徴がある。また、コバルは微量のバナジウムを含有する。

表 5.2~5.5 に、テトラデカン反応について、酸化処理した各管壁触媒の、反応温度 1003K における反応開始後、各々 30 分、60 分、90 分、120 分の活性を示す。酸化処理は、各々、反応管中にセットした状態で、酸素気流中 1273K で 2 時間行った。各管壁触媒上でドライリフォーミング（二酸化炭素改質反応）、水蒸気改質反応、部分酸化反応を行った際の、CO、水素、メタンの生成速度を比較した。120 分のデータについて下記のような傾向を確認した。30 分、60 分、90 分についても傾向は概ね同じであった。

水素生成速度に注目すると、コバル（水蒸気改質、二酸化炭素改質）、ハステロイ（水蒸気改質、部分酸化）、インコネル-601（水蒸気改質）、スーパーインバー（部分酸化）、SUS304（部分酸化）等で高い値が得られた。CO 生成速度で比較すると、水蒸気改質反応では、ハステロイ>スーパーインバー>インコネル 600>コバル>SUS304、インコネル 601=0、ドライリフォーミングでは、コバル>スーパーインバー>SUS304>ハステロイ>インコネル=0、部分酸化反応では、ハステロイ>SUS304>スーパーインバー>インコネルの順となった。コバルは部分酸化に際しては炭素質析出による閉塞のため、評価を行わなかった。

表 5.2 30 分後の各合金、各改質反応における生成ガス

合金		生成速度 [ $10^{-6} \times \text{mol/s}$ ]		
		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SUS304	CO <sub>2</sub> 改質	10.0	2.80	1.78
	H <sub>2</sub> O 改質	0	0.826	0.713
	部分酸化	3.63	5.58	0.941
Inconel-600	CO <sub>2</sub> 改質	0	0.981	1.07
	H <sub>2</sub> O 改質	3.70	30.4	0.548
	部分酸化	1.68	0.863	0.913
Inconel-601	CO <sub>2</sub> 改質	0	1.08	1.31
	H <sub>2</sub> O 改質	0	2.13	1.57
	部分酸化	1.57	0.873	0.973
Super-Inver	CO <sub>2</sub> 改質	20.3	6.17	0.854
	H <sub>2</sub> O 改質	1.93	9.73	1.14
	部分酸化	3.82	8.13	0.519
Hastelloy	CO <sub>2</sub> 改質	2.83	2.62	1.53
	H <sub>2</sub> O 改質	7.54	27.1	0.933
	部分酸化	3.88	4.53	0.584

このように、改質ガスの種類（水蒸気、二酸化炭素、酸素）により活性序列が変化するという興味深い結果が得られた。水蒸気改質、二酸化炭素は過剰量供給されているので、雰囲気はマイルドな酸化状態である一方、酸素は酸化力は強いものの両論比で供給されているため、全体としては還元雰囲気と考えられる。触媒の各種成分が、酸化還元雰囲気に適否があるものと推測される。

いずれの触媒でも、若干量のメタンが生成した。初年度に実施したブランクテストにより、触媒管が存在しない場合80%程度の反応率でメタンが生成し、同条件下では熱分解が生起することを明らかにした。今回の結果は、触媒管が存在することでこうしたメタンも改質されることがわかる。活性の序列は必ずしもニッケル含有量と相関するわけではなく、合金中の各種含有成分や酸化処理後の構造など、さまざまな因子を考慮する必要があると思われる。合金組成成分との相関からは、水蒸気改質反応におけるコバルト成分、ドライリフォーミング反応におけるマンガン成分、部分酸化反応における鉄成分、コバルトに微量含まれるバナジウム成分などの影響が注目される。いずれも、酸化反応や選択酸化反応に触媒あるいは助触媒として有効とされている成分である点が注目される。反応機構からは、水蒸気や二酸化炭素、あるいは酸素といった、酸化ガスから、酸素を解離・活性化し、活性化された炭化水素種と反応させるステップにそれぞれの合金の構成元素の酸化物が単独あるいは複合酸化物として、関与すると考えられる。

表 5.3 60 分後の各合金、各改質反応における生成ガス

合金		生成速度 [ $10^{-6} \times \text{mol/s}$ ]		
		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SUS304	CO <sub>2</sub> 改質	8.50	2.59	1.83
	H <sub>2</sub> O 改質	0	8.53	0.754
	部分酸化	4.48	4.33	1.99
Inconel-600	CO <sub>2</sub> 改質	0	0.963	1.08
	H <sub>2</sub> O 改質	3.83	29.2	0.485
	部分酸化	1.43	0.862	0.981
Inconel-601	CO <sub>2</sub> 改質	0	1.13	1.32
	H <sub>2</sub> O 改質	0	2.28	1.41
	部分酸化	1.65	0.872	0.932
Super-Inver	CO <sub>2</sub> 改質	21.3	6.33	0.801
	H <sub>2</sub> O 改質	1.68	9.51	1.13
	部分酸化	5.83	12.2	0.432
Hastelloy	CO <sub>2</sub> 改質	2.92	2.71	1.50
	H <sub>2</sub> O 改質	5.38	20.4	0.757
	部分酸化	7.09	9.93	1.23
Kovar	CO <sub>2</sub> 改質	26.8	12.4	0.19
	H <sub>2</sub> O 改質	1.64	32.5	0.616
	部分酸化	-	-	-

## 各種反応物の反応性

前項のスクリーニング試験で、高い成績を示したハステロイとコバルについて、各種反応物による反応性を比較した。表 5.5 に酸化処理した各管壁触媒の、1003K における反応開始後 2 時間後の活性をまとめた。酸化処理は、各々、反応管中にセットした状態で、酸素気流中 1273K 2 時間行った。各管壁触媒上でドライリフォーミング（二酸化炭素改質反応）、水蒸気改質反応、部分酸化反応を行った際の、テトラデカン、トルエン、ナフタレン、チオフェンの活性を比較した。ナフタレンおよびチオフェンはトルエンで希釈して供給した。安定性と活性の因子を合わせて評価するため、◎>○>△>× の記号で表記した。「-」記号は、反応中に活性劣化あるいは炭素質析出による閉塞等により反応開始後 2 時間の時点で評価できなかったことを示す。ハステロイによる水蒸気改質反応は、各反応物ともに高い反応性を示したが、他の改質ガスでは、ナフタレンやチオフェンによる活性の阻害が観察された。ハステロイによる部分酸化活性では、トルエンを用いた場合にある程度良好な結果を示したが二酸化炭素改質反応に対しては活性が低いことが分かった。一方で、コバルは二酸化炭素改質で各反応物に対して高い活性を示した。中でもテトラデカンに対しては高活性を示した。このように、触媒により、改質ガスおよび反応物に対する反応性が大きく変化するという興味ある結果が得られた。そこで、これらの反応系について長時間の活性試験を行った。

表 5.4 90 分後の各合金、各改質反応における生成ガス

合金		生成速度 [ $10^{-6} \times \text{mol/s}$ ]		
		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SUS304	CO <sub>2</sub> 改質	7.59	2.65	1.90
	H <sub>2</sub> O 改質	0	0.880	0.774
	部分酸化	4.63	4.66	2.00
Inconel-600	CO <sub>2</sub> 改質	0	0.971	1.12
	H <sub>2</sub> O 改質	2.95	25.0	0.407
	部分酸化	1.63	0.871	1.09
Inconel-601	CO <sub>2</sub> 改質	0	1.09	1.13
	H <sub>2</sub> O 改質	0	2.31	1.53
	部分酸化	1.73	0.882	1.991
Super-Inver	CO <sub>2</sub> 改質	20.4	6.12	0.832
	H <sub>2</sub> O 改質	1.48	7.68	0.958
	部分酸化	5.93	12.7	0.413
Hastelloy	CO <sub>2</sub> 改質	2.91	2.69	1.48
	H <sub>2</sub> O 改質	7.45	21.5	0.987
	部分酸化	7.06	9.73	1.25
Kovar	CO <sub>2</sub> 改質	26.8	12.4	0.200
	H <sub>2</sub> O 改質	2.22	35.1	0.710
	部分酸化	-	-	-

表 5.5 120 分後の各合金、各改質反応における生成ガス

合金		生成速度 [ $10^{-6} \times \text{mol/s}$ ]		
		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
SUS304	CO <sub>2</sub> 改質	7.62	2.61	1.88
	H <sub>2</sub> O 改質	0	0.726	0.735
	部分酸化	6.74	10.1	0.932
Inconel-600	CO <sub>2</sub> 改質	0	0.979	1.16
	H <sub>2</sub> O 改質	2.75	24.4	1.13
	部分酸化	1.70	0.892	1.13
Inconel-601	CO <sub>2</sub> 改質	0	1.02	1.28
	H <sub>2</sub> O 改質	0	2.23	1.63
	部分酸化	1.76	0.886	1.02
Super-Inver	CO <sub>2</sub> 改質	22.6	6.55	0.789
	H <sub>2</sub> O 改質	2.76	9.44	1.44
	部分酸化	6.51	13.7	0.24
Hastelloy	CO <sub>2</sub> 改質	3.01	2.73	1.42
	H <sub>2</sub> O 改質	7.45	21.5	0.987
	部分酸化	7.18	10.3	1.68
Kovar	CO <sub>2</sub> 改質	28.9	10.8	0.224
	H <sub>2</sub> O 改質	1.94	30.4	0.562
	部分酸化	-	-	-

表 5.6 各反応物のスクリーニング

		Hastelloy	Kovar
H <sub>2</sub> O 改質	テトラデカン	◎	△
	トルエン	◎	○
	ナフタレン	◎	△
	チオフェン	◎	△
部分酸化	テトラデカン	×	×
	トルエン	◎	×
	ナフタレン	○	-
	チオフェン	○	-
CO <sub>2</sub> 改質	テトラデカン	-	◎
	トルエン	×	○
	ナフタレン	-	○
	チオフェン	-	○

### 5.3.3 SUS304 の特性

スクリーニングの結果、反応物、改質ガスの組み合わせに応じて、各合金の活性はさまざまであった。代表的ないくつかの触媒について、反応性の詳細を検討した。まず、SUS304 を酸素により酸化前処理した触媒を検討した。

#### 二酸化炭素改質反応

スクリーニングの結果を受けて、活性の安定性についての知見を得るため二酸化炭素改質反応について、長時間の反応を試みた。図 5.14～図 5.16 に 1003K、標準条件での結果を示す。図 5.14 に示すように反応初期に CO 生成速度の増加が観察されたが、20 時間を超過すると活性は低下した。水素生成速度も 20 時間後に低下が認められたが、メタン（分解反応）の速度はあまり変化しなかった。このとき、触媒管の表面に黒色の微粒状の物質が生成していることを確認した。図 5.15 に示す炭素物質収支、水素物質収支とも長時間反応後大きく減少した。特に水素収支が低下したことから、図 5.16 に示すように、長時間反応後の H<sub>2</sub>/CO 比も低い値となった。条件によっては黒色の物質による反応管の閉塞も生じた。

これらの結果を考慮すると、長時間反応後には活性の低下が顕著となる。これによって、熱分解反応が主反応となり炭素質析出が顕著となると推定される。このため、長時間反応後には、条件によっては炭素質による反応管の閉塞が生じたと考えている。

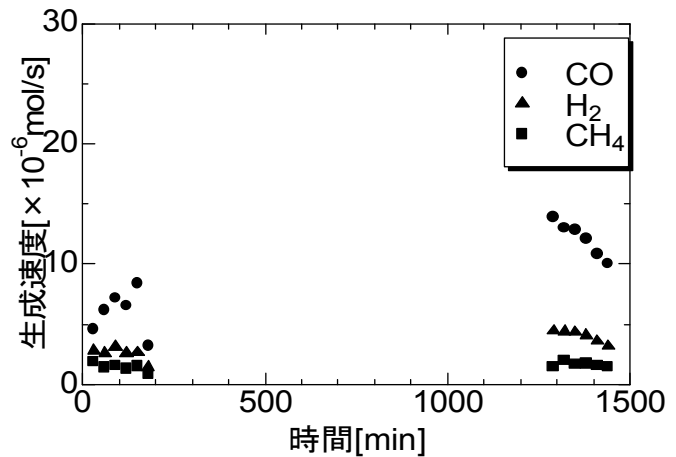


図 5.14 標準条件下の二酸化炭素改質反応 (SUS)

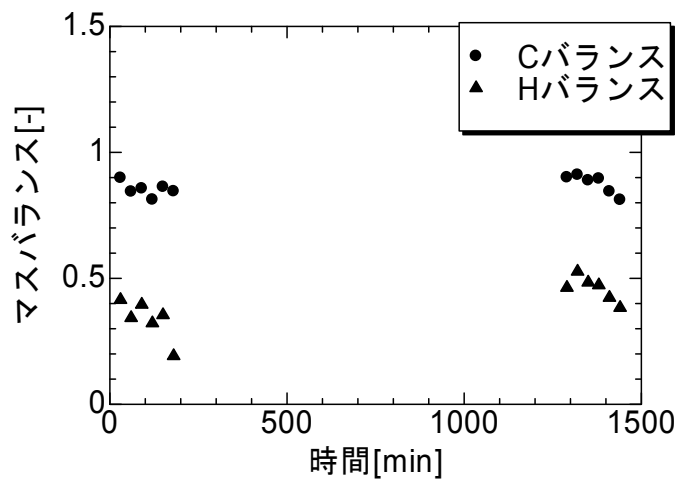


図 5.15 図 5.14 の反応における物質収支 (SUS)

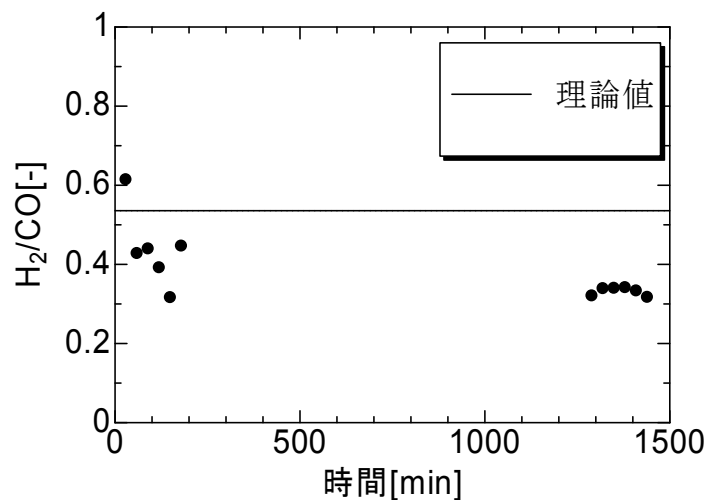


図 5.16 図 5.14 の反応における H<sub>2</sub>/CO 比 (SUS)



炭素質の析出を抑制するための手段として、酸化ガスの分圧を上昇させることが考えられる。そこで、改質ガスである二酸化炭素の流量を倍にして、(二酸化炭素分圧を倍にする)活性の長期操作時間依存性を確認した。結果を図5.17～図5.19に示す。図5.17より標準条件の場合と同様に、反応初期に生成速度の増加が認められたが、それ以降、活性は低下することなく、50時間以降は安定した活性を示した。生成物分布は標準条件とあまり変わらなかった。図5.18のように炭素質物質収支、水素物質収支ともに時間に対して安定しており、標準条件のときのような急激な収支の乱れはなかった。図5.19に示すように $H_2/CO$ 比は依然として理論値より小さい値であるが、時間に対しては反応後約1日で安定した。水素収支が低く、 $H_2/CO$ 比が小さいことは、水の生成を示唆しているが、冷却トラップ部分に水蒸気の付着を目視したのみで、定量分析に至っていないため定性的な確認にとどまる。これらの結果は、貴金属を含有しない本触媒系でも、反応条件の最適化により炭素質析出に起因する劣化をかなり抑制できる可能性を示している。通常のニッケル触媒による活性低下の原因として、炭素質析出が、ある程度大きなニッケル粒子上で生起するためであるとされている。改質反応は担体とニッケルの界面で進行するとされているが、本触媒系では調製の過程でニッケルが酸化物マトリックスに高度に分散される特徴があると考えられるため、炭素質析出を起こしやすい大きな粒子径のニッケルが少ないため、高い安定性が実現したのではないかと推定している。

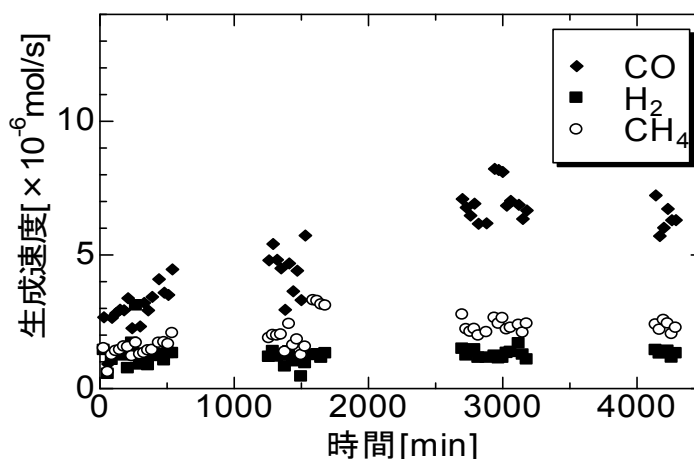


図 5.17 二酸化炭素流量を倍にした場合の二酸化炭素改質反応 (SUS)

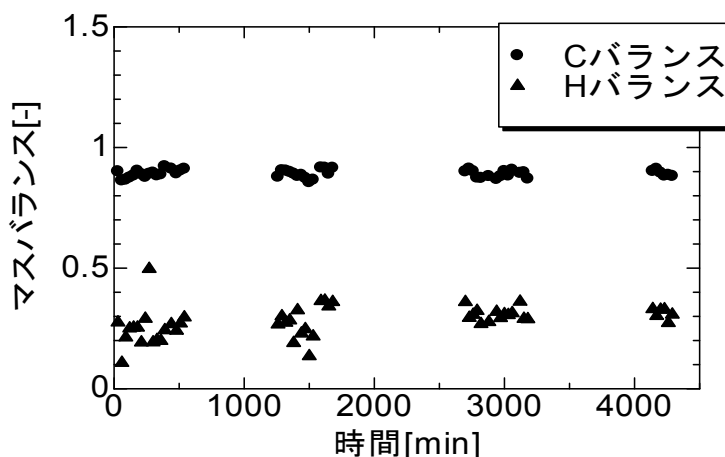


図 5.18 図 5.17 の反応における物質収支 (SUS)

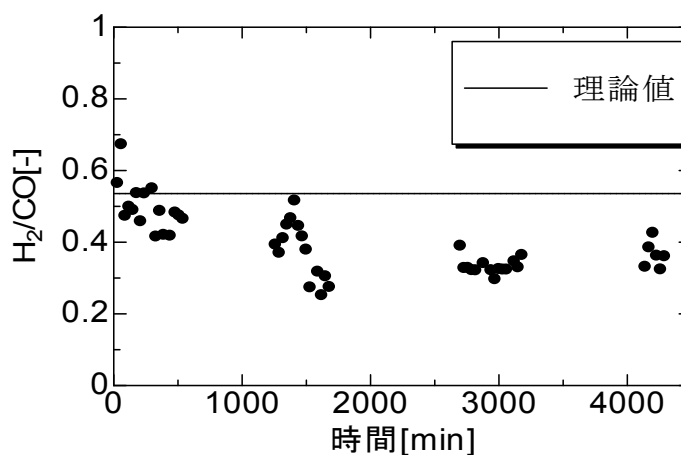


図 5.19 図 5.17 の反応における $H_2/CO$ 比 (SUS)

## 水蒸気改質反応

二酸化炭素改質反応で良好な結果が得られたので、改質ガスを水蒸気とする検討を行った。ガス化プロセスで完全酸化が生起し、改質器に水蒸気と二酸化炭素が供給される場合や、ガス化プロセスで大量の水蒸気を供給する場合などが想定される。また、ニッケルを触媒とする通常の部分酸化改質反応では、まず炭化水素の完全酸化反応がおこり、下流で生成した二酸化炭素や水蒸気により原料炭化水素が改質される反応経路が提案されている。この点からも、水蒸気改質特性を知ること重要である。

標準の前処理を行った触媒管を用いて改質ガスを水蒸気に変更した結果を、図 5.20 に示す。標準の酸素前処理触媒管では CO の生成は認められなくなった。微量のメタンとそれと同程度の水素は検出されたことから、水蒸気共存下ではテトラデカンの改質反応は起こらず、単純なテトラデカンの熱分解反応とこれに伴う炭素質析出が生起すると考えられる。そこで、予備的な検討ではあるが、触媒管表面にニッケル成分を担持する試みを行った。実験項に記載の通り、SUS管を酸化処理せず、硝酸ニッケルペーストを塗布・焼成した場合と、あらかじめSUS管を酸化前処理し、その後硝酸ニッケルペーストを塗布・焼成した場合を比較した。図 5.21 に示すように、未処理のSUS管にニッケルを焼成担持しただけでも、水蒸気改質反応が進行することがわかった。触媒の担持はやすりで表面を粗くした SUS 管表面に、硝酸ニッケルをグリセリンでペースト化したものを塗布し、乾燥・焼成するという単純な方法であった。

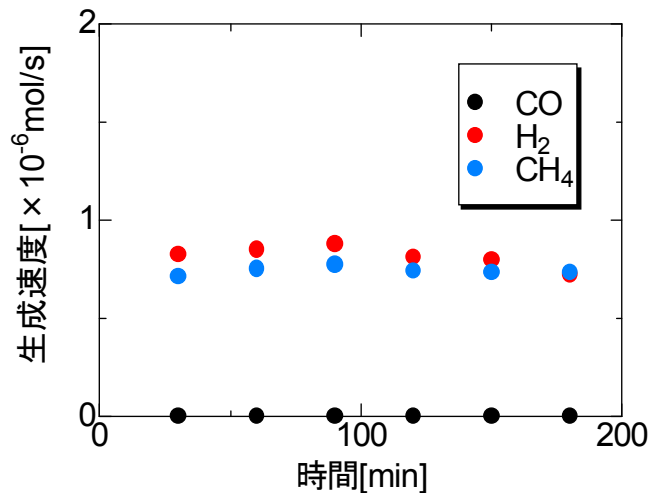


図 5.20 標準 SUS 触媒管での水蒸気改質反応

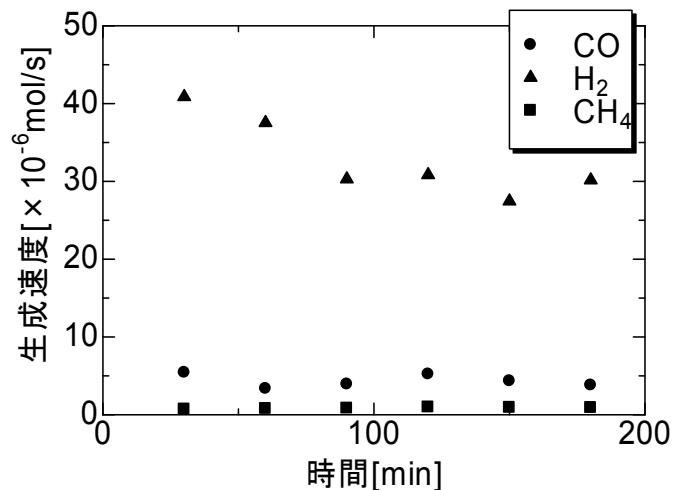


図 5.21 未処理 SUS 管へのニッケル担持触媒による水蒸気改質反応

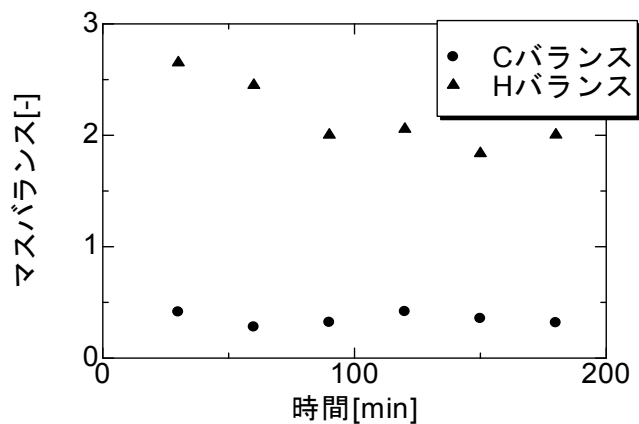


図 5.22 図 5.21 の反応における物質収支 (SUS)

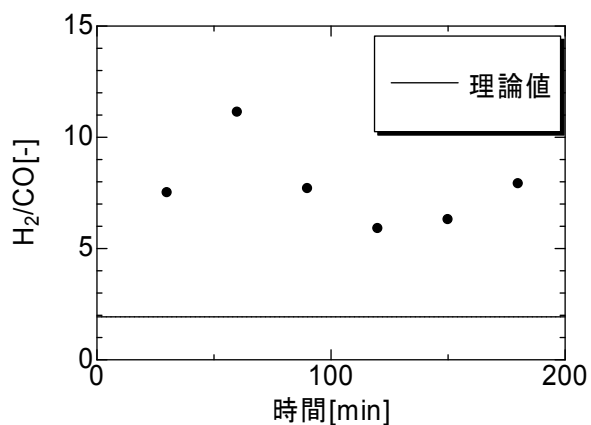


図 5.23 図 5.17 の反応における  $H_2/CO$  比 (SUS)

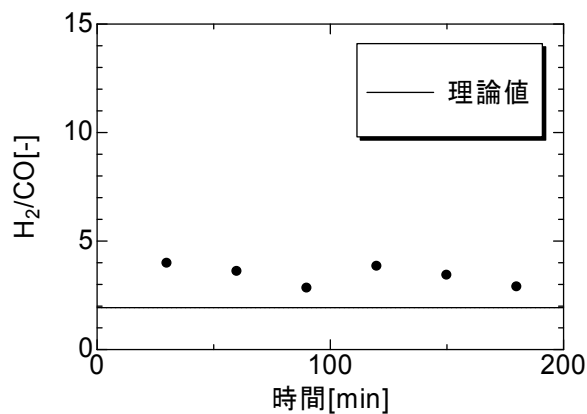


図 5.26 図 5.24 の反応における  $H_2/CO$  比 (SUS)

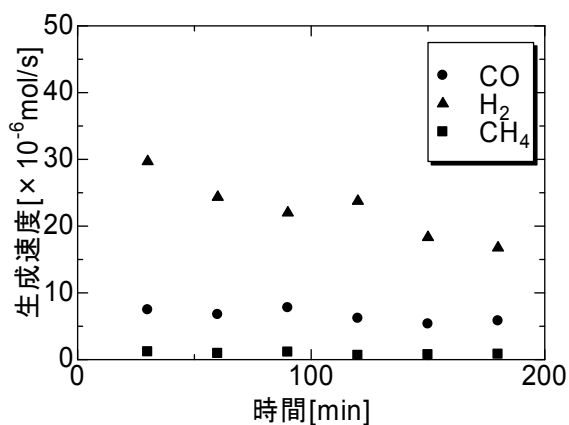


図 5.24 酸化前処理 SUS 管へのニッケル担持触媒による水蒸気改質反応

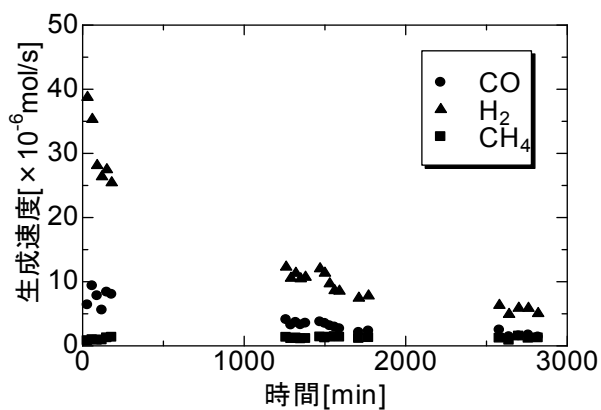


図 5.27 図 24 で使用後に再酸化処理した場合の長期活性 (SUS)

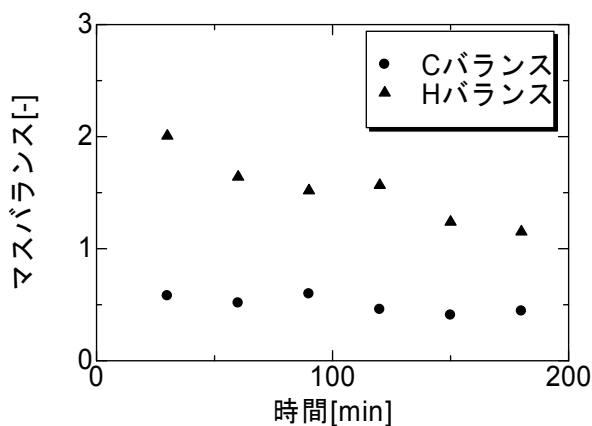


図 5.25 図 24 の反応における物質収支 (SUS)

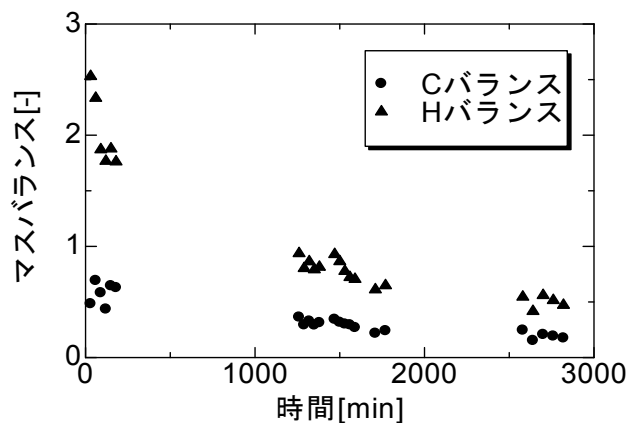


図 5.28 図 27 の反応における物質収支 (SUS)

この場合のニッケル担持量は 0.132 g であった。反応初期に水素が大量に生成し、時間とともに減少した。2 時間程度で定常に達したと思われる。図 5.22 に示すように、このときの水素物質収支はかなり過剰であり、炭素物質収支が低いことと合わせて炭素質析出により水素が生成していると推定される。5.23 の  $H_2/CO$  比はこれを反映して、理論値よりも高い値となった。図 5.24 は SUS 管をあらかじめ酸素で予備酸化したものに、上記と同じ方法でニッケルを焼成担持した場合の結果である。ニッケル担持量は 0.152 g であった。CO の生成速度が未処理の場合に比べ倍程度まで向上している。これに対して、水素の過剰な生成は抑制された。水素生成活性は時間を追って徐々に減少したが、CO 生成速度は比較的安定した。これらを反映して、図 5.25 に示すように、炭素物質収支、水素物質収支ともに改善が認められた。図 5.26 の  $H_2/CO$  比も図 5.23 に比べれば落ち着いた値を示している。担体との相互作用の強い活性点が生成することで、生成した炭素質吸着質がさらに逐次的に CO に変換される経路が容易になったためと推定される。

以上の結果は SUS304 の酸化前処理のみでは、水蒸気改質反応に対する触媒活性が十分ではないが、触媒担体としては優れた特性を有していることを示している。これは、SUS304 自体のニッケル含有量が少ないため、酸化前処理が十分に行われても活性点の総量に限界があるためであろう。水蒸気改質反応においては、

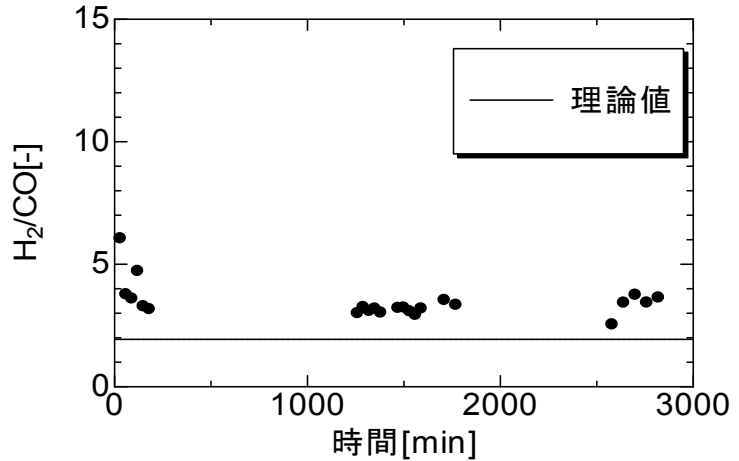


図 5.29 図 5.27 の反応における  $H_2/CO$  比 (SUS)

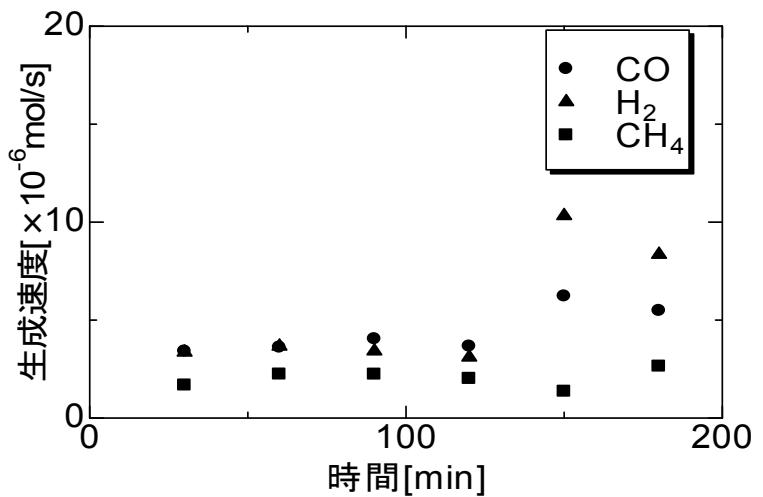


図 5.30 標準触媒による部分酸化反応 (SUS)

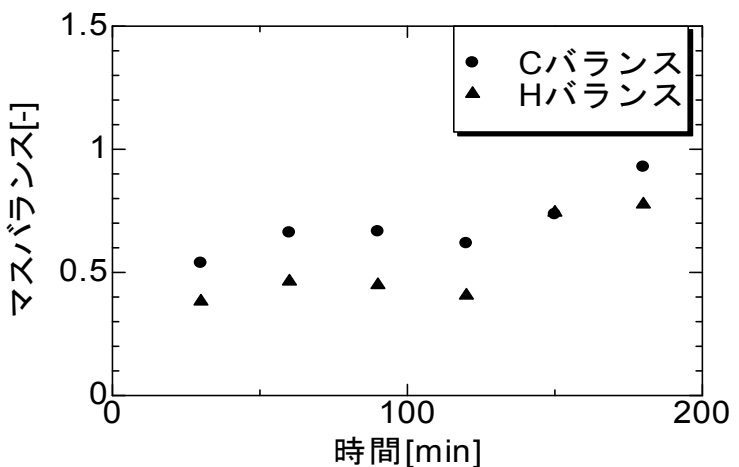


図 5.31 図 5.30 の反応における物質収支 (SUS)

触媒の担持方法の確立や反応条件の最適化が今後の課題である。また、ニッケル担持触媒の二酸化炭素改質活性についても興味を持たれる。

#### 水蒸気改質反応の長期試験

図 5.24 で使用した、予備酸化処理 SUS 管にニッケルを担持した触媒について、酸素で再処理したのち長時間の水蒸気改質反応に供した。図 5.27 に示す通り、酸化再処理によって活性は回復し、初期の過剰な水素生成が認められた。CO 生成速度も時間を追って減少した。50 時間程度で活性は安定化した。その活性は初期に比べ低いものとなった。図 5.28 に示すように活性の減少に伴い、炭素質収支、水素物質収支とも減少し、24 時間以降は 1 より小さい値となった。図 5.29 に示すように、 $H_2/CO$  比は理論値を超えた値で安定化しており、これらを総合すると、反応の進行に伴うゆっくりとした炭素質の析出が推定される。

#### 部分酸化反応

エネルギー的に有利な部分酸化改質反応についても検討した。純酸素酸化反応のため、通常酸素プラントを必要とするが、混合導電性酸素透過膜や固体電解質を用いることで、こうした酸素プラントを省略できる可能性もあり、その可能性は高いと考えられる。図 5.30 に標準触媒による部分酸化の結果を示す。初期活性は安定しており、ニッケルを担持しない標準触媒としては、二酸化炭素改質に次ぐ活性を示した。2 時間から 3 時間で活性および生成物分布が不安定になったが原因は不明である。反応終了後に炭素質析出が認められたことから、炭素質析出による圧力変動の影響等が考えられる。図 5.31 に示す物質収支は、炭素収支、水素収支ともに初期の安定期は 50% 程度であり、炭素質析出を示唆しているが、2-3 時間では 1 に漸近している。図 5.32 の  $H_2/CO$  比も同様に反応初期ではほぼ理論値であるが、2-3 時間では理論値より水素過剰となっておりこれも炭素質析出を示唆するものである。

#### 市販灯油の改質反応

芳香族や硫黄を含有する市販灯油に着目し標準触媒上での二酸化炭素改質反応を行った。結果を図 5.33 に示す。反応初期 3 時間程度の結果ではあるが、反応開始から 1 時間程度で安定活性に至っていることがわかる。この結果は、本触媒が貴金属を使用せずに、高級炭化水素からの炭素質析出のみならず、芳香族化合物や硫黄含有物質に対しても耐性を持ちうる可能性を示している。

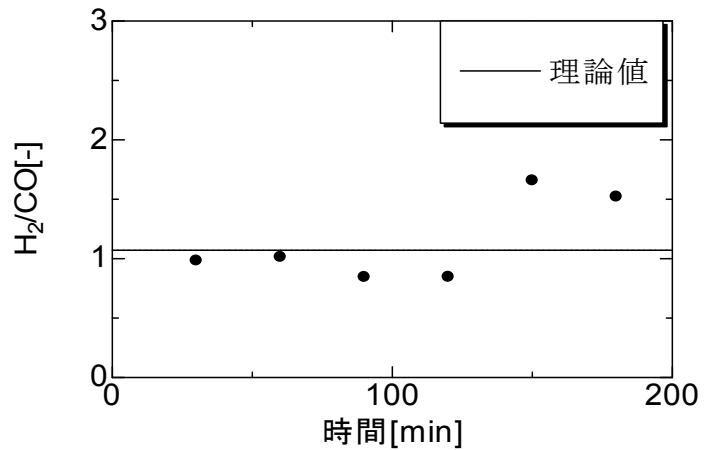


図 5.32 図 5.30 の反応における  $H_2/CO$  比 (SUS)

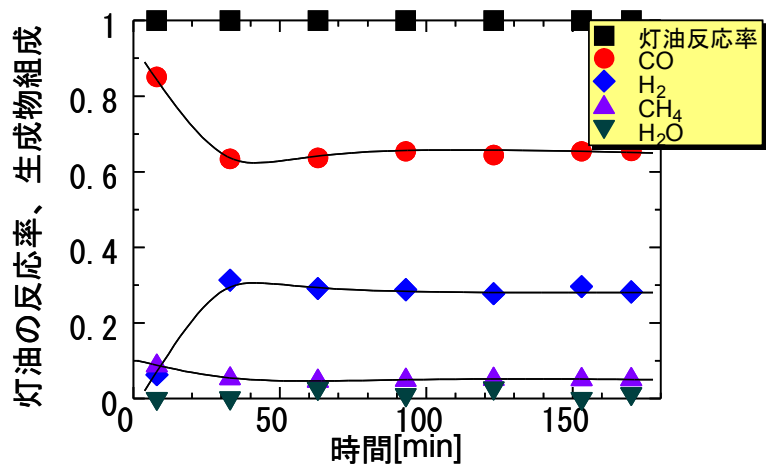


図 5.33 市販灯油を用いた標準 SUS 触媒管での二酸化炭素改質反応

### 5.3.4 ハステロイ触媒の特性

前々項のスクリーニングにおいてハステロイ処理触媒が高い成績を示すことがわかった。図 5.34～図 5.36 に長時間の耐久性試験の結果を示す。いずれの反応でも良好な成績を示した。水蒸気改質反応では、3 日間経過後に活性が大きく低下したが、二酸化炭素改質反応は比較的安定であった。どの場合も圧力損失が比較的少ないことから、炭素質析出に対する耐性も高いと推定して、ハステロイを酸化処理した触媒を用い、バイオマスガス化ガス成分で、炭素質析出の要因となる可能性がある芳香族化合物についても検討することとした。芳香族のモデル反応物として単環のトルエン、2 環のナフタレンを取り上げることとした。

図 5.37～図 5.48 に各反応条件下での結果を、5.49～図 5.51 に使用後触媒の写真を示す。このうち図 5.37～図 5.40 がトルエンの結果、図 5.41～図 5.48 がナフタレンの結果である。ナフタレンについてはトルエンに溶解した希釈溶液として用いた。各反応の物質収支と H<sub>2</sub>/CO 比をそれぞれ、図 5.52～図 5.64、図 5.65～図 5.75 にまとめて示した。

#### トルエンの反応

トルエンについては二酸化炭素改質反応の結果に不安定さが認められた。メタンは生成しないものの黄色く着色した液生成物も認められた。水素生成速度の時間変動も大きかった。使用後の触媒を図 5.49 に示す。炭素質の析出が観察され、トラップにも黄色の流出物が認められた。このことは二酸化炭素改質ではトルエンの脱水素を伴う重合が進行することを示唆している。これに比べ水蒸気改質反応は安定した活性を示した。使用後に触媒を再酸化処理し 2 度目の反応を行ったが、同様の安定活性が得られた。図 5.50 より使用後の触媒も顕著な炭素質析出は認められなかった。部分酸化も安定した活性を示すが、CO が一部燃焼して二酸化炭素が生成する割合が多くなっている。図 5.51 より使用後触媒上への炭素質析出が認められた。

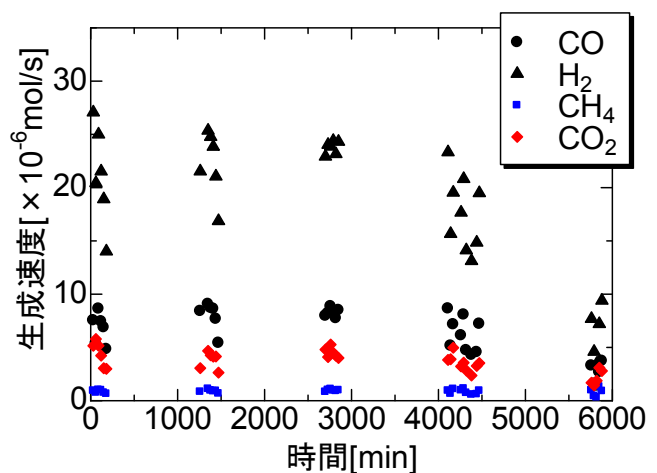


図 5.34 テトラデカン水蒸気改質反応の長期試験 (1273K-O<sub>2</sub> 処理ハステロイ触媒、標準反応条件、1003K)

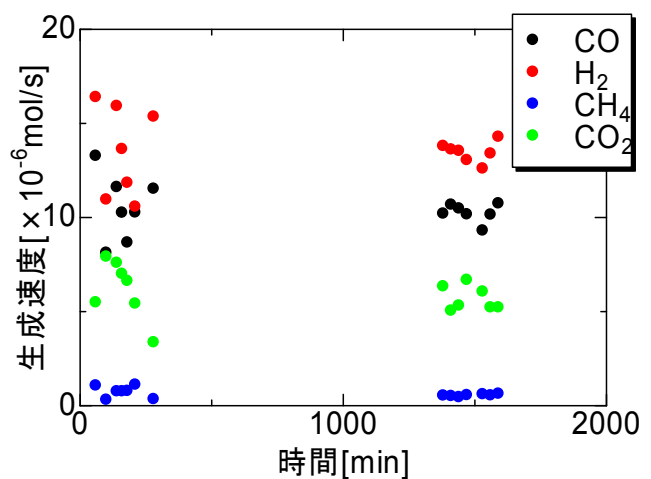


図 5.35 テトラデカン部分酸化反応の長期試験 (ハステロイ)

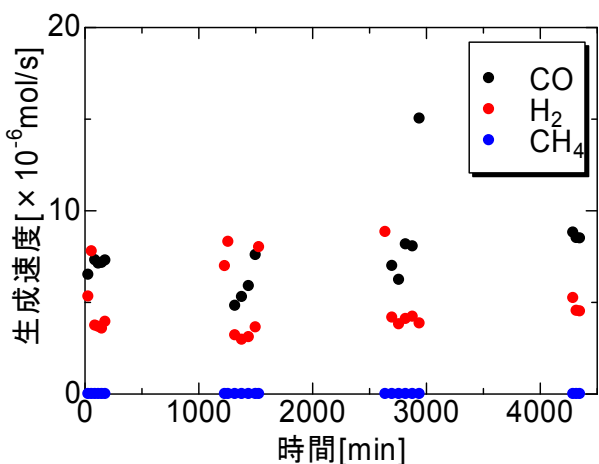


図 5.36 テトラデカン二酸化炭素改質反応の長期試験(ハステロイ)

## ナフタレンの反応

ナフタレンについては、高濃度(1/10)では、若干の水素は生成するものの、一酸化炭素、二酸化炭素は生成しなかった。トルエンのみでは反応が進行することから、ナフタレンにより水蒸気改質反応の活性サイトが阻害されたと考えられる。

ナフタレン濃度 1/50 でようやく反応は進行したが依然として不安定であった。ナフタレン濃度を 1/100 として活性を得ることができたが時間を追って低下する傾向にあった。部分酸化反応についても同様の傾向であった。1/10 では、完全酸化が優先し水素生成は少なかった。1/50 と 1/100 では同様の反応性を示し、水素生成速度は時間を追って減少した。図 5.47, 図 5.48 に示すとおり、いずれの反応も反応温度を上げることにより活性は安定した。各反応に使用後の触媒の状態を図 5.76~図 5.83 に各々示す。

テトラデカン、トルエン、ナフタレンの各反応の物質収支と H<sub>2</sub>/CO 比をそれぞれ、図 5.52~図 5.64, 図 5.5~図 5.75 にまとめて示した。

物質収支の操作時間依存性は反応速度のそれと連動する傾向があった。炭素の収支に比べ、水素の収支に大幅な変動がある場合が多いが、水素の分析の不安定さも一因であろう。特に水素の収支が 1 を上回るような場合はこうしたケースと考えている。ナフタレンの反応は物質収支が小さい場合が多く、反応が阻害されてまったく反応しないか、炭素質析出が顕著であるか、どちらかの可能性が大きい。

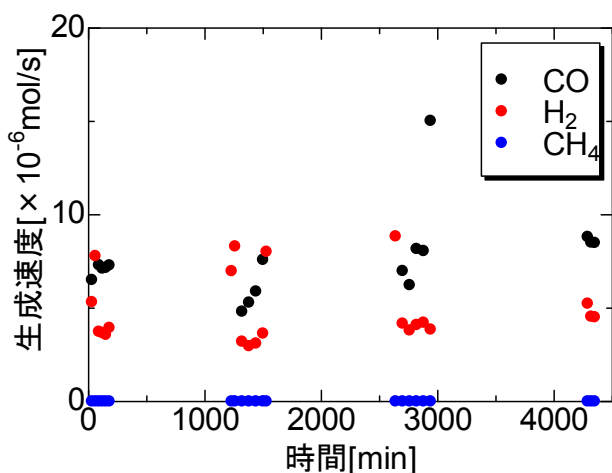


図 5.37 ハステロイ合金酸化処理触媒を用いたトルエンの二酸化炭素改質反応

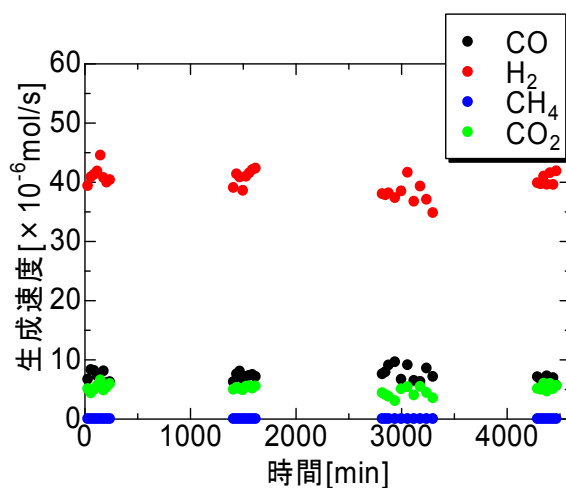


図 5.38 トルエンの水蒸気改質反応 (ハステロイ)

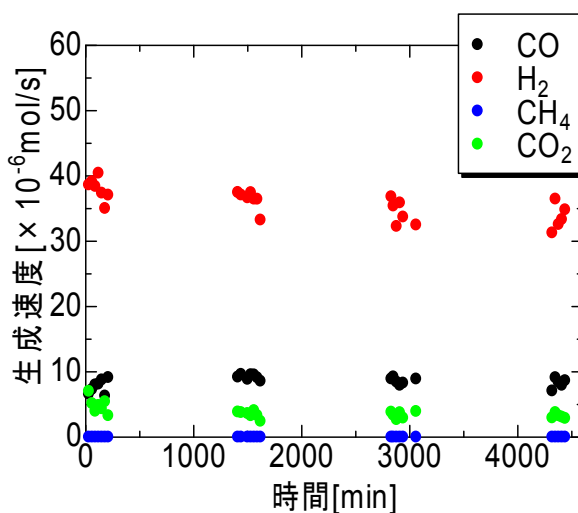


図 5.39 再処理後のハステロイ処理触媒を用いたトルエンの水蒸気改質反応

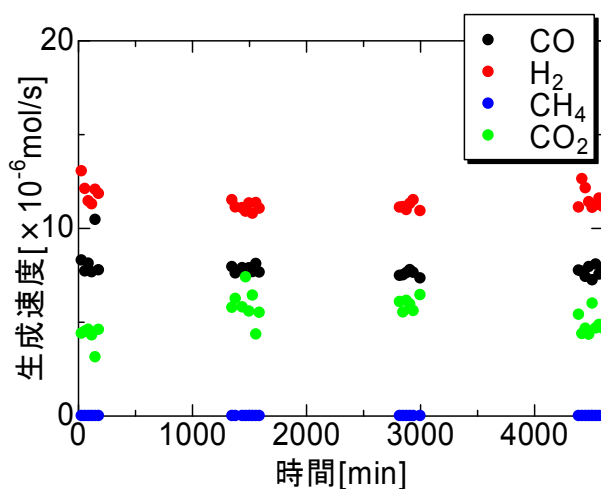


図 5.40 トルエンの部分酸化改質反応 (ハステロイ)

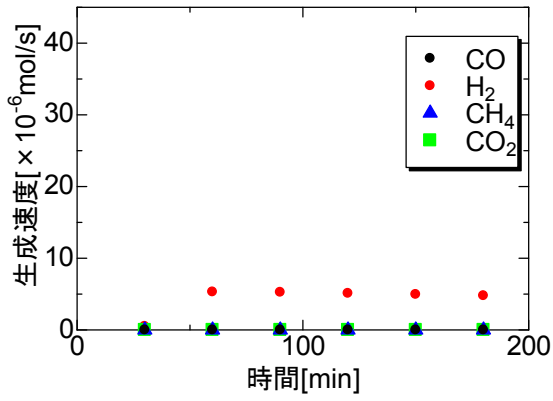


図 5.41 ナフタレンの水蒸気改質反応：  
トルエン：ナフタレン=9：1  
(ハステロイ)

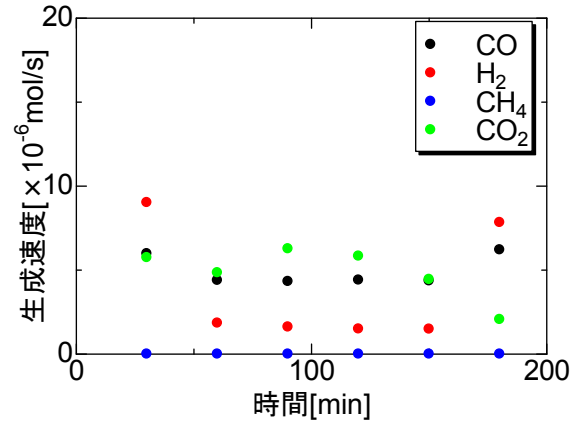


図 5.44 ナフタレンの部分酸化反応：  
トルエン：ナフタレン=9:1  
(ハステロイ)

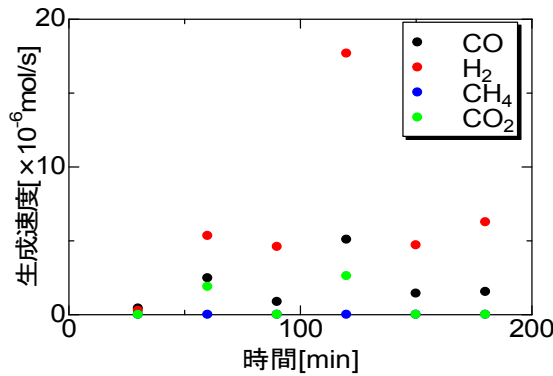


図 5.42 ナフタレンの水蒸気改質反応：  
トルエン：ナフタレン=50：1  
(ハステロイ)

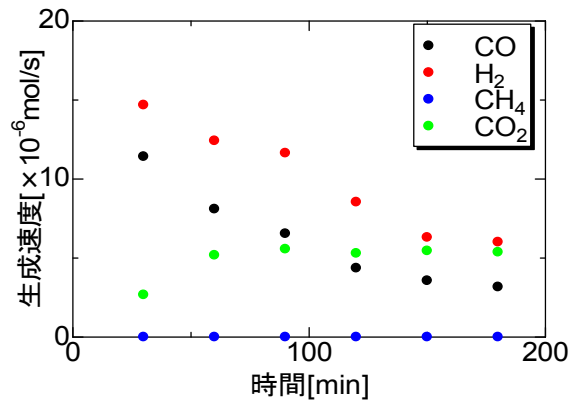


図 5.45 ナフタレンの部分酸化反応：  
トルエン：ナフタレン=50：1  
(ハステロイ)

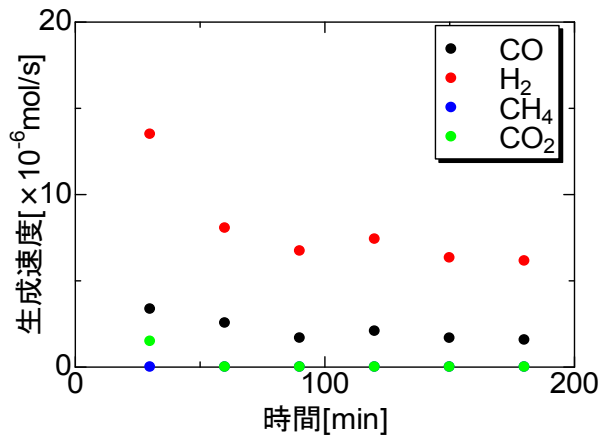


図 5.43 ナフタレンの水蒸気改質反応：  
トルエン：ナフタレン=100：1  
(ハステロイ)

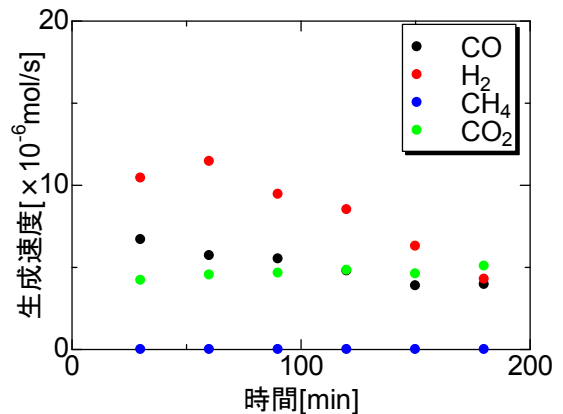


図 5.46 ナフタレンの部分酸化反応：  
トルエン：ナフタレン=  
100：1(ハステロイ)



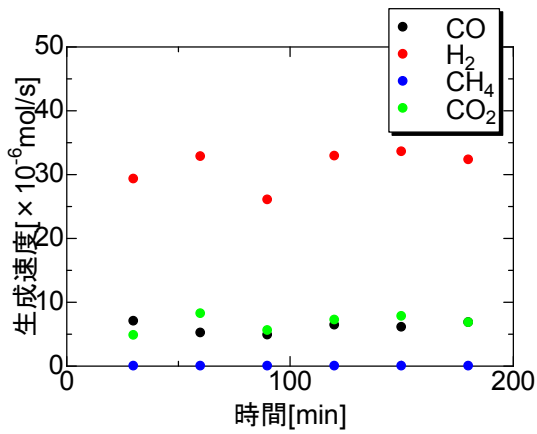


図 5.47 ナフタレンの水蒸気改質反応：  
トルエン：ナフタレン=100：1  
1173K (ハステロイ)

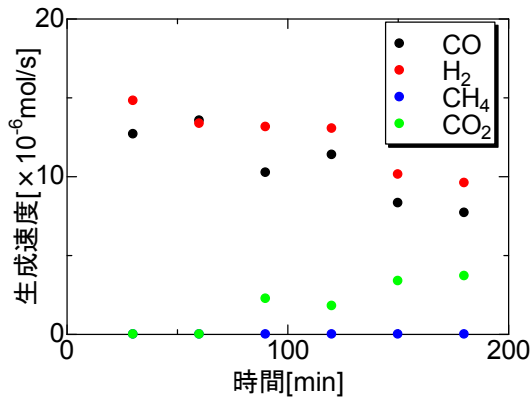


図 5.48 ナフタレンの部分酸化反応：  
トルエン：ナフタレン=100：1  
1173K (ハステロイ)

高温反応(1173K：図 30,31)の実験条件  
 O<sub>2</sub> 処理温度 1273K  
 反応温度 1173K  
 トルエン流量 2.09×10<sup>-6</sup>mol/s  
 ナフタレン流量 2.84×10<sup>-9</sup>mol/s

図 5.47

H<sub>2</sub>O 流量 139×10<sup>-6</sup>mol/s  
 N<sub>2</sub> 流量 36.1×10<sup>-6</sup>mol/s

図 5.48

O<sub>2</sub> 流量 7.43×10<sup>-6</sup>mol/s  
 N<sub>2</sub> 流量 35.9×10<sup>-6</sup>mol/s



図 5.49 トルエン二酸化炭素改質後の  
触媒(ハステロイ)



図 5.50 トルエン水蒸気改質後の触媒  
(ハステロイ)



図 5.51 トルエン部分酸化後の触媒  
(ハステロイ)

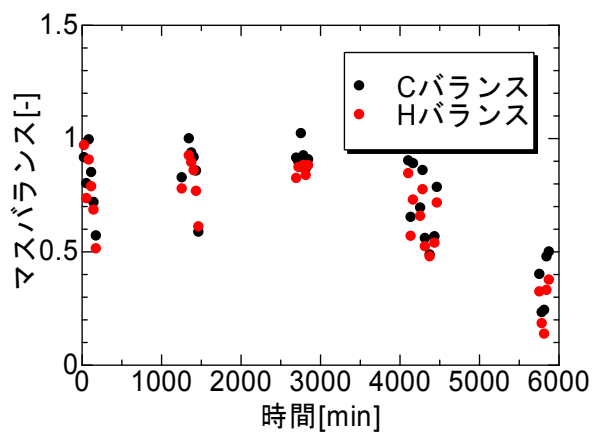


図 5.52 テトラデカン水蒸気改質反応の物質収支(ハステロイ)

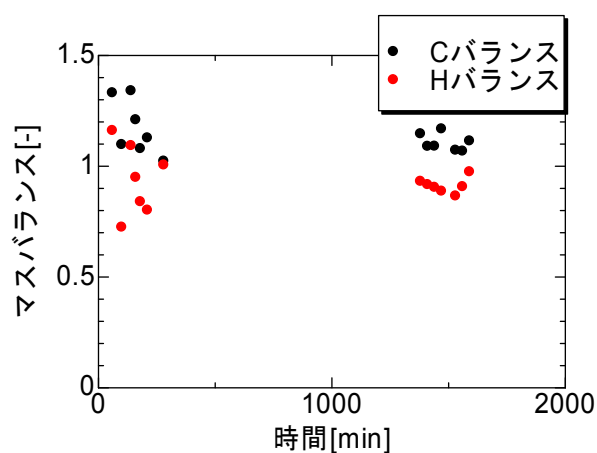


図 5.53 テトラデカン部分酸化反応の物質収支(ハステロイ)

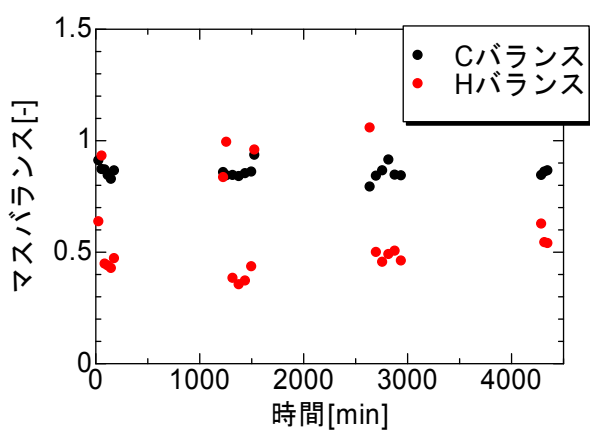


図 5.54 テトラデカン二酸化炭素改質反応の物質収支(ハステロイ)

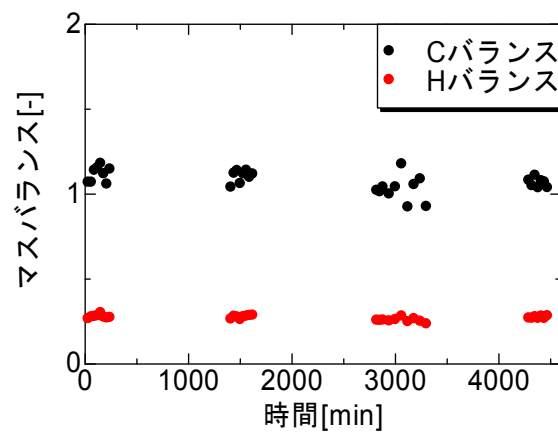


図 5.55 トルエン水蒸気改質反応の物質収支(ハステロイ)

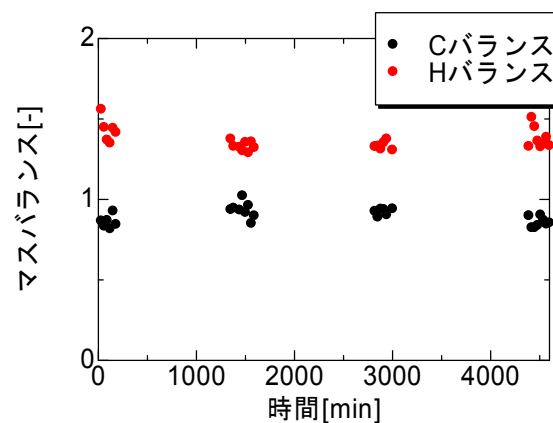


図 5.56 トルエン部分酸化反応の物質収支(ハステロイ)

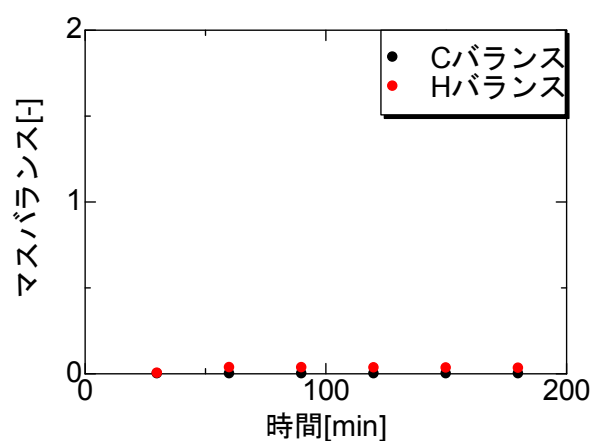


図 5.57 ナフタレン水蒸気改質反応の物質収支 (トルエン : ナフタレン = 9 : 1) (ハステロイ)

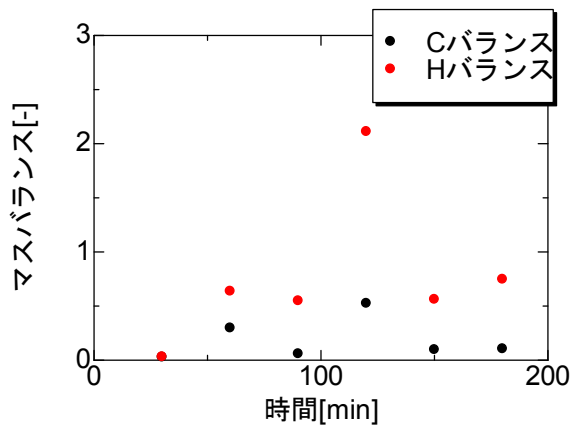


図 5.58 ナフタレン水蒸気改質反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=50:1) 1003K (ハステロイ)

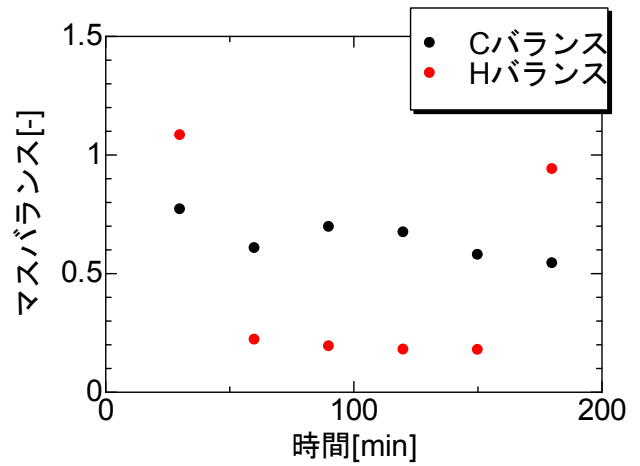


図 5.61 ナフタレン部分酸化反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=9:1) 1003K (ハステロイ)

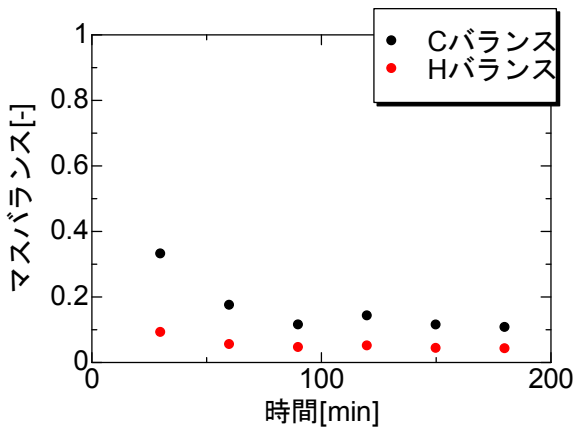


図 5.59 ナフタレン水蒸気改質反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=100:1) (ハステロイ)

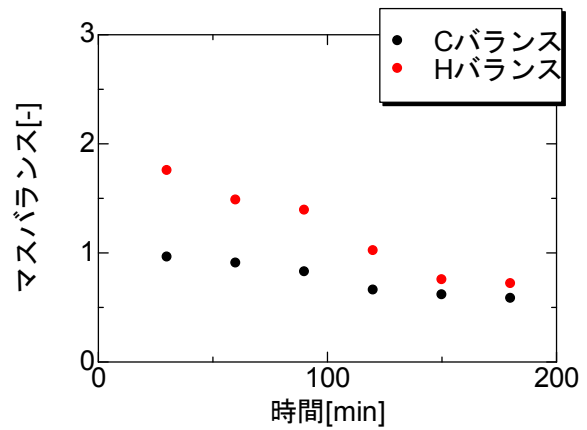


図 5.62 ナフタレン部分酸化反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=50:1) 1003K (ハステロイ)

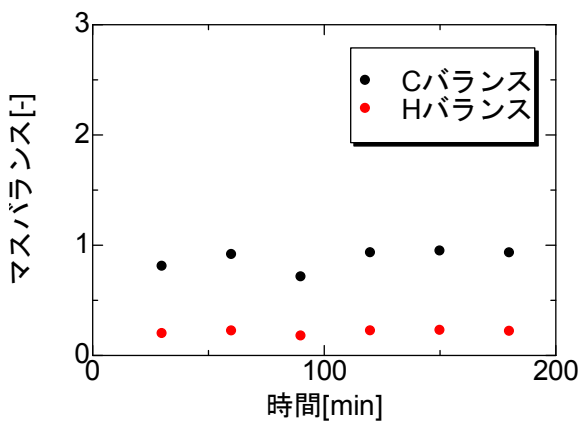


図 5.60 ナフタレン水蒸気改質反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=100:1) 1173K (ハステロイ)

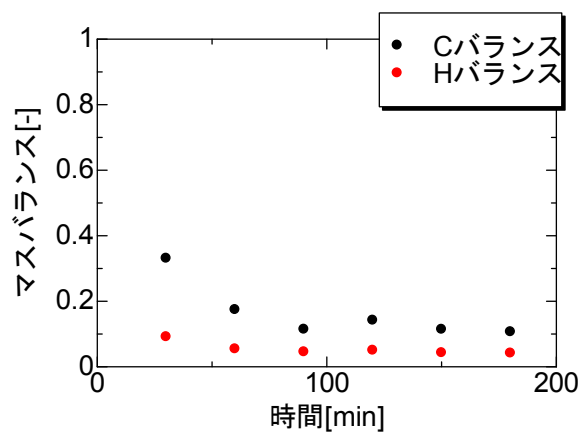


図 5.63 ナフタレン部分酸化反応の物質収支 (トルエン:ナフタレン=100:1) 1003K (ハステロイ)

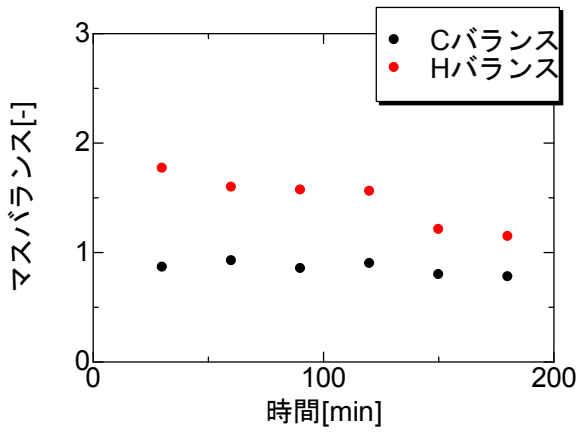


図 5.64 ナフタレン部分酸化反応の物質収支  
(トルエン：ナフタレン=100：1)  
1173K(ハステロイ)

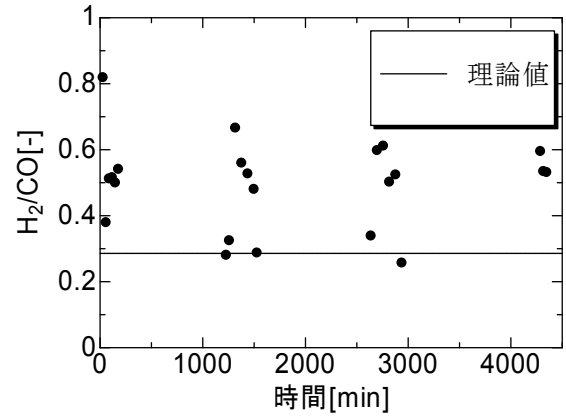


図 6.67 テトラデカン二酸化炭素改質の H<sub>2</sub>/CO 比(ハステロイ)

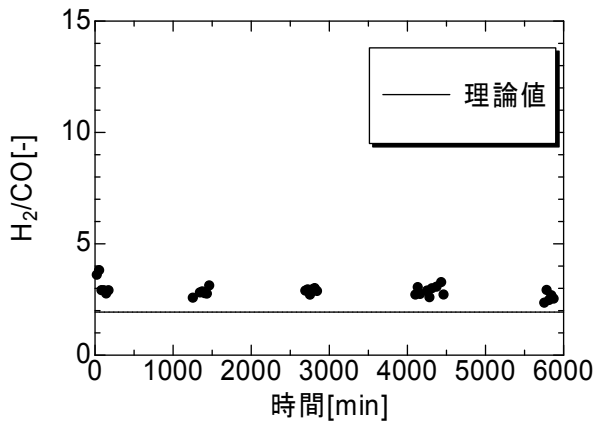


図 5.65 テトラデカン水蒸気改質反応の H<sub>2</sub>/CO 比(ハステロイ)

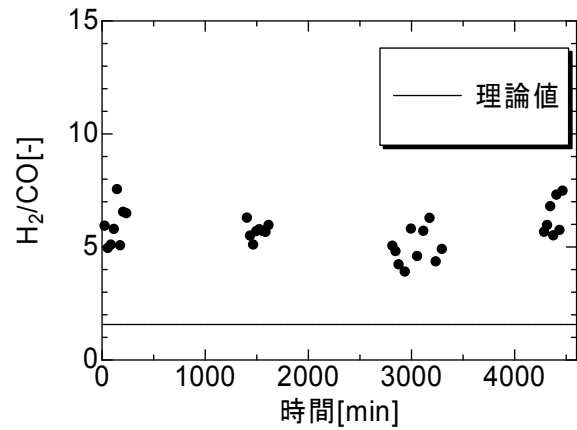


図 5.68 トルエン水蒸気改質反応の H<sub>2</sub>/CO 比(ハステロイ)

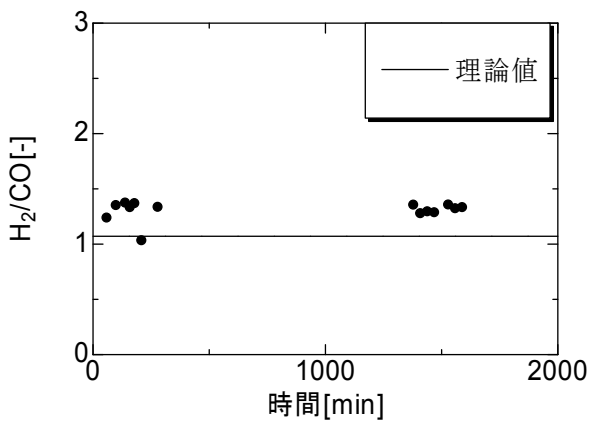


図 5.66 テトラデカン部分酸化反応の H<sub>2</sub>/CO 比(ハステロイ)

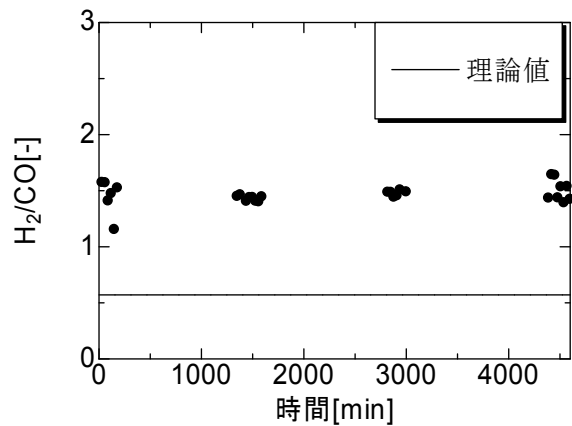


図 5.69 トルエン部分酸化反応の H<sub>2</sub>/CO 比(ハステロイ)

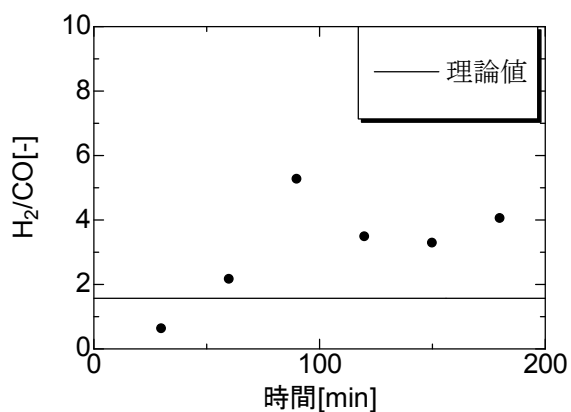


図 5.70 ナフタレン水蒸気改質反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 50 : 1) (ハステロイ)

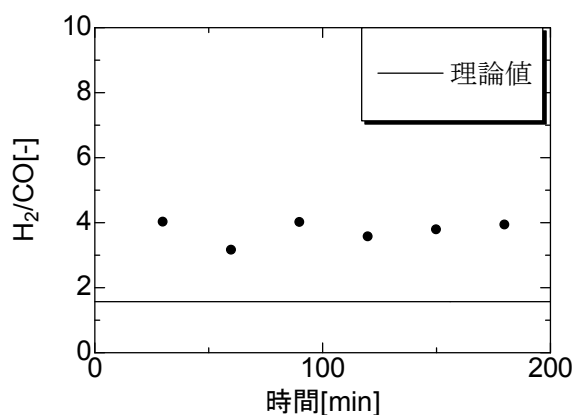


図 5.71 ナフタレン水蒸気改質反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 100 : 1) (ハステロイ)

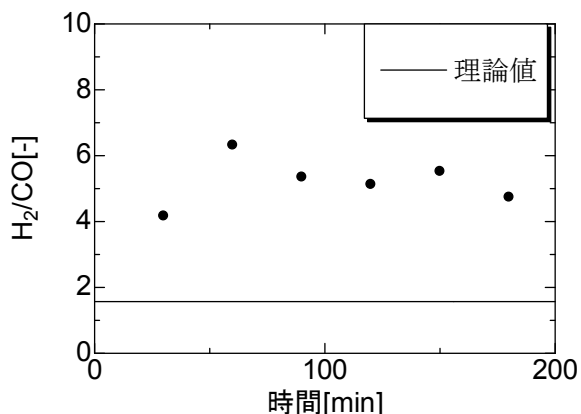


図 5.72 ナフタレン水蒸気改質反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 50 : 1) 1173K  
(ハステロイ)

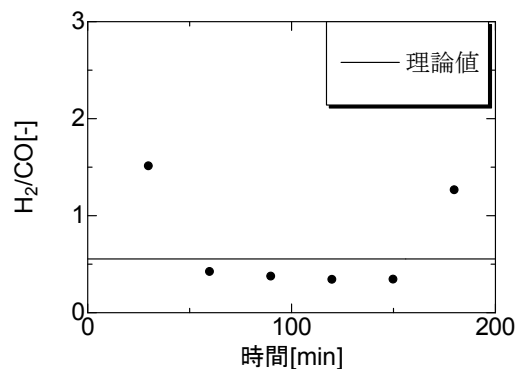


図 5.73 ナフタレン部分酸化反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 9 : 1) (ハステロイ)

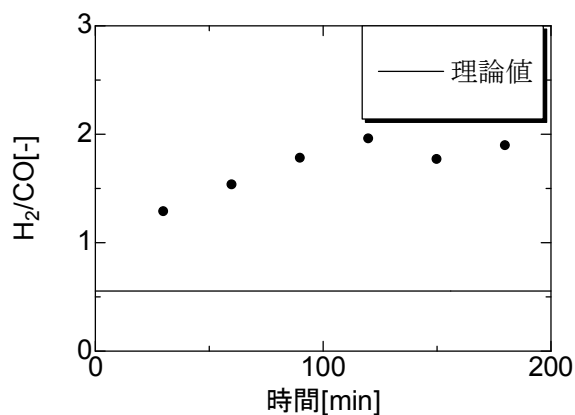


図 5.74 ナフタレン部分酸化反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 50 : 1) (ハステロイ)

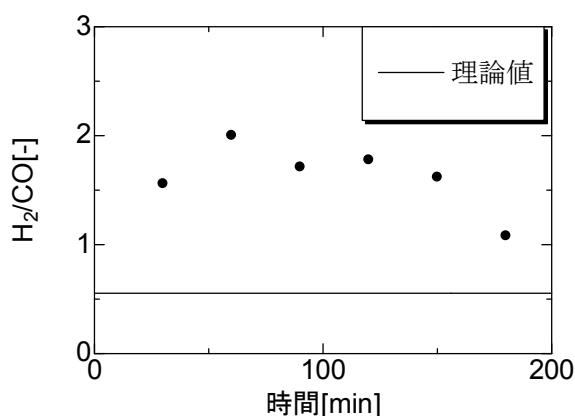


図 5.75 ナフタレン部分酸化反応の  $H_2/CO$  比  
(トルエン : ナフタレン = 100 : 1) (ハステロイ)



図 5.76 ナフタレン水蒸気改質反応後の反応管  
(トルエン：ナフタレン=50 : 1) (ハステロイ)



図 5.80 ナフタレン水蒸気改質反応後の反応管 (トル  
エン：ナフタレン=100 : 1) 1173K (ハステロイ)



図 5.77 ナフタレン部分酸化反応後の反応管 (トル  
エン：ナフタレン=50 : 1) (ハステロイ)



図 5.81 ナフタレン部分酸化反応後の反応管 (トル  
エン：ナフタレン=100 : 1) 1173K (ハステロイ)



図 5.78 ナフタレン水蒸気改質反応後の反応管 (ト  
ルエン：ナフタレン=100 : 1) (ハステロイ)



図 5.82 反応後の酸化再生処理の反応管(ハステロイ)



図 5.79 ナフタレン水蒸気改質反応後の反応管 (ト  
ルエン：ナフタレン=100 : 1) (ハステロイ)



図 5.83 トルエン水蒸気改質反応後の反応管(ハステ  
ロイ)

$H_2/CO$  の値は時間に対して比較的安定した値を示した。しかし、必ずしも理論値と一致しないケースが多くあった。いずれも理論値を上回っており、ある程度シフト反応も起こることにより、二酸化炭素が生成することが要因のひとつと推定している。

#### チオフェンの反応

被毒物質であるチオフェンの反応を行った。当初、トルエン：チオフェン(100 : 1)で水蒸気改質反応を実験したが全く反応しなかったため、割合をトルエン：チオフェン(10000 : 1)まで落として反応を行った。1003K における水蒸気改質反応の結果を図 5.84～図 5.87 に、部分酸化反応の結果を図 5.88～図 5.91 に示す。水蒸気改質反応は生成速度やマスバランスが安定しないこと、また、部分酸化反応では生成速度から劣化傾向が確認できた。原因としては硫黄成分がハステロイ上の触媒活性点を被毒したために、反応に安定性が得られないと考えている。そこで、反応温度を 1173K としたときの水蒸気改質反応の結果を図 5.92～図 5.95 に、部分酸化反応の結果を 5.96～図 5.99 に示す。水蒸気改質反応と部分酸化反応ともに温度を上げることによってあまり劣化せず、反応にある程度の安定性が得られた。部分酸化反応では、ナフタレンの時は反応性が向上する一方で劣化速度が速くなる傾向であったが、チオフェンの場合は反応性は同程度のままで劣化速度が遅くなる傾向となった。また、水蒸気改質反応において、ナフタレンの時と同様に温度を上げることによって反応に安定性が得られたので、長時間の反応を行った。1173K における水蒸気改質反応の 50 時間の連続運転結果を図 5.100～5.103 に示す。50 時間安定した活性が得られた。炭素の物質収支はほぼ取れており、使用後の触媒にも顕著な炭素析出は認められなかった。水素の収支は、水の定量を行っていないので考慮できない。 $H_2/CO$  比については、二酸化炭素の生成のため、理論値よりも高い

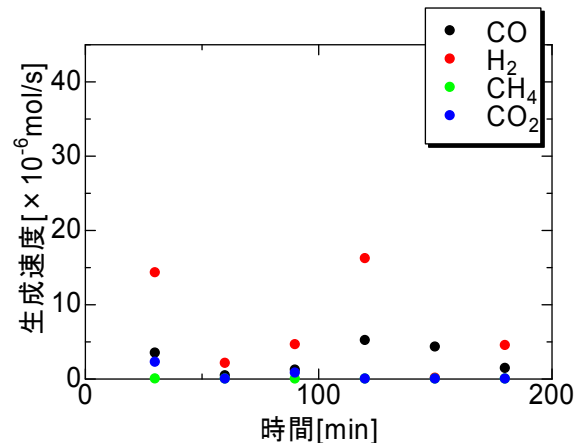


図 5.84 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応の生成速度(ハステロイ)1003K

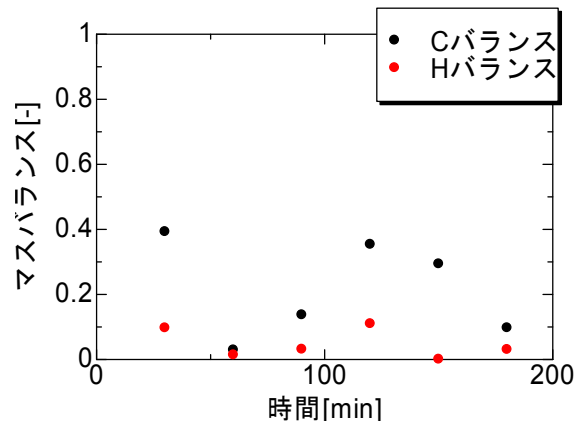


図 5.85 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応のマスバランス (ハステロイ)

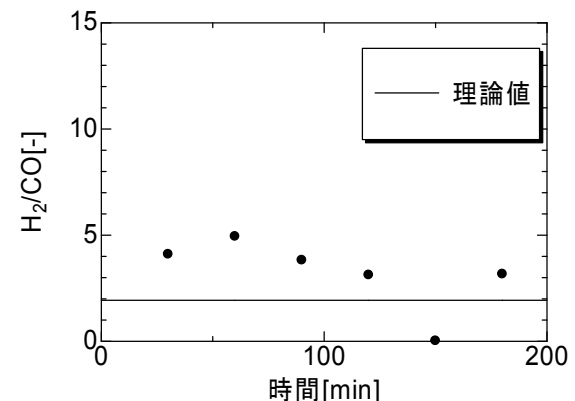


図 5.86 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応の  $H_2/CO$ (ハステロイ)



図 5.87 トルエン：チオフェン(10000：1) 水蒸気改質反応後の写真(ハステロイ)

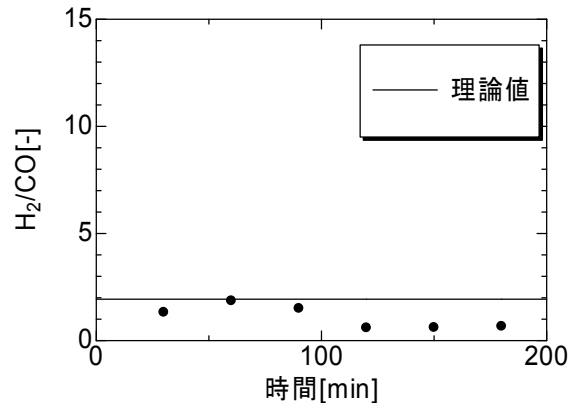


図 5.90 トルエン：チオフェン(10000：1) 部分酸化反応の H<sub>2</sub>/CO (ハステロイ)1003K

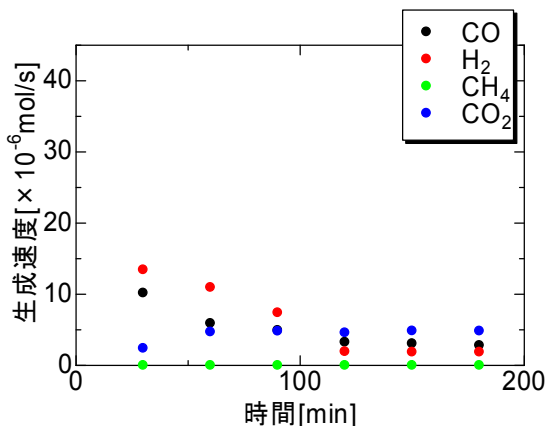


図 5.88 トルエン：チオフェン(10000：1) 部分酸化反応の生成速度(ハステロイ)1003K



図 5.91 トルエン：チオフェン(10000：1)部分酸化反応の写真(ハステロイ)1003K

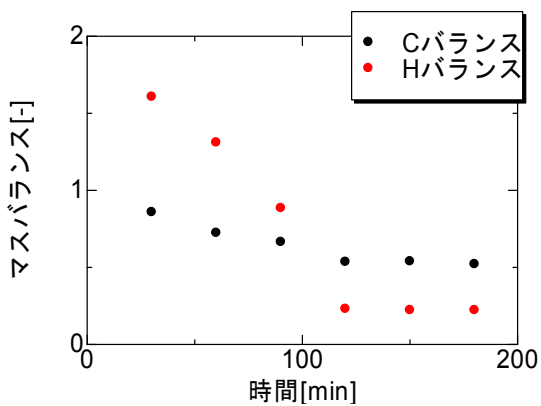


図 5.89 トルエン：チオフェン(10000：1) 部分酸化反応のマスバランス(ハステロイ)

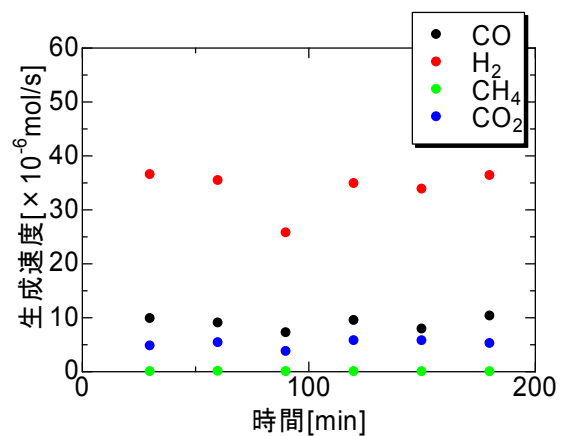


図 5.92 トルエン：チオフェン(10000：1) 水蒸気改質反応の生成速度 (ハステロイ)1173K



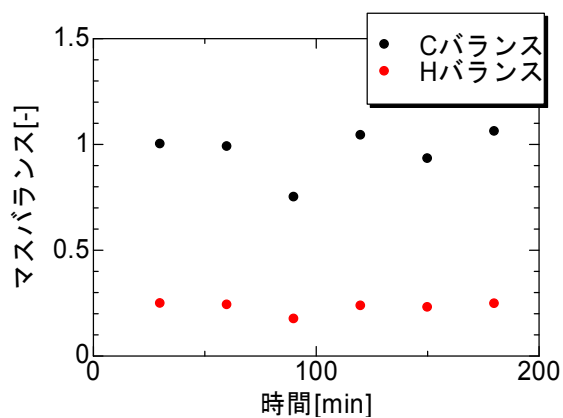


図 5.93 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応のマスバランス(ハステロイ)1173K

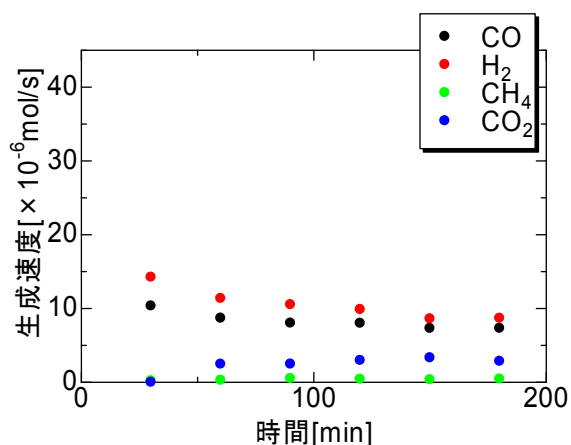


図 5.96 トルエン：チオフェン(10000 : 1)部分酸化反応の生成速度 (ハステロイ) 1173K

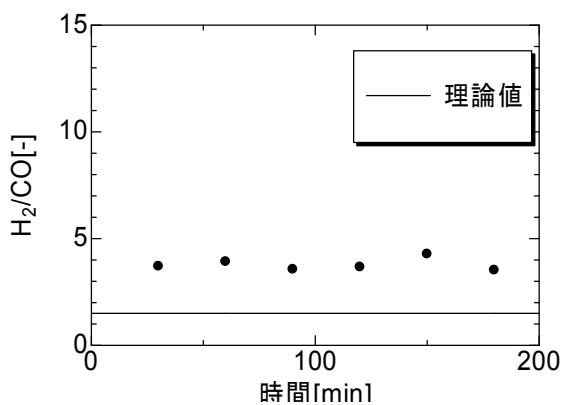


図 5.94 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応の H<sub>2</sub>/CO (ハステロイ)1173K

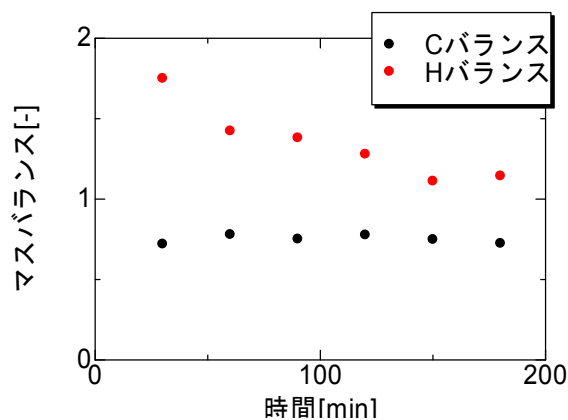


図 5.97 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 部分酸化反応のマスバランス(ハステロイ) 1173K



図 5.95 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 水蒸気改質反応の写真 (ハステロイ) 1173K

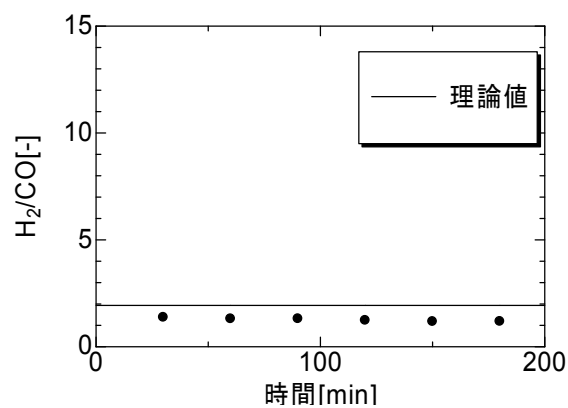


図 5.98 トルエン：チオフェン(10000 : 1) 部分酸化反応の H<sub>2</sub>/CO (ハステロイ) 1173K

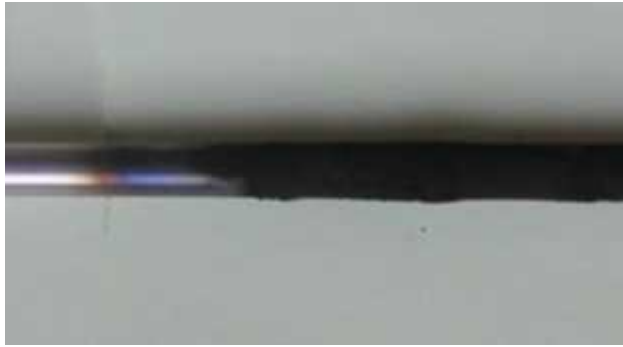


図 5.99 トルエン：チオフェン(10000：1)部分酸化反応の写真(ハステロイ) 1173K

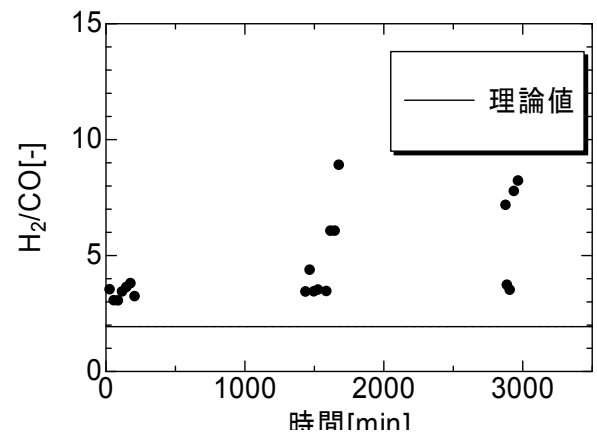


図 5.102 トルエン：チオフェン(10000：1)水蒸気改質反応の  $H_2/CO$  (ハステロイ) 1173K

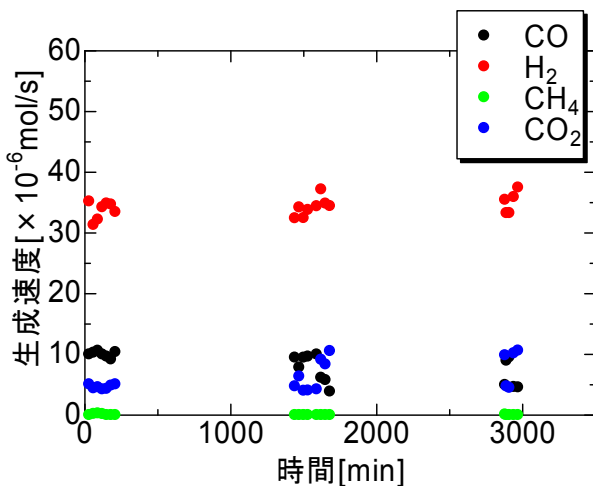


図 5.100 トルエン：チオフェン(10000：1)水蒸気改質反応の生成速度 (ハステロイ)1173K



図 5.103 トルエン：チオフェン(10000：1)水蒸気改質反応の写真 (ハステロイ)3000min

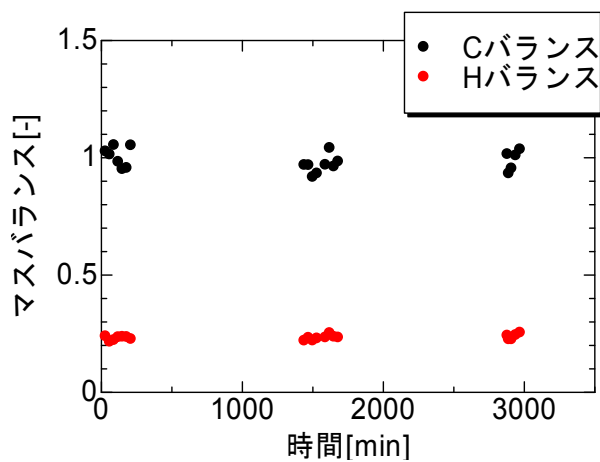


図 5.101 トルエン：チオフェン(10000：1)水蒸気改質反応のマスバランス (ハステロイ) 1173K

### 5.3.5 コバルル の特性

スクリーニングで高い活性を示した触媒の一つである Kovar (コバルル) について検討した。前処理は酸素気流中、1273K で行った。

#### 水蒸気改質特性

木質バイオマスをガス化した際に想定される各種生成物のモデル化合物について水蒸気改質反応を行った。テトラデカンを用いた結果を図 5.104～図 5.107 に示す。図 5.104 に生成速度を示す。CO が生成して改質反応が進行した。CO は安定して生成したが H<sub>2</sub> 生成速度が不安定になっている。ハステロイと比較すると CO 生成速度が低く、CO<sub>2</sub> 生成速度の値が高くなった。これはコバルルの酸化能力が高いことを示唆するものである。物質収支を図 5.105 に示す。マスバランスについては、冷却トラップに未反応原料や黄色の油成分を確認したため、炭素バランスが取れなくなったと考えられる。水蒸気改質反応では等量流量の 10 倍の蒸留水を供給しているが、水の定量を行っていないため水素バランスについては、以降考察を行わない。図 5.106 には H<sub>2</sub>/CO 比を示す。H<sub>2</sub>/CO 比については、理論値よりも高い値となっている。これは二酸化炭素の生成に起因すると推定している。図 5.107 に反応後のコバルル管の写真を示す。ハイドロカーボン系の炭素質析出を確認したが反応管を閉塞するまでには至らなかった。

トルエンを用いた反応を行った結果を図 5.108～図 5.111 に示す。5.108 に生成速度を示す。CO が生成して改質反応が進行した。しかし、H<sub>2</sub> 生成速度が減少傾向にあり、同時に CO<sub>2</sub> 生成速度も減少した。これはハステロイと比較すると、トルエンを原料とした場合に触媒が劣化しやすいことを示している。図 5.109 のマスバランスについては炭素バランスが低くなっているが、冷却トラップに未反応原料や黄色の液体を確認したが定量に至っていないため、収支に反映されなかったことが原因と考えられる。また、このことが CO<sub>2</sub> 生成と相乗して図 5.110 の H<sub>2</sub>/CO を高くしていると推定される。図 5.111 に反応後の実験後のコバルル管の写真を示す。ハイドロカーボン系の炭素質析出を確認したが、反応管を閉塞させるまでには至らなかった。

前項と同様にナフタレンをトルエンに溶解させて反応を行った。1173K における結果を図 5.112～図 5.115 に示した。図 5.112 に反応速度を示す。CO が生成して、改質反応が進行した。ハステロイと比較すると CO 生成速度が低くなっている。またトルエンの時と同様に CO 生成速度よりも CO<sub>2</sub> 生成速度の値が大きく CO シフト反応の選択率が高くなったと考えられる。図 5.113 にマスバランスを示す。C 収支が低くなっているが、冷却トラップに未反応原料や黄色の液体を確認したが定量に至っていないため、収支に反映されなかったことが原因と考えられる。図 5.114 の H<sub>2</sub>/CO 比は高い値を示したが、図 5.115 の実験後の写真には顕著な炭素質析出は認められなかった。反応温度を 1173K から 1273K まで上げて実験を行った結果を図 5.116～5.119 に示す。図 5.116 に反応速度を示す。反応温度を上げることによって CO 生成速度、H<sub>2</sub> 生成速度は上昇した。反応の傾向は 1173K と同様であった。ハステロイの 1273K の結果と比較すると生成速度が低くなっている。また H<sub>2</sub> 生成速度にばらつきが認められたため、高温では活性が不安定になる可能性が示唆された。図 5.119 の実験後の写真からはハイドロカーボン系の炭素質析出を確認したが、反応中に反応管を閉塞するまでには至らなかった。

チオフェンを原料として用いた結果を図 5.120～図 5.123 に示す。チオフェンはトルエンに溶解させて供給したが、高濃度では被毒するため、濃度を 1/10000 とした。図 5.120 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応が進行したことが確認された。ナフタレンの場合と同様に H<sub>2</sub> 生成速度の値がばらついており、ハステロイと比較すると反応が不安定であった。図 5.121 の C バランスや図 5.122 の H<sub>2</sub>/CO の値も同様に不安定であった。図 5.123 は若干の炭素質析出を示したが反応系の閉塞には至らなかった。ハステロイと比較するとコバルルは CO 生成速度が低く、CO<sub>2</sub> 生成速度が高くなる傾向にある。

### 部分酸化特性

コバルトによる部分酸化反応の特性を検討した。直鎖の炭化水素のモデルとしてテトラデカン、芳香族のモデルとしてトルエンを原料として用い、反応温度は 1173K とした。

図 124～図 127 にテトラデカンの結果を示す。図 124 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行が確認された。二酸化炭素も生成が確認された。短期的には安定した反応性を示し、図 125 に示す炭素の収支も良好であった。二酸化炭素が生成したことから、図 126 に示す  $H_2/CO$  比は理論値より大きい値となった。反応開始後 2 日間程度で反応器が閉塞したため反応を停止した。図 127 に示す使用後の反応器の観察から、反応器上流部分に炭素質が析出していることがわかった。

図 128～図 131 にトルエンの反応結果を示す。図 128 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行を確認した。二酸化炭素の生成も確認された。このため、図 130 の  $H_2/CO$  比は理論値より大きな値となった。反応速度は時間を追って減少した。一方、図 129 に示す物質収支も時間を追って減少し、炭素質析出の可能性が示唆された。反応 2 日目には、反応圧力が上昇したため、反応を停止した。図 131 の使用後の反応器の観察により反応器の上流部分で炭素質が析出したことが分かった。

温度条件や希釈ガス流量など様々な条件を試したが炭素質析出を抑えることができなかった。ナフタレンやチオフェンを反応物とした場合は反応初期から炭素質析出が認められたため実験を停止した。部分酸化反応では、酸化ガス（改質ガス）が量論で供給されているため、触媒が酸化ガスが共存しない還元ガス雰囲気におかれるため、ニッケル成分が過還元となり、炭素質析出が起りやすくなったためと考えられる。以上の結果から、コバルト管処理触媒は部分酸化反応の触媒としては適さないと判断した。

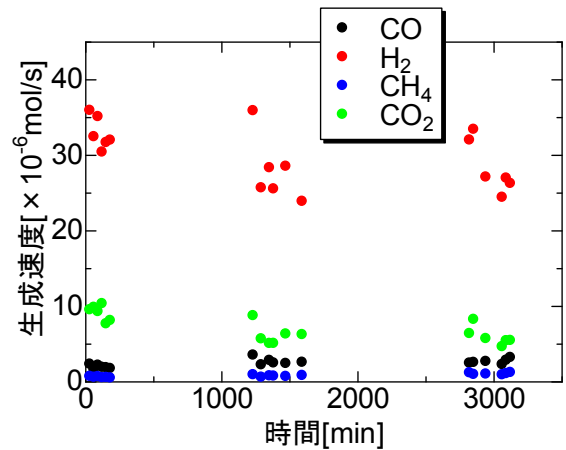


図 5.104 水蒸気改質反応(テトラデカン)の生成速度(コバルト) 1000K

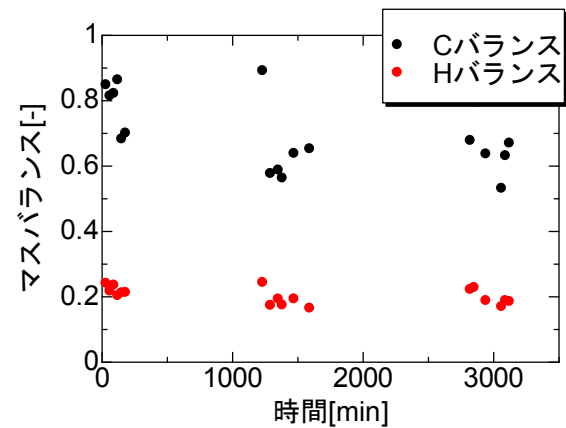


図 5.105 水蒸気改質反応(テトラデカン)のマスバランス (コバルト)

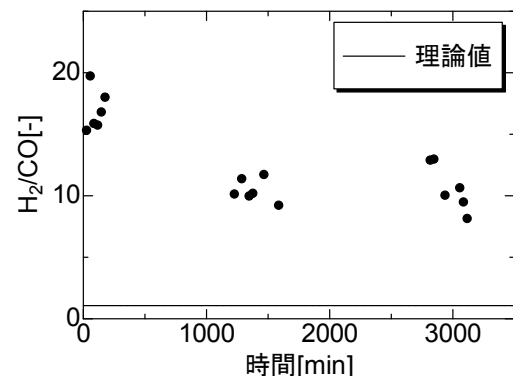


図 5.106 水蒸気改質反応(テトラデカン)の  $H_2/CO$  (コバルト)



図 5.107 水蒸気改質反応(テトラデカン)の実験後の写真 (コバル)

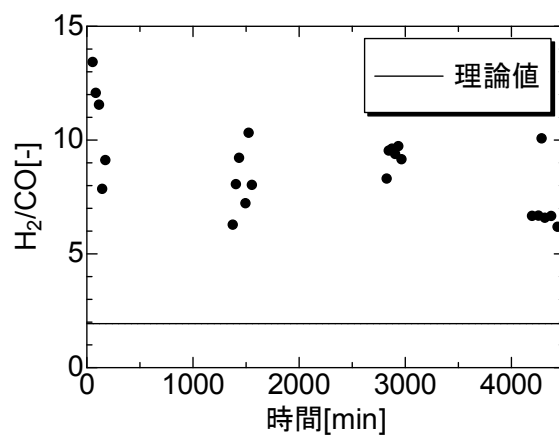


図 5.110 水蒸気改質反応(トルエン)の  $H_2/CO$  (コバル)

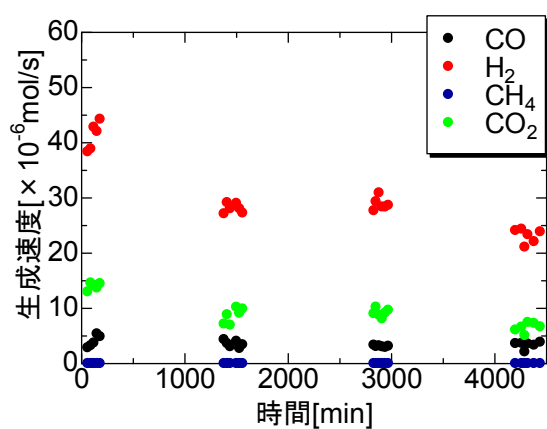


図 5.108 水蒸気改質反応(トルエン)の生成速度 (コバル)1000K



図 5.111 水蒸気改質反応(トルエン)の実験後の写真 (コバル)

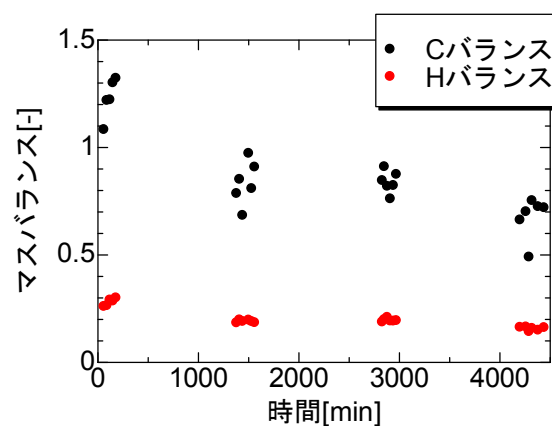


図 5.109 水蒸気改質反応(トルエン)のマスバランス (コバル)

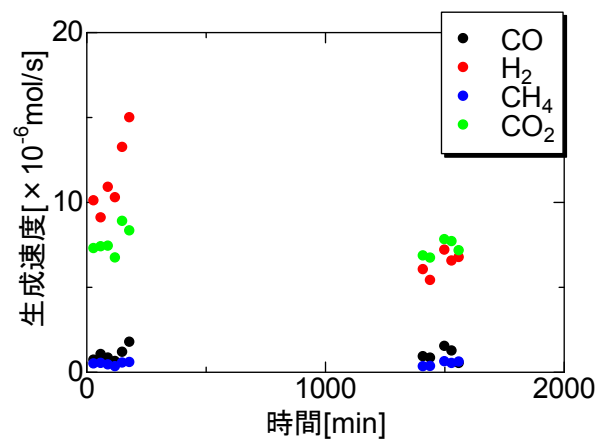


図 5.112 ナフタレン:トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の生成速度 (コバル) 1173K

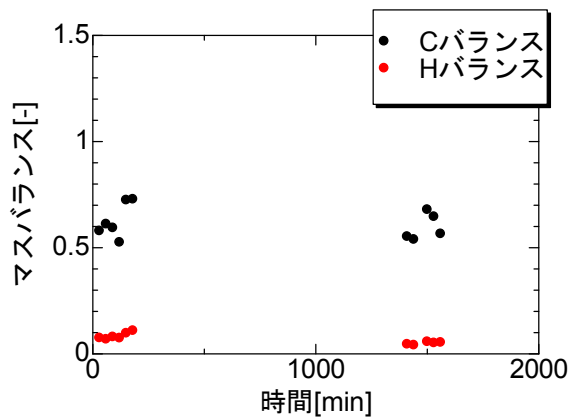


図 5.113 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応のマスバランス (コバル)

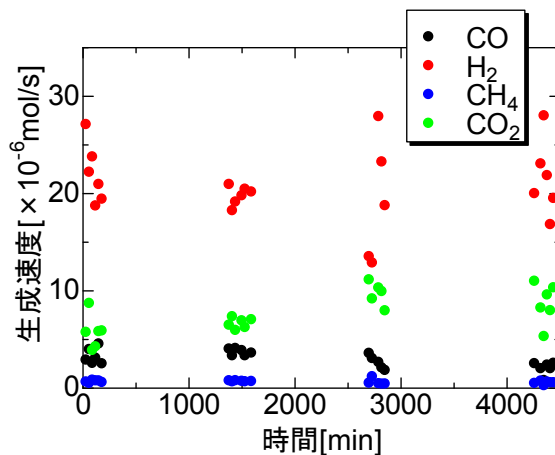


図 5.116 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の生成速度 (コバル) 1273K

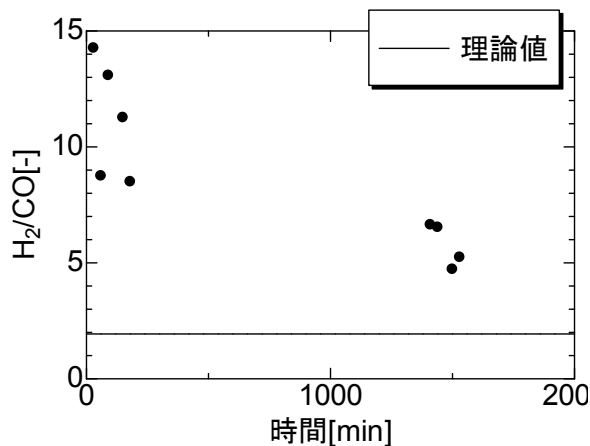


図 5.114 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の H<sub>2</sub>/CO (コバル)

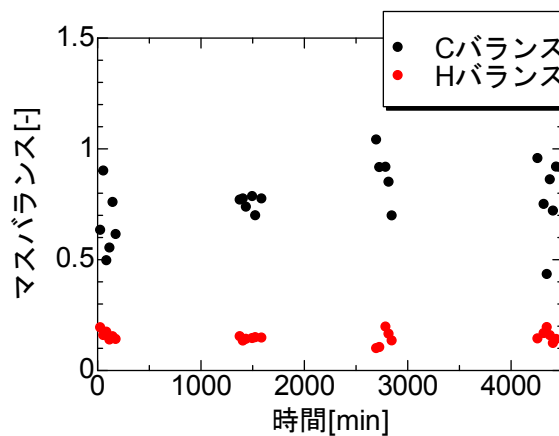


図 5.117 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応のマスバランス (コバル) 1273K



図 5.115 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の実験後の写真 (コバル)

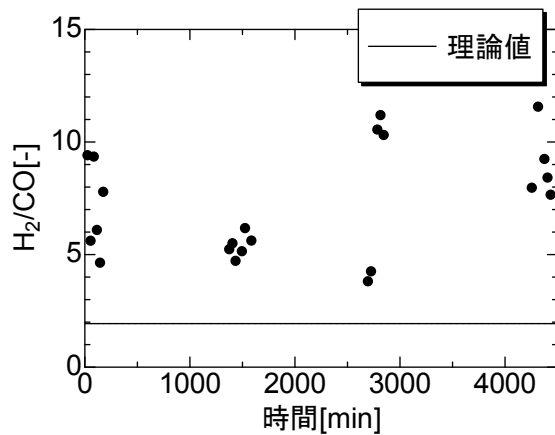


図 5.118 ナフタレン：トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の H<sub>2</sub>/CO (コバル) 1273K



図 5.119 ナフタレン:トルエン(1:100)の水蒸気改質反応の 1273K 使用後の写真 (コバール)

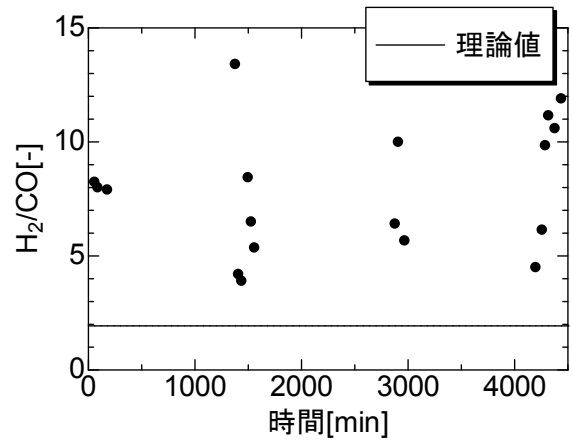


図 5.122 チオフェン:トルエン (1:1000) 水蒸気改質反応の  $H_2/CO$  (コバール) 1273K

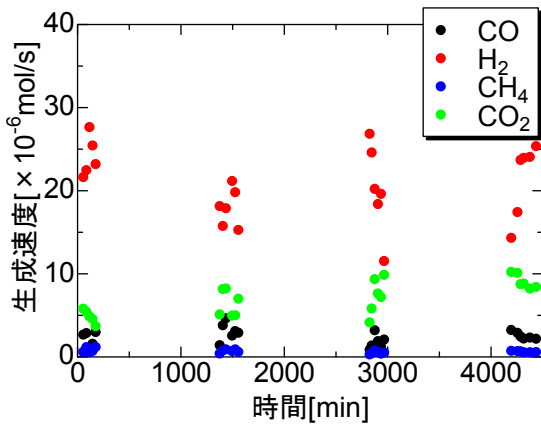


図 5.120 チオフェン:トルエン (1:1000) 水蒸気改質反応の反応速度 (コバール) 1273K



図 5.123 チオフェン:トルエン (1:1000) 水蒸気改質反応の使用後の写真 (コバール) 1273K

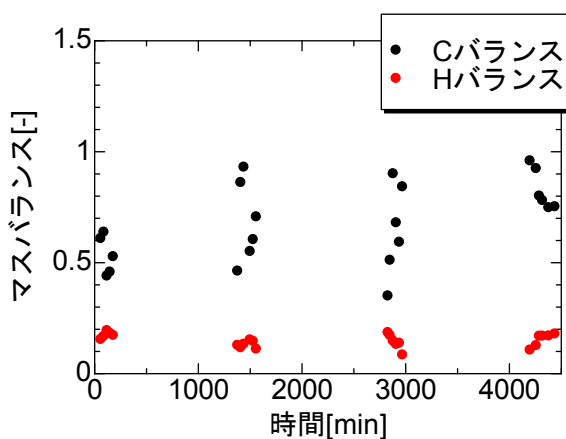


図 5.121 チオフェン:トルエン (1:1000) 水蒸気改質反応のマスバランス (コバール) 1273K

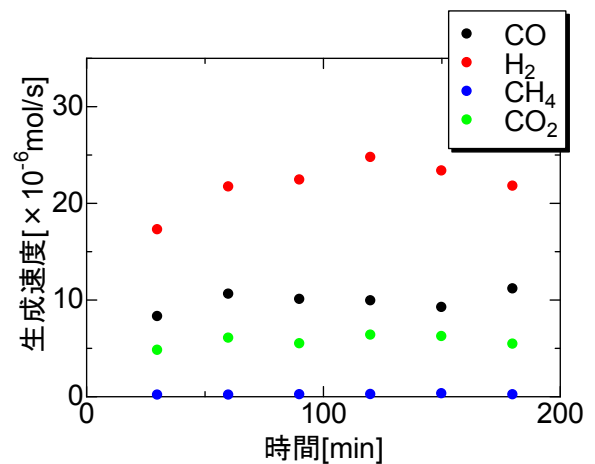


図 5.124 テトラデカンの部分酸化反応の反応速度 (コバール) 1173K

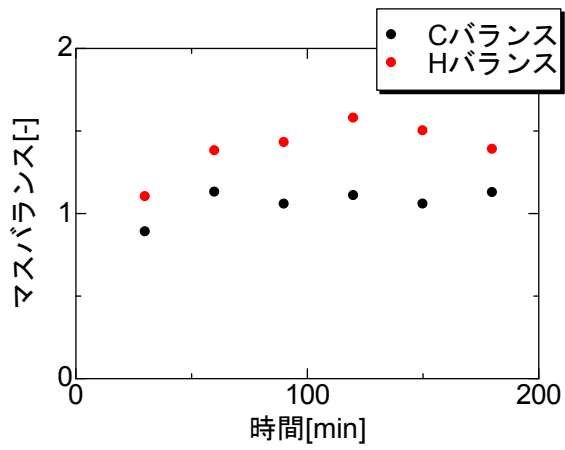


図 5.125 テトラデカンの部分酸化反応のマスバランス (コバル) 1173K

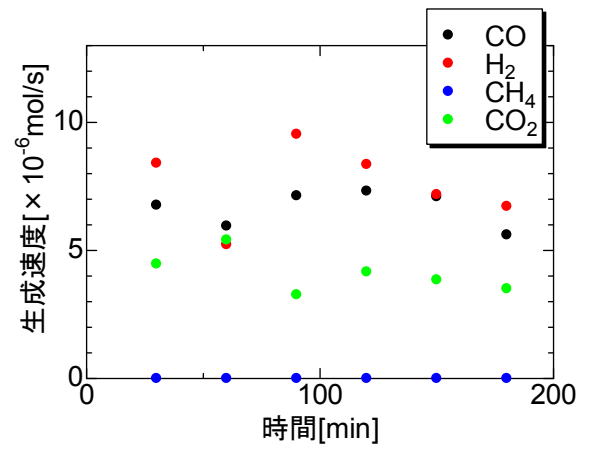


図 5.128 トルエンの部分酸化反応の反応速度 (コバル) 1173K

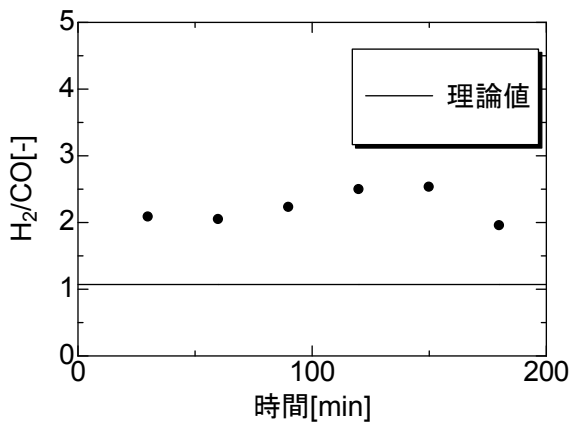


図 5.126 テトラデカンの部分酸化反応のH<sub>2</sub>/CO (コバル) 1173K

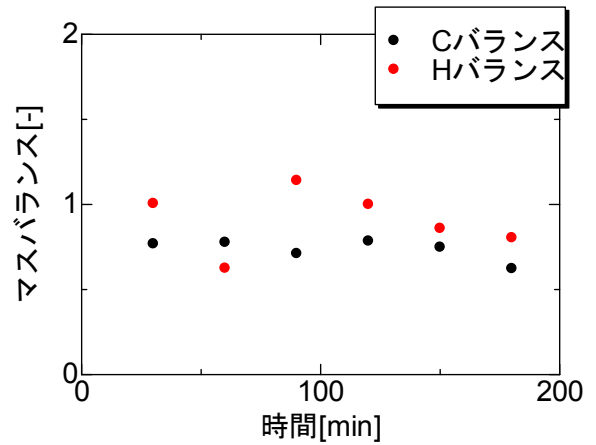


図 5.129 トルエンの部分酸化反応のマスバランス (コバル) 1173K



図 5.127 テトラデカンの部分酸化反応の使用後の写真 (コバル) 1173K



図 5.131 トルエンの部分酸化反応の使用後の写真 (コバル) 1173K

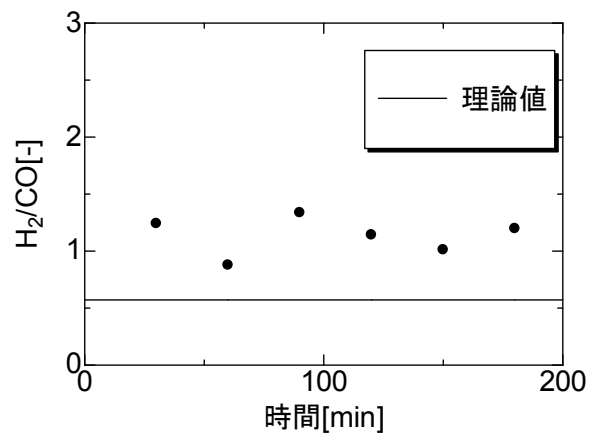


図 5.130 トルエンの部分酸化反応のH<sub>2</sub>/CO (コバル) 1173K



## 二酸化炭素改質特性

改質ガスを二酸化炭素に変更して、二酸化炭素改質反応(ドライリフォーミング)を検討した。原料は前項までと同様、木質バイオマスをガス化した際に生成する各成分のモデルを用いることとし、直鎖の炭化水素のモデルとしてテトラデカン、芳香族炭化水素のモデルとしてトルエン、多環芳香族化合物のモデルとしてナフタレン、含硫黄化合物のモデルとしてチオフェンを用いた。

テトラデカンを原料とした場合の結果を図 5.132～図 5.135 に示す。図 5.132 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行が確認された。CO 生成速度や H<sub>2</sub> 生成速度が 2 日間以上安定して生成していることがわかる。図 5.133 に示すように、物質収支についても、ほぼ収支が均衡した状況が持続した。ただし、二酸化炭素改質では等量の 5 倍の CO<sub>2</sub> を供給しているため出口ガスに未反応の CO<sub>2</sub> が大量に含まれる。このため、炭素バランスの誤差は小さくないと考えている。水素バランスは 1 に近い値になっている。冷却トラップに水の生成を確認した。この水は逆シフト反応における生成物だと考えられる。水の生成は逆シフト反応によるものと考えられるが、物質収支からは、その影響は少ないと考えられる。図 5.134 の H<sub>2</sub>/CO についても、理論値に近い値となっており、反応が安定して進行していると考えられる。図 5.135 のように反応後の触媒管表面には炭素質析出が認められたが、長時間反応しても反応系が閉塞に至るまでの炭素質析出ではなかった。

トルエンを原料とした場合の結果を図 5.136～図 5.139 に示す。図 5.136 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行が確認された。H<sub>2</sub> の生成速度は長時間安定した値を示した。CO 生成速度には初期にばらつきが認められたが、2 日後あたりから低めの値に収束した。図 5.137 の物質収支は長時間の反応で減少傾向が認められるが、前述の通り大きな誤差が見込まれるため詳細な議論には馴染まないと考える。図 5.138 に H<sub>2</sub>/CO を示す。ほぼ理論値通りの安定した値を示した。図 5.139 に示す反応終了後のコバル管の写真からはグラファイト系の炭素質が確認されたが、長時間反応しても反応系が閉塞に至るまでの炭素質析出ではなかった。

ナフタレンを原料とした場合の結果を図 5.140～図 5.143 に示す。ナフタレンの供給は水蒸気改質反応の時と同様にトルエンにナフタレンを溶解させて行った。反応温度は 1173K とした。図 5.140 に反応速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行が確認された。長時間の反応では、CO 生成速度と H<sub>2</sub> 生成速度ともに時間とともに低下する傾向になっており、触媒劣化の傾向が認められた。図 5.141 に物質収支を示す。反応時間の経過とともに収支が低下する傾向が認められた。図 5.142 に H<sub>2</sub>/CO を示す。理論値に近い値で反応しており、顕著な増減は認められなかった。図 5.143 に反応終了後のコバル管の写真を示す。写真からはグラファイト系の炭素質が確認されたが、長時間反応しても反応系が閉塞に至るまでには至っていないことから、深刻な炭素質析出ではなかったと評価している。しかし、炭素質析出が活性の低下(触媒劣化)の要因である可能性は否定できない。

チオフェンを原料として用いた場合の結果を図 5.144～図 5.147 に示す。チオフェンの供給は水蒸気改質反応の時と同様にトルエンにチオフェンを溶解させて行った。図 5.144 に反応生成速度を示す。CO が生成し、改質反応の進行が確認された。長時間の反応では、CO 生成速度と H<sub>2</sub> 生成速度ともに時間とともに低下する傾向になっており、触媒劣化の傾向が認められた。チオフェンに含まれている硫黄によって触媒が被毒されたためと推定している。図 5.145 に物質収支を示す。物質収支は反応時間の経過とともに低下する傾向が認められた。図 5.146 に H<sub>2</sub>/CO を示す。理論値に近い値で安定していた。触媒の経時的な劣化にも関わらず、生成物分布は二酸化炭素改質反応が進行していることを示している。図 5.147 に反応後のコバル管の写真を示す。写真からはグラファイト系の炭素質が確認されたが、長時間反応しても反応系が閉塞に至るまでには至っていない。

以上のまとめとして、表 7 に Hastelloy と Kovar の長時間(3日間)の反応を比較した。Hastelloy は水蒸気改質反応と部分酸化反応にすぐれた触媒であり、Kovar は二酸化炭素改質反応に有効な触媒であることがわかった。一方で、Hastelloy 上での二酸化炭素改質反応と Kovar 上での部分酸化反応は炭素質の析出により反応管が閉塞し、反応を停止せざるを得なかった。また、芳香族化合物やチオフェンは、初期には活性が認められるものの、長時間反応した場合、触媒劣化が起こりやすいことがわかった。また、劣化に至らない場合でも、活性が不安定になる場合があった。

表 5.7 Hastelloy と Kovar の活性の比較  
(3日)

		Hastelloy	Kovar
H <sub>2</sub> O 改質	テトラデカン	○	△
	トルエン	○	▲
	ナフタレン	○	▲
	チオフェン	○	△
部分 酸化	テトラデカン	×	×
	トルエン	○	×
	ナフタレン	▲	-
	チオフェン	▲	-
CO <sub>2</sub> 改質	テトラデカン	-	○
	トルエン	×	▲
	ナフタレン	-	▲
	チオフェン	-	▲

○安定活性 ▲触媒の劣化

△生成速度が不安定

×炭素質による閉塞

- 閉塞の可能性が危惧されたため反応を実

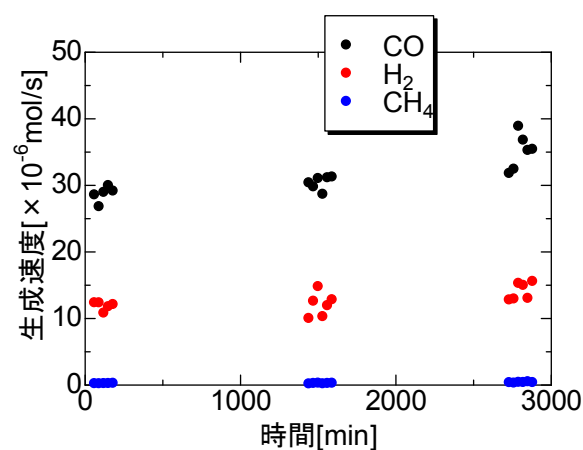


図 5.132 テトラデカンの二酸化炭素改質反応の反応速度 (コバル) 1003K

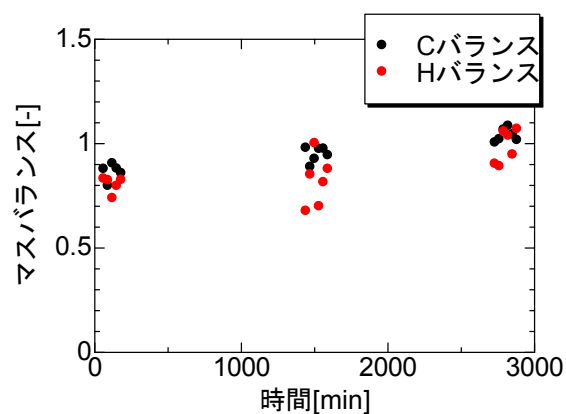


図 5.133 テトラデカンの二酸化炭素改質反応のマスバランス (コバル) 1003K

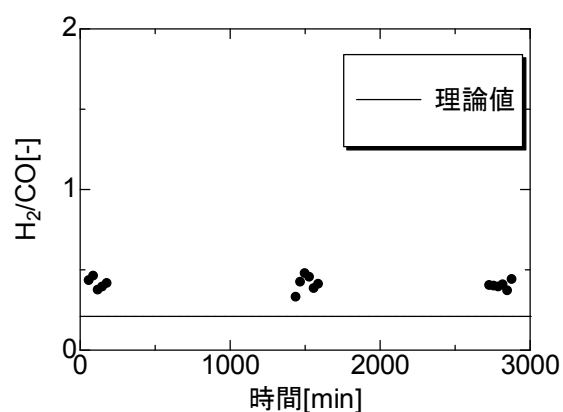


図 5.134 テトラデカンの二酸化炭素改質反応の H<sub>2</sub>/CO (コバル) 1003K

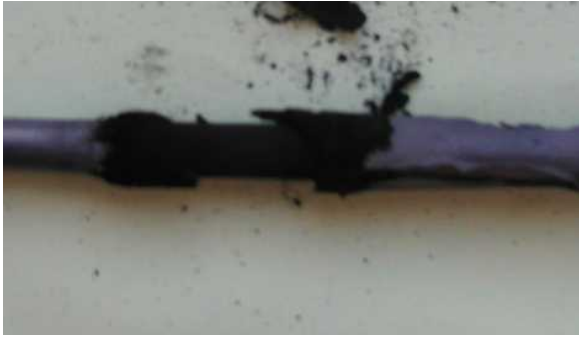


図 5.135 テトラデカンの二酸化炭素改質反応の使用後の写真 (コバル) 1003K

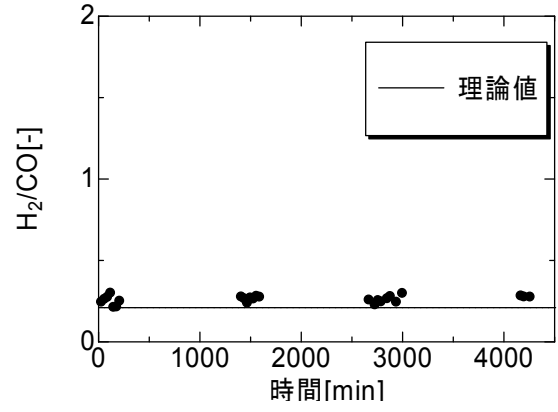


図 5.138 トルエンの二酸化炭素改質反応の  $H_2/CO$  (コバル) 1003K

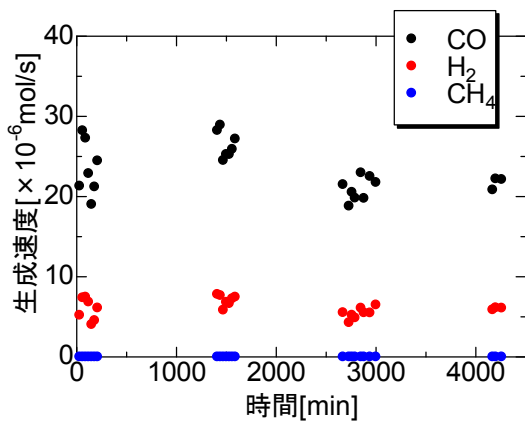


図 5.136 トルエンの二酸化炭素改質反応の反応速度 (コバル) 1003K



図 5.139 トルエンの二酸化炭素改質反応の使用後の写真 (コバル) 1003K

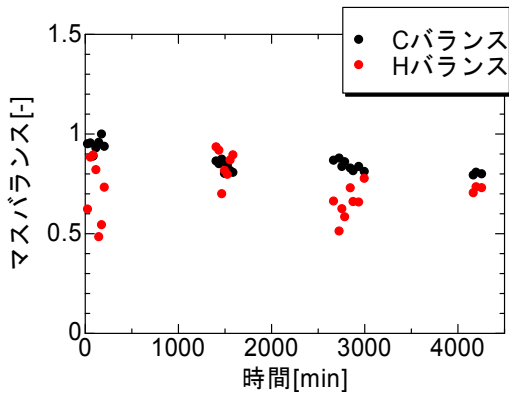


図 5.137 トルエンの二酸化炭素改質反応のマスバランス (コバル) 1003K

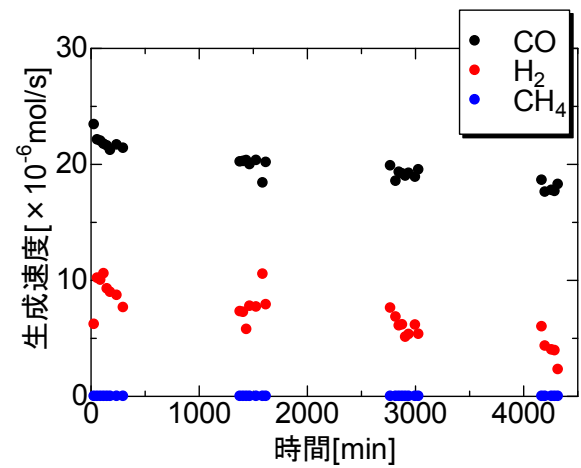


図 5.140 ナフタレン:トルエン (1:100) の二酸化炭素改質反応の速度 (コバル) 1173K

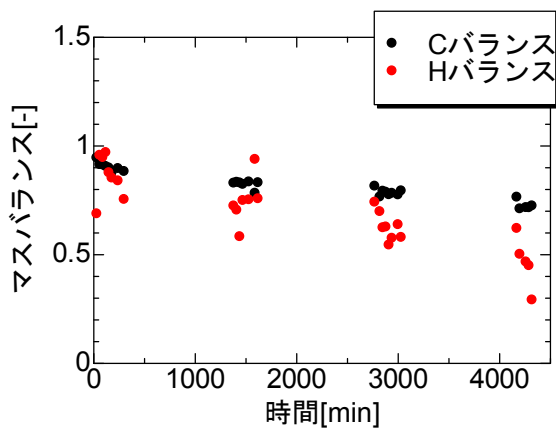


図 5.141 ナフタレン：トルエン (1 : 100) の二酸化炭素改質反応のマスバランス (コパール) 1173K

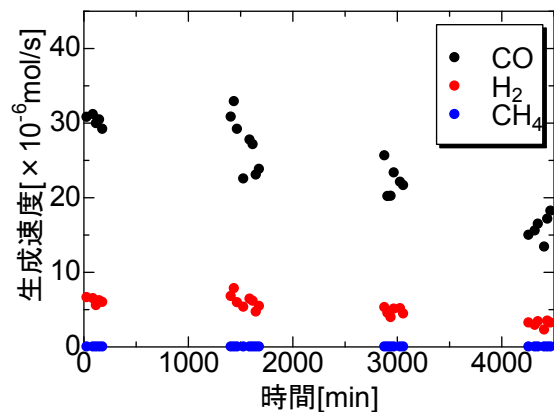


図 5.144 チオフェン：トルエン (1 : 10000) の二酸化炭素改質反応の速度 (コパール) 1173K

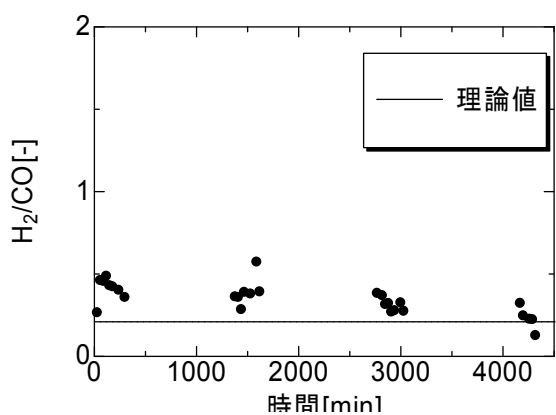


図 5.142 ナフタレン：トルエン (1 : 100) の二酸化炭素改質反応の H<sub>2</sub>/CO (コパール)

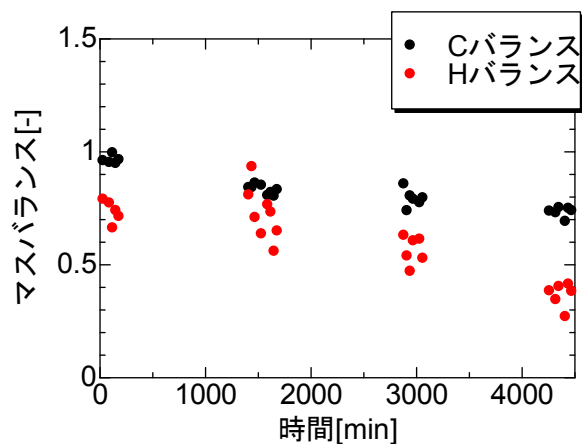


図 5.145 チオフェン：トルエン (1 : 10000) の二酸化炭素改質反応のマスバランス (コパール) 1173K



図 5.143 ナフタレン：トルエン (1 : 100) の二酸化炭素改質反応の使用後の写真 (コパール)

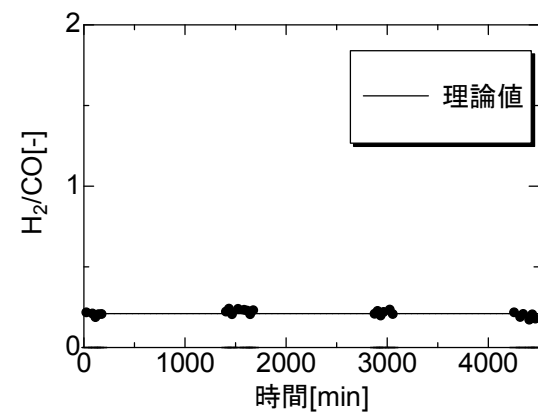


図 5.146 チオフェン：トルエン (1 : 10000) の二酸化炭素改質反応の H<sub>2</sub>/CO (コパール) 1173K



図 5.147 チオフェン：トルエン (1 : 10000)

## 5.4 結論

ガス化プロセス出口ガスのうち、炭素質析出による触媒劣化の要因のひとつと考えられる高級炭化水素のモデルとしてテトラデカン、芳香族化合物のモデルとしてトルエンとナフタレン、および含硫黄化合物のモデルとしてチオフェンの改質反应用触媒の開発を行った。予備的な検討として、ステンレス管 (SUS304) を酸化前処理したところ二酸化炭素活性が発現した。そこで、貴金属成分を使用しない触媒開発の試みとして、市販されているニッケルを含む様々な合金；ステンレス SUS304、インコネル (Inconel) 600、インコネル (Inconel) 601、スーパーインバー (Super Invar)、ハステロイ (Hastelloy) コバル (Kovar) の6種類の管を石英製反応管中で酸素気流中 1003K~1273K、2時間予備酸化して触媒とした。表面の合金成分が酸化されて酸化物マトリックスを形成し、ここにニッケル成分が高分散担持され、活性が発現すると予測した。テトラデカンの反応でスクリーニングを行ったところ、予備酸化処理により、改質活性が発現することを見出した。中でも、ハステロイやコバルにおいて高い水素生成速度が得られた。合金組成により、改質ガス (酸化剤) との組み合わせの適否や、炭素質析出の有無を含む選択性が支配されているようであり、単純にニッケル含有量の大小で序列化されるわけではないことがわかった。水蒸気改質反応、二酸化炭素改質反応、および部分酸化反応を試験したが、それぞれ適する触媒が異なることもあきらかとなった。今後、合金組成や酸化処理後の構造が触媒反応特性に及ぼす影響について詳細な検討が必要と考えられる。

スクリーニングの結果良好な成績を示した、SUS304、ハステロイ、コバルについて各種反応物の反応性について長時間の耐久性試験を行った。

SUS304 を酸化処理した触媒については、改質活性が発現し、二酸化炭素改質反応に最も有効であった。水蒸気改質活性は劣るもののニッケル成分を担持することにより反応活性が発現する可能性も示された。反応条件を最適化することで安定活性が得られ、炭素質析出による活性劣化は抑制可能であることがわかった。貴金属を用いることなしに、これらの成果が得られたことで、作業仮説が実証できたと考える。

ハステロイを酸化処理した触媒についても、テトラデカンの反応において安定した活性が得られたが、水蒸気改質反応では4日目に急激な活性低下が観測された。部分酸化反応も炭素質の析出が示唆され、2日間の継続運転で終了せざるを得なかったが、二酸化炭素改質反応については4日間安定した活性を得ることができた。さらに、この触媒について、芳香族化合物の反応性を検討した。トルエンの反応性は比較的良好であった。トルエンの二酸化炭素改質反応では重合反応が無視できない可能性が示された。水蒸気改質反応や部分酸化反応は安定な活性を示した。これに比べ、ナフタレンは阻害効果が大きく、水蒸気改質反応の場合ナフタレン濃度が大きい (1/10) 時には、反応は停止し、溶媒として用いたトルエン自身の反応も阻害された。希釈度を上げる (1/50, 1/100) ことで反応は進行したが各生成物の生成速度は時間を追って徐々に低下する傾向にあった。部分酸化反応の場合には、高濃度では完全酸化反応が若干進行したが、希釈により改質反応が進行するようになった。いずれの反応の場合も、反応温度を高く設定 (1173K) することで活性の安定性は向上することがわかった。チオフェンの反応は、水蒸気改質反応については、希釈度を上げ高温で反応させることにより安定活性が得られた。しかしながら、二酸化炭素改質反応と部分酸化反応では被毒による活性劣化が認められた。

コバルを酸化処理した触媒については、テトラデカン、トルエンナフタレン、チオフェンのそれぞれの反応性を検討した。テトラデカンの二酸化炭素改質触媒については安定した活性が得られ、ハステロイを補完しうる触媒であることが分かった。他の反応物についても初期活性は認められたが、活性は劣化傾向にあった。

このように、ハステロイは水蒸気改質反応と部分酸化反応にすぐれた触媒であり、コバルトは二酸化炭素改質反応に有効な触媒であることがわかった。一方で、ハステロイ上での二酸化炭素改質反応とコバルト上での部分酸化反応は炭素質の析出により反応管が閉塞し、反応を停止せざるを得なかった。また、芳香族化合物やチオフェンは、初期には活性が認められるものの、長時間反応した場合、触媒劣化が起こりやすいことがわかった。また、劣化に至らない場合でも、活性が不安定になる場合があった。SUS304 も汎用製品であり、経済的な視点からは実用化の可能性のある触媒と位置づけられよう。

以上、本研究では市販の合金を対象としたため、組成が複雑なものが多く、活性、劣化、炭素質析出などを支配する要因となる成分の特定には至らなかった。今後は構成元素種の少ない合金の検討や、各種金属のドーパなどによる支配因子の解明と、これに基づく活性の向上、劣化や炭素質析出の抑制の実現が待たれる。

## 参考文献

- 1) 田川智彦、後藤繁雄；セラミックフォーム触媒によるメタンの二酸化炭素改質反応、セラミックス データブック'97, 25, 117-120, (1997)
- 2) A. Takano, T.Tagawa, S.Goto; Carbon Deposition on Supported Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane, J. Japan. Petr. Inst. 39, 144-150(1996)
- 3) E. Promaros, T. Tagawa, Goto S, et al.; [Carbon dioxide reforming of methane under periodic operation](#) Korean J. Chem. Eng., 24, 44-50 (2007)
- 4) M. Ito, T.Tagawa, S.Goto ; Partial Oxidation of Methane on Supported Nickel Catalysts J. Chem. Eng.Japan, 32, 274-279(1999)
- 5) T. Tagawa, M.Ito, S.Goto ; Combined reforming of methane with carbon dioxide and oxygen in molten carbonate fuel cell reactor, Appl. Org. Chem., 15, 127-134 (2001)
- 6) N. Chikamatsu, T.Tagawa, S. Goto; Characterization of a New Mixed Oxide Catalyst Derived from Hydrogen Storage Alloy, J. Mater. Sci., 30, 1367-1372 (1995)
- 7) N. Chikamatsu, T.Tagawa, S. Goto; Reaction Pathway and Selective Hydrogenation on Catalyst Derived from Oxidation Treatment of Mg<sub>2</sub>Cu Alloy, Bull. Chem Soc. Japan, 67, 6, 1548-1552 (1994)
- 8) 田川, 岡田; プロチウム吸蔵材料の最近の進歩と化学デバイスへの応用, 触媒, 41, 504 (1999)
- 9) H. Yamada, S. Kawai, T.Tagawa; Tetradecane Reforming with Stainless Steel Based Catalyst, 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Taipei, (2010)
- 10) SR. De la Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa, ; Tetradecane Reforming using Surface Oxidized SUS404 as Catalyst, 11th International Symposium on EcoTopia Science, 10A03-13, Japan (2011)

## 研究発表

### 学術論文

- 1) Kawamoto K., Wu W., Kuramochi H.: Development of gasification and reforming technology using catalyst at lower temperature for effective energy recovery: Hydrogen recovery using waste wood, J. Environ. Eng., Vol.4, 409-421 (2009)
- 2) 小林潤, 呉畏, 川本克也: 廃棄物ガス化改質におけるニッケル系改質触媒の耐久性評価, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.20, 352-36 (2009)
- 3) Inoue K., Kawamoto K.: Control of hydrocarbon content of a reforming gas by using a hydrogenation catalyst, Chemosphere, Vol.78, 599-603 (2009)
- 4) Kobayashi J., Kawamoto K.: Catalyst durability in steam reforming of thermally decomposed waste wood, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.12, 10-16 (2009)
- 5) J. Kobayashi, K. Kawamoto : Catalyst durability in steam reforming of thermally decomposed waste wood. J. Mater. Cycles Waste Manag., Vol.12. 10-16 (2010)
- 6) K. Inoue, K. Kawamoto : Control of hydrocarbon content of a reforming gas by using a hydrogenation catalyst, Chemosphere, Vol.78, 599-603 (2010)
- 7) J. Kobayashi, K. Kawamoto, R. Fukushima, S. Tanaka • Woody biomass and RPF gasification using reforming catalyst and calcium oxide, Chemosphere, Vol.83, 1273-1278 (2011)

### 国際会議

- 1) I. Hwang, J. Kobayashi, K. Kawamoto, T. Matsuto : Characteristics of products obtained from biomass and plastic wastes in the condition of pyrolysis and gasification. The 14th Korea-Japan Joint International Session, Proceedings of the 2010 Spring Conference of the Korea Society of Waste Management, Daejeon (2010)
- 2) Tetradecane Reforming with Stainless Steel Based Catalyst Hiroshi YAMADA, Shintaro KAWAI, Tomohiko TAGAWA: The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress Taipei, Taiwan, October 5-8 (2010)
- 3) K. Kawamoto: Gasification characteristics of wastes including biomass, and the fate of gaseous by-products, International Nordic Bioenergy 2011 Conference, Jyväskylä, Finland (2011)
- 4) K. Kawamoto: Considering energy from waste – Technologies and policy (Special Session V : Controversial Issue in Energy from Waste), World Congress of International Solid Waste Association, Daegu, Korea (2011) 招待講演
- 5) Sharon Rose de la Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa Tetradecane Reforming Using Surface Oxidized SUS304 as Catalyst International Symposium on EcoTopia Science 2011 Nagoya, Japan December, (2011)

## 国内学会

- 1) 小林潤, 川本克也: 廃棄物系バイオマスガス化由来タールの多孔質シリカ・改質触媒による分解・除去特性, 第19回環境工学総合シンポジウム予稿集, 129-132.(2009)
- 2) Kawamoto K., Kobayashi J.: Development of gasification and catalytic reforming technology for effective energy recovery, 238th ACS Natl.Meet.Expo, Abstracts (2009)
- 3) 小林潤, 川本克也, 小林敬幸: 廃棄物系バイオマス由来タール成分の分離除去における多孔質材料の効果, 第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 327-328 (2009)
- 4) Kawamoto K.: Incineration technology for MSW disposal in JAPAN: Development and experience, 239th Am.Chem.Soc.Natl.Meet.Expo., Abstracts (2010)
- 5) L. Wei , K. Kawamoto : Effects of gas component and diffusion direction on permeation properties of a microporous ceramic membrane, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 2010, 657-658 (2010)
- 6) 小林潤, 川本克也 : RPF・木質バイオマス混合物の熱分解ガス化・水蒸気改質特性, 同上, 371-372 (2010)
- 7) 元木俊幸, 小林潤, 川本克也 : 木質・RPF 混合試料ガス化・改質からのダイオキシン類, PAHs および BTX の排出特性, 同上, 377-378 (2010)
- 8) 河井慎太郎・山田博史・田川智彦: SUS304 を酸化処理した触媒によるテトラデカンの改質反応, 化学工学会第42秋季大会講演要旨集, PP.602-602 (2010)
- 9) 川本克也 : バイオマスからなる廃棄物のガス化プロセスにおけるガス特性および成分挙動, 第21回環境工学総合シンポジウム2011講演論文集, 112-114(2011)
- 10) 川本克也, Aljbour S. : Cedar Wood Gasification for Chemicals /Energy Generation - A Parametric Study,第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, 588-589 (2011)
- 11) 河井 慎太郎, 山田 博史 , 田川 智彦: 合金を酸化処理した触媒による炭化水素の改質反応, 化学工学会 第43回秋季大会,名古屋工業大学 (2011)
- 12) 田川 智彦, 河井 慎太郎, 山田 博史: ニッケルを含有する合金の酸化処理による改質触媒の調製, 第108回触媒討論会, 北見工業大学(2011)
- 13) 河井 慎太郎, 山田 博史 , 田川 智彦: Ni を含む合金を酸化処理した触媒による炭化水素改質反応, 化学工学会 第77年会, 工学院大学(2012)