

平成 26 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

「地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス
化/多段触媒変換プロセスの開発」に関する研究
(3K123004)

平成 27 年 3 月

岡山大学 川本 克也

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 102,633,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発に関する研究

研究期間 平成 24 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 川本 克也（岡山大学）
田川 智彦（名古屋大学）
山田 博史（名古屋大学）研究分担者
藤原 健史（岡山大学）
鈴木 和将（埼玉県環境科学国際センター）
魯 保旺（独）国立環境研究所（平成 24 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日）

目次

| | |
|---|----|
| 総合研究報告書概要..... | 1 |
| 本文 | |
| 1. 研究背景と目的..... | 12 |
| 1.1 研究背景..... | 12 |
| 1.2 研究目的..... | 13 |
| 2. ガス化工程および改質触媒の適用性評価..... | 14 |
| 2.1 研究方法..... | 14 |
| 2.1.1 ガス化の基礎的理論..... | 14 |
| 2.1.2 試料および試験装置..... | 15 |
| 2.1.3 試験方法..... | 17 |
| 2.1.4 分析方法..... | 18 |
| 2.2 結果と考察..... | 19 |
| 2.2.1 ガス化改質工程による生成ガスに関する総合的な結果の評価..... | 19 |
| 2.2.2 メソポーラスシリカ触媒による主要ガス回収へのNi量の影響..... | 25 |
| 2.2.3 触媒によるタール成分の除去特性..... | 25 |
| 2.2.4 金属種および補助成分の効果..... | 27 |
| 2.2.5 RPF試料のガス化特性..... | 28 |
| 2.2.6 硫黄化合物およびガス発熱量などの評価..... | 29 |
| 2.3 結論..... | 29 |
| 参考文献..... | 30 |
| 3. 酸素供給システム..... | 31 |
| 3.1 研究目的..... | 31 |
| 3.2 研究方法..... | 32 |
| 3.3 結果と考察..... | 33 |
| 3.3.1 濃淡電池測定..... | 33 |
| 3.3.2 燃料電池反応とマイエナイトの特徴..... | 34 |
| 3.3.3 YSZ系における電極設計と酸素透過操作..... | 36 |
| 3.3.4 LSGM系における電極設計と酸素透過操作..... | 45 |
| 3.4 結論..... | 49 |
| 参考文献..... | 49 |
| 4. 改質用合金触媒の開発と高度化..... | 50 |
| 4.1 研究目的..... | 50 |
| 4.2 研究方法..... | 50 |
| 4.3 結果と考察..... | 53 |
| 4.3.1 濃淡電池測定..... | 53 |
| 4.3.2 ハステロイの特性..... | 54 |
| 4.3.3 コパールの反応特性..... | 54 |
| 4.3.4 ハステロイの表面処理..... | 57 |
| 4.4 結論..... | 63 |
| 参考文献..... | 63 |
| 5. ガス質触媒変換プロセスの開発..... | 65 |
| 5.1 研究目的..... | 65 |
| 5.2 研究方法..... | 66 |
| 5.2.1 ポスト合成法..... | 66 |
| 5.2.2 直接合成法..... | 66 |
| 5.2.3 ガス質変換反応とガス測定..... | 66 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.4 反応装置とガスの改質および変換反応..... | 67 |
| 5.3 結果と考察..... | 67 |
| 5.3.1 触媒のキャラクタリゼーション..... | 67 |
| 5.3.2 ガス質変換反応への適用..... | 69 |
| 5.3.3 メタン化反応..... | 70 |
| 5.3.4 RWGS 反応..... | 71 |
| 5.3.5 バイメタル酸化物/SBA-15 触媒の適用性..... | 71 |
| 5.3.6 バイオマス試料からのガス化改質ガスに対する触媒変換反応特性..... | 73 |
| 5.4 結論..... | 75 |
| 参考文献..... | 75 |
| 6. 研究開発プロセスの地域適用による技術およびシステム連携..... | 76 |
| 6.1 研究開発プロセスの実用性評価と試設計..... | 76 |
| 6.1.1 評価の基本および設計方法..... | 76 |
| 6.1.2 結果と考察..... | 77 |
| 6.1.3 結論..... | 79 |
| 6.2 開発プロセスの適用に向けた地域のバイオマスの実態評価..... | 81 |
| 6.2.1 研究目的..... | 81 |
| 6.2.2 研究方法..... | 81 |
| 6.2.3 結果と考察..... | 81 |
| 6.2.4 結論..... | 83 |
| 6.3 開発プロセスの適用性評価 - 収集運搬・処理プロセスの事例解析..... | 83 |
| 6.3.1 研究目的..... | 83 |
| 6.3.2 研究方法..... | 83 |
| 6.3.3 結果と考察..... | 84 |
| 6.3.4 結論..... | 85 |
| 6.4 開発プロセスの適用性評価 - GIS による施設の最適配置解析..... | 86 |
| 6.4.1 研究目的..... | 86 |
| 6.4.2 研究方法..... | 86 |
| 6.4.3 結果と考察..... | 89 |
| 6.4.4 結論..... | 91 |
| 6.5 開発プロセス製造ガスの有効利用システムへの適用による連携..... | 91 |
| 6.5.1 研究目的..... | 91 |
| 6.5.2 研究方法..... | 92 |
| 6.5.3 結果と考察..... | 93 |
| 6.5.4 結論..... | 97 |
| 参考文献..... | 97 |
| 7. 結論..... | 98 |
| 8. 研究発表..... | 99 |
| (ア) 論文発表 | |
| (イ) 学会等における発表 | |
| (ウ) 「国民との科学・技術対話」の実施 | |
| 9. 知的財産権の取得状況..... | 106 |
| 10. 研究概要図..... | 107 |
| 11. 英文概要..... | 108 |

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発に関する研究

研究番号：3K123004

国庫補助金清算所要額：102,633,000 円（複数年度の総計）

研究期間：平成 24 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名：川本克也（岡山大学）

研究分担者：田川 智彦（名古屋大学）、山田 博史（名古屋大学）、藤原 健史（岡山大学）、鈴木 和将（埼玉県環境科学国際センター）、魯 保旺（独）国立環境研究所（平成 24 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日）

研究目的

廃棄物系バイオマスの有効なエネルギー利用を推進する趣旨のもと、バイオマスのガス化触媒改質プロセスで生成する H_2 、 CO 、 CO_2 等含むガス化ガスについて、さらに触媒を活用してガスを組成変換し CO や CH_4 を総合的に高効率で回収するプロセスを開発する。触媒改質では、新規メソポーラスシリカを担体とする Ni および複合触媒材料の合成法と適用性を明らかにするとともに、安価な合金触媒の実用性を評価する。また、固体電解質開発による新規の酸素供給システムを開発し、プロセスへの酸素供給に新たな技術を導入する。触媒ガス変換では、上記メソポーラスシリカ触媒系を適用し、ガス変換反応への適用性能を高め得る実用的な技術因子を明確にする。これら要素技術確立を経て、地域への開発プロセス実装に必要な施設立地と経済特性を予測・評価し、プロセス原型を提示する。

研究方法

ガス化プロセスの技術的特性の評価および触媒の改質能評価に関しては、ガス化と改質の 2 反応器構成で実験を行った（図 1）。ガス化対象試料に廃木材の微破碎試料および廃棄紙とプラスチックを原料とする RPF の同様試料を用い、ガス化ガスに対する各種触媒の改質能力を試験・評価した。触媒には、メソポーラスシリカ担体を用いる独自の $NiO/SBA-15$ 触媒、同触媒にセリウム酸化物などの金属補助成分を加えたもの、およびハステロイなどの合金管を触媒適用したものを用いた。評価指標とした項目は、ガス化ガスに対して改質ガス中に含まれる H_2 、 CO 、 CO_2 の組成増加率、メタンと炭化水素類の分解効率、そしてタール成分とタールを構成する PAHs およびフェノール類の分解効率である。ガス化および改質反応管のいずれも、温度は外部からのヒーター加熱によって $750^\circ C$ に保持した。また、ガス化管の下部から水蒸気を注入し水蒸気改質条件を設定した。これらによる S/C 比（スチーム/カーボン比）の設定値

は、1.5 前後を標準とした。部分酸化条件を調整するための ER 比（理論酸素量比）は 0.2 前後を標準とした。

酸素供給システムの開発に関しては、C12A7 マイエナイト膜(自作)とイットリア安定化ジルコニア ((ZrO₂)86.7(Y₂O₃)13.3)膜(東ソー製)および LSGM (日本ファインセラミックス製) を電解質膜として用いた。膜厚は 1.0 mm を標準とした。燃料電極は、8 mmφ となるように NiO ペーストを塗布し (ペースト法) Au メッシュを両極の集電体として用いた。セラミックばねを用いることで集電特性の改善を図った。反応システムの概略を図 2 に示す。13 mmφ アルミナ管と膜の間にパイレックスガラスリング(13 mmφ × 9 mmφ × 0.4 mm)を挿入し、上下からアルミナ管で挟み込むことで膜を固定した。電気炉を用いて 900 °C まで昇温し、ガラスリングを溶かすことでガスシールした。両極に酸素 10 ml/min 窒素 40 ml/min を 15 分間流通させた上で交流インピーダンス測定を行った。その後アルゴン 50 ml/min を 15 分間流通させることで両極の流路をパージし、作用極側にメタン 5 ml/min、対極側に酸素 25 ml/min を流通させ、作用極-対極間を無抵抗電流計で接続することにより反応を開始させた。カソード極には LSM (LaSrMnO) 電極を用い組成・調製法の最適化を検討した。生成物はガスクロマトグラフィーにて分析した。

改質用合金触媒の開発に関しては、触媒は外径 6 mm の市販の合金管を 1,003K、2h 酸化処理したものを、内径 10 mm 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 (長さ 30 cm の電気炉の恒温部分) は約 20 cm の管外表面である。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。生成物の測定については、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 (図 3)。標準条件として、原料のテトラデカン(C₁₄H₃₀)流量: 1.06×10⁻⁶ mol/s、反応温度: 1,003 K とし、窒素: 36.3×10⁻⁶ mol/s で希釈した。改質ガス流量の標準条件は、水蒸気改質反応 (C₁₄H₃₀ + 14 H₂O → 14 CO + 22 H₂) の場合、H₂O 流量 : 1.50×10⁻⁴ mol/s、ドライリフォーミング (C₁₄H₃₀ + 14 CO₂ → 28 CO + 15 H₂) の場合、CO₂ 流量 : 3.59×10⁻⁵ mol/s、部分酸化反応 (C₁₄H₃₀ + 7 O₂ → 14 CO + 15 H₂) の場合、O₂ 流量 : 7.08×10⁻⁶ 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。

ガス質触媒変換プロセスの開発に関しては、高比表面積でかつ規則的構造を持つメソポーラスシリカ触媒調製においてポスト合成法 (担体の SBA-15 を得てから Ni を担持する方法) と、直接合成法 (Ni 源を SBA-15 合成出発ゲルに入れ水熱合成する方法) 2 方法について、NiO を高密度に分散させた。また、直接合成法でバイメタル触媒も調製し、助触媒の効果を検討した。X 線回折 (XRD) 法、窒素吸着測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により調製触媒の微細構造を明らかにした。これらの触媒を用い、温度、触媒量、ガス組成などの条件を変化させて模擬熱分解ガス (CO+CO₂) のメタン化と逆シフト両反応への適用性を種々試験・評価した。ガスクロマトグラフを用いて生成したガスを分析し、CO₂ ガスの転換率と CO の選択率を評価の指標として、反応特性を評価した。これらの成果を通じて研究目的にかなう触媒の選定と評価を確立した。

開発プロセスの地域適用性解析に関しては、そのフィージビリティ調査と概略の試設計を行った。一方、具体的な地域の設定を行って、実際の産業廃棄物である木くず類および廃プラスチック類の適用を想定し、それらの発生分布を産業廃棄物実態調査データなどを用いて、3 次メッシュスケールで推計を行い、空間分布図を作成した (図 4)。その後、地理情報システム (GIS) を用いて、輸送に要するエネルギーを最小化するための開発プロセスプラント施設または中継輸送施設の最適配置について検討を行

った。これらの結果に基づいて、生成ガスであるメタンガスの都市ガス利用システムについて LCA を実施して、従来型の技術である焼却発電と比較・評価した。

結果と考察

ガス化および改質触媒の適用性評価

ガス化改質プロセスに対して効果の高い触媒を見出すための適用性評価試験を行い、次のような結果を得て考察し、結論を得た。H₂ ガスの生成能を指標として、ガス化改質用に適用する諸触媒を試験評価した結果、メソポーラスシリカ担体 SBA-15 をポスト合成法によって調製し、これに有効成分の NiO を担持したものが、市販合金を触媒適用したものより効果が勝り、H₂ 濃度最大 55% 程度の組成のガスを得ることが可能である。この NiO/SBA-15 触媒による H₂ 生成に対する NiO 量の効果に関しては、図 5 に示すように、10~40%(V/V)の範囲までにおいて大きな違いはみられない。しかし、H₂ の収率に関しては、NiO 量 20%(W/W)以上において 40 mol/kg-feed となって目標を達成した。ガス化副産物のタールに関しては、図 6 に示すように、木質のガス化改質後において、重量測定タール分は NiO 量 40% の条件で目標とする 0.2 g/m³N 以下となり除去率は 99.3% であった。個別成分の PAH とフェノール類化合物合計濃度に関しては、NiO 量 40% までの範囲で概ね除去率が 98% 以上となった。触媒系に対し補助的な性能を付加する材料の評価としては、H₂ ほかの主要ガス生成への効果は顕著でない一方、タール成分の除去には Rh や Ce といった金属酸化物について詳細な検討の価値があると考えられた。木質に RPF を混合することは現実的な対象原料として想定できるが、炭化水素の生成を増加させることから、これに対する分解能力を発揮できる触媒条件設定とすることによって、H₂ などのガス生成増に結びつけることが課題と考えられる (図 7)。副生成する硫黄化合物については、あまり高濃度とならなかった。触媒前段に充てんの CaO が、これらの除去に対し機能するものと考えられた。

酸素供給システムの開発

図 8 に酸素濃淡電池の特性を示す。YSZ の開回路電圧は、高温で理論値(実践)に近づくが、マイエナイトは低い値を示した。電流値も同様の傾向を示した。これは、マイエナイトが高温で混合導電性を示すためと推定した。図 9 に、メタン部分酸化特性を YSZ とマイエナイトで比較した。マイエナイトも酸素透過膜として機能し、高温域で水素選択性が高いことがわかった。反応時の電流値を図 8 の濃淡電池の電流値と比較すると、10 倍以上の値となっており、単なる酸素透過より電極上での酸化反応を伴ったほうが効率よく改質反応を進行させることが見出された。YSZ を電解質としニッケル燃料極の系に酸素極電極として (La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.97}MnO₃: LSM①、(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.97}MnO₃: LSM②、(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}MnO₃: LSM③ を調製しグリセリンでペースト化したものを 250℃ に加熱した YSZ に滴下し燃料電池を構成した。その特性を図 10 で比較した。LSM①が良好な結果を示し、空気極組成が反応性に影響を与えることが示された。YSZ より低い温度域で機能すると言われる LSGM (La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃) を電解質とした場合の反応性を LSC/LSGM/NiAl の系で検討した。アノードには炭素析出を抑制するため Li を添加した。図 11 に示す通り、700℃でも反応が進行した。原料水溶液を超音波でミスト化し、電解質に固定化する「ミスト法」により、「ペースト法」に比べ効率の高い燃料極を調製することができた。

改質用合金触媒の開発と高度化

各種触媒管合金の組成調査から、各合金は特有の成分を含有するが、共通点は Ni を含有し、バランス成分が鉄であること、とくに有効と判断されたハステロイはクロムやモリブデンを含有するのに対し、

コバルトはコバルト成分を多く含有する特徴があるといえる。表 1 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 時間における活性を示す。酸化処理は、各々、反応管中に材料を設置した状態で、酸素気流中 1,273K で 2 時間行った。各管壁触媒上でテトラデカンのドライリフォーミング (CO₂ 改質反応) の活性を比較した。ハステロイとコバルトが安定した活性を示した。中でもコバルトが高い活性を示した。ハステロイの酸化処理後の XRD を図 12 に示す。処理前には合金相が確認されたが、処理後はニッケル酸化物を含む様々な酸化物相が観測された。ニッケルと他の酸化物の相互作用の存在が示唆された。一方で、ハステロイは二酸化炭素改質反応では炭素質析出が著しいという特徴が認められた。これに対し、コバルト含有量の大きいコバルトは二酸化炭素改質において比較的安定した活性を示した。そこで、ハステロイ表面のコバルト処理を試みた。結果を図 13 に示す。表面をやすりで粗面化したハステロイを 1,073K で 2 h 酸素酸化処理し、その後、硝酸 Co(II)六水和物 1.29g をグリセリン 1.29g に溶解させ、溶液をこの酸化処理後のハステロイに塗布した。ある程度乾燥させた後、まず 573K、2h でグリセリンを蒸発させる。グリセリンを蒸発させたのち、1,273K に昇温し 4 h 酸素雰囲気下で触媒を焼成した。しかし、活性劣化は 3 時間以上認められなかった。このように、合金を酸化処理して作製する触媒についても、さまざまな表面処理により、反応活性や触媒の安定性が制御可能であることを見出した。

ガス質触媒変換プロセスの開発

XRD パターンにより、合成法に関係なく NiO/SBA-15 が生成したことがわかった。反応適用例として CO₂ 転換率と CO 選択性 (図 14) を示す。触媒の合成法に関係なく、CO₂ 転換率は温度が高くなるにつれて増加した。直接合成法で得た触媒の場合には、CO 選択性は温度に関係なく 100 %であった。ポスト合成法で調製した触媒の場合には、高温時には CO 選択性が 100 %であったが、低温時にはメタンが主に生成した。ポスト合成法で得た触媒による最大 CH₄ 収率を表 2 に示す。触媒量の増加につれて CO および CO₂ 転換率、CH₄ 収率が増加した。70 wt% NiO/SBA-15 を用いた場合には CH₄ 収率は 91.6 %となり、CO の最大転換率は 99.9 %で、ほぼすべてが CH₄ に転換したが、CO₂ 最大転換率は 82.9 %であった。次に、直接合成法で得た 20 wt % NiO/SBA-15 およびそれ以上の Ni 含有触媒を用いた RWGS 反応の結果を図 15 に示す。反応温度が 600 °C 以上の場合には、CO のみ生成したが、反応温度が 500 °C 以下の場合には、CH₄ が生成した。

XRD パターンにより、触媒とする金属の種類に関係なくバイメタル酸化物/SBA-15 が生成することがわかり、またバイメタル酸化物が SBA-15 構造に均一 (高度に) 分散されることが明らかになった。バイメタル酸化物の分布特性からは、同酸化物が SBA-15 表面に最初に分散されてから、他の酸化物におおわれることで形成されることがわかった。バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いて求めたガス中 CO₂ の転換率を図 16 に示す。バイメタル酸化物の組合せに関係なく、単一酸化物/SBA-15 触媒に比較し、バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いた場合、CO₂ 転換率は高くなった。このことから、バイメタル酸化物/SBA-15 触媒中で一種類の酸化物が主活性であり、他の酸化物は助触媒的作用を果たすことが示唆される。バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いて求めたガス変換反応での CO 選択性を図 17 に示す。触媒に関係なく、高温時には CO 選択性が 100%となった。低温時には同選択性は触媒の分散状態に依存した (メタン化反応の生起)、すなわち、触媒が単分散した場合には低温でも CO 選択性は 100%となるが、触媒が集合体である場合には、選択性は 100%にならないことが明らかになった。

研究開発プロセスの地域適用による技術およびシステム連携

開発プロセス全体構成に沿って、化学工学計算ソフトウェア AspenPlus を用いてシミュレーションを行った結果、(1) 反応に多量の H₂ を要するメタン化反応では、水素の供給が重要な条件であること、(2) 日量 50 または 100 t の規模を想定した実施施設においては、触媒の価格と寿命が事業成立の重要な要素となること、(3) 物質収支計算から CO および CH₄ の生成量を推定し、100 t/d の処理時に改質ガスの 1/2 量をメタン化すると 15 t/d の CH₄ を製造できること、などを得た (図 18)。

主要幹線道に 1 km 間隔で設定した中継輸送施設までの輸送距離計算結果と基準点からの道路距離との関係を図 19 に示す。その結果、図中 16 号線-413 号線では基準点から 1km 地点が最も輸送距離が短く、246 号線では、基準点から 15km 地点、1 号線では、4km 地点が最も輸送距離が短かった。これらの中で最も最適な候補地は、総輸送距離が 1,520,898km となる 246 号線の 15km 地点であり、ここが中継輸送施設の最適な位置であった。さらに、LCA を実施した結果を図 20 に示す。CO₂ 排出量を計算した結果、従来型の焼却発電を利用したシステムの CO₂ 排出量は、都市ガス利用と比較して約 3 倍と高い値であった。これは、ガス化改質施設では、廃プラスチック由来の炭素が二酸化炭素以外のメタンなどに変換されたため、CO₂ 排出量が抑えられた結果と考えられた。

図および表

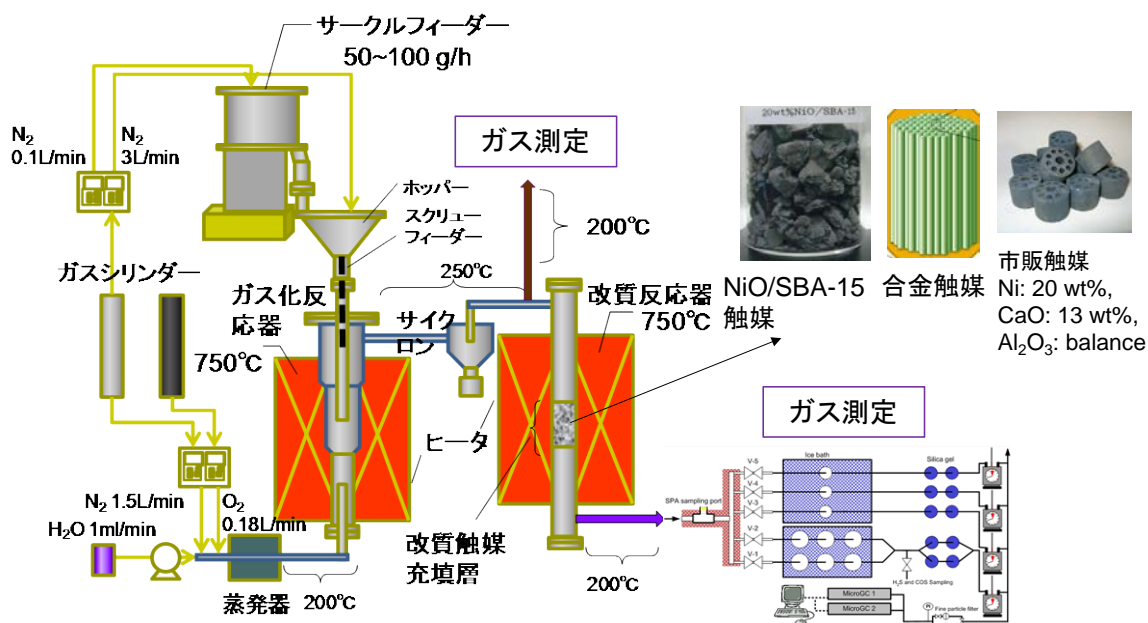


図 1 室内規模ガス化改質試験装置の構成と適用した触媒の概要

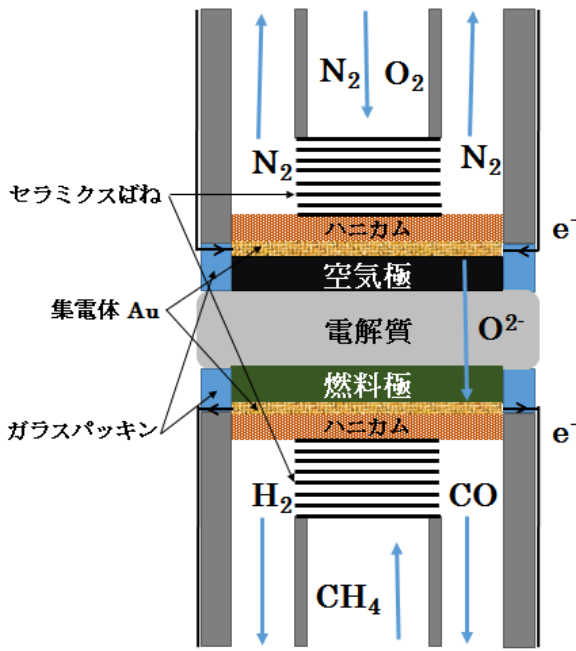


図2 酸素供給システム反応装置

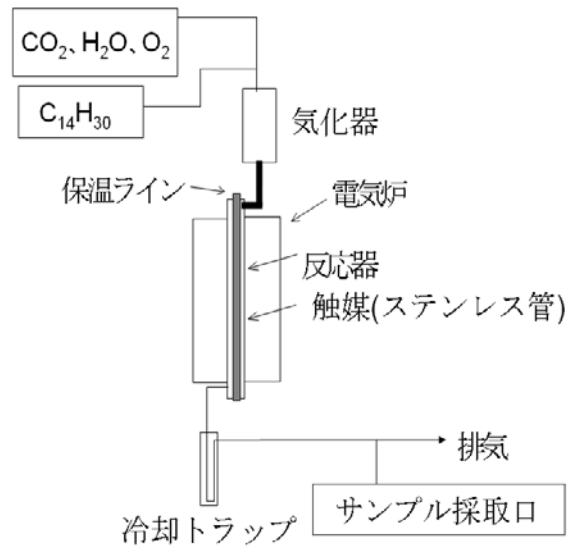


図3 合金触媒反応装置の概略

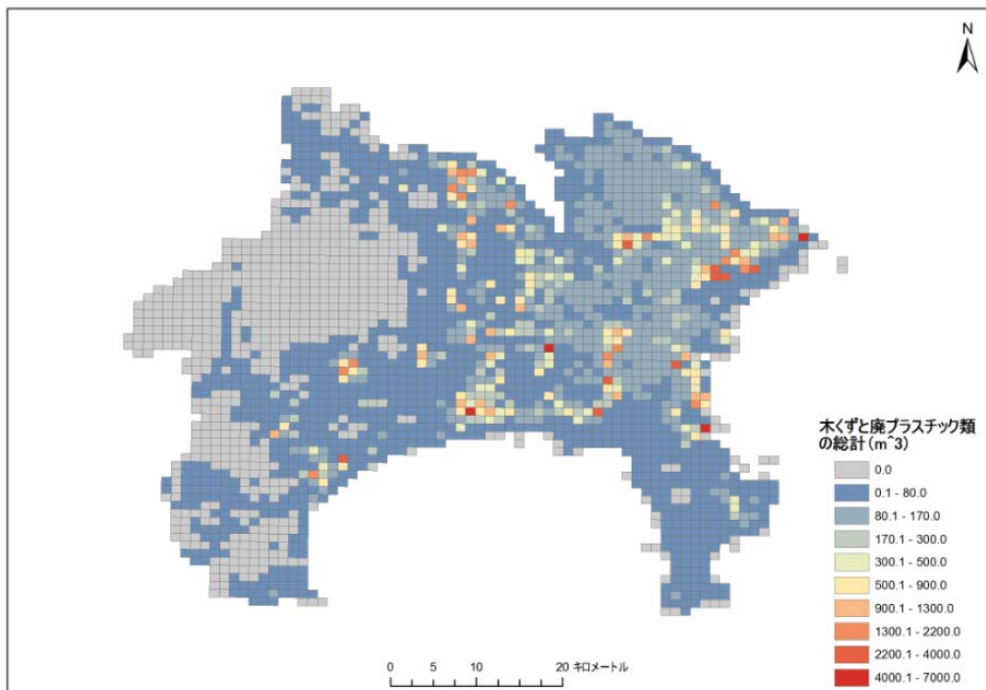


図4 木くず類および廃プラスチック類の排出量マップ

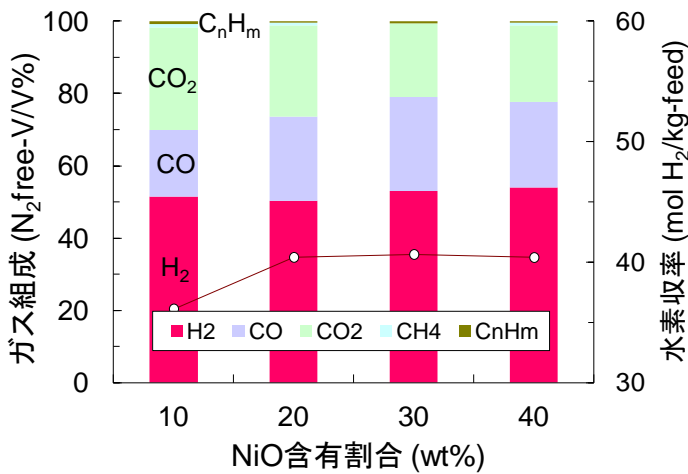


図5 NiO/SBA-15 触媒中 NiO の量と生成ガス組成等との関係 (ガス化対象: 木質)

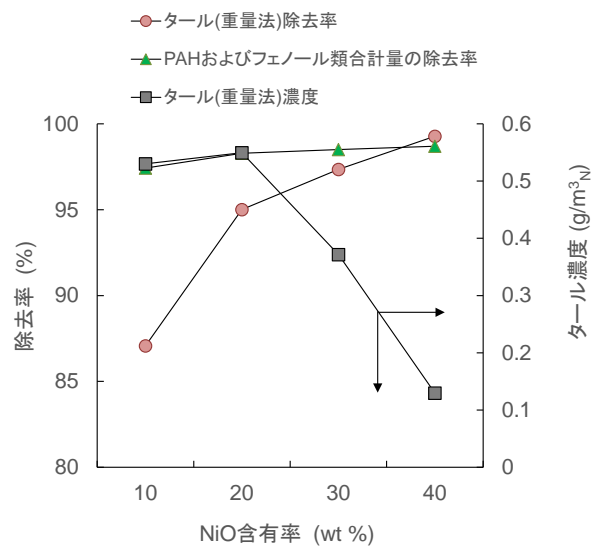


図6 タール成分の生成と除去 (触媒: NiO/SBA-15, 試料: 木質, 温度: 750°C)

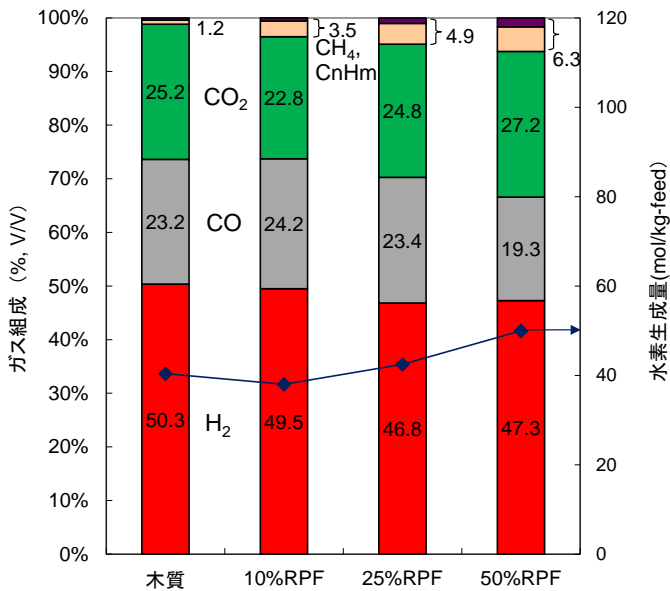


図7 木質および木質・RPF 混合試料の各原料条件でのガス化改質ガスの組成

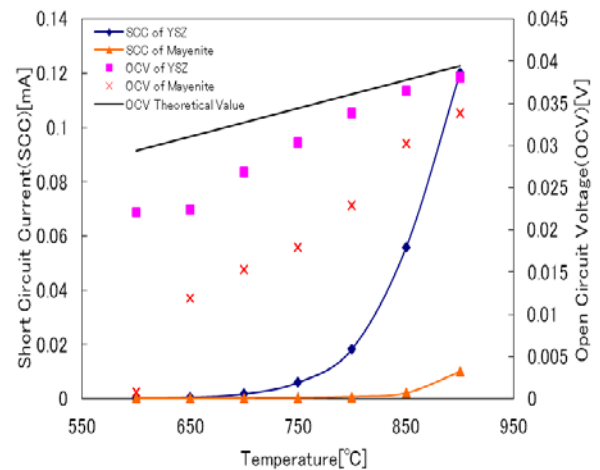


図8 酸素濃度電池の特性

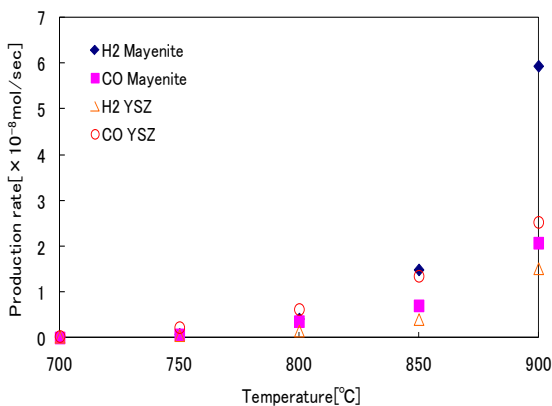


図9 LSM/電解質(1mm)/Pt 系でのメタン部分酸化反応の反応温度依存性

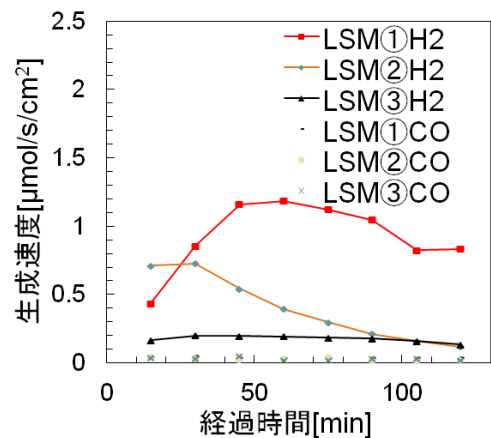


図10 LSM の組成が反応性に及ぼす影響

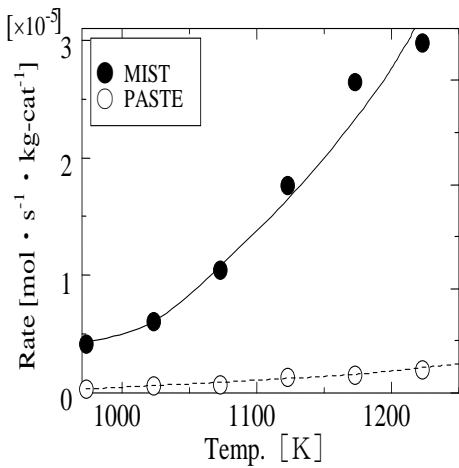


図 11 LSC/LSGM/NiAl 系でのアノード調製法の影響

表 1 触媒のスクリーニング (テトラデカン、二酸化炭素改質 730°C, 2h)

| Alloy | CO Production rate ($\mu\text{mol/s}$) | | |
|-------------|--|----------------|-----------------|
| | CO | H ₂ | CH ₄ |
| SUS304 | 7.62 | 2.61 | 1.88 |
| Inconel 600 | 0 | 0.979 | 1.16 |
| Inconel 601 | 0 | 1.02 | 1.28 |
| Superinvar | 22.6 | 6.55 | 0.789 |
| Hastelloy | 3.01 | 2.73 | 1.42 |
| Kovar | 28.9 | 10.8 | 0.224 |

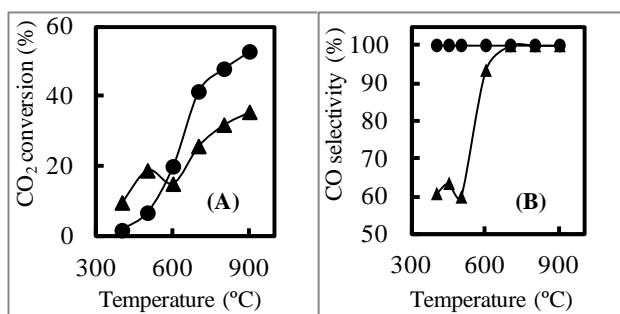


図 14 (●) 直接合成法とポスト合成法 (▲) で得た NiO 量 10 wt % の NiO/SBA-15 を用いた CO₂ 転換率および CO 選択性 (CO₂:H₂ = 60:60 ml/min)

XRD Profile of Treated Sample (1000°C)

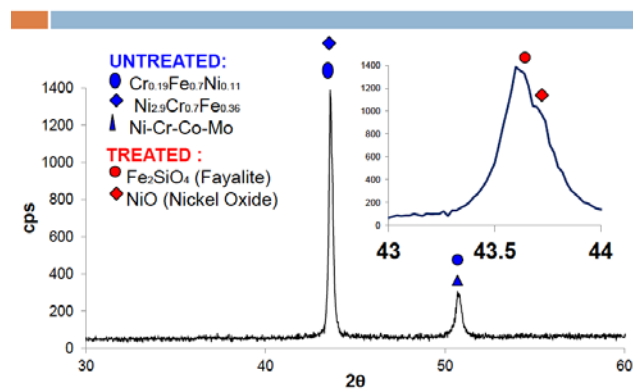


図 12 ハステロイ酸化処理触媒の XRD

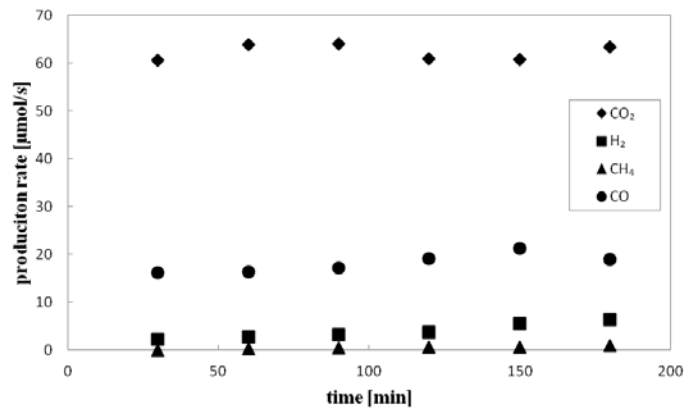


図 13 ハステロイのコバルト表面処理 (1,273K, 4h) の影響

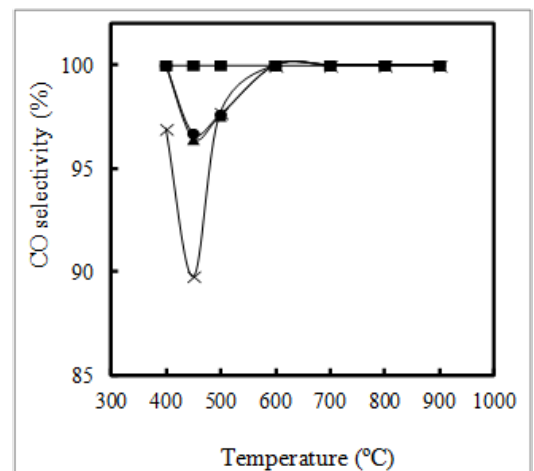


図 15 直接合成法で得た異なる NiO 量 (■) 10 wt %, (●) 20 wt %, (▲) 30 wt % と (×) 40 wt % の NiO/SBA-15 を用いた CO 選択性. CO₂:H₂ = 60:60 ml/min

表 2 NiO/SBA-15 を用いて得られた最大 CH₄ 収率

| NiO 量 (wt %) | 温度 (°C) | | 転換率 (%) | | メタン yield (%) |
|-----------------|---------|-------|---------|-----------------|------------------|
| | メタン化前 | メタン化後 | CO | CO ₂ | |
| 10 | 450 | 507 | 88.3 | 49.7 | 69.6 |
| 20 | 450 | 504 | 89.4 | 50.3 | 70.0 |
| 30 | 400 | 469 | 96.7 | 63.7 | 80.6 |
| 50 | 400 | 441 | 99.5 | 74.9 | 87.4 |
| 70 | 350 | 429 | 99.9 | 82.9 | 91.6 |

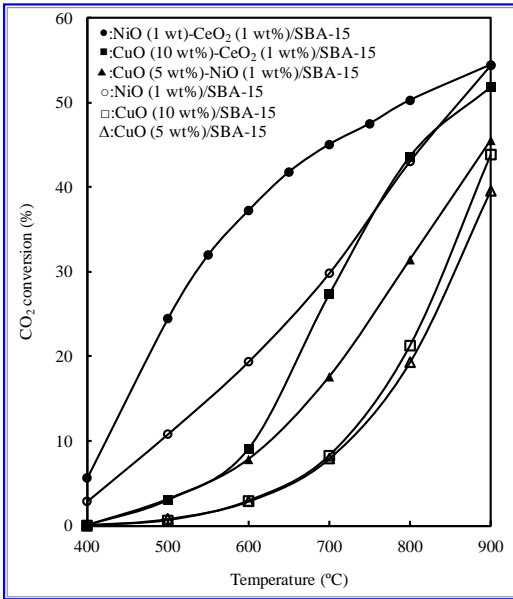


図 16 各種触媒を用いた CO₂ 転換率

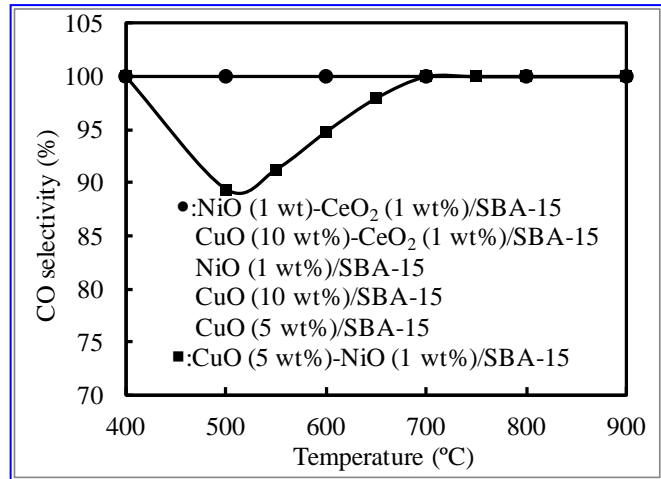


図 17 各種触媒を用いた反応での CO 選択性

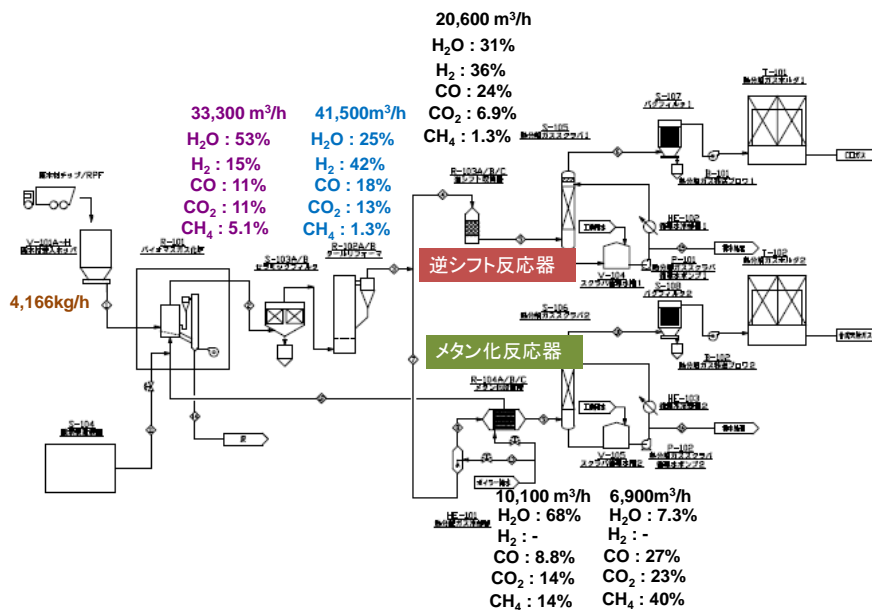


図 18 ガス化改質多段触媒変換プロセスの推算物質収支

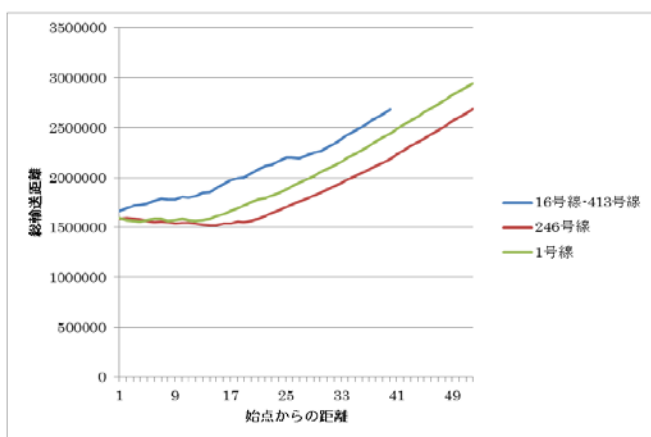


図 19 総輸送距離と基準点（始点）からの道路距離との関係

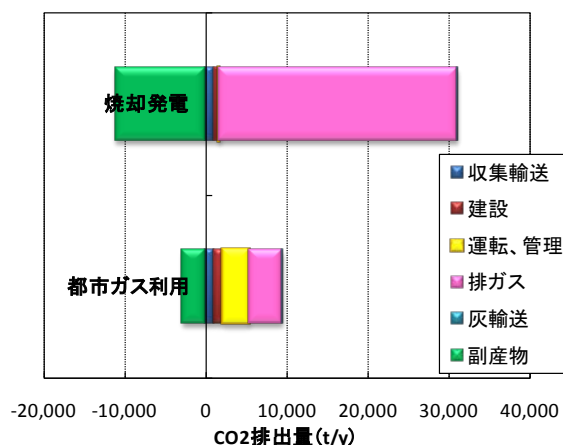


図 20 各シナリオによる温室効果ガス排出量推定結果

環境政策への貢献

廃棄物からの新たなエネルギー回収技術として、ガス化プロセスは有望な一選択である。本研究は、触媒改質による低温操作がエネルギー消費削減に有効であり、また、生成ガスの組成変換によって製造物の CO₂ 削減など付加価値を高めることを特徴とする。これは、エネルギー利用と低炭素化促進技術として環境政策に役立つものと確信する。その基本要素として、ガス化改質プロセスによって高効率の H₂ ガス生成を行える触媒に関しては、メソポーラスシリカ担体 SBA-15 に NiO を担持したものが有効であり、H₂ 濃度最大 55% 程度の組成ガスを得られる。NiO 量は、ガス組成と収率の両面から 20%(W/W) 以上が有効である。副産物のタールは NiO 量 40% の条件で目標の 0.2 g/m³N 以下とすることができた。触媒の補助的な素材にロジウムなど金属酸化物の適用が有効と評価された。触媒性能を生かせる均一分散化と適正な触媒種および量の適用が肝要であることを明らかにした。

開発プロセスにおいて、部分的な燃焼進行のための酸素供給手段に安価な純酸素製造技術の必要性が高く、エネルギー効率の高いシステムが求められる。このために、電気化学的酸素膜分離技術を応用した新たな技術開発から、電極装置材料の特性データと選択のための知見、酸化反応熱を電気エネルギーとして再利用するアイデアなど今後の関連分野に展開可能な基礎的成果を得た。

改質プロセスは種々の場面、条件で求められる適用範囲の広いプロセスである。安価で取扱いの容易な触媒開発として、汎用合金に対する酸化処理や表面コーティングなどの処理によって、有効な触媒を製造する技術を確認することを目指し、その結果、酸化粒子の形成が性能の向上や用途の拡大に生かすことのできる重要なノウハウであることを見出した。

メソポーラスシリカ素材の新たな触媒開発から多くの成果を得た。異なる合成法(直接/ポスト合成法)で同じ化学組成の触媒 SBA-15 が得られること、両者間で触媒ナノ粒子 NiO の位置分布などの微細構造に違いのあることを明らかにし、NiO が担体構造に高密度に分散されることも明らかにした。また、直接合成法によってバイメタル(二種金属)触媒を調製することが有効であり、このときの金属の分散と分布に係る微細構造について、担体構造に高密度に分散され、とくに SBA-15 表面に分散したメタル酸化

物種が他の酸化物種に覆われるという材料科学的特徴を明らかにした。次いで、CO、CO₂を含むガスへの適用試験から、メタン化および逆シフト反応の特性を明らかにした。直接合成法で得た触媒は逆シフト反応に有利であること、ポスト合成法で得た触媒はメタン化反応への適用に有用であることを見出した。触媒へのNiO担持量を調整することで、CO₂が高転換率でCH₄、COに変換されることを見出した。

開発プロセスについて、実際の地域適用が到達したい目標である。そのため、地域における廃棄物発生分布を考慮しGISを用いた廃棄物輸送距離を最小化する施設の最適配置方法、および開発プロセスからの生成ガスをさらに精製して都市ガス利用する方法を組み合わせることにより、効率的な廃棄物系バイオマスの利用技術システムを設計、提案した。本システムを地域に適用することにより、温室効果ガス排出量を最小化することができ、低炭素社会の形成に資することが期待される。

研究成果の実現可能性

本研究内容に含まれる要素技術に関連し実現しているのは、ガス化および高温改質プロセスである。ガス化後750℃で触媒改質を行うプロセスについて、実際にプラント製造することは可能である。ただし、本研究で効果を見出した触媒改質について、実用規模で長期稼働が可能であることを検証することが次の課題である。触媒の寿命、量産体制および価格が課題である。本研究の継続と発展的な展開が図れるのであれば、触媒適用の実証を経て5年以内に実プラント化できると考える。同時に、生産物の需要面で、都市ガス系への導入については、すでにバイオガスに先例をみることができ、実現性の高い適用方法である。触媒によるガスの組成転換技術は、上記同様に触媒の実用化に依存し、プラント設備化自体は従来の石油化学工業プラントなどと同様のものである。なお、純酸素製造技術の実用化は、以上に比較しやや長期間を要すると思われる。

結論

ガス化改質プロセスに適用性の高い触媒は、メソポーラスシリカ担体(SBA-15)にNiOを担持したものであり、NiO量20%(W/W)以上の触媒によりH₂濃度55%(V/V)程度のガスを得られ、また副産物のターール抑制については、NiO量40%の条件で除去率99%以上が得られる。同プロセスに供給する酸素を得る固体電解質燃料電池システムの開発から、新規電極装置材料の特性データや酸化反応熱の利用など今後の展開に生かせる基礎的成果を得た。一方、安価で炭素析出の回避できる合金触媒、とくにハステロイなどNi他含有材料の炭化水素含有模擬ガスへの適用性に関し、材料の酸化処理などにより反応活性向上およびその制御特性の知見を得た。

ガス質変換への適用触媒開発に関し、異なる合成法から同一化学組成のメソポーラス触媒が得られること、有効NiOが担体構造に高密度に分散されることについてバイメタル酸化物をも含めて微細構造観測から明らかにした。応用となるH₂、CO、CO₂含有ガス組成変換反応への適用特性：メタン化および逆シフト反応の特性を明らかにし、逆シフト反応に有利な触媒および適用条件、メタン化反応への適用に関する実用上有用な知見を見出した。

地域における廃棄物発生分布を考慮してGISを用いた廃棄物輸送距離を最小化する施設の最適配置方法、および開発プロセスからの生成ガスをさらに精製して都市ガス利用する方法を組み合わせることにより、効率的な廃棄物系バイオマスの利用技術システムを設計、提案した。

1. 研究背景と目的

1.1 研究背景

廃棄物系バイオマスは、わが国の廃棄物法制度の下では、一般廃棄物および産業廃棄物の両分類から排出される。種類別では家畜排せつ物、下水汚泥、紙類および木質廃棄物などに及び、その全排出量は湿潤量で年間 3 億トンを上回る。バイオマスということでは、廃棄物の取り扱いにならない林地残材などもかなりの量に上ると推定されている¹⁾。種類によって有効利用の実態がまちまちであるが、基本的に有機化合物であり、可燃性であることから、従来、焼却などの熱的な処理技術または生物学的な技術が適用されてきた。

焼却処理は、不要になったさまざまなものを迅速かつ衛生的に処理し減量・減容を行いうる実用上優れた技術的手段であり、わが国の環境衛生面からの要求によく適った処理方法である。近年ではこれに加え、循環型社会形成のため、また、温暖化防止と望ましい低炭素社会の創造のため、熱の回収と利用を積極的にはかることが強く求められている²⁾。この廃棄物処理における熱回収およびエネルギー回収は、Waste-to-Energy（以下、WtE）の用語概念のもと、たとえばヨーロッパでは、一般廃棄物管理の基本的な方向性として廃棄物からできる限りエネルギーや物質を回収し、埋立量を最少限にするという考え方で進められてきた³⁾。米国においても、廃棄物中間処理における焼却などの熱的処理への依存度は国全体では低いものの、2011 年において 20 の州で 75 の WtE プラントが稼働しており、それによる全体の発電能力は 2,238 MW であること、また、都市ごみから約 14 百万 MWh の総発電電力量があり、これは米国全体のその約 0.3% に相当するとされている⁴⁾。

このように、廃棄物の焼却処理は衛生面、環境面で適正な処理に重点が置かれることは当然である一方、WtE なる概念と軌を一にして行われてきた。すなわち、なるべく大量の固体廃棄物を燃焼させ、燃焼ガスの膨大な熱エネルギーを効率よく回収するというシンプルな技術システムである。この方法は、大量の都市ごみを迅速・適正に処理しエネルギー回収も行うというその内容において、現実的である。日本の一般廃棄物焼却施設での発電効率は、平成 24 年度（2012 年度）末の全国平均で約 11.9%⁵⁾という状況にあり、この値は廃棄物発電の伸長、バイオマス利用の拡大という面から、従来型の焼却システムにもとづくエネルギー回収は相当の間、社会的に重要な役割を果たすはずである。ただし、焼却処理での発電や熱利用をさらに拡大することの必要性は高いが、廃棄物燃焼であるための酸性ガスの影響や従来の蒸気タービンを用いた発電の限界などの課題から、大幅な効率向上は望みにくいのも実態である。

一方、バイオマスという観点に立つと、単に燃焼させ、発熱量を得るという技術的プロセスだけでなく、様々な利用の可能性をもつ可燃性ガスや有機化合物を生成物または中間生成物として得るプロセスを求めることに新たな期待が持たれる。すなわち、熱化学的なガス化を核とする技術的体系である。ガス化の研究開発は、例えば石炭のガス化開発にみられるように長く行われており、この意味でとくに新しい技術ではない。しかし、バイオマスに適用することにおいては、雑多な形状や質をもつ原料から均一なガスに変換でき、さらに生成したガスは直接的なガス発電のほか液体燃料化など多くの用途へ展開が可能という点で利点が期待される。長く取り組まれてきた課題であり、すでに実用化される要素技術もあるが、研究開発段階の課題もかなり残っている。ガス化という用語で単純な括りはできない。

ここで、廃棄物系バイオマスは地理的に分散して排出される傾向が強いことから、そのような特性に照らして適正な大量一括型でない処理技術の開発と適用が合理的と考えられる。また、製造物が地域的な条件のもとで活用され得る技術体系であることが望ましく、ガス化はそれにかなう技術体系だと考えられ

る。しかし、実用化される同プロセスは、ガス化後に高温で改質を行うため熱の有効利用に限界があり、また回収ガスも質的に限定される。そのため、比較的低温条件でのガス化技術、高効率・高耐久性の実用触媒の開発及び全体プロセスの最適化に関する研究開発が必要不可欠である。さらに、CO₂の排出を抑制するだけでなく、グリーンケミストリーの発想での触媒活用型有効利用技術の開発が付加価値を高め得る。持続可能な社会形成を支えるエネルギー回収利用技術プロセスをパッケージ的に確立することは、多くの地域レベルにおいて活用が期待され、研究の必要性が高い。

1.2 研究目的

本研究では、廃棄物系バイオマスのガス化および触媒改質で生成する高濃度のH₂とCO、CO₂を含有するガスについて、触媒を用いて質変換し、利用価値のあるCOやCH₄を高効率回収するガス化/多段触媒変換プロセスを開発し、かつCO₂を最大限に低減させることを目標とする。開発要素技術と項目は、ガス化工程への電気化学的酸素供給プロセス、改質触媒とする合金触媒の評価と表面改質等の性能向上技術、改質および改質ガスに対する組成変換触媒となるメソポーラス触媒の最適な工業的合成法の確立と逆シフトおよびメタン化反応への適用性評価および異種金属複合化による性能向上方法、実ガスへの適用性評価等である。以上の要素技術を確認するとともに、実用設備化に必要なプラント機器の基本設計データ、および地域適用シミュレーションと要素技術へのフィードバックを通じて、総合システムとして最適な実装条件を示し、当該技術の普及への道程を示すこととした。

とくに重点を置いたのは、1) バイオマスをガス化し触媒改質を行い、さらに触媒を活用して組成変換し、燃料や化学原料となるCH₄やCOを効率よく回収するプロセスの要素技術開発、2) ガス化工程への酸素の低コスト供給に期待される酸素選択透過等の要素技術開発、および3) 上記ガス変換効率に優れた触媒および触媒担体（すなわち触媒系）の開発、そして上記プロセス実用化のためのプラント基本設計と地域適用性評価である。図 1.1 に研究の全体的な構成と達成の目標を示す。

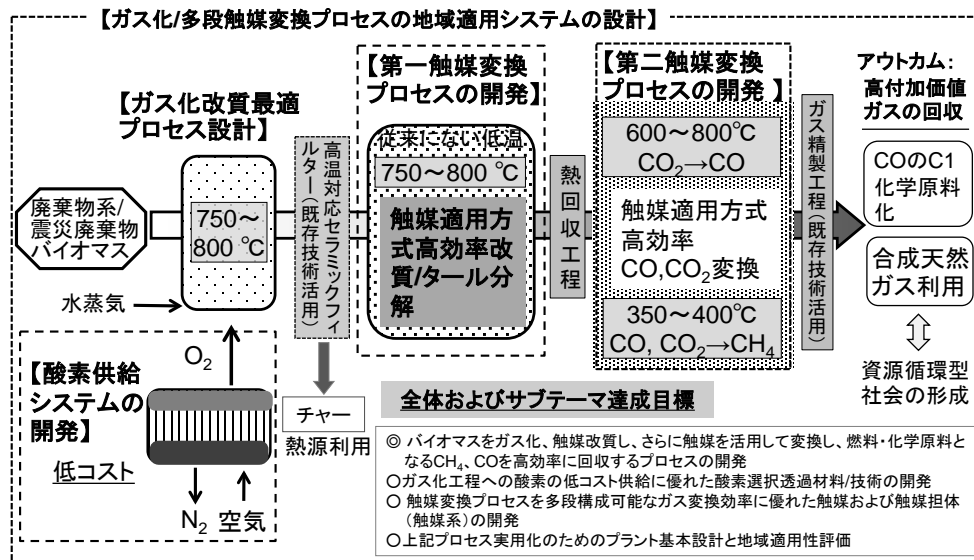


図 1.1 研究の構成および達成目標

2. ガス化工程および改質触媒の適用性評価

2.1 研究方法

2.1.1 ガス化の基礎的理論⁶⁾

ガス化は、化学量論的に少量の酸素添加による還元的な雰囲気において、有機化合物を可燃性のガスに熱変換することと定義される⁷⁾。すなわち、ある程度的高温でバイオマスなどの原料を部分的に酸化して効率よくガスを得るプロセスである。この高温での反応の媒体がガス化剤であり、空気、酸素、水蒸気およびそれらの混合物が用いられる。空気によるガス化はもっとも多く行われてきたが、窒素ガスを多く含むため生成ガスの熱量は4~6 MJ/Nm³程度と低くなる。この点、酸素ガス化によれば10 MJ/Nm³以上の高熱量のガスが得られるが、現実的には酸素を大量製造するコストが課題となる。水蒸気ガス化では、H₂、COなどのほか、各種炭化水素類、さらに他のガス化でも同様であるがチャー、タール成分を含むガスが生成される。

ガス化反応においては、下記の熱分解反応(1)が最初の段階である。



この段階において、バイオマスなど用いる熱分解対象物は、タール成分や揮発性有機成分などの比較的小さな化学種に分解される。この後、以下の諸反応が条件の影響を受けて生じる。

燃焼：



部分酸化：



水性ガス化：



メタン生成：



シフト反応：



上記反応のうち、とくに(2)~(4)はそれらが発熱反応であることから物質の分解を促進すること、熱を反応の継続に利用することなどに利用可能である。一方、水性ガス化(5)ほかの反応は吸熱反応である(C+CO₂→2COの反応も同様)ことから、温度維持への対応が必要である。なお、シフト反応(7)は、プロセス全体のもつ水素の生成能に大きく寄与することになる。

2.1.2 試料および試験装置

(1) 廃棄物試料

ガス化の対象とした試料は、解体家屋から排出された木質廃棄物（木くず）と RPF（紙・プラスチック固形燃料）を用いた。これらの各組成分析値を表 2.1 に示す。それらの特徴として、木質試料は灰分が非常に少なく、また塩素や硫黄分も数十 mg /kg の水準にあり、低含有である。これに対し、RPF 試料は廃棄物となった紙類およびプラスチック類から製造されるため、灰分が 8% という割合で含まれ、窒素、塩素および硫黄の含有率も高くなっている。

これらの試料については、木質試料は長さが約 2 mm 以下の微小片形状に粉砕したものを用いた。また、RPF に関しても粉砕して用いた。これらの外観を図 2.1 に示す。

表 2.1 ガス化原料とした木質および RPF 試料

| 木質系廃棄物 | | | | | |
|--------|-------|------|------|-------|--------|
| 工業分析値 | | | 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% | 11.4 | 水素 | 乾 wt% | 6.3 |
| 揮発分 | 乾 wt% | 84.0 | 炭素 | 乾 wt% | 48.5 |
| 固定炭素 | 乾 wt% | 15.7 | 酸素 | 乾 wt% | 44.9 |
| 灰分 | 乾 wt% | 0.3 | 窒素 | 乾 wt% | <0.01 |
| 高位発熱量 | MJ/kg | 19.8 | 塩素 | 乾 wt% | 0.0046 |
| 低位発熱量 | MJ/kg | 16.0 | 硫黄 | 乾 wt% | 0.0063 |

| RPF | | | | | |
|-------|-------|------|------|-------|------|
| 工業分析値 | | | 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 |



(a)



(b)

図 2.1 木質(a)および RPF 試料(b)外観

(2) 触媒試料

触媒として、後章の 4.および 5.で分担研究者が独自に合成法を開発・調製した触媒 2 種類、および比較対照となるものとして、市販される水蒸気改質触媒 1 種類を用いた。それらの外観を図 2.2 に示すが、詳細は後の章で述べることにする。ここで(a)の触媒は、メソポーラスシリカを独自の方法で合成して担体とし⁸⁾、これに有効成分となる酸化ニッケル (NiO) を重量比 10%から最大 40%まで担持させて多くの条件のもと試験を行った。NiO 以外では、金属種として Cu および Co を適用し、試験に供した。



(a) (b) (c)

図 2.2 用いた触媒試料(a) 調製 NiO/SBA-15 (b)合金管および(c) 市販触媒 (Ni: 20 wt%, CaO: 13 wt%, バランス : Al₂O₃)

合金管を用いた試験では、分担研究者が炭化水素試薬を用いた模擬ガス系で有効な触媒作用を示す金属合金をスクリーニングしたことを受けて、ハステロイおよびコバルを素材とする合金を用いた。また、模擬試験でとくに水蒸気改質に有効性が認められたハステロイに対し、さらにニッケルを前処理で担持した試料についても適用した。これらの材料に含まれる元素組成について、表 2.2 に示す。

表 2.2 合金管ハステロイ、コバルおよび SUS304 の組成 (%)

| 構成元素 | ハステロイ | コバル | SUS304 |
|------|---------|------|--------|
| Ni | 57 | 29 | 10-14 |
| Cr | 15-17 | - | 18-20 |
| Co | 2.5 | 17 | - |
| Mo | 15-17 | - | - |
| V | 0.35 | 0.10 | - |
| C | 0.02 | 0.06 | 0.08 |
| Si | 0.08 | 0.20 | 1.0 |
| Mn | 1.0 | 0.50 | 2.0 |
| P | - | - | 0.05 |
| S | - | - | 0.03 |
| Fe | 4.0-7.0 | バランス | バランス |

(3) 試験装置

ガス化および改質の試験に用いた装置の構成を図 2.3 に示す。図 2.4 には装置の写真を示す。主要

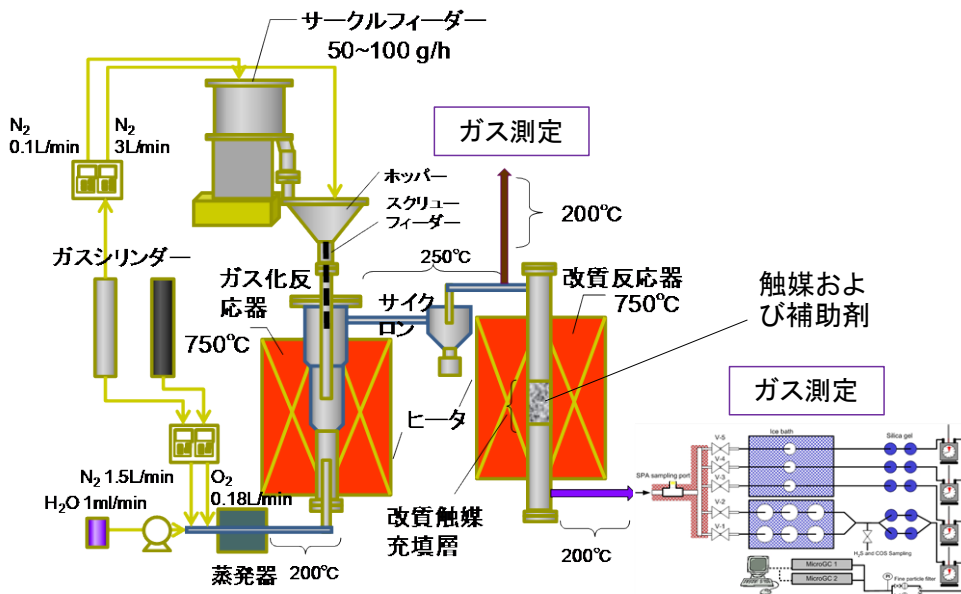


図 2.3 室内規模ガス化改質試験装置の構成

な設備ユニットは、円筒状のガス化反応器と改質反応器である。両反応器はいずれもステンレス鋼製であり、寸法はそれぞれ、管外径 55 mm、全長 1,390 mm および管外径 55 mm、全長 1,640 mm である。ガス化反応器は上部を二重円筒形状に制作しており、内管の内側をサークルフィーダーから供給される固体試料が落下する方式とした。試料はこの間に熱分解を受けると考えられる。改質反応器では、反応管の中ほどに、触媒および補助剤（酸化カルシウム CaO を使用）両材料について層を分けて充填した。なお、この CaO の充てん量は 150 g を標準的な値とした。

ガス化剤として、水蒸気および酸素を用い、ガス化反応管の下部から供給した。水蒸気については水を小流量で送液し、これを蒸発器において加熱することで送った。酸素については、ガスボンベから少量の酸素ガスをマスフローコントローラーによって制御して注入した。水蒸気と原料中炭素の供給モル比 (S/C) は、標準的に 1.5 としたが、水蒸気を多くし、3 とする試験も行った。また、酸素の供給量に関し理論的な完全酸化に必要な酸素量に対する供給酸素量比 (ER : Equivalent ratio) は 0.2 を標準的な条件にしたが、酸素を制限し 0.05 とする試験も行った。ただし、これらの数値



全体の概観



ガス化反応管(左)と改質反応管(右)

図 2.4 ガス化改質実験装置

には、フィーダーから実際に供給される固体試料の流量変動のため、それぞれある程度の変動がある。

2.1.3 試験方法

試験を開始するには、まず、フィーダー貯槽に実験実施に必要な量の粉碎固体試料を入れ、その後、キャリアとする窒素ガスを流してから反応器の温度を 750°C まで昇温させた。これには 3 時間程度を要した。実験は、フィーダー貯槽内固体試料について、これを小流量のキャリア用窒素ガスをともなって所定の供給速度でガス化反応管内に送入了。供給試料は図 2.3 の中に示す供給速度の範囲で送入了、代表的供給速度は約 60 g/h であった。生成するもののうちチャーはサイクロンで捕集され、ガスは改質反応管に送られる。ここにおいて、ガスはまず前述の CaO 充填層を通過し、その後触媒層を通過し、改質反応を受けることになる。この改質反応の前後においてガス組成の測定を行った。このとき、ガス化で生じるガス流量とキャリアとした窒素の流量の合計は約 6 l/min であり、このうち改質反応器前後のガスサンプリングにそれぞれ 0.5~1 l/min を要した。ガスは図 2.3 に示したようにマニホールドを用いて分割し、各種の試験のための試料採取を行った。

ガス化および改質試験においては、無触媒または補助材料 CaO のみでの対照試験の後、木質系廃棄物試料を用いた実験を行い (Run 1~27)、その後、木質試料と RPF 試料とを混合して供する実験を行った (Run 28 以降)。

ガス測定に関しては、H₂、CO、CO₂ およびメタン (CH₄) ほかの低級炭化水素については、オンライン型のマイクロ GC (TCD を検出器とするアジレント製 3000GC 型) を用いて主要なガス成分を測定した後、タールの測定のためにマニュアルでガスサンプリングを行った。表 2.3 にその条件をします。また、

表 2.3 マイクロ GC による無機ガスおよび炭化水素類の分析条件

| 項目 | ガス化後点での測定 | | | 改質後点での測定 | | |
|----------------|---------------------------------|--|---|--|---|---------------|
| | H ₂ , N ₂ | N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄ | CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ | N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄ | CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ | ベンゼン, トルエン |
| 分析対象ガス | | | | | | |
| 分離カラム | モレキュラーシーブ | モレキュラーシーブ | Plot U | モレキュラーシーブ | Plot U | OV-73 |
| キャリアーガス | アルゴン | ヘリウム | ヘリウム | ヘリウム | ヘリウム | ヘリウム |
| 吸気口温度 (°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| インジェクター温度 (°C) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 |
| カラム温度 (°C) | 76 | 80 | 100 | 80 | 100 | 80 |
| サンプリング時間 (s) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 分析時間 (s) | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |

硫化水素 (H₂S) および硫化カルボニル (COS) の測定も行った。なお、H₂ほかの無機ガス成分および炭化水素成分については、キャリアーガスである N₂ を除外した組成として表示する。

タールの測定と分析は、重量法、多環芳香族化合物 (PAH) およびフェノール類に関して行った。このためのガス試料の採取においては、試料ガス中の共存水分を凝縮させ捕集するためにインピンジャーを連結した。これには 500 ml 容ガラス製インピンジャーを用い、ガス成分個々の捕集系につき 2-プロパノール (以下、IPA と記す) を 100 ml ずつ 2 連で適用し、その後、空のインピンジャーを接続して用いた。ガス状の無機成分の測定には、このインピンジャー系の通過後試料を用いた。

2.1.4 分析方法

前項で回収した IPA 溶液について、ろ紙でろ過して異物を除いた後、100 ml を分取し、風袋重量の予め測定してあるナス型フラスコに入れ、エバポレーターを用いて溶媒を留去し、その後エタノールを添加して水分の除去を行った。処理後の重量を評価し、その差分からタール重量を求め、重量法によるタール測定値とした。

表 2.4 ガスクロマトグラフ-質量分析装置によるタール中 PAH およびフェノール類の分析条件

| 項目 | 内容 |
|----------------|---|
| 使用機種 | SHIMADZU GC-2010(GC)/SHIMADZU GCMS-QP2010plus(MS) |
| 分離カラム | Ultra ALLOY-5 : 30m×0.25mm×0.25µm (FRONTIER LABORATORIES LTD.) |
| キャリアーガスおよび流量 | ヘリウム, 1 ml/min |
| カラムオープン温度プログラム | PAH 類 : 60°C- 1min - 5°C/min-280°C - 15min, フェノール類 : 60°C-1min - 5°C/min - 280°C |
| 試料注入 | スプリットレスモード, 1µL |
| インジェクター温度 | 250 °C |
| イオン源温度 | 250 °C |
| インターフェイス温度 | 250 °C |
| 測定モード | 定性 : トータルイオンクロマトグラフィー(TIC), 定量 : 選択イオンクロマトグラフィー(SIM) |
| 標準液 | PAH : SUPELCO 47930-U QTM PAH Mix 2,000µg/mL 塩化メチレン溶液を希釈 フェノール類 : 試薬特級以上を使用し、混合溶液を調製 |

PAH 類とフェノール類化合物に関しては、回収した IPA 溶液をろ過した後、フロリジルカラムを用いて不純物を除去・精製し、ガスクロマトグラフィー用の検液とした。ガス状の成分については、Agilent 製固相吸着剤の sampli Q Amino を 1 つおよび日本ウォーターズ製 Sep-Pak Plus PS Air の 2 連を直列に接続して捕集（流速はそれぞれガス化後採取点 0.2 l/min、改質後採取点 0.6 l/min）後、ヘキサン 5ml で溶出し、ガス中タール残留分についてガスクロマトグラフ-質量分析装置を用いて分析した（表 2.4）。

H₂S および COS ガスについては、インピンジャー後のガスの一部を内容量 1 l のサンプリングバッグに採取し、FPD ガスクロマトグラフ（SHIMADZU GC-14B, 分離カラム：SHIMADZU Sunpak-S）を用いて、1 ml のガスを注入して分析した。

2.2 結果と考察

2.2.1 ガス化改質工程による生成ガスに関する総合的な結果の評価

研究において行った試験全体の結果について、ガス化で得られる主要なガス成分とタールを構成する成分に分けて次頁以降の表 2.5 および 2.6 に示す。

表 2.5 からは、バイオマス系廃棄物試料の 750°C における水蒸気共存、部分的酸化条件でのガス化反応によるガスの生成と改質反応に関して、次のような結果が得られた。ガス化によって得られる主要な無機ガスの組成に関し、共存窒素を除いた数値として、まず、触媒および補助剤ともに存在しない対照系で、改質反応器を経たのちの H₂ 濃度が 33%（V/V、以下同）CO および CO₂ が各々 16 および 40%、メタンおよび炭化水素で 11% となった。非触媒系において、750°C での部分酸化条件で 33% の H₂ ガスが得られる。空気をガス化剤とする通常の場合では、この H₂ ガスの実濃度は 10% に満たない。Run 0-2 の CaO のみを適用する条件では、H₂ 濃度は 37% となった。なお、このとき、ガス化反応管の出口における「ガス化後」の濃度としては、H₂ が 28%、CO および CO₂ が各々 22 および 39%、CH₄ および CnHm で 11% となった。

Run 1 以降では、何らかの触媒を適用する条件で試験を行った。Run 1~6 では、研究の初期において、メソポーラス NiO/SBA-15 触媒系の調製法について、後述するポスト法と直接法とを比較した。前者の方が改質後の H₂ 濃度をより高くした（28% に対し 40% 前後）ことから、本試験における NiO/SBA-15 触媒系はポスト合成法によって作成することとした。Run 7~9 は CeO₂ を添加することの効果を試験した。Run 10~16 は合金管である Hastelloy 管を用いた試験である。Run 17 は、従来の研究で用いた市販の Ni 系触媒を用いたものである。これらの結果からは、改質後の H₂ 濃度によって評価すると、NiO/SBA-15 触媒と市販触媒使用の場合には、H₂ 濃度がおおむね 40% から 50% 程度の範囲にあった一方で、合金管を用いた場合には、40% 程度以下にとどまることがわかった。これより、有効成分となる Ni の効果を引き出しているのは、NiO/SBA-15 触媒系の方であると考えられた。この H₂ の回収は、水性ガス化反応、シフト反応、CH₄ および CnHm の改質反応などによって得られるものと考えられる。一部の反応であるが、ガス化ガス中に 10% 程度存在する CH₄ および CnHm の除去率は、Run 6、Run 17 などにおいて高くなっている。

Run 18 以降においては、NiO/SBA-15 で NiO の組成比を増加させることの効果、金属種 Ni を銅 Cu やコバルト Co に替えることの効果、Hastelloy 合金に Ni を担持させる前処理効果、そしてガス化対象物に RPF を加えたことの影響などについて条件を設定して試験を行い、評価した。実験を重ねることで、Run 18 以降は比較的再現性のよいデータが取得できたと評価された。それは、たとえば Run 18 と Run 38

表 2.5 主要ガスおよび炭化水素類 (その 1) *

| Run No. | 触媒/補助剤 | ガス化後組成 (% , V/V) | | | | | 改質後 (% , V/V) | | | | | CH ₄ 減少率 (%) | C _n H _m 減少率 (%) | ガス化ガス 発熱量 (MJ/m ³) | 改質ガス 発熱量 (MJ/m ³) |
|---------|---|------------------|----|-----------------|-----------------|------|----------------|-----|-----------------|-----------------|------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | CnHm | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | CnHm | | | | |
| 0-1 | なし/なし | ===== | | | | | 33 | 16 | 40 | 6.5 | 4.5 | - | - | - | 6.0 |
| 0-2 | なし/CaO | 28 | 22 | 39 | 6.6 | 4.4 | 37 | 16 | 38 | 5.7 | 3.3 | 13.6 | 25.0 | 6.1 | 5.7 |
| 1 | NiO-SBA15_直接法合成物/CaO | 25 | 22 | 43 | 5.6 | 4.4 | 28 | 16 | 47 | 5 | 4.0 | 10.7 | 9.1 | 5.7 | 5.2 |
| 2 | NiO/SBA15_ポスト法合成 (NiO:10%)/CaO | 36 | 13 | 43 | 4.5 | 3.5 | 44 | 9.7 | 40 | 4.4 | 1.9 | 2.2 | 45.7 | 5.2 | 4.9 |
| 3 | NiO/SBA15(NiO:20%)/CaO | 24 | 23 | 43 | 6.6 | 3.4 | 38 | 14 | 45 | 0.4 | 2.6 | 93.9 | 23.5 | 5.6 | 4.2 |
| 4 | NiO/SBA15(NiO:30%)/CaO | 33 | 18 | 40 | 5.0 | 4.0 | 39 | 14 | 42 | 4.0 | 1.0 | 20.0 | 75.0 | 5.6 | 4.5 |
| 5 | NiO/SBA15(NiO:40%)/CaO | 32 | 17 | 41 | 5.7 | 4.3 | 43 | 12 | 40 | 3.3 | 1.7 | 42.1 | 60.5 | 5.8 | 4.7 |
| 6 | NiO/SBA15(NiO:10%)/CaO, 50g | 30 | 20 | 39 | 6.5 | 4.5 | 52 | 19 | 28 | 1.0 | 0.67 | 84.6 | 85.1 | 6.1 | 4.8 |
| 7 | NiO(1%)/CeO ₂ /CaO | 29 | 23 | 35 | 7.5 | 5.5 | 39 | 16 | 37 | 4.8 | 3.2 | 36.0 | 41.8 | 6.8 | 5.5 |
| 8 | NiO(3%)/CeO ₂ /CaO | 22 | 24 | 44 | 5.4 | 4.6 | 32 | 14 | 48 | 3.7 | 2.3 | 31.5 | 50.0 | 5.7 | 4.4 |
| 9 | NiO(3%)/CeO ₂ /CaO (CaO:50g) | 20 | 30 | 36 | 8.7 | 5.3 | 40 | 19 | 33 | 6.0 | 2.0 | 31.0 | 62.3 | 7.0 | 5.7 |
| 10 | ハステロイ合金/CaO | 20 | 12 | 54 | 9.3 | 4.7 | 33 | 14 | 44 | 5.7 | 3.3 | 38.7 | 29.8 | 5.6 | 5.3 |
| 11 | ハステロイ合金/MgO | 29 | 21 | 40 | 6.3 | 3.7 | 33 | 18 | 40 | 5.8 | 3.2 | 7.9 | 13.5 | 5.8 | 5.5 |
| 12 | ハステロイ合金/ドロマイト | 31 | 19 | 38.5 | 6.3 | 5.2 | 40 | 14 | 35 | 7 | 3.0 | -11.1 | 42.3 | 6.3 | 5.9 |
| 13 | ハステロイ合金/CeO ₂ (10%)/CaO | 30 | 18 | 42 | 5.6 | 4.4 | 39 | 16 | 37 | 5.6 | 2.4 | 0.0 | 45.5 | 5.7 | 5.4 |
| 14 | ハステロイ合金/ CeO ₂ (5%) /CaO | 29 | 40 | 24 | 6.7 | 0 | 34 | 29 | 22 | 8.7 | 6.8 | -29.9 | - | 5.9 | 8.2 |
| 15 | ハステロイ合金/NiO(5%)/CaO | 29 | 18 | 42 | 5.5 | 5.5 | 39 | 14 | 38 | 5.5 | 3.5 | 0.0 | 36.4 | 6.0 | 5.7 |
| 16 | ハステロイ合金/NiO CeO ₂ (NiO:5%)/CaO | 31 | 15 | 45 | 4.8 | 4.6 | 39 | 10 | 47 | 2.1 | 1.9 | 56.7 | 58.4 | 5.5 | 4.1 |
| 17 | ReforMax 330LDP/CaO | 33 | 18 | 40 | 5.6 | 3.9 | 45 | 17 | 36 | 0.76 | 0.78 | 86.4 | 80.0 | 5.7 | 4.3 |

* すべての Run におけるガス化の原料は木質廃棄物である。また、Run 2 以降における NiO/SBA15 系の触媒はすべてポスト法による合成である。

表 2.5 主要ガスおよび炭化水素類 (その 2)

| Run No. | 触媒/補助剤 | 試料 | ガス化後 | | | | | 改質後 | | | | | CH ₄ 減少率 (%) | CnHm 減少率 (%) | ガス化ガス発熱量 (MJ/m ³) | 改質ガス発熱量 (MJ/m ³) |
|---------|---|---------------|----------------|----|-----------------|-----------------|------|----------------|----|-----------------|-----------------|------|-------------------------|--------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | CnHm | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | CnHm | | | | |
| 18 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 23 | 32 | 32 | 9.2 | 4.3 | 50 | 23 | 25 | 0.75 | 0.42 | 91.8 | 90.1 | 7.0 | 4.9 |
| 19 | NiO/SBA15 (Ni:30%)/CaO | 木質 | 22 | 36 | 27 | 11 | 5.3 | 53 | 26 | 20 | 0.0 | 0.43 | 100 | 92.0 | 7.8 | 5.1 |
| 20 | NiO/SBA15 (Ni:40%)/CaO | 木質 | 21 | 37 | 25 | 11 | 5.5 | 54 | 24 | 21 | 0.71 | 0.44 | 93.7 | 92.0 | 8.1 | 5.1 |
| 21 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO ER0.05 | 木質 | 26 | 38 | 20 | 11 | 4.5 | 57 | 20 | 21 | 1.0 | 0.51 | 91.2 | 88.7 | 8.2 | 5.1 |
| 22 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO S/C3.0 | 木質 | 25 | 28 | 34 | 9.0 | 4.1 | 54 | 12 | 33 | 0.88 | 0.33 | 90.2 | 91.8 | 6.7 | 4.3 |
| 23 | NiO/CeO ₂ /SBA15 (Ni:19%/Ce:1%)/CaO | 木質 | 21 | 29 | 37 | 8.8 | 3.6 | 47 | 21 | 31 | 0.95 | 0.88 | 89.2 | 75.4 | 6.4 | 4.7 |
| 24 | CoO/SBA15 (Co:20%)/CaO | 木質 | 20 | 31 | 35 | 9.6 | 4.1 | 43 | 17 | 33 | 5.9 | 1.7 | 39.0 | 58.2 | 6.8 | 5.6 |
| 25 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO ER0.05 | 木質 | 21 | 42 | 19 | 13 | 4.8 | 53 | 23 | 23 | 0.84 | 0.92 | 93.4 | 80.8 | 8.6 | 5.2 |
| 26 | NiO/SBA15 (Ni:20%) 100g/CaO 100g | 木質 | 22 | 30 | 34 | 9.4 | 3.5 | 48 | 25 | 26 | 0.00 | 0.41 | 100 | 88.4 | 6.6 | 4.7 |
| 27 | Rh ₂ O ₃ /SBA15 (Rh:3%)/CaO | 木質 | 17 | 40 | 26 | 12 | 4.6 | 46 | 25 | 23 | 4.6 | 0.49 | 60.7 | 89 | 7.9 | 5.6 |
| 28 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 10%RPF/ 木質 | 17 | 37 | 28 | 12 | 5.6 | 50 | 24 | 23 | 2.9 | 0.60 | 76.2 | 89.3 | 8.1 | 5.4 |
| 29 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 25%RPF/ 木質 | 16 | 34 | 30 | 13 | 8.0 | 47 | 23 | 25 | 3.9 | 1.0 | 70.1 | 86.9 | 8.8 | 5.6 |
| 30 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 50%RPF/ 木質 | 14 | 33 | 29 | 14 | 10 | 47 | 19 | 27 | 4.6 | 1.7 | 66.8 | 83.9 | 9.7 | 5.7 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|---------------|----|----|----|-----|-----|-----------|----|----|------|------|-------------|-------------|-----|-----|
| 31 | Rh ₂ O ₃ /SBA15 (Rh:6%)/CaO | 木質 | 20 | 38 | 27 | 11 | 4.3 | 48 | 26 | 24 | 2.5 | 0.42 | 77.0 | 90.2 | 7.6 | 5.3 |
| 32 | CuO/SBA15 (Cu:20%)/CaO | 木質 | 20 | 38 | 28 | 9.8 | 4.5 | 36 | 23 | 29 | 8.4 | 3.2 | 14.0 | 28.6 | 7.4 | 6.6 |
| 33 | NiO/SBA15 (Ni:40%)/CaO | 50%RPF/ 木質 | 13 | 34 | 30 | 12 | 11 | 52 | 19 | 24 | 3.2 | 1.7 | 73.2 | 84.3 | 9.4 | 5.6 |
| 34 | ハステロイ合金触 媒 ~250g/CaO 150g | 木質 | 18 | 39 | 27 | 11 | 4.4 | 35 | 17 | 35 | 8.5 | 3.7 | 22.1 | 16.4 | 7.7 | 6.4 |
| 35 | NiO/SBA15 (Ni:30%)/CaO | 50%RPF/ 木質 | 12 | 35 | 28 | 12 | 12 | 46 | 26 | 23 | 3.6 | 0.85 | 69.8 | 93.1 | 10 | 5.6 |
| 36 | NiO/SBA15 (Ni:10%)/CaO | 50%RPF/ 木質 | 13 | 35 | 29 | 12 | 11 | 54 | 24 | 20 | 1.3 | 0.65 | 89.4 | 94.3 | 9.7 | 5.3 |
| 37 | ハステロイ合金触 媒 ~250g/CaO 150g | 50%RPF/ 木質 | 12 | 35 | 31 | 12 | 11 | 33 | 12 | 40 | 9.0 | 6.6 | 26.4 | 37.5 | 9.4 | 7.0 |
| 38 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 15 | 44 | 26 | 11 | 4.3 | 50 | 23 | 27 | 0.22 | 0.36 | 97.9 | 91.7 | 7.7 | 4.7 |
| 39 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 18 | 38 | 30 | 9.9 | 4.2 | 50 | 22 | 27 | 0.11 | 0.42 | 98.9 | 90.0 | 7.3 | 4.6 |
| 40 | NiO/SBA15 (Ni:20%) 100g/CaO 100g | 50%RPF/ 木質 | 12 | 34 | 30 | 12 | 12 | 51 | 28 | 22 | 0.79 | 0.26 | 93.2 | 97.8 | 9.7 | 5.1 |

表 2.6 タールおよび PAHs 個別成分の測定結果および除去率 (その 1)

| Run No. | 触媒/補助剤 | ガス化後 | | | | | | 改質後 | | | | | | タール除去率 (%) | PAHs・フェノール類除去率 (%) |
|---------|--|--------------------------------|-------------------------------------|------|----------|------------------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|------|----------|------------------------|-----------|------------|--------------------|
| | | タール (重量法) (g/m ³ N) | PAHs+ Phenols (mg/m ³ N) | PAHs | フェノール類成分 | H ₂ S (ppm) | COS (ppm) | タール (重量法) (g/m ³ N) | PAHs+ Phenols (mg/m ³ N) | PAHs | フェノール類成分 | H ₂ S (ppm) | COS (ppm) | | |
| 0-1 | なし/なし | ===== | | | | | | 1.02 | 457 | 108 | 349 | <0.1 | 0.23 | | |
| 0-2 | なし/CaO | 8.4 | 1600 | 837 | 762 | <0.1 | 0.29 | 0.80 | 676 | 677 | 0 | 26 | 1.4 | 90.4 | 57.8 |
| 1 | NiO-SBA15_直接法合成/CaO | 3.0 | 648 | 104 | 544 | <0.1 | 0.24 | 0.92 | 227 | 192 | 34.8 | <0.1 | 0.47 | 69.2 | 65.0 |
| 2 | NiO/SBA15_ポスト法合成 (NiO:10%)/CaO | 5.2 | 785 | 141 | 644 | 0 | 0.28 | 0.68 | 26.5 | 26.5 | 0 | 0 | 0.25 | 86.8 | 96.6 |
| 3 | NiO/SBA15(NiO:20%)/CaO | 3.8 | 679 | 49.3 | 630 | <0.1 | 0.24 | 0.06 | 7.52 | 0 | 7.52 | 0.23 | 0.23 | 98.4 | 98.9 |
| 4 | NiO/SBA15(NiO:30%)/CaO | 3.2 | 987 | 115 | 872 | <1 | 0.21 | 0.48 | 16.5 | 16.5 | 0 | <1 | 0.71 | 84.9 | 98.3 |
| 5 | NiO/SBA15(NiO:40%)/CaO | 5.5 | 2122 | 1155 | 967 | <3 | 0.18 | 0.33 | 119 | 47.4 | 72 | 16 | 1.0 | 94.0 | 94.4 |
| 6 | NiO/SBA15(NiO:10%)/CaO, 50g | 4.1 | 2954 | 976 | 1978 | <1 | 0.23 | 0.53 | 76.1 | 0 | 76.1 | <1 | 0.1 | 87.1 | 97.4 |
| 7 | NiO(1%)/CeO ₂ /CaO | 2.8 | 1640 | 649 | 986 | <1 | 0.16 | 0.16 | 150 | 150 | 0 | <1 | 0.30 | 94.3 | 90.9 |
| 8 | NiO(3%)/CeO ₂ /CaO | 7.5 | 785 | 87.2 | 697 | <1 | 0.21 | 0.30 | 61.0 | 61.0 | 0 | <1 | 0.14 | 96.0 | 92.2 |
| 9 | NiO(3%)/CeO ₂ /CaO(CaO:50g) | 11 | 2,080 | 564 | 1,516 | <1 | 0.55 | 0.49 | 122 | 122 | 0 | 13.7 | 0.76 | 95.4 | 94.2 |
| 10 | ハステロイ合金/CaO | 6.4 | 804 | 313 | 491 | 5.2 | 0.19 | 0.12 | 322 | 322 | 0 | - | 0.014 | 98.2 | 60.0 |
| 11 | ハステロイ合金/MgO | 8.3 | 1110 | 428 | 682 | <0.1 | 0.10 | 0.64 | 539 | 539 | 0 | 5.0 | 0.46 | 92.3 | 51.4 |
| 12 | ハステロイ合金/ドロマイト | 4.1 | 652 | 191 | 462 | 0.39 | 0.24 | 0.70 | 322 | 243 | 79.2 | 2.46 | 2.37 | 82.7 | 50.6 |
| 13 | ハステロイ合金/CeO ₂ (10%)/CaO | 8.6 | 1300 | 438 | 865 | <1 | 0.18 | 0.33 | 275 | 275 | 0 | <1 | 0.25 | 96.2 | 78.8 |
| 14 | ハステロイ合金 / CeO ₂ (5%) /CaO | 18 | 5600 | 711 | 4890 | 0.89 | 2.0 | 2.67 | 1300 | 759 | 540 | 16 | 1.1 | 85.5 | 76.8 |
| 15 | ハステロイ合金 /NiO5%/CaO | 4.9 | 481 | 146 | 335 | <1 | 0 | 0.58 | 101 | 101 | 0 | 6.29 | 3.58 | 88.3 | 78.9 |
| 16 | ハステロイ合金/NiO CeO ₂ (NiO:5%)/CaO,(NiO/CeO ₂ の全量 10g, NiO は 5%) | 3.1 | 494 | 123 | 371 | <2 | 0.18 | 0.25 | 10.8 | 10.8 | 0 | 1.75 | 0.17 | 91.8 | 97.8 |
| 17 | Reformax 330LDP/CaO | 3.7 | 2010 | 255 | 1755 | <1 | 0.27 | 0.27 | 277 | 53.6 | 223 | <1 | 0.11 | 92.7 | 86.2 |

表 2.6 タールおよび PAHs 個別成分の測定結果および除去率 (その 2)

| Run No. | 触媒/補助剤 | 試料 | ガス化後 | | | | | | 改質後 | | | | | | タール除去率 (%) | PAHs・フェノール類除去率 (%) |
|---------|---|-------------|--------------------------------|-------------------------------------|------|----------|------------------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|------|----------|------------------------|-----------|------------|--------------------|
| | | | タール (重量法) (g/m ³ N) | PAHs+ Phenols (mg/m ³ N) | PAHs | フェノール類成分 | H ₂ S (ppm) | COS (ppm) | タール (重量法) (g/m ³ N) | PAHs+ Phenols (mg/m ³ N) | PAHs | フェノール類成分 | H ₂ S (ppm) | COS (ppm) | | |
| 18 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 11 | 1230 | 766 | 461 | <1.00 | 0.27 | 0.55 | 21.0 | 21.0 | 0.00 | <1.00 | 0.078 | 95.0 | 98.3 |
| 19 | NiO/SBA15 (Ni:30%)/CaO | 木質 | 14 | 1360 | 610 | 746 | <1.00 | 0.81 | 0.37 | 20.3 | 12.3 | 7.98 | <1.00 | 0.11 | 97.4 | 98.5 |
| 20 | NiO/SBA15 (Ni:40%)/CaO | 木質 | 18 | 4160 | 1170 | 3000 | <1.00 | 0.72 | 0.13 | 54.1 | 34.3 | 19.9 | <1.00 | 0.35 | 99.3 | 98.7 |
| 21 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO ER0.05 | 木質 | 8.8 | 2450 | 655 | 1790 | <0.60 | 0.47 | 0.19 | 29.3 | 19.0 | 10.3 | 0.78 | 0.00 | 97.8 | 98.8 |
| 22 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO S/C3.0 | 木質 | 6.3 | 3850 | 617 | 3230 | <1.00 | 0.17 | 0.14 | 259 | 0.00 | 259 | <1.00 | 0.20 | 97.7 | 93.3 |
| 23 | NiO/CeO ₂ /SBA15 (Ni:19%/Ce:1%)/CaO | 木質 | 4.9 | 1440 | 291 | 1150 | <0.20 | 0.52 | 0.29 | 57.3 | 10.2 | 47.0 | 0.24 | 0.12 | 94.0 | 96.0 |
| 24 | CoO/SBA15 (Co:20%)/CaO | 木質 | 8.9 | 1060 | 204 | 856 | <1.50 | 0.19 | 0.39 | 115 | 84.4 | 30.3 | 8.6 | 0.65 | 95.7 | 89.2 |
| 25 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO ER0.05 | 木質 | 9.9 | 2520 | 449 | 2070 | <0.20 | 0.42 | 0.23 | 14.9 | 7.62 | 7.25 | 2.1 | 0.56 | 97.7 | 99.4 |
| 26 | NiO/SBA15 (Ni:20%) 100g/CaO 100g | 木質 | 13 | 2100 | 371 | 1720 | 0.00 | 0.42 | 0.66 | 12.4 | 0.00 | 12.4 | 0.50 | 0.081 | 94.9 | 99.4 |
| 27 | Rh ₂ O ₃ /SBA15 (Rh:3%)/CaO | 木質 | 20 | 3140 | 1190 | 1950 | 0.00 | 1.1 | 0.42 | 40.9 | 23.2 | 17.7 | 1.14 | 0.79 | 97.9 | 98.7 |
| 28 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 10wt%RPF/木質 | 16 | 2210 | 697 | 1510 | 0.00 | 2.4 | 0.51 | 13.6 | 6.25 | 7.38 | 1.40 | 0.00 | 96.7 | 99.4 |
| 29 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 25wt%RPF/木質 | 16 | 1810 | 806 | 1000 | 0.00 | 6.0 | 0.53 | 63.8 | 57.2 | 6.54 | 1.13 | 0.00 | 96.7 | 96.5 |
| 30 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 50wt%RPF/木質 | 14 | 1350 | 744 | 603 | 0.00 | 11 | 0.73 | 181 | 174 | 6.52 | 6.49 | 2.10 | 94.9 | 86.6 |
| 31 | Rh ₂ O ₃ /SBA15 (Rh:6%)/CaO | 木質 | 12 | 2330 | 642 | 1690 | 0.00 | 0.73 | 0.31 | 17.6 | 1.03 | 16.7 | 0.00 | 0.10 | 97.4 | 99.2 |
| 32 | CuO/SBA15 (Cu:20%)/CaO | 木質 | 18 | 2980 | 608 | 2370 | 0.00 | 1.1 | 0.81 | 771 | 743 | 28.4 | 1.73 | 0.62 | 95.6 | 74.1 |
| 33 | NiO/SBA15 (Ni:40%)/CaO | 50wt%RPF/木質 | 6.4 | 1090 | 488 | 603 | 0.00 | 4.4 | 0.33 | 175 | 165 | 9.99 | 0.00 | 0.21 | 94.9 | 83.9 |
| 34 | ハステロイ合金触媒 250g/CaO 150g | 木質 | 10 | 1920 | 540 | 1380 | 0.00 | 1.1 | 0.53 | 597 | 574 | 23.2 | 0.25 | 0.56 | 94.8 | 68.8 |
| 35 | NiO/SBA15 (Ni:30%)/CaO | 50wt%RPF/木質 | 8.0 | 2270 | 527 | 1740 | 0.00 | 14.9 | 0.16 | 86.2 | 67.0 | 19.2 | 0.00 | 0.33 | 98.0 | 96.2 |
| 36 | NiO/SBA15 (Ni:10%)/CaO | 50wt%RPF/木質 | 9.0 | 1440 | 525 | 913 | 0.00 | 8.8 | 0.32 | 71.8 | 59.5 | 12.3 | 0.10 | 0.13 | 96.4 | 95.0 |
| 37 | ハステロイ合金触媒 250g/CaO 150g | 50wt%RPF/木質 | 7.8 | 1660 | 982 | 678 | 0.00 | 4.3 | 2.03 | 971 | 948 | 23.7 | 0.00 | 5.1 | 74.1 | 41.5 |
| 38 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 11 | 2260 | 544 | 1720 | 0.00 | 1.00 | 0.24 | 14.0 | 8.98 | 5.03 | 0.55 | 0.15 | 97.9 | 99.4 |
| 39 | NiO/SBA15 (Ni:20%)/CaO | 木質 | 10 | 2760 | 916 | 1850 | 0.00 | 1.07 | 0.16 | 19.6 | 5.07 | 14.5 | 0.29 | 0.00 | 98.5 | 99.3 |
| 40 | NiO/SBA15 (Ni:20%) 100g/CaO 100g | 50wt%RPF/木質 | 12 | 2010 | 851 | 1150 | 0.00 | 10.7 | 0.17 | 59.7 | 38.5 | 21.2 | 0.00 | 0.00 | 98.6 | 97.0 |

とが同じ NiO/SBA-15 を触媒に用い、NiO の割合も 20% (W/W) で同値という条件であり、これら 2 Run で得られた改質後の H₂ 濃度がともに 50% であること、CO、CO₂ の濃度もほぼ同様の値であったことから判断された。

全体の結果からは、改質後の H₂ の組成は 30% 台後半の値から 50% 台前半までにわたっている。改質工程にどのような構成の触媒または補助材料を用いるかによって、この数値はかなり影響を受けた。以下、それぞれの因子の影響について述べていく。

2.2.2 メソポーラスシリカ触媒による主要ガス回収への Ni 量の影響

触媒の能力にもっとも大きな影響を与える巨視的な要素は、有効な金属元素の種類とそれが触媒中に含まれる量と考えられる。それによって形成される固体表面上での有効触媒元素の分布、そして反応場での触媒元素と反応分子との接触効果などによって反応効率が影響されると考えられる。ここで着目する改質効果に関しては、Ni が触媒中に含まれる量が重要な因子の一つと考えられる。

そこで、NiO/SBA-15 触媒系に含まれる NiO の量が、得られる H₂ ガスの組成および原料単位量あたりの回収 H₂ 量をグラフ化したのが図 2.5 である。これより、生成 H₂ の濃度に対する NiO 含有割合の効果は、10~40% の範囲までにおいて、30% 以上ではその値が若干増加しているが、あまり大きな違いはみられない。替わって CO 濃度の増加と CO₂ 濃度の減少がみられる。なお、いずれの条件でも CH₄ および炭化水素類は十分に分解され、改質された。

一方、H₂ の収率に関しては、NiO が 10% の場合に比較して 20% 以上にな

ると 20 mol/kg-feed から 40 mol/kg-feed となって、NiO 増量の効果が明瞭に表れることが明らかになった。本研究においては、H₂ の収率に関しこの 40 mol/kg-feed を目標においたことから、NiO 担持 20% 以上において、目標を達したことになる。すなわち、例えば NiO 担持 30% の NiO/SBA-15 触媒および補助剤 CaO (この場合触媒 50 g、補助剤 150 g を使用) を用いれば、H₂ 53 ないし 54%、CO 25 ないし 26%、CO₂ 20 ないし 21% のガスを得られることとなる。なお、実験において得られた H₂ 濃度の最大値は、NiO20% の NiO/SBA-15 適用、低酸素である ER0.05 の条件の Run21 で、57% であった。ただし、この条件では、CH₄ および炭化水素類が若干残留した。

2.2.3 触媒によるタール成分の除去特性

表 2.6 のデータにもとづき、木質をガス化原料にした場合のタールに関する除去特性を解析する。タールの定量項目は、前述のように重量測定にもとづく定量、特定成分群である PAH に関する定量およびフ

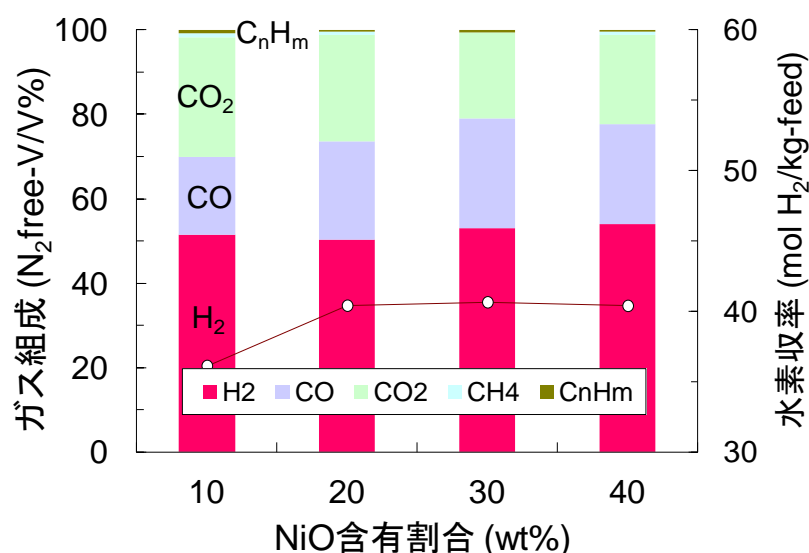


図 2.5 NiO/SBA-15 触媒中 NiO の量と生成ガス組成等との関係 (ガス化対象：木質)

ェノールと類似の化合物群（クレゾールなど）に関する定量の3通りである。

ガス化後のタールのうち重量測定にもとづく成分量は、3～20 g/m³_Nのかなり広範囲にわたっている。一方、PAHの濃度は50～1,200 mg/m³_Nすなわち0.05～1.2 g/m³_N、フェノール類の濃度は340～3,200 mg/m³_Nすなわち0.34～3.2 g/m³_Nにわたっている。平均値は重量測定タール分が9.4 g/m³_N、PAHが540 mg/m³_N、フェノール類が1,300 mg/m³_Nである。これに対し、改質後には、補助材料のCaOのみによって重量測定値分の約90%が除去された（Run 0-2）。すなわち、1 g/m³_Nを下回ってどれだけ低減が可能となるかが触媒の効果と考えられる。この重量測定タール分濃度の値については、全データ中より低い方のデータで0.1 g/m³_N前後、同じくPAHが10～15 mg/m³_N、フェノール類が測定限界以下～5 mg/m³_N程度となった。本研究における重量測定タール分濃度の低減の目標を0.2 g/m³_N以下においたことと照らし、触媒を用いた効果的な改質操作によって目標を達成した。

得られたデータに関し、NiO/SBA-15 触媒系適用の場合のNiO量と木質試料をガス化した場合の各タール成分の除去率との関係を解析すると図2.6のようである。これより、重量測定タール分は、NiO量が組成で20%(W/W)までは0.5～0.6 g/m³_Nにとどまり、それ以上の量になると濃度の低減となってNiOが40%において0.2 g/m³_N以下となった。このときの除去率は、99.3%である（Run 20）。一方、PAHとフェノール類化合物の合計濃度の値に関しては、NiOが10%の場合から40%までの間であまり大きな効果の違いとはなっていない。

このPAHとフェノール類化合物においては、除去特性にかなり違いのあることがわかる。一つは、ハステロイ合金触媒を適用する場合である。Run

10からRun 16およびRun 34、37においては、フェノール類化合物の除去率について非常に良好である場合、ある程度効果のみられる場合が混在する。しかし、PAHに関しては、ほぼすべてにおいてほとんど除去されていない。すなわち、ハステロイ合金触媒はPAHに対しほとんど改質効果をもたないことが示される。ただし、Run 16では90%程度除去されたが、これは実験前において合金にNiOと酸化セリウム（CeO₂）を追加担持したことによる効果と評価される。

上記のCeO₂は、酸素原子の供給能に優れることが従来の研究例から指摘され⁹⁾、微細領域における酸素供給による酸化反応の促進効果があり、補助材料としての効果が期待される。NiO/SBA-15触媒に関しても、Run 23がRun 18条件に対し1%分だけNiをCeO₂に替えたものであり、重量測定タールとPAHに関しいくぶんかの効果の向上がみられている。

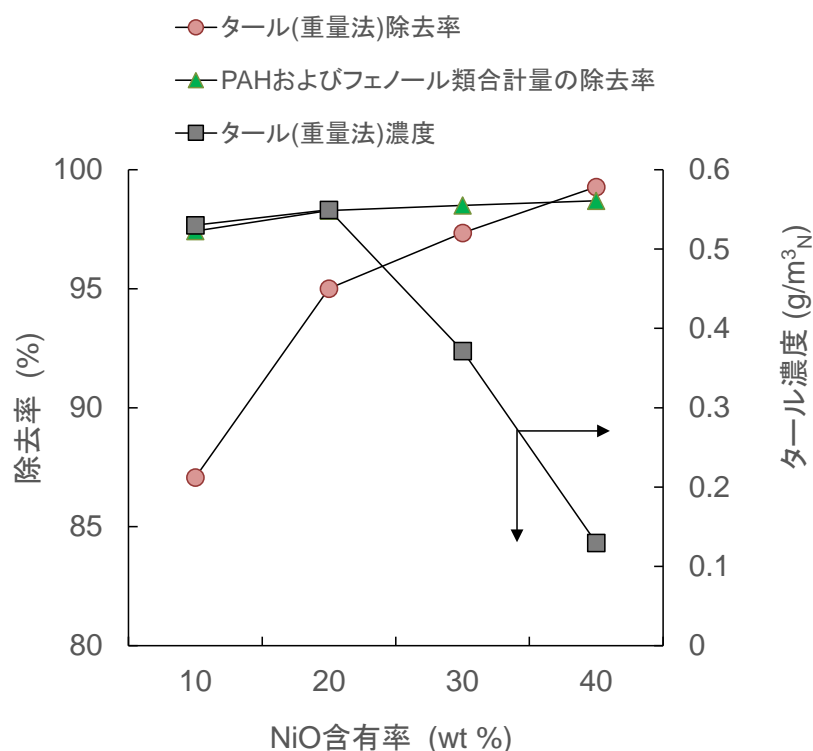


図2.6 タール成分の生成と除去の特性（触媒：NiO/SBA-15、試料：木質、温度：750℃）

2.2.4 金属種および補助成分の効果

金属種による触媒効果の違いに関しては、Niに替えてCuおよびCoを用いたメソポーラス触媒を試験した。結果は、図 2.7 に Co の場合を示すように、同量の Ni に比較して得られる H₂ 濃度は 20% 程度少なく替わって CO₂ が多くなった。H₂ の収率も 1/2 程度と少ない。改質反応への効果においては、Ni の方が優れていることが明確に示された。

次に、効果の高い酸化反応触媒として自動車排ガス処理などによく用いられる貴金属ロジウム (Rh) の酸化物 Rh₂O₃ を評価した (Run 27 および 31)。この結果は、図 2.7 および 2.8 に示すように、Rh は高価であるため、適用量を 6% までとして試験した。NiO に比較して、H₂ ほかのガスの生成能としては Ni に及ばなかったが、タールの除去能において、適用の単位重量あたりの効果は Ni に比較しかなり優れているとみなせた。すなわち、その優れた触媒性能により、タール成分の酸化分解能力は高いことが示された。ただし、担持量の増加 (3% と 6%) による効果はとくにみられなかった。

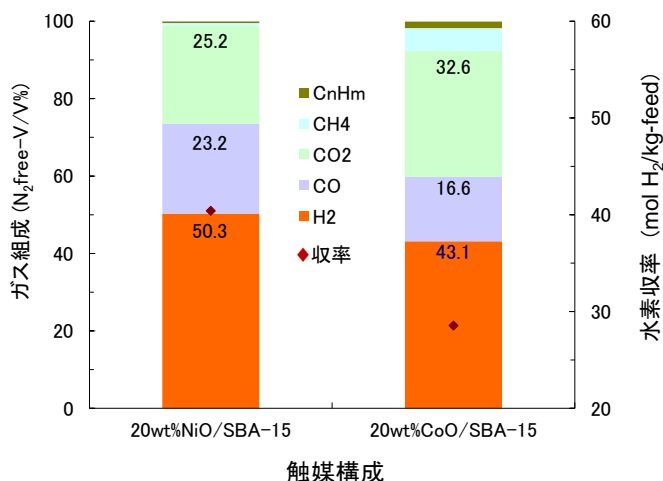


図 2.7 SBA-15 触媒における金属種 Ni および Co の効果の比較

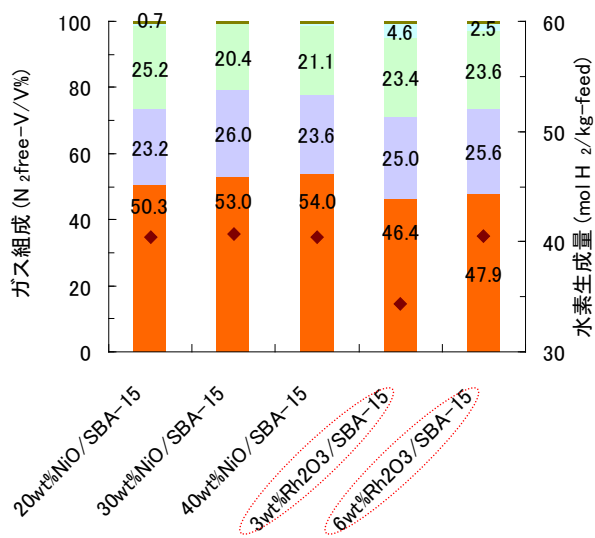


図 2.8 Rh₂O₃ の含有率の違いによるガス組成および水素発生量の比較

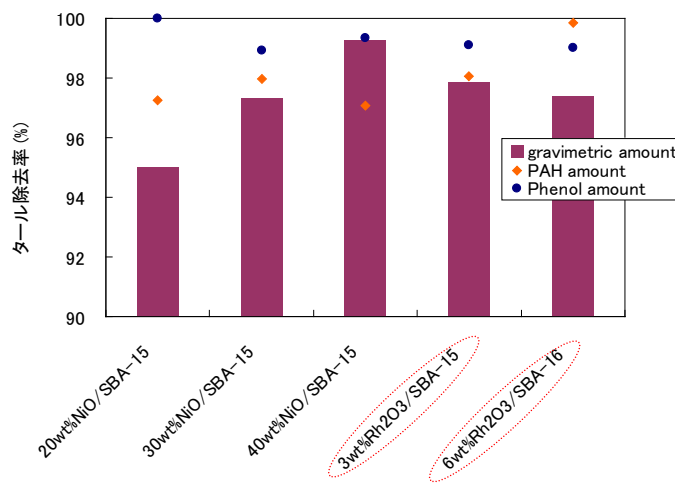


図 2.9 Rh₂O₃ の含有率の違いによるタール除去率の比較

補助材料としては、基本的条件として安価なアルカリ剤としての機能を期待して CaO を適用した。このほか、酸素吸蔵能のある CeO₂ を試験した。比較的改質能に劣ることの明らかになった Hastelloy 合金に CeO₂ を適用したのが Run 13、14、16 である。これによると、CeO₂ 適用なしの場合 (Run 10~12、

15) に比較し、若干 H₂ の増加、CO₂ の低下および CnHm の低減に効果がみられたもののその効果は不十分であった。一方、PAH の低減には効果がみられた。有機成分の酸化分解にある程度の効果をもつものと判断される。

2.2.5 RPF 試料のガス化特性

前節までの試験は、すべて廃木材からの木質試料をガス化の原料とした場合の結果であったが、ここでは、RPF 試料を木質とともに用いた試験の結果を示す (Run 28 以降)。RPF を用いることは廃プラスチックを含むため厳密にはバイオマス利用にあてはまらないが、可燃物に富む原料であり、調達上の容易さから有用な廃棄物燃料と考えられ、取り上げることとした。図 2.10 は、RPF を木質に 50% (重量比にもとづく比率) まで混合した場合のガス化ガスの組成測定結果である。これより、木質に対し RPF の組成を増していくと、H₂ ガスの割合が低下するとともに、CH₄ と炭化水素ガスの割合 2 倍近くにまで増加することが明らかとなった。これは、反応管内でのガスの滞留時間が同じであることから、プラスチック材料の分解による中間的な各種の分解産物の状態で反応がとどまっていることを示すものと考えられた。

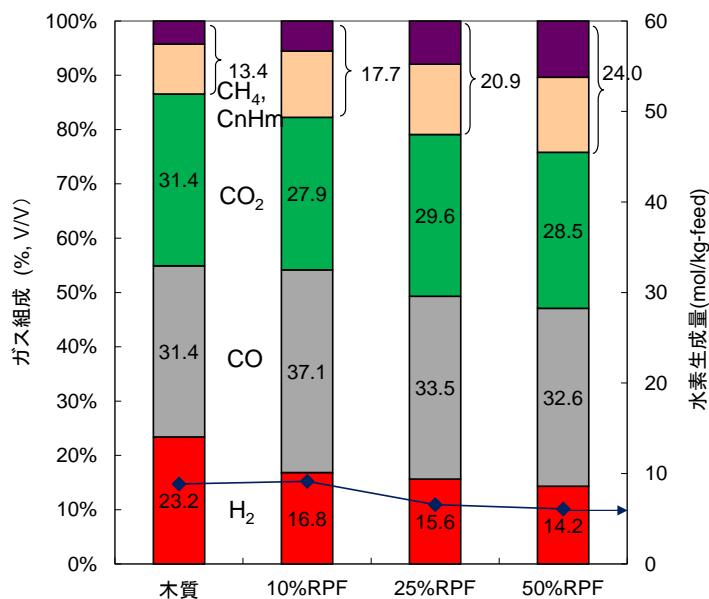


図 2.10 木質および木質・RPF 混合試料の各原料条件でのガス化生成ガスの組成

次に、図 2.11 は、上記ガス化ガスに対し触媒を用いた改質を行った後の結果である。H₂ の濃度に関しては、RPF の混合比を大きくすることによる増加はみられなかった。CO₂ が若干増加し、CH₄、CnHm の割合が増した。適用した条件において、炭化水素の分解が完全には進まなかった。なお、改質前のガス組成比については、RPF 組成比を増すと生成ガス中水素組成比が下がる傾向を示したことから、改質反応における正味の水素生成量は増加する傾向となることを示唆した。RPF の混合比が 50% と高い条件では、タール成分のうち、PAH の分解・低減があまりすすまない結果となった。

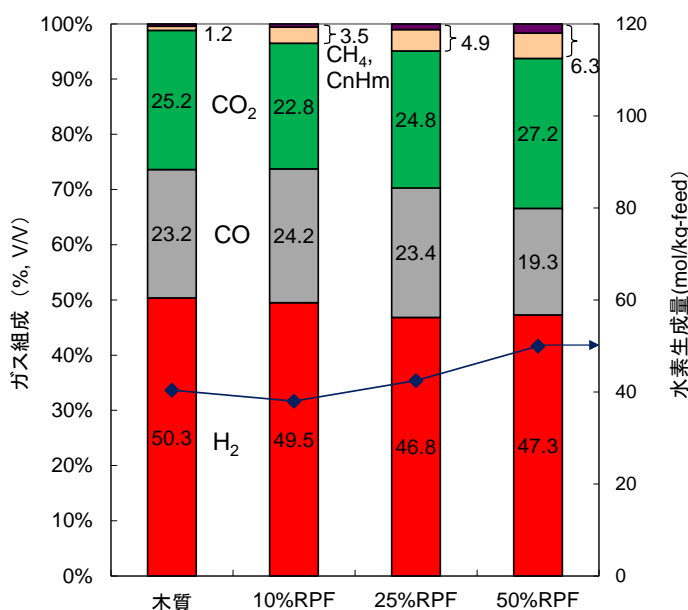


図 2.11 木質および木質・RPF 混合試料の各原料条件でのガス化改質ガスの組成

木質に RPF を混合することは、炭化水素の生成を増加させることから、これに対する

分解能を増大させる条件設定をとることによってH₂ほかのガス生成に結びつけることが課題と考えられる。

2.2.6 硫黄化合物およびガス発熱量などの評価

H₂S、COS の含硫黄化合物は、触媒への被毒源となるので注意が必要である。本研究での一連の実験においては、CaO を触媒とともに改質反応器に充てんしたことから、全体的に濃度は低いと思われる。改質後の H₂S で不検出から 26 ppm まで、COS で不検出から 5 ppm までの値である。RPF を混合してガス化を行うと、図 2.12 のように混合比が増すと COS 濃度も高くなったが、改質後はよく除去された。ただし、H₂S が逆に濃度が増加していた。CaO と触媒がともにこれらの除去に対し機能するものと考えられる。

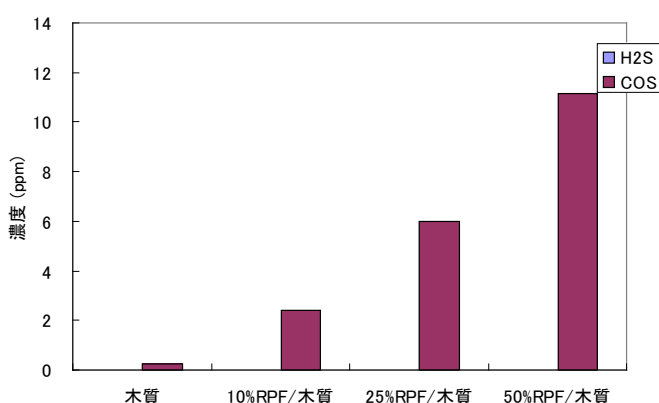


図 2.12 木質、RPF のガス化後における H₂S および COS

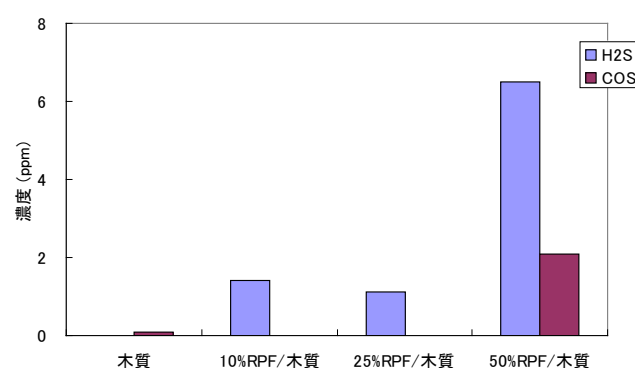


図 2.13 木質、RPF のガス化および改質後における H₂S および COS

生成ガスの熱量に関しては、表 2.5 から、ガス化ガスが 5.5~10 MJ/m³ となり、改質後は 4.1~8.6 MJ/m³ となった。炭化水素成分濃度の高いガス化ガスの方が熱量としては高い。本研究は、生成するガスをそのまま燃料にすることを目的とするものではないが、改質後のガスが 4.1 MJ/m³ となったことは、ガスエンジン発電機の運転に必要なガスの熱量値は保有しており、そのまま燃料に用いることも可能と評価される。

2.3 結論

ガス化改質プロセスに対し効果的な触媒の適用性評価試験を行い、次のような結論を得た。

- (1) H₂ ガスの生成を指標にガス化改質用に適用する触媒に関しては、メソポーラスシリカ担体 SBA-15 をポスト合成法によって調製し、NiO を担持したものが、合金を触媒適用したものより効果が勝り、H₂ 濃度最大 55% 程度の組成のガスを得ることが可能である。
- (2) NiO/SBA-15 触媒による H₂ 生成に対する NiO 量の効果に関しては、10~40%(V/V) の範囲までにおいて大きな違いはみられない。しかし、H₂ の収率に関しては、NiO 量 20%(W/W) 以上において 40 mol/kg-feed となって目標を達成した。
- (3) ガス化副産物のタールに関し、木質のガス化改質後において、重量測定タール分は NiO 量 40% の条

件で目標とする $0.2 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$ 以下となった（除去率 99.3%）。個別成分の PAH とフェノール類化合物合計濃度に関しては、NiO 量 40% までの間で概ね除去率 98% 以上となった。

- (4) 触媒の補助的な素材の評価としては、 H_2 ほかのガス生成への効果は顕著でない一方、タール成分の除去には Rh や Ce といった金属酸化物について検討の価値があると考えられた。
- (5) 木質に RPF を混合することは、炭化水素の生成を増加させることから、これに対する分解能を増大させる条件設定をとることによって H_2 ほかのガス生成に結びつけることが課題と考えられる。
- (6) 硫黄化合物の生成はあまり顕著ではない。CaO と触媒がともにこれらの除去に対し機能するものと考えられる。

参考文献

- 1) 三浦貴弘：バイオマスエネルギー利用の現状について，廃棄物資源循環学会誌, Vol.21, 11-17 (2010)
- 2) 環境省：<http://www.env.go.jp/recycle/waste/netsukaishu.html>, (2013) (平成 27 年 3 月)
- 3) 古市徹・谷川昇・石井一英：ヨーロッパにおける Waste to Energy の動向，廃棄物学会誌, Vol.18, No.3, 172-181 (2007)
- 4) U.S. Energy Information Administration: Today in Energy, Municipal solid waste plants convert garbage to electricity, September 17 2012, <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=7990> (2013) (平成 27 年 3 月)
- 5) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本の廃棄物処理 平成 24 年度版, pp.19-24, 平成 26 年 3 月 (2014)
- 6) 水素エネルギー協会【編】：水素の事典, 9.8 c. バイオマスからの熱化学的水素製造技術, pp.288-298, 朝倉書店, 東京 (2014)
- 7) R. C. Brown Ed. : Thermochemical processing of biomass conversion into fuels, chemicals and power, pp.47-77, Wiley, UK (2011)
- 8) B. Lu, K. Kawamoto : A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, *Materials Research Bulletin*, Vol.47, 1301-1305 (2012)
- 9) K. Kawamoto, W. Wu, H. Kuramochi : Development of gasification and reforming technology using catalyst at lower temperature for effective energy recovery: Hydrogen recovery using waste wood, *Journal of Environment and Engineering*, Vol.4, 1-13 (2009)

3. 酸素供給システム

3.1 研究目的

水蒸気や二酸化炭素による改質反応は、吸熱反応であるため大きな外部エネルギーを供給する必要がある。改質反応を酸化的に行えればメリットは大きい、そのためには純酸素を供給する必要がある、酸素製造プラントの併設が不可欠となる。高純度酸素は空気の低温蒸留で製造されるため装置が非常に大きくなる。一方、中～小規模の酸素供給には図 3.1 に示すような、吸着材を用いた圧力スイング式の酸素製造装置が市販されているが、酸素純度は 90% 超程度であり、本システムで使用した場合製品ガス

(水素) 中に相当量の窒素が混入することになる。中・小の改質反応システムではこうしたプラントの併設はコスト高となり部分酸化改質システム実用化の障壁となっている。一方、固体電解質燃料電池は電解質を酸素が選択的に透過するため、酸化ガスとして空気を供給しても燃料側では純酸素燃焼が生起する。このシステムを改質ガス化装置に組み込むことができれば、酸素製造プラントは不必要となり、効率的なガス化システム的设计に貢献する。さらに、酸化反応のエネルギーを電力に直接変換できることから、プラント全体の省電力・省エネルギー化にも貢献する。我々は YSZ を用いたメタンの酸化カップリング¹⁻¹⁰⁾や熔融炭酸塩を用いたメタンの部分酸化反応¹¹⁻¹⁴⁾でこうした仮説の実証を試みてきた。本研究は固体電解質燃料電池の原理を応用して、ガス化システムに純酸素を供給することを目的とする。24 年度は新規な固体電解質の可能性として、マイエナイトについて典型的な固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と比較しつつ、基本的な特性を把握するとともに、酸素透過特性についての評価を行った。25 年度は YSZ を電解質とする系での電極触媒の設計と酸素透過操作について検討した。26 年度は中温域 (700°C~) の動作が期待されるランタン・ガリウム系酸化物 (LSGM) 電解質の応用の可能性について検討した。

なお、本研究で取り上げたマイエナイトはカルシウムとアルミニウムからなる酸化物で酸化カルシウムと酸化アルミニウムの比から C12A7 と略記される。図 3.2 に示すような 0.4nm のケージが連結された特徴的な構造を有し、ケージ内に特殊な自由酸素種 (スーパーオキシドイオン) が存在する。構成元素が



図 3.1 圧力スイング型酸素製造装置

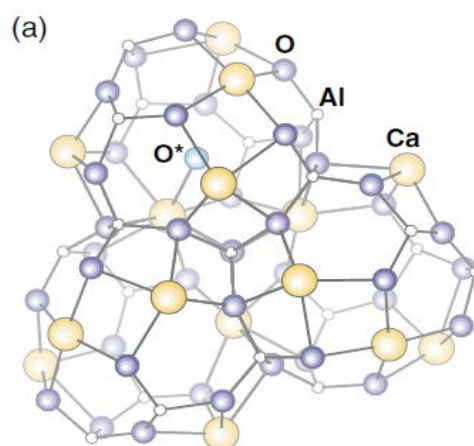


図 3.2 C12A7 マイエナイトのケージ構造

安価で環境負荷も小さいことから、酸素種の特異的な反応性の有効利用を含めて近年注目を集めている。C12A7 は電解質としての可能性も指摘されているが、酸素透過膜として反応分離に適用した実験的検討例はない。本研究では C12A7 マイエナイトを電解質膜として、燃料電池システムを構成し、酸素透過ならびに部分酸化改質反応への可能性を検討することとした。

3.2 研究方法

C12A7 マイエナイト膜は自作し、イットリア安定化ジルコニア($(\text{ZrO}_2)_{86.7}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{13.3}$)膜は市販品(東ソー製)を購入し、LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) は日本ファインセラミックスより提供を受け、それぞれ電解質膜として用いた。膜厚は 1.0mm を標準とし、これを研磨して 0.4mm としたものも用いた。膜の両面に 8 mmφ となるように Pt ペーストを塗布して正極および負極の電極触媒とした。この 8mmφ の部分が有効な電解質面積である。Au メッシュに Au 箔を取り付けたものを両極の集電体として用いた。反応システムの全体図を図 3.3 に、全体図左上(緑色で指定)の反応器部の構成の概略を図 3.4 に示す。Au 箔からリード線を取り出して外部端子とし、13 mmφ アルミナ管と膜の間にパイレックスガラスリング(13 mmφ × 9 mmφ × 0.4 mm)を挿入し上下からアルミナ管で挟み込むことで膜を固定した。電気炉を用いて 900 °C まで昇温し、ガラスリングを熔融させることでガスシールした。両極に酸素 10ml/min 窒素 40ml/min を 15 分間流通させた上で交流インピーダンス測定を行った。その後アルゴン 50ml/min を 15 分間流通させることで両極の流路をパージし、作用極側にメタン 5ml/min 対極側に酸素 25ml/min を流通させ、作用極-対極間を無抵抗電流計で接続することにより反応を開始させた。空気雰囲気中で電気化学測定システム(北斗電工 HZ-5000)および周波数特性分析器を用いて電圧一定下で周波数掃引(100kHz~50mHz)インピーダンスを測定し、測定結果をコールコールプロットし電解質抵抗・電極抵抗を各々算出した。カソード極には白金電極の他に、自作した LSM (LaSrMnO) を用いて酸素電極の最適化の可能性も検討した。



図 3.3 燃料電池型反応システム全体図

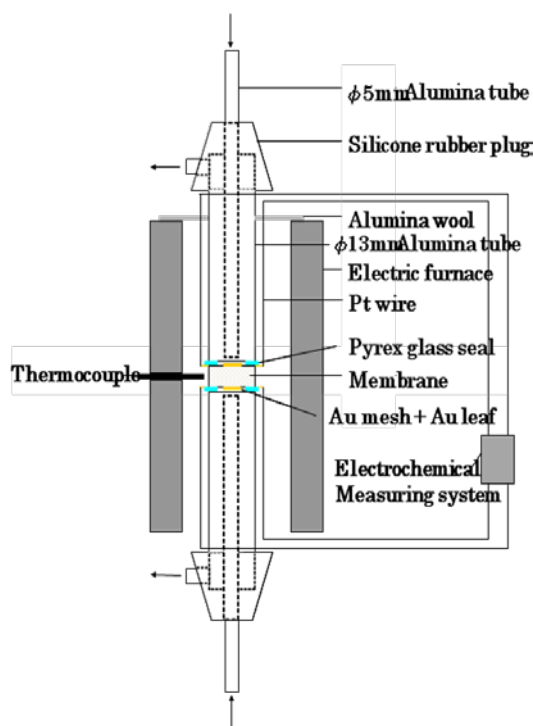


図 3.4 燃料電池型反応器概略図

C12A7は所定量のCaCO₃とAl₂O₃を遊星ボールミルで200rpm、30min 乾式混合したのち、空気雰囲気、1300°C、6h 焼成して調製した。仮焼体をジルコニアボールで200rpm、2h エタノール湿式混合し、235meshに分級。60°Cで乾燥後、一軸成型器にて40MPaで成型し、200MPaでCIP(冷間静水等方圧プレス)し、酸素流通下で12h 本焼成した。LSMは組成比に調製した原料硝酸塩水溶液を赤熱した石英るつぼ中に滴下して作成した粉末をペースト法により電解質に塗布、焼成して電極とした。反応操作の際の生成物はガスクロマトグラフィーにて分析した。

3.3 結果と考察

3.3.1 濃淡電池測定

図 3.5 に Pt/電解質/Pt 系における空気-酸素濃淡電池の温度依存特性を示す。

YSZ の開回路電圧 (OCV) は高温で、理論値(実践)に近づくが、マイエナイトは理論値より低い値を示した。閉回路電流値 (SCC) も同様の傾向を示した。これは、マイエナイトは還元雰囲気ではケージ内の酸素が電子に置換され電子導電性を示すという報告があることから、高温で酸素の移動が活発になることで酸素欠損が生じ混合導電性を示すためと推定している。表 3.1 に交流インピーダンス測定の結果を示す。コール・コールプロットから電解質抵抗と電極抵抗を分離して算出した。マイエナイトは YSZ に比べ両抵抗値が大きいことが示され、図 3.5 の結果と一致した。電解質抵抗は膜厚が薄くなれば小さくなることが示されたが、その値は電極抵抗より小さく、まず電極抵抗の低い系を開発することの必要性が示された。マイエナイト系では電極抵抗も大きな値となっており、電極と電解質の複合体が電極触媒として作用していることを示唆している。LSM 電極の採用によりマイエナイト系では電極抵抗を低下させることが可能となったが、YSZ 系では抵抗は若干増加した。図 3.6 に Pt/電解質/Pt 系における電解質抵抗の温度依存性を示した。

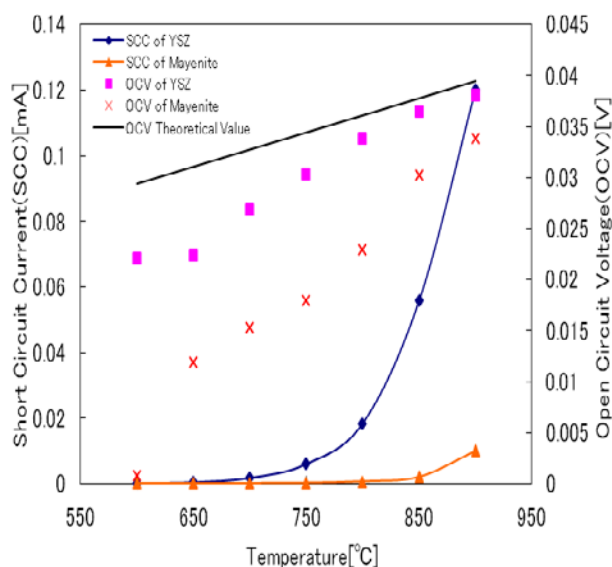


図 3.5 空気-酸素濃淡電池の操作温度依存性

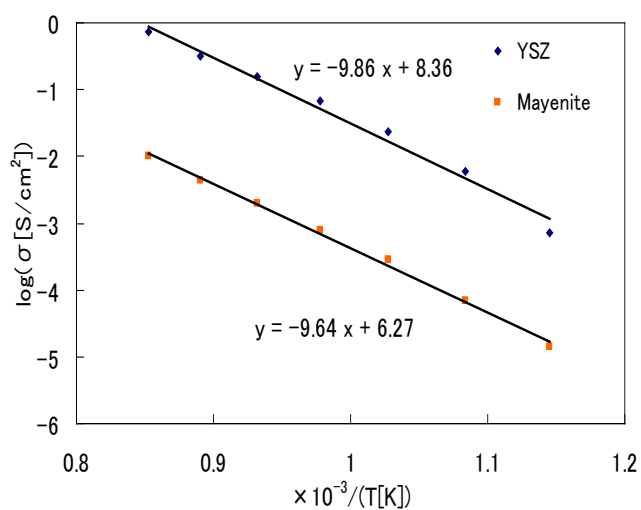


図 3.6 電極抵抗のアレニウスプロット

どの温度領域においてもマイエナイトの抵抗は大きい。一方で、活性化エネルギーはYSZ系:82.0 kJ/mol、マイエナイト系:80.1 kJ/mol でほぼ同じ値となり、酸素活性化のメカニズムは同様であることが示された。

表 3.1 900°C、濃淡電池操作時の交流インピーダンス測定結果

| | 電解質抵抗[Ω] | 電極抵抗[Ω] |
|-------------------------|----------|---------|
| Pt/YSZ(0.4mmt)/Pt | 0.773 | 2.79 |
| Pt/YSZ(1.0mmt)/Pt | 1.35 | 2.84 |
| LSM/YSZ(1.0mmt)/Pt | 2.07 | 25.9 |
| Pt/Mayenite(0.4mmt)/Pt | 65.2 | 321 |
| LSM/Mayenite(0.4mmt)/Pt | 62.1 | 252 |
| LSM/Mayenite(1.0mmt)/Pt | 270 | 225 |

3.3.2 燃料電池反応とマイエナイトの特徴

図 3.7 に膜厚の異なる Pt/YSZ/Pt 系でのメタンの酸化反応特性を比較した。いずれも改質反応が進行し、CO と水素が生成した。CO に比べて水素の生成速度が小さいことから、水素の一部は燃焼して H₂O となっている可能性がある。いずれの生成速度も膜厚が薄いほうが高く、酸素の透過速度が律速となっている可能性を示している。反応速度は時間の進行とともに低下し 1 時間程度でほぼ定常値に達した。図 3.8 にこのときの短絡電流値を示す。電流値の経時変化も反応とほぼ同様の傾向であり、本反応が電気化学的に進行している(燃料電池反応)ことを示している。したがって、従来であれば「廃熱」として廃棄される酸化反応の反応熱を直接電力に変換して利用する、「ケミカルズ・エナジー コージェネレーション」の可能性が示されたといえよう。

反応時の電流値を図 3.5 の濃淡電池の電流値と比較すると、10 倍以上の値となっており、単なる酸素透過より電極上での酸化反応を伴ったほうが効率よく改質反応を進行させることがわかった。これは、電極上の活性酸素がすべて電子を放出したのち、再結合して分

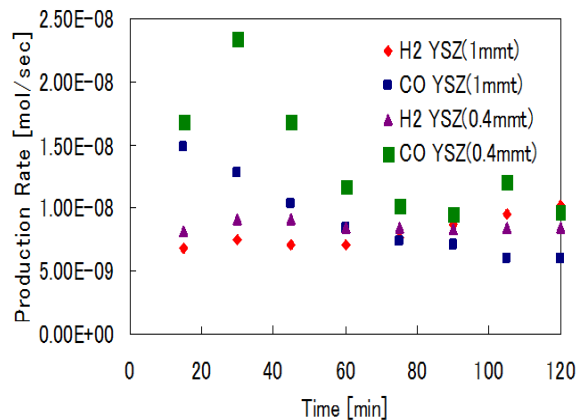


図 3.7 Pt/YSZ/Pt 系でのメタン部分酸化反応

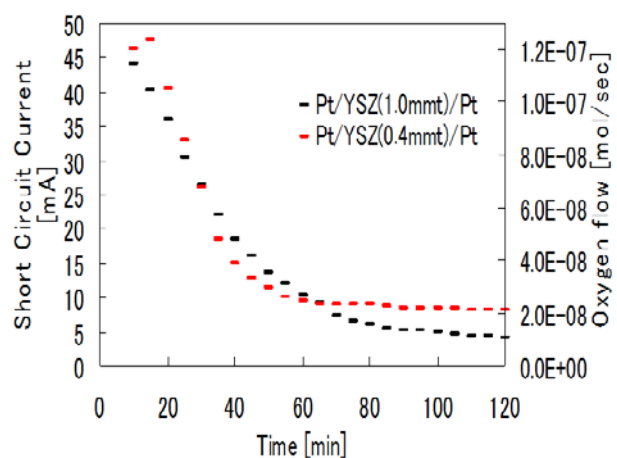


図 3.8 Pt/YSZ/Pt 系でのメタン部分酸化反応における電流値の経時変化

子状酸素となり脱離するよりも、電極表面上での活性化状態のままメタンと反応する方が効率よく処理されることを示している。

電極触媒により効率改善がなされる場合があることから、酸素電極を白金から酸化物電極 (LSM) に変更して検討を行った。図 3.9 に結果を示す。電極を変更することで反応性の改善が認められた。同系で燃料極触媒として LaAlO 系を採用すると、メタンの酸化カップリングが生起する報告があることから、燃料極側の電極触媒の改良の可能性も残されている。

電解質をマイエナイトとした場合のメタン酸化反応特性を検討した。図 3.10 に Pt/電解質(1mm)/Pt 系でのメタン部分酸化反応の反応温度依存性を示す。マイエナイトの場合も YSZ 同様 CO と水素が生成され、メタンの酸化的改質反応が進行した。マイエナイトの場合は水素、CO とも YSZ に比べ生成速度が大きかった。また、CO に比べ水素の生成速度が大きく、YSZ に比べて水素の燃焼が抑制されていることがわかる。燃料極の電極触媒は共通して白金であることから、反応選択性の相違は関与する酸素種に依存するのではないかと推定している。すなわち、YSZ の場合は格子酸素が酸化反応に関与する一方、マイエナイトではケージ内のフリースーパーオキサイドイオンが反応に関与し、水素の燃焼を抑制している可能性が示唆される。

酸素極電極を LSM にした場合のメタン酸化反応の結果を図 3.11 に示す。

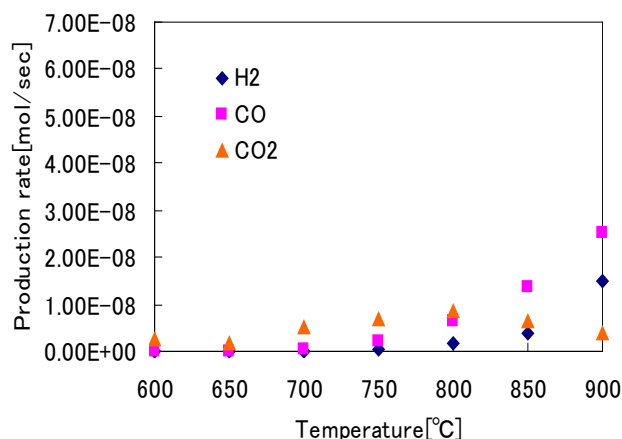


図 3.9 LSM/YSZ/Pt 系でのメタン部分酸化反応

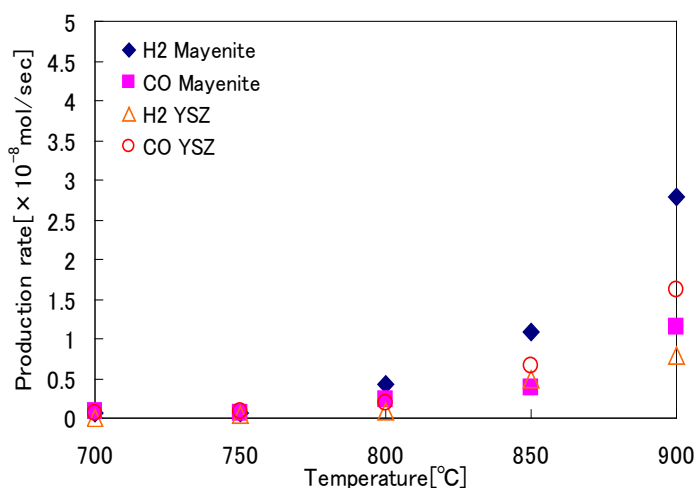


図 3.10 Pt/電解質(1mm)/Pt 系でのメタン部分酸化反応の反応温度依存性

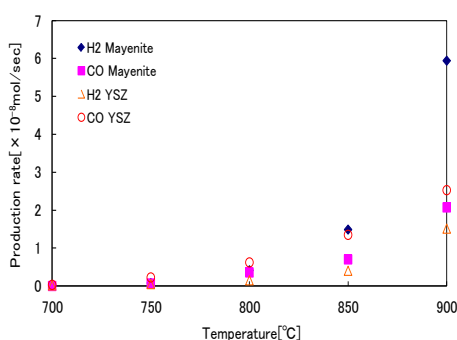


図 3.11 LSM/電解質(1mm)/Pt 系でのメタン部分酸化反応の反応温度依存性

Pt の場合と同様酸化改質反応が進行した。Pt に比べて反応が促進されており、酸素の活性化が反応に大きな影響を与えることがわかった。マイエナイト系での促進効果が著しいことは、インピーダンス測定によりマイエナイトの場合に大幅に電極抵抗が減少した事実(表 3.1)を反映するものと考えられる。このときの閉回路電流の値を図 3.12 に示す。電流値の温度依存性は反応速度と同様の傾向を示した。一方で、電流値より算出した酸素の透過速度を右軸に示した。この値は、同条件

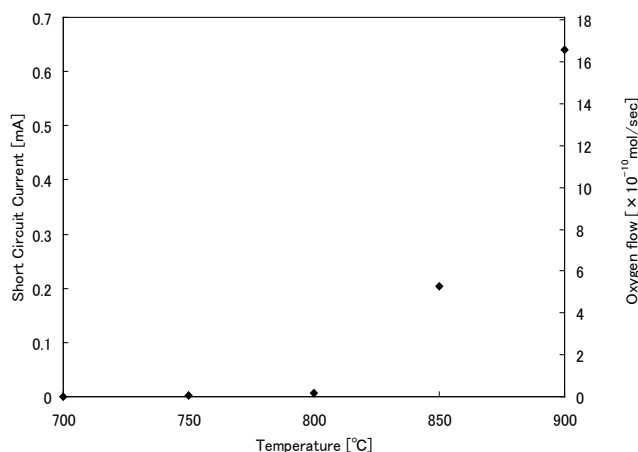


図 3.12 LSM/マイエナイト(1mm)/Pt 系でのメタン部分酸化反応時の閉回路電流

で進行している反応の速度に比べるとかなり小さい値となっており、高温で還元条件下では電子導電性を示し、結果として、混合導電体として機能するとした作業仮説を裏付けるものとなった。

以上の結果より、単純な酸素透過システムを構築するよりも酸化反応を併発させることで、酸素透過性能を向上させることがわかった。また、電極触媒の最適化によっても酸素透過速度は向上する。電解質にマイエナイトを用いた場合、ケージ内の活性酸素の有効利用により水素選択性が高まることも見出した。

3.3.3 YSZ 系における電極設計と酸素透過操作

燃料極触媒 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法)

燃料極触媒である Ni-YSZ に Li を添加しペースト法にて触媒担持を行って作製したセルについてメタン部分酸化反応を行った。メタン部分酸化反応のための Ni 触媒に Li を添加することにより炭素析出の抑制が期待できるので、燃料電池の燃料極触媒 Ni に Li を添加した場合のメタン部分酸化反応への影響について考察を行った。以下に実験の詳細を記す。

| | | |
|--------|------------------------------|---|
| セルについて | 空気極触媒 | LSM-YSZ (スクリーン印刷) |
| | 電解質 | YSZ |
| | 燃料極触媒 | <u>Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法)</u> |
| 流通ガス | 空気極 | O ₂ 13.5 $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ |
| | 燃料極 | CH ₄ 1.25 $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ |
| | | Ar 8.3 $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ |
| 反応温度 | 900 °C | |
| 触媒塗布面積 | 0.50 cm ² (φ8 mm) | |



図 3.13 セル上の燃料極触媒 (左から①, ②, ③とする)

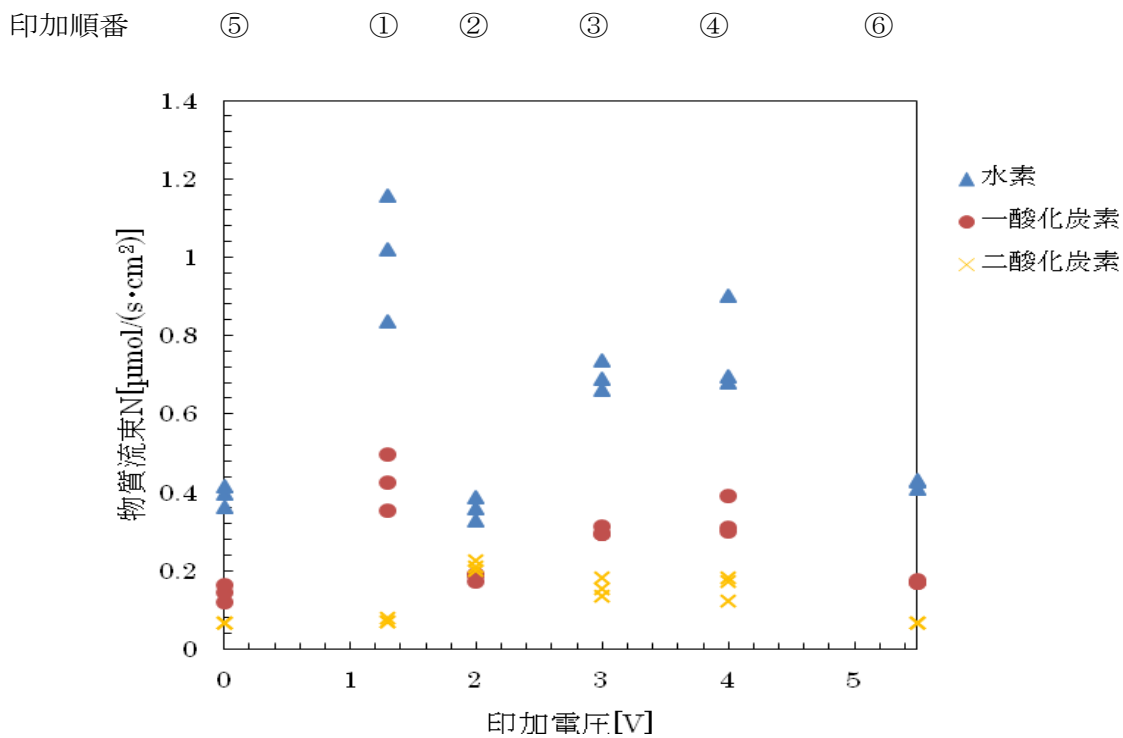


図 3.14 燃料極出口での各物質の物質流束
Ni-Li (モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ①

今回の実験では再現実験も含めて、同じ触媒が担持された 3 枚のセルについてメタン部分酸化反応を行った。その 3 枚のセルの燃料極側の触媒 Ni-Li (モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) の実験前の状態を図 3.13 に示した。メタン部分酸化反応を行ったときの燃料極出口での物質流束 N を図 3.14~16 に示した。さらに出口での物質流束分析より求めたメタンの転化率 X_{CH_4} と水素、一酸化炭素、二酸化炭素の収率 Y_{H_2} 、 Y_{CO} 、 Y_{CO_2} を図 3.17~19 に示した。ここで外部回路に流れた電流を測定し得られた電流密度を図 3.20~22 に示した。ただしここでの面積 cm^2 は電極触媒の塗布面積であり、測定値とは実際に測定された電流値を触媒塗布面積で割ったものである。

まず、3 つのセルを用いて得られた結果について再現性を検討した。図 3.14~16 について物質流束は

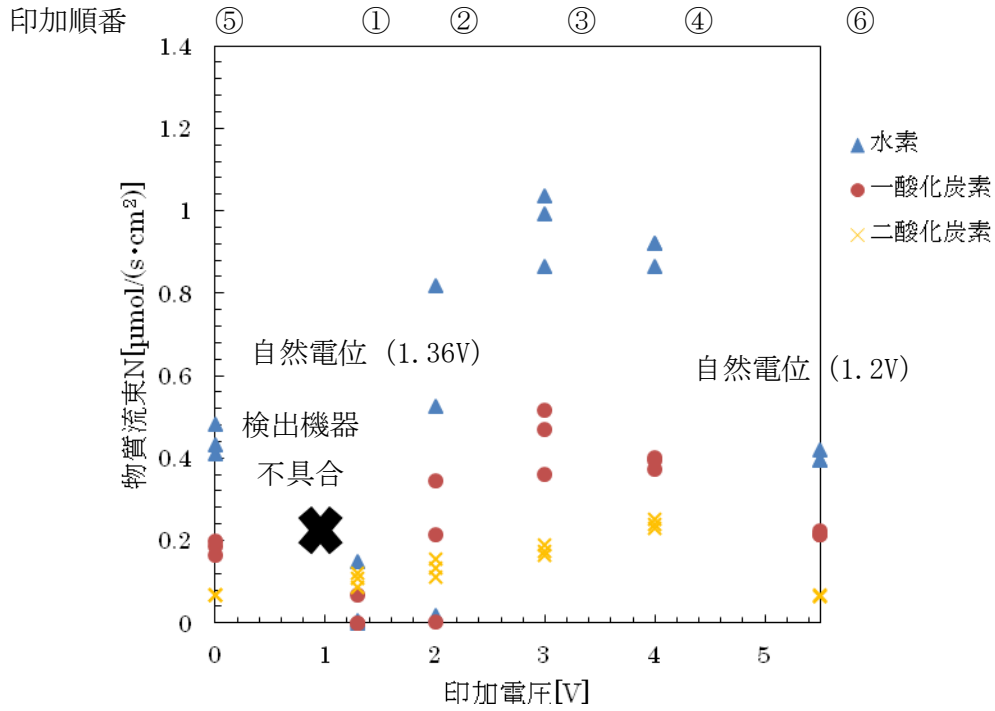


図 3.15 燃料極出口での各物質の物質流束
 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ②

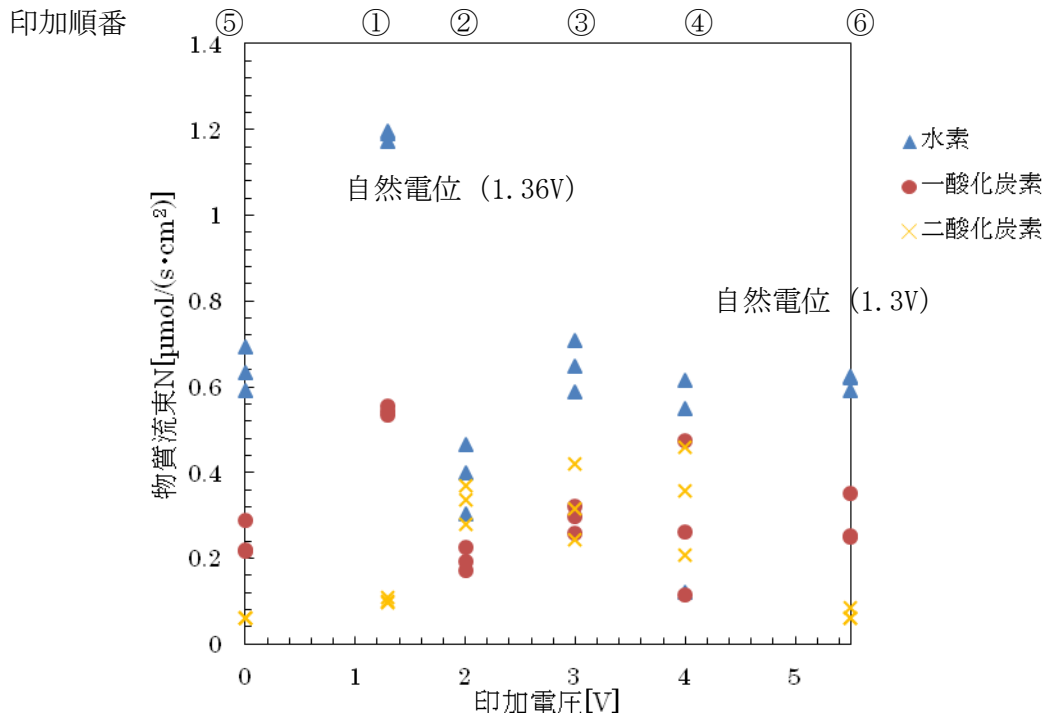


図 3.16 燃料極出口での各物質の物質流束
 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ③

水素、一酸化炭素ともに印加順番①の自然電位で最大となっている。また 3V 印加時に水素と一酸化炭素

ともに極大値を取っている。二酸化炭素は 2,3,4V での物質流束は自然電位での結果に比べて大きい、2,3,4V の間で差はほとんどない。このように傾向が 3 つのセルでほぼ同じであることから図 3.13 に示すような電極作成時の見かけ上の差異は再現性にほとんど影響を与えないと考えられる。

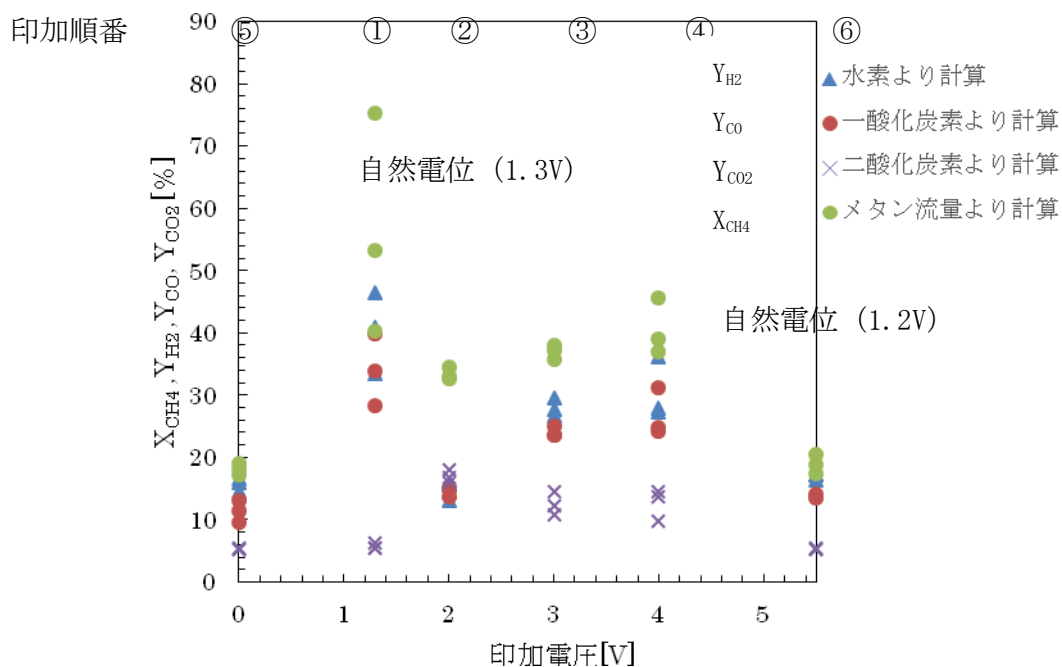


図 3.17 メタン転化率と水素、一酸化炭素、二酸化炭素収率

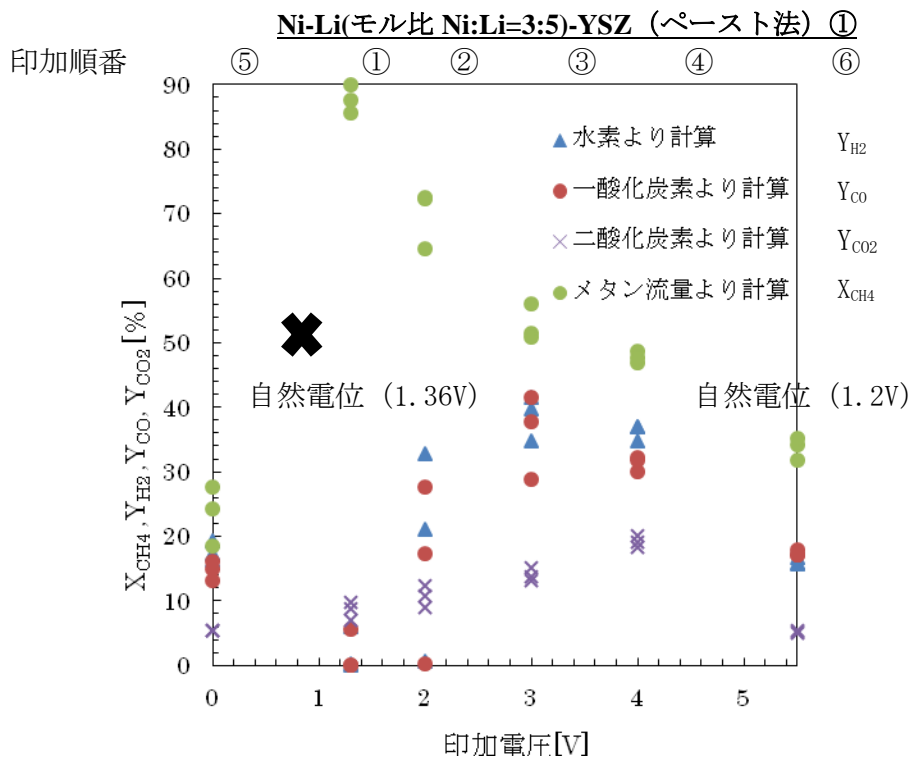


図 3.18 メタン転化率と水素、一酸化炭素、二酸化炭素収率 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法)

図 3.14~16 に示した物質流束について考察を行う。自然電位における水素と一酸化炭素の物質流束はそれぞれ $0.5 \mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ 、 $1.1\sim 1.2 \mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ である。Li を添加していない Ni-YSZ 触媒と比べるとそれぞれ $0.1\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$ ほど大きい値となったがそれほど変化はない。ただし図 3.15 での自然電位での物質流束は非常に小さいが、これはガスクロの不具合によるものであるので検討からは除外する。

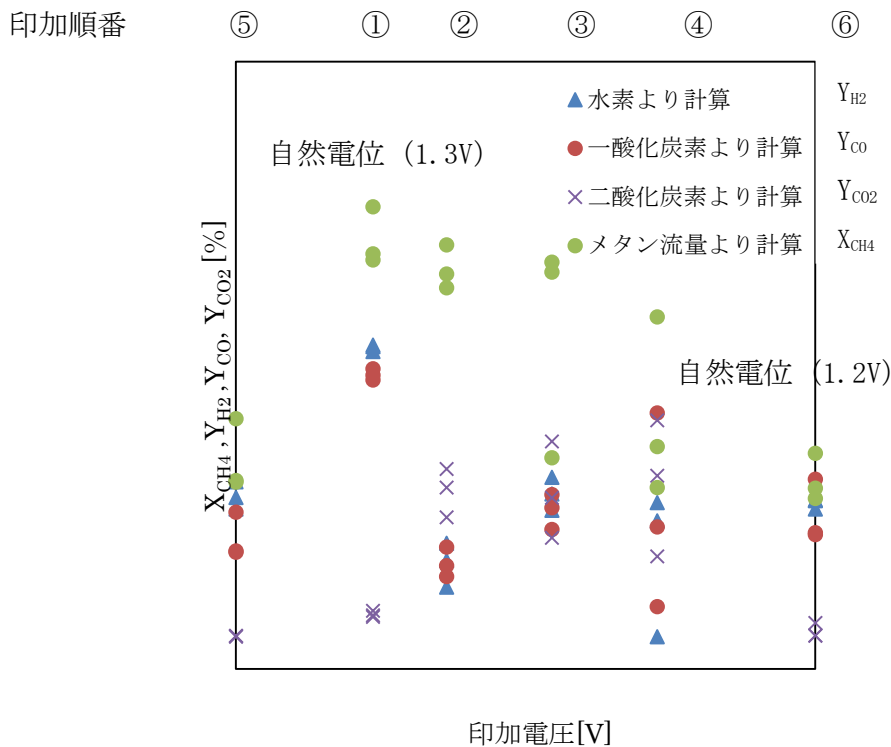


図 3.19 メタン転化率と水素、一酸化炭素、二酸化炭素収率 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法)

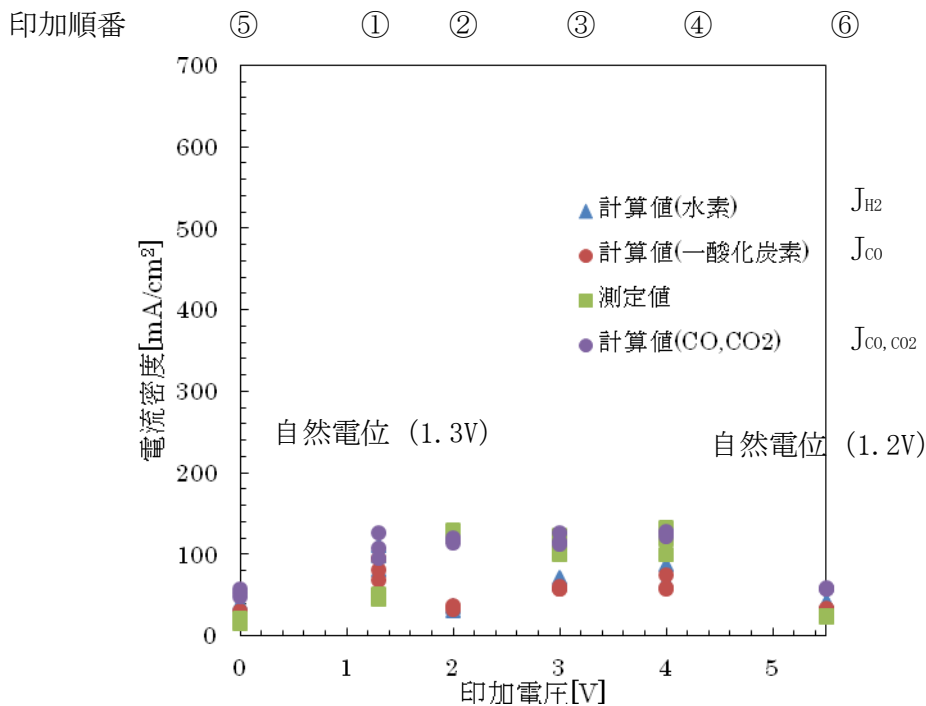


図 3.20 電流密度 測定値と計算値 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ①

この結果より自然電位においてはLiを添加したとき、水素と一酸化炭素の物質流束は添加しない場合と比べて変わらない結果となった。図 3.17~19 の転化率と収率の関係から自然電位の時、メタンの転化率が水素、一酸化炭素、二酸化炭素の収率よりも大きいことがわかる。このことはメタンの熱分解反応によってメタンが消費されていることを示唆している。図 3.20~22 に示した電流密度は測定値、 J_{CO,CO_2}

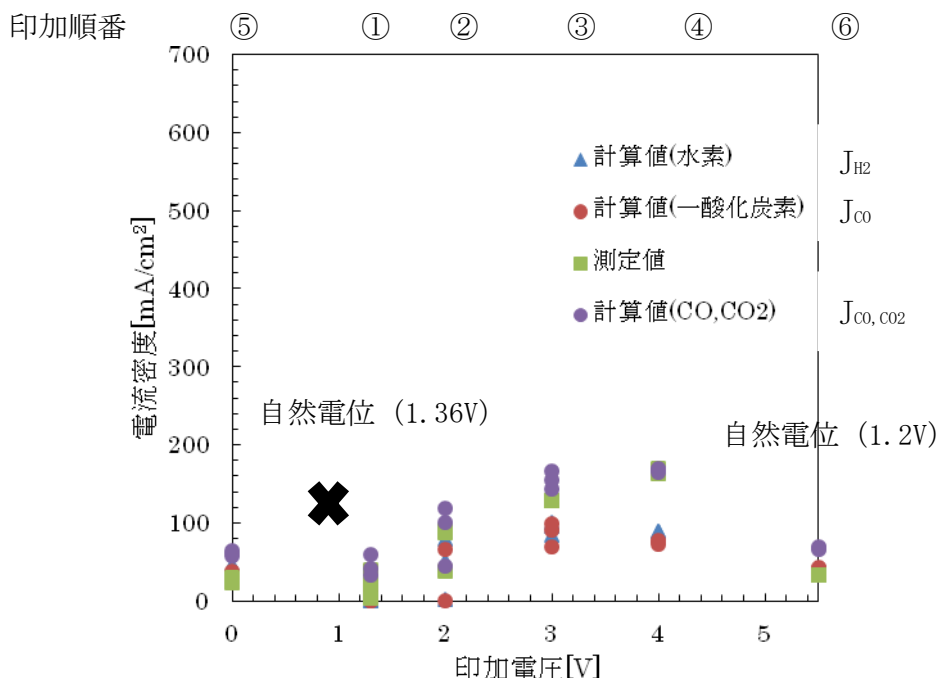


図 3.21 電流密度 測定値と計算値

Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ②

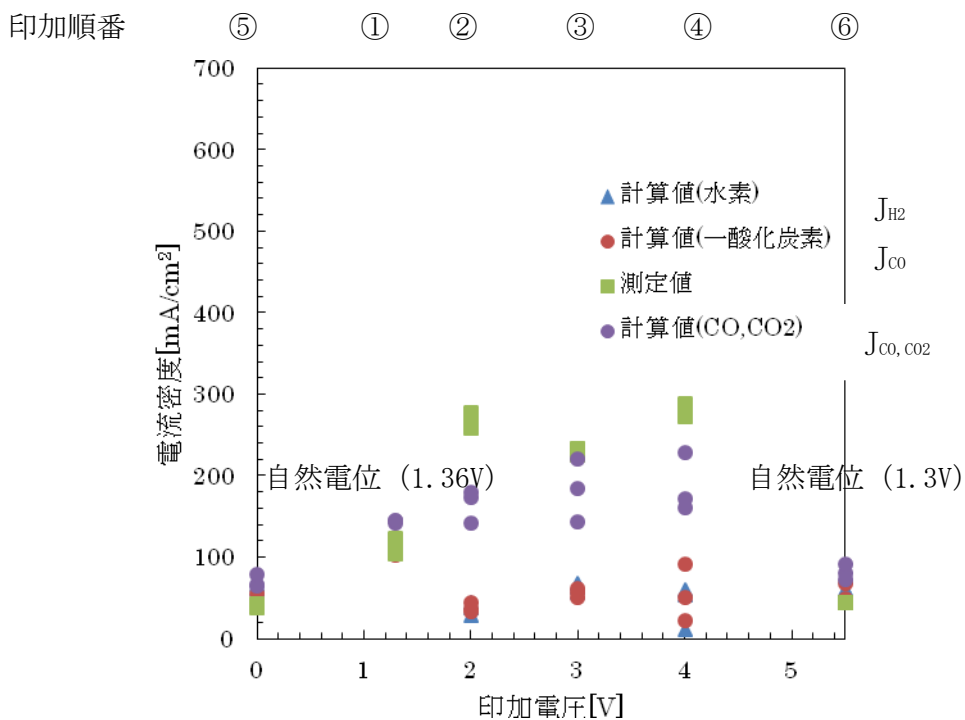


図 3.22 電流密度 測定値と計算値 (Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ペースト法) ③)

ともに一致している。従って電解質中を透過した酸素イオンはメタンの酸化反応に消費されたことが確認される。

次に印加電圧値 2V の時の結果について考察を行う。図 3.14~16 の物質流束の結果より二酸化炭素は増加している一方で、水素、一酸化炭素の物質流束は減少している。図 3.17~19 よりメタンの転化率も減少している。したがって、Li を添加したことで 2V 電圧印加を行った場合は、水素と一酸化炭素の生成は抑制された。

印加電圧を 3.4V としたとき図 3.14~16 の物質流束の結果より二酸化炭素の物質流束は 2V のときと変わらない一方で、水素と一酸化炭素の物質流束が増加している。したがって Li を燃料極触媒 Ni-YSZ に添加した場合、外部から電圧が加わった時に水素と一酸化炭素の選択率を上昇させる機能を持つことが示された。図 3.17~19 のメタンの転化率、一酸化炭素、二酸化炭素の収率を見ると、 X_{CH_4} と Y_{CO} 、 Y_{CO_2} をあわせた値がほぼ同じとなっている。このことはメタン熱分解反応によるメタンの利用が抑制されている事を示している。したがって燃料極触媒への Li の添加は、電圧印加時にメタンの熱分解反応、(炭素質析出) の抑制に寄与することが示された。電流密度について注目すると、実際に測定された電流値から求めた測定値と、 J_{CO,CO_2} はほぼ同じ値となった。このことは電解質を透過してきた酸素イオンのほとんどがメタンの酸化反応や析出炭素の酸化に使われたということである。一方で水となった酸素は非常に少ないと考えられる。したがって Li 添加により電圧印加時の水素の選択性は添加しないときに比べて向上している。以上より Ni 表面上の炭素質析出は Li 添加により抑制される事が示された。一方で 2V 電圧印加を行った場合には水素、一酸化炭素の生成を抑制し 3.4V と印加したときは水素、一酸化炭素の選択率が向上する結果となった。

次に、燃料極に Ni-Li 触媒(モル比 Ni:Li=3:5)ミスト熱分解法にて担持を行って作製したセルについてメタン部分酸化反応を行った。このミスト熱分解法はペースト法に比べ、触媒を電解質上に均一に塗布する事ができ、メタンの反応性の向上を期待して実験を行った。また、ペースト法では燃料極に YSZ が存在している一方でミスト法では YSZ が存在していないので三相界面自体も燃料極触媒中には存在していない。ただし電解質 YSZ と燃料極の境界では三相界面は存在する。以下に実験の詳細を記す。



図 3.23 セルの燃料極触媒 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5) (ミスト熱分解法)

| | | |
|----------------|--|---|
| セルについて | 空気極触媒 電解質 燃料極触媒 | LSM-YSZ (スクリーン印刷) YSZ Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5)-YSZ (ミスト熱分解法) |
| 流通ガス | 空気極 燃料極 | O ₂ 13.5 μmol/(s·cm ²) CH ₄ 1.25 μmol/(s·cm ²) Ar 8.3 μmol/(s·cm ²) |
| 反応温度 触媒塗布面積 | 900 °C 0.50 cm ² (φ8 mm) | |

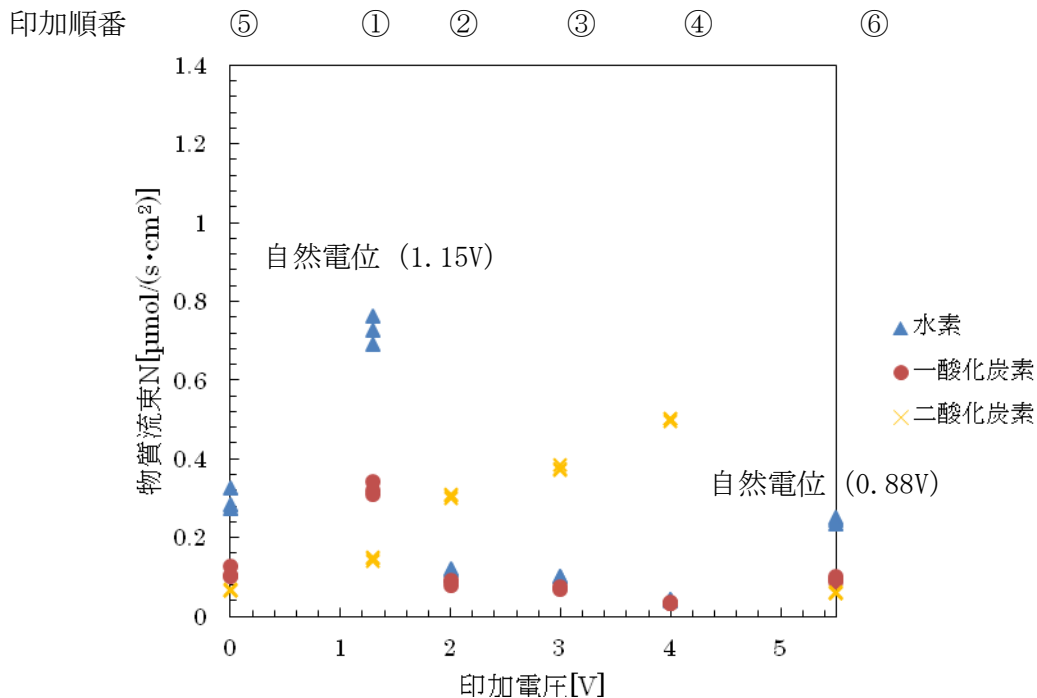


図 3.24 燃料極出口での各物質の物質流束 (Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5) (ミスト熱分解法))

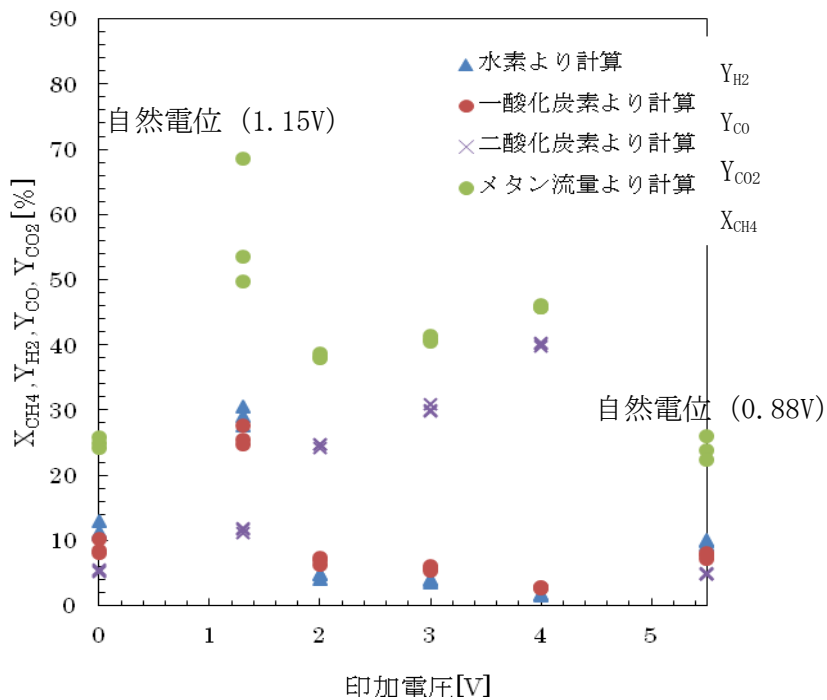


図 3.25 メタン転化率と水素、一酸化炭素 (二酸化炭素収率 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5) (ミスト熱分解法))

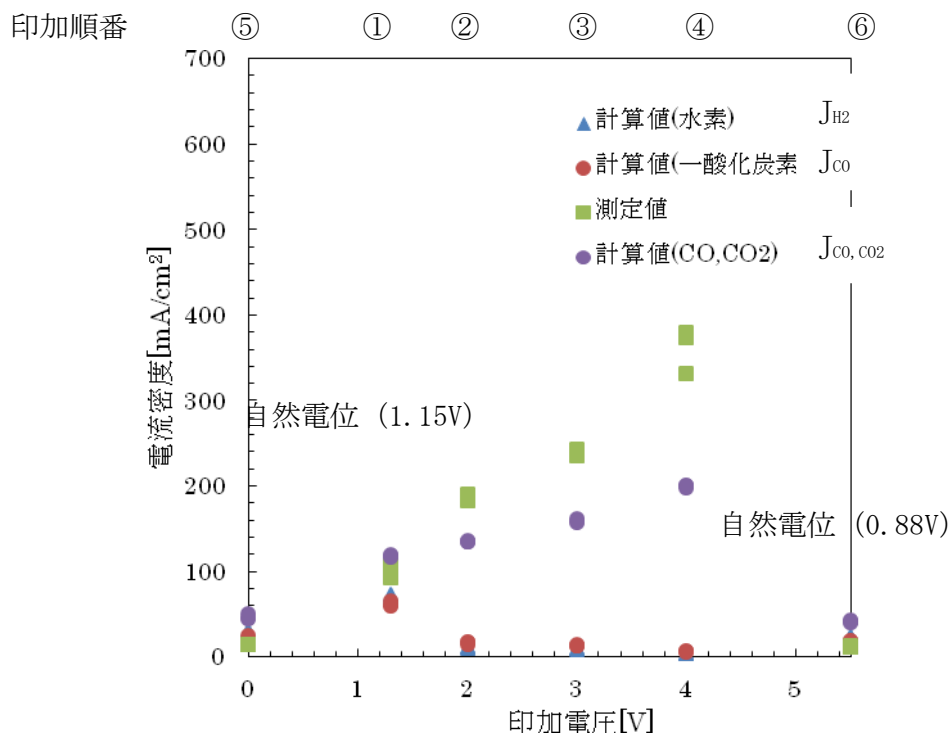


図 3.26 電流密度 測定値と計算値 (Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5) (ミスト熱分解法))

燃料極側の触媒 Ni-Li(モル比 Ni:Li=3:5) (ミスト熱分解法) の実験前の様子を 3.23 に示した。メタン部分酸化反応を行ったときの燃料極出口での物質流束 N を図 3.24 に示した。次に、図 3.25 にメタンの転化率と水素、一酸化炭素、二酸化炭素の収率を示した。図 3.26 にそれぞれの印加電圧での電流密度を計算値、測定値ともに示した。図 3.24 の物質流束を計算した結果より自然電位での水素、一酸化炭素はそれぞれ $0.7, 0.3 \mu\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ であり、ペースト法と比べて低い値となっている。したがって YSZ を燃料極に含まない、つまり三相界面を燃料極に含まない今回の実験では三相界面を多く含む場合と比較してメタン部分酸化反応が進行しにくい事がわかった。図 3.25 において自然電位での結果より水素、一酸化炭素の収率に比べてメタンの転化率が多い結果となった。これはメタンの熱分解反応の進行によるものである。次に 2V の電圧印加実験での結果について考察を行う。図 3.24 の物質流束の結果より、水素、一酸化炭素は自然電位に得られた値に比べて小さいものとなった。この結果はペースト法の場合と同じ傾向となった。したがって Li を添加した場合、印加電圧が 2V のときにメタン部分酸化反応の進行を抑制している事がわかる。さらに水素と一酸化炭素の物質流束はほぼ 1:1 である。自然電位と比べたとき、一酸化炭素の減少量より水素の減少量のほうが多いがこれはメタンの熱分解反応も抑制されているためと考えられる。また図 3.25 の転化率と、収率の結果を見ると、印加電圧 2V のときにメタンの転化率と一酸化炭素、二酸化炭素の収率の値が自然電位のとときと比べて近いものとなっている。これはメタン熱分解反応によるメタンの利用が抑制されていることが原因である。電圧印加時に Li 添加によって炭素質析出の抑制が進行した事はペースト法の結果と一致している。

最後に 3.4V と電圧を印加した場合について考察を行う。図 3.24 の物質流束を計算した結果より水素、

一酸化炭素の物質流束が 1 : 1 を保ちながら減少している一方で二酸化炭素は増加している。これは移動酸素イオン量の増加による炭素やメタンの酸化反応により生じたものである。ただ図 3.25 の転化率と収率の関係を見るとメタン転化率に比べて一酸化炭素と二酸化炭素の収率が小さい結果となった。メタン由来の炭素が一酸化炭素や二酸化炭素になっていないものが出て、それは析出炭素となっている。ペースト法の結果ではメタン転化率と一酸化炭素・二酸化炭素の収率がほぼ一致していて見かけ上炭素の析出はできていない。この両者の違いは三相界面の有無であり、三相界面が存在し、かつ Li を Ni:Li=3:5 で添加した場合（ペースト法のケース）は炭素析出の抑制が期待できる事が示唆された。

3.3.4 LSGM 系における電極設計と酸素透過操作

ガス化炉中での応用を考えると電解質の動作温度を低く抑える必要がある。このような中温域 (IT) 燃料電池用の電解質として注目されている LSGM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$) と ScCeSZ (10Sc1CeSZ) の比較を行った。Ni-Li(1:1)/電解質/LSC 電池を構成しメタンの酸化反応を行った。結果を図 3.27 に比較した。

1100K 前後の反応率に大きな違いは認められなかったが、LSGM はより低温側 (1000K) においても、より高温側 (1200K) においても、高い活性を示した。この時の選択率を図 3.28 に示した。LSGM は高温部で CO 選択性が高く、ScCeSZ は高温部でエタン・エチレンなどの C₂ 選択性が高いことが示された。また、この時の閉回路電流値を図 3.29 に示す。このことから、以降の検討には LSGM を採用することとした。低温部では LSGM の電流値が高く、こうした温度範囲での固体電解質としての性能がすぐれていることを示している。高温部では電流値はほぼ同程度であった。反応率と選択性の相違は、透過した酸素の反応選択性に依存するものと思われる。本研究では、部分酸化反応という初期の目的に沿って、LSGM 電解質について詳細を検討することとした。

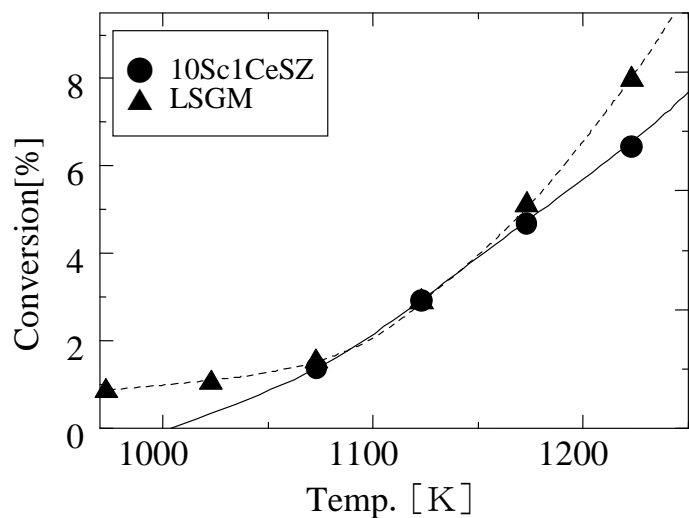


図 3.27 LSGM と ScCeSZ で構成された燃料電池反応器の各温度におけるメタン転化率の比較

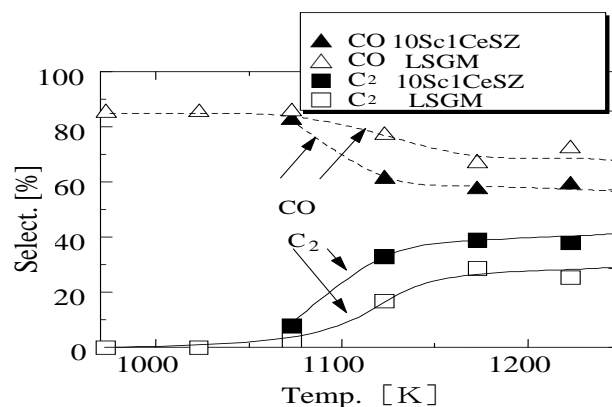


図 3.28 LSGM と ScCeSZ で構成された燃料電池反応器の各温度における選択率の比

次に燃料極触媒の組成の影響を検討した。我々は、メタン部分酸化反応用の触媒開発において、Ni-Li(1:1)をアルミナに担持した触媒を開発し、ニッケルとリチウムが等モルの時に炭素質析出の抑制効果があることを見出した^{11,15,16)}。そこで、この触媒を燃料電池反応器の燃料極触媒として応用することとし、Ni-Li(1:1)-Al/電解質/LSC 電池を構成し、その組成の影響について検討した。燃料極電極はミスト熱分解法で調製し、原料溶液のNi:Li モル比を1:1に固定し、ニッケル量を固定してアルミナ量を増減させた。図 3.30 にメタン反応率に及ぼすアルミナ添加量の影響を示す。反応は700℃以下でも進行し、反応率は高くないが目的の温度範囲で機能することが示された。反応率は温度とともに増加し、Al 無添加の場合(■)に比べ、少量の Al 添加(▲)で向上した。等モル混合物(●)が最も高い促進効果を示し、過剰の添加(x)は活性を抑制した。等モル担持であっても、アルミナを先に担持してから Ni-Li を担持した場合((Ni-Li) /Al、▼)には促進効果は認められなかった。図 3.31 にはこの時の選択率の変化を示す。低温ではどの場合も選択性が非常に高く、CO₂ の生成は10%以下であった。反応温度の上昇につれ、CO 選択性が低下し、C₂ 選択性が増加した。最高転化率を示した等モル混合物(●)がCO への最高選択率を与えた。15%の反応率でも、80%以上のCO 選択率を示した。他の生成物はC₂とCO₂であった。アルミナを先に担持してから Ni-Li を担持した場合((Ni-Li) /Al、▼)ではC₂ 選択性が最も高い値を示した。この実験における閉回路電流を図 3.32 に示す。温度および組成の電流地に及ぼす影響は反応率の場合とほぼ同じであった。電流値から計算される酸素透過速度は、反応結果から試算される酸素消費速度と一致した。したがって、燃料電池反応器

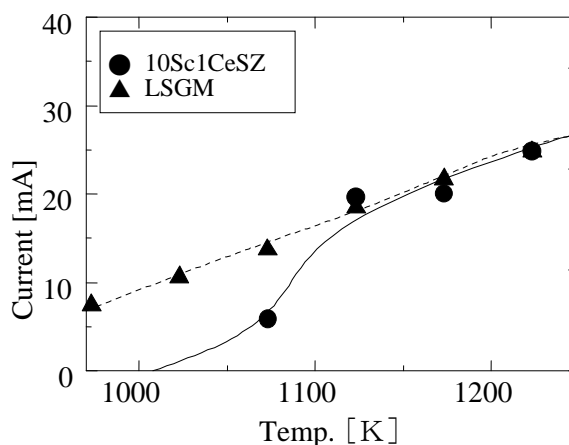


図 3.29 LSGM と ScCeSZ で構成された燃料電池反応器の各温度におけるメタン酸化時の閉回路電流の比較

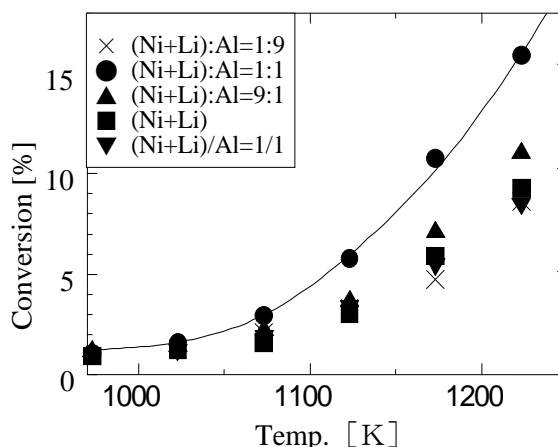


図 3.30 ミスト熱分解法で調製した Ni+Li/Al 燃料極電極におけるアルミナ量のメタン転化率に及ぼす影響。(ニッケル量を一定としアルミナ量を変化)

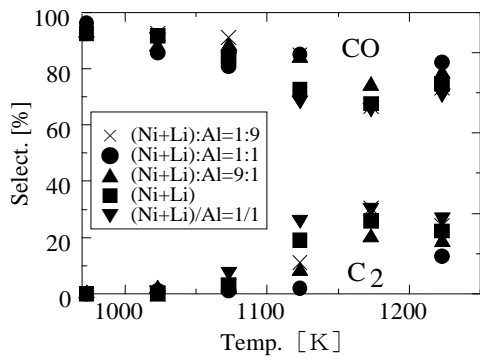


図 3.31 ミスト熱分解法で調製した Ni+Li/Al 燃料極電極におけるアルミナ量の選択率に及ぼす影響。

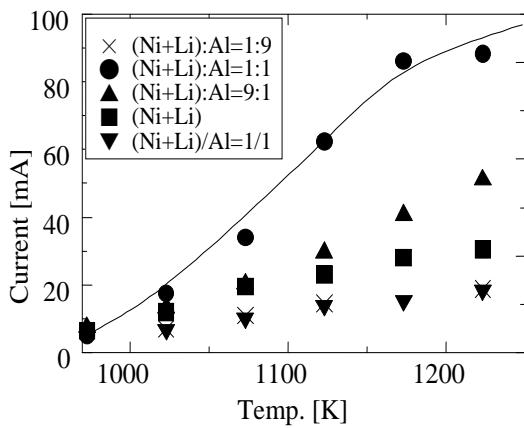
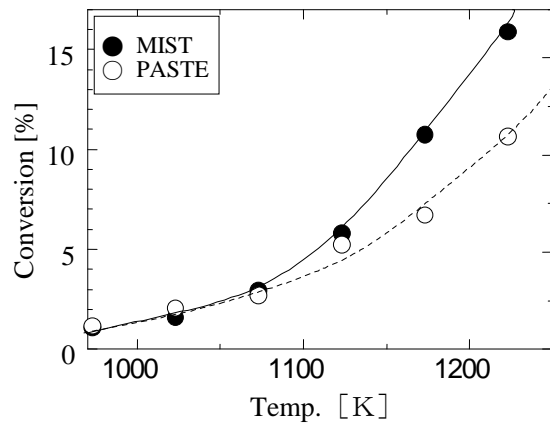


図 3.32 ミスト熱分解法で調製した Ni+Li/Al 燃料極電極におけるアルミナ量の閉回路電流に及ぼす影響。

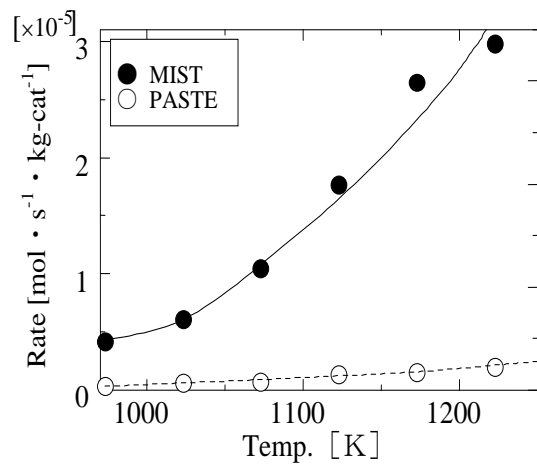


図 3.33 燃料極電極の調製法が反応率に及ぼす影響 (上) と単位触媒量当たりの反応速度 (下) に及ぼす影響。

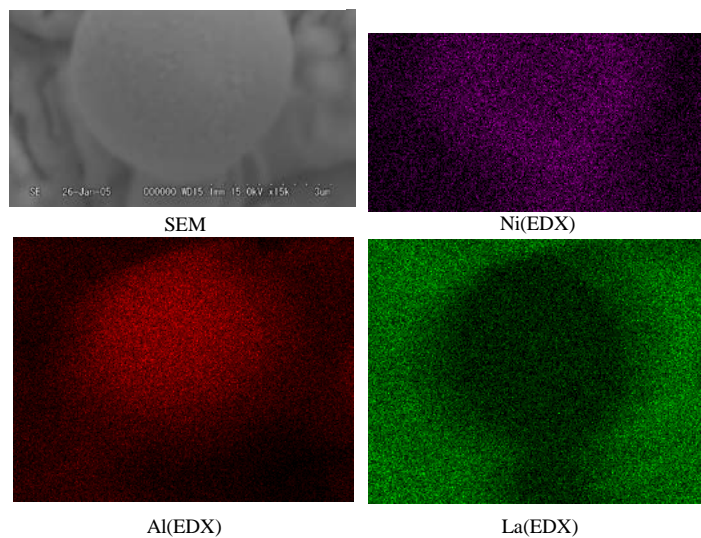


図 3.34 ミスト熱分解法による同時担持で調製した (Ni+Li) /Al=1/1 燃料極触媒の SEM-EDX

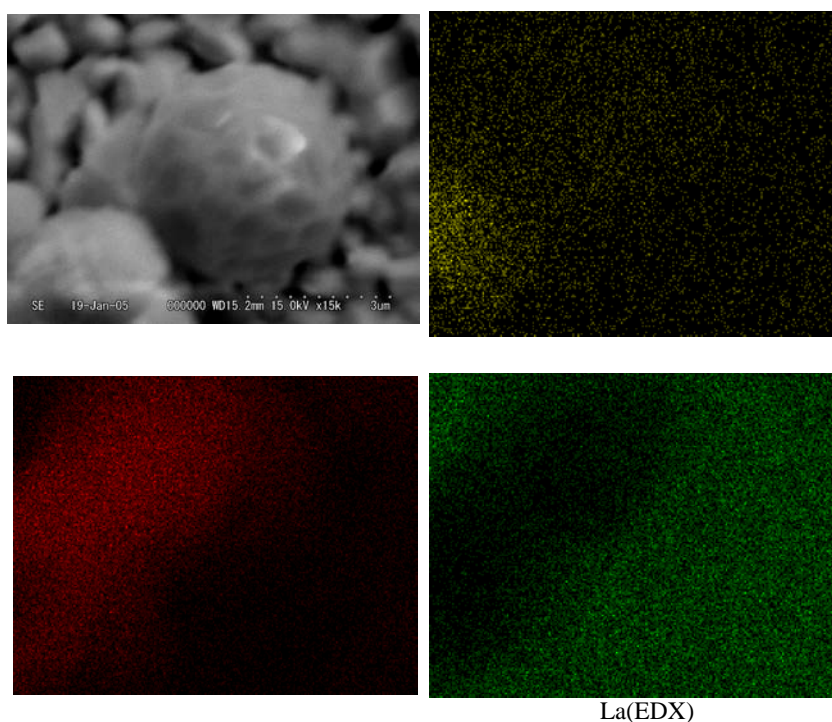


図 3.35 ミスト熱分解法による逐次坦持 (Al 坦持 → Ni+Li 坦持) で調製した (Ni+Li) /Al= 1/1 燃料極触媒の SEM-EDX

におけるメタンの部分酸化反応は電気化学的に進行していると結論付けられる。

そこで、電極触媒調製法の影響について検討した。本研究で提案するミスト熱分解法と、通常のペースト法（電極微粉末をあらかじめ調製し、グリセリンに分散させた上で電解質上に塗布し乾燥・焼成する手法）を比較した。図 3.33 の上図は反応率、下図は単位触媒量当たりのメタン反応速度を示す。いずれも●がミスト法、○がペースト法の結果である。およその電極坦持量はミスト法が 13.7m g に対し、ペースト法は 172m g であった。坦持量が非常に少ないにもかかわらず、ミスト法が高い反応率を示した。また、坦持量の違いにより反応速度の差は非常に大きいものとなった。ペースト法では電極触媒が層状に電解質表面を覆うが、層中に電解質成分が存在しないため 3 相界面が形成されず。反応の進行が促進されなかったものと考えられる。このようにミスト熱分解法は少量の触媒で効率よく反応を促進する有効な電極調製法であることが示された。

ミスト熱分解法で調製した燃料極触媒のキャラクタリゼーションを SEM-EDX を用いて行った。図 3.34 に各成分を同時に坦持した(Ni-Li):Al=1:1 の場合と図 3.35 にアルミナを先に坦持してから Ni-Li を坦持した(Ni-Li)/Al=1:1 の場合を比較した。いずれの場合も、マイクロメートルオーダー以下の真球に近い電極が調製できた。同時坦持の場合（図 3.34）は EDX より各成分がランタン上の同一粒子内に分布していることが示された。一方で、逐次坦持の場合(図 3.35)はニッケルとアルミはランタン上の異なる粒子に分布していることがわかる。図 3.30～32 の反応実験の結果は触媒の同一粒子内に各成分が共存することで初めて促進効果が認められることを示すものである。図 3.31 の結果はアルミナ粒子が独立している場合、C2 選択性が向上することを示唆する興味ある結果を示しているが、詳細な検討が望まれる。

3.4 結論

固体電解質を用いた燃料電池システムによる純酸素供給の可能性を検討した。高価なレアメタルを使用しない C12A7 マイエナイトと燃料電池素材として普及している YSZ および中温域 (IT) での動作が期待される LSGM を比較した。電池特性は YSZ が優れるが、マイエナイトは混合導電性を有することから優れた酸素透過性能を示し、かつ酸素種が水素の燃焼を抑制することが示唆された。LSGM は 700°C 以下でも動作することが確認され、電極触媒の最適化で性能が向上する可能性を見出した。また、単純な酸素透過ではなく、酸化反応を併用することで酸素透過速度が著しく向上した。マイエナイトの場合は、水素選択率が高く、ケージに包含される特殊な酸素種の反応性を有効利用したためと推定した。また、従来は放熱という形で排出処理されていた酸化反応の反応熱を一部電力として利用する可能性も見出した。LSGM 系で Ni-Li-Al 電極の最適化を行った。ミスト法はペースト法に比べ触媒の利用効率が高く、ミスト法で各成分を同時に担持し同一粒子内に全ての成分が分布することで促進効果が得られることを明らかにした。

参考文献

- 1) T. Tagawa, K.K. Moe, M. Ito, S. Goto, Chem. Eng. Sci. 54, 1553.(1999)
- 2) T. Tagawa, K.K. Moe, T. Hiramatsu, S. Goto, Solid State Ionics 106, 227(1998).
- 3) K.K. Moe, T. Tagawa, S. Goto, J. Ceram. Soc. Jpn. 106, 242 (1998).
- 4) K.K. Moe, T. Tagawa, S. Goto, J. Ceram. Soc. Jpn. 106, 754 (1998).
- 5) A.S. Carrillo, T. Tagawa, S. Goto, Mater. Res. Bull. 36,1017 (2001).
- 6) W.Kiatkittipong, T. Tagawa, S.Goto, S.Assabumrungrat, P.Prasertthdam, Solid State Ionics, 116, 127 (2004)
- 7) W. Kiatkittipong, T. Tagawa, S.Goto, S.Assabumrungrat, P.Prasertthdam, Chem. Eng. Journal, 106, 35(2005)
- 8) W.Kiatkittipong, T. Tagawa, S.Goto, S.Assabumrungrat, P.Prasertthdam, J. Chem. Eng. Japan, 37, 1461(2004)
- 9) T. Tagawa, K.Kuroyanagi, S.Goto, S.Assabumrungrat, P.Prasertthdam, Chem. Eng. J. 93 (2003) 3.
- 10) W.Kiatkittipong, S. Goto, T. Tagawa, S. Assabumrungrat, P. Prasertthdam, J. Chem. Eng. Japan, 38, 841(2005)
- 11) M.Ito, T.Tagawa, S.Goto, Appl.Catal., 184、73(1999)
- 12) M.Ito, T.Tagawa, S.Goto, J.Japan Petr.Inst., 44、371(2001)
- 13) T.Tagawa,M.Ito,S.Goto,Appl.Organometal.Chem.,15、127 (2001)
- 14) T.Tagawa, A.Yanase, S.Goto, M.Yamaguchi, M.Kondo, J. Power Sources, 126, 1 (2004).
- 15) Ito, M., T. Tagawa and S. Goto, J. Chem. Eng.. Japan, **32**,274 (1999)
- 16) Ito, M., T. Tagawa and S. Goto, React.Kinet.Catal.Lett., **68**,277 (1999)

4. 改質用合金触媒

4.1 研究目的

炭化水素類の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¹⁻³⁾や部分酸化反応⁴⁻⁵⁾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。

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に応用し、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⁶⁻⁸⁾。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。

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、触媒にはガス化プロセスで発生する活性劣化物等に対する耐久性が要求される。また、純酸素による部分酸化ガス化操作の場合は、改質システムも部分酸化条件となる場合や酸化が強くと進むと二酸化炭素改質条件となる場合がある。水蒸気ガス化の場合は水蒸気改質が主となる。このように本プロジェクトの改質触媒には多様な炭化水素原料に対しさまざまな改質ガスでの反応に対応できることが要求される。本研究では貴金属を使用しない安価で高性能・高耐久性の触媒開発を目指す。このため、ニッケルを成分とする汎用の市販合金を酸化し、触媒成分(ニッケル)を酸化物マトリックス中に安定に高分散させる手法を採用する。これまでに、ステンレス合金(SUS304)を酸化処理した触媒を用いてテトラデカンの反応によりその作業仮説を実証した⁹⁻¹²⁾。24年度はニッケルを含む6種類の合金を触媒として評価し、テトラデカンに加え芳香族化合物も含めた反応についてスクリーニングを実施した。選択されたハステロイおよびコバルを取り上げ、触媒のキャラクタリゼーションや各種反応物への最適化などの基礎論の展開を目標とした。25年度はハステロイについて詳細を検討した。26年度はハステロイの表面処理による高性能化を試みた。以下にその検討内容を報告する¹³⁻²⁰⁾。

4.2 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た。

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)、コバール (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4.1に反応装置全体図、図4.2~3に反応物フローの概略と実際の反応管の設置状態(写真)示す。触媒は外径6mmの市販の合金管を1003K、2h酸化処理し、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(へ



図 4.1 反応装置全体図

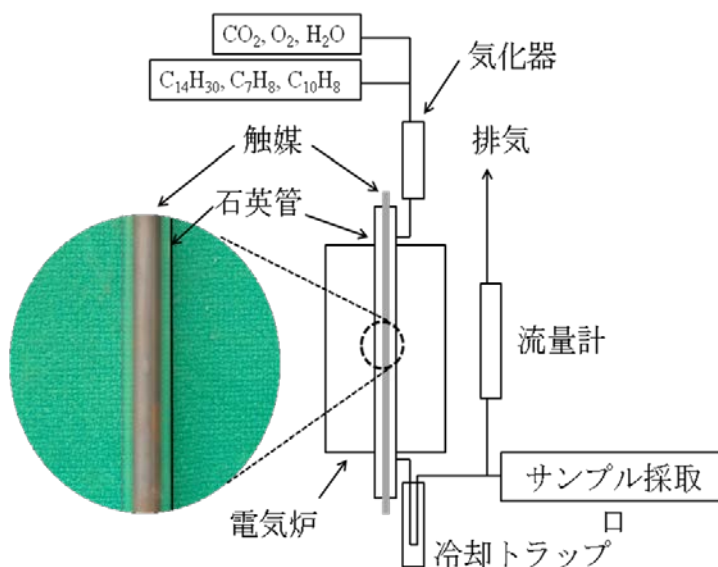


図 4.2 反応装置の概略 (石英管内部に設置された合金管)

図 4.3 反応管および触媒管の外観(写真)

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

表 4.1 スクリーニングに用いた各種合金の組成

| | C | Al | Co | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | V | Fe |
|-------------|------|--------------|--------------|------|--------------|-------|------|-----------------------|--------------|--------------|------|--------------|
| SUS 304 | 0.08 | | | 1.00 | 2.00 | 0.045 | 0.03 | 10.0 14.0 | 18.0 20.0 | | | Bal |
| Inconel-600 | 0.15 | | | | 1.00 | | | 72.0 | 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 | | Bal |
| Super-Invar | 0.07 | | 4.00 6.00 | | 0.30 0.40 | | | 31.0 | | | | Bal |
| Hastelloy | 0.02 | | 2.50 | 0.08 | 1.00 | | | 57.0 | 14.5 16.5 | 15.0 17.0 | 0.35 | 4.00 7.00 |
| Kobar | 0.06 | | 17.0 | 0.20 | 0.50 | | | 29.0 | | | 0.1 | Bal |

キャリア、GL-WG-100カラム、80°C) を用いて分析した。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。

二酸化炭素改質反応、部分酸化反応；

$$M_C = (F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2}) / 14F_{A,0}$$

水蒸気改質反応；

$$M_C = (F_{CO} + F_{CH_4}) / 14F_{A,0}$$

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、

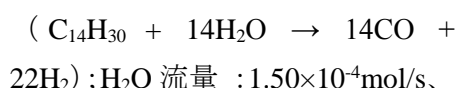
原料 $C_{14}H_{30}$ 流量： $1.06 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$ 、

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、



ドライリフォーミング、

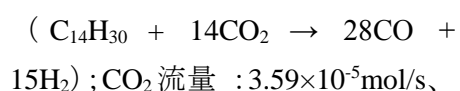
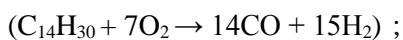


表 4.2 各触媒のテトラデカン改質活性

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

部分酸化反応、



O₂ 流量 : 7.08×10⁻⁶mol/s、

を採用した。液体反応物は気化器で気化させて供給した。

高い性能を示したハステロイ酸化処理触媒およびコバルト酸化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 : 2.09×10⁻⁶mol/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%まで減らし、さらに反応温度を 1173K に上げて反応を行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 合金のスクリーニング

表 4.1 に各触媒管合金の主要な組成をまとめた。各合金は特有の種々の成分を含有するが、共通点としてはニッケルを含有し、バランス成分として鉄を含有する。ハステロイはクロムやモリブデンを含有するのに対し、コバルトはコバルト成分を多く含有する特徴がある。

表 4.2 に、酸化処理した各管壁触媒の、

表 4.3 ハステロイとコバルト上の各反応物の反応性

| | | Hastelloy | Kovar |
|---------------------|--------|-----------|-------|
| H ₂ 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 ₂ 改質 | テトラデカン | - | ◎ |
| | トルエン | × | ○ |
| | ナフタレン | - | ○ |
| | チオフェン | - | ○ |

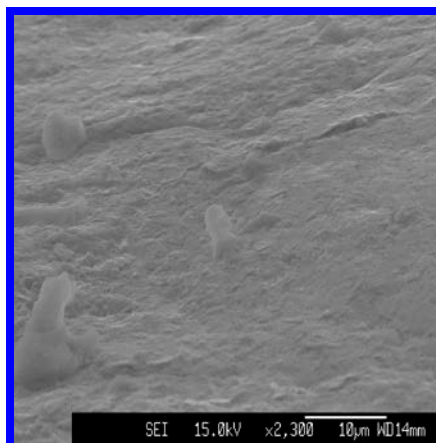


図 4.4 未処理ハステロイの SEM 像

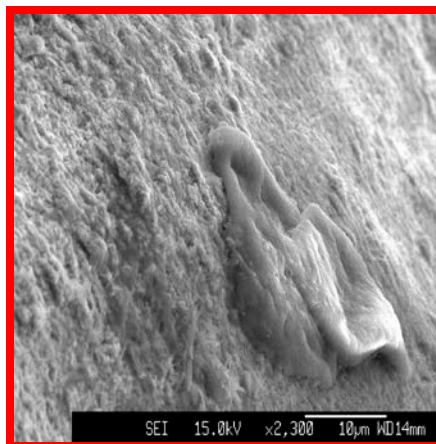


図 4.5 処理済みハステロイの XRD
1273K、O₂、2h

1003K 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。各管壁触媒上でテトラデカンのドライフォーミング（二酸化炭素改質反応）の活性を比較した。ハステロイとコバルが安定した活性を示した。中でもコバルが高い活性を示した。表 4.3 にハステロイとコバル処理触媒における各反応のスクリーニング結果を示す。活性および安定性、炭素質析出等を総合的に考慮して、きわめて有効な触媒を◎で示した。一方で、水蒸気改質反応についてはコバルは低活性で、ハステロイが有効であることが示された。本プロジェクトにおいては、改質反応器は、ガス化炉下段に設置されることから、ガス化炉の操作状態に応じて、水蒸気改質、二酸化炭素改質、部分酸化反応のいずれにも対応できることが望ましいため、両方の特性をあわせ持つような触媒の開発が重要である。

4.3.2 ハステロイの特性

図 4.4、図 4.5 にハステロイの SEM 像を示す。酸化処理前は比較的平滑な金属表面であるが、酸化処理後は微粒子状の生成物で表面の平滑さは失われた。目視によって金属光沢が消失したのはこうした表面の微視的な変化のためであろう。図 4.6、図 4.7 にハステロイの XRD 回折結果を示す。酸化処理前は合金のピークしか存在しないが、酸化処理後は構成成分の酸化物に加えて、NiMoO や NiMoFeO などのニッケルを含む複合酸化物が生成した。反応後の触媒には炭素質が析出する場合があったが、触媒管そのものの強度は保たれており、再生処理や、最低でも表面研磨による合金面の再露出と再度の酸化処理により触媒を繰り返し使用する可能性はあると考えている。なお、ハステロイおよびその表面処理触媒の反応性の詳細については 4.3.4 で述べる。

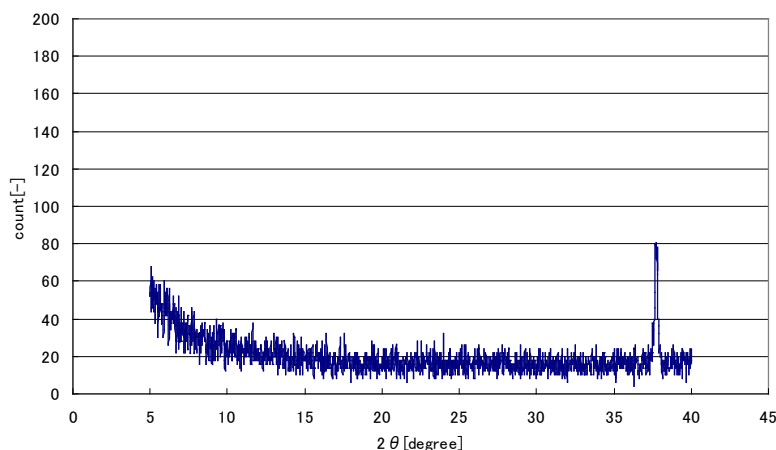


図 4.6 未処理ハステロイの XRD

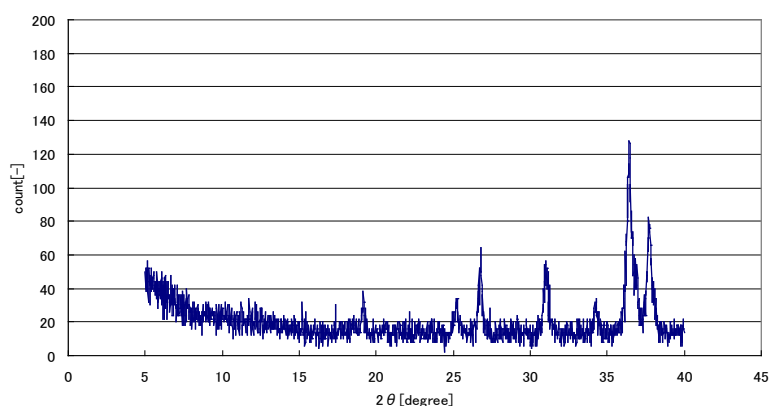


図 4.7 処理済みハステロイの XRD
1273K、O₂、2h

4.3.3 コバルトの反応特性

表 4.2 よりコバルトは二酸化炭素改質に有効であった。コバルトによる二酸化炭素改質の例として図 4.8 にテトラデカン、図 4.9 にトルエン、図 4.10 にチオフェン(トルエン溶液)の長時間反応の結果を示す。テトラデカン、トルエンは安定した活性を示したがチオフェンは徐々に活性が低下した。

コバルトの表面は図 4.11 の様に、酸化処理により表面にスケールが生成した。図 4.11 に示すとおり SEM 観察からは、比較的大きな粒子がスケールを構成していることがわかる。また、図 4.12 からは酸化後の XRD は酸化鉄相が生成しており、特にスケール部分でよく発達した。酸化ニッケル粒子やニッケルの複合酸化物は認められなかったことから、酸化相内に高分散していると推定した。このため、ニッケル粒子による炭素質析出が抑制されると推定した。一方で、長時間の反応の後にはスケール部分が剥離したり、チューブ構造が一部損傷したりする場合があった。これは、触媒の長時間利用や再生利用には大きな課題となる。

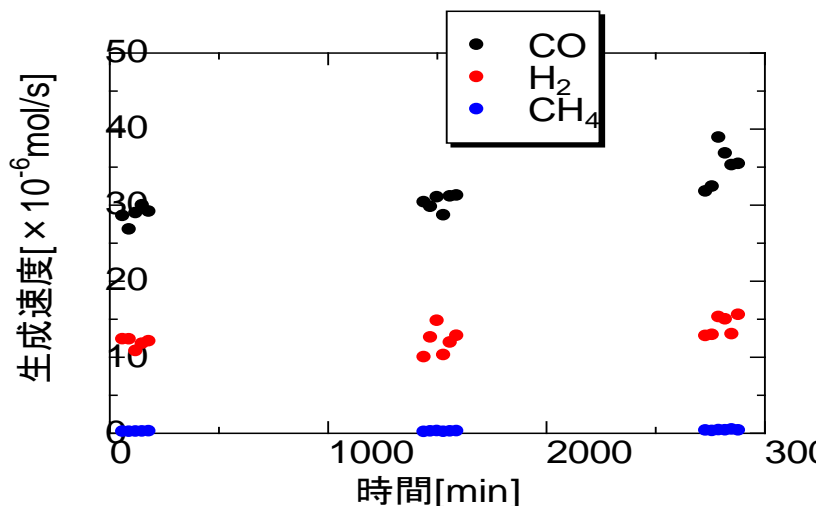


図 4.8 コバルトによるテトラデカン二酸化炭素改質 (1003K)

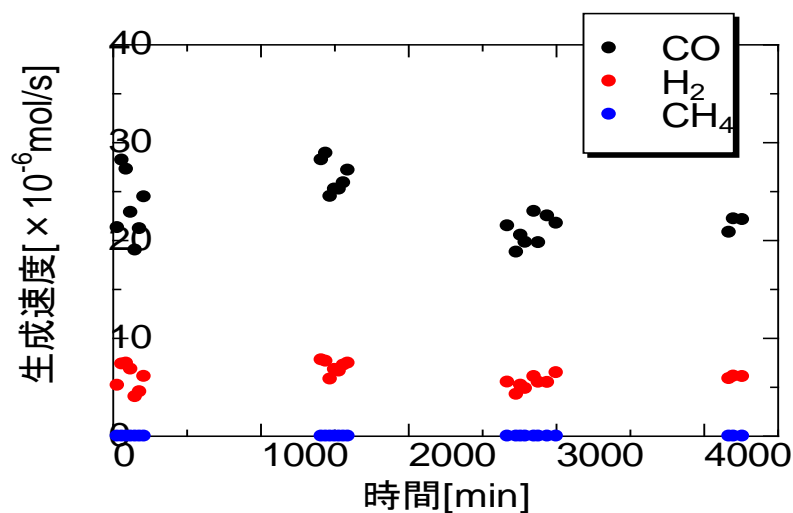


図 4.9 コバルトによるトルエン二酸化炭素改質 (1003K)

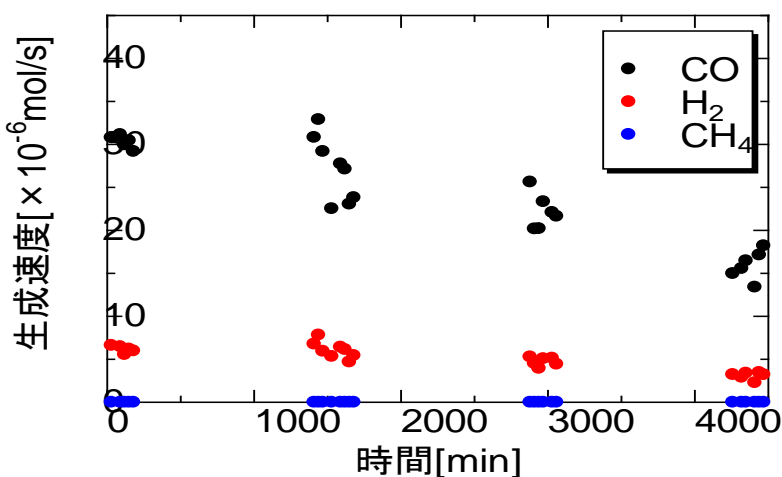


図 4.10 コバルトによるチオフェン-トルエン溶液 (1:10000) の二酸化炭素改質 (1173K)

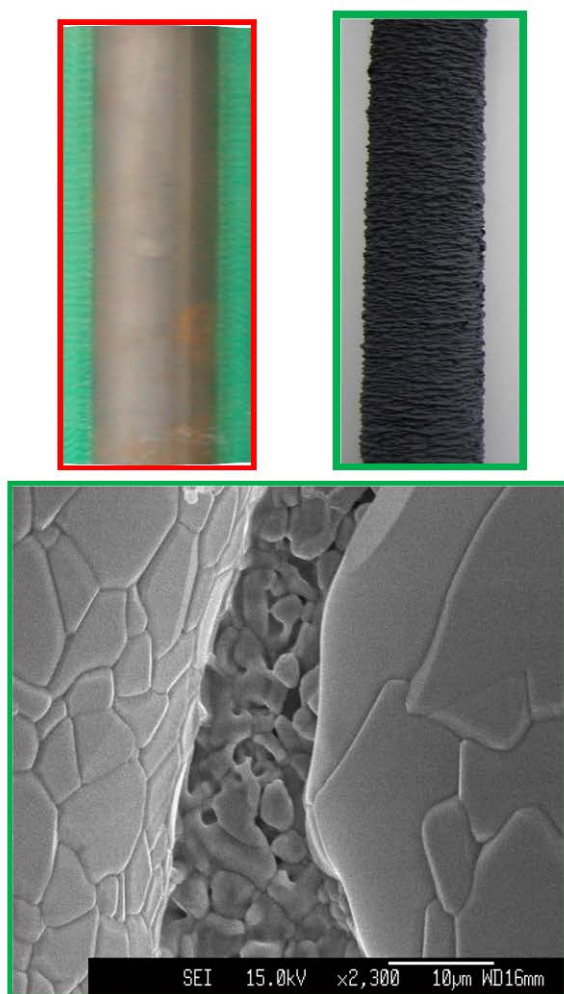


図 4.11 酸化処理前（上、左）後（上右）のコバル表面とスケール部分の SEM 像（下）

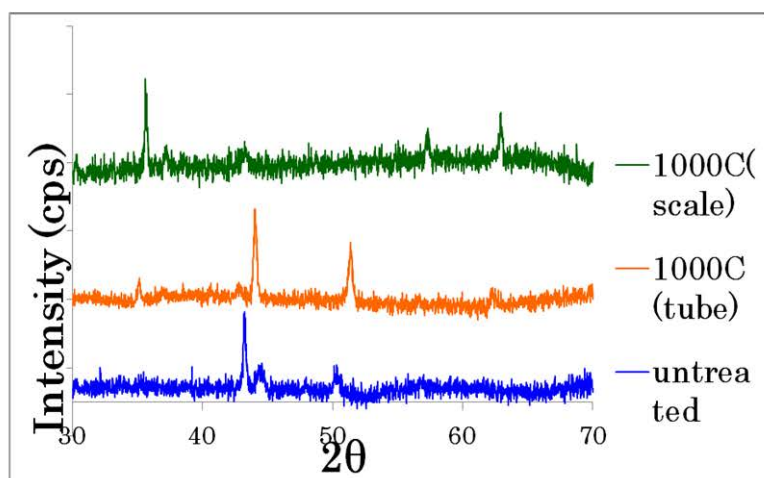


図 4.12 酸化処理前後のコバルの XRD

4.3.4 ハステロイの表面処理

表 4.3 よりハステロイは、優れた触媒特性を有するものの、二酸化炭素改質反応については活性がないことがわかる。そこで、ハステロイの表面処理を行うことで、こうした弱点を補うことができなにか検討した。まずハステロイのテトラデカン改質反応について酸化前処理温度の影響を検討した。

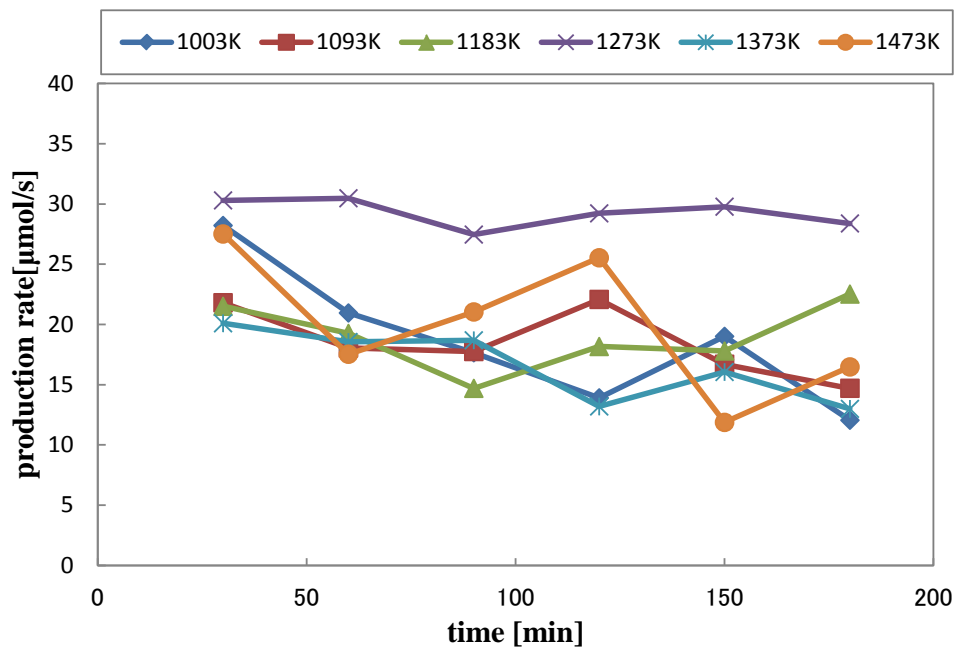


図 4.13 水蒸気改質 H₂ 生成速度 酸化処理温度の影響

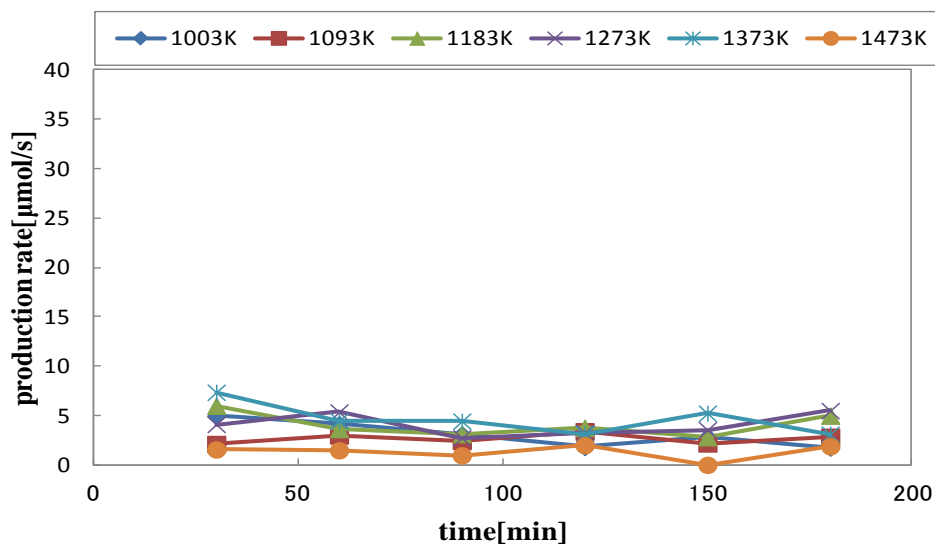


図 4.14 水蒸気改質 CO 生成速度 酸化処理温度の影響

図 4.13、4.14 に各酸化前処理温度で酸化処理した触媒での水蒸気改質反応における H₂ および CO 生成速度の経時変化をそれぞれ示した。この結果より水蒸気改質反応では 1183K~1273K の温度域で酸化前処理したときに安定した触媒活性を示し、その前後で酸化処理すると劣化した。低温側で酸化処理した触媒では、合金表面上に担持 Ni 触媒の形成が不十分であったため、シンタリングしやすく、触媒が劣化したと考えられる。高温側で酸化処理したときは、ニッケル粒子が大きくなり、炭素質析出しやすくなり劣化したと考えられる。

図 4.15、4.16 に各酸化前処理温度で酸化処理した触媒での部分酸化反応における H₂ および CO 生成速度の経時変化をそれぞれ示した。部分酸化反応ではより広い温度範囲 1003K~1373K で酸化前処理したときに安定した触媒活性を示し、1473K で酸化処理すると劣化してしまうことがわかった。1473K 処理では、炭素質析出により反応器の閉塞が生じたため前項と同様の劣化機構を推定して

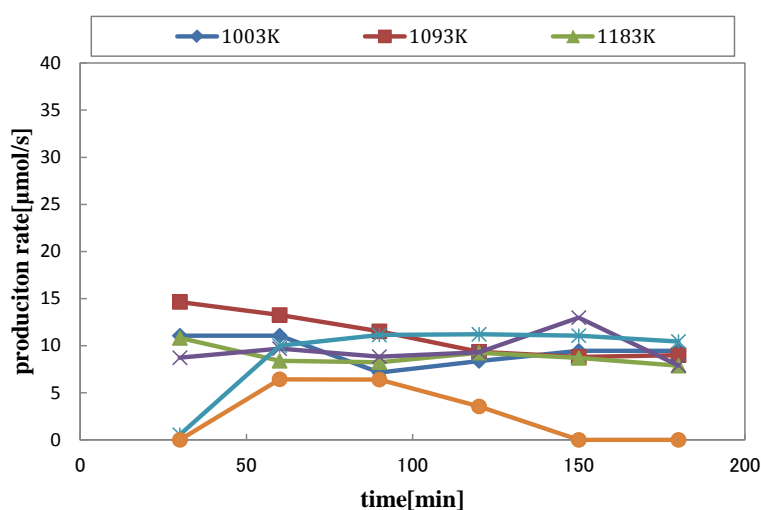


図 4.15 部分酸化 H₂ 生成速度 酸化処理温度の影響

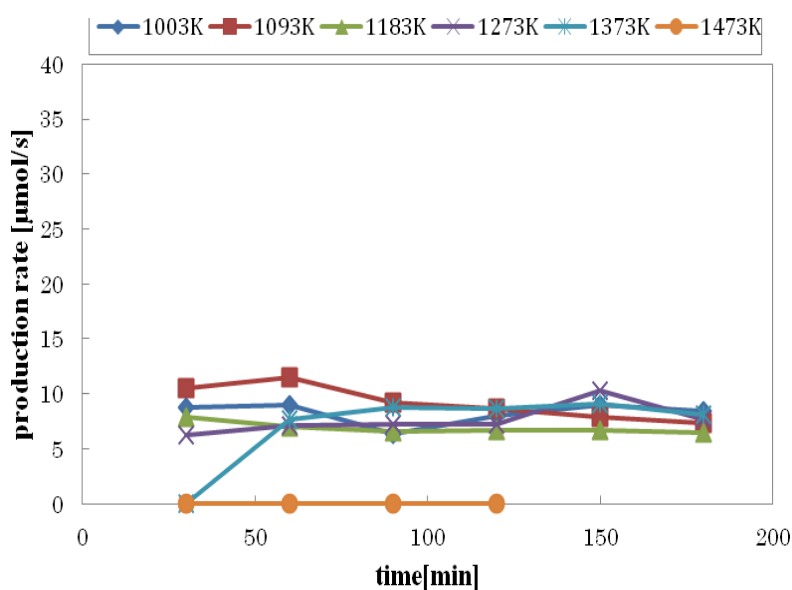


図 4.16 部分酸化 CO 生成速度 酸化処理温度の影響

いる。

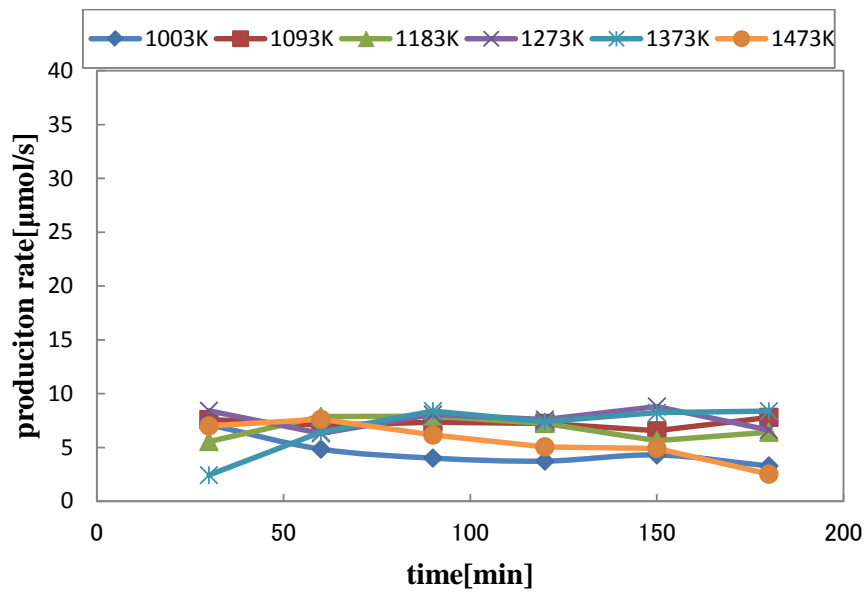


図 4.17 二酸化炭素改質 H₂ 生成速度 酸化処理温度の影響

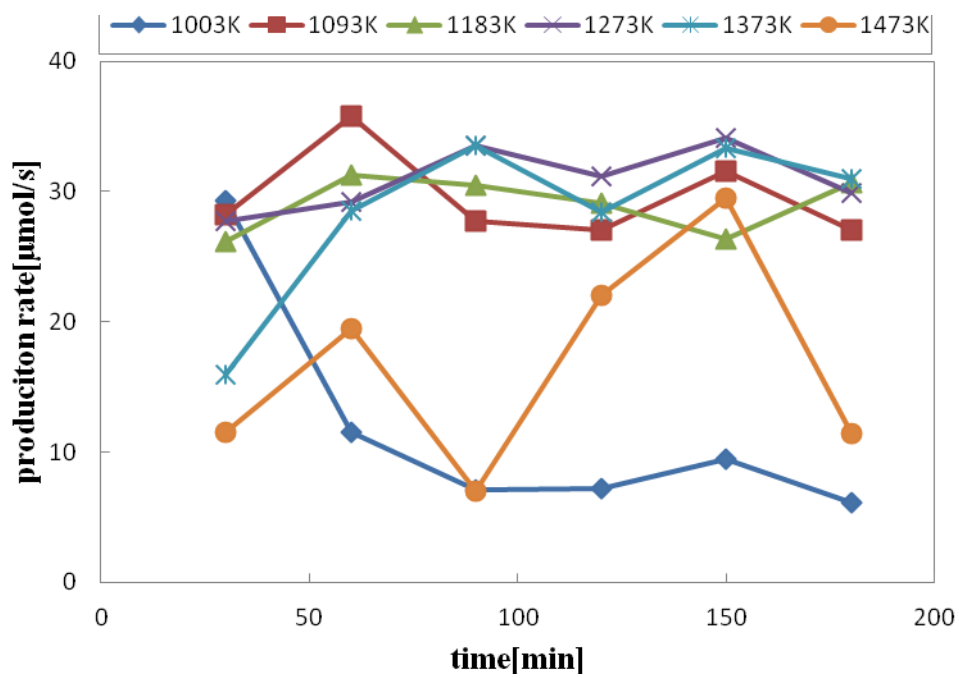


図 4.18 二酸化炭素改質 CO 生成速度 酸化処理温度の影響

図 4.17、4.18 に各酸化前処理温度で酸化処理した触媒での二酸化炭素改質反応における H₂および CO 生成速度の経時変化をそれぞれ示した。二酸化炭素改質反応では 1093K~1373K の温度域で酸化前処理したときに安定した触媒活性を示し、その前後の温度では劣化し、部分酸化と類似の傾向であった。水素生成活性は低く、CO 生成は不安定であった。カーバイド化等により触媒成分であるニッケルが不安定である可能性があり、安定性を高める助触媒成分の添加を検討することとした。

そこで、コバルトに大量に含有される Co に注目し、Co 表面処理を試みた。処理手順は下記のとおりである。

- ① ハステロイの表面をやすりで粗面化し、ペーストが表面で撥かれないようにする。
- ② ①の試料を 1073K で 2h、酸素雰囲気下で酸化処理を行う。
- ③ 硝酸 Co(II)六水和物 1.29g をグリセリン 1.29g に溶解させ、できたペーストを塗布する。
- ④ 溶液をある程度乾燥した後、573K、2h でグリセリンを蒸発させ、1273K に昇温し 2h、酸素雰囲気下で焼成した。

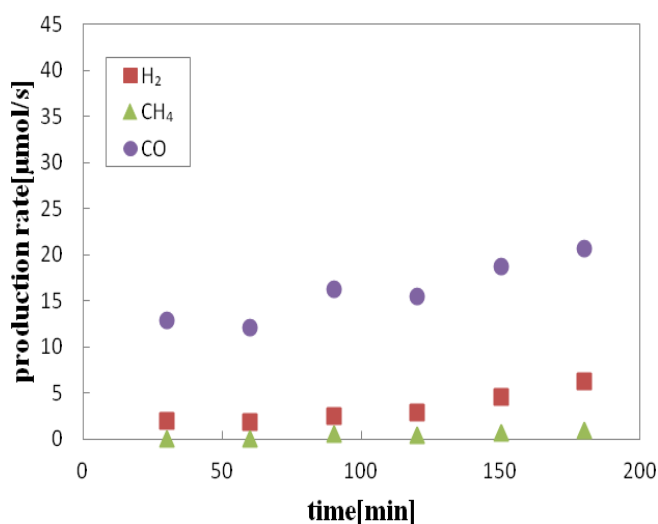


図 4.19 コバルト処理触媒の二酸化炭素改質、焼成時間 2h

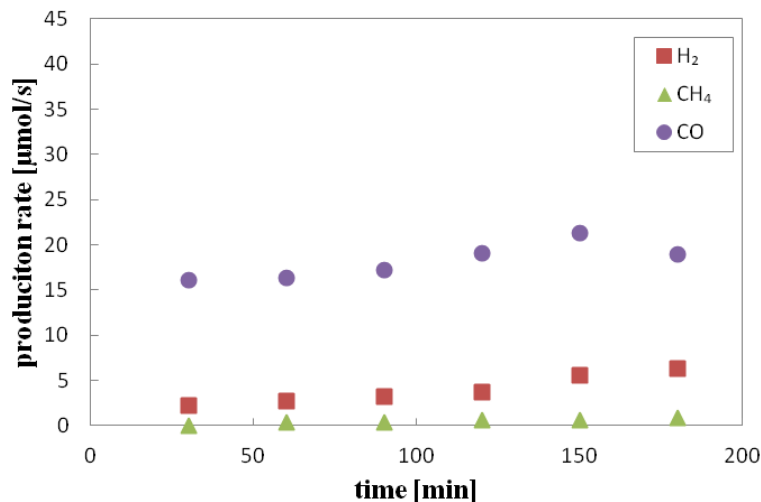


図 4.20 コバルト処理触媒の二酸化炭素改質、焼成時間 4h

図 4.19 に反応成績を示す。初期活性は未処理のものより低い、活性が時間を追って増加した。処理条件が十分でなかったことが考えられるので、合金の前酸化温度を 1273K、コバルトの焼成処理時間を 3 時間に変更して活性を測定した。初期活性が高くなり、反応時間を追って増加した。そこで、Co の焼成処理時間を 4 時間とした。結果を図 4.20 に示す。活性は安定し処理条件が十分であると考えられ、この処理を標準とする。反応後の触媒への炭素質析出もほとんど認められなかった。このことは Co 処理により助触媒の効果が顕著になったためと理解される。そこで、長時間の耐久性試験を行った。

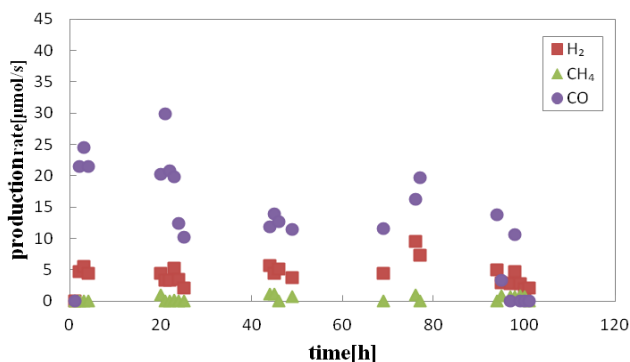


図 4.21 コバルト未処理触媒（酸化前処理（1273K）のみ）による二酸化炭素改質反応。

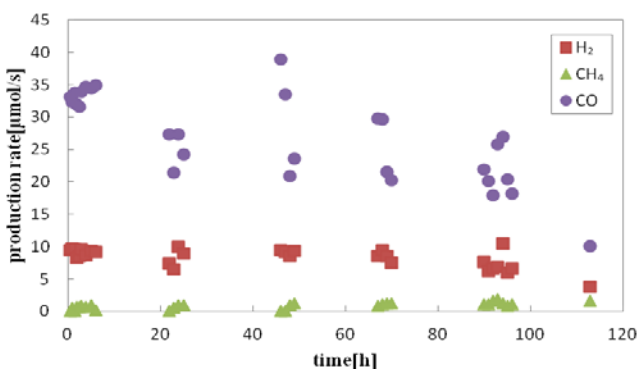


図 4.22 コバルト標準処理触媒による二酸化炭素改質反応。

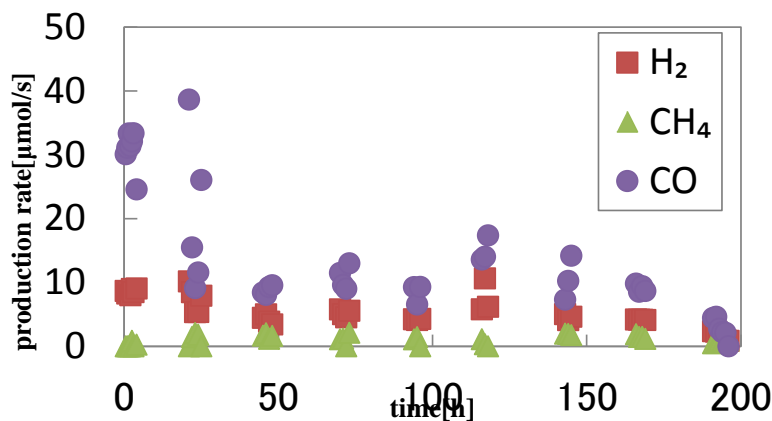


図 4.23 La 処理触媒による二酸化炭素改質反応

図 4.21、4.22 に未処理のハステロイと Co 処理ハステロイを比較した。未処理のものに比べ初期活性が高く、活性も 20 時間程度延長された。炭化水素の二酸化炭素改質において炭素質析出抑制に有効な助触媒として期待されるランタンの添加を試みた。図 4.23 に結果を示す。20 時間程度で初期活性の低下が認められたがその後活性が安定した。寿命は未処理のものとの 2 倍程度となった。ランタンの有効性が認められたためトルエンの反応における効果を検討した。図 4.24、4.25 に未処理のハステロイと La 処理ハステロイを比較した。未処理の場合、活性が不安定で、テトラデカンに比べ寿命は短く 70 時間に満たなかった。一方、ランタンの添加により、活性はやや低下したが、活性の安定性は大きく向上し、活性は 270 時間程度持続した。Zhaolong らは、 La_2O_3 は二酸化炭素改質中に CO_2 を吸着して $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ に変化し、Ni 粒子上で生成した炭化水素由来の CH_x 種との反応に関与して CO を生成し、さらに Ni 粒子上で析出する炭素質は $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 由来の酸素種によって除去することができ、こうすることで活性と安定性を保つことができると報告している²⁰⁾。そのため、La を表面に助触媒として添加することでこうした効果が発現し、触媒の耐久性能向上につながったと考えられる。

以上の結果は、合金の酸化処理による酸化物マトリックスへのニッケル成分の固定化ならびに、助触媒成分による表面処理を行うことで、幅広い炭化水素の各種改質反応が可能となることが示された。

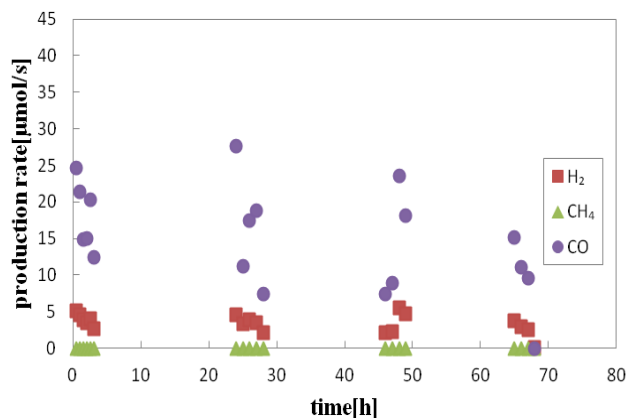


図 4.24 酸化処理のみ トルエン二酸化炭素改質 生成速度

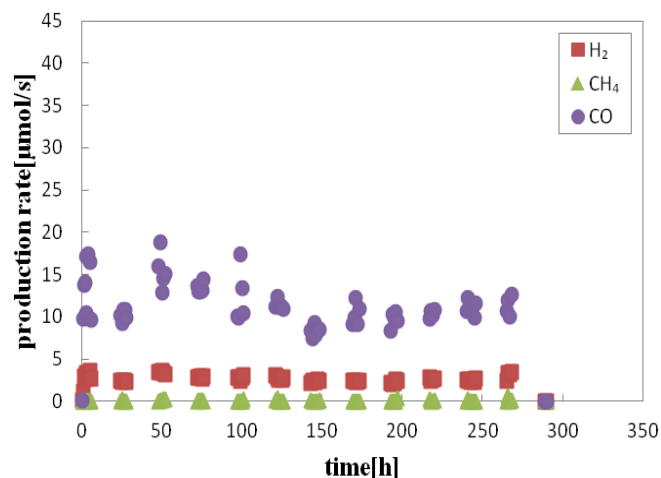


図 4.25 La 添加 トルエン二酸化炭素改質 生成速度

処理条件の温度、時間を十分に確保することで、外部からの助触媒成分を表面の触媒マトリックス中に浸透させることで、活性を安定化させることが可能である。合金の成分に依存して、水蒸気改質、二酸化炭素改質、部分酸化の各反応への適性はことなるもののハステロイについては表面処理の最適化を行うことで、各種の改質条件下で高い耐劣化性能を示す触媒を誘導できる可能性が示された。

4.4 結論

ニッケルを含む各種合金のスクリーニングを行った結果、ハステロイとコバルを酸化したものが、安定活性を有する触媒候補として抽出された。それぞれ改質ガスにより特性が異なることが明らかとなった。XRD 測定では(酸化)ニッケルの粒子が観測されないことから、ニッケルが微粒子化高分散や複合酸化物の形成により炭素質析出を抑制していると推定した。図 4.26 に合金の酸化処理による活性点発現のイメージをモデル的に示す。合金は高温で酸素と接触することで、表面層が酸化される。この際、まず塩基性の高い元素が優先して酸化され酸化物マトリックスを形成する。触媒成分であるニッケルなどの塩基性の弱い金属は、それ単味あるいは複合酸化物を形成して微粒子状に酸化物マトリックスに分散する。XRD の結果はこうした仮説を支持するものである。粒子サイズがマトリックスで制限されるため、炭素質析出の要因となる大きなニッケル粒子が形成されにくく、かつマトリックス中の元素が助触媒としてニッケルに最近接するため大きな助触媒効果が得られる。合金に含まれない助触媒成分は、表面処理を最適化して十分にマトリックス中に浸透させることで、その効果を発揮させることができる。本研究で用いた合金は、貴金属を使用しておらず、汎用材料のため市場価格もハステロイ；US\$40/Kg~ コバル；US\$20/Kg と、オーダー触媒に比べて安価であり、実用に供する可能性も高い素材と評価している。調製法も簡便で、管壁型構造を採用することで、偶発的な炭素質析出に際し、閉塞の危険性のある程度回避可能である。なかでもハステロイは使用後の機械的な消耗や劣化が少なく、有望な触媒素材であると考えている。

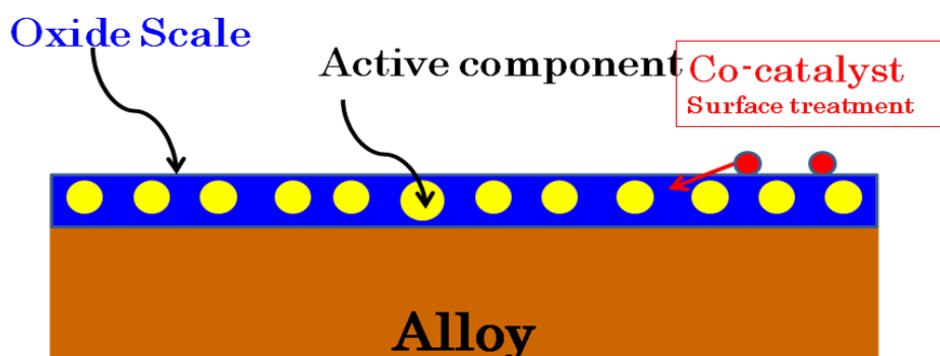


図 4.26 合金酸化触媒の活性点生成のモデル

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, 14.2650(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 Mg₂Cu 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)
 - 11) S.R. Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa ; Evaluation of Preoxidized SUS304 as Catalyst for Hydrocarbon
Reforming, ISR. Environmental Chemistry, ID289017, 1-5, 2015
 - 12) Sharon Rose de la Rama, , Hiroshi Yamada, and Tomohiko Tagawa ; Evaluation of surface oxidized SUS304
as tetradecane CO₂ reforming catalyst, American institute of chemical engineers annual meeting, San
Francisco, California, USA (2013)
 - 13) T.Tagawa, SR. Rama, S. Kawai, H. Yamada ; Preparation of tube wall type catalyst for biomass gasification by
oxidation treatment of Nickel containing alloys
Proc. 15th Intern. Congr. On Catalysis, 1.07-7377 (Munich, 2012)
 - 14) Tomohiko Tagawa, Sharon Rose De La Rama, Shintaro Kawai, Hiroshi Yamada ; Partial Oxidation Catalysts
Derived from Ni Containing Alloys for Biomass Gasification Process
IChEAP-11 # 585 Milano, Italy (2013)
 - 15) Sharon Rose de la Rama, Shintaro Kawai, Hiroshi Yamada, and Tomohiko Tagawa; Screening test of
Ni-containing alloy as steam reforming catalyst
9th World congress of chemical engineering, Seoul, Korea, p. 184 (2013)
 - 16) Tomohiko Tagawa, Sharon Rose de la Rama, Shintaro Kawai, and Hiroshi Yamada :
Partial oxidation catalysts derived from Ni-containing alloys for biomass gasification process
Chemical engineering transactions, Vol. 32, pp. 583-588 (2013)
 - 17) S.R.Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa ; Preliminary Assessment of Oxidation Pretreated Hastelloy
as Hydrocarbon Steam Reforming Catalyst, Journal of Catalysts, ID210371, 1-7, 2014
 - 18) S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa : Effect of oxidation pretreatment temperature of Kovar used as
CO₂ reforming catalyst, J. Fuel Chem. Technol., Vol.42, 573-581, 2014
 - 19) K. Watanabe, S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa ; Effect of pre-oxidation conditions on the steam
reforming activity of Ni containing alloy catalyst, Abst. ISCRE23 and APCRE 7, 229-230 (Bangkok,
2014)
 - 20) Zhaolong Zhang, Xenophon E. Verykios; Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over
Ni/La₂O₃ catalysts, A. Catal. A: General, 138, 109-133 (1996)

5. ガス質触媒変換プロセスの開発

5.1 研究目的

廃棄物の再生資源化が、合理的な範囲で強く求められている。地球温暖化防止への技術的貢献も重要な課題である。エネルギー回収および物質回収が再生資源化の内容となるが、大量の含炭素廃棄物の資源化が命題であることを考えると、エネルギー利用としての応用を主なねらいとすることが妥当と思われる。木質系廃棄物や都市ごみなどを対象として熱分解ガス化および改質というプロセスを適用することが廃棄物の処理と資源化の両面から幅広い可能性をもつと考えられる^り。廃棄物系バイオマスに熱分解ガス化技術を適用すると、水素 (H_2)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2) などを含むガスが生成する。しかし、種々の副生成物が共存しているためそのままではガスの利用価値はあまり高くなく、 H_2 と CO の濃度をさらに高めたり、メタン (CH_4) ガスに変換したりすることができればより利用価値が高まる。しかし、熱分解ガス成分中 CO_2 は一般に変換が困難であるため、 CO_2 の質変換に関しては従来あまり研究対象になってこなかった。

そこで本研究では、熱分解ガス中の CO_2 および CO 含有ガスから有用なガスへの変換をめざすため、触媒を活用することとした。そのため、触媒調製においてポスト合成法 SBA-15(Santa BARbara No.15)担体を得てからニッケルを担持する方法)と、直接合成法(ニッケル源を SBA-15 合成出発ゲルに入れ、水熱合成する方法)を用いて、高比表面積でかつ規則的構造を持つメソポーラスシリカ SBA-15 構造(図 5.1)に酸化ニッケル (NiO) を高密度に分散する触媒の開発を目指した。X 線回折 (XRD) 法、窒素 (N_2) 吸着測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により触媒の微細構造を明らかにし、 NiO 粒子が SBA-15 材料の構造に分散されることを明らかにした。この触媒を用い、温度、触媒量、ガス組成などの条件を変化させて模擬熱分解ガス ($CO+CO_2$) のメタン化と逆シフト反応特性を明らかにし、高転換率で CH_4 と CO に変換されることを見出した。

また、直接合成法(ニッケル源および助触媒としたセリウム源と銅源を SBA-15 合成出発ゲルに入れ水熱合成する方法)を用いて、高比表面積でかつ規則的構造を持つメソポーラスシリカ SBA-15 構造に酸化ニッケル (NiO)、セリア (CeO_2) および酸化銅 (CuO) などのバイメタル酸化物を高密度に分散し、バイメタル触媒を調製した。

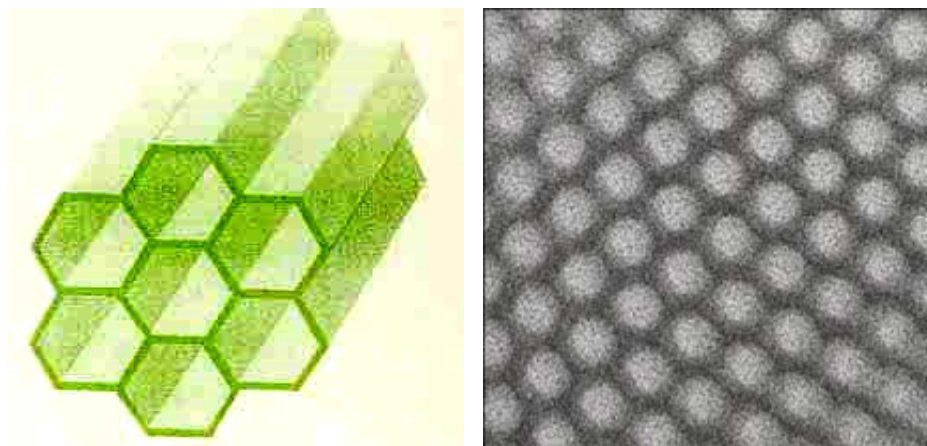


図 5.1 メソポーラスシリカ SBA-15 の構造

X 線回折 (XRD) 法、窒素 (N_2) 吸着測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により触媒の微細構造およびメタルの分布を明らかにした。このバイメタル触媒を用い、温度や触媒量などの条件を変化させて模擬熱分解ガスの逆シフト行い、GC-TCD を用いて生成したガスを分析することにより、 CO_2 ガスの転換率と CO 選択率を求め、反応特性を明らかにした。

なお、CO および CH₄ を回収する実用価値の高いガス化/多段触媒変換プロセスを開発する目的で、図 5.2 に示すガス化、改質および化学変換反応工程を備えた装置を製作し、メソポーラスシリカ担体ニッケル触媒系の触媒を開発・調製し適用することによって、改質反応およびガス変換反応への適用性を評価した。

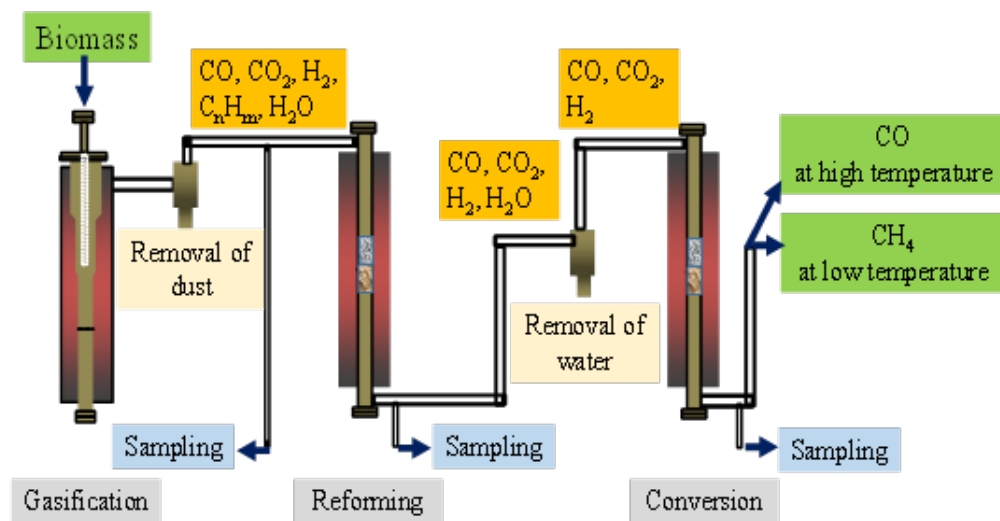


図 5.2 バイオマスのガス化改質および化学変換プロセス

5.2 研究方法

5.2.1 ポスト合成法

文献²⁾の方法に従い、60°C で SBA-15 を合成した。シリカ源としてテトラメトキシシラン (TMOS)、界面活性剤としてポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー (P123)、塩酸 (HCl) および蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性混合物を攪拌下 60°C で還流して 24 時間反応させた。洗浄および乾燥後、500°C で 10 時間焼成して担体 SBA-15 を得た。Ni 源として Ni(NO₃)₂ を溶媒エタノールに溶解して SBA-15 を入れ、超音波を 5 時間照射して、溶媒を室温で蒸発させ、乾燥後 400°C で 5 時間焼成することで触媒 NiO/SBA-15 を得た。

5.2.2 直接合成法

文献³⁾の方法に従い、シリカ源として TMOS、界面活性剤として P123、Ni 源として Ni(NO₃)₂、硫酸 (H₂SO₄) および蒸留水から調製した所定のモル組成の出発水性混合物を攪拌下 60 °C で沈殿させた後、直ちに 100 °C のオイルバスに移して一晩静置し、150°C で 5 時間乾燥を行った。その後 500°C で 10 時間焼成してからさらに 800°C で 2 時間焼成を行い、直接合成法で触媒 NiO/SBA-15 を得た。得られた触媒 NiO/SBA-15 のキャラクターゼーションは、XRD、TEM 観察および N₂ 吸着により行った。

5.2.3 ガス質変換反応とガス測定

内径 20 mm、長さ 510 mm の石英管を反応管とし、中央部に触媒を入れた。ガス変換反応のうち、メタン化反応については、N₂ と H₂ (それぞれ 40 および 10 ml/min) の混合ガスを用い 500°C で触媒を 6 時間還元した後、CO : CO₂ : H₂ = 30 : 30 : 210 ml/min の混合ガスの CH₄ 化を各種温度で行った。GC-TCD を用いて生成したガス进行分析することにより、CO と CO₂ ガスの転換率と CH₄ 収率を求めた。次に、逆

水性ガスシフト (RWGS) 反応については、 N_2 と H_2 (それぞれ 10 および 40 ml/min) の混合ガスを用い 900°C で触媒を 2 時間還元した後、 CO_2 と H_2 の混合ガスの反応を各種温度で行った。ガス転換率などについて、同様に GC-TCD を用いガス分析をもとに求めた。

5.2.4 反応装置とガスの改質および変換反応

改質プロセスに関しては、図 5.2 に示した装置構成を用いたバイオマスのガス化ガスの改質と化学変換特性試験において、ステンレス鋼製管状炉の改質炉 (内径 48 mm、長さ 1620 mm) の中央部に 200 g の改質触媒を入れ、750 °C で改質試験を行った。

ガス質変換試験については、改質炉の中央部に 200 g の改質触媒を入れ、反応管 (内径 48 mm、長さ 1200 mm) の中央部に 50 g の化学変換触媒を入れ、750 °C の改質ガスに対し、化学変換操作を低温 (300-450 °C) と高温 750 °C でそれぞれ行った。反応後のガス試料に関し、GC-TCD を用いて分析し、組成を求めることにより、ガスの改質と化学変換効果を評価した。

5.3 結果と考察

5.3.1 触媒のキャラクタリゼーション^{4), 5)}

ポスト合成法による NiO/SBA-15 の調製で得られた触媒の性状分析結果を表 5.1 に示す。また、NiO 担持量の異なる NiO/SBA-15 に関する XRD パターンを図 5.3 に示す。小角度 XRD パターンにより、典型的な SBA-15 の(100)、(110)および(200)面に帰属する三つのピークが観測された。このことから、高担持量 (70 wt %) の NiO が導入されても SBA-15 構造が維持され得ることが示された。一方、高角度の XRD パターンにより、NiO に帰属するピークが観測され、これらのことから、NiO/SBA-15 の生成が実測から示された。NiO/SBA-15 の窒素吸着を行った結果についても表 5.1 に示す。ピュアシリカ SBA-15 (サンプル

表 5.1 NiO/SBA-15 の合成条件と特性

| サンプル番号 | 合成条件 | | | 特性 | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------|--|---|----------|
| | NiO (wt %) | 合成方法 ^a | 酸 /TEOS | 比表面積 (m ² g ⁻¹) | 細孔容積 (cm ³ g ⁻¹) | 細孔径 (nm) |
| A1 ^b | 0 | - | 6.95 | 641.5 | 0.54 | - |
| A2 | 10 | ポスト | 6.95 | 554.4 | 0.47 | - |
| A3 | 20 | ポスト | 6.95 | 470.4 | 0.44 | - |
| A4 | 30 | ポスト | 6.95 | 390.2 | 0.36 | - |
| A5 | 50 | ポスト | 6.95 | 315.1 | 0.29 | - |
| A6 | 70 | ポスト | 6.95 | 178.2 | 0.17 | - |
| B1 ^c | 10 | 直接 | 4.7 | 319.71 | 1.05 | 9.12 |
| B2 | 20 | 直接 | 4.7 | 298.99 | 0.96 | 9.12 |
| B3 | 30 | 直接 | 4.7 | 288.26 | 0.82 | 9.11 |
| B4 | 40 | 直接 | 4.7 | 203.17 | 0.54 | 9.15 |

^a ポスト:ポスト合成法, 直接: 直接合成法; ^b SBA-15 synthesis conditions of samples A1-A6: using HCl, P123/TEOS = 1.65×10^{-2} , H₂O/TEOS = 140, Temp. = 60 °C; ^c Synthesis conditions of samples B1-B4: using H₂SO₄, P123/TEOS = 1.65×10^{-2} , H₂O/TEOS = 140.

ル番号 A1) に比較し、NiO/SBA-15 の比表面積と細孔容積 (サンプル番号 A2-A6) が減少したことから、NiO 粒子が SBA-15 細孔内に入り込んだことが示唆される。

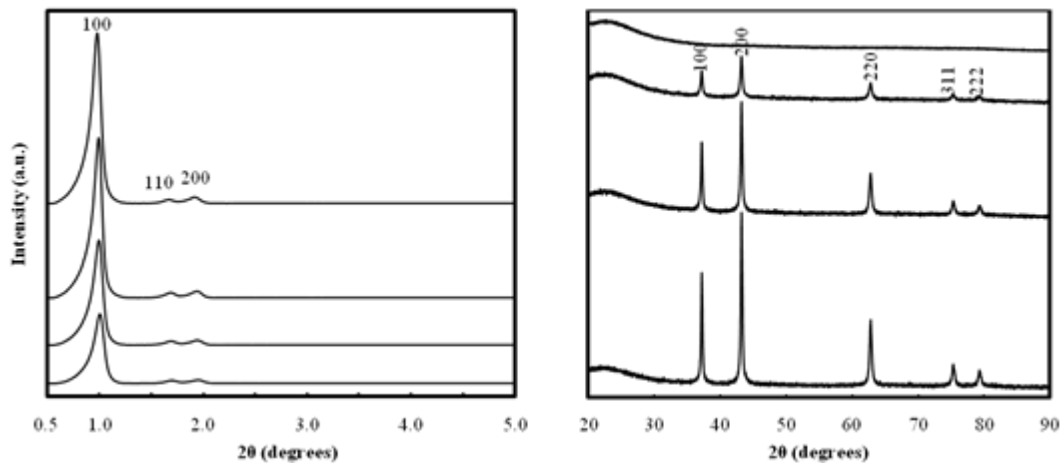


図 5.3 ポスト法で得た異なる NiO 担持量の NiO/SBA-15 の小角度と広角度 XRD パターン (Sample numbers (top to bottom): A1, A2, A4, A5, A6)

NiO 担持量の異なる NiO/SBA-15 の窒素吸着等温線を図 5.4 に示す。IV 型等温線が観測されたことから、NiO が導入されても、メソ細孔がまた維持している、SBA-15 構造の破壊がないことがわかる。NiO 量の増加につれて、NiO/SBA-15 の吸着量が減少した。NiO 担持量が 10 wt % の場合には、脱着等温線が一段階であったが、NiO 担持量が 20 wt % 以上になると、脱着等温線が二段階になった。これらのことから、高担持量 (20 wt % 以上) の NiO が導入されると、NiO/SBA-15 の細孔がブロックされたことがわかる。

図 5.5 において(a)は、ポスト合成法で得た NiO 担持量 10 wt % の NiO/SBA-15 の TEM 像である。典型的な SBA-15 構造が観測された。NiO の担持量に関係なく、NiO 粒子が均一に分散していることが示された。NiO 粒子の集合も観察され、NiO 担持量が多くなると、明瞭にそれが観

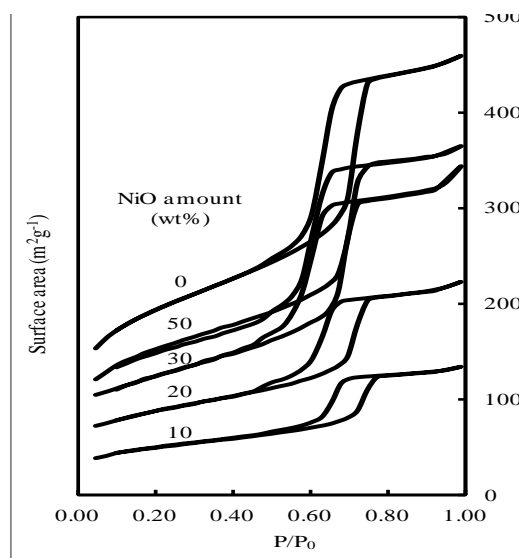


図 5.4 ポスト法で得た異なる NiO 担持量の NiO/SBA-15 の N₂ 吸着等温線

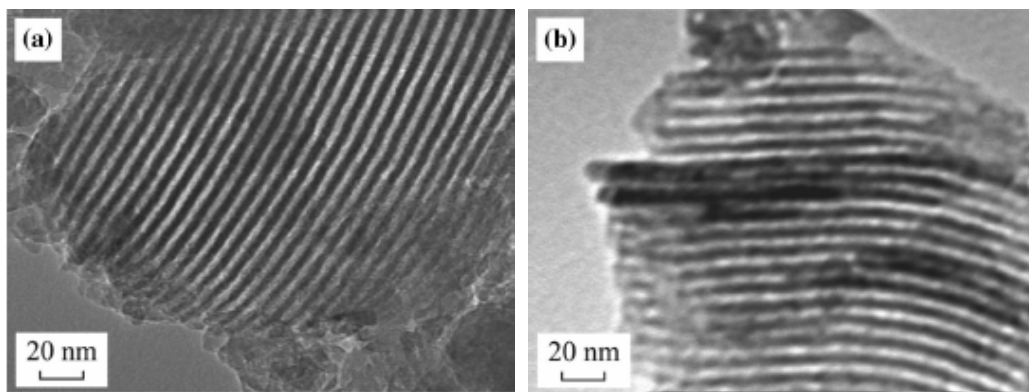


図 5.5 異なる合成法で得た NiO 担持量 10 wt% の NiO/SBA-15 の TEM 像 ((a)合成法 (b)直接合成法)

察された。

次に直接合成法で得られた触媒については、小角度 XRD パターンにより、SBA-15 に典型的な (100)、(110) および (200) 面に帰属する三つのピークが観測された。また、大量の NiO を導入することによる SBA-15 構造の破壊は見られなかった。一方、高角度の XRD パターンによっても、NiO に帰属するピークが観測された。以上のことから、NiO/SBA-15 の生成がデータに基づき示された。

NiO/SBA-15 の吸着脱着等温線を図 5.6 に示す。IV 型等温線が観測されたことから、メソ細孔が存在することがわかる。また、ポスト合成法で得た NiO/SBA-15 の吸着脱着等温線と違って、細孔のブロックが観測されなかった。NiO 量の増加につれて、NiO/SBA-15 の比表面積と細孔容積が減少したが、細孔径に関する変化は見られなかった。これらのことから、NiO 量を重量比 40% までに増加すると、SBA-15 構造には劣化が生じると考えられた。

図 5.5 の(b)は、直接合成法で得た NiO 担持量 10 wt% の NiO/SBA-15 の TEM 像である。典型的な SBA-15 構造が観測された。NiO の担持量が 15 wt% 以下の場合には、NiO 粒子が均一に分散していることが示された。NiO 担持量が 20 wt% 以上になると、NiO 粒子の集合も観察され、NiO 担持量が多くなると、明瞭にそれが観察された。

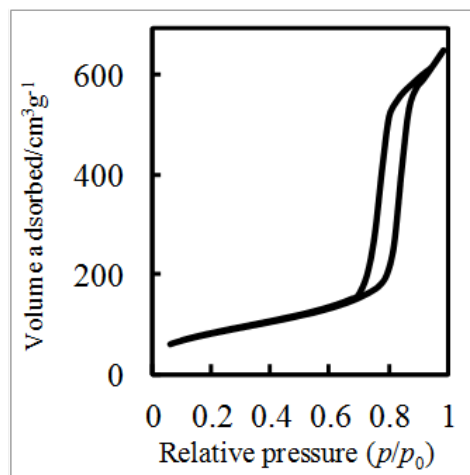


図 5.6 直接合成法で得た NiO/SBA-15 の N₂ 吸着等温線 (Sample No.: B1)

5.3.2 ガス質変換反応への適用⁴⁾

触媒合成法がガスと触媒の反応に及ぼす影響を明らかにするために、ポストおよび直接両合成方法で得られた 10 wt% NiO/SBA-15 を用い、900°C で N₂ と H₂ (それぞれ 10 および 40 ml/min) の混合ガスで 2 時間還元した後、CO₂ と H₂ をいずれも 60 ml/min とし 400 ~ 900°C で反応を行なった。図 5.7 に、CO₂ 転換率 (図 5.7(A)) および CO 選択性 (図 5.7(B)) を求めた結果を示す。直接合成法で得られる触媒を用い

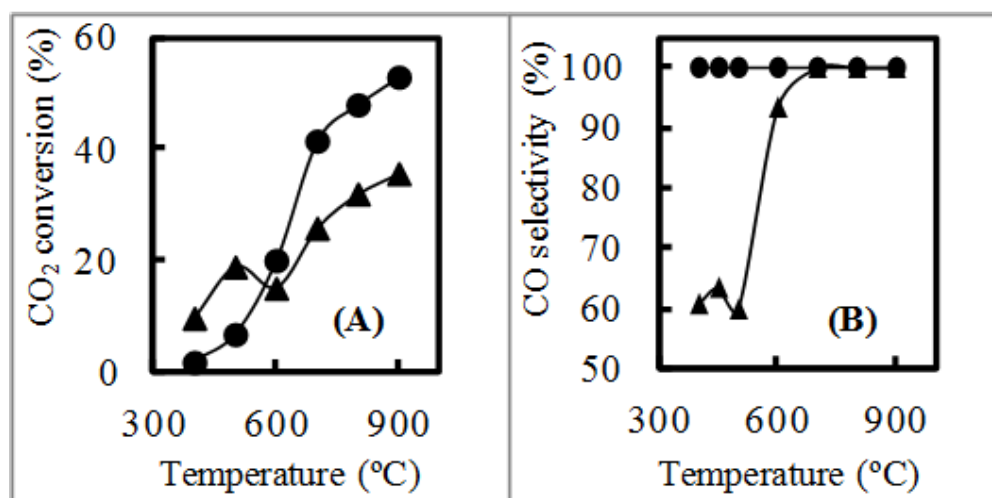


図 5.7 異なる合成法で得た NiO 担持量 10 wt% の NiO/SBA-15 の CO₂ 転換率および CO 選択性 ((▲) ポスト合成法と (●) 直接合成法)。CO₂:H₂ = 60:60 ml/min

た場合には、CO₂ 転換率は温度が高くなるにつれて増加し、CO 選択性は温度に関係なく 100%であった。ポスト合成法による触媒を用いた場合には、高温域で CO₂ 転換率が温度の上昇につれて増加したが、直接合成法に比較すると低く、低温時にはメタン化反応を併発するため、CO₂ 転換率は直接合成法に比較し高かった。一方、高温時には CO 選択性が 100%であったが、低温時ではメタンが主に生成した。これらの結果は、直接合成法で得た触媒の方が逆シフト反応に有利であること、ポスト合成法で得た触媒はメタン化反応に適用することに有用性があることを示していた。

過去の研究⁶⁾で報告されるメタン化反応メカニズム (図 5.8) により、CO₂ が Ni 粒子に吸着されるステップ発生の前提としては Ni 粒子近傍にもう一個の Ni 粒子の存在が必要である。そこで、直接合成法で得た触媒において Ni 粒子は単分散されたと考えられる。一方、ポスト合成法で得た触媒の細孔と表面に Ni 粒子集合体が大量に存在し、メタン化は発生の条件を満たすため、CO の生成以外に CH₄ も生成した。以上のことから、CO 選択性は触媒の合成法に影響されることが明らかになった。

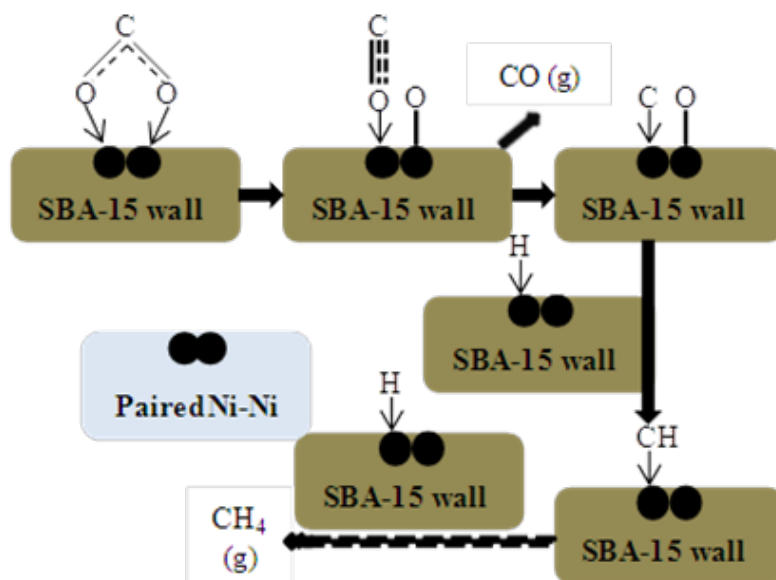


図 5.8 Ni/SBA-15 のメタン化反応メカニズム。

5.3.3 メタン化反応⁴⁾

ポスト合成法で得た触媒はメタン化反応に有利であることから、この方法で得た担持量の異なる NiO/SBA-15 を使い、CO と CO₂ 混合ガスのメタン化反応を行った。種々の温度で行った場合の最大 CH₄ 収率を表 5.2 に示す。CO と CO₂ 混合ガスのメタン化は、発熱反応であるため反応後に温度が上昇した。触媒量の増加につれて CO および CO₂ 転換率および CH₄ の収率が増大した。70 wt% NiO/SBA-15 を用いた場合には、CH₄ 収率は 91.6 % となった。CO の最大転換率は 99.9 % で、ほぼすべてが CH₄ に転換したが、CO₂ 最大転換率は 82.9 % にとどまった。

表 5.2 NiO/SBA-15 を用いた最大 CH₄ 収率

| NiO 量 (wt%) | 温度 (°C) | | 転換率 (%) | | メタン yield (%) |
|----------------|---------|-------|---------|-----------------|------------------|
| | メタン化前 | メタン化後 | CO | CO ₂ | |
| 10 | 450 | 507 | 88.3 | 49.7 | 69.6 |
| 20 | 450 | 504 | 89.4 | 50.3 | 70.0 |
| 30 | 400 | 469 | 96.7 | 63.7 | 80.6 |
| 50 | 400 | 441 | 99.5 | 74.9 | 87.4 |
| 70 | 350 | 429 | 99.9 | 82.9 | 91.6 |

5.3.4 RWGS 反応⁵⁾

直接合成法で得られる触媒の方が RWGS 反応に有利であるので、これにより得た NiO 量 10 wt % 以上の NiO/SBA-15 を用い、種々の温度で反応を行った。図 5.9 に結果を示すように、NiO 量 10 wt % の触媒を用いた場合には、CO 選択率は温度に関係なく 100 % となった。NiO 量の多い触媒 (20 wt % 以上) を用いて反応温度が 600 °C 以上の場合には CO 選択率が 100 % となったが、反応温度が 500 °C 以下の場合には、CO 選択率は 100 % にならず、CH₄ が生成した。すなわち、CO 選択率は NiO 量に影響されることがわかった。

次に、H₂/CO₂ 比が CO₂ 転換率に及ぼす影響を図 5.10 に示す。同比の増加につれて CO₂ 転換率は増加したが、増加の割合はしだいに緩くなり、2 を超えると曲線の傾きは小さくなった。これは、水素濃度

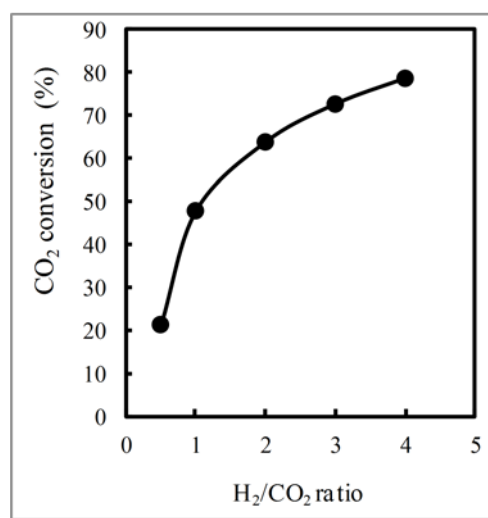
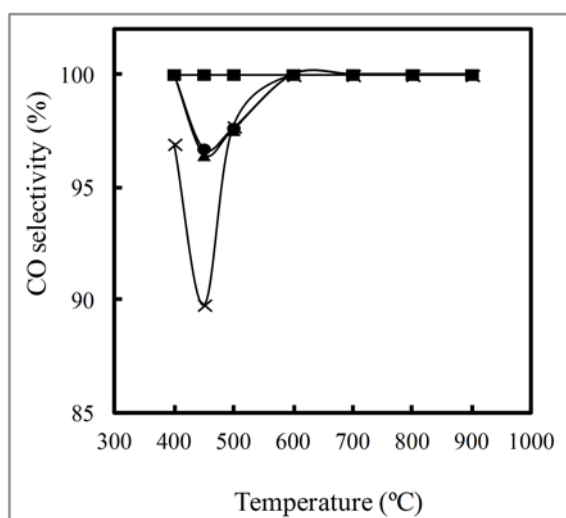


図 5.9 直接合成法で得た異なる NiO 担持量の NiO/SBA-15 の線 CO 選択性 ((■) 10 wt %, (●) 20 wt %, (▲) 30 wt %, (×) 40 wt %)。CO₂:H₂ = 60:60 ml/min

図 5.10 800 °C で直接合成法で得た NiO 担持量 10 wt% の NiO/SBA-15 の異なる H₂/CO₂ 比の CO₂ 転換率。CO₂ = 60 ml/min

が増加すると、反応平衡が右に移動することが理由と考えられた。一方、図 5.7 (A) に示したように、CO₂ 転換率は温度の増加につれて増加した。そこで、水素濃度の増加と高温が、CO₂ 転換に有利であることがわかった。

5.3.5 バイメタル酸化物/SBA-15 触媒の適用性

触媒とする金属の種類に関係なく図 5.11 の XRD パターンにより、バイメタル酸化物/SBA-15 が生成したことがわかった。

図 5.12 の TEM マップ図からは、バイメタル酸化物が SBA-15 構造に均一 (高度に) 分散されることがわかった。図 5.13 の TEM-EDX ラインプロファイルから、バイ

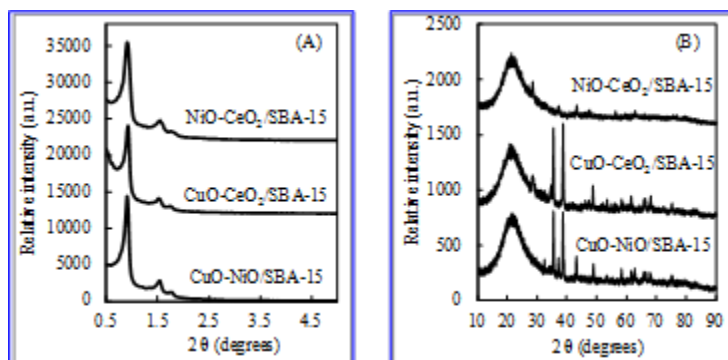


図 5.11 各種バイメタル酸化物触媒の小角 (A) と広角 (B) XRD パターン

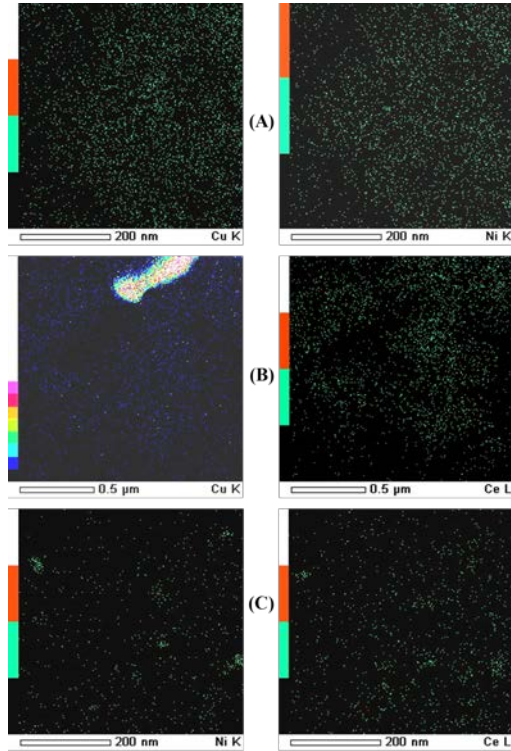


図 5.12 (A) CuO-NiO/SBA-15, (B) CuO-CeO₂/SBA-15, (C) NiO-CeO₂/SBA-15 の TEM マップ

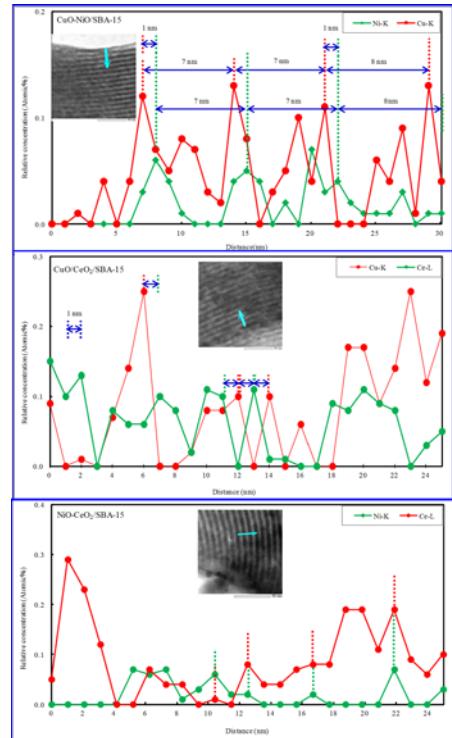


図 5.13 各種バイメタル触媒の TEM-EDX ラインプロファイル

メタル酸化物の分布が明らかになり、この結果は、図 5.14 に示すようにバイメタル酸化物の中にある酸化物が SBA-15 表面に分散してから、他の酸化物におおわれることで生じることがわかった。

バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いて求めたガス中 CO₂ の転換率を図 5.15 に示す。バイメタル酸化物の組合せに関係なく、単一酸化物/SBA-15 触媒に比較し、バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いた場合、CO₂ 転換率は高くなった。このことから、バイメタル酸化物/SBA-15 触媒中で一種類の酸化物が主活性であり、他の酸化物は助触媒的作用を果たすことが示唆される。

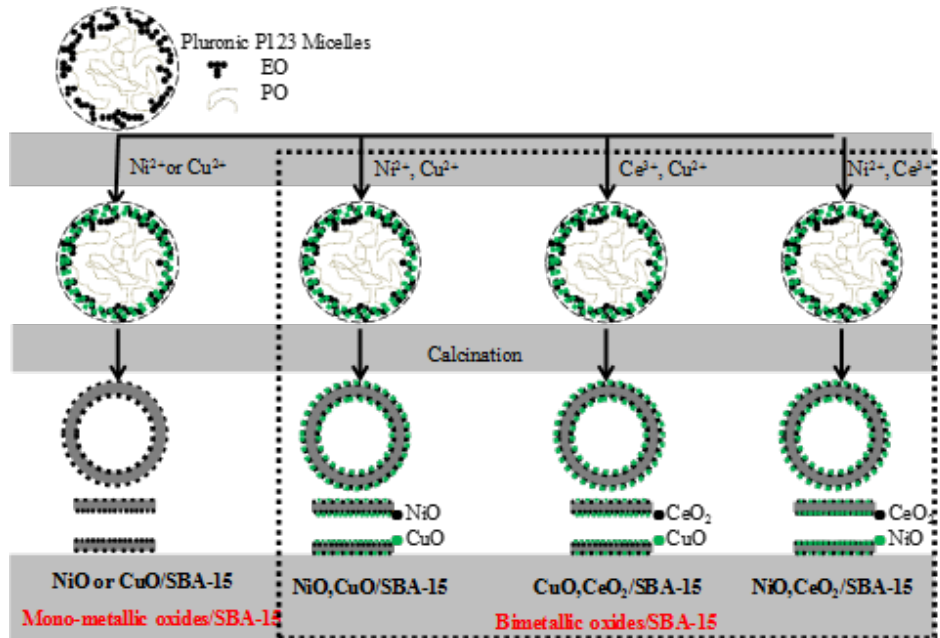


図 5.14 バイメタル触媒上の酸化物分布のイメージ

バイメタル酸化物/SBA-15 触媒を用いて求めたガス変換反応での CO 選択性を図 5.16 に示す。触媒に関係

なく、高温時には CO 選択性が 100% となった。低温時には同選択性は触媒の分散状態に依存した（メタン化反応の生起）、すなわち、触媒が単分散した場合には低温でも CO 選択性は 100% となるが、触媒が

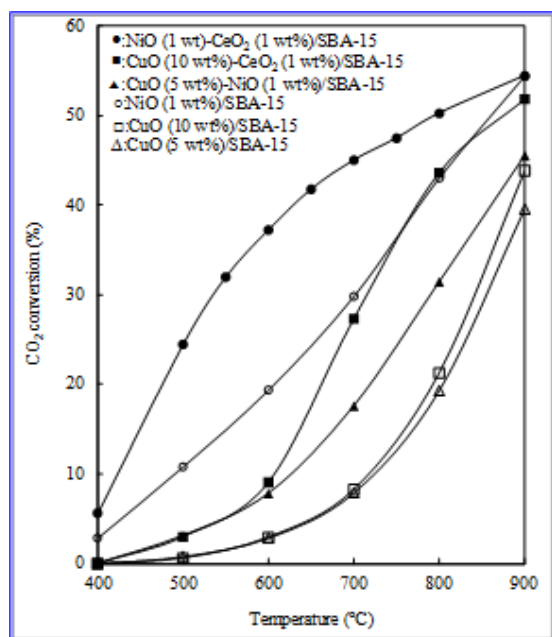


図 5.15 各種触媒を用いた CO₂ 転換率

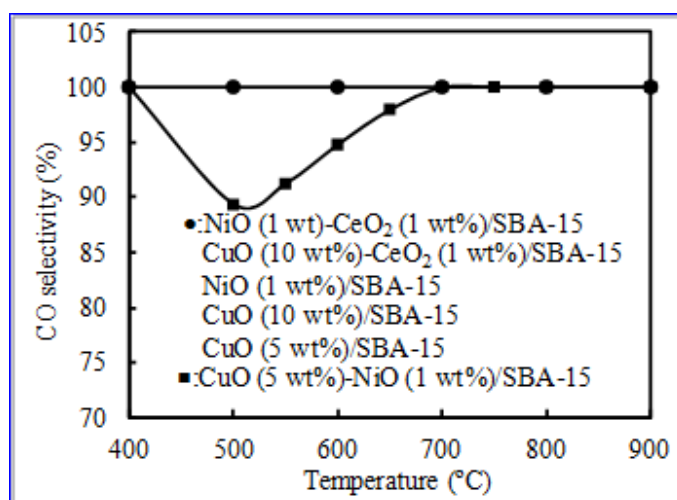


図 5.16 各種触媒を用いた反応での CO 選択性

集合体である場合には、選択性は 100% にならないことがわかった。

5.3.6 バイオマス試料からのガス化改質ガスに対する触媒変換反応特性

文献 4) に NiO/SBA-15 触媒を用い、温度や触媒量などの条件を変化させて H₂/CO₂ 系模擬ガスの逆水性ガスシフト（逆シフト）反応特性を明らかにし、高温で CO₂ が高転換率で同反応により CO に変換され

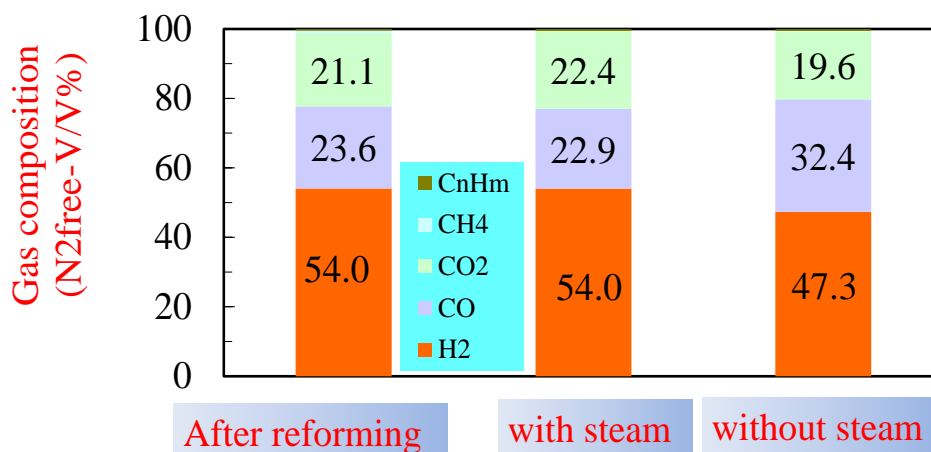


図 5.17 750 °C でのバイオマスガス化ガスの化学変換

ることを見出した。そこで、NiO/SBA-15 触媒を用い、ガス化ガスの化学変換を 750 °C の高温で行った。750 °C でガスの化学変換を行った結果を図 5.17 に示す。改質後ガス組成に比較し、水蒸気存在下での化学変換後ガス組成の変化はみられなかった。

一方、水蒸気を除くと、CO₂の逆シフト反応により14.4%の転換率でCOに変換したため、CO₂と水素の組成が減少し、替わってCO比が増加した。以上の結果より、生成物とする水蒸気はCO₂の逆シフト反応に大きな影響を及ぼし、COへの化学変換を阻害し、ガスを化学変換するためには、水蒸気除去が必要であることがわかった。

文献⁵⁾にNiO/SBA-15触媒を用い、温度や触媒量などの条件を変化させてH₂/CO₂系模擬ガスのメタン化反応特性を明らかにし、低温でCO₂が高転換率で同反応によりCH₄に変換されることを見出した。従って、NiO/SBA-15触媒を用い、ガス化ガスの化学変換を低温で行った。次に、低温でガスの化学変換を行った結果を図5.18と5.19に示す。図5.18に改質後ガス組成に比較し、水蒸気存在下（ガス化条件S/C

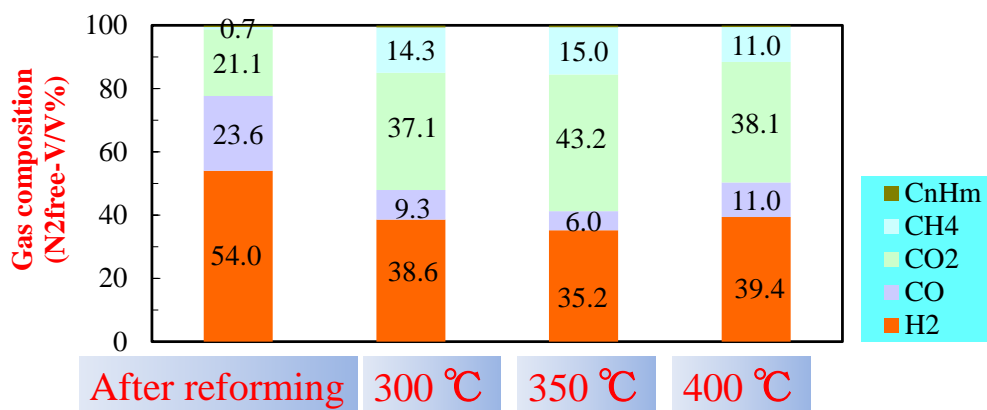


図 5.18 水蒸気下低温域でのバイオマスガス化ガスの化学変換

= 1) での化学変換後メタンの組成比が350°Cで約15%増加した。また、COの水性ガスシフト反応によりCO₂の組成が増加した。図5.19に水蒸気を除くと、改質後ガス組成に比較し、化学変換後メタンが約23%増加した。以上の結果により、水蒸気はメタン化反応に対しても大きな影響を及ぼし、CH₄への化学変換を阻害し、ガスを化学変換する際には水蒸気除去が非常に重要であることが示された。また、水蒸気を除くと、COの水性ガスシフト反応を抑制することができた。

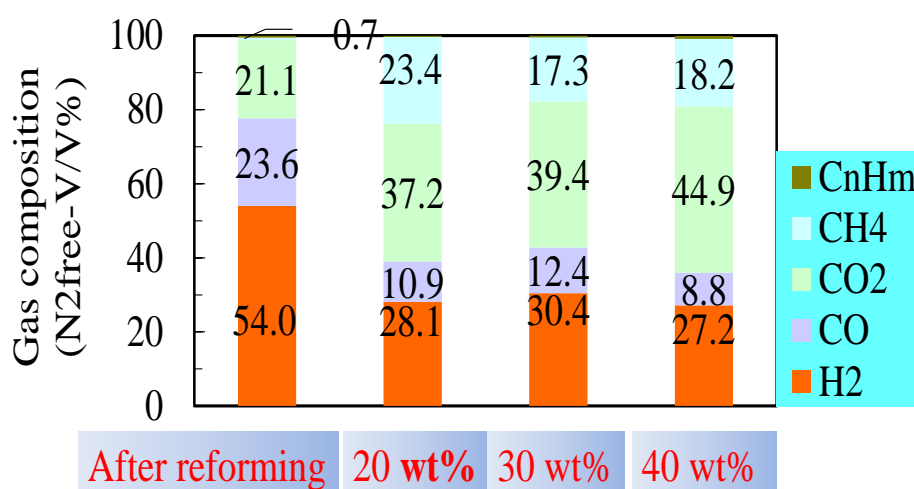


図 5.19 水蒸気無しで低温域でのバイオマスガス化ガスの化学変換

4. 結論

廃棄物バイオマスの再生資源化の目的で、ガス化により水素を回収し、熱分解ガス中の CO_2 および CO 含有ガスから有用なガスへの変換をめざすため、触媒を活用することとした。そのため、触媒調製においてポスト合成法 (SBA-15(Santa Barbara No.15)担体を得てからニッケルを担持する方法) と、直接合成法 (ニッケル源を SBA-15 合成出発ゲルに入れ、水熱合成する方法) とを用いて、高比表面積でかつ規則的構造を持つメソポーラスシリカ SBA-15 構造に酸化ニッケル (NiO) を高密度に分散する触媒の開発を目指した。X線回折 (XRD) 法、窒素 (N_2) 吸着測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により触媒の微細構造を明らかにし、NiO 粒子が SBA-15 材料の構造に分散されることを明らかにした。この触媒を改質触媒とし用い、水素が高い収率で回収できた。また、この触媒を用い、温度、触媒量、ガス組成などの条件を変化させて模擬熱分解ガス ($\text{CO} + \text{CO}_2$) のメタン化と逆シフト反応特性を明らかにし、高転換率で CH_4 と CO に変換されることを見出した。

参考文献

- 1) 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)
- 2) B.-W. Lu, Y. Inagi, A. Endo : Characteristics of SBA-15 synthesized by one-step method, Journal of Nanoscience Nanotechnology, Vol.11, 2361-2367 (2011)
- 3) B.-W. Lu, K. Kawamoto : A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, Materials Research Bulletin, Vol.47, 1301-1305 (2012)
- 4) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Direct synthesis of highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for producer gas conversion, *RSC Advances*, Vol.2, 6800-6805 (2012)
- 5) B. Lu, K. Kawamoto : Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas, *Fuel*, Vol.103, 699-704 (2013)

6. 研究開発プロセスの地域適用による技術およびシステム連携

本研究においては、ガス化を第1工程として、第2工程の改質に有効な触媒の開発、さらに改質後段においてガス質の変換を行う反応工程で有効な触媒の開発を行った。これらの要素技術を有機的に組み合わせて一連のシステムとして機能させることが必要である。そこで、最終章の6.1においては、以下に示す3つの観点から具体的な連携に関する事項について検討を加えた。

- ① 一連のプロセスに関する物質収支のシミュレーションにもとづく評価
- ② 実際の地域における廃棄物系バイオマスの分布および搬出・運搬に係る課題の抽出と最適化
- ③ ガス質の変換による製造ガスの有効利用システムの設計と評価

①に関しては、6.1において、②に関しては、6.2～6.4において、③に関しては、6.5において検討した。以下にその詳細を記述する。

6.1 研究開発プロセスの実用性評価と試設計

6.1.1 評価の基本および設計方法

本研究の開発プロセス全体概要は、図6.1に示すようにブロックフローとして表示することができる。このプロセス構成に沿って、化学工学計算ソフトウェア AspenPlus でシミュレーションモデルを構築し、計算・評価した。図6.2には AspenPlus のフローシートを示す。

処理対象に用いた木質、RDF および RPF の組成は表6.1の値をもとに入力値とした。これらの中で、エンタルピー、密度計算モデルは Aspen Plus 内蔵の石炭用モデルで行った。

表6.1の各バイオマス成分の工業分析・元素分析値より元素ガスの収率を Calculator ブロック DECOMP で計算し、RYIELD (収率指定反応器：ブロック名 DECOMP) に与えることで元素ガスを計算した。原料バイオマスが混合供給される場合は、各原料の供給量に応じた収率配分を与えるように Calculator ブロックを設定した。

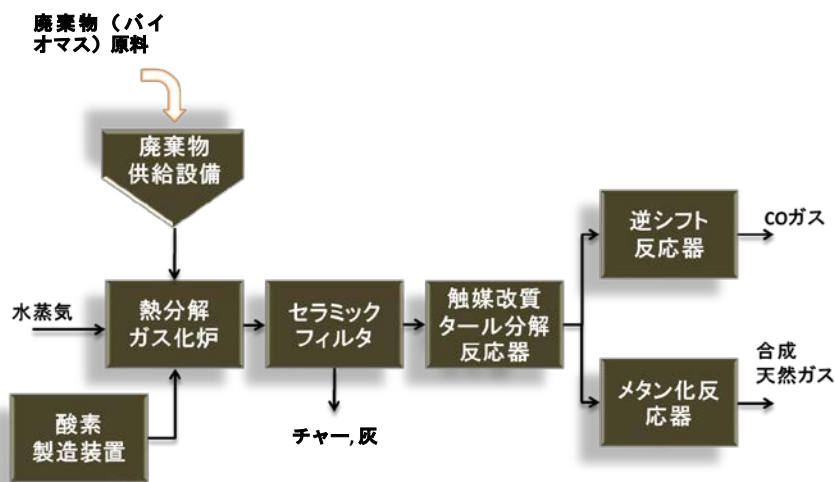


図 6.1 ガス化改質多段触媒変換プロセスのブロックフロー表示

触媒を用いた改質反応について

では、木質と RPF については RGIBBS ブロックにおいて、改質反応器内で起こると想定される諸反応式(2.において記述した)を記述し、改質反応についてはガス化工程のモデル化と同様、Calculator ブロック (TARCONV) を用いて実験データから改質反応の進行度を計算して設定するようにモデル化を実施した。

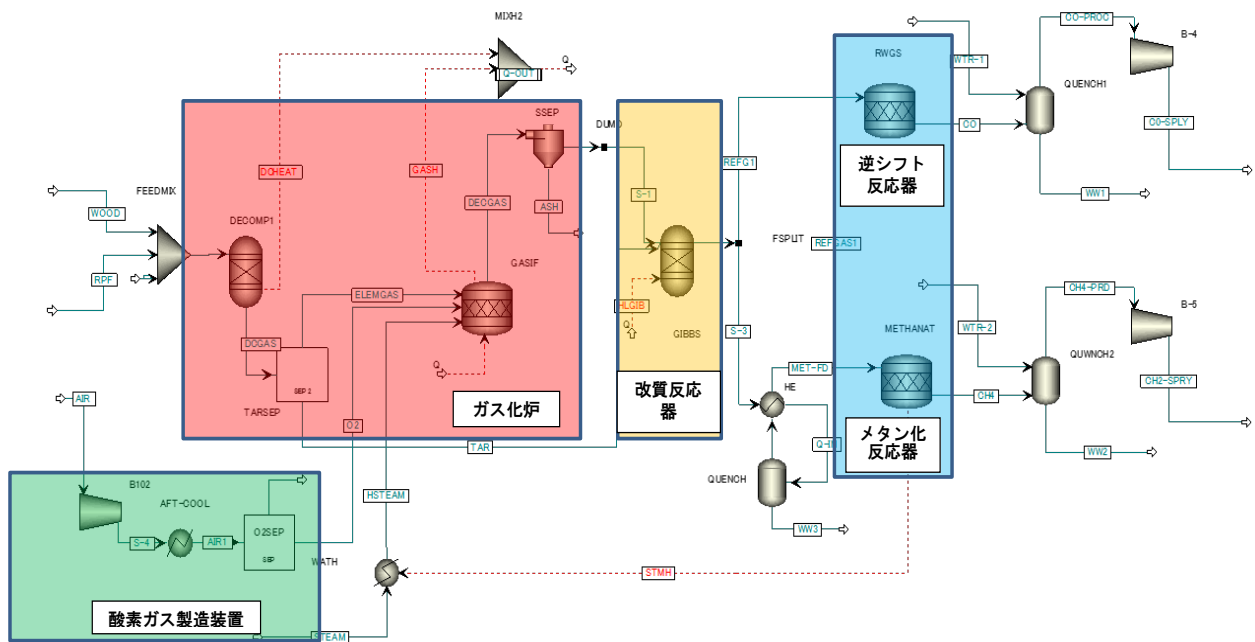


図 6.2 ガス化改質多段触媒変換プロセスのシミュレーションフロー

逆シフト反応工程については、各種温度条件での CO_2 転化率のデータより、転化率ベースの反応器モデル RSTOIC (ブロック名 RWGS) を用いた。流入する CO_2 の転化率を指定した。温度はガス化改質工程と同一とした。メタン化反応についても、 CO 、 CO_2 転化率のデータをもとに、転化率ベースの反応器モデル RSTOIC (ブロック名 METHANAT) を用いた。反応器の温度は 350°C 一定とした。

次に、実際のプラント施設の成立要件について評価するために、木質廃棄物と RPF を重量比で 1:1 に混合したものを原料とする場合、および RDF を原料とする場合であってそれぞれ処理規模を 50 t/日および 100 t/日の 2 水準によってシミュレーションを行った。また、この条件をもとに設備およびプラントの試設計とコストの算定を行った。

6.1.2 結果と考察

プロセスからの生成物である逆シフト反応からの CO およびメタン化反応からの CH_4 ほか各種化合物の生成濃度計算結果を表 6.2(a), (b)に示す。前者においては、生成ガス中 H_2 濃度が 53~55%、 CO 濃度が 34~35%、後者においては

表 6.1 ガス化原料物の組成設定データ

木質系廃棄物

| 工業分析値 | | | 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% | 11.4 | 水素 | 乾 wt% | 6.3 |
| 揮発分 | 乾 wt% | 84.0 | 炭素 | 乾 wt% | 48.5 |
| 固定炭素 | 乾 wt% | 15.7 | 酸素 | 乾 wt% | 44.9 |
| 灰分 | 乾 wt% | 0.3 | 窒素 | 乾 wt% | <0.01 |
| 高位発熱量 | MJ/kg | 19.8 | 塩素 | 乾 wt% | 0.0046 |
| 低位発熱量 | MJ/kg | 16.0 | 硫黄 | 乾 wt% | 0.0063 |

RDF

| 工業分析値 | | | 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% | 2.0 | 水素 | 乾 wt% | 6.4 |
| 揮発分 | 乾 wt% | 74.7 | 炭素 | 乾 wt% | 45.4 |
| 固定炭素 | 乾 wt% | 12.9 | 酸素 | 乾 wt% | 34.3 |
| 灰分 | 乾 wt% | 12.4 | 窒素 | 乾 wt% | 1.1 |
| 高位発熱量 | MJ/kg | 18.6 | 塩素 | 乾 wt% | 0.4 |
| 低位発熱量 | MJ/kg | 16.7 | 硫黄 | 乾 wt% | 0.1 |

RPF

| 工業分析値 | | | 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 |

表 6.2 ガス化生成物の組成計算結果 ((a) 逆シフト反応、(b) メタン化反応)

(a)

| CO製品ストリーム | | | | |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| 原料 | WOOD+RPF | | RDF | |
| 投入量/日 | 50t | 100t | 50t | 100t |
| Mole Flow kmol/hr | | | | |
| WATER | 88.64415 | 176.6404 | 80.08989 | 160.1798 |
| H2 | 44.20758 | 88.37273 | 47.65423 | 95.30847 |
| CH4 | 1.605823 | 3.209709 | 0.231508 | 0.463015 |
| CO2 | 8.474464 | 16.9397 | 7.480114 | 14.96023 |
| N2 | 0.538759 | 1.076991 | 0.862797 | 1.725593 |
| O2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CL2 | 0.003132 | 0.006255 | 0.057484 | 0.114968 |
| CO | 28.83853 | 57.64872 | 30.88162 | 61.76324 |
| C2H2 | 0.003727 | 0.007448 | 1.82E-09 | 3.64E-09 |
| C2H4 | 0.437756 | 0.874748 | 2.57E-07 | 5.13E-07 |
| C2H6 | 0.069034 | 0.137936 | 2.3E-07 | 4.59E-07 |
| C6H6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C7H8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2S | 0.008729 | 0.017432 | 0.031766 | 0.063531 |
| NH3 | 0.001077 | 0.002148 | 0.001513 | 0.003027 |
| HCN | 6.19E-05 | 0.000124 | 1.02E-05 | 2.04E-05 |
| 合計 | 172.8328 | 344.9343 | 167.2909 | 334.5819 |
| 合計(DRY BASE) | 84.18867 | 168.2939 | 87.20104 | 174.4021 |
| Mole Frac(DRY BASE) | | | | |
| H2 | 0.525101 | 0.525109 | 0.546487 | 0.546487 |
| CH4 | 0.019074 | 0.019072 | 0.002655 | 0.002655 |
| CO2 | 0.10066 | 0.100655 | 0.08578 | 0.08578 |
| N2 | 0.006399 | 0.006399 | 0.009894 | 0.009894 |
| O2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CL2 | 3.72E-05 | 3.72E-05 | 0.000659 | 0.000659 |
| CO | 0.342546 | 0.342548 | 0.354143 | 0.354143 |
| C2H2 | 4.43E-05 | 4.43E-05 | 2.09E-11 | 2.09E-11 |
| C2H4 | 0.0052 | 0.005198 | 2.94E-09 | 2.94E-09 |
| C2H6 | 0.00082 | 0.00082 | 2.63E-09 | 2.63E-09 |
| C6H6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C7H8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2S | 0.000104 | 0.000104 | 0.000364 | 0.000364 |
| NH3 | 1.28E-05 | 1.28E-05 | 1.74E-05 | 1.74E-05 |
| HCN | 7.35E-07 | 7.35E-07 | 1.17E-07 | 1.17E-07 |

(b)

| CH4製品ストリーム | | | | |
|-------------------|-------------|------------|------------|------------|
| 原料 | WOOD+RPF | | RDF | |
| 投入量/日 | 50t | 100t | 50t | 100t |
| Mole Flow kmol/hr | | | | |
| WATER | 70.83457 | 141.5363 | 64.36281 | 128.7256 |
| H2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CH4 | 17.14587 | 34.27467 | 16.80852 | 33.61704 |
| CO2 | 10.89397 | 21.77731 | 9.566087 | 19.13217 |
| N2 | 0.5387715 | 1.077024 | 0.8628052 | 1.72561 |
| O2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CL2 | 0.00313734 | 0.00627088 | 0.0575311 | 0.1150622 |
| CO | 10.87915 | 21.74782 | 12.21687 | 24.43374 |
| C2H2 | 0.00373048 | 0.00745692 | 1.82E-09 | 3.65E-09 |
| C2H4 | 0.4381166 | 0.8757588 | 2.57E-07 | 5.14E-07 |
| C2H6 | 0.0691044 | 0.1381321 | 2.30E-07 | 4.59E-07 |
| C6H6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C7H8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2S | 0.0087474 | 0.0174833 | 0.0317885 | 0.0635771 |
| NH3 | 0.00108268 | 0.00216363 | 0.00151733 | 0.00303467 |
| HCN | 6.20E-05 | 0.00012397 | 1.02E-05 | 2.04E-05 |
| 合計 | 110.8163124 | 221.460514 | 103.90794 | 207.815855 |
| 合計(DRY BASE) | 39.98174242 | 79.9242136 | 39.5451298 | 79.0902554 |
| Mole Frac | | | | |
| H2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CH4 | 0.428842679 | 0.42883983 | 0.42504654 | 0.42504654 |
| CO2 | 0.272473477 | 0.27247431 | 0.24190301 | 0.24190301 |
| N2 | 0.013475431 | 0.01347557 | 0.02181823 | 0.02181823 |
| O2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CL2 | 7.84694E-05 | 7.846E-05 | 0.00145482 | 0.00145482 |
| CO | 0.272102905 | 0.2721055 | 0.3089349 | 0.3089349 |
| C2H2 | 9.33045E-05 | 9.33E-05 | 4.609E-11 | 4.609E-11 |
| C2H4 | 0.01095792 | 0.01095737 | 6.4939E-09 | 6.4939E-09 |
| C2H6 | 0.001728399 | 0.00172829 | 5.8064E-09 | 5.8064E-09 |
| C6H6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C7H8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2S | 0.000218785 | 0.00021875 | 0.00080386 | 0.00080386 |
| NH3 | 2.70794E-05 | 2.7071E-05 | 3.837E-05 | 3.837E-05 |
| HCN | 1.55121E-06 | 1.5511E-06 | 2.5818E-07 | 2.5818E-07 |
| ***DRY VAPOR*** | | | | |
| LHV kJ/kg | 16091.65 | 16091.53 | 15974.48 | 15974.48 |
| HHV kJ/kg | 17520.73 | 17520.6 | 17362.86 | 17362.86 |
| MassFlow kg/h | 1089.337 | 2177.609 | 1062.215 | 2124.43 |
| 総熱量(LHV) kJ/h | 17,529,230 | 35,041,061 | 16,968,332 | 33,936,665 |

生成ガス中 CH₄濃度が 43%程度と求められた。後者は条件設定面で比較的容易であるが、反応に多くの H₂を要するため、この点留意が必要であることが示された。

機器および設備建設費の試算結果を表 6.3 に示す。これによると、機器に要する経費は 50 t/d 規模で約 14 億円、100 t/d 規模の場合約 23 億円と算定された。全体の建設費については、50 t/d 規模で約 30 億円、100 t/d 規模で約 50 億円となった。従来の焼却施設と概ね同水準の値である。ただし、この試算については、設備の建屋および原料のストックヤードなどについては考慮されていない。

また、事業性の評価を行う場合に重要となる開発触媒の評価に関しては、概略以下の結果となった。触媒の製造供給単価について、15,000 円/kg ないし 30,000 円/kg とした。このとき触媒の寿命を 6 か月とすると、触媒価格が 15,000 円/kg である場合において事業が成立すると推定された。ただし、これはいくつかの仮定、設定の上での結果であることは留意する必要がある。

次に、100 t/d 規模すなわち 4,166 kg/h の量でプラントに廃棄物が入力されるとき物質収支を示したのが、図 6.3 である。窒素を含めない条件において、H₂ガス組成 42%のガスが約 41,000 m³/h の量だけ得られ、これの 1/2 量のガスを逆シフトおよびメタン化工程それぞれに注入することによって CH₄組成 40%のガスが 6,900 m³/h 得られるという収支になる。この CH₄量は約 15 t/d である。

図 6.4 は、ガス化およびその後の改質・ガス変換工程それぞれに関する概略の配管計装設計図である。

表 6.3 機器および設備建設費の試算結果

| 項 目 | | 50 t/d 金 額 | 100 t/d 金 額 | 機器費を100% とした場合の比 率 (%) | 備 考 |
|-----|-------------------------|---------------|----------------|------------------------------|-----|
| 1. | 機器費 | | | | |
| 1) | ガス化設備パッケージ (機器費のみ) | 744,000 | 1,206,000 | | |
| 2) | ガス化設備パッケージ以外 | 637,970 | 1,053,962 | | |
| | 機器費合計 | 1,381,970 | 2,259,962 | 100.0% | |
| 2. | 工事費 | 1,381,970 | 2,259,962 | 100.0% | |
| 3. | その他 (共通設備、設計費、試運転費等) | 276,394 | 451,992 | 20.0% | |
| | (1.～3.) の 合 計 | 3,040,334 | 4,971,916 | 220.0% | |

| | 機器名 | 50 t/d 金 額 | 100 t/d 金 額 |
|---|-------------------|---------------|----------------|
| 1 | ガス化設備パッケージ | 744,000 | 1,206,000 |
| 2 | 改質器 | 48,900 | 120,900 |
| 3 | 酸素製造装置 | 200,000 | 176,100 |
| 4 | フィルター(セラミック、バグ) | 92,420 | 174,300 |
| 5 | ガスホルダー | 150,800 | 300,300 |
| 6 | 前処理設備(ホッパー、コンベヤ等) | 145,850 | 282,362 |
| | 合 計 | 1,381,970 | 2,259,962 |

実際の設計に際しては、さらに詳細な設計の積み上げ作業が必要であるものの、基礎となる概略の施設設計が得られた。

6.1.3 結論

開発プロセス全体構成に沿って、化学工学計算ソフトウェア AspenPlus を用いてシミュレーションを行い評価した。その結果、(1) 反応において多量の H_2 を要するメタン化反応では、水素の供給が重要な条件因子であること、(2) 日量 50 t ないし 100 t の規模を想定した実施設においては、触媒の価格と寿命が事業成立の重要な要素となること、(3) 物質収支計算から CO および CH_4 の生成量を推定し、100 t/d の処理時に 1/2 量をメタン化すると 15 t/d の CH_4 を製造できること、などを知見として得た。

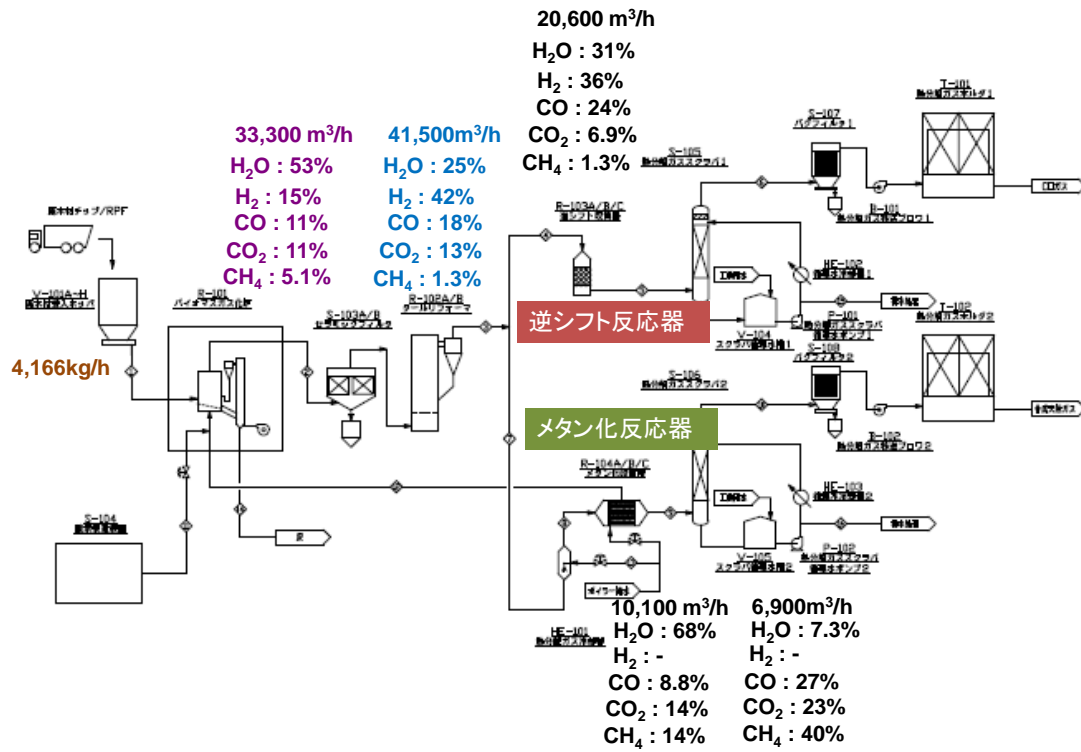


図 6.3 ガス化改質多段触媒変換プロセスの推算物質収支

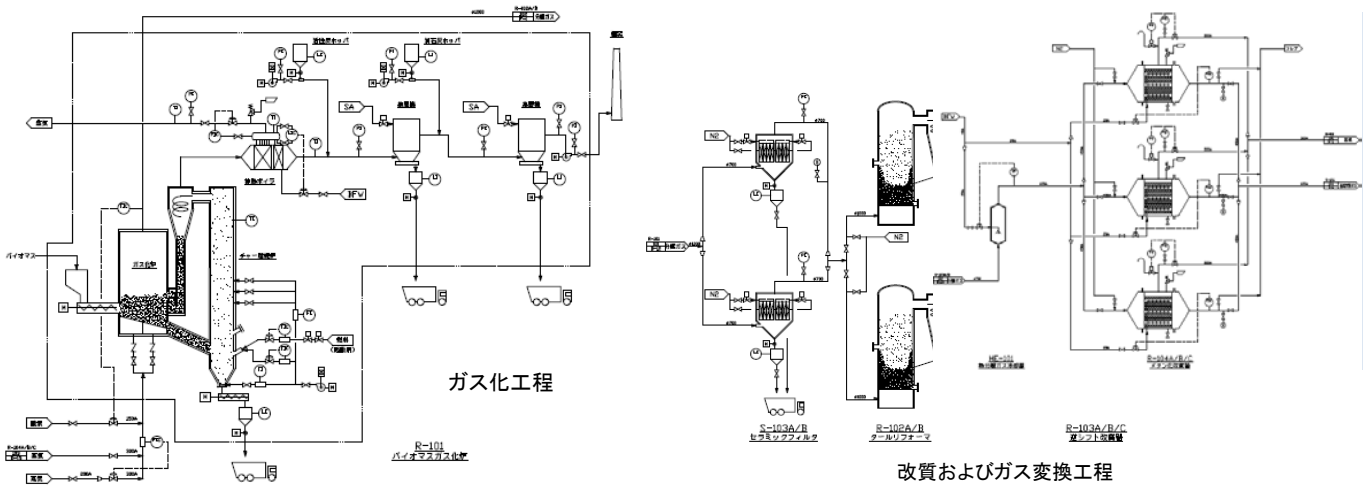


図 6.4 ガス化改質多段触媒変換プロセスの配管計装の試設計

6.2 開発プロセスの適用に向けた地域のバイオマスの実態評価

6.2.1 研究目的

開発プロセスを実用に供する上で、地域特性を技術適用の条件に的確に反映させること、そのために地域ごとに廃棄物系バイオマス賦存量やそれらの現状の利用状況などに関する情報が非常に重要である。そこで、本研究では、具体的な対象地域として埼玉県を例にとり、賦存量などの廃棄物系バイオマス情報の収集・整理・解析を行い、当該地域におけるバイオマス利活用の課題を抽出するとともに、開発プロセスを導入した場合の地域システム解析を行うための設計諸元とする。

6.2.2 研究方法

研究対象地域は関東平野の中央に位置し、1都6県に取り囲まれている。東西に約103km、南北に約52km、面積およそ3,800km²であり、県の西側（秩父地域）に山地が多く、その面積が県全体の約1/3、残りの約2/3が平地である。埼玉県の県内総生産は、20兆4,311億円（平成21年度）で全国第5位、農業産出額は2,004億円（平成22年）で全国第17位である。研究では、まず、埼玉県農林部ほかから入手した平成22年度基礎データを整理、解析し、廃棄物系バイオマスの賦存量、利用状況を明らかにした。

6.2.3 結果と考察

埼玉県内におけるバイオマスの種類別賦存量と利用量および利用方法を表6.4に示す。バイオマス賦存量は湿潤重量で168万トンであり、そのうち種類別では、家畜排せつ物が76万トン（45.4%）と最も多く、それに次いで食品残さが52万トン（31.3%）、稲わら23万トン（13.8%）、もみ殻（3.3%）、林地残材（2%）であった。利用率でみると、家畜排せつ物は99%と高く、たい肥化や直接ほ場還元が行われている。食品残さは、利用率が66%と比較的低く、さらに利活用の向上が望まれる。

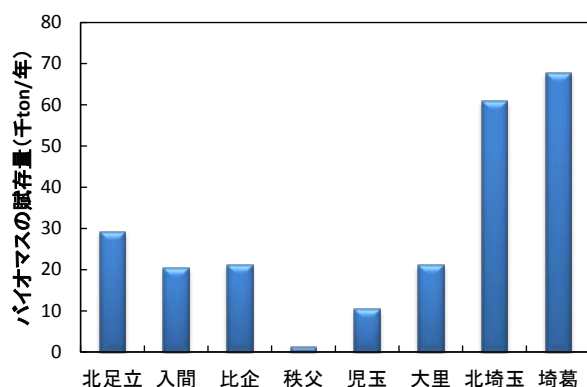
ここで、これらをガス化改質プロセスの原料としてみると、家畜排せつ物や食品残さおよび農業集落排水汚泥は含水率が高いため、水分を蒸発させるために多量のエネルギーを乾燥プロセスで必要とする。このため、全体のシステムの効率が低くなる要因となる。含水率の低い試料である稲わら、もみ殻、麦わらは利用率が96%、73%、35%であり、ほ場へのすき込み、飼料やたい肥化などに利用されている。利用されていないものは、焼却処分されている。そのため、これまで焼却処分されているものをエネルギー回収にあてる必要がある。剪定枝（果樹）は、現在、日本梨のみがまとまった規模で発生しているが、病気の発生源となることが懸念されているため、原則焼却処分されている。林地残材の利用率は2%と低く、収集や搬出・運搬などのコスト面の制約があるため、ほとんど未利用である。

図6.5にバイオマスの地域別の賦存状況を示す。北埼玉地域や埼玉葛地域等の東部地域で稲作が盛んなため、稲わら、もみ殻などのバイオマス賦存量がそれらの地域で高く、林地残材や製材工場等の林産系バイオマスは、森林資源に恵まれている秩父地域等の西部地域で高かった。さらに、これらのバイオマス賦存量をエネルギー換算した結果を表6.5に示す。農産系バイオマス（稲わら、もみ殻、麦わら）のエネルギー量は、3.91 PJ/yであり、林産系バイオマス（剪定枝、林地残材、製材工場等残材）のエネルギー量は、0.34 PJ/yであった。

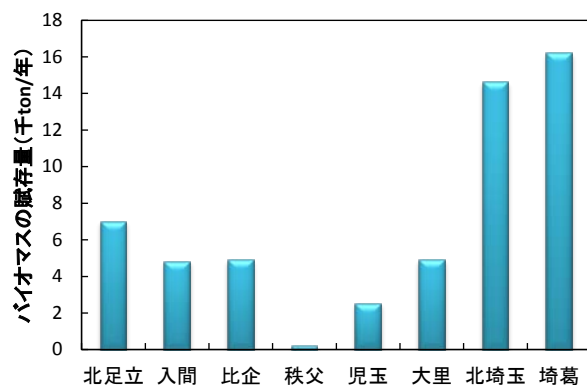
表 6.4 バイオマスの種類別賦存量と利用量

| 区分 | 有機物量 (湿潤重量) | | | | | 利用方法 | | |
|------|-------------|-----------|------------|-----------|---------|---------|------------------------------|-------------------------------------|
| | 賦存量 ton | 構成比 % | 利用量 Ton | 利用率 % | 未利用量 | | | |
| 廃棄物系 | 家畜排泄物 | 765,473 | 45.4 | 759,172 | 99 | 6,301 | たい肥 70%,ほ場還元 30% | |
| | 食品残さ | 526,935 | 31.3 | 347,777 | 66 | 179,158 | 飼料 75%,たい肥 19%,油脂 3%,その他 3% | |
| | 農業集落排水汚泥 | 28,792 | 1.7 | 25,933 | 90 | 2,859 | 肥料 65%,建設資材 35% | |
| | 製材工場等残材 | 17,470 | 1.0 | 17,295 | 99 | 175 | チップ 46%,ペレット燃料 10%,おが粉,他 44% | |
| | 小計 | 1,338,670 | 79.4 | 1,150,177 | 86 | 188,493 | | |
| 未利用系 | 非食部 | 稲わら | 232,152 | 13.8 | 222,800 | 96 | 9,352 | すき込み 82%,たい肥 7%,敷料 3%,飼料 3%,加工用等 5% |
| | | 麦わら | 23,480 | 1.4 | 8,218 | 35 | 15,262 | すき込み 65%,たい肥 21%,加工用等 14% |
| | | もみ殻 | 55,136 | 3.3 | 40,200 | 73 | 14,936 | たい肥 35%,園芸用 10%,敷料 8%,その他 47% |
| | | 剪定枝 | 2,610 | 0.2 | 0 | 0 | 2,610 | |
| | 林地残材 | 32,910 | 2.0 | 658 | 2 | 32,252 | | |
| | 小計 | 346,288 | 20.6 | 271,876 | 79 | 74,412 | | |
| 資源作物 | 1 | 0 | 1 | 100 | 0 | | | |
| 合計 | 1,684,95 | 100% | 1,422,054 | 84 | 262,905 | | | |

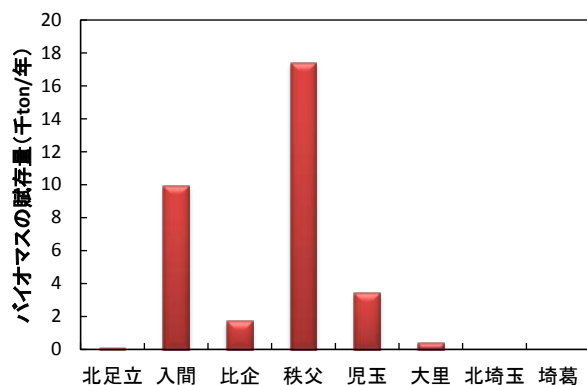
(a)稲わら



(b)もみ殻



(c)林地残材



(d)製材工場等残材

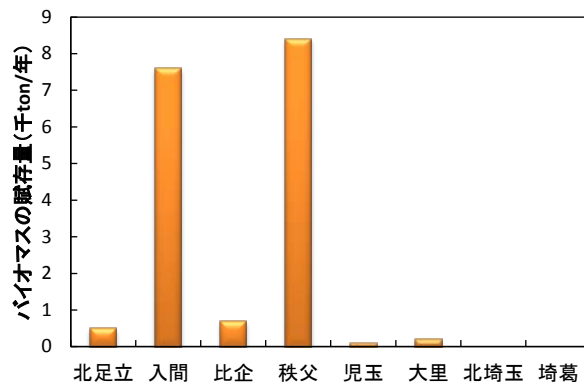


図 6.5 地域別のバイオマス賦存量

表 6.5 バイオマスのエネルギー換算値

| 分類 | 品目 | 賦存量 (ton/y) | 換算方法 | | 換算結果 (PJ/y) |
|--------------|---------|----------------|------------|---------------------|----------------|
| | | | 含水率 (%) | | |
| 農産系 バイオマス | 稲わら | 232,152 | 10 | 燃焼,3,250kcal/kg-dry | 2.84 |
| | もみ殻 | 55,136 | 10 | 燃焼,3,750kcal/kg-dry | 0.78 |
| | 麦わら | 23,480 | 10 | 燃焼,3,250kcal/kg-dry | 0.29 |
| 林産系 バイオマス | 剪定枝 | 2,610 | 20 | 燃焼, 2,000kcal/kg | 0.017 |
| | 林地残材 | 32,910 | 20 | 燃焼, 2,000kcal/kg | 0.22 |
| | 製材工場等残材 | 17,470 | 20 | 燃焼, 2,000kcal/kg | 0.12 |
| | | | | 合計 | 4.26 |

6.2.4 結論

埼玉県バイオマス賦存状況をみると、大里地域や児玉地域等の北部地域で農産系バイオマスである稲わら、もみ殻、麦わらの賦存量が多く、秩父地域等の県西部地域において林産系バイオマスである林地残材、製材工場等残材の賦存量が多かった。これらのバイオマスを原料として、本開発プロセスを適用する場合、これらの地域をターゲットにする必要がある。とくに、林地残材においては、収集、搬出・運搬等のコスト面の制限があることから、施設の最適な施設立地が重要である。また、剪定枝において、果樹だけでなく、道路沿いの樹木などの剪定枝などについてもガス化原料の可能性を検討する必要がある。

6.3 開発プロセスの適用性評価 - 収集運搬・処理プロセスの事例解析

6.3.1 研究目的

処理の対象物をどのような方法によって処理施設まで運ぶのかは、現実的な課題である。研究対象例に取りあげた埼玉県では、県内一自治体の加須（かぞ）市において、地域施策として、市内から発生する樹木の剪定枝、幹、落ち葉および木製家具類等の木くず類を市の施設で焼却処分せずに、民間事業者において再資源化（チップ化）する事業（緑のリサイクルシステム構築事業）を実施した。製造されたチップは、木質発電施設などでエネルギー回収された。本研究では、開発プロセス導入による地域最適システムの構築を目的として、本事業を対象事例としたシステム解析を行った。

(1) 緑のリサイクルシステム構築事業

加須市は埼玉県の北東部に位置する市であり、面積が約 133km²、人口約 11 万人（平成 23 年）である。市内で発生し収集した樹木の剪定枝、根、幹、刈草、落ち葉、芝、竹、木製家具等の木くず類は、加須市の許可を受けた一般廃棄物処理施設（破砕、80t/日、(株)クワバラ・パンぷキン）に受け入れた。平成 23 年度に行われた本事業において、施設に搬入された木くず類の総量は、約 3,000 トンであった。受け入れた木くず類は、破砕後、燃料チップとして製紙工場や木質発電施設に出荷された。

(2) バイオマス利用による温室効果ガス削減効果の解析

対象バイオマスは、平成 23 年度に行った緑のリサイクルシステム構築事業で収集した木くず類とした。解析対象としたバイオマス利用システムのシナリオは、従来の処理方法である全量を都市ごみ焼却施設

で焼却し発電しないシナリオ「発電なし」と都市ごみ焼却施設で全量焼却し、回収熱を発電利用するシナリオ「蒸気発電」と破碎後の木質チップ全量を木質バイオマス専焼発電所で発電利用するシナリオ「木質発電」を設定した。焼却処理での発電効率は、結果に影響を及ぼす重要な因子であると考えられる。発電効率は、施設規模や竣工年度により差があるため、都市ごみ焼却施設の発電効率は、7%、10%、15%の3種類を設定した。また、木質バイオマス専焼発電所は、公称値である30%に設定した。さらに、開発プロセス導入シナリオに対しては、開発プロセスから精製されるガスはメタンを高濃度としたガス組成として、この精製ガスを、ガスエンジン（GE）または固体酸化物系燃料電池（SOFC）で利用するシナリオを設定した。

木くず類の収集プロセスにおいて、走行距離は、Ishikawa¹⁾が提案したグリッドシティモデルを用いて、以下の計算式から算出した。

$$X = \left(1 + \frac{f \times q \times \sqrt{N}}{W} \right) \times \sqrt{A} \quad (6.1)$$

ここで、Xは収集輸送距離、fは収集頻度（回/年）、qは収集車積載量（kg/台）、Nは全収集ステーション数（箇所）、Wは年間ごみ排出量（kg/年）、Aは収集面積を表わす。また、処理施設から木質バイオマス専焼発電所までの木質チップの運搬距離は、地図上の道路距離から求めている。

評価項目はエネルギー回収率と温室効果ガス（GHG）削減効果とした。エネルギー回収率は式(2)および(3)で定義した。

$$\begin{aligned} \text{エネルギー回収率（一次エネルギー換算）[\%]} = \\ \frac{\text{回収エネルギー[GJ/日]}}{\text{原料熱量[GJ/日]}} \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \text{回収エネルギー[GJ/日]} = \\ \text{代替エネルギー[GJ/日]} - \text{投入エネルギー[GJ/日]} \end{aligned} \quad (6.3)$$

6.3.3 結果と考察

木くず類の利用システム（既存技術）の試算結果を表6.6に示す。緑のリサイクルシステム構築事業が行われる以前の木くず類を全量焼却処分「発電なし」シナリオにおいて、エネルギー収支をみると、木くず類の収集回収で7.3 GJ/日であり、中間処理で4.3 GJ/日と、この2つで全体の大部分を占めていた。また、GHG排出の観点からみると、木くず類の収集において、軽油換算で0.54 t-CO₂/日、電力由来のものから0.5 t-CO₂/日、残さ搬出で0.01 ton-CO₂/日と全体で1.05 t-CO₂/日のGHGが排出されている。そこで、発電効率を変数として解析した場合、都市ごみ焼却施設において発電効率7%の蒸気発電を行ったシナリオでは、GHG削減効果、エネルギー回収ともに得ることができなかったが、GHG削減効果は、発電効率10%以上、エネルギー回収は発電効率15%以上から得ることができた。木質発電シナリオで、最も高いGHG削減効果とエネルギー回収効果が得られた。さらに、木質発電においてエネルギー収支をみると、収集のエネルギーの寄与が小さかった。これは、加須市という狭いエリアを小型トラックで木くず類が効率的に収集回収されて処理施設に搬入されるとともに、処理施設が中継施設となり収集輸送の最適化が行われたと考えられる。ただし、今回グリッドシティモデルを用いて収集輸送距離を算出しているが、

グリッドシティモデルは、対象領域が正方形で、その中心に処理施設を置き、道路が格子状であることを想定しており、その条件が満たされない場合、真値から大きくはずれる可能性がある。特に、山間部では移動が道路配置の影響を強くうけるため注意が必要である。

開発プロセスを導入したシステムの試算結果を表 6.7 に示す。開発プロセスを導入した場合、エネルギー回収および GHG 削減効果ともに木質発電シナリオと同等もしくはそれ以上の高い効果を示した。

表 6.6 加須市木くず類の利用システム（既存技術）の試算結果

| | | | 都市ごみ焼却 | | | | 木質 発電 | |
|---------------------|----------|------|----------------------|-------|-------|-------|----------|--------|
| | | | 発電なし | 蒸気発電 | | | | |
| 発電効率 | | | % | 0 | 7 | 10 | 15 | 35 |
| エネルギー 収支 (電力) | 消費電力 | 焼却 | kWh/日 | 1,200 | 1,200 | 1,200 | 1,200 | 1,200 |
| | 発電電力 | | kWh/日 | 0 | 2,442 | 3,448 | 5,233 | 12,209 |
| | 余剰電力 | | kWh/日 | 0 | 1,242 | 2,288 | 4,033 | 11009 |
| エネルギー 収支 (全体) | 投入エネルギー | 収集 | GJ/日 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 7.3 | 8 |
| | | 中間処理 | GJ/日 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 | 4.3 |
| | | 搬出 | GJ/日 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.01 |
| | 代替エネルギー | | GJ/日 | 0 | 4.5 | 8 | 15 | 40 |
| | 回収エネルギー | | GJ/日 | 0 | 0 | 0 | 10 | 35 |
| | エネルギー回収率 | | % | 0 | 0 | 0 | 2.2 | 21.7 |
| GHG 削減効果 | 原料収集 | | t-CO ₂ /日 | -0.54 | -0.54 | -0.54 | -0.54 | -0.6 |
| | 電力由来 | | t-CO ₂ /日 | -0.5 | 0.5 | 0.9 | 1.5 | 4.2 |
| | 残さ搬出 | | t-CO ₂ /日 | -0.01 | -0.01 | -0.01 | -0.01 | -0.001 |
| | 合計 | | t-CO ₂ /日 | -1.05 | -0.05 | 0.35 | 0.95 | 3.6 |

*余剰電力=(発電電力)-(消費電力)。発電電力<消費電力の時は余剰電力は 0

*回収エネルギー=(代替エネルギー)-(投入エネルギー)。代替エネルギー<投入エネルギーの時は代替エネルギーは 0

*エネルギー回収率(一次エネルギー換算)=回収エネルギー/原料熱量

*GHG 削減効果は、正:GHG 削減、負:GHG 排出

表 6.7 開発プロセスを導入したシステムの試算結果

| | | | 開発プロセス | | |
|---------------------|----------|--------|----------------------|--------|--------|
| | | | GE | SOFC | |
| 発電効率 | | | % | 35 | 45 |
| エネルギー 収支 (電力) | 消費電力 | 開発プロセス | kWh/日 | 1,780 | 1,780 |
| | 発電電力 | | kWh/日 | 12,374 | 15,910 |
| | 余剰電力 | | kWh/日 | 10,594 | 14,130 |
| エネルギー 収支 (全体) | 投入エネルギー | 収集 | GJ/日 | 7.3 | 7.3 |
| | | 中間処理 | GJ/日 | 6.4 | 6.4 |
| | | 搬出 | GJ/日 | 0.15 | 0.15 |
| | 代替エネルギー | | GJ/日 | 38.1 | 51 |
| | 回収エネルギー | | GJ/日 | 24.3 | 37 |
| | エネルギー回収率 | | % | 19.3 | 29.5 |
| GHG 削減効果 | 原料収集 | | t-CO ₂ /日 | -0.54 | -0.54 |
| | 電力由来 | | t-CO ₂ /日 | 4.0 | 5.3 |
| | 残さ搬出 | | t-CO ₂ /日 | -0.01 | -0.01 |
| | 合計 | | t-CO ₂ /日 | 3.45 | 4.75 |

6.3.4 結論

埼玉県緑のリサイクルシステム構築事業を対象としてシステム評価を行った結果、開発プロセスを導入した場合、高い発電効率を有する木質専焼バイオマス発電所と同等もしくはそれ以上の高い GHG 削減効果やエネルギー回収率が得られた。このことから、都市部において、街路樹の剪定枝等の木くず類を有効活用にすることにより、環境効率の高い地域システムを設計することができること示された。

6.4 開発プロセスの適用性評価 - GIS による施設の最適配置解析

6.4.1 研究目的

廃棄物系バイオマスは、広く薄く地域に偏在しているため、これらの利活用をさらに促進していくためには、廃棄物系バイオマスのエネルギーをより広く付加価値の高いエネルギーに転換する技術の開発が期待される。その有望な技術の一つとして廃棄物系バイオマスのガス化改質技術があげられる。本プロジェクトでは、バイオマスのガス化触媒改質プロセスで生成する H₂, CO, CO₂ 等含有ガスについて、さらに触媒を活用してガスを組成変換し CO や CH₄ を高効率に回収するプロセスの開発を行っている。今後、低炭素社会及び循環型社会を実現していくためには、プロセスの開発により、ガス化改質施設の効率化を目指していくとともに、広く薄く賦存している廃棄物系バイオマスをどのように効率よく収集・運搬し、電力や熱の回収を高効率に行っていくかが重要な鍵となってくる。そこで、本研究では、開発を行っているガス化改質施設の配置の最適化を目的に、埼玉県を対象として産業廃棄物である木くず類発生分布を産業廃棄物管理票（マニフェスト）データを用いて推計を行い、さらに、地理情報システム（GIS）を用いて、これら発生する廃棄物のガス化改質施設までの輸送距離を最小化するための最適配置について検討を行った。

6.4.2 研究方法

(1) 研究の分析手法の概要

本研究の分析手法の概要を図 6.6 に示す。本項では 6.2 と同様に、埼玉県を具体的な対象地域として、マニフェスト情報を利用して産業廃棄物である木くず類の 1 km² メッシュの発生分布を推計し、その結果について GIS を用いて可視化した。この推計発生分布から木くず類の輸送距離を計算するために、県の道路網データを GIS に取り入れ、

ArcGIS（ESRI 社）の Network Analyst を使用して、ガス化改質施設の輸送距離の計算及び最小輸送経路の探索を行った。一方、Aspen plus（Aspen Tech 社）を用いて、開発中のガス化改質施設の設計およびモデル化を行い、プロセスシミュレーションを行った。この開発中のガス化改質施設を地域に導入した場合のシナリオをいくつか設定して、エネルギー回収率及び温室効果ガス（GHG）削減効果について試算を行い、施設の配置について検討を行った。

(2) 木くず類の発生空間分布の推定

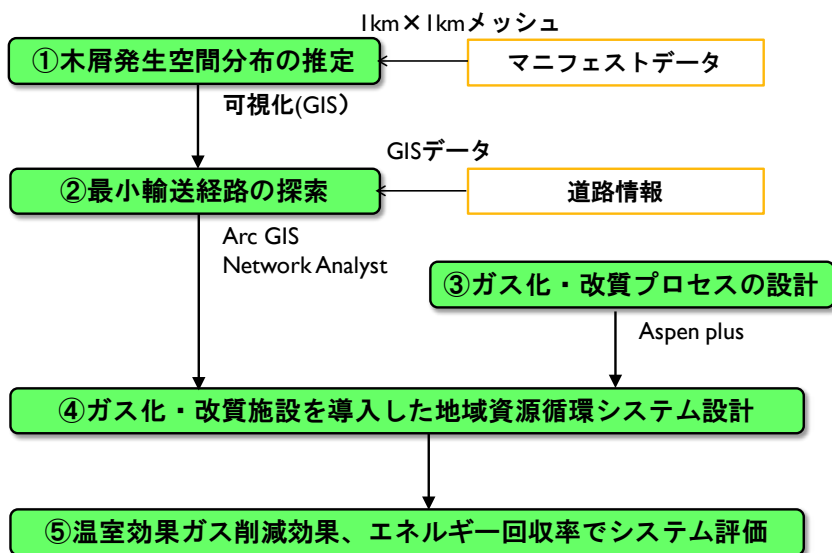
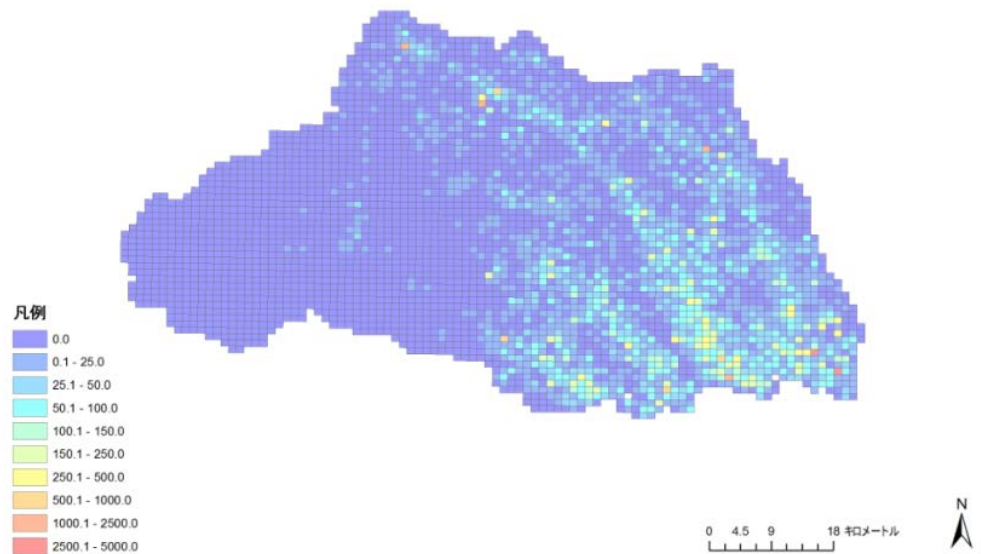


図 6.6 GIS を用いた施設最適配置に係る研究手法の概要

1998年に産業廃棄物に関するマニフェスト制度が義務化され、この制度の下、排出事業者は、廃棄物の種類ごとにマニフェストを交付し、当該廃棄物の運搬および処理・処分工程を監視している。マニフェストには、有用な情報が多数記載されているものの、現在それらのマ



ニフェスト情報が十分活用されているとは言い難い。そこで、本研究では、マニフェスト情報を利用し埼玉県において排出される木くず類発生

図 6.7 埼玉県における木くず類排出マップ

量とその空間分布を推定した。マニフェスト情報は、平成 22 年度のマニフェスト情報を使用した。GIS を用いて、埼玉県の排出事業所の住所を主な情報としてジオコーディング（座標付与）作業を行った。アドレスマッチングのレベルは、ほとんどが精度誤差 1 km 以下であった。結果の集計・解析に当たり基準地域メッシュ（3 次メッシュ）を用いて、セル単位で木くず類の容量・重量を集計し、3 次メッシュ（1 km メッシュ）の木くず類排出マップを作成した。結果を図 6.7 に示す。なお、施設の位置探索を行うために、この 3 次メッシュ木くず類排出量マップより、各セルの重心位置に、木くず類の容量・重量を属性に持つ代表点を作成した。

(3) 輸送距離の最小化による施設位置探索方法

前項で求めた木くず類発生分布をもとに、県の道路網データを GIS に取り込み、収集輸送距離の算出を行い、総輸送距離が最小化するガス化改質施設の位置を決定した。道路中心線データは、埼玉県内の国道及び県道を対象としたが、抽出の際に、埼玉県内のみの道路データの切り出しを行うと、施設位置の探索に支障を及ぼすため、県外の近傍の道路中心データを含んだ形で抽出を行った。

木くず類の発生地点と施設の立地候補地点は、1km メッシュの重心点と仮定した。輸送距離の算出式を式 (6.4) に示す。

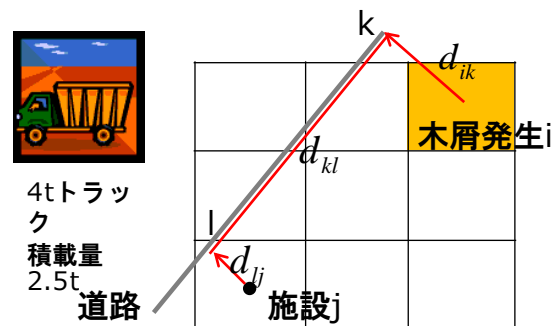


図 6.8 輸送距離算定のための概要

$$d_{ij} = d_{ik} + d_{kl} + d_{lj} \quad (6.4)$$

ここで、 i は木くず類発生地点、 j は施設の立地候補地点で d_{ij} は ij 間の距離、 d_{ik} は木くず発生地点 i から道路 k までの距離、 d_{lj} は道路 l から施設 j までの距離、 d_{kl} は kl 間の道路距離である。この式を用いて、木くず類発生位置からガス化改質施設までの総輸送距離最小化問題の目的関数は次式(6.5)で表すことができる。

$$\text{minimize } D_i = \sum_{i=1}^N (2 \times d_{ij} \times x_{ij}) \quad (6.5)$$

ここで、 D_i は総輸送距離、 N は木くず類発生地点数、 x_{ij} は ij 間の往復回数である。(6.5)式から求めた最も総輸送距離の短い施設候補地を最適なガス化改質施設位置とした。最短輸送距離の計算には、ArcGIS (ESRI社)のNetwork Analystを使用した。最短経路問題を解くアルゴリズムにはダイクストラ法を適用した。

(4) 開発ガス化改質施設のプロセスシミュレーション

開発プロセスにおける設備構成の物質収支・熱収支を計算するため、プロセス計算ソフト Aspen Plus (AspenTech社)を用いてプロセスシミュレーションモデルを構築した。開発プロセスで適用する木質廃棄物の原料特性は、揮発分 84.0% (乾)、固定炭素 15.7% (乾)、灰分 0.3% (乾)、水分 11.4% (湿)、低位発熱量 16.0MJ/kg、高位発熱量 19.8MJ/kg として計算を行った。燃料ガスを製造することを目的として、二段目の改質器でメタン化反応を加速させ、熱分解ガス化炉温度 650°C, 750°C, 850°C の 3 条件で計算した値を表 6.8 に示す。熱分解炉の温度が高くなると酸化反応が進行するため、ガスの発熱量が低下する傾向となる。

表 6.8 プロセスシミュレーション結果

| 熱分解炉温度 | (°C) | 650 | 750 | 850 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| Water | (kmol/h) | 44.7 | 46.2 | 45.4 |
| H ₂ | (kmol/h) | 0 | 0 | 0 |
| CH ₄ | (kmol/h) | 12.1 | 11.6 | 12.0 |
| CO ₂ | (kmol/h) | 13.1 | 15.8 | 18.2 |
| N ₂ | (kmol/h) | 0.99 | 1.23 | 1.29 |
| O ₂ | (kmol/h) | 0 | 0 | 0 |
| Cl ₂ | (kmol/h) | 6.06E-04 | 6.06E-04 | 6.06E-04 |
| CO | (kmol/h) | 12.5 | 10.3 | 7.50 |
| H ₂ S | (kmol/h) | 1.83E-03 | 1.83E-03 | 1.83E-03 |
| 合計 | (kmol/h) | 83.4 | 85.1 | 84.4 |
| 合計(dry base) | (kmol/h) | 38.7 | 39.0 | 39.0 |
| 低位発熱量 LHV | (MJ/kg) | 11.5 | 10.1 | 9.49 |
| 高位発熱量 HHV | (MJ/kg) | 12.5 | 11.0 | 10.3 |
| Mass flow(dry base) | (kJ/h) | 1150 | 1206 | 1241 |

6.4.3 結果と考察

(1) 総輸送距離の最小化による施設位置探索

下記の3つのケースを設定して、総輸送距離を最小化するガス化改質施設位置の探索を行い、施設位置を決定した。

- ・Case1: 埼玉県を4ブロック (A, B, C, D) に分け、ブロック毎に 50t/d の施設を設置する (施設 4 基)
- ・Case2: 埼玉県を2ブロック (A+B, C+D) に分け、ブロック毎に 100t/d の施設を設置する (施設 2 基)
- ・Case3: 埼玉県を1ブロック (A+B+C+D) として、200t/d 施設を1基設置する

Case1 においては、総輸送距離を最小化する施設位置の探索結果の比較対象として、既存の一般廃棄物焼却施設の場所を開発ガス化改質施設を設置した場合の輸送距離を計算した。結果を図 6.9 に示す。既存の一般廃棄物焼却施設は●で示し、輸送距離最小化で決定した最適配置の施設は★で示した。既存施設の総輸送距離は 946,563km であったものが、最適配置では、750,772km と総輸送距離が大幅に減少した。続いて、施設数と総輸送距離との関係を明らかにするために、施設数と総輸送距離との関係を図 6.10 に示す。施設数が増加するにしたがって、総輸送距離が減少していった。収集運搬の観点のみから見れば、施設数が増えれば、収集運搬に係わるエネルギーの消費を減らすことができる。しかし、低炭素社会及び循環型社会を構築していくためには、収集運搬だけでなく、廃棄物処理システム全体として、エネルギー消費、資源の消費、環境負荷等を最小化していく施設の最適配置を検討していく必要がある。

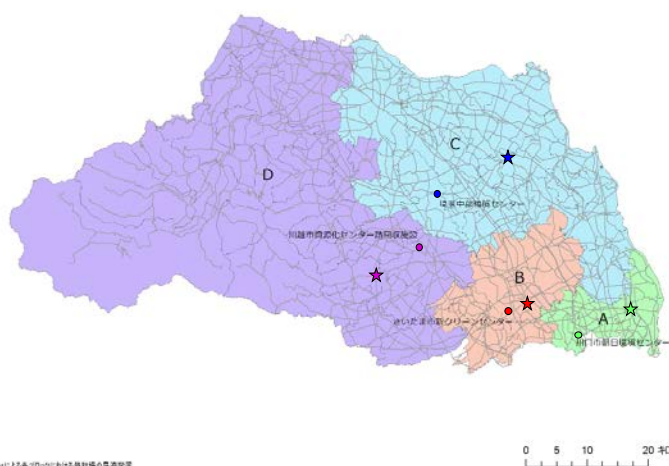


図 6.9 総輸送距離の最小化による施設位置探索結果

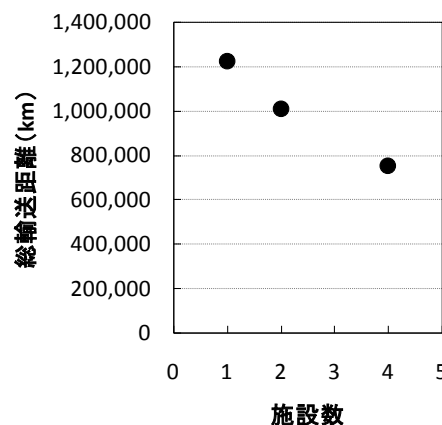


図 6.10 総輸送距離と施設数の関係

(2) 開発ガス化改質施設導入システムの評価

開発ガス化改質施設から精製されるガスは、 CH_4 ガスに富む組成として、この得られた精製ガスの利用先は、ガスエンジン発電とした。解析対象とした木くず類利用システムの導入条件設定を表 6.9 に示す。評価範囲は、木くず類の収集輸送、ガス化改質炉からの精製ガスのガスエンジン発電、残さの搬出までを評価し、ガス化改質炉の建設は評価対象外とした。評価項目は、エネルギー回収率と温室効果ガス GHG 削減効果とした。

表 6.9 ガス化改質施設導入の条件設定

| シナリオ番号 | 施設配置 | 施設規模 | 施設数 |
|--------|--|---------|-----|
| 1 | 県内の既存の一般廃棄物焼却施設の場所に本研究の開発ガス化改質施設を設置すると想定 | 50 t/d | 4 |
| 2 | 最適配置 Case1 (4ブロック 4施設) | 50 t/d | 4 |
| 3 | 最適配置 Case2 (2ブロック 2施設) | 100 t/d | 2 |
| 4 | 最適配置 Case3 (1ブロック 1施設) | 200 t/d | 1 |

次に、表 6.10 に開発ガス化改質施設導入時のエネルギー収支の試算結果を示す。シナリオ 1 とシナリオ 2 を比較すると、最適配置をしたシナリオ 2 の収集投入エネルギーは、既存の一般廃棄物焼却施設の場所に施設を配置したシナリオ 1 と比較して、木くず類の収集輸送距離が短くなったため、1301GJ/年投入エネルギーを削減することができ、エネルギー回収率は、2.11%から 2.22%に増加した。続いて、ガス化改質施設の集約化を評価することを目的として、シナリオ 2,3 および 4 を比較すると、施設数が減ることにより、総輸送距離が長くなり、投入エネルギーは増加するものの、施設規模が大きくなることにより、スケールメリットにより、余剰電力分の代替エネルギーが増加し、エネルギー回収率は、2.22%から 2.92%に増加した。さらに、開発ガス化改質施設導入時の GHG 削減効果の試算結果を図 6.11 に示す。図の GHG 削減効果において、正の値は、GHG 削減を表し、負の値は、GHG 排出を表している。GHG 削減効果は、エネルギー収支の試算結果と同様の傾向を示し、規模が大きく集約化が進むにしたがい、収集運搬に由来する GHG 排出は増加するものの、規模拡大によるスケールメリットにより、全体としての GHG 削減効果が大幅に増加した。

表 6.10 開発ガス化改質施設導入のエネルギー収支の試算結果

| | | | シナリオ | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|--------------|-------|-------|------------|------------|------------|------------|
| | | | 施設配置 | 既存施設 | 最適配置 | 最適配置 | 最適配置 |
| | | | 施設 | 開発炉 | 開発炉 | 開発炉 | 開発炉 |
| | | | 規模 | 50 t/d | 50 t/d | 100 t/d | 200 t/d |
| | | | 施設数 | 4 | 4 | 2 | 1 |
| 発電効率 | | | % | 35 | 35 | 36.5 | 37 |
| エネルギー 収支 (電力) | 消費電力 | ガス化改質 | kWh/年 | 14,622,192 | 14,622,192 | 14,622,192 | 14,622,192 |
| | 発電電力 | | kWh/年 | 18,068,266 | 18,068,266 | 18,842,621 | 19,307,233 |
| | 余剰電力 | | kWh/年 | 3,446,074 | 3,446,074 | 4,220,429 | 4,685,041 |
| エネルギー 収支 (全体) | 投入エネルギー | 収集 | GJ/年 | 6,292 | 4,991 | 6,702 | 8,129 |
| | | 中間処理 | GJ/年 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | 搬出 | GJ/年 | 37 | 37 | 4 | 2 |
| | 代替エネルギー | | GJ/年 | 31,015 | 31,015 | 37,984 | 42,165 |
| | 回収エネルギー | | GJ/年 | 24,686 | 25,987 | 31,278 | 34,033 |
| | エネルギー 回収率 | | % | 2.11 | 2.22 | 2.67 | 2.91 |

*余剰電力 = (発電電力) - (消費電力)。発電電力<消費電力の時は余剰電力は 0

*回収エネルギー = (代替エネルギー)-(投入エネルギー)。代替エネルギー<投入エネルギーの時は代替エネルギーは0

*エネルギー回収率(一次エネルギー換算)=回収エネルギー/原料熱量

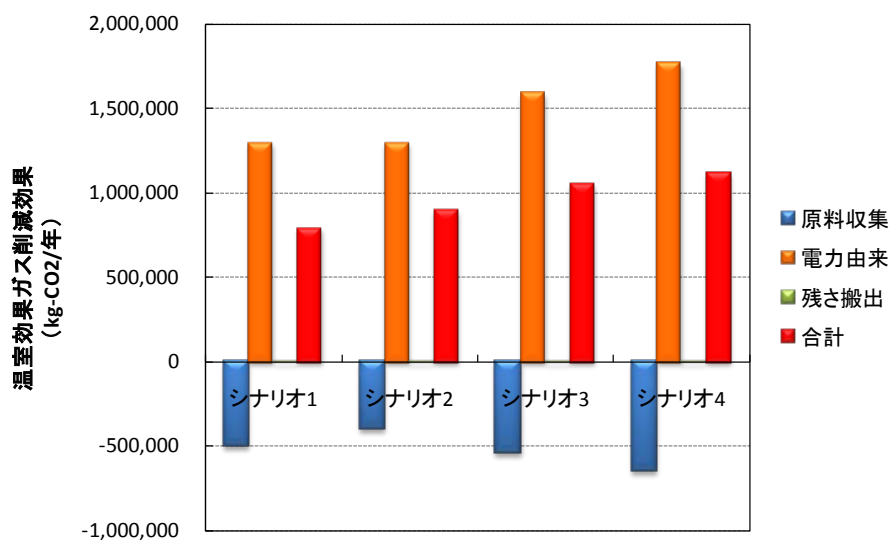


図 6.11 開発ガス化改質施設導入による GHG 削減効果

6.4.4 結論

本項では、埼玉県を対象としてマニフェストデータを用いて産業廃棄物である木くず類排出量マップを作成した。さらに、GIS を用いて開発ガス化改質施設の最適位置を探索する手法の提案を行った。

6.5 開発プロセス製造ガスの有効利用システムへの適用による連携

6.5.1 研究目的

これまで具体的な技術適用地域として埼玉県を題材とし、マニフェストデータなどをもとに木くず類排出マップを作成し、廃棄物の発生分布を明らかにし、また GIS を用いて木くず類の発生場所からガス化改質施設までの総輸送距離を最小化する施設の最適配置手法について検討を加えた。ネットワーク解析ソフトウェアを用いて、総輸送距離を最小化するガス化改質施設の位置を選定する簡便な探索手法の提案を行った。このような手法は、他地域においても適用できる一般化されたものでなければならない。また、広域の場合、収集輸送をさらに効率的に実施するためには、中継輸送施設の導入も検討しなければならない。さらに、これまでの検討結果では、処理システムを効率化するためには、収集輸送を効率化するだけでなく、開発ガス化改質プロセスから製造された精製ガスをいかに効率よく利用するかが重要な鍵となってくることが浮き彫りになった。

そこで、次に本節では、全国的に木くず類の発生量が多く、川崎臨海部の工業団地である川崎エコタウンおよび精製ガスの供給先を有する神奈川県を具体的な対象地域として選定した。県内から発生する木くず類および廃プラスチック類を対象廃棄物として、廃棄物の発生空間分布の推計を行った。この空間分布に基づいて、県全体での収集輸送の効率化を目指して、中継輸送施設を導入する場合における中継輸送施設の位置の最適化方法について検討した。次いで、開発ガス化改質プロセスからの生成ガスの利用方法として、燃料ガスとして川崎エコタウンに供給すること、生成ガスを精製後、都市ガス導管へ注

入することを想定して、開発ガス化改質プロセスからの生成ガスの利用システムについて LCA 手法を用いて評価し、従来型の技術である廃棄物の焼却発電と比較した。

6.5.2 研究方法

(1) 廃棄物発生空間分布の推計

神奈川県では、県内の産業廃棄物の発生および処理・処分状況を把握し、産業廃棄物行政の施策の検討に資するとともに神奈川県廃棄物処理計画の策定等に活用することを目的として、昭和 56 年度以降数回の産業廃棄物の実態調査を行っている。とくに、平成 22 年度においては他の年度に比較して大規模なアンケート調査が実施され、詳細な廃棄物発生量の推定が行われたことから、廃棄物発生量データとしては、神奈川県産業廃棄物総合実態調査報告書（平成 21 年度実績）²⁾の値を用いた。対象とする産業廃棄物は、木くず類と廃プラスチック類の 2 種類として、平成 21 年度、県内では木くず類 310 千 t/年及び廃プラスチック類 291 千 t/年が排出された。

これまでの検討で、埼玉県の木くず類発生量の空間分布を推計する方法として、従来活用されることのなかったマニフェストデータに着目して、このデータを用いて木くず類の発生量分布の推定を行った。マニフェストデータを用いた廃棄物発生量の空間分布は、推定精度は高いものの、マニフェストデータは一般に容易に入手し活用できるものではない。そこで、本研究では、一般に入手可能な情報を用いることによって廃棄物発生量の空間分布を推定するために、地域の廃棄物排出量を、地域の地理情報によって按分する方法を用いた。木くず類は、産業廃棄物実態調査報告書に記載されている排出量を国土数値情報の土地利用 3 次メッシュの建物用地データで按分し分布の推計を行った。また、廃プラスチック類は、排出量を（財）経済産業調査会の工業統計メッシュデータの工業製品出荷額で按分して廃プラスチック類の排出分布を推計した。結果の可視化には、ArcGIS（ESRI 社）を用いた。推計結果を図 6.12 に示す。木くず類は、川崎市及び横浜市の排出量が多く、廃プラスチック類は、工業製品出荷額の多い工場のある場所がスポット的に排出量が高くなった。さらに、これらの結果を用いて木くず類と廃プラスチック類が重量比で 1:1 になるように統合メッシュを作成して、収集輸送の距離計算を行うとともに、ガス化改質施設又は中継輸送施設の最適配置に関する検討を行った。

木くず類

廃プラスチック類

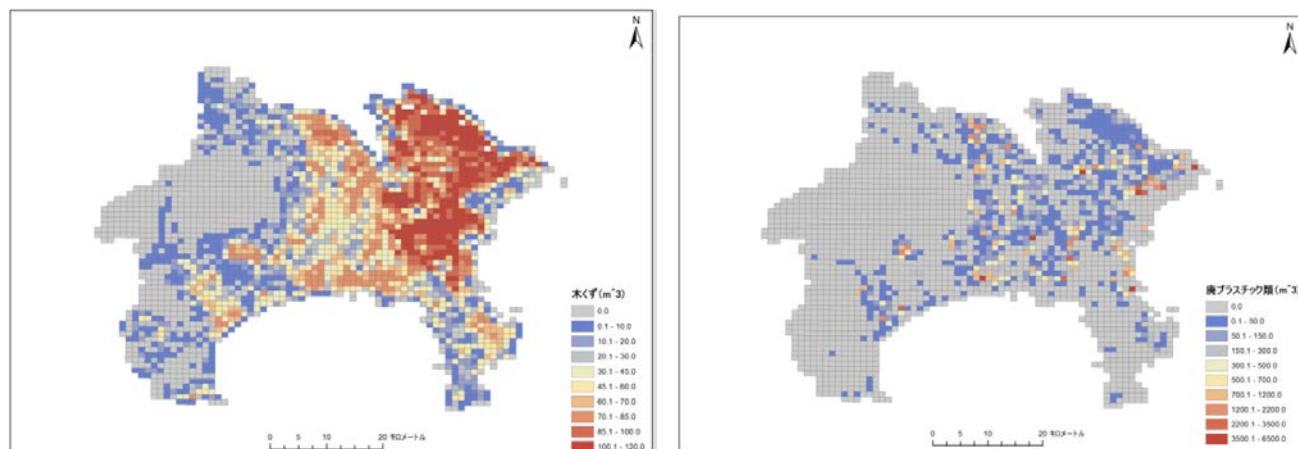


図 6.12 廃棄物排出量マップ

(2) 収集輸送の距離計算と施設の最適位置探索方法

推計を行った木くず類および廃プラスチック類の排出分布をもとに、神奈川県内の道路網データを ArcGIS に取り込み、ArcGIS の拡張機能である Network Analyst を用いて輸送距離の計算を行うとともに、最短経路検出アルゴリズム Dijkstra 法による施設位置の探索を行った。解析に用いた道路網データは、県内の国道および県道の道路中心線データを抽出して用いた。抽出において、神奈川県内の道路のみ切り出しを行うと経路探索において不自然な状況が想定され支障が生じることがあるため、県外近傍の道路中心線データを含んだ形で解析を行った。川崎エコタウンに開発ガス化改質施設を設置することとして、4 トントラックで神奈川県内で発生した木くず類と廃プラスチック類を施設に収集輸送する距離を計算した。また、中継輸送施設位置の探索においては、川崎および横浜市から発生する廃棄物は、4 トントラックでガス化改質施設まで収集輸送を行い、それ以外の地域から発生する廃棄物は、主要幹線道路沿いに設置された中継施設に 4 トントラックで一旦集められ、その後 10 トントラックでガス化改質施設に運ばれるものとした。対象とした主要幹線道路は、県内を東西に走っている国道 1 号線、国道 246 号線および国道 16 号線とそれに続く国道 413 号線（国道 16 号-413 号）である。これらの道路と横浜市の境界線が交わる点を基準点に取り、1km 間隔で中継輸送施設の候補地を設定した（図 6.13）。これら主要幹線道路に設定した中継施設を図に示す。ArcGIS の Network Analyst を用いて、これら候補地の総輸送距離を計算し、最も距離が短くなる候補地を探索した。さらに、開発ガス化改質施設を川崎エコタウン内に設置するのではなく、ガス化改質施設の立地候補地を三次メッシュの重心に設定して、総輸送距離が最短となる候補地の探索を行った。

6.5.3 結果と考察

(1) 輸送距離最短化による施設位置の探索

主要幹線道に 1km 間隔で設定した中継輸送施設までの輸送距離計算結果と基準点からの道路距離との関係を図 6.14 に示す。その結果、16 号線-413 号線では基準点から 1km 地点が最も輸送距離が短く、246 号線では、基準点から 15km 地点、1 号線では、4km 地点が最も輸送距離が短かった。これらの中で最も最適な候補地は、総輸送距離が 1,520,898km となる 246 号線の 15km 地点であった。

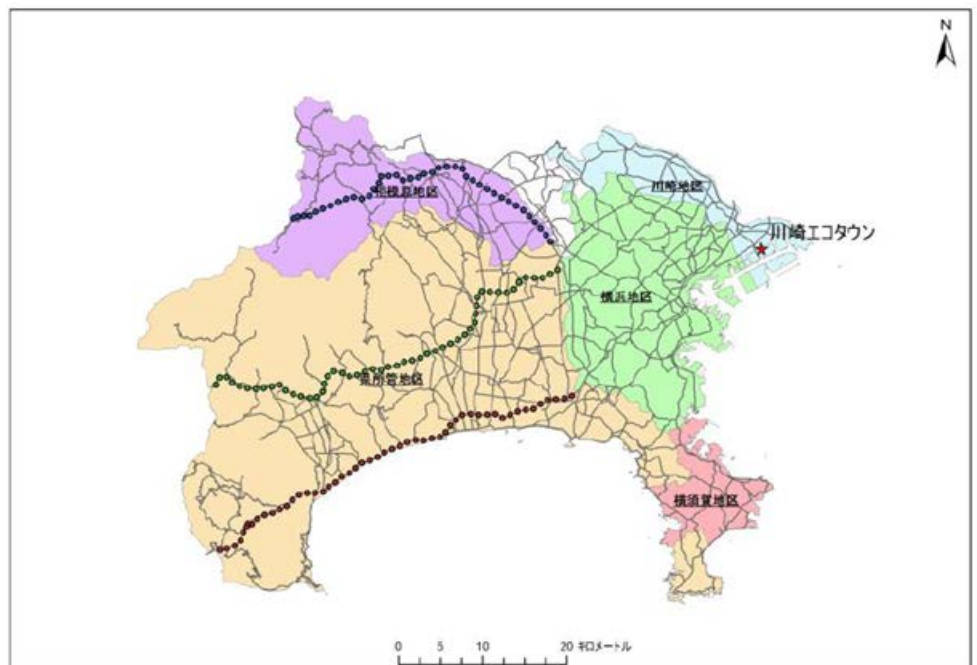


図 6.13 主要幹線道路沿いのごみ中継輸送施設候補地点

また、ガス化改質施設の配置について、最も総輸送距離が短くなるように施設配置の探索を行った結果、最適位置は、横浜市瀬谷区瀬谷であり、総輸送距離は、1,474,732kmであった。これは、ガス化改質施設が、川崎市エコタウンに配置された場合（総輸送距離 2,265,319km）と比較して、79万 km 距離が短縮された。

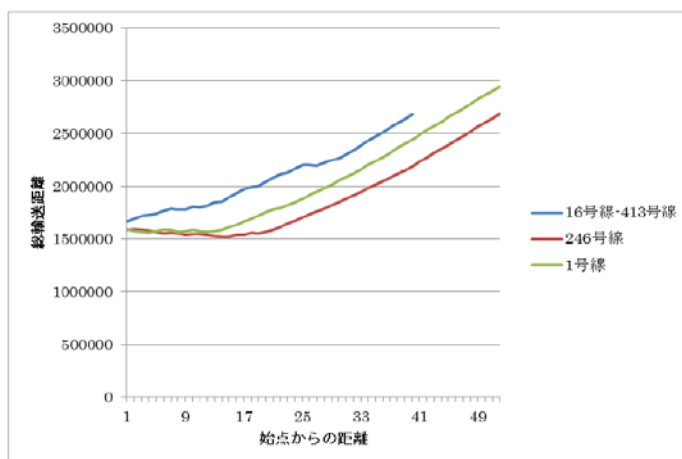


図 6.14 総輸送距離と始点からの距離の関係

(2) ガス化改質炉で製造した燃料ガスの利用システムの LCA

本研究では、機能単位を「年間におけるごみ処理量」とする。評価対象とするシナリオは表 6.11 に示す 4 種類とした。評価対象とするライフサイクルは、木くず類および廃プラスチック類の収集から最終処分場へ灰を輸送するまでとした。評価対象としたシステムは、木くず類および廃プラスチック類の処理のほかに、副産物として都市ガス（燃料ガス）や電力（売電）を提供している。これら副産物は、同等の機能を有するサブシステム（都市ガスの製造、電力供給）を代替すると考え、サブシステムの環境負荷を差し引くこととした。本研究では、評価指標として温室効果ガス（GHG）排出量に着目し、各シナリオの GHG 排出量の試算を行った。単位プロセスのインベントリデータは、LCA ソフト MiLCA に搭載するデータベース（IDEA）等を用いた。温室効果ガスとしては、CO₂、CH₄、N₂O および SF₆ を対象とし、特性化係数として IPCC 第 5 次評価報告書の地球温暖化係数（GWP）の 100 年値を用いて CO₂ 等量（CO₂eq）を算出した。各シナリオの GHG 排出量の推定結果を表 6.12 に示す。ガス化改質施設からの生成ガスをさらに精製して都市ガスとして供給するシナリオ 1 は、専焼炉で発電するシナリオ 4 と比較して、CO₂ 排出量は 13×10³t/年削減することとなった。これは、シナリオ 4 の焼却発電では、売電による GHG 削減効果は、大きいものの、廃プラスチック由来の CO₂ 排出量が 29,438t と極めて大きく、一方、シナリオ 1 のガス化改質施設では、廃プラスチック由来の炭素が二酸化炭素以外のメタン等に変換されたため、CO₂ 排出量が抑えられた結果と考えられる。ガス化改質施設における CO₂ 排出量に占める割合は、廃プラスチック由来の CO₂ 排出に続いて、収集運搬、電力が高く、特に電力は、酸素製造工程からの電力消費が大きく、今後、低消費電力の酸素製造技術の開発が望まれる。また、収集運搬については、シナリオ 2 で中継施設を配置した場合は、シナリオ 1 と比較して CO₂ 排出量 459t/年を削減することができ、さらに、シナリオ 3 で、ガス化改質施設を最適配置した場合は、シナリオ 1 と比較して 547t/年削減することができた。

表 6.11 シナリオ

| | 中継施設 設置場所 | 処理施設 100t/d 規模 | | 備考 |
|--------|--------------|----------------|---------|--|
| | | 種類 | 設置場所 | |
| シナリオ 1 | なし | ガス化改質施設 | 川崎エコタウン | ガス化改質施設による都市ガス製造の基本シナリオ |
| シナリオ 2 | 最適位置探索 | ガス化改質施設 | 川崎エコタウン | 中継施設による効果の評価 |
| シナリオ 3 | なし | ガス化改質施設 | 最適位置探索 | 処理施設の設置場所の評価 |
| シナリオ 4 | なし | 焼却発電施設 | 最適位置探索 | ガス化改質施設による都市ガス製造と専焼炉による発電との比較 比較対象として |

表 6.12 各シナリオでのプロセス別温室効果ガス排出量の推定結果

| シナリオ | プロセス | | | CO ₂ 排出量 (t/年) | 情報ソース |
|---------|--------------|------------------|------------------|---------------------------|---------------------|
| | 大区分 | 中区分 | 小区分 | | |
| シナリオ 1 | 収集運搬 | ゴミ輸送 | 発生源からガス化改質施設まで | 1,566 | MiLCA:トラック輸送(4トシ車) |
| | | | 設備費 | 743 | 3EID:化学機械 |
| | プラント建設 | ガス化改質施設 (ガス精製含む) | 土木費 | 473 | 3EID:その他の土木建設 |
| | | | プラント運転, 維持管理 | ガス化改質プロセス | 触媒 |
| | 用水 | 43 | MiLCA:工業用水道の供給 | | |
| | 電力 | 2,780 | 温暖化法第3条(H25):代表値 | | |
| | 都市ガス精製 | 熱量調整用 LPG | 25 | MiLCA:天然ガスの生産 | |
| | | | 付臭剤 | 0.3 | MiLCA:メチルメルカプタンの製造 |
| | | | 都市ガス製造 | -2,896 | MiLCA:都市ガスの製造 |
| | プラント排ガス | 廃プラスチック由来 | 4,005 | Aspen plus 計算 | |
| 廃棄 | 灰輸送 | ガス化改質施設から処分場まで | 12 | MiLCA:トラック輸送(10トシ車) | |
| 合計 | | | | 6,981 | |
| シナリオ 2 | 収集運搬 | ゴミ輸送 | 発生源から中継施設まで | 879 | MiLCA:トラック輸送(4トシ車) |
| | | | 中継施設からガス化改質施設まで | 273 | MiLCA:トラック輸送(10トシ車) |
| | プラント建設 | ガス化改質施設 (ガス精製含む) | 設備費 | 743 | 3EID:化学機械 |
| | | | 土木費 | 473 | 3EID:その他の土木建設 |
| | プラント運転, 維持管理 | ガス化改質施設 | 触媒 | 230 | MiLCA:触媒の製造 |
| | | | 用水 | 43 | MiLCA:工業用水道の供給 |
| | 電力 | 2,780 | 温暖化法第3条(H25):代表値 | | |
| | 都市ガス精製 | 熱量調整用 LPG | 25 | MiLCA:天然ガスの生産 | |
| | | | 付臭剤 | 0.3 | MiLCA:メチルメルカプタンの製造 |
| | | | 都市ガス製造 | -2,896 | MiLCA:都市ガスの製造 |
| プラント排ガス | 廃プラスチック由来 | 4,005 | Aspen plus 計算 | | |
| 廃棄 | 灰輸送 | ガス化改質施設から処分場まで | 12 | MiLCA:トラック輸送(10トシ車) | |
| 合計 | | | | 6,567 | |
| シナリオ 3 | 収集運搬 | ゴミ輸送 | 発生源からガス化改質施設まで | 1,019 | MiLCA:トラック輸送(4トシ車) |
| | | | 設備費 | 743 | 3EID:化学機械 |
| | プラント建設 | ガス化改質施設 (ガス精製含む) | 土木費 | 473 | 3EID:その他の土木建設 |
| | | | プラント運転, 維持管理 | ガス化改質プロセス | 触媒 |
| | 用水 | 43 | MiLCA:工業用水道の供給 | | |
| | 電力 | 2,780 | 温暖化法第3条(H25):代表値 | | |
| | 都市ガス精製 | 熱量調整用 LPG | 25 | MiLCA:天然ガスの生産 | |
| | | | 付臭剤 | 0.3 | MiLCA:メチルメルカプタンの製造 |
| | | | 都市ガス製造 | -2,896 | MiLCA:都市ガスの製造 |
| | プラント排ガス | 廃プラスチック由来 | 4,005 | Aspen plus 計算 | |
| 廃棄 | 灰輸送 | ガス化改質施設から処分場まで | 10 | MiLCA:トラック輸送(10トシ車) | |
| 合計 | | | | 6,432 | |
| シナリオ 4 | 収集運搬 | ゴミ輸送 | 発生源から焼却発電施設まで | 1,019 | MiLCA:トラック輸送(4トシ車) |

| | | | | |
|-----------------|---------------------------|-----------|---------|--------------------|
| プラント建設 | 焼却発電施設 (直接燃焼+蒸気タービン発電) | 設備費 | 280 | 3EID:化学機械 |
| | | 土木費 | 251 | 3EID:その他の土木建設 |
| プラント運転, 維持管理 | 焼却発電施設 | 用水 | 0.90 | MiLCA:工業用水道の供給 |
| | | 電力(売電) | -11,050 | MiLCA:発電、系統電力 |
| 廃棄 | 灰輸送 | プラント排ガス | 29,438 | ゴミ組成から燃焼計算 |
| | | 廃プラスチック由来 | 10 | MiLCA:トラック輸送(10ト車) |
| 合計 | | | 19,949 | |

(3) 燃料ガスのガス導管注入の評価

生成した燃料ガスの利用方法は、燃料ガスとして外部に供給するか、施設内でガスエンジンを回して電力に変換することが一般的であるが、近年では都市ガス供給事業者が地球温暖化対策として行っているバイオガスの買取・都市ガス導管への注入という方法も利用できる。具体的に、関東では東京臨海部に立地するバイオエナジー(株)が、一般廃棄物あるいは産業廃棄物の食品廃棄物を受け入れてメタン発酵を行い生成ガスを東京ガスの都市ガス管に注入している。また関西では神戸市が東灘下水処理場において下水汚泥を発酵槽で嫌気性消化を行い、生成ガスを大阪ガスの導管に注入している。ガス導管注入のための生成ガスの具体的な処理には硫化水素除去、メタンガス濃縮、酸素除去、二酸化炭素除去、熱量調節、付臭処理がある。ガス会社のガス購入条件は、酸素 0.01%以下、二酸化炭素 0.5%以下、一酸化炭素 0.05%以下、水素 4%以下、窒素 1.0%以下、硫化水素 1.0 mg/m³N 以下、付臭濃度 12~16 mg/m³N、総発熱量 44.2~46 MJ/m³N であるため、生成ガスを調整しなければならない。

表 6.13 に改質ガスの調整の結果を示す。表 6.8 のプロセスシミュレーション(850°C)の結果ではメタン 31%、二酸化炭素 47%、

一酸化炭素 19%、窒素 3%、総発熱量 14.6 MJ/m³N であるため、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素について濃度を減らし、LPG を

表 6.13 ガス成分調整計算

| ガス成分 | 生成量(kmol/h) | 割合 | PSA使用後(kmol/h) | 割合 | LPG添加後(kmol/h) | 割合 |
|---------------------------|-------------|-------|----------------|-------|----------------|--------|
| メタンガス | 12 | 30.8% | 11.8 | 95.0% | 11.8 | 84.2% |
| 二酸化炭素 | 18.2 | 46.7% | 0.4 | 3.4% | 0.4 | 3.0% |
| 窒素 | 1.3 | 3.3% | 0.0 | 0.2% | 0.0 | 0.2% |
| 一酸化炭素 | 7.5 | 19.2% | 0.2 | 1.4% | 0.2 | 1.2% |
| プロパン | - | - | - | - | 1.6 | 11.3% |
| 合計 | 39.0 | 100% | 12.4 | 100% | 14.0 | 100.0% |
| 総発熱量(MJ/Nm ³) | 14.6 | | 37.8 | | 45.0 | |

加えて熱量を引き上げる必要がある。嫌気性消化ガスからのメタン回収 PSA では、吸着剤として平均細孔径が 3~4A を有する MSC を用い吸着槽に 0.2~0.3MPaG まで圧縮された消化ガスを導入することで高い濃縮が可能である。ここでは、メタン濃度 95%、メタン回収率 99% で回収でき、残留する 5% ガスには二酸化炭素、一酸化炭素、窒素のガス濃度が一定割合で含まれると仮定する。この仮定のもとで得られるガスの総発熱量は 37.8J/m³N で、これを 45MJ/m³N にするために LPG を 1.59 m³N/h で供給する必要がある。最終的に調整された成分割合は、メタン、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素、プロパンの割合は 84.2%、3.0%、1.2%、0.2%、11.3% であり、流量は 314m³N/h となる (表 6.13)。二酸化炭素と一酸化炭素はガス会社の受入基準よりも高いため、改質プロセスにおいてさらにメタン生成率を高くすることが要求され、メタン化のための水素源の供給を検討が必要となる。なお、PSA の分離効率については仮定であり、実際のテストにより分離精度を確認する必要がある。

最後にコスト計算を行なった（表 6.14）。ガス化改質プラントを処理量 50t/日、稼働率 80%として、その運転費をガス化改質プラントの消費電力費と触媒費に加えて、ガス管注入調整のための PSA の運転コスト（10 円/m³_Nで設定）、プロパンガスのコスト（CIF 価格で 67,456 円/t で設定）、その他 3%のガス注入調整費がかかるとした。収入となる生成ガスのガス会社購入額については、東京ガスが「購入するガス量と同規模の都市ガス需要量に対して設定している販売価格相当を目安とするとし、個別のバイオガス購入条件に応じて算定する」としていることから、都市ガス製造コスト 44.1 円/m³_N（計算値）を生成ガス買取価格とした。また、対象の木くずは本来、産業廃棄物処理業者に有償で処理されていたものであるためここでは処理費節約額を計算した。全国のアンケート調査から、10kg 当たりの木くず処理費として、「100 円以上 300 円未満」とする処理業者が全体の 57%を占めていることが報告されており、処理業者のホームページで処理料金を確認すると、産業廃棄物処理料金に 20 円/kg 程度（輸送料金含まず）とされていることから、20 円/kg を使用した。以上を計算した結果を表 6.14 に示す。ガス調整のためのプロパンや PSA の使用コストが大きいため、製造ガス販売によるメリットは小さい結果となった。メリットを高めるためにはメタンガスへの転化率を高めることが必要である。ガス化改質とガス管注入を含めた全体のコストは、これまでのごみ処理コストを下回る結果となった。

表 6.14 コスト計算結果

| 支出 | | 使用量 | コスト(円/年) |
|------------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| ガス化改質消費電力(表6.10) | KWh | 14,622,192 | 269,438,258 |
| プロパン(a) | m ³ _N /年 | 249,597 | 33,072,306 |
| PSA(b) | m ³ _N /年 | 6,120,619 | 61,206,190 |
| ガス注入調整(c)(a+bの3%) | - | - | 2,828,355 |
| | | 支出合計 | 366,545,109 |
| 収入 | | | |
| 製造ガス販売 | 製造量m ³ _N /年 | 2,202,794 | 97,143,231 |
| ごみ処理コスト | | | |
| ごみ処理委託 | 処理量t/年 | 14,600,000 | 292,000,000 |
| | | | |
| 製造ガス販売収入-ガス注入コスト(a+b+c) | | | 36,380 |
| ごみ処理コスト+製造ガス販売収入-(ガス化プラント+ガス注入)コスト | | | 22,598,122 |

6.5.4 結論

開発ガス化改質プロセスから生成したガスをさらに精製し、都市ガスとして供給する生成ガス利用システムと既存技術である焼却発電施設で発電し売電するシステムを LCA により比較評価した。その結果、開発ガス化改質プロセスにより、都市ガスとして利用するシステムは、廃プラスチック由来の CO₂ 排出量が抑えられるため、専焼炉により発電するシステムと比較して温室効果ガス排出量が少なかった。

参考文献

- 1) M. Ishikawa: A logistics model for post-consumer waste recycling, *J. Pack. Sci. Technol.*, Vol.5, No.2, 119-130 (1996)
- 2) 神奈川県農政局環境部資源循環課: 神奈川県産業廃棄物総合実態調査報告書（平成 21 年度実績）, <http://www.pref.kanagawa.jp/uploaded/attachment/160638.pdf> (2011)

7. 結 論

本研究では、廃棄物系バイオマスのガス化改質プロセスに対しさらにガス質の変換プロセスを組み合わせ、触媒を効果的に用いる複合的な多段触媒プロセスの技術開発とその実地的な利用方法の提案を行い、次のような結論を得た。

ガス化改質プロセスについては、 H_2 ガス生成を指標に、メソポーラスシリカ担体 (SBA-15) をポスト合成法によって調製し NiO を担持したものが優れた触媒であり、 H_2 濃度最大 55%(V/V)程度のガスを得られること、そのときの NiO 量の効果に関しては、ガス組成および収率面から 20%(W/W)以上が望ましいことを明らかにした。副産物のタール抑制については、NiO 量 40%の条件で除去率 99.3%の十分低い値となった。今後の課題として、触媒の補助的な素材となる Rh や Ce といった金属酸化物の添加有効利用がとくにタールの除去低減に期待される。

開発するプロセスが必要とするガス化剤である酸素を供給する単位プロセスとして、固体電解質を用いる燃料電池システムを基礎研究した。高価なレアメタルを用いない C12A7 マイエナイトと燃料電池素材として普及する YSZ および中温域での動作が期待される LSGM を比較した。電池特性は YSZ が優れるが、マイエナイトはその混合導電性から優れた酸素透過性能を示し、かつ酸素種が水素の燃焼を抑制することを見出した。LSGM は 700°C 以下でも動作し、Ni-Li-Al 電極触媒の最適化による性能向上が期待される。また、酸化反応を併用することで酸素透過速度が著しく向上した。また、従来は放熱という形で排出処理されていた酸化反応の反応熱を一部電力として利用する可能性も見出した。

触媒を安価に調達できる合金利用に関し、Ni 含有合金のスクリーニングからハステロイとコバルトを酸化したものを活性安定の触媒候補に選び、模擬ガス系で評価した。高温で酸素と接触させ合金表面の層を酸化処理することにより、酸化物マトリックスに微粒子状の分散が得られる。調製法が簡便で、管壁型構造を採用することで、炭素質析出に対し閉塞の危険性を回避可能である。粒子サイズがマトリックスで制限されるため、炭素質析出の要因となる大きな Ni 粒子が形成されにくく、かつマトリックス中の元素が助触媒として Ni に最近接するため大きな助触媒効果が得られる。炭化水素を用いた各種実験から、ハステロイはとくに使用後の機械的な消耗や劣化が少なく、有望な触媒素材と評価した。

改質後得たガスについて、より有用な組成のガスとし、また CO_2 をできるだけ削減するため、触媒を活用する新規プロセスを開発した。そのため、効果の高い触媒合成法を用いて、高比表面積でかつ規則的構造を持つメソポーラスシリカ (ガス化改質で適用のものと同様の SBA-15) 構造に NiO を高密度に分散する触媒開発に的を絞った。X 線回折法、吸着能測定および透過型電子顕微鏡観察により触媒の微細構造を明らかにし、NiO 粒子が触媒構造に確実に分散されることを示した。開発触媒を用い、温度、触媒量、模擬調製ガス組成などの条件を変化させて CO および CO_2 のメタン化および逆シフト反応特性を明らかにした。例えば、メタン化反応での CO の転換率は NiO 量依存で最大 99.9% となり、ほぼすべてが CH_4 に転換することを見出した。一方、 CO_2 のそれは 82.9% であった。また、実際の廃棄物試料から得られるガス化改質ガスに同触媒を適用すると、共存水分による平衡上の影響のためメタンの回収効果が伸びないという課題が明らかになり、実用システムでの水分除去の必要性が明らかになった。

開発プロセスの全体構成に沿って、化学工学計算ソフトウェア AspenPlus を用いてシミュレーションを行い評価した結果、多量の H_2 を要するメタン化反応では、水素の供給が重要な制限因子であること、日量 50 t ないし 100 t の規模を想定した実施設においては、触媒の価格と寿命が事業成立の重要な要素と

なること、物質収支計算から CO および CH₄ の生成量を推定し、規模 100 t/d の処理時に生成改質ガスの 1/2 量をメタン化すると 15 t/d のメタンガスを製造できること、などを知見として得た。

具体的な地域への開発プロセスの適用性を示すため、実際の地域を例としバイオマス賦存状況を評価した。林地残材においては、収集、搬出、運搬のコスト上の制限があることから、施設の最適な立地が重要である。また、道路沿いの樹木などの剪定枝についてもガス化原料とすることが有効である。事例地域において適用の比較評価を行った結果、開発プロセスを導入した場合、高い発電効率を有する木質専焼バイオマス発電所と同等もしくはそれ以上の高い温室効果ガス削減効果やエネルギー回収率が得られた。このことから、都市部において、街路樹剪定枝などの木くず類を有効活用により、環境効率の高い地域システムを設計することができると評価された。開発ガス化改質プロセスから生成したガスをさらに精製し、都市ガスとして供給する生成ガス利用システムと既存技術である焼却発電施設で発電し売電するシステムを LCA により比較評価した。その結果、開発プロセスから都市ガスとして利用するシステムは、専焼炉により発電するシステムと比較して温室効果ガス排出量で優位に立つと評価された。

8. 研究発表

(ア) 論文発表

- 1) B.-W. Lu, K. Kawamoto: A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, *Mater.Res.Bull.*, Vol.47, 1301-1305 (2012)
- 2) B.-W. Lu, K. Kawamoto: Direct synthesis of highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for producer gas conversion. *RSC Adv.*, Vol.2, 6800-6805 (2012)
- 3) B.-W. Lu, S.-M. Chen, K. Kawamoto: Direct hydrothermal synthesis of nanosized mesoporous ramsdellite manganese oxide with high surface area. *Mater.Res. Bull.*, Vol.47, 3619-3624 (2012)
- 4) S. Aljbour, K. Kawamoto: Bench-scale gasification of cedar wood. Part I: effect of operational conditions on product gas characteristics, *Chemosphere*, Vol. 90, 1495-1500 (2013)
- 5) S. Aljbour, K. Kawamoto: Bench-scale gasification of cedar wood. Part II: effect of operational conditions on contaminants release, *Chemosphere*, Vol. 90, 1501-1507 (2013)
- 6) L. Wei, K. Kawamoto : Upgrading of simulated syngas by using a nanoporous silica membrane reactor, *Chemical Engineering and Technology*, Vol.36, 650-656 (2013)
- 7) 魯保旺, 川本克也 : NiO/SBA-15 触媒を用いた熱分解ガスの変換, 日本機械学会論文集 (B 編), Vol.79, 767-771 (2013)
- 8) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Preparation of monodispersed NiO particles in SBA-15, and its enhanced selectivity for reverse water gas shift reaction, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol.1, 300-309 (2013)
- 9) B.-W. Lu, K. Kawamoto: Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas. *Fuel*, Vol.103 699-704 (2013)
- 10) B.-W. Lu, K. Kawamoto: Synthesis of mesoporous ceria without template. *Mater.Res.Bull.*, Vol.48, 2504-2510 (2013)
- 11) T. Tagawa, S. R. de la Rama, S. Kawai, .H. Yamada : Partial oxidation catalysts derived from Ni-containing alloys for biomass gasification process, *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 32, 583-588 (2013)

- 12) I-H. Hwan, J. Kobayashi, K. Kawamoto : Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF, *Waste Management*, Vol.34, Issue 2(Feb), 402-410 (2014)
- 13) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Preparation of mesoporous CeO₂ and monodispersed NiO particles in CeO₂, and enhanced selectivity of NiO/CeO₂ for reverse water gas shift reaction, *Materials Research Bulletin*, Vol.53, 70-78 (2014)
- 14) B.-W. Lu, Y. Ju, K. Kawamoto : Conversion of producer gas using NiO/SBA-15 obtained with different synthesis methods, *Int J Coal Sci Technol*, Vol.1, 315–320 (2014), DOI: 10.1007/s40789-014-0037-y
- 15) B.-W. Lu, Y.-W. JU, K. Kawamoto: Conversion of producer gas using NiO/SBA-15 obtained with different synthesis methods, *Inter. J. of Coal Sci. & Technol.*, Vol.1 315-320 (2014)
- 16) B.-W. Lu, K. Kawamoto: Transition metal-rich mesoporous silicas and their enhanced catalytic properties, *Catal. Sci. Technol.*, Vol.4, 4313-4321 (2014)
- 17) S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa : Effect of oxidation pretreatment temperature of Kovar used as CO₂ reforming catalyst, *J. Fuel Chem. Technol.*, Vol.42, 573-581 (2014)
- 18) S.R. Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa : Preliminary assessment of oxidation pretreated Hastelloy as hydrocarbon steam reforming catalyst, *Journal of Catalysts*, ID210371, 1-7 (2014)
- 19) S.R. Rama, S. Kawai, H. Yamada, T. Tagawa : Evaluation of preoxidized SUS304 as catalyst for hydrocarbon reforming, *ISR. Environmental Chemistry*, ID289017, 1-5 (2015)

(イ) 学会等における発表

国際会議

- 1) K. Kawamoto, B.-W. Lu: Biomass gasification and gas conversion process for the recovery of useful gases, 244th American Chemical Society National Meeting & Exposition, TECH-133, Philadelphia, August 19-23 (2012)
- 2) Watanabe T., Takahashi T., Yamagishi T., Matsui T., Kawamoto K.: Contaminants in product gas from oxygen-steam gasification of woody biomass, 11th International conference on sustainable energy technologies, 198-198, Vancouver (2012)
- 3) K. Kawamoto, B.-W. Lu : A biomass gasification/reforming process followed by gas conversion using a novel NiO/SBA-15 mesoporous catalyst, Venice 2012, Fourth International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (2012)
- 4) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Preparation of NiO/SBA-15 for biomass gasification gas conversion to useable energy, P205, ZMPC (2012)
- 5) T.Tagawa, SR. Rama, S. Kawai, H. Yamada : Preparation of tube wall type catalyst for biomass gasification by oxidation treatment of Nickel containing alloys, Proc. 15th Intern. Congr. on Catalysis, 1.07-7377, Munich (2012)
- 6) K. Kawamoto : Energy recovery from waste: Technological and environmental issues, Envr 55, 245th American Chemical Society National Meeting & Exposition, New Orleans (2013)

- 7) K. Kawamoto, B.-W. Lu : Gasification of biomass wastes followed by catalytic reforming and gas conversion, The 4th TSME International Conference on Mechanical Engineering 2013, p3, Pattya, Thailand (2013)
- 8) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Reforming and conversion of producer gas from gasification of waste biomass, 2E-1-01, The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Kyoto, (2013)
- 9) B.-W. Lu, K. Kawamoto “Direct hydrothermal synthesis monodispersed nickel oxide in SBA-15 and its enhanced catalytic selectivity, P2-206, IZC17 (2013)
- 10) S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa : Screening test: Ni-containing alloy as steam reforming catalyst, 9th World congress of chemical engineering, Seoul, Korea, p. 184 (2013)
- 11) S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa : Evaluation of surface oxidized SUS304 as tetradecane CO₂ reforming catalyst, American institute of chemical engineers annual meeting, San Francisco, California, USA (2013)
- 12) T. Tagawa, S. R. Rama, S. Kawai, H. Yamada : Partial Oxidation Catalysts Derived from Ni Containing Alloys for Biomass Gasification Process, IChEAP-11, #585, Milano, Italy (2013)
- 13) K. Kawamoto, B.-W. Lu : Gasification and gas conversion process using a novel catalyst to recover CO and CH₄ from waste biomass, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, TECH-144, Dallas, March 16-20 (2014)
- 14) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Grafted and dispersed Ni particles onto SBA-15, and their methanation, 6th FEZA Conference Porous Systems: From Novel Materials to Sustainable Solutions, p.68, PC3.01, Leipzig, September 8-11 (2014)
- 15) K. Kawamoto, B.-W. Lu : Development of a process for gasification/reforming gas conversion of biomass waste using a novel catalytic technology, Venice 2014, Fifth International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (2014)
- 16) T. Tagawa, Y. Terao, Y. Miyata, H. Yamada : Activation of Oxygen for Partial Oxidation of Methane with the Fuel Cell Type Reactor using LaGaO₃ Membrane, Proc. 7th Jordan Int. Chem. Eng. Conference, Amman (2014)
- 17) K. Watanabe, S.R. Rama, H. Yamada, T. Tagawa : Effect of pre-oxidation conditions on the steam reforming activity of Ni containing alloy catalyst, Abst. ISCRE23 and APCRE 7, 229-230, Bangkok (2014)

国内学会発表

- 1) 魯保旺, 川本克也 : NiO/SBA-15 触媒を用いた熱分解ガスの変換, 第 22 回環境工学総合シンポジウム 2012, 133-135, 仙台 (2012)
- 2) B.-W. Lu, K. Kawamoto : Preparation of NiO/SBA-15 for producer gas conversion, 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 613-614, 仙台 (2012)
- 3) 鈴木和将, 川本克也, 魯保旺, 田川智彦, 山田博史 : 廃棄物系バイオマスの新規合金触媒等によるガス化・改質特性, 第 34 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 142-144, 北九州 (2012)
- 4) 鈴木和将, 藤原健史, 川本克也 : 開発バイオマスガス化・改質プロセスの地域導入効果の解析, 第 35 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 121-123 (2013)

- 5) 松永圭五, 山田 博史, 田川 智彦 : C12A7 マイエナイトメンブレンリアクターを用いたメタン酸化反応, 化学工学会第 78 年会 (2013)
- 6) 太田光国, 田川智彦, 山田博史 : 固体酸化物燃料電池形反応器における空気極触媒 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の組成比の影響, 化学工学会第 45 秋季大会 (2013)
- 7) 渡辺和也, de la Rama Sharon Rose, 山田 博史, 田川 : ハステロイの酸化処理による炭化水素改質触媒の調製, 第 18 回 JPIJS ポスターセッション (2013)
- 8) 渡辺和也, de la Rama Sharon Rose, 山田 博史, 田川 智彦 : ハステロイを酸化した炭化水素改質触媒, 第 43 回石油・石油化学討論会 (2013)
- 9) de la Rama Sharon Rose, 山田 博史, 田川 智彦 : Effect of Reaction Parameters on the Activity of Kovar Based Catalyst for Dry Reforming of Tetradecane, 化学工学会第 45 秋季大会 (2013)
- 10) 魯保旺, 川本克也 : NiO/SBA-15 を用いた熱分解ガス化ガスの改質と化学変換, 第 24 回環境工学総合シンポジウム 201 (2014)
- 11) 魯保旺, 川本克也 : NiO/SBA-15 触媒を用いた熱分解ガスの改質と化学変換反応特性, 第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 613-614, 広島 (2014)
- 12) 鈴木和将, 藤原健史, 川本克也 : GIS を用いた廃棄物系バイオマスのガス化改質施設の最適配置に関する研究, 第 25 回廃棄物資源循環学会講演論文集, 59-60, 広島 (2014)
- 13) 太田光国, 山田博史, 田川智彦 : SOFC 反応器によるメタン部分酸化における空気極触媒の影響, 化学工学会第 79 年会 (2014)
- 14) 渡辺和也, de la Rama Sharon Rose, 山田博史, 田川智彦 : バイオマスガス化改質触媒としてのハステロイ合金の酸化前処理条件の検討, 化学工学会第 79 年会 (2014)
- 15) de la Rama Sharon Rose, H. Yamada, T. Tagawa : Effect of Reaction Temperature and CO_2 Flowrate on Dry Reforming of Tetradecane Using Preoxidized SUS304 as Catalyst, 化学工学会第 79 年会 (2014)
- 16) 渡辺和也, 田川智彦, 山田博史 : バイオマスガス化改質を目的としたハステロイ合金酸化処理触媒の助触媒添加効果の検討, 化学工学会第 46 秋季大会 (2014)
- 17) 魯保旺, 川本克也 : NiO/SBA-15 を用いた熱分解ガス化ガスの改質と化学変換, 日本機械学会第 24 回環境工学総合シンポジウム 2014 講演論文集, 44-46, つくば (2014)
- 18) 鈴木和将, 藤原健史, 川本克也 : 開発ガス化改質技術で製造された燃料ガスの有効利用システムに関する研究, 第 6 回廃棄物資源循環学会関東支部研究発表会 (2015)

(ウ)「国民との科学・技術対話」の実施

本研究を実施する中間段階において、また、研究の成果を得た最終段階において以下のように「国民との科学・技術対話」を実施した。

① UDX オープンカレッジにおけるワークショップ (平成 25 年 6 月 27 日)

本研究第 2 年度において、次に示す内容でひろく一般の聴講者に対し、研究の趣旨および中間時点で明らかになった事項などについて研究代表者の川本が講演を行った。聴講者は約 30 名であった。

みんなのエネルギー会議

「廃棄物・バイオマスからのエネルギー回収」 バイオマスのガス化／改質・触媒変換のプロ セスの研究の立場から

ワークショップNo.130627eoc

| | |
|---|-------------|
| 平成 25 年 6 月 27 日(木)15:00~17:00 | 15:00~17:00 |
| 秋葉原 UDX4F UDX オープンカレッジ | 無料 |
| テーマにご関心のある方、エネルギーや環境に 関心のある方、街づくり、エネルギー関係者、等 | 20~30 名 |

エネルギーに関する様々な分野の先生方にご講演いただきながら、エネルギーについて学んだり、議論したり、意見交換をする場(基本的な知識から専門分野まで)。

仕事や活動につなげるための異分野交流の場として開催します。

みんなのエネルギー会議

「廃棄物・バイオマスからのエネルギー回収 ~バイオマスのガス化／改質・触媒変換のプロセスの研究の立場から」

温暖化対策の一つとして世界的にバイオマスの利用が注目され、技術や総合的システムの開発が進んでいます。国内では、バイオマスの多くは廃棄物として排出され、その量は重量で 3 億トンを超えます。このような実態を廃棄物研究の側から詳しく眺め、廃棄物発電などエネルギー回収がすでに行われる様々な実態と、熱的または生物学的原理などを応用した新規技術開発の状況、そして実社会で適用される日が来る将来の夢について、内外の事例を俯瞰しながら語りしたいと思います。

また、どのような技術適用の場面でも起こり得る環境への影響、例えば排ガス・排水や残さの処理と処分の課題などについて見逃してはならない視点を添えて結びとします。

★「廃棄物系バイオマスからエネルギー回収を行う技術」、「付加価値のある製品を作り出す可能性のある技術」、「温室効果ガスの排出を削減しエネルギー回収を行えるシステム」に関する皆さまからの意見、ご提案をお待ちしています。



(独) 国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター 副センター
長平成 18 年より横浜国立大学環境情報研究院客員教授兼務
川本克也 (かわもと かつや) 氏

② nano tech 2015 第 14 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議への出展および講演

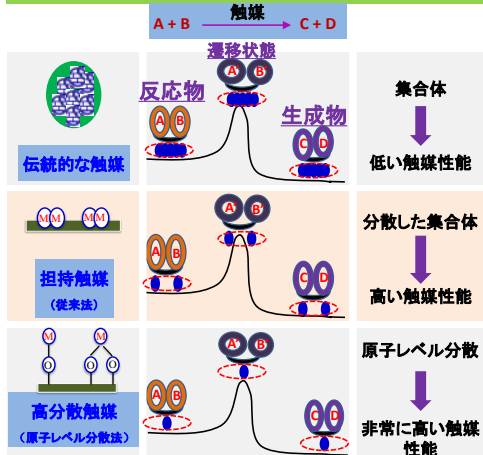
2015 年 1 月 28 日 (水) から 1 月 30 日 (金) の間において、東京ビッグサイトで行われた上記総合展示会 (http://www.nanotechexpo.jp/main/for_visitors.html) に岡山大学からの技術発信課題の一つとして出展し、また講演を行った。発表テーマは、「担体への原子レベル分散方法による遷移金属の高機能化」であり、本研究第 5 章におけるガス質変換用触媒の先端的な内容を軸とした発表である。展示したポスターを以下に示す。

シリカ担体への原子レベル分散方法による遷移金属の高機能化 High functionalization of transition metal by dispersion with atomic level on silica support

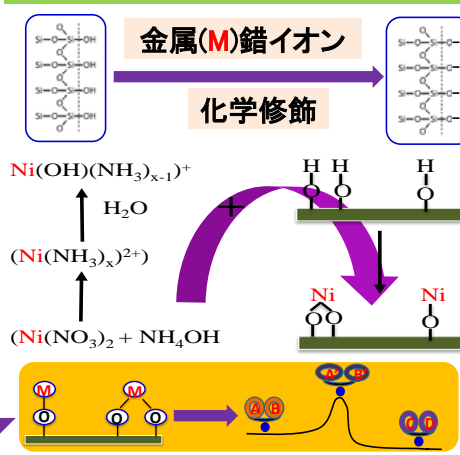
岡山大学大学院環境生命科学研究科
岡山大学環境管理センター

魯 保旺
川本 克也

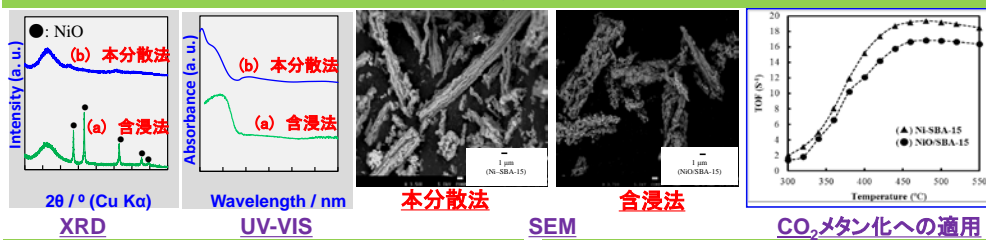
触媒としての遷移金属の高機能化



原子レベル分散の原理



原子レベル分散の確認と応用



独創的内容

シリカ担体へ触媒活性成分の高分散

● 不純物元素のドーピング

応用分野: 水素化処理、水素添加、水素還元、脱水素反応、水素製造、有害ガスの除去、メタネーション、石油精製、ガス浄化など

応用分野: 上記以外に燃料電池など

協力開発内容

◎ TEM, SEM分析技術

◎ 材料の磁性、電気的物性に対する効果の検討

◎ 共同で応用の展開
石油精製、環境浄化、燃料電池など

・論文: B.W. Lu et al., *Catal. Sci. Technol.*: **4**, 4313-4321 (2014), *Fuel*: **103**, 699-704 (2013), *RSC Adv.*: **2**, 6800-6805 (2012) 等

・関連知財: 出願番号: 2014-119923, 2013-211200

*本研究の一部は、環境省 環境研究総合推進費補助金の助成(3K123004)による

お問合せ先: 岡山大学大学院環境生命科学研究科 魯 保旺
TEL:0862-251-8842 E-mail baowanglu@okayama-u.ac.jp

③ 岡山大学一般公開講演会「廃棄物系バイオマスからのエネルギー利用新技術開発に関する公開講演会
平成 24~26 年度 環境省環境研究総合推進費補助金課題「地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」と関連課題から」（主催：環境研究総合推進費補助金課題「3K123004」研究グループ、平成 27 年 2 月 6 日、岡山大学薬学部 2 号館 2F 中講義室において実施した。参加者は、環境プラントメーカー、大学、研究所などから約 35 名であった。



PRESS RELEASE

大学記者クラブ加盟各社 御中

平成 26 年 12 月 18 日
岡 山 大 学

廃棄物系バイオマスエネルギー利用新技術開発へ 講演会を開催

環境省環境研究総合推進費補助金課題「地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」研究グループは、本学環境管理センターおよび廃棄物マネジメント研究センターの共催により、標記公開講演会を開催します。

バイオマスとは生物由来の有機性資源のことで、再生可能であることが特徴です。廃棄物となったバイオマスの利用は、廃棄物の適正処理を確保できるだけでなく、エネルギー資源の回収および有効利用として期待が高まっています。

本講演会では、廃棄物系バイオマス等に対する将来技術として、熱的なガス化と新規開発触媒による改質およびガス変換技術を組み合わせた処理プロセス、その地域適用性について研究した成果を発表します。さらに、地域のバイオマス利活用の事例を含めて今後の方向性を展望します。

「廃棄物系バイオマスからのエネルギー利用新技術開発に関する公開講演会」

開催日時 平成 27 年 2 月 6 日（金） 13：00～17：00
開催場所 岡山大学薬学部 2 号館 2F 中講義室
対 象 研究関係者、学生、一般の方（どなたでも参加いただけます）
申込方法 事前申込不要
定 員 120 人程度
主 催 環境研究総合推進費補助金課題「3K123004」研究グループ
共 催 岡山大学環境管理センター
岡山大学廃棄物マネジメント研究センター

本講演会は、環境省環境研究総合推進費補助金課題「地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」に関する国民への成果発信の一環として実施します。

＜お問い合わせ＞

岡山大学環境管理センター
教授 川本 克也
（電話番号）086-251-8842
（メール）kkawamoto@okayama-u.ac.jp



PRESS RELEASE

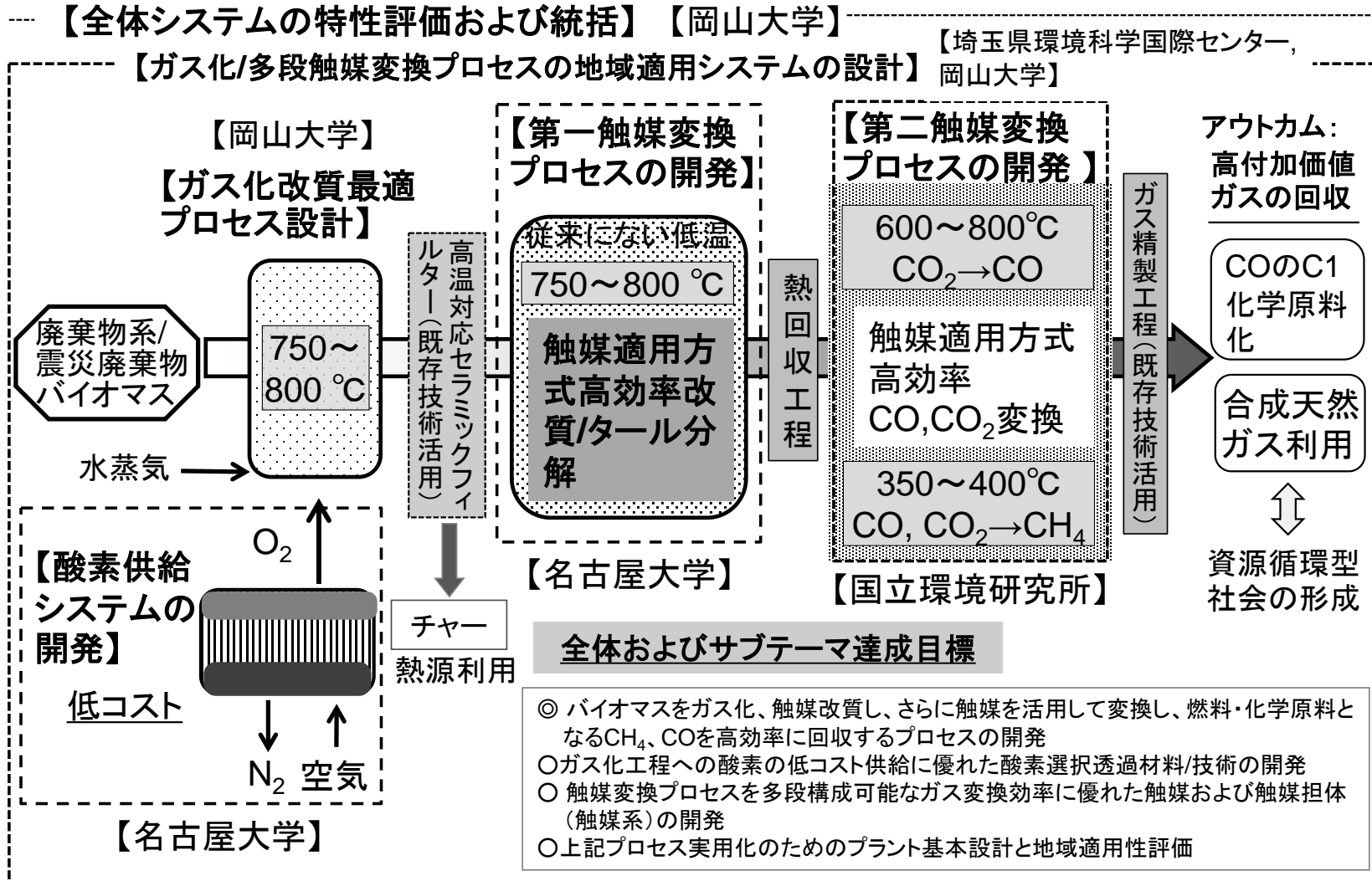
<プログラム>

- 13:00~13:10 趣旨説明
- 13:10~13:40 ガス化改質技術の動向と展望
岡山大学環境管理センター 川本克也 氏
- 13:40~14:10 新たな改質触媒開発
名古屋大学大学院工学研究科 田川智彦 氏
- 14:10~14:40 新たなガス変換触媒開発
岡山大学大学院環境生命科学研究科 魯保旺 氏
- 14:40~14:55 休憩
- 14:55~15:25 新たな酸素製造技術開発
名古屋大学大学院工学研究科 山田博史 氏
- 15:25~16:05 開発プロセスの地域適用性シナリオと評価
岡山大学廃棄物マネジメント研究センター 藤原健史 氏
埼玉県環境科学国際センター 鈴木和将 氏
- 16:05~16:35 進み始めた分散型バイオマスガス化装置の実践投入事例
岡山大学研究推進産学官連携機構 渡邊 裕 氏 (予定)
- 16:35~16:55 全体質問及び討論
- ~17:00 閉会

9. 知的財産権の取得状況

- 1) 魯保旺：高分散遷移金属触媒及びシリカ担体表面への遷移金属原子の高分散担持方法，出願番号：2014-119923
- 2) 魯保旺，川本克也：遷移金属を大量に導入したメソポーラスシリカおよびその簡易な製造方法，出願番号：2013-211200

【3K-123004】 地域エネルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発



英文概要

Development of Waste Biomass Gasification and Multi-Stage Catalytic Gas Conversion Processes for Providing Regional Energy

Katsuya Kawamoto (Leader), Okayama University

Tomohiko Tagawa, Nagoya University

Hiroshi Yamada, Nagoya University

Takeshi Fujiwar, Okayama University

Kazuyuki Suzuk, Center for Environmental Science in Saitama

Baowang Lu, National Institute for Environmental Studies (1 Apr 2012~31 Mar 2014)

Abstract

Thermal treatment of solid wastes, including municipal solid waste (MSW) and other biomass waste, is the core technology for reducing waste volume by using good sanitation. In the face of global warming, energy recovery by waste-to-energy (WtE) is a crucial issue in this field. Hence, gasification has now become a very attractive technological process for disposal and further utilization of waste biomass, because it has great potential in power generation and gas utilization. Thermal gasification using partial oxidation provides H_2 , CO, and CO_2 as major components, and CH_4 and other hydrocarbons as minor components. The gaseous mixture can be used as gas engine fuel and in fuel-cell applications. Carbon monoxide can also be used as a raw material in chemical synthesis processes. Under the above backgrounds, gasification experiments were conducted on a laboratory scale by using a bench-scale apparatus consisting of two kinds of reactor in series, namely a gasifier followed by a thermal reformer. Waste wood from demolished houses and refuse-plastic fuel (RPF) samples were used as feed stocks. We conducted gasification and reforming experiments by using novel mesoporous catalyst NiO/SBA-15 and alloy pipe catalyst. The results showed that syngas with around 55 vol% H_2 was obtained from the catalytic reactions using the mesoporous NiO/SBA-15 with 20 wt% NO or more. Tar constituents can be removed by the same catalyst and the concentration below 0.2 mg/m^3_N that was aimed for was obtained using the catalyst of 40 wt% NiO.

Pure oxygen production from air was studied using solid oxide fuel cell (SOFC) type reactor. C12A7, YSZ and LSGM were tested as electrolyte. YSZ showed a good characteristic of electrolyte for fuel cell, while C12A7 showed a good mixed conductivity and hydrogen selectivity. LSGM could be used as low as 700°C and the performance could be improved by optimization of the electro-catalysts both for anode and cathode. Ni-Li-Al was proposed as an anode catalyst. (Ni-Li):Al =1:1 showed the optimum activity. Mist decomposition method was proposed as a preparation method of anode catalyst. Location of Ni, Li and Al in the same catalyst particle was essential for the enhancement effect.

Oxidation treatment of alloys containing Ni was tested for the new preparation method of reforming catalyst. Hastelloy and Covar were selected as raw materials for the reforming catalyst. No Ni particles were detected by XRD analysis suggesting that Ni was dispersed as very fine particle or formed mixed oxide with other components. These two alloys, not containing precious metals such as Pt or Rh, were marketed with reasonable prices.

Preparation of catalyst is very easy and using tube type alloys can prevent plugging caused by carbon formation. Surface treatment with co-catalyst component also enhanced the activity, which enabled these catalysts for general application use.

Next, the study of catalyst development and application for gas conversion were conducted. By post synthesis method, the NiO particles were inserted into the SBA-15 pores. The NiO/SBA-15 prepared by post synthesis method exhibited high efficiency and selectivity for methanation. By direct method, the NiO particles were dispersed into the SiO₂ structure of SBA-15. The NiO/SBA-15 obtained by direct synthesis method exhibited excellent efficiency, and selectivity for producer gas conversion to CO comparable to that obtained by post synthesis method. The synthesis method affected the CO selectivity. The temperature and H₂/CO₂ ratio played an important role in CO₂ conversion to CO. The NiO loading did not affect the CO₂ conversion to CO. Although there was no difference in CO selectivity at high temperature, it was influenced greatly by NiO loading at low temperature as a result of CH₄ formation.

In the evaluation study on the application of developed gasification process, possibilities of the developed gasification and reforming technology of biomass waste was examined. Firstly, waste emission map was created using data of manifest of industrial wastes etc. Secondly, we estimated transport distance between the gasification and reforming facility and the waste emission sources by using a geographic information system (GIS). Also, a location of facility (include transfer station) was determined by minimizing transportation cost (p-median problem). Thirdly, we designed the system for utilizing produced gas as city gas and evaluated the system from the viewpoint of life cycle assessment (LCA). Finally, the estimated greenhouse gas (GHG) emission was compared to that of conventional treatment technology, waste-burned power generation. It was shown that the gasification and reforming process followed by the generation of city gas from produced gas emitted less GHG than incineration process with power generation.