

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 ~ 2012

課題番号：22760596

研究課題名（和文）

新規二酸化炭素回収型エネルギー変換プロセスとしてのケミカル・ルーピングの開発

研究課題名（英文）

The Study of Chemical Looping Process for New Energy Conversion Process with CO₂ recovery

研究代表者

小林 信介 (KOBAYASHI NOBUSUKE)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30345920

研究成果の概要（和文）：バイオマスケミカルルーピングプロセスの高効率化のため、金属酸素担体の開発およびダイレクトルーピング実証試験を行った。その結果、金属酸素担体としてはカルシウムフェライトが最も高効率に水素製造可能であり、また実証試験において Ni 入り金属酸素担体はタール分解触媒としても機能することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：For the high efficiency of biomass chemical looping process, metal oxygen carrier was newly developed and direct looping process with woody biomass was demonstrated. As a result, calcium ferrite was the most efficient metal oxygen carrier for the hydrogen generation. Metal oxygen carrier with Ni functioned as a tar cracking catalyst not only as an oxygen carrier.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：バイオマス、エネルギー変換技術、ケミカルルーピング、水素製造

1. 研究開始当初の背景

炭素循環型社会の構築に向け、高効率なエネルギー変換プロセスの開発が急務となっている。中でもケミカルルーピングプロセス (CLP) は金属酸化物の還元/酸化反応を利用することで、プロセス内で CO₂ 分離を行いながら高純度水素製造が可能であることから、新しいエネルギー変換プロセスとして注目を集めている。従来の CLP では天然ガスや固体燃料をガス化した合成ガスを燃料としているに対し、近年では木質バイオマスを燃料とし、Fig.1 に示すような酸素担体と直接反応させるバイオマスダイレクトケミカル

ルーピング (BDCLP) に関する研究が行われ始めている。ただし、CLP において高効率化を実現するためには、固体酸素担体の酸素包蔵量が多く、還元速度、酸化速度の速い酸素担体の開発が必要であり、また BDCLP を実践するには木質バイオマス由来のタールが酸素担体に与える影響について検討を行う必要がある。しかしながら、実プロセスに適用可能な酸素担体の開発には未だ至っておらず、また、木質バイオマス由来のタールによる酸素担体の失活や反応効率の低下のメカニズムは明らかにされていない。

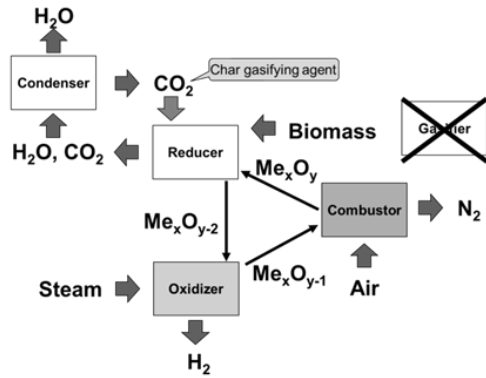


Fig.1 BDCLP flow

2. 研究の目的

本研究では、酸素担体の還元酸化性能の向上および CLP の高効率化を目的とし、高効率酸素担体の開発を行いその性能評価を行うとともに、CLP における木質バイオマス直接投入が酸素担体の反応挙動に及ぼす影響について評価を行った。今回の実験においては熱重量分析装置を用いて木質バイオマス分解模擬ガスによる酸素担体の還元及び酸化試験を行うとともに、バッチ式反応装置を用いて様々な酸素担体に対して Chemical Loop 実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 酸素担体の開発

今回新たに作製した 6 つの鉄系酸素担体をそれぞれ試料 A~F とし、各試料の成分および焼成温度を Table 1 に示す。A と B は、酸化カルシウムと酸化鉄の質量比を変えた構造の異なるカルシウムフェライトである。また、試料 C、D は木質バイオマスを熱分解時に生じるタール分解を想定し、タール分解効果のある Ni を試料 B の焼成前にそれぞれ 5 mass%、2 mass% 混合し焼成したものである。試料 E は Ca の代わりに同じ二価の Mg を使用したもので、試料 F は現在 CLP で広く開発が行われている TiFe_2O_4 の酸素担体試料である。それぞれの粉末試料 (約 15 mg、粒子径 100 μm 以下) に対し熱重量分析装置を用いて、酸化還元試験を行い、各試料の還元速度及び還元率、酸化速度に対して評価を行った。反応温度は 1123 K とし、還元ガスとして、5 種混合ガスを用いた。混合ガス組成および濃度を Table 2 に示しておく。ガス流量はキャリアガスとして窒素を 50 ml/min、還元ガスを 50 ml/min、計 100 ml/min でガスを流通させ、各試料の重量変化を測定した。また酸化時も同様に酸素 50ml/min、窒素 50 ml/min、計 100 ml/min で流通させた。これらの実験により、各試料の重量減少量から算出した還元率、単位鉄重量あたりの還元率及び還元、酸化反応時の反応速度を比較した。

Table 1 酸素担体の成分および焼成温度

Carrier	成分	焼成温度[°C]
A	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1200
B	CaFe_2O_4	1200
C	Ni:5 mass% 混合 CaFe_2O_4	1180
D	Ni:2 mass% 混合 CaFe_2O_4	1100
E	MgFe_2O_4	1250
F	TiFe_2O_4	1180

Table 2 5 種混合ガスの組成および濃度

N_2	H_2	CO	CO_2	CH_4
57.1%	9.93%	20.0%	10.0%	2.97%

(2) BDCLP の評価

BDCLP の評価実験では酸素担体に一般的に CLP で使用されている含チタン鉄系酸素担体 (TiO_2 と Fe_2O_3 の混合物) (Carrier1, F) と、新しく開発したカルシウムフェライト系酸素担体 (Carrier2, B)、Ni 添加カルシウムフェライト系酸素担体 (Carrier3, C)、Carrier3 の比表面積を向上させたもの (Carrier4) の 4 種のペレットを用いた。実験装置には Fig.2 に示すドロップチューブ型反応装置を用い、バイオマス還元/水蒸気酸化/酸素酸化実験を行った。

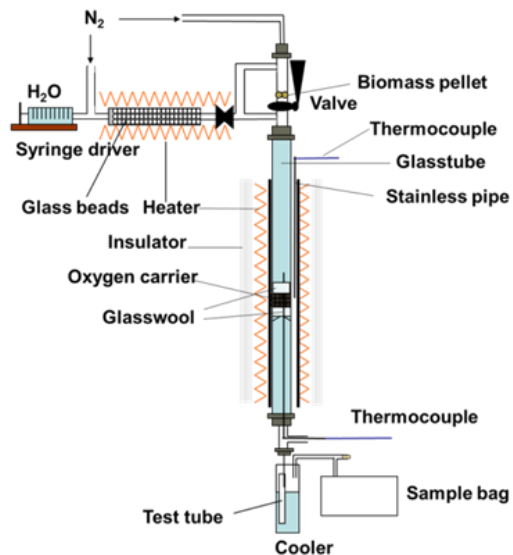


Fig.2 ドロップチューブ型 BDCL 実験装置

還元実験では、木質バイオマスペレット 1 g を温度 1108 K の反応管に投入し、各酸素担体 5 g (Carrier4 のみ 1 g) を還元した。キャリアガスとして窒素を使用し、流量は 60 ml/min とした。生成排ガスは木質バイオマス投入後 20 分間回収した。水蒸気酸化実験では、還元した酸素担体を 1108 K 下で水蒸

気酸化した。キャリアガスとして窒素を 60 ml/min で流し、水は 4 ml/hr(水蒸気濃度 60 vol%)の流量で流通させた。その後酸素雰囲気下で水蒸気酸化した酸素担体を酸化し、元の酸素担体に再生させた。これらの Loop 実験を、4 種の酸素担体に対して行った。木質バイオマス試料としてはスギチップをメジアン径 53 μm の粉末にし、直径 10 mm のペレット状にしたものを用いた。TG による実験も行い、TG では 106 μm 以下の粉末状にした酸素担体 15 mg に対し 1128 K 下で H_2 濃度 50 %のガスを 100 ml/min で流通させ酸素担体の還元を行った。

4. 研究成果

(1) 酸素担体の開発

試料 A-F の 5 種混合ガスによる還元時の各試料の質量単位当たりの還元率と含有の重量単位あたりの還元率を Fig.3 に示す。なお、ここでの還元率は十分な時間還元を行い、重量変化が見られなくなる酸素担体重量から算出を行っている。試料 A と B は、鉄とカルシウムの混合割合が異なるカルシウムフェライト系酸素担体であり、試料 B の鉄単位質量あたりの還元率は約 25 %で、試料 A の 6 %と比べ、4 倍近く大きな値を示した。Ca に対して異なる元素を用いた試料 E、F と比較しても試料 B はより高い還元率を有していた。試料 B の焼成前に Ni を 5 mass%混合させた試料 C については、Ni 無しの試料 B と比べ還元率の向上が確認できた。一方で、Ni を 2 mass%加えた試料 D は試料 B と比べ還元率が大幅に低下した。この原因として、Ni の有無に関わらず、試料 D を焼成した際の焼成温度が低かったため酸素担体の構造が異なっているものと考えられる。

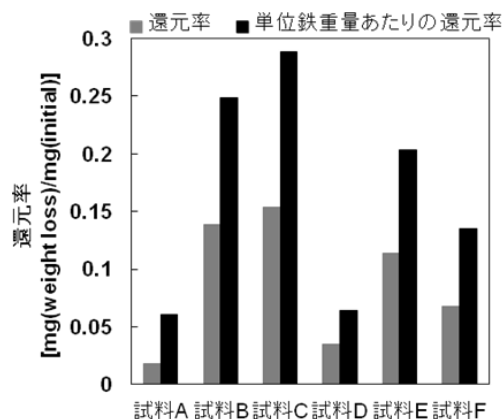


Fig. 3 還元反応における反応率と時間の関係

Fig. 4 にそれぞれの酸素担体に 5 種ガスを流通させたときの反応時間に対する反応率を示す。それぞれの試料により重量減少量は異なるが、ここでの反応率は重量減少最大値を基準として計算を行っている。比較的高い

還元率を示した試料 B の反応速度は反応初期段階においては他のカルシウムフェライトと同等の速度を有しているもの、反応率が 0.2 を超える辺りから反応速度の低下が見られた。最も高い反応率を有する試料 C については、試料 B のような反応速度の急速な低下は見られず反応率 0.9 程度まで高い反応速度を有している。還元時の反応速度で最も速かったのは Ni を 2 mass%混合した試料 D であった。今回の還元条件においては Mg を含む試料 E が最も遅く、Ti を含む試料 F もカルシウムフェライトにくらべて反応速度が遅いことが分かった。

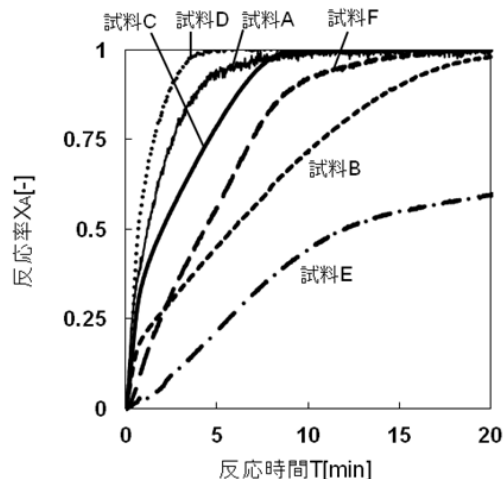


Fig.4 各試料の還元反応と時間の関係

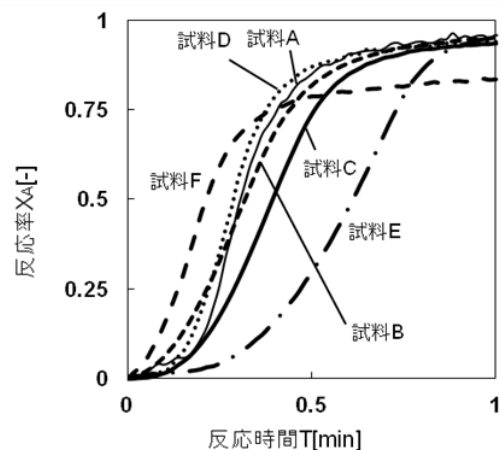


Fig.5 各試料の酸化速度と時間の関係

Fig. 5 に空気酸化による反応時間に対する反応率を示す。酸化時の反応速度は還元時の酸化速度と大きく異なり、反応初期段階において試料 F が最も速い反応速度を有していた。ただし、試料 F について反応率が 0.75 を超えると反応速度が大幅に遅くなった。還元速度の遅い試料 E は、酸化速度も最も遅く、酸化・還元条件の最適化が必要であると考えられる。空気酸化においてカルシウムフェライ

ト試料 A-D は同様な酸化反応挙動を示し、Ni の有無により酸化速度に大きな違いは見られなかった。

(2) BDCLP の評価

Fig.6 に TG による水素還元時の各酸素担体の重量変化を示す。Carrier2-4 は Carrier1 に比べ、反応速度、反応酸素量共に優れていた。CLP のプロセス効率向上には、酸素担体には酸素包蔵量が多いこと及び酸素放出速度が速いことが求められることから、カルシウムフェライトは CLP の酸素担体として、含チタン鉄系酸素担体より優れている。Chemical Loop 実験におけるバイオマス還元後の炭素収支を Fig.7 に示す。Carrier2 は Carrier1 に比べ CO₂ 割合が、0.1 以上少ない結果となった。このことより、Carrier1 に比べ Carrier2 は酸素担体の還元が進行していないことが示され、TG の結果とは反することが明らかとなった。この原因は、ガス割合は減少し、逆にタール割合が増加していることから、Carrier2 はタールの分解効果が弱く、タールにより反応が阻害されたためであると考えられる。そのため、BDCLP におけるタールによる影響は大きく、単純なカルシウムフェライトは酸素担体として使えないものと考えられる。カルシウムフェライトに Ni を添加した Carrier3,4 の炭素収支を観察すると、Carrier2 よりタール割合が減少しガス割合が増加していることから、Ni にはタール分解効果があり、Ni を添加することで BDCLP でもカルシウムフェライトを酸素担体として使用できることが推察される。ただ、CO₂ 割合は Carrier1 よりも劣っており、酸素担体の反応率は Carrier1 より劣る結果となった。これはタールの分解速度の影響によるものだと考えられる。Carrier1 は 3 よりもタールの分解が速く還元ガスとの反応に移行するが、Carrier3 はタール分解に時間がかかり、還元ガスと充分反応しきれなかったものと考えられる。

次にバイオマス還元での酸素担体反応率および水蒸気酸化時の生成水素量を Fig.8 に示す。なお生成水素量の評価は、Carrier1-4 では含有鉄量が異なることから担体に含まれる単位鉄重量あたりの生成水素量とした。Carrier2 はほとんど還元が進行しなかったため、生成水素量も非常に少ない結果となった。一方 Carrier3 は、反応率が Carrier1 よりも低かったにもかかわらず、生成水素量は Carrier1 よりも高い結果となった。これは、Carrier1 は水素生成しない Fe₃O₄ に還元されやすいのに対し、Carrier3 の還元では水素生成能力がある Fe や FeO まで還元されたのではないかと考えられる。このことから水素製造効率の点から Ni を添加したカルシウムフェライトは優れていると推察される。ま

た、Ni 添加カルシウムフェライトで比表面積を向上させた Carrier4 は回分式である本装置でも格段に反応が進行し水素も生成していることから、BDCLP でも十分な反応時間をとれば、CLP と同様の効率が発揮できることが示唆された。

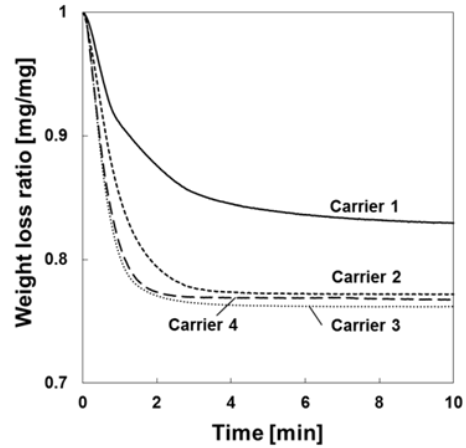


Fig.6 水素還元時の各酸素担体の重量変化

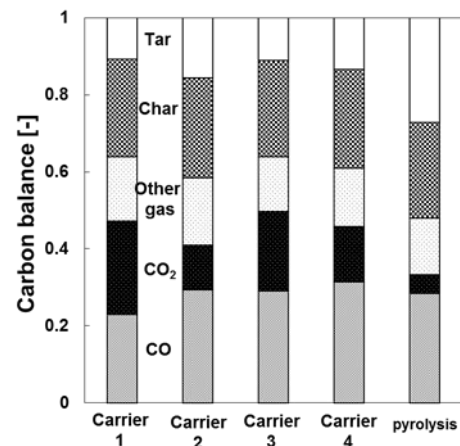


Fig.7 バイオマス還元後の炭素収支

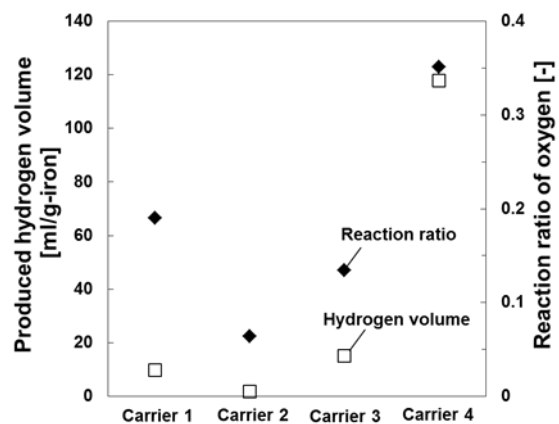


Fig.8 酸素担体反応率および水蒸気酸化時の生成水素量

まとめ

- 1) カルシウムフェライト系酸素担体の還元率は Mg 系、あるいは Ti 系の酸素担体にくらべて大きいものの、Ni の混合量や焼結温度により性能が大きく異なる。
- 2) 反応速度についてはカルシウムフェライトは Mg 系、あるいは Ti 系にくらべて速く、Ni を混合や焼成温度によっても反応速度が大きく変化することはない。
- 3) BDCLP における水素製造効率の向上には、カルシウムフェライトを酸素担体として使用することが効果的である。ただし木質投入により生成するタールは酸素担体の反応性に悪影響を及ぼすため、酸素担体にタール分解効果のある Ni を添加することが有効である。
- 4) 酸素担体の比表面積は反応率の向上に大きく影響することから比表面積の大きな酸素担体を利用することが極めて重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 8 件)

1. 末田 圭太郎、守田 晋介、杉江 良祐、小林 信介、田邊 靖博、今井 勉、バイオマスケミカルループングプロセスにおける鉄系酸素担体の還元反応挙動、日本エネルギー学会第 8 回バイオマス科学会議、広島、2013、1 月 9-10 日
2. 守田晋介、末田圭太郎、杉江良祐、小林信介、田邊靖博 板谷義紀、今井勉、バイオマスダイレクトケミカルループングプロセスにおけるカルシウムフェライト系酸素担体の反応挙動、日本エネルギー学会第 8 回バイオマス科学会議、広島、2013、1 月 9-10 日
3. Nobusuke Kobayashi, Shinsuke Morita, Yasuriho Tanabe, Yoshinori Itaya, Performance of Biomass Direct Chemical Looping with Iron Oxide Based Oxygen Carrier, International Conference on Thermal Treatment Technologies & Hazardous Waste Combustors, New Orleans, 2012, Oct.22-24

4. 守田 晋介、末田 圭太郎、小林 信介、田邊 靖博、板谷 義紀、今井 勉、ケミカルループングプロセスにおける鉄系酸素担体の反応性、第 21 回日本エネルギー学会、東京、2012、8 月 6-7 日
5. 守田晋介、小林信介、田邊靖博、板谷義紀、バイオマスダイレクトケミカルループングプロセスにおける木質バイオマスが鉄系酸素担体に及ぼす影響、セルロース学会大 19 回年次大会、名古屋、2012、7 月 12-13 日
6. 守田晋介、小林信介、田邊靖博、板谷義紀、ケミカルループングにおける木質バイオマスの直接投入が鉄系酸素担体に及ぼす影響、日本エネルギー学会第 7 回バイオマス科学会議、東京、2012、1 月 18-19 日
7. S.Morita, N.Kobayashi, Y.Tanabe, Y.Itaya, Effect of Direct Injection of Woody Biomass on Iron-based Oxygen Carrier in Chemical Looping Process, International Symposium on EcoTopia Science 2011, Nagoya, 2011, Dec.9-11
8. 守田晋介、小林信介、田邊靖博、板谷義紀、バイオマスダイレクトケミカルループングプロセスにおける鉄系酸素担体の性能評価、化学工学会第 44 回秋季大会、盛岡、2011、9 月 19-21 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 信介 (KOBAYASHI NOBUSUKE)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30345920

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし