

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01340

研究課題名(和文)炭化物ガス化反応機構・速度論の新学理

研究課題名(英文)A new paradigm of mechanism/kinetics of carbon gasification

研究代表者

林 潤一郎 (Hayashi, Jun-ichiro)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：60218576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気あるいは二酸化炭素を反応剤とする炭化物のガス化速度は、原料に固有あるいは担持した金属種が触媒となるガス化と、それらが作用しない無触媒ガス化の速度の和として表される。本研究は、まず、無触媒ガス化はガス化率の全領域で一次の反応速度論に従い、ガス化中の反応速度定数は炭化物の物性変化に影響を受けない(一定である)ことを証明した。次に、炭化物中の金属種が触媒となるガス化速度論を研究し、ガス化率のほぼ全域(0～0.999)にわたってガス化速度を定量的に記述できるゼロ次反応モデル(触媒前駆体の存在、触媒の失活速度論、触媒失活要因となるシリカの挙動等を考慮)を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスのガス化は次世代の合成ガス製造法として注目される。効率を最高に高めたガス化技術の開発には「反応機構に基づき、包括かつ高精度の速度論」が欠かせない。本研究は、炭化物のガス化速度を構成する無触媒ガス化および触媒ガス化の双方について、従来明らかとなっていなかったチャーおよび触媒(金属種)の挙動とそれらの速度論との関係を定量的に解明し、今後の研究の新たなプラットフォームとなる速度モデルを構築した。加えて、従来の多くの研究においてガス化速度が正しく測定されておらず、ガス化率に対する速度プロファイルは定量的にも定性的にも誤っていることを明らかにし、その問題を解決する方法を提示した。

研究成果の概要(英文)：The rate of steam/CO<sub>2</sub> gasification of lignite/biomass-derived char consists of those of non-catalytic gasification and catalytic one. This study has proven experimentally that the non-catalytic gasification obeys first-order kinetics with respect to the amount of gasifying char while the rate constant is steady over the entire range of conversion, independent of changes in char properties. This study has also developed comprehensive kinetic models that describes the rate of gasification catalyzed by inherent or extraneous metallic species over the range of conversion of 0 to 0.999 on the basis of behaviors of metallic species (alkali and alkaline earths) and deactivators such as silica. A new experimental approach developed in this study revealed that many or most of previous studies failed in measuring rates of gasification and rate profiles correctly.

研究分野：反応工学、化学工学

キーワード：炭素資源 ガス化 反応機構 反応速度論 触媒 アルカリ及びアルカリ土類金属 バイオマス 褐炭

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

### 1. 研究開始当初の背景

- (1) 社会的背景:ガス化は、種々雑多なバイオマス(化学原料、クリーン燃料、還元剤として利用可能な合成ガス(主成分;水素/一酸化炭素)に「統合的に」に転換するプロセスとして位置づけられ、カーボンニュートラル・ネガティブなシステムであれば石炭をはじめとする化石資源にも適用できる。ただし、将来の「基幹」炭素資源転換プロセスとしてのガス化を実現するには、エネルギー効率を最大化する必要、とくに水蒸気や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を主たる酸化剤とする低温ガス化技術の開発が欠かせない。<sup>1</sup>
- (2) すなわち高効率ガス化技術の科学基盤として、学術コミュニティが要請されているのは、科学的根拠(反応機構)に立脚した精度の高い反応速度論の解明と速度モデル等の開発である。水蒸気やCO<sub>2</sub>を酸化剤とするガス化は、これまでも非常に多くの研究が報告されており、そのなかで、速度モデルが提案されてきた。しかしながら、事前検討およびクリティカルレビューによって、多くの研究(とくに、バイオマス由来の炭化物=チャーのガス化に関する研究)が、その妥当性を検証することなく既存速度モデルを適用する事例が続いており、大きな科学的進展がみられていないことがわかった。このような状況を打破すべく、本研究を提案し、実施してきた。

### 2. 研究の目的

- (1) チャーのガス化速度は、それに inherent な金属種(あるいは意図的に添加した金属種)が触媒として機能する触媒ガス化および無触媒ガス化の速度の和として表される。本研究では、本研究実施者が最も妥当と考える速度式: $dX/dt = k_{nc}(1-X) + k_c^{*2}$ を基本速度式として、その妥当性を徹底的に検証する。これに加えて、次世代の低温迅速ガス化<sup>3</sup>に有効と考えられる。カリウムを触媒とするガス化の反応機構・速度論も明らかにする。  
\* $X$ :チャーガス化率、 $k_{nc}$ :無触媒ガス化速度定数(チャー未ガス化率に関して一次の速度論)、 $k_c$ (ゼロ次の速度論)、 $t$ :時間
- (2) (1)の目的を達成するには、化学反応律速を保証できる条件下での高精度のガス化速度測定が欠かせない。そこで、徹底的な実験的検証を経て適切な測定手法・条件を明らかにする。

### 3. 研究の方法

- (1) 二種の褐炭(豪州産、インドネシア産)および二種の木質系バイオマス(スギ、サトウキビバガス)を原料として選定した。これら原料のそれぞれについて、粉碎のみを施したもの、水洗して水溶性金属種を除去したもの、酸(塩酸、フッ酸等)あるいはイオン交換剤(酢酸アンモニウム)を使って金属種を段階的に除去したものを試料とし、それらから得られたチャーを被ガス化材とした。ガス化は、もっぱらCO<sub>2</sub>をガス化材とし、ガス化速度は熱天秤で測定した。ガス化中の金属種揮発を定量化するため、ガス化を所定のガス化率で停止してチャーを回収し、それに含まれる金属種を定量して保持率を求める一連の実験・分析も実施した。
- (2) 触媒源を意図的に原料に担持して炭化物を調製し、そのガス化速度論を実験的に明らかにしたうえで、反応機構を検討し、速度モデルを構築した。高活性であること既知であり、第三世代ガス化に最適と考えられるカリウムの触媒源としてリサイクル利用が可能な炭酸カリウムをバイオマスあるいは褐炭に担持し、それに由来するチャーのCO<sub>2</sub>ガス化を検討した。
- (3) 本研究は、当初計画よりも進捗度が大きかったため、実施者自身が提案していた第五世代ガス化(低温の接触水熱ガス化)および第六世代ガス化(常温近傍の電気化学的ガス化、電力とチャー化学エネルギーの水素への統合)を基礎的に検討した。前者は、実施者の先行研究(バイオオイルの接触水熱ガス化)を参考としつつ、ガス化がより困難である褐炭を対象として、アルカリ水溶液への溶解工程を追加して実験的に検討した。後者は、バイオマス炭化物を水電解における被酸化剤(水電解電圧降下剤)とする電機化学反応系を対象とした。

### 4. 研究成果

- (1) 無触媒ガス化速度に関する検討  
事前に徹底的に酸処理した褐炭から調製したチャーを熱天秤内、900°CでCO<sub>2</sub>ガス化した。無触媒ガス化は簡潔に10h以上を要する遅速な反応だが、それにもかかわらず、熱天秤における一般的なガス化にはほとんど採用されるの条件(I:粒径<125μm、初期質量0<1.3mg、ガス流量>1000mL/minあるいはII:粒径<125μm、初期質量<0.9mg、ガス流量>700ml/min)を適用しない限り、粒子内外の物質移動(ガス化阻害剤であるCOの粒子内滞留)の影響を排除できないことを明らかにした。また、上記酸処理をもってしても完全に除去できない金属種の除去、不活性化を高ガス化率のチャーの酸処理およびナノシリカ粒子との混合によって実現し、これにより、無触媒ガス化の速度がガス化率全域で $dX/dt = k_{nc}(1-X)$ ( $k_{nc}$ 一定)に従う、すなわち、チャーは多孔性固体であるにも拘らず粒子内部全域で反応が均一に進むことを初めて実証した。さらに、ガス化中に大きく変化する比表面積やラマン分光法によって評価される炭素形態分布はガス化速度の因子にならないことも明らかにした。
- (2) Inherentな触媒が作用するガス化に関する検討(I)

(1)の研究に引き続き、inherent な金属種を除去しない褐炭チャーのガス化速度論を検討した。触媒ガス化は、無触媒ガス化よりも遥かに迅速であるにも拘らず、熱天秤における各種条件を(初期質量以外)は受けなかった。これは、触媒ガス化速度が、無触媒ガス化において阻害剤として働く CO の影響を受けないためであることを反応機構と物質移動を考慮したシミュレーションによって明らかにした。さらに、触媒ガス化による  $dX/dt$  はガス化率の影響をほぼ受けず、 $dX/dt = k_c \approx$  一定(ゼロ次反応;  $k_c$  が  $X$  によって変化しない場合)であることも示した(図 1)。

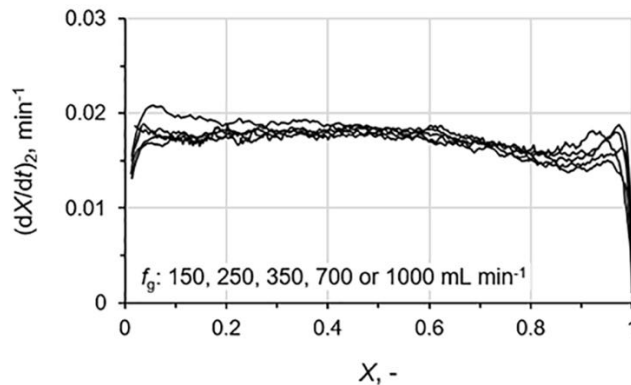


図 1. 固有金属種が触媒となる褐炭の触媒ガス化速度とガス化率  $X$  の関係。ガス化速度が熱天秤内のガス流量の影響を受けない。  $f_g$ : ガス流量。

(3) Inherent な触媒が作用するガス化に関する検討(II)

触媒機能があるアルカリ金属、アルカリ土類金属および鉄等の遷移金属がいずれも inherent 金属種として含まれ、そのうえ、それらの失活材としてのシリカやアルミナも含む草本系バイオマスおよびインドネシア産褐炭に由来するチャーのガス化速度論を検討した。種々の速度論および物性検討を経て、初期活性と失活挙動が異なる 3~4 種の触媒を想定するマルチ触媒種モデルを構築し、そのモデル(基本式は  $dX/dt = k_{nc}(1-X) + k_c$ )によって、由来や含有金属組成が異なる 20 種に及ぶチャーのガス化速度をガス化率 0~0.999 の範囲にわたって精度良く記述できることを明らかにした。

(4) カリウムを触媒とするチャーガス化の反応機構および速度論の検討

次世代低温ガス化(第三世代ガス化)<sup>3</sup>を想定し、炭酸カリウムを担持した褐炭をモデル原料として調製したチャーの  $CO_2$  ガス化を検討した。カリウムは易動性が高く、それ故に、ガス化中に生成した還元種等が粒子外に揮発する特性(速度解析上の大きな問題)を有するので、ガス化速度論に加えてカリウム揮発の速度論も詳細に調べた。ガス化開始時のチャー中カリウム濃度を 0.15~2.66 mol-K/kg-char の広範囲として速度解析を徹底的に行った結果、当初予想とは大きく異なる結論に達した。まず、初期のチャー中カリウム濃度が  $>0.6$  mol-K/kg-char の場合は、(a)ガス化速度は初期濃度に関係なく、ガス化中のカリウム濃度に比例すること、(b)カリウムは原子レベルの孤立分散状態(低活性)からクラスター(高活性)に転移すること、(c)比速度  $dX/dt/(1-X)$  は、チャーマトリクスがクラスターで飽和すると最大値(極限值)に達すること、がわかった。一方、初期濃度が低い場合は、カリウムの転移は起こるが、転移後のクラスターの活性が低いこともわかった。その他の知見を併せ、カリウムを触媒とするチャーガス化は、「触媒がチャーマトリクス中で均一系触媒として振る舞いとみなせる」一次反応、すなわち、 $dX/dt = k_c(1-X)$  で正確に記述できることを初めて明らかにした。カリウム触媒の振る舞いと速度論の関係を図 2 にまとめる。この結論は、触媒は、金属種と初期濃度によって  $(1-X)$  に関してゼロ次の速度論を適用すべき場合と、一次の速度論を適用すべきである場合があることがわかった。この知見をベースに、「一次かゼロ次か」を含め、触媒ガス化速度論の一般化(新学理確立)に向けた議論が可能である。

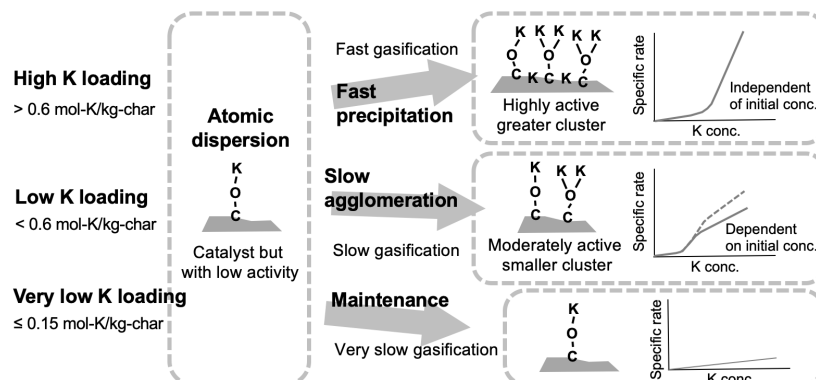


図 2. カリウム触媒の振る舞いと速度論の関係。

(5) 第五世代ガス化(接触水熱ガス化)の提案と基礎検討

褐炭をアルカリ水溶液中のマイルド酸化(酸化剤;酸素ガス)によって95%程度を可溶化できること、これにより得た「褐炭溶液」を、ルテニウムを担持した活性炭を触媒として水熱ガス化するプロセスを提案し、溶解した成分の80~98%(炭素基準)をメタンとH<sub>2</sub>から成る合成ガスに転換できることを示した。

(6) 硫酸水溶液(電解液)中にバイオマス炭化物を高濃度分散した状態で電気分解を行うと、水電解の理論電圧(1.23 V)よりも大きく低い0.5 Vで水素が発生すること(酸素発生ゼロ)、1.0 V前後の電圧で連続電解ができること、炭化物中の炭素はCO<sub>2</sub>と含酸素官能基に転換し、後者の蓄積によって炭化物の効果が失われていくことを明らかにした。さらに、含酸素官能基は使用済炭化物の再加熱によって再生できること、そしてガス化によって比表面積が増大したチャーを用いると電解効率水素生産性が飛躍的に高まることも実証した(図3)。この結果によって、気固系ガス化と電気化学ガス化の連携による合成ガス・水素コプロダクションを提案した。

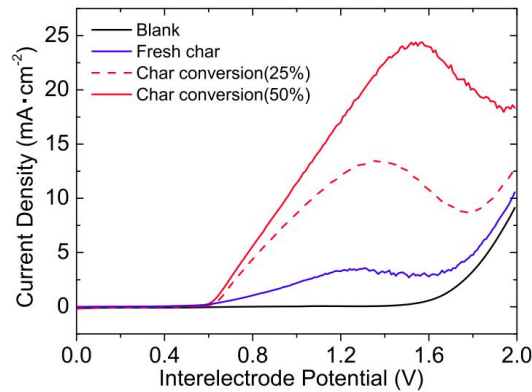


図3. バイオマス炭化物(char)およびこれを25%あるいは50%ガス化した後の炭化物を被酸化剤とする水電解の電流-電圧特性。

<引用文献>

1. Hayashi, J.-i.; Kudo, S.; Kim, H.-S.; Norinaga, K.; Matsuoka, K.; Hosokai, S. Energy Fuels 2014, 28, 4-21.
2. Kajita, M.; Kimura, T.; Norinaga, K.; Li, C. Z.; Hayashi, J.-i. Energy Fuels 2010, 24, 108-116.
3. Oike, T.; Kudo, S.; Yang, H.; Tahara, J.; Kim, H.-S.; Koto, R.; Norinaga, K.; Hayashi, J.-i. Energy Fuels 2014, 28, 6407-6418.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nurulhuda Halim, Akira TajimaShusaku, Asano, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Change in Catalytic Activity of Potassium during CO <sub>2</sub> Gasification of Char	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 225-234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b03630	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shusaku Asano, Cheolyong Choi, Kentaro Ishiyama, Shinji Kudo, Xiangpeng Gao, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Re-examination of Thermogravimetric Kinetic Analysis of Lignite Char Gasification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 10913-10922
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b02946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nurulhuda Halim, U.P.M. Ashik, Xiangpeng Gao, Shinji Kudo, Edy Sanwani, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Quantitative Description of Catalysis of Inherent Metallic Species in Lignite Char during CO <sub>2</sub> Gasification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 5996-6007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b00465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Cheolyong Choi, Kentaro Shima, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Xiangpeng Gao, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Continuous monitoring of char surface activity toward benzene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon Resources Conversion	6. 最初と最後の頁 43-50
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.crcon.2018.12.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Cheolyong Choi, U.P.M. Ashik, Shinji Kudo, Kazuya Uebo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 2
2. 論文標題 Effect of SiO <sub>2</sub> on loss of catalysis of inherent metallic species in CO <sub>2</sub> gasification of coke from lignite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon Resources Conversion	6. 最初と最後の頁 13-22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.crcon.2018.09.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Zayda Faizah Zahara, Shinji Kudo, Daniyanto, U.P.M. Ashik, Koyo Norinaga, Arief Budiman, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 32
2. 論文標題 CO <sub>2</sub> Gasification of Sugar Cane Bagasse: Quantitative Understanding of Kinetics and Catalytic Roles of Inherent Metallic Species	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 4255-4268
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.7b03147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tianlong Liu, Shusaku Asano, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 278
2. 論文標題 Sequential conversion of lignite in alkaline water by oxidative degradation, T dissolution and catalytic gasification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 118329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2020.118329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Chen, Rei Nakamoto, Shinji Kudo, Shusaku Asano, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Biochar-Assisted Water Electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 11246-11252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.9b02925	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tianlong Liu, Asuka Mori, Ryohei Arai, Shusaku Asano, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Selective Production of Phenolic Monomers and Biochar by Pyrolysis of Lignin with Internal Recycling of Heavy Oil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 7183-7189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.0c01164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Cheolyong Choi, Kentaro Shima, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Xiangpeng Gao, Jun-ichiro Hayashi
2. 発表標題 Kinetics of benzene decomposition over char surface
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zayda Faizah Zahara, Shinji Kudo, Daniyanto, U.P.M. Ashik, Koyo Norinaga, Arief Budiman, Jun-ichiro Hayashi
2. 発表標題 CO2 Gasification of Sugar Cane Bagasse: Quantitative Understanding of Kinetics and Catalytic Roles of Inherent Metallic Species
3. 学会等名 6th Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilisation Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	工藤 真二  (Kudo Shinji)  (70588889)	九州大学・先導物質化学研究所・准教授    (17102)	

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------