

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07038

研究課題名（和文）ガス化ガス中のタール全体像の詳細解析による高性能タール改質塔の開発支援

研究課題名（英文）Support for development of high-performance tar reformer by detailed analysis of tar components in syngas

研究代表者

村上 高広（MURAKAMI, Takahiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：70335107

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、石炭等のガス化で副生するタール成分の全体像を明らかにすることを目的として、ガスクロマトグラフ質量分析および電解脱離質量分析の分析手法を組合せた新規解析方法により、流動層ガス化装置で褐炭をガス化させて得られたタールの詳細な成分を明らかにした。結果として、実用的な運転温度である1123Kで得られたタールの主成分は置換基のない多環芳香族炭化水素からなり、ガス化剤、水蒸気量の影響はほとんど生じなかった。一方、873Kの低温では、フェノールの骨格を有する成分、メチル基を有する多環芳香族炭化水素等多種の成分を有することが分かった。以上より、提案した解析法は広範な条件において適用できるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案したタール成分の解析法を活用することで、ガス化運転毎に生成する合成ガス中のタール成分を把握できるため、改質塔の運転条件、触媒を利用する場合の触媒の選択等、より最適な設計につながり、また、数値シミュレーションによるタール改質の予測精度も向上できると考える。その結果、ガス化システムのランニングコストを削減できる可能性がある。流動層ガス化システム全体の効率向上とコスト低減が実現できれば、世界に広く賦存する未利用褐炭およびバイオマスや可燃性廃棄物を含む炭素資源の利活用促進へのブレークスルーになり、資源の有効活用や温室効果ガス削減にも資する。

研究成果の概要（英文）：In this study, in order to clarify the overall image of the tar component by-produced by gasification of solid fuel such as coal, a new analysis method combining the analysis methods of gas chromatograph mass spectrometry and field desorption mass spectrometry was used. Detailed components of tar obtained by gasifying lignite by using a laboratory-scale fluidized bed gasifier were elucidated. As the results, the main components of tar obtained at a practical operating temperature of 1123K consisted of polycyclic aromatic hydrocarbons having no substituent, and the effects of the gasifying agent and the amount of steam hardly occurred. On the other hand, it was found that at a low temperature of 873K, it has various components such as components having a phenol skeleton and polycyclic aromatic hydrocarbons having a methyl group. From the above, the proposed analysis method can be applied under a wide range of gasification conditions.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：タール ガスクロマトグラフ質量分析 電界脱離質量分析 流動層 ガス化 褐炭

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国では、エネルギー資源開発の重点技術の内、エネルギーセキュリティの向上として石炭の利用を掲げており、その利活用技術が求められている。石炭の内、褐炭は世界の石炭埋蔵量の半分を占めているものの、水分を多く含むため発熱量が小さく、また、乾燥させると自然発火し易いため輸送に適さず、膨大な未利用資源となっている。利活用技術として、ガス化技術は、燃料から水素、一酸化炭素リッチな合成ガスを製造し、そのガスを水素や液体燃料製造、高効率発電等へ利用できるキーテクノロジーである。燃料をガス化反応させるガス化炉には種々の型式が存在するが、その内流動層炉は一般に 1173K 以下の低温で高効率に運転でき、メンテナンスコストも安い。国内企業においても、商用化へ向け二塔式流動層ガス化炉の実証規模の運転が海外で開始された(湯浅ら, IHI 技報, vol.55, pp.24-27 (2014))。しかしながら、流動層ガス化炉は前述のとおり低温で運転するため、ガス化炉で合成ガスと一緒にタールが生成し、それが炉外へ排出するとガス化炉後段の冷却過程で配管に付着する等トラブルの原因となる。そこで、タールをガスに改質すれば、トラブルを防ぎ有用なガスに転換できる。その手段の一つに、ガス化炉後段に高温改質炉を活用する方法がある。これは、改質炉内に酸素を供給し合成ガスの一部を燃焼させ、1573K の高温状態でタールを改質させる手法で、合成ガス中のタール量、すなわちタール濃度を指標に所定濃度以下にまで改質させる方法である。改質炉において、これまで合成ガス中のタール成分は、一般的にガスクロマトグラフ質量分析(以下、GC/MS)による分子量 300 程度以下の成分については明らかにされてきたが、分子量 300 程度以上の中・高分子成分は捉えることができていないため、現状では、主にタール濃度のみを指標に評価されている。中・高分子を含むタール成分の詳細まで明らかにすることができれば、よりタール成分に適した改質法を模索でき、現状の高温改質炉と比較して、合成ガスの消費を抑えたタール改質塔を設計できる可能性があり、その解明が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、石炭等のガス化で副生するタール成分の全体像を明らかにすることを目的とする。方法として、GC/MS および電界脱離質量分析(以下、FD-MS)の分析手法を組合せ、これらを総合的に解析することにより、従来行われていた分子量 300 程度までの低分子側のタールに加え、これまで見落としていた分子量 300 以上の中・高分子側までのタール全成分を詳細に明らかにする。本研究において、石炭の流動層ガス化実験を行い、温度、ガス化剤の有無等広範な反応条件により、合成ガス中に多種の組成を有するタールを対象に分析を行い、得られたタール全体像の成果を流動層ガス化システムの実用化において重要となるタール改質塔の設計として活用し開発を支援する。

3. 研究の方法

実験室規模のバブリング流動層ガス化炉の概略図を図 1 に示す。ガス化炉は石英ガラス製で、流動層とフリーボードの内径はそれぞれ 65 mm と 76 mm である。流動媒体として珪砂(平均粒径 0.15mm)を使用し、静止層高で 100mm とした。流動化ガスは、水蒸気ガス化実験では主に水蒸気であり、熱分解実験では窒素を供給した。ガス化炉の加熱には電気炉を用い、実験中の流動層温度を K 型熱電対で測定した。層温度が所定の温度を超えた後、褐炭(粒径 0.5-1.0mm)をスクリーフィーダーによって 1.0g/min で 60 分間連続的にガス化炉へ供給した。燃料の性状を表 1 に示す。ガス化反応後の合成ガス中のタールは、タールトラップ(氷水:273K およびアセトン/液体窒素の混合液:205K)によって捕集し、円筒濾紙で微粒子を捕集後、ガスクロマトグラフ(CP-4900 Varian Inc., CA)により、ガス成分(H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ および C₂H₆)を分析した。

タールトラップにより捕集したタール含有試料は、アセトンを溶媒として洗浄しアセトン溶液として回収し、ガラスフィルタで濾過して、砂およびチャー粒子を除去した。つぎに、ガラスフィルタ上の残渣をアセトンで洗浄し、これら濾液を集めた後、濾液中の溶媒を除去した凝縮液試料を「タール」として分析した。タールをトルエンで希釈後、GC/MS(HP-6890/HP-5973N, Agilent Technologies)を使用してタール成分を同定した。つぎに、FD-MS(JMS-T100GCV, JEOL)を使用してタールの分子量分布を測定した。

本研究では、タール成分のガス化剤による影響を明らかにするために、実用的な運転温度である 1123K において、熱分解条件(水蒸気供給量なし)から水蒸気ガス化条件まで広範に実施し

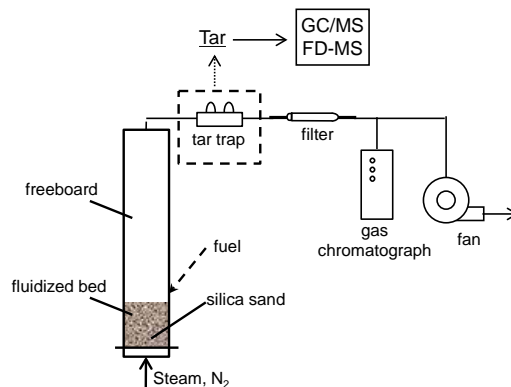


図 1 研究室規模の流動層ガス化炉概略図

表 1 燃料性状

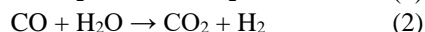
Proximate analysis [dry, wt.%]	VM	49.2
	FC	49.2
	Ash	1.6
Ultimate analysis [dry, wt.%]	C	69.23
	H	5.01
	N	0.36
	Comb. S	0.05
	O	23.75
Higher heating value (HHV) [MJ/kg (d.b.)]		27.90

た。水蒸気ガス化では、化学量論的水蒸気ガス化条件から供給水蒸気量を 1.5 倍、2 倍、3 倍と増加させた条件、すなわち S/C モル比（水蒸気供給量と褐炭中炭素含有量との割合）として 1.5-3.2 とした。さらに、タール成分の温度による影響を明らかにするため、前述した 1123K に加え、それよりも高温となる 1173K、また低温となる 873K と広範な温度条件で水蒸気ガス化実験を実施した。

4. 研究成果

(1) ガス化剤によるタール成分の影響

ガスクロマトグラフによって分析した合成ガス中のガス成分から H₂/CO モル比として整理し、それとタール濃度との関係を図 2 に示す。なお、本図中の数値は S/C モル比である (S/C:1.1, Murakami *et al.*, *Energy Fuels*, vol.32, pp.1110-1114 (2018))。本図より、S/C モル比が増加する、すなわち水蒸気量が増え、H₂/CO モル比は増加する一方、タール濃度は減少した。この理由は、水蒸気量が増え、式(1)の水蒸気改質反応と式(2)の水性ガスシフト反応が起こり易くなることによる。



また、これらパラメーター間には明確な相関関係がある。H₂ および CO 濃度はガスクロマトグラフで測定するため、それらの濃度を迅速に把握することができる。一方、タールは前述したように洗浄や濾過等の工程を必要とするため、濃度を把握するには数日要する。本結果は、燃料種やガス化装置に依存するものの、本図のように整理することで、S/C モル比の実験条件が決まれば、タール濃度をリアルタイムで予測することが可能となる。

GC/MS により同定したタール主成分の化合物を表 2 に示す。実施した全ての条件において、本表に示すような 23 の化合物が同定された。これら化合物の大部分は、五員環または六員環の環構造を有する置換基を持たない多環芳香族化合物 (PAHs) であり、分子量は等しいが五員環または六員環の結合位置あるいは数が異なる、分子量は異なるが五員環または六員環の数が等しい特徴がある。また、分子量として 24 あるいは 26 で規則的に変化する傾向も見られる。

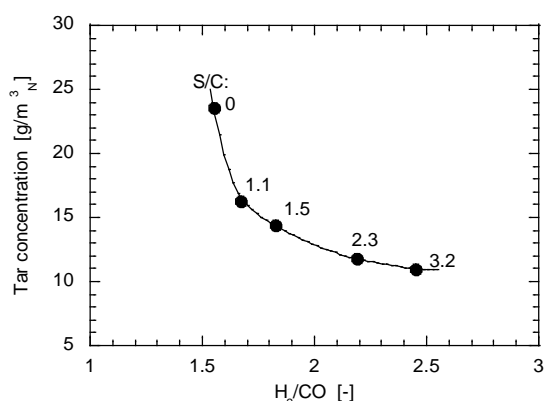


図 2 S/C モル比と合成ガス中の H₂/CO モル比およびタール濃度との相関

表 2 GC/MS によって同定したタール成分

M.W.	Structural formula	M.W.	Structural formula	M.W.	Structural formula
152		226		252	
166		226		252	
178		228		252	
178		228		276	
182		228		276	
190		252		276	
202		252		300	
202		252			

つぎに、タール成分の FD-MS スペクトルを図 3 に示す。縦軸は相対強度、横軸は分子量とした。本図より、全ての条件下で、タール成分の分子量は 150-600 の範囲に分布し、主なピークは 24 または 26 で変化する規則性を示すことが分かった。そこで、表 2 の GC/MS によって同定した化合物の中から分子量 276 の化合物を例としてこの規則性を適用すると、実施した条件においては、タールの主成分は置換基を持たない PAHs であり、水蒸気を化学量論的ガス化に要する量の 3 倍まで過剰に与えても、その成分に大きな変化はないことが分かった。

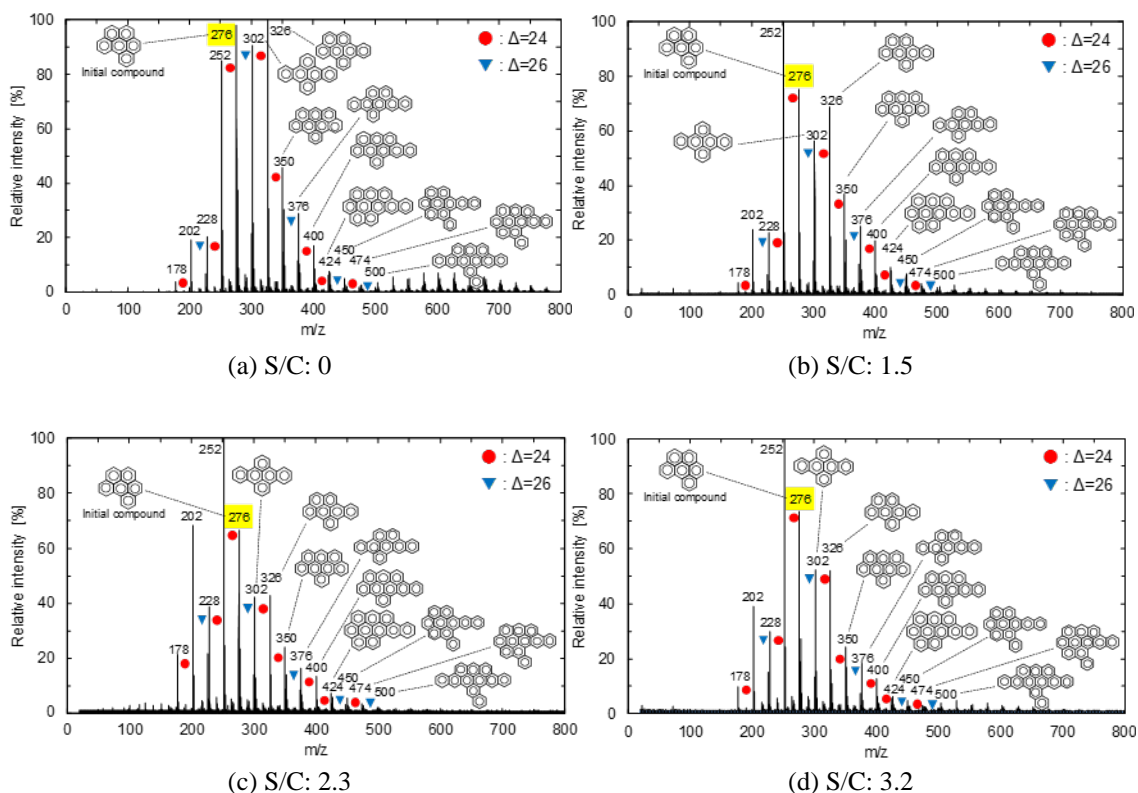


図 3 FD-MS による分子量分布および GC/MS と組合せ解析によるタール成分の推定

(2) ガス化温度によるタール成分の影響

前項では 1123K の温度条件でガス化実験を実施したが、ここではそれよりもさらに高温条件の 1173K で水蒸気ガス化実験 (S/C モル比 : 2.0) を実施した。得られたタールを GC/MS により同定した結果、その主成分は表 2 に示す結果とほぼ同様であった。さらに、FD-MS と組合せて解析した結果を図 4 に示す。本図より、タールの主成分は置換基を持たない PAHs であり、1123K の結果とほとんど差異は生じなかった。これらより、1123-1173K において実施した水蒸気ガス化条件の範囲では、タール成分の分解には限界があることが示唆された。したがって、さらに多くのタールを除去・分解するためには、ガス化炉後段に触媒を利用したタール改質塔の利用等も検討する必要がある。ただし、実施した実験条件では、タールの主成分に差異は生じなかったため、触媒の種類が決まれば触媒量を調整することで、タールの処理を効率的に行うことができると考える。さらに、タール改質塔によって合成ガス量が飛躍的に増加すると、低温でのガス化炉運転が可能になる。

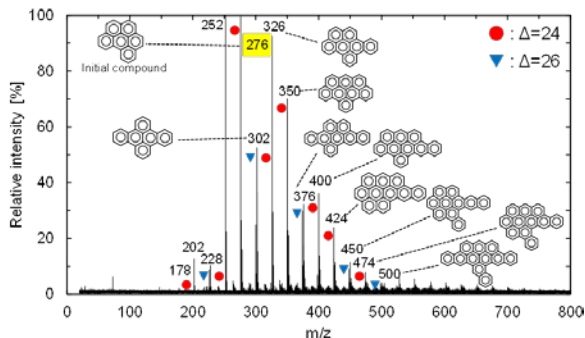







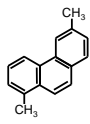
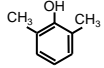
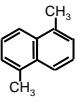
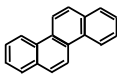
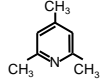
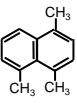
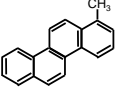
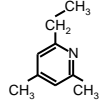

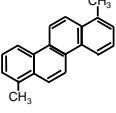
図 4 GC/MS, FD-MS を組合せた解析結果 (1173K)

つぎに、より低温での運転を想定し、873K での水蒸気ガス化実験 (S/C モル比 : 1.5) を実施した。結果の一例を表 3 に示す。これより、873K のような低温条件において生成する合成ガス中のタール成分は、置換基を持たない PAHs に加え、フェノールやピリジン等の骨格を持つ成分、メチル基を持つ PAHs 等、多種のタール成分を有することが分かり、分子量として 24 あるいは 26 で規則的に変化する傾向に加え、14, 16, 50 等で規則的に変化する傾向も分子量 300 を超えた範囲を含めて見られた。

本研究で実施したガス化条件においては、芳香族環の共有結合により形成された褐炭は、一次分解によってフラグメント化され、さらに 1123-1173K においては、フラグメント同士の縮合と置換基の脱離により、置換基を持たない PAHs が主成分として生成されたと考える。

以上より、提案したタール成分の解析法は、ガス化剤、温度条件等広範に適用できることを明らかにした。

表 3 873K の水蒸気ガス化により生成したタール成分の一例

M.W.	Structural formula	M.W.	Structural formula	M.W.	Structural formula
94		128		192	
108		142		206	
122		156		228	
121		170		242	
135		178		256	

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 MURAKAMI Takahiro, YASUDA Hajime	4. 巻 4
2. 論文標題 Behavior of Tar Components by Steam Gasification of Lignite in a Fluidized Bed Gasifier	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Experimental Mechanics	6. 最初と最後の頁 38 ~ 42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 MURAKAMI Takahiro, YASUDA Hajime	4. 巻 63
2. 論文標題 Analysis of Tar in Syngas Generated by Lignite Gasification under Conditions of Excess Steam	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 62 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1627/jpi.63.62	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村上 高広、安田 肇
2. 発表標題 GC/MSおよびFD-MSの組合せによるタール成分の解析
3. 学会等名 第26回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上 高広、安田 肇
2. 発表標題 流動層ガス化炉における褐炭の水蒸気ガス化によるタール成分の解析
3. 学会等名 実験力学会2019年度年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上 高広、安田 肇
2. 発表標題 GC/MSおよびFD-MSの組合せ解析によるタール中PAHの挙動
3. 学会等名 第60回大気環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 MURAKAMI Takahiro、YASUDA Hajime
2. 発表標題 Comparison of Tar in Syngas under Pyrolysis and Steam Gasification Conditions in a Fluidized Bed Gasifier
3. 学会等名 14th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村上高広、安田肇
2. 発表標題 流動層ガス化炉を用いた褐炭のガス化で生成したタール成分の水蒸気量による影響
3. 学会等名 実験力学会2018年度年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村上高広、安田肇
2. 発表標題 流動層ガス化炉における石炭のガス化条件によるタール成分の比較
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018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	安田 肇 (YASUDA Hajime) (20358203)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領 域・主任研究員 (82626)	