

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18760578
 研究課題名(和文) バイオマスガス化で生成するタールの新規流動層酸化改質反応に関する研究
 研究課題名(英文) The study on auto-thermal reforming reaction of biomass tar in fluidized bed reactor
 研究代表者
 古澤 毅 (FURUSAWA TAKESHI)
 宇都宮大学・工学研究科・助教
 研究者番号：50375523

研究成果の概要：再生可能エネルギー源であるバイオマスから水素等のガスを得る手法は効率的にエネルギーへ転換できる技術として注目されている。しかしながら、この過程で副生するタール成分は、配管閉塞あるいはガス化効率の低下を招くことから、分解除去する必要がある。タール分解除去用触媒に必要な条件は高活性かつ長寿命であるが、本研究では失活した触媒の再生方法を検討し、再生触媒が同程度の活性を有することで長寿命化を達成しようと試みた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,700,000	0	2,700,000
2007年度	400,000	0	400,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	150,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒資源化学プロセス

キーワード：資源・エネルギー有効利用技術、バイオマス

1. 研究開始当初の背景

現在世界が抱えるエネルギー・環境問題を解決するためには、循環型社会を構築する上で欠かせない資源であるバイオマス、合成原料や再生可能エネルギーとしてどの程度導入できるかが鍵となる。バイオマスの転換技術(ガス化、液化、発酵など)は数多く提案されているが、中でもガス化技術は実用化を視野に入れると、最も効率的なエネルギーへの転換技術であると考えられる。従来のガス化技術の特徴は、(a) バイオマスの部分燃焼熱を利用、(b) タール等の副生成物がある、(c) 生成した水素を燃料電池やガスタービンに利

用、(d) 合成ガスはメタノール製造に利用、などが挙げられる。この技術の中で最も難題なのが、タールの分解である。

2. 研究の目的

本研究では、バイオマス由来タールの触媒による分解に着目し、生成ガス中に含まれる揮発性有機成分(1~4環)を改質し、合成ガスを生成する段階を研究する。既往の研究では、ドロマイトや Ni 系触媒を固定床で使い、二次的に水蒸気を供給しながら、973-1173 K で改質反応を行っているが、炭素析出および硫黄による触媒被毒が原因で、触媒の長時間利用は厳しいとの報告がある。そこで、O₂ を二

次的に供給することで、揮発性有機成分(タール)を部分燃焼し(発熱反応)、その発熱を利用してタールのオートサーマル改質反応を流動層で行うこととした。この方法を用いると、炭素析出を大幅に抑制するだけでなく、硫黄を酸化し SO_2 として放出するので、触媒被毒も防げる。本研究では、タールの新規流動層酸化改質反応が可能か否かを検討すると共に、触媒失活の原因を解決し、高活性・長寿命を示す触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新規流動層装置の作成

新規流動層装置を作成し、流動媒体として海砂を用いた場合の流動特性を検討し、装置の稼働状況を把握する。

(2) 各種触媒を用いた酸化改質反応の検討

O_2 の二次的供給によるタールの酸化改質反応へ各種触媒(Ni 系, 貴金属系)を適用し、 O_2 を二次的に供給しながら、触媒を流動化し、発熱反応と吸熱反応のマッチングが可能か否かを検討する。

(3) 上記2つの検討が不適切であった場合

O_2 の二次的供給に伴い、触媒層直前で反応物質であるタール成分と O_2 が接触するように工夫したが、反応管内部での燃焼反応が先行し、触媒層下部に著しい炭素析出が起った。そこで、新規流動層の実現を諦め、水蒸気改質反応後の析出炭素あるいは吸着硫黄種を触媒の再生処理と共に除去し、再生触媒を再度水蒸気改質反応に用いる「水蒸気改質反応→再生処理サイクル試験」を考案し、同サイクル試験に対して高活性・高耐久性を示す触媒の開発に切り替える。

4. 研究成果

(1) 新規流動層装置の作成

実験装置は、反応物質送液・気化部、反応部、未反応物質回収部、GC 分析部から構成されている。ナフタレンを所定量のベンゼンに溶解し、ナフタレン/ベンゼン溶液および水を別々の送液ポンプで吐出し、気化部で N_2 あるいは Ar と同伴して、反応管へと導入する。なお、この際、反応管内部の触媒充填層直前までは反応ガス(ナフタレン・ベンゼン)と O_2 は接触しないように工夫した(図1参照)。

また、最小流動化速度を計算した結果、触媒量 1 g に対し全流量 400 ml/min が必要であること、タールを部分燃焼して発熱反応と吸熱反応をマッチングするには、反応ガスの 35% を部分燃焼する必要があることが分かった。この試算より、反応ガス組成(ナフタレン 0.3 mol%, ベンゼン 2.7 mol%, O_2 6.7 mol%, N_2 10 mol%, H_2O 12.5 mol%, Ar 67.8 mol%)と定めた。この条件で、石英ガラス製反応管(ガラス製分散板付き)に海砂を充填し、流動化することを確認した。つまり、新規流動層装置

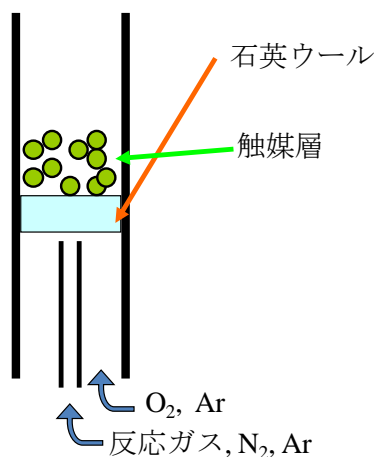


図1 触媒充填層直前の配管図

を完成させ、装置の稼働状況が良好であることを確認した。

(2) 各種触媒を用いた酸化改質反応の検討

上記で完成させた新規流動層装置を用い、各種触媒(Ni 系, 貴金属系)を充填し、酸化改質反応を検討した。この際、流動化状態を把握するために用いていた石英ガラス製反応管から、高温での耐性を考慮に入れ、カロライズ処理を施したインコーネル製反応管へと変更した。

その結果、触媒層を石英ウールで固定することとなったが、ナフタレンの部分燃焼反応が石英ウール上で進行し、煤を起点として炭素析出が生じ、配管閉塞が起った。改善策として石英ガラス製反応管へ戻すことを考えたが、分散板に高温での耐久性がなく(焼結し細孔が減り、ガス拡散を抑制)、インコーネル製反応管の使用を継続する上でも、インコーネル材質の分散板が必要となり、作製には膨大なコストがかかることが分かった。以上の事から、触媒を流動させながら、酸化改質反応を行うことは困難であると判断し、水蒸気改質反応→再生処理サイクル試験を行うこととした。

(3) 水蒸気改質反応→再生処理サイクル試験

上述したように、新規流動層装置を用いた酸化改質反応の成果が芳しくないため、原点に戻り、水蒸気改質反応と再生処理を別段階で行うこととした。すなわち、酸化改質反応が触媒にとって必要であるのは、炭素析出を抑制するためであるが、仮に炭素析出したとしても、適切な再生処理によって再生触媒が同程度の活性を示せば良いのではないかと考えた。そこで、水蒸気改質反応でタールを分解し、タール分解後に生じる触媒上の炭素を酸化処理で除去し、再度水蒸気改質反応を行うサイクル試験を考案し、同サイクル試験に耐性がある触媒の開発を行うこととした。

① Ni/MgO 触媒を用いたテスト試験

一般的にCH₄の水蒸気改質反応に活性を示すと報告されており、当研究グループのリグニンの水熱ガス化反応において高活性を示したNi/MgO触媒をテスト試験用として用いた。図2に20wt.% Ni/MgO触媒のTEM写真を示すが、表面積30 m²/g, Ni粒子径10 nmであった。

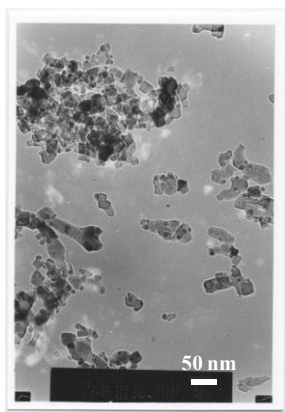


図2 20wt.% Ni/MgO触媒のTEM写真

同触媒をナフタレン/ベンゼンの水蒸気改質反応(反応条件: T=873~1173 K, S/C比=1, 触媒量1 g, GHSV=19200 h⁻¹, 反応ガス組成 ナフタレン0.3 mol%, ベンゼン2.7 mol%, N₂10 mol%, H₂O 19.2 mol%, Ar 67.8 mol%)へ適用した結果、表1となった。

表1 各反応温度における水蒸気改質活性

反応温度 [K]	炭素基準転化率 [%]	炭素析出量 [wt.%]
873	10.4	17.1
973	10.6	3.2
1073	45.4	7.0
1173	50.4	5.7

反応温度の上昇に伴い、炭素析出量の減少、炭素基準転化率の向上を確認した。図3に反応前および873 Kあるいは1073 Kで水蒸気改質反応を行った後の触媒のSEM写真を示す。SEM写真より分かるように、反応後には種類は異なるが、いずれも炭素が析出している。ここで、1073 Kで反応した触媒に酸化処理(10% O₂+He)を施した結果、873 K, 40分間の処理で析出炭素を酸化除去できることが分かった。さらに、同触媒は前処理(H₂還元)の有無に関わらず、同程度の水蒸気改質活性を示すことが分かった。以上の検討結果を基に、20wt.% Ni/MgO触媒を水蒸気改質反応(条件: T=1073 K, S/C比=1, その他の条件は上記と同様)→酸化処理(10%O₂+Ar, 873 K, 1 h)サイクル試験へ適用することとした。

図4に20wt.% Ni/MgO触媒のサイクル試験結果を示す。まず、炭素基準転化率の推移よ

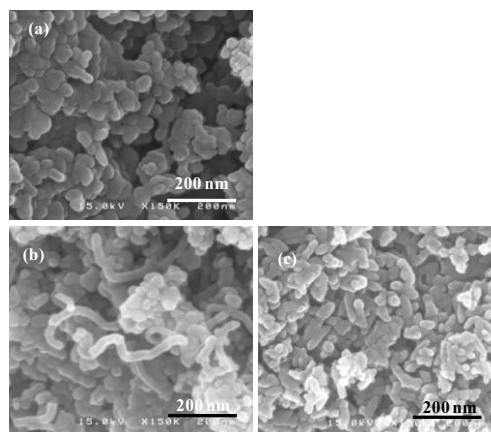


図3 反応前後の20wt.% Ni/MgO触媒のSEM写真; (a) 反応前, (b) 873 K, (c) 1073 Kで水蒸気改質反応を行った後

り、同触媒は3サイクルまでは安定な水蒸気改質活性(60%前後)を示すが、4サイクル目で活性低下を観測した。一方、生成ガス組成の挙動より、3サイクル目でH₂生成量が減少し、4サイクル目ではCH₄の生成を確認すると共に、H₂, CO, CO₂生成挙動も不安定となった。4サイクル後の触媒物性評価を行った結果、表面積の減少、およびNi粒子径の増大を確認したため、これらが活性低下の原因であると考えた。以上の結果から、Ni/MgO触媒はサイクル試験への耐性が不十分であると判断し、触媒の改良を行うこととした。

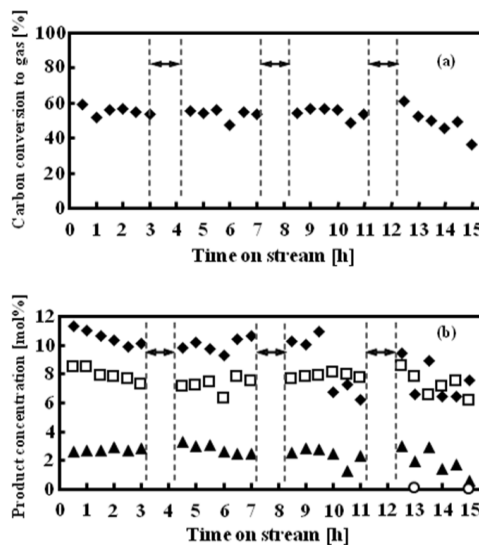


図4 20wt.% Ni/MgO触媒のサイクル試験結果: (a) 炭素基準転化率, (b) 生成ガス組成; ◆ H₂, □ CO, ▲ CO₂, ○ CH₄, なお、空白部は酸化処理段階

② Ni/MgO 触媒への貴金属添加

触媒改良法の1つとして、Ni/MgO触媒へ貴金属(Pt, Ru, Pd)の添加を行うこととした。既往の研究では、貴金属の添加によりNi粒子径の増大を抑制し、活性も向上すると報告

されている。しかしながら、本プロジェクトにおいて、貴金属(Pt, Ru, Pd)を添加した結果、顕著な活性向上は観測されるが、生成物挙動および炭素基準転化率は著しく不安定であった。例えば、Pt/Ni/MgO 触媒においては、Pt 近傍に存在する Ni 種と単独で存在する Ni 種の 2 種類が触媒上にあるため、前者は活性向上に寄与し、後者は炭素析出による失活を促進する相反効果が生じ、不安定になったと考察した。このように、Ni/MgO 触媒への貴金属添加は予想外の結果となったが、一方で貴金属のみを担体を含浸した Pt/MgO 触媒が比較的に高い活性を示したので、同触媒を用いて研究を継続することとした。

③ Pt/MgO 触媒

図 5 に各種金属担持型 MgO 触媒の水蒸気改質活性結果を示す。図から分かるように、Ni/MgO 触媒と比較して、Pd/MgO および Ru/MgO 触媒は活性が劣るのに対し、Pt/MgO 触媒は著しく活性が向上し、安定である。

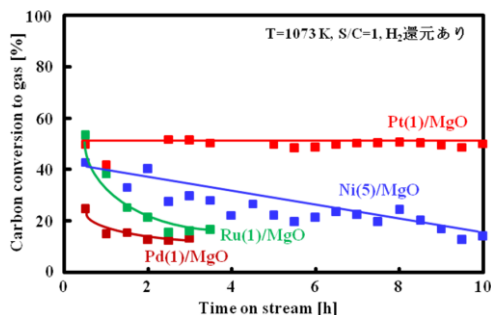


図 5 各種触媒の水蒸気改質活性

Pt/MgO 触媒を用いて、析出炭素の除去に必要な条件や、前処理の有無の影響を検討した結果、同触媒は酸化処理(10%O₂+Ar, 873 K, 40 min)で十分に炭素を除去できるが、Pt 前駆体に Cl を含むため、前処理が必要であることが分かった(但し、1 サイクル目の活性測定のみ行えば良い)。

図 6 に 1wt.% Pt/MgO 触媒のサイクル試験結果を示す。50 時間(10 サイクル)に亘って、安定な炭素基準転化率(約 55%)を示し、H₂, CO, CO₂ 生成量も安定であった。この結果から、Pt/MgO 触媒は Ni/MgO 触媒よりもサイクル試験への耐性に優れ、再生処理を必要とするが、長寿命な触媒であるといえる。

しかしながら、Pt/MgO 触媒には 2 つの問題点があると考えられる。それは、(a) 炭素基準転化率が低い点、(b) 反応温度が実際の温度(873~973 K)よりも高い点である。前者に関しては、導入水蒸気量を増加させて(ガスシフト反応に用いられてロスする分を考慮に入れて)、水蒸気改質反応を促進する。具体的には、S/C 比を 3 へと増加させる。後者に関しては、S/C 比=3 とし反応温度を 1073 K より低下さ

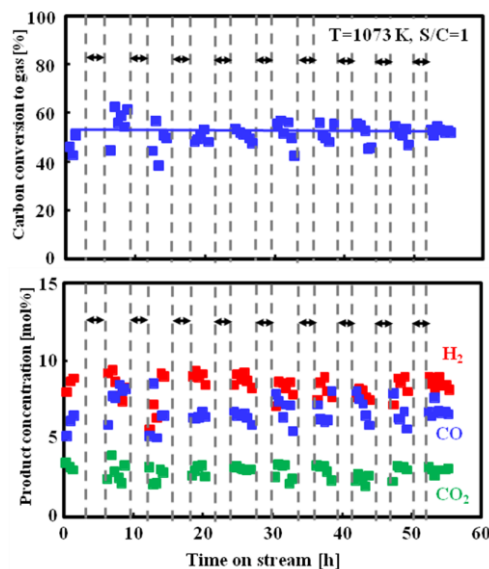


図 6 1wt.% Pt/MgO 触媒のサイクル試験結果; なお、空白部は酸化処理段階

せ、十分な活性を維持できる触媒を新規に開発する必要があると考える。

まず、Pt/MgO 触媒を用いて、S/C 比を 1 から 3 へ増加させた際の水蒸気改質活性を検討した。その結果を図 7 に示す。

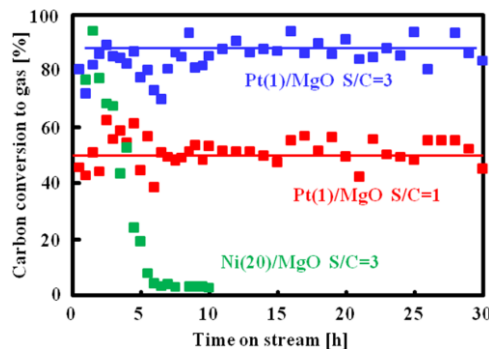


図 7 Pt/MgO 触媒における水蒸気改質活性への S/C 比の影響

S/C 比を増加させると、予測通り炭素基準転化率が向上し、30 時間に亘って安定な活性(約 85%)を示した。また、参照データとして Ni/MgO 触媒における S/C 比の影響を検討した結果も示したが、Ni/MgO 触媒では S/C 比の増加により Ni 金属粒子の酸化が促進し、失活した。一方、Pt/MgO 触媒では反応前後での表面積に変化はなく、触媒構造は安定であると考えられる。

ここで、反応温度を 1073 K から 1023 K へ下げ、S/C 比=3 における Pt/MgO 触媒の水蒸気改質活性を検討した結果を図 8 に示す。反応温度の減少に伴い、約 85% で 20 時間に亘って安定であった水蒸気改質活性は、顕著に低下し、8 時間後には 60% 以下まで低下した。

すなわち、Pt/MgO 触媒の水蒸気改質活性は反応温度に依存し、1073 K 以上において安定な活性を示すことが分かった。

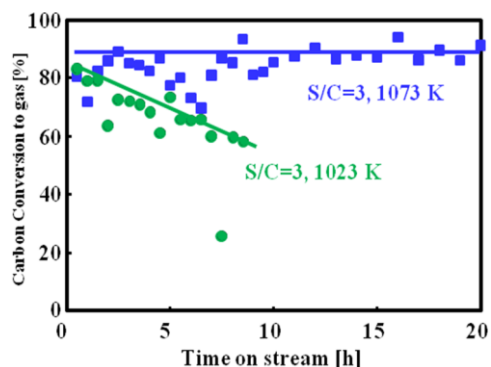


図 8 各反応温度における Pt/MgO 触媒の水蒸気改質活性結果

活性低下の原因を究明するために、反応前後の触媒物性評価を行った結果、TEM 写真より Pt 粒子径が顕著に増大していることが分かった(図 9 参照)。

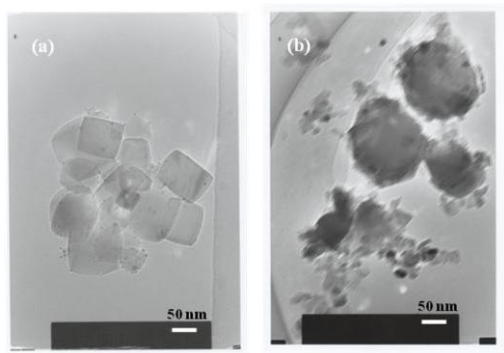


図 9 反応前後の Pt/MgO 触媒の TEM 写真: (a) 反応前, (b) 1023 K, S/C=3 で反応した後

以上の実験結果より、Pt/MgO 触媒は S/C 比の増加に伴い炭素基準転化率が向上し、10 サイクル(50 時間)に亘って安定な活性を示し、タール分解用触媒として優れた特性を示した。しかし、反応温度を実際のタール分解温度である 873~973 K へと下げると、著しく水蒸気改質活性が低下した。

そこで、873~973 K の反応温度においても高活性かつ長寿命である触媒を開発すべきと考え、Ni 系および Pt 系触媒において、MgO 以外の担体を用いることとした。

④ その他の Ni 系あるいは Pt 系触媒

MgO 以外の担体として、Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂ を選択し、Pt, Ni 各々を担持した触媒(計 10 種)を調製し、水蒸気改質活性を検討した結果、Al₂O₃ を担体とすると担持型 MgO 触媒と同程度の活性を示すことが分かった。

そこで、Pt/Al₂O₃ および Ni/Al₂O₃ 触媒に着

目し、反応温度を 1073 K から 1023 K へ下げ、S/C 比=3 の条件下で Pt/MgO 触媒以上の活性を示すか否かを検討した。

図 10 に各反応温度における Pt/Al₂O₃ 触媒の水蒸気改質活性を示す。

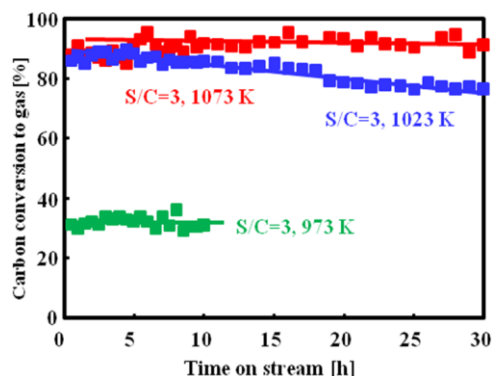


図 10 各反応温度における Pt/Al₂O₃ 触媒の水蒸気改質活性結果

反応温度を 1073 K から 1023 K へ低下させても、炭素基準転化率は 30 時間後に 85% から 75% へ若干減少するのみで、Pt/MgO 触媒において観測された顕著な活性低下とは異なる傾向を示した。また、反応温度 973 K においても、炭素基準転化率 30% と低い活性ではあったが、10 時間に亘って安定であった。すなわち、Pt/Al₂O₃ 触媒は Pt/MgO 触媒よりも高活性な触媒であるといえる。但し、Pt/Al₂O₃ 触媒のサイクル試験は未実施であるので、早急に試みたいと考えている。

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 1 件)

- ① T. Furusawa, Y. Miura, Y. Kori, M. Sato, N. Suzuki, *Catalysis Communications*, **10**, 552-556 (2009) 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 三浦靖智, 郡義彦, 古澤毅, 佐藤正秀, 鈴木昇, Ni 系触媒を用いたナフタレンの酸化改質反応に関する研究, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月 19 日, 北海道大学
- ② 古澤毅, 三浦靖智, 郡義彦, 佐藤正秀, 鈴木昇, ナフタレン/ベンゼン水蒸気改質反応における Ni/MgO 触媒のサイクル利用に関する研究, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 25 日, 名古屋大学
- ③ 郡義彦, 古澤毅, 佐藤正秀, 鈴木昇, Ni 系触媒を用いたナフタレン/ベンゼン水蒸気改質反応への貴金属添加効果, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月 25 日, 名古屋大学
- ④ 古澤毅, 郡義彦, 齋藤雄彦, 佐藤正秀, 鈴木昇, ナフタレン/ベンゼン水蒸気改質反

応用 Pt/MgO 触媒のサイクル利用に関する
研究, 化学工学会第 74 年会, 2009 年 3 月
18 日, 横浜国立大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古澤 毅 (FURUSAWA TAKESHI)

宇都宮大学・工学研究科・助教

研究者番号: 50375523