

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12605

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2019～2020

課題番号：18KK0408

研究課題名（和文）金属触媒効果の強化による超高効率ガス燃料製造が可能な高速低温ガス化技術の開発

研究課題名（英文）Development of a novel low-temperature gasification technology that can produce fuel gases highly efficiently by intensifying the catalytic effects of metals

研究代表者

伏見 千尋（Fushimi, Chihiro）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：50451886

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,100,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：ダウンナー（気固下降流）型熱分解炉の上部から、900Cに加熱した黒鉛粒子を供給し石炭の熱分解・水蒸気ガス化実験した。加熱粒子にタールが迅速吸着し問題であるタールの放出を抑制できた。供給した炭素量が少ないときは、炭素粒子量の増加に伴い、初期ガス化速度が上昇した。FI-IRIによる表面分析の結果炭素粒子表面に-OH,C=O結合のわずかな増加がみられた。炭素の反応性は、チャー >>> ガス化後の付着炭素 > 熱分解後の付着炭素 > 炭素粒子、の順であることを明らかにした。タール改質反応の後のチャーのガス化の反応性はH2Oの方がCO2より高いが、これはC-O構造が多く存在したことが理由として考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素系資源のガス化によるガス燃料（主にH2とCO）の生成効率指標として冷ガス効率があるが、これまで熱力学的に低温で効率が上がることが示唆されていた。しかし、低温でのガス化では、反応初期に生成するタールの処理と、チャーの反応性が低いことが問題となっている。本研究では熱分解時に反応温度まで加熱した粒子を供給し、初期のタールの粒子への付着挙動やその付着炭素のガス化反応特性を初めて明らかにした。ここで得られた知見は、炭素リサイクルの反応器として近年着目されているバイオマスや炭素系廃棄物（廃プラスチックや廃タイヤなど）の低温ガス化炉にもそのまま適用可能である。

研究成果の概要（英文）：Experiments of coal pyrolysis and gasification was conducted in a novel downer (i.e. co-current down flow) pyrolyzer and bubbling fluidized bed gasifier. The effect of non-porous graphite carbon particles preheated at 1173 K was investigated. Results show the non-porous carbon greatly suppress the emission of tar owing to the decomposition of aromatic hydrocarbons into coke. Results indicate the conversion ratio to gases increased as graphite carbon to coal (C/C) weight ratio increases. Results from diffuse reflectance FT-IR show slight increase of carboxylic -OH and C=O bonds on graphite carbon surfaces. The reactivity of the carbon was: char >>> DC after gasification > DC after pyrolysis > graphite carbon. H2O has higher reactivity than CO2 during char gasification. This is due to the fact that a larger amount of C-O is remaining on the char during gasification.

研究分野：化学エネルギー工学

キーワード：熱分解 ガス化 ダウンナー反応器 流動層 気体燃焼製造

## 様式 F-19-2

### 1. 研究開始当初の背景

世界での発電量の40%を占める石炭火力発電の更なる高効率化が強く求められる。応募者らは、ガスタービンや燃料電池の排熱を使って石炭をガス化する「エクセルギー再生ガス化」を世界で初めて提唱し、大幅な発電効率向上の見込みを示した(G. Guan, C. Fushimi, et al. *Particology*, 8, 602-606)。そのための低温ガス化炉および発電システムの開発を行っていた。本研究開始までに、当研究室では以下の研究成果を得ていた。

(1) プロセスシミュレータを用いて、冷ガス効率を現状の78%から80-85%に向上した石炭ガス化炉に、最先端のガスタービン(1650℃級)と脱硫技術と組み合わせることにより、石炭複合サイクル発電所からのCO<sub>2</sub>排出量を約6割に削減でき、天然ガス火力発電所のレベルにできる可能性を示した(R. Hoya, C. Fushimi, *Fuel Processing Technology*, 164, 336-346, 2017)。

(2) 石炭と加熱した熱媒体粒子(珪砂)を落下して反応ができるダウナー型熱分解炉を開発した。900℃で珪砂を供給することにより、滞留時間0.5-0.6秒の間に熱分解でのタール(揮発分)を珪砂に迅速に付着して、問題となっているタールの排出を大幅削減することに成功した。その付着したタール分の化学構造も明らかにした(C. Fushimi, S. Okuyama, M. Kobayashi, M. Koyama, H. Tanimura, H. Fukushima, S. Thangavel, K. Matsuoka, *Fuel Processing Technology* 167, 136-145, 2017)。

(3) 比表面積の大きい活性炭を熱媒体として熱分解実験を行い、滞留時間0.5-0.6秒の間にはほぼ全量のタールを付着し排出量を大幅削減できることを示した(S. Thangavel, S. N. Ismail, M. Kobayashi, M. Koyama, C. Fushimi, *J. Chemical Engineering of Japan* 51, 342-348, 2018)。

(4) プロセスシミュレータ Aspen Plus®を使い、伝熱速度と反応率を組込んだ熱分解炉・ガス化炉・燃焼炉モデルを設計し、実用的な実機反応器の大きさの制限内で、ガス化炉の最大熱効率を詳細に計算中であった。

なお、900℃以下での低温ガス化においては、反応初期に放出されるタールを処理する必要があることと、反応初期に生成する炭素個体残渣(チャー)のガス化反応性が低いことが問題となる。多くの研究では、反応初期に固体粒子を用いてタールを表面に吸着・付着し、その付着炭素のガス化を行っている。しかし、炭素成分の触媒効果については未解明な部分が多く、付着炭素の反応性については十分な検討が行われていない。

### 2. 研究の目的

非多孔質の炭素粒子を Tar 吸着剤及び熱媒体粒子として使用した場合における気泡流動層ガス化炉でのチャーと付着炭素の反応性について実験的に明らかにすることを目的とした。

さらに、石炭中のアルカリ金属・アルカリ土類金属(AAEM)が安価で強力なガス化触媒作用を持つことに着目し、熱分解の直後にチャー中にAAEMを濃縮してガス化触媒効果を強化することで、800℃程度の低温ガス化速度の向上を図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

図1に示すダウナー型熱分解炉(内径20mm、高さ1000mm)直下に気泡流動層ガス化炉(内径43mm、高さ200mm)を接続して反応器とした。反応器上部から石炭(Loy Yang 炭、粒径:250-300µm)及び900℃に予熱した炭素粒子(日本黒鉛製:PAG-120、粒径:106-150µm、真密度 $2.21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、比表面積 $1.62 \text{ m}^2/\text{g}$ )を供給して石炭の熱分解(900℃)を行い、反応器下部から窒素及び水蒸気をそれぞれ0.35 L/min、0.70 L/minの流量で供給してチャー及び付着炭素のガス化(850℃)を行った。供給する炭素粒子と石炭の重量比 Carbon [g]/Coal [g] (C/C)を変化させてガス化実験を行った。

生成ガス(H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)の経時変化を、micro GC (INFICON: 3000 micro GC ガス分析器)を用いて測定し、これらのガスの総量はガスバッグに捕集した後にガスクロマトグラフ(島津製作所 GC2014)で定量分析を行った。軽質タールは反応器出口のタールトラップで捕集しメタノールを用いて回収した。回収したタールはガスクロマトグラフ(島津製作所 GC2014)を用いて、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ベンゾ(a)アントラセン、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾピレン、インデノ(1.2.3-cd)ピレン、ジベンゾ(a,h)アントラセン、ベンゾピリレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、フェノールである。の濃度を測定した。重質タールは、ジクロロメタンを用いてタールトラップに捕集したものを回収した。溶媒を蒸発させた後に、CHN 元素分析器((ヤナコテクニカルサイエンス社製:JM10)とGC-MS分析器を用いて定性・定量をした。付着炭素、チャーも実験前後の質量分析から定性・定量分析を行った。

なお、実験に先立って、炭素炭素粒子のみによるガス化実験を行った。この結果より、反応器に供給した炭素粒子1gあたりから発生する生成ガス中の炭素モル量を求めた。ここで得られた結果より、石炭ガス化実験における炭素粒子由来のガスの炭素モル量を算出し、全体の結果から差し引くことでチャーと炭素粒子由来のガス中の炭素モル量や炭素転化率 X [%]を算出した。

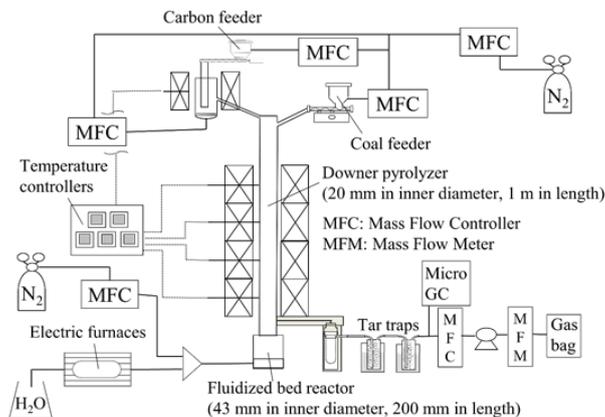


図1 実験装置図

#### 4. 研究成果

図2に850 °Cにおけるガス化反応時の Carbon [g]/Coal [g] ごとのガス転化率  $X$  [%] の経時変化の経時変化を示す。前半のガス化（ガス化時間: 0-60 min）では Carbon/Coal が大きいほどガス化速度が向上する傾向があった。これは C/C が大きいほど炭素粒子によるタール吸着量が増加し、チャーの反応性が増加したためだと考えられる。また、この傾向は  $C/C \geq 107.6$  のときには確認できなかった。また、後半のガス化（ガス化時間: 60-180min）では  $C/C \geq 23.48$  においてガス化速度が減少傾向にあった。この傾向は C/C の値が大きいほど顕著であることから、チャーの反応が終了し、反応性の低い付着炭素が残ったためだと推測される。C/C = 0（炭素粒子の供給無し）においてこの傾向が見られなかった。これは、チャー表面がタールによって被覆されることでチャーの反応性が低下し、後半のガス化であってもチャーが継続的かつ緩やかに反応が進行したと考えられる。

なお、当初予定していた Na を付加した炭素を用いてガス化実験を行ったところ、石英製の熱分解炉とガス化炉を激しく損傷したため、数回の実験をもって終了した。

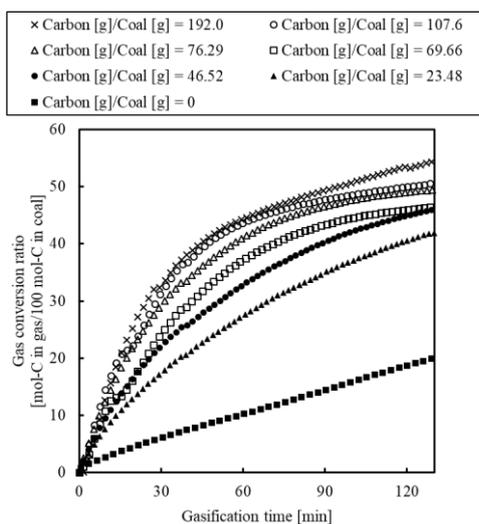


図2 流動層ガス化炉温度 850°Cのときのガス転化率の経時変化

図3に Carbon [g]/Coal [g] = 23.48, 46.52, 69.66, 76.29, 107.6 におけるガス化反応後の付着炭素の GC-MS の結果を示す。この分析結果より、C/C が比較的大きいときの結果 (C/C = 23.48, 46.52, 69.66) では分子量 191 の特徴的な成分が検出されたのに対し、C/C が比較的小さいときの結果 (C/C = 76.29, 107.6) では分子量 128, 118, 209, 224, 122, 136 の特徴的な成分が検出された。このように C/C の大小により得られた付着炭素の構成成分の一部が変化したことが分かった。この原因として、C/C の増加に伴い付着炭素の改質が進行した可能性と、C/C の値によって熱分解反応の段階で生成するタールが改質した可能性が考えられる。

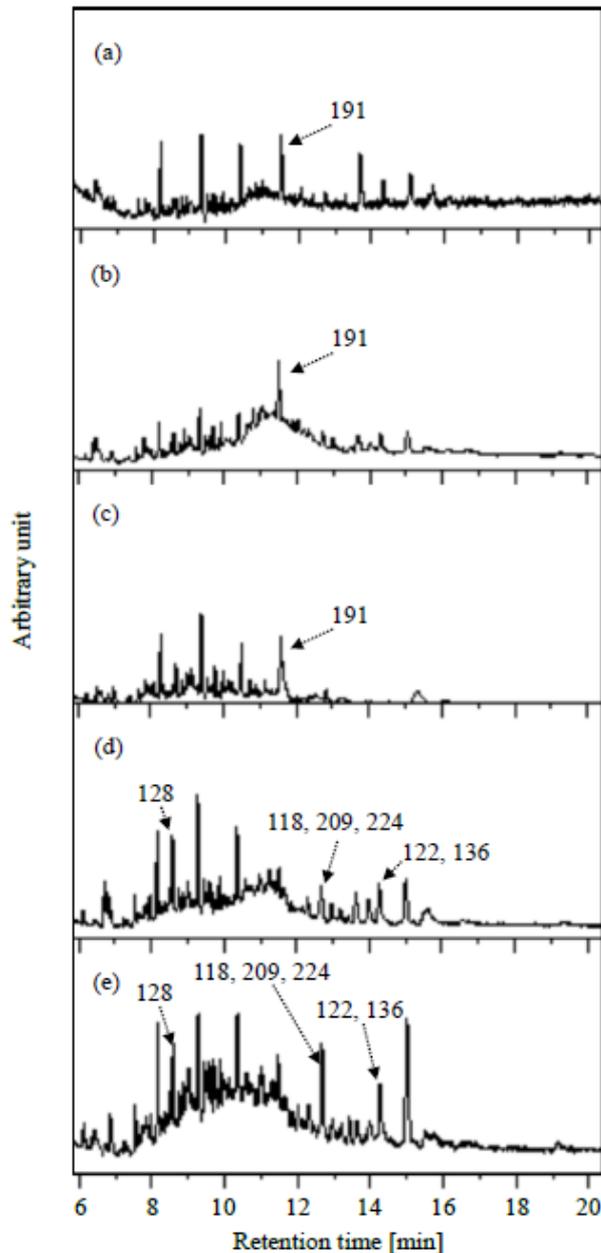


図 3 付着炭素 GC-MS クロマトグラム ((a)C/C=23.48(850°C)、(b)C/C=46.52(850°C)、(c)C/C=69.66(850°C)、(d)C/C=76.29(850°C)、(e)C/C=107.6(850°C))

黒鉛炭素粒子、熱分解直後のチャー、熱分解後の付着炭素、およびガス化後の付着炭素のガス化反応性を熱重量測定(TGA)で測定した。図 4a は炭素試料の相対質量変化の経時変化と温度を示し、図 4b は温度の関数としての DTG 曲線を示す。これは、熱分解直後のチャーが他の炭素試料よりもはるかに高い反応性を持っていることを示している。720°C 以上 (4243 秒後) では、チャーの燃焼による相対質量のわずかな減少が観察された。

他の炭素試料の反応性は、熱分解直後のチャーの反応性よりもはるかに低い。黒鉛炭素粒子と付着炭素粒子の相対質量の変化は、620°C までは顕著ではなかった。黒鉛炭素粒子と付着炭素粒子は、620°C 以上ではゆっくりと酸化された。しかし、その反応性はわずかに異なっていた。ガス化後の付着炭素、熱分解後の付着炭素、黒鉛炭素の相対質量は、652、676、692°C 以上で減少し、その減少はそれぞれ 863~867、872~884、885~887°C でピークに達したことが確認された。付着炭素にはわずかに多くの表面酸素官能基が含まれており、付着炭素のこれらの表面酸素官能基はガス化中に増加する可能性があるかと推察される。付着炭素粒子の FT-IR 分析を行ったが、残存する付着粒子の量が FT-IR 測定には不十分であったため、顕著なスペクトルは得られなかった。炭素試料の反応性は、熱分解直後のチャー >>> ガス化後の付着炭素 > 熱分解後の DC 粒子 > 黒鉛炭素の順であることがわかった。

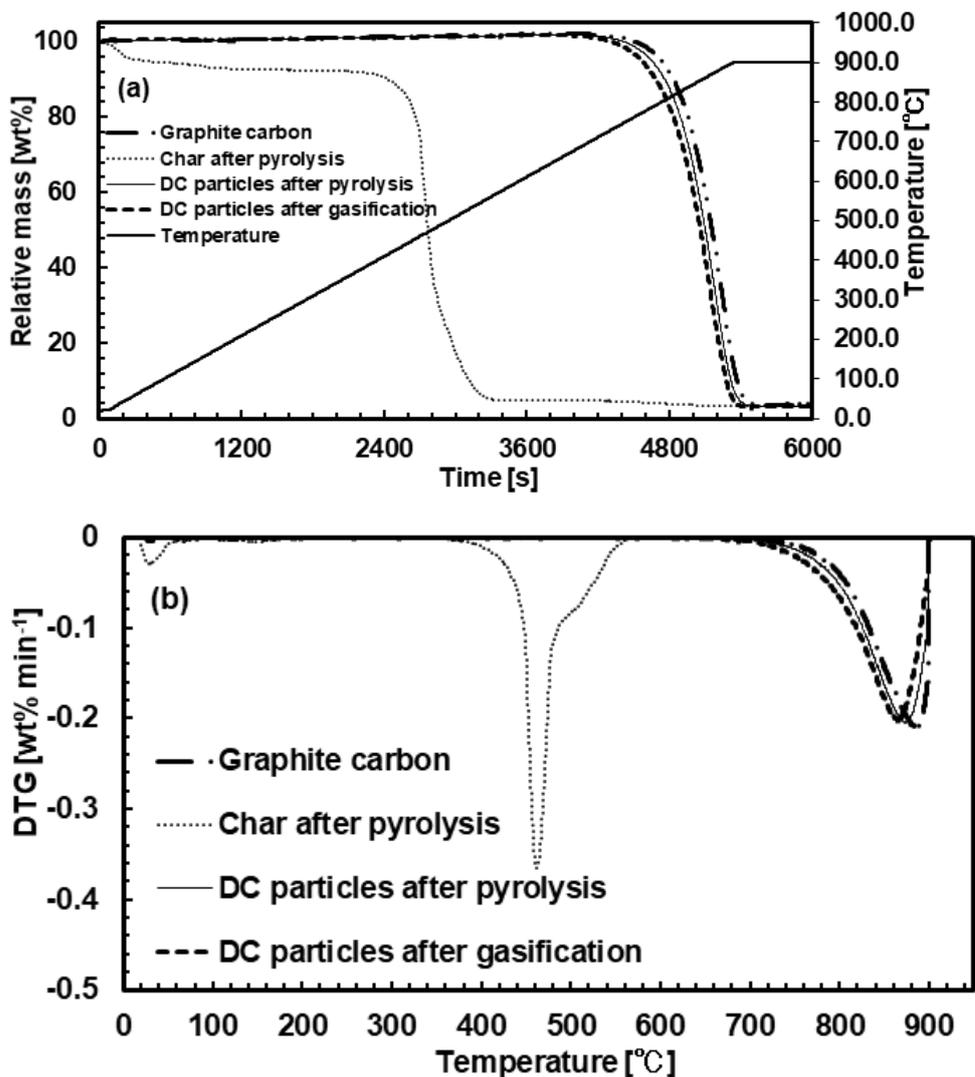


図4  $O_2$ およびアルゴン雰囲気中での異なる試料の (a) 熱重量測定 (TG) および (b) 示差熱重量測定 (DTG) 分析 (加熱速度:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ 、保持温度・時間:  $900^\circ\text{C} \cdot 30\text{ 分}$ )

また、国際共同研究先では、反応器内でのタール改質のために  $H_2O$  と  $CO_2$  で活性化したチャー触媒の活性の違いを調べた。実験は  $800^\circ\text{C}$  の流動層/固定層反応器を用いて行った。タールの水蒸気改質および  $CO_2$  改質のいずれにおいても、 $H_2O$  活性化チャーは  $CO_2$  活性化チャーよりも高い触媒活性を示すことがわかった。チャーの分析の結果、 $H_2O$  で活性化したチャーは、 $CO_2$  で活性化したチャーよりも、 $O$  を含む官能基や芳香族  $C-O$  構造の含有量が多いことがわかった。この構造の違いがタール改質反応性の違いの原因の一つと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yurong Liua, Mark Paskevicius, Hongqi Wang, Chihiro Fushimi, Gordon Parkinson, Chun-ZhuLi	4. 巻 271
2. 論文標題 Difference in tar reforming activities between biochar catalysts activated in H2O and CO2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 117636
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fuel.2020.117636	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

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長谷川研志郎、Siti Norazian Binti ISMAIL, 内野貴行、村越亮、小山雅代、酒井裕香、伏見千尋
2. 発表標題 気泡流動層型ガス化炉における炭素粒子存在下での石炭チャーと付着炭素の反応性の解明
3. 学会等名 第25回 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム（化学工学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川 研志郎、Ismail S.N.B.、内野 貴行、村越 亮、小山 雅代、酒井 裕香、伏見 千尋
2. 発表標題 熱媒体粒子存在下における気泡流動層ガス化炉でのチャーと付着炭素の反応性の評価
3. 学会等名 第22回 化学工学会 学生発表会 東京大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学 伏見研究室 website  
<http://web.tuat.ac.jp/~cfushimi/>  
 Fushimi Laboratory website (English)  
[http://web.tuat.ac.jp/~cfushimi/index\\_e.html](http://web.tuat.ac.jp/~cfushimi/index_e.html)

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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	李 春柱  (Li Chun-Zhu)	カーティン大学・Fuels and Energy Technology Institute・ 所長、教授	

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			
オーストラリア	カーティン大学			