

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310044
 研究課題名 (和文) 木質系バイオマスを原料とするクリーンディーゼル燃料製造システムの開発
 研究課題名 (英文) Development of a production system of clean diesel fuel from woody biomass
 研究代表者
 大塚 康夫 (OHTSUKA YASUO)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：20091663

研究成果の概要 (和文)：木質系バイオマスを触媒ガス化し、生成する粗ガスを精製後、クリーンなディーゼル燃料の製造システムの開発を目指して研究を行い、低コストの石灰水や天然ソーダ灰がガス化触媒として有効であり、ガス中のタールやアンモニアの除去には天然の褐鉄鉱が高い触媒活性を示すことを明らかにし、少量の Al を導入したメソポーラスシリカに担持したコバルト触媒が、ディーゼル燃料の高収率製造を実現できることを実証した。

研究成果の概要 (英文)：The present work has shown that lime water and natural soda ash are effective as the catalysts for the gasification of woody biomass, and that inexpensive limonite ores can catalyze removal reactions of tar and ammonia in fuel gas produced from biomass. Further, cobalt catalysts, which are impregnated with mesoporous silica supports with low Al contents, can realize efficient production of super clean diesel fuel.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2008 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術

1. 研究開始当初の背景

現在、世界の一次エネルギーの約 8 割は、石油・石炭・天然ガスで占められ、その利用に伴う地球環境問題や、これらの化石エネルギー特に石油の資源的制約がクローズアップされている。これに対して、木質系バイオマスに代表されるバイオマス資源は、適切に用いればカーボンニュートラルとなるため、

持続可能なエネルギー源として期待され、さまざまな利用法の研究開発が工業先進国を中心に進められているが、新たな視点に立脚したシステムの構築が求められている。

一方、現在おもに天然ガスから製造される合成ガス (H_2/CO) を原料とする GTL (Gas To Liquid) 技術は、硫黄・窒素・芳香族を含まないクリーンな非石油系輸送用燃料の合

成を可能にするため、環境とエネルギーの両面から脚光を集めている。GTL法は、米国エネルギー省の Vision 21 の最重要課題に掲げられているように、21 世紀における最も戦略的な技術と認識され、わが国も独自に技術開発を進めており、低品位天然ガスを原料とするデモンストレーション用 GTL プラントの建設が計画されている。しかし、バイオマスを利用するものは国内外を問わず未だ無い。

2. 研究の目的

本研究では、環境負荷の低減技術と持続可能なエネルギー資源の開発の観点から、低コスト触媒を用いて木質系バイオマスをガス化し、生成する粗ガスを改質・精製後、主要な GTL 技術のフィッシャー・トロブッシュ (FT と略) 合成法により、硫黄・窒素・芳香族を全く含まないスーパークリーンなディーゼル燃料を製造するためのシステムの構築を目標とする。

3. 研究の方法

(1) 安価な原料を用いる木質系バイオマスの触媒ガス化： バイオマスには、北海道で大量に排出されるカラマツ間伐材のおがくずを 0.5 mm 程度に粉碎して用いた。炭素と水素はそれぞれ 49.8 と 5.4 mass % で、灰分は 0.1 mass % 以下であった。触媒原料には、石灰水 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、褐鉄鉱 (主成分はゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$))、天然ソーダ灰 (主成分の Na_2CO_3 含有量は > 99 mass %) を使用し、イオン交換法また物理的混合法で担持した。固定床反応管に充填した試料を、不活性ガスで希釈した水蒸気または CO_2 を用いてガス化し、タールを回収後、生成ガスはマイクロガスクロマトグラフ (GC) でオンライン分析した。

(2) 生成ガスの精製： 粗ガス中のタールの改質と NH_3 の分解には、上述のガス化触媒を用いたが、後者では、カナダ産バイオマスより製造した活性炭に Fe または Ni 塩を含浸担持したものも使用した。石英製の充填層型反応管を用い、おがくずの熱分解で発生したタール、そのモデル化合物 (450 ppm トルエンまたは 2600 ppm ベンゼン)、 NH_3 ガス (2000 ppm) を触媒層に流通し、発生するガスをマイクロ GC や光音響型 IR センサーで分析した。共存ガスには、不活性な He、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、もしくは、バイオマスの固定床ガス化で生成する燃料ガスをシミュレートしたものを用いた。

(3) FT 合成によるディーゼル燃料の製造： 触媒担体には、従来のアモルファスシリカとは異なり、均一で規則正しい細孔径分布を持つメソポーラスシリカ (SBA-15) を合成して使用した。実際の触媒調製では、TEOS、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{20}\text{EO}_{20}$ を用いて、平均細孔

径が同程度で Al/Si 比の異なる 4 種類の Al-SBA-15 を合成し、Co イオンを incipient wetness 法で担持 (10 mass %) した。高圧 FT 反応は、ステンレス製固定床装置を使用し、 H_2/CO 比 2.0、2.0 MPa の条件で行い、生成物をマイクロ GC とキャピラリー GC で定量した。

4. 研究成果

(1) 木質系バイオマスの触媒ガス化

3 種類の触媒は、400~600°C での H_2O (または CO_2) 中において、いずれもおがくずチャーのガス化を促進したが、効果の序列は褐鉄鉱 < 石灰水 < 天然ソーダ灰の順となり、低炭化度炭をガス化したときと同様であった。これは、石灰水の Ca^{2+} イオンや天然ソーダ灰中の Na^+ イオンが、リグニン中のフェノール性 OH 基のプロトンとイオン交換し、これらの金属イオンが高い触媒活性を示すものと考えられる。次に、石灰水と天然ソーダ灰より Ca^{2+} イオンと Na^+ イオンを共担持したところ、それぞれ単独より大きな触媒効果が得られたが、複合作用は認められなかった。

500°C で H_2O ガス化後の残渣チャーの粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行ったところ、褐鉄鉱と石灰水を用いた場合には、それぞれ Fe_3O_4 と CaCO_3 が観測されたが、これに対して、天然ソーダ灰では、Na 種による回折線は検出されず、Na 触媒はガス化過程でも高分散状態が維持されることが明らかとなった。この触媒の特長は、 Fe_3O_4 と CaCO_3 では不可避免的に進行する粒子凝集が起こりにくい点であり、さらに、灰分が極端に少ないバイオマス (本試料では 0.1 % 以下) では、石炭のガス化と異なり、Na 種と灰中の SiO_2 との反応による触媒活性の低下の可能性も無視できることである。

(2) 生成ガス中のタールと NH_3 の除去

① タールの改質・除去： 予想されたように、おがくずのみをガス化した場合には、多量のタールが発生した。そこで、充填層型反応器の上段でおがくずを熱分解し、発生したタールを下段の触媒層に通したところ、褐鉄鉱が最も大きなタール除去効果を示した。

この触媒の作用機構を解明するため、タールのモデルにベンゼン (C_6H_6) を用い、燃料ガス (20 % $\text{H}_2/26$ % $\text{CO}/20$ % $\text{CO}_2/5$ % $\text{CH}_4/15$ % $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$) 中で実験を行ったところ、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を多量に含む褐鉄鉱が 700°C でほぼ 100 % の除去率を実現した。実際の観点から、褐鉄鉱の機械的強度を向上させる目的で、市販のハニカム上にコートしたところ、同様の高い効果を示した。XRD 測定結果より、 $\alpha\text{-FeOOH}$ より生成したナノオーダーの金属鉄粒子の触媒作用に基づくものと結論された。一方、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 試薬を単独で使用した場合には、著しい粒子凝集が起こり、活性は急激に低下し、ハニカム担体の有効性が立証された。

次に、反応過程を明らかにするため、CO、CO₂、CH₄ を含まない参照ガス (45 % H₂/15 % H₂O/He) 中でトルエン (C₆H₅CH₃) の分解を行った。その結果を図 1 に示す。転化率は 500 ~ 800 °C では 100 % であった。主生成物は温度に依らずメタン (CH₄) で、500 °C では C₆H₆ が認められたが 600 °C では消失し、700 °C になると CO が現れ、その収率は高温ほど大きくなった。C₆H₅CH₃ の代わりに C₆H₆ を流通した

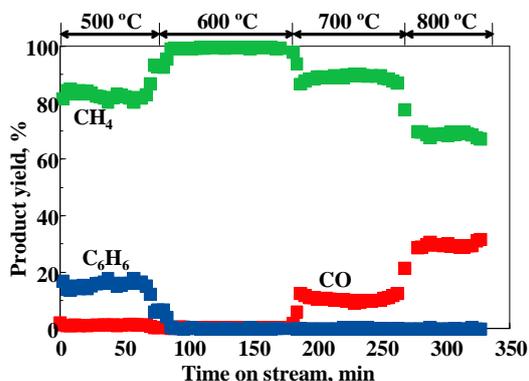


図 1 トルエン分解時の生成物の温度依存性

ところ、500 °C ではそのほとんどが CH₄ に転化した。したがって、褐鉄鉱上での C₆H₅CH₃ の分解は、C₆H₆ → CH₄ → CO の経路で反応が進行することが明らかとなった。

② NH₃ ガスの分解・除去： 木質系バイオマス中に含まれる有機窒素は、ガス化時にはおもに NH₃ に変化して燃料ガス中に残留するため、事前に除去する必要がある。これまでの研究代表者らのこれまでの結果より予測されたように、褐鉄鉱は石灰水や天然ソーダ灰に比べ、不活性ガス中で高い NH₃ 分解活性を示したので、詳細に検討した。

図 2 は、さまざまな組成の燃料ガスをシミュレートした雰囲気中での褐鉄鉱の触媒効果を表す。750 °C での NH₃ の N₂ への分解率は、低濃度合成ガス (20 % CO/10 % H₂) 中では時間とともに急激に低下するが、3 % H₂O の共存下では 100 min 程度でほぼ定常の 90 % に達した。一方、石炭の酸素吹き噴流床ガス化で生成する高濃度合成ガス (50 % CO/25 % H₂) 中での分解率は、H₂O や CO₂ を共存させても 70 % 程度にとどまった。これは、CO からの炭素析出は合成ガス濃度が高いほど起こりやすいためであり、実際、炭素の生成が観測された。つまり、褐鉄鉱は、バイオマス由来の低濃度合成ガスを主成分とするガス中の NH₃ の除去に有効であることが明らかとなった。また、褐鉄鉱に少量のアルカリ土類塩を添加すると、炭素析出が著しく抑制され、高い活性が持続されることも判明した。

図 3 は、カナダ産バイオマス由来の活性炭に担持した遷移金属触媒の不活性ガス中の

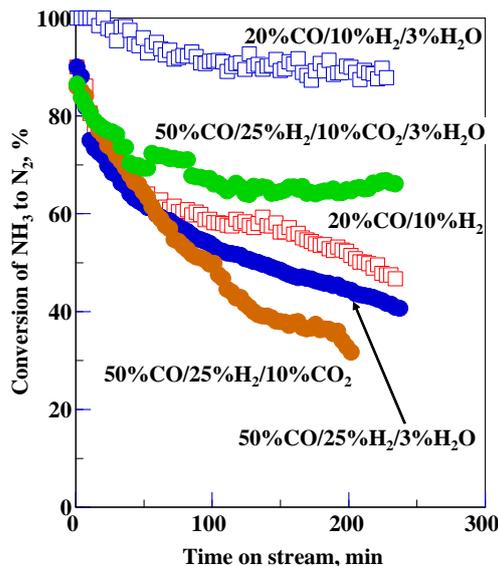


図 2 750 °C での褐鉄鉱の NH₃ 分解活性

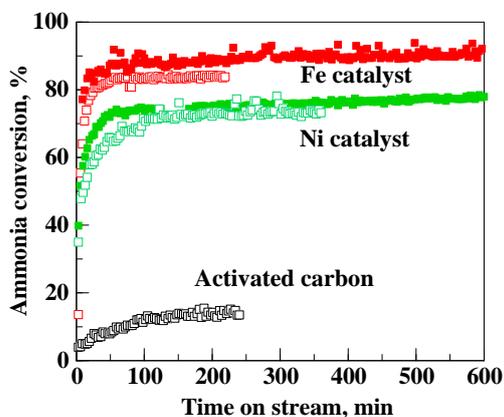


図 3 750 °C での金属触媒の NH₃ 分解性能

NH₃ 分解活性を示す。Fe の効果は Ni より大きく 10 h 後も安定しており、分解率は約 90 % に上った。しかし、低濃度合成ガスを含む燃料ガス (15 % CO/10 % H₂/11 % CO₂/2.9 % CH₄) 中では、Fe 触媒の活性は低下し、特に H₂O 共存下では顕著となった。この点は、実際上克服されなければならない課題である。

上述のタール分解の結果も総合すると、低コストの天然の褐鉄鉱は、バイオマスのガス化で得られる燃料ガスの高温精製に非常に優れた性能を発揮することが実証された。

(3) FT 合成によるディーゼル燃料の製造

① 新規な Co/Al-SBA-15 触媒の創製： 本研究では、従来のアモルファスシリカとは異なるメソポーラスシリカ (Al-SBA-15) を合成して、Co 触媒の担体に用いた。

図 4 に、Al/Si 比が 0 - 0.083 の 4 種の担体と、これらに 10 % Co を担持した触媒の細孔径分布を示す。担体の平均細孔径は 5.5 - 5.6 nm と同程度で、BET 表面積はいずれも 500 m²/g 前後であった。図 4 に見られるように、

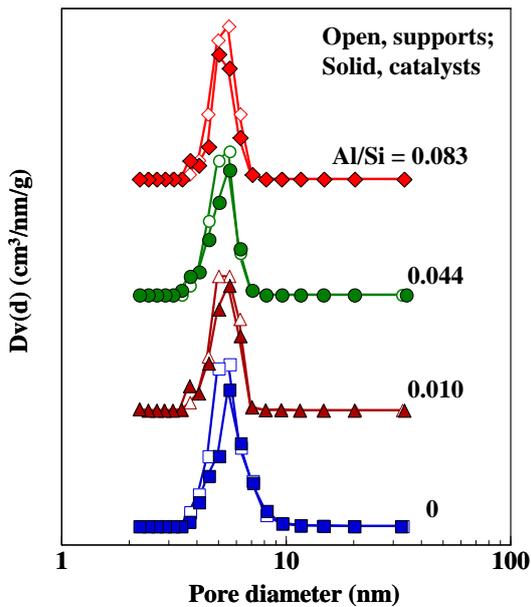


図4 4種類の担体とCo触媒の細孔径分布

Coイオンを含浸して空気焼成しても、細孔径分布はほとんど変化しなかったが、その容積と表面積は幾分小さくなり、Co種の大部分がメソ細孔内に保持されたことを示した。

図5は、4種の担体の固体²⁷Al-MAS-NMR測定結果を表す。Alイオンの大部分は、SBA-15のSiO₂骨格内の4配位Alで存在することが明らかとなった。次に、これらの担体のNH₃-TPD測定を行ったところ、主ピークはAl/Si比に依らず360°C付近に出現し、4配位Alに基づく酸点の形成が示された。約590°Cにもショルダーが認められ、SiO₂骨格外の6配位Alに由来する酸点も現れた。酸量はAl/Siとともに大きくなったが、Coを担持し

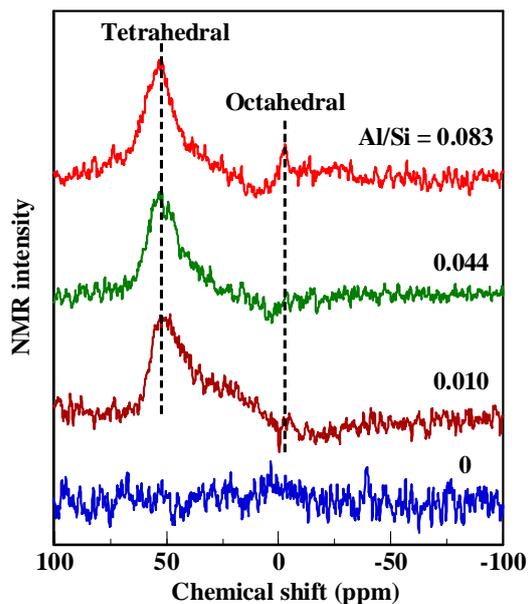


図5 4種類の担体の²⁷Al-MAS-NMRプロファイル

てもほとんど変化しないことが確認された。

さらに、XRD、TPR、XPS測定を行った結果、焼成後のCo種はいずれの場合もCo₃O₄で存在し、その分散状態や還元性も触媒間でほとんど差異は認められなかったが、XPSより求めた表面Co/Si比は、Al/Siが0.044で最大となることが判明した。

② Co/Al-SBA-15触媒のFT性能： 図6に、W/Fが1.6 g·h/mol、240°C、2.0 MPaの条件でFT合成を行った時のCO転化率またはTOF (Turn Over Frequency)と、担体中のAl/Si比の関係を示す。転化率とTOFはいずれもAl導入により大きくなり、前者はAl/Si比0.01で最大の約60%に達し、Al無添加時の2倍以上となった。Co担持量をさらに増やすことができれば、転化率の向上が期待できる。

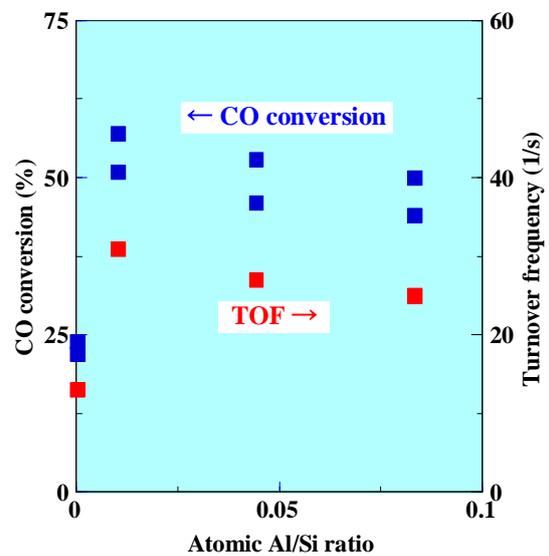


図6 CO転化率またはTOFとAl/Si比の関係

これに対して、ディーゼル留分の主成分であるC₁₀~C₂₀炭化水素の収率は、Al/Siに依らなかったものの、ワックス分(C₂₁+パラフィン)は、Al導入により1/5以下に減少した。これは、担体内に形成された酸点上でワックス留分が軽度に分解されることが強く示唆する。反応過程で細孔内に蓄積される液体状のワックスは、金属Co上への合成ガスの拡散速度を小さくし、その結果、触媒活性の低下をもたらすので、ワックスのin situクラッキングが起こることは、非常に興味深い。

以上のように、Al-SBA-15担持Co触媒は、ディーゼル燃料の空時収量の向上を実現し、新規なFT合成触媒の開発に成功した。

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 3 件)

- ① C. C. Xu, J. Donald, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification, Fuel, 査読有, 89, 2010, In press
- ② J. Donald, C. C. Xu, H. Hashimoto, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere, Appl. Catal. A: General, 査読有, 375, 2010, 124-133
- ③ Y. Ohtsuka, N. Tsubouchi, T. Kikuchi, H. Hashimoto, Recent progress in Japan on hot gas cleanup of hydrogen chloride, hydrogen sulfide and ammonia in coal-derived fuel gas, Powder Technol., 査読有, 190, 2009, 340-347

[学会発表] (計 6 件)

- ① 高橋里子, 菊地毅光, 大塚康夫, J. Donald, C. C. Xu, バイオマスタールのモデル化合物の分解に対するリモナイトの触媒性能, 第 5 回バイオマス会議, 東京, 2010 年 1 月 20 日.
- ② Y. Ohtsuka, Y. Takahashi, T. Kikuchi, FT synthesis with cobalt catalysts on mesoporous Al-SBA-15 supports with different Al/Si ratios, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Akita, October 16, 2009.
- ③ C. C. Xu, J. Donald, H. Hashimoto, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, Ammonia decomposition with metal catalysts supported on Canadian peat-derived carbons, The 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal, Canada, August 22, 2009.
- ④ Y. Ohtsuka, J. Donald, E. Byambajav, H. Hashimoto, T. Kikuchi, C. C. Xu, Utilization of limonite ores in catalytic cracking of tar model compounds for hot gas cleanup in biomass gasification, The 10th Japan-China Symposium on Coal and C₁ Chemistry, Tsukuba, July 28, 2009.
- ⑤ J. Donald, C. C. Xu, E. Byambajav, Y. Ohtsuka, Characterization of Fe and Ni catalysts supported on Canadian peat-derived activated carbons and their performance in the decomposition of ammonia gas for hot gas cleanup, 第 45 回石炭学会議, 京都, 平成 20 年 10 月 9 日.
- ⑥ N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka, High Performance of Limonite-Based

Composite Catalysts in the Decomposition of Ammonia in a Simulated Syngas-Rich Fuel Gas, Twenty Fifth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, October 1, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 康夫 (OHTSUKA YASUO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20091663

(2) 研究分担者

菊地 毅光 (KIKUCHI TAKEMITSU)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：30169825

山田 哲夫 (YAMADA TETSUO)

北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号：40091558

(3) 連携研究者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90333898

橋本 裕之 (HASHIMOTO HIROYUKI)

東北大学・多元物質科学研究所・技術職員
研究者番号：80375170