

## コークス副生ガス／バイオマスによる液体燃料化と化学原料化高度利用法の構築

研究代表者 舞鶴工業高等専門学校 教授 奥村 幸彦

### 1. はじめに

鉄鋼副産物資源の有効活用や、鉄鋼製造プロセスにおける廃エネルギーの有効活用の研究は、化学原料の高度利用化に向けて、かつ CO<sub>2</sub> の蓄積を低減するためにも重要である。本研究では、コークス製造プロセスにおける莫大な副生ガスおよび副生液分を化学原料として高度に利用できないかを2つのアプローチから検討した。石炭から生成する液分（ターール）の成分としては、ナフタレン、ターールピッチ、クレオソート油、アントラセン、フェノール、クレゾール等[1]があるが、これらは石油からの化学原料（有機合成の化学成分）とは一線を画す（成分が特有でありその収率も多い[2]）。例えば、石油成分にはみられない、インデン、フルオレンのように、コールターール中に含まれる希少成分が存在する。インデンは樹脂改質剤や医薬品の出発原料として有用である[3]。インデン誘導体（樹脂の主鎖に直交するカルド構造骨格を有する）を樹脂中に取り込むことで耐熱性や屈折率などの光学的特性が改善される[3]。フルオレン骨格を樹脂中に取り込んだ場合は、高屈折率と低複屈折の両立、および耐熱性、高ガラス転移点、低誘電率などの機能を付与できる[4]。上記成分は、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミドなどの樹脂の高機能化に大いに利用されている。そこで、本研究（Fig.1 中の目的①）では化学原料の高度化利用に資するために、まず有用な副生成分（ターール成分、ガス）の収率に及ぼす昇温速度の影響および炭種の影響について明らかにする。現在、SCOPE21（国家プロジェクト）の結果を受けて、新設コークス炉では加熱速度（昇温速度）が飛躍的に迅速化され、かつ非・微粘結炭が粘結炭に多量に混入される[5]。従来炭以外の炭種を60%程度に混炭する状況が進んでいる[5]のために、副生物組成が従来と比較して大きく変化している可能性がある。コークスの多炭種対応化、即ち将来に向けての非粘結炭利用の拡大が着実に実行されつつあり、揮発分収率（副生液分および副生ガス成分）に及ぼす炭種の影響を明らかにしておく必要がある。加えて、迅速熱分解では緩速昇温下でのそれよりも高い揮発分収率が得られる[6],[7]が、どのような成分がどの程度増減するのかについては詳細に報告されていない。研究目的①を達成するために、揮発分収率に及ぼす昇温速度の影響について定量的に調査した。

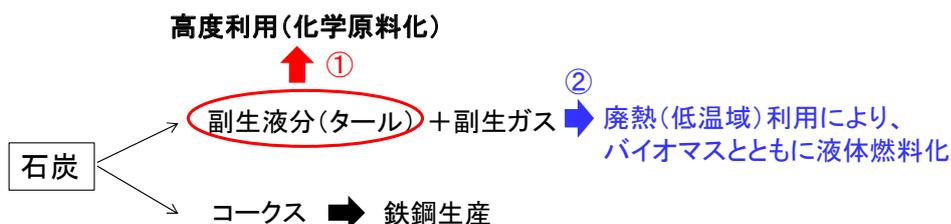


Fig. 1 Background and objectives (①, ②)

続いて **Fig.1** 中の研究項目②に示すように、バイオマスと鉄鋼副生ガスを混合して、中低温（廃熱レベル）で固気反応を促進させて  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  に変換するプロセスを提案する。「液体燃料化」の技術の提示は、燃料の高密度化と化学原料の高度利用化に寄与できる。バイオチャー添加の条件下では  $\text{CO}$  ガスのリッチ化 ( $\text{C}+\text{CO}_2\rightarrow 2\text{CO}$ ) が促進されることが期待でき、FT 合成に理想的な  $\text{CO}/\text{H}_2$  比率にもっていける。鉄鋼副生ガスは、中低温（廃熱）で、バイオマスによるガス化生成物および水蒸気により、 $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+3\text{H}_2$ （メタン改質反応）や  $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$ （ $\text{CO}$  シフト反応）で改質することができる。上記により得たシingas（ $\text{H}_2+\text{CO}$ ）を乾式精製して FT 合成し、液体燃料を製造することが可能である。特に、本報告では低温域で重要となる、ガス化反応を律速するバイオチャーのガス化速度の向上策についてまず検討した。具体的には、以下の2点を明らかにした。

- (1) 温度をパラメータとしたガス化反応速度式
- (2) 触媒を用いたチャーのガス化反応の低温迅速化（低温下でのガス化促進技術の構築）

## 2. 石炭からの熱分解ガス（副生ガス）および液分の収率と組成（研究目的①）

### 2.1 実験装置及び実験方法

石炭の熱分解（研究目的①）実験では、ふく射型ゴールドイメージ炉を用いて白金セル（高さ 10mm, 外径 8mm）に載せた試料（**Table 1**, 約 100mg）をアルゴン雰囲気下で急速加熱する（**Table 2**）。1000°Cまで昇温した時点でふく射加熱を中止（装置への電圧印加を遮断）し、急速冷却する。ふく射に対して透明なアルゴンガスおよび石英製反応管を使用しているため、放出タール、放出ガスは石炭粒子外で周囲ガスによりクエンチされる構造となっている。収率は以下のように定義する。

全熱分解収率  $Y_{\text{total V.M.}}$  :

$$Y_{\text{total V.M.}} = (M_{\text{sample}} - M_{\text{char}}) / M_{\text{sample}} \quad \dots(1)$$

タール収率  $Y_{\text{tar}}$  :

$$Y_{\text{tar}} = M_{\text{tar}} / M_{\text{sample}} \quad \dots(2)$$

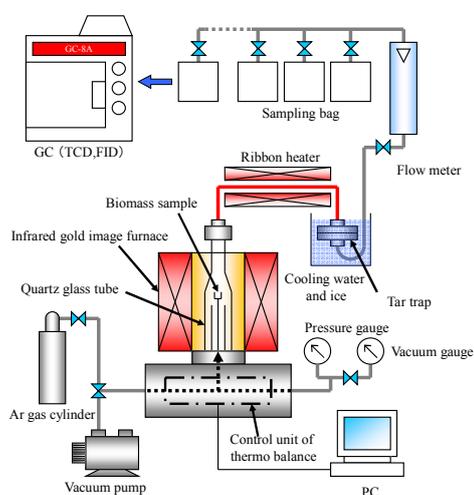
$M_{\text{tar}}$  は実験前後のフィルターの重量変化により算出する。

全ガス収率  $Y_{\text{total gas}}$  :

$$Y_{\text{total gas}} = (M_{\text{sample}} - M_{\text{char}} - M_{\text{tar}}) / M_{\text{sample}} \quad \dots(3)$$

ここで、記号  $M_{\text{sample}}$  は実験前のサンプル重量を意味し、 $Y_{\text{total V.M.}} = Y_{\text{tar}} + Y_{\text{total gas}}$  の関係が成り立つ。タール成分を分析する場合には、**Fig.2** のタールトラップの代わりにインピンジャー（**Fig.3**）を用いる。インピンジャーでは、一段目にドライアイスで冷却したイソプロピルアルコール溶媒で、2段目は同様に冷却されたアセトン溶媒で捕集するように構成されている。インピンジャーは高効率冷却を可能とする構造になっている（ビー

玉(ガラス玉)が容器内に多く配置されており、バブリングの表面積を大きくしている)。捕集したタールの成分分析には(株)島津製作所の Gas Chromatography-Mass Spectrometry を使用した。カラムは Rtx-5MS を、キャリアガスは He を選定し、試料気化室温度は 280°C とした。精度が良いとされる線速度一定(キャリアガス: 40 cm/秒)の制御モードで分析を行った。試行実験を繰り返してピーク分離を良くする精緻化をはかった結果、スプリット比を 20 に決定した。最も精度が高いとされる内部標準法により、52 種類のタール成分を定量している。(3 点の濃度から引いた検量線を作成している。標準混合試料の溶媒はアセトンを用いた。) その他 54 種のタール成分に対しては Toluene-D8 の TIC のピーク面積値を基に半定量分析を行った。



**Fig.2** Outline of experimental apparatus **Fig.3** Experimental apparatus and impinger

**Table 1** Coal properties

	Ultimate analysis(wt%, d.a.f.)					Proximate analysis (wt%)				Elemental composition	
	C	H	O	N	S	VM	FC	ASH	MOIST.	H/C	O/C
<b>A-coal (SS011,IND)</b>	73.1	5.1	20.8	1.0	0.0	40.65	45.19	1.58	12.58	0.837	0.213
<b>B-coal (SS071, IDN)</b>	76.2	5.4	16.0	1.8	0.53	39.87	45.02	5.81	9.30	0.850	0.157
<b>C-coal(SS024, USA)</b>	78.5	5.8	13.5	1.7	0.48	38.08	50.06	7.14	4.72	0.887	0.129
<b>D-coal (SS002, AUS)</b>	81.2	6.1	10.6	1.6	0.58	38.04	45.20	14.52	2.24	0.901	0.098
<b>E-coal (SS003, AUS)</b>	82.9	4.7	10.2	1.8	0.31	28.44	60.00	8.56	3.00	0.680	0.092
<b>F-coal (SS007, AUS)</b>	83.8	5.3	8.9	1.3	0.66	31.60	51.10	15.00	2.30	0.759	0.080
<b>G-coal (SS035, AUS)</b>	88.3	5.1	4.5	1.6	0.48	18.33	65.93	14.54	1.20	0.693	0.038
<b>H-coal (SS037, CHN)</b>	90.6	4.2	3.4	1.3	0.4	8.49	73.40	16.54	1.57	0.556	0.028
<b>(1)-coal (SS015, COL)</b>	<b>80.7</b>	5.9	11.2	1.6	0.63	35.30	53.50	8.30	2.90	0.877	0.104
<b>(2)-coal (SS027, CHN)</b>	<b>80.6</b>	4.9	12.8	1.0	0.68	27.66	56.89	10.24	5.21	0.730	0.119
<b>(3)-coal (SS028, AUS)</b>	<b>80.8</b>	4.8	12.2	1.9	0.29	26.79	60.07	7.98	5.16	0.713	0.113
<b>I-coal (SS048, AUS)</b>	<b>84.0</b>	5.4	7.9	1.9	0.71	29.00	53.92	15.73	1.35	0.772	0.071
<b>II-coal (SS022, ZAF)</b>	<b>83.4</b>	4.8	9.2	2.0	0.61	26.40	57.09	13.73	2.78	0.690	0.083
<b>III-coal (SS021, ZAF)</b>	<b>84.4</b>	4.7	8.5	1.9	0.46	24.10	59.07	14.43	2.40	0.668	0.076
<b>1-coal (SS050, AUS)</b>	82.7	5.4	9.4	1.9	0.56	29.92	54.00	14.16	1.92	0.784	0.085
<b>2-coal (SS058, CHN)</b>	82.7	5.4	9.9	1.6	0.49	33.07	53.55	10.76	2.62	0.784	0.090
<b>3-coal (SS036, AUS)</b>	87.0	5.4	5.5	1.7	0.46	19.22	57.42	22.17	1.19	0.745	0.047
<b>4-coal (SS064, CHN)</b>	88.3	4.7	5.2	1.5	0.29	18.32	65.89	14.28	1.51	0.636	0.044
<b>5-coal (SS067, CHN)</b>	89.6	4.6	4.2	1.6	0.16	16.12	67.89	14.29	1.69	0.610	0.035

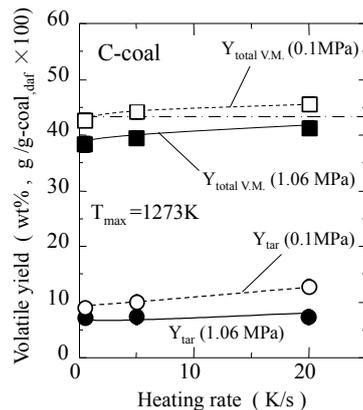
**Table 2** Pyrolysis conditions

Atmospheric gas	Ar
Heating rate [K/s]	0.5 - 20.0
Maximum temperature [K]	1273
Holding time [s]	0.0
Pressure [MPa]	0.1 (1.0atm), 1.06

## 2.2 実験結果および考察

### 2.2.1 迅速昇温時 (SCOPE21 相当) における熱分解生成物の組成・量

C-coal (Table 1) を代表例として、全揮発分およびタール収率に及ぼす昇温速度の影響を Fig.4 に示す。大気圧下のタール収率は昇温速度の増大に伴い増加し、ガス収率 (=全揮発分収率-タール収率) は昇温速度の増大に伴いほとんど変化しない (高圧下では全揮発分収率およびタール収率は抑制される)。大気圧下の全揮発分収率は、5K/s の昇温時に工業分析値 (Fig.4 中の一点鎖線) を超え、タールは Fig.5 のように昇温速度の増大に伴い茶褐色に変化していく。

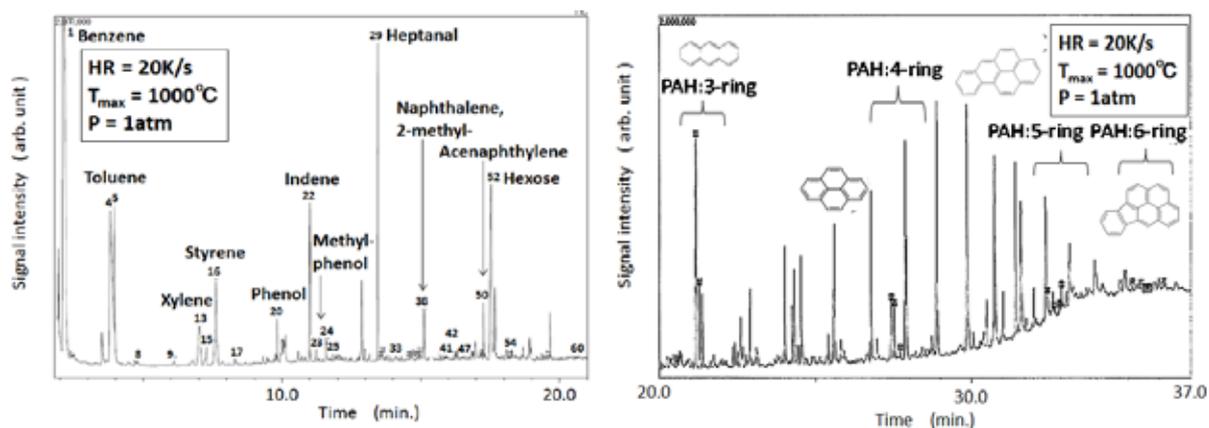
**Fig.4** Effect of heating rate on first-pyrolysis yield

(a) 0.5K/s, (b) 5K/s, (c) 20K/s

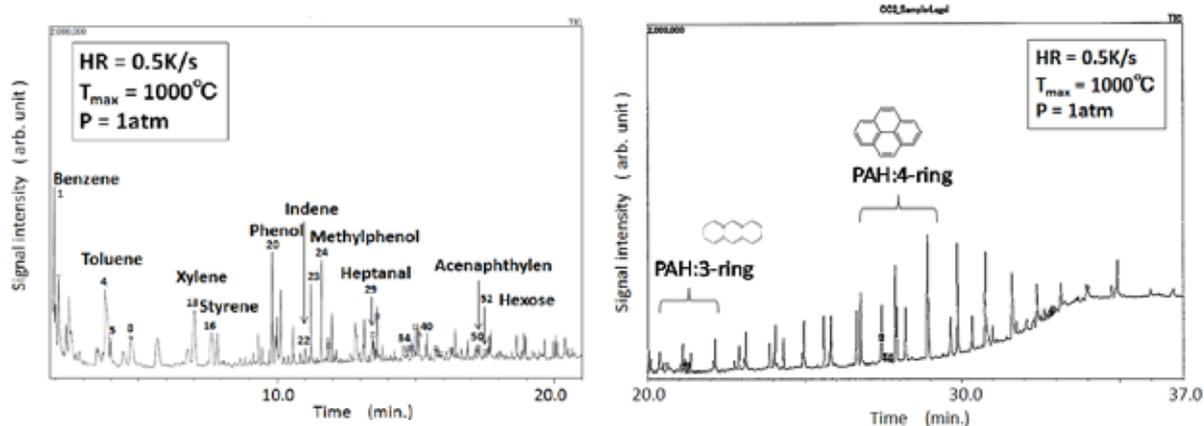
**Fig.5** Appearance of collected

### 2.2.2 タール成分に及ぼす昇温速度の影響

Fig.6 に 20K/s の GC-MS クロマトグラムを示す。昇温速度が 20K/s の場合は、ベンゼン、スチレン、インデン等のピーク値が高く現れ、6 環までのタール成分 (Fig.6(a)) が出現する。一方、緩速昇温 (Fig.6(b)) では、4 環までの少環数のタール成分により構成される。Fig.7, 8 にタール成分を詳細に調査した結果を示す。ピーク強度の高い約 110 本のピークについて解析を行い、化学種の同定を行った。その結果、インピンジャーで捕集したタールの重量のうち、32wt% についての化学種が定量できている (半同定成分も含めると、約 43% のタールが同定できている)。定量された物質に限り Fig.7 に表示すると、1~2 環の多環芳香族が多く発生しており、不飽和直鎖系と不飽和環状系の物質および 5~6 環のそれは比較的少ないことがわかる。Fig.8 に生成量の多い上位 10 位までの有用タール種とその捕集量を示す。ベンゼン、トルエンの生成量が他の



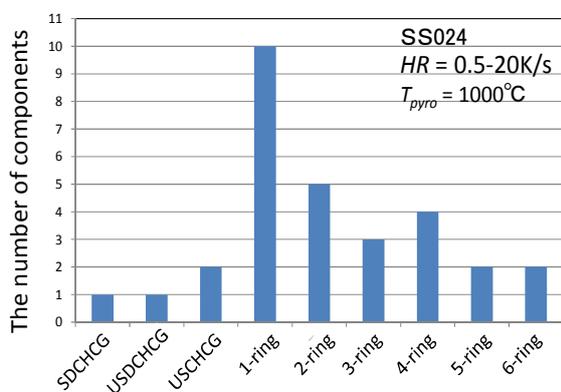
(a) Tar components at rapid heating rate detected by GC-MS (20K/s, 1.0atm)



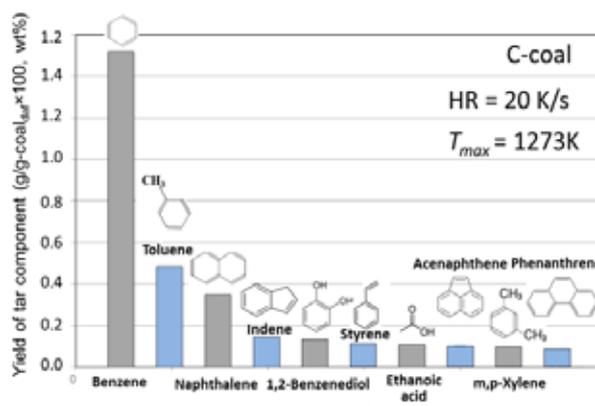
(b) Tar components at slow heating rate detected by GC-MS (0.5K/s, 1.0atm)

**Fig.6** Effect of heating rate on first-pyrolysis product

SDCHCG: Saturated **D**irect **C**hain Hydrocarbon Group  
 USDCHCG: Unsaturated **D**irect **C**hain Hydrocarbon Group  
 USCHCG: Unsaturated **C**yclic Hydrocarbon Group



**Fig. 7** Detected chemical species according to molecular configuration. (1.0atm)



**Fig. 8** Yield of major chemical species of pyrolysis tar. (5.0K/s, 1.0atm)

化学種に比べて極めて多いことがわかる。収率が高かった 3 環以上の多環芳香族の成分は、フェナントレン、アセナフチレンであった。Fig.8 には示していないが、3 環～4 環の多環芳香族の成分では、フルオレン、ベンゾピレンが、5 環以上の成分では、インデノピレン、ディベンゾアントラセン等の成分が観測されている。

ここで、迅速熱分解において、どのような成分がどの程度増減するのかについて明らかにする。Fig.9(a)より、昇温速度の増加とともに一次熱分解成分であるベンゼン、スチレン、インデン、ナフタレン、PAH (3～5 環) の収率、特に環成分が急増することがわかる。側鎖を有するトルエンやキシレン (Fig.9(b)) に対しては、昇温速度の増加とともに収率はさほど増加しない傾向がみられる。一方、緩速昇温時 (Fig.9(c)) には、直鎖系飽和炭化水素 (オクタン)、フェノール (OH 基) 類の収率が増加することがわかった。

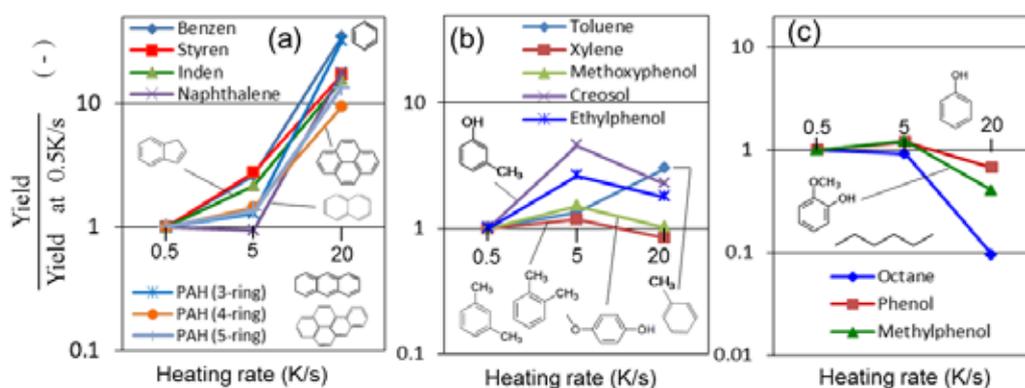
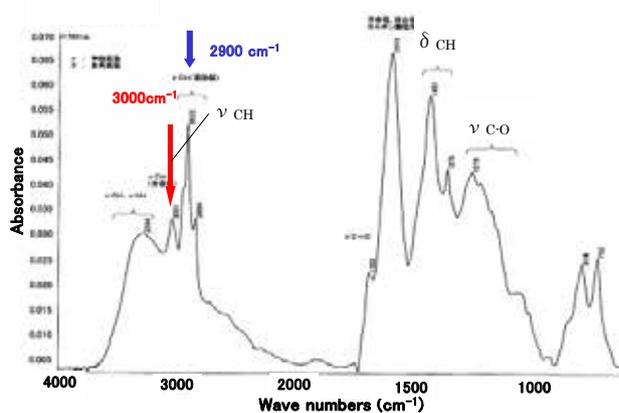


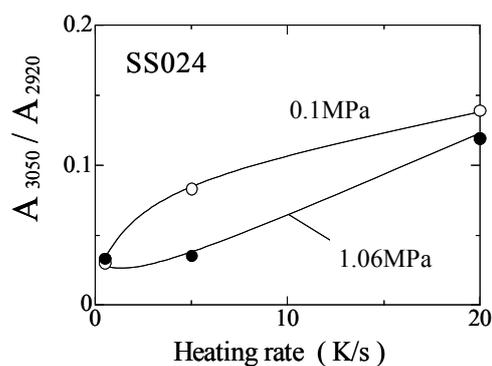
Fig.9 Effect of heating rate on tar-component yield (1.0atm)

ここで、直接捕集したタールの赤外線吸収スペクトル強度を計測することにより、別手法からタール全体の分子成分や構造について考察する (Fig.10)。赤外分光分析装置は、タール分子結合の伸縮振動や、ねじれなどに関する情報から官能基を定性・定量分析できる。アスファルトや重質油の分析、プラスチックからの生成油の分析などに従来からよく利用されている[8]。ここでは、SPECTRA-TECH 社製の IR $\mu$ s (検出範囲:4000～650 $\text{cm}^{-1}$ , 測定モード:透過法, 分解能:8 $\text{cm}^{-1}$ , 積算回数:1024 回)を使用した。3050 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは、C=C や芳香環に付属する CH 結合に由来し、2900 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは飽和脂肪族炭化水素 (直鎖系) の-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>-基に由来している。1460 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは CH 基に由来する。ここで、3050 $\text{cm}^{-1}$  と 2900 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収ピークに着目し、直接捕集したタール中の芳香族炭化水素と飽和脂肪族炭化水素の組成比を評価する。具体的には、 $A_{3050} / A_{2920}$  の面積強度比を定義し、0.1～20K/s の熱分解条件下におけるタール成分の変化をみる。このパラメータ値が大きな試料ほど、タール中における芳香族炭化水素成分の相対量が多い。Fig.11 に  $A_{3050} / A_{2920}$  の面積強度比の結果について示す。昇温速度の増加に伴い、芳香族炭化水素の相対量が多くなる (より環化が進

んだ構造になる) 傾向が認められ, 昇温速度の増加とともにタールはより重質な芳香族成分を揮発する傾向がある, あるいは加熱時に単環の重合化 (あるいは脂肪鎖の環化) が進行して芳香族化合物を生成している可能性が考えられる. 加圧下の場合においても, (大気圧よりも寄与割合は低い) 同様の傾向がある.



**Fig.10** FTIR analysis of tar (20K/s, 1.0 atm)



**Fig.11** Effect of heating rate on molecule component of tar

### 2.2.3 タール成分に及ぼす炭種の影響

タール成分に及ぼす石炭種の影響について把握する. **Table 1** に使用した石炭の性状を示す. 炭素含有率(C%)の大きく変化する A~H 炭を使用した. 炭種により瀝青炭のタール収率が大きく異なるために, E 炭と炭素含有率が等しい 1-炭および 2-炭を比較対象として追加し, G 炭の比較対象として 4-炭を追加した. 3-炭および 5-炭は, F 炭~G 炭間, G 炭~H 炭間それぞれの炭素含有率を補間する目的で選定した. 炭素含有率を横軸に整理すると, 同じ C%においても大きく揮発分収率が変化する (**Fig.12**). ここで, 原子比により揮発分収率を再整理してみる (**Fig.13**). 全熱分解収率およびタール収率は H/C の増加に伴いほぼ直線的に増加する. 言い換えれば, 石炭の元素比 H/C により, 多くの炭種の全熱分解収率  $Y_{total \ V.M}$  およびタール収率  $Y_{tar}$  を予測できるといえる. 全揮発分およびタールの収率は以下のように表される.  $R$  は重相関係数を表す.

$$Y_{total \ V.M} = 109 \times (H/C) - 47.0 \quad [\text{wt}\%] \cdots (1) \quad (R^2 = 0.837)$$

$$Y_{tar} = 30.4 \times (H/C) - 14.0 \quad [\text{wt}\%] \cdots (2) \quad (R^2 = 0.576)$$

ここで,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  のガス収率 (**Fig.14**) を最小二乗近似して予測式を示す.

$$\text{H}_2 \text{ 収率} [\text{wt}\%]: \quad Y_{\text{H}_2} = 0.506 \times (H/C) + 1.73 \quad \cdots (3) \quad (R^2 = 0.018)$$

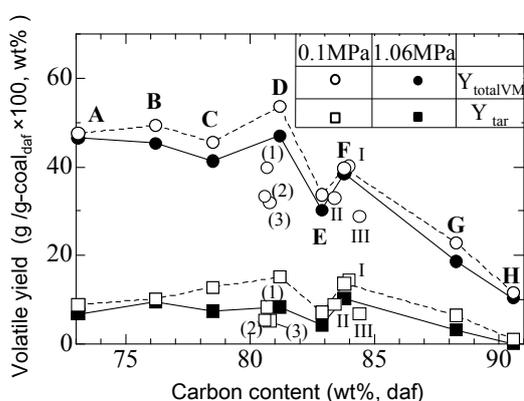
$$\text{CH}_4 \text{ 収率} [\text{wt}\%]: \quad Y_{\text{CH}_4} = 6.63 \times (H/C) - 0.839 \quad \cdots (4) \quad (R^2 = 0.611)$$

$$\text{CO 収率[wt\%]} : Y_{\text{CO}} = 75.6 \times (\text{O/C}) - 0.0284 \quad \dots (5) \quad (R^2 = 0.873)$$

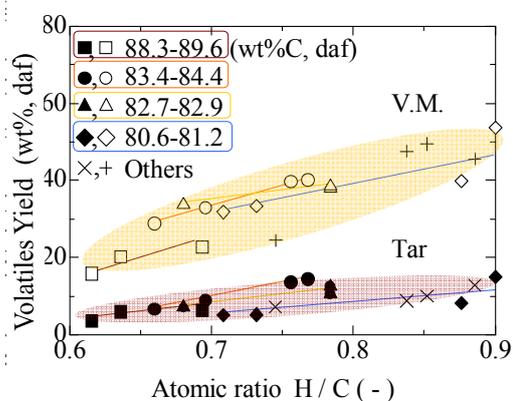
$$\text{CO}_2 \text{ 収率[wt\%]} : Y_{\text{CO}_2} = 39.7 \times (\text{O/C}) - 1.06 \quad \dots (6) \quad (R^2 = 0.852)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ 収率[wt\%]} : Y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 20.7 \times (\text{H/C}) - 12.0 \quad \dots (7) \quad (R^2 = 0.641)$$

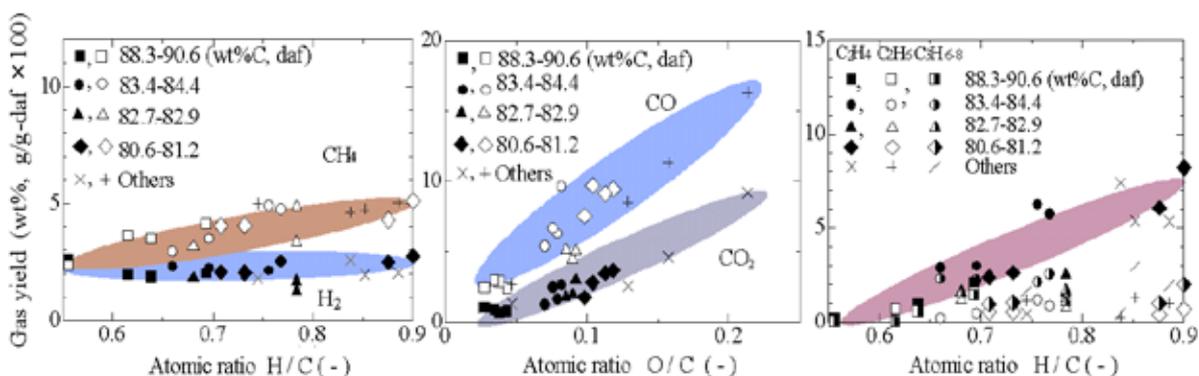
ここで、予測可能となる理由を考察する。M.Maroto-Valer ら[9],[10]は、 $^{13}\text{NMR}$  を用いて 15 炭種以上の石炭を調査し、石炭中の芳香族化合物（環成分）の割合が H/C の増加に伴い直線的に減少することを示している。Zilm ら[11]も同様に、米国エネルギー省報告において、 $^{13}\text{NMR}$  を用いて石炭の構造パラメータ（脂肪族と芳香族の割合）は H/C でほぼ整理可能との見解を示している。石炭中の脂肪族と芳香族の割合が元素比 H/C で



**Fig.12** Effect of coal type on total yield of volatile matter and tar yield



**Fig.13** Changes in the volatile yields with atomic ratio H/C



**Fig.14** Dependence of gas yields on atomic ratio. (20K/s, 1.0 atm)

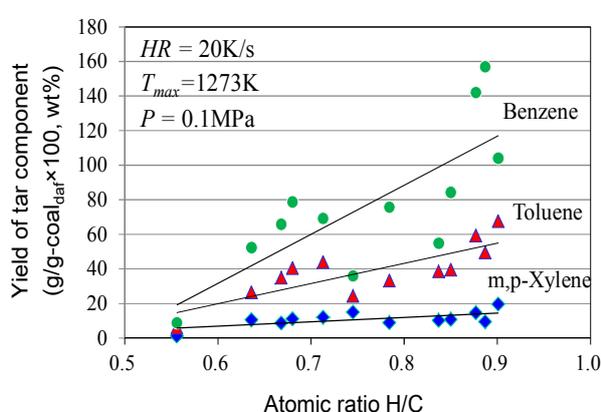
整理可能であるために、タール収率に対しても H/C のソートが可能であったと考える。

ここで、タールの主成分である BTX を **Fig.15** に示す。同様に、機能性タールであるベンゼン、トルエン、キシレン等の収率は H/C により整理できる（比例増加）。

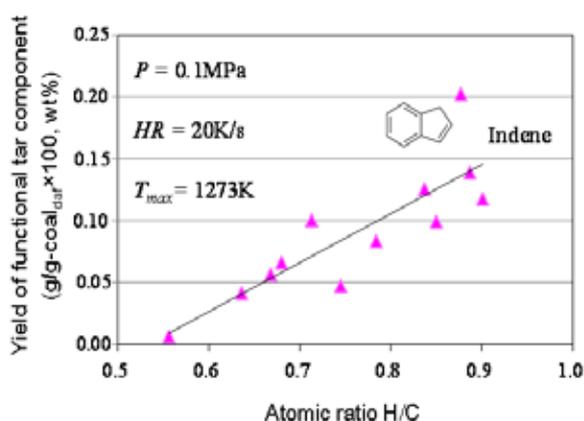
次に高度利用が期待されている化学原料成分であるインデン(医薬品への利用や樹脂改質剤[3])、フルオレン(機能材原料[4])の収率を **Fig.16**, **Fig.17** にそれぞれ示す。インデンに対しては、収率が H/C の増加と共に正比例で増加する。フルオレン(機能材原料)

に対しては、**Fig.17** より、特に H 含有率の高い石炭においてのみ顕著に増加することがわかった。オクタン（直鎖飽和炭化水素）の収率も同様の傾向を示している。H/C の高い炭種を選択した場合には、有用なタール成分の収率および機能材原料として期待される成分の収率が高くなることを明らかにした。

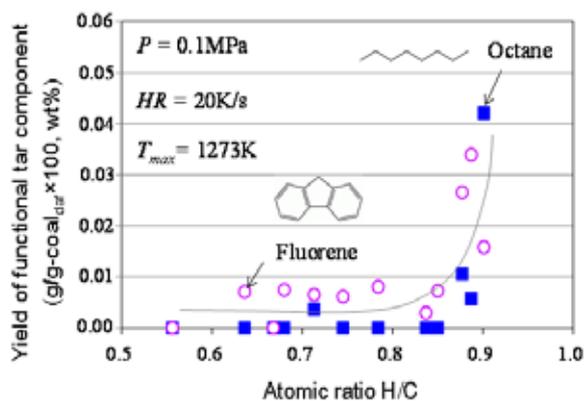
最後にフェノール、スチレンおよび多環芳香族について考察を加える。比較的 H/C が高い低ランク石炭では、ヒドロキシ基（OH 基）を有するタール（フェノール、スチレン等）の収率が増加すること、PHAs（多環芳香族炭化水素）収率の H/C との相関はフェナントレン、アントラセン以外に認められない（**Fig.18**：代表例）ことを確認している。これは、タールのスート化、コーク（粒子）発生に起因している[12],[13]。



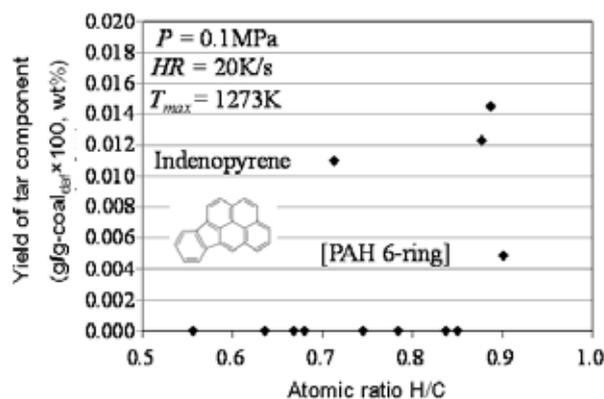
**Fig.15** Effect of pressure on released volatile matter in various coal ranks (20K/s, 1 atm)



**Fig.16** Effect of coal ranks on yield of indene (for use in medicines and resin modifiers)



**Fig.17** Effect of coal ranks on functional tar components (Fluorene: for use in organic EL polymer skeletons, Octane: liquid fuel for engine)



**Fig.18** Effect of coal ranks on the yield of indenopyrene

以上、本研究①では化学燃料の高度化利用に資するために、有用なタール成分に及ぼす昇温速度の影響およびタール収率に及ぼす炭種の影響について定量的に明らかにした。

### 3. 廃熱温度レベル域での副生ガス/バイオマスの低温迅速ガス化 (研究目的②)

#### 3.1 実験装置及び実験方法 (要素技術の構築)

バイオマスを利用し、かつコークス炉の廃熱温度で副生ガスを FT 合成可能なガス比率にもっていくシステムの構築には、約 600°C 以下における迅速なバイオマスガス化 (CO ガスのリッチ化) が有用となる。しかしながら「低温」と「迅速ガス化」の相反する双方の事象を同時達成することは容易ではない[14]。バイオマスの熱分解速度はチャーのガス化速度よりもはるかに速く、バイオマスの総括転換速度は、吸熱反応域でのチャーのガス化反応速度により律速される。本節 (研究目的②) では、アルカリ触媒を 0, 2, 6, 10, 20wt% のようにチャーに直接担持する方法により、ガス化反応を低温において迅速化させる要素研究を行った。

#### 3.2 バイオチャーの作製 (熱分解) およびガス化方法

バイオマスは、米松、麦わら、稲わらを用いた。米松は 1-4 mm、麦わらは 3mm 以下、稲わらは 3mm 以下、稲籾はそのままの大きさを扱った。Table 3,4 に元素分析値および工業分析値を示す。米松 < 麦わら < 稲わら < 稲籾の順で灰分が多くなることが確認できる。これらの試料を Ar 雰囲気中において熱分解し、Table 5 の条件下 (10K/s, 800°C, 0.1MPa) でチャーを作製した。このチャーを熱天秤(ALVAC 9600)を用いて、CO<sub>2</sub>によりガス化 (Table 6, 800/900/1000°C, 0.1MPa) し、チャーの質量変化 (時系列変化) によりガス化速度を求める[15],[16]。本研究ではランダムポアモデル[17],[18]に基づく式(8)によりガス化速度を整理した。

**Table 3** Ultimate analysis

	Ultimate analysis [daf wt%]					
	H/C	C	H	O	N	S
Douglas fir	1.31	52.10	5.70	42.10	0.10	0.006
Wheat straw	1.53	47.88	6.10	45.50	0.31	0.210
Rice straw	1.57	47.55	6.23	45.67	0.48	0.070
Rice husk	1.52	48.94	6.21	44.46	0.34	0.050

**Table 4** Proximate analysis

	Proximate analysis [wt%]				
	HV (d.b.) [J/g]	VM	FC	Ash	Moist.
Douglas fir	19600	82.6	12.1	0.3	5.0
Wheat straw	17050	70.8	18.3	5.1	5.8
Rice straw	15520	65.5	16.6	11.1	6.8
Rice husk	14320	58.4	14.5	18.4	8.7

**Table 5** Char-preparation experiment

Exposure gas	Temp.(K)	Pressure(MPa)	Heating rate (K/s)	Holding time(min)
Ar	1073	0.1	10	0

**Table 6** Gasification

Gasification Temp (K)	Gasifying agent	Flow rate (ml/min)	Pressure (MPa)
1073, 1173, 1273	CO <sub>2</sub>	400	0.1 (Atmospheric pressure)

$$\frac{dX}{dt} = K_p(1-X)\sqrt{1-\psi\ln(1-X)} \quad \dots (8)$$

式(8)を解析的に解くと、

$$X = 1 - \exp\left\{-K_p t \left(1 + \frac{\psi K_p t}{4}\right)\right\} \quad \dots (9)$$

式(9)の両辺の項に対数をとると、式(10)になる。

$$\frac{-\ln(1-X)}{t} = K_p + \frac{\psi K_p^2}{4} t \quad \dots (10)$$

式(10)において、 $-\ln(1-X)/t$  と  $t$  のグラフを描き、その切片と傾きを算出することにより、ガス化反応速度定数  $K_p$  と細孔係数  $\psi$  を算出する。

### 3.3 触媒の担持方法

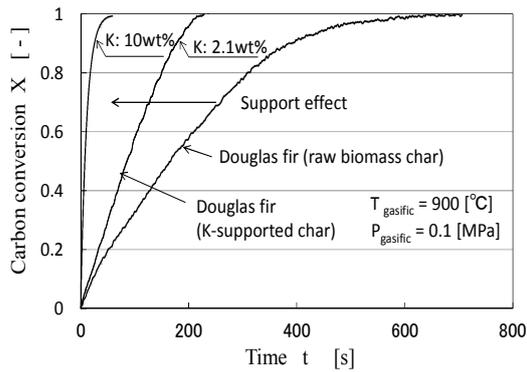
触媒担持は、(i)原バイオマスへ担持する方法、あるいは、(ii)チャーへ直接的に担持する方法の2種類がある。一般的には、(i)の方法が採用されるが、熱分解時に担持されたアルカリ金属 (K, Ca 等) が熱分解生成物と共に多量に揮発する問題が指摘されてきた[19]。このために、(ii)の方法により触媒飛散の改善を試みる。その K 触媒の直接担持法を以下に示す。熱分解したチャーを酢酸カリウム溶液  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ( $[\text{CH}_3\text{COOK}]_{\text{aq}} = 0.2 \text{ mol/L}$ ) に浸し、 $105^\circ\text{C}$ にて水分を蒸発させ、その中の K 成分の全てをチャーに担持させる蒸発乾固法[19]である。(基礎実験においては上述のように触媒の溶液に浸漬させるが、実機においてはチャーを分離したうえでスプレー等により触媒の液体を吹き付けるプロセスになる。) 担持量は、 $[\text{担持 K 重量}/(\text{チャー重量} + \text{担持 K 重量})]$ により定義する。同様に Fe 担持についても Iron (II) acetate (Wako. Co.)水溶液 (0.025 mol/L iron (II) acetate solution) に浸して  $105^\circ\text{C}$ にて水分を蒸発させる蒸発乾固法とした。

### 3.4 実験結果および考察

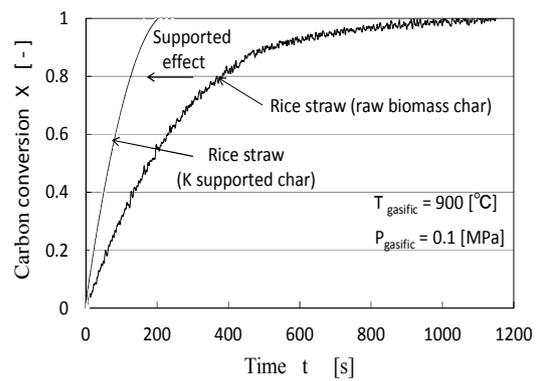
#### 3.4.1 直接 K 担持によるガス化速度の迅速化

触媒によりどの程度までガス化が迅速化できるかを以下に示す。Fig.19 より、木質バイオマスに対しては少量 (2wt%程度) のカリウムの担持で 3~4 倍以上のガス化の迅速化効果が得られ、K 担持量が 10wt%の場合は、少なくとも 10 倍以上のガス化の迅速化効果が得られる。ここで迅速化効果とは、担持バイオマスチャーと原バイオマスチャーにおいて  $X = 0.0 \sim X = 1.0$  に至る時間間隔に対する比較結果と定義している。

Fig.20 には草本バイオマスである稲わらチャーのガス化状況を示す。原バイオマスの灰分量 (Table 4) の 2 倍程度のカリウム担持を行えば、稲わらではガス化反応に要する時間を約 1/5 倍にできる。

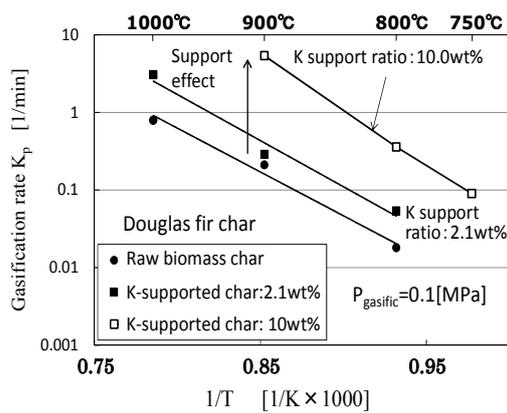


**Fig.19** Effect of supported-K on carbon conversion rate (Douglas-fir char: 900°C)

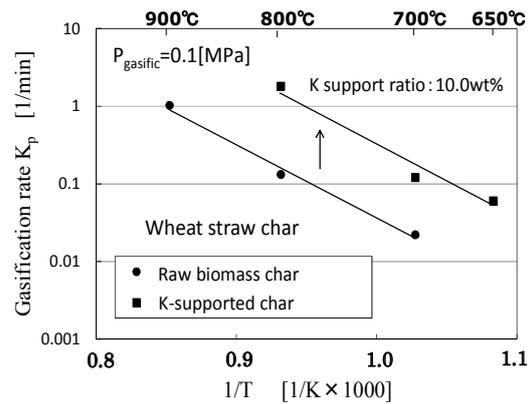


**Fig.20** Effect of supported-K on gasification rate (Rice straw char: 900°C)

**Fig.21~23** に、ガス化反応速度定数（アレニウスプロット）を示す。全測定温度域でバイオマスチャーのガス化反応を触媒により活性化できること、および、**K** 担持麦わらチャー (**Fig.22**) の場合は、650~700°Cにおいて、 $K_p \approx 0.1/\text{min}$  程度の迅速ガス化が可能であることが示唆される。触媒担持によるガス化速度の増大は、システム全体としてとらえた場合に、バイオマス処理量を増加させることができるので、FT 合成炉のダウンサイジングや反応条件の緩和に大きく寄与できる。**Fig.21** より、木質バイオマス（米松）では少量の担持率（2.1wt%）によりガス化速度定数  $K_p$  が原木松チャーと比較して約 1.5~4 倍に増加し、**K** 担持量が 10wt% の場合は、原木松チャーと比較して約 20~25 倍のガス化速度定数が得られる。**K** 担持稲わらチャー (**Fig.23**) の場合は、原バイオマスのそれと比較して活性化エネルギー（傾き）が減少し、低温ほど反応速度定数が増加する傾向がみられる。



**Fig.21** Effect of supported-K on gasification rate (Douglas-fir char)



**Fig.22** Effect of gasifying temperature on structure parameter (Wheat straw char)

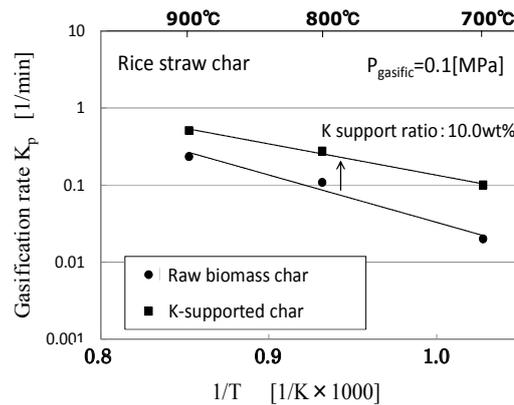


Fig.23 Effect of supported-K on gasification rate (Rice straw char)

### 3.4.2 迅速化に及ぼす担持率の影響

米松を代表例として、K 担持チャーおよび Fe 担持チャーのガス化速度を Fig.24, 25 にそれぞれ示す。触媒担持チャーのガス化速度  $K_p$  は、担持率の増加とともに増加する。K を 10wt% 担持したチャーのガス化速度定数 (K10) は、脱灰チャー (K0) のそれと比較し 300 倍である。ただし、K を 10wt% 以上に担持するとガス化速度が飽和する傾向が現れた。Fe 担持チャーの場合は担持率の増加に伴いガス化速度が微増するものの、K 担持の場合と比較して、担持チャーのガス化速度  $K_p$  がかなり低い。Fe 担持チャーにおいては、Fe23 (at 900 °C, 1000°C) の  $K_p$  は、脱灰チャー Fe0 のそれと比較し、3.3 倍および約 10 倍である。Fig.24 と Fig.25 を比較すると、K を 10wt% 担持した場合のチャーのガス化反応速度は、Fe 担持チャーのそれ (Fe10) と比較して約 90 倍速く、K を直接担持することにより低温におけるガス化反応速度を飛躍的に向上できる。触媒自体による効果の差は当然に存在する [20],[21] が、物理的な担持形態からもガス化メカニズムが明らかにされつつある [22]。チャー断面の濃度分析 (EDS) により、内部への触媒の含浸率が調査された。K 担持の場合、担持率の増加に伴い内部断面のカリウム含浸量が増大し、かつ、結晶構造が確認されない (すなわち、10wt% の担持率以下のチャーにおいては内部に均一に担持できること、20wt% 以上の担持率では内部で局所的に K が凝縮し始めることが示された。最適な担持率が存在することを意味する)。

一方、Fe 担持の場合は、Fe が  $\alpha$ -FeOOH および  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形態で結晶化しやすく、チャー内部へ含浸しにくい [23] (表面上のみに多量の結晶が積層される)。この担持形態は、ガス化初期においては Fe とチャーで構成される活性サイト数を減少させると同時に、ガス化の進行に伴い、チャー表面上からの Fe 結晶の物理的な脱離が容易に起こるため、触媒が効果的に作用しない。

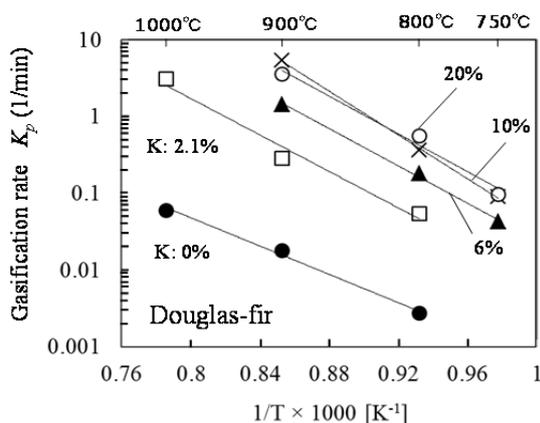


Fig.24 Effects of the Fe support ratio on the CO<sub>2</sub> gasification rate

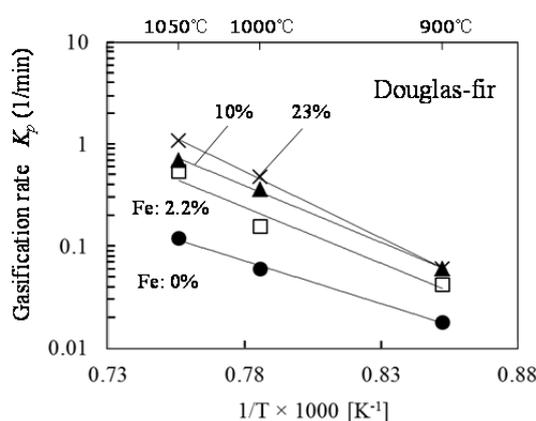


Fig.25 Effects of the K support ratio on the CO<sub>2</sub> gasification rate

#### 4. おわりに

本研究（目的①）では、化学原料の高度化利用に資するために、有用なタール成分の収率を向上させるための方法を提示した。具体的には、以下に示す結果(1),(2)から、高 H/C の炭種を選炭し、迅速熱分解することが機能性化学原料を得るために重要であることがわかった。(1)昇温速度の増加とともに、ベンゼン、スチレン、インデン、ナフタレン、PAHs（3～5 環）の有用成分の収率が急増する。(2)タール収率は原炭の原子比 H/C の増加とともに比例的に増加する。特に、機能材原料であるインデンの収率は H/C の増加と共に比例増加し、樹脂を高機能化できるフルオレンの収率は H/C の高い石炭の場合にのみ増加する。

研究目的②においては、廃熱温度域での副生ガス/バイオマスの液体燃料化の構築へ向けて、バイオチャーの低温迅速ガス化の実現化を目指した。バイオチャーにカリウム（アルカリ触媒）の担持を直接行った場合、ガス化速度  $K_p$ （ガス化反応性）は約 10 倍に向上できることが明らかになり、さらに草本バイオマスについては 650°C 程度において  $K_p \approx 0.1/\text{min}$  の低温迅速ガス化が十分に実現可能であることが示唆された。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より助成を受けた。付記して、関係者各位に深甚の謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] Schobert, H.H. et al., *Fuel* 81 (2002) 15–32.
- [2] Li, C. et al., *Resources, Conservation and Recycling* 54 (2010) 905-915.
- [3] *Coal Science and Coal Technology*, Ed. Japan Institute of Energy, ISBN: 978-4-339-06629-6, Corona Publishing Co. Ltd. (2013) 71-73.
- [4] Dai Z. et al., *European Polymer Journal* 45 (2009) 1941–1948.
- [5] 谷澤賢司, “名古屋第 5 コークス炉新設”, 第 52 回石炭科学会議論文集(2015), ii-vii
- [6] Cai H.-Y. et al., *Fuel* 75 (1996) 15-24.

- [7] Gibbins-Matham J., Kandiyoti R., *Energy Fuels* 2 (1988) 505-511.
- [8] Guillen M.D. et al., *Fuel* 74 (1995) 1595-1598.
- [9] Maroto-Valer M. et al., *Fuel* 77 (1998) 783-785.
- [10] Maroto-Valer M. et al., *Fuel* 77 (1998) 805-813.
- [11] Zilm K., Advanced Solids NMR Studies of Coal Structure and Chemistry, *Report No. DOE/PC/95227-5*, United States Department of Energy, 1998.
- [12] Ledesma E.B. et al., *Fuel* 79 (2000) 1801-1814.
- [13] Wijayanta A.T. et al., *Fuel* 93 (2012) 670-676.
- [14] 林潤一郎, 化学工学, Vol.76, No.4 (2012), 190-192.
- [15] 奥村幸彦, 日本エネルギー学会誌, Vol.90, No.2 (2011), 122-131.
- [16] Okumura Y. et al., *Proc. Combustion Institute*, Vol.32, Issue 2 (2009), 2013–2020.
- [17] Bhatia S. K. et al., *Carbon*, Vol.34, Issue 11 (1996) 1383-1391.
- [18] Zhang Y. et al., *Fuel*, Vol.87 (2008), pp.475–481.
- [19] Davidsson, K.O. et al., *Fuel*, Vol.81 (2002) 137-142.
- [20] Mitsuoka K. et al., *Fuel Processing Technology*, Vol.92 (2011) 26–31.
- [21] Huang Y. et al., *Biotechnology advances*, Vol.27 (2009) 568-572
- [22] 奥村幸彦ら, 第 24 回日本エネルギー学会大会講演論文集, No.3-2-1 (2015), pp.72-73.
- [23] Hanaoka T. et al., *Journal of Thermal Science and Technology*, Vol.9, No.2 (2014), DOI: 10.1299/jtst.2014jtst0006.