

バイオマス/RPF 複合原料を用いた新規触媒ガス化・水素製造プロセス

研究代表者 岡山大学学術研究院環境生命科学学域 教授 川本 克也

1. はじめに

近年は、気象異変が常態化したともいえる状況にあり、二酸化炭素（CO₂）をはじめとする温室効果ガスの過剰排出による地球温暖化対策はさらにその重要度、緊急度を高めている。省エネルギー等、種々の社会的施策を進めるとともに、科学的に合理性がありかつ実効性のある技術的対策を社会に導入し普及を図ることが急務である。それはまた、従来の技術の枠組みを超えるなどの新規性のある技術であることが魅力的な要素となる。

温暖化問題は物質とエネルギーの消費・再生等のあり方と深くかかわる事象であり、したがって、廃棄物の処理・処分における各種対策が、有効利用の面を含めこの喫緊の課題に大きく影響する。廃棄物処理分野全体における温室効果ガス排出量は国全体の2~3%程度であるが、脱炭素に向けた一層の排出削減を行うことの重要性は他の量的負荷の大きい分野同様である。このため、例えば廃棄物の焼却処理における熱回収・発電が近年非常に重要視され、社会的、技術的に促進の度合いを高めていることは周知である。廃棄物処理の枠組みにおいて、また、カーボンニュートラルの観点からバイオマス資源への注目と利用はかねてより高まっており、脱炭素の方向性の一つはまちがいになくバイオマスの利活用である。その一つの方向性として、木質バイオマスを対象として燃焼発電を行うバイオマス発電施設が全国で稼働しているところである。

量的な観点で概観すると、日本全体で年間約16億トンの天然物・人工物が投入され、消費あるいは蓄積される結果、5億トン以上が廃物（うち法的に廃棄物と定義される量が約4.4億トン）となるのが現在の状況である。そして、廃棄物量のうちバイオマス分類物が3億トンをやや超える量で存在している。これ以外に廃棄物とみなされない森林伐採樹木や残置林材、農産物等があり、これらを含めると非常に大きな量的資源といえる。さらに、近年では次のような問題も生じている。それは、プラスチック廃棄物に関するものであり、中国や東南アジア諸国の同廃棄物に対する方針の変更が原因となって従来あった海外への流れが止まり、その結果日本国内での量的滞留が膨らむ事態が継続している。そのことにより、RPF（Refuse Paper & Plastic Fuel：廃棄物固形燃料）製造量の増加、それを受けた産業廃棄物焼却施設からの温室効果ガス排出量の増加という事象が生じている。

このように、資源としてのバイオマスおよび廃棄物（RPF）を有効に利用することで脱炭素化を進めることが、現実的に取り得る手段の一要素である。もう一つの要素が、利用するための技術である。これまでの主要技術は燃焼であり、有効利用はその結果生じる燃焼熱の回収利用であった。燃焼熱の利用技術は比較的単純であり、長い歴史をもち、実用性も高い。しかし、利用できるのは回収熱と残さであり、対象資源のもつ物的・エネルギー的ポテンシャルを熱または資源として十分利用しているかという点ではやや難があると

言わざるを得ない。例えば、木質の乾燥質量組成中 6~7%は水素であるが、燃焼プロセスにもとづく限り水素は水になるのみである。しかし、この水素(H₂)を効率よくバイオマスから取り出し、物質生産やエネルギー源とすることが有効にできれば新たな 21 世紀型産業構造を作り出すことができる。このための技術は、実用に近いガス化技術である¹⁾。

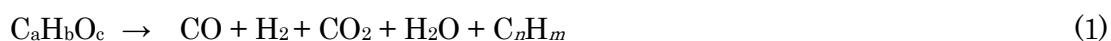
そこで、本研究では、CO₂排出の最大限の抑制と次世代エネルギーの創出を目標に掲げ、カーボンニュートラルであるバイオマスと化石燃料起源であるが非常に大きなエネルギーポテンシャルをもつプラスチック廃棄物由来の固形燃料 (RPF) 双方を対象に、次世代資源としての水素を都市内で社会的効果を見通して製造する技術システム開発を目指す。ガス化および改質を主要技術プロセスとし、これにもとづく水素回収システムの構築に必要な技術特性を明らかにすることを目的とする。

2. ガス化に関する理論²⁾

バイオマス原料に対しガス化技術を適用することは、多様な形状や質の原料から相として均一なガスに変換でき、さらに生成したガスは直接的なガス発電のほか液体燃料化など多くの用途へ展開が可能といった利点をもつ。廃棄物バイオマスならば、その適正な処理を担うことにもなる。

ガス化は、高温でバイオマスなどの原料を部分的に酸化して効率よくガスを得るプロセスである。この高温での反応の媒体がガス化剤であり、空気、酸素のみあるいは水蒸気およびそれらの混合物が用いられる。空気によるガス化は通常よく行われるが、必然的に窒素ガスを多く含むため生成ガスの熱量は 4~6 MJ/m³_N程度に留まる。この点、酸素ガス化によれば 10 MJ/m³_N以上の高熱量のガスが得られるが、プロセス用酸素を製造するコストが課題となる。水蒸気ガス化では、H₂、一酸化炭素(CO)などのほか、各種炭化水素類(C_nH_m)、さらに他のガス化でも同様であるがチャー、タール成分を含むガスが生成される。装置の腐食や触媒の被毒が課題ともなる。

ガス化反応においては、熱分解反応(1)が総括的な反応である。



この段階において、固体熱分解対象物は、タール成分や揮発性有機成分などの比較的小さな化学種に分解される。この後、以下の諸反応が条件の影響を受けて生じる (ΔH は反応のエンタルピー変化)。



部分酸化：



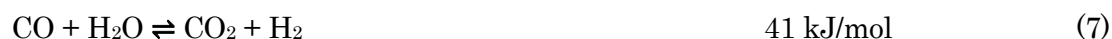
水性ガス化：



メタン生成：



シフト反応：



上記反応のうち、 ΔH が負の値となる(2)~(4)はそれらが発熱反応であることから物質の分解を促進すること、熱を反応の継続に利用することなどに利用可能である。一方、水性ガス化(5)以降の反応は吸熱反応である(他に $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ の反応も同様)ことから、温度維持への対応が必要である。このため、部分酸化法が実際に多く適用される。なお、シフト反応(7)は、当該プロセスの H_2 生成能に大きく影響する。

ガス化反応を起こし、合成ガス(Syngas)を得るための主な反応装置には、図1に示すように固定床アップドラフト(対向流)式、固定床ダウンドラフト(並行流)式、流動床式がある。小規模の場合はアップドラフトおよびダウンドラフト式が用いられ、数十t/日以上の中~大規模には流動床式や他にキルン適用型の設備も用いられる。

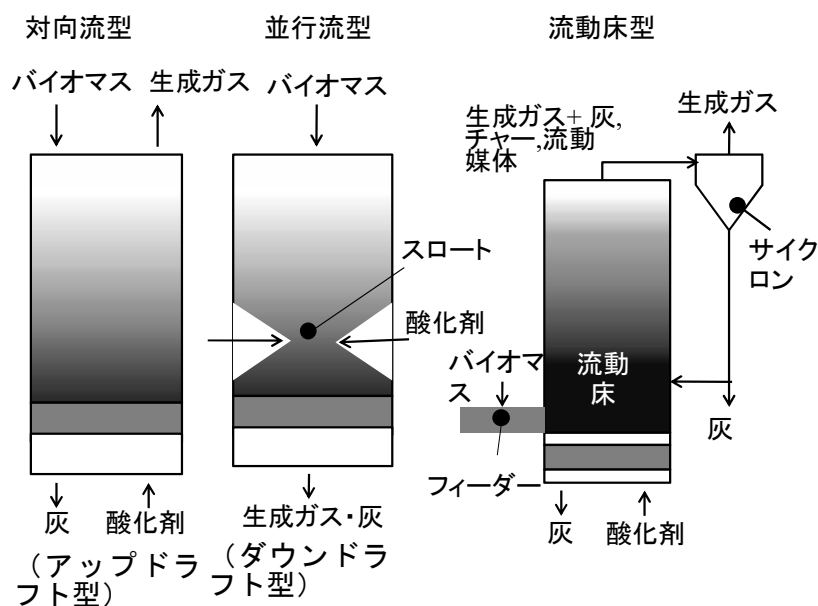


図1 ガス化反応設備の方式

3. 研究方法

3.1 実験試料

3.1.1 木質およびRPF

実験で使用した木質およびRPF試料の主要な組成等の分析値を表1および表2に示した。木質試料は市販のペレットであり、RPF試料は関西地区所在の産業廃棄物を用いたRPF製造事業者から少量入手したものである。連続装置での実験を行った期間において同一ロットの両試料がすべて消費されたため、2021年10月に新たな試料を調達した。木質ペレットは市販の赤松主体とされたペレットであり、一方RPF試料は上記同様の入手経路であるが、製造ロットは異なる。それぞれの外観例を写真1に示す。また、ガス化実験に供するには、反応器内に挿入するため、回分および連続実験いずれにおいても予め粉碎する必要があり、この粉碎後の試料を写真2に示した。

表1 用いた木質およびRPF試料（回分実験および連続実験前期使用）

木質				RPF			
工業分析		元素分析		工業分析		元素分析	
分析項目	測定値	分析項目	測定値	分析項目	測定値	分析項目	測定値
水分	7.7%	炭素(C)	51.4%*	水分	4.3%	C	57.4%*
揮発分	84.9%*	水素(H)	6.3%*	揮発分	79.7%*	H	8.3%*
固定炭素	14.8%*	酸素(O)	41.9%*	固定炭素	8.4%*	O	25.6%*
灰分	0.3%*	窒素(N)	0.1%*	灰分	8.0%*	N	0.38%*
高位発熱量	20.6MJ/kg	塩素(Cl)	<0.01%*	高位発熱量	25.6MJ/kg	Cl	0.28%*
低位発熱量	19.1MJ/kg	硫黄(S)	<0.01%*	低位発熱量	23.8MJ/kg	S	0.05%*

* 乾量としての値

表 2 用いた木質および RPF 試料（連続実験後期使用のもの）

木質				RPF			
工業分析		元素分析		工業分析		元素分析	
分析項目	測定値	分析項目	測定値	分析項目	測定値	分析項目	測定値
水分	8.5%	炭素(C)	53.5%*	水分	2.8%	C	64.7%*
揮発分	84.4%*	水素(H)	6.1%*	揮発分	86.0%*	H	8.5%*
固定炭素	14.3%*	酸素(O)	40.1%*	固定炭素	8.0%*	O	21.0%*
灰分	0.3%*	窒素(N)	0.2%*	灰分	5.0%*	N	0.34%*
高位発熱量	20.4MJ/kg	塩素(Cl)	<0.01%*	高位発熱量	28.0MJ/kg	Cl	0.33%*
低位発熱量	19.0MJ/kg	硫黄(S)	<0.01%*	低位発熱量	28.3MJ/kg	S	0.11%*

* 乾量としての値



写真 1 木質ペレット（左）と RPF（右）試料（回分実験および連続実験前期使用）



写真 2 前処理として粉碎後の木質（左）および RPF（右）試料（連続実験後期使用のもの）

組成に関しては、木質と RPF とでは、前者より後の方が炭素および水素の含有量が多く、また灰分、塩素および硫黄分の含有でも後の方が多。RPF は産業廃棄物となった紙とプラスチックから製造されたことで、このような特質を示したものと推測された。発熱量に関しても RPF の方が 25%ほど大きな値であった。これらの結果から、RPF は保有の熱量水準や水素回収の面からは木質より有利であると考えられ、反面、残さ成分や有害成分の生成可能性の面では留意すべき面もあると考えられた。

3.1.2 触媒

本研究では、ニッケル(Ni)酸化物を有効成分とした独自のメソポーラスシリカ担体触媒³⁾を適用した。これは、担体が多孔性すなわち高比表面積でかつ規則的構造をもつという特徴があり、SBA-15 と呼んでいる。図 2 にその模式図を示す。触媒有効成分化合物が担体表面で均一に分散し、触媒反応サイトを効果的に形成し

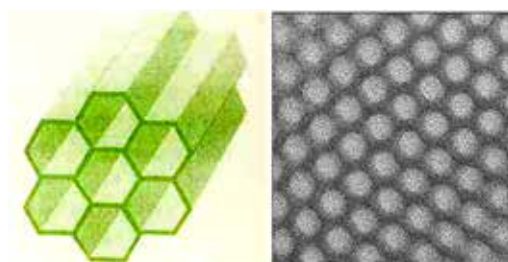


図 2 メソポーラス SBA-15 の多孔質・均一構造のイメージ

得る利点があり、本研究における改質反応効率の向上が期待できる。合成は、文献⁴⁾の方法に従い、シリカ源としてテトラメトキシシラン(TEOS)、界面活性剤としてポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー (P123)、塩酸および蒸留水から調製する混合試料を攪拌下 60℃で還流条件で 24 時間反応させた。その後洗浄、乾燥させ、500℃で 10 時間焼成し、粉体の SBA-15 を得た。Ni 源としては Ni(NO₃)₂ をエタノールに溶解させたものに SBA-15 を加え、超音波をかけて 5 時間同状態下で保ち、その後溶媒を蒸発させ、乾燥後 400℃で 5 時間焼成することにより触媒としての NiO/SBA-15 を得た。これがポスト合成法である。

3.2 実験装置および方法

3.2.1 回分実験

回分式の実験装置を図 3 に示す。触媒の適用については実験条件に応じてであり、用いない場合は木質・RPF 試料のみの適用とした。管状電気炉（石英反応管の全長は 50cm、加熱部分は 30cm、内径は 25mm）に予めこれらの試料（1 g）を挿入し、所定の昇温のプロファイルにしたがって 750℃ほか設定温度にまで昇温した。電気炉外部のガス導管については、テープ状ヒーターを用いて約 200℃に加熱し、配管部への物質の凝縮、吸着等を防いだ。

実験に際して、反応器中の空気を排出するためにまず N₂ ガスのみを 2、3 分ほど管内に流す。その後、入口側のテープヒーターを 200℃に加熱する。キャリアガスを流さずにガス採取用バッグを出口側に接続し、反応器を加熱し始める。このときの昇温速度は

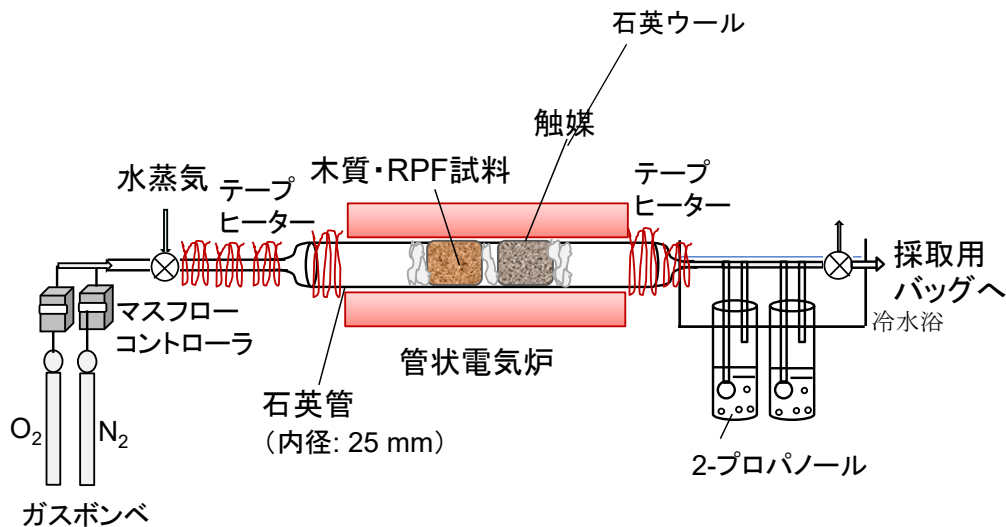


図3 実験装置の構成 (回分式)

40°C/min とした。温度が 100°C になった時点から N₂ ガスを 20ml/min で供給し、条件に応じて O₂ の供給も行い、ガス化の実験を開始した。このような各条件での反応時間は 1 時間に設定した。

バッグに採取したガスについて、H₂、CO、CO₂ および CH₄ その他炭化水素類 (C_nH_m) を対象としてガスクロマトグラフ (GC-TCD) による分析に供した。

3.2.2 連続実験

図 4 にガス化試料を連続供給する方式での連続実験装置のフローを示す。写真 3 にはその外観を示す。

木質および RPF の固体試料は、上部にあるサークルフィーダー (サークル STD(株)製 CF-150S) より切出し速度を制御されて下部にあるステンレス鋼製のガス化反応器 (内径 23mm、長さ 300mm) へ供給される。フィーダー機器の排出口とガス化反応管への切出し試料送入のためのロート状受け部との設置の位置的、構造的な制約から、排出口と受け部との間に隔たりが生じたので、板状シリコン材でこの範囲を覆い、N₂ ガスを挿入することで空気の混入をできるだけ防いだ。ただし、ある一定の割合いでは空気が混入したので、実験結果の解析において考慮することとした。

流通ガス雰囲気調整は、高圧ガスボンベからマスフローコントローラを介して流す N₂ および O₂ ガスにより行ったが、この両ガス送入口をロート状受け器の上部に設けた。また、反応のための水蒸気の供給口は同受け器下部のステンレス鋼管上部に斜め下部方向に向けて送込が可能になるよう設計し、ガス化反応部に寄与できるようにした。ガス化反応管は、縦型設置の管状炉 (アサヒ理化製作所(株)製 ARF-30MC) に通して加熱し、温度制御は熱電対と温度コントローラを用いて行った。本ガス化反応管では、構造上、図 1

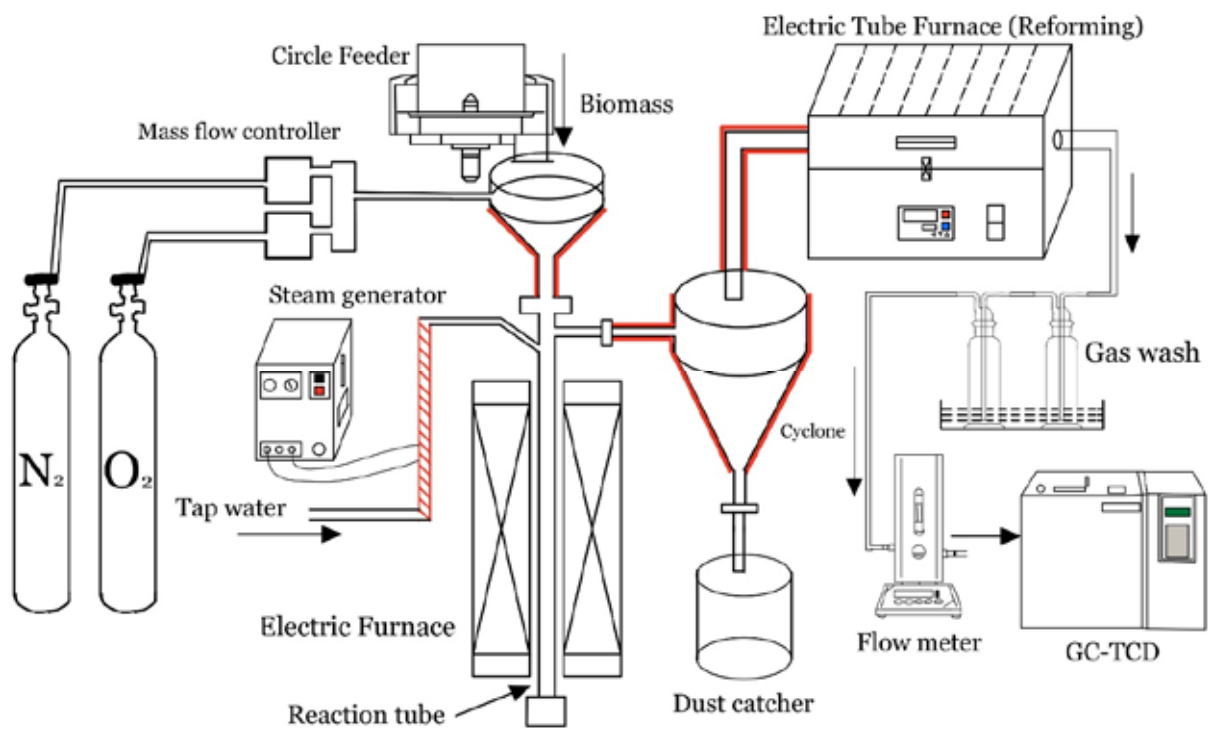


図 4 実験装置の構成フロー（連続実験）

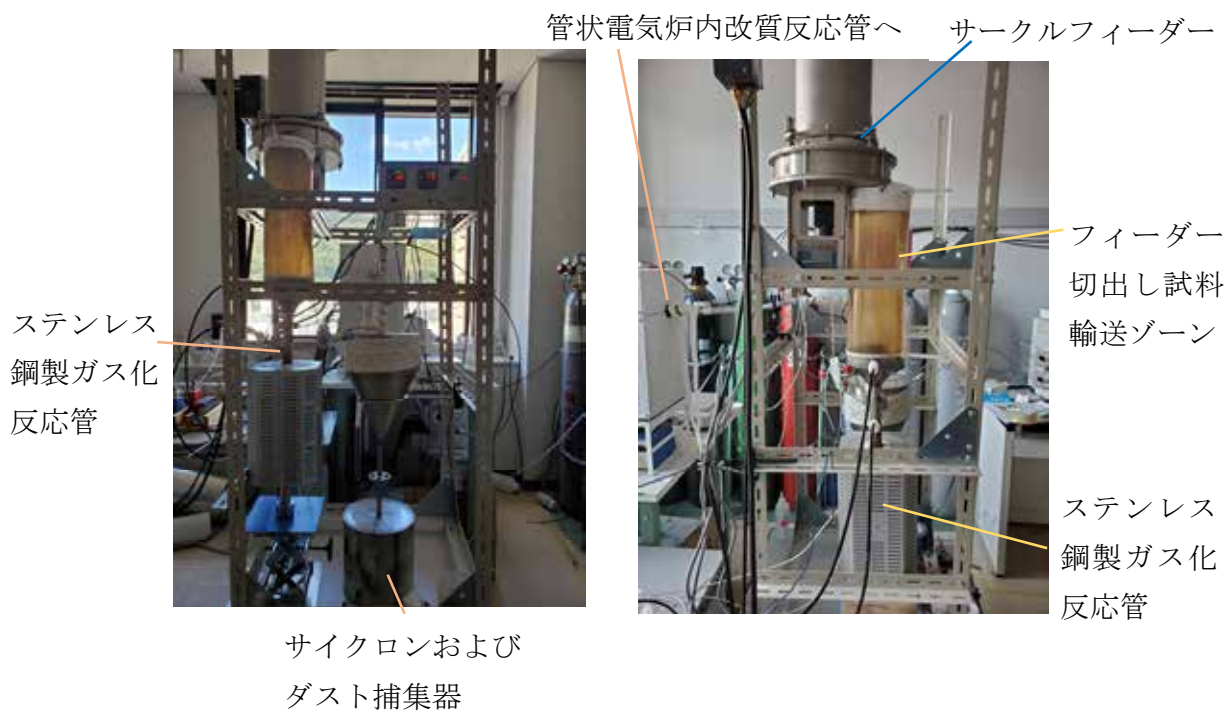


写真 3 連続実験装置の外観

のアップドラフトおよびダウンドラフト型の両者の特徴を備えた方式となった。

反応部で生成したチャーおよび灰分などの固形物は、一部は反応管の下部のデッドゾーンに溜まり、一部はステンレス鋼管内を流れてサイクロン部下部にあるダスト捕集器に収集されるようにした。サイクロンの集じんプロセスの後に、改質用反応器（内径 23mm、長さ 500 mm の石英管）を通した管状電気炉（光洋サーモシステム(株)製 KTF030N）を設置した。改質反応管の出口ガスは、2-プロパノールを入れた 2 連のガス洗浄瓶を通してタール分を除去し、流量計によりガス流量を測定し、その後はガス採取バッグに収集した。ガス試料は-TCD -GC により分析を行った。実験に際しては、タール分がステンレス鋼管の内部に凝縮しないように、テープヒーターを用いて 200°C に加熱保持した。

サークルフィーダは、試料貯留部の底盤上を平板形状の羽根が回転し、原料を円筒外周部に切り出す構造であり、外周部へ運ばれた粉状体は、外周回転羽根により排出口に運ばれる仕組みとなっている。試料供給に関する予備試験から、木質試料の場合は送り出し精度が高く、15g/h まで安定的に供給することができるのを確認した。一方、RPF 試料に適用する場合には、廃プラスチックと紙の粉砕物の比重が小さく、供給の定量性が悪化した。本研究では、木質と RPF を等量で混合した試料を用い、この条件で 30g/h で均一に供給できることを確認した。図 5 はこの等量混合物について装置の設定送出量と実際にフィーダーから送り出された量との比較を行った結果である。3 時間程度までは両者はほぼ一致しており、基本的なデータ取得の時間を 1 時間とした実験において問題はないと判断した。5 時間の継続実験では、設定値からは 150g であったが実際には 135g となり、10%の低下となった。データの解析には実測値を用いた。これは、ガス化反応器の構造設計上の制約から水蒸気供給口をガス化反応管の入口近傍に配置することとなり、このため水蒸気の一部が反応管入口部に影響して固体試料が付着する現象が生じることがあったことによるものである。

実験においては、木質および RPF 試料それぞれの粉砕物を十分に混合した後、サークルフィーダーに入れた。内部の空気を除去するため、N₂ ガスを 3 分間流した。加熱実験を始める前に、ガス化用電気炉とリフォーミング用電気炉、装置間のパイプラインを加熱するテープヒーターを各設定温度まで昇温させ、約 15 分間装置全体を予熱した。その後、フィーダーによる試料供給開始と同時に実験を開始した。なお、フィーダー一切出し試料の輸送ゾーンほかからの

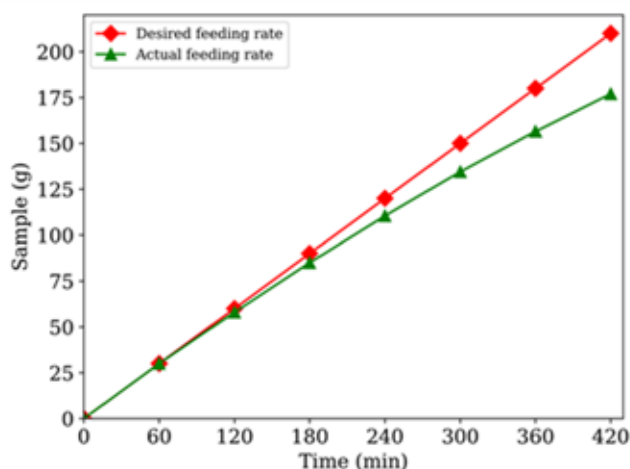


図 5 サークルフィーダーの設定値および実固体試料供給量

空気の漏れ込みを完全に防ぐことは困難であったため、キャリアとしての N₂ ガスの供給量が 40ml/min となるようにマスフローコントローラーで調節した。

3.3 分析方法

TCD-GC の適用設定条件を表 3 に示す。ここでカラム 1 は、CO、CO₂ および CH₄ ほか炭化水素の分離分析用であり、カラム 2 は H₂ の分析用である。

触媒の組成に関し、実験への適用前後において X 線回折測定 (XRD) を行い、有効成分である Ni 元素の存在などについて評価した。また、電子顕微鏡観察として、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察を行った。さらに、熱分解ガス化後のチャー試料に関し、C、H および N についての元素分析を行った。

XRD の分析方法は、リガク製全自動試料水平型多目的 X 線回折装置 (SmartLab) を用い、ステップ幅 0.01deg.、測定速度 10deg. で行った。SEM は、日本電子製 JSM-7800F 電界放出形走査電子顕微鏡を用い、加速電圧 5kV で行った。元素分析の方法は、有機微量元素測定法に則って C、H、N を測定した。使用装置は、(株) ジェイ・サイエンス・ラボ製 JM10 型であり、試料燃焼炉温度は 950°C とされた。

表 3 TCD-GC の設定・操作条件

装置型式	ジーエルサイエンス (株) 製 GC-3200
キャリアガス	アルゴン (Ar)
オープン温度	80°C
TCD 温度	80D
TCD 電流	60mA
カラム 1	Molecular Sieve5A
カラム 2	Porapak-T

3.4 解析方法

本研究では、冷ガス効率 (CGE: Cold gas efficiency) を主な解析指標とした。CGE は、原料がガス化する前のエネルギー含有量 (木材・RPF の発熱量など) とガス化後の生成ガスのエネルギー含有量との比率として定義される。すなわち、冷ガス効率 (%) = (生成ガスの総発熱量 / 投入燃料の総発熱量) × 100 と表わされ、ガス化プロセスの熱効率を示す指標である。本研究では連続実験装置のデータ解析についてこの指標によって評価した。本研究での冷ガス効率は以下の通りで定義される：

$$\text{Cold Gas Efficiency \% (CGE)} = \frac{HHV_{\text{syngas}} (\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1})}{HHV_{\text{raw fuel}} (\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1})} \times 100 \quad (8)$$

そして実際には、生成ガス中水素、一酸化炭素およびメタンが燃焼ガスとなることから

$$\text{CGE (\%)} = \frac{HHV_{\text{H}_2} + HHV_{\text{CO}} + HHV_{\text{CH}_4}}{HHV_{\text{Biomass/RPF}}} \times 100 \quad (9)$$

より冷ガス効率が算出される。

別途行った熱重量分析の知見から、木質および RPF 試料の熱分解プロファイルはおおむね同じであり、完全分解はいずれも 500°C以上が必要である。そこで、温度の検討範囲は 700~900°Cとした。

次に、ER (Equivalent ratio) は反応への供給酸素の量を表す指標である。

$$ER = \frac{\left(\frac{m_{oxygen}}{m_{biomass/RPF}}\right)_{exp.}}{\left(\frac{m_{oxygen}}{m_{biomass/RPF}}\right)_{stoichiometric}} \quad (10)$$

実際に供給した酸素量と試料を完全に燃焼させるのに必要な酸素量の比を表す。ガス化実験における ER の影響を検討するための実験条件は、0~0.25 の範囲とした。また、水蒸気の注入に関するパラメータ S/C については、回分実験では 0 および 2 として実験を行い、連続実験においては 0、1 および 2 で実験を行った。触媒を用いた改質効果試験に関しては、温度を 650 および 750°Cとして、ER は 0.25、S/C は 0 として実験を行った。さらに、共ガス化という観点からの木質と RPF との混合適用に関する条件については、RPF:WB = 0.25, 0.67, 1, 1.5, 2 とした。このときの温度は 750°C、ER は 0.25、S/C は 0 とした。

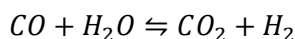
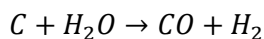
4. 結果と考察

4.1 反応温度の影響

4.1.1 生成ガス組成への影響

RPF 試料を対象とした回分実験における温度と熱分解生成ガスの組成内容との関係を図 6 に示す。低温側の 700°Cでは CO₂の組成が多く、高温条件になるのにもない CO₂組成が減少し替わって H₂と CO などの可燃性ガスの組成が増加した。とくに、H₂はより高温になるほど CO、CO₂に比し生成が増した。このような傾向は木質の場合と同様である。

次に連続実験装置での結果を図 7 に示す。灰分の場合とほぼ同様の傾向であるが 850°Cでの H₂の組成の増大がやや大きい。H₂濃度の増大とメタンの減少が特徴であり、可燃性ガスの比率が 73%となることがわかった。これより、ガス化は温度依存性が大きいことが改めて認められた。しかし、高温化はプロセス維持のエネルギー消費量を多くするため、この点での考慮が必要である。なお、H₂の濃度増大については、燃焼、酸化のほか、下記の 2 反応：



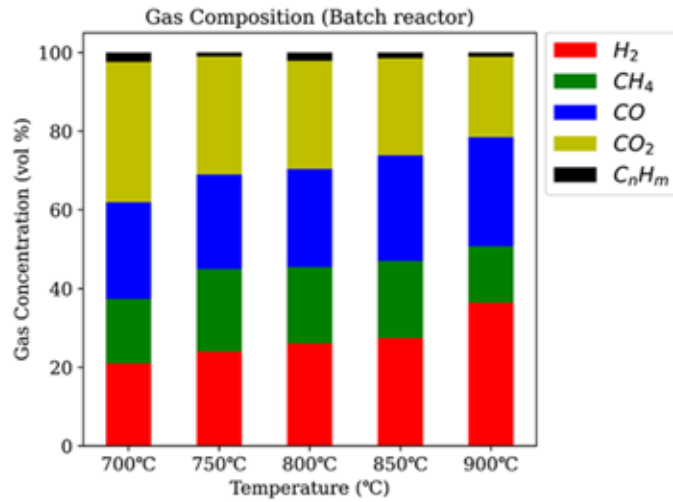


図6 RPF のガス化における温度条件と生成ガス組成 (回分実験)

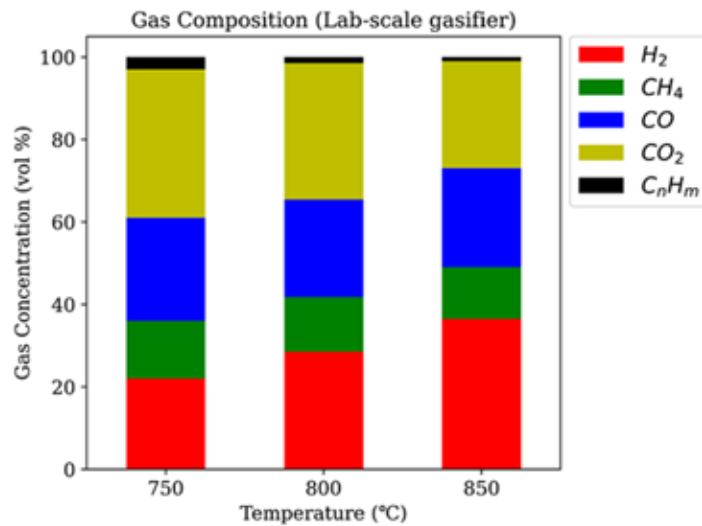


図7 RPF のガス化における温度条件と生成ガス組成 (連続実験)

およびタール分解など複雑な諸反応が関与し、この結果が生じたと考えられる。

4.1.2 冷ガス効率への影響

冷ガス効率とガス化温度の関係を図8に示す。図中 *Dry Gas Yield* と表した乾燥ガス収率は、式(11)から無水、無灰ベースの原料 1kg 当たりの各種ガス i の発生収量 $\varphi_i[\text{cm}^3/\text{kg} - \text{feed}(\text{daf})]$ として求めた。*daf* は dry ash-free を表す。

$$\varphi_i = \frac{Q_G \times Y_i / 22.4}{F_{f,daf}} \times 1000 \quad (11)$$

ここで、 Q_G : 発生ガス流量 [m^3/h], Y_i : ガス i のモル分率 [$mol / mol(dry)$], $F_{f,daf}$: 原料供給量 (無水・無灰ベース) [$kg(daf)/h$] である。発生ガス流量 Q_G は以下の通り窒素分バランスから求めた。

$$Q_G = Q_{Air} \times Y_{N_2,air} / Y_{N_2} \quad (12)$$

ここで Q_{Air} は全供給空気量 [m^3/h], $Y_{N_2,Air}$: 空気中の窒素モル分率 [$mol / mol(dry)$], Y_{N_2} : 発生ガス中の窒素モル分率 [$mol / mol(dry)$] である。供給空気には流動化空気のほか、外部から漏れこんだ空気を考慮した。なお、原料中にも窒素が含まれるが、本研究で使われた試料は、RPF と木質バイオマスいずれも 0.5% まで達しておらず、微量であるためここでは考慮していない。

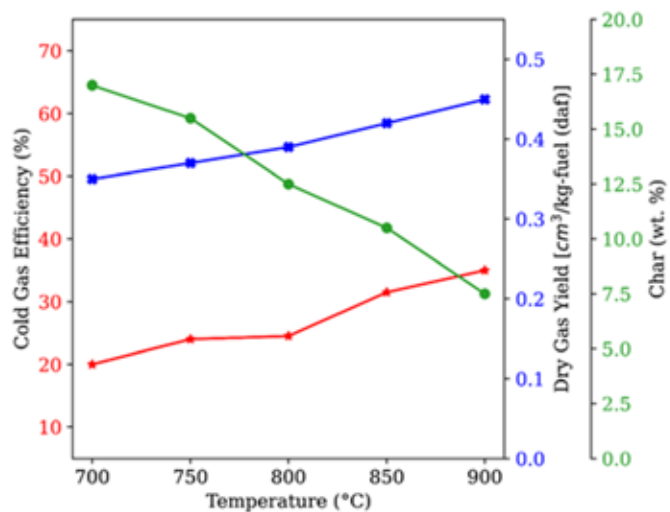


図8 CGE、ガス収率およびチャー生成量と温度の関係 (回分実験)

CGEは、これが高いほど DGY も高くなり、可燃性ガスの生成が多くなることがわかった。回分実験では 900°C での CGE は 40% まで向上し、チャーの量も 7.5wt% まで減少したが、RPF 中に熱分解されにくい成分の熱分解または燃焼の仕組みはまだ解明されていない部分があるため、生成可燃性ガスは木質バイオマスを試料とした場合より少なくなり、CGE に影響があったと考えられる。これは(7)式のシフト反応などの進行が促進されたためと考えられる。

同様に連続実験で求めた CGE およびガス収率は図 9 に示す。ガス収率は温度の増加に伴って上昇しており、試料 (RPF) のガス化反応で生成した炭化水素が反応し CO などに転換したためと考えられた。なお、この温度範囲における CGE は 37% から 50% まで上昇した。実際の装置化においては空気の漏れ込みなどの改善によって CGE とガス収率をさらに上げられると予想される。井上は⁵⁾、パイロット規模流動層ガス化試験から、ER 0.28 ~ 0.44 の範囲で CGE が 60% 程度に達することを示している。CGE の一層の向上のためには、チャーやタールが保有するエネルギーをガスへ変換・改質することが重要となる。

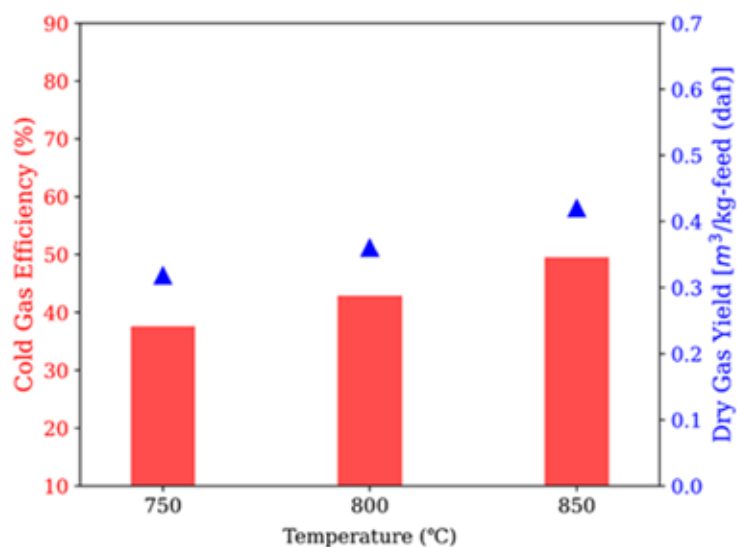


図9 CGE およびガス収率と温度の関係 (連続装置)

4.2 酸素量の影響

4.2.1 生成ガス組成への影響

酸素量条件の変化と生成ガス濃度への影響について図10、11に示す。生成ガス中の H_2 濃度は、ER0.1、0.2では低下した。同様に、メタンの濃度も21%から15%まで減少したが木質を対象とする場合より高かった。COは24%から28%までわずかに増加したほか、 CO_2 は酸素の添加でかなり増加した。

一方、木質・RPFの等量混合試料を用いた連続実験では、図11のように、ER0.12と0.25とでは、高ERにおいて H_2 および CH_4 の濃度は減少した。燃焼熱によるガス化プロセスの進行には酸素の供給は必要であるが、水蒸気注入なく部分燃焼を行うのは H_2 回収において有利ではないことが確認される。

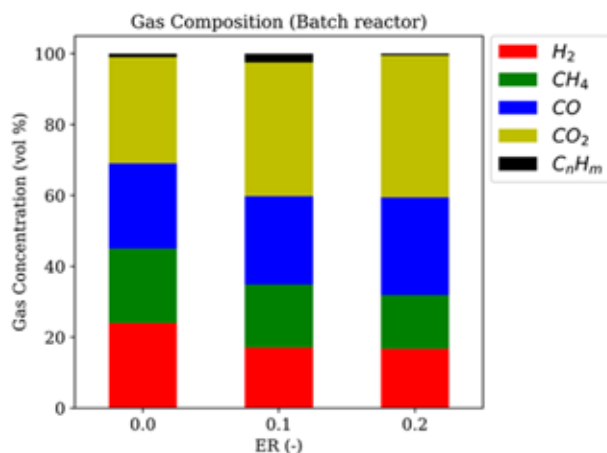


図10 ERのガス組成への影響
(回分実験、RPF試料)

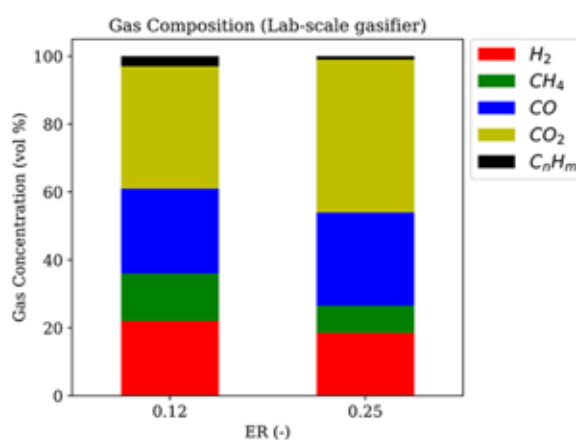


図11 ERのガス組成への影響
(連続実験、木質/RPF混合試料)

4.2.2 冷ガス効率他への影響

回分、連続それぞれの結果を図 12、13 に示す。回分実験の結果からチャーの発生量の変化が大きく影響を受けているのが顕著であり、その質量分率は ER0 の場合の 15%から ER0.2 では 6%まで減少した。CGE については、 H_2 とメタンの濃度がかなり下がったため、24%から 20%まで減少した一方、生成ガス量については 0.37 から 0.43 まで増加した。連続実験でも同様の結果である。水蒸気添加を行わない条件では、ガス生成という面からは酸素供給は有利ではないことが明らかと言える。

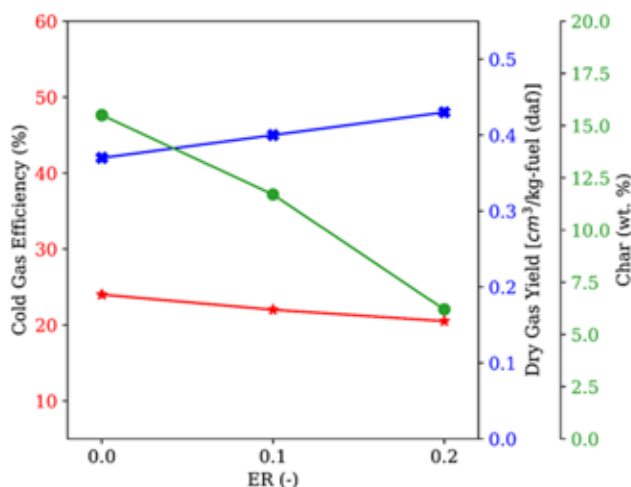


図 12 ER の CGE、ガス収率およびチャー生成量への影響（回分実験）

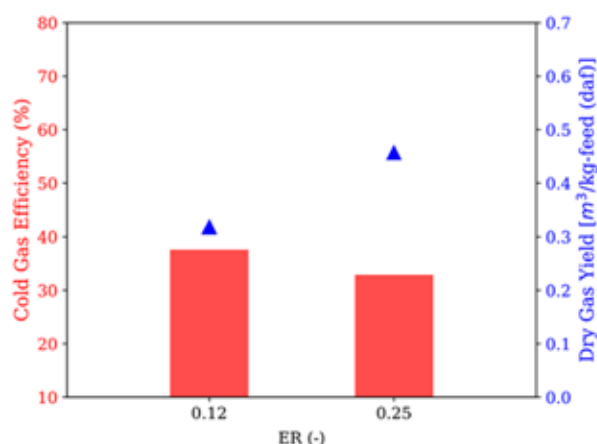


図 13 ER の CGE およびガス収率への影響（連続装置）

4.3 水蒸気の影響

4.3.1 生成ガス組成への影響

水蒸気添加を行った場合の生成ガスへの影響について図 14 および 15 に示す。試料は回分実験では RPF、連続実験では木質との等量混合である。生成ガス中 H_2 とメタン濃度が増加した。対照的に CO 濃度が 27%から 14%まで顕著に減少した。RPF 試料については、既往の研究で同一のガス化条件で木質試料と比較し、メタンの生成濃度が多くなり、炭化水素も生成が増す傾向があり⁶⁾、この点よく一致した。また CO_2 についてはわずかに減少した。

連続実験においては、S/C : 1 という条件を加えて実験を行ったが、全体的に H_2 濃度は回分実験より下回った。水蒸気の供給により、 H_2 およびメタンへの生成促進効果はよく認められた。 CO は 27.5%から 11%まで大幅に減少した。なお回分実験に比較すると H_2 の増加量は少なかった。これは、連続運転装置での電気炉の加熱部位が長さ 30cm であり、試料加熱部の滞留時間が 0.03s と短く、ガス化反応の進行の面で不十分な側面も可能性として存在したことが考えられる。

以上より、水蒸気の供給は、 H_2 増加に寄与し、さらに RPF 中のプラスチック成分から生じる炭化水素との間でメタン化反応が生じ、メタン濃度の増大につながったものと推測される。適正な水蒸気添加すなわち S/C の設定はガス化の利点となる。

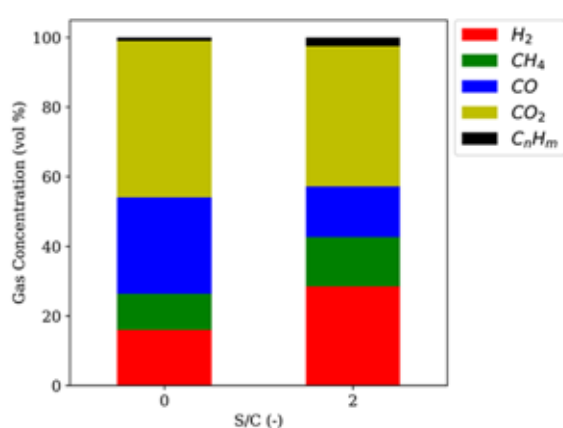


図 14 S/C の生成ガス組成への影響
(回分実験)

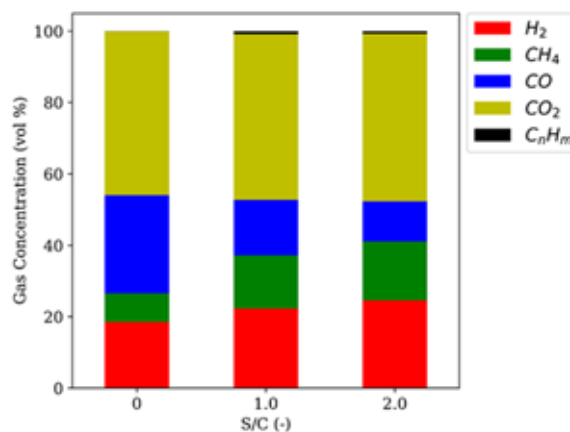


図 15 S/C の生成ガス組成への影響
(連続実験)

4.3.2 冷ガス効率への影響

結果を図 16、17 に示す。回分からは、S/C が 0 と 2 とにおいて、CGE が 20% から 57% まで顕著に上昇した。CO のシフト反応により改質が進行したものと考えられる。ガス生成率も大きく増加したが、水蒸気の改質効果によりタールとチャーの中に残っていた炭素分がガスに転換されたものと考えられる。

連続実験でも同様に S/C の増大は CGE およびガス収率の向上に寄与することが明らかになった。水蒸気の供給により、炭素の不完全燃焼により生成した CO が水蒸気と反応し、シフト反応によって H_2 およびメタンの生成が促進されたものと考えられる。

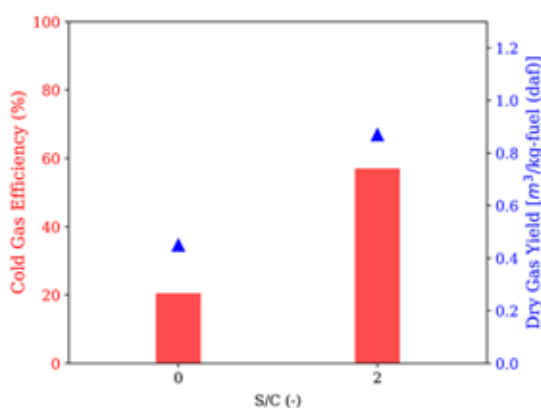


図 16 S/C の冷ガス効率への影響
(回分実験)

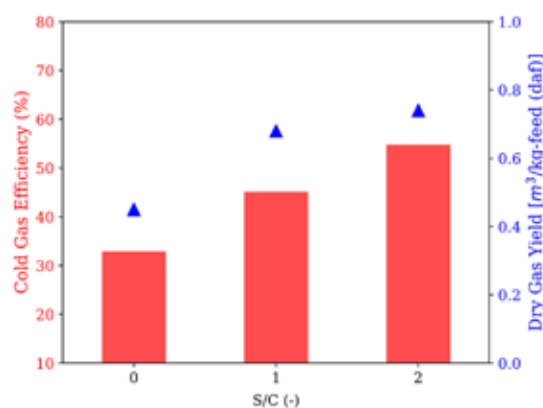


図 17 S/C の冷ガス効率への影響
(連続実験)

4.4 NiO/SBA15 触媒が改質効果への影響

連続実験において、触媒反応器をガス化工程後に設けた場合の生成ガス組成への影響を図 18 に示す。触媒なしの条件と比較すると顕著に H₂ 濃度が増加している。改質温度は二通りで行ったが、750℃の場合の H₂ 濃度は 51.7%となった。このとき、メタンと CO₂ の濃度は大幅に減少した。炭化水素類もわずかな生成であるが減少した。CO₂ の減少は回収ガスの品質上望ましいことと言える。本研究で用いた NiO(20% wt)/SBA-15 触媒は水蒸気供給ありのガス化反応器で非常に良好な触媒能力を示した。

替わって図 19 は、CGE と生成ガス量への影響である。H₂ の増大と CO₂ の低減から、これらは大幅に増加した。650℃では無触媒時に比し CGE が 54%から 66%まで上昇し、さらに 750℃になると CGE は 71.3%となり、いずれも本研究で目標とした 60%を上回った。水蒸気の供給により、シフト反応他の反応がさらに促進されたと考えられる。

また、外部エネルギー消費と触媒利用におけるコスト負担の観点からみると、改質温度を 650℃から 750℃に高めても、魅力的なプロセスになると考えられる。

水素生成量に関する触媒の効果について図 20 に示す。基本的に図 18 に類似の結果であるが、H₂ は 200 から 600cm³/kg-feed まで上昇した。RPF に含まれるプラスチックの分解による各種の中間分解産物と沸点が 200℃程度までの芳香族化合物とタールなどは、触媒

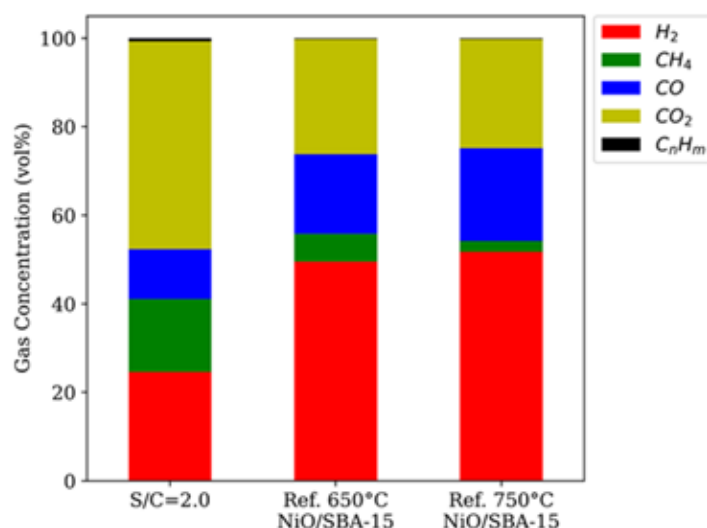


図 18 改質への触媒適用と生成ガス組成への影響（木質/RPF 等量混合試料）

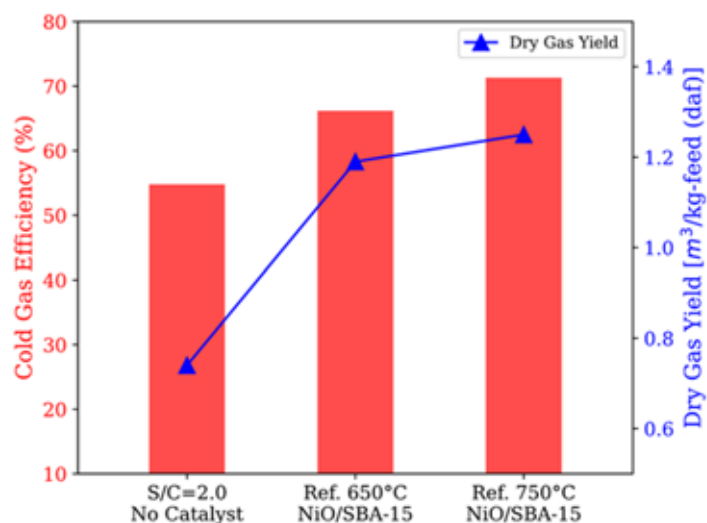


図 19 触媒適用実験での CGE および生成ガス量の変化（木質/RPF 等量混合試料）

により改質され、より小さな化学種に転換したと考えられる。

このように、NiO/SBA15 触媒が、水蒸気の導入効果と相まって、RPF と木質バイオマスの共ガス化での改質反応にとシフト反応の促進と水素収量の向上の効果があったと認められた。

水蒸気条件が触媒改質反応に与える影響について図 21 に示す。S/C:1 で H₂ 濃度が 56% となったが、同値が 2 のときは再び 53% まで減少した。炭化水素については、S/C:2 でやや上昇した。ここで、熱力的な平衡に漸近する傾向が示していると示唆される。水蒸気共存のガス化において生成した炭化水素類は以下の平衡反応に支配されると考えられる：

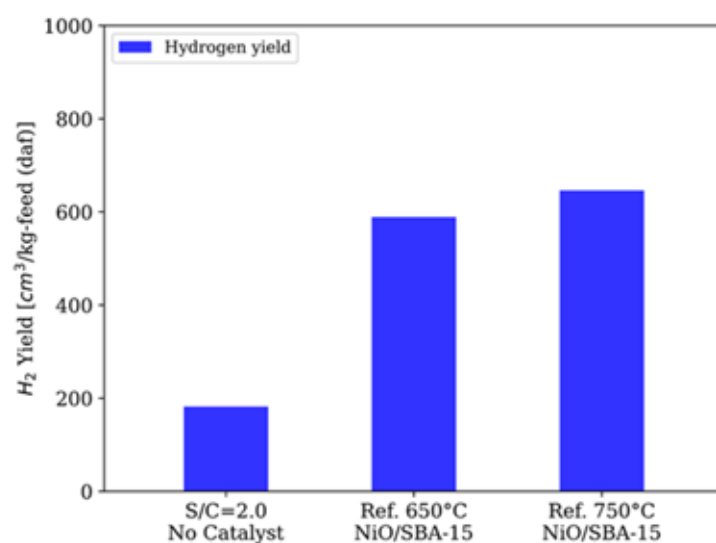


図 20 触媒の水素生成量への影響

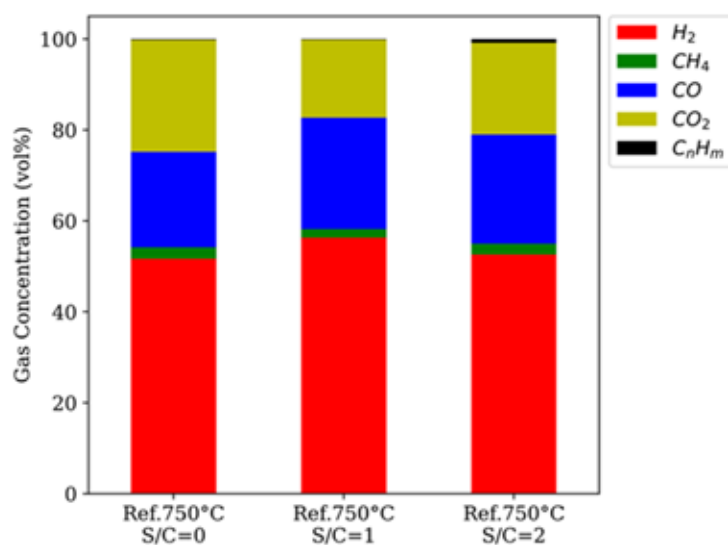
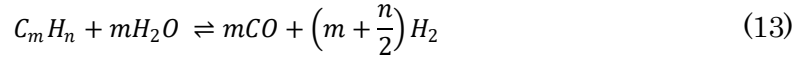


図 21 触媒改質反応への S/C の影響



このほか、シフト反応(7)式も関与して、種々の反応となり、生成物への変換が生じると考えられる。いま、これらの3通りの反応式をもとに考えると、メタン水蒸気改質反応の平衡定数 K_1 は、次のように表される。

$$K_1 = \frac{\frac{P_{CO}}{P^0} \times \left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}{\frac{P_{CH_4}}{P^0} \times \frac{P_{H_2O}}{P^0}} \quad (15)$$

$$K_1 = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \times P_{H_2O}} \quad (16)$$

同様に水性シフト反応の平衡定数 K_2 は、

$$K_2 = \frac{P_{CO_2} \times P_{H_2}}{P_{CO} \times P_{H_2O}} \quad (17)$$

したがって、平衡状態において各反応で生成した各ガス組成のモル数 n_i と分圧 P_i は、

$$P_i = n_i RT \quad (i = CO, H_2O, CO_2, CH_4, \text{etc.}) \quad (18)$$

(18)式を(15)、(16)式に代入すると、それぞれ

$$K_1 = \frac{n_{CO} \times (n_{H_2})^3}{n_{CH_4} \times n_{H_2O}} \times \left(\frac{RT}{V}\right)^2 \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{n_{CO_2} \times n_{H_2}}{n_{CO} \times n_{H_2O}} \quad (20)$$

となる。なお、本実験は定圧で行っているため、平衡時の各成分のモル数を計算し、式(19)および(20)に代入すると、

$$K_1 = \frac{(n_{CO}^0 + v_1 - v_2) \times (n_{H_2}^0 + 3v_1 + v_2)^3}{(n_{CH_4}^0 - v_1) \times (n_{H_2O}^0 - v_1 - v_2)} \times \left(\frac{RT}{V}\right)^2 \quad (21)$$

$$K_2 = \frac{(n_{CO_2}^0 + v_2) \times (n_{H_2}^0 + 3v_1 + v_2)}{(n_{CO}^0 + v_1 - v_2) \times (n_{H_2O}^0 - v_1 - v_2)} \quad (22)$$

のようになる。ここで、 v_n はメタン化またはシフト反応の反応進行度⁷⁾である。平衡定数は、各ガス分子の標準状態 (25°C、1 bar: 10⁵Pa) の Gibbs 自由エネルギー (化学ポテンシャル) から求めることができる。式(21)および(22)を解いて、S/C の条件を 1、2 および 3 としたときのメタン転化率の計算データを対温度として図 22 に示す。

これによると、改質温度が 750°C のとき、S/C が 1 の条件ではメタンが平衡状態に達しておらず、S/C が 2 になると平衡状態に近くなる。一方で、触媒反応の進行により、触媒の表面に析出した炭素やタール分などが蓄積され、触媒の性能を低下させる可能性がある。そのため、触媒の性能評価においては、平衡論的な観点だけでなく、他の因子の影響も考慮に入れなければならない。

750°Cにおいて、S/C 値に対し、CGE、生成ガス量および触媒への炭素沈着による重量増加値計算データを図 23 に示す。熱力学平衡の計算と同様に、S/C に対し CGE は増加したが大幅な増幅ではない。しかしどの条件でも本研究で目的とした CGE 目標値 60% さらに 70%を超えた。生成ガス収率については、S/C が 0 の場合から 1 および 2 となるにつれて大きく増加した。主にシフト反応の促進により生成ガス中のメタンと炭化水素の濃度増が寄与したと考えられる。触媒の重量増加値からみた炭素蓄積に関しては、一定の傾向はみられず、水蒸気添加条件の方が無添加の場合より少なくなった。表面への炭素の凝縮と蓄積は、実際の触媒適用において比較的大きな課題であることから、このような知見を実用化に際し役立つことが必要と考えられる。

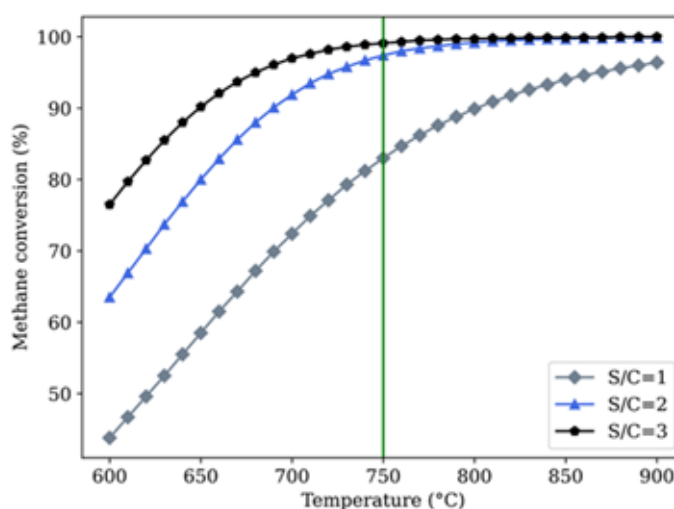


図 22 各 S/C の条件でのメタン転化率理論計算値

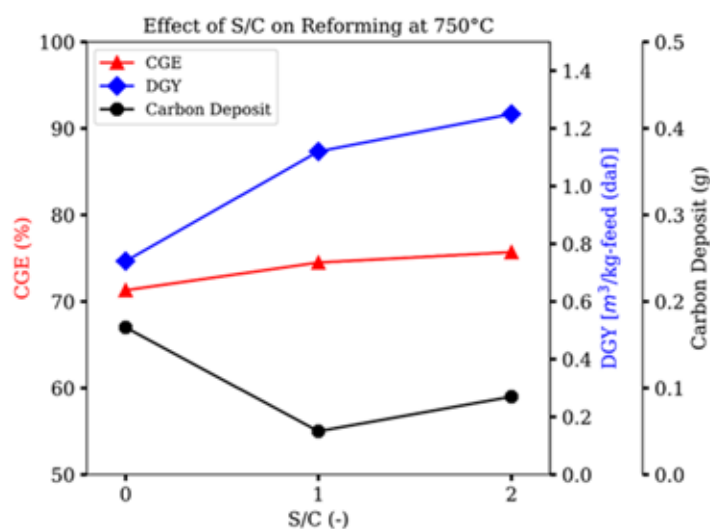


図 23 S/C 値と CGE、ガス収率および炭素蓄積 (750°C)

触媒の効果をさらに評価するために、実験使用前後の触媒を電子顕微鏡(SEM)観察した結果を写真4に示す。(a)、(c)それぞれの写真の点線で囲った範囲付近の拡大SEM像がそれぞれ(b)(d)である。使用前の触媒は、担体上に微分散したNi粒子と考えられる粒子が観察され、約50nm前後の粒子が多く存在していることが観察された((b)の矢印参照)。また、使用後の触媒試料の担体上に微分散したNi粒子と考えられる粒子が観察され、約20~80nm程度の粒子が存在していることが確認された((d)の矢印参照)。使用前の触媒のSEM画像と比較すると、観察されたNi粒子は少ないと思われた。ただし、メソポーラスな担体上に有効成分であるNi粒子が均一に分散している状況は認められ、触媒適用が効果的に行われたことが推測された。

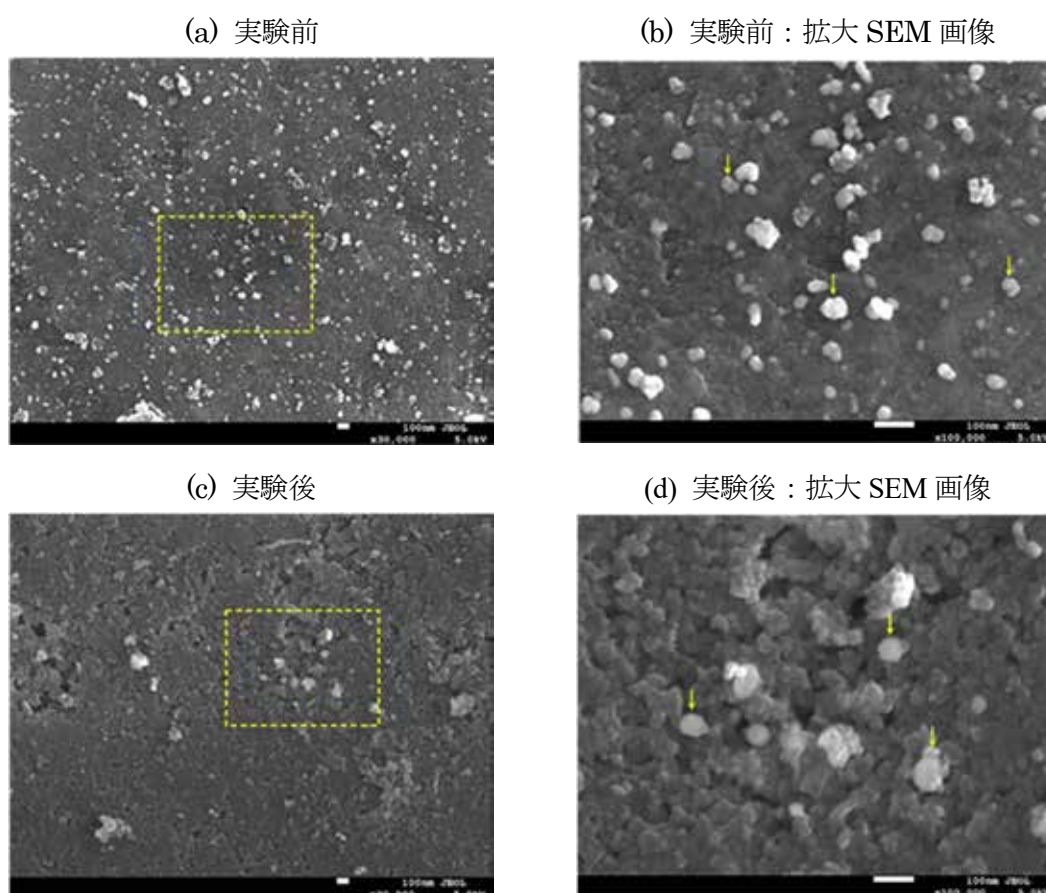


写真4 改質実験前後の触媒表面観察 (改質反応 750°C、5時間使用)

4.5 共ガス化のメタン収率への影響

本研究における木質バイオマス(WB)と RPF の共ガス化がどれだけの効果をもたらすのかを評価するために、RPF/WB 比とメタン生成量との関係を考察した。結果を図24に示す。これより、同比を0.25から2まで増加することに対するメタンの生成量は5%ほど上昇することがわかった。あまり大きな影響とは言えないが、RPFと木質バイオマスは塩

素や硫黄といった有害化合物になりやすい微量元素以外の主要元素含有に大差はなく、RPF 中に含まれるプラスチックの熱分解挙動により複雑な中間産物がガス化され、さらに改質反応を通じてメタンの生成量への影響があったものと考えられる。メタンは熱量ポテンシャルが高く、種々の反応への発展性のある化合物であり、本研究でのガス化反

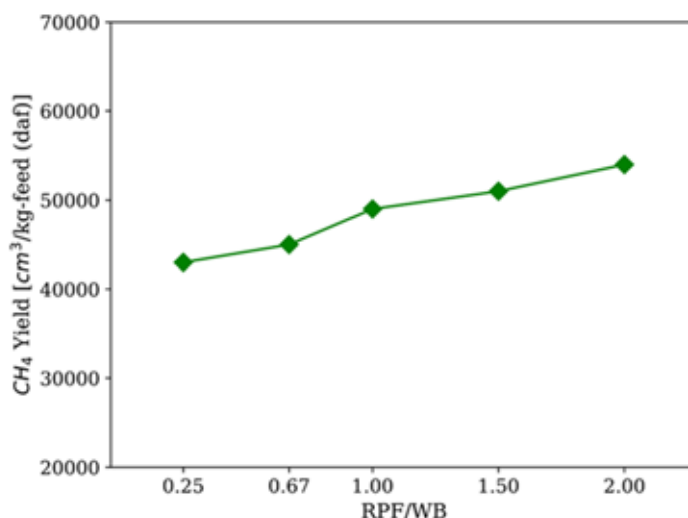


図 24 RPF/WB 比とメタン収率の関係

応の生成物の一つである。H₂やCOの主要成分を超えるものではないが、総合的なガス化応用プロセスの鍵となる化合物であり、今後さらにメタン利活用技術の発展を期待したい。

4.6 触媒適用のタール削減効果

ガス化プロセスにおける課題であるタールの生成に関しては、本研究の一連の実験にいたる前に、本研究で適用の回分実験装置とほぼ同様の装置を用いて行った実験において、図 25 および 26 に示す結果を得ている⁸⁾。図 25 では NiO/SBA-15 触媒のほか木灰、ドロマイト、およびブルーサイトと呼ぶマグネシウム酸化物を用いた結果、NiO/SBA-15 触媒の生成抑制効果をもっとも高いことが示された。無触媒時に比し、1/7~1/8の低減である。PAH は多環芳香族化合物で、ここではナフタレン、フェナントレン他 3 化合物の合計濃度であり、この値が他より大きくなっている。触媒によって脂肪族系のタール成分が他の触媒より多く除去された結果、PAH の比率が増加したものと考えられる。

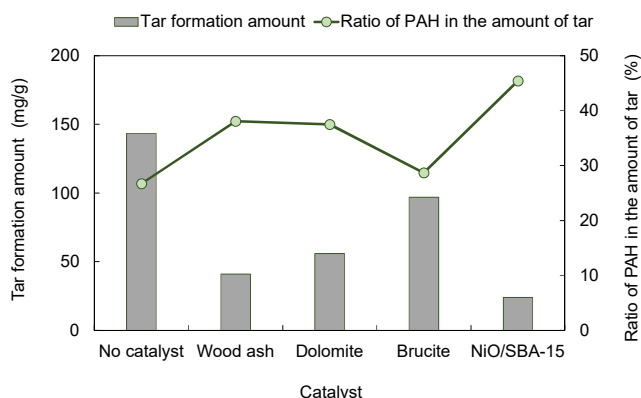


図 25 触媒適用とタールおよび

特定 PAH の生成特性

(回分実験、温度 750°C、ER: 0.2、S/C: 2.5)

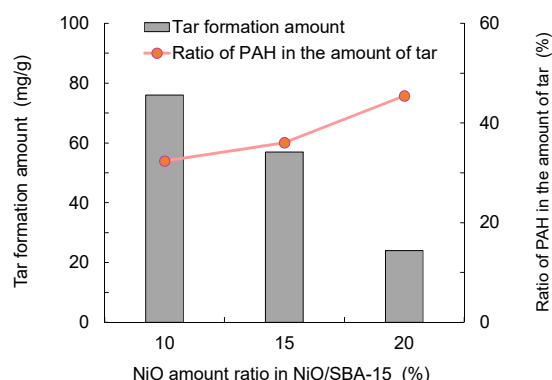


図 26 NiO/SBA-15 触媒適用での

NiO 担持量とタール生成、PAH 比率

(回分実験、温度 750°C、ER: 0.2、S/C: 2.5)

図 26 は有効成分の NiO の担持量を変えた場合の効果の違いを示している。NiO の量比の増加にともない低減効果は高くなった。ただし、NiO の増量はコスト増にもなるので、実機化の段階においては効率とコストを総合的に判断しなければならない。

5. 結論と今後の課題

本研究では、木質バイオマス、およびプラスチックを組成に含む RPF が潜在的にもつエネルギー源としてのポテンシャルについて、従来方式の焼却による単純な発生熱回収から、ガス化による物質回収へと転換し、より効率的なエネルギー回収が可能な新たな技術的体系の基礎を築くことを目的とした。木質と RPF 両者を原料とする実際的な技術システム開発に寄与し得る実験的知見として以下を得た。

- (1) ガス化プロセスにおける生成ガスとしての水素に関し、700～900℃の範囲で高温ほど生成が増大する。しかし、体積比 40%を超えるものにはならない。
- (2) 冷ガス効率は温度とともに増加するが、熱分解反応のみでは 40%程度までが上限である。
- (3) 酸素の供給に関しては、ER0.25 までの条件でガス組成、冷ガス効率とも向上させない。
- (4) 水蒸気の添加は水素とメタンの生成量を増大させ、冷ガス効率およびガス収率を押し上げる。
- (5) 触媒の適用は、水素生成の増大に非常に大きく寄与し、ガス体積比組成で 50%を超える。冷ガス効率も 70%に近づく。メソポーラスなシリカ担体に有効成分 NiO の分散担持を行った触媒の有効性を明らかにした。
- (6) カーボンニュートラルという木質バイオマスの利点と現実的なプラスチック処理および利用という RPF を組み合わせて処理対象とする技術システムに関し、実用性を示すことが今後の課題となる。

謝辞

本研究の大部分は、2020 年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

文献

- 1) 川本克也, 倉持秀敏, 呉 畏: 熱分解ガス化-改質によるバイオマス・廃棄物からの水素製造技術の現状と課題, 廃棄物学会論文誌, Vol.15, 443-455 (2004)
- 2) 水素エネルギー協会【編】: 水素の事典, 9.8 c. バイオマスからの熱化学的水素製造技術, pp.288-298, 朝倉書店, 東京 (2014)
- 3) B. Lu, K. Kawamoto: A novel approach for synthesizing ordered mesoporous silica SBA-15, *Materials Research Bulletin*, Vol.47, 1301-1305 (2012)

- 4) B. Lu, Y. Inagi, A. Endo : Characteristics of SBA-15 synthesized by one-step method, *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, Vol.11, 2361-2367 (2011)
- 5) 井上尚子 : 流動層ガス化・触媒改質技術による木質バイオマスからのエネルギー回収に関する研究, 岡山大学博士論文, 2020年3月
- 6) K. Kawamoto, B. Lu : Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, *J Mater Cycles Waste Manag*, Vol.18, No.4, 646-654 (2016)
- 7) J. Gadsby, C. N. Hinshelwood, K. W. Sykes: The kinetics of the reactions of the steam-carbon system, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol.187, Issue 1009, 129-151 (1946)
- 8) K. Kawamoto: Gas and Tar Formation Characteristics in the Gasification Process for Biomass Materials, *The 7th 3Rincs-3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management*, 15-19 March, Virtual Conference (2021)