

## 特集

## 最先端・次世代の化学工学

独立行政法人日本学術振興会では、平成22年度～平成25年度の期間で、将来的に世界をリードすると期待される潜在的可能性を持った研究者に対する研究支援「最先端・次世代研究開発支援プログラム」を実施している。本特集では、このプログラムに採択された化学工学関連分野の研究者の方々に、採択されたご研究をご紹介いただくとともに、ご自身の研究分野に関して今後の研究開発の展望を述べていただく。本特集が、次世代の化学工学を研究開発と技術開発の観点から眺望する一助となることを期待する。

(編集担当：久保正樹)†

## 反応速度の壁を突破する炭素資源の低温迅速ガス化

林 潤一郎

### 1. はじめに：低温・迅速ガス化の基本概念

#### 1.1 石炭ガス化の課題

ガス化は、固体炭素資源をエネルギー・化学の共通プラットフォーム物質である水素・COに統合的に変換する反応プロセスであり、将来のエネルギー・物質ネットワークにおいてhubの役割を担うと期待される。現行の石炭ガス化は高温部分燃焼を技術ベースとする。その結果、石炭が持つ化学エネルギーの20%以上が失われる。ガス化の本質的機能を発現させるには化学エネルギー損失を大幅に低減する必要があり、これには水蒸気あるいは二酸化炭素を酸化剤とする吸熱的ガス化の最大限の導入が必要である。しかしながら、吸熱反応導入は反応温度と反応速度の低下をもたらす。バイオマスガス化においては未だに解決されていないタール残留等の問題も生じさせる。次世代ガス化に求められるのは、低温・迅速という相矛盾する性能の両立である。触媒の適用はガス化の低温化に有効であり、すでに多くの報告がある。遷移金属触媒を固体資源に担持すると、600℃程度の低温でチャー(初期反応である熱分解によって

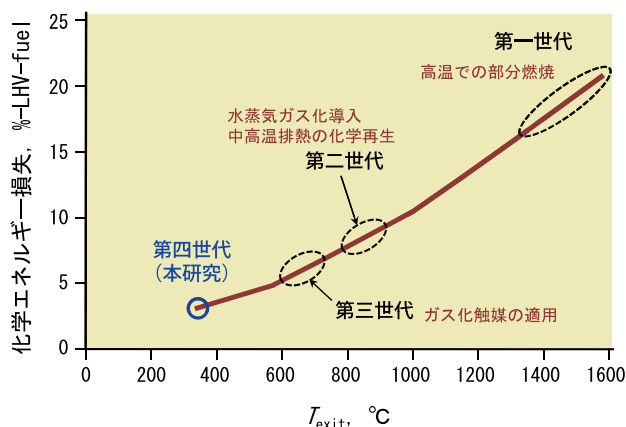


図1 石炭ガス化における合成ガス温度(ガス炉出口、 $T_{\text{exit}}$ )と化学エネルギー損失の関係。シミュレーションの仮定：原料：褐炭、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比：0.4 mol/mol、反応器：断熱反応器、水蒸気投入温度：180℃

生成する炭化物)のガス化が進行するが、特例を除けば事前触媒担持に経済的合理性が見出されず、技術的には低温でメタン生成が支配的となる熱力学制限や触媒担持後の脱水や水処理によるシステム効率低下の問題が避けられない。著者らは、これまで石炭およびバイオマスの熱化学変換に関する研究をおこなってきたが、そのなかで得た知見等を踏まえ、ガス化反応系を抜本的に見直し、本稿にて紹介するガス化プロセスの提案に至った。

#### 1.2 高温ガス化から低温ガス化へ

熱的自立の断熱反応系で進行するガス化において、化学



Breaking through Rate/Temperature Limitations in Gasification of Carbon Resources  
Jun-ichiro HAYASHI (正会員)  
1988年 九州大学工学部 卒業  
現在 九州大学先端物質化学研究所 教授  
連絡先：〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1  
E-mail [junichiro\\_hayashi@cm.kyushu-u.ac.jp](mailto:junichiro_hayashi@cm.kyushu-u.ac.jp)

2011年12月31日受理

† Kubo M. 平成23、24年度化工誌編集委員(4号特集主査)  
東北大学大学院工学研究科

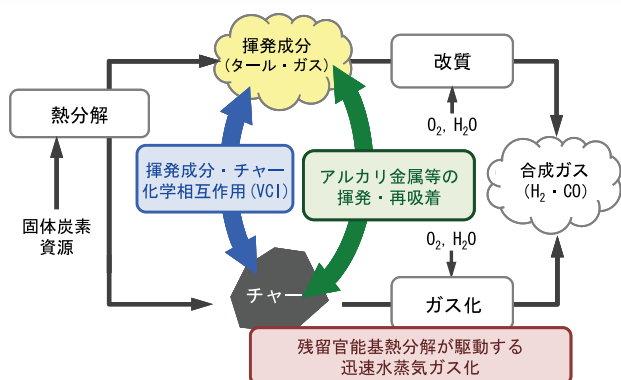


図2 ガス化における固体炭素資源の主要反応経路と低温迅速ガス化を実現する鍵となる三つの現象

エネルギー回収率を決定するのは、反応場の温度ではなく反応系出口における生成ガスの温度（以後、 $T_{\text{exit}}$ と称す）である。図1は、メタンを含まない生成ガスの平衡組成を仮定した酸素・水蒸気ガス化プロセスシミュレーション結果の一例（水蒸気は生成ガス顕熱によって発生、原料のガスへの転換率は100%）である。現行の高温ガス化（第一世代）では、ガス化炉を蒸気発生によって冷却するので、それが無い場合の $T_{\text{exit}}$ は不明であるが、化学エネルギー損失の報告値によれば1300～1400℃以上と推定される。このような高温は反応の迅速性とタール完全除去を保障するに十分だが、化学エネルギー損失の観点からは改善の余地がある。

ガス化は、初期反応である熱分解とそこで生成するチャー、揮発成分（軽質ガス、タールと総称される芳香族化合物群）が関与する逐次・並列反応経路から成る（図2）。著者らは、特定の固体内反応、気相反応あるいは気固反応を抽出、観測できる10形式以上の新規反応系を開発、駆使して、第二世代以降のガス化（図1参照）のターゲットとなる900℃以下の石炭、バイオマスの反応特性を詳細に研究した。その結果、従来認識されていなかった揮発成分・チャー間の顕著な化学的相互作用（VCI）やチャーの特異的初期反応特性等が明らかになった<sup>1,2)</sup>。タール発生完了時（600℃程度）のチャーに残留する官能基は、チャーをさらに昇温する過程で熱分解するが、このとき生じる活性サイトに水蒸気が接触すると、官能基分解後よりも1～2桁も迅速なガス化が進行することを示した（チャーの官能基熱分解が駆動する迅速ガス化<sup>3)</sup>）。チャーと揮発成分が接触すると、揮発成分に含まれるタールや炭化水素は、チャーのマイクロ細孔に迅速析出する<sup>4)</sup>。チャーの熱分解駆動ガス化が進行する間は炭素析出に勝る速度でガス化（正味のガス化）が進行するので、タール・炭化水素の炭素析出を経由する水蒸気改質とチャーのガス化がいずれも迅速に進行する。ただし、この迅速反応は、チャー官能基の熱分解が起こるせいぜい数秒間しか継続せず、その後もチャーと揮発成分が接触すると炭素析出

に加えて揮発成分からチャー表面へ水素ラジカル（強力な水蒸気ガス化阻害剤）の供与が起こる。水素ラジカルはチャー活性サイトへの化学吸着、炭素構造再編成（安定化）促進およびガス化触媒となるアルカリ金属の揮発促進<sup>5,6)</sup>によってガス化を著しく遅速化する<sup>1,7)</sup>。これらの新知見から、総括転換速度を低温で十分なレベルに高めるには、逐次並列反応群を分解（uncoupling）、ついで再編成・統合（recoupling）する複合反応系が必要との認識に至った。著者らは、タール発生完了からチャーガス化初期にかけてはVCIを強化して揮発成分改質とチャー（一部）のガス化を迅速に進行させ、その後はVCIを排除（揮発成分あるいはその改質ガスから分離）した雰囲気においてチャーを水蒸気ガス化するという低温迅速ガス化の概念<sup>1,8)</sup>を提示した。この概念は、第二世代ガス化を想定した新しい反応器システムの設計（第二世代）に活かされ、現在、国内の産官学共同研究が進行中である。

## 2. 本研究の提案

### 2.1 第四世代ガス化

第二世代ガス化の $T_{\text{exit}}$ は、800～900℃であるが、本研究を着想するにあたっては、水蒸気ガス化触媒となるアルカリ金属の高い揮発性と気・固相間移動性を最大限活用することによる $T_{\text{exit}}$ のさらなる低温化を可能とする反応器システムと反応操作を考えた。図3に、ガス化（第四世代）の反応器・反応操作概念<sup>9,10)</sup>を示す。すでに述べた熱分解駆動によるチャーの迅速ガス化（②）に加えて、揮発成分の一部の部分燃焼・水蒸気改質（③）によって発生した高温ガスを、適量のアルカリ金属を担持したチャー粒子層に通じ、そこで起こる吸熱反応、すなわち揮発成分の改質（④）とチャーガス化（⑤）によって600℃程度まで化学的にクエンチする。合成ガスは、200～550℃で進行する熱分解（①）によって間接的にクエンチされ、その結果、 $T_{\text{exit}} < 400$ ℃となるガス化を実現する。

揮発成分の水蒸気改質とチャーの水蒸気ガス化が進行する反応炉は、体積基準のチャー炭素量と総表面積を最大にできる粒子移動層から成る。この反応系のひとつの特徴は、チャー表面で高い運動性と適度な揮発性を持つアルカリ金属触媒によってチャーのガス化（④）、総括ガス化速度＝チャーの流入速度）とタールの消去（⑤）を確実なものにすることである<sup>9,10)</sup>。シリカ・アルミナ等の鉱物質との反応によるカリウムの損失は、それに見合う量のカリウムの原料への担持（例えばカリウム炭酸塩水溶液のスプレー）によって補うことができる。また、チャー粒子層底部の温度が600℃程度であれば、上部で揮発したカリウムを下流に逃すことなく捕捉できる<sup>9)</sup>。カリウムは、塩素や水蒸気が共存すると、反応器

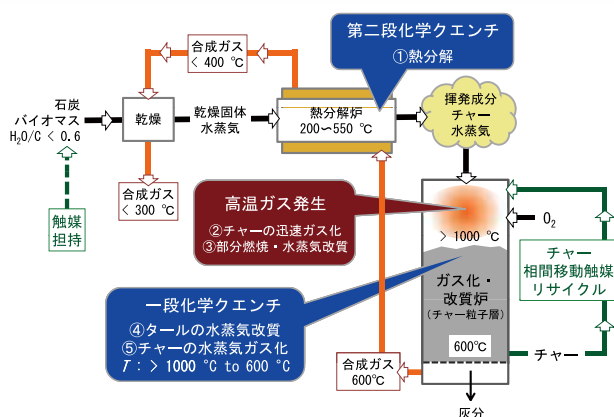


図3 逐次並列反応の時空間分解，再編成・統合ならびに多段化学クエンチの概念を適用したガス化反応系の概念図

壁材料の腐食を引き起こす可能性が懸念される。その場合、揮発性のないナノ多孔性の酸化鉄微粒子（低品位鉄鉱石由来）を石炭に予め付着担持し、触媒として機能させるなどの方法が考えられる。触媒としての役割を終えた酸化鉄・鉄（例えば Fe/FeO/C 混合物）は製鉄原料としてのシーケンシャル利用が可能である<sup>11)</sup>。熱分解による合成ガスの化学クエンチは熱交換によるが、著者が関わったパイロット規模バイオマス炭化プロセスの開発では、十分な熱交換速度を達成できることを確認している。

ここに提案する化学クエンチは、中高温ガスの顕熱を化学再生するには、「その温度で迅速に進行する反応を適切に組み合わせる」必要があるという原則に従ったものであり、従来のガス化ではそのような概念は適用されてこなかった。ただし、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ あるいはそれ以上の温度幅の化学クエンチを達成するためには、ガス化に含まれる逐次・並列反応の適切な時間・空間速度マッチングをおこなう必要があることは言うまでもない。

## 2.2 本研究の進捗

本研究は、 $T_{\text{exit}} < 400\text{ }^\circ\text{C}$ となる低温迅速ガス化の概念、具体的には、図3に一例として示した多段反応器システムの有効性をベンチ規模模擬実験研究によって明らかにし、化学エネルギー損失を現状よりも大きく低減する第四世代ガス化の概念を実証することを目的とする。詳細は省略するが、図3に示したプロセスの机上検討結果によれば、 $T_{\text{exit}}$ を $300\text{ }^\circ\text{C}$ 程度にした熱自立システムによって、化学エネルギー損失を5%未満にできる。

本研究は、本年2月開始して以降、木質バイオマスを原料として図3に示した①～⑤を含む工程を模擬した連続試験等を実施中である。現在までに、適量のカリウム触媒をチャーあるいは原料に添加することによって、 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ で揮発成分・チャー同時水蒸気改質・ガス化が可能であり、チャーの水洗によってカリウムを容易に回収し、水溶液は原料にスプレー担持できることを示すに至っている<sup>9)</sup>。すなわち、④と⑤を担う粒子移動層の上部において揮発成分を酸素・水蒸気と混合して前者の一部を部分燃焼するとともに、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ を超える高温ガスを生成し、このガスを「化学的にクエンチすべき」ガスとして粒子移動層へと供給する方法によって揮発成分とチャーを全量合成ガスに転換できる可能性を示した。

提案プロセスでは、熱分解において生成したチャーの一部を取り出すことができる。このチャーは、再加熱時のタール発生量が $0.01\text{ wt}\%$ 未満であるので、タール処理を必要としないチャーの低温ガス化や高温プロセスガスの化学クエンチに最適な合成ガス原料である。これまでに、チャーを高温まで再加熱したときの芳香族発生特性を詳細に検討し、褐炭およびバイオマスからタールフリーかつ高活性のチャーを製造する条件を明らかにした。

## 3. おわりに

本稿では、化学エネルギー損失を最小化するための固体炭素資源ガス化プロセスのアイデアと実現に向けての研究プロジェクトの概要を述べた。逐次並列反応の時空間的分解と再編成・統合、多段化学クエンチ等の概念の実証を通じて反応工学の進展に寄与したいと考えている。諸兄のご助言を賜れば幸甚である。

### 引用文献

- 1) Bazardorj, B. *et al.* : *Fuel*, **85**, 340-349 (2006)
- 2) Matsuhara, T. *et al.* : *Energy Fuels*, **24**, 76-83 (2010)
- 3) Maaek, O. *et al.* : *Energy Fuels*, **23**, 4496-4501 (2009)
- 4) Hosokai, S. *et al.* : *Fuel*, **87**, 2914-2922 (2008)
- 5) Keown, D.M. *et al.* : *Fuel*, **87**, 1127-1132 (2008)
- 6) Sonoyama, S. *et al.* : *Energy Fuels*, **20**, 1294-1297 (2006)
- 7) Kitsuka, T. *et al.* : *Energy Fuels*, **21**, 384-394 (2007)
- 8) Zhang, L. *et al.* : *Fuel*, in press (2012)
- 9) Sueyasu, T. *et al.* : *Energy Fuels*, dx.doi.org/10.1021/ef201166a (2011)
- 10) Hosokai, S. : *Energy Fuels*, dx.doi.org/10.1021/ef2003766 (2011)
- 11) Kudo, S. : *Fuel*, doi : 10.1016/j.fuel.2011.06.074 (2011)