

研 究 成 果

<p>テーマ：家畜排せつ物の低温ガス化技術の開発 サブテーマ： 小テーマ：低温ガス化実証運転</p>
<p>テーマリーダー（所属、役職、氏名）：群馬大学（共同研究員）宝田恭之 研究従事者（所属、役職、氏名） （財）群馬県産業支援機構（雇用研究員）Xiao Xianbin、Meng Xianliang、Hanny Johannes Berchmans；（雇用技術員）小川由起子、長沢弥生 群馬大学（共同研究員）宝田恭之、志賀聖一、荒木幹也、尾崎純一、松井雅義 鈴木商工（株）（共同研究員）渡邊純一、松下勝典</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標 ①研究の概要 【運転関係】 家畜の排せつ物を約600℃で熱処理することによって、水素やメタンなどのクリーンなガスを生成する技術を確立した。低温ガス化のために、常温ではタール化する重質系の熱分解物を前述の軽質のガスに高効率に変換するニッケル系の触媒を開発し、低品位な褐炭にニッケルを担持させる製造方法を確立した。1 kg / 時、5 kg / 時の処理能力を備える内部循環型流動床ガス化装置を用いて連続運転を行い、運転条件の最適化を図るとともに、生成するガス成分の制御も可能とした。低温ガス化技術のカギを握る触媒に関しては、触媒の長寿命化、触媒再生、助触媒等について検討した。さらに、生成されたガスを用いてガスエンジンを問題なく運転することができた。このように、エネルギー密度が低い畜産バイオマス为原料として、低温でガス化を行うことで効率良くエネルギーに転換することができた。</p> <p>【再生触媒を用いたガス化実験】 バイオマスの低温ガス化の実用化を図るためには、タールを効率良く分解・改質することが可能である触媒の寿命評価と劣化対策が重要である。ガス化プロセスは、バイオマスの熱分解、そして生成タールのNiを主成分とする触媒を用いた改質反応からなる。このとき、熱分解時に副生するタールにより、Ni触媒の表面に炭素が析出し、触媒活性が低下する。そこで、安価かつ長寿命の触媒系の開発が重要な課題となる。</p> <p>本研究の目的は、上記要件を満たす触媒系を開発するため、低温ガス化反応で生成するタールからの炭素析出挙動を詳細に検討し、そして、それを踏まえた触媒系の提案を行うことにある。具体的には、（1）低温ガス化における析出炭素源の解明、（2）助触媒によるニッケル／アルミナ触媒の炭素析出耐性付与、（3）カーボン担体によるニッケルの耐炭素析出抑制効果付与を実施することで、安価かつ長寿命の低温ガス化用触媒開発の方向性を与えることを行った。</p> <p>②研究の独自性・新規性 【運転関係】 600℃で有機物をタールの発生が無く熱分解して水素やメタンなどのガスを得る技術である、600℃で処理を行うことは世界最先端の技術である。このためにニッケル系の触媒を用いるが、ニッケルの担持材料として低品位な褐炭を使用することができる。ニッケルは、群馬県に無電解ニッケル工場が多くあり、ここから排出されるメッキ廃液を用いることができる。さらに、PH調整剤として畜産尿廃液を用いることも可能であることがわかった。つまり、地域で排出される廃棄物を資源とすることが可能であり、他に例を見ない新規性を備えている。ニッケル系の触媒を用いることで、窒素や塩素を含む家畜排せつ物を原料としても、シアンや塩素化合物が排出されないことを確認している。このことは、炉の構造を単純化するために貴重な情報を得ることができた。</p> <p>【再生触媒を用いたガス化実験】 バイオマスガス化は、通常800℃以上の高温で行われる。これに対して、本プロジェクトで開発する低温ガス化は、500～600℃の温度領域でのガス化を狙ったものであり、それ自体で新しい。従来法では、炭素析出による触媒の失活は、タール成分として含まれる芳香族系化合物により引き起こされるとされてきたが、低温ガス化では環化・芳香族化していない炭化水素により引き起こされると考えられる。この観点より炭素析出および失活を検討した研究は少ない。</p> <p>本研究では、さらに、ガス化触媒の担体として従来用いられてきたアルミナに替わり、カーボン</p>

材料を用い、活性および耐炭素析出性を持つ触媒を開発するという、独自性の高い検討も行っている。カーボン材料は、炭素原子の持つ結合様式の多様性、異種元素との反応性、多孔性といった観点から、多様な応用が得られ、また現在も新たな可能性が模索されている材料である。例えば、我々が発見した燃料電池触媒として働くカーボンアロイ触媒は、新しいカーボン材料の利用展開を拡張した典型的な例である。異なる性質を有するカーボン材料の表面にニッケル粒子を担持した場合、少なからず担体の影響を受けて反応特性の変化することが予想され、その系の選択いかんによっては、目的とする触媒を得ることができると考えた。これは、担体効果を用いた触媒特性の制御を目指すものである。しかしながら、担体としてのカーボン材料の相違に着目し、検討した研究はない。この点に関して、本研究は非常に独自性の高いものであるといえる。

③研究の目標

【運転関係】

[フェーズⅠ]

二段式反応炉を用いたガス化条件の確立や生成ガス成分分析を行うとともに、原料バイオマスの性状を把握する。装置化を図るために、コールドタイプの流動床モデル装置を用いて流動条件の設定を行う。これらの基礎データを基にして、小型連続式内部循環型流動床ガス化装置（1 kg/時）を設計、製作する。モデルガスを用いてガスエンジンの運転条件を設定する。

[フェーズⅡ]

小型連続式内部循環型流動床ガス化装置を用いて運転条件を確立する。原料供給方法や触媒層の位置、炉の構造、飛灰の回収など炉のスケールアップに必要なデータを蓄積する。また、触媒性能を備える流動媒体を探索する。さらに、畜産現場に設置した連続式内部循環型流動床ガス化装置（5 kg/時）を連続運転することでガス化装置の最適化を図る。このような運転データを基にして、実用規模低温ガス化炉（20 t/日、100 t/日）の概念設計を行う。生成ガスを用いてガスエンジンを運転し、発電、充電を行う。

【再生触媒を用いたガス化実験】

[フェーズⅠ] 低温バイオマスガス化において、炭素析出による触媒失活を引き起こす有機物種の検討を行う。具体的には、結合様式の異なる炭化水素、含酸素、含窒素化合物を用い、これらの市販Ni/Al₂O₃上での炭素析出挙動を検討することで、上記目標を達成する。

[フェーズⅡ] フェーズⅠで明らかにしたアルカンおよびアルケンを用いて、これらの有機物からの炭素析出を抑制する触媒系を探索する。その方針としては、Mg系助触媒の添加および炭素系担体の利用を取り上げた。

研究の進め方及び進捗状況

【運転関係】

[フェーズⅠ]

二段式反応炉を用いた実験から、ガス化反応時に添加する過熱水蒸気量と生成ガス成分との関係を明らかにした。ニッケル担持褐炭触媒は、市販のニッケル担持アルミナと比較して同等の触媒効果を示すことを確認した。豚糞、鶏糞、牛糞由来のコンポストの性状を把握した。豚糞コンポストについては、複数の農家、季節変動について調査した。コールドタイプの流動床モデル装置で流動条件を設定した。小型連続式内部循環型流動床ガス化装置を設計、製作して試運転を行った。モデルガスを用いてガスエンジンの運転条件を設定した。

[フェーズⅡ]

小型連続式内部循環型流動床ガス化装置を用いて運転条件を確立した。最適な運転条件・ガス化条件とするために、原料供給フィーダー、触媒層の位置、飛灰回収などについて改良を加えた。生成ガスやチャーについて詳細な分析を行った。さらに、天然鉱物のリモナイトがタール分解に高活性であることを見出した。

畜産現場に設置した連続式内部循環型流動床ガス化装置を連続運転し、原料投入方法、過熱水蒸気供給方法などについて検討を行うことで、運転条件の最適化を図った。生成したガスをガスエンジンに供給することで発電可能であった。実用化を図るため、ここで得られたデータを基に、20 t/日及び100 t/日処理能力を備える実用機の概念設計を行った。

生成ガスをそのまま用いて、ガスエンジンの運転、発電、充電を行った。

【再生触媒を用いたガス化実験】

[フェーズⅠ]

400～650℃域での炭素析出反応は、アルカンもしくはアルケンにより引き起こされることを明らかにした。

[フェーズⅡ]

炭素析出の抑制されたNi/Al₂O₃ベース触媒の調製法を見いだした。また、カーボン担体とすることで、炭素析出反応の抑制されることも見いだした。

主な成果

具体的な成果内容

【運転関係】

(1) ニッケル担持褐炭を触媒として活用することにより、600℃で家畜排せつ物の完全ガス化を実現することができた。触媒効果により、生成する窒素化合物を無害の窒素分子に分解した。

(2) 天然鉱物のリモナイトがタール分解に高活性であることを見出した。

(3) 触媒層を有する内部循環型流動床ガス化装置により、高効率な連続ガス化を達成した。

(4) 生成ガスから極めて高い効率(29%)なガスエンジン発電を実現した。

特許件数：9件 論文数：21件 口頭発表件数：57件

【再生触媒を用いたガス化実験】

(1) 低温ガス化時の炭素析出に関わる有機物

n-ヘキサン、1-ヘキセン、シクロヘキサン、ベンゼンを用いたNi/Al₂O₃触媒上への炭素析出挙動を検討し、この温度領域における主たる析出炭素源化合物は、従来の高温ガス化時に想定されているベンゼンではなく、より脂肪族炭化水素であることを明らかにした。さらに、アセトン、アセトニトリル、メタノールなどのヘテロ原子を含む化合物からの炭素析出は無視できるほど少ないことも明らかにした。

(2) マグネシウムを添加したNi/Al₂O₃系触媒

アルカリ土類金属を市販Ni/Al₂O₃触媒に添加し、n-ヘキサンに対する炭素析出挙動を検討した。その結果、Mgの添加が最も効果的であることが判明した。これを基に、Al₂O₃担体にニッケルとマグネシウムを導入する順序を変え、その炭素析出に及ぼす影響を検討した。炭素析出挙動は、添加順序に大きく依存し、NiとMgを同時に含浸担持する方法が最も良好な炭素析出抑制効果を示すことを見いだした。さらに、この効果をバリア層の形成により説明するモデルをたて理解を行った。この触媒は、実際のバイオマスに対しても有効に働くことが分かった。

(3) カーボン系担体を用いたNi触媒

担体として、燃料電池触媒活性を有するナノシェルカーボン、カーボンブラックそして褐炭を取り上げ、それらにNiを導入し、得られた触媒の炭素析出挙動を検討した。その結果、炭素析出量は担体に用いたカーボン材料に大きく依存し、カーボンブラック>ナノシェル>褐炭の順になることを見いだした。また、修飾褐炭から調製したカーボン材料を利用することで、さらに析出量が低減されることも見いだした。

特許件数：3件 論文数：12件 口頭発表件数：26件

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

【運転関係】

600℃でタールの発生が無く、完全ガス化を実現した例は世界で初めてである。従来は、有機物のガス化を行う際にタールが発生し、機械トラブルの原因となっていた。開発したニッケル担持褐炭のようにニッケル系の触媒を用いることで、低温での処理を可能とした。生成ガス成分は、過熱水蒸気の供給、触媒との接触時間等で制御することが可能である。国際会議で発表を行い高い評

価を得ている。国内の他の技術と比較すると、冷ガス効率、エネルギーの変換効率ともに高く、本技術の優位性を示している。高効率でのガスエンジン発電は、他と比較して優れている。

【再生触媒を用いたガス化実験】

炭素析出量が、市販Ni改質触媒に比べて、Ni-Mg/Al₂O₃触媒で7分の1、褐炭系で72分の1まで低減されるという驚異的な値を出すことができた。

2 実用化に向けた波及効果

【運転関係】

本技術については、各種展示会、説明会、HPでの情報提供を行っているが、多くの企業からの問い合わせや施設見学の申込みが来ており、関心の高さをうかがうことができる。

低温ガス化技術は、畜産バイオマスをはじめ木質系バイオマス、農業系バイオマス、下水の余剰汚泥、食品残渣など幅広い分野のバイオマス資源を原料とすることができる。

安価な触媒製造、得られたエネルギーの用途、残渣からの資源回収など、幅広い分野への技術的・経済的波及効果を見込むことができる。

【再生触媒を用いたガス化実験】

本触媒は、炭化水素の熱分解による炭素析出を抑制するため、ガス化の他にも種々の熱処理工程への応用も可能である。

残された課題と対応方針について

【運転関係】

実用機の詳細設計を行うため、現在の装置からスケールアップを図る必要がある。本事業参画企業を中心とした産学官連携体制を強化して、新たな研究資金を獲得する。畜産農家の協力が必要であることから、畜産農家との連携を密にしていく。

本技術の波及効果が大きいことから、今後も普及・啓発、情報提供を積極的に推進する。

【再生触媒を用いたガス化実験】

炭素析出抑制がカーボン系担体とマグネシウム助触媒といった、二つの異なる因子よりもたらされることが分かった。さらなる高性能化のためには、そのメカニズム解明が重要である。今後、この点について検討を加えていく。

	J S T負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合 計
	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	小計	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	小計	
人件費	0	10,130	14,636	11,998	13,661	9,164	59,589	1,503	33,703	31,535	16,566	16,224	10,691	110,233	169,812
設備費	0	69,584	55,002	12,055	23,521	2,704	162,866	0	0	0	0	0	0	0	162,866
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	0	22,645	35,561	24,049	30,176	13,899	126,330	4,353	14,898	7,143	4,649	3,312	3,159	37,513	163,843
旅費	0	1,176	776	933	402	125	3,413	153	769	65	759	2,841	2,468	7,054	10,467
その他	0	0	0	0	0	0	0	32	332	716	335	325	143	1,883	1,883
小計	0	103,535	105,975	49,036	67,760	25,892	352,198	6,040	49,702	39,459	22,309	22,702	16,461	156,674	508,872

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T負担による設備：小型連続式内部循環型流動床ガス化装置(1 kg/時) 元素分析装置
 地域負担による設備：ガスクロマトグラフィー X線回折装置 液体クロマトグラフィー

※複数の研究課題に共通した経費については按分してください。