

2.2.2 燃料半回分式反応器実験

Fig. 2 に燃料半回分式反応器実験における装置概要を示す。まず、N₂ガスを反応管下部から 1.5 L/min, 反応管燃料投入部か 0.5L/min で供給した。次に反応管上部の触媒層 (20 g) を 600 °C, 下部の燃料層を 400 °C に加熱した後、燃料 (0.5 g) を 5 分毎に投入した。この過程の生成ガスを捕集し、GC で分析した。タール分解率は Fig. 2 における① - ⑥の器具を重量測定することにより算出した。触媒は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX : QUANTAX 70) によってコーキング特性を調べた。

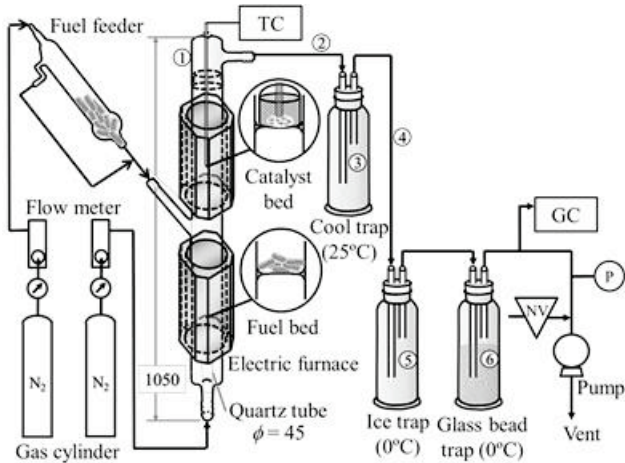


Fig. 2 Experimental apparatus with semi-batch reactor.

3. 実験結果および考察

3.1. 酸素濃度がタール分解効果および生成ガスに及ぼす影響

Fig. 3 は、酸素濃度 0%, 1% および 2% において触媒 DCC (市販品) と BZ001 (開発品) のタール分解率を比較した図である。酸素濃度 0% におけるタール分解率は、DCC と比較して BZ001 は約 40% 高かった。これに対して、酸素濃度 1% および 2% におけるタール分解率は、DCC と BZ001 は同程度であった。すなわち、BZ001 には酸素濃度 0% において市販品にはない高いタール分解率を示すことが確認された。

Fig. 4 は、酸素濃度 0% 時、生成した H₂, CO および CO₂ 量 を無触媒 (NONE), DCC, BZ001 について比較した図である。H₂ は、DCC では NONE に対して約 1.3 倍の増加、BZ001 では約 2.7 倍の増加が見られた。同様に、CO, CO₂ 生成量においても、DCC より BZ001 の生成量は上回る結果となった。

O₂ = 0% の条件では、触媒で分解されたタール中炭素は、燃料中酸素と化合し CO または CO₂ として放出されるものと考えられる。すなわち、BZ001 は DCC よりも酸化力が強いと評価できる。タール中炭素が触媒で酸化されると、タール中水素は H₂ または H₂O として放出されると考えられる。BZ001 の H₂ 生成量が増加した原因は酸化力が強いことが要因と考えられる。

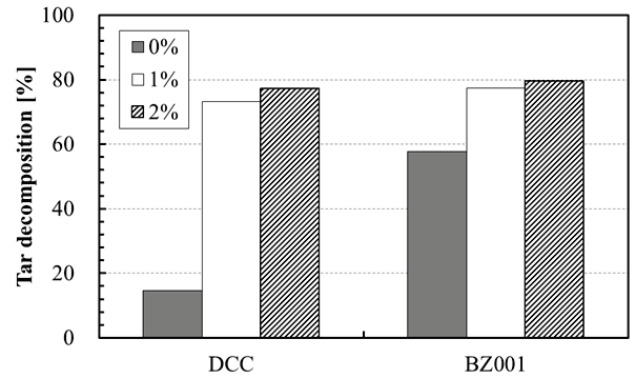


Fig. 3 Tar decomposition at O₂ = 0, 1, 2% for two catalysts.

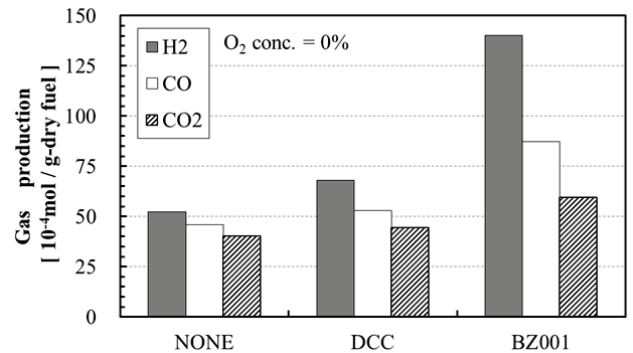


Fig. 4 Effect of catalysts on generated gas composition.

3.2. 金属種がタール分解効果に及ぼす影響

Fig. 5 (A) は、DCC と BZ001, BT001, SZ001 および ST001 のタール分解率、(B) は DCC と BZ002, BT002, SZ002 および ST002 のタール分解率を比較した図である。また、いずれも酸素濃度 0% 時である。ここで比較した触媒は、同じ金属系の混合 (A: Co 0.1 B: Mn 0.1) と担持 (Ni 0.1) 物からなる触媒である。

Fig. 5(A) と (B) を比較すると、それぞれの系において BZ001 および BZ002 が最も優れたタール分解効果を持つことが確認された。これはもう一つの観点では、BaZrO₃ 系の金属酸化物を基材にした触媒が最もタール分解効果があることを示している (Table 2 参照)。

触媒の基材となる金属酸化物 (ここでは BaZrO₃ と SrZrO₃) はその種類によって電気陰性度が異なることから、同じ触媒金属 (ここでは Co, Mn) を混合・担持してもその酸化力 (酸化数) には変化が生じると考えられる。本研究の範囲内では、BaZrO₃ を基材として Co/Ni あるいは Mn/Ni を混合/担持した場合、最もタールの酸化力が強く、O₂ = 1, 2% 時の酸素存在下においても同様の傾向が見られた (Fig. 3 参照)。

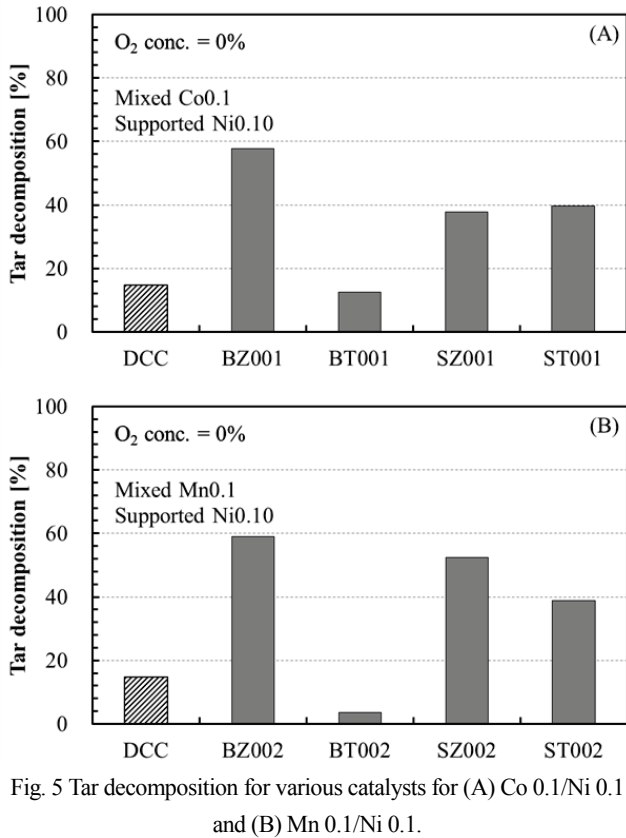


Fig. 5 Tar decomposition for various catalysts for (A) Co 0.1/Ni 0.1 and (B) Mn 0.1/Ni 0.1.

3.3. タール分解触媒の連続使用による影響

3.3.1 タール分解率への影響

Fig. 6 は、触媒として同一の BZ001 を連続的に用いて、3 時間毎に合計 12 時間分のタール分解率を比較した図である。タール分解率は 30 – 35% の間で変化し、同一触媒を連続的に 12 時間使用しただけでは、タール分解率の明らかな減少がないことが確認された。

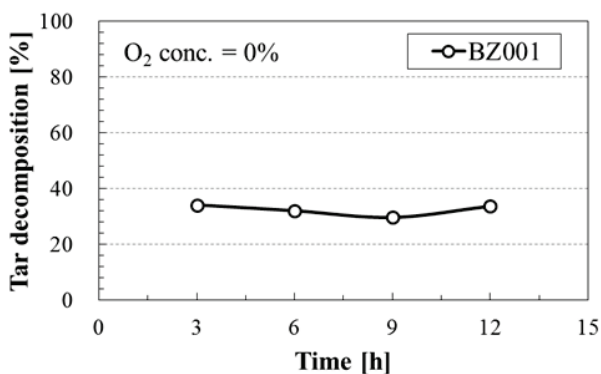


Fig. 6 Effect of reaction time on tar decomposition.

3.3.2 触媒表面への影響

Fig. 7 は、BZ001 触媒全体の (A) 実験前と (B) 3 時間後および (C) 12 時間後を比較した図である。触媒は時間経過に連れて黒変していることが確認された。

Fig. 8 は、触媒表面の EDX 分析結果を実験前の主要成分量を wt%₀ (白色部)、各実験時間後を wt%_i (黒色部) として時間

経過に対する主要成分の変化を示した図である。触媒表面の C 成分の割合は増加しているのに対して (wt%_i/wt%₀ > 1), その他の金属成分は減少していることが確認できた (wt%_i/wt%₀ < 1)。また、これらの成分が実験時間を増加させても変化しないことを確認できた。

これらから、この黒変の原因が触媒表面上での炭素の析出 (コーキング) によるものであることが理解できる。コーキングが生成すると一般的に触媒が失活するが、触媒表面のコーキングが進行しても触媒のタール分解性能に影響しないことが確認された (Fig. 6 参照)。すなわち、BZ001 触媒は表面で以下の反応 (1), (2) のように、「タール分解によるコーキングの生成」と「燃料から発生する水分による炭素の水蒸気ガス化」が同時に起こっていることが考えられる。

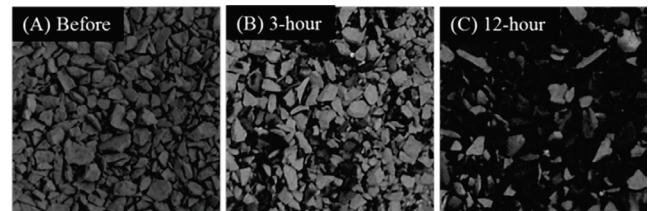


Fig. 7 Photo images of the catalysts for (A) Before, (B) 3-hour, (C) 12-hour an experiment.

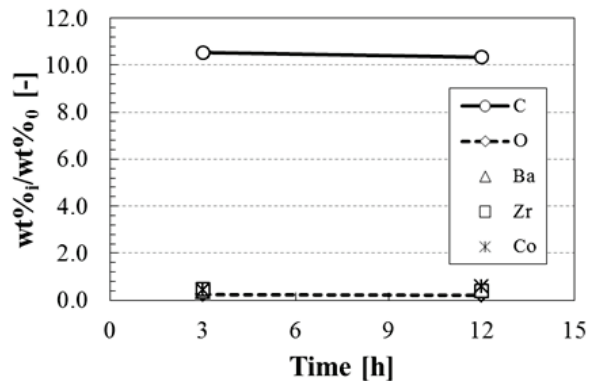


Fig. 8 Effect of reaction time on catalysts surface major components.

4. 結言

無酸素状態において、開発品触媒が優れたタール分解効果を有していることを明らかにした。その中でも、BaZrO₃ を基材として Co/Ni を混合/担持した触媒がもっともタール分解に優れていた。また、この触媒は 12 時間連続的にタール分解を行う耐久性があることを明らかにした。

参考文献

- 1) TANIGUCHI, M., et al, J. Jpn. Inst. Energy, 88, 906-911 (2009)
- 2) SAKURAI, Y., SHOJI, T., NORINAGA, K., HAYASHI, J., J. Jpn. Inst. Energy, 88, 894-899(2009)
- 3) TOMISHIGE, K., Li, D., J. Jpn. Inst. Energy, 90, 499-504(2011)