

51. 種々のタール分解触媒の特性評価

(岐阜大学院・環エネ)○富田敦史, 神原信志, (村田製作所)菅原成雄, 斉藤芳則,
(岐阜大学院・環エネ)隈部和弘, 守富寛

Characterization of various catalysts for tar decomposition

○Atsushi TOMITA, Shinji KAMBARA (Gifu University, ERES),
Nario SUGAHARA, Yoshinori SAITO (Murata Manufacturing Co., Ltd.),
Kazuhiro KUMABE, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

Tar decomposition techniques are desired to prevent blockage troubles in biomass gasification processes. In this study, various catalysts were examined to improve the performance of tar decomposition at low oxygen atmosphere. It found that BaZrO₃-based Co or Mn with Ni catalysts were the strongest activity in tar decomposition and syngas generation.

1. 諸言

下水汚泥などバイオマス燃料をガス化するとタールが生成・凝縮し、ガス化プロセス内で閉塞などのトラブルを引き起こすため、タールの減量化または分解処理は重要な課題である。タールの処理技術には、ガス化炉に酸素を吹き込み、生成ガスを1,100°C以上に昇温することによりタールを分解し、タール分の少ないガスを得る部分酸化法がある¹⁾。また、ガス化剤に水蒸気を用い、約1,200°Cでタールを分解する水蒸気ガス化法もある。一方、タール分解触媒を用いることにより、低温ガス化やタール分解によるガス収率向上のメリットがあり、これまでに数多くの研究が行われてきた²⁾³⁾。

本研究では、独自のタール分解触媒を作成し、低酸素雰囲気ガス化条件でのタール分解効果およびその生成ガス組成を調べ、その効果を検討した。

2. 実験

2.1 燃料および触媒

燃料として用いた木質ペレットの工業分析および元素分析を Table 1 に示す。触媒として、ペロブスカイト構造を有した固体に種々の金属を担持したものを作成した。使用した触媒の概要を Table 2 に示す。

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of fuel used.

Proximate analysis [wt%,ad]				Ultimate analysis [wt%,d.a.f]				
Moist.	Ash	VM	FC	C	H	N	O	S
8.59	0.93	73.5	16.9	47.6	6.08	0.14	45.8	0.02

Table 2 Composition of catalysts.

Lot Number	Composition	Lot Number	Composition
BZ001	Ba(Zr0.9Co0.1)O ₃ /Ni0.10	BZ002	Ba(Zr0.9Mn0.1)O ₃ /Ni0.10
BT001	Ba(Ti0.9Co0.1)O ₃ /Ni0.10	BT002	Ba(Ti0.9Mn0.1)O ₃ /Ni0.10
SZ001	Sr(Zr0.9Co0.1)O ₃ /Ni0.10	SZ002	Sr(Zr0.9Mn0.1)O ₃ /Ni0.10
ST001	Sr(Ti0.9Co0.1)O ₃ /Ni0.10	ST002	Sr(Ti0.9Mn0.1)O ₃ /Ni0.10

Lot Number	Content	Composition
DCC	Difference Commercial Catalyst	Containd Ni 10 wt%

2.2 実験装置および方法

Fig.1 に実験装置の概要を示す。まず、酸素濃度を調整した O₂/N₂ ガスを反応管下部から 2.1 L/min で供給した。次に反応管上部の触媒層 (2.0 g) を 600 °C に加熱し、下部の燃料層 (2.0 g) を 20 K/min で 400 °C まで昇温した後保持した。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. 1 における① - ⑤の器具を重量測定することにより算出した。

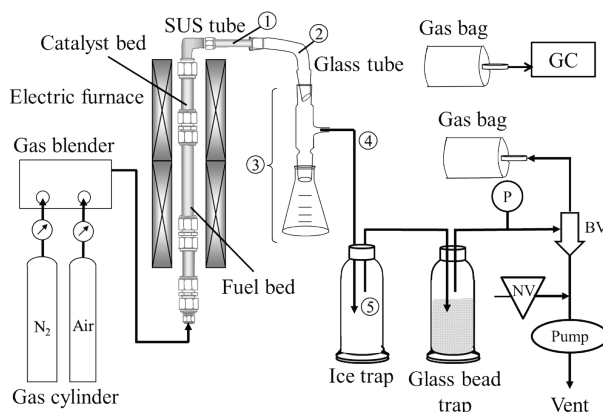


Fig. 1 A schematic diagram of experimental apparatus.

3. 結果および考察

3.1 酸素濃度の影響

Fig. 2 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. 3 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 に対し約 1.3 倍の増加したが、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。

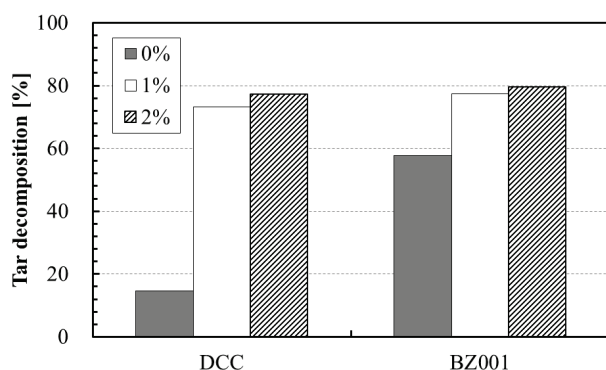


Fig. 2 Tar decomposition at O₂ = 0, 1, 2% for two catalysts.

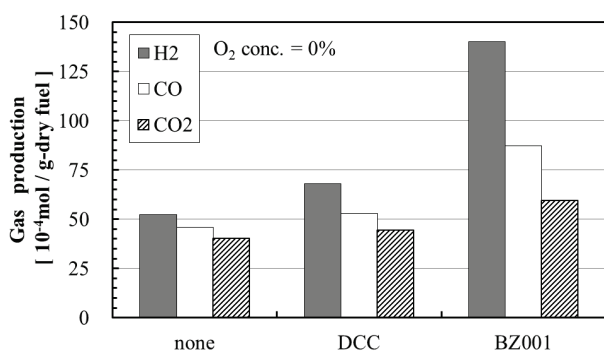


Fig. 3 Effect of catalysts on generated gas composition.

3.2 種々の触媒におけるタール分解効果

Fig. 4 (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。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 0.10) 物からなる触媒である。

Fig. 4(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. 2)。

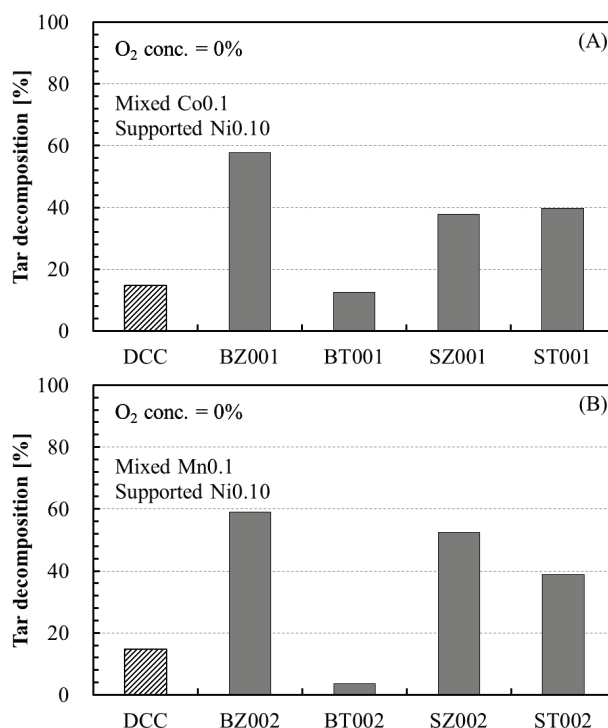


Fig. 4 Tar decomposition for various catalysts for (A) Co 0.1/Ni 0.1 and (B) Mn 0.1/Ni 0.1.

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)