

平成18～19年度

福岡水素エネルギー戦略会議研究開発支援事業

テーマ名

---

# バイオマスからの水素製造技術の開発

西日本環境エネルギー(株)  
福岡県工業技術センター  
産業技術総合研究所  
九州大学

# 西日本環境エネルギー(株)

---

設立：平成2年11月5日

本社：福岡市中央区白金一丁目17番8号

資本金：10.1億円

社長：馬場 敬之

株主：九州電力(株)(100%)

主な事業内容

環境・エネルギー関連事業

・バイオマス発電(宮崎県内にて事業化)

・新エネルギー利活用事業(風力, 地熱)

・分散型電源事業

環境・エネルギーコンサルティング

---

# 研究背景

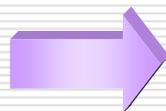
---

- 石油枯渇に伴うエネルギー資源問題
- 化石燃料利用による地球温暖化等の環境問題



**再生可能資源 からの 高効率エネルギー転換技術 の確立**

再生可能資源である  
木質バイオマスからの水素製造



燃料電池技術による  
高効率発電

---

# 研究背景

---

## バイオマス利活用の効果

- 化石燃料代替による温室効果ガスの削減
- 循環型社会の形成
- 農林漁村の活性化

バイオマスの多くは、農林漁村に存在している。

---

# 研究背景

## バイオマス利活用の課題

### □ エネルギー密度が低い

	含水率	発熱量
石炭	10%以下	6,350kcal/kg
木質	50%	3,000kcal/kg
鶏糞	45 ~ 55%	2,000kcal/kg

問題点の解決には・・・

効率よくエネルギーを得る工夫が必要

ペレット化, エタノール化, 炭化etc・・・

# 研究背景

---

## バイオマス利活用の課題

- 資源は豊富だが分散して存在、発生密度が低い  
原料収集・運搬コストが高い。

問題点の解決には・・・

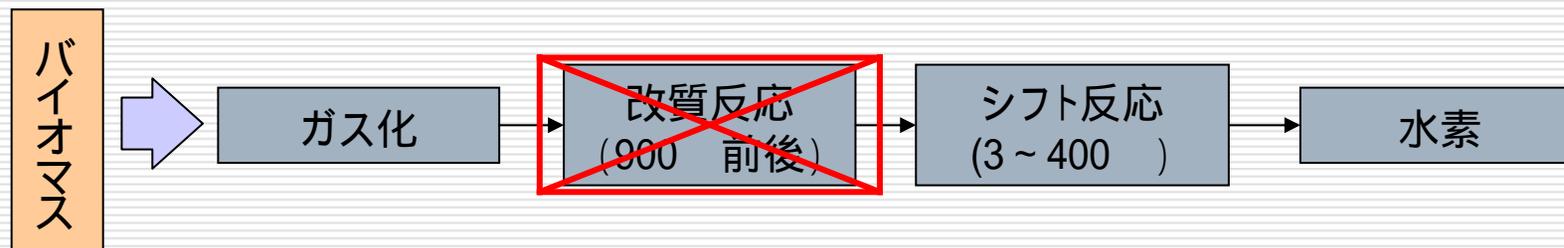
現地調達・現地処理

小規模分散化

---

# 基本コンセプト

収集・輸送不要の小規模(200kg/dayレベル)水素製造システムの開発  
(オンサイト型水素製造システム)



新規ガス化炉 - 触媒反応の組み合わせ  
低温シフト反応による水素濃度向上

# 研究目標

---

- 比較的低温でも水素製造能力の高い触媒の開発

< 触媒に求められる機能 >  
高い水素製造能、タール成分の吸着・分解能、長触媒寿命

- 高活性触媒を使用した高効率ガス化水素製造システムの開発

ガス化反応炉、制御、分離精製工程を含むトータルシステム

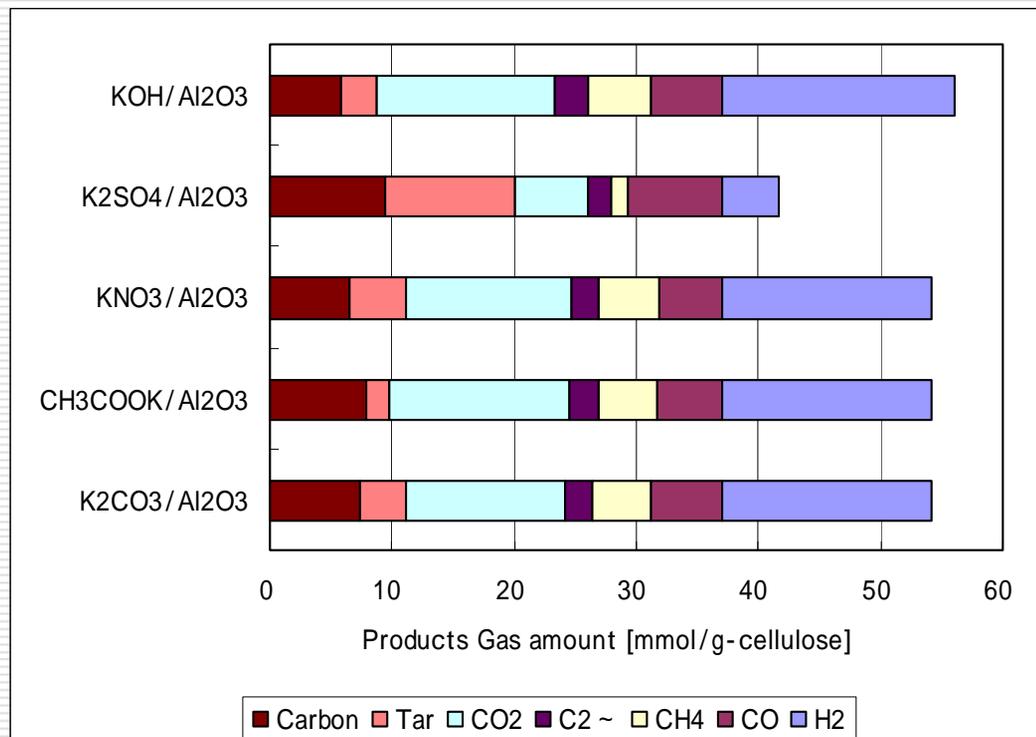
---

# 検討項目

---

- セルロースを用いたモデル反応による検討
    - ・カリウム塩種の影響
    - ・酸素導入量の影響
    - ・水蒸気導入量の影響
    - ・反応温度の影響
  - ベンチスケールガス化装置による検討
    - ・ガス化装置運転条件の影響
    - ・ガス化装置の問題点抽出、及び改良
-

# カリウム金属塩種の影響



< 反応条件 >

反応温度 : 600

触媒充填量 : 5cm<sup>3</sup>

[H<sub>2</sub>O]/[C]=1

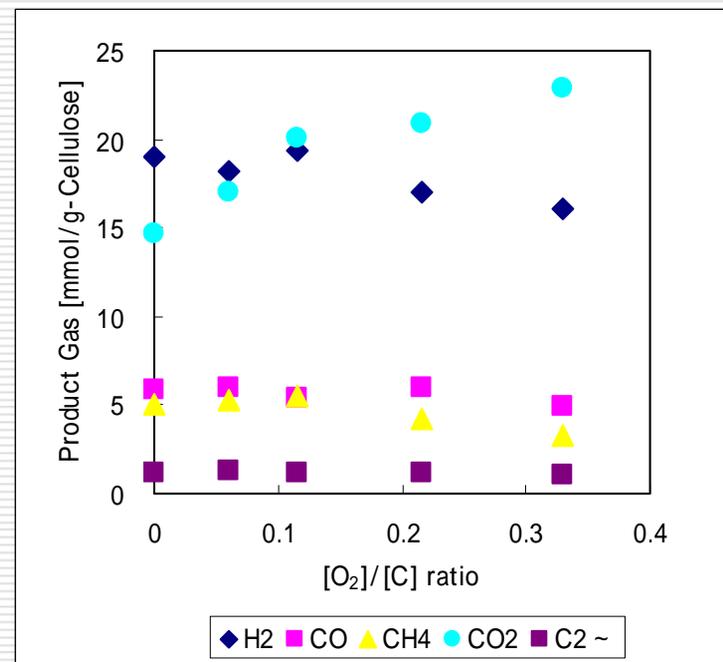
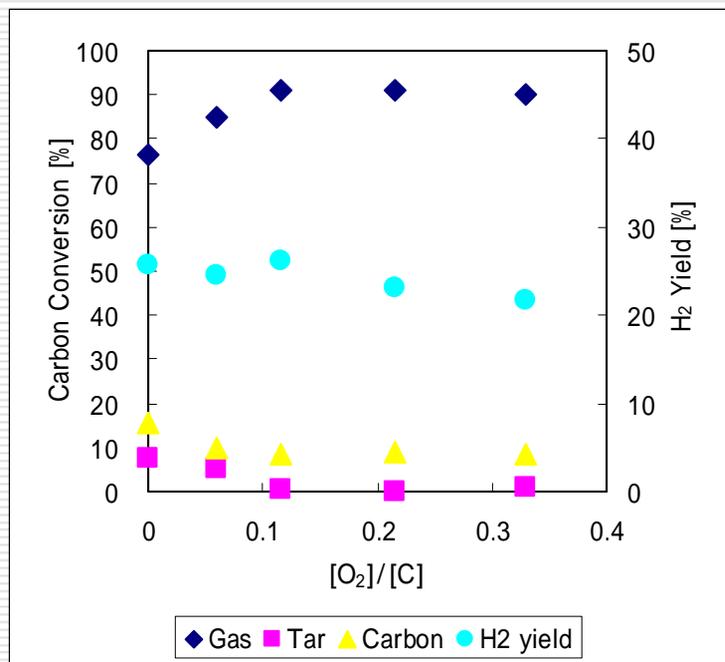
[O<sub>2</sub>]/[C]=0

セルロース供給速度 : 100mg/min

KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒で最も良好な結果が得られた。

KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は焼成工程が不要なため、触媒調製コスト削減が可能

# KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるセルロースガス化反応 における酸素導入量の影響

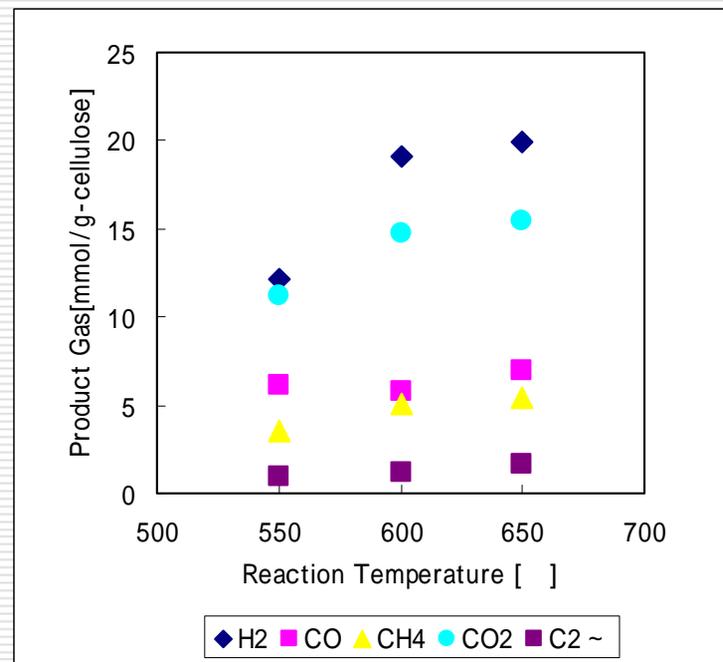
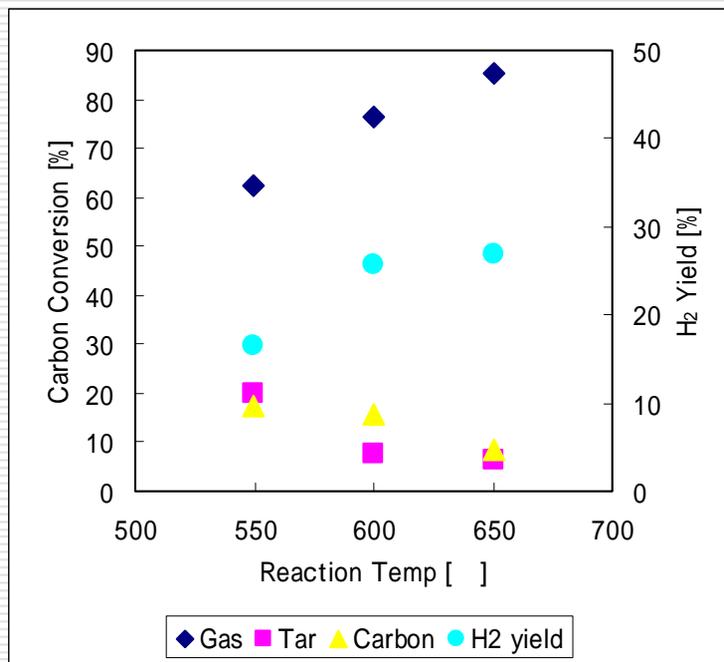


< 反応条件 >

反応温度: 600、[H<sub>2</sub>O]/[C]=1、[O<sub>2</sub>]/[C]=0 ~ 1.2、触媒充填量: 5cm<sup>3</sup>、  
セルロース供給速度: 100mg/min

[O<sub>2</sub>]/[C] = 0.1までは水素収率に大きな影響は無いが、それ以上では  
燃焼反応のため、水素収率が低下する傾向が見られる

# KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるセルロースガス化反応 における反応温度の影響

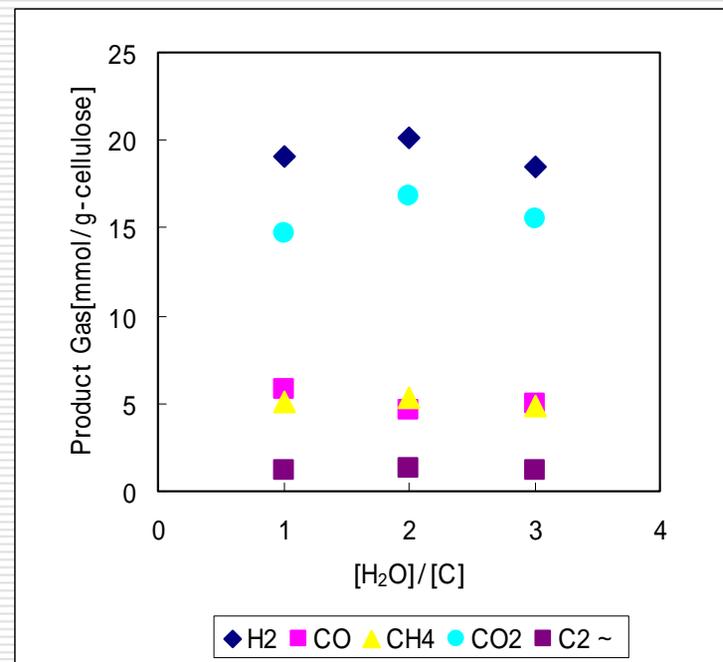
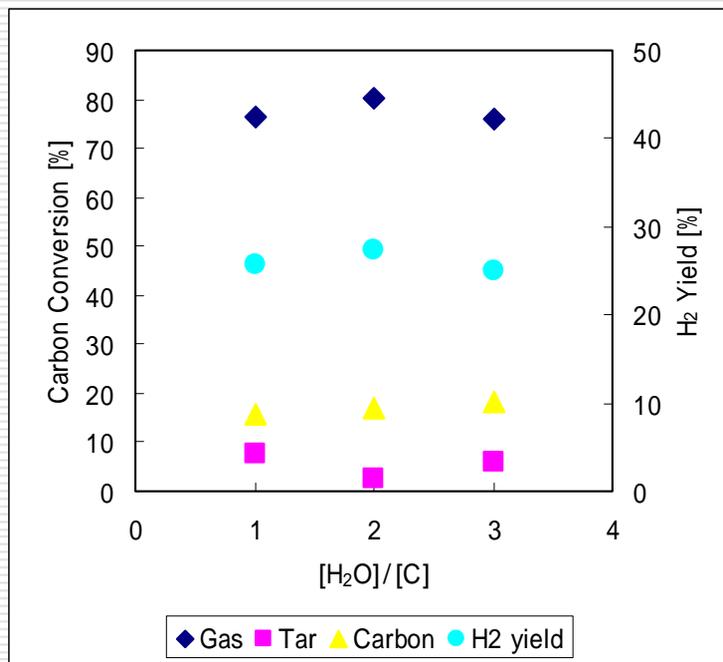


< 反応条件 >

反応温度: 550 ~ 650 °C、[H<sub>2</sub>O]/[C]=1、[O<sub>2</sub>]/[C]=0、触媒充填量: 5cm<sup>3</sup>、  
セルロース供給速度: 100mg/min、

反応温度の上昇によりガス化率、水素収率は向上する。

# KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒によるセルロースガス化反応 における水蒸気導入量の影響



< 反応条件 >

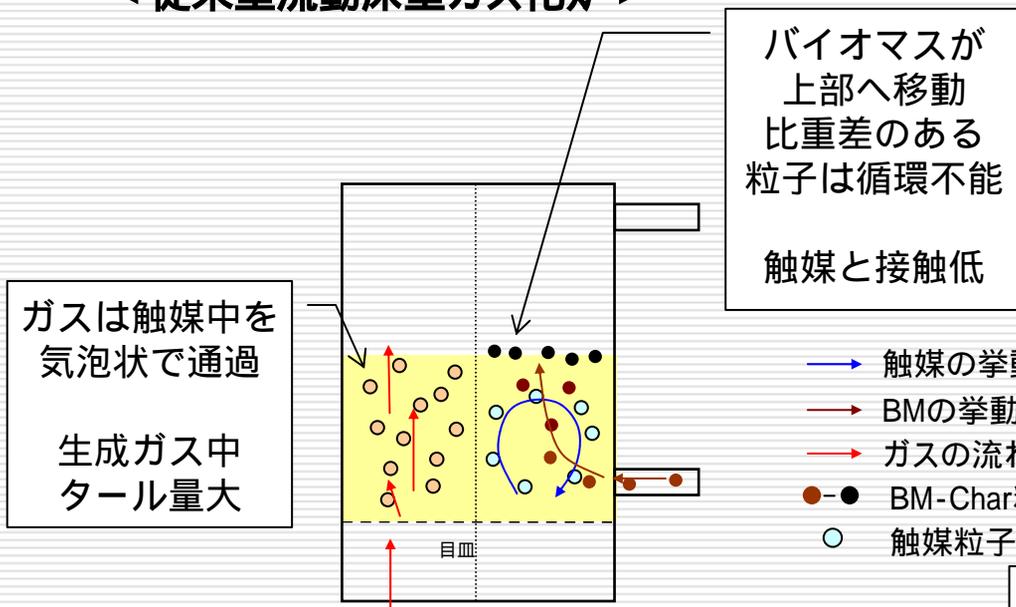
反応温度: 600、[H<sub>2</sub>O]/[C]=1~3、[O<sub>2</sub>]/[C]=0、触媒充填量: 5cm<sup>3</sup>

セルロース供給速度: 100mg/min

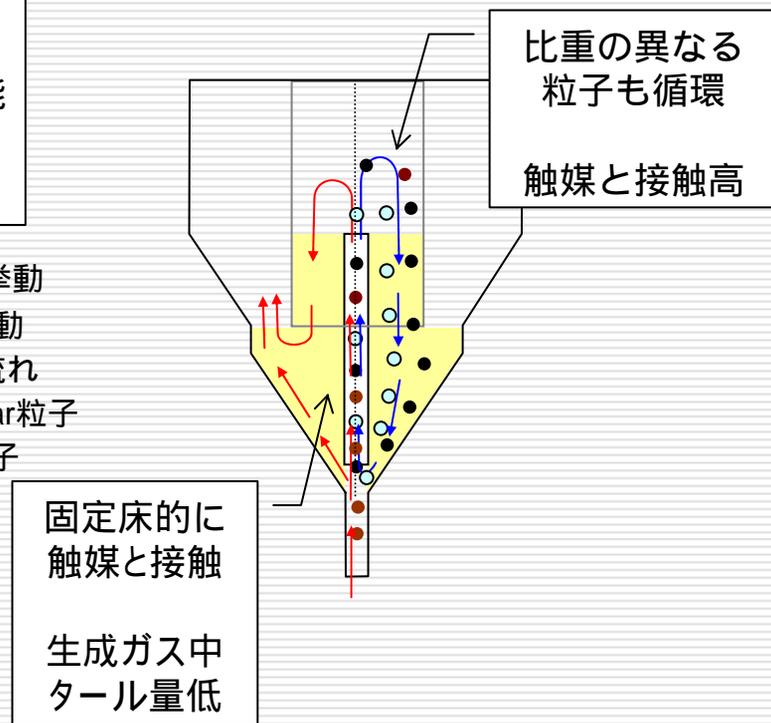
水蒸気導入量 ([H<sub>2</sub>O]/[C]) は1~2程度が最適と考えられる

# 従来の流動床炉と今回製造したガス化炉の比較

## < 従来型流動床型ガス化炉 >



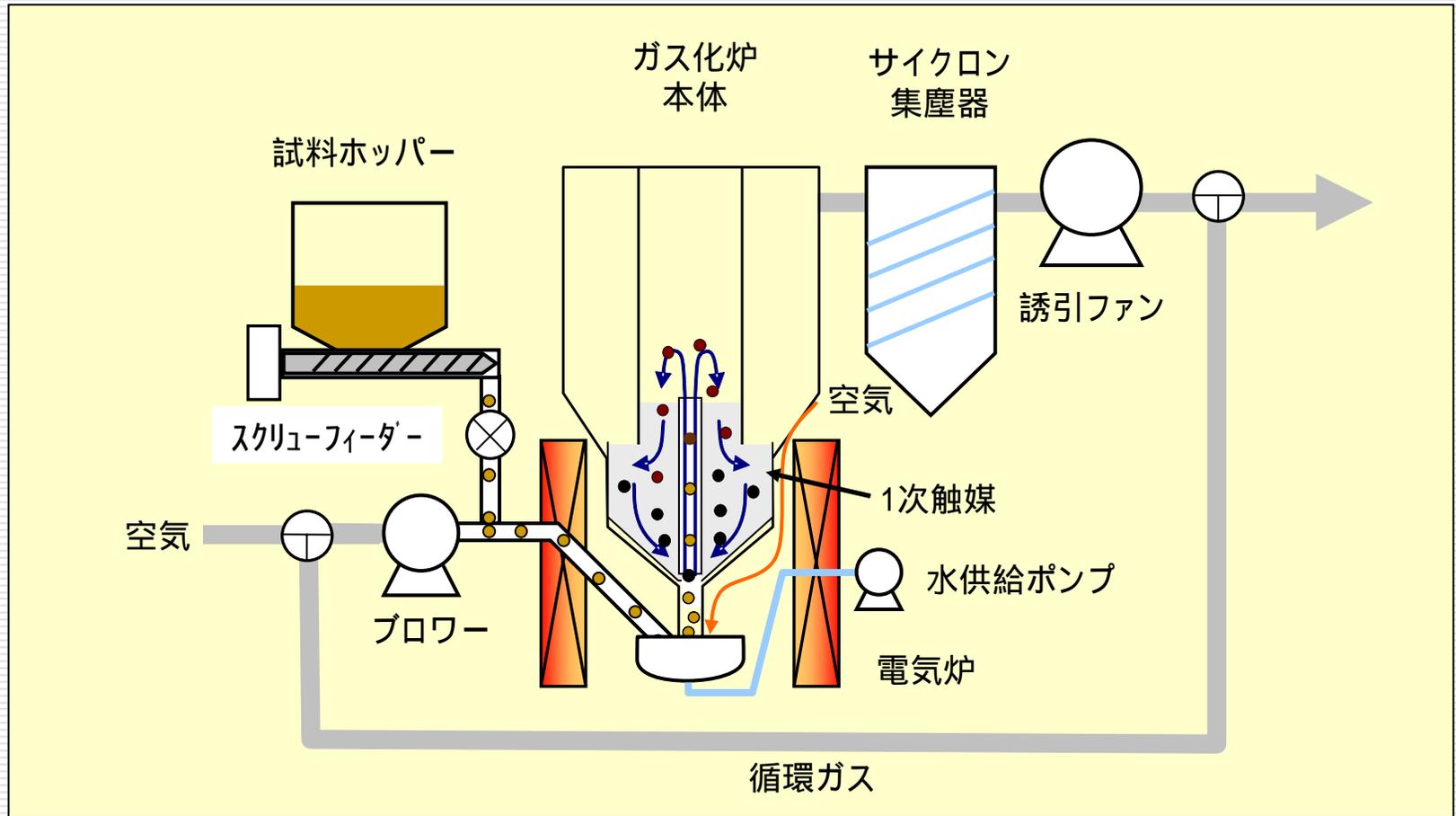
## < 本事業開発のガス化装置 > (上部密閉型二重管式噴流床型)



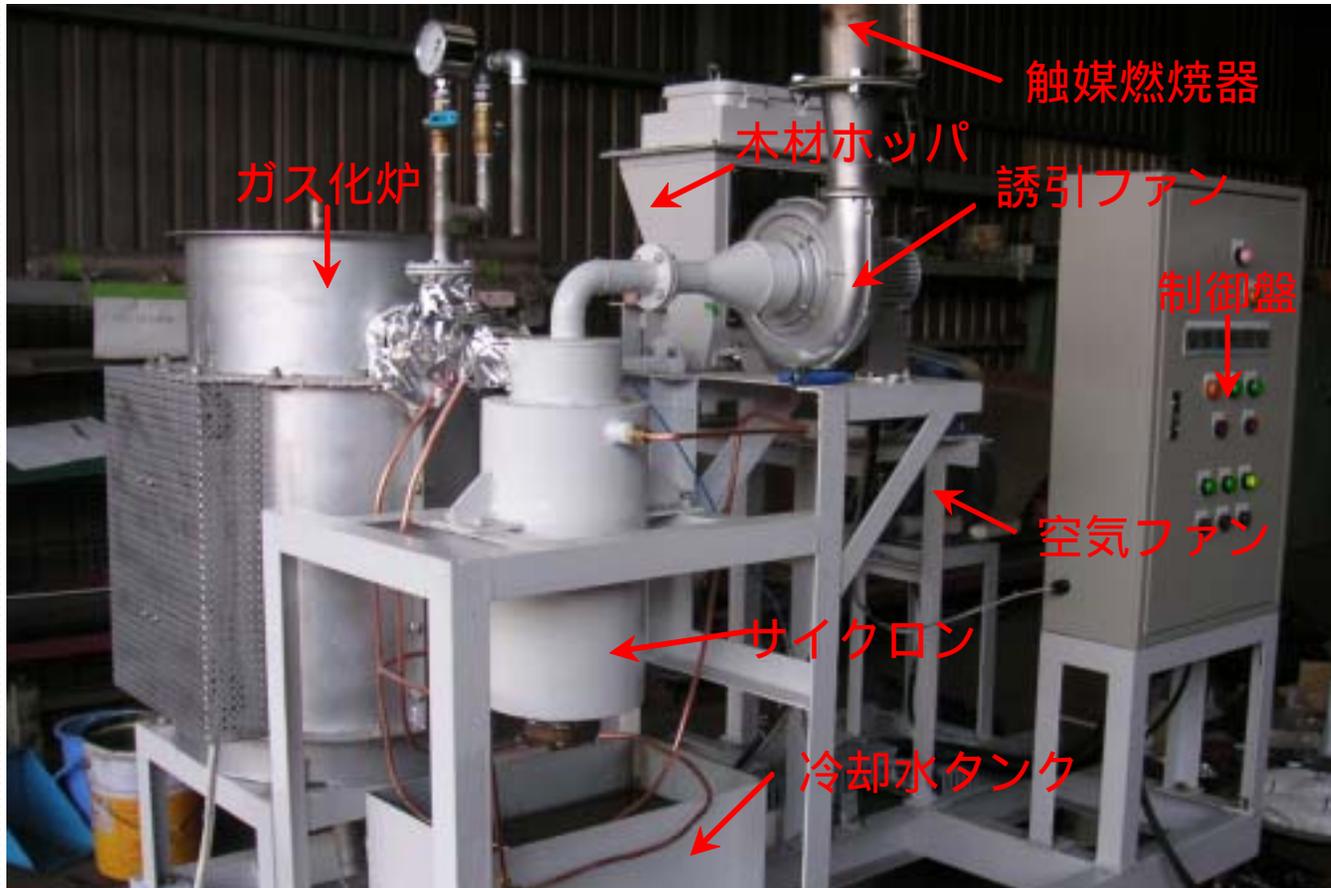
固 - 固接触効率の向上  
気 - 固接触効率の向上

チャーの効率的なガス化  
生成ガス中タールの低減

# ベンチスケールガス化装置の概略図



# ベンチスケールガス化装置



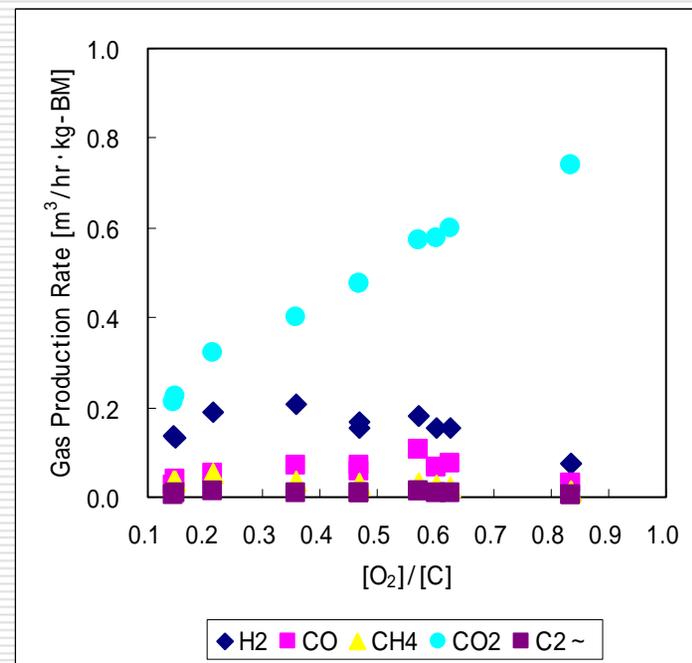
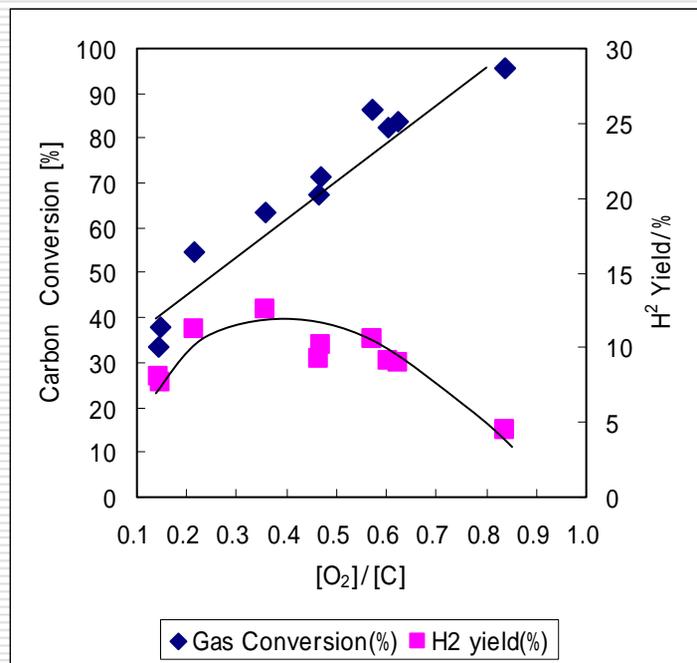
# 投入した木材チップ

---

	1mmメッシュ以下チップ
発熱量（絶乾物）	約19MJ/kg（約4500kcal/kg）
水分量	約10%
発熱量（水分込）	約17MJ/kg（約4000kcal/kg）
かさ密度	0.20～0.22g/ml

---

# ベンチスケールガス化実験における酸素導入量 ([O<sub>2</sub>]/[C])の影響

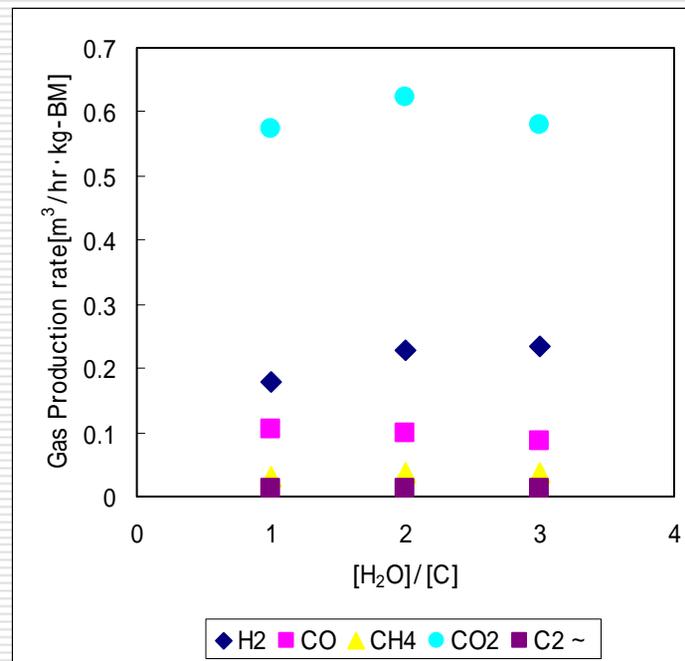
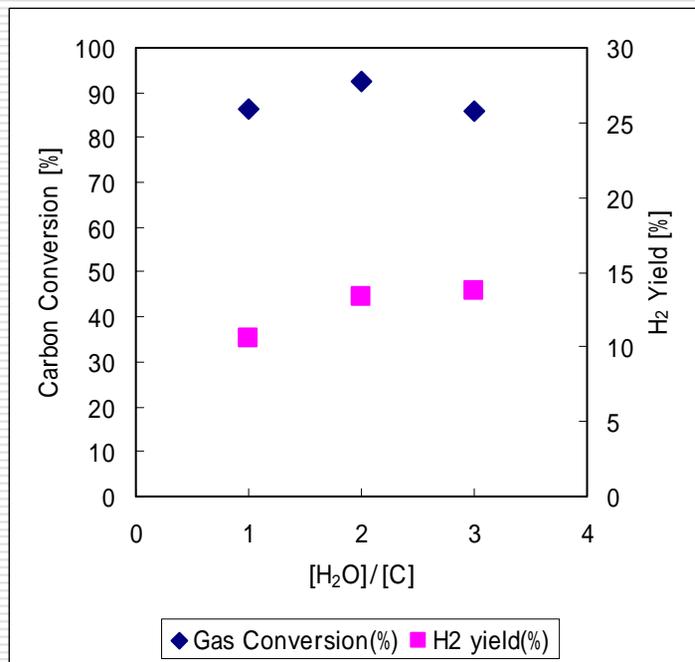


< 反応条件 >

ガス化炉設定温度: 700、触媒充填量: 7000cm<sup>3</sup>、バイオマス供給速度: 1 ~ 1.75kg/hr、[H<sub>2</sub>O]/[C] = 1

水素収率については[O<sub>2</sub>]/[C] = 0.3 ~ 4付近に最適値を持つ  
ガス化率が70%以下では流動が不安定になり、停止する  
(副生チャーの影響と考えられる)

# ベンチスケールガス化実験における水蒸気導入量 ([H<sub>2</sub>O]/[C])の影響



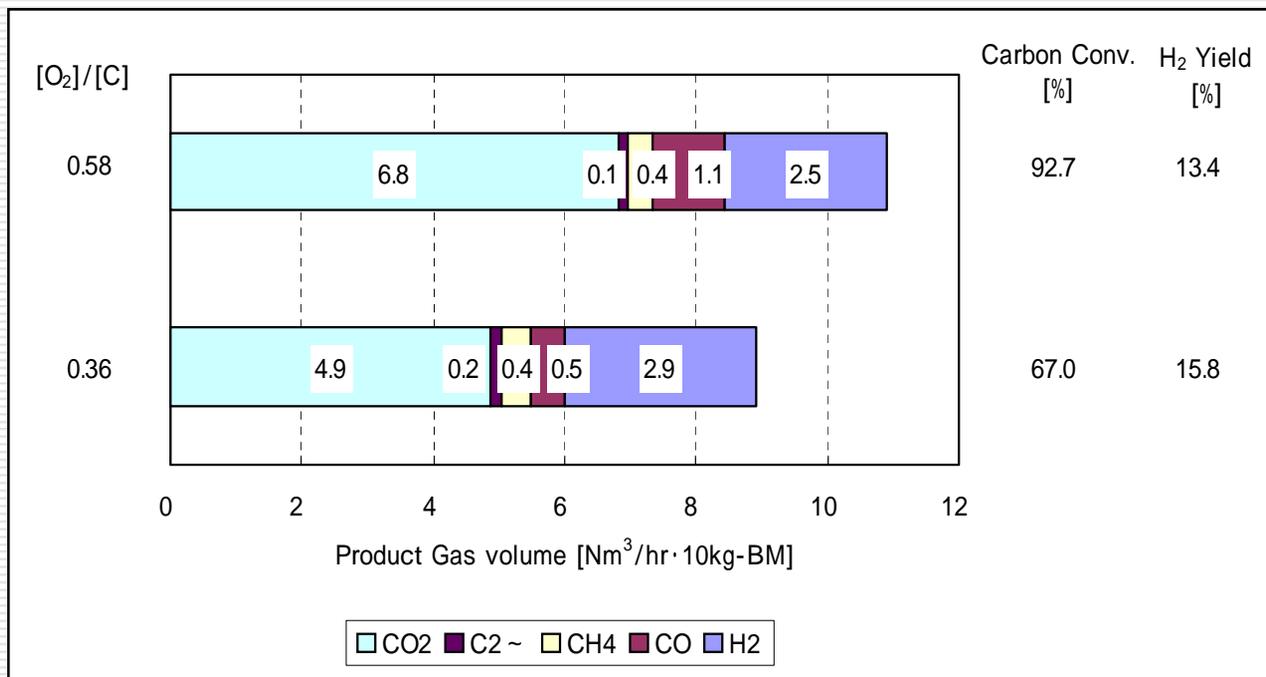
< 反応条件 >

ガス化炉設定温度: 700、触媒充填量: 7000cm<sup>3</sup>、

バイオマス供給速度: 1.5kg/hr、[H<sub>2</sub>O]/[C] = 1 ~ 3、[O<sub>2</sub>]/[C] 0.58

[H<sub>2</sub>O]/[C] = 2の時にガス化率、及び水素収率が最大となった。  
[H<sub>2</sub>O]/[C]が大きいと流動状態が不安定になる傾向がある。

# 実証試験結果 (ベストデータ)



< 目標達成度 >

水素生成量: 2.9m<sup>3</sup> / 10kg-BM (目標: 5m<sup>3</sup>/10kg-BM)

可燃ガス中(H<sub>2</sub>+CO)のH<sub>2</sub>濃度: 85% (目標: 90%以上)

但し[O<sub>2</sub>]/[C] = 0.36の場合、ガス化率が67%と低く、反応途中で流動がストップする

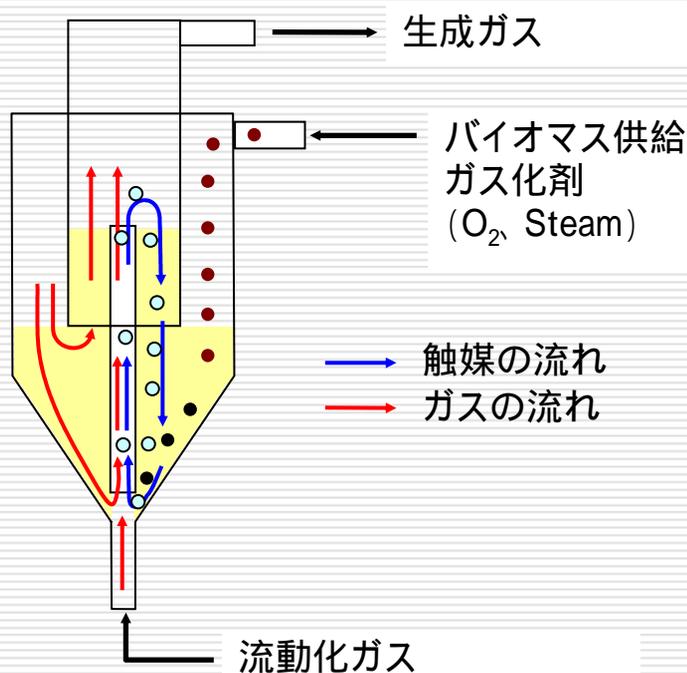
# 問題点

---

- 吸引型(負圧)運転の影響による触媒流動状態の不良
  - 空気導入量の制御が困難
  - 副生するチャーに起因すると考えられる流動停止
  - 木質バイオマスの導入方法及び導入箇所
-

# ガス化装置の改良検討

提案するガス化装置構造の概略図



## <装置改良ポイント>

- ・ 木質バイオマス導入は上部外側管から
- ・ 生成ガスは上部内側管から

小型のコールドモデルで流動状態を確認した所、良好な循環を確認

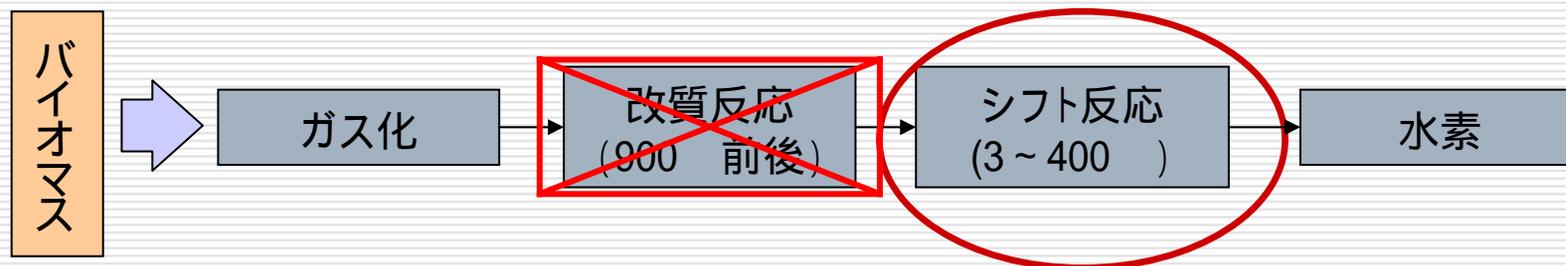


最終的にはコールドモデルでの詳細な検討が必要

- ・ 各部での圧力の影響
- ・ ガス密度の影響
- ・ ガス流速の影響
- ・ 温度の影響

# 基本コンセプト

収集・輸送不要の小規模(200kg/dayレベル)水素製造システムの開発  
(オンサイト型水素製造システム)



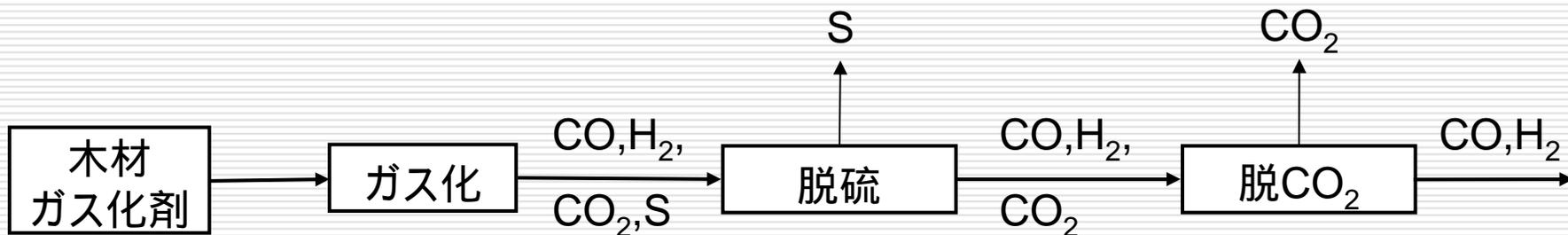
新規ガス化炉 - 触媒反応の組み合わせ  
低温シフト反応による水素濃度向上

# 検討項目

---

- 木質系バイオマスガス化由来チャーによる脱硫試験
- 脱CO<sub>2</sub>剤導入による水素濃度向上

## バイオマスからの高濃度H<sub>2</sub>製造プロセス



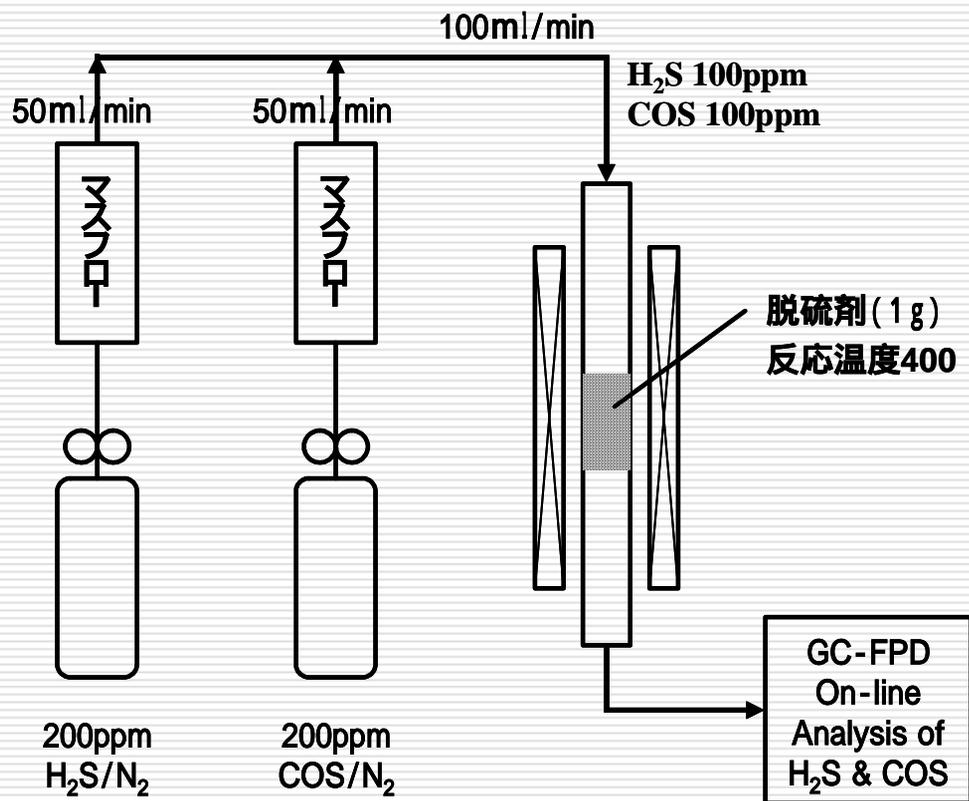
# 脱硫試験の目的

---

- 水素濃度向上のため水性ガスシフト反応を促進させる。
  - 触媒性能は雰囲気ガス中の硫黄濃度に敏感に影響される。
  - 触媒活性を保つためには、ガス化ガス中の硫黄化合物濃度を1ppm以下に低減させ、活性金属の硫化を防ぐことが必要。
  - ガス化温度と水性ガスシフト反応温度の中間温度において、効率的な脱硫を行う炭素質物質について検討した。
-

# 脱硫試験

## □ 実験装置



# 実験条件

---

## 【脱硫条件】

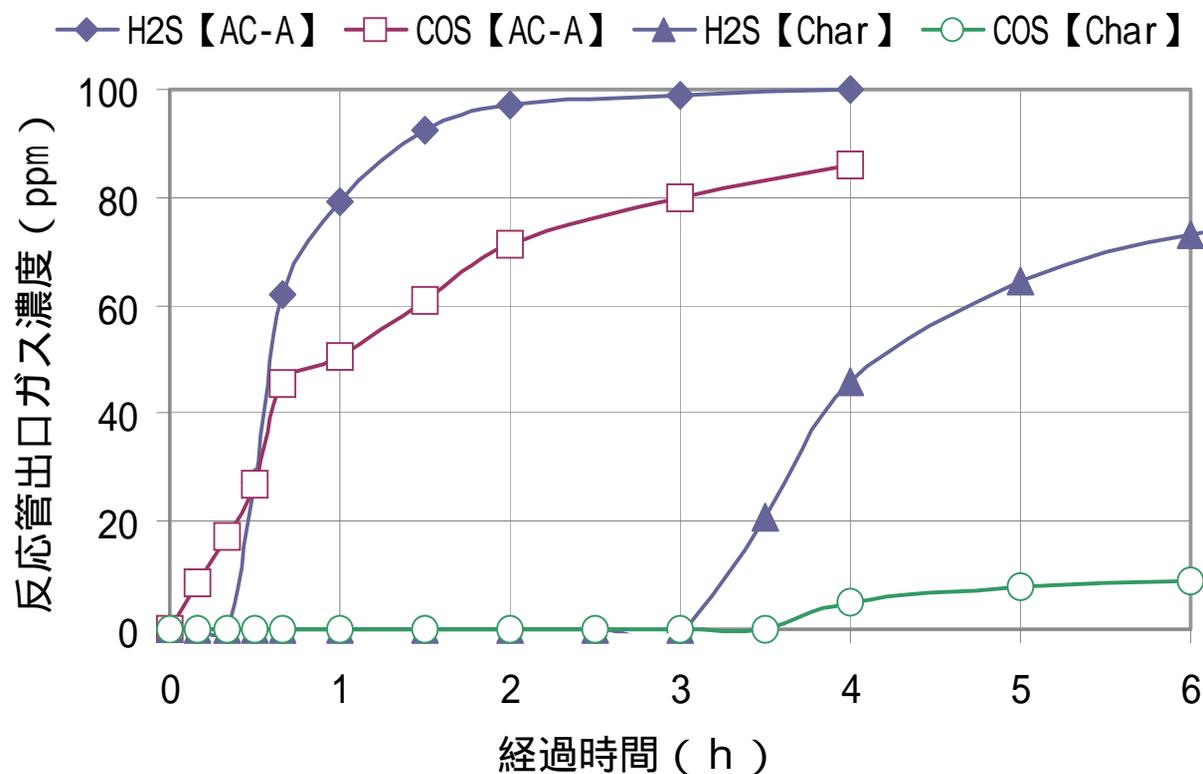
硫黄化合物種	COS、H <sub>2</sub> S
濃度	100 ppm
反応温度	400 °C
脱硫剤重量	1 g
COS流速	50 ml/min
H <sub>2</sub> S流速	50 ml/min

脱硫反応後のガス分析は、検出下限5 ppbの精度を持つオンラインガスクロ (GC-FPD) 分析装置を用いて定量

下流工程で使用する触媒の劣化防止要求から、各々のガス濃度が1 ppmに到達した時点を超過点とし、それまでの所要時間を破過時間とした

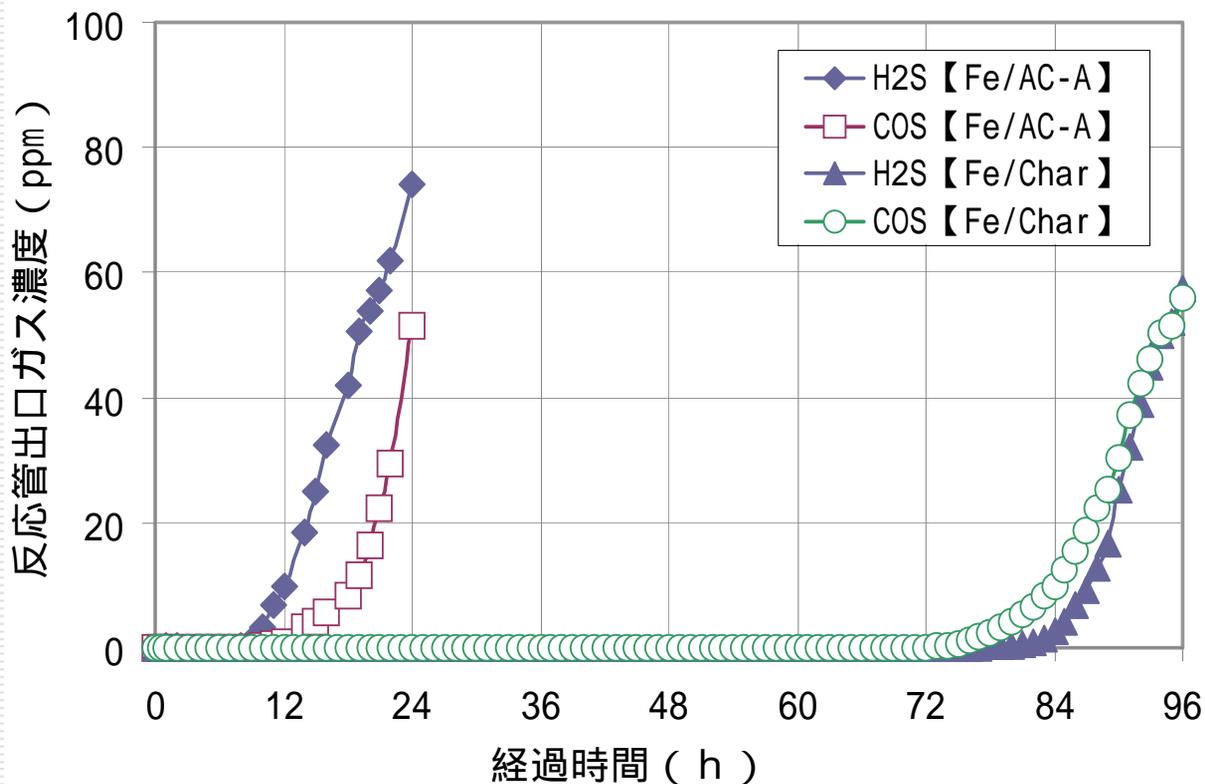
---

# 活性炭とチャーの脱硫効果の比較



H<sub>2</sub>Sは約7倍、COSの破過時間は約24倍に増加

# Fe担持による脱硫効果の比較



H<sub>2</sub>Sは約9倍、COSの破過時間は約6倍に増加

# 脱CO<sub>2</sub>剤導入による水素濃度向上

---

水性ガスシフト反応:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

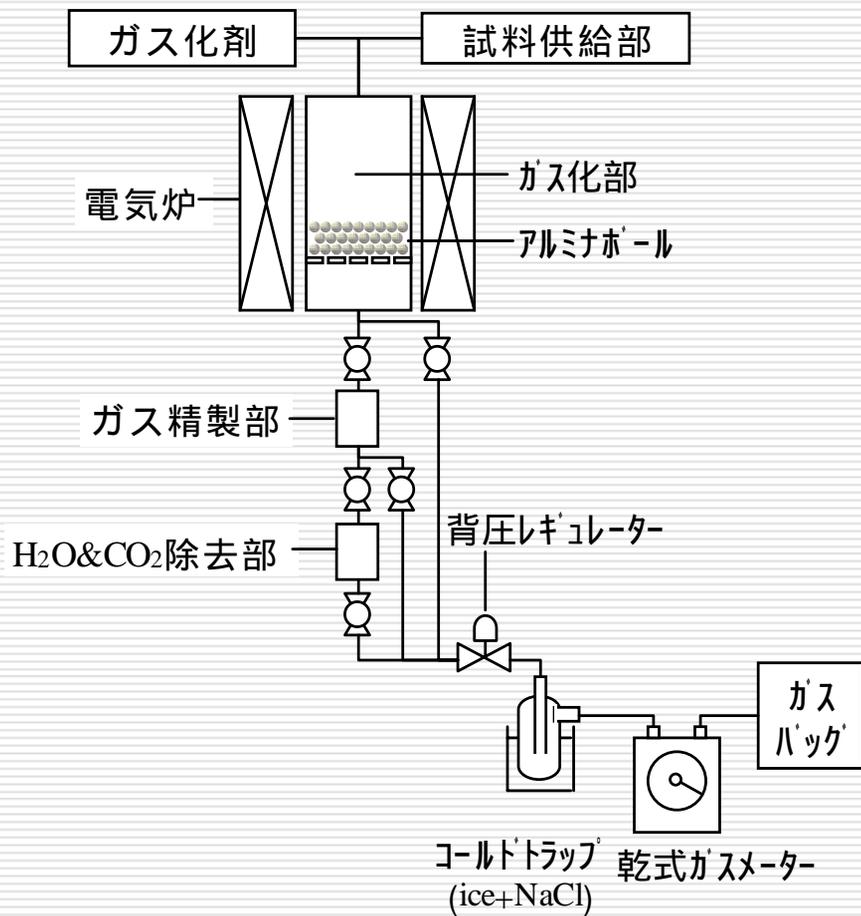
- CO<sub>2</sub>を除去することにより水性ガスシフト反応をより右側へ促進させ、さらに水素濃度を向上させることが可能。

Ca(OH)<sub>2</sub>を用いることで、常温から400 程度の温度範囲でCO<sub>2</sub>除去することが可能

Ca(OH)<sub>2</sub>にCaOを混合することにより、余分な水分を除去。

---

# 実験装置



# ガス化原料と分析値

---

	元素分析 / daf wt%					工業分析値 / wt%			
	C	H	N	S	O <sup>1)</sup>	水分	VM	FC	Ash
米松	52.1	5.7	0.1	0.005	41.9	11.5	87.1	12.7	0.3

---

# 実験条件

---

ガス化温度：900 °C

ガス化剤：空気(50 ml/min)

$[O_2]/[C]=0.07$

ガス精製温度：400 °C

ガス精製剤(Fe/AC-A)：2.34 g

Fe含有率：25 wt%

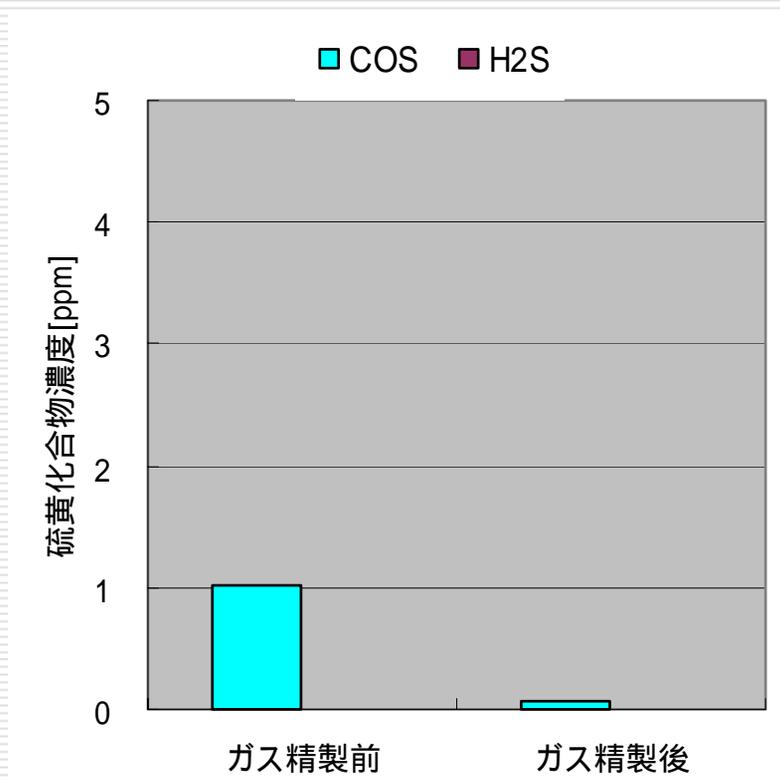
CO<sub>2</sub>除去温度：250 °C

脱CO<sub>2</sub>剤：Ca(OH)<sub>2</sub>: 14.5 g(0.2mol)

CaO: 11.1 g(0.2mol))

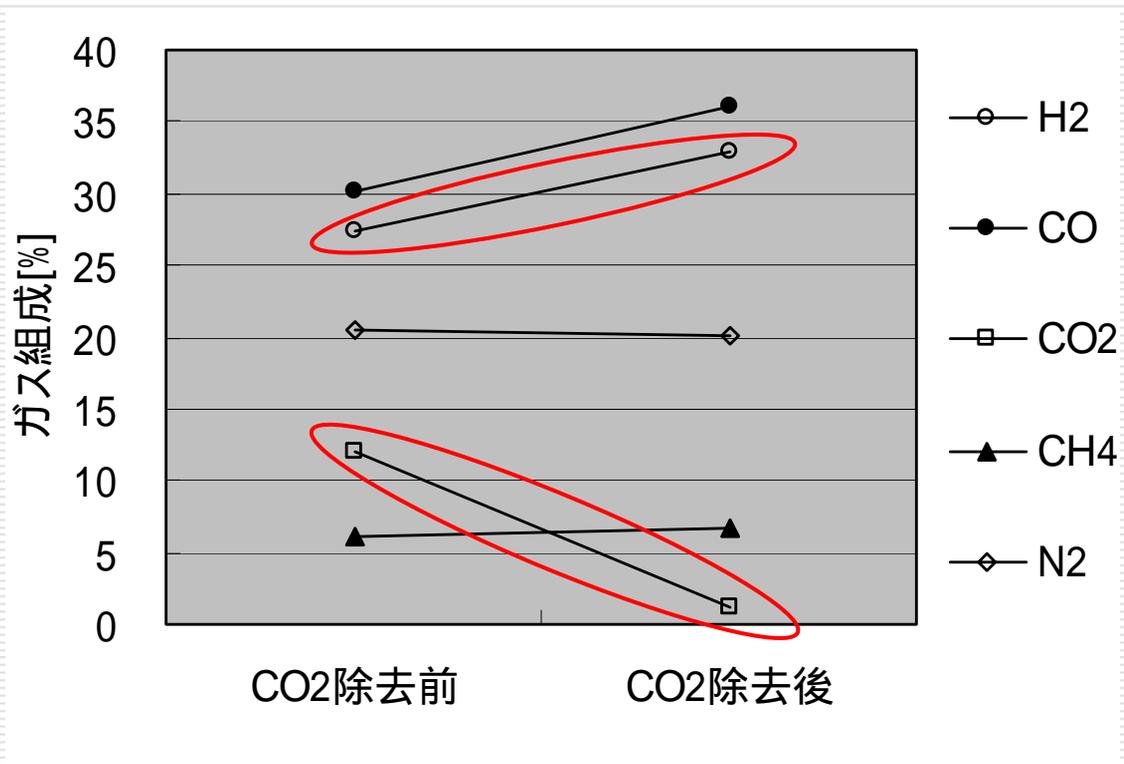
---

# ガス生成前後の脱硫効果



Fe/AC-Aを用いることで、ガス化ガスを用いた場合でCOSを除去することが可能

# 脱CO<sub>2</sub>前後のガス組成



	CO <sub>2</sub> 除去前	CO <sub>2</sub> 除去後
CO <sub>2</sub> 濃度	12.1%	1.1%
H <sub>2</sub> 濃度	27.3%	32.9%
CO濃度	30.2%	36.1%

CO<sub>2</sub>の減少により、H<sub>2</sub>及びCOは増加

# 結論

---

- 硫黄化合物の乾式脱硫において、Fe担持活性炭は高温(400 )での優れた脱硫効果と長期安定性を示した。
  - Fe担持活性炭(Fe/AC-A)を用いた場合の破過時間は、H<sub>2</sub>Sで約9時間、COSで約12時間であったのに対し、Fe担持チャー(Fe/Char)の場合、H<sub>2</sub>Sでは83時間(対Fe/AC-A約9倍)、COSでは76時間(対Fe/AC-A約6倍)に増大した。
  - Ca(OH)<sub>2</sub>およびCaOを用いて脱CO<sub>2</sub>操作によるH<sub>2</sub>濃度向上を試み、CO<sub>2</sub>の分圧は12.1%から1.1%に低減することができた。
  - このときCO<sub>2</sub>除去前ではH<sub>2</sub>:27.3%、CO:30.2%であったが、CO<sub>2</sub>除去後では、H<sub>2</sub>:32.9%、CO:36.1%になり、H<sub>2</sub>及びCOの分圧が6%程度向上した。
-