

学位論文

有機系資源を利用した  
CO<sub>2</sub>回収型水素製造技術

**Hydrogen Production with CO<sub>2</sub> Recovery  
by Using Organic Resources**

学位論文：博士(工学) 甲260

隈部 和弘

平成 17 年 3 月

# 目次

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

1.1.1 化石燃料資源とエネルギー問題	1
1.1.2 国内の廃棄物問題	4
1.1.3 石炭および廃棄物の利用状況	4
1.1.4 地球温暖化問題	6
1.1.5 地球環境汚染問題	9
1.1.6 高効率発電システムと水素製造	10
1.1.7 石炭を含む有機系資源ガス化による水素製造	11
1.1.8 CO 除去プロセス	11
1.1.9 CO <sub>2</sub> 分離回収プロセス	12
1.1.10 CO <sub>2</sub> 回収型ガス化プロセス	13

1.2 CO <sub>2</sub> 回収型有機系資源の高圧水蒸気ガス化 (HyPr-RING)	14
---	----

1.3 本研究に関する既往の知見	18
------------------	----

1.4 本研究の目的と内容	19
---------------	----

## 第2章 CO<sub>2</sub> 吸収剤存在下での石炭の亜臨界水蒸気ガス化

2.1 緒言	22
--------	----

2.2 熱力学平衡計算	22
-------------	----

### 2.3 実験

2.3.1 実験装置	24
------------	----

2.3.2 実験手順	25
------------	----

2.3.3 試料	30
----------	----

### 2.4 結果および考察

2.4.1 固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化	31
-------------------------	----

2.4.2 生成ガスの浸漬時間変化	32
-------------------	----

2.4.3 炭素物質収支	35
--------------	----

2.5 結言	38
<b>第3章 CO<sub>2</sub>吸収剤存在下での有機系廃棄物の亜臨界水蒸気ガス化</b>	
3.1 緒言	39
3.2 実験	
3.2.1 実験装置	39
3.2.2 実験手順	39
3.2.3 試料	40
3.3 結果および考察	
3.3.1 固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化	40
3.3.2 各有機物からの生成ガスの浸漬時間変化	42
3.3.3 炭素物質収支	44
3.3.4 NaOH の H <sub>2</sub> 生成に関する触媒効果	46
3.4 結言	47
<b>第4章 CO<sub>2</sub>吸収剤存在下での石炭タールの亜臨界水蒸気ガス化</b>	
4.1 緒言	48
4.2 実験	
4.2.1 実験装置	49
4.2.2 実験手順	49
4.2.3 試料	49
4.3 結果および考察	
4.3.1 石炭タールからの生成ガス	50
4.3.2 石炭タールからのガスおよびチャー生成特性	53
4.3.3 有機物水蒸気ガス化反応機構	56
4.3.4 流動層反応器への適用	58
4.4 結言	59
<b>第5章 高圧水蒸気を用いた石炭ガス化における微量重金属挙動</b>	
5.1 緒言	60
5.2 熱力学平衡計算	

5.2.1	概要	61
5.2.2	結果および考察	62
5.3	実験	
5.3.1	試料	69
5.3.2	実験装置	69
5.3.3	実験手順	70
5.4	結果および考察	
5.4.1	各微量重金属収支の温度変化	71
5.4.2	各微量重金属の液体への移行率の時間変化	75
5.4.3	Ca(OH) <sub>2</sub> 添加の各微量重金属収支への影響	79
5.5	結言	81
第 6 章	総括	82
	引用文献	85
	本研究に関する発表および論文	90
	謝辞	92

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 化石燃料資源とエネルギー問題

現代において、最も我々が使用している一次エネルギーは石油である。石油は純度の高い炭化水素であり、基本的には液体のため取り扱いも容易で、エネルギー源として最適な有機系資源である。しかしながら **Table 1.1.1-1** に示す<sup>1)</sup>ように、その埋蔵されている場所が偏っており、埋蔵量の約 63 %が中東諸国に集中している。

**Table 1.1.1-1** Petroleum reserves of each country

Ranking	Country	Petroleum reserve [million kL]	Share [%]
1	Saudi Arabia	41,176	25
2	Iraq	17,886	11
3	UAE	15,548	9.5
4	Kuwait	14,944	9.1
5	Iran	14,261	8.7
6	Venezuela	11,542	7.0
7	Russia	7,722	4.7
8	Mexico	7,603	4.6
9	Libya	4,690	2.9
10	China	3,816	2.3

そのため、1973 年 10 月、第四次中東戦争をきっかけに第一次石油危機が世界を襲った。石油価格が 2 ヶ月で約 4 倍に値上がりし、我が国の経済も大きな影響を受け、「狂乱物価」と「マイナス成長」を経験する。トイレットペーパー買いだめ騒動や、ガソリンスタンドの休日休業、新聞の減頁などが起きた。また、1979 年には第二次石油危機が訪れた。

この石油危機を契機に、政府は石油備蓄の強化をはかるとともに、天然ガスや石炭等石油の代替エネルギーの利用や研究に力を入れはじめた。天然ガスの国別の埋蔵量を **Table 1.1.1-2** に示す<sup>2)</sup>。

**Table 1.1.1-2** Natural gas reserves of each country

Ranking	Country	Natural gas reserve [ $10^{11}\text{m}^3$ ]	Share [%]
1	Former USSR	559.16	39
2	Iran	57.59	4.1
3	Saudi Arabia	52.46	3.7
4	USA	46.70	3.3
5	Algeria	36.22	2.6
6	Nigeria	33.96	2.4
7	Canada	26.83	1.9
8	Malaysia	21.71	1.5
9	Norway	19.95	1.4
10	Netherlands	19.29	1.4

天然ガスの埋蔵量は旧ソ連が突出しているが、2位以降は中東、北米、アフリカ、東南アジア、北欧、西欧と、石油よりも分布が広いことがわかる。また、天然ガスは発熱量当たりのCO<sub>2</sub>排出量が石油よりも少なく、SO<sub>x</sub>発生の原因となる硫化物も容易に除去できる等、クリーンな燃料として都市ガスや都市近郊型発電所用燃料として大量に利用されている。しかしながら、石油の利用可能年数が35年なのと同様に、天然ガスは54年と<sup>3)</sup>、近い将来の枯渇が懸念されている。

一方、石炭の利用可能年数は328年であり<sup>4)</sup>、石炭は長期的には人類に欠かせない一次エネルギーということになる。また、**Table 1.1.1-3**に示す<sup>3)</sup>ように、天然ガスと同様により広い地域から入手可能である。

**Table 1.1.1-3** Coal reserves of each country

Ranking	Country	Coal reserve [ $10^6\text{t}$ ]	Share [%]
1	China	650,300	50
2	USA	186,999	14
3	Former USSR	165,860	13
4	India	61,275	4.7
5	Australia	60,796	4.6
6	South Africa	55,333	4.2
7	Germany	34,464	2.6
8	Poland	32,210	2.5
9	Canada	5,716	0.44
10	England	3,465	0.26

石炭は固体であるために、比較的小規模での採取、運搬等の取り扱いが容易で、液体の石油よりも古くから一次エネルギーとして利用されてきた。我が国における一次エネルギー供給の推移を **Table 1.1.1-4** に示す<sup>5)</sup>。

**Table 1.1.1-4** Changes of primary energy supply in Japan

A.D. [year]	1975	1980	1985	1990	1994
Petroleum [%]	73.3	65.8	55.2	58.3	57.4
Coal [%]	16.4	17.0	19.8	16.6	16.4
Natural gas [%]	0.7	0.6	0.6	0.4	0.3
LNG [%]	1.8	5.7	9.2	9.7	10.3
Water power [%]	5.8	5.7	5.4	4.2	2.9
Nuclear power [%]	1.7	5.1	9.8	9.4	11.3
Others [%]	0.3	0.1	0.0	1.4	1.2

(Others are wood coal and fuel until 1985, and new energy such as geothermal and wind power since 1990.)

石油危機以降、一次エネルギー供給における石油割合は減少しているが、まだ石油が 50 %以上を占めている。また、液化天然ガスが増加しているが、前述のように近い将来枯渇することが懸念されている。水力発電は減少している。水力発電は温室効果ガスの排出が最も少なく、地球環境に負荷をかけない再生可能な自然エネルギー源であるが、中国の三峡ダムおよび日本の黒四ダムや徳山ダムに代表されるように、ダム式の水力発電は自然の生態系を変化させ環境への影響が懸念されている。アメリカ合衆国では既存の水力発電施設を取り壊して、自然に戻すことまで行われている。したがって、今後も大規模水力発電の増加は少ないと考えられる。原子力発電は増加しているが、1999 年 9 月に茨城県東海村の(株)JCO 東海事業所で発生した臨界事故等から、安全性が問題視され、地域住民の理解が得られにくい状況となっており、今後爆発的な増加は見込めない。地熱や風力発電等の新エネルギーは環境に優しく、資源が無尽蔵などの長所もあるが、自然条件に左右される、規模が小さいとコストが高いなどの課題もあり、急激な増加はまだまだ先である。したがって、脱石油、石油代替エネルギーとしての石炭の活用が求められている。

### 1.1.2 国内の廃棄物問題

国内の産業廃棄物総排出量は 1990 年以降年間 4 億トン以上<sup>6)</sup>となっている。2000 年における国内産業廃棄物の種類排出量を **Table 1.1.2-1** に示す<sup>7)</sup>。

**Table 1.1.2-1** Amounts of industrial waste in Japan at 2000

Type	Amount [ $10^3$ t/year]	Share [%]
Sludge	189,181	46.6
Animal manure	90,489	22.3
Demolition debris	58,829	14.5
Mining waste	16,448	4.1
Soot and dust	10,765	2.7
Metal scrap	8,096	2.0
Waste plastics	5,790	1.4
Chips and sawdust	5,511	1.4
Glass and ceramics	4,797	1.2
Animal and vegetable remains	4,058	1.0
Other industrial wastes	12,080	3.0
Total	406,037	100.0

表より、汚泥と家畜糞尿で 70 % 近くを占め、がれき類、鉱さい、ばいじん、各くず類と続くことがわかる。このうち有機系廃棄物については、未利用エネルギーとして活用ができる。

### 1.1.3 石炭および廃棄物の利用状況

石炭はヨーロッパで 12～13 世紀にかけて、イギリス、ドイツ等の炭田地帯で本格的な採掘が始められ、ガラス工場等で加熱用燃料として用いられた。その後、産業革命が起き、さらなる石炭の活用が促進された。第二次世界大戦後は石油の時代となったが、2 度の石油危機により、それまで石油が主として使われていた火力発電においても石炭に転換した。**Table 1.1.3-1** には国家プロジェクトとして実施された石炭利用技術関係の技術開発の成果一覧<sup>8)</sup>の一部を示す。

**Table 1.1.3-1** National projects on coal utilization technology in Japan

Field	Projects	Commercially
Liquefaction	Bituminous coal liquefaction	×
	Brown coal liquefaction	×
Gasification	Hybrid gasification	×
	Fluidized bed gasification	Developing(×)
	Entrained flow gasification	○
	Hydrogen production gasification (HYCOL to EAGLE)	Developing
	Integrated gasification combined cycle (IGCC)	Developing
Combustion	Coal hydrogasification	×
	Advanced fluidized bed combustion (AFBC)	○
	Pressurized fluidized bed combustion (PFBC)	○
	Internal circulating fluidized bed (ICFB)	○
	Pressurized internal circulating fluidized bed (PICFB)	×
	Pressurized circulating fluidized bed boiler (PCFB boiler)	×
	Coal partially combustor(CPC)	×
	Ultra super critical steam boiler (USC)	○

表より、石炭利用技術の研究開発は、石油代替を目的とした液化は石油価格が上がらず商用化を見合わせ、ガス化は噴流層ガス化を軸に商用化に向けた開発が進められているのに対し、燃焼は4つのプロジェクトが商用化に向けた開発段階に入っていることがわかる。石油危機以来のエネルギー資源の多様化により、石炭利用技術は多炭種対応および高効率発電技術を発展させ、さらに効率の高いガス化技術へと移行する方向にある。

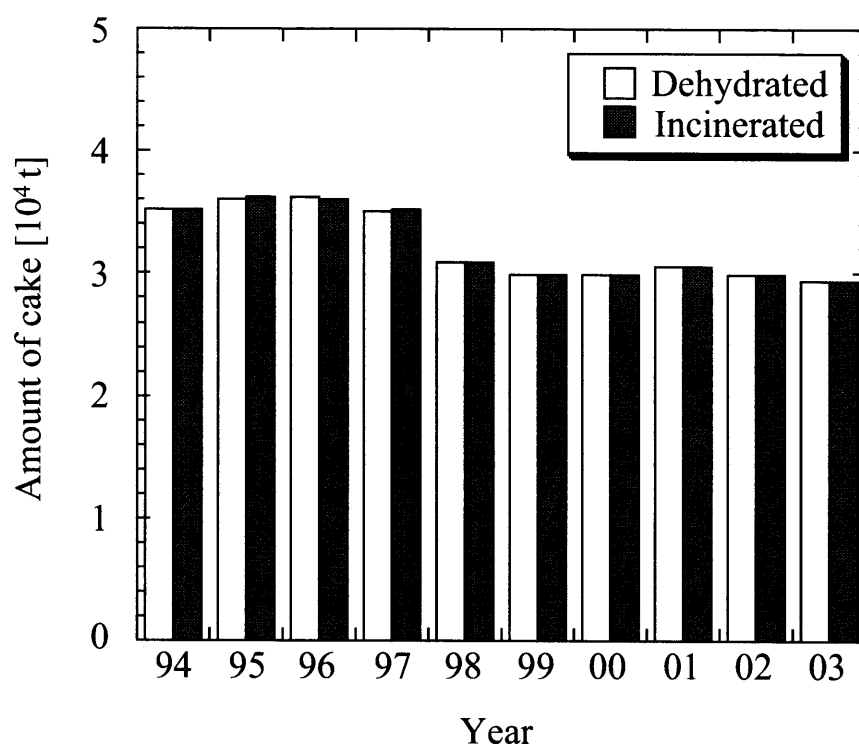
先述したように有機系廃棄物は未利用エネルギーとして活用できる。2001年度の国内における産業廃棄物の処理状況を **Table 1.1.3-2** に示す<sup>9)</sup>。

**Table 1.1.3-2** Treatment status of industrial waste in Japan at 2001

	Approximate amount [Mt]	Share [%]
Recycle	183	45.8
Reduction	175	43.8
Landfill	42	10.4

表より、半分近くは再利用されているが、残り半分強は減量化と埋め立てであることがわかる。埋め立て処分場には当然のことながら限界があり、再利用および減量化の促進が求められている。現在減量化するために行われているのは、大部分が焼却である。産業廃棄物の半分近くを占め、未利用エネルギーとして価値の高い下水汚泥につ

いて、岐阜市を例として **Fig.1.1.3-1** に示す<sup>10)</sup>。

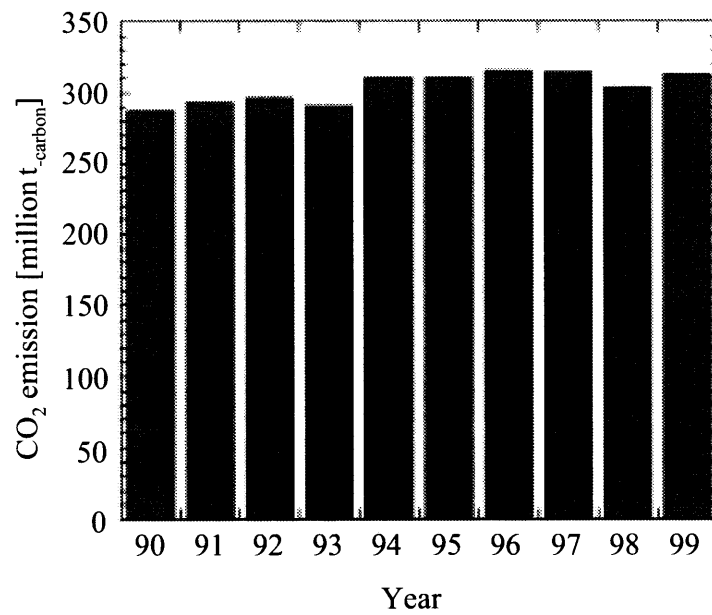


**Fig.1.1.3-1** Annual change of amounts of dehydrated and incinerated cake in Gifu city

岐阜市では下水処理で排出された汚泥は脱水ケーキ化しており、そのほとんど全てが焼却処理されているのが現状である。

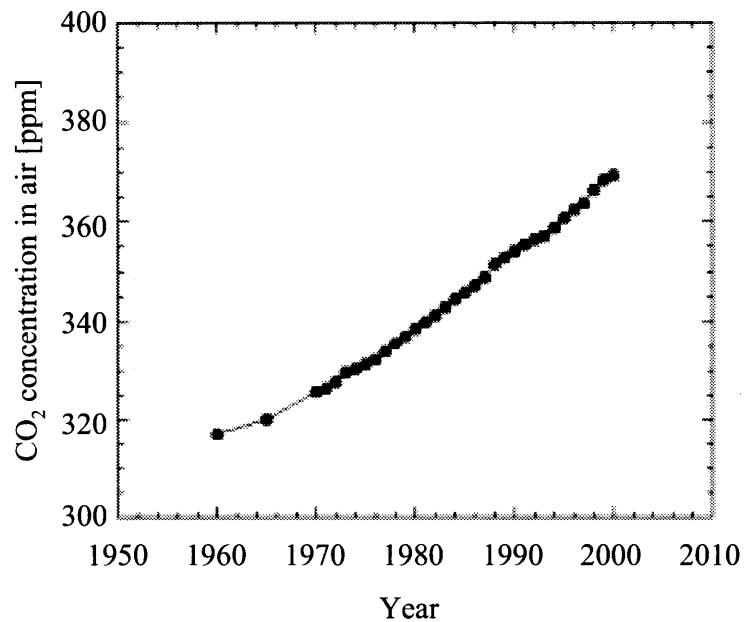
#### 1.1.4 地球温暖化問題

石炭を燃焼させる、あるいは下水汚泥を焼却処理すると、多量の  $\text{CO}_2$  が大気中へ排出される。**Fig.1.1.4-1** は国内の  $\text{CO}_2$  排出量の年度変化を示している<sup>11)</sup>。



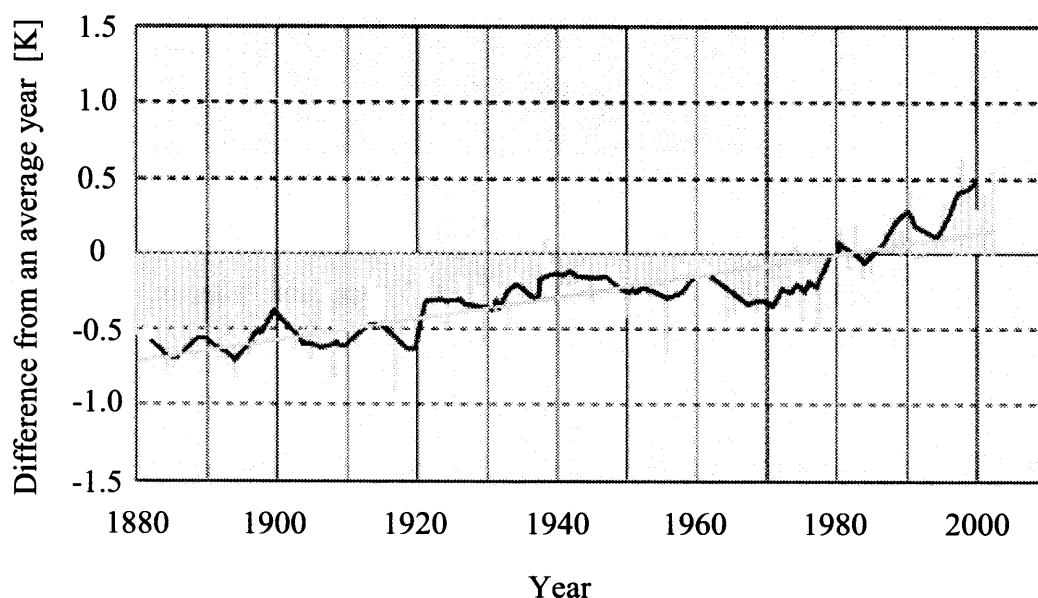
**Fig.1.1.4-1** Annual change of CO<sub>2</sub> emission in Japan

多少のばらつきはあるが、CO<sub>2</sub> 排出量は年々増加している傾向であることがわかる。  
**Fig.1.1.4-2** は大気中 CO<sub>2</sub> 年平均濃度の年変化を示している <sup>12)</sup>。



**Fig.1.1.4-2** Change of CO<sub>2</sub> concentration in air

CO<sub>2</sub>は温室効果ガスの一種である。温室効果がまったくないと、地表の平均気温は-18℃になる<sup>13)</sup>。温室効果があるので、地表は現在のように多くの生物が生きることができる。しかしながら、Fig.1.1.4-2が示すように、大気中CO<sub>2</sub>濃度は年々増加の一途であり、Fig.1.1.4-3に示す<sup>14)</sup>ように、地表付近の大気の温度が上昇している。



**Fig.1.1.4-3** Change of difference from an average year in temperature of the atmosphere near the earth's surface with year

これが「地球温暖化」と呼ばれる現象である。

温暖化が進むと、気候が極端化するとされている。集中豪雨などが増え洪水が頻発し、あるいは逆に雨が極端に少なくなり干ばつが起こるなど、異常気象の被害が大きくなると予想される。また、台風の規模も大きくなると考えられている<sup>15)</sup>。

温室効果ガスの寄与度を **Table 1.1.4-1** に示す<sup>16)</sup>。

**Table 1.1.4-1** Contribution of each gas to greenhouse effect

Gas	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	Class Freon	Other
Contribution [%]	60.1	19.8	6.2	13.5	0.4

他のガスもあるが、CO<sub>2</sub>が最も温室効果に寄与していることがわかる。

以上のことから、1997年12月に第3回締約国会議（COP3）が京都で開催され、いわゆる「京都議定書」が採択された。京都議定書で、日本は2008～12年までに1990年のCO<sub>2</sub>排出量から6%削減が目標と決定された<sup>17)</sup>。この目標の達成のために、石炭や廃棄物等のエネルギー資源の高効率利用およびCO<sub>2</sub>排出低減が求められている。

### 1.1.5 地球環境汚染問題

石炭中には元素周期律表にあるほとんどの元素が含まれる<sup>18)</sup>。それらの元素を揮発性で分類すると、Table 1.1.5-1のように分類される<sup>19),20)</sup>。

Table 1.1.5-1 Classification of elements contained in coal

Classification	Elements
Nonvolatile	Al, Si, Ca, Mg, Mn, Co, Cr
Semivolatile (Residue)	Fe, Cu, P, Ni, Be
Semivolatile (Condensation)	Zn, Pb, Cd, Sn, V, As
Volatile	Se, Hg
Halogen	Cl, Br, F

石炭燃焼プロセスで問題となっているのは半揮発性および揮発性元素のガス側への排出である<sup>21)</sup>。Table 1.1.5-2に石炭燃焼排ガス中のHg, Se, As化合物形態を示す<sup>18)</sup>。

Table 1.1.5-2 Forms of Hg, Se and As compounds in flue gas from coal combustion

Combustion condition	Main compound		Other
	High temp.	Low temp.	
Reduction	Hg (g), Se (g), AsO (g)	HgCl <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> Se (g), AsCl <sub>3</sub> (g)	HgS (cr), COSe (g), As <sub>2</sub> (g), As <sub>4</sub> (g), As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (g), AsH <sub>3</sub> (g)
Oxidation	Hg (g), HgO (g), Se (g), SeO (g), SeO <sub>2</sub> (g), AsO (g)	HgCl <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> Se (g), SeCl <sub>2</sub> (g), AsCl <sub>3</sub> (g), Ca <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (cr)	HgSO <sub>4</sub> (cr), As <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (cr, l), As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr), As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (g)

このように、平衡状態では、Hg, Se, As はほとんど気相として存在する。実際の石炭燃焼排ガス中でも、たとえば、Hg は粒子状 Hg および元素 Hg として存在している<sup>22)</sup>。これら微量元素の大気中への排出は環境および健康に大きな影響を与えることから、排ガスクリーンアップと関連して、形態別分析手法の確立、排出メカニズム、対策技術の検討が行われている<sup>23)</sup>。

産業廃棄物を減量化するために行われているのは、大部分が焼却である。この廃棄物焼却についても有害ガスであるダイオキシンの発生が報告されて以来、2000 年 1 月にはダイオキシン類対策特別措置法により、ダイオキシン類の厳しい排出基準が規定された。この基準を遵守するために、最近熱分解ガス化灰溶融が普及してきている<sup>24),25)</sup>。このガス化灰溶融では灰分のスラグ化により、減容および飛灰量が減少する<sup>24)</sup>。しかしながら、このことは少量の飛灰に有害金属化合物が高濃度に濃縮することを意味する。石炭燃焼プロセスおよび廃棄物ガス化溶融プロセスいずれにおいても、微量重金属の大気への排出および埋立地土壌への溶出という新たな公害問題を引き起こすことが危惧され、石炭や廃棄物のクリーンな活用が求められている<sup>26)</sup>。

### 1.1.6 高効率発電システムと水素製造

高効率かつクリーンなエネルギーシステムとしては、水素を燃料とする燃料電池発電技術の開発が加速されている。従来の発電プロセスでは燃料・化学エネルギーはボイラで熱エネルギーに、熱機関回転および往復で運動エネルギーに、発電機発電で電気エネルギーに変換されるのに対し、燃料電池発電は燃料・化学エネルギーを直接電気エネルギーに転換できる。また、燃料電池の場合、電気と同時に必然的に熱が発生する。したがって、燃料電池は単に発電機としてのみならず、コージェネレーション（熱電併給）用機器として利用され、また燃料電池とガスタービンを組み合わせて、極めて高効率な発電システムを実現することも可能である。燃料電池は水素と酸素（空気）から電気化学反応によって直接電力および熱を取り出し、排出されるのは水のみであることから、極めてクリーンなエネルギーシステムである<sup>27)</sup>。

水素は天然には単独で存在しないため、水の電気分解のほかに、一般に炭化水素系燃料である天然ガスの改質プロセスによって水素を生成する<sup>28)</sup>。しかしながら、前述

のように天然ガスの利用可能年数は 54 年で<sup>3)</sup>、近い将来の枯渇が懸念されるばかりでなく、硫黄分が含まれており、改質装置および燃料電池に導入されると、それらのプロセスにおいて炭素の析出を助長し、また、使用されている触媒の性能を劣化させるので、改質の前段に脱硫プロセスが要求される<sup>28)</sup>。

### 1.1.7 石炭を含む有機系資源ガス化による水素製造

水素製造方法として、石炭ガス化が注目されてきた。人類が水素を大量に手にして利用し始めたのは、石炭ガス化であると考えられる。石炭ガス化は 1790 年ごろにイギリスで石炭の乾留により水素を含む可燃性ガスを取り出したことが最初であるとされている。石炭ガス化は石炭を加熱あるいは還元性雰囲気下での酸素との反応でガス状物質に変換したものである<sup>27)</sup>。Table 1.1.3-1 に示したように、石炭ガス化は噴流層ガス化をベースに蒸気タービンとガスタービンを組み合わせた複合発電 (IGCC) や蒸気タービンと燃料電池を組み合わせた複合発電 (EAGLE) が現在開発中である<sup>8)</sup>。石炭噴流層ガス化では、滞留時間内に石炭をガス化させるために、反応温度は 1473 K 以上で運転されている<sup>29)</sup>。このように、石炭燃焼プロセスよりも温度が高いことから、半揮発性および揮発性元素のガス側への排出量<sup>21)</sup>がさらに高くなると懸念される。

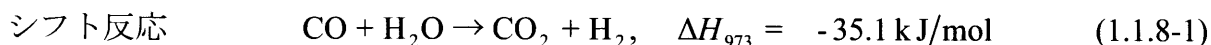
また、多くの研究が報告されている従来の有機系資源水蒸気ガス化では、生成ガスに CO や CO<sub>2</sub> を含んでいる<sup>30)–39)</sup>。水素製造を目的とした場合、CO および CO<sub>2</sub> 分離、除去プロセスが要求される。

### 1.1.8 CO 除去プロセス

熔融炭酸塩形燃料電池 (MCFC) や固体酸化物形燃料電池 (SOFC) はそれぞれ 923, 1073~1273 K という高温で動作するために、CO 自身を燃料として利用できる<sup>40)</sup>。そのため、CO 除去プロセスを必要としない<sup>28)</sup>。一方で、リン酸形燃料電池 (PAFC) や固体高分子形燃料電池 (PEFC) はそれぞれ 473, 353 K という低温で動作するために、CO 自身を燃料として利用できない<sup>40)</sup>。CO は PAFC や PEFC の電極で用いられている白金系触媒を被毒させ、その性能を劣化させるために、CO 濃度を 10 ppm 以下にまで下げる必要がある。そのため、CO 除去プロセスが要求される<sup>28)</sup>。

一般的な CO 除去プロセスとしては、まず以下に示すようなシフト反応が挙げられ

る.



触媒として、一般的には Fe-Cr 系 (高温) および Cu-Zn 系 (低温) が用いられる. Cu-Zn 系触媒は空気に触れると酸化し、低温側の活性が低下するために、起動停止によって空気流入回数が多い家庭用 PEFC システムにおいては、酸化劣化が生じにくい Pt および Pd 等貴金属触媒が用いられる. しかしながら、シフト反応だけでは CO 濃度 10 ppm 以下を達成させることが困難であることから、シフト反応に続いて水素濃度の高い雰囲気中で CO を酸化させる選択酸化反応のプロセスを加えなければならない. 選択酸化反応には、一般には Pt および Ru 触媒が用いられる. CO 除去技術としてはこのほかにも、PSA (Pressure Swing Adsorption) や Pd 系金属膜および高分子膜を用いた膜分離法があり、工業用水素を多量に生成する大型プロセスではほとんど PSA が用いられている<sup>28)</sup>. このように、CO 除去プロセスは数多く存在し、実際に用いられているが、ガス化または改質反応器と別の反応器を用意しなければならない、あるいは高価な触媒や分離膜が用いられている等の問題がある.

### 1.1.9 CO<sub>2</sub>分離回収プロセス

CO<sub>2</sub> は CO に比べると燃料電池への負担は少なくなる. MCFC では酸化剤として O<sub>2</sub> または空気以外に CO<sub>2</sub> を用いることもできる<sup>40)</sup>. しかしながら、アルカリ形燃料電池 (AFC) は CO<sub>2</sub> によって著しい劣化を引き起こす. また、MCFC および SOFC では燃料に CO が混入している場合、アノードで CO<sub>2</sub> が発生する<sup>27)</sup>. このように、いずれの燃料電池でも燃料として CO<sub>2</sub> は必要とされず、大気中への CO<sub>2</sub> 排出を低減するために、ガス化生成ガスからの CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスが要求される.

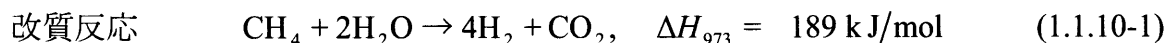
一般的なガス化生成ガスからの CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスとしては、

- ① 膜分離法 (高分子膜, 液膜, 無機膜)
- ② 吸着法 (PSA 法)
- ③ 吸収法 (化学吸収法, 物理吸収法)

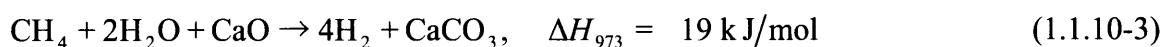
が挙げられるが<sup>41)</sup>, いずれのプロセスでも課題が存在し<sup>42)</sup>, また, CO<sub>2</sub>分離のための反応器を別に用意しなければならない.

#### 1.1.10 CO<sub>2</sub>回収型ガス化プロセス

改質またはガス化と同時に CO<sub>2</sub> 除去も行う ICRG (In-situ Carbon Dioxide Removal Gasification) プロセスの開発検討が行われている. その中で, 天然ガス (CH<sub>4</sub>) の水蒸気改質で CaO による in-situ CO<sub>2</sub> 吸収に関して検討されている<sup>43)</sup>. 反応式を以下に示す.



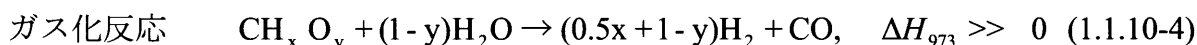
両式を統合すると以下の総括反応となる.



このプロセスは CO<sub>2</sub> を反応場で吸収分離する点では非常に画期的であるが,

- ・ 天然ガスの水蒸気改質がベースで, 石炭や廃棄物のガス化ではない
- ・ 総括反応が吸熱反応で, 反応が自発的には進行しない

等の課題がある. また, 常圧, 873~973 K でのバイオマスのガス化, シフト反応, 炭酸化反応を統合したプロセスが提案されている.



実験では吸収剤としてドロマイト, 触媒として Ni を用いた場合の CH<sub>4</sub> 改質を検討しており, 約 300 s において生成 H<sub>2</sub> 濃度が最も高くなるが, 300 s 以降では H<sub>2</sub> 濃度は減少し, それに伴って CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 濃度が増加していることが報告された<sup>44)</sup>. これは,

- ・ ドロマイトの  $\text{CO}_2$  吸収性能がそれほど高くない
- ・ 常圧のため、 $\text{CO}_2$  吸収反応があまり進行しない

ことに起因していると考えられる。圧力を上昇させ、ドロマイトを連続供給すればプロセスとして利用可能になるが、この結果だけでは  $\text{CO}_2$  を反応場で完全吸収分離したとはいえない。さらに、常圧または高圧、873～1123 K での石炭またはバイオマスのガス化、シフト反応、炭酸化反応を統合したプロセス（Lime Enhanced Gasification of Solids, LEGS）が提案されている。実験では常圧、923 K において吸収剤として方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）を用いた場合の褐炭およびバイオマスガス化を検討しているが、常圧、923 K 雰囲気の方解石を投入すると、 $\text{CaCO}_3$  から  $\text{CaO}$  へ転換するが、常圧のため、褐炭およびバイオマスガス化で生成した  $\text{CO}_2$  が完全吸収されていない<sup>45)</sup>。このように、国外における ICRG プロセスはいずれも総括反応が発熱反応ではなく、反応が自発的に進行せず、常圧のため生成  $\text{CO}_2$  が完全吸収されていない。地球温暖化問題および水素製造のためには、 $\text{CO}_2$  をガス化反応場で吸収させることが求められている。

## 1.2 $\text{CO}_2$ 回収型有機系資源の高圧水蒸気ガス化（HyPr-RING）

以上のような研究背景から、 $\text{CO}_2$  吸収剤として Ca 化合物存在下での有機物の超臨界水ガス化が検討され、 $\text{CO}_2$  を大気へ排出することなく高収率で  $\text{H}_2$  を製造することが報告された<sup>46)-51)</sup>。その結果に基づき、新しい水素製造プロセスである HyPr-RING（Hydrogen Production by Reactions Integrated Novel Gasification）法が提案され、実用化に向けての研究開発が行われている<sup>52)-54)</sup>。本プロセスは石炭等有機系資源を高効率でクリーンなガス燃料（ $\text{H}_2$ ）へ転換させる一方、同時に大気への  $\text{CO}_2$  および他の有害物質排出低減をすることを目的としている<sup>53)</sup>。

**Fig.1.2-1** に本プロセスの概念を示す。

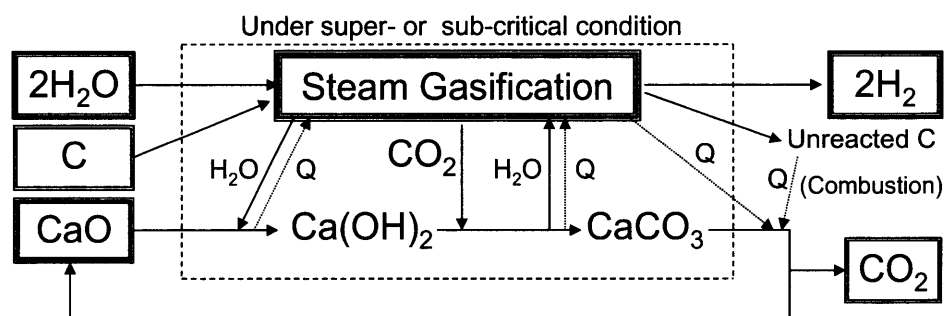
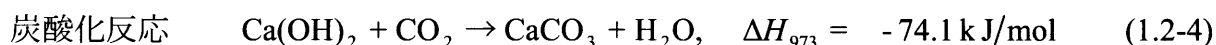
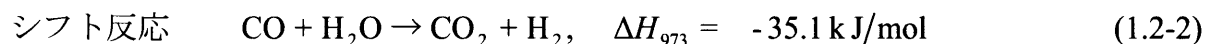


Fig.1.2-1 Concept of the proposed H<sub>2</sub> production method (HyPr-RING method)

本プロセスは石炭、バイオマス、プラスチック、下水汚泥等ほとんど全ての有機系資源に適用可能である。水が反応媒体および反応物質として使用されるので、湿った有機物を乾燥させる必要はない。H<sub>2</sub> および CaCO<sub>3</sub> が主要な最終生成物である。生成ガス中に CO<sub>2</sub>, N および S 化合物はほとんど存在しない。それらは CO<sub>2</sub> 吸収剤により捕捉される<sup>53)</sup>。また、有害微量元素は反応温度が約 873–973 K のためほとんどが灰中に残存し、一部の半揮発性および揮発性元素も溶解力が比較的高い超臨界または亜臨界状態を含む高圧水を用いるため、水側へ移行する可能性が高い。したがって、生成ガスに有害微量元素が存在する可能性は低い。H<sub>2</sub> は燃料電池または H<sub>2</sub> タービンで使用される。一方で、CaCO<sub>3</sub> はカ焼により CaO に再生され、高濃度の CO<sub>2</sub> を回収することができる。

反応器中で起こる反応を Eqs.(1.2-1)–(1.2-4)に示す。



Eq.(1.2-1)は炭素と水の反応である。一方、Eq.(1.2-2)は Eq.(1.2-1)に同伴するシフト反応であるが、発熱反応のため高温を好まない。したがって、通常では Eqs.(1.2-1) と (1.2-2)の反応をそれぞれ高温反応器 (1273 K 以上) および低温反応器 (673 K 以下)で行う。そこで、Eqs.(1.2-3)と(1.2-4)の反応を行うことにより、Eq.(1.2-2)で生成する CO<sub>2</sub> を同時に吸収させることによって、Eq.(1.2-2)の平衡を右側 (生成物側) に移行さ

せ、 $\text{H}_2$  の生成を促進させる。

Eq.(1.2-4)では  $\text{CO}_2$  吸収剤として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が使われている。Eq.(1.2-3)より、 $\text{CaO}$  と水からの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  生成反応は強発熱反応である。この発熱を利用し、有機物粒子の近傍で Eq.(1.2-1)の  $\text{H}_2$  生成反応に熱を供給することができる。しかしながら、常圧の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は 373 K 以上で  $\text{CaO}$  に分解するため、高温で  $\text{CaO}$  と水の反応熱を利用するには水蒸気分圧を高くしなければならない。Fig.1.2-2 には、市販ソフト (HSC Chemistry 5, Outokumpu 社) を用いて計算した Eq.(1.2-3)の熱力学平衡組成を示す。

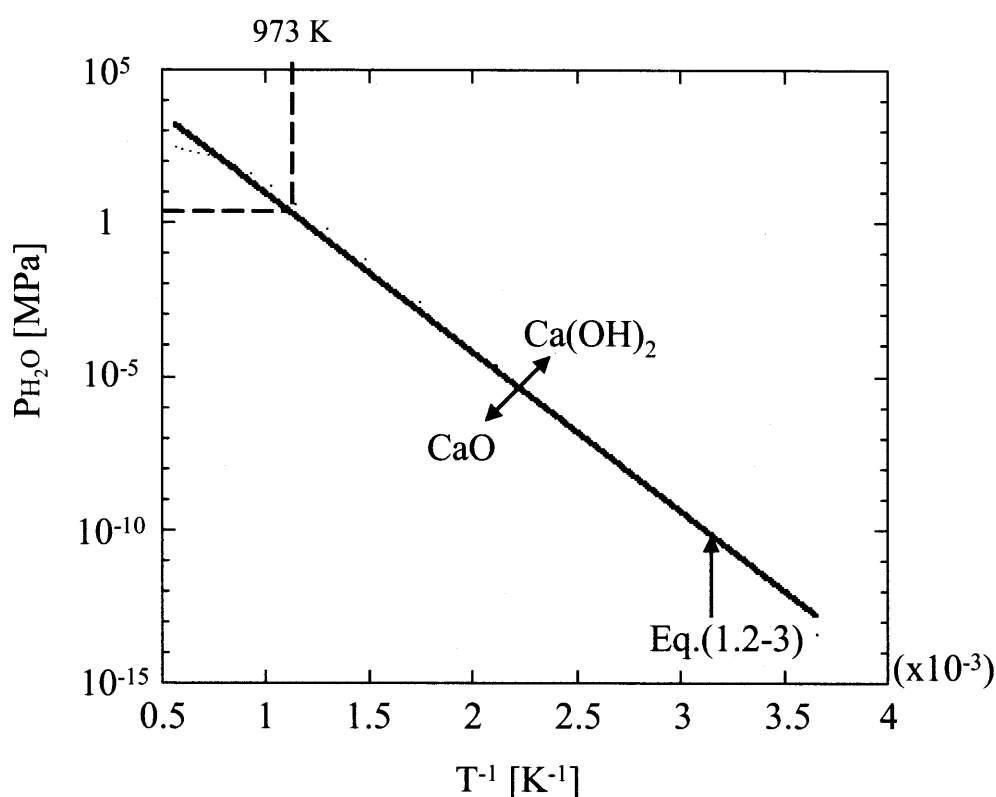
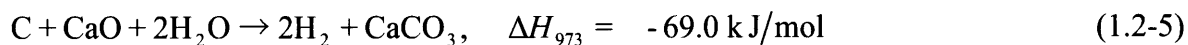


Fig.1.2-2 Thermodynamic equilibrium composition for Eq.(1.2-3)

図中の  $T$  は温度、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$  は水蒸気分圧を示している。973 K で Eq.(1.2-3)の反応を発生させるためには、水蒸気分圧が約 2 MPa 以上になる必要がある。

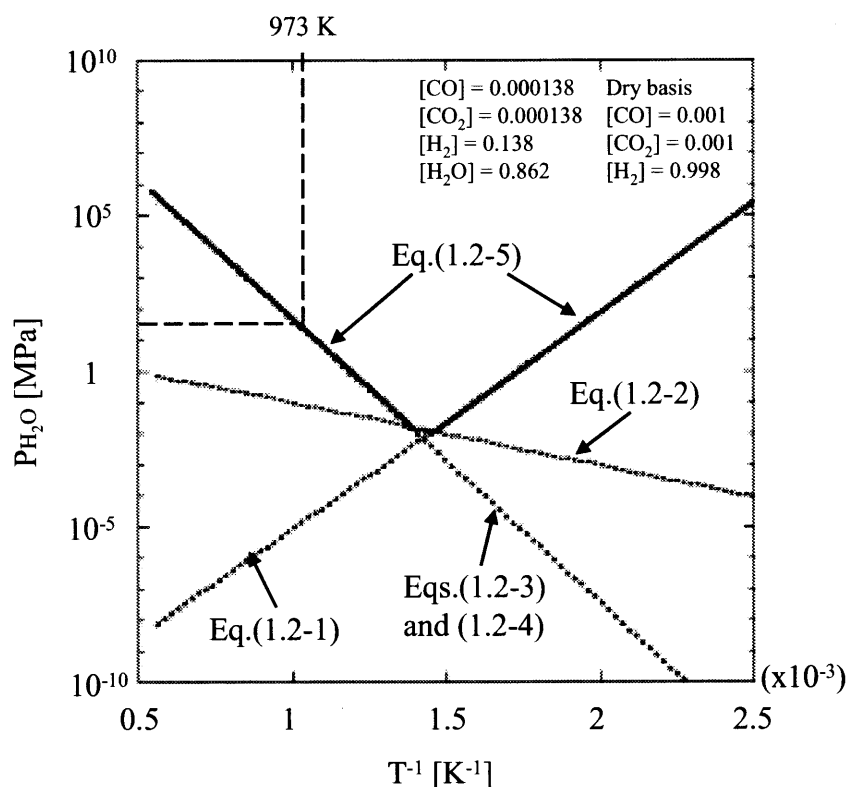
$\text{CaO}$  は安価で、Eqs.(1.2-3) と (1.2-4)の  $\text{CO}_2$  吸収反応が発熱反応であることから、 $\text{CO}_2$  吸収剤として最適と考えられている。また、 $\text{CaO}$  は Eqs.(1.2-1)と(1.2-2)に触媒作用があるので、Eq.(1.2-1)の反応温度を下げることができ、Eq.(1.2-2)の反応温度を上げることができる。そのため、約 873–973 K で Eqs.(1.2-1)と(1.2-2)の反応を一つの反応

器の中で同時に行うことが可能であり，Eqs.(1.2-1)–(1.2-4)を統合した **Eq.(1.2-5)**（総括反応）が熱力学的にも起こると考えられる。



生成される  $\text{H}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}$  由来であることから，Eq. (1.2-5)は水の熱化学的分解反応とみなすことができる。

**Fig.1.2-3** には，生成ガス中  $\text{CO}_2$  および  $\text{CO}$  濃度をそれぞれ 1000 ppm (Dry basis) に，残りを  $\text{H}_2$  としたときの Eq.(1.2-5)の熱力学平衡水蒸気分圧の温度変化を示す。



**Fig.1.2-3** Change of thermodynamic equilibrium pressure of steam with temperature for Eq.(1.2-5)

973 K で本生成ガス組成を保つためには，水蒸気分圧を 20 MPa 以上にしなければならないことがわかる。

### 1.3 本研究に関する既往の知見

様々な圧力 (>20 MPa) および温度 (>923 K) 下で、オートクレーブを用いて石炭等の有機系資源の超臨界水蒸気ガス化が実施され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在により  $\text{CO}_2$  および Cl や F 等の有害物質をほとんど放出することなく、石炭から高収率の  $\text{H}_2$  (生成ガス中  $\text{H}_2$  濃度は約 80 vol%) を得ることが報告され、国のプロジェクトとして開始されている<sup>51),53)</sup>。上述したように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は反応器中に存在する  $\text{CO}_2$  の吸収剤としてだけでなく、有害化学物質の吸収剤としても作用する。Ca 系吸収剤に吸収された  $\text{CO}_2$  および他の有害化学物質は  $\text{CaCO}_3$  のカ焼中排ガスに濃縮されることから、これらの化学物質の分離はかなり容易になる。

これまでに、触媒による反応制御は石炭、天然ガス、バイオマス、農業または産業廃棄物等の高収率な  $\text{H}_2$  への熱化学的転換に関して多くの工学的検討がなされている。熱水 (623 K, 18 MPa) 中接触ガス化によるバイオマスからの水素の製造が Ni 触媒に担持した各担体に対して検討され<sup>30),31)</sup>、いずれの担持条件でも  $\text{H}_2$  が約 20~30,  $\text{CO}_2$  が 40~60,  $\text{CH}_4$  が 10~30, CO が 0~5 % 生成していることが報告された。Ni/Al 触媒存在下でのひまわりオイルの水蒸気改質からの水素製造が検討され、 $\text{CO}_2$  が 25 % 前後生成しているが、 $\text{H}_2$  が約 70 % と比較的高収率となっていることが報告された<sup>55)</sup>。しかしながら、これらの研究は生成ガスに  $\text{CO}_2$  を多く含んでおり、 $\text{CO}_2$  分離回収プロセスが要求される。

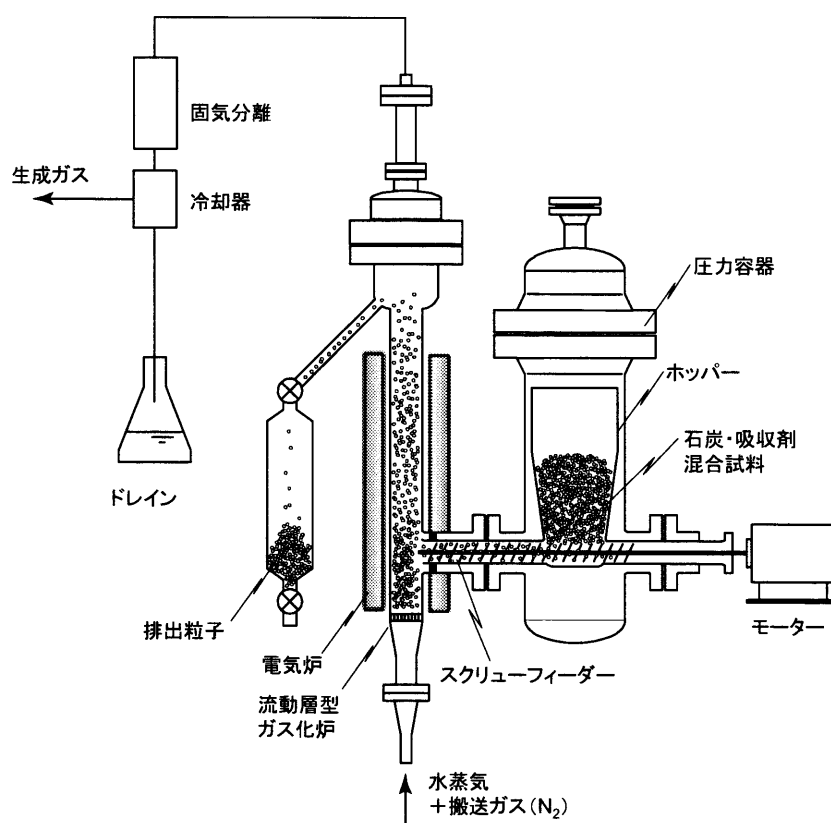
一方、Ca 系触媒は比較的穏やかな温度において石炭の水蒸気ガス化を促進させることが知られている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  等の様々な Ca 化合物のヤルーン炭 (褐炭) 水蒸気ガス化への触媒効果が検討され、Ca 系触媒の添加が反応温度を低下させ、ガス化速度を増加させること、および  $\text{CaCO}_3$  は 923 K における石炭ガス化中で支配的な種になることが報告された<sup>56)</sup>。ラボスケールの固定層反応器 (単一反応器) 中で  $\text{CH}_4$  改質、シフト、 $\text{CO}_2$  分離反応を同時に進行させるための改質触媒 ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) および Ca 系  $\text{CO}_2$  吸収剤 ( $\text{CaO}$ ) 添加時の  $\text{CH}_4$  の触媒水蒸気改質が 15 atm, 723~1023 K で検討され、最終的には圧力が比較的低い (15 atm, 水蒸気分圧 0.4 atm) ことに起因して  $\text{CO}_2$  が生成しているが、初期段階では  $\text{CO}_2$  の生成はほとんど無く、ほぼ理論量の  $\text{H}_2$  が生成しており、総括反応は十分に速いことが報告された<sup>57)</sup>。オートクレーブを用いた太平洋炭の超臨界水蒸気ガス化が石炭および水の混合物に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  およびアルカリ触媒 ( $\text{NaOH}$ ) を添加して実施された<sup>51),53)</sup>。その結果、例えば、触媒の  $\text{NaOH}$  を

加えると生成ガス量および  $H_2$  の割合はさらに増加し、83 %となったことが報告された<sup>51)</sup>。超臨界条件（約 950 K, 30 MPa）下での低品位石炭の水蒸気ガス化における  $Ca(OH)_2$  の触媒効果が着目され<sup>58),59)</sup>、Ca/C モル比 0.6 において  $Ca(OH)_2$  による  $CO_2$  の固定、および  $Ca(OH)_2$  の触媒効果に起因したガス化中のタールおよびチャー分解の促進により、Ca/C モル比 0 と比較して生成  $H_2$  および  $CH_4$  濃度が増加していることが報告されている<sup>58)</sup>。しかしながら、これらの結果は電気炉による「遅速加熱」の回分式オートクレーブまたはガス流通式固定層反応器を用いて得られた結果である。

#### 1.4 本研究の目的と内容

1.2 で述べたように、石炭等有機系資源を高効率でクリーンなガス燃料 ( $H_2$ ) へ転換させる一方、同時に大気への  $CO_2$  および他の有害物質排出低減をすることを目的とした HyPr-RING 法が提案されて以来、本研究室では共同研究を行ってきた。1.3 で述べた既往の知見で HyPr-RING 法の原理を確認するための実験が行われたが、これらの結果は電気炉による「遅速加熱」の回分式オートクレーブを用いて得られた結果であり、石炭連続供給による水蒸気流通系プロセスへの展開に当たっては、反応工学的知見が必要である。

実証試験として検討している流動層反応装置概略図を Fig.1.4-1 に示す。反応器に供給される石炭等の固体粒子は主に輻射により反応器中で急速加熱され、また、固体と水蒸気ガスの接触時間や相平衡関係は回分式オートクレーブとはかなり異なることが予想される。実証試験装置設計および運転の指針を与えるための高温水蒸気ガス化時の反応速度を与えるには、「急速加熱」による石炭等の水蒸気ガス化の初期反応特性を解明する必要がある。



**Fig.1.4-1** Schematic diagram of the experimental apparatus with fluidized bed gasifier

以上より，本研究では， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下での石炭等高压水蒸気ガス化の初期反応特性の解明を速度データを大量に取得でき，オートクレーブより急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて検討することを目的とする。

本論文の構成は下記のようになる。

#### 学位論文構成

##### 第1章 序論

##### 第2章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での石炭の亜臨界水蒸気ガス化

##### 第3章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での有機系廃棄物の亜臨界水蒸気ガス化

##### 第4章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での石炭タールの亜臨界水蒸気ガス化

##### 第5章 高压水蒸気を用いた石炭ガス化における微量重金属挙動

##### 第6章 総括

第1章では、HyPr-RING法を導入するにあたっての研究背景として、まず石炭や廃棄物等のエネルギー資源の高効率かつクリーンな利用およびCO<sub>2</sub>排出低減が求められていること、および高効率かつクリーンなエネルギーシステムとしての燃料電池の燃料である水素の安定供給の重要性を述べている。次に、従来のガス化プロセスでの問題点を指摘し、ICRGプロセスの重要性および既往のICRGプロセスの問題点を述べている。さらに、HyPr-RING法の概念および原理を説明し、HyPr-RING法に関する既往の知見を並べ、本研究の目的および内容を述べている。

第2章では、生成ガス結果を予測するために、まず生成ガス組成の熱力学平衡計算を行う。次に、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>存在下での石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性をCa(OH)<sub>2</sub>非存在下での結果と比較する。さらに、温度をパラメータとして実験的検討を行うとともに、平衡計算結果と比較する。

第3章では、同回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>存在下で石炭原炭に加えて石炭チャーおよび乾燥汚泥の高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較し、揮発分および固定炭素のガス化反応性を検討する。

第4章では、同回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>存在下で石炭原炭および石炭チャーに加えて石炭原炭を熱分解することによって得られた石炭タールの高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較し、タールそのもののガス化特性を検討するとともに、有機物の高圧水蒸気ガス化反応機構を考察する。また、第4章までの実験結果から、HyPr-RINGプロジェクトで開発中の流動層反応器におけるタールトラブルやCH<sub>4</sub>生成低減化への対策法を述べる。

第5章では、まず微量重金属の熱力学平衡計算を行う。次に、同回分式反応器およびガス流通式反応器を用いて、石炭の高圧水蒸気ガス化を実施した場合の微量重金属挙動を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較する。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめ、HyPr-RINGプロジェクトにおける本研究の意義を述べる。

## 第2章 CO<sub>2</sub>吸収剤存在下での石炭の亜臨界水蒸気ガス化

### 2.1 緒言

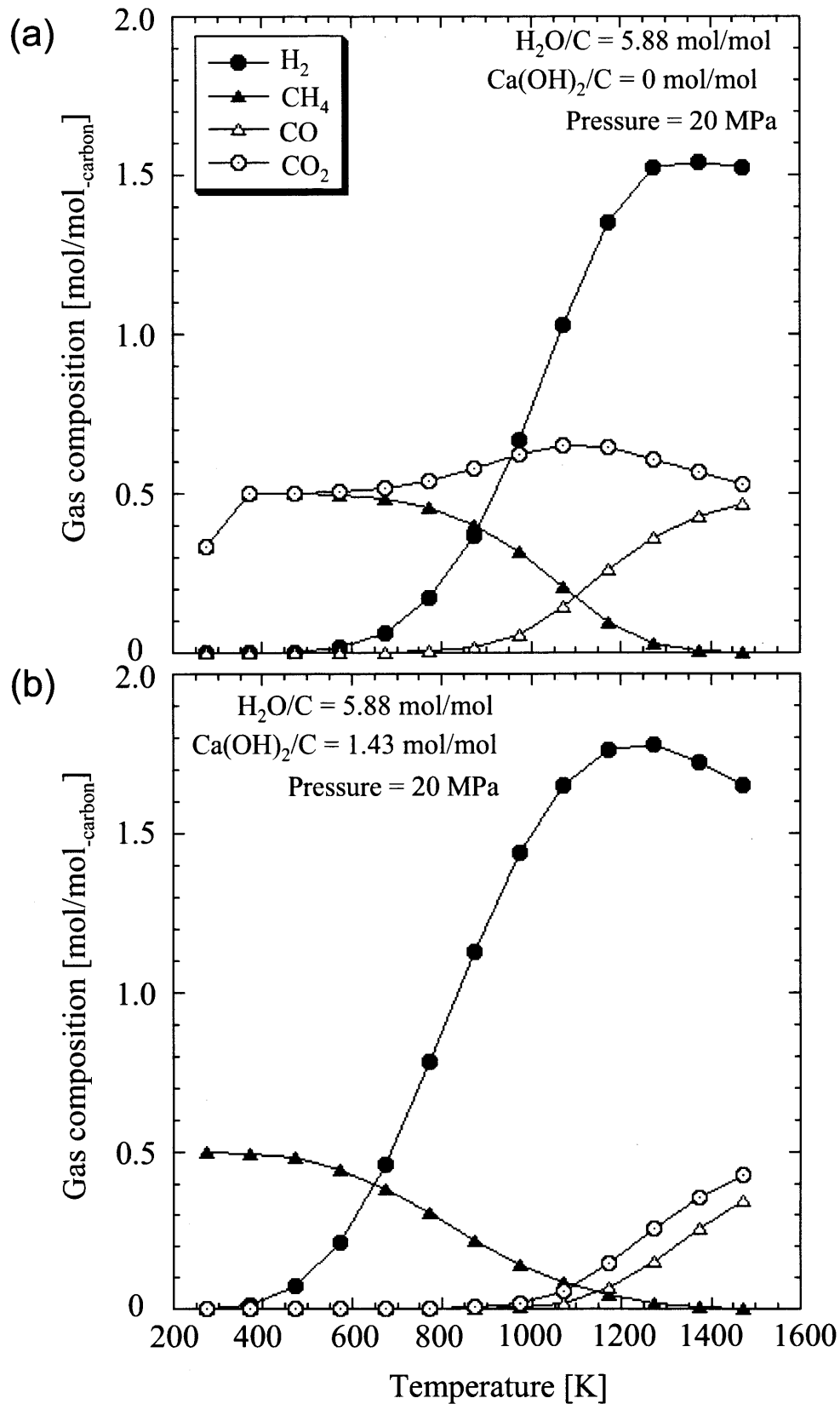
1.4 で述べたように、既往の知見で HyPr-RING 法の原理を確認するための実験が行われたが、これらの結果は電気炉による「遅速加熱」の回分式オートクレーブを用いて得られた結果であり、石炭連続供給による水蒸気流通系プロセスへの展開に当たっては、反応工学的知見が必要である。実証試験として検討している流動層反応器に供給される石炭等の固体粒子は主に輻射により反応器中で急速加熱され、また、固体と水蒸気ガスの接触時間や相平衡関係は回分式オートクレーブとはかなり異なることが予想される。実証試験装置設計および運転の指針を与えるための高温水蒸気ガス化時の反応速度を与えるには、「急速加熱」による石炭等の水蒸気ガス化の初期反応特性を解明する必要がある。

本章では、生成ガス結果を予測するために、まず生成ガス組成の熱力学平衡計算を行う。次に、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下での石炭高压水蒸気ガス化の初期反応特性を解明するために、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下での石炭高压水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を Ca(OH)<sub>2</sub> 非存在下での結果と比較する。さらに、温度をパラメータとして実験的検討を行うとともに、平衡計算結果と比較する。

### 2.2 熱力学平衡計算

市販のソフト (HSC Chemistry 5, Outokumpu 社) を用いて、水蒸気ガス化における Ca(OH)<sub>2</sub> 存在有無条件に対する生成ガス中 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> の熱力学平衡計算を行った。H<sub>2</sub>O/C モル比 = 5.88, Ca(OH)<sub>2</sub>/C モル比 = 1.43 とした。Eqs.(1.2-1)–(1.2-4) より、本モル比条件は化学量論的に過剰である。

20 MPa における Ca(OH)<sub>2</sub> 非存在および存在下での組成の温度変化をそれぞれ Fig.2.2 (a)および(b)に示す。



**Fig.2.2** Changes of thermodynamic equilibrium composition of gas with temperature for (a) no and (b)  $\text{Ca(OH)}_2$  addition

図より， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  非存在下の場合，1000 K 以下では  $\text{H}_2$  より  $\text{CO}_2$  が多く，このことが通常的气体化において，より多くの  $\text{H}_2$  を得るために高温傾向になる理由である．一方， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下の場合，約 873–973 K で高割合の  $\text{H}_2$  および少量の  $\text{CH}_4$  となるが，約 973 K 以上では  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  が増加する．これが HyPr-RING 法での温度が約 873–973 K に設定される原因である．両条件下で  $\text{CH}_4$  の生成挙動はほとんど変化しない．なお，20 MPa，973 K における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  非存在および存在下での熱力学平衡ガス組成を Table 2.2 に示す．

**Table 2.2** Thermodynamic equilibrium compositions of gas for no and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  addition at 20 MPa and 973 K

Gas composition [%]	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
No $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition	40	19	3	37
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition	90	9	0	1

## 2.3 実験

### 2.3.1 実験装置

Fig.2.3.1 は用いた実験装置および反応器の写真および概略図を示している．高圧下で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  をともなった有機物の水蒸気ガス化を比較的急速な昇温速度で実行するために，小型回分式 (TB) 反応器を使用した．本反応器は長さ 100 mm，外径 1/2 インチのステンレス鋼 (SUS-316) 製シームレス管の両端を SUS-316 製キャップで密封したものであり，内容積は  $7.2 \text{ cm}^3$  である．内径 400 mm，層高 450 mm，粒径 300  $\mu\text{m}$  以下の豊浦珪砂流動層砂浴ヒータを用いて，反応器を任意の温度まで外部加熱した．

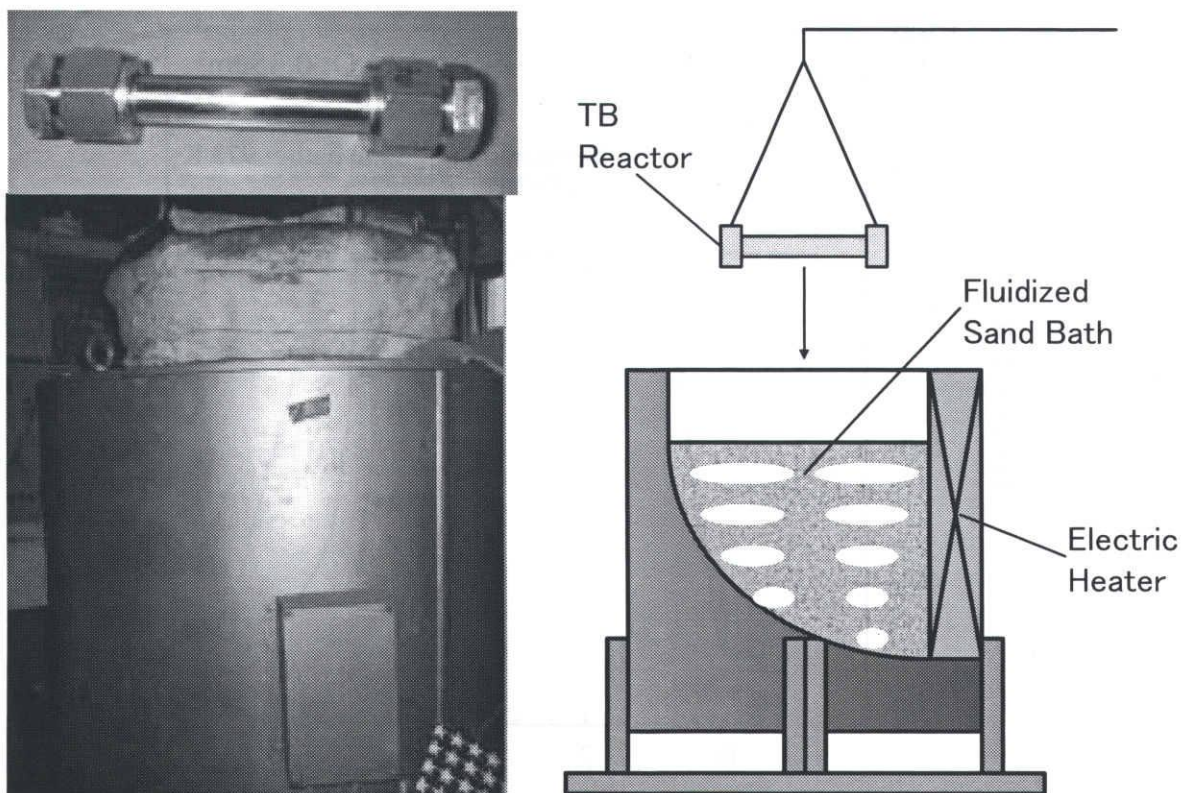
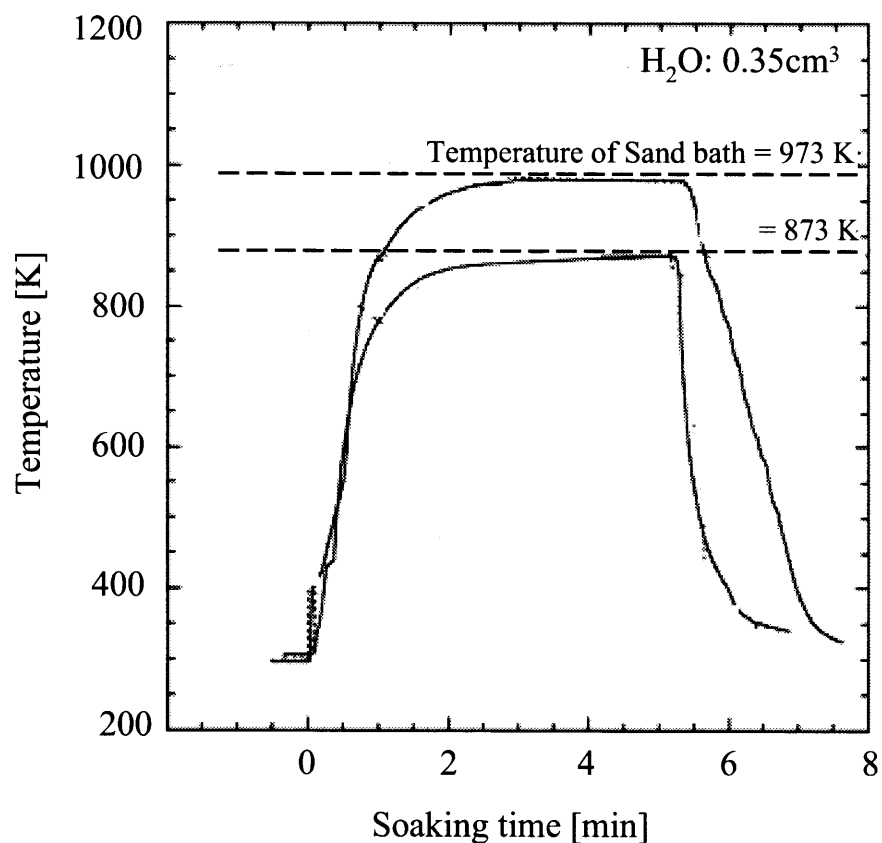


Fig.2.3.1 Photograph and diagram of the experimental apparatus used

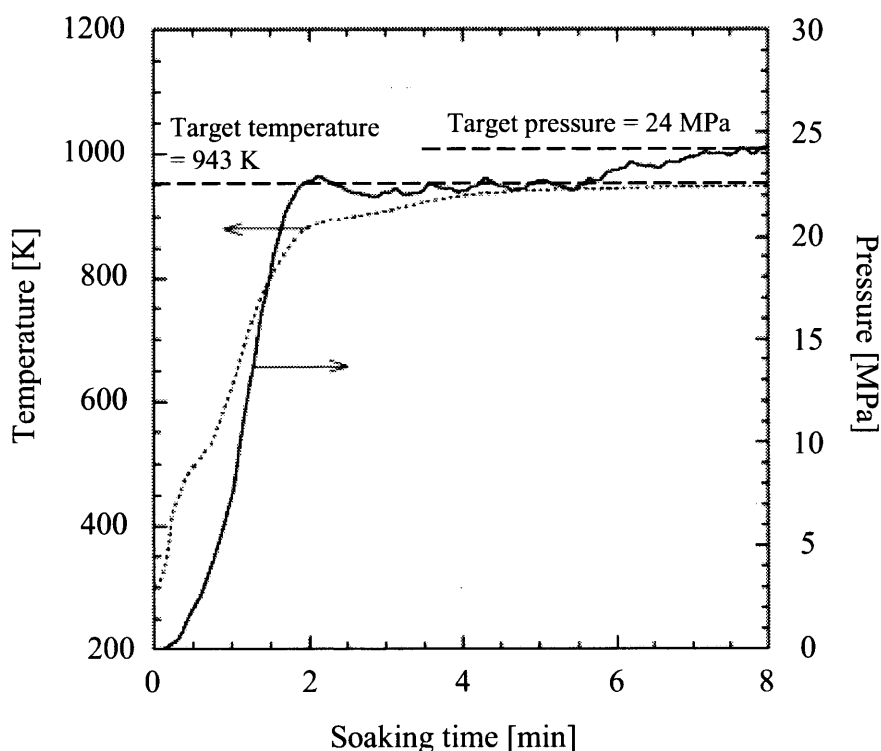
### 2.3.2 実験手順

0.06 g の石炭および 0.35 g の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の混合物を反応器内に注入した後，反応器を  $\text{N}_2$  で充満しているグローブボックスに約 1 日間放置し，器内を  $\text{N}_2$  置換した．その後， $0.35 \text{ cm}^3$  の蒸留水を注入し，反応器の両端を閉じた．これによって，蒸留水の蒸発はほとんど起こらない．このときの  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  モル比は約 5.88， $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{C}$  モル比は約 1.43 である．反応器を流動層砂浴ヒータに浸漬し，亜臨界条件（873-973 K および 17-20 MPa）に加熱した．本実験前に行った K 熱電対を用いた反応器内温度測定結果を Fig.2.3.2-1 に示す．



**Fig.2.3.2-1** Transient variation of temperature in the reactor at the temperatures of sand bath of 873 and 973 K

図より，最終的な反応器内温度は流動層砂浴温度に等しいこと，その平均昇温速度は約 330 K/min であること，目的温度への到達時間は約 3 min であることがわかる．すなわち，TB 反応器の熱容量は従来のオートクレーブのそれより低く，急速加熱が可能である．反応器内目標圧力は反応器内容積，蒸留水量，温度に基づいて計算した．本実験前に行った圧力変換器を用いた反応器内圧力測定結果を温度測定結果とともに **Fig.2.3.2-2** に示す．



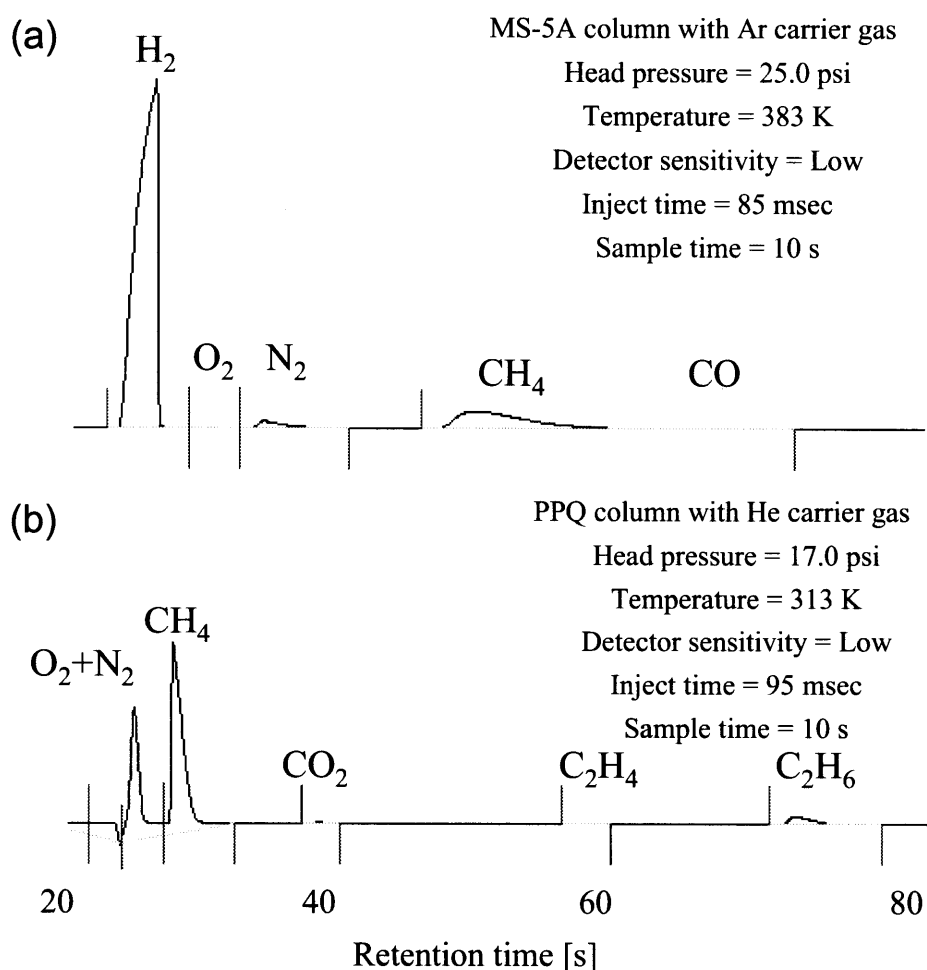
**Fig.2.3.2-2** Dynamic response of the internal pressure in the reactor to transient variation in temperature at 943 K

図より，器内圧力は温度とともに急速に増加することがわかる． **Eq.(2.3.2)**



のような反応中気相モル数が増加する反応が起こる場合，圧力は炭素が消費されるまで増加し続けると考えられる．しかしながら，本実験での  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  モル比は約 6 であることから， $\text{H}_2$  生成による圧力増加は比較的小さいと予想される．熱力学平衡計算によれば，圧力増加は 10–20 % 程度である．したがって，この圧力変動は生成ガス組成に対してほとんど影響を与えないと考えられる．実験では本来，反応中の器内温度および圧力の同時連続測定を行うべきであるが，石炭および  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のうち若干量が反応器から圧力変換器への枝管に移動し，この漏えいが物質収支の解析において好ましくない不確実性を引き起こす可能性がある．反応に関与する固体試料および蒸留水供給量を保証するために，器内温度および圧力を同時連続測定せずに石炭ガス化を行った．

HyPr-RING の初期の熱分解およびガス化による炭素転換およびガス生成の進行を検討するために、反応器の流動層砂浴への浸漬時間を 1–30 min で意図的に変化させた。目的の浸漬時間経過後、反応器を流動層砂浴から急速に引き上げ、水を用いて室温にまで急速冷却し、反応を停止させた。水で満たしたバケツ中で反応器を開け、水上置換法で生成ガスを回収後、ガス体積をメスシリンダーで測定した。その後、回収ガスの一部を TCD-GC (Aera 社製 M200 Microsensor Gas Analyzer (1) Ar キャリアガス MS-5A カラム, (2) He キャリアガス PPQ カラム. 器具精度 = 0.01 vol%.) へ導入し、ガス中  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  濃度を測定した。MS-5A および PPQ カラムでの測定結果の一例をそれぞれ Fig.2.3.2-3 (a) および (b) に示す。



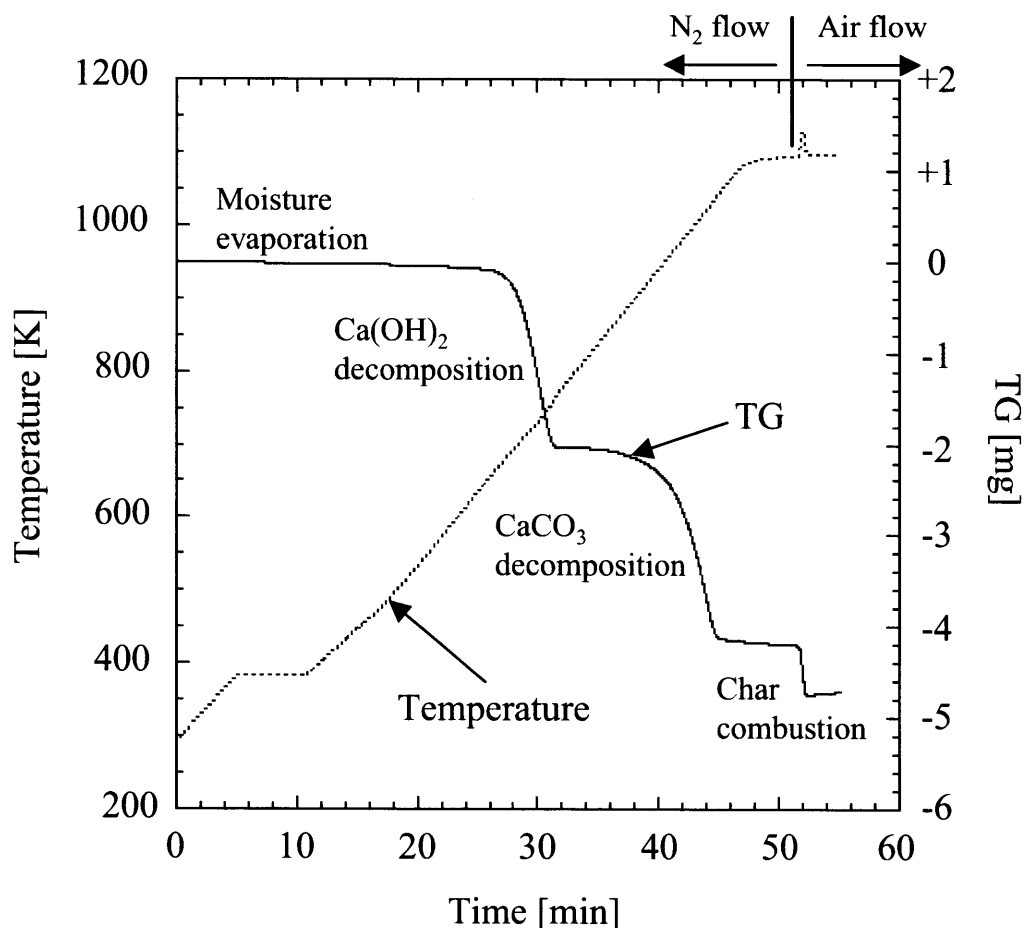
**Fig.2.3.2-3** Typical TCD charts of (a) MS-5A and (b) PPQ column in the analysis of gaseous products

水上置換法は水に不溶または難溶であるガスを回収するのに適していることから、微水溶性である  $\text{CO}_2$  の水溶が生成ガス組成およびガス総量の分析結果で相当な誤差を生じることが予想される。そこで、標準ガスを用いて各ガス成分の水溶性の有無を実験的に検討した。その結果を **Table 2.3.2** に示す。

**Table 2.3.2** Change of gas compositions between before and after water substitution

Gas composition [%]	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Before substitution	38.5	29.0	10.0	20.5	1.05	0.988
After substitution	40.3	30.0	10.5	13.6	0.67	0.470

表より、置換後  $\text{CO}_2$  は置換前と比べて約 30 % 水溶したことがわかる。Higbie の浸透説<sup>60)</sup>から  $\text{CO}_2$  溶解量を計算した結果、置換後  $\text{CO}_2$  は 12.6 % となった。したがって、生成ガスが水中に存在する時間が既知の場合、Higbie の浸透説から  $\text{CO}_2$  溶解量を概算できることを実験的に確認できた。総生成ガス量は反応器内容積および回収ガス中  $\text{N}_2$  希釈度から計算した。生成ガス回収後、反応器を乾燥機に入れ、363 K で約 12 h 乾燥させた。生成タールは水上置換法によるガス回収時に希釈され、乾燥時にほとんど揮発することから、本研究ではタール分析を行わなかった。乾燥後、チャーおよび  $\text{CO}_2$  吸収剤を含んでいる固体残渣を反応器から全量回収し、熱重量示差熱分析 (TG-DTA) 装置 (BrukerAxs 社製 TG-DTA2000SA. 器具精度 = 0.01 mg.) を用いて分析を行った。分析結果の一例を **Fig.2.3.2-4** に示す。



**Fig.2.3.2-4** Typical decomposition pattern of solid residue in the thermogravimetric (TG) analysis

まず、N<sub>2</sub>気流中において 18 K/min で 383K まで昇温し、維持すると、固体残渣中の水分蒸発による微量の重量減少が得られる。その後、約 20 K/min で約 1100K まで昇温し、維持することで、700K 付近の Ca(OH)<sub>2</sub> および 900K 付近の CaCO<sub>3</sub> の分解による 2 段階の重量減少を得る。さらに、炉内に空気を導入することにより残存チャーを燃焼させ、重量減少を得る。TG 曲線中の各減少量から、固体残渣中に含まれる CaCO<sub>3</sub> 生成量および残存炭素量を得た。

### 2.3.3 試料

石炭として、HyPr-RING プロジェクトでの標準炭である太平洋炭（亜瀝青炭）を 25–73 μm に粉砕したものをを用いた。工業分析および元素分析を行って得られた結果を **Table 2.3.3** に示す。

**Table 2.3.3** Proximate and ultimate analyses of Taiheiyo coal used

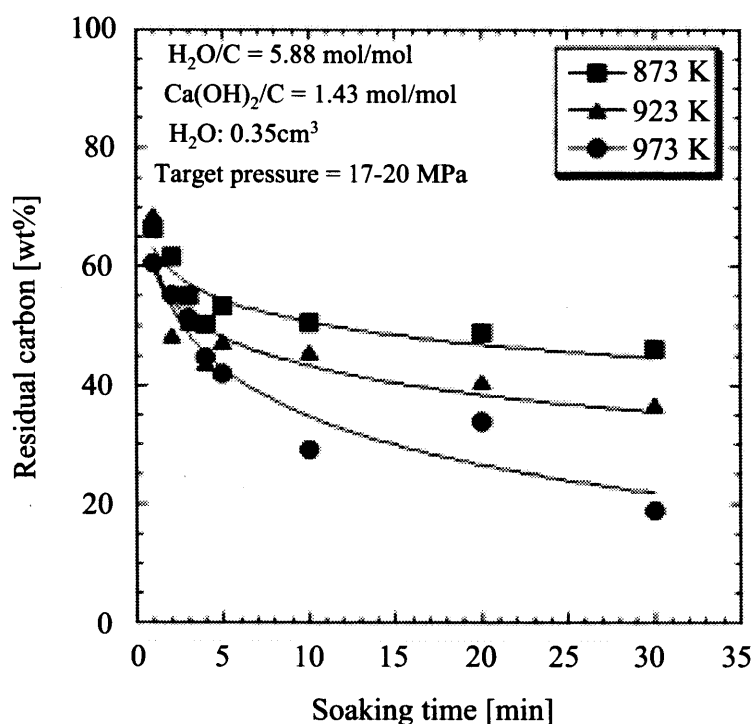
Proximate analysis [wt%, dry]				Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]		
VM	FC	Ash	Moisture	C	H	N
51.3	40.8	7.9	5.08	71.5	6.1	1.1

CO<sub>2</sub> 吸収剤として、Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬（ナカライテスク社製）を用いた。

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化

様々な浸漬時間における亜臨界水蒸気ガス化後に回収した残存固体のTG分析から得た固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化の結果を **Fig.2.4.1** に示す。



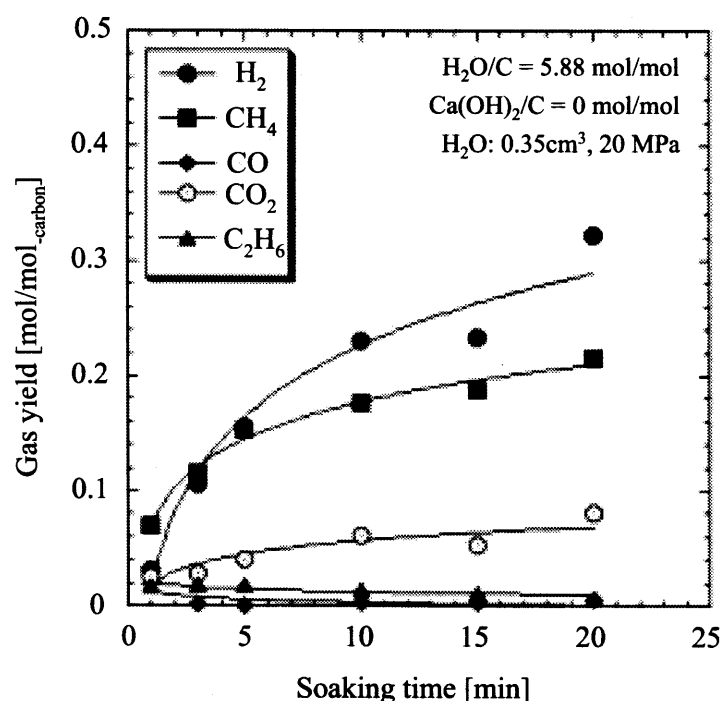
**Fig.2.4.1** Change of residual carbon in the solid residue after reaction with the soaking time at 873, 923 and 973 K

蒸留水を  $0.35 \text{ cm}^3$  で固定したため、温度が  $873\text{--}973 \text{ K}$  で変化すると、器内圧力は  $17\text{--}20 \text{ MPa}$  で変化するが、既往の研究<sup>62)</sup>で確認されたように、この程度の圧力差では生成ガス量および組成への影響はほとんど無いと考えられる。

図より、初期 (3 min 以内) の昇温区間で石炭中の  $40\text{--}50 \text{ wt\%}$  の炭素が急速転換し、目標温度に到達 (3 min) 以降では徐々に転換したことが明確にわかる。さらに、 $973 \text{ K}$  での初期炭素転換率は  $873$  および  $923 \text{ K}$  よりわずかに高いだけであるが、3 min 以降では明確に温度に依存していることがわかる。石炭は急速加熱を受けると、熱分解によりガスまたはタールが生成する<sup>41)</sup>ことから、初期段階で残存炭素が急速に減少したと考えられる。本実験条件下では 3 min 以内で熱分解が完了したと思われる。

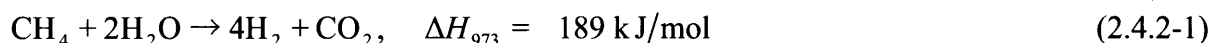
#### 2.4.2 生成ガスの浸漬時間変化

$973 \text{ K}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件での太平洋炭水蒸気ガス化における生成ガスの浸漬時間変化を Fig.2.4.2-1 に示す。



**Fig.2.4.2-1** Change of gases produced from Taiheiyo coal without  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at  $973 \text{ K}$  and  $20 \text{ MPa}$  with the soaking time

昇温区間の初期段階（1 min）で、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が生成し、CH<sub>4</sub> 収率は他のガス収率より高い。これは熱分解が支配的であることを示している。温度増加に伴って H<sub>2</sub> 収率が著しく増加したのは、CO 収率が昇温区間で減少し、ほぼゼロになることから、水性ガス化反応（Eq.(1.2-1)）およびシフト反応（Eq.(1.2-2)）の進行によるものと考えられる。この二つの反応の進行により、CO<sub>2</sub> が生成したと思われる。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の分解または改質は 20 min 以内ではほとんど起こらなかった。なお、20 min の生成ガス組成は H<sub>2</sub> が 51 %、CH<sub>4</sub> が 34 %、CO が 0.79 %、CO<sub>2</sub> が 13 %、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が 0.95 % であり、Table 2.2 の Ca(OH)<sub>2</sub> 無添加条件下熱力学平衡生成ガス組成より CH<sub>4</sub> が高い。これは初期の熱分解で CH<sub>4</sub> が生成し、Eq.(2.4.2-1) による CH<sub>4</sub> の H<sub>2</sub> への改質反応はほとんど起こらないことを示唆している。

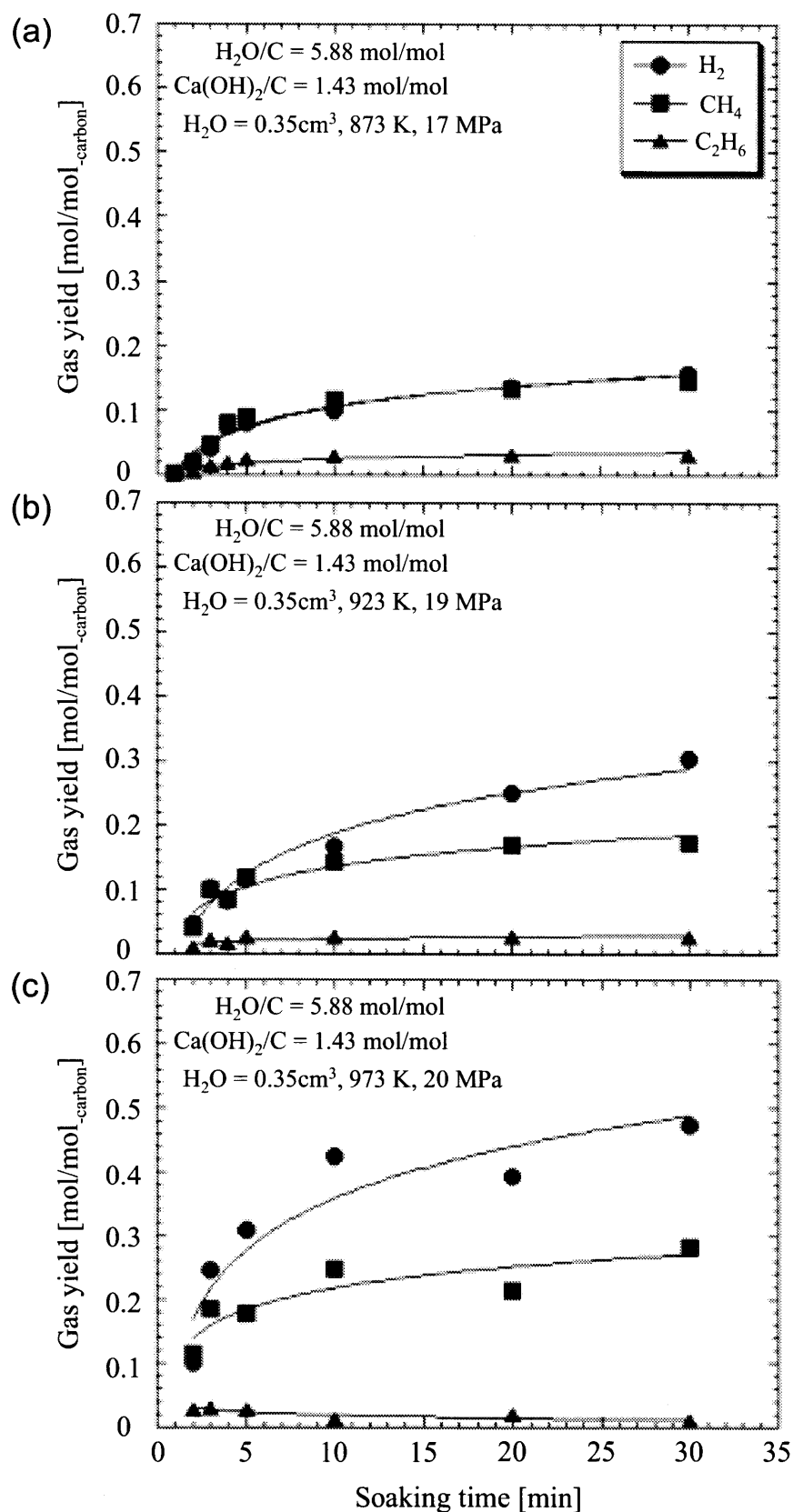


次に、Ca(OH)<sub>2</sub> 添加条件での太平洋炭水蒸気ガス化における 873, 923, 973 K に対する生成ガスの浸漬時間変化をそれぞれ Fig. 2.4.2-2 (a), (b), (c) に示す。

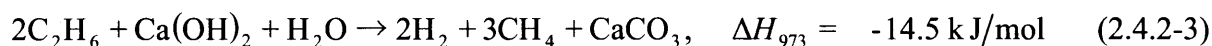
図より、いずれの温度条件でも H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が主に生成したことがわかる。これまでに、石炭分解は Ca(OH)<sub>2</sub> の触媒効果によりチャーの水蒸気ガス化において促進されることが確認されている<sup>53), 59)</sup>。Figs. 2.4.2-1 および 2.4.2-2 (c) の比較から、H<sub>2</sub> だけでなく CH<sub>4</sub> 収率も Ca(OH)<sub>2</sub> 添加により増加したことが明らかとなった。これは Eq.(2.4.2-2) の進行を示唆する<sup>59)</sup>。



したがって、初期の昇温区間でも石炭ガス化促進への Ca(OH)<sub>2</sub> 触媒効果を確認できた。さらに、Fig. 2.4.2-2 から、いずれの温度および浸漬時間においても生成ガス中で CO<sub>2</sub> は検出されなかったことがわかる。これは、高压ガス化中では Ca(OH)<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 吸収（Eq.(1.2-4)）が効果的に起こることを示唆している。H<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> 収率は明らかに温度および浸漬時間とともに増加した。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 収率は 873 および 923 K ではいずれの浸漬時間でもほぼ一定であったが、973 K では 3 min 以降緩やかに減少した。これは、Eq.(2.4.2-3) の進行を示唆している。



**Fig.2.4.2-2** Changes of gases produced from Taiheiyo coal with Ca(OH)<sub>2</sub> at (a) 873, (b) 923 and (c) 973 K with the soaking time



なお、973 K、30 min での生成ガス組成は H<sub>2</sub> が 62 %、CH<sub>4</sub> が 37 %、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が 1 %であり、Table 2.2 の Ca(OH)<sub>2</sub> 添加条件下熱力学平衡生成ガス組成より CH<sub>4</sub> が高い。Ca(OH)<sub>2</sub> 無添加条件と同様、これは初期の熱分解で CH<sub>4</sub> が生成し、Eq.(2.4.2-4)による CH<sub>4</sub> の H<sub>2</sub> への改質反応はほとんど起こらないことを示唆している。

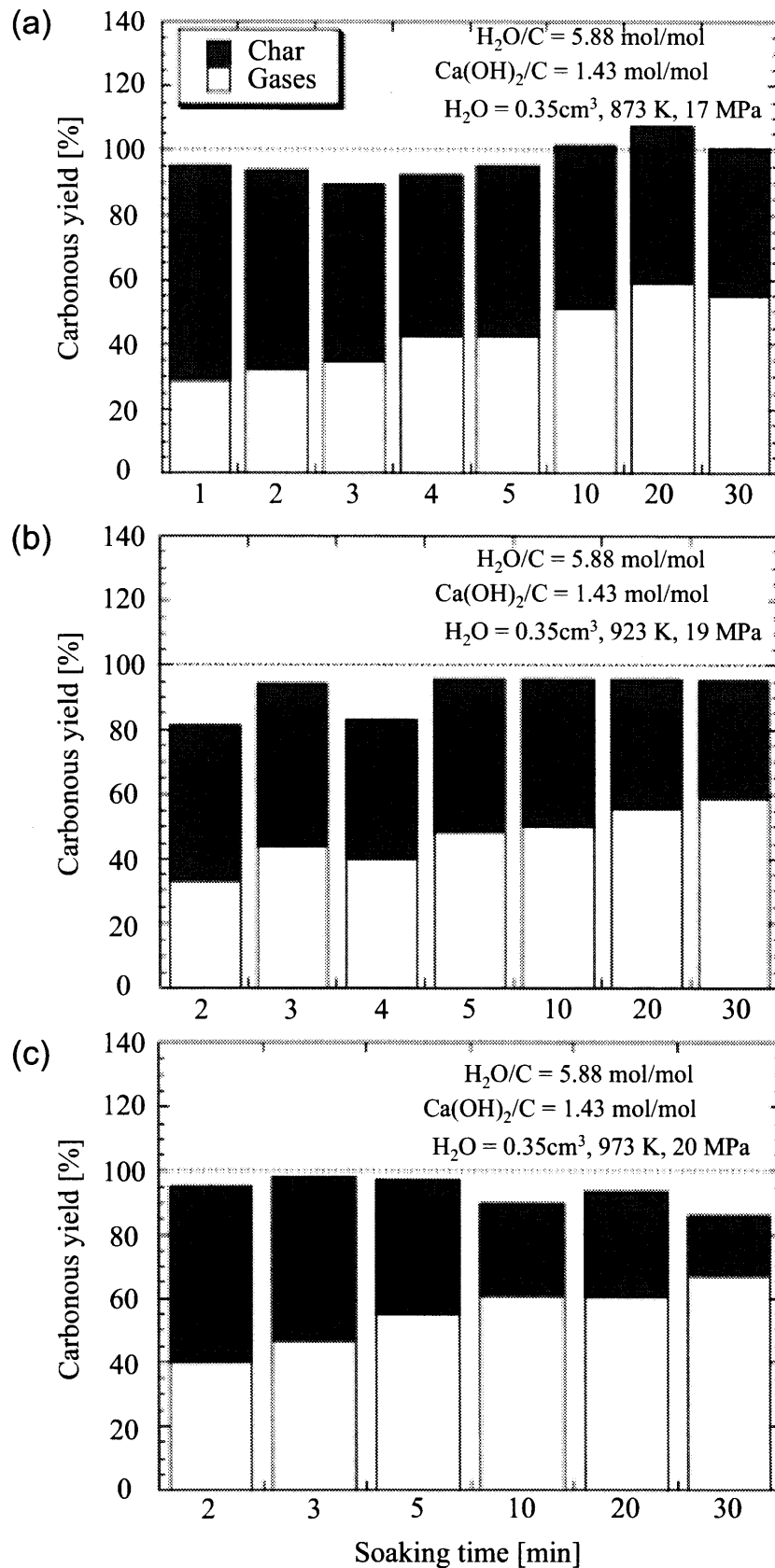


### 2.4.3 炭素物質収支

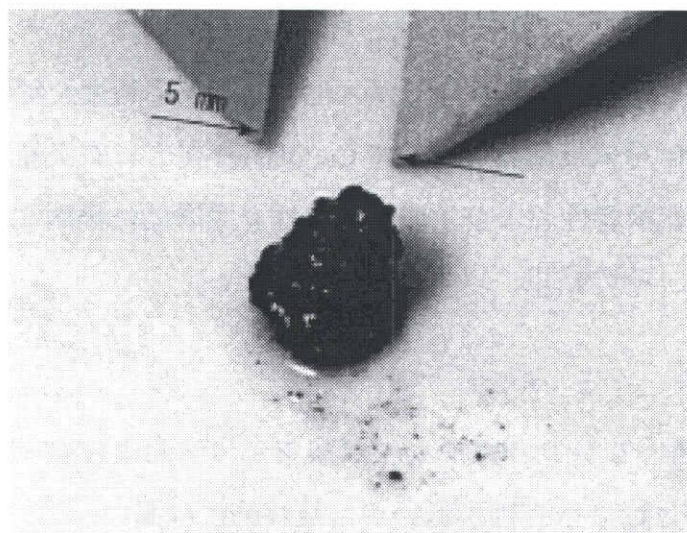
生成ガスおよび固体残渣分析結果から算出した Ca(OH)<sub>2</sub> 添加条件での太平洋炭水蒸気ガス化における 873, 923, 973 K に対する炭素のガス (CH<sub>4</sub>, CO, CaCO<sub>3</sub> として回収された CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) およびチャーへの分配率をそれぞれ Fig. 2.4.3-1 (a), (b), (c) に示す。

図より、いずれの温度においても炭素収支は 80 % 以上とれたことがわかる。873 および 923 K の 4 min 以内で不明分が約 5–20 % 存在する。石炭は急速加熱を受けると、熱分解によりガスまたはタールが生成する<sup>53)</sup>ことから、この不明分は未測定タールであると思われる。

873, 923, 973 K における 3 min でのチャー収率はそれぞれ 55, 51, 52 % であることから、各目標温度間の初期の昇温区間における異なる温度履歴 (Fig. 2.3.2-1 参照) は石炭チャー化にはほとんど影響を与えないと思われる。しかしながら、ガス収率はそれぞれ 35, 44, 47 %, 不明 (タール) 分はそれぞれ 10, 5, 1 % であることから、昇温区間のガス収率は初期の石炭熱分解で生成されるタール転換率に依存することが示唆される。さらに、本実験における石炭のガス転換率および H<sub>2</sub> 収率は既往の知見<sup>53)</sup>より低い。この理由として、本実験では腐食性アルカリ触媒 (NaOH) を添加しなかったこと、あるいは反応中のチャーと Ca 化合物の硬集塊生成により、チャーと水蒸気の反応に対する有効表面積の減少が挙げられる。Fig. 2.4.3-2 は実験後に回収した硬集塊の一例を示す。



**Fig.2.4.3-1** Distributions of carbon to gases and char for (a) 873, (b) 923 and (c) 973 K with the soaking time



**Fig.2.4.3-2** Residual agglomerate of char and calcium compounds

CO<sub>2</sub>「アクセプター」ガス化プロセスにおける Ca 系 CO<sub>2</sub> アクセプターの要求される化学的性質を調査するために、高温高压下での二つの二成分系 CaO–Ca(OH)<sub>2</sub> および Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> の熱力学相平衡が検討され、900 K、0.9 MPa 以上での Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> 系で共融物が生成したことが報告されている<sup>61)-63)</sup>。したがって、本実験で観測した硬集塊生成は反応中に Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> 部分共融が起こったことを示唆する。これは固体燃料および吸収剤の連続供給および排出に対して物理的障害になることから、反応器の適切な操作条件を発見するために、水蒸気存在および高压条件下での急速加熱における CO<sub>2</sub> 吸収剤の相変化に関するさらなる検討が必要である。

さらに、Eq.(1.2-5)に示したように、CO<sub>2</sub> 完全吸収には CaO/C モル比 = 1 (重量比 = 4.7) が必要である。Figs.2.4.1 および 2.4.2-2 でわかるように、本実験条件下での Ca(OH)<sub>2</sub> の反応性は CO<sub>2</sub> 固定化には十分であると思われる。しかしながら、Ca 化合物部分共融の CO<sub>2</sub> 吸収反応性への影響はまだ不明確である。また、CaO の CO<sub>2</sub> との反応性および Ca 利用率は初期の CaO 焼結量に依存する。これは本プロセスにおける Ca 系 CO<sub>2</sub> 吸収剤の繰り返し利用に対して化学的障害になることから、温度および圧力にともなう CO<sub>2</sub> 吸収剤の化学的性質変化の CO<sub>2</sub> 吸収反応速度への影響、および本プロセスにおいて高効率 CO<sub>2</sub> 固定をする添加剤の量を低減するために CO<sub>2</sub> 吸収剤の耐久性を明らかにすることは重要である（これに関しては既に検討されている<sup>64),65)</sup>）。

## 2.5 結言

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下での石炭高圧水蒸気ガス化の初期反応特性を解明するために、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下で石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 初期の昇温区間で石炭中の約 50 wt%の炭素がガスおよびタールに転換する。石炭転換率は初期では温度依存性が低い、最終的には高い。
- 2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件での石炭の亜臨界水蒸気ガス化では  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  が主に生成する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加すると、石炭ガス化促進により  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量が増加する。初期の熱分解で  $\text{CH}_4$  が生成し、 $\text{CH}_4$  の  $\text{H}_2$  への改質反応がほとんど起こらないことから、熱力学平衡生成ガス組成より  $\text{CH}_4$  割合が高い。
- 3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加条件でのガス化では、生成ガス中で  $\text{CO}_2$  は存在せず、高圧ガス化中では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による  $\text{CO}_2$  吸収が起こる。
- 4) 本ガス化条件ではチャーと  $\text{CO}_2$  吸収剤の硬集塊が生成し、反応中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{CaCO}_3$  部分共融の進行が認められた。これは固体の連続操作に対して物理的障害になり、チャーと水蒸気の反応に対する有効表面積の減少につながる。亜臨界条件下でのガス化および  $\text{CO}_2$  吸収に対する適切な条件を発見するために、高温高圧下での  $\text{CO}_2$  吸収剤の相変化および共融に関するさらなる検討が必要である。

## 第3章 CO<sub>2</sub>吸収剤存在下での有機系廃棄物の亜臨界水蒸気ガス化

### 3.1 緒言

第2章ではCa(OH)<sub>2</sub>存在下での石炭高圧水蒸気ガス化の初期反応特性を解明するために、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>存在下で石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較した。第1章で述べたように、HyPr-RING法は石炭以外にもバイオマス、プラスチック、下水汚泥等ほとんど全ての有機系資源に適用可能である。したがって、本章では同回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>存在下で石炭原炭に加えて石炭チャーおよび乾燥汚泥の高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較し、揮発分および固定炭素のガス化反応性の検討をする。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 実験装置

本実験で用いた実験装置は2.3.1で述べたものと同様であった。

#### 3.2.2 実験手順

有機物（石炭原炭または石炭チャーあるいは乾燥汚泥）、Ca(OH)<sub>2</sub>試薬、蒸留水の混合物を反応器内に注入した後、反応器をN<sub>2</sub>で充満しているグローブボックスに放置し、器内をN<sub>2</sub>置換した。密封した反応器を973 Kに加熱した流動層砂浴ヒータに浸漬し、亜臨界条件（973 K, 20 MPa）に加熱した。有機物、吸収剤、蒸留水の混合条件をTable 3.2.2に示す。

**Table 3.2.2** Mixing ratios of organic matter, sorbent and water used

Organic matter	Ca(OH) <sub>2</sub>	Water	H <sub>2</sub> O/C	Ca(OH) <sub>2</sub> /C
Taiheiyo-coal char: 0.059 g				
Raw Taiheiyo-coal: 0.060 g	0.350 g	0.350 cm <sup>3</sup>	5.88 mol/mol	1.43 mol/mol
Dried sludge: 0.101 g				

以降の実験手順は **2.3.2** と同様であった。

### 3.2.3 試料

有機物として、25–73  $\mu\text{m}$  の太平洋炭原炭の他に、125  $\mu\text{m}$  以下の太平洋炭チャー、53–125  $\mu\text{m}$  の乾燥汚泥を用いた。太平洋炭チャーは太平洋炭原炭を N<sub>2</sub> 気流中 2 h, 873 K で熱分解して得た。これらの有機物の工業分析および元素分析結果を **Table 3.2.3** に示す。

**Table 3.2.3** Proximate and ultimate analyses of organic samples used

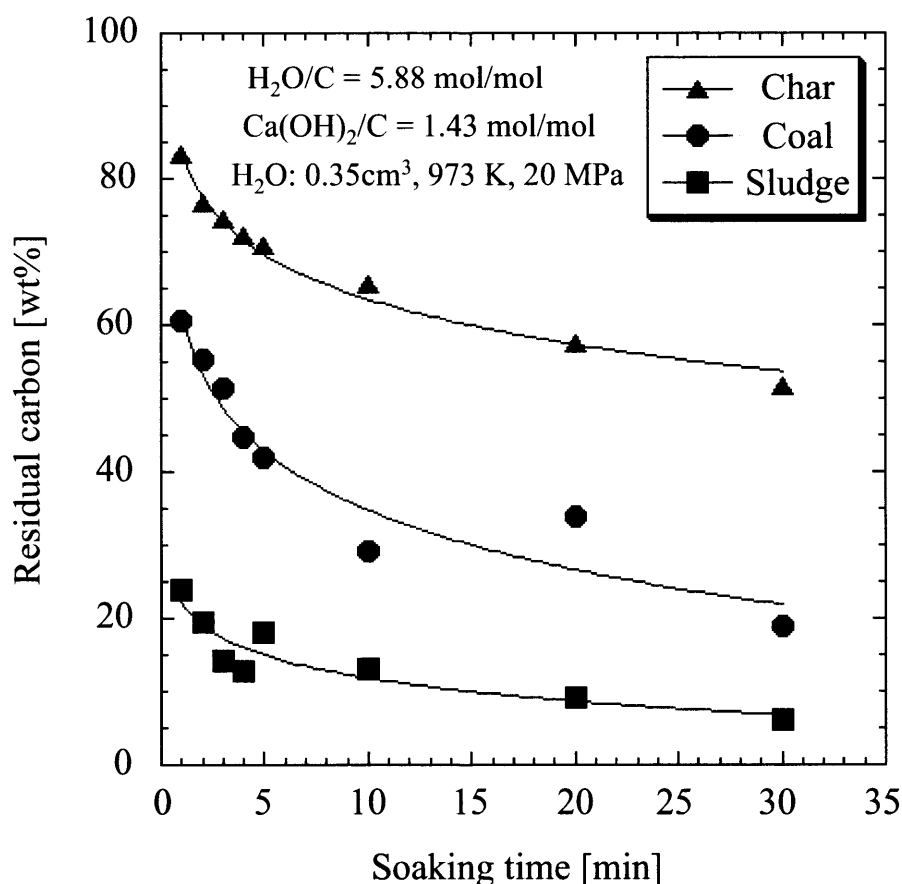
Sample	Proximate analysis [wt%, dry]				Ultimate analysis [wt%, d.a.f]		
	VM	FC	Ash	Moisture	C	H	N
Char	2.3	76.0	21.7	2.00	86.4	0.6	2.6
Coal	51.3	40.8	7.9	5.1	71.5	6.1	1.1
Sludge	68.0	10.6	21.4	5.7	49.7	7.2	3.9

チャーの大部分が固定炭素であり、汚泥の大部分が揮発分であることがわかる。CO<sub>2</sub> 吸収剤として、Ca(OH)<sub>2</sub> 試薬（ナカライテスク社製）を用いた。

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化

固体残渣中残存炭素量の浸漬時間変化を **Fig.3.3.1** に示す。



**Fig.3.3.1** Change of residual carbon in the solid residue after reaction with the soaking time for raw coal, coal char and dried sludge

図中の残存炭素割合は、Table 3.2.3 中の有機物中炭素含有量および TG 分析から得た固体残渣中残存炭素量を用いて算出したものである。

石炭チャーの場合では、浸漬時間 1 min で 17 wt% の炭素が転換し、それ以降残存炭素は単調減少し続けた。Fig. 2.3.2-1 より、反応器を目標温度 973 K に加熱した流動層砂浴に浸漬すると、1 min 後には 873 K、3 min 後には 973 K まで昇温することがわかる。この浸漬時間「1 min」は 873 K までの昇温時間 1 min に加えて、常温への冷却時間も含む。浸漬時間 3 min 以降は 973 K への昇温時間 3 min に加えて、973 K での保持時間および常温への冷却時間も含む。一方、石炭原炭および乾燥汚泥では、それぞれ 39 および 76 wt% の炭素が浸漬時間 1 min で転換した。Fig. 3.3.1 の再現性に関して、データ誤差は平均 3.5 wt% 以内であった。

冷却区間で炭素転換が起こらないと仮定すると、浸漬時間 5 min までの石炭チャー、

石炭原炭，乾燥汚泥の平均炭素転換速度はそれぞれ約 5.8, 12, 16 wt%/min, 5 min 以降はそれぞれ約 0.76, 0.93, 0.47 wt%/min となり，5 min 以降では石炭原炭および乾燥汚泥の転換速度は揮発分のほとんど無い石炭チャーの転換速度にほぼ等しくなった。したがって，石炭および汚泥はチャー化し，生成したチャーのガス化速度は初期の熱分解速度より遅いことが確認できた。

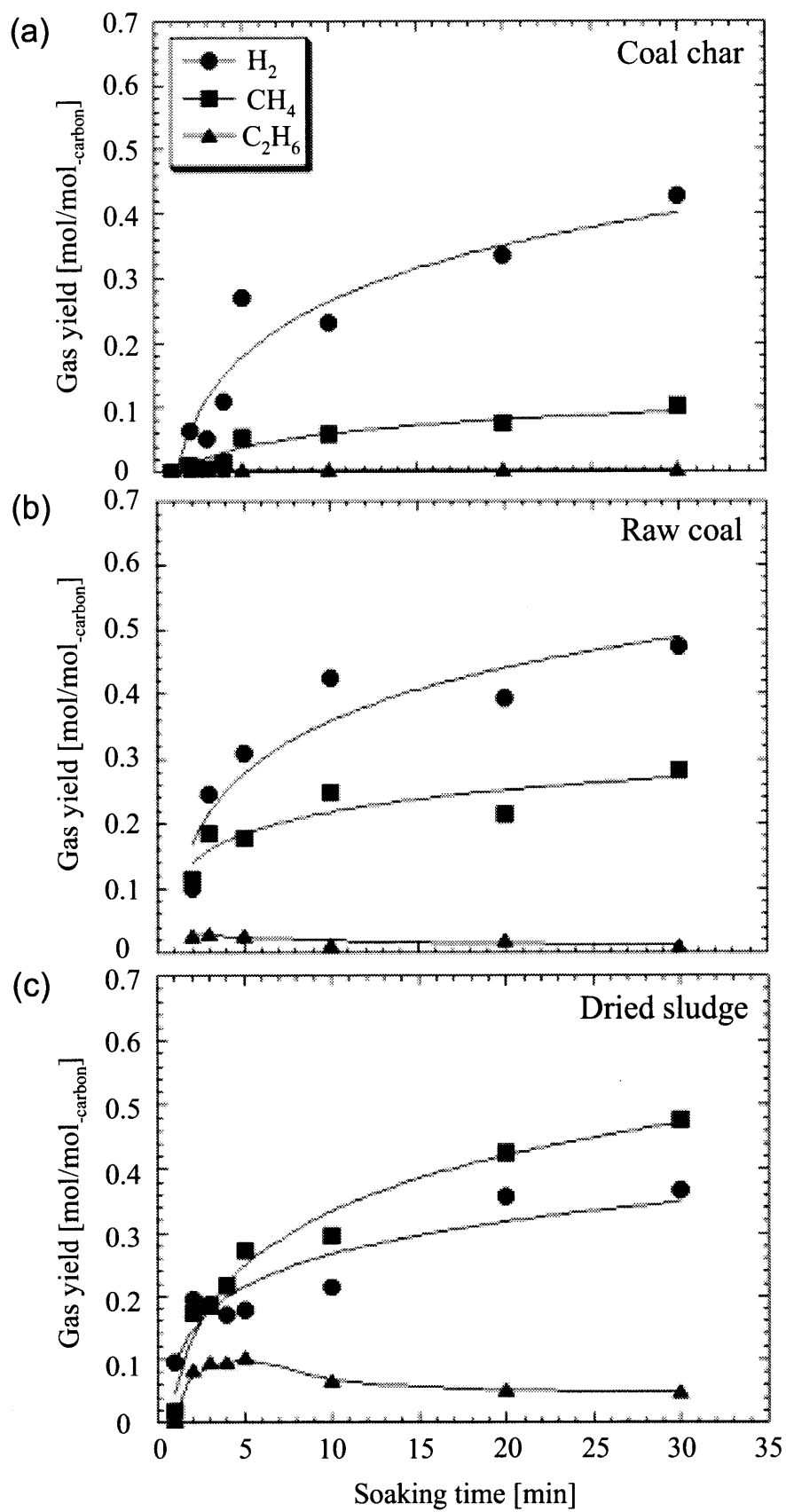
### 3.3.2 各有機物からの生成ガスの浸漬時間変化

ガス分析結果を用いて，石炭チャー，石炭原炭，乾燥汚泥からの生成ガスの浸漬時間変化をそれぞれ **Fig.3.3.2 (a), (b), (c)** にプロットする。

石炭チャーからは主に  $H_2$  および  $CH_4$  が生成し，時間とともに増加した。Fig.3.3.2 の再現性に関して，データ誤差は平均 0.03 mol/mol<sub>carbon</sub> 以内であった。石炭チャーからの  $H_2$  生成は  $CH_4$  生成より速く，30 min におけるガス組成は Table 2.2 で示した本実験条件の熱力学平衡ガス組成に接近し， $H_2$  が 78 %， $CH_4$  が 19 %であった。また，いずれの浸漬時間においても生成ガス中に  $CO_2$  は存在せず，反応中に Ca 系吸収剤が  $CO_2$  を完全に捕捉したことを示唆する。 $CH_4$  生成量が初期の熱分解終了後も時間とともに微増したのは，既出の Eq.(2.4.2-2) の進行を示唆する<sup>59)</sup>。このように， $CH_4$  生成は遅いが，初期段階で生成した  $CH_4$  が減少しなかったのは既出の Eq.(2.4.2-4) による  $CH_4$  の  $H_2$  への転換は遅いことを示唆する。

5 min 以内では，石炭原炭からの  $H_2$  生成量は石炭チャーからの生成量にほぼ等しい。たとえば，5 min における石炭チャーおよび石炭原炭からの  $H_2$  生成量はそれぞれ約 0.27 および 0.31 mol/mol<sub>carbon</sub> である。しかしながら，石炭原炭からの  $CH_4$  生成量は石炭チャーからの生成量より多く，さらに，少量の  $C_2H_6$  も生成した。これは， $CH_4$  および  $C_2H_6$  は揮発分由来であり， $H_2$  は主にチャーと水蒸気の反応により生成することを示唆する。5 min 以降では，石炭原炭からの追加  $CH_4$  および  $H_2$  生成量は石炭チャーからの生成量にほぼ等しい。これは，5 min 以降で石炭はチャー化したことを示唆する。

3 min 以降の  $C_2H_6$  の微減は既出の Eq.(2.4.2-3) の進行を示唆する。



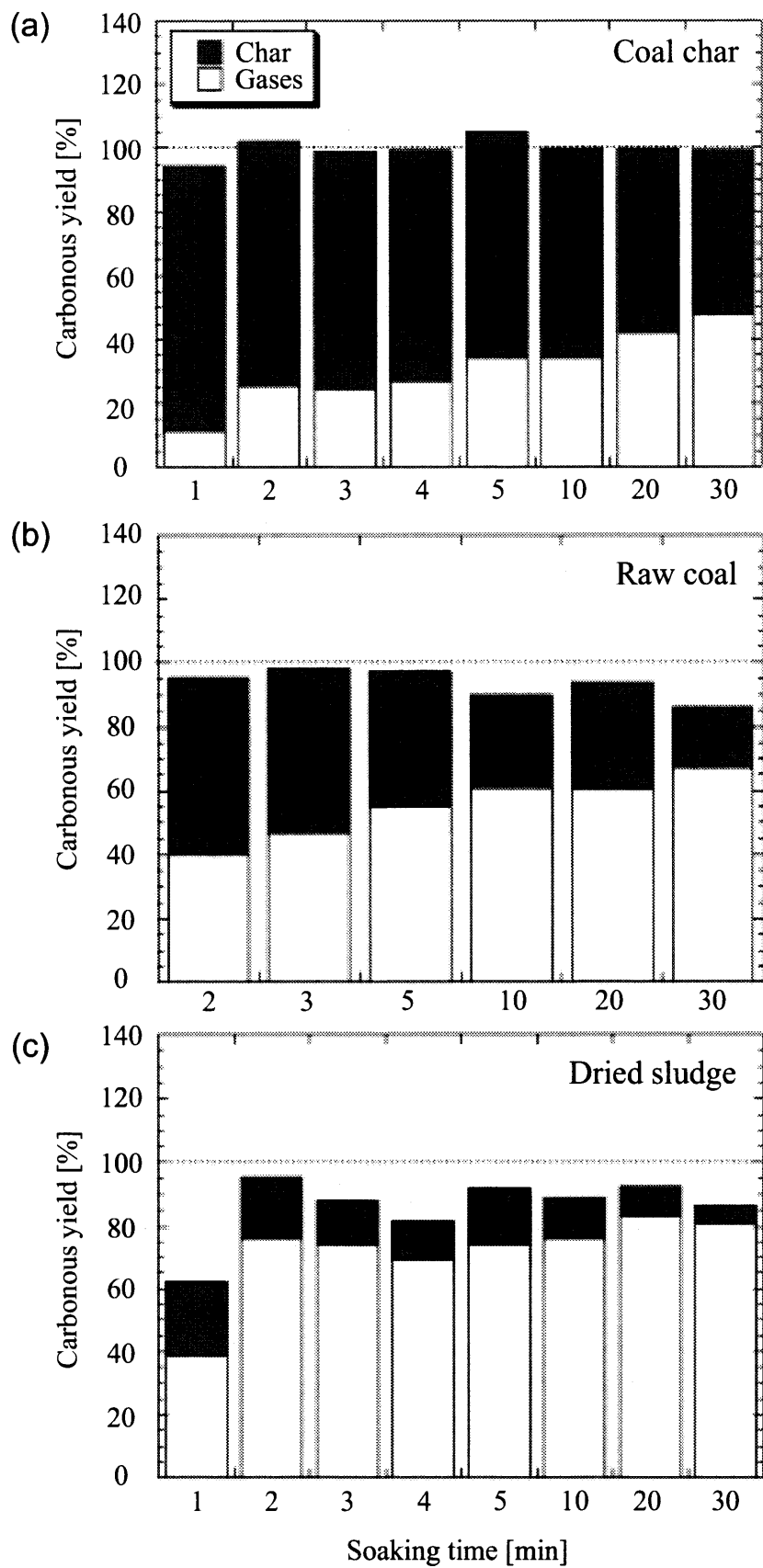
**Fig.3.3.2** Changes of gases produced from (a) coal char, (b) raw coal and (c) dried sludge with the soaking time

乾燥汚泥からの  $\text{H}_2$  生成量は石炭原炭からの生成量より少ないが、 $\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  は多い。30 min におけるガス組成は、石炭原炭は  $\text{H}_2$  が 53 %、 $\text{CH}_4$  が 37 %、乾燥汚泥は  $\text{H}_2$  が 41 %、 $\text{CH}_4$  が 53 %である。初期の 5 min 以内では、 $\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  生成量は石炭原炭からの生成量より多い。したがって、 $\text{CH}_4$  等ガスは揮発分由来であると思われる。しかしながら、5 min 以降の  $\text{H}_2$  生成速度は石炭チャーおよび石炭原炭からの速度にほぼ等しい。これは、5 min 以降では揮発分を多く含んでいる乾燥汚泥でさえチャー化したことを示唆する。

### 3.3.3 炭素物質収支

生成ガスおよび固体残渣分析結果から算出した石炭チャー、石炭原炭、乾燥汚泥の水蒸気ガス化における炭素のガスおよびチャーへの分配率をそれぞれ **Fig.3.3.3 (a)**, **(b)**, **(c)**に示す。石炭チャーでは、炭素のガス転換率は浸漬時間とともに単調増加している。これは、チャーからのガス生成は比較的遅いことを示唆する。各有機物の炭素物質収支を比較すると、石炭チャーではほぼ 100 %とれている。これは、生成ガスおよび固体残渣を完全に回収できたことを示唆する。一方、石炭原炭および乾燥汚泥ではとれておらず、不明分が有機物中揮発分量に依存している。乾燥汚泥の 1 min では特に高い。**2.4.3** でも述べたように、石炭は急速加熱を受けると、熱分解によりガスまたはタールが生成する<sup>33)</sup>。実験終了後に回収されなかった昇温中反応器内壁へ堆積したタールがこの不明分を説明できる。本実験では、大部分が揮発分である乾燥汚泥は特にこの問題が顕著である。

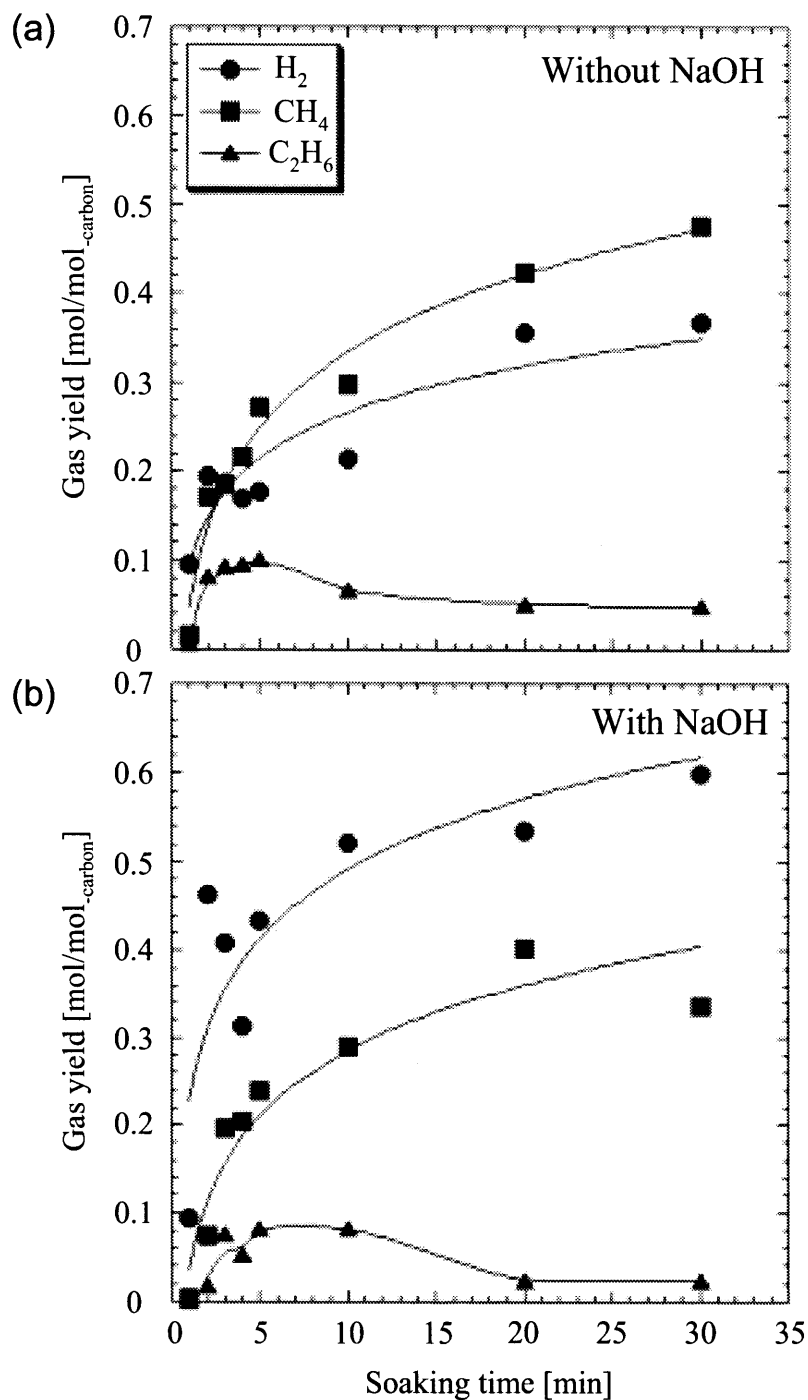
初期に生成したタールは最終的にはチャーに転換する重質タールまたはガスへ転換する軽質タールになる可能性がある。Figs.3.3.1–3.3.3 での 5 min 以内の結果から、高揮発分含有有機物は炭素を急速に転換させ (Fig.3.3.1)、多量の  $\text{CH}_4$  等ガスを生成し (Fig.3.3.2)、炭素物質収支において高い不明分を生じる (Fig.3.3.3) ことがわかる。前述したように、生成ガスおよび固体残渣の分析精度は高いので、収支における不明分は回収されなかった反応器内壁に堆積したタールであると考えられる。浸漬時間 1 または 2 min の実験終了後に反応器内および固体残渣を目視した結果、タールの生成を確認した。したがって、ガスへ転換しなかった反応器内壁に残存タールはチャーに転換した可能性がある。



**Fig.3.3.3** Distributions of carbon to gases and char for (a) coal char, (b) raw coal and (c) dried sludge with the soaking time

### 3.3.4 NaOH の H<sub>2</sub> 生成に関する触媒効果

アルカリ触媒としての NaOH 試薬（ナカライテスク社製）無添加および添加条件下で乾燥汚泥から生成したガスの浸漬時間変化をそれぞれ **Fig.3.3.4 (a)**および**(b)**に示す.



**Fig.3.3.4** Changes of gases produced from dried sludge (a) without and (b) with NaOH as a function of the soaking time

NaOH 添加条件での  $\text{H}_2$  生成量は無添加条件よりも多いが、 $\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  生成量は少ない。30 min におけるガス組成は NaOH 無添加条件では  $\text{H}_2$  が 41 %、 $\text{CH}_4$  が 53 %、添加条件では  $\text{H}_2$  が 62 %、 $\text{CH}_4$  が 35 %であった。これは、大部分が揮発分である乾燥汚泥の場合でさえ、NaOH は初期段階で生成する  $\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  からの  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成へ触媒効果を与えることを示唆する。

### 3.4 結言

HyPr-RING プロセスにおける有機系廃棄物の反応機構を速度論的に理解するために、大部分が揮発分である乾燥汚泥、ほとんど揮発分の無い石炭チャー、揮発分が半分程度を占める石炭原炭を用いて、揮発分および固定炭素（チャー）の  $\text{H}_2$  生成への影響を検討した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 有機物中の炭素は初期段階で、熱分解により時間とともに急速に減少し、その減少量は有機物中の揮発分含有量に依存する。熱分解終了後では、チャーの水蒸気ガス化反応が支配的となり、その反応速度は遅い。
- 2) 初期段階で減少した炭素は揮発分含有量の高い有機物では  $\text{CH}_4$  等ガスに転換する。
- 3)  $\text{CH}_4$  等ガスが支配的に急速生成する初期段階以降では、残存炭素は揮発分含有量の高い有機物でさえチャー化する。
- 4) そのチャーの亜臨界水蒸気ガス化では、 $\text{H}_2$  が主に生成し、30 min における生成ガスは本実験条件下での熱力学平衡組成に接近する。
- 5) NaOH は  $\text{H}_2$  生成促進に触媒作用する。

## 第4章 CO<sub>2</sub>吸収剤存在下での石炭タールの亜臨界水蒸気ガス化

### 4.1 緒言

1.4 で述べたように、HyPr-RING プロジェクトの初期段階で、HyPr-RING 法の原理を確認するための実験が「超臨界水ガス化条件」で行われたが、これらの結果は電気炉による「遅速加熱」のオートクレーブを用いて得られた。その後、ベンチスケール連続式流動層反応器を開発するために、プロジェクトでは亜臨界を含む「高圧水蒸気ガス化条件」に移行した。流動層反応器に供給された石炭等粒子は主に輻射により反応器中で急速加熱を受け、さらに、そのような反応器中での滞留時間は大幅に制限される。これらの状況は最終的には滞留時間および石炭のガスへの瞬間的転換率を制限する。流動層反応器への適用を目的として、第2章では Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下での石炭高圧水蒸気ガス化の初期反応特性を解明するために、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下で石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較した。第3章では同回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下で石炭原炭に加えて石炭チャーおよび乾燥汚泥の高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較検討した。その結果、初期段階で減少した炭素は揮発分含有量の高い有機物では CH<sub>4</sub> 等ガスに転換し、それ以降では残存炭素は揮発分含有量の高い有機物でさえチャー化することがわかった。このように、揮発分および固定炭素のガス化特性がより明確になった。現在、プロジェクトでは流動層反応器を用いてベンチスケール連続試験が行われており、そのような反応器に石炭等粒子が供給されると、急速加熱による熱分解反応が生じ、揮発分の放出およびタール生成が起こる。生成したタールは目的生成物の H<sub>2</sub> および副生成物の CH<sub>4</sub> ガスへ転換する（軽質タール）、あるいはチャーに転換する（重質タール）可能性がある。

したがって、本章では石炭ガス化の初期段階で生成するタールの挙動を明らかにすることを目的として、同回分式反応器を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下で石炭タールの高圧水蒸気ガス化を実施し、タールからのガス生成およびチャー生成特性を検討することによって、Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下での有機物の高圧水蒸気ガス化反応機構の解明を試みる。

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験装置

本実験で用いた実験装置は **2.3.1** で述べたものと同様であった。

### 4.2.2 実験手順

石炭タール、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  試薬、蒸留水の混合物を反応器内に注入した後、反応器を  $\text{N}_2$  で充填しているグローブボックスに放置し、器内を  $\text{N}_2$  置換した。その後、密封した反応器を 873–973 K に加熱した流動層砂浴ヒータに浸漬し、亜臨界条件（約 20 MPa）に加熱した。石炭タール、吸収剤、蒸留水の混合条件を **Table 4.2.2** に示す。

**Table 4.2.2** Mixing ratios of coal tar, sorbent and water used

Temp. [K]	Pressure [MPa]	Tar [g]	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]	Water [cm <sup>3</sup> ]	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ [mol/mol]	$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{C}$ [mol/mol]
873	19.8	0.062	0.407	0.407	5.9	1.4
923	19.8	0.057	0.376	0.376	5.9	1.4
973	19.8	0.060	0.350	0.350	5.2	1.3

以降の実験手順は **2.3.2** と同様であった。

### 4.2.3 試料

石炭タールは本実験とは別の固定層反応器を用いて太平洋炭原炭を  $\text{N}_2$  下降流中 2 h, 873 K で熱分解して、連続的に得た。石炭タールの工業分析および元素分析結果を **Table 4.2.3** に示す。タールはほぼ全てが揮発分であることがわかる。

$\text{CO}_2$  吸収剤として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  試薬（ナカライテスク社製）を用いた。

**Table 4.2.3** Proximate and ultimate analyses of coal tar used

Proximate analysis [wt%, dry]				Ultimate analysis [wt%, d.a.f]		
VM	FC	Ash	Moisture	C	H	N
98.10	1.46	0.46	0.00	75.50	9.74	0.59

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 石炭タールからの生成ガス

##### (1) 浸漬時間変化

ガス分析結果を用いて、873 および 973 K における石炭タールからの生成ガスの浸漬時間変化をそれぞれ **Fig.4.3.1-1 (a)**および**(b)**にプロットする。

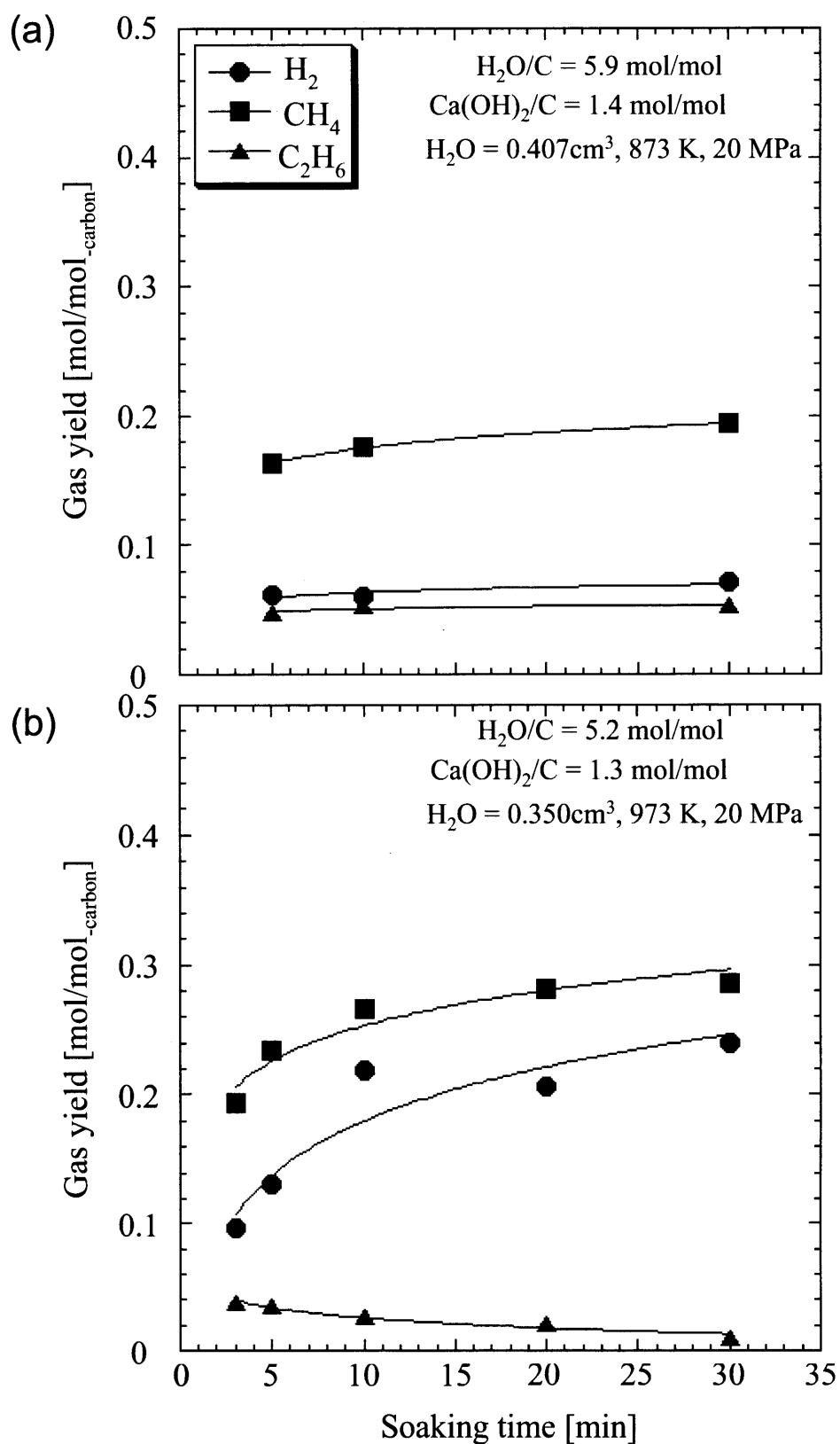
CH<sub>4</sub> 生成量は温度増加とともに増加した。ここで、873 および 973 K の 30 min における生成ガス組成を **Table 4.3.1-1** に示す。

**Table 4.3.1-1** Compositions of gas produced for 873 and 973 K at 30 min

Temperature [K]	H <sub>2</sub> [%]	CH <sub>4</sub> [%]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [%]
873	22	61	17
973	45	53	2

表より、温度増加とともに H<sub>2</sub> 割合が増加、CH<sub>4</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 割合が減少したことがわかる。

CO<sub>2</sub> は生成ガス中に存在しなかった。昇温区間を含む 5 min 以内の初期段階では、石炭タールからの H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 生成量は浸漬時間経過とともに特に 973 K において増加した。これはタールの熱分解およびガス化の進行を示唆する。5 min 以降では、H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 生成量の時間変化はわずかであったが、973 K における C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> は時間経過とともに微減した。これは、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の一部は 5 min 以降、H<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> に転換したことを示唆する。



**Fig.4.3.1-1** Changes of gases produced from coal tar at (a) 873 and (b) 973 K with the soaking time

## (2) 温度変化

前述したように、石炭タールからの生成ガスは温度増加とともに  $\text{H}_2$  割合が増加、 $\text{CH}_4$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  割合が減少した。30 min における石炭タールからの生成ガスの温度変化を Fig.4.3.1-2 にプロットする。

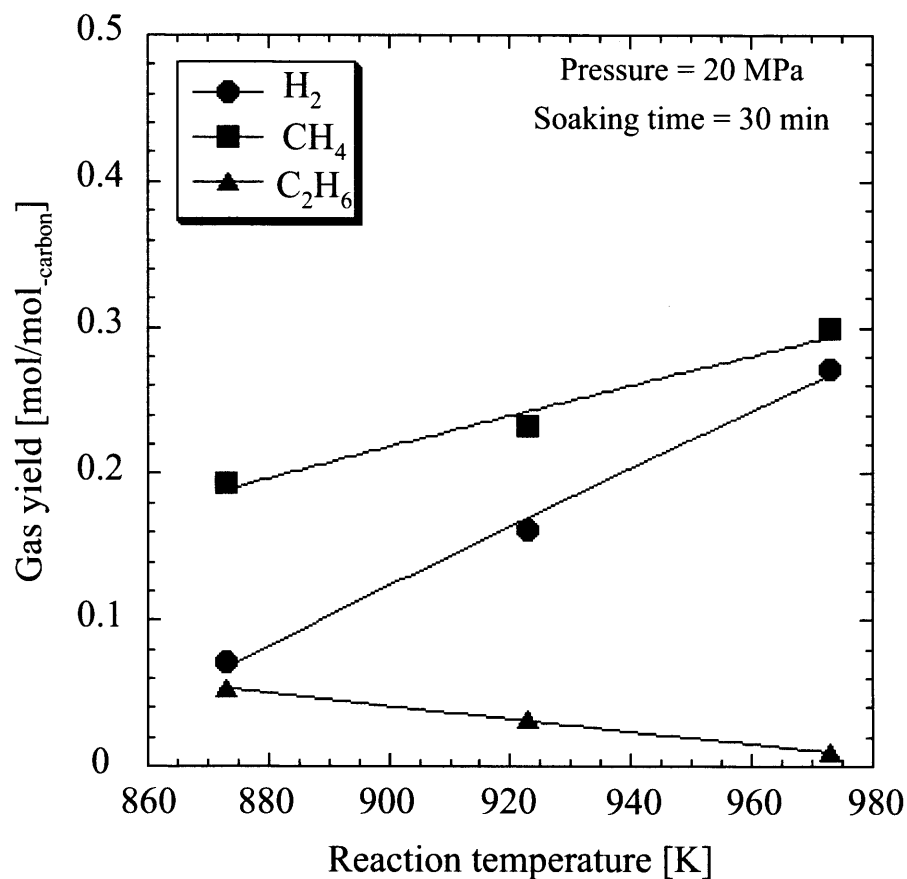


Fig.4.3.1-2 Changes of gases produced from coal tar with the reaction temperature

$\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量は温度増加とともに一次的に増加した。また、温度に対する  $\text{H}_2$  生成量増加割合は  $\text{CH}_4$  のそれより高かった。

## 4.3.2 石炭タールからのガスおよびチャー生成特性

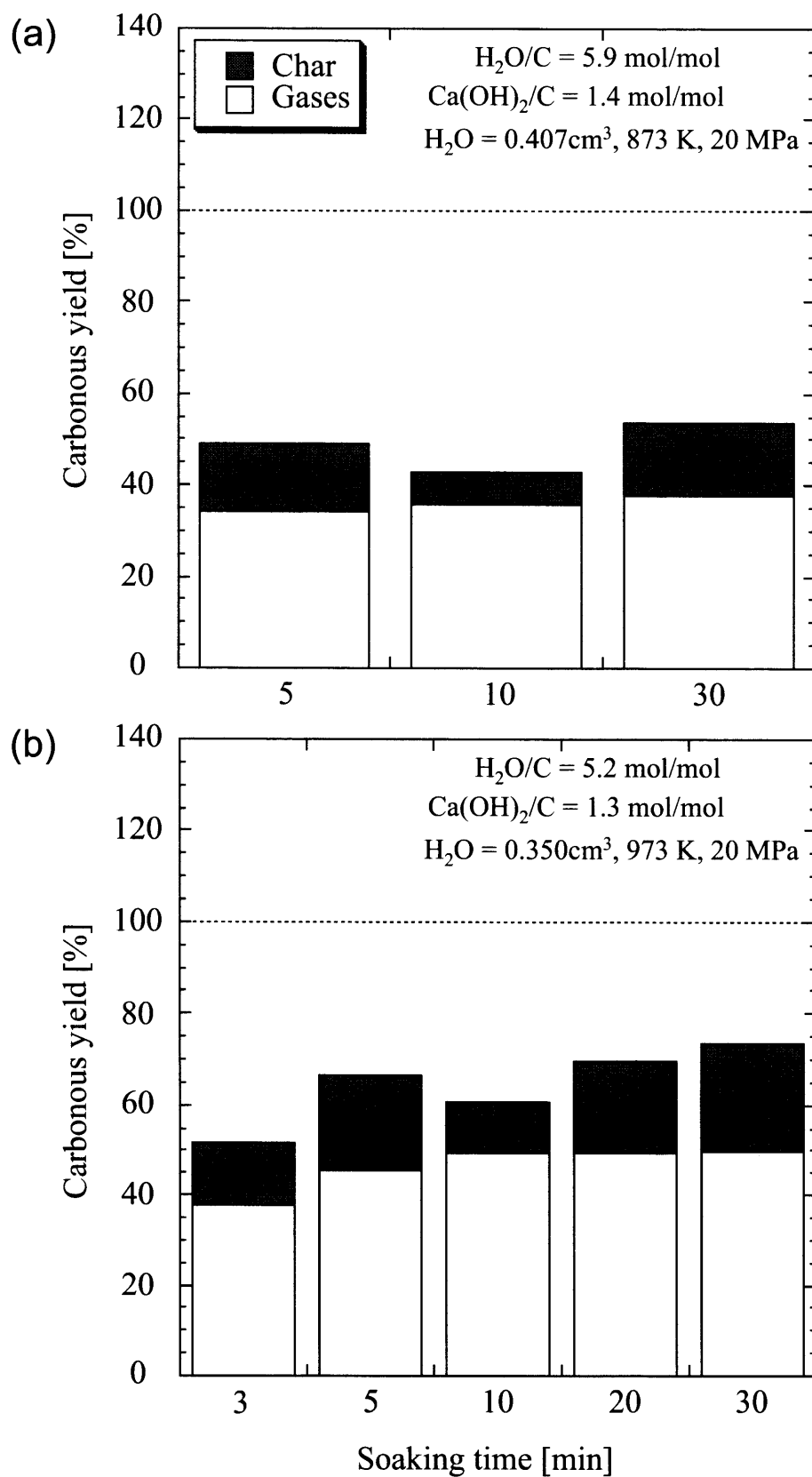
### (1) 浸漬時間変化

生成ガスおよび固体残渣分析結果から算出した 873 および 973 K での石炭タールの水蒸気ガス化における炭素のガスおよびチャーへの分配率をそれぞれ **Fig.4.3.2-1 (a)** および **(b)** に示す。

**3.3.3** でも述べたように、図中の不明分は実験終了後に回収されなかった反応器内壁へ堆積したタールであるので、本実験では未反応タールとみなすことができる。

図より、温度増加および時間経過とともに未反応タールは減少し、ガスおよびチャーへの転換率は増加したことがわかる。これは、石炭ガス化反応の初期に生成したタールはガスに転換する（軽質タール）、チャーに転換する（重質タール）、あるいは未反応のまま残存することを示唆する。

**Fig.4.3.1-1** において、5 min 以降の  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量が微増したことから、このチャーと水蒸気の反応 (Eqs.(1.2-5)および(2.4.2-2)) の進行が示唆されるが、生成チャーの反応性はそれほど高くないことがわかる。また、**Fig.4.3.1-2** において、温度に対する  $\text{H}_2$  生成量増加割合が  $\text{CH}_4$  より高かったことから、Eq.(1.2-5)の反応の方がEq.(2.4.2-2)の反応より温度依存性が高いことが示唆される。



**Fig.4.3.2-1** Distributions of carbon to gases and char at (a) 873 and (b) 973 K with the soaking time

## (2) 温度変化

前述したように、温度増加とともに未反応タールは減少し、ガスおよびチャーへの転換率は増加した。30 min におけるタール中炭素のガスとチャーへの転換率および未反応率の温度変化を Fig.4.3.2-2 に示す。

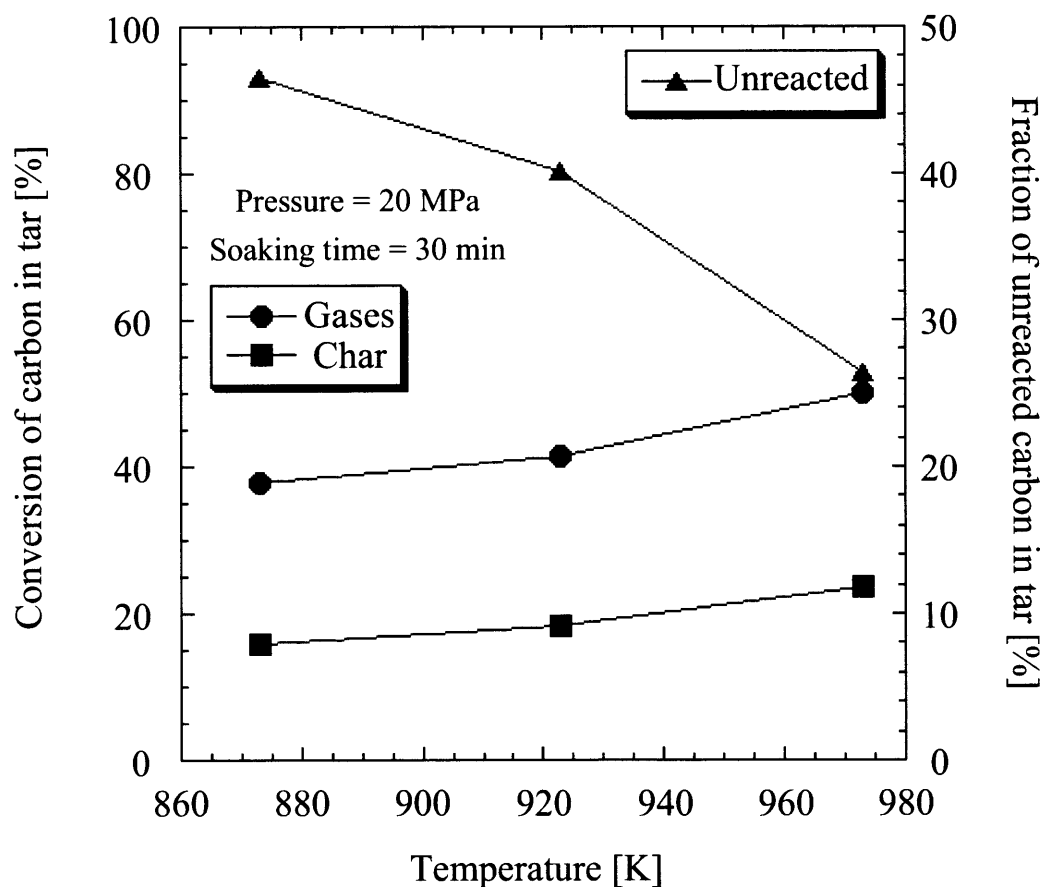


Fig.4.3.2-2 Changes of conversions of carbon to gases and char and fraction of unreacted carbon in tar with the temperature

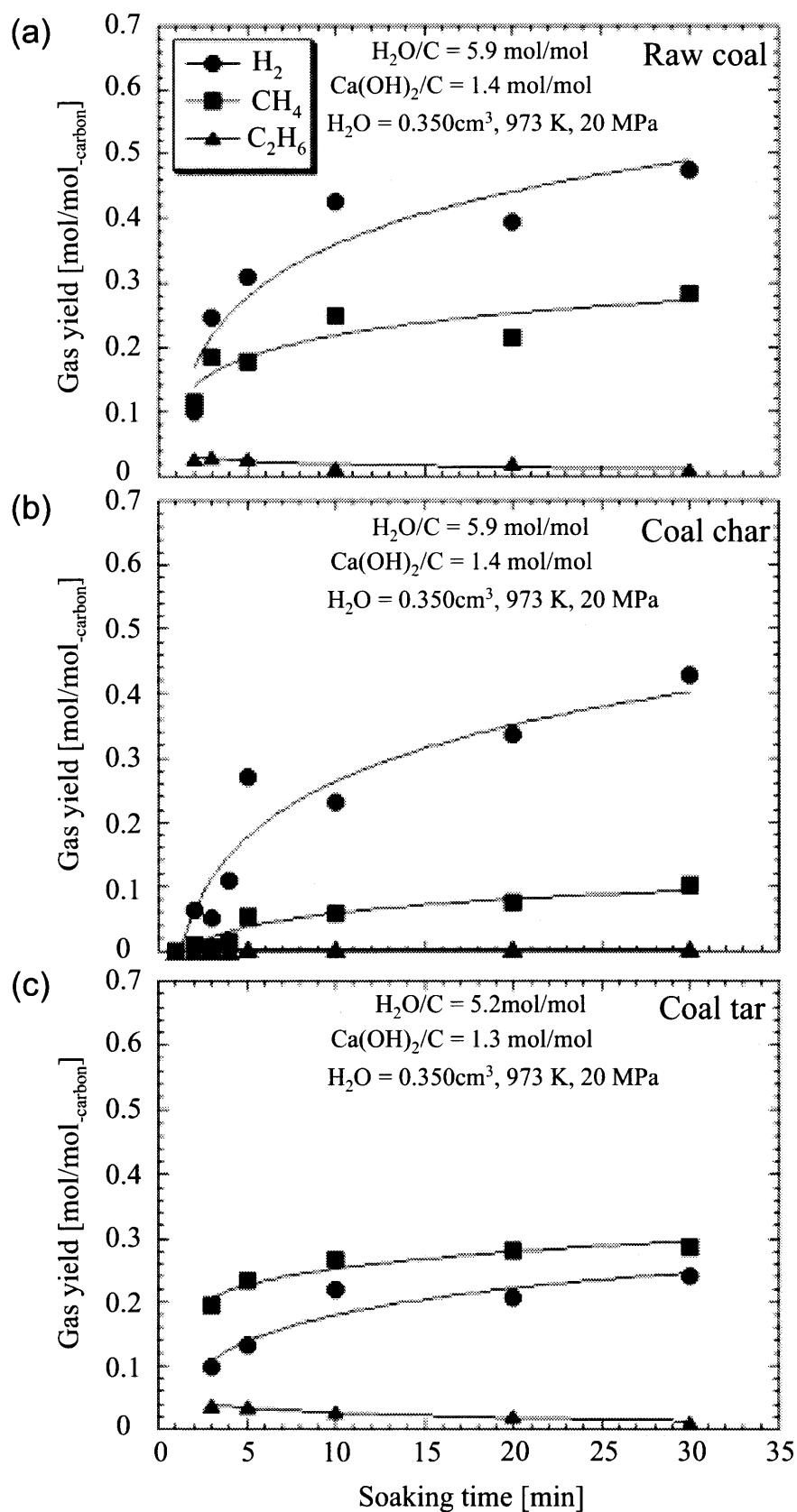
873–923–973 K におけるタール中炭素のガスおよびチャーへの転換率増加速度はほぼ等しくなった。これは、873 K までにタールはガスに約 40 %，チャーに約 15 % 転換するが、約 873 K 以降では温度とともに残存タールがほぼ同割合でガスおよびチャーに転換することを示唆する。

### 4.3.3 有機物水蒸気ガス化反応機構

973 K, 20 MPa における石炭原炭, 石炭チャー, 石炭タールからの生成ガスの浸漬時間変化をそれぞれ **Fig.4.3.3-1 (a), (b), (c)** にプロットする.

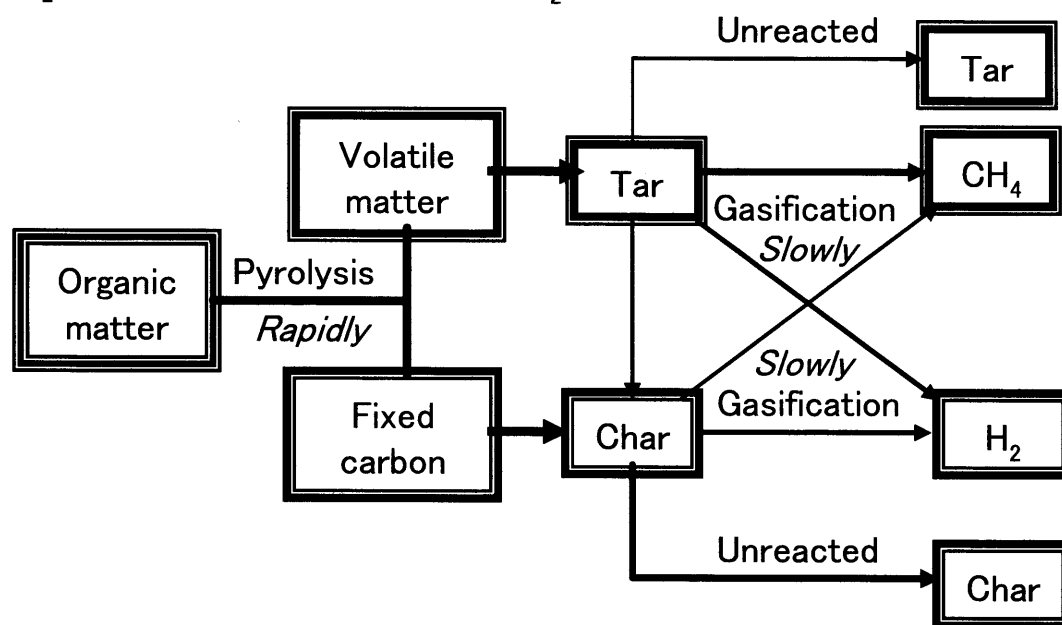
図より, 急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いた HyPr-RING 条件での石炭からの生成ガス組成は 5 min までの初期熱分解またはガス化反応に強く依存することがわかる. これは, **Fig.3.3.3 (b)** 中の石炭中炭素のガスへの転換率が初期の 2 min で約 40 %, 30 min で約 67 % であることから示唆される.

有機物と水蒸気の反応による  $H_2$  生成の炭素源は概してチャーおよびタールに分類できる. チャーは主に  $H_2$ , タールは  $CH_4$  および  $H_2$  に転換する. HyPr-RING 法の目的は  $H_2$  製造である. これは,  $CH_4$  は副生成物であることを意味する.  $CH_4$  は主にタールから生成するので, 有機物から生成する  $CH_4$  の大部分は初期の有機物熱分解またはガス化で生成するタール由来であると考えられる. 以上を **Fig.4.3.3-2** に模式的に示す.



**Fig.4.3.3-1** Changes of gases produced from (a) raw coal, (b) coal char and (c) coal tar with the temperature

$\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 5.2\text{--}5.9 \text{ mol/mol}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{C} = 1.3\text{--}1.4 \text{ mol/mol}$ , 973 K, 20 MPa



**Fig.4.3.3-2** Evolution of coal in steam gasification with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at 973 K and 20 MPa

#### 4.3.4 流動層反応器への適用

HyPr-RING プロジェクトは、より低圧なベンチスケール連続式流動層反応器を用いて開発が進行中である。一般に、ガスおよびタール生成は初期段階の熱分解における昇温速度に依存する。連続式流動層反応器と本実験で用いた回分式 TB 反応器では条件が異なるが、既往のオートクレーブより速い昇温および冷却速度である TB 反応器によって得られた本実験結果は流動層反応器においても初期段階で生成する  $\text{CH}_4$  およびタールに関して有用なデータを提供した、と考えている。これらの問題はタールを分解し、 $\text{CH}_4$  を改質させるために、層高を高くする、あるいは触媒効果のある流動媒体を用いることによって解決することができる。また、より低圧条件である流動層反応器はむしろ生成ガス中  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  モル比を増加させる。石炭粒子が流動層反応器へ供給されると、初期の昇温区間および水蒸気ガス化においてタールが生成し、層上のフリーボードへ放出される。これはタールトラブルおよび低炭素転換率を引き起こす。タール生成は極力減少させるべきである。また、タールから生成する  $\text{CH}_4$  が不必要であれば、層内のタールを減少させ、触媒反応またはタールの重質化による  $\text{H}_2$  生成を層内で選択的に促進させるべきである。タールはより低温で容易に生成するので、低

温区間を急速に通過させる加熱および高温で流動層媒体上へのタール堆積によるチャー化が推奨される。

#### 4.4 結言

HyPr-RING 法における有機系資源高圧水蒸気ガス化反応機構および反応の初期段階で生成するタールのガス化挙動を検討するために、小型回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下での石炭タール高圧水蒸気ガス化を実施した結果、以下の結論が得られた。

- 1) 石炭タールからの生成ガスは主に  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  で、それらの生成量は時間経過とともに増加する。 $\text{H}_2$  生成量は  $\text{CH}_4$  より少ない。
- 2)  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量は温度増加とともに増加し、初期段階で急速に生成する。5 min 以降の増加速度は温度増加とともに増加する。
- 3) 温度および時間とともに未反応タールは減少し、ガスおよびチャーへの転換率は増加する。
- 4) 石炭ガス化の初期段階での  $\text{CH}_4$  生成挙動はタールガス化のそれと同様である。

## 第5章 高圧水蒸気を用いた石炭ガス化における微量重金属挙動

### 5.1 緒言

第2章では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下での石炭高圧水蒸気ガス化の初期反応特性を解明するために、急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下で石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較した。第3章では同回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下で石炭原炭に加えて石炭チャーおよび乾燥汚泥の高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較検討した。第4章では石炭ガス化の初期段階で生成するタールの挙動を明らかにすることを目的として、同回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下で石炭タール高圧水蒸気ガス化を実施し、タールからのガス生成およびチャー生成特性に着目した。以上の検討結果から、HyPr-RING法における有機物ガス化反応機構を考察した。また、HyPr-RINGプロジェクトで開発中の流動層反応器において起こる現象を予測し、タールトラブルや $\text{CH}_4$ 生成低減化への対策法を述べた。

1.2で述べたように、有害微量元素は反応温度が約873–973 Kのためほとんどが灰中に残存し、一部の半揮発性および揮発性元素も溶解力が比較的高い超臨界または亜臨界状態を含む高圧水を用いるため、水側へ移行する可能性が高い。したがって、生成ガスに有害微量元素が存在する可能性は低い。しかしながら、既往の研究では微量重金属挙動を実際に検討しておらず、HyPr-RINGプロセスを実用化するにあたっては微量重金属挙動を検討することが必須である。

本章では、同条件での微量重金属挙動に関して検討することを目的として、まず各条件に対する微量重金属の熱力学平衡計算を行い、HyPr-RINGプロセスにおける微量重金属挙動を予測する。次に、同回分式反応器を用いることにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在下で石炭を亜臨界水蒸気ガス化したときの微量重金属挙動を実験的に検討する。この回分式実験では、反応場では気相として存在する化合物が、冷却後には液相あるいは固相として回収されるため、ガス流通式反応器も用いることにより、反応場で気相に移行する微量重金属の分離を試みる。

## 5.2 熱力学平衡計算

### 5.2.1 概要

市販ソフト（HSC Chemistry 5, Outokumpu 社）を用いて，太平洋炭を熱分解および水蒸気ガス化させた場合に対する灰中 Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Ni, Pb, Mo, Zn, Cu, Sn, B, Se, Hg の各微量重金属および生成ガス中  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  の熱力学平衡計算を行った．計算および実験で用いた太平洋炭の各物性値を **Table 5.2.1** に示す．

**Table 5.2.1** Property of Taiheiyo coal used for equilibrium calculation and experiments

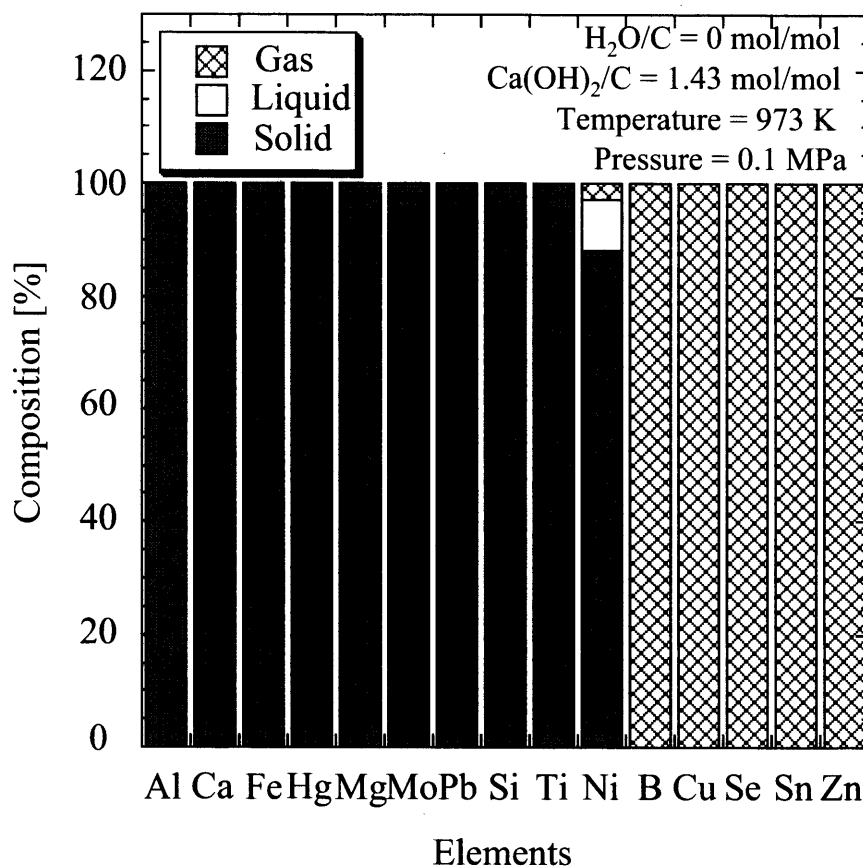
Proximate analysis [wt%, dry basis]		Ash composition [wt%]	
Moisture	5.1	(SiO <sub>2</sub>	53.5)
Ash	7.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.8
Volatile matter	51.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.9
Fixed carbon	40.8	CaO	9.4
		MgO	3.0
		TiO <sub>2</sub>	2.4
Ultimate analysis [wt%, dry ash-free basis]		Ni	5.3 × 10 <sup>-2</sup>
		Pb	3.1 × 10 <sup>-2</sup>
		Mo	2.1 × 10 <sup>-2</sup>
		Zn	1.3 × 10 <sup>-2</sup>
C	71.5	Cu	1.0 × 10 <sup>-2</sup>
H	6.1	Sn	2.0 × 10 <sup>-3</sup>
N	1.1	(B	1.8 × 10 <sup>-3</sup> )
(O, S	21.3)	(Se	4.0 × 10 <sup>-5</sup> )
		(Hg	4.4 × 10 <sup>-6</sup> )

表から，太平洋炭を 298 K で 1 mol<sub>Carbon</sub> 投入した場合の各物質のモル数を計算し，初期値として入力した．灰組成における括弧書きの物質は実測値ではなく，平衡計算のために設定した値である．

## 5.2.2 結果および考察

### (1) 各微量元素の分類

各微量重金属を非揮発性元素，半揮発性元素，揮発性元素に分類するために行った 973 K, 0.1 MPa,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下における水蒸気非存在（熱分解）条件で各微量重金属の熱力学平衡計算結果を **Fig.5.2.2-1** に示す.



**Fig.5.2.2-1** Result of thermodynamic equilibrium calculation of each element for pyrolysis of Taiheiyo coal with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at 973 K and 0.1 MPa

この条件では Al, Ca, Fe, Mg, Mo, Si, Ti は 100 % 固相であった。単体の沸点が 630 K である Hg および単体の融点 600 K である Pb も 100 % 固相 ( $\text{Hg}_2(\text{HCOO})_2$  および  $\text{PbSiO}_4$ ) であった。Hg および Pb は通常の 1073 K 以上の燃焼条件では揮発性および半揮発性元素に分類されるが，ここでは非揮発性元素と定義した。Ni は固相の NiO が 67 %，Ni が 21 %，液相 Ni が 9 %，気相 Ni が 3 % であった。したがって，本報では Ni を半揮発性元素と定義した。B は気相 HBO が 100 %，Cu は気相 Cu が 100 %，

Se は気相の SnSe が 51 % および Se が 49 %, Sn は気相の SnO が 96 %, Sn が 2 %, SnSe が 2 %, Zn は気相 Zn が 100 % であった。したがって、ここではこれらの元素を揮発性元素と定義した。

この時の生成ガス平衡組成は H<sub>2</sub> が 55 %, CO が 34 %, CO<sub>2</sub> が 11 % であった。

## (2) 熱分解での圧力および水蒸気存在の影響

973 K, 6 MPa, Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下における水蒸気非存在（熱分解）条件および水蒸気存在（水蒸気ガス化）条件での各微量重金属の熱力学平衡計算結果をそれぞれ Fig.5.2.2-2 (a) および (b) に示す。

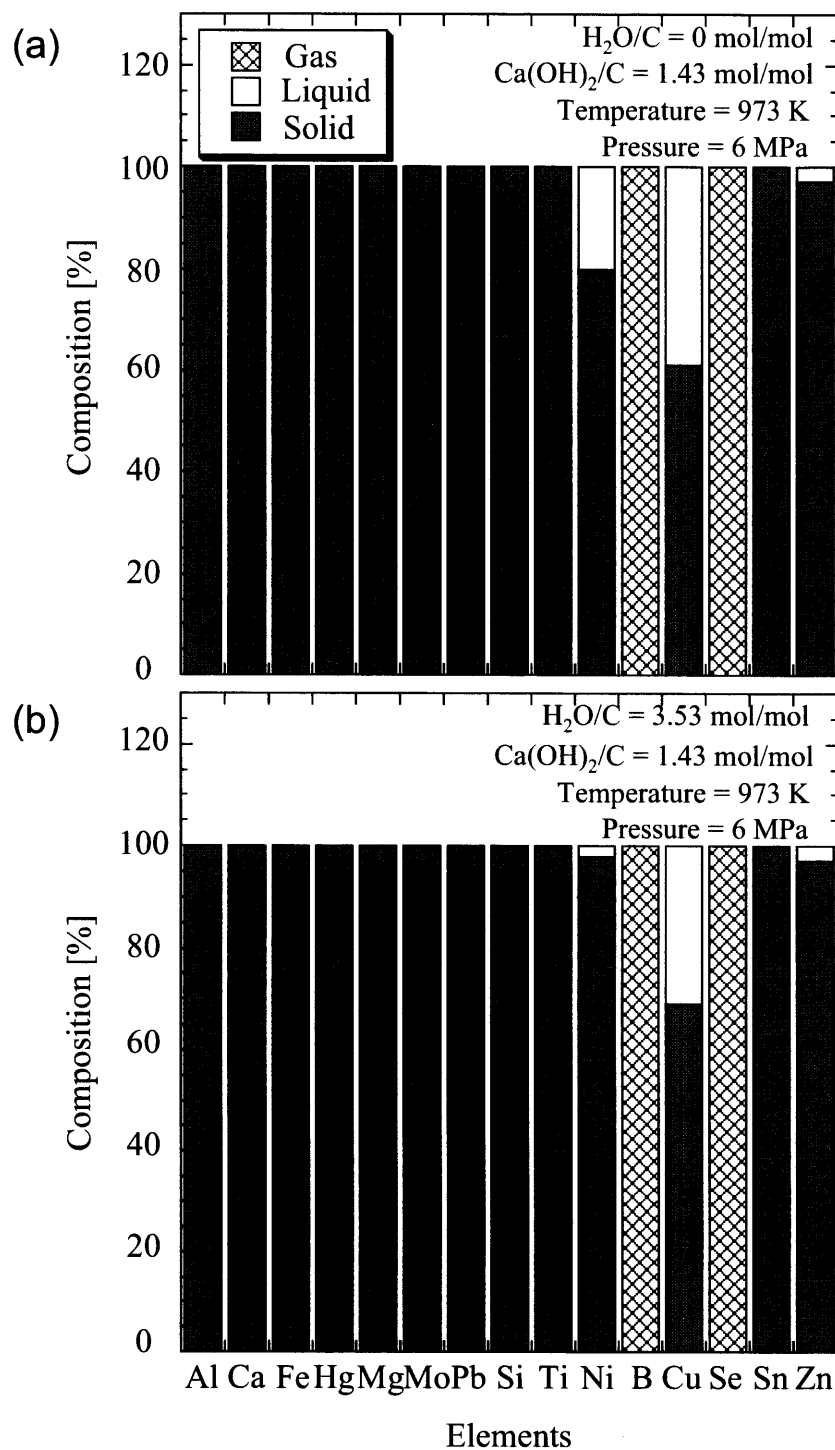
Fig.5.2.2-2 (a) の熱分解条件では、Ni の平衡組成は気相が無く、固相の Ni が 44 %, NiO が 28 %, 液相 Ni が 20 %, 残りは固相となった。揮発性元素の Cu および Zn は気相が無く、Cu は固相 Cu が 61 % および液相 Cu が 39 %, Zn は固相 ZnO が 97 % および液相 ZnO が 3 % であった。Sn は 0.1 MPa では全て気相であったが、6 MPa では固相の Ni<sub>3</sub>Sn が 81 %, SnO が 16 %, SnO<sub>2</sub> が 2 %, 残りも固相となった。以上の結果より、熱分解条件での 0.1 から 6 MPa への圧力の増加によって、気相の半揮発性および揮発性元素は液相または固相に転換されることがわかった。

Fig.5.2.2-2 (b) の水蒸気ガス化条件では、Ni は固相の NiO が 97 %, Ni が 1 %, 液相 NiO が 2 % となった。これは固相および液相 Ni と水蒸気が反応し、固相 NiO が生成するためである。Cu は固相の Cu が 49 %, Cu<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>・6H<sub>2</sub>O が 16 %, 液相 Cu が 31 %, 残りは固相であった。以上の結果より、6 MPa での熱分解条件から水蒸気ガス化条件への変化によって、液相の半揮発性元素および揮発性元素は固相に転換されることがわかった。

ここで、本条件での熱力学平衡生成ガス組成を Table 5.2.2-1 に示す。

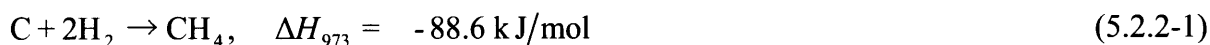
**Table 5.2.2-1** Thermodynamic equilibrium compositions of gases produced in pyrolysis and steam gasification with Ca(OH)<sub>2</sub> at 973 K and 6 MPa

Gas composition [%]	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Pyrolysis	65	33	1.1	0.33
Steam gasification	92	5.2	0.3	0.7



**Fig.5.2.2-2** Results of thermodynamic equilibrium calculation of each element for (a) pyrolysis and (b) steam gasification of Taiheiyo coal with  $Ca(OH)_2$  at 973 K and 6 MPa

表中の熱分解条件では 0.1 MPa に比べると, Eq.(1.2-4)の反応促進により Eqs.(1.2-1)および(1.2-2)が促進され, H<sub>2</sub> の割合が増加する一方, 圧力増加にともなって **Eq.(5.2.2-1)** の水添ガス化反応が進行し, CH<sub>4</sub> の割合が増加した.



水蒸気ガス化条件では熱分解条件に比べると, 水蒸気分圧が大幅に高いことにより Eq.(2.4.2-4)の反応が促進され, H<sub>2</sub> の割合が増加した.

### (3) 水蒸気ガス化での圧力および温度の影響

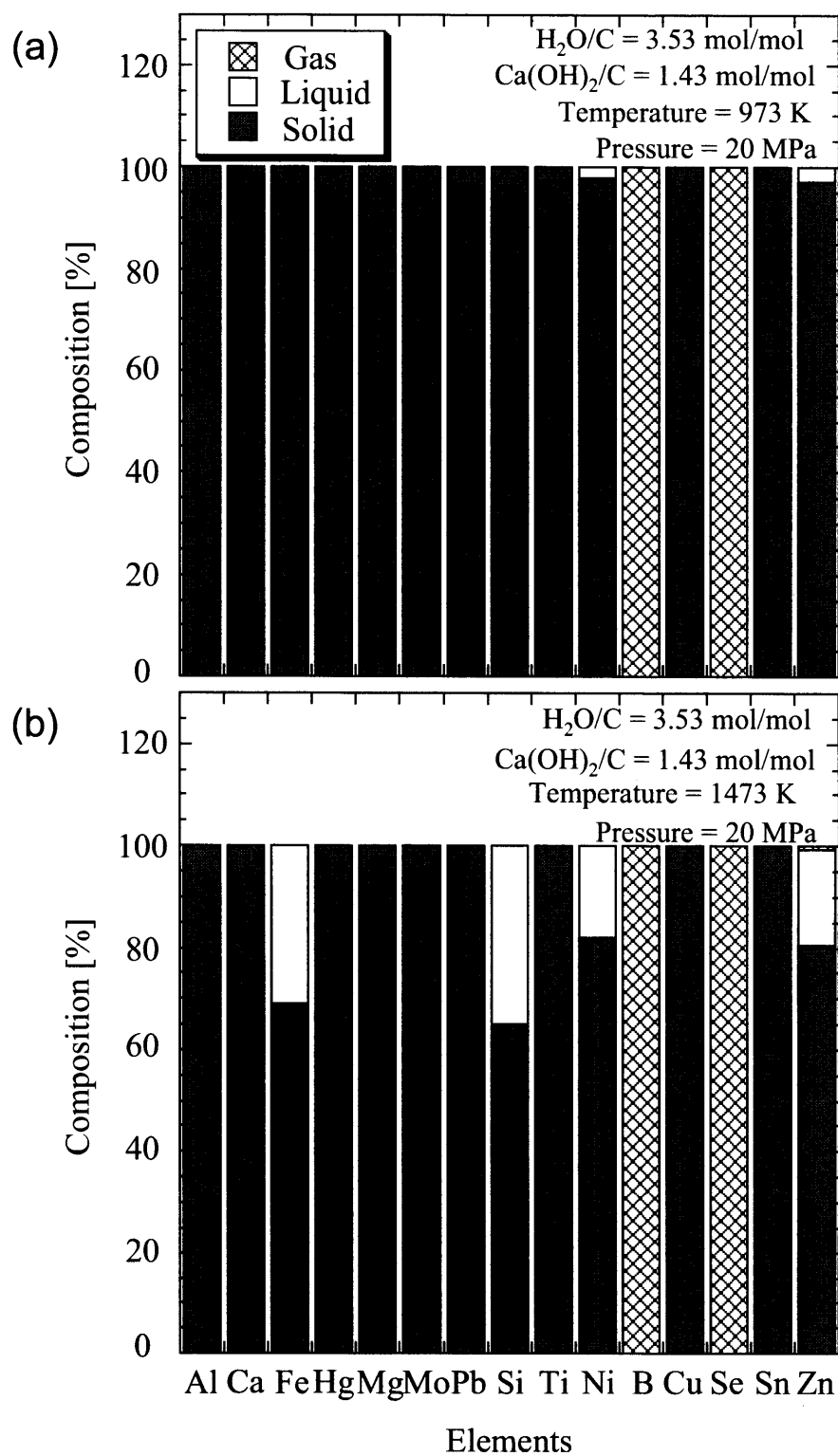
Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下, 20 MPa, 973 および 1473 K における水蒸気ガス化条件での結果を **Fig.5.2.2-3 (a)**および**(b)**に示す.

図より 973 K, 20 MPa では Cu に液相が無く, 全て固相 Cu<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>・6H<sub>2</sub>O であるのに対し, 1473 K では Fe および Si に液相がそれぞれ Fe として 31 %および SiO<sub>2</sub> として 35 %存在し, 残りは固相であった. これは, 温度増加により固相の FeO および Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> が液相に転換したためである. また, 1473 K では液相の NiO および ZnO が 973 K に比べて 16 %増加した. 以上の平衡計算結果より, Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下, 20 MPa の水蒸気ガス化条件での温度増加は固相の非揮発性元素, 半揮発性元素, 揮発性元素を液相に転換させることがわかった.

ここで, 本条件での熱力学平衡生成ガス組成を **Table 5.2.2-2** に示す.

**Table 5.2.2-2** Thermodynamic equilibrium compositions of gases produced in steam gasification with Ca(OH)<sub>2</sub> at 20 MPa and 973 and 1473 K

Gas composition [%]	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
973 K	86	13	0.12	0.43
1473 K	28	0	13	59



**Fig.5.2.2-3** Results of thermodynamic equilibrium calculation of each element for steam gasification of Taiheiyo coal with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at 20 MPa and (a) 973 and (b) 1473 K

6 MPa に比べると、20 MPa、973 K では圧力増加にともなって Eq.(5.2.2-1)の反応が進行し、CH<sub>4</sub> の割合が増加した。973 K に比べると、1473 K では温度増加により Eq.(2.4.2-4)の反応が促進される一方、Eq.(1.2-4)の反応が進行せず、CO<sub>2</sub> の割合が増加した。

#### (4) 高圧水蒸気ガス化での Ca(OH)<sub>2</sub> の存在影響

Ca(OH)<sub>2</sub> 非存在下、973 K、6 および 20 MPa における水蒸気ガス化条件での結果を Fig.5.2.2-4 (a)および(b)に示す。

図より、Si は液相 (SiO<sub>2</sub>) として 32 %存在することがわかった。Ni は Ca(OH)<sub>2</sub> の存在により固相および液相 Ni が固相 NiO に、Cu は固相 Cu<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>・6H<sub>2</sub>O が固相および液相 Cu に、Sn は固相 Ni<sub>3</sub>Sn が固相の SnO<sub>2</sub> および SnO に、Zn はの固相 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および ZnSiO<sub>3</sub> が固相 ZnO に転換した。以上の結果より、973 K、6 MPa での水蒸気ガス化条件における Ca(OH)<sub>2</sub> の存在は液相の非揮発性元素および半揮発性元素を固相に転換させる一方、固相の Cu を液相に転換させることがわかった。

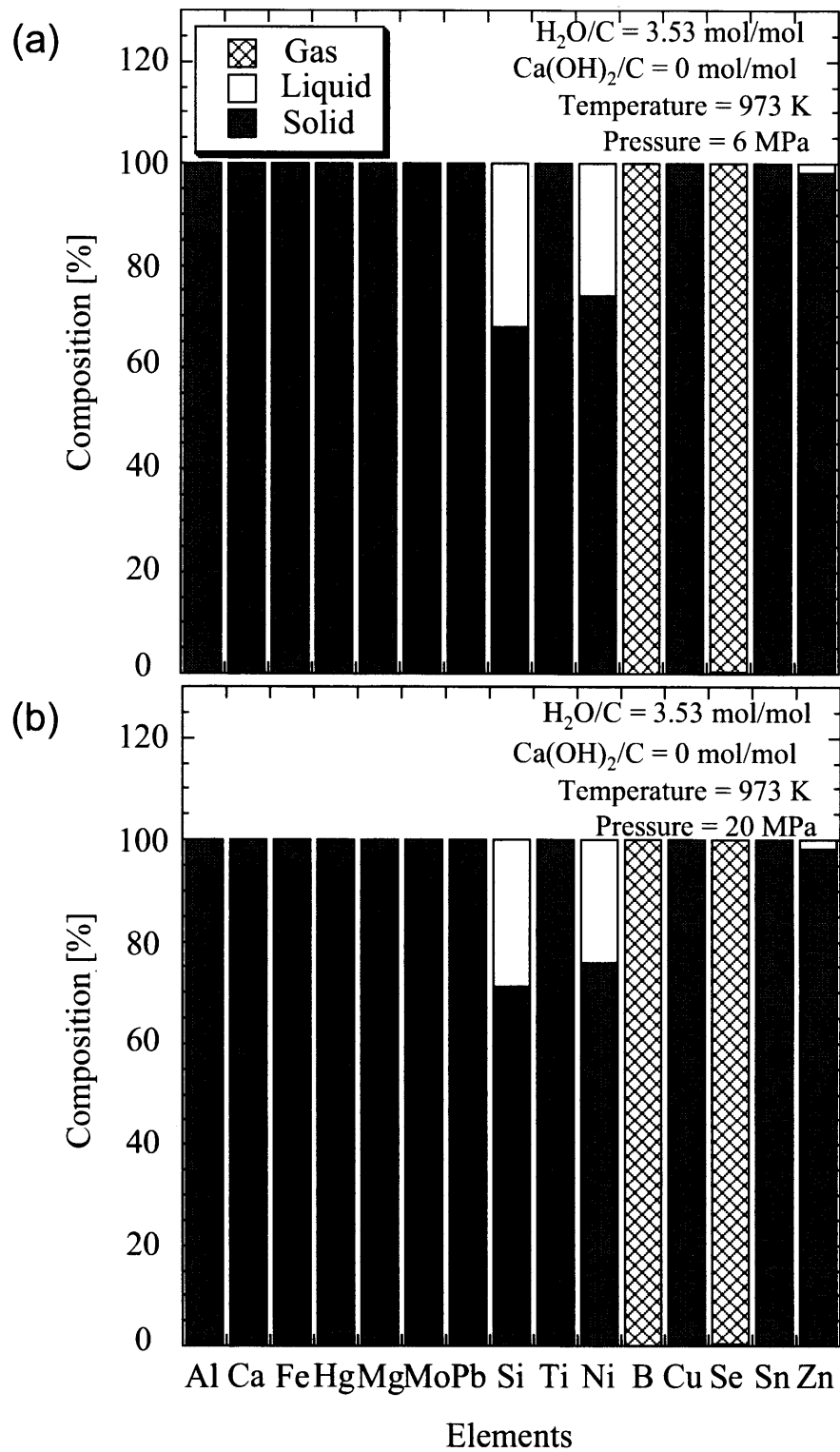
さらに、Fig.5.2.2-3 (a)および 5.2.2-4 (b)の比較から、Ca(OH)<sub>2</sub> 非存在の場合には圧力の影響は小さいことがわかった。

ここで、本条件での熱力学平衡生成ガス組成を Table 5.2.2-3 に示す。

**Table 5.2.2-3** Thermodynamic equilibrium compositions of gases produced in steam gasification without Ca(OH)<sub>2</sub> at 973 K and 6 and 20 MPa

Gas composition [%]	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
6 MPa	41	18	6	35
20 MPa	29	27	4	40

Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下の場合に比べると、CO<sub>2</sub> 吸収反応が無いことから Eqs.(1.2-1)および (1.2-2)の反応が進行せず、同時に Eq.(2.4.2-4)の反応も進行しないことから、H<sub>2</sub> の割合が減少した。



**Fig.5.2.2-4** Results of thermodynamic equilibrium calculation of each element for steam gasification of Taiheiyo coal without  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at 973 K and (a) 6 and (b) 20 MPa

## 5.3 実験

### 5.3.1 試料

回分式およびガス流通式実験で用いた太平洋炭の工業分析値，元素分析値，灰組成分析値は Table5.2.1 に示している．回分式実験では粒径  $25-73\ \mu\text{m}$ ，ガス流通式実験では  $250-1000\ \mu\text{m}$  を用いた． $\text{CO}_2$  吸収剤として，水酸化カルシウム（試薬，ナカライテスク株）を使用した．

### 5.3.2 実験装置

#### (1) 回分式実験

本実験で用いた実験装置は 2.3.1 で述べたものと同様であった．

#### (2) ガス流通式実験

本実験で使用したガス流通式実験装置写真および概略図を Fig.5.3.2 に示す．

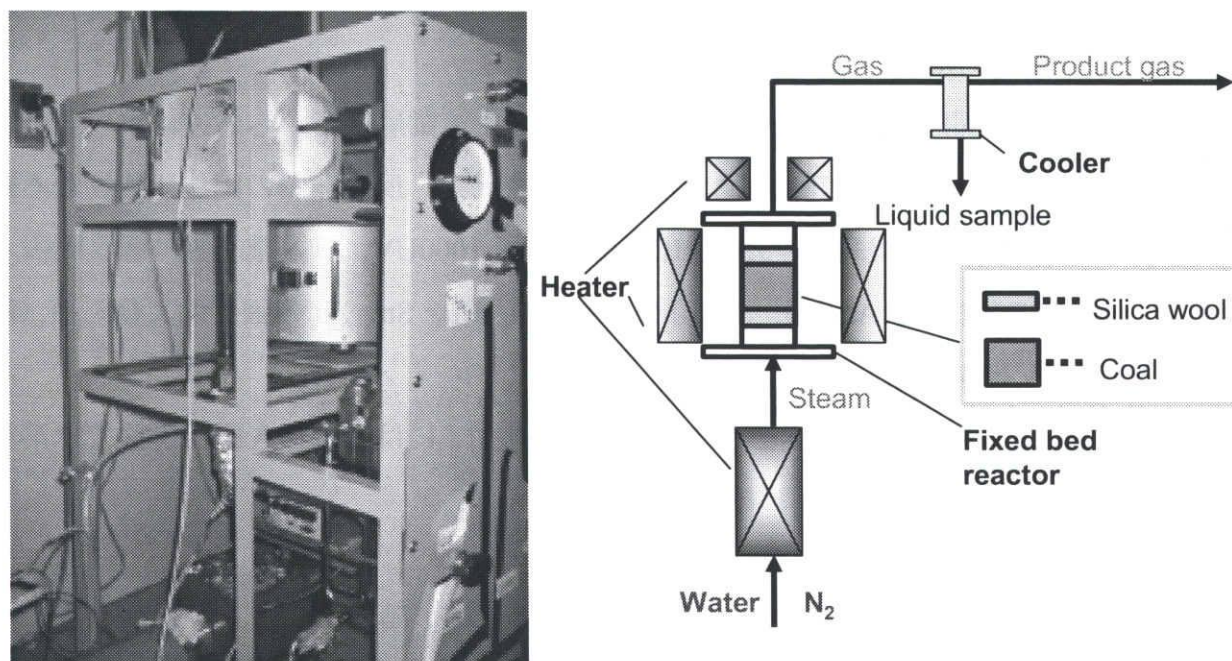


Fig.5.3.2 Gas flow experimental apparatus used in the present study

高圧下で石炭の水蒸気ガス化を水蒸気流通の固定層反応器を用いて行った。固定層は石炭および石英ウールから構成されている。反応器は SUS-316 製で、長さ 200 mm、内径 8.3 mm である。マスフローコントローラ（5986C, ブルックス・インスツルメント社）を用いて、N<sub>2</sub> ガスを反応器下部から一定流量で供給した。水はプランジャーポンプ（NP-KX-100, 日本精密科学株）により昇圧し、反応器下部に設置したリボンヒータにより加熱して水蒸気化し、電気炉により加熱した反応器に一定流量で供給した。反応器上部にはマントルヒータ（CCL, 大科電器株）を設置し、水蒸気の冷却およびガス凝縮によるリフラックスを制御した。マントルヒータの後部にはガスクーラを設置し、ガス冷却後の液体を回収した。反応系内の圧力を制御する背圧弁を通過した生成ガスは TCD-GC により、ガス組成を分析した。

### 5.3.3 実験手順

#### (1) 回分式実験

0.1 g の石炭、0.58 g の Ca(OH)<sub>2</sub>、0.35 cm<sup>3</sup> の蒸留水の混合物を小型回分式反応器内に注入した後、器内を N<sub>2</sub> 置換した。このときの H<sub>2</sub>O/C モル比は約 3.53、Ca(OH)<sub>2</sub>/C モル比は約 1.43 である。反応器を流動層砂浴ヒータに浸漬し、亜臨界条件（873–973 K および 17–20 MPa）に加熱した。

目的の浸漬時間（1–10 min）経過後、反応器を流動層砂浴から急速に引き上げ、水を用いて室温にまで急速冷却し、反応を停止させた。反応器内の固体残渣物をろ過後、ろ紙上の残存固体およびろ液を ICP-AES（PS-1000UV, 日本電子株。器具精度 = 0.001 ppm）で分析し、Al, Fe, Mg, Mo, Pb, Ti, Cu, Sn, Zn の固体およびろ液（液体）への分配率を決定した。

乾燥させたろ紙上残存固体を ICP-AES で分析するには、固体を酸分解法で水溶液化しなければならない。以下に酸分解法手順を示す。

- ①試料をテフロンビーカーにとり、硫酸 20 mL を入れて、硝酸 20 mL を少量ずつ加えていく。
- ②テフロンビーカーを 443 K のホットプレート上で加熱する。
- ③フッ化水素 10 mL を加えて、加熱する。
- ④60–90 min 加熱し、その後ホットプレートから下ろし、室温になるまで冷却させる。

- ⑤加熱中のビーカに過塩素酸 15 mL を加える（白煙が生じるまで加熱）。
- ⑥客後、希硝酸 50 mL 加え、443 K のホットプレート上で加熱する。
- ⑦ホットプレートから下ろし、室温になるまで冷却させ、水溶液をろ過し、100 mL に定量する。

## (2) ガス流通式実験

0.5 g の石炭を固定層反応器へ充填し、50 mL/min の  $N_2$  ガスによって反応系内の圧力を 6.0 MPa に上昇させた。リボンヒータを用いて反応器の下部を 723 K に、電気炉を用いて反応器を 873–1073 K に、マントルヒータを用いて反応器の上部を 673 K に加熱した後、0.25 mL/min、5.2 MPa の水蒸気を反応器下部から連続供給した。生成ガスはガスクーラを経由させ、冷却凝縮するガス成分は液体として 20 min ごとにクーラから抜き出した。ガスクーラを通過したガス成分は TCD-GC を用いて 100 s 間隔で連続分析した。160 min 後に固定層に残存した固体およびクーラから抜き出した液体を ICP-AES で分析し、Al, Ca, Fe, Mg, Mo, Ti, Ni, Zn の固体および液体への分配率を決定した。

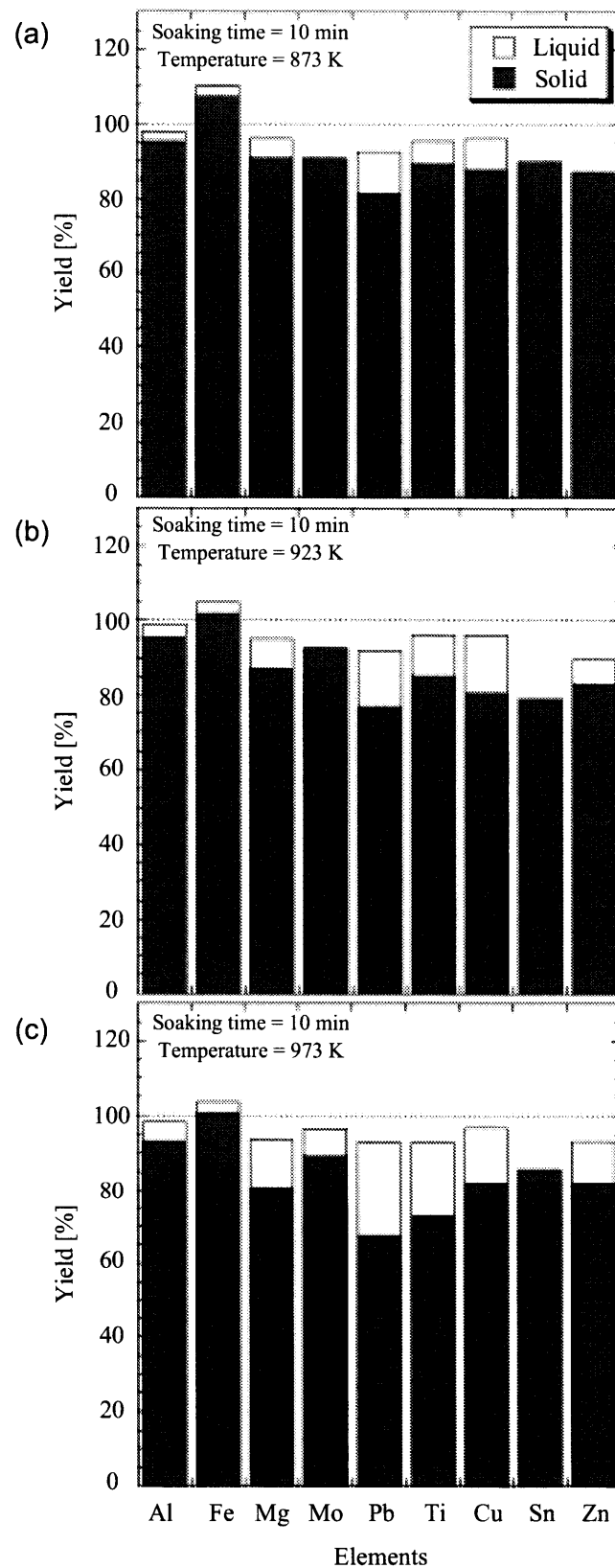
## 5.4 結果および考察

### 5.4.1 各微量重金属収支の温度変化

#### (1) 回分式実験

ICP-AES を用いた分析結果から、10 min における 873, 923, 973 K に対する Al, Fe, Mg, Mo, Pb, Ti, Cu, Sn, Zn の固体および液体への分配率をそれぞれ **Fig.5.4.1-1 (a), (b), (c)**に示す。

Al, Fe, Mo はいずれの反応温度においても 89 %以上の割合で固体に残存した。Mg, Pb, Ti, Cu, Zn は液体（ろ液）としての回収率は温度とともに増加したことから、反応場では一部が気相に転換していた可能性がある。



**Fig.5.4.1-1** Distributions of each element into solid and liquid for (a) 873 , (b) 923 and (c) 973 K at 10 min in the batch experiment with  $\text{Ca(OH)}_2$

Fig.5.4.1-1 (c)で示した 973 K での実験結果のうち、Sn が固体および Zn が一部液体となった結果は Fig.5.2.2-3 (a)に示した熱力学平衡計算結果の傾向と一致した。しかしながら、平衡組成では 100 %固相である Al, Fe, Mg, Mo, Pb, Ti, Cu はいずれも一部は液体として回収された。これは、各重金属が反応場で一部液相あるいは気相として存在し、水に可溶化した成分が冷却後の液体中に含まれることを意味している。このように、熱力学平衡計算により重金属の大部分が固相となることは予測できるが、一部の液相および気相への移行分は予測できないことがわかった。

また、実験結果で Fe の収率が 100 %を超えた。ここで、反応器の材質 (SUS-316) 組成<sup>66)</sup>を Table 5.4.1-1 に示す。

Table 5.4.1-1 Property data of SUS-316

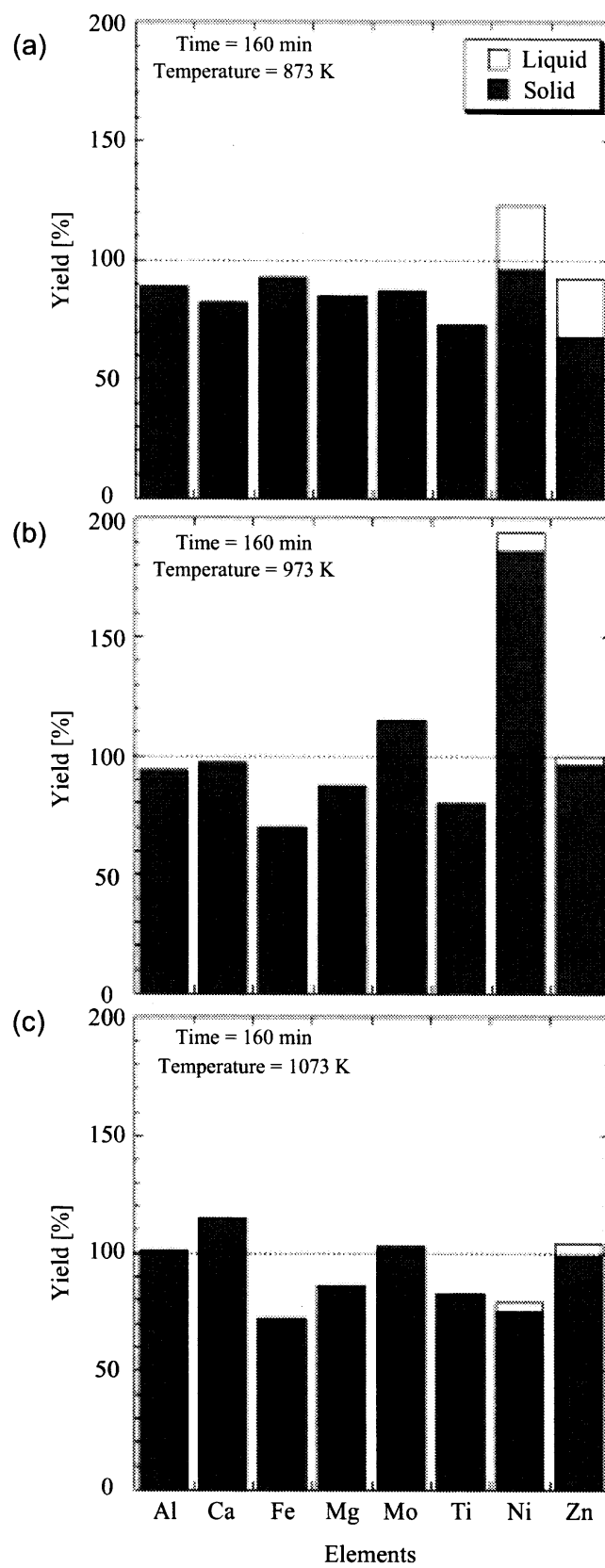
Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	P	S
[%]	67.97	16.58	11.17	2.12	1.69	0.38	0.06	0.028	0.001

表より、SUS-316 には Fe が多く含まれていることがわかる。したがって、Fe の収率が 100 %を超えたのは反応器に含まれている Fe の溶出によって引き起こされたと考えられる。回収率が 100 %に満たなかったのは、反応時の気相への移行はあるが、冷却後も気相として残存するとは考えにくく、微量であるが故の分析誤差と思われる。

## (2) ガス流通式実験

160 min における 873, 973, 1073 K に対する Al, Ca, Fe, Mg, Mo, Ti, Ni, Zn の固体および液体への分配率をそれぞれ Fig.5.4.1-2 (a), (b), (c)に示す。回分式実験で検討した Cu および Sn は、ガス流通式実験では ICP-AES の検出限界以下であったため、図からは除外した。

回分式実験では Sn 以外の重金属も液体（ろ液）として回収されたのに対し、ガス流通式実験では各温度で半揮発性元素の Ni および揮発性元素の Zn がガスクーラからの液体として回収されたことから、反応場では一部が気相にあったと判断される。



**Fig.5.4.1-2** Distributions of each element into solid and liquid for (a) 873 , (b) 973 and (c) 1073 K at 160 min in the gas flow experiment without  $\text{Ca(OH)}_2$

回分式実験では冷却段階で水蒸気は水に、反応場で気相または液相であった重金属は水可溶であればろ液、凝縮固化していれば固体として回収される。一方、ガス流通式実験では反応場で液相あるいは高温水に可溶な重金属は反応場上部でリフラックスされ、反応場に留まるため、実験後は固体として回収される。このように、回分式とガス流通式実験結果は異なるが、ガス流通式の方が実際の石炭と水蒸気が連続供給および排出される反応場の条件を反映している。ただし、本ガス流通式実験での重金属挙動はリフラックスの温度に依存しており、今後さらに検討する予定である。

Ni の収率が 100 %を超えた。ここで、反応器との連結部に塗布した焼付け防止剤の組成<sup>67)</sup>を Table 5.4.1-2 に示す。

**Table 5.4.1-2** Property data of baking inhibiting oil

Components	Oil	Ni	C	Al
[wt%]	40–69	10–30	20–25	1–5

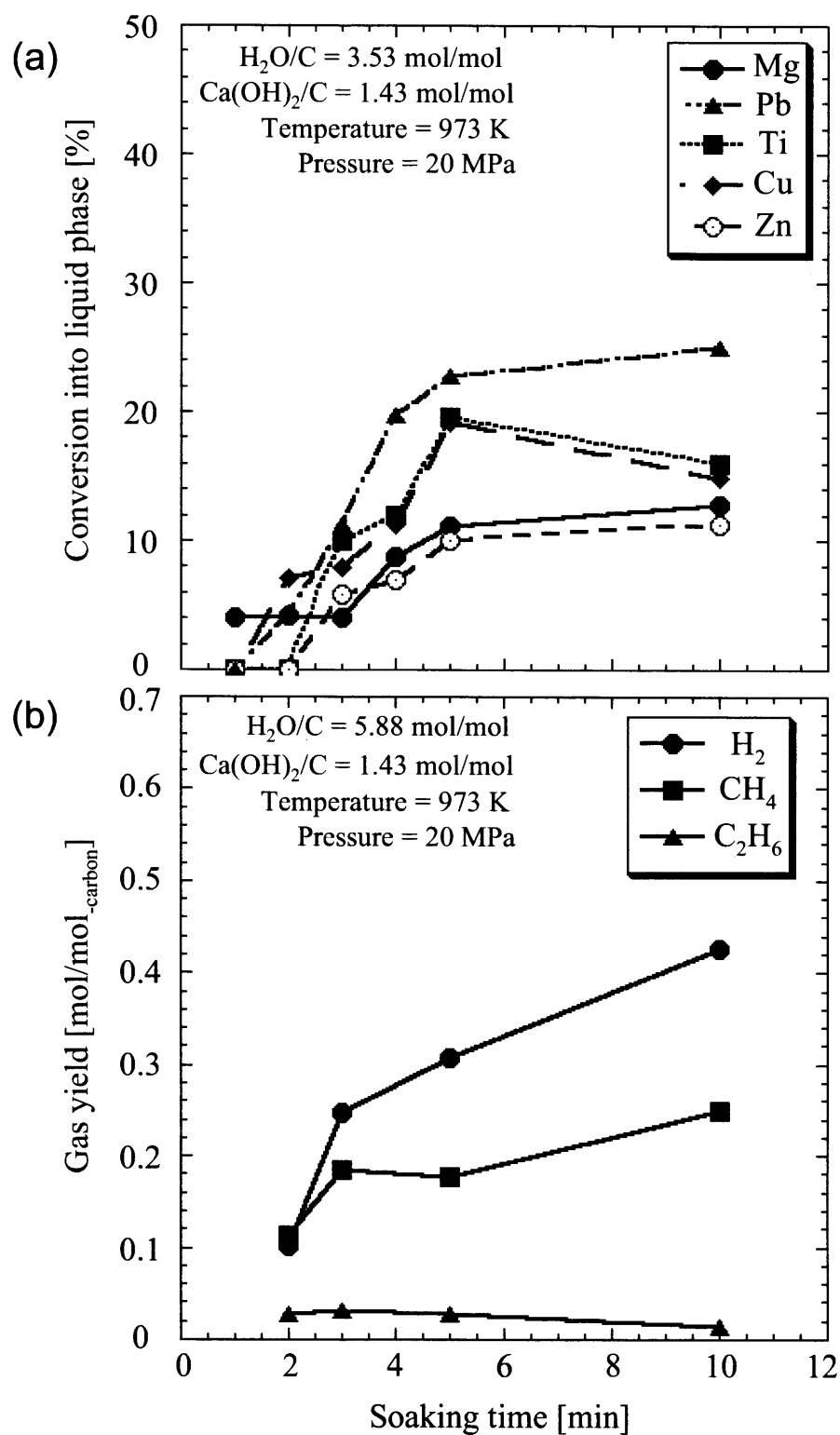
表より、焼付け防止剤には Ni が含まれていることがわかる。したがって、Ni の収率が 100 %を超えたのは、反応器の材質 (Table 5.4.1-1) に含まれている Ni の溶出および焼付け防止剤に含まれている Ni の混入によって引き起こされたと考えられる。

## 5.4.2 各微量重金属の液体への移行率の時間変化

### (1) 回分式実験

973 K における Mg, Pb, Ti, Cu, Zn の液体への積算移行率の時間変化を Fig. 5.4.2-1 (a) に示す。また、積算生成ガス収率の時間変化を Fig. 5.4.2-1 (b) に示す。

図から、5 min 以内の初期段階では熱分解により H<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> が生成し、また、それ以降では水蒸気ガス化により H<sub>2</sub> が多く生成した。一方、液体として回収された重金属は 5 min 以内の初期段階では時間とともに増加したが、5 から 10 min にかけては Mg, Pb, Zn は約 2 % の増加にとどまり、Ti および Cu は減少した。この結果から、重金属の液体への移行は初期段階の熱分解またはガス化の間に起こることがわかった。

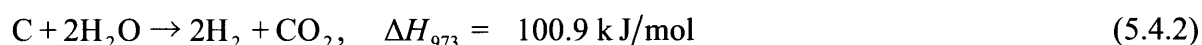


**Fig.5.4.2-1** Changes of (a) total conversions of each element into liquid and (b) total product gases at 973 K in the batch experiment with soaking time

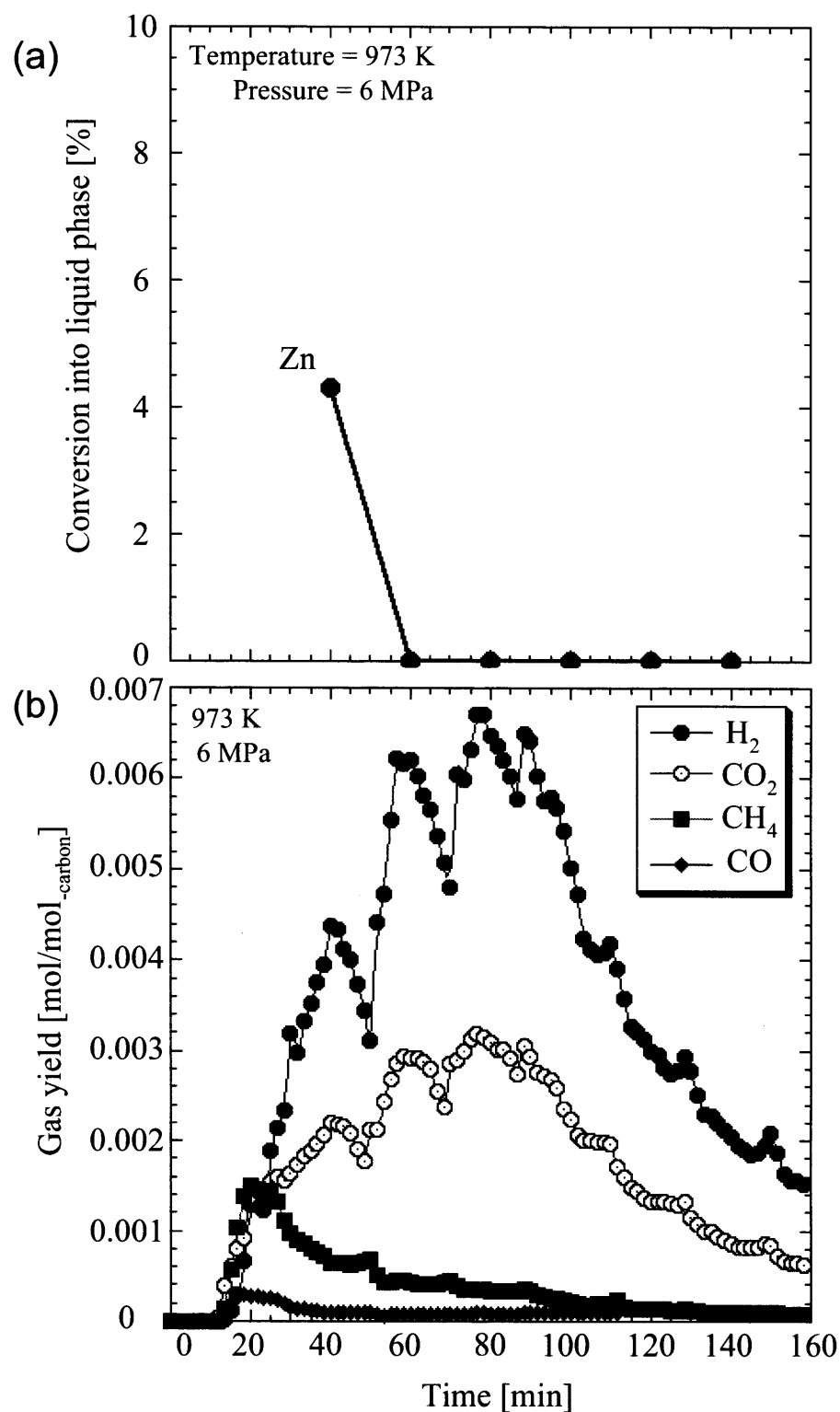
## (2) ガス流通式実験

973 K における揮発性元素 Zn の液体での微分回収率の時間変化を **Fig.5.4.2-2 (a)** に示す。また、同時に分析した瞬間生成ガス収率の時間変化を **Fig.5.4.2-2 (b)** に示す。なお、本実験では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加していない。

ガス流通式実験の 30 min 以内の初期の熱分解では、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  が主に生成した。熱分解終了後では、 $\text{CO}_2$  の約 2 倍の  $\text{H}_2$  が主に生成した。これは、**Eq.(5.4.2)** による水蒸気ガス化が支配的になったためである。



**Fig.5.4.2-2 (b)** の生成ガス収率が増減を繰り返すのは、20 min ごとにクーラから液体を抜き出すときに、生成ガスの一部もクーラから排出されたためである。Zn の一部の液体への移行は 60 min 以内の初期段階で終了していた。このガス流通式実験結果からも、揮発性元素の液体への移行は初期段階の熱分解またはガス化の間に起こることが確認できた。



**Fig.5.4.2-2** Changes of (a) transient conversion of Zn into liquid and (b) transient product gases at 973 K in the gas flow experiment with reaction time

### 5.4.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の各微量重金属収支への影響

#### (1) 回分式実験

10 min, 973 K における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件に対する Al, Fe, Mg, Mo, Pb, Ti, Cu, Sn, Zn の固体および液体への分配率を Fig.5.4.3-1 に示す.

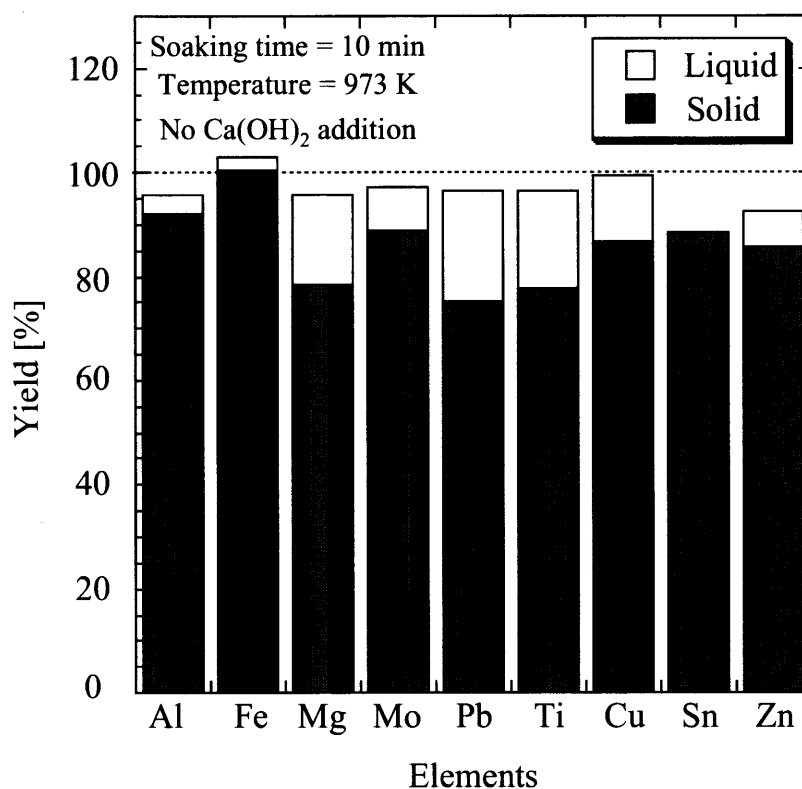
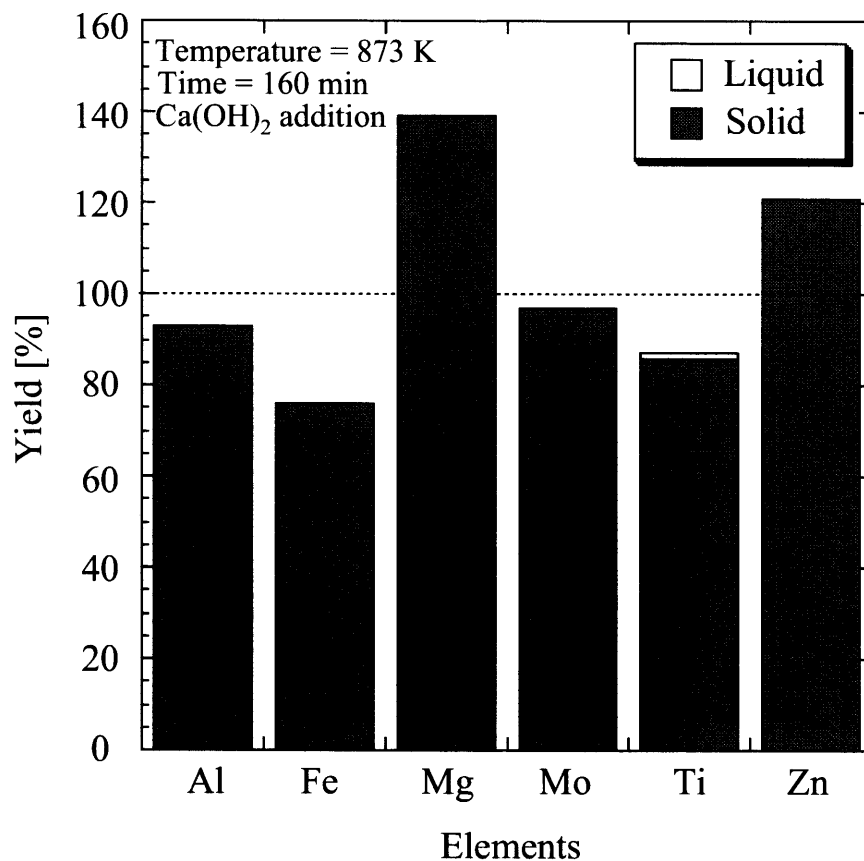


Fig.5.4.3-1 Distribution of each element into solid and liquid at 10 min and 973 K in the batch experiment without  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig.5.4.1-1 (c)の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加の分配挙動と比較して、大きな差は無い。熱力学平衡計算でも  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の有無で固相および液相への分配の差は小さく、ある程度までは熱力学平衡計算により重金属の分配挙動を予測できる。

#### (2) ガス流通式実験

160 min, 873 K における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加条件に対する Al, Fe, Mg, Mo, Ti, Zn の固体および液体への分配率を Fig.5.4.3-2 に示す.



**Fig.5.4.3-2** Distribution of each element into solid and liquid at 160 min and 873 K in the gas flow experiment with  $\text{Ca(OH)}_2$

Fig.5.4.1-2 (a)の 160 min, 873 K における  $\text{Ca(OH)}_2$  無添加の場合に対する分配挙動と比較すると、両条件で非揮発性元素の Al, Fe, Mg は固体のみ、無添加条件では液体として回収された揮発性元素の Zn は添加条件では固体で回収された。 $\text{Ca(OH)}_2$  添加条件での熱力学平衡状態では、Zn は全て ZnO として存在し、Ca との化合物は存在しなかったことから、Zn は固体の Ca と物理吸着したことが示唆された。

$\text{Ca(OH)}_2$  添加条件で、Mg および Zn の収率が 100 %を超えたのは、 $\text{Ca(OH)}_2$  試薬が微量の Mg および Zn を含んでいたためと考えられる。

## 5.5 結言

高圧水蒸気を用いた石炭ガス化条件における微量重金属挙動を検討するために、熱分解および水蒸気ガス化条件で各微量重金属の熱力学平衡計算を行うとともに、回分式およびガス流通式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を  $\text{CO}_2$  吸収剤とした時の高圧水蒸気ガス化を実施し、熱力学平衡計算結果と比較した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 熱力学平衡状態においては、熱分解条件での圧力の増加は気相の半揮発性および揮発性元素を液相または固相に、水蒸気ガス化条件は液相の半揮発性元素および揮発性元素を固相に、温度増加は固相の非揮発性元素、半揮発性元素、揮発性元素を液相に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の存在は液相の非揮発性元素および半揮発性元素を固相に転換させる。
- 2) 回分式実験では重金属の大部分が固体に残存し、一部の重金属が液体として回収されたのに対し、ガス流通式実験では  $\text{Ni}$  および  $\text{Zn}$  がガスクーラからの液体として回収されたことから、反応場では一部が気相にあったと判断される。熱力学平衡計算により重金属の大部分が固相となることを予測できる。
- 3) 回分式およびガス流通式実験で、微量重金属の液体への移行は初期段階の熱分解またはガス化中に起こる。
- 4) ガス流通式実験で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件では液体として回収された  $\text{Zn}$  は添加条件では固体で回収され、熱力学平衡計算により、 $\text{Zn}$  は固体の  $\text{Ca}$  と物理吸着したことが示唆された。

## 第6章 総括

本研究では、実証試験装置設計および運転の指針を与えるための高温水蒸気ガス化時の反応速度を与えるために、「急速加熱」による石炭等の水蒸気ガス化の初期反応特性を解明する必要があることから、第2章では急速加熱が可能な小型回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下で石炭高圧水蒸気ガス化を実施し、石炭の初期転換特性および生成ガス特性を実験的に検討するとともに、平衡計算結果と比較した。第3章では、同回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下で石炭原炭に加えて石炭チャーおよび乾燥汚泥の高圧水蒸気ガス化を実施し、それらの初期転換特性および生成ガス特性を実験的に比較検討し、揮発分および固定炭素のガス化特性をより明確にした。第4章では、有機物ガス化の初期段階で生成するタールの挙動を明らかにすることを目的として、同回分式反応器を用いて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下で石炭タールの高圧水蒸気ガス化を実施し、タールからのガス生成およびチャー生成特性に着目した。以上の検討結果から、HyPr-RING 法における有機物ガス化反応機構を考察した。第5章では、同条件での微量重金属挙動に関して検討することを目的として、各条件に対する微量重金属の熱力学平衡計算を行い、HyPr-RING プロセスにおける微量重金属挙動を予測した。次に、同回分式反応器を用いることにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  存在下で石炭を亜臨界水蒸気ガス化したときの微量重金属挙動を実験的に検討した。この回分式実験では、反応場では気相として存在する化合物が、冷却後には液相あるいは固相として回収されるため、ガス流通式反応器も用いることにより、反応場で気相に移行する微量重金属の分離を試みた。その結果、以下の結論が得られた。

### 第2章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での石炭の亜臨界水蒸気ガス化

- 1) 初期の昇温区間で石炭中の約 50 wt%の炭素がガスおよびタールに転換する。石炭転換率は初期では温度依存性が低い、最終的には高い。
- 2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件での石炭の亜臨界水蒸気ガス化では  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  が主に生成する。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を添加すると、石炭ガス化促進により  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量が増加する。初期の熱分解で  $\text{CH}_4$  が生成し、 $\text{CH}_4$  の  $\text{H}_2$  への改質反応がほとんど起こらないことから、熱力学平衡生成ガス組成より  $\text{CH}_4$  割合が高い。

- 3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加条件でのガス化では、生成ガス中で  $\text{CO}_2$  は存在せず、高压ガス化中では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  による  $\text{CO}_2$  吸収が起こる。
- 4) 本ガス化条件ではチャーと  $\text{CO}_2$  吸収剤の硬集塊が生成し、反応中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{CaCO}_3$  部分共融の進行が認められた。これは固体の連続操作に対して物理的障害になり、チャーと水蒸気の反応に対する有効表面積の減少につながるので、亜臨界条件下でのガス化および  $\text{CO}_2$  吸収に対する適切な条件を発見するために、高温高压下での  $\text{CO}_2$  吸収剤の相変化および共融に関するさらなる検討が必要である。

### 第3章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での有機系廃棄物の亜臨界水蒸気ガス化

- 5) 有機物中の炭素は初期段階で、熱分解により時間とともに急速に減少し、その減少量は有機物中の揮発分含有量に依存する。熱分解終了後では、チャーの水蒸気ガス化反応が支配的となり、その反応速度は遅い。
- 6) 初期段階で減少した炭素は揮発分含有量の高い有機物では HC ガスに転換する。
- 7) HC ガスが支配的に急速生成する初期段階以降では、残存炭素は揮発分含有量の高い有機物でさえチャー化する。
- 8) そのチャーの亜臨界水蒸気ガス化では、 $\text{H}_2$  が主に生成し、30 min における生成ガスは本実験条件下での熱力学平衡組成に接近する。
- 9)  $\text{NaOH}$  は  $\text{H}_2$  生成促進に触媒作用する。

### 第4章 $\text{CO}_2$ 吸収剤存在下での石炭タールの亜臨界水蒸気ガス化

- 10) 石炭タールからの  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量は時間とともに増加する。 $\text{H}_2$  生成量は  $\text{CH}_4$  より少ない。
- 11)  $\text{H}_2$  および  $\text{CH}_4$  生成量は温度とともに増加し、初期段階で急速に生成する。5 min 以降の増加速度は温度とともに増加する。
- 12) 温度および時間とともに未反応タールは減少し、ガスおよびチャーへの転換率は増加する。
- 13) 石炭ガス化の初期段階での  $\text{CH}_4$  生成挙動はタールガス化のそれと同様である。

### 第5章 高压水蒸気を用いた石炭ガス化における微量重金属挙動

- 14) 熱力学平衡状態においては、熱分解条件での圧力の増加は気相の半揮発性および揮発性元素を液相または固相に、水蒸気ガス化条件は液相の半揮発性元素および揮

発性元素を固相に，温度増加は固相の非揮発性元素，半揮発性元素，揮発性元素を液相に， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の存在は液相の非揮発性元素および半揮発性元素を固相に転換させる．

- 15) 回分式実験では重金属の大部分が固体に残存し，一部の重金属が液体として回収されたのに対し，ガス流通式実験では Ni および Zn がガスクーラからの液体として回収されたことから，反応場では一部が気相にあったと判断される．熱力学平衡計算により重金属の大部分が固相となることを予測できる．
- 16) 回分式およびガス流通式実験で，微量重金属の液体への移行は初期段階の熱分解またはガス化中に起こる．
- 17) ガス流通式実験で， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  無添加条件では液体として回収された Zn は添加条件では固体で回収され，熱力学平衡計算により，Zn は固体の Ca と物理吸着したことが示唆された．

HyPr-RING プロジェクトは，本研究で実施した圧力よりも低圧なベンチスケール連続式流動層反応器を用いて開発が進行中である．一般に，ガスおよびタール生成は初期段階の熱分解における昇温速度に依存する．連続式流動層反応器と本実験で用いた回分式 TB 反応器では条件が異なるが，既往のオートクレーブより速い昇温および冷却速度である TB 反応器によって得られた本実験結果は流動層反応器においても初期段階で生成する  $\text{CH}_4$  およびタールに関して有用なデータを提供した，と考えている．

また，ベンチスケールの連続試験では検討が困難な微量重金属挙動を検討し，重金属の大部分が固相となることが確認できたことから，今後さらなるプロジェクトの開発進行が期待される．

本研究の成果が有機系資源を利用した  $\text{CO}_2$  回収型水素製造技術の進展に役立つものと確信する．

## 引用文献

- 1) 国立天文台編；「理科年表＜平成 11 年版＞」
- 2) *Oil & Gas Journal*, Dec. 31 (1993)
- 3) 世界エネルギー会議資料 (1989)
- 4) コールノート (1991)
- 5) 旧通産省；「総合エネルギー統計」
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 編；「平成 8 年度超臨界流体を利用した化学プロセス技術に関する調査研究」, NEDO-GET-9627, p.46 (1997)
- 7) 旧厚生省調査 (2000)
- 8) 原田道昭；「石炭利用技術開発の課題と今後の戦略」, *日本エネルギー学会誌*, **82** (11), 812-821 (2003)
- 9) 環境省；「産業廃棄物の排出及び処理状況等（平成 13 年度実績）について」, 報道発表資料 (2004)
- 10) 平成 15 年度岐阜市水道・下水道統計
- 11) (財) 省エネルギーセンター；「エネルギー消費量と CO<sub>2</sub> 排出量の実績と見通し (2000 年版)」
- 12) 環境省総合環境政策局編；「平成 16 年版環境統計集」
- 13) <http://www.jca.apc.org/kikonet/ondanka/meca.htm>
- 14) 環境省；「平成 15 年度環境白書」
- 15) <http://www.jca.apc.org/kikonet/ondanka/eikyo.htm>
- 16) IPCC；第三次報告書
- 17) [http://www.env.go.jp/earth/ondanka/mechanism/gaiyo\\_k.pdf](http://www.env.go.jp/earth/ondanka/mechanism/gaiyo_k.pdf)
- 18) 守富寛, 二宮善彦；「石炭中のマイナーおよびトレースエレメント」, *化学工学会誌*, **68** (4), 233-236 (2004)
- 19) 産業環境管理協会編；石炭利用設備等からの微量有害物質等排出実態調査報告書 (2000)
- 20) Moritomi, H., I. Naruse, Y. Ninomiya, T. Shimizu, Y. Suzuki, T. Yokoyama, N. Fujiwara, Y. Fujioka, M. Harada and N. Ono; Air pollution IX, WIT Press, pp.479-489 (2001)

- 21) Yokoyama, T.; CRIEP Report No.T88087, Central Research Institute of the Electric Power Industry, Tokyo, Japan (1989)
- 22) Fujiwara, N., Y. Fujita, K. Tomura, H. Moritomi, T. Tsuji, S. Takasu and S. Niksa; “Mercury transformations in the exhausts from lab-scale coal flames”, *Fuel*, **81**, 2045-2052 (2002)
- 23) 飯塚正俊, 守富寛, 義家亮; 「高温場でのカオリナイト鉱物によるカドミウム捕捉性能」, *化学工学論文集*, **28** (5), 575-579 (2002)
- 24) 石川禎昭編著; 「最先端のごみ処理溶融技術—熱分解ガス化溶融技術と焼却残渣溶融技術」, 日報企画販売 (2001)
- 25) 東京都清掃局; 「都市と廃棄物 1998 年 5 月号」, 東京都清掃局資料
- 26) 志垣政信; 「絵とき 廃棄物の焼却技術」, オーム社 (1995)
- 27) 文部科学省科学技術政策研究所・科学技術動向研究センター編著; 「図解 水素エネルギー最前線」, 工業調査会 (2003)
- 28) 「固体高分子形燃料電池の開発と応用」, pp.209-240, NTS (2000 年 4 月)
- 29) (財) エネルギー総合工学研究所石炭研究会編著; 「石炭技術総覧—21 世紀への石炭利用と地球環境—」, 電力新報社 (1993)
- 30) 美濃輪智朗; 「熱水中、接触ガス化によるバイオマスからの水素の製造: 触媒の検討」, 化学工学会第六十三年会講演要旨集第一分冊, p.169, 大阪 (1998)
- 31) Minowa, T. and S. Inoue; “Hydrogen Production from Biomass by Catalytic Gasification in Hot Compressed Water,” *Renew. Energy*, **16**, 1114-1117 (1999)
- 32) 伏見千尋, 後藤充宏, 堤敦司, 林潤一郎, 千葉忠俊; 「石炭の急速昇温水蒸気ガス化による水素製造プロセスの開発」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), W119, 浜松 (2000)
- 33) Fushimi, C., M. Goto, A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba; “Steam Gasification Characteristics of Coal with Rapid Heating,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 185-197 (2003)
- 34) 笹田慎太郎, 山口洋介, 伏見千尋, 堤敦司; 「熱化学再生バイオマスガス化水素製造プロセスの開発」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), N301, 浜松 (2000)
- 35) 吉田拓也, 松村幸彦; 「セルロースとリグニン混合物の超臨界水ガス化」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), N302, 浜松 (2000)

- 36) 引田浩之, 笹岡英司, A.K. Dalai ; 「CaO を触媒とする木質系バイオマスの水蒸気ガス化」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), W128, 浜松 (2000)
- 37) García, A. X., N. A. Alarcón and A. L. Gordon; “Steam Gasification of Tars Using a CaO Catalyst,” *Fuel Proc. Technol.*, **58**, 83-102 (1999)
- 38) Schmieder, H., J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri and M. Schacht; “Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes,” *J. Supercritical Fluids*, **17**, 145-153 (2000)
- 39) Rapagná, S., H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann and P. U. Foscolo; “Development of Catalysts Suitable for Hydrogen or Syn-gas Production from Biomass Gasification,” *Biomass Bioenergy*, **22**, 377-388 (2002)
- 40) J. Brouwer; Fuel Cell Fundamentals, Fuel Cell Seminar Short-Course Outline, Nov. 18 (2002)
- 41) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) ・ (株) 三菱総合研究所 ・ (財) 地球環境産業技術研究機構 (RITE) ; 地球温暖化対策技術開発に関する調査 / CO<sub>2</sub> の分離・回収技術に関する調査研究 (2002)
- 42) (財) 石炭利用総合センター (CCUJ) ; 平成 14 年度多目的石炭利用技術に関する研究 (石炭利用 CO<sub>2</sub> 回収型水素製造技術) 試験研究成果報告書 (2003)
- 43) Meyer J. and Kwang B. Yi; “Future Energy Plants - Co-production of Electrical Power and Hydrogen from Natural Gas with Integrated CO<sub>2</sub>-capture,” Preprint of the International Workshop on In-situ Carbon Dioxide Removal Gasification (ICRG), Tsukuba (2004)
- 44) Specht M. and T. Marquard-Möllenstedt; “The European R&D-project AER-GAS: Absorption Enhanced Biomass Steam Gasification for H<sub>2</sub> / SynGas Production,” Preprint of the International Workshop on In-situ Carbon Dioxide Removal Gasification (ICRG), Tsukuba (2004)
- 45) Berger R.; “Development of a Novel Process for Hydrogen Production from Low Rank Coal-activities in the European R&D Projects ISCC and C<sub>2</sub>H,” Preprint of the International Workshop on In-situ Carbon Dioxide Removal Gasification (ICRG), Tsukuba (2004)
- 46) 林石英, 鈴木善三, 幡野博之, 原田道昭 ; 「石炭等の有機物を用いた超臨界水の還元反応における H<sub>2</sub> の生成特性」, 化学工学会第六十四年会講演要旨集, p.356

(1999)

- 47) 林石英, 鈴木善三, 幡野博之, 原田道昭; 「石炭と超臨界水との反応による革新的水素製造プロセス (RING) の提案」, 化学工学会第六十四年会講演要旨集, p.357

(1999)

- 48) 鈴木善三, 幡野博之, 林石英, 原田道昭; 「有機系廃棄物と超臨界水との反応による水素の製造」, 化学工学会第六十四年会講演要旨集, p.562 (1999)

- 49) 林石英; 「有機物と高温高压水蒸気を利用した新しい水素製造プロセス (HyPr-RING 法)」, 化学工学会第三十二回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), I213, 金沢 (1999)

- 50) 三島寛, 幡野博之, 鈴木善三, 林石英, 益山忠, 青木祐介; 「高温高压水による有機化合物からの水素製造」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), N303, 浜松 (2000)

- 51) 林石英, 鈴木善三, 幡野博之, 原田道昭; 「CO<sub>2</sub> 吸収剤共存における有機物を利用した超臨界水の熱化学分解反応による H<sub>2</sub> の製造」, 化学工学論文集, **25** (3), 498-500 (1999)

- 52) 幡野博之, 鈴木善三, 林石英; 「革新的水素製造法 (RING) と媒体循環燃焼法 (MERIT) による新エネルギーシステム」, 化学工学会第六十四年会講演要旨集, p.358 (1999)

- 53) Lin, S.Y., Y. Suzuki, H. Hatano and M. Harada; "Hydrogen Production from Hydrocarbon by Integration of Water-Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr-RING Method)," *Energy and Fuels*, **15**, 339-343 (2001)

- 54) Lin, S.Y., M. Harada, Y. Suzuki and H. Hatano; "Hydrogen Production from Coal by Separating Carbon Dioxide during Gasification," *Fuel*, **81**, 2079-2085 (2002)

- 55) Markevich, M., F. Medina and D. Montane; "Hydrogen Production via Steam Reforming of Sunflower Oil over Ni/Al Catalysts from Hydrotalcite Material," *Catal. Commun.*, **2**, 119-124 (2001)

- 56) Ohtsuka, Y. and A. Tomita; "Calcium Catalysed Steam Gasification of Yallourn Brown Coal," *Fuel*, **65**, 1653-1657 (1986)

- 57) Balasubramanian, B., A.L. Ortiz, S. Kayakuglu and D.P. Harrison; "Hydrogen from Methane in a Single-step Process," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3543-3552 (1999)

- 58) Wang, J. and T. Takarada ; 「Ca を用いた低炭化度炭の超臨界水蒸気ガス化」, 化学工学会第三十三回秋季大会講演要旨集 (CD-ROM), W108, 浜松 (2000)
- 59) Wang, J. and T. Takarada; "Role of Calcium Hydroxide in Supercritical Water Gasification of Low-rank Coal," *Energy and Fuels*, **15**, 356-362 (2001)
- 60) 藤田重文, 東畑平一郎編 ; 「化学工学Ⅲ—物質移動操作—第2版」, 東京化学同人, pp.109-119
- 61) Curran, P.G., J.T. Clancey, D.A. Scarpiello, C.E. Fink and E. Gorin; "Carbon Dioxide Acceptor Process," *Chem. Eng. Prog.*, **62**, 80-86 (1966)
- 62) Curran, P.G., C.E. Fink and E. Gorin; "Kinetics of Lignite Char Gasification. Relation to CO<sub>2</sub> Acceptor Process," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **8**, 559-567 (1969)
- 63) Curran, P.G., C.E. Fink and E. Gorin; "CO<sub>2</sub> Acceptor Gasification Process. Studies of Acceptor Properties," *Adv. Chem. Ser.*, **69**, 141-161 (1967)
- 64) 倉本浩司, 藤本真司, 鈴木善三, 幡野博之, 林石英 ; 「加圧下でのカルシウム高温水和・炭酸化反応」, 日本エネルギー学会創立 80 周年記念大会講演要旨集, pp.64-65, 東京 (2002)
- 65) Kuramoto, K., S. Fujimoto, A. Morita, S. Shibano, Y. Suzuki, H. Hatano, S.Y. Lin, M. Harada and T. Takarada; "Repetitive Carbonation-Calcination Reactions of Ca-Based Sorbents for Efficient CO<sub>2</sub> Sorption at Elevated Temperatures and Pressures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 975-981 (2003)
- 66) ㈱森本精管 ; SUS-316 管成分表
- 67) ㈱極東貿易 ; Never-seez pure nickel special grade 成分表

## 本研究に関する発表および論文

### (1) 口頭発表

- 1) 隈部和弘, 倉本浩司, 鈴木善三, 林石英, 義家亮, 守富寛, 原田道昭 ; 「CO<sub>2</sub> 吸収剤存在下での高温高压水蒸気による有機系資源のガス化」, 日本機械学会 2001 年度年次大会講演論文集 (Ⅱ), pp.601-602, 福井 (2001)
- 2) 隈部和弘, 倉本浩司, 鈴木善三, 林石英, 義家亮, 上宮成之, 守富寛, 原田道昭 ; 「CO<sub>2</sub> 吸収剤存在中高温高压条件下での有機系資源の水蒸気ガス化」, 第 32 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, p.167, 岐阜 (2001)
- 3) 隈部和弘, 守富寛, 義家亮 ; 「高温高压水を用いた有機系廃棄物からの水素製造」, 日本エネルギー学会創立 80 周年記念大会講演要旨集, pp.274-275, 東京 (2002)
- 4) 隈部和弘, 倉本浩司, 鈴木善三, 幡野博之, 林石英, 義家亮, 守富寛 ; 「CO<sub>2</sub> 吸収剤存在下での有機系廃棄物の亜臨界水蒸気ガス化」, 化学工学会第 68 年会講演要旨集 (CD-ROM), P204, 東京 (2003)

### (2) Proceedings

- 1) Kazunobu Yoshida, Kazuhiro Kumabe, Ryo Yoshiie, Shigeyuki Uemiya, Shinji Kambara and Hiroshi Moritomi; "Characteristic of Hydrogen Production from Coal Tar with High Temperature and High Pressure Water," Proceedings of the Eighth China Japan Symposium on Fluidization, pp. 287-292, Gifu, Japan (2003)
- 2) Kazuhiro Kumabe, Ryo Yoshiie, Shinji Kambara, Hiroshi Moritomi, Koji Kuramoto, Yoshizo Suzuki, Hiroyuki Hatano and Shi-Ying Lin; "Subcritical Steam Gasification of Organic Wastes under the Presence of Ca-based CO<sub>2</sub> Sorbents," Proceedings of the Eighth China Japan Symposium on Fluidization, pp. 293-298, Gifu, Japan (2003)
- 3) Kazuhiro Kumabe, Masanori Taniguchi, Atsushi Ichihashi, Ryo Yoshiie, Shinji Kambara, and Hiroshi Moritomi; "Behavior of Trace Metals in Coal Gasification with High Pressure Steam," Proceedings of the 10th APChE Congress (CD-ROM), 1P-02-028, Kitakyushu, Japan (2004)

(3) 査読有り論文

- 1) Koji Kuramoto, Takeshi Furuya, Yoshizo Suzuki, Hiroyuki Hatano, Kazuhiro Kumabe, Ryo Yoshiie, Hiroshi Moritomi and Lin Shi-Ying; "Coal gasification with a subcritical steam in the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent: products and conversion under transient heating," *Fuel Proc. Technol.*, **82**, 61-73 (2003)
- 2) Kazuhiro Kumabe, Hiroshi Moritomi, Ryo Yoshiie, Shinji Kambara, Koji Kuramoto, Yoshizo Suzuki, Hiroyuki Hatano, Shi-Ying Lin, and Michiaki Harada; "Gasification of Organic Waste with Subcritical Steam under the Presence of a Calcium-Based Carbon Dioxide Sorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6943-6947 (2004)
- 3) Kazuhiro Kumabe, Hiroshi Moritomi, Kazunobu Yoshida, Ryo Yoshiie and Shinji Kambara; "Characteristic of Hydrogen Production from Coal Tar with Subcritical Steam," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1950-1953 (2005)
- 4) 隈部 和弘, 守富 寛, 谷口 雅啓, 市橋 淳, 義家 亮, 神原 信志 ; 「高圧水蒸気を用いた石炭ガス化における微量元素挙動」, 化学工学論文集, 査読中

## 謝辞

本論文は、著者が岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻博士課程在学中に行った研究をまとめたものである。この間、終始一貫して懇切丁寧なご指導を賜った岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻エネルギーシステム講座教授守富寛先生に心より感謝致します。守富先生には、著者が工学部応用化学科4年で守富研究室第一期生として配属された時から、博士後期課程修了に向けて6年計画でご指導下さりました。このように、長期にわたってご指導を賜る機会は今後そう多くはないと思います。大変貴重な経験をさせて頂き、ありがとうございました。同助教授神原信志先生にも、最後の2年間のみではありましたが、数多くのご指導およびご助言を頂きました。私のような学生を昼食に誘って下さり、研究に関する質問等に丁寧にお答え頂いたことに非常に感謝しております。同前助教授（現東京工業大学炭素循環エネルギー研究センター教授）花村克悟先生にも、博士後期課程入試や修士論文の審査でお世話になりました。心より感謝致します。

本論文を審査して頂いた岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻エクセルギー変換システム講座教授箕浦秀樹先生および工学部応用化学科物質機能工学講座教授竹内豊英先生には審査や公聴会を通じて、貴重なご助言を頂きました。ここに謝意を表します。竹内研究室助手のリム・リーワ先生には論文を投稿する際に英語の添削をしていただきました。感謝致します。

守富研究室と研究活動をともにしてきた岐阜大学工学部人間情報システム工学科人間環境情報工学講座教授西村誠先生、同助教授上宮成之先生、同助手義家亮先生からも本研究の着手および進展に関してご配慮およびご指導を頂きました。西村先生にも私が学部4年で研究室に配属されて以来、名目上研究室が異なるにも関わらず、6年間西村研究室所属の学生のようにご指導頂きました。上宮先生には、月例会や中間報告会において、貴重なご意見を賜りました。義家先生には実験装置に関する配管から博士後期課程学生としての心得まで、本研究および研究室生活のほぼ全般にわたってご指導頂きました。西村研究室の先生方にも心より感謝致します。

本研究の実施に際し、特に第2章においては（独）産業技術総合研究所つくば西事業所エネルギー技術研究部門クリーン燃料グループ（産総研）の幡野博之グループ長、

鈴木善三主任研究官，倉本浩司研究員，（財）石炭利用総合センター（CCUJ）の原田道昭副主幹研究員，林石英研究員の多大なご協力およびご指導を頂きました。幡野グループ長には，著者が産総研にて実験を行う際，快く受け入れていただきました。鈴木主任研究官および倉本研究員には産総研において，実験だけでなく食事や宿の手配まで大変お世話になりました。原田副主幹研究員には，プロジェクトの打ち合わせの際に，貴重なご意見を頂きました。林研究員には，著者の学部4年時代に，高压ガス化実験のイロハもわからない私に付きっきりでご指導下さりました。産総研のご協力がなければ，今の私はありませんでした。感謝の気持ちでいっぱいです。ありがとうございました。

第4章においては守富研究室後輩の修士2年吉田一順君，5章においては平成13年度卒の市橋淳君，博士1年（社会人）刑部友敬君，15年度卒の谷口雅啓君の協力が不可欠でした。特に，刑部君には流通式実験装置の組立を全面的にお願いしました。ここに謝意を表わします。このほか，西村研究室および守富研究室の諸先輩，同期，後輩の皆様にも厳しい，けれども，充実した研究室生活をともに過ごすことができ，感謝致します。そして，波岡知昭さん（現東京工業大学大学院総合理工学研究科環境理工学創造専攻吉川研究室助手）や浜津邦仁さんをはじめとする産総研の先輩，同輩，後輩の皆様にも，著者の産総研訪問の際には仲間として迎えて下さりました。お礼申し上げます。

守富研究室秘書の森久美子さんには事務関係で大変お世話になりました。たまに守富先生の部屋へ伺うと暖かく迎えて下さり，美味しいコーヒーを入れて下さったことはよい息抜きとなりました。感謝致します。また，産総研秘書の上村佳緒里さんにも著者の産総研訪問時には事務関係でお世話になりました。ありがとうございました。

最後に，私を遠くから陰で支えてくれた石井裕美子さん，中学および高校時代の友人，そして，長い間私を育ててくれた両親に深く感謝致します。特に，両親には博士課程進学にあたって，何も相談せずに勝手に進学した私を暖かく見守って頂きました。ありがとうございました。

平成17年3月

隈部 和弘