

氏名（本籍）	潘 凌波（中国）
専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	工博 甲第 245 号
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学資源学研究科・機能物質工学専攻
学位論文題目（英文）	低品位炭/木質バイオマス混合ガス化における鉄の触媒作用に関する研究 (Study on iron catalysis for co-gasification of low rank coal and woody biomass)
論文審査委員	(主査) 教授 村上 賢治 (副査) 教授 菅原 勝康 (副査) 教授 進藤 隆世志 (副査) 教授 後藤 猛

## 論文内容の要旨

This doctoral thesis discussed the development of effective utilization technique of low-rank coal and woody biomass. The low-rank coal and woody biomass are believed to be main important energy resources in the near future. To use these energy resources effectively, the steam gasification is the most practical process because both low-rank coal and woody biomass can be converted to clean energy gases, such as H<sub>2</sub> and CO. In this thesis, the objective is to improve the gasification efficiency of low-rank coal and woody biomass.

This thesis was composed of 5 chapters. In the first chapter, current energy problems and present status of low-rank coal and biomass use were described. Then the necessity of effective use of low-rank coal and biomass was discussed. Although there are various utilization methods, co-gasification of low-rank coal and biomass was dealt in this thesis. Moreover, catalysts are usually used to improve the gasification efficiency. Iron catalysts are well-known to be effective for the steam gasification, whereas the influence of iron catalysts on the co-gasification is unclear. In the second chapter, the co-gasification of Fe-loaded biochar and subbituminous coal was performed. As a result, the amount of hydrogen evolution for the co-gasification was higher than that

calculated by individual gasification. This suggests that the iron catalyst on the biochar affects the gasification of subbituminous coal. This reason was discussed from the change in the chemical form of iron during pyrolysis and gasification. In the third chapter, for the co-gasification of Fe-loaded biochar and subbituminous coal, the best mixed timing and the best mixed ratio were mainly investigated to produce as much hydrogen as possible. In the fourth chapter, to simplify the gasification process, the co-gasification of subbituminous coal and biomass with physical-mixed iron catalyst was performed and the effectiveness of physical-mixed iron catalyst was studied. In the last chapter, the promising process of co-gasification of subbituminous coal and biomass are proposed. The detailed results obtained in the chapters 2-4 are described below.

In the second chapter, the co-gasification of Fe-loaded biochar (pyrolysate of Fe-loaded Japanese cedar) and Indonesian Adaro subbituminous coal at 800°C. The main purpose of this work was to examine the effectiveness of an iron catalyst loaded on biochar for hydrogen (H<sub>2</sub>) evolution. It was shown that the H<sub>2</sub> evolution for a mixed sample of Fe-loaded biochar (20 wt%) and Adaro subbituminous coal increased by 20% compared with that for the coal sample with the same amount of iron catalyst and was approximately 1.5 times that for the sample without the iron catalyst. This increase in the co-gasification H<sub>2</sub> evolution was explained by the chemical form and crystallite size of the iron catalyst.

In the third chapter, Fe-loaded biochar, which can be used as a catalyst and feedstock, was added to Adaro subbituminous coal or coal char for steam gasification in a fixed-type reactor. The purpose was to determine the optimal content of added Fe-loaded biochar for steam co-gasification in this system and the best time to add it. The amount of hydrogen evolution observed for the mixture of Fe-loaded biochar and Adaro coal at 800°C was much higher than that observed for the mixture of iron-loaded biochar and coal char. The optimal ratio of iron-loaded Japanese cedar biochar to Indonesian Adaro sub-bituminous coal char was determined to be 1:1 by weight. X-ray diffraction patterns of the different mixtures after pyrolysis revealed that the iron catalyst contained in the iron-loaded biochar may affect the pyrolysis of Adaro coal. The mechanism by which the iron catalyst in iron-loaded biochar promoted the co-gasification reactivity was also discussed.

In the fourth chapter, the steam gasification of Adaro coal and Japanese cedar mixed in a 1:1 weight ratio with the physical addition of 10 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 50 vol% H<sub>2</sub>O at ambient atmospheric pressure and 800°C for 60 min was investigated. The primary objective was to examine the effectiveness of an iron catalyst on the interaction between Adaro coal and Japanese cedar. The study demonstrated that the H<sub>2</sub> evolution for

co-gasification without a Fe catalyst was 100 mmol/g-char. However, the H<sub>2</sub> evolution for co-gasification with the addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 152 mmol/g-char. The increase in the co-gasification for H<sub>2</sub> evolution was based on a change of the char structure during pyrolysis and gasification.

In the last chapter, the conclusions obtained in this study are summarized. Furthermore, based on the obtained findings, a guideline to the effective use of low-rank coal and biomass is proposed.

This thesis treated the co-gasification of low-rank coal and biomass catalyzed by iron. This technique is applicable to the future technologies such as an integrated coal gasification combined cycle (IGCC) and an integrated coal gasification fuel cell combined cycle (IGFC). If the gasification efficiency of low-rank coal improves and a part of coal is replaced by biomass, the decrease in CO<sub>2</sub> emission is expected. The knowledge obtained in this thesis would provide a guideline to the effective use of low-rank coal and biomass.

## 論文審査結果の要旨

近年の開発途上国における急激な経済成長や人口増加のために、エネルギー消費量は急増している。化石資源の中でも石炭は世界中に遍在しており安価であるため、開発途上国における石炭使用量は増加することが予想される。しかし、高品位の石炭の埋蔵量は少なくなってきた。従って、近い将来、亜瀝青炭や褐炭に代表される低品位炭がエネルギー源の主力となることが予想される。低品位炭は酸素含有量が多いため、発熱量が低いという欠点を有する。高品位炭と同等の発熱量を得るためには、低品位炭を大量に使用しなければならず、二酸化炭素の排出量が多くなってしまふ。そこで、近年、高効率発電を行うための技術として石炭ガス化複合発電が開発された。これは、石炭をまずガス化して、そのガスを燃焼させることでガスタービン発電を行い、更に排熱を利用して蒸気タービン発電を行うという二段階の複合発電技術である。ガス化複合発電においてはガス化段階が最も重要で、如何にして石炭を効率的にガス化するかが課題となっている。ガス化速度を向上させる方法の一つとして、安価で毒性の低い鉄触媒の使用が知られている。しかし、本論文で取り扱うインドネシア産のアダロ亜瀝青炭（以下、AD）の水蒸気ガス化にはあまり効果はなかった。一方、日本産のスギ（以下、SG）に鉄触媒を担持して水蒸気ガス化を行うと、ガス化速度がかなり向上することが以前の研究で分かっている。これは、SG上の鉄触媒が高活性であるためと考えられた。この高活性な鉄触媒を有するSGをADに混合してガス化することで、ADのガス化効率も向上することが期待される。そこで本論文ではADの水蒸気ガス化に及ぼす鉄触媒、SG添加の効果を検討することを目的とした。

本論文は5章で構成されている。各章の内容は以下の通りである。

第1章は、本研究の背景、目的および本論文の構成を述べたものである。

第2章では、ADの水蒸気ガス化に及ぼす鉄担持バイオチャー（Fe-SGchar）添加の効果を検討している。重量比1:1でADとFe-SGcharを混合して、800°C、60 min水蒸気ガス化を行うことで水素生成量がFe-ADよりも20%も増加した。X線回折測定（XRD）でガス化中の試料の鉄の形態を調査した結果、SGを混合することで鉄触媒が酸化しにくくなること、鉄触媒が凝集しにくくなることが確認された。一方、SGから灰分を除去した後、ADと混合して水蒸気ガス化すると水素生成量が減少することも明らかとなった。このことはSG中に存在するナトリウムやカリウム、カルシウムなどが鉄の酸化と凝集の抑制の役割を担っていることを示唆している。このように本章では、鉄担持バイオチャーを添加することで亜瀝青炭の水蒸気ガス化効率が向上することが明らかとなった。

第3章は、Fe-SGchar添加条件の最適化を検討したものである。Fe-SGcharをADに混合する方が、ADcharに添加するよりも水素生成量が10%程度増加することを示した。また、ADとFe-SGcharの混合割合は重量比で2:1が最も効果的であることも明らかにした。

第4章は、ADとSGに触媒としての酸化鉄（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を物理的に混合し、その効果を検討したものである。結果的には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を物理混合して水蒸気ガス化を行っても、Fe-SGcharを添加した時と同様に、ガス化速度の向上が認められた。これは、触媒調製の時間やコストの削減が可能であることを示しており、非常に有用な知見である。

第5章には、本研究で得られた結論がまとめられており、更に実プロセスへの展開が述べられている。

以上のように本論文では、低品位炭のガス化効率を向上させるための多くの有益な知見が得られており、今後のエネルギー問題に寄与する効果は非常に大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。