

## 学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名 木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発およびその吸着剤のタール改質触媒担体への応用

Development of Metal Adsorbent from Woody Biomass and its Application as Catalyst Support for Biomass Tar Reforming

氏名 羽鳥哲矢 印

伐採から用材生産までの過程で樹皮や木屑などの多量の廃棄物が発生し、処理能力の限界や不適切処理による環境負荷の増大などの問題がある。これらの木質バイオマス量を軽減するため、新しい有効利用法の開発が望まれる。ガス化は、その有力な候補の 1 つである。木質バイオマスは酸素含有量が多いため、化石資源と比較して発熱量が低く、効率的にエネルギーを得るためには低温でのガス化が必須である。しかし、低温でのガス化では、多量のタールが生成し配管の閉塞など運転の障害となるため、これらを分解する高活性な触媒が必要である。本研究では、木質バイオマスに化学処理を施し、新たな金属吸着剤の開発を試みた。また、この吸着剤にニッケルを担持させ、バイオマスタール改質触媒としての可能性について検討した。

第 2 章では、褐炭および木質バイオマスを用いた、塩化鉄エッチング廃液からの銅回収法の開発を試みた。また、褐炭と木質バイオマスの金属吸着能を比較した。その結果、塩化鉄エッチング廃液にアンモニア水を添加し吸引濾過をすることで、鉄を完全に分離除去可能であることを明らかにした。また、鉄を分離除去後の銅含有液に褐炭または木質バイオマスを浸漬することで、銅を回収可能であることも明らかにした。本実験条件において、木質バイオマスの金属吸着能は、褐炭の 3 分の 1 程度である。したがって、木質バイオマスの低い金属吸着能が問題である。

第 3 章では、気相酸化、液相酸化、炭化、水熱炭化の化学処理が、木質バイオマスの金属吸着能に及ぼす影響について検討した。また、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。まず、気相酸化および炭化の前処理が、ニッケルの担持に与える影響について調査した。次に、液相酸化および水熱炭化の前処理が、ニッケルの担持に与える影響について調査した。フーリエ変換赤外分光光度計を用いて官能基分析を行った。また、

光電子分光装置を用いて、炭素、窒素、ニッケルの化学結合状態を評価した。そして、それぞれの吸着剤のニッケル担持機構について検討した。その結果、①炭酸カリウム水溶液処理、②二酸化炭素雰囲気中での 250°C 熱処理、③硝酸処理の 3 つの前処理により、ニッケル担持率約 8.3wt% という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。また、木質バイオマスを 0.1M 硝酸に浸漬し、200°C においてマイクロ波処理を施すことにより、ニッケル担持率約 9.0wt% という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。この液相酸化および水熱炭化を用いて作製した金属吸着剤の金属吸着能が最も高く、アンモニアを含まないニッケル担持機構であるため、金属吸着剤として最も有力であると考えられる。

第 4 章では、第 3 章で作製した金属吸着剤の触媒担体への応用を試みた。まず、電気管状炉を用いて、チャー化した。その後、X 線回折装置を用いて、ニッケルの化学状態および粒子径分布を評価した。また、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察した。その結果、チャー中のニッケルの化学状態は金属であり、チャーには数 nm のニッケル微粒子が高分散したことを明らかにした。また、気相酸化および炭化を用いて作製したニッケル系触媒の触媒(チャー)単位重量当たりのニッケルの総表面積 24.8m<sup>2</sup>/g が最も高いため、タール改質触媒として最も有力であると考えられる。

第 5 章では、固定層流通式二段反応器において、液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒を用い、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。触媒層の温度は、600°C である。また、比較のため、触媒層にほとんど活性のない砂を充填して、同様の操作を行った。全有機体炭素計およびガスクロマトグラフを用いて、炭素収支および生成ガス収量を算出した。その結果、このニッケル系触媒は、タール状物質をほとんど分解し、高い活性を示すことを明らかにした。また、砂と比較して、約 5.2 倍の水素、約 2.8 倍の一酸化炭素、全体では約 3.5 倍のガスが生成し、生成ガス収量の増加に有効であることも明らかにした。この液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒により、バイオマスの低温でのガス化が可能である。

以上、本論文では、木質バイオマスを原料とするニッケル担持タール改質触媒を開発し、実際に高い活性を示すことを明らかにした。今後、この触媒が、バイオマスの有効利用の一助となることが望まれる。

## 学 位 論 文 の 要 旨

論 文 名 木質バイオマス为原料とする金属吸着剤の開発およびその吸着剤のタール改質触媒担体への応用

Development of Metal Adsorbent from Woody Biomass and its Application as Catalyst Support for Biomass Tar Reforming

氏名 羽鳥哲矢 印

From the tree felling through the timber production processes in the lumber industry, a large amount of waste products such as bark and wood chips is generated, and the growing environmental burden due to limited processing capability and unsuitable processing is problematic. To reduce the amounts of this woody biomass, new and effective methods to utilize it are required. Gasification is a promising technique for utilizing biomass waste. Since woody biomass shows a lower caloric value than that of fossil fuels because of its higher oxygen content, gasification of biomass at a low temperature is essential for increasing cold gas efficiency. The critical problem of low-temperature biomass gasification is the generation of a large amount of tar, which impedes operations by blocking pipes and filters. Therefore, the development of a highly active catalyst for tar decomposition is necessary for low-temperature gasification. Thus, the aim of this study was to prepare a new adsorbent with a high metal adsorption capacity from woody biomass. Furthermore, the catalytic behavior of the new nickel-loaded adsorbent char in biomass tar decomposition was evaluated.

Chapter 1 outlines the current status of industrial wastes and described utilization and gasification technologies for biomass. Various types of treatment for biomass to enhance its metal adsorption property were also introduced.

In chapter 2, we describe the development of a copper recovery method from iron chloride etching waste liquid using brown coal and woody biomass. The metal adsorption ability of brown coal was compared with that of woody biomass. Firstly, iron species in the waste solution was separated by adding  $\text{NH}_3$  solution followed by a

filtration. Then, copper species in the  $\text{NH}_3$ -treated solution could be recovered by immersing the brown coal or the woody biomass. The loading amounts of copper on the brown coal and the woody biomass were approximately 1.7 and 0.5 wt%, respectively. To utilize the woody biomass as a metal adsorbent, the loading amount of metal species should be improved.

In chapter 3, various treatments to the woody biomass such as oxidations in gas and liquid phases, carbonization and hydrothermal carbonization were conducted to enhance the metal adsorption ability of the woody biomass. Oxidation in gas phase and carbonization were performed by a heat treatment in  $\text{CO}_2$ . Potassium carbonate was used as a catalyst for the oxidation. Oxidation in liquid phase and hydrothermal carbonization were performed by a microwave irradiation in 0.1 M  $\text{HNO}_3$ . Information on the oxygen functional groups of the biomass samples was obtained using a Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer with the diffuse reflectance method. To determine the chemical states of carbon, nitrogen, and nickel in the biomass samples, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted. As a result, an adsorbent with metal adsorption ability as high as 8.3 wt% nickel-loading rate was fabricated by the following three treatments: (1) potassium carbonate solution treatment, (2) heat treatment in  $\text{CO}_2$  at 250 °C, and (3) nitric acid treatment to remove potassium carbonate. Woody biomass treated with microwave irradiation at 200 °C in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  showed higher metal adsorption ability, with a nickel-loading rate of approximately 9.0 wt%. This adsorbent, made by liquid phase oxidation and hydrothermal carbonization, had the highest metal adsorption ability in the samples.

In chapter 4, Ni particles on the adsorbent described in chapter 3 were evaluated to be utilized as a catalyst support. The Ni-loaded woody biomass prepared in chapter 3 was heat treated in an electric furnace. An X-ray diffractometer (XRD) was used to determine the crystalline structure of nickel in the char. The nickel particle size distribution was evaluated using small-angle X-ray scattering (SAXS). The surface of the char was observed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results revealed that the nickel metal particles were highly dispersed in the char. The nickel surface area per char weight of the nickel catalyst (char derived from 8.3 wt% nickel-loaded biomass) was approximately 24.8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

In chapter 5, the catalytic performance of the Ni-loaded biomass char derived from 9.0 wt% nickel-loaded biomass was evaluated for decomposition of biomass tar at 600 °C in a two-stage fixed-bed quartz reactor. The carbon distributions and the yields of gases from cypress decomposition were calculated using a total organic carbon analyzer (TOC) and a gas chromatograph (GC). The catalyst showed high activity for

the biomass tar decomposition, converting it to gas. The yields of H<sub>2</sub>, CO, and total gas obtained with the catalyst were approximately 5.2, 2.8, and 3.5 times higher, respectively, than those obtained with inert sand. Gasification of biomass at a low temperature without tar formation could be achieved by using the nickel-loaded biomass char catalyst.

In this thesis, the biomass adsorbent to recover metal species was developed by the various oxidative treatments to the biomass, and the Ni-loaded woody biomass char was used as the catalyst for biomass tar decomposition. The nickel-loaded catalyst showed high activity for biomass tar decomposition due to highly dispersed Ni metal particles. The utilization of woody biomass developed in this study will accelerates a construction of sustainable society.