

# 学 位 論 文 の 要 旨

## バイオマス流動接触分解反応における粘土触媒の活性因子の検討 (Study on active factors of clay catalysts on biomass fluid catalytic cracking reactions)

氏 名      Yan   SUN                      印

インドネシアでは、現在エネルギー需要が増加する一方で、石油資源の枯渇が懸念されている。他方で、バイオマス資源の賦存量が膨大であるが、現地に適合した技術がなく、その利活用が進んでない。そのため、インドネシアにおいて持続的な利用、開発が可能なバイオマス接触分解ガス化を実現することは意義が大きい。本論文は、インドネシアにおいて低コストで実現可能な粘土をタール分解触媒として利用する流動接触バイオマスガス化技術の確立を目指し、インドネシアで調達可能な粘土のバイオマスガス化特性を調査し、接触分解ガス化に好適な粘土のスクリーニングを行うとともに、粘土のもつ様々な物性がバイオマスガス化に及ぼす影響を把握することが目的である。

学位論文は 5 つの章からなり、第 1 章の序論では、本論文の背景および研究目的を示すと共に、論文の構成を記述した。

第 2 章では、粘土粒子を流動媒体とするバイオマス流動触媒分解反応の可能性に着目して、インドネシアで調達した粘土を利用したラボスケールガス化実験を行った。入手した 9 種類のインドネシア産粘土による接触分解ガス化では、珪砂と比較して、バイオマスからタールへの転換率(炭素基準)を 30 ポイント程度低減(平均 42wt%→平均 12wt%)できることを明らかにした。また、同時に、ガスへの転換率も 5 ポイント程度増加させることができた。この結果は、市販の活性白土と比べても、タール転換率は同程度であり、良好なタール除去が可能であることが示された。一方で、ガスへの転換率は 10 ポイント程度低い結果となったが、これは流動媒体付着物の増加が要因であった。以上の結果より、現地で収集しやすく安価な粘土粒子は、低コストガス化触媒として有効であると結論付けられた。一方で、粘土粒子ごとに生成物収量が異なることも明らかとなった。その要因を調査するために粘土粒子の物性と生成物収量の関係

について検討を行ったが、定量的な評価は困難であった。

第3章では、バイオマス流動接触分解反応実験で得られた生成物のデータと使用した粘土の物性データを用いて、統計学的手法を用いて両者の因果関係についての解析を行った。バイオマスガス化生成物の因子分析では、5つの生成物の生成量について、2因子で全体の約82%を説明できた。現象を支配する2つの因子は、「粘土粒子による揮発生成物の吸着性」ならびに「粘土粒子に吸着された揮発生成物のコーキング反応性」と考えられた。粘土物性の因子分析では、11項目の粘土物性について、4因子で全体の約90%が説明できた。粘土粒子の物性値がガス化生成物の生成量におよぼす影響を定量化し比較した結果、ガスの収率向上には、Fe含有量の増加、Al含有量の増加、Mg含有量の減少およびK含有量の減少、Ti含有量の増加及び比表面積増加の順に高い影響度を持つことが分かった。具体的に、Fe含有量の影響度を1として、Al含有量の影響度が0.6、Mg含有量は0.55、MgおよびK含有量、Ti含有量及び比表面積は0.5程度であった。それ以外の物性からの影響度が0.3未満である。一方で、タールの削減には酸量の増加および細孔径および細孔容積の増加の順に高い影響を持つことが分かった。重質タールの削減に対する酸量の影響度を1として、Al含有量の影響度は0.5、それ以外の物性は全て0.3以下であった。水溶性物質の削減には、酸量の影響度を1として、Al含有量の影響度が0.8あった。

実際の循環流動層ガス化プロセスでは、ガス化炉と燃焼炉の間で粒子を循環させ、連続ガス化を行う。そのため、酸化・還元サイクルの繰り返しによって、粘土粒子の劣化具合を確認する必要がある。第4章では、循環流動層ガス化実験を模擬して、バイオマス熱分解ガス化と流動媒体完全燃焼を交互に繰り返す実験を行った。試験時間の関係で、25回までの酸化・還元サイクル実験にとどまっているが、実験の範囲内で生成物に大きい変化は見られなかった。循環回数増加に伴って、わずかにCO生成量が低下し、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の生成量が増加する傾向が見られたため、顕著ではないもののガス化炉内シフト反応(CO+H<sub>2</sub>O(g)→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)が起りやすくなっていることが予想された。

第5章の総括では、本論文のまとめと今後の展開を記述した。本研究では多変量解析法を用い、詳細な反応過程ではなく、熱分解反応全体の包括的な反応過程の理解、バイオマスの接触ガス化反応における生成物の粘土物性からの推測、さらにバイオマス流動接触分解反応に適正的な粘土の選定を行った。今後の展開として、多変量解析手法による流動接触分解反応のアプローチを検討した上で、粘土粒子の物性データを増やして因子分析の解釈を充実することが求められた。

# 学 位 論 文 の 要 旨

バイオマス流動接触分解反応における粘土触媒の活性因子の検討  
(Study on active factors of clay catalysts on biomass fluid  
catalytic cracking reactions)

氏 名 Yan SUN 印

There is concern about the depletion of petroleum resources while energy demands increase now in Indonesia. On the other hand, quantity of existence of biomass resources is enormous, but there is no technological solution which is suitable for a local condition, so that biomass utilization is not advanced. From this background, it is important to realize a biomass gasification process that can be used and developed by a local community in Indonesia. In this study, to establish a biomass catalytic gasification process by clays that can be procured in Indonesia, screening of clays and investigation of effects of various physical properties of clays on biomass gasification performance are conducted.

The dissertation consists of five chapters, the introduction in Chapter 1 describes the background of this thesis, the purpose of the research, and the structure of the dissertation.

In Chapter 2, experiments were conducted focusing on possibility of biomass fluidized catalytic gasification using clay particles as a fluidization medium. In the catalytic cracking gasification nine types of Indonesian clay were tested to compare the performance in silica sand and commercial activated clay. Carbon conversion ratio from biomass to tar can be reduced up to 30 points (average 42wt% → average 12wt%) by application of clay particle in comparison with silica sand. At the same time, the conversion ratio to gas could be increased in around 5 points. As compared to the performance in a commercial activated clay, this result shows a similar tar removal, so that clay catalysts had a high tar removal capacity. On the other hand, the conversion ratio to gas was around 10 points lower than that in activated clay due to an increase in the amount

of deposits on clay particles. From the above results, it was concluded that clay particles which are easy to collect and cheap at the site were potential catalysts for biomass gasification. On the other hand, it became clear that the product yield was varied for each clay particle. The relationship between the physical properties of the clay particles and the product yield was studied but quantitative relationship was not obtained.

In Chapter 3, the causal relationship between biomass fluid catalytic cracking reaction experiments and the physical properties of the clay used was analyzed using a statistical method. In factor analysis of biomass gasification products, two factors were obtained to explain about 82% of the overall behavior of five products. Two factors governing the phenomenon were thought to be " Adsorption of Volatiles by Clay Particles" and " Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles". In the factor analysis of clay physical properties, four factors obtained from factor analysis could explain about 90% of the 11 physical properties of clay. As a result of quantification of effects of the physical property of the clay particles on the amount of gasification products, the improvement of gas yields was caused by the order of properties: an increase in Fe content, an increase in Al content, a decrease in Mg and K contents, an increase in Ti content, and an increasing in specific surface area. Assuming the influence of Fe content is 1, specifically 0.6 is the influence of Al, 0.55 is of Mg, 0.5 are of Mg and K, of Ti, and of specific surface area. The influence of another physical properties is less than 0.3. On the other hand, it was found that, for reduction of tar, the decreasing order of the influence were an increase in acid amount and an increase in pore diameter and volume. By assuming an influence of acid content increment on heavy tar reduction is 1, quantitative impact of Al content is 0.5, but below 0.3 of the other physical properties. In terms of water-soluble tar reduction, against of the impact of acid amount assuming 1, the degree of influence of Al content is 0.8.

In an actual circulating fluidized bed gasification process, particles are circulated between gasification and combustion furnaces to perform continuous gasification. Therefore, it is necessary to confirm deterioration of clay particles during oxidation / reduction cycle. In Chapter 4, experiments were carried out to simulate a circulating fluidized-bed gasification process in which biomass catalytic gasification and complete combustion alternatively took place in one fluidized bed reactor. During total 25 couples of gasification and oxidization experiments, there was no significant change in the products yields, but with the increase in the number of experiments, a few amount of CO decreased to increase amounts of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Therefore, it was

considered that the shift reaction in the gasification furnace ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) was promoted.

Chapter 5 summarizes this paper and describes its future investigation. In this study, multivariate analysis was utilized to understand not the detailed reaction pathways but the overall reaction processes of the pyrolysis reaction, to estimate products yields from physical properties of clay catalysts through catalytic biomass gasification, and to screen an appropriate clay for the biomass fluid catalytic gasification. The conditions for selection were clarified. As a future investigation, to deepen the statistical approach of the fluid catalytic cracking reaction, and collection of physical property data of clay particles and experimental data in various conditions have been considered.