

博士論文

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

2020年1月31日

群馬大学大学院理工学府

環境創生理工学教育プログラム博士(後期)課程

Yan SUN

群馬大学審査博士論文

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

2020年1月31日
31st January 2020

群馬大学大学院理工学府
環境創生理工学教育プログラム博士(後期)課程

Division of Environmental Engineering Science
Graduate School of Science and Technology
Gunma University

孫 燕

Yan SUN

指導教員：野田 玲治 准教授

Supervisor: Associate Professor Reiji NODA

群馬大学審査博士論文

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

Yan SUN

主査 渡邊 智秀 教授

副査 黒田 真一 教授

副査 中川 紳好 教授

副査 板橋 英之 教授

副査 野田 玲治 准教授

目次

第1章 序論.....	1
1.1 インドネシアにおけるバイオマス資源の状況.....	1
1.1.1 バイオマスの定義と特徴.....	1
1.1.2 バイオマス賦存量及び分布.....	2
1.1.3 バイオマス利活用の意義.....	5
1.2 バイオマスの変換技術.....	6
1.3 バイオマスの熱分解ガス化プロセスの問題点及び研究の現状.....	7
1.3.1 反応プロセス及び装置に関する問題点.....	8
1.3.1.1 固定層熱分解ガス化反応.....	9
1.3.1.2 循環流動層熱分解ガス化反応.....	9
1.3.1.3 水蒸気熱分解ガス化反応.....	10
1.3.2 粘土を流動媒体とする循環流動層熱分解ガス化によるタールの抑制.....	11
1.3.2.1 粘土を流動媒体とする循環流動層熱分解ガス化のコンセプト.....	11
1.3.2.2 既往の研究成果と課題.....	13
1.3.3 統計的手法による反応過程の検討.....	15
1.3.3.1 多変量解析手法の分類と解析方法.....	15
1.3.3.2 多変量解析を用いた反応解析の現状と課題.....	21
1.3.4 1.3 のまとめ.....	24
1.4 研究目的.....	24
1.4.1 インドネシア産粘土粒子を流動媒体とするバイオマス流動接触分解反応の比較.....	24
1.4.2 多変量解析による粘土のバイオマス流動接触分解反応活性に及ぼす影響要因の検討.....	25
1.4.3 模擬循環流動層熱分解反応におけるインドネシア産粘土粒子劣化具合の評価.....	26
1.5 本論文の構成.....	26
第1章 参考文献.....	28

第2章 インドネシア産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 に関する検討.....	36
2.1 緒言.....	36
2.2 粘土触媒の分析方法.....	36
2.2.1 蛍光 X 線分析(XRF).....	37
2.2.2 比表面積・細孔分布測定(BET 法).....	38
2.2.3 酸量と酸強度の測定.....	38
2.3 バイオマス水蒸気熱分解ガス化実験.....	39
2.3.1 バイオマス試料および流動媒体粒子.....	39
2.3.2 実験装置.....	40
2.3.3 実験方法.....	41
2.4 結果と考察.....	42
2.4.1 粘土触媒の分析結果と考察.....	42
2.4.1.1 蛍光 X 線分析(XRF)結果.....	42
2.4.1.2 比表面積・細孔分布測定(BET 法)結果.....	44
2.4.1.3 酸量と酸強度の測定結果.....	45
2.4.2 バイオマス水蒸気熱分解ガス化実験の結果と考察.....	47
2.4.2.1 けい砂(無触媒)における熱分解ガス化実験結果.....	47
2.4.2.2 活性白土(市販触媒)における熱分解ガス化実験結果.....	48
2.4.2.3 粘土触媒を用いた熱分解ガス化実験結果.....	48
2.4.2.4 流動媒体の違いによる炭素分配の比較.....	49
2.5 バイオマス熱分解反応エネルギー収支.....	50
2.6 粘土の物性がバイオマス熱分解に及ぼす影響の把握.....	52
2.6.1 Fe 含有量が各生成物に及ぼす影響.....	52
2.6.2 Ca 含有量が各生成物に及ぼす影響.....	53
2.6.3 比表面積が各生成物に及ぼす影響.....	54
2.6.4 平均細孔直径が各生成物に及ぼす影響.....	55
2.6.5 全細孔容積が各生成物に及ぼす影響.....	55
2.6.6 総酸量が各生成物に及ぼす影響.....	56
2.7 結言.....	57
第2章 参考文献.....	58

第3章 多変量解析による粘土のバイオマス流動接触分解反応活性に及ぼす影響要因の検討.....	61
3.1 緒言.....	61
3.2 本解析に用いた実験データ、統計解析手法.....	61
3.2.1 解析に用いたデータ.....	62
3.2.2 因子分析.....	63
3.2.3 重回帰分析.....	64
3.3 因子分析による実験結果の分類.....	64
3.4 熱分解反応に及ぼす粘土物性の主要因子の検討.....	69
3.5 バイオマス熱分解反応に及ぼす粘土触媒物性の影響.....	72
3.5.1 因子解析で抽出した共通因子による全体の説明.....	72
3.5.2 バイオマス熱分解反応に及ぼす粘土触媒物性の影響.....	76
3.6 結言.....	83
第3章 参考文献.....	88
第4章 模擬循環流動層熱分解反応におけるインドネシア産粘土粒子劣化具合の評価....	89
4.1 緒言.....	89
4.2 実験.....	89
4.2.1 実験試料.....	89
4.2.2 実験方法.....	90
4.2.2.1 粉化実験.....	90
4.2.2.2 模擬循環流動層熱分解実験.....	91
4.3 実験結果と考察.....	92
4.3.1 粉化実験の結果と考察.....	92
4.3.2 模擬循環流動層熱分解実験の結果と考察.....	93
4.4 結言.....	95
第5章 総括.....	96
発表実績.....	101
謝辞.....	103

第1章 序論

1.1 インドネシアにおけるバイオマス資源の状況

1.1.1 バイオマスの定義と特徴

「バイオマス(Biomass)」とは、「生物資源(Bio)」の「量(mass)」を表す概念で、「エネルギーや素材として利用される再生可能な生物由来の有機性資源」と定義されることが多い¹⁾。

Fig.1-1 に示すように、バイオマス資源は、食品廃棄物、家畜排せつ物、製材工場残材や建設発生木材といった「廃棄物系資源」、稲作残渣や間伐材、バガスといった「未利用系資源」、そして、牧草や水草、藻類といった「生産系資源」の3つに大別され、エネルギー以外に、肥料や建材材料など様々な用途がある²⁾。

バイオマス資源	廃棄物系資源	木質系バイオマス	製材工場残材		
			建設発生木材		
		製紙系バイオマス	古紙		
			製紙汚泥		
		家畜排せつ物	黒液		
			牛ふん尿		
			豚ふん尿		
			鶏ふん尿		
		生活排水	下水汚泥		
			し尿・浄化槽汚泥		
食品加工廃棄物					
食品廃棄物	食品販売廃棄物	卸売市場廃棄物			
		食品小売業廃棄物			
	厨芥類	家庭系厨芥			
		事業系厨芥			
その他	廃食用油				
	埋立地ガス				
	紙くず・繊維くず				
バイオマス資源	未利用系資源	木質系バイオマス	森林バイオマス	林地残材	
				間伐材	
				未利用樹	
			その他木質系バイオマス	(剪定枝など)	
		農業残さ系	稲作残さ	稲わら	
				もみ殻	
			麦わら		
			バガス		
		木質系バイオマス	その他農業残さ		
			短周期栽培木材		
牧草					
草本系バイオマス	水草				
	海藻				
	藻類				
	その他	糖・でんぷん			
植物油		パーム油			
		菜種油			

Fig.1-1 バイオマス資源の種類

出典：NEDO，再生可能エネルギー技術白書 第2版，第4章（2013）

バイオマスの特徴としては、(1)再生可能であること、(2)賦存量が膨大であること、(3)適正に管理された育成・使用条件の下で非常に低い CO₂ 排出量が期待できること、(4)マテリアルとエネルギーの両方を生成すること、(5)燃料として貯蔵・輸送が可能であること、(6)技術的な成熟度が高いことである³⁾。バイオマス資源はメリットばかりではなく、(a)単位面積当たりエネルギー密度が低いこと、(b)エネルギー以外の用途、例えば食用やマテリアル利用などと競合することがある、といったデメリットも存在する。(a)に対する解決方法としては、バイオマス資源の収集および運送コストを削減することと、適正的なエネルギー変換プロセスを選択することにより転換効率を高めることが考えられる。(b)に対しては、バイオマス原料を選ぶ際に、非可食部やマテリアル利用が困難な部位を選定したり、廃棄物を利用したりすることなどが考えられる。

1.1.2 バイオマス賦存量および分布

バイオマスは世界的に膨大な賦存量があり、世界で使われている自然エネルギーの半分以上を占めている⁴⁾。Fig.1-2 に世界の最終エネルギー消費における自然エネルギーの割合を示す。

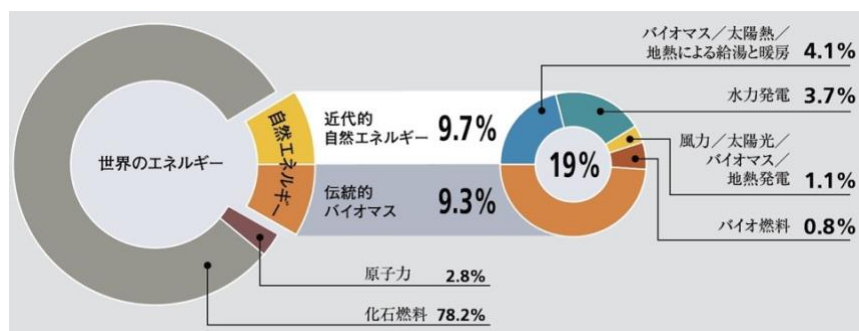


Fig.1-2 世界の最終エネルギー消費における自然エネルギーの割合

出典：自然エネルギー世界白書 2013（2011年、推計値）

2018年4月に Bar-onらが、地球上のバイオマスの炭素量の分布に関する推計データを発表した⁵⁾。Fig.1-3 に分類群による世界中バイオマス分布図を示す。バイオマスの総炭素量は550 ギガトンであり、そのうち、植物が450 ギガトンと約82%を占めており、バクテリアが70 ギガトンと約13%を占めている。そして、バイオマス存在の位置については、植物が主に陸上であり、動物(2 ギガトン)は主に海洋であり、バクテリアと古細菌(7 ギガトン)はほとんど陸海の深部地下に賦存している。上記のうち、賦存量および分布位置の両方を考慮し、バイオマス資源として容易に利用できるのは植物部分だと考えられる。

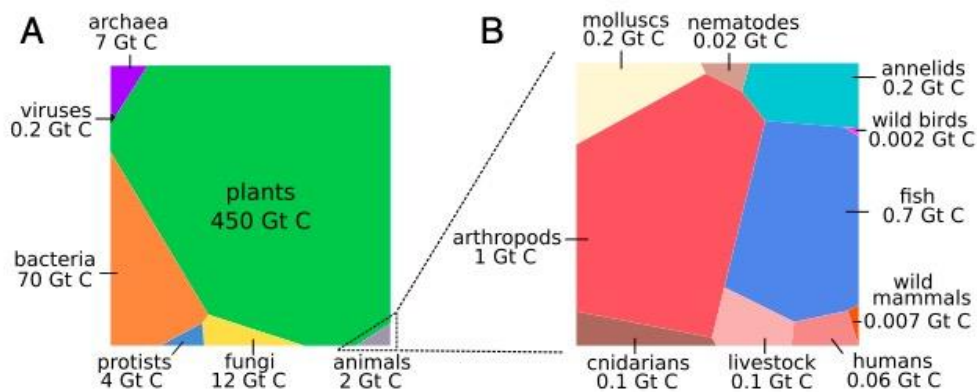


Fig.1-3 分類群による世界中バイオマス分布図

出典: Yinon M. Bar-On, Rob Phillips, Ron Milo, The biomass distribution on Earth, 115, 6506-6511, (2018)

Fig.1-1 に示すバイオマス資源を参考し、植物系のバイオマスをさらに分類すると、木質系バイオマス、草本系バイオマス、デンプン・糖生産型植物、農業残渣・バガス、木質廃棄物と油生産型植物に分けられる。そのうち、油生産型植物系バイオマスはバイオディーゼル原料として知られ、油脂の需要が欧州を中心に急増している⁶⁾。油脂生産量から見ると、世界の四大油生産型植物がアブラヤシ、アブラナ、大豆とひまわりである。その中、アブラヤシは単位面積当たりの生産性が最も高く、マレーシアとインドネシアを中心に、バイオマス資源の生産地として注目されている⁶⁾。Fig.1-4 にインドネシアの潜在的なバイオマスを示し⁷⁾、アブラヤシの賦存

量が最も多く、全体の 39%を占めることが分かった。

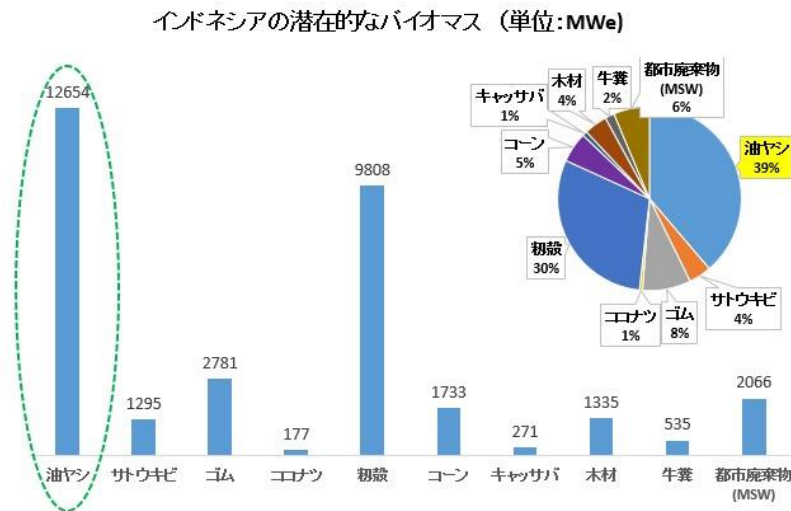


Fig.1-4 インドネシアの潜在的なバイオマス

出典: Bioenergy Policies And Regulation In Indonesia (2014)

(インドネシア総合研究所作成, 2019年4月)

アブラヤシから採れる植物油はパーム油と呼ばれ、インドネシアは世界最大のパーム油生産国である⁸⁾。インドネシアでのパーム油の生産は、1964年の157,000トンから2014年の3350万トンへと驚異的な増加を記録した⁹⁾。粗パーム油(CPO)の製造は大量の残留物(固形廃棄物)を発生させ、これはその環境影響のために最近問題となっている¹⁰⁾。フレッシュフルーツパンチ(FFB)からCPOを回収するプロセスでは、バイオマス廃棄物として大量の空果房(EFB)が発生する¹¹⁾。パーム油の生産に関しては、CPOとほぼ同量のEFBが廃棄物として発生している¹²⁾。これらの廃棄物は発電に使用できれば、1トンのEFBから1.330 kWhの電力を生成することが可能である¹³⁾。しかし、インドネシアのパーム油残渣の利用率はまだ非常に低い¹⁴⁾。

Fig.1-5 にインドネシアの穀物作面積と生産量(2010)を示す。インドネシアでは、今後もCO₂排出削減のために、再生可能エネルギーの開発に力を入れる方針であり、特にバイオマスで

は「持続可能性」を考慮して利用率を高める¹⁵⁾。

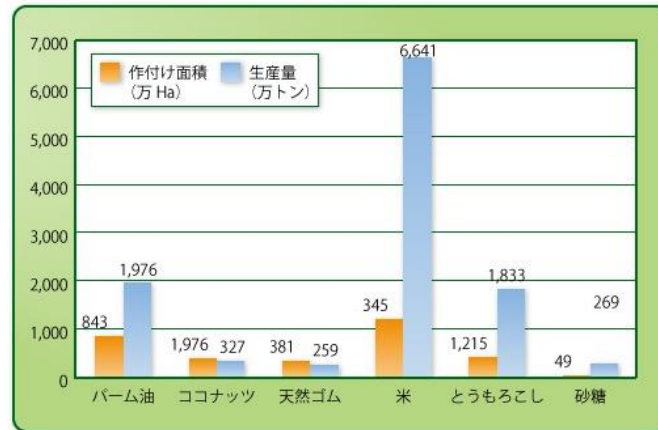


Fig.1-5 にインドネシアの穀物作面積と生産量(2010)

出典:Indonesia s Solid Biomass Energy Potential (2012)

現在、アブラヤシ生産量が上位のインドネシアでは、搾油工場などで発生しているバイオマス廃棄物(アブラヤシ残渣)量が多いが、現地の条件に適した技術がなく、利用が進んでいない状況にある。

1.1.3 バイオマス利活用の意義

バイオマスの特徴並びに莫大な賦存量より、その利活用は意義があると言える。しかし、これよりさらに重要であるのは、太陽、地熱、風力といった新エネルギーは電気エネルギーにしか変換できないのに対して、バイオマスは炭素系有機資源であるために液体やガス燃料に変換して貯蔵することができることである。特に気体や液体燃料は、既存の石炭、石油のシステムに直接導入代替が可能であるため¹⁶⁾、その利活用を促進することは意義が大きい。

1.2 バイオマスの変換技術

バイオマス変換技術は広く分類すると、Fig.1-6 に示すように、直接燃焼、熱化学の変換と生物化学的変換の3つの方法がある¹⁷⁾。直接燃焼は、バイオマス廃棄物を直接燃焼させ、ボイラーで水を蒸発し、発生したスチームで発電する技術である。熱化学的変換は、バイオマスにガス化剤を供給し、熱や圧力を加えて気体燃料、液体燃料または化学製品などを生産する技術である。生物化学的変換は、微生物の力によりバイオマスを発酵させて、メタンガスやエタノールなどを得る技術である¹⁸⁾。

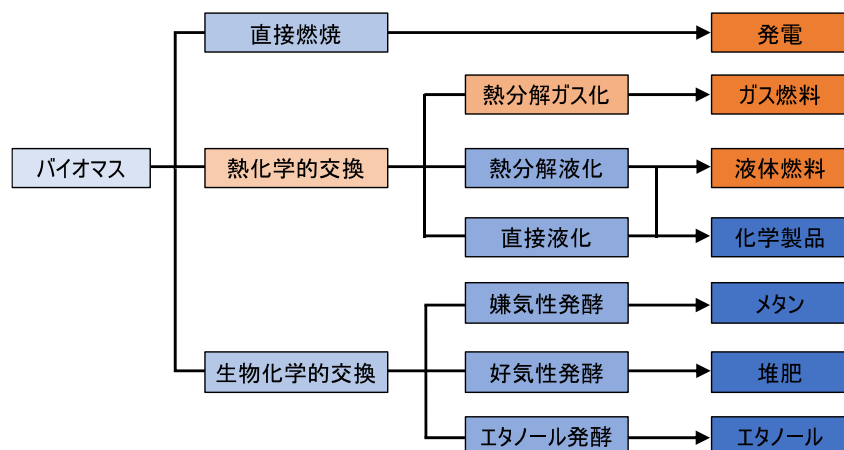
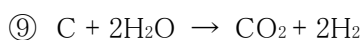
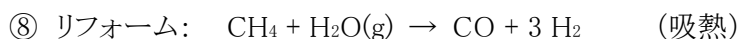
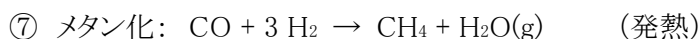
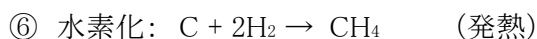
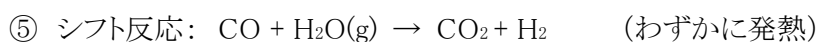
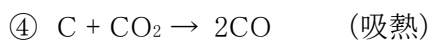
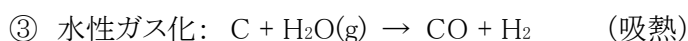
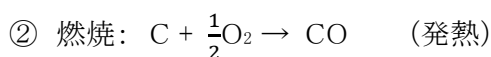


Fig.1-6 バイオマスの変換技術

上記の方法の中では、熱化学の変換技術はバイオマスのほとんどの成分をガスまたは液体燃料に効率的に変換することができる。さらに、バイオマス資源の熱化学の変換技術の中でも熱分解ガス化は、多様なバイオマス資源を高効率で燃料あるいは化学原料に変換するための有望な方法であり、生産物は化石燃料の代替として直接利用できる¹⁹⁾。

1.3 バイオマスの熱分解ガス化プロセスの問題点及び研究の現状

熱分解ガス化は固体または液体物質を気体にする操作をさすが、通常は石炭、コークスのような固体、あるいは石油、ナフサのような液体と、水蒸気、空気、酸素のようなガス化剤とを反応させて、燃料ガスや工業用の原料ガスなど気体状製品を得るプロセスのことをいう²⁰⁾。バイオマスの熱分解ガス化は酸素および水蒸気を導入し、ガス燃料、液体燃料の原料と化学製品の原料をとって合成ガスを生成する²¹⁾。バイオマスガス化の主要反応は以下と考えられる。



バイオマスガス化には、熱分解、部分酸化、ガス化・水蒸気改質の反応が順次的・並行的に進行する²²⁾。一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、水素など多種多様なガスを生成する同時に、チャーおよびタールなどの副産物も生成する²³⁾。

1.3.1 反応プロセス及び装置に関する問題点

ガス化炉の形式は、固定層、流動層、噴流床とロータリーキルンに分けられる。Fig.1-7 にガス化炉の形式を示す。それぞれ装置イメージ図およびガス化温度、ガス出口温度とタール含有量に関する情報を Fig. 1-7 に示す。以下で、バイオマスガス化プロセスの主要な炉形式であるダウンドラフトおよび流動層の特徴について説明したうえで、バイオマスガス化プロセスの課題をまとめる。

ガス化方式 および炉型式	固定床		流動層			
	ダウンドラフト式	アップドラフト式	バブリング式	循環式		
ガス化炉概略図 F: 木質系バイオマス O: 酸化剤 (空気, 酸素, 蒸気) P: 発生ガス						
ガス化温度	700 ~ 1,200 °C	700 ~ 900 °C	800 ~ 1,000 °C	800 ~ 1,000 °C		
ガス出口温度	600 ~ 800 °C	100 ~ 300 °C	500 ~ 700 °C	700 ~ 900 °C		
タール含有量	低い (<0.5g/m3N)	非常に高い (30 ~ 150g/m3N)	中 (<5g/m3N)	中 (<5g/m3N)		
ガス化方式 および炉型式	ロータリーキルン					
ガス化炉概略図 F: 木質系バイオマス O: 酸化剤 (空気, 酸素, 蒸気) P: 発生ガス	噴流床	内熱式			外熱式	
	ガス化温度	1,000 ~ 1,500 °C			850 ~ 1,000 °C	700 ~ 850 °C
	ガス出口温度	1,000 ~ 1,200 °C			800 ~ 950 °C	650 ~ 800 °C
	タール含有量	非常に低い (<0.1g/m3N)	中 (<5g/m3N)	中 (<3g/m3N)		

Fig.1-7 ガス化炉の形式

出典: NEDO, 再生可能エネルギー技術白書 第2版, 第4章 (2013)

1.3.1.1 固定層熱分解ガス化反応

充填したバイオマスに空気や酸素を供給しながらバイオマスを部分燃焼させる技術は、固定層熱分解ガス化技術²⁴⁾と呼ばれる。Fig.1-7 に示すように、部分燃焼式固定層ガス化は構造がシンプルで低コストという長所を有している。近年、ヨーロッパを中心に小型ガス化ガスエンジン発電システムが商用化され、日本国内でも導入が進みつつある。しかし、部分燃焼ガス化では導入する空気中含有する窒素により生成ガスが希釈されるため、高カロリーガスや化学原料の製造には向いておらず、利用先はガスエンジン発電用途に限定される。

1.3.1.2 循環流動層熱分解ガス化反応

気泡流動層の特徴は、流動媒体に砂やアルミナを用いることで、流動媒体が有する保有熱と均一した混交状態となり、安定したガス化の促進が可能である²⁾。ガス化炉と再生炉は流動状態の砂で循環させる技術は、循環流動層熱分解ガス化する技術²⁵⁾と呼ぶ。Fig.1-7 に示すのは一般的な循環流動層であり、固定層と比べては、流動媒体が循環するため局所的高温場を形成せず炉内温度を均一にすることができる²⁶⁾。この上、より高品位のガスを製造するプロセスとして2塔式ガス化プロセスの開発も進められている²⁷⁾。Fig.1-8 に2塔式流動層ガス化炉のイメージ図を示す。2塔式あるいは類似の多反応器式ガス化プロセスは、ガス化反応と燃焼反応を分離することで、窒素の含有しない高品位ガスを回収することを目的としており、多くのケースで循環流動層が利用されている。ダウンドラフト式ガス化では、高温反応部にタールを通過させることでタール生成を抑制しているが、2塔式ガス化ではガス化炉に高温反応はなく、流動媒体を工夫することで、タールを吸着・分解させることや、ガス化炉後段にタール分解・除去システムを組み込むなどの対策が必要となる。流動媒体に触媒粒子を使用してタールの生成を低減することは可能であるが、触媒が劣化しやすく交換のためにランニングコス

トがかさむといった問題を解決できていない。

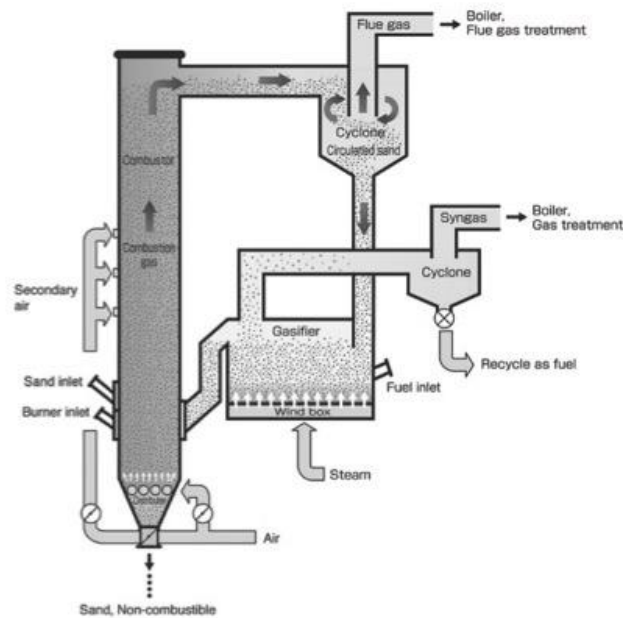


Fig.1-8 2塔式流動層ガス化炉のイメージ図

出典：藤森俊郎，日本燃焼学会誌，52，162，295-301（2010）

1.3.1.3 水蒸気熱分解ガス化反応

水蒸気熱分解ガス化反応は、ガス化炉の形式によらず酸化剤を水蒸気にする反応である。酸素および空気と違い、水蒸気より反応炉内のタールを改質することができ、水素、一酸化炭素およびメタン、メチレンなど軽質炭化水素ガスへ変換する。しかし、前述のバイオマスガス化の主要反応に述べたように、水蒸気での改質反応はほぼ吸熱であるため、炉内の温度を低下させて反応が進行しにくくなる²⁸⁾。そして、生成ガス中の水素濃度を高めるには、水蒸気が反応に関与する度合いが重要である²⁹⁾。しかし、既往研究では、水蒸気が反応へ関与する度合いが明確ではない^{30),31)}。

1.3.2 粘土を流動媒体とする循環流動層熱分解ガス化によるタールの抑制

1.3.2.1 粘土を流動媒体とする循環流動層熱分解ガス化のコンセプト

本研究では、1.3.1 で述べた反応プロセスおよび装置に関する問題を解決するために、粘土粒子を触媒/流動媒体とするバイオマスの流動接触分解反応プロセスを提案された³²⁾。

Fig.1-9 に粘土を触媒とする流動接触分解ガス化のコンセプトを示す。

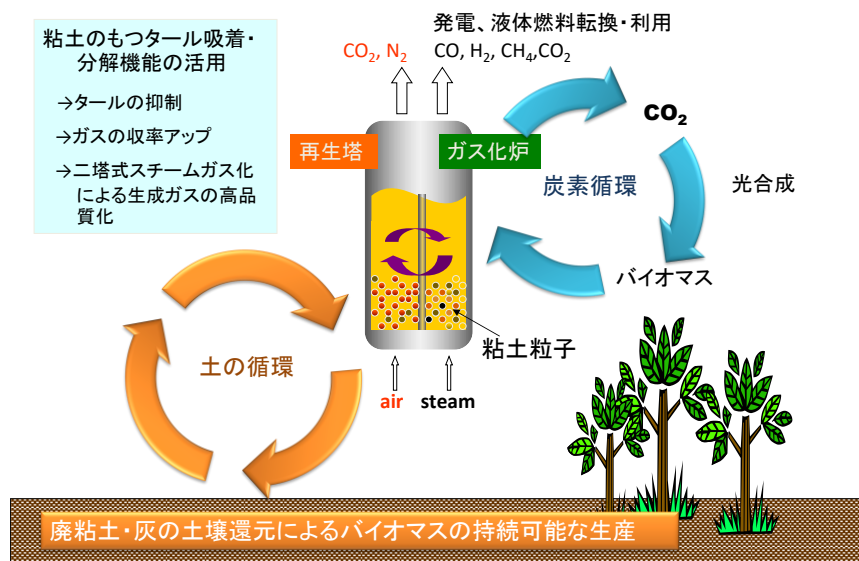


Fig.1-9 粘土を触媒とする流動接触分解ガス化のコンセプト

粘土を流動媒体として使用するのには、粘土粒子による炉内タール吸着・分解が期待できるためである。また、粘土は世界中に普遍的に存在し、低コストで調達可能であるため、粘土を触媒として利用することで、途上国においても導入可能な低コストバイオマスガス化プロセスの実現につながると考えられる。例えば、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、バイオマス等の再生可能資源の賦存量が巨大であり、その利用と促進することは意義がある。しかし、このような地域は経済的あるいは技術的な状況が日本と大きく異なっており、その地域に適合な技術開発が必要となる。そのた

め、インドネシアにおいて、高コストな従来型の触媒を利用するのではなく、現地に低コストで収集可能な粘土を利用することに注目した。

粘土を流動媒体とする循環流動層ガス化炉では、投入したバイオマス廃棄物を粘土粒子層中で水蒸気により熱分解・ガス化して、タール生成を抑制しつつ一酸化炭素、水素およびメタンに転換した後、発電あるいは液体燃料転換で利用することを想定している。生成ガスは、後段でエネルギー転換とともに二酸化炭素として大気に放出されるが、再び光合成でバイオマス資源の成長に使われ、炭素の循環を実現する。Fig.1-10 に示すように、循環流動接触分解反応において、粘土粒子はガス反応で生成したタールなどの炭素分に被覆され、触媒活性が低下してガス化反応が進行しにくくなる。そのため、粘土粒子を再生塔に移動させ、空気を供給しながら完全燃焼させることにより、粘土触媒を復活させる。

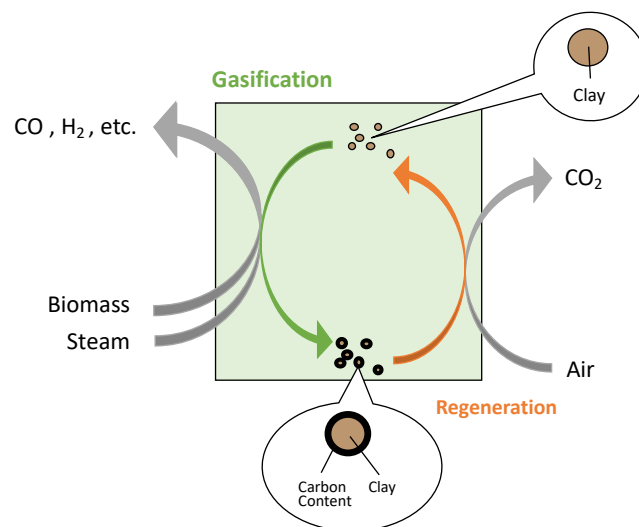


Fig.1-10 循環流動接触分解反応における粘土粒子のイメージ図

他方で、バイオマスガス化過程で粘土触媒粒子に蓄積される灰分には、カリウムなどの栄養塩類を多く含むことから、使用後の流動媒体を廃棄するのではなく、肥料として土壌還元も可能となり、例えば、東南アジア地域におけるプランテーションによるバイオマスの持続可能な生産にも寄与しうる。

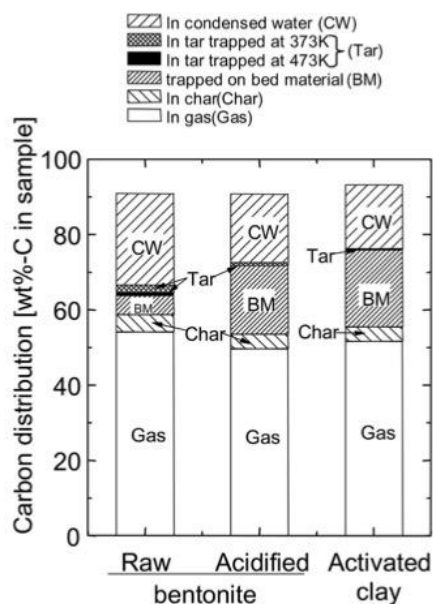
1.3.2.2 既往の研究成果と課題

バイオマスガス化プロセスの成否は、多量に発生するタールを効果的に削減することが重要なカギとなる。無触媒下で熱によってタールを完全に分解させるためには、1000°C以上の高温が必要となる³³⁾。高温場を形成させるためにタールを含むガス化ガスの一部を燃焼させる必要があるが、この時のエクセルギロスが熱効率を低下させる要因となる³⁴⁾。より低温でタールを分解する方法として、触媒を利用する方法がある。タール分解に使用可能な触媒には、天然鉱物、ならびにニッケル、鉄鉱石、アルカリ金属などの合成材料がある³⁵⁾。そのうち、アルカリ金属触媒は回収が困難である問題のために、実用化には至っていない³⁶⁾。そして、通常には実用的に十分な活性を持っている廉価なニッケル系の触媒を主に試された³⁷⁾。また、流動層における木質試料の水蒸気ガス化にニッケル触媒の使用より、比較的低温(823K)で高水素含有ガスが効率的に生成された報告^{38),39)}があった。しかし、触媒表面に堆積した炭素分による触媒の失活およびコストの問題が生じる。

多孔質アルミナ粒子を流動媒体とする低温流動層バイオマスガス化に関する研究⁴⁰⁾は、873Kにおける活性アルミナ粒子にタールを吸着・クラッキングさせタール排出量の削減ができることを示した。しかし、バイオマスガス化では、ランニングコストの抑制が重要な課題であり、高コストの流動媒体を使用するより、より安価で容易に交換できる流動媒体の利用が適していると考えられた⁴¹⁾。

したがって、野田らは、粘土を流動媒体として使用した木質バイオマスの水蒸気ガス化³²⁾について検討した。流動媒体として、市販の活性白土と2種類の粘土鉱物(無酸性化ベントナイト/酸処理ベントナイト)を使用した。バイオマス試料としてセルロースを使用した。それぞれの炭素収率の違いを Fig.1-11 に示す。酸処理ベントナイトにおけるタールおよび水溶性物質の生成量は、無酸性化ベントナイトより減少したことが分かったが、全体の炭素収率はほぼ同様であった。そして、減少したタールと水溶性物質の分は粒子に吸着されたと見られ、チャーの生成量はあまり変わらなかった。また、酸処理ベントナイトは市販の活性白土と比べ、炭素収

率が少なかったが、無酸性化ベントナイトより全体的に市販の活性白土に近づくことを示唆している。



Effect of clay acidification on product yields: Bed temperature = 923 K; static bed height \approx 80 mm; sample = cellulose; sample weight = 3.5 g; $u_0 - u_{mf} = 0.08 \text{ m s}^{-1}$; steam concentration = 85% (N_2 balance)

Fig.1-11 既往の研究結果

出典: Noda, R., Ito, T., Tanaka, N., Horio, M.,

Journal of Chemical Engineering of Japan, 42, 7, 490-501, (2009)

比較低コストで現地調達可能で炉内タール触媒として利用可能な粘土粒子は、商用触媒粒子の代替としてバイオマス流動接触分解ガス化に適していることが分かった。しかし、既往研究では、ひとつの粘土しか使用しておらず、粘土の種類がガス化特性に対してどれだけ影響するかといったことは把握できていない。ベントナイトは世界中に分布しており、それぞれの産地、組成および状態が違えば、タールの吸着・分解性能は異なることが予想され、粘土粒子のどのような物性より触媒活性を發揮させたか、あるいは、粘土の物性が流動接触分解反応

に及ぼす影響の要因を理解することは、本質的に重要と考えられる。

1.3.3 統計的手法による反応過程の検討

1.3.2 に述べたように、粘土を流動媒体とする循環流動層ガス化によるタールの抑制が期待できるが、特定の粘土だけではなく、バイオマス廃棄物量が多い地域の粘土の特性を把握する必要がある。また、粘土粒子の物性が熱分解ガス化反応に及ぼす影響要因を把握する必要となり、さらに、まだ不明瞭であるバイオマス熱分解ガス化反応のアプローチに関する検討が重要であるため、統計的手法による反応過程の検討方法について調査を行った。

1.3.3.1 多変量解析手法の分類と解析方法

多変量解析とは、複数個の変量によって特徴付けられた多変量データの相互関係を分析する一連の統計的手法の総称である⁴²⁾。つまり、多変量解析は、統計学の知識と技術に基づいたデータ分析方法である⁴³⁾。また、簡単に、多変量解析は、ある結果を表す変数をその他の変数によってどの程度説明できるかを解析するもの⁴⁴⁾とも定義されている。多変量解析には、多量の変数があるが、大きく2種類に分けられ、結果を表す変数は目的変数と呼ばれ、他の変数(原因とみなす変数)は説明変数と呼ぶ。そして、多変量解析を行う目的としては、多変量推測法(重回帰分析等)と多変量データ解析法(主成分分析、因子分析等)の二つに分けられる⁴⁵⁾。Table 1-1 に示すように、多変量解析の手法は様々あり⁴⁶⁾、変数の種類と解析の目的に合わせて選択する必要がある。

Table 1-1 多変量解析手法の分類

基準変数 (目的変数)		多変量解析の目的	説明変数	
			量的	質的
あり	量的	・予測式（関係式）の発見 ・量の推定	・重回帰分析 ・正準相関分析	・数量化分析I類
	質的	・標本の分類 ・質の推定	・クラスター分析 ・判別分析	・クラスター分析 ・数量化分析II類
なし		・多変量の統合整理（減らす） ・変数の分類 ・代表変数の発見	・主成分分析 ・因子分析	・数量化分析III, IV類

出典： 静岡理科大学, 菅沼ホーム, 多変量解析,

https://www.sist.ac.jp/~suganuma/kougi/other_lecture/SE/multi/multi.htm (last access: 2019.12.29)

本研究では、使用したデータはすべて量的であり、そして、相関関係の把握が目的であるため、重回帰分析、主成分分析および因子分析が対象となる。それぞれの解析方法を以下に説明する。

(1) 重回帰分析

重回帰分析は、一つの目的変数を複数の説明変数で予測する分析手法である。回帰式 ($y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_ix_i$) を求め、目的変数を予測することができる。y は予測値で、 a_0 は回帰定数で、 $a_1 \sim a_i$ は偏回帰変数である。

(2) 主成分分析

主成分分析は、観測された多数の量的な変数を合成して少数の成分に集約する手法であり、情報を縮約することが目的である^{47),48)}。主成分は、元の変数を組み合わせて新たな変数を作成した時、情報の損失が最小で、分散が最大になるものである⁴⁹⁾。主成分の導出は、簡潔的に、データのばらつきを大きく切り取ることができる正規直交系への座標を変換し、最大固有値に対応する固有ベクトルを第一主成分、二番目に大きい固有値に対応する固有ベクトルを第二主成分、同様に次々の主成分を決める。

(3) 因子分析

因子分析は、観測された多数の量的な変数がどのような潜在的な因子から影響を受けているかを探る手法であり、データを少数の因子に縮約することができる^{47,48)}。一般的な因子分析の流れでは、まず、観測されたデータ全体を説明する因子を抽出する。例えば、いま、2種類の観測変数 X_1 および X_2 があり、 X_2 が X_1 によって一意に決定されているような場合、観測データはただ一つの因子で表現できるはずである。一例として、2変数 X_1 および X_2 について、 $X_2 = aX_1 + b$ という関係が成立している場合を考えてみる。いま、新しい因子 $F = X_2 - aX_1$ を考えると、すべてのデータは F に対して一定値 ($F = b$) を持つ。すなわち、すべてのデータはただ一つの因子 F によって 100% 説明される。このような場合に、 X_1 および X_2 から、全体を説明する因子 F を求める操作が因子抽出である。実際の因子分析では、例えば、 N 種の観測データ ($X_1 \sim X_N$) について、その固有ベクトルを求めることで N 個の因子 (第 1 因子 ($F_1 = a_{1,1}X_1 + a_{1,2}X_2 + \dots + a_{1,N}X_N$) から第 N 因子 ($F_N = a_{N,1}X_1 + a_{N,2}X_2 + \dots + a_{N,N}X_N$)) を抽出できる。固有ベクトルの数が抽出された因子の数を意味し、観測された変数が各固有ベクトルに対する射影を固有値と呼ぶ。抽出された因子の影響度は、その固有値の大きさの順に大きいと判断できる。後述する因子寄与率を求めることにより、影響度の大きい順に第 1 因子から全体の 50%、2 因子で 70%、3 因子で 90% といったように、いくつまでの因子で全体の何%までが説明可能かという結果を得ることができる。これを用いれば、例えば、全体の 80% をより少ない因子で説明するといったように、観測データの大部分を共通するより少ない因子 (共通因子という) で、観測結果全体を大まかに表すことができるようになる。

ある変数 X_i を n 個の共通因子 ($F_1 \sim F_n$) で近似して $X_i = b_{i,1}F_1 + b_{i,2}F_2 + \dots + b_{i,n}F_n$ のように表すとき、 $b_{i,j}$ は因子負荷量と呼ばれ、変数 X_i に対する因子 F_j の影響の大きさを表す。因子軸として直交座標を仮定した場合、各変数の因子負荷量の二乗の和は共通性と呼ばれ、変数に対する因子の影響度の大きさとなる。各因子の固有値を観測変数の総数で除した数値は因子寄与率と呼ばれ、因子が変数をどのぐらいの割合で説明しているかを表す。

因子抽出法で共通因子を抽出することで、より少ない因子でデータ全体を大まかに表現できるようになるが、抽出された因子は観測される変数の多項式であらわされ、その意味を解釈するのが難しいことが多い。そのため、選択された共通因子軸を相対的な位置を維持したまま回転させ、変数ができるだけ特定の因子にのみ影響するように調整する操作が回転である。これにより、因子に強く影響する変数と影響の少ない変数をはっきりさせ、因子の解釈を容易にする。最後に、得られた因子を構成する変数から、その因子を解釈し命名する。

因子抽出法の選定

因子抽出法は主因子法、最尤法、重み付きのない最小二乗法及び一般化最小二乗法がある。主因子法は、因子負荷行列の対角要素を共通性の推定値として分析を行う方法である^{50),51)}。主因子法は、第一因子から順に因子寄与を最大にするように解を求める方法である⁵²⁾。主因子法においては共通性と因子負荷量が反復計算によって求められ、反復計算は、指定された最大回数(デフォルト 25 回)に達するまで繰り返される方法である⁵³⁾。最尤法は、正規母集団から無作為標本であると仮定し、標本に最も適合する母数について統計的推測を行う方法である⁵¹⁾。変数の正規性と十分性を満たせば、最尤解を解析に求めることができるが、サンプルサイズが小さいか、データ内部で局所的に相関性が高いと不適解が出やすい⁵⁴⁾。重み付きのない最小二乗法は、データから求められる相関行列と、モデルから推定される相関行列の差の平方和を最小にする方法である⁵³⁾。一般化最小二乗法は、重み付き最小二乗法(水準間で分散が異なる場合などに、分散が散らばるところは軽く、散らばりが少ないところは重く評価する方法)の発展形となり、分散多変量正規分布を仮定する方法である⁵⁵⁾。

回転法の選定

観測変数と因子軸の距離はそれらの関連の強さを表し、近いほど因子への影響が強いことを意味している。観測変数が各因子軸の中間に存在するような場合、その変数は両因子に対して中程度の影響を持っており、このような因子軸多い場合、それが何を意味しているのか解

積しにくい。因子軸を相対的な位置関係を維持したまま回転させ、特定の観測変数がある因子と高い相関を持ち、その他の因子とは低い相関を持つような構造を見出すことができれば、因子を容易に解釈できる⁵⁰⁾。項目間の関係を変化させずに因子軸が原点を中心に回転させることによって抽出した因子の解釈を容易にすることが因子軸回転の目的である。よく使用される因子軸の回転法にはバリマックス回転⁵⁶⁾とプロマックス回転⁵⁷⁾がある。バリマックス回転法は直交回転の1つである。因子軸の角度を直交であることを保ったまま回転させ、各因子間の相関は0となり、全因子によって説明できる分散を最大にする方法である。プロマックス回転法は斜交回転の1つである。プロマックス回転法は、因子軸が直角ではなくそれぞれ別々に回転させる方法であり、各因子間に相関がある場合でも利用でき、説明範囲を広げることができる方法である⁵⁸⁾。一般的な因子分析の流れでは、因子抽出法で共通因子を抽出した後、因子負荷量を回転法の基準で一意に確定する。初期因子抽出後、そのまま解釈ができるのであれば、因子軸の回転は不要である。一方、初期因子抽出で得られた因子が解釈しにくければ、まずバリマックス法で回転を行い、それでも解釈が難しければ、プロマックス法で回転を行う。

主成分分析と因子分析の違いについては Fig.1-12 に示す⁵⁹⁾。主成分分析では変数を合成したものを成分と抽出するため、因果の流れは観測変数から成分となる。因子分析はでは、共通因子を見つけることであるため、因果の流れは潜在因子から観測可能な変数までとなる。

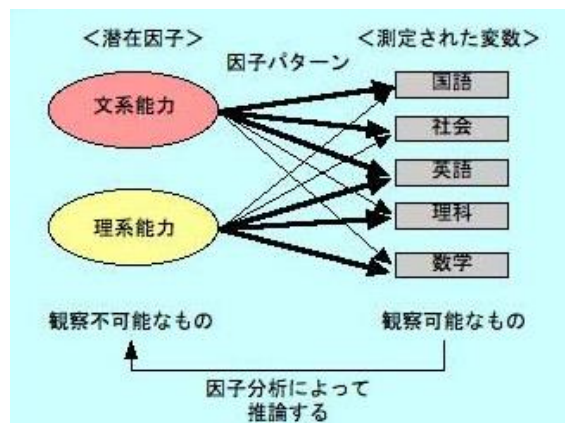
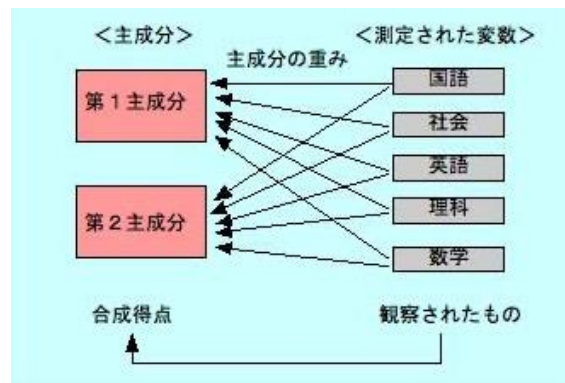


Fig.1-12 主成分分析と因子分析の違い

出典：心理データ解析トップ 小塩研究室

http://psv.isc.chubu.ac.jp/~oshiolab/teaching_folder/datakaiseki_folder/add_folder/daad_01.html

(Last access: 2019.12.31)

本研究では、バイオマス熱分解ガス化における生成物およびインドネシア産粘土の物性分析データに関しては、いずれもただに情報の縮約することが目的ではなく、それぞれの共通因子を探ってから、相関を検討することが目的であるため、主成分分析法より、因子分析法が適切だと判断した。

1.3.3.2 多変量解析を用いた反応解析の現状と課題

多変量解析の理論および応用は、膨大なものになり、一方、多変量推測法と多変量データ解析法の研究方向は独立に発展している⁶⁰⁾ため、本研究では、対象になる重回帰分析(多量推測法)と、主成分分析および因子分析(多変量データ解析法)に分け、それぞれの応用情報を述べてから、それらの統合的に反応解析への応用現状と課題を論じる。

重回帰分析の分野においては、19世紀に遺伝学的現象を表すためにフランシス・ゴルトンによって「回帰」という言葉が造られた、その後、「相関」、「相関係数」などを用い始め、回帰分析の前身となる⁶¹⁾。重回帰分析を用いた研究報告には、画像情報処理システムによる洗浄性評価⁶²⁾、がん化学療法に伴う味覚閾値の変化に関する研究⁶³⁾、地下水窒素汚染における起源別窒素負荷率の重回帰法による推定⁶⁴⁾などがある。

主成分分析は、おそらく最も古く、最もよく知られている多変量解析手法であり、Pearson(1901)により最初に導入され、Hotelling(1933)により独自に開発された⁶⁵⁾。多元素の単相関マトリックスを基本に多くの相関係数から得られる情報をいくつかの主成分にまとめることができる。環境試料への応用例が多く、分析した元素や試料を分類する際に使われている⁶⁶⁾。例えば、酸性河川に付着藻類の増殖に影響因子の抽出するため、河床への堆積物中の各金属含有量、pH、総リンおよび総窒素の変量の総合⁶⁷⁾に用いられた。また、焼却炉における灰中の元素を類型化⁶⁸⁾であり、異なるメープル種から生成したチャコールの化学構造の調査⁶⁸⁾であるなどの研究があった。これらの研究報告によると、主成分分析は観測された多数の量的な変数を合成して少数の成分に集約し、情報を縮約すること⁴⁷⁾⁴⁸⁾ができるが、観測不可能な変数については検討されないため、この方法が本研究の目的に応じて向いてないと考えられた。

因子分析は、Spearman(1904)が知能仮説の概念を提案し、その研究を中心として展開してきた分析方法である^{69),70)}。因子分析は、心理学及び社会科学で広く使用されている統計的手法である⁷¹⁾。コンピュータの発展により、因子分析及びその他の多変量解析手法がより多くの

人々に利用可能になってきた。しかし、因子分析手法の利用現状としては、心理学及び社会科学と比べ、それら以外の分野での利用報告が比較的少ない。既往研究のまとめより、分析化学に応用した研究報告^{72)~74)}が主にスペクトルの分離解析であり、因子を抽出して解釈することより、因子軸の回転に注目している。そして、地質学に応用した研究報告では、河床堆積物中の元素分布規定⁷⁵⁾及び砂岩組成⁷⁶⁾に対する要因の抽出があり、土砂流災害のリスク評価⁷⁷⁾があった。また、情報処理学には、人体舞踊の基本動作の抽出⁷⁸⁾に関する応用があり、電気学には、補聴器の音質評価⁷⁹⁾への応用があり、生物学には、土壌肥料指標⁸⁰⁾に関する応用があった。

多変量解析を用いた多変量データ分析の応用に関する既往研究(主に、化学および環境分野)において調査した。化学反応過程の解析に統計的な手法を適用した例としては、反応に使用された試料の分類や、反応における生成物の化学構造の調査や、また、反応の一部に関する予測などについて多変量解析法を使用した研究があり、具体的な例を以下にまとめた。

まず、反応試料の分類に関する報告である。例えば、ポリ塩化ビフェニル(PCBs)の発生源に関する考察⁸¹⁾があり、各種試料中のPCBsの異性体分布について主成分分析を行なっから、各主成分の寄与の大きさを重回帰分析による検討した。しかし、最終的な結果としては、ただ、試料ごとに異なる傾向および寄与の大きさが異性体ごとに異なる傾向が見られたことであった。PCBsの発生源の特徴に応じる予測などに関する検討がなかったことが問題点と挙げられる。X線分析法による布粘着テープの分類に関する研究⁸²⁾があり、試料をXRFとXRDの結果を合わせて主成分分析により、色彩の類似した布粘着テープを破壊せずに製造会社ごとに分類できる可能性を確認できた。ただ、多変量解析によるデータの解析では、全てのグループが高い類似性を持つではなく、全く異なるグループに分類された結果もあったため、その原因をさらに探る必要があると考えられる。吸光光度法による混合物組成比の測定に関しては、共存成分によるスペクトル干渉があり、その対応策そして多変量解析法を使用され

た報告⁸³⁾があった。この報告の中で多変量解析法の重要性としては、未知試料の前処理などの手間が省け、試料の混合比を推定することができることである。

反応における生成物の化学構造などの調査に関する報告について、例えば、反応温度が炭化反応におけるチャー生成物の構造および化学組成への影響を調査する研究⁶⁸⁾があり、4種類の樹種を用いてそれぞれを異なる温度において、チャー生成物中の炭素分のデータについて、主成分分析を行った。その結果と中赤外分光法を合わせて、樹種を区別できるようになり、そして、チャーの特性は樹種だけではなく、温度にも依存することが明らかにした。しかし、樹種や温度より生成チャー化学構造への予測に関する検討がなく、この点についてさらに研究を深く進むことが望ましいと考えられる。

また、反応の一部に関する予測についての報告である。例えば、粒子解析によるフライアッシュ(FA)の反応性評価に関する報告⁸⁴⁾の中では、重回帰分析を用い、FAの活性度指数という指標の実測値と推定値の関係を確認し、FA反応性の高い粒子の比表面積や体積割合に加え、粒子そのものの反応性にも影響を受け変動することを明らかにした。飼料成分分析によるバイオマスの発熱量推算に関する報告⁸⁵⁾があり、それについて回帰分析より、Dulong式の推算値とボンベ熱量計による実測値との近似性を比較した。しかし、このような推測は回帰分析で行われ、つまり、多変量推測法のみ行なったため、多変量データ解析法を使用しなかった。そのため、反応全体のデータを覆われなく、反応過程の予測ができない。

本研究では、既往研究のように反応試料、生成物の化学構成および反応の一部に関する予測だけではなく、それらの統合に注目している。つまり、多変量解析法により、流動接触分解反応における流動媒体から全体の反応アプローチまで明確にさせることが目的である。その上に、生成物の推測および、粘土物性からバイオマス流動接触分解反応に適正的な粘土の選定基準を明確にさせる。ただ、既往の研究にも多数述べたように、多変量データが膨大であるほど全体的に説明程度が高くなる点を注意すべきだと考えられる。

1.3.4 1.3 のまとめ

これまで開発されたバイオマスの熱分解ガス化技術の中に、代表的なプロセス、固定層熱分解ガス化、循環流動層熱分解ガス化および水蒸気熱分解ガス化に対し、それぞれの反応プロセスおよび装置に関する問題点を述べた。それらの問題を解決するために、粘土粒子を触媒/流動媒体とするバイオマスの流動接触分解ガス化のコンセプトを説明した。そして、粘土を流動媒体とする循環流動層ガス化に関する既往研究成果をまとめ、特定の粘土だけではなく、産地、組成および状態が違う粘土を流動媒体として使用される可能性および、粘土の物性が流動接触分解反応に及ぼす影響要因の明確化との二つの課題点を述べた。また、影響要因を把握するための手法については、統計的手法に注目し、既往研究より多変量解析手法を用いた反応解析の現状をまとめ、不明瞭であるバイオマス熱分解ガス化反応のアプローチに関する検討が重要であることが分かった。

1.4 研究目的

1.4.1 インドネシア産粘土粒子を流動媒体とするバイオマス流動接触分解反応の比較

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、バイオマス等の再生可能資源の賦存量が巨大であり、その利用を促進することは意義がある。しかし、インドネシアは経済的あるいは技術的な状況が日本と大きく異なっており、その地域に適合する技術開発が必要となる。こうした背景より、バイオマス廃棄物の発生量は大きいですが、現地の条件に適した技術がなく、利用が進んでいない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。高コストな従来型の触媒を利用するのではなく、インドネシア現地に低コストで収集可能な粘土

を触媒として利用したバイオマスガス化技術が望ましいと考え、その開発を行ってきた。本研究では、まず、インドネシア現地で入手できる粘土の触媒活性をラボスケールの流動層ガス化装置を用いて実際に評価し、ガス化に適した粘土のキャラクタリゼーションを行うことが目的である。

本実験のバイオマス試料として、木質の主成分であるセルロースを使用した。インドネシア現地で大量に生成しているバイオマス廃棄物は、搾油工場などで発生しているアブラヤシ残渣であり、リグノセルロースである。セルロースはバイオマス資源の中では最も基本的な存在であり、炭素、水素、酸素及び水分から構成されており、流動媒体とする粘土粒子の触媒活性を検討する際に最適だと考えられた。特に、粘土粒子の物性をバイオマス熱分解反応活性への影響因子を探る際に、粘土粒子中の金属含有量が説明変数になるため、バイオマス試料中には金属が含有しないことが大切である。

1.4.2 多変量解析による粘土のバイオマス熱分解反応活性に及ぼす影響要因の検討

1.4.1 で説明したインドネシア現地で収集可能な 9 種類の粘土粒子を流動媒体として実施したバイオマス水蒸気ガス化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を定量的に把握することが目的である。分析あるいは実験で得られた物性データ同士あるいは生成物データ同士の間にも因果関係が存在すると考えられるために、まず、粘土の物性値(11 種類)ならびに実験結果(5 種類)のそれぞれについて、その要因となる因子を因子分析により抽出する。その後、抽出された因子間の相関関係を重回帰分析により定量化し、物性データからガス化特性を予測する相関式を求めた。得られた相関式と共通の因子を持つ物性値あるいは生成物データの相関係数から、特定の物性値が生成物データに及ぼす影響を定量的に評価することが目的である。

1.4.3 模擬循環流動層熱分解反応におけるインドネシア産粘土粒子劣化具合の評価

本研究では、循環流動層中での酸化・還元サイクルの繰り返しによって、触媒機能がどのように変化するかを調査するため、循環流動層ガス化実験を模擬して、バイオマスガス化とチャー燃焼を交互に繰り返したときのガス化実験を行った。循環流動層中での粘土が持つ触媒機能の劣化程度を確認することが目的となる。その上で、エネルギー収支によるガス化反応を評価することが目的となる。

1.5 本論文の構成

以上の背景および目的に基づいて、各章の構成および実施事項を述べる。本論文の構成を Fig.1-13 に示す。

第1章では、本研究の背景、既往の研究および研究目的を述べた。

第2章では、第一目的であるインドネシア産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比較についての実験結果および考察をまとめる。

第3章では、第二目的である多変量解析による粘土のバイオマス熱分解反応活性に及ぼす影響要因の検討結果と考察をまとめる。

第4章では、第三目的である模擬循環流動層熱分解反応におけるインドネシア産粘土粒子劣化具合の評価に関する検討結果をまとめる。

第5章では、以上の結果を受けまとめ、全体の総括および今後の展望を述べる。

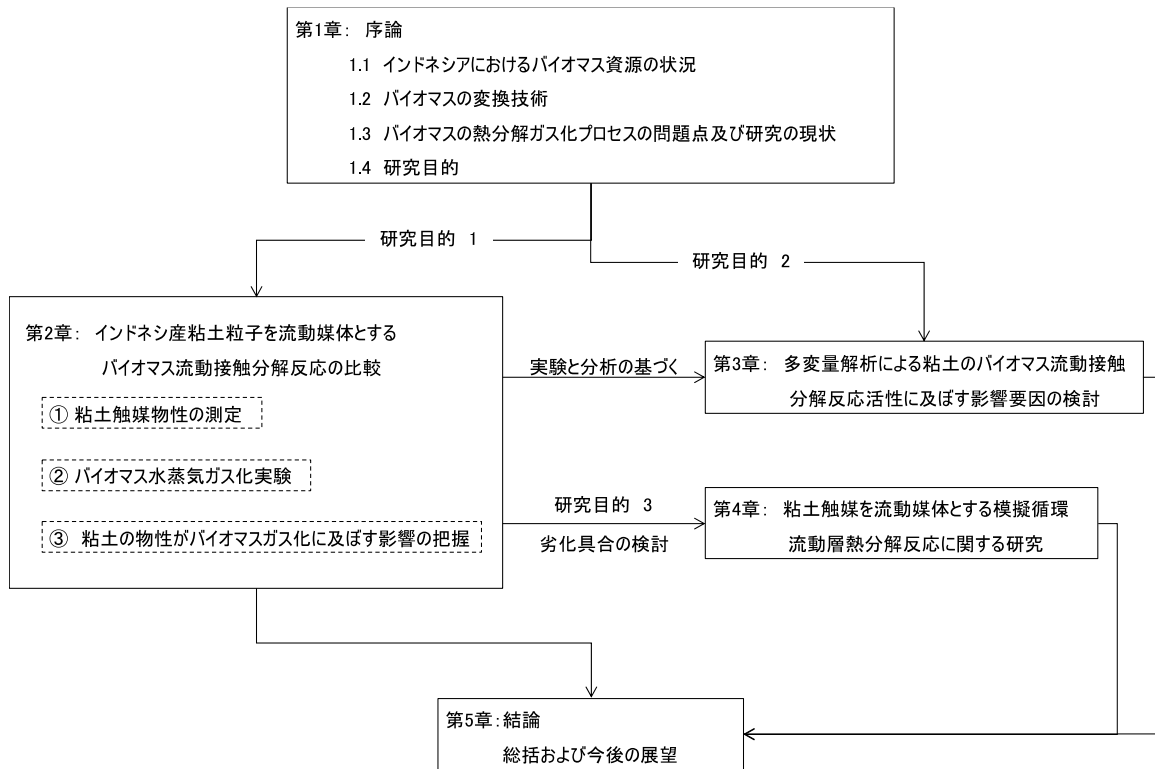


Fig.1-13 本論文の構成

第1章 参考文献

- 1) 藤本潔, バイオマス・ニッポン総合戦略の実現に向けて, 廃棄物学会誌, Vol. 15, No. 2, 53-59 (2004)
- 2) NEDO, 再生可能エネルギー技術白書 第2版, 第4章 (2013)
- 3) 長谷川竜也, 環境技術, 31, 351-355, (2002)
- 4) 自然エネルギー世界白書 (2013)
- 5) Yinon M. Bar-On, Rob Phillips, Ron Milo, The biomass distribution on Earth, 115, 6506-6511, (2018)
- 6) 独立行政法人産業技術総合研究所, 株式会社 テクノリサーチ研究所, 平成21年度報告書, (2010)
- 7) インドネシア総合研究所, 再生可能エネルギーとしての油ヤシ: バイオマス燃料
- 8) Can Indonesia increase palm oil output without destroying its forest?
<https://www.theguardian.com/global-development/2013/sep/11/indonesia-palm-oil-destroy-forests> (Last access: 2019.7.4)
- 9) Indonesia Palm Oil Production by Year,
<https://www.indexmundi.com/agriculture/?country=id&commodity=palm-oil&graph=production> (Last access: 2019.7.4)
- 10) Rizky Fauzianto, Implementation of Bioenergy from Palm Oil Waste in Indonesia, *Journal of Sustainable Development Studies*, 5, 100-115, (2014)
- 11) Yanni S., Dyah S., Eka T., Sudiyarmanto, Kiky C. S., Yosi A., Haznan A., Min H. H., Utilization of biomass waste empty fruit bunch fiber of palm oil for bioethanol production using pilot - scale unit, *Energy Procedia*, 32, 31-38, (2013)
- 12) Power Generation Potential EFB and Rice Husk in Indonesia, Asia Biomass Energy Cooperation Promotion Office, https://www.asiabiomass.jp/english/topics/0907_05.html

(Last access: 2019.7.4)

- 13) Amzul Rifin, The role of palm oil industry in Indonesian economy and its export competitiveness, (2011)
- 14) R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-178 (2009)
- 15) 平成 23 年度アジア・バイオマスエネルギー協力推進事業に係る報告会, 新エネルギー財団 (2011)
- 16) バイオマスエネルギーの特性とエネルギー変換・利用技術, NTS (2002)
- 17) 青柳聡史, 木質バイオマスのエネルギー変換技術と利用形態, 森林科学, 40 (2004),
6) NEDO, バイオマスエネルギー導入ガイドブック 第 2 版 a, (2005)
- 18) バイオマスのエネルギー利用技術, 特定非営利活動法人 APEX, 8) エネルギー白書
2007 年版, 経済産業省 資源エネルギー庁
- 19) Rauch, R., Hofbauer, H., Bosch, K., Siefert, I., the 2nd World Conference and
Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 1687,
May 10- May14, 2004, Rome, Italy, 10) 佐藤和宏, J. Jpn. Inst. Energy, 87, 1031-1035
(2008)
- 20) 笹内謙一, 木質バイオマス小規模ガス化発電その現状と課題, バイオマス産業社会ネット
ワーク第 155 回研究会 (2016), 12) ガス化, 日本大百科全書(ニッポンニカ)の解説
- 21) 林潤一郎, 石炭ガス化, 石炭エネルギーセンター第 4 回石炭基礎講座 (2013)
- 22) 福島県スマートコミュニティ構築支援事業平成 30 年報告書, (2018)
- 23) E. G. Baker, L. K. Mudge. Catalysis in Biomass Gasification, Pacific Northwest
Laboratory Richland, Washington 99352 (1984)
- 24) Kuchonthara, P., Tsutsumi, A., J. Chem. Eng. Japan, 36, 846-851 (2003)
- 25) Matsuoka, K., Shinbori, T., Kuramoto, K., Nanba, T., Morita, A., Hatano, H., Suzuki,

- Y., *Energy & Fuels*, 20, 1315–1320 (2006)
- 26) Saiga, A., *Journal of the Combustion Society of Japan*, 49, 221–227, (2007)
- 27) Fujimori, T., *Journal of the Combustion Society of Japan*, 52, 162, 295–301 (2010): 藤森俊郎, *日本燃焼学会誌*, 52, 162, 295–301 (2010)
- 28) 山本光一, *エネルギー総研レビュー*, 14, 16–19
- 29) 梅木健太郎, 孫永一, 波岡知昭, 吉川邦夫, *日本機械学会論文集(B編)*, 73, 725, 321–327, (2007)
- 30) Walawender, W. P., Hoveland, D. A., Fan, L. T., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 3, 813–817, (1985); 0 Corella, J., Aznar, M. P., Delgado, J., Aldea, E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2252–2262, (1991)
- 31) Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., *Fuel*, 82, 7, 835–842, (2003)
- 32) Noda, R., Ito, T., Tanaka, N., Horio, M., *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, 7, 490–501, (2009)
- 33) 森田義郎, 石炭ガス化反応の基礎, *燃料協会誌*, 58, 141–147, (1979)
- 34) 波岡知昭, 吉川邦夫, 幡野博之, 鈴木善三, 循環流動層の流動媒体の違いがバイオマスガス化時のガス生成特性・ターナル排出量に及ぼす影響, *化学工学論文集*, 30, 6, 762–770, (2004)
- 35) D. Sutton, B. Kelleher, J. R.H. Ross. Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Processing Technology*, 73, 155–173 (2001)
- 36) Broun, M. D., Baker, E. G., Mudge, L. K., PNL-SA-13931, Pacific Northwest Laboratory, (1986)
- 37) 五十嵐哲, 水素の製造と利用に関する最近の話題, *水素エネルギーシステム*, 25, 2, 62–70, (2000)
- 38) Robertus. R. J., Mitchell, D. H., Mudge, L. K., Weber, S. L., Sealock, L. J. Jr., PNL-

- SA-8518, Pacific Northwest Laboratory, (1980)
- 39) Caballero, M. A., Corella, J., Aznar, M., Gil, J., Ind. Eng. Chem. Res. 39, 5, 1143-1154, (2000)
- 40) 寺前剛, 化学工学論文集, 33, 3, 246-256, (2007)
- 41) 野田玲治, 白岩佳子, Davide Ross, 堀尾正靱, 第1回バイオマス科学会議, バイオマス科学会議発表論文集, 120-121, (2006)
- 42) 柳生晴夫, 多変量データ解析法 - 理論と応用, (行動計量学シリーズ8), 朝倉書店, (1994)
- 43) 三輪哲, 林雄亮, SPSSによる応用多変量解析, Ohmsha, (2014)
- 44) 神田善伸, 初心者でもすぐにできるフリー統計ソフト EZR (Easy R) で誰でも簡単統計解析, 南江堂, (2015)
- 45) Fujikoshi, Y., Yanai, H., Journal of the Japan Statistical Society, Japanese Issue, 22, 3, 313-356 (1993); 藤越康祝, 柳生晴夫, 日本統計学会誌, 22, 3, 313-356 (1993)
- 46) 静岡理科大学, 菅沼ホーム, 多変量解析,
https://www.sist.ac.jp/~suganuma/kougi/other_lecture/SE/multi/multi.htm (last access: 2019.12.29)
- 47) Oshio Atsushi, Spiritism and Survey Data Analysis by SPSS and Amos, 2ed, Tokyo book, 2011: SPSS と Amos による心理・調査データ解析, 第2版, 東京図書, (2011)
- 48) Takubo Masanori, Survey Data Analysis Learned by SPSS, Tokyo book, 2009: 田窪正則, SPSS で学ぶ調査系データ解析, 東京図書, (2009)
- 49) Asano Akira, Statistical Thinking, Pleiades Publishing, (2008): 浅野晃, 統計学の考え方, プレアデス出版, (2008)
- 50) Hayashi, Y.; Tomabechi, N.; Matano, M., Practical statistical analysis by SPSS, Ohmsha, (2017): 林雄亮, 苫米地なつ帆, 俣野美咲, SPSS による実践統計分析, オーム社,

- (2017)
- 51) Okamoto, Y, Psychological Data Analysis and Measurement, Keiso Shobo Publishing,
(2014): 岡本安晴, 心理学データ分析と測定, 勁草書房, (2014)
- 52) Murase, Y.; Takada, H.; Hirose, T., Multivariate analysis by SPSS, Ohmsha, (2007): 村
瀬洋一, 高田洋, 廣瀬毅士, SPSS による多変量解析, オーム社, (2007)
- 53) Onodera, T.; Yamamoto, K., SPSS Encyclopedia BASE edition, Nakanishiya Publishing,
(2004): 小野寺孝義, 山本嘉一郎, SPSS 事典 BASE 編, ナカニシヤ出版, (2004)
- 54) Simizu Hiroshi, <http://norimune.net/705> (Last access: 2019.7.4): 清水裕士,
<http://norimune.net/705> (Last access: 2019.7.4)
- 55) Kosugi Koji et al., Introduction to structural equation modeling by M-plus and R,
Kitaoji Shobo Publishing, (2014): 小杉考司ら, M-plus と R による構造方程式モデリング
入門, 北大路書房, (2014)
- 56) Yamada, K.; Sugimoto, N.; Murotani, K., Statistical Analysis Handbook, Japan Chemical
Daily, (2017): 山田和正, 杉本典夫, 室谷健太, 統計解析ハンドブック, 化学工業日報,
(2017)
- 57) Shimizu, K., Bulletin of the Faculty of Sociology, Kansai University, 34, 1-36 (2003): 清
水秋和, 関西大学社会学部紀要, 34, 1-36 (2003)
- 58) Kaiser, H.F., Psychometrika, 23, 187-200 (1958); 28) Thurstone, L.L., Multiple factor
analysis, University of Chicago Press, Chicago. (1947)
- 59) 心理データ解析トップ, 小塩研究室,
http://psy.isc.chubu.ac.jp/~oshiolab/teaching_folder/datakaiseki_folder/add_folder/daad_01.html (Last access: 2019.12.31)
- 60) Fujikoshi, Y., Yanai, H., Journal of the Japan Statistical Society, Japanese Issue, 22, 3,
313-356 (1993); 藤越康祝, 柳生晴夫, 日本統計学会誌, 22, 3, 313-356 (1993)

- 61) 平均への回帰、相関係数-統計学史(2), Bellcurve 統計 WEB,
<https://bellcurve.jp/statistics/blog/13987.html> (Last access: 2019.12.31)
- 62) 石川祐輔, 大矢勝, Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, 46,
367-373, (2005)
- 63) 神田清子, 日がん看会誌, 15, 2, 52-61, (2001)
- 64) 中西康博, 高平兼司, 下地邦輝, 日本土壤肥料学雑誌, 72, 3, 365-371, (2001)
- 65) I. T. Jolliffe, Principal Component Analysis, Second Edition, Springer, (2002)
- 66) Kida, A., Noma, Y., Kounobe, K., Journal of the Japan Society of Waste Management
Experts, 2, 11-20 (1991): 貴田晶子, 野馬幸生, 高延堅三, 廃棄物学会論文誌, 2, 11-
20 (1991)
- 67) Sasaki, A., Ito, A., Takahashi, S., Aizawa, J., Umita, T., Effect of metal hydrolytic
products on the growth of attached algae, Environmental Engineering Research, 41, 367-
376 (2004): 佐々木貴史, 伊藤歩, 高橋真司, 相澤治郎, 海田輝之, 金属加水分解生
成物が付着藻類の増殖に及ぼす影響, 環境工学研究論文集, 41, 367-376 (2004)
- 68) Nikole, L., David, H., Timothy, R., Chemical Structure of Wood Charcoal by Infrared
Spectroscopy and Multivariate Analysis, J. Agric. Food Chem., 54, 3492-3497 (2006)
- 69) Spearman, C., American Journal of Psychology, 15, 201-293 (1904)
- 70) Deary, I. J., Bell, P. J., Bell, A. J., Campbell, M. L., Fazal, N. D., American Journal of
Psychology, 117, 1-18 (2004)
- 71) Paul, K., An easy guide to factor analysis, Routledge, (1994)
- 72) Knorr, F. J., Futrell, J. H., Anal. Chem., 51, 1236-1241 (1979)
- 73) Malinowski, E. R., Cox, R. A., Haldna, U. L., Anal. Chem., 56, 778 (1984)
- 74) Ozeki, T., Kihara, H., Hikime, S., BUNSEKI KAGAKU, 35, 885-889 (1986): 尾関徹,
木原寛, 藁目清一郎, 分析化学, 35, 885-889 (1986)

- 75) Togami, K., Tanaka, T., Iwamori, H., RESOURCE GEOLOGY, 47, 305-318 (1997): 戸上薫, 田中剛, 岩森光, 資源地質, 47, 305-318 (1997)
- 76) Nishiwaki, N., Yamamoto, K., Journal of Geography, 84, 13-31 (1975): 西脇二一, 山本嘉一郎, 地学雑誌, 84, 13-31 (1975)
- 77) Liu, G. X., Dai, E. F., Wu, S. H., Wu, W. X., PROGRESS IN GEOGRAPHY, 31, 383-391 (2012)
- 78) Miura, T., Mitobe, K., Yukawa, T., Kaiga, T., Taniguchi, T., Yoshimura, N., Information Processing Society of Japan, 49, 3302-3315 (2008): 三浦武, 水戸部一孝, 湯川崇, 海賀孝明, 谷口敏幸, 吉村昇, 情報処理学会論文誌, 49, 3302-3315 (2008)
- 79) Hirota, E., Koderu, K., AUDIOLOGY JAPAN, 27, 144-152 (1984): 広田栄子, 小寺一興, AUDIOLOGY JAPAN, 27, 144-152 (1984)
- 80) Wen, Y. C., Li, Y. Q., Yuan, L., Li, J., Li, W., Lin, Z. A., Zhao, B. Q., Editorial Office of Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 31, 91-99 (2015)
- 81) 早川健一, 谷治毅, 高月紘, 酒井伸一, 異性体分布から見たポリ塩化ビフェニル (PCBs) の発生源に関する考察, 環境化学, 12, 1, 79-88, (2002)
- 82) Hida, M., Satho, H., Mitsui, T., Classification of pressure sensitive adhesive cloth tapes based on data by X-ray spectroscopic analysis using multivariate analysis, BUNSEKI KAGAKU, 50, 12, 873-878, (2001)
- 83) 奥山修司, 三井利幸, 藤村義和, 多変量解析法を用いた吸光光度法による混合物組成比の測定, BUNSEKI KAGAKU, 41, 43-48, (1992)
- 84) Kishimori, C., Ohgi, Y., Hosokawa, Y., hirao, H., EVALUATION OF THE REACTIVITY OF FLY ASH BY PARTICLE ANALYSIS, Cement Science and Concrete Technology, 68, 61-67, (2014); 岸森智佳, 扇嘉史, 細川佳史, 平尾宙, 粒子解析によるフライアッシュの反応性評価, セメント・コンクリート論文集, 68, 61-67, (2014)

- 85) Baba, R., Seyama, T., Oyama, M., Imoto, T., Hirayasu, H., Kasai, K., Nishimura, K., Fujitani, Y., Ida, T., Journal of Smart Processing, 3, 262-268, (2014); 馬場玲子, 瀬山智博, 大山将央, 井本泰造, 平康博章, 笠井浩司, 西村和彦, 藤谷泰裕, 井田民男, スマートプロセス学会誌, 3, 262-268, (2014)

第 2 章 インドネシア産粘土粒子を流動媒体とするバイオマス流動接触分解ガス化の可能性に関する検討

2.1 緒言

バイオマス資源の単位面積あたりエネルギー密度が低い課題を解決するため一つの方法は、適正的なエネルギー変換プロセスを選択し、バイオマス原料の転換効率を高めることである。そして、バイオマス変換技術のなかで、バイオマス熱分解ガス化はバイオマスを高効率で多様な燃料形態に変換するための有望な方法の一つであり、高効率発電や液体燃料化が可能で、化石燃料代替と技術として大きな関心が寄せられている^{1),2)}。

1.3.2.2 節で示した通り、流動層によるバイオマス熱分解ガス化に関する既往の研究では、タール排出量の削減をターゲットとし、環境への負担を抑えながら、より安価で容易に交換できる低コスト粘土触媒流動媒体が検討されてきた^{3),4)}。これまでに、商用触媒の代わりに天然の粘土粒子流動媒体による炉内タール除去の可能性が示されたが、検討された粘土の種類が2つ(無酸性化ベントナイトと酸性化ベントナイト)しかなく、異なる産地や、組成の粘土に関する検討は行われていない。そのため、本章では、インドネシアで調達可能な粘土についてバイオマス流動接触分解実験を行い、バイオマス熱分解ガス化における触媒活性を評価し、ガス化に適した粘土のキャラクタリゼーションを行うことが目的である。

2.2 粘土触媒の分析方法

粘土粒子のタール吸着効果については、固体酸によるカルベニウムイオン吸着効果が重要な因子であることが指摘されている⁵⁾。その一方で、全表面積や細孔径、細孔容積、灰分の影響など、多くの因子によっても影響を受けていることが予想される。例えば、平均細孔直径が大きい触媒は残油の水素化処理においては、より効率的にアスファルトのような重質成分を

分解させると報告されている⁶⁾。また、細孔容積の大きい触媒では、表面での鉄化合物蓄積による細孔閉塞が生じにくくなり、触媒粒子内活性点への到達が防げられず、高い触媒活性を維持している報告があった⁷⁾。粘土鉱物構造により発見する固体酸によって、触媒や触媒担体としての利用⁸⁾、また、酸性白土を強酸で熱処理した活性白土のクラッキング触媒としての有効性⁹⁾も報告されている。灰分中に含有する無機物についても、触媒効果が認められており、アルミニウム化合物は水素分子の活性化に有効であり¹⁰⁾、遷移金属は多電子状態における触媒作用に大きな効果を持ち¹¹⁾、アルカリ金属イオン添加した触媒が水性ガスシフト反応に高い活性を示すといった報告がある¹²⁾。

本章では、インドネシア産粘土のタール吸着・分解に影響すると考えられる物性を網羅的に評価し、ガス化実験結果と物性との関係について検討を行う。そのために、蛍光 X 線分析 (XRF) 分析、比表面積・細孔分布測定 (BET 法) 分析、酸性度と酸強度の測定を行った。

2.2.1 蛍光 X 線分析 (XRF)

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX-7000/8000 (メーカー) を用い、分析を行った。蛍光 X 線 (X-ray Fluorescence, XRF) 分析装置は、試料に X 線を照射すると、物質を構成する元素固有の波長 (エネルギー) やその強度から、元素の種類および含有量を測定する装置である。試料に X 線管からの X 線を照射すると、試料に含まれる原子から固有の X 線 (蛍光 X 線) が発生し試料外に放出される。蛍光 X 線は、各元素特有の波長 (エネルギー) をもっており、この X 線の波長を調べることにより定性分析が可能である。また、蛍光 X 線の強度は濃度の関数となるので、元素特有の波長ごとに X 線量を測定すれば定量分析をおこなうことができる¹³⁾。

2.2.2 比表面積・細孔分布測定 (BET 法)

BELSORP-mini II (マイクロトラック・ベル社製) 分析装置を用い、分析を行った。BELSORP-mini II は、測定方式に定容法を採用した全自動ガス吸着測定装置である。基準容積バッファおよび各測定ポートに圧力センサーを備えており、より精度の高い測定が可能である¹⁴⁾。十分に低い温度まで冷却されると、固体表面はバンダーワールス力中の窒素のような気体分子を物理的に吸着する。前処理装置で試料を脱気した後、吸着温度を一定(液体窒素温度)に保つように外気から遮断された系に入れる。各圧力下での試料への気体の吸着量は、気体の圧力変化から気体の状態方程式を用いて求め、吸脱着等温線を測定する。BET 比表面積、細孔径分布などの表面特性分析は、吸着および脱着等温線から行われる。

2.2.3 酸量と酸強度の測定

固体の酸強度は表面の酸点が塩基にプロトンを与える能力、あるいは、塩基から電子対を受け取る能力である。一般的には、pKa 既知の酸塩基変換指示薬を固体酸と接触させ、その指示薬の塩基型を共役酸型に変えた時の色の変化から表面の酸強度を測定する。固体の酸性度というのは、固体表面の酸点(acid site)、あるいは、酸性中心(acid center)の数であり、通常固体の単位重量(g)あるいは単位表面(m²)あたりの数あるいはモル数として表される。固体の酸性度は、固体酸と反応する塩基の量で求められるその反応を液相あるいは気相で行わせる二通りの方法がある。

本分析では、Benesi 法によって粘土の酸点と酸強度の測定を行なった^{15)~17)}。0.1g の粘土サンプルに 5ml のベンゼンおよび n-ブチルアミン-ベンゼン溶液を入れ、指示薬は5つを用意した。1)アントラキノン点滴し、黄色から透明に変色したら、pKaが-8.2 を示す。2)ベンズアセトアルデヒドを点滴し、透明から黄色に変色したら、pKaが-5.6 を示す。3)ジシナナルアセトンを点滴し、黄色から赤色に変色したら、pKaが-3.0 を示す。4)フェニルアゾナフチルアミンを点滴し、紫から黄色に変色したら、pKaが 1.5 を示す。5)メチルレッドは黄色から赤色に変色

したら、pKaが 4.8 を示す。ブチルアミンの添加が適用された指示薬のpKa以下の酸点の量より少ない場合、指示薬の色は変化しない。各指示薬の色が変わるまでブチルアミンを添加して、指示薬に対応する酸中心量を決定した。

2.3 バイオマス水蒸気熱分解ガス化実験

2.3.1 バイオマス試料および流動媒体粒子

実験試料として、セルロースパウダー0.2g とスチールショット 5 個をセルロースカプセル(約 0.1g)に封入したカプセルを使用した。

流動媒体粒子として、100～150 μm のシリカサンドと、88～106 μm の活性白土(水澤化学工業株式会社)を使用し、そして、乾燥したインドネシア産粘土を粉砕機と乳鉢で 150 μm 以下に粉砕し、75～150 μm の粘土粒子を実験に使用した。インドネシアで調達可能な 9 種類の粘土の採集地情報を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 インドネシアで調達可能な 9 種類の粘土の採集地情報

No.	Collection places of Indonesian clay
1	Jampang, Banten
2	Kec.Punung, Kab.Pacitan, Jawa Timur
3	Kec.Punung, Kab.Pacitan, Jawa Timur
4	Kab.Pacitan, Jawa Timur
5	Kab.Pacitan, Jawa Timur
6	Bogor Jawa Barat
7	Blitar, Jawa Timur Selatan
8	Blitar, Jawa Timur Selatan
9	Trenggalek, Tulungagung, Pacitan

2.3.2 実験装置

実験装置図を Fig.2-1 に示す。ガス化反応管の構造は、直径 40A(内径 43mm) および 80A(内径 83.1mm) のジャケットタイプの二重円筒である。内部シリンダーの底部は多孔板で閉じられ、外側はマイクロヒーターで巻き取る。水はマイクロポンプによって、リボンヒーターで加熱されるステンレス管に注入され、窒素と混合する前に水蒸気に変換されてから、反応管に注入される。熱電対で流動層、水蒸気、混合ガスと電気炉の温度を測定する。

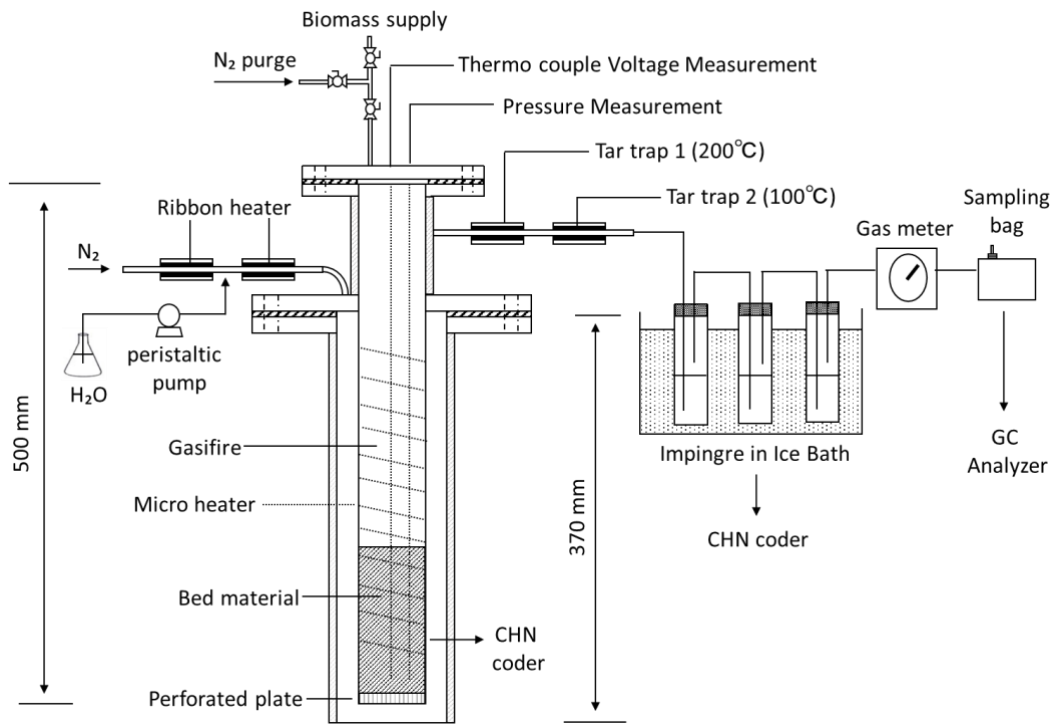


Fig.2-1 実験装置

2.3.3 実験方法

静止層高で 8cm の流動層にスチームを含む N₂ ガスで流動させながら、650°C に昇温させた。その後、流動層上部よりセルロースカプセルを投入し、ガス化を行った。生成物は、ガス、水溶性物質、タール、チャーおよび流動媒体付着物に分類し、それぞれの炭素量を以下の方法で定量した。実験条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 実験条件

Experimental conditions		
Temperature	650	[°C]
Sample	Cellulose	
Sample weight	1	[g]
Capsule material	Cellulose	
Capsule material weight	0.46	[g]
Bed height	40	[mm]
Bed material weight	70	[g]
Size of Bed material	75-150	[μm]
Gas sampling time	40	[min]
Umf	2.5	[cm/s]
H ₂ O	1.76	[gr/min]
N ₂	0.387	[L/min]
C/wood	48	[%]
C/cellulose	46.7	[%]
Total carbon	0.695	[g]
Tar Trap Temp	150	[°C]

生成ガスは、TCD ガスクロマトグラフを用いて分析した。流動触媒およびチャーの炭素分の測定は、実験に用いた流動媒体を篩い分けし、篩を通過した粉体を流動媒体分、非通過分をチャーとして重量を測定した後に、元素分析装置を用いて CHN を定量した。氷冷したガス清浄瓶で回収した水溶性有機成分は、全有機炭素分析計を用いて測定した。タールはタールトラップにエアを供給しながら 500°C で完全燃焼させ、ガスクロマトグラフを用いて CO₂ を測定することで含有炭素量を算出した。

2.4 結果と考察

2.4.1 粘土触媒の分析結果と考察

2.4.1.1 蛍光 X 線分析 (XRF) 結果

Table 2-3 にインドネシア産粘土の蛍光 X 線分析結果を示す。結果から見ると、9 種類の粘土の元素組成が類似し、主に Si、Fe、Al、Ca、K、Ti と Mg などが含まれる。Si 含有量を例として見れば、最大値の 60.81wt% に対して最小値は 30.69wt% であることから、元素の割合がそれぞれ違うことがわかる。

Table 2-3 インドネシア産粘土の蛍光 X 線分析結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	47.0	30.7	45.7	53.3	51.0	50.8	60.8	56.4	61.8
Fe	29.5	34.5	26.3	20.4	20.3	28.2	16.4	18.3	11.2
Al	14.2	14.0	19.5	18.7	20.2	14.5	9.8	14.9	13.7
Ca	2.8	16.2	4.6	3.6	4.0	2.8	6.9	6.5	7.7
K	1.9	0.1	0.3	0.1	0.4	0.2	4.0	0.2	2.5
Ti	1.7	2.2	1.6	1.7	1.9	1.4	1.0	1.1	1.0
Mg	0.9	0.0	0.7	1.1	1.0	1.5	0.0	1.7	1.5
S	0.7	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
Cu	0.6	0.4	0.6	0.3	0.4	0.1	0.3	0.3	0.3
Sr	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
Mn	0.3	1.5	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1
Zn	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Rb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zr	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
P	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0

主要な金属元素は Fe、Al、Ca、K と Ti が挙げられ、粘土ごとに元素含有量の特徴を見るために、XRF 結果の平均値と標準偏差などを算出した。Table 2-4 にインドネシア産粘土の蛍光 X 線分析結果の記述統計量を示す。

Table 2-4 インドネシア産粘土の蛍光 X 線分析結果の記述統計量

Descriptive Statistics					
	Frequency	Minimum Value	Maximum Value	Average Value	Standard Deviation
	Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Statistic
Si	9	30.69	61.8	50.8344	9.38542
Fe	9	11.23	34.51	22.7967	7.34522
Al	9	9.84	20.2	15.5133	3.33929
Ca	9	2.76	16.17	6.1089	4.18235
K	9	0.08	4.03	1.0678	1.4175
Ti	9	0.98	2.24	1.5156	0.42606
Mg	9	0	1.68	0.9289	0.61813
S	9	0	0.66	0.11	0.21307
Cu	9	0.06	0.59	0.3533	0.16186
Sr	9	0.09	0.41	0.2056	0.09567
Mn	9	0.11	1.54	0.3356	0.45467
Zn	9	0	0.23	0.1289	0.0699
Zr	9	0	0.13	0.0567	0.05545
V	9	0	0.15	0.0478	0.0554

Fe 含有量の平均値は 22.8wt%であり、上位の三つは粘土の 2 番が 34.5wt%で、粘土の 1 番が 29.5wt%で、粘土の 6 番が 28.2wt%である。Al 含有量の平均値は 15.5wt%であり、上位の三つは粘土の 5 番が 20.2wt%で、粘土の 3 番が 19.5wt%で、粘土の 4 番が 18.7wt%である。Ca 含有量の平均値は 6.1wt%であり、上位の三つは粘土の 2 番が 16.2wt%で、粘土の 9 番が 7.7wt%で、粘土の 7 番が 6.9wt%である。K 含有量の平均値は 1.1wt%であり、上位の三つは粘土の 7 番が 4.0wt%で、粘土の 9 番が 2.5wt%で、粘土の 1 番が 1.9wt%である。Ti 含有量の平均値は 1.5wt%であり、上位の三つは粘土の 2 番が 2.2wt%で、粘土の 5 番が 1.9wt%で、粘土の 1 番が 1.7wt%である。従って、粘土の 2 番は Fe、Ca と Ti が全部一番に含まれ、粘土の 5 番は最も Al が含まれ、粘土の 7 番は最も K が含まれることが分かった。金属の含有量が触媒活性に影響を与えることを前述で述べた。本研究における粘土中金属含有量からの影響度は、この分析結果を使って後述で説明する。

2.4.1.2 比表面積・細孔分布測定（BET 法）結果

Table 2-5 にインドネシア産粘土の BET 法分析より、比表面積、平均細孔直径と全細孔容積の結果を示す。Table 2-6 にインドネシア産粘土の BET 分析結果の記述統計量を示す。

Table 2-5 インドネシア産粘土の BET 分析結果

No	Specific Surface Area [m ² /g]	Average Pore Diameter [nm]	Total Pore Volume [cm ³ /g]
1	45.64	17.71	0.194
2	58.23	5.46	0.095
3	52.59	7.20	0.127
4	42.93	7.17	0.109
5	62.80	5.65	0.136
6	49.10	4.51	0.090
7	28.29	4.57	0.091
8	42.86	7.01	0.116
9	40.60	7.58	0.106

Table 2-6 インドネシア産粘土の BET 分析結果の記述統計量

Descriptive Statistics					
	Frequency	Minimum Value	Maximum Value	Average Value	Standard Deviation
	Statistic	Statistic	Statistic	Statistic	Statistic
Specific Surface Area [m ² /g]	9	28.29	62.8	47.0044	10.2347
Average Pore Diameter [nm]	9	4.5091	17.711	7.4295	4.0272
Total Pore Volume [cm ³ /g]	9	0.0900	0.1944	0.1181	0.0326

比表面積とは、ある物体について単位質量あたりの表面積または単位体積あたりの表面積のことである。比表面積を測定することは材料(吸着剤・触媒など)の活性や吸着能力を知る上で重要なパラメータとなる¹⁸⁾。触媒全体の活性は表面積に依存する¹⁹⁾。比表面積の平均値は 47m²/g であり、上位の三つは 62.8 m²/g の 5 番粘土で、58.23 m²/g の 2 番粘土で、52.59 m²/g の 3 番粘土であり、三つとも平均値より大きい。

平均細孔径は活性、選択性および劣化速度に大きく影響し、平均細孔径が大きいほど高

い触媒活性を示した^{20),21)}。平均細孔直径の平均値は 7.4nm であり、上位の三つは 17.71nm の 1 番粘土で、7.58 nm の 9 番粘土で、7.2 nm の 3 番粘土であり、その中の粘土 1 番は他より極端に大きく、平均値の 2.5 倍ほど大きい。

全ての細孔の容積の総合を全細孔容積という。全細孔容積は平均細孔直径から算出したものであり、比表面積と共に多孔体の重要な物性の一つである^{22),23)}。全体細孔容積の平均値は 0.12cm³/g であり、上位の三つは 0.194 cm³/g の 1 番粘土で、0.136 cm³/g の 5 番粘土で、0.127 cm³/g の 3 番粘土であり、三つとも平均値より大きい。

従って、粘土の 5 番と 2 番は比表面積が他より大きく、1 番は平均細孔直径および全細孔容積が他の粘土より大幅に大きいので、粘土触媒の活性がバイオマス流動接触分解反応への影響性を検討する際に、こちらの情報を参照する必要がある。

2.4.1.3 酸量と酸強度の測定結果

Fig.2-2 にインドネシア産粘土の酸点および酸量の測定結果を示す。粘土サンプルの全てが固体酸を含まれ、しかし、酸強度と酸量の含有量がそれぞれ違った。

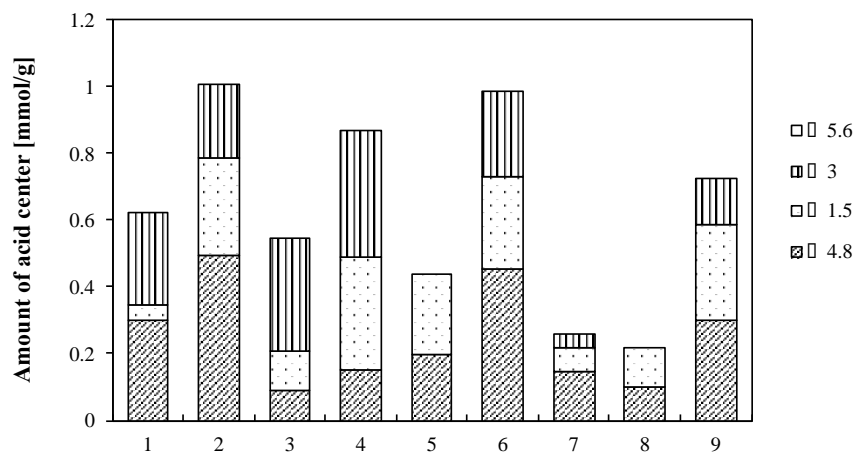


Fig.2-2 インドネシア産粘土の酸点および酸量の測定結果

Table 2-7 にインドネシア産粘土の各酸点、弱酸量と総酸量の測定結果を示す。全ての粘土サンプルには弱酸(pKa \geq +4.8)と弱酸(pKa=+4.8 \sim +1.5)が含まれ、5番と8番以外には強酸(pKa=+1.5 \sim -3)が含まれ、それ以外更に強い酸点を持たないことがわかった。総酸量の上位三つは粘土2番の1.0mmol/g、粘土6番の0.99mmol/g、粘土4番の0.87mmol/gである。弱酸含有量の上位三つは、粘土2番の0.78mmol/g、粘土6番の0.73mmol/g、粘土9番の0.59mmol/gである。

Table 2-7 インドネシア産粘土の酸点および酸量測定結果

No.	Acid Content [mmol/g] (pKa)				
	≥ 4.8	4.8 \sim 1.5	1.5 \sim -3	-3 \sim -5.6	-5.6 \sim -8.2
1	0.3	0.05	0.28	0	0
2	0.49	0.29	0.22	0	0
3	0.09	0.12	0.34	0	0
4	0.15	0.34	0.38	0	0
5	0.2	0.24	0	0	0
6	0.45	0.28	0.26	0	0
7	0.15	0.07	0.04	0	0
8	0.1	0.12	0	0	0
9	0.3	0.29	0.14	0	0

粘土鉱物が固体酸を持ち、触媒活性を示すことが知られており²⁴⁾、本研究に使われた粘土においては、強酸点より弱酸点が多く含まれ、そして、酸強度と比べ、酸量の方が比較的参考し易いため、粘土の触媒活性への影響度を考察する際、酸量(特に弱酸量)に着目する必要があると考えられる。

2.4.2 バイオマス水蒸気熱分解ガス化実験の結果と考察

2.4.2.1 けい砂（無触媒）における熱分解ガス化実験結果

けい砂を流動媒体とするバイオマス水蒸気ガス化における5つの生成物への炭素分配率 **Table 2-8** に示す。けい砂を用いて同じガス化条件で4回実験を行った。ここでは、実験装置の使い具合の確認を含めたため、実験を多めに実施した。

この実験では、ガス化において生成する物質を以下の5つの成分、すなわち、ガスとしてガスバッグに回収される成分 (Gas)、反応器内に残留するチャー (Char)、流動媒体に付着した炭素状成分 (Trapped on bed material)、反応器の出口に設置した 150°C で保温されたターレットラップで捕集された重質タール (Heavy Tar)、ターレットラップ後段のガス洗浄瓶で回収された水溶性タール (Water-soluble Tar) に分別し、各成分中の炭素量を定量することで炭素分配率を求めた。ガス、チャーおよび流動媒体付着物の生成量は大きい違いがなくて、重質タールと軽質タールの生成量は少しばらつきがあったが、1回目では全体の炭素収率は 91.8% で、2回目では 91.4% で、3回目では 92.4% で、4回目では 91.8% であったため、全体的に再現性が取れていたものと判断した。

Table 2-8 けい砂におけるバイオマスガス化の実験結果

No.	Silica sand			
Gas [wt%-C]	35.1	35.0	35.6	36.2
Char [wt%-C]	7.03	9.6	9.4	8.9
Trapped on bed material [wt%-C]	6.6	9.2	6.3	7
Heavy Tar [wt%-C]	11.7	15.3	12.7	10.1
Water-soluble Tar [wt%-C]	31.4	22.4	28.4	29.6
Total Carbon [wt%-C]	91.8	91.4	92.4	91.8

2.4.2.2 活性白土（市販触媒）における熱分解ガス化実験結果

市販の活性白土を流動媒体とするバイオマス水蒸気ガス化における5つの生成物への炭素分配率 Table 2-9 に示し、シリカサンド同様なガス化条件で2回実験を行った。1回目では全体の炭素収率は93.3%で、2回目では92.3%であり、再現性が確認された。

Table 2-9 活性白土におけるバイオマスガス化の実験結果

No.	Activated Clay	
Gas [wt%-C]	50.6	52.1
Char [wt%-C]	5.6	6.5
Trapped on bed material [wt%-C]	24.3	22.6
Heavy Tar [wt%-C]	1.1	0.8
Water-soluble Tar [wt%-C]	11.7	10.3
Total Carbon [wt%-C]	93.3	92.3

2.4.2.3 粘土触媒を用いた熱分解ガス化実験結果

9種類のインドネシア産粘土を流動媒体とするバイオマス水蒸気ガス化における5つの生成物への炭素分配率を Table 2-10 に示す。ここでは、使用した全ての粘土は自然の状態のまま、インドネシアから郵送で入手したものとなる。入手した粘土を乾燥して、粉砕機と乳鉢で150 μ m以下に粉砕し、75~150 μ mの粘土粒子を揃ってから実験に使用した。そのため、粘土の量が限られて、全ての粘土は1回の実験を行った。ただし、シリカサンドと活性白土における実験の再現性を全て取ることができたため、ここでの実験結果は特に問題がないと考えられる。

Table 2-10 粘土触媒を用いたガス化実験結果

		Indonesian Clay								
No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gas [wt%-C]		40.2	38.5	38.5	40.0	35.2	41.6	40.8	36.8	40.5
Char [wt%-C]		6.6	5.1	7.0	7.1	5.4	8.6	8.9	7.7	7.3
Trapped on bed material [wt%-C]		36.6	38.7	28.8	30.4	39.9	32.0	32.3	30.2	32.6
Heavy Tar [wt%-C]		2.5	0.9	3.1	2.2	1.5	0.7	1.7	3.5	1.0
Water-soluble Tar [wt%-C]		7.8	10.1	13.0	10.7	9.6	9.9	9.1	11.9	11.4
Total Carbon [wt%-C]		93.7	93.3	90.4	90.4	91.6	92.8	92.8	90.1	92.8

2.4.2.4 流動媒体の違いによる炭素分配の比較

違う種類の流動媒体における5つの生成物への炭素分配率を Fig.2-3 に示す。全体的な傾向として、インドネシア産粘土はけい砂、と比べ、その種類によらず軽質および重質タールの生成を大幅に低減でき、ガス収率も5wt%増加させることができた。

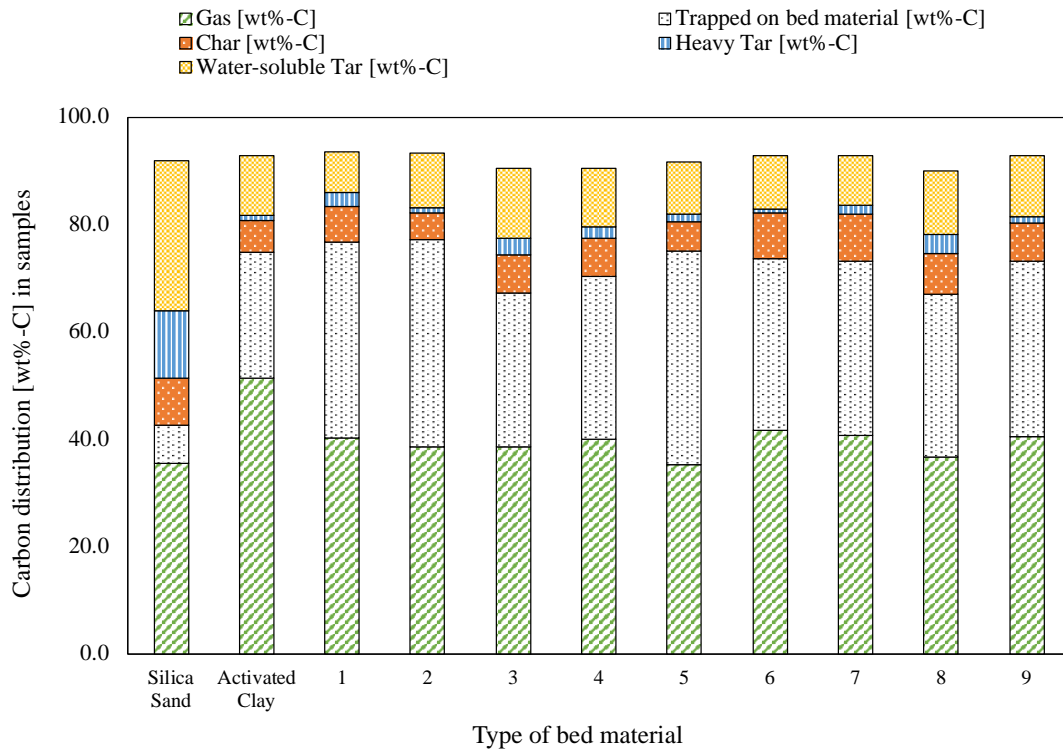


Fig.2-3 違う種類の流動媒体における5つの生成物への炭素分配率

一方で、粒子へのタール吸着量やタールの放出量は、粘土の種類によって大きく異なり、バイオマスガス化に好適な粘土粒子の選定は非常に重要と考えられる。また、インドネシア産粘土は活性白土と比べ、チャーとタールの生成量は種類によるが、全体的に見るとあまり変わらないと思われる。しかし、ガス収率は約 10wt%減少し、流動媒体付着物の量が 10wt%前後増加する現象が見られる。

バイオマスの熱分解は概ね二つの反応、すなわち、投入したバイオマスからガス、揮発性物質およびチャーを生成する一次反応と、生成した揮発性物質からガスおよびタールを生成する二次反応で構成されていると考えられる²⁵⁾。Fig.2-4 にバイオマスガス化反応のパス図を示す。

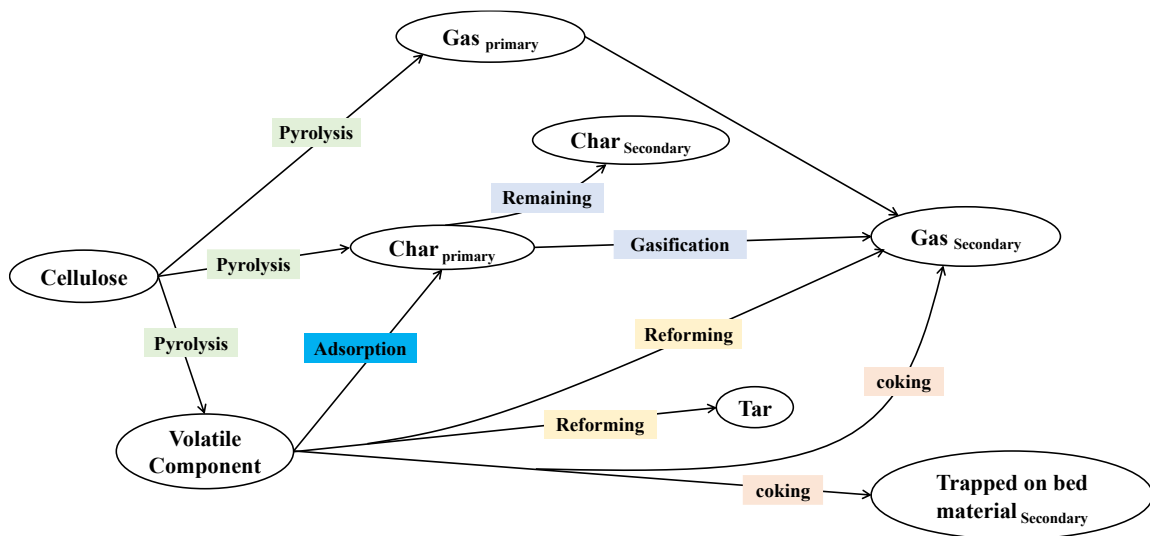
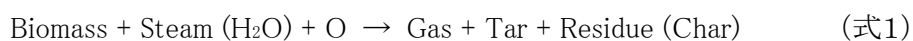


Fig.2-4 バイオマスガス化反応のパス図

2.5 バイオマス熱分解反応エネルギー収支

バイオマス熱分解ガス化の主要反応は式1で表される。



工業分析および元素分析から、バイオマス組成を (ash=2wt%、moist=8wt%、H=6wt%、C=48wt%、N=0、O=1-(H-C-N)=36wt%) とする。バイオマス、タールとチャーの発熱量を $\Delta h_{comb}(\text{biomass})=-17\text{MJ-LHV/kg-combustbl}$ 、 $\Delta h_{comb}(\text{tar})=-22\text{MJ-LHV/kg-combustbl}$ と仮定した。バイオマスガス化反応全体の炭素、水素および酸素収支から、各反応の物質・エネルギー収支を見積もった。

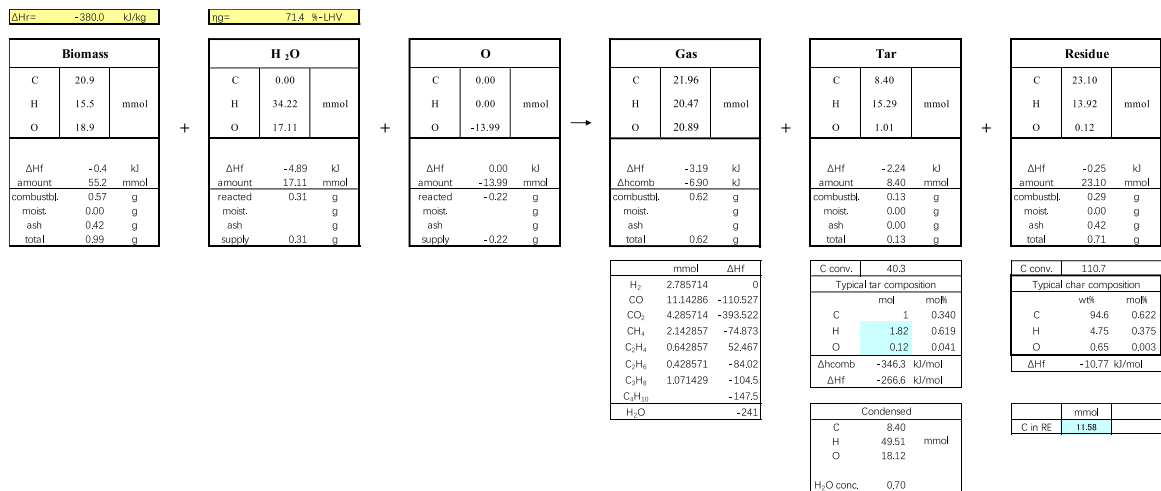


Fig.2-5 エネルギー収支

Fig.2-5 にバイオマス流動接触分解反応のエネルギー収支を示す。η_g は冷ガス効率を意味し、冷ガス効率は生成ガス中に含まれ可燃ガスの低位発熱量が原料の低位発熱量の割合(生成ガス中可燃ガスの LHV/原料の LHV)である。一般的に市販触媒使用のガス化反応では、冷ガス効率が 80~90%が得られるに対し、本実験で得られた冷ガス効率は 71.4%(粘土サンプルの 2 番における)であった。Fig.2-3 にも表したように、インドネシア産粘土は冷ガス効率およびガス生成量は市販触媒より低い、タールの除去率は市販触媒に負けない。さらに、粘土粒子のタール吸着性は活性白土より優れることが示唆された。したがって、本実験で使用した粘土はタール除去をターゲットとし、地域循環型バイオマス流動接触分解ガス化反応には、十分な触媒活性を発揮することを期待できる。

2.6 粘土の物性がバイオマス熱分解に及ぼす影響の把握

粘土を流動媒体とする流動接触分解ガス化特性と、粘土の物性との関係を検討するために、9種類のインドネシア産粘土を用いてバイオマスガス化の実験を行った。そして、粘土の比表面積、平均細孔直径、全細孔容積、総酸量、Ca含有量、Fe含有量が各生成物に及ぼす影響を把握するため、横軸が元素含有量、縦軸がそれぞれ生成物の生成量でグラフを作成した。

考察としては、比表面積、平均細孔直径と全細孔容積が高い粘土でタール吸着能力が高く、また、CaおよびFeの含有によって、吸着したタールおよびチャーの一部がガス化されていることが示唆された。総酸量は生成物の生成量に顕著な影響を与えないと考えられる。

2.6.1 Fe含有量が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-6 にバイオマスガス化の各生成物とFe含有量の相関図を示す。

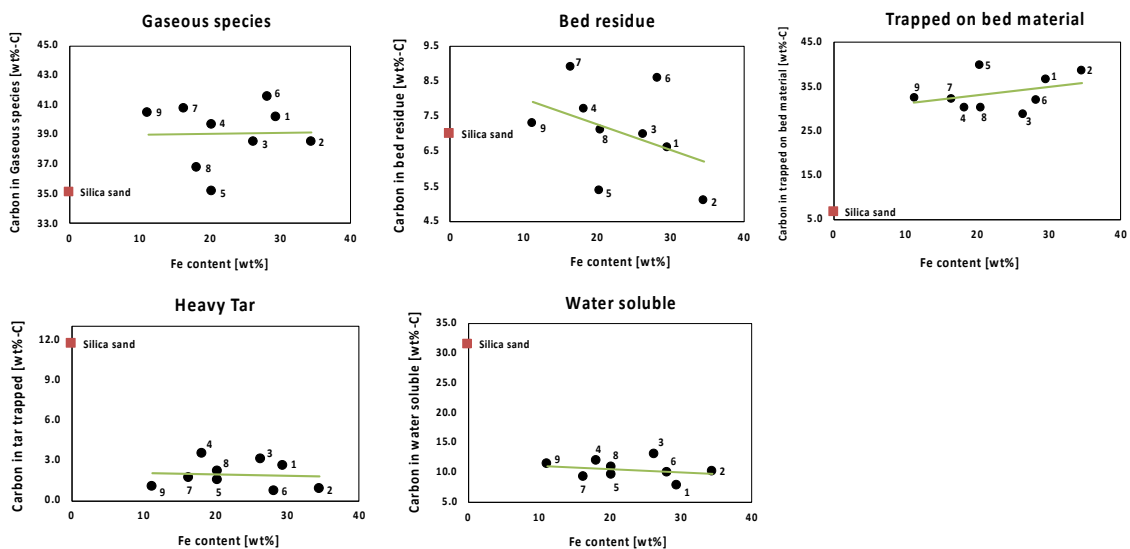


Fig.2-6 バイオマスガス化の各生成物とFe含有量の相関図

横軸はFe含有量で、縦軸は5つの生成物のwt%-Cであり、緑色の直線はインドネシア産

9種類粘土における近似線となる。赤色の四角形はけい砂における値となり、比較するためである。インドネシア産粘土の中では、Fe含有量が各生成物に及ぼす影響が不明確である。しかし、けい砂の値と比較しながら、傾向性を検討するなら、Fe含有量の増加に伴い、チャー生成量が減って、流動媒体吸着物の量が増加する。Fe酸化物中の酸素により、固固反応によってチャーの酸化が進行し、コーキング反応が促進されたため、チャーの生成量が減ると考えられる。そして、還元された鉄が増加する(「酸化鉄+炭素→鉄+二酸化炭素」)。粘土中のFe含有量が多いほど、ガス化過程で還元されるFeが多くなり、粘土の触媒活性が高くなることを示す。

2.6.2 Ca含有量が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-7 にバイオマスガス化の各生成物とCa含有量の相関図を示す。

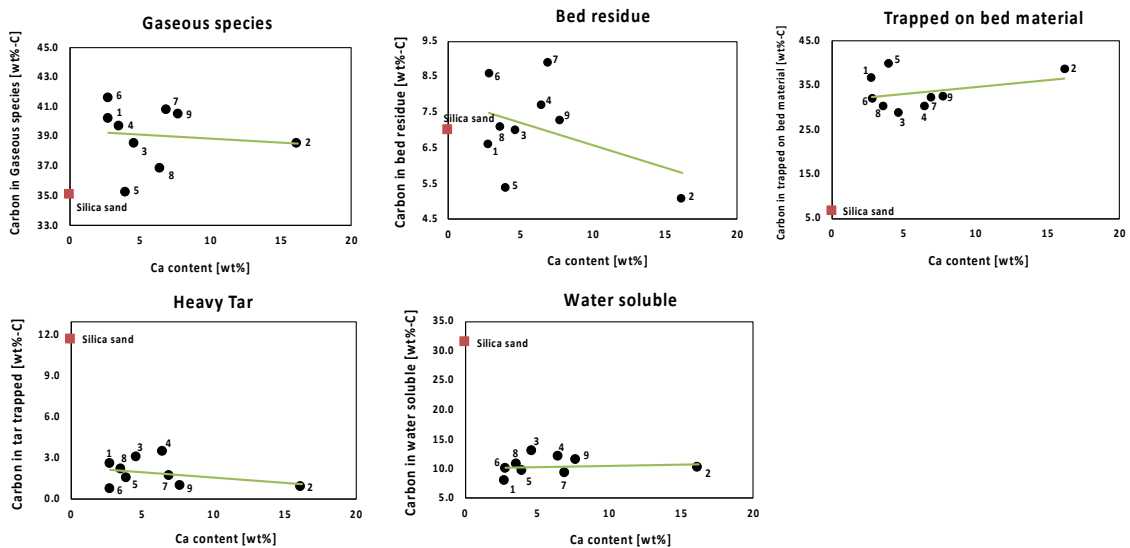


Fig.2-7 バイオマスガス化の各生成物とCa含有量の相関図

Ca含有量が各生成物に及ぼす影響が不明確であると判断できる。同様に、けい砂の値と

比較しながら傾向性を見ると、Ca 含有量が多くなると、チャーと重質タールの生成を抑制されると示唆した。考察としては、Fe の還元とともに、CaO は Fe 粒子を取り囲む外枠を形成することが考えられ、この CaO は Fe 金属粒子のシンタリングを防ぎ、触媒の安定化をもたらす構造効果をもつことを述べている²⁶⁾。つまり、Ca 含有量は間接的に影響を与える可能性があると考えられる。

2.6.3 比表面積が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-8 にバイオマスガス化の各生成物と比表面積の相関図を示す。

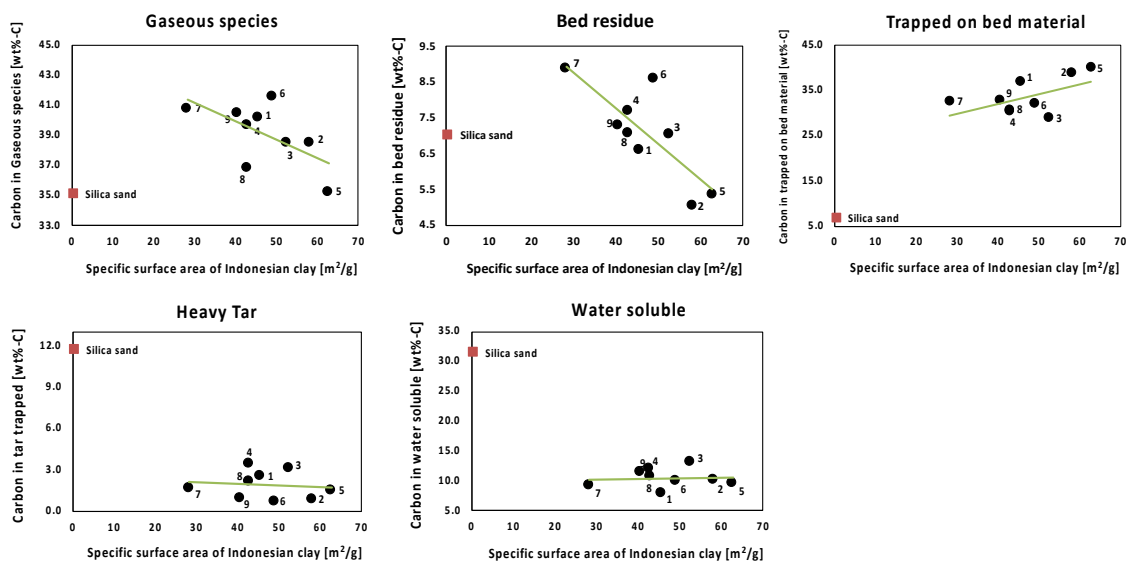


Fig.2-8 バイオマスガス化の各生成物と比表面積の相関図

比表面積からの影響性が比較的明確であり、比表面積が大きくなると、チャー生成の抑制と、流動触媒吸着率の増加が見られる。考察として、比表面積の増加は粘土触媒の吸着反応を促進し、チャーガス化際、酸素との接触に有利である。そして、比表面積の増加はコーキング反応を促進し、生成ガスの減少は流動媒体吸着量の増加と関連すると考えられる。

2.6.4 平均細孔直径が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-9 にバイオマスガス化の各生成物と平均細孔直径量の相関図を示す。

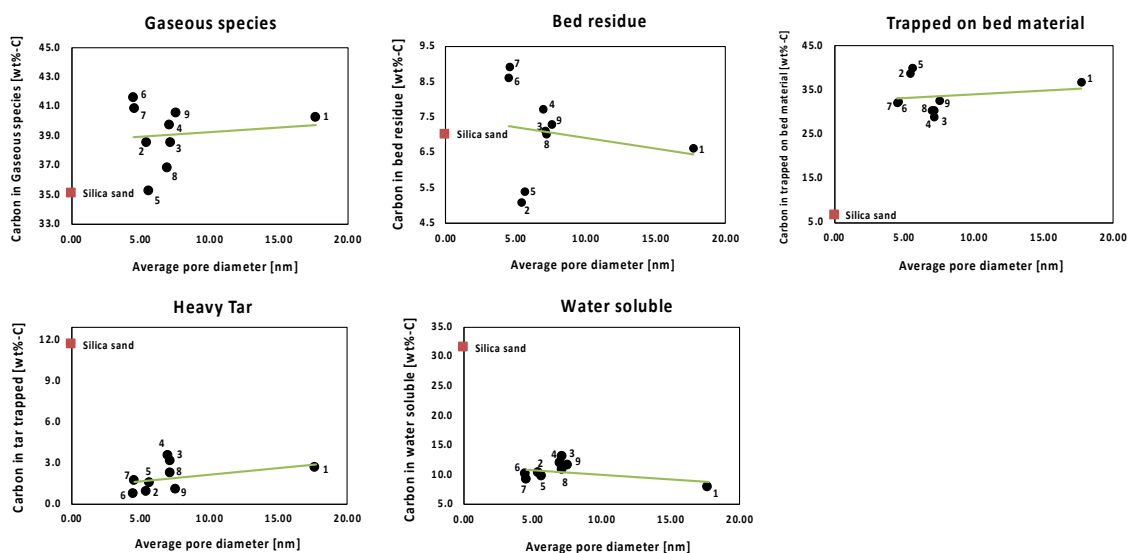


Fig.2-9 バイオマスガス化の各生成物と平均細孔直径量の相関図

平均細孔直径が各生成物に及ぼす影響が不明確であると判断できる。けい砂の値と比較して傾向性を見るなら、平均細孔直径が小さい方が、流動媒体の吸着に有利であることが示す。考察として、平均細孔直径が程良い小さい方が、細孔の分散が均一で、吸着反応に有利である。Heavy TarとWater soluble 両方とも増加したことより、平均細孔直径が大きくなるほど、全体的細孔の数が少なくなり、タールが表面を被覆するスピードが速くなる事を示す。

2.6.5 全細孔容積が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-10 にバイオマスガス化の各生成物と全細孔容積の相関図を示す。

全細孔容積が各生成物に及ぼす影響が比較的明確であり、全細孔容積が大きくなると、チャー生成の抑制と、流動触媒吸着率の増加が見られる。考察として、全細孔容積の大きさを

問わず、タールが表面を被覆すると、深所の吸着機能の発揮することができなく、タールの生成量が増加現象を示す。また、タールを蓄積させる際、細孔容積が比表面積より重要な条件である報告²⁷⁾があり、細孔容積が大きいほど、タールの蓄積量が多いと考えることもできる。

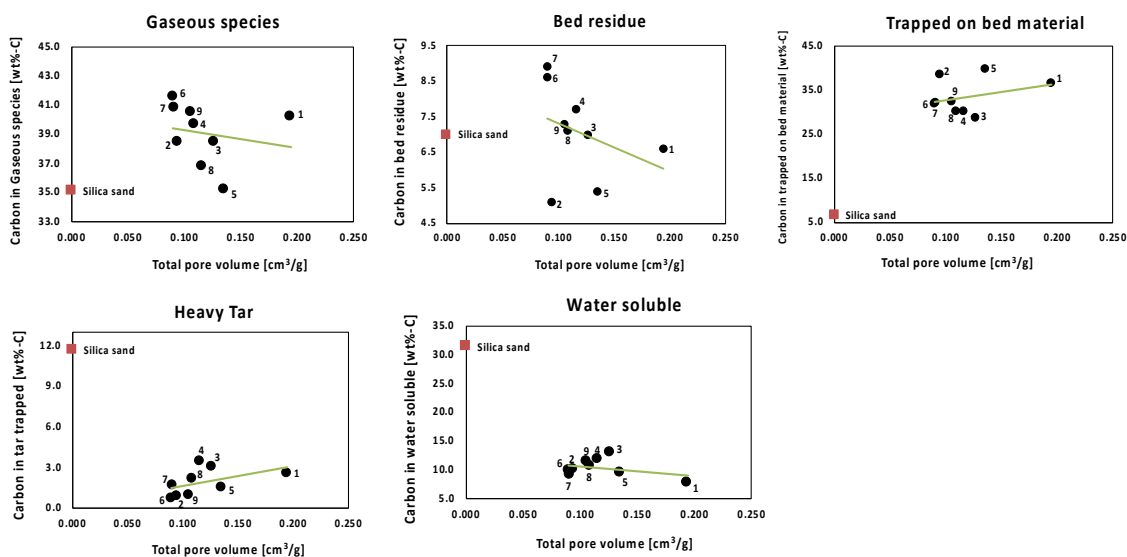


Fig.2-10 バイオマスガス化の各生成物と全細孔容積の相関図

2.6.6 総酸量が各生成物に及ぼす影響

Fig.2-11 にバイオマスガス化の各生成物と総酸量の相関図を示す。

総酸量が多くなると、ガス生成の促進と、チャー&タール生成の抑制が明確である。考察として、粘土触媒の酸点より、生成タールを効率良く分解・改質して、H₂、CH₄、CO、CO₂等の有益なガスを生成したと考えられる。

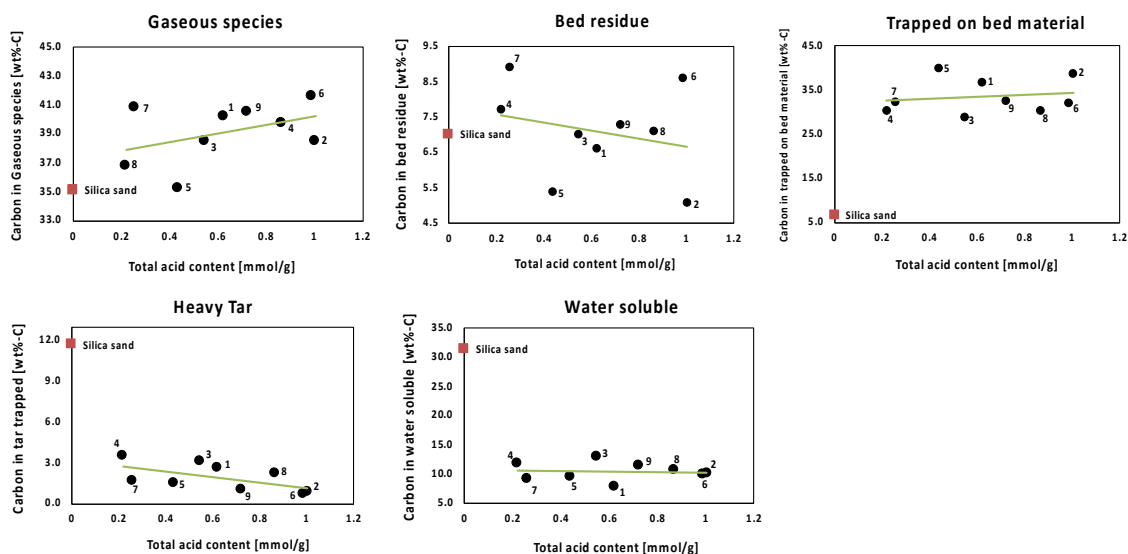


Fig.2-11 バイオマスガス化の各生成物と総酸量の相関図

2.7 結言

バイオマスガス化実験では、生成物のほぼすべてが回収できていたため、我々のプロセスは比較的低温条件でのガス化できると考えられる。そして、9種類のインドネシア産粘土を用いてバイオマス熱分解ガス化の実験を行い、粘土粒子を流動媒体とする可能性が十分あることが分かった。また、インドネシア産粘土が前処理せずに、けい砂と比べ、優れる触媒機能が持っていると言える。粘土の物性がバイオマスガス化に及ぼす影響の把握においては、Fe含有量、Ca含有量および平均細孔直径による影響が不明確となり、比表面積、全細孔容積および総酸量による影響が傾向的に把握することができた。しかし、検討した物性がバイオマス熱分解ガス化に及ぼす影響を定性・定量的に把握することができなかった。物性値相互の影響の度合いについては、第3章で統計的手法を適用して、その比較を試みる。

第 2 章 参考文献

- 1) Rauch, R.; Hofbauer, H.; Bosch, K.; Siefert, I., the 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 1687, May 10– May14, 2004, Rome, Italy
- 2) Kazuhiro SATO, Catalytic Reforming of Tar and Gas in Woody Biomass Gasification Processes, Journal of the Japan Institute of Energy, 87, 1031–1035 (2008)
- 3) 野田玲治, 白岩佳子, Davide Ross, 堀尾正靱, 第 1 回バイオマス科学会議, バイオマス科学会議発表論文集, 120–121, (2006)
- 4) Noda, R., Ito, T., Tanaka, N., Horio, M., Journal of Chemical Engineering of Japan, 42, 7, 490–501, (2009)
- 5) 多羅間公雄, 酸化触媒の作用に関する諸問題, 有機合成化学, 21, 11, 813–823, (1963)
- 6) Mizutani, H.; Idei, K.; Fujikawa, T.; Kinoshita, Y.; Mochida, I., Journal of the Japan Petroleum Institute, 47, 205–213 (2004): 水谷洋, 出井一夫, 藤川貴志, 木下陽介, 持田勲, 日本石油学会誌, 47, 205–213 (2004)
- 7) Arakawa, S., Kyushu Institute of Technology Graduate School Doctoral Dissertation, 67–84 (2012): 荒川誠治, 九州工業大学大学院 博士学位論文, 67–84 (2012)
- 8) Sato, T., Journal of the Clay Science Society of Japan, 41, 26–33 (2001): 佐藤努, 粘土科学, 41, 26–33 (2001)
- 9) Shirai, M., Journal of the Clay Science Society of Japan, 44, 199–203 (2005): 白井誠之, 粘土科学, 44, 199–203 (2005)
- 10) Nagata, K.; Murosaki, T.; Agou, T.; Sasamori, T.; Matsuo, T.; Tokitoh, N., Angew. Chem. Int. Ed., 55, 12877–12880 (2016)
- 11) Sato, K., 6th New Electrode Catalyst Symposium & Accommodation Seminar, Nov. 11– Nov. 12, 2013, Nagano Prefecture, Japan: 佐藤勝昭, 第 6 回新電極触媒シンポジウム&

宿泊セミナー, 2013.11.11-12, 長野県

- 12) Zhai, Y.; Pierre, D.; Si, R.; Deng, W.; Ferrin, P.; Nilekar, A. U.; Peng, G.; Herron, J. A.; Bell, D. C.; Saltsburg, H.; Mavrikakis, M.; Flytzani-Stephanopoulos, M., *Science*, 329, 1633-1636 (2010)
- 13) エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 EDX-7000/8000 説明書, *SHIMADZU*
- 14) BELSORP-mini 取説 Ver1_2_6(日本語版 2014-1001)_microtracBEL, *MicrotracBEL*
- 15) Benesi, H.A., Acidity of Catalyst Surfaces. II, Amine Titration Using Hammett Indicators, *J.Phys. Chem (America)*, 61, 970-973 (1957)
- 16) Reiji NODA et al., Steam Gasification of Cellulose and Wood in a Fluidized Bed of Porous Clay Particles, *Chemical Engineering (Japan)*, 42, 7, 490-501 (2009)
- 17) Tulay ALEMDARO_GLU et al., Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment, *Turk J Chem*, 27, 675-681 (2009)
- 18) 吸着ゼミナール, 比表面積-比表面積と粒子径-,
<https://www.microtrac-bel.com/tech/bel/entry18.html> (last access: 2020.1.5)
- 19) 村松淳司, 環境表面科学講義,
<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/muramatsu/html/MURA/kogi/kaimen/kaimen2003/2003-01.pdf> (last access: 2020.1.5)
- 20) 野呂純二ら, 比表面積, 細孔分布, 粒度分布測定, *ぶんせき*, 7, 349-355, (2009)
- 21) 岡田佳巳ら, 細孔分布が均一な多孔質触媒によるイソブタンの脱水素反応 (第 1 報) Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ 触媒の細孔分布が活性, 選択性および劣化速度に与える影響, *石油学会誌 Sekiyu Gakkaishi*, 44, (5), 277-285 (2001)
- 22) 近石一弘ら, 粉体物性, *SCAS NEWS*, 2001-II
- 23) ガス吸着法における全細孔容積と平均細孔直径, 粉博士のやさしい粉講座, *SHIMADZU Excellence in Science*

- 24) Nishimura, Y., Utilization of Clay Minerals for Industrial Catalysts, Journal of the Clay Science Society of Japan, 26, 3, 209-214, (1988)
- 25) Antal, J. M., Jr., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 366-375 (1983)
- 26) 宮崎栄三, 井上泰宣, 種々の材料への応用 -触媒・吸着体-, 日本金属学会会報, 25, 3, 201-209, (1986)
- 27) Teramae, T. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 33, 246-256 (2007): 寺前剛, 化学工学論文集, 33, 246-256 (2007)

第 3 章 多変量解析による粘土のバイオマス流動接触分解反応活性

に及ぼす影響要因の検討

3.1 緒言

本研究では、上述の 9 種類の粘土粒子を流動媒体として実施したバイオマス水蒸気ガス化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を定量的に把握することが目的である。分析あるいは実験で得られた物性データ同士あるいは生成物データ同士の間にも因果関係が存在すると考えられるために、まず、粘土の物性値(11 種類、Table 3-1 に示す)ならびに実験結果(5 種類、Table 2-10 に示した(Total carbon を除く))のそれぞれについて、その要因となる因子を因子分析により抽出する。その後、抽出された因子間の相関関係を重回帰分析により定量化し、物性データからガス化特性を予測する相関式を求めた。得られた相関式と共通の因子を持つ物性値あるいは生成物データの相関係数から、特定の物性値が生成物データに及ぼす影響を定量的に評価した。

3.2 本解析に用いた実験データ、統計解析手法

本研究では、説明変数として次節で説明する粘土粒子の物性(11 種類)を用いて、目的変数であるバイオマスガス化特性(5 種類)を推算する相関式を求める。一般に、重回帰分析では、説明変数と目的変数の間に線形性が仮定できる必要がある。本研究では、インドネシア国内で調達された粘土粒子を対象とし、一定のガス化温度(650°C)におけるガス化特性との因果関係という比較的限定された条件下で解析を行うことで、説明変数と目的変数間の1次近似としての線形性を仮定し、粘土の物性がバイオマスガス化に及ぼす影響因子を抽出して

定量化できると考えた。また、重回帰分析では、特定の説明変数あるいは目的変数が別の説明変数あるいは目的変数と高い相関を持つ場合に解析が不安定化する多重共線性という問題を持つ。本解析では、この問題を解決するために、説明変数および目的変数それぞれについて因子分析を行い、説明変数および目的変数を構成する独立した因子を決定したのちに、得られた説明変数および目的変数の独立因子間の重回帰分析を行うことで、多重共線性の問題を回避し、必要十分な数の独立因子による相関式を求めた。このような因子集約の方法論は、本研究で対象としている粘土鉱物のように、その生成過程が同様に、物性の発現機構が類似しているような場合には非常に有効と考えられる。他方で、例えば、粘土粒子に特定金属種を担持したような粒子など物性の発現機構が全く異なった物質が含まれるような場合、因子分析による変数の集約の妥当性は、より詳細なデータに基づいて検証する必要がある。したがって、温度の影響あるいは金属担持等による触媒機能の向上等に対しては、さらにデータを追加して検討を深める必要がある点には注意が必要である。

本研究に用いたデータならびに方法を以下にまとめる。解析には統計分析システム IBM SPSS Statistics 25 を使用した。

3.2.1 解析に用いたデータ

ラボスケールの気泡流動層ガス化試験装置を用いて、9種類のインドネシア産粘土粒子を流動媒体として、650℃でセルロースを水蒸気ガス化させた。ガス化炉後段に設置したタールトラップでタール状成分を回収し、その後、生成ガス(Gas)をガスバッグで回収した。実験から、ガス化成分を次の5成分、すなわち、ガス(Gas:ガスバッグで回収された成分)、チャー(Char:反応器内に残留した物質のうち、150 μm メッシュの篩上成分)、流動媒体付着物(Trapped on bed material:反応器内に残留した物質のうち、150 μm メッシュの篩下成分)、重質タール(Heavy Tar:反応器の出口に設置した150℃で保温されたタールトラップで捕集された物質)、

水溶性タール (Water-soluble Tar: タールトラップ後段のガス洗浄瓶で回収された成分) に分別し、それぞれの炭素量を定量した。このほか、実験の詳細は前報を参照いただきたい^{1)~3)}。

目的変数として、上述の 5 成分の炭素分配率とし、9 種類の粘土について実験から得られたバイオマスガス化特性データは Table 3-1 に示した通りである。説明変数としては、比表面積 (Specific Surface Area)、平均細孔直径 (Average Pore Diameter) と全細孔容積 (Total Pore Volume)、固体酸の総酸量 (Total Acid Content) および弱酸量 (Weak Acid Content) ($pK_a \geq +1.5$)、構成金属元素 (Al、Fe、Ti、K、Mg、Ca) の含有量を想定し、解析に用いた粘土の物性分析データを Table 3-1 に示す。

Table 3-1 解析に用いた粘土の物性分析データ

No.	Specific Surface Area [m ² /g]	Average Pore Diameter [nm]	Total Pore Volume [cm ³ /g]	Weak Acid Content [mmol/g]	Total Acid Content [mmol/g]	Fe Content [wt%]	Al Content [wt%]	Ca Content [wt%]	K Content [wt%]	Ti Content [wt%]	Mg Content [wt%]
1	45.64	17.71	0.19	0.35	0.63	29.51	14.19	2.76	1.87	1.73	0.87
2	58.23	5.46	0.09	0.78	1.00	34.51	14.03	16.17	0.09	2.24	0.00
3	52.59	7.20	0.13	0.21	0.55	26.33	19.52	4.63	0.25	1.64	0.68
4	42.93	7.17	0.11	0.49	0.87	20.40	18.72	3.56	0.08	1.66	1.14
5	62.80	5.65	0.14	0.44	0.44	20.34	20.20	3.97	0.37	1.88	0.99
6	49.10	4.51	0.09	0.73	0.99	28.22	14.53	2.81	0.21	1.37	1.48
7	28.29	4.57	0.09	0.22	0.26	16.37	9.84	6.91	4.03	0.98	0.00
8	42.86	7.01	0.12	0.22	0.22	18.26	14.94	6.45	0.20	1.13	1.68
9	40.60	7.58	0.11	0.59	0.73	11.23	13.65	7.72	2.51	1.01	1.52

3.2.2 因子分析

本解析では、因子抽出法の選定に関しては、データの数に十分大きいとは言えず、分布に歪みがあるデータが存在するため (Table 3-1 に参照し、2 つのサンプルはマグネシウムを含まれていない)、最尤法と一般化最小二乗法は不適切と考える。主因子法は正規性を仮定しなくてよく、因子寄与を最大するように順番に因子を抽出する方法なので、本研究でも適用可能と考えられた。しかし、主因子法を用いた解析では、収束の最大反復回数 (最初では 25 回を設定した) まで繰り返し計算⁴⁾を行っても因子の抽出できなかった。一般的に、25 回で収束

できなければ、適切な方法ではないとされており、著者は 500 回の最大反復回数も試みたが、因子の抽出は不可能であった。一方で、重み付きのない最小二乗法もデータの正規性を仮定する必要がなく、本研究に適用可能と考えられたため、重み付きのない最小二乗法を用いて因子抽出を行った結果、良好な結果を得ることができた。そのため、本研究では重み付きのない最小二乗法を用いて因子抽出を行うこととした。

因子軸の回転に関しては、バイオマスガス化の実験データと粘土触媒の物性データは両方ともバリマックス回転法で解釈可能な因子を得ることができたため、斜交回転は行わなかった。

3.2.3 重回帰分析

本解析では、バイオマスガス化生成物の因子分析で得られた 2 つの因子を従属変数として、粘土触媒物性の因子分析で得られた 4 つ因子を独立変数とする場合、一気に従属変数を独立変数からどのように説明できるのを検討するため、強制投入法で重回帰分析を行った。

3.3 因子分析による実験結果の分類

バイオマスガス化生成物の因子分析の結果を Table 3-2 に示す。

Table 3-2 バイオマスガス化生成物の因子分析結果

Factor	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	2.3	46.3	46.3	2.1	42.5	42.5	1.9	38.7	38.7
2	1.8	35.7	82.0	1.5	30.0	72.4	1.7	33.8	72.4
3	0.6	12.8	94.8						
4	0.2	4.9	99.7						
5	0.0	0.3	100.0						

各因子が結果をどれだけ説明しうるかを表す指数である寄与率は、寄与率の高い順に第 1 因子で 46.3%、第 2 因子までの累積で 82.0%となった。すなわち、5 つの生成物の収率が 2 因子で 82%説明できることを示している。

Table 3-2 に示す「Initial Eigenvalues」は実験データマトリックスに対する固有値であり、値が大きいほど、観測変数と関係が強いことを意味し、多くの場合で固有値 1 以上がある因子が採用される。したがって、寄与率と固有値両方から見ても、2 つの因子を抽出することが妥当である。2 因子を仮定して得られた因子行列を Table 3-3 に示す。一般的に負荷量が 0.4 以上であれば観測された量と因子との間に関係性があるとみなせることから、第 1 因子はガス (0.9126)、チャー (0.772) と流動媒体付着物 (-0.688) に強く影響する因子であり、第 2 因子は流動媒体付着物 (-0.783)、水溶性タール (0.700) と重質タール (0.635) に影響する因子と考えることができる。

Table 3-3 バイオマスガス化生成物の因子行列

Factor matrix		
	Factors	
	1	2
Gas [wt%-C]	0.926	-0.385
Char [wt%-C]	0.772	0.186
Trapped on bed material [wt%-C]	-0.688	-0.783
Water-soluble Tar [wt%-C]	0.019	0.700
Heavy Tar [wt%-C]	-0.081	0.635

得られた因子は、粘土粒子が共存する場合のセルロース反応過程のいずれかの段階と関係づけられることが期待できる。既往の研究から、バイオマスのガス化過程をまとめると Fig.3-1 に示す通りと予想される⁵⁾。粘土流動媒体が存在しない場合、投入したセルロース試料は、まず一次反応でガス (Gas)、揮発分 (Volatiles) およびチャー (Char) を生成し、その後、揮発

分は、気相における二次反応(熱分解、改質、コーキング反応等)でガスとタール(Tar)およびすす(Soot)を生成する。また、チャー表面に吸着されコーキング反応が進行し、チャーに蓄積しながら軽質ガスに転換される。生成したチャー、すす、タールは水蒸気と反応してガス化、改質される反応パスも存在するが、本研究の温度範囲ではこの反応は大きくない。粘土粒子が共存する場合、揮発分の一部は粘土粒子へ吸着され、粒子表面における二次反応により、ガス、タールおよび流動媒体付着物に変換される。これまでの研究で、本実験の反応温度において、粘土粒子表面における吸着物の改質反応は大きくないことが確認されている⁶⁾。このことから、気相反応における改質反応も大きくないことが予想される。

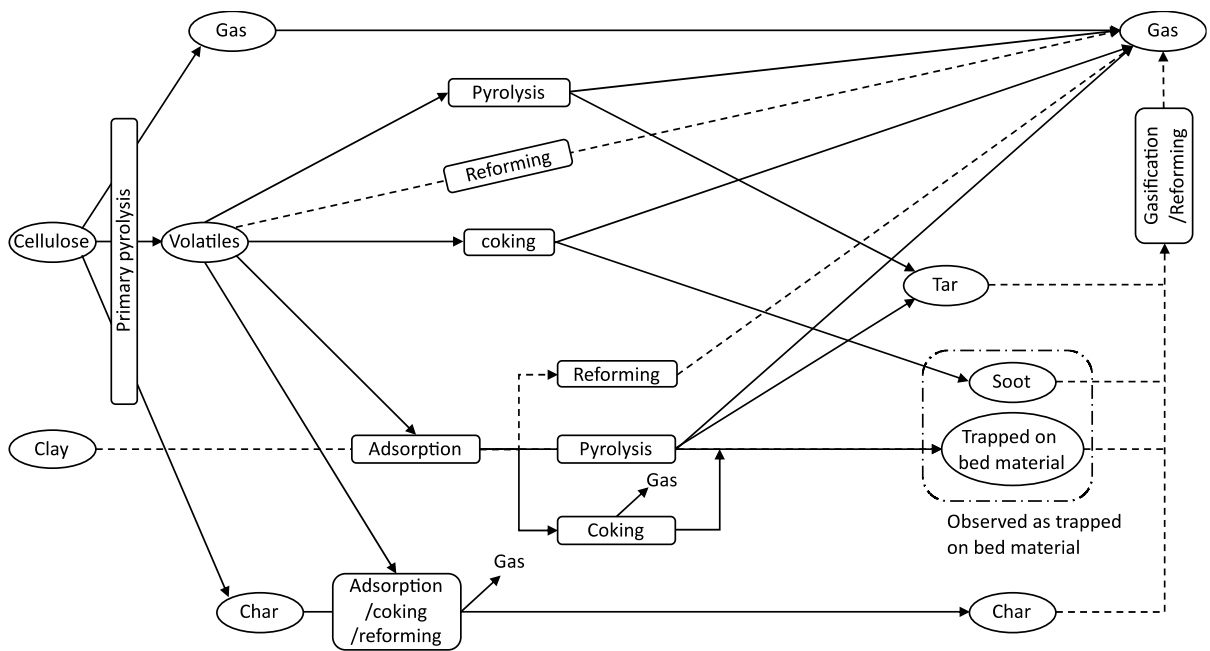


Fig.3-1 バイオマスガス化のパス図

第 1 因子はガスおよびチャー生成量に正の影響を持ち、流動媒体付着物生成量に対して負の影響を持つ。流動媒体付着物が減少してガス成分が増加することから、第 1 因子は「流動媒体付着物のガス化反応性」と解釈できそうであるが、他方でチャー生成量とも相関関係が

あり、この点を注意深く解釈する必要がある。一般的に、一次反応で生成するチャーの生成量と流動媒体付着物の生成量との間に相関関係があるとは考えにくい。実験結果を検証するため、得られた流動媒体付着物とチャーおよびガスの相関図を Fig.3-2 に示す。考察のために、シリカサンドにおける結果も記載した。Fig.2 より、流動媒体付着物の増加に伴ってチャーおよびガスの生成量が減少傾向であり、同時に、チャー生成量はシリカサンドの場合を超えないことが分かった。一方で、ばらつきは大きいものの、流動媒体付着物の増加に伴ってガスの生成量も減少傾向であることも分かる。粘土流動媒体が、チャー生成量に影響する可能性の一つとして、含有する鉄などに含まれる格子酸素との固相反応による酸化が考えられるが、この場合、チャー生成量とガス生成物は負の相関を持つはずである。

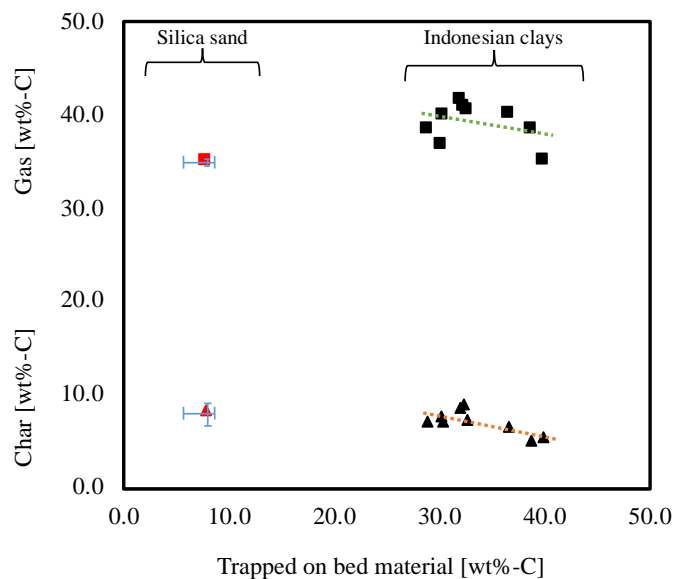


Fig.3-2 流動媒体付着物とチャーおよびガスの相関図

Table 3-3 の結果は、チャー生成量とガス生成量の間には正の相関があることを示しており、本実験条件では、格子酸素によるチャー酸化は主要な反応過程ではないと考えられた。チャー生成量とガス生成量が正の相関を持つ過程としては、チャー表面における揮発分のコーキ

ング反応がある。ガス化実験では、セルロース粉末をセルロースカップセルに充填したものをサンプルとして流動層内でガス化させており、チャーの大部分はセルロースカップセルに由来している。セルロースカップセルには、層内で反応させるために鉄球も充填されており、炉内に投入されたサンプルは速やかに沈降し、流動層内部で熱分解される。その過程で、局所的なセルロースカップセル由来チャー、揮発分、および流動媒体の高濃度場が形成され、反応が進行するものと考えられた。このような反応が木質チップあるいはペレットの場合においても同程度生じるかどうかは判断できないものの、粘土粒子流動層では、揮発分の一部が粘土粒子に吸着され、チャー表面でのコーキング反応を抑制すると予想される。他方で、硅砂の場合には粒子への吸着は生じず、チャー表面でのコーキング反応が顕著となる。細貝聡らは、チャー表面においてバイオマス揮発分のコーキングと改質反応が進行し、ガスを生成することを明らかにした⁷⁾。流動媒体付着物のガス化改質反応があまり顕著でないことから、チャー表面におけるコーキング・改質反応の進行によってチャー生成とともにガス生成量が増加したものと考えられた。この現象によって、タールの生成量もいくらか影響を受けるはずであるが、タールの抑制効果は後述する第2因子である粘土粒子表面におけるコーキング反応によるものであり、これによって削減されるタールの大部分は気相反応生成経路で生成されるものであることから、その影響度は無視しうる。以上より、第1因子は「粘土粒子による揮発生成物の吸着性」と解釈する(以下、揮発分吸着性とする)こととした。ただし、Table 3-3の因子分析結果との符号を合わせるために、吸着性の低い方を正とするような因子として表現する。また、本因子を代表地としてチャー収率を取ることにする。

第2因子は、水溶性タールおよび重質タール生成量に正の影響を持ち、流動媒体付着物に負の影響を持つ。また、上記3成分ほど影響は大きくないもののガス生成に対しても負の影響を持つ。この因子は、次のように解釈できる。すなわち、粘土粒子に吸着された揮発分が、熱分解反応によってタールとガスへ、コーキング反応によって流動媒体付着物とガスへ転換されるものと考えれば、コーキング反応の進行に伴ってタール生成量が減少し、ガス生成量がい

くらか増加する。コーキング反応が進行した分だけ、熱分解反応が抑制され、タールの生成量が減少する。したがって、第 2 因子は「粘土粒子に吸着された揮発生成物のコーキング反応性」と解釈できる(以下、コーキング反応性とする)。ただし、コーキング反応性が高いほど、流動媒体付着物が多くなって、タールの収率が少なくなる。したがって、第 1 因子と同様に、第 2 因子も反応性が低い方を正とする因子として表現し、その代表値として全タール量(水溶性タールと重質タールの総量)を取ることにする。

3.4 熱分解反応に及ぼす粘土物性の主要因子の検討

粘土物性の因子分析結果を Table 3-4 に示す。寄与率は第 1 因子で 36.8%、第 2 因子までの累積で 61.2%、第 3 因子までで 78.3%、第 4 因子までで 89.6%となった。固有値が 1 以上である因子を採用するルールに従っても 4 つの因子を抽出することが適切である。

Table 3-4 粘土物性の因子分析結果

Factor	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	4.1	36.8	36.8	3.9	35.4	35.4	3.1	27.9	27.9
2	2.7	24.3	61.2	2.6	23.2	58.7	2.2	20.2	48.1
3	1.9	17.1	78.3	1.8	16.0	74.7	2.2	19.7	67.8
4	1.2	11.3	89.6	1.1	10.3	85.0	1.9	17.2	85.0
5	0.5	4.3	94.0						
6	0.4	3.6	97.5						
7	0.2	2.0	99.5						
8	0.1	0.5	100.0						
9	0.0	0.0	100.0						
10	0.0	0.0	100.0						
11	0.0	0.0	100.0						

4 因子を仮定して、バリマックス回転によって得られた因子行列を Table 3-5 に示す。第 1

因子はアルミニウム含有量(Al Content)、比表面積(Specific Surface Area)、カリウム含有量(K Content)、およびチタン含有量(Ti Content)に強く影響する因子と考えられた。同様に、第2因子は弱酸量(Weak Acid Content)、総酸量(Total Acid Content)に、第3因子は平均細孔直径(Average Pore Diameter)、全細孔容積(Total Pore Volume)に強く影響する因子であり、第4因子はマグネシウム含有量(Mg Content)、カルシウム含有量(Ca Content)、鉄含有量(Fe Content)に強く影響する因子と考えられた。

Table 3-5 粘土物性の因子行列

	Factors matrix			
	Factors			
	1	2	3	4
Al Content [wt%]	0.875	-0.144	0.051	-0.271
Specific Surface Area [m ² /g]	0.851	0.254	0.053	0.157
K Content [wt%]	-0.846	-0.265	0.085	0.142
Ti Content [wt%]	0.74	0.324	0.247	0.542
Weak Acid Content [mmol/g]	0.12	0.95	-0.22	0.069
Total Acid Content [mmol/g]	0.223	0.859	-0.022	0.071
Average Pore Diameter [nm]	-0.091	0.012	0.974	-0.058
Total Pore Volume [cm ³ /g]	0.194	-0.22	0.953	-0.061
Mg Content [wt%]	0.11	0.098	0.033	-0.947
Ca Content [wt%]	-0.067	0.294	-0.321	0.578
Fe Content [wt%]	0.435	0.42	0.286	0.481

第1因子は、アルミニウム含有量、比表面積およびチタン含有量に正の影響を持ち、カリウム含有量に対して負の影響を持つ。第1因子は、含有金属種と比表面積の関係性を示す因子が考えられたが、既往の研究からカリウム、アルミニウム、あるいはチタンとの関係性を示すような文献は見いだされなかった。本研究に用いたインドネシア産ベントナイトにおいては、比表面積と上記3つの金属種の間にかなり強い相関関係があることが明確であり、その原因が何によるものかは非常に興味深い点ではあるが、現時点でその原因を明確化することは困難であった。一方で、これらの物性のうち、ガス化反応に影響すると考えられるものは、比表面積

およびカリウム含有量である。因子分析の結果は、比表面積とカリウム含有量との間に負の相関関係があることを示していることから、本因子を「比表面積およびカリウム含有量の減少」と名付けることとし、その代表値として比表面積を取ることにした。

第2因子は弱酸量及び総酸量に正の影響を持つ。本実験で使用した粘土の酸量と酸強度の測定結果を Table 3-6 に示す。粘土サンプルのうち、No.5、7 および 8 については、固体酸のすべてが $pK_a \geq +1.5$ である弱酸であり、それ以外の粘土についても、固体酸の大部分は弱酸が占めている。したがって、総酸量は弱酸量とほぼ等しく、第2因子は「粘土粒子の弱酸量」と考え、代表値も同じものを取ることにする。

Table 3-6 粘土酸量と酸強度の測定結果

No.	Acid Content [mmol/g] (pKa)				
	≥ 4.8	4.8~1.5	1.5~-3	-3~-5.6	-5.6~-8.2
1	0.3	0.05	0.28	0	0
2	0.49	0.29	0.22	0	0
3	0.09	0.12	0.34	0	0
4	0.15	0.34	0.38	0	0
5	0.2	0.24	0	0	0
6	0.45	0.28	0.26	0	0
7	0.15	0.07	0.04	0	0
8	0.1	0.12	0	0	0
9	0.3	0.29	0.14	0	0

第3因子は平均細孔直径および全細孔容積に正の影響を持つ因子である。全細孔容積は平均細孔直径と強い相関を持つのは理論上で当然である。両者のどちらが要因であるかは判断が難しいが、ここでは第3因子を「粘土粒子の細孔サイズ」と命名し、その代表値としては全細孔容積を取ることにする。

第4因子はカルシウム含有量および鉄含有量に対して正の影響を持ち、マグネシウム含有量に対して負の影響を持つ。粘土鉱物は、珪素やアルミニウムのイオンに酸素イオンが配位して構造された無機高分子化合物であり、Ca、Fe および Mg は土壌との何らかの相互作用によ

るものと考えることができる。すべての金属が土壌から取り込まれたものと考えれば、金属種間で正の相関となることが予想されるが、マグネシウムについては負相関となっている。前田らは4種類の粘土を使ってシュウ酸溶出イオンに関する研究を行った際に、どの粘土でもMgイオンの溶出量が多いことを示している⁸⁾。このことから、Ca、Feは土壌由来で粘土に取り込まれることによって蓄積するのに対して、Mgイオンは土壌中へ溶出すると考えれば説明ができる。この考察は、推察の域を出ないものであるが、観測された現象を説明する一つの有力な考察であると考えられる。以上より、第4因子は「土壌由来金属とのイオン交換」と命名し、その代表値としてはCa含有量を取ることとする。

3.5 バイオマスガス化反応に及ぼす粘土触媒物性の影響

3.5.1 因子解析で抽出した共通因子による全体の説明

因子分析によって得られた実験結果を説明する2つの共通因子、すなわち、「揮発生成物吸着性(反数)」(Adsorption of Volatiles by Clay Particles (Additive inverse))および「コーキング反応性(反数)」(Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles (Additive inverse))、ならびに、粘土物性を構成する4つの共通因子、「比表面積あるいはカリウム含有量の減少」(Surface Properties of Clay Particles or Potassium Content Decrement)、「粘土粒子の弱酸量」(Weak Acid Content of Clay Particles)、「粘土粒子の細孔サイズ」(Pore Size of Clay Particles)および「土壌由来金属のイオン交換」(Ion Exchange of Soil-derived Metals)をTable 3-7にまとめた。「揮発生成物吸着性(反数)」を $F_{1\text{ Products}}$ で表し、「コーキング反応性(反数)」を $F_{2\text{ Products}}$ で表す。「比表面積あるいはカリウム含有量の減少」、「粘土粒子の弱酸性」、「粘土粒子の細孔サイズ」および「土壌由来金属のイオン交換」は $F_{1\text{ Properties}} \sim F_{4\text{ Properties}}$ で示す。

Table 3-7 因子のまとめ

category	Biomass Gasification Products		Physical Properties of Clay			
Factors	Adsorption of Volatiles by Clay Particles (Additive inverse)	Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles (Additive inverse)	Surface Properties of Clay Particles or Potassium Content Decrement	Weak Acid Content of Clay Particles	Pore Size of Clay Particles	Ion Exchange of Soil-derived Metals
Representative values	Char [wt%-C]	Total Tar [wt%-C]	Specific Surface Area [m ² /g]	Weak Acid Content [mmol/g]	Total Pore Volume [cm ³ /g]	Ca Content [wt%]
No.	F ₁ Products	F ₂ Products	F ₁ Properties	F ₂ Properties	F ₃ Properties	F ₄ Properties
1	6.6	10.3	45.6	0.4	0.194	2.8
2	5.1	11.0	58.2	0.8	0.095	16.2
3	7.0	16.1	52.6	0.2	0.127	4.6
4	7.1	12.9	42.9	0.5	0.109	3.6
5	5.4	11.1	62.8	0.4	0.136	4.0
6	8.6	10.6	49.1	0.7	0.090	2.8
7	8.9	10.8	28.3	0.2	0.091	6.9
8	7.7	15.4	42.9	0.2	0.116	6.5
9	7.3	12.4	40.6	0.6	0.106	7.7

そして、F₁ Products と F₂ Products を目的変数として、F₁ Properties ~ F₄ Properties を説明変数とする場合、重回帰式 (F_i Products = a_{i0} + a_{i1} × F₁ Properties + a_{i2} × F₂ Properties + a_{i3} × F₃ Properties + a_{i4} × F₄ Properties) を仮定し、得られた説明変数および目的変数の独立因子間の重回帰分析を行った。各因子の代表値として、3.および 4.で説明したデータを適用し、重回帰分析の偏回帰係数 (a_{i0} ~ a_{i4}) と決定係数 R₂ を Table 3-8 に示した。

Table 3-8 生成物(2 因子)と粘土物性(4 因子)の重回帰分析の結果

Objective variables		Intercept	Explanatory variables				R-square
	Factors	a ₀	Surface Properties of Clay Particles or Potassium Content Decrement	Weak Acid Content of Clay Particles	Pore Size of Clay Particles	Ion Exchange of Soil-derived Metals	R ²
			Specific Surface Area [m ² /g]	Weak Acid Content [mmol/g]	Total Pore Volume [cm ³ /g]	Ca Content [wt%]	
			F ₁ Properties	F ₂ Properties	F ₃ Properties	F ₄ Properties	
Adsorption of Volatiles by Clay Particles (Additive inverse)	Char [wt%-C] F ₁ Products	13.782	-0.079	-0.047	-17.340	-0.154	0.869
Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles (Additive inverse)	Total Tar [wt%-C] F ₂ Products	15.303	0.089	-8.386	-29.721	0.007	0.465

Multiple Regression Formula: [F_i Products = a₀ + a₁ × F₁ Properties + a₂ × F₂ Properties + a₃ × F₃ Properties + a₄ × F₄ Properties]

F₁ Products に関しては、すべての説明変数に対する偏回帰係数が負であり、説明変数 F₁ Properties～F₄ Properties は「揮発生成物吸着性(反数)」を抑える効果があると言える。つまり、「比表面積あるいはカリウム含有量の減少」、「粘土粒子の弱酸量」、「粘土粒子の細孔サイズ」および「土壌由来金属のイオン交換」のいずれも、「揮発生成物吸着性」を増加させる。このことは、表面物性が揮発分の吸着に対して、定性的に以下のような影響を持つと考えることで説明可能である。すなわち、比表面積および細孔径の増加は吸着面積および吸着容積の、酸量の増加はカルベニウムイオン吸着量の増加に対応しているものと考えることができる。カリウム含有量の低下は、ガス化特性に良い影響を与えられられるが、その一方で、反応過程で固体酸と反応して酸点を失活させることで吸着性を低下させる要因となる。土壌金属のイオン交換は、鉄およびカルシウムを増加させ、マグネシウムを減少させるが、マグネシウムの減少による固体酸の被毒抑制によって吸着性を改善する。Table 10 に示すように、F₁ Products については決定係数 R₂ が 0.869 で非常に大きく、粘土物性の 4 因子で 90%程度まで説明できることを意味する。重回帰分析結果から得られた回帰係数を用いて計算した「揮発生成物吸着性(反数)」の代表値であるチャーの生成量の推算値と実測値の比較を Fig.3-3 に示す。チャー生成量の推算値と実測値は、仮定した 4 因子でかなりうまく説明できることがわかる。

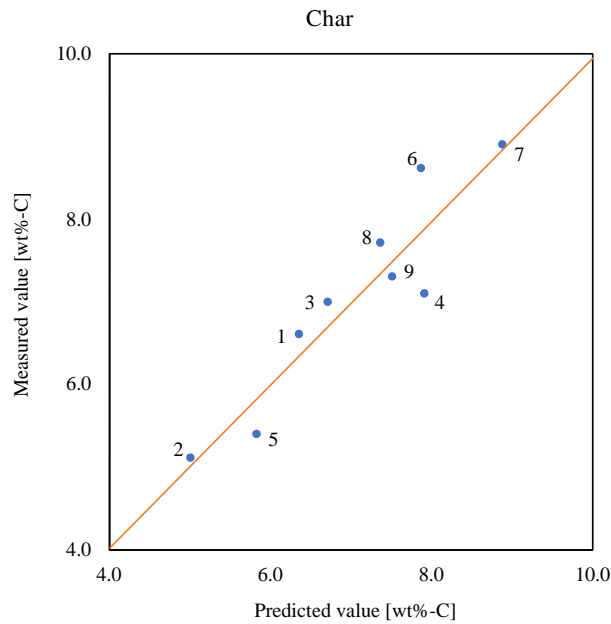


Fig.3-3 チャーの測定値と予測値の相関図

F_{2 Products} に関しては、偏回帰変数が F_{1 Properties} と F_{4 Properties} で正、F_{2 Properties} と F_{3 Properties} で負となった。F_{2 Products} は「コーキング反応性」の反数であることから、「コーキング反応性」は、比表面積あるいはカリウム含有量の減少と土壌由来金属のイオン交換性が大きいほど少なく、粘土粒子の弱酸量および細孔サイズが高いほど大きいといえる。このことから、650℃における粘土粒子表面のコーキング反応について、定性的に以下のような現象が生じていることが推測される。すなわち、揮発分のコーキング反応は細孔内で主に進行し、酸点はコーキング反応を促進する。他方で、大きな比表面積はコーキング反応を抑制する方法に作用する。これは、細孔以外に吸着した揮発分は短期間で脱離し、別の粒子表面との間で吸着・脱離を繰り返す。この過程では、熱分解反応に主に進行しコーキング反応には寄与しない。F_{2 Products} については、決定係数 R₂ が 0.465 で、4 因子で説明可能な現象は全体の約 50%であり、これ以外にも考慮すべき因子があることが予想されるが、現時点のデータ数ではこれ以上の解析は困難であった。重回帰分析結果から計算した「コーキング反応性(反数)」の代表値である全タール生成量の推算値と実測値の比較を Fig.3-4 に示す。全タール生成量の予測値と実測値の相関図は、揮発

物質の吸着性ほどには整理できてはいないものの、比較的良好に現象を説明できていると考えられた。チャー収量の予測値は、実測値の変動範囲(5~9%)に対して±1%程度であり、全ターール収量の予測値は、実測値の変動範囲(10~16%)に対して±3%程度であった。

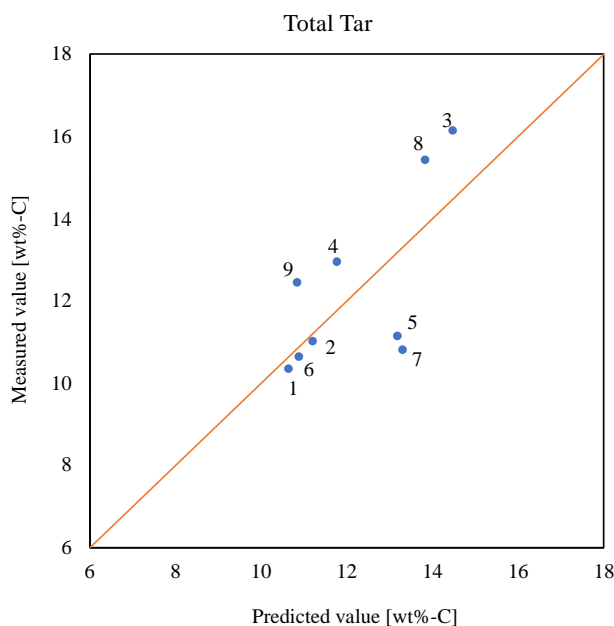


Fig.3-4 全ターールの測定値と予測値の相関図

3.5.2 バイオマス熱分解反応に及ぼす粘土触媒物性の影響

前節までは、粘土粒子を流動媒体とする 650°Cにおけるセルロースの接触分解ガス化において、ガス化生成物生成量は粘土粒子への揮発分吸着性ならびに吸着物のコーキング反応性の2因子で整理でき、この2因子は粘土の物性値(11種類)を構成する4因子で概ね説明できることを明らかにした。3.5.2 では、これまでに得られた関係から、粘土の物性値がガス化生成物の生成量に対してどの程度の影響を持つかについて定量的な比較を試みる。因子分析の結果は、各因子により影響を受ける変数の間には、一定の相関関係があることを意味している。例えば、揮発分吸着物に影響を受けるガス、チャーおよび流動媒体吸着物の生成量の

間には相関関係があり、いずれか一つの量から別の量を推算できる。例えば、揮発分吸着性の代表値であるチャー生成量から、相関係数を用いてガス生成量および流動媒体付着量を推算できる。この方法によって、物性値を表す4因子から推算した生成物生成量を **Table 3-9** に示す。流動媒体付着物は、揮発分吸着性ならびにコーキング性の両者から計算されるが、前述したように、粘土粒子による吸着された揮発分の一部がコーキングされ、残った分が流動媒体付着物として観測されることや、因子への寄与率の高さから、流動媒体付着物はコーキング性(全タールの値による)の方で計算した方が適切だと判断した。

Table 3-9 全ての生成物と粘土物性(4因子)の重回帰分析の結果

Objective variables		Intercept	Explanatory variables				
			Surface Properties of Clay Particles or Potassium Content Decrement	Weak Acid Content of Clay Particles	Pore Size of Clay Particles	Ion Exchange of Soil-derived Metals	
			Specific Surface Area [m ² /g]	Weak Acid Content [mmol/g]	Total Pore Volume [cm ³ /g]	Ca Content [wt%]	
Factors		a ₀	F ₁ Properties a ₁	F ₂ Properties a ₂	F ₃ Properties a ₃	F ₄ Properties a ₄	
Adsorption of Volatiles by Clay Particles (Additive inverse)	F ₁ Products	Gas [wt%-C]	45.835	-0.079	-0.047	-17.364	-0.154
		Char [wt%-C]	13.782	-0.079	-0.047	-17.340	-0.154
		Trapped on bed material [wt%-C]	29.706	-0.112	10.544	37.368	-0.009
Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles (Additive inverse)	F ₂ Products	Water-soluble Tar [wt%-C]	12.374	0.059	-5.515	-19.548	0.005
		Heavy Tar [wt%-C]	2.929	0.030	-2.871	-10.173	0.002

Multiple Regression Formula: [F₁ Products = a₀ + a₁ × F₁ Properties + a₂ × F₂ Properties + a₃ × F₃ Properties + a₄ × F₄ Properties]

本仮定に基づいて計算したチャー生成量と全タール生成量以外の生成物に関する予測値と実測値の比較を **Fig.3-5**(ガス)、**Fig.3-6**(流動媒体付着物)、**Fig.3-7**(水溶性タール)、および **Fig.3-8**(重質タール)に示す。ガス収量に関しては、ばらつきが大きいものの実測値の変動範囲(35~42%)に対して、予測値は±3%以内には収まっている。同様に、流動媒体付着物は変動範囲(28~40%)に対して±5%、水溶性タールは変動範囲(7~13%)に対して+2/-1%、重質タールは変動範囲(0.7~3.5%)に対して±2%の範囲で予測できた。

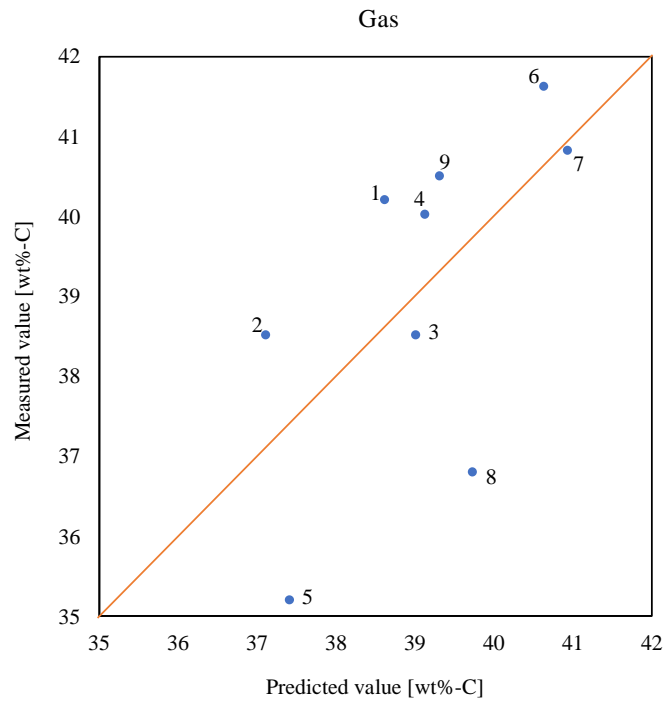


Fig.3-5 ガスの測定値と予測値の相関図

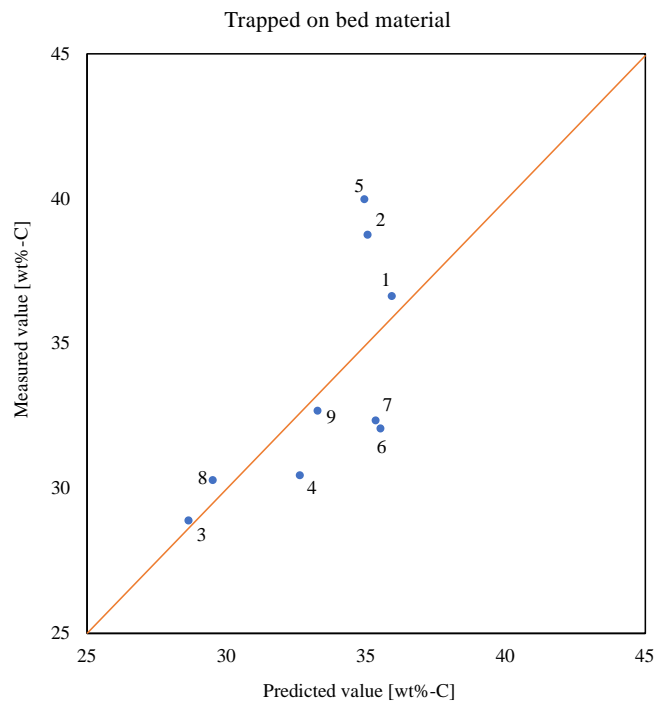


Fig.3-6 流動媒体付着物の測定値と予測値の相関図

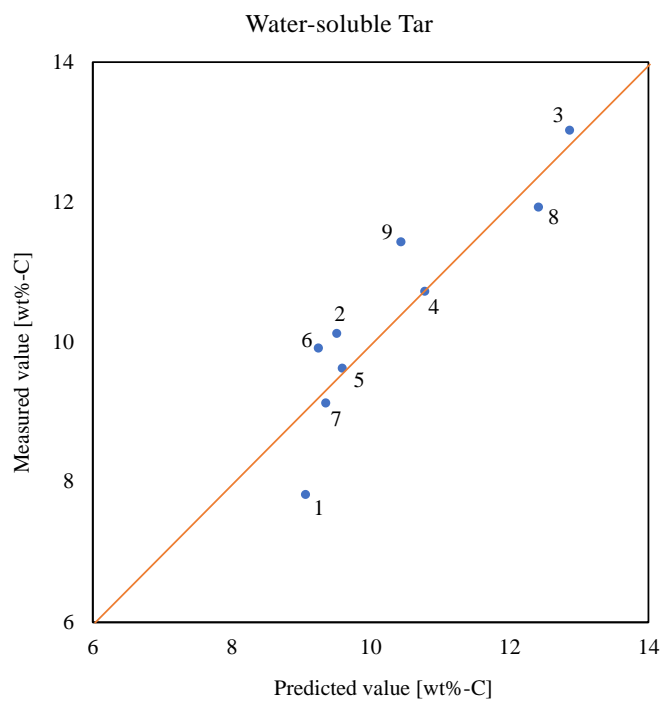


Fig.3-7 水溶性タールの測定値と予測値の相関図

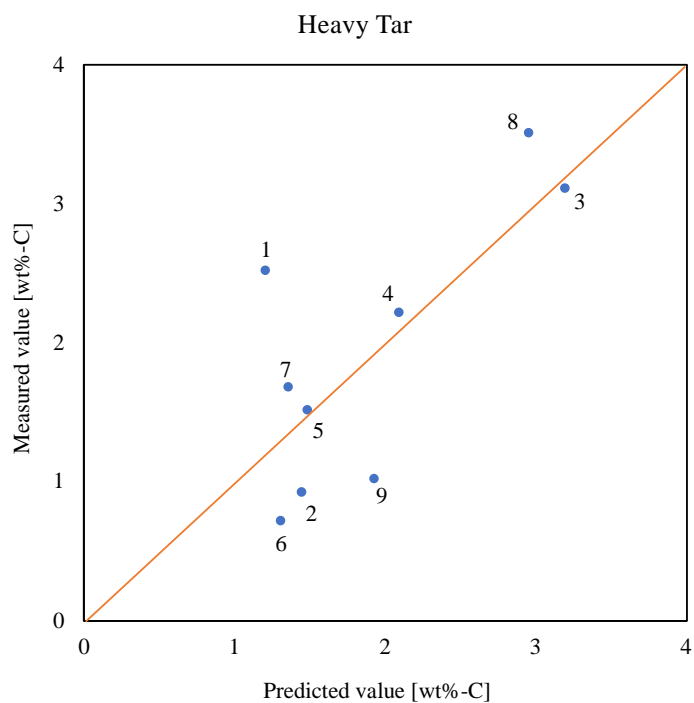


Fig.3-8 重質タールの測定値と予測値の相関図

この結果を用いて、すべての因子について適用することで、各変数が特定の生成物量の増減に対してどの程度影響するか定量的に計算できる。ただし、特定の変数の影響を計算する際に、それ以外の変数としては各因子の代表値を用いることとした。このようにして得られた粘土粒子の全物性値のガス化生成物生成量への影響度を **Table 3-10** にまとめる。Table 3-10 によれば、ガス生成量を 1wt%-C だけ上昇させるためには、カリウム含有量を 1.3wt%増加させる、全細孔容積を 0.1cm³/g だけ減少させる、といったように各変数の持つ影響を定量的に把握できる。ただし、このままでは、変数間の影響度の大きさを比較することが難しいため、各変数の変動幅(各物性において 9 種類の粘土の最大値と最小値の差)で規格化して比較する。この規格化された影響度は、生成物量を 1wt%-C だけ変化させたときに、それぞれの変数を変動幅に対してどれだけ変化させればよいかということを示しており、概ね 1 よりも小さければガス化生成物の生成量に対して影響を持ち、その値が小さいほど影響が大きいと判断できる。また、4 つの物性因子カテゴリ内の物性値の間には粘土の形成過程等に由来すると考えられる相関関係があり、カテゴリごとの特徴の違う粘土を調達することは可能であるが、カテゴリ内のいずれか一つの物性を独立して調整するものではないことに注意が必要である。

Table 3-10 粘土粒子の全物性値のガス化全生成物生成量への影響度

		F ₁ Products				F ₂ Products					
		Adsorption of Volatiles by Clay Particles (Additive inverse)				Coking Reactivity of Volatiles Adsorbed on Clay Particles (Additive inverse)					
		Variation of Products [wt%-C]									
		Gas		Char		Trapped on bed material		Water-soluble Tar		Heavy Tar	
		1 wt% ↑		1 wt% ↑		1 wt% ↓		1 wt% ↑		1 wt% ↑	
		Fluctuation range		Fluctuation range		Fluctuation range		Fluctuation range		Fluctuation range	
		Physical properties		Physical properties		Physical properties		Physical properties		Physical properties	
F ₁ Properties	Al Content [wt%]	10.36	[wt%]	-2.8	-2.8	2.0	2.0	3.8	3.8	7.4	7.4
	Ratio to Fluctuation width			-0.3	-0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.7	0.7
	Specific Surface Area [m ² /g]	34.51	[m ² /g]	-12.7	-12.7	8.9	8.9	16.9	16.9	33.3	33.3
	Ratio to Fluctuation width			-0.4	-0.4	0.3	0.3	0.5	0.5	1.0	1.0
	K Content [wt%]	3.95	[wt%]	1.3	1.3	-0.9	-0.9	-1.7	-1.7	-3.4	-3.4
F ₂ Properties	Ratio to Fluctuation width			0.3	0.3	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4	-0.9	-0.9
	Ti Content [wt%]	1.26	[wt%]	-0.4	-0.4	0.3	0.3	0.6	0.6	1.1	1.1
	Ratio to Fluctuation width			-0.3	-0.3	0.2	0.2	0.5	0.5	0.9	0.9
	Weak Acid Content [mmol/g]	0.57	[mmol/g]	-21.3	-21.3	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3
	Ratio to Fluctuation width			-37.3	-37.3	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.6	-0.6
F ₃ Properties	Total Acid Content [mmol/g]	0.78	[mmol/g]	-24.8	-24.8	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4
	Ratio to Fluctuation width			-31.8	-31.8	-0.1	-0.1	-0.3	-0.3	-0.5	-0.5
	Average Pore Diameter [nm]	13.2	[nm]	-6.5	-6.5	-3.0	-3.0	-5.8	-5.8	-11.1	-11.1
	Ratio to Fluctuation width			-0.5	-0.5	-0.2	-0.2	-0.4	-0.4	-0.8	-0.8
	Total Pore Volume [cm ³ /g]	0.1	[cm ³ /g]	-0.1	-0.1	-0.03	-0.03	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
F ₄ Properties	Ratio to Fluctuation width			-0.6	-0.6	-0.3	-0.3	-0.5	-0.5	-1.0	-1.0
	Mg Content [wt%]	1.68	[wt%]	0.5	0.5	-8.6	-8.6	-15.4	-15.4	-38.6	-38.6
	Ratio to Fluctuation width			0.3	0.3	-5.1	-5.1	-9.2	-9.2	-23.0	-23.0
	Ca Content [wt%]	13.41	[wt%]	-6.5	-6.5	111.1	111.1	200.0	200.0	500.0	500.0
	Ratio to Fluctuation width			-0.5	-0.5	8.3	8.3	14.9	14.9	37.3	37.3
Fe Content [wt%]	23.28	[wt%]	-2.7	-2.7	46.3	46.3	83.3	83.3	208.3	208.3	
Ratio to Fluctuation width			-0.1	-0.1	2.0	2.0	3.6	3.6	8.9	8.9	

3.5.1 に示した通り、物性の第 1 因子については、比表面積の増加あるいはカリウムの減少が粘土触媒への揮発分吸着を促進し、チャー表面におけるコーキングおよび改質反応を抑制することで、ガスおよびチャー生成量の低下に正の影響をもつ。この現象に対する比表面積、あるいはカリウム含有量の影響は、1wt%-C だけガス量を変化させるような変動量が粘土粒子の物性変動幅の 0.3~0.4 程度であることを示している。また、比表面積の増加あるいはカリウム含有量の減少はタール生成を増加させ、水溶性タールおよび重質タール生成に対する影響度は 0.4~1.0 であった。したがって、粘土の選定において、この因子を考慮することで数ポイント程度のガス生成量の向上を期待できる一方で、タールの生成量もガス生成量の半分程度に相当する量だけ増加させることが予想された。

物性の第 2 因子、すなわち、固体酸量のチャーおよびガス生成量に及ぼす影響度は 30 程度であり、天然に産出する粘土そのものが持つ個体酸量の影響は全くないと考えてよい。一方で、固体酸量の増加は、タールの生成に対して負の影響があり、その影響度は 0.3~0.6 であった。したがって、固体酸量の多い粘土の選定は、タール削減に効果的であると考えられた。

物性の第 3 因子である細孔径あるいは細孔容積については、ガスおよびチャー生成、およびタール生成に対して負の影響を持ち、その影響度は 0.5~1.0 と第 1 あるいは第 2 因子と同程度か若干低い影響度を持つことがわかった。

物性の第 4 因子である土壌由来金属については、タール生成に対する影響度が 100 を超えており、タール生成に対して全く影響しないことが明らかである。ガスおよびチャー生成量に対しては、0.1~0.5 と比較的高い影響度を示した。マグネシウムの増加、ならびにカルシウムおよび鉄の減少は、ガス生成量を増加させる。これは、3.5.1 で考察したように、本実験条件下におけるガス化反応は、チャー表面のコーキングおよび改質反応によって生じていると考えられ、粘土粒子表面への揮発分の吸着性に強く影響していることが予想された。

一方で、バイオマス廃棄物発生量が多い地域にある粘土の特性を評価する際に、粘土物性は各生成物への影響性を明確する必要があると考えられる。そのため、Table 3-10 にまとめ

た 1wt%-C だけ生成物を変化させるような変動量が粘土粒子の物性変動幅の程度を表す影響度の値を使い、Fig.3-9、Fig.3-10、Fig.3-11、Fig.3-12 及び Fig.3-13 を作成した。レーダーチャートには、物性の影響度が 0 に近いほど、1wt%-C の生成物を変化させるために、物性の変動量が少ないことを示しているため、その物性からの影響度が高いことを示唆する。レーダーチャートより、影響度が非常に低い物性を除いて、残った物性の影響性を明確させるため、それらの影響値の対数を取ってから棒グラフを作成した。棒グラフでは、棒の長さを影響の強さを表しているため、棒が長いほど影響度が高いことを示す。

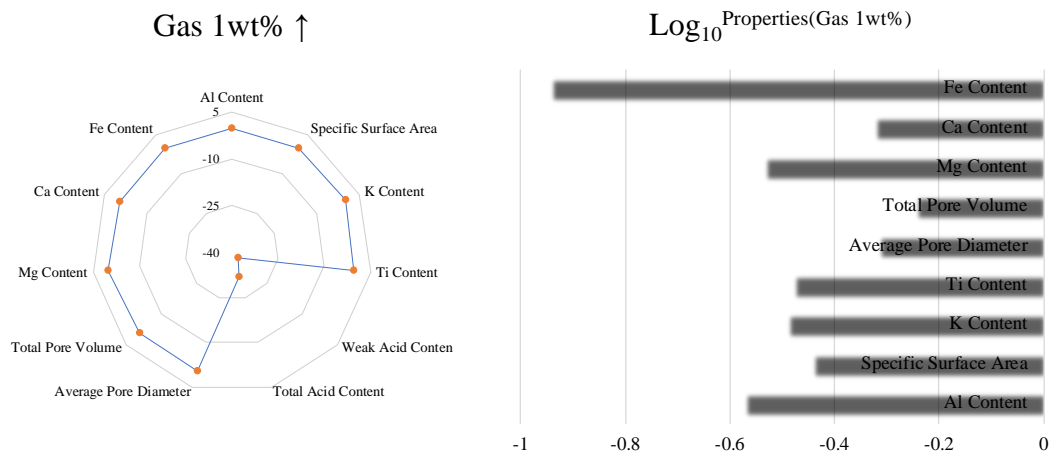


Fig.3-9 ガス収率の変化に対する各物性の影響度

Fig.3-9 にガス収率の変化に対する各物性の影響度を示す。レーダーチャートの結果より、ガス収率の向上には、弱酸量及び総酸量からの影響が他の物性と比べて非常に低いことが分かった。それらを除いてから、対数の棒グラフを作成し、Fe 含有量(物性第 4 因子)が持つ影響が一番高いことが分かった。そして、Mg 含有量(物性第 2 因子)及び Al 含有量あるいは K 含有量(物性第 1 因子)からの影響度が比較的に高いことを示している。

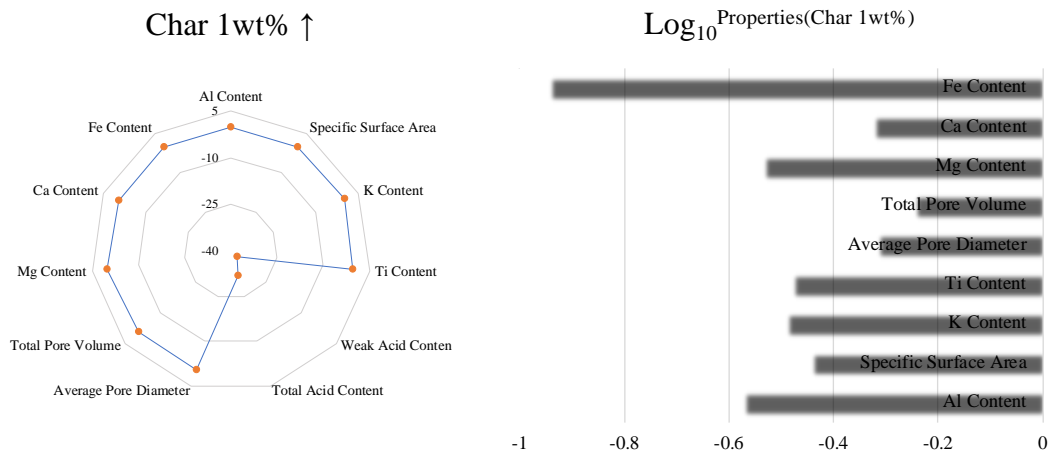


Fig.3-10 チャー生成量の変化に対する各物性の影響度

Fig.3-10 にチャー生成量の変化に対する各物性の影響度を示す。レーダーチャートの結果より、チャー生成量の変化には、弱酸量及び総酸量からの影響が他の物性と比べて非常に低いことが分かった。それらを除いてから、対数の棒グラフを作成し、Fe 含有量(物性第 4 因子)が持つ影響が一番高いことが分かった。そして、Mg 含有量(物性第 2 因子)及び Al 含有量あるいは K 含有量(物性第 1 因子)からの影響度が比較的に高いことを示している。

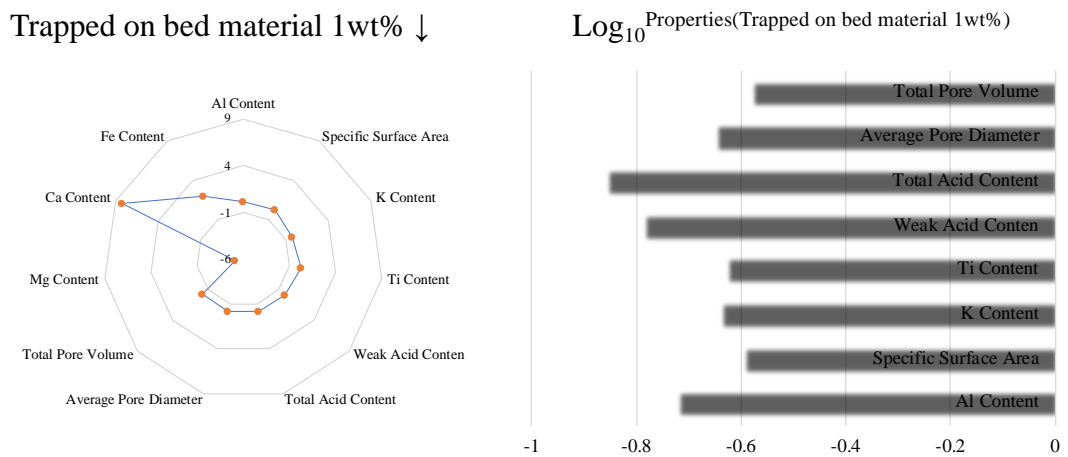


Fig.3-11 粘土粒子付着量の変化に対する各物性の影響度

Fig.3-11 に粘土粒子付着量の変化に対する各物性の影響度を示す。レーダーチャートの

結果より、粘土粒子付着量の削減には、Ca 含有量、Fe 含有量及び Mg 含有量からの影響が他の物性と比べて非常に低いことが分かった。それらを除いてから、対数の棒グラフを作成し、弱酸量及び総酸量(物性第 2 因子)が持つ影響が比較的に高いことを示している。そして、Al 含有量あるいは K 含有量(物性第 1 因子)からの影響度が比較的に高いことを示している。

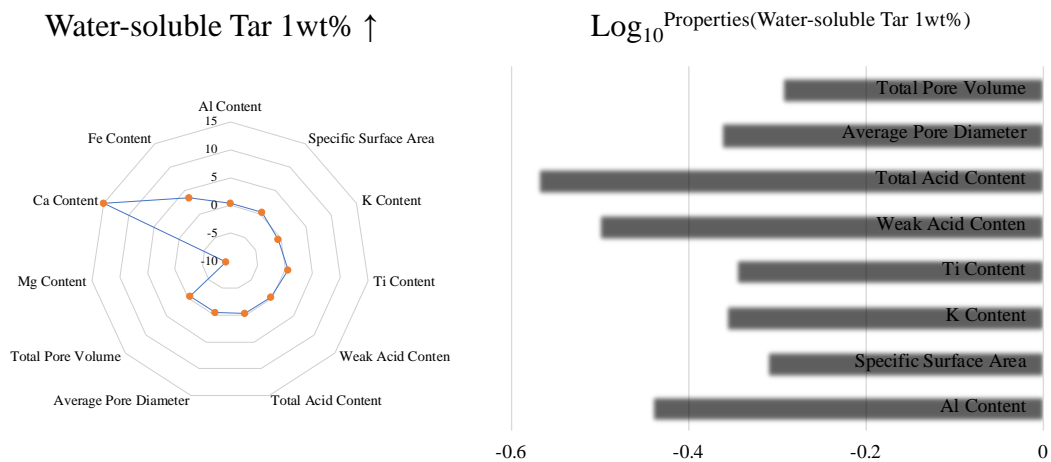


Fig.3-12 水溶性タール生成量の変化に対する各物性の影響度

Fig.3-12 に水溶性タール生成量の変化に対する各物性の影響度を示す。レーダーチャートの結果より、水溶性タール生成量の変化には、Ca 含有量、Fe 含有量及び Mg 含有量からの影響が他の物性と比べて非常に低いことが分かった。それらを除いてから対数の棒グラフを作成し、弱酸量及び総酸量(物性第 2 因子)が持つ影響が一番高いことが分かった。そして、Al 含有量あるいは K 含有量(物性第 1 因子)からの影響度が比較的に高いことを示している。

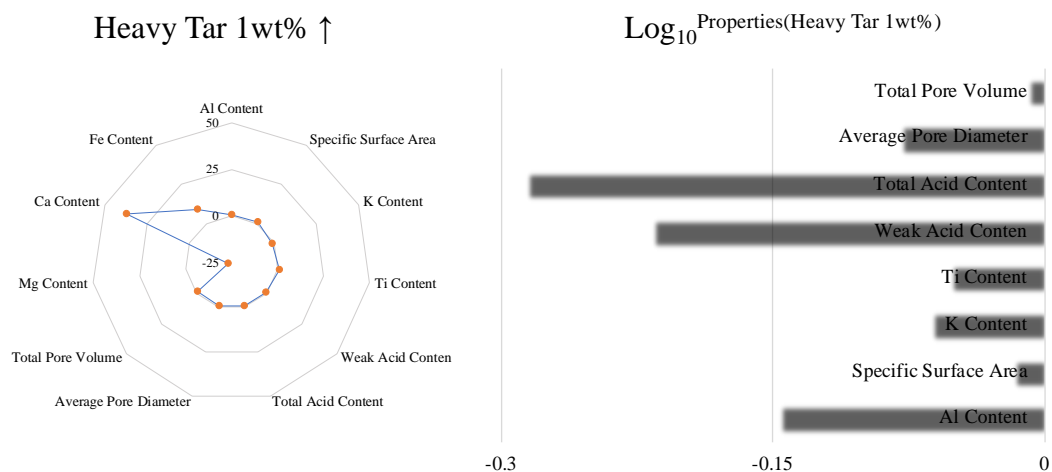


Fig.3-13 重質タール生成量の変化に対する各物性の影響度

Fig.3-13 に重質タール生成量の変化に対する各物性の影響度を示す。レーダーチャートの結果より、重質タール生成量の変化には、Ca 含有量、Fe 含有量及び Mg 含有量からの影響が他の物性と比べて非常に低いことが分かった。それらを除いてから対数の棒グラフを作成し、弱酸量及び総酸量(物性第 2 因子)が持つ影響が一番高いことが分かった。そして、Al 含有量(物性第 1 因子)からの影響度が比較的に高いことを示している。

3.6 結言

セルロースを 650℃の流動層で接触水蒸気ガス化させた際に得られた 5 種類の生成物の生成量データと、粘土の物性データ(11 種類)の間の統計的な関係性を因子分析および重回帰分析によって定量的に把握した。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。粘土物性に影響する第 1 因子は、「比表面積あるいはカリ

ウム含有量の減少」と考えられ、両者には負の相関が認められたが、その因果関係は今回の実験結果では明確化できなかった。それ以外の因子としては、「粘土粒子の弱酸量」、「粘土粒子の細孔サイズ」および「土壌由来金属のイオン交換」が因子として考えられた。

ガス化生成物に影響する 2 因子と粘土の物性を表す 4 因子の間の重回帰分析の結果、「比表面積あるいはカリウム含有量の減少」、「粘土粒子の弱酸量」、「粘土粒子の細孔サイズ」および「土壌由来金属のイオン交換」のいずれも、「粘土粒子による揮発生成物の吸着性」を増加させることが示された。他方で、「粘土粒子に吸着された揮発生成物のコーキング反応性」は、比表面積あるいはカリウム含有量の減少と土壌由来金属のイオン交換性が大きいほど小さく、粘土粒子の弱酸量および細孔サイズが高いほど大きいことも分かった。

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(物性第 4 因子)、Al 含有量の増加あるいは K 含有量の減少(物性第 1 因子)および Mg 含有量の減少(物性第 2 因子)が高い影響を持つ。一方で、タールの削減には酸量の増加(物性第 2 因子)および Al 含有量の増加あるいは K 含有量の減少(物性第 1 因子)が高い影響を持つことが分かった。

第3章 参考文献

- 1) Sun, Y.; Sudo, Y.; Tanaka, N.; Sholihah, A.; Noda, R., 25th Annual Meeting of the Japan Institute of Energy, 3-2-4, Aug. 9- Aug. 10, 2016, Shinjyuku-Tokyo, Japan
- 2) SD Sumbogo Murti, Yuta SUDO, Yan SUN, Adiarso, Reiji NODA, Investigation of biomass gasification using Indonesian clay as catalyst, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 105, (2018)
- 3) SUN Yan, SUDO Yuta, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholiha, NODA Reiji, Evaluation of clay catalysts for biomass fluid catalytic cracking gasification, 23rd International Conference on Fluidized Bed Conversion - Innovative Fluidized Bed Conversion Technology for a Sustainable Development, 1191-1197, (2018)
- 4) Onodera, T.; Yamamoto, K., SPSS Encyclopedia BASE edition, Nakanishiya Publishing, (2004): 小野寺孝義, 山本嘉一郎, SPSS 事典 BASE 編, ナカニシヤ出版, (2004)
- 5) Antal, J. M., Jr., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 366-375 (1983)
- 6) Hosokai, S., Sugawa, M., Norinaga, K., Li, C., Hayashi, J., Ind. Eng. Chem. Res., 47, 5346-5352 (2008)
- 7) Hosokai, S., Kumabe, K., Ohshita, M., Norinaga, K., Li, C., Hayashi, J., Fuel, 87, 2914-2922 (2008)
- 8) Maeda, T., Shibasaki, T., Horio, M., Tomura, S., Journal of the Clay Science Society of Japan, 27, 6-13 (1987)

第 4 章 模擬循環流動層熱分解反応におけるインドネシア産粘土粒

子劣化具合の評価

4.1 緒言

本研究では、循環流動層中での酸化・還元サイクルの繰り返しによって、触媒機能がどのように変化するかを調査するため、循環流動層熱分解ガス化実験を模擬し、バイオマスガス化とチャー燃焼を交互に繰り返したときのガス化実験を行った。循環流動層中での粘土が持つ触媒機能の劣化具合を確認することが目的となる。

1.3.2.1 で説明したように、本研究のコンセプトは粘土を流動媒体とする循環流動層熱分解ガス化である。第 2 章では、熱分解ガス化のみの実験を行ったが、今後の実用化を考えれば、循環流動層ガス化実験を行う必要がある。さらに、選定された粘土粒子の流動層への適用可能性を検討するために、粉化実験を併せて行った。しかし、連続実験が可能な循環流動層試験装置を保有しておらず、循環実験ができないため、2 章で用いた気泡流動層を利用して、模擬的に循環流動層反応を再現する。模擬循環流動接触分解反応の実施方法としては、熱分解ガス化実験を行ってから、生成物の分析を行い、その後、流動媒体(炭素分を付着した粘土粒子)を反応管に投入し、空気を供給しながら 850℃で完全燃料をさせた。再生された粘土粒子を次回の熱分解ガス化の流動媒体として使用した。熱分解ガス化と完全燃料反応の繰り返しを模擬循環流動接触分解反応と定義した。装置図は Fig.2-1 と同様である。

4.2 実験

4.2.1 実験試料

実験試料として、木質チップ(粒子径約 2mm)0.2g とスチールショット 5 個をセルロースカプセ

ル(約 0.1g)に封入したカプセルを使用した。流動媒体粒子(粘土サンプルの 2 番)は 100°C で 24 時間乾燥したインドネシア産粘土を使用し、粉砕機と乳鉢を用いて 150 μ m 以下に粉砕し、75~150 μ m の粒子を実験に使用した。

Fig.2-3 に示したように、インドネシア産粘土の 9 種類の中でもガス化特性は異なっており、いずれかの粒子を選択する必要がある。本章では、タールの除去率がよく、粘土粒子のタール吸着性が優れることを重視した。つまり、重質タールおよび水溶性タールの生成量が少なく、流動媒体付着物が多く、チャーの生成量がより少なく、ガス生成量が比較的が多い粘土粒子として 2 番の粘土を使用した。

4.2.2 実験方法

4.2.2.1 粉化実験

粉化実験の装置は Fig.4-1(左図)に示す。10 倍 Umf のガスを供給して流動化させ、Fig.4-1(右図)のような状態になったら、1 時間ごとに粒子の重量を測定した。

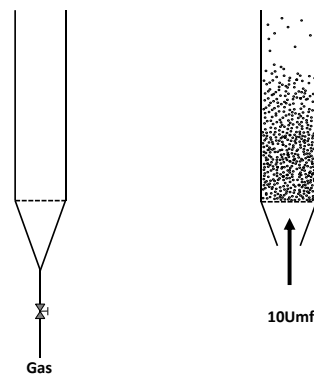


Fig.4-1 粉化実験装置

Fig.4-2 に粒子飛散の原因イメージ図を示す。流動化させながら、粒子が飛散しなければ、オレンジ色の線のように下回りしない。しかし、粉化実験をする際、粒子が飛散する可能性が

高く、原因は以下の2つとなる。一つ目は、篩い分けの時、ターゲット粒子より小さい粒子が付着することより、粉化実験を行いながら、一定量の粒子が減少する。二つ目は、流動化させながら、粒子が磨耗より粉化することより、粒子が Fig.4-2 赤の点線のように、減少し続く。

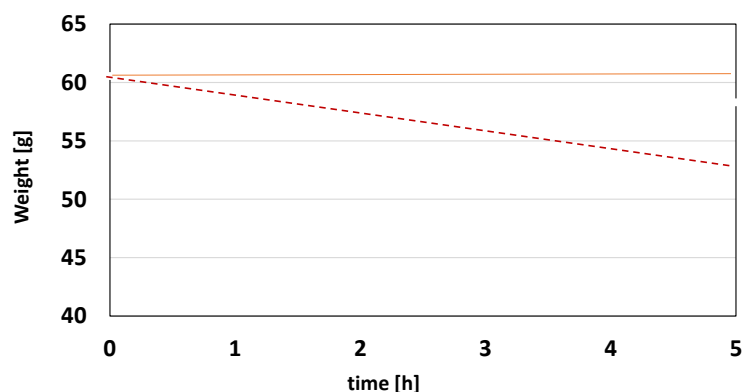


Fig.4-2 粒子飛散の原因イメージ図

4.2.2.2 模擬循環流動層熱分解実験

静止層高で4cmの流動層にスチームを含むN₂ガスで流動させながら、650°Cに昇温した。その後、流動層上部よりセルロースカプセルを投入し、ガス化を行った。生成物は、ガス、水溶性物質、タール、チャーおよび流動媒体付着物に分類し、それぞれの炭素量を以下の方法で定量した。生成ガスは、TCD ガスクロマトグラフを用いて分析した。流動触媒およびチャーの炭素分の測定は、実験に用いた流動媒体を篩い分けし、篩を通過した粉体を流動媒体分、非通過分をチャーとして重量を測定した後に、元素分析装置を用いてCHNを定量した。氷冷したガス清浄瓶で回収した水溶性有機成分は、全有機炭素分析計を用いて測定した。タールはタールトラップにAirを供給しながら500°Cで完全燃焼させ、ガスクロマトグラフを用いてCO₂を測定することで含有炭素量を算出した。

1~5回目は1回ずつガス化実験し、分析を行い、再生実験をした。6~9、11~14、16~24

目は、ガス化実験し、分析をせず、再生実験をした。10、15、25 回目に、まとめて炭素収率の分析を行った。5 回まで一回ずつ実験と分析を行なったのは、先行研究より、酸化・還元過程で、鉄の結晶構造が変化し、触媒機能が急に变化する可能性があるということで、最初のなガス化結果の変化を把握することが重要であるためである。Table 4-1 に実験条件を示す。Sample weight, Capsule material weight, Total carbon が変量である。

Table 4-1 実験条件

		Experimental Conditions							
Bed material (No.2)		1st	2nd	3rd	4th	5th	6th~10th	11~15th	16~25th
Temperature	[°C]	650	650	650	650	650	650	650	650
Sample	[-]	Wood	Wood	Wood	Wood	Wood	Wood	Wood	Wood
Sample weight	[g]	0.968	0.977	0.977	0.982	1.005	0.995	1.006	0.975
Capsule material	[-]	Cellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose	Cellulose
Capsule material weight	[g]	0.459	0.452	0.467	0.463	0.472	0.476	0.465	0.462
Bed height	[mm]	40	40	40	40	40	40	40	40
Bed material weight	[g]	70	70	70	70	70	70	70	70
Size of Bed material	[μm]	75-150	75-150	75-150	75-150	75-150	75-150	75-150	75-150
Gas sampling time	[min]	40	40	40	40	40	40	40	40
Umf	[cm/s]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
H ₂ O	[gr/min]	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76	1.76
N ₂	[L/min]	0.387	0.387	0.387	0.387	0.387	0.387	0.387	0.387
C/wood	[%]	48	48	48	48	48	48	48	48
C/cellulose	[%]	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7
Total carbon	[g]	0.679	0.680	0.687	0.687	0.702	0.700	0.700	0.684
Tar Trap Temp	[°C]	150	150	150	150	150	150	150	150

4.3 実験結果と考察

4.3.1 粉化実験の結果と考察

Fig.4-3 にインドネシア産粘土 No.2 の粉化実験の結果を示す。粉化実験を行い、3 時間から粒子の重量が一定になり、飛散量が 2.25g であった。したがって、インドネシア産粘土 No.2 粒子の飛散原因は、篩い分けの時ターゲット粒子より小さい粒子が付着することである。そのため、No.2 粘土を流動媒体として、利用することができるのを明確した。

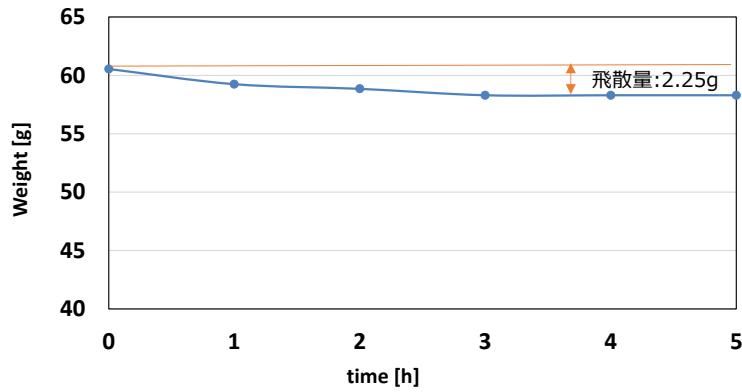


Fig.4-3 インドネシア産粘土 No.2 の粉化実験の結果

4.3.2 模擬循環流動層熱分解実験の結果と考察

2 番のインドネシア産粘土を流動媒体とするバイオマス水蒸気ガス化における 5 つの生成物への炭素分配率を Fig.4-4 に示す。全ての実験条件が一致になれるように設定しており、ただし、実験とともに反応器から若干粒子の飛び出しがあったので、Bed height を 40mm にするため、毎回 5g(全体の 7%である)程度の新しい粘土を追加した。

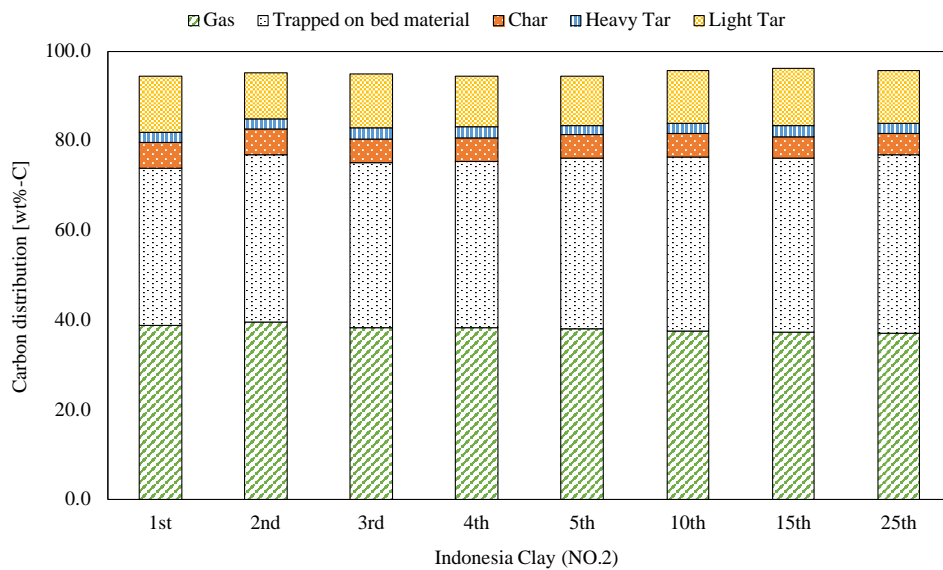


Fig.4-4 循環流動ガス化の炭素分配

Fig.4-4 の結果から、触媒活性の劣化が進行してなかったと考えられる。ただ、バイオマスの多くはガスと炭素分に転換され、炭素分は粘土触媒の表面に堆積量が増加したため、ガスに転換する量が低下した傾向が見られる。

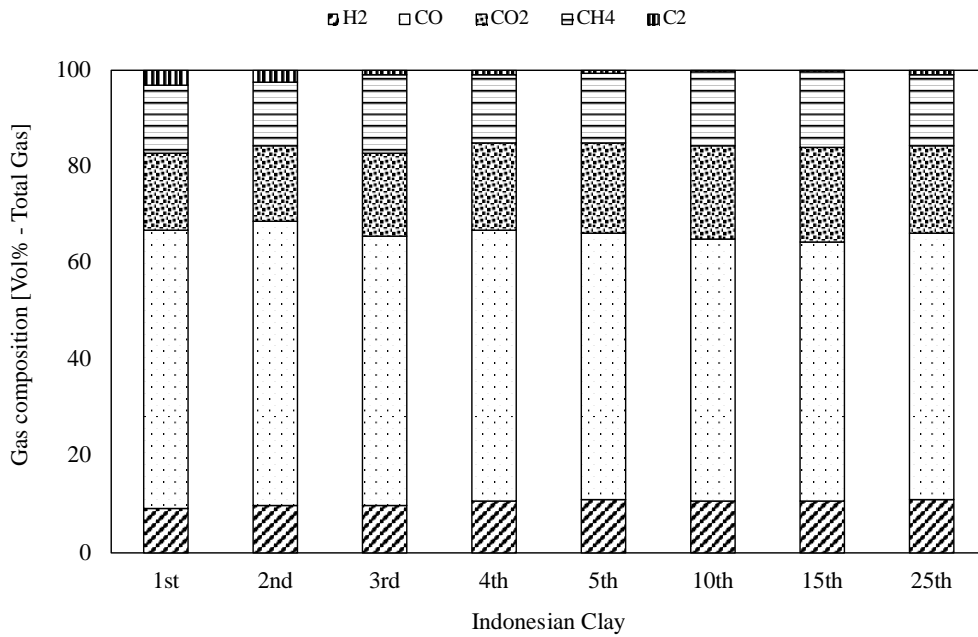


Fig.4-5 循環流動ガス化のガス分配

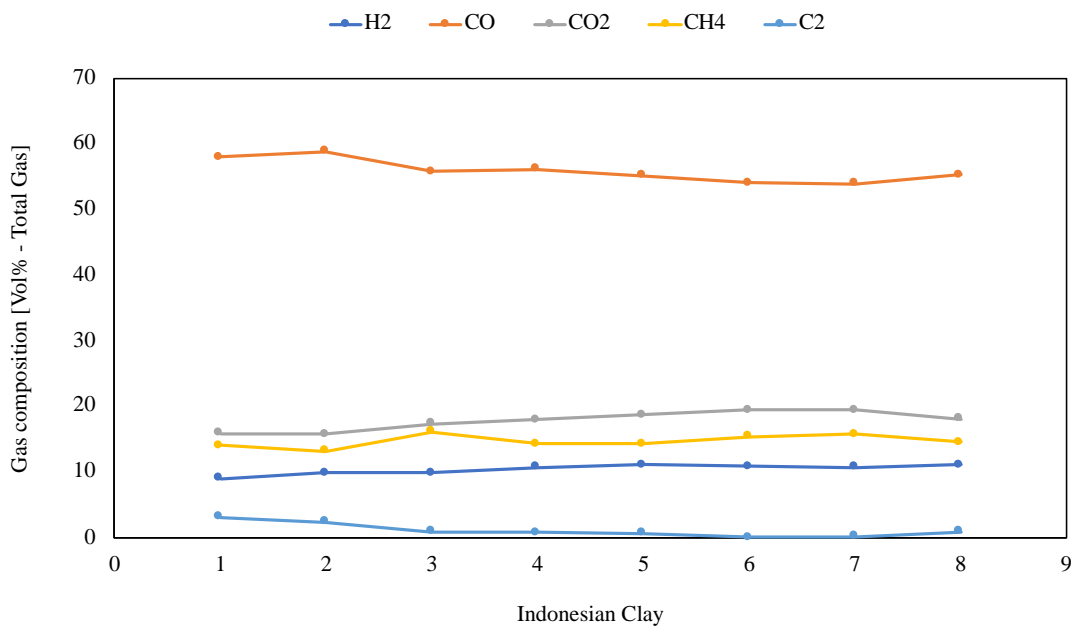


Fig.4-6 循環流動ガス化のガス傾向

生成ガスの種類は H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂(C₂H₄ + C₂H₆)と分析された。Fig.4-5 と Fig.4-6 に循環流動ガス分配とガス傾向を示す。粘土をガス化と再生化の繰り返し実験より、循環回数増加の伴い、CO 生成量が低下し、CO₂と H₂の生成量がやや増加した傾向が見られた。そのため、ガス化炉内シフト反応(CO + H₂O(g) → CO₂ + H₂)が起っていたと考えられる。

4.4 結言

インドネシア産粘土 No.2 粒子の飛散原因は、篩い分けの時ターゲット粒子より小さい粒子が付着することである。そのため、No.2 粘土を流動媒体として、利用することができるのを明確した。粘土 No.2 を用い、25 回目まで模擬循環流動層ガス化し、生成物の多きい変化が見られなかった。循環流動層中での酸化・還元サイクルの繰り返しによって、インドネシア産粘土は触媒機能が持っていると考えられる。

第 5 章 総括

本研究では、流動接触分解反応における粘土を流動媒体とすることにより、けい砂と比べ、タールの排出量を大幅に低減でき、ガス収率を平均 5wt%増加させることができた。活性白土と比べては、タールおよびチャーの排出量はほぼ同程度、ガス収率は約 10wt%減少したが、その分、流動媒体が増加する現象が見られた。一方で、粘土種類によって、粒子へのタールの吸着量および排出量が大きく異なったため、バイオマスガス化に適した粘土粒子の選定が非常に重要であると考えられる。そこで、インドネシア産の粘土粒子(9種類)を流動媒体としたバイオマス水蒸気ガス化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、統計学的手法により両者の因果関係を検討した。その結果、ガスの収率向上には、比表面積の増加あるいはカリウム含有量の減少、および、マグネシウムの減少が強く影響すること、一方で、タールの削減には、酸量の増加にくわえ、細孔径および細孔容積の増加が強く影響することが明らかになった。最後に、循環流動層中での酸化・還元サイクルの繰り返しによって、粘土粒子の劣化を食い止めることができ、粘土触媒の実用化を確認した。

第 1 章では、まず、インドネシアにおけるバイオマス資源の状況について述べ、次に、バイオマス変換技術について説明した。そして、バイオマスの熱分解ガス化プロセスの問題点および研究の現状について述べた。最後に、研究目的を述べ、本論文の構成を示した。第 1 章のまとめを Fig.5-1 に示す。

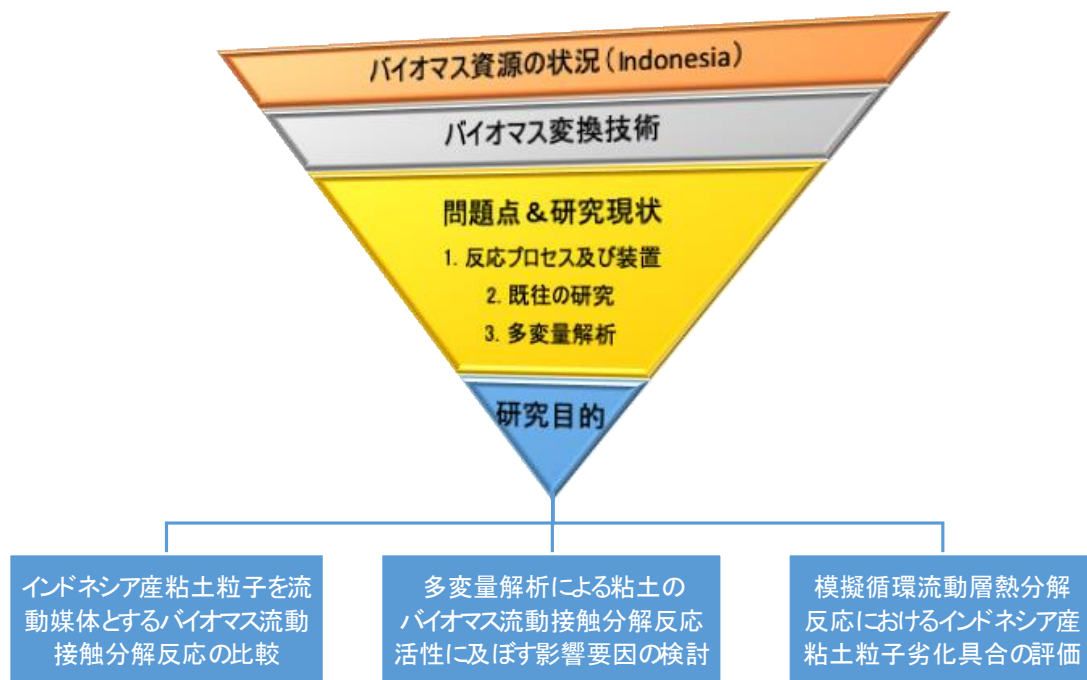
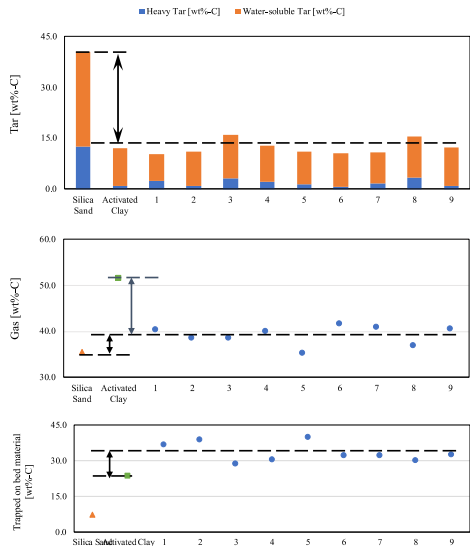


Fig.5-1 第1章のまとめ

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実験を行った。入手した 9 種類のインドネシア産粘土は、前処理を施さない状態で、けい砂と比較して、ガス生成量は平均 5wt%ほどと僅かに増加し、タール排出量約は 30wt%と大幅に削減された。一方、市販の活性白土と比べ、ガスの生成量は平均 10wt%少なかったが、流動媒体付着物の量は 5.3~16.4wt%多く、タールおよびチャーの生成量も同程度であった。さらに、現地で収集しやすく安価である粘土粒子は、使用後の廃棄が不要だけでなく、肥料として土壌還元も可能であり、バイオマス流動接触分解反応における流動媒体として有益性が十分にある。本研究で注目したインドネシアのように、バイオマス廃棄物が膨大に生成され、現地で容易に採取できる粘土触媒があるケースであれば、本研究のコンセプトを活用することが期待できる。本研究を応用するためには、熱分解ガス化で粘土を選定するのではなく、粘土粒子の物性がバイオマス熱分解に及ぼす影響を把握する必要がある。しかし、第 2 章では、粘土物性(金属含有量、細孔径および酸量など)と熱分解ガス化の生成物の相関図を作成し、

影響の詳細を把握することができなかった。第 2 章のまとめを Fig.5-2 に示す。



➤ けい砂と比べ

- タール排出量を大幅に低減でき
- ガス収率が平均5wt%増加させることができた

➤ 活性白土と比べ

- タール排出量はほぼ一致
- ガス収率は約10wt%減少したが、その分は流動媒体に増加した

➤ 粘土種類によって

タール吸着量及びタール放出量が大きく異なった

Fe含有量
Ca含有量
平均細孔直径



影響が不明確

比表面積
全細孔容積
総酸量



影響が傾向的に把握できる

検討した物性がバイオマス熱分解ガス化に及ぼす影響を定性・定量的に把握することができなかった。

Fig.5-2 第 2 章のまとめ

そこで、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、統計学的手法により両者の因果関係について解析を行った。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及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(物性第 4 因子)、Al 含有量の増加あるいは K 含有量の減少(物性第 1 因子)、および Mg 含有量の減少(物性第 2 因子)が強く影響することが分かった。一方、タールの削減には、酸量の増加(物性第 2 因子)、細孔径および細孔容積の増加(物性第 3 因子)が強く影響することが分かった。第 3 章のまとめを Fig.5-3 に示す。

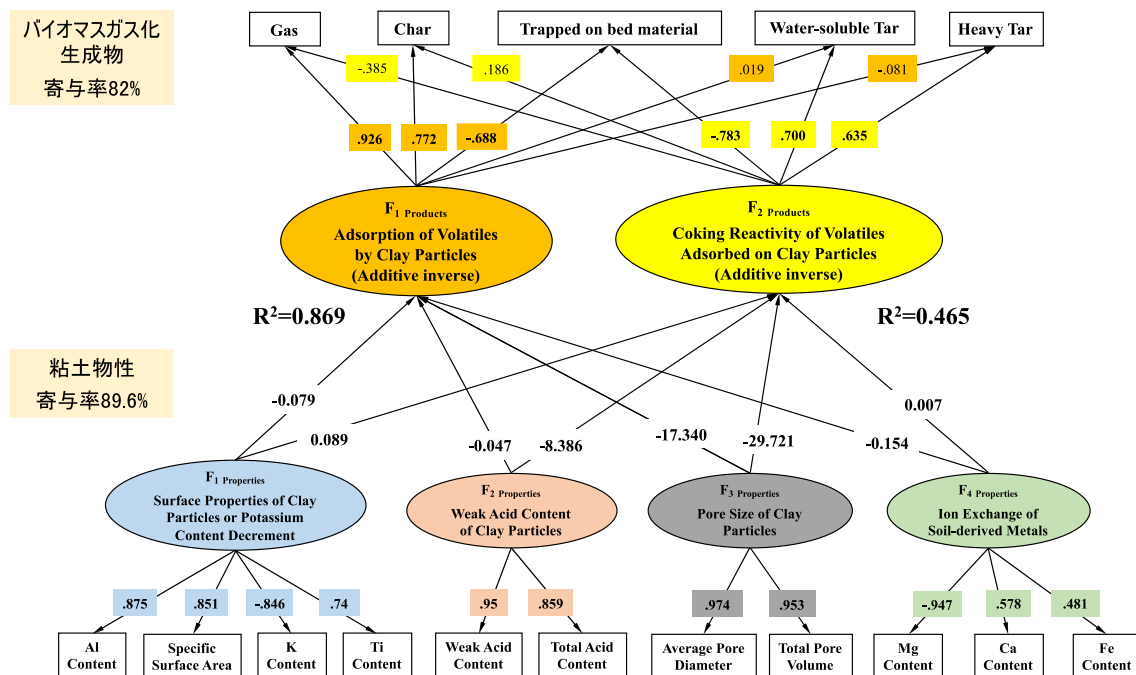


Fig.5-3 第 3 章のまとめ

さらに、今後の実用化を考えた場合、循環流動層中での酸化・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、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。循環流動接触分解ガス化では、生成物の大きな変化は見られなかったが、循環回数増加に伴って、CO 生成量が低下し、CO₂と H₂の生成量がやや増加する傾向が見られた。これより、ガス化炉内シフト反応(CO + H₂O(g) → CO₂ + H₂) が起こりやすくなるか、起こる割合が増加すると考え

られる。第4章のまとめを Fig.5-4 に示す。

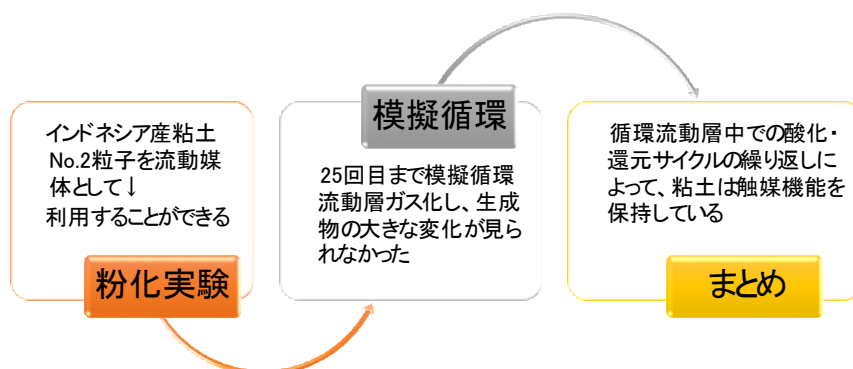


Fig.5-4 第4章のまとめ

本研究では多変量解析法を用い、部分的な反応過程だけではなく、熱分解反応における反応アプローチの全貌を明らかにし、生成物の推測、および、粘土物性からバイオマス流動接触分解反応に適した粘土を選出する条件を明らかにすることができた。その実用化としては、未知粘土の評価および選定、既知粘土の前処理の決定などが挙げられる。例えば、未知粘土について、バイオマスガス化における触媒機能を調べる際には、熱分解ガス化実験をしなくても、必要な物性のみ分析にかけることで、全体の9割ほど評価できる。また、バイオマス廃棄物の発生量が非常に多い地域で、既知の粘土しか存在しない場合、その粘土にどのような前処理を施せば、熱分解ガス化反応に適応できるかをみる際も、本研究で得られた成果を利用することができる。

今後の展開として考えられることは、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する上で、粘土粒子の物性データを増やし因子分析の解釈を充実させることである。また、本研究と生成過程が同様に、物性の発現機構が類似しているような実験データを収集し、反応アプローチの可視化に向けて研究を行いたい。

研究実績

1. 学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文、著書

【原著論文】

- 1) SD Sumbogo Murti, Yuta SUDO, Yan SUN, Adiarso, Reiji NODA, Investigation of biomass gasification using Indonesian clay as catalyst, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 105, 0012105(P1-7) (2018)

【国際会議プロシーディングス(査読付き)】

- 2) SUN Yan, SUDO Yuta, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholiha, NODA Reiji, Evaluation of clay catalysts for biomass fluid catalytic cracking gasification, *23rd International Conference on Fluidized Bed Conversion - Innovative Fluidized Bed Conversion Technology for a Sustainable Development*, 1191-1197, (2018)

【テクニカルレポート(査読付き)】

- 3) 孫燕, 須藤裕太, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholihah, 野田玲治, 多変量解析によるインドネシア産粘土の触媒活性の影響要因に関する検討, 日本エネルギー学会誌, 掲載可

2. 国際会議および国際ワークショップにおける発表

- 1) Yan SUN, Reiji NODA, 1st China-Japan International Workshop MOST-JST Joint Collaborative Research Project (SICORP), WP6, Kirishima city, Kagoshima, Japan, Apr. 19-21, (2017)
- 2) Yan SUN, Reiji NODA, 2nd China-Japan International Workshop MOST-JST Joint Collaborative Research Project (SICORP), WP6, Huaian city, Jiangsu, China, Oct. 25-27, (2017)
- 3) Yan SUN, Reiji NODA, 3rd China-Japan International Workshop MOST-JST Joint Collaborative Research Project (SICORP), WP6, Kiryu city, Gunma, Japan, Apr. 25, (2018)
- 4) Yan SUN, SUDO Yuta, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholiha, NODA Reiji, 23rd International Conference on Fluidized Bed Conversion, PS6, Grand Ambassador Seoul, Seoul, Korea, May 13-17, (2018)
- 5) Yan SUN, Reiji NODA, 12th International Symposium on Green Energy 2018, Gunma University, Ota Campus, Aug. 29-31, (2018)
- 6) Yan SUN, SUDO Yuta, SD Sumbogo Murti, Yin Wang, NODA Reiji, China-Japan University Workshop on Academy, SYUCT – Gunma University 1st Joint Symposium, Academic hall of SYUCT, Shenyang, China, Oct. 7-9, (2018)
- 7) Yan SUN, Reiji NODA, 4th China-Japan International Workshop MOST-JST Joint Collaborative Research Project (SICORP), WP6, Xiamen city, China, Dec. 3-4, (2018)
- 8) Yan SUN, Yuta SUDO, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholihah, Reiji NODA, The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems, IMPRES2019, Kanazawa, Japan, Oct. 20-23, (2019)

3. 日本国内における発表

- 1) 孫燕, 野田玲治, 須藤裕太, 田中直, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholihah, 化学工学会第 49 回秋季大会, BC304, 名古屋, 2017 年 9 月 20-22 日
- 2) 孫燕, 野田玲治, 須藤裕太, Imron Masfuri, Novio Valentino, Atti Sholiha, 化学工学会室蘭大会 2018(3 支部合同大会), E123, 室蘭, 2018 年 8 月 20-21 日
- 3) 孫燕, 須藤裕太, SD Sumbogo Murti, 野田玲治, 第 24 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム(FB24), P16, 八王子, 2018 年 12 月 5-7 日

謝辞

本研究を行っていく上で、親切丁寧かつ適切な指導をしてくださった野田玲治准教授、中川紳好教授、石飛宏和助教に厚く御礼申し上げます。特に、野田玲治准教授には研究生の頃から6年間お世話になり、先生のポジティブな姿勢やタフさには日々驚かされました。また生徒と同じ目線で話を聞いてくださったことに深く感謝しております。大学院進学後には積極的に学会へ参加させてもらうことができ、多くの貴重な経験をすることができました。6年間、見限ることなく若輩者の私を指導していただき、心から感謝申し上げます。そして中川紳好教授、石飛宏和助教には研究に関してだけではなく様々な相談にのっていただき、厚く御礼を申し上げます。

論文の審査に際しては、渡邊智秀先生、黒田真一先生、中川紳好先生、板橋英之先生の各先生方には、専門的な見地から示唆に富むご指摘をいただき、厚く御礼を申し上げます。

また、今まで沢山のアドバイスをして指導してくださった先輩方、頼りなく若輩者であるにも関わらず相手をしてくれたユニークな後輩達、研究室のメンバーには、心から感謝いたします。皆さんのおかげで研究室生活を楽しく、充実したものにすることができました。同時に勉強以外にも非常に多くのことを学ぶことができました。皆さんとの出会いに感謝申し上げます。さらに研究室事務の林さん、田中さん、環境プロセス事務室の工藤さん、中川さん、石原さんにも心より感謝の意を示したく存じます。

本研究は SATREPS「地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム/インドネシアにおけるバイオマス廃棄物の流動接触分解ガス化と液体燃料生産モデルシステムの開発」の支援のもとで実施した。ここに記して謝意を表します。

最後に、陰ながらに応援し、温かく見守り続けてくださいました家族および友人に心より感謝いたします。皆様の今後の発展とご活躍をお祈り申し上げまして、謝辞とさせていただきます。