

課題番号	GR081
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	反応速度の壁を突破する炭素資源の低温迅速ガス化
研究機関・ 部局・職名	九州大学・先導物質化学研究所・教授
氏名	林 潤一郎

1. 当該年度の研究目的

平成 25 年度は、当初掲げた目標のうち未達成であった「第四世代ガス化に関する研究目標(以下の①)」を達成すること、加えて、新規に掲げた「第五世代ガス化(接触水熱ガス化)に関する目標(②③)」を達成することを主目的とした。①～③に加えて、「第四世代ガス化に関する追加目標④」も新たに設定した。

①バイオマスよりも水蒸気ガス化速度が低い褐炭チャーの完全ガス化を達成し、同時にタールを完全改質できる反応条件とカリウム触媒の適用条件を明らかにする。

②アルカリ水溶液に溶解したリグニンの接触水熱ガス化率 > 99%を達成し、これを長時間維持可能な反応条件・触媒を見いだす。

③褐炭の 90 wt%以上をアルカリ水に溶解するのに必要な水熱処理、酸化処理等の反応操作条件を見いだす。さらに、溶解液を試料として接触水熱ガス化率>99%を達成する反応条件・触媒を明らかにする。

④第四世代ガス化におけるチャー・タールの迅速水蒸気ガス化・改質反応機構を明らかにする。

2. 研究の実施状況

①褐炭を原料とする第四世代ガス化を、二段反応器システムを用いて実験的に模擬し、 H_2O/C モル比 < 0.8, O_2/C モル比 ≈ 0.2 , 改質・ガス化温度 ≤ 750 °Cとする条件下で、チャー完全ガス化(炭素転換率 > 99%), 残留タール濃度 < 100 mg/Nm³-dryを同時に達成した。さらに、この反応条件が、化学エネルギー損失を 4%未満(LHV 基準)に抑制できる条件範囲内にあることを、数値解析によって確認した。

②炭素質担体に 15~20 wt%の高濃度で Ru を担持し、この触媒を適用して Na₂CO₃ 水溶液に溶解したリグニン(TOC ≈ 5000 ppm)をガス化することに成功した。(継続時間 > 10 h, 炭素転換率 > 99%)。さらに、原料溶液中のリグニンを予め O₂ 酸化することにより、Ru 触媒への炭素析出を抑制できる原料濃度を 20,000 ppm 以上に増大、すなわち原料溶液を高濃度化できることを明らかにした。当初想定しなかったが、酸化処理・水熱ガス化プロセスの間へのモノマー回収プロセスの挿入、モノマーの接触水素化(アルカリ性水中の芳香族消去)にも挑戦し、成功した。

③褐炭をアルカリ水溶液中に懸濁し、これを水熱処理(200~250 °C)、次いで O₂ 酸化処理(100 °C)することにより、褐炭の 95 wt%以上を溶解成分に解重合、転換することに成功した。さらに、②に述べた炭素担持 Ru 触媒の適用により、褐炭溶解液の水熱ガス化(炭素転換率 > 99%)に初めて成功した。O₂ 酸化処理は、溶液の粘度を低下させ、溶解成分の触媒への炭素析出を抑制するために必須であることも判明した。②および③に関しては、安価な遷移金属系(Fe, Co, Cu, Mn, Ni)触媒を種々調製したが、Ru 触媒の性能に及ばなかった。

④第四世代ガス化では、水蒸気改質・ガス化がカリウム担持チャー粒子層内で進行するが、その直前に揮発成分の一部が部分燃焼する。この部分燃焼は改質・ガス化の負荷を著しく低下させること、部分燃焼でいったん生成する水は効率よく水蒸気改質・ガス化に消費されること、さらに、チャー層内では、CO₂ および H₂ を発生するガス化とともに、水性ガス逆シフト反応が化学平衡に達するのに十分な速度で進行することを反応解析によって定量的に示した。

以上①～④に述べたように、当該年度に掲げた研究目標はすべて達成した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文</p> <p>計 12 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 10 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Shi-Chao Qi, Lu Zhang, Xian-Yong Wei, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>, Zhi-Min Zong, Lu-Lu Guo. Deep hydrogenation of coal tar over a Ni/ZSM-5 catalyst. RSC Advanced, 4, 17105–17109 (2014) 2. <u>Jun-ichiro Hayashi</u>, Kudo Shinji, Kim Hyun-Seok, Koyo Norinaga, Matsuoka Koichi, Hosokai Sou. Low temperature Gasification of Biomass and Lignite: Consideration of Key Thermochemical Phenomena, Rearrangement of Reactions, and Reactor Configuration. Energy & Fuels, 28(1), 4–21(2014) 3. Shinji Kudo, Yasuyo Hachiyama, Yuka Takashima, Junya Tahara, Idesh Saruul, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Catalytic Hydrothermal Reforming of Lignin in Aqueous Alkaline Medium. Energy & Fuels, 28(1), 76–85(2014) 4. Nozomu Sonoyama, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Characterisation of coal and biomass based on kinetic parameter distributions for pyrolysis. Fuel, 114, 206–215 (2013) 5. Shi-Chao Qi, Xian-Yong Wei, Zhi-Min Zong, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>, Xin-Hua Yuan, and Lin-Bing Sun. A Highly Active Ni/ZSM-5 Catalyst for Complete Hydrogenation of Polymethylbenzenes. ChemCatChem, 5, 3543–3547 (2013) 6. Hyun-Seok Kim, Kudo Shinji, Keisuke Tahara, Yasuyo Hachiyama, Hua Yang, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Detailed Kinetic Analysis and Modeling of Steam Gasification of Char from Ca-Loaded Lignite. Energy & Fuels, 27(11), 6617–6631(2013) 7. Shinji Kudo, Zhenwei Zhou, Kento Yamasaki, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Catalytic Hydrothermal Reforming of Jatropha Oil in Subcritical Water for the Production of Green Fuels: Characteristics of Reactions over Pt and Ni Catalysts. Catalysts, 3(4), 757–773 (2013) 8. Hua Yang, Kudo Shinji, Seira Hazeyama, Koyo Norinaga, Ondrej Masek, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Detailed Analysis of Residual Volatiles in Chars from the Pyrolysis of Biomass and Lignite. Energy & Fuels, 27(6), 3209–3223(2013) 9. Hua Yang, Kudo Shinji, Hsia-Po Kuok, Koyo Norinaga, Ask Mori, Ondrej Masek, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Estimation of Enthalpy of Bio-oil Vapor and Heat Required for Pyrolysis of Biomass. Energy & Fuels, 27(5), 2675–2686 (2013) 10. Li-xin Zhang, Toru Matsuhara, Kudo Shinji, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>, Koyo Norinaga. Rapid pyrolysis of brown coal in a drop-tube reactor with co-feeding of char as a promoter of in situ tar reforming. Fuel, 112, 681–686 (2013) <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Jun-ichiro Hayashi. High-Efficiency Poly-generation from Low-Grade Carbon Resources Centering on Gasification. Kyushu University G-COE Program: Novel Carbon Resource Sciences News Letter (ISSN:1884-6297), Vol.8, 37–38(2013) <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 林潤一郎. 次世代低温ガス化:鍵となる熱化学現象,反応再編成および反応器構成の考察(総説). 日本エネルギー学会誌, 93, 印刷中(2014) <p>(※ その他特記事項に投稿中論文, 受賞等について記す。)</p>
<p>会議発表</p> <p>計 11 件</p>	<p>専門家向け 計 9 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>林潤一郎</u>. 炭素資源変換反応およびプロセスに関する研究. 化学工学会第 79 年会, 化学工学会, 岐阜 (2014.3.19) (招待講演) 2. <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Low Temperature Gasification of Biomass and Lignite: Temporal/Spatial Rearrangement of Chemical Reactions and Chemical Recuperation of Heat. Curtin University Chemical Engineering Seminar, Curtin University, Perth (2013/09/03) (招待講演) 3. <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Pyrolysis of biomass: Production of light bio-oil, tar-free biochar and metallurgical coke. Curtin University Energy & Fuels Seminar, Curtin University, Perth (2013/09/04) (招待講演) 4. <u>林潤一郎</u>, 則永行庸, 工藤真二. 炭素資源ガス化における化学エネルギー回収率の最大化. 2013 化

	<p>学工学に関する日本-韓国-台湾会議および九州セミナー, 化学工学会, 熊本(2013/11/09-11)(依頼講演)</p> <p>5. <u>Jun-ichiro Hayashi</u>, Shinji Kudo, Hyun-Seok Kim, Koyo Norinaga, Koichi Matsuoka, Sou Hosokai. Low Temperature Gasification of Biomass and Lignite: Consideration of Key Thermochemical Phenomena, Rearrangement of Reactions, and Reactor Configuration. 4th (2013) Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilization Technologies, Curtin/Wuhan Universities, Wuhan(2013/12/09-11)(招待講演)</p> <p>6. Shinji Kudo, Yasuyo Hachiyama, Yuka Takashima, Junya Tahara, Saruul Idesh, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Catalytic Hydrothermal Reforming of Lignin in Aqueous Alkaline Medium. 4th (2013) Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilization Technologies, Curtin/Wuhan Universities, Wuhan(2013/12/09-11)</p> <p>7. Hua Yang, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Potassium-catalyzed steam-O₂ gasification of lignite in a two-stage moving and fixed bed reactors. The 26th International Symposium on Chemical Engineering, Korean Institute of Chemical Engineering, Pusan (2013/12/07-08)</p> <p>8. Karnowo, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Leaching of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species from Rice Husk with Bio-oil. The 26th International Symposium on Chemical Engineering, Korean Institute of Chemical Engineering, Pusan(2013/12/07-08)</p> <p>9. Shinji Kudo, Yasuyo Hachiyama, Yuka Takashima, Junya Tahara, Koyo Norinaga, <u>Jun-ichiro Hayashi</u>. Gasification of Lignin Dissolved in Alkaline Aqueous Solution by Catalytic Hydrothermal Reforming using Ru Catalyst. 12th Japan-China Symposium on Coal and C₁ Chemistry, Japan Institute of Energy, Fukuoka(2013/10/29-31)</p> <p>一般向け 計 2 件</p> <p>1. <u>林潤一郎</u>. 持続的炭素サイクル:化石資源・バイオマスエネルギー・化学共通プラットフォームに統合する. KRI クライアントコンファレンス&ワークショップ, KRI, 京都(2013.10.25)(招待講演)</p> <p>2. <u>林潤一郎</u>. エネルギーのいまと将来. 修猷館高校平成 25 年度キャリアセミナー, 福岡, 福岡県立修猷館高校(2013/5/26)(依頼講演)</p>
<p>図 書</p> <p>計 1 件</p>	<p>1. <u>林潤一郎</u>. 5.1. 熱分解反応の特徴と制御. 石炭の科学と技術, ISBN 978-4-339-06629-6, コロナ社(2013)</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 4 件</p>	<p>(平成 25 年度に取得済み) 計 4 件</p> <p>1. 特許第 5254072 号. 揮発性有機化合物の処理システム. 谷端一樹, 瀬野比呂司, 村田逞詮, 玉川準之介, 重枝誠一, 小山 斎, 松田 誠, 岡田康生, 宇野利夫, 山倉健三郎, 浜松 健, 青木成道, 小関秀一, <u>林潤一郎</u>(2013/4/26)(国内)</p> <p>2. 特許第 5372343 号. タール改質反応器. 谷端一樹, 水野庸司, 木本浩介, 村田逞詮, 宮本正泰, 玉川準之介, 小山 斎, 佐藤 肇, <u>林潤一郎</u>, 隈部和弘, 大下幹夫, 浅見直人(2013/9/27)(国内)</p> <p>3. 特許第 5460970 号. 木質バイオマスガスの改質システム. 宮本正泰, 小山 斎, 小関秀一, 木本浩介, 村田逞詮, 松田 誠, <u>林潤一郎</u>, 玉川準之介, 谷端一樹, 青木成道(2014/1/24)(国内)</p> <p>4. 特許第 5498692 号. 改質炭と炭化水素油の製造法. 園山 希, <u>林潤一郎</u>, 増田隆夫, 多湖輝興(2014/3/14)(国内)</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Web ページ (URL)</p>	<p>下記の web サイト(名称:九州大学先導物質化学研究所 ミクロプロセス制御分野 <u>林・則永</u>研究室)において本研究を紹介している。</p> <p>http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/sentan/</p> <p>http://www.carbonres.com/</p> <p>http://web.mac.com/exergy/hayashi-norinaga-lab/Projects_2.html</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>「会議発表」の欄に記したように, 2 件の一般向け講演会, シンポジウムにおいて本研究の概念, 進捗等を発表し, 国民との科学・技術対話に努めた。一般向け講演の 1(聴講者数:65 名)は, 企業経営者等を対象とするもので, わが国の資源・エネルギー安全保障に係る問題と炭素資源利用, とりわけガス化技術の重要性を解説した。同時に, 本研究の成果と波及効果について解説した。一般向け講演の 2(講演聴講者数:46 名)では, 高校 1~3 年生を対象に, エネルギー・環境問題の実際と今後取り組むべき課題を述べ, 併せて, なぜ本研究を起きているか, どのような夢をもって行っているかをわかりやすく説明し, 聴講者からの種々の質問を受けた。</p>

様式 19 別紙 1

新聞・一般雑誌等掲載 計 0 件	該当なし。
その他	

4. その他特記事項

(1) 受賞 1 件

化学工学会平成 25 年度研究賞(玉置明善記念賞). 林潤一郎. 「炭素資源変換反応およびプロセスに関する研究」
(2013/12)

(2) (非公開を希望する成果) 投稿・審査中の論文は以下の 5 件である。

1. Hyun-Seok Kim, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Preparation and steam gasification of Fe-ion exchanged lignite prepared with iron metal, water, and pressurized CO₂. Green Chemistry, submitted
2. Tomoyuki Oike, Shinji Kudo, Hua Yang, Hyun-Seok Kim, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Sequential Pyrolysis and Potassium-Catalyzed Steam-Oxygen Gasification of Woody Biomass in a Continuous Two-Stage Reactor. Energy & Fuels, submitted (2014)
3. Shinji Kudo, Yasuyo Hachiyama, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Kinetics of Non-catalytic Steam Gasification of Biomass and Lignite Chars. Energy & Fuels, submitted (2014)
4. Lei Bai, Shinji Kudo, Karnowo. Steam Gasification of Char from Woody Biomass Produced by a Sequence of Hydrothermal Treatment and Pyrolysis. Fuel Processing Technology, submitted (2014)
5. Shinji Kudo, Aska Mori, Ryosuke Soejima, Karnowo, Seiji Nomura, Yusuke Dohi, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Preparation of Coke from Hydrothermally Treated Biomass in Sequence of Hot Briquetting and Carbonization. ISIJ International, submitted (2014)

以上の他に, 平成 26 年 7 月までに投稿予定の論文(現在執筆中)は, 以下の通りである。

1. Karnowo, Shinji Kudo, Koyo Norinaga, Jun-ichiro Hayashi. Removal of Potassium from Rice Husk with Pyrolysis-derived Bio-oil. Bioresource Technology, submitted (2014)
2. Shinji Kudo, Yasuyo Hachiyama, Jun-ichiro Hayashi. Catalytic Hydrothermal Gasification of Lignin in Alkaline Aqueous Media: Effect of Aqueous Phase Pre-oxidation of Lignin with O₂. Energy & Fuels, to be submitted (2014)
3. Ryu Chin, Shinji Kudo, Aska Mori, Junya Tahara, Jun-ichiro Hayashi. Catalytic Gasification of Lignite in Hot-Compressed Alkaline Water. Energy & Fuels, to be submitted (2014)

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	129,000,000	105,490,000	23,510,000	0	0
間接経費	38,700,000	31,647,000	7,053,000	0	0
合計	167,700,000	137,137,000	30,563,000	0	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	10,680,249	23,510,000	0	34,190,249	34,190,249	0	
間接経費	4,996,438	7,053,000	0	12,049,438	12,049,438	0	
合計	15,676,687	30,563,000	0	46,239,687	46,239,687	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	19,034,122	高速小型ガス分析計、フーリエ変換赤外分光分析装置等
旅費	662,190	研究成果発表及び情報収集旅費等
謝金・人件費等	13,908,645	有期契約職員人件費
その他	585,292	学会参加費、修繕費
直接経費計	34,190,249	
間接経費計	12,049,438	
合計	46,239,687	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
フーリエ変換赤外分 光分析装置 Spectrum Two	米国パーキンエルマ 社製	1	2,625,000	2,625,000	H25/ 6/21	九州大学
ユニバーサル遠心機 Sorvall Legend X1		1	598,500	598,500	H25/ 8/ 8	九州大学
高速小型ガス分析 計	ジーエルサイエンス株 式会社製 490- GC	1	4,410,000	4,410,000	H25/10/28	九州大学
電気化学アナライ ザー	ピー・イー・エス株式 会社製 モデル 611E 専用ソフト 付	1	1,499,400	1,499,400	H25/12/19	九州大学
示差熱熱重量同時 測定装置	株式会社日立ハイ テクサイエンス製 STA7200 標準 型	1	2,546,250	2,546,250	H26/ 2/27	九州大学