

## 木質バイオマスの加圧ガス化・乾式ガス精製の検討

小川友樹

### Study of pressurized gasification and dry gas cleaning of woody biomass

Tomoki Ogawa

木質バイオマスの加圧ガスによるチャーを用いた乾式ガス精製を目的として、加圧ガス化におけるチャーの物性把握を行い、ガス化部にチャーを充填し、チャーの量、試料の含水率を変化させた場合の生成ガスの収量及び成分について検討した。結果、チャー生成における圧力の影響はチャーの組成、炭素の結合状態に対しては小さかったが、比表面積に対しては大きかった。また、乾式ガス精製においては、チャーによるタールの分解が示唆され、試料中の含水率が大きく寄与することが分かった。

#### 1. 諸言

木質バイオマスをガス化し、液体燃料を合成するプロセスは、通常、①常圧ガス化、②ガス精製(湿式ガス精製)、③昇温・昇圧、④液体燃料合成の4工程からなる。著者は全工程に投入するエネルギーを低減し、反応装置を小型化するため、①(昇圧)加圧ガス化、②乾式ガス精製、③液体燃料合成からなるプロセスを試みている。このプロセスでは昇圧工程を始めに行うことにより、生成ガスの温度を下げる必要がなく、ガス化温度 > ガス精製温度 > 液体燃料合成温度とすることにより、昇温工程を省略することができる。また、プロセス全体を加圧することにより、装置の小型化が期待できる。

加圧ガス化に関する研究において、Cetin ら<sup>1)</sup>は熱分解における炭素残渣(以下チャー)の形状変化に及ぼす圧力・昇温速度の影響について報告しており、昇温速度が速い場合、細胞構造が溶け、細胞構造が観察されないと報告している。またチャーの比表面積は昇温速度が速くなるに従って大きくなり、圧力が高くなるに従って小さくなると報告している。奥村ら<sup>2,3)</sup>は、常圧及び加圧下における草本系バイオマスの熱分解及びガス化について報告しており、チャーのガス化速度はガス化圧力が大きくなるに従って大きくなるが、チャー生成時の熱分解圧力が大きくなるとガス化速度は減少し、熱分解とガス化を同時に行った場合、熱分解圧力の影響とガス化圧力の影響が相殺すると報告している。しかしながら、加圧下での熱分解及びガス化を同時に行った例はほとんどなく、加圧下での熱分解及びガス化で生成されたチャーの物性及びガス化速度について把握する必要がある。

また、乾式ガス精製に関する研究において、安ら<sup>4)</sup>は常圧下での2段階ガス化装置におけるチャーのガス化率とタールの分解特性について報告しており、ガス化剤をチャー充填層に吹き込むことで冷ガス効率が向上し、部分酸化領域におけるタール分解性能も向上したと報告している。しかしながら、加圧下でのチャーを用いたガス精製についての報告例は調べた限りない。

本研究では、熱分解速度が速く、加圧下で生成されたチャーの物性について検討した。また、ガス化部に生成させたチャーを充填し、

加圧ガス化・乾式ガス精製によるガスの収量及び成分に及ぼすチャーの量、試料の含水率の影響について検討した。

表1 試料分析値

元素分析/daf wt%					工業分析/dry wt%		
C	H	N	S	O <sup>1)</sup>	VM	FC	Ash
52.1	5.7	0.1	0.005	41.9	87.1	12.7	0.3

1) by difference

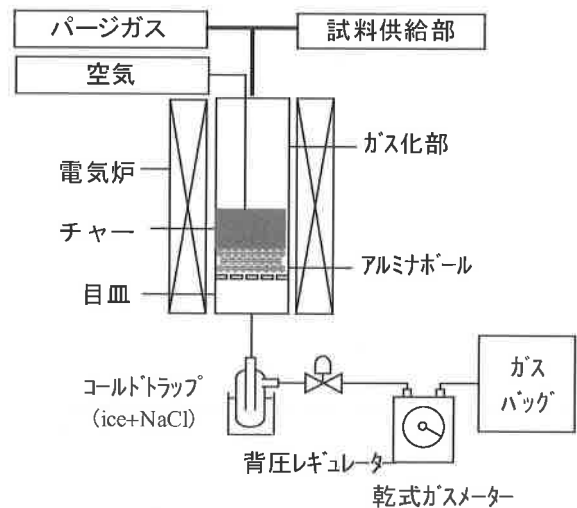


図1 ガス化装置概要図

#### 2. 実験方法

##### 2・1 試料及び実験装置

木質バイオマスとして試料に米松を用い、表1に試料の各分析値を示す。試料は0.5~2 mmに粉碎・分級したものを使用した。図1にガス化装置の概要図を示す。ガス化装置は固定床ダウンドラフト型を使用し、ガス投入量はマスフローコントローラーで調節し、装置内の圧力は背圧レギュレーターにより調整した。ガス化部温度は900℃、装置内圧力は0.98 MPa (以下1MPaとする)とした。

\* 企業支援部 環境技術グループ

## 2・2 チャーの生成

チャーの生成は、1MPaの窒素雰囲気下で試料を熱分解することによって行った。また、比較のため常圧(0.1MPa)下でもチャーを生成させた。チャーの元素分析は、島根県産業技術センターのCHN同時分析装置(NC-900, 住化分析センター)を用いて行った。比表面積は、ガス吸着測定装置(AUTOSORB-1, Quantachrome)で測定した。ラマン散乱スペクトルは、ラマン分光光度計(NSR-2100, 日本分光(株))で測定した。

## 2・3 チャーを用いたタールの除去の検討

ガス化部にあらかじめチャーを適量充填し、窒素雰囲気下で試料を投入した。生成されたガスはコールドトラップ(-10°C)、乾式ガスメーターを通過させガスバッグに採集し、GC-TCD(GC17A, (株)島津製作所)によって成分分析した。

## 2・4 試料中含水率の影響

チャー中にガス化剤として空気を投入し、チャーの減少量を測定した。充填したチャーは1gである。さらに、含水率が0, 10, 20, 30%の試料を用いてガス化を行い、ガスの成分分析を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3・1 チャーの物性把握

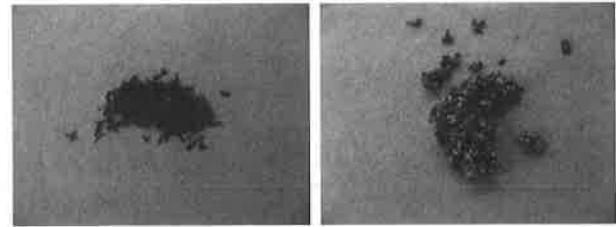
表2にチャーの物性値(CHN, 比表面積)を示す。また図2にチャーの形状、図3にSEM像を示す。表2により、元素分析値は圧力による影響はほとんどないが、比表面積は、生成圧力0.1MPaで312.1m<sup>2</sup>/g、生成圧力1MPaで60.2m<sup>2</sup>/gとなり、明らかに異なることが分かった。図2において、生成圧力1MPaのチャーは塊となって生成されており、タールが揮発する前に炭化されて結合したものと考えられる。図3において、生成圧力0.1MPaのチャーは若干表面がなめらかになっており、Cetinらが報告したように、試料表面が急激に加熱された際に溶解したと考えられる。生成圧力1MPaでは明らかに形状が変化しており、繊維構造が全くない。図4に生成圧力1MPaのチャーの拡大図を示す。表面から炭素繊維状のものが生成されており、これは試料中の揮発物が揮発する前に炭化されたものと考えられる。このようにチャー生成圧力の影響は大きいことが分かった。

図5にラマン散乱スペクトルを示す。スペクトルの違いは見られないため、表面の炭素間結合状態はほぼ同じと考えられる。ラマンスペクトルの解析結果より、通常、炭化物に見られるG-band(1600cm<sup>-1</sup>), D-band(1360cm<sup>-1</sup>)以外にも2つのピークがあり、これはポリエチン等の結合交替由来によるものと考えられる。これらから、1100cm<sup>-1</sup>, 1500cm<sup>-1</sup>のピークは結合交替、1360cm<sup>-1</sup>のピークは単結合及び1600cm<sup>-1</sup>のピークは共役二重結合由来と考えられる。

表2 チャーの物性値

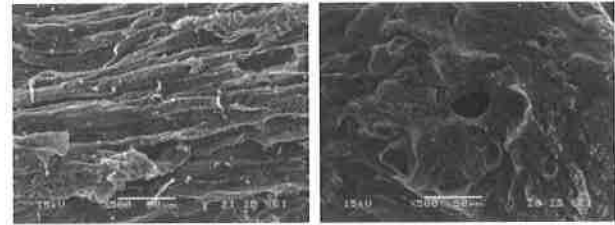
チャー生成 圧力[MPa]	元素分析[mol%]				比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
	C	H	N	O*	
0.1	90.28	8.18	0.12	1.42	312.1
1	91.02	7.79	0.24	0.94	60.2

\*Oは全体からC, H, N, 灰分を差し引いた値



(a) 生成圧力0.1MPa (b) 生成圧力1MPa

図2 生成されたチャーの形状



(a) 生成圧力0.1MPa (b) 生成圧力1MPa

図3 生成されたチャーのSEM像

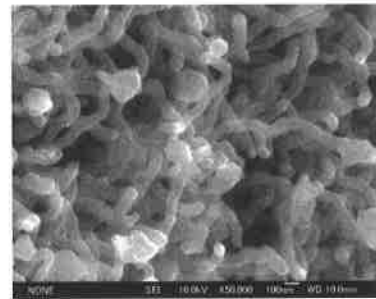
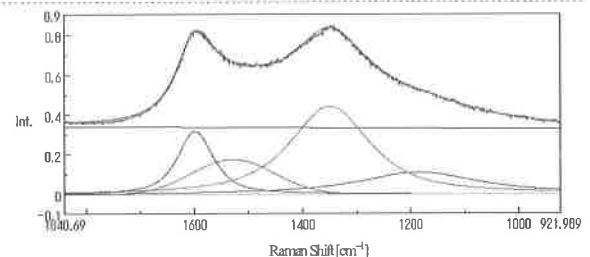
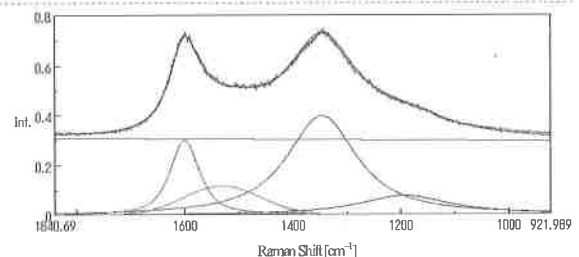


図4 1MPaで生成されたチャーの拡大図



(a) 生成圧力0.1MPa



(b) 生成圧力1MPa

図5 チャーのラマン散乱スペクトル

### 3・2 チャーを用いたタールの除去方法の検討

図6に生成されたガスの収量及び成分に及ぼすチャーの影響を示す。また図7に $H_2/CO$ に及ぼすチャーの影響を示す。充填したチャーの量が多くなるに従って、水素の収量が増加しており、タールの分解が進行したと考えられる。合成ガス(水素、一酸化炭素)の収量もチャーが多くなるに従って増加し、 $H_2/CO$ はチャーを充填していない場合は0.57であり、チャーを1g充填した場合には0.87となり1に近づくことが分かった。一方、二酸化炭素はチャーの量が多くなるに従って増加した。これは、ガス化部の下部の温度が下がり、boudouard反応( $2CO \rightarrow C + CO_2$ , 700°C以下で反応が進行しやすくなる)が進行したためと考えられる。また、試料の熱分解によるチャーの生成量は実験条件に関係なく、20 mg/minであり、チャー収率としては14%であった。

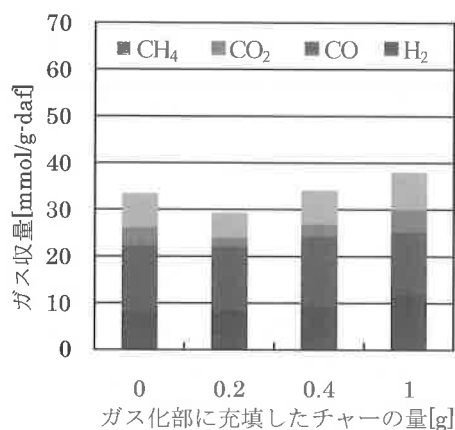


図6 ガス収量・成分に及ぼすチャーの影響

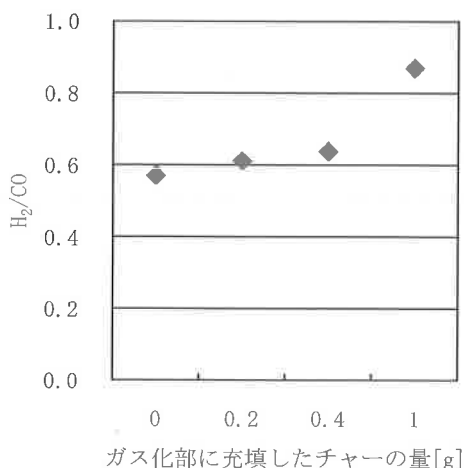


図7  $H_2/CO$ に及ぼすチャーの影響

以上より、ガス化部にチャーを充填することにより、タールの分解が生じ、ガス収量が増加することが分かった。またチャーの量を増加するに従って $H_2/CO$ が1に近づき、ジメチルエーテル(DME)の合成反応( $3H_2 + 3CO \rightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ )の $H_2/CO$ と等しくなるため、DME合

成に適したガス生成ができることが分かった。今後は充填するチャーの量の最適化とタールの収量測定及び成分分析を行うことにより、物質収支の把握とどの成分が分解されているか等を検討する予定である。

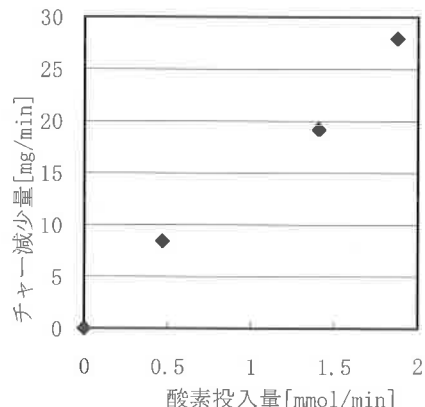


図8 チャー減少量に及ぼす酸素投入量の影響

### 3・3 試料の含水率を変化させた場合の生成ガスの収量及び成分について

図8にチャーの減少量に及ぼす酸素量の影響を示す。酸素投入量とチャーの減少量は直線関係が得られ、3.2の実験よりチャー減少量20 mg/minに値する酸素投入量(1.4 mmol/min)を投入すれば装置内にチャーが一定量保たれ、長時間運転が可能と考えられる。ただし実際に試料を投入する場合には、タール等の分解に酸素が消費されると考えられるので、実際にはより多くの酸素投入が必要になると考えられる。

図9に生成されたガスの収量及び成分に及ぼす試料の含水率の影響を示す。また図10に $H_2/CO$ に及ぼす酸素投入量の影響を示す。空気の投入量は酸素投入量が1.4 mmol/minになるようにした。試料の含水率が大きい場合、試料投入口に試料が付着し試料を一定量投入できず、生成されたガスの収量の変動が大きかったが、ガス収量は36 mmol/kg-daf から 55 mmol/kg-daf まで増加し、合成ガスも25 mmol/kg-daf から 39 mmol/kg-daf まで増加した。 $H_2/CO$ は0.7から0.8の間であり水素、一酸化炭素ともに増加したことから、水性ガス化反応( $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ )によりチャーがガス化されたと考えられる。またメタンの収量が減少し、二酸化炭素の収量が増加したことから、チャー中に投入した酸素とメタンとの反応( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$ )が生じたと考えられる。実験後のチャーの重量は若干増加して

おり、チャーのガス化率を向上させるにはより多く酸素を投入する必要があることがわかった。

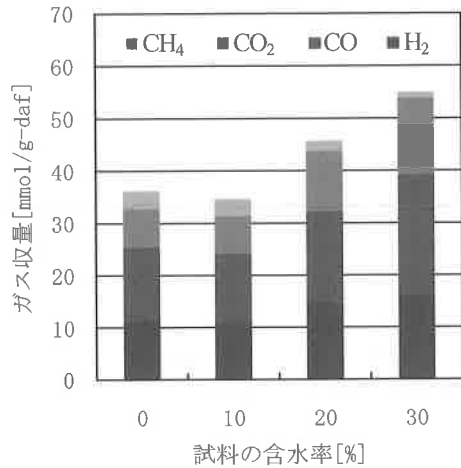
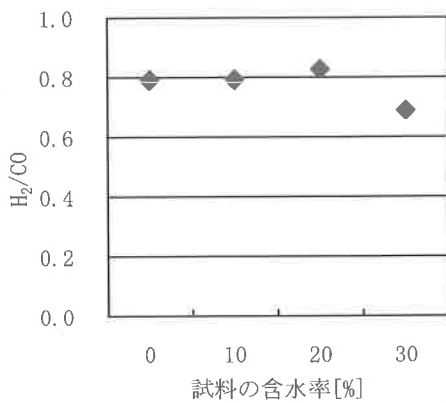


図9 ガス収量に及ぼす試料の含水率の影響

図10 H<sub>2</sub>/COに及ぼす酸素投入量の影響

#### 4. 結言

加圧ガスによるチャーを用いた乾式ガス精製を目的として、まず、加圧ガス化におけるチャーの物性把握を行った。またガス化部にチャーを充填し、チャーの量、試料の含水率を変化させた場合の生成ガスの収量及び成分について検討した。結果、チャーの生成における圧力の影響はチャーの組成、炭素の結合状態に対しては小さかったが、比表面積に対しては大きかった。これは、熱分解で生じるタール等が揮発する前に炭化されることが原因と考えられる。また、乾式ガス精製においては、チャーによるタールの分解が示唆され、試料中の含水率が大きく寄与することが分かった。今後は、乾式ガス精製に用いるチャーの最適量の把握、長時間運転、ガス化剤中の窒素の減少等を検討していく予定である。

#### 参考文献

- 1) Cetin, E. et al., :Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiate pine char structure and apparent gasification reactivity, *Fuel*, Vol. **84**, p.1328-1334 (2005).
- 2) Okumura, Y. et al., :加圧下におけるバイオマスの熱分解・ガス化特性, 日本機化学会論文集 (B 編), Vol. **73**(731), p.1434-1441 (2007).
- 3) Okumura, Y. et al., :木質バイオマスのガス化速度とチャー物性の関係, 第16回日本エネルギー学会, p.130-131 (2007).
- 4) Ahn, C. et al., :2段階ガス化装置におけるチャーのガス化率とタールの分解特性, 第16回日本エネルギー学会大会, p.144-145 (2007).