

# 種々のバイオマスチャーのCO<sub>2</sub>ガス化に及ぼす灰分中の 無機物の影響

池 永 直 樹\* 鈴木 俊 光\*\*

Effects of mineral matters on the CO<sub>2</sub> gasification of various biomass chars

Naoki IKENAGA, Toshimitsu Suzuki

## 1. はじめに

バイオマスとは、木材などの森林等から生産されるエネルギー資源のことであり、再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたものと定義される。これらの木材などを、高温で空気あるいは水蒸気と反応させて、燃料や化学製品の基幹原料となる合成ガス(水素+一酸化炭素)に変換することをバイオマスのガス化という。

現在の日本の森林の多くは、その管理コストの高さゆえに放置状態にあり、間伐材や林地残材の有効利用が望まれている。一方、化石燃料の大量消費による地球温暖化問題、化石燃料依存によるエネルギー問題の解決策として、バイオマスを利用すること、そして、エネルギー変換効率が大きいガス化を行うことは非常に魅力的な選択肢となっている。

バイオマスのガス化反応は大きく3つのステップに分けることができる。第一ステップは、バイオマスの熱分解であり、バイオマスが温度200~600°C、無酸素の状態、ガス(CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O)、チャー、炭化水素に分解する段階である。第二ステップは熱分解生成物質の燃焼であり、この段階で酸素または空気を供給し、第一ステップで生成したガス、チャー、炭化水素を燃焼させ、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oが発生する。第三ステップはチャーのガス化である。これは温度700~1200°Cで、主にBoudouard反応(C+CO<sub>2</sub>→2CO)

と水性ガス反応(C+H<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>+CO)により、COとH<sub>2</sub>が生成する。これらの反応で生成するのがバイオマスガス化ガスであり、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、炭化水素を含んでいる。

バイオマスのガス化効率を向上させるために、最適なガス化炉の設計や運転条件の探索が不可欠であるが、バイオマスのガス化反応は複雑であり、特に第三ステップのチャー(炭素C)とCO<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>Oとの反応が律速となる。そのために、この反応を解析することがガス化炉の設計に重要な指標を与えると考えられる。

また、石炭のガス化反応では灰分中の無機物が触媒作用を示すことが知られており、低石炭化度炭ほどアルカリ、アルカリ土類金属の触媒作用によって反応速度が支配されている<sup>1)</sup>。バイオマスにはKおよびCaが多く含まれ、その影響が大きいことから従来のモデル式では定式化できないことが多い<sup>2)</sup>。

そこで本稿では、様々な樹木から得られたチャーについてのガス化挙動と、灰分に含まれる金属の触媒効果について検討する。

## 2. 実 験

### 2-1. 試料

バイオマスとしてスギ、イチジク、サクラ、イナワラを、比較試料として太平洋炭を用いた。バイオマスの一部を1 mol/L HClに12時間浸漬し脱金属操作を行った。

### 2-2. チャーの調製および金属の分析

粉碎し乾燥したバイオマス0.5gを、N<sub>2</sub> 50mL/min気流下、10°C/minで1000°Cまで昇温し、2時間保持

原稿受付 平成20年9月18日

\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 准教授

\*\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

しチャーを得た。得られたチャーは100mesh 以下に粉砕して使用した。

N<sub>2</sub>-BET 法から比表面積を求めた。チャーの金属含有量は、Na、K、Mg、Ca、Fe は原子吸光度測定装置および高周波プラズマ発光分析装置を用いて、Si、Al は蛍光 X 線を用いて算出した。

### 2-3. 実験方法

ガス化反応は熱天秤を用いて行った。試料チャー10 mgを白金皿に仕込み、N<sub>2</sub> 30mL/min 気流下、20°C/min で900°Cまで昇温し、昇温開始から1時間後、気流をCO<sub>2</sub> 30mL/min に切り替えてガス化反応を行った。反応終了後、Air 30mL/min に切り替え残存炭素を燃焼させ、残渣より灰分量を測定した。転化率 X およびガス化速度 r は以下のように算出した。

$$X = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_{ash}) \dots (1)$$

$$r = dX/dt \dots (2)$$

W<sub>0</sub> : 反応開始時の初期重量、

W<sub>t</sub> : ガス化時間 t における重量、

W<sub>ash</sub> : ガス化終了時の灰分重量

ここで得られたガス化速度をランダムポアモデル (RPM)<sup>3)</sup> を用いて解析した。

$$dX/dt = k_p(1-X)\sqrt{1-\phi\ln(1-X)} \dots (3)$$

φはチャーの未反応時の細孔パラメータを表しており、真密度、細孔容積の測定から算出したφはスギ、酸処理したスギ (スギ HCl) でそれぞれ1.3、1.1となった。この値を用いてフィッティングを行なった。

## 3. 結果および考察

### 3-1. バイオマスチャーの物性およびガス化挙動

Table 1 にバイオマスの金属含有量ならびにチャーの比表面積を示す。バイオマスの金属組成は、石炭と比較して K や Ca などの化合物が多く含まれているが、試料によって構成成分が大きく異なっている。

チャーの XRD パターンを Fig. 1 に示す。今回の熱

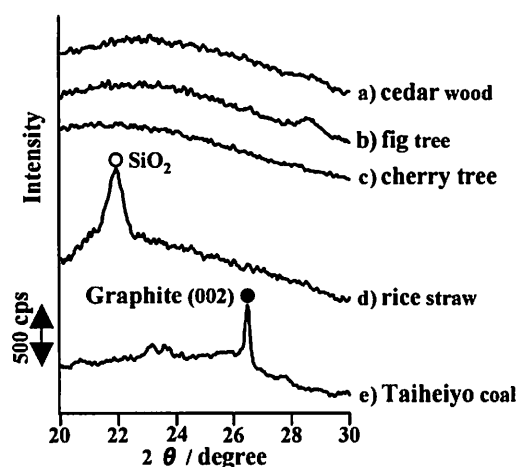


Fig.1 X-ray diffraction patterns of various chars

分解条件では石炭はグラファイト構造 (002) の鋭いピークが見られたが、バイオマスチャーは回折線を示さなかったことから、バイオマスが石炭に比べ難黒鉛化構造をとりやすいことがわかる。

特徴あるチャーのガス化挙動を Fig. 2 a-d に示す。Fig. 2 a のスギは木質系の多くのチャーに見られる挙動であり、RPM によるガス化挙動から大きく逸脱している (Fig. 2 a ○)。ガス化が進行するにつれガス化速度が増大し、X=0.8付近で最大の速度を示した。b のイチジクは K を多く含み、ガス化速度が大きく、X=0.6付近で速度は最大となった。c のサクラは Ca を最も多く含み、ガス化速度の最大値は X=0.2付近に見られた。d のイナワラは K は多いが Si を多く含み、太平洋炭と類似した挙動を示した。含有 K が SiO<sub>2</sub> と反応し活性を示さなかったと考えられる<sup>4)</sup>。バイオマスは含有金属の組成によって異なるガス化挙動を示し、その影響は比表面積大小とは異なるものであった。

Table 1 Metal contents and surface area of various biomass sources

Sample	Raw biomass							Ash (wt% d.b.)	Char S.A. <sup>1)</sup> (m <sup>2</sup> /g)
	Metal contents (mmol/100 g-biomass d.b.)								
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Si	Al		
a) cedar wood	0.17	5.37	0.33	1.23	0.04	0.47	2.04	0.5	155
b) fig tree	0.22	37.47	6.42	16.93	0.02	0.07	5.35	3.5	74
c) cherry tree	0.17	2.23	0.66	9.68	0.04	0.09	1.00	1.9	293
d) rice straw	0.83	77.16	4.53	5.95	0.14	30.44	23.85	15.7	77
e) Taiheiyo coal	2.83	0.08	2.84	17.70	0.30	26.22	115.24	11.2	48
a-2) cedar wood HCl	—	—	—	—	—	—	—	0.3	236

1) S.A. = Surface Area (N<sub>2</sub> BET)

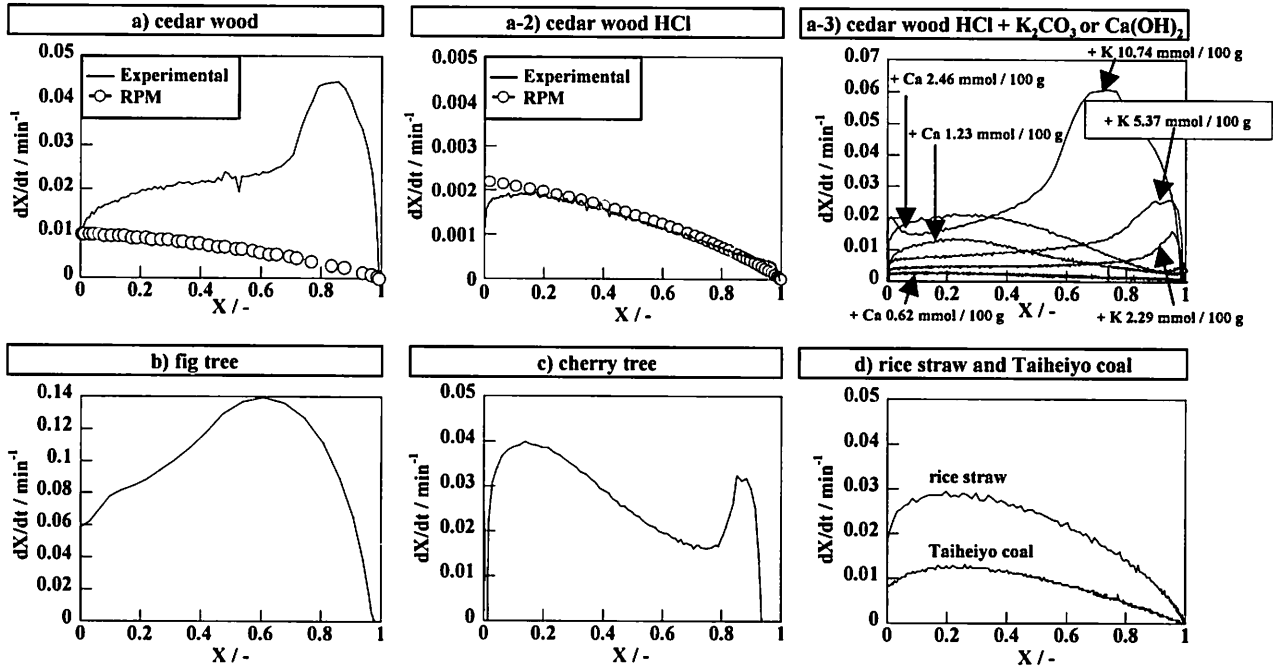


Fig.2 Gasification behavior of various chars  
 conditions: 20°C/min, 900°C, CO<sub>2</sub> 30 mL/min, amount; 10mg

### 3-2. スギの灰分に含まれる金属量とガス化速度の関係

スギについて脱金属処理した後のチャーをガス化した結果を Fig. 2 a-2に示す。脱金属を行なうとガス化速度は X=0.2では1/12、X=0.8では1/67となり大幅に速度が減少した。反応後期の速度の上昇も見られなくなったことから、RPM に適合した挙動となった (Fig. 2 a-2 ○)。

脱金属したスギに K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> または Ca(OH)<sub>2</sub> を含浸担持したチャーを調製し、K と Ca の差異について検討した。結果を Fig. 2 a-3に示す。Ca は K に比べ微量添加によって反応初期に高い活性を示したが、反応が進むにつれて速度は低下し、担持量によらず触媒活性はほとんど見られなくなった。K は反応速度を著しく増大させ、反応後期に最大速度を与えた。Ca は反応に伴い Metal と Carbon の mol 比 (M/C 比) が増加するため徐々に凝集して失活するが、K はガス化温度領域では液体もしくは気体で存在するため、炭素が減少しても容易に移動し高い分散が維持され活性が持続すると言われている<sup>5)</sup>。担持量を増加させると最大速度を示す転化率は低転化率側に移行しているが、反応速度の最大値は担持量の増加以上に急激に増大している。この理由をさらに解明するため、次の検討を行った。

### 3-3. チャーの酸素捕捉量の測定

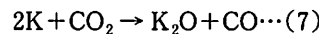
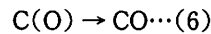
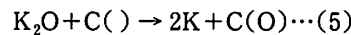
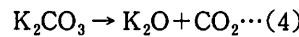
一定時間ガス化したスギチャーおよびスギ HCl チャー

について、O<sub>2</sub> をパルスで供給し化学吸着量を TCD-GC を用いて測定した。チャー30mgを反応管に仕込み、He 気流下で650°C、1 h 前処理後、温度を200°Cに下げて測定を行なった。結果を Table 2に示す。未処理のスギチャーではガス化進行に伴い比表面積、O<sub>2</sub> 吸着量が共に増加しているが、スギ HCl チャーでは比表面積が急増しているにも関わらず吸着量はほぼ一定の値を示した。

Table 2 Comparison of surface area and O<sub>2</sub> uptake

Sample	X (-)	S.A. (m <sup>2</sup> /g)	O <sub>2</sub> uptake (mL/g-char)
cedar wood	0	155	2.59
	0.24	778	4.95
	0.62	756	7.29
	0.73	1016	9.39
cedar wood HCl	0	236	0.52
	0.24	1001	0.70
	0.64	2761	0.55

アルカリ触媒によるガス化の素反応はアルカリ金属の酸化-還元サイクルによると考えられている<sup>6)</sup>。



触媒反応では反応初期はグラファイト構造が存在し炭

素活性点 C ( ) も少なく、ガス化速度は比較的一定を示しているが、反応の進行とともにグラファイト構造が破壊され、C ( ) が多く生成するため K<sub>2</sub>O からの O の移行が速やかに進行しガス化速度は増大したものと考えられる。やがて残存 C が減少するとガス化速度も低下し、このため反応速度の最大値が生じた。一方無触媒反応では同様に構造が破壊され活性点が増大しても、CO<sub>2</sub> の活性点への解離吸着が律速となるため O<sub>2</sub> 吸着量に変化が見られなかったものと考えられる。

#### 4. 結 言

バイオマスは石炭に比べ含有金属の組成に大きく影響を受け、反応前半では Ca が、反応後半では K が速度をほぼ支配することが分かった。特に速度の急激な増大に対しては、グラファイト構造の崩壊による活性点の増大により、O の移行が K の存在によって速やかに進行したためであると考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) Walker P.L., *et al.*, *Fuel*, 58, 338 (1979)
- 2) Dasappa S., *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 223 (1994)
- 3) Bhatia S. K., *et al.*, *AIChE J.*, 26, 379 (1980)
- 4) Kannan M.P., *et al.*, *Fuel*, 69, 747 (1990)
- 5) Takarada T., *et al.*, *J. Fuel. Soc. Jpn*, 25, 44 (1993)
- 6) Suzuki T., *et al.*, *Energy Fuels*, 6, 336 (1992)