# 博士論文

# 流動層ガス化-触媒改質技術による木質バイオマスからの エネルギー回収に関する研究

# 令和2年3月

# 井上 尚子

岡山大学大学院

環境生命科学研究科

目次
----

第1章 緒論	1
1-1 我が国におけるバイオマスからのエネルギー回収の必要性とその現状	1
1-1-1 バイオマスからのエネルギー回収を必要とする背景	1
1-1-2 バイオマスの特徴	2
1-1-3 バイオマスからのエネルギー回収の現状	4
1-2 バイオマスのガス化に関する技術	6
1-2-1 バイオマスのガス化技術	6
1-2-2 タールの除去技術	10
1-3 既往研究	12
1−3−1 流動層ガス化	12
1−3−2 触媒改質	15
1−4 本論文の目的と構成	19
参考文献	20
<b>第 2 音 ふ動層炉による木質バイオマス空気ガス化の特性</b>	26
2-1 はじめに	26
2-7 パイロットスケール流動層ガス化炉を用いた実験	26
2-2-1 実験装置	
2-2-2 実験方法	
2-2-3. 実験結果と考察	30
2-3 実稼働プラントでのガス化ガス測定	42
2-3-1 測定施設	42
2-3-2 測定方法	43
2−3−3 実験結果と考察	46
2-4 パイロットスケール実験炉と実プラントの結果の比較	52
2-4-1 ガス測定結果の比較	52
2-4-2 タール、チャー測定結果の比較	56
2-4-3 エネルギー変換率の比較	57
2-5 ガスエンジン燃料としての利用可能性の評価	59
2-5-1 評価基準	59
2–5−1 評価結果	60
2-6 結論	61
参考文献	62

第3章	Ni0/SBA-15 触媒のガス改質およびタール分解性能評価	65
3-1 はl	こめに	65
3-2 実駒	휮	66
3-2-1	ガス化原料	66
3-2-2	触媒(NiO/SBA-15)	66
3-2-3	実験装置と実験手順	68
3-2-4	実験条件	69
3-2-5	分析方法	69
3-3 実験	義結果と考察	70
3-3-1	触媒の特性評価	70
3-3-2	ガス化-触媒改質実験	71
3-4 結訴	₩	82
参考文献		83
<b>筠 / </b>	大気バイナファの法動層ボッル-動雄改質特性	96
カッ子 A_1 (†)		86
4-2 宝敏	金方法	
・2 天樹 4-2-1	6料	
4-2-2	钟样	
4-2-3	実験装置と実験手順	
4-2-4	分析方法	
4-3 実懸		
4-3-1		
4-3-2	ガス化炉での生成ガス	
4-3-3	触媒によるガス改質効果の比較	
4-3-4	触媒によるタール分解効果の比較	
4-3-5	Ni0/SBA-15 触媒の性能	
4-4 結訴	<u>م</u>	
参考文献		
第5草	木質ハイオマスのカス化−カスエンジン発電フロセスの検討と評価… 、	
5-1 はし		
5−2 流動	別曽カス化炉での生成物の推算 	
5-2-1	発生カス	
5-2-2	タール	
5-2-3	チャー	129
5-2-4	ガス中水分量	

5-3 触媒による改質後ガスの推算	
5-3-1 Ni0/SBA-15 によるガス改質	
5-3-2 CaO および木灰によるガス改質	
5−4 ガス化−ガスエンジン発電プロセスの検討	
5-4-1 想定プロセスと前提条件	
5-4-2 プロセスの比較	
5−5 結論	
参考文献	
第6章 結論	
参考文献	
謝辞	

### 第1章 緒論

# 1-1 我が国におけるバイオマスからのエネルギー回収の必要性とその現状

1-1-1 バイオマスからのエネルギー回収を必要とする背景

地球温暖化による気候変動は、全世界が直面する喫緊の課題となっている。2015年12月 には国連気候変動枠組条約第21回締結国会議(COP21)にてパリ協定が採択された。この 協定は世界全体の平均気温の上昇を産業革命以前から2℃より十分低く保持するとともに 1.5℃未満に抑える努力を追求すること等を目的としており、各国に対し温室効果ガス削減 目標(NDC: Nationally Determined Contribution)を5年ごとに提出、更新することや、目標 達成に向けた国内対策を実施することなどを規定している。また、上述の目的達成に向け、 できるだけ早い時期に世界の温室効果ガスの人為的排出量の増加を止め、今世紀後半には 実質ゼロを目指すとも明記されている。このような中、我が国では「2030年度において、 2013年度比で26.0%の削減を目指す」とした草案をCOP21に先立つ2015年7月に策定し、 国連に提出した。また、2016年5月に閣議決定された「地球温暖化対策計画」においては、 長期目標として「2050年5月に閣議決定された「地球温暖化対策計画」においては、

我が国の温室効果ガス排出量のうち、その約9割をエネルギー起源の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>) が占める。我が国における温室効果ガス排出量の推移<sup>1)</sup>を図1-1に示す。このような現状か ら、温室効果ガスの大幅削減を達成するためにはエネルギー部門における対応が非常に重 要となる。我が国のエネルギー環境に目を向ければ、2011年の東京電力福島第一原子力発 電所事故による国民の原子力発電に対する不安感、エネルギー安全保障の強化に向けた電 力自給率向上なども課題として挙げられる。これらの背景をふまえ、政府は第4次エネルギ ー基本計画において、2030年の電力需給見通し(エネルギーミックス)実現に向けた基本 方針の一つとして再生可能エネルギーの最大限の活用をうたっている。再生可能エネルギ





ーの導入拡大は、地球温暖化のみならず、エネルギーセキュリティの向上や環境関連産業の 成長にも大きく貢献すると期待される。

再生可能エネルギー源は「エネルギー源として永続的に利用することができると定義さ れるもの」として規定されており、太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスなどが挙げられ る。図 1-2 に我が国の再生可能エネルギー設備容量の推移<sup>2)</sup>を示す。2012 年に導入された固 定価格買取制度(FIT:Feed-in Tariff)によって再生可能エネルギーは急速に普及が進んだが、 その大部分は太陽光が占めている。普及拡大に伴い太陽光発電の導入価格は急激に下がっ てきた<sup>3)</sup>ものの、太陽光は変動を伴うことから大量導入に際しては火力発電などを用いた電 力供給量の調整が必要となり、それ単独では脱炭素化を実現することはできない。そのため、 バイオマスのように安定した電力供給が可能な再生可能エネルギーの普及を図る必要があ る。



図 1-2 我が国の再生可能エネルギーによる設備容量の推移 2)

### 1-1-2 バイオマスの特徴

再生可能エネルギー源のひとつであるバイオマスは、エネルギー供給事業者による非化 石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効利用の促進に関する法律において「動 植物に由来する有機物であってエネルギー源として利用することができるもの(化石燃料 を除く)」と定義される。バイオマスの分類方法は確立されていないが、未利用系資源、廃 棄物系資源、生産資源に大別した場合のバイオマス資源の例<sup>4</sup>を表 1-1 に示す。また、我が 国におけるバイオマスの賦存量と利用量<sup>5</sup>を図 1-3 に示す。 バイオマスは、その利用の際に放出される CO2 が大気中の CO2 量の増減に影響を与えな い「カーボンニュートラル」と呼ばれる性質を有している。このため、化石燃料由来のエネ ルギーや製品をバイオマスで代替することにより、CO2 の排出削減に貢献することができ る。また、バイオマスは再生可能エネルギー源の中で唯一、熱・電力のみならずガス燃料、 液体燃料、化学原料などへ変換できるという性質も持つ。さらに、バイオマスは莫大な賦存 量を有している。森林樹木の年間の成長量は膨大で、その年間の純一次生産量は約 1150 億 トンであり、エネルギー換算すると世界の年間エネルギー消費量の7~8倍に相当すると いわれる %。実際には上述のバイオマスは人間をはじめ様々な生物の食料として、またその 他の用途でも利用されるため、エネルギーへ利用可能なバイオマス量はこのうちの 10%前 後と推定されているが、それでもエネルギー供給に十分に貢献できる量であるといえる %。 国土面積の約7割を森林が占める我が国においては %、木質バイオマスを利用した発電は森 林を整備し、林業や地域を活性化する役割、および地域分散型のエネルギー源としての役割 を果たすことにも期待が持たれる。

				林地残材		
		大好なバイオフフ	森林バイオマス	間伐材		
		小貝ホハイパイス		未利用樹		
			その他木質バイオマス	(剪定枝など)		
	未利用系資源		稲作産さ	稲わら		
			11B1 F7&C	もみ殻		
		農業残さ	麦わら			
			バガス			
			その他農業残さ			
		木質系バイオマス	製材残材			
			建築廃材			
			古紙			
		製紙系バイオマス	製紙汚泥			
			黒液			
				牛ふん尿		
バイオマス 資源			家室ふん民	豚ふん尿		
	廃棄物系資源	家畜ふん尿・汚泥	3(田3)(0)小	鶏ふん尿		
				その他家畜ふん尿		
			下水汚泥			
			し尿・浄化槽汚泥			
			食品加工廃棄物			
		食品系バイオマフ	食品販売廃棄物	卸売市場廃棄物		
			民間派列的无条例	食品小売業廃棄物		
			扇芥類	家庭系厨芥		
				事業系厨芥		
			廃食用油			
		その他	埋立地ガス			
			紙くず・繊維くず			
		木質系バイオマス	短周期栽培木材			
			牧草			
		草本糸バイオマス	水草			
	牛産資源		海草			
			澡類			
		その他	糖・でんぶん			
			植物油	バーム油		
				菜種油		

表 1-1 バイオマス資源の体系 4)



図 1-3 我が国におけるバイオマスの賦存量と利用量 5)

# 1-1-3 バイオマスからのエネルギー回収の現状

FIT に認定されたバイオマス発電容量の推移 <sup>8</sup>を図 1-4 に示す。2016 年度以降のバイオマ ス発電の FIT 認定容量は、エネルギーミックスで想定される 2030 年度のバイオマス発電導 入水準(602~728万 kW)を既に超えている。特に一般木材などを利用したバイオマス発電 の認定容量が急増しており、2016年度以降にはバイオマス発電の認定容量のうち約9割を 占めている。導入容量(実際に売電された容量)においても、やはり一般木材などを利用し た発電の占める割合が大きい。一般木材などを利用したバイオマス発電の容量別認定件数の をみると(図 1-5)、そのほとんどが 5.000kW 以上の発電規模となっている。これは、バイ オマス発電所の大部分が火力発電と同様の方式である直接燃焼蒸気タービン発電を採用し ているためである。 図 1-6 に示すように、 蒸気タービンによる発電は発電規模が小さくなる と急速に発電効率が低下する。そのため、蒸気タービン発電を採用したバイオマス発電所で は、経済性を確保するために 5.000kW 以上の規模が主流となる。一方で、5.000kW 級の木 質バイオマス発電設備で必要とする原料は年間約6万トンにのぼるとされており<sup>つ</sup>、安定し た原料調達が可能な地域は限られている。林業の活性化や分散型電源の確保といった木質 バイオマスへ期待される役割を鑑みれば、離島や山脈に囲まれているなどの条件不利地域 においても原料の収集が現実的となる小規模での発電が望まれる。このような背景を受け、 2015 年度には未利用木材を使用した 2,000kW 未満の発電を対象に FIT 制度における買取価 格の引き上げがなされた。バイオマス発電の FIT 制度における買取価格の推移<sup>10</sup>を表 1-2 に 示す。小規模のバイオマス発電の普及に向け、バイオマスをガスに変換(ガス化)し、小規 模でも比較的発電効率が高いガスエンジンを用いて発電するプロセスに現在期待が持たれ ている。



図 1-4 バイオマス発電の FIT 認定容量と導入容量(バイオマス比率考慮) (資源エネルギー庁公表データ<sup>8)</sup>をもとに作図)

※いずれも3月末時点のデータを参照し、認定・導入容量とも新規認定分のみ考慮した。



図 1-5 2018 年 8 月までの一般木材等バイオマス発電の規模別 FIT 認定件数 (第 43 回調達価格等算定委員会資料<sup>9)</sup>をもとに作図)

表 1-2 バイオマス発電の FIT 制度における買取価格の推移<sup>10</sup>

	メタン発酵ガス	間伐材等由来のバイオマス		一般木質バイオ	マス・農作物残さ	建設資材	一般廃棄物
	(バイオマス由来)	2,000kW未満	2,000kW以上	20,000kW未満	20,000kW以上	廃棄物	その他バイオマス
2012年度	39円+税	32円+税		24円+税		13円+税	17円+税
2013年度	39円+税	32円+税		24円+税		13円+税	17円+税
2014年度	39円+税	32円+税		24円+税		13円+税	17円+税
2015年度	39円+税	40円+税	40円+税 32円+税		]+税	13円+税	17円+税
2016年度	39円+税	40円+税	32円+税	24円	]+税	13円+税	17円+税
2017年度	39円+税	40円+税	32円+税	24円+税	21円+税*	13円+税	17円+税

\*2017年10月~



図 1-6 各発電設備の発電効率 11)

### 1-2 バイオマスのガス化に関する技術

# 1-2-1 バイオマスのガス化技術

# 1) ガス化について

ガス化には、微生物により家畜ふん尿などを発酵させることでガスを得る「生物学的なガ ス化」と、有機化合物の熱分解・化学反応によってガスを得る「熱化学的なガス化」がある が、本論文では後者について記述する。熱化学的なガス化とは、高温場において、固体ある いは液体の原料をガス化剤と反応させることで水素(H<sub>2</sub>)や一酸化炭素(CO)などのガス 状態に変換するプロセスである。ガス化剤には、一般的に空気や酸素(O<sub>2</sub>)、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、 また特別な場合 CO<sub>2</sub>が用いられる。原料がすべてガスに変換されるとした場合、ガス化反 応は一般に以下の式で表される。

$$C_nH_mO_p + aO_2 + bH_2O \rightarrow cCO + dCO_2 + eH_2 + C_xH_y$$
(1-1)

ガス化反応においては種々の素反応が同時的かつ複雑に生じるが、主として次のような反応が挙げられる<sup>9</sup>。(各反応のエンタルピー変化は化学工学便覧<sup>12)</sup>に記載の標準生成エンタ

ルピーをもとに算出した。)

燃焼:	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.8kJ/mol	(1-2)
部分酸化:	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O(g)$	-242.0kJ/mol	(1-3)
	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-110.6kJ/mol	(1-4)
発生炉ガス化:	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+172.6kJ/mol	(1-5)
水性ガス化:	$C + H_2O(g)  \rightarrow  CO + H_2$	+131.4kJ/mol	(1-6)
水素化:	$C+2H_2 \ \rightarrow \ CH_4$	-74.9kJ/mol	(1-7)
水性ガスシフト反応:	$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O}(g) \leftrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2}$	-41.2kJ/mol	(1-8)
メタン化:	$\mathrm{CO} + 3\mathrm{H}_2  \rightarrow  \mathrm{CH}_4 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}(g)$	-206.3kJ/mol	(1-9)
リフォーム反応:	$CH_4 + H_2O(g) \rightarrow CO + 3H_2$	+206.3kJ/mol	(1-10)

実際には、ガス化の副生成物として固体のチャーやすす、液状のタールが発生する。ガス化 発電では、ガス化による生成ガスをガスエンジンやガスタービンに供して発電を行う。また、 生成ガスは H<sub>2</sub>、CO を含むことから、液体燃料や化学製品の原料としてのポテンシャルも有 する<sup>13)~15)</sup>。

#### 2) バイオマスのガス化における課題

バイオマスガス化において問題となるのが、バイオマスの熱分解の際に発生するタール の存在である。タールとは、単環~5環の芳香族化合物や含酸素炭化水素類、多環芳香族か らなる、凝縮性をもつ炭化水素類の混合物の総称である<sup>16)</sup>。タールは、沸点以下になると凝 縮して配管を閉塞させる、微粒子捕集用フィルタの細孔内で炭素を形成し目詰まりを引き 起こすなど、様々な機器トラブルを招く可能性がある。生成ガスの適用先となるガスエンジ ンやガスタービンも一定以上のタールは運転に支障をきたすため許容できないとしている。 それだけでなく、タールが炭化水素化合物であることを踏まえれば、ガス化プロセスにおい てそれらは本来 H<sub>2</sub>、CO などのガスとして回収されるべきエネルギー源である。すなわち、 タールの発生はガス化によるエネルギー回収効率の低下につながる。また、タール中には発 がん性が示唆されている物質も含まれており、その有害性が指摘される。これらの理由<sup>17)</sup> から、バイオマスのガス化においてはタールの低減が重要な課題となる。

また、ガスエンジンは稼働のために最低限のガス発熱量 (4MJ/m<sup>3</sup>N程度) を必要とする<sup>18)、</sup> <sup>19)</sup>。そのため、ガスエンジンでの発電を想定した場合、発生ガスの発熱量および冷ガス効率 (ガス化原料の発熱量に対する発生ガスの発熱量の割合)の向上が非常に重要となる。

#### 3) ガス化の方式

ガス化の方式は炉の形式や運転条件によって分類される。表 1-3 にガス化方法の分類を示 す。また、一般的なガス化炉の形式として、固定床と流動層(流動床と同義)の概略図とそ の特徴を図 1-7 に示す。

固定床ガス化炉はアップドラフト型とダウンドラフト型の2 種類に大別される。アップ ドラフト型では、原料は炉の頂部から供給されて固定床を形成し、ガス化剤は底部から吹き 込まれる。原料は固定床上部で予熱、乾燥され、次の乾留層でガス化する。発生ガスは原料 を予熱しながら炉の上部から排出される。本形式は原料と発生ガスが異なる方向に進むこ とから「対向流型」とも呼ばれる。アップドラフト型固定床では、乾留層で徐々に温度を上 昇させながらガス化反応が生じるため、タールが大量に発生する。このタールは発生ガスに 混入するだけでなく、原料から蒸発した水分とともに原料同士を固着させ、いわゆるブリッ ジと呼ばれる原料の懸垂状態を生じる。従って、ブリッジを防ぐため原料の大きさを調整す る、あるいは原料の撹拌装置を設けることが必要となる<sup>20</sup>。

ダウンドラフト型は基本的にはアップドラフト型を踏襲した形状となっているが、発生 ガスの流れを上向きから下向きに変更している。原料と発生ガスの進む方向が同じことか ら、こちらは並行流型とも呼ばれる。乾留層で発生したタールは高温の酸化層を通過する際 に分解、燃焼されるため、ガス化炉出口の発生ガス中のタール量はアップドラフト型の約 1/100以下と微量になる。ただし、タールを十分に低減するためには酸化層の均一な燃焼が 必要になり、大型化には向かない。また、酸化層の高温を維持するため含水率を厳しく(概 ね 15%以下に)制限しているケースが多い。

流動層ガス化炉では、ガス化剤を炉の底部から供給して珪砂などの流動媒体を流動させ、 その流動層内部にて原料をガス化する。流動層ガス化はダウンドラフト型固定床に比べる とタール発生量が多く、また、微粒子が多く含まれている原料では多量の未燃分が排出され る懸念がある。一方、流動層ガス化炉の長所は、反応ゾーンが常に撹拌されているため温度 分布が均一化すること、反応が進行して微粒となった粒子のみが排出されるため大粒径の 原料の反応時間が十分に取れることにある。また、含水率を含め多種多様な原料を許容でき ることにも流動層炉に優位性がある。その特性から流動層ガス化技術は雑多な都市ごみ処 理の分野にも適用されており<sup>23</sup>、流動床式ガス化溶融炉として国内でもすでに多くの実績 がある。

なお、流動層にはバブリング型と循環型が存在する。バブリング型の流動層の場合、通常の空塔速度は 1m/s 程度のオーダとなっているのに対し、循環型流動層ではその 5~10 倍の空塔速度で流動媒体と原料を循環させる。循環型はバブリング型以上に炉内温度の均一性に優れるが、炉の規模はより大型に向く<sup>24</sup>。

分類	条件
ガス化圧力	常圧(0.1~0.12MPa),加圧(0.5~2.5MPa)
ガス化温度	低温(700℃以下),高温(700℃以上),高温溶融(灰融点以上)
ガス化剤	空気,酸素,水蒸気およびこれらの組合せ,特殊な場合二酸化炭素
加熱方式	直接ガス化(ガス化原料の一部を酸素と反応させて発熱させる)
(温度場形成)	間接ガス化(原料とガス化剤を外部より加熱する)
ガス化炉形式	固定床, 流動床, 循環流動床, 噴流床, かくはん床, ロータリーキルン, 二塔式, 溶融炉

表 1-3 ガス化方法の分類 6



図 1-7 主な直接式ガス化炉の形式と特徴(文献<sup>4)、20)~22)</sup>をもとに作成)

#### 4) ガス化技術を用いたバイオマス発電の現状

欧州では古くからバイオマスのエネルギー利用について熱心に取り組まれており、熱利 用を中心に発展を遂げてきた<sup>25)</sup>。そのため、原料収集や地域熱供給のためのインフラが整 備されており、また木質チップやペレットなど燃料として定義されたバイオマスの規格と 市場が早くから存在している。このような環境から、欧州ではペレットや定形乾燥チップを 原料としたガス化技術を用いた小規模のパッケージ型電熱併給(コージェネレーション)シ ステムが大量に生産され、急速な普及を遂げた<sup>26)</sup>。

FIT 制度の施行後、我が国においても欧州のガス化発電技術の参入が相次いだ<sup>27)~30)</sup>。その大部分はダウンドラフト型固定床-ガスエンジン発電プロセスである。しかし、先にも述べた通りダウンドラフトは原料に対する制限が厳しく、欧州では問題なく稼働していたにも関わらず国内では原料品質の問題からトラブルが生じたというケースもある。上向併行流定常的流動床方式と呼ばれる通常のダウンドラフト型ガス化炉を反転させた形式の木質

ペレット用ガス化炉も提案されているが、やはり原料への制限が厳しく、原料ペレットの灰 分、含水率、かさ密度、機械耐久性などが炉の安定運転に影響を与えるとされている<sup>31)</sup>。欧 州のように規格を定められた木質ペレットの市場が整備されていない日本ではガス化原料 としての要求水準を満たすペレットを製造できる工場は多くなく、ペレット品質の改善の ための試行錯誤や原料コスト増加の要因となっている。また、日本では欧州にみられるよう な温水配管が整備されていないため地域熱供給事業の成立が難しく、熱利用による収入を 得られていない事業者が多い。原料コストの増加や熱の未利用、また安定運転が行えず稼働 率が低くなるなどの理由から、国内の小規模木質バイオマスガス化発電プラントでは、調査 を行った全てのプラントで発電コストが FIT による買取価格の 40 円/kWh を超過したとい う報告もなされている<sup>32)</sup>。

#### 1-2-2 タールの除去技術

バイオマスのガス化におけるタール除去技術は、大きく「物理的にタールを除去する機械 的手法」と「タールの分解・改質手法」に分類できる<sup>33)</sup>。

#### 1) 機械的手法

機械的手法には、湿式の電気集塵機(ESP: Electrostatic Precipitator)、回転式粒子分離装置 (RPS: Rotational Particle Separator)、織布フィルタやセラミックフィルタ、スクラバなどが 用いられる。機械的手法の特徴として、微粒子やアンモニアをはじめとした窒素系ガスなど、 タール以外の物質も除去できる点が挙げられる。実際に、機械的手法に用いられる装置は火 力発電所などの燃焼プラントをはじめ、ガス中の粒子の捕集に広く利用されている。しかし ながら、タール除去を目的とした場合にはいくつかの問題点が挙げられる。ESP については 高温での運転ではタール除去性能が出ず、そのため EPS の前段でガスを急冷する必要があ る<sup>33)</sup>。織布フィルタおよびセラミックフィルタについては、タールが高粘性であるため、フ ィルタに堆積したタールの清掃が容易ではなく、最終的に目詰まりしてしまうという問題 がある<sup>34)</sup>。ベンチュリスクラバは ESP や織布フィルタに比べて高いタール除去率(ESP:~ 60%、フィルタ:~50%、スクラバ:50-90%)が示されている<sup>35)</sup>が、スクラバは使用後にフ ェノールやその他のタール成分が溶解した廃水を処理する必要が生じる。洗浄溶媒を水で はなくオイルに変更したものもあるが、その場合は運転費用の増加につながる<sup>34)</sup>。

#### 2) 分解・改質手法

分解・改質手法は熱などのエネルギーによってタールを低分子のガスに変換する方法で ある。機械的手法においてはタールを単純に除去するだけであるのに対し、分解・改質手法 は除去だけでなくタールの保有するエネルギーをガスとして得られることにその優位性が ある。分解・改質手法には「高温改質」、「プラズマ改質」、「触媒改質」がある。 高温改質は、その名の通り高温場にてタールを分解する方法である。Brandt ら<sup>36</sup>)はアッ プドラフト型ガス化炉から発生したガスを用いて高温改質の実験を行い、ガスの滞留時間 を 0.5 秒とした場合には 1250℃以上でガス中タール濃度を 50mg/m<sup>3</sup>N以下に低減できること を報告している。高温改質では、一般的には O<sub>2</sub> や空気を用いてガスの一部を燃焼させ、そ の燃焼熱によってタール分解に必要な温度を得る<sup>18</sup>。O<sub>2</sub> ガスを用いた高温改質は既に大規 模な廃棄物処理プラントでも実績がある技術である<sup>33)、37</sup>。ただし、高温改質はガスの一部 を燃焼させるため、ガスが保有するエネルギーの損失を招くほか、燃焼反応により発生する CO<sub>2</sub> や空気中の窒素 (N<sub>2</sub>) による希釈のためにガスの発熱量が著しく低下する。また、O<sub>2</sub> ガ スを用いる場合は、その製造にコストとエネルギーを要することが課題となっている<sup>38</sup>。

プラズマ改質には、低温プラズマを用いて反応性の高いラジカルを発生させタールとの 反応を促進する方法と、高温プラズマにより高温場を得てタールを分解する方法がある<sup>33)、 <sup>39)、40)</sup>。プラズマによって空気の反応性を高めることができるため、あるいは高温プラズマ によって高温場を形成するため、先に述べた高温改質に比べ必要な空気供給量を減らすこ とができ、すなわち N<sub>2</sub> での希釈によるガス発熱量の低下を防ぐことができる。しかし、プ ラズマを発生させるために大量の電力を必要とするため、総合的なエネルギー効率は高温 改質に劣るとされている<sup>33)</sup>。</sup>

ガス保有エネルギーの消費や追加のエネルギー利用によるエネルギー効率の損失を最小限に抑えるという観点から、比較的低温にてタールを分解する触媒改質について研究が行われている。触媒改質は、触媒を用いることでタールの分解反応に必要な温度域より低い温度で反応を生じさせる。高温改質のようにガスの保有エネルギーを消費することなくタールを低分子量のガスに変換できるため、またプラズマ改質のように大量の追加エネルギーを必要としないため、触媒改質はガス化率やエネルギー効率の向上が期待できる有望な技術である。デンマークのスキーベ(Skive)にあるバイオマスの大規模熱電併給プラント(電力供給:6MW、熱供給:11.5MW)では、タールの改質のためにモノリス型触媒を使用している<sup>41),42)</sup>(図1-8)。しかし、商用運転されているバイオマスのガス化プラントで、触媒改質炉によるタール改質を行っているものはほとんどない。触媒についてはタール分解に対する高性能化に加え、コストの低減、長寿命化や触媒再生方法などが課題となっている<sup>38</sup>)。



図 1-8 Skive のバイオマス熱電併給プラントの概略フロー<sup>42)</sup>

#### 1-3 既往研究

これまでに述べた通り、バイオマスガス化発電の普及においては、①ガス化原料に対する 制限の緩和、②ガス化効率の向上、③発生ガス中のタールの除去、が重要な課題となる。そ こで本研究では、原料に対する自由度が高く廃棄物処理の分野でも実績のある「バブリング 型流動層ガス化炉」と、エネルギー消費を比較的低く抑えつつ、ガス化率の向上とタール除 去の同時達成が期待できる「触媒改質」に焦点を当てることとした。本節では流動層ガス化 および触媒改質の既往研究について概観する。

### 1-3-1 流動層ガス化

流動層ガス化では、空気などのガス化剤を炉底部から供給して珪砂などの流動媒体を流 動させ、その流動層内で原料をガス化させる。一般的にはガス化剤中のO<sub>2</sub>と原料の一部を 反応させ、その燃焼熱により流動層内の温度を維持する。熱容量の大きい流動媒体を撹拌さ せることで層内の温度分布が均一化し、また温度制御も容易となる。流動層の上部の空間は フリーボードと呼ばれる。流動層ガス化において、ガス化反応に影響を与える因子としては 主にガス化剤の種類や酸素当量比(ER: Equivalence Ratio)、流動層やフリーボードの温度、 また流動媒体の種類などが挙げられる。Narváez ら<sup>43)</sup>は、小型の外熱式流動層ガス化装置を 用いてマツのおがくずを用いたガス化実験を行い、ER、流動層温度とフリーボード温度、 原料含水率、フリーボードへの二次空気供給、流動媒体への焼成ドロマイト混合という6つ の因子が与える影響を調査した。その結果、ERを上げることで空気中N2による希釈のため 発生ガスの発熱量は下がるもののタール発生量も減少すること、原料含水率が高いとター ルが減少しガス発熱量が上昇することなどを示した。著者らは同文献にて、ER は 0.25~0.30、 流動層温度は 800℃以上、フリーボード部温度は 600℃以上とすることを推奨している。た だし、流動層ガス化炉にて発生ガス中タール濃度を 1~2g/m<sup>3</sup>N以下とすることは難しく、触 媒や高温改質によるタール低減が必要であると述べている。Win ら<sup>44)</sup>は、外熱ヒータによ る温度コントロールを行わない自熱式の流動層ガス化試験炉を用いて木質ペレットと RPF

(Refuse Paper and Plastic Fuel)の空気ガス化実験を行い、フリーボードへの二次空気供給の 影響を評価した。二次空気がない場合、木質ペレットをガス化した際の発生ガス中タール濃 度は12.1g/m<sup>3</sup>Nだったのに対し、二次空気を供給した場合はフリーボード部の温度が上昇し、 タール濃度は2.5g/m<sup>3</sup>Nまで減少することを示した。著者らは、タール濃度とガス発熱量の結 果を鑑み、ERは0.4(流動層 ER:0.3、二次空気 ER:0.1)が適切であるとしている。Robinson ら<sup>45)</sup>は木質ペレットに PET (Polyethylene terephthalate)を混ぜた原料のガス化について研究 し、木質-PET ペレットは木質ペレットに比べて発生ガスの発熱量およびガス化効率が低下 することを報告している。

流動層ガス化炉は、その原料許容性の高さから木質以外にも様々なバイオマス原料への 適用が検討されている。スペインやイタリアなどの地中海地方で栽培されているキク科の 植物であるカルドンのガス化では、流動媒体の違い(マグネサイト/オリビン砂)による発 生ガスやタール組成の影響が調査されている<sup>40</sup>。ジャイアントミスカンサス(巨大ススキ) を対象とした事例では、原料の炭化によるガス化への影響について小型の外熱式流動層ガ ス化炉を用いて調べられている<sup>47)</sup>。そのほか、スイッチグラス<sup>48)</sup>やパーム椰子空果房(EFB: Empty Fruit Bunch)<sup>49)</sup>などを原料とした流動層ガス化の研究がなされており、各地域特有の バイオマスをエネルギーに変換する技術として、流動層ガス化に期待が持たれていること が伺える。日本での適用を考えた場合、スギやマツなどの樹木種によらず、また伐根や樹皮 なども原料にできれば、ガス化ーガスエンジン発電の普及につながると考えられる。

上述の研究はすべてガス化剤に空気を用いているが、O<sub>2</sub>富化空気を用いた条件<sup>50)</sup>や、水 蒸気を添加した条件<sup>51)</sup>についても報告がされている。バイオマスの流動層ガス化の既往研 究の主な実験条件と発生ガスの発熱量およびタール濃度を表 1-4 にまとめる。

流動層を用いたバイオマスのガス化における注意点として、流動層の凝集(アグロメレー ション)がある。バイオマスの灰中に比較的多く含まれるカリウム(K)などのアルカリ金 属は、流動媒体のケイ素(Si)と反応して低融点物質を形成する<sup>52)</sup>。その低融点物質の溶融 によって灰や流動媒体などが付着し合うことで塊が形成されることをアグロメレーション という。成長した塊はやがて流動不良や流動停止を引き起こす可能性がある。そのため、流 動層温度は一定以上の温度とならないよう制御する必要がある。また、流動媒体の変更によ るアグロメレーションの抑制も検討されている<sup>53)</sup>。

**	原料	原料供給量	流動媒体	ガス化剤	ER	温度	ガス発熱量	タール濃度	/ <b>供</b> 书
百日	-	kg/h	-	-	-	C	MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	g/m³ <sub>N</sub>	通考
Ian Narvaez et al. <sup>43)</sup>	マツおがくず	0.39-0.684	珪砂	空気	0.2-0.45	750-850	3.5-7.0	2-18	
Myo Min Win et al. <sup>44)</sup>	木質ペレット、 RPF	23	珪砂	空気	0.3-0.5	690-939 <sup>(FB)</sup>	3.4-4.7	2.5-12.1	木質ペレットの結果のみ記載
T. Robinson et al. <sup>45)</sup>	木質ペレット、 木質+PETペ レット	6-13	オリビン砂	空気	0.19-0.43	725-875	3.4-5.1	約10-30	木質ペレットの結果のみ記載 タール濃度はグラフから読み取り 原料供給量は記載データから算出
Daniel Serrano et al. <sup>46)</sup>	カルドン	4.5	マグネサイト オリビン砂	空気	0.2	700-800 <sup>(FB)</sup>	6-7	約25-40	タール濃度はグラフから読み取り
Marzena Kwapinska et al. <sup>47)</sup>	すすき	0.4-0.66	オリビン砂	空気	0.18-0.32	660-850	4.7-6.8	4.7-15.9	
Pooya Lahijani et al. <sup>48)</sup>	パーム椰子空 果房	6-11	珪砂	空気	0.17-0.32	650-1050	4.53 <sup>(H)</sup>	-	
Steve Lysenko et al. <sup>49)</sup>	ンービ	190	珪砂	空気	約0.35	730±10	5.2 <sup>(H)</sup>	11.7	流動層ガス化炉での結果のみ記載 (最終的な目的はスイッチグラスからの 水素製造)
M. L. Mastellone et al. <sup>50)</sup>	石炭+ 廃プラスチック+木 (5:3:2)	1.62-3.12	珪砂	酸素富化空気	0.25	850	5.15-8.95	13.5-21.8	
Manuel Campoy et al. <sup>51)</sup>	木質ペレット	12-21	オファイト	空気+水蒸気	0.19-0.35	730-815	4.8-5.9	15.4-25.8	

表 1-4 バイオマスの流動層ガス化の既往研究事例

※「温度」は基本的に流動層温度を記載している。ただし、(FB)と記載しているものはフリーボード温度を示している。

※「ガス発熱量」は基本的に低位発熱量を記載している。ただし、(H)と記載しているものは高位発熱量を示している。

14

#### 1-3-2 触媒改質

タールの分解反応では、以下のような反応が生じるとされている 54。

熱分解:  $pC_nH_m(tar) \rightarrow qC_xH_y(smaller tar) + rH_2$  (1-11) 水蒸気改質:  $C_nH_m(tar) + nH_2O \rightarrow (n + m/2)H_2 + nCO$  (1-12) ドライリフォーミング:  $C_nH_m(tar) + nCO_2 \rightarrow (m/2)H_2 + 2nCO$  (1-13) 炭素形成:  $C_nH_m(tar) \rightarrow nC + (m/2)H_2$  (1-14)

触媒改質では、触媒がこれらの反応や式(1-2)~(1-10)に示した反応を促進することで、ター ルの分解やガス組成の変換が行われる。

タールの分解のための触媒として、これまでに多種多様な物質が研究されている。El-Rub ら <sup>55)</sup>はタール分解触媒を図 1-9 に示す 9 種に分類し、それぞれの触媒の長所や短所をまとめている(表 1-5)。

鉱物は安価、かつ豊富に存在することから入手が容易であるという長所がある。Corella ら <sup>50、57</sup>はドロマイト、マグネサイト、カルサイトといった天然鉱石の焼成物やオリビンを流 動層ガス化炉の流動媒体として適用してガス化実験を行い、焼成ドロマイトが比較的有効 なタール分解効果を示すことを明らかにした。しかしながら、焼成ドロマイトは機械強度が 低いため微粒子となってガス中に大量に混在してしまうという問題も指摘している。



図 1-9 タール分解触媒の分類 55)

分類		主な物質名や組成	触媒活性に関わる因子	失活因子	長所	短所
	焼成鉱物	カルサイト、マグネサイト、 焼成ドロマイトなど (CaOやMgOを含む)	<ul> <li>・Ca/Mg比</li> <li>・粒径</li> <li>・鉄などの含有率</li> </ul>	・触媒表面への炭素析出 ・CO <sub>2</sub> 分圧が高いと失活する	・安価で豊富に存在する ・ドロマイトは高いタール転換率を持つ(〜 95%) ・タール除去において最も一般的	・機械強度が低く壊れやすい
金広牧の	オリビン	ケイ酸塩鉱物が主成分 ((Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	・MgOとFe2O3の含有量	・触媒表面への炭素析出	・安価 ・ドロマイトより摩耗に強い	・ドロマイトよりタール除去性能が低い
	粘土鉱物	オリナイト、モンモリロナイト、 ライトなど ・有効孔径(>0.7nm) ・内部表面積が大きく、強酸性サ 多いほど活性が高い		・Al₂SiO₅は850℃以上で活性を失う	・安価で豊富に存在する ・捨てやすい	・ドロマイトやNiより活性が低い ・タール除去に必要な高温場(800- 850℃)では細孔が失われる
	鉄鉱石	へマタイト、マグネタイトなど (鉄を多く含む鉱物)	・タール分解性能は金属鉄>酸化鉄	・炭素析出(H₂がないと炭素によってすぐに 失活する)	・安価で豊富に存在する	・H2がないとすぐに失活する ・ドロマイトより活性が低い
合成触媒	チャー	石炭やバイオマスの熱分解によって 生成	・細孔径 ・表面積 ・灰、鉱物含有量	・炭素析出 ・ガス化による消失	・安価 ・ガス化炉で自然発生する ・ドロマイトに匹敵する高いタール分解効果 をもつ	・ガス化反応で消費される
	FCC触媒	ゼオライト	・構造 ・Si/Al比 ・粒径 ・陽イオンの性質	・炭素析出 ・酸性サイトと反応する物質(Steam、N 化合物、アルカリ金属)	・比較的安価 ・FCCによる長い経験から得られた知識	・炭素形成によりすぐに失活する ・ドロマイトより活性が低い
	アルカリ金属 炭酸塩	Li、Na、K、Rb、Cs、Fr (KやNaはバイオマス中に存在して おり、それらの塩が灰から得られる)		・アグロメ ・チャー中の鉱物との反応 ・Kの揮発による消失	・ガス化炉で自然発生する ・処理すべき灰を有効活用できる	・アグロメレーションにより失活する ・ドロマイトより活性が低い ・触媒の再生が困難である
	活性アルミナ	Al <sub>2</sub> O(3-x)(OH) <sub>2x</sub> (x=0~0.8)		・炭素析出	・ドロマイトと比べ活性が高い	・炭素析出によってすぐに失活する
	遷移金属	主にNi触媒	・Ni含有量 ・担体 ・促進剤(MgやKなど)の種類と量	・摩耗 ・焼結 ・炭素析出 ・強い化学吸着による被毒(主にH <sub>2</sub> S)	・900℃前後でタールを完全除去し、H₂と COの収率を向上できる ・ドロマイトの8~10倍の活性を持つ	・硫黄や高濃度のタールによりすぐに失活す る(そのため、前処理が必要) ・比較的高価

表 1-5 タール分解触媒の分類と特徴(文献 55)をもとに作成)

アルカリ金属炭酸塩を含む灰は、入手が容易であることに加え、廃棄物の有効活用の観点 からも触媒としての活用が期待されている。El-Rub ら<sup>58)</sup>はナフタレンをモデル化合物とし て様々な触媒のタール分解能を調査し、木質バイオマス由来の灰によってナフタレンが減 少することを報告している。また、Al-Rahbi ら<sup>59)</sup>は石炭、RDF(Refuse Derived Fuel)、廃タ イヤの灰を触媒として木質バイオマス熱分解ガスの水蒸気による触媒改質実験を行い、こ れらの灰が炭化水素類の水蒸気改質反応やシフト反応の促進、またタール分解に効果があ る可能性を示している。

遷移金属の中で、貴金属にも分類されるロジウム (Rh) や白金 (Pt)、パラジウム (Pd) などは特に高いタール分解能を有していることが報告されている<sup>60,61</sup>。Tomishige らはこ れら貴金属およびニッケル(Ni)の触媒をスギの熱分解ガスの改質に適用した実験を行い、 その結果原料のガスへの変換効率は Rh>Pt>Pd>Ni の順に高く、Rh を担持した触媒を用 いた場合、600℃以上で木質原料中炭素分のタールへの変換率がほぼゼロになることを報告 している 60。しかし、貴金属はコストが高く、また入手が困難であるという課題がある。こ のような中、貴金属よりも安価な遷移金属として、鉄(Fe)もバイオマスガス化への適用が 検討されている。Fe はフィッシャー・トロプシュ(FT)合成や、水素製造におけるシフト 反応工程にて触媒として用いられており<sup>62,63</sup>、ガス化による発生ガスの改質効果を発揮す ることが期待される。バイオマスおよびポリプロピレン(PP: Polypropylene)の水蒸気ガス 化による発生ガスに Fe 触媒を適用した研究では、触媒によって原料中炭素分のガスへの変 換率がほぼ100%に達したと報告されている4%。また、アップドラフト型固定床ガス化炉に よる泥炭のガス化ガスに焼結鉄ペレットを触媒として使用した研究では、Fe の持つタール 分解効果は低いものの多環芳香族は有意に減少すること、触媒によって生じる主たる反応 は水性ガスシフト反応と水性ガス化反応であることが報告されている <sup>65)</sup>。一方で、Fe は Ni に比べて還元されにくく、そのため Ni に比べ Fe は触媒効果が低いことも指摘されている。

Ni は、ナフサや天然ガスなどの水蒸気改質による H<sub>2</sub>製造の分野で触媒として用いられて おり、市販の工業用触媒も多く存在する<sup>60</sup>。Coll ら<sup>67</sup>は、数種の芳香族化合物をモデル化 合物として市販の Ni 触媒による水蒸気改質実験を行い、そのタール分解効果を確認した。 著者らは、二環のナフタレンが三環のアントラセンや四環のピレンよりも分解されにくい ことを報告している。建築廃材のガス化により発生したガスを様々な工業触媒で改質した 実験では、触媒なしではタールの濃度が 24g/m<sup>3</sup>N であったものが、触媒によって 3.8g/m<sup>3</sup>N ま で低減されたこと、また H<sub>2</sub>の生成に効果があることが報告されている<sup>68)</sup>。ただし、発生ガ スに含まれる硫化水素(H<sub>2</sub>S)による被毒のため、触媒活性が徐々に低下することも示され ている<sup>69</sup>。

その他、様々な物質を Ni 触媒の担体とする研究も精力的に行われている。オリビンに Ni を担持した触媒を用いた研究では、タール濃度が 75%以上低減し、H2濃度が 8%以上向上し たなどの報告がなされている<sup>70)</sup>。バイオマスチャーに Ni を担持し、タール改質効果を調査 した研究例<sup>71)</sup>もある。Lu および Kawamoto らは、メソポーラスシリカの一種である SBA-15 に酸化ニッケル(NiO)を担持した触媒(NiO/SBA-15)をバイオマスおよび廃棄物のガス化 プロセスへ適用するための研究を行っている<sup>72)~75)</sup>。メソポーラスシリカとは、メソ孔と呼 ばれる直径 2~50nmの細孔を保有する多孔体であり、高比表面積かつ規則的構造を持つ<sup>76)</sup>。 木質バイオマスおよび RPF のガス化ガスに NiO/SBA-15 を適用した実験の結果、NiO 担持 量 20wt-%の触媒を使用した際に優れた水素生成効果がみられたこと、NiO 担持量 40wt-%の 触媒を使用した際にはタール分解率が 99.3%に達したことが報告されている<sup>74)</sup>。

一方でNi 触媒は、バイオマスのガス化により発生するタールの改質において、触媒表面 での炭素析出(コーキング)が活性低下を引き起こすためしばしば問題となる。Ni 触媒に よるタールの分解では、まずタールを含む炭化水素が触媒のNi表面上でカーバイド(CHx) を形成し、このカーバイドとH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>由来のOが反応することでH<sub>2</sub>やCOなどが生成 する。しかし、カーバイドが脱水素すると炭素が析出するとされている<sup>770</sup>。炭素析出のメカ ニズムを図1-10に示す。多環芳香族はパラフィン系炭化水素と比べ触媒上で炭素析出を生 じやすく、多環芳香族の中でも環数が多いほど炭素析出を引き起こす傾向が強いと言われ ている<sup>670,770</sup>。また、担体も炭素析出のしやすさに作用する。塩基性担体(MgOなど)を用 いた触媒に比べ、酸性担体(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>)を用いた触媒の方が、炭素が非常に速く生成す ることが知られている<sup>780</sup>。その他、富重らはNi 触媒に酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)を添加するこ とで、その高い酸素吸蔵・放出能(2CeO<sub>2</sub> ↔ Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1/2O<sub>2</sub>)のため耐コーキング性が向上す ることを報告している<sup>380,790</sup>。



図 1-10 Ni 触媒のタール分解および炭素析出のメカニズム 77)

#### 1-4 本論文の目的と構成

本研究は、流動層ガス化炉によるガス化技術と触媒改質技術を用い、木質バイオマスを原 料としたガスエンジン発電のプロセスを構築することを目的とする。

1-3節で示した通り、流動層によるバイオマスのガス化は様々な研究が行われており、その原料や運転条件、炉の規模は多岐にわたる。そのため、既往研究の整理のみでは流動層ガス化の特徴を正確に把握することは困難である。流動層ガス化発電プロセスの構築を図るうえでは、改めて流動層ガス化の特性を評価するための系統だったデータの取得が必要となる。

また触媒改質については、Ni 触媒をはじめ様々な触媒が検討されているが、その基礎的 な性能を把握することや、実際に流動層ガス化によって得られたガスで触媒のデータを取 得することは、プロセスを構築するうえで非常に有用となる。

そこで、本論文では種々の実験によって木質バイオマスの流動層ガス化および触媒改質 のデータを取得し、また、そのデータを用いて木質バイオマスの流動層ガス化-ガスエンジ ン発電プロセスの構築を図った。本論文の構成を図 1-11 に示す。本論文は、以下に示す全 6 章から構成されている。

第1章では、研究の背景、既往の研究、本研究の目的を記した。

第2章では、流動層による木質バイオマス空気ガス化の特性を把握すること、および木質 バイオマスの空気流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの実現可能性を検討すること を目的とし、数+kg/h クラスのパイロット試験炉および約 200t/day の実稼働プラントにて 木質バイオマスのガス化による生成物を測定した。

第3章では、既往研究にてガス化プロセスへの適用が検討されている NiO/SBA-15 触媒の ガス改質およびタール分解性能を把握することを目的とし、バッチ式の電気管状炉にて木 質バイオマスのガス化・触媒改質実験を行い、ガス化剤の違いによる影響を調査した。

第4章では、任意に設定した ER や温度などの運転条件におけるバイオマスの流動層ガス 化データを取得すること、および触媒の改質効果を明らかにすることを目的とし、電気加熱 式の流動層ガス化炉と触媒塔を保有する連続式実験炉を使用して木質バイオマスの流動層 ガス化ー触媒改質のプロセスデータを取得した。触媒は NiO/SBA-15 の他、より安価な酸化 カルシウム、廃棄物有効利用の観点から木灰も対象とした。

第5章では、実規模の木質バイオマスのガス化-ガスエンジンプロセスを想定し、その実 現可能性を評価した。

第6章では、第1章から第5章の内容を総括した。



図 1-11 本論文の構成

# 参考文献

- 1) 日本国温室効果ガスインベントリ報告書 2019 年、<u>http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/</u> 2019/NIR-JPN-2019-v3.0 J GIOweb.pdf
- 第 30 回調達価格等算定委員会 資料 1、<u>https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/030\_0</u> <u>1\_00.pdf</u>
- 3) 櫻井啓一郎、日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす、Vol.97 (2018) 527-528
- 4) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、NEDO 再生可能エネルギー技術白書、(2010)
- 5) 第8回バイオマス活用推進会議 参考1、<u>https://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/b\_su</u> <u>isin/attach/pdf/160908-9.pdf</u>
- 6) 社団法人日本エネルギー学会、バイオマスハンドブック 第1版、オーム社、(2002)
- 第17回調達価格等算定委員会 資料1、<u>https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/017\_0</u> <u>1\_00.pdf</u>
- 8) 固定価格買取制度 情報公表用ウェブサイト、 <u>https://www.fit-portal.go.jp/PublicInfoSu</u> <u>mmary</u>
- 9) 第 43 回調達価格等算定委員会 資料 3、<u>https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/043\_03\_00.pdf</u>

- 10) 経済産業省資源エネルギー庁、<u>https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving\_and\_new/sai</u> <u>ene/kaitori/kakaku.html#h27</u> (2020 年 1 月 22 日閲覧)
- 11) NEDO 再生可能エネルギー技術白書第2版 第4章 バイオマスエネルギー、<u>https://w</u> ww.nedo.go.jp/content/100544819.pdf
- 12) 日本化学会、化学便覧 基礎編 改訂 5 版、丸善、(2004)
- 13) 川本克也、倉持秀敏、呉畏、熱分解ガス化-改質によるバイオマス・廃棄物からの水素 製造技術の現状と課題、廃棄物学会論文誌、Vol.15 (2004) 443-455
- 14) 遠山正幸、高岡一栄、吉野貞蔵、合成ガスを原料とするエタノール製造技術の開発、三 井造船技報、No.197 (2009) 23-28
- 15) 竹田徹、廃プラスチックのアンモニア原料化事業、化学経済、7月号 (2014) 39-43
- L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, Biomass and Bioenergy, Vol.24 (2003) 125-140
- J. Corella, A. Orío, P. Aznar, Biomass gasification with air in fluidized bed: Reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.37 (1998) 4617-4624
- 18) 早川諒、皆川公司、細田博之、廃棄物ガス化改質発電プロセスの開発、神鋼環境ソリュ ーション技報、Vol.12, No.2 (2016) 20-30
- J. Kobayashi, K. Kawamoto, Catalyst durability in steam reforming of thermally decomposed waste wood, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.12 (2010) 10-16
- 20) 辻賢司、バイオマスエネルギーの技術と市場、シーエムシー出版、(2016)
- B. Lu, K. Kawamoto, Thermo-chemical hydrogen production technology from biomass, Current Organic Chemistry, Vol.19 (2015) 447-454
- 22) J. A. Ruiz, M. C. Juárez, M. P. Moreles, P. Muñoz, M. A. Mendívil, Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers, Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol.18 (2013) 174-183
- 23) タクマ環境技術研究会、ごみ焼却 技術絵とき基本用語 改訂増補版、オーム社、(2003)
- 24) 湯川英明、バイオマスエネルギー利用技術、シーエムシー出版、(2001)
- 25) 自然エネルギー財団、日本のバイオエネルギー戦略の再構築、<u>https://www.renewable-ei.</u> org/activities/reports/img/pdf/20180413/REI\_BioenergyStrategy\_180413.pdf
- 26) 笹内謙一、固定価格買取制度下における小規模バイオマス発電の技術選択、日本エネル ギー学会誌、Vol.94 (2015) 1188-1193
- 27) 中川秀樹、ブルクハルト社及びボルター社の小型ガス化熱電併給装置、日本エネルギー 学会誌、Vol.94 (2015) 1194-1197
- O. Baratenstein、Spanner 木質ガス化熱電併給プラント、日本エネルギー学会誌、Vol.94 (2015) 1198-1203
- 29) 中川秀樹、木質ペレットガス化熱電併給装置国内1号機の稼働状況、第25回日本エネ

ルギー学会大会発表論文集 (2016) 102-103

- 30) 福士健太郎、渡邊寛、40kW小規模パッケージ型木質バイオマスガス化装置導入の実際、 第12回バイオマス科学会議発表論文集 (2017) 1-2
- 31) 中川秀樹、木質ペレット製造と木質ペレットガス化熱電併給装置、日本エネルギー学会 機関誌 えねるみくす、Vol.98 (2019) 60-64
- 32) 森のエネルギー研究所 熱電併給及び電気の自家利用等実態調査支援成果報告会 調査 報告書、<u>http://www.npobin.net/CHPshiryo/CHPshiryo.pdf</u>
- 33) R.W.R Zwart, Gas cleaning downstream biomass gasification, ECN-E-08-078 (2009), <u>ht</u> <u>tps://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-E--08-078</u>
- 34) J. Han, H. Kim, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.12 (2008) 397-416
- P. Hasler, Th. Nussbaumer, Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification, Biomass and Bioenergy, Vol.16 (1999) 385-395
- 36) P. Brandt, U. B. Henriksen, Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking, Proceedings of 1<sup>st</sup> World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, (2000)
- 37) 山田純夫、清水益人、三好史洋、サーモセレクト方式ガス化改質炉、JFE 技報、No.3 (2004)20-24
- 38) 市川勝、バイオマスリファイナリー触媒技術の新展開 普及版、シーエムシー出版、 (2011)
- 39) A. J. M. Pemen, S. V. B. van Passen, K. Yan, S. A. Nair, E. J. M. van Heesch, K. J. Ptasinski, J. P. A. Neeft, Conditioning of biomass derived fuel gas using plasma techniques, Proceeding of 12<sup>th</sup> European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, (2002) 844-846
- 40) 早川諒、河合卓也、皆川公司、細田博之、高効率発電を目指した廃棄物のガス化・改質 技術の実証、神鋼環境ソリューション技報、Vol.9, No.2 (2013) 21-25
- J. S. Fjellerup, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, B. Gøbel, Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification, (2005), <u>https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/</u> portal/3220398/pyrotar2.pdf
- 42) I. R. Skov, B. V. Mathiesen, D. Connolly, A review of biomass gasification technologies in Denmark and Sweden, (2013), <u>https://vbn.aau.dk/ws/portalfiles/portal/123284438/A\_review\_of\_biomass\_gasification\_technologies\_in\_Denmark\_and\_Sweden.pdf</u>
- 43) I. Narváez, A. Orío, M. P. Aznar, J. Corella, Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.35 (1996) 2110-2120

- 44) M. M. Win, M. Asari, R. Hayakawa, H. Hosoda, J. Yano, S. Sakai, Characteristics of gas from the fluidized bed gasification of refuse paper and plastic fuel (RPF) and wood biomass, Waste Management, Vol.87 (2019) 173-182
- 45) T. Robinson, B. Bronson, P. Gogolek, P. Mehrani, Comparison of the air-blown bubbling fluidized bed gasification of wood and wood-PET pellets, Fuel, Vol.178 (2016) 263-271
- 46) D. Serrano, M. Kwapinska, A. Horvat, S. Sánchez-Delgado, J. J. Leahy, *Cynara cardunculus* L. gasification in a bubbling fluidized bed: The effect of magnesite and olivine on product gas, tar and gasification performance, Fuel, Vol.173 (2016) 247-259
- 47) M. Kwapinska, G. Xue, A. Horvat, L. P. L. M. Rabou, S. Dooley, W. Kwapinski, J. J. Leahy, Fluidized bed gasification of torrefied and raw grassy biomass (*Miscanthus × gigantenus*). The effect of operating conditions on process performance, Energy & Fuels, Vol.29 (2015) 7290-7300
- 48) P. Lahijani, Z. A. Zainal, Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study, Bioresource Technology, Vol.102 (2011) 2068-2076
- S. Lysenko, S. Sadaka, R. G. Brown, Comparison of mass and energy balance for air blown and thermally ballasted fluidized bed gasifiers, Biomass and Bioenergy, Vol.45 (2012) 95-108
- 50) M. L. Mastellone, L. Zaccariello, D. Santoro, U. Arena, The O<sub>2</sub>-enriched air gasification of coal, plastics and wood in a fluidized bed reactor, Waste Management, Vol.32 (2012) 733-742
- 51) M. Campoy, A. Gómez-Barea, A. L. Villanueva, P. Ollero, Air-steam gasification of biomass in a fluidized bed under simulated autothermal and adiabatic conditions, Industrial & Engineering chemistry research, Vol.47 (2008) 5957-5965
- 52) F. Duan, C. Chyang, L. Zhang, S. Yin, Bed agglomeration characteristics of rice straw combustion in a vortexing fluidized-bed combustor, Bioresource Technology, Vol.183 (2015) 195-202
- 53) A. Grimm, M. Öhman, T. Lindberg, A. Fredriksson, D. Boström, Bed agglomeration characteristics in fluidized-bed combustion of biomass fuels using olivine as bed material, Energy & Fuel, Vol.26 (2012) 4550-4559
- 54) G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.58 (2016) 450-461
- 55) Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.43 (2004) 6911-6919
- 56) J. Delgado, M. P. Aznar, J. Corella, Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed gasifier with steam: Life and usefulness, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.35 (1996) 3637-3643
- 57) J. Corella, J. M. Teledo, R. Padilla, Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better?, Energy & Fuels, Vol.18 (2004) 713-720
- 58) Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, Tar removal in an entrained flow cracker (EFC) with application to biomass gasification, in pyrolysis and gasification of biomass and waste,

Proceedings of an Expert Meeting, (2002) 337-347

- 59) A. S. Al-Rahbi, P. T. Williams, Waste ashes as catalysts for the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass for hydrogen-rich gas production, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.21 (2019) 1224-1231
- 60) K. Tomishige, M. Asadullah, K. Kunimori, Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts and fluidized bed reactor, Catalysis Today, Vol. 89 (2004) 389-403
- J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Nakamura, M. Asadullah, K. Kunimori, K. Tomishige, Promoting effect of Pt addition to Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for steam gasification of biomass, Catalysis Communications, Vol. 9 (2008) 195-201
- 62) 釜田陽介、阿部剛士、谷直人、富永一樹、佐藤淳、鉄系触媒を用いた FT 合成の反応特 性に関する試験研究、第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿 (2018) 269-270
- 63) 触媒学会、よくわかる工業触媒、日刊工業新聞社、(2014)
- 64) E. Parparita, Md. A. Uddin, T. Watanabe, Y. Kato, J. Yanik, C. Vasile, Gas production by steam gasification of polypropylene/biomass waste composites in a dual-bed reactor, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 17 (2015) 756-768
- 65) P. A. Simell, J. K. Leppälahti, J. B-son Bredenberg, Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials, Fuel, Vol. 71 (1992) 211-218
- 66) 五十嵐哲、水素製造の利用に関する最近の話題、水素エネルギーシステム、Vol.25 (2000)
   62-70
- 67) R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, Fuel Processing Technology, Vol.74 (2001) 19-31
- 68) K. Kawamoto, W.Wu, H. Kuramochi, Development of gasification and reforming technology using catalyst at lower temperature for effective energy recovery: Hydrogen recovery using waste wood, Journal of Environment and Engineering, Vol.4 (2009) 409-421
- 69) 小林潤、呉畏、川本克也、廃棄物ガス化改質におけるニッケル系改質触媒の耐久性能評価、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.20 (2009) 352-360
- 70) C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, In-bed catalytic tar reduction in a dual fluidized bed biomass steam gasifier, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.43 (2004) 1634-1640
- T. Hatori, K. Morishita, N. Kannari, T. Takarada, Study of nickel adsorption properties of chemically treated woody biomass, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol.96 (2017) 139-143
- 72) 魯保旺、川本克也、NiO/SBA-15 触媒を用いた熱分解ガスの変換、日本機械学会論文集、 Vol.79 (2013) 767-771
- 73) B. Lu, Y. Ju, K. Kawamoto, Conversion of producer gas using NiO/SBA-15 obtained with different synthesis methods, International Journal of Coal Science & Technology, Vol.1 (2014)

315-320

- 74) K. Kawamoto, B. Lu, Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.18 (2016) 646-654
- 75) B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Hydrogen-enriched producer gas production and chemical conversion to usable gas product through biomass gasification using NiO nanoparticles dispersed on SBA-15, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.17 (2017) 6190-6197
- 76) 鈴木孝宗、山内悠輔、様々なメソ(ナノ)多孔体の合成と応用、オレオサイエンス、Vol.13 (2013) 379-386
- 77) 佐藤和宏、藤元薫、バイオマスのガス化プロセスにおいて発生するタールの触媒分解技術の開発(第2報)、タクマ技報、Vol.15 (2007) 126-134
- 78) 富重圭一、藤元薫、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応による合成ガス製造における 触媒特性と炭素析出挙動解析-NiO-MgO 固溶体触媒の開発-、石油学会誌、Vol.44 (2001) 65-79
- 79) T. Kimura, T. Miyazawa, J. Nishikawa, S. Kado, K. Okumura, T. Miyao, S. Naito, K. Kunimori, K. Tomishige, Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass, Applied Catalysis B: Environmental, Vol.68 (2006) 160-170

# 第2章 流動層炉による木質バイオマス空気ガス化の特性

#### 2-1 はじめに

木質バイオマスの流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの構築を図るうえでは、ま ず流動層炉を用いたガス化の特徴を把握することが肝要となる。1-3-1 項にて述べた通りバ イオマスの流動層ガス化に関する既往研究は数多く存在するが、ガス化原料や装置の規模、 また運転条件などが多岐にわたっているため、既往研究の整理のみでは流動層ガス化の特 徴を正確に把握することは困難である。また、既往研究は原料供給量が数 g/h から 10kg/h 前 後の規模の炉を用いた実験が多く、このような炉の場合、一般的には含水率 15%未満の乾 燥原料が用いられる<sup>1)~9</sup>。しかしながら、乾燥チップやペレットなどに加工する前の原木は 含水率が 40~60%と高い<sup>10</sup>)。流動層ガス化炉の利点のひとつに、ダウンドラフト型ガス化 炉では許容不可とされる高含水率の原料を用いた場合でも安定した運転が可能であるとい う点があることを鑑みれば、原木程度の含水率をもつ原料での流動層ガス化挙動の把握が 望まれる。

一般木材等を使用したエネルギー回収において現在主流となっているボイラー蒸気ター ビン発電では、燃焼炉として流動層炉が採用されている事例がある<sup>11)~13)</sup>。ここで、流動層 空気比(=流動化空気量/理論空気量)を1未満とし、二次空気により完全燃焼させる プロセスとした場合には、流動層から二次空気供給までの領域はガス化の状態となる。ボイ ラー蒸気タービン発電プロセスで採用されているような大規模な流動層炉でのガス化デー タはこれまでほとんど公表されていない。実験機レベルの比較的小規模の流動層炉と、この ような実プラントレベルの大規模な流動層炉でのガス化データを比較することは、流動層 ガス化の特性調査において非常に有意義であると考えられる。

そこで本研究では、流動層炉による木質バイオマスのガス化の系統だったデータを取得 してその特徴を把握することを目的とし、数十 kg/h 規模のパイロット試験炉、および実稼 働中である 200t/day (約 8,500kg/h) 規模の流動層炉を備えたバイオマス発電施設にて実験を 行った。パイロット試験炉による実験では、もっとも一般的なガス化条件を想定するため、 かつ実プラントとできる限り条件を合わせるため、ガス化原料には乾燥前の木質バイオマ スを想定し、ガス化剤は空気とした。既往研究では流動媒体に触媒作用をもつ物質を使用し た事例も数多くあるが <sup>7)~9)、14)~10</sup>、本実験では不活性物質である珪砂を使用した。

また本章の最後では、実験で得られた結果をもとに、木質バイオマスの一般的な空気流動 層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの実現可能性についても併せて検討した。

#### 2-2 パイロットスケール流動層ガス化炉を用いた実験

もっとも一般的な流動層ガス化条件(①空気によるガス化、②流動媒体として珪砂を使用、 ③乾燥処理前の原料使用)での系統だったガス化データを取得するために、パイロット試験 炉を用いて実験を行った。

#### 2-2-1 実験装置

実験で使用した流動層ガス化試験炉(パイロット試験炉)の概略フローを図 2-1 に示す。 また、パイロット試験炉の概観を写真 2-1 に示す。ガス化炉は内径 200mm、高さ約 3m の円 筒型の耐火物炉である。流動媒体には珪砂 4 号を選定した。初期の珪砂投入量は、静止流動 層高さと流動層直径の比が 1 となる 11kg とした。本試験炉では通常、流動層温度は投入さ れる原料の発熱量と流動層空気比によって一意的に決まってしまう。そこで今回の実験で は、ヒータによる流動化空気の予熱あるいは流動層内への冷却管の挿入によって、同じ原料 発熱量、空気比でも流動層温度をある程度調整できるようにした。また、本装置の原料供給 機は湿潤原料の供給に対応していない。そのため、本実験では原料とは別に流動層上へ水を 供給することで、含水率が高く発熱量が低い原料を再現した。

ガス化炉で発生したガスは後段の燃焼炉にて完全燃焼され、バグフィルタにてダストを 除去したのち、外部に排気される。今回はガス化炉と燃焼炉をつなぐダクトから、ガスおよ びタール・チャーのサンプリングを行った。



図 2-1 パイロット試験装置の概略フロー



写真 2-1 パイロット試験炉

#### 2-2-2 実験方法

本実験では、樹皮を取り除いたマツやスギなどから製造されたホワイトペレットを原料 として使用した。ホワイトペレットの工業分析・元素分析結果を表 2-1 に、外観を写真 2-2 に示す。ホワイトペレットはスクリュー供給機によって流動層上に供給される。原料発熱量 の調節のために別途供給する水も、同じく流動層上に供給される。水の供給量は、ペレット と水を合わせたみかけの含水率および発熱量が原木チップと同程度となるよう、ペレット 供給量にあわせて調節した。実験条件を表 2-2 にまとめる。すべての条件において、別途供 給した水を含めたみかけの原料含水率は 45%、みかけの原料発熱量(低位発熱量)は 9.3MJ/kg-wet である。ER (Equivalence Ratio)はここでは流動層空気比と同義であり、

$$ER = \frac{流動化空気流量 [m3N/h]}{理論空気量 [m3N/kg] × 原料供給量 [kg/h]}$$
(2-1)

で定義される。本実験では、ER は 0.28、0.38、0.44 の 3 条件とし、流動化空気の予熱ある いは流動層内への冷却管挿入によって流動層温度を変化させた。Run 8 は Run 1 の再現試験 として行った。

Proxima	te analysis	ι	JItimate and	alysis	
Higher heating value	MJ/kg-dry	20.57	С	%-dry	51.40
Lower heating value	MJ/kg-dry	19.14	Н	%-dry	6.31
Moisture	%	7.7	Ν	%-dry	0.06
Volatile	%-dry	84.9	0	%-dry	41.93
Fixed carbon	%-dry	14.8	S	%-dry	< 0.01
Ash	%-dry	0.3	CI	%-dry	< 0.01

表 2-1 ホワイトペレットの分析結果



写真 2-2 ホワイトペレット

表 2-2 実験条件

		Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8
ER	-	0.38	0.28	0.38	0.28	0.44	0.44	0.38	0.38
Option	-	-	-	Pre- heating	Pre- heating	-	Cooling tube	Cooling tube	-
Feeding rate									
Biomass	kg/h	17.6	26.4	17.6	26.4	17.6	17.6	17.6	17.6
Water	kg/h	12.1	18.2	12.1	18.2	12.1	12.1	12.1	12.1
Fluidizing air	m³ <sub>N</sub> /h	30	33	30	33	35	35	30	30

原料および水の供給を始めてから概ね 30 分後、装置の運転状態が安定していることを確 認してからガスサンプリングを開始した。ガスサンプリングはガス化炉出口のダクトにて 30 分ごとに、1 条件につき計 8 回行った。ガスは氷冷したインピンジャー内の 2-プロパノ ール (50mL×3本) に通過させてタール、ダストおよび水分を除去した後、ガスバッグに捕 集した。1 回のサンプリングにつき、1L のガスバッグ 2 枚にガスを捕集した。すなわち、ガ ス化実験 1 条件につき、8 回×2 枚 = 16 のガスサンプルを得た。採取したガスは速やかに GC-TCD (Agilent 製 490 Micro GC) を用い、Molsieve5A (Ar キャリア)カラムで H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO を、PoraPLOTQ (He キャリア) で CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> をそれぞれ分析した。

タールおよびチャーのサンプリングは、図 2-1 に示すようにガスサンプリング位置の下流 にて行った。タールおよびチャーのサンプリングはガイドライン<sup>17</sup>に記載の方法に倣った。 サンプリングモジュールはヒータにて 350℃に保温した円筒ろ紙と、2-プロパノールを入れ たインピンジャー6本で構成される。インピンジャーの最初の4本はドライアイスを入れた 水で 0℃程度に冷却し、残りの2本はドライアイスを入れた2-プロパノールにて-20℃程度 に冷却した。タール、チャー採取のためのガス吸引速度は採取管先端の流速とダクト内流速 の予測値が等しくなるよう決定し、ガス吸引量の合計が 100L となるまでガスの吸引を行っ た。チャーは 350℃に保温した円筒ろ紙内で捕捉されたものを採取し、元素組成および発熱 量を分析した。Run 7、8のみ、円筒ろ紙内で補足されたチャーの重量も測定し、ガス中チャ ー濃度を求めた。タールは、チャーおよびチューブに付着したものをアセトンで洗浄し、イ ンピンジャー内の 2-プロパノールと併せて回収した後、溶媒を揮発させて残ったものの重 量を測定した。また、揮発処理後のタールについても元素組成および発熱量を分析した。タ ールおよびチャーのサンプリングは、ガス化実験1条件につき2回行った。

ガス中水分測定は、タール、チャーと同じ採取位置にて、タール、チャー測定の直前に実施した。水分測定も、タール、チャー採取と同じく1条件につき2回実施した。測定方法はJISZ8808に準じた。

#### 2-2-3. 実験結果と考察

#### 1) 運転状況

各条件における流動層温度(図 2-1 (TC1))、燃焼炉入口温度(図 2-1 (TC2))のトレンド グラフと各サンプリングのタイミングを図 2-2 にまとめる。条件ごとに原料供給量や ER は 一定としているが、時間経過とともに流動層温度、燃焼炉入口温度が上昇する傾向がみられ た。これは、耐火物炉の蓄熱による影響と思われる。燃焼炉入口温度は流動層温度と比べ 200 ~300℃程度低い値となった。これは炉壁やダクト壁からの放熱のためである。流動層から 燃焼炉入口の間で供給される空気は、流動化空気の他は供給口などからのリーク空気(約 1m<sup>3</sup>N/h)のみであり、フリーボードでの発生ガスの燃焼は生じていないと考えられる。ガス 化炉内でのガス滞留時間は概ね 1.1~1.4 秒程度と概算される。




## 2) ガス測定結果

GC-TCDによるガス測定結果と流動層温度の関係を図 2-3、2-4にまとめる。図 2-3 から、 ER が同じ場合、流動層温度が上昇するに従い可燃ガス濃度も上昇する傾向がみられた。一 方、CO<sub>2</sub>については、流動層温度の影響はほとんど見られず、ER が同じ場合はほぼ一定の 値を示した。また図 2-4 から、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>についても流動層温度の上昇に伴い濃度が高くなる傾 向がみられた。ただし、その他の炭化水素ガスについてはあまり変化がなく、750℃以上で はむしろ減少する傾向がみられた。なお、今回の実験では i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> は検出されなかった。ER の影響については、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> および炭化水素ガス(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>)全てで、ER が高くな ると濃度が低下した。



図 2-3 ガス濃度と流動層温度の関係(●: CO<sub>2</sub>、▲: CO、◆: H<sub>2</sub>、■: CH<sub>4</sub>)



以下の式から、無水・無灰ベース(daf: dry and ash-free)の原料 1 kg あたりの各ガス種 iの発生ガス収量  $\phi_i$  [mol/kg-feed(daf)]を求めた。

$$\phi_i = \frac{\mathbf{Q}_{\mathrm{G}} \times \mathbf{Y}_i / 22.4}{\mathbf{F}_{\mathrm{f,daf}}} \times 1000 \tag{2-2}$$

ここで、 $Q_G$ :発生ガス流量  $[m^3_N/h]$ 、 $Y_i$ :ガス i のモル分率 [mol/mol(dry)]、 $F_{f,daf}$ :原料供給量 (無水・無灰ベース) [kg(daf)/h]である。発生ガス流量  $Q_G$  については以下の通り窒素分の バランスから求めた。

$$Q_G = Q_{air} \times Y_{N2,air} / Y_{N2}$$
(2-3)

ここで、 $Q_{air}$ : 全供給空気量  $[m^3_N/h]$ 、 $Y_{N2,air}$ : 空気中の  $N_2 \in \mathcal{N}$ 分率[mol/mol(dry)]、 $Y_{N2}$ : 発 生ガス中の  $N_2 \in \mathcal{N}$ 分率 [mol/mol(dry)]である。供給空気には流動化空気の他、リーク空気 ( $1 m^3_N/h$ )を考慮した。なお、原料中にも窒素分が含まれているが、微量であるためここで は考慮していない。

算出した発生ガス収量を図 2-5、2-6 に示す。ガス収量で見た場合も、H2 収量は ER の上 昇に伴って若干ながら減少した。しかし、CO2 については ER の増加とともに収量が増加し、 またその他のガスについては ER の影響をほとんど受けなかった。ER の増加に伴い CO2 が 増加し、一方で CO や炭化水素ガスは変わらないことから、流動化空気として流動層内に供 給した空気中の O2 の大部分は流動層内のチャーと積極的に反応すると予想される。また、 図 2-3、2-4 にて観察されたように ER の上昇によってガスの濃度が低下したのは、空気の増 加に伴って発生ガス中の可燃ガスが酸化されたためではなく、供給空気中の N2 による希釈 がもっとも大きな要因であると考えられる。



図 2-5 発生ガス収量と流動層温度の関係(●:CO<sub>2</sub>、▲:CO、◆:H<sub>2</sub>、■:CH<sub>4</sub>)



実験で得られたガスの発熱量と流動層温度の関係を図 2-7 に示す。ガス発熱量は化学工学 便覧<sup>18)</sup>に記載されている各ガスの低位発熱量から算出した。図 2-7 から、ガス発熱量は流動 層温度の上昇に伴い増加するものの、ER が高くなることで著しく低下することが分かる。 これは、供給した空気中の N<sub>2</sub>や発生した CO<sub>2</sub>による希釈の影響といえる。

ガス化炉の性能を評価する指標のひとつに冷ガス効率がある。冷ガス効率(CGE: Cold Gas Efficiency)とは、ガス化原料の発熱量に対する生成ガスの発熱量の比率であり、以下の式で 求められる。

 $\eta_{CGE} = \frac{H_G \times Q_G}{H_{f,wet} \times F_{f,wet}} \times 100$ (2-4)

ここで、 $H_G$ :ガスの低位発熱量 [MJ/m<sup>3</sup>N]、 $H_{f,wet}$ : 原料の湿分低位発熱量(別途供給した 水を含む) [MJ/kg]、 $F_{f,wet}$ : 原料供給量(別途供給した水を含む) [kg/h]である。冷ガス効率 と流動層温度の関係を図 2-8 に示す。図から、冷ガス効率は ER の違いによらずほぼ同一線 上に並んでおり、今回の実験範囲では ER が冷ガス効率へ及ぼす影響は小さいことが確認で きる。冷ガス効率は流動層温度とともに上昇し、780℃にて 60.7%に達したのちにやや減少 する傾向がみられた。780℃を境に冷ガス効率が減少するのは、図 2-5 にみられるように主 に  $H_2$ 発生量が減少するためである。



図 2-7 発生ガスの低位発熱量と流動層温度の関係



図 2-8 冷ガス効率と流動層温度の関係

## 3) タール、チャーの測定結果

タール、チャーの測定結果および元素分析結果、ガス中水分の測定結果を表 2-3 にまとめ る。タール、チャー、水分の測定は、図 2-2 に示すように各条件につき 2 回ずつ行っている。 表 2-3 には1回目(1st)と2回目(2nd)の結果をそれぞれ示した。表 2-3 に記載した流動 層温度は、水分測定開始時からタール測定終了時の間での平均値とした。チャーについては、 等速吸引が難しく測定精度が低い可能性が懸念されたため、炭素収支が合うように計算か ら求めた値を同じく表 2-3 に記載した。チャー濃度は Run 7、8 のみ測定したが、計算値と 測定値では 20g/m<sup>3</sup>N 程度の差が生じた。

		Ru	n 1	Ru	n 2	Ru	n 3	Ru	า 4	Ru	n 5	Ru	n 6	Ru	n 7	Ru	n 8
		1st	2nd	1st	2nd												
ER	-	0.38	0.38	0.28	0.28	0.38	0.38	0.28	0.28	0.44	0.44	0.44	0.44	0.38	0.38	0.38	0.38
Bed temperature	°C	725	717	622	638	775	778	676	697	780	792	725	736	696	697	729	740
Tar																	
Concentration	g/Nm <sup>3</sup>	14.6	10.8	94.1	77.5	9.4	7.8	56.3	32.8	5.8	5.8	9.7	9.3	28.4	27.0	13.9	12.3
Yield (daf base)	g/kg-feed	40	30	180	151	27	22	114	68	18	18	29	29	76	73	38	34
С	%	77.8	79.2	67.9	68.3	80.4	82.8	72.1	74.7	86.3	87.1	82.8	82.6	73.6	73.9	81.7	83.5
Н	%	6.1	6.6	7.0	7.2	6.3	6.2	6.9	6.7	6.0	6.0	6.4	6.7	7.0	6.8	6.5	6.6
Ν	%	0.93	1.00	0.23	0.21	0.84	1.31	0.31	0.37	1.17	1.10	0.90	1.06	0.39	0.37	0.86	0.81
0	%	14.1	7.4	24.7	24.3	11.5	9.6	19.7	18.2	5.6	5.8	9.9	9.6	19.0	18.3	10.9	9.1
HHV	MJ/kg	33.83	-	29.19	-	35.16	-	30.54	-	36.84	-	34.70	-	31.50	-	34.17	-
Char																	
Concentration																	
Measurement	g/Nm <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.9	19.7	18.7	19.8
Calculation*	g/Nm <sup>3</sup>	23.9	-	88.0	-	16.1	-	86.4	-	13.9	-	34.3	-	39.8	42.0	38.6	28.7
Yield (daf base)																	
Measurement	g/kg-feed	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	53	51	55
Calculation*	g/kg-feed	66	-	168	-	47	-	175	-	43	-	104	-	106	113	104	79
С	%	85.29	-	77.83	-	80.89	-	70.28	-	75.67	-	70.97	-	78.3	78.3	77.4	77.6
Н	%	1.66	-	2.06	-	1.59	-	1.62	-	1.62	-	1.55	-	1.3	1.4	1.0	1.2
Ν	%	0.29	-	0.35	-	0.27	-	0.23	-	0.27	-	0.24	-	0.32	0.34	0.27	0.29
0	%	5.16	-	10.56	-	8.55	-	14.07	-	6.84	-	8.84	-	7.78	10.06	2.43	5.21
Ash	%	7.6	-	9.2	-	8.7	-	13.8	-	15.6	-	18.4	-	12.3	9.9	18.9	15.7
HHV	MJ/kg	29.11	-	28.94	-	30.26	-	27.68	-	27.07	-	26.6	-	-	-	-	-
Gas moisture	%	31.4	32.6	39.5	40.8	21.9	19.5	44.3	32.8	39.6	28.8	38.6	39.2	40.1	42.8	40.0	39.5

表 2-3 タール、チャーおよびガス中水分の測定結果

\*炭素収率から求めた計算値

タール濃度の測定結果を図 2-9 に、原料 1kg(daf)あたりのタール収量を図 2-10 に示す。タ ール濃度は流動層温度 600~700℃間で温度の上昇に伴い急激に減少した。しかしながら、 流動層温度 700℃以上ではタール濃度の減少率が下がり、概ね 10g/m<sup>3</sup>N前後となった。ター ルが著しく減少した ER=0.28、流動層温度 600~700℃の範囲においては、CO<sub>2</sub>よりも CO や CH<sub>4</sub>など可燃ガスの収量が温度上昇に伴い増加していることが図 2-5 から確認できる。従っ て、流動層温度の上昇により低減したタール分は CO<sub>2</sub> ではなく CO や CH<sub>4</sub>などの可燃ガス に変化したと推察される。図 2-10 からは、ER を変えてもタールの収量自体はあまり変化が ないことが分かる。

図 2-11 にタールの元素組成(mol%)と流動層温度の関係を示す。流動層温度が上昇する に従い、タール中の炭素割合が増加していることが分かる。一方で、水素および酸素の割合 は減少した。リグノセルロース系バイオマスの熱分解によって生じるタールは、温度上昇に 伴い図 2-12 のように形成されるとされている<sup>19)</sup>。熱分解ステップでの主なタールは含酸素 炭化水素類であり、温度上昇によって軽炭化水素類、芳香族化合物、オレフィンとなり、さ らなる温度上昇によって多環芳香族化合物が形成される。本実験結果でも、流動層温度の上 昇とともにタール中の酸素割合が減少し、また水素と炭素の割合が徐々に逆転しているこ とから、上述に則した現象が生じたと推察される。

図 2-13 にチャー収量を示す。炭素収支から算出した計算値では、流動層温度が高くなる ほどチャー生成量は少なくなる傾向がみられた。しかしながら、測定値では流動層温度によ るチャー生成量への影響は観察されなかった。



図 2-9 タール濃度と流動層温度の関係



図 2-10 原料 1kg(daf)あたりのタール収量と流動層温度の関係



図 2-11 タールの元素組成と流動層温度の関係





図 2-13 原料 1kg(daf)あたりのチャー生成量と流動層温度の関係

4) エネルギー変換率

各条件の系内のエネルギー配分を比較するため、生成物のエネルギー変換率 η<sub>E,i</sub>[%](*i*: ガス、タール、チャー)を以下のとおり定義した。

$$\eta_{\text{E},i} = \frac{H_i \times Q_i}{H_{\text{f,wet}} \times F_{\text{f,wet}} + q_{\text{f,wet}} + q_{\text{air}}} \times 100$$
(2-5)

ここで、 $H_i$ : 生成物 *i* の低位発熱量 [MJ/kg] (ガスの場合は[MJ/m<sup>3</sup>N])、 $Q_i$ : 生成物 *i* の単位 時間あたり生成量 [kg/h] (ガスの場合は[m<sup>3</sup>N/h])、 $q_{f,wet}$ : 原料 (別途供給した水を含む)の 顕熱 [MJ/h]、 $q_{air}$ : 全供給空気の持ち込み顕熱 [MJ/h]である。生成物の保有するエネルギー 以外はすべて損失とした。

Run 1~6(全て1回目(1st)の測定データを使用)のエネルギー変換率を図 2-14 に、各 生成物のエネルギー変換率と流動層温度との関係を図 2-15 にそれぞれ示す。本実験の運転 範囲において、タール、チャーも含めたトータルのエネルギー変換率は 70~80%であった。 ガスへのエネルギー変換率がもっとも高くなった Run 3 においては、ガスへのエネルギー 変換率が 59%、タール、チャーがそれぞれ 5%、8%で、損失は 28%であった。図 2-15(a)か ら、ガスへのエネルギー変換率は流動層温度とともに増加する傾向がみられた。一方、損失

(図 2-15(d)) については、流動層温度より ER の影響が大きく、ER が増加するほど損失も 増加する結果となった。ここで、エネルギー損失の内訳を図 2-16 に示す。エネルギー損失 の大部分はガス顕熱であり、ER が高くなるほど窒素を含めたガス量が多くなるため、損失 が ER に依存したと考えられる。以上から、タール、チャーの持つエネルギーに加え、排熱 の利用がガスへのエネルギー変換率向上に必須であることが分かる。







# 2-3 実稼働プラントでのガス化ガス測定

ボイラー蒸気タービン発電プロセスで採用されているような大規模な流動層炉での木質 バイオマスのガス化データは、これまでほとんど公表されていない。本実験では大型炉での ガス化データとパイロット試験炉で取得したデータを比較することで流動層ガス化の特性 を明らかにすることを目的とし、200t/day(約8,500kg/h)規模の流動層炉を備えた実稼働中 のバイオマス発電施設にて流動層ガス化データを取得した。

2-3-1 測定施設

測定を行ったプラントでは、間伐材や製材端材、チップなどの木質バイオマス資源を燃料 として蒸気タービンにて発電を行っている。燃料となる樹種はスギを中心に多岐にわたる。 定格発電量は約7MWで、年間約7~8万トンの木質バイオマスを使用する。プラントの概 略フローを図2-17に示す。原料は流動層ガス化炉にて空気により部分燃焼・ガス化される。 ガス化炉の直上にボイラが設置されており、ボイラ部に供給される二次空気によってガス 化により発生したガスやタールを完全燃焼させる。



図 2-17 ガス測定を行ったバイオマス発電プラントの概略フロー

## 2-3-2 測定方法

完全燃焼させる前の流動層からの発生ガスのデータを取得するため、二次空気供給位置 より上流に設置されたノズルからサンプリングを行った。サンプリングは2回実施した。

サンプリングラインの概略図を図 2-18 に、実際のサンプリングの様子を写真 2-3 に示す。 サンプリング方法は基本的にガイドライン<sup>17)</sup>に倣った。ただし、サンプリング位置が流動 層に近いことから、円筒ろ紙内にはチャーとともに飛散した流動媒体も捕捉されると考え られる。従って、等速吸引を行ってもチャーの発生量を精確に測定することは困難であると 予想されるため、今回のサンプリングでは等速吸引は行わないこととした。

フランジ部および円筒ろ紙設置部はタールの凝縮を防ぐためリボンヒータと断熱材によ り 350℃に保温した。ダイヤフラム式ポンプによって炉内のガスを吸引し、ガス吸引速度が IL/min となるようポンプの手前に設置したニードルバルブでガス吸引量を調整した。ガス 吸引時間は 100 分間とし、ガスの総吸引量は湿式の積算ガスメータから求めた。また、ガス 中のタール回収および水分除去のため、吸引したガスは 2-プロパノール 50mL を入れたイ ンピンジャー6本に通過させた。インピンジャー6本のうち、最初の4本は常温とし、残り の2本は氷と塩の混合物によって氷点下に冷却した。なお、ガスサンプリング開始前に、バ イパスラインを通して連続ガス分析計 (HORIBA 製 PG-340) にてガス中 O2 濃度を測定し、 もれ込み空気がほとんどないことを確認した。 ガス吸引中、20分に1回(計5回)ガスメータの後ろに設置した三方コックから1L容量 のアルミバッグにガスを採取した。採取したガスはGC-TCD(Agilent 社製 490 Micro GC) にて組成(H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)を 分析した。

インピンジャーやチューブに付着したタールはアセトンで洗浄し、インピンジャー内の 2-プロパノールと併せてタール捕集溶液として回収した。タール重量を測定するため、ロー タリーエバポレータにて回収溶液の濃縮処理を行った。濃縮処理にあたり、まず前処理とし て回収した溶液をメンブレンフィルタ(0.45µm)で吸引ろ過した。ろ過残渣をアセトンで 洗浄し、ろ過後のサンプルと併せてタール含有ろ液とした。事前に乾燥させ重量を測定した 梨型フラスコにろ液を約 100~150mL ずつ移し、ロータリーエバポレータ(水温 55℃、 20kPa(abs))で濃縮した。その後、水分分離のためエタノール 20mL を添加し、再度ロータ リーエバポレータで濃縮処理を行った。真空を解除後、室温で約 30 分窒素パージを行い、 その後フラスコと残渣の総重量を測定した。ここでは、総重量と風袋重量の差をタール重量 とした。また、フラスコ内の残渣の元素組成も分析した。

また、インピンジャーにて捕集された水の量から、発生ガス中水分濃度を求めた。インピ ンジャーにて捕集された水の量は、カールフィッシャー法で測定したタール捕集溶液中の 水分濃度とタール捕集溶液の総量から算出した。

チャーについては、円筒ろ紙内に捕捉されたものの元素組成、および発熱量を分析した。 発生量は系内の炭素収支から推算した。

原料はホッパ内から採取し、工業分析および元素分析を行った。なお、原料がホッパから ガス化炉へ供給されるまでに 30~60 分程度の時間を要すると考えられることから、原料の サンプリングはガスサンプリングの 30~60 分前に行った。ホッパ内原料および採取した原 料の概観を写真 2-4、2-5 に示す。



図 2-18 サンプリングラインの略図



写真 2-3 ガスサンプリングの様子



写真 2-4 原料ホッパ



写真2-5 採取した原料の一部

# 2-3-3 実験結果と考察

### 1) 原料分析結果

ホッパから採取した木質チップの工業分析・元素分析結果を表 2-4 に示す。午前に採取したもの(1st-sampling)、午後に採取したもの(2nd-sampling)どちらも同程度の分析結果であった。ホワイトペレット(表 2-1)と比較すると、木質チップの方が灰分や固定炭素の比率がやや高いものの、発熱量や元素組成については同程度であった。

		1st-sampling	2nd-sampling
Proximate analysis			
Higher heating value	MJ/kg-dry	20.3	20.4
Lower heating value	MJ/kg-dry	18.9	19.0
Moisture	%	47.2	47.2
Volatile	%-dry	78.9	79.5
Fixed carbon	%-dry	18.7	18.8
Ash	%-dry	2.4	1.7
Ultimate analysis			
С	%-dry	50.42	50.49
Н	%-dry	6.10	6.26
Ν	%-dry	0.18	0.13
0	%-dry	40.89	41.40
S	%-dry	0.01	0.01
CI	%-dry	0.01	0.02

表 2-4 木質チップの分析結果

#### 2) 運転状況

運転条件は特に変更せず、通常の運転状態で測定を行った。ガスサンプリングを行った当 日の流動層温度とガス化炉出口温度、ボイラ出口の O<sub>2</sub> 濃度のトレンドを図 2-19 に示す。温 度および O<sub>2</sub> 濃度のおおよその測定位置は図 2-17 に記載している。温度、O<sub>2</sub> 濃度ともサン プリング中は安定しており、サンプリング中の流動層温度の平均は 1 回目(1st-sampling) が 695℃、2 回目(2nd-sampling)が 697℃と同程度の結果となった。パイロット試験炉と異 なり、流動層温度よりも、下流側のガス化炉出口温度の方が 50℃程度高い。これは、パー ジ空気や原料供給口からのリーク空気によってガス中の可燃成分の一部が燃焼するためで ある。砂層表面からサンプリング位置までのガス滞留時間は 3 秒程度と概算される。



12:00

13:00

14:00

15:00

16:00

17:00

18:00

11:00

6:00

7:00

8:00

9:00

10:00

図 2-19 温度、ボイラ O2濃度の測定時のトレンド

サンプリング中の主な運転データを表 2-5 に示す。ここで、原料の供給量については細か い時間間隔でのデータが得られなかった。また原料含水率についても、実際に炉に供給され る時点での含水率を測定することは困難である。そのため、ボイラ蒸気量から算出される炉 内への投入熱量と原料供給量×原料発熱量が等しくなるよう、かつ供給空気量から計算さ れる排ガス O<sub>2</sub> 濃度と既設 O<sub>2</sub> 濃度計の値が一致するよう原料供給量および原料含水率(=原 料発熱量)を算出した。表 2-5 に記載した原料発熱量の場合、原料含水率はそれぞれ 1stsampling: 49.3%、2nd-sampling: 37.5%となる。特に 1st-sampling では採取した原料の含水率 測定結果(47.2%)と同程度となっており、妥当な値であると考えられる。

		1st-sampling	2nd-sampling
Fuel feeding rate*	kg/h	11,906	9,356
Fuel lower heating value*	MJ/kg-wet	8.35	10.92
Primary air	m³ <sub>N</sub> /h	10,622	10,288
Purge air	m³ <sub>N</sub> /h	324	342
Boiler O <sub>2</sub> concentration	%-wet	2.7	2.7
Temperature			
Fluidized bed	°C	695	697
Gasifier outlet	°C	743	744
ER (Air ratio)			
Fluidized bed	-	0.37	0.37
Gasifier outlet	-	0.44	0.44

表 2-5 サンプリング中の実プラントの主な運転データ

\*ボイラ蒸気量からの熱収支からもとめた投入熱量と、

ボイラ O2 濃度が合うように算出した。

## 3) 測定結果

GC-TCDによるガス組成の測定結果を図 2-20 に示す。今回、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>は測 定したものの未検出であったため、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の合計を表している。1回目 (1st-sampling)、2回目(2nd-sampling)ともサンプリング中に大きなガス組成の変化はなく、 またどちらも同程度の結果となった。ガス測定結果の平均値と、それをもとに算出したガス 発熱量、冷ガス効率を表 2-6 に示す。ガス発熱量、冷ガス効率は 2-2 節と同様の方法で算出 した。発生ガス量についても 2-2 節と同じく式(2-3)を用いて窒素の収支から算出した。ただ し、供給される空気量(Qair)には流動化空気に加え、パージ空気とリーク空気を考慮した。



図 2-20 ガス濃度の測定結果、(a) 1st sampling、(b) 2nd sampling

表 2-6 ガス測定結果の平均値、およびガス発熱量と冷ガス効率

		1st-sampling	2nd-sampling
Gas concentration			
H <sub>2</sub>	%-dry	4.96	4.93
O <sub>2</sub>	%-dry	0.34	0.35
N <sub>2</sub>	%-dry	65.46	66.51
CH <sub>4</sub>	%-dry	2.52	2.43
CO	%-dry	7.77	7.44
CO <sub>2</sub>	%-dry	16.34	16.57
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	%-dry	0.89	0.88
Gas lower heating value	MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	2.95	2.87
Cold gas efficiency	%	45.4	41.2

タール、チャー、ガス中水分の分析結果を表 2-7~2-9 にそれぞれ示す。また、表 2-10 と 図 2-21 に物質収支をまとめる。ここで、チャー量については炭素の収支が合うよう(表 2-10 の C の収率が 100%になるよう)算出した。ただし、チャー組成を分析値のままとすると 生成物側(OUT 側)の不燃分量が大幅に多くなってしまう。これはチャーのサンプルに流 動媒体が混入していることが原因と考えられるため、「チャーとして発生する不燃物量」と

「原料として投入される不燃物量」が等しくなると仮定し、物質収支を求めた。表 2-8 には、 本仮定よるチャー測定値の補正値も併せて示す。これ以降、チャーについては補正値を正と して取り扱う。なお、物質収支を求めるにあたり、原料中の硫黄分、塩素分は無視した。

		1st-sampling	2nd-sampling
Ultimate analysis	6		
С	%-dry	71.35	70.76
Н	%-dry	8.11	8.32
Ν	%-dry	1.16	1.00
0	%-dry	18.90	19.00
Concentration	g/m³ <sub>N</sub>	4	4
Yield	g/kg-feed(daf)	9	10

表 2-7 タールの分析結果

表 2-8 チャーの分析結果

		1st-sampling		2nd-sa	ampling
		Measured value	Corrected value*	Measured value	Corrected value*
Ultimate analysis					
С	%-dry	57.82	72.86	66.54	87.53
Н	%-dry	1.75	2.21	1.94	2.55
Ν	%-dry	0.14	0.18	0.19	0.25
Ash	%-dry	33.1	15.7	33.5	12.5
Higher heating value	MJ/kg	20.83	26.25	24.22	31.86
Concentration	g/m³ <sub>N</sub>	-	60.4	-	54.1
Yield	g/kg-feed(daf)	-	157	-	142

\*測定したチャーには流動媒体が混入しているものと推察されるため、

火分収文か合う	ようナヤーの灰分に	こ伸止を加えた。

		1st-sampling	2nd-sampling
Gas moisture	vol%-wet	39.6	38.0
H₂O yield	mol/kg-feed(daf)	76	70

表 2-9 ガス中水分の分析結果

		IN				OUT			Yield
	Fuel	Air	Total	Gas	Char	Tar	Moisture	Total	(OUT / IN)
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	%
С	3,041	0	3,041	2,327	672	39	0	3,038	100
Н	1,021	0	1,021	161	20	4	894	1,081	106
Ν	11	12,503	12,514	12,503	2	1	0	12,505	100
0	7,688	3,798	11,486	4,490	84	10	7,154	11,738	102
Ash	145	0	145	0	145	0	0	145	100
Total	11,905	16,301	28,207	19,481	922	55	8,048	28,506	101

表 2-10 物質収支 (a) 1 回目 (1st sampling)

(b) 2 回目 (2nd sampling)

		IN				OUT			Yield
	Fuel	Air	Total	Gas	Char	Tar	Moisture	Total	(OUT / IN)
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	%
С	2,951	0	2,951	2,217	694	39	0	2,951	100
Н	756	0	756	152	20	5	802	979	129
Ν	8	12,191	12,198	12,191	2	1	0	12,193	100
0	5,541	3,703	9,244	4,323	0	11	6,415	10,748	116
Ash	99	0	99	0	99	0	0	99	100
Total	9,355	15,894	25,249	18,883	816	55	7,216	26,970	107



図 2-21 物質収支、(a) 1 回目 (1st sampling)、(b) 2 回目(2nd sampling)

# 2-4 パイロットスケール実験炉と実プラントの結果の比較

# 2-4-1 ガス測定結果の比較

パイロット試験炉でのガス化実験結果と、実プラントでのガス測定結果を比較する。ここ で、実プラントでの測定結果については 1st-sampling と 2nd-sampling でほとんど同じ運転条 件、測定結果であったため、物質収支などからより正確なデータが取得できたと思われる 1st-sampling のデータのみを使用した。

ガス濃度を図 2-22、2-23 に、原料 1kg(daf)あたりの発生ガス収量を図 2-24、2-25 にそれぞ れ示す。なお、2-3-3 項で述べた通り、実プラントは流動層からガス測定位置までの間に空 気が供給されるため、流動層よりガス測定位置(ガス化炉出口)の方が温度が高くなってい る。そのため、グラフには参考として実プラントのガス化炉出口温度についてもあわせて記 した。実プラントの ER は表 2-5 に示した通り、流動層にて 0.37、測定位置(ガス化炉出口) にて 0.44 であった。図 2-24、2-25 から分かるように、実プラントの方がパイロット試験炉 に比べほとんどの発生ガスの収量が高い結果となった。ただし、実プラントのガス化温度を 流動層温度より約 50℃高いガス化炉出口温度として比較した場合、CO と C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> を除いたガ スの収量はパイロット試験炉と同程度の値であると評価できる。これより、ガス組成にはガ ス化炉内の最高温度が強く影響すると推察される。



図 2-22 ガス濃度測定結果の比較(●: CO<sub>2</sub>、▲: CO、◆: H<sub>2</sub>、■: CH<sub>4</sub>)



 $(\bullet: C_2H_4, \blacktriangle: C_2H_6, \diamondsuit: C_3H_8, \blacksquare: n-C_4H_{10})$ 



図 2-24 発生ガス収量の比較(●: CO<sub>2</sub>、▲: CO、◆: H<sub>2</sub>、■: CH<sub>4</sub>)



図 2-25 炭化水素ガス収量の比較(●: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、▲: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、◆: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、■: n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)

図 2-26 にガス発熱量の比較結果を示す。2-2-3 項で述べた通り、ER が高くなるほど発生 ガスが N<sub>2</sub> で希釈されるためにガス発熱量が低下する。実プラントのガス採取位置における ER は 0.44 であり、パイロット試験炉の同 ER での結果と比較すると、実プラントの方がガ スの発熱量が若干高い。ただし、ガス化炉出口温度を実プラントのガス化温度と考えた場合 には、パイロット試験炉と実プラントの同 ER でのガス発熱量は同程度と言える。

図 2-27 に冷ガス効率の比較結果を示す。流動層温度で比較した場合、実プラントの方が パイロット試験炉より若干ながら冷ガス効率が高かった。ガス化炉出口温度で比較した場 合には、反対に実プラントの方がパイロット試験炉より冷ガス効率がやや低い結果となっ た。

ここで、実プラントはフリーボードにパージ空気と原料供給口からのリーク空気が供さ れており、これらの空気がガス化に影響を及ぼしていると考えられる。フリーボードに空気 あるいは酸素を供給することで局所的な高温域を形成する手法は、その高温域にてタール を熱分解させることを目的としてこれまでに研究がなされている<sup>20)~24)</sup>。なお、上述の目的 でフリーボードに供される空気は一般に二次空気(Secondary air)と呼ばれるが、本章では 実プラントにてボイラ部に供される完全燃焼を目的とした空気との混同を避けるため、「ガ ス化二次空気」と記述する。Narváez らは、ガス化炉に供給する空気のうち 1/7 をガス化二 次空気としてフリーボードに供給した場合、すべて流動化空気として供給した場合に比べ ガスの発熱量が若干ながら向上したと報告している<sup>20)</sup>。Win らは RPF と木質ペレットのガ ス化において流動化空気の ER を 0.3 で固定し、ガス化二次空気の ER を変えた実験を行い、 RPF を原料とした場合、ガス化二次空気(ER=0.1、0.2)を供給することでガス化二次空気 を供給しない条件に比べ冷ガス効率が向上するというデータを報告している<sup>21)</sup>。一方、同 文献にて、木質ペレットを原料とした場合にはガス化二次空気を供給することで反対に冷 ガス効率が低下したと報告されている。また、ParkらはトータルのERを0.3に固定したう えでガス化二次空気の割合を 0~30%で変更した実験を行い、ガス化二次空気の割合を上げ るほど冷ガス効率が低下すると報告している<sup>22)</sup>。このように、ガス化二次空気がガスの発 熱量や冷ガス効率に与える影響は条件によって様々であり、詳細は明らかでない。ガス化二 次空気の供給位置をより流動層に近づけることでガス化効率が向上したと報告する例もあ り<sup>25)</sup>、ガス化二次空気の供給方法によってもガス化に与える影響は変化すると考えられる。 しかし、ガス化二次空気が発生ガスへ影響を及ぼすことは明らかであり、パイロット試験炉 と実プラントで結果に差が生じたのは、パイロット試験炉のフリーボードに供給される空 気の影響が原因の一つと推察される。

55



図 2-27 冷ガス効率の比較

## 2-4-2 タール、チャー測定結果の比較

図 2-28 に原料 1kg(daf)あたりのタール収量を、図 2-29 にチャー収量をそれぞれ示す。実 プラントはパイロット試験炉に比べてタール収量が著しく低い結果となった。これは、ガス 化二次空気の影響であると推察される。ガス化二次空気が発生ガスに与える影響は条件に より様々である一方、ガス化二次空気がタール低減効果を持つという結果は多くの既往研 究で一致している<sup>20)~24)</sup>。これより、実プラントでのタール収量がパイロット試験炉に比べ て低くなったのは、フリーボードに供給された空気による影響が大きいと考えられる。

一方で、チャー収量については実プラントの方が高い結果となった。これは、原料である 木質チップの固定炭素分がパイロット試験炉で使用したホワイトペレットに比べ若干なが ら高いことが影響した可能性が考えられる。図 2-24 にて、実プラントの CO 収量がパイロ ット試験炉に比べ低かったことについても、同様に原料の固定炭素が影響している可能性 がある。ただし、チャーについては物質収支から算出した計算値であるため、チャー収量の 精度については留意が必要である。



図 2-29 チャー収量の比較結果

# 2-4-3 エネルギー変換率の比較

実プラントで取得したタール(溶媒除去後)は量が少なく発熱量が測定できなかった。そこで、エネルギー変換率を求める際、タールの発熱量は Dulong の式<sup>26</sup>から算出した。

$$H'_{tar} = \left\{ 81X_{tar,C} + 342.5 \left( X_{tar,H} - \frac{X_{tar,O}}{8} \right) + 22.5 X_{tar,S} \right\} \times 100$$
 (2-6)

ここで、H'tar: タールの高位発熱量 [kcal/kg]、Xtar,i: タール中の元素 i の質量分率[kg/kg] で

ある。検証のため、パイロット試験炉で得たタールの発熱量測定値と Dulong の式によるタ ール発熱量計算値を比較した結果を図 2-30 に示す。測定値と計算値の誤差は最大でも 6% であり、Dulong の式によるタール発熱量の計算結果は測定値と良い一致を示していると評 価できる。

エネルギー変換率の比較結果を図 2-31 および図 2-32 に示す。図 2-32(a)から、実プラント とパイロット試験炉のガスへのエネルギー変換率は概ね同程度となった。また、損失につい ては、実プラントとパイロット試験炉(ER=0.44)はほぼ同程度であることが図 2-31、2-32 から分かる。これより、エネルギーの損失はガス化二次空気も含めたトータルの ER に強く 依存することが示唆された。



図 2-30 パイロット試験炉で得たタールの発熱量の測定値と Dulong の式による計算値の比較



\*実プラントの ER は流動層で 0.37、ガス測定位置で 0.44



# 2-5 ガスエンジン燃料としての利用可能性の評価

#### 2-5-1 評価基準

パイロット試験炉および実稼働プラントにおけるガス測定結果をもとに、木質バイオマ スの一般的な空気流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの実現可能性を検討する。

バイオマスのガス化により得られるガスの発熱量は都市ガス(低位発熱量 40.4MJ/m<sup>3</sup>N) に比べてかなり低い<sup>27)</sup>。ガスエンジンを稼働するにあたり、供給するガスの発熱量は非常 に重要となる。ガスエンジンで利用するために必要なガスの発熱量は、例えば 4.2MJ/m<sup>3</sup>N と している例<sup>28)</sup>や、単純にエンジンを稼働するのであれば 3.5MJ/m<sup>3</sup>N以上、発電効率などの性 能を保証するためには 4.6MJ/m<sup>3</sup>N が推奨されると報告している例もある<sup>25)</sup>。一方で、汚泥の ガス化により得られた 3.1~3.8MJ/m<sup>3</sup>N のガスを用いてガスエンジン発電を行った事例も報 告されている<sup>29)</sup>。このように、ガスエンジンが必要とするガス発熱量は、ガスエンジンの仕 様により様々である。本研究では、上述の中でもっとも値が大きく、かつ発電効率などの性 能が保証できるとされている 4.6MJ/m<sup>3</sup>N を、ガスエンジンに利用するためのガス発熱量の目 標値として採用することとした。

ガスエンジンの安定運転のため、エンジンに供給するガスのタール濃度も厳しく制限さ

れる。本研究では、Hasler らの文献<sup>30</sup>に記載されている値を参考とし、ガスエンジンのター ル許容濃度を 100mg/m<sup>3</sup>N未満とした。ただし同文献では、100mg/m<sup>3</sup>Nを超えるタール濃度で あってもガスエンジンが問題なく稼働している事例もあること、タール濃度はその測定方 法によって値が大きく変わることから厳密な比較は難しいことについても言及されている。 その他、芳香族化合物をベンゼン環の数で分類し、2 環の化合物は 1000mg/m<sup>3</sup>N未満、3 環の 化合物は 10mg/m<sup>3</sup>N未満、4 環以上の化合物は不可、というように分類ごとに許容値を設定 している例もある<sup>25</sup>)。この場合、ベンゼン環 1 つの化合物は許容可能とされているが、一 方で、フェノール類についてはエンジンの腐食を引き起こす可能性があるため除去すべき としている文献もあり<sup>31</sup>、単純な評価は難しい現状がある。

流動層ガス化-ガスエンジン発電の構築を図るうえでは、その発電効率が少なくとも既 存プロセスに比べ遜色ないことが求められる。木質バイオマスを原料としたボイラ-蒸気 タービン発電のうち、1,500kWと比較的小規模な発電施設の事例では、発電端効率は15~ 20%であると報告されている<sup>32)</sup>。また、FIT 制度における買取価格 40 円で稼働もしくは計 画中の、木質バイオマスのガス化によるコージェネレーション施設の発電端効率は概ね20% 台といわれている<sup>33)</sup>。以上から、流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの発電効率の 目標値を 20%と設定した。ガス化-ガスエンジン発電プロセスにおいて、プロセス全体の 発電効率は

プロセスの発電効率[%]=冷ガス効率[%]×エンジンの発電効率[%]/100 (2-7)

で求められる。ガスエンジンの発電効率を 33% <sup>34)</sup>とした場合、プロセスの発電効率を 20% 以上とするために求められる冷ガス効率は 61%以上である。そのため、本研究では冷ガス 効率の目標値を 61%とした。本研究における流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセス構 築にむけて設定した目標値を表 2-11 にまとめる。

表 2-11 本研究におけるガスエンジン発電プロセス構築のための目標値

Gas lower heating value	≧4.6 MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
Tar concentration	<100 mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
Cold gas efficiency	> 61%

# 2-5-1 評価結果

今回の実験で得られたガスの発熱量はすべて 4MJ/m<sup>3</sup>N を下回っており、目標値の 4.6MJ/m<sup>3</sup>N を満たすことができなかった。パイロット試験炉による実験結果(図 2-7)から 明らかなように、ER が高くなるほどガス発熱量は低くなる。一方で、流動層温度の増加に よりガス発熱量が向上することから、ガス発熱量の向上には、より低い ER かつより高温で のガス化が望ましいことが分かる。

本実験における冷ガス効率は最大でも 60.7%であり、冷ガス効率についてもさらなる向上 が望まれる。冷ガス効率向上のためには、チャーやタールが保有するエネルギーをガスへ変 換することが必要となる。以上から、木質バイオマスの流動層空気ガス化-ガスエンジン発 電プロセスの実現に向けては、ガス発熱量ならびに冷ガス効率の向上が課題であることが 明らかとなった。

タールについては、流動層温度 700℃以上で概ね濃度が 10g/m<sup>3</sup>N 前後となった。そのため、 ガスエンジンヘガスを供する場合、除去率 99%以上のタール除去技術が求められる。

#### 2-6 結論

流動層炉による木質バイオマスの空気ガス化の系統だったデータを取得してその特徴を 把握することを目的に、規模の異なる2つのガス化炉(数+kg/hのパイロット試験炉と約 200t/dayの実稼働プラント)にてガス化のデータを取得した。得られた知見を以下に示す。

◆パイロットスケール流動層ガス化炉

- 冷ガス効率は流動層温度が高くなるほど増加し、780℃にて最大 60.7%となった。一方、 本実験の ER の範囲(0.28~0.44)では、ER による冷ガス効率への影響は大きくなかった。
- 2. タール濃度は流動層温度 600~700℃間で温度の上昇に伴い急激に減少したが、700℃以 上では減少率が低下した。流動層温度の上昇により低減したタール分は CO や CH4 など の可燃ガスに変化したと推察された。
- エネルギー変換率(原料発熱量+持ち込み顕熱 に対するガス化生成物の発熱量の割合) を考えた場合、ガスへのエネルギー変換率は流動層温度とともに増加する傾向がみられ た。一方でエネルギーの損失については流動層温度よりも ER の影響が大きく、ER が 増加するほど損失も増加した。
- 流動層温度 780℃では、ガスへのエネルギー変換率が約 60%、タール、チャーへのエネ ルギー変換率は各々5%程度であり、放熱やガスの顕熱などによるエネルギー損失は 30%程度であることが確認された。

◆実稼働プラント

- 1. 炉内の最高温度とガス収量の関係は実プラントとパイロット試験炉で概ね一致したこ とから、発生ガスの組成にはガス化炉内の最高温度が強く影響すると推察された。
- 実プラントはパイロット試験炉に比ベタール収量が著しく低かった。これは、実プラントでフリーボードに供給されている空気による影響と考えられた。
- 3. ER が同じ場合、放熱やガスの顕熱によるエネルギー損失はガス化炉の規模が異なる場

合も同程度になることが示唆された。

また、パイロット試験炉および実稼働プラントにおけるガス測定結果をもとに、木質バイ オマスの一般的な空気流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの実現可能性を検討した。 その結果、木質バイオマスの一般的な流動層空気ガス化ではガスエンジンの要求を満足せ ず、ガス発熱量ならびに冷ガス効率の向上が課題であることが明らかとなった。また、ター ル除去に求められる除去率は99%以上であることが分かった。

## 参考文献

- 独立行政法人国立環境研究所、平成16年度環境省受託業務報告書「国立環境研究所による技術開発事業」バイオ資源・廃棄物等からの水素製造技術開発、(2005)
- M. Detournay, M. Hemati, R. Andreux, Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: Comparison between experimental results and thermodynamic equibrium predictions, Powder Technology, Vol.208 (2011) 558-567
- P. Lahijani, Z. A. Zainal, Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study, Bioresource Technology, Vol.102 (2011) 2068-2076
- M. L. Mastellone, L. Zaccariello, D. Santoro, U. Arena, The O<sub>2</sub>-enriched air gasification of coal, plastics and wood in a fluidized bed reactor, Waste Management, Vol.32 (2012) 733-742
- 5) M. Kwapinska, G. Xue, A. Horvat, L. P. L. M. Rabou, S. Dooley, W. Kwapinski, J. J. Leahy, Fluidized bed gasification of torrefied and raw grassy biomass (Miscanthus × gigantenus). The effect of operating conditions on process performance, Energy & Fuels, Vol.29 (2015) 7290-7300
- T. Robinson, B. Bronson, P. Gogolek, P. Mehrani, Comparison of the air-blown bubbling fluidized bed gasification of wood and wood-PET pellets, Fuel, Vol.178 (2016) 263-271
- J. Arauzo, D. Radlein, J. Piskorz, D. S. Scott, Ctalytic pyrogasification ob biomass. Evaluation of modified nickel catalysts, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.36 (1997) 67-75
- R. Martínez, E. Romero, L. García, R. Bilbao, The effect of lanthanum on Ni-Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust, Fuel Processing Technology, Vol.85 (2003) 201-214
- 9) D. Serrano, M. Kwapinska, A. Horvat, S. Sánchez-Delgado, J. J. Leahy, Cynara cardunculus L. gasification in a bubbling fluidized bed: The effect of magnesite and olivine on product gas, tar and gasification performance, Fuel, Vol.173 (2016) 247-259
- 10) 中川秀樹、木質ペレット製造と木質ペレットガス化熱電併給装置、日本エネルギー学会 機関誌えねるみくす、Vol.98 (2019) 60-64
- 11) 辻賢司、バイオマスエネルギーの技術と市場、シーエムシー出版 (2016)
- 12) 細田博之、当社の流動床焼却・ガス化技術の紹介、神鋼環境ソリューション技報、Vol.13, No.2 (2017) 2-10

- 13) 田中瑛智、工藤翔、河岸孝昌、木質バイオマス発電向け ICFB<sup>®</sup>の進化、エバラ時報、 No.258 (2019) 17-22
- 14) 古澤毅、バイオマスのガス化触媒、日本エネルギー学会誌、Vol.91 (2012) 859-865
- 15) J. Delgado, M. P. Aznar, J. Corella, Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed gasifier with steam: Life and usefulness, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.35 (1996) 3637-3643
- 16) J. Corella, J. M. Teledo, R. Padilla, Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better?, Energy & Fuels, Vol.18 (2004) 713-720
- 17) S. V. B. van Paasen, J. H. A. Kiel, J. P. A. Neeft, H. A. M. Knoef, G. J. Buffinga, U. Zielke, K. Sjöström, C. Brage, P. Hasler, P. A. Simell, M. Suomalainen, M. A. Dorrington, L. Thomas, Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases, ECN-C-02-090 (2002)
- 18) 社団法人化学工学会、改訂六版 化学工学便覧、丸善株式会社、(1999)
- G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.58 (2016) 450-461
- I. Narváez, A. Orío, M. P. Aznar, J. Corella, Gasification with air in an atomospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.35 (1996) 2110-2120
- 21) M. M. Win, M. Asari, R. Hayakawa, H. Hosoda, J. Yano, S. Sakai, Characteristics of gas from the fluidized bed gasification of refuse paper and plastic fuel (RPF) and wood biomass, Waste Management, Vol.87 (2019) 173-182
- 22) SW. Park, JS. Lee, WS. Yang, Md T. Alam, YC. Seo, SY. Lee, Gasification characteristics of biomass for tar removal be secondary oxidant injection, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.20 (2018) 823-831
- 23) Y. G. Pan, X. Roca, E. Velo, L. Puigjaner, Removal of tar by secondary air in fluidized bed gasification of residual biomass and coal, Fuel, Vol.78 (1999) 1703-1709
- 24) A. Gómez-Barea, B. Leckner, A. V. Perales, S. Nilsson, D. F. Cano, Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-stage gasification system, Applied Thermal Engineering, Vol.50 (2013) 1453-1462
- 25)田頭成能、平成26年度環境研究総合推進費補助金次世代事業総合技術開発報告書 廃 棄物ガス化発電の高効率化の実証、(2015)
- 26) 鍋島淑郎、RDF(ごみ燃料)の技術評価、廃棄物学会誌、Vol.7 (1996) 294-304
- 27) 山崎由大、金子成彦、小型ガスエンジンでのバイオマスガス利用に関する研究、日本燃焼学会誌、Vol.49 (2007) 236-245
- 28) J. Kobayashi, K. Kawamoto, Catalyst durability in steam reforming of thermally decomposed waste wood, Jurnal of Material Cycles and Waste Management, Vol.12 (2010) 10-16

- 29) 羽田貴英、武谷亮、天野寿二、巽圭司、林一毅、斉賀亮宏、下水汚泥ガス化発電システムの開発、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.22 (2011) 93-100
- 30) P. Hasler, Th. Nussbaumer, Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification, Biomass and Bioenergy, Vol.16 (1999) 385-395
- 31) P. Morf, P. Hasler, Th. Nussbaumer, Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, Fuel, Vol.81 (2002) 843-853
- 32) 林野庁、再生可能エネルギーを活用した地域活性化の手引き、第6章 事例編、 https://www.rinya.maff.go.jp/j/sanson/kassei/pdf/shishin s6 1-8.pdf
- 33) 辻賢司、バイオマスエネルギーの技術と市場、シーエムシー出版、(2016)
- 34) 神鋼環境ソリューション、平成 29 年度 中小廃棄物処理施設における先導的廃棄物処理 システム化等評価・検証事業「流動床ガス化とメタン発酵のコンバインドプロセスの要 素技術検証」委託業務成果報告書、(2018)

# 第3章 Ni0/SBA-15 触媒のガス改質およびタール分解性能評価

3-1 はじめに

触媒を用いたタール分解手法は、部分酸化による高温改質をはじめとするその他の分解 手法に比べ、発生ガスの保有するエネルギーの消費や追加エネルギーの利用によるエネル ギー効率の損失を抑制できる点にその優位性がある。また、発生ガスをH<sub>2</sub>や CH<sub>4</sub>などの特 定のガスへ変換するという目的においても、触媒は有効に作用する。そのため、バイオマス のガス化においても触媒改質技術に関する研究が盛んに行われている。タール分解触媒と して多種多様な物質が研究対象となっており、中でも遷移金属はドロマイトなどの鉱物に 比べ優れたタール分解能を示すことから<sup>1)</sup>、これらを用いた触媒の開発が精力的になされて いる。特に Ni について、市販触媒や独自の合成触媒など様々な触媒がバイオマスガス化プ ロセスへの適用のために検討がなされていることは 1-3-2 項で述べた通りである。

SBA-15 は図 3-1 に示すような六角形の規則的な細孔を持つシリカ製の多孔体(メソポー ラスシリカ)であり、壁面が薄く比較的大きな細孔径を持つ、メソ孔性とミクロ孔性の両方 の性質を併せ持つ、熱安定性に優れるといった特徴を有することから触媒担体としての活 用が期待できる <sup>2)、3)</sup>。そこで、Lu および Kawamoto らは SBA-15 に酸化ニッケル(NiO)を 担持した触媒(NiO/SBA-15)を開発し、これをバイオマスおよび廃棄物のガス化へ適用す るための検討を行ってきた。筆者らはまず、発生ガス中の CO<sub>2</sub> を利用価値の高いガスに変 換することを目的とし、CO<sub>2</sub>のメタン化反応(CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O)および逆シフト 反応(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O)を促進する触媒として NiO/SBA-15 を使用し、触媒の合成方 法や NiO の担持量、反応温度などが触媒効果へ与える影響や、触媒の持つ性質について詳 細に調査した <sup>4)~9</sup>。NiO/SBA-15 の合成方法について、著者らはポスト合成法(SBA-15 担体 を得てから NiO を担持する方法)と直接合成法(Ni 源を SBA-15 合成出発ゲルに入れ、水 熱合成する方法)を比較し、ポスト合成法により得られた触媒は CO<sub>2</sub>のメタン化反応に有

効に働き、直接合成法により得られた触媒は逆 シフト反応に有効であることを明らかにした。 また、ポスト合成法により得られた NiO/SBA-15 (NiO 担持量 70wt-%)を用いた場合、CO<sub>2</sub>、 CO、H<sub>2</sub>の混合ガスを反応温度 350<sup>°</sup>Cで反応さ せた場合の CO<sub>2</sub> 変換率は 82.9%に達したと報 告している。

次に同著者らは、バイオマスや廃棄物のガス 化による発生ガスから H<sub>2</sub>を得ることを目的と し、タール分解および水蒸気改質触媒としての NiO/SBA-15の利用についても調査を行った<sup>10)</sup> <sup>~12)</sup>。その結果、NiOの担体として SBA-15 を



図 3-1 SBA-15 の構造<sup>10)</sup>

使用した場合と酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)を使用した場合で比較すると、SBA-15の方が H<sub>2</sub>生 成および炭化水素ガスの減少に対し効果的であったことが報告されている。また、同じメソ ポーラスシリカの一種である MCM-41 を担体とした Ni 触媒を用いた既往研究での報告<sup>13)~</sup> <sup>15</sup>に比べ、タール除去効果が高いことが示唆されたとしている。

このようにタール分解および水蒸気改質触媒としてもその有効性が示されている NiO/SBA-15 であるが、これまでの報告においてガス化剤や反応温度などの運転条件が改質 反応へ与える影響についての調査は希薄であった。また、上述の既往研究では、硫黄分によ る触媒被毒やダストの混入を防ぐため、補助剤として触媒の前段に酸化カルシウム(CaO) を充填している。しかし、CaO もまた触媒効果を持つと考えられるため<sup>16)~18)</sup>、NiO/SBA-15 単体での触媒効果は明らかにされていない。そこで本研究では、ガス化剤が同触媒単体のガ ス改質およびタール分解能力へ与える影響を評価することを目的とし、電気炉にて木質バ イオマスを原料としたガス化・触媒改質実験を行った。

## 3-2 実験

#### 3-2-1 ガス化原料

実験には、第2章にてパイロット試験炉によるガス化実験の際に使用したホワイトペレットを粉砕して使用した。粉砕したペレットは篩分けにより0.6~2mmの粒径のものを選別した。原料の工業分析、元素分析結果を表3-1に示す。分析結果は第2章で示したペレットの組成と同様としたが、含水率のみ加熱乾燥式水分計((株)エー・アンド・デイ製 MX-50)によって粉砕後に測定した。今回使用した原料は灰分が少なく、また触媒の被毒物質であるCIやSの含有量も非常に少ないという特徴がある。写真3-1に使用した原料を示す。

Proxima	L	Ultimate analysis			
Higher heating value	MJ/kg-dry	20.57	С	%-dry	51.40
Lower heating value	MJ/kg-dry	19.14	Н	%-dry	6.31
Moisture	%	8.1	Ν	%-dry	0.06
Volatile	%-dry	84.9	0	%-dry	41.93
Fixed carbon	%-dry	14.8	S	%-dry	< 0.01
Ash	%-dry	0.3	Cl	%-dry	< 0.01

表 3-1 ガス化原料の工業分析および元素分析結果

# 3-2-2 触媒 (Ni0/SBA-15)

先行研究<sup>10</sup>においては、ポスト合成法により作成した NiO/SBA-15 の方が直接合成法に より作成したものと比べ改質後ガスの H<sub>2</sub>濃度を高くした(28%に対し40%前後(ともに N<sub>2</sub> フリー濃度))ことから、発生ガスの水蒸気改質で使用する場合の触媒合成方法はポスト合 成法を採用している。そのため、本実験でも NiO/SBA-15 はポスト合成法によって作成され たものを使用することとした。触媒の作成方法は既報のの方法に倣った。

はじめに、界面活性剤のポリアルキレンオキサイドブロックコポリマー(P123)を蒸留水 に完全に溶解する。その中に、シリカ源であるテトラエトキシシラン(TEOS)と塩酸(35.0 ~37.0%)を入れスターラーで撹拌する。その後、60~80°Cのオイルバスにて24時間加熱す る。その後、漏斗やろ紙を使い、蒸留水を用いてろ過、洗浄する。それからドラフト内で12 時間自然乾燥させたのち、電気炉にて550°Cで10時間焼成して、SBA-15を得た。次に、Ni 源である硝酸ニッケル六水和物(Ni(NO<sub>3</sub>)2·6H<sub>2</sub>O)(98.0%)を溶媒エタノール(99.5%)に融 解したものに SBA-15を投入し、超音波を4時間照射後、溶媒を室温で蒸発させてから500°C で5時間焼成することで NiO 担持触媒を得た。NiO 担持量については、先行研究<sup>11)</sup>におい て水素収率および触媒コストの観点から推奨された 20wt-%とした。触媒作成に使用した試 薬は全て和光純薬工業(株)から購入した。

なお、一般に NiO はタール分解能を持たないとされており<sup>19</sup>、そのため Ni 系の触媒は事前に還元処理を施して使用される<sup>20,21</sup>。NiO/SBA-15 についても、CO<sub>2</sub>のメタン化反応あるいは逆シフト反応のために使用する場合は、事前に H<sub>2</sub>ガスにて還元処理がなされている<sup>4)</sup> ~<sup>9</sup>。一方で、バイオマスガス化により得られるガスやタールの水蒸気改質、ドライリフォーミングに適用する場合、NiO 触媒を事前還元せずに用いている事例もある<sup>22)~24</sup>。これは、発生ガス中には H<sub>2</sub>や CO などの還元ガスが含まれているため、改質試験中に NiO が還元されるためである<sup>22,24</sup>。そのため、NiO/SBA-15 に関する既往研究においても、タール分解および水蒸気改質触媒として使用する場合、触媒は事前還元せずに使用されている<sup>10)~12</sup>。本実験においても、既往研究に倣い触媒は事前還元せずに使用することとした。

NiO/SBA-15 は CO<sub>2</sub>の変換を目的とした既往研究において 900℃という高温で事前還元さ れており、また反応温度 400~900℃にて実験が行われ、温度が高くなるほど CO<sub>2</sub> 変換率が 高くなることが報告されている <sup>5)、7)</sup>。このことから、本触媒は熱安定性に優れており、900℃ 程度の高温域でも使用可能であると評価できる。写真 3-2 に作成した NiO/SBA-15 を示す。



写真 3-1 ガス化原料



写真 3-2 NiO/SBA-15

### 3-2-3 実験装置と実験手順

流動層ガス化炉では、ガス化原料は炉内供給時に急激な温度上昇を受ける。温度上昇率は ガス化特性に大きく影響することから、本実験ではガス化原料の急激な温度上昇をできる だけ模擬するよう、所定温度に昇温された炉内に原料を挿入する方法<sup>25)</sup>を採用した。ガス 化・触媒改質実験で使用した実験装置の概略図を図 3-2 に示す。原料 1g を磁性ボートに入 れて電気炉手前に設置し、電気炉内が設定温度に到達してからボートごと炉の中心へ挿入 した。加熱時間は 120 分とし、加熱終了後は再び電気炉手前までボートを引き戻した。N<sub>2</sub>お よび O<sub>2</sub> は合計流量が 50mL<sub>N</sub>/min となるようマスフローコントローラ (KOFLOC (株) 製 MODEL3660) にて調整し、炉内に供給した。また、水蒸気については、ポンプにて電気炉 前段に水を供給し、マントルヒータでの加熱により石英管内で水を蒸発させることで供給 した。なお、電気炉後段のマントルヒータによる加熱はタールの石英管への付着低減を目的 としている。マントルヒータによる加熱温度はシリコン栓の耐熱範囲である 200℃とした。

触媒は1g(充てん体積は約3mL)を使用し、石英ウールで挟んで炉内に充填した。発生 したガスはタールおよび水分除去のために氷冷下のインピンジャー内に入れた2-プロパノ ール(50mL×2本)に通した後、ガスバッグに全量を採取した。ガスバッグは1L容量のも のを使用し、基本的に15分毎に交換した。ただし、バッグが15分を待たずいっぱいになっ た場合は、そのタイミングでバッグを交換した。ガスの採取時間は、加熱中の120分間およ び加熱終了後の45分間とした。加熱終了後にもガスを採取するのは、加熱終了時に炉内に 溜まっていると考えられる発生ガスも全て採取するためである。



図 3-2 実験装置の概略
# 3-2-4 実験条件

ガス化剤の違いによる影響を確認するため、ガス化剤を変えた4条件(Run 1: N<sub>2</sub>のみ、 Run 2: O<sub>2</sub>添加、Run 3: 水蒸気添加、Run 4: O<sub>2</sub>と水蒸気を添加)での実験を行った。本実 験における O<sub>2</sub>供給量は以下の式で定義した ER が 0.2 となるよう設定した。

$$ER [-] = \frac{加熱中(120 分間)に供給した全酸素量 [mLN]}{原料の理論酸素量 [mLN/g] × 原料使用量 [g]} (3-1)$$

水蒸気の供給量は 0.45 g/min (560 mL<sub>N</sub>/min) とした。ガス化および触媒改質の温度は先行研 究<sup>11)</sup>と同じく 750℃とした。実験条件を表 3-2 にまとめる。触媒によるガスおよびタールの 変化を調べるため、各条件で触媒なしと触媒ありの実験をそれぞれ実施した。

	$N_2$	O <sub>2</sub>	Steam	Temperature
	mL <sub>N</sub> /min	mL <sub>N</sub> /min	mL <sub>N</sub> /min	°C
Run 1	50	0	0	750
Run 2	48.3	1.7	0	750
Run 3	50	0	560	750
Run 4	48.3	1.7	560	750

表 3-2 実験条件

# 3-2-5 分析方法

# 1) 触媒

作成した触媒に想定した通りの量の NiO が担持されているか確認するため、ICP 発光分 析法にて触媒中 Ni 量の分析を行った。また、触媒の比表面積と細孔容積、および平均細孔 径を調べるため、吸着測定装置(MicrotracBEL Corp.製 BELSORP-mini II)を用いて窒素ガ ス吸着法による細孔径分布測定を行った。測定は、触媒約 0.1g を 100℃で 2 時間真空脱気 した後、-196℃の条件にて実施した。比表面積は BET 法で、細孔径は BJH 法でそれぞれ算 定した。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope)(日本電子(株) 製 JEM-2100PLUS、加圧電圧 200kV)観察により、SBA-15 担体および NiO/SBA-15 を比較 した。

# 2) 生成物

ガスバッグに採取したガスは TCD ガスクロマトグラフ(Agilent 製 490 Micro GC)にて 分析した。ガスクロマトグラフのカラムは Molsieve5A(Ar キャリア)、PoraPLOTQ(He キ ャリア)を使用し、ガス中の H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、および CH<sub>4</sub>以外の炭化水素類  $C_nH_m$  ( $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_8$ 、i- $C_4H_{10}$ 、n- $C_4H_{10}$ )の濃度を分析した。また、分析後にはシリンジを用いてガスバッグ内のガス量を測定した。

実験終了後に磁性ボートに残った原料は固体残渣として全量回収し、重量を測定した。また、元素組成についても分析した。

管状炉出口のチューブに付着したタールはアセトンで洗浄し、2-プロパノールに捕集され たものと併せて回収した。この回収溶液の溶媒を揮発させ、残ったものの重量をタール重量 とした。ここで、回収した溶液中にはタールだけでなく水も捕集される。そのため、はじめ に溶液を硫酸ナトリウムで脱水し、ジクロロメタンによる洗浄抽出を行った。なお、水蒸気 を添加した条件ではさらに多くの水がインピンジャーで捕集される。そのため、水蒸気を添 加した条件では、先にジクロロメタン振とう、水分分離という工程を経てから、他と同様の 処理を行った。その後、溶媒を 80℃で揮発させ、タール重量を得た。また、溶媒除去によ り得られたタールについて元素分析を行った。Run1のみ、上記処理を行う前の回収溶液を ガスクロマトグラフ質量分析計(Agilent 社製 GC:6890/MS:5973N、column (DB-5MS): L 30m×I.D.0.25mm、df 0.25µm)で分析し、成分の定性分析を試みた。このとき、回収溶液 の体積が触媒なし、ありの条件とも等しくなるよう2-プロパノールを加えて量を調節した。

### 3-3 実験結果と考察

#### 3-3-1 触媒の特性評価

作成した NiO/SBA-15 中の Ni 含有量の測定結果は 15.3%であった。これを NiO 含有量 に換算すると 19.5%となり、触媒はほぼ想定した通りの NiO 担持量を持つことを確認した。 窒素ガス吸着法による触媒の細孔径分布測定の結果、比表面積: 289m<sup>2</sup>/g、細孔容積: 0.285cm<sup>3</sup>/g、平均細孔径: 3.94nm であった。比表面積および細孔容積は既往研究のデータ (比表面積: 470.4m<sup>2</sup>/g、細孔容積: 0.44cm<sup>3</sup>/g)<sup>5</sup>に比べ小さいものの同程度のオーダであ り、既往研究と同等の NiO/SBA-15 が得られたと評価できる。比表面積および細孔容積が 既往研究より小さくなった要因として、触媒作成時の TEOS に対する塩酸使用量が既往研

究に比べ少ないことや、TEOSと塩酸の混合物を撹拌する際の温度が若干ながら高いことが 影響した可能性がある。

図 3-3 に SBA-15 担体と NiO/SBA-15 の TEM 画像を示す。図 3-3(a)、(b)から、SBA-15 が 持つ六角形の規則構造が観察できる。また、図 3-3(c)、(d)からは、既報<sup>11)</sup>と類似の筋状構造 が見られる。以上から、本実験で用いる NiO/SBA-15 はこれまでに報告されている SBA-15 の構造を有していると評価できる。



図 3-3 触媒の TEM 画像

# 3-3-2 ガス化ー触媒改質実験

# 1) 実験結果

表 3-3 に実験で得られた発生ガスの総量、固体残渣重量、タール回収溶液の溶媒除去後 に得られたタール重量をまとめる。また、表 3-4、3-5 に固体残渣および溶媒除去後のター ルの元素分析結果をそれぞれ示す。表 3-4 について、Run 4 は固体残渣量が少なく元素分析 が行えなかったため、原料中灰分量と固体残渣中灰分量が等しくなるよう固体残渣の灰分 を求め、残りは炭素分であると仮定した。

		$H_2$	$CH_4$	СО	CO <sub>2</sub>	$C_n H_m$	Solid residue	Tar
		$mL_N$	$mL_N$	$mL_N$	$mL_N$	mL <sub>N</sub>	mg	mg
Run 1	Without catalyst	92	63	216	48	28	130	51
	NiO/SBA-15	283	47	290	68	18	132	42
Run 2	Without catalyst	62	61	211	186	27	56	54
	NiO/SBA-15	329	49	345	229	14	59	28
Run 3	Without catalyst	452	62	231	190	27	27	40
	NiO/SBA-15	684	49	214	274	17	46	42
Run 4	Without catalyst	325	62	234	254	26	5	41
	NiO/SBA-15	510	51	236	336	19	10	39

表 3-3 実験で得られた発生ガスの総量および固体残渣、タール重量

表 3-4 固体残渣の元素分析結果

	С	Н	Ν	0	Ash
	%	%	%	%	%
Run 1	95.02	0.78	0.33	1.67	2.2
Run 2	93.46	0.52	0.28	2.24	3.5
Run 3	88.28	0.95	0.13	3.04	7.6
Run 4*	59	-	-	-	41

\*Run4のみ、収支が合うよう灰分を求め、残りは炭素と仮定した。

		С	Н	Ν	0
		%	%	%	%
Run 1	Without catalyst	73.05	6.34	0.0	20.61
	NiO/SBA-15	52.80	4.94	0.4	41.86
Run 2	Without catalyst	72.44	7.20	0.4	19.96
	NiO/SBA-15	44.79	4.75	0.3	50.16
Run 3	Without catalyst	67.80	6.36	0.2	25.64
	NiO/SBA-15	55.46	6.09	0.2	38.25
Run 4	Without catalyst	75.88	6.29	0.4	17.43
	NiO/SBA-15	72.68	6.62	0.2	20.50

表 3-5 タールの元素分析結果

#### 2) 無触媒条件でのガス化挙動

まず、ガス化剤の違いが木質原料のガス化へ与える影響を調べるため、触媒なしの条件で 得られた実験結果を比較する。図 3-4 に原料 1kg (無水、無灰ベース(daf)) あたりの各ガス 成分の収量を示す。Run 1 と Run 2 の比較から、O<sub>2</sub>を供給することで H<sub>2</sub>の収量が若干減少 し、CO<sub>2</sub>の収量が増加していることが分かる。また、CO、CH4および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>は Run 1 と Run 2 でほとんど収量に差が見られなかった。水蒸気を供給した Run 3 および Run 4 では、Run 1 に比べ H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub>が顕著に増加した。また、CO についても若干の増加が見られた。一方、 CH4 および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> は水蒸気を加えても収量にほとんど変化が見られなかった。

図 3-5 にガス化剤の違いによる炭素変換率の比較を示す。ここで、炭素変換率はガス化原 料中炭素が各生成物(ガス、固体残渣、タール)に変換された割合を示しており、

炭素変換率 [%] = 
$$\frac{$$
生成物中の炭素量 [g]} × 100 (3-2)

から算出される。図 3-5 から、ガスおよび固体残渣の炭素変換率の合計はガス化条件によら ずほぼ一定であることが分かる。これより、本実験系において、ガス化剤の違いによる発生 ガス組成の変化はガス化剤と固体残渣の反応によるものであると言える。また、タールへの 炭素変換率はガス化剤の影響をほとんど受けないと推察される。

Run2の方がRun1に比べCO2の収量が増加したのは、固体残渣中の炭素分と炉内に供給 された酸素が反応したためである。一方、水蒸気を供給したRun3でのCO2の増加は、以下 の式で示される固体残渣中炭素の水性ガス化反応に由来するものと考えられる。

 $C(\text{solid}) + H_2O(\text{gas}) \rightarrow CO + H_2$ (3-3)  $C(\text{solid}) + 2H_2O(\text{gas}) \rightarrow CO_2 + 2H_2$ (3-4)

ここで、式(3-3)の反応は一般的に 1000°C以上で起こり、温度が下ると式(3-4)の反応が生じ るとされる<sup>26)</sup>。そのため、本実験でのガス化温度 750°Cにおいては、主に式(3-4)の反応が生 じたため、CO ではなく CO<sub>2</sub>が増加したと推察される。しかしながら、Run 3 および Run 4 の CO 収量は Run 1 および Run 2 に比べ若干ながら多いことが図 3-4 から確認できる。その ため、Run 3、4 では式(3-3)の反応もわずかながら生じたと推察される。

本実験で原料は急激な温度上昇を受けてガス化しており、これは流動層炉を用いたガス 化に近い状態と考えられる。ガス化剤として O<sub>2</sub>を供給したことにより H<sub>2</sub>が減少、CO<sub>2</sub>が増 加し、一方でその他のガスはほとんど変わらないという結果は、第2章の流動層パイロット 試験炉にて ER を増加した際のガス収量変化の傾向と一致する。第2章で得られた流動層温 度 750℃でのガス収量結果と本実験で得られたガス収量は必ずしも一致はしないものの、本 実験は流動層ガス化炉によるガス化を概ね模擬できていると考えられる。



図 3-4 無触媒条件におけるガス収量のガス化剤による影響



## 3) 触媒によるガス改質効果

Run 1~4 の各条件における NiO/SBA-15 触媒の有無による発生ガス収量の比較を図 3-6 に、冷ガス効率の比較を図 3-7 に示す。図 3-6 から、NiO/SBA-15 を使用することによりすべての条件で H<sub>2</sub>収量が有意に増加することが確認できる。また、CO<sub>2</sub>についてもすべての条件で NiO/SBA-15 により収量が増加した。反対に、CH<sub>4</sub>および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>は NiO/SBA-15 によって収量がやや減少した。CO については、Run 1 と Run 2 では NiO/SBA-15 によって収量が増加した。しかし、水蒸気を供給した条件ではそれと異なり、Run 4 では触媒なしの条件と CO 収量がほぼ変わらず、Run 3 では NiO/SBA-15 を用いることで CO 収量が逆に減少した。図 3-7 からは、すべての条件で NiO/SBA-15 を用いることにより冷ガス効率が上昇していることが分かる。





(a) Run 1  $(N_2)$ , (b) Run 2  $(N_2 + O_2)$ , (c) Run 3  $(N_2 + \text{Steam})$ , (d) Run 4  $(N_2 + O_2 + \text{Steam})$ 



図 3-7 発生ガスの総量から求めた冷ガス効率 (a) Run 1 (N<sub>2</sub>)、(b) Run 2 (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)、(c) Run 3 (N<sub>2</sub> + Steam)、(d) Run 4 (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Steam)

Run1(N<sub>2</sub>のみ供給した熱分解条件)における、ガスバッグにガスを捕集した時間あたりの平均のガス発生速度の推移を図 3-8 に示す。平均のガス発生速度は

平均ガス発生速度 
$$[mL_N/min] = \frac{ ガスバッグ中のガス量 [mL_N]}{ ガスバッグへのガス捕集時間 [min]}$$
 (3-5)

として求めた。図 3-8 の横軸は原料を炉内に挿入してからの経過時間を示しており、各ガス バッグのガス捕集終了時の時間にあわせて平均ガス発生速度をプロットした。

図 3-8 から、30 分より後ではすべてのガス種において触媒の有無によらず平均ガス発生 速度がほぼゼロとなっていることが観察される。すなわち、原料を炉内に挿入した瞬間に原 料中揮発分が揮発し、それにより生じたガスは概ね 30 分の間に系外へ排出されていると言 える。ここで、原料の加熱期間を 3 分割し、以下のように定義する: I;揮発中前半(最初 のガスバッグ捕集分)、II;揮発中後半(2 つ目のガスバッグ捕集分)、III;揮発終了後(30 分より後)。触媒によって期間 I と II での H<sub>2</sub> の平均発生速度が大きく増加していることが 分かる。また、CO についても期間 I と II で触媒により発生速度が増加した。CO<sub>2</sub>について は、期間 I のみ若干のガス発生速度の増加が確認された。CH<sub>4</sub>および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>は他のガスと異 なり、触媒によって期間 I と II での発生速度がやや減少していることが分かる。以上の結 果から触媒によるガス改質挙動を考察する。触媒によって CH<sub>4</sub>をはじめとする炭化水素類 の水蒸気改質および水性ガスシフト反応が促進され、H<sub>2</sub>および CO、CO<sub>2</sub>の発生速度が増加 したと考えられる。このときの反応は以下で表現される。

水蒸気改質反応: $C_nH_m + nH_2O \rightarrow (n + m/2)H_2 + nCO$	(3-6)
水性ガスシフト反応 : CO + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	(3-7)

図 3-8 から、期間 I では水蒸気改質反応により発生した CO の一部がシフト反応によって CO<sub>2</sub>に変化するため、CO<sub>2</sub>の発生速度が増加したと推察される。続く期間 II では、引き続き 水蒸気改質反応が生じる一方で、シフト反応が起こらなくなったため、CO<sub>2</sub>の発生速度が触 媒なしの条件と同程度となったと考えられる。ここで、上記反応で必要となる H<sub>2</sub>O は、原 料の熱分解の際に生じると推察される。期間 II でシフト反応が促進されなくなったのは、 熱分解によって生成された H<sub>2</sub>O がこの時点では式(3-6)、(3-7)の反応によってほとんど消費 されたためと考えられる。

図 3-9 には Run 2(O<sub>2</sub>を加えた部分酸化条件)の平均のガス発生速度を示す。Run 2 でも Run 1 と同じく期間 I と II で触媒により H<sub>2</sub>および CO の発生速度が増加する様子が観察さ れた。CH<sub>4</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>も期間 I と II で触媒により発生速度が減少しており、減少量も Run1 と同 程度であった。従って、O<sub>2</sub> を添加した場合も式(3-6)と(3-7)の反応が生じていることが分か る。なお、CO<sub>2</sub>については、期間 III でも固体残渣の酸化により時間経過に伴い増加し続け ているが、その増加量は触媒の有無によらず同程度であった。



図 3-8 Run 1 における平均ガス発生速度 (a) H<sub>2</sub>、(b) CO、(c) CO<sub>2</sub>、(d) CH<sub>4</sub>および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>



図 3-9 Run 2 における平均ガス発生速度 (a) H<sub>2</sub>、(b) CO、(c) CO<sub>2</sub>、(d) CH<sub>4</sub> および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>

図 3-10 には、Run3(水蒸気ガス化条件)での平均ガス発生速度を示す。触媒により、H2 の発生速度が期間 I と II で増加している様子が分かる。期間 III にて観察される固体残渣の 水性ガス化反応による H2 発生速度は触媒の有無によらずほとんど同じであった。CH4、CnHm については、Run 1、2 と同様に期間 I と II で触媒によって減少している様子がみられた。 一方で Run 1、2 と異なり、触媒による CO の発生速度の増加は観察されなかった。かわり に、期間 I および II で CO2 の発生速度が著しく増加していることが分かる。この結果から、 触媒による水蒸気改質で得られた CO は、水蒸気が過剰な雰囲気下においてはシフト反応に より消費され、その結果 H2 と CO2 が増加したことが示唆された。

Run4(O<sub>2</sub>および水蒸気を加えた条件)における平均ガス発生速度を図 3-11 に示す。Run 4における触媒のガス改質効果については、Run 3 と同様の傾向が観察された。すなわち、 触媒によって CO<sub>2</sub>の発生速度が増加しており、水蒸気改質反応とともにシフト反応が促進 されている様子が確認された。しかしながら、触媒による H<sub>2</sub>の発生速度の増加量は Run 3 より小さかった。

Run 3 および Run 4 の期間 III での CO の平均発生速度を図 3-12 に示す。Run 3 では触媒 を使用することで期間 III における CO の平均発生速度が若干ながら減少したのに対し、Run 4 では CO の平均発生速度は触媒を用いても変化しなかった。これより、Run 4 では Run 3 と異なり期間 III でシフト反応が生じなかったと推察される。この結果について、化学平衡 をもとに考察する。シフト反応の平衡定数 Keg は以下の式で与えられる<sup>27)</sup>。

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077 \ln(T) + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148$$
(3-8)

ここで、T は絶対温度[K]である。T=1023K(750℃)としたとき、式(3-8)から K<sub>eq</sub>=1.31 が 得られる。このとき、シフト反応による自由エネルギー変化∠G [kJ/mol]は

と表される。ここで、R は気体定数 (8.314×10<sup>-3</sup>kJ/K·mol)、P<sub>i</sub>は気体 *i* の分圧[Pa]を示してい る。P<sub>i</sub>は各ガスバッグに採取したガスの濃度と供給した水蒸気量から算出した。Run 3、4の 触媒なしでの実験結果から得られたシフト反応の自由エネルギー変化⊿Gを図 3-13 に示す。 ⊿G がゼロの時、その反応は平衡状態であることを示している。Run 4 では期間 III にて⊿ G が急激にゼロに近づいており、シフト反応はほぼ平衡状態であったといえる。これは、 Run 4 では正方向のシフト反応の生成物である CO<sub>2</sub> が固体残渣の酸化によっても発生する ためである。以上から、Run 4 では期間 III でシフト反応が平衡に達したため触媒を用いて もシフト反応が促進されず、そのため触媒の有無による CO 生成速度の差がみられなかった と推察される。



図 3-10 Run 3 における平均ガス発生速度 (a) H<sub>2</sub>、(b) CO、(c) CO<sub>2</sub>、(d) CH<sub>4</sub> および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>



図 3-11 Run 4 における平均ガス発生速度 (a) H<sub>2</sub>、(b) CO、(c) CO<sub>2</sub>、(d) CH<sub>4</sub> および C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>



図 3-12 期間 III における CO の平均発生速度 (a) Run 3、(b) Run 4



図 3-13 シフト反応による自由エネルギー変化⊿Gの比較 (Run 3、4 ともに触媒なしの条件)

## 4) 触媒によるタール分解効果

表 3-3 の結果から、NiO/SBA-15 によるタールの分解率は Run 1;17.6%、Run 2;48.1%、 Run 3;-5.0%、そして Run 4;4.9%と算出される。NiO/SBA-15 によるタール分解率は水蒸気 を供給した Run 3、4 で特に低い結果となった。これは、水蒸気を供給したことにより触媒 を通過するガス量が多くなったため、触媒とタールの接触時間が短くなったことが原因の 一つと推察される。Run 1、2 においては触媒によるタールの減少が確認され、特に O<sub>2</sub>を供 給した条件にてタール分解率が向上する可能性が示唆された。

原料中炭素分のガス、タール、および固体残渣への変換率を図 3-14 に示す。図 3-14 から、 すべての条件で触媒によりガスとタールへの炭素変換率の合計が増加していることが分か る。固体残渣への炭素変換率は触媒による影響を受けない。そのため、触媒によるガスの増 加量は、タールが分解されてガスに変換された量よりも多いことになる。 タールは様々な化合物から形成されている。Neeft らは分子量 350 以下のタールを GC detectable tar、それより大きな分子量を持つタールを high molecular weight tar と分類している  $^{28}$ 。沸点が低い GC detectable tar は溶媒除去の際に一部が溶媒と同時に蒸発してしまうと言われている  $^{29}$ 。そのため、触媒によって分解したタール量以上にガスが増加したのは、触媒によって沸点が低い GC detectable tar が分解されてガスに変換されたためと考えられる。

ここで、Run 1 の溶媒揮発処理前のタール捕集溶液を GC-MS で分析し、ライブラリ検索 により成分を推定した結果を図 3-15 および表 3-4 に示す。図 3-15 および表 3-6 に示す化合 物はすべて、測定されたスペクトルデータとライブラリのスペクトルデータの一致率が 90% 以上であった。分析した溶液の量は触媒なしの条件、ありの条件で同量となるように調節し ているため、それぞれのピーク面積を比較することでおおよその化合物量を定性的に評価 することが可能である。NiO/SBA-15 によって推定されたすべての芳香族化合物のピーク面 積が小さくなっており、フルフラール、メチルナフタレン、ビフェニレンについては検出さ れなくなった。その他の化合物のピーク面積の減少率は 49~90%であった。この結果から、 NiO/SBA-15 によって軽質の芳香族化合物 (GC detectable tar) が分解され、それによりガス が増加したことが示唆された。



図 3-14 ガス、タールおよび固体残渣への炭素転換率



表 3-6 ライブラリ検索により推定されたタール捕集溶液中化合物の

	Without	catalyst	NiO/SI	Area reduction rate	
Estimated compound	Retention time Area		Retention time		
-	min	-	min	-	%
Toluene	3.028	2,968,669	3.035	1,526,011	49
Furfural	3.933	402,697	-	-	100
Ethylbenzene	4.366	382,451	4.366	82,325	78
Xylene	4.508	737,701	4.508	139,715	81
Styrene	4.844	1,173,461	4.851	287,009	76
Phenol	6.279	1,466,331	6.272	403,964	72
Methylstyrene	6.518	735,253	6.524	128,633	83
Methylphenylacetylene	7.326	765,703	7.326	169,622	78
Cresol	7.449	861,685	7.455	89,500	90
Cresol	7.804	885,370	7.797	144,461	84
Naphthalene	9.549	710,180	9.549	154,849	78
Methylnaphthalene	11.158	490,667	-	-	100
Methylnaphthalene	11.371	399,226	-	-	100
Biphenylene	13.232	336,950	-	-	100

触媒の有無による比較	(Run	1)
	11011	/

# 3-4 結論

ガス化剤が NiO/SBA-15 のガス改質およびタール分解能力へ与える影響を評価するため、 電気管状炉にて木質バイオマスを原料としたガス化・触媒改質実験を行った。その結果、本 触媒は H<sub>2</sub>生成に効果があることを見出した。この H<sub>2</sub>生成量の増加は、CH<sub>4</sub>を含む炭化水素 類などの水蒸気改質反応、およびシフト反応の促進によって生じると考えられた。ガス化剤 が触媒改質効果に与える影響については、水蒸気を添加することで触媒によってシフト反応が促進され CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>が増加した。一方、O<sub>2</sub>を添加すると CO<sub>2</sub>濃度が上昇し反応が平衡に近づくため、シフト反応が生じ辛くなると推察された。タール分解性能については、本触媒による軽質の芳香族化合物の分解効果が示唆された。また、ガス化剤として O<sub>2</sub>を供給することで触媒によるタールの分解率が向上する可能性が示された。

## 参考文献

- Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.43 (2004) 6911-6919
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, Science, Vol. 279 (1998) 548-552
- B. Lu, Y. Inagi, A. Endo, Characterstics of SBA-15 synthesized by one-step method, Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11 (2011) 2361-2367
- B. Lu, K. Kawamoto, Direct synthesis of highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for producer gas conversion, RSC Advances, Vol. 2 (2012) 6800-6805
- 5) 魯保旺、川本克也、NiO/SBA-15 触媒を用いた熱分解ガスの変換、日本機械学会論文集 (B編)、Vol.79 (2013) 767-771
- B. Lu, K. Kawamoto, Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas, Fuel, Vol. 103 (2013) 699-704
- B. Lu, Y. Ju, K. Kawamoto, Conversion of producer gas using NiO/SBA-15 obtained with different synthesis methods, International Journal of Coal Science & Technology, Vol. 1 (2014) 315-320
- B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO<sub>2</sub> methanation, RSC Advances, Vol. 5 (2015) 56444-56454
- 9) 川本克也、魯保旺、合成ガスの触媒メタン化反応におけるバイメタル化の効果、第27 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演原稿、(2016)247-248
- 10) 川本克也、平成26年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書「地域エネ ルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」に関 する研究、(2015)
- K. Kawamoto, B. Lu, Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 18 (2016) 646-654
- B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Hydrogen-enriched producer gas production and chemical conversion to usable gas product through biomass gasification using NiO nanoparticles dispersed on SBA-15, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 17 (2017) 6190-6197

- M. Zhao, N. H. Florin, A. T. Harris, The influence of supported Ni catalysts on the product gas distribution and H<sub>2</sub> yield during cellulose pyrolysis, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 92 (2009) 185-193
- C. Wu, L. Wang, P. T. Williams, J. Shi, J. Huang, Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalysts: Influence of Ni content, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 108-109 (2011) 6-13
- 15) C. Wu, L. Dong, J. Onwudili, P. T. Williams, J. Huang, Effect of Ni particle location within the mesoporous MCM-41 support for hydrogen production from the catalytic gasification of biomass, ACS Sustainable Chemistry Engineering, Vol. 1 (2013) 1083-1091
- 16) 木村孝良、西岡啓二、菊地英一、森田義郎、酸化カルシウム上での炭化水素の水蒸気反応、燃料協会誌、Vol. 56 (1977) 811-817
- X. A. García, N. A. Alarcón, A. L. Gordon, Steam gasification of tars using a CaO catalyst, Fuel Processing Technology, Vol. 58 (1999) 83-102
- 18) 川本克也、小林潤、福島龍太郎、田中新吾、CaO を併用した廃棄物ガス化-改質プロセ スにおける改質反応特性、第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、(2008)
- 19)株式会社タクマ、タール分解方法およびタール分解設備、特許第 5917967号、(2016年5月18日)
- C. Wang, T. Wang, L. Ma, Y. Gao, C. Wu, Steam reforming of biomass raw fuel gas over NiO-MgO solid solution cordierite monolith catalyst, Energy Conversion and Management, Vol. 51 (2010) 446-451
- T. Wang, Y. Li, C. Wang, X. Zhang, L. Ma, C. Wu, Synthesis gas production with NiO-MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cordierite monolithic catalysts in a pilot-scale biomass-gasification-reforming system, Energy & Fuels, Vol. 25 (2011) 1221-1228
- 22) T. Furusawa, A. Tsutsumi, Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthakene as a model compound of tar derived from biomass gasification, Applied Catalysis A: General, Vol. 278 (2005) 207-212
- 23) N. Gao, Y. Han, C. Quan, C. Wu, Promoting hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass pyrolysis oil on nanosized nickel-ceramic catalysts, Applied Thermal Engineering, Vol. 125 (2017) 297-305
- 24) C. Courson, L. Udron, C. Petit, A. Kiennemann, Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane, Science and Technoligy of Advanced Materials, Vol. 3 (2002) 271-282
- 25) 岡村隆成、福原長寿、高橋晋、田村俊也、木質バイオマスのガス化技術における触媒適用、日本機械学会第9回動力・エネルギー技術シンポジウム講演論文集、(2004)185-186
- 26) 森田義郎、石炭ガス化反応の基礎、燃料協会誌、Vol. 58 (1979) 141-147
- B. Smith R. J., M. Loganathan, M. S. Shantha, A review of the water gas shift reaction kinetics, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 8 (2010)

- 28) S. V. B. van Paasen, J. H. A. Kiel, J. P. A. Neeft, H. A. M. Knoef, G. J. Buffinga, U. Zielke, K. Sjöström, C. Brage, P. Hasler, P. A. Simell, M. Suomalainen, M. A. Dorrington, L. Thomas, Guideline for sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases, ECN-C-02-090 (2002)
- 29) 山崎高、高津宏和、山形定、村尾直人、太田幸雄、木質バイオマス部分酸化ガス化での タール生成挙動、Proceeding of the Symposium on Global Environment, Vol. 13 (2005) 225-230

# 第4章 木質バイオマスの流動層ガス化-触媒改質特性

4-1 はじめに

第3章では、電気管状炉を用いたバッチ試験によりNiO/SBA-15 触媒の性能を評価し、本 触媒が冷ガス効率の向上とH<sub>2</sub>生成に効果があることを示した。しかし、バッチ試験では系 が非定常であるため、タール濃度やガス発熱量が評価できない、ER やスチーム/カーボン比 (S/C)などの運転パラメータを考慮できないという課題があった。また、第2章において はパイロットスケールの流動層ガス化炉を用いて流動層空気ガス化の特性を評価した。し かし、当該ガス化炉はガス化原料の部分酸化によりガス化に必要な熱を得る直接ガス化方 式であるため、ガス化条件を任意の温度やER に調整することが困難であった。そこで本章 では、任意に設定した ER や S/C、温度での流動層ガス化および触媒改質のデータを取得す

さらに、第3章で用いた NiO/SBA-15 の他、より安価な触媒として酸化カルシウムや木灰 についてもその触媒効果を試験・評価した。

るため、新たに外熱式の連続式流動層ガス化ー触媒改質試験装置を製作した。

酸化カルシウムは、NiO/SBA-15 をバイオマスガス化により得られるガスおよびタールの 水蒸気改質触媒として使用した既往研究<sup>1)~3)</sup>において、硫黄分による触媒被毒やダストの 混入を防ぐための補助剤として使用されている。一方で、酸化カルシウム自身もタール分解 などの効果を持つことが他の研究によって示されている<sup>4)~6)</sup>。そこで本研究においても、酸 化カルシウムによるバイオマスガス化ガスの改質効果を調査することとした。

灰はアルカリ金属やアルカリ土類金属を含むことから触媒効果を持つと示唆されており、 触媒として有効活用することで灰の処分問題が緩和できると期待が持たれている<sup>り</sup>。これま で、石炭灰をバイオマスガス化プロセスに適用するための研究がなされており、石炭灰によ るタールの低減効果やガス化率の向上効果が報告されている<sup>8)~11)</sup>。Al-Rahbi ら<sup>12)</sup>は、石炭 灰に加え廃タイヤや RDF の灰についても触媒効果を調査している。著者らは廃木材ペレッ トを原料とした熱分解ガス化ー触媒による水蒸気改質実験を行い、これらの灰が炭化水素 類の水蒸気改質反応やシフト反応の促進、タール分解に効果がある可能性を示している。 Huang ら<sup>13)</sup>は、タールのモデル化合物として選定したトルエンの熱分解に種々の触媒を適 用し、都市ごみ焼却施設の主灰によってトルエンが 40%減少することを報告している。ま た、Kongsomart ら<sup>14)</sup>は、褐炭の CO<sub>2</sub>ガス化(C + CO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2CO)にヤシ殻および鶏糞から得 られた灰を触媒として適用した実験を行い、これらの灰が褐炭のガス化速度およびガスへ の変換率を向上させる効果を持つこと、ヤシ殻灰が炭酸カリウム(K2CO3)単体よりも高い ガス変換率向上効果を示すことを報告している。このように、バイオマスのガス化において 由来の異なる様々な灰が触媒としての効果を持つ可能性が示唆されている。木質バイオマ スを由来とする木灰は、木質バイオマスガス化プロセスにて発生するため、その入手の容易 さや調達コストに優位性があると考えられる。また、プロセスで発生する廃棄物の有効利用 という観点からも、木灰の触媒利用は魅力あるテーマである。木灰の触媒効果については、

El-Rub らによる実験にてタールのモデル化合物として選定したナフタレンが木灰によって 減少したことが報告されている<sup>15)</sup>。しかし、バイオマスのガス化によって得られたガスお よびタールに対して木灰の触媒効果を明らかにした事例は多くない。そこで、本研究では木 灰の触媒効果についてもあわせて試験・評価することとした。

本章では、任意に設定した運転条件(ER、S/C、温度)におけるバイオマスの流動層ガス 化データを取得すること、およびNiO/SBA-15、酸化カルシウム、木灰の触媒改質効果を明 らかにすることを目的とし、外熱式の連続式流動層ガス化ー触媒改質試験装置を用いて実 験を行った。

### 4-2 実験方法

#### 4-2-1 原料

実験には、第3章と同じく樹皮を除いたマツやスギなどの木質部分で製造されたホワイトペレットを粉砕して使用した。粉砕したペレットは篩分けにより1.4~2.8mmの粒径のものを選別した。この粒径は、原料が流動層まで落下し、かつ酸素などのガス化剤を供給しない熱分解条件でも120分間の運転に耐えられるよう選定した。原料の工業分析、元素分析値は第3章と同様の値を使用した。

### 4-2-2 触媒

触媒には NiO/SBA-15 (NiO 20wt-%;以下、NiO と表記)、酸化カルシウム (吉澤工業(株); 以下、CaO と表記)、木灰 (木質バイオマスの焼却飛灰;以下、木灰あるいは Ash と表記) を使用した。木灰の成分分析結果を表 4-1 に示す。今回使用した木灰に未燃カーボンはほと んど含まれておらず、そのため木灰から発生したガスがガス化ガス組成へ与える影響はな いと判断した。比較のため、既往研究<sup>12)</sup>にて用いられた廃タイヤ灰、RDF 灰、石炭灰の組 成についても表 4-1 にあわせて示す。なお、文献に記載されている値は酸化物の形態での組 成であったため、表 4-1 には元素あたりの割合に換算して記載している。本研究で使用した 木灰は、その他の灰に比べ K および Ca の含有量が多い傾向がみられた。

3種類の触媒はすべて粉末状で使用した。各触媒の写真を写真 4-1 に示す。

|--|

	Si	Ca	Fe	Al	Mg	Na	K	Р	S	Cl	С
Wood ash	17	15.7	3.13	6.02	2.1	1.21	11.7	0.71	0.88	0.50	0.02
Reference <sup>12</sup>	)*										
Tyre ash	11.3	2.4	4.0	1.2	0.4	2.2	0.7	-	6.2	-	-
RDF ash	1.5	12.1	2.3	11.1	2.8	1.4	2.1	-	1.2	-	-
Coal ash	27.2	2.1	6.5	11.0	0.8	1.7	1.4	-	0.4	-	-

\*文献<sup>12)</sup>では酸化物の組成が記載されていたため、元素組成に換算した。





写真 4-1 触媒 (a)NiO, (b)CaO, (c)Ash

# 4-2-3 実験装置と実験手順

本章にて使用した実験装置は、流動層式ガス化炉と触媒を保持する改質炉(触媒塔)から 構成される。実験装置の概略図を図 4-1、実際の装置写真を写真 4-2 に示す。ガス化炉の大 きさは内径 28mm、高さ 850mm であり、SUS310S 製である。温度を ER によらず任意に変 えられるよう、3 ゾーンに分かれた外熱ヒータを設置した。ガス化炉内には焼結金属板 (SUS316L 相当、公称ろ過精度 40 µ m、厚さ 3mm)が設置されており、その上に流動媒体 を保持する。今回、流動媒体として珪砂 6 号を 33g 使用した。マスフローコントローラによ って流量を調整した N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> ガスを焼結金属の下から供給し、珪砂を流動させた。なお、水 蒸気をガス化剤として用いる条件では、液体クロマトグラフィー用の送液ユニット(島津製 作所製 LC20AD)を用いてガス化炉下に取付けた SUS チューブから純水を炉内に送り、外 熱ヒータの熱でその純水を蒸発させることで、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> ガスと共に流動層内へ水蒸気を供給 した。N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、水蒸気の混合ガスである流動化ガスが 5L<sub>N</sub>/min となるよう、N<sub>2</sub>の供給量を 調節した。ガス化炉内の温度分布を確認するため、流動層内部、3 ゾーンヒータの上段と中 段の間、3 ゾーンヒータ上段の中央位置の計 3 箇所に熱電対を設置した。

改質炉は内径 28mm、高さ 780mm の SUS310S 製であり、1 ゾーンの外熱ヒータにて温度 が制御される。炉内には、触媒を保持するためにガス化炉と同じ焼結金属板が取り付けられ ている。炉内温度測定用の熱電対は1 か所に設置した。改質炉出口部分に設けたサンプリン グノズルからポンプによってガスを吸引することで、ガス化炉での発生ガスの一部を触媒 に通過させた。改質炉内に吸引されなかった残りの発生ガスは改質炉の上の配管から排気 した。また、改質炉内へのダストの混入を防ぐため、改質炉の入口に石英ウール lg を設置 した。

ガス化炉と改質炉の間には、ダストキャッチャーを設置した。本装置は流速低下によるダ スト捕集効果をねらいとして設置している。ダストキャッチャーを含む配管部は、タールの 凝縮を防ぐためマントルヒータにて 350℃に保温した。ガスおよびタールを採取するための サンプリングノズルは改質炉入口(Inlet、ダストキャッチャーと改質炉の間)と改質炉出口 (Outlet)の計2か所に設置した。

原料供給機はφ15.8mm×8個の穴があいた厚さ8mmの回転盤を有しており、この穴によってホッパ内の原料を切出し、ガス化炉上部から供給する仕組みとなっている。回転盤の回転速度をインバータで調整することで、原料の供給速度を変更することができる。今回の実験では、原料の供給速度は1g/minにて統一した。原料の詰まりやガス化ガスの供給機内への流入を防ぐため、ガス化炉上部の原料供給口に1L<sub>N</sub>/minのN<sub>2</sub>ガスを供給した。また、切出し部での原料のブリッジ(詰まり)を防ぐため、ホッパ内には回転翼を設置した。

N<sub>2</sub> ガスを供給した状態でヒータによる昇温を開始し、流動層温度および改質炉温度が所 定の温度に到達してからガス化剤を供給し、続いて原料の供給を開始した。その後、ガス化 炉内の温度や排ガスラインに設置した CO/CO<sub>2</sub>連続分析計((株)島津製作所製 CGT-7000) による分析値が安定したことを確認してから、改質炉入口および出口のサンプリングポン プを起動した。サンプリングポンプにより吸引されたガスは、タール捕集用モジュールにて タール分および水分が除去される。ここで、タール捕集用のモジュールはインピンジャー6 本から構成され、各インピンジャーには 2-プロパノール(純度>99.7%、関東化学)を 50mL ずつ入れている。最初の 4 本は常温、残りの 2 本は氷と食塩の混合物によって氷点下に冷 却した。ガスの吸引量は改質炉入口、出口とも 1L/min とし、サンプリングポンプの吐出側 に設置した湿式の積算ガスメータで吸引速度を確認しながら、ニードルバルブで流量を調 節した。実験時間(サンプリングポンプ起動時間)は 100 分間とした。また、ガスの組成を 分析するため、10 分に 1 回のタイミングで、積算ガスメータの出口に取付けた三方コック を切替え、1 分間ガスバッグにガスを採取した。

サンプリング終了後は、サンプリングポンプ、原料供給機、ガス化剤(O<sub>2</sub>、水蒸気)の供給、およびヒータを速やかに停止し、N<sub>2</sub>のみを供給して炉内を冷却した。実験を行った翌日には装置を解体し、内部に残った固体残さおよび流動媒体(珪砂)を全て回収した。



図 4-1 実験装置の概略フロー



写真 4-2 実験装置の外観

### 4-2-4 分析方法

# 1) 触媒

各触媒の粒径を調べるため、レーザ回折/散乱式の粒子径分布測定装置((株) 堀場製作所 製 LA-950)を用いて粒径分布を測定した。また、各触媒の比表面積を調べるため、吸着測 定装置 (Quantachrome Instruments 製 Autosorb iQ)を用いて窒素吸脱着測定を行った。測定は 各触媒を 200℃で1時間真空脱気した後、-196℃の条件にて実施した。その後、比表面積を BET 法により求めた。

### 2) ガス化生成物

ガスバッグに採取したガスは TCD ガスクロマトグラフ (Agilent 製 490 Micro GC) にて 分析した。ガスクロマトグラフのカラムは Molsieve5A (Ar キャリア)、PoraPLOTQ (He キ ャリア)を使用し、ガス中の H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、および炭化水素類 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)の濃度を分析した。

タールは、2-プロパノールに溶解したものおよびサンプリングラインのチューブやインピ ンジャーに付着したものを回収した。チューブやインピンジャーに付着したタールはアセ トン(純度>99.5%、関東化学(株))で洗浄し、インピンジャー内の2-プロパノールとあわ せて回収し、タール回収溶液とした。溶液の一部について、ガスクロマトグラフ/質量分析 計(Agilent 製 7820A GC System / 5977B MSD)を使用して成分の同定を試みた。さらに一 部の条件については、FID ガスクロマトグラフ(Agilent 製 7890、column: DB-5MS、DB-WAX)を用いてタール成分の定量分析も行った。次に、タールの重量測定を行った。回収 溶液中にはダストも若干混入しているため、まずメンブレンフィルタ(0.45 μ m)で吸引ろ 過を行った。それにより得られたろ液をロータリーエバポレータにて 55℃、20kPa (abs)で濃 縮し、残ったものをタールとして重量を測定した。

チャー、ダスト量を測定するため、実験を行った翌日に装置を解体し、内部に残った固体 残渣を全て回収し、その重量を測定した。測定した重量から流動媒体として投入した珪砂の 量を差し引き、チャー重量とした。

#### 4-3 実験結果と考察

### 4-3-1 触媒の分析結果

各触媒の体積平均粒子径および比表面積を表 4-2 に、粒径分布を図 4-2 にそれぞれ示す。 今回使用した 3 種の触媒はすべて 20~40µm と同程度の平均粒子径であった。一方、比表面 積については NiO が他の 2 種類の触媒に比べ著しく大きい値を示した。この結果からも、 担体である SBA-15 の持つ高比表面積の特徴が分かる。



表 4-2 触媒の平均粒子径と比表面積

µm m²/g

Volume average particle diameter

Surface area

NiO

28.9

266

CaO

20.5

4.6

Ash

39.0

1.9

図 4-2 各触媒の粒径分布 (a)NiO, (b)CaO, (c)Ash

# 4-3-2 ガス化炉での生成ガス

ガス化炉の運転パラメータが生成ガスへ与える影響を把握するため、ガス化炉温度、ER、 およびスチーム/カーボン比(S/C)を変更して実験を行った。ここで、ER および S/C はそ れぞれ、

$$ER [-] = \frac{(\# h \otimes \# \pm [m^3_N/h])}{\# h \otimes \# \pm [m^3_N/kg] \times \# \# h \otimes \# [kg/h]}$$
(4-1)

S/C [-] = 
$$\frac{$$
水蒸気供給量 [kmol/h]}{(原料供給量 [kg/h] × 原料中炭素 [%]/100) /12 [kg/kmol]} (4-2)

と定義される。実験条件と原料および流動化ガスの供給量を表 4-3 に示す。ここで示す N<sub>2</sub> 供給量は原料投入口に供給されるパージ用の N<sub>2</sub> は含んでいない。

各実験条件の実験時間100分間における改質炉入口で採取したガスの分析結果を図4-3に まとめる。ここで、図4-3に示すガス濃度はN2を除いた濃度である。図4-3から、実験の 間、ガス化炉からは概ね安定した組成のガスが得られたことが確認できる。

	Gasification	ication EP S/C			Feeding rate					
_	temperature	ER	3/0	Biomass	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Water			
	°C	-	-	g/min	L <sub>N</sub> /min	L <sub>N</sub> /min	g/min			
Run 1	750	0.29	0	0.99	4.71	0.28	0			
Run 2	650	0.29	0	1.03	5.72	0.28	0			
Run 3	550	0.29	0	1.01	5.93	0.28	0			
Run 4	750	0.34	0	1.11	4.67	0.36	0			
Run 5	650	0.34	0	1.11	4.67	0.36	0			
Run 6	550	0.34	0	1.12	4.63	0.39	0			
Run 7	750	0.43	0	1.09	4.56	0.45	0			
Run 8	650	0.43	0	1.08	4.56	0.45	0			
Run 9	550	0.43	0	1.09	4.56	0.45	0			
Run 10	750	0.2	0	1.09	4.84	0.19	0			
Run 11	750	0.2	1.5	1.03	3.50	0.19	1.0			
Run 12	750	0.2	3	1.05	2.17	0.18	2.0			

表 4-3 ガス化実験条件と実際の原料、流動化ガス供給量









生成ガスの主要な成分である H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の、原料 1kg(無水・無灰ベース(daf)) あたりの収量と流動層温度、ERの関係をそれぞれ図 4-4、4-5 に示す。なお、ここで示す収 量は実験時間 100 分の平均値である。図 4-4 から、可燃ガスである H<sub>2</sub>、CO、および CH<sub>4</sub>は 流動層温度の上昇に伴い収量も増加する傾向があることが分かる。一方、CO<sub>2</sub>についてはガ ス化温度との相関はほとんど見られなかった。これは第 2 章のパイロットスケール試験炉 で得られた結果と同様の挙動である。ただし、第 2 章で使用した炉では、温度を一定に保ち つつ ER を変更することが困難であり、ER の影響を捉えることができなかった。ER とガス 収量の関係を示した図 4-5 から、CO<sub>2</sub>は ER が高くなるほど収量が増加しており、ガス化温 度よりも ER に強く依存していることが分かった。H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>については、ガス化炉温度 550°C、および 650°Cの条件では ER を変えても収量にはほとんど変化が見られなかった。 750°Cの条件では ER に対し若干ながら収量に変化があり、ER が 0.34 の条件で最大となる 傾向が見られた。

ガス化剤として水蒸気を供給した条件について、S/C とガス収量の関係を図 4-6 に示す。 水蒸気を供給した条件は、ガス化温度は 750℃、ER は 0.2 で統一した。S/C が増加すること で主要なガスの収量はすべて増加しており、特に H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub>の増加が顕著であった。これは、 式(4-3)の通り原料中炭素が水蒸気によってガス化したためと考えられる。

 $C+2H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$ 

(4-3)



(a)H<sub>2</sub>, (b)CO, (c)CO<sub>2</sub>, (d)CH<sub>4</sub>



(a)H<sub>2</sub>, (b)CO, (c)CO<sub>2</sub>, (d)CH<sub>4</sub>



本実験では運転条件ごとに異なる量の N<sub>2</sub>によって発生ガスが希釈されるため、採取した ガスの発熱量は単純に比較ができない。また、本実験での流動化ガスの O<sub>2</sub> 濃度は 3.4~9.0% と空気(O<sub>2</sub>濃度約 21%)に比べて低い。そのため本実験により得られるガスは同 ER の空 気を用いたガス化と比べると、より多くの N<sub>2</sub>で希釈されているためにガス発熱量が低くな る。そこで、N<sub>2</sub> 供給量の影響を無視し、かつガス化剤として空気を供給した場合を想定す るため、得られたガスの発熱量に式(4-4)に示す通り補正を加えた。

$$H_{G,corr} = \frac{H_G \times Q_G}{Q_G - Q_{N2} + (Q_{O2}/Y_{O2,air} \times Y_{N2,air})}$$
(4-4)

ここで、H<sub>G</sub>:生成ガスの低位発熱量[MJ/m<sup>3</sup>N]、Q<sub>G</sub>:乾ガス流量[L<sub>N</sub>/min]、Q<sub>N2</sub>:N<sub>2</sub>供給量[L<sub>N</sub>/min]、 Q<sub>02</sub>: O<sub>2</sub>供給量[L<sub>N</sub>/min]、Y<sub>O2,air</sub>:空気の O<sub>2</sub>モル分率[mol/mol]、Y<sub>N2,air</sub>:空気の N<sub>2</sub>モル分率 [mol/mol]である。

補正後の生成ガスの低位発熱量 H<sub>G,corr</sub> とガス化温度の関係を図 4-7 に示す。ER=0.2 のプ ロットについては、S/C=0 の条件(Run 10)のみ示した。ガスの低位発熱量はガス化温度が 高くなるほど増加し、反対に ER が増加すると減少した。なお、グラフには示していないが、 S/C が増加するとガスの低位発熱量は増加した。



図 4-7 ガスの低位発熱量とガス化温度の関係

図 4-8 にガス化温度に対する冷ガス効率を示す。ガス化温度 750℃にてばらつきが大きく なるものの、図 4-8 からガス化温度の上昇に伴い冷ガス効率が上昇する傾向が見られた。こ れは第2章で述べたパイロット試験炉で得られた傾向と一致する。しかしながら、本実験で 得られた冷ガス効率は、パイロット試験炉の結果に比較しやや低い結果となった。パイロッ ト試験炉で得られた冷ガス効率と本実験で得られた冷ガス効率を比較した結果を図 4-9 に 記載する。本実験で得られた冷ガス効率がパイロット試験炉で得られたものと比べ低くな

<sup>(</sup>ガスの低位発熱量は空気ガス化を想定した補正を加えた値(HG,corr)を使用)

った原因の一つとして、ガス化炉内でのガス滞留時間の影響が考えられる。パイロット試験 炉でのガス滞留時間が 1.1~1.4 秒程度であるのに対し、本実験におけるガス化炉内でのガ ス滞留時間は 0.5~0.7 秒程度と算出される。アップドラフト炉を用いた木質原料のガス化 においては、ガスの組成が安定するのに必要なガス滞留時間は 14~25 秒以上という報告が あり<sup>16</sup>、本実験のガス化ガスが滞留時間の影響を受けて組成が変化する可能性は十分に考 えられる。

図 4-10 には、Run 10 で改質炉に触媒を入れず、改質炉温度 750℃としたときの、改質炉 入口と出口のガス収量を比較した結果を示している。改質炉出口のガスは、ガス化炉にて発 生したガスの一部がさらに改質炉を通過した後のガスである。図 4-10 から、改質炉を通過 することでガスの収量が増加していることが分かる。改質炉には触媒を設置していないた め、このガス収量の増加はガス滞留時間が増加した影響によるものと推察される。なお、Run 10 の場合、改質炉を通過することでガス滞留時間は 0.5 秒から 2.5 秒に増加した。冷ガス効 率については、改質炉通過により 37%から 46%に増加した。



図 4-8 冷ガス効率とガス化温度の関係



図 4-9 パイロット試験炉(第2章)と本実験炉の冷ガス効率の比較



図 4-10 Run 10 における改質炉入口(ガス滞留時間 0.5 秒)と 改質炉出口(ガス滞留時間 2.5 秒)のガス収量の違い

# 4-3-3 触媒によるガス改質効果の比較

触媒に対する温度および水蒸気量の影響を確認するため、NiO、CaO、Ash それぞれについて改質炉温度(750℃、650℃)とガス化炉 S/C(0、3)を変えた条件で実験を行った。また、前述の通り触媒がない場合でも滞留時間の影響により改質炉を通過することでガス収量が変化するため、触媒なし(Blank)の条件でも実験を行った。実験条件と実際の原料および流動化ガス供給量を表 4-4 にまとめる。

Gasification	asification ER S/C		S/C Reforming		Feeding rate				
temperature	LIX	3/0	temperature	Catalyst	Biomass	$N_2$	O <sub>2</sub>	Water	
°C	-	-	°C	-	g/min	L <sub>N</sub> /min	L <sub>N</sub> /min	g/min	
750	0.2	0	750	Blank	1.09	4.84	0.19	0	
				NiO	1.08	4.85	0.19	0	
				CaO	1.12	4.89	0.19	0	
				Ash	1.09	4.84	0.19	0	
750	0.2	0	650	Blank	1.10	4.87	0.19	0	
				NiO	1.07	4.93	0.19	0	
				CaO	1.09	4.87	0.19	0	
				Ash	1.07	4.86	0.19	0	
750	0.2	3	750	Blank	1.05	2.17	0.18	2.0	
				NiO	1.06	2.17	0.18	2.1	
				CaO	1.03	2.17	0.18	2.1	
			-	Ash	1.05	2.17	0.19	2.1	

表 4-4 実験条件と実際の原料、流動化ガス供給量

触媒によって生成ガスがどのように変化するか調べるため、各ガス種 i の改質炉前後での 収量の変化量 $\Delta \phi_i$ [mol/kg-feed(daf)]を求めた。

$$\Delta \phi_i = \phi_i |_{\text{Outlet}} - \phi_i |_{\text{Inlet}}$$
(4-5)

ここで、 $\phi_{i|\text{Outlet}}$ は改質炉出口でのガス種 *i* の収量 [mol/kg-feed(daf)]、 $\phi_{i|\text{Inlet}}$ は改質炉入口で のガス種 *i* の収量 [mol/kg-feed(daf)]である。 $\Delta \phi > 0$ の場合、改質炉通過によってガス収量 が増加したことを、 $\Delta \phi < 0$ の場合はガス収量が減少したことを示している。ガス収量変化 量 $\Delta \phi$ の時間変化について図 4-11~13 にまとめる。

図 4-11 には、改質炉温度 750℃、S/C=0 での各触媒の結果を示している。触媒なし(図 4-11(a))に比べ、NiO および Ash(図 4-11(b)(d))の条件では、ガス変化量に有意に差がある ことが分かる。また、CaO を使用した条件(図 4-11(c))についても、若干ながら H2収量が 増加していることが分かる。図 4-12には改質炉温度 650℃、S/C=0 の結果を示している。改 質炉温度を 650℃に下げた場合、Ash によるガス収量の変化はほとんど見られなくなった。 NiO については 650℃でも触媒なし条件との有意な差が確認できるものの、750℃の条件と 比べると各ガス種の収量変化量は小さくなった。図 4-13 には、ガス化剤に水蒸気を添加し S/C=3 とした条件の結果を記載している。改質炉温度は 750℃とした。図 4-13 から分かる通 り、3 種の触媒全てで改質炉通過前後でのガス収量が顕著に変化しており、その変化量は触 媒なしの条件と比べて明らかに大きい。以上の結果から、NiO のみならず CaO、Ash につい ても十分な反応温度と水蒸気量があれば触媒としての効果を発揮することが示唆された。

図 4-11~13(b)に示す NiO 使用時の結果を見ると、CH4 や C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> が減少し、H2 が大幅に増加していることが分かる。また、水蒸気が希薄な S/C=0 の条件では CO が増加し、水蒸気が豊富な S/C=3 の条件では CO2 が増加する結果となった。これは第 3 章にて述べたバッチ炉を用いた NiO のガス改質実験結果とも一致する。NiO は、今回使用した他の 2 つの物質に比較し高い H2 生成能力を示した。ただし、750℃・S/C=3 の条件では H2 の増加量が 30 分以降で急激に減少し、実験時間 70 分以降では H2 の増加量 $\Delta\phi_{H2}$  は実験開始時の約 1/2、同実験条件の CaO の $\Delta\phi_{H2}$  (図 4-13(c)) と同程度の値に落ち着く結果となった。同実験条件において、NiO による CH4 の収量変化量 $\Delta\phi_{CH4}$  は実験開始時では 0 以下であった。しかし、時間経過に伴い $\Delta\phi_{CH4}$  は徐々に 0 に近づき、40 分以降は 0 以上となった。これは水蒸気改質による CH4 の消費量が時間経過に伴い減少していることを意味している。これより、750℃・S/C=3 の条件では NiO が持つ水蒸気改質反応の促進効果は徐々に失われ、CaO と類 似の効果を持つようになった可能性がある。

CaO については、S/C=0の2条件(図 4-11、12(c))では目立ったガス収量の変化は見られなかったが、S/C=3の条件(図 4-13(c))では H<sub>2</sub>および CO<sub>2</sub>が増加し、CO が減少する傾向が見られた。この結果から、CaO は水蒸気が豊富に存在する場においてシフト反応を促進する効果があると推察される。

Ash を使用した場合、改質炉温度 750℃の条件(図 4-11、13(d))で特徴的な傾向が観察された。特に S/C=3 の条件(図 4-13(d))において顕著にみられるように、H<sub>2</sub>および CO<sub>2</sub>の変 化量 $\Delta \phi_{H2}$ 、 $\Delta \phi_{co2}$ は増加側、反対に CO 変化量 $\Delta \phi_{co}$ は減少側にあるが、時間経過に伴 いそれら変化量の絶対値は徐々に小さくなった。また、グラフからも分かるように時間経過 に伴う $\Delta \phi_{H2}$  と $\Delta \phi_{co2}$ の減少量と $\Delta \phi_{co}$ の増加量はほぼ同程度となっている。これより、Ash はシフト反応を促進する効果をもっているものの、徐々にその効果が失われたと推察される。これは S/C=0 の条件(図 4-11(d))においても同様に説明できる。また、650℃(図 4-12(d))ではガス収量の変化が有意にみられなかったことから、Ash がガス改質に作用するに は 750℃程度の温度が必要であることが分かる。

なお、木灰は樹種や樹皮・中心部など部位によってその組成が変わるため、すべての木灰 で上述の結果が得られるとは言えない。本結果はあくまで 4-2-2 項に示した灰を用いた場合 の結果であることには留意が必要である。


図 4-11 改質炉通過によるガス収量の変化(改質炉温度 750℃、S/C=0) (a)触媒なし、(b)NiO、(c)CaO、(d)Ash



図 4-12 改質炉通過によるガス収量の変化(改質炉温度 650℃、S/C=0)

(a)触媒なし、(b)NiO、(c)CaO、(d)Ash

106



図 4-13 改質炉通過によるガス収量の変化(改質炉温度 750℃、S/C=3)

(a)触媒なし、(b)NiO、(c)CaO、(d)Ash

107

改質炉出口における冷ガス効率の実験時間 100 分間での平均値を図 4-14 に示す。今回行 ったどの実験条件においても、NiO 使用時の冷ガス効率は触媒なしに比べて明確に増加し ており、いずれの実験条件においても 60%以上となった。一方で、Ash についてはいずれの 条件においても冷ガス効率は 60%に到達しなかった。



図 4-14 改質炉出口における冷ガス効率の比較(100分間の平均値)

#### 4-3-4 触媒によるタール分解効果の比較

図 4-15 にタールの重量分析から得られたガス中タール濃度とタール分解率を示す。ガス 発熱量と同じくタール濃度についても、酸化剤として空気を使用したと想定して以下の通 り補正を加えた。

タール濃度 
$$[g/m_N^3] = \frac{\beta - \mu \pm [g]}{\pi \pi \log \pm [m_N^3]} \times \frac{Q_G}{Q_G - Q_{N2} + (Q_{O2}/Y_{O2,air} \times Y_{N2,air})}$$
 (4-6)

また、タール分解率は改質炉通過によるタール生成量の減少率と定義し、以下の通り算出した。

タール分解率 [%] = 
$$\frac{\phi_{\text{tar}}|_{\text{Inlet}} - \phi_{\text{tar}}|_{\text{Outlet}}}{\phi_{\text{tar}}|_{\text{Inlet}}} \times 100$$
 (4-7)

ここで、 $\phi_{tar|Outlet}$ は改質炉出口におけるタールの収量 [g/kg-feed(daf)]、 $\phi_{tar|Inlet}$ は改質炉入口 におけるタールの収量 [g/kg-feed(daf)]である。タール分解率は S/C=0、S/C=3 のどちらの条 件においても NiO がもっとも高く、次いで CaO、Ash の順となった。また、どの触媒にお いても水蒸気が豊富に存在する S/C=3 の方が S/C=0 の条件に比ベタール分解率が上昇した。 特に NiO は S/C=3 でタール分解率が 94%に達し、タール濃度ももっとも低い 1.8g/m<sup>3</sup>N とな った。なお、触媒なしの条件でもタール分解率が 60~70%となっているが、これはガス滞留 時間の増加によりタールが熱分解されるためと考えられる。



図 4-15 タール濃度と改質炉通過によるタール分解率 (a)改質炉温度 750℃、S/C=0, (b)改質炉温度 750℃、S/C=3

図 4-16 に、改質炉温度 750℃、S/C=0 の条件における GC-MS を用いたタール成分の定性 分析結果を示す。クロマトグラム中の最大ピークの 0.1%(面積%)以上のピークを対象に マススペクトルについてライブラリ検索を行い、測定されたスペクトルデータとライブラ リのスペクトルデータの一致率(SI)が60以上のものを推定化合物として採用した。図4-16には、推定された芳香族化合物をベンゼン環の環数に分けて示している。また、表 4-5に は、SI が 70 以上の推定化合物のうち、ピーク面積が大きい上位 10 化合物の分析結果を示 した。なお、表 4-5 の面積(Area)は、もっともピークが大きい化合物(ベンゼン)のピー ク面積に対する割合を示している。図 4-16 および表 4-5 から分かるように、触媒なし、お よび CaO、Ash の条件では、改質炉通過後も二環や三環の化合物が検出された。一方、NiO ではナフタレンを除く二、三環の化合物は検出されなかった。また、NiO 使用時は、フェノ ールやクレゾールも検出されなくなった。これより、NiO は CaO や Ash とは異なり、フェ ノール類やその他芳香族化合物を除去する機能を有する可能性が示唆された。フェノール 類は IC エンジンを腐食させる可能性が指摘されており、またガス洗浄廃水に多量に混入す るため、高コストの廃水処理設備が必要となるなどの問題を引き起こすと言われている 17)。 そのため、NiO にフェノール類を分解する効果があれば、ガスエンジン発電プロセスにおい ても非常に有効に作用すると期待される。



図 4-16 溶媒の GC-MS 分析により得られたクロマトグラム (a): NiO, (b):CaO, and (c): Ash

Catalyst	Name	RT[min]	Area[%]	SI
Blank	Benzene	2.7	100	92
	Toluene	3.8	90.3	98
	Naphthalene	10.4	50.1	97
	Styrene	5.7	35.7	95
	Indene	8.2	28.9	94
	p-Xylene	5.3	15.7	79
	Phenol	7.1	14.4	84
	Acenaphthylene	14.1	13.6	91
	Naphthalene, 2-methyl-	12.0	7.6	88
	Ethylbenzene	5.2	7.4	91
NiO	Benzene	2.7	100	96
	Toluene	3.8	63.3	98
	Acetic acid, butyl ester	4.5	4.1	77
	Ethylbenzene	5.2	4.5	74
	Styrene	5.7	4.5	73
	Naphthalene	10.4	8.3	78
CaO	Benzene	2.7	100	97
	Toluene	3.8	53.2	98
	p-Xylene	5.3	5.4	71
	Styrene	5.7	13.2	91
	Phenol	7.1	5.9	79
	3-Methylphenylacetylene	8.2	10.4	89
	Naphthalene	10.4	21.0	94
	Naphthalene, 2-methyl	12.0	3.0	87
	Acenaphthylene	14.1	6.3	88
	Phenanthrene	18.0	2.1	84
Ash	Benzene	2.7	100	97
	Toluene	3.8	51.9	99
	p-Xylene	5.3	4.3	81
	Styrene	5.7	14.3	94
	Phenol	7.1	3.6	74
	Indene	8.2	6.9	87
	Naphthalene	10.4	16.8	92
	Acenaphthlene	14.1	7.7	90
	9H-Fluorene, 9-methylene-	18.0	2.8	83
	Tributyl acetylcitrate	22.4	9.6	91

表 4-5 GC-MS 分析により推定された溶媒中の代表的な化合物(改質炉出口)

触媒が軽質タール組成に与える影響を定量的に評価するため、GC-FIDを用いて溶媒中タール量を分析した。対象とする成分はベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、フェノール、ナフタレンの7つとした。ベンゼンは一般的にはタールとして定義さ

れないが<sup>18</sup>、GC-MS による定性分析から溶液中の主要な成分の一つと推察されたため、参 照物質として測定した。図 4-17 に改質炉温度 750℃、S/C=3 の条件における改質炉出口の軽 質タール濃度の比較を示す。軽質タールの濃度についても、式(4-6)に従い空気ガス化を想定 した濃度に補正している。図 4-17 から、今回分析したすべての成分において NiO 触媒使用 時にもっとも濃度が低くなっていることが分かる。スチレン、フェノールについては NiO を 用いることで触媒なしの条件に対し 90%以上減少した。また二環のナフタレンについても CaO および Ash による分解率はそれぞれ 24%、17%にとどまったのに対し、NiO を使用し た場合の分解率は 83%に達した。



図 4-17 改質炉出口の軽質タール濃度(改質炉温度 750℃、S/C=3)

# 4-3-5 Ni0/SBA-15 触媒の性能

#### 1) 改質炉温度の影響

NiO については改質炉温度 650℃でもガス改質効果がみられた。そこで、改質炉温度が NiO/SBA-15 の性能へ与える影響についてさらに評価するため、S/C=3 の条件にて改質炉温 度を 550℃、650℃、750℃に変更して実験を行った。改質炉通過によるガス収量の変化量  $\phi_i$ を図 4-18~4-20 に示す。図 4-18 から、改質炉温度 550℃においても NiO を使用した場合 は触媒なしの条件と比べ、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> のガス収量変化に有意に差がみられた。ただし、NiO 通過による H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の増加は時間経過に従い徐々に少なくなった。この傾向は改質炉温度 650℃ (図 4-19)、750℃ (図 4-20) においても同様であった。H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の NiO 通過による 変化量 $\Delta \phi_{H2}$ 、 $\Delta \phi_{CO2}$  は改質炉温度が高いほど増加した。また、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> の変化量 (減少量)  $|\Delta \phi_{CnHm}|$ も改質炉温度が高いほど大きくなった。

図 4-21、4-22 に改質炉出口で採取したガスの低位発熱量(H<sub>G,cor</sub>)と冷ガス効率をそれぞ れ示す。冷ガス効率は NiO 使用時の方が高くなるが、ガスの低位発熱量については 650℃以 上では NiO を使用した方が触媒なしの条件より低くなった。これは、高発熱量の炭化水素 ガスが NiO により分解されるためである。



図 4-18 改質炉通過によるガス収量の変化(S/C=3, 改質炉温度 550℃)(a)触媒なし,(b)NiO



図 4-19 改質炉通過によるガス収量の変化(S/C=3, 改質炉温度 650℃)(a)触媒なし,(b)NiO



図 4-20 改質炉通過によるガス収量の変化(S/C=3, 改質炉温度 750℃)(a)触媒なし,(b)NiO



図 4-23 にタールの重量分析から得られたガス中タール濃度とタール分解率を示す。NiO 触媒を使用した場合、タールの分解率は改質炉温度 550℃と 650℃で大きく差が生じ、650℃ 以上で分解率 80%以上となった。図 4-24 に S/C=3、NiO 使用の条件における改質炉出口の 軽質タール濃度の改質炉温度ごとの比較を示す。図 4-24 から、今回測定した軽質タール成 分は、ベンゼンを除き改質炉温度の上昇に伴い濃度が低下する傾向がみられた。



図 4-23 タール濃度と改質炉通過によるタール分解率(S/C=3)(a)触媒なし,(b)NiO



図 4-24 改質炉出口の軽質タール濃度 (S/C=3)

Ni 触媒によるガス改質においては、触媒上への炭素の析出による失活がしばしば問題と なる。本実験においても、実験終了後に取り出した NiO 触媒は黒く変色しており、炭素が 析出している様子がみられた。そこで、使用後 NiO の付着炭素量を測定し、析出炭素量を 求めた。結果を図 4-25 に示す。図 4-25 に示す通り、炭素の析出量は改質炉温度が低いほど 多くなった。炭素析出と温度の関係については、廃木材の流動層ガス化により得られたガス の改質<sup>19</sup>、高分子多環芳香族化合物の水蒸気改質<sup>20</sup>、メタンの炭酸ガスリフォーミング(CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → 2CO + 2H<sub>2</sub>)<sup>21)</sup>にて Ni 触媒を使用した研究において、温度が低いほど炭素析出が 生じやすいことが報告されている。一方で、エタンやプロパンをメタンに混合したガスの水 蒸気改質に Ni 触媒を用いた研究では、上述とは反対に温度が高いほど触媒に炭素が析出し やすいことが報告されている<sup>22)</sup>。また、CaO 触媒の事例ではあるが、ヘキサンの水蒸気改 質においても、温度が高いほど炭素析出が生じていることが示唆されている<sup>4)</sup>。このように、 触媒への炭素析出の生じやすさと温度の関係は、触媒上で生じる反応により異なる可能性 がある。本実験によって、NiO/SBA-15 を木質バイオマスのガス化プロセスに適用した場合 においては、反応温度が低いほど炭素析出が生じやすくなることが明らかになった。



図 4-25 NiO/SBA-15の炭素析出量(S/C=3)

### 2) ガス化 S/C の影響

続いて、S/C が NiO/SBA-15 の性能へ与える影響について調査するため、改質炉温度 750<sup>°</sup>C の条件にて、ガス化炉 S/C を 0、1.5、3 に変更して実験を行った。改質炉通過によるガス収 量の変化量 $\Delta \phi_i$ を図 4-26~4-28 に示す。S/C が高いほど、NiO を使用した際の H<sub>2</sub>の増加量 が大きくなっていることが分かる。一方、S/C=0、1.5 の条件(図 4-26(b)、4-27(b))ではガ ス収量変化量は実験の間ほとんど変わらなかったのに対し、S/C=3 の条件(図 4-28(b))では 時間経過に従い H<sub>2</sub>の増加量が著しく減少した。また、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>の変化量(減少量) についても S/C=3 の条件では時間経過に伴い減少する傾向が見られた。

図 4-29、30 に改質炉出口で採取したガスの低位発熱量(H<sub>G,corr</sub>)と冷ガス効率をそれぞれ 示す。水蒸気を供給した S/C=1.5、3 の条件では、触媒なしの条件に比べ NiO 使用時の方が ガスの低位発熱量が低くなった。冷ガス効率については、S/C によらず NiO を使用した方が 触媒なしの条件より高くなる。しかし、触媒なしの条件では S/C が高くなるほど冷ガス効率 も向上したのに対し、NiO を使用した場合は S/C=1.5 で冷ガス効率がもっとも低くなった。





図 4-27 改質炉通過によるガス収量の変化(改質炉温度 750℃, S/C=1.5)(a)触媒なし, (b)NiO



図 4-28 改質炉通過によるガス収量の変化(改質炉温度 750°C, S/C=3) (a)触媒なし, (b)NiO



図 4-31 にタールの重量分析から得られたガス中タール濃度とタール分解率を示す。触媒 なしおよび NiO 使用時のどちらも、S/C=1.5 にてタール分解率がもっとも低くなった。改質 炉出口におけるタール濃度についても S/C=1.5 の条件がもっとも高く、NiO を使用した場合 でも 10g/m<sup>3</sup>Nを超過した。改質炉入口におけるタール濃度は S/C によって異なっていること から、ガス化剤として水蒸気を供給することでタールの発生量や組成が変化すると推察さ れる。S/C=1.5 にて改質炉入口のタール濃度がもっとも低くなり、一方で改質炉出口でのタ ール濃度はもっとも高くなった原因は明らかでない。しかし、同 S/C での触媒なしと NiO のタール分解率を比較すると、すべての S/C において NiO 使用時の方が高いタール分解率 を示しており、S/C を変化させた条件でも NiO がタール分解効果をもつことは明確である。



図 4-31 タール濃度と改質炉通過によるタール分解率(改質炉温度 750℃) (a)触媒なし、(b)NiO

図 4-32 に、改質炉温度 750℃における NiO 触媒の炭素析出量と S/C の関係を示す。ター ル分解率が低かった S/C=1.5 の条件では、触媒上への炭素析出ももっとも少ない結果となっ た。一般に、触媒の炭素析出抑制のためには S/C は高い方が望ましいとされており、化石燃 料の水蒸気改質による水素製造設備は通常 S/C=3 前後で運転される<sup>23)</sup>。本実験においても 当初は S/C が高いほど炭素析出量が低下すると予想していたが、実際には異なる結果とな った。このような結果となった要因として、S/C の違いによって発生するタールの量や組成 が変化したことによる影響であることが考えられる。反応の種類によって炭素析出のしや すさに違いが生じる可能性があることは、温度と炭素析出の関係にて既に述べた通りであ る。S/C の違いによるタールの発生量や成分に与える影響については、今後詳細に調査する 必要がある。 表 4-6 に実験後に回収した NiO 触媒の炭素析出量と比表面積をまとめる。また、比較の ため実験使用前の NiO 触媒の比表面積の測定結果もあわせて示した。先に述べたように改 質炉温度が低くなるに従い炭素析出量は増加したが、このとき比表面積は減少する傾向が 見られた。これは、SBA-15 の持つ細孔が炭素の析出によって閉塞したためと考えられる。 S/C で比較した場合も同様の傾向が見られた。すなわち、S/C=1.5 でもっとも炭素析出量が 少なくなり、同条件で比表面積はもっとも大きくなった。



Reform tempera	ing S/0 ture	C Amount carbon de	of posit Surface area	
C	-	mg	m²/g	
	Unused		266	
550	3	175	162	
650	3	167	165	
750	3	142	172	
750	1.5	5 62	183	
750	0	272	127	

表 4-6 実験後の NiO/SBA-15 の炭素析出量と比表面積

# 4-4 結論

触媒によるガス、タール改質のプロセスデータを取得するため、外熱式の流動層ガス化、 触媒改質炉を保有した実験装置を製作し、木質バイオマスのガス化改質実験を行った。実験 の結果、NiO/SBA-15のみならず、CaOや木灰についても、十分な反応温度と水蒸気量があ ればガス改質触媒としての効果を発揮することが示された。それぞれの触媒については以下のような特徴が見いだされた。

- ・NiO/SBA-15 は CH<sub>4</sub>をはじめとする炭化水素類の水蒸気改質を促進する効果を持つ。さら に、他の2つの触媒よりも軽質の芳香族化合物を分解、除去する効果が高いことも示され た。
- ・CaO は、水蒸気が豊富に存在する場においてはシフト反応を促進する効果があると推察 された。また、NiO/SBA-15 には劣るものの、タール分解効果も確認された。
- ・木灰はシフト反応の促進によって H<sub>2</sub>を生成する効果があり、その効果を得るには 750℃
   程度の温度が必要であると示唆された。また、シフト反応を促進する効果の持続時間は短かった。タール分解能力は今回使用した 3 つの触媒の中でもっとも低く、冷ガス効率も 60%を超えなかった。

また、NiO/SBA-15 についてはさらに改質炉温度や S/C を変更してその影響を調査した。 NiO/SBA-15 では、改質炉温度 550℃でも H<sub>2</sub>収量が増加しており、触媒による効果がみられ た。しかし、改質炉温度が高いほど H<sub>2</sub>の増加量や炭化水素類の減少量、タールの分解率は 増加した。また、触媒の炭素析出については改質炉温度が高いほど抑制できる結果となった。 これより、NiO/SBA-15 をガス化ガスの改質に使用する場合は、できるかぎり高い温度での 適用が推奨される。

S/C の影響については、S/C=3 とした場合には炭化水素類の水蒸気改質を促進する効果が時間経過に伴い失われていく結果となった。S/C=1.5 の条件では時間経過に伴う触媒効果の低下は認められなかったものの、タール分解率と冷ガス効率が S/C=0、3 の条件と比べ低い結果となった。S/C=1.5 の条件では炭素析出量ももっとも少なかった。

#### 参考文献

- 川本克也、平成26年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書「地域エネ ルギー供給のための廃棄物系バイオマスのガス化/多段触媒変換プロセスの開発」に関 する研究、(2015)
- K. Kawamoto, B. Lu, Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 18 (2016) 646-654
- B. Lu, Y. Ju, T. Abe, K. Kawamoto, Hydrogen-enriched producer gas production and chemical conversion to usable gas product through biomass gasification using NiO nanoparticles dispersed on SBA-15, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 17 (2017) 6190-6197
- 4) 木村孝良、西岡啓二、菊地英一、森田義郎、酸化カルシウム上での炭化水素の水蒸気反応、燃料協会誌、Vol. 56 (1977) 811-817
- 5) X. A. García, N. A. Alarcón, A. L. Gordon, Steam gasification of tars using a CaO catalyst, Fuel

Processing Technology, Vol. 58 (1999) 83-102

- 6) 川本克也、小林潤、福島龍太郎、田中新吾、CaO を併用した廃棄物ガス化-改質プロセ スにおける改質反応特性、第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、(2008)
- G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.58 (2016) 450-461
- S. Wang, F. Zhang, Q. Cai, X. Li, L. Zhu, Q. Wang, Z. Luo, Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.39 (2014) 2018-2025
- M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, M. Ammar, The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.73 (2017) 468-476
- M. Shahbaz, S. Yusup, A. Inayat, D. O. Patrick, A. Pratama, M. Ammar, Optimization of hydrogen and syngas production from PKS gasification by using coal bottom ash, Bioresource Technology, Vol.241 (2017) 284-295
- A. C. M. Loy, S. Yusup, M. K. Lam, B. L. F. Chin, M. Shahbaz, A. Yamamoto, M. N. Acda, The effect of industrial waste coal bottom ash as catalyst in catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production, Energy Conversion and Management. Vol.165 (2018) 541-554
- A. S. Al-Rahbi, P. T. Williams, Waste ashes as catalysts for the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass for hydrogen-rich gas production, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.21 (2019) 1224-1231
- Q. Huang, P. Lu, B. Hu, Y. Chi, J. Yan, Cracking of model tar species from the gasification of municipal solid waste using commercial and waste-derived catalyst, Energy & Fuel, Vol.30 (2016) 5740-5748
- B. Kongsomart, N. Kannari, T. Takarada, Catalytic effects of biomass-derived ash on Loy Yang brown coal gasification, International Journal of Biomass & Renewables, Vol.5 (2016) 12-22
- 15) Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, Tar removal in an entrained flow cracker (EFC) with application to biomass gasification, In Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Proceedings of an Expert Meeting, (2002) 337-347
- S. H. Aljbour, K. Kawamoto, Bench-scale gasification of cedar wood Part I: Effect of operational conditions on product gas characteristics, Chemosphere, Vol.90 (2013) 1495-1500
- 17) P. Morf, P. Hasler, Th. Nussbaumer, Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, Fuel, Vol.81 (2002) 843-853
- 山崎高、高津宏和、山形定、村尾直人、太田幸雄、木質バイオマス部分酸化ガス化での タール生成挙動、Proceeding of the Symposium on Global Environment, Vol. 13 (2005) 225-230
- 19) 佐藤和宏、木質バイオマスガス化プロセスにおけるタール・ガスの触媒改質、日本エネ

ルギー学会誌、Vol.87 (2008) 1031-1035

- R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, Fuel Processing Technology, Vol.74 (2001) 19-31
- 21) 富重圭一、藤元薫、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応による合成ガス製造における 触媒特性と炭素析出挙動 -NiO-MgO 固溶体触媒の開発-、石油学会誌、Vol.44 (2001) 65-79
- 22) 村長潔、エタンおよびプロパンを含むメタンガスの水蒸気改質反応炭素析出とモル比、 工業化学雑誌、Vol.64 (1961) 1776-1782
- 23) 松本寛人、燃料電池用水素製造技術の開発状況と将来展望、化学工学会第38回秋季大会研究発表講演要旨集 (2006)

## 第5章 木質バイオマスのガス化−ガスエンジン発電プロセスの検討と評価

#### 5-1 はじめに

ガス化-ガスエンジン発電プロセスの構築や経済性試算を行ううえでは、発生ガスの予 測が必須となる。本章では、第2章および第4章で得られた実験データに基づき、流動層ガ ス化炉での生成物と触媒による改質後ガスの推算式の作成を試みた。また、得られた式を用 い、1,000kW 規模の実施設を想定した流動層ガス化-ガスエンジン発電のプロセス計算を 行い、ガスエンジンに供されるガスのタール濃度や発電端効率などを比較した。

#### 5-2 流動層ガス化炉での生成物の推算

5-2-1 発生ガス

第2章では、パイロットスケールの流動層ガス化試験炉を用いて木質ペレットの空気ガス化実験を行い、流動層温度および ER がガス化生成物へ与える影響を調査した。実験により得られた、無水・無灰ベース(daf)の原料に対する各ガス成分の収量を図5-1、5-2に再掲する。図5-1、5-2から分かるように、すべてのガス種は流動層温度に対しほぼ線形に増加している。また、ER の増加に伴い CO<sub>2</sub>の収量が顕著に増加しており、H<sub>2</sub>は若干ながら減少していることが分かる。これより、ガス種*i*の収量 $\phi_i$ [mol/kg-feed(daf)]は、流動層温度:T<sub>b</sub>[°C]と流動層における ER:  $\lambda_b$ [-]を用いて、

$$\phi_i = \mathbf{a}_i \mathbf{T}_{\mathbf{b}} + \mathbf{b}_i \lambda_{\mathbf{b}} + \mathbf{c}_i \tag{5-1}$$

と表せると仮定する。実験結果に基づき、最小二乗法によって係数 a<sub>i</sub>、b<sub>i</sub>、c<sub>i</sub>を決定し、発 生ガスの推算式とした。得られた各ガス種の収量推算式の係数を表 5-1 にまとめる。

式(5-1)の推算式に実験時の T<sub>b</sub>、 $\lambda_b$ を入力して算出されたガス収量(予測値)と、実際の実験結果の比較を図 5-3 に示す。発生ガスのうちの大部分(95vol-%以上)を占める H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、 CO、CO<sub>2</sub> に関しては、推算式によるガス収量の予測結果は実験結果と比較的よく一致して いることが分かる。また、炭化水素ガスの中でもっとも発生量の多い C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>も、推算式によ る収量予測結果の誤差は概ね±20%の範囲に収まった。その他の炭化水素ガスについては予 測結果と実験結果の誤差が大きいが、発生量が CH<sub>4</sub> の約 10%以下と少ないため発生ガスの 予測への影響は小さい。

式(5-1)の推算式によって得られたガス収量から算出した冷ガス効率と、実験結果から算 出した冷ガス効率の比較を図 5-4 に示す。冷ガス効率は低位発熱量ベースとし、原料の発熱 量と組成は第2章と同じ(低位発熱量:9.3MJ/kg、含水率:45.3%、灰分:0.3%-dry)とした。 図 5-4 から、予測結果は実験結果をよく再現していると評価できる。ただし、実験結果は流 動層温度が 780℃以上になると冷ガス効率が低下する傾向がみられ、予測結果と乖離が生じ た。また、600℃以下は実験データがなく、予測結果の検証ができない。そのため、式(5-1) のガス収量推算式の適用範囲は600≦Tb≦780とする。



図 5-2 パイロットガス化試験炉にて得られた炭化水素ガス収量の結果

 $( \bullet : C_2H_4, \bullet : C_2H_6, \bullet : C_3H_8, \bullet : n-C_4H_{10} )$ 

	$H_2$	CH <sub>4</sub>	СО	CO <sub>2</sub>	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$n-C_4H_{10}$
a×100	3.814	1.184	2.826	1.941	0.569	0.042	0.035	0.035
b	-10.213	-0.886	6.289	26.126	0.336	-0.074	0.239	-0.088
С	-18.642	-5.709	-12.692	-6.912	-3.459	-0.113	-0.145	-0.175

表 5-1 ガス収量推算式の係数



図 5-3 推算式によるガス収量の予測結果と実験結果の比較



図 5-4 推算式から得られた冷ガス効率と実験結果の比較

5-2-2 タール

パイロットスケール流動層ガス化試験炉にて得られたタール収量を図 5-5 に示す。タール は流動層温度の上昇に伴い減少する傾向が見られた。一方で、ER によるタール収量への明 確な影響は確認できない。そのため、タール収量の推算式は流動層温度のみを変数として考 慮することとした。また、流動層温度 700~750<sup>°</sup>C程度までは急激、かつ線形にタール収量 が減少するが、それ以上の流動層温度ではタールの減少が緩やかになる。そこで、タール収 量 $\phi_{tar}$ [g/kg-feed(daf)]の推算式として流動層温度 T<sub>b</sub>の一次関数を仮定し、温度範囲で場合分 けすることとした。流動層温度 622~725<sup>°</sup>Cのデータを用いた場合、最小二乗法により係数 を決定すると以下の推算式が得られる。

$$\phi_{\text{tar}} = -1.4384 T_{\text{b}} + 1074.4 \tag{5-2}$$

同様に、流動層温度729~792℃のデータを用いた場合の推算式は以下となる。

$$\phi_{\text{tar}} = -0.2705 \mathrm{T_b} + 232.52 \tag{5-3}$$

二式の交点となる T<sub>b</sub>=721℃で場合分けをし、T<sub>b</sub> < 721℃では式(5-2)を、T<sub>b</sub>≧721℃では式(5-3)を用いてタール収量を予測する。式(5-2)、(5-3)によるタール収量の予測結果も図 5-5 に併 せて示す。



図 5-5 パイロットガス化試験炉にて得られたタール収量の結果

タールの元素組成と流動層温度に相関があることは第2章にて報告した通りである。タールの元素組成(質量割合)と流動層温度の関係を図5-6に示す。また、流動層温度 $T_b$ の一次関数として求めた近似式も併せて示す。タール中の元素組成 $X_{tar,i}$ [wt-%](i=C,H,N,O)の近似式はそれぞれ、

$X_{tar,C} = 0.1148T_b - 4.2945$	(5-4)
$X_{tar,H} = -0.0067T_b + 11.375$	(5-5)
$X_{tar,N} = 0.0066T_b - 4.0101$	(5-6)
$X_{tar,O} = 100 - (X_{tar,C} + X_{tar,H} + X_{tar,N})$	(5-7)

とした。



図 5-6 タールの元素組成(質量割合)と流動層温度の関係

## 5-2-3 チャー

チャーの元素組成(質量割合、無灰ベース)と流動層温度の関係を図 5-7 に示す。チャー 中 C 分は流動層温度の上昇とともに若干ながら増加し、O 分は反対に減少しているように 見受けられるものの、どちらも流動層温度との有意な相関は見られなかった。そのため、チ ャーの元素組成は流動層温度および ER に依らず、実験で得られた結果の平均値を採用する こととした。チャーの元素組成の平均値はそれぞれ、C:88.8%(daf)、H:1.7%(daf)、N:0.3%(daf)、 O:9.1%(daf)である。

チャーの生成量は、ガス化炉に投入された原料由来の灰分量および炭素量と、生成物(ガ ス、タール、チャー)中の灰分量および炭素量の釣り合いから求めた。すなわち、

$$F_{f,dry} \times X_{f,Ash} = F_{char} \times X_{char,Ash}$$

$$F_{f,dry} \times X_{f,C} = Q_G (Y_{CO} + Y_{CO2} + Y_{CH4} + 2Y_{C2H4} + 2Y_{C2H6} + 3Y_{C3H8} + 4Y_{C4H10}) \frac{M_C}{22.4}$$

$$+ F_{tar} \times X_{tar,C} + F_{char} \times X_{char,C}$$
(5-9)

の2式を満たすチャーの生成量  $F_{char}[kg/h]$ と灰分の質量分率  $X_{char,Ash}[kg/kg]$ を算出した。ここ で、 $F_{f,dry}$ : 原料投入量(乾分ベース) [kg(dry)/h]、 $F_{tar}$ : タール生成量[kg/h]、 $Q_G$ : 発生乾ガス 流量 $[m^3_N/h]$ 、 $X_{ij}$ : i (f: 原料、tar: タール、char: チャー)中の成分 j の質量分率[kg/kg(dry)]、 $Y_i$ : ガス種 i のモル分率[mol/mol(dry)]、 $M_C$ : 炭素の原子量である。



図 5-7 チャーの元素組成(質量割合、無灰ベース)と流動層温度の関係

## 5-2-4 ガス中水分量

ガス化炉系内の水素分収支が成立するようガス中水分量を導出した。すなわち、

$$F_{f,wet} \times X'_{f,moisture} \times \frac{2M_{H}}{M_{H2O}} + F_{f,dry} \times X_{f,H}$$

$$= Q_{G} \left( 2Y_{H2} + 4Y_{CH4} + 4Y_{C2H4} + 6Y_{C2H6} + 8Y_{C3H8} + 10Y_{C4H10} + \frac{2Y'_{H2O}}{1 - Y'_{H2O}} \right) \frac{M_{H}}{22.4}$$

$$+ F_{tar} \times X_{tar,H} + F_{char} \times X_{char,H}$$
(5-10)

を満たすとして、ガス中水分濃度(モル分率)Y'<sub>H20</sub>[mol/mol(wet)]を算出した。ここで、F<sub>f,wet</sub>: 原料投入量(湿ベース)[kg(wet)/h]、X'<sub>f,Moisture</sub>:原料中の水分の質量分率[kg/kg(wet)]、M<sub>H</sub>: 水素の原子量である。

#### 5-3 触媒による改質後ガスの推算

第4章では、小型の電気加熱式流動層ガス化炉を用いて木質ペレット粉砕物をガス化し、 発生したガスをNiO/SBA-15、CaO、木灰(Ash)に通過させて各触媒の改質効果を調査し た。その結果、NiO/SBA-15は主に炭化水素ガスやタールの水蒸気改質反応を促進する効果 があることを確認した。また、CaOや木灰では軽質の炭化水素ガスの水蒸気改質反応を促 進する明確な結果は得られなかったものの、タール分解や水性ガスシフト反応の促進に寄 与する可能性を見出した。このように触媒によってガスおよびタールの改質反応が異なる ため、触媒ごとに改質後ガスの推算方法を検討した。

## 5-3-1 Ni0/SBA-15 によるガス改質

メタン、炭化水素ガス、タールの水蒸気改質反応、および水性ガスシフト反応(WGSR: Water Gas Shift Reaction)はそれぞれ以下の式で表される。

$CH_4 + H_2O \ \rightarrow \ CO + 3H_2$	(5-11)
$C_nH_m + nH_2O \ \rightarrow \ nCO + (n + m/2)H_2$	(5-12)
$C_xH_yO_z(tar) + (x - z)H_2O \rightarrow xCO + (x + y/2 - z)H_2$	(5-13)
$\rm CO + H_2O \leftrightarrow \rm CO_2 + H_2$	(5-14)

改質後ガスの推算を行うにあたり、上記の各反応(*i*)が生じた割合η*i*を定義して総括の触 媒改質反応によるガスの増減量を表現することとした。触媒によるみかけの反応は、η*i*を 用いて

$$CH_4 + H_2O \rightarrow \eta_{CH4} (CO + 3H_2) + (1 - \eta_{CH4}) (CH_4 + H_2O)$$
 (5-15)

$$C_{n}H_{m} + nH_{2}O \rightarrow \eta_{CnHm} \{nCO + (n + m/2)H_{2}\} + (1 - \eta_{CnHm})(C_{n}H_{m} + nH_{2}O)$$
 (5-16)

$$C_{x}H_{y}O_{z}(tar) + (x - z)H_{2}O \rightarrow \eta_{tar} \{xCO + (x + y/2 - z)H_{2}\} + (1 - \eta_{tar}) \{C_{x}H_{y}O_{z}(tar) + (x - z)H_{2}O\}$$
(5-17)

$$CO + H_2O \rightarrow \eta_{WGSR}(CO_2 + H_2) + (1 - \eta_{WGSR})(CO + H_2O)$$
 (5-18)

となる。タールを含む炭化水素類の改質反応としては式(5-11)~(5-14)の他、例えば

$$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow 2nCO + (m/2)H_2$$
(5-19)

で表されるドライリフォーミング反応などが生じることが知られている<sup>1)</sup>。ただし、この反応は、η<sub>cnHm</sub>=1、η<sub>WGSR</sub>=-nとして式(5-16)と式(5-18)を足し合わせることで再現することができる。すなわち、式(5-14)~(5-18)によって総括の触媒改質反応は概ね再現できると考えられる。また、改質反応によって得られるガスの組成は、系の温度、圧力、ガス成分比によって一意的に定まる<sup>2)</sup>。反応が平衡に達していない場合は、ガス組成を決定する因子としてさらに触媒の種類と反応時間が加わる。今回は、実験によって得られたデータを基にη<sub>i</sub>を決定し、ガス組成の推算を行うこととした。

各水蒸気改質反応の生じた割合 η CH4、η CnHm、η tar については、改質炉通過による反応物の減少率とし、

$$\eta_i = \frac{\phi_{i,\text{in}} - \phi_{i,\text{out}}}{\phi_{i,\text{in}}}$$
(5-20)

によって求めた。添え字の in、out はそれぞれ改質炉の入口、出口を示している。また、タールは改質前後で分子量が変わらないと仮定した。

流動媒体に触媒を用いない一般的な流動層ガス化においては、通常、水性シフト反応が平衡に到達することはまれである。そのため、流動層ガス化による発生ガスの予測手法として、シフト反応の平衡定数に係る係数(FwGSR)を定義した疑似的な平衡モデルが提案されている<sup>3)</sup>。流動層ガス化炉の後段に合成触媒を適用した実験では、反応温度750℃以上でシフト反応が平衡に達したという報告もなされている<sup>4</sup>が、本論文における実験では上述の実験に比べてガスと触媒の接触時間が短く、シフト反応は触媒通過後も平衡に到達しなかった。従

って、ここでは実験結果から F<sub>WGSR</sub>を求め、疑似的な平衡を満たすよう H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの割合を推定することとした。すなわち、シフト反応の平衡定数 K<sub>eq</sub> と、改質炉出口で得ら れた各ガスの分圧 P<sub>H2</sub>、P<sub>CO</sub>、P<sub>CO2</sub>、P<sub>H2O</sub> [Pa]を用いて、

$$\frac{P_{H2}P_{CO2}}{P_{CO}P_{H2O}} = F_{WGSR} \times K_{eq}$$
(5-21)

を満たす F<sub>WGSR</sub>を算出した。シフト反応の平衡定数 K<sub>eq</sub>は、提案されている以下のモデルから求めた<sup>5</sup>。

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077\ln(T) + 5.44 \times 10^{-4} \text{T} - 1.125 \times 10^{-7} \text{T}^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148$$
(5-22)

ここで、T は温度[K]である。

触媒なし条件、および NiO/SBA-15 使用時における  $F_{WGSR}$ の改質炉温度との関係を図 5-8 に、S/C (=供給水蒸気量[mol/h] / 原料由来の C 供給量[mol/h]) との関係を図 5-9 にそれぞれ示す。NiO/SBA-15 を使用した場合、改質炉温度が高くなるほど  $F_{WGSR}$ が1に近づいており、シフト反応の平衡状態に近づいていることが分かる。一方で S/C との関係については、NiO/SBA-15 使用時の  $F_{WGSR}$ は S/C=1.5 のときにもっとも小さくなった。また、S/C=0 の条件では NiO/SBA-15 使用時に  $F_{WGSR}$ が1を大きく超える結果となった。これは、S/C=0 の条件では発生ガス中の水蒸気(H<sub>2</sub>O)が少ないにも関わらず水蒸気改質反応によって反応物である H<sub>2</sub>O がさらに減少し、また生成物である H<sub>2</sub>が発生するためである。この時、シフト反応は逆方向に進む状態となっている。



NiO/SBA-15 触媒を用いた場合の改質後ガスは、改質後のガス種 i の収量  $\phi_{i,out}$  について以下の式から推算する。

$\psi_{\text{CH4,out}} = (1 - \eta_{\text{CH4}}) \psi_{\text{CH4,in}}$	(5-23)
--	--------

$\psi_{\text{CnHm,out}} = (1 -$	$\eta$ CnHm) $\psi$ CnHm,in	(5-24)
/ Chiringout	, chinin) / chinin,in	(- )

- $\phi_{\text{tar,out}} = (1 \eta_{\text{tar}}) \phi_{\text{tar,in}}$   $\phi_{\text{CO,out}} = (1 \eta_{\text{WGSR}}) (\phi_{\text{CO,in}} + \Delta \phi_{\text{CO}})$ (5-25)
  (5-26)
- $\phi_{\text{H2,out}} = \phi_{\text{H2,in}} + \Delta \phi_{\text{H2}} + \eta_{\text{WGSR}} / (1 \eta_{\text{WGSR}}) \phi_{\text{C0,out}}$   $\phi_{\text{C02,out}} = \phi_{\text{C02,in}} + \eta_{\text{WGSR}} / (1 \eta_{\text{WGSR}}) \phi_{\text{C0,out}}$   $\phi_{\text{H20,out}} = \phi_{\text{H20,in}} \Delta \phi_{\text{H20}} \eta_{\text{WGSR}} / (1 \eta_{\text{WGSR}}) \phi_{\text{C0,out}}$  (5-27) (5-28)  $\phi_{\text{H20,out}} = \phi_{\text{H20,in}} \Delta \phi_{\text{H20}} \eta_{\text{WGSR}} / (1 \eta_{\text{WGSR}}) \phi_{\text{C0,out}}$  (5-29)
- $\phi_{\text{H2,out}} \phi_{\text{CO2,out}} / \phi_{\text{CO,out}} \phi_{\text{H2O,out}} = F_{\text{WGSR}} K_{\text{eq}}$ (5-30)

ここで、

$$\Delta \phi_{\rm CO} = \eta_{\rm CH4} \phi_{\rm CH4,in} + \Sigma \{ \mathbf{n} \eta_{\rm CnHm} \phi_{\rm CnHm,in} \} + \mathbf{x} \eta_{\rm tar} \phi_{\rm tar,in}$$
(5-31)

表 5-2 に、NiO/SBA-15 を使用した条件にて得られた $\eta_i$ 、F<sub>WGSR</sub>、およびこれらを用いて推算 した改質後ガス収量と実験結果の比較を示す。ここでタールの組成は、触媒なし条件で得ら れた溶媒除去後タールの元素組成分析結果(C:68.0wt-%、H:8.6wt-%、O:23.4wt-%)から C<sub>x</sub>H<sub>1.52x</sub>O<sub>0.26x</sub>(分子量 M<sub>tar</sub>=17.6x)とし、すべての条件で改質前後ともこの値を使用した。 また、沸点の低い軽質のタール成分はタール捕集溶媒除去時に同時に揮発してしまいター ル収量内に含まれていないと考えられるため、タール収量 $\phi_{tar}$ は系内の炭素収支から算出し 直した。 $\eta_{tar}$ についても、炭素収支から算出した収量から求めた値を使用した。推算結果は やや H<sub>2</sub>収量を実際より少なく見積もる傾向がみられるが、概ね良い一致を示していること が分かる。

Reforming	temperature [°C]	550	650	750	750	750	650	
S/C	-	3	3	3	1.5	0	0	
Prediction	factor							
$\eta_{CH4}$	-	-5.0	42.1	-0.4	100	73.4	18.3	
$\eta_{C2H4}$	-	19.0	54.7	83.1	99.6	92.7	59.6	
η <sub>C2H6</sub>	-	-3.9	46.1	45.3	100	88.6	35.3	
η <sub>C3H6</sub>	-	-6.5	53.8	91.0	100	95.5	47.9	
η <sub>tar</sub>	-	17.2	15.7	80.3	-30.9	45.5	28.4	
$F_{WGSR}$	-	0.04	0.26	0.53	0.30	16.27	2.57	
Measuren	nent							
$\Psi_{\text{H2,out}}$	mol/kg-feed(daf)	15.5	30.3	43.1	35.4	27.7	19.7	
$\Psi_{CO,out}$	mol/kg-feed(daf)	11.1	7.5	13.3	10.5	25.4	15.8	
$\Psi_{CO2,out}$	mol/kg-feed(daf)	14.0	17.3	22.5	13.4	5.7	10.0	
$\Psi_{\text{H2O,out}}$	mol/kg-feed(daf)	126.1	111.3	103.0	48.6	0.2	1.8	
Prediction	result							
$\Psi_{H2.out}$	mol/kg-feed(daf)	14.6	25.2	41.6	18.9	27.4	18.9	
$\Psi_{CO,out}$	mol/kg-feed(daf)	11.1	7.1	13.0	10.0	22.0	14.7	
$\Psi_{CO2,out}$	mol/kg-feed(daf)	13.9	17.4	22.6	13.7	9.2	11.1	
$\Psi_{H2O,out}$	mol/kg-feed(daf)	126.9	116.2	104.2	64.9	0.5	2.7	

表 5-2 実験により得られた各係数と、改質後ガス収量の予測結果と実験結果の比較 (NiO/SBA-15 使用時)

## 5-3-2 Ca0 および木灰によるガス改質

CaO や木灰では NiO/SBA-15 のように CH<sub>4</sub> や C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> の水蒸気改質反応を促進する明確 な効果は確認できず、CH<sub>4</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> についてはむしろ改質後に増加する傾向が見られ た。これは、タールやその他炭化水素ガスの熱分解によるものと考えられる。そこで、CaO もしくは木灰を使用した条件では、分解されたタールや炭化水素ガス中の炭素分が CH<sub>4</sub> へ 変換される割合を  $\alpha$ 、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>(n=2)へ変換される割合を  $\beta$  とし、残りの炭素分は CO へ変換さ れると仮定して改質ガスの推算を行うこととした。上記仮定のもと、みかけの熱分解反応は 以下の式で表される。

$$C_{x}H_{y}O_{z}(tar) + \{x(1 - \alpha - \beta) - z\}H_{2}O$$

$$\rightarrow x \eta_{tar} \{\alpha CH_{4} + \beta/2C_{2}H_{4} + (1 - \alpha - \beta)CO\} + \eta_{tar} \{x(1 - 3\alpha - 2\beta) + y/2 - z\}H_{2}$$

$$+ (1 - \eta_{tar})[C_{x}H_{y}O_{z}(tar) + \{x(1 - \alpha - \beta) - z\}H_{2}O]$$
(5-34)

$$C_{n}H_{m}(n \ge 3) + n (1 - \alpha - \beta)H_{2}O$$

$$\rightarrow n \eta_{CnHm} \{ \alpha CH_{4} + \beta/2C_{2}H_{4} + (1 - \alpha - \beta)CO \}$$

$$+ \eta_{CnHm} \{ n (1 - 3 \alpha - 2 \beta) + m/2 \} H_{2}$$

$$+ (1 - \eta_{CnHm}) \{ C_{n}H_{m}(n \ge 3) + n (1 - \alpha - \beta)H_{2}O \}$$
(5-35)

αおよびβはそれぞれ実験結果から以下の式を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{\phi_{\text{CH4,out}} - \phi_{\text{CH4,in}}}{x \eta_{\text{tar}} \phi_{\text{tar,in}} + 3(\eta_{\text{C3H6}} \phi_{\text{C3H6,in}} + \eta_{\text{C3H8}} \phi_{\text{C3H8,in}}) + 4 \eta_{\text{C4H10}} \phi_{\text{C3H10,in}}}$$
(5-36)

$$\beta = \frac{2\{(\phi_{\text{C2H4,out}}, \phi_{\text{C2H4,in}}) + (\phi_{\text{C2H6,out}}, \phi_{\text{C2H6,in}})\}}{x \eta_{\text{tar}} \phi_{\text{tar,in}} + 3(\eta_{\text{C3H6}} \phi_{\text{C3H6,in}} + \eta_{\text{C3H8}} \phi_{\text{C3H8,in}}) + 4 \eta_{\text{C4H10}} \phi_{\text{C3H10,in}}}$$
(5-37)

CaO もしくは木灰を用いた場合の改質後ガスは、改質後のガス種 i の収量  $\phi_{i,out}$  について 以下の式から推算する。

$$\phi_{\text{CH4,out}} = \phi_{\text{CH4,in}} + \mathbf{x} \alpha \ \eta_{\text{tar}} \phi_{\text{tar,in}}$$

$$\phi_{\text{C2H6,out}} = \phi_{\text{C2H6,in}} + \mathbf{x} \beta \ \eta_{\text{tar}} \phi_{\text{tar,in}}$$

$$\phi_{\text{CnHm,out}} = (1 - \eta_{\text{CnHm}}) \phi_{\text{CnHm,in}} (\mathbf{n} \ge 3)$$

$$(5-39)$$

$$(5-40)$$

H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O は NiO/SBA-15 と同様に式(5-26)~(5-30)を用いて推算する。ただし、  $\Delta \phi_{CO}$ 、 $\Delta \phi_{H2}$ 、 $\Delta \phi_{H2O}$ には以下を用いる。

 CaO および木灰 (Ash) 使用時の  $F_{WGSR}$  の改質炉温度との関係を図 5-10 に、S/C との関係 を図 5-11 にそれぞれ示す。NiO/SBA-15 と同様に、CaO あるいは木灰を使用することで触媒 なしの条件に比べ  $F_{WGSR}$  が高くなる傾向が見られた。特に、改質炉温度 750 °C、S/C=0 の条 件における木灰使用時の  $F_{WGSR}$  は約 0.8 となり、木灰によってシフト反応が促進されている ことが示されている。

表 5-3 に、CaO あるいは木灰(Ash)を使用した条件にて得られた $\eta_i$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、F<sub>WGSR</sub>、およびこれらを用いて推算した改質後ガス収量と実験結果の比較を示す。タールの組成はNiO/SBA-15の推算と同様にC<sub>x</sub>H<sub>1.52x</sub>O<sub>0.26x</sub>(分子量M<sub>tar</sub>=17.6x)を用いた。CaO、木灰を使用した条件においても、改質後ガスの推算結果はNiO/SBA-15と同程度の良い一致を示した。



表 5-3 実験により得られた各係数と、改質後ガス収量の予測結果と実験結果の比較 (CaO、木灰使用時)

Catalyst		CaO	CaO	CaO	Ash	Ash	Ash
Reforming	temperature [℃]	750	650	750	750	650	750
S/C	-	0	0	3	0	0	3
Prediction f	factor						
$\eta_{C3H6}$	-	34.6	-13.1	82.4	36.5	-23.3	24.8
$\eta_{tar}$	-	23.2	7.4	51.5	30.6	6.9	14.7
α	-	26.1	34.2	23.3	22.0	46.6	32.9
β	-	20.4	54.3	12.5	16.0	36.2	15.2
$F_{WGSR}$	-	0.42	0.20	0.32	0.78	0.18	0.14
Measureme	ent						
$\Psi_{\text{H2,out}}$	mol/kg-feed(daf)	6.8	6.2	25.9	9.7	5.2	18.0
$\Psi_{CO,out}$	mol/kg-feed(daf)	11.7	11.3	9.1	11.2	10.1	6.7
$\Psi_{CO2,out}$	mol/kg-feed(daf)	8.8	7.7	18.3	10.4	9.0	15.8
$\Psi_{\text{H2O,out}}$	mol/kg-feed(daf)	8.5	8.7	117.1	6.2	10.2	117.4
Prediction I	result						
$\Psi_{\text{H2.out}}$	mol/kg-feed(daf)	6.5	4.6	21.9	8.8	3.8	12.3
$\Psi_{CO,out}$	mol/kg-feed(daf)	11.7	9.9	8.3	11.9	8.2	8.0
$\Psi_{CO2,out}$	mol/kg-feed(daf)	8.9	9.1	19.1	9.7	8.6	14.5
$\Psi_{H2O,out}$	mol/kg-feed(daf)	8.8	10.4	121.1	7.1	10.6	123.0

### 5-4 ガス化-ガスエンジン発電プロセスの検討

## 5-4-1 想定プロセスと前提条件

ガス化-ガスエンジン発電プロセスとして図 5-12 に示すフローを想定し、発電効率や物 質・熱収支について検討した。触媒の前段には、チャーおよびダストを除去するためにサイ クロンを設置することとした。また、ガスエンジンの前段にはタールおよびガス中水分の除 去のためスクラバを設置した。触媒とスクラバの間には空気熱交換器を設置し、ガスが保有 する熱エネルギーの一部を回収できるようにしている。以下に、プロセス検討における前提 条件と各装置の設計方法について述べる。



図 5-12 検討したガス化-ガスエンジン発電プロセスの概略フロー

## 1) ガス化原料

ガス化に用いる原料として、第2章で組成分析を行った実稼働中のバイオマス発電プラ ントの木質チップを想定する。木質チップの工業分析・元素分析結果を表5-4 に再掲する。 本プロセス検討では、ガスエンジンでの発電量が1,000kW 程度となるよう原料使用量を 50t/day とした。年間稼働日数を300日と仮定した場合、本プロセスの年間の原料使用量は 1.5万トンである。固定価格買取制度における間伐材等由来の木質バイオマスを対象とした 2,000kW 未満の小規模発電の買取価格設定のモデル事業となった「いいづなお山の発電所」 での原料使用量が年間約2万トンであることからの、本プロセスは小規模木質バイオマス発 電として原料の入手が現実的な規模であると言える。

表 5-4 プロセス検討で使用する木質チップの組成

Proximate analysis				ltimate ana	lysis
Higher heating value	MJ/kg-dry	20.3	С	%-dry	50.42
Lower heating value	MJ/kg-dry	18.9	Н	%-dry	6.10
Moisture	%	47.2	Ν	%-dry	0.18
Volatile	%-dry	78.9	0	%-dry	40.89
Fixed carbon	%-dry	18.7	S	%-dry	0.01
Ash	%-dry	2.4	Cl	%-dry	0.01

### 2) 乾燥機

乾燥機には多種多様な形式が存在する。本論文では、木質チップを対象とした実証試験が なされ、かつデータが公表されているバンド通気式乾燥機<sup>70</sup>を採用することとした。乾燥機 の概略図を図 5-13 に示す。本乾燥機は熱風をメッシュベルト下部より導入し、ベルト上の 対象物(木質チップ)を乾燥させる。排気は乾燥機の上部中央にある排気口から行う。入側 に設けたゲートは乾燥対象物の厚みを調整するために設けられており、また出側ゲートは 外部と乾燥機内の空気の行き来を遮断する役割をもつ。公表されているデータ<sup>70</sup>を参考に、 乾燥効率は 66%、乾燥後原料温度は 40℃とした。ここで、乾燥効率は

で定義される。



図 5-13 乾燥機の概略図<sup>7)</sup>

## 3) ガス化炉

ガス化炉でのガス、タールおよびチャーの発生量は、5-2 節に記載の推算式から求めた。 流動層温度は任意に定め、ガス化炉内の熱収支が合うよう空気供給量を算出した。すなわち、 原料および空気が系内に持ち込む熱量合計と、ガス化生成物が持ち去る熱量、水分蒸発およ び外部への放熱により損失する熱量の合計が等しくなるよう空気の供給量を決定した。今 回のプロセス検討においては、冷ガス効率が高くかつガス中タール濃度が低くなるよう、流 動層温度 T<sub>b</sub>は推算式適用範囲の最高温度である 780℃とした。

ガス化炉の内径は、空塔速度がバブリング型流動層炉において一般的な lm/s <sup>8</sup>となるよう決定した。フリーボードの高さは TDH (Transport Disengaging Height:流動媒体の系外への排出流量がほぼ一定となる高さ<sup>9</sup>)+1m とした。耐火物厚みを 0.35m とし、壁面放熱の熱流束を 1.28kW/m<sup>2</sup> と仮定して放熱量を算出した。

### 4) サイクロン

サイクロンは構造が簡単で、かつ高温で使用可能であることから、今回検討するプロセス のチャーおよび飛散した流動媒体を捕集するための装置として採用した。サイクロンの形 状は文献<sup>10</sup>に一例として記載されているものを参考に決定した。サイクロン形状を図 5-14 に示す。寸法比は図 5-14 の通りとし、かつサイクロンの入口ガス流速が 20m/s となるよう 寸法を決定した。ガス化炉と同じく、耐火物厚みを 0.35m、壁面放熱の熱流束を 1.28kW/m<sup>2</sup> と仮定して放熱量を算出した。

文献<sup>10)</sup>を参考に、サイクロンによるチャーの捕集率は85%を仮定した。ただし、廃棄物 を原料とした流動層ガス化による発生ガスの除塵にサイクロンを用いた実験にて、チャー 除去率が33%にとどまったという報告もある<sup>11)</sup>。また、200℃程度で析出、固体化する粒子 もあることから、プロセス後段の低温域にも除塵装置を設置している事例もある<sup>12)</sup>。



図 5-14 サイクロンの形状と寸法比 10)

#### 5) 触媒改質

触媒による改質後のガス、タール量は 5-3 節に記載の方法から求めた。NiO/SBA-15 を想 定した場合、ηなどの各係数は S/C=3 の条件で得られた値を用い、550、650、750℃で得ら れた値を線形補間することで反応温度に対する依存性を考慮することとした。各係数はガ ス中水分濃度の影響、すなわち S/C の影響も受けると考えられる。ただし、今回想定したプ ロセスでは、ガス化炉にて発生するガス中水分は原料の乾燥を考慮しても 30%以上になる と試算されるため、ガス中水分濃度が比較的近い S/C=3 (改質前ガスの水分濃度 41%程度) で得られた係数を採用した。

木灰を用いた場合も同様に、S/C=3 で得られた係数を使用して改質後のガスおよびタール 量を推算した。ただし、木灰では S/C=3 の条件では温度を変更した実験を行っていない。そ のため、S/C=0 の条件にて 650℃では触媒効果が観察されなかったことを鑑み、S/C=3 でも 650℃ではガス改質が行われないと仮定して 650℃と 750℃の間で η などの係数を線形補間 し、反応温度への依存性を考慮することとした。木灰を用いた場合、反応温度 650℃以下で はガスおよびタールの収量は改質前と一切変わらないものとした。

第4章の実験結果からも、温度が高いほど触媒によるタール改質効果が高いことが分かっている。そのため、酸化剤を供給しガスの一部を燃焼させる、あるいはヒータなどの外部 熱源によって熱を与えることで触媒改質炉の温度を高温に制御する方法が採用される場合
がある<sup>13)~15)</sup>。ただし、現状では酸化剤供給によるガス組成の変化が不明確である。また、 外部熱源を想定した場合も、ヒータ消費電力の評価や熱交換器の仕様検討などが困難であ ることから、今回のプロセス検討においては触媒改質部の温度制御は考慮しないこととし た。外部からの熱供給による温度制御を行わない場合、特に NiO 触媒を用いた際には水蒸 気改質反応などの吸熱反応を生じるため、触媒通過によりガス温度が著しく低下すると考 えられる。今回は簡単のため、改質後ガス、タールの推算に用いる反応温度は、触媒入口温 度と出口温度の中間の値を使用することとした。触媒出口温度はガス化炉と同様に熱収支 から求めた。

触媒量は、空間速度 SV (Space Velocity) 値 (SV [h<sup>-1</sup>] = ガス流量[m<sup>3</sup>/h] / 触媒量[m<sup>3</sup>]) が 第4章での実験と同程度の8万 h<sup>-1</sup>となるよう設定した。

#### 6) 空気熱交換器

ガス中の熱エネルギーを回収するため、シェルアンドチューブ熱交換器<sup>16</sup>を想定した空気加熱器をスクラバ前段に設置した。加熱された空気の温度が約180℃、加熱器出口のガス 温度が約200℃となるよう、加熱する空気の量を調整した。ここで、加熱器の放熱は、ガス から得られる熱エネルギーの5%を仮定した。

### 7) スクラバ

ガスエンジンに供する前にガス中のタールを除去するため、ガスエンジンの前段にスク ラバを設置することとした。既往の研究に倣い、溶媒に鉱物油を使用したオイルスクラバ (No.1 スクラバ)と水スクラバ (No.2 スクラバ)の2塔式を想定した<sup>11)</sup>。報告されている データを参考に、2塔のスクラバによるタール除去率は84%、スクラバ出ロガス温度は40℃ とした。

# 8) ガスエンジン

既往の研究に倣い、ガスエンジンの発電効率は 33%としてプロセス全体での発電効率を 試算した<sup>11)</sup>。また、ガスエンジンでの空気比は 1.5、排ガス温度は 420℃を仮定した。

#### 5-4-2 プロセスの比較

上述の仮定に従ってプロセス計算を行い、原料乾燥も触媒もなし、触媒なし、NiO/SBA-15 を使用した場合、木灰を使用した場合の4条件について、ガス発熱量や発電端効率等を 比較した。プロセス計算を行った条件を表5-5に示す。本プロセス計算において、流動層温 度は全ての条件に対して780℃を仮定した。原料中の水分が多いほど、同じ流動層温度を得 るためにはより多くの燃焼空気が必要となる。すなわち、原料含水率が高いほどガス化炉の ER が高くなる。ER が高いと空気中窒素によって発生ガスが希釈されるため、ガスの発熱 量が低下する。そこで、ガスエンジン前のガスの低位発熱量がガスエンジンの要求水準<sup>11)</sup> である 4.6MJ/m<sup>3</sup>Nを満足する最大の原料含水率になるよう、乾燥機での乾燥後原料の含水率 を調整することとした。

プロセス計算結果の比較を表 5-6 にまとめる。また、その他のプロセスとも比較するため、 木質バイオマスを原料とした 2,000kW 未満の発電規模でボイラ蒸気タービン発電(BTG) 方式を採用している「いいづなお山の発電所」<sup>6,17</sup>と、原料は一般廃棄物だがガス化-高温 改質プロセスを採用している「サーモセレクト方式ガス化溶融プロセス」<sup>18),19</sup>についても あわせて公表データを記載した。いいづなお山の発電所の概略フローを図 5-15 に、サーモ セレクト方式ガス化溶融プロセスの概略フローを図 5-16 に示す。

今回検討したプロセスにおいて、乾燥前の原料を使用し、かつ触媒を用いない条件ではガ スエンジン前のガスの低位発熱量は3.6MJ/m<sup>3</sup>Nであったが、原料含水率を40%程度とするこ とでガスの低位発熱量は4.6MJ/m<sup>3</sup>Nに達した。これはダウンドラフト型ガス化炉が要求する 含水率(15%程度)と比較して十分高い値であり、ダウンドラフト型ガス化炉に比べ原料の 前処理を簡素化できることが示唆された。また、触媒として NiO/SBA-15 を用いることで、 発電端効率は BTG の 20% を超えると算出された。H<sub>2</sub>収量および冷ガス効率も上昇し、サ ーモセレクトと同程度となった。

原料乾燥および触媒なしの条件と、NiO/SBA-15を使用した条件での熱収支フロー図を図 5-17、5-18にそれぞれ示す。

		case 1	case 2	case 3	case 4	
Fuel consumption	t/day	50	50	50	50	
Drying process	-	-	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	
Gasification temperature	°C	780	780	780	780	
Catalyst	-	-	-	NiO	Ash	

表 5-5 プロセス計算の条件

			Present study Gasification-engine process				Reference	
		Gas					<b></b> (18),19)	
		case 1	case 2	case 3	case 4	BTG <sup>17)</sup>	I nermoselect	
Power generation capacity	MW	1	1	1	1	1.5	-	
Fuel consumption	t/day	50	50	50	50	58*	150	
Catalyst	-	-	-	NiO	Ash	-	-	
Fuel moisture (after drying)	%	49.3 (no drying)	40.3	38.7	41.0	-	-	
$H_2$ yield	mol/kg- feed(daf)	6.3	7.7	18.3	7.7	-	21.7	
Gas LHV	MJ/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	3.5	4.6	4.6	4.6	-	7.6	
Tar concentration	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	1239	1574	755	1155	-	-	
Cold gas efficiency	%	58.5	59.2	64.3	60.5	-	64.6	
Power generation efficiency	%	19.3	19.5	21.2	20.0	15~20	-	

表 5-6 プロセス計算結果の比較

※木質バイオマス BTG の原料使用量は、年間使用量2万トンおよび稼働率95%という情報を基に算出した。



図 5-15 いいづなお山の発電所の概略フロー20)



図 5-16 川鉄サーモセレクト方式の概略フロー18)



図 5-17 熱収支フロー(case 1:触媒なし、原料乾燥なし)



図 5-18 熱収支フロー (case 3: NiO/SBA-15 使用)

タール濃度については、触媒を用いても目標値である 100mg/m<sup>3</sup>N を満足することはでき なかった。ただし、本プロセス計算においては一般にタールとして扱われないベンゼンもタ ール成分中に含まれている。さらに、一環の芳香族化合物はガスエンジンで許容可能とされ ている例もある <sup>11)</sup>。バブリング型流動層炉を用いた木質バイオマス (ヤナギ) のガス化実験 結果 <sup>21)</sup>では、全タール中(ベンゼン含む)のベンゼンの割合は平均で約 45wt-%、ベンゼン および一環の芳香族化合物(フェノール類および複素環化合物を除く)の割合は約 70wt-% となっており、ガスエンジンで許容できないタールの濃度はプロセス計算結果よりも少な いと考えられる。また、NiO/SBA-15(NiO 20wt-%)と、保護として CaO を使用した木質バ イオマスのガス化実験では、タールの分解率が 90%以上に達したという報告がなされてい る<sup>22)</sup>。第4章の実験では、触媒量の制限から SV 値が約8万h<sup>-1</sup>という条件で実験を実施し た。しかし、例えばバイオマスおよび廃棄物を原料としたガス化による水素製造に関する特 許では SV 値は 500~10000h-1 とされており <sup>14)</sup>、本実験での SV 値は一般的なものと比べ高 かったと言える。SV 値を下げる、すなわちガスと触媒の接触時間を増加させることでター ル分解率を高めることができると想定される。また、今回は触媒層の温度制御を考慮してい ないため、NiO/SBA-15 を使用した case3 での触媒層温度は 677℃、触媒によるタール分解率 は48%であった。しかしながら、図 5-18 から分かるように本プロセスにはまだ活用されて いない余熱が多くあり、これらを用いて触媒層温度を上昇させることでタール分解率の向 上が期待できる。SV 値を下げることや触媒層温度を上げることによるタール分解率の向上 は、H2 収量や冷ガス効率のさらなる向上につながると期待できる。適切な触媒使用量や、 触媒を増やすことによるタールおよびガス改質効果の変化の調査、プロセスの余熱利用の 検討は今後の課題である。

プロセス計算結果の詳細として、各条件における物質収支および熱収支を図 5-19~21 に 示す。















# 5-5 結論

第2章および第4章で得られた実験データに基づき、流動層ガス化炉での生成物と触媒 による改質後ガスの推算式を作成した。また、得られた式を用い、実施設を想定した規模で の流動層ガス化-ガスエンジン発電のプロセス計算を行い、ガスエンジンに供されるガス の低位発熱量やタール濃度、発電端効率などを比較した。

プロセス計算から、原料含水率を 40%程度とすることで、ガスの低位発熱量がガスエン ジンの要求水準である 4.6MJ/m<sup>3</sup>Nに達すると試算された。これはダウンドラフト型ガス化炉 が要求する含水率(15%程度)と比較して十分高い値であり、流動層ガス化炉ではダウンド ラフト型ガス化炉に比べ原料の前処理を簡素化できることが示唆された。また、触媒として NiO/SBA-15 を用いることで、発電端効率は 1,500kW 規模の蒸気タービン発電の 20%を超え ると算出された。一方で、タール濃度については触媒を用いても目標値である 100mg/m<sup>3</sup>Nを 満足することはできなかった。今回は触媒の SV 値が約 8 万 h<sup>-1</sup> と、触媒使用量をかなり少 なく見積もっており、触媒量を適正な値とした場合のガスおよびタールの改質効果につい ての調査が今後の課題として残った。既往研究では同じ NiO/SBA-15 と CaO の組合せによ りタール除去率 90%以上を達成しているという報告がなされており、触媒の使用条件を適 正化することでガス中タール濃度もガスエンジン要求水準まで低減することは可能である と推察される。また、本プロセスにおける余熱利用の検討も今後の課題であり、余熱利用に よる触媒温度上昇によっても、触媒によるタール分解率の向上が期待できる。

#### 参考文献

- G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.58 (2016) 450-461
- 佐藤和宏、木質バイオマスガス化プロセスにおけるタール・ガスの触媒改質、日本エネ ルギー学会誌、Vol.87 (2008) 1031-1035
- A. Gómez-Barea, B. Leckner, Estimation of gas composition and char conversion in a fluidized bed biomass gasifier, Fuel, Vol.107 (2013) 419-431
- S. Rapagnà, N. Jand, P. U. Foscolo, Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.23 (1998) 551-557
- 5) Byron Smith R. J., M. Loganathan, M. S. Shantha, A review of the water gas shift reaction kinetics, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol.8 (2010)
- 第 18 回調達価格等算定委員会 資料 2、小規模な木質バイオマス発電の推進について、 (2015)、<u>https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/018 02 00.pdf</u>
- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、中外炉工業、平成18年度バイオマス等未活用 エネルギー実証試験事業「山口県における森林バイオマスのガス化・改質及びガスエ ンジンコジェネレーションシステムの実証試験事業」成果報告書、(2007)

- 8) 湯川英明、バイオマスエネルギー利用技術、シーエムシー出版、(2001)
- 9) 鞭巌、森滋勝、堀尾正靱、流動層の反応工学、培風館、(1984)
- 10) 公害防止の技術と法規 編集委員会、三訂・公害防止の技術と法規(大気編)、丸善、 (1987)
- 11) 神鋼環境ソリューション、平成29年度中小廃棄物処理施設における先導的廃棄物処理システム化等評価・検証事業「流動床ガス化とメタン発酵のコンバインドプロセスの要素技術検証」委託業務成果報告書、(2018)
- 12) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、東京瓦斯、タクマ、バイオマス等未活用エネ ルギー実証試験事業・同事業調査 バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業 下水 汚泥を利用したガス化システムに関する実証試験事業 平成 19 年度~平成 20 年度成果 報告書、(2009)
- J. S. Fjellerup, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, B. Gøbel, Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification, (2005), <u>https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/3220398/pyrotar2.pdf</u>
- 14) 国立環境研究所、日立造船、水素含有ガス製造方法および水素含有ガス製造装置、特許第5371181 号(2013 年 9 月 27 日)
- 15) 羽田貴英、武谷亮、天野寿二、巽圭司、林一毅、斉賀亮宏、下水汚泥ガス化発電シス テムの開発、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.22 (2011) 93-100
- 16) 日本機械学会、伝熱工学資料 改訂第4版、丸善、(1986)
- 17) 林野庁、再生可能エネルギーを活用した地域活性化の手引き、第6章 事例編、
  <u>https://www.rinya.maff.go.jp/j/sanson/kassei/pdf/shishin\_s6\_1-8.pdf</u>
- 18) 三好史洋、清水益人、川鉄サーモセレクト方式ガス化溶融プロセス、まてりあ、Vol.41 (2002) 770-774
- 19) 山田純夫、清水益人、三好史洋、サーモセレクト方式ガス化改質炉、JFE 技報 No.3 (2004) 20-24
- 20) 第17回調達価格等算定委員会資料 資料 2-1、飯綱山から生まれる新しいエネルギー、 https://www.meti.go.jp/shingikai/santeii/pdf/017 02 01.pdf
- 21) J. H. A. Kiel, S. V. B. van Paasen, J. P. A. Neeft, L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, R. Meijer, R. H. Berends, H. M. G. Temmink, G. Brem, N. Padban, E. A. Bramer, Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers, ECN-C—04-014 (2004), https://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--04-014
- 22) K. Kawamoto, B. Lu, Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.18 (2016) 646-654

# 第6章 結論

本研究は、流動層ガス化炉によるガス化技術と触媒改質技術を用い、木質バイオマスを原料としたガスエンジン発電のプロセスを開発することを最終的な目的とする。その中で、本論文では種々の実験によって木質バイオマスの流動層ガス化および触媒改質のデータを取得し、また、そのデータを用いて木質バイオマスの流動層ガス化-ガスエンジン発電プロセスの構築を図った。

第1章では、地球温暖化をはじめとする気候変動や我が国が抱えるエネルギー課題など を背景とした木質バイオマスガス化発電の必要性、および木質バイオマスガス化発電の現 状について整理した。また、流動層ガス化および触媒改質に関する既往の研究について概観 した。

第2章では、流動層炉による木質バイオマスの空気ガス化の系統だったデータを取得し てその特徴を把握することを目的に、規模の異なる2つの流動層ガス化炉(数+kg/hのパ イロット試験炉と約200t/dayの実稼働プラント)にてガス化のデータを取得した。また、取 得したデータをもとに、木質バイオマスの一般的な流動層ガス化(①空気によるガス化、② 流動媒体として珪砂を使用、③乾燥処理前の原料使用)によるガスエンジン発電プロセスの 実現可能性について検討した。得られた知見を以下に示す。

パイロットスケール流動層ガス化炉

- 冷ガス効率は流動層温度が高くなるほど増加し、780℃にて最大 60.7%となった。一方、 本実験の ER の範囲(0.28~0.44)では、ER による冷ガス効率への影響は大きくなかった。
- 2. タール濃度は流動層温度 600~700℃間で温度の上昇に伴い急激に減少したが、700℃以 上では減少率が低下した。流動層温度の上昇により低減したタール分は CO や CH4 など の可燃ガスに変化したと推察された。
- エネルギー変換率(原料発熱量+持ち込み顕熱に対するガス化生成物の発熱量の割合) を考えた場合、ガスへのエネルギー変換率は流動層温度とともに増加する傾向がみられた。一方でエネルギーの損失については流動層温度よりも ER の影響が大きく、ER が 増加するほど損失も増加した。
- 流動層温度 780℃では、ガスへのエネルギー変換率が約 60%、タール、チャーへのエネ ルギー変換率は各々5%程度であり、放熱やガスの顕熱などによるエネルギー損失は 30%程度であることが確認された。

実稼働プラント

- 1. 炉内の最高温度とガス収量の関係は実プラントとパイロット試験炉で概ね一致したことから、発生ガスの組成にはガス化炉内の最高温度が強く影響すると推察された。
- 実プラントはパイロット試験炉に比ベタール収量が著しく低かった。これは、実プラントでフリーボードに供給されている空気による影響と考えられた。
- 3. ER が同じ場合、放熱やガスの顕熱によるエネルギー損失はガス化炉の規模が異なる場合も同程度になることが示唆された。

ガスエンジンへの適用に向けた課題

- 現状の木質バイオマス空気流動層ガス化ではガスエンジンの要求を満足せず、ガス発 熱量および冷ガス効率の向上が課題であることが明らかとなった。
- 2. タール除去に求められる除去率は99%以上であることが分かった。

第3章では、既往研究にてガス化プロセスへの適用が検討されている NiO/SBA-15 触媒の ガス改質およびタール分解性能へガス化剤が与える影響を把握することを目的とし、バッ チ式の電気管状炉にて木質バイオマスのガス化・触媒改質実験を行った。得られた知見を以 下に示す。

- 1. 本触媒は炭化水素類を改質して水素を得る効果が大きい。
- 2. 本触媒は冷ガス効率を向上する効果を持つ。
- 3. ガス化剤が触媒改質効果に与える影響については、水蒸気を添加することで、触媒によってシフト反応が促進され CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>が増加した。一方、O<sub>2</sub>を添加すると CO<sub>2</sub>濃度が上 昇し反応が平衡に近づくため、シフト反応が生じ辛くなると推察された。
- 4. タール分解性能については、本触媒による軽質の芳香族化合物の分解効果が示唆された。
- 5. ガス化剤として O<sub>2</sub>を供給することで、触媒によるタールの分解率が向上する可能性が 示された。

第4章では、任意に設定した ER や S/C、温度での流動層ガス化および触媒改質データを 取得することを目的に、電気加熱式の流動層ガス化炉と触媒塔を保有する連続式実験炉を 用いて実験を行った。また、NiO/SBA-15 の他、より安価な触媒について検討するため、酸 化カルシウムおよび木灰についてもあわせて触媒としての性能を試験・調査した。得られた 知見を以下に示す。

- 1. NiO/SBA-15 のみならず、CaO や木灰についても、十分な反応温度と水蒸気量があれば ガス改質触媒としての効果を発揮することが示された。
- 2. NiO/SBA-15 は CH<sub>4</sub> をはじめとする炭化水素類の水蒸気改質を促進する効果があった。 さらに、CaO や木灰よりも軽質の芳香族化合物を分解、除去する効果が高いことも示 唆された。
- 3. CaO は、水蒸気が豊富に存在する場においてはシフト反応を促進する効果があると推 察された。また、NiO/SBA-15 には劣るものの、タール分解効果も確認された。
- 木灰はシフト反応の促進によってH2を生成する効果があり、その効果を得るには750℃ 程度の温度が必要であると示唆された。また、シフト反応を促進する効果の持続時間は 短かった。タール分解能力は今回使用した3つの触媒の中でもっとも低く、冷ガス効率 も60%を超えなかった。
- 5. NiO/SBA-15 触媒では、改質炉温度が低い条件(550℃)でも H<sub>2</sub> 収量が増加しており、 触媒による効果がみられた。ただし、改質炉温度が高いほど H<sub>2</sub>の増加量や炭化水素類 の減少量、タールの分解率は増加した。また、触媒の炭素析出については改質炉温度が 高いほど抑制できる結果となった。これより、NiO/SBA-15 をガス化ガスの改質に使用 する場合は、できるかぎり高い温度での適用が推奨された。

第5章では、第2章および第4章で得られた実験データに基づき、流動層ガス化炉での 生成物と触媒による改質後ガスの推算式を作成した。また、得られた式を用い、1,000kW規 模の実施設を想定した流動層ガス化-ガスエンジン発電のプロセス計算を行い、ガスエン ジンに供されるガスのタール濃度や発電端効率などを比較した。得られた知見を以下に示 す。

- プロセス計算から、原料含水率を 40%程度とすることでガスの低位発熱量がガスエンジンの要求水準である 4.6MJ/m<sup>3</sup>Nに達すると試算された。これはダウンドラフト型ガス 化炉が要求する含水率(15%程度)と比較して十分高い値であり、流動層ガス化炉では ダウンドラフト型ガス化炉に比べ原料の前処理を簡素化できることが示唆された。
- 触媒として NiO/SBA-15 あるいは木灰を用いることで、発電端効率は 2,000kW クラスの蒸気タービン発電と同程度の 20%に達すると算出された。一方で、タール濃度については触媒を用いても目標値である 100mg/m<sup>3</sup>N を満足することはできず、最適な触媒量の調査や余熱利用による触媒層温度上昇の検討などが課題として残った。

本研究により、木質バイオマスの流動層ガス化、および NiO/SBA-15、CaO、木灰による 触媒改質の特性を把握するとともに、実験データをもとに限定的な条件範囲ではあるが発 生ガス予測を行うことが可能となった。また、得られたガスを用いてガスエンジンにて発電 することで、1,000kW 規模でも 1,500kW クラスの蒸気タービン発電と同程度の発電効率を 得られる可能性が示唆された。

一方で、タール濃度についてはガスエンジンに適用するための目標値を達成することが できなかった。既往研究ではNiO/SBA-15 と CaO の組合せによりタール除去率 90%以上を 達成しているという報告がなされており<sup>1)</sup>、NiO/SBA-15 の保護剤の使用や触媒量の適正化 について検討が必要であると言える。また本論文では触媒後段のタール除去技術として、詳 細なデータが報告されているスクラバを採用した。しかし、例えば石炭の水蒸気ガス化にお いてはスプレー塔と湿式電気集塵機によりタール除去率 99%以上を除去できたとする報告 がなされている<sup>2)</sup>。また、木質バイオマスのアップドラフト型ガス化プラントでは、シェル アンドチューブ式熱交換器と湿式電気集塵機によってタールとダストの濃度を 25mg/m<sup>3</sup>N以 下まで低減できるという事例がある<sup>3)</sup>。このように、触媒を含め、タールの除去およびガス 精製については検討の余地が残されており、経済性の観点も含め今後さらなる調査が必要 となる。

さらに、本論文で対象とした木質バイオマスは触媒毒となる硫黄分をほとんど含んでい ないことから、触媒被毒については考慮していない。しかしながら、実プロセスへ適用する ためにはこのような触媒被毒や炭素析出への対策を検討し、また触媒の再生方法や寿命に ついても見極める必要がある。

流動層によるガス化技術は、木質バイオマスのみならず雑多な廃棄物などもガスへ変換 することが可能であり、ガス化-ガスエンジンによる小規模発電プロセスの適用拡大が期 待できる有望な技術である。今後も残された課題の解決およびガス化技術のさらなるブラ ッシュアップに取り組み、持続可能社会の実現に貢献していきたい。

### 参考文献

- Katsuya Kawamoto, Baowang Lu, Gasification and reforming of biomass and waste samples by means of a novel catalyst, Journal of material cycles and waste management, Vol.18 (2016) 646-654
- 大原宏明、中村至高、松沢克明、須田俊之、石炭ガス化ガス精製技術の研究、第39回 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集、(2007)
- 長田容、上向き通風式固定床ガス化炉による木質バイオマスガス化発電技術、クリーン エネルギー、Vol.13 (2004) 11-14

# 謝辞

本研究を進めるにあたり、岡山大学大学院 環境生命科学研究科 資源循環学専攻 持続可 能社会形成学講座 川本 克也 教授には終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました。先生に は研究の遂行を温かく見守っていただき、かつ研究に対する姿勢や考え方について丁寧に ご指導いただきました。謹んで感謝申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、岡山大学大学院 環境生命科学研究科 資源循環学専攻 持続可能社会形成学講座 藤原 健史 教授、岡山大学大学院 環境生命科学研究科 資源循環 学専攻 物質エネルギー学講座 木村 幸敬 教授にご指導いただきました。心より感謝いた します。

岡山大学大学院 環境生命科学研究科 資源循環学専攻 持続可能社会形成学講座 田村 生弥 助教には研究全体のまとめ方についてご指導賜りました。心より感謝いたします。

本研究の実施に際して、社会人博士課程の入学の機会を与えていただきました株式会社 神鋼環境ソリューション 環境プラント技術本部 小倉 賢蔵 氏、技術開発センター 田頭 成能 氏に深く感謝いたします。また、本研究の遂行のために多大なるご支援を賜りました 細田 博之 氏、小倉 正裕 氏に深く感謝いたします。実験の多くは株式会社神鋼環境ソリュ ーション 技術研究所にて実施されたものであり、ご協力いただいた関係各位に心より御礼 申し上げます。多田 俊哉 氏には本研究の開始段階から一貫して熱心にご指導いただき、ま た多大なるご支援を賜りました。ご指導いただく中で、研究に対し真摯に、かつ楽しみなが ら取り組む姿勢を学ぶことができました。深く感謝申し上げます。

第3章および第4章の実験にて使用した NiO/SBA-15 触媒は、岡山大学大学院 環境生命 科学研究科 川本研究室の津村 歩希 氏にご提供いただきました。深く感謝申し上げます。