

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成22年6月8日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760520

研究課題名 (和文) バイオマスの相互作用に着目した熱分解・ガス化反応機構と速度の解析

研究課題名 (英文) Analysis of reaction mechanism and kinetics of biomass in pyrolysis and gasification

研究代表者

伏見 千尋 (FUSHIMI CHIHIRO)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50451886

研究成果の概要 (和文)：ガス化は、高効率に固体燃料をガスに変換できる有用な技術である。しかし、バイオマスのガス化ではタールが多く生成するため、配管閉塞や腐食の問題を生じている。

本研究では、水素とタールによるバイオマスチャーのガス化阻害の速度を調べた。まず、熱天秤反応装置を用いて、水素分圧を ( $P_{H_2} = 0, 3, 10, 25$  kPa) に変えた実験を行い、水素によるチャーの水蒸気ガス化速度の影響を調べた。その結果、水素分圧が高いほどバイオマスチャーのガス化が阻害されることを明らかにした。そして、その原因は、ガス化反応前半においては逆酸素反応により、ガス化反応後半ではチャー表面への水素の解離吸着によることを発見した。また、モデルタールとして、バイオマス主成分の一つであるセルロースから主に生成するレボグルコサンを用いて、チャーガス化への影響も調べたところ、水素だけでなく、レボグルコサンからの熱分解生成物によっても、チャーのガス化が阻害されることを明らかにした。

さらに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属(AAEM)の、バイオマス構成成分 (セルロース・キシラン・リグニン) の相互作用への影響も調べた。その結果、AAEMにより、セルロース由来の水溶性タールの生成量が減少することを明らかにした。また、セルロースとキシランの相互作用にはAAEMは顕著な影響を与えないことがわかった。

研究成果の概要 (英文)：Biomass gasification is a promising technology because of the high thermal efficiency. However, a large amount of condensable organic compounds (tar) which causes blockages and corrosion of pipes are evolved in biomass gasification.

In this study, the inhibition of the gasification rate of biomass char by  $H_2$  and tar was investigated. At first, the reaction rate of char in steam gasification was measured using a thermobalance reactor by varying partial pressure of  $H_2$  ( $P_{H_2} = 0, 3, 10, 25$  kPa). The rate of steam gasification was decelerated by the presence of  $H_2$  and the inhibition was significant when the partial pressure of  $H_2$  was high ( $P_{H_2} = 25$  kPa). It was found that reverse oxygen exchange occurred at first period and dissociative adsorption of  $H_2$  on char occurred at second period. The effect of levoglucosan, which is major component of pyrolysis product from cellulose, on the reaction rate of char was also measured with a newly developed drop-tube/fixed bed thermobalance reactor. It was found that not only  $H_2$  but also other hydrocarbons evolved by pyrolysis of levoglucosan substantially inhibit char gasification when the feed rate of levoglucosan was high (250 mg/min).

In addition, the effects of alkali and alkaline earth metals (AAEM), which can act as an excellent catalyst for the gasification and combustion reactions, on the interactions between the three major components of biomass (cellulose, xylan and lignin) were investigated. It is found that AAEM decreased the generation of water-soluble tar derived from cellulose. AAEM do not have significant influence on the interaction between cellulose and xylan.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：バイオマス、再生可能エネルギー、水素、化学工学、エネルギー全般

### 1. 研究開始当初の背景

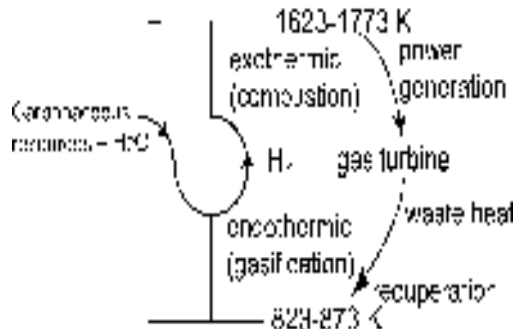
(1) 地球温暖化問題の解決のため化石燃料に替わる炭素循環型エネルギー資源として、再生可能でカーボンニュートラルであるバイオマスが注目されている。

水蒸気ガス化反応は効率よく水素などの気体を生成する反応であり、広く研究が行われている。しかし、従来のガス化では吸熱反応の熱源として酸素を用いた部分燃焼を行っているために、効率の低下を招いていた。そこで、著者らは部分燃焼に替わり、ガスタービンやその他のプロセス排熱を熱源として使用することにより冷ガス効率の向上を図る**エクセルギー再生ガス化**を提案した[1-3]。このプロセスでは、ガスタービンなどの低温排熱が水素という形で熱化学再生することになる。また、生成した水素の燃焼温度は排熱の温度よりも高いために、このプロセスはヒートポンプとしての役割も果たす。このため、プロセス全体のエクセルギー効率が向上する。このプロセスを組み込んだバイオマスガス化プロセスの計算の結果、低温ガス化(873 K)では、従来のバイオマス複合発電よりも、大幅にプロセス全体の熱効率が向上することが報告されている[4]。一般にこのような低温でのバイオマスのガス化では、タールが多く生成するため、タール生成反応機構に関する知見ならびにタールの発生抑制や分解促進に関する知見が重要となる。

### 図1. エクセルギー再生ガス化概念図

一方、近年、流動層反応器による褐炭の熱分解・ガス化実験において、生成した揮発分(タールや炭化水素ガス)とチャーとの二次相互作用により、チャーのガス化反応性が著しく減少することが報告された[5,6]。これらの報告では、チャーの表面に水素や揮発分の解離による化学吸着や、コークの析出がチャーのガス化を阻害することを示唆している。したがって、バイオマスのガス化においても石炭のガス化と同様に、揮発分とチャーの相互作用によりチャーのガス化が阻害される可能性がある。ガス化プロセスの効率を向上させるには、固体残渣であるチャーのガス化効率を上げる必要がある。よって、最適なガス化プロセスを構築する上で、揮発物質によるチャーのガス化阻害を定量的に把握することが重要である。

著者らは過去の研究で、各時刻で分画して採取・分析ができる連続十字流移動層型微分反応器を開発し、バイオマスの熱分解・ガス化におけるタールの詳細な分析を行い、その熱分解・ガス化機構について明らかにした[7]。さらに、バイオマスの主構成成分であるセルロース・ヘミセルロース・リグニンの間に相互作用があり、これによりタールの生成や揮発が影響を受けていることを明らかにした[8]。しかし、これらの主構成成分間の相互作用だけではタールの生成や揮発挙動説明をすることはできないことから、バイオマスに含まれるアルカリおよびアルカリ土類金属(AAEM)もタールの生成・揮発挙動に影響を与えることが示唆される。最近の文献でも、800℃でのバイオマスの熱分解において、バイオマス中の無機分により、タールの生成量が減少しチャーの収率が增加することが報告されている[9]。しかし、タール生成・揮発反応へのAAEMの影響については、まだ解明



されていないことが多い。

## 2. 研究の目的

バイオマス熱分解・水蒸気ガス化において、  
1) 生成した揮発分とチャーとの二次相互作用によるチャーガス化反応とタール水蒸気改質に対する影響

2) AAEMの揮発分の生成と放出に対する影響に着目し、これらを考慮した反応モデルの構築および反応速度の数式化を目的とする。

揮発分としては、水素ならびにモデルタールとしてバイオマスの主成分の一つであるセルロースから多く生成するレボグルコサンに着目した。

## 3. 研究の方法

### (1) 水素がチャーのガス化に及ぼす影響

熱天秤反応装置（アルバック理工、TG9000HC）を用いて  $H_2$  の影響を調べた。実験装置図を図 2 に示す。反応管は内径 25 mm の石英ガラス製で、セル内に設置した R 熱電対で試料温度の測定及び制御を行った。バイオマス試料としてニュージーランド産ラジアータパイン（粒径 250  $\mu m$  以下）10 mg を使用し、セラミック製セル（直径 10 mm、高さ 10 mm）に充填した。Ar ガス 150 Ncm<sup>3</sup>/min をキャリアガスとして流し、反応器内の酸素を追い出した。その後、反応器を赤外線イメージ炉で急速昇温（50 K/s）し 1073 K で熱分解を行った。また、水蒸気および  $H_2$  を  $P_{H_2O} = 50$  kPa、 $P_{H_2} = 0, 3, 10, 25$  kPa となるように導入してガス化を行った。熱天秤で反応時の試料重量の経時変化を測定し、ガス化と熱分解における反応量の差から、チャーのガス化速度を求めた。生成ガス（ $CH_4, CO, H_2, CO_2$ ）はマイクロガスクロマトグラフ（Agilent, M-200H）を用いて経時変化を測定した。残ったチャーは燃焼し、試料の反応率を求めた。

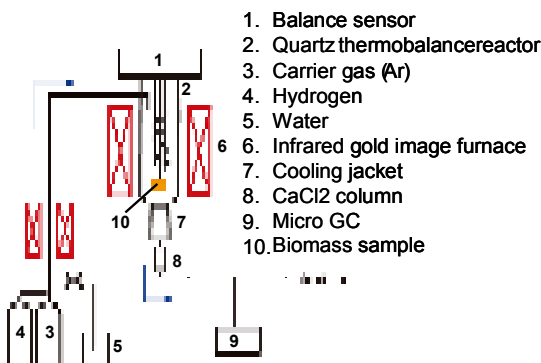


図 2 熱天秤反応装置概略図

### (2) タールがチャーのガス化に及ぼす影響

モデルタールとしてバイオマスタールの主成分であるレボグルコサン（和光純薬工業社製）を使用した。また、レボグルコサンがチ

ャーの反応性に及ぼす影響を調べるため、熱天秤反応装置を改良し二段反応器を作製した。反応器上部が粒子落下型反応器、下部が固定層熱天秤反応装置となっている。なお、レボグルコサンを反応器に供給するため、反応器上部の上にフィーダー（アルファ社製、ダストディパーチャー $\alpha$ ）を設置した。反応器の昇温開始と同時にレボグルコサンを反応器上部に 20, 250 mg/min で供給した。電気炉の加熱によりレボグルコサンを反応器上部で酸化させて反応器下部へ送り、ガス化中のチャーと接触させた。このときのチャーのガス化速度への影響を調べた。なお、他のガス化条件や分析方法は  $H_2$  の影響の場合と同じである。

### (3) AAEM の影響

AAEMの相互作用への影響を、連続十字流移動層型微分反応器を用いて調べた。装置の概略を図 3 に示す。この装置は、フィーダーから供給された試料がシリガラス製のベルトコンベアによって搬送され、6つのコンパートメントに区切られた半円筒形の反応器中を順に通過しながらガス化される。これにより、ガスのみならずタールの反応時間による分画が可能になる。各コンパートメントには Ar (400 Ncm<sup>3</sup>/min) と水蒸気 (0.13 cm<sup>3</sup>/min) を混合し供給する。生成したガスおよびタールは各コンパートメントの出口から迅速に系外に流出する。そのため、気相中におけるタールの 2 次分解はほとんど起こらない。ガスはトラップを通過した後に micro GC (M200H, Hewlett Packard) にて分析した。今回は反応温度 400  $^{\circ}C$ 、各コンパートメントの試料滞留時間を 6.4 s、反応時間を 2 時間として実験を行った。反応終了後、純水およびそこに繋がる配管を洗浄し、洗浄液を集めタールを回収した。それぞれの回収液に含まれるタールを水溶性タール、非水溶性タールとし、洗浄液を 110  $^{\circ}C$  で蒸発乾固させ、蒸発皿の質量差からタール量を求めた。試料としてセルロース (Avicel, Merck)、ヘミセルロースとしてキシラン (Xylan from birch wood, Sigma Aldrich)、リグニン (クラフトリグニン、関東化学) を用いた。2 種類の構成成分の混合試料を 5 時間ボールミールでよく混合させたあと、110  $^{\circ}C$  で 12 時間攪拌しながら

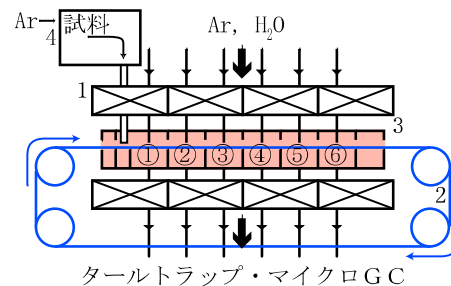


図 3 連続十字流移動層型微分反応器

- (1) 赤外線イメージ炉 (2) ベルトコンベア  
(3) 石英製反応器 (4) フィーダー

0.1 mol/L の硫酸に溶かした。得られた固体をさらに酢酸ナトリウム (10wt%) に溶かし、110 °C で 12 時間イオン交換を行った。得られた固体の粒径を 300 μm 以下に粉碎した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 水素がチャーのガス化に及ぼす影響

H<sub>2</sub> 分圧を 0, 3, 10, 25 kPa と変えてガス化実験を行ったときの、チャーの相対質量 (1 - X<sub>g, char</sub>) の時間変化を図 4 に示す。なお、横軸はチャーガス化が開始してからの時間である。チャーのガス転化率 X<sub>g, char</sub> (重量比) は以下のように定義した。

$$X_{g, \text{char}} = \frac{X_g - X_p}{1 - X_p} \quad (1)$$

(X<sub>p</sub>: バイオマスの熱分解における反応率

X<sub>g</sub>: バイオマスのガス化における反応率)

H<sub>2</sub> 分圧が高いほどチャーのガス化速度が遅くなった。また、チャーのガス化速度は途中から増加することが分かった。P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0 kPa の時、チャーの相対質量が 0.4 (t = 750 s 付近) 以下でガス化速度が増加し、P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3, 10 kPa のときもわずかに増加している。しかし、P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 25 kPa のときはガス化速度の増加は見られなかった。よって、H<sub>2</sub> によりガス化速度増加の現象も阻害されることが分かった。

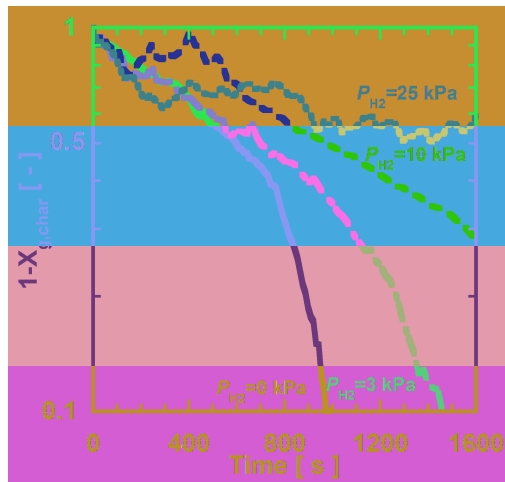


図 4 チャー相対質量の時間変化

(P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0, 3, 10, 25 kPa)

次に、バイオマスのチャーのガス化速度を求めた。チャーのガス化はチャー中の炭素量に対し 1 次の反応速度でガス化が進行すると考えられる。よって、チャーのガス化速度は式(2)のように表される。

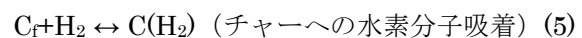
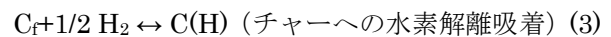
$$\frac{dX_{g, \text{char}}}{dt} = k(1 - X_{g, \text{char}}) \quad (2)$$

なお、k はガス化の反応速度定数を表している。ただし、上記の実験結果より、反応速度が途中から増加するという現象が見られたため、ガス化反応を反応初期と反応後期に分

け、反応初期の速度定数を k<sub>1</sub>、反応後期を k<sub>2</sub> とした。それぞれの水素分圧において、チャーの相対質量の時間変化から求めた k<sub>1</sub> と k<sub>2</sub> を表 1 に示す。水素分圧の増加に伴い、k<sub>1</sub> と k<sub>2</sub> の値が減少していることがわかる

次に、H<sub>2</sub> によるチャーのガス化阻害の反応機構について考察した。考えられる反応機構は以下の 3 つ (式(3)-(5)) がある[10]。

式(1)のガス化反応および(3) - (5)の阻害反応から、ガス化速度は CO の生成速度として式(6)のように表される。ただし、K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> は比例定数である。n の値は、ガス化阻害の反応機構が式(3)のとき n = 0.5、式(4), (5)のとき n = 1 となる。



$$r_{CO} = \frac{K_3 P_{H_2O}}{1 + K_1 P_{H_2O} + K_2 P_{H_2}^n} \quad (6)$$

表 1 反応速度定数と H<sub>2</sub> 分圧

P <sub>H<sub>2</sub></sub> [kPa]	k <sub>1</sub> [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> [s <sup>-1</sup> ]
0	2.59 × 10 <sup>-3</sup>	6.19 × 10 <sup>-3</sup>
3	1.36 × 10 <sup>-3</sup>	3.21 × 10 <sup>-3</sup>
10	8.05 × 10 <sup>-4</sup>	2.56 × 10 <sup>-3</sup>
25	3.42 × 10 <sup>-4</sup>	-

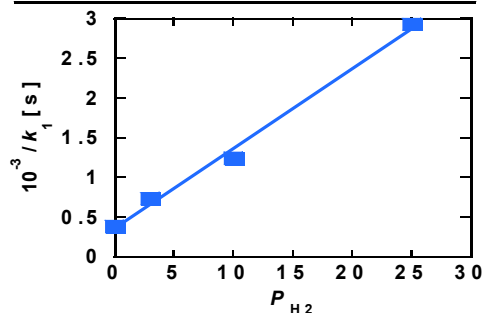


図 5 水素分圧と k<sub>1</sub> の関係

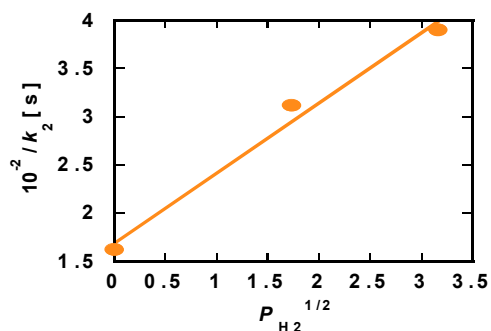


図 6 水素分圧の平方根と k<sub>2</sub> の関係

そこで、求めた反応速度の逆数と H<sub>2</sub> 分圧および、H<sub>2</sub> 分圧の平方根の関係をプロットしたところ、1/k<sub>1</sub> は H<sub>2</sub> 分圧に比例し (図 5)、1/k<sub>2</sub> は H<sub>2</sub> 分圧の平方根に比例した (図 6)。式(8)

の水素分子の吸着は、温度が 1000 K 以上のとき完全に脱着することが分かっている[11]ため、1073 K ではこの機構は起きていないと考える。よって、反応初期ではガス化の逆反応である吸着酸素の還元反応(式(4))が起こることによってチャーのガス化が阻害され、反応後期ではチャーの表面に水素が解離吸着しチャーの活性サイトを埋めるためチャーのガス化が阻害されることが分かった。

(2) タールがチャーのガス化に及ぼす影響

レボグルコサンの供給速度を 0, 20, 250 mg/min と変えてガス化実験を行ったときの、チャーの相対質量の時間変化を図 7 に示す。供給速度が 20 mg/min のとき、レボグルコサンの影響は小さいが、250 mg/min のときチャーのガス化阻害効果が大きく、反応が途中で停止した。また、レボグルコサンの供給速度が 250 mg/min のとき、分解により生成する H<sub>2</sub> の分圧が 3 kPa となったため、P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3 kPa でガス化した場合と結果を比較すると、レボグルコサンを供給したときは、P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 3 kPa のときよりも、反応初期、反応後期共にチャーのガス化阻害効果が大きいことがわかる。よって、レボグルコサンによるチャーの阻害原因は、分解により生成した H<sub>2</sub> だけではなく、他の熱分解生成物にもよることがわかった。

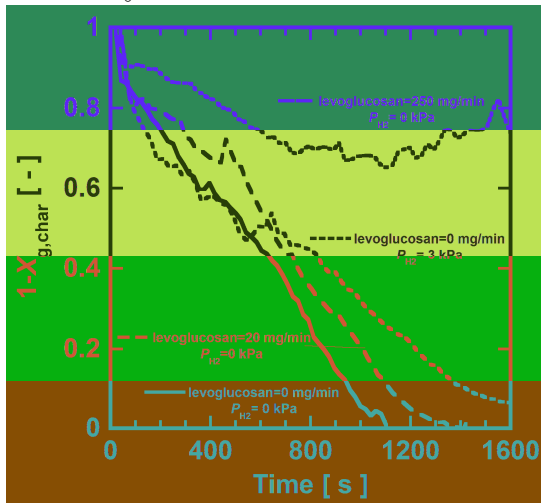


図 7 レボグルコサン供給時と P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3 kPa の時の相対重量の経時変化の比較

また、固体のレボグルコサンを、33wt%および 50wt%の割合で物理混合してバイオマスの水蒸気ガス化を行ったところ、レボグルコサン 50wt%の方がレボグルコサン 33wt%の場合より水素の発生が抑制されることがわかった。

(3) AAEM がバイオマス構成成分間の相互作用に与える影響

(3-1) セルロースとリグニンの相互作用

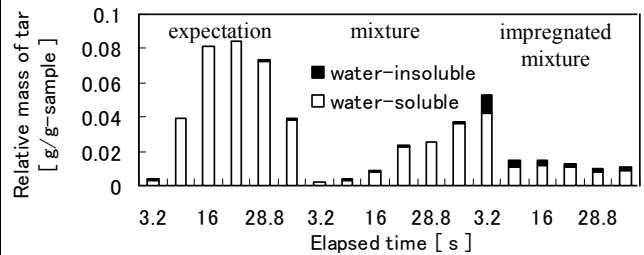


図 8 セルロースとリグニンの混合試料(50 : 27)

からのタール生成

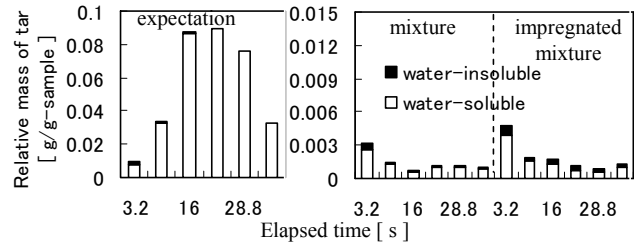


図 9 セルロースとキシランの混合試料 (27 : 23)

からのタール生成

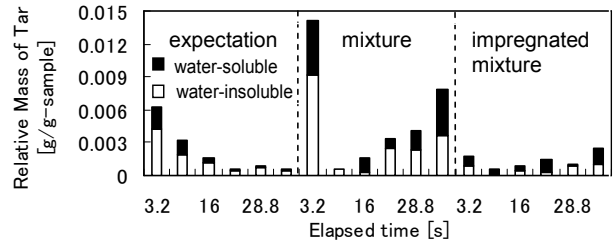


図 10 リグニンとキシランの混合試料 (27 : 23)

からのタール生成

セルロース・リグニン・キシランを単独でガス化した際のタール生成量を、各成分の構成割合でタール生成を重ね合わせて予測されるタール生成量、混合試料を用いた実験電のタール生成量、混合試料にナトリウムを含浸させた3種類について、水溶性・非水溶性に分けて測定した。結果を図 8 に示す。セルロースとリグニンの混合試料は、重ね合せの予測値と比べて、水溶性タールの量が大幅に減少することがわかる。リグニンはチャーへの転化率が高いため、混合したときセルロース由来の水溶性タールはリグニン由来のチャーに吸着されるため揮発が阻害され、反応器内に留まることでガスに分解すると考えられる。このため、タールの生成量が大幅に減少したと思われる。一方、ナトリウムを含浸することで、混合試料の結果と比較して、水溶性タールの生成量が減少し、非水溶性タールの生成が増えた。

(3-2) セルロースとキシランの相互作用

図 9 にセルロースとキシランの混合系に関するタール生成挙動を示す。セルロースとキシランの混合試料では、重ね合わせの予測値に比べてタールの生成が大幅に減少した。ま

た、ナトリウムを含浸した混合試料では、ナトリウムなしの混合試料と比較して、顕著な違いは見られなかった。

### (3-3) リグニンとキシランの相互作用

図 10 にリグニンとキシランの混合系に関するタールの生成挙動を示す。リグニンとキシランを混合することにより 9.6 s と 16 s 以外に水溶性タールの生成量が増え、特に、反応後半でのタール生成量が大きく増えることがわかる。ナトリウムを含浸することにより、水溶性タールの生成が大幅に減少した。混合試料の場合と比べ、タール生成の傾向は重ね合わせの場合に近い。このことから、ナトリウムの存在により、リグニンとキシランの相互作用が抑えられたと考えられる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Chihiro Fushimi, Tomoko Wada, Atsushi Tsutsumi, Inhibition of Steam Gasification of Biomass Char by Hydrogen and Tar, Biomass and Bioenergy, 査読有 (改訂原稿投稿中)
- ② Chihiro Fushimi, Shingo Katayama, and Atsushi Tsutsumi, Elucidation of Interaction among Cellulose, Lignin and Xylan during Tar and Gas Evolution in Steam Gasification, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 査読有, vol. 86, 2009, pp. 82-89

[学会発表] (計 4 件)

- ① \*C. Fushimi, T. Wada, A. Tsutsumi, "Effects of Hydrogen and Levoglucosan on the Char Reactivity in the Biomass Gasification"  
International Conference on Polygeneration Strategies 2009 (ICPS09), Sept. 1-4, 2009, Vienna, Austria
- ② Tomoko Wada, \*Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi  
"Interactive Effect of Char and Volatiles on the Char Reactivity in the Biomass Gasification"  
World Congress on Chemical Engineering 2009, Aug. 23-27, 2009, Montreal, Canada
- ③ \*Tomoko Wada, Chihiro Fushimi and Atsushi Tsutsumi  
"Effects of Volatile-Char Interaction on the Char Reactivity In the Biomass Gasification"  
2008 Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers (AIChE),

Nov.16-21, 2008, Philadelphia, PA, USA

- ④ ○和田 朋子・伏見 千尋・堤 敦司  
"バイオマス水蒸気ガス化における揮発物質がチャーの反応性に及ぼす影響"  
第 40 回化学工学会秋季大会, 2008 年 9 月 24-26 日(仙台)  
[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織
- (1)研究代表者  
伏見 千尋 (FUSHIMI CHIHIRO)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号: 50451886
- (2)研究分担者  
なし
- (3)連携研究者  
なし

参考文献:

- 1) Fushimi, C., M. Goto, A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **70**, 185-197, 2003
- 2) Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3922-3928, 2003
- 3) Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3929-3936, 2003
- 4) Kuchonthara, P., A. Tsutsumi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, 846-851, 2003
- 5) Yamaguchi, Y., C. Fushimi, K. Tasaka, T. Furusawa and A. Tsutsumi, *Energy Fuels*, **20**, 2681-2685, 2006
- 6) Bayarsaikhan, B., J.-i. Hayashi, T. Shimada, C. Sathe, C.-Z. Li, A. Tsutsumi and T. Chiba, *Fuel*, **84**, 1612-1621, 2005
- 7) Bazardorj, B., N. Sonoyama, S. Hosokai, T. Shimada, J.-i. Hayashi, C.-Z. Li and T. Chiba, *Fuel*, **85**, 340-349, 2006
- 8) Fushimi, C., S. Katayama, K. Tasaka, M. Suzuki, A. Tsutsumi, *AIChE J.* **55**, 529-537, 2009
- 9) Hosoya, T., H. Kawamoto and S. Saka, *J. Wood. Sci.* **53**, 351-357, 2007
- 10) Hutterling, K. J., *Carbon*, **26**, 79-88, 1988
- 11) Lussier, M. G., Z. Zhang, D. J. Miller, *Carbon*, **36**, 1361-1369, 1998