

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：54301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22560213

研究課題名(和文) 草本・木質バイオマスからの水素製造と液体燃料化技術の構築

研究課題名(英文) Construction of hydrogen production system and the GTL technology from grass and woody biomasses

研究代表者

奥村 幸彦 (Okumura, Yukihiro)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号：80262971

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスの熱分解速度はチャーのガス化速度よりもはるかに速いために、燃料化する総括転換速度は還元ゾーンでのチャーのガス化反応速度により律速される。このためチャー反応の迅速化を図る必要がある。本研究では触媒担持を行い、チャー反応の低温・迅速化を目指す。以下に主たる結果をまとめる。

(1)チャーに直接カリウム担持を行った場合、木質バイオマス(米松)では少量の担持率(2.1wt%)によりガス化速度が約4-5倍に増加する。(2)木質バイオマスだけでなく草本バイオマスにおいても、カリウムの触媒効果は観測される。カリウムをチャーに直接担持することで飛躍的に低温でのガス化反応速度を向上できる。

研究成果の概要(英文)：The pyrolysis rate of biomass is much higher than the gasification rate of char, the overall conversion rate of biomass is controlled by the gasification rate of char (that is, carbides formed after pyrolysis) in the reduction zone. That is, the overall gasification rate is limited by the slow gasification-rate of char in the endothermic reaction zone. Hence, we attempted to improve the gasification reactivity by using an alkali metal catalyst at low temperatures. The main results are summarized. (1) When potassium is directly supported on char, the gasification rate of wood biomass (Douglas-fir char) increases by approximately 4-5 times even at a small support ratio (2.1 wt%). (2) The gasification rate can be significantly improved even at low temperatures by using a method in which potassium is directly supported on char. The catalytic effect of potassium is observed for not only wood biomass but also grass biomasses.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：再生可能エネルギー バイオマス ガス化反応速度 石炭とのハイブリッドガス化 環境負荷低減 熱分解 水素製造 副生成物

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、地球規模での環境問題、とりわけ二酸化炭素による地球温暖化が一段と顕在化している。地球温暖化の一因とされるCO₂の大気中への蓄積を低減するためにも、(i) 再生可能なバイオマスエネルギー資源の有効利用の研究や (ii) エネルギーの高効率利用が必須である。バイオマス燃料は化石燃料と異なり、資源となる植物が成長過程でCO₂を吸収するため、ライフサイクル全体で見ると大気中の二酸化炭素を増加させることのないカーボンニュートラルな資源である。現在、環境に負荷をかけない再生可能エネルギーの利用推進が強く望まれている。

(2) エネルギー源（ガス化あるいは燃焼）を化石燃料のみに依存しすぎると最終的に環境に負荷がかかる。このため、経済産業省 エネルギー庁では、バイオマスを石炭とハイブリッドで利用するガス化技術やIGCCと組み合わせる加圧ガス化構想について検討している。特に加圧下でバイオマスガスを液体燃料に直接変換する代替燃料技術が開発されている。加圧下におけるバイオマスのガス化の知見（ガス化炉設計のための実用的な指針）が必要である。

2. 研究の目的

(1) バイオマス種によって熱分解収率やガス化速度がかなり異なるために系統立った整理が必要である。多種のバイオマスの熱分解およびガス化実験を行なった上で、高効率ガス化炉設計のための実用的な指針を提示しなければならない。

(2) バイオマスの熱分解速度はチャーのガス化速度よりもはるかに速い。このため、バイオマスを燃料化する総括転換速度は還元ゾーン（吸熱反応域）でのチャーのガス化反応速度によりコントロールされる。したがって、チャー反応の迅速化を図る必要がある。本研

究では触媒担持を行い、チャー反応の低温化・迅速化を目指す。

(3) 我々の目的とすることは明快であり、以下の2点を研究期間内に明らかにする。

① 圧力と温度をパラメータとした反応速度式、その場合の生成ガス組成・量

② 熱分解・ガス化メカニズムの解明（バイオマス種の影響、加圧の影響、ガス化剤（H₂O/CO₂）の影響、触媒の影響を含む）

(4) さらに、燃焼熱の利用によるガス化の際に発生する副生成物（窒素酸化物）について報告を行う。

3. 研究の方法

(1) 本実験で使用する加圧型熱天秤（真空理工㈱, ALVACK-9600）は、0.01~100K/sまで昇温することが可能であり、圧力も0.1~1MPaまで変化させることができる。バイオマスの揮発化とチャーのガス化実験を分けて実行する。大気圧下(0.1MPa)および加圧下(1MPa)におけるガス化実験を行なうことにより、圧力と温度をパラメータとした反応速度式を明らかにできる。

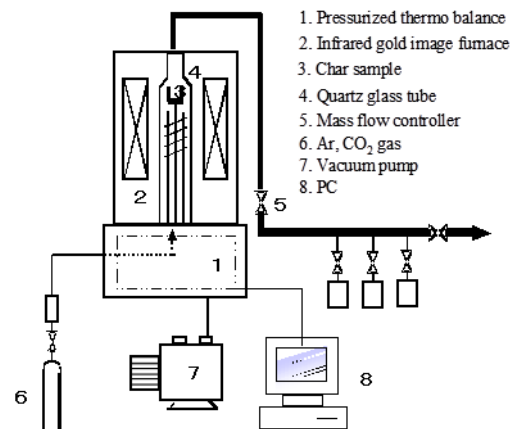


図1 実験装置 (ALVACK-9600)

(2) ガス化実験では、噴流床でのガス化速度定数を熱天秤の実験により得るために、少量のバイオマス試料（数mg）をできるだけ分散させる（石英ウールを用いて分散させる）。

次に、アルゴン雰囲気下で石炭チャーを800°C (or 900, 1000°C) まで昇温させて、雰囲気ガスをアルゴンから水蒸気 (あるいはCO₂) へと切り替える。(バイオマスガス化の実験を始める。) バイオマスチャーの重量変化からガス化速度を算出するとともに、温度依存特性 (アレニウスプロット表示) を明らかにする。

表 1 使用したバイオマス (元素分析値)

	Ultimate analysis [daf wt%]					
	H/C	C	H	O	N	S
Douglas fir	1.31	52.10	5.70	42.10	0.10	0.006
Wheat straw	1.53	47.88	6.10	45.50	0.31	0.210
Rice straw	1.57	47.55	6.23	45.67	0.48	0.070
Rice husk	1.52	48.94	6.21	44.46	0.34	0.050

表 2 使用したバイオマス (工業分析値)

	Proximate analysis [wt%]				
	HV (d.b.) [J/g]	VM	FC	Ash	Moist.
Douglas fir	19600	82.6	12.1	0.3	5.0
Wheat straw	17050	70.8	18.3	5.1	5.8
Rice straw	15520	65.5	16.6	11.1	6.8
Rice husk	14320	58.4	14.5	18.4	8.7

表 3 ガス化実験条件

Pressure	0.1 [Mpa] (atmospheric pressure)
Gasifing temperature	700, 750, 800, 900, 1000 [°C]
Gasifing agent	CO ₂
Flow rate	400 [mL/min]
Weight of sample	6.0 [mg]

4. 研究成果

以下に主要な研究成果のみをピックアップして示す。

(1) バイオマス種の影響

(i) 木質～草本系バイオマスの揮発分収率および揮発分放出過程はその主要な構成成分 (セルロース, ヘミセルロース, リグニン) の含有割合に大きく影響を受ける。

(ii) 木質系バイオマスにおけるタール収率は原子比 H/C の増加に伴いほぼ直線的に増加し、ガス収率は H/C の増加とともに減少する。これは炉設計に対し実用的な指針となる。

(2) 圧力の影響

(i) 圧力の増加とともにバイオマスのタール収率は急減する。加圧によるタール収率の減少量は全揮発分収率の減少量に大きく寄与する。

(ii) 加圧下においてバイオマスにおけるガス収率は増加する。特に、CH₄, CO₂ および C₂H₆ ガス収率の増加は顕著である。

(3) ガス化剤の影響

(i) N₂/CO₂/O₂=18/41/41で作製したチャーの反応速度定数は、他の雰囲気 (Ar, N₂など) で作製したチャーのそれらと比較し、1.7~2.5倍であった。熱分解時の酸素濃度が高い場合には、熱分解時に細孔が発達する。反応速度定数は BET 表面積の増加と共に単調に増加する。

(4) ガス化速度に及ぼす灰分の影響

バイオマスチャーのガス化速度に及ぼす含有灰分の影響を明らかにし、それをふまえた上で触媒直接担持方法によりバイオマスチャーの迅速ガス化をはかった。

(i) 脱灰 (ミネラル成分の除去) を行った場合、米松チャーのガス化速度は約1/10に、麦わらのそれも約1/10に減少する。稲わらのガス化速度については約1/3~1/5に減少する。

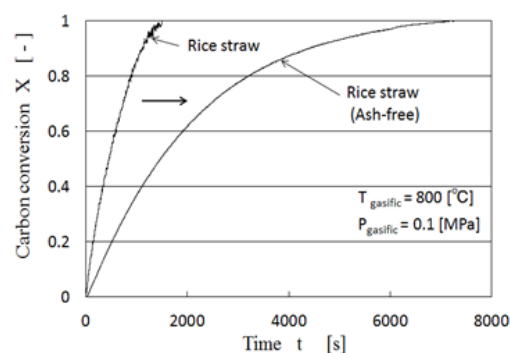


図 2 稲わらガス化実験 (脱灰の影響)

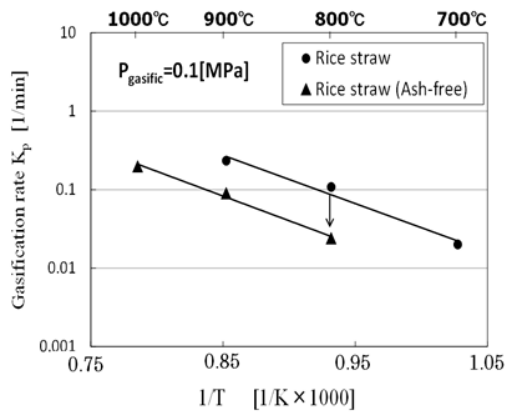


図3 稲わらガス化実験（脱灰の影響）

(5) チャーの迅速ガス化

- (i) カリウムをチャーに直接担持することで低温でのガス化反応速度を大幅に向上できた。
- (ii) チャーに直接カリウム担持を行った場合、木質バイオマス（米松）では2.1wt%のK担持率により、ガス化速度が約1.5～4倍に増加する。

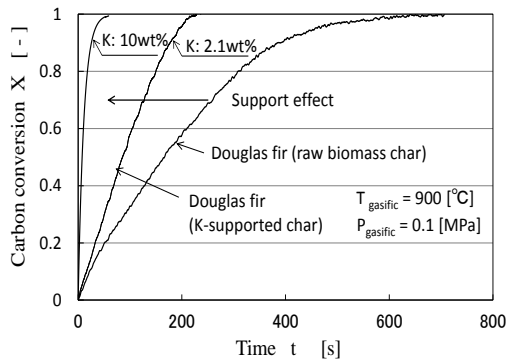


図4 米松ガス化実験（K担持の影響）

- (iii) カリウム触媒を担持した場合、ガス化温度の低下に伴い細孔パラメータが増加する。カリウム触媒はより低温でも効果的に作用することがわかった。

(iv) 木質バイオマスだけでなく草本バイオマスにおいても、カリウムの触媒効果が観測される。カリウムをチャーに直接担持することで飛躍的に低温でのガス化反応速度を向上できる。

(v) 草本バイオマスチャーに直接カリウム担持を行った場合、麦わら（担持率10 wt %の場合）ではガス化反応時におけるガス化速度が5

～14倍に促進し、稲わらではガス化速度が2～5倍に促進する。草本バイオマスは650～700℃程度において $K_p \approx 0.1/\text{min}$ の低温迅速ガス化が十分実現可能であることが示唆された。

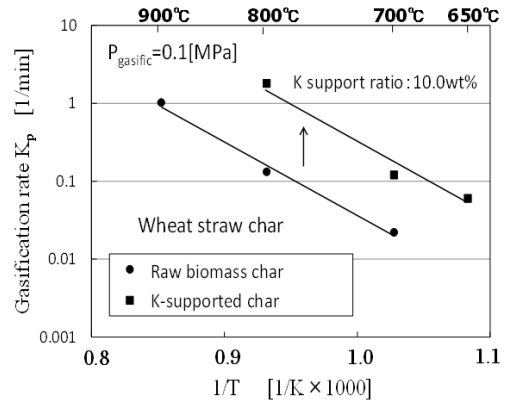


図5 麦わらガス化実験（K担持の影響）

(5) ガス化過程における副生成物

- (i) 燃焼による N_2O 生成およびNO生成は、ガス温度に強く依存する。低温燃焼場（ $T=1000\text{K}$ 程度）においては、バイオマスから N_2O が多量に生成し、その生成量はバイオマス中の窒素含有率の増加に伴い増加する。

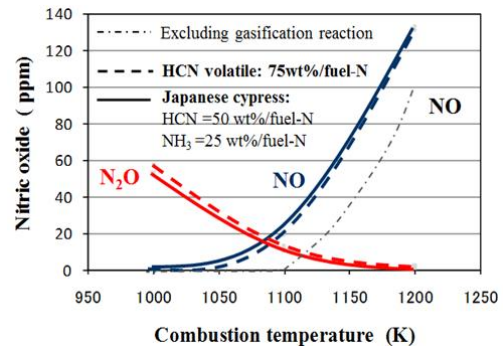


図6 副生成物（窒素酸化物）

- (ii) バイオマス中窒素分から N_2O への転換率は、揮発分放出が緩慢であるほど増加するメカニズムを示した。

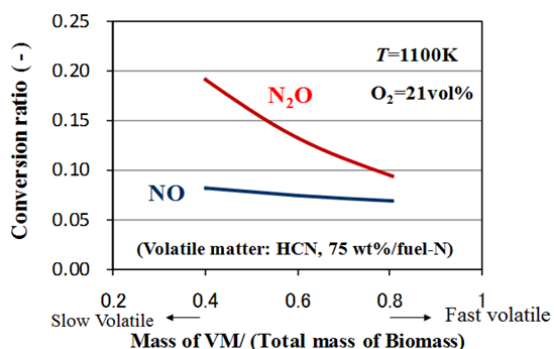


図7 N₂O濃度に及ぼす揮発化速度の影響

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 12 件, 7 件が査読付き論文)

- ① 奥村 幸彦, 花岡 寿明, 坂西 欣也, 触媒直接担持法によるバイオマスチャーの低温迅速ガス化 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.79, pp.2798-2809, (2013)
- ② Yukihiko OKUMURA, Ken OKAZAKI, Pyrolysis Products and Yields from Brown to Anthracite Coals under elevated pressure conditions, Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science, ISBN: 978-4-9907499-0-3, (2013)
- ③ 奥村 幸彦, 渡部 弘達, 岡崎 健, バイオマス低温燃焼における N₂O 生成特性, 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.79, pp.465-475, (2013)
- ④ Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi, Yukihiko Okumura, The effect of N₂/CO₂/O₂ content and pressure on characteristics and CO₂ gasification behavior of biomass-derived char, Fuel Processing Technology, 査読有, Vol.104, pp.287-294, (2012)
- ⑤ 奥村 幸彦, Jingwei ZHANG, Eric G. EDDINGS, Jost O.L. WENDT 純酸素・二酸化炭素下の微粉炭燃焼におけるフェュエル NO_x 生成に及ぼす O₂/CO₂ 比の影響, 日本機械学会論文集, 査読有, Vol.77, pp.1397-1409, (2011)
- ⑥ Yukihiko OKUMURA, Hirotatsu WATANABE, Ken OKAZAKI, Study on the N₂O formation under low temperature condition in pulverized biomass combustion, Journal of Thermal Science and Engineering, 査読有, Vol.7, pp.75-89, (2011)
- ⑦ 奥村 幸彦, バイオマスにおける熱分解・ガス化反応のモデリング (解説), 日本エネルギー学会誌, Vol.90, pp.122-131, (2011)
- ⑧ Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi Effect of pyrolysis temperature and pyrolysis pressure on gasification rate of woody biomass-derived char, Proceedings of Second International Symposium on Gasification and Its Application, B24, No54, CD-ROM Paper, (2011)

⑨ Yukihiko Okumura, Hirotatsu Watanabe, Ken Okazaki Effects of heterogeneous reaction and slow/rapid volatilization process on N₂O formation during the combustion of pulverized biomass, Proceedings of the ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference, AJTEC2011-44436, pp.T20032-T20032-10, (2011)

⑩ Yukihiko Okumura, Jingwei Zhang, Eric G. Eddings, Jost O.L. Wendt, Effect of O₂/CO₂ ratio on fuel-NO_x formation in oxy-coal combustion, Journal of Environment and Engineering, 査読有, Vol.5, pp.417-430, (2010)

⑪ Yukihiko Okumura, Jingwei Zhang, Eric G. Eddings, Jost O.L. Wendt, Effect of O₂/CO₂ ratio on fuel-NO_x formation in oxy-coal combustion, Proceedings of the 8th Asia-Pacific Conference on Combustion, Contributed Papers - III, 72, pp.436-443, (2010)

⑫ 奥村 幸彦, 岡崎 健, 元素比による石炭の熱分解収率および熱分解生成物の予測, 日本エネルギー学会誌, 査読有, Vol.89, pp.364-372, (2010)

[学会発表] (計 24 件, うち 6 件が国際会議)

- ① 奥村 幸彦, 石炭燃焼における一次熱分解生成物に及ぼす昇温速度の影響 - 高精度熱分解モデルの構築に向けて -, 第 51 回燃焼シンポジウム[日本燃焼学会], (2013.12.4-6), 大田区産業プラザ (東京都)
- ② 奥村 幸彦, 石炭の一次熱分解タール成分に及ぼす昇温速度の影響, 第 50 回石炭科学会議[日本エネルギー学会], (2013.10.24-25), 九州大学 (福岡市)
- ③ 奥村 幸彦, バイオマスチャーの水蒸気および CO₂ ガス化反応性, 第 22 回日本エネルギー学会大会[日本エネルギー学会], (2013.8.5-6), 工学院大学 (東京都)
- ④ Yukihiko OKUMURA, Takuya OKADA, Ken OKAZAKI, Effect of Cellulose, Hemi-cellulose and Lignin Compositions in Woody and Grass Biomass on Pyrolysis Process and Gas Yield, The 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies, (2013.7.5-8), Narita Airport, JAPAN
- ⑤ Yukihiko OKUMURA, Ken OKAZAKI, Simple Estimation of Pyrolysis Products and Yields by Using Elemental Composition, The 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies, (2013.7.5-8), Narita Airport, JAPAN
- ⑥ Yukihiko OKUMURA, Hirotatsu WATANABE, Ken OKAZAKI, Study on the N₂O formation under low temperature condition in pulverized biomass combustion, Proceedings of the 3rd International Forum on Heat Transfer, IFHT2012-046, (2012.11.13-15), Nagasaki JAPAN
- ⑦ Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Kinya

Sakanishi, Enhancement of Gasification Rate of Grass Biochar under Low-temperature Conditions by Directly Supported Catalysts, The 62nd Canadian Chemical Engineering Conference Incorporating The 3rd International Symposium on Gasification and its Applications, No.00284, (2012.10.14-18), Vancouver, BC, Canada

⑧ 奥村 幸彦, 中村 吉成, 花岡寿明, 中島 良枝, 坂西欣也, 触媒担持による草本バイオマスの低温・迅速ガス化, 第 21 回日本エネルギー学会大会講演要旨集[日本エネルギー学会主催], No.3-2-1, pp.72-73, (2012.8.7), 工学院大学 (東京都)

⑨ 奥村 幸彦, 岡田 卓哉, 岡崎 健, 「木質および草本系バイオマスの熱分解過程およびガス収率に及ぼす構成成分の影響」, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2012 講演論文集, No.12-62, pp.475-476, (2012.11.18). (日本機械学会主催, 熊本大学 (熊本市))

⑩ 奥村 幸彦, バイオマスチャーのガス化反応性に及ぼす水蒸気および CO₂ ガス種の影響, 第 50 回燃焼シンポジウム講演論文集[日本燃焼学会主催], 講演番号 C112, pp.60-61, 2012.12.5, (名古屋市)

⑪ 奥村 幸彦, 花岡寿明, 坂西欣也, 直接 K 担持法によるバイオマスの低温・迅速ガス化, 化学工学会第 78 年会研究発表講演要旨集[化学工学会主催], B102, (2013.3.17), 大阪大学 (豊中市)

⑫ 奥村 幸彦, 中村 吉成, 花岡寿明, 中島 良枝, 坂西欣也, 「触媒担持によるバイオマスチャーの CO₂ ガス化速度向上に関する研究」, 第 49 回石炭科学会議発表論文集[日本エネルギー学会主催], 講演番号 No.49, pp.94-95, (2012.10.25), 釧路プリンスホテル, (釧路市)

⑬ Yukihiro OKUMURA, Hirotatsu WATANABE, Ken OKAZAKI, Simple Estimation of Pyrolysis Products and Yields from brown to Anthracite Coals by using Atomic Ratio, The 8th KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, (2012.3.19), Songdo Convensia Center, Incheon, Korea

⑭ 奥村 幸彦, 石炭の高効率クリーン燃焼技術に関する研究, 第 1 2 回 北海道エネルギー資源環境研究発表会 (日本エネルギー学会北海道支部主催), (2012.1.31), 北海道大学(札幌市)

⑮ 花岡 寿明, 横山 英幸, 坂西 欣也, 奥村 幸彦, CO₂/O₂/N₂ 雰囲気で作製するバイオマスチャーの CO₂ ガス化速度向上に関する研究, 第 7 回バイオマス科学会議 [日本エネルギー学会主催], (2012.1.19), 盛岡市

⑯ 奥村 幸彦, 渡部 弘達, 岡崎 健, 石炭の揮発成分および揮発分収率の簡易予測方法 - 褐炭から半無煙炭まで -, 第 49 回燃焼シンポジウム講演論文集[日本燃焼学会主催], (2011.12.6), 慶応義塾大学 (横浜市)

⑰ 奥村 幸彦, 渡部 弘達, 岡崎 健, 微粉炭燃焼における N₂O 生成に及ぼす Slow

Volatile の影響, 第 48 回石炭科学会議発表論文集[日本エネルギー学会主催], (2011.10.25), 朱鷺メッセ国際会議場 (新潟市)

⑱ Yukihiro Okumura, Jingwei Zhang, Eric G. Eddings, Jost O.L. Wendt Effect of CO₂ concentration on fuel-NO_x formation, 2nd Oxyfuel Combustion Conference, (2011.9.15), Yeppoon, Australia

⑲ 花岡 寿明, 中島 良枝, 坂西 欣也, 奥村 幸彦, 高松 憲史, バイオマスチャーの CO₂ ガス化速度に及ぼす熱分解圧力および CO₂/O₂ 濃度の影響, 第 20 回日本エネルギー学会大会講演要旨集, [日本エネルギー学会主催], (2011.8.9), 関西大学 (吹田市)

⑳ 奥村 幸彦, 高松 憲史, 花岡 寿明, 坂西 欣也, CO₂ ガス化速度に及ぼす熱分解時の酸素濃度の影響, 第 20 回日本エネルギー学会大会講演要旨集 [日本エネルギー学会主催], (2011.8.9), 関西大学 (吹田市)

㉑ 奥村 幸彦, 渡部 弘達, 岡崎 健, バイオマス低温燃焼場における N₂O 生成に及ぼす揮発分放出速度の影響, 第 48 回燃焼シンポジウム, (2010.12.2), 福岡ガーデンパレス (福岡市)

㉒ 奥村 幸彦, Jingwei Zhang, Eric G. Eddings, Jost O.L. Wendt, 微粉炭燃焼場における NO_x 生成特性に及ぼす CO₂/O₂ 比の影響, 第 47 回石炭科学会議, (2010.9.22), 長良川国際会議場 (岐阜市)

㉓ 奥村 幸彦, Jingwei Zhang, Eric G. Eddings, Jost O.L. Wendt 純酸素・二酸化炭素下微粉炭燃焼場における NO_x 生成特性, 化学工学会第 42 回秋大会, (2010.9.8), 同志社大学 (京都市)

㉔ 奥村 幸彦, 岡崎 健, バイオマス低温燃焼における亜酸化窒素の生成特性, 第 15 回日本エネルギー学会大会, (2010.8.3), 工学院大学 (東京都)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥村 幸彦 (OKUMURA YUKIHIKO)

舞鶴工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号: 80262971

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし