科学研究費助成事業

研究成果報告書



研究者番号:40761002

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文):ダウンドラフト型ガス化炉と個体酸化物型燃料電池(SOFC)からなる、これまでにないバイオマス発電システムを開発した。ガス化炉の設計、制御指針の確立のため、ダウンドラフト型ガス化炉の計算モデルを構築した。ダウンドラフト型ガス化炉の小型炉(0.1 kW)と大型炉(2 0 kW)由来のガス組成を計算値と比較したところ、温度、原料、空気、水分等の条件から、ガス化ガス組成を精度よく推算でき ることが分かった。 さらに、SOFCと小型炉からなるガス化発電試験から、木材のガス化ガスによる最大出力は純水素に対し、 40~80%の範囲で制御することができた。また、走査型電子顕微鏡観察から電極上には炭素析出は見られな かった。

研究成果の概要(英文):We developed the novel biomass power generation system using a downdraft gasifier and a solid oxide fuel cell (SOFC). To establish the design and control guidelines for a gasifier, a calculation model to specify a downdraft gasifier was constructed. We compared the measurement of the gas composition derived from a small (0.1 kW) and a big (20 kW) sized downdraft gasifier of furnace with a calculated value, relatively. And, it was found that the composition of gasification gas could be estimated based on the conditions of temperature, biomass material, air, water, and so on.

Estimating the gasification power generation with a small-sized downdraft gasifier and SOFC, in addition, we recognized that the maximum power from the gasification gas of wood could be controlled in the range of 40 - 80 % against the pure hydrogen. Moreover, the carbon deposition was not found on the electrodes of SOFC by canning electron microscope observations.

研究分野: Chemical engineering and electrochemical science

キーワード: Downdraft gasifier Solid Oxide Fuel Cell Simulation Modeling Hydrogen Thermodynamic Ele ctro chemical Catalyst



1.研究開始当初の背景

化石燃料に替わるエネルギー源として、再 生可能エネルギーが注目されている。バイオ マスは、再生可能エネルギー源の一つとして 期待されているが、広範囲に少量ずつ分布し ている。そのため、バイオマスエネルギーの 利用推進には、分散可能かつ小型で高効率な 発電技術が求められている。

バイオマスの燃料変換方法の一つに高温 (約 600~1100)の熱源によりバイオマス から可燃性ガス(H₂, CO, CH₄など)を得る熱 分解ガス化がある。さらに、ガス化炉のなか でも、ダウンドラフト型ガス化炉は、高温の 部分燃焼熱により熱分解ガスの更なる分解 を促進するため、タールや炭化水素量を低減 したガスを得ることができる。

バイオマスのガス化ガスの利用法の一つ に熱機関による発電がある。しかしながら、 バイオマスのガス化ガスは発熱量がプロパ ンやプタンなどと比べて低く、規模が小さい と、熱機関で高効率を得るのは難しい。

一方で、小型でも高効率な化学電池である 固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、高温作動 (約700)で燃料多様性があり、希薄なガ スでも発電できる。そのため、ともに高温 作動であるダウンドラフト型ガス化炉と SOFCは、組み合わせに適している。また、SOFC のアノード電極に炭化水素ガスを供給する と、電極表面に炭素析出が起こり、発電性能 が低下する。ダウンドラフト型ガス化炉で 得られるガスは炭化水素やタールの量が少 ないため、SOFCの電極被毒を抑制できること が期待される。

2.研究の目的

ダウンドラフト固定床型ガス化炉と SOFC から成る、これまでにないバイオマス発電シ ステムの開発

3.研究の方法

(1) ガス化計算モデルの構築

熱力学平衡論に基づき、平衡ガス組成の計 算モデルを作成した。計算モデルでは、それ ぞれのガス成分(H_2 , C0, C H_4 , CO₂, N₂, O₂) のギブズ自由エネルギーを最小化し、平衡ガ ス組成を探索した。自由エネルギーは式(1) により計算した。

$$\mathbf{x}_{i} \Delta \mathbf{G}_{i} = \mathbf{x}_{i} \left(\Delta \mathbf{H}_{i} - \mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{S}_{i} \right)$$
(1)

x_i: i 成分のモル分率 [-]、
T: 絶対温度 [K]、
G_i: i 成分の自由エネルギー [J·mol⁻¹]、
H_i: i 成分のエンタルピー [J·mol⁻¹]、
S_i: i 成分のエントロピー [J·mol⁻¹]

(2)ガス化実験

ダウンドラフト型ガス化炉の特性を把握 し、計算モデルの妥当性を評価するため、ダ ウンドラフトガス化炉に、温度、空気量、水 蒸気量などの条件を与え、ガス化実験を実施 した。ガス化発電試験は連続運転とし、定常 運転時のガス化ガス組成をガスクロマトグ ラフにより測定した。ガス化実験には、ダウ ンドラフト型ガス化炉の小型炉(容積 0.4L、 ガス出力約0.1kW、白金触媒使用、外部熱源 利用)と大型炉(容積50L、ガス出力約20kW、 触媒なし、燃焼熱源を利用)を使用した。大 型炉は Fig. 1 に示すように、炉内部の温度 測定とガスを抜き出せる構造になっている。 大型炉は、部分燃焼による温度むらが生じる ため、定常運転時の炉内部の温度分布とガス 分布を測定し、解析した。

ガス化の原料には元素分析計により組成 分析した木質チップ(C:51.4%、H:6.4%、O: 41.7%、水分量:11.4%、高位発熱量 18004 J· g⁻¹)を使用した。 Ibiomass



Fig. 1 大型炉の概観図

(3) SOFC によるガス化発電試験

Fig.2に示すような、ダウンドラフトガス 化炉の小型炉とSOFCによるガス化発電特性 評価装置を作製した。SOFCには、純水素と 種々の条件によるガス化ガスを一定流量で 供給した。SOFCの温度は、750に固定し、 電流-電圧特性を評価した。





4.研究成果

(1) ダウンドラフトガス化の評価

ダウンドラフトガス化炉の小型炉におけ る、空気量、水蒸気量、温度の条件に対する 実測と計算ガス組成を Fig. 3 に示す。 Fig. 4 は、大型炉における空気量に対するガス化ガ ス濃度の計算値と実測値を示す。各条件にお ける計算濃度と実測濃度の差分平均は、ガス 成分数を N として、式(2)により算出した。 計算値と Fig. 4 の計算値は、大型炉内部の 温度帯において 450 以上の平均温度を条件 として与えて計算した。Fig.5は、大型炉に 供給する空気量を 90L·min⁻¹ に制御した場合 の、塔頂からの距離に対する温度およびガス 組成の分布を示す。Fig.6には、大型炉の各 温度条件に対して、式(3)により得られる各 ガス成分の計算値と実測値の差分の標準偏 差()を示す。

$$D_{av} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left| x_{i, \text{Calculated}} - x_{i, \text{Experimental}} \right|}{N}$$
(2)

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{N} \sqrt{\left(x_{i, Calculated} - \overline{x}_{i, Experimental}\right)^{2}}}{N}$$
(3)

Fig. 3 および Fig. 4 から、小型炉のいず れの条件においても、計算濃度と実測濃度の 差分平均は、小型炉では3%以内、大型炉では 1%以内であり、計算モデルの妥当性が確認さ れた。Fig. 3-1 より、空気量が増加すると、 空気中の窒素成分がガス化ガスを希釈する ため、水蒸気量、温度の変更時よりも空気量 を変更した場合のほうが、ガス組成の変化が 大きくなった。大型炉では、Fig.6に示すよ うに、炉内の 450 以上の温度帯の平均温度 を温度条件として与えた場合が実測値と計 算値のズレが最小化した。これは、Fig.5に 示すように、大型炉内部の温度とガス組成の 分布より、450 以上では、熱分解、部分燃 焼、還元反応が活発に起きていることが分か り、これらの反応がガス化ガス組成の変化に 大きい影響を与えていることが分かった。

また上述のように、大型炉の方が小型炉よ りも実測値と計算値のズレが小さい傾向が 得られた理由として、大型炉の方が、炉内の 最高到達温度が高いことが考えられる。大型 炉内部では、Fig.5に示すように、約100 ~1100 の温度分布が確認された。特に、大 型炉内部の部分燃焼部と還元部の温度は 800 以上あることが確認された。これら高 温度域では、酸化・還元反応速度が速く進行 し、平衡に到達するまでの時間が短縮したこ とにより、ガス化ガスの組成は平衡組成に近 づいたと考えられる。





Fig. 5-1 大型炉の温度分布







(2) ダウンドラフトガス化と SOFC による

ガス化発電性能評価

Fig.7は、小型炉において空気量を変更し たガス化ガス(Fig.3-1に示す3種類のガス 化ガス)および純水素を使用した時の SOFC の発電特性を示す。

Fig. 7 の結果から、3 種類のガス化ガスを 使用した場合の最大出力は、純水素を使用し た場合に対して、40~80%に制御することが できた。ガス化ガスによる SOFC の最大出力 はガス中の H₂ と CO の濃度および、燃焼エン タルピーに依存していることが分かった。ま た、水素の場合の最大出力の 40%に制御した 場合のガス化ガス組成は、Fig. 5 に示すよう に大型炉でも得ることができ、大型炉による 自立発電が可能であることが示唆された。 また、ガス化条件により可燃性ガス組成(H₂、 CO)は変化するものの、平衡起電力はほぼ差 がなく、約 1V の平衡起電力が得られた。H₂ と CO の酸化反応にかかる平衡起電力は式(3) に示すネルンストの式により与えられる_@。 各ガス条件における、平衡起電力の計算値は、 いずれも約 1V が得られ、平衡起電力の実測 値の妥当性が確認された。

さらに、Fig.8に示す、ガス化発電試験後の、SOFCアノード電極表面のSEM観察結果からは、タールや炭化水素由来の炭素析出による電極の被毒は確認されなかった。

$$OCV[V] = \frac{-\Delta G}{zF} - \frac{RT}{zF} ln \left[\frac{P_{H_2O}P_{CO_2}}{P_{CO}P_{H}P_{O_2}} \right]$$
(3)

T: 絶対温度 [K]、 R: 気体定数 [J·K⁻¹mol⁻¹]、 z: 電子価数 [-]、 P: 分圧 [-]



Fig. 7 ガス化発電特性



Fig. 8 ガス化発電後のアノード電極表面の SEM 像

< 引用文献 >

S. Hirata, Technological Trends and Business Potential Evaluation of Power Generation using Biomass, CMC, 2014. K. Eguchi, View and Development of Solid Oxide Fuel Cells, CMC, 2005. T. Takeguchi, et. al, Study on steam reforming of CH_4 and C_2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets, J. Power. Sources 112, 2002, 588-595. A. Ishihara, K. I. Ota, Fundamental aspects of electrochemistry, Shokabo, 2006.

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)

【学会発表】(計 4件)
山口真平、片桐一彰、尾崎友厚、
固体酸化物形燃料電池(SOFC)に適した
バイオマスガス化炉の開発と評価、
化学工学会 第48回秋季大会(2016.9)

<u>山口真平</u>、片桐一彰、尾崎友厚、 固体酸化物形燃料電池(SOFC)に適した バイオマスガス化炉の開発と解析、 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2016(2016.10)

山口真平、片桐一彰、尾崎友厚、 燃料電池を利用したバイオマスガス化発 電装置の開発と評価、 びわ湖環境ビジネスメッセ 2016 (2016.10)

山口真平、片桐一彰、尾崎友厚、 固体酸化物形燃料電池(SOFC)に適した バイオマスガス化炉の開発と評価、 大阪府立産業技術総合研究所・大阪市立 工業技術研究所合同発表会 2016 (2016.12)

〔その他〕

ホームページ等 http://tri-osaka.jp/c/fields/env_chem/

6 . 研究組織 (1)研究代表者

山口 真平 (YAMAGUCHI, Shimpei) 大阪産業技術研究所 応用材料化学研究部 研究員 研究者番号:40761002

(2)研究分担者 該当なし

(3)連携研究者 該当なし

(4)研究協力者

片桐 一彰(KATAGIRI, Kazuaki) 尾崎 友厚(OZAKI, Tomoatsu) 垣辻 篤(KAKITSUJI, Atsushi)