

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2005～2008

課題番号：17560199

研究課題名 (和文) 加圧下における石炭の水素ガス化機構の解明

研究課題名 (英文) Research on Mechanism of Coal Gasification under Elevate Pressure Condition

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

研究成果の概要：

現在、加圧石炭噴流床ガス化炉のパイロット試験が行なわれており、そのスケールアップ、多炭種対応化、要素設計等が推しはかられている。この中でも特に、炉設計に及ぼす炭種の影響は大きく、それ故、簡易に活用（利用）できる熱分解収率の予測式（予測方法）を示すことが強く求められていた。そこで本研究では、褐炭～半無煙炭までの約 20 炭種を用いて熱分解実験を行い、さらに大気圧～加圧下における揮発分収率を系統的に整理して、簡易に利用できる揮発分収率および揮発分成分の予測式（方法論）を示した。加えて、石炭/バイオマスハイブリッドガス化構想にも対応できるように、バイオマスの熱分解・ガス化挙動（即ち加圧下での草本～木質系バイオマスの反応速度、熱分解時の生成ガス組成・量）についても明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,400,000	0	1,400,000
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,500,000	300,000	3,800,000

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：ガス化、熱分解、石炭、高圧、揮発分収率、ガス化速度、バイオマス

1. 研究開始当初の背景

石炭の高効率・クリーン利用技術の進展の中で、石炭ガス化複合発電や加圧流動層発電などの、加圧下での燃焼・ガス化の重要性が増大している。加圧下では、急速加熱された石炭の揮発分放出挙動や気相化学反応が常圧下とは大きく異なるにもかかわらず、加圧の影響に関する研究例は少ない。また、石炭

中の炭素含有率(wt%, daf)がほぼ同値であっても炭種によって放出揮発分量、放出タール量は大きくばらつき、熱分解収率に及ぼす炭種の影響が詳細に整理できていない状況である。そこで本研究では、石炭の熱分解収率に及ぼす諸因子(炭種、加圧等)の影響を系統的に整理した。さらに、石炭/バイオマスハイブリッドガス化構想にも対応できるように、加圧下における草本～木質系バイオマスの

熱分解・ガス化挙動についても明らかにした。

2. 研究の目的

本研究では、図1に示す加圧型熱天秤を用いて、常圧～高圧、さらに炭種を幅広く変化させた実験を行い、熱分解・ガス化に及ぼす圧力の影響を系統的に整理した。我々の目的とすることは明快であり、以下の2点について示す。

- (1) 圧力と温度をパラメータとした反応速度、熱分解時の生成ガス組成・量
- (2) 加圧下における熱分解・ガス化メカニズムの解明(炭種および昇温速度の影響を含む)

上記の(2)については、圧力の影響を組み込んだ熱分解モデルを新しく提案し、その計算値と実験結果を詳細に比較することにより、加圧下での石炭の熱分解・ガス化機構を検討した(バイオマスについても同様に検討した)。

3. 研究の方法

[熱分解実験の方法 (図1)]

ふく射型ゴールドイメージ炉を用いて白金セル(高さ10mm, 外径8mm)に載せた石炭試料(あるいはバイオマス試料)を急速加熱する。アルゴン雰囲気下において石炭(約100mg)を1000℃まで昇温した時点で、ふく射加熱を中止(装置への電圧印加を遮断)し、急速冷却する。タールは千代田精機(株)のタールトラップ(LFS 25R:金網, テフロン製メンブランフィルタ 0.2μm)及びGlass Fiber filter [ADVANTEC GC-90]によって捕集される。H₂, CO, CH₄, CO₂の低分子気体はTCD(島津 GC-8APT)を使用して、C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈等はFID(島津 GC-8APF)を使用してガス分析を行う。加圧条件下の熱分解実験を行い、20炭種(加えて、多種のバイオマス)の揮発化データを得る。

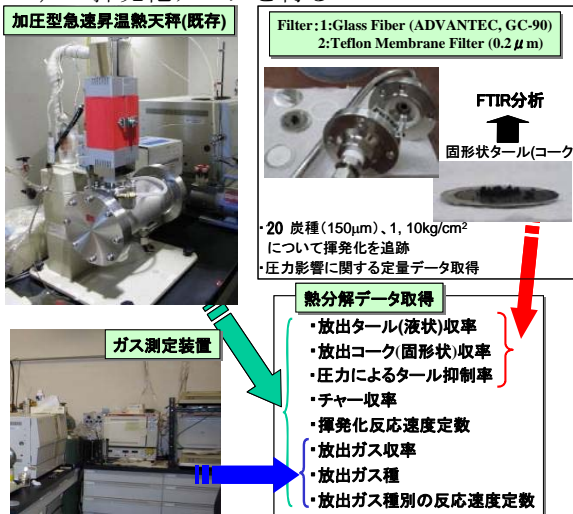


図1 実験装置および収率測定方法

[ガス化実験の方法]

ガス化実験においても同様に、図1に示す加圧熱天秤を用いる。1000℃まで昇温して作成した(熱分解済みの)石炭チャー(あるいはバイオマスチャー)を試料台に載せる。真のガス化速度を熱天秤の実験により得るために、少量の石炭(数mg)をできるだけ分散させて配置する。次に、アルゴン雰囲気下で石炭チャーを1000℃まで昇温させて、雰囲気ガスをアルゴンからCO₂(あるいは水蒸気)へと切り替える(ガス化実験を始める)。石炭チャーの重量変化からガス化速度を算出してアレニウスプロットを作成する。加圧下においてもガス化実験を行い、ガス化速度に及ぼす圧力の影響を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、表1に示す石炭を用いて、熱分解収率に及ぼす炭種、加圧の影響を系統的に整理した。表1以外の炭種群(12炭種)については、本報告書の学会発表欄の文献(14)に記述している。

表1 実験に用いた炭種(褐炭～半無煙炭)

	Ultimate analysis (wt%, d.a.f)						Proximate analysis (wt%)				Atomic ratio	
	C	H	O	N	S		VM	FC	ASH	MOIST.	H/C	O/C
A-coal (SS011, IND)	73.1	5.1	20.8	1.0	0.0		40.65	45.19	1.58	12.58	0.837	0.213
B-coal (SS071, IDN)	76.2	5.4	16.0	1.8	0.53		39.87	45.02	5.81	9.30	0.850	0.157
C-coal (SS024, USA)	78.5	5.8	13.5	1.7	0.48		38.08	50.06	7.14	4.72	0.887	0.129
D-coal (SS002, AUS)	81.2	6.1	10.6	1.6	0.58		38.04	45.20	14.52	2.24	0.901	0.098
E-coal (SS003, AUS)	82.9	4.7	10.2	1.8	0.31		28.44	60.00	8.56	3.00	0.680	0.092
F-coal (SS007, AUS)	83.8	5.3	8.9	1.3	0.66		31.60	51.10	15.00	2.30	0.759	0.080
G-coal (SS035, AUS)	88.3	5.1	4.5	1.6	0.48		18.33	65.93	14.54	1.20	0.693	0.038
H-coal (SS037, CHN)	90.6	4.2	3.4	1.3	0.4		8.49	73.40	16.54	1.57	0.556	0.028

4.1 石炭の熱分解およびガス化の結果

(1) 炭素含有率がほぼ同値であっても炭種により揮発分収率とタール収率は大きくばらつく(図2)。そこで本研究では、原子比(H/C, O/C)を用いることにより、揮発分収率が精度良く予測できることを示した(図3)。

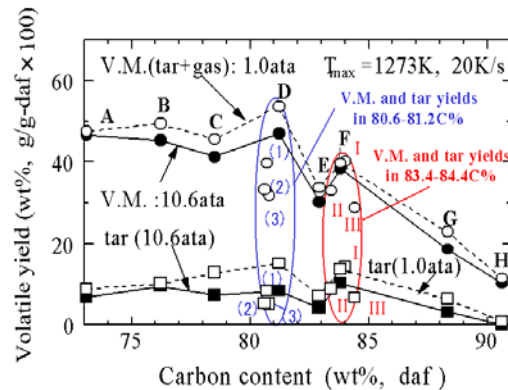


図2 炭素含有率による揮発分収率の整理(熱分解最終温度: T_{max}=1000℃, 昇温速度: 20K/s)。

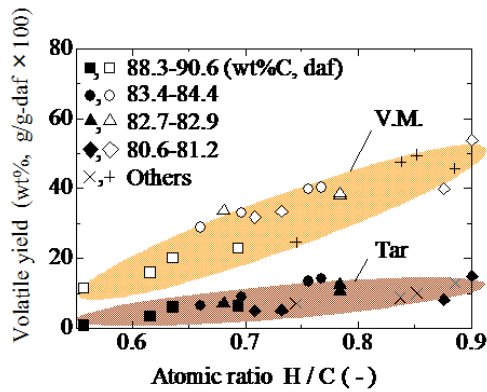


図3 H/Cによる揮発分収率の整理 (1.0 ata, $T_{max}=1000^{\circ}\text{C}$, 20K/s).

(2) CH_4 収率は、H/C の増加に伴い直線的に増加する (図 4). C_2H_4 収率についても H/C の増加に伴い直線的に増加する (図 5). C_2H_4 収率以外の $\text{C}_2\text{-C}_3$ については、原子比により整理できない。

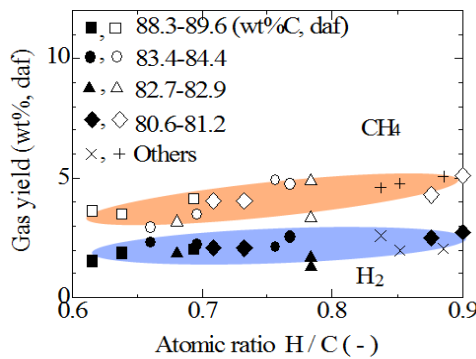


図4 CH_4 と H_2 収率に対する H/C による整理 (1.0 ata, $T_{max}=1000^{\circ}\text{C}$, 20K/s).

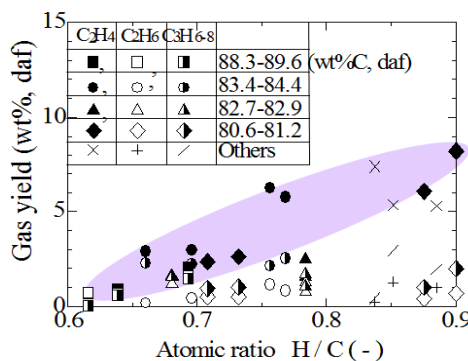


図5 H/Cによる $\text{C}_2\text{-C}_3$ ガス収率の整理 (1.0 ata, $T_{max}=1000^{\circ}\text{C}$, 20K/s)

(3) CO_2, CO 収率は、原子比 O/C を用いて整理できる。 CO_2, CO 収率は、O/C の増加に伴い直線的に増加する (図 6)。

(4) 石炭の元素分析値(原子比)のみから、多炭種の生成物収率を予測できることを示した。
(5) 加圧による放出タール量の抑制効果は炭素含有率の増加にともない大きくなる傾向がある。(詳細な結果は、後述の雑誌論文欄

の文献 8.に記載している.)

(6) 圧力の増加にともない CH_4 ガス収率は増加する。また、 CO_2 ガス収率も増加する傾向がある。これは、高圧下においてタールの前駆体であるメタプラストが石炭内に多く残存する結果、再結合反応が活性化すること起因する。(詳細な結果は、後述の雑誌論文欄の文献 8.に記載している.)

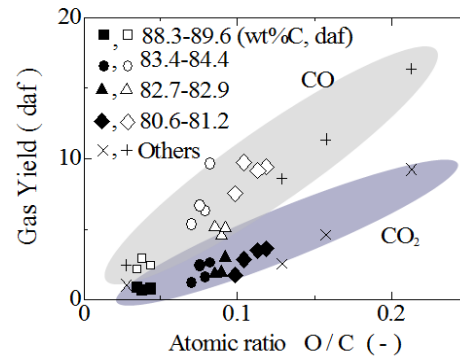


図6 CO と CO_2 収率に対する O/C による整理 (1.0 ata, $T_{max}=1000^{\circ}\text{C}$, 20K/s).

4.2 バイオマスの熱分解およびガス化の結果

上記に加えて、石炭/バイオマスハイブリッドガス化に対応できるように、バイオマスの熱分解・ガス化挙動についても明らかにした。得られた知見(1)~(5)を以下に示す。

(1) 稲わらはヘミセルロース成分を多く含み、ヒノキの幹はセルロース成分を、樹皮はリグニン成分を多く含有する。稲わらとヘミセルロース、ヒノキの幹とセルロース、樹皮とリグニンの熱分解挙動は酷似しており、木質および草本バイオマスのガス放出過程はその主要な構成成分に大きな影響を受けることを明らかにした。(図 7, 図 8)

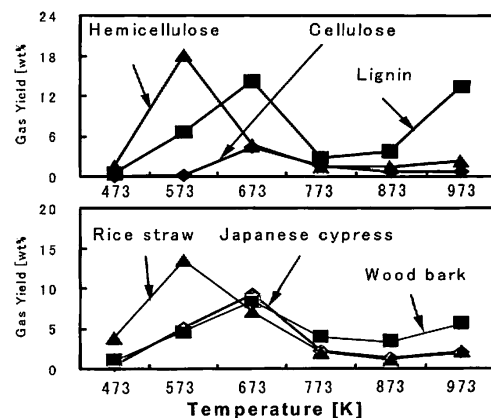


図7 実際のバイオマス(下図)と構成成分(上図)のガス放出挙動の比較 (1.0 ata, $T_{max}=800^{\circ}\text{C}$, 10K/s)

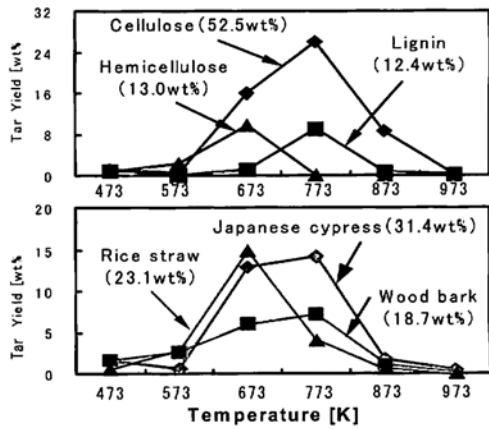


図8 実際のバイオマス(下図)と構成成分(上図)のタール放出挙動の比較 (1.0 ata, $T_{max}=800^{\circ}\text{C}$, 10K/s)

(2) 多種のバイオマスにわたる熱分解生成物の収率(揮発分収率, タール収率)は, 我々の構築したCPDモデルにより精度良く予測できる(図9). 実験値(図10)と計算値(図11)を比較した結果, 加圧下における揮発分収率, タール収率がCPDモデルにより予測できること, さらに, タール収率に及ぼす圧力の影響についても実験値と一致することを確認した(モデルの精度の検証を行った).

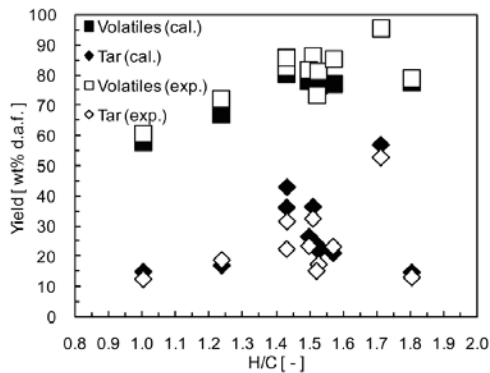


図9 多種のバイオマスにわたる実験値と計算値の比較(揮発分収率とタール収率: 800°C , 1.0ata, 10K/s)

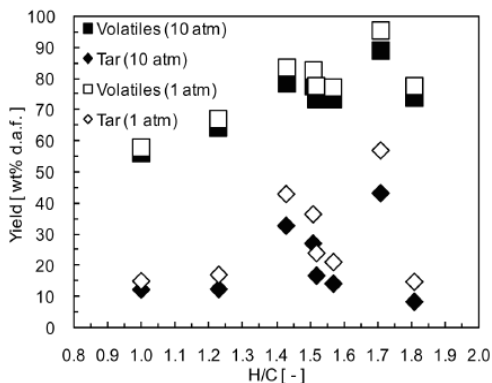


図10 揮発分収率に及ぼす圧力の影響 (計算値, 800°C , 10K/s)

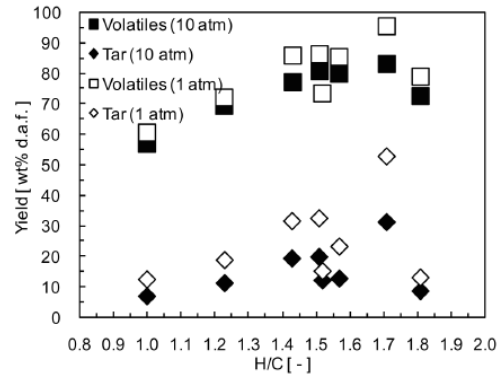


図11 揮発分収率に及ぼす圧力の影響 (実験値, 800°C , 10K/s)

(3) バイオマスのガス化速度 K_p について調査した. 図12に草本~木質系バイオマス, 構成成分(リグニン, セルロース)および石炭のガス化速度 K_p を示す. 草本系および木質系バイオマスチャーのガス化速度は, 石炭のその50~100倍程度大きいことがわかる.

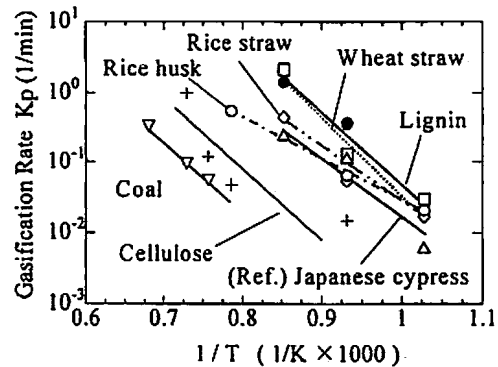


図12 木質~草本にわたるバイオマス, リグニン, セルロースおよび石炭のガス化速度の比較 (1.0 ata, 20K/s)

(4) 図12, 図13, 図14より, 黒鉛化度が低いバイオマス, 非晶質の炭素に近いバイオマスほどガス化反応性が高いことを明らかにした.

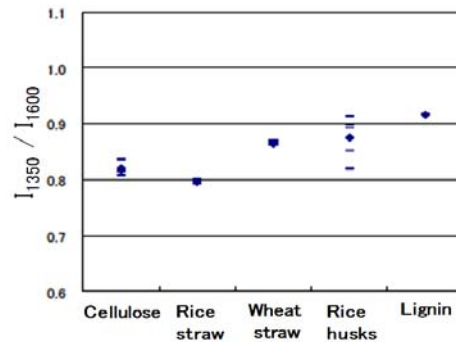


図13 各バイオマスチャーにおける黒鉛化度の比較 (値が小さいほど黒鉛化度は高い)

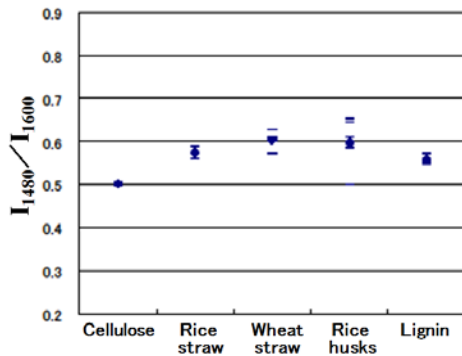


図 14 各バイオマスチャーにおける非結晶化度の比較（実際のバイオマスほど非結晶化度が高いことがわかる）

(5) バイオマスチャーのガス化速度は、圧力の増加に伴い増加する（図 15）。黒鉛化度の高いチャーの場合は、その増加傾向が抑えられる。

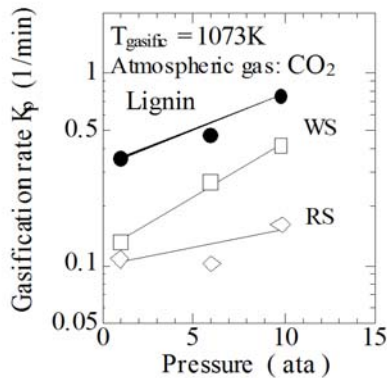


図 15 ガス化速度に及ぼす圧力の影響

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 8 件）

1. Yukihiko Okumura, Ken Okazaki, “Pyrolysis and gasification experiments of biomass under elevated pressure condition”, *Journal of Environment and Engineering*, Vol.4, No.1, pp.24-35, (2009). 査読有

2. Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi, “Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol.32, Issue 2, pp.2013-2020 (2009). 査読有

3. 岡田 卓哉, 奥村 幸彦, 岡崎 健, 「CPD モデルによる木質系および草本系バイオマス熱分解のモデリング」, *日本エネルギー学会誌*, 第 87 巻, No.10, pp.852-861 (2008) 査

読有

4. 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に及ぼす構成成分の影響」, *高温学会誌*, 第 34 巻, 第 4 号, pp.160-165, (2008). 査読有

5. Yukihiko Okumura, Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi, “Effect of pyrolysis conditions on gasification reactivity of woody biomass-derived char”, *32nd International Symposium on Combustion*, 5D12, p.1-22, (2008). 査読有

6. 奥村幸彦, 岡崎 健, 「加圧下におけるバイオマスの熱分解・ガス化」, *日本機械学会論文集*, 73 巻 731 号, pp.1434-1441 (2007). 査読有

7. Yukihiko OKUMURA, Takuya OKADA, Ken Okazaki, “PYROLYSIS AND GASIFICATION BEHAVIOUR OF BIOMASS IN ELEVATED PRESSURE CONDITION”, *Proceedings of the Sixth Asia-Pacific Conference on Combustion*, pp.400-403 (2007). 査読有

8. 奥村 幸彦, 金内 健, 岡崎 健, 「加圧下における石炭の急速熱分解機構」, *日本機械学会論文集*, 71 巻 702 号, pp.702-710 (2005). 査読有

〔学会発表〕（計 18 件）

1. Yukihiko OKUMURA, Ken OKAZAKI, “Simple Estimation of Pyrolysis Products and Yields from brown to Anthracite Coals by using Atomic Ratio”, *32nd International Symposium on Combustion*, W4P120, P.1, (2008), 8 Aug., Montreal, Canada.

2. 奥村 幸彦, 花岡 寿明, 坂西 欣也, 「熱分解バイオマスチャーの加圧ガス化速度向上に関する研究」, 第 83 期定時総会講演会講演論文集（日本機械学会関西支部主催, セッション：技術移転を目指す熱・燃焼工学最前線）, pp.1-17 - 1-18 (2007), 3 月 25 日, 大阪大学（豊中市）

3. 奥村 幸彦, 花岡 寿明, 坂西 欣也, 「木質バイオマスのガス化速度とチャー物性の関係」, 第 16 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）, pp.130-131, (2007), 8 月 3 日, 九州大学（福岡市）

4. 花岡 寿明, 中島 良枝, 坂西 欣也, 奥村 幸彦, 「熱分解 char の加圧水蒸気ガス化速度向上に関する研究」, 第 16 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), pp.362-363, (2007), 8月2日,九州大学(福岡市)

5. 奥村 幸彦,花岡 寿明,坂西 欣也,「バイオマスの熱分解・ガス化挙動」, 熱工学コンファレンス(日本機械学会主催), No. 07-5, pp. 327-328, (2007), 11月23日,京都大学(京都市)

6. 奥村 幸彦,花岡 寿明,坂西 欣也,「バイオマスチャーのガス化特性に及ぼす昇温速度の影響」,第45回燃焼シンポジウム講演論文集(日本燃焼学会主催), pp. 270-271, (2007), 12月6日,仙台国際センター(仙台市)

7. 岡田 卓哉,奥村 幸彦,岡崎 健,「バイオマスの熱分解のモデリングと揮発分収率・組成の予測」, 第2回バイオマス科学会議(日本エネルギー学会主催), pp. 38-39(2007), 1月17日, 広島市

8. Yukihiro Okumura, Ken Okazaki, PYROLYSIS AND GASIFICATION EXPERIMENTS OF BIOMASS UNDER ELEVATED PRESSURE CONDITIONS, 31st International Symposium on Combustion, WIP・5C-08, P.572 (2006), 11.Aug.,Heidelberg.

9. 岡田 卓哉,奥村 幸彦,岡崎 健,「バイオマスの熱分解反応とそのモデリング」,化学工学会第38回秋季大会講演論文集(化学工学会主催), P. 594, (2006),9月17日,福岡大学

10. 岡田 卓哉,奥村 幸彦,岡崎 健,「バイオマス熱分解の反応特性とモデリング」,第15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), pp. 171-172 (2006), 8月3日,工学院大学(東京)

11. 奥村 幸彦,岡田 卓哉,岡崎 健,「バイオマスの加圧ガス化特性ーラマン分光による反応性解析ー」,第15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), pp. 111-112 (2006), 8月3日, 工学院大学(東京)

12. 奥村 幸彦,岡田 卓哉,岡崎 健,「バイオマスのガス化速度に及ぼすチャー物性の影響」,第44回燃焼シンポジウム講演論文集(日本燃焼学会主催), pp. 290-291, (2006), 12月7日, 広島国際会議場(広島)

13. 奥村 幸彦,「石炭及びバイオマス熱分解・ガス化反応のモデリング」,第15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), pp. 31-32, (2006), 8月4日, 工学院大学(東京)

14. 奥村 幸彦,岡崎 健,「タール分子構造に及ぼす昇温速度の影響」,石炭科学会議発表論文集(日本エネルギー学会主催), pp. 103-104, (2006), 10月12日, 高知市

15. 奥村 幸彦,岡田 卓哉,岡崎 健,「草本系バイオマスの熱分解・ガス化ー大気圧と加圧下データの比較ー」, 第43回燃焼シンポジウム講演論文集(日本燃焼学会主催), pp. 288-289, (2005), 12月6日,タワーホール船堀(東京)

16. 奥村 幸彦,岡崎 健,「大気圧および加圧下における草本系バイオマスの熱分解・ガス化」,第42回石炭科学会議発表論文集(日本エネルギー学会主催), pp. 109-110 (2005). 11月17-18日,中部大学名古屋キャンパス(名古屋市)

17. 奥村 幸彦,富永 浩章,山下 亨,秋本 明光,岡崎 健,「フラッシュチェーンモデルによる熱分解生成物の予測ー低速昇温・加圧下における収率精度の検証ー」,第14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), pp. 36-37 (2005), 8月4-5日,関西大学

18. 岡崎 健, 奥村 幸彦,「揮発分放出とチャー反応の統合化によるガス化反応モデルの検討」,平成16年度第三回石炭利用基盤技術会議(揮発化・チャーガス化会議)資料(CCUJ 主催), pp. 1-12, (2005), 2月17日,東京

〔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
奥村 幸彦

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし