

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19206083  
 研究課題名（和文） 空気改質処理を組み込んだバイオマスの新パイロリティックガス化法  
 研究課題名（英文） Study on New Pyrolytic Gasification Methods of Biomass using Air Pretreatment

研究代表者  
 前 一 廣 (MAE KAZUHIRO)  
 京都大学・大学院地球環境学堂・教授  
 研究者番号：70192325

研究成果の概要（和文）：バイオマスを 340℃までの低温域で熱分解し、その揮発生成物を 600℃以上の高温に保持した二段目の反応器に供給し改質を行い、その効果を検討した。二段目に予め 900℃で熱分解したチャーを充填し、600℃においてタールの二次的分解の様子を検討したところ、COやCO<sub>2</sub>のガス収率が増加し、タール収率が減少した。以上の結果から、空気処理と選択的なタール改質方法を組み合わせたプロセスを開発した。

研究成果の概要（英文）：This study was dedicated to the clarification and modification of biomass pyrolysis mechanism under different conditions with the newly proposed parameter index based on structural analyses of cellulose, particularly cross-linking behavior. We aimed to further develop the pyrolysis/gasification process by considering the combination of pretreatments at low temperature with simple reforming methods at high temperature to selectively obtain valuable products.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
2007年度	15,100,000	4,530,000	19,630,000
2008年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
総 計	32,900,000	9,870,000	42,770,000

研究分野：バイオマス転換工学

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、前処理、タール発生抑制、熱分解、空気酸化

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマスはカーボンニュートラルであり、またクリーンなエネルギー資源であることから近年注目を集めている。しかしながら、バイオマスには、集積の困難さから既存の大型インフラへの利用は難しく、オンサイトでの利用手段を考えていく必要がある。この場

合、経済的に変換していくには、バイオマスの持つ欠点である高含水率、低発熱量を克服し、付加価値の高い出口生成物を製造していく小型変換装置の開発が必須となる。また、誰でも容易に操作でき、負荷変動にも対応できメンテナンスがほとんど不要な技術が重要となる。

さて、バイオマスを市町村単位で容易にエネルギーに変換する有望なアプローチの一つとしてガス化が挙げられる。ガス化によって生成した合成ガスは、ガスタービンやガスエンジン、ボイラーなどでオンサイト発電用燃料として利用することができる。さらに、合成ガスは条件を整えばクリーンな液体燃料などの化学原料ともなり得る。しかしながら、水蒸気などの活性ガスによるガス化反応速度は熱分解速度に比べ非常に遅いので、バイオマスの場合、熱分解が主として起こるため、大きな吸熱反応で多量の反応性の悪いタールを生成し、化学原料にもならない、エネルギー利用するにはさらに別な触媒のもとガス化する必要があるという状況にある。さらに、市町村の集落レベルで窒素や水蒸気の供給設備を準備し、高圧ガスなどの法令に準拠して管理維持していくことはかなりの負担になる。

ところが、現実のバイオマスの新技術開発は、ユーティリティのインフラが揃っているという前提での技術が専らである。また、簡易な空気吹きでのオンサイトで熱や電力を得るガス化炉も開発されているが、これらのガス化炉でも、多量のタールの発生は抑制できず、バイオマスのエンタルピーのほとんどを利用用途のないタールになっており、タールトラブルに加えてエネルギー効率の著しい低下を招いている。今後、バイオマス利用を経済的に成立させるには、オンサイトで容易にタールを大幅に抑制しCO、H<sub>2</sub>などのガスを得るとともにエンタルピーの高い固体として回収することが求められる。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえて、本研究では、空気処理を基本とする前処理と熱分解を組み合わせた新パイロリティックガス化法を提案し、その有効性をバイオマス構造に立脚した反応工学的観点から明確にするとともに、提案概念をベースにした小型バイオマスガス化炉の開発を行うこととした。ロードマップとしては、研究期間前半で(1)タール発生量抑制のための空気前処理法の開発、(2)改質バイオマスの熱分解挙動の解明、に主眼を置いて実施したのち、その結果をもとに、研究期間後半で(3)前処理/熱分解/ガス改質一体型小型ガス化炉のプロセススキームの開発を推進していくことを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、架橋反応が実際に起こることを確認するため昇温速度を変化させた各条件で熱分解を実施し、その際にOH量の変化とガスクロにより生成ガスを追跡することで、熱分解に伴い形成される分子間架橋の程度とそれが熱分解機構に及ぼす影響を考察した。セルロースに低温域(200-260℃)に種々の改質を加え、架橋形成量が異なる前駆体

構造を得た。次にバイオマスの気相中での改質処理を行い、前駆体構造を変化させた試料を迅速熱分解した。

研究の後半においては、バイオマスを340℃までの低温域で熱分解し、その揮発生成物を600℃以上の高温に保持した二段目の反応器に供給し改質を行い、その効果を検討した。最後に、空気処理と選択的なタール改質方法を組み合わせたプロセスについて考察した。

## 4. 研究成果

バイオマスはカーボンニュートラルであり、またクリーンなエネルギー資源であることから近年注目を集めている。さらに、バイオマスは化石資源のようにエネルギーとしても製品としても利活用でき、国民生活の幅広い場面での利活用が可能である。これまでの有限な資源から商品を大量に生産し、これを大量に消費、廃棄する一方通行の社会システムを改め、廃棄物の発生を抑制し、限りある資源を有効活用する循環型社会へ移行していくことが強く求められており、このような循環型社会形成推進基本法に掲げられた理念を具体化していくことが必要となっている。この循環型社会の形成に向けて、自然の恵みによりもたらされる持続的に再生可能な資源であるバイオマスは重要な役割を担うものであり、その総合的な利活用を通じ、循環型社会への移行を加速化していくことが必要となっている。しかしながら、バイオマスには、集積の困難さから既存の大型インフラへの利用は難しく、オンサイトでの利用手段を考えていく必要がある。この場合、経済的に変換していくには、バイオマスの持つ欠点である高含水率、低発熱量を克服し、付加価値の高い出口生成物を製造していく小型変換装置の開発が必須となる。また、誰でも容易に操作でき、負荷変動にも対応できメンテナンスがほとんど不要な技術が重要となる。

現在、有力な技術の一つとして、バイオマスガス化によって生成したガス(CO、H<sub>2</sub>)をガスエンジンなどに供給し、オンサイト発電利用することが検討されている。しかしながら、バイオマスのガス化反応速度は熱分解速度に比べ遅く、熱分解が主として起こる。このため、バイオマスに与えた熱がトラブル要因となる多量のタールの生成に費やされ、これをエネルギー利用するにはさらに別な触媒のもと熱を供給してガス化する必要がある。これに対して、本研究では改質処理によって主熱分解のバイオマス「前駆体」の構造を制御し、続く熱分解反応の生成物選択率を大きく変化させる方法の開発を検討した。すなわち、熱分解メカニズムを把握することやタール発生スキームを合理

的に考えることで、高効率なバイオマス転換法を確立することを目的に、低温域での改質処理による選択的熱分解法の開発を試みた。これより、本研究は以下のように、(i) セルロースの熱分解挙動に及ぼす分子間架橋の影響、(ii) 前処理によって変化した低温域前駆体構造を反映したバイオマスの熱分解生成物分布の制御、(iii) バイオマスからのタール発生ゼロを目指した新しい改質/熱分解法の検討、の三つの部分に分けられる。

まず、図1に示すFTIRとXRDの結果より、極めて狭い温度域におけるグリコシド開裂と脱水架橋化の二つの競争反応の大小関係がセルロースの熱分解挙動の支配的因子であることを示している。熱分解に伴いセルロース内で脱水化が進行している度合いに基づいて熱分解における脱水度 (degree of dehydration during pyrolysis;  $X_p$ ) という新パラメータを提案した。また、チャーとタールに分配された脱水度 (degree of dehydration in char;  $X_c$ , and degree of dehydration in tar;  $X_t$ ) を定義した。昇温速度が低い場合では、最高の  $X_c$  に達する  $360^\circ\text{C}$  まで架橋反応が起こり、 $360^\circ\text{C}$  以上では架橋タールが発生されることを示した。図2に示すタール分析の結果より、低速熱分解では架橋された二量体タールが観測されたが、迅速熱分解ではセロビオサン収率が選択的に高く架橋タールが観測されないことがわかった。よって従来の熱分解モデルをベースにしつつ、本研究で提案した脱水度を組み入れ、改良したセルロースの熱分解経路を提案した。

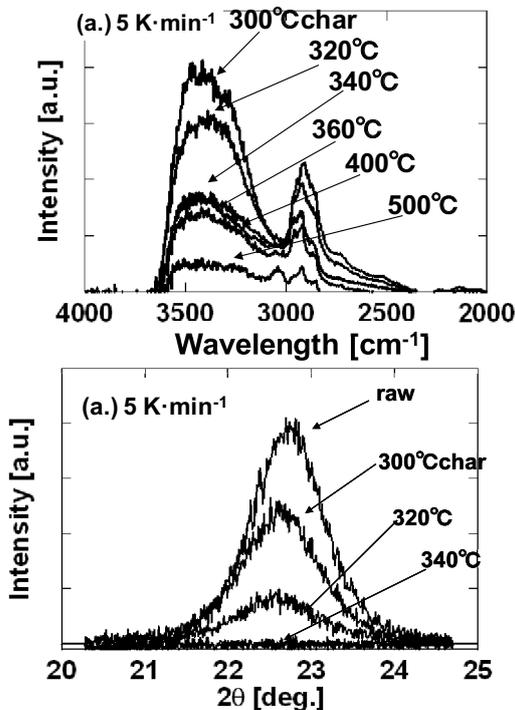


図1 熱分解に伴う FTIR(上)と XRD(下)

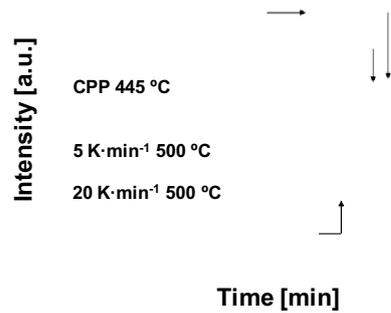


図2 熱分解タールの GPC クロマトグラム

次に、低温で改質した前駆体構造は改質条件の制御により広範囲に制御できることがわかった。酸処理によりセルロースの構造が緩和され、その前駆体を迅速熱分解したところレボグルコサンの収率が高いことがわかったが、図3に示すように水熱処理の場合では改質した固体が架橋されたため迅速熱分解でのタール発生が抑制されることを示した。セルロース前駆体構造を定量的に評価するため、セルロース前駆体の酸加水分解で得られたグルコースとオリゴ糖収率に基づいた架橋度 (degree of cross-linking,  $X_0$ ) という指標を導入し、各種試料の構造を整理、評価することができた。過酷な改質条件になるほど ( $200^\circ\text{C}$ リン酸 <  $200^\circ\text{C}$ 硫酸 <  $260^\circ\text{C}$ 水熱)、架橋度が高くなったが、改質した前駆体のOH量が低下することがわかった。これより、低温域での前駆体構造の制御により熱分解生成物分布を制御でき、バイオマスを目的に応じて熱分解する技術に発展できることが示唆された。

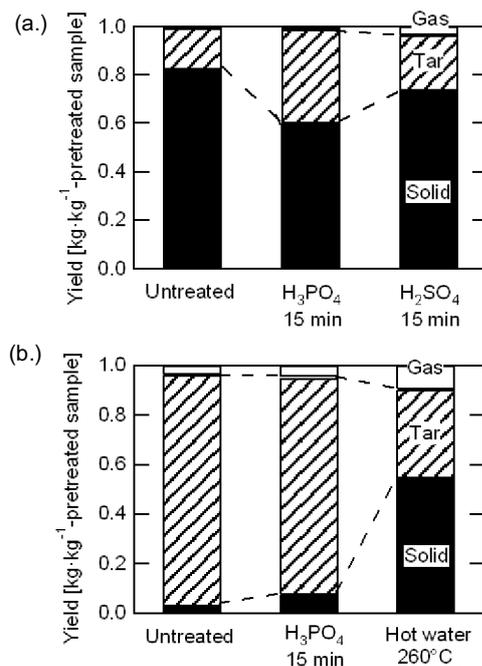


図3 改質による迅速熱分解収率の変化

気相中での改質処理を行い、前駆体構造を変化させた試料を迅速熱分解した結果、改質によって低温域における前駆体構造を適切に制御すれば、生成物分布を変化させることができた。ここでは特に下降気流方式のガス化炉の低温域における熱分解生成物分布を検討するため、240-340℃まで窒素と空気の雰囲気下のガス処理を比較として行った。260-300℃空気処理という簡便な方法で、脱水架橋反応と脂肪族CH酸化反応の進行により、図4に示すとおりタールを50 wt %程度から20 wt %程度へ低減し、固体とCO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oガス収率を増加できることが明らかになった。さらに、小さい昇温速度でタールが大きく抑制できたため、空気雰囲気下でゆっくり熱分解することが重要となる。なお、低温タールの低温改質技術と組み合わせることでバイオマスのオンサイトエネルギー利用システムへの適用が期待できることが示唆された。最後に、低温域におけるガス処理のメカニズムをセルロースとリグニンの構造を通して考察した。

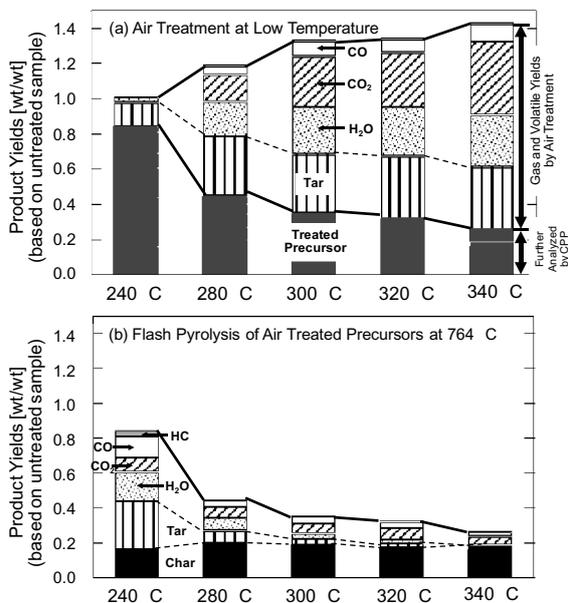


図4 空気処理による後段における迅速熱分解での生成物収率の温度変化

研究の後半においては、300℃空気処理したタールをバイオマスに混合し、TGAを用いて異なった混合割合の試料の熱分解挙動を検討した。熱分解重量変化曲線の結果より、低温タールは低温域で蒸発したため、後段のプロセスで容易に処理できることが考えられた。上述のように我々は、ガス化炉の低温域で起こる空気雰囲気での熱履歴を想定して、空気処理したチャーを熱分解した際、タールがほとんど生成しないことを見出してきた。次に、二段階のタール分解を検討し、空気の影響で部分酸化反応が起こった

ため、二段目の温度が高くなるほど(600℃から900℃まで)ガス収率、特にCO<sub>2</sub>が増加した。これをさらに発展させて、ガス化炉下部の高温域での炭化物のチャーによる揮発分の二次的分解への影響を明らかにすることを目的に、バイオマスを340℃までの低温域で熱分解し、その揮発生成物を600℃以上の高温に保持した二段目の反応器に供給し改質を行い、その効果を検討した。二段目に予め900℃で熱分解したチャーを約600 mg充填し、600℃においてタールの二次的分解の様子を検討したところ、図5に示すようにCOやCO<sub>2</sub>のガス収率が増加し、タール収率が減少した。これより、600℃でも炭化物により揮発生成物の二次的分解が促進されたと考えられる。さらに、900℃でチャー充填した場合は、タール収率がゼロまで減少し、CO収率が24 wt %まで増加した。したがって、チャーの表面の触媒効果によって二次的分解反応が促進されていると推定された。

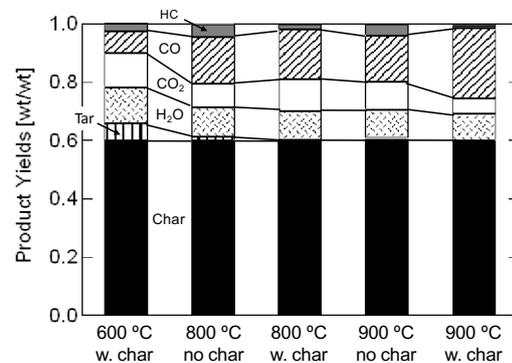


図5 気相反応部へのチャー充填による二次的分解の収率へおよぼす影響

最後に、空気処理と選択的なタール改質方法を組み合わせたプロセスについて考察したうえで、図6に示す新しい熱分解プロセスを提案した。

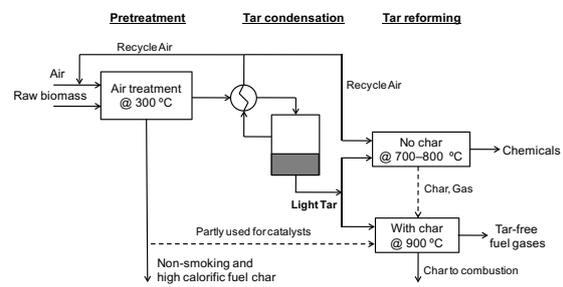


図6 提案した新規なバイオマス熱分解プロセスの概略図

以上、本研究ではセルロースの熱分解メカニズムを推定するために提案したパラメータに基づいて、低温域におけるバイオマスのさまざまな前処理によって改質された前駆体が効果的に制御され、望ましい生成物が選択的に得られることが示唆された。さらに、選択的な改質処理方法とタール改質方法を組み合わせて、熱分解・ガス化プロセスを改良しタールゼロ燃焼ガスや有用な液体化学物質などの最終生成物を製造できることが示唆された。バイオマスはセルロースだけではなくヘミセルロースやリグニンも共存する複雑な構造のため、今後、セルロースのみに基づいて提案したパラメータを一般的なバイオマスに適用できるように改良することが必須となる。さらに、バイオマスの成分割合は異なるため、各バイオマスから希望生成物を最大限得るため最適な前処理方法と二段階の改質方法を適切に選択することが必要になると考えられる。

#### 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9件)

- ① Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, and Kazuhiro Mae, Alternative Reforming Methods of Primary Tar Released from Gas Treatment of Biomass at Low Temperature for Development of Pyrolysis/Gasification Process, Industrial and Engineering Chemistry Research, 査読有、2010、49、3577-3584
- ② Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, and Kazuhiro Mae, Examination of the Low-Temperature Region in a Downdraft Gasifier for the Pyrolysis Product Analysis of Biomass Air Gasification, Industrial and Engineering Chemistry Research, 査読有、2009、48、8934-8943
- ③ Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, Takaaki Tani, Kenshi Sunagawa and Kazuhiro Mae, Analysis of Cross-Linking Behavior during Pyrolysis of Cellulose for Elucidating Reaction Pathway, Energy & Fuels, 査読有、2009、23、5765-5772
- ④大向 吉景, 中西 文人, 長谷川 功, 前一廣, 熱分解分析及び熱量分析を組み合わせたバイオマス・プラスチック混合廃棄物の新組成推定法、日本エネルギー学会誌、査読有、2008、87、519-524
- ⑤ Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, Junichi Kori, and Kazuhiro Mae, Examination of Degree of Cross-linking for Cellulose Precursors Pretreated with Acid/Hot Water at Low Temperature, Industrial and

Engineering Chemistry Research, 査読有、2008、47、5948-5956

⑥ Yoshikage Ohmukai, Isao Hasegawa, and Kazuhiro Mae, Pyrolysis of the Mixture of Biomass and Plastics in Countercurrent Flow Reactor Part I:, FUEL, 査読有、2008、87、3105-3111

⑦ Yoshikage Ohmukai, Isao Hasegawa, Hidetada Fujisawa, Osamu Okuma, and Kazuhiro Mae, Production of an Iron-loaded Carbonaceous Material through Pyrolyzing Biomass Impregnated with FeCl<sub>2</sub>, FUEL, 査読有、2008、87、2041-2049

⑧ Yoshikage Ohmukai, Kosuke Fujimoto, Isao Hasegawa, Shigeya Hayashi, and Kazuhiro Mae, Structure-Controlled Pyrolysis of biomass with Sodium Hydroxide for Suppression of Tar Formation, J. Chem. Eng. Jpn, 査読有、2008、41、312-318

⑨ Yoshikage Ohmukai, Kosuke Fujimoto, Isao Hasegawa, Shigeya Hayashi, and Kazuhiro Mae, Effect of Metal Compounds on Pyrolysis Profiles of Douglas Fir, J. Chem. Eng. Jpn, 査読有、2008、41、319-324

[学会発表] (計4件)

- ① Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, and Kazuhiro Mae, Analysis of Structure and Cross-Linking Behavior during Cellulose Pyrolysis, 8th World Congress of Chemical Engineering, 2009/8/26, Montreal, CANADA
- ② Kenji Hashimoto, Isao Hasegawa, Junichi Hayashi, Kazuhiro Mae, Quantitative Estimations of the Reaction Rate and the Change in Solid Quality during Biomass Pyrolysis, 235th American Chemical Society National Meeting, 2008/4/8, New Orleans, USA
- ③ Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, Takaaki Tani, Kenshi Sunagawa and Kazuhiro Mae, Analysis of Change in Cellulose Structure with Cross-linking during Pyrolysis, Gordon Research Conference on Hydrocarbon Resources, 2009/1/13, Ventura, USA
- ④ Weerawut Chaiwat, Isao Hasegawa, Kazuhiro Mae, The Suppression of Tar Evolution during Biomass Pyrolysis by using Simple Air Treatment Method, 2007 AIChE annual meeting, 2007/11/7, Salt lake city, USA

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

前一廣 (MAE KAZUHIRO)

京都大学・大学院地球環境学堂・教授

研究者番号：70192325

(2) 研究分担者

長谷川 功 (HASEGAWA ISAO)

京都大学・大学院地球環境学堂・助教

研究者番号：20346092