

平成21年5月30日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560174

研究課題名（和文） 回転容器内で運動する木質バイオマスの熱分解中における重力逆偏析メカニズムの解明

研究課題名（英文） Study on mechanism of gravity inverse segregation through the pyrolysis of moving woody biomass in the rotating vessel

研究代表者

西村龍夫（NISHIMURA TATSUO）

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90136135

研究成果の概要：

10°C/s 程度急速熱分解実験から、バイオマスの熱分解過程は、温度によって、①水分蒸発域、②タールの生成域、③タールの2次分解域に分類できることがわかった。また、低速熱分解実験から、バイオマス層内の熱流について調べ、上記の過程は①吸熱反応域、②発熱反応域、③発熱反応域で分類できることが分かった。さらに、減容の様子を直接可視化し、減容過程も上記の3域に分類でき、減容速度が熱分解速度と対応していることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：木質バイオマス，CO₂排出抑制，重力逆偏析，固気混相流，不均一熱分解反応

1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスは、ガス化の際に大幅に減少することが報告されており、このことが、ガス化装置の設計を困難にしている原因の一つであると考えられる。これは、通常使用する木質バイオマスが幅広い粒子径分布を持つため、それに応じて、減容率分布や、ひい

ては、ガス化のための滞留時間に広い分布が生じるためである。一方で、このような減容過程によって生じたバイオマス群の密度分布は、ロータリーキルンの様に、粒子の運動を伴うガス化装置の場合、重力逆偏析を引き起こす原因にもなりうる。従って、バイオマスのガス化装置を最適に設計するためには、

熱分解過程を化学反応と熱伝達，さらに減容過程と分離して考え，それらの相互作用を検討していくことが重要である．

2. 研究の目的

本研究では，木質バイオマスの減容過程と熱分解過程との関係を明らかにすることを目的とし，以下のことを行った．

- 1) 固定式化学反応炉における木質バイオマスの熱分解に及ぼす温度，粒子径，水分の影響を調べた．
- 2) 熱分解過程における熱伝達について調べた．
- 3) 反応のメカニズムについて検討した．
- 4) 減容過程を直接観察し，熱分解過程との関係を調べた．

3. 研究の方法

実験装置は，窒素ガス供給部，試験炉（中外炉工業㈱製，内径 53mm，高さ 230mm），液体成分トラップ部，ガスサンプリング部およびガス流量測定部から構成される．液体成分トラップ部では，100cc の三角フラスコにガラスウールおよび CaCl₂ を充填し，ここにターレットと水分を吸着させた．トラップ部を出たガスの一部を，三方バルブを介して，アルミ製のサンプリングバッグと接続し，発生ガスを充填した．三方バルブの他方には，湿式ガスメーターを設置した．実験前に，試験炉内の空気を排出させるために一定流量の N₂ ガスで炉内を置換した．出口には酸素モニターを設置し，酸素濃度が 1% 以下になるまで N₂ ガスで置換した．置換後，N₂ ガスの供給を停止した．実験には，バイオマス試料としておがくず（スギ）を用いた．ガス化の前処理として，バイオマスは乾燥機によって 110℃ で 120 分乾燥させたものを使用した．

(1) 実験方法

① 急速熱分解実験

バイオマスのガス化速度を測定するためには，できるだけ急速に温度を上昇させる必要がある．著者らは，次の手順で急速熱分解実験を行い，ガス化速度の定量化を試みた．

まず，試験炉のヒーターを起動させ，炉壁を設定温度（200℃～800℃）まで昇温させた．さらに，設定温度に到達してから約 30 分放置した．次にステンレス製のかご（高さ 40mm，幅 15mm，奥行き 15mm）にバイオマスを約 0.6g 充填し，試験炉にかごと導入し，所定の時間（約 5 分間），バイオマスのガス化を行った．この際，ステンレス製のかごは K 型熱電対によって支持し，バイオマス層内の温度を計測した．

② 低速熱分解実験

バイオマスのガス化は，ガス化速度だけではなく，伝熱機構も明らかにする必要がある．そのためには，出来るだけゆっくりと温度を上昇させる必要がある．著者らは，次の手順で低速熱分解実験を行い，伝熱機構の解明を試みた．試験炉内に約 100g のバイオマス試料を充填し，ガス化を行った．昇温速度は 400 °C/h で一定とし，800 °C まで昇温させた．実験では，バイオマス層内の温度分布計測および発生ガス流量の測定をおこなった．

③ 減容過程の可視化実験

可視化窓が付いた電熱式円筒横型試験炉（中外炉工業製，内径 118mm，長さ 230mm）を使用した．まず，石英ビーカー（高さ 63mm，内径 50mm）に乾燥木質バイオマスを 9g 入れ，バイオマス層の高さが約 30mm になるように調節した．そして，温度分布測定用の熱電対をバイオマス層に挿入し，ビーカーを試験炉に固定した．その後，炉内を不活性雰囲気にしたのち試験炉のヒーターを起動させ，昇温速度 400°C/h で各設定温度まで 3 時間加熱した．加熱開始と同時に，バイオマス層のビデオカメラによる撮影，及び温度分布測定を開

始した。また、発生ガスを炉内から除去するために、実験中常に N_2 ガスを炉内に流入させ排気管を通して除去した。

4. 研究成果

(1) 急速熱分解実験結果

① 熱分解速度

図1に熱分解速度のアレニウスプロットを示した。タール+水分(O)への熱分解速度は、 $T_S < 300$ で一定であった。この値は水分蒸発速度であると考えられる。 $300^\circ\text{C} < T_S < 350^\circ\text{C}$ において熱分解速度は設定温度とともに増加した。この領域では、第1次反応により、タールが生成されたためと考えられる。また、 $T_S > 525^\circ\text{C}$ で熱分解速度は設定温度とともに減少した。これは、第2反応により生成したタールの2次分解が生じたためと思われる。 $350^\circ\text{C} < T_S < 525^\circ\text{C}$ では、熱分解速度はほぼ一定となった。このことは、タールの生成と分解が同時に生じることを示唆している。一方、ガス(▲)についてみると、 $250^\circ\text{C} < T_S < 350^\circ\text{C}$ での第1反応によるガス生成、 $350^\circ\text{C} < T_S < 550^\circ\text{C}$ での第2反応によるガス生成、さらに $550^\circ\text{C} < T_S < 800^\circ\text{C}$ での生成したチャーからのガス生成が示唆された。従って、木質バイオマスの熱分解反応は、従来の反応機構だけでは説明できないことがわかった。

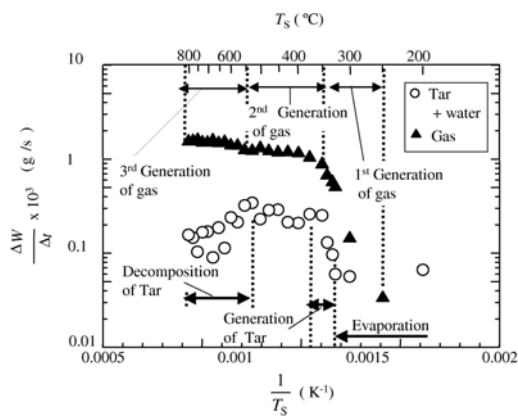


図1 木質バイオマスの熱分解速度のアレニウスプロット

(2) 低速熱分解実験結果

① バイオマス層内で生じる熱伝達

図2に壁面温度およびバイオマス層内の平均温度(T_{bav})の経時変化を示す。これよりおよそ3つの温度変化領域が存在することが分かる。壁面温度(T_W)が 350°C になるまでは T_{bav} は上昇しにくく、壁面との温度差は最大で約 150°C になる。さらに $350^\circ\text{C} < T_W < 450^\circ\text{C}$ では急激に T_{bav} が上昇する。 $450^\circ\text{C} < T_W < 800^\circ\text{C}$ では緩やかに T_{bav} が上昇しやがて壁面温度に漸近する。バイオマスサイズについて見てみると、本実験条件($1\text{mm} < D_p <$

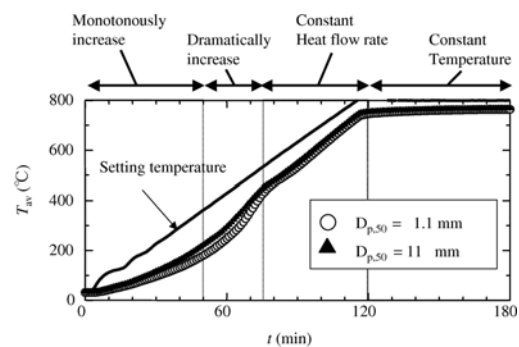
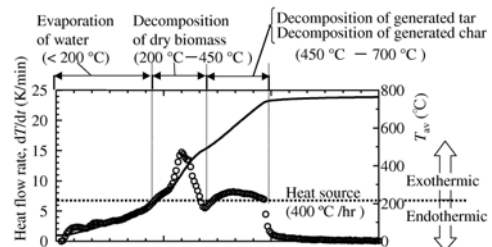


図2 低速熱分解におけるバイオマス層内平均温度の経時変化(粒子径依存性)

a) $w_{\text{add}} = 0\%$



b) $w_{\text{add}} = 60\%$

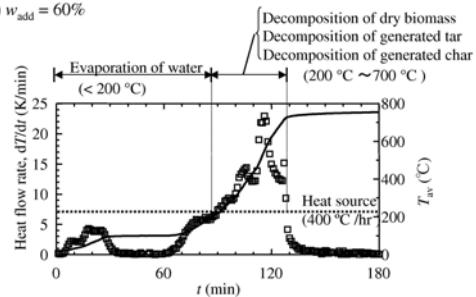


図3 バイオマス層内の熱流の経時変化(水分の影響)

11mm, 400°C/hr, W=100g) では顕著な違いが見られなかった。

このときのバイオマス層内での熱流について調べたものを図3に示す。○はバイオマス層内の熱流の測定結果であり、実線は、バイオマス層内の平均温度を示す。さらに、点線は、炉壁面からの入熱流を示す。図3aより、水分を添加していないバイオマスを用いた場合は、約50分まで ($T_b < 200^\circ\text{C}$) は、バイオマス内部の蒸発潜熱による熱伝達が支配的になるため、壁面からの入熱流よりも小さくなる。一方、 $50\text{min} < t < 80\text{min}$ では、熱流は実験値の方が入熱流よりも大きくなっている。この時の温度は、 $200^\circ\text{C} < T_b < 500^\circ\text{C}$ であった。従ってこの温度域では、セルロース成分の熱分解および生成したタールの分解によって発熱していることが示唆される。さらに $50\text{min} < t < 80\text{min}$ では、熱流は実験値の方が計算結果よりもわずかに大きくなっている。この時の温度は、 $500^\circ\text{C} < T_b < 700^\circ\text{C}$ であった。したがってこの温度域では、生成されたチャーの2次分解によって発熱していることが示唆される。一方、図3bに示すように、添加する水分をバイオマス試料の60%まで増加させると、熱流は大きく変化した。すなわち、水分蒸発の区間が長くなり、それ以降では、すべての発熱反応が同時に発生すると思われる。

② ガス発生速度

図3に示した条件における発生ガス流量 (G) の経時変化を図4に示した。図より、 G は3つのピークを持つことが分かる。最初のピーク時の温度は約 100°C であり、どのガス成分も検出されなかった。従って、この時点では水分蒸発が支配的であると考えられる。また、2つ目のピーク時の温度は約 300°C であり、ちょうどセルロースの熱分解が始まる温度である。最後のピーク時の温度は約 600°C であり、生成したチャーの2次分解が支配的

になる領域である。一方、添加する水分を増加させると、発生ガス流量のピークは一つとなった。いずれの水分添加率の場合も、この発生ガス流量のピーク値の時間と図3に示した熱流のピーク値における時間は一致した。従って、バイオマスが熱分解する際には、発熱反応が生じていることが示唆される。

実験結果より、バイオマスの熱分解は、反応温度ごとに3つの領域に分類できることがわかった。これを図5に示す。すなわち、 $300^\circ\text{C} < T_S$ で水分蒸発域、 $250^\circ\text{C} < T_S < 350^\circ\text{C}$ で乾燥バイオマスの熱分解域、 $350^\circ\text{C} < T_S < 800^\circ\text{C}$ では生成したタールの2次分解域および生成したチャーの2次分解域である。

(3) 減容過程の可視化結果および考察

図6に $TS=600^\circ\text{C}$, 400°C/hr で昇温させた場合のバイオマス層の可視化結果を示す。これより、 $t < 50\text{min}$ (バイオマス層平均温度

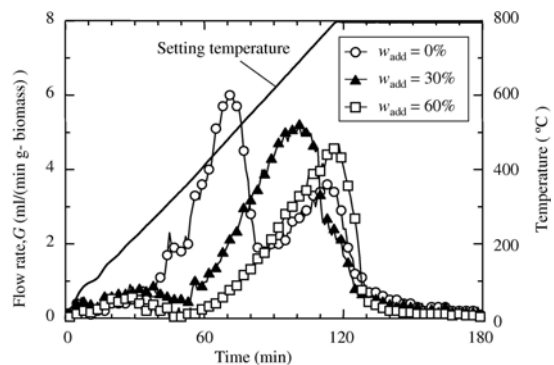


図4 熱分解によるガスの発生速度の経時変化

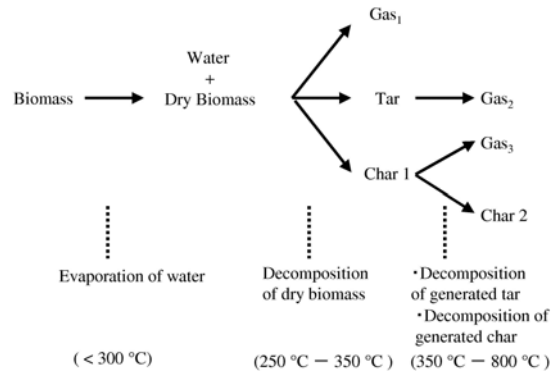


図5 本実験から得られた熱分解機構

=300°C) では、ほとんど減容しないことがわかる。t>55min では炭化が始まり、t>65min で、急激に減容が始まること分かる。これら一連の減容過程が撮影可能に成ったことにより、熱分解炉に置いて設計上重要なバイオマス層の諸物性値(熱伝導率, みかけ密度, 比熱)などの推算が可能となった。この体積の時系列データを元にして求めた減容速度定数のアレニウスプロットを図7に示す。これより、バイオマスの減容過程は、3段階で変化し、図2に示したみかけの熱分解速度と同等であることが分かった。図2で示した実験の場合、実験開始前と実験終了後の質量変化を経過した時間で求めた熱分解速度であり、途中のプロセスについては検討できない。しかし、図7に示した減容速度定数は、途中の履歴をすべて考慮してあり、さらに、熱分解過程が3段階で変化することも再現していることより、数mmクラスで数gのバイオマス層の真の熱分解速度の定式化が可能となった。

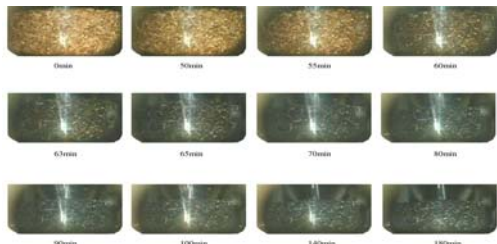


図6 熱分解中におけるバイオマス体積の経時間変化 (TS=600°C)

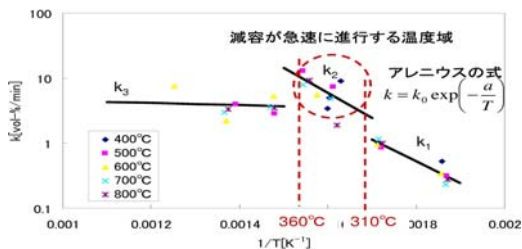


図7 バイオマス層の減容速度定数のアレニウスプロット

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5件)

- ① 田之上健一郎, 木質バイオマスの熱分解過程に生じる熱伝達機構および不均一反応, 粉体工学会誌, 45, 319-324, 2008, 査読無し
- ② K. Tanoue, T. Hinauchi, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi, Modeling of Heterogeneous Chemical Reactions Caused in Pyrolysis of Biomass Particles, Adv. Powder. Technol., 1-7, 2008, 査読有り
- ③ K. Tanoue, T. Hinauchi, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi, Heat Transfer and Heterogeneous Chemical Reactions Caused in the Pyrolysis of Woody Biomass, Proc. HiTACG2008, (Jan., Phuket) CD-ROM HiTACG_134, pp. 1-5, 2008, 査読有り
- ④ T. Hinauchi, K. Tanoue, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi, Transport Phenomena With The Heterogeneous Chemical Reactions Caused In The Pyrolysis of Biomass Particles, Proc. 2007 AIChE Annual Meeting, CDROM (No.513p), 1-7, 2007, 査読有り
- ⑤ K. Tanoue, T. Hinauchi, T. Oo, T. Nishimura, M. Taniguchi and K. Sasauchi, Influence of moisture content of woody biomass on heat transfer with the heterogeneous chemical reactions caused in the pyrolysis, Proc. 2007 AIChE Annual Meeting, CDROM (No.498d) pp.1-7, 2007, 査読有り

[学会発表] (計5件)

- ① 川中隆司, 田之上健一郎, 西村龍夫, 山崎 慶, 谷口美希, 笹内謙一川中隆司, 田之上, 機械学会中国四国学生会第39回学生員卒業研究発表講演会, 2009年3月5日, 山口
- ② 吉田篤史, 田之上健一郎, 西村龍夫, 学山崎 慶, 横田守久, 機械学会中国四国学生会第39回学生員卒業研究発表講演会, 2009年3月5日, 山口
- ③ 谷口美希, 田之上健一郎, 日名内竜也, 西村龍夫, 笹内謙一, 木質バイオマスの不均一反応のモデル化, 日本エネルギー学会第17回大会講演会, 2008年8月4日, 東京
- ④ 日名内竜也, 田之上健一郎, 西村龍夫, 笹内謙一, 谷口美希, 木質バイオマスの不均一反応における熱・物質移動日本エネルギー学会第17回大会講演会, 2007年8月3日, 福岡
- ⑤ 田之上健一郎, Thaung Oo, 日名内竜也, 西村龍夫, 笹内謙一, 谷口美希, 含水木質バイオマスの不均一熱分解反応中で生じる熱伝達機構, 日本エネルギー学会第17回大会講演会, 2007年8月2日, 福岡

[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]

ホームページ等

<http://energy.mech.yamaguchi-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村龍夫 (NISHIMURA TATSUO)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 90136135

(2) 研究分担者

田之上健一郎 (TANOUE KENICHIRO)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 70293892