

論文内容の要旨

論文題目 Steam Gasification of Biomass and Coal at Low Temperatures (バイオマス・石炭の低温水蒸気ガス化に関する研究)

氏名 伏見 千尋

第1章 緒言

石油に替わるエネルギー資源として、再生可能でカーボンニュートラルであるバイオマス及び埋蔵量が豊富で世界中に広く分布している石炭が注目されている。本研究では、これらの燃料を効率よく水素などの低分子気体へ変換する水蒸気ガス化に注目した。一般的に、(1)バイオマスを熱分解するとタールが多く生成する、(2)バイオマスの主成分であるリグニンや石炭は芳香族環を多く含むため、反応性の低いチャーを生成することが知られている。従って低分子気体の生成量を増加するには、反応性の低いチャーの生成を抑制し、タールの分解及び水蒸気改質反応を促進させることが重要である。

ガス化反応は吸熱反応であるため熱力学的には低温で行う方が望ましいが、低温でのガス化はタールの分解・改質反応の促進やチャー反応速度の向上には適さない。しかしながら、バイオマスや石炭を急速に昇温することにより、生成したラジカルをその場で改質・ガス化して反応性の低いチャーの生成(重縮合)反応を抑制することができれば、二次気相(タール分解・水蒸気改質)反応の促進とチャー反応速度の向上が期待できると考えた。

既往の研究では、同一の反応装置で遅い昇温速度(2-80 K min⁻¹)のみ測定した例や、別の反応装置を用い、異なる昇温速度で作製したチャーの反応速度を測定した例はあるが、同一の反応装置で遅速昇温から急速昇温までの昇温速度の影響を検討していない。また、熱分解の反応機構は解析されているが、水蒸気雰囲気下でのバイオマス・石炭のガス化反応機構はほとんど明らかになっていない。

そこで、新たに急速昇温が可能な熱天秤装置を開発し、この反応装置を用いて(1)異なる昇温速度(1-100 K s⁻¹)で作製したチャーの水蒸気ガス化での反応速度を測定し、反応速度に対する昇温速度の影響について検討することと、(2)水蒸気ガス化時の生成気体の経時変化を質量分析計とガスクロマトグラフを用いて測定し、水蒸気とバイオマス・石炭との反応機構を明らかにすることを目的とした。また、熱天秤装置よりも更に昇温速度の大きい流動層装置を用いて、バイオマスの水蒸気ガス化を行い、タール捕集剤として多孔質粒子を用いた際の、タールの放出の抑制と気体生成の増加も検討した。

第2章 バイオマスチャーの水蒸気ガス化の反応速度における昇温速度の影響

第2章では、バイオマスの主成分であるセルロースとリグニン及びバガス(実際のバイオマス)のチャーの反応速度における昇温速度の影響を測定・解析した。今回開発した急速昇温熱天秤装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置により最大約 100 K s⁻¹の昇温速度を得ることが可能となった。また、水蒸気を導入せずにアルゴン雰囲気下で熱分解反応を行い、両者を比較した。

その結果、リグニンの場合、急速昇温(100 K s⁻¹)すると揮発分への転化率が増加し、昇温後に生成するチャーのガス化完結時間が大幅に短くなることが分かった。また、1次反応を仮定してチャーのガス化反応速度を計算した

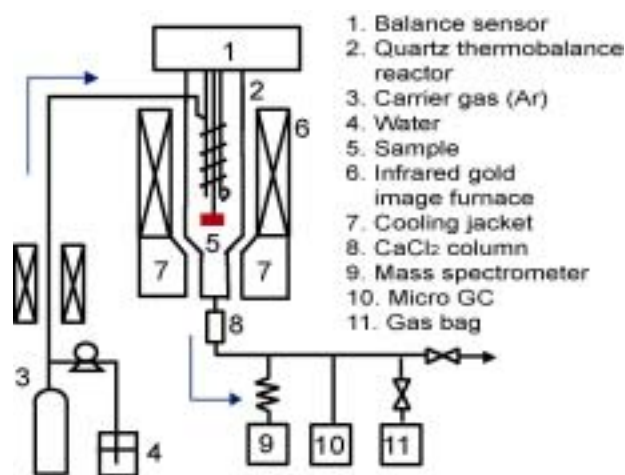


Fig. 1 急速昇温熱天秤装置図

結果、急速昇温すると遅速昇温と比較して反応速度が大幅に増大することがわかった。昇温直後のリグニンチャーの SEM 写真より、急速昇温することで急激に揮発分が放出され、ガス化反応に高活性であるマクロ孔を多く有する多孔質性のチャーが生成することと、そのチャーが凝集しないことが明らかになった。また、セルロースやバガスの場合でも、チャーのガス化速度が、リグニンと同様に昇温速度が大きくなるのに伴い増加することがわかった。

第3章 熱天秤・質量分析法(TG-MS)によるバイオマス水蒸気ガス化での気体生成の経時変化の測定

第3章では、バイオマスの熱分解と水蒸気ガス化時の生成気体の経時変化を熱天秤・質量分析法(TG-MS)で測定をし、熱分解・ガス化反応機構について考察した。また、生成気体量に対する昇温速度の影響も検討した。

まず熱分解反応機構に関して以下のことがわかった。セルロースでは加熱すると depolymerization が進行し、多くがターールとして気相中に放出され、その際に CO_2 , CO や H_2 が生成する。また、急速昇温をするとターールの放出温度と気相での二次熱分解反応が進行する温度領域が重なるため、 CO , H_2 や CH_4 の生成量が大幅に増加する。さらに、ターールが放出し終わった後の残渣は更に重合して約 5-10wt% がチャーとなった。一方、リグニンでは、加熱すると結合の弱い側鎖が切れて CO_2 , CO , CH_4 を放出しながら depolymerization と decomposition が起こるが、芳香族環を多く含むのでターールの生成はそれほど顕著ではなく固体残渣が多く残る。固体残渣はその後重縮合を繰り返しながら炭化してチャーになり余剰水素が大量に放出される。リグニンの炭化反応は遅いため設定温度に達しても完結することなく徐々に進行した。また、リグニンでは急速昇温をしても気体生成量が増加しなかったが、これはリグニンの側鎖の結合が比較的弱く depolymerization が遅速昇温の場合でも十分に進行し、急速昇温による促進効果が観測されなかったと考えた。次に水蒸気ガス化反応機構に関して以下のことがわかった。セルロースでは、水蒸気改質反応とシフト反応の進行により H_2 と CO_2 の生成量が増加して CO の生成量が減少する。また、リグニンではチャーとのガス化反応が主として起こるため、 H_2 , CO_2 の生成量が大幅に増加する。また、セルロースが約 50wt% を占めるバガスでは、熱分解・ガス化の挙動はセルロースに類似しており、急速昇温をすると気体の生成量が大幅に増加することがわかった。第2.3章で明らかになったセルロースとリグニンの熱分解・ガス化反応機構を Fig. 2 に示す。

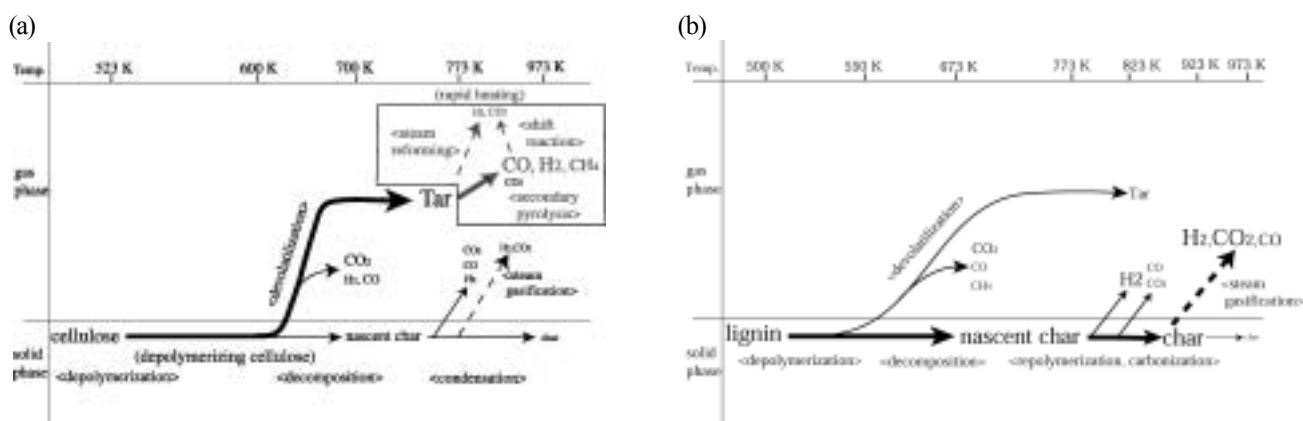


Fig. 2 熱分解・ガス化反応機構図 (a) セルロース (b) リグニン (点線は水蒸気との反応)

第4章 石炭チャーの水蒸気ガス化の反応速度における昇温速度の影響

第4章では、オーストラリア産褐炭である Loy Yang 炭と Yalloum 炭及び日本の亜瀝青炭である太平洋炭の水蒸気ガス化反応速度における昇温速度の影響を測定した。その結果、石炭ではチャーの反応速度は昇温速度の影響を受けないことがわかった。また、褐炭では最終的には全てのチャーが水蒸気によってガス化されたが、太平洋炭では灰分を多く含むため、ガス化の後半に反応性の低いコークが生成し、ガス化反応速度の著しい減少と反応後の未反応固体残渣が見られた。

第5章 TG-MSによる石炭水蒸気ガス化での気体生成の経時変化の測定

第5章では、TG-MS法で、石炭の熱分解・ガス化反応機構について考察し、生成気体量に対する昇温速度の影響を検討した。石炭の熱分解では、低温領域から cross-linking が起こり CO₂ を放出した。その後タール及び CO, CH₄, H₂ の生成がこの順に観測された。また水蒸気を入れると、873 K までは熱分解と同様の気体生成が見られたが、873 K を超えたところから H₂ と CO₂ の生成量が急激に増加した。また 923 K を超えると CO の生成量も大幅に増加した。このことから、シフト反応とガス化反応がそれぞれ 873 K 以上、923 K 以上で進行していると考えた。

また、気体生成量に関して、熱分解では急速昇温によって CO と CO₂ の増加が見られたが、これは急速昇温により高温で depolymerization が起こり、再重合する前に揮発したためだと考えられる。水蒸気ガス化の場合では H₂ と CO₂ の生成量が大幅に増加した。また、急速昇温によって H₂ と CO の増加は観測されたが、CH₄ や CO₂ の生成量に顕著な昇温速度の影響は見られなかった。以上第4,5章から明らかになった石炭の熱分解・ガス化反応機構図を Fig. 3 に示す。

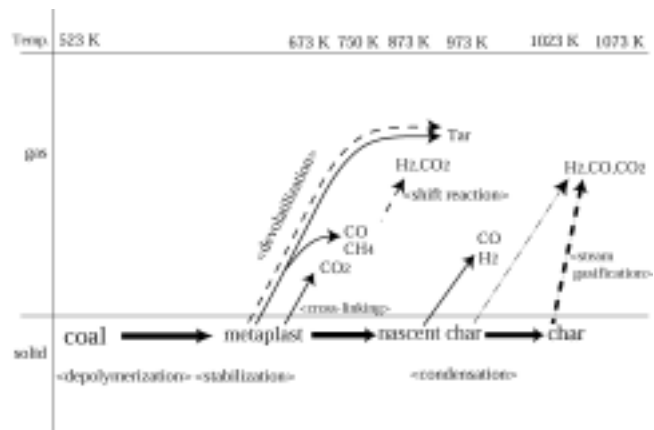


Fig. 3 石炭の熱分解・ガス化反応機構図
(点線は水蒸気との反応)

第6章 流動媒体に多孔質粒子を用いた流動層でのバイオマス水蒸気ガス化

第6章では流動層でバイオマスの水蒸気ガス化を行った。また、流動媒体に海砂と多孔質（アルミナ）粒子を用い、タールの放出量と気体生成について解析した。

その結果、アルミナを用いることにより 773-973 K で、タールの放出量が減少し、気体生成量が増加することがわかった。このことより、水蒸気共存下でもタールがアルミナ粒子により捕集され、チャーと共に粒子内に留まり、これが熱分解・ガス化されたことがわかった。また、873 K 以上で急激に気体生成量が増加したことから、この温度領域でバイオマスのガス化反応が顕著に起こっていると考えられる。さらに、CO の生成量については、773 K では増加し、873, 973 K では減少したことから、シフト反応が 873 K 以上で顕著に起こり生成気体の組成に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

流動層での結果は、熱天秤での急速昇温実験の場合と比較して、生成気体の炭素収率に大差はなかったが、水素収率が流動層では少なくなった。このことから、流動層では熱天秤よりも揮発分の滞留時間が長いこと、ラジカルの再重合など水素ラジカルが引き抜かれる二次気相反応が進行したと考えられる。

第7章 まとめと結論

新たに急速昇温熱天秤装置を開発し、既往の研究で測定できなかった急速昇温直後のバイオマス・石炭のチャーの水蒸気ガス化の反応速度を解析し、昇温速度が反応速度に与える影響を明らかにした。その結果、急速昇温でチャーの反応速度がバイオマスでは大幅に増加するが、石炭では影響を受けないことがわかった。また、熱天秤・質量分析(TG-MS)法によりガス化反応時の生成気体の経時変化を詳細に検討することで、バイオマス・石炭と水蒸気との改質・ガス化反応機構を明らかにした。特に、セルロースでは急速昇温により二次気相反応（タール熱分解・水蒸気改質）が促進するため、気体生成量が大幅に増加することがわかった。このことから、バイオマスでは急速昇温により低温でも十分に反応が進行することが示された。また、石炭でも、熱分解の促進により気体生成量が増加するので、急速昇温が効果的な方法であると言える。さらに、流動媒体に多孔質粒子を用いることにより、水蒸気共存下でも生成したタールが粒子内に捕集

され、チャーとともに粒子内に滞留するため、ガス化反応が進行すると H_2 と CO_2 の生成量が大幅に増加することがわかった。このことから、873-973 K での低温領域でもアルミナ粒子を用いることにより、従来よりも効率よくガス化反応が進行することが明らかとなった。