

バイオマスの熱分解過程におけるタールの局所生成メカニズムの解明

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 助教 渡部弘達

共同研究者 東京工業大学大学院理工学研究科 教授 岡崎健

1. 緒言

バイオマスは再生可能かつカーボンニュートラルなエネルギー資源であることから、化石燃料代替のクリーンなエネルギーとして注目を集めている。バイオマスのエネルギー変換技術としてはガス化が有効な手段である。ガス化反応そのものは吸熱反応であるため、効率の観点から低温ガス化が望ましい。しかし、600 度から 800 度程度の低温ガス化を行うと、タールが副生し配管を閉塞させる問題を引き起こす。つまり、バイオマスガス化プロセスの実用化はタール排出量低減技術の確立に依存しているといっても過言ではない。タール排出量削減技術に関する研究は二段ガス化法、高圧化法、触媒法などの試みがなされている[1-3]。このように発生したタールの捕獲、改質に関する研究は数多く行われている。しかしながら、タールの生成メカニズムには未解明な点が多い。タールはバイオマスの熱分解時に生成されており、熱分解時におけるタール生成メカニズムを解明することが本研究の目的である。バイオマスの熱伝導度は極めて低く、とくに木材の熱伝導率は $0.10\text{-}0.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度であり、銅の 1/2000 未満である。さらに、バイオマスは微粉炭と異なり、ペレット状や木材チップのまま使用される場合が多く、その直径は 8 mm 程度とスケールが大きい。つまり、Fig. 1 に示すようなバイオマス内部の熱物質移動特性や反応特性がタール生成などの熱分解特性に重要な役割を果たしていると考えられる。またチャーによるタールの分解反応の促進も報告されており [4]、バイオマス内部のタール分解反応も明らかにしていく必要がある。しかしながら、バイオマス内部の熱物質移動特性の把握は測定では困難である。そこで、数値シミュレーションが非常に有効なツールとなる。タールの生成および抑制に関する研究例は数多く存在するが、バイオマス内部の局所的なタール生成および分解特性などは未解明の領域である。そこで、本研究では、直径 8 mm の円筒状の杉の熱分解特性を検討する。まず、直径 8 mm の円筒状の杉と、

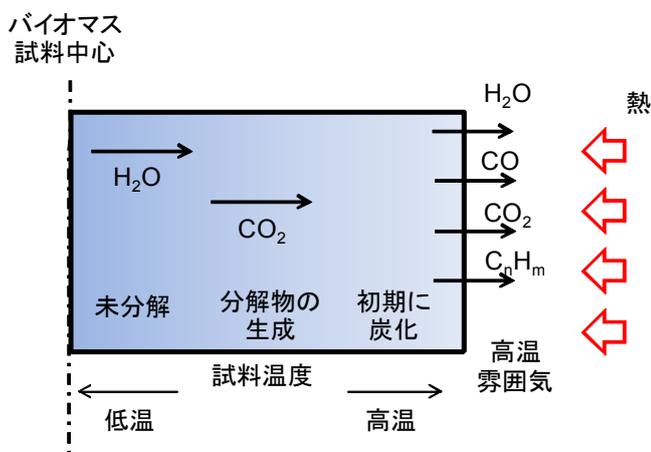


Fig. 1 Intra-particle transport phenomena during pyrolysis

タール分解などのバイオマス内部反応が無視できるスケールが 1 mm 以下のおがくずの熱分解特性の比較を行い、バイオマス内部の反応機構の重要性を検討する。次に、バイオマス内部の熱物質移動を考慮した熱分解の数値シミュレーションを行い、その妥当性について検討を行うとともに、バイオマス内部の熱物質移動および反応機構について検討を行う。また、タールはさまざまな化合物が混じり合っている化学物質の総称である。したがって、単一のタールとして取り扱った場合、その生成機構および分解機構のモデリングに限界があることが予想される。そこで、タールの生成および分解メカニズムを詳細に検討するために、タールを凝縮温度の違いによる軽質、中質、重質タールの三種類に分離する方法をドロップチューブ反応器を用いて検討する。

2. 熱天秤を使用した木質系バイオマスの実験

Fig. 2 に実験に用いた加圧型急速加熱熱天秤 (アルバック理工(株)、TGD-9600)を示す。実験試料には、長さ 9 mm、直径 $\phi 8$ mm の円筒状の杉を使用した。放出した揮発分は凝縮成分の付着を防ぐためリボンヒータによって 200°C に加熱された SUS 管を通過した後、冷却水に浸したフィルターを用いて揮発分中の凝縮成分を捕集した。本実験では、タールは上述の方法によってフィルターに捕集された凝縮成分であると定義した。K 型熱電対 ($\phi 0.5$ mm) を用いて、バイオマス内部の温度測定も行った。

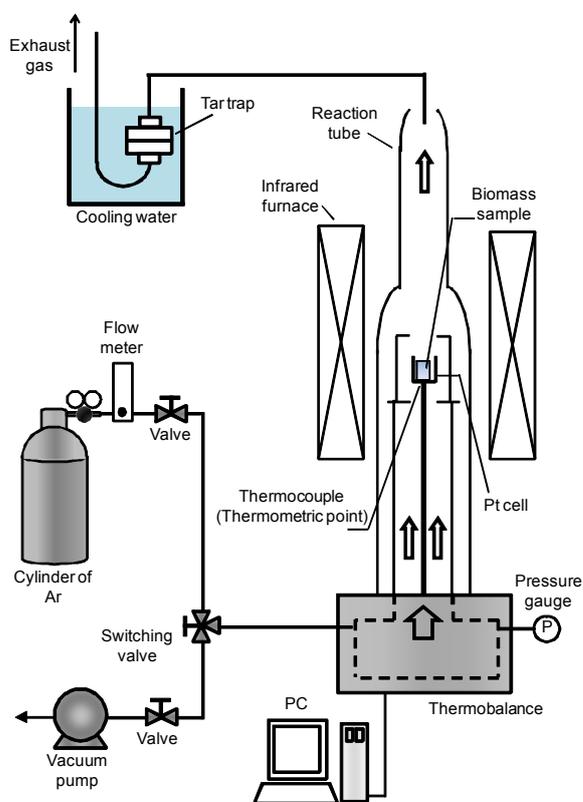


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus

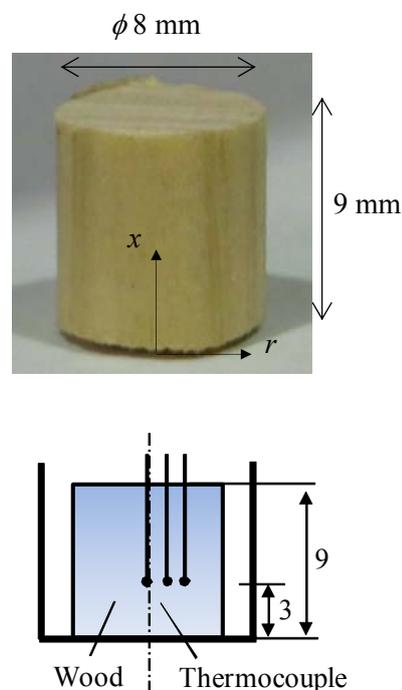


Fig. 3 Photograph of wood cylinder and thermocouple position

Fig. 3 に使用した円筒状の杉とバイオマス内部の熱電対挿入位置を示す。雰囲気ガスは Ar、雰囲気圧力を 1 atm とし、昇温速度を $1, 30 \text{ Ks}^{-1}$ と変化させ検討を行った。また白金セル温度により昇温速度を制御している。熱電対を用いてバイオマス内部の温度を測定する場合、正確な重量測定を行うことが難しいため、内部温度測定と重量測定は別々に行った。さらに、内部反応が無視できる直径が 1 mm 以下の杉のおがくずの熱分解実験を行い、直径 8mm の円筒状の杉との実験結果と比較し、バイオマス内部における反応機構の影響を検討した。

3. Drop Tube Furnace (DTF)を用いたタールの分解実験

気相におけるタールの分解反応を検討するため、Fig. 4 に示すドロップチューブ型反応器を製作した。本実験では、タールの分解反応に着目するため、熱分解時に多量のタールが生成するセルローズ (SIGMA-ALDRICH 社製、粉末状) を使用した。雰囲気ガスは Ar、雰囲気圧力は 1 atm とした。実験方法としては、試料(100 mg)の入った石英バスケットを反応場に落下させ、所定の位置につるすことで試料を急速昇温させる。試料が急速昇温されることによって揮発分が発生する。揮発分は、バスケットから炉出口までの距離 (x) における高温域において分解反応が進行する。このとき、 x の値を変化させることによって、揮発分の高温場で

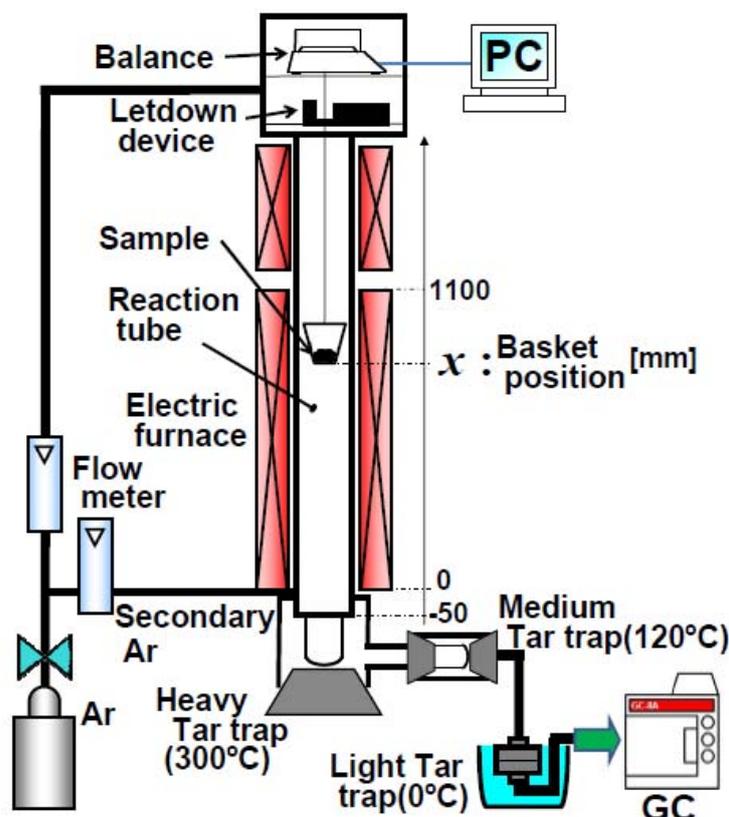


Fig. 4 Schematic diagram of experimental setup

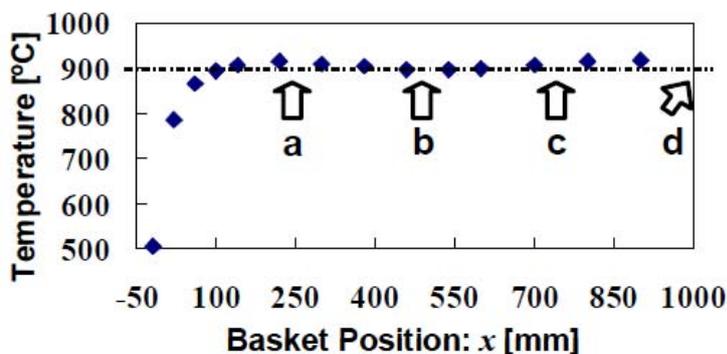


Fig. 5 Schematic diagram of experimental setup

の滞在時間を変化させて実験を行った。また二次 Ar を吹き込むことで高温ガスの冷却を行った。反応場のガス温度を Fig. 5 に示す。本実験では、タールを急速に分解するため、900°Cという高温に設定している。Fig. 5 に示されるように、反応場のガス温度は900°C一定であり、 $x = -10 \text{ mm}$ の位置での二次 Ar によってガスの温度は急速に低下している。ここで、a, b, c, d それぞれの位置にバスケットを投下することにより、揮発分の滞在時間を変更して実験を行った。揮発分のうち、300°Cにおいて凝縮する成分を重質タール、120°Cにおいて凝縮する成分を中質タール、0°Cにおいて凝縮する成分を軽質タールとして定義し、各々を分離して捕集した。生成ガスは島津ガスクロマトグラフ (GC-8A, TCD, FID)を用いて組成分析を行った。

4. 解析

解析対象 熱天秤内で加熱されている円筒状の杉 (Fig. 3)を解析対象としている。解析には、二次元円筒座標系を使用し、格子分割数は軸方向、半径方向にそれぞれ 80×40 とした。

解析方法 本研究では、熱分解反応を伴う固相内の熱物質移動を解析する。解析を行うに当たって、気相と固相は局所平衡にあるとした。すなわち、固相の熱容量は気相の熱容量よりも十分に大きいため、気相温度は即、固相温度と等しくなるとした。熱分解時にバイオマスの収縮は起こらないとし、バイオマスの固相の体積変化は空隙率 ϵ でのみ考慮した。

熱分解モデル 本研究では、Park らの提案している木質系バイオマスの熱分解モデルを使用した(Fig. 3) [5]。バイオマスが中間生成物(s)、ガスおよびタールに分解される。ここでの反応はすべて吸熱反応である。その後、中間生成物はチャーとなり、一部分のタールは二次分解によりチャーあるいはガスへと変換される。二次反応はすべて発熱反応である。

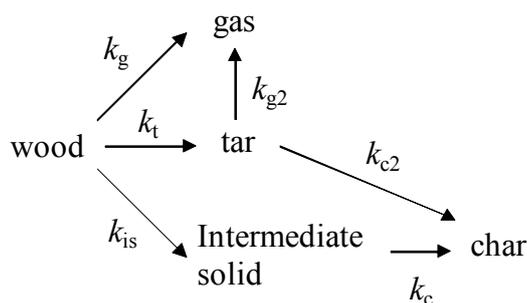


Fig. 6 Mathematical model of wood pyrolysis [5]

熱物質移動解析 固相成分としてバイオマス、中間生成物、チャーを考慮している。固相成分のそれぞれの質量保存式に対して、オイラー陰解法による数値積分を行った。気相成分として、タール、ガス、Ar を考慮している。バイオマス内部の熱物質移動解析では、解くべき変数を ϕ で代表させると、支配方程式は以下になる。

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U\phi)}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\rho V\phi)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_{\phi} \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\Gamma_{\phi} \frac{\partial\phi}{\partial r} \right) + S_{\phi} \quad (1)$$

$$\phi = m_{\text{tar}}, m_{\text{gas}}, m_{\text{Ar}}, T$$

Eq. (1)の離散化には有限体積法を用い、時間進行法には一次精度の陰解法を使用した。また、理想気体の状態方程式を用いて、バイオマス内部圧力を算出する。バイオマス内部圧力を用いて Eq. (1)における気相速度 U 、 V をダルシー則により算出した。またエネルギー保存式 ($\phi = T$)を解く場合、対流による熱移動は考慮せず、固相の熱伝導のみ考慮した。周囲ガスは Ar とし、雰囲気ガスからの対流熱流束および壁面からのふく射熱流束を温度境界条件として与えた。

5. 結果と考察

(1) バイオマス内部におけるタール分解反応の重要性

Fig. 7 に昇温速度 0.5 K/s における直径 8mm のバイオマス内部の温度分布を示す。昇温速度を低くすることで、均一なバイオマス内部の温度場を得ることができた。この条件下で、杉のおがくずと円筒状の杉の熱分解特性を比較することで、バイオマス内部で生じている反応のみを抽出することが可能となる。

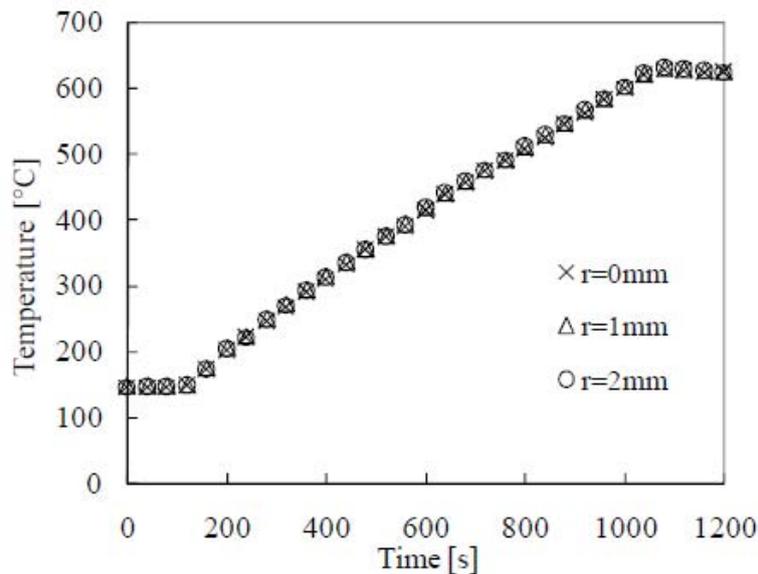


Fig. 7 Temperature history in wood cylinder at heating rate of 0.5 Ks⁻¹.

Fig. 8 におがくずと円筒状の杉の重量変化曲線を示す。両者とも同様の重量曲線を示しており、熱分解反応そのものには大きな差異が表れていないことが分かる。

Fig. 9 にチャーおよびタール収率の比較を示す。チャー収率に大きな差異は見られないが、タールに顕著な差異が見られる。おがくずよりも、円筒状の杉の方が 7%程度タールが減少していることが分かる。おがくずのタール収率を基準に考えると、20%程度減少しており、バイオマス内部におけるタールの分解反応の影響が顕著に表れている。

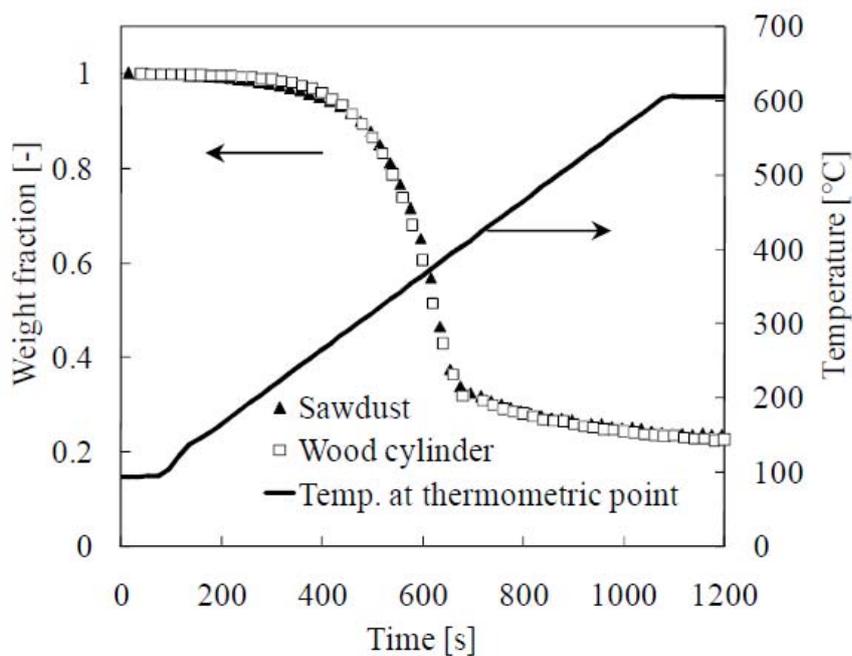


Fig. 8 Weight fraction history and temperature profile at heating rate of 0.5 Ks^{-1} .

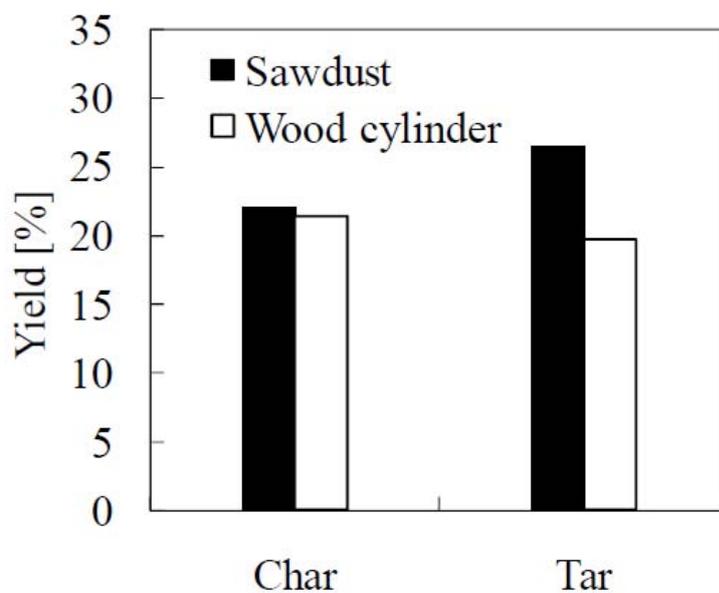
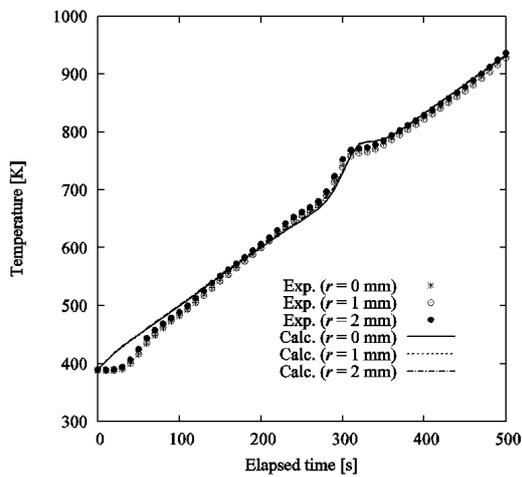


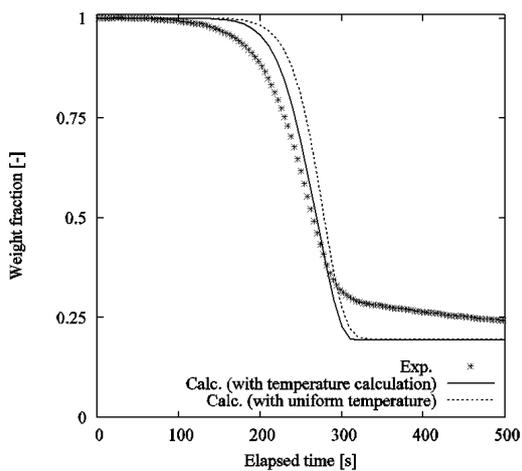
Fig. 9 Comparison of total tar and char yield at heating rate of 0.5 Ks^{-1}

(2) バイオマス内部の熱物質移動現象の数値シミュレーション

次に、円筒状の杉を対象としたバイオマス内部の熱物質移動現象の数値シミュレーションを行う。温度分布を均一とした数値シミュレーションと、Eq. (1)を解くことで温度分布を与えた解析結果を比較し、バイオマス内部の熱物質移動が熱分解特性に与える影響について検討を行う。Fig. 10 に試料の重量および内部温度の経時変化を示す。1 Ks⁻¹ の場合 (Fig. 10(a))、半径方向の温度勾配はほとんど表れていない。t = 300 s 付近でバイオマス内部温度が急激に増加している。これは、中間生成物がチャーへと変化する際の発熱反応によるものと考えられる。一方、30 Ks⁻¹ の場合 (Fig. 11(a))、半径方向の温度勾配が非常に大きくなっている。Fig. 10 (b)および Fig. 11 (b) に重量曲線の実験結果と解析結果を示す。温度分布を考慮した解析では、昇温速度によらず実験結果と解析結果は良好に一致している。

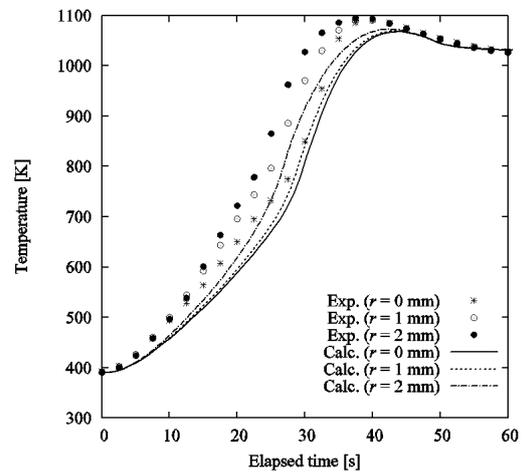


(a) Temperature history in the sample

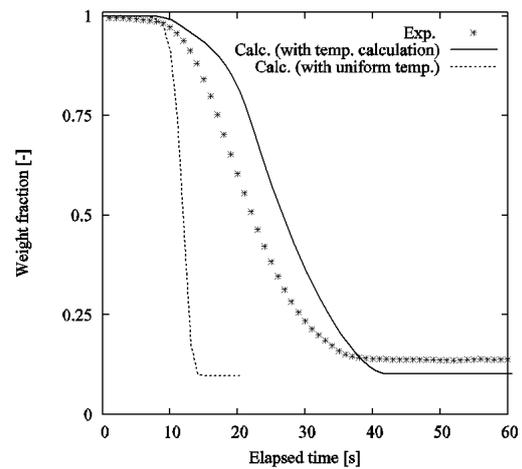


(b) Weight fraction history

Fig. 10 Temperature and weight fraction history at 1 Ks⁻¹



(a) Temperature history in the sample



(b) Weight fraction history

Fig. 11 Temperature and weight fraction history at 30 Ks⁻¹

しかし、昇温速度が 30Ks^{-1} の場合 (Fig. 11 (b))、温度分布を一定とした場合の解析結果は実験結果と大幅に異なっている。昇温速度が大きい場合、バイオマス内部の熱移動が熱分解特性に大きな影響を与えることが示されている。

Fig. 12 に昇温速度を 1Ks^{-1} , 30Ks^{-1} とした場合における熱分解後のチャーを示す。昇温速度が 1Ks^{-1} の場合、チャーは円筒状であり、熱分解前のバイオマス試料と比較して、その形状に差異は見られない。一方、昇温速度が 30Ks^{-1} の場合、チャーが膨張していることが分かる。昇温速度によって熱分解後のチャーの形状が異なっている。

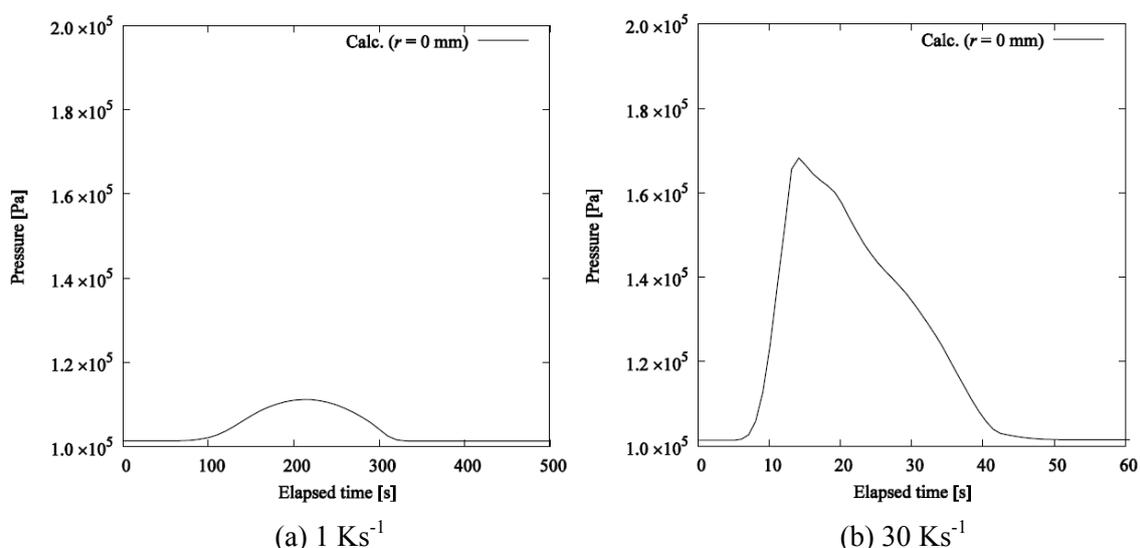
Fig. 13 に昇温速度を 1Ks^{-1} , 30Ks^{-1} とした場合のバイオマス中心における内圧分布の解析結果を示す。昇温速度が 30Ks^{-1} の場合、急激に揮発分、すなわちタールおよび熱分解ガスが生成されるため、内圧が最大で、大気圧の 1.7 倍程度まで上昇している。この内圧上昇が Fig. 12 に示すようなチャーの膨張を引き起こしたと考えられる。本解析では、チャーの形状変化は考慮していないが、バイオマス内部圧力が熱分解後のチャー形状を決定する際の重要な値となることが示されている。



(a) 1Ks^{-1}

(b) 30Ks^{-1}

Fig.12 Photographs of the wood cylinder after experiment (char)



(a) 1Ks^{-1}

(b) 30Ks^{-1}

Fig.13 Predicted pressure history at center thermocouple position

(3) 木質系バイオマスの熱分解における重質および軽質タールの分解メカニズム

(1)および(2)では、バイオマス内部のタールの生成および分解挙動およびタールが熱分解後のチャー形状に与える影響について検討を行った。その際、コールドトラップで捕集された凝縮成分をタールと定義した。ここでは、タールの生成および分解挙動を詳細に解明するため、セルロースの熱分解で得られたタールを凝縮温度で分離する手法について検討する。セルロース熱分解実験において、滞在時間を 5-20 秒の範囲で変化させた場合の軽質タール、中質タール、重質タール収率を Fig. 14 に示す。凝集温度ごとに分離した場合であっても、その収率および分解挙動は全く異なっており、タールの生成挙動を正確に評価する場合、タールを単一の化合物として扱うことが必ずしも適切でないことが示されている。Fig. 15 にセルロース熱分解実験における生成ガス収率を示す。エチレンに関しては滞在時間を増加させることで分解され、減少するがメタンへ水素および一酸化炭素などのガスは増加している。

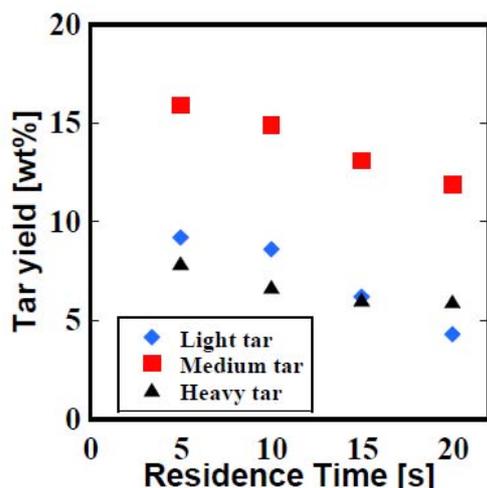


Fig. 14 The effect of residence time on tar yield

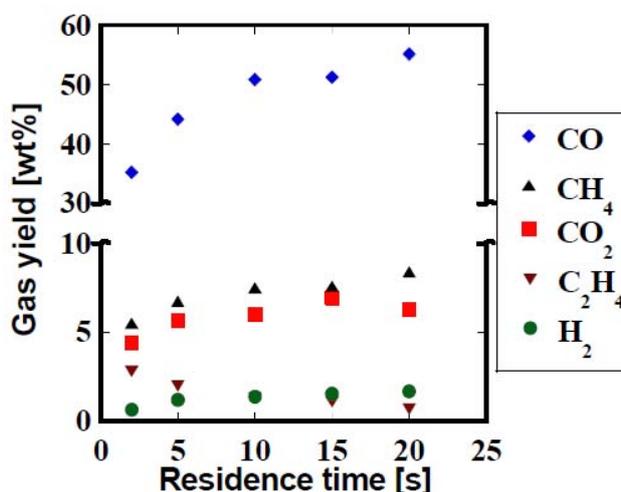


Fig. 15 The effect of residence time on gas yield

6. まとめ

本研究では、タールの局所生成メカニズムに注目し、バイオマス内部の熱物質移動現象および反応機構の解明を実験および数値シミュレーションにより行った。その結果、直径 8 mm 程度の円筒状の杉内部で発生するタール分解反応により、タールが約 20%程度減少することを明らかにし、バイオマス内部におけるタールの分解反応の重要性を示した。さらに、バイオマス内部の熱物質移動現象の数値シミュレーションを行い、モデリングの妥当性を示すとともに、内部熱物質移動現象がバイオマスの熱分解特性に大きな影響を与えることを明らかにした。また、バイオマス内部で生成するタールおよび熱分解ガスが、バイオマス内圧上昇を引き起こし、生成するチャーが膨張することを数値シミュレーションにより明らかにした。また、タールの生成挙動をより正確に評価する

ため、セルロースの熱分解後に得られるタールを、凝縮温度の違いから重質、中質および軽質タールとそれぞれ定義し、分離して測定を行った。その結果、それぞれのタールは異なる生成および分解挙動を示した。タールの生成および分解メカニズムを解明するためには、タールを単一の物質として総括的に扱うのではなく、タールを分離し測定を行うことで、タールの分解メカニズムをより詳細に検討できることが示された。

本研究は、(財)JFE21 世紀財団 2009 年度技術研究助成の支援により行われた。ここに、感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 波岡知昭ら、化学工学論文集 Vol. 30 (6) pp. 762-769.
- [2] Namioka T. *et al.*, *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol. 36 (2) pp. 1440-1448 (2003).
- [3] Brandt *et al.* *Energy and Fuels*, Vol. 14 pp. 816-819 (2000).
- [4] Chaiwat W. *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 49 pp. 3577-3584 (2010).
- [5] Park W. C. *et al.*, *Combust Flame* Vol. 157 pp. 481-494 (2010).

記号 k : pyrolysis reaction constant [s^{-1}], m_i : mass fraction of species i [-], S_ϕ : source term, T : temperature [K], U, V : gas velocity [ms^{-1}], x, r : cylindrical coordinate [m], Γ_ϕ : effective diffusion constant, ϕ : generalized variables, ρ : density [kgm^{-3}]