

木質バイオマスの熱分解ガス化

新潟大学 農学部 小 島 康 夫

1. はじめに

バイオエタノールやBDF(バイオディーゼル燃料)の生産が、直接・間接的に食料の高騰や不足、熱帯林の縮小を招き、環境問題にまでなってきています。地球環境を保全するための温室効果ガスの削減事業が、新たな環境問題を引き起すという状況の中で、EUや北米では第2世代バイオマスのエネルギー利活用の促進を謳いだしています。第2世代のバイオマスとはリグノセルロースのこと、木材やバガス、稲わらなどのセルロースとリグニンを含んだ非食用植物組織のことです。

木質バイオマスには製材端材、林地残材、建設廃材などが知られていますが、とりわけ重要な資源が除間伐材、ササ、竹類などです。日本の森林は、林野事業の縮小政策によって、除間伐事業や林地整備が停滞しており、森林が荒廃してきています。A/R-CDM(新植林、再植林による二酸化炭素吸収林認定)によって、日本の森林は、二酸化炭素吸収林として、90年ベースで最大3.8%が認められていますが、現状では2.7%前後しか、認定されない可能性があります。これは持続可能な森林経営が不十分であるという理由によります。その原因は、林地整備や除間伐などの施業が行なわれていなかったためです。森林整備を適正に行なうには、その作業コストを吸収するための除間伐材やササ・竹類の買い入れや利用が条件となります。これらの木質資源をエネルギー資源とするためには、一般材の集荷・搬出作業と異なり、材の損傷などを気にせずに、現場で結束機械や破碎機械などによる高収率化が行なえるため、搬出コストの削減を可能にしています。再生可能なエネルギー資源の確保に加えて、森林整備により二酸化炭素吸収林としての機能を付与することができます。これは、1石2鳥の効果が生まれると期待されます。

木質バイオマスのエネルギーとしての利用では、直接的に燃焼する木屑(チップ)ボイラーフuel、木質燃料ペレット、バイオブリケットなどが先行して実用化

されています。木質バイオマスの熱分解ガス化の技術も進んできており、期待も大きいのですが、実用化的手前で足踏みをしています。ここでは、なぜ、熱分解ガス化なのか、なぜ、実用化できないのか、ガス化の化学現象と合わせて解説します。

2. 木質バイオマスの熱分解ガス化

2.1. 炭化

反応論的には、熱分解は大きく炭化、ガス化、燃焼に分類されますが、厳密に区別するのは困難です。それは、連続した反応系の場合があるからです。これらを反応論的に整理しますとその関係が良く理解できます。

炭化とは「炭素化」のこと、木材が持っている元素のうち酸素:O(重量比約45%)と水素:H(重量比約5%)を取り除き、炭素:C(重量比約50%)だけを取り出すことです。のために木材を加熱する必要があります。その反応系に酸素や水素を含むガスが入りますが、炭として残らなければならない炭素が、ガス化して消失してしまいます。例えば、酸素を含む空気が入ると、燃焼反応によって、木材は二酸化炭素と水になってしまいます。また、水蒸気が入ると、木材からは水素や一酸化炭素などの可燃ガスができてしまい、炭は生成されません。こうしたガスが無い時だけ、木材は炭化します。

グルコースの例で考えてみると、グルコースは $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持ちます。ここから H_{12} と O_6 を $6H_2O$ (水)として放出すると C_6 が残ります。こうなれば木炭の収量は50%近くになりますが、これは実際には不可能です。

一方、外部からガスが入らなくても、木質バイオマス自身で持っている水素や炭素は、熱分解で炭素と反応してガス化することができます。これは、



という式で示されます。しかし、これでは炭ができませんし、実際にはあり得ない反応です。

熱分解過程では、様々な反応が含まれています（図1参照）。それらの反応での活性化エネルギーは、それぞれ異なります。熱分解初期の低温域で起こる反応は、加水分解と脱水反応です。ここで、実験的には3分子程度の水分子が離れます。

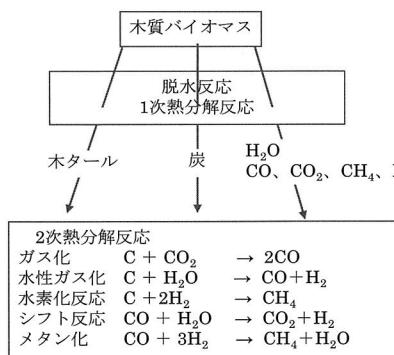


図1 热分解反応系統図



という反応では、ガス化と炭化が同時に起こります。実際には、メタンや水素の多くと炭素の一部は、酢液成分やタール成分に変わっていきます。この後に、温度が高温になるとCOやCO₂が脱離して、不飽和炭化水素^{*1}を生成します。グルコースをモデルとした全体の反応を図2に示しました。生成したブタジエンラジカル^{*2}の一部は、エチレンラジカルへと分解します。多様な不飽和炭化水素からDiels-alder反応^{*3}によって閉環し、多環芳香族へと成長して最後に炭になります。

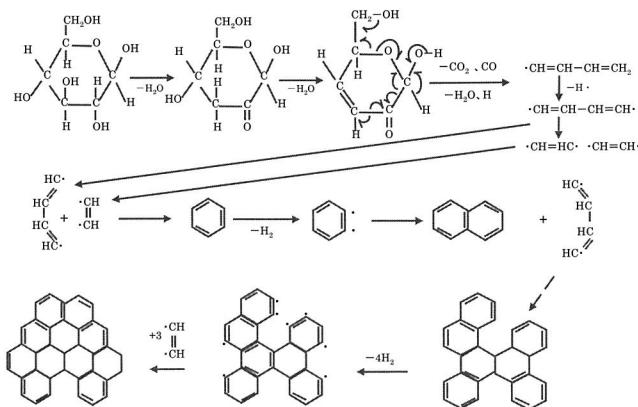


図2 グルコースからの炭化物形成機構の予想図

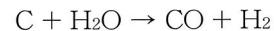
木質バイオマスは細胞壁、細胞壁を構成するミクロフィブリル、さらにそれを構成するエレメンタリーフィブリルが存在します。それらの組織の中での炭化反

応ですので、閉鎖系に近い反応系となります。その閉鎖された空間で、反応性の高いラジカル分子が縮合して炭になります。

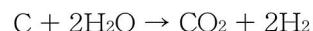
2.2. ガス化

ガス化では、ガス化剤を熱分解炉中に導入することで行われます。炭化でも、ガス化の反応は起きますが、これは厳密にはガス化ではありません。ガス化剤を導入する意味は、熱分解の初期で生じた炭化物をガス化させることです。すると図1に示したような反応が連続して起こります。従来の研究は、これを1ステップで連続的に行なう方法が採用され、結果的にタールの発生が避けられませんでした。このタールはガス中に混在して、様々なトラブルを引き起こしています。とくに発電で利用する場合、ガスエンジンでトラブルの発生が多いようです。流動層の適用、触媒の開発、フィルターの応用などが行われ、タールの発生量は、軽減が可能になってきましたが、それでも、完全に抑制することはできません。このタール発生の根本的な原因としては、原料であるバイオマス自身が水素、酸素を含んでおり、炭化過程で示したように、それが複雑な熱反応をするからです。そのためタールは様々な反応から生成され、その成分もフェノール類、フルフラール類、無水糖類、多環芳香族など化学的性質はもとより、熱的挙動も大きく異なる物質から、構成されることになります。一般的な熱分解のガス化温度（873～1,273K）条件下で、こうした複雑な反応系を制御する事は不可能です。

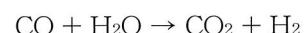
以上のような背景から、著者らは2段階ガス化を検討し、詳細な実験データを蓄積することにしました。その戦略としては、第1段階で炭化を行い、水素・酸素を放出して炭素を残します。この炭素をガス化剤と接触させて、気体燃料を得ようとするものです。このことにより、反応は以下のように極めて単純になります。



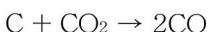
水性ガス1次反応



水性ガス2次反応



水性ガスシフト反応



Boudouard reaction^{*4}

発生炉ガス反応

1), 2), 3)は水蒸気との反応

4)は酸素との反応

しかし、このようなモル数を合わせただけの反応式ではガス化の反応を理解することはできません。図3に、著者らが推定した水蒸気ガス化の初期反応（式1）機構の1例を示してあります。これは、あくまでラジカル反応を前提とした推定機構を模式的に示したもので、炭の表面構造も含酸素官能基^{*5}も省略しています。

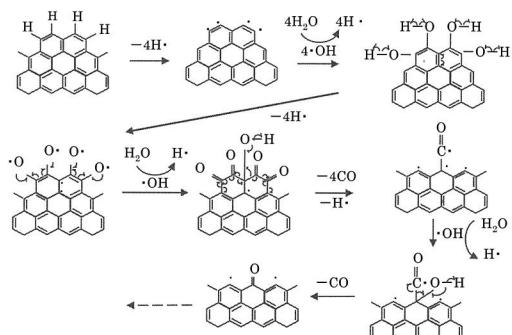


図3 予想される水性ガス化初期反応

第1段階で行なう炭化では、発生する木ガスを系外に取り出され、第2段階におけるガス化工程で、外部加熱用の燃料として、炭化物はそのまま第2段階でのガス化の反応炉へ移動されます。ここでガス化剤と接触させて、クリーンな水性ガスが得られることになります。全体のシステムを図4に示してあります。

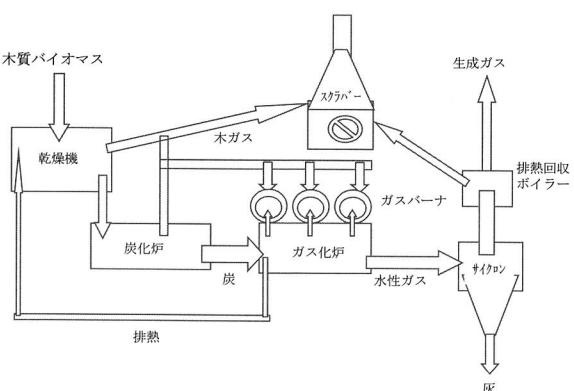


図4 2段階熱分解ガス化システム図

このシステムの特徴は、

1. 生産物の融通がきく：

設計変更をしなくても炭、活性炭、燃焼ガスの生産が可能になります

2. 反応制御が容易：

ガス化剤の注入制御で反応をコントロールでき、ガス化反応の停止応答が速く、高い安全性が保障できます

3. 任意のガス組成を得る：

生成ガスの組成比(H₂ / CO)が1.8 ~ 8.0の間で、任意の設定が可能になります

4. 副生成物が発生しない：

タールなどの発生が完全に制御でき、副生成物の処理コストの負担が少なくなります

5. ガス生成量が大きい：

ガス化反応は外熱式であるため、高カロリーの生成ガスが得られます

などが挙げられます。

上で述べたように、熱分解ガス化の反応が、単純で副反応が起こらないことで、生成ガスが極めてクリーンな状態です。そのために生成ガスのクリーンアップやリフォーミングの必要がありません。システムが単純で高効率なので、結果的に小型化が可能になります。また、次の章で詳細を述べますが、ガス化の温度と水蒸気投入量を調製することで、ガス組成を制御することができます。

弱点は2段階でガス化を行なうために1段目での炭化速度と2段目のガス速度を連携させなければならず、(炭化收率が20~25%を想定しており、この想定値からガス化速度は炭化速度の1/4から1/5に設定しなければなりません)、各段の反応速度の自由度が小さくなることです。したがって、無制限に反応を早める事は出来ません。

2.3. 2段階熱分解ガス化の特徴

著者らは、これまでに多様な木質バイオマスの熱分解ガス化を試みてきました。主なものでは、国内の針・広葉樹材、ユーカリなどの南洋材、ケナフなどの灌木類、廃菌床、廃ホダ木、合板、竹、ササなどですが、第2工程でのガス化については、大きな差異はありません。基本的に炭化物となってしまえば、同じ反応が似たような速度で進むだけです。ただ、原料に含まれている無機成分量が触媒効果を発揮したり、原料の物理的構造が炭化物の構造に影響したりして、差異が生まれる事もあります。

1)水蒸気ガス化

ガス化の温度が低いほど、水素および一酸化炭素生成量が多くなりますが、同時に二酸化炭素生成量は少なくなります。水性シフト反応（式3）は、発熱反応のために低温ほどその反応は進みますが、その場合は水素と二酸化炭素が増加することになり、一酸化炭素は減少します。しかし、水素以外は、逆の結果が得られる場合も多くあります。すなわち、Boudouard反応（式4）も同時に進行しています。これは高温ほど進みます。結果的に、ガス組成はこれらの二つの反応に、支配されることになります。

生成ガス中の水素と一酸化炭素のモル比は、温度1,073K° の時のガス化で増加します。とくに、この温度でのガス化では、水蒸気投入量にも大きく影響を受ける事になります。最大モル比は、温度1,073K° で毎分5mlの水を投入した場合に8.4の値が得られます。最小モル比は、温度1,173K° で毎分1.5mlの水投入した場合に1.7の値が得られます。ガス化条件を変えることで、水素／一酸化炭素 (H_2 / CO) のモル比が、1.7-8.4までの範囲で、調整できることになります。上で述べましたように、このモル比は水性シフト反応とBoudouard反応を制御することで調整しえていることになります。

2) 二酸化炭素ガス化

ガス化剤として二酸化炭素を利用する方法は、Boudouard反応だけで、一酸化炭素を生産するものです。水蒸気のガス化と異なり、未反応の二酸化炭素が生成ガスに混入して、発熱量を低下させてしまいます。外熱法では、ガス化の工程で、高い発熱量のガスを生産するということから、可能な限り反応率を高める必要があります。この2段階のガス化では、燃焼利用や最終的に得られる燃焼ガスのコジェネなどの燃焼工程から、第1段階で発生する木ガスから、第2段階のガス化で、二酸化炭素の回収と利用が想定されます。

参考文献

- 1) Yasuo Kojima, Yujiro Goto and Yoshihito Umemura, CGS (carbonization-gasification System) method for Fuel Gas Production from Wood Materials, Proceedings of International Symposium on Wood Science, and Technology, Yokohama, Japan, 251-252, 2005
- 2) Y.Kojima and Y.Goto: Production of Hydrogen from Kenaf Char by Thermal Gasification, Proceedings of Renewable energy 2006, Chiba, Japan, 1144-1147, 2006

説明

- *1 不飽和炭化水素：脂肪族 (C-Cを飽和炭化水素、それ以外は不飽和炭化水素) という。
- *2 ラジカル：ラジカル反応は電子が一個ずつ動くことによる反応である。ラジカルの大部分は不安定な状態なので、反応性に富む短寿命の中間体として存在しているから、かなりの速さで反応する。
- *3 Diels-alder (ディールス・アルダー) 反応：もともと代表的な[4+2]環状付加反応で、諸々の共役ジエンと親ジエンからシクロヘキサン骨格（ベンゼン環）立体選択性・位置選択性にえられる。環状化合物の合成戦略で、用いられる反応
- *4 Boudouard反応：石炭ガス化における吸熱反応で主反応ともいわれる。
- *5 官能基：官能基は物質の化学的属性や化学反応に注目した原子団の分類である。