

示差熱分析によるバイオマスチャーのガス化速度の評価

(長崎総合科学大学バイオマス研究室の研究内容①)

1. はじめに

バイオマスや石炭等のガス化のメカニズムとその速度過程は、固 - 気不均一反応、均一気相反応を含む化学反応工学の典型的な課題の一つとして、従来より多くの研究、多様なアプローチがなされている。示差熱分析装置を用いたチャー（固定炭素）のガス化速度評価もその一つである

バイオマスのガス化にあたって、揮発分は加熱だけで気化するから「ガスにする」という意味で重要なのは固定炭素「チャー」のガス化である。バイオマスの場合、揮発分が多いため（またそれに起因するタールの問題が著大なため）軽視する向きもあるが、発電用として効率最重視になれば、草本、木本いずれでもチャーは重量比で全体の約 20% (dry base) で、発熱量としては約 30%に相当するから、可能な限りガス化することが必須になる。

チャーのガス化反応については、石炭は勿論、バイオマスについても従来より多くの研究がなされている^{1),2)}が、その見解は統一されているとは思われない。例えば、含有灰の触媒性、ガス化剤である水蒸気と CO₂の反応性の差異、ガス化反応の初期と終期での速度変化、チャー表面積の効果、生成物である CO、H₂の阻害効果、等々について様々な実験結果と見解がある。それらのデータ・見解の差異の大半は、チャーの熱履歴、つまり、揮発分が放出され、そのガス化雰囲気（最初は揮発分共存）にさらされた反応場の、チャーの微細構造（具体的には、細孔面積、細孔径分布、表面の活性度、無機・金属元素の存在形態など）に起因する。勿論、これらは原料バイオマスの種類や産出地、又その部位（枝、葉、幹）によっても大きく異なるから、整理が困難なことは当然と言える。

2. 試験方法とデータ整理法

2.1 示差熱分析使用の利点と課題

示差熱分析装置によるガス化速度の評価は、微量（1回に 10mg 程度）のサンプル量で、簡易に再現性の高いデータが得られ、多くのパラメータ試験（温度、バイオマス・チャー種類など）が少労力・短時間で可能な利点がある。また、同一手法・条件（例えばチャーの作成法、雰囲気ガス条件）での試験とすれば、バイオマス毎の相对比较も容易であり、さらに反応の時間経緯（時間に対して指数関数的か、直線的かなど）も明確に評価できる。一方、一般の示差熱分析装置でのガス化特性の測定は、少なくとも反応律速の範囲（低温度、基本的には粒径に依存しない細孔内反応律速）では可能であるが、装置の性格上、数分以下の高速（高温）反応での評価は困難であり、また供試チャーサンプルの炭化の問題（どのようにサンプルを作るにせよ、示差熱での評価時には遅い速度で加熱するからある程度の炭化は避けられない）もある。これらは得られた結果の解析・評価の過程、また次段階である小型反応器、更には実機的设计にあたって考慮され

るべき事項である。

2.2 実験方法

示差熱分析装置（株式会社リガク製、TG1820）を用いた。試験装置の外観を図1に示す。使用サンプルおよび実験操作手順は下記の通りである。



① サンプル

各種バイオマス（粒径は一部を除き 300 μ 以下に粉砕）。
試験に使用した一部のバイオマスの性状を下表に示す。

表1 使用バイオマスの元素分析結果例 (dry base %)

| | N | C | H | O | 灰分 | 発熱量 MJ/kg |
|-----|------|-------|------|-------|-------|-----------|
| スギ | 0.05 | 48.88 | 8.79 | 44.59 | 0.7 | 18.43 |
| 稲わら | 0.84 | 37.24 | 4.88 | 33.43 | 23.60 | 14.62 |
| 麦わら | 0.36 | 36.04 | 4.79 | 40.72 | 18.10 | 13.93 |
| 葦 | 3.99 | 40.2 | 5.2 | 35.57 | 14.00 | 14.95 |
| 剪定枝 | 3.36 | 46.67 | 5.98 | 36.39 | 7.00 | 18.44 |

② 示差熱分析装置操作条件の設定

- ・白金試料皿 5 mm ϕ × 10 mm 高さ、サンプル量 約 10 mg
- ・ガス化剤 CO₂100%ガス、及びCO₂ 20%（残 Ar）ガス、常圧、流量 120Ncc/分

③ ガス化の操作

- ・CO₂ 含有ガスを流しながら、昇温速度 20K/分で所定温度まで昇温、設定温度で相当時間保持
- ・相当時間（重量減の速度により異なる）経過ガス化試験終了後、必要に応じ CO₂ 含有ガスを空気に切替えて燃焼処理（ガス化未了炭素分のチェックのため）

示差熱分析装置を用いる試験法は具体的には諸種考えられ、各所でいろいろな方法が用いられているが（例えば途中まで窒素、所定温度に達してから CO₂ 含有ガスに変更、或いは別途チャーを作成して供試など）、いずれも長短がある。今回の方法では、ガス化の対象は揮発分放出後のチャーであり、2~3 mgと少量とはなるが、操作が簡便・容易な利点がある。以下はこのような装置、実験手法によって得られた結果であり、再現性も良好である。

2.3 データ整理法

得られたデータは下記の方法により整理した。

固定炭素（簡略化して炭素 100%とする）のガス化反応は下記で示される。



(2.1) 式のガス化反応が、チャー重量につき一次反応とし、その反応速度定数を k とすると、

$$\ln C_0/C = kt \quad (2)$$

ここで C_0 ; 初期炭素重量、 C ; 時間 t での炭素重量

$C/C_0 = 0.5$ (即ち、50%反応) までに要する時間を $\tau_{1/2}$ とすると、

$$k = 0.693 / \tau_{1/2} \quad (3)$$

ここでは、各実験値（時間—重量減曲線）より、(3)式から k を求めた。実際にはそれぞれの条件（バイオマス種類、温度など）で特有の時間—重量減のカーブとなり、明らかに (2) 式で示されないものもある（特に木質系）。例えば、下記のようにバイオマスにより異なる細孔構造に関するパラメータ Ψ を導入する解析も一般的ではあるが、ここでは各バイオマスの差異の概要を把握するため、上記 (3) 式で整理した。

$$-dC/dt = kC(1 - \Psi \ln C/C_0)^{1/2} \quad (4)$$

3 試験結果と考察

3.1 バイオマス種類の影響

CO_2 20% (残 Ar) での結果例を図 4 に示す。示差熱分析装置を用いたガス化速度の評価の報文は数多いが、グラフ中に既往文献³⁾ との比較の一例を破線で示した。試験温度域は本試験より低い、見かけの活性化エネルギーも大差なく良く対応していると思われる。もみ殻、稲わら、麦わらなどは、木質に比較してガス化され難く、石炭の内ではガス化の容易な褐炭 (lignite) とほぼ同程度である。

図 5、6 には CO_2 雰囲気での代表的草本および木本系のガス化速度を示した（一部図 4 と重なる名称があるが、サンプルは別である）。稲わら等と木質バイオマスの速度比は上述 CO_2 20% の場合とほぼ同様である。

そのほか各種のバイオマスについての測定結果例を図 7 に示す。これらのサンプルについては来歴が必ずしも明らかでないものもある。ただ本試料に限らず、バイオマスは生育場所、採取場所、また根・茎など部位によっても性状が異なるから多くの場合「例」に過ぎないともいえる。なお、これらは化学反応律速の範囲での試験結果であり、例えば木質バイオマスの場合、 $850^\circ C$ を越えると、本示差熱分析装置の特性上、ガス化剤の拡散に律速されることとなる。

全体的な傾向として、セルロース・リグニン主体の典型的木質は全般的に反応性が高く、草本系は、サトウキビやネピアグラスなどの反応性が高いものと、稲わら、麦わら、葦、もみ殻などの低いものとの差が大きい。また、含有灰分量とは相関しないようである。

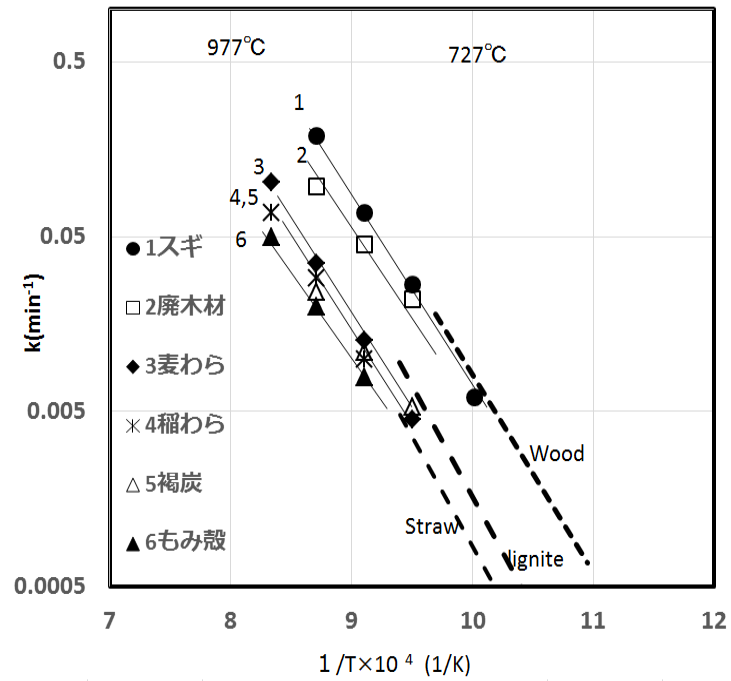


図4 CO₂20% (残 Ar) でのガス化速度および既往文献との比較例
 図中破線は文献³⁾ (ガス化剤 CO₂21%、粒径約 50 μ ± 10 μ) より。

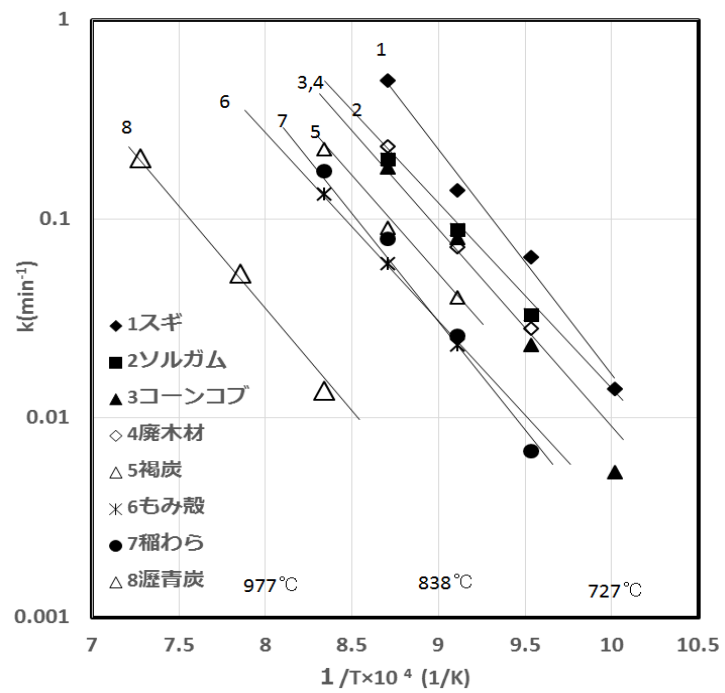


図5 代表的草本および木本系のガス化速度 (1/2) (CO₂100%)

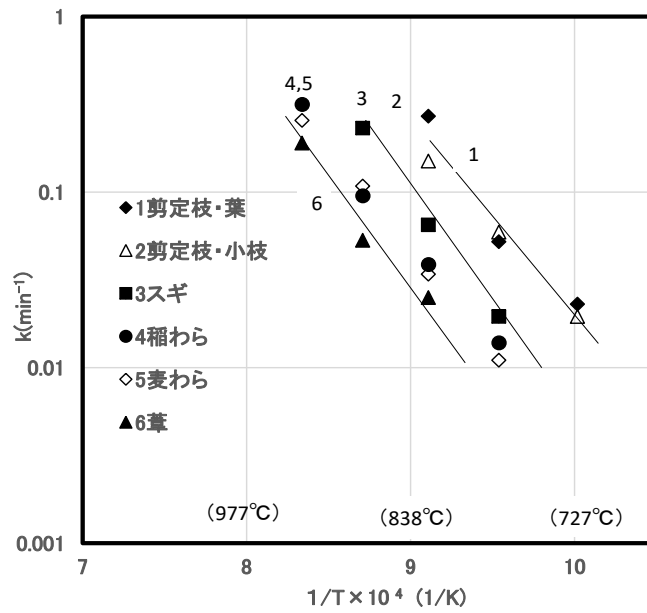


図6 代表的草本および木本系バイオマスのガス化速度 (2/2) (CO₂100%)

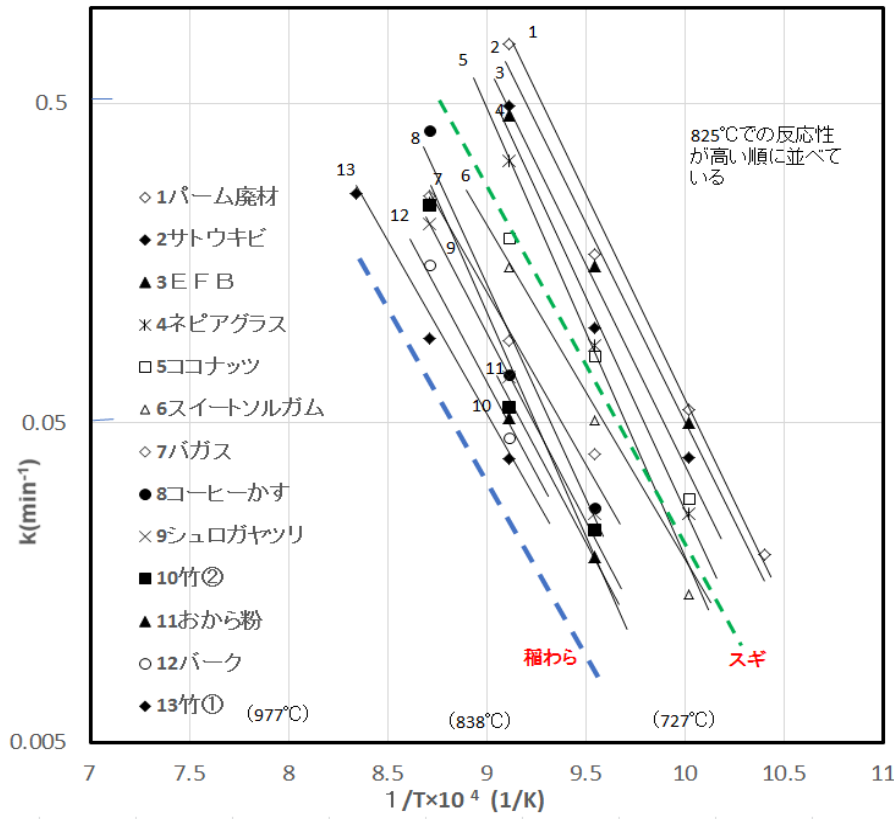


図7 各種バイオマスのガス化速度 (CO₂100%)

3.2 その他関連の試験結果

以上ではバイオマス種類をパラメータとした結果について記述した。その他、関連の諸試験を行ったが、途中段階の評価も含め概要のみを下記する。

数種バイオマスについて、同様の方法で計測した結果、

- 1) 本実験範囲では、粒径が 300 μ 以下と、2~3mm では差が殆どなかった。
- 2) ガス化速度は CO₂ 分圧の 0.3~0.4 乗に比例した。M. Barrio らの示差熱分析を用いた白樺の試験では CO₂ 分圧の 0.38 乗比例となっている⁴⁾ *
- 3) 原バイオマスに酸処理（酢酸を用いた）を施すと、大幅にガス化速度が低下した。
- 4) バーク（樹皮）については、樹種、採取場所などで極端な差があった。

* Barrio によれば、水蒸気は CO₂ より反応性が高く、また分圧の影響が CO₂ より大きく、0.5ata では反応速度は CO₂ の約 5 倍である。これよりすると、木質バイオマスの場合、今回の実験から単純に外挿すれば、常圧水蒸気で実質的なチャーの反応率を得るには、950℃で数秒、830℃で数十秒を要することになる。なお、本研究室でも稀薄水蒸気（0.05~0.15ata）のデータは相当量取得しているが整理できていない。

4. まとめ

示差熱分析装置を用い、CO₂ をガス化剤とするバイオマスチャーのガス化反応特性について、実験・評価を行った。計測データは、温度依存性など概ね整然としており、例えば、CO₂ の濃度をかえても、ガス化しやすさの序列が変わることはない。従ってそれぞれのバイオマスの物性値に準じるものといえるが、ただチャーの物性・挙動は複雑であり、このような手法で得られた一つの知見に過ぎないともいえる。

いずれにせよ、実用的な観点からは、示差熱分析装置に限らず、自らのガス化プロセスに適した条件、使用するバイオマスについて、より多くの情報を獲得できる装置・機器を有し、関連のデータを蓄積するとともに、総合的な解析・判断力をもつことが重要かと思われる。

文献

- 1) 例えば、奥村ら、日本機械学会論文集（B編）79、2798（2013）
- 2) 梶谷、電中研報告 M04007（2004）
- 3) E.Henrich et al., Progress in thermochemical biomass conversion, vol.1, pp.221-236（2001）
- 4) M. Barrio et al., ibid., pp.32-60（2001）

【文責】 長崎総合科学大学 特命教授 村上 信明

メール MURAKAMI_Nobuaki@Nias.ac.jp

[研究内容へ](#)

[ホームページトップへ](#)