

バイオマスの熱分解・ガス化反応におけるタールの挙動

神原 信志, 守富 寛

Shinji Kambara and Hiroshi Moritomi

■ 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 ■

1. はじめに

バイオマスガス化技術は、20世紀初頭からすでに開発が始まったが、1970年代の2度のオイルショックを契機に、石油代替エネルギーとしてその技術開発が盛んに行われた。現在では、カーボンニュートラルな再生可能エネルギーとして、第二の技術革新の時代を迎えていることは周知の通りである。これらの技術開発を通じて、様々なコンセプトのバイオマス熱分解・ガス化システムが提案されてきたが、最終的にはタールトラブルをいかに取り除くかがプロセス開発の成否を左右する。

タールの生成メカニズムおよびその組成・収率についての系統的な研究は1980年代に積極的に行われ¹⁾、1998年にはMilneらによるレビューによってタールについての総合的な理解が進んだ²⁾。最近では、タールの分解反応メカニズムについても理解が深まりつつある³⁾。

本報では、木質バイオマスの熱分解・ガス化反応過程におけるタールの生成挙動に関する種々の実験から、タールを効率的に分解する方法を提案する。まず、木質バイオマスの熱分解挙動およびタールの生成挙動とその組成について実験結果を示す。その後、タールの生成メカニズムをもとにその分解法を考察し、木粉バイオマスと多孔質粒子との共熱分解によるタール分解特性を示す。

2. 熱分解挙動

まず、タールの生成を支配する最も基本的な物質である熱分解ガスの生成挙動を示す。

図1は、石英ばね式吊り下げ型熱天秤を用い

て、窒素ガス雰囲気(1.5 L/min)で、0.03 gの木粉バイオマス(スギ, -0.25 mm)を室温から1127 Kまで昇温した時の重量変化である。昇温速度は、5, 10, 20 K/minに変化させた。重量が大きく変化した500-700 Kの間のデータを図に示したが、この試料では500 K付近で揮発化が始まり650 K付近で終了している。重量減少割合は79.4% (水分0.4%を含む)であった。図1を詳細にみると、500-560 Kの重量減少領域、560-610 Kの重量減少領域、そして610-650 Kの重量減少領域の3領域に分けることができる。木質バイオマスは、針葉樹も広葉樹もその比率に違いはあるが、表1に示すように主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成されている⁴⁾。すなわち、図1は473-533 Kで熱分解するヘミセルロース、513-613 Kで熱分解するセルロース、553-773 Kで熱分解するリグニン⁵⁾の3つの成分の熱分解挙動が集積されたプロファイルとしてみる事ができる。

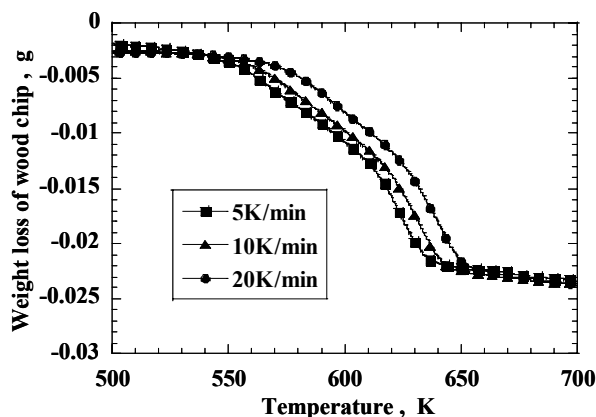


図1 杉木粉の熱分解プロファイル

表 1 針葉樹と広葉樹の化学組成 (wt%)

化学組成		針葉樹材	広葉樹材
セルロース		31-49	33-49
ヘミセルロース	ペントサン*	5-13	17-29
	マンナン	4-10	1-2
リグニン		20-35	17-27
その他		1-5	1-6

*キシロース, アラビノース, ラムノースを含む

一方、昇温速度が速いほど分解温度は高温側にシフトしていることがわかる。一般に昇温速度が速いほど重量減少（揮発ガス量の放出）は大きくなる傾向にあるが、木粉の熱伝導率が低いことや粒径が大きいために、昇温速度をあげると熱天秤の設定温度よりも木粉粒子温度が低くなった可能性がある。図 1 に示した熱分解プロファイル（揮発ガスの量と組成）は、次に述べるようにタールの生成に大きく影響するため、タールの生成挙動を的確に評価するには、実際のプロセス条件を網羅する熱分解条件としなければならない。

3. タールの生成経路

タールとは、熱分解、部分酸化、ガス化で生成する有機物のことをいい、ベンゼンの沸点（80.1℃）よりも高い炭化水素である²⁾。図 2 は、バイオマスの熱分解反応過程での生成物を固相、液相、気相別に分類し、それらの生成経路を示した図である。バイオマスを

常圧で熱分解すると、まず一次生成物として CO, CO₂, H₂O および含酸素化合物を主とする揮発ガス (Primary vapors) が放出される。固体としてチャーが残存する。ある温度雰囲気中で一次生成物の気相反応が進むと、二次生成物（低級炭化水素、芳香族炭化水素、オレフィン類、無機ガス、コーク）を経由して、最終的には三次生成物（CO, H₂, CO₂, H₂O）の生成に至る。このように、タールはバイオマスから発生した一次熱分解生成物を起源に気相反応によって合成される。図 2 の横軸は反応温度や滞留時間、酸素・水蒸気分圧などのプロセス変数によって変化するが（例えば反応温度が高いほど二次生成物、三次生成物へと変化する）、これはタール収率や組成がプロセス変数に大きく影響されることを示している。Elliott は熱分解炉およびガス化炉のタール組成についてレビューし⁶⁾、反応温度によるタール組成の変化を図 3 のようにまとめた。これより、773 K 程度で一次生成物が二次生成物に転換し、1073 K 程度で二次生成物が三次生成物に転換すると言えそうである。したがって、タールの挙動を的確に評価するには、前述した熱分解条件の設定に加え、タール生成段階でのプロセス変数の影響、すなわち揮発ガスの滞留時間や温度、雰囲気の影響を定量的に把握する必要がある。

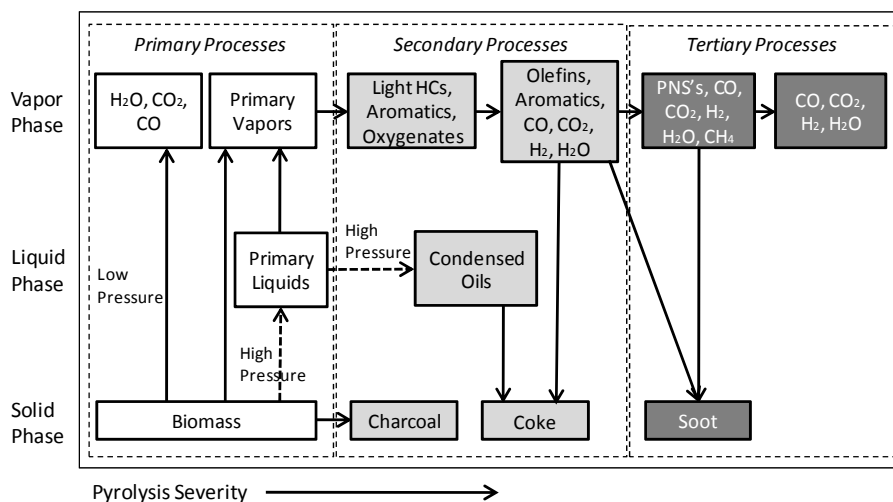


図 2 バイオマスの熱分解過程における生成物の経路²⁾

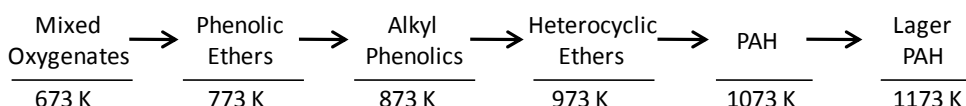


図 3 反応温度によりタール化の経路とその組成⁶⁾

4. タールの組成

熱分解温度に対するタール組成の変化を調べるために、各温度でタールを発生させ、D 化溶媒で溶液化したタールを $^1\text{H-NMR}$ で分析した。平均粒径 $31\ \mu\text{m}$ に調製した杉木粉 $1.0\ \text{g}$ を、長さ $500\ \text{mm}$ 、内径 $45\ \text{mm}$ の石英管中央に設置した分散板上に固定し、上方から窒素ガス $1.0\ \text{L/min}$ を流し熱分解を行った(図 4)。ヒーターには昇温速度の速いゴールドファーネスを用い、最終温度は $573 - 973\ \text{K}$ の間で $100\ \text{K}$ きざみに設定した。室温から最終温度まで到達する時間は $5\ \text{min}$ であり、最終温度に達してから $25\ \text{min}$ 保持した。熱分解で生成したガスは、熱分解温度と同じ温度の空間で反応し、温度が低下した石英管下部(設定温度より約 $200\ \text{K}$ 低い)には比較的重質のタールが付着し、その後で設けられた室温のインピンジャーでは軽質タールが回収される。図 5 には、 $873\ \text{K}$ で熱分解した時の石英管下部で回収されたタール(タール A とする)とインピンジャーで回収されたタール(タール B とする)の様子を示す。

熱分解温度変化に対するタール組成の変化は次の手順で調べた。

- (1) タール A を重アセトンに溶解する。
- (2) タール B を重アセトンに溶解する。
- (3) アセトン不溶のタール A を重 THF に溶解する。
- (4) それぞれの溶液を濾過後、エバポレーターで $30\ \text{min}$ 吸引し濃縮、デシケータ内で乾燥させる。
- (5) それぞれの乾燥タールを混合し、重 THF に溶かし $^1\text{H-NMR}$ で分析する。

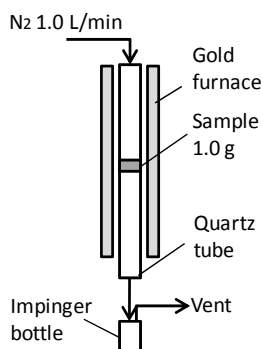


図 4 タール生成・回収のための熱分解装置

図 6(a), (b) に $673\ \text{K}$ および $873\ \text{K}$ で生成し

たタールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。様々な化学シフト (δ 値) にピークが見られ、タールは様々な化学成分で構成されていることがわかるが、それらのピークは $\delta_1 = 1-3$, $\delta_2 = 3-6$, $\delta_3 = 6-8$ の 3 つのグループに大別できる。 δ_1 は主に脂肪族の化合物、 δ_2 は糖類、 δ_3 は芳香族化合物として分類できる。 $673\ \text{K}$ のタールのスペクトルは、各化学シフトグループのピーク幅が広く、 $873\ \text{K}$ のタールに比較してより多くの種類の成分で構成されていることがわかる。

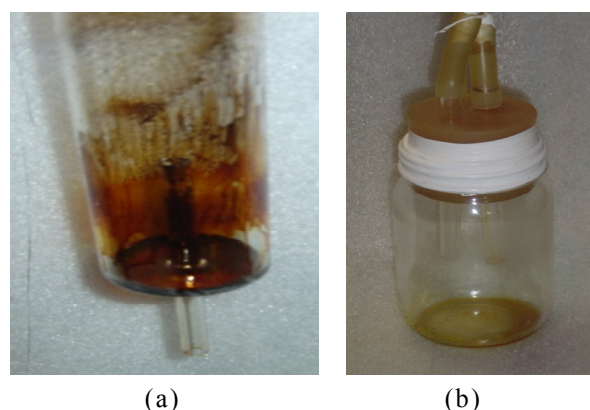


図 5 (a) 石英管底部に付着したタール A, (b) インピンジャーに回収されたタール B

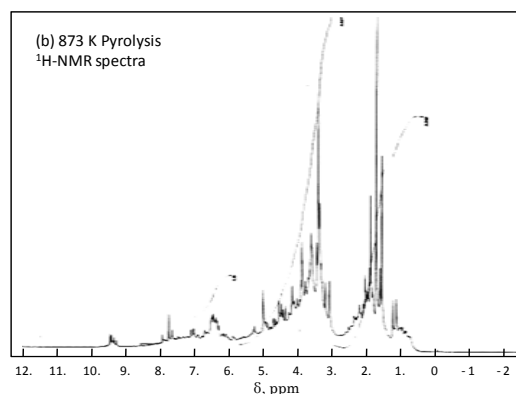
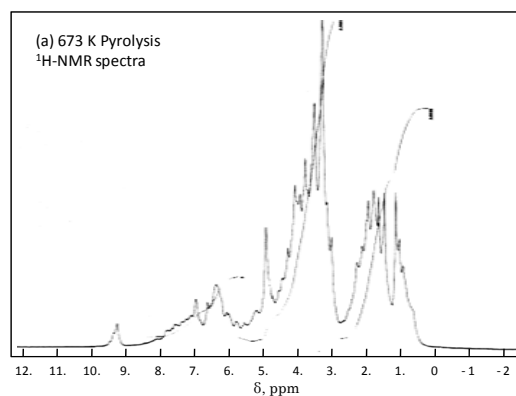


図 6 杉木粉を (a) $673\ \text{K}$, (b) $873\ \text{K}$ でそれぞれ熱分解し回収したタールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

本実験では、573 K ではタールはまったく回収されなかった。すなわち、図 1 で示した最初の重量減少領域で発生したガスはタールに変換されなかったと考えられる。673 K で発生したタールと軽質タールはともにアセトンにすべて溶解した。773 K ではタール A にアセトン不溶分があったが、THF にはすべて溶解した。また、873 K および 973 K のタール A では THF 不溶の固化した炭化物が観察された。これらの挙動を考察すると、定性的ではあるが、図 2 と図 3 で示したタールの生成過程を経ているものと理解できる。

さて、バイオマスの熱分解・ガス化プロセスでのタールトラブルを解決するには、タールを分解する技術が必要である。上述したタールの生成過程とその組成を考えると、一次生成物から三次生成物に向かうほど、タールの分解は困難になることが推測される。したがって、一次生成物が揮発してすぐ、熱履歴を受ける前に捕捉し分解する技術が効率の良い方法であると思われる。

4. タールの分解

バイオマスから揮発した一次熱分解生成物を速やかに捕捉する方法として、バイオマスに多孔質粒子を混合し、共熱分解する実験を行った。実験装置（熱天秤）は 2 項と同じである。多孔質粒子は、 γ -アルミナ、セピオライト、カオリナイト、シラスバルーン、活性白土、珪砂の 5 種を用いた。木粉バイオマス（杉）0.03 g と多孔質粒子 0.07 g をよく混合して、熱天秤内石英バスケットに充填した。表 2 にこれらの多孔質粒子の性状を示す。

図 7 は、木粉のみの熱分解および木粉と 5 種類の各多孔質粒子との共熱分解時の重量変化を比較した結果である。一次熱分解生成物が揮発する 550 K 以上の重量変化について示した。すでに図 1 で示した結果と同様に、木粉はこの温度領域で急激な重量減少を示す。それに対し、多孔質粒子との共熱分解ではシラスバルーンを除いた 4 種類の粒子について重量減少プロファイルは大きく変化した。

セピオライトまたは γ -アルミナとの共熱分解では、木粉の揮発化が終了する 700 K での減量は木粉のみの減量の約 1/2 であり、木粉から発生した一次熱分解生成物が多孔質粒子に捕捉されていることがわかる。セピオライトと γ -アルミナは他の粒子に比較して比表面積と細孔容積が大きく、これらの物性が捕捉

性能に影響したと考えられる。このほか活性白土、カオリナイトでも 700 K 付近までは一次生成物の捕捉効果が認められた。

700 K 以上の重量変化プロファイルも粒子の種類によって大きな違いが見られた。セピオライトの重量減少率は少ないが、 γ -アルミナ、活性白土、カオリナイトは温度上昇につれて重量は急激に減少した。セピオライトは、一次熱分解生成物を粒子表面や細孔に捕捉しながら炭化が進むため高温域での重量変化が少ないものと考えられる。それに対し、 γ -アルミナ、活性白土、カオリナイトは粒子にいったん捕捉された一次熱分解生成物が温度上昇によって再熱分解したのと考えられる。多孔質粒子の共熱分解によりタール分解を最も効率よく行う理想的なメカニズムは、木粉の一次熱分解生成物を捕捉し、触媒効果によりタールを生成しない無機ガスに改質して放出する機能である（CO や H₂ に改質されれば最も効率が良い）。図 7 においては、 γ -アルミナがこのような機能を有する可能性があるが、今後、共熱分解で生成するガスおよびタールの収率と組成を調べる必要がある。

表 2 多孔質粒子の性状 (wt%)

Particles	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Dp
γ -Alumina	2.2	84.7	—	210–250 μ m
Sepiolite	52.5	1.7	22.8	—180 μ m 99%
Kaolinite	54.1	35.4	—	50 μ m (Ave.)
Shirasu-balloon	75 - 77	12 - 14	—	—75 μ m
Activated clay	84.1	6.5	1.3	—90 μ m 98%

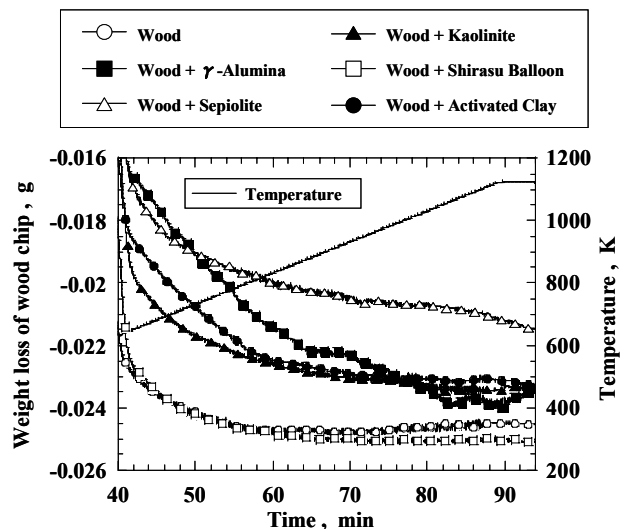


図 7 木粉と多孔質粒子の共熱分解プロファイル

5. おわりに

バイオマスの熱分解・ガス化プロセスを成功に導くためには、生成するタールの処理を適切に行う必要がある。タールの生成メカニズムに従うと、一次熱分解生成物の段階で捕捉・分解・改質し、二次・三次生成物を生成させない方法が最も効果的であると考えられる。

一次熱分解生成物を捕捉する方法として、バイオマスと多孔質粒子の共熱分解を提案した。比表面積と細孔容積の大きいセピオライトと γ -アルミナは、700 K までに他の粒子種よりも一次熱分解生成物をより多く捕捉した。セピオライト粒子に捕捉された一次熱分解生成物は、700 K 以上でもあまり分解されず、粒子内で炭化が進んだと考えられた。一方、 γ -アルミナ粒子に捕捉された一次熱分解生成物は、700 K 以上で再放出された。理想的には、共熱分解によって多孔質粒子にバイオマスからの一次熱分解生成物が速やかに捕捉され、粒子表面および粒子細孔で分解・改質され、無機ガスとして放出できれば良い。今後、多孔質粒子共熱分解時のタール収率や組成、ガス組成を詳細に調べる必要がある。

謝辞

本研究は、NEDO バイオマスエネルギー高効率転換技術開発事業による助成を受けて行われた。ここに記し謝意を表する。

参考文献

- 1) 例えば Chan W-C R., Kelbon M., Krieger B. B., *Fuel*, **64**(11), 1505-1513 (1985).
- 2) Milne T. A., Evans R. J., Abatzoglou N., NREL/TP-570-2353, *IEA Task33 publications* (1998).
- 3) Li C-S, Suzuki K., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **13**, 594-604 (2009).
- 4) 城代進, 鮫島一彦編, 木材科学講座 4 化学, 海青社, p.21 (1993).
- 5) アジアバイオマスハンドブック, p.103, 日本エネルギー学会 (2008).
- 6) Elliott D. C., *Proc. ACS Symp. Series*, 376 (1988).