

37. 木質バイオマス部分酸化ガス化でのタール生成挙動

Tar production of partial oxidation of woody biomass using a downdraft gasifier

山崎高*, 高津宏和*, 山形定*, 村尾直人*, 太田幸雄*

Takashi Yamazaki*, Hirokazu Kozu*, Sadamu Yamagata*, Naoto Murao*, Sachio Ohta*

ABSTRACT; Changes in the amount and composition of tar according to superficial velocity (SV) were investigated in a downdraft biomass gasifier. SV of the downdraft gasification with air was varied in the range of 0.3 - 0.7 m/s, and tar was recovered at the gasifier outlet. The tar was classified as gravimetric tar and gas-chromatography-detectable (GC-detectable) tar. The lowest gravimetric tar yield (0.7%) was obtained at 0.4 m/s SV and the highest at 0.7 m/s. GC-detectable tar yield was highest (1.5%) at 0.7 m/s. One-ring aromatics and naphthalene accounted for more than 80% of GC-detectable tar mass. Some constituents of GC-detectable tar showed specific trends according to SV, although the main composition did not show extreme change. The effect of SV on the production of gases and particles was also studied.

KEYWORD: woody biomass, tar, downdraft gasifier, superficial velocity

1 はじめに

森林は水源涵養、洪水・土砂流出の防止など様々な国土・環境保全機能を持つことで知られている。国土の67%が森林に覆われている日本は森林に恵られてきたといっても過言ではない。しかし、四半世紀にわたる国内林業の停滞は過密森林を増加させ、現在、その影響による森林の機能低下が危惧されている。地震、台風などの災害が頻発する日本において、今後の森林整備・保全は不可欠である。

一方、今年2月に発効した京都議定書のCO₂削減目標に向けて、日本は森林経営を行っていくことで森林のCO₂吸収能を活用していくことが、林野庁より示されている¹⁾。森林経営の活発化は、択伐や間伐によって発生する木質バイオマスを増加させる。除間伐材のような、広く薄く分布する木質バイオマスをエネルギー利用する場合、輸送コストの観点から見れば、小規模分散型施設での利用が望ましい。しかし小規模かつ高効率のエネルギー化システムは未だ技術的に確立されていない。

木質バイオマスのガス化は小規模でも高効率の変換を行うことのできる技術として期待されている。燃焼によるバイオマス発電ではスケール・メリットを生かせる大規模プラントでなければ経済的に成立しなかったが、ガス化の場合、生成ガスを変換効率の高い内燃エンジンや燃料電池に適用すれば小規模施設でのバイオマス利用が可能である。ガス化の方法には様々なものがあり、その中でダウンドラフトガス化炉を用いた部分酸化ガスは100kW規模の発電施設に適しているとされている²⁾。

ガス化の問題点として、副生成物であるタールの存在が挙げられる。タールは数百種類以上にも及ぶ有機化合物の集合体であり、粘着性を持つことからプラント機器の運転に悪影響を及ぼし、また多種の発がん性物質を含むことから廃棄処分するさいに環境面への影響が懸念される物質である³⁾。タール生成量を最小化することは、ガ

* 北海道大学大学院工学研究科環境フィールド工学専攻

Div. of Field Engineering for Environment, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

ス化炉の安定した運転また経済的成功を収めるうえで、極めて重要な要素である。そこで本研究では、ダウンドラフト型ガス化炉からのタール生成量を最小化する条件を明らかにすることを目的に、空塔速度の変動によるタール生成量・組成の変化を調べた。空塔速度とは、様々な規模のダウンドラフト型ガス化炉の運転状態を示す指標として、Reed が提案したものである⁴⁾。

2 方法・装置

2.1 ガス化発電システムとその操作

木質バイオマスガス化発電システムを図 1 に示す。ガス化炉で生成したガスは、灰除去器、ガス冷却器、ガスフィルターを通過したのち、定格出力 2.3kVA の発電機に送られる。ガス化炉にはバッチ式のダウンドラフト型ガス化炉を使用した(図 2)。ガス化炉は直径 250mm の円筒形反応器であり、高さは 1050mm、直径 70mm ガス化炉スロート、直径 12mm の 4 つのノズルを備えている。空気を前段に設置したブロワを用いてガス化炉に供給し、バルブを用いて供給量を制御した。感温部の先端をノズルと同じ高さになるように熱電対を設置し、炉内温度を測定した。炉内の一点について温度測定を行ったので、測定温度は炉内温度を代表しているとはいえず、参照温度として扱った。

ガス化炉の操作方法を次に示す。初めに、原料としてトドマツのチップ約 4kg をガス化炉に投入した。実験に使用したチップの特性を表 1 に示す。原料投入後、チップに点火し、ブロワを用いて空気を 10 分間、供給した。これをスタートアップ操作とし、毎回の実験で同様の操作を行った。このスタートアップ操作で生成したガスは不純物質を多く含むため、発電システムに導入すると各機器に悪影響をおよぼすことから、ガス化炉から大気へ直接、排出した。スタートアップ後、ガスエンジンを作動させることが可能な空気供給量の範囲(3.0 - 7.0 m³/hr)に流量を調節した。空気供給量は原料消費速度を決定し、空気供給量に応じて 20 - 50 分間の定常運転が可能であった。定常運転終了後、空気の代わりに N₂ ガスを供給して鎮火した。

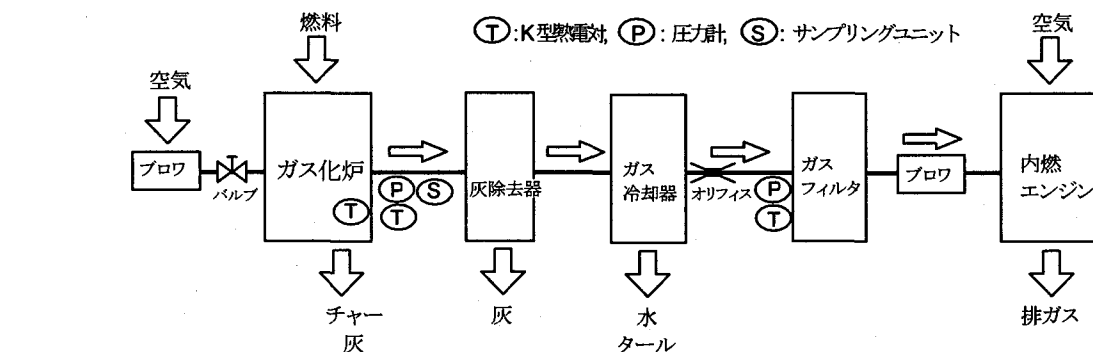


図 1 木質バイオマスガス化発電システム

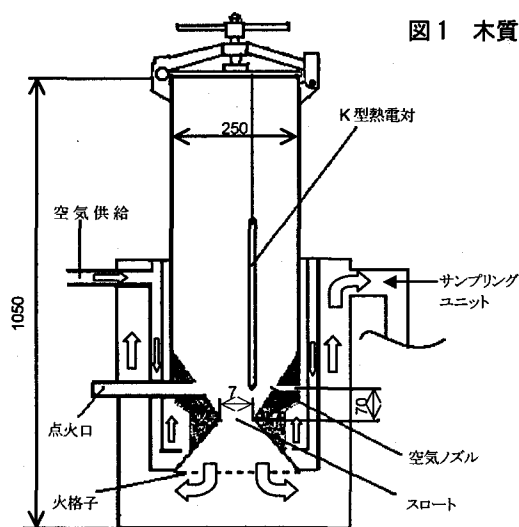


図 2 ダウンドラフト型ガス化炉

表 1 トドマツチップの特性	
サイズ [mm]	20×20×5
含水率 [%]	9-13
工業分析 [wt%, db]	
揮発分	79.3
固定炭素	20.4
灰分	0.3
元素分析 [wt%, db]	
C	51.0
H	5.7
O	43.0
N	0.0
Ash	0.3
高位発熱量 [MJ/kg, 乾燥基準]	21.2

2.2 ガス化生成物の測定方法

(A) ガス

生成ガス(H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2)の測定を GC-TCD(GC-14A, 島津製作所; カラム: Active carbon 30/60; キャリアーガス: Ar)を用いて, 5 分毎に行った。Active carbon は N_2 と O_2 の分離ができないが, molecular sieve カラムを用いて適宜, 生成ガス中の O_2 濃度を測定した。その結果, O_2 濃度は 1% 以下であったので, クロマトグラムの N_2 と O_2 の全てのピークを, N_2 のものとした。ガス中の水分量は, タール分を除去した生成ガスを無水塩化カルシウム 10g を充てんした吸湿瓶に導入して水分を吸収させ, 測定前後の吸湿瓶の重量差から求めた。生成ガス量はオリフィスの前後に設置したデジタルマノメーターを用いて連続測定した。

(B) タール・粒子

タールおよび粒子の測定は, ガイドライン⁵⁾に準じた方法で行った。タールおよび粒子のサンプリングシステムおよび分析フローを図 3, 図 4 にそれぞれ示す。生成ガス量のモニタリング値から, 等速吸引となるサンプリング流量を算出し, 3 分毎に流量を調節した。フィルターには石英製円筒ろ紙(25×90mm, Whatman), インピンジャー中の溶媒には 2-プロパノールを使用した。サンプリング終了後, ソクスレー抽出器を用いて, 円筒ろ紙に捕集されたタールを 2-プロパノールに抽出した。この溶液をインピンジャー中の溶液に加え, この混合溶液をタール試料とした。このタール試料の溶媒をロータリーエバポレーターで除去したのち, 残渣の重量測定を行った。ソクスレー抽出後のフィルターは, 乾燥(110℃, 12 時間)後, フィルター重量を測定した。サンプリング前および抽出・乾燥後のフィルターの重量差から粒子濃度を算出した。さらに, 乾燥後のフィルターを顕微鏡で観察した。タール成分の定性には GC-MS を, 定量には GC-FID を用いた。

タールは, Gravimetric タールと GC-detectable タールに分けて評価した。Gravimetric タール(重質タール)とは, その分子量が大きいため GC-MS では定性不可能なタールを指す。ガイドライン⁵⁾によれば, Gravimetric タールは, タール試料の溶媒を除去したあとの残渣分として定義されている。一方, GC-detectable タール(軽質タール)はタール試料に含まれる化合物のうち GC-MS/FID で分析可能なものを指す。ロータリーエバポレーターによる低圧下での溶媒除去の際に, 大部分の GC-detectable タールは溶媒と同時に蒸発するが, 一部の GC-detectable タールは蒸発しない。このような場合, 残渣の質量には, 一部の GC-detectable タールが含まれることになるので, Gravimetric タール濃度が過剰評価される。そこで, 溶媒蒸発後の残渣分の GC-detectable タール重量を測定して, Gravimetric タール重量を補正した。

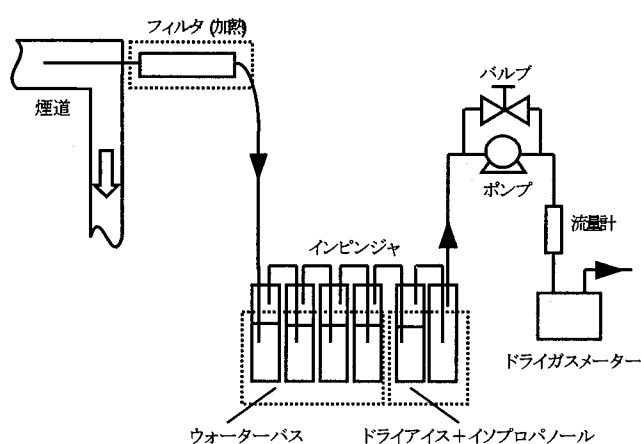


図3 タール・粒子サンプリングシステム

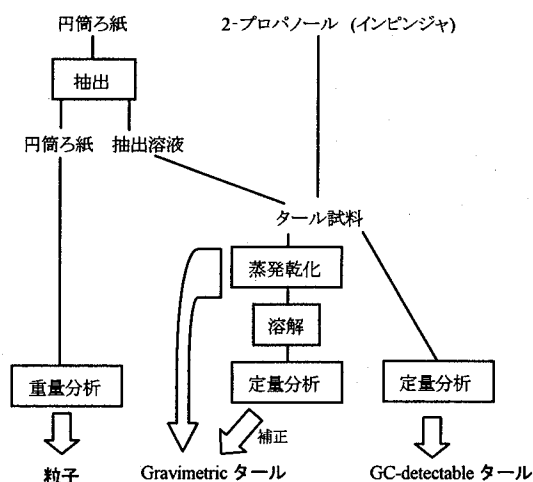


図4 タール・粒子分析フロー

3 実験結果

空気供給量 $3.0 - 6.7 m^3/hr$ の範囲で行った測定結果を表 2 に示す。空塔速度の値は, ガス生成速度をガス化炉スロートの断面積($0.00385 m^2$)で除した値であり, $0.30 - 0.74 m/s$ であった。空塔速度の上昇と共に, ガス化炉の参

照温度は上昇した。消費した原料の完全燃焼に必要な理論酸素量に対する実際の酸素供給量の割合(当量比)は0.33 - 0.41 であり、空塔速度が変化しても明確な変化は見られなかった。

3.1 ガス

図5には、空塔速度の変動が生成ガスの組成に与える影響を示す。空塔速度が0.3m/sから0.7m/sに増加した際、 H_2 と CO はそれぞれ15%から21%、8%から11%に増加し、 CO_2 は17%から13%に減少した。 CH_4 には大きな変化は見られなかった。 H_2 と CO の増加は、高温ほど反応が促進される水成ガス反応($C+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO$)によるものであると考えられる。ガス組成の変化は、空塔速度0.3 - 0.4m/sで顕著であり、0.4m/s以上ではほぼ一定であった。生成ガスの低位発熱量は3.5 - 4.7MJ/m³であり、空塔速度0.4m/s以上ではエンジンを作動するのに適した発熱量のガスが得られた。

3.2 タール生成量

図6に空塔速度がGravimetric タールおよびGC-detectable タールの生成量に与える影響を示す。Gravimetric タール生成量については、空塔速度0.4m/sで最小(0.7g/kg-乾燥原料)となり、0.7m/sで最大(3.0g/kg-乾燥原料)となった。一方、GC-detectable タール生成量は、空塔速度の増大とともに増加し、0.7m/sで最大の1.5 g/kg-乾燥原料であった。Reedは空塔速度0.05 - 0.44m/sでのタール生成量を調べており、最小値が得られた空塔速度は0.44m/sであったと報告している⁴⁾。この結果は本研究で得られた傾向と一致するものである。

空塔速度の増加は、炉内温度を上昇させ、滞留時間を減少させる。炉内温度の上昇はタールの変換反応を促進、つまりタール生成量を減少させる効果をもつが、滞留時間の減少は反応時間を短くし、タール生成量を増加させることになる。したがって空塔速度0.7m/sでタール生成量が最も高かったことは、滞留時間の減少の変動が炉内温度上昇の効果を上回っていたと考えることができる。

滞留時間の減少は、ガス化炉内のガス流れが不均一となる現象(チャネリング)を頻繁に引き起こすことで知られている⁶⁾。このチャネリング現象はガス化炉の酸化領域および還元領域で起こると考えられ、酸化領域でのチャネリングが発生すれば、酸化に先立ち起こる熱分解反応で生成するタールの酸化剤(O_2)が炉内に均一に行き渡らずタールの酸化反応が起こりにくくなる。一方、還元領域でチャネリングが発生すれば、エッジ効果によりガスがチャー層を避けてガス化炉壁付近を通過する。このためチャーとの反応で分解されるべきタール生成量がそのまま炉外へ排出される。次節で示すタール組成の変化は、チャネリングが発生したことを支持している。

表2 各空気流量における実験結果

	実験名						
	A	B	C	D	E	F	G
空気流量 [m ³ /hr]	3	3.3	3.6	4.3	4.7	6	6.7
実験時間 [min]	50	50	50	35	30	25	20
入量 [kg]							
バイオマス	1.46	1.32	1.66	1.29	1.28	1.50	1.25
水分	0.17	0.16	0.17	0.16	0.19	0.20	0.17
O ₂	0.69	0.75	0.83	0.69	0.65	0.68	0.61
N ₂	2.27	2.47	2.74	2.26	2.14	2.24	2.02
合計	4.59	4.70	5.40	4.40	4.26	4.63	4.05
出量 [kg]							
ドライガス	3.76	3.83	4.88	4.05	3.82	4.01	3.25
水分	0.44	0.54	0.47	0.39	0.47	0.57	0.52
タール	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05
チャー	0.08	0.05	0.06	0.02	0.02	0.03	0.02
粒子、灰分	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
合計	4.30	4.45	5.43	4.48	4.33	4.64	3.83
炉内参照温度(酸化部) [°C]	671 (±84)	672 (±80)	792 (±106)	838 (±96)	no data	995 (±81)	970 (±76)
ガス生成速度 [m ³ /hr]	4.19	4.41	5.68	6.60	7.66	9.78	10.24
空塔速度 [m/s]	0.30	0.32	0.41	0.48	0.55	0.71	0.74
当量比 [-]	0.34	0.41	0.36	0.39	0.37	0.33	0.36
マスバランス [-]	0.94	0.95	1.01	1.02	1.02	1.00	0.95

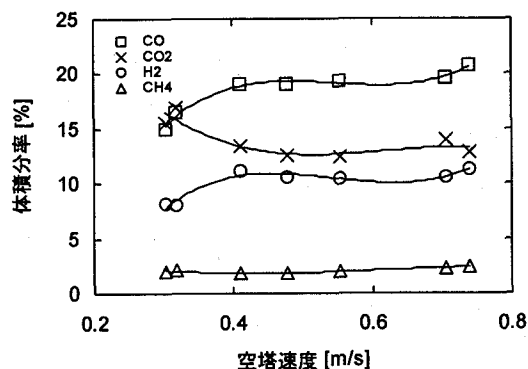


図5 各空塔速度における生成ガス組成

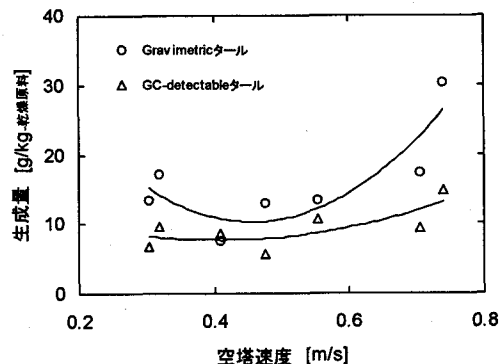


図6 各空塔速度におけるタール生成量

3.3 タール成分

空塔速度の変化が GC-detectable タールの組成に与える影響を表 3 および図 7 に示す。ベンゼンは一般的にタールとして定義されない⁵⁾が、参照物質として表 3 に示した。図 7 からは、トルエン、フェノール、クレゾール、ナフタレンが GC-detectable タールの主要成分であり、1 環の化合物とナフタレンで GC-detectable タールの 80%以上を占めることがわかる。空塔速度が変動した際の GC-detectable タールの組成変化に顕著な違いは見られなかったが、GC-detectable タールをグループ分けするといくつかのトレンドが見られた。

GC-detectable タールの各成分は、その物質の構造によって一次タール(レボグルコサン、酢酸など)、二次タール(フェノール、クレゾール、ベンゾフランなどの含酸素化合物)、三次タールに分類可能である⁷⁾。さらに三次タールはトルエンのようなアルキル基を置換基に持つ芳香族(アルキル三次タール)とナフタレンような置換基を持たない芳香族(凝縮三次タール:condensed tertiary tar)に分類できる。

図 8 には空塔速度が変化した場合の含酸素化合物および凝縮三次タールの生成量の変動を示す。含酸素化合物の生成量は空塔速度 0.4 - 0.5m/s で最小であったが、凝縮三次タールは空塔速度の上昇とともに増加した。図 8 で示される含酸素化合物と凝縮三次タールの生成量の変動は次のように説明できる。空塔速度が小さいとき(0.3m/s)は、ガス化炉の温度が低いため、含酸素化合物から凝縮三次タールへの変換が促進されない。このため、含酸素化合物の生成量は大きく、凝縮三次タールの生成量は小さい。空塔速度が増加すると炉内温度は上昇し、凝縮三次タールへの変換反応が促進される。よって、空塔速度 0.4 - 0.5m/s では含酸素化合物が減少し、凝縮三次タールが増加している。しかしながら空塔速度 0.5 - 0.7m/s では、含酸素化合物および凝縮三次タールの両グループが空塔速度とともに増加している。この結果は、凝縮三次タールと含酸素化合物の生成量は逆相関関係であるという予想とは異なるものである。この矛盾は、チャネリングの存在によって説明できる。チャネリングの発生によって、燃焼領域で増加した含酸素化合物の一部は還元領域において高温部のチャー層を通過することで凝縮三次タールに変換されるが、その多くはエッジ効果によりチャー層を通過せず、そのまま排出されるため、空塔速度が大きいとき(0.5 - 0.7m/s)には、凝縮三次タール、含酸素化合物の両者が増加したと考えられる。

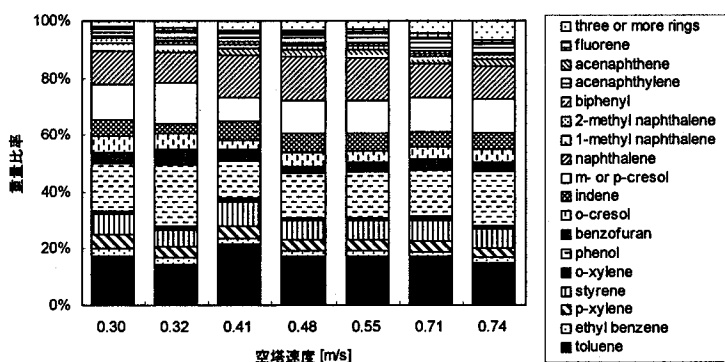


図 7 各空塔速度における GC-detectable タールの組成

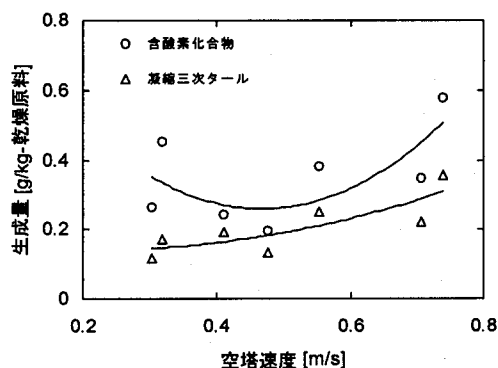


図 8 含酸素化合物と凝縮三次タールの生成量変化

表 3 各空塔速度における GC-detectable タール生成量

[g/kg-乾燥原料]	空塔速度 [m/s]						
	0.30	0.32	0.41	0.48	0.55	0.71	0.74
benzene*	3.21	3.65	5.80	3.35	6.07	5.35	7.18
toluene	1.17	1.41	1.84	0.98	1.84	1.63	2.24
ethyl benzene	0.21	0.21	0.15	0.10	0.20	0.16	0.29
p-xylene	0.31	0.37	0.39	0.22	0.41	0.35	0.51
styrene	0.50	0.56	0.74	0.39	0.74	0.69	1.01
o-xylene	0.05	0.13	0.11	0.06	0.10	0.10	0.16
phenol	1.13	2.11	1.14	0.88	1.72	1.58	2.87
benzofuran	0.28	0.48	0.32	0.14	0.36	0.36	0.48
o-cresol	0.37	0.57	0.27	0.28	0.46	0.39	0.65
indene	0.40	0.34	0.60	0.36	0.64	0.49	0.89
m- or p-cresol	0.84	1.38	0.70	0.67	1.25	1.13	1.77
naphthalene	0.77	1.02	1.27	0.85	1.60	1.16	1.74
1-methyl naphthalene	0.20	0.27	0.21	0.14	0.28	0.20	0.34
2-methyl naphthalene	0.13	0.10	0.13	0.08	0.17	0.12	0.21
biphenyl	0.04	0.06	0.06	0.04	0.08	0.08	0.11
acenaphthylene	0.16	0.27	0.24	0.18	0.36	0.39	0.48
acenaphthene	0.04	0.06	0.04	0.04	0.06	0.07	0.09
fluorene	0.03	0.07	0.06	0.05	0.09	0.11	0.13
anthracene	0.05	0.09	0.09	0.08	0.15	0.17	0.20
phenanthrene	0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.06	0.07
fluoranthene	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.07	0.10
pyrene	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.07	0.10
benzo[a]anthracene	n. d.	n. d.	0.01	n. d.	n. d.	0.02	0.07
chrysene	n. d.	n. d.	0.01	n. d.	n. d.	0.02	0.07
benzo[b]fluoranthene	n. d.	0.03	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.09
benzo[k]fluoranthene	n. d.	n. d.	0.02	n. d.	n. d.	0.01	0.08
benzo[a]pyrene	n. d.	n. d.	0.04	n. d.	n. d.	0.02	0.12
benzo[g,h,i]perylene	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.10

* ベンゼンはタールに含まれないが、参照物質として表中に載せた。

3.4 粒子

図9はタール抽出後のフィルターの電子顕微鏡写真である。すすと思われるサブミクロンサイズの粒子塊、チャーの一部と思われるミクロンオーダーの粗大粒子が観察された。また、飛灰はバイオマスガス化の際に排出されることがよく知られており、サンプリングされた粒子はすす、チャー、飛灰の混合物であると考えられる。

図10には空塔速度が粒子生成量に与える影響を示すものである。空塔速度の上昇とともに粒子生成量も増加した。ここで明らかになった空塔速度と粒子生成量の関係について、2つの原因が考えられる：(1)空塔速度の上昇はガス線速度を増加させるので、チャーの断片がガス流れに乗って炉外に排出された；(2)前節で示したように空塔速度の上昇は三環、四環芳香族を増加させる。すすの生成は芳香族環の縮重合反応を介して起こることから、すすの生成量が増加した。

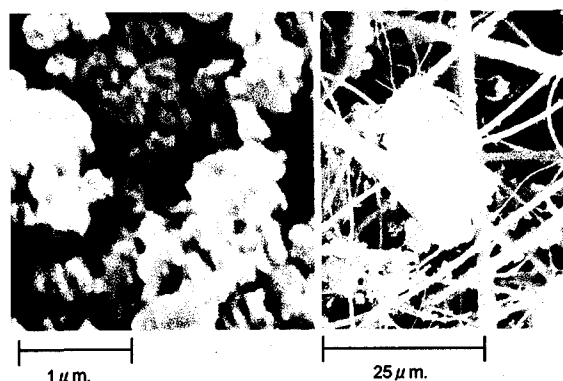


図9 フィルターに捕集されたサブミクロン粒子(左図)とミクロンオーダーの粗大粒子(右図)

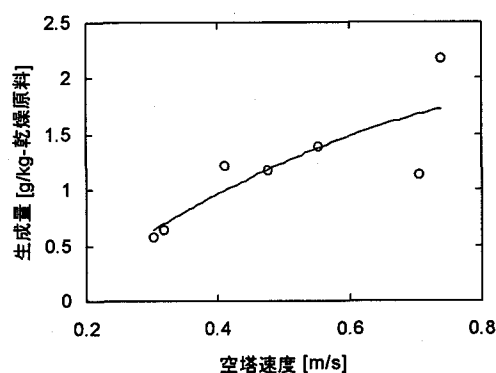


図10 各空塔速度における粒子生成量

4 結論

今回の実験では、バイオマスガス化の際に発生するタール、粒子、ガスを測定し、空塔速度がそれらに与える影響を調べた。その結果を以下のようにまとめた。

- 空塔速度 0.4m/s のときに Gravimetric タール生成量は最小(7g/kg-乾燥原料)、0.7m/s のときに最大であった。
- 空塔速度が上昇したさいのタール生成量増加は、滞留時間減少やチャネリングの影響によるものである。
- 空塔速度 0.4 - 0.6m/s で、タール生成量が低く、生成ガス発熱量は内燃エンジンを作動に適した。
- 空塔速度の変動による GC-detectable タールに顕著な変化はみられず、一環芳香族およびナフタレンが GC-detectable タールの 80%以上を占めた。
- 空塔速度の上昇とともに、粒子生成量が増加した。

謝辞

森のエネルギー研究所(株)・大場龍夫氏には、設計・製作したダウンドラフト型ガス化炉を、本研究のために貸与していただきました。同・椎谷悟氏には、ガス化炉操作方法をきめ細かく指導していただきました。この場を借りて感謝の意を表します。

¹⁾ 林野庁. 平成 15 年度森林・林業白書, 日本林業協会, 2004. ²⁾ Beenackers, A.A.C.M. Renewable energy 1999, 16, 1180–1186.
³⁾ Milne, T.A.; Abatzoglou, N.; Evans R.J. Biomass gasifier “Tars”: their nature, formation, and conversion; NREL/TP-570-25357: Golden, Colorado, 1998. ⁴⁾ Reed, T.B.; Walt, R.; Ellis, S.; Das, A.; Deutch, S. *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas*, Oakland, California, 1999; Elsevier Science, Ltd.: Oxford, 1999; Vol. 2, pp 1001–1007. ⁵⁾ Neef, J.P.A.; Paasen, S.; Knoef, H.A.M.; Buffinga, G.J.; Zielke, U.; Sjöström, K.; Brage, C.; Hasler, P.; Simell, P.A.; Suomalainen, M.; Dorrington M.A.; Thomas, L. *Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Amsterdam, 2002; ETA-Renewable Energies; WIP-Munich: Firenze, 2002; pp 469–472. ⁶⁾ Tarhan, S. Energy Sources 2003, 25, 1183–1191.