Short Paper

Optimum Conditions for Gasification in Dual Fixed Bed Gasifier

Hidetoshi YAMAMOTO, Keigo IWABUCHI, Shintaro KIMURA, Manabu NAGASE, and Masayoshi SADAKATA

(Received October 30, 2006)

2 塔式ガス化炉における最適ガス化反応条件の検討

山本英寿, 岩淵奎吾, 木村慎太郎, 永瀬 学, 定方正毅

Optimum conditions for gasification of wood chips were experimentally investigated in dual, small-sized fixed bed gasifier (153mm $\phi \times$ 420mmH) with air. The experiments have been performed using two different sizes of wood chips (41 $\times$ 14 $\times$ 5mm ; 13 $\times$ 8 $\times$ 3mm).

As a result, the gasification temperature of 1173-1273K in the gasifier may be optimal to gasify the wood chips. The gaseous product from the large-sized wood chips can be used as a gaseous fuel (higher heating value, 5990kJ/Nm³) for internal combustion engines.

Key Words

Biomass gasifier, Wood chips, Fuel size, Reaction kinetics, Thermogravimetry

1. 序 論

わが国では現在、エネルギー自給率の向上や地球温暖化対策に資するため、さまざまなバイオマスを効率的にエネルギーに転換する技術開発が重要な課題となっている。木質系バイオマスのガス化技術は実用化に近く、生成ガスの燃料利用の開発も多く報告されている。著者ら¹⁾は、主として経済性の面から木質系廃棄物を対象とした分散型エネルギー資源に注目し、バイオマスのガス化による動力源用燃料の製造に向けて現在、2塔式常圧固定層ガス化炉(以下新ガス化炉)から構成される新しいシステムを開発中である。本研究ではこれまで、バイオブリケットを原料とした自動車燃料の適応実証試験において、実際に小型トラックを走行するなどして本システムを検証してきた。またこの新システムは、生成ガス中タールを、350mg/Nm³にまで大幅に低減できるなどの特徴を有し、さらに大きな削減(1 mg/Nm³)を目指した開発が行われている²⁾。

上述したように、これまで新ガス化炉に適用された原料はバイオブリケットに関してだけである。一方、バイオマスのガス化に大きな影響を与えられ考えられる因子の一つとして、バイオマス原料の寸法・形状がある³⁾。そこで本研究では、粒径の異なる木材を原料として用い、これが新ガス化炉に適用できるかを検討した。ここではまず、熱天秤(以下TG)を用いて、973-1373Kにおける木材のガス化反応性を明らかにした。次いでこの結果を基に、新ガス化炉を使用し、ガス化剤

として空気を用いたガス化反応により、試料粒径の違いがガス化挙動に及ぼす影響について熱力学的考察を行った。

2. 実 験

2.1 木材試料の調製

試料として、岩手産のアカマツ/カラマツ:50:50(質量比)からなる木材を使用した(Table 1)。TGによる実験では、試料はあらかじめ393Kで20時間乾燥したあと、粉碎(under 500 μ m)したものを用いた。また、新ガス化炉を用いた実験では、粒子径の異なる大小(平均寸法:長さ41 $\times$ 幅14 $\times$ 厚

Table 1 Properties of wood chips^{a)} used

Formula (m.a.f. basis)		CH _{1.5} O _{0.6}
Proximate analysis (wt%)	Moisture	33.9
	Ash	0.11
	Volatile matter	61.4
	Fixed carbon	4.59
Ultimate analysis of combustibles (wt%, m.a.f. basis)	C	51.7
	H	6.8
	N	max 0.1
	S	max 0.05
	Cl	max 0.01
	O (by difference)	41.5
Calorific value	HHV ^{b)} (kJ/kg)	18500

a) As-received basis, b) Higher heating value

Fig. 1 Wood fuels for gasification

み 5 mm; 13 × 8 × 3 mm) の木材チップを使用した (Fig. 1)。各試料の含水率 (moisture content) は、実機で使用される木材のそれに近い 10wt% とした。この水分調整は、試料を 373K で 24 時間恒量となるまで乾燥し無水としたあと、これに 10wt% 分の水を加えることにより行った。

2.2 実験装置と実験条件

TG での基礎実験⁴⁾ は、マック・サイエンス製示差熱天秤 (TG-DTA 2000S) を用いて行った。熱分解実験では木材 12mg を、200mL/min の He (純度 99.999%) にて、343-373K/min の昇温速度で室温から 1073-1373K の所定温度まで急速加熱したあと、1 時間熱分解しチャーを得た。ここで得られたチャーは、新ガス化炉で発生するガスは CO₂ rich であるゆえ、TG では CO₂ をガス化剤として用いた。この CO₂ ガス化実験 (以下ガス化) は、上述の熱分解チャーをそのまま使用し引き続き雰囲気ガスを、He から 200mL/min の CO₂ (純度 99.5%) に切り換えて 1 時間行った。

新ガス化炉を用いた実験装置を、Fig. 2 に示す。本装置は、2 塔式固定層ガス化炉 (153mmφ × 420mmH; 常圧、炭素鋼)、空気ブロー (富士電機製、VFC208P)、二重管式熱交換器 (伝熱面積、2.33 × 10⁻² m²)、およびガス洗浄器 (ステンレス製 10L; 充填物、スチールウール)などを備えたものから構成される。また、ガス化炉を予熱するため、炉外周に日本ヒーター製マイクロヒーターと断熱材を用いた。供給空気についても、炉への空気導入管 400mmL に対して、炉と同様な方法で予熱を行った。ガス化温度の計測は、各炉内部に取り付けられた 5 点の保護管付熱電対 (K-type) と、日置電機製データロガー (タイプ 8421-50) を用いた。空気流量の測定は、日本カノマックス製クリモマスター風速計 (Model 6531) を使用した。

Fig. 2 Experimental apparatus

次に、新ガス化炉での実験条件を述べる。①実験準備操作として、まず両炉をマイクロヒーターにより約 773K まで予熱した。次いで、各炉に着火・未着火のチャー合計約 260g を仕込んだあと、空気を導入した。②炉内温度が上昇したところで、A 炉に空気約 40L/min と木材約 200g を投入しガス化実験を開始した。本実験では、予熱されていない木材を用いた。実験中、炉内ゲージ圧を 0.5-1.0kPa 程度に保持した。③A 炉でのガス化反応終了後、空気送入を A 炉底部から B 炉底部に切り換え、新たに木材を B 炉に投入した。④以後上述の操作を繰り返した。

本研究で対象とした新ガス化システムの基本コンセプト⁴⁾ は、次の通りである: 本システムは、A 塔、B 塔の二つに分割したガス化炉から構成され、A 炉頂部から投入される木材と、炉底部から上昇流で供給される空気との流れが向流である。A 炉内原料層は、炉頂部から順に熱分解層 (1)、ガス化層 (2)、酸化層 (3) となる。それぞれの化学反応は、次に示すとおりである。

A 炉で発生したガスは、B 炉チャー層 (ガス化層) へ下向きに導かれ、ここでガス中タールはチャー粒子への付着や、熱分解・ガス化により削減されて少ないので、動力燃料として利用が可能である。A 炉でのガス化終了後、空気導入・木材投入は A → B 炉に切り換えられる。

2.3 試料・ガス化生成物の性状分析

試料の工業分析、元素分析はそれぞれ、JIS M 8812, JIS M 8813 に準拠した。ガス化生成ガス (H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, CH₄) の定量分析は、島津製作所製 TCD 型 GC (GC-14B; カラム、モレキュラーシーブ 5A およびポラパック N)、堀場製作所製ポータブルガス分析計 (PG-250)、北川式ガス検知管 (159SC, 106UH) 等を用いた。

3. 結果と考察

3.1 熱天秤による CO₂ ガス化反応性

本節では、TG を用いて木材ガス化の基礎的な検討を行い、新ガス化炉での最適なガス化反応条件を見出した。本実験で用いた木材試料 (m.a.f. basis; 分子式、CH_{1.5}O_{0.6}) の元素組成は、C; 51.7%, H; 6.8%, N; < 0.1%, S; < 0.05%, Cl; < 0.01%, O (by diff.); 41.5% (by weight) である。これは一般的な木材の性状に見られるように、揮発分が多く固定炭素や灰分が少ないなどの特徴をもつ (Table 1)。

大気圧、973-1373K の条件下で、木材を CO₂ ガス化したときに得られた反応時間 (t, [min]) に対するチャー質量変化 (ln C₀/C_t: C₀, 初期濃度 wt%; C_t, 時間 t における濃度 wt%) をプロットした結果、直線となる (Fig. 3, R = 0.99)。これより、この反応は ln C₀/C_t = kt (k, 速度定数 [min⁻¹]) で表わされる一次反応に従うことがわかった。またこの直線の傾斜より、測定温度領域 1073-1373K における初期速度定数 k は、

Fig. 3 Plots of $\ln C_0/C_t$ vs. time for gasification of wood chips

$9.40 \times 10^{-3} \sim 3.08 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ であることが示された。ここで得た速度定数 ($\ln k$) とガス化温度 ($1/T$; T , [K]) とをプロットした結果 (Fig. 4(a)), 反応速度定数 k は $k = A \exp(-E/RT)$ で表わされる Arrhenius の式に従うことが明らかと

Fig. 4 Arrhenius plots for CO_2 gasification of (a) wood/char, and (b) biobriquette/char

なった。このアレニウスプロットより、活性化エネルギー E [kJ mol^{-1}] と頻度因子 A [s^{-1}] を求めたところ、速度定数 k と温度 T との関係は次式 (4) で示される。

$$k(\text{CO}_2) = 2.91 \times 10^3 \exp\{(-150 \text{ kJ/mol}) / RT\} [\text{s}^{-1}] \quad (4)$$

ここで, R は気体定数 [$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] である。

比較試料として、バイオブリケット⁴⁾ (石炭:木材:消石灰 = 76:19:5, 質量比) について, Fig. 4(b) に併せて示した。また, 木材およびバイオブリケットのガス化反応性を Table 2 に示す。表中では, 各試料を, 常圧, 100% CO_2 , 1073-1373K の条件下で熱分解・ガス化したときの反応速度パラメーター E および A を明らかにした。1273K における反応速度比 $[-]$ (基準物質, バイオブリケット) および反応完結時間 [min] についても併せて示した。

Fig. 4 および Table 2 より, 木材ガス化の反応速度は, バイオブリケットのそれに比べ約 2 倍速いことが明らかとなった。この理由として, 次のことが考えられる。Table 2 より, 1273K での CO_2 ガス化において, 木材とバイオブリケットでの活性化エネルギーはそれぞれ, 150 kJ/mol , 157 kJ/mol であり, 両者間で殆ど差異が見られなかった。これより, 木材ガス化での高い反応性は, 主として今西ら⁵⁾ が報告したようにチャー比表面積の相違によるものと推測される。

次に Table 2 より, 測定温度 1073-1373K における木材のガス化反応完了時間⁴⁾ は約 2-36min であり, バイオブリケットのそれ (10-60min 以上) に比べ約 1/2 に短縮されることがわかった。以上の結果と, 筆者らのこれまでの木材ガス化に関する知見⁴⁾ より, 木材の熱分解・ガス化現象の特徴としてバイオブリケットに比べ, 熱分解過程では質量減少率が急激でかつチャー生成量が約 1/2 と少ないこと, またガス化過程では, 反応速度が 2 倍程度速く, また灰分発生量が少なく 1/4 以下であることなどが明らかにされた。

以上より, ガス化温度と, 木材・空気の切り換えは, クリンカー生成などを考慮してそれぞれ, 1173-1273K, 約 10min 間隔と決定した。

3.2 新ガス化炉での木材粒径の違いがガス化に及ぼす影響

本節では, 新ガス化炉を使用し, 大小粒径試料の空気ガス化実験を行った。その上で, まずガス化生成ガスについて燃

Table 2 Initial rate parameters for CO_2 gasification of wood/char^{a)}: $k = A \exp(-E/RT)$

Sample	Reaction	Initial rate ^{b)} parameters		Relative rates ^{c)} [-]	Time [min] taken for reaction to be 100% complete at a given temperature			
		E ^{c)} [kJ mol ⁻¹]	A ^{d)} [s ⁻¹]		1073K	1173K	1273K	1373K
① Wood chips	C + CO ₂	150	2.91 × 10 ³	1.7	36.3	14.3	3.9	2.2
② Biobriquette		157	3.12 × 10 ³	1.0	>60	34.4	10.1	

a) All chars were initially formed by pyrolysis of samples at different temperatures (1073-1373K) for subsequent char reactivity test

b) At 1073-1373K, 0.1MPa; CO_2 , 100vol%

c) Apparent activation energy

d) Frequency factor

e) Calculated from Arrhenius equation at 1273K; reference sample, biobriquette

料評価をおこなった。次いで実測されたプロセス条件下で、実際のガス化反応が平衡状態に達成しているかを熱力学的な立場から考察した。本研究では、大粒径試料のガス化反応挙動について重点的に検討した。

生成ガスの燃料特性: Fig. 5に、新ガス化炉を用い、大小粒径木材をガス化したときに得られた生成ガス組成に対する高位発熱量 (HHV; 以下発熱量) を示す。またこのときの大粒径 (a)・小粒径 (b) 試料から得られた生成ガスの代表的組成 (dry basis) を、Table 3 に示す。Fig. 5より、大粒径試料からの生成ガス発熱量は5280-6930kJ/Nm³ (平均5990kJ/Nm³) であり、小粒径でのそれに対し約30%増大した。なお、Fig. 5における発熱量の変動は、分析用ガスを採用し始めるタイミングの遅れや、木材投入時における生成ガスの投入口からの漏洩などによるものである。

次に、大粒径試料からの生成ガスが燃料として、利用可能であるかを考察した。本研究と関連した文献⁶⁾によれば、バイオマスガスの燃焼性 (着火、燃焼速度、理論燃焼温度) において、ガス中H₂の割合が10%程度あれば、ガス発熱量が低カロリーであっても、ガスエンジンなどの燃料として十分に使用可能であるとしている。また、他の報告⁷⁾では、バイオ

マスガス化 (downdraft air gasifier) で生成した発電機向けガスの発熱量は、4880-7320kJ/Nm³であると述べている。本研究で得られた大粒径試料からの生成ガスは、Table 3 (①) に示すように、H₂ 11%, N₂ 42%, O₂ 1%, CO 21%, CO₂ 20%, CH₄ 4% (by volume); HHV, 5770kJ/Nm³であり、H₂組成、発熱量のいずれもこの報告値を満足していることから、内燃機関用燃料として利用可能であることが示された。

ここで、大粒径試料からのガス発熱量が、小粒径に比べ約30%増大した理由について考察した。Fig. 5より、各ガス組成の発熱量を比較すると、大粒径試料の方が小粒径に比べ水素とメタン成分の割合がいずれも、40-50%程度増えている。本研究における熱分解段階では、大粒径試料の方が小粒径に比べ粒子内部の温度上昇速度が小さかったと考えられることから、発熱量増大と粒子内部の温度上昇率の間に関連性があると推測される。長谷川ら⁸⁾や、三浦ら⁹⁾はアカマツなどのバイオマスを低速昇温 (速度, 10K/s; 到達温度, 1173K), 迅速昇温 (3000K/s; 943K) の条件下で熱分解を行い、昇温速度による熱分解挙動への影響について比較検討している。これより、迅速昇温では、低温領域におけるバイオマス中セルロース/リグニン間の架橋反応 (エステル化や脱水) が抑制されるのに対し、低速昇温では促進されることを明らかにした。この結果、低速昇温条件下ではチャーおよびH₂O成分の収率が増大し、タール成分が減少するとしている。本研究においても、粒子内部の温度上昇率が小さいと考えられることから、熱分解でのチャーと水分の収率が増大しこれに伴い、第1および第2塔ガス化層で水性ガス化反応 (5) や、メタン化反応 (6) などが進行し、H₂とCH₄成分が増大したと考えられる。

ガス化プロセス条件: 新ガス化炉を使用し、大粒径試料をガス化したときに実測されたプロセス条件をTable 4に示す。これより、新ガス化炉でのガス化温度は1173-1273Kであり、3.1節で述べた基礎実験での目標値を達成できた。

次に、Table 4に示されたプロセス条件について、化学平衡論から考察した。本実験では、木材の投入量と成分組成が定まっているので、ガス化の唯一の操作変数は酸素比φ [-]^{3) 6) 7)}である。ここで、酸素比φはバイオマスを完全燃焼 (φ = 1.0) するのに必要な空気量の割合 (質量比) を示し、木材ガス化反応領域での最適値はφ = 0.25程度である^{3) 7)}。また、実機のガス化プロセスでは、酸素比φ = 0.2-0.4程度³⁾で操業されて

Fig. 5 Comparison of calorific value in wood particle size (large; small)

Table 3 Properties of typical product gas from wood chips^{a)}

Gas composition	① Large size	② Small size
	Run: 165 min	Run: 285 min
	dry basis; vol%	dry basis; vol%
H ₂	11.4	7.0
N ₂	41.8	50.1
O ₂	1.3	1.1
CO	20.8	19.4
CO ₂	20.3	19.3
CH ₄	4.4	3.1
Higher heating value (kJ/Nm ³)	5770	4550

a) At 10wt% moisture

Table 4 Experimental test conditions in new gasifier using large-sized wood chips

Gasification temperature		K	1173-1273
Input	Wood chips rate	kg/h	1.2
	Air rate	m ³ /h	2.4
	Equivalence ratio	-	0.4
Output	Product gases	m ³ /h	4.5
	Calorific value; HHV	kJ/Nm ³	5280-6930; average 5990

いる。そこで本節では、この酸素比を用いて、本ガス化プロセスを評価した。Table 4より、本研究における酸素比は約0.4と見積られ、上述した実機ガス化プロセスでの上限値に対応している。そこで、酸素比が0.4に至った理由について、次の通り考察した。

まず、Fig. 2に示す新ガス化炉について熱勘定を行った。熱勘定は、常温(298K)、木材の低位発熱量を基準とし、供給試料1 kg当たりについて行い、熱回収効率は炉への投入熱量の総和に対する回収ガス熱量で定義した。本ガス化プロセスでは、Fig. 2に示すように、生成ガスの持ち去る顕熱は炉への循環熱として回収されていない。また、試料中の灰分含有量は0.11wt% (Table 1) と小さく実験中、ガス化反応残渣・チャーの炉からの排出がなかった。これらのことを考慮して、本ガス化温度が目標値1173-1273Kに達したときの測定データ (Table 3 (①), 4) に基づき、熱勘定をおこなった¹⁰⁾。この結果、新ガス化炉の熱回収効率は83%程度であり、また熱損失は生成ガスの持ち去る顕熱約12%、炉体放散熱・その他の損失熱約5%であった。以上のエネルギー収支より、本ガス化プロセスでは小型装置のため熱損失がかなり多く、これを試料の燃焼熱で賄いながらガス化反応温度を1173-1273Kに保持したために、このような比較的大きな酸素比が得られたと判断される。

つぎに、酸素比0.4で進行した本ガス化反応が化学平衡状態を達成しているかを、本研究と関連した文献を参考にしながら検討した。Reed, T. B. ら⁷⁾ は、本研究で用いた木材試料 ($\text{CH}_{1.5}\text{O}_{0.6}$) と同様な物性をもつバイオマス ($\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.6}$) を使用して平衡計算を行っている。これによれば、酸素比0.4でのガス化では、断熱ガス化反応温度 (a)、平衡ガス組成 (b)、低位発熱量 (c) はそれぞれ、(a) 約1400K; (b) H_2 13%, N_2 47%, CO 26%, CO_2 7%, CH_4 0%, H_2O 7% (by volume); (c) 4880kJ/Nm³ であると報告している。この報告値は、(b)を除いて、本研究で得られた結果と概ね一致している。(b)では CO_2 濃度が7 vol%であるのに対し、本研究でのそれは大小粒径試料とも19-20vol% (Table 3) と約3倍増大している。本研究で CO_2 濃度が(b)に比べ高かった主な理由として、上述したように、新ガス化炉での熱損失を試料の燃焼熱で補ったために、この燃焼で発生した CO_2 が(2)式で表わされるBoudouard反応 (高温での大きな吸熱反応) に関与しなかったことが考えられる。このことは、本ガス化プロセスが2塔式であるため、(2)式の反応がほぼ完結 (2.2 節) していると考えられることや、実際に生成ガス中の CO 濃度約19-21vol%が平衡ガス組成中のそれ (26vol%) と概略一致していることから支持される。

以上より、本研究での木材を用いたガス化反応は、酸素比0.4においてほぼ化学平衡状態にあることが確認された。なお、本ガス化実験終了後における目視観察では、熱分解中の急激なガス化に伴うダスト損失や、クリンカー障害、スラッシング等は確認されなかった。

4. 結 論

2 塔式固定層ガス化炉から構成される新ガス化炉を用い、木材試料の空気ガス化実験を行った結果、次の知見が得られた。

- (1) 新ガス化炉でのガス化層温度は、目標とする1173-1273Kを達成した。
- (2) 大粒径木材のガス化で生成した燃料ガス (平均5990kJ/Nm³) を評価した結果、内燃機関の燃料として使用できることがわかった。
- (3) 新ガス化炉の原料として、木材が適用できることが明らかとなった。

文 献 : References

- 1) a) 鈴木政洋ら, 化学工学会秋田大会研究発表講演要旨集, D121 (2004.7): Suzuki, M. et al., Proceedings of SCEJ Akita Meeting, D121 (2004.7); b) 山本英寿ら, 化学工学会第38回秋季大会研究発表講演要旨集, M207 (福岡, 2006.9): Yamamoto, H., et al., Proceedings of SCEJ 38th Autumn Meeting, M207 (Fukuoka, 2006.9)
- 2) a) 永瀬学ら, 化学工学会第71年会研究発表講演要旨集, L316 (東京, 2006.3): Nagase, M. et al., Proceedings of SCEJ 71th Annual Meeting, L316 (Tokyo, 2006.3); b) 永瀬学ら, 化学工学会第38回秋季大会研究発表講演要旨集, M208 (福岡, 2006.9): Nagase, M. et al., Proceedings of SCEJ 38th Autumn Meeting, M208 (Fukuoka, 2006.9)
- 3) Kaupp, A., et al., Small Scale Gas Producer-Engine Systems (Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien), p. 25, p. 100 (1984)
- 4) 山本英寿ら, 日エネ誌, **85**(5), 381 (2006): Yamamoto, H., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **85**(5), 381 (2006)
- 5) 今西隆男ら, 日エネ誌, **82**, 254 (2003): Imanishi, T., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **82**, 254 (2003)
- 6) 日本エネルギー学会, バイオマスハンドブック, (オーム社), p. 91 (2003): Jpn. Inst. Energy, Biomass Handbook, (Ohmsha), p. 91 (2003)
- 7) Reed, T. B., et al., Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems, 2nd Ed., (The Biomass Energy Foundation Press), p. 21 (2000)
- 8) 長谷川功ら, 日エネ誌, **84**, 46 (2005): Hasegawa, I., et al., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 46 (2005)
- 9) 三浦正勝ら, 化学工学論文集, **21** (4), 843 (1995): Miura, M., et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21** (4), 843 (1995)
- 10) a) 水谷幸夫, 燃焼工学・第3版, (森北出版), p. 53 (2004): Mizutani Y., Nensho Kogaku (3rd Ed.), (Morikita Publishing), p. 53 (2004); b) Chase, M. W. Jr. et al., JANAF Thermochemical Tables, Third Edition (Am. Chem. Soc. and Am. Inst. of Phys. for Nat. Bureau of Standards), p. 628 (1985)