木質バイオマス由来の発生炉ガス中のタール改質除去*
(部分燃焼条件における逆拡散火炎の適用)中塚記章^{*1}, 林 潤^{*1}, 井本靖志^{*2}
谷口美希^{*3}, 笹内謙一^{*3}
松田真由美^{*4}, 赤松史光^{*1}Reforming of Tar in Producer Gas from Woody Biomass
(Application of the Inverse Diffusion Flame in the Partial Combustion)Noriaki NAKATSUKA^{*5}, Jun HAYASHI, Yasushi IMOTO,
Miki TANIGUCHI, Kenichi SASAUCHI,
Mayumi MATSUDA and Fumiteru AKAMATSU^{*5} Department of Mechanical Engineering, Osaka University,
2-1 Yamada-oka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

Experimental study for clarifying the effect of combustion mechanism on reforming of producer gas was carried out. The inverse diffusion flame was formed in the actual gas reformer by partial combustion of producer gas. Direct observation and laser diagnostics were applied to the inverse diffusion flame formed in the modeled gas reformer. Experimental parameters are steam concentration in supplied model producer gas (X_{steam}) corresponding to moisture content of wood, and the flame configuration (flame at the nozzle and lifted flame). The main results are as follows. In the condition of 20% concentration of oxygen, flames at the nozzle and lifted flames were formed in the same supply condition. One might identify a type of hysteresis in flame formation that determines its configuration. When the flames at the nozzle were formed, the exergy yield was increased with the increase of X_{steam} because soot formation was suppressed and steam reforming of model tar can be promoted. In contrast, when the lifted flames were formed, the exergy yield was decreased with the increase of X_{steam} because of formation of the particulate matter such as the soluble organic fraction and the young soot.

Key Words: Inverse Diffusion Flame, Tar, Biomass, Soot, Exergy, Gas Reformer

1. 緒 言

近年関心を集めている地球規模の環境問題として、二酸化炭素排出量の増加と化石燃料の枯渇が挙げられる。したがって、既存の燃焼機器の更なる高効率化とともに、代替燃料の研究開発が急がれており、バイオマス由来の燃料が注目されている。バイオマス由来の燃料を化石燃料に代替させることによる二酸化炭素の排出量削減効果に対しては慎重な議論が求められるが、少なくとも化石燃料依存型社会からの脱却、エネルギーセキュリティの向上という面から、バイオマス由来のエネルギー(バイオマスエネルギー)を利用することは有用である。しかしながら、バイオマスの形態は多種多様であり、燃料として直接利用できるものは限られているため、バイオ

マスを利用しやすい形態の燃料に変換することが広く行われている。本研究では、製材所で廃棄される端材や建築廃材など木質の未利用バイオマスをエネルギーとして有効利用するためのエネルギー変換技術として、木質バイオマスガス化発電^{(1),(2)}に着目する。

小型でエネルギー変換効率の高いバイオマスガス化発電システムを構築することを考えた場合、例えば、既存の自動車用ガソリンエンジンのヘッド周りのみの小変更と制御系の追加による、木質バイオマス由来の発生炉ガスに対応可能なガスエンジンの開発が有効である⁽³⁾。ガスエンジンに発生炉ガスを供給する際には、充填効率を確保するために50℃以下程度まで冷却する必要が生じる。この際、発生炉ガス中のタールが凝縮し、配管内を詰まらせることが大きな問題となる^{(4),(5)}ため、何らかの方法で発生炉ガス中からタールを除去する必要がある。

そこで、ガス化炉の後段にガス改質器を設置し、ガス化直後の高温の発生炉ガス中に酸化剤を供給することで燃料の一部を燃焼(部分燃焼)させタールを酸化分解し、さらに燃焼により発生した熱によってタールを熱分

* 原稿受付 2010年2月19日。

^{*1} 正員, 大阪大学大学院工学研究科(☎565-0871 吹田市山田丘2-1)。^{*2} 学生員, 大阪大学大学院工学研究科。^{*3} 中外炉工業(株)(☎592-8331 堺市西区築港新町2-4)。^{*4} (株)ジェイ・サイエンス・ラボ(☎601-8144 京都市南区上鳥羽火打形町3-1)。

E-mail: nakatsuka@combu.mech.eng.osaka-u.ac.jp

解することで改質する手法（以下、部分燃焼方式）が有力視されている⁽¹⁾。しかしながら、実際にはガス改質器内でタールの一部がすすに重合しており、そのすすをフィルターを用いて取り除く必要があるため、そのフィルターの導入及び維持コストが要求されている。また、ガス化効率の向上という観点からも、ガス改質器におけるタールの効率的な改質と同時に、すす生成の抑制が求められている。

タールの改質の代表的な方法として触媒を用いた改質促進が挙げられる。Waldner ら⁽⁶⁾は、木質バイオマスの水熱ガス化における反応経路において、触媒の存在によってタールの分解が促進されることを示した。触媒によってタールの分解が促進される理由として、単純にタールが高温場にさらされるだけの場合と比較して、タールの分解における反応経路が触媒によって変化するためであると考えられる。ここで、部分燃焼方式のタール改質を考えた場合、火炎の反応帯においては一時的に多くの中間生成物が形成され、その中には電子的に励起された状態にあるものが多く存在する⁽⁷⁾。しかしながら、タールの部分燃焼方式による改質に関しては既往研究⁽⁸⁾が少なく、電気ヒーターの加熱によるタールの熱分解と、部分燃焼方式におけるタールの改質の差異に言及した例は無い。これらの理由から、部分燃焼方式の改善のためには燃焼工学、化学工学的アプローチを統合して課題解決を試みる必要があると考えられる。

部分燃焼方式のガス改質器内部では、高温の燃料雰囲気中に酸化剤が供給されるために、通常は正拡散火炎とは燃料と酸化剤の配置が逆転している、逆拡散火炎と呼ばれる火炎が自着火により形成されている。逆拡散火炎は、近年低 NO_x を実現する多段給気燃焼器や液体ロケットエンジンのガス発生器において、過濃燃料雰囲気中に酸化剤を供給し燃焼させる燃焼形態として応用されており⁽⁹⁾、現在までに火炎特性に関する基礎的な研究^{(9)~(11)}が数多く行われている。また、逆拡散火炎のすすの生成領域は火炎帯の下流に存在し、プローブ挿入の影響が正拡散火炎よりも小さいこと、火炎帯で生成したすすが火炎帯の下流で酸化分解を受けないことから、逆拡散火炎はすす生成に関する研究にも応用されている^{(12),(13)}。

しかしながら、部分燃焼による発生炉ガス中のタール改質に対して逆拡散火炎が及ぼす影響、及びその物理的メカニズムに関する研究例は見当たらない。また、改質器内のように予熱された燃料を用いた例も存在しないため、部分燃焼方式によるガス改質器内のタールの分解・重合挙動は依然として不明である。そのため、高温の燃料雰囲気中に酸化剤を供給することで形成される逆拡散火炎の燃焼機構に関する知見が必要である。

上述したように、ガス改質器内では高温の発生炉ガスを燃料過濃条件で部分燃焼させるため、火炎帯の下流は高温の燃料雰囲気となっている。そのため、火炎帯で生成されたすす及びその前駆物質と考えられている多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PAH) は⁽¹³⁾、火炎帯の下流で酸化分解を受けない。したがって、ガス改質器内でのすすの生成を抑制するためには、火炎帯におけるすすの生成を抑制する必要がある。

本研究においては、木質バイオマスガス化発電の実用化における最も大きな問題となっている発生炉ガス中のタールを部分燃焼によって軽質の燃料ガスに改質し、タールの重合によるすす生成を抑制することに主眼をおくと同時に、環境汚染や健康被害が指摘されている PAH 及びすすの火炎帯における生成機構を解明し、その抑制手法を確立することを目的とする。本報では、ガス化炉出口温度付近まで予熱された、タールの模擬物質（トルエン）を含む発生炉ガスの組成を模擬した混合ガス（以下、模擬ガス）を部分燃焼させる実験を行い、酸化剤供給ノズルからの火炎の浮き上がりの有無と模擬ガス中の水蒸気量が、部分燃焼後のガス組成及び PAH の分解・重合とすすの生成に及ぼす影響について考察を行った。

2. 実験装置及び計測・分析装置

2-1 供給系及び燃焼器 図1に実験系の概略図を示す。本研究では、逆拡散火炎の近傍におけるタール由来の芳香族炭化水素の重合による PAH 及びすすの生成機構を明らかにすることにより、その抑制手法を確立することを目的とした。そのため、部分燃焼前後の模擬ガスの組成変化及び燃焼器内温度の測定だけでなく、火炎の直接観察及び光学計測の適用が有効である。

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

本研究で用いる実験装置の燃焼器部分は、一辺が 80 mm の矩形流路であり、ガスサンプル孔 (図 1 中 Gas sample), 温度計測用熱電対 (Thermo Couple: TC), 三面の光学計測用石英ガラス窓を備えている。

発生炉ガスの模擬ガスとして、水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気そしてトルエン蒸気の混合ガスを供給する。水蒸気とトルエン蒸気以外のガスの流量はマスフローコントローラー (KOFLOC 社製, MODEL 8300) で制御される。木質バイオマスの水分に相当する水蒸気は、純水をウォーターポンプ (イワキ社製, EHN-B11VC1R) で流量制御することで供給され、一段目の環状電気炉 (アサヒ理化製作所社製, ARF3-600-80KC) で気化される。模擬タールとして、トルエンがシリンジポンプ (NIHON KOHDEN 社製, CFV-3200) で制御されたガラスシリンジによって供給され、気化される。TC2 における模擬ガスの温度は、二段目の環状電気炉 (アサヒ理化製作所社製, ARF-400-80KC) によって 500 °C に制御される。

酸化剤は実験装置下部から供給され、燃焼器の中心軸を貫通する直管ステンレスノズル (以下、酸化剤供給ノズル) から噴出される。酸化剤供給ノズルの外径は 8 mm であり、内径は 6 mm である。逆拡散火炎は、予熱された燃料雰囲気中に酸化剤が供給されることで、酸化剤供給位置の下流で形成される。逆拡散火炎は石英ガラス窓を通して直接観察が可能であり、石英ガラス窓は三面であることから後述の光学計測が適用可能である。

燃焼後の模擬ガスは、図 1 中の “Gas sample” の位置に設置したガスサンプル孔において捕集され、本研究のために新たに設計、構築された後述のガス分析システムによって分析される。捕集後の模擬ガスは、ドレンで水分を除かれた後フレアスタックで完全燃焼され、大気放散される。

2・2 光学計測系 タールを含む発生炉ガスの部分燃焼過程におけるすす生成に着目した研究例⁽¹⁴⁾は少なく、高温またはタール成分を含む燃料雰囲気中に形成される逆拡散火炎に対して光学計測を適用した研究例は無い。本研究においては、模擬タールを含む高温の燃料雰囲気中に形成される逆拡散火炎にレーザー誘起赤熱法 (Laser Induced Incandescence; LII 法)⁽¹⁵⁾を適用することで、火炎構造を乱すことなく、逆拡散火炎の近傍におけるすすの体積分率を計測した。

逆拡散火炎の近傍におけるすすの生成領域は、輝炎として観察される。しかしながら、直接観察による輝炎の発光強度には奥行き方向の情報が含まれるため、三次元構造をもつ火炎においては、すす生成領域とその体積分率を比較することは困難である。また、輝炎の発光強度

には火炎中の化学発光が重畳するため、直接観察によつてすすの情報を正確に計測することは困難である。本研究で適用した LII 法では、すすの体積分率とその二次元分布を得ることが可能で、火炎からの化学発光の情報を除去可能であるという特徴を持つため、すす体積分率の有効な計測方法として、多くの研究において用いられている⁽¹⁵⁾。図 2 に LII 法の光学系の概略図を示す。

Fig. 2 Schematic of the optical system of LII

本研究においては、光源として照射エネルギー 0.23 J/cm²、繰返し周波数 10 Hz、パルス幅 8 ns (半値幅) の Nd:YAG レーザー (Spectra Physics 社製, Quanta-Ray) の第二高調波 (発振波長: 532 nm) を用いた。レーザービームは、三枚のシリンダカルレンズにより高さ 30 mm、厚さ約 0.5 mm のシート状に成形され、酸化剤供給ノズルの中心軸を含む垂直断面に照射される。逆拡散火炎の近傍においてレーザーによって加熱されたすす粒子からの赤熱光 (LII 信号) は、シート光入射方向に対し 90 °の位置に設置された高速度 CMOS カメラ (Vision Research 社製, Phantom Ver. 5.0) により撮影される。高速度 CMOS カメラによって、レーザー照射後 180 ns における LII 信号強度が撮影される。高速度 CMOS カメラ先端には、高速ゲート付のイメージインテンシファイア (浜松ホトニクス製, C4273MOD), カメラレンズ (Nikon 社製, 焦点距離: 50 mm, f 値: 1.2) を設置した。また、LII 信号強度を効率よく計測するため、バンドパス光干渉フィルター (朝日分光製, BPF 400-60 nm) をカメラレンズの先端に設置した。バンドパス光干渉フィルターの特性に関して、中心波長は Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) で誘起した際の LII 信号の強度が最も高くなる波長である 400 nm とし⁽¹⁵⁾、半値幅は 60 nm とした。イメージインテンシファイアのゲート幅は、火炎からの自発光を極力除去した上で最大限の LII 信号を得るために、70 ns に設定した。高速度 CMOS カメラとイメージインテンシファイア、及び Nd:YAG レーザー発振のタイミングは、パルスジェネレータ (Stanford Research System Inc., DG535) を用いて同期した。図 3 に、レーザーのトリガーパルス、レーザーパルス、LII 信号、高速

度 CMOS カメラ及びイメージインテンシファイアのタイミングチャートを示す。

Fig. 3 Timing diagram of the LII measurement

2・3 多成分燃焼ガス同時分析システム タール成分を考慮したエネルギー収支、物質収支を正確に算出するためには、発生炉ガス中の主成分は同一の分析系で分析される必要がある。部分燃焼後の模擬ガスは多成分であるため、本研究では三つの検出器（熱伝導度分析器（Thermal Conductivity Detector; TCD）×1、水素火炎イオン化検出器（Flame Ionization Detector; FID）×2）と、6種類の分析カラムを装備したシステムガスクロマトグラフを新規に設計、構築した。また、部分燃焼後の模擬ガスは、水蒸気、トルエン、フェノール、ナフタレン等の凝縮性の成分を含む。それらの成分の凝縮を防止するため、サンプルガスを高温に保ったまま直接捕集し、計測（オンライン計測）する必要がある^{(16), (17)}。図4にシステムガスクロマトグラフの概略図を示す。

Fig. 4 Schematic of the system gas chromatograph

保温配管（HP*）の入口には石英ウールを充填し、粒子状物質を除去する。保温配管は前述の凝縮性の成分を

凝縮させないように 300 °C で保温する。システムガスクロマトグラフは三つのシステムから構成されている。以下にそれぞれのシステムについて述べる。

・システム I

システム I は、TCD を装備したガスクロマトグラフである。分析成分により二種類の分析カラム（パックドカラム）を切り替えて使用する。分析カラム AC1 では、水素、メタン、一酸化炭素が分離され、分析カラム AC2 では二酸化炭素と水蒸気が分離される。一般的にガスクロマトグラフ分析法においては、水分を含んだサンプルガスの分析は不可能であると言われるが、サンプルガス中の水分を凝縮させない温度及び圧力条件で分析を行うことで、分析を可能とした。

・システム II

システム II は、FID を装備したガスクロマトグラフである。分析カラム（キャピラリーカラム）に昇温操作を行うことで、2～5 環の芳香環が縮合した多環芳香族炭化水素 PAH とフェノール類（フェノール、クレゾール、キシレノール）の分析が比較的短時間（約 17 分）で可能である。

・システム III

システム III は、システム II と同様に FID を装備したガスクロマトグラフである。分析成分及び濃度により三種類の分析カラム（パックドカラム）を切り替えて使用する。分析カラム AC4 では、エチレン、アセチレンをはじめとする C₂～C₄ 成分が分離される。分析カラム AC5 では、ベンゼン、キシレン、フェニルアセチレン、インデンなどが分離される。AC6 では、タールの模擬物質として供給されるため、他の芳香族炭化水素に比べて高濃度であるトルエンが分離される。

3. 実験条件

表1に模擬ガスの組成を示す。この組成は、間接加熱式のロータリーキルンを用いて、杉のチップを 600 °C でガス化した場合の発生炉ガスの組成に基づいている。

Table 1 Volume flow rate of each component of model producer gas in L_{op}/min

	0 wet%	10 wet%	20 wet%	30 wet%	40 wet%
H ₂			1.60		
CH ₄			2.40		
CO			4.00		
CO ₂			2.00		
C ₂ H ₄			0.46		
H ₂ O	0	4.35	8.70	13.05	17.40
N ₂	17.40	13.05	8.70	4.35	0

L_{op}: liter at 25 °C, 1 bar

表1中のL_{op}は操作状態（Operating State）での体積を表し、今回は25 °C、1 barでの体積を表す。これは、

JANAF の表などにある気体の熱力学特性が、25 °C、1 bar 条件下で与えられていることに準拠したものである。

前述のように、タールの模擬物質としてトルエン (C_6H_6) が供給される。タールとは多種の凝縮性炭化水素の混合物であり、その中で難分解性のものは木質バイオマスを構成しているリグニン由来の芳香族炭化水素であると言われている⁽¹⁸⁾。リグニン由来の芳香族炭化水素は、重合して PAH になる際にベンゼン、トルエン、キシレンを経るとされている⁽⁶⁾ため、難分解性のタールの分解及び重合挙動を検討するためのタールの模擬物質としてトルエンが用いられることが多い⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。表 1 中で 40 wet% と表した模擬ガス中の水蒸気濃度 (X_{steam}) が、およそ杉の生木の含水率に相当する。各水蒸気流量の条件において模擬ガスの流量を一定とするために、表 1 に示すように窒素を供給した。500 °C における模擬ガスの断面平均流速は約 0.19 m/s である。

酸化剤として、酸素 20 %、窒素 80 % (体積濃度) の混合ガスを前述の酸化剤供給ノズルから供給する。酸化剤の流量は 5.7 L_g/min であり、酸素過剰率 (酸素供給量/模擬ガスを完全酸化するのに必要な酸素供給量) は 0.1 である。また、25 °C における断面平均流速は 3.4 m/s、酸化剤供給ノズルの内径を代表長さとしたレイノルズ数は 1331 であり、形成された火炎は層流火炎である。

4. 実験結果及び考察

4-1 逆拡散火炎におけるすす生成特性 図 5 に、逆拡散火炎の直接写真を示す。図 5 (a) は酸化剤供給ノズルのリムに付着して形成される付着火炎、図 5 (b) はそこから浮き上がったところに形成される浮き上がり火炎の直接写真である。白線は 10 mm 間隔であり、一番下の白線が酸化剤供給ノズルの先端を示している。

Fig. 5 Direct photographs of the inverse diffusion flame

本研究においては、酸化剤の流速等の供給条件が全く同じ条件において、付着火炎と浮き上がり火炎を選択的に形成させることができる。これは、逆拡散火炎の自着火による形成過程にはヒステリシスが存在し、火炎形態はこのヒステリシスによって決定されるためであると考えられる。具体的には、酸化剤中の酸素濃度を付着火炎のみが形成される 40 %程度として、初めに付着火炎を形成してから徐々に酸素濃度を下げていくと、20 %の酸素濃度においても付着火炎が安定して形成される。一方で、最初から酸素濃度が 20 %の酸化剤を供給すると、浮き上がり火炎が形成される。

図 5 より、いずれの模擬ガス中の水蒸気濃度の条件においても、浮き上がり火炎よりも付着火炎の輝炎の発光強度が高いことが分かる。さらに、付着火炎が形成された場合には、模擬ガス中の水蒸気濃度の増加に伴って輝炎の発光強度が低くなることが分かる。

ここで、すす生成は火炎温度に大きく影響を受ける⁽²⁰⁾。不活性ガスとしては比較的大きな比熱を有する窒素を、模擬ガスの流量を一定にするためのバランスガスとして用いることで、火炎温度がすす生成に及ぼす影響をできる限り排除することを試みた。表 2 に、逆拡散火炎の火炎温度の計測結果を示す。本研究においては、素線径 500 μ m の B 型熱電対を用いて、ノズル出口から 75 mm 下流の位置で半径方向に熱電対を走査して得た最高温度を火炎温度として定義する。この測定位置は、付着火炎、浮き上がり火炎ともに安定な拡散火炎領域となっている。なお、熱電対の輻射補正は行っていない。

Table 2 Flame temperature of each flame structure

	0 wet%	10 wet%	20 wet%	30 wet%	40 wet%
Flames at nozzle	1047	1104	1114	1102	1074
Lifted flames	1088	1112	1093	1083	1090

表 2 より、模擬ガス中の水蒸気濃度の変化に対する火炎温度の差異は、付着火炎で最大 67 °C、浮き上がり火炎で最大 29 °C である。バランスガスを用いなかった場合は、0 wet% と 40 wet% との断熱火炎温度の差異は 400 °C 以上となるが、バランスガスとして窒素を用いた場合の火炎温度の差異は小さくなる事が分かる。また、火炎形態の違い (付着火炎もしくは浮き上がり火炎) に対する火炎温度の差異は、最大で 41 °C である。付着火炎の温度と、浮き上がり火炎の火炎基部以外の温度には、大きな差異はないと考えられる。したがって、以下に述べる模擬ガス中の水蒸気濃度の変化と火炎形態の違いがすす生成に及ぼす影響は、主に模擬ガス中の水蒸気濃度の変化に伴う燃焼反応の変化と、浮き上がり火炎の火炎基部上流で燃料と酸化剤が一部予混合されることによるものであると言える。

ここで、模擬ガス中の水蒸気濃度がすす生成に及ぼす影響を検討するために、付着火炎に対してLII法を適用する。図6に、LII法を用いて計測した付着火炎のすすの体積分率の二次元分布を示す。なお、白色がLII信号を表しており、LII信号強度がすす体積分率とほぼ比例する⁽²¹⁾。

Fig. 6 Two-dimensional distribution of soot volume fraction in the flames at the nozzle

図6より、すす体積分率は模擬ガス中の水蒸気濃度の増加に伴って減少することが分かる。この計測結果は図5(a)の輝炎の発光強度の傾向と一致している。なお、浮き上がり火炎に関しては、全ての水蒸気濃度の条件において付着火炎の40 wet%の条件と同程度の低いすす体積分率であった。

すす生成の抑制という観点から考えると、部分燃焼方式による発生炉ガス中のタールの改質条件としては、以下の二つが有効であると考えられる。まず、杉の生木をガス化した場合に得られる発生炉ガスに含まれるような比較的高い水蒸気濃度の発生炉ガスに付着火炎を適用して部分燃焼させる方法。次に、浮き上がり火炎を適用して部分燃焼させる方法である。これら二つについて、方法の違いによる改質の効果を検討するためにエクセルギー収率を考える。

4.2 エクセルギー収率 一般的にバイオマスのガス化の分野においては、エネルギー効率の指標としてエンタルピー解析に基づく冷ガス効率が用いられる^{(22)~(24)}。しかしながら、等しいエンタルピーを有している場合であっても、化学種が異なると実際に取り出せる理論最大仕事(エクセルギー)が異なる。これは、化学種によって標準エントロピーの値が異なるためである。したがって、本研究においては、エネルギー効率のより実用的な指標としてエクセルギー収率を用いることとする。本研究で扱うエクセルギーは、燃料がガスクロマトグラフの捕集温度(300℃)においてエントロピー生成が最小となる燃焼条件、つまり等温燃焼条件を仮定したときに取り出し得る最大仕事として定義する。このとき、燃焼前と燃焼後のギブス自由エネルギーの差が燃料と酸素の仕事能力の上限となる。ここで、エクセルギー収率配分を以下の(1)式のように定義する。

Distribution of exergy yield, (%)

$$= \frac{E_{b,i}}{E_u} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $E_{b,i}$ は300℃において燃焼後の模擬ガスの主な成分(水素、メタン、一酸化炭素、 C_2 成分、ベンゼン、トルエン、フェノール、ナフタレン)がそれぞれ有するエクセルギーである。 E_u は300℃において燃焼前の模擬ガスの主な成分が有するエクセルギーの総和である。つまり、エクセルギー収率配分の総和が、模擬ガスの主な成分に対するエクセルギー収率である。また、エクセルギー収率のうち水素、メタン、一酸化炭素、 C_2 成分のエクセルギー収率配分の和を有効エクセルギー収率と定義する。“有効エクセルギー”とは、ガスエンジンによる発電に用いることのできるエクセルギーという意味である。図7に模擬ガス中の水蒸気濃度(X_{steam})が燃焼後の模擬ガスのエクセルギー収率配分に及ぼす影響を示す。図7(a)は付着火炎が形成された場合、図7(b)は浮き上がり火炎が形成された場合の結果である。

(a) Flames at nozzle

(b) Lifted flames

Fig. 7 Distribution of exergy yield as a function of steam concentration in the supplied model producer gas

図7 (a) に示す付着火炎が形成された場合の水蒸気濃度40 wet%と、図7 (b) に示す浮き上がり火炎が形成された場合の全ての水蒸気濃度条件における有効エクセルギー収率を比較すると、前者の方がより高い値であることが分かる。したがって、浮き上がり火炎を適用するよりも、付着火炎を適用して比較的高い水蒸気濃度の発生炉ガスを部分燃焼させることの方が、より適当な改質手法であると言える。

さらに図7 (a) より、付着火炎が形成された場合には、20 wet%から40 wet%の条件においては、 X_{steam} の増加に伴って有効エクセルギー収率が上昇することが分かる。凝縮性成分も考慮したエクセルギー収率についても、20 wet%から40 wet%の条件においては、 X_{steam} の増加に伴ってエクセルギー収率が上昇することが分かる。このことは、 X_{steam} の増加に伴ってすす生成が抑制され、式(2)に示すトルエンの水蒸気改質反応(吸熱反応)が促進された結果であると考えることができる。

本研究で用いたシステムガスクロマトグラフによっては、すすのような粒子状物質 (Particulate Matter; PM) を分析することはできないため、すす生成が抑制されることでPMが分析され得るガス及び凝縮性成分に分解されると、エクセルギー収率が上昇する。また、すす生成に伴う輝炎発光による輻射のために、すす生成の抑制に伴ってエクセルギー収率が上昇すると考えられる。また、トルエンの水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、この反応が促進されることによって生成物の有するエクセルギーは増加する。ここで、トルエンの水蒸気改質反応の生成物は一酸化炭素と水素である。図7 (a) より、20 wet%から40 wet%の条件においては X_{steam} の増加に伴って一酸化炭素と水素のエクセルギー収率配分が上昇しており、トルエンの水蒸気改質反応が促進されたことを示唆していると言える。

一方で図7 (b) より、浮き上がり火炎が形成された場合には、20 wet%から40 wet%の条件においては X_{steam} の増加に伴ってエクセルギー収率が低下することが分かる。この結果は、付着火炎が形成された場合と全く反対の傾向である。前述の通り、浮き上がり火炎が形成された場合は、すす生成量が微少であるため、すす生成量の違いが及ぼす影響は無視できるほど小さい。各成分について詳細に比較を行うと、20 wet%から40 wet%の条件においては X_{steam} の増加に伴って一酸化炭素のエクセルギー収率配分が減少しており、水素のエクセルギー収率

配分も付着火炎が形成された場合に比べて増加量が微少であることが分かる。このことから、浮き上がり火炎が形成された場合、トルエンの減少は水蒸気改質による影響が微小であることを示唆していると考えられる。

ここで、水蒸気改質によらないトルエンの減少を考察するために、炭素収率配分を考える。

4・3 炭素収率 炭素収率配分を以下の(3)式のように定義する。

$$\text{Distribution of carbon yield, (\%)} \\ = \frac{C_{b,i}}{C_u} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $C_{b,i}$ は300℃において燃焼後の模擬ガスの主な成分(水素、メタン、一酸化炭素、 C_2 成分、ベンゼン、トルエン、フェノール、ナフタレン)がそれぞれ有する炭素原子の物質質量である。 C_u は300℃において燃焼前の模擬ガスの主な成分が有する炭素原子の物質質量の総和である。つまり、炭素収率配分の総和が、模擬ガスの主な成分に対する炭素収率である。図8に模擬ガス中の水蒸気濃度(X_{steam})が燃焼後の模擬ガスの炭素収率配分に及ぼす影響を示す。図8 (a) は付着火炎が形成された場合、図8 (b) は浮き上がり火炎が形成された場合のものである。

図8 (a) より、付着火炎が形成された場合は、炭素収率が X_{steam} によらずほぼ一定となっていることが分かる。一方で図8 (b) より、浮き上がり火炎が形成された場合は、20 wet%から40 wet%の条件においては X_{steam} の増加に伴って炭素収率が減少することが分かる。この結果から、浮き上がり火炎が形成された場合の20 wet%から40 wet%の条件におけるエクセルギー収率の減少は、炭素原子を含む物質の生成によるものであると言える。

ここで、発生炉ガスは、水蒸気、二酸化炭素、窒素で希釈されており、ディーゼル燃焼における排ガス再循環 (Exhaust Gas Recirculation; EGR) 時と同じように低温燃焼の条件となっている。近年、ディーゼル燃焼においては、すすと NO_x を同時に低減する目的で、高いEGR率かつ燃料過濃の条件で燃焼させる、スモークレス・リッチ燃焼を行う運転条件がある^{(25), (26)}。スモークレス・リッチ燃焼においては、すす生成が抑制される一方で、すす以外のPMに分類される成分が多く生成することがわかっている⁽²⁵⁾。すす以外のPMに分類される成分としては、Soluble Organic Fraction (SOF) と呼ばれる比較的高分子量のPAHを含む成分や、輝炎やLII信号として検出されるまで成長していないすすの前駆物質 (Young Soot) などが挙げられる。

(a) Flames at nozzle

(b) Lifted flames

Fig. 8 Distribution of carbon yield as a function of steam concentration in supplied model producer gas

Fig. 9 Schematic of flame structure of the flame at nozzle and the lifted flame

図9に、逆拡散火炎の火炎形態の概略図を示す。図9(a)は付着火炎、図9(b)は浮き上がり火炎の火炎構造である。図9(a)に示すように、付着火炎は大部分が拡散火炎であるとみなすことができる。一方で図9(b)に示すように、浮き上がり火炎では、火炎基部上流で燃料と酸化剤の相互拡散が生じて予混合気層が形成され、

火炎基部において燃料希薄から燃料過濃に遷移する予混合燃焼領域が形成されている。

ところで、一般に正拡散火炎の層流浮き上がり火炎が形成される場合、その火炎基部で観察されてきた三枝火炎 (Triple flame) は、理論混合比領域を最上流の位置に形成して伝播方向に凸形状となる⁽²⁷⁾。一方で、本研究において形成された浮き上がり火炎の火炎基部は、このような三枝火炎とは異なる火炎構造を有している。この理由として、以下の二つが推察される。一つ目に、予混合気層が形成される浮き上がり火炎の火炎基部上流における速度分布と当量比分布の関係が、正拡散火炎と逆拡散火炎では逆転していること、二つ目に、燃料が多成分から構成されており、拡散速度と層流燃焼速度が他の成分よりも大きい水素を含むことが挙げられる。

水蒸気供給量が多い条件において浮き上がり火炎が形成された場合には、その火炎基部の燃料過濃の予混合燃焼領域においてスモークレス・リッチ燃焼と同様の燃焼状態となっており、すす以外のPMが生成しているために、エクセルギー収率及び炭素収率が低下すると考えられる。

以上の結果より、原料バイオマスが十分に乾燥されていない条件においては、浮き上がり火炎よりも付着火炎の方が高い有効エクセルギー収率を得られるという点において、タール改質に適した火炎形態であると言える。ところが、原料バイオマスが十分に乾燥されていない条件、つまり、発生炉ガス中に多量の水蒸気が含まれる場合は火炎の安定性が低下し、火炎形態が付着火炎から浮き上がり火炎に遷移することが考えられる。したがって、酸化剤供給ノズルの構造の最適化や酸化剤の流速の制御などによって、火炎を安定化させることが重要である。

5. 結 言

木質バイオマスのガス化によって得られる発生炉ガスに含まれるタールを除去するために、ガス化炉後段に設置されたガス改質器において発生炉ガスの一部を燃焼させる部分燃焼方式を用いることは有効である。本研究においては、部分燃焼方式において形成される逆拡散火炎に対して光学計測が適用可能な実験装置を用いて、火炎形態 (付着火炎と浮き上がり火炎) と模擬発生炉ガス中の水蒸気濃度がタールの模擬物質の重合とすす生成に及ぼす影響を解明することを目的として光学計測及び模擬発生炉ガスの成分分析を行った。酸化剤と燃料流量が同一の条件で、火炎の形成方法を変えることにより生じた付着火炎と浮き上がり火炎を比較検討することで得られた結論を以下に示す。

- (1) 付着火炎が形成される場合は、模擬発生炉ガス中の水蒸気濃度 (X_{steam}) が 20 wet% から 40 wet% において、 X_{steam} の増加に伴ってエクセルギー収率が上昇する。これは、 X_{steam} の増加によってすす生成が抑制され、吸熱反応であるトルエンの水蒸気改質反応がより促進されたためであると考えられる。
- (2) 浮き上がり火炎が形成される場合は、 X_{steam} が 20 wet% から 40 wet% において、 X_{steam} の増加に伴ってエクセルギー収率が低下する。これは、 X_{steam} の増加に伴ってすす以外の粒子状物質が、付着火炎が形成される場合に比べてより多く生成するためであると考えられる。
- (3) 原料の木質バイオマスが十分に乾燥されていない場合、つまり、 X_{steam} が高い場合は、付着火炎は高い有効エクセルギー収率を得られるという点において、浮き上がり火炎よりもタール改質に適した火炎形態であると言える。
- (4) 付着火炎が形成される場合は、 X_{steam} の上昇に伴ってすす生成が抑制され、有効エクセルギー収率が上昇する。そのため、付着火炎が浮き上がり火炎に移移することを防ぐために火炎を安定化させ、かつ発生炉ガス中の水蒸気濃度を制御することが重要である。
- (10) Minkofski, M.A., Williams, T.C., Shaddix, C.R., Fernandez-Pello, A.C. and Blevins, L.G., Flame height measurement of laminar inverse diffusion flame, *Combustion and Flame*, 146(2006), pp.63-72.
- (11) Mao, L., Takagi, T., Yoshida, K. and Kinoshita, S., Lifting mechanisms of inverse diffusion flames, *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, 69-679(2000), pp.190-195.
- (12) Santamaria, A., Fanor Mondragón, Quiñónez, W., Eddings, E.G. and Sarofim, A.F., Average structural analysis of the extractable material of young soot gathered in an ethylene inverse diffusion flame, *Fuel*, 86(2007), pp.1908-1917.
- (13) Minkofski, M.A., Williams, T.C., Shaddix, C.R., Fernandez-Pello, A.C. and Blevins, L.G., Structure of laminar sooting inverse diffusion flames, *Combustion and Flame*, 149(2007), pp.463-478.
- (14) Wang, Y., Yoshikawa, K., Namioka, T. and Hashimoto, Y., Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass, *Fuel Processing Technology*, 88(2007), pp.243-250.
- (15) Schulz, C., Kock, B.F., Hofmann, M., Michelsen, H., Will, S., Bougie, B., Suntz, R. and Smallwood, G., Laser-induced incandescence: recent trends and current questions, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 83-3(2006), pp.333-354.
- (16) Devi, L., Ptasiński, K.J. and Janssen, F.J.J.G., Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar, *Fuel Processing Technology*, 86(2005), pp.707-730.
- (17) Swierczynski, D., Courson, C. and Kiennemann, A., Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification, *Chemical Engineering and Processing*, 47(2008), pp.508-513.
- (18) Hosoya, T., Kawamoto, H. and Saka, S., Secondary reactions of lignin-derived primary tar components, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2008), pp.78-87.
- (19) Taralas, G., Kontominas, M.G. and Kakatsios, X., Modeling the thermal destruction of toluene (C_7H_8) as tar-related species for fuel gas cleanup, *Energy & Fuels*, 17(2003), pp.329-337.
- (20) Law, C.K., *Combustion physics*, (2006).
- (21) Melton, L.A., Soot diagnostics based on laser heating, *Applied Optics*, 23-13(1984), pp.2201-2208.
- (22) Li, X.T., Grace, J.R., Lim, C.J., Watkinson, A.P., Chen, H.P. and Kim, J.R., Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26(2004), pp.171-193.
- (23) Manyà, J.J., Sánchez, J.L., Ábrego, J., Gonzalo, A. and Arauzo, J., Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidized bed, *Fuel*, 85(2006), pp.2027-2033.
- (24) Matsuoka, K., Kuramoto, K., Murakami, T. and Suzuki, Y., Steam gasification of woody biomass in a circulating dual bubbling fluidized bed system, *Energy & Fuels*, 22(2008), pp.1980-1985.
- (25) Akihama K., Takatori Y., Inagaki K., Sasaki S. and Dean A. M., Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature, *SAE paper* 2001-01-0655, (2001), pp.1-15.
- (26) Zheng, M., Asad, U., Reader, G.T., Tan, Y. and Wang, M., Energy efficiency improvement strategies for a diesel engine in low-temperature combustion, *International Journal of Energy Research*, 33(2009), pp.8-28.
- (27) Chung, S.H., Stabilization, propagation and instability of tribrachial triple flame, *Proceeding of the Combustion Institute*, 31(2007), pp.877-892.

文 献

- (1) Sasauchi, K., Tanaka, H. and Taniguchi, M., Generation System in Woody Biomass by Indirect Heating Kiln Type Gasifier, *The Japan Institute of Energy*, 13(2004), pp.210-211.
- (2) Henriksen U., Ahrenfeldt J., Jensen T.K., Gøbel B., Bentzen J.D., Hindsgaul C. and Sørensen L. H., The Design, Construction and Operation of a 75 kW Two Stage Gasifier, *Energy*, 31(2006), pp.1542-1553.
- (3) Yamasaki, Y., Nishizawa, Y., Nagata, Y., Yamazaki, D. and Kaneko, S., Electric Power Generation with a Modified Small Size Auto-mobile Gasoline Engine Using the Biomass Gas Fuel, *The Japan Institute of Energy*, 17(2008), pp.124-125.
- (4) Milne T.A. and Evans R.J., Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion, NREL/TP-570-25357, Golden Colorado, (1998).
- (5) Hasler, P., Nussbaumer, Th., Gas Cleaning for IC Engine applications from fixed bed gasification, *Biomass and Bioenergy*, 16(1999), pp.385-395.
- (6) Waldner, M.H. and Vogel, F., Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44-13(2005), pp.4543-4551.
- (7) Strehlow, R.A., *Combustion Fundamentals*, (1984).
- (8) Houben, M.P., Lange, H.C. and Steenhoven, A.A., Tar reduction through partial combustion of fuel gas, *Fuel*, 84(2005), pp.817-824.
- (9) Ohteru, Y., Matsuo, A. and Mizomoto, M., Characteristic of Laminar Inverse Diffusion Flame, *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, 66-641(2000), pp.263-270.