

木質系バイオマスの水蒸気ガス化特性*

大 原 聖 美**
加 藤 貴 史**
池 田 健***

Steam Gasification Characteristics of Woody Biomass

Kiyomi OHARA, Takafumi KATO and Takeshi IKEDA

Characteristics of pyrolysis and steam gasification of six kinds of biomass at 800 °C were investigated. The sawdust from sugi (Japanese cedar, *Cryptomeria japonica*), konara (Japanese oak, *Quercus serrata*), and lauan (*Shorea sp.*) wood were employed as feedstock. Microcrystalline cellulose, xylan, and lignin were used as model compounds for wood constituent polymers. In a gasification experiment, 20 vol% of steam was introduced into the reactor with an argon carrier gas at atmospheric pressure. The evolved gases, which included H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, and C₂H₆, were analyzed by gas chromatography. In the case of wood samples, the presence of steam increased the gross yields of low molecular weight gases and reduced the char yields. Although the influence of the gasifying agent on CO yield for both sugi and konara was found to be insignificant, the presence of steam caused the amount of CO for lauan to increase by a factor of 2.4 and the amount of H₂ to increase for konara, sugi, and lauan by a factor of 2.3, 3.3, and 6.5, respectively. These results were compared with the gasification behaviors of wood constituents and discussed.

Key Words: Woody biomass, Pyrolysis, Steam gasification, Hydrogen

1. 緒 言

動・植物起源の有機性物質であるバイオマスには、稲や麦わら、サトウキビ、水草、木材、古紙、家畜糞尿や生ゴミなど、様々な種類と形態がある。これらのバイオマスは、燃焼やガス化、液化(油化)、メタノール発酵、メタン発酵など、熱化学的あるいは生物学的変換を施すことでエネルギーやその源とな

る有用物質を取り出すことが可能である⁽¹⁾。また、バイオマスは化石燃料と異なり、その利用にあたって地球規模でのCO₂のバランスを崩すことがない、つまり、カーボンニュートラルであるため、地球温暖化に伴う近年の環境保護意識の高まりのなか、再生可能な新エネルギー源として注目を集めている⁽²⁾。このような観点から、筆者らはこれまでスギ、ラワン、コナラなどの木質系バイオマスの熱分解ガス化について調査を進めてきた^{(3),(4)}。バイオマスのガス化とは、固体原料を高温に加熱し、熱化学反応によってガス燃料や化学原料ガスに変換するプロセスであ

* 平成20年5月31日受付

** 化学システム工学科

*** 工学研究科化学システム工学専攻博士課程前期

り、反応器システムの研究開発も精力的に進められている^{(5),(6)}。これらのプロセスでは H₂, CO, CH₄ などを含むガスが得られ、特に H₂ はクリーンエネルギーシステム構築の基幹となるガスであるため、バイオマスからの H₂ 製造技術に対する期待は大きい。

本論文では、木材のガス化特性について基礎知見を得ることを目的とし、3種の木材とその構成成分であるセルロース、リグニン、キシランの各々について熱分解ガス化を行った。生成ガスのなかでも燃料や化学原料として有用な H₂ と CO に着目し、ガス組成と収率の変化を調べた。一般にバイオマスのガス化では、水蒸気などのガス化剤を使うことでガス収率を増し、残渣であるチャーを低減する手法が採られており、本実験でも水蒸気をガス化剤として用いた。木材試料には、市販の木材のなかから我が国の代表的な針葉樹であるスギ、北海道から九州まで広く分布し、古くから薪炭用に利用されてきた広葉樹のコナラ、さらに、これらとは異なるタイプの木材として、合板や家具などに広く利用されてきた南洋材のラワンを選択した。

2. 実験

2.1 試料

木材試料として、市販のスギ、コナラ、ラワンの3種を用いた。木材は鋸でひいて粉状とした後に、目数28メッシュ(目開き589 μm)の標準ふるいを通した粒子を採取し、50℃で24時間以上乾燥させたものを実験に供した。また、木材の主要成分のモデル物質として、市販の試薬のセルロース(Merck製)、リグニン(関東化学製)、キシラン(東京化成工業製)も試料に用いた。セルロース、リグニン、キシランは各単成分の場合と、これらから2成分を選んで1:1の重量比で混合した場合について熱分解ガス化を行った。なお、本実験で使用したスギ、コナラ、ラワンのクラーソンリグニン量はそれぞれ30wt%、14wt%、16wt%であった。また、リグニン試薬は針葉樹のパルプ廃液を原料としたものである。

2.2 熱分解ガス化実験

反応器には内径2.3cm、長さ50cmの透明石英管を用いた。試料粉末は0.5gを量り取り、錠剤成型器

を用いて6MPaの圧力で10分間加圧して直径13mm、高さ約3mmのタブレット状とした。次に、タブレット状試料2個(計1g)を磁製ポートに入れて電気炉入口の低温部に設置し、Arガスを200mL/minの流速で流しながら炉を升温した。炉内の温度が800℃に達して安定した後に、ポートを炉の中央部まで押し込み、20分間加熱を行った。ガス化剤として水蒸気を用いる場合は、マイクロフィーダーで水を炉内の150~200℃の温度領域に供給して気化し、水蒸気濃度が20vol%となるように調節した。試料から発生したタールなどの揮発性液状生成物は、反応管出口に設置したコールドトラップで除去した。トラップには直径2mmのガラス球を充填し、これをドライアイスとエタノールを混合したスラリー(約-70℃)に浸すことで冷却を行った。トラップを通過した生成ガスはフッ化ビニルフィルム製のサンプリングバッグに捕集した。ガス中の H₂, CO, CO₂ を TCD ガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8AIT)により、C₂ 以下の低級炭化水素ガスは FID ガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8APF)にて分析し、試料1gあたりの生成量を求めた。さらに、熱分解残渣であるチャーを回収してその収率を求め、生成物の分布を調べた。

3. 結果および考察

図1に木材の熱分解ガス化生成物の収率分布を示す。無機ガスおよび炭素数が2以下の有機ガス成分としては、H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ の6成分が検出された。ガス化剤がない場合のガス収率

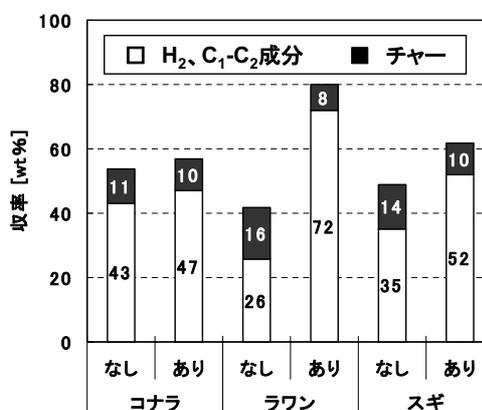


図1 ガス化剤の有無によるガスとチャーの収率変化 (試料: コナラ, ラワン, スギ)

はコナラ、スギ、ラワンの順で大きくなり、ラワンはコナラの6割程度のガス収率にとどまった。これに対してガス化剤を用いると、ガス収率の大きさはラワン、スギ、コナラの順となった。これは熱分解のみの場合と全く逆の傾向であり、コナラのガス収率変化は1割弱の増加しかないのに対し、スギは1.5倍の増加、ラワンでは2.8倍と大幅な増加となった。また、残渣であるチャーの収率はガス収率が高いものほど減少が大きく、ラワンでは半減している。水蒸気はチャーのガス化を促し、その効果の程度は木材種によって異なることが判る。

図2には、水蒸気ガス化剤の有無によるH₂、CO、CO₂の各収量の変化を示す。ガス化剤を用いることにより、コナラ、スギ、ラワンから得られたH₂はそれぞれ2.3倍、3.3倍、6.5倍に増加した。CO生成に関してはコナラ、スギ共にガス化剤の効果はみられず、ラワンでは2.4倍の増加となった。また、どの木材でもCO₂の収量は増加した。伏見ら⁽⁷⁾は、バガスの熱分解時に水蒸気を共存させるとチャーのガス化とシフト反応が起こってCO生成量が減少し、H₂とCO₂の生成量が増加すると報告しており、本実験でもほぼ同様である。木材のガス化反応性はこのように樹種による相違が大きく、得られるガスの組成に明確な差が生じたため、次に木材の主要構成成分であるセルロース、リグニン、キシランについてそのガス化特性を調べ木材と比較検討した。

図3には、セルロース、リグニン、キシランの各成分から得られたガスとチャーについて、ガス化剤の有無による収率の変化を示す。セルロースはガス化剤がある場合にチャーは増えてガスが減っているが、チャー収率は1桁台と小さく、最も分解しやすいことが判る。一方、セルロースと同じく多糖類に分けられるキシランは、セルロースよりも明らかにチャーの生成が多く、ガス化剤の添加でチャーは減少したものの、ガス収率は逆に低下した。また、複雑な化合物として知られるリグニンは、ガス化剤の存在下ではガスが増えてチャーが減ったが、チャー収率は40wt%程度とこれらの成分のなかでは最も反応性が低い。図4にはセルロース、リグニン、キシランの各成分から得られたH₂、CO、CO₂について収量の分布を示す。リグニンからのH₂とCOの

生成は、ガス化剤によっていずれも2倍に増加し、キシランではH₂が1.6倍増加した。CO₂に関しては、図2の木材と異なり、ガス化剤による収量増加は認められない。

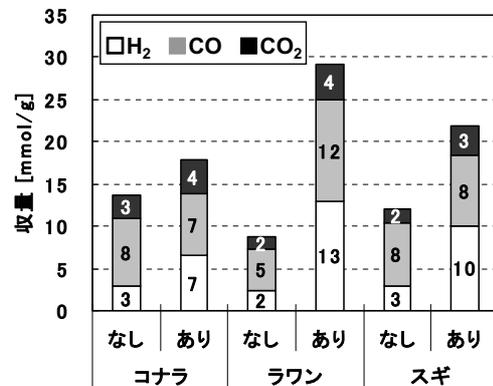


図2 ガス化剤の有無によるH₂、CO、CO₂生成量の変化 (試料: コナラ, ラワン, スギ)

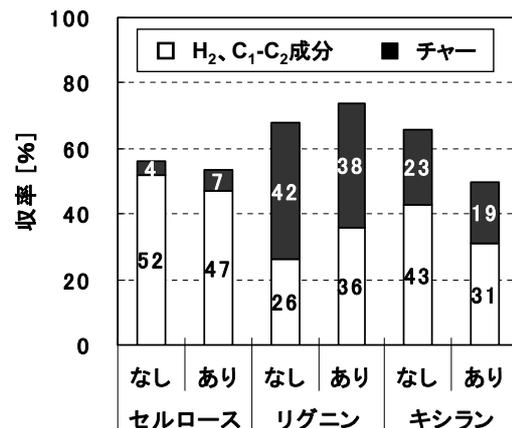


図3 ガス化剤の有無によるガスとチャーの収率変化 (試料: セルロース, リグニン, キシラン)

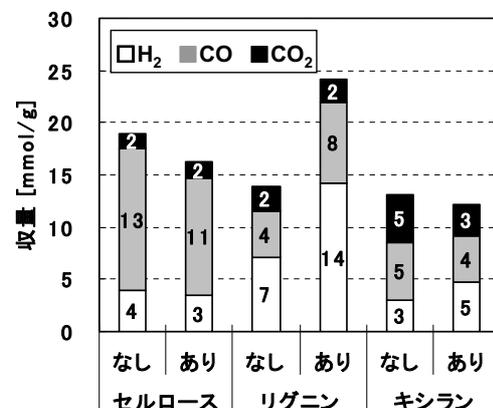


図4 ガス化剤の有無によるH₂、CO、CO₂生成量の変化 (試料: セルロース, リグニン, キシラン)

図3と4から、セルロース、リグニン、キシランの3成分では、水蒸気のガス化作用はリグニンへの効果大きいことが判る。本実験で用いた木材ではスギのリグニン含有率が30wt%と最も高く、スギはリグニン量が14wt%と最も低いコナラと比べてガス化が進行しており、この2種の木材に限ってはリグニン含有量の観点からそのガス化挙動の相違をある程度は解釈できよう。既往の研究では、リグニン含有量が木質バイオマスの熱分解挙動と生成物に影響を及ぼすことを示唆する報告⁽⁶⁾もなされている。しかし、リグニン含有量がコナラに近いラワンにはガス化剤の効果が顕著にみられ、その熱分解とガス化の特性は、コナラやスギ、木材の主要3成分のそれとはかなり異なることも判る。これらの要因としては、針葉樹材、広葉樹材、南洋材における木部構造の相違や木質成分組成の相違、さらには Hosoya ら^{(9),(10)}の報告にあるように、熱分解時に生じる構成成分同士の相互作用の影響なども考えられる。これらの点については詳細な検討を要するが、今回は、セルロース、リグニン、キシランから2成分を選んで物理的に混合した試料を用いて熱分解生成物の変化を調べ、成分間の相互作用とガス化挙動の変化に関する情報収集を試みた。

表1にセルロース、リグニン、キシランから調製した混合試料のガスとチャーの生成状況を示す。ここで、表内の計算値とは、セルロース、リグニン、キシランの各単成分から得られたガスとチャー収率(図3)が2成分の混合後も加成性が成り立つと仮定して、各混合試料から生成するガスとチャーの収率を推算した値であり、実験値は各混合試料から得られたガスとチャーの実測値である。ガス化剤がない場合は、どの混合試料においても実験値の方が計算値よりもガス収率は小さく、チャー収率は大きくなった。計算値と実験値との乖離は、ガスについてはセルロースとキシランの混合物が最大で、チャーについてはセルロースとリグニンの混合物が最大である。これは成分間の相互作用の存在を示すものと考えられ、長谷川ら⁽¹¹⁾も、セルロースとリグニンの物理混合物では熱分解時に架橋構造の形成が促進され、チャー収率が増加すると指摘している。一方、ガス化剤を用いた場合には、リグニンの混合物では、ガス収率

は計算値よりも実験値の方が大きく、チャー収率の乖離はわずかであった。また、ガス化剤の有無による実験値の変化はセルロース-キシラン混合物ではほとんどないのに対し、リグニン混合物ではガス収率で24~32wt%の増加、チャー収率では6~8wt%の減少であった。図5には、これらの混合試料から得られたH₂、CO、CO₂の収量分布を示す。セルロースとキシランの混合物ではガス化剤によるH₂とCOの増加は小幅にとどまったが、セルロースとリグニンの混合物ではガス化剤によってH₂が2.6倍、COは1.8倍に増加し、リグニンとキシランの混合物ではH₂とCOがそれぞれ1.6倍と2.7倍に増加した。CO₂もリグニン混合物の水蒸気ガス化において増える傾向にあった。

以上から、リグニンの存在が木材とその主要構成成分の熱分解ガス化に少なからず影響を与えていると推察できた。リグニン単成分、リグニン-セルロース混合物、リグニン-キシラン混合物では水蒸気の

表1 ガス化剤の有無によるガスとチャーの収率変化 (試料:セルロース+リグニン, セルロース+キシラン, リグニン+キシラン)

試料	ガス化剤	ガス収率 [wt%]		チャー収率 [wt%]	
		実験値	計算値	実験値	計算値
セルロース + リグニン	なし	31	39	32	23
	あり	55	42	24	23
セルロース + キシラン	なし	35	48	18	14
	あり	37	39	17	13
リグニン + キシラン	なし	27	35	35	33
	あり	59	34	29	29

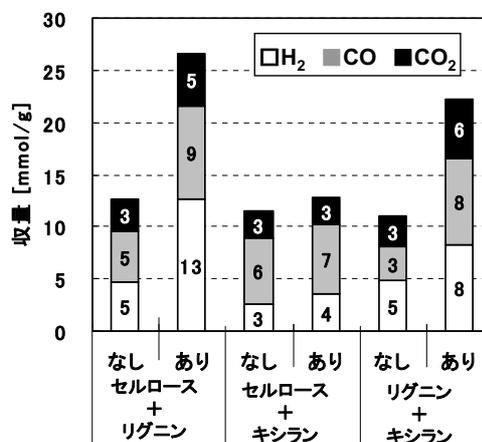


図5 ガス化剤の有無によるH₂、CO、CO₂生成量の変化 (試料:セルロース+リグニン, セルロース+キシラン, リグニン+キシラン)

添加によってガス化が明らかに進み、リグニン含有量が多い木材にもその傾向がみられた。しかし、樹種によって変動が大きいなど、ガス化挙動の定量的な理解のためには不明瞭な点も多く、さらなる調査の継続が望まれる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、熱心な御協力を頂いた一万田紀彦君、岩崎ひふみさん、宮崎亮君、内田聡美さん、梅田明寿香さんに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 前 一廣, 長谷川 功, エネルギー・資源 26, 18-22 (2005).
- (2) 小木知子, 日本エネルギー学会誌 80, 154-163 (2001).
- (3) 加藤貴史, 大原聖美, 福岡大学工学集報 No. 78, 9-13 (2007).
- (4) 大原聖美, 近藤麻耶, 加藤貴史, 木材学会誌 54, 147-152 (2008).
- (5) 細貝 聡, 林 潤一郎, エネルギー・資源 26, 23-27 (2005).
- (6) Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6911-6919 (2004).
- (7) 伏見千尋, 荒木健一, 山口洋介, 堤 敦司, 日本エネルギー学会創立80周年記念大会講演要旨集, 156-157 (2002).
- (8) 長谷川 功, 藤沢秀忠, 砂川賢司, 前 一廣, 日本エネルギー学会誌 84, 46-52 (2005).
- (9) T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 78, 328-336 (2007).
- (10) T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 80, 118-125 (2007).
- (11) 長谷川 功, 神原啓則, 藤田己思人, 前 一廣, 化学工学会第35回秋季大会研究発表講演要旨集, W309 (2002).