

Studies on Pyrolytic Gasification of Low-Rank Solid Fuels in the Presence of Steam

（水蒸気存在下における低品位固体燃料の
パイロリティックガス化に関する研究）

学位論文内容の要旨

バイオマスを熱化学的にガス化し、このガスを燃料として電力を生産するガス化発電は、最も有効なバイオマス変換技術の一つと認識されている。従来のバイオマスガス化では、多くの場合、空気を酸化剤とする部分燃焼によってガスを得る。この方式は簡便であるが、冷ガス効率が 0.7 程度と低く、生成ガスの発熱量が低いことが問題である。他方、高含水率、低発熱量など、バイオマスと類似の物性を持つ褐炭は、その多くが未利用であるが、高品位石炭よりもガス化反応性が高く、次世代型超高効率ガス化複合発電 (A-IGCC) での利用が検討されている。

吸熱反応である熱分解と発熱反応である燃焼を分離する二段ガス化法では、バイオマスと水蒸気を熱分解反応器に供給し、ガスとタール蒸気からなる揮発成分と炭素化固体残渣（チャー）を生成する。チャーは揮発成分と分離して流動媒体粒子、空気とともに燃焼反応器に供給して完全燃焼し、生じた反応熱は流動媒体粒子を介して熱分解反応器に供給する。二段ガス化は、生成ガスが窒素に希釈されないので発熱量は従来方式の 2-3 倍と期待されるが、冷ガス効率向上に対する有効性は明らかでない。含水蒸気雰囲気におけるバイオマス粒子の熱分解とこれに続く熱分解生成物の二次的反応特性は、熱分解反応器と燃焼反応器間の熱的バランスを維持できる操作条件を含め、二段ガス化の有効性検証や反応器設計に不可欠な知見であるが、これらを可能とする定量的知見は得られていない。二段ガス化は褐炭を原料とする A-IGCC におけるガス化法としても期待されているが、バイオマスと同様、必要な知見が得られているとは言い難い。

バイオマスと褐炭は、有機質マトリクスにアルカリおよびアルカリ土類金属種 (AAEM) を含有する。AAEM は、熱分解で生成したチャーの水蒸気ガス化に対して触媒作用を及ぼすことが知られ、チャーと同時に生成する揮発成分、特にタールの水蒸気改質の触媒となる可能性もあり、ガス収率の向上とタールの低減が期待される。しかしながら、二段ガス化を模擬した反応条件における AAEM の触媒作用についての知見はほとんど見あたらない。

本研究では、二段ガス化の熱分解反応器を模擬した反応系におけるバイオマスや褐炭のガスへの転換（パイロリティックガス化）特性を明らかにし、この知見を踏まえたプロセスシミュレーションによって二段ガス化の有効性を示した。さらに、模擬反応系における AAEM の触媒作用を検討して二段ガス化の実現に資する指針を得た。本論文はこれらの研究成果を纏めたものである。

本論文は 8 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、既往の関連研究、本研究の目的および本論文の構成について述べている。複雑な逐次並列反応からなるパイロリティックガス化特性を明らかにするには、二段ガス化の熱分解反応器

を模擬する反応系に加え、着目する反応過程を選択的に観測できる複数の模擬反応系が必要である。第2章では、本研究において設計、使用した反応装置とこれらを用いた実験手法について述べた。

第3章では、褐炭(原炭)、褐炭からAAEMを事前除去した酸処理炭および酸処理炭にNaあるいはCaをイオン交換担持した担持炭をドロップチューブ反応器において900°Cで迅速熱分解した結果を述べた。酸処理炭、原炭をそれぞれ不活性および含水蒸気気流中で熱分解した結果を比較し、後者が含有するAAEM(含有率2,000ppm-wt未満)がタールの水蒸気改質反応を促進して残留タール量を著しく低減し、2-3秒の短時間にチャーの水蒸気ガス化を進行させることを示した。Naを28,000ppm-wt担持した褐炭を含水蒸気気流中で熱分解すると、チャー収率は酸処理炭の場合の1/4未満(0.13、炭素基準)となった。十分量のNaが存在すると、反応器内で生成したチャーはin-situ水蒸気ガス化(接触時間2-3秒)によって大半がガス化することを初めて明らかにした。さらに、Na担持炭-酸処理炭混合物の含水蒸気気流中での熱分解において残留タール量に著しい負の相乗効果を見出し、Naがタールのin-situ改質触媒として振る舞うことを示した。

第4章には、食品加工残渣(コーヒー抽出滓)粒子の初期熱分解、揮発成分の気相における二次的熱分解および総括のパイロリティックガス化特性を系統的に調べた結果を述べた。800°Cのガス化において生成するガス(収率:約0.7)のガスの大部分は初期熱分解で生成したタールの二次的熱分解によること、二次的熱分解ではガスとともに難分解性の単環および多環芳香族が約0.2の収率で生成すること、800°C以上のガス化ではスス生成が顕著であることを示した。難分解性タールやススの前駆物質としては、最大収率が0.35にも達する低級炭化水素が重要であることが明らかとなった。コーヒー滓粒子にCaを事前担持した場合、in-situ水蒸気改質および水蒸気ガス化の進行によってタールおよびチャー収率が低下することを明らかにした。

第5章では、タールの水蒸気改質に対するAAEMの触媒作用に関する知見を述べた。迅速熱分解で生成した揮発成分および揮発AAEMをチャーと瞬時に分離し、前者を含水蒸気気流中で二次的に熱分解する二段反応器において褐炭、酸処理炭およびNa担持炭のガス化特性を調べ、タールの熱分解および改質特性は気相中のAAEMにはほとんど影響を受けないこと、すなわち、第2章および第3章に述べたAAEMの触媒作用は専らチャー粒子表面において生じることを示した。

第6章にはAAEM揮発特性を詳細に調べた結果を述べた。AAEMはチャー粒子からの揮発と再吸着を繰り返すことを初めて実験的に示し、AAEMの気固相間分配はチャー粒子濃度などの反応条件の影響を著しく受けることを明らかにした。

第7章には、第3章および第4章に述べた知見を踏まえて行った二段ガス化プロセスシミュレーションの結果と二段ガス化法の有効性を検討した結果を述べた。コーヒー抽出滓のパイロリティックガス化の場合、チャーに加えて難分解性タールを回収、燃焼して熱分解反応器に燃焼熱を供給する方法を採用すれば、AAEMの効果がなくとも発熱量が17kJ/NL以上のガスが0.83-0.88の高冷ガス効率で生成できることを示した。褐炭の場合も、AAEMを触媒として添加することによってコーヒー滓と同等の冷ガス効率を得られる可能性があるが、900°Cよりも低温でのガス化が必要条件であることを示した。

第8章では本論文研究の成果を総括し、今後の研究課題を指摘したものである。

以上のように、本研究は、開発の進展と早期の実用化が望まれる低品位固体燃料の低温かつ迅速なガス化および反応器システムの設計に不可欠の基礎知見を明らかにしたものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 潤一郎

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 向 井 紳

副 査 助教授 則 永 行 庸

学 位 論 文 題 名

Studies on Pyrolytic Gasification of Low-Rank Solid Fuels in the Presence of Steam

(水蒸気存在下における低品位固体燃料の
パイロリティックガス化に関する研究)

固体燃料を熱分解と水蒸気改質によってガスへと転換し、チャーと呼ばれる固体残渣をガスから分離した後に燃焼し、生じた熱を熱分解と水蒸気改質に供給する二段ガス化は、バイオマスや褐炭等の低品位資源から高い冷ガス効率が得られるガス化法として期待される。本研究では、熱分解・水蒸気改質反応器の模擬反応系におけるバイオマスならびに褐炭のガスへのパイロリティックガス化特性と、この知見を踏まえたプロセスシミュレーションによって二段ガス化の有効性を示すとともに、資源が含有する金属種の触媒作用を検討して低温迅速なガス化法の指針を得た。本論文はこれらの成果を纏めたものである。

本論文は 8 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、既往の研究、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

複雑な逐次並列反応からなるパイロリティックガス化の特性を明らかにするには、着目する反応過程を選択的に観測できる複数の模擬反応系が必要である。第 2 章では、本研究において設計、使用した反応装置と実験手法について述べた。

第 3 章では、褐炭(原炭)、褐炭からアルカリおよびアルカリ土類金属 (AAEM) を事前除去した酸処理炭および酸処理炭に Na あるいは Ca をイオン交換担持した担持炭をドロップチューブ反応器において 900 °C で迅速熱分解した結果を述べた。酸処理炭、原炭をそれぞれ不活性および含水蒸気気流中で熱分解した結果を比較し、後者が含有する AAEM がタールの水蒸気改質反応を促進して残留タール量を著しく低減し、2-3 秒以内の短時間にチャーの水蒸気ガス化を進行させることを示した。水蒸気存在はタールからのスス析出の抑制には効果があるが、残留タールやチャーの低減には水蒸気と AAEM の両者の存在が必要条件であった。Na を担持した褐炭を含水蒸気気流中で熱分解すると、チャー収率は酸処理炭の場合の 1/4 未満となった。十分量の Na が存在すると、チャーは in-situ 水蒸気ガス化 (接触時間 2-3 秒) によって大半がガス化することを初めて示した。さら

に、Na 担持炭-酸処理炭混合物の含水蒸気気流中での熱分解では、残留タール量に著しい負の相乗効果を見出し、Na がタール in-situ 改質の触媒となることを示した。

第 4 章には、食品加工残渣 (コーヒー滓) 粒子の初期熱分解、揮発成分の気相における二次的熱分解および総括のパイロリティックガス化特性を系統的に調べた結果を述べた。800 °C のガス化によって生成するガス (収率; 約 0.7) の大部分は初期熱分解で生成したタールの二次的熱分解によること、二次的熱分解ではガスとともに難分解性の芳香族が約 0.2 の収率で生成すること、800 °C 以上のガス化ではスス生成が顕著であることを示した。芳香族やススの前駆物質としては低級炭化水素が最も重要であることも明らかとなった。コーヒー滓と Ca 担持コーヒー滓あるいは Na 担持褐炭の混合物を水蒸気気流中で熱分解すると、タール収率に負の相乗効果は殆ど現れず、芳香族生成の抑制や生成芳香族の改質に対する AAEM の効果は小さかった。

第 5 章では、タールの水蒸気改質に対する AAEM の触媒作用に関する知見を述べた。迅速熱分解で生成した揮発成分と揮発 AAEM をチャーから瞬時に分離し、前二者を含水蒸気気流中で二次的に熱分解する二段反応器においてタールのガスへの転換特性を調べ、タールの水蒸気改質特性は気相中の AAEM ではなくチャー粒子表面の AAEM によって触媒されることを示した。

第 6 章には AAEM 揮発特性を詳細に調べた結果を述べた。AAEM はチャー粒子からの揮発と再吸着を繰り返すことを初めて実験的に示し、AAEM の気固相間分配はチャー粒子濃度などの反応条件の影響を著しく受けることを明らかにした。

第 7 章には、二段ガス化プロセスシミュレーションの結果を考察した。コーヒー滓のパイロリティックガス化では、チャーに加えて難分解性タールを回収、燃焼して熱分解反応器に燃焼熱を供給する方法を採れば、AAEM の効果がなくとも発熱量が 17kJ/NL 以上の高カロリーガスが 0.83 以上の高冷ガス効率で生成できることを示した。褐炭の場合、AAEM を触媒として添加することによってコーヒー滓と同等の冷ガス効率を得られる可能性があるが、900 °C よりも低温でのガス化が必要条件であることを示した。

第 8 章は本論文研究の成果を総括し、今後の研究課題を指摘したものである。

これを要するに、著者が示した低品位固体燃料の低温かつ迅速なガス化および反応器システムの設計に不可欠な知見は、重質炭素系資源転換に関わる工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。