

バイオマスのガス化に関する化学平衡論的研究

池 上 詢*・水 島 一 祐*

A Study of Gasification of Biomass Based on Chemical Equilibrium

Makoto Ikegami and Kazuhiro Mizushima

Use of biomass resources as energy is hoped from the viewpoint of reducing consumption of fossil fuels. This may contribute not only to mitigate municipal and industrial wastes but also to suppress global warming. Among various methods, this paper deals with thermo-chemical conversion of biomass to produce gaseous products containing hydrogen and carbon monoxide, which might be used as clean gaseous fuel and for methanol synthesis. A method of multi-component chemical equilibrium analysis is developed and is applied to make clear the effects of temperature, partial combustion and addition of water on the composition of product gas. Also, a discussion is made for the energy conversion efficiency of the product gas.

1. まえがき

化石燃料の大量使用により地球規模の気候変動と大都市域における大気環境の汚染が進みつつある現在、化石燃料の使用を抑制することが急務となっている。また、資源消費に伴って発生する膨大な廃棄物の処理も大きな課題である。こうした状況のもとで生物由来の未利用バイオマス資源の活用と廃棄物中の有機分を主体とするバイオマス分をエネルギーとして有効に利用することは化石燃料の消費削減にきわめて有効であり、将来に向けて取り組むべき重要な課題である。

本研究ではバイオマス資源から有用な燃料を取り出す方法のひとつである熱化学的方法によるガス化について基礎的検討を行う。生成ガスは発生機ガスと呼ばれクリーンな燃料である。また、これをメタノールに変換すれば自動車用内燃機関に使われる燃料の基材として、あるいは将来実用化されようとしている燃料電池自動車の燃料としても見込みが高い。現在はメタノールの製造は天然ガスなどから行われているが、バイオマスからの変換の実施例は少なく、国内外ではまだ研究開発段階にある。それはたとえば木質バイオマスを原料とすると、水素対一酸化炭素の比が適切でないことと、バイオマス資源を集積できるローカルで小規模変換システムについてまだ明るい見通しが無いためである。

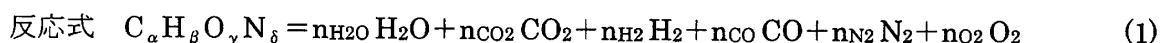
本研究ではこうした背景を踏まえメタノール合成の原料となる水素と一酸化炭素の混合気の発生方法について、低濃度空気供給方式と水性ガス反応方式の2方式について化学平衡論的な立場から検討する。この目的のため生成ガスの平衡組成を与えられた温度について計算するプログラ

* 機械工学科

ムをつくり、それぞれの方式についてバイオマス原料の性状を考慮して組成を明らかにする。そのさい、固形炭素の発生についても考慮する。同じく熱力学的方法にもとづいて得られる原料混合気のエネルギー損失について考察する。

2. 原料ガスの化学平衡組成の計算方法

温度と圧力とが指定されたメタノール合成の原料混合気の平衡組成を求める方法について述べる。原料ガスで存在が予想される気相成分は H_2O (水蒸気)、 CO_2 、 H_2 、 CO 、 N_2 、 O_2 の 6 種類であり、このほか条件によっては固形炭素 $\text{C}(\text{S})$ が生じるので、その発生条件と析出量についても考える。まず、 $\text{C}(\text{S})$ が生じない気相平衡反応のみの場合について述べる。水素原子、酸素原子および窒素原子の総量は反応の前後で変化しないことと、理想気体を仮定すると各成分の分圧の和が全圧に等しいことから、6 個の未知成分濃度に対して 4 つの制約がある。したがって、残りは任意の独立な 2 個の平衡条件式を考慮すればよい。全モル数を n とし、各成分のモル数を n_i とし添字 i には成分名そのままを付すものとすれば、次の反応式が成立つ。



左辺の $\text{C}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}_\gamma\text{N}_\delta$ は反応物を表わす。 $\alpha \sim \delta$ は各元素の量を示し、原料および作動条件によりあらかじめ与えられる。作動条件にはバイオマス原料のみならず水蒸気を添加した場合や、空気を吹込む場合も含めて扱うことができる。さらに、各モル数 n_i と全モル数 n の比が分圧 $p_i = n_i/n$ であることから次の諸式が成立つ。

$$\text{原子数保存 } \text{C/H 比 } \alpha/\beta = (p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}})/(2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2}) \quad (2)$$

$$\text{O/H 比 } \gamma/\beta = (p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + 2p_{\text{O}_2})/(2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2}) \quad (3)$$

$$\text{N/H 比 } \delta/\beta = 2p_{\text{N}_2}/(2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

$$\text{化学平衡式 } \text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \quad p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}p_{\text{O}_2}^{1/2} = K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

$$\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \quad p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2} = K_{p_{\text{CO}}} \quad (6)$$

$$\text{全圧の式 } p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} \quad (7)$$

ここで、 $K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ および $K_{p_{\text{CO}}}$ は各平衡反応式に対応する分圧に関する平衡定数であり、温度のみの関数である。上の諸式にもとづいて指定された温度圧力に対して(2)～(7)の 6 式を解けば、それらを満たす各成分の分圧が求められる。これらの式は非線形多元連立方程式であって、しかも次数が大きいため数値計算が必要である。

固形炭素 $\text{C}(\text{S})$ の析出が起こる条件は、Boudourd 反応



を考え、その平衡定数 $K_{p_{\text{B}}} = p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$ を使うと

$$p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2} > K_{p_{\text{B}}} \quad (9)$$

と表わされる。さきの気相のみを仮定して求めた結果がこの条件に該当するときには、式(2)を除き、そのかわりに式(9)で等号が成立つとして解けばよい。 $\text{C}(\text{S})$ は分圧をもたないから CO_2 と CO とが釣り合うように $\text{C}(\text{S})$ の量が調整される。 $\text{C}(\text{S})$ の析出量は反応物質で指定される炭素量とこの

計算で求められる CO と CO₂ の炭素量の差である。

上記の平衡組成の計算は池上らが行った研究⁽¹⁾にもとづいて TH7 プログラムを作成して行った。この方法では仮定した組成からの誤差を求め、誤差をゼロにするような修正量を解いて濃度を修正し、この操作を反復して解を得る。平衡定数などの熱化学データは JANAF 表にもとづいて各化学種について Prothero⁽²⁾ が作成した多項式を用いた。この多項式によって各成分の平衡定数を算出するギブス自由エネルギーやエンタルピーが精度よく求められる。

TH7 プログラムはフオートラン言語で書かれており、その概要は次のようである。主プログラムでは計算すべき炭素水素比、酸素水素比、窒素水素比、温度、圧力を入力する。燃焼空気が過剰の場合と不足の場合を判断し、各成分のモル分率を仮定する。それを式(2)～(7)に代入して各式の誤差を求める。誤差をゼロにするために各モル分率をどれだけ変化させればよいかの偏差を 6 元線形連立方程式の解として求める。得られた偏差を修正して誤差を求め同じ操作を繰り返す。各成分の相対誤差が許容値以下になれば収束したとして繰返し計算を終わる。各反応の平衡定数はサブルーチン EC を引用して求める。計算中に炭素析出条件に達すれば炭素数保存の代わりに Boudourd 反応の平衡式に取換える。

繰返し計算の状況はコンソールディスプレイに表示し、収束後は炭素析出量、生成物 1 モルに対するエンタルピー、対応する反応物のエンタルピーなどを表示する。なお、このプログラムでは次のサブプログラムを使用している。

- (1) サブルーチン MATIN n 元の行列の逆行列を求めて、多元連立方程式の解を求める。
- (2) サブルーチン EC 指定された反応式に対する分圧平衡定数を温度について求める。
- (3) サブルーチン HEATL 組成に対する生成物および反応物のエンタルピーを求める。
- (4) サブルーチン HI 与えられた温度と成分のモルエンタルピーを求める。

バイオマス原料の熱力学性質は次のように扱う。固形バイオマス燃料はその種類により 8～65% の水分を含んでおり含水率が高い場合は燃焼前に乾燥しなければならない。芳香族化合物や窒素分は少ないが塩素、硫黄が含まれるもののそれらは微量で無視できる。その他の非燃焼分は 1～20% でかなり多くアッシュ（灰）を含む場合がある。このように原料によって組成には大きな違いがあるが、ここでは乾燥木質バイオマスを原料と考える。発熱量は乾燥している場合 3,600～5,800 kcal/kg である。ここでは中央値の 4,700 kcal/kg = 19,680 kJ/kg で代表させる。また、分子構造は C₅H₁₀O₅ に近いといわれているから、簡単のため CH₂O を代表分子と考えて分子量を 30 とすると、燃焼熱は 590.2 kJ/mol である。CH₂O → CO₂ + H₂O の反応では、H₂O および CO₂ の生成熱はそれぞれ -242.0 kJ/mol および -393.9 kJ/mol であるから、CH₂O の生成熱は -242.0 - 393.9 + 590.2 = -45.7 kJ/mol である。

3. 空気および水蒸気吹込みによる原料ガスの平衡組成の変化

代表的な組成をもつ乾燥バイオマス原料を合成ガス発生炉で乾留するときの組成を熱力学的平衡計算プログラム TH7 によって予測した。図 1 に大気圧下で外部から加熱して乾留するときの

平衡組成の計算結果を温度に対して示す。これによると、合成ガス発生炉内の温度が高いときには CO と H_2 を生じるが、温度が下がるにつれて H_2O と CO_2 が増加する。この条件では空気がないため N_2 は生じない。また、酸素は事実上でない。この図の $\text{C(S)}/\text{C}_{\text{total}}$ は固形炭素 C(S) と全炭素 C_{total} の原子数比で遊離炭素の量を表している。このように遊離炭素は 1,200K

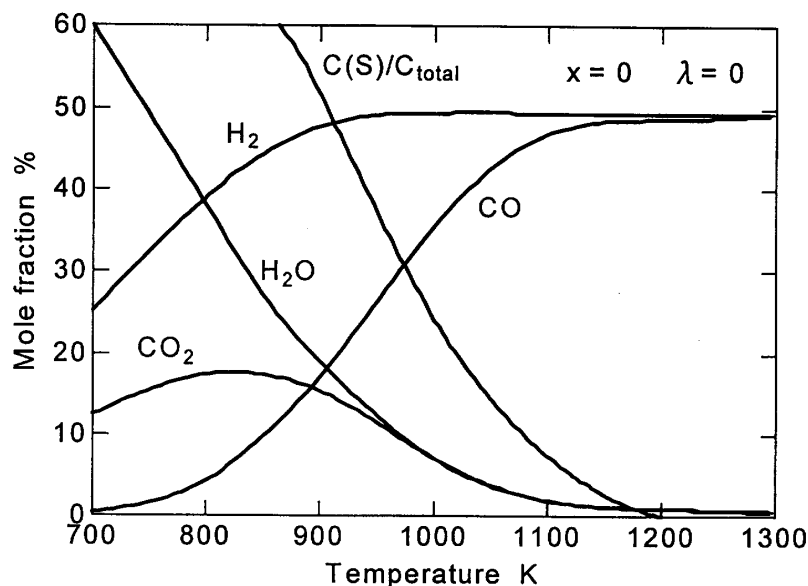


図1 CH_2O の乾留ガスの平衡組成

以上では生じないが、それ以下では温度低下とともに増加する。なお、実際の場合は温度によっては C(S) ばかりでなくタールなどの炭化水素の場合もあるので、この値はそれらを含むものと考えてよいだろう。

炭素が遊離すると発生炉内のみならず合成ガスの流路にも固形炭素として現われ、燃焼効率が下がるなどのマイナス面がでてくる。そのため温度を 1,200K 以上に高める必要がある。そのとき H_2O や CO_2 はほとんど生じない。また、そのような高温では H_2 は CO と同じモル数だけしか生成されず、原料ガスとして $\text{CO} + 2\text{H}_2$ を要するメタノール合成には不向きである。そのために H_2 を増やす方策が必要である。

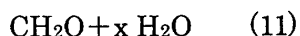
実際には発生炉内の原料を高温に保つために空気あるいは酸素を吹き込んで部分燃焼させる場合がある。原料 CH_2O の 1 モルを完全燃焼させるには 1 モルの O_2 が必要であり、空気の場合は酸素が 21% であって残りは窒素だから、空気過剰率を λ とすると反応物は次のように表わされる。



これにより生成原料ガスに CO_2 、 H_2O および N_2 が追加される。空気過剰率 λ を 0.1 および 0.2 とした場合の合成ガスの平衡組成をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。なお、図中に示す x は後述の水蒸気添加量で、この場合はともに 0 である。これらの図から、 λ が高いと N_2 、 CO_2 、 H_2O が多いことがわかる。また、 λ とともに CO と H_2 のモル分率は相対的に低下し、同時に C(S) の析出開始温度が低下する。 C(S) の析出温度の低下は炉内の反応をより低温で行うことができて好ましいことであるが、本来の目的である CO と H_2 の生成には望ましくない。これは空気を吹き込んで部分燃焼を起こすために酸素が増して CO_2 と H_2O が生成されるためである。また、空気を多く供給すると窒素が増すことも問題であり、後段に接続されるメタノール合成装置の負担が大きくなる。水蒸気は原料ガスを冷却して分離できるが、 CO_2 と N_2 は圧力スイング吸着法などを使って分離除去することが必要となろう。このため、したがって空気吹き込み量は必要最小限

に留める必要がある。

つぎに、空気を吹き込まないでより多くの $\text{CO}+2\text{H}_2$ を取り出す方法として使われている水蒸気を添加する水性シフト反応の効果について考える。木質原料には乾燥状態においても自然に水分が含まれているから、このことについては別途考慮する必要があるが、ここでは完全乾燥状態の CH_2O を仮定したので、それと同量の水蒸気を添加する場合を基準とし、添加量を次式で表わすことにする。



CH_2O は分子量 30 に相当するので $x=1$ のときには、乾燥バイオマス原料 1kg について 0.6kg の水蒸気を加えることに相当する。 $\lambda=0$ として水蒸気吹き込み量 x を 0.333 および 1.0 とした場合の大気圧条件における合成ガスの平衡組成をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。

これらの図から、水蒸気添加量 x が増加すると水性シフト反応の式 (6) によって CO_2 と H_2O は増加し、また、 $\text{C}(\text{S})$ の析出開始温度は低下することがわかる。 $x=1$ の場合は水素と一酸化炭素のモル比 H_2/CO が 1,000K と 1,300K の間で 2.2 から 1.6 まで変化し、その中間の 1,100K でメタノール合成に理想的な $\text{CO}+2\text{H}_2$ が生じる。しかし、同時に CO_2 と H_2O が生成する。また、水蒸気の添加により $\text{C}(\text{S})$ が抑制されている。

実際に合成ガス発生炉で乾留を行うには発生炉内に適量の空気と水蒸気の両方を吹き込んで、好ましい $\text{CO}+2\text{H}_2$ をもつ原料ガスを取り出すことが考えられる。そこで反応物質が次のように表される場合について計算した。

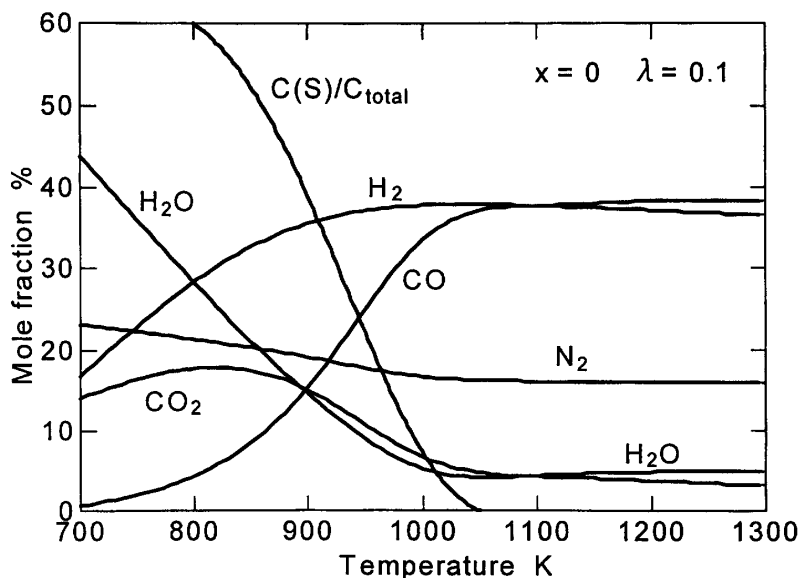


図 2 乾燥原料の部分酸化時の平衡組成 ($\lambda=0.1$)

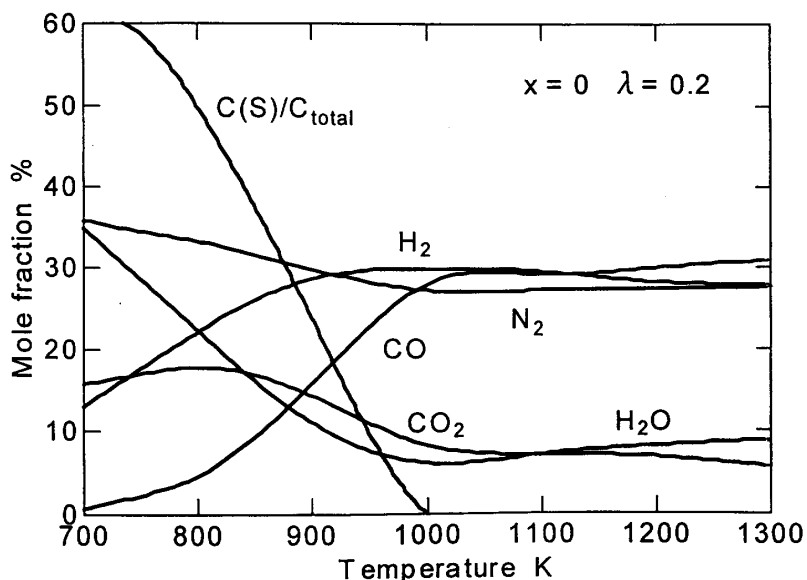


図 3 乾燥原料の部分酸化時の平衡組成 ($\lambda=0.2$)

水蒸気添加量 x および空気過剰率 λ の種々の組合せについて計算した。それによると、理想的な $\text{CO} + 2\text{H}_2$ が析出される温度についてみると、 $x=0.333$ では固形炭素が析出し、 $x=1.0$ では 1,100K まで温度を高めなければならない。また、 λ が増加すると固形炭素の析出温度は低下するが、 N_2 が増加する。 N_2 が多いとメタノール合成の処理に負担がかかり適当でない。

以上の検討結果から可能性の高い組合せを選んだ例が図 6 に示す結果で、 $x=0.5$ において $\lambda=0.1$ とした場合の平衡組成を示す。 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ を満たしかつ炭素析出のない $x=0.5$ 、 $\lambda=0.1$ 、温度 950K が理想に近い。 λ を高めると N_2 のモル数が増すため好ましいとはいえない。

4. 生成ガスのエネルギー解析

つぎに、得られる生成ガスについてエネルギーの観点から考察する。化学平衡計算プログラム TH7 では個々の物質の化学変化に伴うエンタルピー変化を求められ、生成物とそれに対する反応物のエンタルピーがわかる。ここでは標準元素として $\text{C}(\text{S})$ 、 H_2 、 O_2 、 N_2 を選び、298K を基準温度とし、指定された温度と圧力に対するエネルギーを示すことができる。

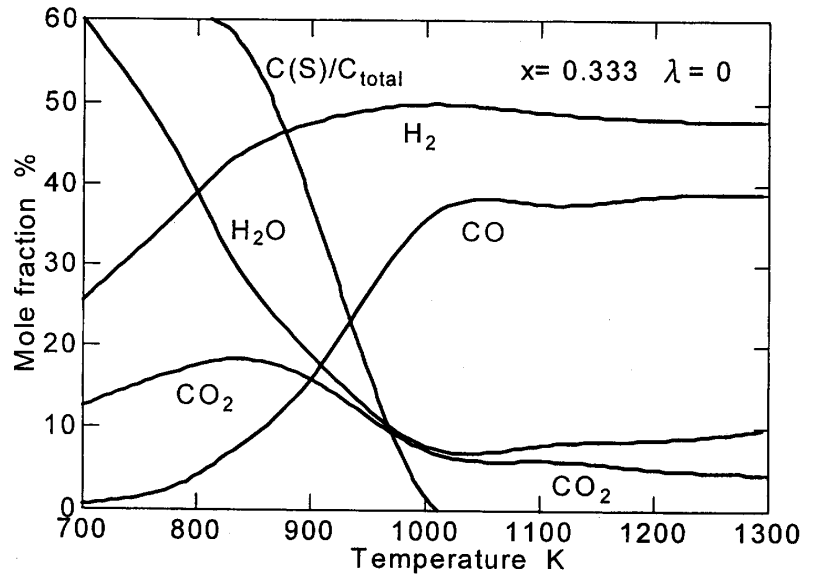


図 4 乾留時の水蒸気の影響 ($x=0.333$)

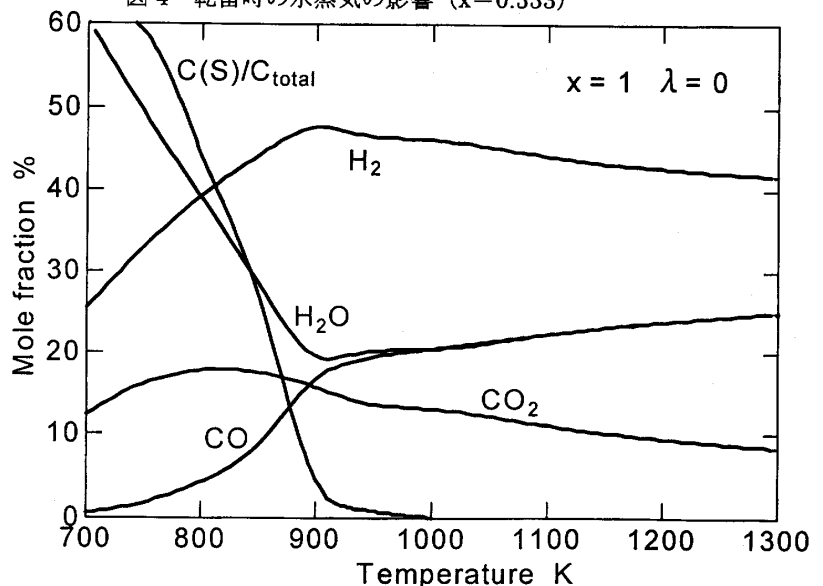


図 5 乾留時の水蒸気の影響 ($x=1$)

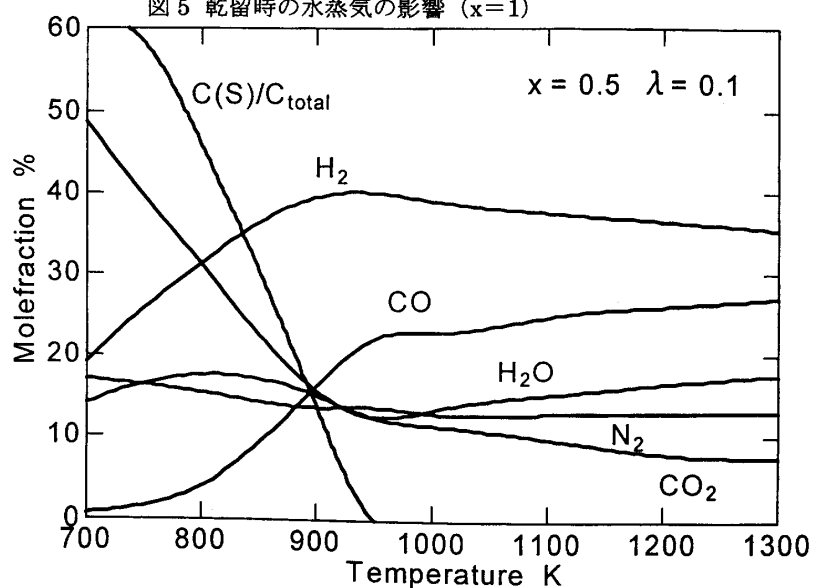


図 6 水蒸気添加および部分燃焼併用時の組成 ($x=0.5$, $\lambda=0.1$)

バイオマス原料を $\lambda=0$ で乾留するとして水蒸気量 $x=0, 0.333$ および 1 について原料 1kg に対する各状態におけるエンタルピーを図7に示す。 H_{rs} は原料が標準元素で構成され、かつ生成熱を無視できるとした場合の反応物の値、 H_r は生成熱を考慮した場合の反応物の値、 H_p は生成物の値である。また、 H_b は得られた生成物、すなわち生成ガスを完全燃焼させた場合のエンタルピーで、 $H_p - H_b$ がその際に発生する燃焼熱である。したがって、この燃焼熱を原料の発熱量で割ったエネルギー転換率 $(H_p - H_b) / (H_r - H_b)$ が合成ガスの効率の指標となる。また、温度による H_r の変化は顕熱の影響を表わしているが、それ以外のエンタルピー値は顕熱のほかに温度による組成の変化に伴うものが含まれている。

図7の水蒸気を添加せずに乾留した場合($x=0$)は、 H_p は低温を除けば H_r との差が小さく、温度が高いほど H_p と H_b の差は大きい。そのため生成ガスのエネルギー転換率は、固形炭素が多く析出する 700K の 66% に対して、 $1,200\text{K}$ においては 93% に達している。しかし、その温度を超えると H_b が高くなるために転換率は低下する。このように、合成ガスを $1,000\text{K}$ で生成すると 90% 以上の転換効率を得ることができる。

つぎに CH_2O 1モルに対して1モルの H_2O を加えた場合($x=1$)は、 CO_2 および H_2O の発生に伴って H_p が低下する。そのため H_2 と CO との比は好ましいが、転換効率は最大でも 1000K の 88% で、

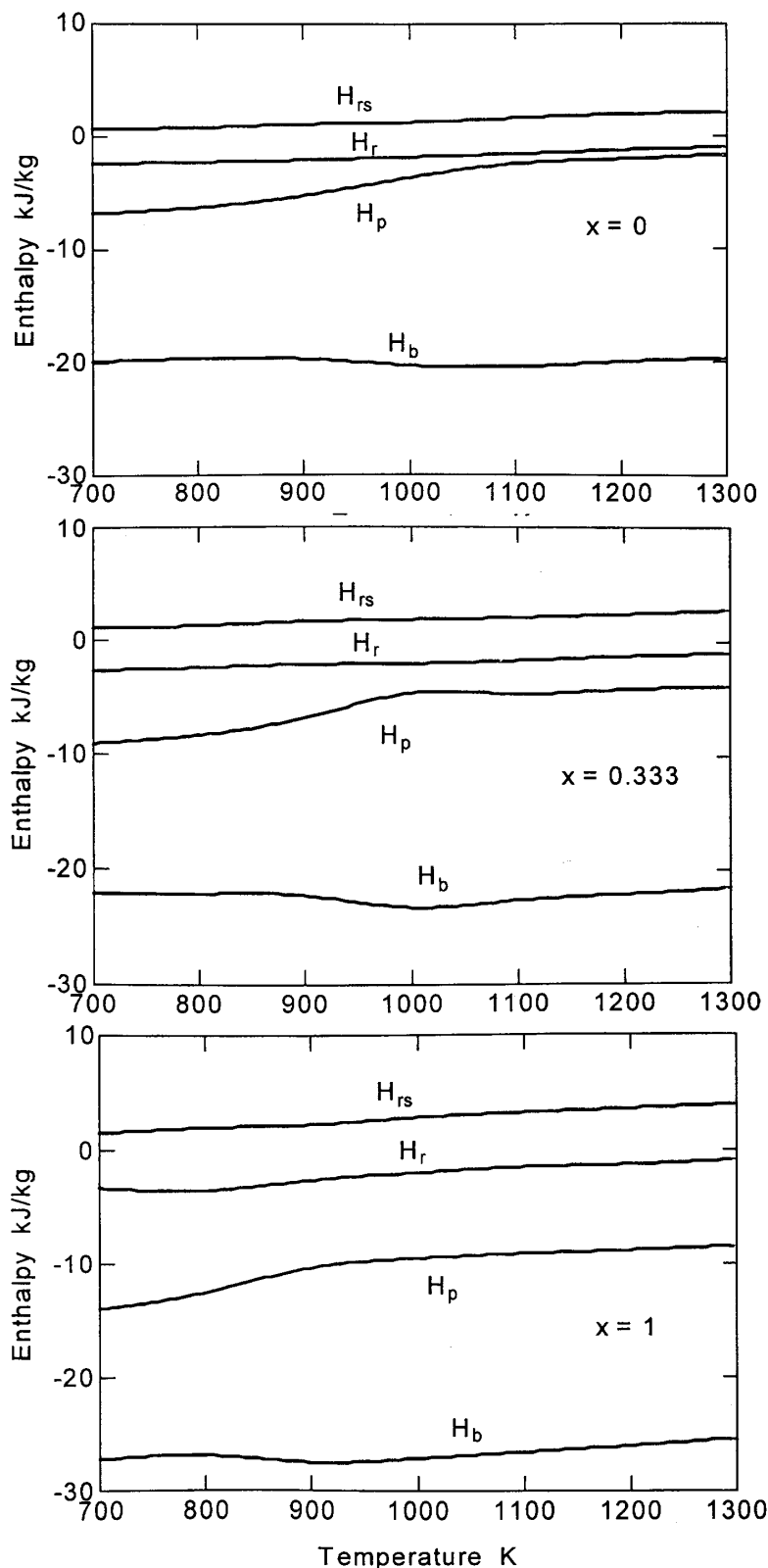


図7 水蒸気添加量を変化させた場合のエンタルピー

バイオマス原料を直接乾留した場合よりもエネルギー損失が大きい。

つぎに、中間の場合として 1 モルの CH_2O に対し 1/3 モルの水蒸気を加えた場合 ($x=0.333$) の場合は、次の反応式から 1 モルの CO に対して 2 モルの H_2 が得られるはずの量論関係にある。



この場合は生成ガスのエネルギー転換率は低いが、固形炭素が析出しなくなる 1,000K 以上では十分高い値になる。しかし、さらに高温ではこの値は低下する。

これらの結果から共通して言えるのは、反応炉内の温度が低いとエネルギー損失が大きく、高温になればエネルギー損失は小さくなるが、ある一定以上高温になると H_2 の増大のため転換率は低下することである。また、水蒸気の添加量が増加すればエネルギー損失は大きくなるが、固形炭素が析出しなくなる 1,000K 以上ではエネルギー損失は十分小さい。

5. むすび

以上、多成分系の化学平衡組成を求めるプログラムを作成し、それを用いてバイオマス原料の乾留、水蒸気の添加、空気吹込みによる部分燃焼、およびそれらを組合せた場合の平衡組成について検討した。とくにメタノール合成に適する生成ガスをつくることに注目して調べた。その結果、以下のことが示された。

(1) メタノール合成を行うには $\text{CO} + 2\text{H}_2$ が必要であるが、乾燥バイオマスだけを乾留する場合は、 H_2 は CO と同量しか生成されず、しかも発生炉内の温度が低いと固形炭素が遊離し、燃焼効率が低くなる。それを防ぐには温度を 1,300K 以上に高める必要がある。

(2) 発生炉内で原料を高温に保つために空気を吹き込んで部分燃焼させるとき、高い空気過剰率を増加させると CO_2 、 H_2O が生成されて CO 、 H_2 が減少し、しかも窒素が増加する。そのため空気吹き込み量は必要最小限にする必要がある。

(3) 空気を吹き込まずに $\text{CO} + 2\text{H}_2$ を取り出す方法として CH_2O と同量の水蒸気を添加する方法では、水蒸気吹き込み量とともに CO_2 と H_2O とは増加し、炭素の析出温度は低下する。

(4) 発生炉内に空気と水蒸気の両方を吹き込んで、理想的な $\text{CO} + 2\text{H}_2$ をもつ合成ガスを取り出すには水蒸気吹き込み量 0.5、空気過剰率 0.1、温度 950K で乾留を行うのが望ましい。

(5) 発生炉で乾留を行うとき個々の物質の化学変化に伴う生成物とそれに対する反応物のエンタルピーは反応炉内温度が低いとエネルギー損失が大きく、高いとエネルギー損失は小さくなる。

計算などに尽力頂いた当時本学学生の堀勝、小松啓吾、松井重樹の 3 氏に感謝する。なお、本研究は一部平成 13～14 年度文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (C) (2) の援助で行われた。

参考文献

- (1) 池上、吉原、李、日本機械学会論文集 (B 編)、52 巻 476 号 (1986)、pp. 1885-1891.
- (2) A. Prothero, Combustion and Flame, Vol. 13, No. 3 (1969), p.399.

(平成 15 年 12 月 5 日受理)