

TED Plaza

木質系バイオマス材のエネルギー変換に関する研究 ～ガス化の検討からバイオオイル製造の試行まで～



永橋 優純

高知工業高等専門学校 名誉教授
機械工学科
naga@me.kochi-ct.ac.jp

1. はじめに

平成 14 年 12 月に「バイオマス・ニッポン総合戦略」が閣議決定され、その翌年辺りから日本全国至る所でバイオマス FS (Feasibility Study) が開始された。地方の高専で自分本位の趣味のような研究を細々としていた筆者の元へも、地域の自治体から FS 委員会へ加わって欲しいとの要請があり、3つの FS⁽¹⁾⁻⁽³⁾ と 1つのバイオマスタウン構想の取りまとめに、委員長や副委員長として加わった。高専の場でも産学連携が重要視され始めた頃であり地域振興のために少しは汗を流す必要があるだろうとの思いから加わった次第である。切り捨て間伐で無駄にしている木材に加えて、一級河川河畔に集積している製材所の廃材やおが屑、また流域に散在する小規模ダムでの流木を利用して第三セクターが運営している村の温泉場に熱電併給するとか、当時排ガス浄化に効果有りと言われていたヒノキオイル (8,000 円/L と見積もられていた) を副産物として、その抽出後木材でガス化発電するなどの面白いアイデアを盛り込んだ試みであったが、結局安いバイオマス材料の安定的供給という点で問題となり、絵に描いた餅で終わってしまった。確か記憶では、当時高知新港から陸揚げされるオーストラリア炭が 5,800 円/ton の時、その地域の山から伐り出してくる間伐材の値段が 27,000 円/ton、ほとんどが人件費である。これではどう頑張っても商用化には至らないとして終わってしまった。ダメとなった理由の第一は原材料費の高さにあったが、効率の悪いエネルギー変換装置や高い設備費なども理由の一つにあった。

これらの苦い経験から、先ず自分で実際にバイオマス発電やバイオマスエネルギー変換に繋がる基礎研究を始めてみようと思い立ち、今年で 10 年余りが経過した。残念ながらこれといった成果は得られず、元よりの非才に加えて化学系の素養のない機械屋が始めた研究ゆえに、議論を深めることもできず論文文化もできないまま今日に至っている。ここではこれまで苦労を重ねお金を集め、紆余曲折、試行錯誤を繰り返しながら今日まで続けた研究の足跡を紹介させていただく。

2. バイオマス材のガス化⁽⁴⁾

平成 17 年頃に全国 8ヶ所に JST サテライトが開設され当地にもサテライト高知が設置された。第 1 回目の助成金のテーマ募集があった。開設地であり初回の公募でありまだ良く知られてもない制度であるから当たる可能性大と読み応募、運良く採択される。また、ガス化発電教材の開発として、学生の教育名目で日産財団よりも助成を受けた。それらを原資として最も安い普及型ガスクロを買い、冶金学の老先生が遺していつてくれた温度プログラム式急速加熱器を使って行った実験結果⁽⁵⁾のさわり部分を以下に示す。

図 1 に実験装置の概略を示す。アルゴン雰囲気の中で各種バイオマス材からどのようなガスがどの程度発生するか、そしてガスの発生状況やガスやチャー、タールなどの物質収支を調べた。

2・1 ガス生成の状況

良く知られている標準的な緩い熱分解時のガスの発生状況⁶⁾と同じで、低温域でCO, CO₂が生成し中間域でCH₄が、そして高温域でH₂が生成する結果となっている(図2)。発生するバイオガスの総量は、各ガス発生時のピーク時に相当し増減する(図3)。

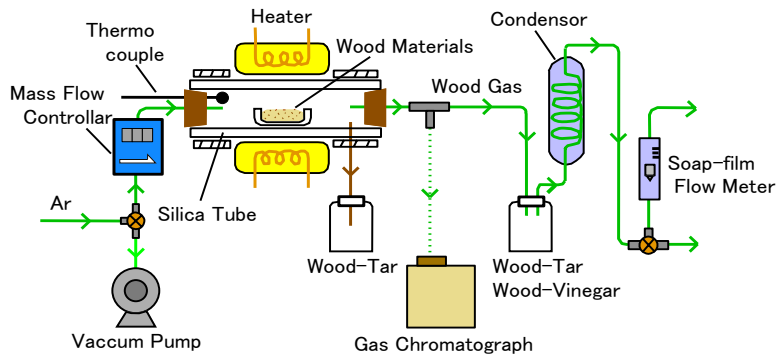


Fig. 1 Conventional pyrolysis set-up.

2・2 昇温速度や試料形状の影響

昇温速度は5 °C/min ~ 40 °C/minまで4段階に変えてガス生成

を行ったが系統的な差は出なかった。試料形状の違いとしては、熱が全体に行き渡る速度の違いでタールの生成量が異なり物質収支が違ってくる。ブロック状に比べ粉末状の試料の方がタールや木酢液等、液状生成物が多くなる傾向にある。

2・3 バイオマス材の材質の違いによる比較

木質材の種類を変えた時の物質収支を表1に示した。杉や竹といった通常の木質材では、可燃ガス成分(H₂,CO,CH₄)は17~19 wt%, 非可燃ガス成分(CO₂,N₂)が18~19wt%であるのに対して、木質材が主原料である製紙工程から排出された製紙スラッジでは、可燃ガス成分が約12.3wt%, 非可燃ガス成分が約14wt%とガス発生量が減少している。それに対応して炭やタール、木酢液などの固液生成物がそれぞれ23wt%, 39wt%と増大している。いずれにしても、元素分析の結果やこのガス分析の結果から、乾燥製紙スラッジは通常の木質バイオマス材と同等の燃料特性を有する有用な燃焼材料であることを確認した。杉や竹は0.2~1mmの粒状だが製紙スラッジは0.1mm以下の粉末状であり、その分、液状生成物が多くなる。この辺りのメカニズムは後で述べるバイオオイルの生成と類似のところがあさうである。

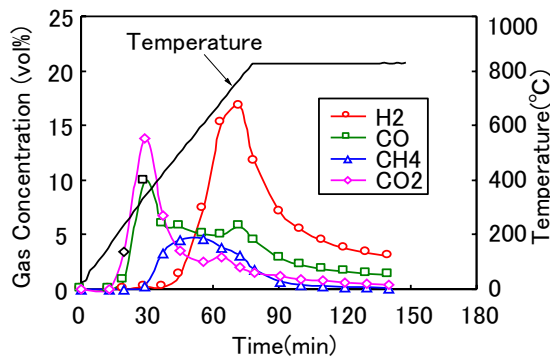


Fig. 2 Gas concentration (powder cedar, 25~800°C).

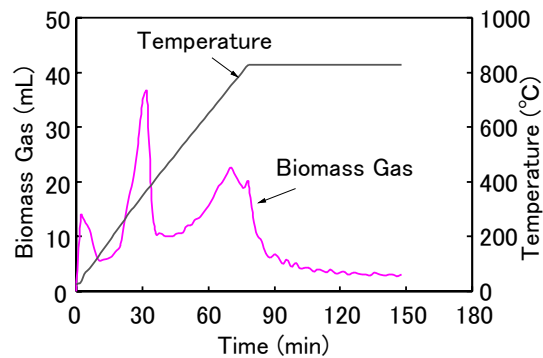


Fig. 3 Gas yields (powder cedar, 25~800°C).

Table 1 Material balance for pyrolysis of wood materials (20 °C/min)

Wood Material	Yield →	H2	CO	CH4	CO2	N2	Charcoal	Wood-Tar + Vinegar	Rest
Sugi	(wt%)	1.2	11.8	3.5	16.3	1.2	26.0	33.4	6.6
	(vol%)	36.2	25.6	13.1	22.4	2.7	-	-	-
Japanese Bamboo	(wt%)	1.3	14.7	2.7	17.5	1.1	27.2	30.2	5.0
	(vol%)	35.9	29.7	9.6	22.5	2.3	-	-	-
Paper Sludge	(wt%)	0.8	9.1	2.4	13.3	0.8	23.2	39.2	11.0
	(vol%)	34.2	26.6	12.0	24.7	2.4	-	-	-

3. 木質系バイオ燃料の利用形態と燃焼特性に関する調査⁽⁶⁾

平成 18 年に日本燃焼学会・バイオ燃料の燃焼研究調査研究委員会が立ち上がりその仲間に加えていただき、その時点におけるバイオ燃料に関する文献調査結果をまとめた⁽⁶⁾。この調査の結果の一部を表 2, 3 に示す。この当時は地域レベルでペレットボイラ・ストーブが全国的に流行り、学会分野ではバイオマス材のガス化発電が盛んに検討されていた。ただ、色々調べてみると、ガス化発電では必ず発生するタールによるトラブル回避が技術上の最大のネックとなり事業化にまで至らないことが分かった。そこで注目されたのが北米圏で開発が進み一部実用化に至ったバイオオイルである。バイオオイルとは、木質バイオマス材の新規燃料化を図ったもので、木質材を 500℃ 近辺の無酸素環境下で極短時間 (0.5~2sec) に熱分解し、発生ガスを急冷することで得られる木質重質油のことである。高品質のバイオオイルなら BDF としても利用可能となる。炭素密度・

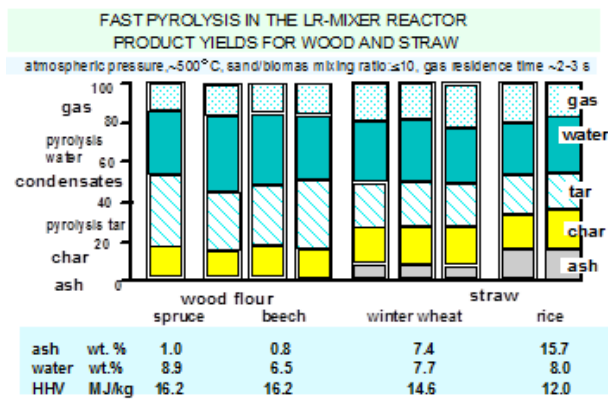
Table 2 Classification of biofuel⁽⁵⁾

	燃料形態	燃料製造方法・改質方式	熱利用機器
固体燃料	ペレット, ブリケット, 木粉, チップ, チャー (炭)	ペレタイザー, 木材ミル, チッパー, 炭化・ガス化炉	燃焼炉, ボイラ, パーナ
液体燃料 (*1)	木質液化油, バイオオイル, 黒液	各種液化プロセス (PERC 法, LBL 法ほか), オートクレーブ法, 急速熱分解法	ボイラ, パーナ
気体燃料	バイオガス	熱分解炉・ガス化炉 (固定床方式, 流動床方式, 噴流床方式, キルン方式)	ボイラ, ガスタービン, ガスエンジン

(*1) 廃食油改質油, バイオエタノールなどの機関用バイオ燃料に関しては省略, 特集「植物油燃料の適用技術 - バイオディーゼル燃料について - », 吉本・木下, 燃焼学会誌 Vol.51, No.156 (2009) 参照。

エネルギー密度が木質チップよりもはるかに高く、他の木質系燃料に比べれば搬送性や貯蔵性にも優れる。木質材ガス化で問題となるタール分を積極的に燃料に利用しようとするものであり、当然タールトラブルは起こらない。表3はHenrich⁽⁷⁾の報告を一部編集したものであるが、材料や熱分解条件を最適にすると、燃料となる液体可燃分 (タール分: バイオオイル) が 30~40wt% 得られることが示されている。これは急速熱分解で得られることであり、標準的な緩い熱分解 (炭焼きの例) では前章で示したように大半が燃料とはならない木酢液が生成する。

Table 3 Product yields from biomass by fast pyrolysis⁽⁷⁾



4. バイオオイル製造の試行⁽⁸⁾

上記の調査の結果も踏まえ、平成 21 年頃よりいくつかの民間財団や科研費 C の助成も得て、個人的な研究としては潤沢な資金を背景に景気良く装置を作り、バイオオイル製造の本格的な研究に入った。資金が潤沢であった割には研究成果は今一つ、といったところではあるが。

バイオオイルの製造方法として、加熱回転円板や回転コーンへバイオマス材を落下加熱させる方法や、対になったスクリュウ間にバイオマス材を供給し加熱する方法などいくつか提案^{(7),(9)}されているが、本研究では処理量が大きく滞留時間 (反応時間) の調整が容易な気泡系流動層を用いた熱分解炉を試作し、バイオオイルの製造実験を進めた。

図 4 には実験装置の概念図と実際の大きさを示す意味で装置の外観の写真も並べて示した (写真では、内部を見せるため保温材のセラミックウールを取り外した状態となっている)。

内径 $\phi 80\text{mm}$ の鋼管内部で $\phi 0.11\text{mm}$ の珪砂を流動化媒体とした加熱 N_2 ガスの流動層を形成し、そこへ熱分解材料であるバイオマス材を投入し瞬間的な熱分解とその後の冷却液化でバイオオイルを得る装置である。写真では加熱部本体は電気炉の中に収められている。熱分解実験は、装置上部の供給タンク内に貯えられたバイオマス材 (絶乾状態のヒノキ粉末) を N_2 ガスで瞬間的に圧入し熱分解するバッチ処理で行った。

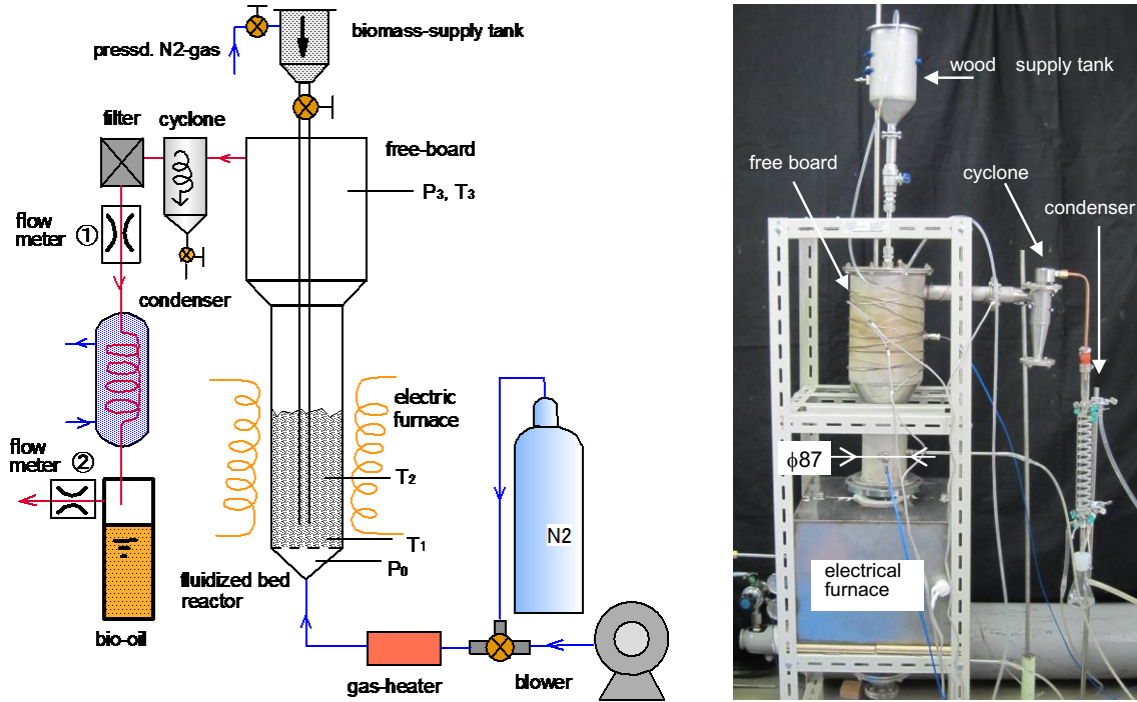


Fig.4 Experimental set-up for fluidized bed fast pyrolysis; schematic (left), over-view (right).

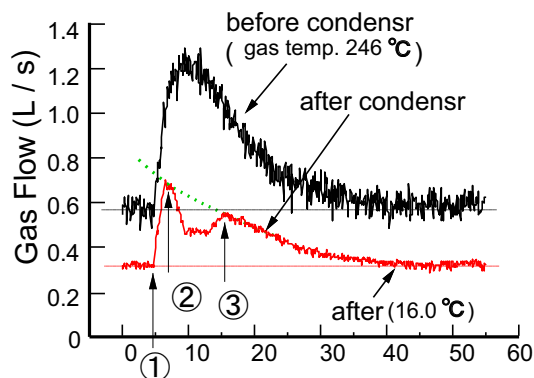


Fig 5 Biogas production (flow rate) at two locations; before condensation and after condensation.

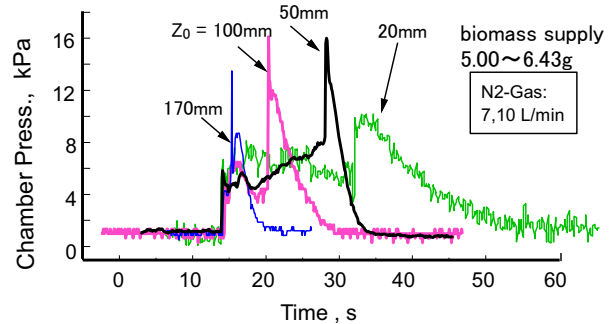


Fig 6 Biogas production (chamb. pres.) depending on feed locations.

4・1 バイオマスガスの発生状況

図5にガスの発生状況を示した。図4の flow meter ①, ②で凝縮器前後のガス流量を測っている。図5の①でバイオマス材投入, ②でガスが凝縮器に入り③でキャリアガスの N₂ ガスと非液化ガスだけの流れとなる。図中の連続曲線からの落ち込みがバイオオイルに変わった量と考えられる。実際の生成量は温度, 圧力を補正した黒, 赤両曲線の差の時間累積値として求められる。

4・2 流動層熱分解炉の特性

反応炉として流動層方式を採用しているため, 流動層ゆえの特性が出てくる。層内へいかに速やかにバイオマス材を投入できるかが速い熱分解につながり高品質で高収率のオイル製造となる。流動化状態との兼ね合いで投入位置 (図 6) や流動化速度に依存することになる。一連の実験では, 投入場所では層高さの 1/4~1/2 が良好で, 流速では $U/U_{mf} > 2.1$ (U_{mf} : 流動化開始速度) であれば収量に差はなく, 発熱量では滞留時間 2sec 以下となる流速なら発熱量もほぼ一定の高い値を示した。図 7 では熱分解温度によるガス発生の違いを示した。温度補正後の状況では 500~550 °C 近辺が最適範囲 (質と量も併せ考えれば)。

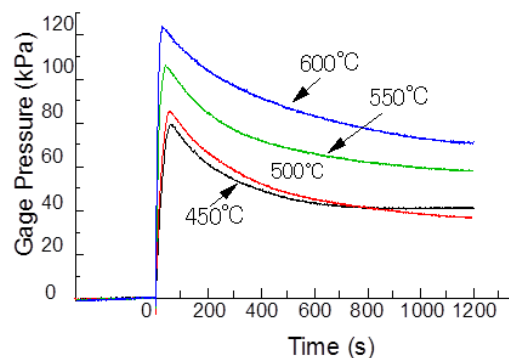


Fig 7 Biogas production depend on pyrolysis temperature (in free-fall type reactor).

4・3 滞留時間のオイル収率やオイル性状に及ぼす影響

滞留時間（ガス流速や装置サイズに直接依存）を変えた場合の得られるオイル性状や発熱量を図8や表4に示した。滞留時間が短くなるに連れ、水分主体の木酢液状のオイルから濃い黒色のタール状の重質油に変化している。燃料特性（低発熱量 LHV）でみると、色の変化が LHV にも直接反映しており、数値的には 7.1MJ/kg から 14.1MJ/kg にまで増大している。

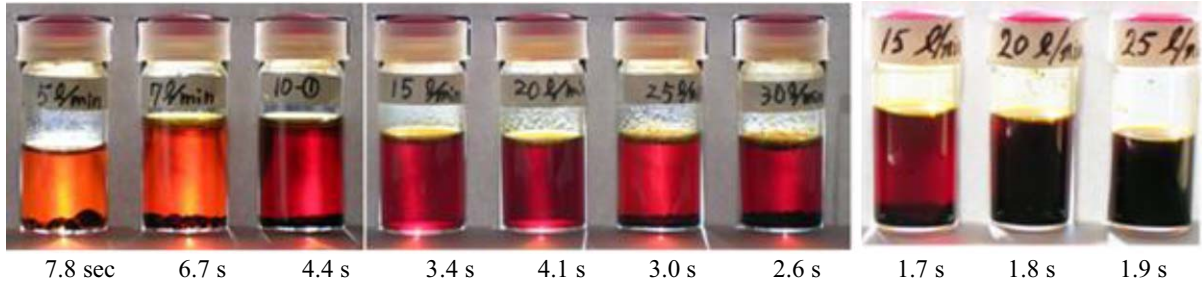


Fig.8 Oil appearance and yields depend on residence time: left for large size reactor, right for small size reactor.

Table 4 Heating values depend on residence time

Q (L/min)	Lower Heating Value: (MJ/kg)									
	5 L/min	7	10	15 ^{*)}		20 ^{*)}		25 ^{*)}		30
R-time	7.8 sec	6.7	4.4	3.4	1.8	4.1	1.8	3.0	1.9	2.6
LHV	7.1	10.0	11.1	12.6	13.4	13.1	14.1	12.3	13.8	12.3
pure bio-oil ⁽⁴⁾ :18 MJ/kg, commercial oil (Dynamotive Co.):16.3, diesel fuel: 43.9										

*) 表中で2つの欄がある場合左がサイズ大の炉の結果、右が小サイズ炉での結果。R-time（滞留時間）に倍近い差がある。

図8はヒノキ粉末 15g より得られたオイルで、そのまま収量の差として見る事ができる（容器の容量 6cc）。今回の実験でオイル収率の最大が 30%であり、目標の 50%には達していない。この結果では、流速を速め滞留時間を短くすれば発熱量は上がるが収量は減る傾向となっている。表4の下段には Dynamotive 社含め他の燃料の発熱量を比較のため上げている。本実験結果はその 85%程度と若干低めの値だが、工業用バーナーなどで十分に燃料として利用できる水準にある。

実はこのオイル品質低下、収量減はいずれも炉内に残留しているチャーが負の触媒的作用⁹⁾を及ぼしているため、速やかに除去すべきだが、その対応策を次章で考える。

4・4 バイオマス材投入方法

実際の装置稼働を考えた場合、バイオマス材の円滑な供給が重要となる。木質材粉末は難流動性物質の典型である。急激な加圧で細い管から噴出させようとすると管内で閉塞してしまう。それを改善するためには流動化媒体の珪砂を混ぜて供給する方法が有効となる。チャー粒子の分離を考えた場合、粉末でなく粒状の形状が好ましい。今回の実験では、木質材の嵩容積と同量の珪砂を混合することで流動性が改善され（安息角で確認 図9）、粉末試料は問題なく供給でき、2mm 角のブロック状粒子の投入まで可能なことを確認した。

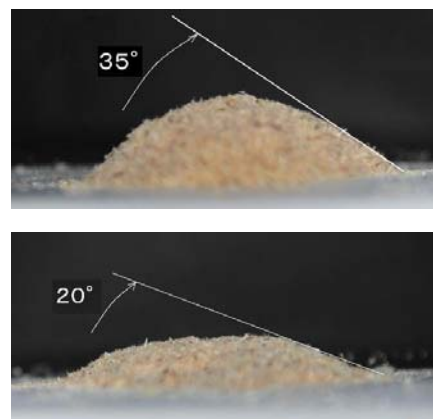


Fig.9 Angle of repose for tested material; upper: raw dry Hinoki-powder, lower: mixture with 50 vol % silica sand.

5. 炉内流動化媒体粒子からのチャー粒子の分離・排出¹⁰⁾

オイルの品質と収量を高めるためには流動層本体から速やかに熱分解で生じたチャー粒子を分離排出する必要がある。方策を考えめぐねて、ちょうどその時ある民間財団より研究助成を得たのでそのお金でカナダ・バンクーバーの UBC, Grace 教授やオンタリオ州・ロンドンにある Western Ontario 大学の Berruti, Briens 両教授を訪ねて情報を得た(図13)。Berruti 教授の率いる ICFAR (Inst. for Chem.and Fuels from Altnat.Resources) は北米バイオオイル研究の一大拠点である。高知から賞味期限 2 週間の地酒ベースのケーキを運んだ甲斐あってか、有益な情報を得た。隔壁板により流動層を 2 セク

ションに分離し、一方を混合・熱分解に使う反応セクションとし、他方を穏やかな流動化にして分離セクションとする方法^{(11),(12)}である。

それをそのまま流用ではまずいので、自分たちの持っている傾斜分散板の知見⁽¹³⁾を加え、図10に示すようなスリットにより粒子の移動を可能とする2室連結傾斜分散板流動層を新規に考案し、その分離特性を検討した。図11はスリット位置による分離室側への粒子移動割合を見たものだが傾斜分散板を備えた本方式の方が優れていることが分かる。傾斜分散板により粒子循環を強め粒子移動を促進するためである。図12は粒子の分離効率を示すもので、どの形状の模擬チャーでも、Berrutiら⁽¹²⁾の示した95wt%程度までの分離効率に近づいている。

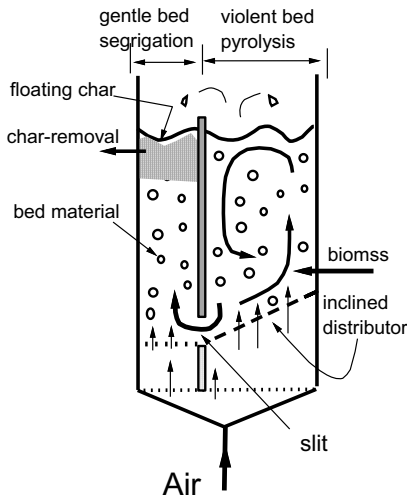


Fig. 10 Configuration of combined fluidized beds by a slit with an inclined distributor.

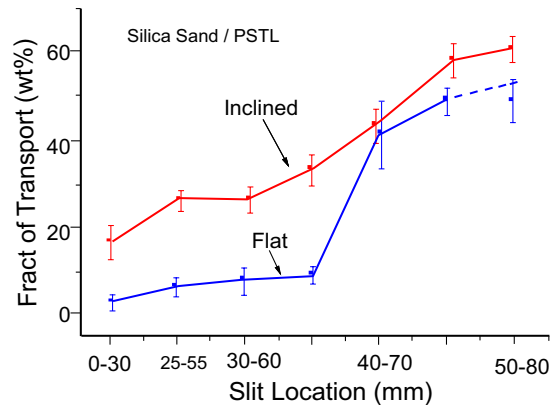


Fig. 11 Influence of slit location on fraction of particle transport for accumulated char-particle on the bed surface.

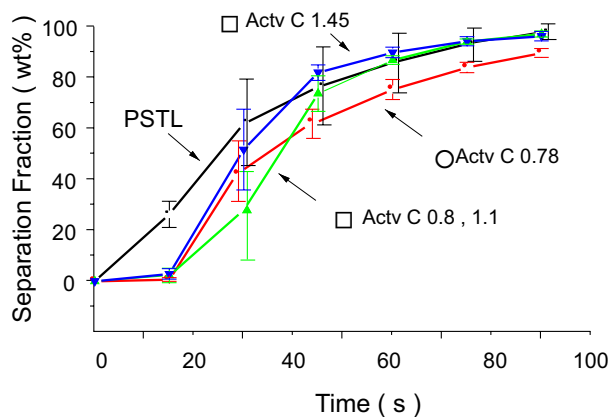


Fig.12 Separation fractions for madeled char-particle.

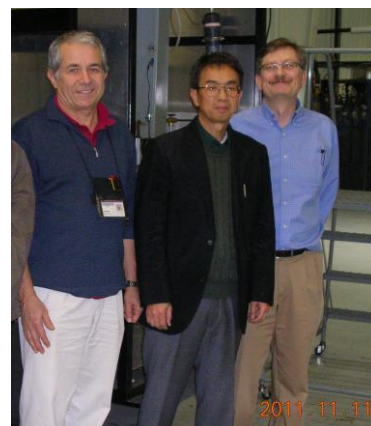


Fig.13 with Profs. Berruti and Briens (ICFAR).

6. まとめ

これまで10年余りの間、バイオマス材のエネルギー変換に関わる検討を続けてきた。その中の有望な方法として、木質バイオマス材を液体燃料化する方法に着目し、急速熱分解・急速冷却による木質重質油（バイオオイル）の製造を試みた。開発対象とした流動層熱分解炉は処理量の多さや滞留時間制御には優れるが、負の触媒作用を有するチャー粒子の分離に困難が伴う。チャー粒子の分離排出は、オイル品質や収量の改善、何よりも連続運転のためには必要不可欠なキー技術となるが未だ開発途上にある。今後はこれまでに蓄積してきた粒子ハンドリング技術を応用し、これらの課題に挑戦する予定である。

謝辞

これら木質バイオマス材のエネルギー変換に関わる一連の研究に対して、以下の研究助成を戴いた。ここに記して謝意を表する。

平成 17 年度 JST サテライト可能性試験 (2005), 平成 17 年度 (財) 日産科学振興財団 理科・環境教育助成 (2005), 平成 21 年度 (財) スズキ財団 科学技術研究助成 (2009), 第 37 回 (財) 岩谷直治記念財団科学技術研究助成 (2010), 科学研究補助金 (基盤 C-24560248) (2013-2015)

References

- (1) 小型木質バイオマスエネルギーの経済性確立のための実証試験事業調査報告書, 高知県大正町, 平成 14 年度 NEDO-FS (2003).
- (2) コークアシスト・バイオマスガス化発電プラントの事業化調査報告書, 高知県北川村, 平成 15 年度経済産業省・バイオマス等未活用エネルギー事業調査補助事業 (2004).
- (3) 四万十町農林バイオマスエネルギー利活用調査報告書, 高知県四万十町, 平成 20 年度経済産業省・バイオマス等未活用エネルギー事業調査補助事業 (2009).
- (4) 永橋優純, 製紙スラッジのガス化によるエネルギー転換と有用チャーの回収に関する検討, 平成 17 年度 JST サテライト可能性試験報告書 (2005).
- (5) 里中聖一, 木材炭化の基礎的研究, 北海道大学農学部演習林報告, No.22-2 (1963).
- (6) 永橋優純・村上和彦・雑賀高, 木質系バイオ燃料の利用形態と燃焼特性-研究・開発動向-, 日本燃焼学会誌, 51-158 (2009), 310-317.
- (7) E. Henrich, Clean syngas from biomass by pressurised entrained flow gasification of slurries from fast pyrolysis, Second Generation Automotive Biofuel Conference, Stockholm, Sweden (2005).
- (8) Y. Nagahashi, K. Korematsu, N. Ellis and J. Grace, Characteristics of fluidized-bed fast-pyrolysis reactor for bio-oil, International Workshop on Fluid-Particle Systems, p.31, UBC, Vancouver, (2014).
- (9) A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal 91 (2003) 87-102.
- (10) Y. Nagahashi, H. Takeuchi, J. R. Grace, T. Kawamura and Y. Asako, Circulation and separation of binary solids in connected fluidized beds, AIChE Ann. Meeting 2016, San Francisco, 473f (2016).
- (11) C. Mara, L. Ferrante, F. Berruti and C. Briens, Newsystem for the continuous removal of biochar from bubbling bed pyrolyzers, Bioenergy III. Lanzarote, Spain (2011).
- (12) M. Adegboye, Continuous segregation and removal of biochar from bubbling fluidized bed, Master Thesis of Eng. Sci., The Univ. Western Ontario, (2014).
- (13) Y. Nagahashi, J.R. Grace, N. Epstein, Y. Asako and A. Yokogawa, Flow characteristics of fully wetted binary solid mixtures in gas fluidized beds with inclined gas distributors, Fluidization 12, ed. X, Bi, F. Berruti and T. Pugsley, ECI, Brooklyn, NY, (2007) 337-344.