論 文

鉄 と 鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 96 (2010) No. 4

木質バイオマスのCO_2およびH_2Oとの反応特性

成瀬 一郎*・植木 保昭*2・伊佐山 勉*3・榛葉 貴紀*4
Joseph H. Kihedu*3・義家 亮*

Reaction Characteristic of Woody Biomass with CO_2 and H_2O

Ichiro Naruse, *Yasuaki* Ueki, *Tsutomu* Isayama, *Takanori* Shinba, *Joseph H.* Kihedu and *Ryo* Yoshiie

Synopsis : Objective in this study is to elucidate the fundamental gasification characteristics for carbonaceous resources. Effects of temperature and gaseous agents on the gasification characteristics of carbonaceous materials were experimentally and theoretically studied by the gasification of woody sawdust, using an electrically heated drop tube furnace. Results of the co-gasification of CO_2 with H_2O were compared by the gasification by a single gaseous agent such as CO_2 or H_2O. As a result, H_2 and CO concentrations increased with an increase of temperature. CO concentration under the co-gasification condition produced more than that under the single gasification condition. The H_2 formation showed the opposite tendency to the CO formation during the co-gasification. This synergy effect was also elucidated theoretically by the simulation of reaction kinetics. The simulated temperature indicating the maximum synergy effect on CO formation agreed well with that obtained by the experiments.

Key words: gasification; carbonaceous materials; CO_2; H_2O; synergy effect; woody biomass.

1. 緒言

地球温暖化問題の顕在化を受け低炭素社会が指向されるなかで，炭素系資源の高度利用に関する研究および技術開発が急務になっている。現在の製鉄プロセスでは，高炉をはじめ回転炉床炉，ロータリーキルンなどのさまざまな実用プロセスで，石炭などの炭素系資源が多く利用されている。このようなプロセスにおいて，各種炭素系資源を高度利用するためには，炭素系資源と各種ガス化剤のガス化反応機構を解明したうえで，適切に反応制御を行うことが重要となる。一般的な炭素系資源のガス化反応には，以下に示すようなBoudouard反応 (1) と水性ガス化反応 (2) があり，両反応の反応速度には温度依存性がある。

Boudouard反応：$C+CO_2 \rightarrow 2CO$ ·····(1)
水性ガス化反応：$C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ ·····(2)

通常，高炉プロセスでは，高温条件で反応速度が速いCO_2をガス化剤とするBoudouard反応 (1) を利用している。一方，高炉プロセスでは熱損失などの観点から積極的に水蒸気を導入することは避けられてはいるものの，たとえば活性炭製造プロセスのような炭化物の賦活反応ではプロセスへ加熱水蒸気を供給し，いわゆる低温条件で水性ガス化反応 (2) を利用している。

現在，CO_2排出量の大幅な削減といった観点から，水素還元製鉄が着目され研究が進められている。このことから，高炉プロセスではCO_2およびH_2Oの共存下における炭素系資源のガス化反応が重要になる[1)]。しかし，これまでにコークスなどの炭素系資源のガス化反応の反応機構や速度解析などの研究[1–7)]が数多く行われているものの，それらはCO_2[1–5)]またはH_2O[1,5–7)]の単一ガスによるガス化反応を対象としており，CO_2–H_2Oの共ガス化によるガス化反応に関する研究はほとんどない。

そこで，本研究では，炭素系資源のガス化特性に及ぼすガス化剤の種類の影響とCO_2–H_2Oの共ガス化による相乗効果を実験的および素反応速度論的に検討した。まず，実験では電気加熱式ドロップチューブガス化炉 (DTF: Drop Tube Furnace) を用いてガス化実験を行った。このDTFは，構造がシンプルであり，外部加熱による温度制御やガス化剤の組成を容易に変化できるといった特徴を持つガス化炉である。なお，ガス化実験では炭素系資源として比較的低温条件でガス化が容易な木質バイオマスを用いて，木質バイオマスの熱分解反応を含む木質バイオマスのCO_2およびH_2Oによるガス化の総括的な反応特性を実験的に検討した。また，素反応速度論解析では固定炭素分 (FC) と炭素

平成21年9月30日受付 平成22年1月13日受理 (Received on Sep. 30, 2009; Accepted on Jan. 13, 2010)
＊ 名古屋大学大学院工学研究科 (Department of Mechanical Science & Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464–8603)
＊2 名古屋大学エコトピア科学研究所 (EcoTopia Science Institute, Nagoya University)
＊3 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)
＊4 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology)

系資源の熱分解で生成する揮発分（CO, H_2, CH_4, C_2H_4およびC_2H_2）を燃料として模擬し，そのガス化挙動について等温条件で解析を行った。

2. ガス化実験

2・1　実験試料

本実験では，炭素系資源として木質バイオマスである杉の大鋸屑を使用した。実験を安定的かつ化学反応律速で行うために，試料粒径を150 μm以下に調整し使用した。また，木質バイオマス試料の水分を一定条件とするため，オーブンで333K，24時間乾燥させた後，デシケータ内で24時間保管した。本試料の性状をTable 1に示す。

2・2　実験装置

ガス化実験に用いた実験装置である電気加熱式ドロップチューブガス化炉の概略図をFig. 1に示す。本装置は，試料供給部，電気炉および試料採取部から構成されている。まず，試料は装置上部の試料供給部において回転式テーブルフィーダにより一定供給し，マスフローコントローラにより制御された搬送ガス (N_2) とともに反応管（アルミナ製：内径72 mm）に導入する。ガス化剤であるCO_2ガスは搬送ガスに所定量混合している。一方，H_2Oガスは約623Kまで加熱した蒸気発生装置によって水を気化させた後，約473Kに予熱しながら反応管に供給している。ガス化剤の供給量は，CO_2ガス化，H_2Oガス化および共ガス化のいずれの場合も，木質バイオマス中のCに対して前述の (1) および (2) 式に基づく量論比の1.2倍としている。反応管への導入部（インジェクタ）は水冷二重管構造であり，反応管本体は周囲に設置した電気炉によって所定の温度に制御している。反応生成ガスの採取はステンレス製のサンプリングプローブを用い等速吸引を行っている。サンプリングプローブも水冷二重管構造となっており，その先端からArガスによる反応生成ガスの希釈も同時に行うことができる。なお，このように希釈する理由は，プローブ内でのガス化反応の進行を抑止させるとともに，水蒸気の凝縮を抑制させるためである。採取したガス中の各ガス成分（CO_2, CO, H_2, H_4, C_2H_2, C_2H_4およびN_2）の濃度はマイクロガスクロマトグラフによって測定している。Table 2に実験条件を示す。

3. 実験結果および考察

3・1　CO_2およびH_2O単独ガス化

1273～1573Kの温度条件におけるCO_2およびH_2O単独ガス化で得られたCOおよびH_2濃度をFig. 2に示す。また，本図には，同条件においてN_2ガス雰囲気下で熱分解させた場合の実験結果も併せて示している。図中左のCO濃度の結果から，CO_2およびH_2Oガス化ともに熱分解条件より

Table 1. Properties of Sugi cypress sawdust [mass%].

Proximate analysis				Ultimate analysis				
	Dry base			d.a.f				
Moisture	VM	FC	Ash	C	H	N	S	O
3.80	86.09	11.79	2.13	47.56	5.66	0.27	–	46.51

d.a.f: dry ash free, O : balance

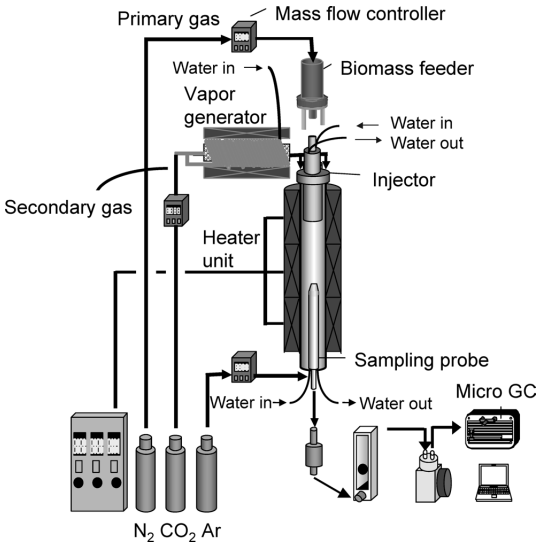


Fig. 1. Schematics of electrically heated drop tube furnace.

Table 2. Experimental conditions for sawdust gasification with CO_2 and/or H_2O.

Sample	Sugi sawdust		
Temperature [K]	1273, 1373, 1473, 1573		
Atmosphere	N_2 +CO_2	N_2+H_2O	N_2+CO_2+H_2O (CO_2:H_2O=1:1)
Gasification agent / C in sample [mole ratio]	1.2		
Sample feed rate [g/min]	1.0		
Primary gas flow rate : N_2 [l_N/min]	0.441		
Secondary gas flow rate (Gasification agent)	1.002 [l_N/min]	0.806 [g/min]	0.501 [l_N/min] + 0.403 [g/min]
Sampling distance [mm]	1300		
Analyzing species	CO_2, CO, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, N_2		
Dilution gas	Ar		

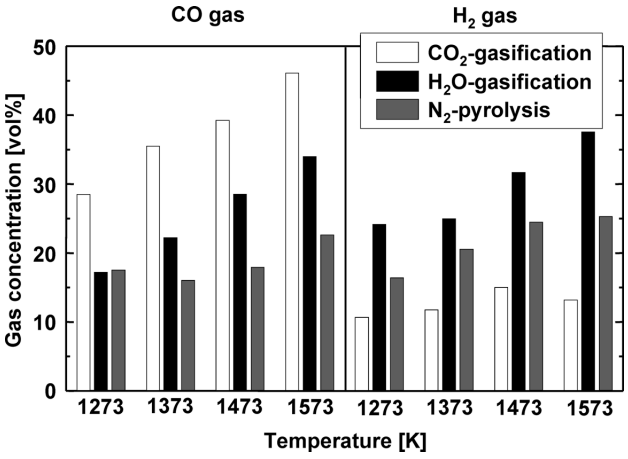


Fig. 2. CO and H_2 concentrations in product gas under different gasification conditions.

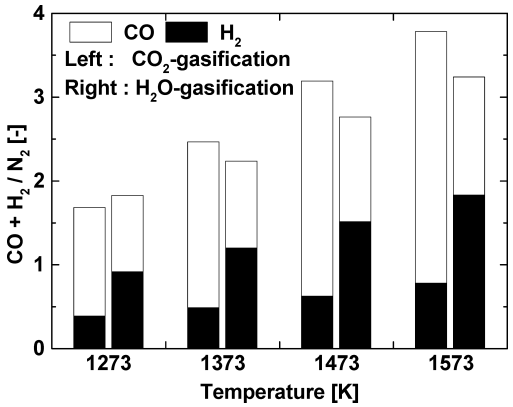


Fig. 3. Syngas concentration in the gasified gas under CO_2 and H_2O gasification conditions.

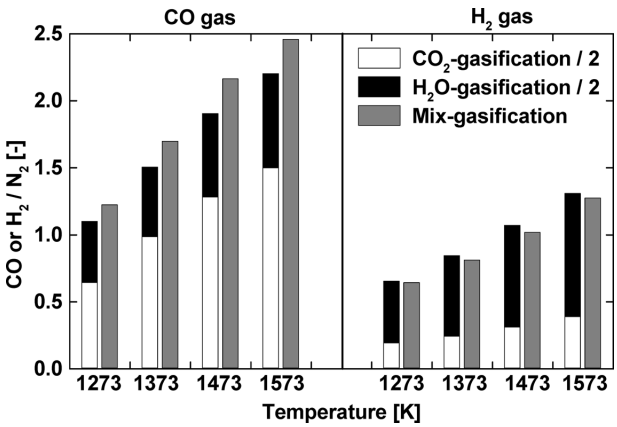


Fig. 4. Effects of co-gasification on CO and H_2 production in the gasified gas.

も温度依存性が高いことがわかる。これはそれぞれのガス化剤と木質バイオマス中の固定炭素との間で，(1) 式および (2) 式のガス化反応が進行していることを意味している。一方，図中右のH_2濃度の結果から，CO_2ガス化によるH_2生成量は熱分解条件よりも少ないことがわかる。これはCO_2が高濃度条件下であるので，下記の水性ガスシフト反応の逆反応が平衡論的に有意になるためである。

$$CO+H_2O \Leftrightarrow CO_2+H_2 \quad \cdots\cdots (3)$$

各温度条件における主生成ガスである合成ガス（CO_2+H_2）の生成量をCO_2とH_2Oガス化とで比較した結果をFig. 3に示す。図中の縦軸は生成ガス中におけるCOおよびH_2の濃度を，生成ガス中に含有しているN_2濃度で規格化した値を示している。このように整理した理由は，搬送用ガスであるN_2の体積はガス化剤の種類によらず一定であり，ガス化剤種の差異を定量的に評価可能になるからである。本図より，CO_2ガス化では温度上昇に伴い合成ガスの生成量は増加しており，H_2に比べてCOが生成しやすいことがわかる。一方，H_2Oガス化の場合においては，合成ガスの生成量は増加しているものの，CO_2ガス化の場合とは組成が異なりCOとH_2がほぼ同量生成している。また，1273KではH_2Oガス化が，それより高温側ではCO_2ガス化のほうが合成ガスをより多く生成しており，低温度域ではH_2Oガス化が，高温度域ではCO_2ガス化のほうがガス化速度は大きくなることを示している。

3・2 CO_2–H_2O共ガス化

Fig. 4に，1273～1573Kの温度条件におけるCO_2–H_2O共ガス化実験で得られたCOおよびH_2の生成量を，CO_2とH_2Oのそれぞれ単独によるガス化実験での結果と比較して示す。前述したように，ガス化反応の等量比に対するガス化剤総量の比を1.2に固定しているため，共ガス条件との比較に際してはCO_2とH_2Oの単独ガス化による生成ガス量は個別のガス化剤流量換算で補正してから積算した。すなわち，ここでは単独ガス化の結果を1/2倍して積み上げることによってCO_2とH_2Oの個別の寄与によるCOおよびH_2生成量を評価している。本図より，CO生成量は全温度域において明らかに共ガス化によって高まっていることがわかる。一方，H_2生成量は単独ガス化の積算が上回っており，共ガス化による相乗効果はみられない。

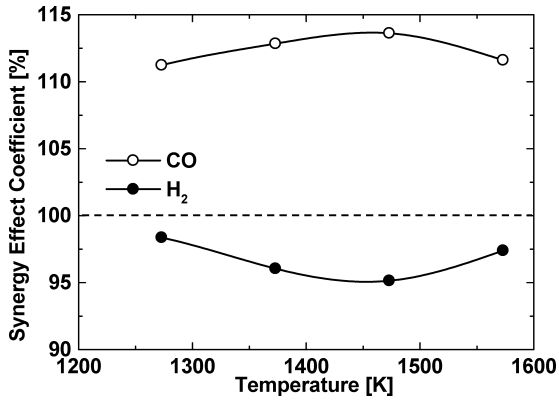


Fig. 5. Synergy effect of co-gasification.

そこで，共ガス化によるCOおよびH_2生成への相乗効果を表す指標を次式のように定義した。

$$SE_i = \frac{G_{i,\mathrm{Mix}}}{G_{i,\mathrm{CO_2}}/2 + G_{i,\mathrm{H_2}}/2} \times 100 \quad \cdots\cdots (4)$$

ここで，SE_i：共ガス化による相乗効果率 [%]，$G_{i,\mathrm{Mix}}$：CO_2–H_2O共ガス化によるCOまたはH_2の生成量 [L/min]，$G_{i,\mathrm{CO_2}}$：CO_2ガス化によるCOまたはH_2の生成量 [L/min]，$G_{i,\mathrm{H_2}}$：H_2ガス化によるCOまたはH_2の生成量 [L/min]，添え字i：ガス成分（COもしくはH_2）を表している。(4) 式に示す相乗効果率の温度依存性をFig. 5に示す。本図より，CO生成に関しては約110～115%の相乗効果が確認でき，1473Kまで温度上昇に伴い増加したのち1573Kで減少に転じている。一方，H_2生成に関しては約95～100%の間を推移しており，相乗効果を確認することができない。ただし，COが増加するとH_2は減少し，COが減少するとH_2

が増加しており，共ガス化はCOとH_2の生成に対して対称的な効果を与えているといえる。この相乗効果が存在する原因については後述する素反応速度論解析によって詳細に検討する。

4. 素反応速度論解析

4・1　解析条件

上述の実験で得られたCO_2–H_2O共ガス化における相乗効果を理論的に検証するために素反応速度論解析を行った。採用した化学反応機構は気相反応がGRI-mech3.0[8]である。考慮した化学種は36種であり，180式の正・逆両方向の素反応を考慮した。なお，当該実験条件ではO_2を供給していないため，GRI-mechの素反応からO_2分子を含む素反応を除いて使用した。また，固定炭素分のガス化に関してはTable 3に示す3つの固気反応を考慮した。なお，この素反応の各反応速度パラメータに関しては文献9) より石炭の値を引用し，以下に示すアレニウス式を用いて計算した。

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \cdots\cdots (5)$$

ここで，k：反応速度定数 [$cm^3/(mol \cdot s)$]，A：頻度因子 [$cm^3/(mol \cdot s)$]，T：絶対温度 [K]，n：温度次数 [–]，E：活性化エネルギー [kJ/mol]，R：気体定数 [8.314 J/mol·K] である。

解析条件は圧力一定（大気圧），温度一定条件下(1273～1773K)で，実験での炉内粒子滞留時間を考慮して反応時間を3秒とし，汎用素反応速度論解析ソフトウェアであるDARSを用いて計算した。解析に用いた初期モル分率をTable 4に示す。燃料中に含有している揮発分に関しては，熱分解組成をもとに主生成ガスであるCOおよびH_2に加え，CH_4，C_2H_2およびC_2H_4の3つの炭化水素とし，これに固定炭素分を加えてCおよびHの含有量が試料性状と合致するようにモル分率を定めた。これら揮発分および固定炭素分に含まれるCに対するガス化剤の量論は，CO_2ガス化，H_2Oガス化およびCO_2–H_2O共ガス化のいずれにおいても等量の1.2倍とした。

4・2　解析結果

解析結果の一例として，Fig. 6および7に1453KにおけるCO_2ガス化およびH_2Oガス化の主要な成分（CO, H_2, C, CH_4, CO_2およびH_2O）の時系列変化を，実験結果と同様にN_2濃度で規格化してそれぞれ示す。Fig. 6より，CO_2ガス化では固定炭素のC，CH_4およびガス化剤であるCO_2が時間の経過とともに減少していることがわかる。一方，CO_2ガス化における主たる生成物であるCOは増加しており，Boudouard反応が進行しているといえる。しかし，H_2の生成量にはほとんど変化はみられず，H_2Oが単調増加していることが確認でき，木質バイオマスをCO_2でガス化するとH_2Oが生成するといえる。一方，Fig. 7より，H_2Oガス化ではC，CH_4およびガス化剤であるH_2Oが，時間の経過とともに減少していることがわかる。一方，H_2Oガス化にお

Table 3. Kinetic parameters of gas–solid elementary reactions.[9]

	Reactions	A [$cm^3/(mol \cdot s)$]	n [-]	E [kJ/mol]
1	$C + CO_2 \rightarrow C(O) + CO$	8.211×10^{12}	0.000	239.306
2	$C + H_2O \rightarrow C(O) + 2H$	6.778×10^{8}	0.000	159.538
3	$C(O) \rightarrow CO$	2.127×10^{35}	0.000	669.542

Table 4. Initial mole fraction of simulation.

Sample	Species	Mole fraction [-]
Sugi sawdust (FC)	C	0.043
Sugi sawdust (VM)	CO	0.212
	H_2	0.043
	CH_4	0.085
	C_2H_2	0.006
	C_2H_4	0.001
Primary gas (Carrier gas)	N_2	0.186
Gasification agent	CO_2 and/or H_2O	0.424

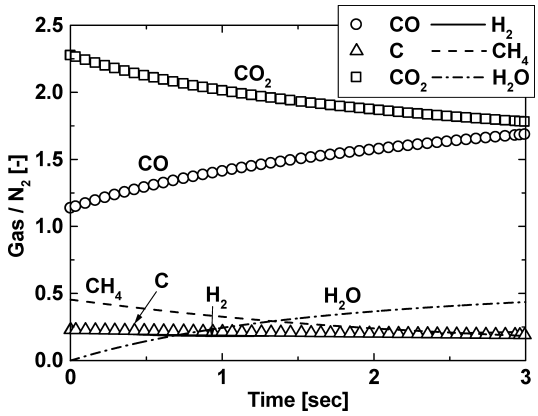


Fig. 6. Simulation result of gas generation behavior under the CO_2 gasification at 1453K.

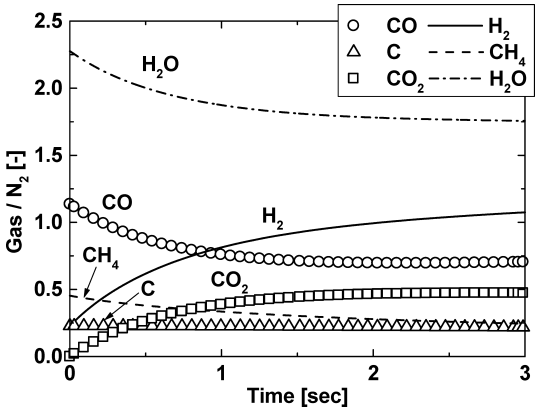


Fig. 7. Simulation result of gas generation behavior under the H_2O gasification at 1453K.

ける主たる生成物であるH_2は増加しており，ガス化反応が進行しているといえる。また，H_2とCOの生成量に差がないことから，H_2Oガス化では水性ガス化反応の寄与度が大きいことがわかる。

Fig. 8に合成ガスの生成量の温度依存性をCO_2とH_2Oガス化で比較して示す。本図より，合成ガスの生成量はガス化剤の違いにかかわらず，ガス化温度の上昇とともに増加している。1400K以下では生成量にあまり変化がみられないものの，1400Kから1700Kの間で増加量が高くなっており，この温度域でより活発にガス化反応が進行していると判断できる。また，低温側ではH_2Oガス化とCO_2ガス化の合成ガス生成量に大きな差はない。しかし，高温条件になるほどCO_2ガス化による生成量のほうがより増加しており，CO_2ガス化とH_2Oガス化による生成量の差が大きくなっている。このような傾向は実験結果と同様であり，低温側ではH_2Oが，高温側ではCO_2がより高効率に合成ガスを生成していることが素反応速度論的にも説明できる。

相乗効果の温度依存性について実験結果と比較した図をFig. 9に示す。本図より，CO生成に関しては最大約5%の相乗効果が確認できる。その変化は温度上昇に伴い増加した後，1450K付近から減少に転じている。さらに1600K以上の温度ではその効果が収束していることがわかる。一方，H_2に関しては約92～98%の間を推移しており，相乗効果は確認できないものの，1450K付近でマイナスのピークをとっており，それはCOのピーク温度とほぼ一致している。また，計算結果と実験結果は絶対値の差異はあるものの，ほぼ同様な傾向を示していることがわかる。

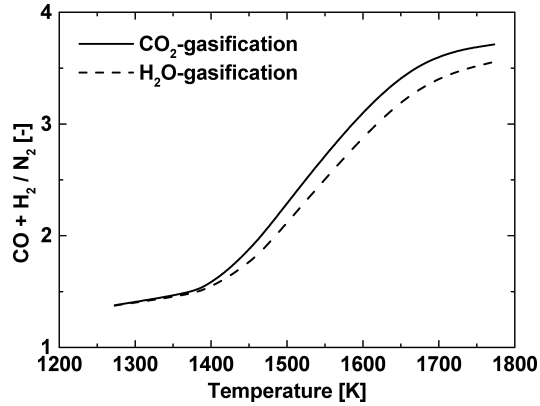


Fig. 8. Simulation results of syngas production in the gasified gas under the CO_2 and H_2O gasification conditions.

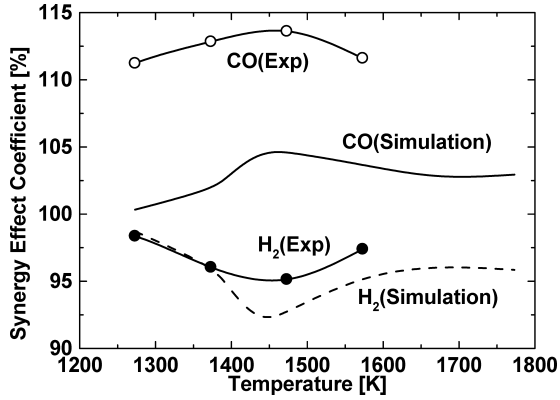


Fig. 9. Comparison of synergy effect of co-gasification obtained by experiments with simulations.

4・3 各ガス化剤におけるガス化反応機構

反応経路解析を用いて反応経路の観点から共ガス化による相乗効果の理由を考察する。相乗効果が最大となった温度である1453KにおけるCO_2ガス化，H_2Oガス化および共ガス化における炭素に関する反応経路図をFig. 10，11および12にそれぞれ示す。これらの図は全反応量の2%に満たない反応経路は省略して示している。なお，図中に表記しているそれぞれの数値は反応速度を計算時間にわたって積分した値 [mol/cm^3] で，各化学種の反応量を意味しており，これらの値と矢印の線の太さとがそれぞれ対応してい

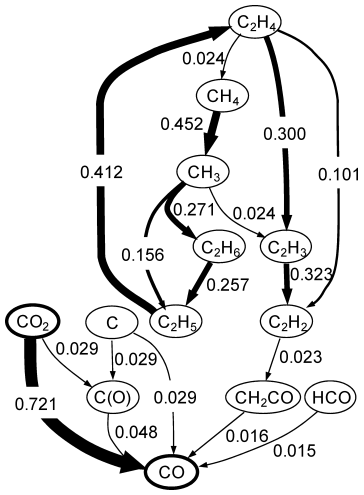


Fig. 10. Reaction paths in case of CO_2 gasification at 1453K.

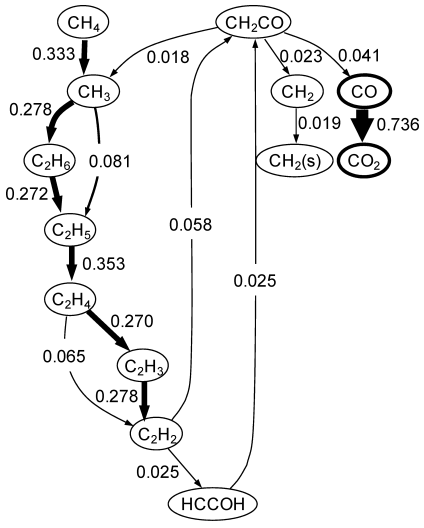


Fig. 11. Reaction paths in case of H_2O gasification at 1453K.

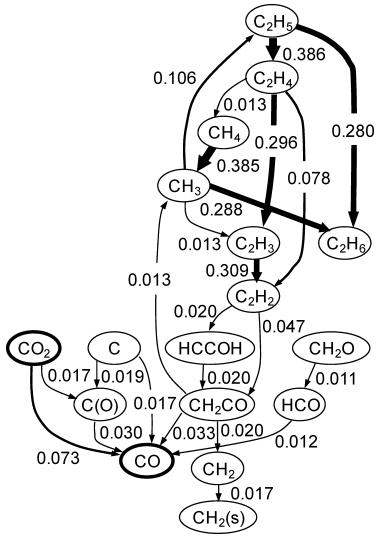


Fig. 12. Reaction paths in case of co-gasification at 1453K.

る。Fig.10のCO_2ガス化ではCO_2からCOが生成する反応と炭化水素の分解反応の反応性が高いことがわかる。さらに，CO生成に関してはそのほとんどがガス化剤であるCO_2から生成していることが確認できる。一方，Fig.11のH_2Oガス化においてはCO_2ガス化と同様に炭化水素の分解反応の反応性は高い。しかし，CO_2ガス化とは異なり，初期条件として存在するCOからCO_2が生成されている。これは，CO_2が反応場に存在しないために，素反応式に含まれるCO_2からCOを生成する反応の逆反応が進んでいるものと考える。また，Fig.12の共ガス化では基本的な反応経路はCO_2およびH_2O単独ガス化の場合と変わってはいない。COの生成量がCO_2単独ガス化の場合は0.829 mol/cm^3，H_2O単独ガス化の場合は−0.695 mol/cm^{3}であるので，単独ガス化の平均値から予想される共ガス化でのCOの生成量は0.067 mol/cm^{3}となる。しかし，共ガス化でのCO生成量は0.165 mol/cm^{3}と単独ガス化の平均値から予想されるCO生成量よりも大きくなっており，これが相乗効果の理由になっている。つまり，CO_2とH_2Oがガス化剤として混在する場においては，COからCO_2を生成する素反応が抑制されるため，共ガス化での相乗効果が現れるものと考える。

5. 結言

各種炭素系資源の高度利用としてのガス化基礎特性を把握することを目的として，主にガス化剤の種類およびガス化温度の影響を考察するための木質バイオマスガス化実験および素反応速度論解析を行い，以下の結論を得た。

(1) CO_2ガス化では主にCOを，H_2Oガス化では主にH_2を生成しやすく，それらの生成量には温度依存性がある。

(2) 合成ガス ($CO+H_2$) の生成に対しては，低温側 (1273K) ではH_2Oガス化が，高温側（1373K以上）ではCO_2ガス化が有効である。

(3) CO_2–H_2O共ガス化による相乗効果は存在し，その相乗効果はCO生成に対して1450K付近で最大13%となるが，H_2生成に関しては相乗効果は確認できない。また，CO_2–H_2O共ガス化の条件においては，COとH_2は相反関係にある。

(4) 素反応速度論解析で得られた結果の傾向は，実験結果のそれとほぼ一致した。また，反応経路解析から，単独ガス化のガス化機構と共ガス化の相乗効果の要因を明らかにした。

文　献

1) N.Miyasaka and S.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1969), 1427.
2) S.Kobayashi and Y.omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
3) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
4) M.Kawakami, T.Ohyabu, Y.Mizutani, T.Takenaka and S.Yokoyama: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 581.
5) K.Takatani and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 594.
6) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1305.
7) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1311.
8) GRI-Mech: http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/, (July, 2009).
9) NEDO, 石炭利用基盤技術開発（シミュレーターの開発）平成10年度成果報告書，NEDO-C-9837 (1998), 89.