

流動層ガス化における初期熱分解反応の検討

環境システムコース エネルギー環境学分野
36655 藤原 啓

1. 緒言

熱分解ガス化技術の歴史は 200 年前に遡り、西暦 1800 年頃から行われていたイギリスでの石炭のガス化がその始まりとされている。その後、ガス化技術は、第二次世界大戦や石油危機などの機にバイオマスや廃棄物への適用が検討されたが、主にコスト面で石油や天然ガスに明らかな利があり、継続的に研究されてきたわけではなかった。しかし近年、環境対策への機運が世界的に高まり、石炭やバイオマス、廃棄物へのガス化技術の適用は、再び注目を集めている。本研究では、これらの中でバイオマスおよび廃棄物のガス化を取り上げる。

近年のガス化に関する研究課題は、大きく分けて効率の向上と、安全性の確保である。前者は、生成ガス組成の制御や、タール、塩素類の抑制、有効な触媒の開発などがある。後者は、材料の安全性の管理や、ダイオキシン類の発生抑制などがある。本研究では、主に効率の向上を目的とし、炉内での反応を調べることで、ガスやタールの生成機構を調べる。

本研究では、流動層におけるガス化の反応時間に着目した。流動層では、材料は瞬間的に昇温されるため、反応は数秒程度の非常に早い段階で完了する。そのような流動層場で、どのような過程で反応が進んでいくのかを時間を追って調べる研究はこれまでにない。本研究では、流動層場での反応について時間を追って調べることができる特殊な装置を用いて実験することにより、生成物の量および組成を調べた。

ガス化の反応は、大きく熱分解反応、ガス化反応、燃焼反応に分けられ、これらの組み合わせとして考えられる。なかでもガス化においてもっとも重要であるのは熱分解反応であり、さまざまな材料の流動層での熱分解反応についての初期反応挙動を調べることを本論文の目的とした。

さらに考察では、流動層から試料への伝熱や試料の熱分解の過程について、数値シミュレーションによりモデル化し、実験結果を再現するようなモデルを考案した。

2. ガス化実験

(1) 実験装置

実験データは独立法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門クリーン燃料研究グループで行われている実験に参加し、得た。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。

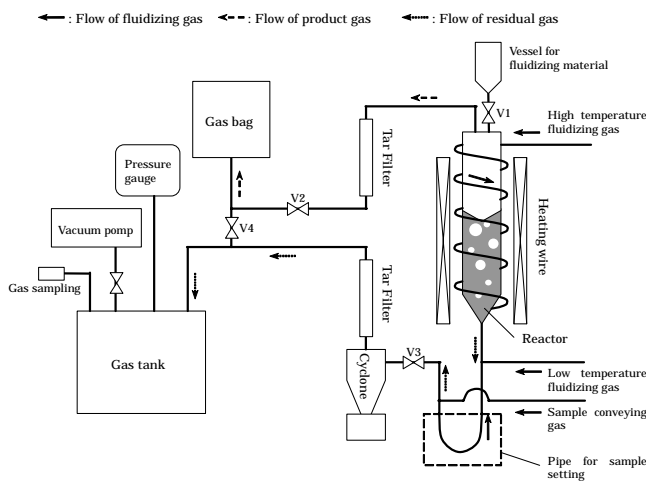


Table 1 Conditions of experiments

試料	木質バイオマス セルロース HDPE PP PS 混合試料 (模擬ごみ)
試料形状	ペレット (直径約5mm) バイオマスのみ木粉
反応時間	1-50秒
反応雰囲気	窒素
炉内温度	800
炉内圧力	常圧
分析法	GC(TCD,FID)およびGC/MS

混合試料は、一般廃棄物を想定し、セルロース、HDPE、PP、PSを 6:2:1:1 の比率で混合したもの

Fig.1 Instantaneous controlled fluidized bed gasifier

(2) 実験方法

Table 1 に実験条件を示す。操作手順の概略は以下の通り。

反応開始前：反応管を反応温度に加熱し、流動媒体を窒素により流動させ、ガスは系外に排出する。生成ガス瞬間回収用の貯槽は真空にしておく。試料を反応管下部に位置する試料管内に静置し、室温に保持する。

反応開始：試料送込用の加圧ガスをバルブの解放により試料管に送り、試料を瞬時に反応管に導入する。反応中の生成ガスはガスバッグに導き、液状生成物はフィルターで捕捉する。

反応停止：所定の反応時間経過後ガスバッグへの気体の導入を停止すると同時に反応管底部から生成ガスを流動媒体と共に貯槽に向けて吸引する。同時に加圧した移送用ガスを供給して反応管内を大気圧以上に保ちつつ生成ガスと流動媒体の移送を助ける。固体(生成物、流動媒体)はサイクロンで、液状生成物はフィルターで分離する。

1. 実験結果

実験から生成ガスおよびタールの量と組成を調べた。また、試料からガスやタールへの炭素及び水素の転換率を求め、炭素収支及び水素収支をみた。Fig.2-7 に各試料のガスおよびタールへの炭素転換率の時間変化を示す。

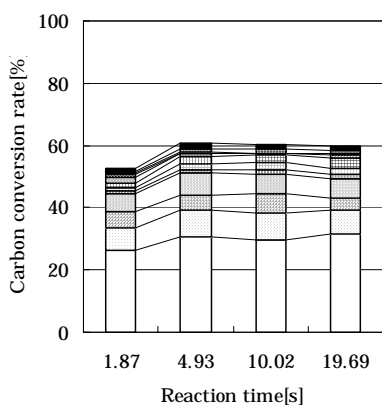


Fig.2 Carbon conversion rate of biomass

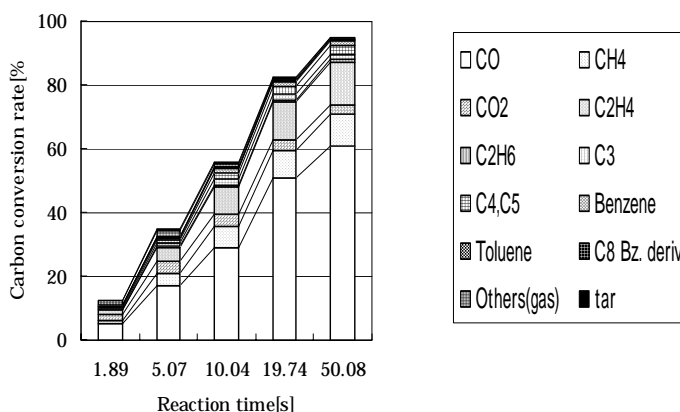


Fig.3 Carbon conversion rate of cellulose

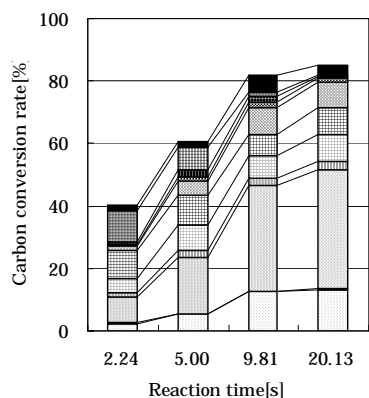


Fig.4 Carbon conversion rate of HDPE

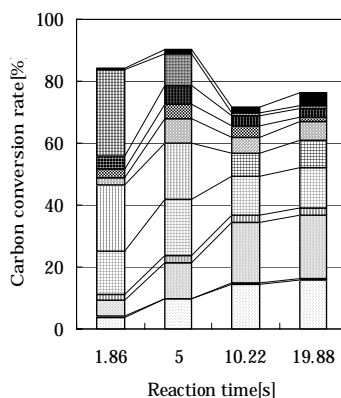


Fig.5 Carbon conversion rate of PP

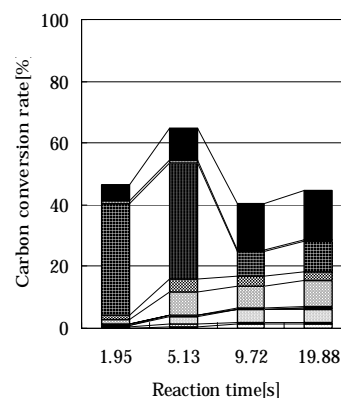


Fig.6 Carbon conversion rate of PS

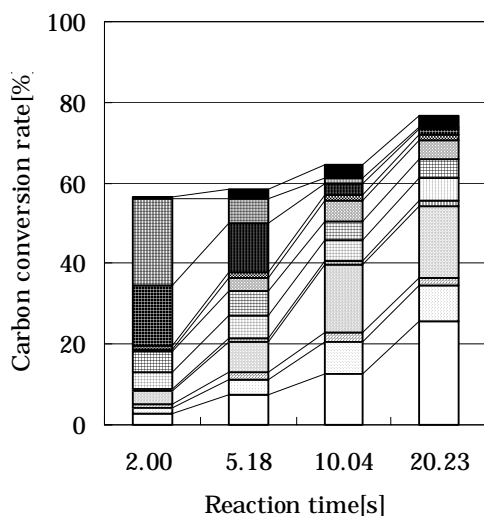


Fig.7 Carbon conversion rate of mixed sample (experiment)

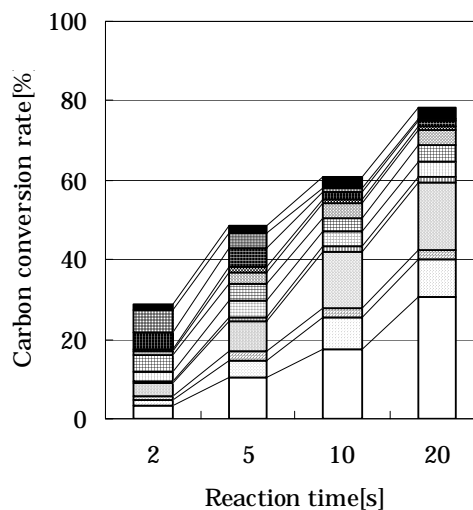


Fig.8 Carbon conversion rate of mixed sample (calculation)

Fig.2-3を見ると、木粉の反応完了時間は5秒程度、セルロースの反応完了時間は50秒程度であった。この相違は試料の形状によるところが大きいと考えられる。バイオマスとセルロースの生成ガス組成は類似しているが、バイオマスの方が炭素転換率は低く、タールの量が多かった。生成ガス組成の時間による変化は顕著でなく、木粉の流動層熱分解反応は、気相での熱分解反応よりも、試料の表面で反応が盛んに進んでいるものとみられる。いずれも10秒以降、熱分解反応で発生したCO₂が、タールやチャーと反応してCOとなっているようだった。

Fig.4-6を見ると、プラスチック類の熱分解反応は、まず初期の段階でやや大きい分子として気相に揮発し、気相中でさらに反応が進んでいることが伺える。気相中での反応は、さらに結合がきれて小さな分子になる反応、環化反応し六員環を形成、ベンゼンなどの芳香族となる反応、さらに揮発分からタール分への反応が見られた。反応時間は速い(2-3秒程度)が、HDPEはその中では比較的遅かった(5-10秒程度)、PSは気相からのタール化が特に顕著であった。

Fig.8は、各単体試料の実験結果を、混合試料の実験における混合比で相加平均したものである。Fig.7とFig.8を比較することで、これらを混合したことによる影響を調べた。2-5秒で、実験結果においてプラスチック由来と思われるガスが多く見られることから、混合試料では、プラスチック成分の反応が速くなった可能性がある。ガスやタールの生成量・組成に変化は見られず、これらの混合による影響は見られなかった。

2. 考察

流動層での反応時間を正確に知ることができれば、適切な材料投入量の予測や、タールの抑制が期待できる。したがってこれを予測するため、流動層ガス化反応の伝熱機構、熱分解機構を理論面から考察し、実験結果を再現するような伝熱機構の数値計算モデルを考案した。

Fig.9にモデルの概念図を示す。試料内部の温度分布を考慮せず、試料内部温度は常に均一であると仮定したモデルを考えた。図中 θ は、試料温度と重量減少量の関係を示すアレニウスの式である。各反応速度定数は、既往研究¹⁾の値を用いた。

図中 θ は試料の温度変化を求める式である。これは、式1に示す熱収支式を温度変化の項について解いたものである。

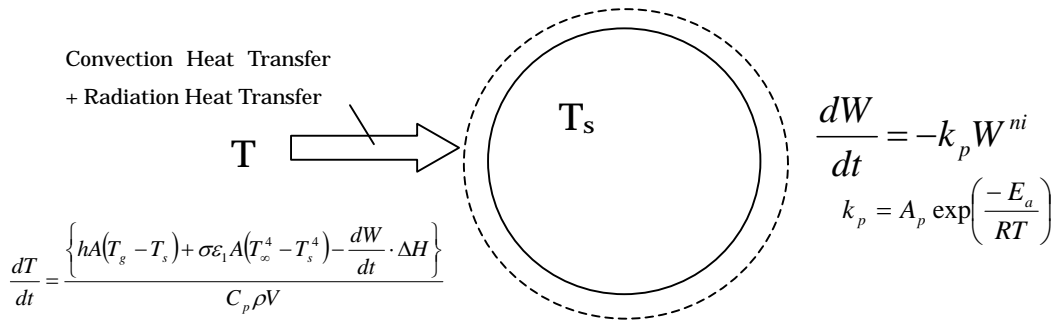


Fig.9 Image of Convection heat transfer model

式 1 は、対流熱伝達と熱輻射により流入した熱が反応熱と試料の温度上昇に用いられることを示している。

$$Q = hA(T_g - T_s) + \sigma\epsilon_1 A(T_g^4 - T_s^4) = C_p \rho V \frac{dT_s}{dt} + \frac{dW}{dt} \cdot \Delta H \quad (\text{式 1})$$

熱伝達率 h は、Agawalⁱⁱによるモデルを用いて計算した。反応熱 H は、H. Bockhorn et al.ⁱⁱⁱによる値 -300[kJ/kg]をPP、PSに採用し、セルロースは-3500、HDPEは-1000 とした。、 を繰り返し計算することにより、Fig.10-13 のような結果を得た。

計算結果を見ると、プラスチックにおいては、2-3秒あたりでは実験結果の方が計算結果よりも反応が速い傾向が見られる。これはモデルでは常にプラスチックは球の形を維持し続けるものと仮定したが、実際にはプラスチックは変形や溶融により、表面積が変化することにより熱伝達量が大きくなることが影響していると考えられる。

また、実験結果では、最終的に変換率は 100%にはならないが、これはガスにならずにタールやチャーになったり、あるいはいったんガスになったものがタールになったりするからである。モデルではすべてガスに転換するものとしたのでこのような結果になった。

以上のような問題点はあるが、本モデルは、熱分解の速度に関してはおおむね実験結果を一致しているといえる。

3. 結論

本研究では、まず実験でさまざまな試料の流動層での初期熱分解反応における生成物の量および組成に関するデータを集めた。さらに、流動層における熱伝達と、TG-DTA 分析による熱分解の既往研究を考慮した流動層熱分解モデルを作成した。

ⁱ 庄司恭敏ら：化学工学論文集 27, P34-41, 2001

ⁱⁱ P. K. Agarwal：Chem. Eng. Sci. 46, P1115-1127, 1991

ⁱⁱⁱ H. Bockhorn et al.：Pyrolysis 49, P53-74, 1999

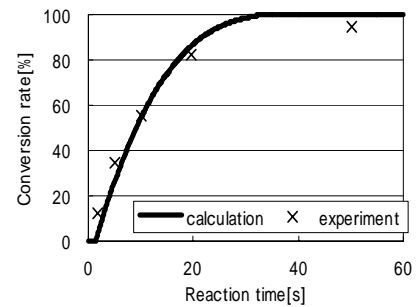


Fig.10 Conversion rate of cellulose

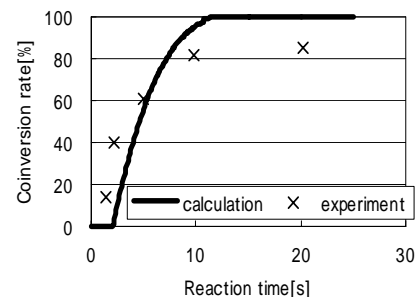


Fig.11 Conversion rate of HDPE

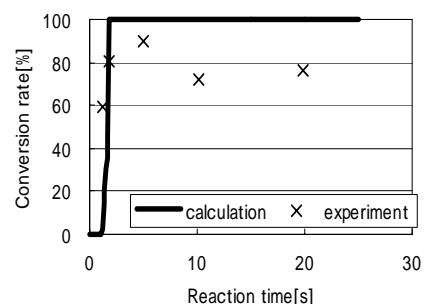


Fig.12 Conversion rate of PP

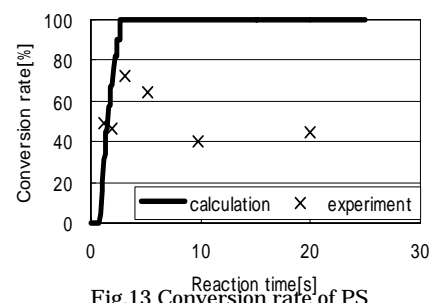


Fig.13 Conversion rate of PS