

炭酸カリウム担持バイオマスの熱分解およびCO₂ガス化・改質の検討

胡, 冠宇

九州大学大学院総合理工学府総合理工学専攻材料理工学メジャー

<https://hdl.handle.net/2324/7236515>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :



修士論文

炭酸カリウム担持バイオマスの熱分解
および CO₂ ガス化・改質の検討

九州大学 大学院総合理工学府
総合理工学専攻 材料理工学メジャー

化学反応工学分野
修士課程 2 年 胡 冠宇 (HU GUANYU)

受理日 2024 年 2 月 9 日

指導教員 (主) 林潤一郎
(副) 工藤真二

目次

第1章 緒言	3
1.1. 現在社会のエネルギー現状	4
1.2. 再生エネルギー源バイオマス	エラー! ブックマークが定義されていません。
1.3. バイオマスエネルギー変換技術	6
1.4. 熱分解の役割	7
1.5. ガス化技術における課題	9
1.5.1. ガス化プロセス	9
1.5.2. ガス化技術に関する研究	11
1.6. ガス化剤と触媒の役割	13
1.7. 二段階熱分解・ガス化プロセス	14
1.8. CO ₂ 改質・ガス化	18
第2章 実験内容	20
2.1. 実験試料の調製 (K ₂ CO ₃ 担持バイオマス)	21
2.2. 熱分解-ガス化・改質連続実験	22
2.3. 生成物の回収	23
2.4. 実験分析	24
2.4.1. 非凝縮性ガス成分の定量分析	24
2.4.2. 熱分解によるタールおよび水の分析	24
2.5. K 担持チャーの調製	25
2.6. 熱分解-ガス化・改質試験の条件	26
2.7. 熱分解-ガス化・改質試験において得られたタールについて	27
2.8. タールの改質率について	27
2.9. チャーからの K の回収と定量	28
第3章 K 担持バイオマスの熱分解と CO ₂ -O ₂ ガス化の検討	31
3.1. K 担持バイオマス熱分解の先行研究	32
3.2. 熱分解生成物分布に及ぼす K 担持の影響	32
3.3. 第四世代ガス化プロセスに関する先行研究	34
3.4. プロセスシミュレーション	35
3.5. プロセスシミュレーション結果と考察	37
3.6. 木質バイオマス (スギ) の連続熱分解-改質・ガス化 (第四世代ガス化模擬)	40

3.7. K 担持バイオマスの合成ガスへの転換特性.....	40
3.7.1. K 担持バイオマスの合成ガスへの転換率.....	40
3.7.2. 水性ガスシフト反応に関する考察.....	42
3.7.3. 改質・ガス化反応器入口・出口のエンタルピー差.....	44
3.8. タールの改質に関する検討.....	45
3.8.1. 反応機構.....	45
3.8.2. タールの改質・ガス化反応器における改質.....	46
3.9. 改質・ガス化反応器からのチャー回収・K 抽出.....	48
第 4 章 結言	49
第 5 章 参考文献	51
Appendix 1	56
Appendix 2	63
第 6 章 謝辞	71

第 1 章

緒 言

1.1. 現在社会のエネルギー現状

我々の日常生活や社会活動を支える一次エネルギーは、化石燃料（石油、石炭、天然ガスなど）および水力、太陽光、風力、地熱、バイオマスなどの再生可能エネルギーである。世界の多くの地域で、未だに化石燃料（石炭、石油、天然ガス）が主要なエネルギー源として利用されており、そのため地球温暖化に寄与する二酸化炭素の排出が増加している。COP21 パリ協定で掲げられた 2℃目標および 1.5℃努力目標に対し、各国が高い国家目標を掲げるなかで、わが国は 2050 年までの CN（カーボン・ニュートラル）社会達成、2030 年までの 46%CO₂ 削減を政府目標として宣言した^[1]。目標を達成するには、化石資源の再生可能エネルギーへの転換、エネルギー転換率的の飛躍的な向上、そして、国際的な技術連携・協力がいずれも欠かせない。

わが国の最終エネルギー消費は、原油価格が比較的低い水準に留まっていた 1990 年代は家庭や業務部門を中心に増加する傾向にあったが、原油価格が上昇した 2005 年をピークに減少傾向に転じた。2011 年度以降は、東日本大震災後の節電意識の高まりなどにより消費の減少がさらに進み、2020 年には COVID-19 感染拡大による人流抑制・生産活動の落ち込みなどの影響によって実質 GDP が 2019 年度比 4.5%減少し、これに伴い最終エネルギー消費は同 6.7%減となった（図 1-1）^[2]。しかしながら、最終エネルギー消費の減少だけでは上に述べた CO₂ 発生量の削減目標を達成できない。日本はエネルギー資源に恵まれておらず、石油、石炭、天然ガス（LNG）をいずれも輸入に頼らざるを得ない。2021 年度の一次エネルギーの構成比は、石油が最も多く 36.3%を占める。次いで石炭が 25.4%、LNG が 21.5%となっており、一次エネルギーの 8 割以上を化石燃料に依存している。このことから、現代の化石燃料に依存したエネルギー社会を、再生可能エネルギー転換技術の開発・実装を通じて変革していくことは一次エネルギーのカーボンニュートラル化と地球環境問題の解決に欠かせない。

1.2. 再生エネルギー源バイオマス

バイオマスは、生物由来の資源であり、再生可能な有機資源であり、石油や石炭などの化石資源と対比して、「生きた燃料」と称されることもある。バイオマスは、その生産と消費が釣り合えば、地球規模で見て CO₂ バランスを壊さない（カーボンニュートラル）、持続性のある資源である^[3]。図 1-2 にバイオマス資源の種類と転換利用法の例を示す。バイオマスは、さまざまな変換技術を通じてバイオ燃料やバイオ化学製品、または他のバイオベースの製品に変換することが可能である。2050 年における、世界のバイオマス需要は、モデル計算や文献値を用いて算出すると 50 ～ 250 EJ/年（数値は下限～上限を指す）であり、世界の全エネルギー需要を 600 ～ 1000 EJ/年

とすると、最大で約 4 割を占めることになる。また、持続可能なバイオマスポテンシャルは、世界のエネルギー需要の約 5 割あるいはそれ以上に匹敵すると見込まれている^[3]。

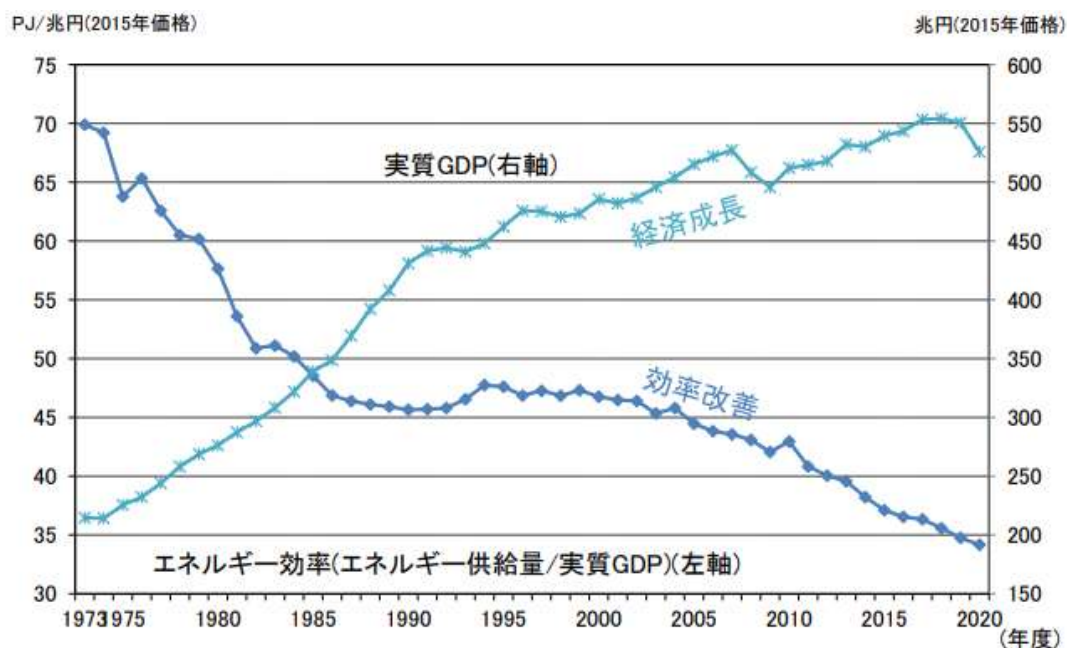


図 1-1. 実質 GDP と一次エネルギー供給量/実質 GDP 比の推移。^[2]



図 1-2. バイオマス資源の転換利用法の例（出典：市原グリーン電力ホームページ；

<https://www.takeei.co.jp/gpw/biomass/chap02.html>）。

バイオマスには、糖質系のサトウキビやコーン、木質系のスギやヒノキなど、多様な植物種が含まれ、これらに関する分類法もいくつか提案されている。木質系バイオマスはリグノセルロー

ス系バイオマスとも言われており、主たる構成成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。図 1-3 に示すように、リグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの三つの有機高分子が共有結合および水素結合などの非共融結合によって結ばれ、強固な三次元構造を形成している。セルロースは多数の D-(+)-グルコースが β -1,4-グリコシド結合した多糖類 $(C_6H_{10}O_5)_n$ である^[7]。ヘミセルロースは植物細胞壁を構成する炭水化物であり、広葉樹では主にペントロースとして、針葉樹にはヘキソースとして存在する。リグニンは二種ないし三種のアルキルフェノールからなる芳香族単位が高度に重合し、三次元網目構造を形成した巨大な高分子である。一般に、セルロースとヘミセルロースはそれぞれのモノマーであるグルコース $(C_6H_{12}O_6)$ 、キシロース $(C_5H_{10}O_5)$ などに加水分解され、これらの単糖はさらにエタノールや炭化水素などの基礎化学品に転換可能である。キシロースはキシリトールなどの高付加価値製品の原料でもある。高付加価値の共生産物が生産は、バイオエタノールプラントの経済性を向上させるとの報告がある^[4]。現在わが国の木質バイオマス生産コストは全国平均で約 11000 円/m³ であり、目標とするスウェーデンと比較して単位材積当たりで 4 倍以上高い^[5]。熱分解やガス化などの転換技術の適用を考えると、バイオマスの利用可能量（ポテンシャル）、とくに木質系バイオマスのそれが増大する。木質系バイオマス資源のポテンシャルは、2050 年の世界の主要エネルギー需要（仮定を踏まえた見込み）の相当な割合をカバーするほどに大きい。仮にエネルギー用途の木材の価格が 0 ～ 30 USD/GJ（0～216 USD/m³）の範囲で変動する場合、世界のエネルギー用途木材供給量は 0 ～ 23 Gm³/year（0～165 EJ/year）と推定されている^[5]。家庭用の薪をエネルギー木材に追加すると、木質系バイオマスは 2050 年に世界の主要エネルギー消費の 2 ～ 18%を満たす可能性がある^[6]。これらの背景を踏まえ本研究は木質系バイオマス、とくに、わが国で最も豊富なスギを原料とするバイオマス転換に関する研究を実施した。

1.3. バイオマスエネルギー変換技術

バイオマス転換技術は、物理的転換、熱化学的転換、生物化学的転換の四つの主要なカテゴリーに分類できる。物理的転換は燃料の運搬効率や燃焼効率の向上を目的とした破碎・粉碎や成型などであることが多く、バイオマス固形燃料（ペレット・ブリケット燃料）の製造もこれに含まれる。熱化学的転換や生物化学的転換には気体燃料製造、液体燃料製造、固体炭化物燃料製造に関してもなどの多様な転換方法に関する研究開発が行われている。バイオマスは、再生可能でカーボンニュートラル性を有する一次エネルギーであるが、固体であるが故の利便性の低さ、発電などのエネルギー転換効率の低さを克服するための技術がガス化や熱分解に代表される転換技術

であり、これらの技術はバイオマスを気体や液体に転換することが主目的であることが多い^[8]。一般に、バイオマスのエネルギー転換技術の分類例を図 1-4 に示す。

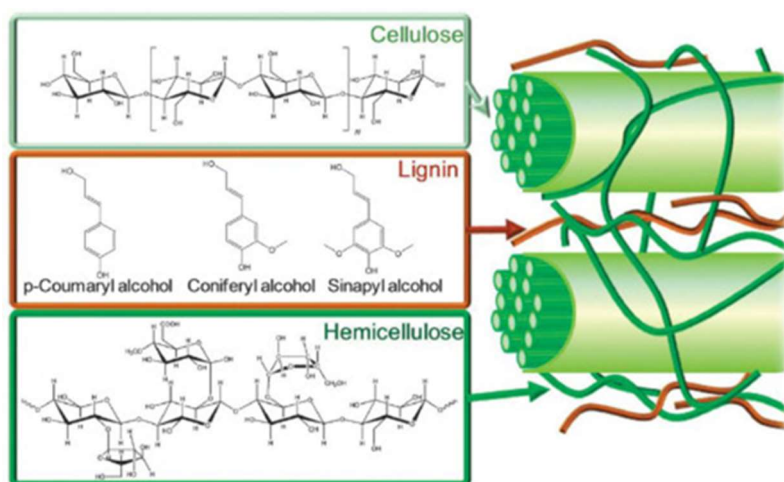


図 1-3. リグノセルロース系バイオマスの化学構造例.^[7]

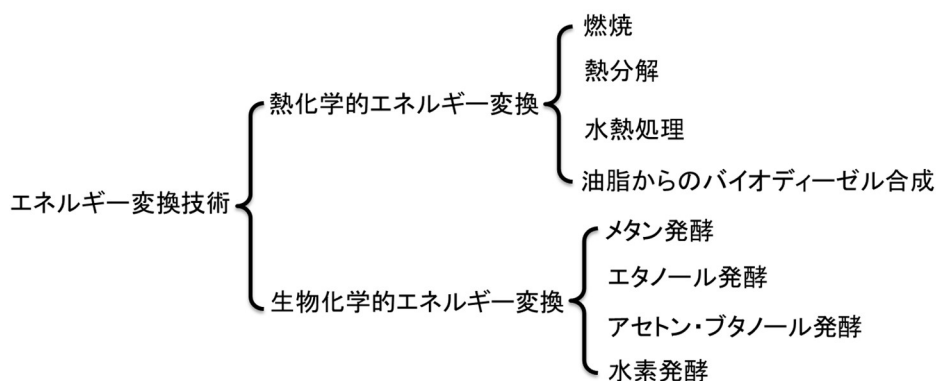


図 1-4. エネルギー変換技術.

1.4. 熱分解の役割

熱分解とは、酸素やハロゲンなどを非存在下で原料（固体あるいは液体）に加熱することによって行われる熱化学的分解である。リグノセルロース系バイオマスの熱分解では、その成分（セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど）が加熱される過程でバイオオイル（液体）、ガス（メタン、一酸化炭素、水素、 CO_2 を主成分とする混合ガス）および固体残渣（炭化物）が生成する。液体および固体生成物は、燃料（二次エネルギー）あるいは下流プロセスの原料として利用される。熱分解は酸素（ O_2 ）の非存在下で操作されるため、燃焼が回避され、有機物の熱化学的分解と重合が並行的に進む。以上に述べたように、熱分解はバイオマスの再生可能な資源を有効

に活用し、エネルギーおよび有用な化学物質の生産に寄与している。

熱分解の利点を以下に述べる。

1. 再生可能エネルギーの生成: 熱分解はバイオマスからバイオオイルや可燃性ガスなどの二次エネルギーを生み出すため、再生可能エネルギーの生成に寄与する。熱分解により、化石燃料に依存せずに液体、固体、ガス燃料が得られる。
2. 廃棄物の削減: 熱分解は有機物を分解して生成物を得るプロセスであるため、バイオマスや有機廃棄物の処理と同時に廃棄物の削減も同時に行うことができる。これにより、廃棄物の処分に伴う環境への負荷が軽減できる。
3. バイオマスの有効利用: 熱分解はバイオマスを有用な生成物に変換するため、林業や農業の副産物、木材くずなどの再生可能な資源を有効に利用できる。
4. バイオオイルの取得: 熱分解によって得られるバイオオイルは、燃料や化学原料として使用できる。これにより、石油に代わる持続可能な二次エネルギーの供給が可能となる。
5. 可燃性ガスの生成: 熱分解燃料ガスを簡便に得るプロセスとしても有効である。燃料ガスは発電や化学プロセスに利用でき、多岐にわたる産業アプリケーションに適している。
6. 二酸化炭素の低減: 熱分解によって得られた生成物を燃料などとして利用し、その結果 CO_2 が発生した場合でもバイオマスが生産される過程で生物が大気から吸収した CO_2 が放出されるのみであるので、大気中の CO_2 濃度は（理論的には）増加しない。バイオマスからの二次燃料が化石資源を代替すれば、後者の燃焼による CO_2 の排出を削減できる。

しかしながら、熱分解は問題や課題もある。

1. エネルギーの要求: バイオマスをとくに高温で熱分解する場合は、外部からエネルギーを投入する必要である。このことは熱分解プロセスのエネルギー収支を悪化させ、その持続可能性を低下させる恐れがある。
2. 生成物中の不純物: 熱分解によって得られる生成物には、望ましくない不純物や異物が含まれることがあり、これが得られたバイオオイルや燃料ガスの品質を低下させる可能性がある。
3. 技術の成熟度: バイオオイルなどを得るための熱分解技術は未だ成熟したものとは言い難く、商業化（大規模実用化）多くのに向けて課題が残っており、最低でも安定性やエネルギー効率（例えば単位量の製品あたりに必要な投入エネルギー）向上が求められている。
4. 環境影響: 高温でのバイオマスの熱分解に伴う排ガスや残留物の処理が適切でない場合、それらの環境に対する悪影響が懸念される。したがって、それらの物質の処理が必要、重要である。

5. 経済性の課題: 現在の状況では、熱分解は未だコスト高の技術であり、このことが商業的な展開や広範な適用を制約している。
6. 反応制御の難易度: 高温での反応プロセスは制御が難しく、とくに迅速な反応の適切な制御が必要である。このことを含めプロセス操作の最適化や安定性の確保には未だ課題がある。

熱分解技術は、バイオマスの高付加価値利用のために多くの可能性を創出し、将来的にはさらなる可能性を拓く。とくに燃料と化学生産の双方の用途が期待される高品質バイオオイルなどを、高収率で得るために過去数十年にわたってバイオマスの熱分解機構・速度論の解明やプロセス設計に関する多くの基礎・応用研究が行われている^[9,10]。

1.5. ガス化技術における課題

1.5.1. ガス化プロセス

ガス化 (Gasification) は、固体燃料や炭化性物質を酸化剤 (O₂、水蒸気 (H₂O)、CO₂) の存在下あるいは非存在下で加熱することによって可燃性ガスを生産する熱化学あるいは熱・触媒化学反応プロセスである。ガス化では、例えば O₂ の存在下で原料が高温で反応し、合成ガス (synthesis gas, syngas と呼ばれる) が生成する。合成ガスの組成は反応条件や原料によって異なるが、一般的には CO と H₂ あるいはこれらに加えてメタン (CH₄) や他の軽質炭化水素が含まれる。合成ガスは、様々なエネルギープロセスや化学プロセスで利用できる。前者は発電、暖房、工業プロセスであり、化学プラットフォームの製造や合成液体・ガス燃料の製造である。ガス化は、生成物が燃料である場合でも単純な燃焼よりも高い効率でバイオマスの化学エネルギーを抽出・回収できる可能性が高いためエネルギー効率や環境影響低減の観点からも注目されている。バイオマスガス化は多くの逐次並列プロセス、すなわち乾燥、熱分解、発熱的酸化および吸熱的酸化、などから構成される。実現可能なガス化経路の例を図 1-5 に示す。熱分解過程は、酸素無しあるいは酸素不足の反応環境でバイオマスを固体、液体、または気体の燃料や価値のある化学物に転換するプロセスである。このプロセスはマイルドな熱分解、遅速熱分解、迅速熱分解に分類できる^[11]。ガス化反応を総括の化学反応式で示すと以下になる。



図 1-6 に示したように、ガス化では各反応工程において多くの反応が起こる。物理工程である乾

燥過程ではバイオマス中の水分が気相に蒸発する^[11-14]が、このとき原料は高温でないため、化学反応はほとんど起こらない。熱分解では、低分子から高分子の揮発性物質（分子量 2（H₂）から 100 ～ 1,000（凝縮性有機物＝タール））が生成し、気相に蒸発する。熱分解は概ね吸熱反応であり、そのため、熱分解に必要な熱ガス化に含まれる他の発熱的工程（高温）で発生する高温ガスや外部から供給する必要がある。熱分解反応から得られた生成物（ガス、タール、炭化物＝チャー）は、O₂ と反応して発熱的に酸化され、H₂、CO、CO₂、および H₂O に転換する。上記の熱分解生成物は O₂ だけでなく反応系内の CO₂ や H₂O と吸熱的に反応し、H₂、CO に転換する。このように、ガス化は O₂ 存在下・非存在下のいずれでも（高温であれば）進行する。ガス化最終生成物は、CO、H₂、CH₄ およびそれらのガスに転換されなかったタール（芳香族化合物）である^[15]。

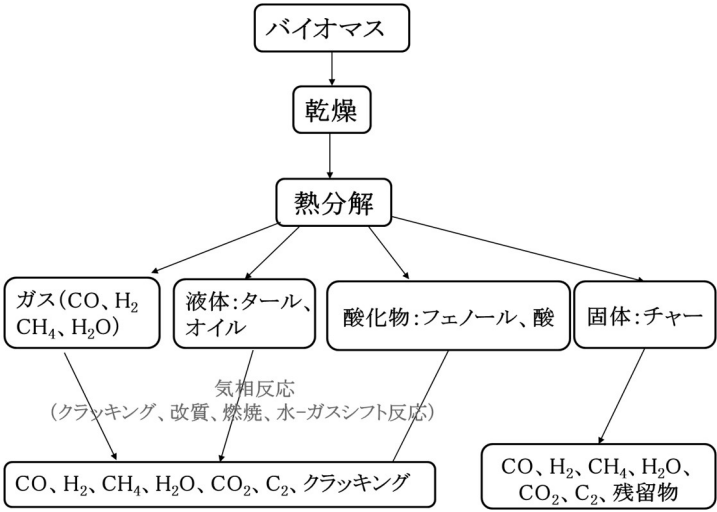


図 1-5. ガス化反応プロセス.

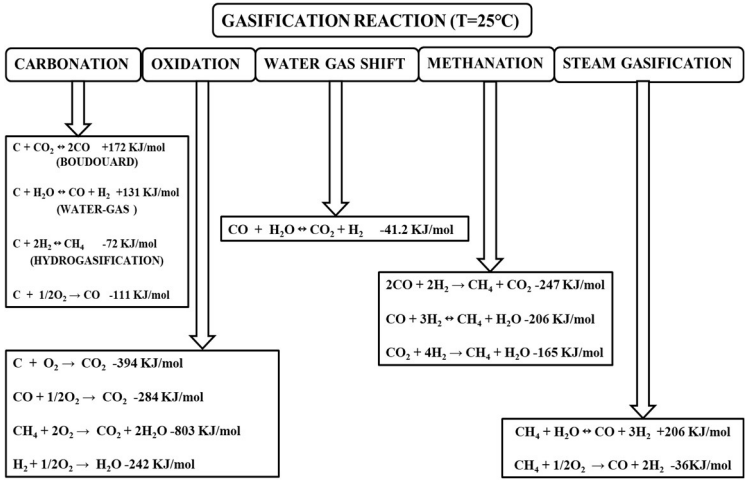


図 1-6. ガス化に含まれる反応（ただし、素反応ではない）. ^[15]

1.5.2. ガス化技術に関する研

ガス化は、ガス化剤（空気、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、あるいはそれらの混合物）の存在下で、 $500 \sim 900^\circ C$ でバイオマスを可燃性ガスに転換する技術であり、長い技術開発の歴史がある。ガス化は熱分解とは異なり、ガス化は合成ガス（ CO/H_2 ）の中間生成物（発電のためのガス燃料）あるいは最終生成物とする場合が多い。ガス化によって得られる高品質な合成ガスは、液体燃料や化学品共通プラットフォームであるため、バイオマス生産（林業、農業、廃棄物産業など）とエネルギー・化学産業を連結する役割を担う技術としても注目されている^[16]。

合成ガスの品質に対して異なる要件産業によって異なる。とくに、合成ガス中の残留タール濃度や H_2 と CO のモル比（ H_2/CO 比）は重要な指標である。合成ガスユーザーからの要求に対応するために、ガス品質の特性が決定されるガス化装置とプロセスを選択する必要がある、選択肢がなければ新たなガス化技術を開発する必要がある。ガスプロセス、設備（装置）設計では、産業が合成ガスの品質に対して具体的な要件を持っていることを考慮する必要があるのは言うまでもない。異なるガス化法や反応条件の設定は、合成ガス中の残留タール濃度や H_2/CO 比の検討がとくに重要である。例えば、低（極低）残留タール濃度を求めるユーザーに対しては、合成ガス品質を高めるために特定のガス化条件やクリーニングシステムが採用される。例えば、ガス化温度や圧力を調整することによって合成ガスの組成を最適化することがある。また、必要に応じて適切なガス化剤を選択することも可能で、異なるガス化剤（例：空気、酸素、蒸気など）は合成ガス組成に大きな影響を与える。さらに、固定床、流動床、逆流ガス化器など異なるタイプのガス化反応器のなかから最適なタイプの反応器を選択することによって合成ガス品質を最適化できる可能性がある。例えば、小規模な大気中固定床ガス化器は、ガスエンジンやマイクロガスタービンを使った発電のためのガス化反応器として選択される場合が少なくない。ガスエンジンやタービンが正常に動作するためには、受け入れ可能な合成ガス中の微粒子濃度 50 mg/Nm^3 未満であり、同時に残留タール濃度が 100 mg/Nm^3 未満であると言われている^[17]。バイオマスガス化は、バイオマス由来クリーン燃料の製造手段として注目されている、しかしながら、このプロセスから得られる生成ガスには通常受け入れ難い高濃度のタールが含まれている。タールはガスクーラーやフィルタエレメント、エンジンへの燃料ガス吸引路などを閉塞することがあり、下流プロセスでの操作トラブルや設備の故障を引き起こすことがある。ほとんどの生成ガスアプリケーションでは、ガスを使用する前に少なくとも微粒子およびタールの一部あるいは大半を除去する必要がある。したがって、合成ガス中の微粒子・タール濃度制御、事前の除去処理は、バイオマスガス化を実装するための最重要課題のひとつとなっている^[18]。

図 1-7 に示されているように、T.A. Milne と R.J. Evans^[17,19]は、様々な研究者が熱分解・ガス化工程での生成・残留するタールを除去する方法をまとめている。多くの研究者に認識されていることのひとつは、置換基をもたない難分解性の芳香族（ベンゼン、ナフタレンなど）は 1000°C以上の温度で、十分な滞在時間があれば触媒を用いずとも分解除去できるというものである。図 1-8 は Elliott^[20]が示したタールの行方であり、タールの主要構成成分が熱分解・ガス化反応の進行度（温度）とともに変化する様と示している。上述したように、温度が 1000°C を超える雰囲気では難分解性芳香族化合物分解できるが、そのためには雰囲気を高温にするために投入する燃料（合成ガスの一部を含む）の消費、すなわちエネルギー損失が増加する。

1998 年に行われた EU/IEA/米国エネルギー省のタール測定プロトコル会議では、多くの専門家がベンゼンよりも分子量が大きい有機化合物をすべて「タール」と定義することで合意した^[21]。タールには凝縮、タールエアゾルの生成、およびより複雑組成と分子構造などに由来する様々な問題があり、それらの問題はプロセス設備だけでなく、ガスを投入するエンジンやタービンにも影響を及ぼす。残留タールの許容限界濃度（上限）は、プロセスの種類と最終的なユーザーアプリケーションに大きく依存する^[22]。ガス化の低温化と、その場合に必須と考えられる触媒の使用によるタールの転換除去は、現在の研究においても未だに重要な課題である。図 1-9 に示すように、商業規模および研究段階のガス化反応器は、合成ガスの最終用途を考慮しつつであり、可能な限りエネルギー効率や環境性能を高める必要がある。

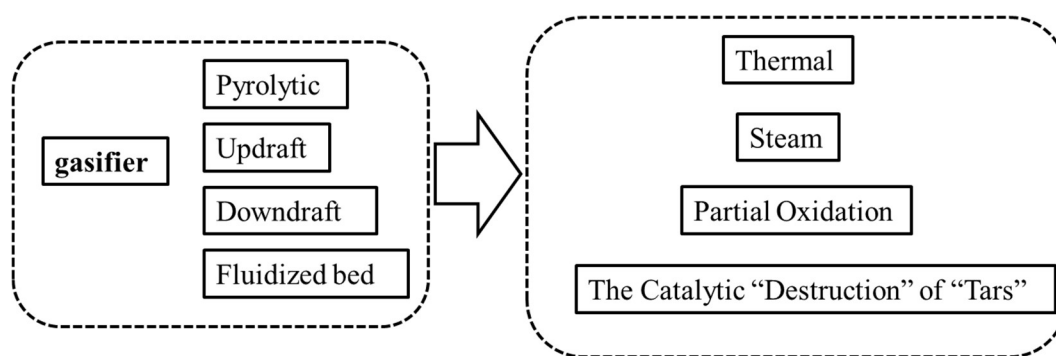


図 1-7. ガス化によるタール除去プロセス。

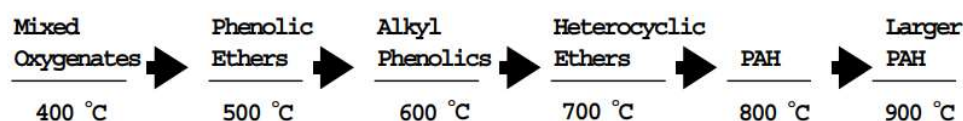


図 1-8. 「タール」成熟スキーム Elliott (1988)提案された。^[20]

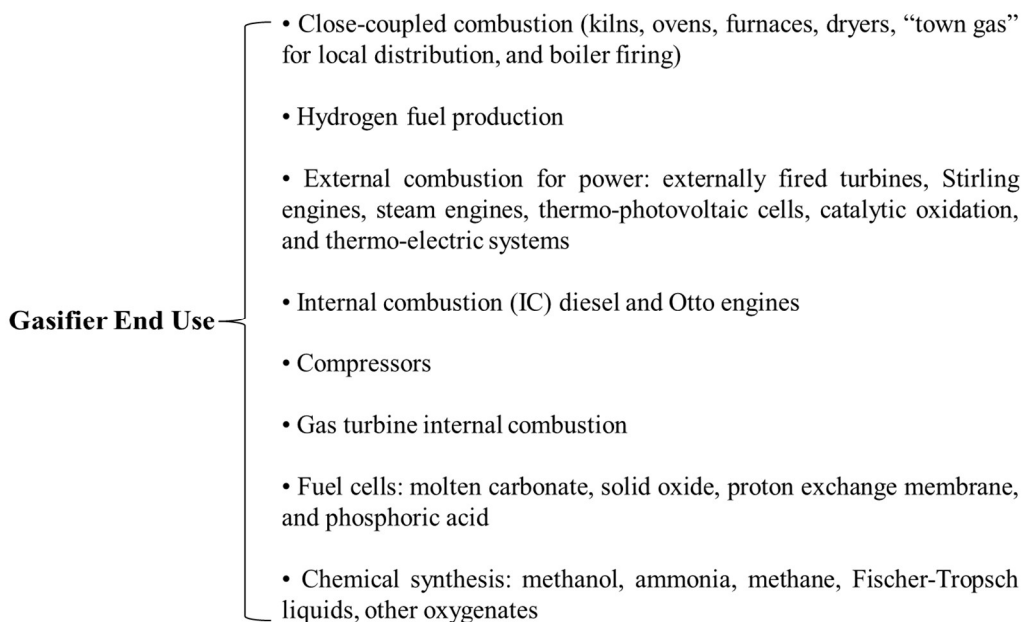


図 1-9. ガス化炉の最終用途. ^[22]

1.6. ガス化剤と触媒の役割

ガス化プロセスにおいては、ガス化剤の選択、ガス化温度の範囲、および触媒利用の有無・触媒のタイプが合成ガスの収率・組成、残留タール濃度、およびエネルギー効率（ネットのエネルギー基準合成ガス収率＝冷ガス効率）に影響を与える。そのため、研究者たちは可能な限り良好なガス化プロセスを開発することに注力している。ガス化剤の選択に関しては、近年、水蒸気と二酸化炭素が目されている。水蒸気ガス化には以下の利点がある。具体的には、(i) より高い発熱量のガスが生成されること、(ii) O_2 を空気として供給する場合、空気中の N_2 による希釈を制限できること、および(iii) ガス化媒体として空気と酸素の両方を使用する際に高価な酸素プラントが不要になることである^[23]。 H_2O をガス化剤とする場合、高い発電効率とエネルギー効率が得られることがある^[24]。一方、 CO_2 を酸化剤とするガス化は、自身と炭素を CO に変換できるので注目されているが、 CO_2 の反応性は H_2O よりも低いと考えられているため、 CO_2 をガス化剤とするガス化ほど開発が進んでいない。

バイオマスのガス化に使用される触媒は、通常、アルカリおよびアルカリ土類金属（AAEM）触媒（K、Na、Ca）、遷移金属触媒（Fe、Ni、Co など）およびその他に分類される^[25]。これまでに実施された多くの研究によってアルカリおよび AAEM がバイオマスの熱分解とガス化に効果的な触媒作用を示すことがよく知られている。AAEM、すなわち K、Na、Ca はバイオマスに含まれる inherent な触媒種（ただし低濃度）ため、その触媒効果技術への応用に関する多くの研究があ

る^[44-47]。

バイオマスガス化は熱分解（脱揮発化＝devolatilization ともいう。バイオマスから中間生成物としてのガス、タールおよびチャーが生成）と中間生成物がガス化剤と反応するガス化（固体であるチャーの反応）・改質（気相成分であるガス・タールの反応）の二つの逐次工程に大別される。これらの逐次工程の熱化学的特性はいずれも特に AAEM による影響を受ける。AAEM の影響はガス化剤と操作条件に密接に関連しているが、一般的には、AAEM 触媒が存在することによるチャーの反応性増大とこれによる合成ガス収率の向上、そして、タールの低減（熱分解時の生成抑制、チャー表面における改質反応速度の増大）が認められている^[25]。AAEM の特性ガス化に対する影響、すなわち触媒作用は、不均一触媒作用であり、上記の転換反応の他には水性ガスシフト反応などのよく知られた低分子の反応も例外ではない。

チャーのガス化における触媒活性は、 K_2SO_4 or $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > KCl > NaCl > CaCl_2$ or CaO （触媒前駆体）の順であることが報告されている^[26]。さらに、 K_2CO_3 に由来する K 触媒の活性担持方法によって触媒作用に影響を受けないことも報告されている^[26]。実際に熱分解とガス化を連続して行う二段階ガス化を想定した場合、ガス化（ガス化炉から排出されるガス化が完了していない K 担持チャーを洗浄）により K_2CO_3 として K を回収することは可能である。つまり、ガス化プロセスから K 触媒をリサイクルして繰り返し利用できるのは、K を K_2CO_3 として担持した場合に限られる可能性がある。バイオマスの熱分解・ガス化において K、とくに K_2CO_3 の使用が持続性の観点から合理性が高いと考えられる。

1.7. 二段階熱分解・ガス化プロセス

近年、固定床のダウンドラフトガス化反応器を適用したバイオマスおよび廃棄物のガス化に関する関心が高まっている。異なるモデルを使用したダウンドラフトバイオマスガス化設備の性能解析に関する研究もある。アップドラフトガス化器では、固体充填層の上部で生成したタールの一部はガスに転換されるが残部は反応器から排出されるため、そのタールの転換と利用が問題になる。ダウンドラフトガス化器ではそのような問題が起こらないため、合成ガス中の残留タール濃度は低い。しかしながら、有効なタール改質が起こるチャー充填層内のタールの滞留時間は短すぎることなどのために、タール濃度は空気（ O_2 ）を多く投入した場合でも $100 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ 未満に提言することが難しい。この問題は、同一の反応器において熱分解およびガス化が進行することに起因する。これに対して、熱分解とガス化（ガス化・改質）を物理的に隔離した二つの反応器で操作する二段階ガス化反応が提案されている。Ahrenfeldt ら^[27]は熱分解によって生成した揮発

成分（ガス、タール）をチャーと分離して二段目の反応器（高温部分燃焼反応器）に導入し、そこでタールを気相反応によって改質した。その結果、多くの芳香族はほぼ消去できたが、ナフタレン（分析されていないが恐らくベンゼンも同様）の消去は困難であり、温度＝1050℃、空気比＝0.5という非常に過酷な条件（エネルギー効率を大きく低下させてしまうほど高い空気比）のもとでも残留ナフタレン濃度は> 500 mg/Nm³-dryであった。たとえ高温反応場を適用してもタールの消去は容易でないと言える。

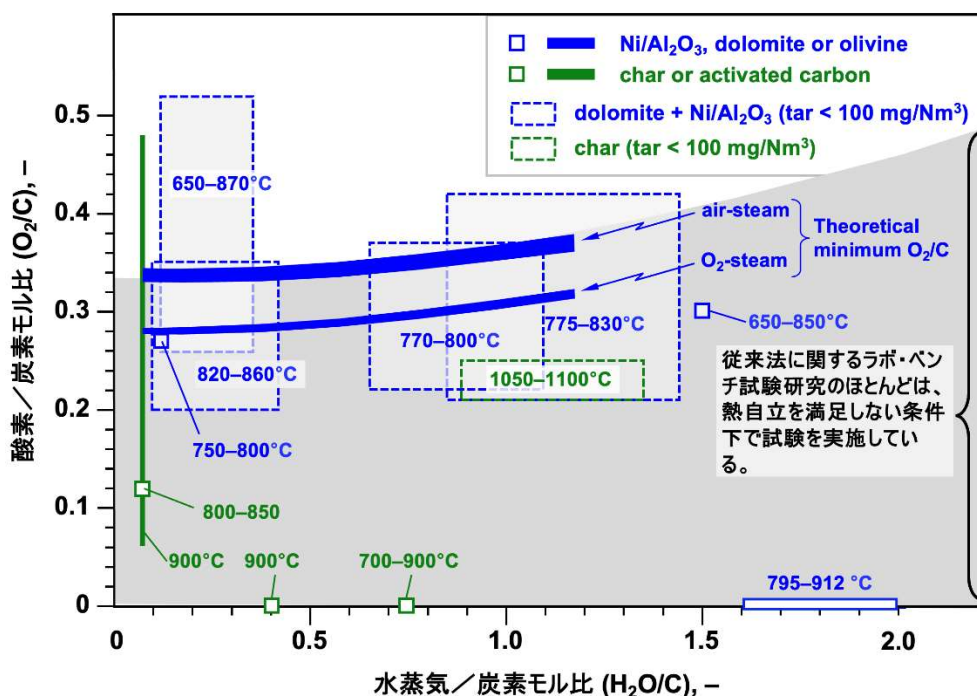


図 1-10. H₂O-O₂ または H₂O-空気を酸化剤とするバイオマスガス化に関する先行研究^[28-36]で採用された H₂O/バイオマス炭素モル比と O₂/バイオマス炭素モル比の関係。青破線で囲んだ領域は、流動層の後段にガード反応器（触媒；ドロマイト）と触媒反応器（Ni/Al₂O₃）設置し、100 mg/Nm³-dry 未満の低残留タール濃度を達成した場合、ベルト A と B、反応器を熱自立にするために最小限必要な O₂/バイオマス炭素モル比であり、ベルトよりも下の領域では反応器は熱的に自立できないと考えられる。

流動層で熱分解とチャーのガス化を行い、これに加えて後段で触媒を用いたタール改質を行うことを想定した研究も多く、なかでもドロマイトの流動媒体（珪砂）への混合、流動層下流への接触改質反応器（触媒：ドロマイトあるいはドロマイト+Ni/Al₂O₃）の設置によるタール濃度低減に関して多くの事例がある。代表的な研究^[28-36]における反応条件の範囲を図 1-10 に示す。この図は、流動層ガス化温度、O₂/C 比および S/C 比の関係（図中の領域 A および B）も示す。研究の多くにおいて現実的な試験条件（ベルトよりも上の領域）が採用されたことがわかる。破線の枠は、

ドロマイト（ガード触媒）および $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を適用して合成ガス中の残留タール濃度を $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$ 未満に低減した事例である。タール濃度とタール収率（乾燥原料質量基準）の関係はガス化剤等の条件によって変わるが、 $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$ はおよそ $0.01 \text{ wt}\%$ に相当する。バイオマスの熱分解におけるタール収率（改質前） $40 \text{ wt}\%$ とすると、タルの 99.97% 以上を分解してはじめてタール濃度は $100 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$ になると言える。ドロマイトと $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ （本触媒）の組み合わせは有望だが、課題が少なくない。チャー・灰微粉の改質反応器へ到達を防ぐためには高温除塵が必要であること、含塩素・硫黄成分やコーキングによる $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の被毒と失活を長期にわたって防止、抑制した実績は見当たらない。微粉の蓄積を防止するためのモノリス型触媒を適用したタール改質では十分な改質率が得られなかった^[36]。

熱分解反応器とチャー粒子充填層（チャーのガス化と揮発成分の改質が同時進行する）から成るガス化・改質反応器を直列したプロセスが Henriksen ら^[37]によって検討されている。熱分解生成物（ガス、タール）の一部はチャー粒子充填層上部の気相で部分酸化（ $\approx 1100^\circ\text{C}$ ）によって転換し、その後に充填層内でさらに改質される。このプロセスにおいてチャー粒子層内のタール改質はチャー表面の高いタール捕捉能力（タルの化学吸着～分解）を活かしたものであり、合成ガス（燃料ガス）中のタール濃度を $< 15 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$ という相当に低いレベルまで低減できる^[37]。

Hayashi ら^[38]は、バイオマスのガス化を「反応系出口」における合成ガス温度 T_{exit} （ガス化温度や改質温度ではない。この温度によって化学エネルギー回収率＝冷ガス効率が原理的に決定される）によって分類、評価している。第一～第四世代のガス化には、それぞれに特有の T_{exit} の範囲があり、世代が進むほど T_{exit} が低くなり、化学エネルギー損失が小さくなる（冷ガス効率が高くなる）。図 1-11 を示したより、第四世代ガス化では、 T_{exit} が 300°C あるいはそれよりも低温であることが最大の特徴であり、その特徴の故に化学エネルギー損失が（気固系ガス化としては）最も小さい。第四世代ガス化は、バイオマスを熱分解、熱分解生成物（チャー、タール・ガス）の同時触媒改質から成る二段プロセスであるが、図 1-12 の概念図に示す新機構、とくに 700°C 程度でガス化・改質反応器を出た合成ガスの顕熱によって熱分解を駆動することによって、その顕熱が熱分解生成物の化学エネルギーに転換される（化学エネルギー増分は原料発熱量の $6 \sim 8\%$ ）機構によって従来のプロセスを大きく超える冷ガス効率（ $95 \sim 97\%$ ）が得られる可能性がある^[47]。

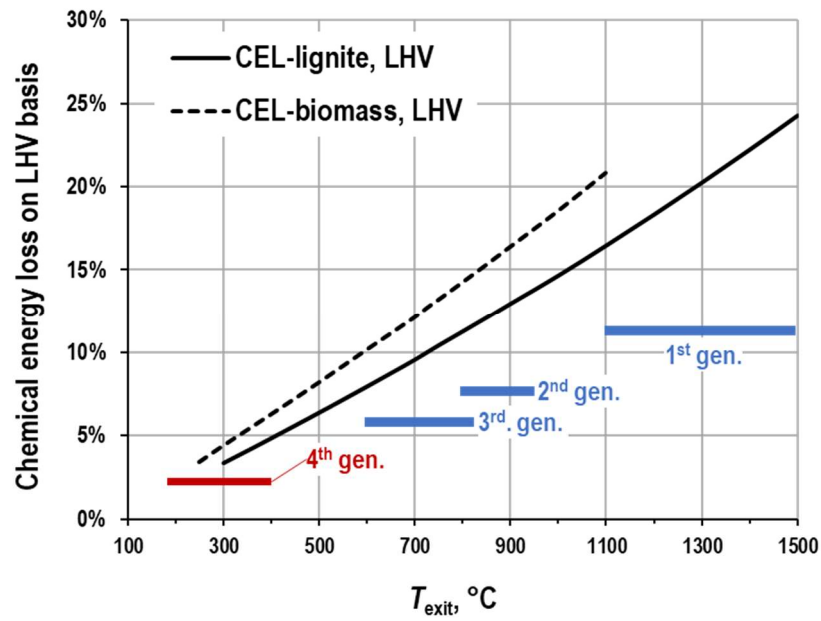


図 1-11. 合成ガスの反応系出口温度 (T_{exit}) の関数としての化学エネルギー損失.^[29]

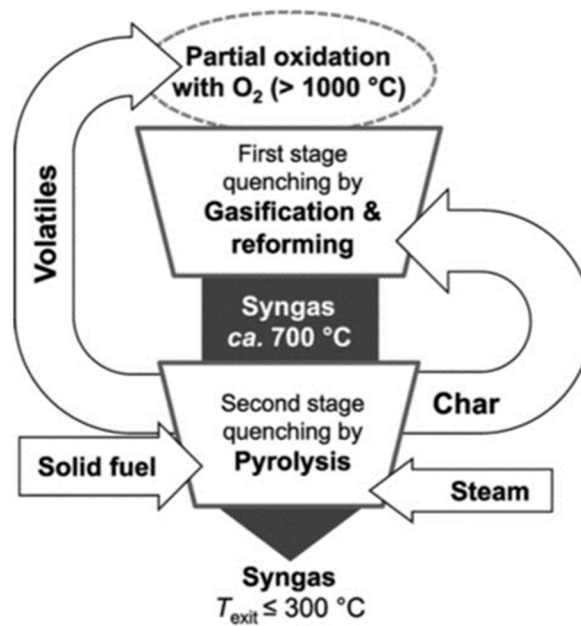


図 1-12. 第四世代ガス化の概略図^[38].

1.8. CO₂改質・ガス化

合成ガス収率の最大化とタール残留率の最小化（理想的にはゼロ）を同時に達成するため、先行研究はガス化剤の選択、触媒の選択と最適化、ガス化速度論、プロセス設計論の研究を展開してきた^[39]。CO₂を酸化剤として用いるガス化（酸化剤 = O₂ + CO₂ あるいは空気 + CO₂）は、バイオマス（CO・H₂源）とCO₂（ガス化剤・CO源）を同時に付加価値化し、COリッチな合成ガスを生成する潜在的な負のCO₂排出技術（Negative Emission Technologies）のひとつである。COリッチガスを生成すると予想されるCO₂-O₂ガス化はH₂O-O₂ガス化よりもH₂プアな合成ガスを生成するが、これは次世代のガス化では不利な点にならない。再生可能電力を投入する水電解によるH₂製造が相当の規模で実装されると予想されるためである。化学原料として必要な合成ガスのH₂/CO比は水電解由来H₂との混合によって変えることができる。なお、C1合成に必要なH₂/CO比は、多くの場合2である（メタノール、ジメチルエーテル、エタノール、オレフィンなど）。CO₂-O₂ガス化はバイオマス炭素の全量あるいはそれを超える量の炭素をCOに転換できる可能性があり、それが可能となれば再生可能炭素資源由来のCO₂すら発生しないカーボンネガティブプロセスを実現できる。無論、合成ガスは発電や水素製造にも適用可能な燃料（原料）である^[40]。

CO₂、CO₂-O₂、CO₂-空気をガス化剤とするバイオマスのガス化に関する研究は、チャーのCO₂ガス化に関する研究を除けば極めて少ない（例えば文献41）。近年、温室効果が環境に与える影響が顕著になる中、多くの研究者がCO₂の循環利用を意識した研究を展開しているが、CO₂を酸化剤として活用するガス化は注目されているプロセスのひとつになりつつある^[42]。

CO₂をガス化剤とするバイオマスガス化は、炭素の持続的な循環に貢献するプロセスのひとつであると言える。CO₂排出量を削減することが世界的な社会的課題である現在、効果的なCO転換利用技術の開発と実装が喫緊の課題である。CO₂ガス化は、大気中CO₂濃度の低減に直接的・間接的に貢献するだけでなく、生成物である合成ガスは液体燃料や化学製品に誘導できる。CO₂ガス化の基本原理は、CO₂を一酸化炭素(CO)と水素(H₂)に熱化学反応させることである。このプロセスは、通常1000℃あるいはこれを超える温度で操作されるので、冷ガス効率高めるには触媒が必要になる可能性が高い水蒸気改質は、水蒸気とメタンなどの気体を反応させて合成ガスを生成するプロセスである。このプロセスは、ニッケルや他の繊維金属などを担持した触媒適用して製造できる。これに対してCO₂を改質剤とするドライ改質は同様に合成ガスを生成するが炭素析出を抑制することが難しく未だに研究開発の段階である。逆水性ガスシフト反応は、CO₂とH₂をCOと水に変換するプロセスであり、この反応に触媒が不可欠である。この反応プロセスは化学平衡論上反応の低温化が難しく、現在研究開発段階にある。バイオマスのCO₂ガス化を含め、CO₂の化学転換技術は、CO₂を有用物に変換する方法を提供する一方で、多くの課題があり、触媒の選択と最

適化、反応器の設計、エネルギー効率の検討、コスト、システム統合などの様々な面で改良と革新が必要である。また、CO₂ 源の確保と(例えば工業プロセス排ガス中の CO₂、大気中 CO₂ の回収)回収時の濃度も、ガス化プロセスの効率と実現可能性に影響を与える。近い将来的に、効率的で経済的な CO₂ ガス化技術の開発に焦点が当てられる可能性は高いが、それまでに、高 CO 収率、高冷ガス効率、タール完全消去などを技術的にクリアしておく必要がある。異なるエネルギー変換プロセスとの統合(例えば電解・水素製造などとの統合)、CO を原料として化学製品を製造するプロセスの開発と実装も重要である CO₂ を改質・ガス化剤とする炭素資源転換技術は、低炭素経済と持続可能なエネルギーの未来を実現するための重要な貢献を果たすと期待される^[43]。

第 2 章

実験方法

2.1. 実験試料の調製（炭酸カリウム担持バイオマス）

木質系バイオマス原料として大分県（日田市）産のスギを用いた。入手した原料はサイズが 10 mm 未満のザラメチップであったので、使用する前に篩分けして 2 ～ 4 mm の粒子を得た。以降に述べる実験にはこのサイズの粒子のみを原料とした。触媒担持原料は、図 2-1 に示す手順で調製した。原料はまず 105℃の空气中で 24 h 加熱し、含有水を除去した。乾燥原料は、事前に調製した炭酸カリウム (K_2CO_3) 溶液に 24 h 浸漬した。その後、ロータリーエバポレータ（東京理化器械製造、図 2-2）を使って固液混合物から水分を概ね蒸発除去した。すなわち、 K_2CO_3 はいわゆる湿式含浸法によって原料に担持した。 K_2CO_3 担持原料（以後、K 担持原料と称す）は、さらに 40℃で 48 h 真空乾燥し、熱分解あるいはガス化試験に供した。K 担持原料の K 担持率は、1.0 あるいは 0.5 mol-K/kg-dry-原料とした。

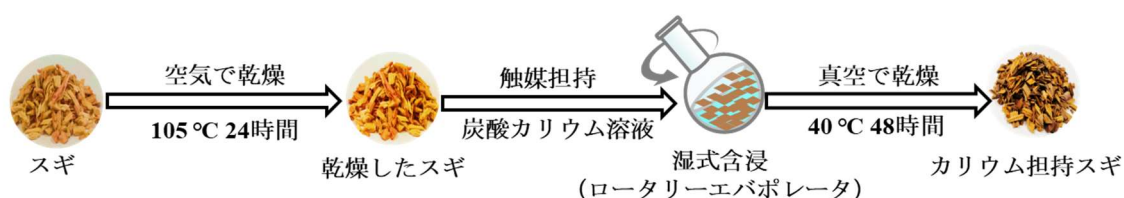


図 2-1. K_2CO_3 担持スギの調製方法.



図 2-2. ロータリーエバポレータ.

2.2. 熱分解-ガス化・改質連続実験

K 担持原料は、図 2-3 に示す連続装置を用いた熱分解・ガス化試験に供した。同装置は、第四世代ガス化プロセスを構成する二つの反応器（熱分解反応器およびガス化・改質反応器を模擬したものである。熱分解反応器はスクリーコンベア型、ガス化・改質反応器は粒子固定層（あるいは移動層）型の反応器である。K 担持原料は、原料ホッパーから一定速度（1.2 g/min）で 550°C に加熱した熱分解反応器に 60 min 間供給した。原料とともにキャリアガス（N₂、純度 > 99.9995%）も供給した。熱分解反応器内で生成したチャーおよび揮発成分はそのままガス化・改質反応器に供給された。ガス化・改質反応器（温度；710 – 730°C）には CO₂ および O₂ を連続供給した。なお、ガス化・改質反応器には試験前に一定量の K 担持チャー（K 担持原料を図 2-3 に示したのと同形式の連続熱分解装置に供給し、調製した）を仕込んだ。この K 担持チャー充填層の初期高さは 350 mm とした。ガス化・改質反応器を通過して反応系外に排出した揮発成分のうち、重質タール（分子量 > 200）はエアロゾルフィルタで捕捉し、軽質タール（分子量 < 200）および水は同フィルタ下流の四連凝縮器に全量を凝縮した。非凝縮性ガスはマイクロガスクロマトグラフ、質量分析計を用いて間欠、連続分析するとともに全量をガスバッグに捕集した。生成物の回収法は次節に詳しく述べる。

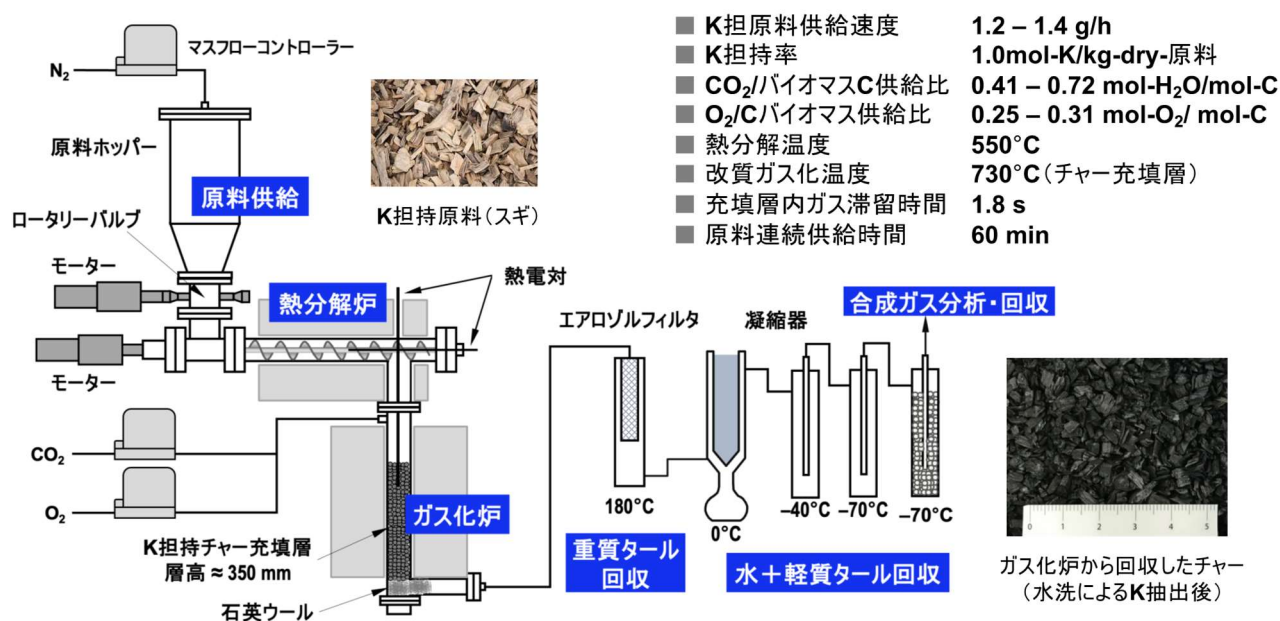


図 2-3. 熱分解-ガス化連続試験装置 (下は写真) .

2.3. 生成物の回収

図 2-3 に示したように、ガス化・改質反応器から排出された揮発成分のうち、重質タール (HT) は 170°C に加熱保温したエアロゾルフィルタで捕集、軽質タール (LT) と水 (反応によって生成した水) は 0°C (一基)、-40°C (一基)、-70°C (二基、うち一基はガラスビーズを充填) に冷却

した計四基の凝縮器（直列配置）を用いて完全に回収した。LT のうち最も分子量が小さな化合物はベンゼン（ C_6H_6 ）であった。HT はフィルタをアセトンで洗浄することによって全量を回収した。洗浄は超音波照射下で繰り返し行い、処理と、三回以上のろ過によって固形分と分離し、溶媒（アセトン）はロータリーエバポレーション（ $60^{\circ}C$ 750 mbar）と減圧乾燥によって完全に除去した。真空乾燥後に残留した固体ないし半固体の質量を測定し、HT 収率を求めた。LT および水からなる凝縮物は全量をアセトンで回収し、その後の分析に供した。

2.4. 実験分析

2.4.1. 非凝縮性ガス成分の定量分析

非凝縮性ガス（ H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 および C_2H_6 ）は、マイクロガスクロマトグラフ（図 2-4 ,ジューエルサイエンス社製 Aglient990）で間欠分析した。ガス注入は 2.9 min 毎に行った。この間、生成ガスの一部を質量分析計（日本ベル製、BELMASS）に導入し、 H_2 、 CO_2 、 H_2O および CH_4 をモニタリングした。

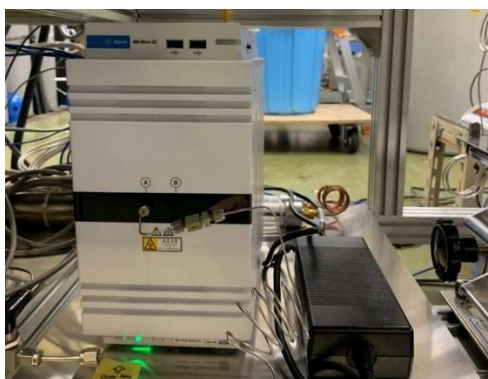


図 2-4. マイクロガスクロマトグラフ.

2.4.2. 熱分解によるタールおよび水の分析

LT および HT のアセトン溶液は、ガスクロマトグラフ（図 2-5 ,パーキンエルマー社製）を用いて定量分析した。アセトンで回収した水はカールフィッシャー水分計（図 2-6 , 京都電子工業株式会社, MKC-710）を用いて定量した。



図 2-5. GC/MS (パーキンエルマー製)



図 2-6. カールフィッシャー水分計.

2.5. K 担持チャーの調製

前述のように、熱分解-改質・ガス化試験では、事前に調製した K 担持チャーをガス化・改質反応器に仕込んだ。この K 担持チャーは、K 担持原料 (K 担持率 1 mol-k/kg-dry-char) の熱分解によって調製した。そのための熱分解装置を図 2-7 に示す。K 担持チャー粒子はもとの原料粒子よりもサイズが小さくなることが判明したので、粒径 4 ~ 6.7 mm (熱分解-改質・ガス化試験に用いた原料よりもサイズが大きい) ものをを用いた。熱分解温度は熱分解-改質・ガス化試験と同じ 550°C とし、ガスおよびタールの回収、分析も同様の方法によって行った。

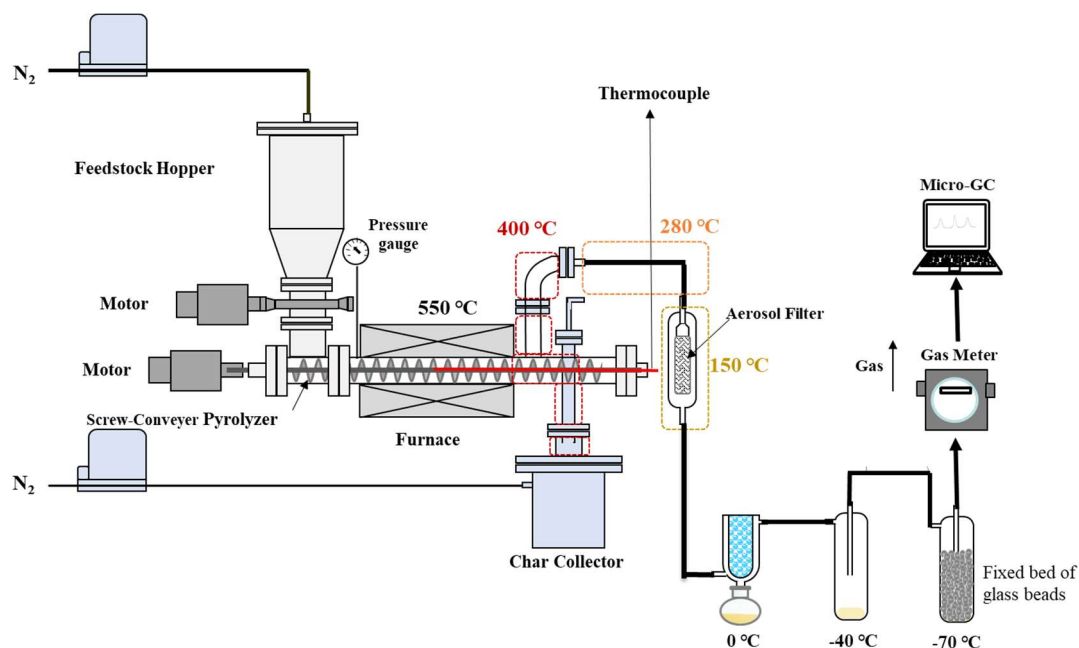


図 2-7. K 担持チャー調製のための熱分解装置.

2.6. 熱分解-ガス化・改質試験の条件

熱分解-ガス化・改質試験は、表 1 に示した各種操作因子の組み合わせを変えて 9 回実施した。他の条件の試験も実施したが本論文では割愛する。なお、R1 ～ R7 における改質温度 (T_{gr})、 O_2/C 比および CO_2/C 比はいずれも別途に述べるプロセスシミュレーションの結果を踏まえたものである。プロセスシミュレーションでは、冷ガス効率(原料低位発熱量基準)が 95%を超える条件を抽出することができたが、その条件に対応する T_{gr} 、 O_2/C 比および CO_2/C 比の組み合わせのなかから R1 ～ R7 の条件を選択した。なお、R8 は O_2/C 比を強制的にゼロにした場合 (O_2 の効果を評価するため)、R9 は T_{gr} を 710°C に下げた場合 (T_{gr} の改質・ガス化性能に対する影響を評価するため)を想定して設定したものである。

表 1. 熱分解-ガス化・改質試験条件.

Run ID	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
K-loading, mol K/kg-dry-biomass	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1
CO_2/C , mol CO_2 /mol-biomass-C	0.721	0.606	0.572	0.549	0.502	0.419	0.494	0.692	0.657
O_2/C , mol O_2 /mol-biomass-C	0.301	0.287	0.286	0.310	0.296	0.297	0.247	0	0.304
Reformer/gasifier temp. (T_{gr}), °C	730	730	730	730	730	730	730	730	710

2.7 総括転換率の決定

K 担持原料のガスへの転換率（炭素基準）は定常状態を確認できる時間帯における炭素基準の生成ガス流量（mol-C/min）の K 担持原料供給速度（mol-C/min）に対する割合として求めた。

$$X_C \text{ (定常転換率)} = \frac{((C\text{-containing gas, mol-c/min}) - C \text{ from } CO_2, \text{ mol-c/min})}{(C - \text{from biomass, mol-c/min})}$$

図 2-8 は、R2 および R8 を事例として、オンラインガス分析によって求めた生成ガス収量の累積値および K 担持原料供給量の累積値の経時変化である。図中の $t_1 \sim t_2$ の時間帯に両者に直線関係(図中の黒プロット)が見られる。この直線関係は、K 担持原料のガスへの転換率が一定に保たれていることを意味する。R2 の場合、直線の傾き（ガス生成速度）は K 担持原料累積供給量の傾き（原料供給速度）よりも大きく、これは供給した原料に加えて事前に反応器に仕込んだ K 担持チャーの一部もガス化したこと（すなわち、反応器内でチャーのガス化が迅速に進行したこと）を示す。一方、R8 の場合は傾きの大小関係が R2 とは逆に成る。これは、供給した原料が全てガス化せず、反応器内に蓄積したことを意味する。

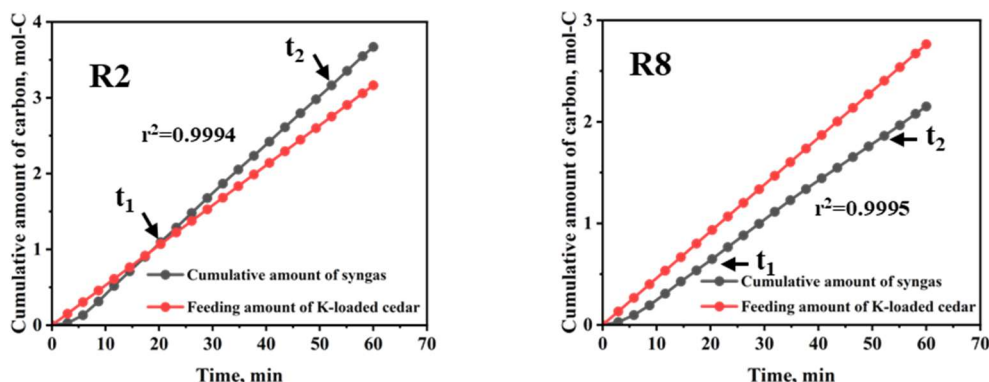


図 2-8. R2 および R8 におけるガス（供給した CO₂を除く）の累積生成量（炭素基準）および K 担持原料の累積供給量（同）の経時変化.

2.7. 熱分解-ガス化・改質試験において得られたタールについて

熱分解-ガス化・改質試験におけるタール（HT および LT）の回収法および分析法はすでに述べた。図 2-9 は、実際に回収したタールのアセトン溶液の写真である。サンプル瓶 A ～ E の溶液はそれぞれ (A) エアロゾルフィルタで捕捉した HT、(B) 0°C 凝縮器の上部に凝縮した LT、(C) 0°C 凝縮器の下部に凝縮した LT と水、(D) -40°C 凝縮器で回収した LT、(E) -70°C 凝縮器（二基）で回収した LT の溶液である。(C)、(D) および (E) の溶液は無色であり、溶解した芳香族化合物はごく微量である場合が多かった。LT の詳しい分析結果は後述する。

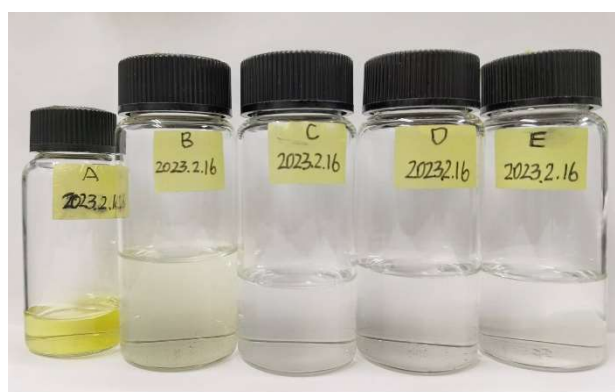


図 2-9. アセトンに溶解したタール.

2.8. タールの改質率について

HT、LT および単環芳香族炭化水素（BTX および他のアルキル置換ベンゼン、MAHC）を分析した結果得られた収率を図 2-10 に示す。R1 ～ R9 における HT、LT および MAHC 収率は 10⁻⁵～

10%の極めて広い範囲にあり、低収率の場合のタール転換率は（熱分解のみの場合の収率に対するもの）は 99.99%以上であった。タール回収および分析法の試行錯誤の改善と極低収率のタール（とくに HT）であっても定量を可能とする十分な量の K 担持原料を供給する試験方法の確立によって極めて広範囲のタール収率を再現よく決定することができた。このようにタール（HT を含む全成分）広範囲の収率で定量したのは本研究が初めてである。

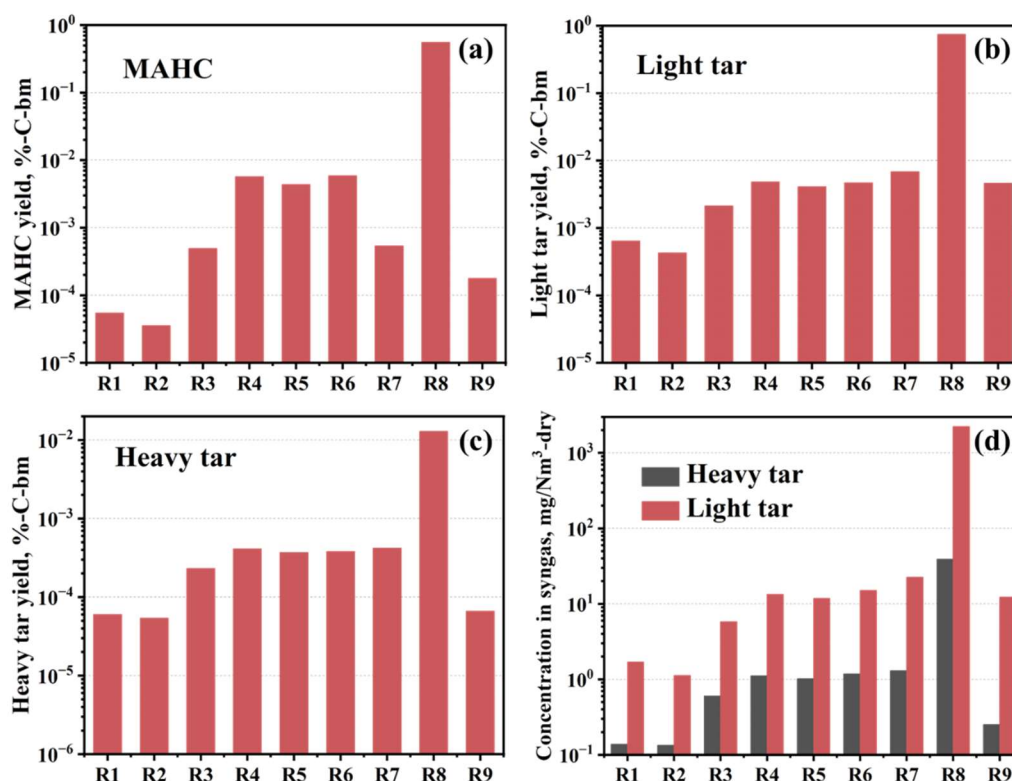


図 2-10. (a) LT、(b) HT および (c) MAHC の収率と乾燥合成ガス中の濃度（測定結果）。

2.9. チャーからの K の回収と定量

触媒としての K の循環利用の実現可能性を検証するため、ガス化・改質反応器から取り出したチャーから K を抽出・回収できるかどうかを調べた。連続熱分解-改質・ガス化試験後に反応器を室温まで冷却してから同反応器を底部から解放し、内部の残留 K 担持チャーを取り出した。このチャーは極めて反応性が高く、空気との接触による着火を避けることができなかったため、取り出しとほぼ同時に水に浸漬するようにした。このようにして回収した K 担持チャーに含まれる K は、水溶性 K、水不溶-酸可溶性 K および酸不溶性 K に分類し、それぞれを定量した。K の回収と分析の手順を図 2-11 に示す。水溶性 K および水不溶-酸可溶性 K は、いずれもイオンクロマトグラフィ（図 2-12，島津製作所製, LC-20AD, SIL-20A, CDD-10A, CTO-10ACSP）によって定量した。

酸不溶性 K は酸性水溶液を用いた抽出後の固体が着火を避けながら完全に燃焼し、残った灰を酸分解によって溶解し、溶液をイオンクロマトグラフィによって分析して定量した。

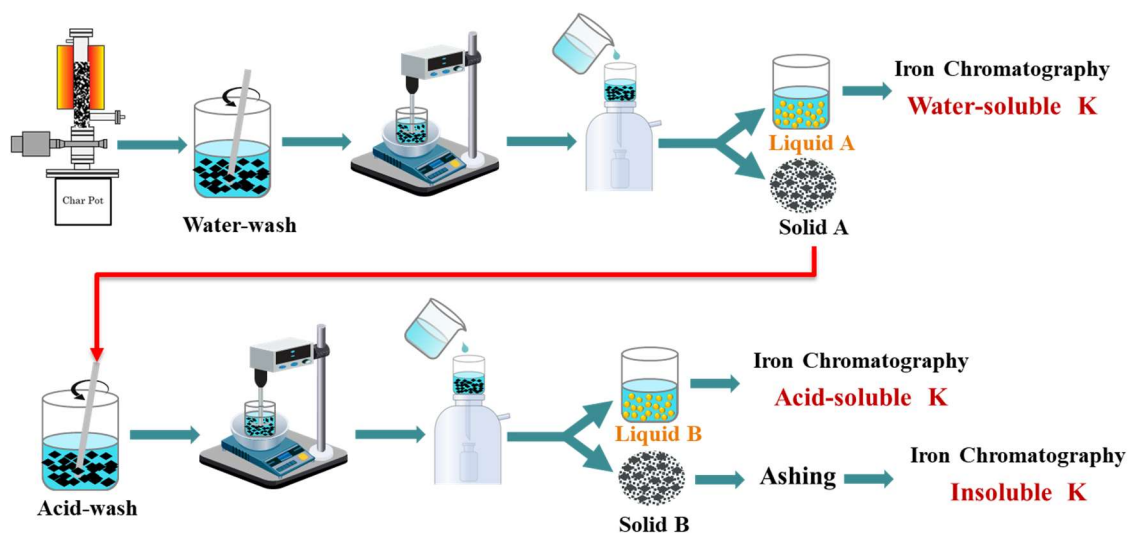


図 2-11. K 担持チャーの洗浄、K の回収および定量の手順.



図 2-12. イオンクロマトグラフ.

水で K 担持チャーを洗浄した際の洗浄液（水溶性 K の水溶液）は無機炭素の定量にも用いた。この定量には TOC/IC アナライザー（図 2-13, 島津製作所, TOC-V およびオートサンプラー ASI-V）を用いた。定量した無機炭素は炭酸イオンであるとして、その量を求めた。



図 2-13. TOC/IC アナライザー.

以上に述べた方法で分析を行った結果、K の 92% (R1 ~ R6 の平均) が水溶性であり、残りは酸可溶性 K であることがわかった。酸不溶性の K は誤差範囲内で 1% 未満であった。加えて、水溶性 K の約 35% が K_2CO_3 、約 65% が KOH として回収されることもわかった。

第 3 章

K 担持バイオマスの熱分解と CO₂-O₂ ガス化の検討

3.1. K 担持バイオマス熱分解の先行研究

K_2CO_3 などのアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を担持したバイオマスの熱分解については先行研究がある。例えば、Rutkowski^[44]は、バイオマス主要成分（セルロース、ヘミセルロース＝キシランおよびリグニン）に K_2CO_3 を 10 wt%担持して熱分解すると、タールの元素組成が変化し、とくに O/C 比が著しく低下することを見出している。ただし、液成分の収率はリグニンでは比較的大きな収率の減少（30→23 wt%）が見られたものの、他の二成分については顕著な減少がなかった（セルロース：44→41 wt%、キシラン 32→31 wt%）ことも報告している（彼らは水を含めてタール収率を定義していたため、有機物としてのタール収率は不明である）。Wang ら^[45]は、木質バイオマスと K_2CO_3 を機械的に混合（乳鉢内）によって 5–18 wt%担持し、熱分解した。 K_2CO_3 の担持による液成分の減少は顕著でなかったが、熱分解がより低温から開始すること、さらに、Rutkowski と同様に液成分の組成が大きく変化することを報告している（この研究でもタールは水を含めて定義されている問題がある）。木質系バイオマスに水酸化物を混合（混合比：1/8–1/1 wt/wt）して熱分解を行った Chen ら^[46]らの研究もある。彼らによれば、バイオオイル収率は 1/4 混合によって 60→47 wt %に減少したが、混合比を考えれば顕著な変化とは言えない（この研究でもタールは水を含めて定義されている問題がある）。以上に述べたように、先行研究においては、タール収率の顕著な減少が起こるとの報告はない。一方、Di Blasi ら^[47]はタールを水と分離し、有機物として定量し、収率を決定しており、その結果、アルカリ金属（Na, K）の水酸化物や炭酸塩の担持によって 2/3 ～ 1/2 に低下することを示した。このように、アルカリ金属塩は熱分解時のタール生成を抑制（あるいは生成タールの二次的分解を促進）すると期待される。

本研究のラボスケール先行研究（林・工藤研究室、未発表）では、K の担持量がタール生成抑制に与える影響について明らかな結果、すなわち K 担持率（ K_2CO_3 ）を 1 mol-k/kg-dry-cedar としたときの重質タール収率低減率が 90%以上に達することが判明した。そこで本研究では連続熱分解装置を用いて K 担持原料を熱分解（550°C）し K 担持の効果を検証した。

3.2. 熱分解生成物分布に及ぼす K 担持の影響

熱分解生成物分布に及ぼす K_2CO_3 担持（担持率 1 mol-K/kg-daf-biomass）の影響を表 2 に示す。K を担持しない原料について得られた結果との比較から、 K_2CO_3 担持によって HT および LT 収率のいずれもが大きく低下すること、とくに HT の収率低下が著しい（約 90%）。これにより K_2CO_3 担持の効果は連続熱分解の場合でも大きいことが実証された。

タール収率の低下はチャー収率、水収率および CO_2 収率の増加によって補償された。チャーお

よび水収率の増大は架橋反応の促進（あるいはタールのからの炭素質析出を含む二次的分解の促進）、CO₂ 収率の増加は K₂CO₃ の一部が分解した（上述の先行研究（林・工藤研究室））ことによって一部しか説明でないで CO₂ のあるいはその前駆体（CO など）の発生を伴う反応、たとえば水性ガスシフト反応（CO + H₂O = CO₂ + H₂）の促進が強く示唆される。K₂CO₃ の担持による含酸素官能基分解の促進を前提とすれば、CO 収率が担持によって低下したの（表 2 を参照）は水性ガスシフト反応あるいはこれと同等の結果をもたらす他の反応が促進された推定と矛盾しない。

表 2. 熱分解生成物分布に及ぼす K₂CO₃ 担持の影響.

Run ID	R-P1 (No K loading)	R-P2 (K-loaded cedar)
K loading, mol-K/kg-dry-cedar	0	1.0
Yield, wt%-dry-cedar (K-free)	Screw-conveyer	Screw-conveyer
Char	23.4	31.8
Heavy tar	7.9	0.8
Light tar	20.8	9.3
H ₂ O	17.6	24.5
H ₂	0.1	0.4
CO	13.6	9.7
CO ₂	10.7	19.5
CH ₄	2.4	5.1
C ₂ H ₄	0.57	0.39
C ₂ H ₆	0.40	0.56
Total	97.5	102.0

熱分解における生成物の分析を通じて、担持率が 1 mol-K/kg-dry-biomass の原料を用いて 90%以上の HT 収率低減を実現できた。K₂CO₃ 担持は CO₂ 収率を増加させ、CO 収率を低下させる。このことは、一見すると後段のガス化に悪影響を及ぼす可能性があるように思われるが、ガス化によって生成する合成ガスの収率、CO の収率はバイオマスの元素組成、そして CO₂/C 比、O₂/C 比によって決まる。したがって、ガス化・改質反応器におけるチャーのガス化速度、タールの改質速度が十分に高くチャー・タールのガスへの転換率が $\approx 100\%$ であれば熱分解時のガス組成・収率は問題にならない。むしろ、改質に対して最大の負荷となるタールの収率を熱分解の段階でどれだけ減らせるか（改質の負荷をどれだけ小さくできるか）が重要である。

3.3. 第四世代ガス化プロセスに関する先行研究

Oike ら^[48]は第四世代ガス化概念に基づいて $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ を酸化剤とする熱分解-改質・ガス化連続試験研究を行った (図 3-1)。彼らは本研究と概ね同形式の試験装置を採用している。また、プロセスシミュレーションも実施し、その結果を踏まえて試験における操作条件を決定している。プロセスシミュレーションは、ガス化プロセス中の様々な性能指標 (合成ガス収率・組成と操作条件の関係) を仮定のもとに予測し、プロセス性能 (ポテンシャル) を事前評価するのに有効である。熱分解-改質・ガス化連続試験に用いたバイオマスは、 K_2CO_3 担持率が $0.5 \text{ mol-k/kg-dry-biomass}$ である木質バイオマス (スギ) である。Oike ら^[48]はシミュレーション結果を踏まえて設定した条件 ($T_{\text{exit}} = 700^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比 = 0.5 mol/mol 、 O_2/C 比 = 0.21) において、炭素ガスへの転換率 (炭素基準) = 99% 、合成ガス中の残留重質タール濃度 $\approx 3 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ 、軽質タール濃度 $\approx 60 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ などの性能を実証している。 T_{exit} を 720°C とした場合には残留タール濃度をさらに下げることにも成功している。ただし、 $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ ガス化では水性ガスシフト反応 (WGSR) の進行によって CO 収率 (バイオマス炭素基準) が 70% 未満に留まった。これに対して、本研究が検討の対象とした CO_2-O_2 ガス化の場合、 CO_2 が CO 源および WGSR の抑制剤として働くことによって CO 収率を大きく向上できると期待され、それゆえに、より困難な「 CO_2 を主たる酸化剤 (ガス化剤) とする」熱分解・改質ガス化の概念実証に挑戦した。

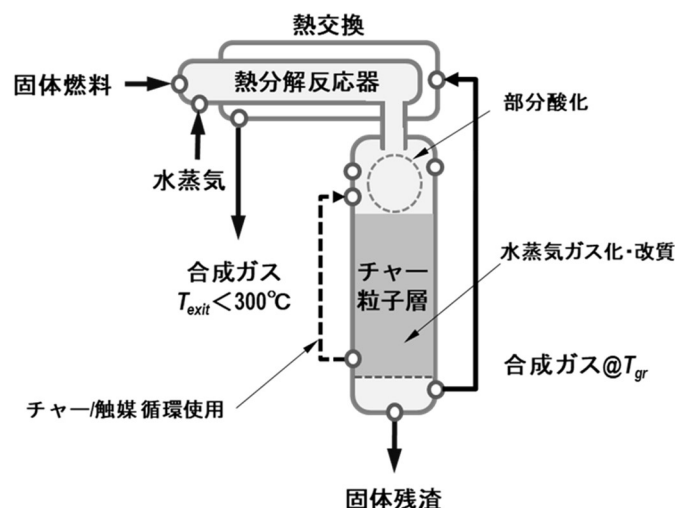


図 3-1. $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ を酸化剤とする第四世代ガス化プロセスの概念^[38,48]. 図中の T_{gr} は 改質・ガス化反応器 出口における合成ガス温度.

Oike らの研究^[48]を参考にして、 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ を酸化剤とする第四世代ガス化プロセスを概念設計した (図 3-2)。ガス化剤を常圧下で凝縮性の H_2O から非凝縮性の CO_2 に代えたことによって、 CO_2 の予熱が可能となる。ただし、図には含めていないが、生成ガス中の CO_2 を大気に放出することなく合成ガス品質を高めるには、合成ガスから CO_2 を除去するガス分離プロセスが必要となる (CO_2 の分離は $\text{H}_2\text{O-O}_2$ をガス化剤とする場合も同様)。本研究では、バイオマス炭素の CO への $\approx 100\%$ 転換が可能かどうか、加えて、合成ガス中残留タール濃度を $\text{H}_2\text{O-O}_2$ をガス化剤とする場合と同等あるいはそれ以上に低減できるかどうかを検証した。

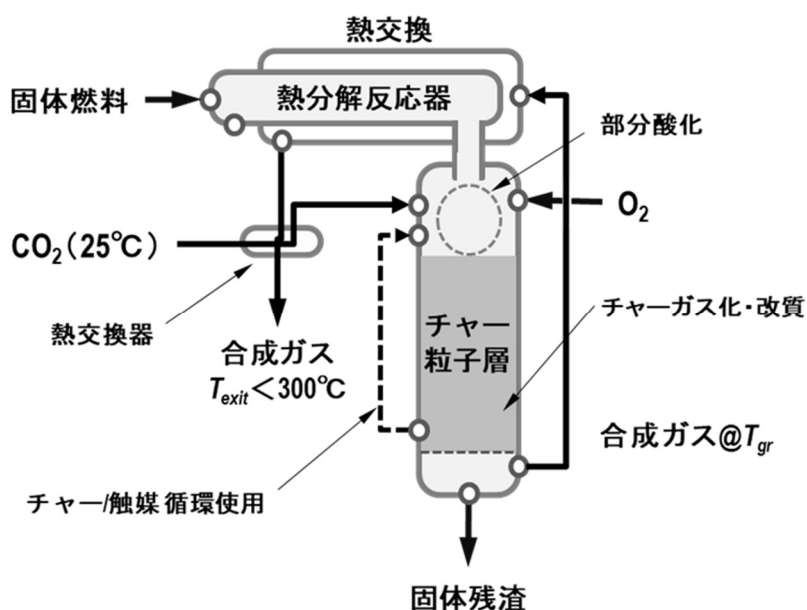


図 3-2. $\text{CO}_2\text{-O}_2$ を酸化剤とする第四世代ガス化プロセスの概念 (本研究において設計)。

3.4. プロセスシミュレーション

$\text{CO}_2\text{-O}_2$ を酸化剤とするガス化プロセスの定常シミュレーションを行なった。第一段反応 (熱分解) による生成物分布には実験値 (表 2) を与え、第二段反応 (ガス化) については、熱分解生成物の合成ガスへの完全転換、WGSR の平衡 (ガス化炉出口)、熱交換器を含む反応系からの放熱量 = 0、等を仮定した。シミュレーション方法の詳細は Appendix 1 を参照されたい。シミュレーションにおいて想定したプロセスフローを図 3-3 に示す。このシミュレーションの対象とした要素プロセスは、熱分解、改質・ガス化 (図中ではガス化)、合成ガスと熱分解反応器の間の熱交換プロセスおよび CO_2 の予熱プロセス (合成ガス顕熱利用) である。系内のチャー、K 触媒の循環は重要な技術であるが、定常シミュレーションには影響を与えないので対象外とした。また、対象と

したプロセスにはいずれも断熱条件（外部への熱放出が無いこと）を仮定した。熱分解による生成物（チャー、タール、水および非凝縮性ガス）は、全て改質・ガス化反応器に投入しそこで O_2 および CO_2 を酸化剤とする改質・ガス化によって合成ガスに完全転換する。吸熱反応である熱分解に必要な熱量は、合成ガス顕熱によって与えられる。合成ガスはその顕熱を熱分解に供給した後も利用可能な熱量と温度レベルを有するのでガス化剤である CO_2 の予熱に利用され、いわゆる T_{exit} を可能な限り低下させることができる。シミュレーションではこのことを想定した。なお、シミュレーション結果の詳細は Appendix 1 に示しているが、 CO_2 予熱後の合成ガス温度は、最も低い場合は $200^{\circ}C$ 未満であった。合成ガスの組成を求めるにあたっては、改質ガス化反応器の出口において CO 、 CO_2 、 H_2 および H_2O は平衡組成にあること、すなわち水性ガスシフト反応（WGSR）の平衡が成立すると仮定した。触媒の循環利用に関しては図 3-4（右側）に示した要素プロセスを想定した（ただし、計算には反映されない）。K 担持チャーは改質・ガス化反応器底部から定常的に抜き出され、冷却の後に水洗し、これにより水溶性の K をチャーから抽出する。抽出後（水切り後）のチャーは原料と混合し、さらに回収した K（水溶液）を混合物に担持する（例えばスプレードライ法を適用）。これによって調製した K 担持原料+K（再担持）チャーの混合物を熱分解反応器に供給する。シミュレーションの結果（熱分解反応器、改質・ガス化反応器出口における合成ガス温度、 CO_2/C 比および O_2/C 比と合成ガス収率・組成の関係）は実験条件に反映させた。プロセスシミュレーションの結果、すなわち反応条件と性能の関係は、熱分解-改質・ガス化試験（プロセス模擬試験）によって実証すべきターゲット性能となった。

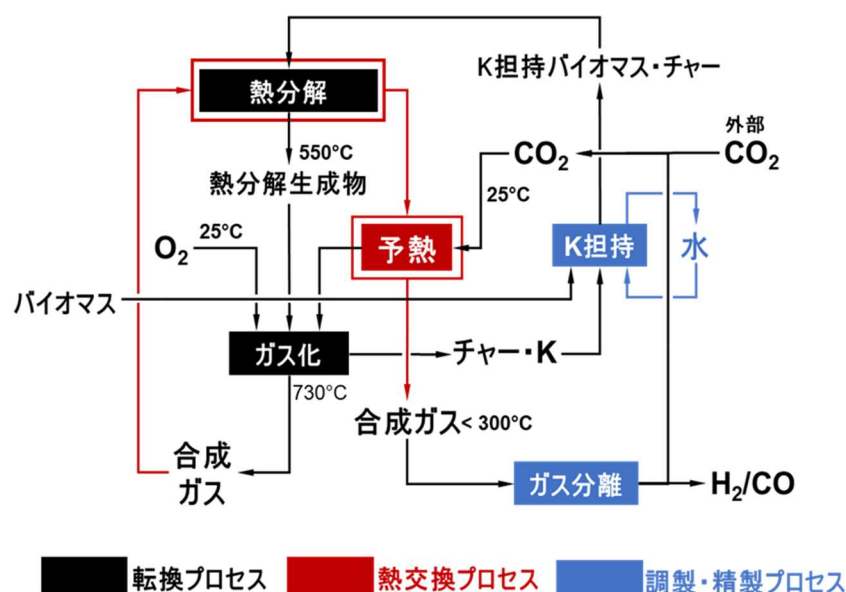


図 3-3. CO_2 - O_2 をガス化剤とする第四世代ガス化プロセスにおける物質フローと要素プロセス。

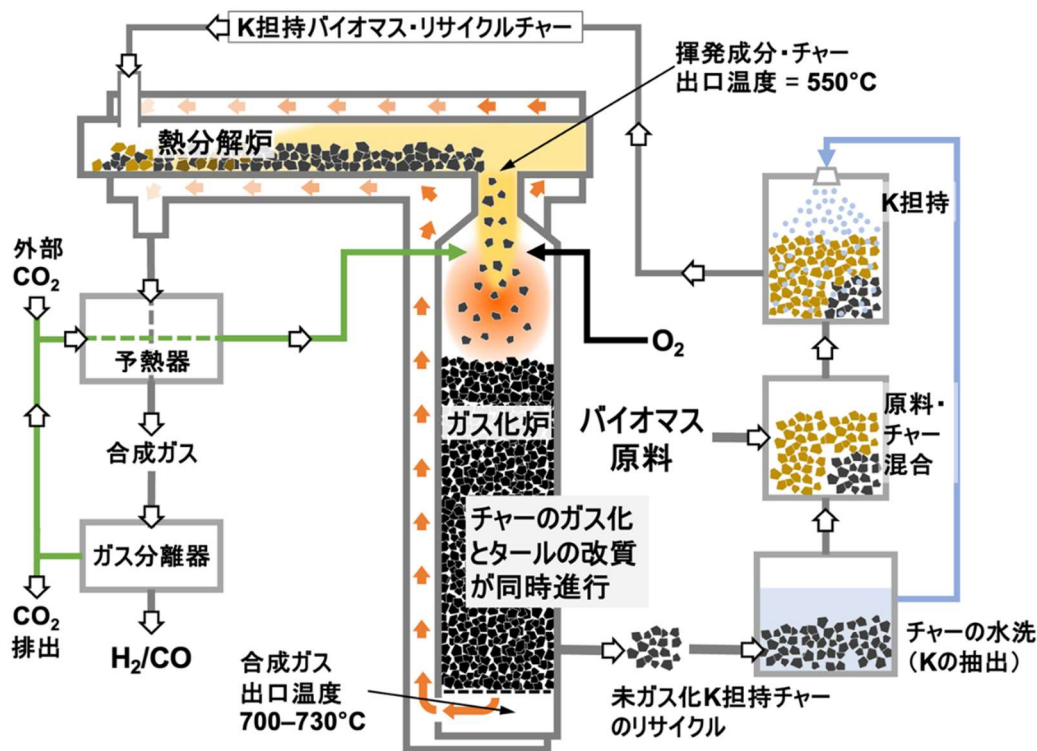


図 3-4. 第四世代 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ガス化概念図

3.5. プロセスシミュレーション結果と考察

改質・ガス化反応器出口の合成ガス温度 (T_{gr}) = 730°C 、 CH_4 収率 = 0 (メタン生成無し、あるいは完全改質) を仮定して $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ガス化と $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ガス化シミュレーションを行なった結果を図 3-5 示す (CH_4 収率 = 3% (炭素基準)) と仮定したシミュレーションの結果は Appendix 1 に示した。 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ を酸化剤とするガス化 (以後 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ガス化と称す) は、 $\text{H}_2\text{O-O}_2$ を酸化剤とするガス化 (以後 $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ガス化と称す) のよりも大幅に高い CO 収率 (同一の CO_2/C 比と $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比) を与えることが明らかである。これに加えて、 CO 収率は CO_2/C 比の増加に伴い増大することもわかるが、さらに重要なのはバイオマス炭素のほぼ全量あるいはこれを少し超える量の CO を製造できる可能性が示されたことである。これに対して、 $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ガス化による CO 収率は最大でも 75% であり、例えば Oike ら^[48] が採用した $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 0.5$ では 70% 未満である。本シミュレーションによって、当初予想した通り、 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ガス化は $\text{H}_2\text{O-O}_2$ ガス化よりも高い CO 収率を与え、バイオマス炭素のほぼ全量を CO に転換できる可能性が示された。

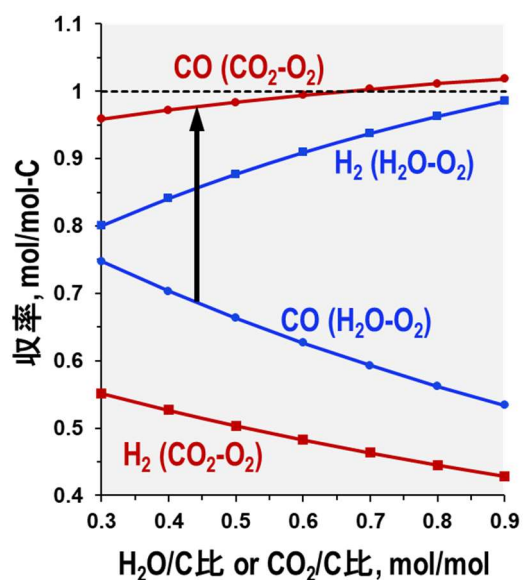


図 3-5. CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化における合成ガス収率と CO₂/C 比あるいは H₂O/C 比の関係.

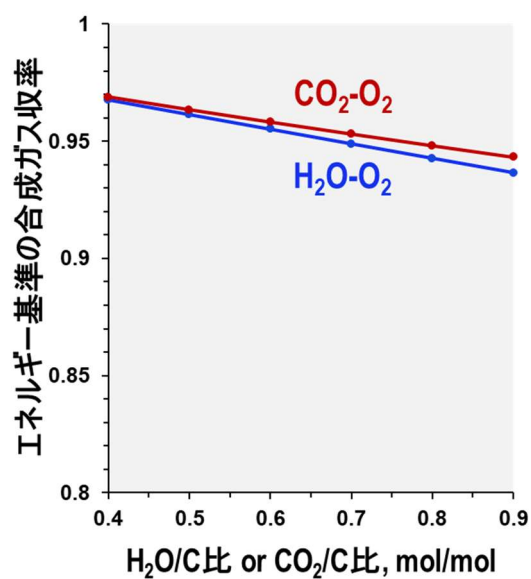


図 3-6. CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化におけるエネルギー基準の合成ガス収率と CO₂/C 比あるいは H₂O/C 比の関係.

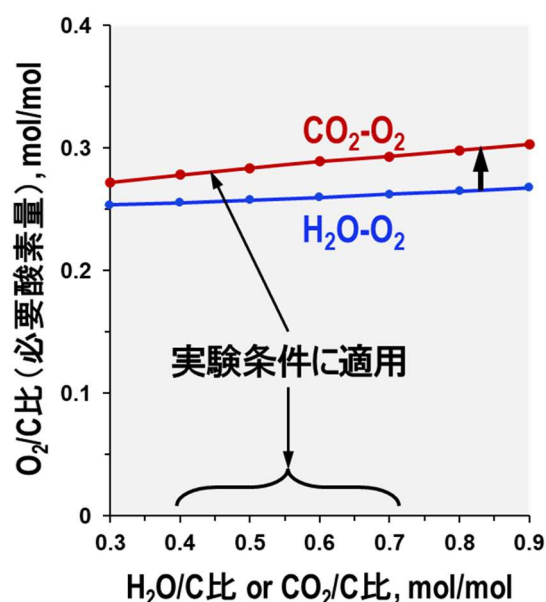


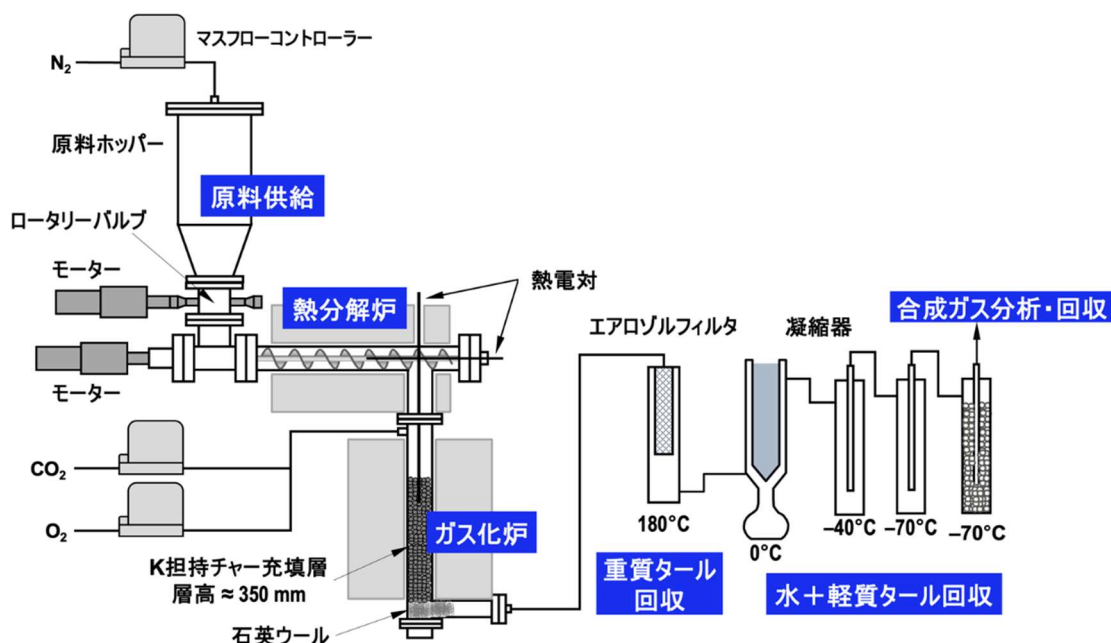
図 3-7. CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化における O₂/C 比（必要酸素量）と CO₂/C 比あるいは H₂O/C 比の関係.

CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化による冷ガス効率（原料低位発熱量基準の合成ガス収率）と CO₂/C 比あるいは H₂O/C 比の関係を図 3-6 に示す。CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化は、いずれも CO₂/C 比と H₂O/C 比が < 0.7 のとき 95% を超える冷ガス効率を与えること、両者の差異はわずかであることがわかった。後述するように、CO₂-O₂ ガス化は H₂O-O₂ ガス化よりもより大きい O₂/C 比を必要とする。これは CO₂ 改質・ガス化のほうが H₂O 改質・ガス化よりも吸熱量が大きいためである。より大きな吸熱量、より大きな O₂/C 比は、それぞれ原理的に冷ガス効率を増大（より顕著な熱化学再生のため）および低下（発熱的酸化のより顕著な進行のため）させるが同等の冷ガス効率は、それら両者が相互の影響をキャンセルしあった結果と考えられる。

CO₂-O₂ ガス化および H₂O-O₂ ガス化における O₂/C 比（必要酸素量）と CO₂/C 比あるいは H₂O/C 比の関係を図 3-7 に示した。前述のように、CO₂-O₂ ガス化は H₂O-O₂ ガス化よりも O₂ 需要がやや大きい。後述する結果を得た連続熱分解-改質・ガス化試験の条件（O₂/C 比：0.41–0.72 mol-CO₂/mol-biomass-C、CO₂/C 比：0.25–0.31 mol-O₂/mol-C-biomass）は、図 3-5 に示した結果を踏まえて決定した。

3.6. 木質バイオマス（スギ）の連続熱分解-改質・ガス化（第四世代ガス化模擬）

K 担持原料の連続熱分解-改質・ガス化試験は、上述したミュレーションの結果を踏まえて実施した。図 3-8 に実験装置を再掲する。得られた結果を以降に示し、考察する。各生成物質分析を行い、結果を得られた。



3.7. K 担持バイオマスの合成ガスへの転換特性

3.7.1. K 担持バイオマスの合成ガスへの転換率

原料の K 担持率を $1.0 \text{ mol-K/kg-daf-biomass}$ 、 T_{gr} を 730°C とした R1 ～ R6 について得られた合成ガス収率（ CH_4 収率を含む定常状態の転換率、炭素基準）を図 3-9 に●プロットで示す。まず、転換率 X_c が CO_2/C 比とともに増加する傾向から CO_2 がガス化剤として機能することが明らかである。 X_c は CO_2/C 比 > 0.5 において 1 を超える。 $X_c > 1$ は、熱分解反応器において生成し、改質・ガス化反応器に供給された K 担持チャーに加えて試験前に改質・ガス化反応器に仕込んだ K 担持チャーもガス化したことを意味する。このように K 担持チャーの CO_2 ガス化は 730°C で極めて迅速に進行したと言え、また、 CO_2/C 比は 0.4 程度であっても十分だと言える。

図中の●プロットは、K 担持率を 0.5 mol に減じた場合（R7）、 O_2 供給無しの場合（R8）および T_{gr} を 710°C に下げた場合の X_c である。いずれの場合も●に対する X_c の低下が明らかであり、K 担持率 O_2/C 比および T_{gr} はいずれも重要な操作因子であると判断できる。 O_2 は改質・ガス化反応器上

部の気相において 90%以上が消費され、下部の充填層内のチャーガス化に顕著には寄与しない。しかしながら、 O_2 は気相におけるタールの改質に大きく寄与し（後述）、チャー CO_2 ガス化の強力な阻害剤であるタールの気相濃度が低下した結果、チャーのガス化が迅速に進行したと考えられる。 O_2 は改質・ガス化反応器を熱自立させるために必要な発熱的酸化剤であるが、間接的にチャーガス化を促進する O_2 の役割が明らかになった。なお、 $X_c \approx 100\%$ である R6 における CO 収率（94%）はシミュレーションとほぼ一致した。

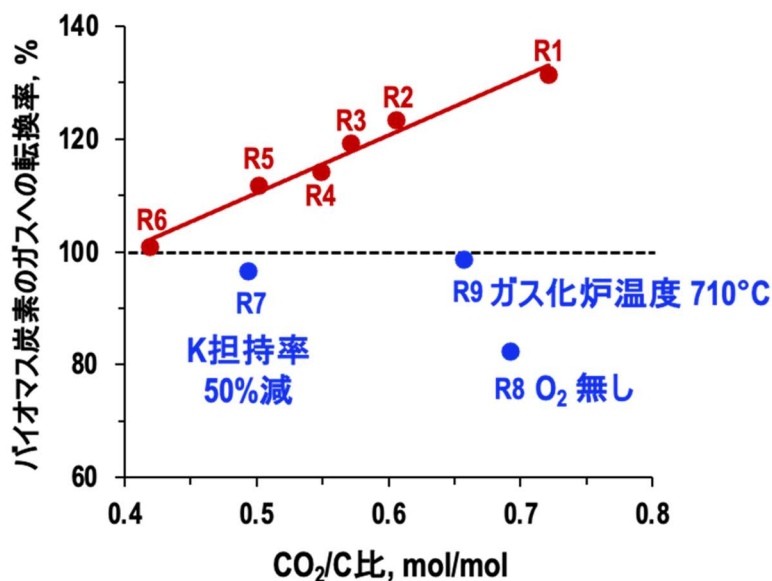


図 3-9. バイオマス炭素のガスへの転換率（定常状態における転換率）と CO_2/C 比の関係。

連続熱分解-改質・ガス化試験の結果から、炭化水素ガス (CH_4) の生成率は約 3%-C (R1 ~ R6) であることが分かった。そこで、実験で得られた合成ガスの収率と、 CH_4 収率=3%-C を仮定したプロセスシミュレーションの結果を比較検討する（図 3-10）。 $X_c \approx 100\%$ である R6 (CO_2/C 比=0.42) における CO 収率, CO_2 収率（投入 CO_2 を含む収率）および H_2 収率は、シミュレーションと概ね一致する。一方、 $X_c \approx 113\%$ である R5 ($CO_2/C = 0.50$) の場合、CO 収率は当然ながらシミュレーションと異なるが、他のガスの収率は概ね一致する。このことは、事前に仕込んだ K 担持チャー（K 担持原料よりも H/C 比、O/C 比がいずれも圧倒的に小さく炭素リッチである）が CO_2 との反応によってガス化し、概ねその分が CO 収率の増加に貢献したと考えれば合理的に理解できる。

実験結果 (R1,R6) とシミュレーションの結果をさらに詳しく検討した。図 3-11 に示したように、前述のように、 CO_2/C 比が >0.41 を超える場合 CO の収率は 100%を超える（シミュレーションで想定していない）。この傾向は、 CO_2 収率（図示したのは改質・ガス化反応器出口の CO_2 流量から入口流量を差し引いたネットの CO_2 収率である）の減少傾向と定性的に対応しており、図 3-9 の傾向に関する説明、すなわち事前に仕込んだ K 担持チャーの（エクストラな）ガス化の結果として

説明できる。これに対して、 H_2 収率（●プロット）は、シミュレーション結果（青線）とよく一致する。 H_2 、 CO 、 CO_2 および H_2O 収率の関係はWGSRの影響を直接受けるので一概には言えないが、影響を受けたとしても H_2 収率はエクストラなガス化が起こっても起こらずともその影響を著しく受けることはないようである。WGSRの平衡定数は $K_p = P_{CO_2-eq} P_{H_2-eq} / (P_{H_2O-eq} P_{CO-eq}) = 1.38$ （730℃）（ P_{i-eq} ：平衡時の分圧）である。事前に仕込んだチャーがほぼ炭素のみから構成されると仮定すると、その CO_2 ガス化が進むと P_{CO} が大きくなる一方で P_{CO_2} が小さくなる。この反応だけを考えて両者の比（ $P_{CO_2}P_{CO}$ ）は小さくなるが、その結果、WGSR： $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ が進行する。詳しくは述べないが、R1～R6におけるWGSRの反応商 $RQ_{WGSR} = P_{CO_2}P_{H_2}/(P_{H_2O}P_{CO})$ は K_p と概ね一致した。このことを踏まえ、 H_2O 収率（バルク回収して定量した）を検討した。次節に結果を述べ、WGSRに関してさらに考察する。

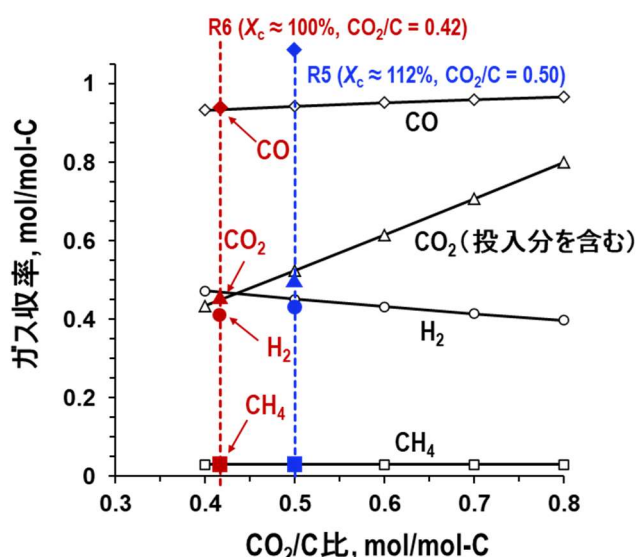


図 3-10. R5 および R6 における合成ガス収率とシミュレーション結果の比較。

3.7.2. 水性ガスシフト反応に関する考察

R1～R6において得られた H_2O 収率をシミュレーションと比較したのが図 3-12 である。 $X_c \approx 100\%$ である R1（図中、 $CO_2/C = 0.41$ のプロット）の H_2O 収率はシミュレーションによる収率よりも低い、WGSRの反応商が K_p よりも若干小さかったことを考慮すれば、図中に●プロットで示した補正収率はシミュレーションと概ね一致する。これに対して $X_c > 100\%$ であった R2～R6 の場合の H_2O 収率はシミュレーションによる収率よりも明らかに低いが、反応商は K_p に近い。この傾向は、事前に仕込んだ‘炭素リッチ’K 担持チャーのガス化進行によって雰囲気は CO リッチになる → WGSR が進行する → H_2O 収率が低下する、シーケンスによって説明できる。前述

した「WGSR の反応商は K_p と概ね一致」を併せて考えると、 H_2 収率がシミュレーションの結果と概ね一致したのは、あくまで結果的そうだったと解釈できる。すなわち、炭素リッチ' K 担持チャーのガス化進行によって気相におけるガスの総括元素組成 (C, H, O) がシミュレーションとは異なる状況になる一方、WGSR はほぼ平衡に達した (シミュレーションの仮定通り) 結果、「 H_2 収率の一致 (実験 vs シミュレーション)」が見られたと考えられる。

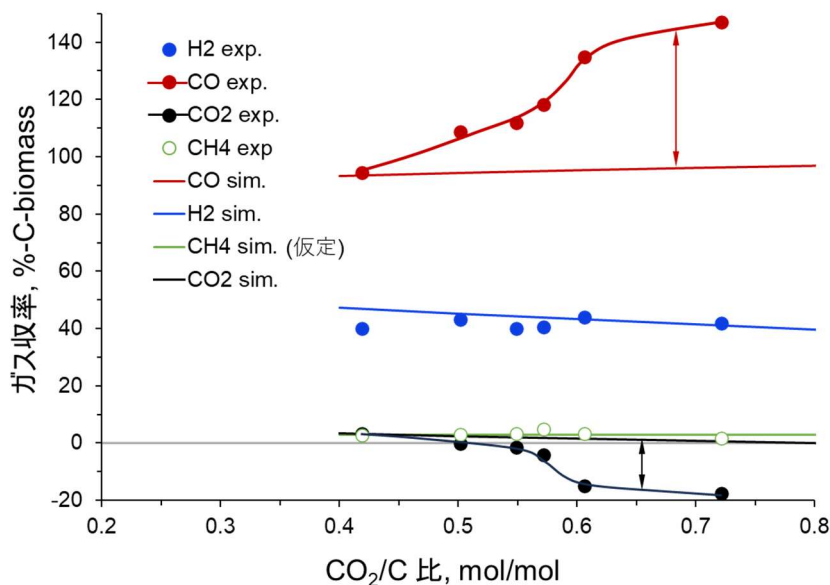


図 3-11. R1 ~ R6 における合成ガス収率とシミュレーション結果 (CH_4 収率=3%を仮定) の比較.

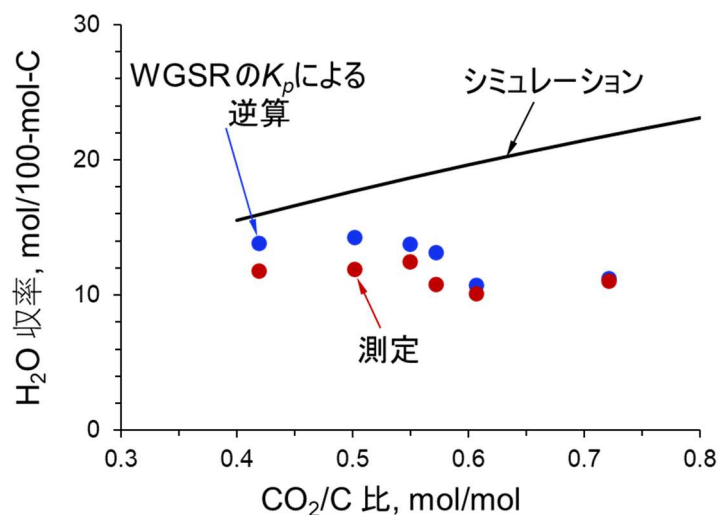


図 3-12. H_2O 収率の比較.

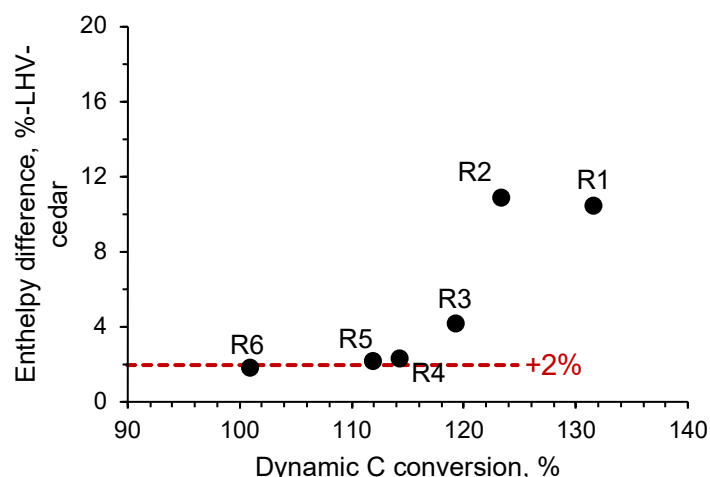


図 3-13. 改質・ガス化反応器入口・出口のエンタルピー差（出口-入口）。

3.7.3. 改質・ガス化反応器入口・出口のエンタルピー差

熱分解-改質・ガス化試験では反応器を電気炉加熱したが、これはベンチ規模の反応器で断熱反応系構築するのが事実上不可能であったためである（反応器が小さすぎたため）。しかしながら、熱分解-改質・ガス化反応器まわりのエンタルピー収支が全くとれないようでは、熱分解-改質・ガス化試験はプロセスの実験的「模擬」とは言い難い。そこで、熱分解路出口における生成物収率・組成と改質・ガス化反応器出口における合成ガス収率・組成のエンタルピーを比較した。エンタルピー比較法と得られた結果は Appendix 2 に詳しく述べているので参照されたい。図 3-13 に比較結果を示す。

R1 ～ R6 についてエンタルピー収支を求めた結果を図 3-13 に示す。図の縦軸は改質・ガス化反応器入口におけるエンタルピーから出口におけるエンタルピーを差し引いた差である。したがって、差 >0 であれば出口における合成ガスのエンタルピーのほうが高く、正味で電気炉からの熱投入が行われたことを示す。これとは逆に差 <0 であれば正味で反応器からの放熱が起こったことを示す。図に示したように、差はいずれの試験でも >0 であり、正味で電気炉からの熱投入が行われたことがわかった。ただし、 CO_2/C 比が小さい R4 ～ R6 の場合、差は原料 LHV（低位発熱量）のわずか2%前後とかなり小さい。このことは R4 ～ R6 の実験操作は（結果的に、とは言え）概ね断熱反応器を模擬した条件下で行われたことがわかった。したがって、R4 ～ R6 において $X_c \geq 100\%$ であった事実は、原料の合成ガスへの完全転換を実証したことに相当する。 CO_2/C 比が大きい R1 ～ R3 におけるエンタルピー差はあきらか >0 であり、事前に仕込んだ K 担持チャーのガス化量（ $\propto X_c - 100\%$ ）が大きいほど大きくなる。

3.8. タールの改質に関する検討

3.8.1. 反応機構

CO₂-O₂ ガス化反応プロセスにおけるタールの改質特性を論じるにあたっては、改質・ガス化反応器（チャー充填層とその上の気相（ヘッドスペース）、図 3-14）におけるタール改質およびこれに密接に関わる反応の特性や機構を考える必要がある。熱分解反応器において生成した K 担持チャーおよび揮発成分（ガス、タール蒸気）は、改質・ガス化反応器との接続口を通じて改質・ガス化反応器に導入される。揮発成分は、まず上部気相において O₂ との反応（部分酸化反応）によって一部がガスに転換するが、CO₂ との気相反応はほとんど進まないと考えられる。ここで留意する必要があるのは、上部気相中を落下する K 担持チャーである。上部気相は絶えず落下する K 担持チャーが分散した状態にあり、このチャーの反応性が高ければ、CO₂、さらには O₂ が関与する表面反応が起こり、その結果、揮発成分（とくにタール）がチャー表面で分解（炭素析出）あるいは直接改質される可能性がある。このことはのちに議論する。なお、事前に K 担持チャーを仕込まない実験（充填層なし、K 担持チャー粒子は改質・ガス化反応器中を落下し、反応器底部の下に設置した容器に回収）を対照実験として行ったところ、O₂ の 96%が消費されることがわかった。このことから、O₂ は K 担持チャー粒子充填層に入る前に大半が消費されたと考えられる。K 担持チャー粒子充填層では、チャー粒子の触媒的 CO₂ ガス化と粒子表面におけるタールの改質が並列的に進行する。改質は、K を触媒とする直接改質ではなく、ミクロ多孔性であるチャーのミクロ孔表面への炭素析出と析出炭素の触媒ガス化の逐次反応^[49]によって進むと考えられる。

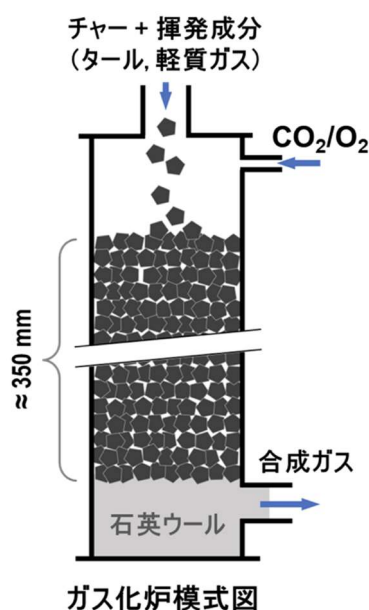


図 3-14. 改質・ガス化反応器の模式図.

先行研究によって明らかにされたチャー表面における重要な反応や作用を図 3-15 に示した。タールは充填層内チャーの表面で活性水素生成を伴う炭素析出によって迅速分解し、このとき CO_2 の表面への吸着を強く阻害する。タールは従来から知られている H_2 よりもさらに強力なガス化阻害剤として振る舞う^[50]。したがって、タールの濃度を充填層上部の気相で低減できれば、タールによるガス化阻害を緩和できると期待される。

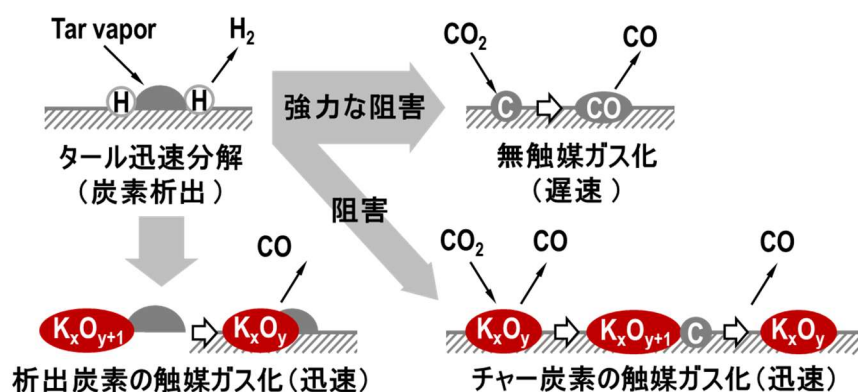


図 3-15. チャー表面における無触媒・触媒ガス化およびガス化阻害^[49,50,51,52]。

3.8.2. タールの改質・ガス化反応器における改質

改質・ガス化反応器におけるタール改質特性を検討する。図 3-16 に HT、LT および MAHC の収率を示す。なお、収率を示すバーグラフの左側に図 3-9 を再掲した。R1 ～ R6 の場合、HT ($\text{Mw} > 200$) および LT ($\text{Mw} < 200$) の収率は改質・ガス化反応器においてそれぞれ 4.0 ～ 4.9 桁および 3.7 ～ 4.7 桁減少する。減少の程度は CO_2/C 比が大きいほど著しいが、いずれの条件においても事実上の完全改質と言ってよいほどの深度改質が達成された。なお、合成ガス (dry) 中の残留タール濃度を計算したところ、LT 濃度は $0.6 \sim 8.5 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ 、HT 濃度は $0.08 \sim 0.66 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ であった。タールには含まれないことが多い MAHC の濃度は $0.07 \sim 10.6 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ であった。このような低残留タール濃度は、バイオマスガス化に関する研究のなかでこれまでに報告されたことがなく、 CO_2 を改質剤とするタールの改質は当初の予想を超える性能を発揮した。

図 3-17 は LT および HT 収率の逐次的な減少を模式的に示したものである。原料に担持した K_2CO_3 あるいはそれに由来する化学種 (KOH 、 K アルコキシドと考えられる) は、熱分解における HT 収率を約 1 桁低下させる。次いで、改質・ガス化反応器では LT および HT 収率が 1.5 ～ 2 桁低下するが、改質・ガス化反応器上部の気相で O_2 による改質 (前述) が進むと低下は 4 ～ 5 桁

に及ぶ。図示していないが、改質・ガス化反応器内に K 担持チャー粒子充填層が無い場合(改質・ガス化反応器が気相のみの場合)であっても HT および LT 収率はいずれも大きく低下し、気相におけるタールの部分酸化改質(O_2 改質)や気相中に分散した K 担持チャー粒子表面における改質が重要であることがわかるが、それでもそれらの LT および HT 収率は図中の'with O_2 ' (R1) の場合よりも 25 ~ 50 倍高く、K 担持チャー粒子表面における改質はタール除去に必須であることが理解できる。

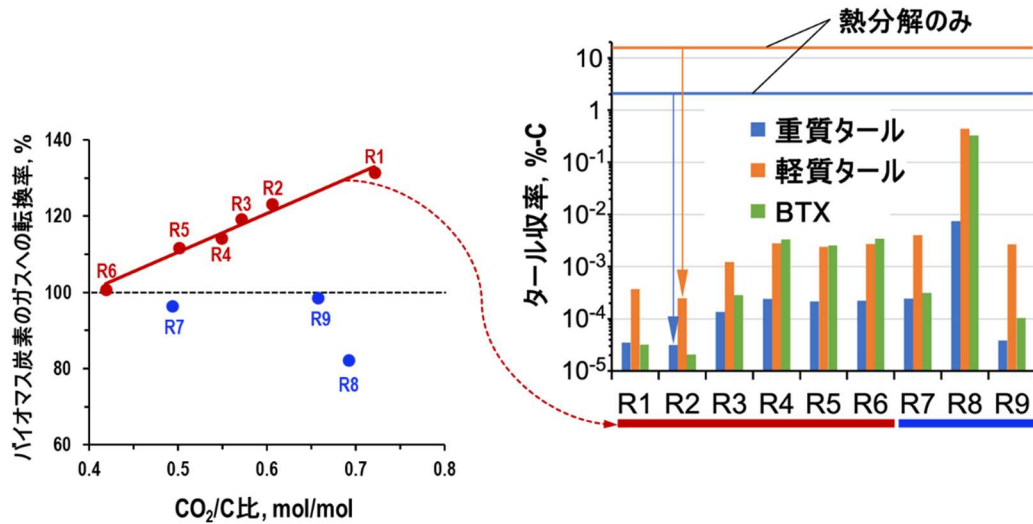


図 3-16. HT、LT および MAHC 収率.

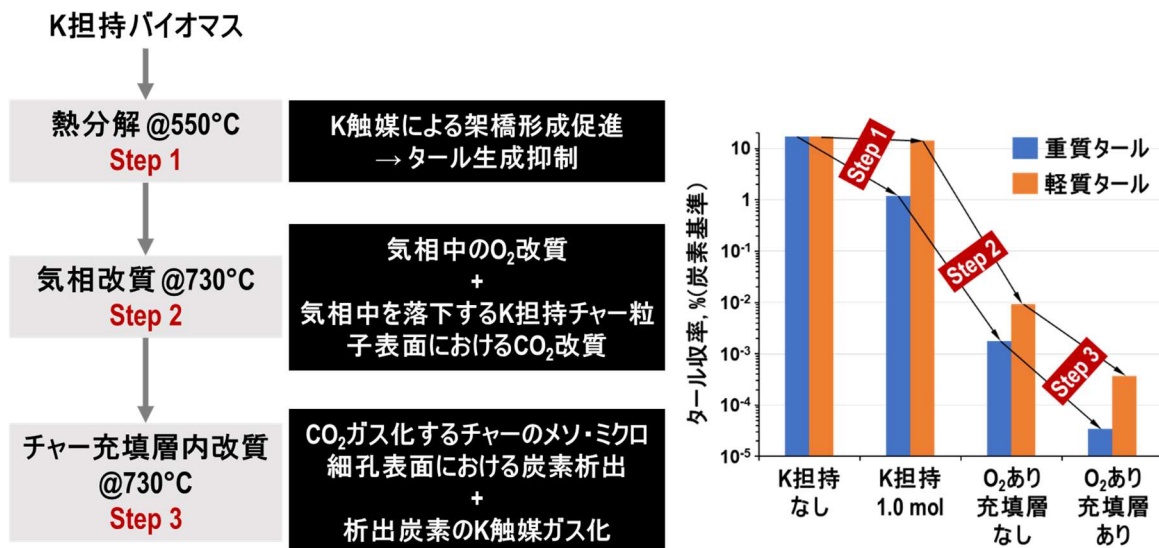


図 3-17. HT および LT の改質特性.

3.9. 改質・ガス化反応器からのチャー回収・K 抽出

改質・ガス化反応器から取り出した K 担持チャーを分析した結果を図 3-18 に示す。まず、K はそのほぼ全量 (> 99.8%) が水溶性あるいは酸可溶性（メタンスルホン酸水溶液で抽出可能）であった。K の約 35% が K_2CO_3 、残り 65% が KOH として回収された。チャー表面の活性な K 種は K_xO_y ($y/x \geq 0.5$) [53,54,55] と考えられていることを踏まえると、これらは水と接触して KOH に転換したと説明できる。この実験結果に基づけば、K は K_2CO_3 (35%) および KOH (65%) として容易にリサイクルできる。Di Blasi^[47]は、KOH のほうが K_2CO_3 よりもバイオマス熱分解時のタール抑制効果が大きいことを報告している。したがって、 K_2CO_3 よりも K_2CO_3 /KOH 混合物を担持した場合のタール抑制効果も K_2CO_3 のみを担持した場合より大きいと期待される。

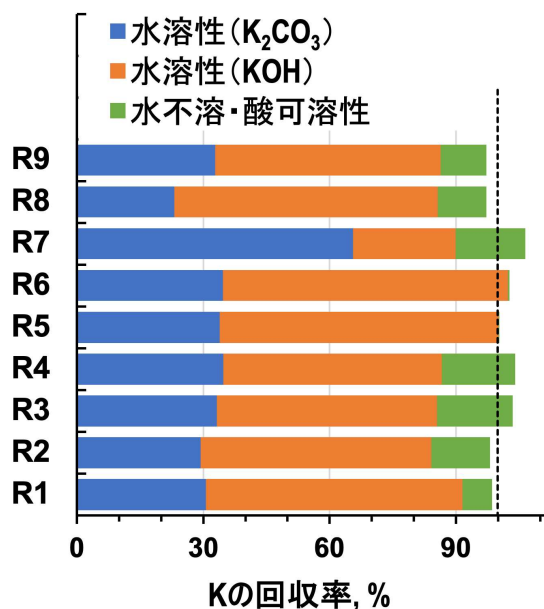


図 3-18. K の回収率および化学形態分布.

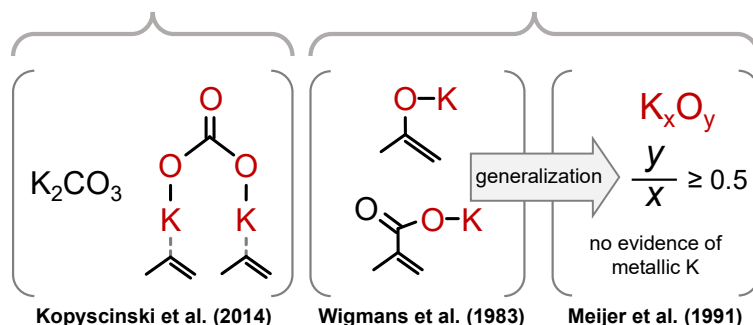


図 3-19. CO_2 ガス化中の活性 K 種.

第 4 章

結言

本研究は、バイオマスの高効率ガス化プロセスとして、第四世代 $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ガス化プロセスを提案し、このプロセスを模擬した連続熱分解-改質・ガス化試験を実施した。試験結果に基づき、同ガス化プロセスの性能、すなわち (i) バイオマス炭素のガスへの完全転換、(ii) タールの完全改質および (iii) カリウム（触媒）の完全リサイクルを実証した。

本研究によって得られた重要な知見をまとめる。

- (1) 第四世代ガス化プロセスは、 $T_{\text{exit}} = T_{\text{gr}} = 730^\circ\text{C}$ 、 CO_2/C 比 < 0.7 、 O_2/C 比 < 0.3 の操作条件下で全量を合成ガスに転換できれば、95%以上の冷ガス効率（原料低位発熱量基準）、100% 前後の CO 収率が得られる（プロセスシミュレーション結果）
- (2) 第四世代ガス化プロセスを模擬した熱分解-改質・ガス化二段転換を上記条件の範囲内で操作すると、原料（木質系バイオマス）の合成ガスへの炭素転換率 $> 100\%$ 、極低残留タール濃度（軽質タール； $0.6 \sim 8.5 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ 、重質タール； $0.08 \sim 0.66 \text{ mg/Nm}^3\text{-dry}$ ）、合成ガス中の CH_4 濃度 $\leq 3 \text{ vol}\%$ が同時に得られる。
- (3) 極低残留タール濃度は、熱分解におけるタール生成抑制（カリウムの触媒作用）、タールの O_2 改質（気相）およびカリウム担持チャー表面における改質の逐次プロセスによって実現される。改質・ガス化反応器におけるタールの転換率は $99.98 \sim 99.997\%$ である。
- (4) 原料に担持するカリウムは K_2CO_3 および KOH の混合物としてリサイクル利用が可能である。

第 5 章

参考文献

1. 石塚諒一, 橋爪宗信, 川本大輔, 和佐泰明, 薄良彦. 環境・エネルギー・電力システムの最新技術と将来ビジョン. 自動制御連合講演会講演論文集 2022, 65, 535–536.
2. エネルギー白書 第 211-1-2 2022, 資源エネルギー庁.
3. 再生可能エネルギー技術白書 第 2 版, 2014, NEDO.
4. Ou, L., Dou, C., Yu, J.-H., Kim, H., Park, Y.-C., Park, S., Kelley, S., and Lee, E. Y. Techno-economic analysis of sugar production from lignocellulosic biomass with utilization of hemicellulose and lignin for high-value co-products. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2021**, 15, 404–415.
5. 浅田龍造, 海邊健二, 大友順一郎, 山田興一. 木質バイオマスの生産コスト構造とその低減策. *日本森林学会誌* **2017**, 99, 187–194.
6. Lauri, P., Havlík, P., Kindermann, G., Forsell, N., Böttcher, H., and Obersteiner, M. Woody biomass energy potential in 2050. *Energy Policy* **2014**, 66, 19–31.
7. Bach, Q.-V., and Skreiberg, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 54, 665–677.
8. 松村幸彦. バイオマスのエネルギー変換技術について. *日本燃焼学会誌* **2005**, 47, 25–30.
9. Wang, G., Dai, Y., Yang, H., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., Li, Y., and Wang, S. A review of recent advances in biomass pyrolysis. *Energy and Fuels* **2020**, 34, 15557–15578.
10. Pecha, M. B., Arbelaez, J. I. M., Garcia-Perez, M., Chejne, F., and Ciesielski, P. N. Progress in understanding the four dominant intra-particle phenomena of lignocellulose pyrolysis: Chemical reactions, heat transfer, mass transfer, and phase change. *Green Chemistry* 2019, 21, 2868–2898.
11. Sikarwar, V. S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M. Z., Shah, N., Anthony, E. J., and Fennell, P. S. An overview of advances in biomass gasification. *Energy and Environmental Science* **2016**, 9, 2939–2977.
12. Knoef, H., and Ahrenfeldt, J. *Handbook biomass gasification*. **2008**, BTG Biomass Technology Group, ISBN: 9081006819, The Netherlands.
13. Higman, C., and van der Burgt, M. *Gasification* **2008**, Gulf Professional Publishing, ISBN: 9780080560908, Elsevier, USA.
14. Klass, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. **1998** Academic Press, ISBN: 9780080528052, USA.
15. Tong, X., Chen, H., Hu, J., Bi, Y., Sun, Z., and Fan, W. The efficient and sustainable pyrolysis and gasification of biomass by catalytic processes. *ChemBioEng Reviews* **2015**, 2, 157–174.
16. Göransson, K., Söderlind, U., He, J., and Zhang, W. Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15, 482–492.
17. Hasler, P., and Nussbaumer, Th. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **1999**, 16, 385–395.
18. Li, C., and Suzuki, K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13, 594–604.

19. Milne, T. A., Evans, R. J., and Abatzaglou, N. Biomass gasifier tars: their nature, formation, and conversion. *National renewable energy laboratory report* **1998**, NREL/TP-570–25357.
20. Baker, E. G., Brown, M. D., Elliott, D. C., and Mudge, L. K. Characterization and treatment of tars from biomass gasifiers. *In Report Number: PNL-SA-16148; CONF-880850-19*. **1988**, Research Org.: Pacific Northwest Lab., Richland, WA, United States.
21. Neeft, J. P. A., Knoef, H. A. M., and Onaji, P. *Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions* **1999**, OCLC: 232612151, Netherlands.
22. Devi, L., Ptasiński, K. J., and Janssen, F. J.J.G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* **2003**, 24, 125–140.
23. Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., and Cabrita, I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel* **1986**, 82, 835–842.
24. Colpan, C. O., Hamdullahpur, F., Dincer, I., and Yoo, Y. Effect of gasification agent on the performance of solid oxide fuel cell and biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 5001–5009.
25. Yu, J., Guo, Q., Gong, Y., Ding, L., Wang, J., and Yu, G. A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification. *Fuel Processing Technology* **2021**, 214, 106723.
26. Liu, Z., and Zhu, H. Steam gasification of coal char using alkali and alkaline–earth metal catalysts. *Fuel* **1986**, 65, 1334–1338.
27. Ahrenfeldt, J., Egsgaard, H., Stelte, W., Thomsen, T., and Henriksen, U. B. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in two–stage biomass gasification. *Fuel* **2013**, 112, 662–680.
28. Lv, P., Yuan, Z., Wu, C., Ma, L., Chen, Y., and Tsubaki, N. Bio–syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, 1132–1139.
29. Delgado, J., Aznar, M. P., and Corella, J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 1535–1543.
30. Corella, J., Toledo, J. M., and Padilla, R. Olivine or dolomite as in–bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better? *Energy and Fuels* **2004**, 18, 713–720.
31. Kinoshita, C. M., Wang, Y., and Zhou, J. Effect of reformer conditions on catalytic reforming of biomass-gasification tars. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1995**, 34, 2949–2954.
32. Narváez, I., Corella, J., and Orío, A. Fresh tar (from a biomass gasifier) elimination over a commercial steam–reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 317–327.
33. Caballero, M. A., Aznar, M. P., Gil, J., Martín, J. A., and Corella, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 5227–5239.
34. Aznar, M. P., Caballero, M. A., Gil, J., Martín, J. A., and Corella, J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. 2. Catalytic tar removal.

Industrial and Engineering Chemistry Research **1998**, 37, 2668–2680.

35. Caballero, M. A., Corella, J., Aznar, M.-P., and Gil, J. Biomass gasification with air in fluidized bed. Hot gas cleanup with selected commercial and full-size nickel-based catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 1143–1154.
36. Corella, J., Toledo, J. M., and Padilla, R. Catalytic hot gas cleaning with monoliths in biomass gasification in fluidized beds. 1. Their effectiveness for tar elimination. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 2433–2445.
37. Henriksen, U., Ahrenfeldt, J., Jensen, T. K., Gøbel, B., Bentzen, J. D., and Hindsgaul, C., Sørensen, L. H. The design, construction, and operation of a 75 KW two-stage gasifier. *Energy* **2006**, 31, 1542–1553.
38. Hayashi, J.-i., Kudo, S., Kim, H.-S., Norinaga, K., Matsuoka, K., Hosokai, S. Low-temperature gasification of biomass and lignite: Consideration of key thermochemical phenomena, rearrangement of reactions, and reactor configuration. *Energy and Fuels* **2014**, 28, 4–21.
39. Asano, S., Choi, C., Ishiyama, K., Kudo, S., Gao, X., and Hayashi, J.-i. Re-examination of thermogravimetric kinetic analysis of lignite char gasification. *Energy and Fuels* **2019**, 33, 10913–10922.
40. Chae, H. J., Kim, J.-H., Lee, S. C., Kim, H.-S., Jo, S. B., Ryu, J.-H., Kim, T. Y., Lee, C. H., Kim, S. J., Kang, S.-H., Kim, J. C., and Park, M.-J. Catalytic technologies for CO hydrogenation for the production of light hydrocarbons and middle distillates. *Catalysts* **2020**, 10, 99.
41. Shen, Y., Ma, D., and Ge, X. CO₂-looping in biomass pyrolysis or gasification. *Sustainable Energy and Fuels* **2017**, 1, 1700–1729.
42. Chan, Y. H., Syed Abdul Rahman, S. N. F., Lahuri, H. M., and Khalid, A. Recent progress on CO-rich syngas production via CO₂ gasification of various wastes: A critical review on efficiency, challenges and outlook. *Environmental Pollution* **2021**, 278, 116843.
43. Greig, C., Larson, E., Kreutz, T., Meerman, J., and Williams, R. Lignite-plus-biomass to synthetic jet fuel with CO₂ capture and storage: Design, cost, and greenhouse gas emissions analysis for a near-term first-of-a-kind demonstration project and prospective future commercial plants. No. DOE-Princeton-23697, **2017**, United States.
44. Rutkowski, P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 517–522.
45. Wang, Z., Wang, F., Cao, J., and Wang, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Gasification. Fundamentals and Application* **2010**, 91, 942–950.
46. Chen, W., Li, K., Chen, Z., Xia, M., Chen, Y., Yang, H., Chen, X., and Chen, H. A new insight into chemical reactions between biomass and alkaline additives during pyrolysis process. *Proceedings of the Combustion Institute* **2021**, 38, 3881–3890.
47. Di Blasi, C., Galgano, A., and Branca, C. Influences of the chemical state of alkaline compounds and

- the nature of alkali metal on wood pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 3359–3369.
48. Oike, T., Kudo, S., Yang, H., Tahara, J., Kim, H. S., Koto, R., Norinaga, K., and Hayashi, J.-i. Sequential pyrolysis and potassium-catalyzed steam-oxygen gasification of woody biomass in a continuous two-stage reactor. *Energy and Fuels* **2014**, *28*, 6407–6418.
 49. Hosokai, S., Kumabe, K., Ohshita, M., Norinaga, K., Li, C.-Z., and Hayashi, J.-i. Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity. *Fuel* **2008**, *87*, 2914–2922.
 50. Bayarsaikhan, B., Sonoyama, N., Hosokai, S., Shimada, T., Hayashi, J.-i., Li, C.-Z., and Chiba, T. Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal. *Fuel* **2006**, *85*, 340–349.
 51. Kudo, S., Hachiyama, Y., Kim, H. S., Norinaga, K., and Hayashi, J.-i. Examination of kinetics of non-catalytic steam gasification of biomass/lignite chars and its relationship with the variation of the pore structure. *Energy and Fuels* **2014**, *28*, 5902–5908.
 52. Halim, N., Tajima, A., Asano, S., Kudo, S., and Hayashi, J.-i. Change in catalytic activity of potassium during CO₂ gasification of char. *Energy and Fuels* **2020**, *34*, 225–234.
 53. Wigmans, T., Elfring, R., Moulijn, J. A. On the Mechanism of the Potassium Carbonate Catalyzed Gasification of Activated Carbon: The Influence of the Catalyst Concentration on the Reactivity and Selectivity at Low Steam Pressures. *Carbon* **1983**, *21*, 1–12.
 54. Meijer, R., Weeda, M., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A. Catalyst Loss and Retention during Alkali-catalysed Carbon Gasification in CO₂. *Carbon* **1991**, *29*, 929–941.
 55. Kopyscinski, J., Rahman, M., Gupta, R., Mims, C. A., and Hill, J.M. K₂CO₃ catalyzed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere. *Fuel* **2014**, *117*, 1181–1189.

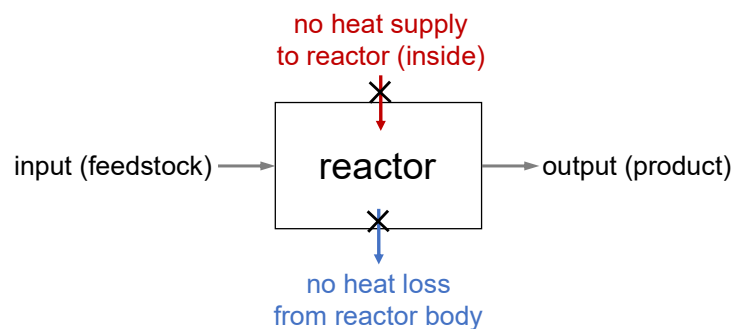
Appendix 1

**Process simulation for 4-th generation
gasification of potassium-loaded biomass**

以降の図はすべてサイズを大きくした

Simulation of 4-th generation gasification of biomass

Definition of adiabatic reactor

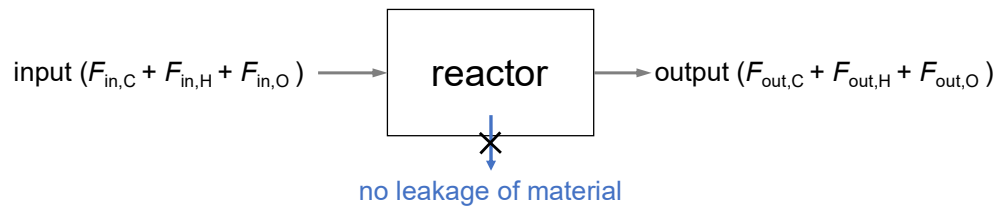


heat balance equation around reactor

$$\text{Enthalpy of input } (H_{\text{in}}) = \text{Enthalpy of output } (H_{\text{out}})$$

Without saying, H is a function of temperature as well as the composition of compounds.

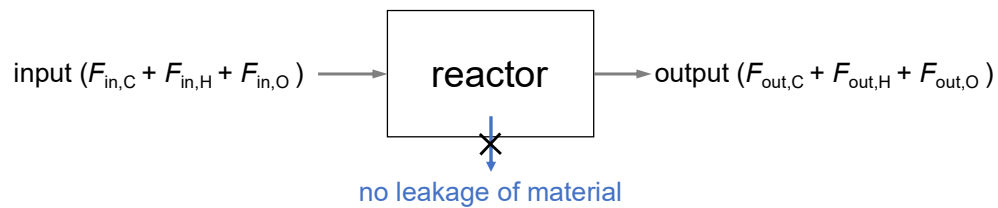
Material balance around reactor



elemental balance equation

$$\begin{aligned}F_{in,C} &= F_{out,C} \\F_{in,H} &= F_{out,H} \\F_{in,O} &= F_{out,O}\end{aligned}$$

Material balance around reactor



elemental balance equation

$$\begin{aligned}F_{in,C} &= F_{out,C} \\F_{in,H} &= F_{out,H} \\F_{in,O} &= F_{out,O}\end{aligned}$$

Chemical equilibrium

If you consider (assume) that two or more chemical species are chemically equilibrated in reactor, you can assume (in case of WGSR),

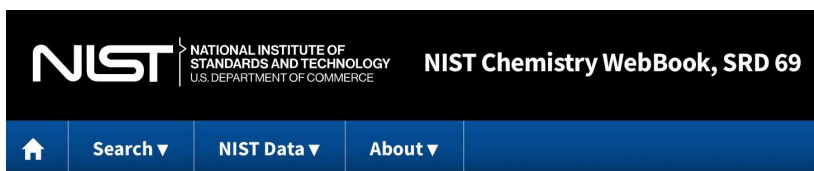
$$K_{p,\text{WGSR}} = (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$$

You can also consider another or other equilibriums in the same reactor, if necessary.

Enthalpy of known compounds

You can access NIST Chemistry WebBook.

<https://webbook.nist.gov/chemistry/>



NIST Chemistry WebBook

NIST Standard Reference Database Number 69

Enthalpy of char and tar

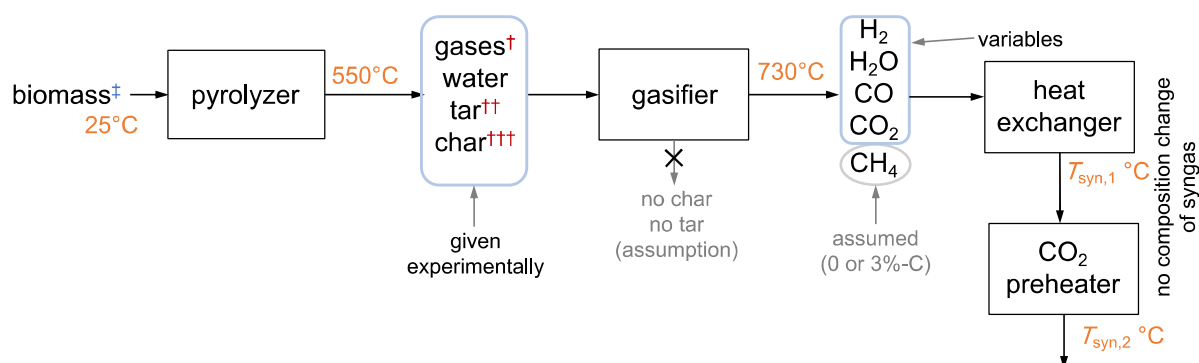
There are no such database. Hayashi/Kudo Laboratory previously developed equations for estimating the enthalpy of vapor of tar (mixture of various compounds) from its overall H/C and O/C atomic ratios (ignoring N and S).

Hua Yang *et al. Energy Fuels* **2013**, 27, 2675–2686.

[dx.doi.org/10.1021/ef400199z](https://doi.org/10.1021/ef400199z)

The enthalpies of tar (as a crude material, vapor) and char were calculated as function of temperature according to the above.

Simulated processes



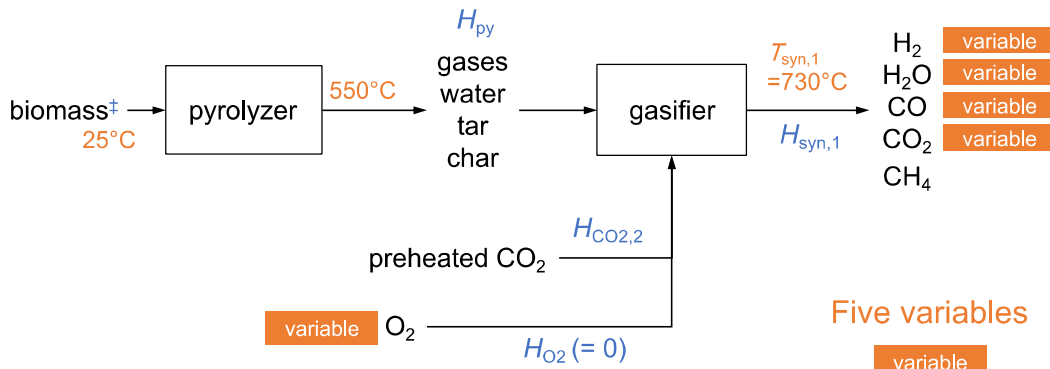
[‡] biomass: its elemental composition and calorific value are necessary (cedar; 19.0 MJ-HHV/kg)

[†] gases = H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, CH₃OH, CH₃CHO
For all the gases, their yields are necessary.

^{††} Tar: its mass or C-based yield and elemental composition (H/C and O/C ratios) are necessary.

^{†††} Char: its mass or C-based yield and elemental composition (H/C and O/C ratios) are necessary.

Equations involved in simulator



Enthalpy balance eqn. (1)

$$H_{py} + H_{O_2} + H_{CO_2,2} = H_{syn,1}$$

Elemental balance eqns. for C, H and O (3)

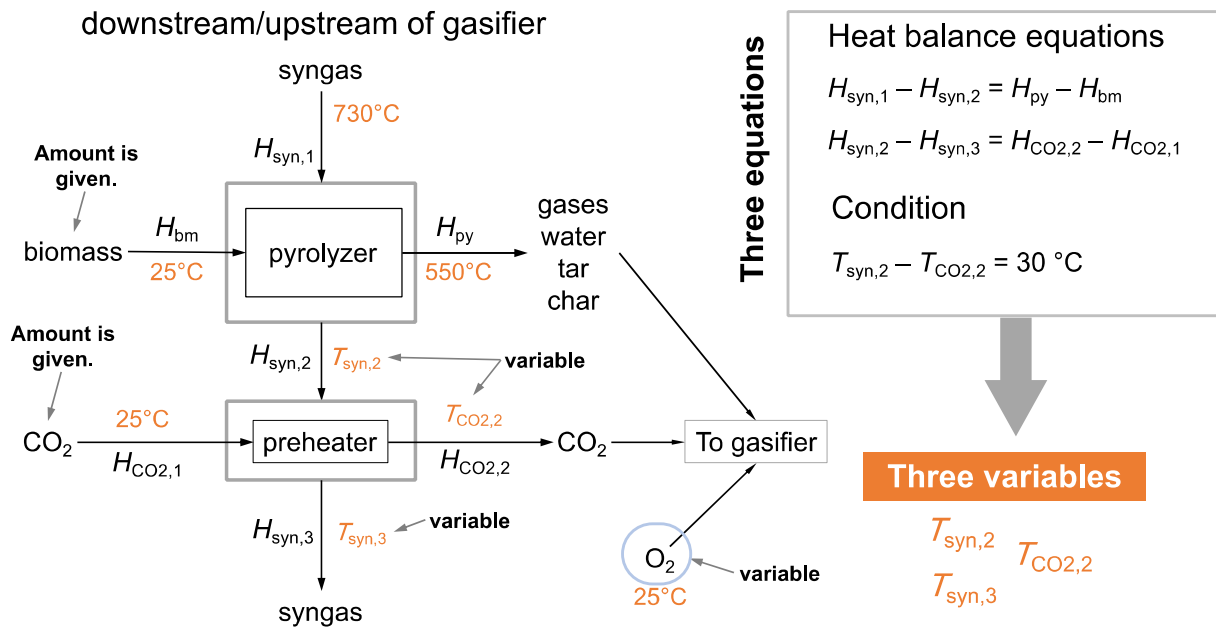
Chemical equilibrium eqn. (1)

Five variables

variable

Five equations

Equations of enthalpy balances around heat exchangers



Result of simulation

Case 1: CH ₄ yield of 0 mol-C/100-mol-C is assumed.							
T-reforming (Gas T at reformer exit)	730	730	730	730	730	730	730
CO ₂ in (= CO ₂ /C molar ratio, mol-CO ₂ /mol-C)	0.3000	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
O ₂ in (= O ₂ /C molar ratio, mol-O ₂ /mol-C)	0.2723	0.278	0.284	0.289	0.293	0.298	0.303
CO out	0.9591	0.972	0.984	0.994	1.003	1.011	1.019
CO ₂ out	0.3399	0.427	0.515	0.605	0.696	0.788	0.880
CH ₄ out	0.0000	0	0	0	0	0	0
H ₂ out	0.5519	0.527	0.504	0.483	0.463	0.445	0.429
H ₂ O out	0.1375	0.163	0.186	0.207	0.226	0.244	0.261
CGE on LHV basis, -	0.9738	0.9681	0.963	0.9574	0.952	0.947	0.943
CGE on HHV basis, -	0.9619	0.954	0.947	0.940	0.933	0.927	0.921
Syngas temperature after heating pyrolyzer, °C	216.2	253.0	285.1	313.3	338.3	360.5	380.4
Syngas temperature after preheating of CO ₂ , °C	190.8	215.6	235.7	252.3	266.3	278.3	288.6
CO ₂ temp after preheating, °C	160.8	185.6	205.7	222.3	236.3	248.3	258.6
[CO] ₂ /[CO ₂]	2.71	2.215	1.879	1.634	1.447	1.299	1.18
CO+H ₂	1.51	1.499	1.488	1.477	1.467	1.457	1.447
Net CO ₂ conversion	-0.133	-0.067	-0.030	-0.008	0.006	0.016	0.021722404
Case 2: CH ₄ yield of 3.0 mol-C/100-mol-C is assumed.							
T-reforming (Gas T at reformer exit)	730	730	730	730	730	730	730
CO ₂ in (= CO ₂ /C molar ratio, mol-CO ₂ /mol-C)	0.3	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
O ₂ in (= O ₂ /C molar ratio, mol-O ₂ /mol-C)	0.258	0.264	0.269	0.274	0.278	0.283	0.288
CO out	0.922	0.934	0.945	0.954	0.962	0.969	0.975
CO ₂ out	0.347	0.435	0.524	0.615	0.707	0.800	0.894
CH ₄ out	0.030	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
H ₂ out	0.498	0.474	0.453	0.433	0.415	0.398	0.383
H ₂ O out	0.132	0.155	0.177	0.196	0.215	0.231	0.247
CGE on LHV basis, -	0.975	0.9695	0.964	0.959	0.954	0.949	0.944
CGE on HHV basis, -	0.964	0.956	0.949	0.942	0.936	0.929	0.923
Syngas temperature after heating pyrolyzer, °C	209.3	247.3	280.4	309.4	334.9	357.6	377.9
Syngas temperature after preheating of CO ₂ , °C	184.7	210.5	231.4	248.7	263.2	275.5	286.1
CO ₂ temp after preheating, °C	154.7	180.5	201.4	218.7	233.2	245.5	256.1
[CO] ₂ /[CO ₂]	2.45	2.007	1.701	1.478	1.308	1.173	1.06
CO+H ₂	1.420	1.408	1.397	1.387	1.377	1.367	1.357
Net CO ₂ conversion	-0.155	-0.087	-0.049	-0.025	-0.010	0.000	0.00651

Appendix 2

**Calculation of enthalpy difference between
gasifier inlet and exit for R1–R6**

以降の図はすべてサイズを大きくした。

Data for process simulation: (1) product yield and mass/elemental balances

Table 1. Product yields from continuous pyrolysis of K-loaded cedar in screw-conveyer reactor.

Product	Yield, wt%-dry-cedar
Char	38.6
Heavy tar	1.30
Light tar	9.60
	total = 10.9
H ₂ O	23.95
H ₂	0.61
CO	10.71
CO ₂	12.20
CH ₄	2.33
C ₂ H ₄	0.53
C ₂ H ₆	0.40
Total	100.2

Comment: mass balance is OK.

Table 2. Product yields from continuous pyrolysis of K-loaded cedar on C, H or O basis.

Product	Yield mol or mol-C/kg-daf-cedar	Yield on C basis mol-C/kg-daf-cedar	Yield on H basis mol-H/kg-daf-cedar	Yield on O basis mol-O/kg-daf-cedar
Char	26.9	26.9	9.38	3.28
Tar	6.95	6.95	9.38	1.01
H ₂ O	13.29	0.00	26.59	13.29
H ₂	3.03	0.00	6.05	0.00
CO	3.82	3.82	0.00	3.82
CO ₂	2.77	2.77	0.00	5.54
CH ₄	1.45	1.45	5.81	0.00
C ₂ H ₄	0.38	0.38	0.76	0.00
C ₂ H ₆	0.27	0.27	0.80	0.00
Total (products)	42.6	42.6	58.8	27.0
Cedar	42.6	42.6	58.8	26.8

Comment: C, H and O balances are OK.

Table 3. Elemental compositions of cedar, char and tar.

Material	Cedar	Char	Tar
H/C ratio	1.380	0.348	1.350
O/C ratio	0.630	0.122	0.145
C content	51.1	83.9	76.5
H content	5.92	2.92	8.67
O content	42.9	16.2	14.8

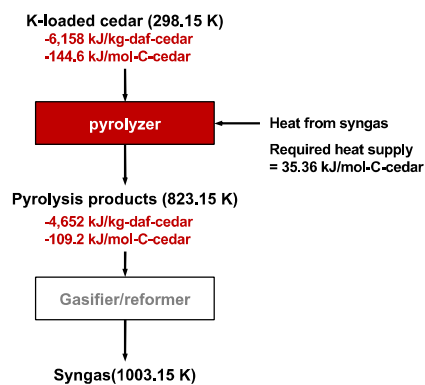
Data for process simulation: (ii) enthalpy of pyrolysis products at 550°C

Table 4. Enthalpy of pyrolysis product at exit of pyrolyzer (550°C).

Temperature K	Product	Amount mol-C or mol/kg-daf-cedar	Enthalpy kJ/kg-daf-cedar	Enthalpy kJ/mol-C-daf-cedar
823.15	H ₂	3.026	46.41	1.090
823.15	H ₂ O (steam)	13.29	-2963	-69.56
823.15	CO	3.824	-361.5	-8.489
823.15	CO ₂	2.772	-1025	-24.06
823.15	CH ₄	1.452	-69.77	-1.638
823.15	C ₂ H ₄	0.3779	16.47	0.3867
823.15	C ₂ H ₆	0.2661	-5.349	-0.1256
823.15	C ₃ H ₆	0.000	0.00	0.0
823.15	C ₃ H ₈	0.000	0.00	0.0
823.15	CH ₃ OH	0.000	0.00	0.0
823.15	CH ₃ CHO	0.000	0.00	0.0
823.15	tar (crude)	6.947	-41.27	-0.97
823.15	char	26.95	-249.77	-5.865
	Total enthalpy		-4652	-109.2

Comment: The enthalpy of tar (vapor) is calculated by an equation proposed by Yang et al. (2013).

Estimation of Enthalpy of Bio-Oil Vapor and Heat Required for Pyrolysis of Biomass.
Hua Yang, Shinji Kudo, Hsiu-Po Kuo, Koyo Norinaga, Aska Mori, Ondrej Mašek, Jun-ichiro Hayashi.
Energy Fuels **2013**, 27, 2675–2686. dx.doi.org/10.1021/ef400199z.



Process flow of Type IV gasification in CO₂/O₂ mode

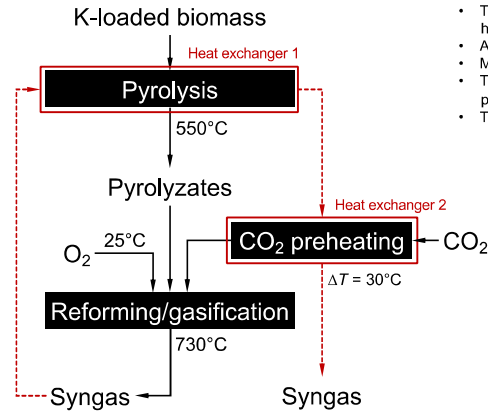


Figure 1. Process diagram of Type IV gasification in CO₂/O₂ mode.

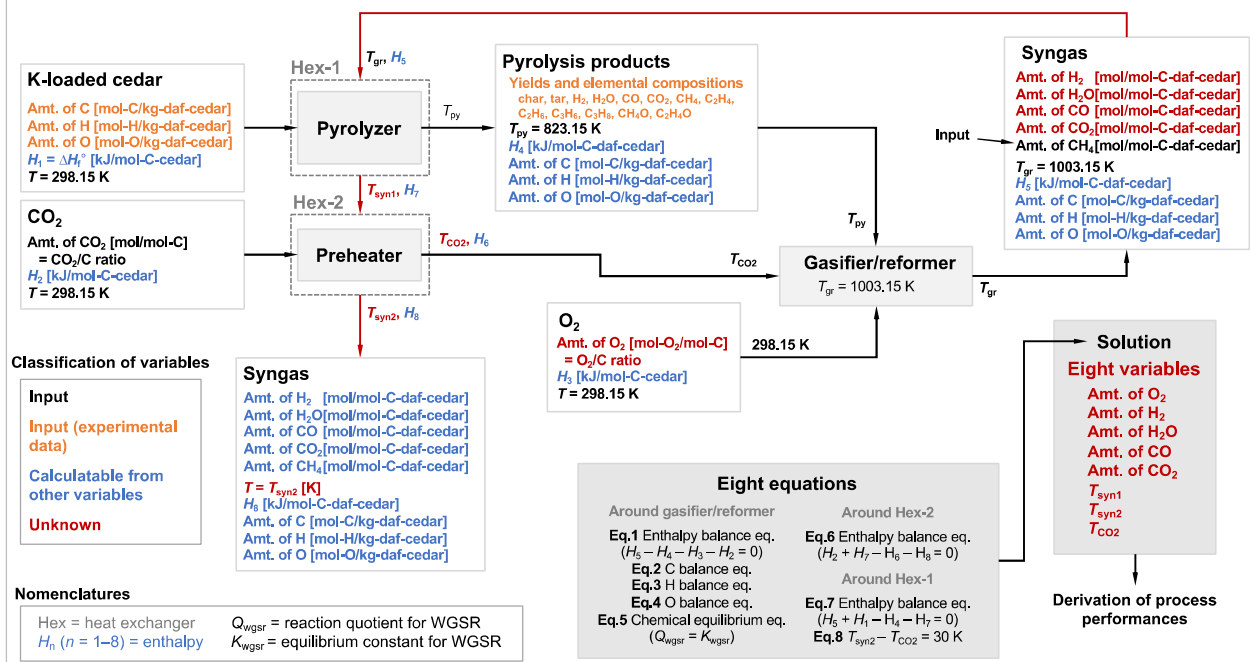
Process overview and features

- Dry K-loaded biomass is pyrolyzed with a peak temperature of 550°C. The tar evolution is completed within the pyrolyzer.
- The entire portion of the pyrolysis products is fed into the second reactor that plays a dual role (char gasification and tar reforming). This reactor is hereafter referred to as **gasifier/reformer**.
- O₂ at 25°C and reheated CO₂ at T_{CO_2} are fed into the gasifier/reformer.
- The gasifier/reformer consists of a moving bed of K-loaded char, which the vapor is forced to pass through, and the headspace above the bed for the vapor-phase cracking and partial combustion of the volatiles.
- A major portion of O₂ is consumed in the headspace.
- Major reactions in the moving bed are K-catalyzed char gasification and tar reforming over gasifying K-loaded char.
- The syngas exits the gasifier/reformer at 730°C, enter the first heat exchanger surrounding the pyrolyzer, and gives a portion of its sensible heat to the pyrolysis (**34.4 kJ/mol-C-biomass**).
- The heat of the syngas is further utilized for **preheating CO₂**, which is fed into the gasifier/reformer.

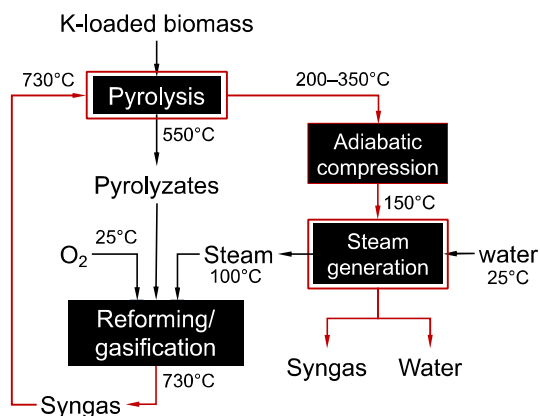
Process simulation

- All the reactors and heat-exchangers are adiabatic to outside.
- K-loaded biomass contains no moisture.
- K-loaded biomass is completely converted into CO, CO₂, H₂ and H₂O in the gasifier/reformer.
- CO, CO₂, H₂ and H₂O are chemically equilibrated at the gasifier/reformer exit.
- The elemental composition of the K-loaded biomass is shown elsewhere.
- A set of experimental data on the yields of the pyrolysis products ranging from non-condensable gases to char (see elsewhere) are given to the simulator.
- The simulation is performed to calculate the **syngas yield (those of H₂, H₂O, CO, CO₂), O₂/biomass-C molar ratio, the syngas temperatures at exits of the first/second heat exchangers, the temperature of preheated CO₂ as functions of the CO₂/biomass-C molar ratio with the above-mentioned assumptions together with the followings;**
 - ΔT for the second heat exchanger (CO₂ preheater) is 30°C.
 - The CH₄ yield is fixed at 0 or 3 mol-C/mol-C-biomass.
 - Total pressure of the gas is 1 bar anywhere in the reactors.
 - The syngas temperature at the gasifier/reformer exit (T_{exit}) is given (for example, 730°C)
 - The O₂ temperature at the gasifier/reformer is given and fixed at 25°C.
 - The biomass (K-loaded biomass) temperature at the pyrolyzer inlet is given and fixed at 25°C
- In the calculation, **eight equations** (for C balance, H balance, O balance, enthalpy balance around the gasifier/reformer, those around the heat exchanges, chemical equilibrium for WGSR, and ΔT for the CO₂ preheater) are solved simultaneously. The solutions are the yields of H₂, H₂O, CO and CO₂, the O₂/C ratio, temperature of preheated CO₂, temperatures of syngas after the first/second heat exchangers.

Graphical expression of process simulation for CO₂/O₂ mode



Process flow for Type IV gasification in H₂O/O₂ mode



Process overview and features

Only the differences from the CO₂/O₂ mode are mentioned below.

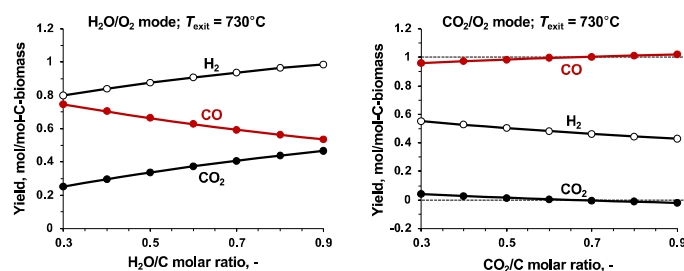
- The sensible heat of syngas is utilized for not only heating the pyrolyzer but also generating steam from water at 25°C.
- The syngas between the pyrolyzer heater (first heat exchanger) and steam generator is compressed adiabatically for condensation of water. Then, the generated latent heat of water (temperature = 150°C) is used for generating steam in the steam generator (= second heat exchanger)
- Power consumption for the compression is not considered in the simulation.

Process simulation

The simulation is performed to calculate the syngas yield (those of H₂, H₂O, CO, CO₂), O₂/biomass-C molar ratio, the syngas temperature at exits of the heat exchanger, as functions of the H₂O/biomass-C molar ratio.

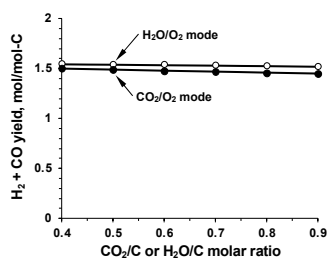
It is also assumed that H₂O in the syngas is condensed completely, and the entire portion of the generated latent heat is fully used for generating steam from 25°C water.

Comparison of syngas yield between H₂O/O₂ and CO₂/O₂ modes (Assumption: CH₄ yield = 0)

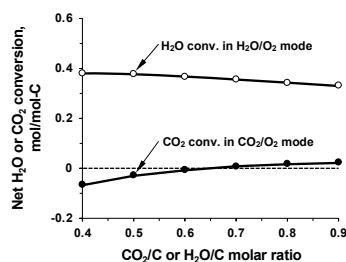


The CO₂/O₂ mode produces much more CO while much less H₂ than the H₂O/O₂ mode. The CO yield in the CO₂/O₂ mode is around 1.0. In other words, this mode can convert almost entire portion of biomass carbon into CO. Assuming that the produced CO is fully converted to organic compounds by a C1 chemical technology with external supply of H₂ (ex., solar/wind H₂), the CO₂/O₂-mode gasification can maximize the carbon negativity.

Comparison of other features between $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ and CO_2/O_2 modes (Assumption: CH_4 yield = 0)

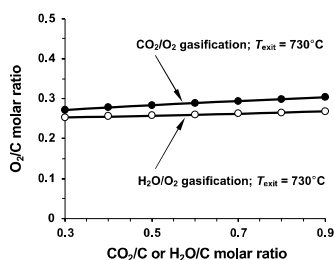


The sum yield of CO and H_2 is equivalent to the maximum yield of H_2 in case of full conversion of CO to H_2 by the water-gas shift reaction. This figure indicates that the CO_2/O_2 mode has no advantage over the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mode if the main purpose of the gasification is H_2 production. In addition, the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mode is slightly for producing syngas with a prescribed H_2/CO ratio stand-alone, in other words, for syngas production without external supply of H_2 .

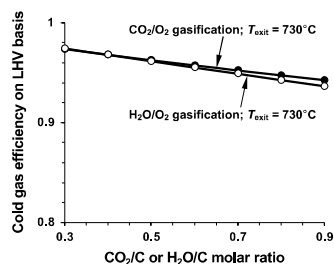


This figure shows one of the features of the CO_2/O_2 mode, which gives very low or even negative net conversion of CO_2 . This indicates difficulty of net consumption of CO_2 , and the CO_2/O_2 mode is therefore inappropriate for conversion of external CO_2 into CO . However, it should also be noted that the CO_2/O_2 mode requires no external CO_2 supply if CO_2 is recycled to the gasification.

Comparison of other features between $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ and CO_2/O_2 modes (Assumption: CH_4 yield = 0)

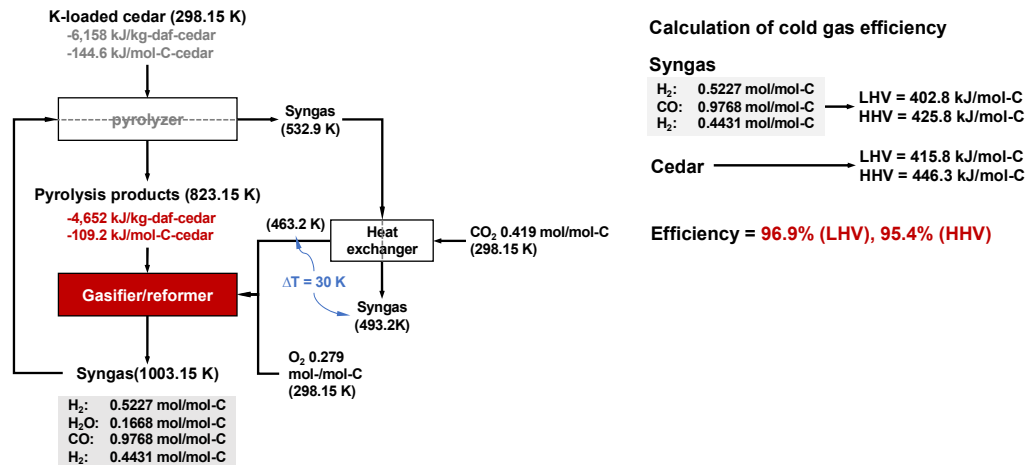


The CO_2/O_2 mode requires slightly more O_2 than the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mode. This is mainly due to that the CO_2 gasification/reforming is more endothermic than the steam gasification/reforming.



The cold gas efficiencies in the CO_2/O_2 and $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ modes are almost equivalent to each other on the biomass LHV basis. Note that the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mode is **not thermally stand-alone at $\text{H}_2\text{O}/\text{C} > 0.5$** due to the lack of heat for generating steam. Though not shown in this figure, the cold gas efficiency, if evaluated on an HHV basis, the $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mode gives higher efficiency than the CO_2/O_2 mode.

Example of simulation result



How to examine the enthalpy balances for R1 – R6.

The same simulator as for the simulating Type IV gasification is employed.

- The CO₂/C and O₂/C ratios are the same as those employed for either of R1–R6.
- The yields and properties of the pyrolysis products are given experimentally, i.e., a set of experimental data from continuous pyrolysis of a K-loaded cedar in a screw-conveyor pyrolyzer is used.
- The enthalpy of the pyrolysis products (H_{py}) is calculated by using the data from the continuous pyrolysis of a K-loaded cedar in a screw-conveyor pyrolyzer at temperature (T_{py}) of 550°C.
- The enthalpy of syngas (H_{syn}) is calculated by using experimental data for the yields of CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ and C₂H₄ from the continuous pyrolysis-gasification/reforming in the two-stage reactor with T_{py} of 550°C and T_{exit} of 730°C.
- The enthalpy of tar is ignored because of its extremely low yield.
- The enthalpy of char from the gasifier/reformer is ignored because it is not discharged from this reactor.
- Calculation of temperature and enthalpy of preheated CO₂ (T_{CO2} and H_{CO2}) and others
- The preheating of CO₂ is simulated in the same way as the CO₂/O₂-mode gasification, and thereby T_{CO2} and H_{CO2} are calculated.
- Without saying, the enthalpy of O₂ is 0.

Enthalpy balance calculation

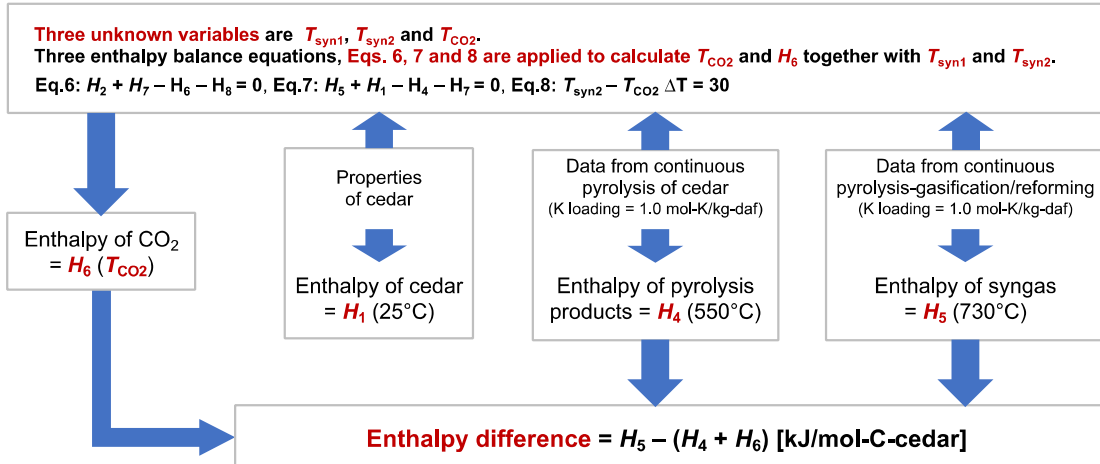
The enthalpy difference is given by $\Delta H = H_{syn} - (H_{py} + H_{CO2})$.

$\Delta H > 0$: The heat supplied by the electric furnace is more than the heat loss from the gasifier/reformer by ΔH . In other words, the reactions in the gasifier/reformer are endothermic in overall.

$\Delta H = 0$: The heat supplied by the electric furnace is equal to the heat loss from the gasifier/reformer. In other words, the gasifier/reformer is operated under a thermal conditions equivalent to an adiabatic one.

$\Delta H < 0$: Opposite to the case of $\Delta H > 0$.

How to examine the enthalpy balances for R1–R6.



How to examine the enthalpy balances for R1–R6 (continued).

Enthalpy difference $\Delta H = H_5 - (H_4 + H_6)$ [kJ/mol-C-cedar]

The reactor used for the gasification/reforming in this work

- not adiabatic
- both heat reception from the electric furnace and heat release (loss) from the reactor body

Taking the above into consideration,

$\Delta H = 0$: Balance between the received and released heats

The reactor was operated under a thermal condition equivalent to an adiabatic condition.
 (The reactor is, if adiabatic, stand-alone thermally.)

$\Delta H > 0$: The received heat was more than the released heat.

The reactor was operated under an endothermic condition.

$\Delta H < 0$: The received heat was less than the released heat.

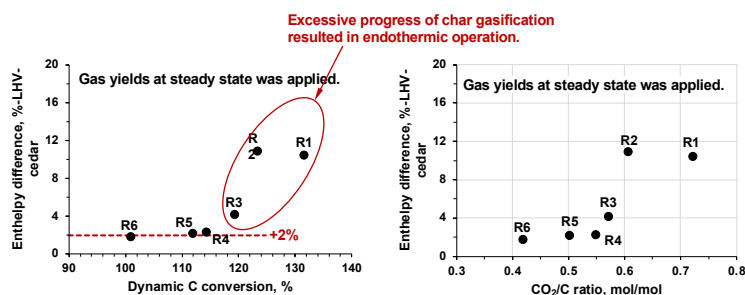
The reactor was operated under an exothermic condition.

(The reactor is stand-alone thermally even with some heat release (loss).)

Result from calculation of enthalpy difference between gasifier inlet and exit (tables)

Yield (gasifier/reformer exit)		R1	R2	R3	R4	R5	R6
H ₂ , mol/mol-C-AWC	given from experimental data	0.419	0.441	0.406	0.400	0.431	0.400
H ₂ O, mol/mol-C-AWC	given from experimental data	0.111	0.101	0.108	0.125	0.119	0.118
CO, mol/mol-C-AWC	given from experimental data	1.471	1.348	1.183	1.120	1.087	0.944
CO ₂ , mol/mol-C-AWC	given from experimental data	0.547	0.456	0.530	0.535	0.499	0.452
CH ₄ , mol/mol-C-AWC	given from experimental data	0.0170	0.0326	0.0478	0.0324	0.0309	0.0283
C2 (as C ₂ H ₄), mol-C/mol-C-AWC	given from experimental data	0.0017	0.0020	0.0037	0.0038	0.0026	0.0037
<i>T</i> _{exit} , °C		730	730	730	730	730	730
<i>T</i> _{syn1} , °C	Calculated	350	315	308.7	296	283	228
<i>T</i> _{syn2} , °C	Calculated	275	254	250.4	241	234	193
<i>T</i> _{CO2} , °C	Calculated	245	224	220.4	211	204	163
Enthalpy difference, %-LHV-AWC	Calculated	10.42	10.9	4.14	2.25	2.16	1.77
CO ₂ /C ratio	given from experimental data	0.721	0.606	0.572	0.549	0.502	0.419
O ₂ /C ratio	given from experimental data	0.301	0.287	0.286	0.310	0.296	0.297
Yield (pyrolyzer exit)							
H ₂ , mol/mol-C-AWC	0.0710	Common among R1 - R6					
H ₂ O, mol/mol-C-AWC	0.312	Common among R1 - R6					
CO, mol/mol-C-AWC	0.0898	Common among R1 - R6					
CO ₂ , mol/mol-C-AWC	0.0651	Common among R1 - R6					
CH ₄ , mol/mol-C-AWC	0.0341	Common among R1 - R6					
C ₂ H ₄ , mol-C/mol-C-AWC	0.0089	Common among R1 - R6					
C ₂ H ₆ , mol-C/mol-C-AWC	0.0062	Common among R1 - R6					
Tar, mol-C/mol-C-AWC	0.163	Common among R1 - R6; H/C ratio = 1.350, O/C ratio = 0.145					
Char, mol-C/mol-C-AWC	0.633	Common among R1 - R6; H/C ratio = 0.348, O/C ratio = 0.122					

Result from calculation of enthalpy difference between gasifier inlet and exit (graphs)



- $\Delta H > 0$, but as small as 2%-LHV for R4–R6.

The reactor was operated under conditions very similar to adiabatic conditions.

The dynamic C conversions, $\geq 100\%$, is expected if the reactor is operated under an adiabatic condition.

- ΔH is over +10%-LHV for R1–R3.

The reactor was operated under endothermic conditions.

The pre-charged K-loaded cedar char underwent 'endothermic' CO₂ gasification to a significant degree.

Dynamic C conversion of $> 120\%$ is impossible under adiabatic conditions within ranges of CO₂/C and O₂/C ratios investigated in this work

第 6 章

謝辭

本研究は、令和4年4月から令和6年2月までの2年間、九州大学総合理工学府総合理工学専攻林・工藤研究室で林潤一郎教授、工藤真二准教授、浅野周作助教授のご指導のもと取り組みました。本研究を行うにあたり、ご指導・ご助言いただきました先生方、テクニカルスタッフメンバーの森明日香さん、秋吉賢さん、八山靖代さん、その他数多くの方々にお力添えいただきました。ここで、お世話になりました方々に対して、感謝の意を述べさせていただきます。

林潤一郎教授には、博士前期課程の2年間、指導教官としてディスカッションを通して、終始熱心なご指導を頂きました。実験方法・結果に関する指導や助言はもちろんのこと、研究上の疑問にも快く、そして理解できるまで幾度も対応頂きました。また、書類提出の際には、大変お忙しいにも関わらず、遅くまで丁寧に支援していただきました。研究における進め方や考え方、研究者・エンジニアとしての姿勢をご教授下さったこと心より感謝申し上げます。ご鞭撻頂いた研究者・エンジニアとしての姿勢を今後の人生で活かしてまいります。

工藤真二准教授には、入学から卒業に至るまで多くのご助力頂きました。研究に関しても進め方、実験結果の検討の仕方といった研究全般など本質的理解の助けとなるご指導、ご助言を何度もいただきました。

浅野周作助教授には、実験装置の使用方法や分析方法といった実験方法・結果に関する多くのご鞭撻を承りました。また、ただ助言するのではなく、原理や仕組みを詳細にご教示してくださったことで、今後エンジニアの道に進む者として大変成長することができました。心より感謝申し上げます。

孙浩さんには、共同研究者また先輩として研究の進め方、考察、手法等、研究に関するすべてにおいてご助力頂きました。本論文を完成させ、成果を残すことができたのも孙浩さんのご助力があつてのものだと思います。この2年間の研究生活で、実験技術からデータ分析に至るまで、いつも細やかな指導を受けました。また、中国からの留学生として、生活の面でも孙浩先輩はいつも世話を焼いてくれ、よく彼の話をお私にしてくれました。卒業にあたり、心から孙浩先輩に感謝し、彼の未来の発展が順風満帆であることを願っています。敖磊さん、いつも支えてくれてありがとう。

卒業された先輩方にも大変お世話になりました。魏富さんは、入学したばかりの時に研究の面で私に大きな指導をしてくださいました。王千里さんの真剣な研究態度も常に私に影響を与えました。Phatchadaさんには、最初からKを担持した炭素資源についての研究ということもあり、ガス化・熱分解についての基礎知識や実験手法をご教授頂きました。王欣宇さんには、就職活動におけるエントリーシートの添削や模擬面接等、ご助力頂きました。皿海翔哉さんには、研究に関する姿

勢に感銘を受けました。本村紅希さん、渡里大樹さんには、いつも優しく声掛けをしていただき励まされました。

同期の皆とは、この2年間、切磋琢磨しながら研究を進めることができました。この2年間の研究生活で、留学生としての私に対して、皆さんが学校や生活の面で大きな支援をしてくださいました。心から感謝申し上げます。石田慎之介さんは、普段わからないことがあるときには、いつも丁寧に答えてくれ、就職活動中も細やかな指導とサポートを提供してくださいました。その楽観的で明るい性格が、私たちに笑いと喜びをもたらしてくださいました。山本尚央さんは、そのユーモアのあるスタイルで私たちに多くの喜びをもたらし、修士論文を完成させる間、互いに励まし合いました。南崎 凌汰さんは、いつも特に理解が深く、様々な質問に答えてくれる意欲がありました。溝口莉功さんは、私が大学院生として知り合った同期生で、真面目な態度と純真な性格を持ち、PPT を修正して発表する際には、常に励ましてくださいました。松下瑞希さんは、私に会うたびにいつもニコニコして挨拶してくださいました、完璧な体型を持っている男です。最後の時を迎えるにあたり、皆さんともっと美しい思い出を残せることを願い、また、皆さんが未来の道で順調であることを願っています。同期のみんなのおかげで非常に充実した2年間を過ごすことができました。心より感謝申し上げます。今後も末永いおつきあいをお願い頂けたら幸いです。宜しくお願い致します。

テクニカルスタッフの八山靖代さん、秋吉賢さん、元テクニカルスタッフ森明日香さんには、研究をスムーズに行うために、研究生活全体をバックアップしていただきました。事務補佐の里恵美さん、心より感謝申し上げます。

修士1年の大西岳人君、沖田翔吾君、賀來亜門君、鈴木悠太君、森川雅也君。学部4年の竹末優斗君、済直樹君達の存在は、充実した研究室生活を送るにあたって不可欠だったと感じています。真摯に研究に取り組む姿を見て、自分自身も負けてはいられないという気持ちを持つことができました。

諸先生方をはじめとし、先輩方、スタッフの方々、同輩後輩など、本研究にお力添えいただいたすべての方に心よりお礼申し上げます。本当にありがとうございました。最後に、大学院まで進学を許して下さり、様々な支援をし続けてくれた、一番の理解者である両親には心から感謝しております。

2024年2月7日

九州大学先導物質化学研究所にて

胡冠宇