

木質系バイオマスの熱分解ガス化プロセス

行本正雄, 中島江梨香*, 上野 薫**

STUDY OF PYROLYSIS AND GASIFICATION PROCESS OF WOODY BIOMASS

Masao Yukumoto, Erika Nakashima* and Kaoru Ueno**

Abstract: From the view point of renewable resources, it may be the best way to utilize forest resources, which have the largest quantity in the biomass resources exclusively on energy use. In the global warming problem to reduce the accumulation of atmospheric CO₂, research needs to be carried out for the efficient use of energy resources and the effective utilization of recyclable biomass energy resources. This paper will introduce a process of converting the forest resources to high performance materials such as gas-to-liquid (GTL). GTL is manufactured by the synthesis gas which gasified and generated from woody biomass to pyrolysis process. The commercial process of pyrolysis and gasification of woody biomass are described in this paper.

Keywords : *Global warming, GTL, Woody biomass, Pyrolysis, Gasification*

1. はじめに

近年, 地球規模での環境問題, とりわけ二酸化炭素による地球温暖化が一段と顕在化している. 地球温暖化の一因とされる CO₂ の大気中への蓄積を低減するためにも, エネルギーの高効率利用や再生可能なバイオマスエネルギー資源の有効利用の研究が必須である.

薪や炭が太古から使用されてきたが, 1960 年代後半に化石エネルギーの使用の増加に伴い日本では衰退してしまった. 1980 年代の第二次オイルショックを契機に新たなバイオエネルギーの有効利用が検討されてきた. バイオマスは多種多様であり, バイオマスの持つエネルギーを有効利用するためにはそれぞれのバイオマス種に応じた熱化学的変換技術を選択する必要がある.

バイオマス資源の多くは固体であるため, ハンドリングの点で難点があり, 熱利用する際にはボイラーなどに用途が制限される. また, 高含水率のバイオマスでは水分の蒸発に潜熱が奪われてしまうため, エネルギー効率が低下してしまう. バイオマスの熱分解ガス化によって, 燃料としての質が向上し, エンジンやタービン, 燃料電池などに利用先が拡大することによって, 高いエネルギー効率で使用できることが期待される.

一般に, 工業化プロセスでは熱分解ガスの一部を燃焼して高温とし, ガスに含まれるベンゼン核等の低分子を, 一酸化炭素や水素等を主成分とするガスに改質する. 改質後, 除去設備で硫黄化合物, 塩素

* 大学院工学研究科専攻学生 ** 応用生物学部環境生物科学科 (講師)

化合物，煤塵等を分離し，精製合成ガスとして GTL（Gas to liquid）燃料，DME（Di-methylethe）燃料及びメタノール，アンモニア合成に利用する．

本論文では木質系バイオマスの熱化学的変換技術を中心に技術動向をまとめ，中でも熱分解ガス化プロセスを中心にその詳細を解説する．

2. バイオマス熱化学変換技術

廃棄物系バイオマスを中心とした熱化学的変換技術を表 1 にまとめた．

表 1 それぞれのバイオマス種に応じた熱化学的変換技術

バイオマス種			木質系	草木系	農業残渣	家畜糞尿		都市廃棄物		セルロース	植物油
Dry/Wet			Dry	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet		
変換技術	燃焼	直接燃焼発電	◎	○		○		○		○	
		混焼発電	◎	○		○		○		○	
	熱化学的変換	熔融ガス化	○	○		○		◎			
		部分酸化ガス化	◎	◎		◎		○			
		低温流動層ガス化	◎	◎		◎		○			
		急速熱分解	◎	○		○		○			
		スラリー燃焼化	◎					○			
		超臨界メタノール抽出	◎							◎	
		超臨界水ガス化			◎		◎		◎		
		炭化	◎								
		エステル化									◎

（◎：最適 ○：利用可）

廃棄物系バイオマス，特に木質系を中心とした熱化学的変換技術の利用が進んでいるが，補完的な飼料や肥料，メタン発酵，生分解プラスチックも次世代技術と捉えて注目されている¹⁾．

メタン発酵の対象としては，食品廃棄物，畜産廃棄物，農産廃棄物，植物性バイオマス，排水処理汚泥，有機性排水，し尿などがある．メタン発酵を効率的に行うためには，原料の形態や組成によって前処理が必要な場合がある．夾雑物の少ない固形分濃度 8～10%の糞尿ならば直接投入できるが，藁などが混入する場合には固形物を除去する必要がある．下水汚泥は通常 2%程度と濃度が薄く処理効率を高めるために，汚泥濃縮槽や浮上濃縮装置を設置する必要がある．また，生ゴミや食品残渣を原料とする場合には，異物を取り除く必要がある．

3. ガス化技術

3.1. ガス化プロセスの利点

バイオマスのガス化は生物的な反応を利用して行うこともできるが，ここでは熱化学的な方法によるガス化について取り扱う．表 2 にガス化の方法について，幾つかの区分¹⁾を示す．ガス化は常圧で行われる場合と，加圧状態で行われる場合があり，超臨界状態も利用されている²⁾．ガス化剤に用いられるのは，空気や酸素，水蒸気などで，これらを組み合わせて用いられる場合もある．反応条件をより穏や

かにする目的で、水蒸気に加えて二酸化炭素が用いられることも検討されている³⁾。一方、ガス化反応の反応場に二酸化炭素の吸収剤（カルシウム）を投入することで、水素を主成分とするガスを直接製造する手法も検討されている⁴⁾。一方、含水率が高いバイオマスに対しては、水を反応媒体とする水熱ガス化の方法が用いられる。

表 2 ガス化の区分

区分	条件因子
ガス化圧力	常圧(0.1~0.12MPa)、高圧(0.5~2.5MPa)
ガス化温度	低温(700℃以下)、高温(700℃以上) 高温分解(灰溶融温度以上)
ガス化剤	空気、酸素、水蒸気またはこれらの組み合わせ 特殊なケースでは二酸化炭素を利用
加熱方法	直接ガス化(部分酸化) 間接ガス化(外部加熱)
ガス化装置	固定床、流動床、循環流動床、噴流床 混合床、ロータリーキルン、溶融炉

バイオマスのガス化は、100℃前後でまず水分の蒸発が起こり、200~300℃でバイオマスの熱分解が始まり、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、水などの揮発成分が気化する。温度の上昇とともにより高沸点の成分が気化し、これらはガス化剤と反応して低分子のガスに転換されるが、未反応のものは縮合してタールや煤となる。残りの固形成分もガス化剤と反応してガス化されるが、この反応は遅いため残分として残りやすい。木質バイオマスの噴流床型ガス化炉を用いたガス化の冷ガス効率（生成ガスの高位発熱量／投入バイオマスの高位発熱量）では、70~80%の値が報告されている⁵⁾。ガス化プロセスの低温化や、不要なタール分の生成量を低減させるためには触媒の利用が効果的であるが、高価な触媒が劣化する難点もある。

バイオマスガス化により生成するガスの発熱量は、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素、水素などの構成比によって変化する。一般的な発熱量は数 MJ/m³~十数 MJ/m³であり、天然ガスの発熱量（40MJ/m³程度）と比較すると、かなり低い値となる。従って、既存のガスエンジンやガスタービンを用いる場合には、システムを設計する際に配慮が必要であり、バイオマスガス化に適した装置の開発が求められる⁶⁾。木質バイオマス利活用の成果品として、セルロース成分やヘミセルロース成分からはエタノール、水素ガス、糖アルコール等、リグニン成分からは熱エネルギー、高機能カーボン、機能性ポリエステル等、完全分解によるガス化成分からは水素ガス、メタノール、ディーゼル燃料、及び熱、電気エネルギーがある。リグニン成分はベンゼン環を持っていることから合成樹脂等の様々な石油起源材料を代替できる可能性を秘めており、機能性材料（マテリアル原料）を生成しようという基礎的な研究も種々行われている。その中には廃棄物系バイオマスのリグニン由来の機能・性質等を利用して、廃棄物等のリサイクル技術分野に応用しようとする基礎研究⁷⁾も行われており注目される。

3.2. ガス化フロー

木質バイオマスガス化システムフローの一例を図 1 に示す⁸⁾。このシステムでは、原料は廃熱を利用して乾燥された後、ガス化炉に導入される。発生ガスはガスエンジンの燃料として利用される。

木質系バイオマスの熱分解ガス化プロセス

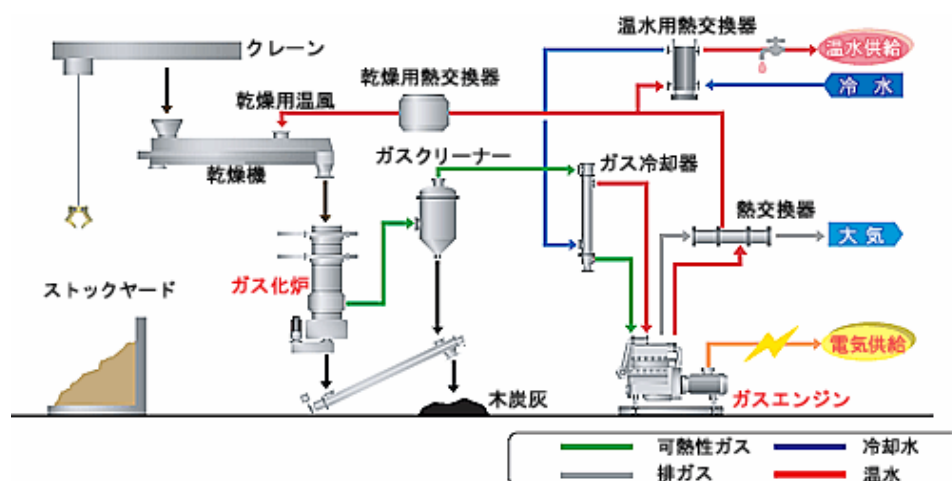


図1 木質バイオマスガス化システムフロー図

また、固定床ガス化炉の実施事例を図2に示す。原料のチップは反応器上部から供給され、ガス化剤は炉底から供給される。ガス化反応は底部から上部へ向けて進み、灰層、チャー層、揮発・熱分解層、生材層の各層を形成する⁹⁾。

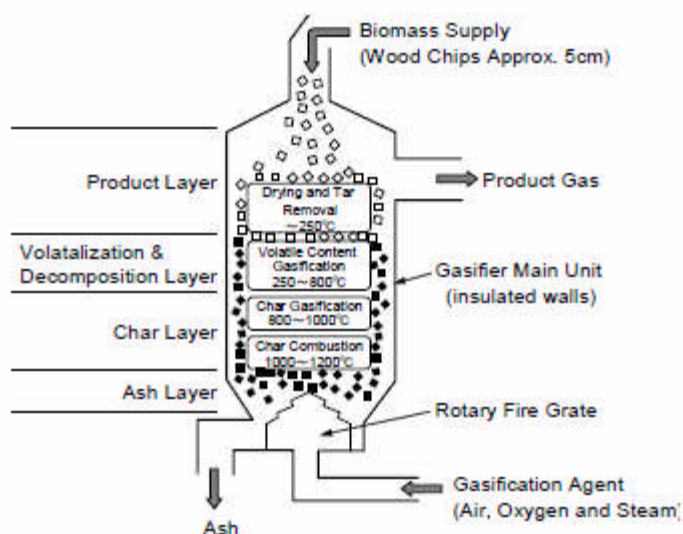


図2 固定床ガス化炉概念図

4. 液体燃料製造

4.1. ガス化改質と触媒反応

燃焼プロセスにおけるバイオマスの熱分解で発生する可燃性熱分解ガスは酸素が供給されれば炎をあげて燃焼する。この過程は非常に早い反応である。一方、ガス化しなかった炭素は固定炭素（チャー）と呼ばれ、これが燃焼するためには酸素が固体の細孔内を拡散し気相へ出て行く過程を経なければならない。従って、この過程は緩慢に進む過程であり、この間、固相は赤熱する。熱分解プロセスとは、無酸素状態もしくは酸素濃度の希薄な状態でバイオマスを加熱し、低分子の物質に分解することで、熱分解を受けたバイオマスは、水素、メタンなどの炭化水素の他一酸化炭素など常温で気体である可燃ガスとアセトン、メタノールなどの常温で液体や固体である多くの物質を含んだタールや油、さらに固定炭

素（チャー）と灰分からなる固体に分解される．一般的にはガス化の割合を多くするためには加熱の速度を早くするのが望ましい．

一般に，ガス化プロセスは熱分解ガスの一部を燃焼して高温とし，ガスに含まれるベンゼン核等の低分子を，一酸化炭素や水素等を主成分とするガスに改質する．改質後，除去設備で硫黄化合物，塩素化合物，煤塵等を分離し，精製合成ガスとして工業用燃料やメタノール，アンモニア合成に利用する．なお，ガス改質後にガスを概ね 200℃以下に冷却し，ダイオキシンの発生を防止する．

合成ガスからの液体燃料の製造に関しては，バイオマスガス化でのガス浄化を十分行い，触媒の被毒・劣化防止を防止する．上記一酸化炭素と水素からのメタノール，ガソリン，DME の合成技術は表 3 に示す既存プロセスの合成反応に従う．表に示すように触媒層への導入前にガス化条件を整え，ガス比（ H_2/CO ）をメタノールでは 2，DME では 1 に調整する．最適なガス比を得る技術，条件等を確立し，水蒸気改質行程を不要とすることが究極の目標である¹⁰⁾．

表 3 液体燃料の合成反応条件

液 体 燃 料	合 成 反 応	反応条件	触 媒 系
メタノール	$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	230-260℃, 6-10MPa	Cu-Zn 混合酸化物
ガソリン	$nCO+2nH_2 \longrightarrow (-CH_2-)_n+nH_2O$ (Fisher-Tropsch 反応)	200-300℃, 1-5MPa	金属 (Fe, Co, Ru 等)
ジメチルエーテル	$3CO+3H_2 \longrightarrow CH_3OCH_3+CO_2$	230-260℃, 6-10MPa	Cu-Zn 混合酸化物+ $\gamma-Al_2O_3$, HZSM-5 等

4.2. 輸送用バイオ燃料

バイオマス由来のエタノール，BDF，ガス化合成液体燃料（エタノール，DME など）の通称バイオ燃料は自動車排ガス浄化の観点からも有利である．図 3 に食糧や付加価値の高いものと競合しない廃棄物系の固形バイオマスをガス化して合成ガスを製造し，これからメタノール，DME，ディーゼル代替燃料など輸送用の液体燃料を製造する技術，あるいはリグノセルロースを酵素や酸で C6 や C5 の糖に分解してから発酵法でエタノールを製造する技術を示す¹¹⁾．

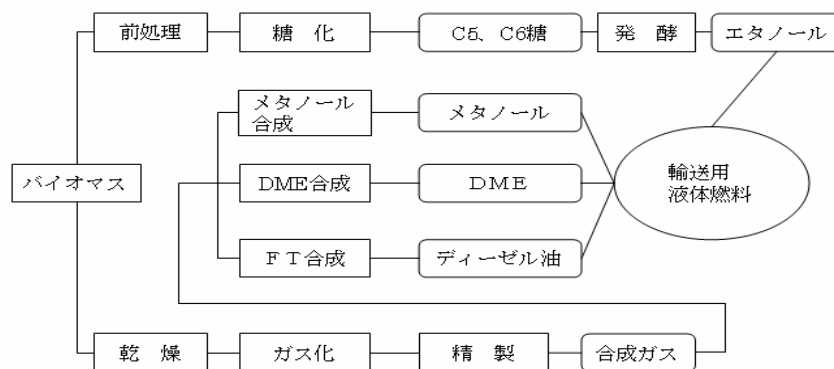


図 3 廃棄物系バイオマスからの輸送用燃料の製造

バイオマス供給からメタノール製造までのシステムの構成の一例を図 4 に示す．装置は原料の前処理，供給，ガス化炉，ガス精製，メタノール合成から構成され，はじめに粉碎・乾燥された原料バイオマスをガス化炉へ定量供給する．バイオマスと酸素・水蒸気をガス化炉に供給し，バイオマスの一部を燃焼して 800～1200℃の高温領域を形成し，この熱によりバイオマスを H_2 と CO を含有する生成ガスに転換する．次に，生成した高温ガスは生成ガス冷却塔にて冷却浄化される．冷却塔で回収した熱によりプロセ

ス用の水蒸気を発生させ、その水蒸気および酸素により、メタノール合成に適する生成ガス組成（ガス比）に調整する．生成ガス中のダスト（未燃分と灰分）を除去後、水溶性成分、余剰水分および触媒被毒を除去する．最後に、精製されたガスを昇圧し、触媒を充填した合成塔で圧力 3～12MPa、温度 180～300℃の下でメタノール合成し、合成塔出側の気液分離器でメタノール製品として分離する⁴⁾．

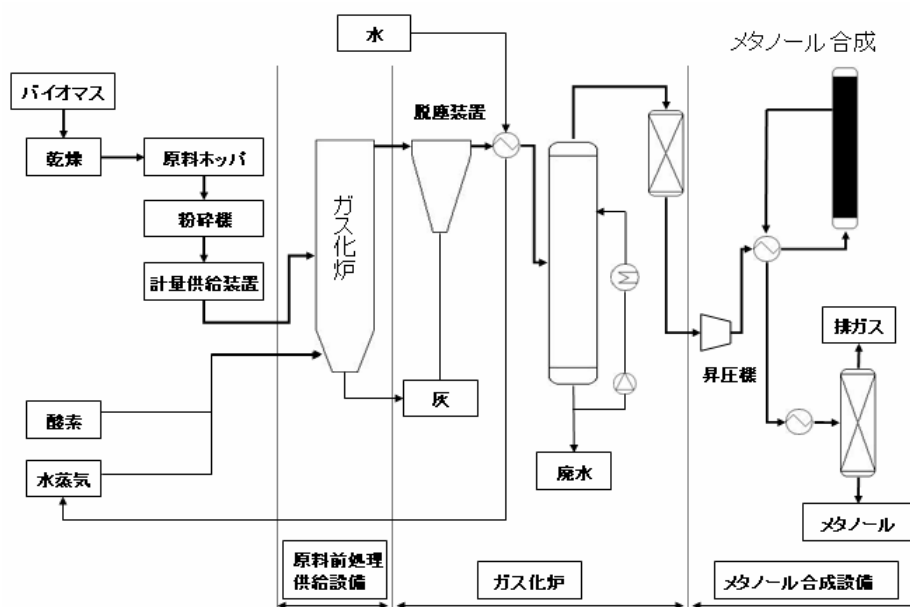


図 4 バイオマスガス化メタノール製造システムの構成

例えば、粉碎後のバイオマス粒子は細長い円筒形状であり、表中の粒径はふるい分けによる粒径，すなわち短径である．また灰分は 0.3～1%であるが、流木は土砂の混入により 11%と大きい．建設廃材には壁紙や樹脂が混入している．バイオマスの構成元素は C:H:O の比率は約 50:6:43 と株の差異はない．発熱量はセルロースとリグニン含有量で差異があるが、ほぼ流木を除き、4600～5000kcal/kg と大きい．

図 3 に示す噴流層ガス化炉では水蒸気投入を H_2O/C （モル比）＝2～3 とし、 O_2/C を 0.4 以上で冷ガス効率 70%を達成した．アンモニアや硫化水素濃度が高い．COS, HCN 濃度は 1ppm 以下で低い．メタノール収率は計算では小型プラントで 20%程度，大型では 50%前後である．

木質バイオマスの受け入れ基準としては破砕前で長さ 150mm、厚さ 30mm 以下で、ガス化炉投入前で 1～2mm 以下に粉碎（バイオマス粒径 D50）し投入される．精製ガスのレベルは H_2S , COS, Sox が 30ppm 以下含まれており、硫黄分は酸化亜鉛、鉄キレートなどの脱硫触媒で 0.1ppm 以下に塩素系、アンモニア系も同じレベルにクリーン化されている．DME やメタノール触媒の被毒防止のためである．タール除去も重要で、主に水洗浄、接触改質、ガス濾過がある．

5. マテリアル利用

平成 18 年 3 月のバイオマス・ニッポン総合戦略の見直しにおいて、その行動計画に革新的な変換技術の開発、他分野技術との連携を進めるとの戦略が示されているが、具体的行動計画に挙げられた技術開発施策の中には、以下のようにマテリアル利用技術（製品利活用）に関するものが多い．

- ・ 化学、生物学、物理学、工学等の融合によりバイオマスを有用物質・材料に変換するための技術開発
- ・ 木質系廃材・未利用材を有効活用し、糖化・発酵、液体燃料や工業製品等へ変換する技術の実用化
- ・ 海洋バイオマスのリファイナリー技術、機能性食品素材、生理機能性物質等のマテリアルの技術開発
- ・ 植物機能を活用した工業原料や高機能タンパク質等の高付加価値物質生産等、高度モノ作り技術の基

盤技術開発

- ・ バイオマスを原料とし微生物機能を活用した高機能化学品等生産プロセス技術開発
- ・ 廃棄物系バイオマスのエネルギーや原材料・製品への変換技術の開発に対する支援

木質バイオマスの利活用の中では、輸送用燃料の代替燃料製造技術に代表されるエネルギー利活用の技術開発が地球温暖化対策として特に重要視されているが、高付加価値を有する工業原料等への変換技術のようなマテリアル利用技術についてもバイオマス・リファイナリーの構築やバイオマスのカスケード的利用という観点から単に脱化石資源（地球温暖化対策）というだけでなく、高い経済性も期待されて注目されているものと考えられる。

従来のマテリアル利用技術としては、飼料化、堆肥化に加えて、バイオプラスチック等がある。バイオマスを原料に含むプラスチックは、その製造プロセスの違いから、天然系、化学合成系、微生物産生系の3つに区分することができる。

木材の主要成分はセルロース、ヘミセルロースとリグニンであり、これらを分解することにより生成される成分を総合的に利用し、液体燃料や工業原料とする製造技術が開発・実用化されれば、脱化石資源化に資することが期待される。これらの成分のうちセルロース、ヘミセルロースについては加水分解・糖化・発酵によるバイオエタノール製造技術の開発が盛んに行われている。一方、リグニン成分からはフェノール類を生産することが可能であり、フェノール樹脂などへの利用が検討されている。この他、フラベン、グラファイト、カーボンナノファイバーなどは機能性原料として注目される炭素系材料であるが、木質系バイオマスの炭素分をうまくこれらの形で取り出すことができれば、付加価値の高い原料生産が可能となる¹²⁾。

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成22年度～23年度の第3部門の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

合わせて、平成21年度採択文部科学省大学教育・学生支援推進事業【テーマA】大学教育推進プログラム、「持続学のすすめ」による実践型人材の育成、の実践プロジェクトの支援を頂きましたので、ここにお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本エネルギー学会, アジアバイオマスハンドブッカーバイオマス利活用の手引一, (2008)
- 2) 松村幸彦, 超臨界水流動層を利用したバイオマスガス化の技術開発, RITE NOW, 44, p. 15, (2002)
- 3) 特開 2006-008872
- 4) 美濃輪智朗, バイオマスからの水素製造技術の開発, 第2回バイオマスプロジェクト研究センターシンポジウム資料, (2005)
- 5) 新日鉄エンジニアリング株式会社ニュースリリース, 木質バイオマスを原料とする高効率ガスエンジン発電システムの開発, (2006)
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), バイオマスエネルギー導入ガイドブック第2版, (2005)
- 7) 加茂ら, 「有機系廃棄物由来溶媒を用いた電子基板の可溶化と金属の回収」, 第18回廃棄物学会(2007年11月21日)
- 8) 月島機械(株)カタログ, 木質バイオマスガス化炉フロー
- 9) 日本エネルギー学会, アジアバイオマスハンドブック(バイオマスの利活用手引き), (2008)
- 10) 鈴木健一, 木質バイオマスの液化とガス化, 木材学会誌, 48, 4, p455, (2002)
- 11) 横山伸一, バイオマスエネルギー変換技術の最新動向, クリーンエネルギー, 16, p56, (2006)
- 12) 日本エネルギー学会, バイオマス日本総合戦略策定緊急調査報告書, (2002)