

# 草本系バイオマスのCO<sub>2</sub>雰囲気における乾留およびチャーのガス化反応特性

## 1. 研究背景と目的

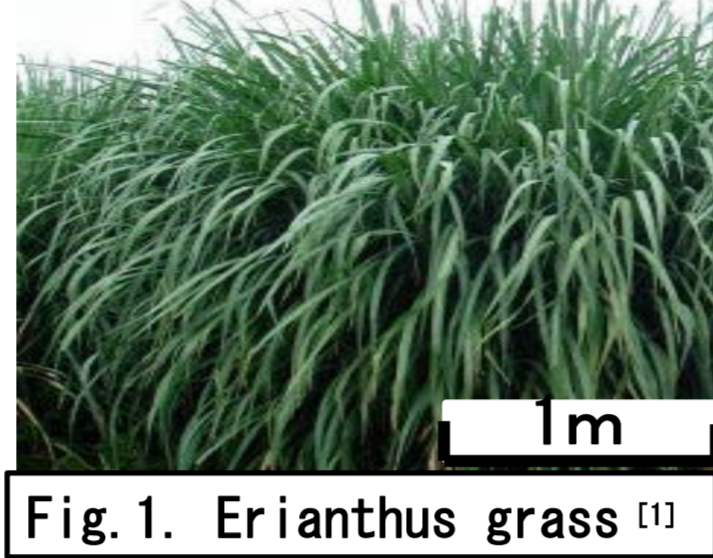
- 化石燃料の代替燃料としてバイオマスの利用が拡大
- 高温ガス化プロセスには主に、不活性ガス下で行う間接加熱と、少量の酸素を伴って行う部分酸化の2種が存在する
- 部分酸化では乾留過程でCO<sub>2</sub>が存在するため、CO<sub>2</sub>を含む雰囲気で作製されたチャーの燃焼・ガス化特性の研究が重要

### 目的

HeおよびCO<sub>2</sub>を伴う雰囲気下でのバイオマスチャー作製と分析から、チャー作製時にCO<sub>2</sub>が存在することがチャーの構造やCO<sub>2</sub>ガス化反応性に対して及ぼす影響を明らかにする

## 2. 実験試料 (材料選定)

- 草本系バイオマスでイネ科の一種: **エリアンサス**
- 春から秋までの短い間に、草丈が約4mになるため、**単位面積当たりの収穫量が多い**
- 立毛乾燥により収穫物の**水分が減少**し保存性が良い
- 草本系バイオマスの中では**少ない灰分量**である



## 3. HeおよびCO<sub>2</sub>雰囲気での熱分解チャー作製

### 実験試料とチャー作製条件

- エリアンサス (草本系バイオマス)
- 赤外線ゴールドイメージ炉 (IGIF) を使用
- 雰囲気ガス: Heに対するCO<sub>2</sub>濃度を0, 20, 50, 100%で300mL/min
- チャー作製温度: 400°C, 500°C, 600°Cの三種
- 昇温速度: 30°C/min (マニュアル制御)
- 冷却開始前にHe雰囲気中で30min保持
- 作製条件の異なる計12種のチャーを作製

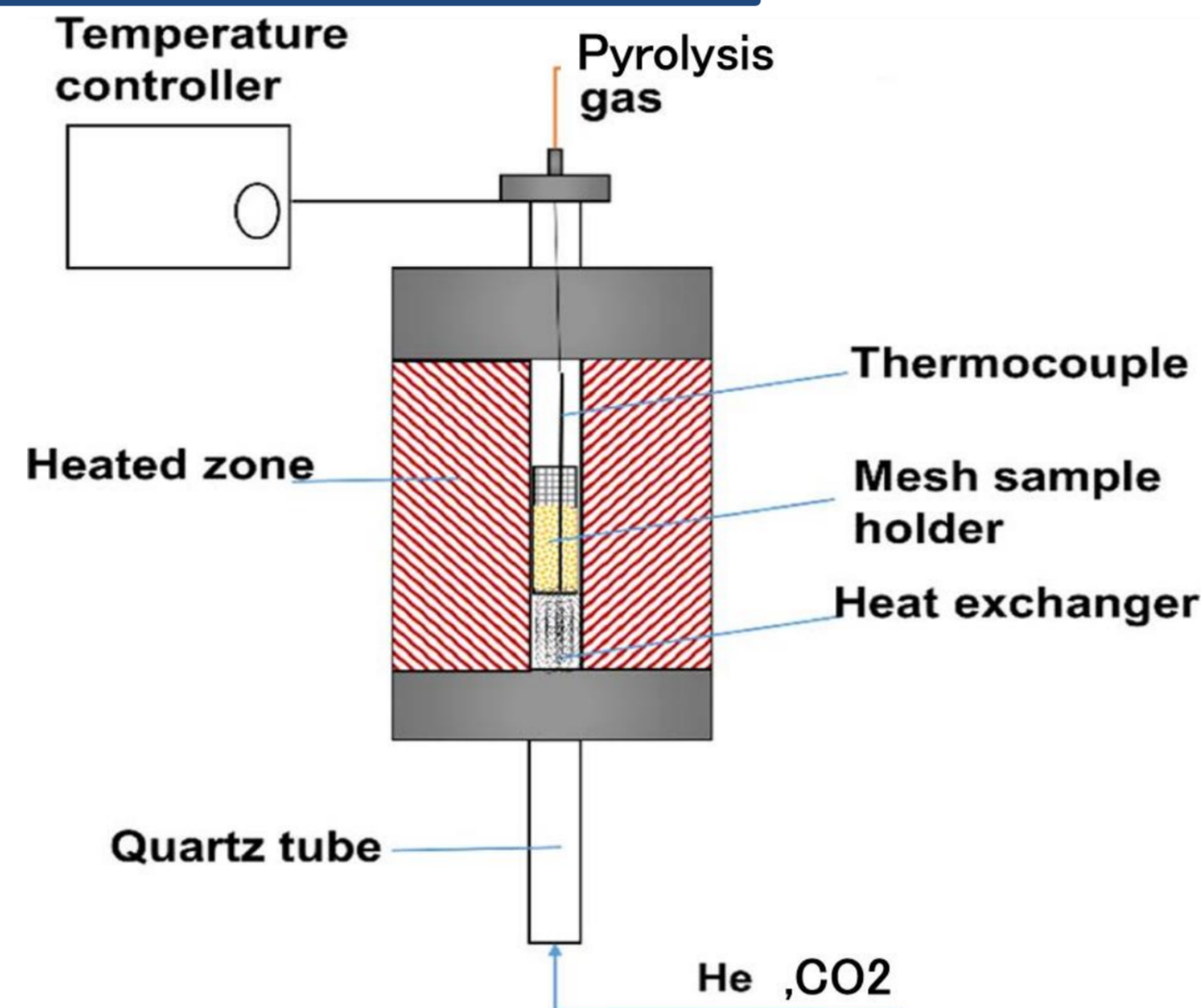


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus

## 4. チャーの性状 (工業分析・元素分析)

Table 1. Proximate Analysis and Ultimate Analysis of chars

sample	400-0	400-20	400-50	400-100	500-0	500-20	500-50	500-100	600-0	600-20	600-50	600-100
Proximate Analysis (wt%, Dry Basis)												
volatile matter	28.16	34.91	28.44	25.78	9.37	9.29	8.12	7.77	5.09	5.58	6.13	6.46
fixed carbon	64.58	59.31	66.21	68.18	82.08	84.19	84.35	84.90	85.54	86.83	84.16	84.57
ash	7.26	5.78	5.34	6.04	8.56	6.52	7.52	7.33	9.36	7.58	9.71	8.97
Ultimate Analysis (% Dry-Ash Free Basis)												
carbon	62.92	59.67	62.89	63.70	68.14	70.77	68.41	68.95	73.08	73.43	72.41	71.97
hydrogen	4.63	4.76	4.60	4.58	3.33	3.54	3.64	3.61	2.61	2.61	2.84	2.81
nitrogen	1.36	1.28	1.26	1.34	1.32	1.26	1.35	1.35	1.34	1.26	1.28	1.30
oxygen	31.09	34.29	31.25	30.38	27.21	24.43	26.60	26.09	22.97	22.70	23.47	23.92

Table 2. Char Yields, HHV, Other Characteristics (Dry-Ash Free Basis) of chars

sample	400-0	400-20	400-50	400-100	500-0	500-20	500-50	500-100	600-0	600-20	600-50	600-100
O/C(molar ratio)	0.37	0.43	0.37	0.36	0.30	0.26	0.29	0.28	0.24	0.23	0.24	0.25
H/C(molar ratio)	0.88	0.96	0.88	0.86	0.59	0.60	0.64	0.63	0.43	0.43	0.47	0.47
HHV(MJ/kg)	22.49	21.01	22.43	22.82	23.10	24.82	23.75	23.98	24.51	24.69	24.53	24.26
char yield(wt%)	49.93	48.37	49.69	48.78	34.43	36.78	34.80	30.81	32.62	30.32	28.57	27.60

- 作製したチャー12種全てに対し工業分析および元素分析を行いチャー性状を評価
- チャー作製温度が高温になるに伴ってチャー全体の収率が減少し、HHVが増加
- 高温で作製したチャーは揮発分が減少し固定炭素分及び灰分が増加
- チャー作製温度の増加に伴い原子比O/CとH/Cで整理したFig. 3で左下に向かう
- 熱分解時においてCO<sub>2</sub>が存在すると、チャー収率を減少させるだけでなく温度の増加に伴いその減少量は増加
- チャー作製温度が高いと作製後に得られるチャー収率は低くなる (600°Cチャーでは400°Cチャーより20%低い)
- He雰囲気で行った時と比較すると、CO<sub>2</sub>を含む雰囲気の方が、チャー収率が減少
- チャーの作製温度が400°CにおいてはCO<sub>2</sub>濃度変化による収率減少は小さいが、600°Cでは8%の差があり、CO<sub>2</sub>の影響が顕著に表れる
- 工業分析・元素分析結果に対しては、チャー作製温度には依存するが、雰囲気CO<sub>2</sub>濃度からは大きく影響を受けない

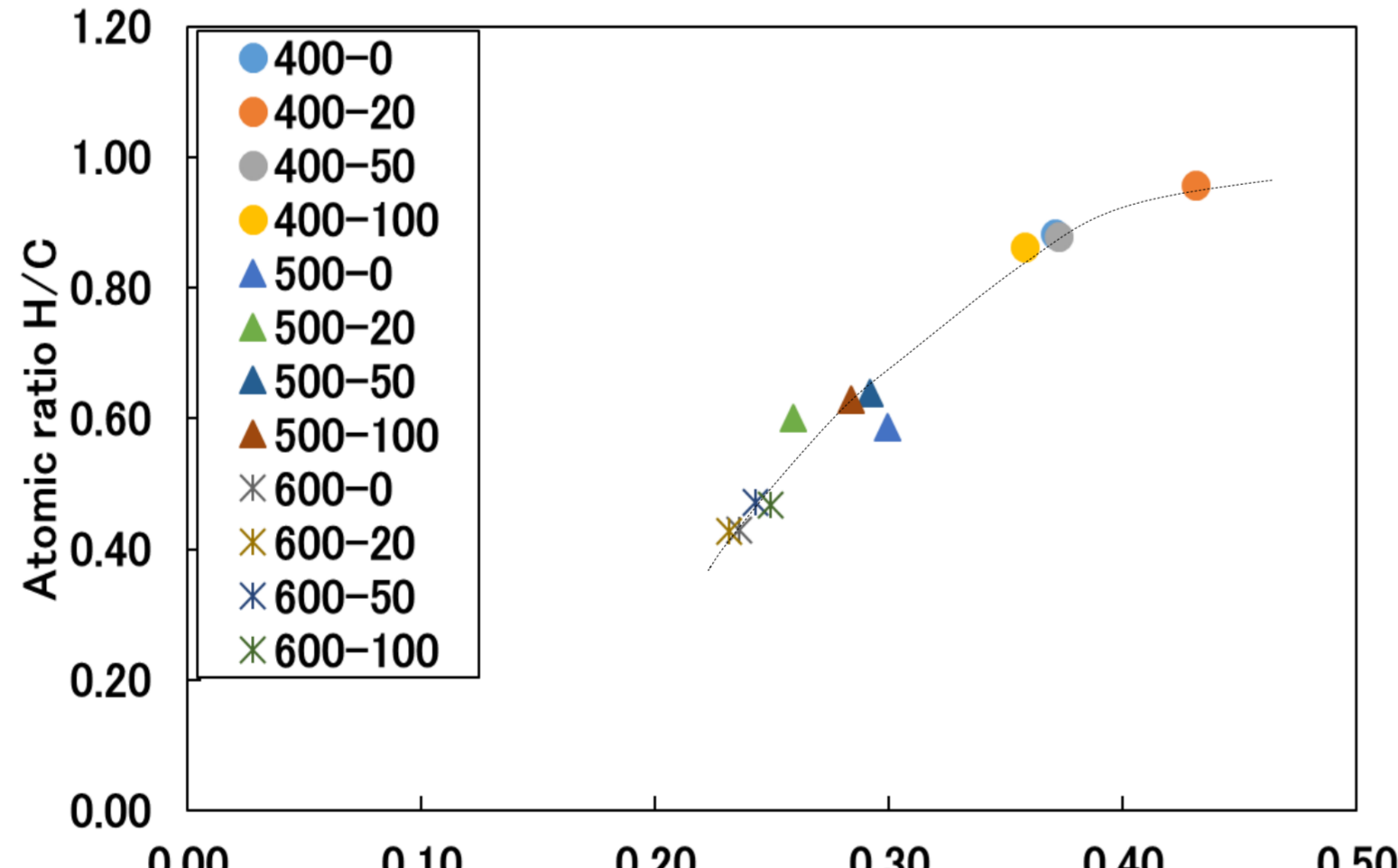


Fig. 3. Van krevelen graph of Erianthus chars

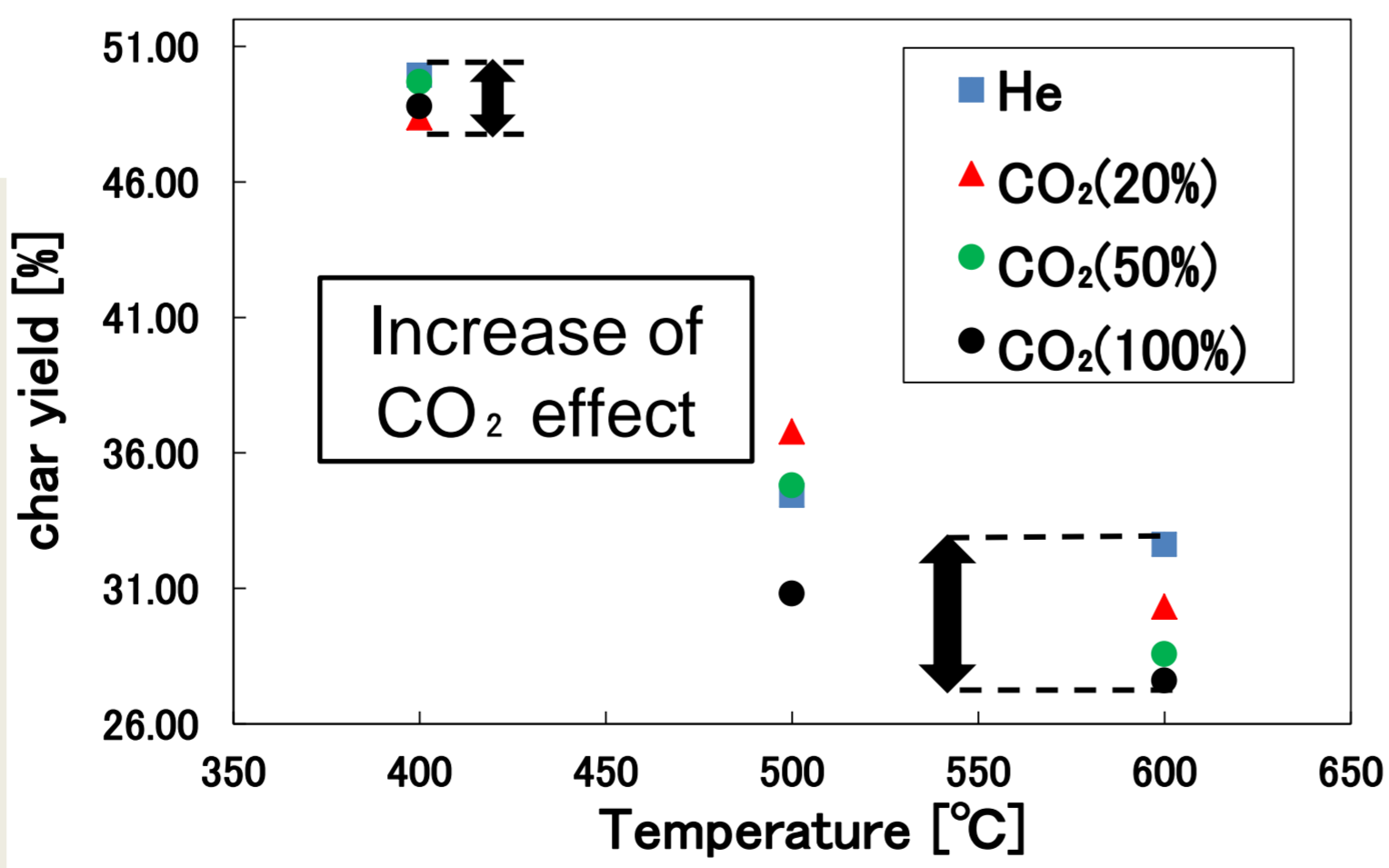


Fig. 4. Char yields along with temperature

## 7. まとめ

- エリアンサスを用いて、バイオマスチャーを様々な条件下で作製 (パラメータ: チャー作製温度、雰囲気CO<sub>2</sub>濃度)
- チャーの性状(工業分析・元素分析結果)からは、チャー作製時の雰囲気CO<sub>2</sub>がチャーに及ぼす影響は大きく表れない
- 高温(600°C)で作製したチャーのCO<sub>2</sub>ガス化において、活性化エネルギーの低下とDTGピークの低温側へのシフトを確認
- TPDによる測定結果から、チャー作製時の雰囲気CO<sub>2</sub>濃度が高いと、容易に脱離可能な活性炭素原子の増加を導きこの効果は高温で作用すると分かった

## 5. CO<sub>2</sub>ガス化実験による反応速度評価

- TG-DTAを使用して作製したチャーを試料としたCO<sub>2</sub>ガス化を行った
- CO<sub>2</sub>雰囲気, 100~1000°Cの温度範囲で等速昇温ガス化
- 3種の昇温速度 (5, 10, 15°C/min) を用いて等速昇温を行い, ある転換率Xに達した時のln(dX/dt)と1/Tのプロットにより活性化エネルギーΔEを算出
- チャーのCO<sub>2</sub>ガス化反応を, Friedman method<sup>[2]</sup>およびKissinger-Akahira-Sunose method (KAS method)<sup>[3]</sup>による反応速度評価

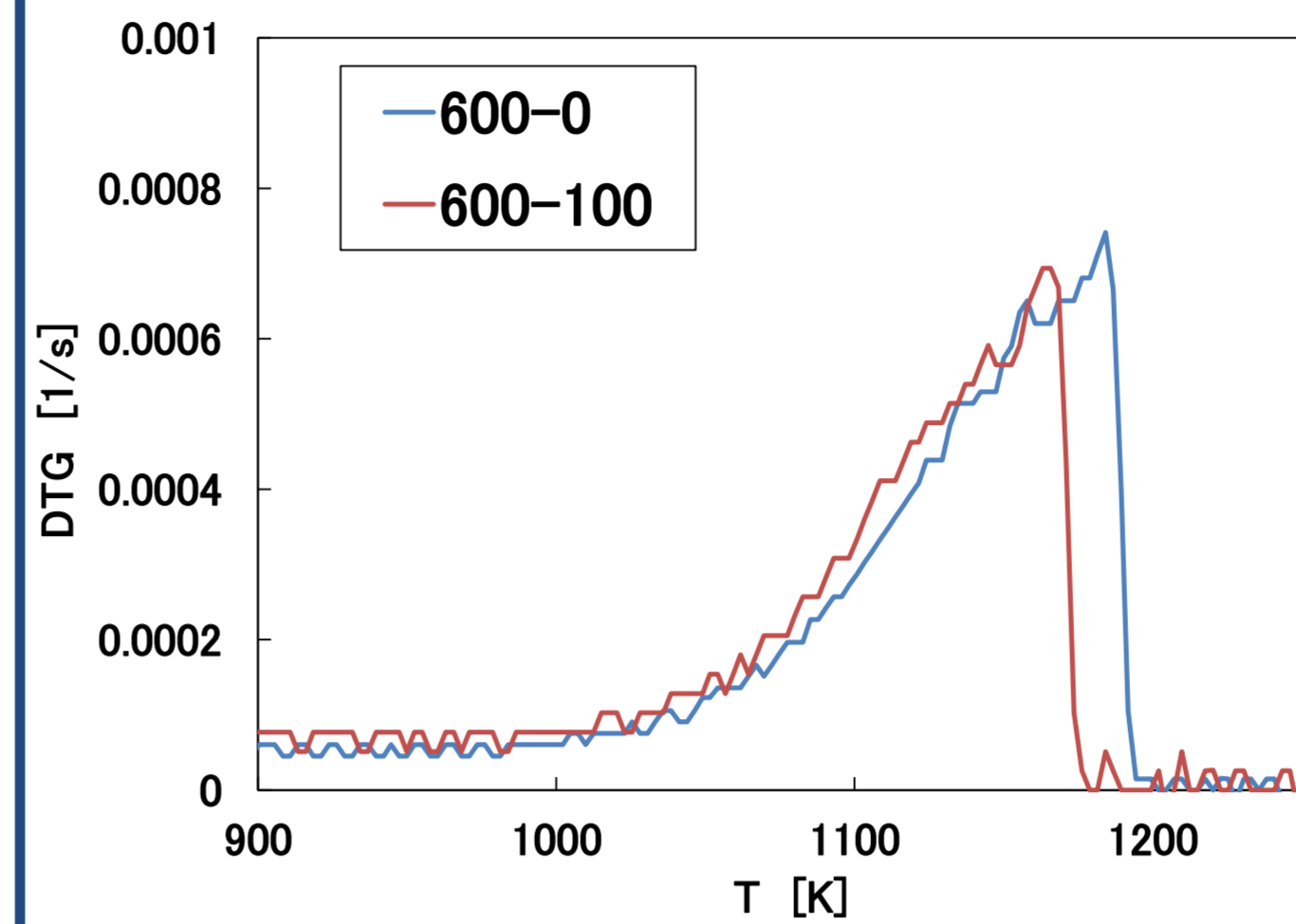


Fig. 5. Variation in conversion rate with temperature

Table 3. Activation energy obtained from experiment results

600-0			600-100		
Ea(kJ/mol)	R <sup>2</sup>		Ea(kJ/mol)	R <sup>2</sup>	
E(0.1)	63.08	0.994	E(0.1)	33.27	0.999
E(0.15)	51.59	0.999	E(0.15)	32.09	0.966
E(0.2)	50.58	0.985	E(0.2)	28.63	0.959
E(0.25)	71.89	0.969	E(0.25)	32.88	0.998
E(0.3)	104.53	0.992	E(0.3)	46.46	0.985
E(0.35)	121.46	0.998	E(0.35)	69.76	0.993
E(0.4)	135.05	1.000	E(0.4)	93.09	0.999
E(0.45)	140.18	1.000	E(0.45)	111.26	0.999
E(0.5)	148.06	1.000	E(0.5)	125.32	1.000
E(0.55)	146.28	0.998	E(0.55)	136.46	1.000
E(0.6)	148.87	0.996	E(0.6)	140.98	1.000
E(0.65)	150.08	0.995	E(0.65)	147.38	1.000
E(0.7)	152.03	0.993	E(0.7)	153.36	0.999
E(0.75)	146.30	0.990	E(0.75)	153.85	1.000
E(0.8)	153.73	0.988	E(0.8)	155.59	1.000
E(0.85)	150.96	0.991	E(0.85)	161.77	0.999
E(0.9)	154.83	0.993	E(0.9)	165.32	0.997
E(0.95)	154.44	0.991	E(0.95)	163.15	0.998
E(average)	122.81	-	E(average)	105.24	-

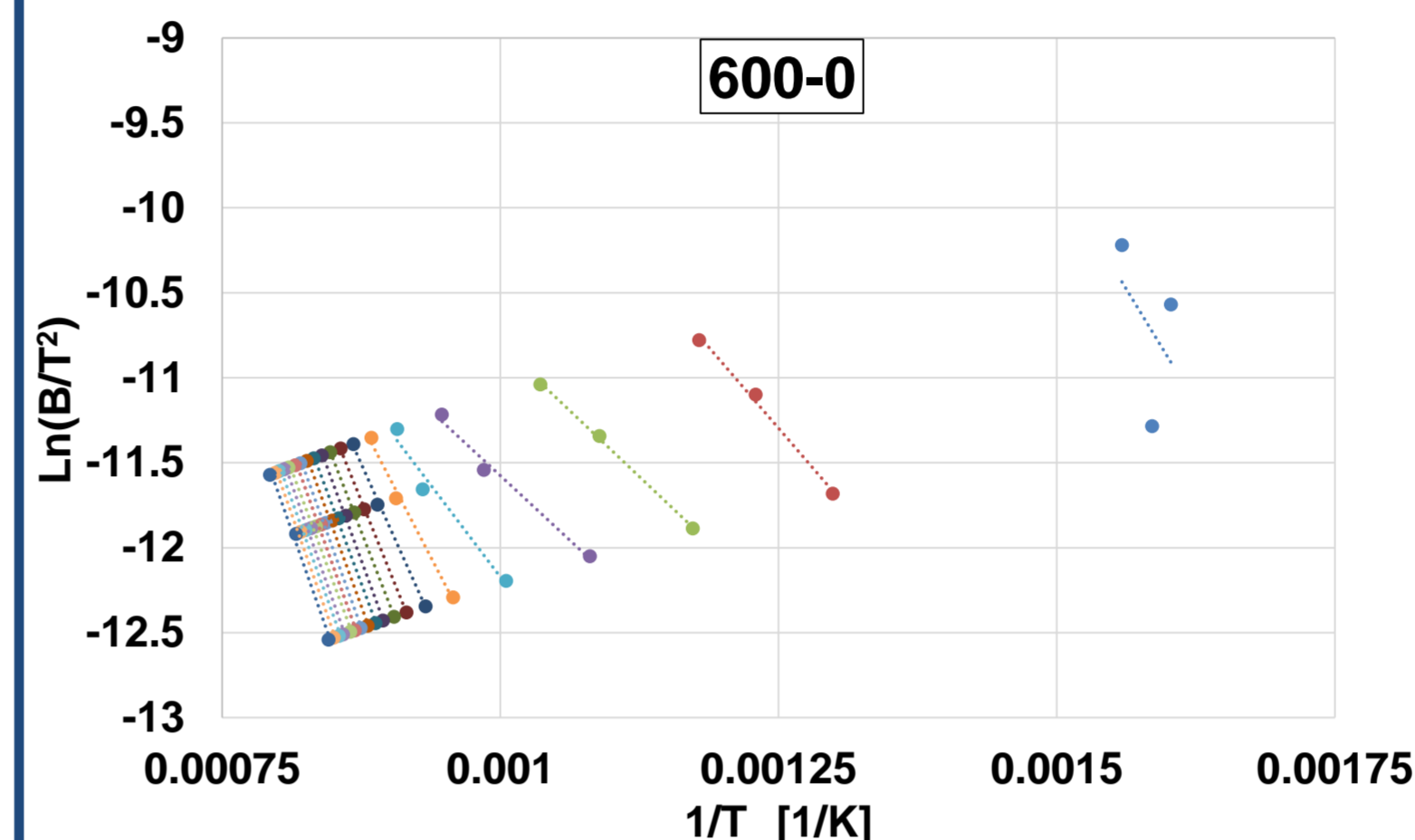


Fig. 6. KAS method for Ea(600-0 char) estimation

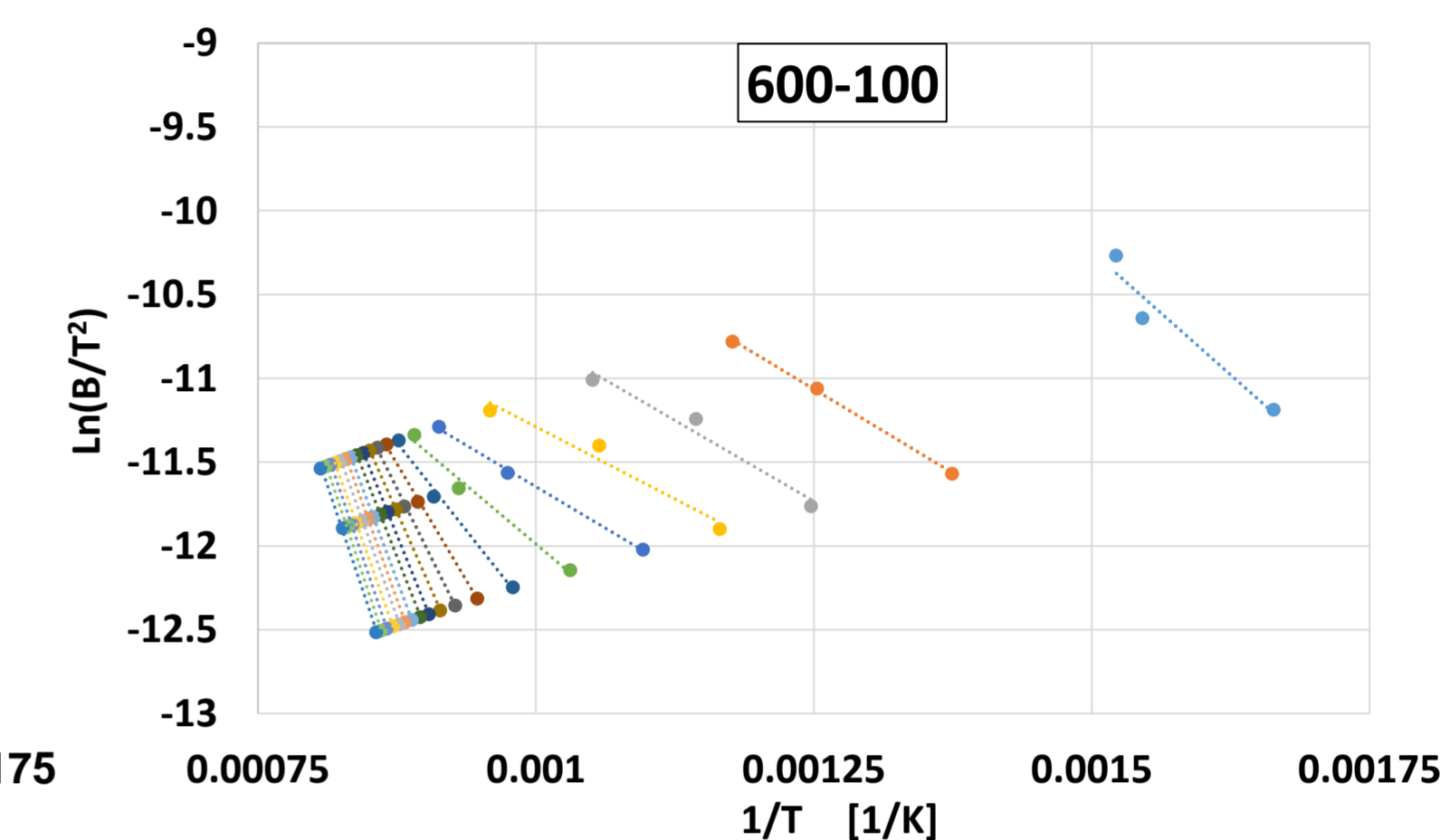


Fig. 7. KAS method for Ea(600-100 char) estimation

- KASにおいて活性化エネルギーの平均値がCO<sub>2</sub>濃度増加に伴い小さくなり、チャーのガス化時の温度依存性が小さくなる [Fig. 6, 7, Table 3] β: 昇温速度
- CO<sub>2</sub>濃度が100%の雰囲気で作製したチャーのガス化を行う事で、He雰囲気で作製したチャーに比べて、DTGピークが低温側にシフト [Fig. 5]

## 6. TPDによる脱離ガスの測定

- TPD (Temperature-programmed desorption) 法<sup>[4]</sup>を用いてチャー表面に吸着しているガスを脱離させて表面の情報を得る
- 様々な条件下で作製したバイオマスチャーを粉碎し、試料10.0mgをTG-DTAでHe雰囲気中室温から900°Cまで昇温
- 昇温する際の脱離ガス (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) を50°C間隔で1mLずつ採取しGC-MSを用いて分析
- 全てのチャーのCO<sub>2</sub>及びCOの脱離量において、室温~600°Cの温度範囲で温度の増加に伴い脱離量が増加し、700°C付近でわずかに減少する傾向は変わらない [Fig. 8, 9]
- 600°Cで作製したチャーにおいて高温 (900°C付近) でCO<sub>2</sub>とCOの脱離量が増加するのに対し400°Cのチャーでは減少 [Fig. 8, 9]
- どのチャーにおいてもチャー作製温度以下の温度範囲では、COの脱離量はCO<sub>2</sub>の脱離量の約1/3程度 [Fig. 8, 9]
- CH<sub>4</sub>の脱離量はCO<sub>2</sub>やCOと比べて極めて少なく、600°C~700°C付近で微量に検出されるがほぼ0に等しい (<0.05 μmol/mg)
- チャー作製温度以下の脱離ガスに着目すると、CO<sub>2</sub>とCOの脱離量は600°Cで作製したチャーの方が400°Cのチャーに比べて少ない
- 400°Cで作製したチャーにおいて、400°C以下の温度範囲では、作製時の雰囲気CO<sub>2</sub>濃度に依らず脱離するガスの量は同程度で差が生じない [Fig. 10]
- チャー作製が600°C且つCO<sub>2</sub>雰囲気の場合、600°C以下の温度範囲でHe雰囲気のチャーよりも脱離量が多い (CO<sub>2</sub>, CO共通) [Fig. 11]

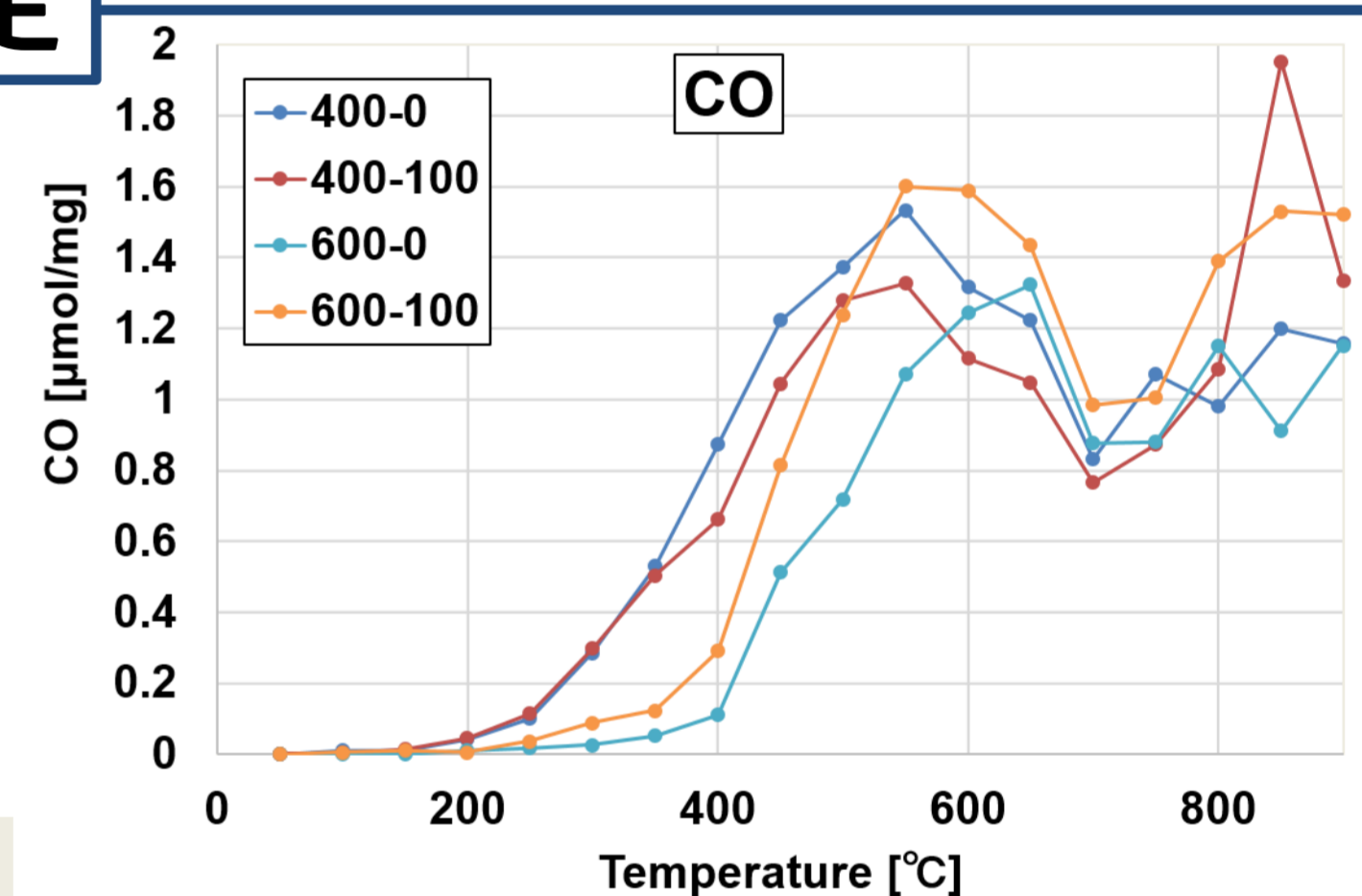


Fig. 8. CO profile during TPD over the char samples

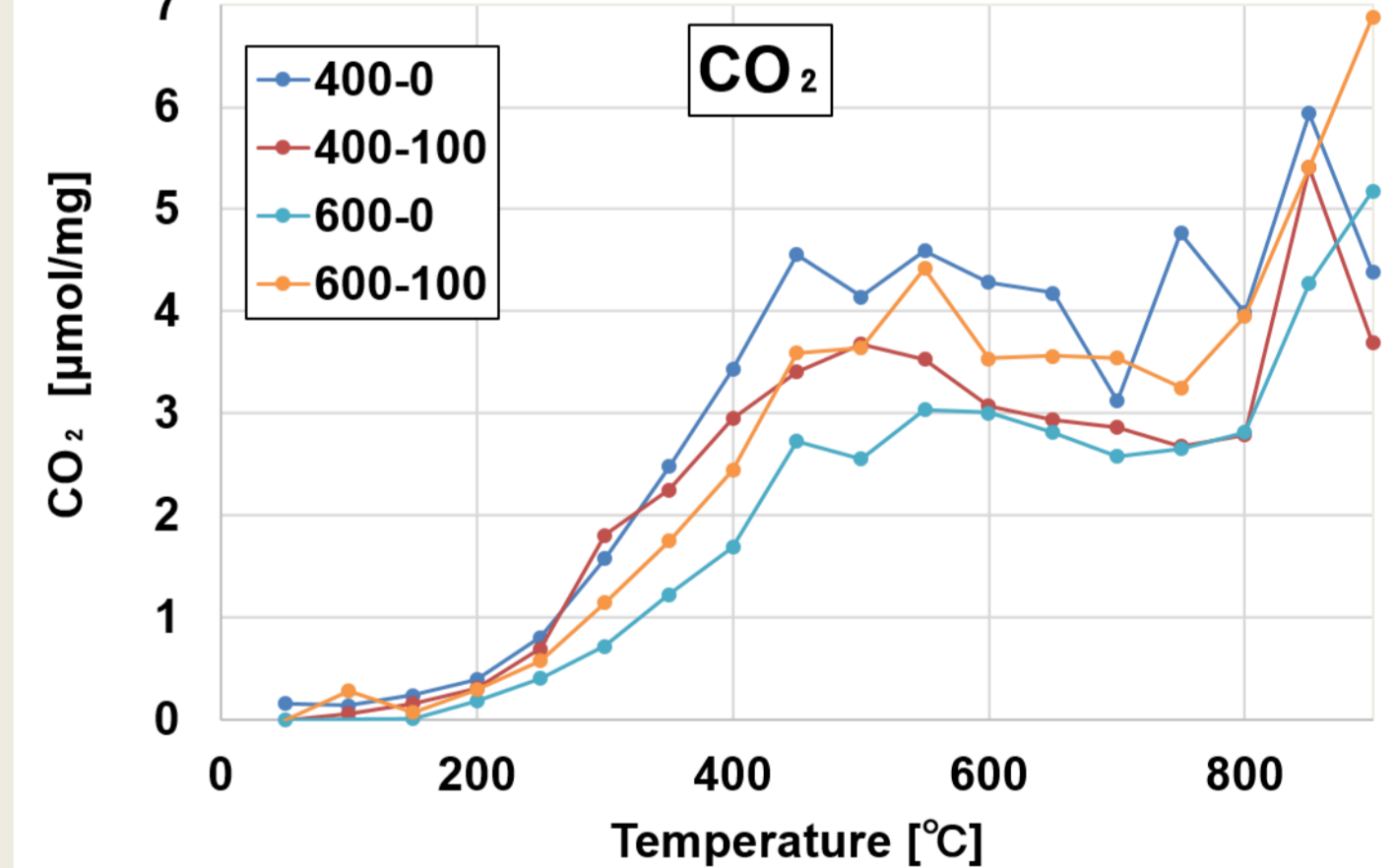


Fig. 9. CO<sub>2</sub> profile during TPD over the char samples

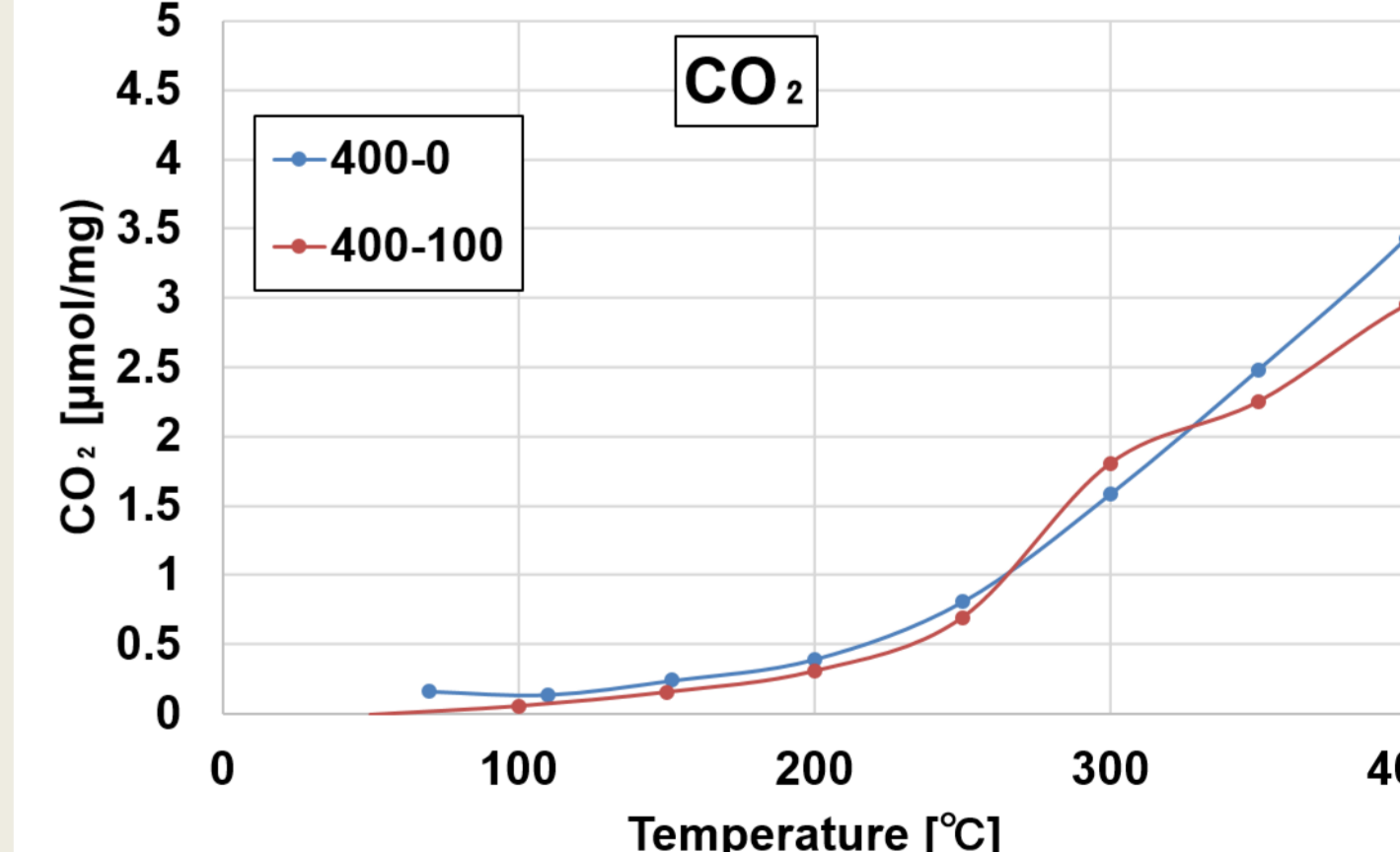


Fig. 10. CO<sub>2</sub> desorption on 400°C chars

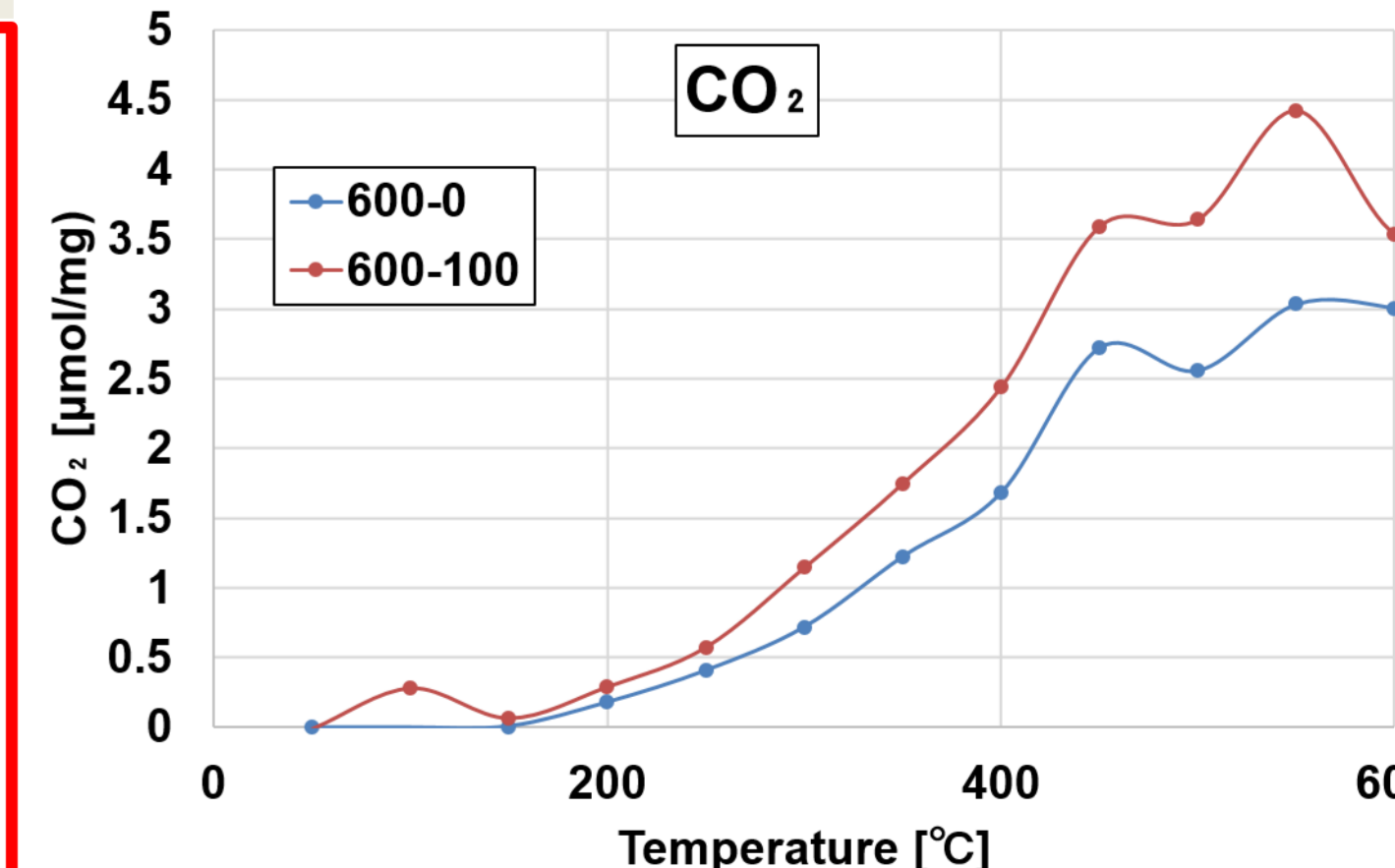


Fig. 11. CO<sub>2</sub> desorption on 600°C chars

- チャー作製をCO<sub>2</sub>雰囲気で行うと、高温域 (600°C) で作製した場合にはHe雰囲気で作製するより多くの脱離ガスを生じさせ、チャー表面から容易に脱離出来る活性炭素原子が多く存在
- ただしこのチャー作製時の雰囲気CO<sub>2</sub>濃度の影響は、作製温度が高温 (600°C) の場合のみ表れ、低温 (400°C) で作製した場合には影響しない

参考文献: [1], <https://www.nikkei.com/news/image-article> (JX日鉱日石エネルギー提供)  
 [2], Friedman, J. Polym. Sci. C Polym. Symp; 6, 183-195, 1964.  
 [3], Kissinger, Anal. Chem; 29, 1702-1706, 1957.  
 [4], Chamseddine, Guizani et al., Energy; 112, 133-145, 2016.  
 [5], Harry M, Activated carbon, 2006.