

研究成果報告書

研 究 題 目		タールのクラッキングによる発熱反応を利用した 廃プラスチックの低温油化+ガス化装置の開発	実 施 年 度 H25-26 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院理工学研究科機械工学専攻	
	氏 名	田之上 健一郎 印	
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>3. 11 以来、これまでに原子力発電に頼ってきた日本のエネルギー事情は、大きな転換期を迎えつつある。太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスといった再生可能エネルギーは、平成 24 年 7 月 1 日からはじまった固定価格買取制度により、今後、その需要が増加していくものと考えられる。そのうち、未利用森林による木質バイオマスエネルギー生成に高い関心が寄せられている。我が国において、バイオマスエネルギーを導入する場合、バイオマスの集積量、エネルギー需要量に見合った小規模かつ高効率なガス化設備の普及が不可欠であると思われる。</p> <p>一方、日本で排出されるプラスチックは、年間 945 万トン(2010 年)である。そのうち、油化/ガス化、コークス原料化、廃棄物発電、熱利用焼却などとして、約 77%の廃プラスチックが有効に利用されている。残りの 23%の廃プラスチックは、単純焼却されるか埋め立てられており、これは、東京ドームの体積が、わずか 20 日で満杯になる量に匹敵する。</p> <p>本申請は、木質バイオマスのガス化時の化学反応特性をフルに利用し、さらには、プラスチックの燃料油化+ガス化も同時に行うという、これまでにない低温操作可能な新しい熱分解装置を提案するものであり、実行されることにより、エネルギー問題、ごみ処理の問題の両方を解決するためのブレークスルーになることは間違いない。</p> <p>本申請では、二重構造を有した熱分解炉を用いて、発熱反応が現れる木質バイオマスの熱分解と吸熱反応であるプラスチックの熱分解を同時に行い、バイオマス種、プラスチック種、外部熱源の設定温度、熱分解率に及ぼす影響について、検討することを目標としている。</p> <p>本申請を遂行するうえで、木質バイオマスの発熱・吸熱反応をともなう熱分解過程を理解することは非常に重要である。木質バイオマスは、通常、セルロース、ヘミセルロース、リグニンといった主要成分から構成されていることは理解されているものの、それぞれの熱分解挙動、熱伝導、ガス生成過程について詳細に検討された例はほとんどない。また、熱分解プロセスを検討するうえで数値シミュレーションが有効であるが、セルロースを主成分と仮定して、リグニンやヘミセルロースの影響を無視したものがほとんどである。</p> <p>以上の背景をもとに、本研究では、1. 主要構成成分の含有量の異なる木質バイオマス粒子（ミズキ、パームカーネルシェル(PKS)) の熱分解実験、2. 主要構成成分ごとの熱分解実験および反応熱測定実験をおこなった。さらに、ヘミセルロースが多い竹について半炭化（トレファクション）実験をおこない、数値シミュレーションとの比較を行った。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

1) 主要構成成分の含有量の異なる木質バイオマス粒子（ミズキ, PKS）の熱分解実験

図1にバイオマス粒子中心温度の経時変化を示した。ホロセルロース含有量の多いミズキの熱分解（青色）は、650 K 付近の吸熱反応から 750 K 付近の発熱反応に移り変わることがわかった。一方、リグニン含有量の多いパームカーネルシェルの熱分解は、発熱反応が支配的となることが分かった。熱分解中に観察された化学反応について、吸熱反応はバイオマスの分解反応、発熱反応はタールのクラッキングによる再チャー化的反応に依存していることが予想された。

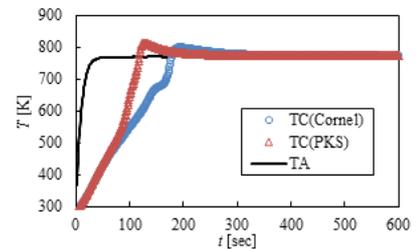


図1 バイオマス粒子温度の経時変化

2) 主要構成成分ごとの熱分解実験および反応熱測定実験

図2にセルロースを試料とした場合の示差熱量測定結果を示す。これより、試料温度 T が上昇すると、 $327\text{ K} < T < 462\text{ K}$ で吸熱挙動が観察された。また $T = 589\text{ K}$ で吸熱挙動のピークを迎えた。その後、 $T = 615\text{ K}$ で発熱のピークを観察した。また $T > 650\text{ K}$ において右肩上がりに変化し、 $T = 700\text{ K}$ 付近において発熱挙動が示された。図2の結果から慣例に従って基準線を引き、曲線と基準線間を積分すると、反応熱が得られる。各物質の反応熱の測定結果を表1に示した。これより、いずれの物質も吸熱→発熱となっており、セルロースは吸熱反応支配、リグニンおよびキシランは発熱反応支配となることが分かった。

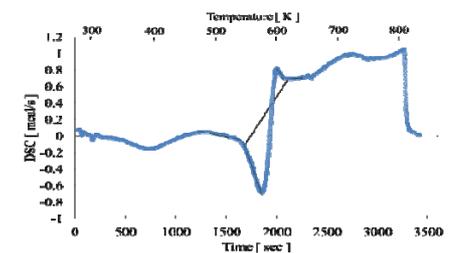


図2 セルロースの示差熱量の経時変化

表1 各物質の反応熱測定結果

	温度, T [K]	反応熱, ΔH [kJ/kg]
セルロース	560 < T < 607	-125.8
	607 < T < 638	+22.60
リグニン	491 < T < 549	-62.88
	549 < T < 682	+127.1
キシラン	371 < T < 477	-56.38
	477 < T < 602	+245.0

3) 竹の半炭化（トレファクション）実験および数値シミュレーション

図3に粒径0.5 mm以下の竹粉トレファクション時の局所温度の時間変化およびガス発生量の時間変化を示す。青色プロットは実験結果であり、赤線は反応熱を考慮した数値シミュレーション結果を示す。図3a)の実験結果より、粒子サイズによって昇温速度に違いがみられるものの、いずれの場合も定常温度より高くなる発熱挙動が観察された。また、ガス発生量の実験結果（図3b)をみると、いずれの粒子の場合も $t = 45$ 分で最大となることが分かった。充填質量が多い small の場合、約 90 分まで約 0.2 L/min を保持し、以降、急激に減少することが分かった。一方、充填質量が少ない大粒子の場合、ピーク以降、急激に減少することが分かった。また数値計算結果は、実験結果を概ね再現できるものの、発熱挙動を示す領域でより低温となっていることがわかった。その結果、ピーク以降のガス発生を説明することができなかった。ガス発生による対流を組み込んだシミュレーションを実施する予定である。

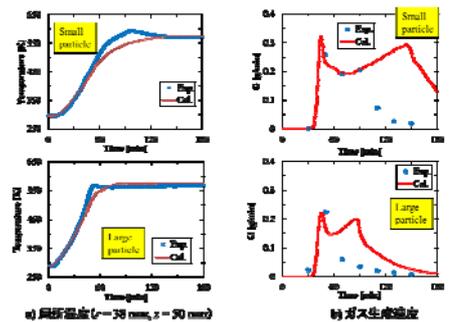


図3 竹粉トレファクションにおける温度およびガス発生量の経時変化

申請時の目標の一つであるバイオマスの発熱・吸熱挙動を明らかにするとともに、シミュレーションの予測精度もかなり向上した。今後、プラスチックとの熱交換型反応器による検討を行う予定である。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

1) 備品について

バイオマスの熱分解時の吸熱反応，発熱反応をとらえ，また，充填層での熱移動を把握するために，データロガーおよびデータ処理ソフトを購入した．また，木球や木板などのバイオマス試料の示差熱量を測定するために，試料の微粉化が必要であり，凍結粉碎機を購入した．

2) 消耗品について

窒素ガス中の熱分解を実施するために，ステンレス配管，ポリウレタンチューブ，コネクタなどを購入した．さらに，急速熱分解実験を行うための配管加工も山口大学工作工房で行った．単一粒子あるいは主要構成成分粉末の熱分解中の温度計測およびトレファクションによる温度分布計測のために熱電対およびコンプレッションフィッティングを購入した．反応器から出たガスの急激な凝縮を防ぐためにリボンヒーター，サーモスタットを購入した．バイオマス試料として，木球，ヒノキ，キシラン，セルロース，リグニンなどを購入した．熱分解を行うために，窒素ガスを購入した．

3) 旅費について

木質バイオマスの熱分解実験およびシミュレーションで得られた成果報告のために，学会に計6回参加した．

4) 論文掲載料

日本エネルギー学会誌へ投稿した論文の掲載料を計上した．

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

木質バイオマスは，一般に，セルロース，ヘミセルロース，リグニンの3つの主要成分と熱分解に寄与しない水分および灰分から成り立っている．ガス化発電，あるいは，半炭化のように固形燃料化を目指すうえで，反応装置の設計指針を提案することは非常に重要である．本研究では，従来にない，主要構成成分ごとの熱分解過程の熱・物質移動現象について実験的に考察し，数学モデルを用いて説明できることを明らかにした．また，本申請の主要テーマの一つであるプラスチックからの油化実験は，現在データ取得中であり，今回明らかになった吸熱・発熱挙動を用いて，特に発熱反応が有効とみなされたヘミセルロースを多く含むバイオマスを外管側に，プラスチックを内管側に投入した新たな実験を行い，実用化を目指して検討していく予定である．

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表（国内会議 全13件）

1. 田之上健一郎ら，“木質バイオマスの熱分解中における熱伝導およびガス生成” 粉体工学会 2015年度 春期研究発表会（2015年5月19日、千代田区）
2. 田之上健一郎ら，“竹粉充填層の過熱水蒸気熱分解における熱伝導およびガス生成に関する研究”，日本機械学会中国四国学生会 第45回学生員卒業研究発表講演会（2015年3月5日、東広島）
3. 田之上健一郎ら，“木質バイオマスの主要構成成分が熱分解中の伝熱特性およびガス発生に及ぼす影響”，第10回バイオマス科学会議（2015年1月14日、筑波市）
4. 田之上健一郎ら，“発熱反応をともなう竹粉末のトレファクションにおける熱伝導およびガス発生”，第10回バイオマス科学会議（2015年1月14日、筑波市）

学会発表（国際会議）

1. K. Tanoue, et. al “Influence of Main Components of Woody Biomass on Fast Pyrolysis,” 821-c, *2014AIChE Annual Meeting*, Nov.16-21, Atlanta, USA (2014)
2. K. Tanoue et. al, “Influence of Lignin Content on Heat and Mass Transfer during Fast Pyrolysis of Single Biomass Particle”, *Proc. of the 2nd International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (CDROM)*, Jun. 3-5, Kuala Lumpur, Malaysia (2014)
3. K. Tanoue et. al. “Study on the heat transfer characteristic and gas generation in torrefaction of bamboo powder”, *Proc. of the 2nd Joint Conference on “Renewable Energy and Nanotechnology” (CDROM)*, pp.1-4, Kanchanaburi, Thailand, 2014年12月 22日
4. K. Tanoue et. al. “Exothermic reaction and endothermic reaction during pyrolysis of a wood biomass particle”, *Proc. of the 2nd Joint Conference on “Renewable Energy and Nanotechnology” (USB)*, pp.1-4, 東広島, 2013年11月 25日
5. K. Tanoue et. al “Endothermic and Exothermic Reactions During Pyrolysis of a Woody Biomass Particle,” 821-c, *2013AIChE Annual Meeting*, Nov. 3-8, San Fransisco, USA (2013)

学術雑誌

1. K. Tanoue et. al, “Measurements of Temperature and Gas Generation during Fast Pyrolysis of Single Biomass Particle”, *日本エネルギー学会誌*, 93- 9 pp. 931-935(2014)