

高温過熱水蒸気を用いた草本系バイオマスの 完全ガス化による水素製造

山田 修*

藤井 淳**, 中村 幸子**, 丸尾 淳平***, 松本 弘司****

Generation of Hydrogen Gas by Gasification of Biomass with Super-heated Steam

YAMADA Osamu

FUJII Atsushi, NAKAMURA Sachiko, MARUO Junpei and MATSUMOTO Hiroshi

1 はじめに

1-1 燃焼合成による多孔質体合成について

一般的に燃焼した後は、何らかの化合物が合成される。例えば木材を燃やした場合には二酸化炭素や水蒸気が形成されるが、ガス状態で放散し固相としては得られない。一方、物質合成の立場から燃焼を見た場合、もし生成物が気化せず固相として得られるならば、経済的で効率の良い化合物合成方法となる。なぜなら与えなければならないエネルギーは着火の時だけであり、一度燃焼反応が起こると自発的に進行するため、合成に際して通常行われる電気炉等を用いた外部加熱が不要になるためである。また、燃焼は高速反応であるため、化合物が秒単位という短時間で合成される。このように「燃焼合成」は燃焼反応の一種であるが、従来の気相を主体とした燃焼と区別するため、化合物が凝縮相（固相）として得られる場合の燃焼を特に指している。燃焼合成の中で、原料の一つとして窒素や炭素、ホウ素、珪素を用いた場合には、窒化物や炭化物、ホウ化物、珪化物といった、いわゆる高融点非酸化物セラミックスが得られ

平成18年3月16日 原稿受理

* 大阪産業大学 工学部交通機械工学科

** 株式会社栗本鐵工所

*** 株式会社オーエスユー

**** 大阪産業大学 工学部交通機械工学科

る。またアルミニウムを用いた場合はアルミナイドと総称される金属間化合物となり、遷移金属同士では形状記憶合金として有名なNiTi等が含まれる。このように化学反応熱を有効に利用して、構成元素の粉末混合体から化合物を直接合成する燃焼合成法により、すでに300種類以上の化合物が合成されている^{1)~4)}。

1-2 高温過熱水蒸気発生と利用分野について

通常の水蒸気温度が100℃であることに対して、この水蒸気をさらに加熱した気体を過熱水蒸気と呼んでいる。飽和水蒸気とは性質が大きく異なり、高温ガス的一种として取り扱われる。例えば、300℃の過熱水蒸気の持つ内部エネルギーは、同温度の窒素ガスのそれに比べて6倍程度大きい。これは水の気化潜熱が、他の液体に比べて特異的に大きいことに起因している。このため反応場として利用した場合、窒素などの気体を用いるよりも過熱水蒸気の方が化学反応を起こさせるドライビングフォースが大きいことになる。この特徴を利用して、高温過熱水蒸気を用いた様々な用途開発が模索されており、バイオマスの水蒸気改質もその1つである。この過熱水蒸気を作り出すために、金属や耐熱合金が発熱体として用いられる場合が多い。しかし800℃を越える温度の水蒸気は活性な状態であり、これらにさらされた金属ヒータやカーボン発熱体は短時間で腐食される結果、その寿命に大きな問題点を抱えていると共に、800℃を超える高温化が困難であった。

1-3 バイオマスエネルギーについて

19世紀は石炭の世界、20世紀は石油の世界、そして21世紀は水と水素の世界と言われている。地球温暖化対策としてCO₂の削減（数値目標）を盛り込んだ京都議定書が2005年2月に発効された。これ以降、京都議定書には法的拘束力が発生し、批准国128カ国には同議定書の規定を履行する義務が生じる。一方、国内では2002年6月に安定供給・環境保全・市場原理の導入を目指して「エネルギー政策基本法」が制定された。また2003年4月から「電気事業者による新エネルギー等に関する特別措置法」が施行され、環境配慮型のエネルギーから製造される電力の一定量の利用を義務づけている。この環境配慮型のエネルギーには、太陽光・風力・中小水力・地熱に加えてバイオマスが含まれている。我々は、脱化石燃料を目指して、さまざまなクリーンエネルギー世界を築く必要性に迫られている。バイオマスエネルギーは、石油・石炭などのいずれ枯渇する化石燃料に替わる再生可能エネルギーと位置づけられるもので、繰り返し発生している現象のなかから得られる自然エネルギーである。特に木質系バイオマスは膨大な賦存量があり、成長時に大気中の二酸化炭素を吸収固定するため、大気中の二酸化炭素を増加させないカーボンニュートラルなクリーンエネルギーである。しかしながら、木質系バイオマスは広く薄く分散して存在しているため、経済的に収集する手段がなく、それらを燃料として

利用した大規模設備の設置は困難である。このような木質系バイオマスの有効利用を図るためには、その集積量に見合った小規模で高効率なエネルギー転換技術の開発、普及が不可欠である。そこで、木質系バイオマスの高効率エネルギー転換技術の確立を目指し、高温過熱水蒸気による草本系バイオマスの完全ガス化について実験を行った。

2 結果と考察

2-1 燃焼合成

今回、NiとAlを1：1のモル比で混合して成形体を作成した後、空气中で燃焼合成を行うことによりNiAl金属間化合物の多孔質ペレットを秒単位で得ることができた。図1に、得られたNiAl金属間化合物の電気抵抗率の温度変化を示す。金属と同様の $10^{-4}\Omega\text{cm}$ オーダーであり、温度と共に電気抵抗率が大きくなる正特性を有している。この結果、アルミナド金属間化合物は酸化物セラミックスには無いような金属並の導電性を有していることが分かった。また燃焼合成で得られたNiAl金属間化合物多孔質体の相対密度を測定した結果、気孔率がおおよそ50%程度であり、平均細孔径が50ミクロン以下の連続した空孔を有していた。製造方法として燃焼合成という高温反応を用いるため、生成した金属間化合物の一部が熔融する結果、粒子同士が融着した特異な3次元網目構造を示すものと考えられる。高温反応により滑らかな

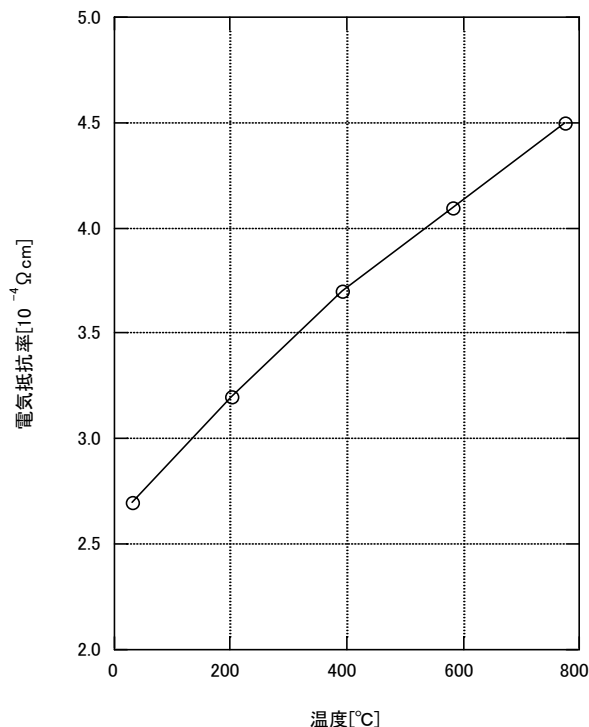


図1 燃焼合成したNiAlの電気抵抗率の温度変化

壁面を持つ細孔がつながる結果、多孔質体が優れた毛細管現象を示し、各種液体を高速で吸い上げるといった特性の発現が期待できる。

2-2 燃焼合成NiAlヒータによる高温過熱水蒸気発生

燃焼合成で得られるNiAl多孔質体は、金属並の導電性や特異な3次元スケルトン構造を有する多孔質体に加えて、軽量であり良好な耐熱・耐食性を有するため、これらの特徴を活かした燃料電池部材や電解水用電極、各種触媒に加えて、耐熱・耐食性に優れた発熱体など広範な利用を検討してきた。今回、燃焼合成したNiAl金属間化合物ペレットを高周波加熱用ヒータとして用いることにより、高温過熱水蒸気発生システムを検討した。NiAl多孔質体ペレットを石英管チューブに充填して、周囲に配置した誘導コイルにより高周波加熱を行い、下部から100℃の低温飽和水蒸気を導入した場合、高温化した多孔質体ペレットの隙間を通る際に水蒸気が急速加熱される結果、石英管チューブの上部出口において800℃以上の過熱水蒸気を発生させることができた。図2は、高周波誘導コイルによって石英管チューブの中に充填されたヒータペレットが加熱されている様子を示しており、上部出口から無色透明の850℃過熱水蒸気が発生している。興味深い現象として、300℃～500℃程度の過熱水蒸気を発生させた場合は、出口上方で冷却されて微細水滴（白煙状のいわゆる湯気）に戻るものの、600℃以上の高温過熱水蒸気の場合は、湯気にならず無色透明のまま空气中に拡散してゆく。低温の過熱水蒸気で

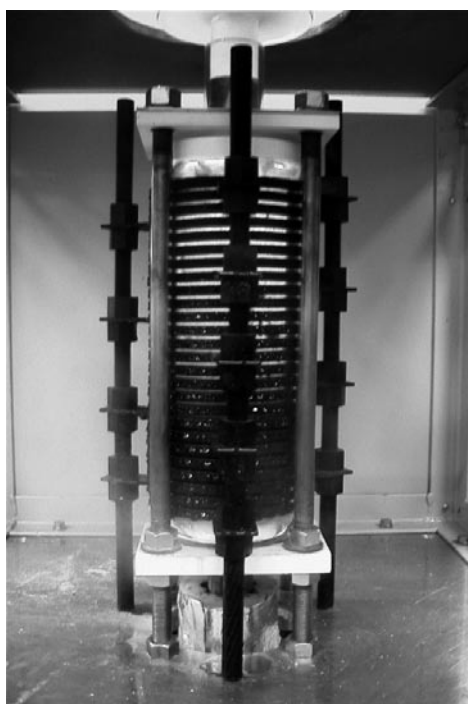


図2 石英管内部に充填したヒータペレットの高周波加熱

はH₂O単分子とならず、分子間結合したクラスター状態に留まるため冷却時に再結合して湯気に戻ると考えられる。一方、高温の過熱水蒸気はクラスター結合をバラバラに解離できるほどの熱エネルギーが与えられる結果、H₂O単分子ガスとなり、そのまま空気中に拡散するため、湯気にもどらないと考えられる。

過熱水蒸気を発生させる既存技術として、(1)バーナーに水や水蒸気を混合添加する方法、(2)金属パイプ中を流れる水蒸気を外側から電気炉やバーナーなどで加熱する間接加熱方法、(3)パイプ中に金属ヒータを設置して通電や誘導加熱した後に水蒸気を導入する方法、(4)金属パイプ中に水蒸気を流し、金属パイプ自体を通電や誘導加熱する方法などが挙げられる。(1)は、高温化が容易なもの、バーナーの燃焼ガスが混入するため純粋な過熱水蒸気が得られない。また(2)は間接加熱方式のため熱効率が悪く昇温に時間がかかり、温度制御も正確に出来ないという問題点を有しており、(3)と(4)は発熱体が金属であり温度変化に伴う熱衝撃による耐久性や、高温での耐腐食性の点で問題を抱えている。(2)~(4)の過熱水蒸気発生方法は、いずれも図3の左側に示されるようにボイラー等で発生させた低温水蒸気を再加熱する2段階方式である。このように水から直接、過熱水蒸気にならないため、装置自体が大きくなることに加えて、エネルギー効率も悪かった。また再加熱装置に用いられるヒータの耐熱・耐食限界から800℃以上の高温過熱水蒸気発生が困難であった。我々は、燃焼合成で得た導電性多孔質体を利用することにより、図3の右側に示されるように、従来の概念を大きく変えた新しい高温過熱水蒸気発生システムを開発した。特徴として、「省エネルギー」「急速加熱」「容易な温度コントロール」「システムの大幅な簡略化とコンパクト化」「耐久性の向上」「1000℃以上の高温過熱水蒸気の発生が可能」など多くの利点を持っている。このように、新しい1段方式は、従来技術と本質的に異なり、導電性を有する金属間化合物多孔質体中を毛細管現象により自然に吸い上げられた水

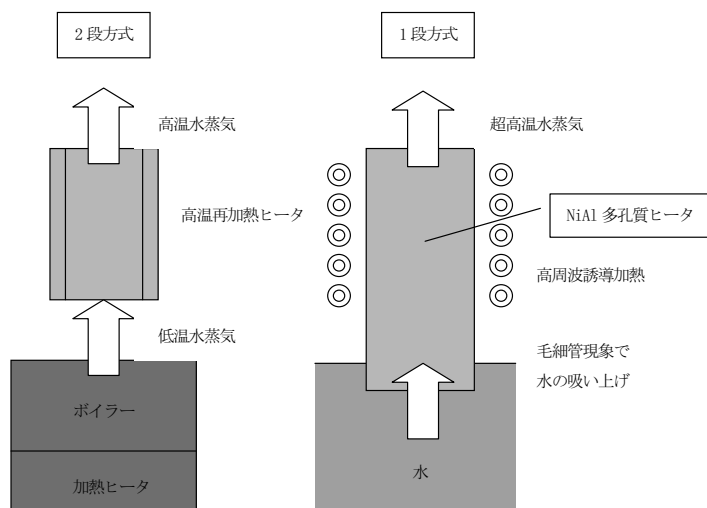


図3 新しい1段階方式の高温過熱水蒸気発生技術

を、直接的に高温過熱水蒸気にできる方式であることから、ボイラー不要に加えて、1000℃の高温過熱水蒸気が得られるようになった。

2-3 高温過熱水蒸気によるバイオマスから水素製造

温度を上げてバイオマスの熱分解によるガス化では、その熱源として燃焼ガスを用いることが多い。改質を行うために、この燃焼ガス中に水蒸気を添加するのが一般的であり、空気と燃焼ガスと水蒸気の3相混合状態となる。本実験では、2-2に記載したように1000度の高温過熱水蒸気を発生する小型システムが開発できた結果、空気や燃焼ガスを含まない純粋な高温水蒸気のみを用いて改質を行えるのが最大の特徴となる。図4は、バイオマスの高温過熱水蒸気によるガス化システムを示している。高温過熱水蒸気発生システムを稼働させ所定の温度まで昇温して保持し、ガス化チャンバー内の空気等を追い出して、完全に過熱水蒸気だけの雰囲気にした後、上部から草固形物を投入する高温過熱水蒸気ガス化実験を行った。ガス化チャンバーから出た直後のガスは、過熱水蒸気とバイオマス由来の生成ガスが混在しているものの、過熱水蒸気は凝縮器で冷却されて水としてトラップされるため、凝縮器を通過した後は草固形物から発生したガスのみとなる。なお比較のために、過熱水蒸気を用いず窒素ガス雰囲気下で加熱

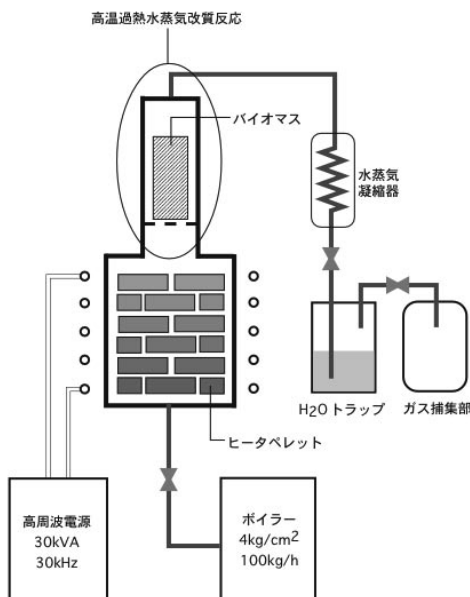


図4 高温過熱水蒸気によるバイオマス改質システム

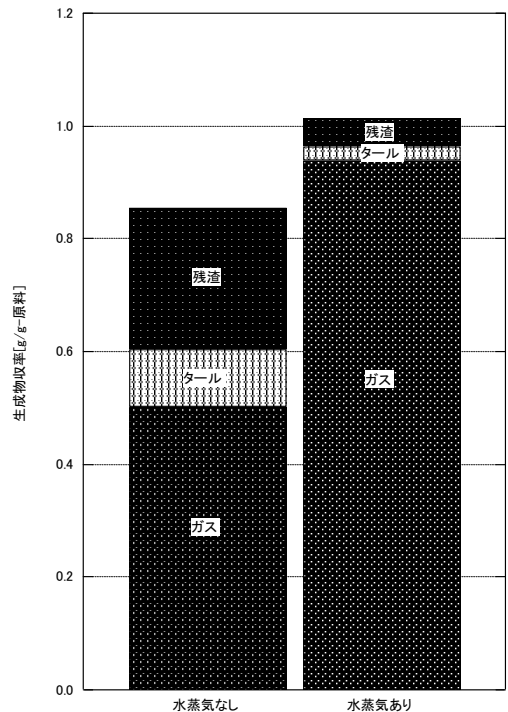


図5 原料1gに対する生成物収率
 水蒸気なし：熱分解実験 (900℃)
 水蒸気あり：高温過熱水蒸気改質 (900℃)

する「熱分解実験」も実施した。

図5は、過熱水蒸気温度900℃における生成物の割合を示す。原料に対するガス生成量は94% (0.94g/g-原料) となり、熱分解実験の50% (0.50g/g-原料) と比較して約2倍弱まで増加した。過熱水蒸気によるガス化が促進されたことにより、タールや残渣が減少し、タールトラブルや残渣の低減に有効であることが解った。次に捕集したガス組成を、TCD方式ガスクロマトグラフにより分析した結果を図6に示す。熱分解実験(図中の「水蒸気なし」と過熱水蒸気ガス化実験(図中の「水蒸気あり」)を比較した場合、H₂濃度が32%から52%へと大きく増加している。またCO濃度は29%から13%へ減少し、CO₂濃度は20%から29%へ増加した。図7に冷ガス効率を占めず。冷ガス効率とは、投入した原料が保有していたエネルギーに対して、ガスとして回収したエネルギーがどのくらいであるかを示す指標となる値であり、以下の式で計算される。

$$\text{冷ガス効率}[\%] = (\text{生成ガスカロリー}[\text{kJ}] / \text{原料発熱量}[\text{kJ}]) \times 100$$

熱分解実験では46%しかなかった冷ガス効率は、900℃の高温過熱水蒸気を用いるガス化実験で65%まで上昇した。バイオマスからエネルギーを高効率で得るためには、高温過熱水蒸気利用が極めて有効な手段であることが解った。

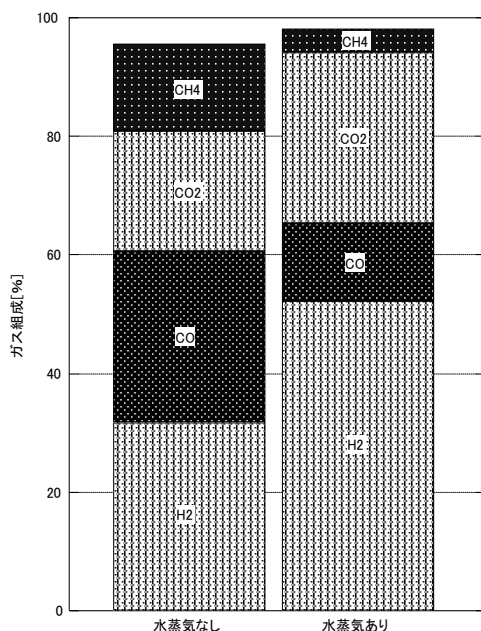


図6 ガス組成の分析結果
水蒸気なし：熱分解実験(900℃)
水蒸気あり：高温過熱水蒸気改質(900℃)

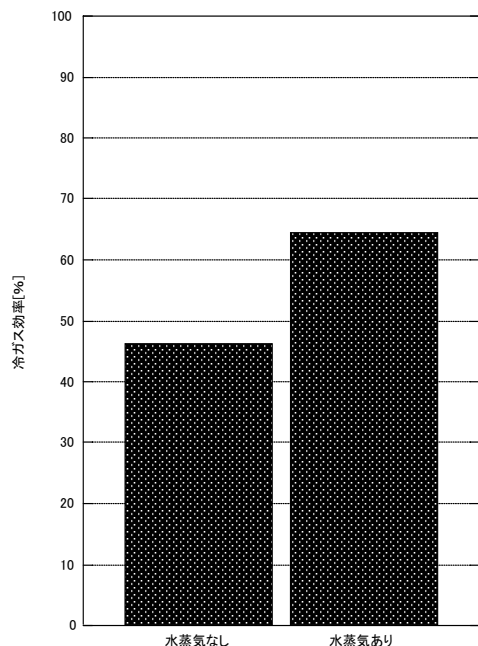


図7 冷ガス効率の計算結果
水蒸気なし：熱分解実験(900℃)
水蒸気あり：高温過熱水蒸気改質(900℃)

3 おわりに

導電性を有し、かつ耐熱・耐食性に優れた金属間化合物多孔質体を、燃焼合成という方法で瞬間的に創生することができ、それらを加熱ヒータとして用いることにより1000℃におよぶ高温過熱水蒸気を発生できるようになった。この高温過熱水蒸気を用いることにより、草木系バイオマスから H_2 製造する際の効率的なガス化方法の開発に成功した。この高温過熱水蒸気発生技術の開発により、バイオマスの完全ガス化だけでなく、環境問題となっているダイオキシン類の分解と完全無害化、地球温暖化ガスであるフロン₂の分解、有機物繊維の過熱水蒸気炭化による高機能材料の開発、廃プラを含む産業廃棄物の可燃性ガス化など、800℃を超える高温過熱水蒸気の利用はますます重要な技術となっており、その応用分野は大きな広がりとなる。特に過熱水蒸気は基本的に水であり、地球上で最も普遍的に存在するものが利用できることから、環境負荷をかけないという点では最も優れたものであり、他の物質利用と比較してその優位性は高い。

参考文献

- 1) 燃焼合成研究会編：燃焼合成の化学, (株) TIC (1992)
- 2) 和泉修：金属間化合物, 産業図書 (1988)
- 3) 山田修：金属間化合物の燃焼合成とその応用, 高温学会誌, Vol.27, No.3 (2001) 96
- 4) 山田修：燃焼合成の反応機構を解析する, ニューセラミックス, No.6 (1990) 53-55