

超臨界水を用いたバイオマスからの水素製造

松村 幸彦

東京大学 環境安全研究センター
〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Hydrogen Production from Biomass Using Supercritical Water

Yukihiko MATSUMURA

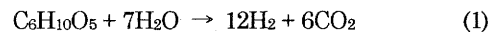
Hydrogen production by gasification of biomass and waste organic compounds in supercritical water is a promising technology for utilization of wet organic compounds which cannot be used as a fuel because of its high moisture content. Catalytic as well as non-catalytic gasification has been investigated, and a high gasification conversion was achieved. Product gas is mainly composed of hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, and methane. In order to obtain a high yield of hydrogen, methane generation should be repressed and water-gas shift reaction should be enhanced. Removal of carbon dioxide from hydrogen using only high-pressure water and utilization of nickel catalyst is also discussed.

1. 緒言

バイオマス資源はその大きな生産量と二酸化炭素を光合成によってエネルギー源として固定する環境保全性により、次世代のクリーンなエネルギーとして期待されている。特に、海草、水草等の水生植物類は、その大きい成長速度および陸上の農業耕作と独立に生産が行われることからエネルギー源としての可能性を秘めている。しかしながら、これらの水分含有量が大きい植物類は、含有水分の気化熱が大きくなるために直接燃料として利用することは困難であり、現在までエネルギー源としての利用は実用化されていない。また、ガス化、液化を行うにあたって、水分の除去に時間とコストがかかることがエネルギー利用の妨げとなっている。

近年、これらの問題を解決する方法として、水を反応場として用い、バイオマスをガス化して水素を得る超臨界水を用いたバイオマスのガス化プロセスがハワイ大学において提案、研究されている。ここで期待されている超臨界水中でバイオマスの受ける反応は、バイオマスをその大部分を占めるセルロースで代表

させると、次のように表される。



すなわち、1モルのセルロース単位あたり、7モルの水が反応し、12モルの水素が得られることになる。このプロセスでは、水を反応場として用いることにより、原料をあらかじめ乾燥処理する必要がなくなり、乾燥に必要なコストならびに手間が不要となる。また、ガス化操作後に生成系を常温まで冷却すると生成したガスは水と自然に分離するために、分離の手間が不要となる利点もある。

ここでは、この超臨界水を用いたバイオマスならびに含水有機物の分解による水素の製造について、著者がハワイ大学留学中に参加したプロジェクトを中心に、現在の研究の動向を紹介する。

2. 超臨界水とは

図1に水の相図を示す。気相と液相の共存を示す蒸気圧曲線は647 K、22.1 MPaの臨界点で終わる。こ

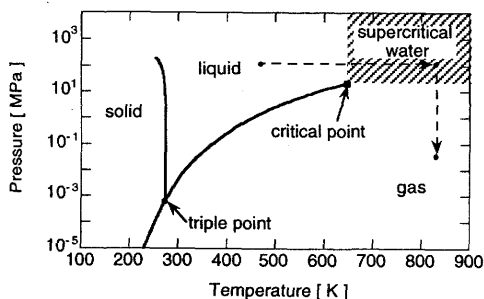


図1 水の相図

の臨界点より高温、高圧の条件下ではもはや気相と液相の区別はつかず、図中の点線のように温度と圧力を変化させると相変化なく液相の水から気相の水蒸気へと変化させることができる。この臨界温度、臨界圧力以上の温度圧力条件における水を超臨界水というが、液体と気体の水の中間の物性を示し、また、通常水とは混ざり合わない有機物とも自由に混ざりあうという特性を持っている。また、臨界点近傍ではわずかの温度、圧力の変化によってその物理的性質が大きく変わるために、溶解度、反応性などをこれらの操作変数によって自由に制御できる可能性がある。これらの特性を用いて、超臨界水は材料の合成、有機物の酸化分解、熱分解などへの応用が検討されている。

3. 超臨界水を用いたバイオマスへのガス化

3.1 ハワイ大学

ハワイ大学ハワイ自然エネルギー研究所では、米国エネルギー省の水素プロジェクトの一環として、超臨界水中におけるバイオマスのガス化を流通式反応器を用いて実験的に検討している。実験としてはバイオマスの主成分セルロースの加水分解生成物であるグルコースをモデル化合物として用いて超臨界水によるガス化を行うと同時に、実際のバイオマス成分についても分解実験を行っている。以下にその詳細を示す。

3.1.1 均一反応ガス化

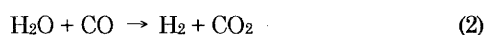
Yu らは流通式管型均一ガス化反応器によるグルコースの超臨界水中ガス化を行った [1]。反応器は内径 1.44 mm、長さ 6.1 m の管を巻いたもので、流動砂浴により温度調整を行っている。反応管の材質は、 Hastelloy、インコネル、腐食した Hastelloy の 3 種

表1 超臨界ガス化生成物分布

	Inconel	corroded Hastelloy	new Hastelloy
H ₂	6.3	7.7	1.8
CO ₂	3.1	3.7	0.9
CO	0.6	0.2	3.0
CH ₄	0.9	1.2	1.0
C ₂ H ₆	0.2	0.0	0.2
C ₂ H ₄		0.0	0.0
Carbon balance	0.82	0.86	0.89

類を用いている。原料としてバイオマスのモデル化合物であるグルコース水溶液を用い、HPLC ポンプを用いて反応器に送り込んでいる。反応器内で加熱されたグルコースは分解ガス化し、ガスは液相と分離後、ガスクロで分析された。反応温度は 600℃、圧力は 34.5 MPa とし、グルコース濃度は 0.2 M から 0.8 M の間で変化させた。この時の滞留時間は 34 秒であった。

表1に生成物の分布ならびに炭素のガス化率を示すが、この条件下で、0.2 M のグルコースは 80% 以上ガス化していることが確認された。また、反応器からの流出液は無色透明であった。ガス組成は 1 モルのグルコースあたりに発生した気体のモル数で表しているが、水素の発生量は量論的に予想される 12 に比較して小さな値を示している。これはメタンなどの炭化水素の生成によるものであり、メタンなどの生成を抑制することが水素収率の向上に重要であることが示される。また、新しい Hastelloy では水性ガスシフト反応



による水素の生成が不十分で、水素の収率が減少している。また、反応器の材質が生成ガスの組成に影響を及ぼしていることから、何らかの触媒効果が予想される。

グルコース濃度を 0.8 M に増加させると、炭素ガス化率は新しい Hastelloy で 85%、インコネルで 68% に低下し、完全なガス化が行われなくなった。流出液も黄色い色を示し、チャーのような高分子炭素化合物の生成が認められた。

3.1.2 炭素触媒を用いた水素製造

ここで考えているプロセスの経済性は、どれだけ高濃度のバイオマススラリーをガス化できるかに大きく

表2 炭素触媒を用いたガス化の結果

	coal activated carbon	coconut shell activated carbon	macadamia shell charcoal
	gas yield (mol-gas/mol-feed)		
H ₂	1.5	2.2	2.7
CO ₂	1.5	3.1	1.1
CO	2.3	0.8	0.5
CH ₄	1.0	1.2	3.2
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.4	0.4	0.3
C ₃ H ₆	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.1	0.1	0.1
Carbon balance	0.97	1.03	0.95

影響される。プロセスのエネルギー収支は、基本的に原料スラリーを超臨界状態まで加熱する熱量とガス化後の流出液を常温まで冷却するとき放出される熱量とがほぼ等しく、超臨界状態での反応熱はこれらの熱量に比較して少量であることが計算によって求められている。よって、反応器の入り口と出口の間で完全に熱交換ができれば正味の供給熱量はほとんど不要となる。しかしながら、現在実際に稼働している超臨界酸化のプラントでの実績では、超臨界水プロセス用に用いられる熱交換器の効率は50-75%であり、完全な熱量の回収は実現できない。単位バイオマス原料あたりの加える水の量が多いほど、超臨界水による反応場を実現するために供給しなくてはならない正味の熱量が増加するため、プロセス全体のエネルギー効率の低下を招く。ハワイ大学で行った経済性の検討によれば、バイオマスの水中濃度は20 wt% 以上であることが求められる。この濃度はグルコース濃度に換算すると1.2 M となるため、より高濃度のバイオマススラリーのガス化の実現が求められる。そこで、固体触媒の利用を検討し、固体触媒として炭素触媒を利用することが実験的に検討された [2]。

充填層管型反応器は内径 4.75 mm 外径 9.53 mm、有効加熱長さ 600 mm のインコネル製で、炭素触媒を

表3 ガス化生成物に及ぼす温度の影響

Temp. [°C]	600	550	500
	gas yield (mol-gas/mol-feed)		
H ₂	2.0	0.6	0.5
CO ₂	1.5	0.7	0.9
CO	2.6	1.7	1.6
CH ₄	0.9	0.4	0.3
C ₂ H ₄	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.3	0.1	0.1
C ₃ H ₆	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.1	0.1	0.0
Carbon balance	0.98	0.54	0.51

内部に充填できる。原料溶液は HPLC ポンプによって供給され、入り口の冷却水とヒータで急速に目的温度に昇温される。その後、反応溶液は触媒層に送り込まれてガス化反応を進行させ、出口のヒータと冷却水ジャケットによって急速に冷却された後、ガラス製の気液分離器へ送られる。生成したガスはガスメータに送られてガスの発生量を測定、液相は、分離器の下部よりサンプリングされる。気相のサンプルは分離器の上部のサンプル口から分取し、ガスクロで分析された。炭素触媒としては、マカダミアナッツのチャー、椰子殻活性炭などを用いている。反応温度は 500-600°C、操作圧力は 24.5・34.5 MPa とした。重量基準空間速度は 20 h⁻¹ であった。

表2に実験結果を示すが、いずれの炭素触媒も有効にガス化を促進することが確認されており、触媒が存在しない場合には不完全なガス化にとどまっている 1.2 Mのグルコース水溶液までも完全にガス化されていることがわかる。ここで、水素収率は投入グルコースのモル数に対する得られた水素のモル数であり、理論的には 12 モル得られる。炭素収率は 100%近い値が得られており、完全なガス化が確認されている。

表3には温度の影響、表4には圧力の影響を示す。いずれも椰子殻活性炭を用いた場合であるが、圧力の

表4 ガス化生成物に及ぼす圧力の影響

Pressure [MPa]	34.5	25.5
	gas yield (mol-gas/mol-feed)	
H ₂	2.2	1.7
CO ₂	1.8	1.3
CO	2.3	2.8
CH ₄	1.0	0.9
C ₂ H ₄	0.0	0.0
C ₂ H ₆	0.2	0.3
C ₃ H ₆	0.0	0.0
C ₃ H ₈	0.1	0.1
Carbon balance	0.99	0.99

表5 バイオマス及び下水汚泥のガス化

Feedstocks	Depithed bagasse liquid extract	Sewage sludge
Concentration [wt%]	1.5	2.8
	gas yield (g-gas/g-feed), %	
H ₂	2.4	2.7
CO ₂	90.0	66.0
CO	0.0	3.5
CH ₄	6.8	16.0
C ₂ H ₄	0.2	0.0
C ₂ H ₆	1.0	7.7
C ₃ H ₆	0.0	0.3
C ₃ H ₈	0.0	1.7
Carbon balance	1.01	0.98

影響はほとんどなく、温度の影響が炭素のガス化率に大きく影響することが確認されている。

表5に、実際のバイオマスとしてバガスの温水抽出を行ったもの(1.5 wt%)および下水汚泥 (2.8 wt%) をガス化した結果を示すが、高いガス化率が得られている。また、下水汚泥のガス化を行った流出液を TOC によって分析した結果、残留炭素は微量であり、完全にガス化が進行していることが確認された。

生成ガス中の水素の一酸化炭素に対する濃度比は平衡で予想されるより低い値となっていた。このことは一酸化炭素からの水素の生成が十分に進行していないことを示すもので、水素の収率を下げる一つの要因となっている。超臨界水中における水性ガスシフト反応については未だよくわかっておらず、活性化エネルギーが低くなることは提案されているが、再現性の得られる実験結果ははなかなか得られていない。今後の検討が必要となる。また、メタンの二酸化炭素に対する濃度比は平衡転化率で予想されるよりも低い値を示している。このことは水素を得る上では望ましい結果である。

3.1.3 水素と二酸化炭素の分離

理論的には1モルのグルコースから12モルの水素と6モルの二酸化炭素が発生する。この混合ガスが

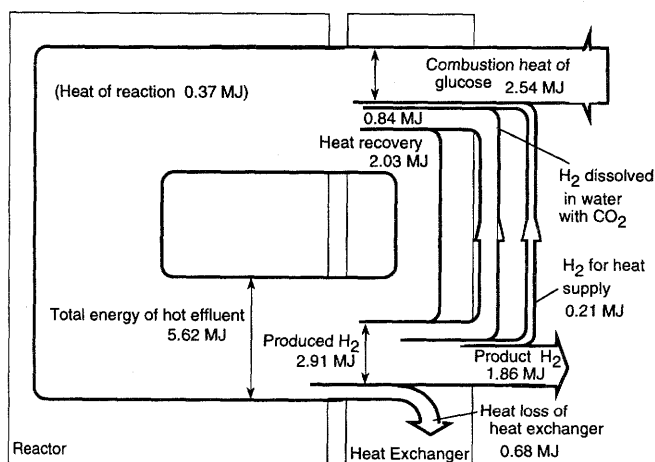


図3 プロセスのエネルギー流れ図

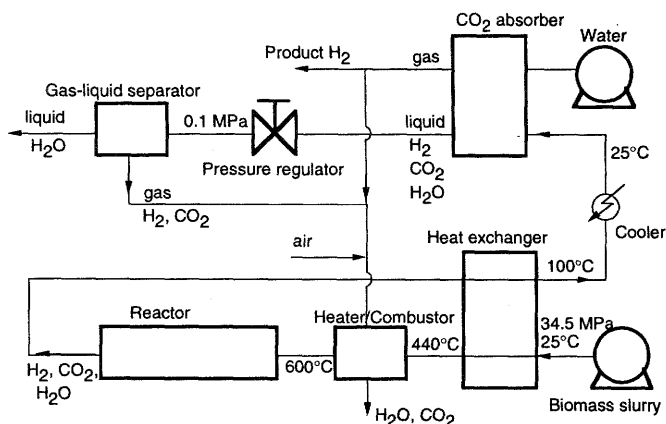


図2 高圧水を用いた二酸化炭素分離システム

ら実際のプロセスにおいては水素のみを取り出す必要がある。ハワイ大学では、このために高圧の水を分離溶媒として用いることを検討している [3]。高圧の条件下で気相成分をサンプルし、分析した結果は、SRK 状態方程式を用いた推算値とよく一致した。グルコースが完全にガス化した時の気液平衡を計算し、反応生成物に対してさらに高圧の水を添加することによって水のみを分離溶媒とするプロセスを検討、そのエネルギー効率についての検討を行った。

プロセスのフローを図2に示す。プロセスに供給されたバイオマスラリーは、流出液と熱交換をした後、不足分の熱を生成水素の一部を燃焼することによってまかない、反応温度まで加熱される。バイオマスは反応器内でガス化され、生成ガスと水は熱交換器を経て冷却された後、吸収塔へと送られる。吸収塔では、加圧された水が供給され、生成したガスの中から二酸化炭素を吸収する。残ったガスは水素濃度 99% のものが得られ、製品となる。また、水相の方は、減圧することにより溶存ガスを放出させた後、再度吸収塔へ必要量を循環させる。溶存ガスは、水素を含むので、その水素を反応器への供給液の加熱に用いる。更に不足分の熱量は製品水素の一部を燃焼してまかなう。

このプロセスのエネルギー流れを図3に示す。熱交換器効率が75%の時、システム全体の熱効率は73%となる。これは実用的な値であり、含水率が高すぎて

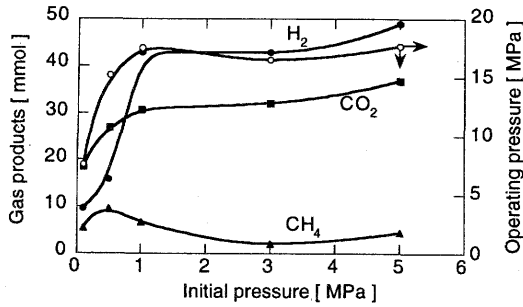


図4 初期圧力のガス生成量及び反応圧力に及ぼす影響

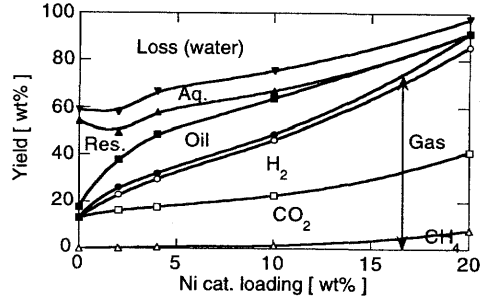


図5 ニッケル添加量の影響

使えない燃料を利用できるようにすることで大きな意義がある。

今後、実用化にあたっての技術課題としては、高濃度のスラリーを導入する技術、シフト反応を制御して水素を得る技術、また、メタンの生成を抑制する技術が求められる。現在、ハワイ大学ではこれらの技術の開発を目指して研究が進められている。

3. 2 資源環境技術総合研究所

資源環境技術総合研究所バイオマス研究室では、ニッケル触媒を用いたセルロースのガス化実験を亜臨界ではあるが、臨界点に近い350°Cで行い、水素の発生を確認している [4]。実験にはステンレス製の100mlオートクレーブを用い、内部に30 mlの水、3 gのセルロースとニッケル触媒を封入、窒素で初期圧力を調整した後、マグネチックスターラで攪拌しながら昇温して350°Cで1時間反応させた。図4に初期圧力に対するガス組成の変化を示すが、初期圧力が1 MPaを越えたところで高い水素の発生量が安定して得られることが見出された。これは反応時の水相の存在を考慮することによって説明される。すなわち、初期圧力が1 MPa以上では、反応圧力はこの温度における水の蒸気圧に等しくなっており、液相の水が存在することを示している。水相の存在が、生成した水素がニッケル触媒によってメタンに変換されるのを防いでいると考えられる。また、ニッケル触媒の添加量を変化させた結果を重量分率で図5に示す（ガス組成はモル比）が、ニッケル添加量が増加するにつれてメタンの生成量も増加しており、ニッケルがメタンの生成をも促進することが確認された。

高価なニッケル触媒の利用を必要とすることは欠

点であるが、比較的低温でバイオマスからの水素生産を行うことが可能であり、今後の研究の発展が期待される。

4. 結 言

以上、バイオマスを超臨界水を用いてガス化し、水素を製造する研究についてハワイ大学ならびに資源環境技術総合研究所の研究を紹介した。再生可能であり、環境負荷も小さいが、その含有水分量のためにエネルギー資源として用いられていないバイオマスを有効に利用する方法として、超臨界水を用いたガス化は期待される技術である。今後、高濃度スラリーの供給、触媒の検討、反応平衡の制御を含めた実用化に向けての研究を進めていくことが望まれる。

参考文献

- 1) Yu, D. et al., Energy Fuels, 7, 574-7 (1993)
- 2) Xu, X. et al., Ind. Eng. Chem. Res., 35(8), 2522-30 (1996)
- 3) Matsumura, Y. et al., in "Deveolpments in Thermochemical Biomass Conversion" Vol.2, pp.864-877, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock eds., Blackie Academic & Professional (1997)
- 4) Minowa, T. et al., Chem. Lett., 286, 937-8 (1995)