

# 超臨界水中部分酸化を用いたバイオマスからの 水素製造プロセスの評価

侘美 次彦

東京ガスケミカル株式会社

163-1024 新宿区西新宿 3-7-1 新宿パークタワー25F

松村 幸彦

東京大学環境安全研究センター

113-0033 文京区本郷 7-3-1

## Evaluation of Hydrogen Production Process from Biomass Using Partial Oxidation in Supercritical Water

Tsugihiko TAKUMI

Tokyo Gas Chemical Co.

Shinjuku Park Tower 25F, 3-7-1 Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1024

Yukihiko MATSUMURA

Environmental Science Center, University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Process analysis has been made for the supercritical water gasification of biomass with partial oxidation to lower the operation temperature. It was found that because of the higher yield in methane and carbon dioxide, high-pressure gas-liquid separation for carbon dioxide removal is not effective. Since part of the reaction heat is supplied inside the reactor by the partial oxidation, overall process efficiency is improved.

**Key words:** hydrogen production, supercritical water gasification, biomass

### 1. 緒言

下水汚泥、家畜糞尿、水草などの水を多く含んだ生物性有機物(含水性バイオマスと呼ぶ)は、水分が多すぎるために加熱しても水の蒸発に加えた熱の大部分が浪費されてしまうために、直接燃焼にも加熱ガス化にも不適切な原料である。有機物そのものの発熱量を利用することができれば有効なエネルギー資源となりうるが、適切な方法が得られないのが実状である。現在の所、低いエネルギー効率ながらメタン発酵を行っている事例が見られるのみであるが、反応速度が遅いこと、発酵残渣の処理が困難であることなどの問題がある。

そこで、圧力をかけて水の蒸発を抑制したまま加熱し、その熱でバイオマスをガス化分解する超臨界水ガス化プロセスが提案され、検討されている。これは、400~600°C、25 MPa程度の高圧高温の水の中にこれらの含水性バイオマスを置き、ガス化反応を進行させるものであり、水中の反応であるために水を含んだバイオマスでも利用できること、高圧高温の反応性の高い水が反応に関与するために反応速度が大きく、反応器の小型化が図れること、反応器からの生成物を冷却すれば自然に気相と液層に分かれ、通常のバイオマスガス化で問題となるタール分などを液相に残し、きれいな生成ガスが得られること、などの利点を有している。

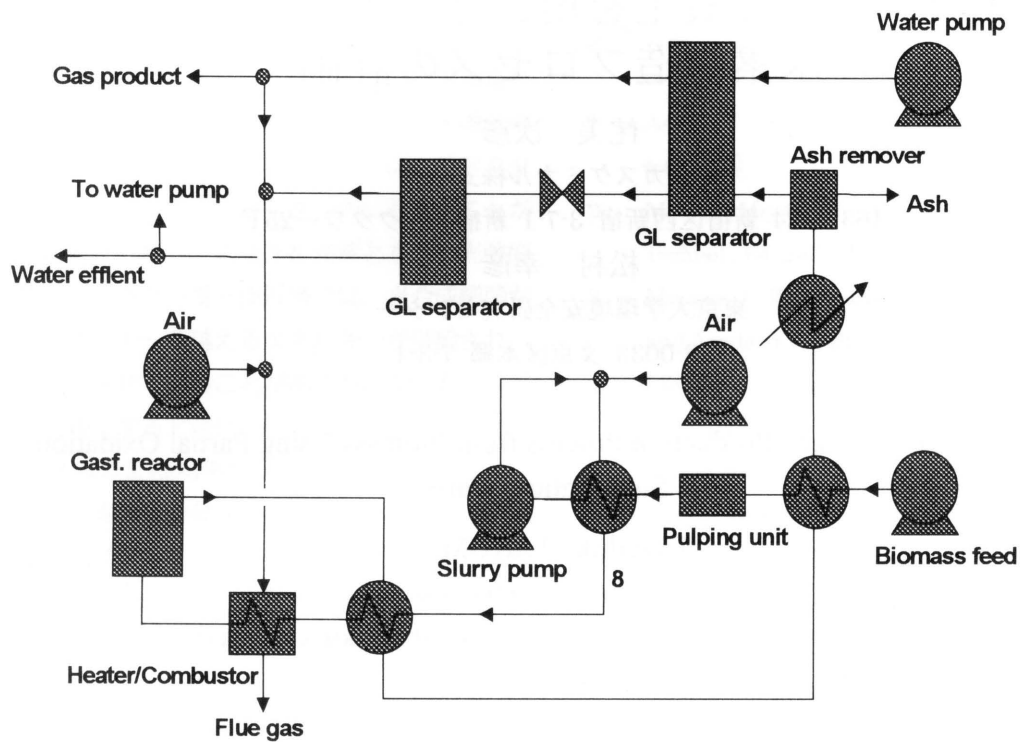


図1 プロセスフローA (高圧ガス吸収あり)

ハワイ大学においては、Antal のグループ[1-4]がグルコースのガス化に始まる一連の研究を米国エネルギー省の水素プロジェクトの一環として行った。彼らは、反応温度として  $600^{\circ}\text{C}$ 以上の高温を採用して完全ガス化を達成している。この技術を導入して韓国エネルギー研究所の Kim[5]のグループでも超臨界水ガス化の検討が進められ、反応器を食塩水で前処理する効果が確認された。超臨界水処理において問題となる腐食に対しては、しみ出し型の反応器を用いる検討をカーlsruエ工科大学の Kruse ら[6,7]が試みている。これらの研究は、高温において無触媒の元でガス化を行うものであるが、一方でニッケルなどの触媒を用いて  $400^{\circ}\text{C}$ 程度のより低温ガス化を推進することも検討されている。Pacific Northwest 研究所の Elliott ら[8-11]は、ニッケル触媒を用いてチーズの乳漿などの有機物を含んだ排水をガス化、連続的に可燃性のガスを得ることに成功しており、我が国でも資源環境技術総合研究所の美濃輪ら[12-14]が同様のプロセスでセルロースを含む有機化合物のガス化を行っている。

著者らは、超臨界水ガス化をガス化して可燃性のガスを得るプロセスについて実験、プロセス設計の両面から研究を進めており、これまでに  $600^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ MPa}$ で無触媒でガス化を行う場合について、エネルギー効

率、経済性、二酸化炭素回収時間について評価を行い[15]、さらにエクセルギー解析[16]によって熱交換器の効率向上がプロセスの改善のために重要であることを確認した。しかしながら、実用化を考える上では、より低温で迅速なガス化を行うことが必要である。高温では同じ圧力に耐えるためにも管や反応器の肉厚を厚くする必要がある。例えば  $600^{\circ}\text{C}$ の場合では、 $25\text{ MPa}$ に耐えるために必要な反応管の金属重量は  $400^{\circ}\text{C}$ の場合の2倍程度違う。特にインコネルなどの耐腐食性の高価な金属材料を用いるため、これらのコストを削減する上で、反応温度を低くすることは重要である。しかしながら、反応温度を低下させると長い反応時間が完全ガス化のために必要になる。美濃輪らの研究では、セルロースの完全ガス化に必要な反応時間は1時間程度であるが、連続式の反応器でこの滞留時間を達成するのは経済的にも、空間的にも困難となる。そこで、本研究では部分酸化を用いて迅速なガス化反応を進行させることを検討した。実験的には、部分酸化を用いることによって反応時間を十分程度まで短縮できることが確認されており、適切な触媒の選択によってより反応時間を短縮することも考えられる。実用化の検討を行うに当たっては、まずプロセス全体として見たときに、部分酸化反応がエネルギー効率、生成ガス特性

の観点から有効かどうかを確認することが重要である。本研究では、部分酸化を導入した超臨界水中バイオマスガス化プロセスのプロセス解析を行い、その可能性、問題点を明らかとすることを目的とする。

## 2. プロセスフロー

図1に既往の研究で検討したプロセスに部分酸化用の酸素供給システムを加えたプロセスを示す。詳細は前報に示しているが、以下に簡単にプロセスを説明する。含水率を80%としたバイオマスをまず液状化部(pulping unit)において150°C程度で処理して高圧反応器に輸送可能な液状化物に変換する。これを反応温度に昇温して反応器に送り、ガス化反応を進行させる。昇温には反応器の入口出口の流れ間で熱交換を行うが、今回検討した条件では、反応はわずかに吸熱反応であり、反応器出口温度の方が低くなるので、その分の昇温に必要な熱を製品ガスの一部を燃焼してまかなう。また、熱交換を行う場合に最低でも10°Cの温度差が必要であるとした。よって、反応器出口の温度を反応温度の400°Cとすると、この出口流れとの熱交換によって得られる入口流れの温度は最高でも390°Cとなる。反応器出口流れは、熱交換のあと室温まで冷却され、灰分分離の後高圧のまま気液分離器で気体と液体に分離される。これは、二酸化炭素の比較的高い水への溶解性を利用して、生成ガスから二酸化炭素を吸収除去し、純粋に近い水素を得るためである。生成ガスの一部は前述の通り反応器入口流れの加熱に利用するが、液相にも可燃性のガスも一部溶解しているので減圧の後に回収し、この加熱補助に用いる。部分酸化のための空気は液状化の後にコンプレッサで昇圧の上添加する。

今回は、400°C、25MPaの反応条件を用い、ホテアオイ(C=33.5% H=5.6% O=50.7%, 残りはN, Sと灰分)を1 dry-t/dで処理するとして計算を行った。組成の詳細は前報に報告している。この組成に基づいて完全燃焼に必要な空気量を決定し、この10%を部分酸化用に添加する。また、ホテアオイの高位燃焼熱はDulongの式による計算値10.2 MJ/dry-kgを用いた。この値は一般的なバイオマスの発熱量から考えるとかなり低い値であるが、灰分が高いことと、酸素含有率が高いことによるものである。この発熱量にもとづい

て、部分酸化を伴うガス化の反応熱を計算した。反応に関与する水は水蒸気に比較的近い超臨界水であるため、低位発熱量を用いて計算を行い、1.5 MJ/dry-kgの吸熱という値を得た。なお、簡単のために室温から400°Cまで各物質の比熱は一定として計算を行ったが、より詳細な検討のためには、各生成ガスのモル熱容量の温度変化ならびに原料であるホテアオイの熱容量の温度変化を考慮した計算が必要であることはいうまでもない。但し、その場合にはホテアオイの熱容量の変化を得ることは実際上困難であり、特にホテアオイが加熱中にも分解を開始していることを考える必要がある。

## 3. 結果および考察

### (1) 高圧気液分離に関する検討

生成ガスの組成は、反応温度圧力における化学平衡組成とし、超臨界水中の均一反応であることから水も生成物に含めて熱力学平衡計算プログラムSTANJANを用いて計算した。この組成を高圧の水に接させて液相と気相の組成を状態方程式に基づいたフラッシュ計算によって求めることによって製品ガス組成を得ることができる[17]。しかしながら、今回のように生成ガスが多くのガス成分の混合物となる場合には各成分間の相互作用係数を決定することが困難である。そこで、ここでは溶解特性には組成間の相互作用はないものとして各ガスのHenry定数を用いて溶解度を計算の上、気相組成を決定した。高圧においては、Henry定数の圧力依存性を考慮する必要がある。熱力学的には溶存ガスの部分モル容積と気相のフガシティから決定されるが[18]、この方法による推算精度はかならずしも良くないので、ここでは文献で得られる圧力と溶存ガス濃度の関係から、(フガシティーではなく)圧力基準のHenry定数を圧力の関数として決定した。このときの計算式は、

$$H = aP + b \quad (1)$$

で適切に表され、係数は表1に示すようであった。

この計算式を用いて、気相ならびに液相に溶存したガスの組成を示したのが表2であるが、ほとんど吸収分離の効果がないことがわかる。これは、部分酸化を行うことによって二酸化炭素の生成ガス中濃度が高くなってしまい、水への溶解分離効果が得にくくなって

表1 Henry 定数の係数

	a [-]	b [MPa]
H <sub>2</sub>	13.1	7288.4
CO <sub>2</sub>	31.039	77.386
N <sub>2</sub>	119.74	8748.5
CO	0	5878
CH <sub>4</sub>	0	4587

いること、低温での反応によって水素よりもメタンが主成分となり、可燃性ガスの水への溶解が増加したことが原因である。そこで、高圧気液分離を用いないプロセスとして以下の検討を行った。図2にここで検討するシステムを示す。

(2) プロセス計算

図2中の各部における各物質の質量流量、温度、圧力は、プロセスの入口流量と操作条件に基づいた熱・物質収支計算によって求めることができる。このようにして決定されたプロセスシートを表3に示す。表中の番号は図2中の番号に対応している。平衡組成を仮定し、気液平衡計算に基づいて得られる各ガス成分量が t/d の単位で示されているが、この結果をモル比に換算し、各成分ガスの発熱量を用いて生成ガスの発熱量を計算すると、生成ガスは発熱量 11.6 MJ/m<sup>3</sup> の低発熱量ガスとなる。これは、部分酸化を用いたガス化プ

ロセスとしては典型的な発熱量である。その組成は表2にも示されているものだが、二酸化炭素(38%)、窒素(27%)、メタン(30%)が主成分となっており、水素の分率は6%しかない。600°Cで部分酸化を用いずに超臨界水ガス化を行った場合には高圧気液分離を行わなくても水素(29%)とメタン(25%)を含むガスが得られており、部分酸化並びに反応温度の低下は、水素の生成という観点からは不利となっている。本プロセスの後段で水とメタンとから水素を得る反応



を行わせて、水素収率を高める工夫が求められる。また、二酸化炭素ならびに窒素の除去を行う必要があり、膜分離などの利用を検討していく必要がある。投入したバイオマス量に対する生成ガスの発熱量の比で計算される冷ガス効率は91.5%であった。

表2 気相ならびに液相溶存ガス組成

	gas [-]	liquid [-]
H <sub>2</sub>	0.056	0.057
CO <sub>2</sub>	0.377	0.376
N <sub>2</sub>	0.265	0.266
CO	0.000	0.000
CH <sub>4</sub>	0.301	0.301

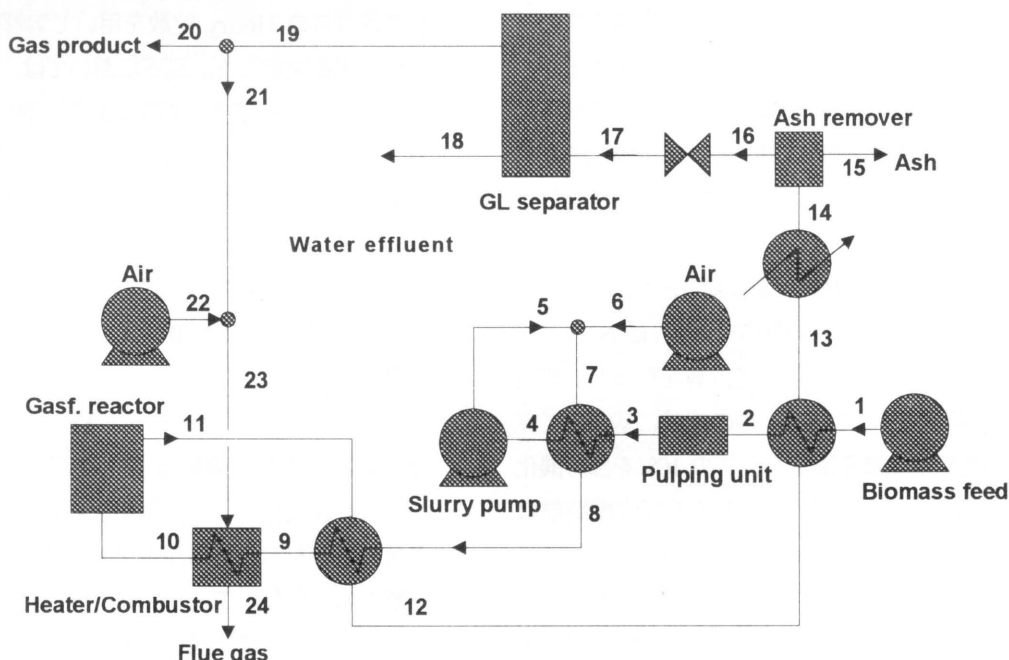


図2 プロセスフローB (高圧ガス吸収なし)

表3 プロセス各部の温度、圧力ならびに質量流量

Flow #	T [K]	P [MPa]	Mass flow [t/d]							
			Biomass	H2O	H2	CH4	CO	CO2	N2	O2
1	298.15	0.476	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	423.15	0.476	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	423.15	0.476	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	308.15	0.476	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	298.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	298.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273	0.083
7	298.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273	0.083
8	413.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273	0.083
9	663.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273	0.083
10	658.15	25	1.000	4.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.273	0.083
11	673.15	25	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
12	435.15	25	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
13	373.15	25	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
14	298.15	25	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
15	298.15	25	0.000	4.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	298.15	25	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
17	298.15	0.1	0.000	4.012	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
18	298.15	0.1	0.000	4.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
19	298.15	0.1	0.000	0.000	0.005	0.198	0.000	0.682	0.306	0.000
20	298.15	0.1	0.000	0.000	0.004	0.155	0.000	0.534	0.240	0.000
21	298.15	0.1	0.000	0.000	0.001	0.043	0.000	0.147	0.066	0.000
22	298.15	0.1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.590	0.179
23	298.15	0.1	0.000	0.000	0.001	0.043	0.000	0.147	0.656	0.179
24	298.15	0.1	0.000	0.105	0.000	0.000	0.000	0.265	0.656	0.000

#### 4. 結言

装置のコスト低減を目的として、部分酸化を導入した 400°C、25 MPa におけるバイオマスの超臨界水ガス化についてプロセス計算を行い、以下の知見を得た。

(1) 600°Cの運転に比較して平衡の移動に伴うメタン含有量の増大、部分酸化による二酸化炭素含有量の増大のために、高压気液分離の効果が得られない。このことは、純粋な水素を得る上では部分酸化を用いた低温ガス化は不利であることを意味している。無論、ガス化した後にメタンから水素を生成するプロセスを後段に置くことによって対応は可能であるが、プロセスが複雑となる可能性がある。

(2) メタン生成側に平衡が偏るので、後処理によってメタンから水素の生成を行うとともに、二酸化炭素ならびに窒素の除去を進める必要がある。技術的には、二酸化炭素ならびに窒素の分離は圧カスイング吸着などによって可能であるが、低温でバイオマスを効率よくガス化させるためにこれらの工夫が必要であることが示された。

(3) 生成ガスは、部分酸化に伴う窒素の希釈効果によって 11.6 MJ/m<sup>3</sup>の低発熱量ガスとなる。このことは、このガスをそのまま都市ガスなどの燃料供給として利用することは困難であり、またガスタービンなどでの発電利用も効率を上げることは難しいことを示している。水素利用にこだわらない燃料ガスとしての利用についても、発熱量を上げるための後処理をおくことが望ましい。

(4) 冷ガス効率は 91.5%となる。バイオマスの持つ発熱量をかなり高い値で回収することができており、含水性のバイオマスをガス化するプロセスとしては有望と考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究はNEDO新規産業創造型提案公募事業の助成を受けて行われた。

#### 参考文献

1. D. Yu, M. Aihara, and M. J. Antal, Jr.; Energy Fuels 7,

- 574-577 (1993)
2. X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, and M. J. Antal, Jr.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2522-2530 (1996)
  3. F. W. Nuessle, X. Xu, Y. Matsumura, and M. J. Antal, Jr.; in "Hydrogen Energy Progress XI", T. N. Veziroglu, C.-J. Winter, J. P. Baselt, & G. Kreysa Eds., Vol.1, pp611-619, International Association for Hydrogen Energy (1996)
  4. Y. Matsumura, T. Minowa, X. Xu, F. W. Nuessle, T. Adschiri, and M. J. Antal, Jr.; in "Developments in Thermochemical Biomass Conversion", A. V. Breidgwater and D. G. B. Boocock eds., Vol.2, pp864-877, Blackie Academic & Professional. (1997)
  5. I.-G. Lee, J.-S. Lee, and M.-S. Kim; *Proc. 5th Korea-Japan Joint Symposium '99 on Hydrogen Energy*, pp.365-72 (1999).
  6. A. Kruse, M. Danny, P. Rimbrecht, M. Sxhacht, and E. Dinjus; *Meeting Program for the 5th Int. Symp. on Supercritical Fluids, Poster Session* pp.47-8, Apr. 8-12, 2000, Atlanta (2000)
  7. N. Boukis., H. Schmieder, J. Abeln, E. Dinjus, and A. Kruse; *Meeting Program for the 5th Int. Symp. on Supercritical Fluids, Poster Session* p.51, Apr. 8-12, 2000, Atlanta (2000)
  8. L. J. Sealock, Jr., D. C. Elliott, E. G. Baker, and R. S. Butner; *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1535-1541(1993)
  9. D. C. Elliott, L. J. Sealock, Jr., and E. G. Baker; *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1542-1548 (1993)
  10. D. C. Elliott, L. J. Sealock, Jr., and E. G. Baker; *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 558-565 (1994)
  11. D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J. Sealock, Jr., and E. G. Baker; *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 566-574 (1994)
  12. T. Minowa, T. Ogi, and S. Yokoyama; *Chem. Lett.*, 280, 285-286 (1995)
  13. T. Minowa, T. Ogi, and S. Yokoyama; *Chem. Lett.*, 286, 937-938 (1995)
  14. T. Minowa, and Z. Fang; *J. Chem. Eng. Jpn.*, 31, 488-491 (1998).
  15. Y. Matsumura; in "Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems", M. Ishida et al. eds., pp173-178 (1999).
  16. 侘美次彦, 松村幸彦; *水素エネルギーシステム*, 25, 49-54 (2000)
  17. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling; "The properties of gases and liquids," 4ed. McGraw-Hill (1988)
  18. I. R. Krishevsky, and J. S. Kasanovsky; *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2168-2171 (1935)