

# バイオマスの超臨界水ガス化による 水素製造プロセスのエクセルギー解析

侘美次彦\*1・松村幸彦\*2

\*1 東京ガスケミカル株式会社

163-1056 東京都新宿区西新宿 3-7-1 新宿パークタワー25階

\*2 東京大学環境安全研究センター

113-0033 文京区本郷 7-3-1

## Exergy Analysis of Hydrogen Production Process Using Supercritical Water Gasification of Biomass

Tsugihiko TAKUMI\*1 and Yukihiro MATSUMURA\*2

\*1Tokyo Gas Chemicals, Co. Ltd

Shinjuku Park Tower 25F, 3-7-1 Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1056 JAPAN

\*2Environmental Science Center, University of Tokyo

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

Biomass is expected to be a cheap and renewable source of hydrogen. Especially, wet biomass such as sewage sludge and water hyacinth is a good candidate for feedstocks of hydrogen production. Supercritical water biomass gasification process, which has been shown to be suitable for wet biomass processing, is further analyzed to determine the location in the process and the amount of the exergy losses taking place. The result is presented to show the validity of improving the process efficiency with expected cost increase for the purpose. Cost versus exergy efficiency curve is drawn to show the possibility of wet biomass utilization.

**Key words:** biomass, supercritical water, gasification, exergy analysis

### 1. 緒言

持続可能な発展のために水素エネルギーシステムの実現にあたっては、適切な水素製造原料を選択することが必要不可欠である。水生バイオマスは、成長速度が速く、また豊富な資源量を誇り、更に食料生産のための土地利用を阻害しない点を考慮すれば水素原料として有力な候補と考えられる。今日でも大量の水生バイオマスが廃棄物として廃棄されており、これらは有効なエネルギー資源として利用できる可能性を有している。たとえば、我が国においては、毎年湖沼に繁茂したホテイアオイを莫大な費用をかけて自治体が処理している。下水処理場で発生

する余剰汚泥は利用されることなく燃料を添加して焼却処理されている。しかしながら、流動層ガス化に代表される従来の熱変換プロセスをこれらの水生バイオマスのガス化に直接利用することはできない。もし水生バイオマスを直接これらの反応器に供給すれば、プロセスの供給熱の大部分はバイオマスに含まれる大量の水の蒸発熱として浪費されてしまうためである。といて、バイオマスを予熱乾燥すれば、大量の加熱が必要となり、プロセスの実用性を損なう結果となる。このために、反応速度が遅く大きな反応器容積の必要となるメタン発酵が、現状では、唯一水生バイオマスのエネルギー回収プロセスとして用いられている。

これに対して、近年、水熱反応技術が進展したために、水生バイオマスの新しい変換技術の可能性が示されている。Yuら[1]は、水生バイオマスのモデル化合物として用いた 0.2 M のグルコース水溶液が 600°C, 34.5 MPa の超臨界水中で完全に分解されて水素を多く含むガスを生成することを示した。Xuら[2]は、1.2 M もの高濃度のグルコース水溶液、下水汚泥、サトウキビの絞りかすの抽出液を炭素系触媒を用いて超臨界水中で完全にガス化することに成功した。Matsumuraら[3]は、生成ガス中の二酸化炭素を高圧の水中に溶解させて除去する可能性について検討した。我が国では、Minowaら[4]がニッケル触媒を用いてセルロースを 350°C で完全にガス化することに成功している。この生成ガスは水素を多く含んでいた。これらの研究によって示されるように、バイオマスの水熱条件下における処理は有望な水素製造プロセスとなりうる。更に水熱処理は反応が水中で行われるため、バイオマス原料を乾燥する必要がないという利点を有している。

水素製造プロセスにおいては、その有効性の評価のためにプロセス解析を行うことが重要である。Matsumura[5]は、水熱ガス化プロセスならびにメタン発酵プロセスについてエネルギー、環境、経済性の各面からプロセス解析を行った。その結果、水

熱プロセスは発酵残渣の処理までを考慮すればメタン発酵プロセスよりも有利なプロセスとなりうることを示された。また、エネルギー効率と二酸化炭素の回収時間は十分良い値が得られるが、バイオマスの原料費、生成ガスの輸送費を除いたガスの生成コストだけでも、都市ガスの価格より高めとなることを示された。本研究においては、この結果を受けて、超臨界水ガス化プロセスについてエクセルギー解析を行い、超臨界水ガス化についてプロセスの最適運転条件を熱力学的に検討することを目的とする。

## 2. 検討プロセスならびに仮定

ここで対象とするプロセスは Matsumura [5]によって検討されたものと同一のものであるが、プロセスならびに仮定を再度簡単に示す。

以下の仮定をおいた。

- (1) プロセスはエネルギー的に独立とする。
- (2) 環境に有害な物質は排出しない。
- (3) 二酸化炭素を生成ガスから除去する。
- (4) 経済性の評価にあたっては、バイオマスの育成、輸送ならびに生成ガスの配送のコストは考慮しない。

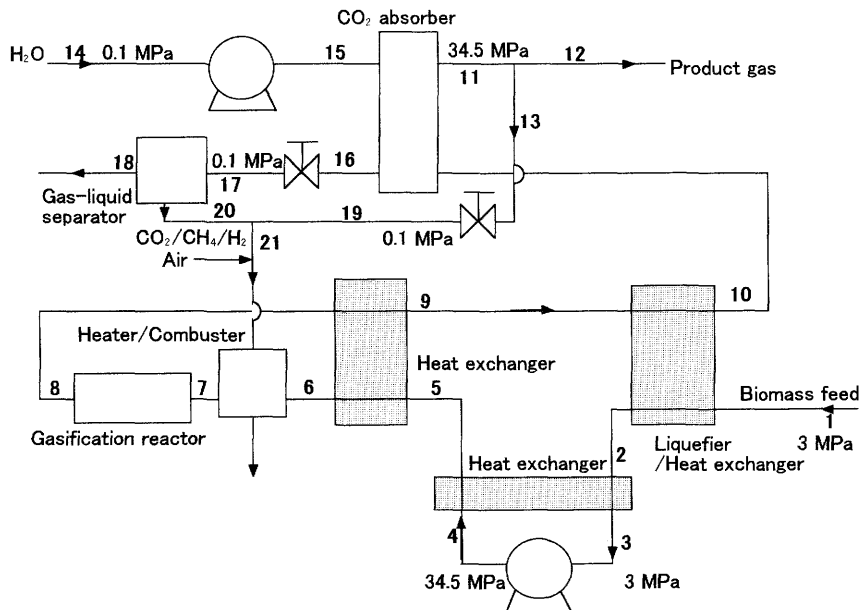


Fig. 1. Flow sheet of supercritical water gasification process.

Table 1. Flow composition for supercritical water gasification process.

Flow #	Flow rate [ mol/s ]								T [K]	P [MPa]
	Biomass	H2O	H2	CH4	CO	CO2	N2	NH3		
1	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	3.0
2	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	463	3.0
3	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	313	3.0
4	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	34.5
5	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	453	34.5
6	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	840	34.5
7	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	873	34.5
8	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	873	34.5
9	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	477	34.5
10	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	310	34.5
11	0.00	0.00	2.31	1.97	0.07	0.51	0.19	0.00	300	34.5
12	0.00	0.00	2.09	1.78	0.06	0.46	0.17	0.00	300	34.5
13	0.00	0.00	0.22	0.19	0.01	0.05	0.02	0.00	300	34.5
14	0.00	535.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	0.1
15	0.00	535.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	34.5
16	0.00	577.79	0.02	0.00	0.00	2.91	0.02	0.02	300	34.5
17	0.00	577.79	0.02	0.00	0.00	2.91	0.02	0.02	300	0.1
18	0.00	577.65	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.02	300	0.1
19	0.00	0.00	0.22	0.19	0.01	0.05	0.02	0.00	300	0.1
20	0.00	0.14	0.02	0.00	0.00	2.73	0.02	0.00	300	0.1
21	0.00	0.14	0.24	0.19	0.01	2.78	0.04	0.00	300	0.1

Flow #	Flow rate [ mol/s ]								T [K]	P [MPa]
	Biomass	H2O	H2	CH4	CO	CO2	N2	NH3		
1	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	3.0
2	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	463	3.0
3	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	313	3.0
4	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	34.5
5	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	453	34.5
6	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	840	34.5
7	1.00	42.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	873	34.5
8	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	873	34.5
9	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	477	34.5
10	0.00	42.68	2.33	1.97	0.07	3.42	0.21	0.02	310	34.5
11	0.00	0.00	2.31	1.97	0.07	0.51	0.19	0.00	300	34.5
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	34.5
13	0.00	0.00	2.31	1.97	0.07	0.51	0.19	0.00	300	34.5
14	0.00	535.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	0.1
15	0.00	535.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	300	34.5
16	0.00	577.79	0.02	0.00	0.00	2.91	0.02	0.02	300	34.5
17	0.00	577.79	0.02	0.00	0.00	2.91	0.02	0.02	300	0.1
18	0.00	577.65	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.02	300	0.1
19	0.00	0.00	2.31	1.97	0.07	0.51	0.19	0.00	300	0.1
20	0.00	0.14	0.02	0.00	0.00	2.73	0.02	0.00	300	0.1
21	0.00	0.14	2.33	1.97	0.07	3.24	0.21	0.00	300	0.1

ここで検討した超臨界水ガス化プロセスを Fig. 1 に示す。原料はまず 200°C で液化化され、高圧ポンプによってガス化反応器に送られる。反応器の入り口流れは熱交換器を用いて出口流れによって加熱され、更にヒーターによって 600°C に昇温される。熱交換器の効率は 75%とした。出口流れはモデルケースとして、1 dry-t/d のホテアオイをガス化する場合を考えた。ホテアオイの元素組成は、Koide[6]の報告に基づいて  $C_6H_{12}O_{6.8}$  として計算をおこなった。生成ガスの組成は、600°C, 34.5 MPa における化学平衡にあると仮定した。

### 3. 結果と考察

Table 1 に最大限エネルギー回収を行った場合のプロセス各部における組成と温度ならびに圧力条件を示す。ここでの計算は 1 mol/s のバイオマス処理する場合について行われた。ここでは、熱交換器の高温流体と低温流体の温度差に 10 K が最低必要であるとしている。すべての値は、熱収支ならびに物質収支に基づいて決定した。この組成に基づいて、各部分におけるエクセルギー流れを熱エクセルギー、圧力エクセルギー、化学エクセルギーの値から計算することができる。この時、考えている流れの組成が可逆的に加圧され、次いでその部分の温度まで可逆的に昇温されたものとして計算を行った。即ち、熱エクセルギーは、その部分の圧力における熱容量に基づいて計算された。また、バイオマスの化学エクセルギーはその発熱量と等しいものとした。Table 2 はこうして計算された各部のエクセルギーの値を示したものである。E(T), E(P), E(C)は、それぞれ熱エクセルギー、圧力エクセルギー、化学エクセルギーを示す。E(total)は全エクセルギーであり、E(T)+E(P)+E(C)によって計算される。生成したガスの一部は発電のために用いられるため、全体としてのエクセルギー回収は 2186 kW ではなく、2002.8 kW となる。エクセルギー効率率は、この値をもととのバイオマスの持っているエクセルギー 2445.2 kW で割って、81.9%と計算された。このように比較的高いエクセルギー効率が得られているのは、原料の化学エクセルギーがよく保持されていることと、加圧のためのエクセルギーも出口ガスの圧力として保持されているためである。

高圧のまま冷却され、さらに水を添加して二酸化炭素を溶解した。可燃性ガスの一部は水相に溶解するので、減圧回収後に入り口流れを加熱するヒーターの熱源として用いられる。また、生成ガスの一部もこの目的に用いられる。

Figure 2 に、このエクセルギー解析に基づいて描いたエクセルギー流れ図を示す。エクセルギー損失が主として熱交換器で起こっていることがわかる。よって、高効率を得るためには、熱交換器効率の改善が重要となるが、熱交換器の効率改善は熱交換器コストを押し上げる結果ともなる。よって、エクセルギー効率の熱交換器コスト、ガスの生成コスト、ならびに二酸化炭素回収時間におよぼす影響が計算された。計算においては、総括伝熱係数を  $200 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  と仮定し、熱交換器コストは  $5.0 \times 10^5 \text{ yen/m}^2$  として計算した。他の計算手順は前報[5]と同様である。Figure 3 にエクセルギー効率と熱交換器コストとの関係を示す。熱交換器のコストはエクセルギー効率を高めるほど高くなる。Figures 4 and 5 は、エクセルギー効率向上のガス製造コス

Table 2. Exergy value for each position i supercritical water gasification process.

Flow #	E(T) [ kW ]	E(P) [ kW ]	E(C) [ kW ]	E(Total) [ kW ]
1	0.02	0.00	2446.20	2446.22
2	111.81	0.00	2446.20	2558.01
3	1.15	0.00	2446.20	2447.35
4	0.00	0.00	2446.20	2446.20
5	97.36	0.00	2446.20	2543.56
6	1092.70	0.00	2446.20	3538.90
7	1151.22	0.00	2446.20	3597.42
8	1231.43	96.30	2276.26	3603.99
9	136.99	96.30	2276.26	2509.55
10	1.06	96.30	2276.26	2373.62
11	0.00	60.64	2206.31	2266.95
12	0.00	58.47	2127.55	2186.02
13	0.00	2.16	78.77	80.93
14	0.23	0.00	0.00	0.23
15	0.23	0.00	0.00	0.23
16	0.25	0.00	69.95	70.20
17	0.25	0.00	69.95	70.20
18	0.25	0.00	10.35	10.59
19	0.00	0.00	78.77	78.77
20	0.00	0.00	59.60	59.60
21	0.00	0.00	138.37	138.37

トと二酸化炭素回収時間におよぼす影響を示したものである。高いエクセルギー効率を実現するためには熱交換器コストがかかる。にもかかわらず、ガス製造コストと二酸化炭素回収時間のいずれもエクセルギー効率が高い方が小さい値となっている。

これはエクセルギー効率が低いとより多くの生成ガスを入り口流れの予熱に使用することが必要になり、製品ガス量がその分小さくなってしまいうためである。

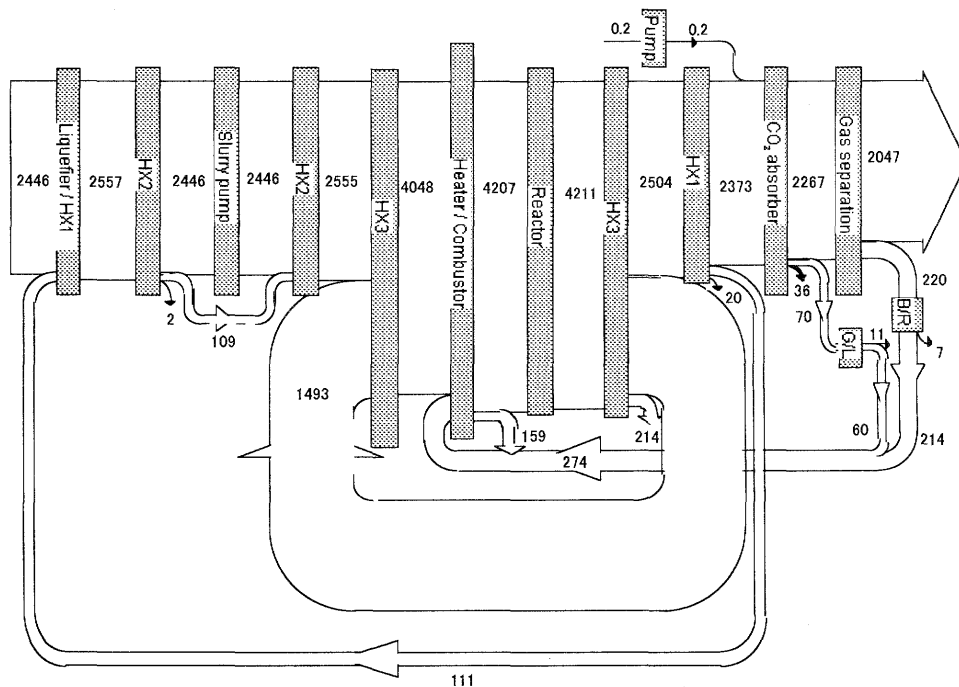


Fig. 2. Exergy flow diagram for supercritical water gasification

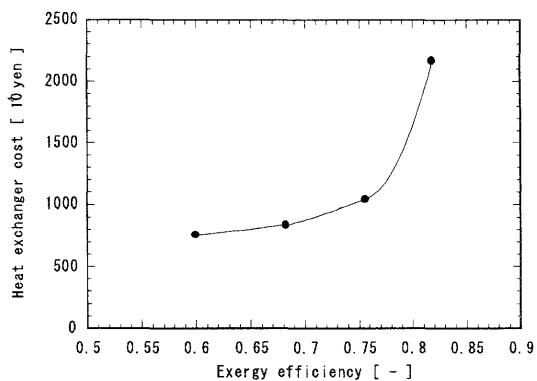


Fig. 3. Effect of exergy efficiency improvement on cost for heat exchangers.

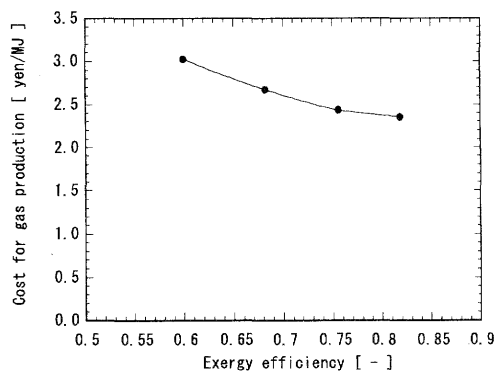


Fig. 4. Effect of increasing exergy efficiency on gas production cost.

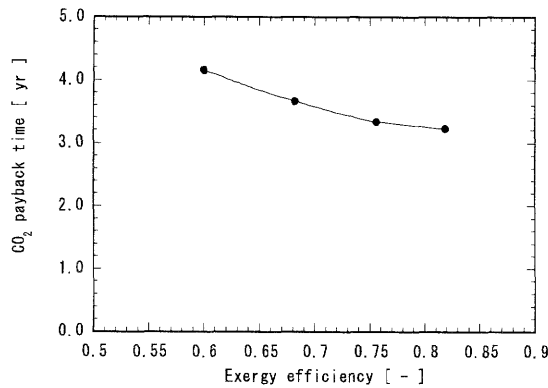


Fig. 5. Effect of increasing exergy efficiency on CO<sub>2</sub> payback time.

#### 4. 結 言

水生バイオマスの超臨界水ガス化プロセスに関してエクセルギー解析を行った。熱交換器の高温流体と低温流体に 10°C 以上の温度差を持たせ、総括伝熱係数を 200 W/m<sup>2</sup> K と仮定して、最大限熱回収を行った場合に、エクセルギー効率は 81.9% となった。エクセルギー効率の向上は熱交換器のコストの上昇につながったが、システム全体としてはガス生成コストおよび二酸化炭素回収時間のいずれもエクセルギー効率が高いほど小さい値となった。

[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] Yu, D., Aihara, M., Antal, M. J., Jr., *Energy Fuels*, 7, 574-577 (1993).
- 2] Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M. J., Jr., *Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2522-2530 (1996)
- 3] Matsumura, Y., Minowa, T., Xu, X., Nuessle, F. W., Adschiri, T., Antal, M. J., Jr., *High-Pressure Carbon Dioxide Removal in Supercritical Water Gasification of Biomass*, in "Developments in Thermochemical Biomass Conversion", A. V. Breidgwater and D. G. B. Boocock eds., Vol.2, pp864-877, Blackie Academic & Professional (1997).
- 4] Minowa, T., Ogi, T., Yokoyama, S., *Hydrogen Production from Wet Cellulose by Low Temperature Gasification Using a Reduced Nickel Catalyst*, *Chem. Lett.*, 286, 937-938 (1995).
- 5] Matsumura, Y., *Evaluation of Supercritical Water Gasification and Biomethanation for Wet Biomass Utilization in Japan*, in "Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems", M. Ishida et al. eds., pp173-178, ECOS '99 (1999).
- 6] Koide, G., *Biseibutsu Nenryo Arukoru to Metangasu*, *Gijutsu to Ningen*, 7, 69-79 (1978).