

# バイオマス超臨界水ガス化プロセスから排出される未反応有機物を含んだ排水への超臨界水酸化処理の適用

侘美 次彦\*1、松村 幸彦\*2

\*1 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

\*2 広島大学大学院工学研究科

739-8527 東広島市鏡山 1-4-1

Application of Supercritical Water Oxidation to the Effluent Containing Unreacted Organic Compounds from the Supercritical Water Gasification Process of Biomass

Tsugihiko TAKUMI\*1, Yukihiro MATSUMURA\*2

\*1 Tokyo Gas Chemical Co.

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

\*2 School of Engineering, Hiroshima University

1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshimashi, Hiroshima 739-8527

A process calculation based on chemical thermodynamics and mass and heat balances is conducted for a new process of supercritical water biomass gasification, where the effluent containing unreacted organic compounds is processed with supercritical water oxidation, and the heat of oxidation is utilized to heat biomass feedstock. Partial oxidation is also applied so that rapid heating of the feedstock is attained. Although incomplete gasification and partial oxidation results in reduction of the available heat of biomass, by utilization of heat of oxidation, large temperature difference that enables effective heat recovery is attained. This large temperature difference is expected to realize higher heat exchanger efficiency. Process simulation was conducted for the proposed process, and energy efficiency was calculated. Energy efficiency of 69% is obtained on primary energy basis. When electricity consumption at activated sludge process is included, an efficiency of 48% is obtained.

**Key words:** hydrogen production, supercritical water gasification, partial oxidation, wastewater management

## 1. 緒言

バイオマスは動植物などの生命活動に伴って生産される有機物であり、廃棄木材、家畜糞尿、下水汚泥、食品廃棄物などが含まれるが、再生可能であることと、もとなる植物を育てながら利用すれば大気中の二酸化炭素を増加させない特徴を持つことのため、地球温暖化問題に対して適切な1次エネルギー源として期待されている。しかしながら、バイオマスは主に固体状

であり、取り扱いが困難であること、含水率が高いことが多く、そのままでは発熱量が小さくて燃料として利用できないこと、といった問題点を含んでおり、水素などの利用しやすい2次エネルギーに効率よく変換することが求められている。特に、水分を多く含むバイオマスは、通常の方法でガス化や燃焼利用をすることができないが、その発生量は比較的大きいため、適切な技術によって水素を得る研究がなされている。

含水性のバイオマスを有効にガス化するには、現在

メタン発酵が主に用いられているが、反応時間が遅いこと、発酵残さが処理できないことが問題となっている。これに対して、近年、超臨界水ガス化プロセスが提案、研究されている。超臨界水ガス化は、生物起源の有機物を臨界点 (647 K, 22.1 MPa) 以上の高温高压水の中で処理し、分解ガス化させることによって可燃性のガスを得る技術であり、含水率の高いバイオマスを迅速にガス化利用するための技術として期待されている。含水性のバイオマスの乾燥前処理にかかるエネルギーが大きいために、従来の流動層ガス化、噴流床ガス化、急速熱分解、炭化などの熱化学プロセスでは含水性のバイオマスを効率よく処理することは困難だが、超臨界水ガス化プロセスでは反応が水の中で行われるために乾燥の前処理が不要であり、高効率ガス化が可能となる。また、従来含水性バイオマスのガス化利用に用いられているメタン発酵が2週間から1ヶ月程度かかる生物学的反応であるのに対し、超臨界水ガス化は数分で完了する迅速な熱化学反応であり、反応器容積を格段に小さくできるメリットを有する。

著者らは、部分酸化を用いた超臨界水を用いたバイオマスガス化ならびにこれに引き続くメタノール合成の実証的な研究を進めている。既に、バイオマスを高温高压の反応器に供給するための液状化技術の開発 [1-3]、液状化バイオマスをガス化する基礎試験ならびに実証運転 [4-13]、生成ガスを模擬したガスからのメタノール合成の確認 [14] を行っており、運転データの蓄積を進めている。さらに、プロセス評価としてエクセルギー計算を行って熱交換が重要であることを指摘し、低温部分酸化を行った場合には水を用いた二酸化

炭素の分離除去は困難であることを確認して報告してきた [15-16]。

超臨界水ガス化においては、反応媒体である水を高温高压の超臨界状態にするために必要なエンタルピーを効率よく回収することが求められる。このためには、交換面積の大きい熱交換器を用いて熱回収率を高めることが望まれる。一方で、バイオマスは昇温に当たって、250~350°C程度の温度域でチャーの生成が進み、これによってガス化率が低下することが知られているため、少しでもこの温度域を短時間で通過するように急速昇温することが求められている。さらに、実際のガス化実験において、ニッケルなどの触媒を用いても400°C程度の低温では完全なガス化は困難であることが確認されてきた。このため、排水に残存する未反応有機物を処理する必要性が生じている。

これらの問題を解決する手法のひとつとして、ガス化プロセス排水中の未反応有機物の酸化熱回収ならびに部分酸化の酸素供給部分の制御によって、両酸化反応熱を250~350°Cの昇温用の熱として利用し、この温度域における急速昇温を実現するとともに、未反応有機物を含有する排水の処理も行うプロセスを考案した。この場合、部分酸化と未反応有機物の超臨界水酸化を行う分、超臨界水ガス化により回収できる生成ガス量が減少する結果となるが、このエネルギー損失を含めてもプロセスとして成立するか、また、得られる温度レベルから熱回収も可能であるか、が問題となる。そこで本研究では、熱力学的な反応の進行ならびに熱および物質収支計算にもとづいて考案したプロセスの有効性を検討したので報告する。

Fig. 1. Proposed supercritical water gasification process with partial oxidation and supercritical water oxidation of wastewater.

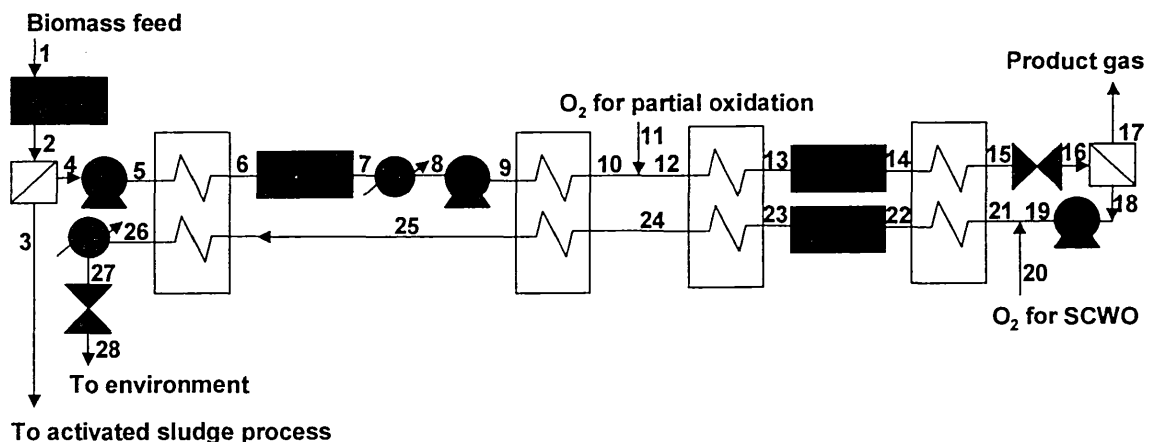


Table 1. Composition of water hyacinth (dry weight basis)

| C     | H      | O      | N      | S      | ash   |
|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 0.411 | 0.0529 | 0.2884 | 0.0196 | 0.0041 | 0.224 |

## 2. 部分酸化ならびに排水処理を用いたバイオマス超臨界ガス化プロセス

ここで提案するプロセスを Fig. 1 に示す。図中、上のラインが主に超臨界水ガス化、下のラインが未反応有機物を含んだ排水の超臨界水酸化処理を、それぞれ行うラインとなっており、これらの中で熱交換を効率よく行うプロセスとなっている。流れに沿ってプロセスを説明する。まず、バイオマスを粉砕した後に液状化プロセスを用いて 150℃程度で連続的に加熱処理を行う。この処理によってバイオマスの細胞構造を破壊し、流動性を高めることができる。液状化されたバイオマスであれば高圧反応器へ連続的にピストンポンプを用いて原料供給を行うことが可能となる。これをいくつかの熱交換器を通して反応温度まで昇温し、ガス化を行うこと、また、このときに部分酸化を用いることは前回までの報告と同様である。しかしながら、これまでの検討では予め部分酸化用の酸素を添加していたのに対し、ここでは 250～350℃の温度範囲を急速昇温するために原料を 250℃まで加熱した時点で部分酸化用の酸素を添加する。このことによって、部分酸化によって発生する熱量が 250℃の原料流れに加えられ、急速な自己発熱による昇温が可能となる。

未反応有機物は、反応器を出て冷却、減圧の後に気液分離を行い、液相に残存するが、これを超臨界水酸化することによって熱量回収を行う。通常、超臨界水酸化においては自燃のために 3～5 wt%の有機物濃度が必要であると言われている。今回のプロセスにおいては、出口の未反応有機物濃度はガス化効率によって左右されるが、ガス化の効率を考えれば、ここまで高い有機物濃度は得られない。そこで、ガス化反応器の出口流れの持つ顕熱エンタルピーを用いて超臨界水酸化の予熱を行う。超臨界水酸化によって発生する熱量によって流れの温度が高くなるので、これを熱交換してガス化側の急速昇温に利用する。

また、超臨界水ガス化プロセスにおいては、入口の含水率が低いほどエネルギープロセスとして高効率な

ものとできることがわかっているため、ここでは粉砕後にフィルタープレスで脱水を行い、含水率を 80%まで下げることとしている。フィルタープレスの濾液は BOD が高く、そのままでは下水あるいは環境へ排出できない。そこで活性汚泥処理を行った上で排水するものとした。ここに含まれる有機物も超臨界水酸化で回収することはひとつの可能性ではあるが、この場合には超臨界水酸化における入口有機物濃度が格段に低下するため、プロセス全体として熱回収が困難になる。

## 3. プロセス計算の結果および考察

1 dry-t/d のホテアオイを処理するものと想定してプロセス計算を行った。プロセス計算は前報 [15, 16] と同様の手法により、基本的には反応平衡組成のガスが得られるものとして、物質ならびに熱収支に基づいて行った。含水率は 94%としており、従って入口のバイオマス処理重量は 16.7 wet-t/d となる。ホテアオイの組成としては、Table 1 に示すものを用いて計算を行った。また、ホテアオイの乾燥重量基準高位発熱量には、16.0 MJ/kg の値を用いた。部分酸化を用いた場合に置いても 550℃程度のガス化温度が望ましいことがわかっている [17] ので、反応条件としては 550℃、25 MPa の超臨界条件とし、ガス組成の計算にあたっては、STANJAN プログラムを用いてこの条件における平衡ガス組成を計算し、その組成が冷却段階にあっても変化しないものとして取り扱った。エンタルピーの計算においては、流れの大部分が水であり、また水の熱容量が大きいことも勘案して、水のもつエンタルピーによって代表させた。このため、添加する酸素のもつエンタルピー、生成するガスのエンタルピーは無視している。

物質収支ならびにエネルギー収支に基づいて、プロセス各部の組成、温度 T、圧力 P を決定した結果を Table 2 に示す。表中のプロセス内の位置を示す数字は、Fig. 1 中の数字と対応している。また、この温度圧力条件における水の比エンタルピー $h$ 、この値と流れ

る水量から計算した流れの持つエンタルピーHを併せて示している。仮定として粉碎バイオマスのフィルタープレスによって、有機物の5 wt%が水と共に失われることとし、また、バイオマスのガス化率は0.9であるとした。また粗い仮定ではあるが、バイオマスの液状化物、バイオマスのガス化未反応物の組成ならびに発熱量は原料バイオマスと同じとした。部分酸化においては、バイオマスの完全燃焼に必要な酸素量の10%を、超臨界水ガス化においては未反応バイオマスの完全燃焼に必要な酸素量の2倍を、それぞれ圧縮空気の形で加えた。これを受けて、部分酸化においてはバイオマスの10%が完全に二酸化炭素と水に酸化されるものとし、超臨界水ガス化においてはバイオマスが完全に二酸化炭素と水にまで酸化されるものとした。

Table 2の結果から、Fig. 1の各熱交換器において比較的大きな温度差を持って熱交換が実現できていることがわかる。たとえば急速昇温を行う部分(図中12→13の流れに23→24の流れから熱を供給、部分酸化も並行して進行)では、加熱側においては、913 Kから603 Kの温度変化があるが、この流れから熱を受ける側では523 Kから823 Kの温度変化が実現されればよく、80℃以上の温度差、すなわち伝熱の推進力が得られている。

プロセス全体としての運転効率は、プロセス運転に必要な電力、バイオマスの持つ発熱量、得られるガスの発熱量から計算される。プロセス運転に必要な電力は、バイオマスの高圧反応器への押し込みの仕事、空気の圧縮の仕事、圧縮空気を反応器へ供給する仕事の和として計算した。また、電力から熱への1次エネルギー換算を2250 kcal/kWhの換算係数を用いて行っている。効率は、入力エネルギーの和で出力エネルギーを割って求めた。Table 3にこれらの計算値を示す。68.8%のエネルギー効率が得られている。なお、このときのバイオマス中の炭素ガス化効率は89.4%となる。残り約10%のうち、5%は粉碎バイオマスをフィルタープレスした時に水とともに除去されるもので、活性汚泥で処理される。残りの5%は超臨界水酸化によって処理されてしまう。なお、今回示した計算においては活性汚泥に必要な部分は含めていないが、この部分を含めた計算では効率は48%程度となった。

超臨界水ガス化プロセスを考えたとき、比較的低温で反応を行う場合には未反応物の処理を視野に入れた

検討が必要である。今回提案するプロセスは、その意味で実用化を射程に入れたプロセス提案となっている。また部分酸化と未分解有機物の超臨界水酸化を導入することによって、原料を急速昇温し、熱交換を推進する温度差を大きく取る可能性を示している。このことは熱力学的には不利になる面を否定できないが、実用上はガス化効率を向上させ、未反応有機物を含有した排水の処理を同時に行う適切なプロセスとなることが期待される。

#### 4. おわりに

超臨界水酸化ならびに部分酸化を用いてバイオマスの超臨界水ガス化における急速昇温ならびに未反応有機物の処理を実現するプロセスを提案した。プロセス計算を1 dry-t/dのプロセスについて行い、プロセスとして熱効率68.8%を得た。前処理としてのバイオマス脱水排水の活性汚泥処理を含めた場合には、48%の熱効率となる。

#### 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. 加藤玲朋、松村幸彦：「熱処理によるバイオマス液状化物の評価」第9回日本エネルギー学会大会講演要旨集，2000.8.2-8.3，東京，pp.131-134.
2. 加藤玲朋、松村幸彦：「液状化バイオマスの特性評価」化学工学会第33回秋季大会研究発表講演要旨集，2000.9.12-9.14，浜松，p.1005.
3. 加藤玲朋、松村幸彦：「バイオマスの液状化操作に関する研究」第10回日本エネルギー学会大会講演要旨集，2001.7.31-8.1，北九州，pp.361-364.
4. T. Yoshida and Y. Matsumura: Gasification of Cellulose, Xylan and Lignin Mixtures in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, in press.
5. 佐々木啓行、松村幸彦：「超臨界水中におけるバ

- イオマスの部分酸化による水素供与反応の基礎的検討」化学工学会第32回秋季大会研究発表講演要旨集, 1999. 9. 26-9. 28, 金沢, p. 400 (1999).
6. 佐々木啓行、松村幸彦：「超臨界水中におけるセルロースの部分酸化反応を用いた水素化反応に関する研究」第9回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2000. 8. 2-8. 3, 東京, pp. 135-138.
  7. 佐々木啓行、松村幸彦：「超臨界重水を用いたセルロースの部分酸化及び水素化に関する研究」第20回水素エネルギーシステム研究発表会予稿集, pp. 82-86 (2000).
  8. 新藤亜希、長本英俊、松村幸彦：「超臨界水中におけるグルコースの部分酸化反応速度の解析」化学工学会第66回年会研究発表講演要旨集, 2001. 4. 2-4. 4, 東広島, p388.
  9. 吉田拓也、松村幸彦：「水熱処理による水生バイオマスの分解に関する研究」第9回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2000. 8. 2-8. 3, 東京, pp. 127-130.
  10. 吉田拓也、松村幸彦：「セルロースとリグニン混合物の超臨界水ガス化」化学工学会第33回秋季大会研究発表講演要旨集, 2000. 9. 12-9. 14, 浜松, p. 597.
  11. 吉田拓也、松村幸彦：「バイオマス3主成分混合物の超臨界水ガス化」化学工学会第66回年会研究発表講演要旨集, 2001. 4. 2-4. 4, 東広島, p818.
  12. 吉田拓也、松村幸彦：「バイオマスの超臨界水ガス化における成分間相互作用の検討」第10回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 2001. 7. 31-8. 1, 北九州, pp. 317-320.
  13. Y. Matsumura, A. Kato, H. Sasaki, T. Yoshida: Gasification of Liquidized Biomass in Supercritical Water Using Partial Oxidation, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Tyrol, Sept. 17-22, 2000.
  14. 信州大学：平成12年度経済産業省新規産業創造型提案公募事業「触媒水熱反応による安価でコンパクトなバイオマスの連続流体燃料化プロセスの開発」報告書、(2001).
  15. 佐美次彦、松村幸彦：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, 水素エネルギーシステム, 25(1), 49-54 (2000).
  16. 佐美次彦、松村幸彦：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, 水素エネルギーシステム, 26(1), 11-16 (2001).
  17. Y. Matsumura, "Biomass gasification in supercritical water with partial oxidation", Proc. 8th Meeting on Supercritical Fluids, Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids, Vol. 2, pp. 707-712, Bordeaux, Apr. 14-17, 2002.

Table 2. Process variables for the proposed process.

| Position | biomass<br>[t/d] | H <sub>2</sub><br>[t/d] | CH <sub>4</sub><br>[t/d] | CO<br>[t/d] | CO <sub>2</sub><br>[t/d] | H <sub>2</sub> O<br>[t/d] | O <sub>2</sub><br>[t/d] | N <sub>2</sub><br>[t/d] | ash<br>[t/d] | T<br>[K] | P<br>[MPa] | h<br>[kJ/kg] | H<br>[MJ/d] |
|----------|------------------|-------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|----------|------------|--------------|-------------|
| 1        | 1.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 15.667                    | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 1765.0      |
| 2        | 1.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 15.667                    | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 1765.0      |
| 3        | 0.050            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 11.867                    | 0.000                   | 0.000                   | 0.000        | 300      | 0.1        | 112.66       | 1336.9      |
| 4        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 428.1       |
| 5        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.476      | 113.01       | 429.4       |
| 6        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 423      | 0.476      | 632.25       | 2402.6      |
| 7        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 423      | 0.476      | 632.25       | 2402.6      |
| 8        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.476      | 113.01       | 429.4       |
| 9        | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 514.4       |
| 10       | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 523      | 25         | 1087.33      | 4131.9      |
| 11       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 0.000                     | 0.243                   | 0.915                   | 0.000        | 300      | 25         | 135.38       | 0.0         |
| 12       | 0.950            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.800                     | 0.243                   | 0.915                   | 0.224        | 523      | 25         | 1087.33      | 4131.9      |
| 13       | 0.855            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.143                    | 3.845                     | 0.000                   | 0.915                   | 0.224        | 823      | 25         | 3339.28      | 12840.3     |
| 14       | 0.086            | 0.018                   | 0.211                    | 0.006       | 0.757                    | 3.367                     | 0.000                   | 0.915                   | 0.224        | 823      | 25         | 3339.28      | 11242.1     |
| 15       | 0.086            | 0.018                   | 0.211                    | 0.006       | 0.757                    | 3.367                     | 0.000                   | 0.915                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 455.8       |
| 16       | 0.086            | 0.018                   | 0.211                    | 0.006       | 0.757                    | 3.367                     | 0.000                   | 0.915                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 379.3       |
| 17       | 0.000            | 0.018                   | 0.211                    | 0.006       | 0.757                    | 0.000                     | 0.000                   | 0.915                   | 0.000        | 300      | 0.1        | 112.66       | 0.0         |
| 18       | 0.086            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.367                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 379.3       |
| 19       | 0.086            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.367                     | 0.000                   | 0.000                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 455.8       |
| 20       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 0.000                     | 0.438                   | 1.646                   | 0.000        | 300      | 25         | 135.38       | 0.0         |
| 21       | 0.086            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.367                     | 0.438                   | 1.646                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 455.8       |
| 22       | 0.086            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.000                    | 3.367                     | 0.438                   | 1.646                   | 0.224        | 793      | 25         | 3238.48      | 10902.8     |
| 23       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 913      | 25         | 3601.28      | 12270.8     |
| 24       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 603      | 25         | 1491.58      | 5082.3      |
| 25       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 373      | 25         | 429.93       | 1464.9      |
| 26       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 461.3       |
| 27       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 300      | 25         | 135.38       | 461.3       |
| 28       | 0.000            | 0.000                   | 0.000                    | 0.000       | 0.129                    | 3.407                     | 0.219                   | 1.646                   | 0.224        | 300      | 0.1        | 112.66       | 383.9       |

Table 3. Energy efficiency of the proposed process.

| Energy input [GJ <sub>th</sub> /d] | Energy Output [GJ <sub>th</sub> /d]      |
|------------------------------------|------------------------------------------|
| Heating value of biomass           | 16.00 Heating value of product gas 14.35 |
| Electricity                        |                                          |
| Biomass feeding                    | 0.33                                     |
| Air compression                    | 3.83                                     |
| Compressed air feeding             | 0.69                                     |
| Total efficiency                   | 14.35/(16.00+0.33+3.83+0.69) = 0.688     |