

二酸化炭素吸収ガス化による バイオクリーンガス生産技術開発

美濃輪 智朗、花岡 寿明

産業技術総合研究所循環バイオマス研究ラボ
737-0197 呉市広末広2-2-2 産総研中国センター

横山伸也

東京大学大学院農学生命科学研究科
113-8657 東京都文京区弥生1-1-1

Hydrogen Production from Biomass
~ Clean Gas Production by Steam Gasification Using A CO₂ Sorbent ~

Tomoaki MINOWA and Toshiaki HANAOKA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
AIST Chugoku, 2-2-2 Suehiro, Hiro, Kure 737-0197

Shin-ya YOKOYAMA

Tokyo University
1-1-1 Yayoi, Tokyo 113-8657

To produce hydrogen from woody biomass, steam gasification using a CO₂ sorbent has been investigated. The principle of the steam gasification using a CO₂ sorbent is shown the following equation; $C + H_2O + M \rightarrow H_2 + MCO_2$, here M is a CO₂ sorbent. The R&D project, named “Clean gas production from biomass”, has been performed. A continuous bench scale unit has been designed and constructed. A reactor and hoppers of woody powder and calcium oxide powder are set in pressure vessels. The capacity is 10 kg of wood a day.

The laboratory scale examination has been also performed. The powder of Japanese Oak was gasified by using a batch reactor with 50 mL capacity into a clean gas at the reaction conditions of 600 to 700 °C and 0.1 to 5 MPa using calcium hydroxide as a CO₂ Sorbent. The clean gas, mainly hydrogen was obtained at the yield of 1.5 L/g-wood, and it contained 97 vol% of H₂, 3 vol% of CH₄ and 0.1 vol% of hydrocarbons. No CO₂ nor CO was detected in the clean gas.

Key words: hydrogen production, steam gasification, CO₂ sorbent, woody biomass

1. 緒言

水素は、その利用時に水しか生成しないこと、様々なエネルギー源から製造できること（例えば水の電気分解など）、効率の高いエネルギー変換装置（燃料電池）で利用できることなどから、将来のエネルギーキャリアとして期待されている。国内でも、

水素供給ステーションが建設され、水素燃料電池車が導入されるなど、将来の水素社会に向けての取り組みが始まりつつある。

水素は、現在ナフサの部分酸化ガス化や天然ガスの改質、製鉄所でのコークス製造過程からの副生水素などの方法で製造されている。将来的には、クリーンなエネルギー源である余剰あるいは未開発の

水力資源（水力発電）や砂漠や海洋での大規模太陽光発電からの電気で水の電気分解を行うことが考えられている。一方、バイオマスは再生可能資源の中で唯一の有機性資源であり、熱化学的な方法や生物化学的な方法で、直接水素に変換することができる。

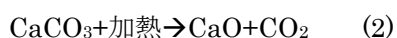
現在、産総研では、（財）石炭利用総合センター（CCUJ）、中国電力（株）、広島大学と共同で、経済産業省の補助金（地球環境国際研究推進事業）により、熱化学的手法の一つである二酸化炭素吸収ガス化によりバイオマスから水素（クリーンガス）を直接生産する技術開発を行っている。二酸化炭素吸収ガス化とは、炭素資源（石炭、石油やバイオマスなど）を水蒸気を用いてガス化する高温高压（600～700℃、～10 MPa）の反応場に、二酸化炭素吸収剤（酸化カルシウム）を添加し、発生する二酸化炭素を吸収剤に吸収させることで、水素を主成分とするクリーンガスを直接生産する手法である。

2. 二酸化炭素吸収ガス化の原理

二酸化炭素吸収ガス化は、CCUJと産総研の共同研究で見いだされた日本独自の技術であり[1]、理論式は、



で表わされる。バイオマスの分解および二酸化炭素の吸収性の観点から、反応条件は高温高压（600～700℃、～10 MPa）である。生成した炭酸カルシウムは加熱する事で再生される。



このとき加えられた熱は酸化カルシウムが炭酸カルシウムになる際に放出されることから、通常吸熱反応である水蒸気ガス化に熱を供給することになり、総括式(1)は発熱反応となる。すなわち、再生過程で加えた熱もリサイクルされることになり、ガス化過程は自立的に進行できる[2]。

従来の熱化学的ガス化では、ガス化による合成ガス製造（水素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合ガス）、ガスクリーニング、水蒸気ガスシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）、二酸化炭素の吸収除去の多段プロセスからなる。これに対して本方法では一つのガス化炉内でガス化から二酸化炭素の吸収除

去までの反応が起きることから、効率良くバイオマスから水素を製造する方法となりえる。さらに、二酸化炭素を吸収した炭酸カルシウムの再生過程で高純度の二酸化炭素が得られることから、この二酸化炭素を処分することで二重の意味で、二酸化炭素の排出削減に貢献できる。

3. 研究開発プロジェクトの概要

二酸化炭素吸収ガス化の研究開発は石炭を原料として先行して進んでいる（HyPr-RINGプロジェクト、2000年度～）。バイオマスは再生可能資源であること、石炭と大きく性質が異なること等から、原料をバイオマスに特化した二酸化炭素吸収ガス化の開発プロジェクトを開始した。プロジェクトの期間は2002年度～2004年度の3年間である。クリアすべき技術開発要素としては、バイオマスのハンドリング、二酸化炭素吸収ガス化反応でのバイオマスの反応性、バイオマス中の灰分挙動など、バイオマスの特性を十分把握することにある。また、バイオマスの収集、利用は小規模とならざるをえず、この点も検討要素である。これらのことから本プロジェクトでは、ラボスケールでの基礎的な検討を進めつつ、ガス化のベンチスケールの試験装置（10～20kg/日規模）を設計、製作し、連続的に運転すること、想定される実用機のプロセス設計（バイオマス処理能力10ton/日規模程度）を行うと共に経済性評価や利用を考慮した社会システムについての検討を行う。プロジェクトのスケジュールを図1に示す。ベンチスケールプラントの方式としては、固体を取り扱うことから加圧流動層を採用した。技術的目処を得るための目標として、水素およびメタンのクリーンガスを理論収率の90%以上あげること、DSS（デイリー・スタート&ストップ）対応以上の連続運転を行うこととした。

前述したように、本プロジェクトは産総研、CCUJ、中国電力、広島大学の共同研究で行っている。図2にプロジェクトの開発実施体制を示す。本ガス化方式は日本の独自技術であるが、バイオマスのガス化や水素製造については欧米でも熱心に取り組まれている。そこで、米国再生可能エネルギー研究所、ハワイ大学、スペイン・サラゴサ大学との国際的

な協力を得て進めている。

H14FY	H15FY	H16FY
加圧流動層の設計・製作	加圧流動層の運転	
CO2吸収物質の検討	改造・実機設計	
	プロセス設計・経済性評価	
	利用を考慮した社会システムFS	

図1 研究開発スケジュール

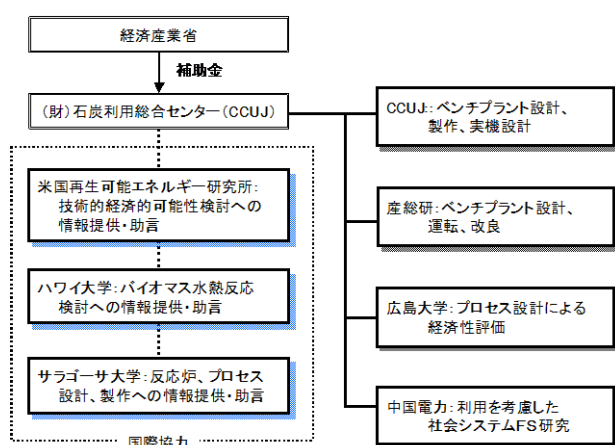


図2 研究開発実施体制

4. ベンチスケール試験装置の設計、製作

先に述べたように、ベンチスケール試験装置は10～20 kg/日規模である。反応条件が高温高压（600～700℃、～10 MPa）であること、固体をハンドリングする必要があることから、加圧流動層を採用し、さらに反応器を加圧容器の内部に設置するシェル方式を採用した。図3にベンチスケール試験装置の概要を示す³⁾。外側の圧力容器部は設計温度200℃、設計圧力 7.0 MPaで、横幅 4.6 m、奥行 1.9 m、高さ 2.9 m、空重量 10,400 kgである。内側に設置する反応器類は耐圧である必要は無いので、通常のスチレンス配管（内径 90 mm、設計圧力；外圧±0.1 MPa）である。図3に写真を同時に示す。

バイオマスおよび酸化カルシウムを左右のホッパに入れておく。ホッパの大きさは、それぞれの嵩密度を考慮して、1日連続運転をするために必要な量が入る大きさになっている。それぞれをスクルー

フィーダーで反応器に連続的に供給すると共に、水蒸気を発生させて同時に反応器に供給する。反応器内でガス化が起こり、発生したCO₂はカルシウムに吸収されることになる。固体（カルシウム等）は高温で固気分離し、冷却後、ロックホッパ方式で外に抜き出される。発生ガスおよび凝縮水は減圧弁を介して外に抜き出す。現在は、製作がほぼ終了し、各パーツの性能試験、試験運転を順次行っているところである。

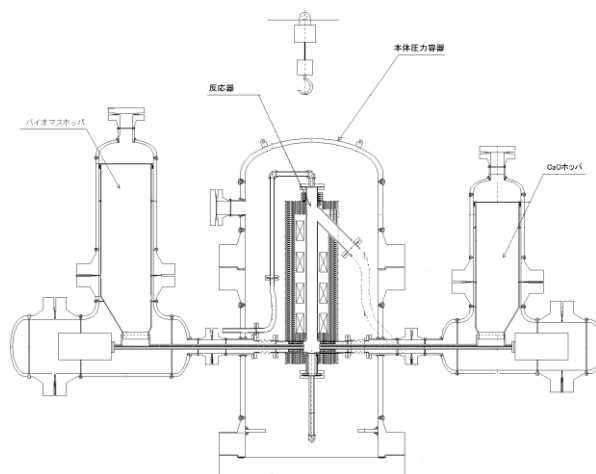


図3 ベンチスケール試験装置の概要および写真（加圧容器の内部に反応器を設置）

5. バイオマスの反応性

ベンチスケール試験装置の設計、製作と並行して、ラボ規模でのバッチ試験を行い、バイオマスの反応性の基礎検討を行った。これまでに反応条件（温度、圧力、カルシウム/木材比等）のガス化率、ガス組成への影響^[4]やタールや固体等副生成物を含めた物

質収支の把握[5]を行った。その結果、バイオマスは他の炭化水素資源（石炭や重質油）よりも反応性が高く、ガス化率が高いこと、反応圧力の影響を大きく受けること、理論量に近いクリーンガスが得られることなどが分かった。

図4に反応設定圧力に対するガス生成量の結果を示す。カルシウム/木材比は2であった。図中の二酸化炭素は吸収剤に吸収された二酸化炭素の量であり、生成ガス中には二酸化炭素は検出されず、全量が吸収されていた。また、この条件では一酸化炭素も検出されず、水性ガスシフト反応が進行していることが示された。反応設定圧力1MPaの時にバイオクリーンガスの生成量が最大になり、1.5 L/g-woodであった。この時の水素濃度は97 vol%に達した。メタンや炭素数2以上の炭化水素ガスも生成した。メタンに変換した水素も考慮すると、バイオクリーンガスの水素収率は理論量の89%に達した。

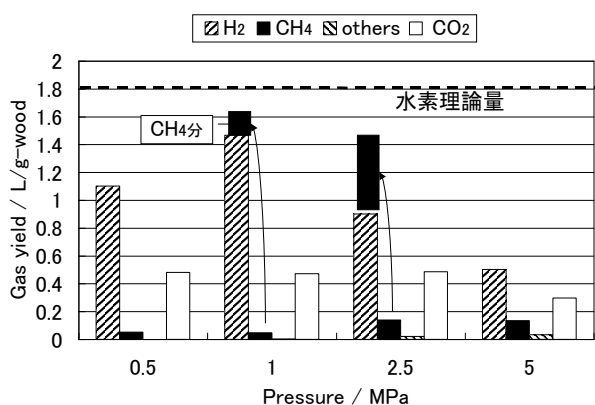


図4 木材の二酸化炭素吸収ガス化：反応設定圧力と生成ガス量の関係（バッチ試験結果、650℃）[3]

二酸化炭素吸収ガス化では、バイオマスの反応性だけでなく、カルシウムの反応性やその挙動、再生反応性なども重要である。CaO/Ca(OH)₂/CaCO₃三成分系でのカルシウムの挙動も検討している[6]。

6. プロセス検討

ガス化工程およびカルシウムの再生工程を含めた簡単なプロセス検討を行った[7]。それぞれガス化工程は650℃、再生工程は900℃で行うものと想定した。再生工程に必要な熱量は、ガス化工程で副生する炭

化物および投入する木材の一部の燃焼により供給する。生成したクリーンガスならびに再生工程からの燃焼排ガス（再生塔ガス）からの熱回収を考え、全体のエネルギーバランスを決定した。この際、熱交換の効率は80%以下とし、空気加熱、スチーム発生、バイオマスの乾燥に順次利用することとした。結果を表1に示す。

1tonの木材を想定したプロセスに投入した場合、その約7割がガス化工程でガス化され、約1,000Nm³のクリーンガスが生成するとの試算であった。残り3割の木材は再生工程で燃焼され、二酸化炭素を吸収したカルシウムの再生に使われる。すなわち、プロセスに投入する木材の内約3割を使えば、このプロセスは外部からのエネルギーを投入すること無く運転できるという結果であった。一方、再生工程からは、約800Nm³のCO₂が発生することになる。この結果から高位発熱量基準での冷ガス効率を計算したところ74%となった。

表1 木材の二酸化炭素吸収ガス化：ガス化工程及び再生工程を含むプロセス検討結果の物質収支 (ton or Nm³/1 ton-全投入木材)

ガス化工程			
木材	0.71ton	水素	939Nm ³
水	1.04ton	メタン	65Nm ³
		水	0.47ton
再生工程			
木材	0.29ton	CO ₂	842Nm ³
空気	2,313Nm ³	水	0.26ton
		酸素	155Nm ³
		窒素	1,828Nm ³

7. おわりに

これからベンチスケール試験装置の運転を開始することになるが、課題は高圧下、水蒸気条件下での固体のハンドリングとなろう。固体の導入および抜き出し等の課題をクリアーしていく予定である。ベンチ試験装置の運転を通して、技術的、経済的目処を得る予定である。

プロジェクト開始時の経済性試算によると、楽観的ではあるが、天然ガスから生産する水素よりも高くはなるが、電気分解により生産する水素よりも安

くなり、競合できる価格であった。バイオマスの場合、国内で実用化する場合は、製材所残材などローカルな資源を対象にする必要がある。その多くは日量10トン規模であり、本ガス化プロセスを適応した場合、日量1万Nm³のクリーンガスが生産されることになる。これは、ちょうど想定される水素ステーションヶ所の規模に相当する。今後水素社会を目指すにあたり、バイオマスからの水素を含む社会システムの検討も課題の一つである。

謝 辞

本研究開発プロジェクトは経済産業省の補助事業として行われている。共同研究を行っている(財)石炭利用総合センターの亀井健治氏、原田道昭氏、中国電力(株)の清水嘉久氏、中村昭史氏、広島大学の松村幸彦助教授をはじめ、産業技術総合研究所の藤本真司氏ら、関係する多くの皆様に感謝する。

参考文献

1. 林石英ら、*化学工学論文集*、**25** (3), 498-500 (1999)
2. S. Y. Lin, et al., *Energy Conversion and Management*, **43**, 1283-1290 (2002)
3. 美濃輪智朗、*AIST Today*, **3** (8), 30 (2003)
4. 花岡寿明ら、第12回日本エネルギー学会大会、2003.7.30、札幌
5. 吉田貴紘ら、第40回石炭化学会議、2003.10.24、福岡
6. 藤本真司ら、第40回石炭化学会議、2003.10.24、福岡
7. 美濃輪智朗ら、第12回日本エネルギー学会大会、2003.7.30、札幌