

バイオマス水素化を例とした低中温廃熱の高質化有効利用システム

岡崎 健

東京工業大学 理工学研究科 機械制御システム専攻

152-8552 東京都目黒区大岡山 2-1-2-1

Hydrogen-Rich Biomass Gasification System
as an Example of Exergy Enhancement of Low Quality Waste Heat

Ken OKAZAKI

Department of Mechanical and Control Engineering

Tokyo Institute of Technology

2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

The exergy regeneration from low quality energy sources combined with various chemical reaction processes is the potential option to realize a highly sophisticated new energy system. This new concept can be realized based on material conversion processes closely related to multi-pass energy recycling among electric, chemical, and thermal energy sources. In order to realize future exergy regeneration systems and their further optimization, we especially focus on the exergy enhancement from low temperature (100-300 °C) heat sources including waste steam. Here, as an example, we propose exergy regeneration system based on hydrogen-rich biomass gasification with self-heat recirculation. The possibility of realizing this system was evaluated by using Aspen Plus software combined with our experimental data for each component. This process could be further improved with the combination of various chemical reactions such as fuel cell and methanol and DME syntheses.

Key Words: Hydrogen Production, Biomass Gasification, Exergy Enhancement, Gas to Liquid

1. はじめに

エネルギーの高度な有効利用を考えると、100～300°C程度の低中温廃熱を従来の単なるコジェネレーションとしての暖冷房や給湯などの熱源として利用するのではなく、高付加価値化して再利用する、すなわちより高質なエネルギー（高温熱源）へエクセルギー増進をはかり、できるだけ多くの仕事（電気）を取り出せるようなシステムを構築することが必要となる。このようなことが原理的に可能だろうか。さらに、エネルギーだけでなく有用な高付加価値物質を併産することができれば、エネルギーと物

質の大幅な節約を同時に実現する新しい産業構造の実現につながる。この場合、高質から低質へのカスケードの中で単にこれらを併産できるというのではなく、プロセスの中にエネルギーにしる物質にしる、低質から高質への高付加価値化のプロセスが含まれていなければ、将来の大きなブレークスルーにはなり得ない。もちろん、このようなことが自然に起こることはなく、低質から高質への高付加価値化には、より高質なエネルギーや物質の低質化プロセスとの結合が必須である[1]。

本稿では、このようなコンセプトの基礎概念を説明した上で、これを実現する可能性の1つの例とし

て、自己熱再循環によるバイオマス水素リッチガス化、および生成ガスのメタノールや DME への液体化とその後段での廃熱を利用した水素化を含むシステムを提案するとともに、その成立性について、シンプルなプラント想定して Aspen Plus と各コンポーネントについての実験データを組み合わせて検討を行った結果について述べる。

2. 燃料の改質と組み合わせた熱エネルギーの高質化

物質（燃料、熱源等）の持つエネルギーの質は、外界と平衡に達するまでに放出するエネルギー（エンタルピー、燃料の場合は発熱裏）のうちどのくらいの割合を有効仕事（自由エネルギー、エクセルギー）として取り出し得るか、すなわち、エクセルギーをエンタルピーで割ったエクセルギー率という指標で評価できる[1]。例えば、メタンの完全燃焼では、エンタルピー変化が -890.3 kJ/mol で、自由エネルギー変化が -817.9 kJ/mol であるから、エクセルギー率は 91.9%となる。メタノールでは、それぞれ -726.6 kJ/mol 、 -703.2 kJ/mol であるから、エクセルギー率は 96.8%にもなる。これに対して水素では、それぞれ -285.8 kJ/mol 、 -237.1 kJ/mol であるからエクセルギー率は 83.0%であり、各種燃料の中では最も質が低い。このように、一般に炭化水素系燃料のエクセルギー率は 90~96%程度であり、これは、燃料の持つ化学エネルギーのうち 90%以上を有効仕事に変換することが理論上は可能であることを意味している。にもかかわらず、これまでは、燃料を燃焼してエクセルギー率の低い熱エネルギー（ 800°C で約 50%、 1200°C で約 60%、 2000°C で約 70%）に変換したあとの、高温から低温へのカスケード利用やコージェネレーションなどによる省エネばかりが注目されてきた（図 1）。燃焼ではるかに高温が得られるのに熱機関の材料的制約があることと、燃焼という不可逆性の強いプロセスであることにより、燃焼プロセスで多量のエクセルギーの損失を生じている。炭化水素系燃料は、直接燃焼して熱エネルギーに変換するのではなく、質の高い化学エネルギーのエクセルギーを燃焼前にいかに抽出するか、

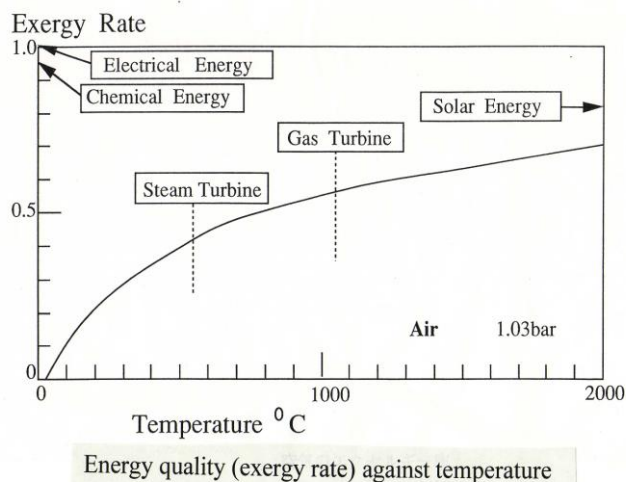


図 1 エネルギーの質（エクセルギー率）と熱エネルギーのカスケード利用

という視点からのエネルギー有効利用を真剣に議論すべきである。このような観点から、メタンの水蒸気改質による水素生成 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) を考え、対応するエネルギー変換ダイアグラムを図 2 に示す。

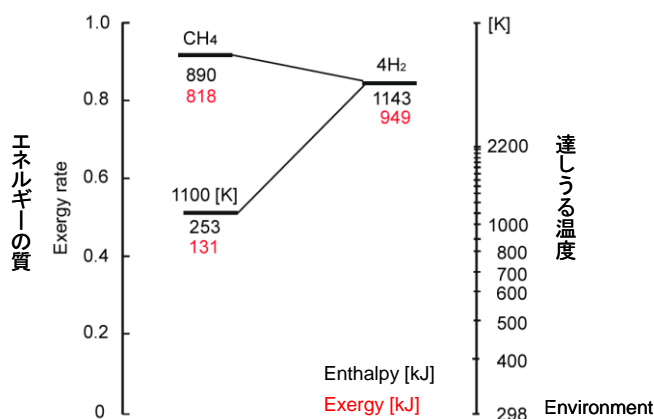
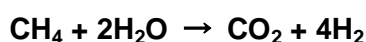


図 2 メタン改質のエネルギー変換ダイアグラム

図 2 はエンタルピー (H) と自由エネルギー (G) をエクセルギー率を指標にして 1 つの図に表したものである。理想気体を仮定すれば、温度とエクセルギー率は以下の式で関係付けられる。

$$\eta = 1 - \frac{T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)}{T - T_0} \quad (1)$$

ここで、 T_0 は周囲環境温度 (298K) である。図 2

によれば、メタン 1 mol (H : 890 kJ, G : 818 kJ) から水素 4 mol (H : 1143 kJ, G : 949 kJ) を製造する吸熱反応には、エクセルギー率が約 52% の熱エネルギー (H : 253 kJ, G : 131 kJ) を供給すればよいことになる。これは 830°C 程度の熱エネルギーに相当する。すなわち、エネルギーの質が 52% 程度の熱エネルギーが、エネルギーの質が 92% のメタンが 83% の水素に低質化するプロセスと組み合わせると、質が 83% の水素の化学エネルギーに取り込まれることになる。この水素を空気中で量論燃焼したときの断熱火炎温度は約 2200°C であるから、830°C 程度の熱エネルギーが 2200°C の熱エネルギーに変換されたことになり、熱エネルギーの高質化が実現している。同様に、メタノールの水蒸気改質による水素生成 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) についてのエネルギー変換ダイアグラムを図 3 に示す。この場合には、質が 6% 程度の約 100°C 相当の低質熱エネルギーが、質が 83% の水素の化学エネルギーに取り込まれる大幅な高質化が実現する。

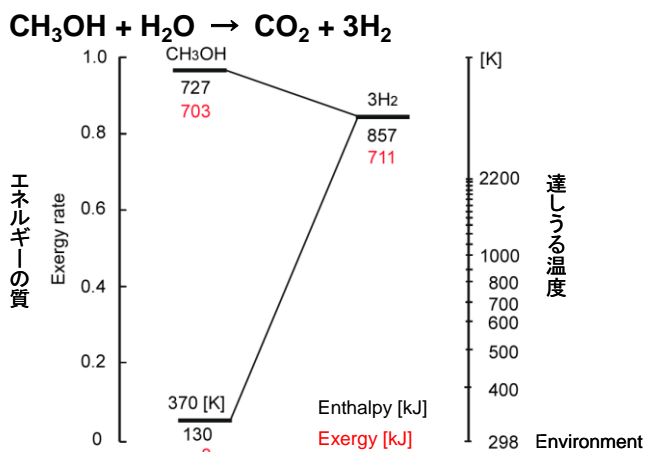


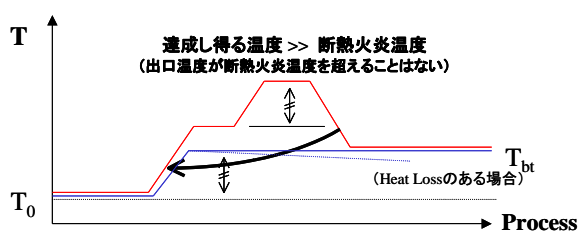
図3 メタノール改質のエネルギー変換ダイアグラム

3. 熱再生燃焼による熱エネルギーの高質化

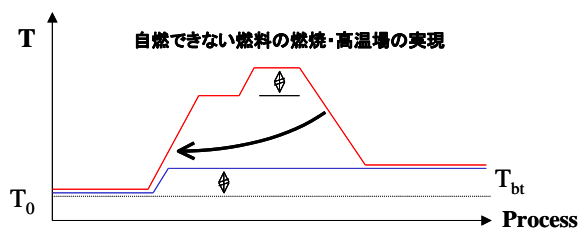
燃焼ガスの廃熱を回収して予混合気や燃焼用空気の前熱に用いる、すなわち熱を自己再循環することにより、断熱火炎温度よりはるかに高い火炎温度を

実現することができる(図4)。これは熱再生燃焼とも言われ、熱の内部濃縮ととらえることができる。もちろん、出口のガス温度が断熱火炎温度を超えることはない。このような手法により、通常の燃焼で得られる熱エネルギーの高質化をはかることができ、前節で述べたような燃焼による大きなエクセルギー損失を大幅に低減することが可能となる。このような熱の再循環を多段化することにより、達し得る火炎温度を燃料の持つエネルギーの質に相当する温度(図3の右軸)に限りなく近づけることが、理論上は可能である。

ただし、温度レベルが向上すると、これを高温源として利用した高効率の熱機関が構築できるわけではない。高温の熱を使わなければ燃料の持つエネルギーの質に相当する高温場が実現し得るが、外部からの供給エネルギー量は不変なので、熱を利用すれば直ちに温度が低下してしまう。カルノーの高温源は温度一定の無限のエネルギーリザーバーを想定していることを忘れてはならない。熱再循環(熱再生)による燃焼やガス化では、むしろ高温場の実現による化学反応促進などの化学的効果との結合により、新しい構想のシステムを構築すべきである。熱再生燃焼だけでは、自燃できない極低発熱量燃料や超希薄混合気を自燃させること(図4-(b))はできても、エネルギー高効率利用にはそのままつながるものではない。だからこそ、量としてのエネルギーの補給を中・低質(中・低温)廃熱(余剰蒸気によるエンタルピーと物質供給を兼ねる場合もある)でまかない、エネルギーの質の向上を熱再生で実現する、この組み合わせが重要で、さらにこれと化学反応(特に吸熱反応)を組み合わせさせたシステムの構築とその最適化への指針(化学熱力学的な基礎学理)を明らかにすることが、画期的な高度エネルギー有効利用システムへの新しいブレークスルーの糸口となると考えている。このようなエネルギーシステムの高度化を実現するための1つの例として、次節では自己熱再循環による水素リッチバイオマスガス化を提案その有用性を検討する。



(a) 熱再循環(熱再生)燃焼の概念図



(b) 極低発熱量燃料の熱再循環燃焼

図4 熱再生燃焼の原理

4. 自己熱再循環型バイオマスの水素リッチガス化

燃料電池自動車や分散エネルギーシステムに見られるように、近年の水素利用技術の進展はめざましいものがある。また、水素はエネルギーキャリアとしての優れた多角的機能を有しており、水素を核とした高度なエネルギーシステムへの展開も期待されている[2]。このための水素供給の一つのオプションとして、太陽光や風力などの他の自然エネルギーと比べてはるかに量的利用可能性の高い、バイオマスの水素リッチガス化による水素製造について考えてみよう。バイオマスのガス化では、これまで顕熱損失低減のため 800°C程度の低温ガス化が研究の主流[3],[4]であるが、タール生成が大きな問題となっている。これとは逆に、自己熱再循環を導入することにより、生成ガスの顕熱を低く抑えたまま反応場そのものの大幅な高温化をはかることで、

- ① 水素リッチ化のための水蒸気(ガス化剤)添加量の制御
- ② バイオマス熱分解に伴うタール生成の抑制(タールも熱分解ガス化)
- ③ 顕熱損失の低減
- ④ 部分酸化割合の低減(低い酸素過剰率)によるガス化効率の向上

⑤ ガス化反応速度の増大

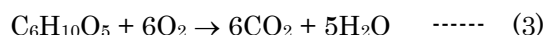
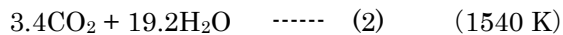
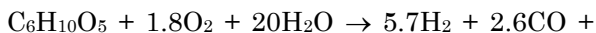
などの要求を同時に満たす新しいバイオマスガス化システムが実現できる可能性が出てくる。この場合、生成ガスの水素リッチ化をはかるため水蒸気供給量を増大させると、大きな吸熱反応のため量としてのエネルギーが不足する。この不足分を他産業からの低中温廃熱(100°C~300°C)や余剰プロセス蒸気を積極的に導入することで賄えば、低中温廃熱(余剰プロセス蒸気)を水素が保有する高質な化学エネルギーとして有効利用することになり、低中温廃熱の高付加価値化・再利用につながる[5]。すなわち、量としてのエネルギーは低中温度廃熱や余剰蒸気で補給し、エネルギーの質の向上は熱再生燃焼から派生した手法により実現する。すなわち、一種の役割分担方式である。このシステムを概念を図5に示す。さらに、余剰プロセス蒸気の添加量を制御することにより、水素リッチガスを生成して固体高分子型燃料電池の燃料として利用するだけでなく、H₂とCOの比を1とすればディーゼル燃料として最適なDMEを、またこの比を2とすることで工業用途の広いメタノールの合成に適したガス組成とすることも可能となり、本システムの応用範囲が広がる[6]。通常ガス化では相互にリンクした制御パラメータを、熱再循環の導入により別個にほぼ独立的に制御できることによるものである。各コンポーネントに対する実験データを用いて、本システムについて検討した結果の詳細は、論文[6]を参照されたい。

5. 自己熱再循環による熱再生の効果

図5に示した自己熱再循環による熱再生の原理をエネルギー変換ダイアグラムに表し、その効果を具体的に考察する。自己熱再循環を行うためのシンプルなプラントを想定し(図6)、質量保存、エンタルピー保存に基づいて各コンポーネントの入出力値をAspen Plusを用いて算出した。Aspen PlusはAspenTech社が供給しているプロセスシミュレータの一種で、熱交換器、タービンなどをはじめ、プロセスを構築するコンポーネント間の物質、エネルギー、運動量バランスを解析することができる。様々な物質の熱化学データをデータベースとして保有し

ており、既存プロセスの評価・最適化はもちろん、新しいプロセスの特性を予め予測する上でも強力なツールとして広くプラントエンジニアリングの分野で用いられている。本解析ではバイオマスの主成分であるセルロースを対象とし、熱再循環型ガス化炉 (EQUI-R) にセルロース (BIO-FEED) と余剰プロセス蒸気 (GAS-FEED) を供給した。余剰プロセス蒸気は、熱交換器 (HEAT-EX) を経ることで自己熱再循環される。HEAT-EX の熱交換性能は温度効率のみによって決定されるが、本解析では1と仮定した。余剰プロセスの温度・圧力 (1 atm) は GAS-FEED で初期設定されるが、他産業廃熱からの顕熱回収を模擬するため、仮想的な熱交換器 (PRE-HEAT) を設けている。

ここではセルロースの基本単位を $C_6H_{10}O_5$ と仮定し (H : 2820 kJ、G : 2680 kJ)、(2)式のガス化反応を考える。



(2)式のガス化反応は、セルロースの一部の燃焼 ((3)式) と H_2O をガス化剤とする水蒸気改質 ((4)式) の組合せとして表される。セルロースを完全燃焼させる場合の量論酸素量 ((3)式) をベースにすれば、(2)式のガス化反応の酸素比は $\alpha = 0.3$ になる。また、(2)式左辺にてセルロースの20倍の H_2O を供給しているため、水蒸気供給量は $H_2O/C_6H_{10}O_5 = 20$ となる。セルロースの1部の燃焼によって生じる H_2O はガス化剤として作用するが、 H_2O の供給量としてはカウントしない。自己熱再循環を行うことによりガス化炉の温度は上昇し、ある一定値に到達するが、その温度における平衡組成からガス化炉出口における反応ガス組成を決定した。

特徴

- ・ 低質廃熱・廃蒸気の有効利用
(水蒸気供給増加による吸熱分の補充と高質化再利用)
- ・ 自己熱再循環による反応場のみの高温化
(顕熱損失の低減とタール発生防止・タールもガス化)
- ・ H_2/CO 比を任意に制御
 - ・ $H_2:CO = 1:0 \rightarrow H_2$
 - ・ $H_2:CO = 1:1 \rightarrow DME$
 - ・ $H_2:CO = 2:1 \rightarrow CH_3OH$

成果

- ・ 熱の再循環を組み込むことにより、従来の3倍近い水素リッチ化が実現できることを、実験と理論で確認

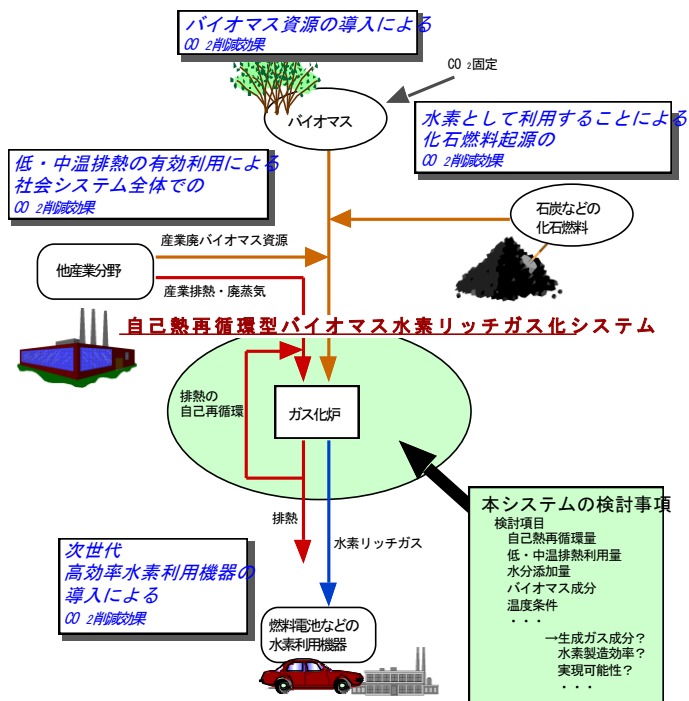


図5 自己熱再循環によるバイオマスの水素リッチガス化

他産業廃熱は HEATER により模擬

化学反応は平衡計算による

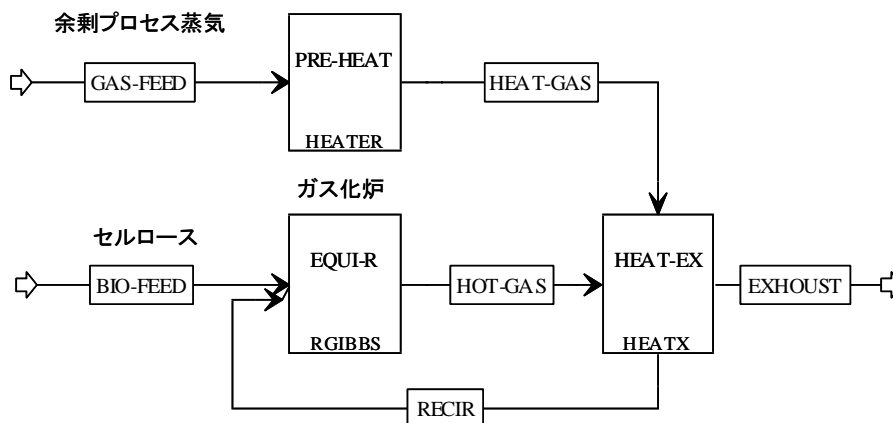


図6 自己熱再循環ガス化のシステム解析図

酸素比 $\alpha = 0.3$ 、水蒸気供給量 $H_2O/C_6H_{10}O_5 = 20$ 、余剰プロセス蒸気として 298 K の液体水と 574 K の水蒸気を想定した場合のエネルギー変換ダイアグラムを図7に示す。圧力は全て 1 atm である。熱交換器 (HEAT-EX) により、余剰プロセス蒸気はガス化炉出口と同温度まで熱回収され、セルロースと共にガス化炉に投入される。酸素比と水蒸気量が決ま

れば、プロセス蒸気の初期温度に関わらず、炉内温度は 1540 K まで上昇する。このような高温度レベルで作動する熱交換器を独立して設けることは非現実的であるため、実際の熱再循環プロセスに適用する場合には、ガス化反応と熱再循環を同時に行うようなガス化炉が不可欠となる。

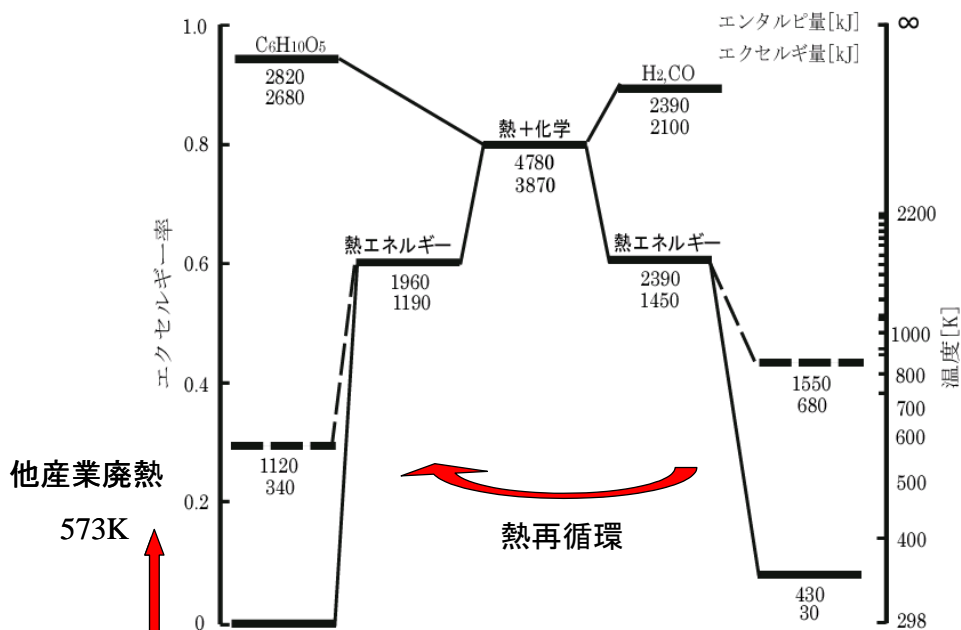
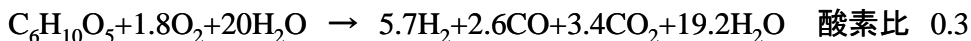


図7 自己熱再循環によるセルロース改質反応のエネルギー変換ダイアグラム

表1 熱再生バイオマスガス化の解析結果

酸素比λ = 0.3

H ₂ O/C ₆ H ₁₀ O ₅	H ₂ /CO	H ₂ /C ₆ H ₁₀ O ₅	温度 [K]
5	1.14	4.48	1440
10	1.50	5.04	1490
20	2.12	5.71	1540

H₂O/C₆H₁₀O₅ = 20

O ₂ /C ₆ H ₁₀ O ₅	H ₂ /CO	H ₂ /C ₆ H ₁₀ O ₅	温度 [K]
1.2 (λ=0.2)	7.92	8.4	900
1.8 (λ=0.3)	2.12	5.71	1540
3.0 (λ=0.5)	1.11	3.46	2710

酸素による酸化反応減少
 温度低下による化学平衡の変化 → 水素生成量増大

他産業廃熱[K]	システム出口温度[K]
298	350
374	741
573	868

次に、酸素比、水蒸気供給量をパラメータとしてガス化特性を解析した結果を表1に示す。酸素比を0.3で一定のまま水蒸気供給量を変化させた場合、平衡のずれによって H₂/CO を1~2まで制御することが可能となる。平衡組成の変化は、すなわち反応場の温度変化をも意味するが、その影響は小さく約 100 K である。よって、水蒸気供給量のみを制御することで所望の H₂/CO 比の合成ガスを精製することが可能となる。一方、水蒸気供給量を 20 で一

定のまま酸素比を変化させると、反応温度と共に H₂/CO 比も1~8まで大幅に変化する。酸素比の低減は直接ガス化効率の向上に繋がるため好ましいが、反応温度も著しく低下する問題がある。

6. 液体燃料化と組み合わせたバイオマスの高度利用

バイオマスは分散エネルギー源であり、第4節で述べたような水素リッチ化をいくらかけても、水素需要が近くに無ければ何の意味もない。本システムの特徴である H₂:CO 比の制御を適切に行えば、輸送・貯蔵に適したメタノールや DME を作り分けることができる。このメタノールや DME はガス化と合成プロセスを経て、原料であるバイオマスに比べて2~3割程度のエネルギー損失を伴っているため、これらをそのまま燃料として燃焼に供してしまえば、システムとしての総合効率は低いものになってしまう。これらは燃料として利用するのではなく、水素需要のあるオンサイトで近隣の廃熱を取り込んで水素に変換し、水素だからこそできる高度な水素利用技術[2]と結びつけるべきである。

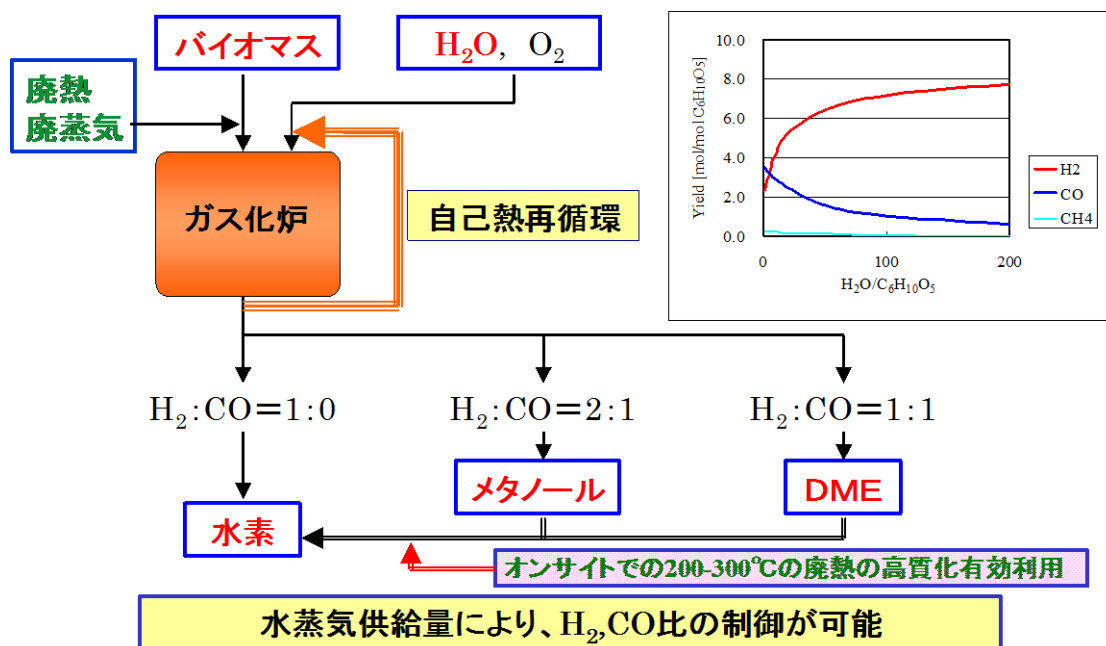


図8 バイオマスの多目的高度利用システム

第2節で述べたように、特にメタノールの改質水素化では、理論的に 100℃、実機でも 250℃程度の廃熱を水素の化学エネルギーに取り込むことが可能であり、ガス化・液体燃料化に伴うエネルギー損失の大部分を補償することができる。図8に示すように、このようなバイオマスの多目的利用システムが成立すれば、混焼や単なるガス化利用を超えたバイオマス利用体系へと発展する可能性を秘めている。メタノールの水素への改質を、より低温度で進行させる研究も別途進めている。

7. おわりに

低中温廃熱・廃蒸気の高質化再利用をはかり、エネルギーシステムの更なる高度化を実現する一つの例として、自己熱再循環による水素リッチガス化、および生成ガスのメタノールや DME への液体化と廃熱利用によるその水素化を取り上げ、本システムの成立性についての検討について述べた。現段階では、各コンポーネントについての実験データを用いたシステム解析にすぎず、必ずしもトータルシステムの成立性を実験的に証明したものではないものの、その可能性示していると考えている。本稿で述べたコンセプト自体は、バイオマスに限らず石炭等の他の重質燃料の有効利用にも適用可能なものである。

参考文献

- [1] エクセルギー工学—理論と実際—, 吉田邦夫編, 共立出版, 1999.
- [2] 小澤, 岡崎, 化工誌, Vol.65, No.10, pp.530-533, 2001.
- [3] Fushimi, C. etc., Ind. Eng. Chem. Res., Vol.42, pp.3922-3928, 2003.
- [4] Fushimi, C. etc., Ind. Eng. Chem. Res., Vol.42, pp.3929-3936, 2003.
- [5] 大崎, 浜田, 岡崎, 第10回日エネ学会, pp.329-332, 2001.
- [6] Ohsaki, K. etc., Proc. 6th ASME-JSME Thermal Eng. Conf., TED-AJ03-225, 2003.