

超臨界水ガス化を用いた バイオマスからの再生可能な水素の製造

松村幸彦

広島大学大学院工学研究科

739-8527 東広島市鏡山1-4-1

Production of Renewable Hydrogen from Biomass Using Supercritical Water Gasification

Yukihiko MATSUMURA

Hiroshima University

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

Production of hydrogen from renewable energy sources is an important technology for achievement of the sustainable society. In this paper, hydrogen production from biomass using supercritical water gasification is discussed. Supercritical water is a state of water whose temperature is above its critical temperature, and whose pressure is above its critical pressure. When biomass is treated in supercritical water, decomposition of biomass takes place, resulting in hydrogen rich gas. Since the reaction takes place in “water”, the biomass feedstock is not needed to be dry. Since it is a thermochemical conversion, relatively quick and complete gasification is possible. The principle and current situation of the supercritical water gasification are introduced.

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

1. 緒言

下水汚泥、家畜排泄物、食品廃棄物などは、有機物であるためにエネルギー資源としてのポテンシャルを有するばかりでなく、廃棄物であって適切な処理が求められており、そのエネルギー利用は社会的にもきわめて有効である。これらは、元来生物起源であり、「原料、燃料として利用できる生物起源の有機物」と定義されるバイオマスに分類される。さらに、これらは廃棄物であるために廃棄物系バイオマスと呼ばれ、日本でもその有効利用を促進する政策が採られている。しかしながら、含水率が高い場合にはバイオマスの有効利用は必ずしも容易ではない。これは、エネルギー回収を目的として、燃焼や炭化のための加熱を行うと、含まれている水分の蒸発がまず進行して加えた熱を浪費してしまうためである。

水分の蒸発潜熱は温度によって変化するが、100°Cでも

2.2 MJ/kg である[1]。代表的なバイオマスである木材の発熱量が20 MJ/kg-dry、下水汚泥や家畜排泄物の含水率が10～14 MJ/kg-dry である[2]ことから、含水率が高い場合には含まれている水の蒸発する熱量が、もともとの有機物の燃焼熱に匹敵してしまい、単純な加熱処理ではエネルギーが取り出せなくなってしまう。図1に発熱量が10, 15, 20 MJ/kg-dry のバイオマスから、含水率を変えたときに単純な燃焼によって正味でどれだけの熱量が取り出せるか(有効発熱量)を計算した結果を示す。バイオマスの持つ発熱量から、含まれている水の蒸発潜熱分の熱量を差し引いて計算した結果であるが、原料バイオマスが10 MJ/kg-dry 程度の発熱量であれば含水率が0.8程度で正味の熱量が取り出せなくなってしまう。実際には、燃焼のためにバイオマスの温度を上げ、また、燃焼のために必要な空気を予熱する必要があるのでより低い含水率で正味の熱量を取り出せなくなる。

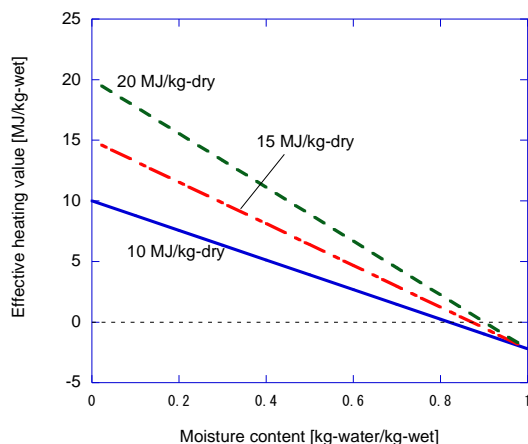


図1. バイオマスの含水率と有効発熱量

このため、含水率の高いバイオマス（含水性バイオマス）をエネルギー利用するためには、予め乾燥しておくか、メタン発酵を用いて常温に近い条件でガス化を進行させることが一般に行われている。含水性バイオマスの乾燥に燃料を使えばその分の熱エネルギーが損失となるので、天日干しなどが行われるが、含水性のバイオマスは悪臭を放ち、また容易に腐敗する問題がある。メタン発酵は空気を断った状態で微生物による分解を進行させて可燃性のガスであるメタンをふくむバイオガスを得る方法で、生成したガスは自然に液相から分離して回収されるので、水と分離して効率よく燃焼することができる。ただし、微生物の作用は遅く、通常2週間から1ヶ月の処理時間がかかり、反応器が大きくなる。また、微生物が保有する酵素で分解できない物質は分解されずに残渣ならびに排水中有機物として残るため、これらの残渣と排水の処理が高コストになる問題がある。

これに対して、近年、高温高圧の水を用いて含水性のバイオマスを迅速かつ高効率に分解する超臨界水ガス化の研究が進められ、実証試験を行う段階に来ている。本稿では、この超臨界水ガス化を用いたバイオマスのガス化を、今号の特集である再生可能なエネルギーからの水素製造の一手法として概説する。

2. バイオマスの再生可能性

前述の通り、バイオマスは生物起源であるので、その有機物の起源をたどれば植物の光合成による有機物の生産に行き着く。このことをもう少し詳しく説明する。下

水汚泥の場合には、直接的には下水に含まれる有機物が微生物によって分解され、微生物の栄養分として用いられてその増殖を引き起こすものである。この増殖した部分の微生物を回収したものが下水汚泥であり、微生物がその本体であるためにエネルギーを回収することが可能となる。微生物が栄養源とした下水中の有機物は、人間のし尿や調理の油などである。さらにその元をたどれば、食品として生産された野菜や穀物や肉である。肉は植物を飼料として育てられた家畜から生産されるので、やはり植物の有機物から生産されている。家畜排泄物は飼料の消化されなかった部分であり、やはり植物由来である。同様に、食品廃棄物も植物由来であることがわかる。すなわち、これらの含水性バイオマスは、植物の生産を起点としたシステムの中で生産されており、エネルギー的には太陽エネルギーによる野菜や穀物や飼料の生産に始まっている。そして、太陽エネルギーが利用できる限り、生産し続けることができる。このため、石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料が埋蔵量分以上は生産することができず、枯渇型の資源と呼ばれるのに対して、バイオマスは再生可能な資源と呼ばれる。

無論、野菜や飼料の栽培にあたっては、多くの石油起源の肥料や殺虫剤、除草剤などの薬品も用いられている。温室栽培などにおいては、燃料を燃やして温室の温度を高め、季節をずらせた野菜の生産や、高い収量の野菜の生産を実現している。さらに、機械化された農業においては、これらの機械を運転するためにガソリンや軽油などの燃料を用いている。これらの化石燃料は枯渇型であり、また、生産される野菜の発熱量の数倍のエネルギーを消費している。このことから考えると、これらのバイオマスの再生可能性は成立しないように思われるが、一般的には、これらの化石燃料は、当初の目的である人間が消費する食料や家畜の消費する飼料の生産に用いられたものであり、排泄物や下水汚泥、食品廃棄物はその副産物としてエネルギー的にも無償で得られた物という扱いがなされている。これは、ライフサイクル解析におけるアロケーションの問題であり、主生産物と副生産物のどちらにどれだけ環境負荷やエネルギー消費を分担させるべきかという問題である。まだ、普遍的な分配の方法論は確立しておらず、見方によってはバイオマスといえども再生可能ではないと考えることも可能である。ただし、下水汚泥や家畜排泄物、食品廃棄物がいずれ焼却処理または自然分解によって二酸化炭素と水に分解され、

その保有する有機物のエネルギーが無駄に放出されてしまうものを、有効に利用しているという考え方は説得力があり、このため、上述のようにこれらの廃棄物系バイオマスについてはエネルギー的にも無償で得られた再生可能なエネルギーとしての扱いが一般的に受け入れられている。

バイオマスには、エネルギー目的で生産される生産系バイオマスもあり、この場合には、生産に化石燃料を用いた場合には、完全な再生可能性が保証されるものではない。これは、エネルギーとして用いられるバイオマスそのものが主生産物であるためである。また、東南アジアの森林を伐採して利用し、森林破壊が進行している場合には、そのバイオマスは再生産されておらず、やはり再生可能とは言えない。バイオマスであれば、必ず再生可能であるという議論は成り立たないことには、十分注意する必要がある。本稿での議論は、原料バイオマスがこれらの観点から再生可能であることを前提としている。

3. 超臨界水の特徴

超臨界水ガス化は前述の通り高温高压の水の中でバイオマスを分解する技術であるが、より正確には臨界温度、臨界圧力以上の条件である超臨界水中でバイオマスから可燃性のガスを生成させる技術である。このときに、反応場として超臨界水を用いることが重要であり、先に超臨界水の特徴を示す。

図2に水の相図を示す。氷、水、水蒸気の3相が共存する三重点から各相の共存線が3本出ている。この中で水と水蒸気の相の境界を形成する気液共存線が647.096 Kで終わっている。この点が水の臨界点であり、このとき

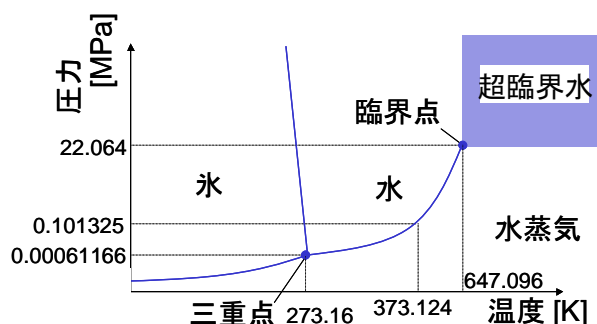


図2. 水の相図

の温度647.096 Kが臨界温度、圧力22.064 MPaが臨界圧力である。臨界温度・圧力以上の図中の斜線で示した範囲が超臨界水と呼ばれる領域となる。この領域は、水の領域とも水蒸気の領域ともつながっている。これは、水からも水蒸気からも相変化なくこの領域に入ることができることを意味している。相変化がないということは、物性が連続的に変化することを意味する。水の領域から気液共存線を横切らず、超臨界水の領域を通して水蒸気の領域まで温度と圧力を制御して変化させれば1000 kg/m³の水の密度から1 kg/m³の水蒸気の密度まで気泡の発生を伴う2相状態の沸騰を行わず、密度を変化させることもできる。この特徴は、微粒子の合成などに応用される。物質を水に溶解させて一気に噴霧することによって水を蒸発させ、微粒子を生産する方法があるが、このときに圧力が低いところで気液共存線を横切って噴霧すると液滴が形成され、その大きさによって微粒子の大きさが影響を受けることになる。これに替って超臨界水から減圧膨張させれば、相変化がないために溶解している物質が均一に核発生と粒成長をし、比較的粒径のそろった微粒子を得ることができる。

相変化なく水からも水蒸気からも超臨界水の状態が実現できることからわかるように、超臨界水は水と水蒸気の間中間的な物性を示すことが多い[3]。密度、拡散係数、熱伝導率、粘度などは水と水蒸気の間中間の値を示す。超臨界水は、この意味で水の特性和水蒸気の特性を両方有する媒体であると言える。さらに、温度と圧力の制御によって水に近い状態から水蒸気に近い状態まで、望ましい条件を作り出すことができる。

さらに、水蒸気と水の間中間的な特徴を有することから、超臨界水は気体や有機物とよく混合する特徴を持つ。水蒸気は気体であり、他のどのような気体とも自由に混合するが、十分高温高压の超臨界水は二酸化炭素、メタン、一酸化炭素、空気など各種の気体と完全に混合する。また、比誘電率も水蒸気なみに低くでき、ベンゼンやトルエン、シクロヘキサンなどの有機物とも完全に混合させることもできる。この特徴は、ダイオキシンなどの有害な有機物を完全分解することに応用される。超臨界水中に空気とダイオキシンなどの有害有機物を共存させると、どちらも超臨界水と完全に混合するために均一相の中に空気とダイオキシンが溶け込んだ状態を作り出すことができる。液体の廃棄物を燃焼処理する場合、空気といかに混合するかが重要であり、多くの場合噴霧燃焼が行わ

れるが、この場合も蒸発が十分進行しない場合には液滴の表面から燃焼が進行するため未燃部分が残ったり、燃焼が不均一となるなどの問題がある。これに対して、超臨界水中では分子レベルで酸素と有機物を混合することができ、完全な分解反応を実現することが可能となる。

さらに、水が高温高压で存在するために水の関与する反応の反応性を高めることが可能となる。この特徴は超臨界水ガス化に応用される。

4. 超臨界水ガス化の原理

超臨界水ガス化反応は、上述のように再生可能なバイオマスを超臨界点以上の高温高压である超臨界水中で分解し、可燃性のガスを得る技術であり、得られた燃料ガスは再生可能かつカーボンニュートラルな燃料として利用できる特徴を持つ。バイオマスの主成分は、その種類によるが、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの他、タンパク質、油脂、デンプンなどの有機物である。これらの物質はより小さい分子が脱水縮合をして形成されたものである。セルロースおよびデンプンはグルコースの脱水縮合によって生じた高分子である。ヘミセルロースはキシロースと呼ばれる5炭糖を主成分とした糖類が脱水縮合をして形成されている。リグニンはフェニルプロパン類の縮合によって形成されており、タンパク質はアミノ酸、油脂は脂肪酸とグリセリンから構成されている。

これらの物質を分解ガス化するためには、分解して分子量を下げ、水素または酸素源を加えて安定な分子にする必要がある。一般的に行われるガス化反応においては熱分解を行い、ラジカル反応において水蒸気や二酸化炭素、酸素などのガス化剤を添加、一酸化炭素や水素を主成分とする合成ガスを得ているが、脱水縮合によって生成した物質の低分子化を行うにあたっては、逆反応による加水分解を進行させる方が比較的低温で、効率よく行うことが可能となる。超臨界水は、高温高压の水であり、水の関与する反応の反応特性が高いため、バイオマスの主成分である各物質は迅速に加水分解される。さらに、生成する糖、アミノ酸、グリセリンなども超臨界水中ではさらにレトロアルドール縮合などの反応により低分子化を進め、最終的にはメタンや水素、一酸化炭素、そして可燃ガスではないが二酸化炭素を主成分とする燃料ガスになる。

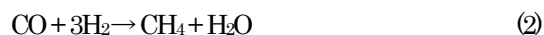
超臨界水中でのバイオマス成分の低分子化にあたり、

超臨界水が有機物を溶解する特性も有効にはたらいっている。もともと水酸基を多く含むバイオマスの成分は比較的水に溶解しやすい特性を有するが、それでもデンプンやセルロースなどの高分子化合物は常温の水には容易には溶解しない。特にセルロースは1次構造が直線上であり、これが集まって形成される結晶構造は密な構造を有するために、内部まで水分子が作用できない。このためにほとんど水に溶解しない。しかしながら、これらの物質も高温の水である超臨界水中においては結晶構造が分解されて溶解することが知られている。これは、超臨界水中では水素結合が弱まるためと考えられる。既に分光学的な手法によって超臨界水中では水素結合が弱められることが確認されている。セルロースなどの結晶構造を形成する大きな力は水素結合であり、これが弱められるような条件下では結晶構造がくずれ、水分子のアクセスが容易となるためと考えられる。水に溶解すれば、結晶構造の中にまで水分子がアクセスできず、加水分解が進行しなかったものが、すべての構成分子に水分子のアクセスができるようになるために加水分解反応も迅速に進行する。このため、超臨界水中では、一般的なガス化では800°C近い高温がなければ低分子化することのできないバイオマス主成分の高分子を効率よく分解することが可能となる。

生成ガスの組成は、超臨界水相における化学平衡計算である程度予測することが可能である。これは生成ガスが超臨界水中に完全に混合するために、超臨界水の相の中で化学平衡を仮定することが可能であるためである。このため、大量の水が存在した雰囲気での高温高压での化学平衡となり、水性ガスシフト反応



は水素生成側に大きく片寄り、メタン生成反応



は圧力に依存した結果となる。よって得られるガス組成は、一酸化炭素をほとんど含まず、高温低圧ほど水素が、低温高压ほどメタンが多く含まれるガス組成となる。ただし、反応速度に対して十分な滞留時間があることが前提条件である。

5. 技術開発状況

超臨界水を用いたバイオマスのガス化は1970年代にはその原理が確認されているが、その研究が大きく進められたのは1990年代に入ってからである。米国のエネルギー省が水素プロジェクトを立ち上げて各種の水素製造技術を検討した中の1プロジェクトとしてハワイ大学のAntalが精力的に取り組む、その基礎的な特性については確認を行っている。植物系バイオマスの主成分であるセルロースやでんぷんの構成分子であるグルコースをモデル物質として超臨界水中で完全なガス化が実現できることを確認[4]し、さらにガス化率を向上させるために炭素系触媒の利用を提案、その有効性を示した[5]。さらに、炭素系触媒利用のもとで各種操作条件の基礎的な影響を確認し、温度がガス化率向上の大きなパラメータであることを示し、圧力はそれほど影響せず、原料濃度が高くなるとガス化率が低下し、反応器の閉塞が起りやすくなることを示している。これらの知見は、バイオマスの超臨界水ガス化において最も基本となる指針である。さらにAntalはプロセスの簡単な検討から原料濃度を20 wt%程度とする必要性を確認し、高濃度で実際のバイオマスを反応器に供給する検討を行い、ジャガイモ廃棄物に着目、ベンチプラントでこれを連続的にガス化処理する運転を行っている[6]。反応器内の閉塞問題には、間欠的に減圧して空気を逆から送って生成したチャーを燃焼することで対応しているが、一方で反応器の腐蝕の可能性についてより大きな規模での検討が必要と考えている。

水素プロジェクトでは、Antalの基礎研究は一応の結論を得たものと判断し、実証運転に移行するべきとしてハワイ大学での研究を終了させ、米国の重工会社であるGeneral Atomics社に実証プラントを用いての実証研究に移行した。General Atomicsはそれまでに超臨界水酸化の技術開発をしていた経緯もあって部分酸化を用いてガス化を促進する技術の検討を行ったが、その後、実用化に向けての動きは聞こえてこない。

一方で、基礎的な分野に関しては反応機構の検討が進められ、グルコースやセルロースといったモデル化合物を用いた反応特性について産総研、東北大学、カールスルーエ研究センター、そして筆者の所属した東京大学、広島大学などで研究が進められてきた。産総研においては、セルロースをモデル化合物とした基礎研究から、セルロースなどの重合体から水溶性の比較的低分子の化合

物が生成し、これが分解ガス化する反応と重合してタールやチャーなどの物質を生成する反応の並列反応を起こすことが確認された。さらに、上述の通りセルロースであっても超臨界水中では溶解し、容易に分解されること、一方で、セルロースの構成分子であるグルコースはレトロアルドール縮合によって分解することが東北大学の研究者によって示された。研究対象は複合系にも広げられ、実際のバイオマスの処理を行うにあたって起きるアミノ酸とグルコースの共存系での反応が確認され、低温部分ではメイラード反応が進行することが産総研で確認され、一方で、カールスルーエ研究センターではこの生成物がラジカル補足剤として作用することによって反応が阻害されるというモデルを提出している。広島大学ではグルコース水溶液を用いて昇温過程の効果を確認し、昇温速度を上げることによってチャーやタールの生成が抑制され、炭素ガス化率が向上することを確認している。

また、ガス化を促進するための触媒についても知見が集積されている。産総研ではアルカリ触媒とニッケル触媒を併用してガス化特性の確認を行っており、ハワイ大学の炭素系触媒に加えて、この3種類の触媒が主に検討されている。アルカリ触媒はカールスルーエ研究センターでも用いられており、その効果は明かである。また、生成した二酸化炭素が液相に吸収され、生成ガスの発熱量を高める効果もある。しかしながら、水に溶解したアルカリ触媒を回収することはできない問題がある。このため、実用化する際のアルカリの取り扱いはまだ不明である。ニッケルなどの金属触媒は性能が高く、超臨界状態まで温度、圧力を高めない亜臨界状態においても高いガス化率が得られることが示されているが、これまでの検討では失活が早く、実用的にはまだ十分な性能が得られていない。特に硫黄系の化合物がある時に硫化物が生成し、再生も容易にはできない。

数t/日レベルの実証運転も進められている。亜臨界条件であるが、米国では可搬式のプラントを用いた検討が進められている。カールスルーエ研究センターでは2.4t/日のプラントVERENAを建設し、各種のバイオマスのガス化を検討している。我が国でも、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）のバイオマス高効率転換技術開発事業の一環として中国電力が1t/日のパイロットプラントを用いた研究を進めている。このプロジェクトでは、広島県で多く発生している採卵鶏の鶏糞の有効利用を目的としており、実際に酪農家から鶏糞を入手してガス化

を各種の条件で行っている。

同じ鶏糞でもブロイラーの鶏糞は敷き料として用いられたおが屑が多く混入しているために含水率が低く直接燃焼発電が可能であり、実際、宮崎県では大規模に回収と発電が行われている。しかしながら採卵鶏はケージで飼うために糞は含水率が高いまま回収され、しかもアンモニアが多いためにメタン発酵にも適さない。現在は堆肥の原料とされているが、各種リサイクル法の施行により堆肥が過剰生産となる傾向にあり、超臨界水を用いた適正処理が求められている。

中国電力のパイロットプラントでは、反応器の閉塞を防ぐために活性炭を粉末状として、これを鶏糞に混合する触媒懸濁スラリーを用い、さらに連続的に反応器に供給するために液状化前処理を行っている。液状化前処理は、高温高压の超臨界水反応器に原料を供給する前に180℃程度に加熱して原料の流動性を増加させる操作である。このように、適切な原料の選択と、反応器への供給、触媒の添加手法などを工夫することによって、連続的な超臨界水ガス化に成功している。

6. 結 言

上記のように、適切な条件の元で再生可能性の確保された含水性のバイオマスから水素を得るために、超臨界水ガス化は有効な技術であり、原理的に脱水縮合によって形成された高分子を主成分とするバイオマスの迅速かつ高効率なガス化に適切な技術である。基礎的な知見を踏まえて実証研究が進められる段階にあり、我が国でも鶏糞を原料としたパイロットプラントの運転が行われている。今後、適切なシステムを組んで、実用化事例を増やしていくことが求められる。

参考文献

1. 日本機械学会; "蒸気表", 日本機械学会、1999
2. 日本エネルギー学会; "バイオマスハンドブック", オーム社、2002
3. 阿尻雅文監修; "超臨界流体とナノテクノロジー", シーエムシー出版、2004
4. D. Yu, D., M. Aihara, and M. J. Antal, Jr.; Energy Fuels 7, 574-577(1993)

5. X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, and M. J. Antal, Jr.; Ind. Eng. Chem. Res. 35, 2522-2530(1996)
6. M. J. Antal, Jr., S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, and R. J. Divilio; Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4040-4053 (2000)