

(食品廃棄物のエネルギー変換に関する技術開発)

12 水熱処理によるエネルギー化に関する研究 (第1報)

今村邦彦, 樋口浩一, 宗綱洋人

(Development of Conversion from Food Wastes to Energy) Study of Gasification in Supercritical Water

IMAMURA Kunihiko, HIGUCHI Koichi and MUNETSUNA Hiroto

In the future, oil and natural gas must be run out. It is necessary to prepare next energy resources. Biomass is one of them, and food waste is one of biomass. One problem of food waste is including much water.

By the way, hydrothermal reaction changes biomass into gases, for example, methane, hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, etc. Instead of food waste, glucose was changed hydrothermally at 400°C by batch type using catalyst: active carbon, alkali, or nickel. As the result, the reaction using nickel is efficient on gasification.

キーワード：エネルギー変換, ガス化, バイオマス, 水熱反応, 超臨界水, 触媒, 食品廃棄物

1 緒 言

「バイオマス」の厳密な定義は確立していないが、一般的には「ある一定量集積した動植物資源とこれらを起源とする廃棄物の総称(ただし,化石資源を除く)」とすることが多い¹⁾。2002年に内閣府を含めた1府5省は「バイオマス・ニッポン総合戦略会議」において,バイオマスの一種である有機性廃棄物を,エネルギーまたは製品としての利用を推進し,持続的に発展可能な社会を目指すことを提唱した²⁾。

食品廃棄物は全国で約2,000トン(平成12年)排出されており,そのうち90%以上が焼却・埋立による処分がなされている。この状態を改善するため,平成13年に食品循環資源の再生利用を推進する法律(通称食品リサイクル法)が施行された。

広島県も廃棄物の発生抑制,減量化,リサイクルを推進し,環境への負荷の少ない循環型社会の構築を目指して,「広島県廃棄物処理計画」を制定した。この計画では,5年間で産業廃棄物の排出量の増加を4%に抑制,一般廃棄物は1割削減(平成12年基準)を目標としている。

そのためには新たなリサイクル技術が必要となる。その中でもバイオマスのエネルギー変換技術は注目されており,その一部を表1に示す。この中には,例えば常圧ガス化はガス化する前にバイオマスに含まれた水分を揮発しなければならないなど,水分除去にエネルギーを費やす必要がある技術が多い。食品廃棄物な

ど含水率の高いバイオマスをエネルギー変換する場合には,水分除去にエネルギーを多く費やされてしまう。

表1 バイオマスのエネルギー変換技術¹⁾

熱化学的変換	直接燃焼
	常圧ガス化
	炭化
	急速熱分解
	水熱ガス化
	水熱液化
	エステル化によるバイオディーゼル油合成
生物化学的変換	メタン発酵
	エタノール発酵
	アセトン・ブタノール発酵
	嫌気性発酵による水素生産

しかし,水熱反応,メタン発酵などはバイオマスを乾燥することなく,有益なエネルギーとしてメタン等を得ることができる。また水熱反応は変換速度が比較的速く,そのために反応器容積も小さくできる利点を有している。そこで本研究では,連続式反応装置による食品廃棄物の水熱反応によるガス化を目指し,その基礎実験としてバッチ処理によるグルコースのガス化を試みた。また,水熱ガス化において,高効率に反応するために触媒を用いることが良いとされている³⁾⁻⁵⁾。これまで,アルカリ³⁾,活性炭⁴⁾,ニッケル⁵⁾を触媒と研究が行われているが,同条件で直接比較し

たものは見当たらない。本研究では、反応物は食品廃棄物代替物としてグルコースを用いて、反応条件、触媒の比較ならびに検討を行った。

2 水熱状態

水熱反応は、高温高压水を利用した化学反応である。水の状態図を図1に示す。

1気圧(0.1013MPa)において水は100℃で気化し、体積が約1,000倍の水蒸気となる。気圧が上がれば沸点は上昇する。1MPaでは沸点181℃で膨張率約170倍、10MPaでは沸点312℃で12倍しか膨張しない。22.1MPaでは374℃において膨張率が1となり、液体と気体の区別が不可能になる。この圧力、温度をそれぞれ臨界圧力、臨界温度といい、これを超えた状態を超臨界状態と呼び、超臨界状態周辺の比較的高密度で反応性に富んだ状態も含めて水熱状態と呼ぶ。本研究ではこの状態の水を用いて反応を行った。

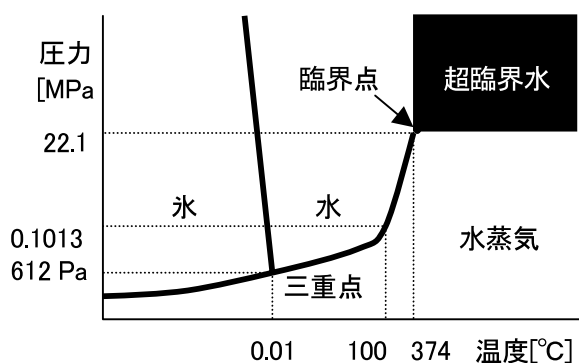


図1 水の状態図

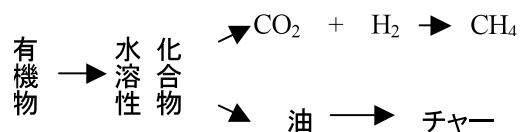


図2 水熱ガス化の反応スキーム

水熱反応のスキームを図2に示す⁶⁾。水熱状態の中にバイオマスなどの有機物を置くと反応が迅速に進む。加水分解により二酸化炭素と水素になり、さらに反応が進むとメタンになる。また、熱分解により重油に似た性質をもった油になる。しかし反応がさらに進むと油は難分解物質(チャー)となり、利用が難しくなる。

3 実験方法

3.1 反応容器

当初はバッチ試験を行うこととし、バッチ実験用の反応容器を作成した。材質はSUS316で図3に示す。

3/4インチ管の一端にはキャップを接続、径の異なる管はユニオンで接続、もう一端の1/4インチ管にはバルブを接続した。反応容器は400℃以上に昇温する一方、バルブは耐用温度200℃程度であるため冷却する。そのため、温度勾配を持たせるための容積の小さい1/16インチ管を間に導入した。体積は3/4インチ管部分においては約14.3mL、その他の部分では約0.9mLである。

温度調整は、高温の塩化ナトリウム浴(以下、「塩浴」とする)に3/4インチ管部分を浸漬して昇温した。所定時間後、水浴により冷却した。

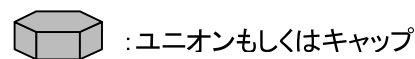
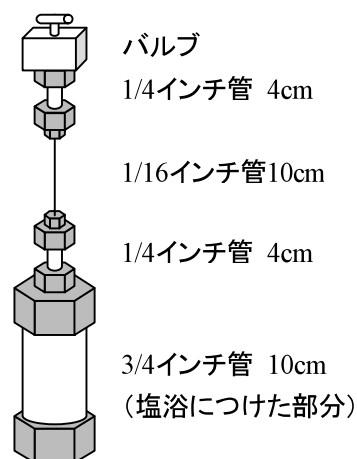


図3 バッチ式反応容器のレイアウト

3.2 活性炭触媒によるガス化

反応物としてグルコース400mg(和光純薬(株)製)、触媒として活性炭3g⁴⁾(片山化学(株)製)、溶媒である水の量は圧力が30MPaになるよう4.8mL加えた。

反応管を密閉、3/4インチ管部分を400℃に加温した塩浴に10分間浸け、塩浴から取り出した直後に室温の水浴に浸けることにより冷却した。発生したガスの体積は水上置換法により測定した。ガス化率は、グルコース400mgが全て二酸化炭素に変換した際の標準状態の体積(298mL)を100%として算出した。ガスの成分はバルブを開いてアルミ製テドラーバッグに捕集した後、ガスクロマトグラフ(GC-14A(島津製作所(株)製))を用いて分析した。

カラムは SHINCARBON ST (島津 GLC (株) 製), キャリアガスはアルゴンもしくはヘリウム, 検出器は TCD, インジェクション温度 200°C, カラム温度 40~200°C (10°C/分昇温) で分析した。

3.3 ニッケル触媒使用時の反応時間によるガス発生量の測定

触媒としてニッケル 160mg⁵⁾ (日揮化学 (株) 製) を用いて反応時間によるガス発生量を測定した。

400°C 塩浴に浸ける時間を 2分, 10分, 60分で行った。他の反応条件は 3.2 と同様に実施した。

3.4 アルカリ触媒の濃度によるガス発生量の測定

アルカリの濃度によるガス化効率の影響を検討した。水酸化ナトリウム (関東化学 (株) 製) 水溶液の濃度を 3.5³⁾, 0.25, 0.025mol/L とした。他の反応条件は 3.2 と同様に実施した。

4 実験結果と考察

4.1 活性炭触媒のガス発生物質

反応物としてグルコース, 触媒として活性炭を加えたときの 1 モル当りのガス発生物質量 (モル数) を 図 4 に示す。600°C においても同様に実験を試みたが, 冷却のために水浴に浸けた直後, 管とユニオンの間からガスが漏れたため, Xu らのデータ⁴⁾を引用した。

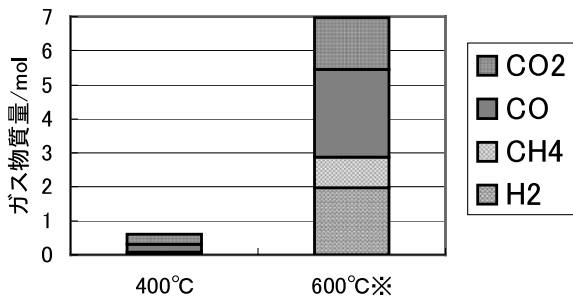


図 4 活性炭を触媒として, グルコースを水熱処理したときのグルコース 1 モル当りのガス発生物質量 (モル数) (*: 600°C は Xu X. et al.⁵⁾)

しかしながら 600°C における発生ガス物質量が 6.98 mol に対して 400°C では 0.60mol と低かった。また, ガス中の成分比において, エネルギーとして不要な二酸化炭素が 600°C では 22%, 400°C では 28% であるのに対して, 有益なメタンは 600°C では 13%, 400°C では 0.01% と非常に低かった。

活性炭は比較的安価で廃液処理において問題になることもなく, 使用しやすい触媒と考えていた。しか

し, 400°C では有効な触媒ではなかった。

4.2 触媒毎の発生ガス量と成分比

無触媒, 活性炭, 水酸化ナトリウム, ニッケルを加えたときの発生ガス量及び成分比を表 2 に示す。なお, 触媒なしの場合は, 発生ガス比率を測定していない。

ニッケルのガス化率は 54% でこれらの中で最も良い。水酸化ナトリウムはニッケルに比べガス化率が劣るが, これは二酸化炭素, 一酸化炭素を溶媒が吸収すると考えられるが, 水素比の高いガスを得ることができた。

表 2 各種触媒毎の成分比, 発生ガス量とガス化率 (400°C, 10分, 反応容積 14.3mL, 水 4.8mL, グルコース 400mg, その他の気体成分は測定せず)

触媒	無	活性炭	NaOH	ニッケル
発生ガス比率 (%)				
ガス成分	H ₂	—	8.4	29.9
	CH ₄	—	0.01	1.0
	CO	—	23.6	ND
	CO ₂	—	28.1	0.46
ガス量 (mL)	33	31	122	161
ガス化率 (%)	11	10	41	54

4.3 ニッケル触媒使用時の反応時間による影響

ガス化効率の最も良かったニッケルを触媒として用いて, 反応時間によるガス発生量を調べた。その結果を図 5 に示す。10分と 60分におけるガス発生量はそれぞれ 161mL, 198mL に対して 2分では 58mL と大きく異なる。400°C でグルコースを反応する場合, 10分前後での検討が良好であることが伺われる。

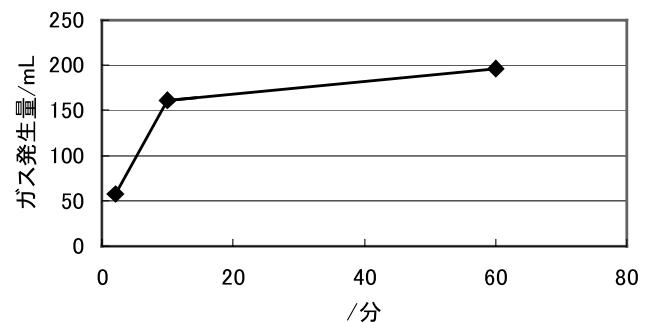


図 5 ニッケルを触媒としたときの反応時間によるガス発生量 (400°C, 反応容積 14.3mL, 水 4.8mL, グルコース 400mg)

4.4 アルカリ触媒の濃度による影響

アルカリ触媒を使用すれば得たガスを精製することなくエネルギーとして利用しやすい。水酸化ナトリウム水溶液で濃度の影響を調べた結果を図6に示す。濃度の低いアルカリではガス化効率が悪いことが分かり、効率を上げるためにはより高温での検討が必要である。

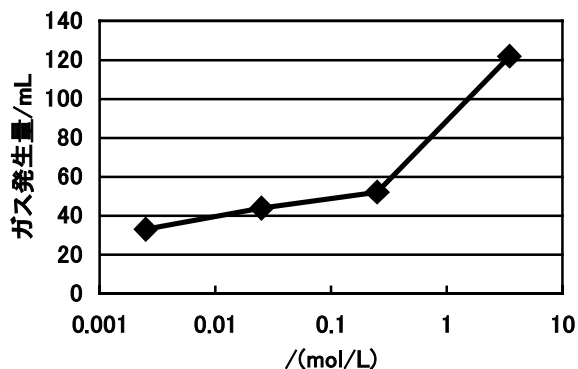


図6 アルカリ（水酸化ナトリウム及び水酸化カルシウム）を触媒としたときのガス発生量（400℃、反応容積14.3mL、水4.8mL、グルコース400mg）

4 結 言

バッチ式の反応装置を用いて、食品廃棄物の代替としてグルコースを、活性炭、アルカリ、ニッケルを触媒として用いて水熱反応を実施した。結果は以下のとおりであった。

- ・400℃では活性炭は有効ではなく、ニッケルが最も効率が良い。反応時間は10分程度がよい。
- ・アルカリでは発生ガス中のメタンや水素など有益な

ガスの比率が高い。濃度を低くすると顕著にガス化効率が悪くなる。

今後、食品廃棄物を用いて水熱反応を実施する場合、触媒に他より高価なニッケルを用いること、温度をより高く設定して活性炭やアルカリを使用するなど、検討すべき項目は多い。食品廃棄物は多種にわたり、水分量、成分等、様々である。食品廃棄物毎に処理条件が異なることが予想されるが、基礎データを積み上げていくことでそれが可能になると考えている。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、数多くの知見を与えてくださった広島大学大学院工学研究科助教授の松村幸彦先生、高温炉を提供していただきました株式会社東洋高压の皆様へ感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松村：金属, **72** (2002) 5, 419
- 2) 経済産業省他：バイオマス・ニッポン総合戦略骨子 (2002), 1
- 3) 岡島, 下山, 佐古：化学工学会年会講演予稿集 (2003), 仙台
- 4) X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M. J. Antal Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996), 2522–2530
- 5) T. Minowa, Z. Fang, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **31** (1998), 488–491
- 6) 社団法人日本エネルギー学会編：バイオマスハンドブック オーム社 (2002), 125