

## 12 水熱処理によるエネルギー化に関する研究(第2報)

今村邦彦, 樋口浩一, 宗網洋人, 橋本寿之\*, 田中聖子\*

(Development of Conversion from Food Wastes to Energy)  
Study of Gasification in Supercritical Water (2nd Report)

IMAMURA Kunihiko, HIGUCHI Koichi, MUNETSUNA Hiroto  
HASHIMOTO Toshiyuki\*, and TANAKA Seiko\*

In the future, oil and natural gas must be run out, so it is necessary to prepare next energy resources. Biomass is one of them, and food waste can be energy resources for is 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 and some vegetables were changed hydrothermally at 400 by batch type using catalyst:alkali, or/and nickel. As the result, the reaction using alkali, and nickel is most effective on high caloric gasification.

キーワード: 食品廃棄物, ガス化, バイオマス, 水熱反応, 超臨界水,

### 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<sup>1)</sup>。

バイオマスの一つである、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。

食品廃棄物は含水率が高いため、エネルギー源として再利用する場合、多くの技術では水分除去にエネルギーを多く費やされてしまう。

バイオマスを乾燥させることなく、有益なエネルギー源である水素やメタンを含んだガスを得る技術に水熱反応がある。

そこで、本研究では水熱反応を利用して、グルコース、並びに各種野菜から水素やメタンを多く含んだガスを得る方法を検討した。

### 2 水 熱 状 態

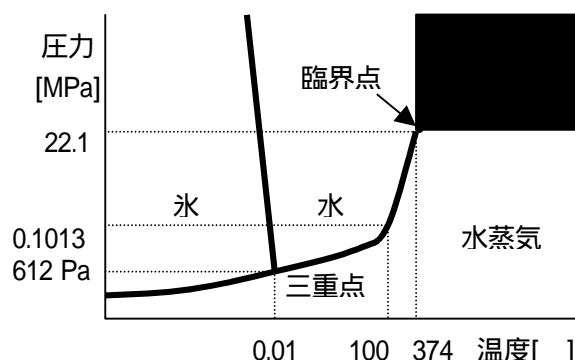


図1 水の状態図

水熱反応は、高温高压水を利用した化学反応である。

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。尚、水の状態図を図1に示す。本研究ではこの状態の水を用いて反応を行った。

\*広島県立東部工業技術センター

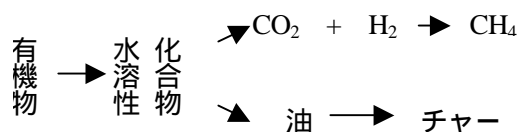


図2 水熱ガス化の反応スキーム<sup>2)</sup>

水熱反応におけるスキームを図2に示す<sup>2)</sup>。水熱状態の中では、バイオマスなどの有機物は迅速に加水分解し、二酸化炭素を水素になる。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持った油になる。しかし反応がさらに進むと油は難分解性物質(チャー)となり、利用が難しくなる。

### 3 実験方法

#### 3.1 実験の概要

各種反応試料、水、各種触媒を反応容器に入れ、栓をした。容器ごと400 の塩浴(塩化ナトリウム浴)に10分間浸漬し、水浴にて冷却した。冷却後、アルミ製ガスバックに発生ガスを回収し、分析を実施した。

#### 3.2 反応容器

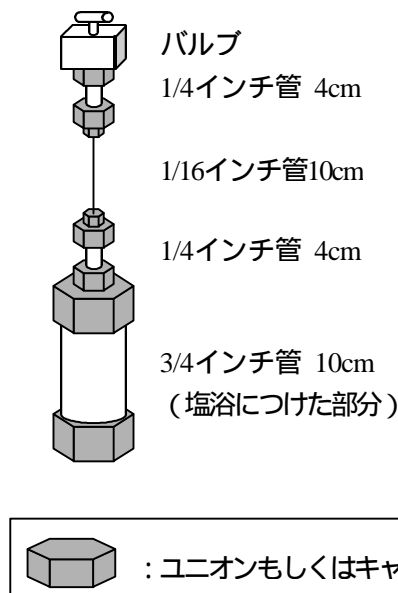


図3 回分式反応容器のレイアウト

図3に試作した回分式実験用の反応容器を示す。材質はSUS316である。

3/4インチ管の下端にはキャップを接続、以下、順に1/4インチ管、1/16インチ管、1/4インチ管をユニオンで接続、1/4インチ管上端にはバルブを接続した。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。

途中、容積の小さい1/16インチ管を間に導入した。反応時、容器を400以上に昇温する一方、バルブは耐温度200程度であるため冷却が必要である。そのため、温度勾配を持たせた。

#### 3.3 反応試料

反応条件を決定するための反応物として、グルコース(和光純薬(株)製)を使用した。

廃棄物のモデルとして、ごぼう・じゃがいも・キャベツ・にんじん・さつまいも・たまねぎを使用した。量販店にて販売されている加工食品から排出される主な野菜を選択した(以下、これら野菜を総称して「各種野菜」と示す)。

容器に投入可能にするため、各種野菜をフードプロセッサにて1~2mm角に粉碎した。投入量は乾燥重量が480mg<sup>2)</sup>になるよう、調整した。

各種野菜の水分測定は、10~15gを秤量し、107℃、2時間乾燥した。30分デシケーター内にて放冷した後、秤量した。再度、同温度、1時間乾燥、放冷を繰り返し、恒量になるまで続けた。

各種野菜の成分分析は、上記にて得た乾燥試料を、元素分析装置((株)パーキンエルマー・ジャパン製)を用いて、炭素・水素・窒素の成分比を分析した。

#### 3.4 触媒と反応溶媒(水)

触媒の条件を、触媒無し、水酸化ナトリウムのみ、ニッケルのみ、水酸化ナトリウムとニッケル併用の4種類の方法でグルコースをガス化した。

触媒には、ニッケル(日揮化学(株)製)1600mg<sup>2)</sup>と、水酸化ナトリウム(関東化学(株)製)480mg<sup>3)</sup>の一方、もしくは双方を使用した。

反応溶媒である水は、4.8mL(容積の30%)を加えた。400において30MPaになる。

#### 3.5 ガス分析

ガスの体積は水上置換法により測定した。

ガスの成分分析は、ガスクロマトグラフ(GC-14A(島津製作所(株)製))を用いた。

カラムはSHINCARBON ST(島津GLC(株)製)、検出器はTCD、キャリアガスはアルゴン(30mL/分)、インジェク

ション温度200℃，カラム温度40～200℃（10℃/分昇温）の条件で行った。

## 4 実験結果と考察

### 4.1 グルコースのガス化

触媒の条件を，3.4で示した4種類の方法でグルコースを反応させた結果を図4に示す。尚，グルコース480mgが分解して，全て二酸化炭素やメタンなど，炭素1個の化合物に変換した場合，ガスの体積は標準状態で358mLになる。

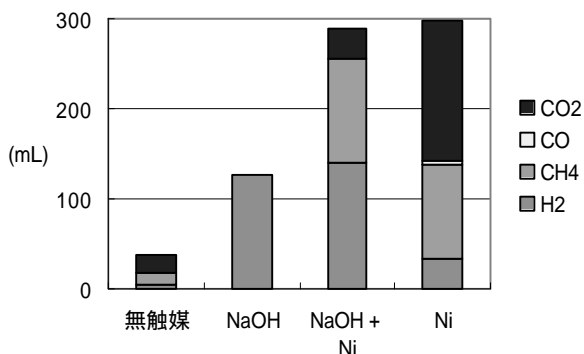


図4 各種触媒毎のグルコースからのガス発生量 (400℃, 10分間反応, グルコース480mg)

ニッケルのみの場合，ガスを310mL得たものの，エネルギーとして不要な二酸化炭素が50.3%を占めている。水酸化ナトリウムのみの場合，ガス量は125mLであった。この場合，二酸化炭素は得られなかった。併用した場合，ガス量が295mL，二酸化炭素は11.9%であった。

水酸化ナトリウム単独使用の場合，400℃でもある程度触媒の役割を果たしている。同時に二酸化炭素を吸収する役割も果たしている。ニッケル単独使用の場合，ガス化効率が優れている一方，エネルギーとして不要な二酸化炭素を多く含んでいる。水酸化ナトリウムとニッケルを併用した場合，ニッケルによりガス化が円滑に進行し，その後，水酸化ナトリウムが二酸化炭素の吸収に寄与した結果，水素の濃度が高いガスを得ることができたと考えられる。

反応後，各々の方法で得たガスの熱量を表1に示す。木質ペレット<sup>4)</sup>と比較して，水酸化ナトリウムとニッケルを併用した場合，熱量が約65%と劣るものの，水素やメタンなど，付加価値の高いエネルギー媒体の濃度が高いため，今後の利用が見込まれる。

表1 各種触媒毎のグルコースからのガスの熱量

触媒の種類	熱量/ J/g
NaOH	2900
NaOH + Ni	11640
Ni	8580

(参考：木質ペレットの熱量 17000-19000 J/g<sup>4)</sup>)

### 4.2 各種野菜のガス化

反応に用いた各種野菜の水分並びに成分比を表2に示す。

表2 各種野菜の水分量と元素比 (単位：%，CHNは水分を除いた数値)

	水分	C	H	N
ごぼう	80.3	41.87	5.89	1.80
じゃがいも	79.0	43.03	5.98	1.81
きゃべつ	81.0	43.75	5.83	3.02
にんじん	89.7	41.89	6.32	0.77
さつまいも	67.7	41.75	6.29	0.56
たまねぎ	91.2	41.03	5.94	1.72

#### 4.2.1 ニッケルのみ投入

ニッケルを加えて，各種野菜及びグルコースの乾燥重量が480mgに相当する量を反応させた結果を図5に示す。

グルコースと比較して，ガスの成分比において，大きな差は見られない。ガス量についても，たまねぎを除いては大きな差は見られない。たまねぎにおいてガス量が少ない理由は今後の検討課題である。

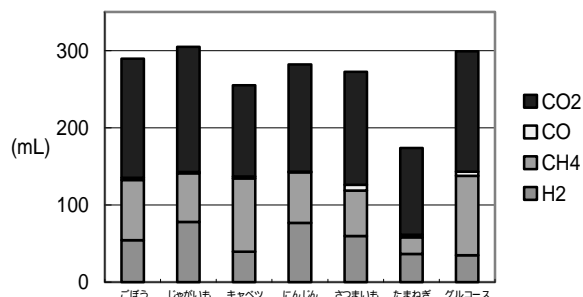


図5 各種野菜毎のガス発生量 (触媒：Ni, 400℃, 10分間反応)

#### 4.2.2 ニッケルと水酸化ナトリウム投入

ニッケルと水酸化ナトリウム共に加えた結果を図6に示す。グルコースと比較して、ガスの成分比において、大きな差は見られない。ガス量について、グルコースと比較した場合、さつまいもで52%、たまねぎで43%と劣っている。原因を明らかにして、実廃棄物において適応可能にすることが、今後の検討課題である。

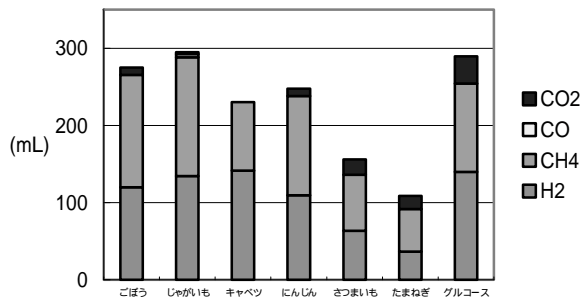


図6 各種野菜毎のガス発生量  
(触媒: NaOH + Ni, 400℃, 10分間反応)

## 4 結 言

回分式反応装置を用いて、グルコース、並びに各種野菜(ごぼう・じゃがいも・キャベツ・にんじん・さつまいも・たまねぎ)をニッケル、水酸化ナトリウムを加え

て水熱反応によるガス化を検討した。

(1) ニッケルと水酸化ナトリウム双方を加えることにより、400℃で、付加価値の高い水素とメタンを主成分とするガスを得た。

(2) 各種野菜においても同条件で、グルコースから得たものと同等のガスを得た。

## 謝 辞

本研究にあたり指導いただいた独立行政法人産業技術総合研究所バイオマス研究センターバイオマスシステム技術チームの美濃輪智朗研究チーム長、高温炉を提供していただきました株式会社東洋高圧の皆様には感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 松村: 金属, 72 (2002) 5, 419
- 2) T. Minowa, Z. Fang, J. Chem. Eng. Jpn., 31(1998), 488-491
- 3) 岡島, 下山, 佐古: 化学工学会年会講演予稿集 (2003), 仙台
- 4) 庄原商工会議所 木質バイオマス調査利用検討委員会: 地域振興活性化事業 木質バイオマスを利用したエネルギー生産・循環システム調査事業報告書, 平成16年3月

