

超臨界水を用いたバイオマス有効利用プロセスの開発

松村 幸彦

超臨界水を用いたバイオマスの有効利用技術の概要を紹介する。超臨界水を用いた場合には、主としてガス化が行われる。研究室規模、パイロット規模でガス化が進行することは確認されているが、実証試験を行って商用化を進めていく必要がある。

はじめに

超臨界水とは 本稿のテーマは、超臨界水を用いたバイオマス利用である。このため、まず超臨界水とは何かを説明する。超臨界水とは水の状態の一つであり、簡単に言ってしまうと、高温高压の水である。厳密には臨界点以上の高温高压の水のことである¹⁾が、超臨界水を感覚的に理解するには、水の沸騰を考えるのがよい。大気圧では、水は100°Cで沸騰し、得られる蒸気の体積は元の水の1600倍以上になる。圧力を上げると沸点が上がる。このとき、液体の水の体積はあまり変わらないが、沸騰後の蒸気は圧縮されて体積が小さくなるので、沸騰に伴う体積増加は小さくなる。たとえば、大気圧の10倍の圧力である1 MPaでは沸騰に伴う体積変化は160倍程度、10 MPaでは12倍程度となり、22.1 MPaでは液体の水と蒸気の水の密度は等しくなる。この時の沸点は647 Kであり、密度が等しいために沸点以下の温度の水と沸点以上の温度の水（水蒸気）とは相変化なく連続的に変化する。22.1 MPa以上の圧力では沸騰は観察されない。相図上の647 K、22.1 MPaの点を臨界点と呼び、臨界点よりも高温高压の水のことを超臨界水と呼ぶ。

超臨界水は高温高压のために反応性が高く、多くの有機物を迅速に分解することができる。これは、高温であるために分子の速度が速く、高压であるために分子密度が高くなり、衝突頻度も大きくなるためである。超臨界水はまた、水蒸気に近い性質を示し、ほとんどの気体と完全に混合することができる。さらに、結局は水なので、危険な有機溶媒を使うことのない、環境に優しいプロセスの構築が可能となる。

バイオマスの超臨界水ガス化 有機物の迅速な分解が可能であるという超臨界水の特徴を生かして、バイオマスを超臨界水中で処理をして、分解、ガス化するのがバイオマスの超臨界水ガス化である²⁻⁵⁾。超臨界状態で

は水分子の反応性が高くなるので、セルロースやヘミセルロースといった植物バイオマスの成分や、タンパク質、脂肪などの物質は水分子と反応して迅速に加水分解される。さらに、分解生成物も分解低分子化し、最終的には水素やメタン、二酸化炭素といったガスにまで分解される。水素やメタンは可燃性のガスであり、燃料として用いることが可能である。また、バイオマスを超臨界水中で分解ガス化した後に、常温まで戻せば、水は液体の水に戻り、生成したガスは自然に相分離して回収される。このときにバイオマス中に含まれる灰や、副反応で生成したタールやチャーなどは液相に残るので、生成ガスはタールなどを含まないクリーンなガスとして得ることができる。反応は、大量の水の中で進行するために水性ガスシフト反応の反応平衡は水素と二酸化炭素側に大きく偏っており、生成ガス中の一酸化炭素濃度はきわめて低い。このことは、一酸化炭素が触媒毒となる燃料電池などの原料ガスを得るのに適した技術であることを意味する。水そのものが反応場であるので、原料を事前に乾燥する必要がなく、下水汚泥や家畜排泄物、食品廃棄物などの含水性バイオマスの処理に適した技術と考えられる。

従来、含水性バイオマスはメタン発酵で処理されているが、メタン発酵には大きく二つの問題点が指摘されている。第1の問題は、生物反応であるために反応がきわめて遅く、1週間から2週間の滞留時間が必要であることである。このことは大きな反応器が必要であることを意味し、地価の高い我が国で、メタン発酵導入の妨げとなっている。第2の問題は、発酵残渣の発生である。メタン発酵を行っても原料を完全にガス化することはできず、どうしても発酵残渣が生成する。この処理は大きな問題となっており、通常は堆肥化を行うが、そのためには広大な場所が必要となる。このため、メタン発酵施設は広大な面積を有し、その半分以上が堆肥化施設となっていることが多い。やはり地価の高い我が国での導入が困難な理由となっている。また、原料が家畜排泄物の場合には得られた堆肥中の窒素含有量が高く、施肥量に制限があるために、堆肥化しても利用しきれないという状況も生じることがある。これに対して、超臨界水ガス化は高温高压における熱化学反応であるために、5分で反応が完了し、条件を選べばほぼ完全なガス化が可能であ

る。省スペースのプロセスによる高効率なエネルギー利用を可能にするプロセスとして期待されている。

超臨界水ガス化研究の現状

基礎特性 超臨界水中で有機物が完全に分解することは、グルコースを用いてマサチューセッツ工科大学のModellのグループで1970年代に確認された⁶⁾。それまで、グルコースのような有機物のガス化にあたっては、高温ガス化が用いられており、タール成分の発生が問題となっていたが、超臨界水中でのガス化ではグルコースは完全にガス化され、タールの生成が見られなかったため、新たなバイオマスのガス化法として期待された。

この超臨界水ガス化の研究を始めたのは、パシフィック・ノースウェスト研究所のElliottとハワイ大学のAntalであったが、前者は金属触媒を用いて400°C程度の比較的低温でのガス化を⁷⁾、後者は活性炭触媒を用いて600°C程度の比較的高温でのガス化を⁸⁾、それぞれ検討した。

実験室規模での研究においては、小型回分式反応器や流通式反応器を用いてさまざまな有機物や実際のバイオマスが高温高压水中で分解されることが確認されたが、次第に水と有機物だけで反応させた場合には、有機物濃度が高いと完全なガス化は難しく、副生成物であるタールやチャーの生成が進行しやすくなること、生成ガスの組成は反応器内の条件における化学反応平衡で表されること、このために高温、低濃度、低圧ほど水素が、低温、高濃度、高圧ほどメタンが多く含まれることなどがわかってきた。

完全ガス化を実現しようとして原料濃度を下げると、原料当たりに処理しなくてはならない水の量が増えてしまう。このことは、高温高压反応器がその分だけ大型化することを意味し、装置コストの高騰につながる。このため、高濃度でも高効率なガス化ができるように各種の触媒の研究が進められた。代表的な触媒としては、Elliottのグループが進めた金属触媒、Antalのグループが進めた炭素触媒、カールスルーエのグループが進めたアルカリ触媒⁹⁾がある。一番性能が良いのは金属触媒で、特にニッケルとルテニウムが有効であることが確認されている。しかしながら、これらの触媒は高価である上に、すぐに劣化してしまうことも確認された。これに対してアルカリ触媒は高温でも劣化することなく有効に作用するが、生成する二酸化炭素と塩を作ってしまう、水に溶解するために回収利用することが困難である。炭素系触媒は高温でも比較的安定であり、また、安価であることが利点である。ただし、金属触媒ほどの活性はなく、一

部ガス化してしまう¹⁰⁾という問題は残っている。

研究の展開 近年、これらの基本特性に加えて、反応場の温度変化に関する検討も進められている。グルコースを用いたModellの実験で、グルコースが比較的低温の場所に留まっているとタールができるようだということが経験的に知られており、Antalは急速昇温が完全ガス化の鍵であるとして反応器をロードヒータで直接加熱、20 wt%のグルコースの完全ガス化に成功した。これに対して、低温ではタールが生成しやすいのか、高温ではタールは生成しないのか、これらの反応は何が違うのか、ということについて実験室での研究が進められた。予熱された水と原料を混合して一気に昇温する東北大学で提案された手法¹¹⁾を用いた連続反応器で所定の温度で所定の時間だけグルコースを高温高压の水中で処理した結果、確かにタールの生成は臨界温度以下で確認され、臨界温度以上ではタールは生成しなかった。さらに中間体を確認した結果、臨界温度以下では5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) やフルフラールなどが多く観察された。原料であるグルコース、観察された中間体、最終生成物であるタールやガスとの反応ネットワークを構築し、滞留時間の影響を再現するようにネットワークの各反応の反応速度式を確認したところ、興味深いことが確認された¹²⁾。通常、化学反応速度は高温ほど早く進行し、Arrhenius式によって説明されるが、一部の反応は反応温度を上げていくと極大値を取り、特に臨界温度以上では逆に反応が抑制されることが確認されたのである。このことは、臨界圧力以上の高压水の特性が温度とともに変化し、臨界点以下ではイオンが安定に存在するのに対し、臨界点以上では水の特性が水蒸気に近づくためにイオンはきわめて不安定になることによるものと考えられる。すなわち、イオン反応は臨界温度以下では観測されるが、臨界温度以上ではイオンそのものが存在しにくいので、その速度が大きく低下すると考えられる。一方、ラジカル反応は温度によらずArrheniusの式に従って反応速度が大きくなることが予想される。反応ネットワークの各反応を、その速度の温度依存性によってイオン反応とラジカル反応とに分けたところ、タールの生成はイオン反応によって、ガスの生成はラジカル反応によって進行していることが確認できた。このことから、原料を昇温するとき、急速に昇温してイオン反応が進行しやすい臨界温度以下の温度部分の滞留時間を短くすればタールは生成しにくく、ゆっくり昇温して臨界温度以下の滞留時間が長くなるとその間にタールが多く発生してしまうことがわかる。これは、これまで経験的にしかわかっていなかった急速昇温の有

効性の機構を明らかにしたものである。

パイロット運転 超臨界水ガス化を実用化するための運転データを得るパイロット装置は現時点で世界に3台存在している。1台は0.6 t/dの米国のパシフィックノールウェスト研究所、もう1台は2.4 t/dのドイツのカーlsruエ研究センター、最後の1台は1 t/dの我が国の東広島の中国電力エネルギー総合研究所である。東広島のパイロットプラントは、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の補助を得て建設されたもので、鶏糞^{13,14}や焼酎残渣を用いて活性炭触媒を懸濁させて連続運転を行っている。活性炭を懸濁させることによって運転が安定化するという結果も得られており、24時間の連続運転にも成功¹⁵、実用化に向けての知見が蓄積されつつある状況である。

超臨界流体を用いるその他の技術

その他の技術 超臨界水を用いた他のバイオマス利用技術や、水以外の流体の超臨界状態を利用した技術の開発も進められている。以下に概要を紹介する。

超臨界水によるセルロースの溶解 草や木の主要成分であるセルロースはグルコースの重合体であり、加水分解してグルコースとしてから発酵すればエタノールを得ることができる。しかしながら、セルロースは強固な結晶構造を有するために加水分解は容易ではない。これに対して、セルロースが超臨界水中に完全に溶解することが確認され、溶解したセルロースは結晶構造がないために酵素によって迅速に加水分解することが確認された¹⁶。高温高压の水の中ではセルロースの熱分解も進行するので、熱分解を進行させず、溶解させることが重要となる。食物生産との競合のないエタノール生産技術として期待される。なお、セルロースは超臨界水によって加水分解も進行するが、生成したグルコースがさらに分解してしまうので、溶解してから酵素などを用いて加水分解することが研究されている。

超臨界アルコールによるアルコリシス 水の代わりにアルコールを用いて超臨界状態のアルコールによる処理を行うと、セルロースは加水分解ではなく、加アルコール分解を進行させる。木材などを超臨界メタノールで処理して加メタノール分解生成物をメタノールに溶解した燃料を得ることも提案されている¹⁷。メタノールが再生可能エネルギーから得られれば、エタノール生産のように多段かつ長時間の処理を必要とせず、木や草からより迅速に液体燃料を得る技術として期待できる。

超臨界アルコールによるエステル交換 油脂を原料として軽油代替燃料を得る技術として、エステル交換反

応によるバイオディーゼルの生産がある。油脂は、脂肪酸とグリセリンのエステルであるが、これを加アルコール分解することによって、脂肪酸のアルコールエステルとグリセリンを得るものである。このアルコールエステルがバイオディーゼル¹⁸であり、広く世界的に軽油代替燃料として用いられている。通常は、この反応はアルカリ触媒を用いて常温近くで行うが、反応が数時間かかる上、グリセリンに結合していない脂肪酸（遊離脂肪酸）が含まれていると、石けんが生成してしまい、ノズルの閉塞などの問題につながる。また、アルカリ触媒の後処理や多くの排水処理も問題となる。そこで、反応に使うアルコールを超臨界状態とし、これを油脂と反応させるプロセスが提案された¹⁹。超臨界アルコールを用いると、触媒がなくても反応が迅速に進行し、しかも、遊離脂肪酸も石けんではなくバイオディーゼルに変換されることが確認された。また、主として石油から得られるメタノールではなく、植物由来から得られるエタノールとも反応させることが可能である。ただし、350°Cの超臨界メタノールを用いるなど高温高压の反応器となるために実用化上の問題があり、より温和な条件で反応を進行させる2段階法が提案された²⁰。この2段階法では、まず、比較的低温の高温高压の水を用いて油脂をすべて加水分解し、得られた遊離脂肪酸を超臨界アルコールで処理するもので、遊離脂肪酸の方が迅速に反応することから1段階よりも低い温度で反応を進行させることができる。1段階でも2段階でも、グリセリンは反応後に除去する必要があり、このグリセリンの処理が問題となる。これに対して、グリセリンを生成しないようにアルコールではなく、超臨界のエステルを用いる検討も行われている²¹。ガソリンの添加剤として一時用いられたメチルターシャリーブチルエーテル（MTBE）を用いた場合には、グリセリンではなくトリブチルグリセリンが得られる。これは軽油に混合することによってセタン価を向上させる効果があり、得られたバイオディーゼルと均一相で得られる。バイオディーゼルは軽油代替燃料であるので、得られた混合物をそのまま利用することが可能となる。ただし、反応を進行させるために超臨界状態のMTBEを過剰に用いることになるので、この分離回収は必要となる。

終わりに

超臨界流体は高温高压の流体であり、高い反応性を有するために、迅速かつ完全な反応に利用することが可能である。超臨界水を用いたガス化、セルロースの溶解、超臨界アルコールを用いた草や木の液体燃料化やバイ

オディーゼル生産の研究がなされている。いずれも、高温高压であることが装置の高コストにつながり、実用化にはさらに工夫が必要となるが、迅速かつ完全な反応を実現できる優位性は大きく、実用化が期待される技術である。

引用文献

- 1) 化学工学会超臨界流体部会編：超臨界流体入門，丸善 (2008).
- 2) Matsumura, Y. *et al.*: *Biomass. Bioenergy*, **29**, 269 (2005).
- 3) Peterson, A. A. *et al.*: *Energy Environ. Sci.*, **1**, 32 (2008).
- 4) Matsumura, Y. *et al.*: *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, 1 (2013).
- 5) Antal, M. J., Jr. *et al.*: *J. Jpn. Inst. Energy*, **93**, 684 (2014).
- 6) Amin, S. *et al.*: ASME Paper No.75-ENAs-21 (1975).
- 7) Elliott, D. C. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1542 (1993).
- 8) Xu, X. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2522 (1996).
- 9) Kruse, A. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4842 (2000).
- 10) Matsumura, Y. *et al.*: *Carbon*, **35**, 819 (1997).
- 11) Kabyemela, B. M. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1552 (1997).
- 12) Promdej, C. and Matsumura, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 8492 (2011).
- 13) Nakamura, A. *et al.*: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 433 (2008).
- 14) Nakamura, A. *et al.*: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 817 (2008).
- 15) Wada, Y. *et al.*: *J. Jpn. Inst. Energy*, **92**, 1159 (2013).
- 16) Sasaki, M. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2883 (2000).
- 17) Ishikawa, Y. and Saka, S.: *Cellulose*, **8**, 189 (2001).
- 18) 坂志朗編：バイオディーゼルのすべて，アイピーシー (2006).
- 19) Saka, S. and Kusdiana, D.: *Fuel*, **80**, 225 (2001).
- 20) Kusdiana, D. and Saka, S.: *Bioresour. Technol.*, **91**, 289 (2004).
- 21) Farobie, O. and Matsumura, Y.: *Fuel*, **135**, 172 (2014).