# 触媒懸濁スラリーによる家畜排泄物の高効率高温高圧ガス化技術の研究開発

エネルギー総合研究所　バイオマス利用技術推進担当　中村　昭史
清永　英嗣

## 1 まえがき

我が国のバイオマス利用可能量は，我が国の1次エネルギー供給23EJの5%弱に相当する1.1EJの量があり，その半分が家畜排泄物，下水汚泥，食品廃棄物系などの含水性バイオマスである。含水性バイオマスのうち，家畜排泄物は，バイオマス利用可能量の2割弱を占める代表的なバイオマス資源である。

我が国では，家畜排泄物は堆肥化して利用することが一般的であるが，堆肥は供給過剰状態にあり，堆肥を製造しても堆肥製造コストにみあう供給先が少ないといった現状である。さらに，家畜排泄物法が平成16年11月から本格施行され，これまで行われていた野積み等が禁じられることとなり，将来，家畜排泄物の処理に関する問題が顕在化してくる可能性が大きいと考えられる。

このような状況下で，堆肥化に変わる家畜排泄物の新しい処理方法が望まれている。家畜排泄物をエネルギーに変換して利用することも考えられるが，含まれる高い水分のため，燃焼利用する場合には，前処理として多くのエネルギーを消費する乾燥工程が必要となり，エネルギーの回収は困難となる。

超臨界水ガス化プロセスは，高含水率のバイオマスのエネルギー変換技術の一つとして期待されている。本プロセスは，従来の含水性バイオマスのエネルギー変換技術と比べ，迅速で効率よくバイオマスを燃料ガスに変換できるといった特徴を持つ一方で，374℃，22.1MPa以上の高温高圧水の中で行うガス化であるため，通常のスクリューフィーダなどではここで対象とする22.1MPaを超える圧力での原料送給は困難である。そのため，固体であるバイオマスを連続的に高圧反応器に供給する方策が必要となり，また，原料バイオマスの濃度が高くなると，ガス化効率が低下するといった問題がある。ガス化効率を向上させるため，従来は，触媒を充填した反応器が使用されてきたが，充填層反応器では反応器の閉塞が問題となっている。

そこで，我々は，高圧反応器への原料送給のために，原料の加圧熱水液状化処理を採用し，また，充填層にかわる触媒利用方法として，ガス化触媒として期待できる微細な活性炭を原料に懸濁させたスラリー（触媒懸濁スラリー）をガス化反応器に送給して，ガス化するプロセスを提案した。本プロセスの実現を目的に，原料投入から生成ガスを取り出すまでのパイロット試験装置の試作・運転試験を行っている。

本稿では，試作したパイロット試験装置（処理規模：1t－wet/d）による鶏糞のガス化運転結果について報告する。

## 2 概　　要

### （1）超臨界水によるガス化

超臨界水ガス化は，水の臨界点（374℃，22.1MPa）以上の高温高圧水中でバイオマスを加熱分解させ，可燃性ガスを得る技術である。超臨界水ガス化プロセスは，水の中の反応であるために，含水率の高いバイオマスにおいてもエネルギー的，経済的にも負担となる乾燥前処理を行わずに適用できる利点を有する。得られるガスは，水素，メタン，二酸化炭素を主成分とする中カロリーの可燃性ガスであり，反応器出口流れを減圧するだけで液相と分離して得られ，タールを含まず，高圧で回収できる。また，超臨界水ガス化では，熱化学反応であるために反応が迅速かつ完全であり，600℃，25MPaでは数分の滞留時間でバイオマスが完全にガス化分解でき，そのため，プロセス処理後の残渣は，原料中に含まれる灰分のみとなる。

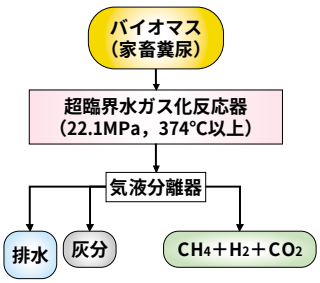


図１　超臨界水ガス化

### （2）加圧熱水液状化

加圧熱水液状化は，ガス化の前段階としてバイオマスを100～250℃，0.1～4MPaの水の中で処理することによって，バイオマスを可溶化するものである。この温度レベルで処理することによって，原料バイオマスに細胞膜による細胞構造が存在する場合には，細胞膜は容易に破壊される。家畜排泄物や食品廃棄物ではタンパク質，脂質，繊維分の加水分解が進行することになる。

写真１　パイロット試験装置外観

この結果，バイオマスの成分の一部は，いわば分子レベルでほぐされ，反応を受けやすくなると同時に高い流動性を有することとなる。

## 3 開発項目および研究成果

本研究では，超臨界水ガス化反応器に触媒懸濁スラリーを供給することによって，連続的かつ高効率なガス化を実現することを目的に，広島大学，産総研，東洋高圧と共に，以下の4項目について検討を行っている。

**（1）触媒懸濁スラリーの流動，伝熱特性の確認**

高効率高温高圧ガス化プロセスにおいては反応器出口流れの熱を回収して原料温度を上げる昇温過程が全体のプロセス熱効率を定めるために重要である。このためには高温高圧での熱回収となるために二重管型熱交換器の利用が考えられるが，その設計に必要な，スラリーの流動特性と伝熱特性の確認が必要となる。これらの特性の確認を目的に検討を進めており，これまでに，以下のようなことが分かっている。

・活性炭微粒子を添加した場合，みかけの粘性率は活性炭の添加に伴って直線的に上昇する。

・スラリーの伝熱特性については，熱通過率が活性炭濃度の上昇，含水率の低下とともに低下する。

**（2）触媒懸濁スラリーのガス化反応特性の確認**

高効率高温高圧ガス化プロセスについて，ガス化反応特性を把握し，反応機構についての知見を得ると同時に最適な反応条件を決定することを目的に検討を行っており，これまでに以下のようなことが分かっている。

・生成ガス量に及ぼす活性炭添加の効果は，活性炭を添加することで生成ガス量が増加し，活性炭濃度を高くすること，ガス化反応温度を高くすることでガス生成量，炭素ガス化率ともに上昇する。

・滞留時間については，90s以上長くしてもガス生成量，炭素ガス化率ともに増加しない。

**（3）高効率高温高圧ガス化プロセスの運転試験**

**①　目的**

1wet－t/d規模のパイロット試験装置を試作・運転し，原料調整，原料供給，熱交換，ガス化，触媒回収の各単位操作の実証を行う。これまでに，パイロット試験装置の試作を完了（写真1）している。本稿では，原料鶏糞に懸濁させる活性炭触媒のガス化効率向上効果と原料鶏糞の濃度を高くした場合のガス化効率および生成ガスの特性を確認することを目的に行った鶏糞の超臨界水ガス化試験について報告する。

**②　実験**

試作したパイロット試験装置のフローを図2に示す。原料鶏糞は，水を含んでいるが，適切な含水率に調整すると共に活性炭触媒と混合し，加圧熱水液状化反応器に送る。液状化反応器出口流れの熱は，No.1熱交換器のより，入口流れに熱回収する。その後，液状化物は高圧ポンプで25MPaに昇圧しガス化反応器へと送る。ガス化反応器に入る前にNo.2熱交換器を使用してガス化反応器出口流れの熱で液状化物をガス化反応温度近辺まで加熱する。ガス化反応温度に不足する熱は加熱器により加熱し，ガス化反応器内では高温高圧の超臨界水状態となり，液状化物の分解とガス化が進行する。ガス化反応器に入った液状化物は生成ガス，水，活性炭触媒と灰分として排出される。ガス化反応器流れはNo.2熱交換器で室温まで冷却された後，気液分離器をへて生成ガスが得られる。プロセスでは，ガス化反応器，加熱

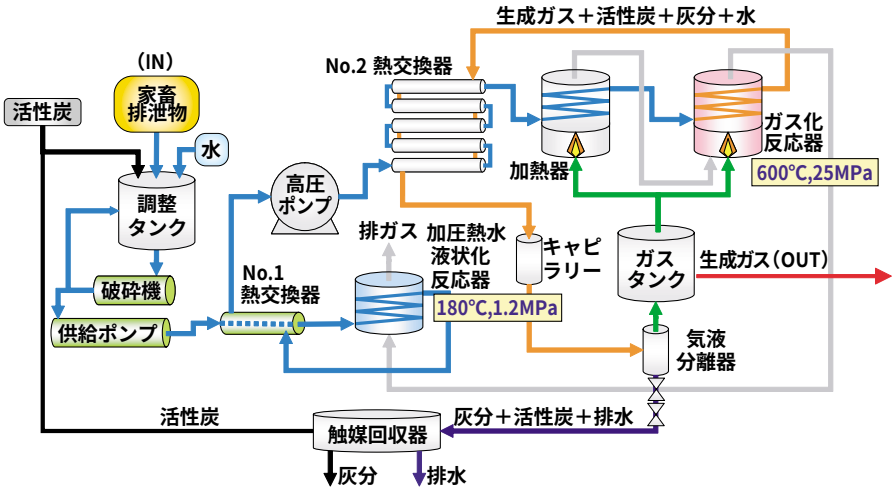


図２　パイロット試験装置フロー

器，加圧熱水液状化反応器で熱を必要とし，これらの熱は，生成ガスを一部燃焼してできる燃焼ガスを使用して供給するが，本稿で示す試験ではLPGを使用している。

試験は鶏糞濃度と活性炭濃度を表1のように変化させ，表2に示す実験条件でガス化運転行い，各機器の温度，圧力の測定を行うと共に，生成ガス量の測定，生成ガスの分析，排水中のTC，IC分析を行った。

表１　試験における鶏糞と活性炭濃度

| 試験No. | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 原料 | 鶏糞濃度［wt%］ | 1.97 | 1.96 | 5.07 | 8.70 |
| | 活性炭濃度［wt%］ | 0.00 | 0.39 | 5.01 | 4.96 |

表２　実験条件

| 試験No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| 原料流量［L/min］ | 1.97 | 1.96 | 5.07 | 8.70 |
| 液状化条件 | 1.2MPa，180℃，滞留時間：26min | | | |
| ガス化条件 | 25MPa，600℃，滞留時間：100s | | | |

表３　原料鶏糞組成

| 試験No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| C　[wt%] | 31.3 | 32.0 | 36.1 | |
| H　[wt%] | 4.3 | 4.1 | 4.8 | |
| N　[wt%] | 1.8 | 4.1 | 3.2 | |
| S　[wt%] | 0.4 | 0.3 | 0.5 | |
| P　[wt%] | 2.1 | 2.0 | 2.6 | |
| Cl　[wt%] | 0.4 | 0.3 | 0.6 | |
| 灰　分 [wt%] | 30.6 | 28.1 | 0.260 | |
| その他 [wt%] | 29.2 | 29.1 | 26.3 | |

鶏糞原料には採卵鶏糞を用い，その成分組成は表3に示すとおりである。また，活性炭触媒には，平均粒径が20μmの椰子殻活性炭を使用した。

### ③　結果および考察

#### a．活性炭のガス化触媒としての効果

試験No.1とNo.2とは，鶏糞濃度は同じで懸濁活性炭を使用する場合と使用しない場合の試験であり，この二つの試験を比較することで，活性炭のガス化触媒としての効果を確認できる。図3に試験No.1とNo.2のガス化率の結果を示す。ガス化率は式（1）により求めた。この結果から，活性炭を使用しない場合では，原料鶏糞中の炭素は8割程度しかガス化しないのに対し，活性炭を使用する場合では完全にガス化できることを確認できた。

$$\eta = \frac{TC_g + IC_w}{TC_f} \qquad (1)$$

$TC_g$：生成ガス中の炭素量［g−c/min］，$IC_w$：排水中の無機炭素量［g−c/min］，$TC_f$：供給原料中の鶏糞の炭素量［g−c/min］

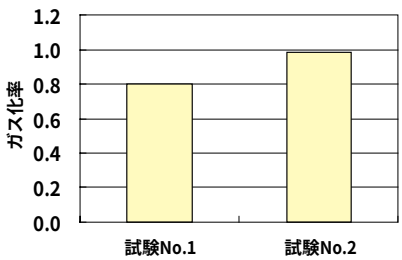


図３　懸濁活性炭触媒の効果

**b．鶏糞濃度を高くした場合のガス化率**

試験No.2～No.4では活性炭を使用した上で，鶏糞濃度を変化させて試験を行った。これらの試験のガス化率を図4に示す。いずれの試験でも，ガス化率は，1に近い値となり，完全なガス化を行うことを確認できた。これらの試験から，原料中の鶏糞濃度が9wt%以下であれば，活性炭を鶏糞重量の約半分だけ使用すれば，完全なガス化が可能であることを確認できた。

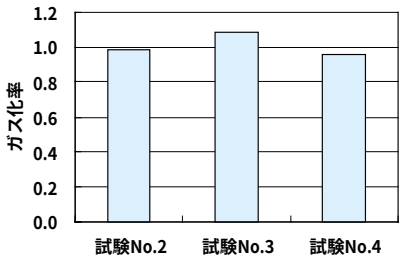


**図４　鶏糞濃度を高くした場合のガス化率**

**c．鶏糞濃度を高くした場合の生成ガス特性**

活性炭を使用した試験での生成ガス組成および単位体積当たりの生成ガス発熱量（HHV）を図5に示す。生成ガスの主要な成分は，水素，メタン，二酸化炭素であり，活性炭を使用した場合では，原料鶏糞濃度が高くなるに従い，水素濃度は減少，メタン濃度は増加する傾向にあり，二酸化炭素濃度は原料鶏糞濃度に左右されずほぼ同じ割合であった。その結果として，鶏糞濃度が高くなることで，生成ガス発熱量も高くなった。これは，高い鶏糞濃度でガス化を行うことができれば，発熱量の高い，使用しやすいガスの製造を期待できる。

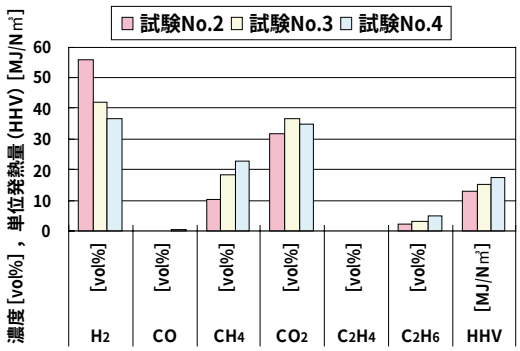


**図５　生成ガス組成と単位発熱量**

**④　まとめ**

原料の加圧熱水液状化処理ならびに，活性炭触媒を原料に懸濁させたスラリー（触媒懸濁スラリー）をガス化反応器に送給する触媒利用法を採用したパイロット試験装置を用い，鶏糞の超臨界水ガス化試験を行った。その結果，以下の知見を得た。

・懸濁活性炭触媒のガス化効率向上効果
・9wt%までの鶏糞であれば，その半分の重量の活性炭を使用すれば完全ガス化が可能
・ガス化鶏糞濃度が高くなると生成ガス発熱量も上がる

**（4）高効率高温高圧ガス化プロセスの評価ならびに実用システムの検討**

パイロット試験装置の運転ならびにプロセス評価を通して実機の設計に必要な知見を得ることにより，プロセスの実用化・普及に向けた事業化シナリオの作成を行っている。これまでに，鶏糞を高効率高温高圧ガス化し，得られた生成ガスを発電に利用するシステムの経済性の検討を行い，以下のことが確認できている。

・大規模（100wet－t/d規模）とする，あるいは，超小規模（1wet－t/d規模）とすれば事業性が成り立つ可能性があることを確認できた一方で，農家戸数が多い10wet－t/d規模では事業性が厳しい結果となった。
・10wet－t/d規模では鶏糞引取価格および灰販売副収入（P，Caを含んだ高付加価値の灰として期待）と事業性との関係を検討し，鶏糞引取価格が3円/kgであっても，灰が100円/kg以上で販売できれば事業性が成り立ってくる。また，今後引取価格（処理コスト）が増加していけば事業性が改善される。

## 4　あとがき

今後も引き続き，鶏糞原料のガス化試験を通して，プロセス内の各機能単位の検証を行い，実用化に向けた検討を進めていきたい。

なお，本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）と共同研究で実施した。関係者各位に感謝する。