

## 論文内容要旨

論文題目 超臨界水を用いたバイオマスガス化に関する研究

氏名 吉田 拓也

バイオマスは、カーボンニュートラルなエネルギー資源である。元来バイオマスは、薪や炭の形で利用されており、現在でも多くの発展途上国でエネルギー資源として利用されている。しかし、産業の発展やエネルギー革命により、先進国においては化石エネルギー資源に依存する割合が高くなっている。この化石資源の利用は大気中の二酸化炭素を増加させるため、化石資源の利用は地球温暖化を促進することになる。そこで近年、二酸化炭素の排出削減対策のひとつとして、バイオマスをエネルギー資源として利用しようとする動きが活発になっている。このバイオマスは、地球上に広く分布する資源であるため、日本のみならず世界中で利用することが可能であり、今後、エネルギー資源としての活用が世界中で進んでいくと考えられる。

バイオマスの多くは固体状の物質であり、これをエネルギー利用するためには、利便性を考慮すると、気体または液体燃料へと変換することが望まれる。気体燃料に変換するガス化の手法としては、従来の技術として、熱分解ガス化、生物分解ガス化などがある。

バイオマスのエネルギー利用には、含水率が大きな因子となる。例えば燃焼によるエネルギーを考えると、一般のバイオマスでは含水率が 2/3 以上あるとエネルギー的に負になると言われている。また、熱分解ガス化の場合でも、ある程度の乾燥が必要となり、高含水率のバイオマスのガス化には、エネルギー的に不利になる場合がある。さらに、生物分解ガス化では高含水率のものでもガス化が可能であるが、気体成分に変換できない有機化合物が残渣として排出され、バイオマスの種類によっては、変換効率が下がってしまうことがある。超臨界水中ガス化のプロセスでは、乾燥の必要がなく、また有機物資源を効率良くガス成分に変換でき、高含水率のバイオマス利用に有利なプロセスであると言える。

超臨界水中でバイオマスをガス化する上記以外の利点としては、気相よりも高密度であることから、反応速度が大きくなること、さらに、高水密度条件であるので、水が反応物である反応、例えば加水分解反応や水性ガスシフト反応等で、反応が迅速に進行することが挙げられる。

エネルギーの面や、装置設計・作成の面からは、極力低温でのガス化反応で高ガス化率を目指す必要がある。しかし、超臨界水中でのバイオマスガス化で 90%以上の炭素基準のガス化率を得るためには、823 K 以上の温度が必要であるという報告がある。さらに、低温領域での反応ではチャーやタール成分の生成によるガス化率の低下や装置内での閉塞などの問題も存在する。

本論文では、植物体バイオマスのモデル物質を用いた実験により、比較的低温領域(673-733 K 程度)の超臨界水中におけるバイオマスガス化の反応機構を、成分間の相互作用や植物種による構造の違いに着目し解明を試みた。さらに、比較的低温領域の超臨界水中のガス化で問題となる、連続式反応器内での閉塞を解決し、バイオマスの高効率ガス化を実現する新たな反応器システムを作成し、各反応器内での反応について考察を行った。

### 植物体バイオマス主成分間の相互作用、植物種による構造の違いの影響

植物体バイオマスは、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンの 3 成分により構成されている。

既往の研究によりセルロースやヘミセルロースなどの多糖類は、低温領域の超臨界水中（673-733 K, 25-35 MPa）で迅速にガス化が進行することが明らかにされている。一方でこの温度領域でのリグニンの反応では、ガス成分の収率は重量基準で 20%程度かそれよりも低い値であり、リグニンの多くがチャーと呼ばれる固体成分となる。このようなことから、植物体バイオマスを低温領域の超臨界水中でガス化をするためには、このリグニンの分解やその他の成分の分解反応への影響を評価することが重要となる。また、リグニンは、その植物種によって構造が異なることが知られている。たとえば、針葉樹由来のリグニンは、90%以上が coniferyl アルコールに起因する構造を持ち、グアイアシルリグニンと呼ばれている。一方で広葉樹や草本類のリグニンは、様々な割合の coniferyl アルコールと sinapyl アルコールにより構成されており、グアイアシル・シリンジルリグニンと呼ばれている。この植物種によるリグニンの構造の違いは、低温領域での超臨界水中での反応に大きな影響を及ぼす可能性がある。以上のことから、植物体バイオマスの成分間の相互作用およびリグニン構造の影響を明らかにすることを目的とし、実験を行った。

本論文では、成分間の相互作用、リグニン構造の影響に関する実験は、回分式反応器を用いて行った。針葉樹由来のリグニンが反応場に存在する条件では、全体の生成ガス量が極端に減少することが明らかになった。これは、針葉樹由来のリグニンの分解生成物が、セルロースやヘミセルロースの分解生成物と反応し、ガス成分の生成を抑制するためである。一方で広葉樹由来、草本類由来のリグニンでは、極端な生成ガス量の減少は見られず、また分解物同士の反応による生成物も確認されなかった。以上のことから、成分間の相互作用は、針葉樹由来のリグニンにおいて顕著に表れることが明らかとなり、これは考察により、針葉樹由来のリグニンが他のリグニンと比べ、複雑に入り組んだ構造を持つためであることが示された。同時に、触媒充填量と生成ガスの量及び組成の関係から、針葉樹由来のリグニンを用いた場合には、反応生成物による触媒反応の阻害が生じることを明らかにした。

## 連続式ガス化反応器システムの提案と検討

連続式反応器により、低温領域の超臨界水中でバイオマスガス化を行う場合には、第一にチャー・タール生成物による閉塞が問題となる。また、回分式反応器による実験で明らかになった触媒反応の阻害も、大きくガス化反応を低下させる一因となる。これらのことから、連続式反応器を用いた既往の研究では、773 K 未満の温度で連続的にガス化を成功させている例はなく、また 773 K 程度の温度では、炭素基準のガス化率で 80%以上を得ることは困難であることも明らかにされている。

本論文では、連続式反応器により触媒反応阻害物質の原因物質を明らかにするため、モデル物質を用いた実験を試みた。触媒反応阻害物質は、リグニンの複雑な構造に起因する高分子量の物質であることが示唆された。同時に、低温領域での超臨界水中におけるチャー・タール、さらに触媒反応阻害物質の生成の抑制は、容易でないことが示唆された。そこで、触媒反応阻害や生成物による閉塞が主に生じる触媒反応器の直前に酸化反応器を設け、チャーやタール成分を部分酸化することにより、反応器閉塞を解決し、低温領域の超臨界水中で連続的にガス化を実現する反応器システム（図）を提案した。

この反応器システムは、熱分解反応器、酸化反応器および Ni 触媒が充填された触媒反応器により構成されている。部分酸化反応器は縦型になっており、熱分解反応器においてある程度分解された反応物が反応器中間部から下向きに導入される。導入された反応物のうち、高分子量のチャー成分、タール成分は、反応場の水よりも密度が高いために反応器の下部に留まり、反応器下部より導入される酸化剤と反応するように設計されている。本論文では、本反応器システムを構成する各反応器内の反応を、モデ

ル物質を用い実験的に明らかにするとともに、本反応器によりチャー・タール成分の分解、それに伴う触媒反応阻害の低減を示し、本反応器システムの有効性を示した。

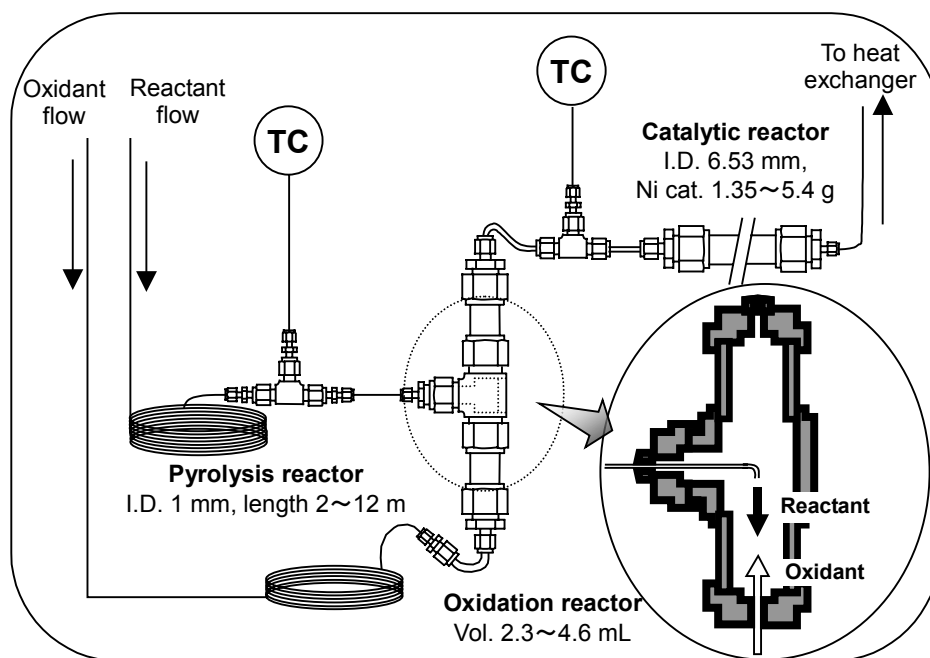


図 本論文で提案した反応器システム

熱分解反応器では、主に分解反応、またタール・チャー成分の生成反応が進行する。グルコースを用いた実験では、滞留時間 60 s においても炭素基準のガス化率は 20 % 未満であり、1 分未満の滞留時間ではガス化反応が主反応とならないことが示された。また、熱分解反応器内での分解反応の進行と、それに続くタール生成などの重合反応の関係から、熱分解反応器内の最適な滞留時間が 25-30 s 程度であることを明らかにした。酸化反応器内では、滞留時間、酸素当量比を適切に選択することにより、熱分解反応器内で生成したタール・チャー成分が効率的に分解することが明らかとなった。反応器体積を小さくした場合、十分な部分酸化反応が進行せず、結果的に後段の触媒反応器内の触媒活性劣化を引き起こされることが明らかになった。触媒反応器内では水溶性成分の分解反応、ガス化反応、さらに水性ガスシフト反応が進行することを明らかにした。また、十分な触媒充填量により、高いガス化率が実現できることが示された。以上の一連の実験により本論文で提案した反応器システムを用いることで、673 K、25.7 MPa の条件において、炭素基準で 95 %、水素基準で 125 %、エネルギー基準で 70 % の連続ガス化操作が可能であることが示された。