

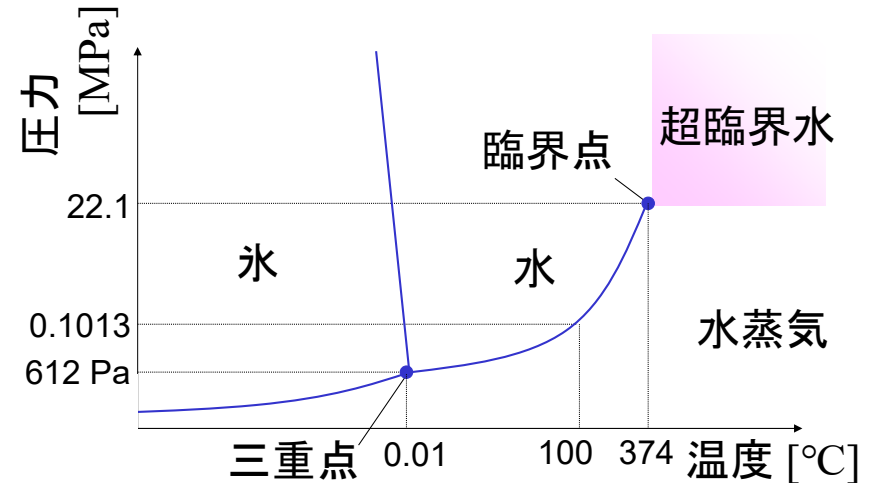
# バイオマスの水熱反応

松村幸彦 (広島大学)

Dec. 8, 2021  
超臨界流体部会 セミナー「バイオマス処理における超臨界水の活用について」  
オンライン

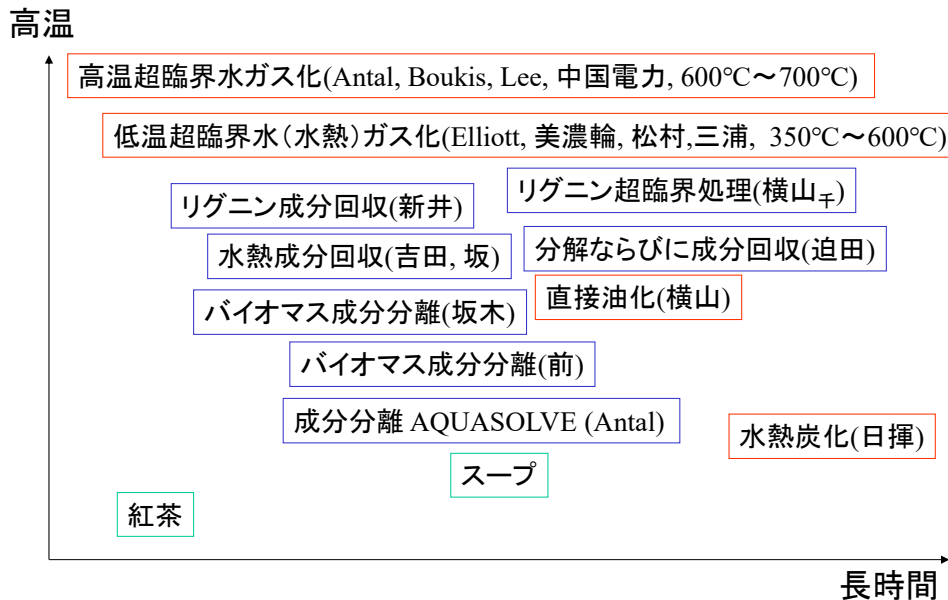
Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# 水の状態図



Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# バイオマスの水熱処理



Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# 圧力を変えたときの沸騰の様子の変化

| 圧力<br>[気圧] | 沸点<br>[°C] |        | 密度<br>[kg/m <sup>3</sup> ] |      | 体積膨張<br>[-] |
|------------|------------|--------|----------------------------|------|-------------|
|            |            |        | 水                          | 水蒸気  |             |
| 0.8        | 94         | 富士山    | 962                        | 0.49 | 1963        |
| 1.0        | 100        | 地表     | 959                        | 0.60 | 1598        |
| 1.2        | 105        |        | 955                        | 0.70 | 1364        |
| 10         | 181        | 海底の大陸棚 | 886                        | 5.27 | 168         |
| 100        | 312        |        | 686                        | 56.4 | 12          |
| 218        | 373        | 臨界点    | 315                        | 315  | 1           |

超臨界

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

## 超臨界水ガス化の開発状況

高温型  
(600~700°C)



実用化  
構(新井) 20 kg/h可搬型プラント(Elliott, TEES)  
用いた実証(Elliott) 経済性検討(松村、美濃輪)  
く化の反応機構(美濃輪) 要素成分の相互作用(松村)

可溶化+ガス化(NEDO超臨界メタン) 液状化前  
高効率ニッケル触媒(三浦)

低温型  
(350~600°C)



部分酸化の機(募)

5

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

## 超臨界水ガス化の特徴

- 高温高圧であるために、反応が迅速に進行
- 水そのものが反応性に富み、セルロースの加水分解促進
- 生成ガスはタールを含まない
- チャー生成抑制
- 反応生成物の冷却によって生成ガスは水と容易に分離
- 含水率の高いバイオマスにも適用可能

6

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

## メタン発酵との比較

### メタン発酵

反応器容積が大 (2週間程度の遅い反応)  
原料によっては正味のエネルギー生産が困難  
発酵残さ処理、排水処理が困難  
(窒素過多、重金属汚染など)

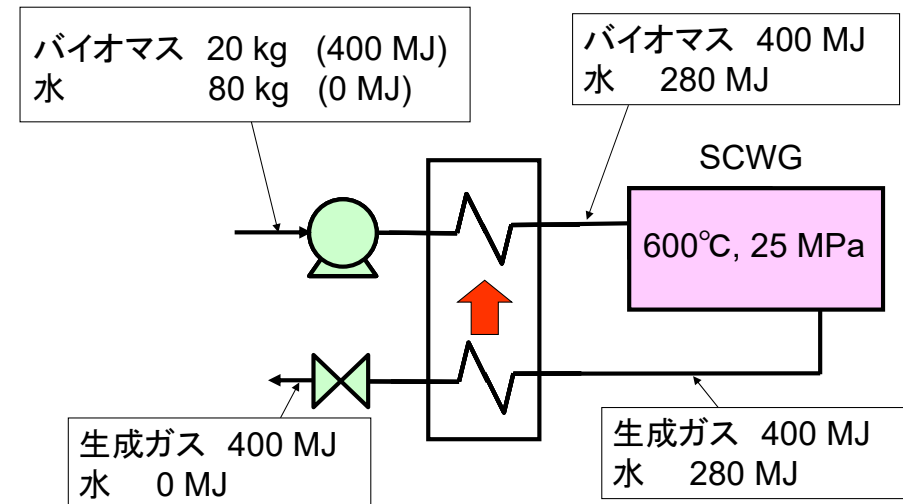
### 超臨界水ガス化

反応器容積が小 (数分で反応が完了)  
ガスも高圧で圧縮されて得られる  
水処理負荷は大きく低減  
小規模で高効率を実現

7

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

## プロセスの熱収支



8

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# 1 t/d 超臨界水ガス化パイロットプラント



9

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

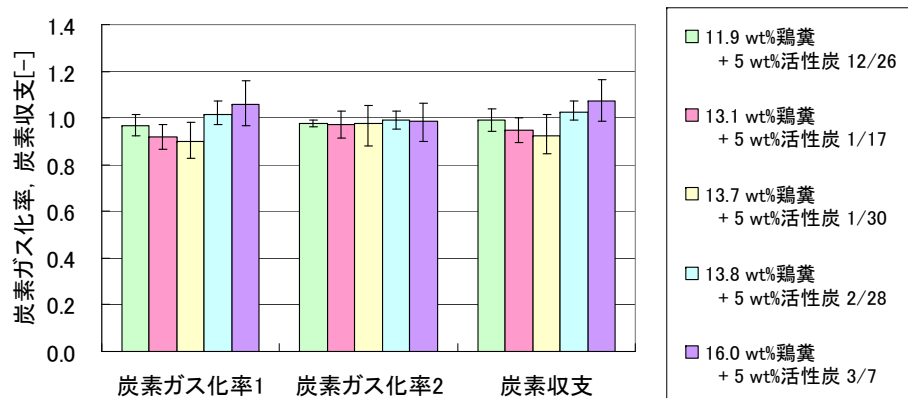
# 鶏糞の平均組成

|     | 単位        | 平均値   | 標準偏差  | cv値  |
|-----|-----------|-------|-------|------|
| C   | kg/kg-dry | 0.328 | 0.024 | 7.3  |
| H   | kg/kg-dry | 0.043 | 0.003 | 8.1  |
| N   | kg/kg-dry | 0.039 | 0.012 | 30.0 |
| S   | kg/kg-dry | 0.004 | 0.001 | 21.6 |
| P   | kg/kg-dry | 0.021 | 0.004 | 17.1 |
| Cl  | kg/kg-dry | 0.004 | 0.001 | 20.0 |
| K   | kg/kg-dry | 0.036 | 0.008 | 21.3 |
| Ca  | kg/kg-dry | 0.113 | 0.015 | 13.0 |
| 水分  | kg/kg-dry | 0.640 | 0.153 | 24.0 |
| 灰分  | kg/kg-dry | 0.286 | 0.040 | 13.9 |
| HHV | MJ/kg-dry | 12.6  | 1.17  | 9.2  |

10

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# ガス化効率・炭素収支

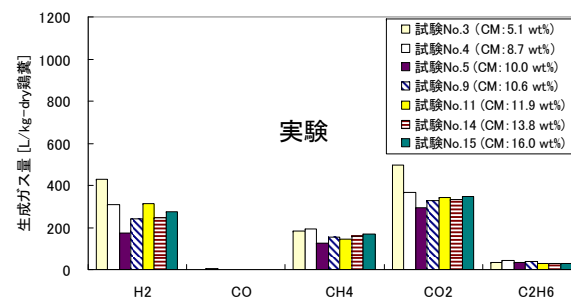


鶏糞16.0 wt%以下(活性炭 5 wt%)の条件では、鶏糞の完全ガス化を確認できた。

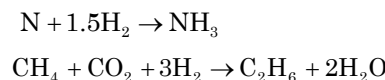
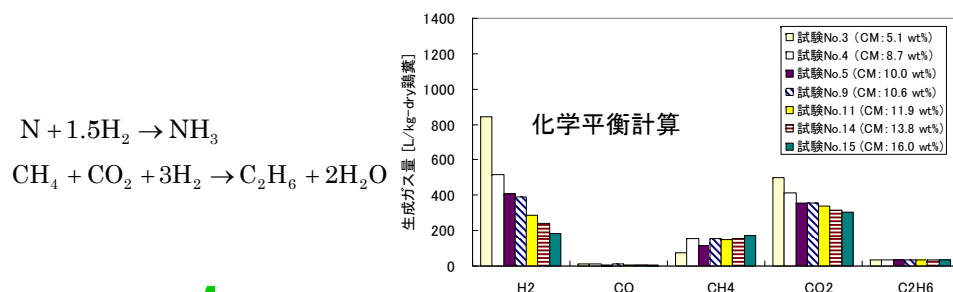
11

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# ガス組成

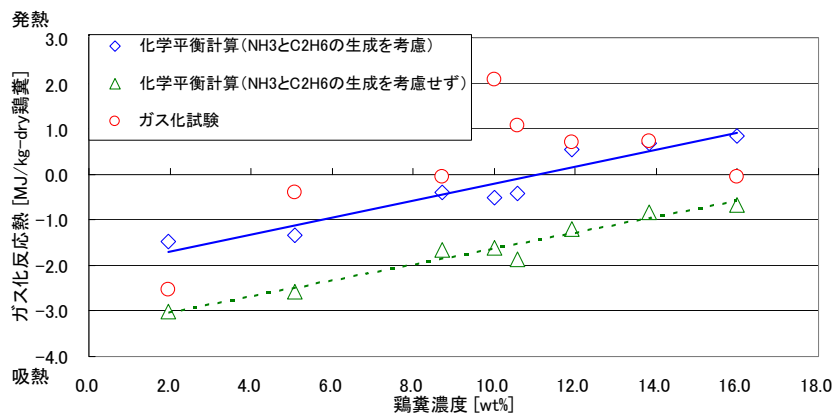


NH3とC2H6の生成を考慮した化学平衡計算によって実験結果に近い値を得た。



12

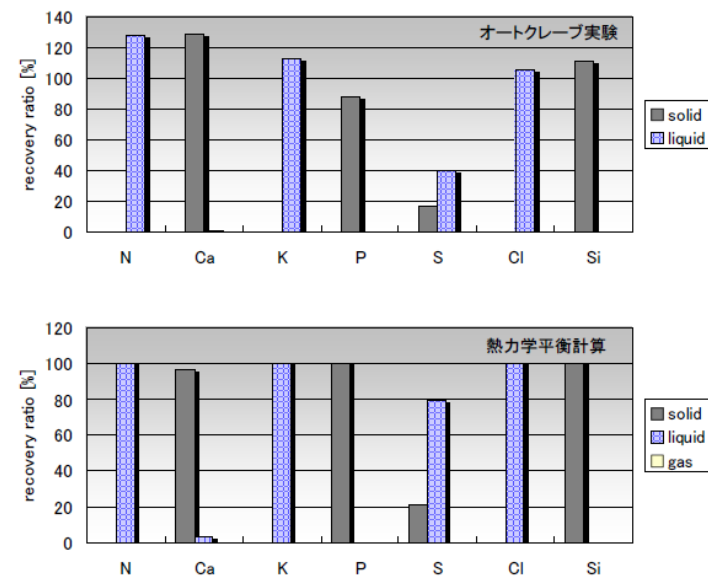
# 反応熱



13

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

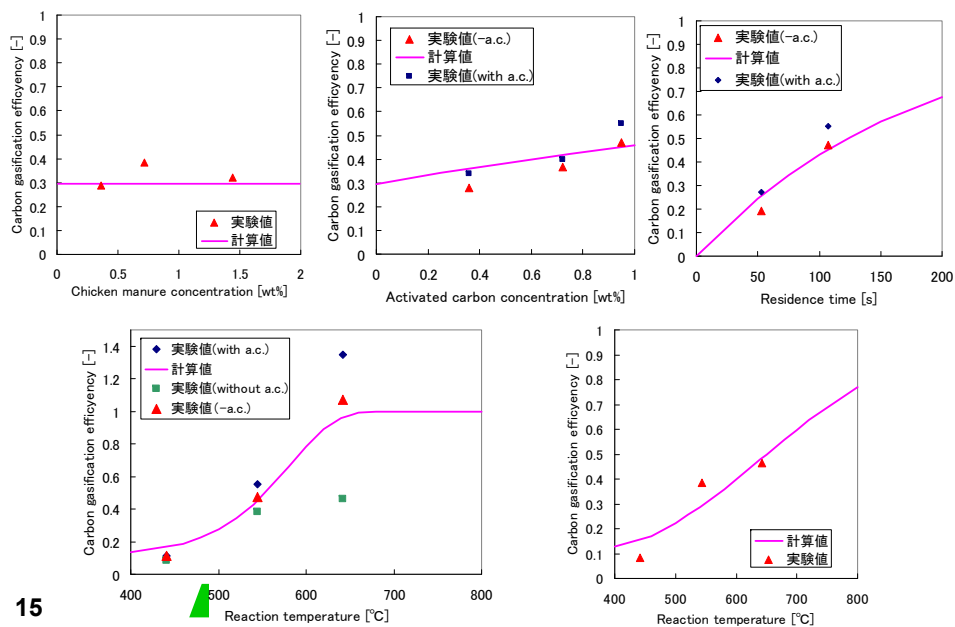
# 無機物質の挙動



14

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.

# 実験値との比較(ラボスケール)



15

# 1次反応モデル

$$\frac{dw}{dt} = -k_{ac0} \exp\left(\frac{-E_{aac}}{RT}\right) w$$

$$\frac{dC}{dt} = -\left( k_{10} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) + k_{20} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) w \right) C$$

$$X = 1 - \exp\left\{ \frac{k_{20} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right)}{k_{ac0} \exp\left(\frac{-E_{aac}}{RT}\right)} w_0 \left\{ \exp\left(-k_{ac0} \exp\left(\frac{-E_{aac}}{RT}\right) t\right) - 1 \right\} - k_{10} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) t \right\}$$

| $k_{ac0}$ [1/s]    | $E_{aac}$ [J/mol]  | $k_{10}$ [1/s]     | $E_{a1}$ [J/mol]   | $k_{20}$ [1/s]        | $E_{a2}$ [1/s]     |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| $6.51 \times 10^4$ | $1.34 \times 10^5$ | $1.29 \times 10^1$ | $5.59 \times 10^4$ | $1.53 \times 10^{12}$ | $2.08 \times 10^5$ |

16

Biomass Project Research Center, Hiroshima Univ.



## 結論

- 総括反応は1次反応速度式で表せる
- 数分で完全ガス化が可能
- ガス組成は熱力学で予想できる
- 反応熱も熱力学で予想できる
- 無機物の挙動も熱力学で予想できる

超臨界水中の現象も、従来の熱力学・反応工学を適切に利用すれば表せる。決して魔法の水ではない。限界も知りながら、適切な利用を！！