

食品廃棄物のエネルギー変換に関する技術開発（第3報）

10 水熱処理によるエネルギー化に関する研究

宗網洋人，今村邦彦，樋口浩一，伊藤幸一，小村直樹，橋本寿之*

Development of Conversion from Food Wastes to Energy Study of Gasification in Supercritical Water

MUNETSUNA Hiroto, IMAMURA Kunihiko, HIGUCHI Koichi, ITOH Koichi,
KOMURA Naoki and HASHIMOTO Toshiyuki*

In the future, oil and natural gas must be run out. It is necessary to prepare next energy resources. Biomass is one of them, and food waste is one of 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. So far we confirmed that glucose and some vegetables were changed into gases by batch type hydrothermal reaction using nickel as a catalyst. In this study, we made the equipment that can change food waste into gases by hydrothermal reaction continuously. And we examined this equipment in operating conditions.

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，連続処理

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¹⁾。

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、燃焼などによりエネルギー源として再利用する場合、水分除去に多くのエネルギーを費やされてしまうが、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。

昨年度まで、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回分実験で検討した。

今年度は、連続処理装置を設計し、昨年度得られた結果を基に、グルコース及び食品廃棄物モデルの一例として採用した「トンカツ弁当」を連続的にガス化する方法について検討した。

2 実験方法

2.1 連続処理装置概要

図1に開発した連続処理装置の概要を示す。本装置は、高圧スラリーポンプ・ラインヒータ（予熱用）・電気炉（予熱及び反応管加熱用）・反応管（斜線部）・冷却管・背圧弁・水ガス分離容器から構成されている。各部品は外径6mm、内径3mmのステンレス（SUS316）管により接続した。

反応管にNi触媒（日揮化学株式会社 N112）を充填し、反応管出口（★印）温度で温度制御を行うことで試料を反応させた。

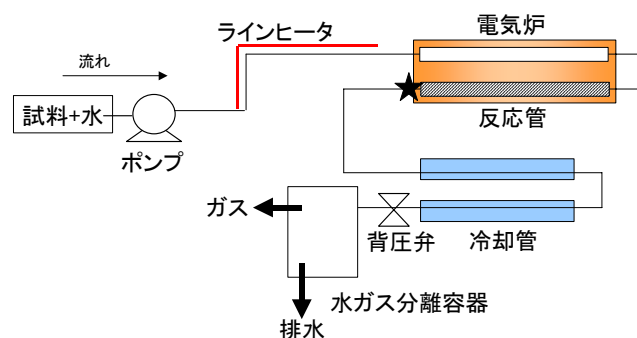


図1. 連続処理装置概要

尚、本研究ではガス化を行う際の諸条件（触媒量、反応温度、試料濃度）を検討したが、反応圧力及び反応物

*広島県立総合技術研究所 東部工業技術センター

導入速度は26MP a, 20m l /分で固定して実験を行った。

2.2 グルコースのガス化

食品廃棄物に多く含まれる米などの主成分であるグルコースを試料とし、グルコース溶液を連続処理装置でガス化させた。試料のガス化に影響を与えると考えられる以下の条件について検討を行うことで、ガス化速度の向上を試みた。

・Ni触媒量

Ni触媒量のガス化への影響を調べるため、触媒量を40g～120gの間で変化させ実験を行った。試料として0.5%グルコース溶液を用いた。

・反応温度（反応管出口温度）

反応温度のガス化への影響を調べるため、反応管出口温度を約380～450℃の間で変化させ実験を行った。試料として0.5%グルコース溶液を用いた。

・試料濃度

上述のNi触媒量及び反応温度の検討結果より、ガス化が最も効率よく行えると考えられる条件を選択し（Ni触媒量120g, 反応炉出口温度約450℃）、処理可能なグルコース溶液濃度について検討した。

2.3 混合試料のガス化

2.3.1 混合試料の前処理と酵素処理の検討

「トンカツ弁当」をセレンディピターで1mm以下まで粉碎し混合試料とした。混合試料は水で適宜希釈（乾燥重量0.5%～2%）し装置に導入した。しかし、混合試料を直接、水で希釈すると固形分と水が短時間に分離してしまうため、均一に装置内に導入することが困難であった。そこで、希釈前にこの混合試料を酵素で処理（以下、酵素処理とする）し、水との親和性を向上させることで、水と混合試料の分離を抑制することを試みた。

混合試料の内容物は表1に示す通りであり、タンパク質を多く含むトンカツとデンプン・セルロースが主成分である米飯・野菜類の二種類に大別した。酵素は、タンパク質の可溶化にプロテアーゼ（1種類）を、デンプンの可溶化にアミラーゼ（3種類）を、セルロース及びペクチンの可溶化にセルラーゼ（3種類）及びペクチナーゼ（1種類）を用い、表2に示す組み合わせで使用した。

試験管に混合試料：水＝4：6（体積比）となるように全量20mlとして入れ、これに上述の組み合わせで酵素を入れて50℃で24時間振とうし、反応させた。酵素量は、表1に示す内容物の比から試験管内のトンカツと米飯・野菜類の重量を算出し、その1/100量を用いた。反応後、目視によってその分離の状態を観察した。

表1. 混合試料の内容物

内容物	重量(g)	割合(重量%)
米飯	1934.4	53.4
とんかつ	819.0	22.6
スパゲッティ	181.7	5.0
レモン	112.4	3.1
漬物	41.1	1.1
ポテトサラダ	308.3	8.5
レタス	23.0	0.6
キャベツ	200.4	5.5
計	3620.4	100.0

表2. 酵素処理に用いた酵素の組み合わせ

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
プロテアーゼ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
アミラーゼ	I					II					III				
セルラーゼ	A	○					○					○			
	B		○					○					○		
	C			○					○					○	
ペクチナーゼ				○					○						○

2.4.2 混合試料のガス化

グルコース溶液を用いた実験の結果を基に、酵素処理を行った混合試料を希釈し、連続処理装置に導入してガス化実験を行った。反応条件は、Ni触媒量120g, 反応炉出口温度約450℃とした。

3 結果と考察

3.1 グルコースのガス化

3.1.1 Ni触媒量と温度の影響

図2に示すように、温度上昇に伴いガス量は増加した。また、触媒量については40g～120gでは、発生ガス量に影響は無かった。しかし、無触媒では反応管出口温度約430℃でもガス化は殆ど起こらないので、更に触媒量を減少させれば、発生ガス量も減少することが予想された。バイオマスのガス化の場合には、400℃程度の温度であっても数分間でガス化は完了するとされていることから、約430℃（反応管出口温度）でもガス化が進まないのは、反応管内での滞留時間が短いことや、反応管内に温度勾配が生じていることなどが考えられる。

また、発生したガスの成分を測定し、触媒量・反応温度がガス成分に与える影響について検討を行った。触媒量120gの場合を図3に示すが、反応温度が変化しても、発生するガス成分には殆ど影響がないということが確認できた。尚、触媒量40g, 80gの場合もガス成分の割合、温度の影響は120gの場合と同傾向であった。

水熱反応のスキームについては、図4に示すようにセル

ロースのガス化についての報告¹⁾がある。これによると水熱反応により、セルロースは迅速に加水分解され水溶性化合物となり、これがガス化されて、二酸化炭素と水素及びメタンが生成される。また、水溶性化合物の重合反応により油が生成され、これらが更に反応を起こすと難分解性物質（チャー）となる。また、これらガス化反応と重合反応は競合して起こるとしており、グルコースの場合も同様の反応が起こるものと考えられる。

図3に示すように本研究におけるグルコースのガス化の場合、水素・二酸化炭素の生成量が多くメタンの生成量が少ないことから、反応条件が、水素・二酸化炭素の生成に有利なものであったと考えられる。

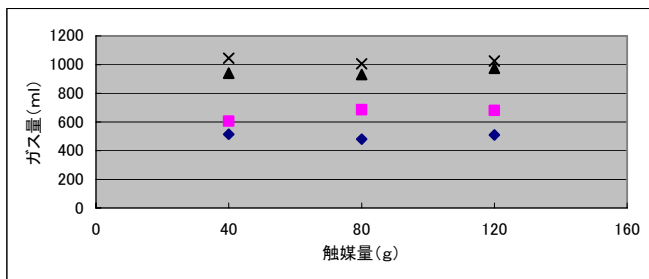


図2. 触媒量と温度の発生ガス量への影響

386°C (◆), 398°C (■), 420°C (▲), 445°C (×)

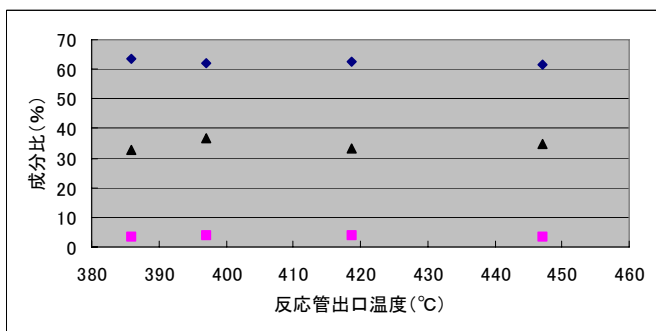


図3. 温度のガス成分への影響

触媒量; 120 g, 水素 (◆), 二酸化炭素 (▲), メタン (■)

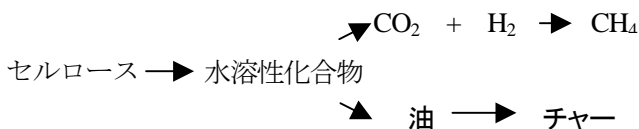


図4. 水熱反応のスキーム

3.1.2 処理可能なグルコース濃度

触媒反応の場合、触媒との接触機会が反応速度に影響してくることが予想される。また、グルコースのガス化反応に関して、炭素系触媒を用いて600°C, 35MP aでガス化が可能であることを確認した例²⁾もあることなどから、可能な温度と触媒量(反応管出口温度450°C, 触媒120

g)で実験条件を固定し、ガス化が可能な濃度の検討を行った。

図5に示すように、濃度3%までは濃度に比例してガス量が増加している。しかし、濃度4%となると、比例して増加する場合に予想されるガス量より減少する傾向となった。次に、図6に示すTOC除去率より、濃度3%まではTOCも殆ど除去されているが、濃度4%では2, 3%と比較すると除去率が低下していることが分かる。これらのことから濃度3%までは、溶液中のグルコースは、ほぼ完全にガス化できることが確認できた。尚、濃度4%では反応後溶液の懸濁も著しく、実験後に背圧弁を分解するとチャーの付着が確認できた。以上より、試料濃度が濃く過負荷となってくると図2に示したスキームにおけるチャーの生成が起こり易くなることが考えられる。よって、連続処理装置において、管閉塞の原因となるチャーの生成を防ぐには、適切な濃度で運転する必要があるという知見を得ることができた。且つ、反応物の性状を把握することも連続運転には非常に重要であると思われる。また、ガス化がほぼ完全に行われれば、水中のTOCは殆ど除去されるため、排水の処理も必要がないものになると考えられる。尚、ガス成分に関しては、表3に示すように上述の0.5%グルコースの場合と同じ傾向であった。

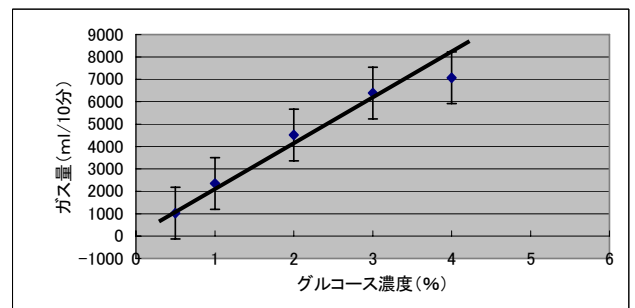


図5. グルコース溶液濃度と発生ガス量

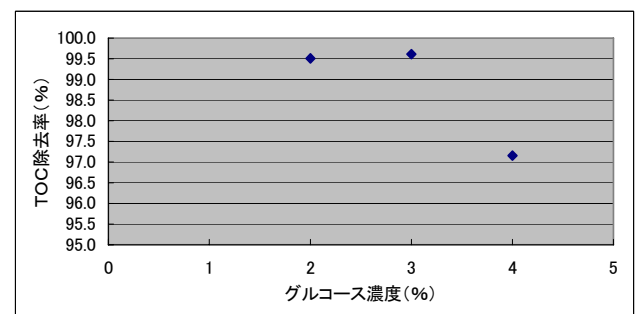


図6. グルコース溶液のTOC除去率

表3. グルコースガス化で生じたガス成分

濃度	水素	メタン	二酸化炭素
2%	62.0	4.8	33.2
3%	58.4	8.5	33.1
4%	55.8	8.5	35.5

3.2 混合試料のガス化

3.2.1 酵素処理

酵素処理の検討を行った結果、表2のNo. 9の組み合わせが、分離が比較的抑制されており良好であったことから、この酵素の組み合わせで混合試料の酵素処理を行い、ガス化反応に用いることとした。検討時と同様の方法でスケールアップをして処理を行った。即ち、混合試料(乾燥重量10.7%) 2kgに蒸留水3Lを入れ、プロテアーゼ1.13g、アミラーゼ3.35g、ペクチナーゼ3.35gを混合し、50℃で48時間攪拌し反応させた。

3.2.2 ガス化

図7に発生ガス量を示す。濃度0.5%及び1%において、濃度とガス量は、ほぼ比例しているが、濃度2%となると、予想されるガス量よりも少なかった。また、図8に示すTOC除去率より、濃度1%までは、ほぼ完全にTOCが除去されており、以上からガス化がほぼ完全に行えることが確認できた。また、濃度2%になると処理水が酷く懸濁していることが確認され、グルコースのガス化で過負荷となった濃度4%の場合と同じ状態となり、グルコースの場合より低い濃度で過負荷となった。

混合試料に含まれる米飯と野菜は、それぞれデンプンとセルロースを多く含み、これらはグルコースから成っていることから、比較的ガス化されやすいのではないかと予想される。このことから、豚肉に含まれるタンパク質や油脂類が混合試料のガス化を妨げる主な原因となっているのではないかと考えられる。

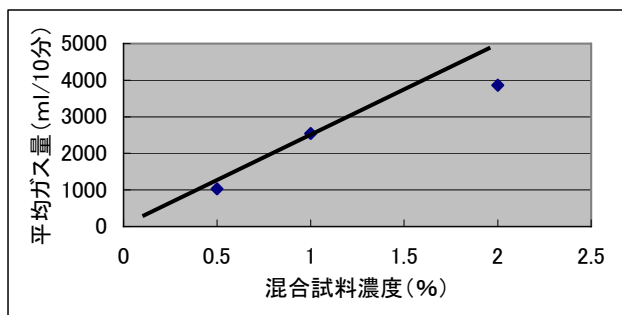


図7. 混合試料濃度と発生ガス量

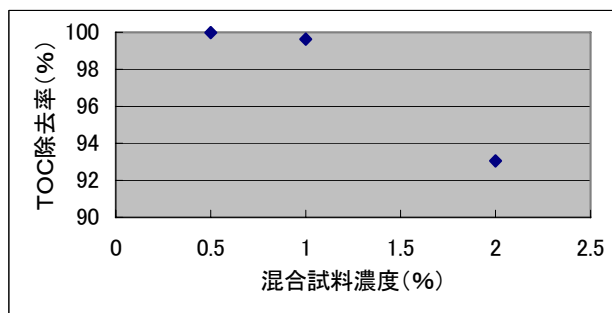


図8. 混合試料濃度とTOC除去率

4 結 言

- 1) 食品廃棄物のモデルとしての「トンカツ弁当」の連続処理装置によるガス化を達成した。
- 2) 食品廃棄物の粉碎方法の検討を行い(東部工技C)、前処理に酵素処理が有効であるということが分かった。(要経済性の検討)
- 3) 反応条件を検討した結果、濃度3%グルコース溶液、食品廃棄物モデルとしての「トンカツ弁当」では濃度1%までガス化が可能であることが確認できた。
- 4) 試料を完全にガス化できる条件でチャーの生成を防ぐことが連続運転には必要であるなど、今後の装置開発に役立つ知見を得ることができた。

文 献

- 1) T. Minowa, Z. Fang, J. Chem. Eng. Jpn., **31**(1998), 488-491
- 2) 松村：金属, **72**(2002) 5, 419