

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 20 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560931

研究課題名(和文) アルコール発酵粕の超・亜臨界水接触ガス化プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of super- or subcritical water gasification process of ethanol stillage

研究代表者

小宮山 政晴 (KOMIYAMA, Masaharu)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：60150257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、現時点ではメタン発酵法しか有効な処理方法のない酒類発酵粕(酵母等のタンパク質を主成分とするバイオマス)を、懸濁状態のまま前処理することなく、固体触媒存在下で亜・超臨界水反応させてエネルギー資源化する、安価で低エネルギーな処理プロセスを開発することを目的とした。

その結果、本反応に有望な触媒系を見出し、その寿命特性から流通式超臨界水反応装置の最適操作条件を探索して、とくに触媒寿命の観点から本反応系のプロセスパラメーターを明らかにし、その最適値を特定した。

以上の結果をいくつかの国際会議において報告し、また国際的な学術誌に2報の論文として発表し、国内特許1件を取得した。

研究成果の概要(英文)：Currently, there exist no efficient methods to effectively dispose of ethanol stillage other than methane fermentation. The present work aims at developing super- or sub-critical water gasification process that convert ethanol stillage into low cost fuel gas.

The present research enabled us to identify efficient catalysts for the process, to identify the process parameters with emphasis on catalyst life and to optimize the operation conditions of the supercritical water gasification flow reactor.

The research results were presented at a few international conferences, published in two international journals and patented domestically.

研究分野：工業物理化学

キーワード：超臨界水 アルコール蒸留粕 ガス化 固体触媒 流通法 Ni触媒 Ru触媒

1. 研究開始当初の背景

高温高压の水がおが屑などのバイオマス（ガス化を促進する現象は、1980年に米国で初めて実験的に報告された（*Combustion Sci. Technol.*, **21**, 141 (1980)）。これ以降、超臨界および亜臨界条件下の水によるバイオマス（とくに木質バイオマス）のガス化（Super Critical Water Gasification, SCWG）によるエネルギー資源化に関する研究は、日、米、欧のいくつかの研究機関で活発に展開されてきた。

例えば米国では Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) および University of Hawaii が、主にセルロースのガス化研究を行ってきた。PNNL では亜臨界条件 (21 MPa, 350) を使用し、バッチ法および流通法を用いてセルロースをガス化した (U.S. Pat. 5 019 135 (1991))。University of Hawaii では、むしろセルロースの熱分解に対する高温高压水の影響という観点からの研究を展開してきた (*Ind. Eng. Chem. Res.*, **22**, 366 (1983))。また欧州では、University of Twente および Forschungszentrum Karlsruhe GmbH が、石英毛細管バッチリアクターなどのユニークな実験装置を開発して、排水中の有機物やグルコースの SCWG に関する研究を行ってきた (例えば *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4580 (2004) など)。

本邦においては、主に広島大学および産業技術総合研究所（中国センター、東北センター）が中心となって、セルロース系バイオマスのガス化を中心とした研究を展開してきた。とくに広島大学では、小型のパイロットプラントを駆使した研究により、SCWG のエネルギー効率などの詳細な研究を発表している (例えば *J. Chem. Eng. Jpn.*, **41**, 817 (2008) など)。これらの代表的研究例を表 1 にまとめた。

この表からも明らかなように、これまで SCWG による木質系バイオマスのガス化（エネルギー資源化）処理が活発に検討されてきているものの、酒類発酵粕のようなタンパク質を主成分とするバイオマス（例えば米焼酎粕中固形分の 61% は粗タンパク質である）の SCWG 検討例は数少ない。これは、エネルギー資源として見た場合にその存在量がセルロース系に比べて非常に少ないことにもよるのであろう。本研究はその第一の目的を酒類発酵粕の処理方法開発におくが、これのみならず、タンパク質を主成分とするバイオマスのエネルギー資源化という新しい領域における基礎的知見を得るという目的も併せ持つものである。本研究の成果は、ひとり酒類の発酵粕のみならず、バイオエタノール製

造後に排出される発酵粕の処理にも有効である。

2. 研究の目的

酒類の醸造（アルコール発酵）に伴って発生する発酵粕の処理は、醸造業界にとっては頭の痛い問題である。資本力のある大手企業（ビール会社など）では、早くからメタン発酵法によりこれをガス化し、燃料として回収・再資源化することが行われてきた。中小の企業は飼料化等々の様々な方法での利用を試みてきたが、それでも例えば年間 50 万トンを超える焼酎粕は、半分以上が海洋投棄により処理されている。しかし近年の法改正により特別な場合を除いてこれが許されなくなり、安価で効率的な処理方法の開発が求められている。本研究では、酒類発酵粕を前処理することなく、そのまま固体触媒存在下で亜・超臨界反応させてエネルギー資源化する、安価で低エネルギーの処理プロセスを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的である、酒類発酵粕（タンパク質を主成分とするバイオマス）の処理およびエネルギー資源化法としての超・亜臨界接触ガス化プロセスの開発を、次の各段階により実施した。

(1) 最適反応条件ならびに触媒の探索

ここではまず焼酎粕を対象として、その処理に最適な反応条件（亜臨界～超臨界範囲の温度、圧力）を探索した。さらに本反応に有効な触媒の金属成分、担体成分、添加成分等を探索し、最適な触媒組成を確立した。すでに超臨界条件下における米焼酎粕のガス化に対しては Ni ならびに Ru が有効な触媒金属になり得ることを確認しており、本研究ではさらに、これら以外の有効な触媒系の探索、有効な担体・添加成分の探索、これら有効触媒の担持様式、調製方法、前処理条件などを明らかにした。

(2) ベンチスケール反応装置の試作・運転条件確立

初年度の実験データを基に、民間エンジニアリング会社と協力してベンチスケールの反応装置を試作し、その運転条件を確立した。使用触媒の耐久性試験を行い、必要に応じて触媒の改善を行うと共に、高耐久性触媒を開発しその製造方法を確立した。要求転化率、エネルギー消費量などの観点から、反応圧力、反応温度、バイオマス濃度、滞留時間（流速）などの最適反応条件を明らかにした。

表 1. これまで行われてきた亜臨界・超臨界水中でのバイオマスガス化研究の代表例

研究機関	主な対象バイオマス	主な反応条件	触媒使用の有無
Pacific Northwest National Laboratory	廃水処理、セルロース系	亜臨界	無触媒、Ni 系など
University of Hawaii	セルロース系	超臨界	無触媒
University of Twente	糖質系	超臨界	無触媒
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	廃水処理、グリセリン	超臨界	無触媒
広島大学	廃棄物系	超臨界	無触媒、活性炭
産業技術総合研究所(中国、東北センター)	木質バイオマス	超臨界	無触媒、Ru 系

(3) SCWG による酒粕廃液処理プロセスの確立
ベンチスケールの結果を基に、民間エンジニアリング会社と共同して、酒粕廃液処理用の SCWG 実機装置を設計・開発した。また反応装置および触媒の汎用性を高め、酒粕廃液以外のタンパク質系有機廃液処理に適用可能な SCWG 装置の開発につなげる。

(4) タンパク質系バイオマスの SCWG に関する基礎的知見の集積

前述したように、タンパク質を主成分とするバイオマスの SCWG に関する研究は数少ない。セルロースなどのバイオマスとの大きな違いはその窒素含有量の高さにあり、SCWG におけるその挙動は不明である。全研究期間を通してこの点に注目して詳細な検討を行い、バイオマス中の窒素分が触媒ならびに反応機構に与える影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 回分型超臨界水反応装置による研究成果

1. 米焼酎粕(固形分約7wt%)を反応物とした触媒探索により、有望な触媒系統種を見出した(図1参照)

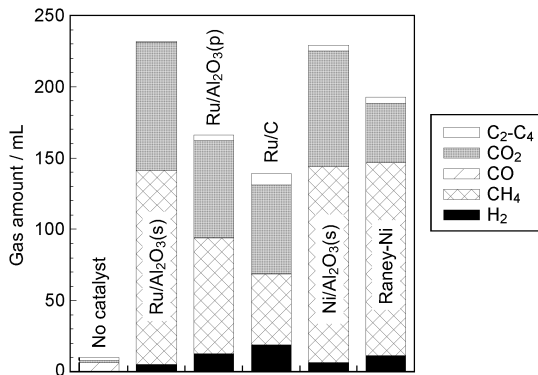


図1. 種々の触媒系による米焼酎粕(固形分約7wt%)のSCWG

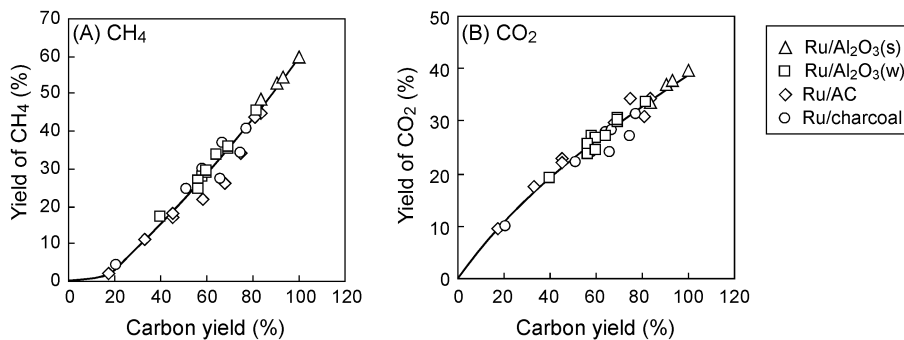


図2. 主要ガス生成物であるメタンとCO₂の全C転化率に対する挙動

2. これら触媒の反応特性(ガス発生量、ガス組成、およびこれらの反応転化率依存性など)を検討した。Ru系触媒に関しては、主要ガス生成物であるメタンとCO₂の全C転化率に対する挙動が担体の種類にかかわらずほぼ同一であることを見出した(図2参照)

(2) 流通型超臨界水反応装置による研究成果

1. 流通型超臨界水反応装置(流量0.4mL/min)を試作した(図3参照)
2. 回分型超臨界水反応装置と流通型超臨界水反応装置による反応データを比較した。その結果、回分型反応装置ではメタン発生が主であるのに対して、流通型反応装置では水素発生が主となることを見出した(図4参照)
3. 流通型反応装置を用いて最適操作条件(反応圧力、反応温度、バイオマス濃度、滞在時間等)の探索を実施した。その結果、触媒寿命を最適化するための反応操作条件を明らかにできた(図5参照)



図3. 試作した流通型超臨界水反応装置

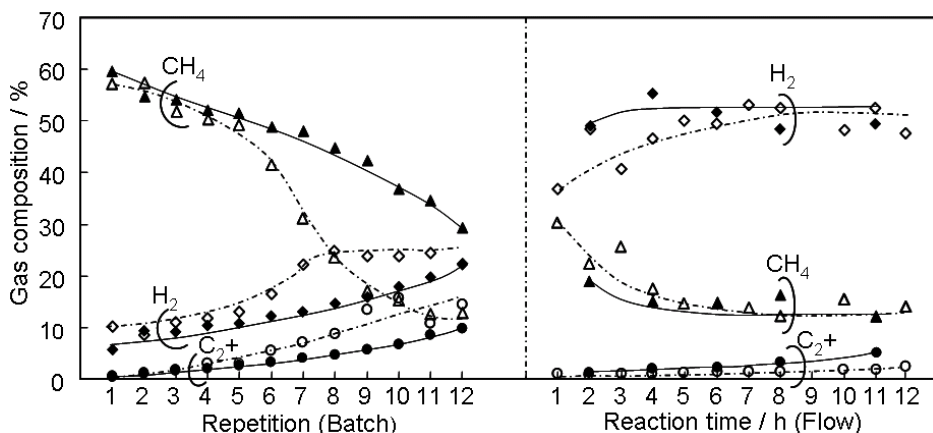


図4. 回分型超臨界反応装置と流通型超臨界水反応装置による反応データの比較

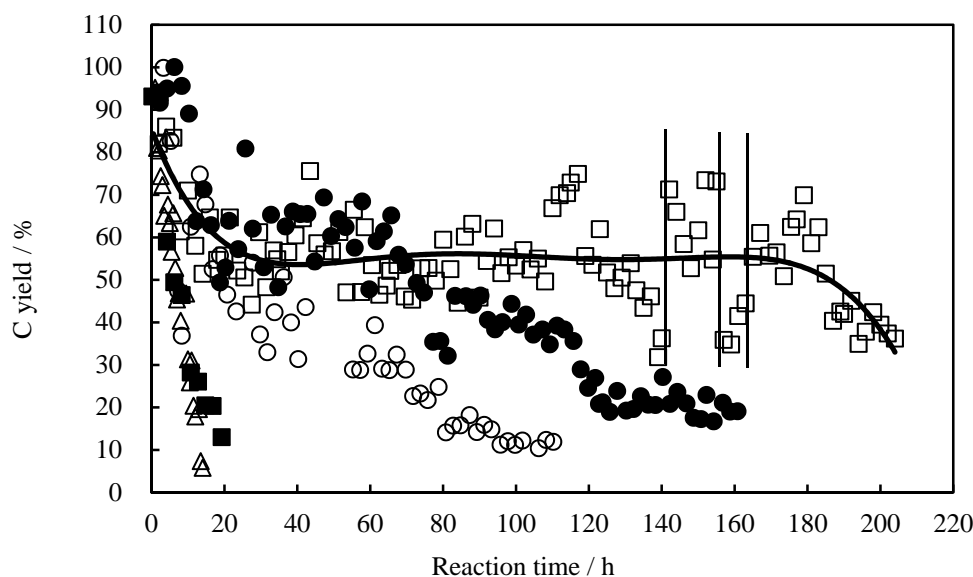


図5. 流通式反応器による焼酎粕ガス化実験の経時変化

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

H. T. Nguyen, H. Lu, E. Kobayashi, T. Ishikawa, M. Komiyama, "Raney-Nickel Catalyst Deactivation in Supercritical Water Gasification of Ethanol Fermentation Stillage and its Mitigation," *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol. 57, 2014, pp. 1078-1084, DOI: 10.1007/s11244-014-0272-x

T. Hara, H. T. Nguyen, M. Komiyama, "Facile and Green Decomposition of Dioxane with Catalytic Supercritical Water Gasification," *Chemistry Letters*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp.1628-1630, DOI: 10.1246/cl.140611

H. T. Nguyen, E. Yoda, M. Komiyama, "Catalytic supercritical water gasification of proteinaceous biomass: Catalyst performances in gasification of ethanol fermentation stillage with batch and flow

reactors," *Chemical Engineering Science*, 査読有, Vol. 109, 2014, pp.197-203, DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031

[学会発表] (計 17 件)

M. Komiyama, "Ruthenium Nanometal Catalysts on High-surface-area Materials: Surface Structure-reactivity Relations in Supercritical Water Gasification of Biomass," 3rd International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (招待講演), 2015年2月4日 ~ 6日, Chennai, India

L. Tjong, M. Komiyama, "Investigation on Catalyst Activity for Microalgae Gasification in Supercritical Water," The 3rd International Seminar on Green Energy Conversion, 2014年8月25日 ~ 27日, 北杜市

L. Tjong, M. Komiyama, "Catalyst activity and deactivation characteristics in supercritical water gasification of *Chlorella vulgaris*," 248th ACS National Meeting and

Exposition, 2014年8月10日 ~ 14日, San Francisco, U.S.A.

M. Komiyama, "Catalytic Hydrothermal Energy Conversion of Biomass," Peradeniya University International Research Sessions (招待講演), 2014年7月4日 ~ 5日, Peradeniya, Sri Lanka

L. Tiong, M. Komiyama, "Gasification of Microalgae (*Chlorella Vulgaris*) in Supercritical Water Using Ruthenium and Nickel Catalysts," The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2014年6月1日 ~ 6日, Kyoto, Japan

L. Tiong, M. Komiyama, "Microalgae Conversion with Catalytic Supercritical Water Gasification," 第3回JACI/GSCシンポジウム, 2014年5月22日 ~ 23日, 東京国際フォーラム

M. Komiyama, "Hydrothermal Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals, 3rd International Conference on Renewable Energy: Generation and Applications (招待講演), 2014年3月2日 ~ 5日, United Arab Emirates University (Al Ain, United Arab Emirates)

L. Tiong, M. Komiyama, "Energy Conversion of Microalgae (*Chlorella vulgaris*) with Catalytic Supercritical Water Gasification," 第13回日本表面科学会中部支部学術講演会, 2013年12月21日, 名古屋工業大学(名古屋市)

L. Tiong, M. Komiyama, "Supercritical Water Gasification (SCWG) of Microalgae: A Review," The 2nd International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology', 2013年9月2日 ~ 4日, 小海リエックス(小海町)

H. T. Nguyen, M. Komiyama, "Investigation of Catalyst Life in Supercritical Water Gasification of Biomass: Comparison of Batch Reaction and Continuous Reaction," The 2nd International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology', 2013年9月2日 ~ 4日, 小海リエックス(小海町)

H. T. Nguyen, M. Komiyama, "Investigation of Catalyst Life in Supercritical Water Gasification of Biomass: Comparison of Batch Reaction and Continuous Reaction," The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 2013年8月4日 ~ 9日, 北海道大学(札幌市)

T. Y. Ahmed, M. M. Ahmed, M. Komiyama, "Mathematical Model for Hydrogen Production via Catalytic Steam Gasification of Biomass, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and

Heterogeneous Catalysis, 2013年8月4日 ~ 9日, 北海道大学(札幌市)

L. Tiong, M. Komiyama, "Supercritical Water Gasification (SCWG) of Microalgae: A Review," The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 2013年8月04日 ~ 09日, 北海道大学(札幌市)

M. Komiyama, "Hydrothermal Gasification of Ethanol Fermentation Stillage: Catalysts and their Reaction Characteristics," 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (招待講演), 2012年10月22日 ~ 25日, University of Queensland, Brisbane, Australia

N. H. Thanh, 陸海孟, 小宮山政晴, "超臨界水バイオマスガス化用触媒寿命の検討: バッチ法と流通法の比較," 第110回触媒討論会, 2012年9月24日 ~ 26日, 九州大学(福岡)

H. T. Nguyen, H. Lu, M. Komiyama, "Hydrogen production from biomass (rice liquor stillage) by catalytic supercritical water gasification," 6th International Fuel Cell Workshop 2012, 2012年8月2日 ~ 3日, 甲府富士屋ホテル(甲府)

H. T. Nguyen, 依田英介, 小宮山政晴, "超臨界水中での焼酎粕のガス化に対する触媒の効果," 日本化学会第5回関東支部大会, 2011年8月31日, 東京農工大学小金井キャンパス
〔産業財産権〕
出願状況(計1件)
名称: 有機廃棄物のガス化方法
発明者: 小宮山政晴, 石川高広, 小林英一郎
権利者: 日曹エンジニアリング株式会社, 山梨大学
種類: 特許
番号: 特願2013 145922
出願年月日: 2013年07月11日
国内外の別: 国内
〔その他〕ホームページ等
研究紹介
<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~komilab/>
最近の研究内容
http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_DispatchDetail.Scholar

6. 研究組織

(1) 研究代表者
小宮山 政晴 (KOMIYAMA, Masaharu)
山梨大学・大学院総合研究部・教授
研究者番号: 60150257

(2) 研究分担者
依田英介 (YODA, Eisuke)
茨城工業高等専門学校・准教授
研究者番号: 70377589