

バイオガスを原料とした水素と 芳香族化合物の製造システムの開発

学位論文内容の要旨

近年、温室効果ガスに起因する地球温暖化、化石資源の枯渇、価格高騰による原燃料の供給不安の3つの深刻な問題があり、それらを解決するために再生可能な未利用資源であるバイオマスが期待されている。バイオマスは熱源のみならず、化学原料になる可能性があるにも関わらず、現在、バイオマス発酵時に発生するバイオガスの利用は発電や熱供給を目的とした燃焼に限られており、効率良く再生活用されているとは言い難い。そこで本研究では、バイオガスの新しい活用方法の開発を目的として、バイオガスからの水素と芳香族化合物の製造、付随する設備として水素貯蔵・供給システムの開発、および排熱利用型冷却装置用水素吸蔵合金の開発を実施した。最後に実験的成果に基づき、乳牛糞尿 100 トン/日処理プラントを設計した。本論文はそれら成果を纏めたものであり、以下の7章から構成される。

第1章では、本研究の背景として再生可能な国産エネルギー資源であるバイオガスの賦存量、利用法、問題点を紹介し、本研究の目的、意義およびその構成を述べた。

第2章では、メタンの脱水素芳香族化反応により工業的に水素とベンゼンを同時製造する技術の実用化を目的として、Mo/ZSM-5 ペレット触媒の開発を行い、水素、ベンゼンおよび副生炭化水素の生成特性を評価した結果、73% のベンゼン選択率、SV 変化に対する高い安定性と耐コーキング性能を示した。また、耐久性試験では水素添加率 9vol% 時に水素とベンゼンの生成速度が低下したので、定期的に純水素再生した。その結果、ベンゼンと水素の生成速度はそれぞれ 1500nmol-C/g/s、2400nmol/g/s を維持し長時間安定運転が可能となり、実用化の可能性を見出した。

第3章では、200Nm³/日規模のバイオガスから水素とベンゼンを同時製造する実証プラントシステムの物質収支、エネルギー需要、エクセルギー損失、および CO₂ 排出量を評価した。その結果、入力エクセルギーの 21% が水素とベンゼンに変換され、79% がエクセルギー損失となった。また、エクセルギー損失の内訳は脱水素芳香族化反応器が最大で全体の 47% を占めた。一方、プラント稼動に必要な電力はバイオガス発電により供給したので CO₂ 排出量はゼロとなり、温室効果ガスの排出抑制に貢献するシステムであることを確認した。

第4章では、有機ハイドライドを利用した水素貯蔵・供給システムの開発を目的としてメチルシクロヘキサン (以下、MCH) に着目し、実用規模のスプレーパルス反応器と Pt 担持活性炭繊維布触媒を用いて、MCH 脱水素による水素およびトルエン (以下、TOL) 生成特性と、TOL 水素化による MCH 生成特性を評価した。MCH 脱水素反応では 598K で最大の転化率と水素発生速度を示したが、副生ベンゼンの生成が顕著であった。また、TOL 水素化反応では 523K で最大の転化率と水素貯蔵速度を示した。MCH 脱水素反応と TOL 水素化反応のアレニウスプロットより求めた活性化

エネルギーは、それぞれ 108.9kJ/mol、13.3kJ/mol であった。さらに、水素を 10Nm³/h の速度で貯蔵・供給するシステムでは、有効水素移動量が 4.1mass%、352Nm³-H₂/m³ に達すると試算された。これにより有機ハイドライドを用いたオンサイト水素貯蔵・供給の可能性を明らかにした。

第 5 章では、バイオガスから水素を製造し、有機ハイドライドを用いて水素を貯蔵・供給するシステムの実用可能性を評価した。原料バイオガス 200Nm³/日規模の実証プラントの物質収支、エネルギー需要、エクセルギー損失および CO₂ 排出量を調査した。プラント全体の入力エクセルギーはバイオガス、水、TOL および電気の合計なので、その 77% が再生水素、再生 TOL およびオフガスに変換され、その 23% が損失した。プラントの稼動に必要な電力をバイオガス発電によって供給すると、必要バイオガス量は 6.5Nm³/Nm³-H₂ であり、原料と合わせた総量は 7.2Nm³/Nm³-H₂ となった。カーボン・ニュートラルの原則により新たに CO₂ を排出しないので、温室効果ガス排出抑制に貢献するシステムであることを確認した。これら結果は、地域に広く分散するバイオガスを水素源として活用する水素貯蔵・供給システムの可能性を明らかにした。

第 6 章では、実用規模 BTH(Biogas-To-Hydrogen) プラントから供給可能な水素量を試算し、CO₂ 排出量削減に及ぼす効果を評価した。1 日当り乳牛 2,000 頭分のふん尿 130t と食品残渣 8.67t を投入すると 5,200Nm³ のバイオガスが発生し、その 20% が水素原料として利用可能で、1,560Nm³ の水素を製造できる。BTH プラント導入後の温室効果ガス排出量は、スラリー処理と比較して年間 1,920t-CO₂ 削減される。また、運搬車両として燃料電池自動車を導入した場合、温室効果ガス排出量はさらに削減できる。家畜糞尿や食品残渣などの地域に広く分散する水素源を活用した BTH プラントは温室効果ガス排出削減に資することから、同プラントシステムの普及が期待される。

第 7 章では、バイオガス発電機の排熱を利用可能な MH 冷凍システム用合金である Ti-Zr-Mn-V 系合金の微細組織観察により、微細組織と製造プロセスおよび水素吸蔵特性との関係を明らかにすることを目的とした。Ti-Zr-Mn-V-Fe 合金が急冷凝固によって特性改善したのは母相の均質化によるもので、熱処理によっても均質化しないのは Zr の拡散速度が遅いことに起因する。一方、Ti-Mn-V-Fe 合金が急冷凝固によって特性改善されないのは E9₃ 相の広範な析出によると示唆された。E9₃ 相を母相とする合金の吸蔵特性は狭いプラトーを複数有することから、同相の析出はプラトー平坦性を低下させ、熱処理による特性改善は Ti の均質拡散と不均一歪みの軽減に起因した。この合金系における α -ZrO₂ や E9₃ 相の析出は酸素低減により抑制可能であり、水素吸蔵量とプラトー平坦性は改善すると推測される。これらの知見より Ti-Zr-Mn-V 系合金の特性が一層向上し、高性能の MH 冷凍システムの開発が期待される。

以上、本論文では、バイオガスを活用した実用的な水素および芳香族の製造・貯蔵・利用に関する実証研究を行い、特性の向上や問題点の改善のための検討を行った。また、本研究を実施した実証プラントの実効可能性や環境性を定量的に評価し、実用化と温室効果ガス排出削減に向けての利点や課題を把握した。本研究では、新エネルギーとしてのバイオガスの活用のみならず水素および芳香族の広範な製造・貯蔵・利用の実用化の可能性を材料工学、反応工学およびプロセスシステム工学の観点から明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 秋 山 友 宏

副 査 教 授 黒 川 一 哉

副 査 教 授 渡 辺 精 一

副 査 教 授 大 貫 惣 明

学 位 論 文 題 名

バイオガスを原料とした水素と 芳香族化合物の製造システムの開発

近年、温室効果ガスに起因する地球温暖化、化石資源の枯渇、価格高騰による原燃料の供給不安の3つの深刻な問題があり、それらを解決するために再生可能な未利用資源であるバイオマスが期待されている。バイオマスは熱源のみならず、化学原料になる可能性があるにも関わらず、現在、バイオマス発酵時に発生するバイオガスの利用は発電や熱供給を目的とした燃焼に限られており、効率良く再生活用されているとは言いがたい。そこで本研究では、バイオガスの新しい活用方法の開発を目的として、バイオガスからの水素と芳香族化合物の製造、付随する設備として水素貯蔵・供給システムの開発、および排熱利用型冷却装置用水素吸蔵合金の開発を実施した。最後に実験的成果に基づき、乳牛糞尿 100 トン/日処理プラントを設計した。本論文はそれら成果を纏めたものであり、以下の7章から構成される。

第1章では、本研究の背景として再生可能な国産エネルギー資源であるバイオガスの賦存量、利用法、問題点を紹介し、本研究の目的、意義およびその構成を述べた。

第2章では、メタンの脱水素芳香族化反応により工業的に水素とベンゼンを同時製造する技術の実用化を目的として、Mo/ZSM-5 ペレット触媒の開発を行い、水素、ベンゼンおよび副生炭化水素の生成特性を評価した結果、73% のベンゼン選択率、SV 変化に対する高い安定性と耐コーキング性能を示した。また、耐久性試験では水素添加率 9vol% 時に水素とベンゼンの生成速度が低下したので、定期的に純水素再生した。その結果、ベンゼンと水素の生成速度はそれぞれ 1500nmol-C/gs、2400nmol/gs を維持し長時間安定運転が可能となり、実用化の可能性を見出した。

第3章では、200Nm³/日規模のバイオガスから水素とベンゼンを同時製造する実証プラントシステムの物質収支、エネルギー需要、エクセルギー損失、および CO₂ 排出量を評価した。その結果、入力エクセルギーの 21% が水素とベンゼンに変換され、79% がエクセルギー損失となった。また、エクセルギー損失の内訳は脱水素芳香族化反応器が最大で全体の 47% を占めた。一方、プラント稼動に必要な電力はバイオガス発電により供給したので CO₂ 排出量はゼロとなり、温室効果ガスの排出抑制に貢献するシステムであることを確認した。

第4章では、有機ハイドライドを利用した水素貯蔵・供給システムの開発を目的としてメチルシ

クロヘキサン (以下、MCH) に着目し、実用規模のスプレーパルス反応器と Pt 担持活性炭繊維布触媒を用いて、MCH 脱水素による水素およびトルエン (以下、TOL) 生成特性と、TOL 水素化による MCH 生成特性を評価した。MCH 脱水素反応では 598K で最大の転化率と水素発生速度を示したが、副生ベンゼンの生成が顕著であった。また、TOL 水素化反応では 523K で最大の転化率と水素貯蔵速度を示した。MCH 脱水素反応と TOL 水素化反応のアレニウスプロットより求めた活性化エネルギーは、それぞれ 108.9kJ/mol、13.3kJ/mol であった。さらに、水素を 10Nm³/h の速度で貯蔵・供給するシステムでは、有効水素移動量が 4.1mass%、352Nm³-H₂/m³ に達すると試算した。これにより有機ハイドライドを用いたオンサイト水素貯蔵・供給の可能性を明らかにした。

第 5 章では、バイオガスから水素を製造し、有機ハイドライドを用いて水素を貯蔵・供給するシステムの実用可能性を評価した。原料バイオガス 200Nm³/日規模の実証プラントの物質収支、エネルギー需要、エクセルギー損失および CO₂ 排出量を調査した。プラント全体の入力エクセルギーはバイオガス、水、TOL および電気の合計なので、その 77% が再生水素、再生 TOL およびオフガスに変換され、その 23% が損失した。プラントの稼動に必要な電力をバイオガス発電によって供給すると、必要バイオガス量は 6.5Nm³/Nm³-H₂ であり、原料と合わせた総量は 7.2Nm³/Nm³-H₂ となった。カーボン・ニュートラルの原則により新たに CO₂ を排出しないので、温室効果ガス排出抑制に貢献するシステムであることを確認した。これら結果は、地域に広く分散するバイオガスを水素源として活用する水素貯蔵・供給システムの可能性を明らかにした。

第 6 章では、実用規模 BTH(Biogas-To-Hydrogen) プラントから供給可能な水素量を試算し、CO₂ 排出量削減に及ぼす効果を評価した。1 日当り乳牛 2,000 頭分のふん尿 130t と食品残渣 8.67t を投入すると 5,200Nm³ のバイオガスが発生し、その 20% が水素原料として利用可能で、1,560Nm³ の水素を製造できた。BTH プラント導入後の温室効果ガス排出量は、スラリー処理と比較して年間 1,920t-CO₂ 削減した。また、運搬車両として燃料電池自動車を導入した場合、温室効果ガス排出量はさらに削減できた。家畜糞尿や食品残渣などの地域に広く分散する水素源を活用した BTH プラントは温室効果ガス排出削減に資することから、同プラントシステムの普及が期待できた。

第 7 章では、バイオガス発電機の排熱を利用可能な MH 冷凍システム用合金である Ti-Zr-Mn-V 系合金の微細組織観察により、微細組織と製造プロセスおよび水素吸蔵特性との関係を明らかにすることを目的とした。Ti-Zr-Mn-V-Fe 合金が急冷凝固によって特性改善したのは母相の均質化によるもので、熱処理によっても均質化しないのは Zr の拡散速度が遅いことに起因した。一方、Ti-Mn-V-Fe 合金が急冷凝固によって特性改善されないのは E9₃ 相の広範な析出によると示唆された。E9₃ 相を母相とする合金の吸蔵特性は狭いプラトーを複数有することから、同相の析出はプラトー平坦性を低下させ、熱処理による特性改善は Ti の均質拡散と不均一歪みの軽減に起因した。この合金系における α -ZrO₂ や E9₃ 相の析出は酸素低減により抑制可能であり、水素吸蔵量とプラトー平坦性は改善すると推測された。これらの知見より Ti-Zr-Mn-V 系合金の特性が一層向上し、高性能の MH 冷凍システムの開発が期待できた。

以上、本論文では、バイオガスを活用した実用的な水素および芳香族の製造・貯蔵・利用に関する実証研究を行い、特性の向上や問題点の改善のための検討を行った。また、本研究を実施した実証プラントの実行可能性や環境性を定量的に評価し、実用化と温室効果ガス排出削減に向けての利点や課題を把握した。本研究では、新エネルギーとしてのバイオガスの活用のみならず水素および芳香族の広範な製造・貯蔵・利用の実用化の可能性を明らかにした。これらの結果はバイオマスの有効利用のみならず、材料工学、反応工学およびプロセスシステム工学に対しても貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。