

バイオマス起源生成物の地域有効利用技術の開発

研究予算：運営費交付金

研究期間：平成 18 年度～平成 19 年度

担当チーム：水素地域利用ユニット

研究担当者：秀島好昭、主藤祐功、大久保天

【要旨】

バイオガスの触媒改質により水素や従来は石油等から生産されるベンゼン等の化学基礎原料の併産技術を実証し、その生成物の地域利用を検討した。実証実験データを基に、乳牛飼養頭数の多い農家の個別バイオガスプラント、乳牛ふん尿等の共同型バイオガスプラントおよび生ゴミバイオガスプラントを想定したバイオガス～水素生成(メタン分離)～燃料電池利用モデルの生産性・経済性および施設整備の具備条件等を精査した。また、分散型のエネルギーを効率的に利用する方式(マイクログリッド)の試案や環境改善効果の試算を行った。さらに、併産したベンゼン(バイオベンゼン)の特性を精査し、水素添加による有機ハイドライドとして水素運搬に供する技術と燃焼燃料の添加剤として利用するなどの応用技術を精査した。

キーワード：バイオガス、水素・燃料電池、メタン直接改質、有機ハイドライド、混合燃料

1. はじめに

農村地域からでるバイオマス資源の有効利用技術開発が「クリーン農業」へ欠かせない課題となっている。また、エネルギー資源の長期安定確保および地球温暖化抑制のため地域エネルギーの創出やシステム化への技術提案が必要となっている。家畜ふん尿等のバイオマスからバイオガスが生成でき、これをクリーンエネルギーとされる水素へ改質・生産できる¹⁾。また、改質過程で石油起源同類の副生成物を生産することもできる²⁾。このため、水素の工業生産地から遠隔な地域において、バイオマスから改質・生産した水素エネルギーや副生成物を有効に活用し、化石エネルギーの代替効果を生む実証的技術研究を行い、地域計画に向けた提案を行う。

2. 集中型と個別型のバイオガスプラントからの水素・燃料電池利用モデル

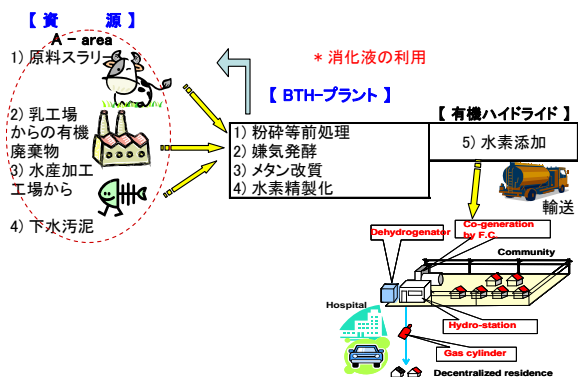
2.1 バイオガスの水素化利用モデル

北海道では、複数の農家からの乳牛ふん尿と地域の有機性排泄物を共発酵処理するバイオガスプラント(別海BP)や生ゴミの集中処理にバイオガスプラントを導入した比較的規模が大きな施設の建設・稼働実績がある。また、個別の酪農経営体においても、飼養規模の大きな農家もみられる。したがって、水素利用のモデル原型としてバイオマスの集中処理と利用(共同型バイオガスプラントや都市生ゴミプラント)を行うモデルとオンサイト処理・利用(大規模酪農家)のモデルが考えられる(図-1)。

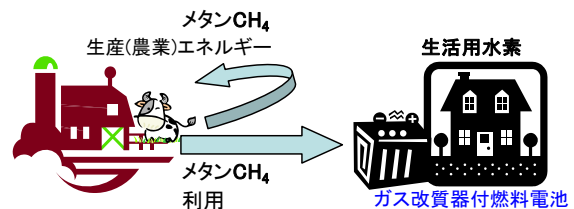
図-1 のモデルについて、原料ガスから生成水素ガス等

への物質収支、変換を図る場合のエネルギー収支等を実証実験データから考察した³⁾。

a) 酪農村の共同型バイオガスプラント原型



b) 酪農村の個別型バイオガスプラント原型



c) 都市の生ゴミバイオガスプラント原型

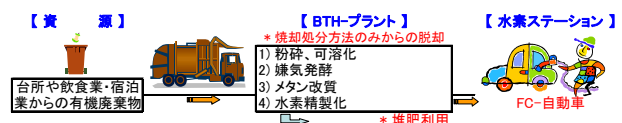


図-1 水素化利用モデルの模式

2.1.1 実証実験における物質収支とエネルギー収支

実証試験プラント(別海 BP に併設した BTH プラント (Biogas to Hydrogen))の機能概要は、①バイオガスから精製メタンを生成、②精製メタンを原料(未反応分は燃料)に水素ガスと副生成物(ベンゼン)を併産、③水素ガスを芳香族化合物の母液に添加し、有機ハイドライドに変えて貯蔵・運搬しやすい形態とする技法などを連成した機能を有する。物質収支等の実験と分析結果の例を表-1, 2に示した^{4,5)}。また、改質実験の熱・電気エネルギーの消費量を把握し、エネルギー収支分析やエクセルギー分析を行った。これらを基に、次節に水素利用化モデルの課題を整理した。

表-1 ベンゼン生産時の物質収支(400m³/dのバイオガス)

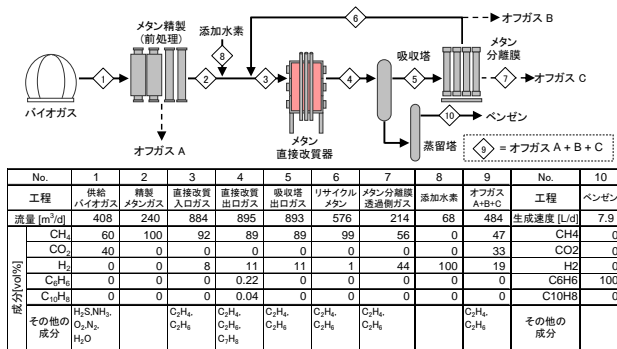
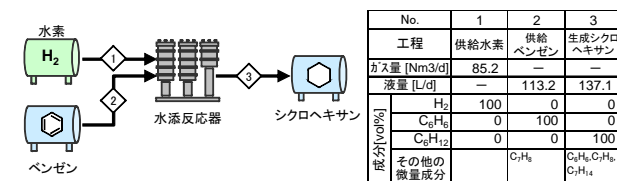


表-2 有機ハイドライドの物質収支(二段水素化方式) (ベンゼンの水添; C₆H₆ + 3H₂ → C₆H₁₂)



2.1.2 酪農村のBTHプラントからの水素供給

バイオガスプラントに水素化機能を整備し、これをバイオガス発電のコ・ジェネやガス燃焼で水素改質を行う一連のシステムを仮想し、水素生産の物質収支・エネルギー収支を試算した。表-3 にふん尿処理量と水素生産量の関係を示した³⁾。改質にともなうエネルギーを外部から調達する実験では、バイオガス 1m³から水素が 1.1m³生成する。一方、実際の共同型バイオガスプラントでの稼働データ等を組入れ、改質に必要なエネルギーを自賄いと仮定した場合は、直接改質(6CH₄ → C₆H₆ + 9H₂)と水蒸気改質(CH₄ + 2H₂O → CO₂ + 4H₂)が連成した方式でおよそバイオガス発生日量の 10%容量程度の水素を生産(有機ハイドライド形態)と試算される。

また、水蒸気改質方式ではバイオガス日量の 20%~25%容量の水素を生産(有機ハイドライド形態)できると試算される。水素生産現場から遠隔な地域では、水素を生産する一手法として考えられる。

表-3 水素等の製造供給量の試算結果

メタン改質方法	直接改質と水蒸気改質の連成			水蒸気改質		
	50	100	150	50	100	150
バイオマス処理量(ふん尿+副資材)・m ³ /日	50	100	150	50	100	150
換算成乳牛概数・頭	(780)	(1,550)	(2,300)	(780)	(1,550)	(2,300)
バイオガス発生量・m ³ /日	2,000	4,000	6,000	2,000	4,000	6,000
水素製造原料となるバイオガス量・m ³ /日	245	625	1,006	277	669	1,061
水素製造量・m ³ /日	180	470	750	410	990	1,570
副生成物のベンゼン・kg/日	13	38	63	—	—	—

*バイオガスの発生効率(40m³-biogas/m³-原料スラリー)、バイオガス発電効率28%と仮定

2.1.3 個別農家のバイオガス原料と水素供給

共同型プラント(別海 BP)でのガスの特性や運営データと地域のエネルギーモデル調査結果から大規模個別型(200~400頭規模)での物質・エネルギー収支を試算した。また、需要家への供給についてもその収支を試算した。試算にあたっての基本的事項は、バイオガス化に必要な電気・熱エネルギーは発生したバイオガス発電等から自家供給し(ガス発電効率を加味)、その余剰エネルギー(バイオガス)を精製メタンとする。この精製時のエネルギーもバイオガス発電により自家供給することとし、水素化利用エネルギーを求めた。精製したメタンはガス改質器付燃料電池で起電するが、複数の需要家に配送(ボンベ供給)する場合は消費エネルギーを減じた供給可能量の原単位を求めた。水素化利用の原単位は大きく、例えば、300頭規模の酪農家から外部に配送する場合で 66,000kwh/年の燃料電池による電力供給が可能と試算される。表-4 は原単位を基に、200, 300, 400頭/戸での水素起電電力の日量を試算したものである³⁾。表-4 から水素資源のない地域においても酪農系のバイオマス(ふん尿)が代替えとして有望であることが示唆される。

乳牛(成牛)頭数	1日の精製メタン量(m ³ /d)	水素利用形態(電力供給)	
		個人集中利用	分配利用
200	63	186	121
300	94	279	181
400	126	373	241

表-4 経営規模による燃料電池起電力の試算値

2.1.4 都市の生ゴミ起源バイオガスからの水素供給

生ゴミ等の生活系廃棄物を処理するBTHプラントでは、地域モデルの概要や諸元を次のように仮定した。
①既に人口数万から十万程度の地域生ゴミ処理・利用を図るバイオガス化施設が稼働していることから、人口十万人からの生ゴミ等を資源とする(日発生量:60t/d)。また、稼働実績からバイオガス化施設(BP)での処理に必要な消費エネルギーが推算できる(50kwh/t-原料)。②生ゴミ等

からのバイオガス発生量も実績を参照する(150m³/t-原料)。③別海BTHベンチプラントでの物質収支・エネルギー収支を参考に水素の生成量を推算する。このような過程における水素への改質原料と消費エネルギーを発生するバイオガスから系内で自己調達するものとする。

試算結果は、推定される日バイオガス発生量9,000m³/d(エネルギーベースで193,200MJ/d)から精製水素(純度99.95%以上)が約3,500m³/d(エネルギーベースで36,300MJ/d)供給できるとの結論を得る。また、バイオガス化～水素への変換にあたって、約6,800m³のバイオガスが稼働の際に自己消費(自賄い)される。

生産した水素の需給について人口30万規模のH市を例に検討してみる(図-2)。試算された年間の水素供給量約127万m³/年は、事例の学校あるいは病院等の燃料電池発電源(第二電源)としての需要を満たし、また、普及当初に予想されている燃料電池自動車への水素供給源として期待できる(図-3)³⁾。







1.人口		294,732 人
2.世帯数		140,957世帯
3.自動車		182,145 台 (159,484 台)
4.学校等		137 校 (106 校)
5.病院等		437 施設 (34 病院)
6.国・地方事業所		79 事業所

図-2 事例H市の概況 (○)は(普通車+小型車+軽自動車)、(小学校以上)、(病院のみ)

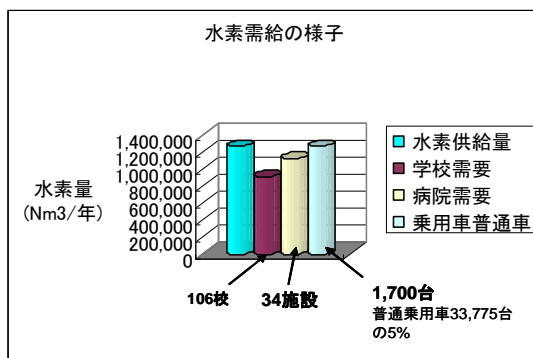
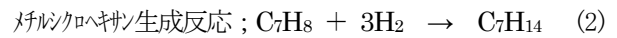
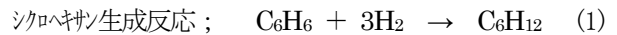


図-3 水素需給試算結果

2.2 有機ハイドライドの製造と特徴

水素を運搬する方法として、液化、高压ボンベ貯蔵、水素吸蔵合金法および有機ハイドライド法が考えられる。各方法は一長一短があるが、ベンゼンやトルエンといった芳香族炭化水素に(1)式や(2)式の反応により水素を付

加するとシクロヘキサンやメチルシクロヘキサンといった有機ハイドライド液体となり貯蔵や運搬に適した形態にすることができる⁶⁾。



本研究では、直接改質法で併産されるベンゼンの有機ハイドライド化を検証した。

3. 併産した副生成物(ベンゼン)の特徴と利用

3.1 バイобенゼンの水素化反応実験

バイオガスを起源とするベンゼン(ここではバイオベンゼンと呼ぶ)の水素化において、その転化率を向上し、バイオベンゼンの応用性改善を図るため、従来技術のWet-dry多相式反応器と連結して固定床反応器(0.5wt%白金/アルミナ触媒を充填)を設置した水素化試験を実施した⁵⁾。開発した装置の概要は図-4に示すとおりであり、上段の多相式反応器での未転化分を下段の固定床反応で転化を図り総合的に転化効率を高めるものである。図-5にバイオベンゼンの原料投入速度と生成物(シクロヘキサン)の純度を示すように、原料投入速度138ml/minの条件で89%の転化率、他の条件では、ほぼ100%の転化率となり従来の多相式反応に比べて効率の良い反応方法が確認できた。また、エネルギー効率(後節で定義を解説)の向上と単位容量の水素を水添(貯蔵)するのに必要な消費エネルギーの削減が確認できた。

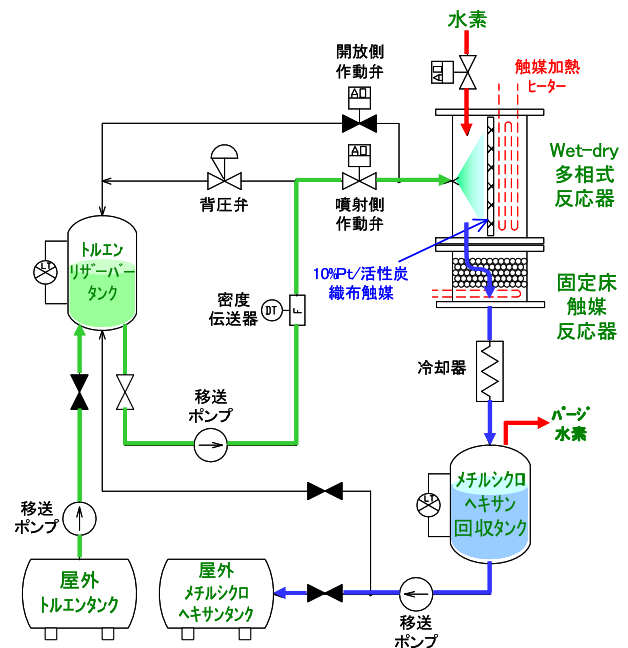


図-4 開発した2段水素化方式

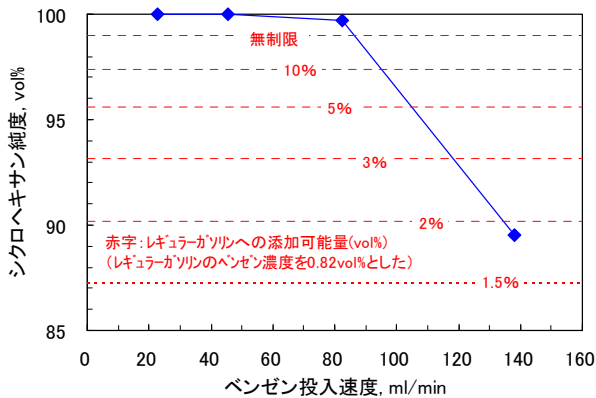


図-5 バイオベンゼン投入速度とシクロヘキサン純度

3.2 水添炭化水素の特徴と利用

水素化実験では、ガスクロマトグラフィー分析によりバイオベンゼン～生成シクロヘキサン系に含まれる微量不純物の成分量を明らかにした。その結果を表-5 に示した。

バイオベンゼンでは、アセトニトリルといった窒素化合物、プロピレンといった炭化水素が検出された。窒素化合物の生成は、バイオガス中の残留 N_2 によるものと考えられ、バイオガス中への空気の混入防止策を講じることで低減できると判断する。また、プロピレン等の炭化水素はメタンの脱水素芳香族化反応により生成したものと考えられる。また、バイオベンゼン吸収液の蒸留時の混入による微量成分も検出されている。

表-5 バイオベンゼンと生成シクロヘキサンの成分

成分名	分析下限値	サンプル		成分名	分析下限値	サンプル	
		ベンゼン	シクロヘキサン			ベンゼン	シクロヘキサン
エタンC2H6	1ppm	<1	130	ベンゼンC6H6	1ppm	96.6%	240
アセトニトリルC2H3N	1ppm	830	<1	シクロヘキサンC6H12	1ppm	<1	96.8%
プロピレンC3H6	1ppm	3	<1	メチルシクロペンタンC6H12	1ppm	<1	15
プロパンC3H8	1ppm	<1	190	トルエンC7H8	1ppm	3.3%	9
プロピオニトリルC3H5N	1ppm	270	<1	シクロヘプタンC7H12	1ppm	10	7
n-ブタンC4H10	1ppm	<1	67	メチルシクロヘキサンC7H14	1ppm	3	3.2%
1,3-シクロペンタジエンC5H6	1ppm	30	<1	ナフタレンC10H8	1ppm	150	<1
シクロペンテンC5H8	1ppm	17	<1	デカリンC10H18	1ppm	<1	63
シクロペンタンC5H10	1ppm	1	<1	1-メチルナフタレンC11H10	1ppm	0.1%	<1
i-ペンタンC5H12	1ppm	<1	13	1-メチルデカリンC11H20	1ppm	<1	340
n-ペンタンC5H12	1ppm	<1	74	水分	1ppm	390	22

生成したシクロヘキサンのガソリンへの添加を想定した場合、大気汚染防止法によりガソリン中のベンゼン含有量が 1vol%以下に規制されている。前述の図-5 が参照されるように、開発した 2 段水素化方式によって、ベンゼン投入速度 82.7ml/min (反応水素速度 59.2Nl/min) の条件においても、シクロヘキサン純度は 99.7%に達しており、

この濃度ではレギュラーガソリンに制限無く添加できる。

水添後に得られる芳香族化合物(有機ハイドライド)は燃料としての利用のほか、前述のように水素キャリアとして利用できる。現地の需要家まで安定した液体状態の有機ハイドライドを運び、その場で可逆的な反応方法で水素を取り出すことができる(前述の(1)、(2)式の可逆反応)。

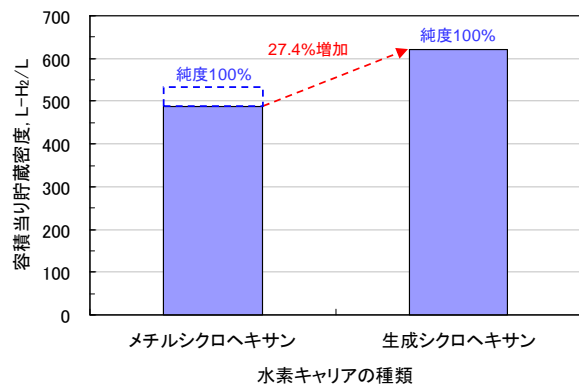


図-6 水素キャリアとしての利用

図-6 には、過年度に実験したトルエン～メチルシクロヘキサン系と開発した 2 段水素化方式によるバイオベンゼン～生成シクロヘキサン系の水添結果を示している。図-6 によれば、開発した方式では溶液単位容積当たりの水素貯蔵密度は約 620 倍と高い効率(運搬機能)を示していることや貯蔵性能が改良されていることがわかる。シクロヘキサンはガソリンの成分にも含まれている物質であり、ガソリンと同様に取扱うことができ、既存の石油貯蔵タンク、タンクローリー、ガソリンスタンド等のインフラを利用できるなどの利点がある。一方、シクロヘキサンの融点は 6.5°C、ベンゼンの融点は 5.5°C であるため、寒冷地では固化に対する対策検討が必要となる。

4. 地域における水素エネルギーの効率的利用

4.1 マイクログリッドシステムの適用

自然エネルギーや再生可能エネルギーは決して大きくはなく、また、地域で分散して得られると言うことが特徴的である。そのため、分散したエネルギーを上手に効率的に利用する知恵や工夫が使用する側に課せられてくる。自然エネルギー等の分散電源を多数導入すると商用電源系統への悪影響が懸念される。自然エネルギーの発電は安定しない変動電力で、通常の負荷に重なると、電

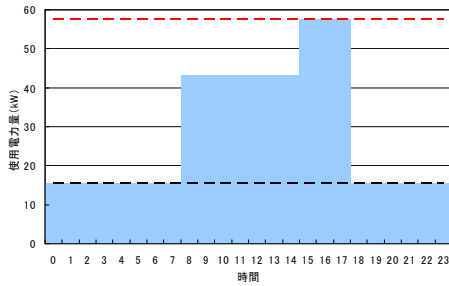


図-9₂ 学校の電力消費パターン(冬)

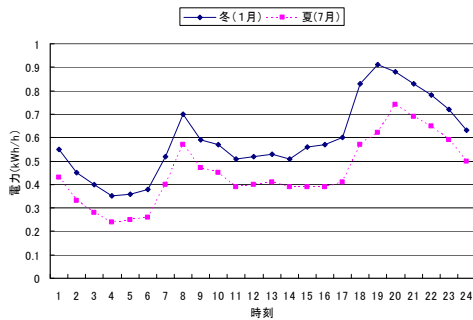


図-10 一般住宅の電力消費

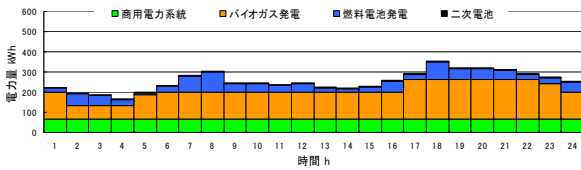


図-11 マイクログリッドの電力制御パターン(夏:7月)

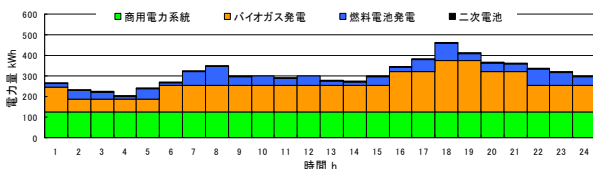


図-12 マイクログリッドの電力制御パターン(冬:1月)

4.2 水素製造システムのエクセルギー分析と改善

バイオガスから水素を生産したり、水素とベンゼンを併産する各過程のエネルギー効率(E(%):出口エンタルピー/入口エンタルピー)や物質収支の概要は、①バイオガスから精製メタン製造する前処理過程でE=81%、精製メタン1m³製造にバイオガス1.9m³を使用、②水素・ベンゼン併産(直接改質法)でのエネルギー効率はE=12%、水素1m³製造にバイオガス5.3m³を使用、③水素のみの生産方式(水蒸気改質法)のエネルギー効率はE=29%、水素1m³製造にバイオガス0.7m³を使用などであり、さらに各過程・設備の詳細なエネルギーフローを明らかにし、開発したシステムを基礎に、今後改良・規模拡大を図るための諸

量を明らかにした(図-13)⁵⁾。

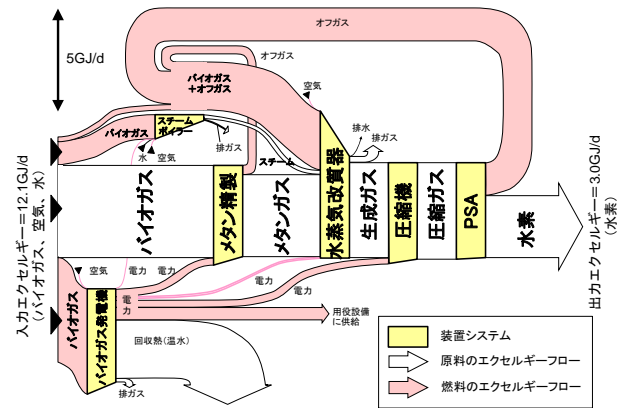


図-13 エクセルギー解析例(水蒸気改質法によりバイオガス200Nm³/dから水素280Nm³/dを産出)

5. 環境性・経済性の評価および建設・運転の課題

5.1 BTHシステムによる温暖化ガスの排出抑制量試算

バイオマスを集積し集中処理・利用する場合やバイオマス排出場所において処理・利用する場合、さらに、具体的な処理システムの相違により変換・再生するエネルギー量等は異なる。乳牛ふん尿バイオマスを主原料とする共同型バイオガスプラントやそこでの水素生産モデルのライフサイクルフローを基に、インベントリ分析・影響評価を行い、地球温暖化ガスの排出抑制効果を検討した⁸⁾。検討結果の1例を図-14に示した。図-14の計算諸元は、①乳牛1頭あたりのふん尿の発生量65kg/日、②共発酵する副資材(混入率6.67%)はプラントから20km離れた場所(住宅域)から運び、また、同距離の需要家へ水素をシリンダー運搬する。③ふん尿および消化液の平均運搬距離は乳牛1,000頭規模のバイオガスプラント(別海資源循環施設)の実績値2.5kmを施設規模に応じて比例補正する。④運搬は従来型の運搬車両とし、需要家の水素エネルギー利用は燃料電池によるコジェネレーション利用として、発電効率と燃回収効率はともに40%(ただし、熱回収には20%の損失を計上)とした。⑤建設・解体時の年間分の温室効果ガス発生量は、スラリー処理施設で耐用年数20年、BTHプラントの耐用年数を13年として計上した。図-14によれば、BTHシステムでの処理運営は従来の処理方式に比べて、50%前後の排出量の抑制が試算される。さらに図-14の負値の領域に示したものは、エネルギーを産出するものとして、そのエネルギー産出に自ら消費するエネルギーを除いた余剰分(外部に供給)を熱(灯油燃焼と

貯蔵・利用に関しては、高圧ガス保安法、建築基準法、消防法、労働安全衛生法などの規制に触れないシステム計画が必要となる⁸⁾。

6. まとめ

2 ヶ年の研究の主たる成果を要約すると以下のとおりである。

- ①バイオガス量 400m³/日を改質する実験等により、安定して水素とベンゼンを併産できるシステムであることが確認できた。さらに各過程・設備の詳細なエネルギーフローや物質収支を明らかにし、開発したシステムを基礎に、今後改良・規模拡大を図るための諸量を明らかにした。
- ②併産したベンゼンを添加原料とする水素化実験では、Wet-dry 多相式反応器と固定床触媒反応器を連結した二段水素化方式を開発し、水素キャリアとしての高い効率を得た。また、ガスクロ分析により、ベンゼン～シクロヘキサン系以外の成分や微量不純物の量・起源を明らかにし、さらに、水添速度によって変わる未反応ベンゼン濃度を明らかにすることで、ガソリン等の混合燃料として利用する場合の可否・収支を明らかにした。バイオマス起源のベンゼンを水素貯蔵・運搬として利用するための生産技術の実証およびベンゼンの特性を把握したことから、バイオマスの多様変換と多用途利用の技術範囲を拡大できた。
- ③バイオガスから水素化を図る連携した実用プラント (BTH: biogas to hydrogen) あるいは連携した水素利用を考察すると、1) 酪農地域では、バイオマス原料・消化物の集配(農家の空間分布の広さ)も条件となり、農家 20~30 戸(乳牛頭数 2,000~3,000 頭)が 1 ユニットと考えられ、自立した物質・エネルギー収支状態で約 1,600~2,400m³/日の水素製造量が試算されるなど、地域においても、今後、実現化が図れる技術と確認した。2) 都市域の生ゴミバイオガスプラントは、既に効率の良いバイオマスの収集法が採られており、ここでの水素化利用への発展は容易であると判断する。人口 10 万人程度の生活系の有機性廃棄物を対象とした BTH プラントを想定すると、自立した物質・エネルギー収支状態で約 4,000m³/日の水素が生産できると試算され、生ゴミプラントは、将来の有効な水素生産ステーションとし位置づけられる。3) 飼養頭数の多い農家のバイオガス化処理設備はメタンガス供給源としての諸量を満たし、メタンガス～メタンガス改質器付燃料電池系の利用形態が今後に示唆される。
- ④施設建設コストや水素製造コストを試算し、市場の買

電単価と対照することで、将来の BTH プラントを運営していく方法を提案した。

- ⑤バイオガス起電、燃料電池起電等の特徴を精査し、地域において商用電力をベースにこれら分散型電源の安全で効率的な連携利用 (マイクログリッド) の例題を提案した。また、マイクログリッドを導入した場合の地域からの温室効果ガスの排出量の抑制量を試算し、環境にも適正であることを明らかにした。

本研究成果は、バイオマスとりわけバイオガスを改質することで、その用途を変えたり、地域に現存しなかった有益な物質を得る方法を明らかにした。水素は工業的に生産されることから、遠隔な地では遠距離輸送となる。将来の水素社会が地方でも展開されるとなれば、水素社会基盤を進展する一技術として本成果が役目をなす。

参考文献

- 1) 秀島好昭, 大久保天, 主藤祐功: バイオガス改質水素を利用した酪農村の将来像の模索, 農業土木学会誌 Vol. 74, No. 7, pp. 27-30, 2006
- 2) 大久保天, 主藤祐功, 秀島好昭: バイオガスからの水素製造及び水素貯蔵技術の実証試験と地域におけるエネルギー利用, 寒地技術論文・報告集 vol. 22, pp. 267-272, 2006
- 3) 秀島好昭, 大久保天, 主藤祐功: バイオガス起源生成水素の地域有効利用技術の開発(その 1)-非工業地域の水素生産技術-, 第 56 回農業農村工学会北海道支部研究発表会講演要旨集, pp134-139, 2007
- 4) 平成 18 年度重点プロジェクト研究報告書(独) 土木研究所: バイオマス起源生成物の地域有効利用技術開発, pp785, 2007 年 9 月
- 5) (独) 土木研究所寒地土木研究所: 別海エネルギー自立型実証研究施設稼働データ集, 2008 年 3 月
- 6) 主藤祐功, 大久保天, 秀島好昭: 積雪寒冷地の酪農村における有機ハイドライドを用いた水素貯蔵・供給実証研究, 寒地技術論文・報告集 vol. 21, pp. 841-846, 2005
- 7) 大久保天, 秀島好昭, 主藤祐功: 起源生成水素の地域有効利用技術の開発(その 2)-システムの社会的効果と経済性の評価-, 第 56 回農業農村工学会北海道支部研究発表会講演要旨集, pp140-145, 2007
- 8) (独) 土木研究所寒地土木研究所: バイオガス起源生成物の地域有効利用技術の開発-バイオガスの水素・燃料電池利用に向けた研究-研究成果報告書, 2008 年 3 月
- 9) 秀島好昭: 農村における地域エネルギーと環境保全-バイオマスを活用する新技術-, 寒地土木研究所月報第 21 回寒地土木研究所講演会特集号, pp36-42, 2008

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE UTILIZATION TECHNIQUES OF BIOMASS ORIGINATED PRODUCTS IN THE FARMING AREA

Abstract : Gradually, Biogas-plant has the important role of the management of waste biomass in rural area of Hokkaido. The energy system centering on hydrogen attracts attention as the next generation energy system for the low environment load and the efficiency. The study aims to develop technologies for the conversion of biogas to hydrogen, and clarify the properties of by-products after the conversion process. And furthermore, the preliminary view of regional socio-hydrogen stands on the environmental conservation is considered.

The following results are introduced throughout the study.

- 1) It is confirmed that the developed BTH (biogas to hydrogen) system is good for the co-production of hydrogen gas and Benzene in all results of experiments. The practical large BTH plant can be designed and constructed on the basis of the investigated data of material and energy balances.
- 2) The basic technologies of Benzene-utilization originated from biogas to storage and transport the hydrogen gas are substantiated. It is also clarified that the by-product (cyclohexane) from bio-Benzene is applicable as an addition of gasoline.
- 3) Two BTH plant models in rural area (dairy farming management) and urban area provided with biogas plant and a model of methane gas supply from isolate large-scale dairy farm are surveyed on view points of hydrogen gas productivity and economical balance. Proposed each model will be realized in near future.
- 4) The micro grid system consisted with base of commercial electric power and fluctuation of decentralized power sources produces the stable of power supply and the efficient consumption of electric power. It is also estimated that the introduction of micro grid system in local network brings the reduction of global warming gas exhaust.

Key words : biogas, hydrogen and fuel cell, methane direct reforming, organic hydride, mixed fuel