

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

バイオメタン分解による水素製造と触媒

村田和久

1. はじめに

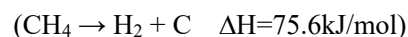
バイオメタンとは、下水汚泥、食品廃棄物、家畜排泄物、草木などを、微生物の嫌気性発酵することにより得られるメタンガスのことで、液状原料を利用する湿式と、水分80%程度の固形原料を利用する乾式がある。バイオマスからエネルギーを回収する方法の一つとして分類され、既に技術的には実用化の域に達しているようである。ただし得られる規模は地産地消レベルとしても、現場での熱源利用が主で、7割近くは再利用されていない¹⁾。それは1)反応時間が長い、2)分解が不完全のため含水の液体／固体残渣の処理コストが高い、3)ガス精製による高品位化が必要、などの問題点があり²⁾、残渣処理やガス精製の軽減を念頭に、水素-メタンの2段発酵など、一層の開発が進められている³⁾。

2. バイオメタンから水素？

精製により得られたバイオメタンを地産地消で活用するために熱源利用以外に何かあるであろうか？既存の都市ガスや電力に追加するには規模感が少し異なり、またいくらカーボンニュートラルといっても、燃やせばまたCO₂に戻ることになる。また水

蒸気改質($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$)では大量のCO₂が再度発生する。

そこで、バイオメタンの一部は反応用の熱源(精製は不要)として利用し、残りを分解して水素として利用できないものであろうか？



得られた水素は地元のFCトラクター、FCトラックやコンバイン、さらに量的に可能であればFC自動車などとして利用するのである。水素なら燃焼後は水に戻る。副生炭素は固体で移動も容易なので、オフサイト(別の場所)にもう少し大規模に集積して、炭素材料(活性炭など)などとして利用できる。またCO₂との反応($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ (Boudouard反応、600°Cで平行転化率約30%))で一酸化炭素に変換し、もう一方の生成物H₂と反応させて、メタノールなどの液状有機物に変換もできる($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{MeOH}$)。極力CO₂を発生しないという趣旨である。

3. メタン分解(筆者らの試み)

昔話で恐縮であるが、当時難反応性の低級飽和炭化水素のラジカル的活性化反応用触媒として炭素を利用する研究を行ってお

り、活性炭、熱分解炭素などの安価な各種炭素触媒が、メタンを無酸素条件、1000-1200°C でベンゼンに変換できることを見いだしたことに始まる⁴⁾。

そこで次の段階として、もっと低温、できれば 700°C 以下かつ無酸素でメタン分解を行える触媒探索を試みた。触媒は、Fe/Al₂O₃ や Ni/Ca/C 触媒⁵⁾などを調製し、これを用いてメタンの分解による水素製造について 400-650°C という温度範囲で検討した。まず、触媒活性の発現する条件を検討したところ、予備処理として空気酸化 (300°C, 4h), 水素還元(400°C, 3h) が必要であり、Fe/Al₂O₃ では、Fe や FeC(セメントイト)が重要、Ni/Ca/C では、金属ニッケルが

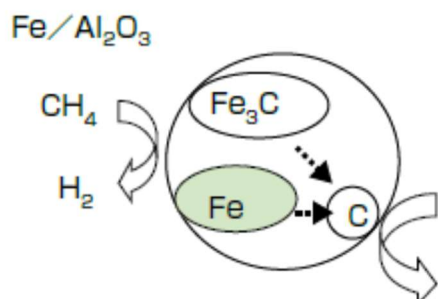


図1 メタン分解のスキーム^{5a)}

主触媒、カルシウムが助触媒であった。ちなみに酸化ニッケル(NiO)は、メタンの水蒸気改質のよい触媒であることは周知の通りである。シクロドデカン熱分解により得られた炭素に Ni, Ca をそれぞれ 10wt%担持した触媒上、メタン濃度 5%, 600°C, W/F=8.21gcat.h/mol という条件で反応を行ったところ、メタン転化率 80%以上で水素が生成した。この条件下では概ね理論計算値に対応する水素生成が認められ、エタン、ベンゼン等の有機物は検出されなかった。炭素単独の場合より少なくとも 400°C 以上

の低温化が可能であった。この条件では、活性金属ニッケル上にフィラメント状のグラファイト(図2)が蓄積するためか、似たものの同士のグラファイトや熱分解炭素担体の活性低下が緩やかで、表面積の大きなアモルファスの活性炭などは低下が速かった。

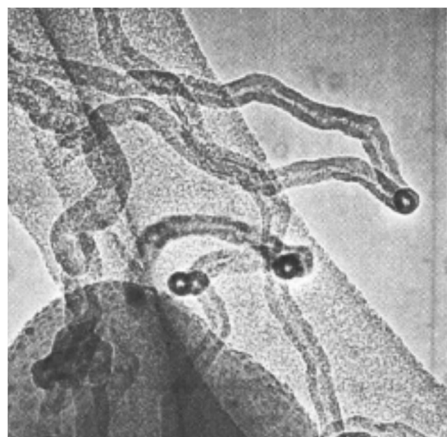


図2 Ni/Ca/C 上への蓄積炭素の TEM^{5b)}

以上 500-600°C で十分に水素が得られることを示すことができた。さらに膜反応器により生成した水素を反応分離することにより、さらにエタン転化率の向上と反応温度の低下が促されることも分かった(Pd 膜利用⁶⁾。

4. 最近の他の試み

[1]バイオガスからの水素をイメージ：

1)大気放電プラズマによるバイオガスの改質と水素生成(無触媒)(室蘭工業大学)⁷⁾

メタンは水素へ、CO₂はCOへ、硫化物質等は分解を同時に行う。無触媒のため劣化防止のための不純物除去等は必要ない。ネックは転化率が低いこと(水素は約6%のみ)で、大量の未反応メタンが装置内を循環することが懸念される。

2)マイクロ波加熱を用いた水素製造(触媒使用)(旭川工業高等専門学校)⁸⁾

触媒層(Mo_2C , HZSM5, Niの混合したもの)とSiC層を交互に積層した反応器を使用。Ni劣化抑制には CO_2 流入、マイクロ波の出力抑制にはNiにMg添加が有効のようである。実用化イメージは、下水処理場で発生するバイオガスを、再生可能エネルギーからの余剰電力を用いて分解することを想定している。課題は「水素生成速度」と「耐久性」で、水素生成速度はエネファームと同程度、耐久性は4万から10万時間を目標としている。

2)大規模メタン分解をイメージ：

1)ネブラスカプロジェクト(無触媒)(米国)(進行中)⁹⁾

Monolith Materials Inc.による当該PJは、天然ガスのプラズマ熱分解によるカーボンブラック製造が主である。温度は1000-3000°Cと高温で、カーボンの品質向上のために不活性ガス／水素ガスを使用する。副生する水素はネブラスカ電力公社(NPPD)の石炭炊きボイラー代替のようである。プラズマに大電力が必要であることを考えると、電力会社ならではの大型PJと言えそうである。

2)Hazer(豪州)(鉄鉱石触媒)(進行中)¹⁰⁾

地元の安価な鉄鉱石を触媒として、メタン分解により水素とカーボンの生産を目的として継続中であり、プレパイロットの規模は30t/yのレベルである。低圧が有利な水素製造と、高圧が有利な炭素製造を異なる反応器で直列に連結しているところが特徴である。

以下終了しているPJを列挙する。

3)GtF&S Project (2013-2015)(無触媒)¹¹⁾

BASF, Linde, Thyssen Krupp

メタン直接分解で得た水素と、他事業(製鉄など)で排出された CO_2 とを反応させて合成ガスを製造する、製鉄会社向けのPJ。常時1000°C以上が必要。

4)溶融スズを用いた無触媒プロセス(サステナビリティ研究所(IASS)、カールスルーエ(独) (2012-2016)¹²⁾

1175°Cでメタン転化率78%。その後、他グループから、27%Ni-73%Biの合金中でメタン転化率95%との報告が出された¹³⁾。

5)太陽光エネルギーを利用した天然ガスの熱分解(EU-Project SOLHYCARB)(ETH(スイス)、CNRS(フランス)他(2006-2010)¹⁴⁾

反応温度1500-1700°C、メタン転化率72-100%。 C_2H_2 副生により炭素生産量が減少することが問題。

6)Pd/SiO₂膜利用メタン分解(RITE)¹⁵⁾

メチルシクロヘキサン(MCH)脱水素による水素製造技術をメタン分解に応用。大規模プラントへの適用を念頭。生成炭素の分離や水素分離膜の生成炭素による劣化、などをさらに検証する必要有り(MCHでは炭素蓄積はない)。

5. おわりに

いずれも欧米豪のものは、バイオメタンなどではなく、地元産の大規模天然ガスや鉄鉱石の有効利用の一つとして、メタン分解を考えているように見える。製鉄業や石炭火力発電などとドッキングして、少しで

もCO₂削減に寄与する、というスタンスと思う。

他方、日本では、大規模の天然ガスが国内で産出する訳ではないので、当然実用化のイメージは異なってしかるべきである。室蘭工大や旭川高専で例示したように、国内の小規模(例えば北海道の一市町村)で地産地消的に水素を製造して、FCバスなどに適用すると、量的には対応すると想像する。

国産のバイオメタン分解などによる小さな実用化を積み重ねながら、輸入LNG、さらに将来的にはメタンハイドレート利用、などによる本格的なCO₂排出削減に長期的に結びつけていくのが良さそうに思う。そこまで行かないと、日本のCO₂削減効果を世界に誇るという段階には成らない。”急がば回れ”である。

なお、2019年度からメタン分解を含む調査・研究がNEDOで開始されたようである。研究の進展を期待したい¹⁶⁾。

参考資料

- 1)産業競争力懇談会COCN(2016.3)
- 2)令和元年5月17日バイオマス活用推進会議決定資料
- 3)柳下立夫;”バイオマスハンドブック”、日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p.184-188、”嫌気性発酵による水素生産”
- 4)K.Murata, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994(10), 1157.
- 5)a)K.Murata, et al., J.Japan Petro.Inst., 1996, 39(1), 51-53; b)K.Murata, et al., ibid., 1997,40(2), 129-133.
- 6)K.Murata, et al., J.Chem.Soc., Chem. Commun., 1999,573-574.

- 7) <https://www.muroran-it.ac.jp/crd/seeds/ksatoh/>
- 8) F. Kodera et al., Electrochemistry, 2015, 83, 339-341.
- 9)モノリスマテリアルス、特表 2018-534221
- 10) <https://www.hazergroup.com.au/about/>
- 11) Andreas Bode, et. al, “Research cooperation develops innovative technology for environmentally sustainable syngas production from carbon dioxide”, Hydrogen Energy Conference, 2014.
- 12) <https://www.iass-potsdam.de/en/news/zero-emission-hydrogen-production-natural-gas-german-gas-industry-awards-prize-researchers>
- 13)Upham et al., Science, 2017, 358, 917-921.
- 14) Rodat, S. et al., Int. J. Hydrogen Energy, 35(15): p.7748- 7758 (2010).
- 15) 炭化水素燃料等からの二酸化炭素を排出しない水素製造技術の研究開発動向調査(委託先：一般社団法人 富山水素エネルギー促進協議会 北酸株式会社 平成31年3月)、p.34-35).
- 16)<https://www.nedo.go.jp/content/100894445.pdf>