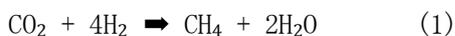


炭酸ガス(バイオガス)の資源化

中條哲夫

1、今回の内容 要約

バイオガスは動物の排泄物や食物などの有機廃棄物から出る「メタン、炭酸ガス」を主成分としている。これを資源として利用する研究開発がある。一つは炭酸ガスを取り出し太陽光発電等で造った水素と反応させてメタンを作る、メタネーションである。次式(1)：



もう一つは炭酸ガスとメタンを反応させ合成ガス(水素と一酸化炭素からなり、例えばメタノールの原料となる)を作る、ドライリフォーミングメタン(DRM)である。次式(2)：

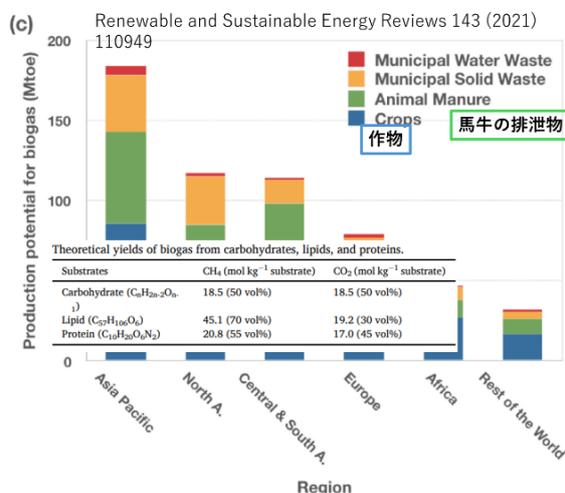


図1 バイオガス資源化潜在能力

これは、空気中の炭酸ガスを捕集精製し原料とするより勝ると思えた。残念ながら実用化には至っていない。詳細は2頁以降に書いた。パイロットレベルのプロセスは興味深い。

1-2、石油化学のプロセス見聞録

個人的体験であるが、1)触媒はプロセスの中で生きる。プロセスに制限される。2)プロセスは効率的生産の為に設計されている。当たり前のことであるが今回も強く感じた。本論に入る前に経験を書き留めた。高性能触媒の研究開発だけでは実用化は難しい。

1) 多管式固定床反応器の触媒

発熱反応が大きい場合、内管に触媒を充填し外側は水に浸し反応で生じた熱を取る。触媒は冷却し、外側ではスチームとして熱を回収する。反応管の内径が5cm程度で長さが数メートル。これが数千本ある。

反応器の中に入って触媒充填作業を体験した。触媒充填時、落下させるが粉化しない事、途中でブリッジをつくらない事、差圧を生じない事を学んだ。安全教育も受けた。

この経験を踏まえ触媒担体選定、品質管理に反映させた。差圧は反応ガス流れの偏りを生じさせ均等に性能が発揮出来ない。

2) 流動床の触媒

発熱反応での熱除去で使われる。一方でポリマー製造でも利用したプロセス触媒を経験した。原料ガスの中に触媒を投入すると触媒表面で重合が始まる。初期はポリマーに包まれた触媒は上昇するが重合が進むと重くなり下方へ。粒径の揃ったポリマーは排出される。触媒は芸術と思った。

2、詳細

2-1、メタネーション

最近の文献に冒頭「経済性に疑問がある。水素よりもメタンの価値が低いから。」しかし、「環境問題を考える(意識)と合理性がある。」パイロットレベルの研究開発もある。

ここでは大気中の炭酸ガスではなくバイオガスを原料にしている。違いは濃度でありコストである。水素は再生可能エネルギーから製造する。

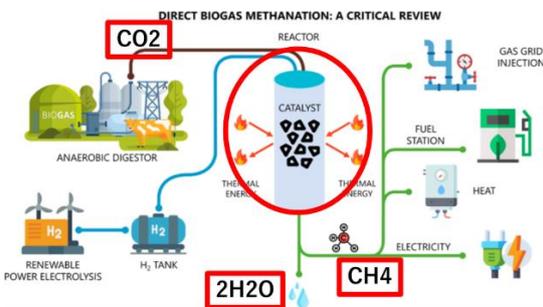
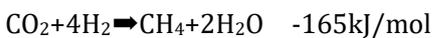


図2 バイオガスと再エネ水素でメタン

Chemical Engineering Research and Design 201 (2024) 457-482

メタネーションは反応熱が大きいので除熱するシステムを組み込んでいる。



酸化反応ではあるが気相法酢酸ビニル製造時と比較してみた。炭酸ガス副生が避けられず選択性 95%でも反応熱は 208kJ/mol

と大きい。プロセスは多管式反応器。

酢酸ビニル 本反応	-150kJ/mol
副反応(エチレン燃焼)	-1314kJ/mol
選択性90%	-266kJ/mol
選択性95%	-208kJ/mol
本反応 (VA=C2H3OOCCH3)全て気相	
CH3COOH+C2H4+1/2O2→VA+H2O	-150kJ/mol
副反応(エチレン完全燃焼)	
C2H4+3O2→2CO2+2H2O	-1314kJ/mol
ACS Catal. 2024, 14, 211-226	

表1 気相法酢酸ビニルのエンタルピー

メタネーションでは固定床反応器に相当する2段反応が図示されている。また、連結型固定床反応器も紹介されている。半年間稼働実績があるが反応に関与しないイナータ希釈剤を用いている。反応空間の有効利用率や設置面積等、実用性に疑問がある。除熱を緩和できるが反応器内の偏流を招くリスクもある。

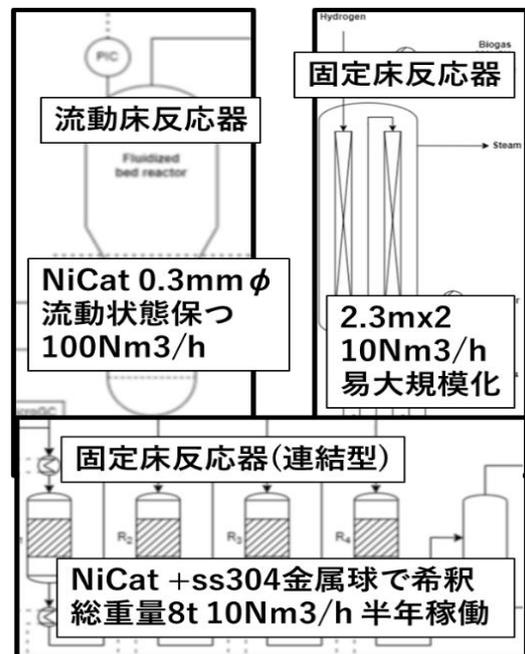


図3 除熱を狙った反応器

流動床反応も紹介されている。担持触媒ニッケル(Ni)金属粒子が集まって大きな粒子になる(凝集)。特に高温なると起きやす

く、触媒活性が低下する。また炭素が付着して流動性が低下する(ファウリング、汚れ)。これは以下の Boudouard 反応による。



化学的被毒が $\text{Ni}(\text{CO})_4$ により 230°C 以下で起こる。 SH_2 のような化合物でも起こる。耐性を持つ事や再生しやすい触媒の開発が望まれる。

2-2、メタネーションの意義

振り返ってメタネーションの意義を再確認すると、再生可能エネルギーでの電解還元で造った水素は経済性が合わない。しかし、メタンは共通基盤の物質で化合物合成の原料、燃料、電力源でもある。一方でメタンは水素より価値が低いと言う文献もある。メタネーションは炭酸ガス還元で4倍の水素を使いメタンを作るが2倍の水が副生する。インターネットで見ると価格(1100円/kg- H_2)では相当実現性が難しい。課題と展望の章に「市場の需要や規制の枠組み(the regulatory framework)」が必要で支援する政策が展開には欠かせない」とある。

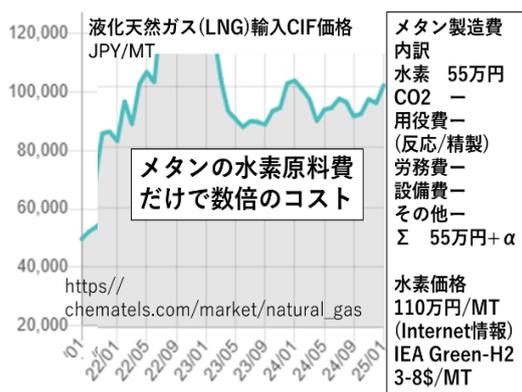


図4、メタンの水素原料費

2-3、ドライリフォーミングメタン(DRM)

バイオガスは排泄物から出来るメタンと炭酸ガスを主成分とする。これを資源化するには DRM がある。期待としては合成ガス

(CO, H_2)にしてメタノール合成やガソリン、燃料にする FT 合成がある。また燃料電池で発電し電気エネルギーにも変換できる。

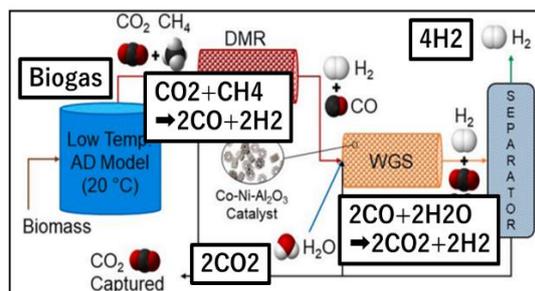


図5、バイオガスで燃料電池発電

Applied Energy 309 (2022) 118442

図5ではバイオガスを DRM 反応で FT 反応ガス(CO, H_2)に変え更に CO (一酸化炭素)は水で改質して水素と CO_2 にする。水素を用いて燃料電池で発電出来るが SRM と同様炭素は有効利用されていない。

SRM(スチーム リフォーミング メタン)



水素を得る方法であり、更に、

WGS(水性ガスシフト)

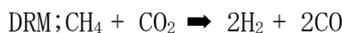


を用いて水素を加算する。

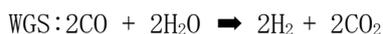
全体として、



一方、DRM と WGS を組み合わせると



水無しでメタンを改質している。



全体として



2-4、SRM と DRM の実験結果

実際の実験結果を見ると反応条件や仕込

み組成が異なるが特徴が出ている。

- (1) SRM はエネルギー消費が大きい。
- (2) DRM はコーキングが多い。
- (3) 今回の SRM では WGS も起きている。
- (4) 水素生成量は SRM の方が 2 倍多い。
- (5) 合成ガスとしては DRM が $H_2/CO=1.1$ とバランスしている。

SRM 850°C 20bar $CH_4+3H_2O \rightarrow$ $CH_4+CO_2+H_2O+H_2+CO+C(s)$ 16 31 184 284 53 0 Kmol/h (on 100kmol/h CH ₄ feed basis) $H_2/CO=5.4$ Syngas yield 3.4mol/mol-CH ₄ 1.3 g/g-CH ₄ Energy input 45.766MJ/h	SRM CH ₄ conv. 84% sel. CO 63% CO ₂ 37% 計算上 H ₂ yield 284mol/500mol=57% SRMでCO ₂ 副生 生成CO+H ₂ →CO ₂ +H ₂
DRM 950°C 20bar $CH_4+CO_2 \rightarrow$ $CH_4+CO_2+H_2O+H_2+CO+C(s)$ 14 18 27 145 138 31 Kmol/h (on 100kmol/h CH ₄ feed basis) $H_2/CO=1.1$ Syngas yield 2.8mol/mol-CH ₄ 2.6 g/g-CH ₄ Energy input 28.296MJ/h	DRM 形式的数値 CH ₄ +CO ₂ conv. 84% sel. CO 82% C(s) 18% 計算上 H ₂ yield 145mol/200mol=73% DRMでC(s)副生 2CO→CO ₂ +C(s) CH ₄ →C(s)+2H ₂

図 6、SRM と DRM の実験比較

Energy Fuels 2021, 35, 3675-3714

2-5, バイオガス DRM の経済性

図 5 は一般的プロセスを示しているが、文献では計算化学を用いバイオマスの各成分の反応速度等詳細に検討している。

図 7 にはバイオマスから水素 8kg/h を生成する物質収支を示している。これは排泄物 150m³/d(固形物)から 20°C/7d でバイオガス 554m³/d を得られたとある。またこのプロセスは炭酸ガス 78kg/h を排出する。

DRM:595°C/4bar WGS:288°C/1bar

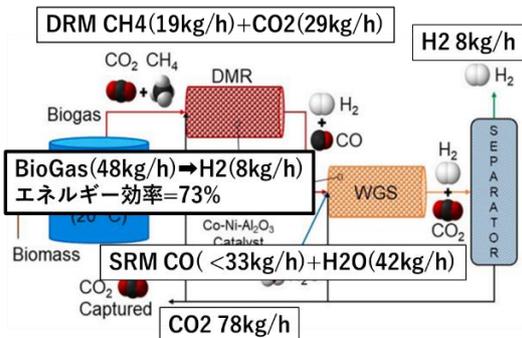


図 7、バイオガスで水素製造/物質収支

図 8 のように、経済性も検討されている。

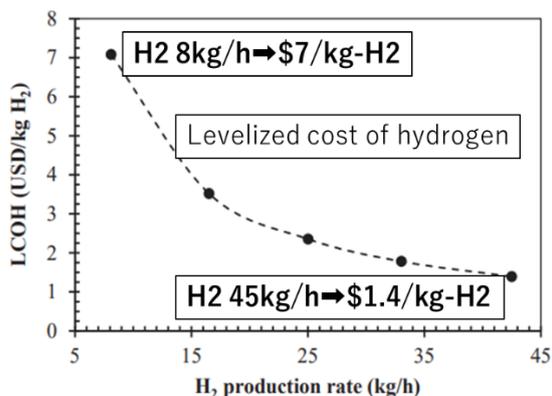


図 8、経済性の検討

2-6, その他の改質/部分酸化反応

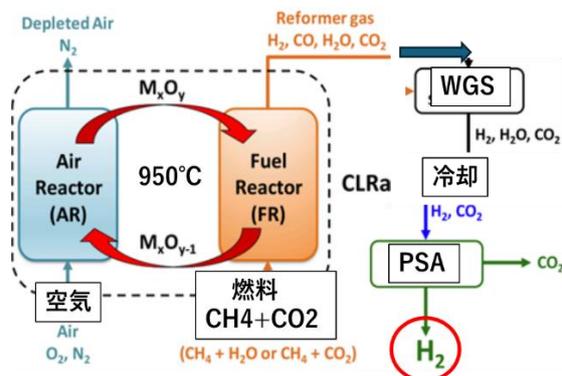


図 9、部分酸化反応を組み入れたプロセス

Fuel 322 (2022) 124250

改質には様々な反応があり熱反応、部分酸化反応、水蒸気改質を含めた複合反応(BRM)

$3CH_4+CO_2+H_2O \rightarrow 8H_2+4CO+220kJ/mol-CH_4$
等があった。

ここでは金属酸化物(CuO/Al₂O₃)を用いたプロセスを紹介する。酸素酸化では完全燃焼が避けられず反応器を別にして酸素キャリアで回避している。Ni系触媒ではなく安価なCu系で、耐久性もあると推定している。DRM や SRM よりも部分酸化反応が優先されるようである。

3、まとめ

初めはバイオガスのメタンから水素が得られれば安価でグリーンで、と発想した。一方、メタネーションはしっくりしない。

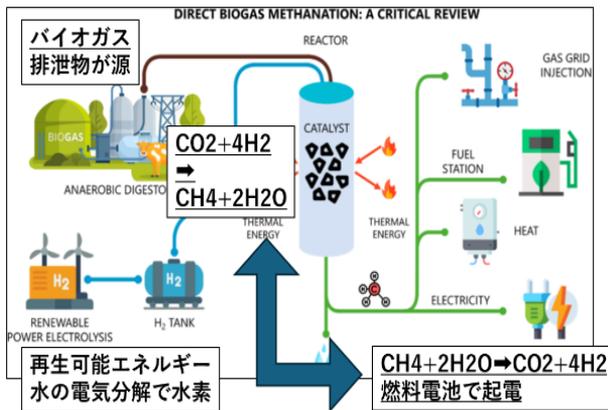
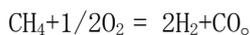


図 10、生成水素は消費水素に

図 10 に示す様にエネルギーかけた分だけロスになる。なるほど前報の Nature では炭酸ガスは電解還元を選択している。

一方、DRM の生成物は $H_2:CO=1:1$ である。合成ガスからメタノール、更には炭化水素には $H_2:CO=2:1$ が必要で種々改質反応が提案されている。典型的なのが部分酸化反応で、



幾つかの DRM の文献では WGS を経由して水素にし、燃料電池で発電する例があった。バイオガスの規模、供給安定性、品質 (SH_2 除去) を考慮すると実績のある SRM で水素製造が妥当なのだろう。

(日付) 2025 年 3 月 28 日