

食品廃棄物由来のバイオガスを用いたドライリフォーミング による合成ガスの製造

橋本典嗣*, 西山 亨*, 浮並孝介**

Production of Syngas with Dry Reforming of Biogas Derived from Food Waste

Noritsugu HASHIMOTO, Toru NISHIYAMA and Kousuke UKINAMI

Dry reforming of biogas obtained with methane fermentation of food waste was carried out using Ni/Al₂O₃ catalyst with La or Co additives as a co-catalyst. As a result, the catalytic performance of CH₄ conversion was improved by increasing the CO₂ ratio in biogas, suggesting that the biogas can be used effectively. In addition, H₂ yield and CO yield were improved when biogas was used because of the temperature increase due to the accelerated biogas combustion caused by increased partial pressure of O₂. On the other hand, the durability of catalyst was greatly affected by the H₂S concentration in biogas: the catalytic performance was reduced by half in 300 minutes even at 14 ppm of H₂S concentration.

Keywords: Dry Reforming, Biogas, Syngas, Co-catalyst, Durability

1. はじめに

日本では 2050 年カーボンニュートラルの実現が宣言され、これに向けて様々な取り組みがなされている¹⁾。カーボンニュートラル実現のためには、化石燃料への依存からの脱却が必要となり、化石燃料以外のものから化成品の製造に取り組むことが重要である。メタンドライリフォーミング (DRM) は、温室効果ガスであるメタン (CH₄) と二酸化炭素 (CO₂) から、化成品の原料となる合成ガス (水素 (H₂) と一酸化炭素 (CO) の混合ガス) を得ることのできる有用な反応である。この反応は次式で表される。



この DRM はカーボンリサイクルロードマップ²⁾においても基幹物質の製造技術として記載され、実用化が期待されている反応である。特に原料

として、バイオマス由来の CH₄ (バイオガス) を用いることで、化石燃料を使わずに様々な化学物質を得ることが可能となる。我々はこれまでに、DRM 用触媒として Ni/Al₂O₃ 触媒に助触媒として La や Co を添加することで、触媒性能が大きく向上することを確認した³⁾。さらに DRM 反応に対する性能向上を目指して、助触媒の添加量の最適化を図ってきた⁴⁾。

バイオマスをメタン発酵することで得られるバイオガスは、CH₄ と CO₂ を多く含むことから DRM に適した原料ガスと言える。発酵の原料となるバイオマスとしては様々なものが考えられるが、その 1 つとして食品廃棄物が挙げられる。事業系からの食品ロスの発生量は年間 275 万トン (令和 2 年度) と推計されており⁵⁾、それらを有効利用することの意義は大きい。これまでにバイオガスを用いた DRM^{6,7)} やバイオガス有効利用のための DRM と水蒸気改質の組み合わせに関する報告⁸⁾ がなされている。

* 窯業研究室

** 株式会社大栄工業

我々はこれまでに、食品廃棄物由来のバイオガスからの合成ガス製造の実現を目指し、助触媒として Co もしくは La を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒が、DRM における CH₄ 転化率を高めることを確認してきた^{3,4)}。本研究では、この La もしくは Co を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒の実証実験を行い、バイオガスを用いた DRM における触媒性能の変化や、原料中に含まれる CO₂ 濃度の影響、耐久性などの課題について検討した。

2. 実験方法

2.1 バイオガスの発生、脱硫、および分析

食品廃棄物をメタン発酵させることでバイオガスを発生させた。バイオガスは発酵に用いる食品廃棄物の種類によって組成が異なるが、一般的に硫化水素 (H₂S) を含むことが知られており⁹⁾、今回、使用したバイオガスも活性炭を用いた吸着によって脱硫を行っている。そこで脱硫前および脱硫後のバイオガスをガスバッグに採取し、バイオガスの H₂S 以外のガス組成 (CH₄, CO₂, H₂, CO, N₂, O₂) をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) で、H₂S をバイオガスモニタ (Geotech 製 BIOGAS5000) によって分析した。

2.2 触媒調製

助触媒 (以下、「M」と記す) を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒を共含浸法により調製した³⁾。硝酸ニッケル・六水和物 (Ni(NO₃)₂・6H₂O, 関東化学製) を出発原料とし、触媒中の Ni の割合が 10 wt% となるよう H₂O に溶解した。さらに助触媒として La, Co を選定し、助触媒の添加比率 (M/Ni) が重量比で La については 0.7, Co については 0.9 となるよう H₂O に溶解した。その際、それぞれの出発原料として硝酸ランタン・六水和物 (La(NO₃)₃・6H₂O, 関東化学製) および硝酸コバルト・六水和物 (Co(NO₃)₂・6H₂O, 関東化学製) を用いた。この水溶液に粒径がおよそ 2~4 mm の活性化アルミナ (Al₂O₃, 関東化学製) を浸し、90 °C の温浴上で 2 回蒸発乾固させた後、電気炉にて 600 °C で焼成し触媒とした。

2.3 触媒評価

触媒の評価は固定床流通式反応装置を用いて行った。実験装置の概略図を図 1 に示す。空間

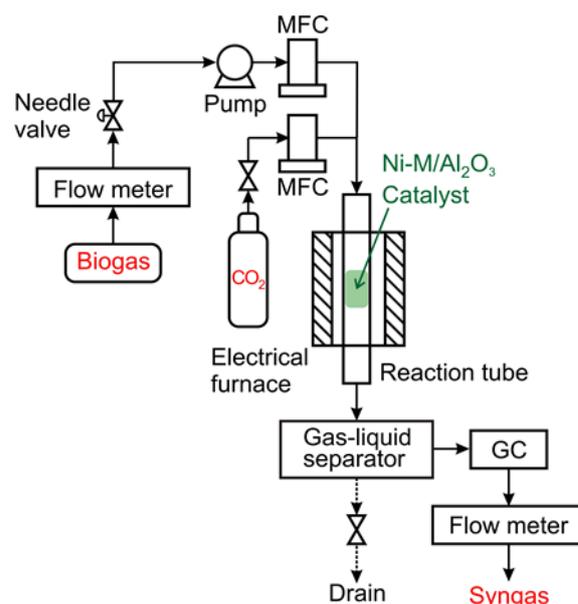


図 1 触媒評価装置の概略図

速度がおよそ 10000 h⁻¹となるように反応管に触媒を充填し、あらかじめ H₂ を用いて 600 °C で還元を行った。反応には CH₄ と CO₂ の混合ガス (CH₄:CO₂=50:50 (モル比)) および食品廃棄物をメタン発酵させることで得られたバイオガスを用いた。なお、バイオガスには CO₂ を添加し、CH₄:CO₂=55:45 および 50:50 (モル比) を目標値としたガスを原料とした DRM も行い、CO₂ 濃度の触媒性能に及ぼす影響も検討した。これらのガスを 600 °C の電気炉内に設置した反応管にマスフローメータ (コフロック製 D8500MC) で 100 mL/min の流量で流通させ、反応管出入口のガス濃度をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) で、ガス流量をマスフローメータ (コフロック製 3810DSII) で測定し、それぞれ式(2)~(5)を用いて CH₄ 転化率、CO₂ 転化率、H₂ 収率、CO 収率を求めることで触媒性能を評価した。

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{CH}_4,\text{in}} - C_{\text{CH}_4,\text{out}}}{C_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}}{C_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{F_{\text{H}_2,\text{out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CO yield (\%)} = \frac{F_{\text{CO,out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 $C_{\text{CH}_4,\text{in}}$ 、 $C_{\text{CO}_2,\text{in}}$ はそれぞれ反応管入口での CH_4 および CO_2 のモル濃度、 $C_{\text{CH}_4,\text{out}}$ 、 $C_{\text{CO}_2,\text{out}}$ はそれぞれ反応管出口での CH_4 および CO_2 のモル濃度、 $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ は反応管入口での CH_4 のモル量、 $F_{\text{H}_2,\text{out}}$ 、 $F_{\text{CO,out}}$ はそれぞれ反応管出口での H_2 および CO のモル量である。

さらに耐久試験として混合ガス ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$)、脱硫前後のバイオガスを用いた長期試験を行った。この際、バイオガスは $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{=50:50}$ (モル比) となるように CO_2 濃度を調整したものをを用いた。耐久試験は、標準としての混合ガスについては 720 分間、脱硫前のバイオガスについては 300 分間、脱硫後のバイオガスについては 300 分間、試験を実施し、経過後に混合ガスに戻して 60 分間、試験を継続した。耐久試験後の触媒について、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製 JSM-7001F) により表面を観察し、表面状態の違いを評価した。

3. 結果と考察

3.1 バイオガスの分析

DRM に用いたバイオガスの分析値の一例を表 1 に示す。ここで、表 1 に示す CH_4/CO_2 の括弧内の値は CO_2 による原料ガス調整時の目標値である。ガスバッグに採取したバイオガス (Biogas (gas bag)) には CO_2 に比べ CH_4 が多く含まれており、 N_2 や O_2 も含まれていた。また、このバイオガスは脱硫を行ったものであり、

H_2S 濃度は 1 ppm であった。さらに実際の DRM に用いたバイオガス (Biogas (pump)) は、 N_2 や O_2 濃度が増加していることが分かる。これはバイオガスを固定床流通式反応装置に導入する際ポンプを用いるため、空気が混入したものと考えられる。また、 CO_2 ポンプを用いてバイオガスの濃度調整を行ったが、ほぼ所定の CH_4/CO_2 比を得ることができた (Biogas+ CO_2 (55:45) および Biogas+ CO_2 (50:50))。

3.2 触媒性能の評価

図 2 に原料として混合ガス ($\text{CH}_4\text{-CO}_2$)、バイオガス、バイオガスに CO_2 を添加して濃度を調整したガスを用いたときの CH_4 転化率、 CO_2 転化率、 H_2 収率、 CO 収率を示す。バイオガスを用いた DRM では、反応後に O_2 が検出されなかったことから、 O_2 は反応しているものと考えられる。そのため、ここでは次式のとおり O_2 が全て CH_4 と反応したものとみなし、 CH_4 転化率や CO_2 転化率を補正している。

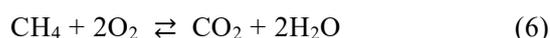


図 2(a) から、バイオガスを原料としたとき CH_4 転化率は低下するものの、 Co に比べ La を添加したときに高い値を示すことが分かる。また、 CO_2 濃度を上げたとき、調整していないバイオガスに比べ CH_4 転化率が向上する傾向が見られた。特に La を添加した触媒においては、 $\text{CH}_4\text{:CO}_2\text{=55:45}$ のとき最も高い値となり、 Co を添加した場合とは異なる挙動を示した。一方、図 2(b) に示す CO_2 転化率は、バイオガスを用いることで増大し、 CO_2 濃度を大きくすると低下した。これはバイオガス中では CO_2 がより少なく含まれているため、反応による CO_2 の転化率がより大きくなったものと考えられる。

表 1 研究に用いたバイオガスの分析値の一例

	Gas composition / vol%			
	Biogas (gas bag)	Biogas (pump)	Biogas+ CO_2 (55:45)	Biogas+ CO_2 (50:50)
CH_4	55.44	51.01	45.77	40.18
CO_2	29.05	26.34	38.57	41.72
O_2	0.70	2.54	1.18	1.77
N_2	10.52	17.23	11.39	12.69
CH_4/CO_2	1.91	1.94	1.19 (1.22)	0.96 (1)

Values in parentheses at CH_4/CO_2 are target values.

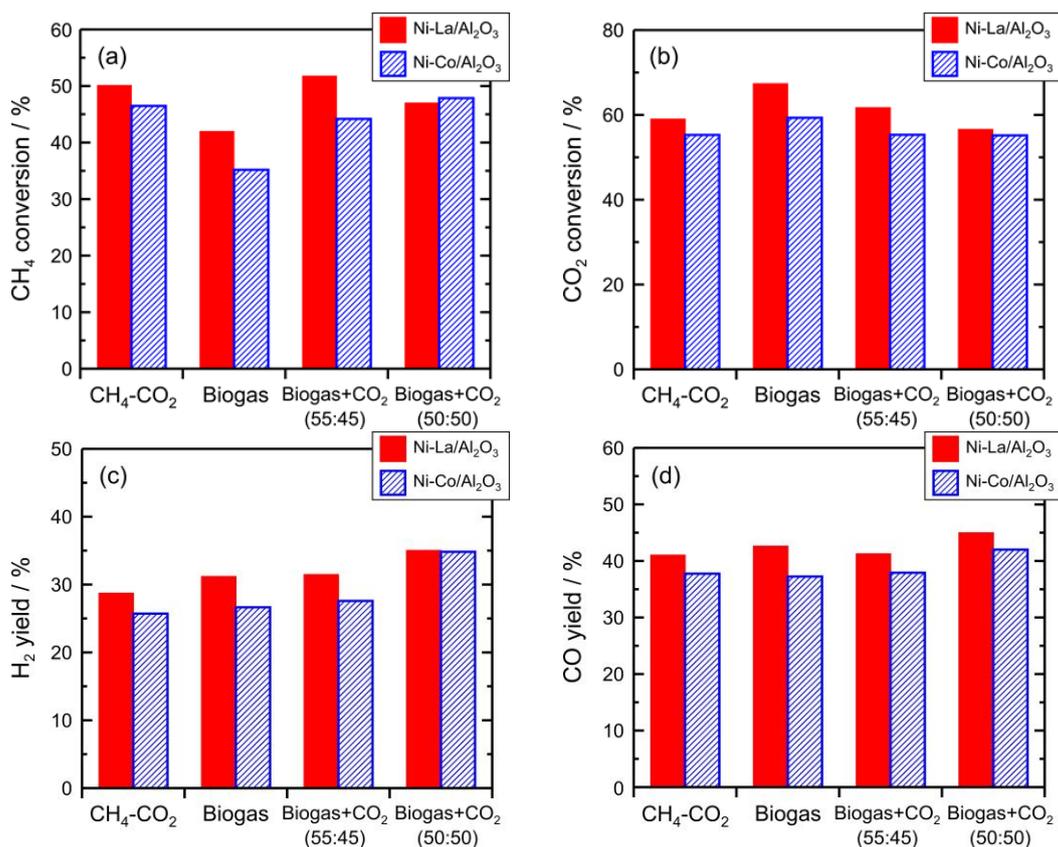


図 2 混合ガスおよびバイオガスを用いた DRM における (a) CH₄ 転化率, (b) CO₂ 転化率, (c) H₂ 収率, (d) CO 収率

さらに図 2(c)および(d)から, La, Co のいずれにおいても, バイオガスを用いたとき H₂ 収率, CO 収率が混合ガス (CH₄-CO₂) に比べ特に減少することはなかった. 中には転化率が向上したガスもあったが, 向上した原因としては, バイオガス中に含まれる O₂ の影響が考えられる. すなわち CH₄ とともに反応管に導入された O₂ により CH₄ が燃焼することによって, 触媒の反応温度が上昇し, 収率が向上したものと考えられ

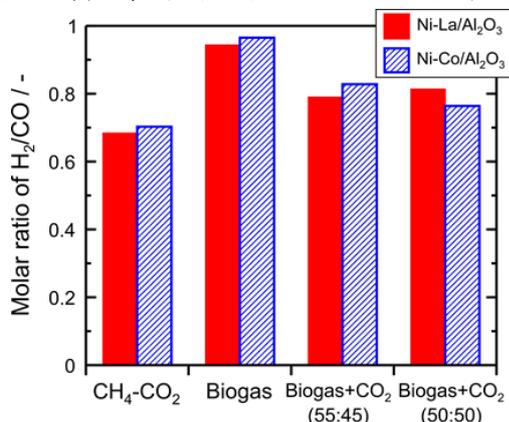


図 3 DRM によって得られたガス中の H₂/CO 濃度比

る¹⁰⁾. さらにこの際, CO₂ 濃度の上昇に伴い全体として収率が向上しているものも見られたことから, CO₂ を導入することでバイオガスを有効に利用できる可能性が示された.

次にバイオガスを用いて DRM を行った際に発生した H₂ と CO 濃度の比 (H₂/CO) を図 3 に示す. この図から, バイオガスを用いた場合, H₂/CO 比が反応における量論比である 1 に最も近く, その意味で合成ガスとして有用であることが分かる. またこのことは, 炭素析出があまり生じていないことを示唆している.

3.3 触媒の耐久試験

図 4 に触媒の耐久試験の結果を示す. この耐久試験に用いたガスは混合ガス (CH₄-CO₂), 脱硫後および脱硫前のバイオガスである. 図 4(a) から, 混合ガスでは 720 分間の流通時間でもほぼ CH₄ 転化率の低下は見られず, この流通時間における触媒劣化はほとんど見られなかった. また, Ni-La/Al₂O₃ と Ni-Co/Al₂O₃ を比較すると僅かではあるが, Ni-La/Al₂O₃ の方が CH₄ 転化率の低下は小さいようである. 次に図 4(b)に脱硫

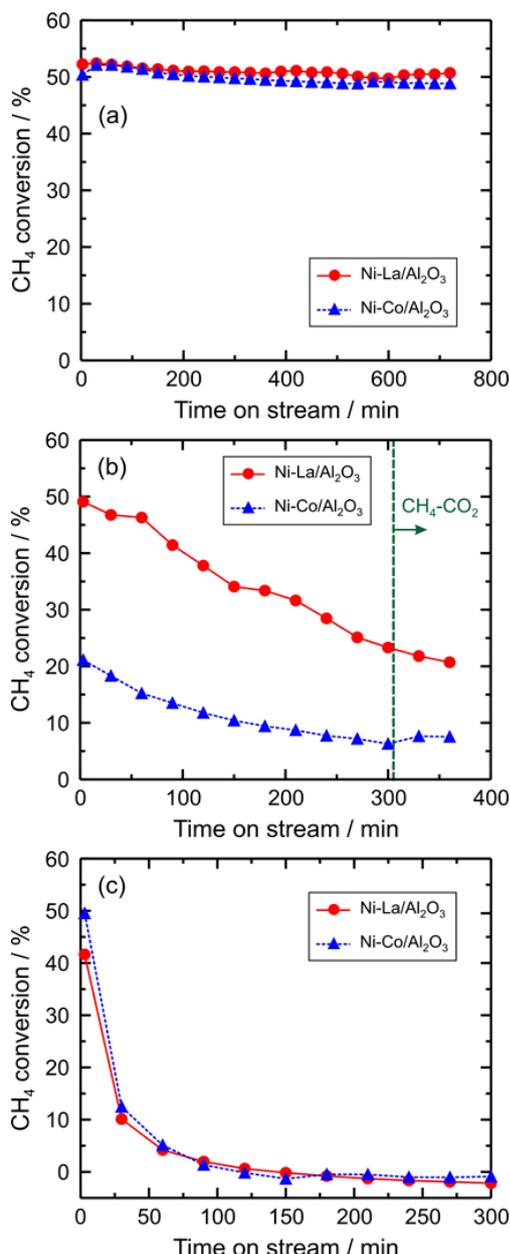


図4 (a)混合ガス、(b)脱硫後のバイオガスおよび(c)脱硫前のバイオガスを用いた DRM における触媒耐久性

後のバイオガスを用いたときの耐久試験結果を示す。このときの H₂S 濃度は 14 ppm であった。Ni-La/Al₂O₃ と Ni-Co/Al₂O₃ いずれにおいても 300 分間の流通で CH₄ 転化率は半分程度まで下がった。その後、混合ガスに切り替えたが CH₄ 転化率は向上せず、劣化した触媒は回復しないことが示唆された。さらに図 4(c)に示す耐久試験結果から、脱硫前のバイオガス (H₂S 濃度：～957 ppm) を用いたときの CH₄ 転化率はガス供給の後、急激に減少し、120 分経過後に CH₄

転化率はほぼ 0 となり、触媒が失活してしまうことが分かる。触媒劣化の原因は H₂S であることが知られており¹¹⁾、本研究でも耐久性は H₂S 濃度の影響を大きく受けていることから、H₂S により触媒が劣化したものと考えられる。

次に耐久試験後の触媒表面の FE-SEM 像を図 5 に示す。ここで観察に用いた触媒は、上述の耐久試験を行った後のものである。図 5(a)から(c)は Ni-La/Al₂O₃ 触媒について、図 5(d)から(f)は Ni-Co/Al₂O₃ 触媒についての FE-SEM 像である。また、図 5(a)および(d)は混合ガス (CH₄-CO₂) を用いて 720 分間耐久試験を、図 5(b)および(e)は脱硫後のバイオガスを用いて 300 分間の耐久試験後に混合ガスを用いて 60 分間の試験を、図 5(c)及び(f)は脱硫前のバイオガスを用いて 300 分間の耐久試験を行った後の触媒を観察したものである。図 5(a)および(d)から、触媒表面には繊維状のものが観察された。これは、炭素繊維であると考えられ DRM 反応で析出したものである。一方、図 5(b), (c), (e), (f)から、バイオガスを用いて耐久試験を行った後の触媒表面には、炭素析出が観察されなかった。これは DRM の反応時間が 300 分間程度と短く、触媒の劣化も進んでいるため反応そのものが進行していないことが一因であると考えられる。またバイオガスには O₂ も存在しており、O₂ と炭素との反応によって析出が抑えられた可能性がある¹⁰⁾。

4. まとめ

助触媒を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒によりバイオガスを用いた DRM を行った結果、Ni-La/Al₂O₃ 触媒が Ni-Co/Al₂O₃ 触媒よりも高い触媒性能を示すことが明らかとなった。また、バイオガスを用いた際に H₂ 収率や CO 収率が低下する事例は特に見られなかった。これは O₂ が存在することにより CH₄ が燃焼し、反応温度が上昇したためであると考えられる。さらに、バイオガスに CO₂ を添加することで H₂ 収率や CO 収率が若干向上した事例が見られ、バイオガスをより有効に利用できることが示唆された。

触媒の耐久性は H₂S 濃度の影響を大きく受け、脱硫前のバイオガスを用いたとき短時間で

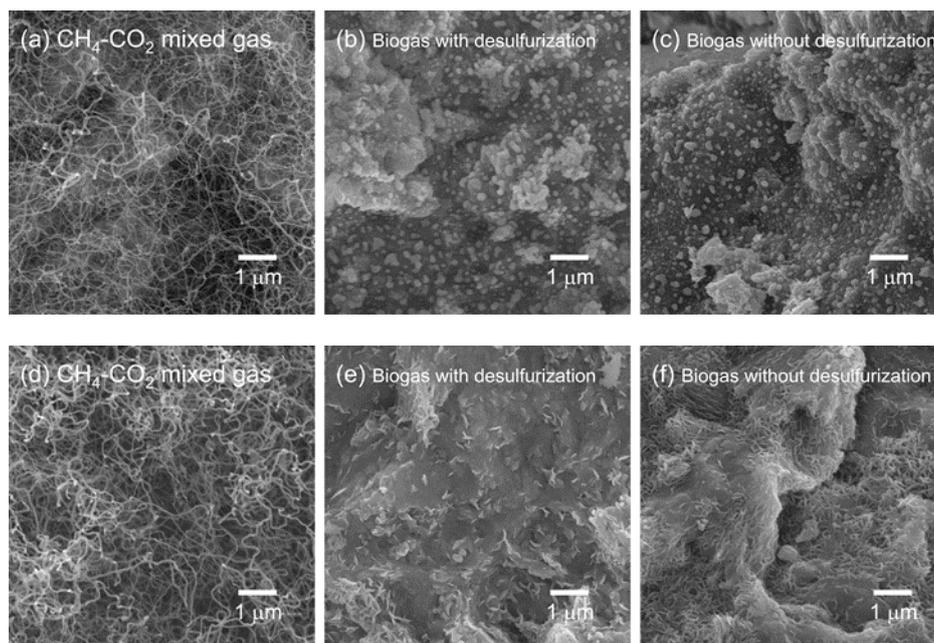


図5 触媒耐久試験後の(a)-(c) Ni-La/Al₂O₃, (d)-(f) Ni-Co/Al₂O₃ 触媒表面の FE-SEM 像

の触媒の劣化が見られた。今後、バイオガスから合成ガスを製造する場合には、バイオガス中の H₂S を除去する必要がある。その一方、H₂S に対して耐性のある触媒の開発も期待される。

参考文献

- 1) 脱炭素ポータルホームページ：
https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/
- 2) 経済産業省：“カーボンリサイクル技術ロードマップ”. p10 (2021)
- 3) 松田英樹ほか：“種々の助触媒を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒の調製とメタンドライリフォーミング特性”. 三重県工業研究所研究報告, 45, p92-98 (2021)
- 4) 松田英樹ほか：“メタンドライリフォーミング特性に及ぼす Ni/Al₂O₃ 触媒への助触媒添加比率の影響”. 三重県工業研究所研究報告, 46, p54-58 (2022)
- 5) 環境省報道発表資料：
<https://www.env.go.jp/press/111157.html>
- 6) C. O. Calgarol et al. :”Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M=Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)” Int. J. Hydrogen Energy, 44, p17750-17766 (2019)
- 7) C. O. Calgarol et al. :”Biogas dry reforming over Ni-Mg-La-Al catalysts: influence of La/Mg ratio”, Catal. Lett. 151, p267-280 (2021)
- 8) N. Guilhaume et al. :”Study of CO₂ and H₂O adsorption competition in the combined dry/steam reforming of biogas” Catal. Today, 375, p282-289 (2021)
- 9) Y. Gao et al. :”A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming”, Energy Convers. Manage., 171, p133-155 (2018)
- 10) A. Navarro-Puyuelo et al. :”Effect of oxygen addition, reaction temperature and thermal treatments on syngas production from biogas combined reforming using Rh/alumina catalysts”, J. Ind. Eng. Chem., 80, p217-226 (2019)
- 11) H. Akansu et al. :”Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation”, Catal. Today, 397-399, p37-49 (2022)