

バイオガス改質による 水素——酸化炭素系燃料の製造

鹿児島大学 大学院理工学研究科
化学生命・化学工学専攻
准教授 鮫島 宗一郎

2019年12月3日

本発明の新技術

- (1) 本発明の電気化学反応器で、二酸化炭素-空気混合ガスによるメタンのドライリフォーミング反応を促進し、水素-一酸化炭素系燃料を製造することができる。また、空気添加により反応器の高い耐久性が維持できる。
- (2) 本反応器は安価な材料で作製できる。
- (3) 本反応器ではパルス電流法により電気エネルギーの消費量を抑えることができる。
- (4) 従来技術の水蒸気改質に比べて、システム設計が容易である。また、バイオガス等のCO₂を有効利用できる。

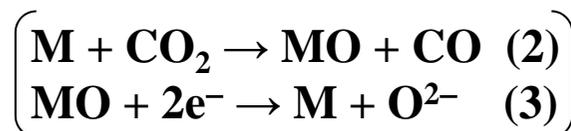
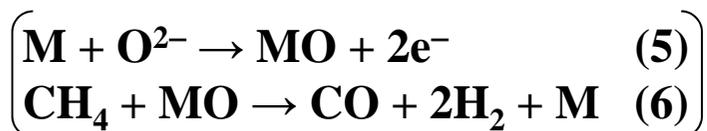
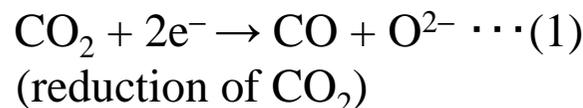
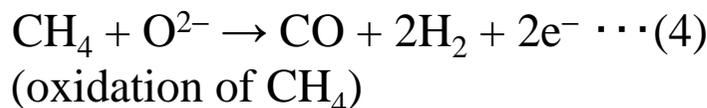
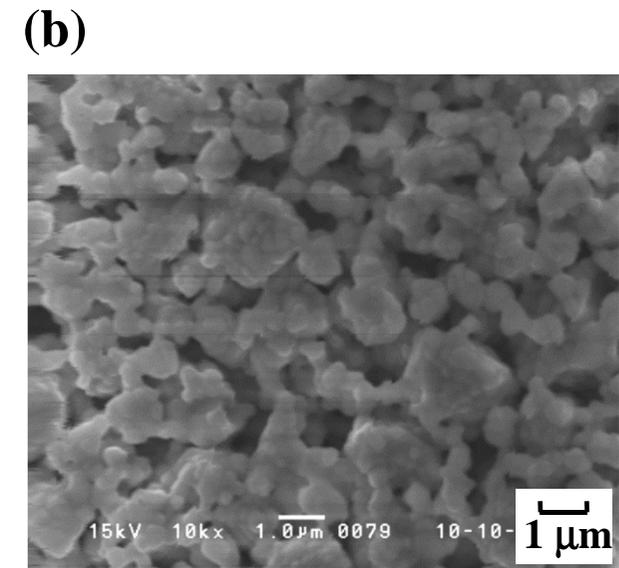
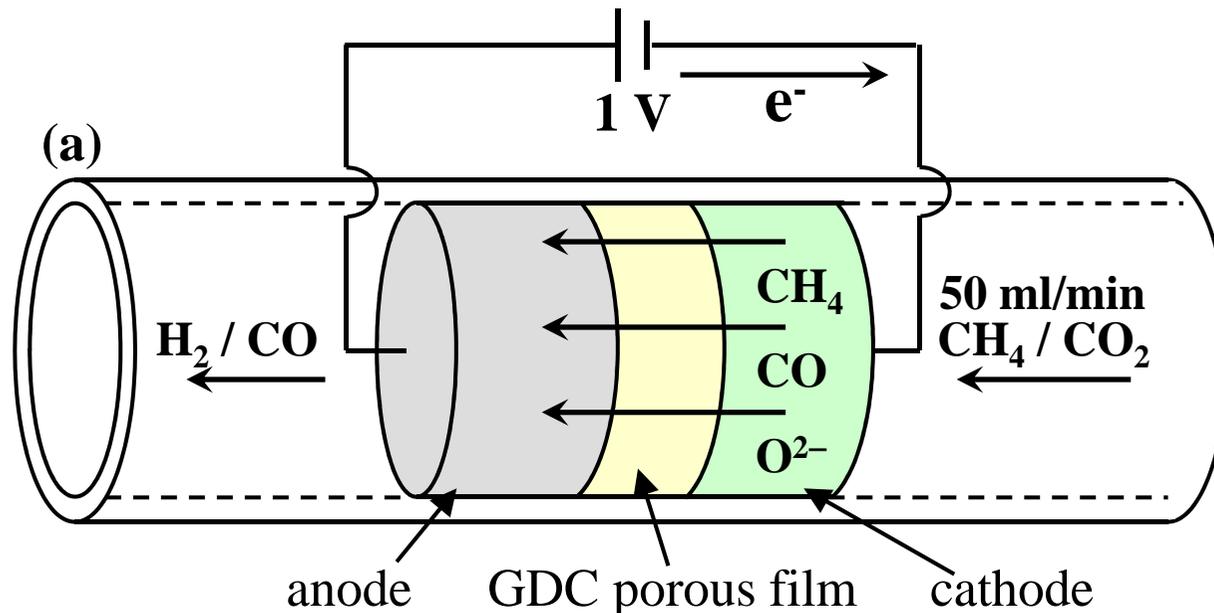
従来技術とその問題点

従来、水素はナフサの水蒸気改質でその90%は製造されているが、水蒸気の生成および反応は吸熱反応であるため、多くのエネルギーが必要である。

メタンのドライリフォーミング反応は、発熱反応でエネルギー的には有利であるが、炭素析出により触媒性能が低下し、耐久性に問題がある。

本発明の前段となる電気化学反応器の概要

1. 「低炭素社会をめざし、食物残渣、焼酎残滓等からメタン菌により発生するバイオガス (CH₄:60%, CO₂:40%)をNiカソード、Ruアノード、多孔質電解質を有する電気化学セルで改質し、水素を瞬時に大量に合成する技術」である。(特許5376381号) 特願2010-518027



GDC : Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (Gd-doped ceria electrolyte, 50 µm thickness)

Total reaction of Eqs. (1) + (4) CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO···(7)

図1. (a) 多孔質ガドリニウム固溶セリア(GDC)電解質を有する電気化学セルを用いたバイオガスの改質及び(b) GDC膜の微構造

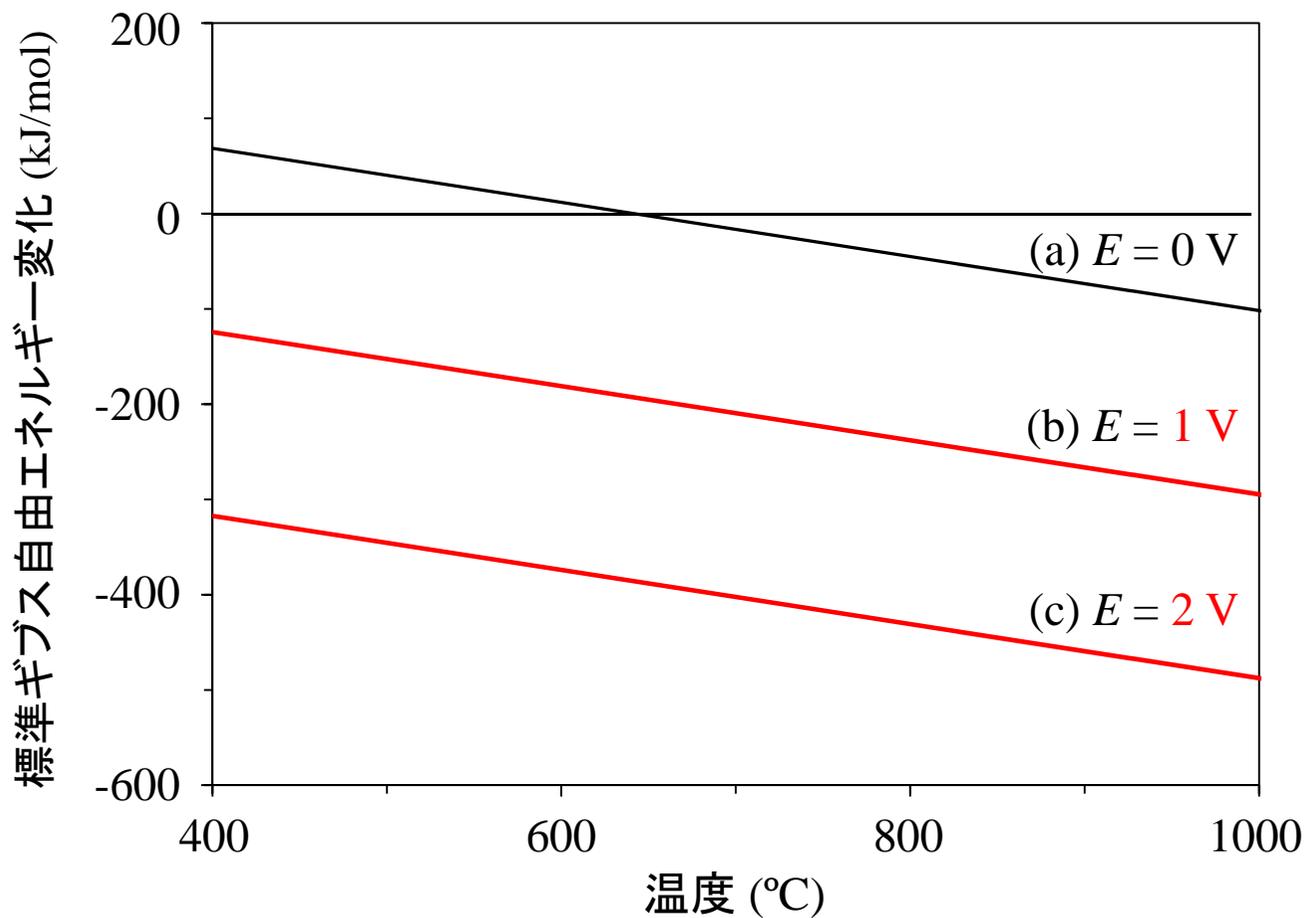
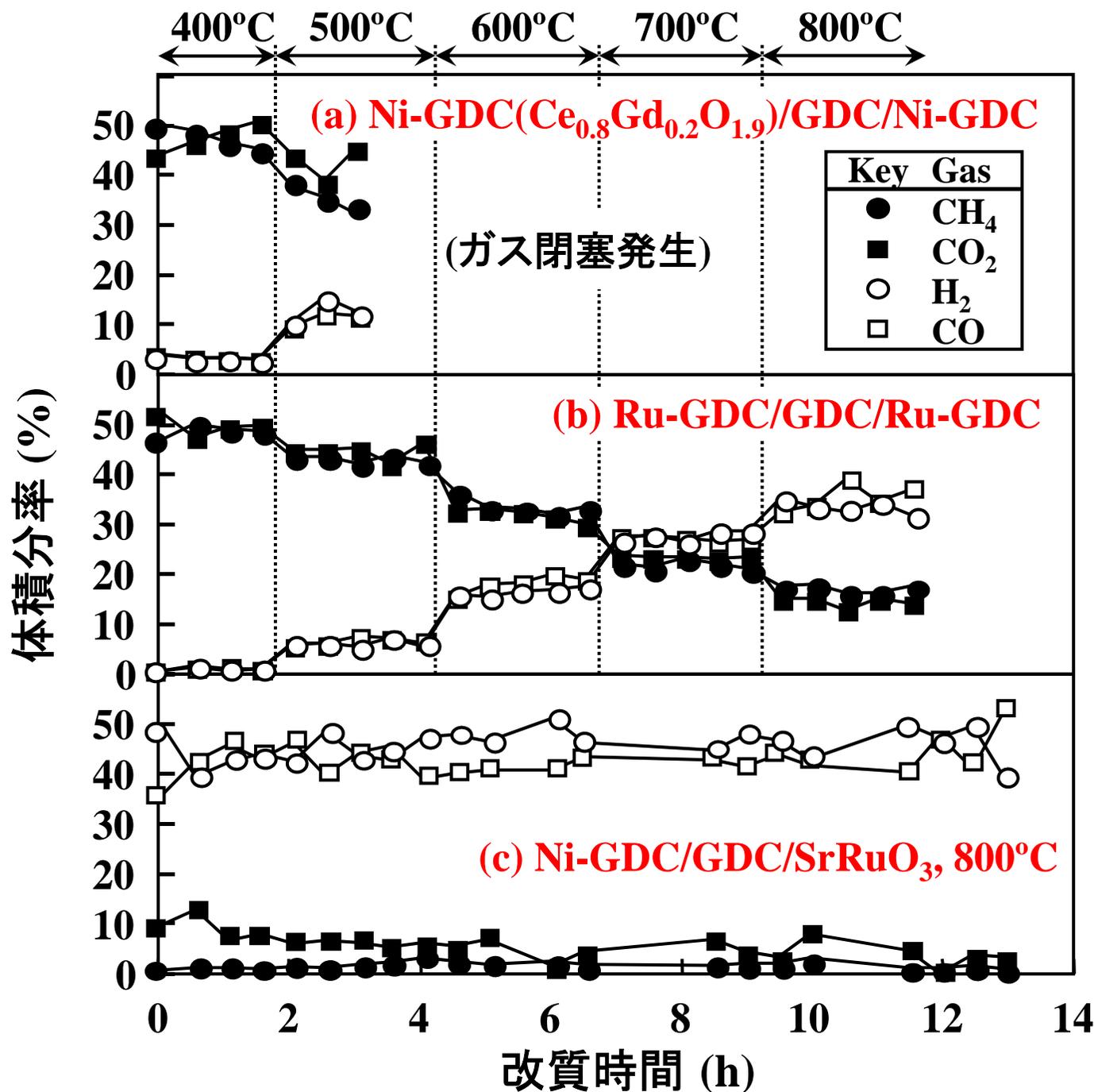


図2 メタンドライリフォーミング ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) の標準ギブス自由エネルギー変化に及ぼす電圧印可の影響
 ($\Delta G = -nFE$, $n = 2$, $1 \text{ V} \rightarrow \Delta G = -192.97 \text{ kJ}$, $2 \text{ V} \rightarrow \Delta G = -385.94 \text{ kJ}$)



(a),(b),(c)とも
印可電圧1V

図3 模擬バイオガスの改質における出口ガス組成
(Hirata et al., J. Ceram. Soc. Japan, 117 (2009) 1147-1152.)

表2 西薩クリーンサンセット事業協同組合で製造された焼酎粕バイオガスの化学組成(一般財団法人鹿児島県環境技術協会分析結果)

分析法	ガス成分	濃度(vol%)
ガスクロマトグラフ法	CH ₄	60.0
	CO ₂	37.5
	N ₂	2.5
	O ₂	0.1
	H ₂	< 0.1
	CO	< 0.1
	H ₂ S	2.1 ppm (0.00021%)
吸光光度法	NH ₃	< 0.1
ガスクロマトグラフ質量分析法	シロキサン類	
	D3	<0.001ppm
	D4	<0.001ppm
	D5	0.0027ppm
	D6	<0.001ppm

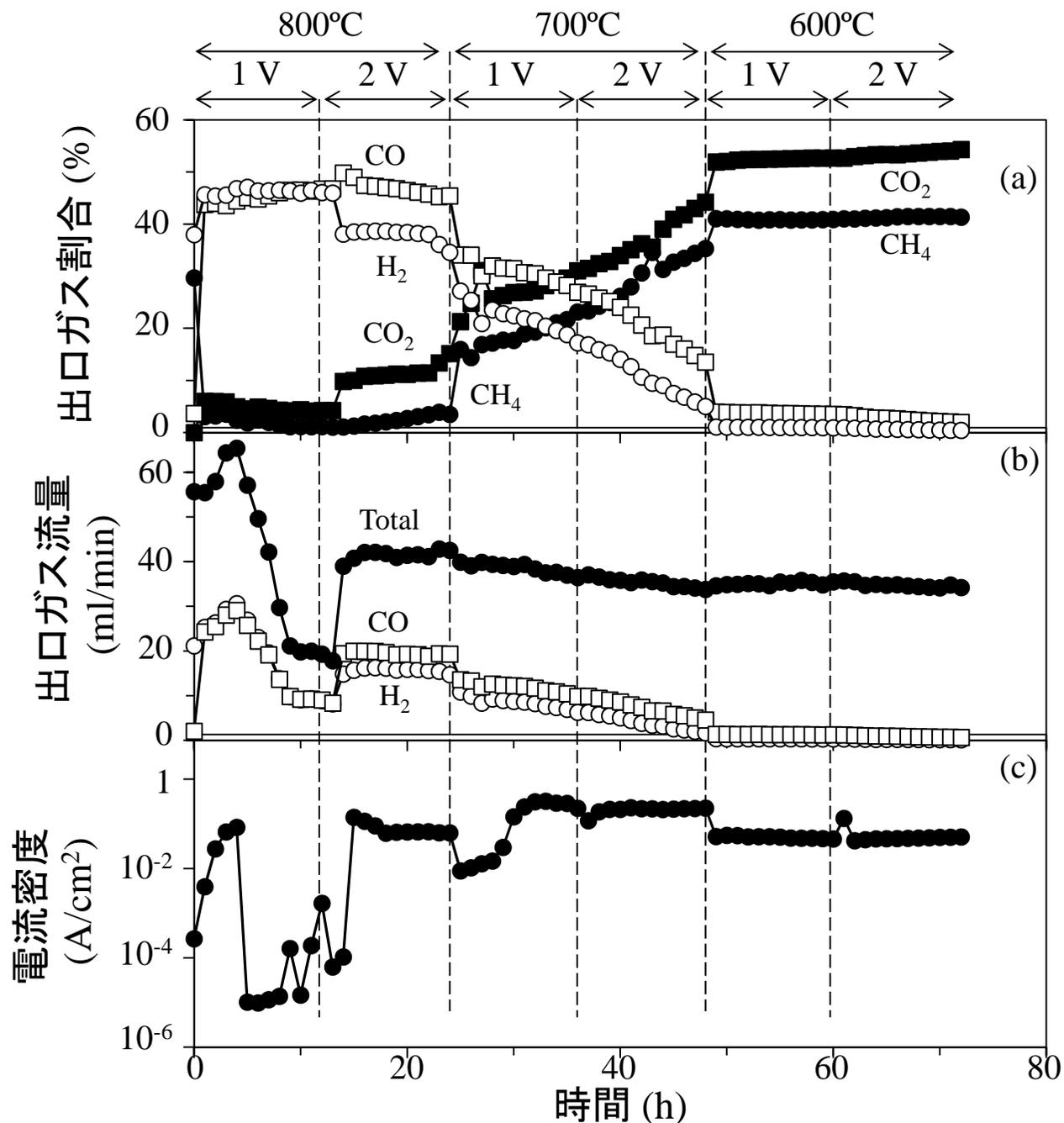


図4 実バイオガス改質の(a)出口ガス割合、(b)流量、(c)電流密度の変化(Niカソード/GDC電解質/Ruアノードからなる反応器)

本発明の目的

- 電極のRuをCoで置き換える。バイオガスの改質速度に及ぼす影響を調べる。
- メタンリッチなバイオガスの改質に対して不足分の酸化剤に空気中の酸素を利用するとともに析出した炭素を除去する。

金属コバルト

- 地球上に豊富に存在し、安価である。
火成岩中の濃度: Co 23 ppm, Ni 80 ppm, Ru 0.001 ppm
- 酸化還元触媒能への期待大(種々の原子価状態(0、+2、+3)をとれる)。

カソード反応: $\text{Co} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}$ (化学的酸化)

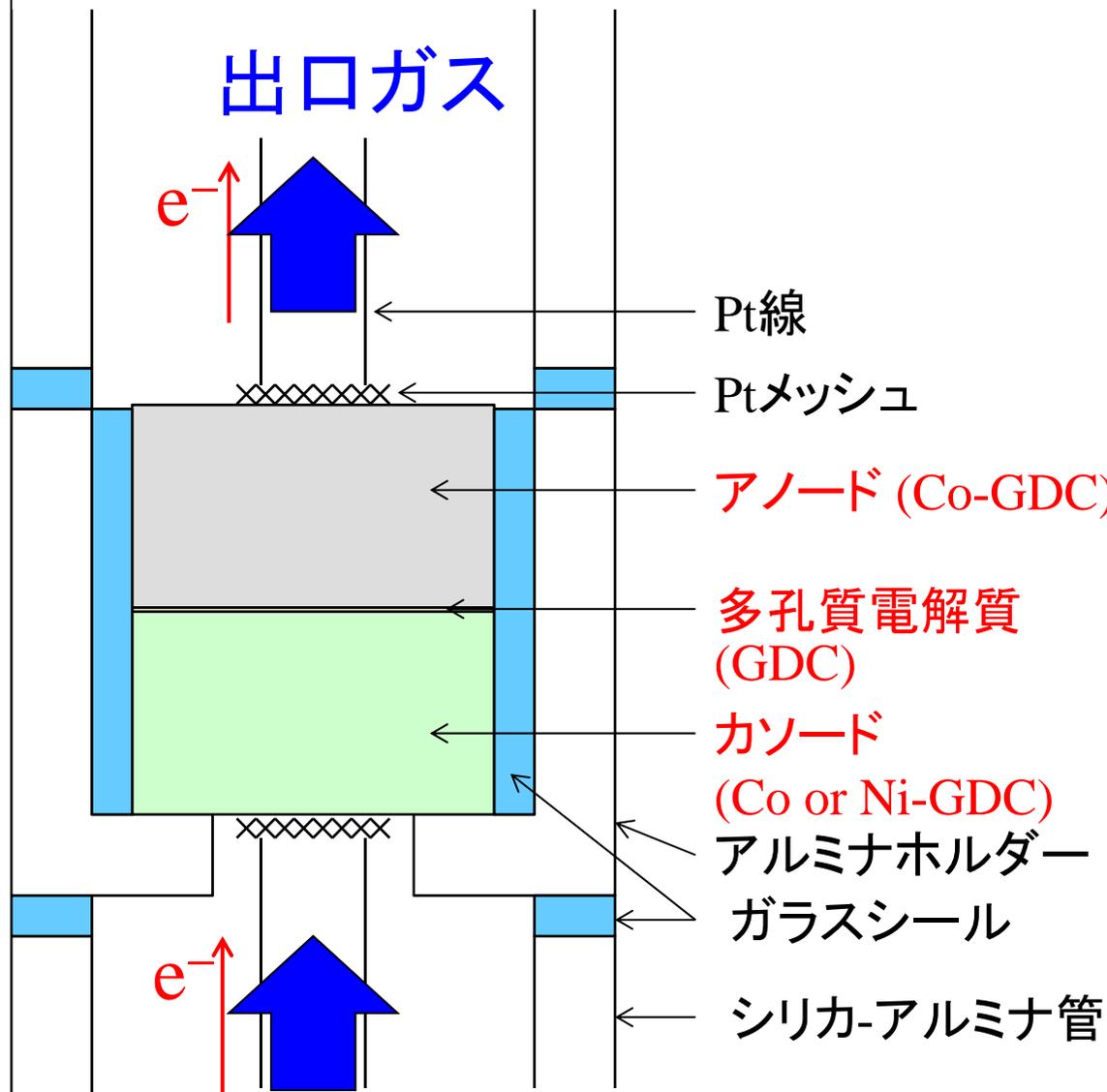


アノード反応: $\text{Co} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CoO} + 2e^-$ (電気化学的酸化)



全反応: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$

- Co電極を用いた多孔質電気化学反応器で水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)を促進した(論文発表: Hirata et al., Ceram. Inter. 40 (2014) 10153–10157)。



1. バイオガス (40–125 ml/min)
+ CO₂ (10–25 ml/min) (CH₄/CO₂ = 1/1)
2. バイオガス (40 ml/min)
+ 空気 (50 ml/min)
(CH₄/CO₂/O₂ = 3/1.88/1.31)

● 構成材料

電解質: Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC), 100 μm (ドクターブレード法)

カソード: 30 vol% Co or Ni–70 vol% GDC

アノード: 30 vol% Co–70 vol% GDC

● 作製方法

成形: 一軸加圧100 MPa、等方加圧200 MPa

共焼結: 1200°C、2 h、空气中

● 実験条件

還元処理: H₂雰囲気、800°C、12 h

温度: 600–800°C

印可電圧: 1–2 V (ポテンショスタット)

● 出口ガス

流量、組成 (ガスクロマトグラフ)

● 試験後のセルの分析

X線回折測定、

電子線マイクロアナライザ (EPMA)

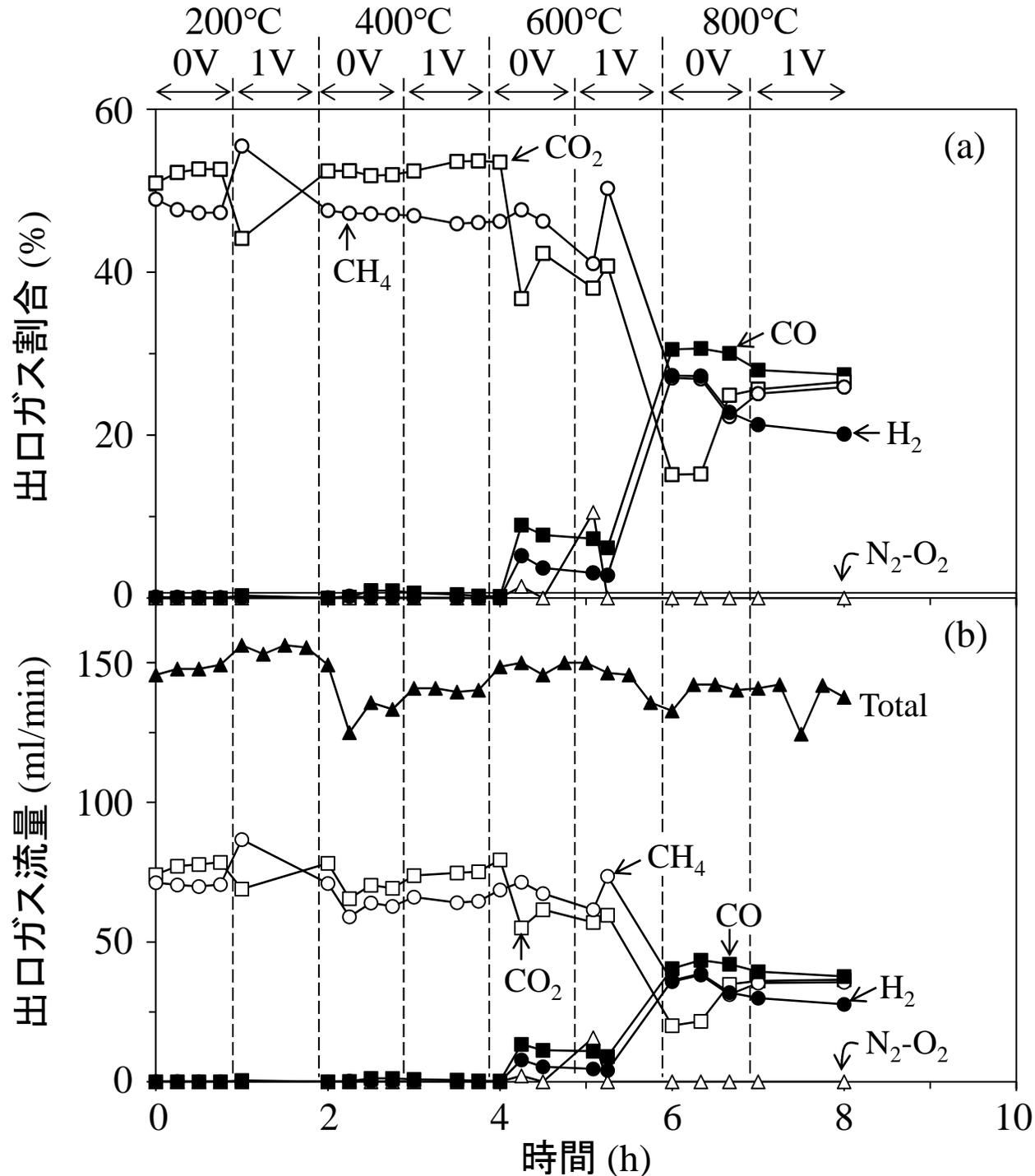


図5. 反応器セル1 (Coカソード)を用いた200–800°Cにおける実バイオガスの CO_2 ドライリフォーミング (50% CH_4 –50% CO_2) にとまなう (a) 出口ガス割合と (b) 出口ガス流量 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$)

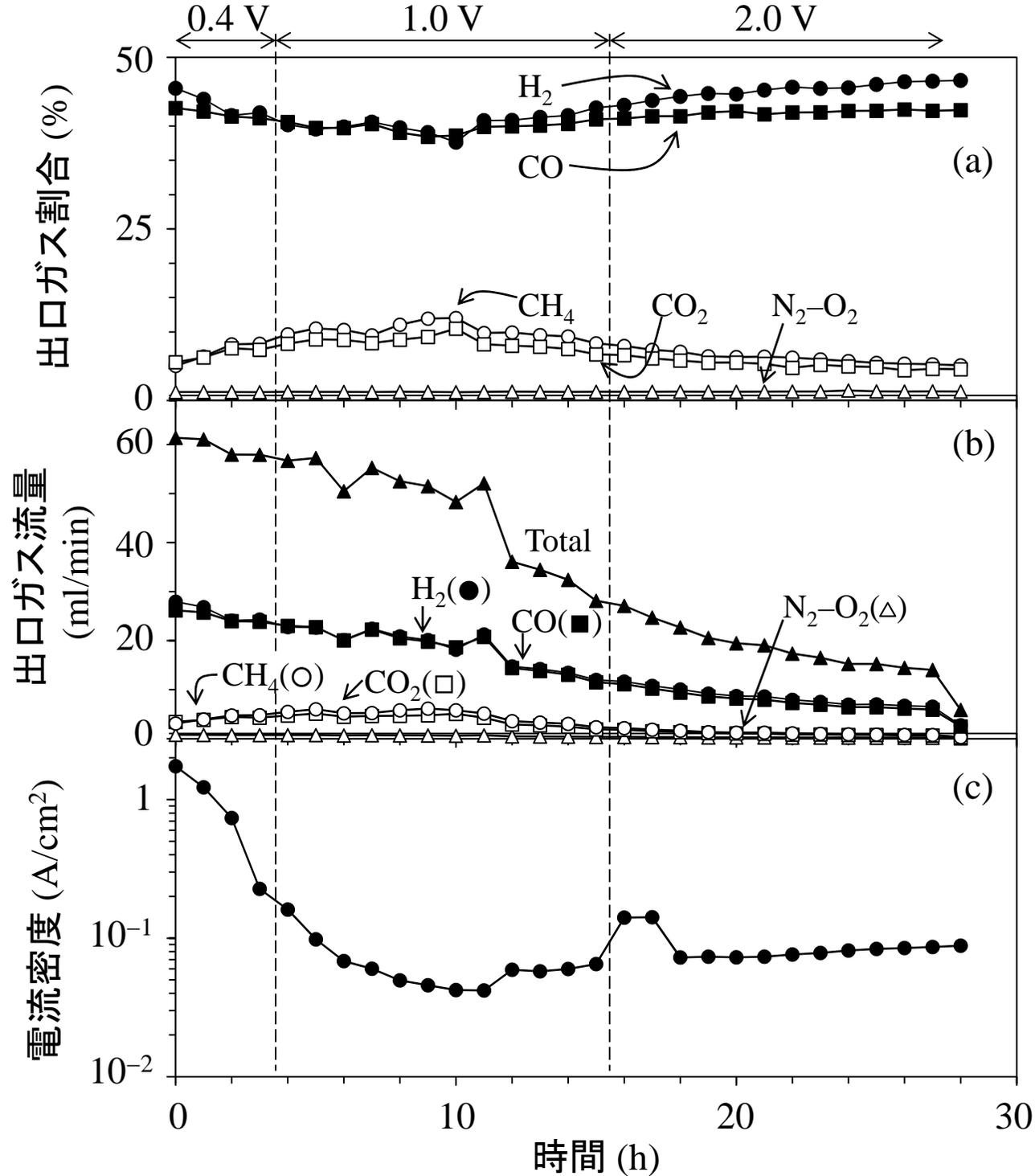


図6. 反応器セル2 (Niカソード)を用いた800°Cの実バイオガスのドライリフォーミング (50% CH₄-50% CO₂) における(a) 出口ガス割合、(b) 出口ガス流量、及び(c) 電流密度(CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO)

表2. 50% CH₄-50% CO₂混合ガスのドライリフォーミングの水素生成速度 ($f(\text{H}_2)$) と CO生成速度 ($f(\text{CO})$) 及び50 ml/minの出口ガス流量で規格化した水素生成速度

Cell	Metal catalyst		Temp. (°C)	Flow rate of outlet gas (ml/min)	$f(\text{H}_2)$ (ml/min)	$f(\text{CO})$ (ml/min)	Normalized f value (ml/50 ml outlet gas)	
	Cathode	Anode					H ₂	CO
No. A	Ni	Ni	400	52.4-53.9	0.6-1.6	0.0-1.6	0.5-1.5	0.0-1.5
			500	24.5-57.0	1.2-5.5	1.2-5.0	1.0-7.4	1.1-5.8
No. B	Ru	Ru	400	52.1-53.2	0.5-1.1	0.5-0.9	0.5-1.1	0.4-0.8
			500	55.1-56.7	3.3-4.0	3.3-4.3	2.9-3.7	2.9-3.9
			600	60.4-62.7	9.5-11.1	9.4-12.5	7.9-8.8	7.8-10.0
			700	73.5-83.0	19.7-23.6	20.1-22.1	13.1-14.3	13.3-13.8
			800	84.5-91.7	26.5-30.4	28.0-35.4	15.7-17.5	16.1-19.3
No. 1	Co	Co	400	125.0-149.3	0.0-0.3	0.0-1.3	0.0-0.1	0.0-0.5
			600	145.6-150.0	4.1-7.8	9.0-13.4	1.4-2.6	3.1-4.5
			800	132.7-142.2	27.7-38.7	37.7-43.6	10.1-13.7	13.7-15.3
No. C	Ni	Ru	600	34.6-35.0	0.4	1.3-1.4	0.5	1.9-2.0
			700	39.1-39.9	8.4-10.8	12.0-13.6	10.5-13.6	15.1-17.0
			800	55.5-58.0	21.2-26.3	2.0-25.5	19.0-22.8	1.8-22.0
No. 2	Ni	Co	600	33.7-67.4	10.2-27.7	7.8-21.3	14.8-20.5	10.9-15.8
			800	45.1-56.6	18.2-23.3	18.1-23.1	20.0-20.6	19.6-21.3

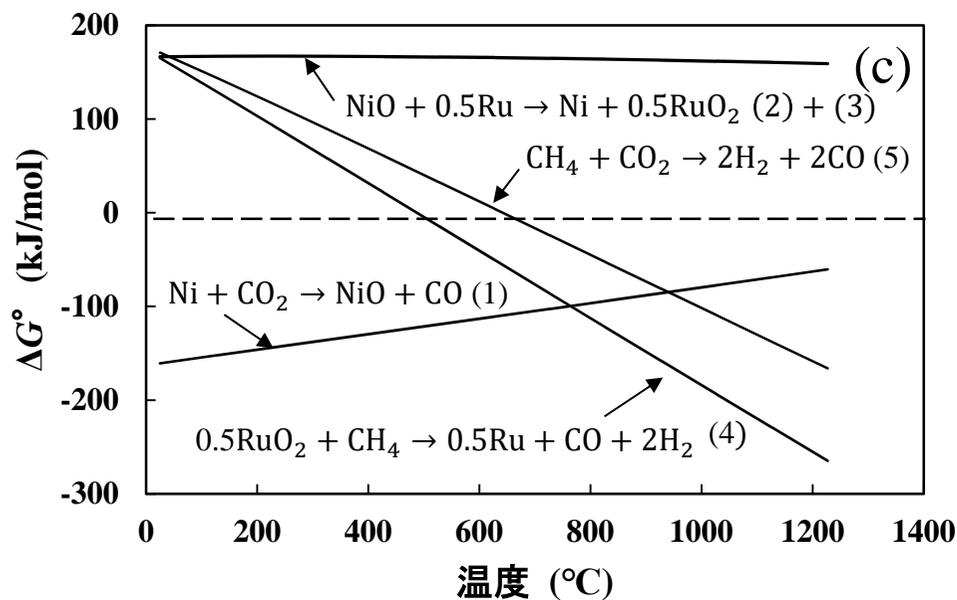
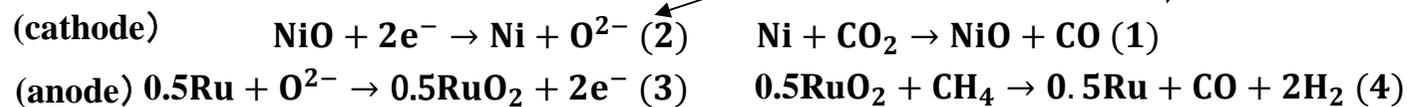
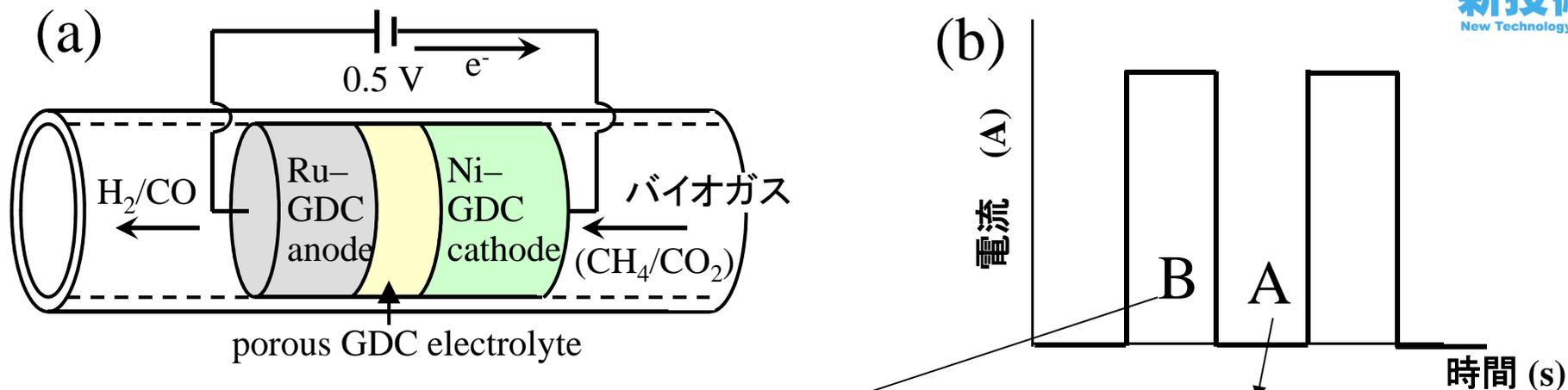


図7 (a) 電気化学反応器と (b) パルス電流法の模式図及び (c) パルス通電法で起きる反応の標準ギブス自由エネルギー変化

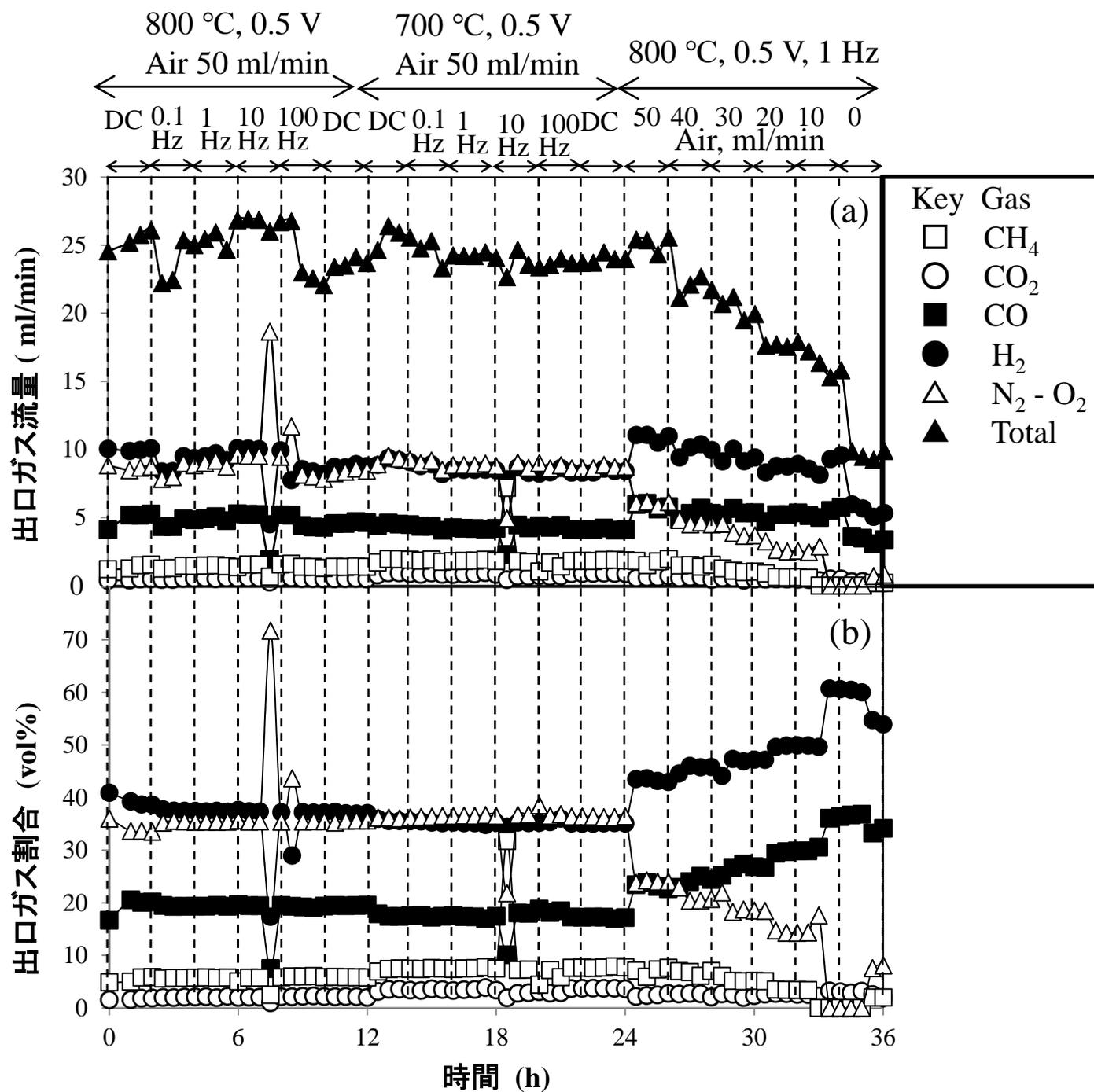


図8 パルス電流法を用いたバイオガスのドライリフォーミングに及ぼす空気添加の影響 ((a) 出口ガス流量、(b) 出口ガス割合)

新技術の特徴・従来技術との比較

- 電気化学反応器の電極材料を安価な材料に置き換えることができ、コストを抑えることができる。
- 空気を添加することで、析出炭素を除去することができ、耐久性が向上し、反応を安定に維持できる。
- わずかな電圧を印可することで、反応を電気化学的に進行させることができ、反応温度を低下させることができる。

想定される用途

- ・ 食物残渣、非食用バイオマス、下水汚泥等から生成する未利用で安価なバイオガスから水素の大量合成が可能となる。
- ・ 温暖化ガスであるメタン、二酸化炭素から水素および一酸化炭素を生成できる。
- ・ 家庭用及び事業用定置型燃料電池、燃料電池車用水素ステーションへ供給する水素燃料としての展開できる。

実用化に向けた課題

- 現在、ラボスケールでメタンの改質反応を促進できることを確認済。しかし、電気化学反応器のスケールアップの点が未解決である。
- 今後、空気の添加割合、反応温度について実験データを取得し、電気化学反応器および反応管の耐久性を実用化に適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- 電気化学反応器の構造設計（セル形状、ガス流路など）、スケールアップ、及び製造が可能な企業の参入が不可欠である。
- バイオマス原料を有する企業、セラミックスセル製造企業、水素ガス活用企業と共同で事業を行うことが有効と考えられる。
- 燃料ガスの製造システム設計（熱、電気、ガスの管理、周辺機器（水素の貯蔵など））が可能な企業の参入が必要である。

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 電気化学反応器、燃料ガスの製造システム及び燃料ガスの製造方法
- ・ 出願番号 : 特願2017-181863
- ・ 公開番号 : 特開2019-56153
- ・ 出願人 : 鹿児島大学
- ・ 発明者 : 平田好洋、鮫島宗一郎、
下之菌太郎

産学連携の経歴

- ・ 2011年度 JST「知的活用促進ハイウェイ」大学特許
価値向上支援試験研究事業、「銅電極付き電気化学
セルを用いるバイオガスからの水素の大量合成」
- ・ 2013年度 JST「知的活用促進ハイウェイ」大学特許
価値向上支援試験研究、「バイオガス改質の一酸化
炭素と水蒸気の反応を利用した高純度水素の大量
製造」
- ・ 2014年度 JST「スーパーハイウェイ事業」 「バイオ
ガス改質プロセスを利用した水素ガスの製造」
- ・ 2015年度 JST「マッチングプランナープログラム、探
索試験」 「セラミックス多孔体を用いた水素と二酸化
炭素の高温分離」

お問い合わせ先

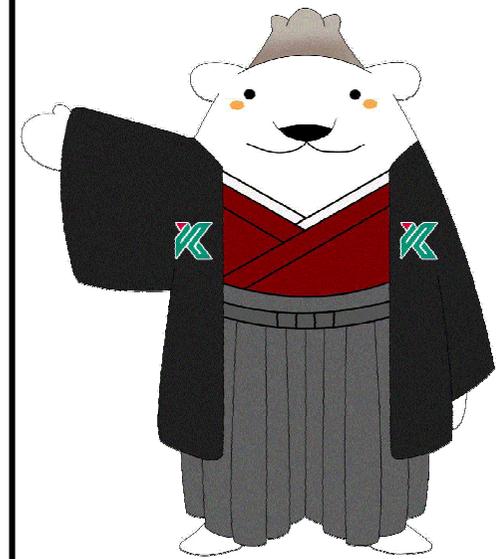
鹿児島大学 産学・地域共創センター
知的財産・リスクマネジメント部門

〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40

TEL: 099-285-3878

FAX: 099-285-3886

E-Mail: tizai@kuas.kagoshima-u.ac.jp



鹿児島大学公式マスコットキャラクター

