別海エネルギー自立型実証研究施設 稼働データ集

平成20年3月

独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所

はじめに

近年、石油など化石資源の枯渇や価格高騰による様々な工業原料や燃料の供給不安の問題が懸 念されているとともに、化石資源のエネルギー変換に伴い排出される温室効果ガスによる地球温 暖化の問題がある中で、クリーンエネルギーである水素と発電効率が高く熱供給も可能な燃料電 池は次世代のエネルギー供給システムとして期待されている。また、国内においてはバイオマス・ ニッポン総合戦略が推進されており、北海道を代表とする酪農地域で発生する家畜ふん尿はカー ボンニュートラルなエネルギー源として注目されている。特に嫌気性発酵により産出するバイオ ガスはメタン資源として有望であり、多くの地域でバイオガス或いは精製したメタンガスを活用 した様々なエネルギー利用に関する取り組みが行われている。

独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所では、平成 15 年度に別海資源循環試験施設(バイオ ガスプラント)に隣接して設置したエネルギー地域自立型実証研究施設において 2003 年度~ 2005 年度に特別研究「地球温暖化対策に資するエネルギー地域自立型実証研究」を実施し、バイ オガスから水素とベンゼン等の芳香族化合物を生成し、この水素を有機ハイドライドとして貯蔵 し、さらに有機ハイドライドから水素を再生して燃料電池発電を行う一連のプロセス技術の実証 試験を行ってきた。また、2006 年度~2007 年度には重点プロジェクト研究の個別課題として「バ イオマス起源生成物の地域有効利用技術開発」を実施し、主にバイオガス由来のベンゼンの応用 性改善を目的としたベンゼン水素化実験を行ってきた。

本データ集は平成19年度までに実施してきた実証試験の結果を、前処理設備、直接改質設備、 水蒸気改質設備、水添(水素化)設備、脱水素設備、燃料電池システム毎に再整理したものであ り、水素・燃料電池関連分野のみならずエネルギー・化学産業など様々な分野において活用して 頂けることを望むところである。また今後は、取得したデータにもとづいた酪農村地域における 水素エネルギー利用の社会システムの提案等について関連研究の醸成を図り、追加報告を計画し ている。

別海エネルギー自立型実証研究施設 稼働データ集

目次

はじめに

1. 実証プラントの概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1
2. 前処理設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
2.1. 前処理設備の概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
2.1.1. 原料となるバイオガスの成分	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3
2.1.2. 前処理設備	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
2.2. 各物質のエンタルピー及びエクセルギーの算出方法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4
2.3. 前処理設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	5
2.3.1. バイオガス 200Nm³/d 使用時	•	•	•	•	•	•	•	•	•	5
2.3.2. バイオガス 400Nm³/d 使用時	•	•	•	•	•	•	•	•	•	5
2.3.3. 物質収支とエネルギー収支	•	•	•	•	•	•	•	•	•	5
2.4. まとめ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	6
3 メタン直接改質設備の接触データ										19
 3. メノンで直接改員設備の(報告) 3.1 メタン直接改質設備の(概要) 										12
3.1. メタン直接改質反応										12
3.1.1. アノン 直接改員反応 3.1.9 メタン直接改質設備										12
3.1.2. ハテン 巨波以負取痛	•				•	•	•		•	15
3.2. アノン 直接改員取補の稼働/ ク 3.9.1 直接改質契の立ち上げ	•				•	•	•		•	15
3.2.1. 世接成員部の立ち上げ	•				•	•	•		•	15
3.2.2. 足市稼働時(採加小茶 970) 3.9.3 直接改質哭の立ち上げ方法の改自	•				•	•	•		•	10
3.2.5. 世接成員部の立ち上げ方伝の成長 3.9.4 水素フラッシングの実施(添加水素 0%)										15 91
3.2.4. ホティノノンシノジス池 (秋加水宗 370) 3.9.5 生成物に及ぼす添加水麦の影響 (添加水麦 7~9%)				•	•		•	•		21 93
3.2.6. 生成物に及ぼす熱が広気やく、いかん、ネイ 5.6	•				•		•			20 24
327 バイオガスを増量した稼働試験		•			•	•	•	•		24
3.2.1. / m A X X と 4 重 し に 秋 南 K 秋 3.2.8 物 哲 収 支 と エ ネ ル ギ ー 収 支	•				•		•			20 97
3.3. まとめ	•				•		•			21
										20
4. 水蒸気改質設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	31
4.1. 水蒸気改質設備の概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	31
4.1.1. 水蒸気改質反応	•	•	•	•	•	•	•	•	•	31
4.1.2. 水蒸気改質設備	•	•	•	•	•	•	•	•	•	31

4.2. 水蒸気改質設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	33
4.2.1. 精製メタン使用時	•	•	•	•	•	•	•	•	•	33
4.2.2. 直接改質分離ガス使用時	•	•	•	•	•	•	•	•	•	33
4.2.3. 物質収支とエネルギー収支	•	•	•	•	•	•	•	•	•	34
4.3. まとめ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	39
5.水添設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	41
5.1. 水添設備の概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	41
5.1.1. Wet-dry 多相式水添反応	•	•	•	•	•	•	•	•	•	41
5.1.2. Wet-dry 多相式水添設備	•	•	•	•	•	•	•	•	•	42
5.2. 水添設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	44
5.2.1. 転化率の算出方法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	44
5.2.2. 物質収支の算出方法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	44
5.2.3. 熱収支の算出方法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	45
5.2.4. エネルギー効率の算出方法	•	•	•	•	•	•	•	•	•	46
5.2.5. 有機ハイドライド生成プロセス制御方式	•	•	•	•	•	•	•	•	•	47
5.2.6. Wet-dry 多相式反応器の単独運転	•	•	•	•	•	•	•	•	•	48
5.2.7. Wet-dry 多相式反応器と固定床反応器の連結運転	•	•	•	•	•	•	•	•	•	50
5.2.8. エネルギー効率	•	•	•	•	•	•	•	•	•	52
5.2.9. エンタルピー及びエクセルギー評価	•	•	•	•	•	•	•	•	•	53
5.3. まとめ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	56
6. 脱水素設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	57
6.1. 脱水素・燃料電池設備の概要	•	•	•	•	•	•	•	•	•	57
6.1.1. Wet-dry 多相式脱水素反応	•	•	•	•	•	•	•	•	•	57
6.1.2. Wet-dry 多相式脱水素設備	•	•	•	•	•	•	•	•	•	58
6.1.3. TSA 水素精製装置・燃料電池システム	•	•	•	•	•	•	•	•	•	61
6.2. 脱水素設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	61
6.2.1. 転化率に及ぼす触媒加熱温度の影響	•	•	•	•	•	•	•	•	•	61
6.2.2. エネルギー効率	•	•	•	•	•	•	•	•	•	63
6.3. 燃料電池設備の稼働データ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	65
6.3.1. 一般家庭と酪農施設を模擬した発電試験	•	•	•	•	•	•	•	•	•	65
6.3.2. 水素供給設備及び燃料電池システムのエネルギー効	率	•	•	•	•	•	•	•	•	69
6.4. エンタルピー及びエクセルギー評価	•	•	•	•	•	•	•	•	•	71
6.5. まとめ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	73

7. ベンゼン水素化試験における設備稼働データ	•••••	75
7.1. ベンゼン水素化試験実施の背景		75
7.2. 水素化設備の概要		76
7.2.1. ベンゼン水素化の原理		76
7.2.2. 水素化設備の概要		76
7.2.3. 試験条件の設定		78
7.3. ベンゼン水素化試験の稼働データ		79
7.3.1. ベンゼン水素化反応の物質収支と転化率算出		79
7.3.2. ベンゼン水素化反応		79
7.3.3. 固定床を連結したベンゼン水素化反応		80
7.3.4. ベンゼン水素化反応の熱収支とエネルギー効率		82
7.3.5. 微量不純物分析		84
7.4. 生成シクロヘキサンのフィージビリティ		87
7.4.1. 既存燃料への混合利用		87
7.4.2. 有機ハイドライドとしての利用する場合		87
7.5. まとめ		89

1. 実証プラントの概要

別海エネルギー地域自立型実証研究施設(以下、実証プラントと記す)は、北海道野付郡別海町内の(独)土木研究所寒地土木研究所 別海資源循環試験施設内に平成15年度に設置された。図 -1.1に別海資源循環試験施設の鳥瞰図を示す。

実証プラントは別海資源循環試験施設において産出されるバイオガスを原料として、クリーン エネルギーである水素や芳香族炭化水素の一種で化学基礎原料であるベンゼンを製造する実証試 験を行うプラントIと、生成した水素を芳香族炭化水素の一種であるトルエンに付加してメチル シクロへキサンの状態で貯蔵し、水素の需要時にはメチルシクロへキサンから脱水素して水素を 発生させる実証試験を行うプラントIIとからなる。

図-1.2 にプラントI (バイオガス改質・水素等製造設備)のシステムフロー図を示す。プラントI は主に①バイオガスからメタンを精製する前処理設備、②メタンの脱水素芳香族化反応によって水素とベンゼンを製造する直接改質設備、及び③精製メタンまたは未反応メタンの水蒸気改 質反応によって水素を製造する水蒸気改質設備に分けられる。

また、図-1.3 にプラントⅡ(有機ハイドライド水素貯蔵・供給設備)のシステムフロー図を示 す。プラントⅡは主に④トルエンへの水素付加反応(水添反応)によりメチルシクロへキサンを 生成する水添設備、⑤メチルシクロヘキサンの脱水素反応により水素を発生させる脱水素設備、 及び⑥水素を燃料として発電を行う燃料電池設備に分けられることから、以降はこれらの設備に おける稼働データを紹介する。



図-1.1 別海資源循環試験施設の鳥瞰図



図-1.2 プラントI (バイオガス改質・水素等製造設備) のシステムフロー図



図-1.3 プラントⅡ(有機ハイドライド水素貯蔵・供給設備)のシステムフロー図

2. 前処理設備の稼働データ

2.1. 前処理設備の概要

2.1.1. 原料となるバイオガスの成分

乳牛ふん尿を起源とするバイオガス中には、一般に約 60%のメタンと約 40%の二酸化炭素が含 まれており、その他に酸素、窒素、硫化水素、アンモニア、水蒸気といった成分も含まれている。 表-2.1 に別海資源循環試験施設において産出されるバイオガスの成分を示す。

前処理設備の後工程となる直接改質設備や水蒸気改質設備で用いられる触媒の中には、硫化水 素やメチルメルカプタンといった成分により被毒されて性能劣化を引き起こすものが多いことか らこれらの低減が望まれるものの、成分分析においてはいずれも 0.01ppm 未満となっており、資 源循環試験施設における酸化鉄を用いた乾式脱硫までの過程において充分に硫化水素やメチルメ ルカプタンが低減されていることが示された。

資源循環試験施設において生物脱硫が実施される場合、湿式ガスホルダに空気を注入すること からバイオガス中への酸素、窒素の混入を避けることができず、成分分析においてはいずれも% オーダーの値となった。酸素は直接改質設備で用いられる触媒のうち Mo と反応して MoO₂を生 成し、揮発してしまうため除去する必要がある。また、窒素は前処理設備や直接改質設備におけ るメタン分離膜によるリサイクル過程において、リサイクルメタンの経路内に蓄積してしまう可 能性があるため除去する必要がある。

そこで、湿式ガスホルダへの空気注入を停止し、生物脱硫を行わなかった場合、酸素濃度の分 析値が 0.01%未満となったことから、バイオガスの成分は表-2.1.1 の乾式脱硫(推定値)に示 すような値になったものと考えられる。以後、実証プラントで試験を行う際には、資源循環試験 施設においては生物脱硫を行わず、乾式脱硫のみで脱硫を行うこととした。

成分	単位	生物脱硫+乾式脱硫	乾式脱硫(推定值)
メタン	%	58.0	62.7
二酸化炭素	%	33.4	36.1
酸素	%	1.3	<0.01
窒素	%	6.2	<0.01
硫化水素	ppm	<0.01	<0.01
メチルメルカプタン	ppm	<0.01	<0.01
アンモニア	ppm	<0.01	<0.01
水蒸気	%	1.1	1.2
硫化メチル	%	<0.05	<0.05
一酸化炭素	ppm	<1	<1
硫黄酸化物	ppm	<1	<1
窒素酸化物	ppm	<1	<1
カルボン酸類	ppm	<0.5	<0.5
アミン類	ppm	<0.5	<0.5

表-2.1 別海資源循環試験施設において産出されるバイオガスの成分

前処理設備は、圧縮機、脱硫反応器、脱硫吸収器、脱酸素器、メタン分離膜、気液分離器、熱 交換器などで構成される。図-2.1 に処理設備のフロー図と各装置の概要を示す。

ガス中に約 60%含まれるメタンを純度 99%以上に精製するため、バイオガスのもう一つの主 成分で約 40%含まれる二酸化炭素と、微量成分である酸素、窒素、硫化水素、メチルメルカプタ ン、アンモニア、水蒸気を除去する機能を有する。また、当該設備のバイオガス処理能力は 200 ~500Nm³/d となっている。

バイオガスプラントにおいて確実に生物脱硫(空気注入)が行われず、乾式脱硫のみによって 充分に脱硫処理が行われていれば、脱硫反応器、脱硫吸収器、脱酸素器を稼働させる必要は無く、 エネルギー効率は向上するが、これらの機器はバックアップ設備として設置する必要がある。

2.2. 各物質のエンタルピー及びエクセルギーの算出方法 1)2)

各物質のエンタルピーH は式(1)より算出される。

$$H = H_{\rm C} + H_{\rm T}$$
 (1)
ここで $H_{\rm C}$ は化学エンタルピー、 $H_{\rm T}$ は熱エンタルピーであり、(2)、(3)式で求められる。

$$H_C = \sum n_i h^0{}_i \tag{2}$$

$$H_{T} = \sum n_{i} \int_{T_{0}}^{T} C_{P_{i}}^{0} dT$$
(3)

また、各物質のエクセルギーEは式(4)より算出される¹⁾²⁾。

$$E = H - H_0 - T_0(S - S_0) = \varepsilon_c + \varepsilon_T + \varepsilon_P + \varepsilon_M$$
(4)

ここで ϵ_c , ϵ_T , ϵ_P , ϵ_M はそれぞれ化学、熱、圧力、混合のエクセルギーであり、(5)-(8)式より算出される。

$$\varepsilon_{\rm c} = \Sigma \ n_i \ \varepsilon_i^0 \tag{5}$$

$$\varepsilon_{\rm T} = (\Sigma \ n_i C_{P,i}) \{ T - T_0 - T_0 \ln (T/T_0) \}$$
(6)

$$\epsilon_{\rm P} = (\Sigma \ n_i) RT_0 \ln \{ \Sigma (p_i/p_0) \}$$
(7)

- $\varepsilon_{\mathrm{M}} = RT_0 \ \Sigma \left[n_i \ln \left\{ n_i / \Sigma \ n_i \right\} \right]$ (8)
- ※ n; モル、i; 成分、0; 標準状態、 ε⁰; 標準化学エクセルギー、Cp; 平均熱容量、
 p; 圧力、T; 温度

2.3. 前処理設備の稼働データ

2.3.1. バイオガス 200Nm³/d 使用時

原料としてバイオガスを 200Nm³/d 使用した時の前処理設備の DCS (Distributed Control System;分散型制御システム) 監視画面を図-2.2 に、原料バイオガス及び精製メタンそれぞれ の流量と濃度の時間推移を図-2.3 に示す。原料バイオガスを 8.3Nm³/h (200Nm³/d) 流通させ た時の精製バイオガスの流量は、流通開始後は安定しなかったが、約 10h 経過後には 4.5Nm³/h (108Nm³/d) を安定して産出した。また、CH4 濃度と CO₂ 濃度は、原料バイオガスにおいては それぞれ約 60%と約 40%で大きな変化は無く、精製メタンの CH4 濃度は分析開始直後からほぼ 100%を示し、CO₂ 濃度は分析開始直後からほぼ 0%を示した。

2.3.2. バイオガス 400Nm³/d 使用時

原料バイオガスを 400Nm³/d 使用した時の前処理設備の DCS 監視画面を図-2.4 に、原料バイ オガス及び精製メタンそれぞれの流量と濃度の時間推移を図-2.5 に示す。原料バイオガスを 17.0Nm³/h (400Nm³/d) 流通させた時の精製バイオガスの流量は、バイオガス 200Nm³/d 使用 時と同様に流通開始後は安定しなかったが、約 10h 経過後には 9.0Nm³/h (216Nm³/d) を安定し て産出した。また、CH4濃度と CO2濃度も、バイオガス 200Nm³/d 使用時と同様に原料バイオガ スにおいてはそれぞれ約 60%と約 40%で大きな変化は無く、精製メタンの CH4濃度は分析開始 直後からほぼ 100%を示し、CO2濃度は分析開始直後からほぼ 0%を示した。

2.3.3. 物質収支とエネルギー収支

前処理設備にバイオガスを 200Nm³/d 導入した場合の物質収支とエネルギー収支を纏めた稼働 データを表-2.1 に示す。表中では、各機器に入出力する物質の流量、温度、圧力といった条件 の他、物質の成分比、エンタルピー量、及びエクセルギー量を記した。バイオガスを 200Nm³/d 使用した場合、108Nm³/d のメタンガスを精製することができたが、このとき外部から 990MJ/d (27.5kWh/d)の電気を供給する必要がある。したがって、精製メタンを 1Nm³生産する時に必 要な原料バイオガスは 1.85 Nm³で、必要な電力量は 9.17MJ となった。このとき系統電力より 電気を供給する場合の CO₂排出量は 1.76kg-CO₂ となった。

図-2.6 に前処理設備のエンタルピーフローを示すが、入力側をバイオガスと電気、出力側を 精製メタンと回収オフガスとしたときのエンタルピー効率は81.3%となり、圧縮機、脱硫反応器、 脱硫吸収器及び脱酸素器における排熱が比較的大きい。また、電気の全体消費量の50%以上を脱 硫反応器、脱硫吸収器及び脱酸素器で消費しており、2.1.2.で述べたようにこれらの反応器を通常 は稼働させないような運用も考えられる。

図-2.7 には前処理設備のエクセルギーフローを示すが、エクセルギー効率は82.7%となった。 また、脱硫反応器、脱硫吸収器及び脱酸素器におけるエクセルギー損失が比較的大きいことがわ かる。圧縮機や一部の熱交換器からの排熱は冷却水により回収されたものであるが、脱硫反応器、 脱硫吸収器及び脱酸素器からの排熱は反応器表面からの放射熱であることから、損失を低減する 対策としては断熱を強化することが上げられる。

表・2.2 に精製メタンを 1Nm³生産する時の諸数量を記したが、必要な電力をバイオガス発電に より供給した場合、精製メタンを 1Nm³生産する時に必要なバイオガスの総量は 3.37 Nm³で、 排出される CO₂はカーボンニュートラル原理により 0 にすることができる。このときのエンタル ピー効率とエクセルギー効率はそれぞれ 79.7%、80.2%となり、バイオガス発電機からの回収熱 を有効活用できれば、比較的高い効率で精製メタンを産出できることがわかった。

2.4. まとめ

バイオガス中には約60%のメタンが含まれており、これを精製すれば天然ガスや都市ガスと同様となり、様々な用途が生まれる。本研究では純度99%以上のメタンを精製するための設備の稼働試験を行い、次のような結果を得た。

- 原料バイオガスを 200Nm³/d 流通させた時、約 10h 経過後には精製バイオガス 108Nm³/d を 安定して産出した。また、精製メタンの CH4 濃度は分析開始直後からほぼ 100%を示し、CO2 濃度は分析開始直後からほぼ 0%を示した。
- 2) 原料バイオガスを 400Nm³/d 流通させた時、約 10h 経過後には精製バイオガス 216Nm³/d を 安定して産出した。また、精製メタンの CH4 濃度は分析開始直後からほぼ 100%を示し、CO2 濃度は分析開始直後からほぼ 0%を示した。
- 3)バイオガスを200Nm³/d 導入した場合の物質収支とエネルギー収支よりエンタルピー量、及びエクセルギー量を算出した。入力側をバイオガスと電気、出力側を精製メタンと回収オフガスとしたときのエンタルピー効率は81.3%となり、エクセルギー効率は82.7%となった。また、脱硫反応器、脱硫吸収器及び脱酸素器におけるエクセルギー損失が比較的大きく、損失を低減する対策としては断熱を強化することが上げられる。

参考文献

- 1) 葛西栄輝、秋山友宏、物質・エネルギー再生の科学と工学、共立出版、2006
- 2) 石田愈、基礎からの熱力学、オーム社、2006



図-2.1 前処理設備のフロー図と各装置の概要



図-2.2 前処理設備の DCS 監視画面 (バイオガス 200Nm³/d 使用時)



図-2.3 原料バイオガス及び精製メタンそれぞれの流量と濃度の時間推移



図-2.4 前処理設備の DCS 監視画面 (バイオガス 400Nm³/d 使用時)



図-2.5 原料バイオガス及び精製メタンそれぞれの流量と濃度の時間推移

	1			法旦		<u>ъ</u>	FT +						成	分						全	全
機器	No.	I/O	物質	流重	流重	温度	止刀	CH4	CO2	CO	H2	C2H4	C2H6	C6H6	C7H8	C10H8	С	H2O	C11H10	エンタルピー	エクセルギー
				Nm ³ /d	Nm ³ /h	°C	MPa	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/d	MJ/d
パイオカ・ス	B102	Input	パイオカ・ス	200	8.3	25.0	0.00	60.0	40.0											4297	4500
ホルタ゛フ゛ロワー		Input	電気																	11	11
		Output	パイオカ・ス	200	8.3	25.0	0.00	60.0	40.0											4297	4500
圧縮機	K101	Input	パイオガス	200	8.3	25.0	0.00	60.0	40.0											4297	4500
		Input	電気																	182	182
		Output	ハ・イオカ・ス	200	8.3	208.4	0.94	60.0	40.0											4364	4567
熱交換器	K101	Input	ハ・イオカ・ス	200	8.3	208.4	0.94	60.0	40.0											4364	4567
		Output	ハイオカンス	200	8.3	127.0	0.94	60.0	40.0											4332	4556
熱交換器	E101	Input	ハイオカ・ス	200	8.3	127.0	0.94	60.0	40.0											4332	4556
		Output	ハイオカス	200	8.3	139.0	0.94	60.0	40.0											4337	4558
脱硫反応器	R101	Input	ハイオカ・ス	200	8.3	139.0	0.94	60.0	40.0											4337	4558
		Input	電気						10.0											118	118
	5400	Output	<u> </u>	200	8.3	224.0	0.94	60.0	40.0											4370	4570
脫硫吸収器	R102	Input	ハ17カス	200	8.3	224.0	0.94	60.0	40.0											4370	4570
		Input	电风	200	0.0	222.0	0.04	<u> </u>	40.0											326	326
마시 포슈 크는 무무	D102	Output	N 111X	200	0.3	232.0	0.94	60.0	40.0											4373	4572
肮酸素菇	RIU3	Input	ハ14カス	200	0.3	232.0	0.94	60.0	40.0											43/3	4572
		Input	电风 パイナカ・7	200	0.2	227.0	0.04	60.0	40.0									-		0/ /271	07 4571
劫六悔哭	E101	Junut	N 11/1 A	200	0.0	227.0	0.94	60.0	40.0											4371	4571
派又沃布	LIUI	Output	パイオカッス	200	83	216.1	0.94	60.0	40.0											4367	4569
埶交換哭	E102	Input	バイオカンス	200	8.3	216.1	0.04	60.0	40.0											4367	4569
	2102	Output	バイオカニス	200	8.3	9.5	0.50	60.0	40.0											4292	4539
圧縮機	K102	Input	パイオカニス	200	8.3	9.5	0.50	60.0	40.0											4292	4539
10.00		Input	電気																	51	51
		Output	バイオガス	200	8.3	44.5	0.76	60.0	40.0											4303	4547
熱交換器	E103	Input	パイオガス	200	8.3	44.5	0.76	60.0	40.0											4303	4547
		Input	メタン	9	0.4	25.0	0.76	56.5	43.5		1		1							182	193
		Output	ハ・イオカ・ス	209	8.7	25.0	0.76	59.8	40.2											4479	4740
メタン分離膜	M101	Input	パイオカ・ス	209	8.7	25.0	0.76	59.8	40.2											4479	4740
		Output	メタン	108	4.5	25.0	0.76	100												3869	4026
		Output	CO2	101	4.2	25.0	0.05	16.8	83.2											610	706
圧縮機	K103	Input	CO2	101	4.2	25.0	0.05	16.8	83.2											610	706
		Input	電気																	215	215
		Output	CO2	101	4.2	156.1	0.76	16.8	83.2											634	729
熱交換器	E104	Input	CO2	101	4.2	156.1	0.76	16.8	83.2									<u> </u>		634	729
		Output	CO2	101	4.2	25.0	0.76	16.8	83.2											610	725
メタン分離膜	M102	Input	CO2	101	4.2	25.0	0.76	16.8	83.2											610	725
		Output	メタン	9	0.4	25.0	0.76	56.5	43.5											182	193
		Output	オフガス	92	3.8	25.0	0.05	13.0	87.0											428	515

表-2.1 前処理設備の稼働データ

表-2.2 精製メタンを 1Nm³生産する時の諸数量

・系統電力を使用する場合	î		備考
原料バイオガス量	1.85	Nm ³	
必要な電力量	9.17	MJ	
	2.55	kWh	
CO₂排出量	1.76	kg-CO ₂	火力平均排出係数0.69kg-CO ₂ /kWhより
エンタルピー効率	81.3	%	回収したオフガスを含む
エクセルギー効率	82.7	%	回収したオフガスを含む

・バイオガス発電電力を使	用する場合	A	備考
原料バイオガス量	1.85	Nm ³	
必要な電力量	9.17	MJ	
	2.55	kWh	
発電用バイオガス量	1.52	Nm ³	バイオガスの燃焼熱21.5MJ/Nm ³ (LHV)より
総必要バイオガス量	3.37	Nm ³	
エンタルピー効率	79.7	%	回収したオフガスと発電機の回収熱を含む
エクセルギー効率	80.2	%	回収したオフガスと発電機の回収熱を含む



図-2.6 前処理設備のエンタルピーフロー



図-2.7 前処理設備のエクセルギーフロー

3. メタン直接改質設備の稼働データ

3.1. メタン直接改質設備の概要

3.1.1. メタン直接改質反応

メタン直接改質反応とは、触媒反応によりメタンから水素を取り出すと同時にベンゼン、ナフ タレン、トルエンなどの芳香族炭化水素を合成するメタンの脱水素芳香族化反応のことを言う。 本研究ではメタン資源としてバイオガスを活用してきたが、当然のことながら天然ガスやメタン ハイドレートなどの利用も可能であり、この技術は燃料電池などを利用する水素エネルギー社会 の形成や石油化学工業における原料供給ルートの多様化に向けて注目されている^{1) 2)}。図 3.1 に メタン脱水素芳香族化反応の模式図を示すが、主反応は(1)式に記すようなメタンから水素とベン ゼンが生成するものである。

触媒には数 mass%の Mo が担持された ZSM-5 型のゼオライト触媒を用いており、その反応の メカニズムは、まずゼオライトの細孔中の Mo 触媒種においてメタンが脱水素されて水素が生成 し、同時に生じた活性メチレン種(CH₂等)が縮合して芳香族化し、ベンゼンが生成するというも のである。また、ZSM-5 型ゼオライトの細孔径は約 5.5 Åであり、ベンゼンの分子サイズとほぼ 同じであることがベンゼン生成の選択率が高い理由である。しかしながら、メタンや生成した炭 化水素が分解して生成した炭素が触媒内へ蓄積するコーキング (coking) が起きると、Mo 触媒 種の活性を低下させるとともに、ゼオライトの細孔を閉塞するため芳香族化が抑制される ^{3) 4)}。

(1)

 $6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$

そこでコーキングを抑制するために原料メタンに対して微量の CO₂や水素を添加すると、触媒の活性を長時間安定して維持することが明らかにされている ^{5) 6)}。特に水素の添加は、生成した水素を循環させて供給できること、炭素と水素が反応してメタンが生成して未反応メタンと同様に扱えることから分離プロセスを単純化することができるので、本研究では原料メタンに 7~9%の水素を添加するプロセスを試験してきた。



図 3.1 メタン脱水素芳香族化反応の模式図

メタン直接改質設備は、直接改質器、クエンチポット、芳香族吸収塔、蒸留塔、オレフィン除 去器、圧縮機、メタン分離膜、気液分離器、熱交換器などで構成される。図-3.1 に設備のフロ 一図と各装置の概要を示す。

直接改質器では、反応管に 7.5~15.0kg の 6%Mo/ZSM-5 ゼオライト触媒を充填し、蓄熱式バ ーナーにより 750℃に均一加熱している。表 3.1 に本研究で使用した 6%Mo/ZSM-5 ゼオライト触 媒の仕様を示す。蓄熱式バーナーはオフガスを燃料とすることも可能である。メタンの脱水素芳 香族化反応により水素とベンゼンが生成するが、副反応によりナフタレン (C₁₀H₈)、トルエン

 (C_7H_8) といった芳香族炭化水素や、エタン (C_2H_6) 、エチレン (C_2H_4) といった炭化水素が生成する。

クエンチポットと芳香族吸収塔では、直接改質出ロガスをαメチルナフタレン(C₁₁H₁₀)の噴 霧により冷却し、液化した芳香族を回収するとともに、塔頂から水素と未反応メタン、C₂H₆、C₂H₄ を分離する。また、生成したベンゼンを回収するため、芳香族を吸収した C₁₁H₁₀を塔底部から蒸 留塔に移送する。

蒸留塔では、芳香族を吸収した C₁₁H₁₀を加熱してベンゼンを蒸留し、塔頂部からベンゼンを分離する。分離したベンゼンの一部は蒸留塔にリフラックスし、運転の安定化を図っている。また、 ベンゼン除去後の C₁₁H₁₀ は塔底部からクエンチポットと芳香族吸収塔に移送し、循環させている。

活性炭の吸着剤を充填したオレフィン除去器において C₂H₄ などのオレフィンを除去した後、 ポリイミド中空糸膜からなるメタン分離膜では、水素と未反応メタンからなる混合ガスからメタ ンを分離し、分離したメタンをリサイクルして直接改質器に再度供給している。これにより見掛 けの転化率を向上させている。また、メタンを分離した後の混合ガスには 50%以上のメタンが含 まれているので、さらに多くの水素を製造するため水蒸気改質設備に導入している。

	, , , , = = =							
触媒(サイズ)	旧 M 社製ペレット	S 社製トリローブ	新 M 社製ペレット					
特性	$(\phi 5 \text{mm} imes 10 \text{mm})$	(ϕ 1.6mm $ imes$ 3mm)	$(\phi 5 \text{mm} imes 10 \text{mm})$					
嵩比重(g/cm ³)	0.58	0.54	0.63					
バインダー量(%)	17.5	10.0	17.5					
比表面積(m²/g)	254	263	247					
細孔容積(ml/g)	0.408	0.450	0.398					
細孔分布	1.4 (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (0,0) (1,0)	140 1000 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	1.40 (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0) (0					

表 3.1 本研究で使用した 6%Mo/ZSM-5 ゼオライト触媒の仕様



図-3.1 メタン直接改質設備のフロー図と各装置の概要

14

3.2. メタン直接改質設備の稼働データ

3.2.1. 直接改質器の立ち上げ

バーナー加熱による直接改質器の立ち上げは、まず反応器に N₂ ガスを流通させながら 650℃ま で 2h で昇温した後、CH₄ を 4.5Nm³/h 流通させて 650℃×1h の賦活処理を行った。賦活処理と は触媒に担持された Mo を炭化して触媒活性種である Mo₂C を生成させる処理のことである。賦 活処理後、750℃まで 0.5h で昇温した後、改質反応を開始した。図-3.2 に直接改質器の昇温お よびガス供給パターンを示した。なお、改質器の終了操作時には触媒の抜出しが容易に行えるよ うに、反応管に空気を送り込んで触媒上のコークを燃焼除去した。このとき反応管の温度は 900℃ 以上になることもある。

図-3.3 に直接改質器の DCS 監視画面を示したが、直接改質炉では触媒が充填されているゾーンの反応管内温度 TR-R201A1-1~3、TR-R201A2-1~3、TR-R201A3-1~3 が 750℃になるように制御している。

図-3.4 に直接改質炉の反応管内温度を示した。650℃×1h の賦活処理時の温度が安定してい ないのは、室温から急速昇温した直後であることと、1h では保持時間が短く不充分であること、 そして、CH4 を流通させたときに吸熱反応が急激に起きるためである。また、750℃の改質反応 時の温度安定性は良好であり、±5℃の範囲で制御できていた。なお、改質開始から約 50h 後に 加熱バーナーの一時的な不調による反応管内温度の低下が生じたが、加熱再開後 2h 程度で 750℃ に戻り、以後温度安定性は良好であった。





図-3.3 直接改質器の DCS 監視画面





原料として精製メタンを 4.5Nm³/h 導入し、循環比 4.2 でメタンを循環流通させ、コーキング 抑制のために水素を 9vol%添加した時の直接改質設備の DCS 監視画面を図-3.5 に、原料ガス及 び改質ガスそれぞれの流量と濃度の時間推移を図-3.6 に示す。原料ガス流量は約 21Nm³/h で、 改質ガス流量は約 21.5Nm³/h で推移している。改質ガスが芳香族吸収塔を通過する過程で生成し た芳香族類が取り除かれているので、改質ガス流量は主に原料メタンが水素に転化した分だけ増 加している。そのため、原料ガス中の水素濃度はほぼ 9%であるのに対して、改質ガス中の水素 濃度は約 13%で推移している。

図-3.7 に水素及び芳香族類の流量・生成速度の時間推移を示す。改質ガス中の水素流量は測 定開始以降約 5200nmol/g-zeolite/s(約 2.8 Nm³/h) でほぼ安定した。改質ガス中の水素流量に は原料メタンに添加した水素約 1.9 Nm³/h が含まれているので、水素生成速度としては約 1600nmol/g-zeolite/s(約 0.9Nm³/h) となった。一方、60h 経過後には改質ガス中の水素流量と 水素生成速度はいずれも徐々に低下した。また、ベンゼン生成速度は測定開始直後約 250nmol/g-zeolite/s(約 475g/h) を示したが、時間経過とともに生成速度は低下し、100h 後に は 75nmol/g-zeolite/s(約 142g/h) まで低下し、コーキングによるゼオライト触媒の細孔閉塞の 影響が示唆された。

本試験ではナフタレンとトルエンの生成も確認された。特にナフタレンは測定開始直後には約 100nmol/g-zeolite/s(約 300g/h)と高い生成速度を示したが、10h 経過後には 5nmol/g-zeolite/s (約 15g/h)まで低下し、80h 経過後には検出されなくなった。トルエンについては測定開始直 後から約 1.2nmol/g-zeolite/s(約 2.6g/h)程度で高い生成速度を示すことは無かったが、ナフタ レンと同様に 80h 経過後には検出されなくなったことから、いずれもコーキングによるゼオライ ト触媒の細孔閉塞の影響が示唆された。また、ナフタレンの過大な生成はゼオライト細孔への滞 留とその分解炭素によるコーキングによって細孔閉塞が促されることが知られていることから、 さらに長時間の改質を行うためには、ナフタレン生成の緩和や触媒再生などの対策をとる必要が あると考えられる。

なお、改質開始から約 50h 後にベンゼン生成速度の乱れが認められたが、これは 3.2.1.で述べ たように加熱バーナーの一時的な不調による反応管内温度の低下が原因である。加熱再開後 2h 程度で定常運転状態に戻り、ベンゼン生成速度も回復した。また、ベンゼン生成速度の低下傾向 は加熱バーナーの不調以前と大きく変化することなく、一時的な反応管内温度の低下による悪影 響は認められなかった。

17



図-3.5 直接改質設備の DCS 監視画面(添加水素 9%時)



図-3.6 原料ガス及び改質ガスそれぞれの流量と濃度の時間推移



図-3.7 水素及び芳香族類の流量・生成速度の時間推移

3.2.3. 直接改質器の立ち上げ方法の改良

直接改質器の昇温およびガス供給を図-3.2 に示すようなパターンで行った結果、改質開始当 初から時間経過に伴うベンゼン生成速度の低下が認められたことから、改質器の立ち上げ時から 改質初期におけるコーキングや顕著なナフタレン生成を抑制するため、図-3.8 に示すようなパ ターンで直接改質器の昇温およびガス供給を行った。バーナー加熱による直接改質器の立ち上げ は、まず反応器に N₂ ガスを流通させながら 550℃まで 2h で昇温した後、CH₄ を 1.5Nm³/h、 H₂ を 3Nm³/h 流通させながら 700℃まで 0.5h で昇温し、700℃×2h の賦活処理を行った。その 後、CH₄ を 4.5Nm³/h、循環比 4.2、添加水素 9%で流通させながら 750℃まで 0.5h で昇温した 後、1h 毎に純水素による水素フラッシング前処理を実施した。

賦活処理の際の供給ガスを CH4 と H2 の混合ガスとしたのは、Mo の炭化による Mo2C 生成を 緩やかに行うためであり、同時に起こり得るコーク生成を極力抑制するためである。また、水素 フラッシング前処理を行ったのは、CH4 流通下で生じたコークを除去することと、生成したナフ タレンが細孔内に滞って細孔を閉塞しないようにその生成量を抑制するためである。さらに、直 接改質反応時においても 24h 毎に 1h の水素フラッシング再生を行い、触媒中のコーク除去を行 った。

図-3.9 に直接改質炉の反応管内温度を示した。水素フラッシング前処理時の温度が安定して いないのは、吸熱反応である脱水素芳香族化反応が停止し、流通させた H_2 とコーキング要因で ある C が結合して CH_4 を生成する時に発熱反応となるためである。水素フラッシング再生時に も同様の現象が認められ、Cが除去されていることが示唆された。

なお、改質器の終了操作時には触媒の抜出しが容易に行えるように、反応管に空気を送り込ん で触媒上のコークを燃焼除去したため、このとき反応管の温度は 900℃以上を示した。





図-3.9 直接改質炉の反応管内温度

3.2.4. 水素フラッシングの実施(添加水素 9%)

改質時は精製メタンを 4.5Nm³/h 導入し、循環比 4.2 でメタンを循環流通させ、水素を 9vol% 添加し、水素フラッシング時は 20Nm³/h の水素を循環供給した時の原料ガス及び改質ガスそれ ぞれの流量と濃度の時間推移を図-3.10 に示す。原料ガス流量は約 21Nm³/h で、改質ガス流量 は約 21.5Nm³/h で推移している。また、原料ガス中の水素濃度はほぼ 9%、改質ガス中の水素濃 度は約 13%で推移しており、3.2.2.の定常稼働時と同様であった。一方、水素フラッシング時は ガスの切換による流量の乱れが認められたが、1~2h で流量は安定した。

図-3.11 に水素及び芳香族類の流量・生成速度の時間推移を示す。改質ガス中の水素流量は測 定開始以降約 5500nmol/g-zeolite/s (約 3.0 Nm³/h) でほぼ安定した。改質ガス中の水素流量に は原料メタンに添加した水素約 1.9 Nm³/h が含まれているので、水素生成速度としては約 2200nmol/g-zeolite/s (約 1.1Nm³/h) となった。一方、改質ガス中の水素流量と水素生成速度は いずれも徐々に低下したが、3.2.2.の定常稼働時ほど顕著ではなかった。また、ベンゼン生成速度 は測定開始直後約 250nmol/g-zeolite/s (約 475g/h) を示し、約 200nmol/g-zeolite/s との間で推 移したが、100h 後においても約 200nmol/g-zeolite/s を維持しており、水素フラッシングの効果 が認められた。すなわち、水素フラッシング再生によって触媒細孔や Mo2C 粒子上に生成したコ ークが安定化しないうちに除去され、水素とベンゼンの生成に必要な Mo2C 粒子の活性を維持で きたことや、特にベンゼンが通過できるような細孔径(約 5.4Å)を確保できたためであると考 えられる。

本試験ではナフタレンとトルエンの生成も確認されたが、ナフタレンは測定開始直後では約 25nmol/g-zeolite/s(約75g/h)を示し、10h 経過後には 5nmol/g-zeolite/s(約15g/h)まで低下 したものの、試験中は検出され続けた。トルエンには測定開始直後から約1.5nmol/g-zeolite/s(約 3.4g/h)程度で高い生成速度を示すことは無く、ナフタレンと同様に試験中は検出され続けた。 これは水素フラッシング前処理を行うことによってコーキングと過剰なナフタレン生成を抑制で きたことや、細孔や Mo 粒子上に生成したコークが適宜除去され、反応が安定した後の生成物の 流通を妨げなかったことによると考えられる。



図-3.10 原料ガス及び改質ガスそれぞれの流量と濃度の時間推移(水素フラッシング実施時)



図-3.11 水素及び芳香族類の流量・生成速度の時間推移(水素フラッシング実施時)

3.2.5. 生成物に及ぼす添加水素の影響(添加水素 7~9%)

前述したように、コーキングを抑制するためには原料メタンに微量の水素を添加すると触媒の 活性を長時間安定して維持することが明らかにされていることから、本研究では原料メタンに7 ~9%の水素の添加を試みている。図-3.12に添加水素7~9%における水素生成速度の時間推移 を示すが、水素生成速度は添加水素7%、8%の場合で時間経過に伴い低下し、添加水素量が少な いほど顕著であった。一方、添加水素9%では50hの試験時間ではほとんど水素生成速度が減少 せず、コーク生成による細孔閉塞が大きく進行していないことが示唆され、さらに改質を継続す るとほぼ同等の生成速度に達すると推察された。

図-3.13 に添加水素 7~9%におけるベンゼン生成速度の時間推移を示すが、ベンゼン生成速 度はいずれの場合も時間経過に伴い低下し、添加水素量が少ないほど顕著であった。また、50h を経過するとほぼ同等のベンゼン生成速度となり、この傾向は水素生成速度にも見られた傾向で あった。

50h の範囲だけでみると、添加水素量が少ないほど水素やベンゼンを多く得られるように見え るが、それと同時にコーキングによる触媒細孔内への炭素の蓄積も顕著となる。したがって、工 業的な連続運転を考えると、水素フラッシングによるコーキング除去・触媒再生工程が必要とな るが、添加水素量が少ないほど水素フラッシングを実施する間隔が短くなり、かつ水素フラッシ ングに要する時間が長くなると考えられる。本研究では設備の運用上、水素フラッシングを頻繁 に行うことが困難であったことから添加水素 9%で 24h 毎に 1h の水素フラッシングを実施して、 触媒活性の低下を抑制してきたが、触媒性能や製造設備の規模、操業体制に応じた添加水素量と 水素フラッシング条件の検討が必要になると言える。



図-3.12 添加水素 7~9%における水素生成速度の時間推移



図-3.13 添加水素 7~9%におけるベンゼン生成速度の時間推移

3.2.6. 生成物に及ぼす触媒種類の影響

本研究で使用した 6%Mo/ZSM-5 ゼオライト触媒の仕様を表 3.1 で示したが、各触媒の特徴と して旧 M 社製ペレット触媒はゼオライト粒子を接合するバインダーの量が 17.5%で、S 社製ト リローブ触媒はバインダー量が 10%となっている。このバインダーはコーキングの基点になると され、比表面積も低下させることから低減した方が望ましい。また、新 M 社製ペレット触媒はバ インダー量が 17.5%であるが、旧 M 社製ペレット触媒とは製造法を変えて多孔質としたもので、 数 10~数 100nm オーダーの孔を増加させている。

図-3.14 に各種触媒の水素生成速度の時間推移を示すが、旧 M 社製触媒とS 社製触媒を比較 した場合、添加水素 7%、50h の運転では大きく違いが認められなかった。また、S 社製触媒と 新 M 社製触媒を比較した場合、添加水素 8%、50h の運転ではいずれの水素生成速度も時間経過 に伴い低下したが、新 M 社製の方が常に高い水素生成速度を示した。

図-3.15 に各種触媒のベンゼン生成速度の時間推移を示すが、旧 M 社製触媒と S 社製触媒を 比較した場合、添加水素 7%、50h の運転では大きく違いは認められず、時間経過に伴うベンゼ ン生成速度の低下傾向も同様であった。また、S 社製触媒と新 M 社製触媒を比較した場合、添加 水素 8%、50h の運転ではいずれのベンゼン生成速度も低下傾向にあったが、新 M 社製の方が緩 やかな低下となっており、多孔質としたことがガスの流通性を良好なものとし、コーキングによ る閉塞を遅延させることによって高い水素生成速度が得られ、ベンゼン生成速度の低下が抑制さ れたものと考えられる。



図-3.14 各種触媒の水素生成速度の時間推移



図-3.15 各種触媒のベンゼン生成速度の時間推移

3.2.7. バイオガスを増量した稼働試験

図-3.1 や図-3.5 に示されるように当該設備は直接改質器を2基有しており、それぞれ触媒を 7.5kg ずつ、最大 15kg を充填しての試験が可能であるが、本試験ではバイオガスを通常の 200Nm³/d から 400Nm³/d に増量して稼働試験を行った。単位触媒重量当りのメタン流量を通常 時を同じ約 3000NL/kg-zeolite/h に合わせるため、触媒量を 12.6kg とし、精製メタンを 10Nm³/h 導入し、循環比 3.4 でメタンを循環流通させ、添加水素を 8%として改質を行った。

図-3.16 に水素及びベンゼンの流量・生成速度の時間推移を示すが、改質ガス中の水素流量 は約 5000nmol/g-zeolite/s(約 4.6Nm³/h)、水素生成速度は約 2000nmol/g-zeolite/s(約 1.8Nm³/h) となり、時間経過に伴う低下傾向が見られた。また、ベンゼン生成速度は改質炉 A において 350 ~250nmol/g-zeolite/s を示したが、改質炉 B においては 250~100nmol/g-zeolite/s を示し、45h 経過時には検出されなくなった。なお、平均のベンゼン生成速度は 300~100nmol/g-zeolite/s を 示し、バイオガスを通常の 200Nm³/d した時と同様であった。

このように改質炉間でベンゼン生成速度に違いが見られる要因として、ガス流量の不均一であ った可能性が上げられる。当該設備では各改質炉への配管の分岐前で流量を制御しているが、触 媒の充填状態や配管の圧損の微妙な違いにより各改質炉の流量が異なっている可能性がある。特 に改質炉 B においては適正な流量を下回っていたものと推測され、これによりコーキングが進み 触媒性能が早く低下してしまったものと考えられる。改善策としては配管の分岐後、改質炉毎に 流量制御するのが望ましいが、非常に高温であることや設備コストが上がることから複数の反応 器や反応管を設置する際にはこれらを踏まえて検討する必要があると考えられる。



図-3.16 水素及びベンゼンの流量・生成速度の時間推移(バイオガス増量時)

直接改質設備に精製メタンを 108Nm³/d 導入した場合の物質収支とエネルギー収支を纏めた稼 働データを表-3.2 に示す。精製メタンを 108Nm³/d を入力すると、9.6L/d のベンゼンと 108Nm³/d の水素・メタン混合分離ガス、及び 51Nm³/d のオフガスを出力したが、このとき外部 から 416MJ/d (115.6kWh/d) の電気と 3214MJ/d の熱を供給する必要がある。したがって、ベ ンゼンを 1L 生産する時に必要なメタンは 11.2Nm³で、必要な電力量は 43.1MJ となった。この とき系統電力より電気を供給する場合の CO₂排出量は 8.26kg-CO₂ となった。表-3.3 にベンゼ ンを 1L 生産する時の諸数量を記す。

				法旦	法旦	泪由	(正力 成分)													全	全
機器	No.	I/O	物質	灬里	ル里	加皮	표기	CH4	CO2	CO	H2	C2H4	C2H6	C6H6	C7H8	C10H8	С	H2O	C11H10	エンタルヒ゜ー	エクセルキー
				Nm ³ /d	Nm ³ /h	°C.	MPa	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	M.I/d	M.I/d
埶交換哭	E201	Input	*4.	108	4 5	25.0	0.40	100	70	70	70	70	70	,,,	70	70	70	70	,,,	3869	4019
	2201	Input	1/21	348	14.5	25.0	0.40	99.2			0.5	0.1	0.2							12441	12922
		Input	水麦	/3	1.0	25.0	0.40	00.2			100	0.1	0.2							466	461
		Input	林		1.0	20.0	0.40				100									400	461
		Output	混合ガス	100	20.8	1/11 1	0.40	90.8			9.0	0.0	0.1							1687/	17/03
埶交換哭	E202	Input	混合ガス	499	20.0	141.1	0.40	90.8			9.0	0.0	0.1							16874	17403
	2202	Output	混合ガス	400	20.0	260.4	0.40	90.8			9.0	0.0	0.1							16001	17450
直接改質哭	R201	Input	混合ガス	400	20.0	260.4	0.40	90.8			9.0	0.0	0.1							16001	17451
Elouga	11201	Input	執	400	20.0	200.4	0.40	00.0			0.0	0.0	0.1							2313	2456
		Input	雷气																	151	151
		Output	生成ガス	510	21.2	750.0	0.40	85.7			13.5	0.1	0.1	0.5	0.01	0.01	0.04			17702	17085
埶交換器	F202	Input	生成ガス	510	21.2	750.0	0.40	85.7			13.5	0.1	0.1	0.5	0.01	0.01	0.04			17702	17985
		Output	生成ガス	510	21.2	260.1	0.38	85.8			13.5	0.1	0.1	0.5	0.01	0.01				17053	17491
埶交換哭	E208	Input	吸収液	59	24	156.3	0.00	00.0	1		10.0	0.1	0.1	0.0	0.01	0.01			100	14710	14627
	2200	Output	吸収液	59	2.4	8.0	0.00												100	14613	14610
芳香族	C201	Input	生成ガス	510	21.2	260.1	0.38	85.8			13.5	0.1	0.1	0.5	0.01	0.01				17053	17491
吸収塔	0201	Input	吸収液	59	2.4	8.0	0.00	00.0			10.0	0	0.1	0.0	0.01	0.01			100	14613	14610
200		Output	分離ガス	507	21.1	12.0	0.38	86.2			13.6	0.1	0.1						100	16467	17055
		Output	吸収液	61	2.5	9.5	0.00	00.2			10.0	0.1	0.1	4.0	0.1	0.1			95.9	14968	14981
埶交換器	F205	Input	吸収液	61	2.5	9.5	0.00							4.0	0.1	0.1			95.9	14968	14981
	2200	Output	吸収液	61	2.5	113.9	0.00							4.0	0.1	0.1			95.9	15035	14988
蒸留塔	C202	Input	吸収液	61	2.5	113.9	0.00							4.0	0.1	0.1			95.9	15035	14988
	0202	Input	ベンザン	42	1.8	25.0	0.00							100	0.1	0			00.0	5899	6191
		Input	埶			20.0	0.00							100						443	448
		Output	吸収液	59	2.4	242.5	0.00												100	14777	14655
		Output	ベンザン	45	19	80.0	0.00							100						6252	6547
ポンプ	P202	Input	吸収液	59	2.4	242.5	0.00							100					100	14777	14655
	. 202	Input	雷气			212.0	0.00												100	8	8
		Output	吸収液	59	24	242.5	0.00												100	14777	14655
埶交換器	F205	Input	吸収液	59	24	242.5	0.00												100	14777	14655
		Output	吸収液	59	24	156.3	0.00												100	14710	14627
熱交換器	E207	Input	ベンゼン	45	1.9	80.0	0.00							100						6252	6547
		Output	ベンゼン	45	1.9	26.5	0.00							100						6237	6546
気液分離器	V202	Input	ベンゼン	45	1.9	26.5	0.00		1					100				Ĩ	1	6237	6546
		Output	ベンゼン	2.4	0.1	25.0	0.00							100						338	355
		Output	ベンゼン	42	1.8	25.0	0.00							100						5899	6191
ポンプ	P201	Input	ベンゼン	42	1.8	25.0	0.00							100						5899	6191
		Input	電気																	16	16
		Output	ベンゼン	42	1.8	25.0	0.00							100						5899	6191
圧縮機	K201	Input	分離ガス	507	21.1	12.0	0.38	86.2	1		13.6	0.1	0.1					Î	1	16467	17055
		Input	電気																	241	241
1		Output	分離ガス	507	21.1	54.0	0.76	86.2	1	i	13.6	0.1	0.1	1				1	1	16501	17089
熱交換器	E204	Input	分離ガス	507	21.1	54.0	0.76	86.2	1		13.6	0.1	0.1					1	1	16501	17089
		Output	分離ガス	507	21.1	25.0	0.76	86.2			13.6	0.1	0.1						1	16477	17088
メタン	M202	Input	分離ガス	507	21.1	25.0	0.76	86.2			13.6	0.1	0.1						1	16477	17088
分離膜	_	Output	メタン	348	14.5	25.0	0.40	99.2			0.5	0.1	0.2						1	12441	12922
		Output	オフガス	26	1.1	25.0	0.40	99.2			0.5	0.1	0.2						1	944	980
		Output	分離ガス	108	4.5	25.0	0.01	51.2		İ	48.6	0.1	0.1	i –				1		2560	2605
	1	Output	オフガス	25	1.0	25.0	0.01	51.2	1		48.6	0.1	0.1					İ.	1	580	500

表-3.2 直接改質設備の稼働データ

・系統電力を使用する場合			備考
精製メタン量	11.2	Nm ³	
必要な電力量	43.1	MJ	
	12.0	kWh	
発電時CO ₂ 排出量	8.26	kg-CO ₂	火力平均排出係数0.69kg-CO ₂ /kWhより
必要な熱量	333.4	MJ	
バイオガス燃焼換算量	15.51	Nm ³	バイオガスの燃焼熱21.5MJ/Nm ³ (LHV)より
エンタルピー効率	55.6	%	回収したオフガスを含む
エクセルギー効率	55.0	%	回収したオフガスを含む

表-3.3 ベンゼンを1L生産する時の諸数量

図-3.17 に直接改質設備のエンタルピーフローを示す。直接改質器、芳香族吸収塔、蒸留塔、 気液分離器、メタン分離膜を中心とした5つの装置システムについて記載した。入力側をメタン、 水素、電気、熱、空気、出力側をベンゼン、分離ガス、オフガスとしたときのエンタルピー効率 は55.6%となり、直接改質器における排熱が著しく大きい。また、熱の供給をオフガスの燃焼に より行うとしても全体を賄えないため、生産量を維持するには熱源を外部から供給する必要があ る。

図-3.18には直接改質設備のエクセルギーフローを示すが、エクセルギー効率は55.0%となった。また、直接改質器、蒸留塔及びメタン分離膜におけるエクセルギー損失が比較的大きく、特に直接改質器における損失が著しい。メタン分離膜には圧縮機が付帯しているので排熱は冷却水により回収されたものであるが、直接改質器と蒸留塔からの排熱は反応器表面からの放射熱であることから、損失を低減する対策としては断熱を強化することが上げられる。

3.3. まとめ

本研究ではメタンガスからの水素およびベンゼンを同時製造する直接改質設備について、特に 長時間運転における改質性能の維持に関して、添加水素量、改質触媒種類、水素フラッシング再 生の効果に関する調査を実施した。結果を以下に記す。

- 1)水素生成速度の時間経過に伴う低下は水素添加が多いほど緩和される。7%添加では 50h 経 過時に約 50%の生成速度となったが、9%添加では 50h 経過時でほとんど低下が認められず、 水素添加の増加による長時間改質の実施可能性が示唆された。
- 2)長時間改質では水素添加を 9%とすることにより、水素とベンゼンの生成速度の低下は緩和 されたが、完全に防止できず、さらなる対策の必要性が明確となった。
- 3) 触媒の違いが改質性能に及ぼす影響については、50h の範囲で連続運転では大きな差異は認められず、さらに長時間の試験により判断する必要がある。

- 4) 賦活処理方法の変更と水素フラッシング再生の実施により、水素生成速度は回復し、ベンゼン生成速度は一定以上の値を維持していることが認められ、物質収支よりバイオガス200Nm³/d を処理した場合、108Nm³/d のメタンを精製し、水素を134Nm³/d、ベンゼンを9.6L/d 生成できることが明らかになった。
- 5)設備のエンタルピー効率は55.6%、エクセルギー効率は55.0%となり、直接改質器、蒸留塔 及びメタン分離膜におけるエクセルギー損失が比較的大きく、特に直接改質器における損失が 著しい。直接改質器と蒸留塔からの排熱は反応器表面からの放射熱であることから、損失を低 減する対策としては断熱を強化することが考えられる。

参考文献

- 1) 大西隆一郎、市川勝:メタンの触媒的脱水素環化反応によるベンゼン合成ー触媒の鋳型効果 -、ゼオライト、Vol.18、No.2、P.49-57 (2001)
- 2) 平成 14 年度 地域新生コンソーシアム研究開発事業「メタン直接改質法によるクリーン水素等の製造技術開発」成果報告書(2003)
- 3)中村諭、伊藤秀明、垣原肇、秀島好昭、大久保天、主藤祐功、市川勝、小島綾一、菊池聡: メタン直接改質法による水素等の製造技術開発/地域エネルギー自立型実証試験のための触 媒性能評価、第13回日本エネルギー学会大会 講演要旨集、P.114-115 (2004)
- 4) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭、中村諭、垣原肇、伊藤秀明:メタン直接改質における触媒 性能の向上に関する研究、北海道開発土木研究所月報 No.624、P.31-42 (2005)
- 5)小島綾一、菊池聡、馬洪涛、市川勝:メタンの脱水素芳香族化反応(56)メタン反応ガスへの水素添加効果と Mo/HZSM-5 触媒への第二成分金属添加効果、第13回日本エネルギー学会大会 講演要旨集、P.108-109 (2004)
- 6)小川裕治、倉元政道、小島綾一、馬洪涛、市川勝:メタンの脱水素芳香族化反応(66)交互 水素添加によるメタン脱水素芳香族化反応と水素化触媒再生方法の検討、第14回日本エネル ギー学会大会 講演要旨集、P.60-61 (2005)
- 7) 大久保天、主藤祐功、秀島好昭:エネルギー地域自立型実証実験施設の稼動概要、北海道開 発土木研究所月報 No.623、P.42-49 (2005)
- 8) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭、中村諭、垣原肇、佐藤幸雄、市川勝、小島綾一:バイオガ スを利用したエネルギー地域自立型実証研究(3) メタン直接改質法による水素等の製造実証 試験、第14回日本エネルギー学会大会講演要旨集、P.118-119 (2005)
- 9) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭:積雪寒冷地の酪農村に設けた水素エネルギー実験施設の稼動概要第20回寒地技術シンポジウム 寒地技術論文・報告集 Vol.20、P.714-718 (2004)



図-3.17 直接改質設備のエンタルピーフロー



図-3.18 直接改質設備のエクセルギーフロー

4. 水蒸気改質設備の稼働データ

4.1. 水蒸気改質設備の概要

4.1.1. 水蒸気改質反応

メタンガスから水素を製造する方法としてよく知られているのが水蒸気改質法である。触媒反応によりメタンと水蒸気から水素などを生成する反応のことであり、主な反応は以下の(2)、(3)式である。

 $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (水蒸気改質反応) (2)

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (CO 変成反応) (3)

本研究ではメタン資源としてバイオガスを使用してきたが、バイオガスから精製したメタンは 当然のことながら水蒸気改質の原料として使用可能である。また、当該施設では直接改質設備に おいて生成する分離ガス(CH₄約 55%、H₂約 45%)を水蒸気改質の原料とし、さらに多くの水 素を製造する試験を実施してきた 1) 2) 3) 4) 5)。

4.1.2. 水蒸気改質設備

水蒸気改質設備は、圧縮機、純水器、スチームボイラー、水蒸気改質器、CO 変成器、気液分離器、PSA (Pressure Swing Adsorption)水素精製装置、熱交換器などで構成される。図-4.1 に処理設備のフロー図と各装置の概要を示す。

水蒸気改質器には Ru/Al₂O₃ 系触媒が充填され、750℃の加熱下で原料ガスと水蒸気を流通させ て改質反応を行う。また、CO変成器に Cu/Zn 系触媒が充填されており、熱交換などにより 170℃ まで降温した改質ガスを流通させて CO変成反応を行う。CO変成後の改質ガスには水素と CO₂ の他、未反応メタンと微量の CO が含まれるため、PSA 水素精製装置において純度 99.95%以上 の水素を精製できるような仕様となっている。


図-4.1 水蒸気改質設備のフロー図と各装置の概要

4.2. 水蒸気改質設備の稼働データ

4.2.1. 精製メタン使用時

原料として精製メタンを約3.5Nm³/h 導入した時の入口メタン流量、PSA 出口水素圧力、PSA 出口水素流量の時間推移を図-4.1 に示す。PSA では3本の吸着塔を一定のサイクルで昇圧、減 圧するため、PSA の出口水素圧力と出口水素流量は数分刻みに変動する。PSA 出口水素流量の 移動平均を取ると運転開始から130min後には約9Nm³/hの流量が得られた。本設備のメタン転 化率は約90%、PSA 水素精製効率は約70%であり、仕様通りの性能が得られることを確認した。



図-4.1 入口メタン流量、PSA出口水素圧力、PSA出口水素流量の時間推移

4.2.2. 直接改質分離ガス使用時

原料として直接改質分離ガスを約 5Nm³/h 導入した時の入口原料流量、入口メタン濃度、PSA 出口水素流量の時間推移を図-4.2 に示す。入口メタン濃度は運転開始当初は約 50%であったも のの時間経過に伴い上昇し、約 58%となった。これは直接改質における転化率の低下に伴い未反 応メタンが増加したためである。PSA 出口水素流量の移動平均を取ると約 8Nm³/h の流量が得ら れており、本設備のメタン転化率と PSA 水素精製効率から、仕様通りの性能が得られているこ とを確認した。



図-4.2 入口原料流量、入口メタン濃度、PSA 出口水素流量の時間推移

4.2.3. 物質収支とエネルギー収支

(1)精製メタンを原料として水蒸気改質を行う場合

前処理設備にバイオガスを 200Nm³/d 導入してメタンを 108Nm³/d 精製し、さらにメタンを水 蒸気改質器に導入した場合の稼働データを表-4.1 に示す。このとき水素の生成量は 280Nm³/d である。プロセスにおいては、685MJ/d (190.3kWh/d) の電気と 3582MJ/d の熱の供給が必要 であるが、その他にチラー (475MJ/d)、ブラインポンプ (142MJ/d)、熱媒ポンプ (69MJ/d) といった用役設備に電気を供給する必要がある。

これらの電気をバイオガス発電により供給するとした時のバイオガスから水素製造におけるエ ンタルピーフローを図-4.3 に示す。入力側をバイオガス、空気、水、出力側を水素としたとき のエンタルピー効率は約26%となった。ここではバイオガス発電機の回収熱の利用を考慮してい ないが、スチームボイラーや改質器などにおける原料の予熱に使うことができれば、さらに効率 を向上させることが可能である。

図-4.4 にはバイオガスから水素製造におけるエクセルギーフローを示すが、エクセルギー効率は約25%となった。また、水蒸気改質器、スチームボイラー及びバイオガス発電機におけるエクセルギー損失が比較的大きいことがわかる。特に水蒸気改質器の表面からの放射熱による損失が大きいと推測されることから、断熱を強化する必要がある。一方、スチームボイラーについてはバイオガス発電機の回収熱を利用するなどして、余計なエネルギー投入を行わないような方策が必要である。

図-4.5 にバイオガスを起源とする水素製造の模式図を示すが、水素を 280 Nm³/d 製造するの

に原料バイオガスが 200 Nm³/d、燃料用バイオガスが 340Nm³/d の計 540Nm³/d が必要であり、 水素 1 Nm³当りでは約 1.9 Nm³のバイオガスが必要となる。この場合、バイオガスの燃焼によっ て得られる熱 2.1GJ/d は稼働熱源として、バイオガス発電による電気 16kW は稼働電力として利 用されるが、バイオガス発電器からの回収熱 2.7GJ/d の用途について検討する必要がある。

				法旦	法里	景 泪度	圧力						成	分						全	全
機器	No.	I/O	物質	ル里	加里	加皮		CH4	CO2	CO	H2	C2H4	C2H6	C6H6	C7H8	C10H8	С	H2O	C11H10	エンタルヒ゜ー	エクセルギー
				Nm ³ /d	Nm ³ /h	°C	MPa	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/d	MJ/d
スチーム	M303	Input	水	324	13.5	25.0	0.00											100		0	0
ボイラー		Input	電気																	10	10
		Input	熱																	1186	1186
		Output	水蒸気	324	13.5	163.0	0.37											100		704	191
ブリヒーター	H302	Input	メタン	108	4.5	25.0	0.76	100												3869	4026
		Input	熱																	183	183
		Output	メタン	108	4.5	300.0	0.76	100												3926	4045
熱交換器	E301	Input	メタン	108	4.5	300.0	0.76	100												3926	4045
		Input	水蒸気	324	13.5	163.0	0.37											100		704	191
		Output	メタン	432	18.0	300.0	0.37	25.0										75.0		4701	4232
水蒸気	R301	Input	メタン	432	18.0	300.0	0.37	25.0										75.0		4701	4232
改質器		Input	熱																	2213	2213
		Output	生成ガス	626	26.1	750.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5877	5128
熱交換器	E301	Input	生成ガス	626	26.1	750.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5877	5128
		Output	生成ガス	626	26.1	300.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5451	4845
熱交換器	E303	Input	生成ガス	626	26.1	300.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5451	4845
		Output	生成ガス	626	26.1	170.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5335	4796
CO変成器	R302	Input	生成ガス	626	26.1	170.0	0.37	1.7		15.5	46.6							36.2		5335	4796
		Output	生成ガス	626	26.1	170.0	0.37	1.7	14.7	0.8	61.3							21.5		4987	4684
分離器	V301	Input	生成ガス	626	26.1	170.0	0.37	1.7	14.7	0.8	61.3							21.5		4987	4684
		Output	生成ガス	492	20.5	25.0	0.37	2.2	18.8	1.0	78.0									4594	4621
		Output	水	134	6	25.0	0.00											100		0	0
圧縮機	K302	Input	生成ガス	492	20.5	25.0	0.37	2.2	18.8	1.0	78.0									4594	4621
		Input	電気																	255	255
		Output	生成ガス	492	20.5	235.5	0.85	2.2	18.8	1.0	78.0									4740	4696
熱交換器	E304	Input	生成ガス	492	20.5	235.5	0.85	2.2	18.8	1.0	78.0									4740	4696
		Output	生成ガス	492	20.5	25.0	0.85	2.2	18.8	1.0	78.0									4594	4659
PSA	V304	Input	生成ガス	492	20.5	25.0	0.85	2.2	18.8	1.0	78.0									4594	4659
		Output	水素	280	12	25.0	0.85				100									3026	3011
		Output	オフガス	212	9	25.0	0.00	5.1	43.6	2.3	49.0									1568	1608
オフガス	V001	Input	オフガス	92	3.8	25.0	0.05	13.0	87.0											428	515
ホルダー		Input	オフガス	212	9	25.0	0.00	5.1	43.6	2.3	49.0									1568	1608
		Output	オフガス	304	12.6	25.0	0.00	7.5	56.8	1.6	34.1									1996	2113

表-4.1 精製メタンを水蒸気改質器に導入した場合の稼働データ



図-4.3 バイオガスから水素製造におけるエンタルピーフロー



図-4.4 バイオガスから水素製造におけるエクセルギーフロー



図-4.5 バイオガスを起源とする水素製造の模式図

(2)分離ガスを原料として水蒸気改質を行う場合

前処理設備にバイオガスを200Nm³/d 導入してメタンを108Nm³/d 精製し、メタンを直接改質 器に導入して改質を行った後、その分離ガス108Nm³/d を水蒸気改質器に導入した場合の稼働デ ータを表-4.2に示す。このとき水素の生成量は134Nm³/d、ベンゼンの生成量は8.4kg/d である。 バイオガス導入から水素及びベンゼン生成に至る過程で、電気をバイオガス発電により、熱を バイオガスやオフガス燃焼により供給するとした時のバイオガスから水素及びベンゼン製造にお けるエンタルピーフローを図-4.6 に示す。入力側をバイオガス、空気、水、出力側を水素としたときのエンタルピー効率は約12%となった。ここでもバイオガス発電機の回収熱の利用を考慮していないが、脱硫・脱酸素器、改質器、蒸留塔、スチームボイラーなどにおける原料の予熱に使うことができれば、さらに効率を向上させることが可能である。

図-4.7 にはバイオガスから水素及びベンゼン製造におけるエクセルギーフローを示すが、エ クセルギー効率は約 11%となった。また、直接改質器のエクセルギー損失が著しく大きく、脱硫・ 脱酸素器、水蒸気改質器及びバイオガス発電機におけるエクセルギー損失も比較的大きいことが わかる。脱硫・脱酸素器、直接改質器、水蒸気改質器については表面からの放射熱による損失が 大きいと推測され、断熱を強化する必要がある。また、バイオガス発電機については回収熱を利 用を促進するなどして、他の装置とのエネルギーの融通により間接的に効率を上げていくといっ た対策が必要である。

図-4.8にバイオガスを起源とする水素及びベンゼン製造の模式図を示すが、水素を134 Nm³/d、 ベンゼンを 8.4kg/d 製造するのに原料バイオガスが 200 Nm³/d、燃料用バイオガスが 511Nm³/d の計 711Nm³/d のバイオガスが必要である。水素 1 Nm³当りでは約 5.3 Nm³、ベンゼン 1kg 当 りでは 84.6 Nm³のバイオガスが必要となる。この場合、バイオガスの燃焼によって得られた熱 2.0GJ/d は稼働熱源として、バイオガス発電による電気 26.6kW は稼働電力として利用されるが、 バイオガス発電器からの回収熱 4.9GJ/d の用途について検討する必要がある。

	r			1				古ム									~	~			
				流量	流量	温度	圧力						成	<u> 万</u>	0					王	王
機器	No.	I/O	物質					CH4	CO2	CO	H2	C2H4	C2H6	C6H6	C7H8	C10H8	С	H2O	C11H10	T7%/NE -	エクセルキー
				Nm ³ /d	Nm³/h	°C	MPa	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	MJ/d	MJ/d
スチーム	M303	Input	水	160	6.7	25.0	0.00											100		0	0
ボイラー		Input	電気																	10	10
		Input	烈																	571	576
		Output	水烝気	160	6.7	163.0	0.37											100		348	95
上縮機	K301	Input	分離ガス	108	4.5	25.0	0.01	51.2			48.6	0.1	0.1							2560	2605
		Input	電気																	83	83
		Output	分離ガス	108	4.5	151.1	0.37	51.2			48.6	0.1	0.1							2581	2626
ブリヒーター	H302	Input	分離ガス	108	4.5	151.1	0.37	51.2			48.6	0.1	0.1							2581	2626
		Input	電気																	67	68
		Output	分離カス	108	4.5	300.0	0.37	51.2			48.6	0.1	0.1							2609	2638
烈交換器	E301	Input	分離カス	108	4.5	300.0	0.37	51.2			48.6	0.1	0.1							2609	2638
		Input	水蒸気	160	6.7	163.0	0.37											100		348	95
		Output	分離ガス	268	11.2	300.0	0.37	20.6			19.6	0.1	0.0					59.7		2991	2727
水蒸気	R301	Input	分離ガス	268	11.2	300.0	0.37	20.6			19.6	0.1	0.0					59.7		2991	2727
改質器		Input	電気																	863	924
		Output	改質ガス	365	15.2	750.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3609	3204
熱交換器	E301	Input	改質ガス	365	15.2	750.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3609	3204
		Output	改質ガス	365	15.2	300.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3364	3042
熱交換器	E303	Input	改質ガス	365	15.2	300.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3364	3042
		Output	改質ガス	365	15.2	170.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3297	3014
CO変成器	R302	Input	改質カス	365	15.2	170.0	0.37	2.0		13.3	54.2							30.5		3297	3014
		Output	改質カス	365	15.2	170.0	0.37	2.0	12.2	1.1	66.4							18.3		3129	2960
分離器	V301	Input	改質カス	365	15.2	170.0	0.37	2.0	12.2	1.1	66.4							18.3		3129	2960
		Output	改貨カス	298	12.4	25.0	0.00	2.4	15.0	1.3	81.3							400		2924	2878
		Output	小	67	3	25.0	0.00											100		0	0
上稲機	K302	Input	成貨カス	298	12.4	6.5	0.00	2.4	15.0	1.3	81.3									2916	2878
		Input	電気		10.1	005.5			15.0											152	152
주는 수 나무 만만	5004	Output	以買刀ス	298	12.4	235.5	0.85	2.4	15.0	1.3	81.3								L	3011	2974
恐父揆恭	E304	Input	以良刀人	298	12.4	235.5	0.85	2.4	15.0	1.3	81.3								I	3011	2974
		Output	以頁カ人	298	12.4	25.0	0.85	2.4	15.0	1.3	01.3								I	2924	2952
PSA	V304	Input	成買力ス	298	12.4	25.0	0.85	2.4	15.0	1.3	81.3									2924	2952
1		Output	水系	134	6	25.0	0.85				100								I	1444	143/
		Output	小系	43	1.8	25.0	0.85	5.0	26.0	20	100									466	464

表-4.2 分離ガスを水蒸気改質器に導入した場合の稼働データ



図-4.6 バイオガスから水素及びベンゼン製造におけるエンタルピーフロー



図-4.7 バイオガスから水素及びベンゼン製造におけるエクセルギーフロー



図-4.8 バイオガスを起源とする水素及びベンゼン製造の模式図

4.3. まとめ

本研究では精製メタンや直接改質分離ガスを原料として水素を製造する水蒸気改質設備につい て稼働データを取得し、物質収支などの水素製造特性並びにエネルギー効率を把握した。結果を 以下に記す。

- 1) 純度 99%以上の精製メタンと水素を 40%以上含む直接改質分離ガスについて水蒸気改質試験を行い、いずれも転化率が約 90%、PSA 水素精製効率が約 70%で純度 99.95%以上の水素 を製造できることを確認した。
- 2)精製メタン108Nm³/dからは280Nm³/dの水素を製造し、このときのエンタルピー効率は約26%、 エクセルギー効率は約25%となった。特に水蒸気改質器の表面からの放射熱による損失が大 きいと推測され、断熱を強化する必要がある一方、スチームボイラーについては回収熱を利用 するなどして、余計なエネルギー投入を行わないような方策が必要である。
- 3) 直接改質分離ガス 108Nm³/d からは 134Nm³/d 水素を製造し、このときのエンタルピー効率 は約 12%、エクセルギー効率は約 11%となった。水蒸気改質器については表面からの放射熱 による損失が大きいと推測され、断熱を強化する必要がある。また、回収熱を利用するなどし て、他の装置とのエネルギーの融通により効率を上げるといった対策が必要である。

参考文献

- 1) 大久保天、主藤祐功、秀島好昭:エネルギー地域自立型実証実験施設の稼動概要、北海道開 発土木研究所月報 No.623、P.42-49 (2005)
- 2) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭、中村諭、垣原肇、佐藤幸雄、市川勝、小島綾一:バイオガ スを利用したエネルギー地域自立型実証研究(3) メタン直接改質法による水素等の製造実証 試験、第14回日本エネルギー学会大会講演要旨集、P.118-119 (2005)
- 3) 大久保天, 主藤祐功, 秀島好昭, 積雪寒冷地の酪農村におけるバイオガスからの水素等製造実 証研究, 第21回寒地技術シンポジウム 寒地技術論文・報告集 vol.21, 835-840, 2005
- 4) 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, 第 22 回寒地技術シンポジウム 寒地技術論文・報告集 vol.22, 267-272, 2006
- 5)地球温暖化対策に資するエネルギー地域自立型実証研究最終年次報告書,(独)北海道開発土木 研究所,平成18年3月

5. 水添設備の稼働データ

5.1. 水添設備の概要

5.1.1. Wet-dry 多相式水添反応

本実証研究では水素を貯蔵する方法として有機ハイドライドプロセスを用いている。この方法 は不飽和炭化水素であるベンゼン、トルエン、ナフタレンなどの芳香族化合物に触媒反応により 水素を付加して飽和炭化水素である有機ハイドライド(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、 デカリンなど)を生成し、水素を貯蔵するものである¹⁾²⁾³⁾。

本実験施設では冬季の気温が-20℃以下になる地域での利用を考慮し、芳香族化合物としてト ルエン(C₇H₈)を使用した。式(1)に反応式を記すが、トルエン1分子当り水素3分子と結合し、 メチルシクロへキサン(C₇H₁₄)1分子を生成する発熱反応である。



このトルエン(以下 TOL) -メチルシクロヘキサン(以下 MCH)の系は常温・常圧で無色透明の液体で、-90℃以下でも固化しない。また、単位容積当りの理論貯蔵密度が 527Nm³·H₂/m³、 47.7kg·H₂/m³、重量貯蔵密度が 6.16wt%になり、常温・常圧での貯蔵が可能であることから貯蔵 容器の容積と重量が大きく増加することが無く、長期間の貯蔵や輸送面ではガソリンスタンドや タンクローリーといった従来タイプのインフラを使用できる利点がある⁴⁰⁵。図-5.1に水添反応 の模式図を、写真-5.1に 10wt%Pt/活性炭織布触媒の外観を示すが、活性炭織布の担体に担持 した貴金属触媒粒子の作用により水素原子の H-H 結合が切断されて水素原子(H) となり、水素原 子は TOL 分子の二重結合部に付加されて MCH 分子となり、生成した MCH が触媒から解離す る⁶⁰ というのが有機ハイドライドによる水素貯蔵の原理である。



図-5.1 脱水素反応の模式図



写真-5.1 10wt%Pt/活性炭織布触媒

水添設備は、リザーバータンク、水添反応器(Wet-dry 多相式+固定床反応器)、冷却器、有機 ハイドライド回収タンク、屋外貯留タンク等で構成される。写真-5.2に水添設備の外観を示す。

水添設備では、屋外タンクから移送した TOL をリザーバータンクに一時貯留した後、1MPa に昇圧して供給ラインに導入する。反応器内には 10wt%Pt/活性炭織布触媒を表面に貼り付けた プレート式触媒加熱ヒーターが設置されており、噴射側及び開放側の作動弁を ON/OFF すること によって噴射口より水添反応器内に周期的に噴霧する。図-5.2 に原料の噴射パターンを示す。 このとき反応器内は液相と気相が混在した状態である。図-5.3 に設備のフロー図と各装置の概 要を示す。

水素との反応圧力 0.3MPa で生成した MCH 及び未反応 TOL と水素の混合気体は冷却器を通 過した際に TOL と MCH が液化されて回収タンクに貯留され、さらに屋外タンクに移送される。 また、未反応水素は回収タンクよりオフガスとして排出され、フレアスタックで燃焼処理される。



写真-5.2 水添設備の外観



図-5.2 原料の噴射パターン



図-5.3 水添設備のフロー図と各装置の概要

43

5.2.1. 転化率の算出方法

本研究において、転化率という値を用いて反応性についての評価を行っている。この転化率と は、投入する原料の内、どれだけ生成物に変化したかということを割合で表したものである。こ の転化率の数値が高いほど良く反応したことになる。すなわち、「投入したトルエンのモル数」に 対して「未反応トルエン(回収したトルエン)のモル数」がどれだけあるかを計算し、それ以外 は全て MCH になったものと仮定すると、式(2)によって転化率を算出することができる。

転化率(%)=
$$\left(\frac{投入 \land \nu \perp \nu(mol) - 回収 \land \nu \perp \nu(mol)}{\mathcal{D} \land \wedge \nu \perp \nu(mol)}\right) \times 100$$
 (2)

また、水添反応が生じると水素が消費されることから、水素が消費されたということはそれだ け投入したトルエンが反応したということになる。トルエン1分子は水素3分子と反応するから 式(3)から転化率が算出できる。(但し、反応によってのみ水素が消費されるものと仮定する)

転化率 (%) =
$$\frac{水素消費量 (mol)}{3 \times 投入 \land \nu \perp \rightarrow \pm (mol)} \times 100$$
 (3)

5.2.2. 物質収支の算出方法

物質収支とは、特定の物質を取り扱う工程において、入口と出口を通過する物質量を比較する ことである。本研究では、原料(入口)と回収物(出口)から物質収支を求める。ここで求めた 物質収支と計器による計測データとの整合性も検証する。具体的には①トルエンの投入量(入口) と②回収トルエン量(出口)から物質収支を求める。この物質収支から求められる水素消費量(計 算値)と計器で計測された水素消費量(実測値)の比較を行い、誤差を式(4)から求める。この 誤差の値から物質収支の精度を検証する。図-5.4 に有機ハイドライド生成における物質フロー を示した。

【水素消費量(計算値)の算出方法】

- ・①トルエンの投入量をレベル計の値とガスクロ分析値(トルエン濃度)から算出
- ・②回収トルエン量をレベル計の値とガスクロ分析値(トルエン濃度)から算出
- ①-②から③反応したトルエン量を求める。
- ・③×3(mol)×22.4(NL/mol)から④水素消費量(計算値)を求める。
- ・④と⑤水素消費量(実測値)から⑥誤差を算出する。

〈計算式〉

③反応したトルエン量(mol)=①トルエンの投入量(mol)-②回収トルエン量(mol)

④水素消費量(計算値)(NL)=③反応したトルエン量(mol)×3(mol)×22.4(NL/mol)

⑥ 誤差(%) =
$$\left(1 - \frac{5 \text{水素消費量(実測值)}(\text{NL})}{4 \text{水素消費量(計算值})(\text{NL})} \times 100\right)$$
 (4)



図-5.4 有機ハイドライド生成における物質フロー

5.2.3. 熱収支の算出方法

有機ハイドライド生成プロセスでの熱収支について検討を行う。熱収支も物質収支と同じよう に入口と出口を通過するな熱量を比較することである。一般的にある系(プロセス)の熱収支は 式5で定式化されている。

(蓄積熱量) = (流入熱量) - (流出熱量) + (生成熱量) - (消費熱量) (5)

- 蓄積熱量: ある系(反応器等)に蓄積されていく熱量
- 流入熱量: ある系(反応器等)に外部から入ってくる熱量 例(原料・冷却水がもって入る熱量、ヒーターからの熱量)
- 流出熱量: ある系(反応器等)から外部に出ていく熱量
 - 例(生成物・冷却水がもって出ていく熱量、外部への放熱量)
- 生成熱量: ある系(反応器等)において内部で生成される熱量
 - 例(発熱反応により生成される熱量)
- 消費熱量: ある系(反応器等)において内部で消費される熱量 例(吸熱反応により消費される熱量)

本試験は熱が反応器に蓄積しない系であるから蓄積熱量を「0」とする。したがって、式(5)は 左辺が「0」となる。また、流出熱量の内、反応器等から逃げてゆく放熱量は測定できないため、式 (6)を用いて熱収支を求めることとする。また、熱交換による熱回収量を式(7)から求める(回収 熱量)。

式(5)と①から

①、②から

(放熱量) = (流入熱量) - (流出熱量) + (生成熱量) - (消費熱量) (6)
 熱交換器の回収熱量
 放熱量>0の時 (回収熱量) = (冷却水流出) - (冷却水流入) (7)
 放熱量が<0の時 (熱交換器の外部から入熱がある場合)
 (回収熱量) = (流入) - (流出) (8)



図-5.5 有機ハイドライド生成における熱量フロー

これらを踏まえ、図-5.5 のように水添プロセスを①反応器、②配管、③熱交換器(気液分離器)の3つのブロックに分け、それぞれについて熱収支を求めることとする。

5.2.4. エネルギー効率の算出方法

有機ハイドライド生成プロセスでのエネルギー効率について検討を行う。有機ハイドライド生 成プロセスのエネルギー効率は水素燃焼熱量に対して、どれだけのエネルギーを投入して水素を 貯蔵したのかという観点で、効率を算出することとする。有機ハイドライド生成におけるエネル ギーフローを図-5.6に示す。



図-5.6 有機ハイドライド生成におけるエネルギーフロー

②投入水素燃焼熱量

投入した水素量1Nm3 当たりに 3.544 kWh の燃焼熱を掛けたもの。水素の燃焼熱量は高位 発熱量(HHV)基準としている。高位発熱量とは、水素が燃焼することにより生じる熱量と水 蒸気が凝集し、水(液体)となるまでに放出する熱量の総熱量である。

⑥補機電力量

制御盤、ポンプ、チラー等の電力量

⑦投入熱量

ヒーターの消費電力量

⑧回収熱量

熱交換器、冷却水で回収した熱量

有機ハイドライド生成反応のエネルギー効率は式(9)で求められる。

エネルギー効率=
$$\left(\frac{3+4-5}{1+2+6+7}\right)$$
 (9)

(④-⑤)は式(8)から回収熱量である。この回収熱量を⑧とする。

また、③は①と②が反応した物であるから③=①+②である。

更に、このプロセスにおいて①は単に水素のキャリアであってエネルギーとして使っているのではない。したがって、①=0と考えて良い。これらを踏まえて式(9)を簡単化すると式(10)になる。

エネルギー効率=
$$\left(\frac{\cancel{2}+2+8}{\cancel{2}+2+6+7}\right) = \left(\frac{2+8}{2+6+7}\right)$$
 (10)

式(10)は回収熱が他に利用できることを前提としている。しかし、今のところ実証プラントで はこの回収熱量を利用していない。したがって、⑧=0であり、実際の効率は式(11)で示される。 また、回収熱の有効利用を検討するため回収熱量を考慮したときの効率は式(12)で示される。と、 さらに、水素1Nm³を取り出すに当たり投入したエネルギー量を式(13)で算出する。

熱回収を利用しない場合の効率

熱回収を利用する場合の効率

エネルギー効率
$$2 = \left(\frac{22}{2} \frac{2}{2} \frac{$$

水素1Nm3当たりの投入熱量=
$$\left(\frac{投入熱量+補機電力}{消費水素積算量}\right)$$
 (13)

5.2.5. 有機ハイドライド生成プロセス制御方式

別海プラントの有機ハイドライド生成プロセスでは、リサイクル運転方式をとる。この方式は、 図-5.7 に示す通り、プロセス生成物の一部もしくは全量をプロセス原料側に戻す運転方法であ り、目的の生成物の収率を上げる方法として有効である。



5.2.6. Wet-dry 多相式反応器の単独運転

Wet-dry 多相式反応器の触媒温度が転化率に及ぼす影響を調査した。表-5.1 に試験条件を示した。この試験では固定床触媒反応器に触媒は充填せず、1 回噴霧させた後の反応物を回収し、もう1回噴霧させる2サイクルのプロセスにより実施した。

1 サイクル目の原料 TOL 濃度を約 80vol%、2 サイクル目の原料 TOL 濃度を約 50vol%に調整 した時の結果として、図-5.8 に触媒加熱温度と転化率の関係を、ラボ試験結果とともに示した。 別海施設の 1 サイクル転化率は触媒加熱温度 200~275℃の範囲でラボ試験の結果よりも低い値 を示した。また、触媒加熱温度 225~250℃間ではラボ試験と同様に転化率が最大となる傾向を 示したが、1 サイクル目の転化率は 60%を若干下回る結果となり、2 サイクル目の転化率は 50% 程度となった。さらに、水添した水素量を、投入した原料 TOL 量で除して算出した総合転化率 は 80%を下回る結果となった。

図-5.9 に触媒加熱温度と水添速度の関係を示したが、触媒加熱温度が 225℃の場合は 1 サイクル目の水添速度が 30Nm³/d 以上となり、目標の水添速度を越えたが、2 サイクル目の水添速度 が 20Nm³/d 以下となり、平均水添速度は 25Nm³/d を若干上回る程度となった。また、触媒加熱 温度が 250℃の場合は 1 サイクル目、2 サイクル目、平均水添速度のいずれも 225℃の値を上回 ったが、顕著な差にはならなかった。

触媒重量	157.8g					
触媒加熱温度	200 、 225 、 250 、 275° C					
1 サイクル目原料濃度	約 80%TOL-20%MCH					
2 サイクル目原料濃度	約 50%TOL-50% MCH					
原料噴射速度	0.52~0.57ml/g-cat./min					
TOL 噴射速度	0.38~0.41ml/g-cat./min					

表-5.1 試験条件



図-5.8 触媒加熱温度と転化率の関係





5.2.7. Wet-dry 多相式反応器と固定床反応器の連結運転

トルエンの水素化反応は発熱反応であるため反応を進めるには発生熱の適当な除去が必要であ るが、Wet-dry 多相式反応では触媒上で気化する際の顕熱として発生熱が消費され、相殺される というメリットがある。しかしながら、触媒との接触時間が短いため転化率が低く、間欠噴霧の 際のインターバルを長くすると転化率は上がるが、消費エネルギーが多くなるというデメリット があり、本試験においては2サイクルプロセスを適用しても90%を超える転化率を得るのは困難 であることが示唆された。そこで、Wet-dry 多相式反応の後工程に固定床反応器を設置し、更な る転化率の向上を試みた。

固定床反応はWet-dry 多相式反応と比べると触媒との接触時間が長いため転化率が高いが、水 添反応は発熱反応であるため反応を進めるには発生熱の適当な除去が必要であり、発生熱を除去 するために内部熱交換式の冷却設備が必要であり、装置が大型かつ複雑になるというデメリット があった。当該設備は上流で多相式反応を行って未反応物の量を調整できるので、固定床におけ る発生熱が低減され、到達転化率の向上が期待できる。

固定床反応器には 0.5wt%白金/アルミナ触媒を 20kg (触媒充填密度 1.61g-pt/L)充填し、 ヒーター制御温度を 200℃、反応圧力を Wet-dry 多相式反応器と同じ 0.3MPa の条件で水素化試 験を行った。表-5.2 に試験条件を示す。

Wet-dry 多相反応触媒重量	315.5g(反応器 A)+157.8g(反応器 B)						
Wet-dry 多相反応触媒加熱温度	250°C						
固定床反応触媒重量	10kg(反応器 A)+10kg(反応器 B)						
固定床反応触媒加熱温度	200°C						
原料濃度	約 72%TOL-28%MCH						
原料噴射速度(安定域)	0.31~0.35ml/g-cat./min						
TOL噴射速度(安定域)	0.22~0.26ml/g-cat./min						

表-5.2 試験条件

トルエン水添試験において安定したデータが得られた時間帯(86.2~146.2h)の水素消費速度の推移を図-5.10に示す。流通水素(ブリード水素)は反応で消費する水素量に対して 5、10、20%に相当する量を添加し、それぞれについてデータ収集を行った結果、20%で行うこととした。

固定床反応で重要な要素である触媒の温度について着目するとブリード条件 5%、10%で は反応器 A、B 共に 150℃以上で推移している。一方、ブリード条件 20%に関しては反応器 A の 触媒温度が 100℃より低く推移し、また反応器 B も 100℃付近で推移した。この温度は、固定床 反応における最適反応温度域 ⁴⁾(100~175℃)を外している。また、100℃付近の温度域では一 般に触媒に対して有機物の吸着が報告されており、触媒の活性の低下を起こすことがある。ブリ ード条件 20%に関してはこれらの要因から反応低下が起こったと考えられる。

ブリード水素条件 5%、10%に関しては、固定床触媒温度には問題がないことから、ブリード量 自体の不足が反応低下の原因と考えられる。これらを踏まえ、試験後半はブリード条件 20%+固 定床ヒーター200℃とした。その結果、反応を安定に制御することができた。



図-5.10 長時間水添試験(後半)水素消費速度の推移

トルエン水添試験における転化率の推移を図-5.11 に示す。図中青線は反応器 A の転化率を示 す。赤線は反応器 B の転化率を示す。転化率は、水素流通(ブリード)量 10%、5%、20%のどの 条件でも経時的に低下した。ブリード量 10%と 5%を比較すると反応低下が起こってはいたが、 明らかに 10%の方が転化率がよく、5%に切り替えた際に転化率が3%程度低下した。ブリード 量 20%では原料投入量が異なるため単純には比較できないが、反応低下の傾きは緩やかになった。 このような結果より、ブリード量が多いと反応に有利に働くという結論が得られた。どの程度ま で増量すれば最適なのかという結論はさらに詳しい試験が必要であるが、少なくとも 20%ブリー ド量で安定した反応を得られることがわかった。

本試験のプロセスではブリード水素を廃棄しているためブリードとして使用できる量が限られ るが、ブリード水素を循環させるリサイクルフローを追加することにより最適な水素流通量探索 の試験が実現できると考えられる。



図-5.11 長時間水添試験における転化率と固定床触媒温度の経過

5.2.8. エネルギー効率

本試験におけるエネルギー効率について、表-5.3 に示す。この表は 0℃基準で1日換算のエネ ルギー効率についてまとめたもので、熱収支解析と同様に試験全体を解析したものと、試験後半 の反応が安定した時間帯(100~136h)のみを解析したものを示した。(※単位は全て kWh、0℃ 基準、1日=24時間換算)

		試験 全体	安定域	昨年度 試験 _{※1}
水素熱量	燃焼熱量	277.8	375.5	380.7
投入熱量	ヒーター	83.7	60.5	133.5
	動力盤	13.6	13.7	8.7
補機電力量	制御盤	6.0	6.0	4.0
	気液分離チラー	136.2	123.1	88.8
回収熱量	冷却水	70.6	74.5	65.7
动家	効率1	0.54	0.65	0.62
刘华	効率2(熱回収あり)	0.67	0.78	0.73
水素1Nm3	3当たりの投入熱量	3.1	1.9	2.2

表-5.3 長時間水添試験-エネルギー効率

表-5.3 で明らかなように試験全体の効率よりも後半の反応安定域の効率が 0.11 良く、水素 1 Nm³あたりの投入熱量も約 39%低いことがわかる。これは、試験前半に反応低下が起こったこと や水素処理量が定格より低い値であったことが原因と考えられる。また、安定域と昨年度試験^{*1} との比較を行うと、水素の燃焼熱量に関してはほぼ同等である。これは 24 時間における水素の処 理量がほぼ同じであることを表している。ヒーターの投入熱量に関しては、固定床触媒が投入さ れたことによるワンスルーでの転化率の向上の影響や、季節の違いによる放熱量の減少から昨年 度の半分以下となった。

気液分離チラーの消費電力量を比較すると、本試験安定域のほうが夏季(7月)の試験であるため1.4倍高い。これらを踏まえ総合的な効率で比較を行うと本試験安定域の方が0.05だけ効率がよく、水素1Nm³あたりの投入熱量も14%低いことがわかった。このように効率が改善された理由は、前述の通り外気温の影響や固定床触媒の効果によるものと考えられる。さらに効率を上げるためには、熱収支のほうでも述べたように気液分離冷却器の保冷強化や熱回収の強化による放熱量の抑制が必要である。

5.2.9. エンタルピー及びエクセルギー評価

水添反応器で水素を 120Nm³/d 付加させた場合の物質収支とエネルギー収支を纏めた稼働デー タを表-5.4 に示す。286L/d の TOL と 120Nm³/d の水素を入力すると、MCH を 324L/d を出力 したが、このとき外部から 710MJ/d (197.2kWh/d) の電気を供給する必要がある。したがって、 水素を 1 Nm³/d 貯蔵する時に必要な TOL は 2.4L で、必要な電力量は 5.9MJ となった。

図-5.12 に水添設備のエンタルピーフローを示す。移送ポンプ、水添反応器、冷却器・リザー バータンクなどからなる 3 つの装置システムについて記載した。入力側を水素、TOL、電気、出 力側を MCH、オフガスとしたときのエンタルピー効率は 93.0%となり、水添反応器と冷却器・ リザーバータンクにおける排熱が大きい。

図-5.13 には水添設備のエクセルギーフローを示すが、エクセルギー効率は 93.0%となった。 また、水添反応器と冷却器・リザーバータンクにおけるエクセルギー損失が著しく大きい。冷却 器・リザーバータンクにおける損失は冷却水により回収された熱がほとんどであるが、脱水素反 応器における損失は反応器表面からの放射熱によることから、損失を低減する対策としては断熱 を強化することが上げられる。しかしながら、水添反応温度が 250℃、沸点が 110.6℃と比較的 低温であることから、バイオガス発電機の回収熱などを用いて原料 TOL を沸点直下まで余熱す るといった対策が必要であることが示唆された。

			ガス	ガス ガス 流量 流量 ^{液流量}	法法县 泪度	泪由	ᄪᆂ		成分			モル数		total	全	全	
機器	I/O	物質	流量		液流里	液流里	温度	шIJ	H2	C7H8	C7H14	H2	C7H8	C7H14	total	エンタルヒ゜ー	エクセルキ゛ー
			$\rm Nm^3/d$	Nm ³ /h	[L/d]	[L/h]	°C	MPa	%	%	%	mol/d	mol/d	mol/d	mol/d	MJ/d	MJ/d
ポンプ	Input	トルエン(I)			286	12	25	0.00	0	72	28	0	1938	628	2566	10444	10460
	Input	電気														49	49
	Output	トルエン(I)			286	12	25	1.00	0	72	28	0	1938	628	2566	10444	10476
水添反応器	Input	トルエン(I)			286	12	25	1.00	0	72	28	0	1938	628	2566	10444	10476
	Input	水素(g)	156	6.5			25	0.85	100	0	0	6960	0	0	6960	1989	1676
	Input	電気														218	218
	Output	メチルシクロヘキサン(g)	36	1.5	324	13	141	0.30	38	4	58	1606	152	2413	4172	12113	11947
冷却器	Input	メチルシクロヘキサン(g)	36	1.5	324	13	141	0.30	38	4	58	1606	152	2413	4172	12113	11947
リサ゛ーハ゛ータンク	Input	電気														443	443
	Output	メチルシクロヘキサン(I)			324	13	25	0.00	0	5	95	0	152	2413	2566	11614	11556
	Output	水素(g)	36	1.5			25	0.00	100	0	0	1606	0	0	1606	459	378

表-5.4 水添設備の稼働データ



図-5.12 水添設備のエンタルピーフロー



図-5.13 水添設備のエクセルギーフロー

5.3. まとめ

積雪寒冷地の酪農村における水素・燃料電池による効率的なエネルギー供給と社会基盤整備を 行ううえで、地域で生産される水素を貯蔵・運搬利用するための水素貯蔵プロセスは重要な課題 となっている。本研究は実証プラントにおいて水素貯蔵効率の向上と長時間運転性能の向上を図 るうえでの可能性を見出した。今後、さらに効果を確認していくとともに、水素貯蔵プロセスの 発展の一助としたい。本検討結果を纏め以下に記す。

- 1)これまでの2サイクル運転ではメチルシクロヘキサン濃度80%の有機ハイドライドを生成し、 原料を1回反応器に通した時の転化率は50~60%であったが、固定床反応器の適用によりワン スルーでメチルシクロヘキサン濃度95%、転化率は90~95%が得られた。したがって、リサ イクル運転は不要となり、この部分のプロセスや制御装置、制御プログラムが簡略できること になる。
- 2)長時間運転の安定性と最適水素流通条件については、本試験の前半では経時的な反応低下が 見られたが、後半は20%ブリード+固定床ヒーターの投入で反応は非常に安定した。転化率 も90%台で生成物のメチルシクロヘキサン濃度も約95%で高収率であった。「20%ブリード +固定床ヒーターの投入」の条件下では長時間反応は安定的に進むと予想できる。
- 3)熱収支とエネルギー効率については、夏場の運転のため、気液分離チラーの冷却水は、外気から熱を吸収し温度が上昇した。このため気液分離チラーの電力消費量が増加し、エネルギーロスが大きくなった。水添プロセスの夏場の稼動を考えると、冷却水の保冷強化を行い、さらにエネルギー効率を改善しなければならない。
- 4)トルエンの水添反応からメチルシクロヘキサン生成までの工程についてエンタルピー及びエ クセルギー評価を行った結果、エンタルピー効率は 93.0%、エクセルギー効率は 93.0%とな り、水添反応器表面からの放射熱に起因するエクセルギー損失が大きく、断熱強化やバイオガ ス発電機の回収熱などを用いて原料トルエンを沸点直下まで余熱するといった対策が必要で あることが示唆された。

参考文献

- 1) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭:積雪寒冷地の酪農村に設けた水素エネルギー実験施設の稼動 概要第20回寒地技術シンポジウム 寒地技術論文・報告集 Vol. 20、P. 714-718 (2004)
- 2) 大久保天、主藤祐功、秀島好昭:エネルギー地域自立型実証実験施設の稼動概要、北海道開発 土木研究所月報 No. 623、P. 42-49 (2005)
- 3) 市川勝:バイオガスからグリーン石油と水素を作る触媒技術の展開、資源環境対策 Vol.41、 No.6、P.86-90 (2005)
- 4) 主藤祐功、大久保天、秀島好昭、須貝保徳、櫻元正、黒澤誠、田邉克守: 有機ハイドライドを 用いた水素貯蔵効率の向上に関する研究、北海道開発土木研究所月報 No. 634 (2006)

6. 脱水素・燃料電池設備の稼働データ

6.1. 脱水素・燃料電池設備の概要

6.1.1. Wet-dry 多相式脱水素反応

本実証研究では水素を貯蔵する方法として有機ハイドライドプロセスを用いている。この方法 は不飽和炭化水素であるベンゼン、トルエン、ナフタレンなどの芳香族化合物に触媒反応により 水素を付加して飽和炭化水素である有機ハイドライド(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、 デカリンなど)を生成し、その逆反応である脱水素反応により得られた水素を利用するものであ る¹⁾²⁾³⁾。

本実験施設では冬季の気温が-20℃以下になる地域での利用を考慮し、有機ハイドライドとし てメチルシクロヘキサン(C₇H₁₄)を使用した。式[1]に反応式を記すが、メチルシクロヘキサン 1分子当り水素3分子とトルエン(C₇H₈)1分子を生成する吸熱反応である。



このメチルシクロヘキサン(以下 MCH) ートルエン(以下 TOL)の系は常温・常圧で無色透明の液体で、-90℃以下でも固化しない。また、単位容積当りの理論貯蔵密度が527Nm³·H₂/m³、47.7kg·H₂/m³、重量貯蔵密度が6.16wt%になり、常温・常圧での貯蔵が可能であることから貯蔵容器の容積と重量が大きく増加することが無く、長期間の貯蔵や輸送面ではガソリンスタンドやタンクローリーといった従来タイプのインフラを使用できる利点がある⁴⁾⁵⁾。図ー6.1に脱水素反応の模式図を、写真-6.1に10wt%Pt/活性炭織布触媒の外観を示すが、活性炭織布の担体に担持した貴金属触媒粒子の作用によりMCHのC-H結合が切断されて水素原子(H)が解離し、生成したTOLが触媒から解離する。さらに水素原子どうしは結合して水素分子(H₂)が生成し、触媒から解離する⁶⁾というのが有機ハイドライドによる水素供給の原理である。



図-6.1 脱水素反応の模式図

写真-6.1 10wt%Pt/活性炭織布触媒

脱水素設備は、リザーバータンク、脱水素反応器(Wet-dry 多相式)、冷却器、トルエン回収タンク、屋外貯留タンクなどで構成される。写真-6.2に脱水素設備の外観を示す。

脱水素設備では、屋外タンクから移送した MCH をリザーバータンクに一時貯留した後、 0.7MPaに昇圧して供給ラインに導入する。反応器内には水添反応器と同様に 10wt%Pt/活性炭 織布触媒を表面に貼り付けたプレート式触媒加熱ヒーターが設置されており、噴射側及び開放側 の作動弁を ON/OFF することによって噴射口より脱水素反応器内に周期的に噴霧する。図-6.2 に原料の噴射パターンを示す。このとき反応器内は液相と気相が混在した状態である。図-6.3 に設備のフロー図と各装置の概要を示す。

反応圧力 0.1MPa で生成した水素と TOL 及び未反応 MCH の混合気体は冷却器を通過した際 に TOL と MCH が液化されて回収タンクに貯留され、さらに屋外タンクに移送される。また、 水素は回収タンクより水素ポンプで移送され、TSA 水素精製装置を経由して燃料電池に送られる。



写真-6.2 脱水素設備の外観



図-6.2 原料の噴射パターン



図-6.3 脱水素設備のフロー図と各装置の概要



図-6.4 TSA 水素精製装置・燃料電池システムのフロー図と各装置の概要

60

6.1.3. TSA 水素精製装置・燃料電池システム

TSA 水素精製装置(TSA; Thermal Swing Adsorption)を使用するのは発生した水素に含まれ る微量の TOL や MCH を除去するためであるが、これは燃料電池の要求仕様として供給水素の純 度 99.99%以上とされていたことによる。TSA 水素精製装置・燃料電池システムのフロー図と各 装置の概要を図-6.4 に示す。

脱水素装置より生成した水素には微量のTOLやMCHが含まれることからこれらを冷却器で除 去し、水素ガスポンプで 0.9MPa まで昇圧した後、TSA 装置に導入する。TSA 装置では常温吸着 塔と低温吸着塔で不純物を吸着除去し、燃料電池の供給ガス仕様である純度 99.99%の水素を精 製する。

精製水素は 0.2~0.4MPa に減圧したうえで燃料電池に送り、発電を行う。燃料電池の発電電圧 は直流 DC48V であることから、一般の電気機器が使用できるようにインバータで DC/AC 変換し、 さらに変圧器で AC100V、200V に変圧した後所定の電力負荷に接続している。

6.2. 脱水素設備の稼働データ

6.2.1 転化率に及ぼす触媒加熱温度の影響

MCHの脱水素反応における TOL と水素への転化率を大きくすれば MCH の単位容積当り及び 単位重量当りの水素貯蔵密度を実質的に大きくできることから転化率に及ぼす触媒加熱温度の影 響を調査した。表-6.1に試験条件を示すが、触媒加熱温度は 250~325℃の範囲の 4 条件として それぞれ連続 12h の試験を実施した。また、反応器出口の回収液の分析をガスクロマトグラフィ により行い、回収液中の MCH 量を算出した。

図-6.5 に脱水素反応における物質フローを示すが、物質収支は反応器入口の①投入 MCH 量と 反応器出口の②回収 MCH 量(未反応 MCH)より求め、転化率は回収された MCH 以外はすべ て反応して TOL になったものと仮定して[2]式により算出した。また、水素発生量は③反応 MCH 量を用いて[3]式により算出し、ガスメーターで計測された水素発生量との比較も行った。

触媒加熱温度	250、275、300、325°C						
原料濃度	約 93%MCH-7%TOL 液						
原料噴射速度	260~310mℓ/min						
MCH 噴射速度	240~280mℓ/min						
試験時間	各温度について連続 12h						

表-6.1 試験条件



図-6.5 脱水素反応における物質フロー

転化率(%)=
$$\left(\frac{22}{2} \frac{22}{2} \frac{2}{2} \frac{1}{2} $

水素発生量(NL)=③反応 MCH 量(mol)×3×22.4(NL/mol) [3]

図-6.6 に触媒加熱温度と転化率及び水素発生速度との関係を示す.。触媒加熱温度の平均値は 各条件いずれも安定した値が得られ、転化率は温度上昇に伴って増加し、300℃で約75%、325℃ で約82%を示した。また、単位時間当りの水素発生量(水素発生速度)も温度上昇に伴い増加し、 300℃で140Nm3/d以上、325℃で150Nm3/d以上を示したが、ガスメーターによる計測値とは4 ~7%程度の誤差が認められた。ガスメーターで計測している水素中には脱水素反応器内で気化し て共に移送された MCH や TOL の蒸気が約1~3%程度含まれているため、この分だけ実際の水 素量より多く計測されたものと考えられる。したがって、ガスメーターとの誤差は3~4%程度で あったと言える。なお、触媒加熱温度が300℃の時に試験初期のガスメーターの値が著しく増大 して約10%の誤差が生じたが、これは水素に伴って移送される MCH や TOL その他副生物の蒸 気が急激に増加したのに対して、試験初期は冷却器におけるガス冷却が不充分であったことによ ると考えられるが、約5h 経過後には安定した水素発生速度が得られた。



図-6.6 触媒加熱温度と転化率及び水素発生速度との関係

表-6.2 に反応器出口の回収液成分を示すが、原料及び 250℃、275℃の回収液には不純物が検 出されず、MCH と TOL のみであったが、300℃と 325℃の回収液からはそれぞれ 0.05%、0.11% のベンゼン (C₆H₆) が検出された。これは TOL からメチル基が脱離してベンゼンとメタン (CH₄) になり、触媒温度の上昇に伴いこの分解反応も起こり易くなったためと推察される。 ベンゼンも TOL と同様の芳香族化合物であることから 0.1%程度の濃度であれば反応への悪影 響はほとんど無いが、TOL に再度水素を付加してリサイクル利用することを考慮すると、凝固点 が 5~6℃であるベンゼンの濃度がリサイクル毎に上昇するのは好ましくない。したがって、ベン ゼン生成量が少なく、かつ 70%程度の転化率が得られる触媒加熱温度を最適とするならば、最適 温度は 300℃近傍になると考えられる。

また、TSA 精製後の水素ガスにはいずれの触媒加熱温度においても MCH、TOL、ベンゼンは 検出されず、不純物として 3ppm 程度のメタンとエタンが検出されたが、触媒加熱温度が上昇し ても水素ガスの不純物濃度は上昇しなかった。これは不純物が増加しても TSA の吸着塔で充分に 吸着除去されたためである。固体高分子形燃料電池において問題となるのは Pt 触媒の被毒であり、 図-6.4 の燃料電池の供給ガス仕様によれば炭化水素 1ppm 以下となっているものの、メタンに ついては 100ppm 以上含まれていても Pt 触媒を被毒しないことが知られている 7。したがって、 本設備で生成した水素は本燃料電池システムに対して悪影響を及ぼさないものと考えられる。

触媒加熱温度	メチルシクロ ヘキサン(vol%)	トルエン (vol%)	ベンゼン (vol%)
反応前	93.45	6.55	0.00
250°C	71.35	28.65	0.00
275°C	44.10	55.90	0.00
300°C	25.21	74.74	0.05
325° C	18.30	81.58	0.11

表-6.2 反応器出口の回収液成分

6.2.1. エネルギー効率

エネルギー効率は、脱水素装置とTSA水素精製装置を使用して水素を取り出すためにどれだけ エネルギーを投入したかという観点で算出した。本設備のエネルギーフローを図-6.7に示す。



図-6.7 本設備のエネルギーフロー

図-6.7において、②、③、⑧は以下のように定義している。

②投入熱量 : 触媒加熱ヒーターの消費電力量

③補機電力量:ポンプ等の動力、制御盤、冷却水チラーの消費電力量

⑧回収熱量 : 冷却水が回収した熱量

水素供給設備におけるエネルギー効率は式[4]より求められる。また、⑤と⑥は①より生成した 物であるから①=⑤+⑥であり、このプロセスにおいて⑥はエネルギーとして使っていないので ⑥=0と考えると式[4]は式[5]の形になる。現在、本設備においては⑧の回収熱量を利用していな いことから、エネルギー効率の算出では回収熱を利用しない場合と利用する場合について、それ ぞれ式[6]、式[7]を用いて算出した。さらに水素1Nm³を取り出すために投入した熱量を式[8]を 用いて算出した。

エネルギー効率=
$$\left(\frac{5+6+8}{1+2+3}\right)$$
 [4]

エネルギー効率 =
$$\left(\frac{5+\cancel{0}+\cancel{8}}{5+\cancel{0}+\cancel{2}+\cancel{3}}\right) = \left(\frac{5+\cancel{8}}{5+\cancel{2}+\cancel{3}}\right)$$
 [5]

回収熱を利用しない場合:

回収熱を利用する場合:

エネルギー効率
$$2 = \left(\frac{発生水素燃焼熱量+回収熱量}{発生水素燃焼熱量+投入熱量+補機電力}\right)$$
[7]

表-6.3 に脱水素試験におけるエネルギー効率を示した。同表には水素1Nm³当りの投入熱量 も併記した。補機電力量のうち制御盤の消費電力量はいずれの触媒加熱温度においても大きく変 化しなかったが、動力とチラー・TSA に要する電力量は触媒加熱温度の上昇に伴い増加した。こ れは触媒加熱温度の上昇により水素発生量が増加したためポンプの吐出量や必要冷熱が増大した ことによる。また、ヒーターによる投入熱量は触媒加熱温度が250℃のとき最も低く、325℃のと き最も高いが、エネルギー効率は325℃の方が高い値となった。これは250℃の反応性が劣って いて水素発生量が低く、325℃では反応性が良く水素発生量が多いからである。さらに、300℃と 325℃のエネルギー効率及び水素1Nm³当りの投入熱量はほぼ同等であったことから、3.1項 の結果を踏まえると触媒加熱温度は300℃近傍が最適であると判断した。

さらに、触媒加熱温度を 300℃として TSA の低温吸着塔を使用しなかった場合の結果を表-6.3 に併記した。低温吸着塔を使用しない場合、補機電力量は低下して使用した場合に比べてエネル ギー効率は向上し、水素1Nm³当りの投入熱量は低減された。低温吸着塔を使用しない場合の精 製後の水素ガスには MCH、TOL、ベンゼンは検出されなかったが、不純物として約 150ppm の メタンとエタンが検出された。前述したようにメタンについては 100ppm 以上含まれていても固 体高分子形燃料電池の Pt 触媒を被毒しないが、さらに長時間の試験による確認が必要であると考 えられる。

触媒加	熱温度	250°C	275°C	300°C	325°C	低温吸 着無し
発生水素燃烧	620.7	1390.1	1951.8	2132.2	1923.5	
投入熱量	ヒーター	892.8	1185.3	1435.1	1531.2	1324.8
	動力	93.6	117.7	172.1	178.6	129.6
補機電力量	制御盤	20.9	20.5	20.5	20.9	20.4
	チラー・TSA	576.7	590.0	632.2	650.2	495.4
回収熱量	冷却水	132.1	156.0	174.8	188.2	175.3
エネルギー	効率1	0.28	0.42	0.46	0.47	0.49
効率	効率2	0.34	0.47	0.50	0.51	0.54
水素1Nm ³ 当	りの投入熱量	32.6	17.6	14.8	14.2	13.1

表-6.3 脱水素試験におけるエネルギー効率

※単位は全てMJ、0°C基準、24h換算

6.3. 燃料電池設備の稼働データ

6.3.1. 一般家庭と酪農施設を模擬した発電試験

有機ハイドライドの脱水素反応による水素供給と燃料電池を利用した分散型電源を考える場合、 需要側の電力負荷の変動に対する水素供給の応答性や燃料電池発電の追従性を評価する必要があ ることから、一般家庭の夏と冬、及び酪農施設における電力負荷を模擬した負荷パターンによる 運転実験を行った。表-6.4 に水素供給設備(脱水素装置、TSA 水素精製装置)と燃料電池シス テムによる試験条件を示す。脱水素装置の触媒加熱温度は 300℃とし、原料 MCH の供給は水素 の需要に応じて可変させた。具体的には図-6.4 に示した水素バッファタンクの圧力が 0.85MPa を下回った場合に原料 MCH を供給して水素を発生させるものとした。また、TSA 水素精製装置 の低温吸着塔を使用し、水素中の MCH、TOL、ベンゼンの除去に加え、不純物のメタン及びエ タンを極力低減した。

燃料電池システムの運転では負荷シミュレーション装置を用い、一般家庭の夏と冬では5軒相 当を想定して1日24時間の電力負荷の変動を模擬した。また、酪農施設では40頭規模のフリー ストール牛舎を想定して1日24時間の電力負荷の変動を模擬した。酪農施設の電力負荷において 特徴的なのは、牛舎内で換気扇が常時稼働していること、生乳冷蔵用のバルククーラーの冷却機 が定期的に稼働すること、早朝と夕刻に行われる搾乳作業においては搾乳装置(ミルカー)や自 動ふん尿搬出機(バーンクリーナー)が稼働し、バルククーラーの稼働頻度も高いこと、そして 搾乳作業や清掃等の牛舎内作業では照明等の電気機器が稼働し、負荷変動が急峻なことである。

表-6.4 試験条件

65

ł	触媒加熱温度	300°C							
水素	原料濃度	約 90%MCH-10%TOL 液							
供	原料噴射速度	51~188mℓ/min							
^紹 設 備	MCH 噴射速度	46~170mℓ/min							
	TSA装置	低温吸着塔を使用							
LAN	電力負荷	1)一般家庭夏(5軒相当)							
燃料	パターン	2)一般家庭 冬(5 軒相当)							
電池		3) 酪農施設(40 頭規模)							
	試験時間	各パターンについて 24h							

図-6.8 に一般家庭(夏)、図-6.9 に一般家庭(冬)、及び図-6.10 に酪農施設の電力負荷に対 する脱水素設備の水素発生速度と燃料電池の水素消費速度の推移をそれぞれ示した。有機ハイド ライドの脱水素反応による水素供給の応答性は、一般家庭(夏)と(冬)では電力負荷が比較的 低く負荷変動量が小さい時間帯では良好であったが、電力負荷が大きく負荷変動量も大きい時間 帯では若干の遅延が認められた。この傾向は負荷変動量が一層大きな酪農施設においては顕著に なったものの、最大 1.4Nm³のバッファ量を持つ水素バッファタンクにより充分に水素を供給す ることができた。



図-6.8 一般家庭(夏)の電力負荷に対する脱水素設備の 水素発生速度と燃料電池の水素消費速度の推移






負荷変動に対する燃料電池発電の追従性は極めて良好であり、一般家庭(夏)と(冬)及び酪 農施設の電力負荷に充分追従して電力を供給した。また、燃料電池発電の際の水素消費速度は一 般家庭(夏)と(冬)においては電力負荷に比例して推移したが、一部の負荷変動量の大きな時 間帯において水素消費速度が過大になる傾向が認められた。これは負荷変動量が大きいと単位水 素量当りの発電量、すなわち発電効率が低下することを意味する。さらに、酪農施設においても 水素消費速度は電力負荷にほぼ比例して推移したが、負荷変動量がより大きく、電力負荷も大き な搾乳作業の時間帯において水素消費速度は過大になり、発電効率がより一層低下した。これら の結果を纏めたものを電力負荷と水素消費速度の関係として図-6.11に示す。

図中には比較例として電力負荷を低負荷(2kW)、中負荷(4kW)、高負荷(6kW)それぞれ一 定として発電試験を行ったときの結果を併記した。この図から電力負荷1kW当りの水素消費速度 はほぼ1Nm³/hとなることが明らかになり、電力負荷と負荷変動量が比較的小さい一般家庭(夏) と(冬)の近似直線の傾きは1より小さく、発電効率が良いと言える。一方、負荷変動量が大き な酪農施設では発電効率が若干悪く、バラつきも大きいことを示している。



図-6.11 電力負荷と水素消費速度の関係

6.3.2. 水素供給設備及び燃料電池システムのエネルギー効率

水素供給設備のエネルギー効率は 6.2.1.で記述した方法で算出した。また、燃料電池システム のエネルギー効率は燃料電池を使用して投入した水素燃焼熱量に対してどれだけの発電電力が得 られるかという観点で算出した。燃料電池システムのエネルギーフローを図-6.12 に示す。



図-6.12 燃料電池システムのエネルギーフロー

図-6.12において、②、③、④は以下のように定義している。

②発電電力量:燃料電池発電により得られる電力量

③放熱量 :システムの外に放出された熱量

④回収熱量 : ③から回収可能な熱量 1)

燃料電池システムにおいては式[9]の関係が成り立つことから③放熱量は式[10]より算出した。 現在、本システムにおいては④の回収熱量を利用していないことから、エネルギー効率の算出で は回収熱を利用しない場合と利用する場合について、それぞれ式[11]、式[12]を用いて算出した。 さらに水素1Nm³当りで得られる発電電力量を式[13]を用いて算出した。

①投入水素燃焼熱量=②発電電力量+③放熱量 [9]

③放熱量=①投入水素燃焼熱量-②発電電力量 [10]回収熱を利用しない場合:

エネルギー効率1 =
$$\left(\frac{発電電力量}{投入水素燃焼熱量}\right)$$
 [11]

回収熱を利用する場合:

エネルギー効率2=
$$\left(\frac{発電電力量+回収熱量}{投入水素燃焼熱量}\right)$$
[12]

一般家庭と酪農施設を模擬した発電試験における水素供給設備(脱水素装置、TSA水素精製装置)のエネルギー効率を表-6.5 に示した。同表には水素1Nm³当りの投入熱量と、比較例とし て電力負荷を低負荷(2kW)、中負荷(4kW)、高負荷(6kW)それぞれ一定として発電試験を行 ったときの結果を併記した。一定負荷発電試験においては電力負荷の増加、すなわち発生水素量 の増加に伴いエネルギー効率の効率1と効率2は増加し、水素1Nm³当りの投入熱量は減少した。 この傾向は模擬発電試験においても同様に見られ、最も水素発生量が少ない一般家庭(夏)では エネルギー効率1、2は最低値を示し、水素1Nm³当りの投入熱量は最大となった。これは消費 水素量が少ないと自動的に MCH の供給を停止して水素の発生を休止するが、触媒加熱ヒーター は所定温度を維持した待機運転状態となる本脱水素装置の特徴によるものである。

		模	疑発電詞	駀験	一定	負荷発電	氲試験
負荷	一般家 庭 夏	一般家 庭 冬	酪農 施設	低負荷 (2kW)	中負荷 (4kW)	高負荷 (6kW)	
発生水素燃烧	尭熱量(HHV)	484.5	585.0	536.8	660.7	1288.0	1903.8
投入熱量	ヒーター	898.1	911.2	888.7	967.6	1147.1	1411.2
	動力	97.0	95.1	92.6	104.2	122.1	178.2
補機電力量	制御盤	21.0	20.8	20.7	20.8	20.6	20.6
	チラー・TSA	504.0	510.9	501.6	505.6	540.6	558.6
回収熱量	冷却水	42.0	42.3	36.7	44.3	89.3	163.7
エネルギー	効率1	0.24	0.28	0.26	0.29	0.41	0.47
効率	効率2	0.26	0.30	0.28	0.31	0.44	0.51
水素1Nm ³ 当	りの投入熱量	40.0	33.5	35.7	30.9	18.1	14.5

表-6.5 水素供給設備のエネルギー効率

※単位は全てMJ、0℃基準、24h換算

また、燃料電池システムのエネルギー効率を表-6.6 に示すが、一定負荷発電試験においては発 電効率を示す効率1は投入水素量の増加に伴い減少し、回収熱を利用する効率2は増大する傾向 があった。これは使用した燃料電池が持つ投入水素量の増加に伴って熱回収効率が増大する特徴 に起因している。一方、模擬発電試験においては投入水素量に関わらず酪農施設の場合の効率1、 2は最も低い値を示した。効率1が小さいのは負荷変動の差が大きいためであり、1kW以下の低 負荷と4kW位の中負荷を繰り返す運転であったことから熱回収効率も悪く、総じて効率2も低く なったものと考えられる。したがって、燃料電池により酪農施設に電力供給する場合にエネルギ 一効率を向上させるためには周辺の電力需要を組み合わせて負荷変動を極力小さくする必要があ ると言える。

		模	疑発電詞	駀験	一定負荷発電試験				
負荷条	一般家 庭 夏	一般家 庭 冬	酪農 施設	低負荷 (2kW)	中負荷 (4kW)	高負荷 (6kW)			
投入水素燃焼熱	熱量(HHV)	411.1	531.7	445.8	530.4	1191.7	1771.1		
济中教	発電電力量	143.7	175.8	139.9	172.7	346.8	523.8		
加山松	放熱量	267.4	355.9	305.9	357.7	844.9	1247.3		
回言	回収効率(%)	10.8	11.8	10.5	11.6	24.6	33.7		
回权然	回収熱量	44.3	62.8	46.6	61.3	293.3	596.7		
エネルギー	効率1	0.35	0.33	0.31	0.33	0.29	0.30		
効率	効率2	0.46	0.45	0.42	0.44	0.54	0.63		
水素1Nm ³ 当り	単位(MJ)	4.5	4.2	4.0	4.2	3.7	3.8		
の発電電力量	単位(kWh)	1.2	1.2	1.1	1.2	1.0	1.0		

表-6.6 燃料電池システムのエネルギー効率

※単位はMJ、0℃基準、24h換算

6.4. エンタルピー及びエクセルギー評価

脱水素反応器で水素を 120Nm³/d 発生させた場合の物質収支とエネルギー収支を纏めた稼働デ ータを表-6.7 に示す。MCH を 324L/d を入力すると、286L/d の TOL と 114Nm³/d の水素、及 び 6Nm³/d の水素リッチのオフガスを出力したが、このとき外部から 2148MJ/d (596.7kWh/d) の電気を供給する必要がある。したがって、水素を 1 Nm³/d 生成する時に必要な MCH は 2.8L で、必要な電力量は 18.8MJ となった。

図-6.13 に脱水素設備のエンタルピーフローを示す。移送ポンプ、脱水素反応器、冷却器・リ ザーバータンク、冷却器、圧縮機、TSA などからなる 6 つの装置システムについて記載した。入 力側を MCH、電気、出力側を水素、TOL、オフガスとしたときのエンタルピー効率は 87.0%と なり、脱水素反応器における排熱が著しく大きく、冷却器・リザーバータンクにおける排熱も大 きい。

図-6.14には脱水素設備のエクセルギーフローを示すが、エクセルギー効率は86.1%となった。 また、脱水素反応器におけるエクセルギー損失が著しく大きく、冷却器・リザーバータンクにお ける損失も大きい。冷却器・リザーバータンクにおける損失は冷却水により回収された熱がほと んどであるが、脱水素反応器における損失は反応器表面からの放射熱によることから、損失を低 減する対策としては断熱を強化することが上げられる。しかしながら、脱水素反応温度が300℃、 沸点が100.9℃と比較的低温であることから、バイオガス発電機の回収熱などを用いて原料 MCH を沸点直下まで余熱するといった対策が必要であることが示唆された。

			ガス	ガス	汯汯早	法法早	泪曲	ш÷		成 分			モル数		4-4-1	全	全
機器	I/O	物質	流量	流量	液流里	凇派里	温度	뜨기	H2	C7H8	C7H14	H2	C7H8	C7H14	totai	INANE_	エクセルキ゛ー
			$\rm Nm^3/d$	Nm ³ /h	[L/d]	[L/h]	°C	MPa	%	%	%	mol/d	mol/d	mol/d	mol/d	MJ/d	MJ/d
ポンプ	Input	メチルシクロヘキサン(I)			324	13	25	0.00	0	5	95	0	152	2413	2566	11614	11556
	Input	電気														89	89
	Output	メチルシクロヘキサン(I)			324	13	25	0.70	0	5	95	0	152	2413	2566	11614	11569
脱水素	Input	メチルシクロヘキサン(I)			324	13	25	0.70	0	5	95	0	152	2413	2566	11614	11569
反応器	Input	電気														1411	1411
	Output	トルエン・水素(g)	120	5.0	286	12	141	0.10	68	24	8	5358	1938	627	7923	12029	11730
冷却器	Input	トルエン・水素(g)	120	5.0	286	12	141	0.10	68	24	8	5358	1938	627	7923	12029	11730
リサ゛ーハ゛ータンク	Input	電気														347	347
	Output	トルエン(I)			286	12	25	0.00	0	76	24	0	1938	627	2566	10443	10460
	Output	水素(g)	120	5.0			25	0.10	100	0	0	5358	0	0	5358	1532	1269
冷却器	Input	水素(g)	120	5.0			25	0.10	100	0	0	5358	0	0	5358	1532	1269
	Input	電気														112	112
	Output	水素(g)	120	5.0			-25	0.10	100	0	0	5358	0	0	5358	1524	1270
圧縮機	Input	水素(g)	120	5.0			-25	0.10	100	0	0	5358	0	0	5358	1524	1270
	Input	電気														89	89
	Output	水素(g)	120	5.0			-25	0.90	100	0	0	5358	0	0	5358	1524	1291
TSA	Input	水素(g)	120	5.0			-25	0.90	100	0	0	5358	0	0	5358	1524	1291
	Input	電気														108	108
	Output	水素(g)	114	4.8			25	0.90	100	0	0	5090	0	0	5090	1455	1226
	Output	オフガス	6	0.3			25	0.10	100	0	0	268	0	0	268	77	63

表-6.7 脱水素設備の稼働データ



図-6.13 脱水素設備のエンタルピーフロー



図-6.14 脱水素設備のエクセルギーフロー

6.5. まとめ

本研究では有機ハイドライドの一つであるメチルシクロヘキサンの脱水素反応を利用した水素 供給設備と燃料電池システムにおいて、脱水素性能の向上を図るための脱水素触媒温度の最適化 試験や、一般家庭と酪農施設の電力負荷を模擬した燃料電池発電試験を行った。結果を以下に記 す。

- メチルシクロヘキサンの転化率と水素発生速度は触媒加熱温度の上昇に伴い増加し、転化率は325℃で約82%に達した。一方、300℃以上で副生成物として微量のベンゼン、メタン及び エタンが検出されたが、脱水素反応と燃料電池システムに対して悪影響を及ぼさない量であった。
- 2)水素供給設備のエネルギー効率と水素1Nm³当りの投入熱量は触媒加熱温度が300℃と 325℃の場合でほぼ同等であったが、回収トルエンのリサイクル利用を考慮し、ベンゼン生成 量が少なく、70%の転化率が得られる300℃を最適温度とした。
- 3)一般家庭と酪農施設を模擬した電力負荷に対する水素供給の応答性は、負荷及び負荷変動量が小さいと良好で、負荷及び負荷変動量が大きいと若干の遅延が認められたが、水素バッファタンクにより充分に供給を行うことができた。また、燃料電池発電の追従性は極めて良好であり、燃料電池システムの電力負荷1kW当りの水素消費速度はほぼ1Nm³/hであったが、電力負荷が大きく負荷変動量も大きい場合は若干の効率低下が認められた。
- 4)メチルシクロヘキサンの脱水素反応から TSA 水素精製までの工程についてエンタルピー及び エクセルギー評価を行った結果、エンタルピー効率は 87.0%、エクセルギー効率は 86.1%と なり、脱水素反応器表面からの放射熱に起因するエクセルギー損失が著しく大きく、断熱強化 やバイオガス発電機の回収熱などを用いて原料 MCH を沸点直下まで余熱するといった対策が 必要であることが示唆された。

参考文献

- 1) 地域特性を活かしたエネルギー活用社会形成調査報告書,北海道開発局開発監理部開発調査課, 平成16年3月
- 2) 歌川忠,田邉克守,名取祐二,須貝保徳,仮屋伸子,市川勝,有機ハイドライドを利用した水素 供給装置の実証実験,第13回日本エネルギー学会大会講演要旨集,242-243,2004
- 3) 主藤祐功, 大久保天, 秀島好昭, 水素エネルギーの利用概要と地域での取り組み, 北海道開発土 木研究所月報 No.608, 41-45, 2004
- 4) 岡田佳巳, 斉藤政志, 真壁利治, 西島裕明, 有機ケミカルハイドライド法脱水素触媒の開発-常 温・常圧条件での水素貯蔵・輸送技術の確立を目指して-, 触媒学会第94回触媒討論会, 2004
- 5) 程島真哉, 八ッ橋広光, 庄野厚, 斉藤泰和, メチルシクロヘキサン・デカリン系有機ハイドライ ドによる水素貯蔵と過熱液膜型脱水素触媒反応方式による水素供給, 触媒学会第 96 回触媒討 論会, 2005
- 6) Nobuko Kariya, Atsushi Fukuoka, Masaru Ichikawa, Efficient evolution of hydrogen from liquid cyclo -alkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under "wet-dry multiphase conditions", Applied Catalysis A: General, 233, 91-102, 2002
- 7)室岡絢司,成澤和幸,佐藤信幸,紙屋雄史,林田守正,不純物被毒に起因する燃料電池発電特性 悪化現象の評価-水素燃料極における不純物被毒についてのまとめ-,独立行政法人交通安 全環境研究所平成16年度研究発表会,2004

7. ベンゼン水素化試験における設備稼働データ

7.1. ベンゼン水素化試験実施の背景

酪農業が盛んな地域においては多量の家畜糞尿が排出されるが、これらの有機性資源を嫌気性 発酵処理することによりバイオガスが産出する。バイオガス成分の約 60%は可燃性ガスとして知 られるメタンであり、地域のエネルギー源として期待されている。また、バイオガスの触媒改質 によりクリーンエネルギーである水素や、従来は石油や石炭などから生産されてきた化学基礎原 料の製造が可能である。その中でもメタンの脱水素芳香族化反応は(1)式に示すように水素と有用 化学原料であるベンゼンを同時に生成する反応である。

 $CH_4 = 3/2 H_2 + 1/6 C_6 H_6 - 88.42 kJ/mol-CH_4$ (1)

(独)土木研究所 寒地土木研究所では平成 15 年度にバイオガスプラント(別海資源循環試験施 設)に隣接して設置したエネルギー地域自立型実証研究施設においてバイオガスから水素とベン ゼンを同時製造する実証試験を実施した ^{1) 2) 3) 4) 5)。また、(2)式に示すように生成した水素をト ルエンに付加してメチルシクロヘキサンの形で一時貯蔵し、さらに、(3)式に示す脱水素反応によ り水素を発生させ、その水素を用いて燃料電池発電を行う実験を行ってきた 6) 7) 8) 9)。}



一方、メタンの脱水素芳香族化反応によって生成したベンゼンについては酪農地域における活 用手段が無く、現状では大規模需要地である各地の石油化学コンビナートに輸出するよりほか無 い。そこで、ベンゼンの酪農村等における利用を考慮した応用性の改善を目的として、ベンゼン の水素化によるシクロヘキサンの製造を検討した。シクロヘキサンはナイロンの中間原料として 年間約 65 万トンの国内需要があり、溶剤としても利用されている化学基礎原料の一つで、ガソリ ンの含有成分の一つでもある。また、(4)式の反応により水素をベンゼンに付加するとシクロヘキ サンの形で水素を貯蔵することができ、(5)式の脱水素反応により水素を生成できることから、シ クロヘキサンの用途として燃料への添加と水素キャリアとしての利用について検討した。



なお、この研究の一部は平成18年度ノーステック財団「研究開発助成事業」基盤的研究開発育 成事業の研究開発シーズ育成補助金(研究開発テーマ名「バイオガス由来ベンゼンの応用性改善 のための改質技術開発」)により実施したものである。 7.2. 水素化設備の概要

7.2.1. ベンゼン水素化の原理

工業的なベンゼン水素化プロセスは、液相プロセスとしては IFP 法など、気相プロセスとして は宇部法などがある。これらの操作条件は IFP 法が均一系 Ni 触媒を用いて圧力 1.0~2.5MPa、 温度 150~200 で、宇部法が Ni 系触媒を用いて圧力 0.7~3.0MPa、温度 150~200℃で行われ ているが、本研究では Pt を担持した活性炭織布触媒を用いて圧力 0.3MPa、温度 200~250℃の 操作条件で行う Wet-dry 多相反応方式を用いた。図-7.1 に水素化反応の模式図を、写真-7.1 に Pt 担持活性炭織布触媒の外観を示す。Wet-dry 多相反応では水素雰囲気中で触媒上にベンゼンを 噴霧すると、Pt 粒子の作用により水素分子(H₂)の H-H 結合が切断されて水素原子(H)となり、水 素原子(H)はベンゼンの二重結合部において C-H 結合し、最終的に生成したシクロへキサンが触 媒から解離する。



図-7.1 水素化反応の模式図



写真-7.1 Pt 担持活性炭織布触媒の外観

7.2.2. 水素化設備の概要

水素化設備の外観を写真-7.2 に、水素化設備のフロー図を図-7.2 に示す。内径 305.5mm×高 さ 1148mm の Wet-dry 多相式反応器内には 10wt%Pt/活性炭織布触媒、計 315g を表面に貼り 付けたプレート式触媒加熱ヒーターが設置されている。また、Wet-dry 多相式反応器の下流には 固定床反応器を設置しており、固定床触媒を充填できるようになっている。

本装置では原料ベンゼンをリザーバータンクに貯留した後、ポンプで供給ラインに注入し、噴 射側及び開放側の作動弁を ON/OFF することによって反応器に6本×4段設置された噴射口より ベンゼンを周期的に噴射する。また、反応器内には水素を供給し、水素が反応によって消費され 圧力が低下したら所定圧力になるように制御する。このとき反応器内は液相と気相が混在した状 態である。生成したシクロへキサンと未反応ベンゼン及び水素の混合気体(一部液体)は熱交換 器を通過した際にシクロへキサンとベンゼンが液化され、回収タンクに貯留される。



写真-7.2 水素化設備の外観



これまで当該設備を用いてベンゼンの水素化を行った経験が無かったことから、過去に実施し たトルエン水素化試験を参考に試験条件の検討を行った。トルエン水素化では 3Nm3/h の反応水 素速度を目標として試験を実施し、最適な操作条件は触媒加熱温度が 250℃、トルエン投入速度 が 8.4L/h でこのときの転化率は 0.59 であった。触媒の Pt 重量(31.5g)に対する 1 h 当りの原料投 入重量を表す空間速度 WHSV は式(6)によって求められ、Wet-Dry 多相反応器が連続攪拌槽型反 応器に分類されることから反応速度定数 k は式(7)によって求めることができ、k=332.4 と算出さ れた。

空間速度 WHSV
$$(1/h) = \frac{ [[[]] []] [] []] [] []] [] []] [] []] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] []] [[] [[] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [] [[$$

そこで、k を一定と仮定し、ベンゼン水素化における目標転化率を 60%、70%、80%、90%と したときの原料投入速度と反応水素速度を算出した。表-7.1 に原料投入速度と反応水素速度の検 討結果を示す。また、原料投入速度は噴射周期によって調整するが、24本の原料噴射口から1回 の噴射で供給される原料の量は 13.46ml であることから、噴射周期は式(8)によって求めることが できる。表-7.1 には各目標転化率における噴霧周期も併記した。

噴霧周期 (sec) =
$$\frac{60(sec / min) \times 13.46(ml)}{ 原料投入速度 (ml / min)}$$
(8)

試験で用いた原料は試薬ベンゼン(>99.5%)と工業用水素(>99.9%)である。また、最も高 い転化率を示した条件を選定してバイオガス由来のベンゼンを用いて水素化実験を行った。原料 ベンゼンの噴射時間、減圧時間、噴射圧力、反応圧力および触媒加熱温度はトルエン水素化試験 の条件を踏襲し、それぞれ 350msec、40msec、1MPa、0.4MPa、250℃とした。

目標	原料	科投入速	度	触媒Pt	転化率	WHSV	反応速度	反応水素	噴射周期
転化率	[ml/min]	[L/h]	[g/h]	重量[g]	Х	[g/Pt-g]	定数 k	量[Nm ³ /h]	[sec]
TOL水素化	139.5	8.4	7280.2	31.5	0.59	231.1	332.4	3.1	—
60%	133.7	8.0	6980.9	31.5	0.60	221.6	332.4	3.6	6.04
70%	86.0	5.2	4487.7	31.5	0.70	142.5	332.4	2.7	9.39
80%	50.1	3.0	2617.8	31.5	0.80	83.1	332.4	1.8	16.10
90%	22.3	1.3	1163.5	31.5	0.90	36.9	332.4	0.9	36.23

表-7.1 原料投入速度と反応水素速度の検討結果

7.3. ベンゼン水素化試験の稼働データ

7.3.1. ベンゼン水素化反応の物質収支と転化率算出

物質収支は水素化装置の入量(原料)と出量(回収物)を計測して求めた。図-7.3 に水素化 装置における物質フローを示す。入量は①投入ベンゼンと②投入水素、出量は③回収シクロヘキ サンと④未反応水素である。また、③回収シクロヘキサンはガスクロマトグラフを用いて分析を 行い、未反応ベンゼンの量を求めた。さらに、転化率は「投入ベンゼンの mol 数」と「未反応ベ ンゼンの mol 数」を用いて式(9)によって算出した。



図-7.3 水素化装置における物質フロー

7.3.2. ベンゼン水素化反応

試薬ベンゼンの水素化実験は、実験開始から 1h は噴射周期の調整により原料投入速度の調整を 行い、反応が安定した後 5~6h のデータ収録を行った。また、このデータ収録の間は定期的に原 料投入を止めて、回収タンクより生成物を採取し、ガスクロマトグラフにより成分を分析した。

測定例として転化率を 60%とした場合の反応水素速度、転化率、触媒温度の推移を図-7.4 に 示す。1RUN の 1h は原料投入速度の調整を行ったため、反応水素速度と触媒表面温度の変動が 大きい。また、2RUN 以降では、反応開始直後は反応水素速度と触媒表面温度が一時的に上昇し たものの、10 数分で安定した。この傾向は他の試験条件においても認められたが、目標転化率の 上昇に伴い原料投入速度は減少したため、変動の度合いは緩和された。

生成物のガスクロマトグラフィ分析ではシクロヘキサンとベンゼンが主成分で、それ以外にト ルエンとメチルシクロヘキサンも検出された。トルエンは脱水素芳香族化反応の副生物であり、 メチルシクロヘキサンはその水素化物であるが、当該反応器は元来トルエン-メチルシクロヘキ サン系の試験を行っていたためコンタミの可能性もある。

表-7.2 にベンゼン水素化試験の物質収支を示すが、噴射周期が長くなるに伴い転化率は増大し、 目標転化率 90%の条件で最大値 87.5%を示したが、原料投入速度は減少するので水素化物の生成 速度も低下した。また、バイオガス由来ベンゼンを用いた実験は目標転化率 90%の条件で行い、 反応水素速度、転化率、触媒温度の推移は試薬ベンゼンを用いた場合と同等で転化率は87.2%を示した。



図-7.4 反応水素速度、転化率、触媒温度の推移 (目標転化率 60%、噴射周期を 6.92sec に変更)

		Wet-d	ry多相	式反応	Wet-d	末反応				
原料ベンゼン		試薬べ	ンゼン		バイオ ベンセン		バイオ ベンゼン			
噴霧速度(ml/min)	133.3	88.9	45.8	22.7	23.4	138.3	82.7	44.2	21.9	21.6
目標転化率	60%	70%	80%	90%	90%	87%	89%	92%	94%	94%
投入ベンゼン(L)	39.3	32.0	16.5	8.2	8.4	47.9	34.5	20.2	10.9	9.3
反応水素(Nm3)	20.7	18.2	10.0	5.3	5.5	32.3	26.0	15.3	8.3	7.1
未反応ベンゼン(L)	11.9	8.0	3.3	1.1	1.2	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
生成シクロヘキサン(L)	32.6	28.6	16.4	8.7	8.8	49.8	40.6	22.7	11.5	10.0
転化率(%)	71.5	76.5	81.9	87.5	87.2	89.1	99.7	100.0	100.0	100.0

表-7.2 ベンゼン水素化試験の物質収支

7.3.3. 固定床を連結したベンゼン水素化反応

ベンゼンの水素化反応は発熱反応であるため反応を進めるには発生熱の適当な除去が必要であ るが、Wet-dry 多相式反応では触媒上で気化する際の顕熱として発生熱が消費され、相殺される というメリットがある。しかしながら、触媒との接触時間が短いため転化率が低く、間欠噴霧の 際のインターバルを長くすると転化率は上がるが、消費エネルギーが多くなるというデメリット があり、本試験においても 90%を超える転化率を得るのは困難であることが示唆された。そこで、 Wet-dry 多相式反応の後工程に固定床反応器を設置し、更なる転化率の向上を試みた。

固定床反応はWet-dry 多相式反応と比べると触媒との接触時間が長いため転化率が高いが、水 添反応は発熱反応であるため反応を進めるには発生熱の適当な除去が必要であり、発生熱を除去 するために内部熱交換式の冷却設備が必要であり、装置が大型かつ複雑になるというデメリット があった。当該設備は上流で多相式反応を行って未反応物の量を調整できるので、固定床におけ る発生熱が低減され、到達転化率の向上が期待できる。

固定床反応器には 0.5wt%白金/アルミナ触媒を 10kg(触媒充填密度 1.61g-pt/L)充填し、ヒ ーター制御温度を 200℃、反応圧力を Wet-dry 多相式反応器と同じ 0.3MPa の条件で水素化試験 を行った。図-7.5 にベンゼン投入速度 130ml/min のときの反応水素速度、転化率、触媒温度の 推移を示す。反応水素速度(水素消費速度)は水素化開始直後から急上昇し不安定であったが、 時間が経過して固定床触媒温度が安定するとともに反応水素速度も安定した。表-7.2 には固定床 を連結した試験の結果も併記したが、転化率は 89.1%となり当初の予測値よりも高い値を示した。 また、ベンゼン投入速度 90ml/min 以下の試験では、転化率がほぼ 100%となった。図 7.6 にベ ンゼン水素化試験-転化率と原料投入量の関係を示す。



図-7.5 反応水素速度、転化率、触媒温度の推移 (ベンゼン投入速度 130ml/min)



図 7.6 ベンゼン水素化試験-転化率と原料投入量の関係

7.3.4. ベンゼン水素化反応の熱収支とエネルギー効率

熱収支は物質収支と同様に系の入口と出口を通過する熱量を計測して求めた。一般にある系(プ ロセス)の熱収支は式(10)で定式化されている。また、本プロセスは反応器等に熱が蓄積しない 系であることから「蓄積熱量=0」となり、式(10)は式(11)で表すことができる。図-4に水素化 装置における熱量フローを示すが、プロセスを①反応器、②配管、③熱交換器(気液分離器)に 分けて熱収支を求めた。さらに、エネルギー効率はベンゼンーシクロへキサン系で水素キャリア として使うことを想定して、付加した水素の燃焼熱量に対して、どれだけのエネルギーを投入し たのかという観点で算出した。図-7.6に本プロセスにおけるエネルギーフローを示す。

(蓄積熱量) = (流入熱量) - (流出熱量) + (b熱量) + (t成熱量) - (消費熱量) (10) (流入熱量) - (流出熱量) + (b熱量) + (t成熱量) - (消費熱量) = 0 (11)



図-7.5 水素化装置における熱量フロー



図-7.6 ベンゼン水素化におけるエネルギーフロー

⑦-⑥=⑧回収熱量とすると、ベンゼン水素化のエネルギー効率は式(12)で求められる。

エネルギー効率= $\left(\frac{3+7-6}{1+2+4+5}\right) = \left(\frac{3+8}{1+2+4+5}\right)$ (12)

また、③は①と②が反応した物であるから③=①+②である。さらにベンゼンを水素キャリア として使う場合、①はエネルギーとして使う訳ではないので①=0とすると式(12)は式(13)に変形 することができる。式(13)は回収熱を他に利用することを前提としたものなので、ここで算出し たエネルギー効率を効率1とした。

エネルギー効率=
$$\left(\frac{1+2+8}{1+2+4+5}\right) = \left(\frac{2+8}{2+4+5}\right) =$$
効率1 (13)

一方、実際の試験ではこの回収熱を利用しないので⑧=0 とし、回収熱を利用しない場合を効率2として式(14)により算出した。また、水素1Nm³を貯蔵するに当たり投入した熱量を式(15)で算出した。

回収熱を利用しない場合; エネルギー効率 =
$$\left(\frac{2}{2+4+5}\right)$$
 = 効率2 (14)
水素1Nm³当たり投入熱量 = $\left(\frac{4+5}{2}\right)$ (15)

表-7.3 にベンゼン水素化試験のエネルギー効率を示すが、原料投入速度を低下させると転化率 は増加するものの、付加(貯蔵)される水素の量が減少するのでエネルギー効率は低下した。ま た、水素1Nm³当たりの投入熱量は原料投入速度の低下に伴い増加したが、これは噴射周期を長 くすることで待機時間が増加するためである。加えて本反応が発熱反応であることから、シクロ ヘキサンの生成量の減少に伴い供給される反応熱が減少するため、さらに投入熱量が増加したた めと考えられる。

また、固定床反応器を設置した場合、表-7.3のエネルギー効率1はベンゼン投入速度130ml/ min 試験の時0.76となり最大値を示し、ベンゼン投入速度が高い試験条件ほど効率も高くなる傾 向であることが読み取れる。補機電力はどの試験条件でも同等の値を示しており、ヒーター消費 電力量と水素熱量が効率に直接影響を与えていることがわかる。ベンゼン投入速度がほぼ同等な 130ml/min 試験と Wet-dry 多相式反応のみの試験の転化率 60%試験との比較では、転化率に関 しては 89.1%と 71.5%で 17.6%向上した。さらに、エネルギー効率は 0.76 と 0.70 で本年度試験 が 6%向上した。他の条件に関しても、転化率は 12.5~23.3%向上し、エネルギー効率1 は 2~4% 向上した。そして、水素 1Nm³を水素化するのに投入した熱量に関しても昨年度より 0.4~1.0k Wh/d (1.44~3.6MJ/d) 削減できた。このように固定床反応器の連結はエネルギー効率や転化率 向上に効果的であることが確かめられた。

	試験在度	H19年	度 Wet-F)rv多相反	広+固定	床反応	H18年度 Wet-Dry多相反応						
		1110				水风心	100	<u>م</u> ر ـــــ	Not Dry	9111X//0			
	ペンセン投入速度[ml/min]	130	90	45	20	20	130	90	45	20	20		
試験条件	原料芳香族種類	1	試薬ベン・	ゼン(1級)		バイオ ベンゼン		試薬ベン・	ゼン(1級)		バイオ ベンゼン		
	固定床ヒーター温度[℃]			200					なし				
	Wet-dryヒーター温度[℃]			250					250				
	チラー水設定温度[℃]		-10		+	:0	-10						
討除結果	ベンゼン投入速度[ml/min]	138.3	82.7	44.2	21.9	21.6	133.3	88.9	45.8	22.7	23.4		
叫歌唱不	転化率[%]	89.1	99.8	100.0	100.0	100.0	71.5	76.5	81.9	87.5	87.2		
水素熱量	燃焼熱量[kWh/day]	471.0	319.0	170.8	88.2	83.5	393.6	288.2	167.6	87.4	88.4		
机动型	Wet-dryヒーター[kWh/day]	14.9	29.8	43.5	60.2	58.3	36.6	48.0	63.0	78.0	78.0		
投入恐里	固定床ヒーター[kWh/day]	0.2	0.2 0.2 4.5 5.8 4.7					なし					
	動力盤[kWh/day]	3.8	3.6	3.0	3.6	3.6	2.9	3.0	3.6	3.0	3.0		
補機電力量	制御盤[kWh/day]	5.6	5.8	5.6	5.8	5.7	6.1	5.7	5.7	5.6	5.7		
	気液分離チラー[kWh/day]	124.1	123.8	114.9	107.3	101.6	125.5	116.8	108.6	117.5	117.7		
回収熱量	冷却水[kWh/day]	59.7	49.4	42.7	33.4	31.4	45.9	43.5	42.7	45.5	45.8		
从支	効率1	0.76	0.66	0.50	0.33	0.32	0.70	0.62	0.48	0.30	0.30		
刘平	効率2(熱回収あり)	0.86	0.76	0.62	0.45	0.45	0.78	0.72	0.60	0.46	0.46		
水素1Nm3当	当たりの投入熱量[kWh]	1.1	1.8	3.6	7.3	7.4	7.4 1.5 2.1 3.8 8.3			8.2			

表-7.3 ベンゼン水素化試験のエネルギー収支

7.3.5. 微量不純物分析

バイオガス由来ベンゼンと生成シクロヘキサン(ベンゼン投入速度 21.6ml/min、転化率 100%) の2サンプルの微量成分、計31種について定量分析を実施した。表-7.4にバイオガス由来ベン ゼンと生成シクロヘキサンの微量不純物分析結果を示す。

(1) バイオガス由来ベンゼン

バイオガス由来ベンゼンでは、アセトニトリルやプロピオニトリルといった窒素化合物、プロ ピレン、1,3・シクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロペンタン、トルエン、ビシクロヘプ タン、メチルシクロヘキサン、ナフタレン、1・メチルナフタ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 № によるものと考えられ、特に空気の混入防止策を講 じることで低減できると考えられる。また、プロピレン、1,3・シクロペンタジエン、シクロペン テン、シクロペンタン、トルエン、ビシクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、ナフタレンはメ 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。1-メチルナフタレンはバイオガス 由来ベンゼンの回収のために使用した芳香族吸収液が蒸留の際に混入したものと考えられ、適当 な吸収液を使用すれば検出されないと考えられる。

(2) 生成シクロヘキサン

生成シクロヘキサンでは、新たにエタン、プロパン、i-ブタン、n-ブタン、i-ペンタン、n-ペン タン、メチルシクロペンタン、デカリン、1-メチルデカリンが検出された。

エタン、プロパン、i・ブタン、n・ブタン、i・ペンタン、n・ペンタンは水素化による芳香族の開環 により生成したものと考えられる。また、メチルシクロペンタンはシクロヘキサンの異性体であ り、ベンゼンの水素化により生成したと考えられる。デカリンと 1・メチルデカリンはそれぞれナ フタレンと 1・メチルナフタレンの水素化物である。一方、ビシクロヘプタンは水素化によって減 少し、アセトニトリルやプロピオニトリル、プロピレン、1,3・シクロペンタジエン、シクロペン テン、シクロペンタンは水素化によって未検出となった。

-* /\ /z		分子量	沸点	分析	サンプル			
	備這式	g/mol	°C	下限值	バイオヘンセン	シクロヘキサン		
アセチレンC2H2	СНСН	26.0	-85.0	1ppm	<1	<1		
エチレンC2H4	CH ₂ CH ₂	28.1	-104.0	1ppm	<1	<1		
エタンC2H6	CH ₃ CH ₃	30.1	-89.0	1ppm	<1	130		
アセトニトリルC2H3N	CH₃CN	41.1	82.0	1ppm	830	<1		
プロピレンC3H6	CH ₃ CHCH ₂	42.1	-47.7	1ppm	3	<1		
プロパンC3H8	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.1	-42.1	1ppm	<1	190		
エチルアミンC2H7N	$C_2H_5NH_2$	45.1	16.6	1ppm	<1	<1		
プロピオニトリルC3H5N	C_2H_5 -C \equiv N	55.1	96.0	1ppm	270	<1		
i−ブタンC4H10	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	58.1	-12.0	1ppm	<1	7		
n−ブタンC4H10	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58.1	-0.5	1ppm	<1	67		
プロピルアミンC3H9N	C ₃ H ₇ NH ₂	59.1	48.0	1ppm	<1	<1		
1,3-シクロペンタジエンC5H6		66.1	41.0	1ppm	30	<1		
シクロペンテンC5H8	\square	68.1	44.0	1ppm	17	<1		
シクロペンタンC5H10	\bigcirc	70.1	49.3	1ppm	1	<1		
i−ペンタンC5H12	(CH ₃) ₂ CHC ₂ H ₅	72.1	28.0	1ppm	<1	13		
n-ペンタンC5H12	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.1	36.0	1ppm	<1	74		
ベンゼンC6H6	\bigcirc	78.1	80.1	1ppm	96.6%	240		
シクロヘキサンC6H12	\bigcirc	84.2	80.7	1ppm	<1	96.8%		
メチルシクロペンタンC6H12		84.2	72.0	1ppm	<1	15		
トルエンC7H8	\bigcirc	92.1	110.6	1ppm	3.3%	9		
ビシクロヘプタンC7H12 Norbornane	(F)	96.2	106.0	1ppm	10	7		
メチルシクロヘキサンC7H14	\bigcirc	98.2	100.9	1ppm	3	3.2%		
エチルシクロペンタンC7H14		98.2	103.0	1ppm	<1	<1		
ナフタレンC10H8	\bigcirc	128.2	217.9	1ppm	150	<1		
テトラリンC10H12	\bigotimes	132.2	206.0	1ppm	<1	<1		
デカリンC10H18	\bigotimes	138.2	195.5	1ppm	<1	63		
1-メチルナフタレンC11H10	\bigcirc	142.2	244.6	1ppm	0.1%	<1		
1-メチルデカリンC11H20	\bigcirc	152.3	244.6	1ppm	<1	340		
フタル酸ジエチルDiethyl PhthalateC12H14O4	COOC ₂ H ₅	222.2	296.0	1ppm	<1	<1		
1,2-シクロヘキサンジカルボ ン酸ジエチルC12H20O4	COOC ₂ H ₅	228.3	135.0	1ppm	<1	<1		
水分	H ₂ O	18.0	100.0	1ppm	390	22		

表-7.4 バイオガス由来ベンゼンと生成シクロヘキサンの微量不純物分析結果(単位 ppm)

7.4. 生成シクロヘキサンのフィージビリティ

7.4.1. 既存燃料への混合利用

既存燃料への混合利用の検討として、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、大気汚染防止法に基づき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こと を考慮する必要がある。図-7.7 はレギュラーガソリンへの生成シクロヘキサン添加可能量を示し たものであるが、Wet-dry 多相式反応単独の場合は最も転化率が高いときでも約 13%のベンゼン を含んでおり、レギュラーガソリンには 2%弱しか添加できない。一方、Wet-dry 多相式反応と固 定床反応との連結により転化率を向上させた結果、反応水素速度が 59.2NL/min と比較的速いベ ンゼン投入速度 82.7ml/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、レ ギュラーガソリンに無制限に添加できる純度となった。



図-7.7 レギュラーガソリンへの生成シクロヘキサン添加可能量

7.4.2. 有機ハイドライドとしての利用する場合

図-7.8 に各水素キャリアにおける容積当り水素貯蔵密度を示す。そこで、水素キャリアとして メチルシクロへキサンとシクロへキサンについて比較した。実績値よりメチルシクロへキサン(1 7年度)の転化率は91%、シクロヘキサン(18年度)の転化率は87%として容積当り貯蔵密度 を比較すると、シクロヘキサンでは水素を約1/550の容積に貯蔵することができ、メチルシクロ ヘキサンより約14%向上した。今回、固定床反応器の連結を採用したことによってシクロヘキサ ン(19度)の転化率は100%となり、水素を約1/620の容積に貯蔵することができ、さらに容積 当り貯蔵密度を12%向上させることができ、水素キャリアとして有望であることが確認できた。



図-7.8 各水素キャリアにおける容積当り水素貯蔵密度

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、ガソリンと同等に取扱を行え ば安全面でも問題はなく、貯蔵や輸送に関しても、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が活用できる利点がある。また、水素を取り出した後に生成するベ ンゼンは再び水素化することでシクロヘキサンとなるため、水素のキャリアとして何度でも循環 して利用することができる。一方、シクロヘキサンは融点が 6.5℃であるため、積雪寒冷地におい て使用する場合は凍結に注意する必要がある。また、水素を取り出した後に生成するベンゼンは、 外部に曝露しないような取扱が求められる。

シクロヘキサンとベンゼンの固化温度の問題については、ベンゼンにトルエンを10%添加する ことで固化温度が-20℃まで低下することが知られており、この系について同様に容積当り貯蔵密 度を比較すると1.8%減となり、大きく低下することはなく寒冷地における水素貯蔵システムとし て有望であると言える。 7.5. まとめ

本研究ではバイオガスを由来とするベンゼンの水素化において、転化率の向上によるベンゼン の応用性改善を図るため、従来のWet-dry多相式反応と連結して固定床反応器を設置した水素化 試験を実施した。結果を以下に記す。

- 1)Wet-dry 多相式反応単独の試験データを元に予測していた転化率よりも高い転化率が得られ、 固定床プロセスの反応性が高いことが確認できた。固定床プロセス導入により原料投入速度 130ml/min の条件では 90%の転化率となり、他の条件においては、ほぼ 100%の転化率とな った。また、エネルギー効率は 2~6%向上し、水素 1Nm³貯蔵するのに消費したエネルギー量 も 0.4~1.0kWh/d 削減できた。
- 2)バイオガス由来ベンゼンと生成シクロヘキサンの2サンプルの微量成分、計31種について定量分析を実施し、バイオガス由来ベンゼンでは、アセトニトリルやプロピオニトリルといった窒素化合物、プロピレン、1,3・シクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロペンタン、トルエン、ビシクロヘプタン、メチルシクロヘキサンといった炭化水素が新たに検出されたが、いずれもppmオーダーの値で微量であった。また、生成シクロヘキサンでは、水素化により新たにエタン、プロパン、i・ブタン、n・プタン、i・ペンタン、n・ペンタン、メチルシクロペンタン、デカリン、1・メチルデカリンが検出されたが、これらもppmオーダーの値で微量であった。
- 3)本試験の生成シクロヘキサンはベンゼン含有量が低いことから、自動車用ガソリンの混合用 として利用できる可能性がある。また、シクロヘキサンを水素キャリア(有機ハイドライド) として利用した場合、水素を安全に高密度に貯蔵でき、さらに既存インフラが利用できるなど の多くの利点がある。一方、凍結の問題やベンゼンの毒性など課題が残る部分もあり、実用化 においてはこれらの問題を留意した施設設計が必要であると言える。

参考文献

- バイオガスを利用した地域エネルギー自立型実証試験概要,主藤祐功,秀島好昭,大久保天, 中村諭,伊藤秀明,垣原肇,市川勝,小島綾一,第13回日本エネルギー学会大会,東京(2004)
- 2)メタン直接改質法による水素等の製造技術開発/地域エネルギー自立型実証試験のための触 媒性能評価,中村諭,伊藤秀明,垣原肇,秀島好昭,大久保天,主藤祐功,市川勝,小島綾一, 菊池聡,第13回日本エネルギー学会大会(2004)
- 3)メタン直接改質法による水素等の製造実証試験/バイオガスを利用したエネルギー地域自立型実証研究(3),主藤祐功,大久保天,秀島好昭,中村諭,垣原肇,佐藤幸雄,市川勝,小島綾一,第14回日本エネルギー学会大会(2005)
- 4) 積雪寒冷地の酪農村におけるバイオガスからの水素等製造実証研究,大久保天,主藤祐功,秀 島好昭,第21回寒地技術シンポジウム,寒地技術論文集 vol.21, (2005)
- 5) Demonstrative Study on the Production Technology of Hydrogen Energy Originated

from Biogas, Yukoh Shudo, Takashi Ohkubo, Yoshiaki Hideshima, The World Hydro gen Technologies Convention (WHTC2005)

- 6) 積雪寒冷地の酪農村に設けた水素エネルギー実験施設の稼働概要,主藤祐功,大久保天,秀島 好昭,第20回寒地技術シンポジウム,寒地技術論文集 vol.20, (2004)
- 7) 有機ハイドライドを用いた水素貯蔵・供給実証試験/バイオガスを利用したエネルギー地域 自立型実証研究(4),大久保天,主藤祐功,秀島好昭, 櫻元正, 黒澤誠, 田邉克守, 市川勝, 第 14 回日本エネルギー学会大会(2005)
- 8) 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, 主藤祐功, 大久保天, 秀島好昭, 第 21 回寒地技術シンポジウム, 寒地技術論文集 vol.21, (2005)
- 9) Demonstrative Study on Storage Technology of Hydrogen Energy in Form of Organi c Hydride, Takashi Ohkubo, Yukoh Shudo, Yoshiaki Hideshima, The World Hydroge n Technologies Convention (WHTC2005)