

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12245

研究課題名（和文）バイオメタネーションによる嫌気性消化ガスの高濃度メタン化

研究課題名（英文）Biologically upgrading of biogas generated from anaerobic digestion

研究代表者

古崎 康哲（Kosaki, Yasunori）

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：90454553

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：バイオメタネーションの反応律速は水素ガスの液相への溶解である点に着目し、水素溶解に適した給気方法およびリアクタ形状の検討を行った。給気方法は、気泡塔型、空塔型、担体型（スクラバ）、霧状態での液噴霧、界面活性剤添加、マイクロバブル、泡沫充填型、加圧、などについて連続基質ガス供給実験によりその効果を検証した。効果が高かったのは、泡沫形成および、加圧によるガス供給であった。またガス供給能力の評価を $kLa$ で行い、メタネーション能力を評価する指標となることを示した。さらに、リアクタのモデル化とシミュレーションを行い、気相部の混合特性が出口濃度に影響を与えることを評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオメタネーションは、「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」における、気体燃料の脱炭素化（合成メタン）、二酸化炭素の貯留・利用（CCUS）、再生可能エネルギー余剰電力のガスとしての利用（Power to Gas）に資する技術である。研究は欧州と較べて出遅れており、日本での社会実装、例えば下水汚泥の嫌気性消化施設や、食品廃棄物のメタン発酵施設、という対象かつ設置面積の限られた条件、といった都市部での導入を念頭に置いた研究の方向性で研究成果を示すことができた。特に水素の効率的な溶解手法を多面的に検討したことで、今後のさらなる研究の土台となる成果といえる。

研究成果の概要（英文）： We focused on hydrogen gas dissolving at the liquid phase, a vital rate-determining step on biomethanation. Reactor shape and gas supply methods to enhance hydrogen dissolution were evaluated. Gas supply, such as bubble column, scrubber, carrier, mist spray, surfactant, microbubble, froth and pressurization, were examined for efficiency by continuous substrate gas supply experiments. To evaluate their gas dissolving efficiency,  $kLa$  was included as an indicator. Froth and pressurization were shown to have the highest efficiency. Through modeling and reactor simulation, we could show that gas phase mixing characteristics have an influence on the methane concentration of effluent gas.

研究分野：環境工学

キーワード：バイオメタネーション メタネーション 合成メタン e-methane

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究計画調書作成時の2019年当時、我が国は2050年の二酸化炭素排出量を80%削減(2020年にカーボンニュートラル宣言)することを目標に掲げているが、これは技術革新を前提としたものである。バイオメタネーションに関する研究は、国内では1995年に報告されているがその後は少ない。一方欧州では多くの研究者が取り組んでいる。これは、嫌気性消化が普及していることと、天然ガスパイプラインやその利用設備がインフラとして整備されているためである。我が国もメタン利活用インフラは整備されており、水素利活用手段の一つとして有効と考えられる。当時メタネーションはCCUS(二酸化炭素の貯留・利用)手段の一部として検討が始まっていたが、これは触媒を使って200~400で行うものであり、嫌気性微生物を使ったバイオメタネーションに関しては、カーボンニュートラルを意識した発表は国内には存在しなかった。当時は嫌気性消化の一種であり、バイオガスとして水素を生産する「水素発酵」が微生物利用の先端研究であった。研究代表者は2019年6月に開かれたIWA world conference on Anaerobic digestion(オランダ、デルフト)に参加し、基調講演および複数の発表を聴講し、EU諸国でバイオメタネーションに関する研究が本格的に行われていることを知り、研究に着手した。

2. 研究の目的

本研究の目的として研究計画調書に記載した内容は下記のとおりである。

「本研究の目的は、水素と二酸化炭素の生物学的メタン変換、すなわちバイオメタネーションシステムの小型化に資する基礎的知見の蓄積および気液混合・微生物反応の効率化である。」

上記のように2019年度当時から水素の液中への効率的な溶解と微生物反応とに着目していた。研究によって明らかにしようとしていた内容は下記の通りである

- 各種水素溶解手法の性能評価とリアクタ作成
- 消化污泥のメタン転換率、菌叢変化の把握
- 各種リアクタの連続運転特性の把握
- 水素資化菌の高濃度培養による変換効率向上
- 数理モデル作成およびシミュレーションによる最適化。高負荷運転への挑戦

3. 研究の方法

メタネーションに関する検討は主に実験により行った。有効容積8Lのウォータージャケット型円筒形リアクタを使用し、検討内容に応じて気相部・液相部の容積を変えた。本リアクタはヘッドスペース部のガスおよび槽内反応液を槽下部から循環できる構造となっている。供給ガスは研究室で嫌気性消化により得た消化ガスに水素を混合し、ローラーポンプを用いて連続投入した。槽内温度は $37 \pm 1$ とした。種汚泥は下水汚泥を基質とした中温嫌気性消化汚泥とし、定期的に供給した。供給ガスの水素混合比は、消化ガス中二酸化炭素の約4倍量とした。図1に実験装置の一例を示す。図はマイクロバブルジェネレータを使用した例である。

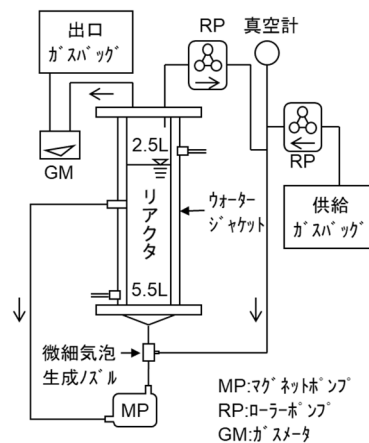


図1 実験装置概略図

4. 研究成果

4.1. 各種水素溶解手法の検討

バイオメタネーションの課題の一つが液中への水素の溶解である。液中の水素の溶解は次式で示される<sup>1)</sup>。

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = K_L a (C_{S, H_2} - C_{H_2})$$

式(1)

ここで、 $dC_{H_2}/dt$ ：水素溶解速度(mg/L/h)、 $k_L a$ ：総括水素溶解係数(1/h)、 $C_{S, H_2}$ ：飽和水素濃度(mg/L)、 $C_{H_2}$ ：液中水素濃度(mg/L)

上式から、水素溶解効率化のファクターは図2のように、気液界面積の増加、界面移動の容易化、飽和濃度とに分類することができる。本研究は3年間の研究期間、毎年溶解効率に資する手法を検討し、図中技術的手法の全てをラボ実験により検討した。以下にそれらの結果を示す。ここで、実用面を考えると後段の精製工程などから、要求性能は出口ガス濃度90%以上とした。

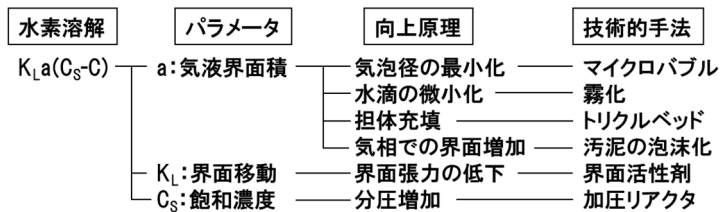


図2 水素溶解効率向上の考え方

### (1) 投入ガスを微細化して供給する方法（マイクロバブル）

供給する気泡を小さくすれば、ガスの気液界面積を増加させることができ、気液界面積の増大を通じて水素溶解を向上させることができる。図1に示すリアクタを使用し、液相 5.5L、気相 2.0L とした。液相は下水汚泥で馴致した消化汚泥とした。マイクロバブル発生器はエジェクター型（OKE-MB04FJ, OK エンジンリング）とし、対照系はガスポンプでの曝気とした。基質ガスはバイオガスに水素を混合させたガスとした。対照系のガス攪拌系は水素負荷  $0.5 \text{ L}_{\text{H}_2}/\text{L}_{\text{reactor}}/\text{d}$  で出口ガス中メタン濃度が平均 89%であったのに対し、マイクロバブル系は容積負荷  $4.0 \text{ L}/\text{L}/\text{d}$  でも平均 92%を得ることができ、気泡径を微細化させることがメタネーション効率化に有効であることがわかった。

また、違う手法として超音波ホーンを用いた気泡の微細化について、清水・空気でガスの微細化を検討したが、目視であるがエジェクター方式より微細な気泡が少なかったため、研究期間の事情もあり連続実験は行わなかった。

### (2) 汚泥液滴を微細化する方法（超音波霧化、噴霧ノズル）

微生物を含む反応液を微細化して噴霧することで、気液界面積を増やすことがねらいである。超音波霧化は投げ込み型超音波霧化ユニット（IM1-24, 星光技研）を使用した。蒸留水では多くの霧を発生させることができたが、メタネーション汚泥では発生量は少なく、メタネーションを行うに十分な霧化量を得ることができなかつた。これは汚泥に粘性があるためと考えられる。加えて、霧化した水滴は再び液体に戻りにくく、ガス側に流出しやすいこともわかった。また、ダブルチャンバー方式（UN511, アルフレッサファーマ）によるネブライザとしても発生を試みたが、十分な霧量を得ることができなかつた。

噴霧ノズルは超音波よりは液滴径が大きいと、扱いやすいと考えた。目詰まりしにくい製品として、充円錐型ノズル（ET00410S303 等, 霧のいけうち）を使用し、蒸留水では十分な噴霧を確認することができたが、汚泥を使用した場合はノズルがすぐに詰まることがわかった。そこで、さらに目詰まりしにくいノズル（AJP 04, 霧のいけうち）を使用したところ、汚泥を使っても目詰まりはしなくなったが、液滴が大きくメタネーションとしての効果は不十分であった（空塔型として後述）。

以上のことから、超音波は十分な量の液滴が確保できない、噴霧ノズルは目詰まりすることにより、十分な効果が得られないと考え、連続実験を行わなかった。

### (3) 担体を充填し上部から散水する方法（トリクルベッドリアクター）

図1と同じリアクタを使用して連続実験を行った。担体はプラスチック円筒状（バイオフロンティアネット BFN-33, 関西化工）とし、槽下部からリフトアップした液をリアクタ上部からノズル（AJP 04, 霧のいけうち）を使って散水した。対照系として担体を投入しない空塔型（上述の噴霧ノズル）と比較した。水素容積負荷  $2 \text{ L}_{\text{H}_2}/\text{L}/\text{d}$  において出口メタン濃度は、空塔型 81% に対して担体型は 90% となり、担体を投入することでメタネーション性能が向上することがわかった。しかし水素容積負荷  $3 \text{ L}/\text{L}/\text{d}$  では 85% となり、マイクロバブルよりは低い能力となった。

### (4) 反応液を泡沫状態にしてリアクタに充填する方法（泡沫型リアクタ）

メタネーションで使用した汚泥は粘性があることや汚泥表面が疎水性の性質をもつために泡が発生しやすい。この性質を利用してリアクタを泡沫で満たすことにより、気液界面を多く確保することができる。加えて、液中に曝気をすると気泡は速い速度で上昇するため液中の滞留時間は短時間であるが、泡沫とすることで比較的長い時間気液を接触させた状態を保持することができる。泡沫型リアクタの形態は、(3)の空塔型の構成に加えて、リアクタ下部から曝気を加えて泡沫を形成させた。槽下部からの泡沫形成と、槽上部からの液の散布で泡沫相を適度な高さに保持させた。連続実験の結果、水素負荷  $8 \text{ L}/\text{L}/\text{d}$  においても出口メタン濃度は 94% となり、高い水素変換能力を得られることがわかった。

### (5) 界面活性剤

界面活性剤は表面張力を低下させることで、気体が液中へ拡散しやすくなることを狙うもので、式(1)における  $k_L$  の向上を見込むことができる。研究代表者は過去に、キラヤや、ムクロジ、サイカチ抽出物を液中に 10ppm 程度添加することで  $kLa$  が向上することを試しており、好気性排水処理において、特に油分を多く含む場合に有効であることを確認している。これは抽出液に含まれる界面活性成分サポニンによるものと考えられている。バイオメタネーションにおける

液中への水素溶解においても同様の効果が期待できると考えて実験を行った。本研究ではムクロジを煮込んでサポニン成分の抽出を行い、バイオメタネーションリアクタに添加して、無添加を対照系として比較した。水素負荷 2 L/L/d でサポニン添加量 100 ~ 1500ppm/週で運転を行ったが出口メタン濃度は約 85%であり、対照系である担体投入型と較べても低い濃度であった。このことから界面活性剤の効果を確認することはできなかった。

#### (6) 高圧での水素溶解（加圧リアクタ）

リアクタの気相圧力を大気圧以上にするこことで、飽和水素濃度を高めて水素溶解量を増やすことができ、バイオメタネーションの高負荷運転を期待した。供給ガスの投入は1日複数回行い、引抜きは1日1回とした。その結果水素容積負荷 6.7 L/L/d において出口メタン濃度 98%を得ることができた。

#### (7) 各種水素供給方式のバイオメタネーション能力の比較

図 3 に各種メタネーション方式における、出口メタン濃度 90%以上を得ることができる水素負荷を示す。ここで、棒グラフ上部の値は出口メタン濃度を示す。高負荷での運転に優れているのが泡沫充填型および加圧型であることがわかった。マイクロバブル型は水素負荷 4 L/L/d までしか運転していないため、今後、さらに高負荷での確認が必要である。

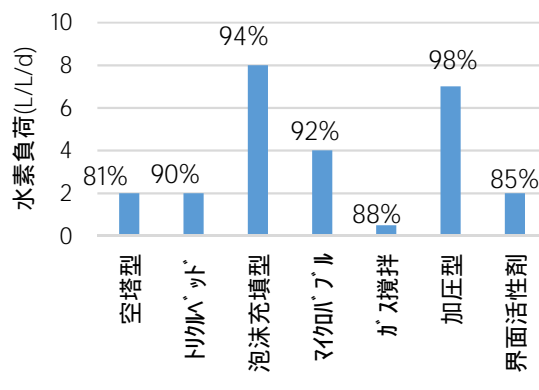


図 3 各種メタネーション方式の処理能力 (水素負荷)

#### 4.2. 総括水素移動容量係数による評価

本研究では、実験方法の違う各種散気方法を比較する指標として  $k_La$  を用いた。式(2)は反応槽容積当たりの水素溶解速度を示したものである<sup>2)</sup>。

$$-\frac{1}{V_R} \frac{dN_{H_2}}{dt} = \frac{k_La}{H} P_G$$

式(2)

ここで、 $V_R$ : 反応槽容積 (L)、 $dN_{H_2}/dt$ : 単位時間当たりの水素消費量 (mol/hr)、 $k_La$ : 気液の体積移動係数 (1/hr)、 $H$ : ヘンリー定数 ( $\text{atm} \cdot \text{L}_{H_2O}/\text{mmol}$ )、 $P_G$ : 気相中の  $H_2$  分圧 (atm) である。

上式から、縦軸を水素収支より求めた消費量、横軸を気相部水素分圧 (出口ガス中水素濃度から算出) とすることで、傾き  $k_La/H$  を求めることができる。ここでヘンリー定数  $H$  は化学工学便覧<sup>2)</sup> 式(1・279)を変形した次式より算出し、36.5 において 1.342 とした。

$$H = \exp\left\{A \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T + 273.5}\right) + B \cdot \log\left(\frac{T + 273.15}{T_0}\right) + C \cdot \left(\frac{T + 273.15}{T_0} - 1\right)\right\} \cdot \frac{H_0}{p}$$

式(3)

連続実験の結果を、式(2)の左辺を縦軸、右辺  $P_G$  を横軸としてプロットし、傾きに  $H$  を乗ずることで  $k_La$  を算出することができる。

図 4 に水素供給をガス攪拌とした系とマイクロバブルエジェクターとした系の気相部水素分圧と水素消費速度の関係を示す。近似直線の傾きにヘンリー定数  $H$  を乗じて  $k_La$  はガス攪拌系で  $25 \text{ hr}^{-1}$ 、マイクロバブル系で  $360 \text{ hr}^{-1}$  となり、水素供給能力を定量的に評価することができた。

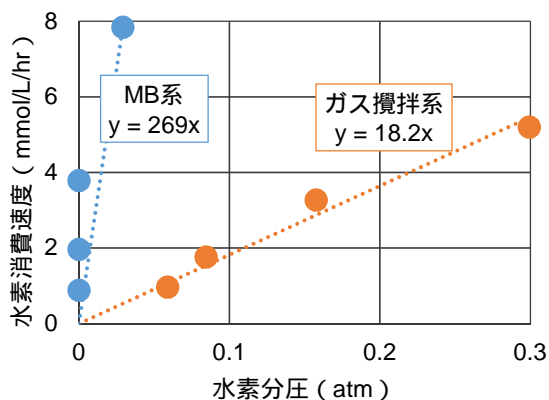


図 4 連続バイオメタネーション実験における、水素分圧と水素消費速度の関係

表 1 に本研究で算出した  $k_La$  値を示す。泡沫充填型は  $720 \text{ hr}^{-1}$  と最も高い値となった。同等の能力を出した加圧型は  $40 \text{ hr}^{-1}$  と低かったが、これは  $k_La$  は圧力の要素を含まない係数であるためである。このよう

に、水素収支と気相部の水素濃度を測定することで各種方式の水素溶解能力を横並びで評価することができた。

表1 各種溶解方式の連続実験より算出した kLa 値

溶解方式	空塔型	トリカバット	泡沫充填型	マイクロバブル	ガス攪拌	加圧型
kLa	184	390	720	313	27	40

単位：hr<sup>-1</sup>

#### 4.3. メタネーションモデルの構築と出口ガスメタン濃度のシミュレーション

バイオメタネーションの律速が水素の液中への溶解であることから、図5に示すモデルを構築し、式(3)に示す収支式を導きシミュレーションを行った。

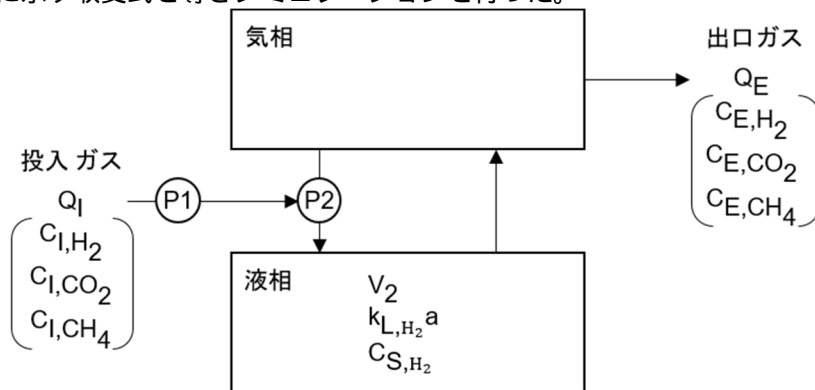


図5 バイオメタネーションモデル

$$\frac{d(Q_E \cdot C_{E,H_2})}{dt} = Q_1 \cdot C_{I,H_2} - Q_E \cdot C_{E,H_2} - V_2 \cdot k_{L,H_2} a \cdot C_{S,H_2}$$

式(3)

図6はマイクロバブル発生器を想定したシミュレーション結果を示している。ガス攪拌を  $k_{La}=30 \text{ hr}^{-1}$  とし、実験で得られた値 ( $300 \text{ hr}^{-1}$ ) およびさらに高溶解の条件で検討した。技術的な目標は触媒メタネーションを想定すると  $50 \text{ L/L/d}$  以上、出口メタン濃度は実用面から  $90\%$  以上と考えており、水素供給能力の技術目標は、シミュレーション結果から  $k_{La}=3000 \text{ hr}^{-1}$  以上が必要となり、本研究よりもさらに高い能力の水素供給手法の考案が必要であることがわかった。

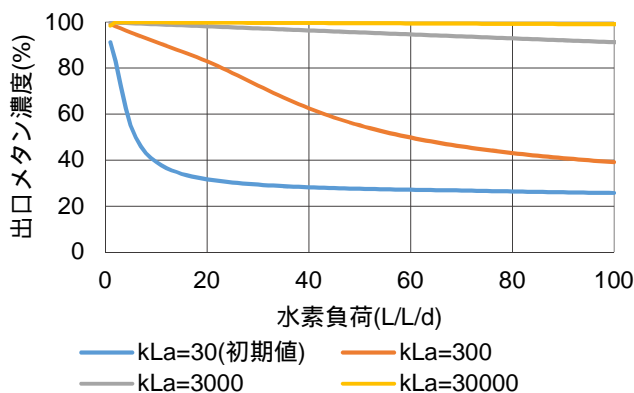


図6 水素溶解能力と出口メタン濃度のシミュレーション結果

#### 5. まとめ

本研究は他にも次世代シーケンサを用いたメタネーション汚泥の菌叢解析も行っている。バイオメタネーションの主要な役割を担う水素資化メタン生成菌は、メタン発酵汚泥を種汚泥として2週間程度で馴致できることから、汚泥の取り扱いが課題になることは少ないことがわかった。対して水素の溶解促進が重要であり、本研究は水素溶解手法を網羅的に調べ、うち、複数の手法を実験によりそれら能力・実用性の検証に力を注いだ。既存報告の水素溶解能力の調査も行い、高  $k_{La}$  手法の報告も確認できたが、高  $k_{La}$  は高エネルギー投入プロセスになり得ることから、本研究では各手法の投入エネルギーを配慮しながら実験装置の設計を行った。具体的なエネルギー計算は今後の課題であるが、方向性として加圧溶解および泡沫充填の2方式が有効ではないかと考えている。加えて、水素溶解が律速となることは、気相部の混合特性が重要であることを意味しており、メタン発酵などの液相が中心のリアクタとは違う発想での研究が必要であると考えている。

<参考文献>

- 1) Vega et.al.: Study of Gaseous Substrate Fermentations: Carbon Monoxide Conversion to Acetate. 1.Batch Culture, Biotechnology and Bioengineering, Vol.34, pp.774-784 (1989)
- 2) (公社)化学工学会編著: 化学工学便覧(改訂七版), 丸善出版, pp.49-51 (2011)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 船橋遼太, 古崎康哲
2. 発表標題 マイクロバブルジェネレーターを用いたバイオメタネーション
3. 学会等名 第58回環境工学フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 船橋遼太, 古崎康哲
2. 発表標題 トリクルベット型バイオメタネーションによる消化ガスマタンの高濃度化
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 船橋遼太, 孫晋, 古崎康哲
2. 発表標題 バイオメタネーションによる消化ガス中メタン濃度の高濃度化
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丁含含, 古崎康哲
2. 発表標題 泡沫型リアクタを用いたバイオメタネーションの連続運転
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 植田充美, 古崎康哲, 他70名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 289
3. 書名 バイオエネルギー再燃	

1. 著者名 杉本裕, 古崎康哲, 他60名	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 348
3. 書名 二酸化炭素有効利用技術 ~DACから物質合成、産業利用まで~	

〔産業財産権〕

〔その他〕

バイオサイクル研究室 <a href="http://www.oit.ac.jp/env/lab.php?id=9">http://www.oit.ac.jp/env/lab.php?id=9</a> バイオメタネーションによる消化ガスの高濃度メタン化 <a href="http://www.oit.ac.jp/env/lab.php?id=9">http://www.oit.ac.jp/env/lab.php?id=9</a> Methanation system <a href="http://www.oit.ac.jp/env/cardamom/~biocycle/Biomethanation_Kaken_2020/">http://www.oit.ac.jp/env/cardamom/~biocycle/Biomethanation_Kaken_2020/</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------