

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 9 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420887

研究課題名(和文) バイオマスガス化SOFC複合システムにおける燃料精製技術のLCA的検討

研究課題名(英文) A Life cycle analysis on bio-fuel production for the integrated biomass gasification SOFC system

研究代表者

堂脇 清志 (DOWAKI, KIYOSHI)

東京理科大学・理工学部経営工学科・教授

研究者番号：50339115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、バイオマスガス化プロセスから得られる水素を燃料電池に供給するシステムを対象に、燃料中に含まれる不純物(硫化水素)による性能影響、酸化金属による化学吸着及び非晶質アルミニウムケイ酸塩と粘土の複合体による物理吸着による不純物除去の検討、及び燃料製造までの部分のライフサイクルアセスメントを行った。

その結果、バイオマスガス化SOFCとの複合発電の正味発電効率は、硫化水素の含有量により23.4～19.8%-LHVと評価した。また、非生物系資源枯渇や地球温暖化のインパクト指標においては、脱硫に用いる金属の減少や2段階式PSAの導入等の対策により、それぞれ88.7%及び65.4%の改善が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, a life cycle analysis on bio-fuel production for the integrated biomass gasification SOFC system was conducted. In the operation of fuel cell system, the contaminants (e.g. hydrogen sulfide) have an impact to the performance. Thus, the influence of performance due to the contaminant was investigated. For the countermeasure, the chemical and physical adsorption was discussed on basis of experimental results. Consequently, due to the impurity of H₂S, the net energy efficiency of the fuel cell system varied 23.4 to 19.8%-LHV. From the viewpoint of LCA, the impact indexes of abiotic depletion and global warming were estimated. Due to lower consumption on metal catalysts and promotion of 2-step PSA operated at lower pressure which sequesters CO₂ gas simultaneously, the environmental benefits of 88.7% and 65.4% were obtained in comparison to the conventional concept.

研究分野：エネルギー学，化学プロセス工学，システム工学

キーワード：バイオマスガス化システム 燃料電池 バイオ水素 不純物除去 2段階PSA LCA

1. 研究開始当初の背景

これまでの低炭素社会の実現及び地方におけるエネルギーの地産地消を目指し、当該地域にあるバイオマス資源からのエネルギー生産について、Blue Tower (BT) ガス化プロセスと呼ばれるガス化システムを利用し、Bio-H₂ 製造システムの効率等の評価を実施してきた。これまでの研究成果においては、

- (1) 主に木材を原料としたガス化技術の確立と高濃度の H₂ を含む合成ガスが燃料電池(FC)の燃料として適すること
- (2) 最適なプロセス設計より、既存電源に比して、LCA (ライフサイクルアセスメント) 指標による CO₂ 削減効果が大いこと
- (3) 一方、FC 用燃料として利用するための S (硫黄) 分の除去について、その効率を維持していくための課題があること

を把握してきている。特に、バイオマスからの H₂ 製造においては、当該プロセスの利用により、約 50Vol.% の高濃度 H₂ の生成が確認され、実証プラントにおいても H₂ 濃度が約 45Vol.% になること確認され、工業用水素製造システム (4N : 99.99Vol.%) のプロセス設計の結果、杉廃材の場合 (ガス化規模 15t-dry/d)、約 300Nm³/h (効率:39.1LHV-%) の 4N-H₂ 製造が可能であることが分かっている。この結果をもとに、LCA による CO₂ 原単位やエネルギー収支比 (=全投入エネルギー/製造 Bio-H₂) を算出した結果、38.4 ~ 92.0 g-CO₂/MJ、及び 0.80 ~ 1.47 となった。このことは、今後、燃料電池の利用において、温暖化防止の観点から CO₂ 削減効果等に大きく貢献するものと期待される。一方で、合成ガス中の硫黄 (S) 分除去に関しても、その吸着触媒の種類や量も含め、LCA 指標により検討される必要がある。吸着の方法には、一般的には物理吸着と化学吸着があるが、化学吸着を行う場合、その吸着剤の 1 つに ZnO (酸化亜鉛) が用いられる。しかしながら、以下のような課題も指摘されている。

- (1) プロセス内のシフト反応器における水蒸気存在が、ZnO による S 分除去の効率低下を招くこと
- (2) ガス中の水分の除去は、沸点以下に下げることが必要だが、速度論の関係から、ある程度の温度 (200 ~ 400°C) が必要であること

このため、より実用的運転の実施と温暖化対応の観点から、H₂ 精製効率の向上と不純物の除去の条件を検討し、さらにさまざまな吸着剤により、LCA 指標の観点から考察する必要がある。

2. 研究の目的

以上の点を踏まえ、燃料電池用の Bio-H₂ 燃料の最適な製造の条件を考察していく。すなわち、BT システムにおいては、ガス化炉の反応熱を補うために、合成ガスの化学熱及び顕熱を利用してあり、ガス化反応を促進さ

せるために、排ガス顕熱のガス化炉への再利用を効率的に行う必要がある。一方で、実用面での要件から、コスト面も含め安定的な不純物除去を行うことができるようなプロセス設計が求められている。そのため、ガス化による燃料ガス中の S 分の除去については、プロセス全体の温度プロファイルを勘案することが必要であり、かつ、吸着剤の選定も重要な条件となる。特に、バイオマス資源を利用する場合、環境負荷低減が必要なこと、また、従来のエネルギー収支と比べ、それほど低下を招かないような形で実用化されることが求められよう。この場合、実験的な検証や当該プロセスのシミュレーションが必要であるが、同時に、環境指標で用いられる LCA 視点による評価を行うことが重要となる。従って、本研究においては、S 分の除去とプロセス全体における所内動力 (加温及び昇圧の動力) やプロセス性能を把握し、S 分除去剤の候補の選定 (ZnO に加え、Fe、Cu などの酸化物) の吸着性能を検証することとした。また、物理吸着を想定し、水分及び CO₂ 吸着が期待される非晶質アルミニウムケイ酸塩と粘土の複合体 (HAS-Clay) と呼ばれる吸着剤を用いて、前述の化学吸着とを組み合わせたプロセスの検討を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 硫黄含有燃料の燃料電池への影響

最初に、BT ガス化の合成ガスによる S 分混入の影響を検討する。なお、ここで想定する S 分は硫化水素 (H₂S) として混入されることを想定する。

ここでは、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) との複合システムを想定し、BT により供給される合成ガスと同様の組成のガスを用いて、単セルによる発電実験を行った。また実験では運転温度や燃料の水蒸気添加量を変化させ、優位な運転方法の検討も行った。

本実験では、固体高分子形燃料電池のアンロード支持型コインセル ASC-10B (アノード : NiO/YSZ, カソード : LSC, 電解質 : YSZ, 電極有効面積 : 1.77cm², Elcogen) を用いて影響を調べた (図 1 参照)。

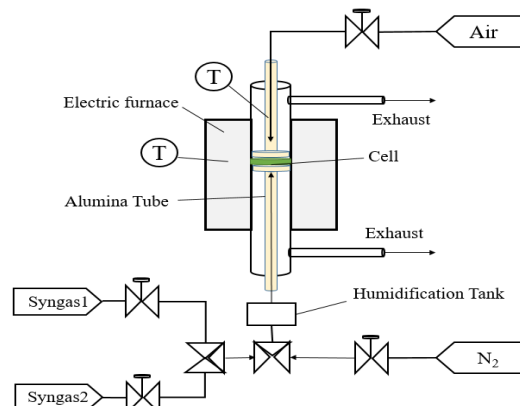


図 1 実験装置概要

次に、ここで使用する燃料ガスの組成は表 1 に示す通りであり、燃料供給は反応器下部から加湿用タンクを通過した合成ガスが供給され、一方、装置上部から空気がマスフローコントローラーによって設定流量に制御し供給され、中心部のセルで発電する仕組みとなっている。Case 1 のガス組成は、S 分を BT ガス化炉からの合成ガスの組成を想定し、Case 2 のガス組成は、改質後の S 分を含むガス組成を想定した組成である。本来は、SOFC は内部改質も期待できるが、本研究では、SOFC の他、他の燃料電池への利用も想定しているため、精製された H₂ の効率的な回収の観点から S 分の影響を調べるため、このようなガス組成を検討することとした。

表 1 実験用模擬ガス組成

Case 1 BT 合成ガス組成 Case 2 改質ガス組成 (S 含む)

H ₂	54.0	vol. %	H ₂ S	28.9	ppm
CO	27.0	vol. %	C ₂ H ₄	1011.0	ppm
CH ₄	0.5	vol. %	C ₂ H ₆	1044.0	ppm
CO ₂	18.0	vol. %	N ₂	0.296	vol. %
N ₂	0.3	vol. %	CH ₄	0.506	vol. %
C ₂ H ₄	0.1	vol. %	CO ₂	18.130	vol. %
C ₂ H ₆	0.1	vol. %	H ₂	81.070	vol. %
total	100	vol. %	total	100	vol. %

ここでの測定は、SOFC はインピーダンスメーター (KFM2005, 菊水電子) によって負荷電流を変化させ、そのときの電圧と電流 (I-V 特性) の値を記録した。また、実験条件は常圧条件下において温度 T=700,800 とし、燃料への水蒸気添加量 S/C 比 (水蒸気 [mol]/炭素原子 [mol]) は 0 (無添加) と 0.97 で行った。H₂S 濃度は合成ガスの組成では 28.9ppm であるが、反応器到達前に一部 SUS 管に付着するためセル上段の近傍のガスを分析した 21.7ppm を本実験での条件とした。

(2) H₂S 吸着試験

次に、合成ガスに含まれる H₂S の除去について実験的に検証を行った。これまで、酸化金属による H₂S 除去の検討は、一般的には、吸着後の再生が容易でないため多くの吸着剤が必要となる。これは、本研究で環境の評価指標としている LCA におけるインパクト指標において、悪影響を与えることとなり、特に、金属をガス精製に用いることは金属資源の枯渇や廃棄といった指標に関して負の影響を与えることが知られている。

従って、本研究では、吸着剤の再生が可能な多孔質吸着剤への物理吸着と酸化金属での化学吸着を組み合わせることで酸化金属の使用量の低減と同時に、BT ガス化炉の運転圧力が常圧であることを考慮し、低压化での除去を検討することとした。また、SOFC は高温化で運転されるが、一方で、他の燃料電池を想定した場合には、低温下で運転されること、さらに、LCA 指標による環境影響評

価においては、仮に低温で除去し、再度、燃料供給を高温で行うことにしても、後述する提案手法においては、十分な環境便益が得られることから、ここでは低温、及び低压化での検討を行うこととした。

以上のような背景をもとに、本研究では、筆者らが提案した 2 段式 PSA (圧力吸着法) を用い、この PSA で吸着剤として用いられている HAS-Clay と Zeolite A5 による実験を行い、さらに、この 2 段式 PSA と酸化金属を組み合わせた脱硫システムの設計に必要な試験を行った (図 2 参照)。なお、この 2 段式 PSA を利用することで、合成ガス中の CO₂ を吸着分離することが可能であり、さらに分離されたガスは、農業分野等で利用するポテンシャルもあることから、環境影響指標においては、大きな便益を得ることが期待されている。

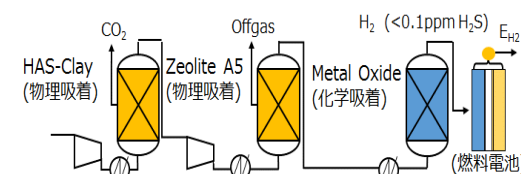


図 2 脱硫プロセス概念図

ここでの実験は、吸着剤として、HAS-Clay 及び Zeolite A5 を用い、図 3 に示すような脱硫装置 (固定床流通系反応器) により実験を行った。この装置の特徴は、内径 10.7mm の SUS 管を反応器とし、反応器内部の中央に焼結フィルターを設置し、その上に吸着剤を充填したものである。

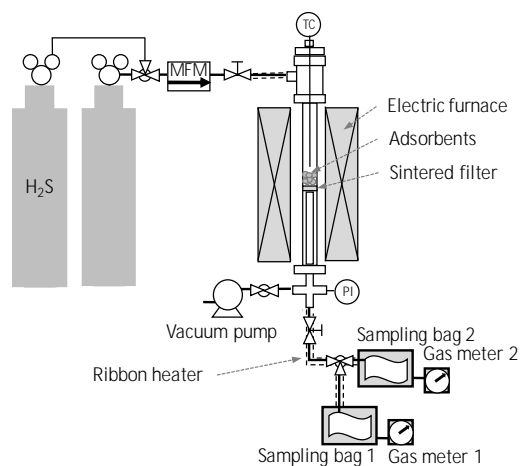


図 3 H₂S 除去試験装置

まず、N₂ を流通させ 80 まで昇温し前処理をした後、40 温度まで降温した後に反応器上段から模擬ガス 50ml/min を反応器へ供給し、反応器後段でガスバックに回収した。この場合、反応器内の圧力は 2 段式 PSA の出口圧力と同じ 0.4MPaG とした。また、回収したガスの H₂S 濃度は FPD 検出器付きガスクロマトグラム (GC-8A, 島津製作所) で分析した。なお、供給するガス組成表 2 の通りである。これらの組成条件は、H₂S の挙動を把握するため、ガス化して改質を終えたガス

の組成、及び PSA の 1 段目後段のガス組成に基づき決定した。また、供給ガス中の CO₂ の影響、すなわち、CO₂ と H₂S 共存下においては COS が生成する可能性があることを検討するために、CO₂ が過剰時における条件についても検証を行った。

表 2 吸着試験ガス組成

	Absorbents	H ₂ (vol%)	CO (vol%)	CH ₄ (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ S (ppm)
1	HAS-Clay	0.0%	0.0%	0.0%	Balance	30ppm
2	HAS-Clay	Balance	0.0%	9.0%	17.6%	30ppm
3	Zeolite A5	0.0%	0.0%	0.0%	Balance	30ppm
4	Zeolite A5	Balance	23.0%	9.0%	0.0%	30ppm
5	Zeolite A5	Balance	23.0%	9.0%	1.0%	30ppm

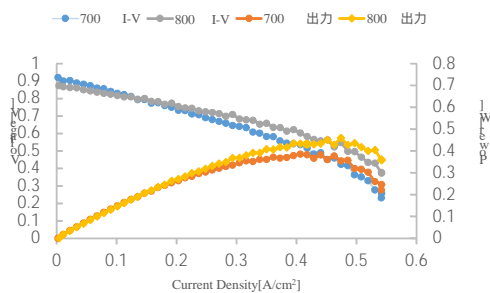
これらの実験結果を基に、プラント全体のプロセス設計を行い、LCA における環境影響評価を行った。ここでの評価手法は、CML 手法を用いてミッドポイントまでの分析を 11 カテゴリーに対して行い、SimaPro 8.2 ソフトウェアを用いて計算した。またバックグラウンドデータに関しては、Ecoinvent 3.2 のデータベースを利用した。

4. 研究成果

(1) 硫黄含有燃料の燃料電池への影響評価 運転温度及び水蒸気添加による影響

合成ガス(表 1, Case 1)を燃料に用いて発電実験を行った I-V 特性の結果を図 4 (a) に示す。開回路電圧は 700 の場合 0.92V、800 の場合 0.87V となった。また、最大出力に関しては 700 の場合に 0.385W、800 の場合に 0.45W となった。これは高温の方が固体の電解質のイオン透過性が向上し、反応が促進されたためであると考えられる。

(c) 水蒸気添加なし (S/C=0)



(b) 水蒸気添加あり (S/C=0.97)

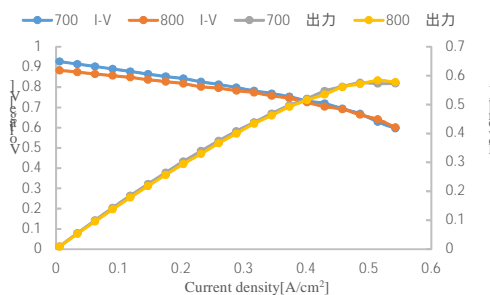


図 4 合成ガスによる I-V 特性結果

また、燃料に水蒸気を添加し、S/C 比=0.97

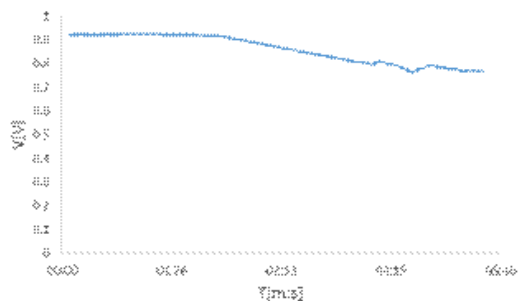
の条件での I-V 特性の結果を図 4 (b) に示す。最大出力に関しては 0.56V (700)、0.58V (800) と増加する結果となった。これは水蒸気を添加したことで内部改質反応(水性ガスシフト反応及びメタネーション反応)が進み燃料中の水素が増加したためであると考えられる。

S 分による影響

次に、合成ガス(表 1, Case 2)を用いて S 分が SOFC に与える影響を検証した。電流を 200mA に固定した場合、供給開始後 2 分ほどで電圧降下が発生し、0.91V から 0.78V まで電圧降下が確認できた(図 5 (a)参照)。これは明らかに S 分の被毒が原因であり、発電反応場である三相界面が減少したものであると考えられる。

また、S 分被毒によるアノード表面の構造変化を確認するため発電実験後のアノード表面を SEM-EDX により観察した結果を図 5 (b) に示す。これらの図を比較すると S 分被毒により電圧降下が発生したセルに見られるような構造の欠陥が確認された(図 5 (b) 右図参照)。これは NiS の生成による影響によるものだと考えられる。このとき、アノード表面の元素分析結果では S、O、Ni の増加が確認されたが、このうち一部は S がセルと反応した硫化化合物、カソードからの空気によるものだと考えられる。

(a) S 分被毒による電圧低下



(b) S 分燃料供給前後の電極表面の状態

左: w/o H₂S 燃料, 右: w H₂S 燃料

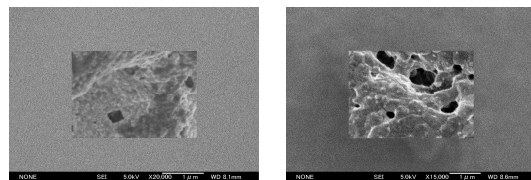


図 5 S 分燃料によるセル性能の影響

以上の実験及び Arnstein らの結果を基に、合成ガス中に H₂S を含まない 0ppm から最大 80ppm までシミュレーションした結果、バイオマスガス化システムと SOFC との複合発電の正味発電効率は、23.4%-LHV ~ 19.8%-LHV と評価した。

(2) H₂S 吸着試験の結果

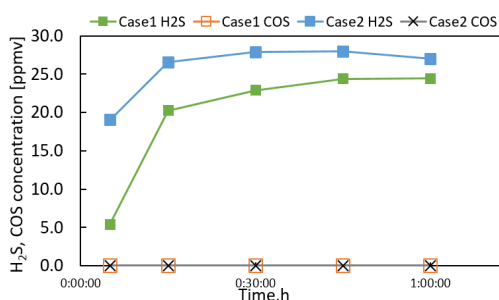
まず、CO₂ 過剰な供給ガス(表2, Case 1)での H₂S 吸着試験を行った。このガスと CO₂ 濃度が低く H₂ が共存している供給ガス(表2, Case 2)と比較すると、CO₂ 濃度が大きい方が H₂S の透過が早い。これは、HAS-Clay による CO₂ 成分の選択的吸着に優れているためであると考えられる(図6 参照)。

次に、吸着剤を Zeolite A5 とし、H₂S : CO₂=30 ppm : Balance (表2, Case 3) の供給ガスを用いたところ、COS の生成が確認された。この場合、H₂ 精製を考えたときに、COS の発生は好ましくないため、Zeolite A5 の前段で CO₂ を分離することで、COS の発生を防ぐ必要があると考えられる。本研究で利用する 2 段式 PSA では、HAS-Clay にて CO₂ を 99.7 vol.%まで分離回収できるため、この反応は最小限に抑えることが可能となる。

そこで、CO₂ 濃度を変えて実験を行った(表2, Case 4 及び 5)。このとき、HAS-Clay 通過後の組成に 30 ppm の H₂S が付加されたガス組成をベースにし、CO₂ 濃度を 0 vol.%、及び 1 vol.%として測定を行った。

このときの結果として、まず CO₂ 過剰ケースでは、破過試験開始 5 分の時点で既に COS が検知されており、H₂S についても 15 分経過時に検出された。COS については、時間経過ごとに濃度が高くなり、最終的には 30 ppm 程度になった。一方、CO₂ が混入されていない場合、ほぼ H₂S 及び COS 共に検出されなかった。また、微量の CO₂ 混入の場合、COS が微量に検出されたが、H₂S の検出は確認されなかった。

(d) HAS-Clay



(e) Zeolite A5

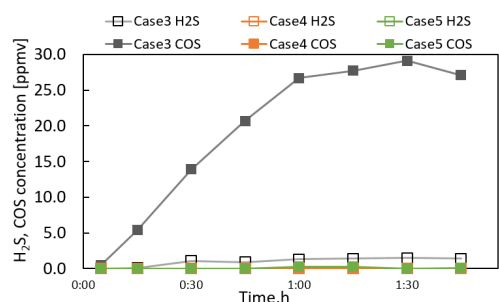


図6 吸着試験結果

(3) H₂S 吸着試験を考慮したプロセス設計

及び LCA

最後に、バイオマスからの水素製造における触媒、吸着剤等の影響を評価するため、Case1: 従来の脱硫プロセスを当てはめた水素製造プロセス(従来ケース)、Case2: 2 段式 PSA と酸化金属を用いた複数段での脱硫システムを当てはめたプロセスを想定した比較を行った。なお、機能単位は精製水素 1Nm³ (純度 99.99 vol.%) とする。また、評価範囲は WtT (Well To Tank) アプローチとし、バイオマスの収集後、チップ化、輸送、製造までとした。

実験結果を用いたプロセス設計結果から、水素 1Nm³あたりのインベントリーデータを評価した(表3 参照)。この結果から、Case 1 と比して、脱硫剤を削減することができ、また脱硫塔まわりの熱収支の改善により、水素生成量がわずかながら改善されたことが示唆された。なお、ここでのプロセス評価における H₂ 回収効率として、Case 1 では 41.8%、Case 2 では、40.8%となり、特に、Case 2 では、効率を殆ど下げることなく合成ガスから H₂S、CO₂ を分離ができることを見出した。

表3 水素 1Nm³ 当たりのインベントリー結果

	Case1	Case2
Input from nature		
Air (SS2) [kg]	18.37	20.77
Input from technosphere		
Water (SS2) [kg]	0.64	0.66
HTS-Catalyst (SS2) [kg]	1.2.E-06	1.2.E-06
LTS-Catalyst (SS2) [kg]	6.1.E-05	6.2.E-05
Electricity (SS2) [kWh]	0.32	0.33
Adsorbents(SS3)		
Case1 Desulfurization [kg]	9.8.E-04	
Case2 Desulfurization [kg]		2.2.E-05
Electricity (SS3) [kWh]	0.32	0.31
Emission to the water,air		
SO ₂ (SS2) [kg]	2.9.E-07	3.0.E-04
CO ₂ (SS2) [kg]	2.46	0.77
Waste water (SS2) [kg]	0.20	0.24

このプロセス評価を基にして、LCA のインパクトカテゴリーに対して (CML 手法を用いて 11 カテゴリーの影響評価を実施した。) Case 1) 値を基準としたインパクト評価結果は図7の通りとなった。

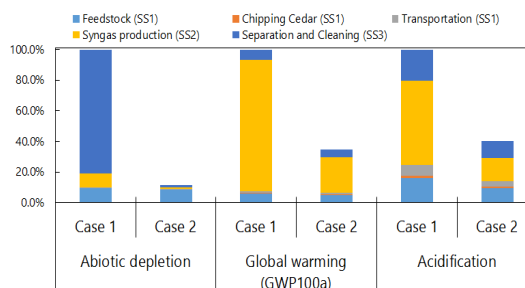


図7 環境評価結果

この結果から、非生物系資源枯渇 (Abiotic depletion) については、脱硫に用いる金属が減ったことから、88.7%改善が見られ、また、地球温暖化 (Global warming) については、2 段式 PSA の導入により、CO₂ の分離回収することができることを考慮すれば、65.4%の改善が見られることとなった。

<引用文献>

Arnstein N. et al., Experimental Studies on the Influence of H₂S on Solid Oxide Fuel Cell Performance at 800 °C., Energy & Fuels, 21, 2007, pp. 1098-1101

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

Kenji Koido, Yutaro Watanabe, Tomoyuki Ishiyama, Teppei Nunoura, Kiyoshi Dowaki, Fate of sulphur during simultaneous gasification of lignin-slurry and removal of hydrogen sulphide over calcium aluminate supported nickel oxide catalyst., Journal of Cleaner Production, 査読有, Vol.141, 2017, pp. 568-579, DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.09.010

Kiyoshi DOWAKI, Taira NAGAISHI, Kenji KOIDO, Mitsuo KAMEYAMA, A Proposal of a Highly-efficient Purification System for Hydrogen Production to Achieve a Lower LCCO₂ Level., Journal of the Japan Institute of Energy, 査読有, Vol. 95, No. 8, 2016, pp. 615-620, DOI: 10.3775/jie.95.615

大島敏正, 小井土賢二, 堂脇清志, バイオ水素燃料利用による硫黄分劣化を考慮した固体酸化物形燃料電池の発電特性, 第11回バイオマス科学会議講演要旨集, 査読無, 2016, pp.71-72

[学会発表](計24件)

黒田祥平, 永石平, 堂脇清志, 亀山光男, 2段PSAと酸化金属を用いた複数段でのバイオ水素の低温脱硫システムの設計, 第12回バイオマス科学会議, 2017年1月17日, 東京大学(東京都・文京区)

Tomoyuki Ishiyama, Kenji Koido, Teppei Nunoura, Kiyoshi Dowaki, A LIFE CYCLE ANALYSIS ON LOW-PRESSURE METHANOL PRODUCTION THROUGH BIOMASS GASIFICATION., 6th International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 2016年11月14日, Venetia (Italy)

黒田祥平, 小井土賢二, 堂脇清志, バイオ水素精製における乾式低温脱硫剤の温度別性能評価と環境負荷分析, 第25回日本エネルギー学会, 2016年8月9日, 工学院大学(東京都・新宿区)

出願状況(計1件)

名称: 水素回収法

発明者: 堂脇直城, 亀山光男, 堂脇清志

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2015/80452

出願年月日: 27年10月28日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1)研究代表者

堂脇 清志 (DOWAKI, Kiyoshi)

東京理科大学・理工学部経営工学科・教授

研究者番号: 50339115

(2)研究分担者

小井土 賢二 (KOIDO, Kenji)

福島大学・共生システム理工学類・特任准教授

研究者番号: 60611762