

バイオマスからの水素製造技術の現状と展望

松村 幸彦

広島大学大学院工学研究科
739-8527 東広島市鏡山 1-4-1

Status Quo and Prospects of Technologies to Produce Hydrogen from Biomass

Yukihiko MATSUMURA

Hiroshima University

1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527

To produce hydrogen from biomass, gasification from biomass followed by reforming of the product gas is usually employed. Since reforming of the product gas, mainly composed of hydrogen, methane, carbon dioxide, and carbon monoxide into hydrogen-rich gas is a well-developed technology, efforts on technology development now targets biomass gasification. There are several technologies available for biomass gasification, each favoring specific type of biomass. This paper reviews the status quo and prospects of these biomass gasification technologies in terms of hydrogen production from biomass.

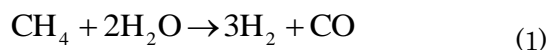
Key words: hydrogen production, biomass, gasification

1. 緒 言

水素エネルギーは幅広いエネルギー源から生産することが可能であり、燃焼しても水しか生成しないという特性から、持続可能な社会におけるエネルギーシステムに用いられる2次エネルギーとして期待され、様々な技術開発が進められている。1次エネルギーから水素を生産するに当たり、既存の化石燃料や原子力からの水素生産は燃料改質や大規模な水の電気分解を用いて比較的容易に行えるが、再生可能エネルギーである太陽エネルギーや風力エネルギーからの水素生産は規模が小さいこと、エネルギー出力の変動があることなどのために必ずしも安価かつ効率的な生産ができる状況にはない。これに対してバイオマスは再生可能エネルギーの中でも比較的貯蔵が容易であり、安定したエネルギー変換が可能であるため、再生可能エネルギーの中でも比較的安定に水素生産が行える利点がある。現在日本における1次エネルギー供給量の中で再生可能エネルギーの占める割合は1%に過ぎないが、そ

の大部分はバイオマス（黒液）によって供給されており、バイオマスからの水素生産は、我が国におけるインパクトの大きな再生可能水素源として期待される。

バイオマスから水素を生産するには、バイオマスをガス化し、生成した可燃性ガスを改質する手法が最も多く用いられる。バイオマスのガス化によって生成するガスは、ガス化の手法によってさまざまではあるが、主に水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素のいくつかを主成分とする。メタンは改質反応



によって水素と一酸化炭素に、一酸化炭素は水性ガスシフト反応



によって容易に水素と二酸化炭素に変換することができるため、ひとたびガスの形に変換できれば、水素を得ることは難しくない。このため、バイオマスから水素を得るためには、以下に効率よくガス化を行うかということが重要となる。生成ガスの改質と比較して、バイオマスのガス化技術そのものには開発課題もあり、多くの研究が進められている状況である。そこで、本稿においては、バイオマスのガス化を中心としてバイオマスからの水素生産技術の現状と展望について議論を行う。

2. バイオマスのガス化技術

バイオマスの代表的なガス化技術を表1に示す。バイオマスをガス化する技術は熱化学的ガス化と生物化学的ガス化に大別される。前者はバイオマスに熱をかけて熱分解や部分酸化、加水分解などの化

学反応を進行させるものであり、迅速かつ比較的完全にガス化が進行する特徴を有する。高温ガス化、超臨界水ガス化が相当する。後者はバイオマスに微生物を作用させて発酵の作用によってガスへの変換を進めるものであり、生物作用であるために時間がかかり、また完全なガス化は難しいが、比較的穏和な条件で実現できる利点を有する。メタン発酵、水素発酵が該当する。以下にこれらの技術の概要と現状ならびに展望を示す。

2. 1 高温ガス化 [1]

バイオマスは有機物であり、加熱によって熱分解反応を進行させれば、低分子化して可燃性ガスを得ることができる。この時に固体残渣（炭）、液体生成物（タール）が併せて生成するが、温度、圧力、処理時間、処理の雰囲気等の条件を制御することによって目的とする生成物の収率を高めることがで

表1 代表的なバイオマスガス化技術

ガス化技術	原理	対象バイオマス例	コメント
高温ガス化	バイオマスを1073~1273 Kに加熱し、熱化学的に分解ガス化する。ほぼその温度における平衡組成が得られる。反応を進行させるために部分酸化を行ったり、水蒸気などのガス化を促進するガスを加える。	木質バイオマス、草本系バイオマスなど	固定床、流動層、噴流床などの反応器を用いる。固定床のものは発展途上国においても用いられ、ガス化技術としては確立している。ただし、環境影響、生成ガスのクリーンアップなどの処理を経済的に行う技術の確立が求められる。
メタン発酵	バイオマスを常温で嫌氣的に発酵させ、メタンと二酸化炭素を主成分とするガスを得る生物化学的なプロセス。	下水汚泥、ビール工場排水、食品廃棄物、畜産ふん尿など	発展途上国で広く用いられる安価かつ容易なガス化技術であり、技術的には確立している。発酵時間がかかること、完全にはガス化できず、残渣ならびに排水の処理が経済的に難しいことが問題。
超臨界水ガス化（水熱ガス化）	バイオマスを873 K, 25 MPa程度の高温高压の水の中でガス化し、二酸化炭素、水素、メタンを主成分とする可燃性ガスを得る。	下水汚泥、食品廃棄物、畜産ふん尿など	ベンチスケールプラントによるガス化の確認実験は行われており、パイロットプラントでの実証が求められている。条件を選べばほぼ完全なガス化が可能であり、残渣や排水処理が不要となる利点を有する。
水素発酵	バイオマスの常温における嫌氣性発酵の条件を制御することによって水素と二酸化炭素を主成分とするガスを得るプロセス。	パン工場廃棄物、砂糖工場廃棄物、その他食品廃棄物、下水汚泥、畜産ふん尿など	有機酸が副成するため、この処理が必要になる。メタン発酵の前処理として用い、水素-メタン二段発酵とするプロセスが検討されている。

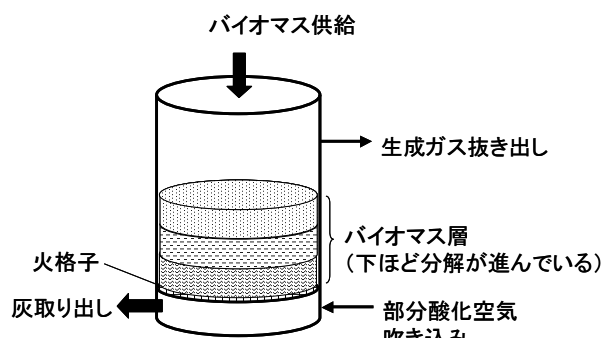


図1 固定床ガス化装置の概念図

きる。ガス化の場合には、圧力は高くとも数気圧で800～1000℃程度まで加熱することによって、可燃性のガスを多く得ることが可能となる。ガス化反応は吸熱反応であるために反応に必要な熱を加え、また、ガス化反応を促進するために空気または酸素を完全燃焼には不十分な、原料の数割を燃焼する程度の量加えることが行われる。これを部分酸化と呼ぶ。経済性の観点から純酸素よりは空気を用いることが多いが、この場合には空気中の窒素が生成ガスを希釈することとなり、生成ガスの発熱量が低くなってしまふ。これを避けるために熱量の供給を反応器の外部から間接的に行うことも行われ、間接ガス化と呼ばれる。

高温ガス化の技術は古くから知られており、技術的には確立している。最も簡単な装置は固定床ガス化装置であり、バイオマスを充填した高温の反応器に部分酸化のための空気を送り、他方から生成したガスを抜き出すだけでガス化が進行する。連続的に運転するには、バイオマスを反応器の上部から供給し続け、反応が終わった後に残る灰とチャーを連続的に反応器底部から除去し続ける仕組みを加えれば良い。分解が進むについてバイオマスは下方に移動する。代表的な固定床ガス化装置の概念図を図1に示す。

より大規模かつ安定した運転を可能とするには流動層反応器や噴流床反応器を利用することが可能である。流動層反応器は砂などの固体粒子群を下方から吹きこんだ水蒸気などのガス化気体によって浮遊流動させ、高温状態に保ったところにバイオマスを供給するもので、バイオマスは高温の流動化粒子と接触して迅速に加熱、分解、ガス化を受ける。

反応器内における均一な温度分布と高い伝熱係数により効率よくガス化ができる。流動化粒子を多孔質な粒子とし、これに生成するタールを吸着分解させて反応をより低温で促進する低温ガス化技術への応用も検討されている。NEDOのバイオマスエネルギー高効率転換技術開発では「木質系バイオマスによる小規模分散型高効率ガス化発電システムの開発」「バイオマスの低温流動層ガス化技術開発」「高含水バイオマスの高効率改質脱水技術を用いたガス化システムの開発」の3テーマが採択された。

噴流床反応器ではバイオマスを数十 μm まで粉碎し、これを気流にのせて搬送しながら加熱、分解を行うものであり、連続的なガス化が可能である。噴流床ガス化反応器によってバイオマスから水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスを生成し、これから液体燃料であるメタノールを生産するプロセスも検討されている。NEDOのバイオマスエネルギー高効率転換技術開発では「バイオマスの高速ガス化方式によるメタノール等気体・液体燃料への高効率エネルギー転換技術開発」が採択されている。

これらのガス化における開発課題は、生成ガス中に含まれるタールの処理であり、効率よくタールを処理する技術の開発が求められている。バイオマスのガス化は石炭と比較して低温で進行するため、分解が不完全なままで反応器から流出する有機成分があり、これが冷却されると液化してタール分となるが、ガスの通る配管を閉塞したり後段の設備に悪影響を与えるためガスのクリーンアップが求められる。ガス化の後段に部分酸化反応器を置いたり、上記のように反応器内で分解をさせたりする技術の工夫がされているが、現在のところスクラバで洗うのが一般的である。

近年、二酸化炭素の吸収剤を反応器内に導入することによって水素を主成分とする生成ガスを得る研究もなされており、その成果が期待される。(詳細は本誌美濃輪による原稿を参照)

2.2 メタン発酵 [2]

有機物を空気の不足したところに放置すると微生物の作用によって分解が進行し、メタンと二酸化炭素を主成分とするガスが発生する。これをメタン発

酵とよび、現象そのものは古くから知られている。空気が不足するところで進行する嫌気性発酵である。自然界でも沼地などで進行し、地球の温暖化が進行するとロシアのツンドラ地域の水中のメタンが放出されて地球の温暖化が加速されることが懸念されているが、これも自然界で進行するメタン発酵によるものである。また、生ゴミを含む有機性のゴミを埋め立てた埋め立て地から可燃性のガスが発生することが知られており、埋め立て地ガスとして回収、エネルギー利用されるが、これも埋められた有機物が嫌気性発酵を受けて生成するものである。

メタン発酵はこのように容易に進行する反応であるために、発展途上国において、特に家畜の糞尿などを原料（基質）として、広く用いられている。我が国においても戦前には広く用いられており、中国においても数多く導入された。しかしながら、これらの国では近代化が進行するにつれて農村で家畜の姿が見られなくなり、原料となる糞尿が得られなくなって、農村におけるメタン発酵の使用が廃れていく。先進国におけるメタン発酵は、上記の埋め立て地ガスの他、下水処理場で発生する余剰汚泥を減容化する目的で行われるものがほとんどである。近年、ゼロエミッションの立場からビール工場の廃液を処理するために用いられ、エネルギー回収を目的とした厨芥処理や糞尿処理に利用されるようになってきた。

メタン発酵によって生成するメタンは容易に改質して水素にすることが可能であり、メタン発酵の後段に改質反応器、さらに二酸化炭素の除去装置を設置して水素を生産することができる。生成ガスには微量成分として硫化水素やシロキサンが含有されるので触媒の劣化や後段の利用への悪影響を避けるためにこれらのガスを除去することが必要になる。

メタン発酵の問題点はその長い反応時間と分解の不完全さである。メタン発酵は微生物の作用による分解反応であり、2週間から1ヶ月程度の反応時間が必要となる。このため、反応器の大きさが大きくなる。また、水溶性の基質であれば迅速かつ比較的完全に分解を進行させることが可能であるが、固形分の有機物については反応時間内に完全分解する

のが難しく、またリグニンなどメタン発酵で作用する微生物では分解できない成分もあるためにどうしても発酵残渣が生成し、排水中にも溶存有機物が残留する。これらの処理はエネルギー的、経済的にプロセスを圧迫し、排水処理については、活性汚泥法を用いればその動力が大きくなり、また脱色のための凝集剤が高コストとなる問題もある。残渣の処理にはコンポスト化を行うのが最も安価であるが、近年はコンポストを生産しても需要が追いつかない傾向が見られ、結局焼却処理を行うこともある。また、コンポストの生産には水分調整を行った上で3ヶ月程度の処理を行う必要があり、そのために必要となる面積も大きい。膨大な処理施設の敷地面積の半分程度がコンポスト生産のために必要となっている、という状況も生じている。一方で下水処理場においては、重油を混合して焼却処理を行うなどの処理が行われる。

発酵効率を高めることが今後の課題であり、このために各種の前処理が検討されている。加圧熱水を用いてバイオマスの細胞構造を破壊し、ガス化効率を高める加圧熱水前処理や、オゾンを用いて部分的な分解を行うオゾン処理などの研究が行われている。NEDOのバイオマスエネルギー高効率転換技術開発では「有機物の分解促進による下水汚泥高効率嫌気性消化システムの開発」が進められている。

2. 3 超臨界水ガス化 [3, 4]

臨界点（647 K, 22.1 MPa）以上の高温高压の水の中でバイオマスを処理し、分解ガス化を進行させる技術である。バイオマスは高温高压の水の中で熱分解反応と加水分解反応を受けるため、低分子化して可燃性のガスに効率よく変換される。より穏和な亜臨界条件で金属触媒を用いてガス化を進行させる例もあり、これらをまとめて水熱ガス化とも呼ばれる。

基礎的な反応についてはモデル化合物であるセルロースやグルコースなどを用いて確認されており、加水分解を受けながら熱分解が進行する基礎反応、一度水溶性の有機物が生成してこれがタール生成につながる重合反応とガス生成につながる分解反応を並列反応として受ける反応スキーム、脱水してフルフラールが生成した後にベンゼン環化を進行

させるチャーの生成反応などが提案されている。得られるガスは二酸化炭素、水素、メタンを主成分とするガスであり、過剰な水の存在のために水性ガスシフト反応が水素生成側に偏るため十分に触媒と接触する条件であれば一酸化炭素はほとんど生成しない。

ベンチスケールでの反応の進行は、各種の原料について検討が行われており、低温ほどメタンの生成が促進され、高温ほど水素の生成が促進され、ほぼ反応平衡に近い組成のガスが得られること、濃度が低く、温度が高いほどガス化率は向上し、圧力の影響はそれほど大きくないことが確認されている。

現在の開発課題としては、パイロット規模での実証、触媒劣化の解決、原料の連続供給、反応器の閉塞の防止などが挙げられる。パイロット規模での実証については、ドイツのカーlsruエ研究センターで2.4 t/dのパイロットプラントが建設され、試運転を進めている段階であり、また米国のパシフィック・ノースウェスト研究所では車載型の0.5 t/dのプラントを作成、各種の実証を行っている。

触媒については、実用的な濃度での超臨界水ガス化を進行させるには触媒が必要であることが確認されており、673 K以下の比較的低温では金属触媒が、それ以上の温度では炭素系触媒や水溶性のアルカリ触媒などが検討される。金属触媒は非常に有効であることが確認されているが、劣化が迅速に進行することが知られており、この対応が必要となる。

原料の連続供給は、反応器が高圧であることとバイオマスの多くは固体の形で得られることから工夫が必要となる。粉碎してスラリーの状態でピストンポンプを用いて送ることが一般的に行われるが、タンクの中で固形分が沈降したり、配管の中で閉塞が起こるなどの問題が生じる。これに対してスターチを加えて加熱し、液成分をゲル状とすることで連続的に反応器に送る方法や、バイオマスを423 K程度で前処理することによって細胞構造を破壊し、スラリー化してから反応器に供給する方法などが提案されている。

反応器の閉塞防止は実用化上で大きな問題であり、炭化物や塩、灰分などが析出の原因となり得る。これを解決する目的で流動層反応器を利用する検討がNEDO国際共同研究事業で行われた。超臨界

水による流動層は管径が小さい所でもスラッシングとならずに安定して実現でき、今後の実証研究が期待される結果が得られている。

このように、超臨界水ガス化は実証段階に移行しつつある技術開発段階にあり、今後の実証事例の積み重ねが求められている。プロセス的な検討としては、部分酸化の適用や高圧水により二酸化炭素を吸収させて純度の高い水素を得る検討などが行われている。

2.4 水素発酵 [5]

バイオマスの嫌気性発酵によってメタンと二酸化炭素を主成分とするガスが得られることは上述した通りであるが、このときの発酵条件を調整することによって水素と二酸化炭素を主成分とするガスを得ることが可能となる。この反応は水素発酵と呼ばれ、この反応を用いて水素を得ることが研究されている。(詳細は本誌谷生による原稿を参照)ただし、有機酸も同時に生成するために、プロセス全体を考える場合には有機酸の処理まで検討する必要がある。そこで、この水素発酵をメタン発酵の前処理として用いる水素・メタン二段発酵が検討されている。この反応は比較的迅速に進行し、必要な滞留時間もメタン発酵より短くて済むために、この組み合わせを行うとメタン発酵槽の容積はメタン発酵単独処理の場合の3分の1とすることができ、またこの時の水素発酵槽の容積はさらにその10分の1で済む。このために全体の反応器容積を小さくするとともに、処理時間も短縮することが可能である。

この技術は、現在実証段階にあり、NEDOのバイオマスエネルギー高効率転換技術開発で「有機性廃棄物の高効率水素・メタン発酵を中心とした二段発酵技術研究開発」として進められている。

3. その他のバイオマスからの水素生産技術

上記のバイオマスからの水素生産は、バイオマスの有する化学エネルギーを水素エネルギーに変換するものであったが、このほかに微生物の作用を用いて太陽エネルギーを直接水素エネルギーに変換する技術も検討されている。これは厳密な意味では

バイオマスエネルギーからの水素生産ではないが、このときの微生物の栄養源や光合成反応の基質としてバイオマスを適用する可能性があり、また生物学的な処理で水素を得る技術として紹介しておく。

微生物の中には、光合成によってグルコースではなく水素を生産するものが存在し、この種の光合成を利用することによって水素を得ることが可能となる[6]。これらの微生物は主に緑藻、藍藻などの藻類と光合成微生物であり、水槽で培養して光を照射することによって水素を得る操作を行う。このうち、光合成微生物は、通常の植物が水と二酸化炭素を原料として光合成を行うのに対し、水と有機物を原料として光合成を行う。エネルギー源は無論光エネルギーであるが、この有機物原料としてバイオマスから生産された乳酸、酢酸、酪酸などの有機物を利用することができる。

現在は基礎研究段階と考えられ、さらに実用化に向けての検討が求められる。

4. バイオマスからの水素生産技術の将来展望

バイオマスからの水素生産技術は、実用化技術としてはバイオマスのガス化とこれに続く改質反応で行うことが可能であり、需要が認められ、経済性を考えなければ、高温ガス化とメタン発酵を用いてすぐにでも導入することが可能な状況にある。水素を得るにはバイオマスを直接燃焼して蒸気タービンによる発電を行い、水の電気分解を行う方法も考えられるが、カルノー効率の制限を受けること、また、規模が小さい場合には効率が急激にすることから、ガス化・改質の方が有利である。光合成による直接水素生産はまだ基礎研究段階にあり、近未来での実用化は難しい。メタン発酵の生成ガスを改質装置付きの燃料電池に供給する実証試験などは既に行われており[7]、今後もガス化して生成したガスを改質する手法が主流となると考えられる。

技術開発のターゲットはどのような水素需要に対応するかにある。燃料電池用の水素なのか、水素エネルギーシステムで燃焼利用に用いられるための水素なのかによって必要な水素純度が変わり、また一酸化炭素や硫黄化合物の含有量についての要求も変わる。水素需要が発展途上国にあるか、先進

国にあるかにも依存する。前者であれば人件費が安く、比較的大規模にバイオマスを収集することが可能であることが多いので、安価な水素を製造することが容易であり、大きな技術開発なく実用化に移行することも可能となる。一方で、日本で導入することを考えるとバイオマス原料の得られる量にも限界があり、プラント規模についても小規模分散型対応となることが想定されるため、経済性とエネルギー効率を向上させる技術開発が求められよう。

バイオマスのガス化技術開発の需要は水素製造に限らず、小規模で高効率な利用を実現する観点から存在し、今後も高温ガス化のタール改質、メタン発酵・水素発酵の発酵効率の向上、超臨界水ガス化の実証の観点から開発が進められる。バイオマスからの水素製造技術という観点からは、必要な水素需要に応じた周辺技術開発が今後その重要性を持ち、また技術開発そのものに加えてプロセス全体の効率向上、経済性も含めた最適システムの構築などシステム的なアプローチが求められるであろう。

参考文献

1. 坂井 正康; "バイオマスハンドブック", 日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p91-105、"ガス化—常圧ガス化", "ガス化—加圧ガス化", "ガス化—間接ガス化"
2. 澤山 茂樹; "バイオマスハンドブック", 日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p152-156、"メタン発酵"
3. 松村 幸彦; 水素エネルギーシステム, **22**, 46-50 (1997)
4. 松村 幸彦; "バイオマスハンドブック", 日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p125-130、"水熱ガス化"
5. 柳下 立夫; "バイオマスハンドブック", 日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p184-188、"嫌気性発酵による水素生産"
6. 三宅 淳, 若山 樹; "バイオマスハンドブック", 日本エネルギー学会編、オーム社、2002、p189-197、"光合成による水素生産"
7. 燃料電池活用戦略検討会; "バイオマス資源の有効利用に資する燃料電池活用戦略", 燃料電池活用戦略検討会、2003