

メタンドライリフォーミングにおける硫化水素の影響と その除去に関する検討

西山 亨*, 橋本典嗣*, 浮並孝介**, 川岡孝督**

Study on Production of Syngas by Methane Dry Reforming in the Presence of Hydrogen Sulfide

Toru NISHIYAMA, Noritsugu HASHIMOTO, Kousuke UKINAMI and Takayoshi KAWAOKA

Experiments on dry reforming of methane (DRM) using biogas showed that the dry reforming performance was severely degraded. The catalytic performance was considered to be significantly deactivated by the hydrogen sulfide gas mixed in the biogas as a byproduct. Therefore, this study aimed to develop a catalyst that is resistant to the hydrogen sulfide gas. On the other hand, the possibility of removing hydrogen sulfide gas from the pathway before DRM was investigated to improve the degradation of catalytic performance in biogas-based DRM. For the hydrogen sulfide resistant catalyst, a Ce/Al₂O₃ support was prepared by loading Ce onto an Al₂O₃ support. The Ni-La/Ce/Al₂O₃ catalyst was prepared by loading Ni-La (Ni catalyst with La as an auxiliary catalyst) on the Ce/Al₂O₃ support. The results showed that as the Ce concentration was increased, the durability performance increased while the DRM performance decreased. As for hydrogen sulfide contamination, activated carbon was used to remove hydrogen sulfide from the biogas. As a result, the catalytic performance degradation was successfully suppressed in the DRM experiment using biogas with hydrogen sulfide removed under the condition that the CO₂ ratio was adjusted.

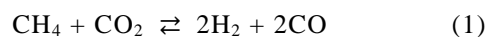
Keywords: Dry Reforming, Biogas, Syngas, Hydrogen Sulfide, Durability

1. はじめに

地球温暖化は、想定していたよりも早く地球上の生態系に大きな影響を及ぼし始めており、地球温暖化による異常気象は、地球上に大きな災害をもたらし始めていると考えられる¹⁾。その原因の一つには、化石資源をエネルギーや化学品原料として用いてきた人為的な地球温暖化ガスの増加がある。温暖化を抑制するためにカーボンニュートラルを実現することは、人類共通の義務であり、その実現には、エネルギーや化学品分野において二酸化炭素を排出しないこと、そして二酸化炭素を原料として使うことが

重要である。エネルギーは化石資源の利用を止め、再生可能エネルギーに転換しなければならない。その実現のためには、考えられるあらゆる方法を実行し、技術開発などを進めていく必要がある。

メタンドライリフォーミング (DRM) は、温室効果ガスであるメタン (CH₄) と二酸化炭素 (CO₂) から、化成品の原料となる合成ガス (水素 (H₂) と一酸化炭素 (CO) の混合ガス) を得ることのできる有用な反応であり次式で表される。



この反応はカーボンリサイクルロードマップ³⁾においても基幹物質の製造技術として記載され、実用化が期待されている反応である。特に原料

* 窯業研究室

** 株式会社大栄工業

として、バイオマス由来の CH_4 (バイオガス) を用いることで、化石燃料を使わずに様々な化学物質を得ることが可能となる。我々はこれまでに、DRM 用触媒として $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に助触媒として La や Co を添加することで、触媒性能が大きく向上することを確認した⁴⁾。また、DRM 反応に対する性能向上を目指して、助触媒の添加量の最適化を図ってきた⁵⁾。

バイオガスは、バイオマスをメタン発酵することで得ることができるものであり、 CH_4 と CO_2 を多く含むガスを生成することから DRM に適した原料ガスと言える。我が国の食品廃棄物の発生量は年間 523 万トン (令和 3 年度) と推計されており⁶⁾、発酵の原料となるバイオマスとしてそれらを有効利用することの意義は大きい。これまでにバイオガスを用いた DRM^{7, 8)} やバイオガス有効利用のための DRM と水蒸気改質の組み合わせに関する報告⁹⁾がなされている。

昨年度までの研究で、窯業研究室では、担体である Al_2O_3 に Ni を担持した $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に、助触媒として La を添加した $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が高い性能をもつことを確認してきた。さらに、これを用い、食品廃棄物由来のバイオガスを用いた DRM の実証実験を行ってきた。その結果、不純物として混合している硫化水素 (H_2S) によって、触媒性能の急激な低下が生じることが判明した¹⁰⁾。そこで、本研究では、 $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒について、触媒の H_2S に対する耐久性 (以下、単に「触媒の H_2S 耐性」と記す) の向上の検討とバイオガスからの H_2S の除去の検討を行い、バイオガスを用いた DRM による合成ガス製造に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 硫化水素に対する触媒耐久性向上の検討

昨年度の報告で食品廃棄物をメタン発酵させることで得られたバイオガスを用いて DRM を行った¹⁰⁾。バイオガスは発酵に用いる食品廃棄物によって組成が異なるが、一般的に H_2S を含むことが知られている¹¹⁾。昨年度、使用したバイオガスも活性炭の吸着によって脱硫を行ったが、完全に H_2S を除去することはできていなか

った。そこで、本研究では H_2S 濃度が 20 ppm になるように調整した CH_4 と CO_2 の混合ガス ($\text{CH}_4:\text{CO}_2=50:50$ (モル比)) を用い、 Ce を添加した触媒による H_2S に対する耐久性について検討を行った。DRM によって得られたガスについて、 H_2S 以外の組成をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) で分析し、 H_2S を検知管によって分析した。また触媒の性能変化を調べるために、360 分間の耐久性試験を行った。

H_2S 耐性の向上をめざし、次の手順で触媒を調製した。はじめに、 Al_2O_3 担体に硝酸セリウム・六水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を含浸させ、焼成することで、 Al_2O_3 担体に Ce を担持させた (以下、 $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体と記す)。次に、この $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体に、助触媒として La を添加した Ni-La 触媒を共含浸法によって担持させた (以下、 $(\text{Ni-La})/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と記す)。この際、 Al_2O_3 担体と Ni の割合 (重量比) が $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni} = 10:1$ となるようにし、助触媒 (La) の Ni に対する添加率 (重量比) を $\text{La}/\text{Ni}=0.7$ となるよう調整し、 Ce の割合 (重量比) は、 Ni に対して 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 となるように触媒を調製した。

触媒の評価を固定床流通式反応装置によって行った。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。反応管に触媒を充填し、空間速度 (SV) がおよそ 10000 h^{-1} となるようにし、あらかじめ H_2 を用いて 600°C で 1 時間還元を行った。反応にはバイオガスを用い、このガスを 600°C の電気炉内に設置した反応管にマスフローメータ (コフロック製 D8500MC) を用いて $100 \text{ mL}/\text{min}$ の流量で流通させ、反応管出入口のガス濃度をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) で、ガス流量をマスフローメータ (コフロック製 3810DSII) で測定し、式(2)を用いて CH_4 転化率を求めることで触媒性能を評価した。

$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{\text{CH}_4,\text{in}} - C_{\text{CH}_4,\text{out}}}{C_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $C_{\text{CH}_4,\text{in}}$ は反応管入口での CH_4 の濃度 (vol %), $C_{\text{CH}_4,\text{out}}$ は反応管出口での CH_4 の濃度 (vol %) である。

2.2 バイオガスからの硫化水素の除去の検討

今回、使用したバイオガスも活性炭の吸着によって脱硫を行っているが完全には除去されていなかった。そこで脱硫していないバイオガスをガスバッグに採取し、バイオガスの H_2S 以外のガス組成をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) で、 H_2S を検知管によって分析した。また、バイオガスを原料とした DRM を実施するにあたり、前報で CO_2 濃度の触媒性能に及ぼす影響についても検討を行った結果¹⁰⁾

を踏まえ、 CO_2 を添加して $CH_4 : CO_2 = 50 : 50$ (モル比) となるガスを出発原料とした。濃度調整したバイオガスを固定床流通式反応装置に導入するにあたり、触媒の直前に活性炭を通して H_2S を除去しつつ DRM を行うことで、活性炭による H_2S 除去の有効性について検討を行った。また、触媒の性能変化を調べるために、360 分間の耐久性試験も行った。

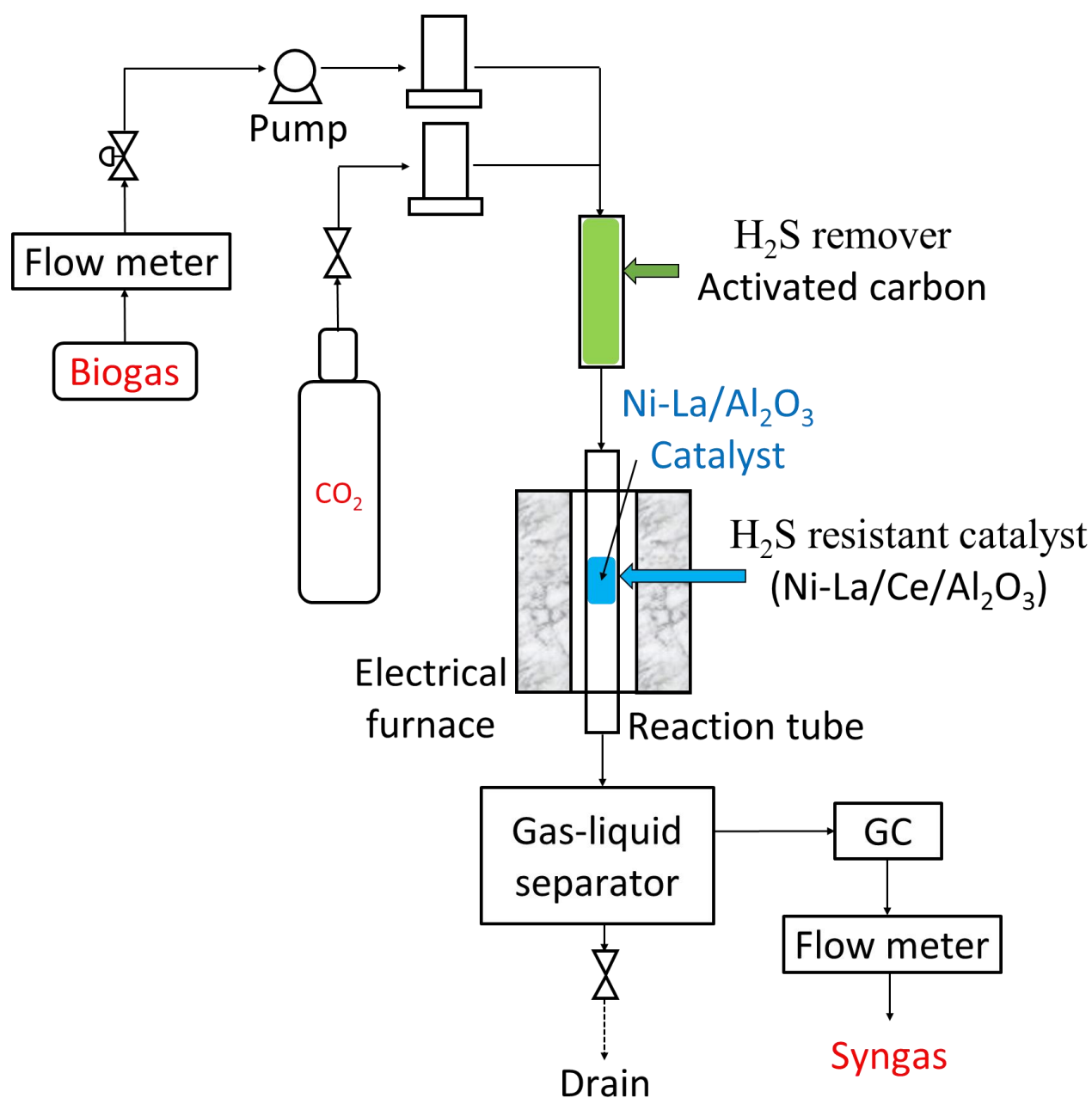


Fig.1 Experimental set-up for evaluating catalytic performance.

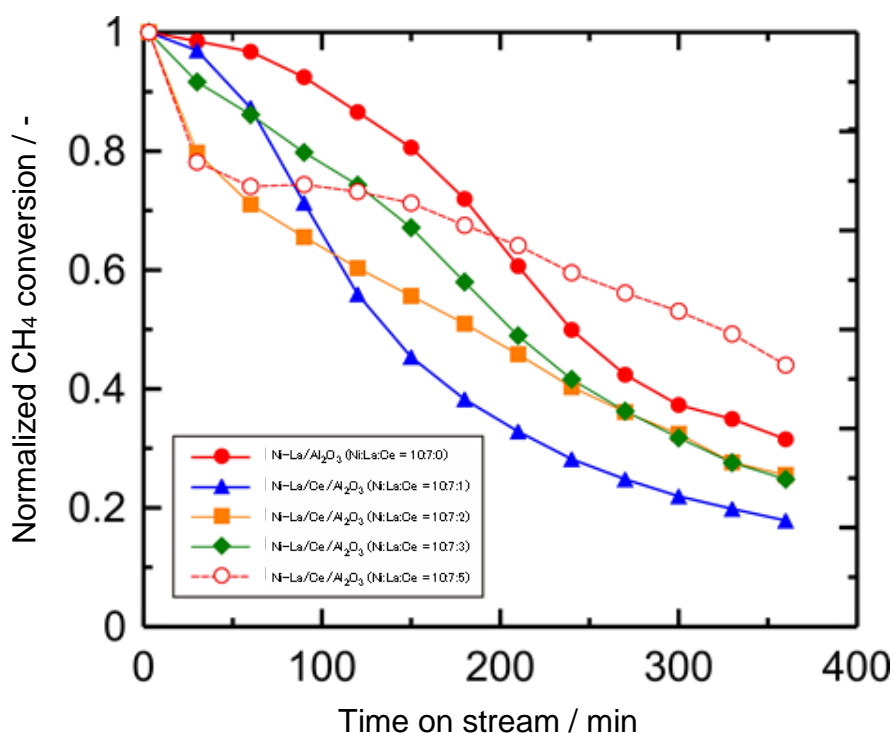


Fig.2 Durability for Ni-La/Ce/Al₂O₃ catalyst in DRM using CH₄-CO₂ mixed gas with H₂S of 20 ppm.

3. 結果と考察

3.1 硫化水素に対する触媒耐久性向上の検討

Fig.2 に原料として混合ガス (CH₄-CO₂) , 触媒として Ni-La/Ce/Al₂O₃ 触媒を用いた DRM の結果を示す. Fig.2 から, Ce 添加量が多いほど, 0 分から 30 分までの初期の性能劣化が大きくなる一方, 100 分から 200 分までの性能劣化に関する平均変化率が小さくなった. さらに, Ce 無添加を除けば, Ce 添加量が多いほど, 本実験における最終の時間 360 分における性能劣化が小さくなった. なお, 何れも 360 分以内には転化率は半減した. Ce 無添加との対比では, 本実験における最終の時間 360 分における性能劣化が少ないのは, Ce 添加量が本実験最大の Ni: La: Ce = 10: 7: 5 の条件であった. このことから Ni: La: Ce = 10: 7: 5 が示すように, Ce を添加することによって時間 360 分における耐久性は向上することが示唆された. なお, Ce を添加するほど時刻 0 における初期の転化率は低下したため, 触媒耐性と性能を両立させることが課題である.

3.2 バイオガスからの硫化水素の除去の検討

DRM に用いたバイオガスの分析値の一例を Table 1 に示す. バイオガスには CO₂ に比べ CH₄ が多く含まれており, N₂ や O₂ も含まれていた. また, このバイオガスは脱硫前であり, H₂S 濃度は 820 ppm であった. バイオガスを固定床流通式反応装置に導入する際ポンプを用いるが, 空気の混入のため実際の DRM に用いたバイオガスは N₂ や O₂ 濃度が増加している. また, CO₂ ポンプを用いてバイオガスの濃度調整を行ったが, ほぼ所定の CH₄/CO₂ 比を得ることが確認できた. この CO₂ の導入によって, H₂S 濃度は固定床流通式反応装置に導入する直前で 700 ppm まで下がった.

Fig.3 に活性炭により H₂S 除去を行ったバイオガスを用いたときの DRM の結果を示す. H₂S を除去したバイオガスは, CH₄ 転化率が 360 分まで約 40 %を保ち, 360 分間の運転では触媒の失活が起こらず安定していた. また, DRM を始めて最初の 1 時間位までは, CH₄ 転化率が不安定であった. これは活性炭が H₂S だけでなく

CO₂も吸着することに起因すると考えられるが最初の1時間位まで DRMを行うことができた。しかし一時的なものであり、その後は、CO₂に関しては活性炭によるこれ以上の吸着は生じずに安定して DRMを行うことができた。活性炭により H₂Sを吸着することで、バイオガス中の H₂Sを除去した結果を、横軸に運転時間、縦軸に H₂S除去率をとって整理し、Fig.4に示す。それによると180分までは H₂Sが100%除去できており、その後除去率が徐々に下がるが、360分までであれば DRMの結果 (Fig.3)には大きな影響を与えていないことが分かる。

Table 1 Gas composition of biogas used in this study.

	Gas composition / vol%		
	Biogas (gas bag)	Biogas (pump)	Biogas+CO ₂ (50:50)
CH ₄	57.97	57.15	44.4
CO ₂	36.02	35.15	49.28
O ₂	1.27	1.36	1.22
N ₂	5.59	5.82	5.15
CH ₄ /CO ₂	1.61	1.63	0.90

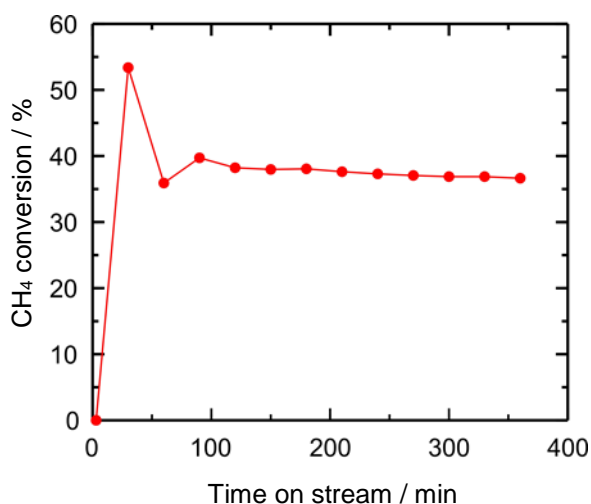


Fig.3 Time dependence of CH₄ conversion for Ni-La/Al₂O₃ catalyst in DRM using biogas with desulfurization.

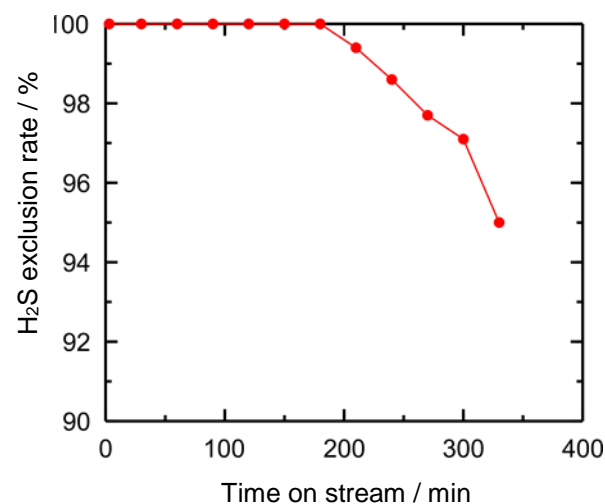


Fig.4 Time dependence of hydrogen sulfide exclusion rate by the activated carbon.

4. まとめ

バイオガスを原料とした DRMにおいて、H₂Sの混在は甚だしく性能劣化をおこす。そのため、次の2つの対策が考えられる。一つは、触媒の H₂S 耐性の向上、もう一つは、H₂Sの除去である。

前者に対しては、Ni-La触媒にCeを担持する方法について検討した。その結果、H₂Sに対する耐性を向上させるために、Al₂O₃担体をCeで被覆してNi-La/Al₂O₃触媒により混合ガスで触媒性能及び耐久性を調査した。その結果、この触媒を用いて DRMを行うと耐久性は向上するが、一方で触媒性能が低下することが分かった。

後者に対しては、脱硫前のバイオガスを用いて DRMを行った結果、適切に H₂S除去を行えば DRM反応が進行することが確認でき、バイオガスを有効に利用できることが示唆された。

このように、触媒の耐久性は H₂S濃度の影響を大きく受けるため、今後、バイオガスから合成ガス製造の実用化を目指すためには、バイオガス中の H₂Sの除去について更なる検討を行うか、H₂Sに対して耐性がより高い触媒を開発する必要がある。

参考文献

- 1) IPCC 第 6 次評価報告書 :
<https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/>
- 2) 脱炭素ポータルホームページ :
https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/
- 3) 経済産業省：“カーボンリサイクル技術ロードマップ”. P10 (2021)
- 4) 松田英樹, 橋本典嗣：“種々の助触媒を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒の調製とメタンドライリフォーミング特性”. 三重県工業研究所研究報告, 45, p92-98 (2021)
- 5) 松田英樹, 橋本典嗣：“メタンドライリフォーミング特性に及ぼす Ni/Al₂O₃ 触媒への助触媒添加比率の影響”. 三重県工業研究所研究報告, 46, p54-58 (2022)
- 6) 環境省報道発表資料 :
https://www.env.go.jp/press/press_01689.html
- 7) Camila O. Calgaro, Dirléia dos S. Lima, Rafaela Tonietto & Oscar W. Perez-Lopez :“Biogas dry reforming over Ni–Mg–La–Al catalysts: influence of La/Mg ratio”, Catal. Lett. 151, p267-280 (2021)
- 8) Camila O. Calgaro & Oscar W. Perez-Lopez :“Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M=Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)” Int. J. Hydrogen Energy, 44, p17750-17766 (2019)
- 9) Nolven Guilhaume, Daniel Bianchi, Ramaniya A. Wandawa, Wang Yin & Yves Schiurman :“Study of CO₂ and H₂O adsorption competition in the combined dry/steam reforming of biogas” Catal. Today, 375, p282-289 (2021)
- 10) 橋本典嗣, 西山 亨, 浮並孝介：“食品廃棄物由来のバイオガスを用いたドライリフォーミングによる合成ガスの製造”. 三重県工業研究所研究報告, 47, p61-66 (2023)
- 11) Yuchen Gao, Jianguo Jiang, Yuan Meng, Feng Yan & Aikelaimu Aihemaiti :“A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming”, Energy Convers. Manage., 171, p133-155 (2018)