

令和4年2月

B-DASHプロジェクト自主研究報告(最終)

[H26採択]

下水バイオガス原料による水素創エネ技術

1. 研究概要
2. 自主研究
3. 実証施設の性能比較
4. ガイドラインについて
5. 普及展開
6. まとめ

1. 研究概要
2. 自主研究
3. 実証施設の性能比較
4. ガイドラインについて
5. 普及展開
6. まとめ

1. 研究概要

◇技術名称	下水バイオガス原料による水素創エネ技術
◇実施期間	委託研究:平成 26 年 4月~平成 28 年 3 月 自主研究:平成 28 年 4月~令和 4 年 3 月 ガイドライン発刊:平成 28年 10 月
◇実施者 (委託研究時)	三菱化工機(株)・福岡市・九州大学・豊田通商(株)共同研究体
◇実証フィールド	福岡県 福岡市 中部水処理センター 300,000 m ³ /日(処理人口393,803人) (R3.3末時点)
◇実証施設規模	消化ガス使用量 2,400 Nm ³ /日
◇実証技術	本技術は、下水汚泥の処理工程から発生するバイオガスを原料として水素を製造するものである。 設備は、前処理設備、水素製造設備、水素供給設備及びCO ₂ 液化回収設備から構成される。(次ページのフロー図を参照) 製造した水素を燃料電池自動車の燃料として供給することにより、エネルギーの創出、温室効果ガス排出量の削減が可能である。

1. 研究概要

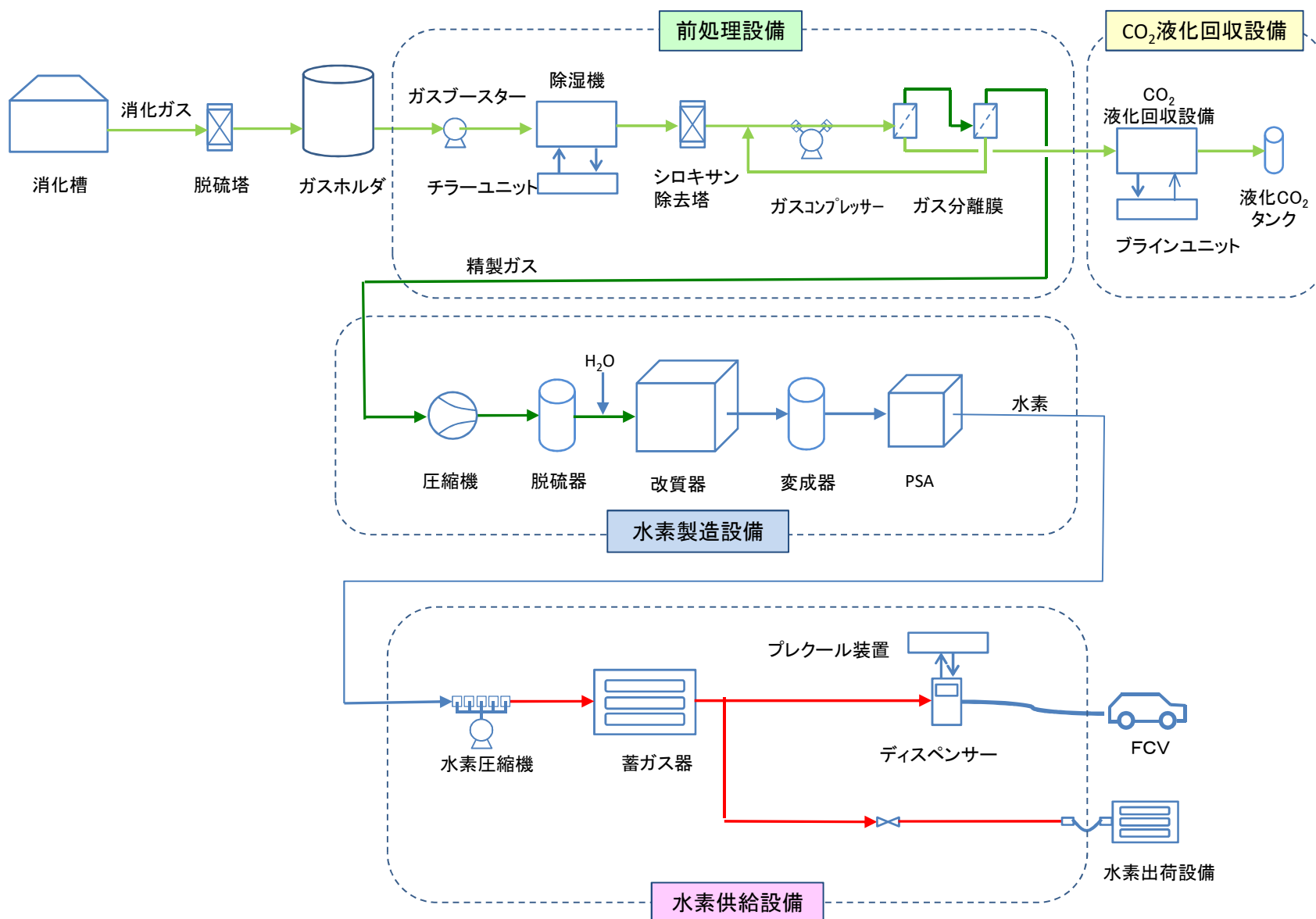


図-1 実証設備フロー

1. 研究概要(委託研究成果まとめ)

実証項目	目標値	実証試験結果
1. 前処理設備		
1) 消化ガス処理量	2,400 Nm ³ /日	2,400 Nm ³ /日
2) シロキサン除去	0.265 mg/Nm ³ 以下	0.06~0.24 mg/Nm ³
3) 精製ガスメタン濃度	92 vol%以上	93.7~98.7 vol%
4) メタン回収率	90 %以上	90.5~93.9 %
2. 水素製造設備		
1) 水素製造量	3,302 Nm ³ /日以上	3,311~3,333 Nm ³ /日
2) 水素製造品質	ISO規格に準拠 (微粒子を除く)	ISO規格に準拠 (水素純度>99.997 vol%)
3. 水素供給設備		
1) 圧縮圧力	82 MPaG	82 MPaG
2) 充填速度	水素5kgを3分以内	水素5.34 kgを3分で充填
4. CO ₂ 液化回収設備		
1) CO ₂ 回収量	700 kg/日以上	765.6~767.0 kg/日
2) 回収CO ₂ 品質	JIS2種に相当	JIS2種に相当
5. 電力原単位	1.089 kWh/Nm ³ -H ₂ 以下	1.080~1.081 kWh/Nm ³ -H ₂

全ての実証項目について、目標を達成した。

1. 研究概要(稼働状況-1)

概要

高圧ガスの保安検査を受ける時期の関係から毎年1月に自主検査を行うのに合わせ、各機器のメンテナンスを行っている。



シロキサン除去塔



活性炭交換



消化ガスコンプレッサー
潤滑油交換

1. 研究概要(稼働状況-2)



水素製造装置点検



水素圧縮装置点検

蓄ガス器点検



ディペンサー点検

1. 研究概要
- 2. 自主研究**
3. 実証施設の性能評価
4. ガイドラインについて
5. 今後の予定
6. まとめ

2. 自主研究

概要

下水バイオガスを原料として水素製造を行った事例がないため、長期間の運転を行い、安定した運転ができるかなどの確認試験を目的とする。

【実施内容】

前処理設備(シロキサン除去装置、ガス分離膜装置)および水素製造装置の性能評価等を行う。

①シロキサン除去装置

シロキサン分析計にて消化ガスのシロキサンの濃度測定を行い、過年度のデータと比較する。

②ガス分離膜装置

ガス分析器を用い、消化ガスおよび精製ガスのメタン濃度、オフガスのCO₂濃度及びメタン回収率を測定し、膜の劣化がないかを確認する。

③水素製造装置

水素の製造量(精製メタンガスとの流量比)を測定し、安定運転できているかを確認する。

④その他

ガイドラインに記載の内容以外に留意点がないか、また修正すべき箇所がないかに注意し、項目を整理する。

2. 自主研究

【検証項目】

2-① 消化ガス中のシロキサン濃度測定

シロキサン分析計を用いて、消化ガス中のシロキサン濃度を測定し、濃度変動に規則性がないか及び変動状況を見る。

2-② ガス分離膜の分離性能

消化ガスの CH_4 濃度、精製ガスの CH_4 濃度、オフガスの CO_2 濃度及びメタン回収率を測定し、当初の目標値以上がキープできているかを検証する。

2-③ 水素製造装置の変換性能

ガス分離膜の精製ガス供給量に対する変成ガス量及び精製水素量との比率を測定し、触媒の劣化及び精製装置の劣化の有無を検証する。

【運転条件】

実証研究時は、水素製造装置を100%負荷運転

自主研究時は、約70%～50%運転(水素供給量見合い)

2. 自主研究

自主研究工程表

	H28年度	H29年度	H30年度	R1年度	R2年度	R3年度
ステーションの運転	■	■	■	■	■	■
膜周りのCH ₄ ,CO ₂ 濃度測定						
定期点検	■	■	■	■	■	■
セルフ充填 ステップ1				■		
都市ガス混合運転						■
水素カードル充填・出荷						■

2. 自主研究

①-1 消化ガス中のシロキサン濃度測定

概要

消化ガス中のシロキサン濃度測定の結果を図-2のグラフに示す。
シロキサン濃度に急な変動があるが、季節変動などの規則性は見られなかった。
平均濃度は、59.6mg/Nm³であった。

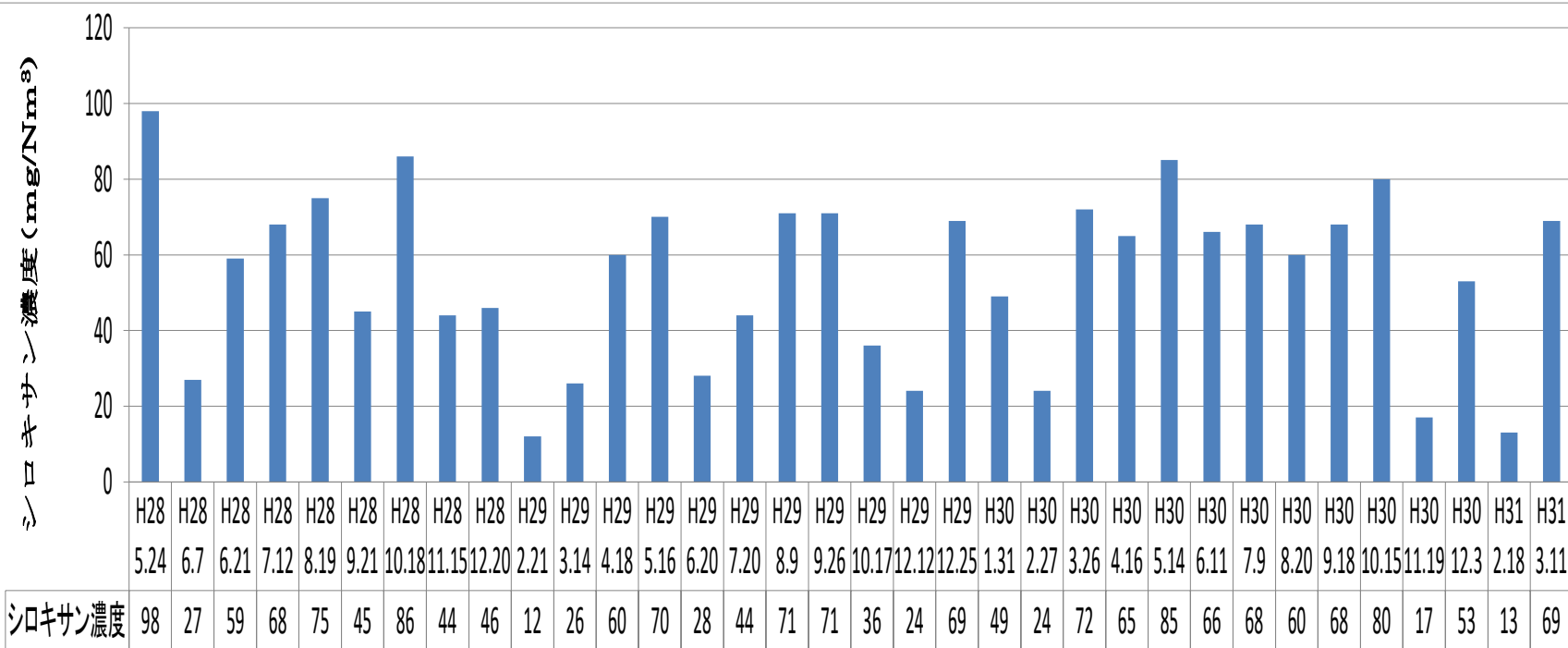


図-2-1 消化ガス中のシロキサン濃度(平成28年度～平成30年度)

2. 自主研究

①-2 消化ガス中のシロキサン濃度測定

概要

令和元年度から令和3年度10月までの消化ガス中のシロキサン濃度測定の結果を図-2-2のグラフに示す。

前のページ同様シロキサン濃度に変動があるが、季節変動などの規則性は見られなかった。

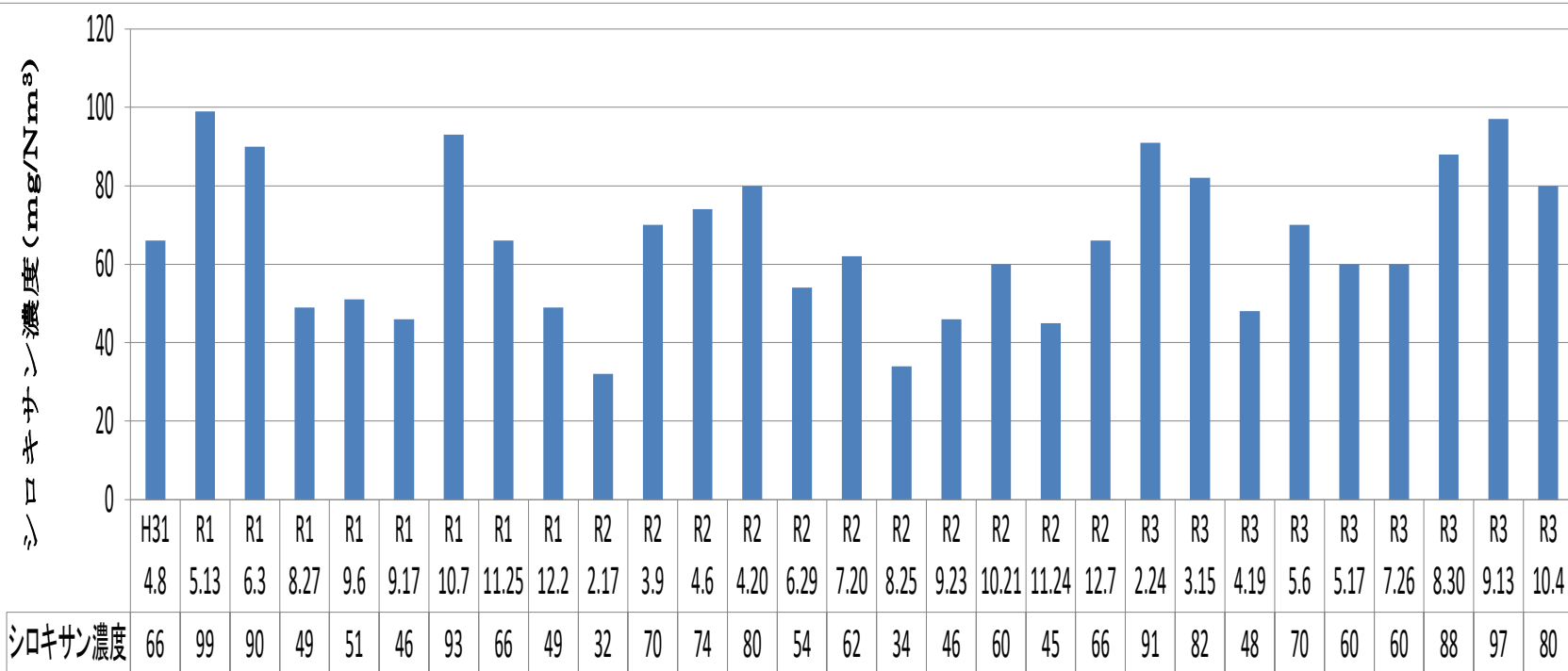


図-2-2 消化ガス中のシロキサン濃度(令和1年度～令和3年度)

2. 自主研究

③-1 水素製造装置の変換性能

概要

平成28年度から平成30年度までの精製ガス量当たりの精製水素量と変成ガス発生量の比を図-4-1のグラフに示す。

全体として緩やかに変化し、発生量の低下がみられるものの安定した運転ができており著しい劣化は見られなかった。

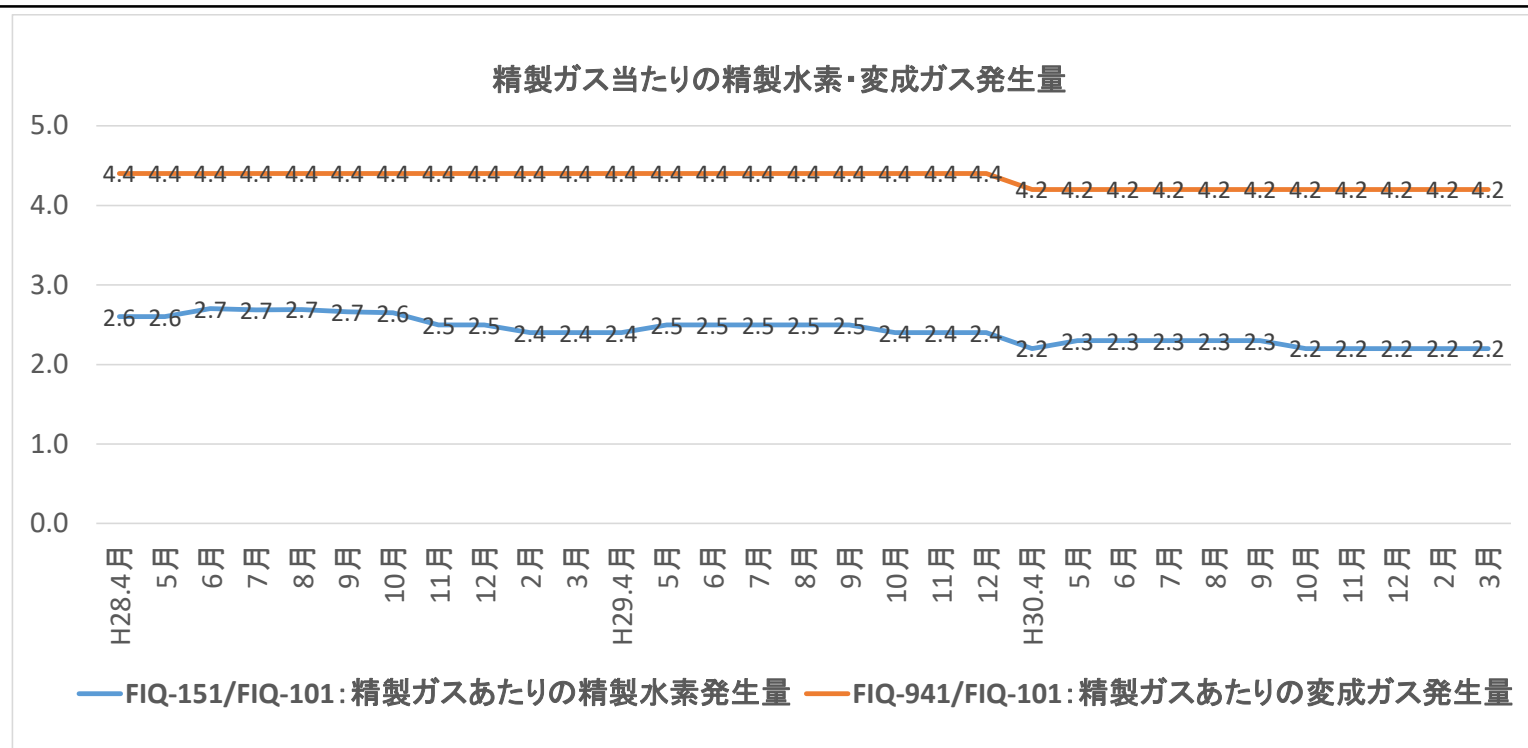


図-4-1 精製ガス当たりの精製水素量及び変成ガス発生量の推移(H30年度～H31年度)

2. 自主研究

③-2 水素製造装置の変換性能

概要 令和元年度から令和3年度10月までの精製ガス量当たりの精製水素量と変成ガス発生量の比を図-4-2のグラフに示す。
全体として緩やかに変化し、若干の発生量の低下がみられ、微小ではあるが触媒の経時的な劣化があったと考えられるものの、安定した運転ができており著しい劣化は見られなかった。

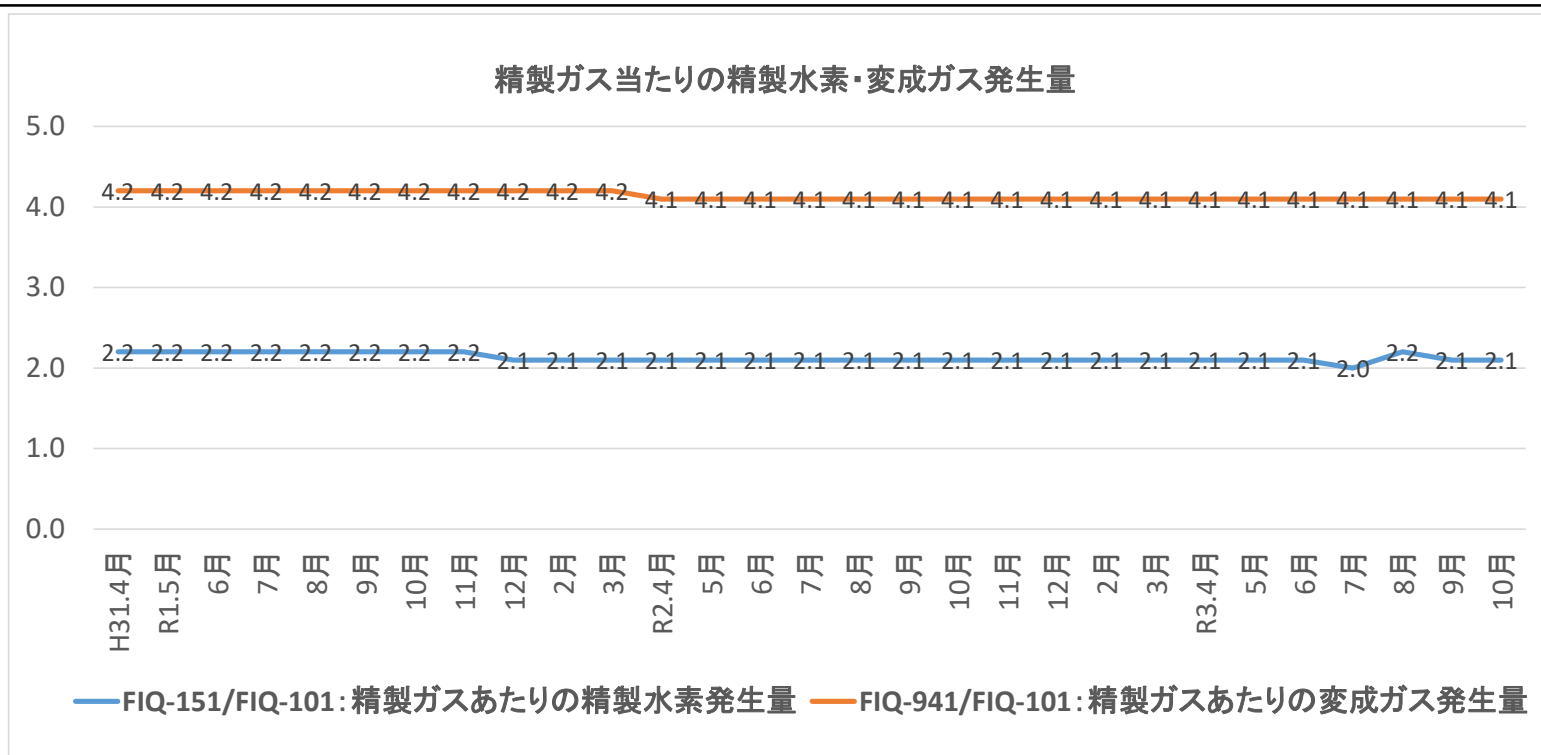


図-4-2 精製ガス当たりの精製水素量及び変成ガス発生量の推移(R1年度～R3年度)

1. 研究概要
2. 自主研究
- 3. 実証施設の性能比較**
4. ガイドラインについて
5. 普及展開
6. まとめ

3. 実証施設の性能比較

概要

成分分析データを整理し、実証時のデータと比較して、長期間の運転で処理性能に劣化がないかを確認する。

【項目】

3-① シロキサン除去塔の除去性能

シロキサン除去塔のシロキサン処理濃度が目標値以下になっているかを確認する。

3-② ガス分離膜の分離性能

ガス分離膜の消化ガス CH_4 濃度、精製ガス CH_4 濃度、オフガスの CO_2 濃度及びメタン回収率を測定し、ガス分離膜の分離性能を検証する。

3-③ 水素製造装置の変換性能

ガス分離膜の精製ガス供給量に対する変成ガス量及び精製水素量との比率を測定し、触媒の劣化及び精製装置の劣化の有無を検証する。

3. 実証施設の性能比較

【項目】

3-④ 高沸点炭化水素の除去性能

シロキサン除去塔での高沸点炭化水素濃度を測定し、除去性能を確認する。

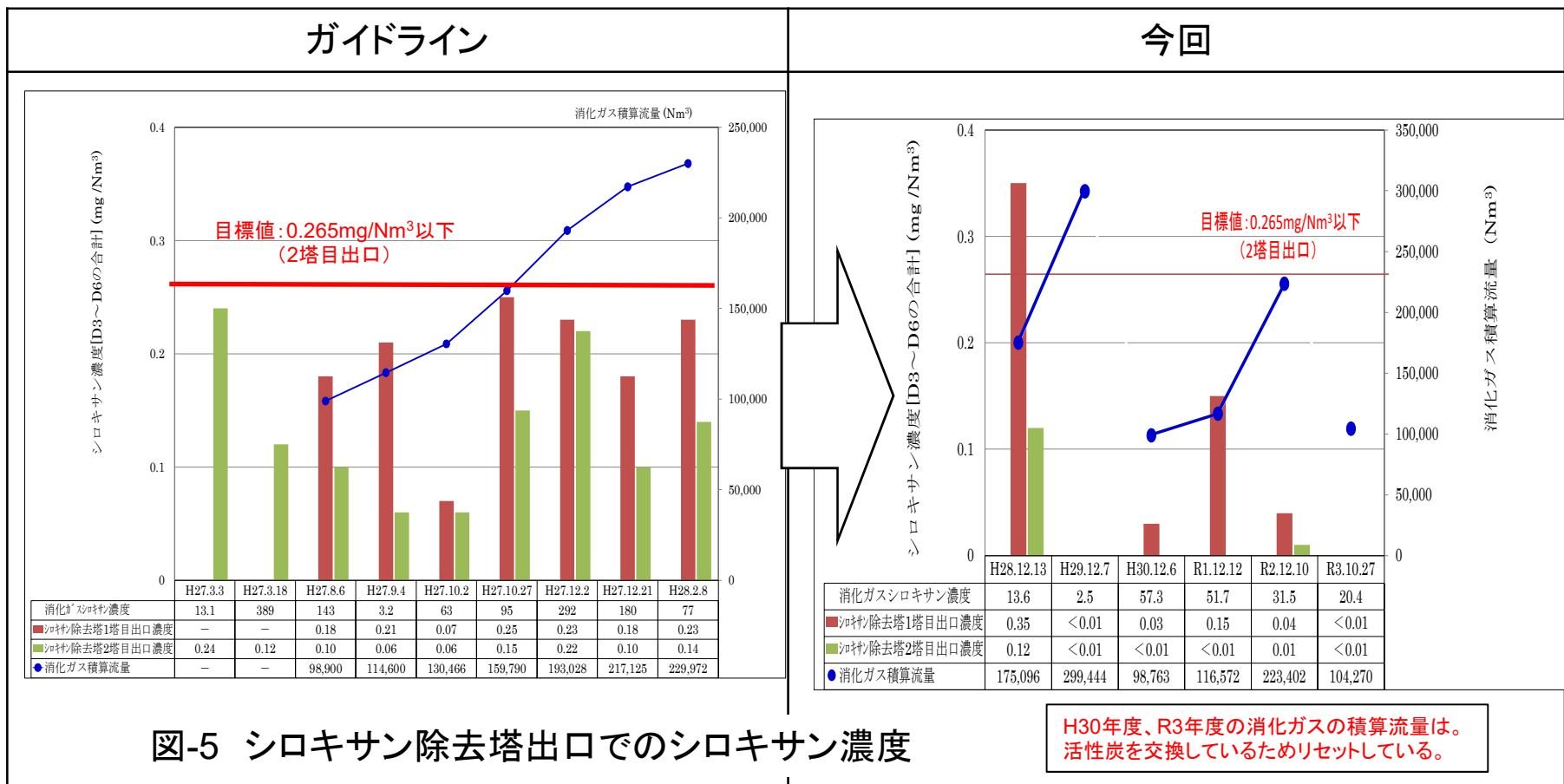
3-⑤ 製品水素品質

製品水素の純度を確認する。

3. 実証施設の性能比較

① シロキサン除去塔の除去性能

目的: シロキサン除去塔の、シロキサン処理濃度が目標値以下を確認する。
 結果: シロキサン除去塔出口のシロキサン濃度は良好な処理状況で、
 2塔目出口濃度は、目標値の 0.265 mg/Nm³以下であった。

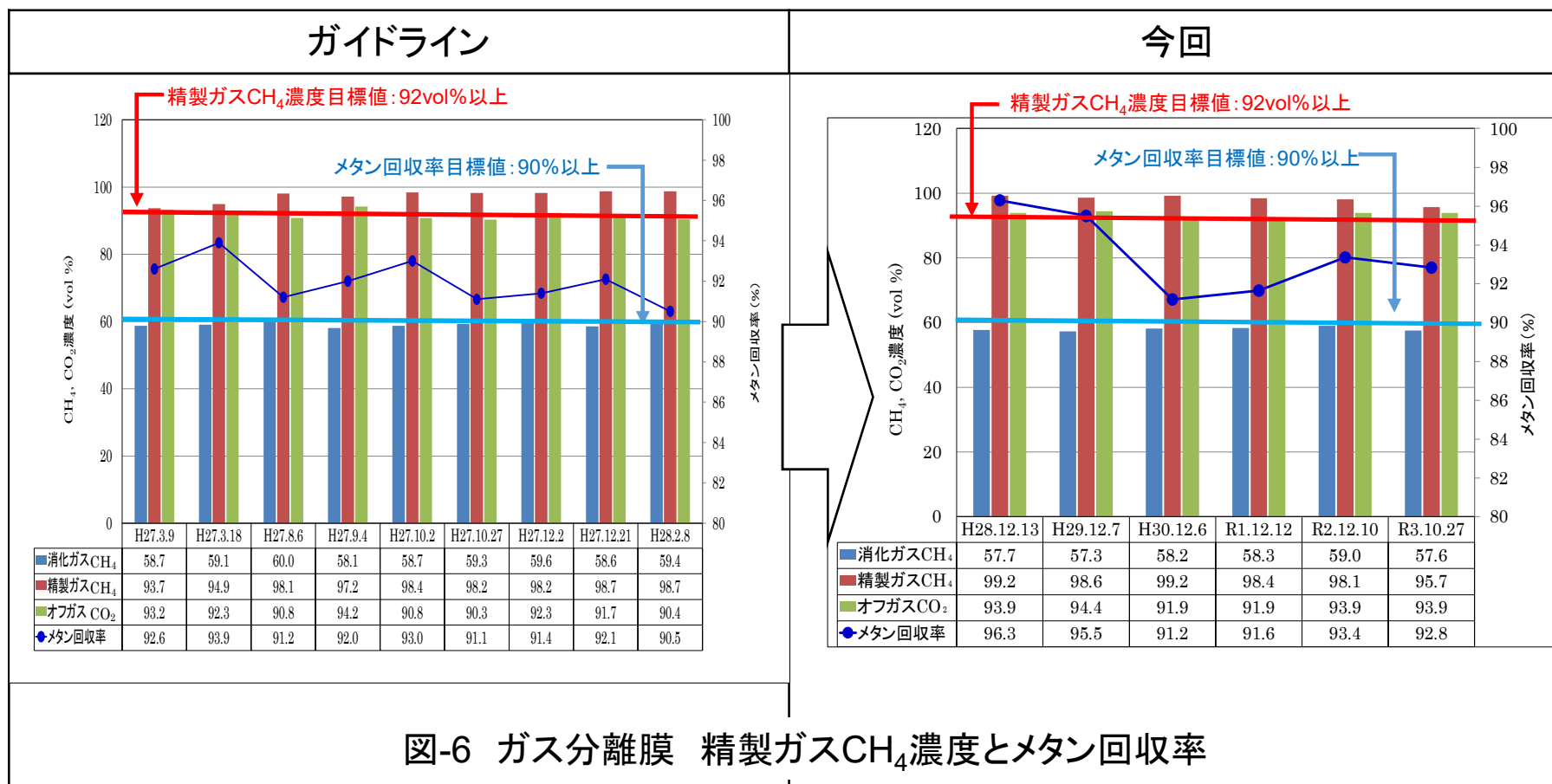


3. 実証施設の性能比較

② ガス分離膜の分離性能

目的: ガス分離膜の分離性能を検証する。

結果: 目標値の精製ガスのCH₄濃度 92vol%以上、及びメタン回収率 90%以上を維持できている。メタン回収率に若干の低下傾向がみられたものの、その後維持できており、著しい膜の劣化はないものと考えている。

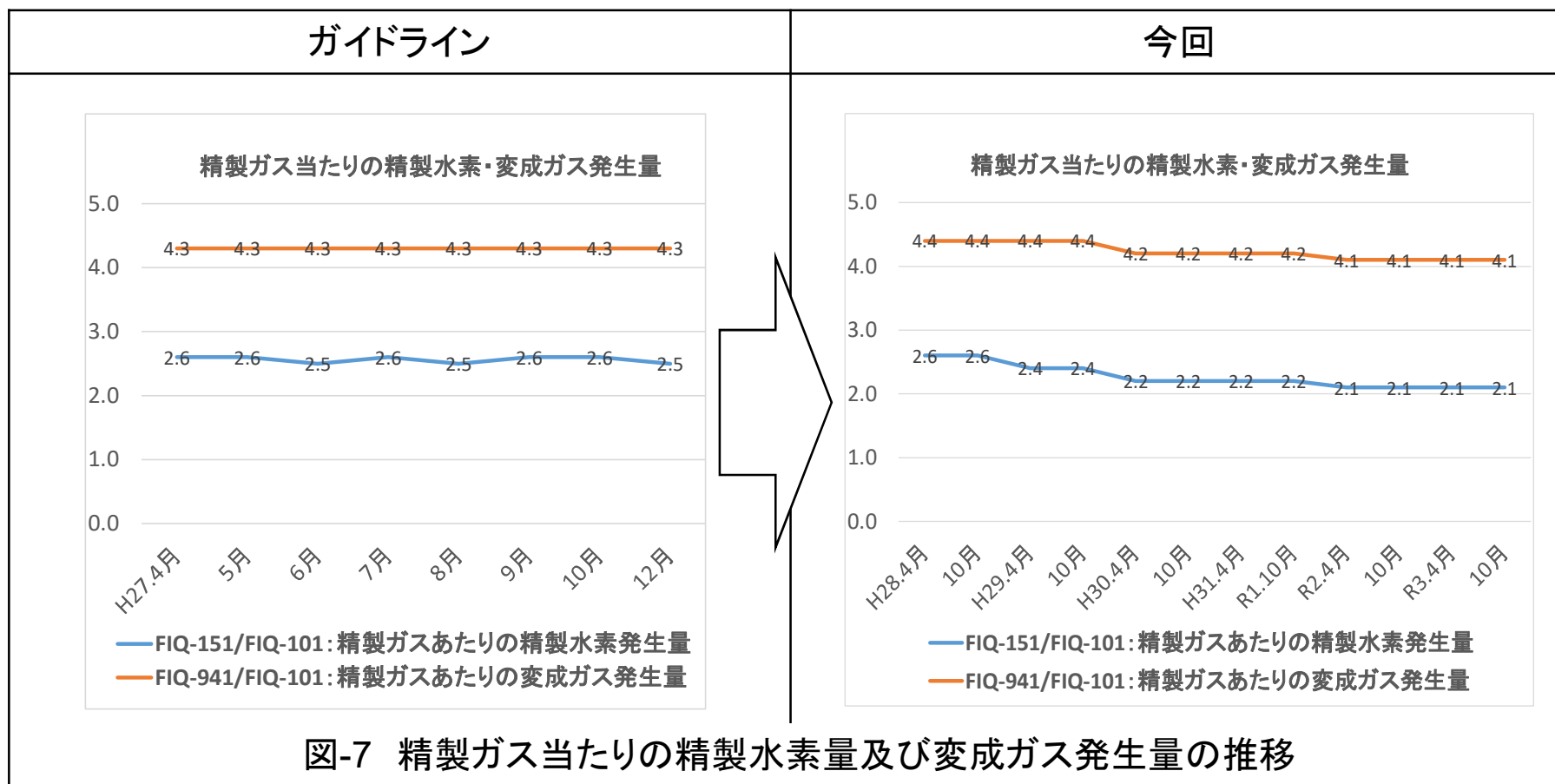


3. 実証施設の性能比較

③ 水素製造装置の変換性能

目的: 精製ガス量当たりの精製水素量と変成ガス発生量の比率を測定し、触媒の劣化及び精製装置の劣化の有無を検証する。

結果: 全体として緩やかな発生量の低下がみられたものの、安定した運転ができており、触媒の経時的な劣化があったと考えられるが、著しい劣化は見られなかった。

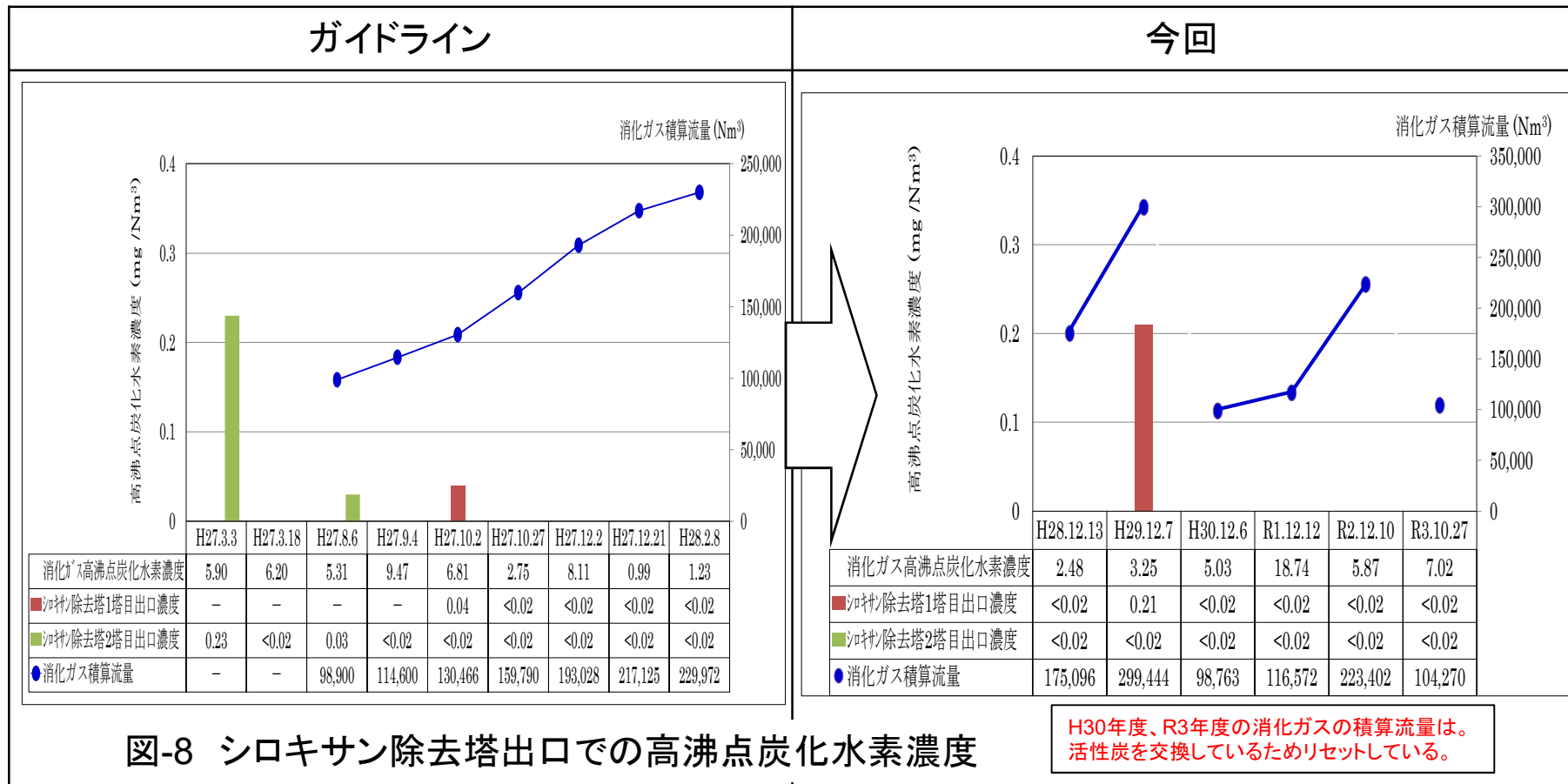


3. 実証施設の性能比較

④ 高沸点炭化水素の除去性能

目的: シロキサン除去塔での高沸点炭化水素濃度を測定し、除去性能を確認する。

結果: 2塔目出口では、高沸点炭化水素が除去できていることを確認した。



3. 実証施設の性能比較

⑤ 製品水素品質

目的: 製品水素の純度を確認する。

結果: 製品水素の各成分についてISOの規格値を満足している。

ガイドライン			今回			
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> 目標値 表-1 水素成分分析 目標値 </div>						
組成	単位	ISO規格値	分析値			
			H27.3.9 60%負荷	H27.3.20 100%負荷	H27.12.18 100%負荷	
水素純度	vol%	≥99.97	>99.997	>99.997	>99.997	
全炭化水素	ppm	≤2	<0.2	<0.2	<0.2	
H ₂ O	ppm	≤5	<0.5	<0.5	1.4	
O ₂	ppm	≤5	<0.1	<0.1	<0.1	
He	ppm	≤300	<20	<20	<20	
Ar	ppm	≤100	<0.2	<0.2	1.4	
N ₂	ppm		2.099	<0.1	0.3	
CO ₂	ppm	≤2	0.107	<0.1	<0.1	
CO	ppm	≤0.2	<0.1	<0.1	<0.1	
硫黄化合物(S)	ppm	≤0.004	<0.004	<0.004	<0.004	
HCHO	ppm	≤0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
HCOOH	ppm	≤0.2	<0.01	<0.01	<0.01	
NH ₃	ppm	≤0.1	<0.01	<0.01	<0.01	
ハロゲン化物	ppm	≤0.05	<0.05	<0.05	<0.05	

組成	単位	ISO規格値	分析値			
			H29.2.27	H31.3.1	R2.3.11	R3.2.4
水素純度	vol%	≥99.97	>99.997	>99.979	>99.979	>99.979
全炭化水素	ppm	≤2	<0.3	<1	<1	<2
H ₂ O	ppm	≤5	<0.5	2.5	3	4
O ₂	ppm	≤5	<0.1	<1	2	<1
He	ppm	≤300	<20	<100	<100	<100
Ar	ppm	≤100	<0.2	<100	<100	<100
N ₂	ppm		<0.1	<100	<100	<100
CO ₂	ppm	≤2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
CO	ppm	≤0.2	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
硫黄化合物(S)	ppm	≤0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
HCHO	ppm	≤0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
HCOOH	ppm	≤0.2	<0.01	<0.2	<0.2	<0.2
NH ₃	ppm	≤0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.1
ハロゲン化物	ppm	≤0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

1. 研究概要
2. 自主研究
3. 実証施設の性能比較
4. **ガイドラインについて**
5. 普及展開
6. まとめ

4. ガイドラインについて

概要

今回の自主研究中の運転において、ガイドラインが妥当であることを確認した。

ガイドライン	追加等内容

1. 研究概要
2. 自主研究
3. 実証施設の性能比較
4. ガイドラインについて
- 5. 普及展開**
6. まとめ

5. 普及展開

- これまでの施設導入実績は、まだないが、国内外におけるFS協力は随時実施してきた。(海外:中国、韓国等)
しかしながら、コロナ禍の影響もあり、現状は計画も凍結中となっている。
- 脱炭素化が急務となった状況もあり、今後も互いに連携し、本実証設備の商用運用を実施するとともに、他処理場への展開を推進したい。
また国内だけでなく海外展開についても、積極的に取り組む予定である。

1. 研究概要
2. 自主研究
3. 実証施設の性能比較
4. ガイドラインについて
5. 普及展開
6. **まとめ**

6. まとめ

- 平成28年度から令和3年度の間、運転データは安定しており、前処理設備及び水素製造設備ともに著しい劣化を示す結果は見られなかった。
- シロキサン除去装置でのシロキサン除去については、処理ガス中のシロキサン濃度が目標値の $0.265\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下をクリアしており良好な処理状態であった。
- ガス分離膜の精製ガスの CH_4 濃度及びメタン回収率も目標値を維持しており、安定した運転であった。
- 水素製造装置も精製ガス量に対する変成ガス量及び製品水素量の比率は、緩やかに低下しており、触媒の経時的な劣化を示していると考えられるが、著しい劣化には至っていない。
- 下水バイオガスを原料とした水素製造設備は、事例がない事から長期の運転を通してガス分離膜の劣化や水素製造装置の触媒への影響を見極めることは極めて重要なことであり、自主研究を通じて、著しい劣化がない事が確認できた。
- 商用規模において、長期間安定的にバイオガス原料からの水素を送出できた実績は大きく、今後の商用化、拡販への推進力となり得る。

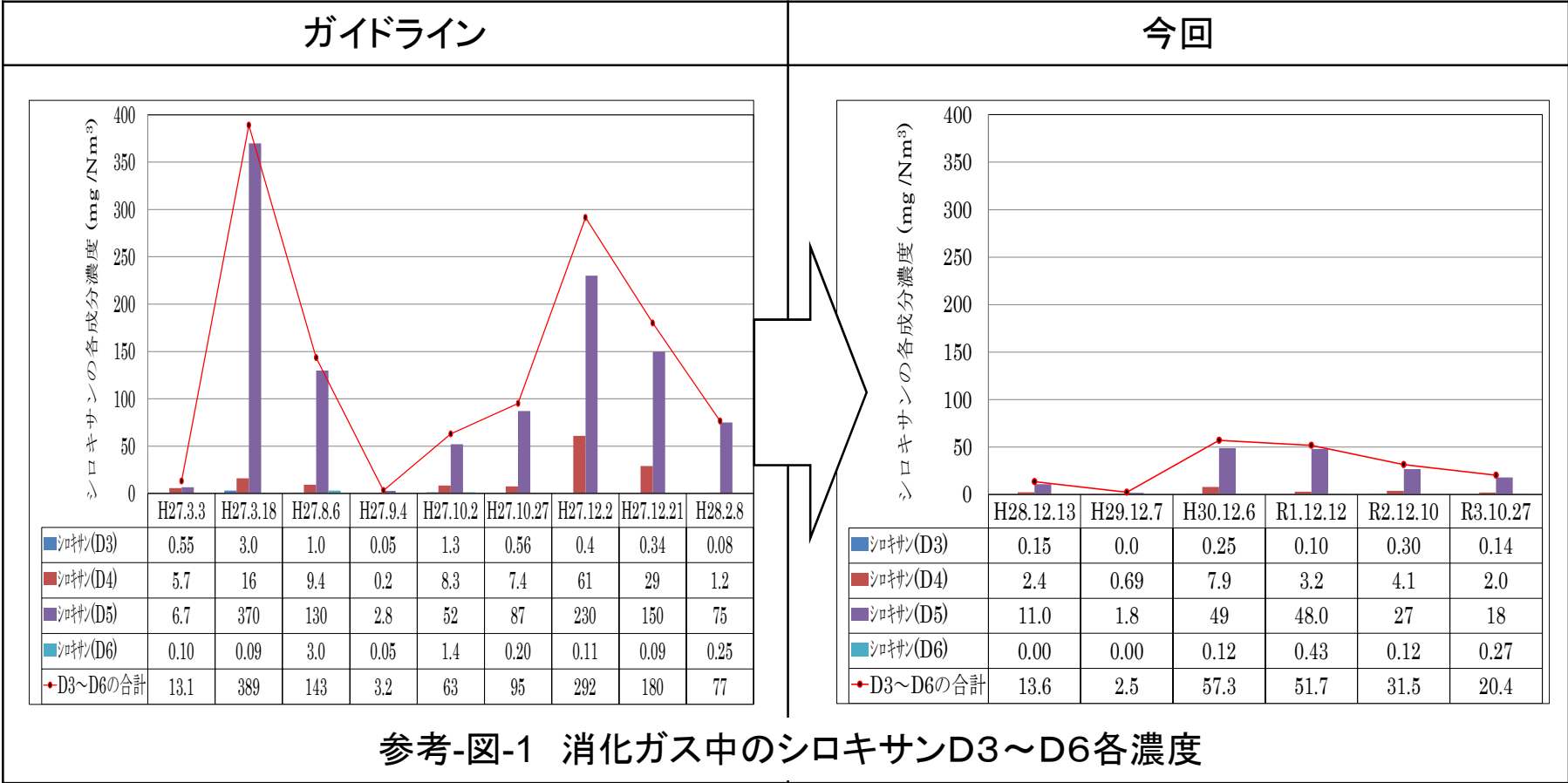
参考資料

1. 消化ガス中のシロキサン分析結果
2. 高沸点炭化水素分析結果
3. 設備の運転時間と消化ガス処理量・水素製造量
4. 水素充填台数と水素充填量及びCO₂回収量
5. 視察者数の実績

参考資料

1. 消化ガス中のシロキサン分析結果

目的: 消化ガス中のシロキサン成分濃度の分析値を整理し、濃度分布を見る。
 結果: シロキサン濃度については、D5(環状シロキサン5量体)が全体の約80%を占めている。また、シロキサンの濃度変動について、規則性は見いだせなかった。

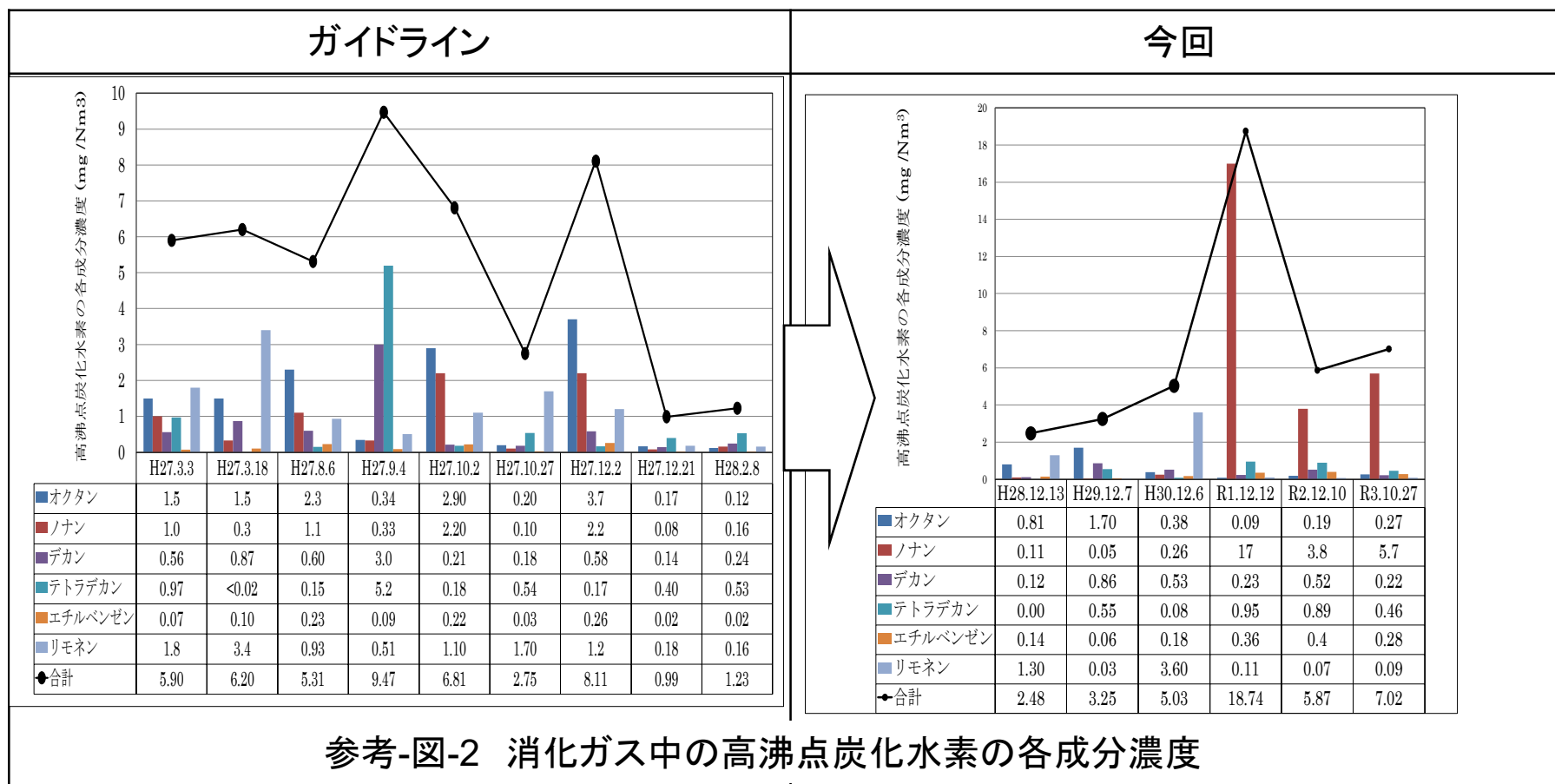


参考資料

2. 高沸点炭化水素分析結果

目的: 高沸点炭化水素の成分濃度を分析し、濃度と成分特性を見る。

結果: 各成分において、規則性は見られなかった。

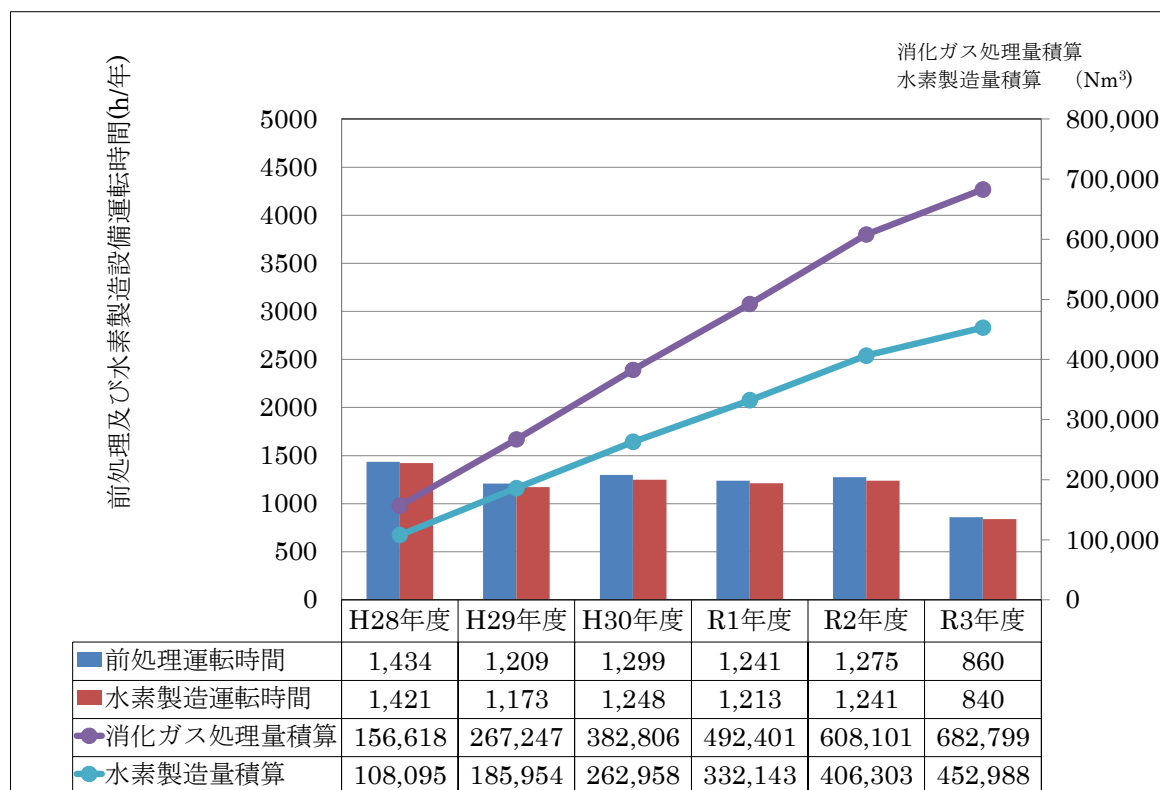


参考資料

3. 設備の運転時間と消化ガス処理量・水素製造量

概要

自主研究において、週2日の運転を継続している。6年間の運転時間は、前処理設備が7,319時間に、水素製造設備が7,136時間に達している。この間、消化ガス処理積算量は682,799Nm³、水素製造量は452,988Nm³となっており、順調な運転が確認できた。



R3年度は10月末までの実績

参考-図-3 運転時間と消化ガス処理量・水素製造量

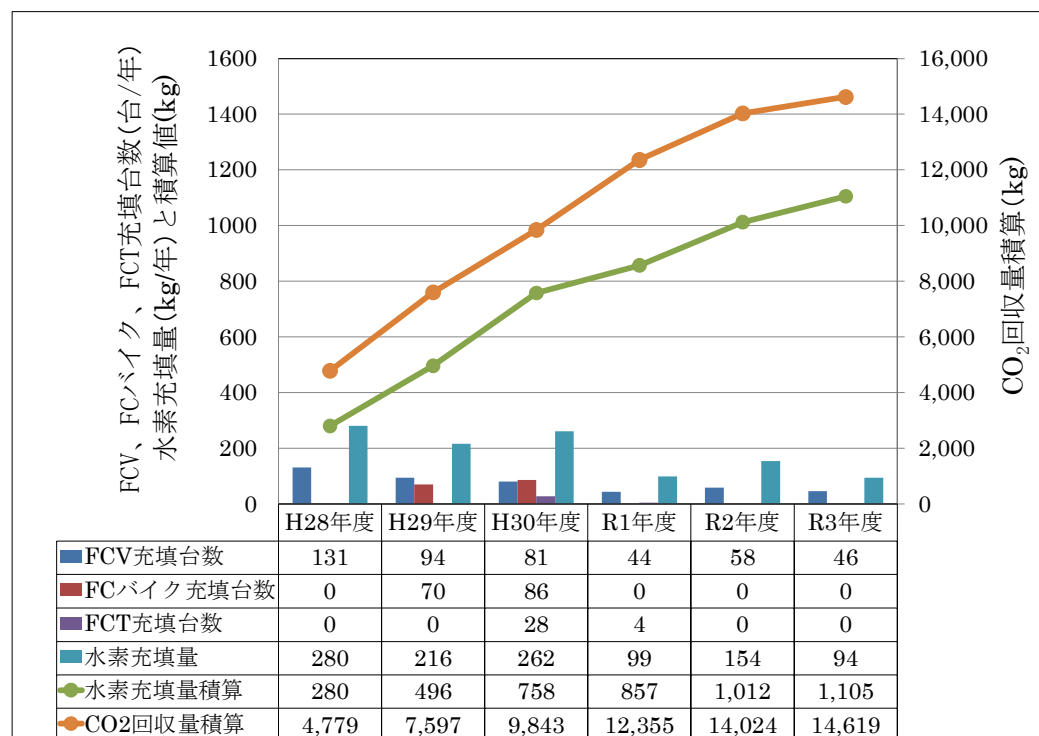
参考資料

4. 水素充填台数と水素充填量及びCO₂回収量

概要

FCVの充填台数は、福岡市周辺に水素ステーションが開設したこともあり、減少している。H29年度～H30年度はFCバイクの試験走行用に、またH30年～R1年度はFCTトラックに水素を供給し、用途の拡大を図っている。

CO₂の液化回収量は、6年間で約14.6tonを回収しており、有効利用している。



R3年度は10月末までの実績

参考-図-4 水素充填台数と充填量及びCO₂回収量

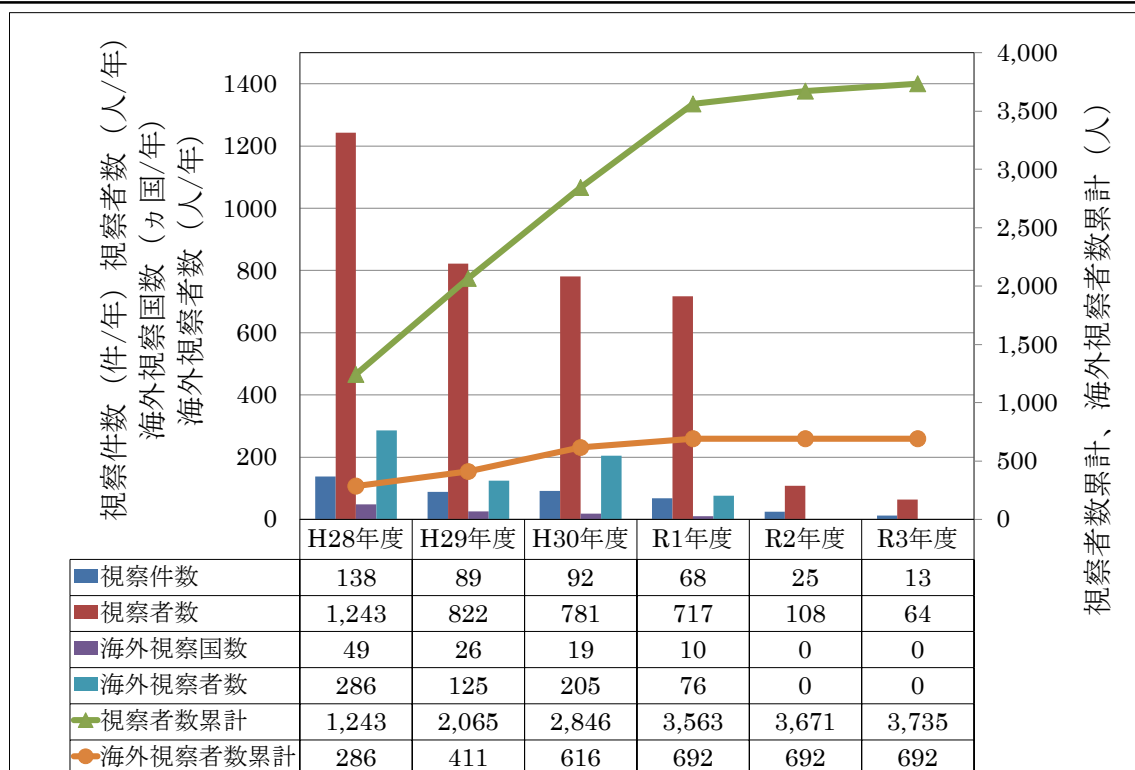
参考資料

5. 視察者数の実績

概要

平成28年度から令和3年度10月までの見学・視察来場者数を添付-図-3のグラフに示す。来場者数は減少の傾向にあるが、令和元年度までは、視察件数が68件/年以上、また来場者数も717人/年以上あり関心度が高いと考えている。

令和2年度、3年は、新型コロナウイルス感染症の影響が出たものと思われる。



R3年度は10月末までの実績

参考-図-5 見学・視察来場者数と海外視察国数