

平成２２年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「バイオガスの高度精製・熱量調整設備の開発」

研究開発成果等報告書

平成２４年１月

委託者 四国経済産業局

委託先 財団法人えひめ産業振興財団

目 次

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	3
1-3 成果概要	8
1-4 当該研究開発の連絡窓口	9
第2章 本論(1) バイオガス中の硫化水素除去剤の開発	
2-1 除去剤の研究・設計	10
2-2 除去剤の試作	11
2-3 除去剤の性能評価	12
第3章 本論(2) LPG 脱硫剤の開発	
3-1 脱硫剤の研究・設計	13
3-2 脱硫剤の試作	13
3-3 脱硫剤の性能評価	15
第4章 本論(3) 自動熱量調整機の開発	
4-1 熱量測定方法の調査	16
4-2 熱量調整テスト装置の設計	16
4-2-1 装置構成	16
4-2-2 1ループPID制御	17
4-2-3 内部カスケードPID制御	17
4-3 実機周辺機器調査・設計要領書の作成	17
4-4 バイオガス高度化実態調査	18
4-4-1 バイオガスの実態	18
4-4-2 バイオガスの高度利用(都市ガスへの利用)	18
4-4-3 バイオガスの供給条件	18
4-4-4 先進事例調査	19
第5章 全体総括	
5-1 バイオガス中の硫化水素除去剤の開発	20
5-2 LPG 脱硫剤の開発	20
5-3 自動熱量調整機の開発	20
5-4 事業化展望	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1) 研究の目的

カーボンニュートラルであるバイオガスは全国の下水道処理場で年間 3 億 m^3 生産されているが場内利用が殆どである。このバイオガスを高度利用として都市ガス導管注入する為には、現在各製造所で精製している装置に加え、バイオガス中の硫化水素:20~60 mg/Nm^3 を 1.0 mg/Nm^3 以下に、バイオガス熱量を 39 MJ/Nm^3 から 45 MJ/Nm^3 までアップする必要がある。この熱量アップは LPG で行うが LPG 中には 25~250 mg/Nm^3 の硫黄が存在することから脱硫が必要になる。これら高性能な除去剤の開発および自動熱量調整装置の開発を行ない、バイオガスの都市ガス導管注入を可能とする。硫化水素除去、LPG 脱硫、自動熱量調整装置をパッケージとしコンパクトで低コストの装置開発を行なう事を目的とする。

既存のバイオガス都市ガス導管注入装置は、昨年 10 月試運転を開始した神戸市のものが唯一である。この装置は高圧水吸収法による精製装置で、非常に高い精製能力を備えている。しかし、建設コストが高くバイオガス発生量の少ない製造設備には導入が難しいと考える。四国管内をはじめ地方都市では、バイオガス発生量が少ない小規模設備であることから、コンパクトで低コストの装置開発が望まれる。

2) 研究の概要

バイオガスを都市ガス導管注入するためには、都市ガスメーカー受け入れ規格を満足する必要がある。既存のバイオガス製造設備の精製工程では、二酸化炭素は湿式吸収法で、硫化水素は NaOH 水溶液吸収法または酸化鉄法で除去されている。運転、メンテナンスが簡単な乾式吸着である酸化鉄法が良く使われている。しかし酸化鉄法は除去率が 70~90%で 20~60 mg/Nm^3 残存する。この硫化水素を 1 mg/Nm^3 まで除去できる活性炭に硫化水素と反応性の高い物質を添着した除去剤の開発を行なう。また、バイオガスの主成分であるメタンガスの熱量は約 39 MJ/Nm^3 と低く、都市ガス規格の 45 MJ/Nm^3 までアップさせる必要がある。増熱剤は LPG を用いるが、製造されるバイオガスの生産量は原材料および環境変化により変動する事から、このバイオガスの熱量を連続測定し、規格内に入れるべく LPG の添加量をコントロールできる自動調整装置を開発する。

その LPG には着臭剤を含めたメルカプタン類の硫黄化合物が含まれている。増熱剤として供給する場合、ボンベまたはバルクからとなると考える。ボンベまたはバルクから気化使用した場合硫黄化合物の容器内濃縮が起こり 25~250 mg/Nm^3 と高濃度になる。この高濃度硫黄が供給された場合、受け入れ規格 5 mg/Nm^3 以下をクリアできない。既存の LPG 脱硫方法は、水添脱硫、NaOH、アミン吸収法が一般的であるが、設備投資、運転コスト、運転技術が必要である。また燃料電池等に使用されている吸着剤もあるが、高コストとなる。そのため活性炭にメルカプタン類と反応性の高い物質を添着した高性能な LPG 脱硫剤の開発が必要である。

本実施計画書は、バイオガスの都市ガス導管注入するための装置開発を行うもので、その装置の内訳をまとめると、バイオガス中の硫化水素除去剤の開発、熱量用 LPG の脱硫剤の開発、自動熱量調整装置の開発を行うと同時に、これら装置の実用化に向けた設計を行って行く。

これらのことから、以下の研究を行うことにより、早期の実用化を目指す。

①バイオガス中の硫化水素除去剤の開発

①-1 除去剤の研究・設計（愛媛大学、萩尾高圧容器株）

バイオガス中の微量硫化水素を除去するため、高性能な硫化水素吸着剤の研究・設計を行なう。(1.0mg/Nm³以下まで除去できるもの)

①-2 除去剤の試作 (クラレケミカル株)

愛媛大学と萩尾高压容器株共同で設計された活性炭系硫化水素除去剤数点をクラレケミカル株で試作し、評価テスト用脱硫剤を製造する。量産を想定した試作方法とする。

①-3 除去剤の性能評価 (萩尾高压容器株)

クラレケミカルで試作した硫化水素除去剤を萩尾高压容器株が評価する。評価方法は、除去剤を充填したカラム式評価装置に硫化水素を含有したメタンガスをフィードする。カラム前後の硫化水素濃度を測定し除去率から性能評価を行う。データ収集および分析を実施するが一部外注での分析となる。

②LPG 脱硫剤の開発

②-1 脱硫剤の研究・設計 (愛媛大学、萩尾高压容器株)

LPG 中の硫黄分はメルカプタン類の有機硫黄化合物である。この硫黄化合物を常温、常圧にて除去のできる活性炭系脱硫剤を研究・設計し、合わせて愛媛大学で吸着理論の解明を実施する。

②-2 脱硫剤の試作 (クラレケミカル株)

愛媛大学と萩尾高压容器株共同で研究開発された活性炭系脱硫剤数点をクラレケミカル株で試作し、評価テスト用脱硫剤を製造する。量産を想定した試作方法とする。

②-3 脱硫剤の性能評価 (萩尾高压容器株)

市販 LPG を用いて評価するが、ボンベ中の硫黄は濃縮され高濃度になる。この高濃度硫黄除去の評価を含め試作脱硫剤の性能評価テストを萩尾高压容器株が行う。評価結果の高い脱硫剤を選定する。評価方法は、脱硫剤を充填したカラム式評価装置に LPG をフィードする。カラム前後の全硫黄濃度を測定し除去率から性能評価を行う。データ収集および分析を実施するが一部外注での分析となる。

③自動熱量調整機の開発

③-1 熱量測定方法の調査 (萩尾高压容器株)

自動熱量調整装置は、バイオガスの生産量や熱量が増減した場合でも、都市ガス規格に適合する熱量 44.2~46.0MJ/Nm³ とするため、LPG の添加量を変化させつつ混合する装置である。

LPG 添加量をコントロールするために、バイオガスと LPG の混合ガスの熱量を連続的に測定する必要があるが、この熱量測定方法について測定原理、時定数、適用流量、適用圧力など実機設計に必要な項目を萩尾高压容器株が調査する。

③-2 熱量調整テスト装置の設計 (萩尾高压容器株)

自動熱量調整装置が規定範囲でコントロールされ運転できるか、萩尾高压容器株がテスト装置を作成して検証する。各種部品の組み立て調整も行い装置設計要領書の作成基礎データ取りを行う。本設備は高压ガスの製造設備にならない設計とする。

③-3 実機周辺機器調査・設計要領書の作成（萩尾高压容器株）

実機建設に当たっては、どのような付帯設備が必要か、バイオガス製造設備を調査し実情を把握する。その調査結果を元にバイオガス都市ガス化設備設計資料を萩尾高压容器株が作成する。

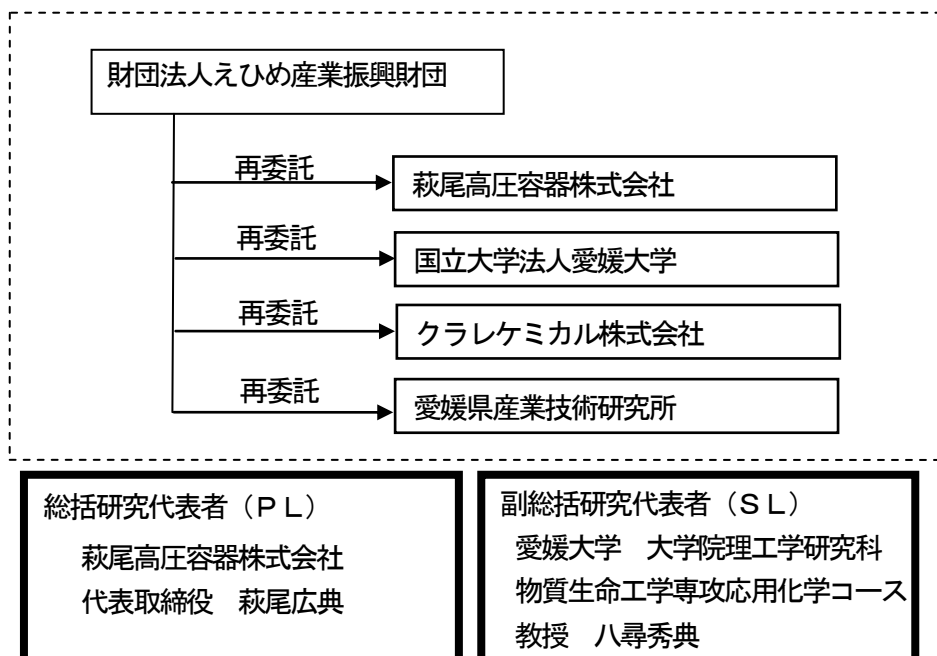
③-4 バイオガス高度化実態調査（愛媛県産業技術研究所）

バイオガスの都市ガス導入設備を調査および都市ガスメーカーのバイオガス受け入れ規格などの聞き取り調査および装置設計に反映させるためにバイオガス成分の調査を愛媛県産業技術研究所が実施する。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

（1）研究組織及び管理体制

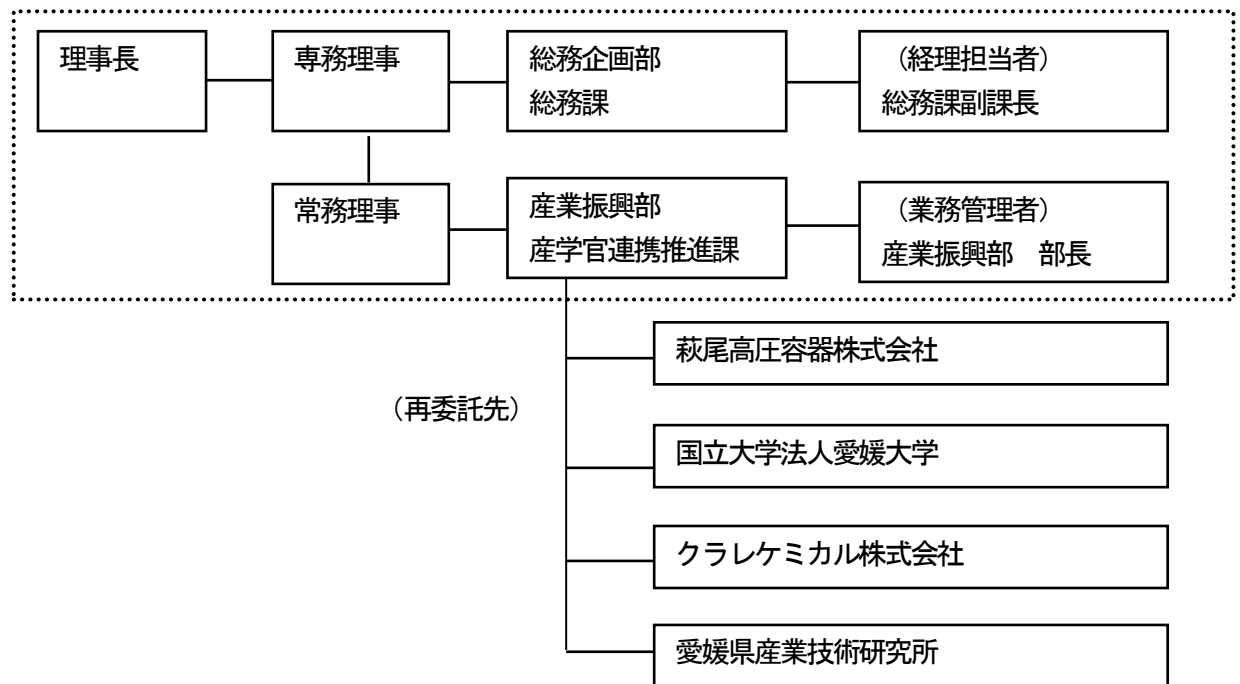
1）研究組織（全体）



2) 管理体制

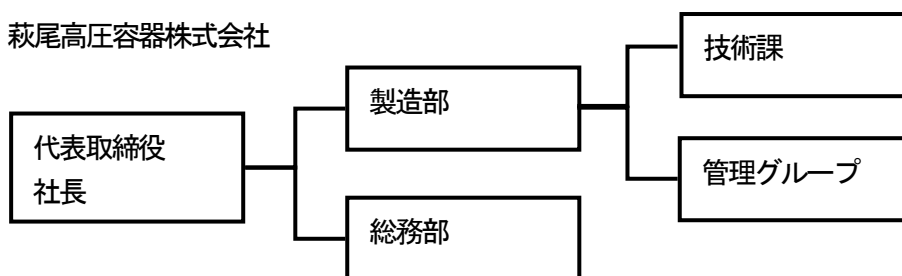
①事業管理者

財団法人えひめ産業振興財団

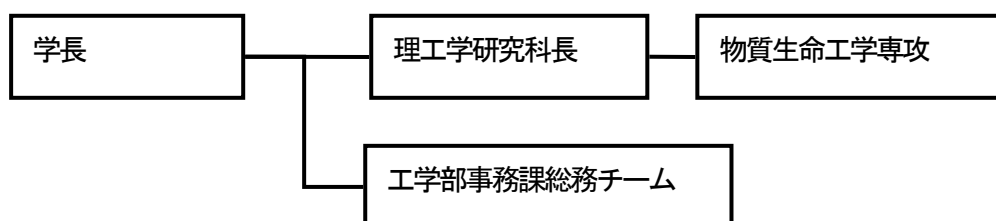


②再委託先

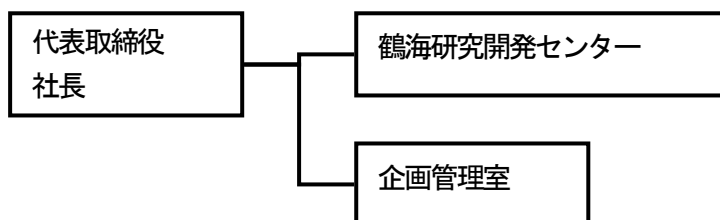
萩尾高圧容器株式会社



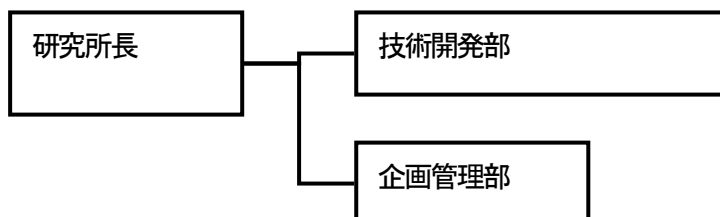
国立大学法人 愛媛大学



クラレケミカル株式会社



愛媛県産業技術研究所



(2) 管理員及び研究員

【総括研究代表者（P L）】

氏 名	所属・役職
萩尾 広典	萩尾高圧容器株式会社 代表取締役社長

【事業管理者】 財団法人えひめ産業振興財団

管理員（プロジェクト管理員）

氏 名	所属・役職
坂本 直孝	産業振興部 部長
青野 洋一	産業振興部 産学官連携推進課 課長
清家 さつみ	総務企画部 総務課 副課長
木下 学	産業振興部 産学官連携推進課 担当係長
枅見 圭太	産業振興部 産学官連携推進課 主任
松島 正	産業振興部 産学官連携推進課 主任
小平 琢磨	産業振興部 産学官連携推進課 主任

研究開発推進委員会 委員

	氏 名	所属・役職
委 員 長	萩尾 広典	萩尾高圧容器株式会社 代表取締役
副委員長	八尋 秀典	愛媛大学 大学院理工学研究科 物質生命工学専攻応用化学 コース 教授
委 員	鈴木 貴明	愛媛県産業技術研究所 技術開発部長
〃	宝蔵 則夫	クラレケミカル株式会社 鶴海研究開発センター 研究員
〃	坂本 直孝	財団法人えひめ産業振興財団 常務理事
アドバイザー	片上 良樹	新居浜市 環境部 下水道管理課 下水処理場 場長
〃	村松 慎司	大阪ガスエンジニアリング株式会社 営業技術部 部長
〃	幾島 嘉浩	I Hテクノロジー株式会社 代表取締役社長
〃	椿 範立	富山大学 工学部物質生命システム工学科教授

【再委託先】

萩尾高圧容器株式会社

氏 名	所属・役職
萩尾 広典	代表取締役社長
石川 滋聖	製造部長
深川 裕司	製造部技術課長
横井 幸男	製造部技術課係長
亀井 敏光	製造部技術課係長
田中 克実	製造部管理グループ長
川口 博之	製造部管理グループ
神野 将広	製造部管理グループ

国立大学法人 愛媛大学

氏 名	所属・役職
八尋 秀典	大学院理工学研究科 教授

クラレケミカル株式会社

氏 名	所属・役職
宝蔵 則夫	鶴海研究開発センター 研究員

愛媛県産業技術研究所

氏 名	所属・役職
鈴木 貴明	技術開発部長
福垣内 暁	技術開発部 主任研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人えひめ産業振興財団

(経理担当者) 総務企画部 総務課 副課長

清家 さつみ

(業務管理者) 産業振興部 部長

坂本 直孝

(再委託先)

萩尾高压容器株式会社

(経理担当者) 総務部 主任

大嶋 裕之

(業務管理者) 代表取締役社長

萩尾 広典

国立大学法人 愛媛大学

(経理担当者) 工学部事務課総務チーム チームリーダー

戒能 直樹

(業務管理者) 大学院理工学研究科 教授

八尋 秀典

クラレケミカル株式会社

(経理担当者) 企画管理室

安良田 聡

(業務管理者) 鶴海研究開発センター 研究員

宝蔵 則夫

愛媛県産業技術研究所

(経理担当者) 企画管理部 管理係長

高市 宏昭

(業務管理者) 技術開発部長

鈴木 貴明

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

アドバイザー

氏 名	所属・役職	指導・協力事項
片上 良樹	新居浜市 環境部 下水道管理課 下水処理場 場長	下水処理場におけるバイオガスの 実運転に関するアドバイス
村松 慎司	大阪ガスエンジニアリング株式会社 営業技術部 部長	都市ガス事業全般に関するアド バイス
幾島 嘉浩	I Hテクノロジー株式会社 代表取締役社長	装置設計に関するアドバイス
椿 範立	富山大学 工学部 物質生命システム工学科教授	触媒の開発、試作、評価に関す るアドバイス

1-3 成果概要

バイオガスの高度精製・熱量調整設備の開発（萩尾高压容器株式会社）

機械設備として硫黄分析器（入札日 2/28、納品検査日 7/1）、カラム装置（入札日 3/29、納品検査日 7/1）、熱量調整テスト機（入札日 3/29、納品検査日 8/24）を導入し研究開発に活用した。

バイオガス中の硫化水素除去剤の開発においては、愛媛大学と共同でバイオガス中の硫化水素を 1 mg/Nm^3 以下まで除去でき市販品より性能の高い除去剤の開発に取り組んだ。硫黄と吸着する能力の高い金属が銅であることを見出し、LPG 中の脱硫の性能の高かった硫酸銅および比較物質として硝酸銅、塩化銅、市販品で性能比較することにした。クラレケミカル(株)にて活性炭に各金属で約 2%添着したものを試作した。これを萩尾高压容器(株)にてカラム装置にて性能比較した。評価はカラム出口の硫黄濃度を硫黄分析器にて連続測定し処理量から判定した。結果 LPG 脱硫剤と同様硫酸銅が性能が高いことが確認された。

LPG 脱硫剤の開発においては、バイオガス中の硫化水素除去剤と同様な方法にて、愛媛大学と共同で LPG 中の全硫黄分 5 mg/Nm^3 以下まで除去できる脱硫剤の開発に取り組んだ。愛媛大学で硫黄と吸着する能力の高い金属が銅であることを見出し、銅化合物である硫酸銅、硝酸銅、塩化銅で性能比較することにした。比較物質として硫酸ニッケル、硫酸亜鉛とした。これをクラレケミカル(株)にて活性炭に各金属で約 2%添着したものを試作した。これを萩尾高压容器(株)にてカラム装置にて市販 LPG を Feed し性能比較した。評価はカラム出口の硫黄濃度を硫黄分析器にて連続測定し処理量から判定した。結果硫酸銅が性能が高いことが確認された。

硫化水素除去剤、LPG 脱硫剤の除去性能を基に実機設計を行った。バイオガスの処理量が年間 200 万 Nm^3 の実機において、硫化水素除去塔は直径 1.5m、LPG 脱硫塔は直径 0.8mの設計結果が得られた。

自動熱量調整機の開発においては、PID 制御を導入し、バイオガスの流量と発熱量の変動に対応しつつ、熱量調整後の発熱量を $44.2 \sim 46.0 \text{ MJ/Nm}^3$ に制御できる制御手法を確立することができた。

脱硫剤の研究・設計（国立大学法人愛媛大学）

バイオガス中の硫化水素除去剤及び LPG 脱硫剤の研究・設計においては、硫黄成分の金属酸化物への吸着に関する計算化学による考察の結果、種々の帰属イオンの中でも銅系のイオンが高い硫化水素吸着能を示すことがわかった。特に還元された $\text{Cu}(0)$ 、 $\text{Cu}(I)$ 種が良い硫黄吸着能を示すことが予想できた。また、銅と他の金属イオンの共存による活性炭上での銅の分散状態への影響を調べた結果、アルミニウムや鉄を共存させることで銅が分散する可能性を見出した。

脱硫剤の試作（クラレケミカル株式会社）

バイオガス中の硫化水素除去剤及び LPG 脱硫剤の試作においては、実機生産を考慮に入れたサンプル試作を行った。その結果バイオガス脱硫及び LPG 脱硫のいずれにも有効な、添着活性炭を見出すことができた。

バイオガスの高度化実態調査（愛媛県産業技術研究所）

バイオガスの高度化実態調査においては、現在都市ガス会社のラインに直接供給している、バイオエナジー（株）（東京都）、神戸市東水環境センター（兵庫県）の2カ所を調査するとともに、バイオガスの処理に関し NEDO の報告書等の文献調査により、事業化に必要な調査を行った。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人えひめ産業振興財団 （最寄りの駅：伊予鉄バス「テクノプラザ愛媛口」バス停）

連絡担当者名・所属役職：産学官連携推進課 課長 青野 洋一

〒791-1101 愛媛県松山市久米窪田町 337-1

TEL:089-960-1100 FAX:089-960-1105

E-mail : y-aono@ehime-iinet.or.jp

第2章 本論(1) バイオガス中の硫化水素除去剤の開発

2-1 除去剤の研究・設計

(1) 金属への硫黄化合物の吸着能に対する理論化学的検討

天然ガスや重油の精製・改質プロセスにおいて、硫黄成分（硫化水素、メルカプタンなど）の除去は重要な課題である。現在は活性炭が用いられているが金属酸化物を添加するなどの吸着能を高める工夫がなされている。そこで、研究計画のもとに金属酸化物と硫黄化合物の吸着能について計算により検討を行なうことにした。計算機の負担を軽くするために、金属酸化物の酸素配位の部分はすべて水とし、6 配位八面体構造であると仮定し $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ 、 $\text{M} = \text{Zn(II)}$, Al(II) , Ca(II) , Cu(0, I, II) , Ni(II) , Co(II) , Fe(II, III) , Mn(II) 、硫黄化合物は最も単純な硫化水素(H_2S)をモデル基質として用いることにした。以下の式が成り立つと仮定した。



各金属の $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ と $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{n+}$ の全エネルギー($E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{n+})$, $E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+})$)と H_2O と H_2S の全エネルギー($E(\text{H}_2\text{O})$, $E(\text{H}_2\text{S})$)を同じ計算レベル (M : 6-31G+(4p); S , O , H : 6-31G(d)) で算出した。式①より生成エネルギー ΔE を以下の式を用いて求めた。

$$\Delta E = \{E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{n+}) + E(\text{H}_2\text{O})\} - \{E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}) + E(\text{H}_2\text{S})\} \quad \dots \textcircled{2}$$

式②より得られた生成エネルギーの序列を以下に示す。

$$\Delta E/\text{kJmol}^{-1}: \text{Cu}^0 (-86.3) < \text{Cu}^+ (-25.6) < \text{Cu}^{2+} (+37.1) < \text{Zn}^{2+} (+52.9) < \text{Mn}^{2+} (+62.1) < \text{Fe}^{2+} (+71.3) \\ < \text{Fe}^{3+} (+71.5) < \text{Ca}^{2+} (+73.5) < \text{Ni}^{2+} (+77.5) < \text{Al}^{3+} (+118.2) < \text{Co}^{2+} (+230.2)$$

Co(III) は 21.1 kJ mol^{-1} で Cu(II) よりも ΔE が低い値となったが、 Co(III) は置換不活性な金属であることから式①の反応は進行しないと考えられるため、今回の吸着能の比較対象からは除外した。

以上の結果から、硫化水素が金属上の水分子の代わりに配位したとき、生成エネルギーが低いものほど硫化水素吸着生成物が生じやすいと考えられる。したがって、種々の金属イオンの硫黄成分の吸着能の序列は以下ようになる。

$$\text{硫黄成分の吸着能}: \text{Cu}^0 > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Co}^{2+}$$

種々の金属イオンの中でも、硫黄成分の吸着能は銅イオンが高く、特に還元された Cu(0) 、 Cu(I) 種がよい硫黄吸着能を示すことが計算結果より予想できた。実際に銅化合物を担持した活性炭でよい硫黄吸着能を示している（後述）。

(2) 活性炭上への銅の高分散担持の試み

本研究室で金属酸化物へ銅を担持した触媒を調製し、銅の分散とその触媒活性について検討してきた。具体的には各金属酸化物へ銅を15 wt%担持した触媒の CO シフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)における CO 転化率、および Al_2O_3 を担体として遷移金属0.05 mol%と銅を15 wt%同時に担持した触媒の CO 転化率について検討を行ってきた。これらの結果から、金属銅表面積（分散度）は担体の種類あるいは添加する金属酸化物により大きく異なることがわかった。また、金属銅表面積（分散度）の増大は触媒活性を向上させることがわかった。このように銅以外の金属を同時に担持することで活性炭上での銅の高分散担持が可能になると考えられる。

(3) 脱硫剤（塩化銅、硫酸銅、硝酸銅担持活性炭）の解析結果

クラレケミカル株式会社で試作された脱硫剤のうち、実際に萩尾高圧容器株式会社で評価試験が行われた銅を担持した脱硫剤（塩化銅、硫酸銅、硝酸銅担持活性炭）について、担持された銅の状態を比較するためにXRDおよびESRを用いて測定を行った。

各脱硫剤のXRDパターンでは、すべてのサンプルで活性炭由来のブロードなシグナルを観測した。また、すべてのサンプルで銅由来のシャープなシグナルを観測した。しかし、塩化銅

以外は銅由来であるがそれぞれのピークの詳細な帰属は明らかとなっていない。

各脱硫剤の ESR スペクトルは、硫酸銅のみのスペクトルと比較して、すべての脱硫剤で非常に弱い強度のシグナルを観測した。各脱硫剤で銅(II)由来のシグナルは観測されなかった。その理由として、活性炭自身が炭素ラジカルを有しているため、銅のシグナルが見えない状況ができている可能性がある。従って、ESR スペクトルでの活性炭上の銅(II)の観測は困難であると考えられる。

2-2 除去剤の試作

クラレケミカル㈱では気相中に含まれる各種ガス（悪臭物質など）の除去が可能な活性炭を製造している。その際吸着対象ガスにあわせて単味の活性炭または化合物を添着した活性炭を製造している。今回のバイオガス（メタンガス）中に含まれる硫化水素の除去目的とした除去剤の検討においては、クラレケミカル㈱の持つ活性炭の知見に加え、愛媛大学での検討により得られた情報をもとに添着成分を選択し、活性炭に金属化合物を担持させた添着活性炭の試作を行った。

(1) 活性炭の製造方法

各種の炭化した原料とガス（水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガスなど）を高温で反応させることで微細孔を作成し、精製、整粒などの工程を経て製造している。

今回のバイオガス硫化水素除去用活性炭の試作においては、通気ガス量、性能、コストなどを考慮し、ヤシ殻を原料とした破碎炭を、また粒径は 10 / 30 mesh 品 (0.5~1.7mm) をベース炭として使用した。

(2) 活性炭への金属化合物などの添着方法

今回の試作品は実機での生産も考慮し、各種金属化合物を水に溶解後スプレー法にて添着した。また添着後、必要に応じて熱処理を実施した。

(3) バイオガス硫化水素除去用活性炭 試作結果

活性炭へ添着する成分は、過去の知見及び愛媛大学での検討結果をもとに銅、ニッケルの 2 種を選択し添着活性炭を作成した。以下に試作品（一部）の分析結果を示す。また比較用としてクラレケミカル㈱にて商品化している硫化水素除去用活性炭の分析結果も示す。

なお添着金属の含有量は除去剤表面に添着成分が析出しない濃度とし、2~2.5wt%に設定した。

表 硫化水素除去用活性炭 試作品分析結果

項目	硫酸Cu ②	硫酸Ni	塩化Cu (注)	(市販品)	備考
充填密度 (g/mL)	0.554	0.536	0.516	(0.484)	JIS K1474
乾燥減量 (%)	1.5	1.5	0.3	(1.82)	JIS K1474
強熱残分 (%)	3.6	3.8	2.4	(1.82)	JIS K1474
ベンゼン吸着能 (%)	27.6	36.0	40.5	(39.9)	JIS K1474
金属含有量					KC法
Cu (mg/g)	20.4	—	21.0	(—)	
Ni (mg/g)	—	24.6	—	(—)	
粒度(10/32mesh) (%)	99.4	99.6	—	(—)	JIS K1474
脱H ₂ S能	○		(?)	(—)	萩尾高圧容器 社様評価結果

(注): 塩化第二銅添着後、熱処理実施(II→I)

ベース炭の吸着性能が異なる点に注意は必要だが、萩尾高圧容器(株)による評価の結果では銅化合物を添着した場合に良好な結果が得られた。また塩化銅は硫化水素除去能が非常に高いとの試験結果が出たが、設備に悪影響を与える塩化水素が発生する可能性があるため、今回の検討では採用しなかった。

2-3 除去剤の性能評価

(1) スクリーニング

クラレケミカル(株)で試作した CuSO₄、NiSO₄、および比較として市販の硫化水素除去活性炭を評価した。

①実験条件

項目	設定値
流速	5.4L/min (LV=1400cm/min)
温度	40℃
圧力	0.10MPa
カラム	ID 22.1mm×250 mm
Feed 硫化水素	H ₂ S 38.0～42.7 mg/Nm ³
充填量	各カラム 96ml 充填

②スクリーニング結果

評価結果は CuSO₄>市販品>NiSO₄ の順で、CuSO₄ が市販品の約2倍の性能である事と実機でのコマーシャルベースに乗るものと判断し CuSO₄ 活性炭を硫化水素除去剤として実機設計データ取得実験を行う事に決定した。

(2) 実機設計データ取得実験

①実験方法

カラム装置、実験条件はスクリーニング実験装置、条件とほぼ同じ装置および条件で行う。ただ 250 mmカラムを 4 本直列に接続し全長 1mで行う。入口からカラム No1、No2、No3、No4 と接続する。各カラム出口で処理ガスをサンプリングし硫黄濃度測定。この結果から吸着帯長さ、吸着帯移動速度を把握する。更に、各カラムから除去剤を採取しその硫黄含有量を測定、除去剤への吸着量（飽和吸着量）を確認する。これら結果から実機設計データとして装置設計を行う。

②評価結果

実験の結果、次の結果が得られた。

- a) 吸着帯長さ：1 m
- b) 吸着帯移動速度：0.2m³/1 cm
- c) 飽和吸着量：2.4wt%

③実機設計

実験結果から吸着帯長さ、飽和吸着量および処理ガス量、吸着塔ライフ、流速等を吸着塔設計式に入れ基本設計を算出した。

本実験で得られた吸着帯長さ、吸着帯移動速度は流速と比例関係にあり、実験では線速度 (LV) を 1400 cm/min で行ったが実機での流速は実験の 1/7 程度になると考えていることから、吸着帯長さは短く、吸着帯移動速度は遅くなるものと考えられる。下記に基本設計データを示す。

1) 実機設計条件

ア. 硫化水素入口濃度：40 mg/Nm³

- イ. 処理量：200m³/hr
- ウ. 吸着塔数：2 塔直列
- エ. 寿命：1 年
- オ. 温度：40℃

2) 実機基本設計

- ア. 吸着剤充填高さ：4.00m (2 塔建設の為 1 基当たり 2m)
- イ. 吸着槽内径：1.5m
- ウ. 吸着剤充填量：7.08m³ (2 塔建設の為 1 基当たり 3.54m³)
- エ. バイオガス線速度 (LV) =188.6cm/min

第3章 本論 (2) LPG 脱硫剤の開発

3-1 脱硫剤の研究・設計

前述の 2-1 (脱硫剤の研究・設計) の (1) に示すように、「金属への硫黄化合物の吸着能に対する理論化学的検討」を行った。そこでは、金属イオンに対する硫化水素の吸着能力を検討している。計算をする際により単純にモデル化することから、メルカプタンやジメチルスルフィドなどのアルキル基をすべて水素原子においた硫化水素をモデル化合物とすることで、2-1 で示した結果は LPG 脱硫剤に対しても適用できると考えられる。従って、種々の金属イオンの硫黄成分の吸着能の序列は以下になる。

硫黄成分の吸着能： $\text{Cu}^0 > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Co}^{2+}$

種々の金属イオンの中でも、硫黄成分の吸着能は銅イオンが高く、特に還元された $\text{Cu}(0)$ 、 $\text{Cu}(I)$ 種がよい硫黄吸着能を示すことが計算結果より予想できた。

また、前述の 2-1 の (2) で銅と他の金属イオンの共存による活性炭上での銅の分散状態への影響を調べた結果、アルミニウムや鉄を共存させることで銅が分散する可能性を見出している。

3-2 脱硫剤の試作

LPG の着臭剤はメルカプタン類の硫黄化合物であることから、除去剤は第 2 章バイオガス中の硫化水素除去剤と同様に添着活性炭を検討した。

本用途についても使用する活性炭は、通気ガス量、性能、コストなどを考慮してヤシ殻を原料とした破碎炭を、また粒径は 10/30 mesh (0.5~1.7mm) を使用。金属化合物の添着方法もスプレー法にて作成した。

脱硫性能は添着物質の影響は既に知られているが、担体であるベース炭の違いの影響も考えられ添着物質に加えベース炭による検討するため試作した。

(1) 添着物質の検討

メルカプタン類の除去を目的とした添着成分としては銅、亜鉛、ニッケル化合物が知られている。そこで本検討でも上記の化合物を選び、硫酸塩、硝酸塩などについて添着活性炭サンプルを作成した。以下に分析結果の一部を示す。本検討でも金属成分の含有量は、除去剤表面に添着化合物が析出しない濃度である 2~2.5wt% に調整した。

表 添着物質検討 分析結果

項目		硫酸Cu ①	硝酸Cu	硫酸Zn	硫酸Ni	硝酸Ni	備考
充填密度	(g/mL)	0.527	0.517	0.528	0.536	0.524	JIS K1474
乾燥減量	(%)	5.6	2.1	2.3	1.5	1.5	JIS K1474
強熱残分	(%)	3.9	3.9	4.2	3.8	3.7	JIS K1474
ベンゼン吸着能	(%)	35.7	38.0	36.3	36.0	36.7	JIS K1474
金属含有量							KC法
Cu	(mg/g)	22.2	23.0	—	—	—	
Zn	(mg/g)	—	—	21.4	—	—	
Ni	(mg/g)	—	—	—	24.6	24.0	
粒度(10/32mesh)	(%)	99.6	99.6	99.6	99.6	98.6	JIS K1474
LPG脱硫能		○	○				荻尾高圧容器 社様評価結果

(2) ベース炭の検討

活性炭は賦活程度により吸着能が異なる。一般に賦活度が高いほどベンゼン吸着能・比表面積・細孔容積・細孔径は大きくなる。

賦活度の影響を調べる目的で、ベンゼン吸着能の異なる活性炭に同濃度の硫酸銅を添着した活性炭サンプルを試作し評価した（添着濃度はいずれも2～2.5wt%）。

表 ベース炭検討 分析結果：一部

項目		硫酸Cu ⑦	硫酸Cu ⑧ ⑨ ⑩	硫酸Cu ⑪ ⑫	備考
充填密度	(g/mL)	0.575	0.554 0.576	0.529 0.465	JIS K1474
乾燥減量	(%)	0.9	1.5 1.4	0.6 1.5	JIS K1474
強熱残分	(%)	3.8	3.6 3.7	4.0 6.4	JIS K1474
ベンゼン吸着能	(%)	25.7	27.6 27.6	37.9 43.5	JIS K1474
金属含有量					KC法
Cu	(mg/g)	26.2	20.4 19.6	28.6 21.0	
粒度(10/32mesh)	(%)	98.3	99.4 99.7	99.6 98.5	JIS K1474
LPG脱硫能		○	◎	○	荻尾高圧容器 社様評価結果

(注)ニバラツキ評価

評価の結果、低吸着能炭をベース炭としたものの方が脱硫能が高い傾向にあることがわかった。吸着対象物質がメルカプタン類のような蒸気圧の比較的高い気化しやすい物質の場合、細孔径の小さな低吸着炭の方が吸着能が高いことが要因として考えられる。

また賦活度の低い活性炭の方が生産コストが安くなることから、本結果は事業化を考慮した場合有利な点と考える。

3-3 脱硫剤の性能評価

(1) スクリーニング

スクリーニングは2段階で行った。1段階は各種添着物質の選定。2段階は1段階で性能の高いCuSO₄を各種ベース炭（賦活調整されたもの）で試作し、最適脱硫剤のスクリーニングを実施した。

スクリーニング実験条件

項目	設定値
流速	3.2L/min (LV=835cm/min)
温度	40℃
圧力	0.10MPa
カラム	ID 22.1mm×250mm
FeedLPG	市販LPG (50kg サイホン式) S=約6mg/Nm ³
除去剤	各種試作脱硫剤
充填量	各カラム96ml 充填

① 各種添着物脱硫剤

各種添着物脱硫剤：CuSO₄、Cu(NO₃)₂、ZnSO₄、NiSO₄、Ni(NO₃)₂でスクリーニングした。結果 CuSO₄>Cu(NO₃)₂>Ni(NH₃)₂>ZnSO₄>NiSO₄の順序となった。アニオンである(NO₃)₂とSO₄では、若干SO₄が高い結果となった。

② CuSO₄添着のベース炭脱硫剤

各種添着物脱硫剤スクリーニングでCuSO₄が高性能であることを確認されたことから、更に担体であるベース炭の違いにより性能が上がる事が考えられ、活性炭賦活（細孔および比表面積を変える）を調整した活性炭4種にCuSO₄を添着させた。

評価結果は活性炭②>活性炭⑥>活性炭⑦>活性炭①である。この活性炭②を量産化できることをクラレケミカル㈱で確認し、その活性炭⑧で実機設計データ取得実験を行った。

(2) 実機設計データ取得実験

① 実験方法

カラム装置、実験条件はスクリーニング実験とほぼ同じ。

② 評価結果

ア) 吸着帯長さ、吸着帯移動速度

a) 吸着帯長さ：50cm

b) 吸着帯移動速度：0.24m³/cm

c) 飽和吸着量：3.1wt%

(3) 実機設計概要

実験結果から吸着帯長さ、飽和吸着量および処理ガス量=40m³/h、吸着塔ライフ=1年、流速=100cm/min等を吸着塔基本設計を算出した。実験では線速度（LV）を835cm/minで行ったが、実機での流速は実験の1/12程度になると考えていることから、吸着帯長さは短く、吸着帯移動速度は遅くなるものとする。

① 実機設計条件

ア. LPG入口濃度：100mg/Nm³

イ. 処理量：20m³/hr

ウ. 吸着塔数：2塔直列

エ. 寿命：1年

オ. 温度 : 40℃

② 実機基本設計

ア. 吸着剤充填高さ : 2.55m (2塔建設1基当たり1.3m)

イ. 吸着槽内径 : 0.8m

ウ. 吸着剤充填量 : 1.28 m³ (2塔建設1基当たり0.64m³)

エ. LPG 流速 : LV=66cm/min

第4章 本論 (3) 自動熱量調整機の開発

4-1 熱量測定方法の調査

LPG 添加量をコントロールするために、バイオガスと LPG の混合ガスの熱量を連続的に測定する必要があるが、この熱量測定方法について測定原理、時定数、適用流量、適用圧力など実機設計に必要な項目を調査した結果、バイオガスの自動熱量調整に使用できる装置として、山武 ガス熱量計 SGA400 形、横河電機 ガス熱量計 GD410 形の2機種が候補として得られた。

本プロジェクトでは、実機に導入した場合のコストや計測システムとしての利便性を考慮し、山武 ガス熱量計 SGA400 形を熱量調整テスト機に採用した。

従来の熱量計の計測方式は燃焼式・振動式が主なものであるが、SGA400 形は熱伝導率式であり、 μ -TCD センサによって直接ガスの熱伝導率を測定する画期的な方法により、極めて簡素な構造と多くの優れた特徴を有する熱量計となっている。

4-2 熱量調整テスト装置の設計

自動熱量調整装置が規定範囲でコントロールされる制御方式を確立するため、熱量調整テスト機を設計した。本テスト機のバイオガスの処理能力は 1.0Nm³/hr であるが、装置をユニット化することで、設置面積を 1.1m²四方に納めることができた。大規模下水処理場の消化ガス利用では、実機は本機の 100~200 倍のスケールであり、十分スケールアップ可能である。

また、今後バイオガス有効利用を進めるには、より小規模のバイオガス発生源に対応した、廉価な小型装置が必要である。本機の設計思想はそのような小規模バイオガス設備にも十分に対応できるものとなっている。

4-2-1 装置構成

熱量調整テスト機の仕様をバイオガス流量 : MAX1.0Nm³/hr (16.7NL/min) に設計した。本設備内では高圧ガスの製造とならないよう、装置構成を工夫した。

バイオガスの系統は、硫化水素除去された後、バイオガス流量をマスフローメーターで計測しつつ、ミキサに導入され、LPG の系統は、LPG 脱硫塔で脱硫処理された後、マスフローコントローラーで流量制御されミキサに導入される。

混合されたガスの熱量を安定的に熱量計測できるよう、熱量安定化タンクを設置した。熱量安定化タンクは、バイオガスと LPG の分子量の違いなどから、混合が十分になされず計測する熱量が不安定となる現象の対策として一般的にはクッションタンクにガスを導入・安定させた後熱量計測を行うが、熱量計の応答が遅れ混合制御としては望ましくないため、小内容積の混合ガスを攪拌する作用を持たせた熱量安定化タンクを設置した。

熱量安定化タンクを経たガスの一部を熱量計に導入し、混合ガスの熱量を計測し、熱量調節計で演算処理を行い、LPG 流量をコントロールするシステムとした。

本システムを用いて熱量調整後 44.2~46.0MJ/Nm³ となるよう、制御方式を検討した。

4-2-2 1ループPID制御

(1) 制御フロー

バイオガスの熱量調整として先ず最も単純な1ループPID制御を評価した。制御フローは混合ガスの熱量の現在値からLPGマスフローコントローラーの操作量を決定する制御フローとした。バイオガスの流量区分により制御系の応答性が異なるため、バイオガスの流量の5L/min毎に流量ゾーンを設け、流量ゾーン別にPIDを設定した。

(2) 制御結果

1ループPIDの制御結果は、バイオガス流量の変動に対する応答性を評価するために、バイオガス流量を3L/min⇒7L/min⇒12L/min⇒17L/min⇒10L/minと変動させた際の熱量計の計測結果を評価した。配管系、熱量安定化タンクでの計測遅れが原因でLPG流量制御が遅れている。特にバイオガスの少流量域では遅れが顕著であり、PIDパラメータを修正しても適切な制御が得られなかった。

一方、バイオガス流量を固定させた条件で、バイオガスの熱量変動に対する応答性を評価するために、SP（混合後の目標熱量）を45MJ/Nm³から46MJ/Nm³に変更した場合の追従性を評価した。SPの変動速度は1時間あたり6MJ/Nm³とした。バイオガスの熱量変動に対する追従性は良好であり、応答遅れは0.3MJ/Nm³程度であった。

4-2-3 内部カスケードPID制御

(1) 制御フロー

1ループPID制御では、バイオガス流量変動に対する適切な制御が得られなかったため、内部カスケードPID回路を構築した。バイオガスの流量に比例してLPG流量を調節するフィードフォワード制御と、混合ガスの計測された熱量と目標値との偏差を無くするフィードバック制御が組み合わされた回路とした。1ループPIDと同様に、バイオガスの流量区分により制御系の応答性が異なるため、バイオガスの流量の5L/min毎に流量ゾーンを設け、流量ゾーン別にPIDを設定した。

(2) 制御結果

内部カスケードPIDの制御結果は、バイオガス流量の変動に対する応答性はフィードフォワード制御が追加されたことで、大幅に改善し、±0.3MJ/Nm³以下の変動に抑制することができ、適切な制御が得られた。この結果は実機制御での配管容量、クッションタンクや熱量安定化タンクの容量による熱量の計測遅れが原因で起こる、制御性の悪化を防ぐ有効な手段と考えられる。

バイオガス熱量変動に対する応答性は当初0.5MJ/Nm³以上の応答遅れがあったが、PIDの見直しで、応答遅れは0.3MJ/Nm³とすることができた。

4-3 実機周辺機器調査・設計要領書の作成

バイオガスを都市ガス利用するために必要な周辺機器を調査した。現段階ではバイオガスの都市ガス利用の例は少なく、今後新たな技術開発が行われる可能性あるが、都市ガス会社で検討中。

ガスミキサ、脱酸素装置、付臭設備についてはそれぞれ特定のメーカー機器が都市ガス用途で実績を積み、標準的に採用されていることが判明した。従って本開発の機器についてもバイオガスの都市ガス利用でいち早く実績を積むことで、標準的に採用される可能性が高い。

また、付臭設備は都市ガス用途では実績のある技術であるが、バイオガス利用ではメタン

ガスの流量が都市ガスに比較して少量であるため、着臭剤の安定的な添加に問題があることが判明した。

4-4 バイオガス高度化実態調査

4-4-1 バイオガスの実態

バイオガスの原料となるバイオマスの賦存量と利用状況は、家畜排泄物、食品廃棄物、下水汚泥がバイオガスの原料となる。この中で最も多いのは家畜排せつ物ではあるが、メタン発酵によるバイオガスの生産は行われているが、一事業所あたりの規模が小さいことや、立地が農村地帯に限られることから生成したバイオガスを燃料としたボイラーやコジェネシステムが利用されている

次に多い下水汚泥については、ある程度規模が大きいことや、汚泥の減容化のためメタン発酵することが一般的になっていることから、経済的に成り立てば、都市ガスへの高度利用が可能であると考えられる。消化されている下水汚泥は2004年度において約940千DS-t（汚泥発生量の約43%）であり、約291百万m³/年（約6.4PJ）の下水道バイオガスが得られている。このうち約7割は消化槽加温や発電、焼却設備補助燃料等に利用されているが、残り3割は焼却処分されている。つまり90百万m³/年程度が廃棄されていることになる。小規模な処理場ではまとまったバイオガス量が確保できないこと、発電効率が25～30%程度と小さいこと、排熱の需要が少ないこと等の理由からこれ以上の有効利用が進んでいない。

4-4-2 バイオガスの高度利用（都市ガスへの利用）

バイオガスの利用は、①ボイラー燃料として熱利用する、②発電機の燃料として利用して発電し売電する、が一般的で本研究のように都市ガスとして利用することはまれであるが、世界的に見るとヨーロッパでグリッド供給向けバイオガスプラントが建設されている。これは、天然ガスの供給をロシアに頼っているヨーロッパの事情があるものと思われる。

国内では、バイオガス生産事業者が、都市ガス事業者のガス処理工場へガスを供給し、そこで天然ガスとともに精製、熱量調整などの処理を行い、都市ガスとして供給している事例が、新潟県の長岡中央浄化センター（長岡市）と石川県の臨海水質管理センター（金沢市）である。これらは、ガスの発生プラントと都市ガスのプラントが隣接しているという立地条件が大きく貢献している。

国内のバイオガスの都市ガス化処理（精製及び熱量調整）後のグリッド供給に関しては、先進事例は神戸市東水環境センター及びバイオエナジー株（東京都）の2件がある。

4-4-3 バイオガスの供給条件

国内の大手ガス会社では、バイオガスのグリッド供給に向けた条件を設定している。基本的にはガス事業法及び関連法令に基づく設定ではあるが、各事業者により表現や有効数字等に違いがある。

それぞれの項目を満足することは技術的には問題ないが、いかに経済的な方法で処理するかによって導入が進むかどうかが決まってくる。このことは本研究開発の目的そのものである。一般的なバイオガス（消化ガス）は約60%のメタンに、約37%が二酸化炭素で、残りが硫化水素等の不純物である。バイオガスの利用方法として、ボイラーや発電機を直接動かす場合は、メタン以外の燃焼や排ガスに悪影響を与える物質を除去すれば利用できるが、都市ガスへのグリッド供給では、不純物除去以外に、熱量調整やそれに伴うプロパンガスの精製なども必要に

なってくる。

4-4-4 先進事例調査

(1) バイオエナジー(株)

バイオエナジー(株)は東京都スーパーエコタウン事業に組み込まれている事業所であり、国内では2例目のバイオガスの都市ガスへのグリッド供給を行っている会社である。「バイオガス都市ガス導管注入実証事業」に採択され運用されている。食品廃棄物専用の処理を行っており、固形廃棄物を110トン/日、液状廃棄物を20トン/日処理できる。本来は、メタン発酵により生成したメタンを用いて発電し売電することを目的として設立された会社である。燃料電池を含め3機の発電設備があり合計で1000kwの発電能力がある。平成18年に稼働を開始し運転してきた。現在では年間約80万 m^3 の都市ガスを供給しており、約2000世帯分の都市ガスを供給している。現在バイオエナジー(株)では、東京都の事業系一般廃棄物の処理費用である14.5円/kgより高い金額で混入物のある廃棄物(包装されたままの期限切れ食品等)を受け入れており、日量50から70tの廃棄物を受け入れなければビジネスとして成り立たないといっている。従って、ある程度の規模以上の都市部でないと、このようなビジネスは成り立たないことになる。しかし、本来の計画である売電による収益に比べ、都市ガスとしての販売が経済的に優位であるとのことから、処理プラントやランニングコストの低減により、バイオガスのグリッド供給は十分に成立する可能性がある。このことは本研究開発により、低価格な処理プラントが構築できれば市場性があることを示唆している。

(2) 神戸市東水環境センター(こうべバイオガス)

神戸市東水環境センターは、国内で初めてバイオガスを都市ガスとしてグリッド供給した事業所である。神戸市では年間約2億 m^3 の水処理を行っておりその過程で10万 m^3 の汚泥が発生している。この汚泥を減容化のためにメタン発酵して得られる消化ガスは1000万 m^3 も発生する。このうち2/3は加温用ボイラーや空調に利用されていたが、1/3は未利用であった。そこでこの未利用ガスの有効利用策として、2004年よりCNG自動車の燃料としての利用の実証実験が始まった。

こうべバイオガスは、その精製には(株)神鋼環境ソリューションが海外から導入し完成させた高圧水吸収法が採用されている。この技術は二酸化炭素、硫化水素、シロキサンを一度に処理できる有望な技術であるが、その詳細については明らかにされていない。

こうべバイオガスはCNGへの利用を行ってもまだ余剰分があるため、その有効利用策として大阪ガスへのグリッド供給が検討された。その結果2009年よりグリッド供給が始まっている。

こうべバイオガスのグリッド供給は日量2000 m^3 で、バイオエナジー(株)と同様に80万 m^3 /年程度の供給量である。このプラントの特徴は、前出したとおり高圧水吸収法によるガスの生成であるが、この方法では大量の水が必要となる。神戸市東水環境センターは排水処理施設であり水は潤沢に使用できることがビジネスとして成り立つ大きな要因となっている。

大阪ガスの意見では、現状では少なくとも80万 m^3 程度の額が供給できなければグリッド供給を行う経済的メリットはないのではないかとのことであるが、本研究開発で低価格なバイオガス精製及び熱量調整プラントが完成すれば、より小規模なグリッド供給でも経済的に成り立つ可能性があると考えられる。

第5章 全体総括

5-1 バイオガス中の硫化水素除去剤の開発

ヤシ殻を原料とした破碎炭をベース炭として、硫酸銅を用いて銅を約2%添着した活性炭がバイオガス中の硫化水素除去能力が高いことが分かった。実験で得られたデータを基に、バイオガス処理量 $200\text{Nm}^3/\text{hr}$ ($175\text{万m}^3/\text{年}$) の実機設計を行った。2塔直列配置、1年間寿命、処理前硫化水素濃度 $40\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、処理後硫化水素濃度 $1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下の条件で、直径 1.5m 、シェル高さ 3.2m 、全長 3.8m の塔で性能を満たすことが分かった。設備の規模は比較的小型サイズであり、除去剤を含めた製造コストは低コストで達成できる。

今回の検討では設備に悪影響を与える塩化水素が発生する可能性があるため採用しなかったが、塩化銅添着炭の高い性能が実験で確認された。また、愛媛大学の検討により、鉄、アルミニウムを添加することで銅の高分散化が示唆された。

従って、今後は塩化銅を用いた銅担持活性炭の可能性追求と、鉄・アルミニウム等との複合による高機能化を検討し、より小型化、低コスト化を目指す。

5-2 LPG 脱硫剤の開発

ヤシ殻を原料とした破碎炭をベース炭として、硫酸銅を用いて銅を約2%添着した活性炭が LPG 脱硫能力が高いことが分かった。原料炭の賦活状態によっても脱硫能力が変化したが、比較的賦活度の低い活性炭原料が最も性能が高かった。

実験で得られたデータを基に、LPG 処理量 $20\text{Nm}^3/\text{hr}$ ($17\text{万m}^3/\text{年}$) の実機設計を行った。2塔直列配置、1年間寿命、処理前硫黄濃度 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、処理後硫黄濃度 $1\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下の条件で、直径 0.8m 、シェル高さ 1.9m 、全長 2.4m の塔で性能を満たすことが分かった。設備の規模は十分に小型であり、除去剤を含めた製造コストは低コストで達成できる。

硫化水素除去で塩化銅添着炭の高い性能が実験で確認されたこと、愛媛大学の検討で鉄、アルミニウムを添加することで銅の高分散化が示唆されたことから、今後は、塩化銅を用いた銅担持活性炭の可能性追求と、鉄・アルミニウム等との複合による高機能化を検討し、より小型化、低コスト化を目指す。

5-3 自動熱量調整機の開発

バイオガス処理量 $1\text{Nm}^3/\text{hr}$ ($0.9\text{万m}^3/\text{年}$) の熱量調整テスト機を導入して、自動熱量調整の制御手法を確立した。バイオガスマスフローメータ、LPG マスフローコントローラー、熱量計、指示調節計というシンプルな設備構成でバイオガスの熱量自動調整運転ができた。

実機サイズについては、バイオガス硫化水素除去設備、LPG 脱硫設備が前述の設備寸法となったため、自動熱量調整器を含めてもユニット化が可能な寸法であり、工場でユニット組立を行い、トラック搬送、現地ユニット設置できる大きさとなった。このことで装置コストを低下することができ、競争力のある設備とすることができた。

また、熱量測定の応答性を高めるために導入した熱量安定化タンクにより、安定した熱量計測と高い制御性を両立することができた。

5-4 事業化展望

エネルギーの多様化及び資源の循環型社会を目指していく上において、生活廃棄物からのバイオガス製造技術は NEDO の支援もあり、既に各自治体では確立され、生産されている。しかし残念ながらこのバイオガスの高度化利用がなされていない。本事業で得られた技術

は小規模製造設備から大規模製造設備に低コストで設置できることから、2 件／年以上の事業化をめざし活動していく計画である。

以上