

〈特集〉

バイオメタネーション
—— 再生可能エネルギーの貯蔵技術 ——

西村 文武

京都大学大学院 工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2 E-mail: nishimura.fumitake.3n@kyoto-u.ac.jp)

概要

バイオメタネーションは、生物学的に水素と二酸化炭素からメタンを生成する反応である。再生可能エネルギーを用いて得られた電力により水を分解して得られた水素と、カーボンニュートラルな炭素を用いてメタンガス化することで、再生可能エネルギーを貯蔵し需要変動に対応できる形態とすることができ、脱炭素社会構築に貢献する技術のひとつとして注目されている。本稿では、バイオメタネーション技術の基礎的事項と技術開発状況、課題について論述する。

キーワード：バイオメタネーション, メタン発酵, 水素資化性メタン生成古細菌, Power to Gas

原稿受付 2022.6.8

EICA: 27(1) 25-29

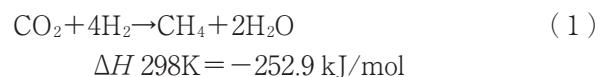
1. はじめに

2015年にパリ協定が採択され、カーボンニュートラルに向けて、国内外で様々な取り組みが行われている。日本では、臨時国会における菅総理の所信表明演説において、2050年カーボンニュートラル宣言がなされた。中期目標として、温室効果ガスの排出量を2013年度比で2030年度までに26%削減、長期目標として温室効果ガスの排出量を2050年までに80%削減し、脱炭素社会を今世紀後半のできる限り早期、2050年にできるだけ近い時期に実現させることが目標とされている。とりわけ、中期目標は、技術制約、コスト等を考慮し、裏付けある対策・施策の積み上げによる実行可能な目標として位置づけられ、実装可能な要素技術の選定、課題抽出や実証試験が試みられている¹⁾。日本における年間GHG排出量は2020年度では12億600万トン(二酸化炭素(CO₂)換算)²⁾であり、エネルギー起源が84%で最もその比率が高く、脱炭素に向けた取り組みにおいては、化石燃料を使用しない原子力発電や再生可能エネルギーの活用が最も効率的で必要不可欠である。再生可能エネルギーは、太陽光発電や風力発電など発電時に天候に左右され需要に合わせた発電ができないことが課題のひとつであり、電力を水素などのガスエネルギーに変換するPower to Gas (PtG) 技術が注目されている³⁾。再生可能エネルギーを用いて、水を電気分解した水素は利用時にCO₂を排出しないクリーンなエネルギーであるものの、体積エネルギー密度が低く、貯蔵・運搬にもコストがかかるなど、解決すべき課題は多く残されて

いる。そこで、貯蔵・運搬が水素より取り扱いやすく、既存の技術やインフラが活用できるアンモニアやメタンに変換して利用する技術が注目されている。

2. メタネーション

メタネーションは、CO₂と水素からメタンを合成する技術であり、再生可能エネルギーから製造した水素と、回収したCO₂から合成したメタンは、低炭素・カーボンニュートラルに資するものである。第6次エネルギー基本計画には、天然ガスの代替として合成メタンを活用することがカーボンニュートラル化を目指す手段の一つとして掲げられている。ニッケルやルテニウム⁴⁾を触媒を用いて、500℃までの温度条件で熱化学的にCO₂からメタンを合成する反応は、サバティエ反応(Sabatier reaction)と呼ばれており、20世紀初頭にフランスの化学者ポール・サバティエ(1912年ノーベル化学賞受賞)により、見出されたものである。式(1)に示す通り、発熱反応であり、低温高圧条件下で反応が有利に進む。



熱化学的にCO₂からメタン製造する技術の他に、電気化学、光還元、生物学的手法等について研究・開発が行われており、2009年頃に、欧州を中心に取り組みが活発化されてきた⁵⁾。現在では宇宙船内での活用も検討されている⁶⁾。熱化学的手法の基本的技術は

確立されており、大規模化が今後に向けた課題となる。一方、生物学的にこの反応を進行させるのが、バイオメタネーションである。嫌気性消化反応でメタンガスを最終生成物として得る過程には、酢酸からメタンを得る反応と、水素と CO₂ による経路がある⁷⁾。前者は、*Methanosaeta* 属の酢酸資化性メタン生成古細菌が知られており *Methanosarcina* 属も水素資化に加えて酢酸資化の代謝を行う。後者は *Methanosarcina* 属、*Methanoculleus* 属、*Methanospirillum* 属、*Methanobrevibacter* 属、*Methanobacterium* 属、*Methanospirillum* 属、*Methanothermobacter* 属による代謝が知られている。バイオメタネーションはこの後者の代謝を活用して、水素と CO₂ からメタンを得る方法である。メリットとしては、既に国内では大規模な下水処理場を中心に 300 箇所の施設が稼働⁸⁾ していて、メタン発酵自身の設計・操作条件が確立されており、技術者もいること、低温での操作が可能であること、低コスト・大規模化が容易であることが挙げられる。一方の課題としては、化学反応と比べて反応速度が遅いこと、微生物の代謝を活用させるため、微生物の安定性が必要であることが挙げられる。コスト低減化のために固体高分子膜を活用した CO₂ 還元反応の適用等⁹⁾、実装化に向けた種々の取り組みが検討されている。いずれの技術も、カーボンニュートラルな CO₂ を活用し、同時に再生可能エネルギーを用いて、水の電気分解等で得られる水素からメタンを製造することで、環境中への温室効果ガスの排出削減を図れること、扱いにくい水素を比較的扱いやすいメタンに置き換えること、既存の都市ガス供給のためのインフラが活用できること、太陽光発電、風力発電など再生可能エネルギーを貯蔵する形にでき、安定供給の幅を持たせることができること、脱炭素社会に向けた重要な要素技術として期待されている。

3. バイオメタネーションのシステム構成

バイオメタネーションのプロセス構成には、in-situ 型、ex-situ 型、およびそれらを組み合わせたハイブリッド型がある¹⁰⁾。

in-situ 型は下水汚泥、バイオマスなど有機性廃棄物を処理するメタン発酵槽で生成する CO₂ 量に対応した量の水素（モル比で 4 倍量）を、メタン発酵槽に直接添加する方法である。バイオマスのメタン発酵と、それに伴い発生する CO₂ のメタネーションを同一の反応槽で生じさせるシステムである。

ex-situ 型は、メタン発酵槽とバイオメタネーション反応槽を分けたシステム構成としているものである。メタネーション反応槽を独立させているため、メタン発酵プロセスで生じる CO₂ の他に、火力発電で生じ

る CO₂ 等、産業活動由来の CO₂ を導入するなど柔軟な運用ができる。in-situ 型と同様に CO₂ 量に応じた量の水素量を導入する。

ハイブリッド型では、in-situ 型のメタン発酵槽の後段に、ex-situ 型のバイオリクターを設置し、in-situ 型のプロセスで残存した CO₂ の他に産業活動由来の CO₂ を、後段の発酵槽においてメタン化するプロセスである。ハイブリッド型は in-situ 型と ex-situ 型の要素技術を組み合わせたものとして位置付けられ、現在開発中である。

4. バイオメタネーションプロセスの設計操作因子

4.1 生物反応槽として

微生物の代謝が反応の主体であるため、バイオリクターの設計・操作で共通する、「反応に寄与する微生物」を高い濃度で集積させ、それが十分な活性を発揮できる場を用意する必要がある。生息場の pH、温度などの環境条件の適切な制御が必要になる。反応槽内への微生物の保持方法としては、浮遊微生物状態として保持する方法、散水ろ床のように、担体を投入して表面に生物膜を形成させ付着微生物状態として保持する方法¹¹⁾ や膜分離技術を活用する方法が検討されている。

4.2 ガス供給

微生物は反応の「触媒」としてみなすことができることから、CO₂ や水素などの基質の微生物への直接的に必要な供給も求められる。CO₂ は pH 依存するが中性付近では重炭酸イオンの形態となり、比較的溶解しやすい。一方、水素はイオンの形態をとらないこともあり溶解しにくく、反応槽の気相部に水素ガスを導入し、液相部を完全混合状態とすることで水素を溶解させる方法や、気泡塔を用いるケース^{12,13)}、散水ろ床タイプ¹¹⁾ 等が検討されている。

浮遊微生物型反応槽において、槽内が完全混合状態とみなせる時の溶存水素の濃度変化は、以下の物質収支式で表される。

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C^* - C) - R \quad (2)$$

ここで、 $K_L a$: 総括水素移動容量係数 (1/hr)

C^* : 飽和溶存水素濃度 (mol/L)

C : 溶存水素濃度 (mol/L)

R : 水素消費速度 (mol/(L·hr))

$K_L a$ は水素ガス供給装置と運転条件で固有の値を持ち、分圧に依存しない。完全混合反応槽の先行研究例

では K_{La} 値が 7~100 (1/hr) であり^{14,15)}, 散水ろ床型では, 600 (1/hr)¹⁶⁾になるものもある。

4.3 溶存水素濃度の影響

in-situ 型では, 嫌気性消化槽に水素を添加するため, 水素分圧が増加する。水素分圧増加により有機酸が蓄積することが報告されている¹⁷⁻²⁰⁾。プロピオン酸, 酪酸, パルミチン酸などの脂肪酸が加水分解して酢酸を生じる反応は, Gibbs エネルギー変化量 (ΔG) が増える (正の値になる) 方向に変化するため, 水素分圧が高くなると, 揮発性脂肪酸 (VFA) が蓄積しやすくなる。 10^{-3} mbar を超える水素分圧は, VFA の蓄積を引き起こし, その後の反応全体に悪影響を及ぼす²¹⁾。式 (2) においても示されているが, 反応槽中の水素濃度は, 水素供給と消費のバランスにより決まる。in-situ 型の反応において, 有機物負荷率 (OLR) が 0.75 gVS/(L·d) で運転していた連続式嫌気性消化への水素供給実験¹⁵⁾では, 水素供給速度が 18 NL/(L·d) 以下の条件では有機酸の顕著な蓄積は確認されなかったが, 26 NL/(L·d) に上げると有機酸が蓄積した。水素供給過多は VFA の蓄積とそれに伴う pH 低下によりメタン発酵が阻害される, いわゆる酸敗が生じ, バイオメタネーションの過程のみならず, システム全体のパフォーマンスを低下させるリスクがある。水素濃度の適切な管理が, 継続的な反応維持には重要となる。ただし, この実験で有機酸蓄積が生じなかった, 18 NL/(L·d) の水素供給速度は, 下水汚泥の中温嫌気性消化を OLR 1~3 kgVS/(m³·d) で運転する場合に発生する CO₂ のメタン化に対応できるものである。水素供給条件下で安定してバイオメタネーションが生じている場合, 水素を資化するメタン生成古細菌の検出率が増加した。一方で, 有機酸が蓄積するときには酢酸を資化するメタン生成古細菌はほとんど見られなかった。バイオメタネーションを実施した実廃水を用いた実証実験でも同様の傾向が観察されている²²⁾。基質の供給条件に応じた微生物群集が形成されている。

4.4 下水処理場での適用

日本では下水処理場において嫌気性消化を実施している施設は約 300 箇所あり⁸⁾, 水素供給によるバイオメタネーションの適用が可能である。バイオガス中の CO₂ 濃度が減少し, メタン濃度の高いガスを獲得でき, バイオガスをアップグレードすることが可能となる²³⁾。様々なバイオガスの都市ガスへの利用事業が実施され^{24,25)}, 多くが CO₂ 除去を行い, メタン濃度を高めている。メタン濃度の増加により, CO₂ 除去にかかるコストを抑えることが可能となる。下水処理施設における既存の嫌気性消化プラントの活用により, 導入コス

トを抑えることが可能となり, メタン濃度の高いバイオガスが獲得できるためバイオガスの有用性もより一層高めることができる。さらに, バイオガス中の二酸化炭素だけでなく, 産業活動由来の二酸化炭素も利用できれば, 化石燃料の消費を抑えることにもつながる。下水処理場においては, 流入する有機炭素量は CO₂ 換算で 75 kg CO₂/(人·yr) 程度²⁶⁾であり, 無機炭素量と併せても, その 3~4 倍程度であると考えられる²⁷⁾。下水処理場でのメタネーションの可能性を増大させるためには, 地域バイオマスの集約, 紙おむつ成分や生ごみをシュレッダーで粉碎して処理場に集約する考えが出されている。実際に地域のバイオマスを受け入れて資源・エネルギー利活用を行う取り組みは, 日本では 9 箇所あり²⁸⁾, 石川県珠洲市では浄化槽汚泥, 農業集落排水汚泥, し尿や事業系食品廃棄物を受け入れている。下水 (汚水) 自身に含有される炭素量は, 日本人が排出している CO₂ 排出量の約 1% 程度である。既存のメタン発酵施設をより活用するためには, 地域バイオマスを集約し, バイオメタネーションに活用できる炭素量そのものを増やすことが求められる。

5. システム計測と制御技術の適用

バイオメタネーションも生物反応に基づくため, システム全体の反応速度や反応量は, 関連する微生物の代謝活性状況に依存する。代謝活性はバイオリアクター内の環境条件 (温度, pH, 溶存水素濃度) に影響を受ける。嫌気性反応であるため, 微生物の増殖速度は小さく収率も高くはないとは言え, 微生物量は常に変化するものであること, 有機性廃棄物のメタン発酵と同時にメタネーションを行う in-situ 型では, 投入される有機性廃棄物の内容や負荷により代謝速度が影響を受けうることから, 安定した反応を持続するためには, 生物反応槽内の環境条件を必要な頻度でモニタリングして適正に運転管理することが求められる。温度, 溶存水素, pH 等はプローブを用いて反応槽内をリアルタイムにモニタリングすることが可能である。またガス発生量もモニタリングされている。バイオメタネーションのモデル化は検討されており^{15,29)}, 簡易なモデルによる計算でも現象をよく再現出来ている。

溶存水素濃度の上昇や pH の適正範囲値外への変化は, 生物反応槽内の微生物菌叢や代謝活性に影響を及ぼすこと, 一度システムが不調になると生物反応の場合は回復に時間がかかるケースや, 不可逆的な変化を伴うことがある。反応槽内環境のモニタリングや水素供給速度の適切な制御装置を設置することで, 安定的な運転実施への効果は大きくなると考えられる。

6. 将来に向けての取り組みと課題

2050年にガスのカーボンニュートラル化達成を目指し、メタネーションを中心に、官民一体となって取り組みを進めるため、「メタネーション推進官民協議会」が、2021年6月に設置された。バイオメタネーションも議論の対象にされている。脱炭素化に向けた取り組みとして、既存のインフラ活用ができること、既にある産業・事業・業界にとり、これまで利用してきたメタンがカーボンニュートラル後も活用できる道筋となりうることから、メタネーションは、今後益々取り組み事例が増えていくものと考えられる。一方、実用化に向けて、メタネーションの設備大型化や高効率化、低価格の水素・CO₂の調達、海外サプライチェーンの構築、CO₂のカウント等の課題に向けて各々対応が必要となる。これに関連して、大槻らは合成メタンの技術経済的な導入条件を検討し、合成メタンの大規模拡大には太陽光・陸上風力発電費用の大幅な低減と高額な炭素税率の両者が必要になることを指摘している。また具体的には、バイオマス火力や産業部門でのCO₂回収可能量の詳細な検討や需要側の燃料選択を考慮した検討も必要であると指摘している³⁰⁾。下水処理場における既存施設活用は有望ではあるものの、現在の社会全体でのメタン使用量に対して、下水処理場で集約される炭素量は現状では限定的である。再生可能エネルギー貯蔵技術として、実装段階でバイオメタネーション技術をどの場面に適用できるかを検討することが必要である。

設備大型化が課題のひとつであると述べたが、逆に小規模分散型のシステムとして、エネルギー貯蔵の絶対量は多くは無くとも、再生可能エネルギーの貯蔵、平滑化に寄与できるシステムとして活用することも検討の余地があるかもしれない。例として、国土交通省B-DASH事業「高濃度消化・省エネ型バイオガス精製による効率的エネルギー利活用技術」の実証事業が挙げられる。この技術は、下水の含有するエネルギーを嫌気性消化で得たバイオガスに変換、そして水素製造を行い燃料電池自動車等に供給し、剰余分の水素を貯蔵するためにバイオメタネーションをin-situ型で行うものである。生物反応容量の許容量内であれば、水素負荷変動にも柔軟に対応できることから、剰余水素(=剰余エネルギー)を廃棄せずにリサイクルすることが可能となる。大規模化への適用を目指すのみではなく、それに留まらない柔軟な発想で活用ケースを検討することも必要であろう。今後のバイオメタネーションの多様な適用のアイデアを期待したい。

参考文献

- 1) 経済産業省 資源エネルギー庁：水素社会実現に向けた社会実装モデルについて (2021)
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/pdf/027_01_00.pdf
- 2) 環境省：2020年度(令和2年度)の温室効果ガス排出量(確報値)について
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/117897.pdf>
- 3) Bernhard Lecker, Lukas Illi, Andreas Lemmer, Hans Oechsner: Biological hydrogen methanation -A review, *Bioresource Technology*, Vol. 245, Part A, pp. 1220-1228 (2017)
- 4) Peter J. Lunde and Frank L. Kester: Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 13, No. 1, pp. 27-33 (1974)
- 5) Manuel Bailera, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo, Sergio Espatolero: Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 69, pp. 292-312 (2017)
- 6) 島 明日香, 桜井誠人, 曾根理嗣, 大西 充, 米田晶子, 阿部孝之: 宇宙実用化を目指したサバチエ反応触媒の開発, *International Journal of Microgravity Science and Application*, Vol. 30, No. 2, pp. 86-93 (2013)
- 7) W. Gujer, A. JB Zehnder: Conversion processes in anaerobic digestion, *Wat. Sci. Techn.*, Vol. 15, No. 8-9, pp. 127-167 (1983)
- 8) (公社)日本下水道協会: 下水道統計 令和元年度版 (2021)
- 9) 東京ガス: 東京ガスが取り組むメタネーションの技術開発について
https://www.tokyo-gas.co.jp/news/press/20220419-01_01.pdf
- 10) I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P.G. Kougias: Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnology Advances* Vol. 36, No. 2, pp. 452-466 (2018)
- 11) L. Rachbauer, G. Voitl, G. Bochmann, W. Fuchs: Biological Biogas Upgrading Capacity of a Hydrogenotrophic Community in a Trickle-bed Reactor, *Appl. Energy*, Vol. 180, pp. 483-490 (2016)
- 12) M. A. Voelklein, D. Rusmanis, J. D. Murphy: Biological Methanation: Strategies for In-situ and Ex-situ Upgrading in Anaerobic Digestion, *Appl. Energy*, Vol. 235, pp. 1061-1071 (2019)
- 13) P. Ghofrani Isfahani, P. Tsapekos, M. Pehrah, P. Kougias, X. Zhu, A. Kovalovszki, A. Zervas, X. Zha, C.S. Jacobsen, I. Angelidaki: Ex-situ Biogas Upgrading in Thermophilic Up-flow Reactors: The Effect of Different Gas Diffusers and Gas Retention Times, *Bioresource Technology*, Vol. 340, Article ID: 125694 (2021)
- 14) G. Luo and I. Angelidaki: Integrated Biogas Upgrading and Hydrogen Utilization in an Anaerobic Reactor Containing Enriched Hydrogenotrophic Methanogenic Culture, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 109, No. 11, pp. 2729-2736 (2012)
- 15) 足立 響, 日高 平, 西村文武, 坪田 潤: バイオメタネーションにおける水素供給速度と有機酸蓄積の関係, *土木学会論文集 G (環境)*, Vol. 76, No. 7, pp. III_347-III_357 (2021)
- 16) M. B. Jensen, S. Poulsen, B. Jensen, A. Feilberg and M. V. W. Kofod: Selecting Carrier Material for Efficient Biomethanation of Industrial Biogas-CO₂ in a Trickle-bed Reactor, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 51, Article ID: 101611 (2021)
- 17) Nabin Ariyal, Torben Kvist, Fariza Ammam, Deepak Pant, Lars D.M. Ottosen: An overview of microbial biogas en-

- richment, *Bioresource Technology*, Vol. 264, pp. 359-369 (2018)
- 18) Ilaria Bassani: Hydrogen assisted biological biogas upgrading, PhD Thesis, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark (2017)
https://www.researchgate.net/publication/317349446_Hydrogen_assisted_biological_biogas_upgrading
- 19) G. Luo, S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou, I. Angelidaki: Simultaneous Hydrogen Utilization and In Situ Biogas Upgrading in an Anaerobic Reactor, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 109, No. 4, pp. 1088-1094 (2011)
- 20) M. A. Voelklein, Davis Rusmanis, J. D. Murphy: Biological Methanation: Strategies for In-situ and Ex-situ Upgrading in Anaerobic Digestion, *Applied Energy*, Vol. 235, pp. 1061-1071 (2019)
- 21) Deublein, D., Steinhauser, A.: Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction. In: second ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010)
- 22) 国土交通省 国土技術政策総合研究所: B-DASH プロジェクト No. 31, 高濃度消化・省エネ型バイオガス精製による効率的エネルギー利活用技術導入ガイドライン (案) 資料編 (2020)
- 23) P. G. Kougias, L. Treu, D. P. Benavente, K. Boe, S. Campanaro, I. Angelidaki: Ex-situ Biogas Upgrading and Enhancement in Different Reactor Systems, *Bioresource Technology*, Vol. 225, pp. 429-437 (2017)
- 24) 中村暢大, 松本勝生, 豊久志朗, 宮本博司: バイオガス都市ガス導管注入実証, *神鋼環境ソリューション技報*, Vol. 8, No. 1, pp. 9-13 (2011)
- 25) 宇崎一将: 長岡市における消化ガスの都市ガス原料化の取り組みについて, 再生と利用, Vol. 25, No. 94, pp. 55-63 (2002)
- 26) 松本暁洋, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生: 下水処理場における固形物および主要元素の季節変動と物質収支, *環境工学研究論文集*, Vol. 34, pp. 279-289 (1997)
- 27) 古川義宏, 高岡隆志: 二酸化炭素の溶解度: その温度変化と圧力変化の簡便な測定法の開発と熱力学的パラメータの算出, *化学と教育*, Vol. 50, No. 6, pp. 458-460 (2002)
- 28) 国土交通省: 下水道のエネルギー拠点化の推進～地域バイオマスの利活用～
https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000628.html
- 29) 足立 響: 下水汚泥を対象としたバイオメタネーション技術における有機酸蓄積特性の解析, 京都大学大学院工学研究科 都市環境工学専攻修士論文 (2021)
- 30) 大槻貴司, 柴田善朗: 日本国内でのメタネーションの可能性: 電力・都市ガス需給モデルによる CO₂回収・水電気分解・サバティエ反応システムの技術経済的評価, Vol. 41, No. 6, pp. 266-281 (2020)