

# 大気圧放電プラズマによるバイオガスの改質と水素生成に関する研究

著者	橋 一弘
学位名	博士（工学）
学位の種類	課程博士
報告番号	甲第357号
学位授与年月日	2014-03-24
URL	<a href="http://doi.org/10.15118/00005112">http://doi.org/10.15118/00005112</a>

氏名	たかはし かずひろ 高橋 一弘
学位論文題目	大気圧放電プラズマによるバイオガスの改質と水素生成に関する研究
論文審査委員	主査 教授 佐藤 孝紀 教授 伊藤 秀範 准教授 川口 秀樹 准教授 渡邊 浩太

## 論文内容の要旨

現在の水素生成源である化石燃料の代替として、再生可能エネルギーであるバイオマスのメタン発酵によって生成されるバイオガスが注目されている。バイオガスは、水素の生成源となるメタンを 60%程度含むとともに、40%程度の二酸化炭素および数千 ppm の硫化水素を含む。そのため、バイオガスの水蒸気改質による水素生成では、前処理として脱硫およびメタン精製が必要不可欠である。一方、放電プラズマを用いたバイオガスの改質では、放電プラズマ中で生成される高エネルギー粒子や活性な種を用いて水素の生成と脱硫を同時に行うことが原理的に可能であり、前処理が不要となる。

気体放電プラズマを用いてバイオガスを模擬したガス进行处理した研究では、主成分であるメタンおよび二酸化炭素のみが分解対象とされており、硫化水素も含めた模擬バイオガスの改質に関する報告は極めて少ない。また、それらの報告においては、主に分解率や水素の収率に関して議論されている。放電プラズマを用いたバイオガスの改質では、分解率や水素生成効率の向上は重要であるが、処理後の安全性の検証、すなわち、バイオガスを分解したときの生成物を詳細に分析し、生成物の毒性や量を把握することも重要となる。本論文では、誘電体バリア放電(DBD)およびパケットベッド放電(PB-DBD)を用いて模擬バイオガスを分解し、水素の生成を行うとともに、そのときの副生成物を詳細に分析した結果について述べている。

メタン、二酸化炭素および硫化水素を混合した模擬バイオガス中で DBD および PB-DBD を発生させ、放電後のガスを赤外吸収分光法、ガスクロマトグラフィーお

よびガスクロマトグラフィー質量分析法を用いて分析し、模擬バイオガスの濃度測定および生成物の特定と濃度測定を行った。また、硫化水素が模擬バイオガスの改質に与える影響を調査するとともに、模擬バイオガスの分解効率や水素生成効率を求め、それらを先行研究と比較した。

模擬バイオガスの分解によって、水素、一酸化炭素、有機硫黄化合物（メルカプタン類、スルフィド類など）、炭化水素類、アルデヒド類、アルコール類、カルボン酸類およびケトン類が生成され、それらの濃度は、水素、一酸化炭素、炭化水素類の順に高いことがわかった。また、硫化水素の有無における模擬バイオガスの分解率、生成物の量などに有意な差は見られないため、硫化水素は模擬バイオガスの改質にほとんど影響を与えないことがわかった。PB-DBD を用いた模擬バイオガスの改質では、硫化水素に含まれる硫黄原子が電極や充填材に堆積するとともに、硫化水素の再合成反応があることがわかった。本研究で得られた模擬バイオガスの分解効率および水素生成効率は、DBD よりも PB-DBD を用いた場合に高く、DBD を用いた先行研究と同程度の値が得られた。

## ABSTRACT

Biogas produced by methane fermentation of biomass has attracted attention as a new resource of hydrogen, instead of fossil fuel. However, desulfurization and methane purification are needed as pre-process for hydrogen generation by steam reforming of biogas because the biogas consists of 60% of methane ( $\text{CH}_4$ ), 40% of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and a few thousand ppm of hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ). In the plasma reforming of biogas, which has been proposed as a new technique, hydrogen generation and desulfurization can be done simultaneously using highly active species in discharge plasma; therefore, this method does not require the pre-process.

$\text{CH}_4/\text{CO}_2$  mixture gas is mainly used as an artificial biogas in studies on the plasma reforming of biogas, and plasma reforming characteristics of an artificial biogas containing  $\text{H}_2\text{S}$  have been reported in a few papers. Further, the aims of the studies are limited to increase the decomposition rates of biogas and hydrogen yield. Although the decomposition rates and hydrogen

generation-efficiency are important for the plasma reforming of biogas, clarification of the kinds and concentration of by-products is also necessary.

In this work, an atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) and an atmospheric packed-bed dielectric barrier discharge (PB-DBD) is generated in an artificial biogas, which is a mixture of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , and then by-products from the biogas are clarified in detail using infrared absorption spectroscopy, gas chromatography and gas chromatography mass spectrometry. The decomposition characteristics of the artificial biogas with and without  $\text{H}_2\text{S}$  are also investigated. Further, the decomposition rates of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  and hydrogen generation-efficiency are deduced, and then the decomposition rates and efficiency are compared with those from previous works.

$\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , organic sulfur compounds such as mercaptan and sulfide, hydrocarbons ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), aldehydes, alcohols, carboxylic acids and ketones are produced from the biogas, and  $\text{H}_2$  has the highest concentration in the by-products, followed by  $\text{CO}$  and  $\text{C}_x\text{H}_y$ . It is found that no significant changes are shown in the decomposition rates of biogas and the concentrations of by-products with and without  $\text{H}_2\text{S}$ . Thus,  $\text{H}_2\text{S}$  has little effect on the plasma reforming of biogas. In the plasma reforming of biogas using PB-DBD, it is also found that sulfur atoms in  $\text{H}_2\text{S}$  deposit to electrodes and packed materials, and that  $\text{H}_2\text{S}$  is resynthesized. The decomposition efficiency of biogas and hydrogen generation-efficiency when PB-DBD is used are higher than those when DBD is used, and are almost equivalent to those from the previous works.

## 論文審査結果の要旨

低炭素社会の実現のため様々な再生可能エネルギーが注目されている。バイオマスもその一つであり、北海道では家畜排泄物のメタン発酵で生成されるバイオガス（メタン：約 60%，二酸化炭素：約 40%，硫化水素：～0.5%）を利用する研究がスタートしている。しかし、それらはバイオガスの燃焼によりエネルギーを変換させるものであり、排出される炭素量の低減には必ずしも寄与しない。また、微量に含まれている硫化水素の除去も前処理として必要である。

この論文では、気体放電プラズマを用いてバイオガスを改質することで水素を生成し、それにより低炭素社会の実現に寄与することを目的としている。プラズマ処理では、原理的に、一つの反応炉においてバイオガス改質、水素生成、脱硫が同時に可能であるとともに、使用する電力として風力、太陽光などの再生可能エネルギーにより発生させたものを用いることでクリーンな水素生成が可能となる。また、バイオガスのような低品質エネルギーと風力、太陽光などのように安定性に欠けるエネルギーからクリーンエネルギー源である水素を生成・蓄積できることも重要である。このような低炭素社会の実現に向けた第一ステップとして、この研究では大気圧放電プラズマによるバイオガス改質、水素生成および脱硫特性を調査している。

大気圧下で安定した発生・維持が可能な誘電体バリア放電およびパックベッド放電を用いて模擬バイオガスを分解するとともに、そのときのガス組成と濃度を詳細に分析し、分解効率、水素生成効率の算出、副生成物の特定、脱硫特性の評価を行っている。また、バイオガスの放電プラズマ改質で生成されるガスや析出物についても詳細に分析している。

誘電体バリアおよびパックベッド放電によるバイオガス分解において、それぞれ、50 および 78 種類の分解生成物を特定し、その量が水素、一酸化炭素、炭化水素類の順に多いことを明らかにした。また、毒性を有する物質の生成は極めて少なく、その毒性においてもバイオガス中の有害不純物である硫化水素よりも低いことを示した。さらに、硫化水素は、主成分であるメタンの分解と水素の生成に影響しないこと、バイオガス改質には強電界で発生する放電が適することも明らかにした。

以上のように、高電圧工学、特に、気体放電の環境・エネルギー応用技術の発展に寄与する重要な知見が示されていることから、博士（工学）の学位論文に値すると判断する。