

# タイトル 環境調和型エネルギー社会構築のための新規常温常圧反応

## —非平衡放電を用いた畜産廃棄物の直接転換技術の開発—

早稲田大学理工学部応用化学科 山寺 順哉

### 1. 緒言

近年、エネルギーや環境問題へ非常に大きな関心が寄せられている。エネルギー源として現在主に用いられているものは、扱いやすく比較的入手が容易である石油、石炭、天然ガス等の化石燃料である。しかしながらこれまでのエネルギーシステムを中心である化石燃料は貯存量が限られており、また一方で古くは酸性雨などの環境問題を、また最近では燃焼によって排出される二酸化炭素が地球温暖化の問題を引き起こす可能性があるとして指摘されている。現状のエネルギーシステムを放置すればこのような問題はより一層深刻となり、やがては社会構造にも重大な影響を及ぼすであろう。今求められていることは、環境に負荷をかけずにエネルギーを効率よく利用することである。

エネルギーと環境、この両者が絡み合う問題の解決策の一つとして廃棄物の資源利用が望まれている。このうち都市型廃棄物についてはこれまでに多くの研究がなされているが、一方で田園型廃棄物については、その集約の難しさなどから利用が進んでいない。その一つである畜産廃棄物(家畜尿尿等)に関しては、資源利用はまだ緒に就いたばかりである。その理由としては、畜産廃棄物は運搬が困難であり、また臭気の問題、燃焼する上での熱量の低さなどが挙げられている。この畜産廃棄物の有効利用の一つとして、メタン発酵(嫌気発酵)させて得られるバイオガスは、現在非常に大きな関心が寄せられている。バイオガスは畜産廃棄物である糞尿の発酵物として大量に得られ、その主成分はメタンと二酸化炭素であるため、資源としての有効利用が望まれている。メタンは一方で温暖化ガスとしても知られ、地球温暖化の原因の約20%を占めており、また酸化する際にオゾン消費するため成層圏オゾン層の破壊を招く大きな要因ともなっている。ゆえに家畜糞尿から発生するメタンの大気への放出を防ぐといった意味でも、バイオガスを回収しエネルギーとして利用することは非常に重要である。この際に発生する二酸化炭素は、元来家畜の飼料である炭素がその由来であり、物質の自然のサイクルを通して再び植物に還元されればカーボンニュートラルな資源であるといえ

る。しかしながら、バイオガスはメタン約 60%、二酸化炭素約 40 %に硫化水素を微量含んだガスであり、資源化が難しいことが欠点である。

このバイオガスは決して近代に発見されたものではなく、初めて系統的に研究されたのは 1770 年頃で、電圧の単位である”ボルト”で知られているイタリアの自然科学者、アレキサンドロ・ボルタが湖の泥より沼気を取り出し燃焼試験を行っている。現在では、ドイツには約 800 のバイオガスプラントが稼動しており、これまでの実践からカルトシュミットは技術的に利用可能なドイツ全域の家畜糞尿で、22 万基のプラントを用いることで年間総熱量 80.9 PJ のバイオガスが創出可能であろうと算出している。このように現在バイオガスはヨーロッパを中心に広く普及されつつあるが、その利用方法としては、高度脱硫を行った後に触媒を用いて改質するといった手法が主である。しかしこの方法は複雑なプロセスに高価な触媒、炭素析出の問題を抱えている。<sup>1,2)</sup>

そこで我々はこのような問題を解決すべく、新たなバイオガスの利用方法について検討を重ね、常温常圧での放電による改質が有効であることをこのほど世界で初めて見出した。その方法とは非平衡放電を用いることで、無触媒条件下でのバイオガスドライフォーミングを行うというもので、前処理による硫化水素除去を行わないバイオガスの直接改質を行えることが最大の利点であり、硫化水素除去プロセスを省くことで低コストなシステムを確立することができると考えられる。また本実験に用いられる装置は上記したような従来のプラントに比べ大変小型なものであるため、生成した合成ガス(一酸化炭素と水素の混合ガス)をガスエンジンに用いて発電するといったことも一般の家庭で行うことが可能となるであろう。畜産の発達した地域、例えばヨーロッパ各国や、日本では北海道や南九州など畜産業の発達した地域で本研究結果を利用することが出来れば、非常に有意義なエネルギー源としての活用が期待できる。

非平衡放電とは電子温度が数万 K と非常に高いが、ガス温度は低いという特徴を有する放電形態の一つである。アーク放電等の平衡放電はガス温度も非常に高いものとなり、反応器材料の選定も含めハンドリングが難しい。一方本研究で用いている非平衡放電は取り扱いが容易で、且つ高いエネルギー効率を有する。我がグループはこれまでにこの非平衡放電を利用したメタンをはじめとする炭化水素の活性化反応について詳細に検討を行い、無触媒条件下でのドライフォーミング(メタンの二酸化炭素改質で水素と一酸化炭素の混合ガスである合成ガスを得る反応)が可能であるということを見出している<sup>3,4)</sup>。バイオガスの改質は、いわば高濃度硫化水素共存下でのドライフォーミングと言える。よって、本研究にあたって、

1. バイオガス中に共存する硫化水素がドライリフォーミングにどのような影響を与えるか？
2. その際硫化水素はどのような形態となって放出されるか？

が大きな課題となる。そこでこれらを念頭において以下検討を重ねた。

## 2. 実験方法

ここで用いた実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応器は一对の電極にはさまれた流通式反応器である。電極には SUS304 あるいは炭素製ロッドを用いた。高圧電極側及びグラウンド極側の両方に SUS304 ロッドを用いた場合、高圧側に SUS304 ロッド、グラウンド側に炭素棒を用いた場合、高圧、グラウンド両方に炭素棒を用いた場合の3種類の組み合わせで比較の実験を行った。本実験は全て常温、常圧で行った。また反応原料としてバイオガスの代表的な三成分である  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  の3種混合模擬ガスを用いた。その組成は  $\text{CH}_4$  59.7%、 $\text{CO}_2$  40.2 %、 $\text{H}_2\text{S}$  960 ppm となっている。原料ガスで 20 min 反応器内を置換しながら流量を測定し、その後電流を流し放電を起こし反応させた。反応は時間によらず安定しており、生成物は経時によって変化しなかったため、放電開始より 30 秒後にデジタルオシロスコープ(Tektronix 製)を用いて投入電力の測定、及び放電波形を測定し、その 90 秒後に反応器出口に設けたサンプリングポートからガスタイトシリンジを用いて生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフ GC-FID(島津製作所製 GC-14B、充填カラム:Porapak N)、GC-TCD(島津製作所製 GC-14B、充填カラム: Molecular Sieve 5A)により定性、定量を行い、その後に生成ガスの流量を測定した。

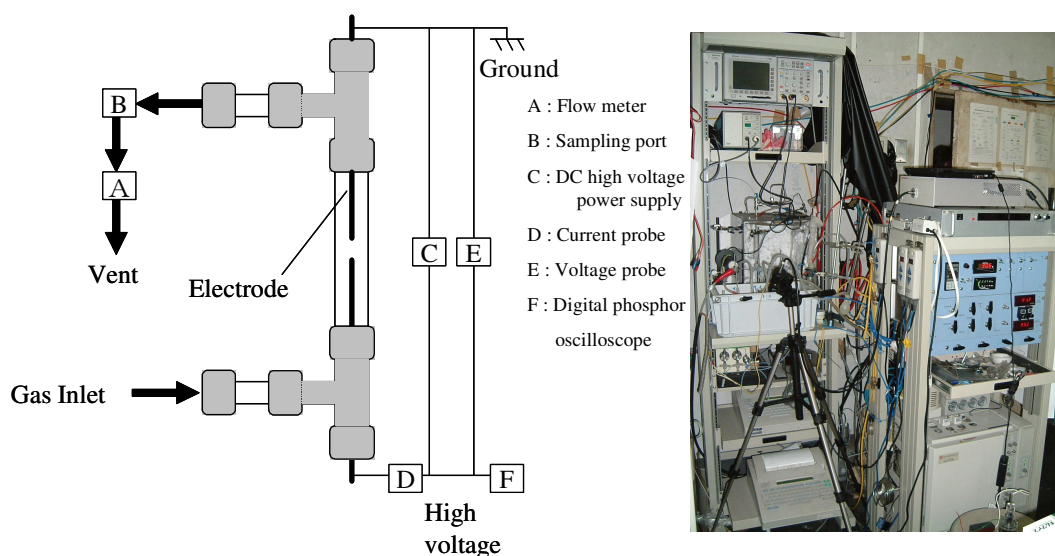


Fig. 1 流通式反応器の構成と装置の外観写真

### 3. 実験結果と考察

#### ☆硫化水素を高濃度で含むバイオガスは本当にダイレクト改質が可能か？

まず前述の模擬バイオガスを原料として、標準的な条件を設定し、常温常圧にて実験を行った。その際は、放電場への投入電流値を 4 mA、電極間距離を 8 mm とし、反応器が小型であるためガス流量を  $10 \text{ cc min}^{-1}$  に設定し実験を行った。その結果、反応器出口における  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  転化率はそれぞれ 75.3 %、76.0 %となった。生成ガスの分析の結果、合成ガス( $\text{H}_2$ と  $\text{CO}$  の混合ガスであり化学工業の重要基幹原料の一つである)が得られ、これ以外にごく微量の  $\text{C}_2$  炭化水素が生成していた。またこの際、炭素の析出などの問題は観察されなかった。次に、バイオガス中に含まれる  $\text{H}_2\text{S}$  の共存の影響を調べるために、原料ガスから  $\text{H}_2\text{S}$  を除いたガス( $\text{CH}_4$  60 %、 $\text{CO}_2$  40 %)を用いて、同条件にて反応を行い転化率を比較した。その結果  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  転化率はそれぞれ 67.2 %、62.4 %となり、 $\text{H}_2\text{S}$  を含んだ模擬バイオガスを用いた実験の結果の方が転化率が 10 %程度高くなるという結果が得られた。両者を比較したグラフを Fig. 2 に示す。このことから放電場における  $\text{H}_2\text{S}$  は反応に対して転化率を向上させうる好影響を及ぼしていることが示唆された。この際の  $\text{H}_2\text{S}$  の挙動、反応への寄与については後段で詳述する。

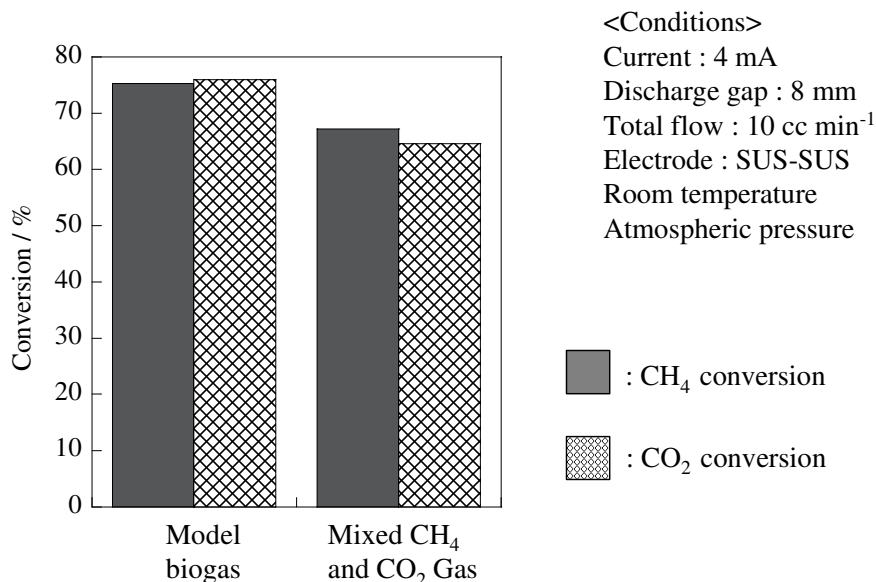


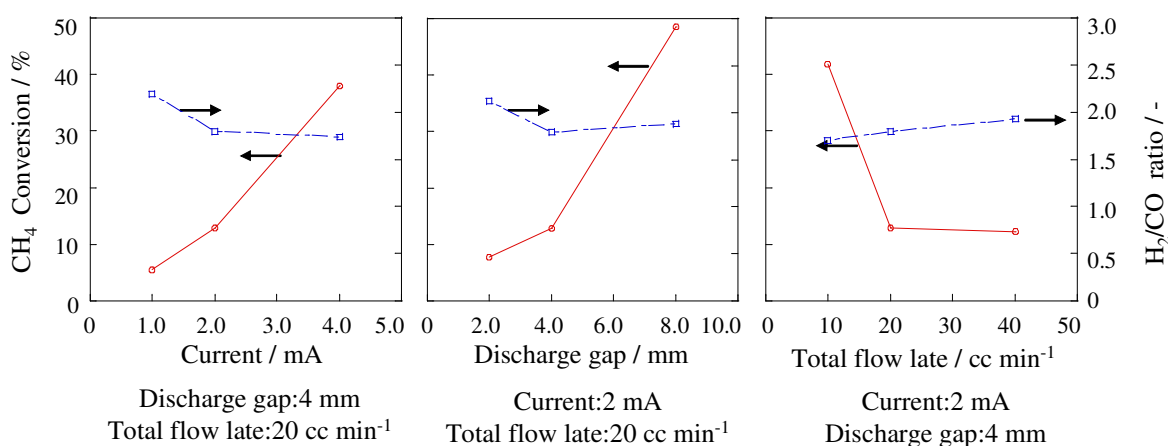
Fig. 2  $\text{H}_2\text{S}$ 有無の比較

#### ☆各種操作パラメータの反応への影響はどうか？

続いて、各種操作パラメータの反応への影響を調べるべく、放電電流値、電極間距離、ガス流量といった基本因子を変化させた場合の結果を検討した。放電電流値 2

mA、電極間距離 4 mm、ガス流量 20 cc min<sup>-1</sup>を基準として、それぞれを 1/2、2 倍に変化させた場合の CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 転化率、CO、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 選択率及び H<sub>2</sub> 生成量の実験による比較を行った。この際の実験結果を Fig. 3 に示した。この際に印加した電圧は、電極間距離等の影響により絶縁破壊電圧が異なるが、1.5-5 kV 程度であった。

これらの結果、ほかの因子を固定して、一つだけを変化させた場合、まず放電電流値に関しては、電流値を増加させるほど、原料ガスの反応率は CH<sub>4</sub> 転化率、CO<sub>2</sub> 転化率共に上昇するという結果が得られた。電流値を増加させることは、すなわち投入電力を増加させることになり、加速電子を増加させることができる。反応は加速電子との衝突によって生成した各種ラジカルにより進行するので、電流値を増加させることで転化率が増加すると考えられる。同じく Fig. 3 に示すように、電極間距離についても、距離を長くすることで転化率が向上する傾向を示した。これは電極間距離を広げることで放電場が拡大し、その結果原料ガスとの接触時間が増加するため転化率は増加し、H<sub>2</sub> 生成量も増加したと考えられる。同様に、原料ガスの流量についても、流量を少なくし滞留時間を長く取することで転化率は向上した。これらより、H<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 生成量、及び H<sub>2</sub>/CO 比の検討を行ったところ、電流値、電極間距離の増加、及び流量の減少と H<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 生成量、及び H<sub>2</sub>/CO 比は相関関係があることが示された。また H<sub>2</sub>/CO 比は電流値、電極間距離の増加、及び流量の減少につれてわずかに低下していくことから CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 転化率が高い値をとる条件ほど C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> や析出炭素といった副生成物の生成を抑制することができると考えられる。



<Conditions>

Electrode : SUS-SUS, Gas : Model biogas, Room temperature, Atmospheric pressure.

Fig. 3 パラメータに対するCH<sub>4</sub>転化率及びH<sub>2</sub>/CO比の挙動

### ☆電極などの硫化水素による腐食はどうか？

上記の実験では、電極として SUS304 ロッドを使用しているが、これは H<sub>2</sub>S によって腐食してしまう可能性があるため、腐食に耐えうる電極として、SUS304 ロッド電極ではなく炭素棒電極を用いたうえで上記と同様の実験を行い、比較を試みた。その結果、炭素棒電極を使用した場合は、SUS304 ロッド電極に比べ転化率等は両者同じ傾向を辿ったことから、本反応において万一 SUS 電極が H<sub>2</sub>S によって腐食するようであれば炭素電極での代用が可能であることも示された。なお、実験室にて数時間程度の範囲での実験においては、原料模擬バイオガス中の H<sub>2</sub>S による腐食などのトラブルは観察されなかったことを申し添えておく。

### ☆反応のメカニズムはどうなっているのだろうか？

このような反応における反応機構はどうなっているか、解析を行うために、発光スペクトルの測定を行った。発光スペクトルは、励起された分子が基底状態に落ちる際のエネルギー放出に基づいており、反応中間体となっている励起種を調べることで反応のメカニズムが推察可能となる。分光測定装置 PMA-11 を用いて 200-950nm の各波長における発光スペクトルを測定した。この際、反応は標準的な条件として SUS304 ロッドを電極として用い電流値を 4 mA、電極間距離を 8 mm、流量を 10 cc min<sup>-1</sup> に設定し行った。また、H<sub>2</sub>S を含有する模擬バイオガスと、比較のために H<sub>2</sub>S を含まない CH<sub>4</sub>・CO<sub>2</sub> 混合ガス(CH<sub>4</sub> 60%・CO<sub>2</sub> 40%)のそれぞれについて、同一条件での実験を行った際の発光スペクトルを測定した。結果を Fig. 4 に示す。この結果から、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 混合ガスと H<sub>2</sub>S が含まれている模擬バイオガスの両方で、CH<sub>4</sub> からの脱水素に起因する H $\alpha$ 線(バルマー一系 n=3)と、C2 スワンバンド(C2 ラジカルの生成を示す)が観察された。よって、CH<sub>4</sub> 脱水素の後、生成した C ラジカル種に CO<sub>2</sub> がアタックすることで合成ガス(H<sub>2</sub>と CO)が生成していると考えられる。また、H<sub>2</sub>S を含む模擬バイオガスと、含まない CH<sub>4</sub>・CO<sub>2</sub> 混合ガスとを比較すると、前者にのみ 387 nm 付近にピークが観測された。これは CS<sub>2</sub> の励起に関連した発光<sup>5)</sup>と見られ、ゆえに反応において H<sub>2</sub>S から CS<sub>2</sub> が生成されていることが示唆された。またその際、分解された H<sub>2</sub>S は SH ラジカルや S ラジカルとなることで反応に寄与したために、H<sub>2</sub>S が存在するほうが高い転化率となった(前述・Fig. 2)と考える。

これら発光スペクトルの結果だけでは、微量の H<sub>2</sub>S の分配について検討するためには不十分と考え、補強証拠を得るために出口ガスの定性も併せて行った。その方法の一つとして質量分析(GC-MS:島津製作所製、GCMS-QP2010)における生成ガスの定性

を行った。生成ガスを測定した結果、8.6 min 付近の質量スペクトルにおけるフラグメントの中に 32、44、76 の  $\text{CS}_2$  に特徴的なマスパターンが存在することが確認された。このことから、生成ガス中に  $\text{CS}_2$  が含まれていることが明らかとなった。

以上の結果から、模擬バイオガスにおいては、 $\text{CH}_4$  の  $\text{CO}_2$  による改質が起こるとともに、 $\text{H}_2\text{S}$  が分解して  $\text{S}$  を含むラジカル種が生成し、反応を促進させる(=転化率を向上させる)役割を果たし、その後  $\text{CS}_2$  が生成していると考えられる。

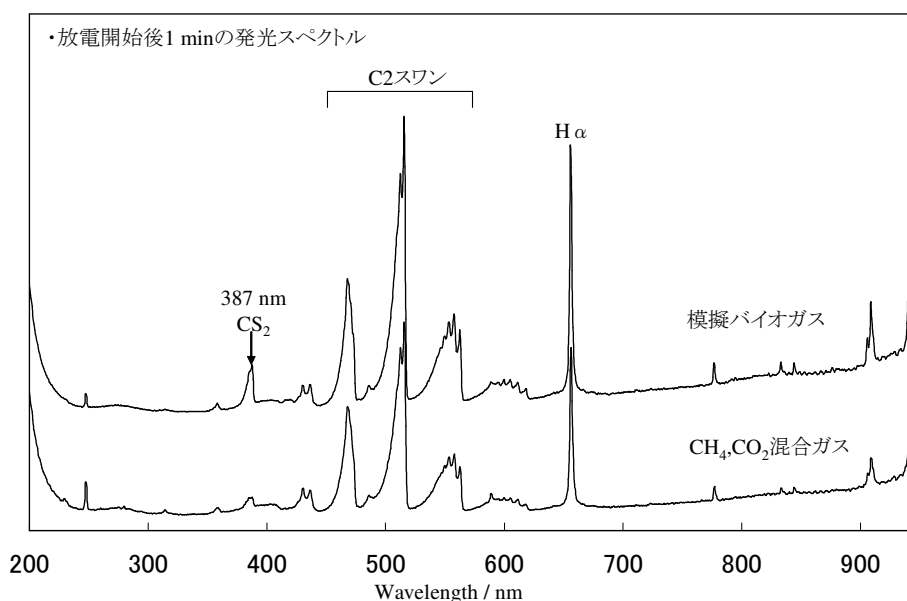
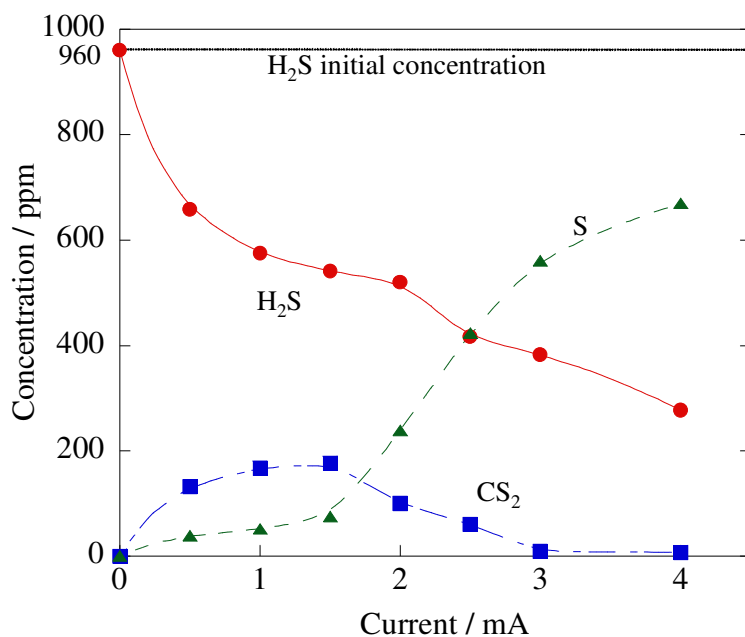


Fig. 4 模擬バイオガスと $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 混合ガスの発光スペクトルの比較

#### ☆模擬バイオガスにおける反応後の硫化水素の行方はどうなっているか？

投入した電力(= $\text{CH}_4$ の転化率に比例する→Fig. 3 参照)と $\text{H}_2\text{S}$ の分解、及び $\text{CS}_2$ 量や固体 $\text{S}$ の生成の詳細な関係を同時に検討するため、電極間距離を4 mm、流量を $20 \text{ cc min}^{-1}$ にそれぞれ固定し電流値を0.5 mAから4.0 mAまで変化させ実験を行った。 $\text{H}_2\text{S}$ の定量は $\text{H}_2\text{S}$ 検知管(GASTEC製:100~2000 ppm)を、 $\text{CS}_2$ の定量は $\text{CS}_2$ 検知管(GASTEC製:0.8~50及び30~500ppm)を用いて測定した。得られた結果をFig. 5に示す。この結果、投入電力の増加(= $\text{CH}_4$ 転化率の増加)に対して $\text{H}_2\text{S}$ の出口濃度は減少し、それに伴って一旦 $\text{CS}_2$ 生成が観察されるものの、さらに反応が進行すると $\text{CS}_2$ も分解され固体 $\text{S}$ 分( $\text{S}_8$ )として析出することがわかった。これらから、 $\text{CH}_4$ や $\text{CO}_2$ だけでなく $\text{H}_2\text{S}$ も放電によって分解していることが確認できた。この際、 $\text{H}_2\text{S}$ 、及び $\text{CS}_2$ の解離エネルギーはそれぞれ3.90 eV、4.46eVであり、 $\text{H}_2\text{S}$ の解離エネルギーは $\text{CS}_2$ に比べ小さい。このことから $\text{H}_2\text{S}$ は0.5 mA(0.11 W)と低い電力でも結合は切れるが、 $\text{CS}_2$ は0.17~0.22 Wほど電力を加えないと結合は切れないと考察できる。



<Conditions>

Electrode : SUS-SUS, Gas : Model biogas, Room temperature,  
Atmospheric pressure, Discharge gap:4 mm, Total flow rate:20 cc min<sup>-1</sup>

Fig. 5 電流値変化に対するH<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>及びS分の挙動

☆得られた結果を元に傾向を予測し実証してみると・・・

上記より、パラメータを変化させることでCH<sub>4</sub>転化率が向上することが示され、さらに電力を増幅させることでH<sub>2</sub>S、及びCS<sub>2</sub>も解離するというプロセスの実用化に非常に好ましい結果が得られた。これらのことからCH<sub>4</sub>転化率が高い実用的な条件の探索とその際のH<sub>2</sub>Sの挙動について予測を元に実証実験を行った。パラメータとしては、Fig. 3の傾向から転化率が高くなると予測されるものを選定し、高圧電極、グラウンド電極両方にSUS304ロッドを用いて放電電流値を7 mA、電極間距離を6 mm、流量を10 cc min<sup>-1</sup>とした。この条件におけるCH<sub>4</sub>転化率は89.2%、H<sub>2</sub>S、及びCS<sub>2</sub>の生成量はそれぞれ286 ppm、4.0 ppmとなったことから、燃料として利用が非常に困難であるバイオガスの大部分がCO + H<sub>2</sub>というエネルギー(あるいは化学原料)に転換されることがわかった。更にバイオガスに含有するH<sub>2</sub>Sのほとんどが固体のS析出分となったことから脱硫という前段プロセスを踏まらずに直接バイオガスのドライリフォーミングが可能であることが示された。この結果を含めた、すべての実験結果において得られた実験値およびS分分配挙動をTable 1に示す。



Table 1 各種パラメータに対する模擬バイオガス改質結果とS分の挙動

| Current / mA | Discharge gap / mm | Total flow rate / cc min <sup>-1</sup> | ratio / -          |                 | Conv. / %       |                  |      | CS <sub>2</sub> yield deposited S |  |
|--------------|--------------------|--|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|-----------------------------------|--|
|              |                    |  | H <sub>2</sub> /CO | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | / %  | yield / %                         |  |
| 0.5          | 4                  | 20                                     | 2.02               | 0               | 2.61            | 31.5             | 27.4 | 4.06                              |  |
| 1.0          | 4                  | 20                                     | 2.19               | 5.52            | 0               | 40.1             | 34.7 | 5.42                              |  |
| 1.5          | 4                  | 20                                     | 1.83               | 8.80            | 9.58            | 43.6             | 35.7 | 7.92                              |  |
| 2.0          | 4                  | 20                                     | 1.79               | 12.9            | 12.9            | 45.8             | 21.0 | 24.8                              |  |
| 2.5          | 4                  | 20                                     | 1.77               | 30.7            | 26.0            | 56.7             | 12.6 | 44.1                              |  |
| 3.0          | 4                  | 20                                     | 1.82               | 35.7            | 31.3            | 60.2             | 1.83 | 58.4                              |  |
| 4.0          | 4                  | 20                                     | 1.74               | 38.0            | 24.0            | 71.1             | 1.42 | 69.7                              |  |
| 2.0          | 2                  | 20                                     | 2.12               | 7.64            | 0               | 38.4             |      |                                   |  |
| 2.0          | 8                  | 20                                     | 1.88               | 48.5            | 41.3            | 60.1             |      |                                   |  |
| 2.0          | 4                  | 10                                     | 1.7                | 41.8            | 31.0            | 74.1             |      |                                   |  |
| 2.0          | 4                  | 40                                     | 1.93               | 12.3            | 16.8            | 23.0             |      |                                   |  |
| 7.0          | 6                  | 10                                     | 1.46               | 89.2            | 90.9            | 70.2             | 0.42 | 69.8                              |  |

☆ ところで、本反応のエネルギー効率はどうなのか？

上に記した実験結果から、電流値 7.0 mA、電極間距離 6 mm、流量 10 cc min<sup>-1</sup> の実験条件において、CH<sub>4</sub> は 90 %に近い転化率を示し、且つその際における H<sub>2</sub>S、及び CS<sub>2</sub> はほとんど分解され S 分となり析出し、複雑な事前脱硫なしでバイオガスを常温常圧で合成ガスへと転換することが可能であることが示された。この際のエネルギー効率について計算値を Table 2 に示す。これよりプロセスとしての効率は 140 %となり、使用した電力以上のエネルギーが得られることが示された。また反応における低位発熱量基準のエネルギー効率も 70.7 %となり、この反応プロセスは非常に効率が高いものであることが示された。

Table 2 エネルギー効率に関する検討

|                               | Formation or Consumption  |  | Q <sub>LHV</sub>       | E <sub>LHV</sub>       |
|-------------------------------|---|--|------------------------|------------------------|
|                               | / mmol min <sup>-1</sup>  |  | / MJ mol <sup>-1</sup> | / kJ min <sup>-1</sup> |
| CH <sub>4</sub>               | 0.21  |  | 0.89                   | 0.187                  |
| CO <sub>2</sub>               | 0.15  |  | 0.00                   | 0.000                  |
| Electricity / W               | 3.20  |  | E <sub>discharge</sub> | 0.192                  |
|                               |   |  | E <sub>input</sub>     | 0.379                  |
| CO                            | 0.29  |  | 0.24                   | 0.070                  |
| H <sub>2</sub>                | 0.40  |  | 0.28                   | 0.114                  |
| CH <sub>4</sub>               | 0.03  |  | 0.89                   | 0.024                  |
| CO <sub>2</sub>               | 0.01  |  | 0.00                   | 0.000                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0.00  |  | 1.41                   | 0.005                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0.00  |  | 1.56                   | 0.000                  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 0.04  |  | 1.30                   | 0.056                  |
|                               |   |  | E <sub>output</sub>    | 0.268                  |
|                               | Efficiency (E <sub>output</sub> /E <sub>discharge</sub> ) / %                 |  |                        | 140                    |
|                               | Energy efficiency based on LHV (E <sub>output</sub> /E <sub>input</sub> ) / % |  |                        | 70.7                   |

Q<sub>LHV</sub> ; Calorific value per unit based on LHV

E<sub>LHV</sub> ; Calorific value per unit based on LHV

E<sub>input</sub>, E<sub>output</sub> ; Summation on LHV

<Conditions>

Current : 7 mA

Discharge gap : 6 mm

Total flow : 10 cc min<sup>-1</sup>

#### 4. 結論と未来への展望

独自に開発した非平衡放電を用いたバイオガス改質プロセスによって、複雑な事前脱硫を行わなくとも、バイオガスのダイレクトな高効率ドライリフォーミングが常温常圧で可能であることが実証された。従来は、バイオガスのエネルギー利用法として、直接燃焼や、脱硫後に分子フィルタ等で二酸化炭素を除去するガス浄化を行いメタンを燃焼させる方法、触媒や吸着剤を用いて硫化水素を除去した上でのドライリフォーミングを行う方法が行われているが、これらはどれもプロセスの複雑さやコストなどに問題を抱えている。しかし本研究結果から、脱硫を伴わないバイオガスの直接改質を行うことで大幅にシンプルなプロセスの構築が可能であることが示された。バイオガスに含まれる硫化水素がドライリフォーミングにむしろプラスの影響をもたらシメタン、二酸化炭素それぞれの転化率も向上し、また硫化水素からの生成物は二硫化炭素を経て固体硫黄として簡単に分離可能になる。ここで本バイオガスの直接改質を利用した自立プロセスのモデルを提案し、Fig. 6 に示す。まず家畜の排泄物や家庭での生ごみ等は発酵槽で嫌気性発酵されることでバイオガスが得られる。得られたバイオガスは非平衡放電を用いることで直接改質され合成ガスとなり、化学原料としての利用、あるいはガスエンジンによる発電を行い自家消費や売電として活用が可能となる。同時にガスエンジンで発生した熱は発酵槽の保温に利用できる。また発酵槽内で発酵した排泄物や生ごみは改良肥料の形を経て農耕、牧草地への施肥となる。ここで重要なのは、従来型バイオガス改質プロセスは脱硫・改質が複雑であったために、各事業者ごとにプロセスを構築することはイニシャルコスト面で非常に障壁が高かった。また、運搬が難しいなどの問題から集約利用も考えにくい。今回の提案は、各事業者にシンプルなリアクターを設置して自家で高効率利用することを念頭においており、酪農廃棄物リサイクルの観点からも、環境に配慮した分散型エネルギー社会の構築という観点からも、大きな飛躍を達成できたと考える。今後、本研究結果によって確立されたバイオガス直接改質技術の利用と、そこからの化学品への転換やエネルギーとしての利用技術がさらに発展することを願ってやまない。

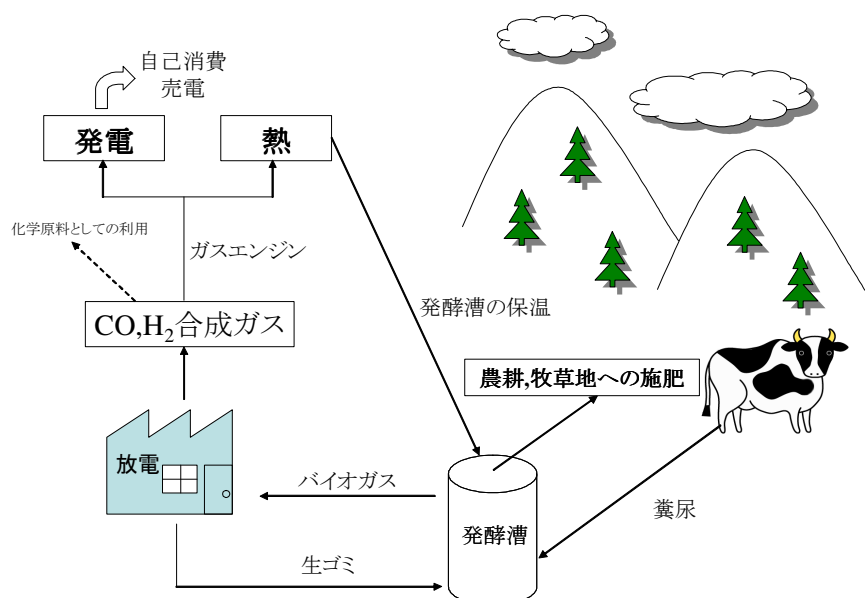


Fig. 6 バイオガス直接改質を利用した畜産地域のエネルギー社会デザイン

## 5. 参考文献

- 1) 浮田 良則 監訳、“バイオガス実用技術”、オーム社、(2002)
- 2) 井熊 均 著、“図解 よくわかるバイオエネルギー”、日刊工業新聞社、(2004)
- 3) S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, Chem. Commun., 415-416, 2001.
- 4) S. Kado, K. Urasaki, H. Nakagawa, K. Miura, Y. Sekine, ACS Books Utilization of Green House Gas, 852, 303-313, 2003.
- 5) NIST chemistry webbook <http://webbok.nist.gov/chemistry>