



解説

液中プラズマが拓く水素社会 — 廃油で水素自動車を走らせる！ —

In-Liquid Plasma Can Bring Us a Hydrogen-Powered World “Running a Hydrogen Vehicle on Waste Oil”

野村 信福

NOMURA Shinfuku

愛媛大学大学院理工学研究科生産環境工学専攻

(原稿受付：2013年1月24日)

液中プラズマとは液体中の気泡中に温度数千 K のプラズマを発生させる技術である。この技術を使えば、油や廃液などの有機溶媒を直接プラズマで分解し、水素を取り出すことができる。日本は水素社会の到来に向けて、水素自動車を普及させるためにインフラを整備し、2015年までに100か所に水素ステーションの設置を計画している。廃棄物から安価な方法で水素を取り出し、内燃機関として利用することができれば、従来のエンジンを改良するだけで、水素自動車が実現できる。2011年、著者らは液中プラズマ技術で分解、回収された水素で、水素燃焼型自動車を動かす実験を行い、走行実験に成功した。この技術を応用すれば、日本近海に存在するメタンハイドレートを水素として回収することも可能となる。

Keywords:

in-liquid plasma, hydrogen, hydrogen vehicle, methane hydrate, plasma process, sustainable energy

1. はじめに

エネルギー資源に乏しい日本にとって、エネルギー確保に向けた研究・政策は焦眉の急であり、その中で、水素は低炭素社会、環境問題、資源問題を解決できるエネルギーである。水素貯蔵や輸送方法などの要素技術に関して解決しなければいけない問題はあるが、水素は様々な原材料や廃棄物中に存在しており、燃料として利用した場合の生成物が水であることが最大の魅力である。水素は、石炭、石油、天然ガスなどのように自然界に存在する1次エネルギーではなく、これらの1次エネルギーを加工することによって得られる2次エネルギーであるため、その取り出し回収には必ずエネルギーを必要とする。このため、効果的な回収システムの確立が望まれている。宇宙から見れば地球は閉鎖系であり、エネルギーとしてプラスの効果として考えられるのは、外から来る太陽エネルギー、地球がため込んでいる地熱エネルギー、地表と地球内部との圧力差である。これらのエネルギーを利用することなしに、スマートコミュニティやサステイナブル社会を構築することは困難である。

日本政府は、東京、名古屋、大阪、福岡までの都市間を水素自動車で移動できるようにするために、2015年までに100か所の水素ステーションの設置をめざしている[1]。このインフラ整備によって水素自動車の導入を促進させる計画である。水素を作り出す方法として水の電気分解はよく

知られているが、この電気分解のエネルギーを太陽光で賄うことができれば、不安定な自然エネルギーを水素の形で備蓄でき、二酸化炭素を出さない再生可能なエネルギーサイクルが実現できる。2012年からは電気分解によるオンサイト型の水素ステーション（ソーラー水素ステーション、Honda）の実用化に向けた実証試験が埼玉県で実施されている[2]。

さて、液体中にマイクロ波や高周波を照射すると液体中の気泡の中にプラズマが発生する。このプラズマを著者らは、“液中プラズマ, *in-liquid plasma*”と呼んでいる。プラズマ内部のガス温度は大気圧中で3500 Kに達するため[3,4]、あらゆる物質を分解できると同時に残渣を炭素として固化化できる[5]。この技術を発展させれば、これまでリサイクルやリユースできなかった廃油を有効活用でき、廃油分解によるオンサイトの水素ステーションが実現できるかもしれない。液中プラズマを使えばアルコールからダイヤモンドを合成することができるので[6,7]、有価物を同時に生み出すことができるかもしれない。プラズマ発生に自然エネルギーを利用すれば、様々な液体を水素として貯蔵するシステムが可能となる。さらにこの技術は日本近海に存在するメタンハイドレートからの燃料回収にも応用できる。

ここでは高周波もしくはマイクロ波液中プラズマの特徴を紹介し、次に、これらの液中プラズマを使って廃油から

author's address: Engineering for Production and Environment, Graduate Schools of Engineering and Science, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan
author's e-mail: nomura.shinfuku.mg@ehime-u.ac.jp

水素を取り出す技術について解説する[8,9].

2. 液中プラズマの特徴

ここで述べる液中プラズマ法は、液体内に設置された金属電極に高周波やマイクロ波電力を効率的に投入し、継続的に安定なプラズマを液体中の気泡の中に発生させる技術である。著者らは様々な装置を製作し、液中プラズマを数10 kHz帯から2.45 GHzの範囲で発生させている。周波数が低い場合はプラズマ発生前後でのインピーダンス整合、周波数が高いマイクロ波になると波長が短くなり実験装置の形状の影響を強く受けるので、伝送経路の設計にそれぞれ注意を払う必要がある[10]。高周波の周波数としては、13.56 MHz, 27.12 MHz, マイクロ波の周波数としては電子レンジに使われている2.45 GHzを利用すれば、比較的安価な装置でプラズマを発生させることができる。電極に高周波やマイクロ波を投入すると、金属電極がジュール加熱され、周囲の液体が気化し気泡が発生、その気泡中にプラズマが発生する。

図1は27.12 MHzの高周波液中プラズマの様子である。液体は左からエタノール、炭酸リチウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液である。プラズマが発生した後は、電源を切らない限りプラズマは安定に液中で発生する。左から、青、赤、橙色の発光が観察され[10]、炎色反応のように色によってプラズマ内部の物質を予測することができる。液中プラズマは、気泡内部は気相プラズマであるが、周囲を気液界面で覆われているのが最大の特徴である。

図2は水とアルコール溶液中（メタノールとエタノール

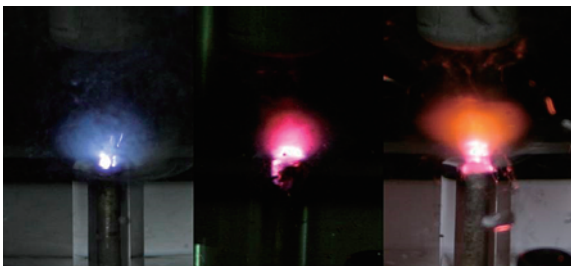


図1 高周波液中プラズマの発生写真。圧力は20 kPa。下部から直径3 mmのタングステン電極が反応容器内に挿入され、電極から20 mm離れた位置にはプラズマの発生を容易にするために直径10 mmのアルミニウムの対向電極が設置されている。容器内は液体で満たされており、左から、エタノール、炭酸リチウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液である。

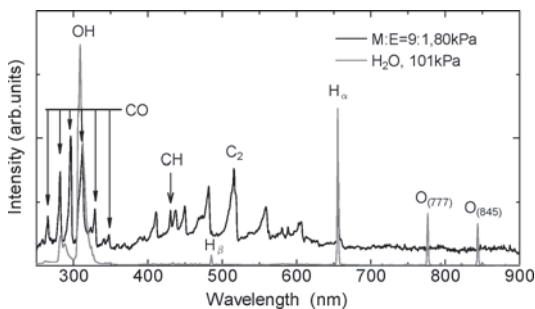


図2 液中プラズマの発光スペクトル。

の割合が9:1である。この溶液を使用するとダイヤモンドを液中合成することができる[6])で測定されたプラズマの発光スペクトルの一例である。水プラズマの場合は、OH, H α , H β , Oなどが確認できる。一方、アルコール水溶液では、CO, CH, C $_2$ などの炭素由来のスペクトルがさらに観察できる。水素原子のH α とH β の発光スペクトルから励起温度[10], H β のスペクトル広がりから電子密度[11], OHや、C $_2$ のスペクトルの分析からそれぞれの分子の温度を求めることができる[12,13].

図3~図5は系圧力が1 kPaから400 kPaの範囲で液中プラズマを発生させ、分光測定から求めた励起温度、電子密度、OHの回転温度をそれぞれ示している[3]。圧力が増加するにつれて励起温度が減少し、逆にガス温度は増加していく。この傾向は通常の気相プラズマと同じである。大気圧下(約100 kPa)で温度3500 Kの化学反応場が液中に

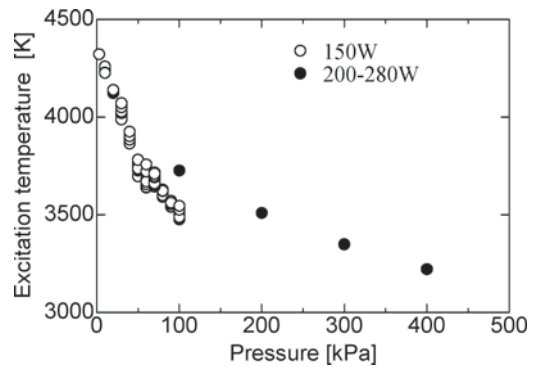


図3 プラズマの励起温度(圧力は1 kPaから400 kPa)。

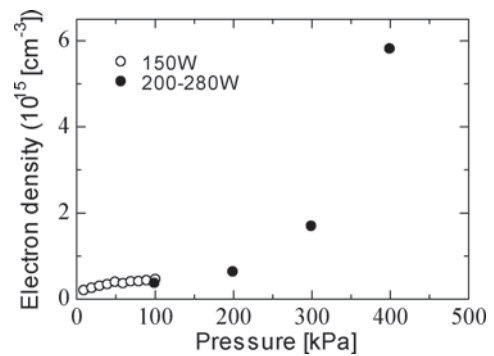


図4 水中プラズマの電子密度。

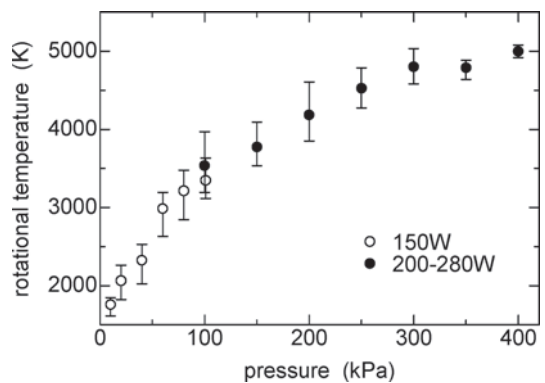


図5 液中プラズマのガス温度。

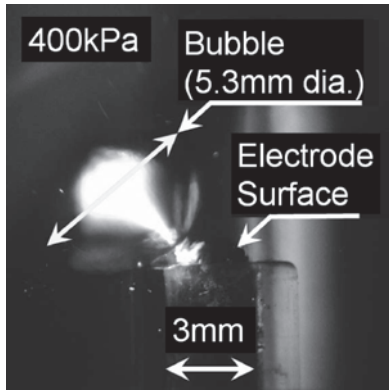


図6 4気圧下で発生する液中プラズマ。

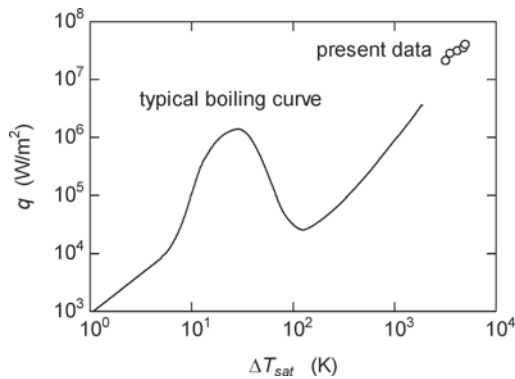


図7 沸騰曲線とプラズマ熱流束。

発生する[14]。また、電子密度は減圧下でも 10^{15} cm^{-3} のオーダーである。図6は4気圧で発生するプラズマの様子である。写真からは放電が発生している箇所を除いて、電極表面は液体と接しているように見える。電極表面の大部分が液体によって濡れて電極全体の表面温度はそれほど高くなっていないことを示唆している。図7は、大気圧下で得られる典型的な沸騰曲線である。横軸は過熱度 (ΔT_{sat}) であり、沸騰曲線では伝熱面温度と液体の飽和温度(沸点)との差である。例えば、液中プラズマではプラズマのガス温度と飽和温度の差を過熱度とし、電気出力を電極の断面積で割って得られる熱流束を使って実験点を図中にプロットすると、限界熱流束をはるかに越えた、数千Kの過熱度を持つ沸騰現象が実現していることになる[14]。これは、通常の加熱壁からの沸騰では実現困難な現象である。電子密度から推測される液中プラズマの電離度は0.1%程度であるが、液中プラズマはこの荷電粒子の運動によって数千Kの化学反応場を液中に提供している。

3. 電子レンジによる燃料ガス生成実験

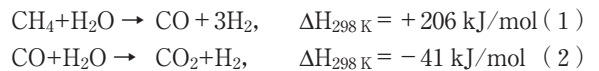
液中プラズマによって生成される数千Kの化学反応場は、地球上に存在するほとんどの物質を熱分解させる。この技術を使えば液体から水素を取り出せるが、何から水素を作り出すのが問題になる。表1は1molの水素を得るために必要なエネルギーの比較である。水の電気分解による方法はクリーンな水素製造方法として最も有力な方法である。しかし、水は非常に安定な物質であり、これを分離

表1 水素生成エネルギーの比較。

方法	エネルギー kJ/mol-H ₂	CO ₂ mol	CO ₂ →C(s) kJ/mol	原料
電気分解	286	0	0	水
水蒸気改質	41.3	1	394	メタン+水
熱分解	37.5	0	0	メタン
液中プラズマ	27*	0	—	廃液

*n-ドデカン(C₁₃H₂₆)分解時のデータ

させるには表1に示すように多くのエネルギーを必要とする。天然ガスの水蒸気改質法は大量の水素を製造する方法として商用向けに確立された技術であり、以下の2つの反応の組み合わせで記述される。



(1)式が吸熱反応で、(2)式が発熱反応である。総合的には165 kJ/molの吸熱反応となるので、外部から熱を加える必要がある。1molのメタンガスと2molの水から、4molの水素と1molの二酸化炭素が生成する。このため1molあたりの水素製造エネルギーが水の電気分解と比べて格段に低くなる。都市ガスやLPガスなどから改質器を用いて水素を取り出し、これを酸素と反応させて発電、このときの反応熱を給湯として利用する家庭用燃料電池コージェネレーションシステムがすでに市販されている。しかし、水蒸気改質反応では最終段階で二酸化炭素を排出するので、何らかの対策が必要となる。二酸化炭素を回収・貯留(CCS:Carbon Dioxide Capture and Storage)する研究が別途に進められている[15,16]。もしこれを固形化するエネルギーまで含めて考えると、結果的には電気分解と比べて同程度か、それ以上のエネルギーが必要になる。水素エネルギー社会を実現させるためには低コストで二酸化炭素を排出しない水素製造法の開発が望まれる。

二酸化炭素を排出しない方法としてメタンガスからプラズマによる熱分解によって水素を取り出す方法もあるが、熱分解に投入するエネルギーが大きく、分解によって得られた水素は次の分解エネルギーとして使われる程度であり、そのままでは何も生み出さないのが現状である。民生用のシステムとして熱分解法を普及させるには、製造コストを低くするか、副生成物として高付加価値の物質を生み出す必要がある。

一方、液中プラズマ法は、様々な液体中で発生させることができるので、油などの有機溶媒を直接プラズマ分解する。分解エネルギーのみの比較では最も少ないエネルギーで水素を製造できる。(3)式はn-ドデカン(灯油の主成分である。)がすべて水素とグラファイトに分解する反応である。



1molのドデカンから13molの水素が生成されるので、1molの水素を生成するのに必要なエンタルピーは27 kJ/molになる。このように、油(炭化水素系の液体)は多くの水素を含んでいる。灯油などを用いた改質法も提案されてい

るが、液中プラズマ法では炭素成分を一気に固化化までもっていくことができるのが特徴である。液中プラズマ法は電気分解と水蒸気改質の問題点を克服できる。

著者らは液中プラズマを発生させる装置として電子レンジを用いる方法を開発している[5,17]。電子レンジは一般家庭に普及しており、将来分散型電源としての応用が期待できる。図8は電子レンジを使った液中プラズマ発生装置である。マイクロ波(2.45 GHz)の発生源はマグネトロンであり、マグネトロンから照射されたマイクロ波をアンテナで受信することにより、アンテナ先端でプラズマが発生して溶液が分解される。(4)式で表されるマイクロ波の波長の1/4程度の電極長さ(L)をもつ電極ユニットを電子レンジ内に設置する。

$$\lambda = \frac{c}{f} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4)$$

ここで、 λ は波長、 c は光速、 f は周波数、 ϵ_r は液体の誘電率である。

この装置は上部にガスの吸排気用の配管があることを除いては市販の電子レンジとほとんど構造が同じである。電子レンジ内に約550 mLの耐熱ガラス容器を設置し、分解炉としている。分解炉内にマイクロ波受信アンテナを設置し、アンテナ先端部で電場が集中することによりプラズマが発生する。アンテナは金属円板の中心に1本と、その円周状に6本の銅棒を直立させたものであり、液体の種類によって銅棒の長さを調整し気体生成速度が最大となる長さとしている[5]。電子レンジ内の電場の状態がよくわからないが、電極の本数を変えるとガスの発生速度が変化し、7~10本のあたりで最大値を示したので、その数を電極ユニットとして構成し電子レンジ内に挿入した。プラズマ発生前後で、気泡や発生ガス、炭素微粒子の影響で電磁場分布が変化することや、生成する炭素の電極への付着などの効果によってプラズマの発生が間欠的になることがあ

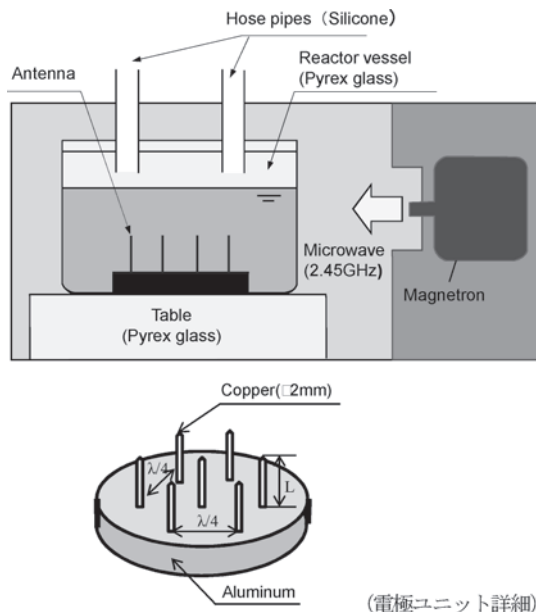


図8 電子レンジ利用型液中プラズマ分解装置と電極ユニット。

る。しかし、電極の本数が増えてくると、どこかの電極で電界強度が最大となってプラズマが発生する。内部電場の状況がよくわからない電子レンジ内では、プラズマを継続的に発生させるには電極を複数本設置する方法が効果的であることが経験的にわかっている。

図9は水素回収システムの概略を示している。電子レンジの分解炉内では液保持タンクからポンプによって液体が強制循環される。プラズマによって分解炉外に排出される生成気体は、気液分離器で分離され水上置換によって収集される。液流量は反応炉流入ホースとバイパスホースに接続された2つのバルブによって調整される。液体を気液分離器から活性炭フィルターに浸透させて液保持タンクへ導くために、液保持タンク内をアスピレータによって減圧している。分解時に発生する固形炭素は、液体と共に循環するが、活性炭フィルターでそのほとんどがトラップされる。気液分離器内の液量は排出バルブで調節され一定に保たれる。

電子レンジの出力は700 Wと表示されていたが、実際の出力 P (W)は、約500 mLの水が60秒間の稼動によって上昇する温度から求めた。また、出力を変化させるために電源電圧を変圧器で調整した。プラズマを発生させて気体採集を行う前に、装置内にアルゴンガスまたはヘリウムガスを流して十分な置換を行い、さらにプラズマを発生させて生成気体による置換を行った。発生ガス分析用のガスクロマトグラフ(GC)の検出器には熱伝導型検出器(TCD)を用い、GCの移動相(キャリアガス)にはヘリウムを用いている。

実験結果の一例を表2に示す。 n -ドデカンにおける気体生成速度 v (mL/s)は出力が大きくなるに従って大きくなるが、単位投入あたりの気体生成量 v/P は出力が小さいほど大きくなる。このことから、本分解炉の規模に対して電子レンジの出力は大きすぎると考えられ、実用化において適切な規模となるよう考慮する必要がある。

n -ドデカンでは、プラズマ分解によって約89%の水素と、低級炭化水素であるメタン、エチレン、アセチレンなどの可燃性ガスが発生する(表2中の各ガスの割合は発生ガス中に含まれる各成分ガスの体積割合を示している)。エンジンオイルや食用油を使った実験ではアセチレンの割

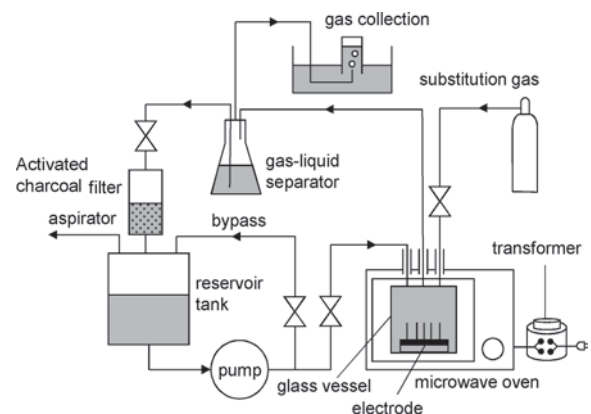
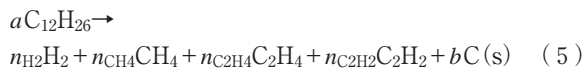


図9 電子レンジによる水素製造システム。

合が高くなるが、発生ガスのほとんどは水素ガスである。食用油には酸素が含まれるために一酸化炭素や二酸化炭素が検出されている。食用油およびエンジンオイルについては、それらの廃液を使っても実験を行った。発生ガス中に含まれる水素純度の測定を行い、65~75%の水素純度を得た。若干水素純度が低くなるが、問題なく液体をプラズマで分解することができる。

今、*n*-ドデカンの分解について、1 mol の水素生成に必要なエネルギーを計算する。生成された気体成分を表1に示す4種類のみとした場合、以下の化学反応式が仮定できる。



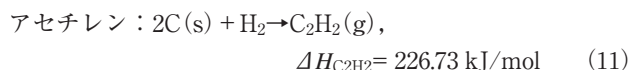
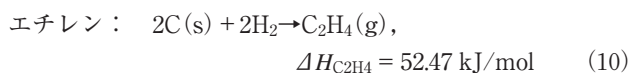
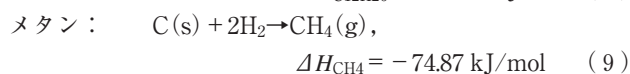
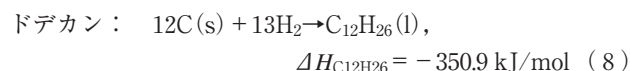
ただし、

$$a = (2n_{H_2} + 4n_{CH_4} + 4n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_2}) / 26 \quad (6)$$

$$b = 12a - (n_{CH_4} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_2}) \quad (7)$$

ここで、分子数比 $n_{H_2}:n_{CH_4}:n_{C_2H_4}:n_{C_2H_2}$ は表2に示されるとおりとする。

(5) 式の反応における気体1 molあたりの生成エンタルピは、次の標準生成式から得ることができる。



これら4つの化学式の両辺を $-a(8) + n_{CH_4}(9) + n_{C_2H_4}(10) + n_{C_2H_2}(11)$ とすれば(5)式が得られる。エネルギー保存則(ヘスの法則)より、(5)式の化学反応の反応エンタルピ式は以下ようになる。

$$\Delta H = -a\Delta H_{C_{12}H_{26}} + n_{CH_4}\Delta H_{CH_4} + n_{C_2H_4}\Delta H_{C_2H_4} + n_{C_2H_2}\Delta H_{C_2H_2} \quad (12)$$

これより、(5)式の化学反応における生成気体1 molあたりの生成エンタルピが求められる。 ΔH として表2に示す。エネルギー効率 ϵ は、投入された出力 P に対する単位

時間あたり化学反応に消費されるエネルギーの割合であり次の式で表される。

$$\epsilon = \frac{v\Delta H}{VP} \times 100\% \quad (13)$$

ここで、 V は標準 mol 体積 (22.4 L/mol), v はプラズマ分解によって発生するガス生成速度である。ガス発生量はドデカンでは 118 W の場合に最大効率を示し、0.23 m³/kWh の水素ガスが発生する。

水素生成効率についてすでに商用化されているアルカリ水電解法のそれと比較する。単位投入エネルギーあたりの水素量は v/P に生成気体の水素割合を乗じたものである。一方、表1から、水から水素1 molを生成させるのに必要なエンタルピは 286 kJ/mol なので、アルカリ水電解法のエネルギー効率を約 80% とすると、 6.27×10^{-2} mL/J となる。両者の比を η として表2に示す。出力が小さいときはアルカリ水電解法と同程度であるが、出力が増加すると、投入エネルギーの大部分が液体の液温上昇に使われてしまうため、 η は小さくなる。表1で示したように、油分からの水素生成は、水から作るよりも理論上は1/10程度のエネルギーで同量の水素を取り出すことができるが、水温上昇から求められる電力の14%以下しか化学反応に使われないため、水素生成に限れば現状システムでは水の電気分解程度しかない。実際の電子レンジの消費電力基準では、化学反応に消費されるエネルギーは表2の ϵ の値のさらに70%程度になると推測される。

今後、熱の消散を防ぐなどの装置構成の最適化、改良によって、システム全体の効率をいかに向上させるのかが大きな課題である。

4. 水素自動車走行実験

もう、古い映画になるが、1985年に公開された「バック・トゥ・ザ・フューチャー」(Back to the Future) に登場する乗用車デロリアンは、タイムマシンとして時空を駆け抜けることができるスーパーカーである。デロリアンを著者なりに分析すると、

- (1) 燃料はゴミである。
- (2) 原子炉を搭載している。
- (3) 光速を超えている。

と思われる。もちろん、この車はSFの世界のフィクションであるが、この映画はデロリアンを実現するためのいくつ

表2 発生ガスの分析結果と水素製造効率の比較例。

Liquid	Pressure (kPa)	P (W)	v (mL/s)	Contents of produced gas (%)						ΔH (kJ/mol)	ϵ (%)	η (%)	
				H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	CO ₂				
<i>n</i> -dodecane	101	492	15	84.8	2.6	9.6	3			49.9	6.8	41	
		369	14.4	84.6	2	10.5	2.9	N/A		52.4	9.1	53	
		118	8.4	88.6	2.8	6.6	2			42.2	14	101	
engine oil	101	Fresh	492	10.9	83.1	1.4	13.1	1.4	0.4	0	N/A	N/A	29
		Waste	-	-	65-75	-	-	-	-	-	-	-	-
cooking oil	101	Fresh	492	10.9	76.1	1.2	12.2	1.8	7.8	0.3	N/A	N/A	27
		Waste	-	-	65-75	-	-	-	-	-	-	-	-

かのヒントを与えてくれている。項目(1)はゴミからの燃料抽出であり、最も考えられる燃料は水素である。項目(2)は映画で見る限り投入するゴミの量が少ないことから、考えられる核反応は取り出した水素で核融合反応が起こっているということである。このためには、重水素を抽出するための高性能な質量分離装置やトリチウム製造装置を搭載していることになる。これで、項目(1)との整合性がとれる。項目(3)は著者ではコメント不可能である。あの映画に登場するような夢の車は作れないものだろうか。そこで、著者らは液中プラズマ技術を用いてこのデロリアンを動かすプロジェクトを実施した。これまでの研究成果を踏まえて、

- (a) ゴミの代わりに廃液を利用する。
- (b) 重水などからの核融合はまだ実現できないので、廃液から水素を取り出して、水素自動車を駆動する。
- (c) 分解には電子レンジを使う。

を課題設定にして、車の駆動実験を実施した。油などの化石燃料から水素を作る方法は、化石燃料を使うよりも高コストになるため、エンジンオイルや発電機、あるいは食用油などの使用済み廃液を利用する方法が現実的である。電子レンジを使うのは、どこにでもあるありきたりの装置であると同時に、このサイズで実現できれば自動車への搭載が容易であると考えたからである。図8の電子レンジ型装置を使って液中プラズマ技術で分解、回収された水素で水素自動車の走行実験を行った。

燃料電池型水素自動車を駆動させるためには非常に高い水素純度を必要とする(99.99%以上)。一方、内燃機関の場合はある程度の水素濃度があればエンジンを駆動することができる。水素は最小点火エネルギーがガソリンと比べて小さいため(水素:0.02 mJ, ガソリン:0.24 mJ)[18], 火花で点火する前に作動室内の高温部位によって異常燃焼



図10 水素自動車駆動実験の様子。

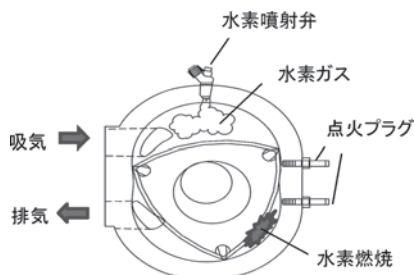


図11 水素ロータリーエンジン。

が起きやすくなる。これらの事情を勘案し、我々はロータリーエンジンを搭載した、「マツダ社製RX-8ハイドロジェンRE」(図10)を実験用水素自動車として選択した。この車両は水素およびガソリンの両方で駆動させることが可能である。ロータリーエンジンは図11に示すように吸気室と燃焼室が分離した構造であり、吸気室に熱源がないので異常燃焼をおこすリスクが小さく水素燃焼に適している。実際は、水素の純度が低くなっても内燃機関であるので、ガス燃料として燃焼しさえすればエンジンは問題なく駆動し、故障のリスクも少ない。ただし、水素純度が低くなると、水蒸気以外のガスも発生する。水素燃焼型自動車は、将来、現行の内燃機関装置の改良で適用できるので、車の価格も抑えられるという利点がある(残念ながら、2012(平成24)年12月現在、ロータリーエンジン搭載の市販車は製造中止となっている)。

液中プラズマによる水素回収システムは図9とほとんど同じであるが、プラズマで分解されたガスは液体窒素トラップによって水素以外のガスを液化分離され、純度97~99%の水素ガスが回収できるようにした。水素ガスは水上置換によって水素貯蔵タンクに貯められた後、水素吸蔵合金(LmNi5型, ランタン成分がリッチになるように調整した希土類金属混合物)に吸着させた。実証実験では廃油、約150 mlを電子レンジ内で分解して取り出した水素約200 lを水素ロータリーエンジン搭載車に注入した。時速10 kmで約360 mの車の走行を確認した。

液中プラズマは液体自身を直接分解するので、溶液の種類に関わらず水素ガスを生成することができ、太陽電池などの自然エネルギーを使ってプラズマを発生させることができれば、廃油分解型のソーラーステーションが実現できる。不安定な自然エネルギーを水素で貯蔵することができる。また、油分をプラズマ分解すると、炭素が同時に生成される。実験終了後、残留炭素量を測定した。ただし、炭化物は各種の配管内に付着したものや、ガスとともに排出された量は測定していない。その結果、約500 Wの電力で、10 lのガス回収に要した時間320秒で1.8 gの炭素量が固形化されていた。これは(5)式から予測される炭素量の44%である。廃油を分解すると炭素を固形化できる。これを再び炭素燃料として利用できるが、燃焼してCO₂が発生してしまえば、水素を作るこの方法のメリットがない。分解

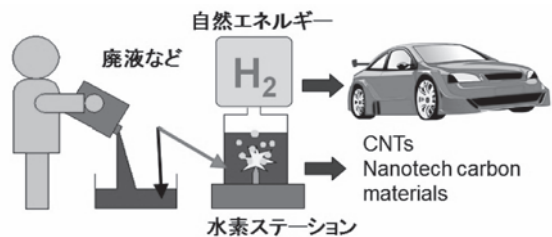


図12 液中プラズマ利用による廃油分解型の水素ステーション。廃液を燃料として車が走る。炭素成分は固形化。最終目標は自然(サステイナブル)エネルギー利用で液中プラズマを発生させる。廃液の含まれる有害物質の分解処理も同時に行える利点も持つ。

時にゼオライトなどの触媒を存在させると、残渣（炭素）の性状をコントロールすることができ、原油の種類によりカーボンナノチューブなど有用な炭素材料を合成することができる[19]。将来、残留炭化物を高付加価値の材料に転換することができれば、図12に示すような廃液などから燃料ガスを回収することによってゼロエMISSIONの油分分解システムを構築できる。このためには、プラズマによって発生する水素は副生水素となるようなプロセスが必要となる。プラズマ発生には電気を必要とするので、水素生成のみに限って本手法を適用するにはエネルギー的に厳しいだろう。

5. メタンハイドレートからも水素

液中プラズマ技術は日本近海に存在するメタンハイドレートからの燃料回収にも応用できる。メタンハイドレートは石油・天然ガスに代わる次世代資源として重要な研究テーマである。低温高圧環境下で安定に存在するメタンハイドレートの相当量が四国近海（水深 500 m 程度）に分布している。政府は平成28年度までの量産技術の確立をめざし「減圧法」と呼ばれる方法での回収を検討しているが、コストやメタンガスによる地球温暖化への影響など、解決しなければならない問題は山積している。万が一の場合に備えて、新しい技術による代替回収法を準備しておく必要がある。著者らの方法は従来の採掘方法と異なり、メタンハイドレートからメタンではなく水素を取り出すので、採取したメタンガスが坑井内を上昇移動する際に、再びメタンハイドレートを生成してしまうという問題が克服できる。特に、プラズマ法は地球温暖化の原因となる二酸化炭素の排出を大幅に削減できる。

図13は著者らが提案しているプラズマによるメタンハイドレートから水素を回収するプロセスのイメージ図である。プラズマ発生用電極ユニットはメタンハイドレート層に挿入され、海上からケーブルで電力が供給される。電極

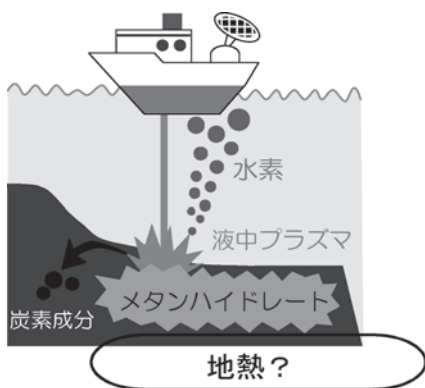


図13 プラズマによる水素ガスの回収と炭素の固形成。水素ガスで回収するのでパイプラインの温度・圧力制御、回収後の分離装置が不要である。堅固なパイプラインがいらぬ。ハイドレートは自噴しないので、同一場所での回収には限界がある。如何なる方法を採用しても、パイプラインの移動は必須条件となっている。本手法ではハイドレートの溶解を補助するために地熱の利用を提案している。地熱とプラズマの熱で溶解し、海底を容易に移動しながらガスを回収する。

近傍にマグネトロンやガン・ダイオードなどの半導体素子を設置しておけば、直流電圧の供給によってプラズマ発生装置を動作できる。例えば、太陽電池により発電させた電力を用いれば、電極先端ユニットに搭載された直流動作のマグネトロンを電力変換せずに電極先端からプラズマを発生させることができる。電力供給源としては潮流発電の利用も期待できる。ハイドレートの溶解を補助するために地熱の利用は必要であろう。著者らはすでにメタンハイドレートを液中プラズマによって分解し、水素が回収できることを報告している[8,9]。

6. あとがき

水素生成のみに限れば現状での製造コストは高い。しかし、液中プラズマ法ではCO₂の排出をゼロにすることができ、シクロヘキサンやベンゼン、エンジンオイルや植物油、さらにはそれらの使用後の廃液などの様々な液体を利用することができる。さらに、液中プラズマの内部温度は約3000~5000 Kに達するので、分解が困難とされる塩素系潤滑油などの処理と同時に水素を生成できるメリットを持っている。

本技術がゴミやバイオマスの分解技術として展開できれば、廃液やゴミなどを燃料としてクリーンな水素自動車を動かす映画に登場するような夢の車が実現するかもしれない。

表3は100 kWの太陽電池を設置して、そのうち半分50 kWが出力として得られた場合に、100 kgのセルロースが何時間で分解できるのかを概算で求めた値である。50 kWの電力で10時間駆動するとセルロース100 kgが分解でき、そのとき発生する水素で35 MPaタンク搭載の水素自動車に2.5台充填可能となる。このとき同時に20 kgの炭素成分が固形成できる。35 MPaの水素タンクを搭載しているロータリエンジン車が水素のみで走行できる距離は約150 kmである。プラズマ発生には電力が必要なので、核融合が実現できていない現状ではエネルギー収支を考えれば自然エネルギーでプラズマを駆動させる方法が現実的であろう。しかし、それが実現できれば廃液やゴミ処理問題を一挙に解決できるようなオンサイト型水素ステーションを設置することができる。

参考文献

表3 ごみ処理技術の組み合わせ（予測値）。

ゴミ処理量（セルロース）kg	100
太陽電池（100 kW, 実働出力50%）	50 kW
水素製造量（Nm ³ /hr）	10
分解能力 kg/kWh	0.2
ゴミ分解に必要な時間（hr）	10
水素自動車の台数（35 MPa）	2.5
固形炭素量（kg/hr）	2.0

1日100 kgのごみ処理なら100 kWの太陽電池を10時間駆動する必要がある。セルロース(C₆H₁₀O₅) 1 kgのプラズマ分解で1 Nm³の水素ガスが発生する。

- [1] 経済産業省燃料電池分科会報告書, 平成23年7月, (2011).
- [2] <http://www.honda.co.jp/news/2012/4120327.html>
- [3] S. Nomura *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 034012 (2011).
- [4] T. Maehara *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. **28**, 467 (2008).
- [5] S. Nomura *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 073306 (2009).
- [6] Y. Takahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 031601(2009).
- [7] H. Toyota *et al.*, Diamond Relat. Mater. **20**, 1255 (2011).
- [8] Andi Erwin Eka Putra *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy **37**, 16000(2012).
- [9] S. Nomura, *et al.* Appl. Phys. Express **4**, 066201(2011).
- [10] 野村信福: よくわかる実験技術・学術用語 第2版, (日本実験力学会, 2012) p.5.
- [11] J. Ashkenazy *et al.*, Phys. Rev. A **43**, 5568 (1991).
- [12] C. O. Laux *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 125 (2003).
- [13] B. Bai *et al.* J. Appl. Phys. **99**, 013308 (2006).
- [14] 野村信福他: 第48回日本伝熱シンポジウム講演論文集, II + III, 573 (2011).
- [15] 上田 晃: 日本エネルギー学会誌 **87**, 819 (2008).
- [16] 末包哲也: エネルギー・資源 **26**, 400 (2005).
- [17] 特許第3769625号, 液中プラズマ用アンテナセット, 液中プラズマ発生装置および液中プラズマ発生方法.
- [18] 井巻久一 他: 水素ロータリーエンジン車の開発, 第5回新機械振興賞受賞者業績概要 **29** (2007).
- [19] S. Nomura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 211503 (2006).



の むら しん ふく
野村信福

愛媛大学理工学研究科生産環境工学
専攻, 教授, 専門は熱工学. 核融合
発電は小職が生存中に実現すると信
じている. 趣味はジョギングとプロ

レス観戦. マラソンの自己ベストは3時間37分. 学生時代は
プロレス研究会に所属. 写真はその時のキメポーズ. 好き
だったレスラーはジャンボ鶴田.