

補助事業番号 28-158
補助事業名 平成28年度 廃棄物を原料とする燃料製造装置の開発 補助事業
補助事業者名 愛媛大学大学院 理工学研究科 野村信福

1 研究の概要

本事業は、廃油や非食バイオマスなどをプラズマで分解、燃料ガスとしてエネルギー回収し、残りの炭素成分を有価物として回収する燃料生成装置を製作し、その実証実験を行った。本プラズマ分解装置によって得られる水素量は水の電気分解を超えた。プラズマ分解によってセルロースやリグニンを分解すると、ヒドロキシメチルフルフラール (5-HMF)、フルフラール、トルエン、フェノールなどの有価物を同時に得ることができる。回収した水素を用いてイルミネーションの点灯実験、および人力飛行機の飛駆動実験を実証試験として実施した。

2 研究の目的と背景

本事業の目的は、廃油やゴミ、非食バイオマスなどをプラズマで分解、燃料ガスとしてエネルギー回収し、残りの残渣成分を有価物として回収する燃料生成装置を実現することである。廃棄物に含まれるセルロースなどの難分解物質を高価な触媒や微生物を利用することなくプラズマで分解する。自然エネルギーを利用してプラズマの高活性な反応場を作り、希少金属や微生物を利用することなく、廃棄物から燃料ガスと化成品が製造できれば、化石燃料に頼らない再資源化技術が確立できる。プラズマを発生させると、難分解物質を高価な触媒や微生物を利用することなく分解することができる。本事業では、廃棄物や非食バイオマスを原料にできる燃料製造装置を開発し、水の電気分解で得られる水素量よりも多い水素生成を目指す。車や自動二輪、水素アシスト自転車、電動車いすなど、あらゆる乗り物の燃料ガスが廃棄物から生成できれば、石油への依存度を軽減できる。回収した燃料を用いてイルミネーションの点灯実験、および人力飛行機の飛行実験を実施する。

3 研究内容

液中プラズマ分解による水素製造実験

<https://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikaiene/netubutu/index.html>

廃油、メタノール、エタノールなどの液体、およびセルロース、リグニンなどの糖類を含む溶液を27.12MHzおよび2.45GHzの周波数の液中プラズマで分解した。廃油や可溶性のグルコースはプラズマによる直接分解にて純度60%~80%の水素ガスが発生する。さらに、反応場中に水蒸気を導入すると、水素生成量は最大で1.4倍増加した。水蒸気を導入したときのみ発生ガス中に約10%のCOが発生していたことから、廃油と水がプラズマ内で反応す

る。図1は代替廃油として用いたn-ドデカンの分解によって得られたガスの分析結果である。この実験によって発生ガス中に最大で純度83%の水素が発生する。

不揮発性のセルロースを水中に分散させた実験では、プラズマによって発生するOHラジカルの酸化作用による間接分解によって水素が発生する。セルロース濃度が20%を越えると、直接プラズマとセルロースが接するために、発生する水素量は水のみ

のプラズマ分解時と比べて3~4倍増加する。また、残留溶液中には1mg/L以下と僅かではあるが、ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)とフルフラールが確認された。5-HMFはプラズマによってセルロースが加水分解してグルコースが生成され、その後、グルコースが脱水作用によって生成、フルフラールはセルロースが加水分解し、キシロースなどの糖類になり、そのキシロース類が脱水して生成される。

リグニン溶液をプラズマ分解すると、ベンゼンが生成し、これにCH₃ラジカルとOHラジカルが反応することで、トルエンとフェノールが生成される。また、リグニンを液中プラズマで分解すると、これらの生成物とは別に、水素などの燃料ガスが発生する。プラズマ分解によって芳香族化合物などの有価物と水素の同時合成が可能であることが示された。

メタノールとアルコールの混合溶液中に、鉄や銅などの金属基板を置いてプラズマを発生させた場合に、金属基板上にダイヤモンドが合成していることが確認された。この方法を用いれば、水素とダイヤモンドが同時に合成することが可能である。

水素生成量を増加させる目的で、触媒金属を装置構成に取り入れる方法を検討した。プラズマ発生電極上部に気泡制御板として板を設置し、電極とこの板を触媒金属で構成した場合と触媒金属を使わなかった場合とで水素生成量を比較した。板には、金属、セラミクス、およびそれらの多孔質板を比較対象実験のために用いた。図2はそれらの板と電極の組み合わせで行った水素生成量の結果である。板を置くことで生成速度は飛躍的に増加する。板を置いた場合で最も遅い組み合わせである銅電極とセラミクス多孔板の組み合わせの場合でも、電極単体の場合より生成速度は2.4倍になる(①②と③参照)。ニッケル電極とニッケル多孔板⑫がすべての組み合わせの中で最も生成速度が速く、電極のみの場合と比較して3.6倍の促進効果が得られた。この値から計算される水素製造量は0.24 m³/kWhであり、水の電気分解の製造量0.17-0.20 m³/kWhを越えることが明らかになった。

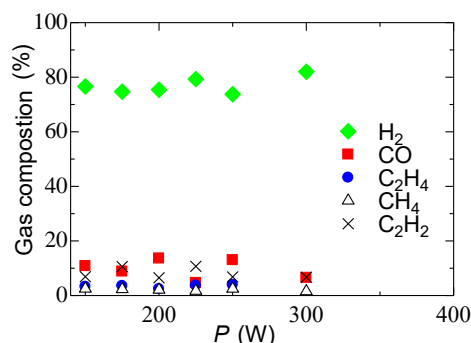


図1 燃料製造装置によって得られた生成ガスの分析結果。

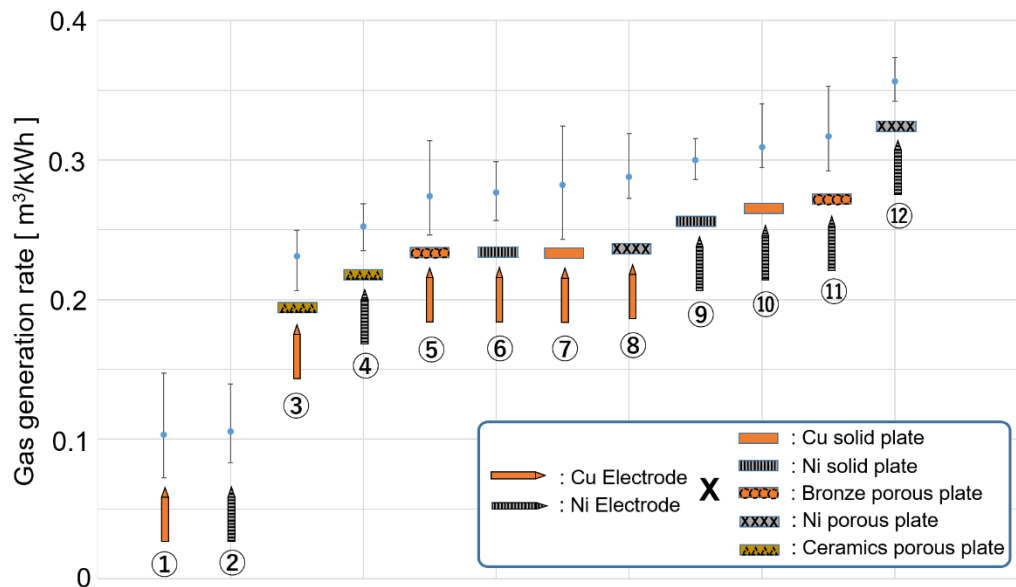


図 2 各電極と板の組み合わせにおける合成ガス生成速度. 板および電極の材料の組み合わせで水素生成量が変化する.

廃棄物から水素を取り出してエネルギーとして使う観点に立ち、投入エネルギーと回収できるエネルギー比を計算した結果、エンジンオイルで 0.16、メタノール分解時でも 0.52 であった。プラズマ投入でエネルギーを使っているのが当然のことながら 1 以下となる。実機に本手法を適用するには、廃棄物処理や分解時に得られる固形炭素成分を有価物として回収する方法など検討し、トータルで EPR が 1 以上になるようなプロセスを考えることが必要である。

最後に2017年度と2018年に「水素によるライトアップ事業」を実施した。また、同時に水素で人力飛行機のプロペラを駆動させる公開実験を行った。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本事業の目標であった、水素純度80%と水素量0.2m³/kWh 以上は達成した。水の電気分解法を超える水素量が得られるため、水素生成のみで、1000円/kgの価格が実現できる（平成30年2月現在、水素1kgの価格は約1100円である）。使用する廃棄物の種類によるが、現状の水素発生能力は電気分解を超える程度である。装置の最適化が進めば、水素製造能力は0.2m³/kWh ~0.3m³/kWhになることが期待できる。それでも、水素の生成の能力は水の電気分解の2倍程度である。水素製造、炭素固形化、廃液処理、ゴミ処理、有価物の合成には様々な方法が存在し、競合し、単独技術では本手法には経済性がないが、自然エネルギーとの組み合わせ、廃油やゴミなどの処理や廃棄物の再利用、廃棄物の減容化技術、有価物の合成技術などとの組み合わせ、副生成水素技術として考えることができれば、水素生成に関して、

本手法はその選択肢の一つになることが期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

2003年に液中プラズマ法を発表し、液中プラズマに関する研究に取り組んできた。水素生成量が水の電気分解を超えてきたことにより、本技術が水素社会に向けて実装される選択肢の一つになってきた。液中プラズマによる分解・合成の利点の一つは、有機合成や難分解物質の分解に高価な触媒や微生物利用が主流であった化学反応プロセスを、ラジカル反応を使って希少金属を必要としない化学反応プロセスに転換できることである。セルロースやリグニンなどの難分解物質を有価物に分解できることが明らかになってきたことから、今後水素生成以外の分野でも本技術を展開していきたい。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文】

1. Roya Shiraishi, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Ryuya Nakano, Ryo Kamatoko, Effect of catalytic electrode and plate for methanol decomposition by in-liquid plasma, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, pp. 4305-4310 (February 2018)

【学会発表】

2. Kazuki Tange, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Production of hydrogen and monoaromatic by in-liquid plasma treatment of lignin solution, The 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (October 2017, Bangkok, Thailand)
3. Ryoya Shiraishi, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Enhancement of hydrogen production by In-liquid plasma decomposition, The 1st International Symposium on Fuels and Energy (July 2017, Hiroshima)
4. Junpei Tokuda, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Temperature measurement of Argon plasma jet for Methane Hydrate Decomposition, The 1st International Symposium on Fuels and Energy (July 2017, Hiroshima)
5. 山根諒介(愛媛大),野村信福,川向浩司,向笠忍,豊田洋通,第54回伝熱シンポジウム講演論文集(2017) H144.
6. Kazuki Tange, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Fadhli Syahrial, CELLULOSE DECOMPOSITION IN ELECTROLYTIC SOLUTION USING IN-LIQUID PLASMA METHOD, Asian Conference on Thermal Sciences 2017 (March 2017, Jeju Island, Korea)
7. P. GAUTAMA, S. NOMURA, H. TOYOTA, S. MUKASA, THE EFFECT OF ATOMIC CARBON DIFFUSION

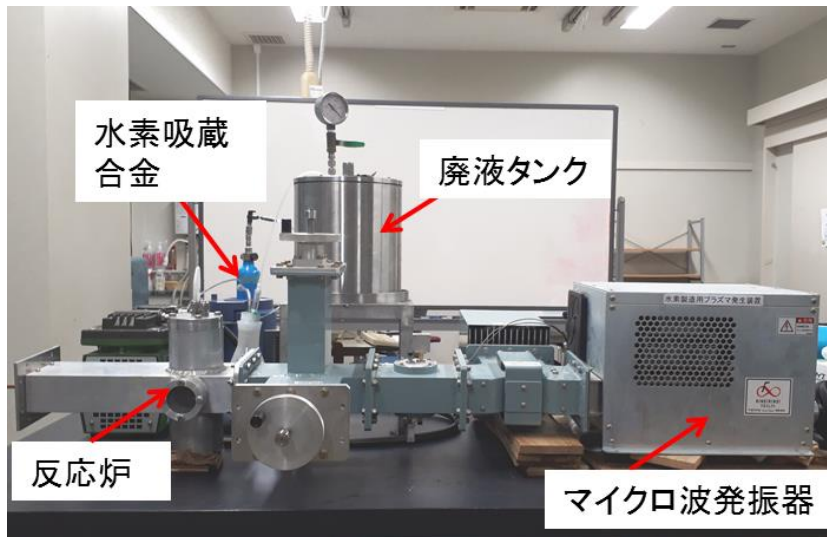
INTO METAL SUBSTRATES ON THE DIAMOND GROWTH OF IN-LIQUID PLASMA CVD, The 27th International Symposium on Transport Phenomena (September 2016, Honolulu, USA)

8. Koudai Matsuzawa, Shinobu Mukasa, Nobuyuki Doi, Hiromichi Toyota, Shinfuku Nomura, Reduction of ZnO Powder by Radio-Frequency Dielectric Heating, The Fourth International Forum on Heat Transfer (November 2016, Sendai)

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

<https://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikaiene/netubutu/index.html>



プラズマ分解による水素製造装置：アルコールや廃油、あるいはセルロース、リグニンなどの糖類から水素を回収できる。発生した水素は水素吸蔵合金で回収している。

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 愛媛大学大学院 理工学研究科

生産環境工学専攻 熱及び物質移動学研究室

(エヒメダイガクダイガクイン リコウガクケンキュウカ

セイサンカンキョウコウガクセンコウ

ネツオヨビブッシツイドウガクケンキュウシツ)

住 所： 〒790-8577

愛媛県松山市文京町3

申 請 者： 教授 野村 信福 (ノムラ シンフク)

担 当 部 署： 工学部 (コウガクブ)

E - m a i l： nomura.shinfuku.mg@ehime-u.ac.jp

U R L： <https://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikaiene/netubutu/index.html>