

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：55101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22336

研究課題名（和文）高次炭化水素プラズマ分解による超高効率水素製造

研究課題名（英文）High efficiency hydrogen production by heavy hydrocarbon plasma decomposition

研究代表者

白石 僚也（Shiraishi, Ryoya）

米子工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：20780084

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,700,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂フリーの高効率水素製造法を開発することを目的に、キャリアガス（メタン）を用いて液体水素原料（n-ドデカン及びメタノール）を微細化し、プラズマを用いてこれらを分解した。その結果、CO₂排出なしに、従来の液中プラズマ法の効率の2倍に当たる 0.26 Nm³/kWhの効率を得られた。効率が向上した理由は、キャリアガスを用いたことで原料供給速度を一定にできたうえ、原料を微細化したことで反応面積が増加したためである。また、効果的な熱回収システム導入により更に効率を向上できる可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現行の工業的水素製造法である水蒸気改質法はCO₂排出を伴う。これに対し、本研究の手法はCO₂排出を伴わない水素製造が可能である。また、本研究で得られた知見は超高効率水素製造実現のために有益であり、将来的に水素製造のためのエネルギーコストを低下させることで、持続型社会実現に向けた水素エネルギー普及に役立つ。

研究成果の概要（英文）：For the purpose of developing a CO₂-free high-efficiency hydrogen production method, liquid hydrogen raw materials (n-dodecane or methanol) were miniaturized by using carrier gas (methane), and these were decomposed by plasma. As a result, an efficiency of 0.26 Nm³ / kWh, which is twice the efficiency of the conventional in-liquid plasma method, was obtained without CO₂ emissions. The reason for the improvement in efficiency is that the raw material supply rate could be kept constant by using the carrier gas, and the reaction area increased by the miniaturization of the raw material. It was also indicated that an effective heat recovery system could further improve efficiency.

研究分野：カーボンニュートラル燃料工学

キーワード：水素 高次炭化水素 プラズマ クリーンエネルギー エネルギー変換

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は燃焼時にCO₂を排出しないことなどから、温暖化・気候変動問題の解決に有効なエネルギーである。水素をエネルギーインフラとして普及させるために、CO₂排出を伴わず、かつエネルギー効率の高い水素製造法が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高次炭化水素プラズマ分解による水素製造効率を向上させることである。プラズマを用いて灯油の主成分である*n*-ドデカン(C₁₂H₂₆)等の高次炭化水素を分解すると、既存の水蒸気改質法等と比較して数倍のエネルギー効率が得られる可能性があるが、実現されていない。これまでの研究で、効率低下の原因は以下の2点であることがわかった。

- (1) プラズマのエネルギーが反応に使われず、周囲に熱として拡散する。
- (2) 従来の液中プラズマ法では、プラズマがその周囲に発生する気泡の挙動に影響されて断続的になる。

そこで本研究では、以下の2点の対策を講じることで、効率向上を図った。

- ① 狭い断熱反応路を用いることで、プラズマから周囲への熱拡散を抑える。
- ② 常温・常圧で液体である高次炭化水素をキャリアガスに乗せて一定流量で供給することでプラズマを安定化させる。

3. 研究の方法

図1に実験装置の概略図を示す。上記の対策(a)として、従来の炉内断面積より非常に狭い断面積 12 × 8 mm² を持つ反応炉に電極を 1 mm 間隔で挿入し、反応炉を断熱材で覆った。反応炉下部には*n*-ドデカン等の液体原料が溜められたタンクが備え付けられている。上記の対策(b)として、キャリアガスとしてのメタン(CH₄)をタンク内の液体中に流し、液体原料の蒸気と微細液滴を含んだメタンの流れ(以下、原料流とよぶ)を作り、原料流を反応炉に流入させた。反応炉に原料流を流した状態で電極にパルス電圧を印加することで、原料流をプラズマ分解し、水素を含むガス(製造ガスとよぶ)を製造した。製造ガスと未分解の原料流の混合ガス(排出ガスとよぶ)は共に反応炉上部の排気管から排出され、水上置換法によって回収された。水上置換において、5 L の排出ガス回収にかかる時間を測定することで、ガス排出速度を求めた。排出ガスの成分はガスクロマトグラフで測定された。また、高電圧プローブ、変流器、オシロスコープを用いて水素製造中の電流電圧波形を計測し、得られた波形から投入電力を計算した。そして、ガス排出速度、排出ガス中の水素割合、投入電力から、水素製造効率を計算した。実験条件を表1に示す。

表1 実験条件

反応炉流路断面積	12 × 8 mm ²
電極間距離	1 mm
キャリアガス	メタン (CH ₄)
キャリアガス流量	10 L/min
液体原料(水素源)	・ なし ・ メタノール(CH ₃ OH) ・ <i>n</i> -ドデカン(C ₁₂ H ₂₆)
電圧	1 ~ 3 kV
パルス幅	1 μs
周波数	19 kHz
ガス回収量	5 L

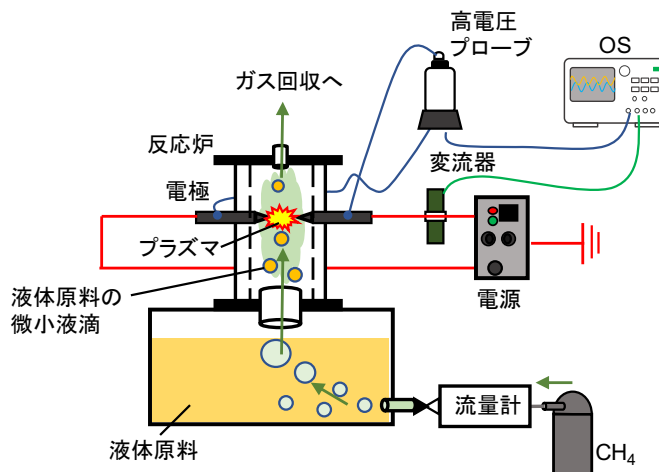


図1 実験装置の概略図

4. 研究成果

表2に本研究及び先行研究の実験条件、水素製造効率、排出ガス組成を示す。本研究では水素製造に伴うCO₂の排出は確認されなかった。本研究において液体原料を供給せず、キャリアガスであるメタンのみを分解した場合の効率は0.11 Nm³/kWhだった。これに対し、上述の方法でメタノール(CH₃OH)をキャリアガスに乗せて供給した場合の効率は0.26 Nm³/kWh、*n*-ドデカン(C₁₂H₂₆)を供給した場合の効率は0.25 Nm³/kWhだった。即ち、メタンのみ分解した場合と比較して、液体原料を供給した場合の方が2倍以上高い効率が得られた。このことから本研究の手法によって、液体原料をうまく分解し水素を製造可能であることが確認された。液中プラズマ法を用いて水素製造を行った先行研究^{①,②}では、*n*-ドデカンを分解した場合の効率は0.13 Nm³/kWhであり、また *n*-ドデカンのプラズマ分解と水蒸気(H₂O)改質を組み合わせた場合の効率は0.28 Nm³/kWhだった。先行研究では、プラズマ分解と水蒸気改質を組み合わせることで、プラズマ分解のみの場合より効率が向上したものの、水蒸気によって酸素が供給され、COやCO₂が発生するという問題があった。これに対し本研究では水蒸気改質を導入せず、CO₂排出なしに、従来の液中プラズマ法の効率の約2倍の効率である0.25 - 0.26 Nm³/kWhが得られた。

表2 本研究及び先行研究の実験条件、水素製造効率、排出ガス組成

研究	キャリアガス	液体原料	水素製造効率 [Nm ³ /kWh]	排出ガスの組成 [%]				
				H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	その他 (軽炭化水素)
本研究	CH ₄	なし	0.11	6.8	91.4	0	0	1.8
	CH ₄	CH ₃ OH	0.26	10.9	89.1	0	0	0
	CH ₄	C ₁₂ H ₂₆	0.25	2.8	96.5	0	0	0.6
先行研究 (液中法)	なし	C ₁₂ H ₂₆	0.13	74	2	0	0	24
		C ₁₂ H ₂₆ H ₂ O	0.28	55	4	25	1	15

以上の結果を踏まえ、更に効率を向上させるための検討を行った。表2に示す本研究の排出ガスの組成を見ると、キャリアガスであるメタンの割合が89.1～96.5%となっており、これは反応炉に供給されたメタンのほとんどが分解されず、そのまま炉外に排出されていることを示す。従って、水素製造中の反応炉内は図2(a)に示すような状態となっており、プラズマから原料流への熱拡散がまだ相当量残っていると考えられる。そのため、本研究の手法で従来法より効率が向上するのは、上述の対策(b)によるプラズマの安定化効果によるものであると考えられる。これに加えて、液体原料が蒸気および微細なミストとして供給されたことで反応面積が広がったことも効率向上の理由として考えられる。プラズマから周囲への熱拡散を防止するため、図2(b)に示すような流路断面積φ3mmのより狭い断熱反応炉を作製した。また電極間距離を1.5mmに増加させ、流路断面に対するプラズマの面積率を増加させた。その結果、排出ガス中の水素割合は30%に向上し、メタン割合は60%に低下した。しかし、効率自体は変化しなかった。この結果から、断面方向への熱拡散を抑えるには、流路断面におけるプラズマの面積率を100%にする必要があると考えられる。しかし、3,000K以上の温度をもつプラズマが炉内壁に直接接触すると、炉が熔融してしまう恐れがある。また、断面方向だけでなく、流れ方向に生じる熱拡散も抑制する必要があるが、現状の系では困難である。従って、熱拡散の抑制は現状が限界であり、より高効率を得るためには熱回収システムを導入し、原料流れに拡散した熱を次に供給される原料の予熱に用いることが有効であると考えられる。以上の成果は、超高効率水素製造実現のために有益であり、将来的に水素製造のためのエネルギーコストを低下させることで、持続型社会実現に向けた水素エネルギー普及に役立つ。

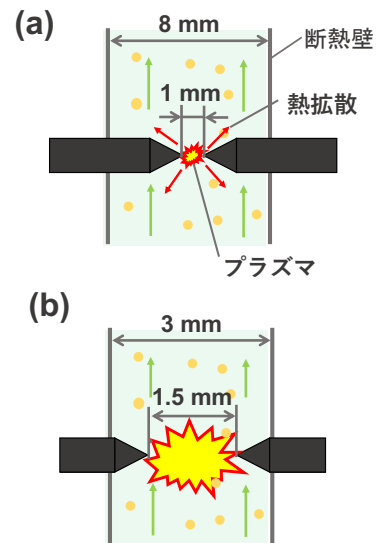


図2 熱拡散抑制のための反応炉寸法変更

(a)変更前 (b) 変更後

<引用文献>

① S. Nomura et al., *J. Appl. Phys.*, **106**, 073306, (2009)

② R. Shiraishi et al., *Int. J. Hyd. Ener.*, **44**, 16248, (2019)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ikuma Kato, Nanako Sebara, Ryoya Shiraishi
2. 発表標題 Effect of Atomizing Liquid Ingredients to Plasma Hydrogen Production
3. 学会等名 Second Asian Conference on Thermal Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤郁磨, 白石僚也, 佐波呼治朗
2. 発表標題 プラズマ炭化水素分解による高効率水素製造
3. 学会等名 日本機械学会 中国四国学生会 第51回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------