

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03913

研究課題名(和文) 低温プラズマ・紫外光照射によるメタン改質

研究課題名(英文) Reformation of methane by low temperature plasma and UV radiation

研究代表者

森吉 泰生 (Moriyoshi, Yasuo)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40230172

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：天然ガスの主成分であるメタンは地球温暖化係数が25と高く、不完全燃焼などで排出される未燃メタンの排出を抑制する必要がある。そこで、燃料として吸入するメタンを簡易に改質することで、温暖化係数の低い燃料にすることを提案した。このために低温プラズマを利用し、メタン転化率45%、水素濃度32%、極短パルスの電源を導入し12%の効率が得られ、大気圧でも放電を確認できた。

定容容器を使った燃焼試験から改質ガスの燃焼期間短縮と未燃メタンおよびCO濃度の低下を確認した。燃焼期間は通常のメタンに比べて相対値で20%短縮。未燃メタンは60%低減した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然ガスは燃焼時の二酸化炭素排出が少ないことから、エネルギー資源として重要視されている。一方で、天然ガスの主成分であるメタンは地球温暖化係数が高く、不完全燃焼などで排出される未燃メタン(メタンスリップと呼ぶ)の排出を抑制する必要がある。メタンスリップの低減には触媒等を使った後処理が考えられるが、高効率燃焼方式はメタンの特性を生かした希薄燃焼で排ガス温度が低く困難である。そこで、燃料として吸入するメタンを改質することを提案した。低温プラズマを照射することで、メタンを簡単に高効率に変化することができた。これを吸気前の燃料に応用することで、メタンスリップを低減することが可能になる。

研究成果の概要(英文)：Methane, the main component of natural gas, has a high global warming potential of 25, so it is necessary to suppress the emissions of unburned methane that is emitted due to incomplete combustion. Therefore, we proposed a simple reforming of the methane inhaled as fuel to create a fuel with a low global warming potential. For this purpose, we used low-temperature plasma, had a methane conversion rate of 45%, a hydrogen concentration of 32%, and introduced an extremely short pulse power source, achieving an efficiency of 12%, and we were able to confirm discharge even at atmospheric pressure.

A combustion test using a constant volume chamber confirmed that the combustion period of the reformed gas was shortened and the unburned methane and CO concentrations were reduced. The combustion period is 20% shorter in relative terms compared to regular methane. Unburned methane was reduced by 60%.

研究分野：熱流体工学

キーワード：メタンスリップ 炭素析出

1. 研究開始当初の背景

天然ガスは石油より安価で埋蔵量は豊富で産地が分散しておりエネルギーセキュリティの面から望ましいことに加え、燃焼時の二酸化炭素排出が少ないことから、次世代エネルギー資源として重要視されている。一方で、天然ガスの主成分であるメタンは地球温暖化係数が 25 と高く、不完全燃焼などで排出される未燃メタン(以下、メタンスリップと呼ぶ)の排出を抑制する必要がある。メタンスリップの低減には触媒等を使った後処理が考えられるが、一般に行われる高効率燃焼方式はメタンの特性を生かした希薄燃焼で排ガス温度が低いこと、メタンは反応性の低い物質のため(光化学反応に参与するガスからはメタンは取り除かれ、NMHC: Non-Methane HydroCarbons が規制対象となっている) 適切な触媒がないことから適用が困難である。未燃メタンが壁面付近でのクエンチで多く発生することから、壁面付近の燃料を減らす方法も提案されているが、根本的な解決には至っていない。そこで、燃料として吸入するメタンを簡易に改質することで、温暖化係数の低い燃料にすることを提案した。

著者はこれまでに、ガスエンジンの点火に有利な低温プラズマ方式の研究を行ってきた。この方法では電子を燃料分子に高速で衝突させて反応を開始させる。これを吸気前の燃料に応用することで、メタンスリップを低減できると考え、その検証を行うものである。

2. 研究の目的

低温プラズマ技術を燃焼など化学反応を伴う高圧場に適用する研究が、ここ十年來盛んになっている。プラズマ作用のメカニズムが明らかになってきたことと、実験に必要な高電圧パルス電源の開発が進んでいることが背景にある。

メタンを改質するだけなら水蒸気改質が工業化されているが、燃焼装置からの未燃メタン排出抑制のために、簡易で高効率に行う必要があり、低温プラズマと紫外光の組み合わせは実用化の可能性が高いと考えられる。ただ、そのメカニズムは十分に明らかになっておらず、実用化の検討のために、さまざまな可能性を実験的に試行、検証することが不可欠である。

これまでプラズマ物理は実験装置が高価であること、圧力の低い領域でないと応用が難しいといった理由から、工学的な応用につながる研究が熱工学分野の研究者によって行われることは少なかった。また、専門性が大きく異なることから熱工学の研究者が手を出しにくい分野でもあった。本研究は、プラズマ工学と熱工学さらに電気回路の専門家が知恵を出しあい、互いに協力して工学への応用を進めるための現象解明を行うことにした。

低温プラズマと紫外光によるメタン改質メカニズムが解明できれば、工学的に熱変換エネルギー装置に応用が出来る。地球温暖化係数の高い天然ガス燃料に対して二酸化炭素排出を抑えたまま地球温暖化ガス排出を低減する燃焼制御に適用でき、その価値は極めて高い。さらに、改質で発生する水素は希薄燃焼時の燃焼速度の向上と消炎限界の向上につながるため、高効率な燃焼の実現にもつながる。

3. 研究の方法

低温プラズマによる着火は連鎖酸化反応の低温プラズマでオゾンを作り、さらに紫外光を照射することで比較的長寿命(10ms のオーダー)な一重項酸素ラジカルを生成させ、燃焼器内での未燃メタンの大幅な削減を実現する。本研究では低温プラズマを利用したリアクタを試作し、本装置により燃料のメタンの一部を水素へと改質することで未燃メタンの排出削減が実現できることを確認するとともに、改質燃料を燃焼させることで、燃焼特性を改善できることを確認する。同時に関連するパラメータの寄与度を明らかにする。

メタン改質効果の確認として、高速 FID を用い反応器前後のメタン濃度を計測/比較することでメタンの減少量を調べる。メタン、窒素、酸素ボンベからのガスをミキサーで混合、反応器へと流入させる。反応器では誘電体バリア放電によりプラズマを発生させ、混合ガスとオゾンを反応させる。反応器から流出したガスは簡易的な燃焼器により燃焼後、大気放出される。その際、メタン改質による水素の発生を計測する。反応器内でプラズマによる反応があれば、反応器前後のメタン濃度に差が生じると考えており、その確認を行う。

4. 研究成果

図 1 に実験装置の全体概略図を示す。大まかな実験の流れとしては、プラズマリアクタ内にメタンを流量一定で通過させ、定容燃焼容器(CVCC: Constant Volume Combustion Chamber)に充填する。ガス濃度分析を行う際は、リアクタ通過後のガスを N₂ で希釈しガスクロマトグラフィ(GC-2014, 島津製作所)に流入させ、燃焼試験を行う際は、CVCC に改質メタンを充填後、乾燥空気を所定の当量比になるまで充填し、点火プラグにより点火を行う。

本 CVCC は中心に流動ファンがついたドーナツ型の構造になっており、ファンを回すことで、

タンブルが生成したエンジン筒内の点火プラグ周辺流れを模擬した環境を作ることができる。CVCC 壁面には相対圧センサ (7061B, Kistler) と絶対圧センサ (4005BA5F, Kistler) が付いており、燃焼圧や、当量比決定のためのガス分圧を計測することができる。また、CVCC の前面はサファイア窓になっており、燃焼の様子を観察することもできる。本研究では高速度カメラ (FASTCAM Nova S-16, Photron) を用いて燃焼の直接撮影も行った。

次に、プラズマリアクタの概要を説明する。本リアクタは中心電極、石英管 (誘電体)、そして石英管外周に巻かれた外側電極の三層構造になっており、内径 21 mm の石英管中心に中心電極として M12 の寸切ボルトを固定し、外側電極として石英管外周に幅 135 mm の金属メッシュを巻きつけてある。電極には、周波数 12.5 kHz、約 10 kV の電圧をパルス電源 (LHV-13AC, ロジ電気) により印加し、電圧調整はスライダック (V-130-3, 山菱電機) により行った。石英管を隔てた電極間に高電圧をかけることによって低温プラズマの一種である誘電体バリア放電を発生させ、石英管の内壁と中心電極の隙間を通過するメタンガスを改質する。また、安定的にプラズマを生成するために、リアクタ内を 7 kPa (abs.) 程度まで減圧した条件で実験を行った。

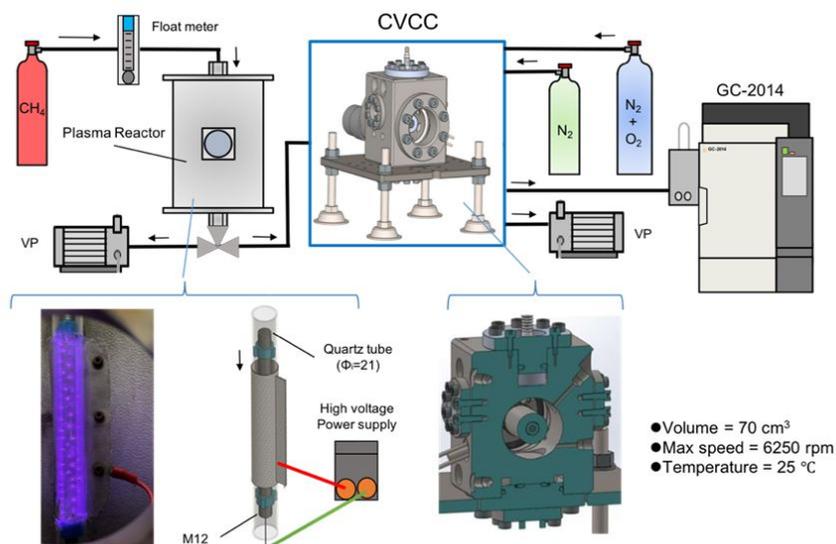


図 1 実験装置

4.2 実験条件

次に、ガス濃度分析および排ガス分析に用いたガスクロマトグラフィの仕様を表 1 に示す。分析対象物は H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , そして C_2H_6 である。カラム温度は 150 とし、 C_2H_6 を分析する時のみ 200 に設定した。キャリアガスの流量は 26 mL/min であり、水素分析の時のみ He で行った。 N_2 で希釈した際は、分析ガスと希釈ガスの分圧比により濃度を補正した。また、カラムの代わりにステンレス管を取り付け、水素炎イオン化型検出器 (FID) による改質前後の炭素数 (THC) 分析を行い、固体炭素析出量を推定した。

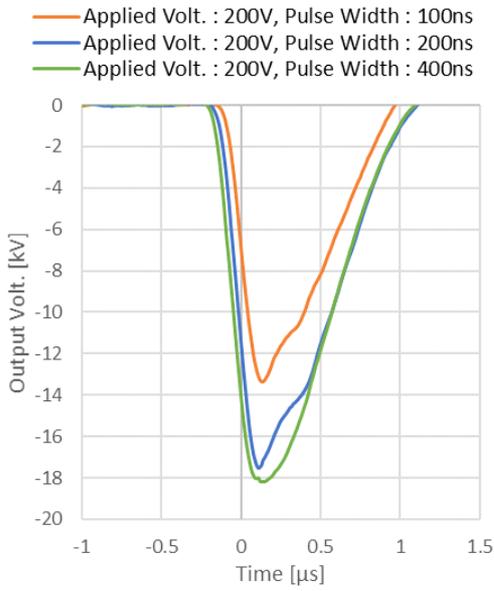
4.3 実験結果

表 1 に改質前後の濃度変化と、水素生成効率の結果を示す。水素生成効率は式 (1) から求めた値で、転化されたメタンに含まれる水素原子のうち水素分子になった割合を示している。メタンの流量は 0.1 L/min、プラズマの電力は 31 W である。次の節で述べる燃焼試験では、この条件で生成した改質ガスを用いた。

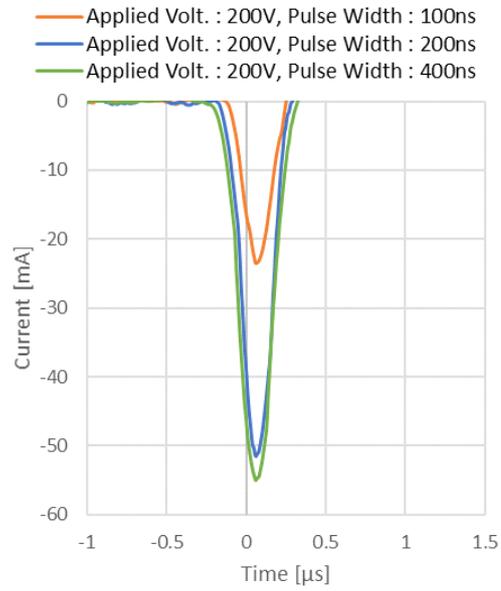
表 1 実験条件と結果

	CH_4 mol%	H_2 mol%	C_2H_6 mol%	H_2 Generation rate %
Before	100	-	-	35.8
After	55.2	31.8	4.3	

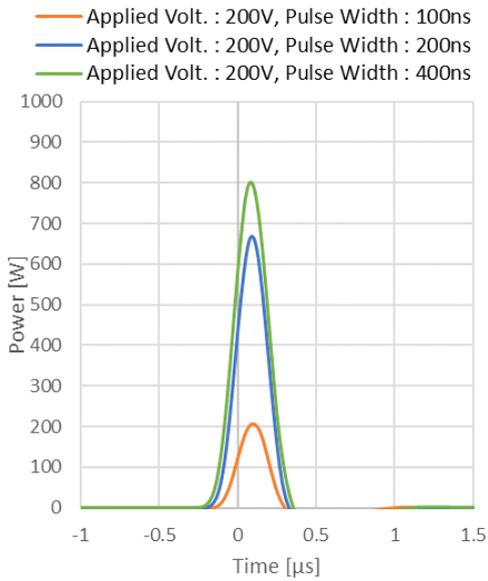
メタンの転化率としては、44.8%となり、投入したメタンのうち、およそ半分がプラズマによって改質された。水素とメタン以外の生成物としては、エタンの他に微量ながら C_2H_4 の生成も確認した。水素の生成効率が 35.8%という結果から考えると、上記物質の他に、プロパンなどのより高級な炭化水素も生成していると考えられる。反応したメタン、水素、その他の成分の比はおよそ、45 : 32 : 13 となった。



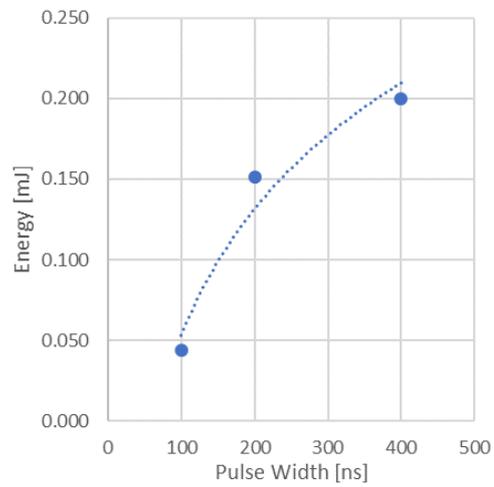
☒ 2 Output Volt. [V] vs Time [μs]



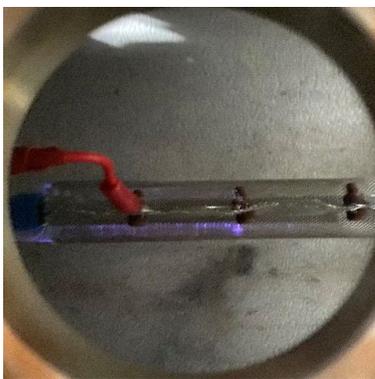
☒ 3 Current [mA] vs Time [μs]



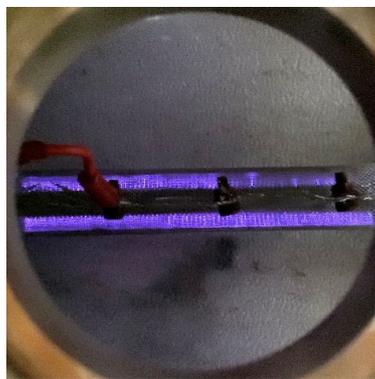
☒ 4 Power [W] vs Time [μs]



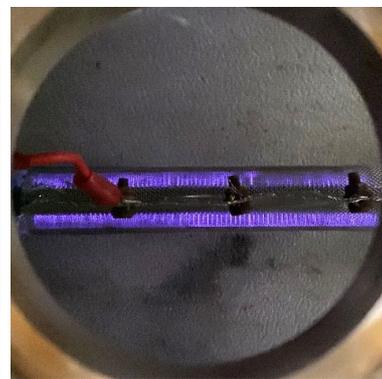
☒ 5 Energy [mJ] vs Pulse Width [ns]



(a) Pulse Width : 100ns



(b) Pulse Width : 200ns

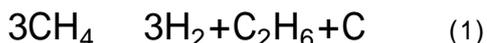


(c) Pulse Width : 400ns

☒ 6 Dielectric barrier discharge

(Applied Volt. : 200V, Number of Pulse : 5cycles, Pulse Frequency : 40kHz, Burst Interval : 0.02s)

改質反応では、固体炭素の析出(コーキング)が起こる。この固体炭素析出量を推定するため、FIDによる改質前後の炭素数の分析を行った。得られたクロマトグラムの分析結果、およびテストとして行ったガス中に含まれる炭素数(炭化水素濃度)を変化させた場合のFIDの出力変化を調べ、改質前後のFID出力を調べることで、固体炭素析出量を推定できると判断した。改質前後の減少割合としては、21.6%であり、これらの減少分が全て炭素析出によるものだと考えると、投入したメタンに含まれる炭素原子のうち、およそ1/5が固体炭素として析出したということになる。先ほどのガス濃度の分析結果と合わせて考えると、反応に使われたメタン、水素、その他の成分、固体炭素のモル比は45 : 32 : 13 : 22 : 3 : 2 : 1 : 1となる。ここで、その他の成分を全てエタンとすれば、改質反応の総括反応式は式(1)のようになると考えられる。 H_{298} は反応前後のエンタルピー変化を意味し、正ならば吸熱反応となる。



各物質の比に関して、水素以外は概ね実験結果と一致した。

メタンの転化率は最大48%程度、水素の生成効率は35%程度となった。投入したエネルギーに対する改質に使われたエネルギー増加は最大4%程度となった。

さらに、ストリーマ放電からアーク放電に移行しにくくするため極短パルスを生じさせる電源を使った試験も行った。パルス幅による誘電体バリア放電への影響を調査した。印加電圧200V、パルス数1cycle、パルス幅100ns、200ns、400ns時の、出力電圧、電流、電力と時間の関係をそれぞれ図2、3、4に示す。また、パルス幅と放電エネルギーを図5に示す。なお、放電期間は最大電流から0Aになるまでの期間を示す。

印加電圧200V、パルス数5cycles、パルス幅(a)100ns、(b)200ns、(c)400ns、パルス周波数40kHz、バースト間隔0.02s時の誘電体バリア放電の様子を図6に示す。パルス幅(a)100ns時はわずかに放電が目視できる程度であった。パルス幅(b)200ns時の放電は、パルス幅(c)400ns時の放電に比べて薄い放電である。しかし図からもわかるように、電力に大きな差はないことから、放電の様子も大きな違いがないと言ってよい。従来のパルス電源では、安定化のため7kPaの減圧条件で行っていたが、誘電体バリア放電が大気圧条件下で確認できている。また4.1節で説明した従来の誘電体バリア放電に比べ、全体的に細かく、明るいことがわかる。

新電源での結果は、7~12J程度の投入エネルギーで1~2%程度のメタン転化率となっている。減圧条件での結果は、中心電極によるメタン転化率・エネルギー効率に影響はないと考えられる。したがって、電源を変更することにより、1/20程度の投入エネルギーで同様のメタン転化率を得られるといえる。また、旧電源では大気圧条件でM12ボルトを用いて安定したプラズマを発生させることはできなかったが、新電源では同条件で安定したプラズマを発生させることが可能であるといえる。

同じ大気圧条件で、中心電極に針金を用いた旧電源での結果は、250~400J程度の投入エネルギーで1.5%程度のエネルギー効率となっている。一方で、中心電極にM12ボルトを用いた新電源での結果は、7~12J程度の投入エネルギーで12%程度のエネルギー効率となっている。新電源に変更することで、エネルギー効率を10%程度向上させることができた。旧電源と比べ、 dV/dt の高い新電源を用い、放電を最小化することで、エネルギー効率を向上させることができた。

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 0件）

1. 発表者名 要覚雄太, 保木本聖, 窪山達也, 森吉泰生
2. 発表標題 低温プラズマを用いたメタン改質
3. 学会等名 日本機械学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森吉泰生
2. 発表標題 低温プラズマを用いたメタン改質
3. 学会等名 日本機械学会
4. 発表年 2023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
---------	---------