

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02507

研究課題名(和文) 拡大型マイクロ波プラズマを利用した革新的支援燃焼プロセスの構築

研究課題名(英文) Construction of Innovative Assisted Combustion Process Using Extended Microwave Plasma

研究代表者

山本 剛 (YAMAMOTO, TSUYOSHI)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：20321979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)： バイオガスはカーボンニュートラル燃料であるが、その成分は、メタン約60%、二酸化炭素約40%と可燃分が少ない低品位燃料である。そこで研究代表者らは、マイクロ波プラズマ支援燃焼法を開発し、バイオガスの部分酸化改質に適用した。その結果、バイオガス中のメタンを水素と一酸化炭素に改質するだけでなく、発熱量の無い二酸化炭素から発熱量を有する一酸化炭素を生成することで、バイオガスのアップグレードに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオガスは、その燃焼により排出された二酸化炭素が地球温暖化ガスとしてカウントされないカーボンニュートラル燃料であるが、成分として二酸化炭素が多く発熱量が低いため、燃焼し難い燃料である。研究代表者らが開発したマイクロ波プラズマ支援燃焼法により、バイオガスのアップグレードを行うことで燃焼し易い燃料となり、様々な用途に使用可能となる。これらの成果は二酸化炭素の削減に貢献し、地球温暖化の抑制につながるものである。

研究成果の概要(英文)： Biogas, which is a carbon-neutral fuel, is a low-grade fuel with low combustible content, consisting of about 60% methane and about 40% carbon dioxide. The authors developed a microwave plasma assisted combustion method and applied it to the partial oxidation reforming of biogas. As a result, it was indicated that biogas is upgraded because it not only reforms methane in biogas into hydrogen and carbon monoxide, but also transforms carbon dioxide without calorific value into carbon monoxide with calorific value.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロ波プラズマ 支援燃焼プロセス バイオガス

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環境意識の高まりから廃棄物や環境汚染物質の捕集・除去技術のみならず、その分解処理技術についても高度化が求められている。廃棄物や環境汚染物質の分解にはしばしば燃焼が用いられるが、環境規制が年々厳しくなっているため、従来の処理法では環境規制をクリアできなくなるものが増えていくと予想される。燃焼処理では環境規制がクリアできない場合、環境汚染物質の分解には熱プラズマが用いられることになる。熱プラズマの分解能力は燃焼をはるかに凌ぐものであり、あらゆる物質を分子レベルにまで分解することができるが、一方でその使用には膨大なコストがかかる。多くの環境汚染物質の分解において、熱プラズマほどの高い分解能力が要求されることはほとんどない。したがって、熱プラズマよりもコストが低く、燃焼と熱プラズマの中間に位置する分解処理能力を有した分解処理方法が開発されれば、非常に有用な分解処理装置となる。そこで研究代表者らは、半導体のエッチングやダイヤモンド CVD 合成等に用いられている高密度・高均一性のマイクロ波プラズマを適用したプラズマ支援燃焼法を開発し、PCB 含有電気絶縁油に適用した<sup>1,2)</sup>。その結果、PCB を完全に分解するとともに、副生成物であるダイオキシンの生成を環境基準の 0.05% に抑制した。本法をさらに発展し実用化するためには、本法の燃焼メカニズムを明らかにするとともに最適化を行うことが必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

プラズマ科学の分野において、燃焼火炎は弱電離状態にあることからプラズマの一種とみなされ、プラズマ科学の方法論で燃焼反応を制御しようとする試みがなされている。これは火炎よりも強い電離状態にあるプラズマを火炎に重畳し、活性なラジカルを反応場に生成することで着火・燃焼反応を促進する手法である。このようなプラズマ支援燃焼に関する研究はここ 10 年で大きく進展し、パルス放電<sup>3,4)</sup>や誘電体バリア放電<sup>5,6)</sup>等を用いた研究が行われている。これらの研究はいずれも燃料や酸化剤の供給部に小さなプラズマを重畳し、着火促進や重畳部後流におけるプラズマ支援の影響を調べたものであり、燃焼反応そのものを促進するプラズマ支援燃焼の研究例は見受けられない。これは上記のパルス放電、誘電体バリア放電が、その形成領域を大きくすることが難しいためであり、このことが実用化に際してのスケールアップの最大のネックとなり得る。これに対して申請者らは、半導体のエッチングやダイヤモンド CVD 合成等に用いられている高密度・高均一性のマイクロ波プラズマを適用した<sup>1,2)</sup>。その結果、高密度・高均一性のプラズマにより、既往の研究よりも優れた燃焼促進効果を示した。さらに、マイクロ波プラズマを拡大して適用したところ、同じマイクロ波の出力においても、プラズマを重畳する領域を拡大することで、さらなる燃焼促進効果が得られた。これにより、大きな燃焼器への適用とともに、廃棄物や低品位燃料への応用が期待できるが、その実現に向けては燃焼反応機構を明らかにし、本法のさらなる発展が必要不可欠である。そこで本研究では、マイクロ波プラズマを適用したプラズマ支援燃焼の燃焼ダイナミクスを明らかにするため、メタン-二酸化炭素混合ガスを対象とした検討を実施する。

## 3. 研究の方法

Fig. 1 に予混合型マイクロ波プラズマ支援燃焼装置の概略図を、Table 1 に実験条件を示す<sup>7,8)</sup>。実験装置は主にマイクロ波発生装置、スリースタブチューナー、石英製反応管（内径 50 mm、長さ 1000 mm）、真空ポンプ、燃料供給部、予混合部、燃焼ノズルおよび圧力計から構成される。マイクロ波発生装置のキャビティ内に反応管を設置し、マイクロ波キャビティの下端の位置に合わせて反応管内にアップフロータイプの燃焼ノズルを取り付ける。反応管内を真空ポンプで減圧し、ノズルから酸化剤を流通させながらマイクロ波を照射することでマイクロ波プラズマを生成する。そこにミキサーにより酸化剤と十分に混合された CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスを供給することで部分酸化改質が自動的に開始する。ここで、CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスはバイオガスを想定し、CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 60 : 40 の割合とする。本研究では、燃焼ノズルとして内径 21.95 mm (1 inch) と 16.45 mm (3/4 inch) の円筒ノズル、円筒ノズルと同サイズの 30.0 mm×12.6 mm と 30.0 mm×7.0 mm の矩形ノズルを用いる。大小のノズル出口における噴出速度を同じにするため、酸化剤、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> をそれぞれマスフローコントローラーで流量調整し、総流量を 2.88 L/min、1.62 L/min に固定する。総流量を固定した状態において、酸化剤と CH<sub>4</sub> あるいは CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスの比率を変えて当量比を 0.8-8.8 の間で変化させる。また、反応管内の圧力を 4 kPa、マイクロ波出力を 700 W で固定して実験を実施する。ここで、CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 混合ガスは石英製反応管内で改質され、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O などが生成される。改質により生成したガスは設置したガスメーターにより流量を測定した後、サンプリングバックに採取し、ガスクロマトグラフ（島津製作所製、GC-2014AT TCD; Molecular Sieve 13X, Porapak N）によりそのガス組成を調べる。さらに、反応挙動を確認するため、ノズルから 46.9 mm の観察窓において、ファインポリクロメーター（日本分光、MK-300）により自発光強度を測定する。自発光強度は、150 本/mm の回折格子を用い、435.8 nm に焦点を合わせて 130 nm~740 nm を、871.6 nm に焦点を合わせて 565 nm~1175 nm の範囲を測定する。

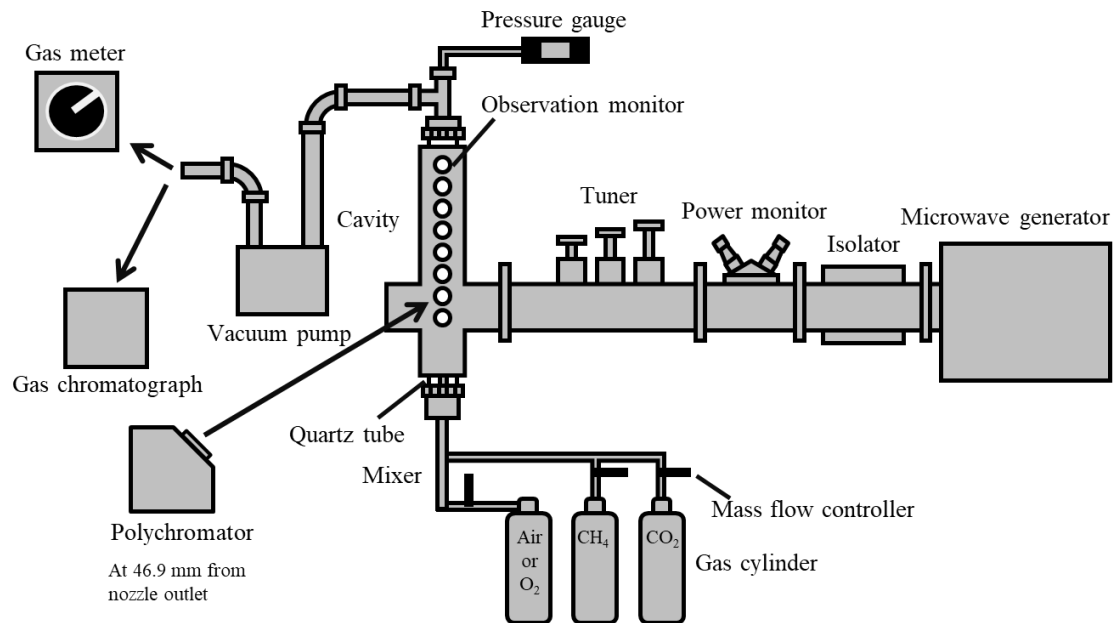
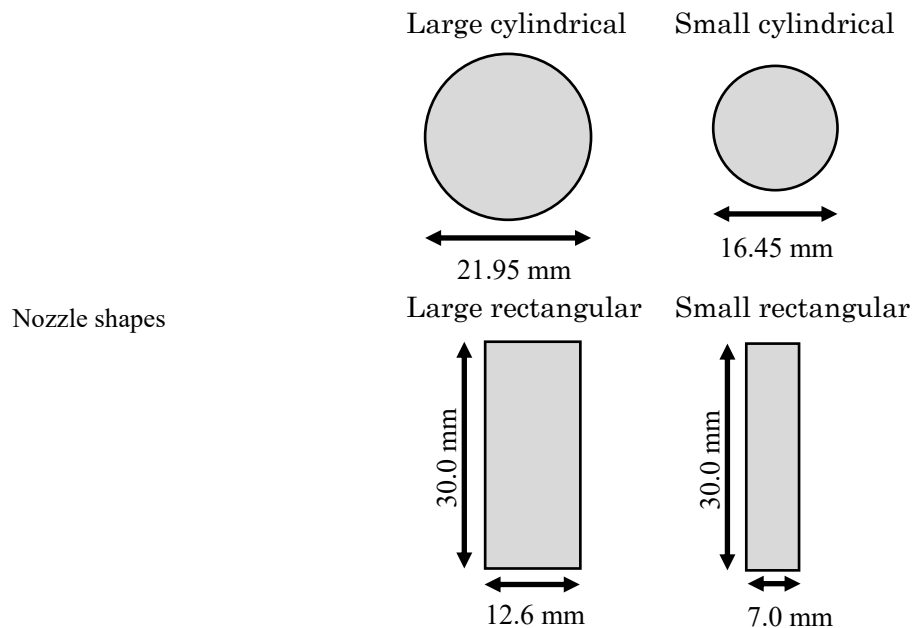


Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

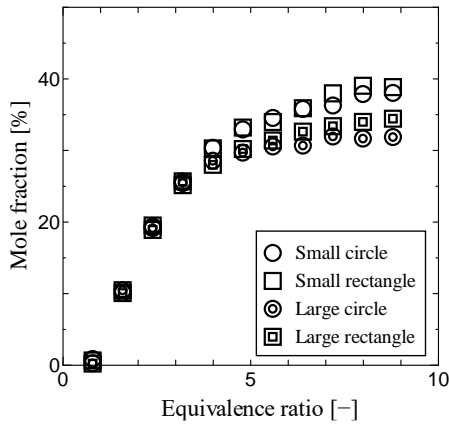
Table 1 Experimental conditions

Microwave input power	700 W
Pressure	4 kPa
Gas feed rate	2.88 L/min, 1.62 L/min
Fuel composition (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )	6:4
Equivalence ratio	0.8–8.8

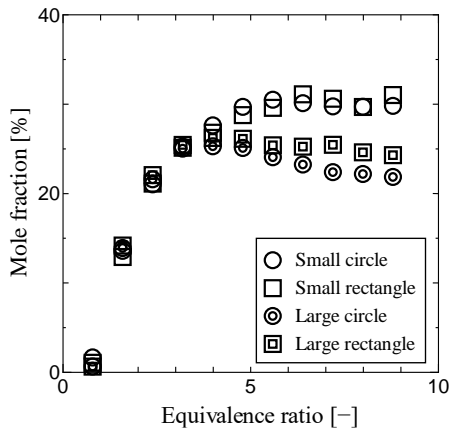


#### 4. 研究成果

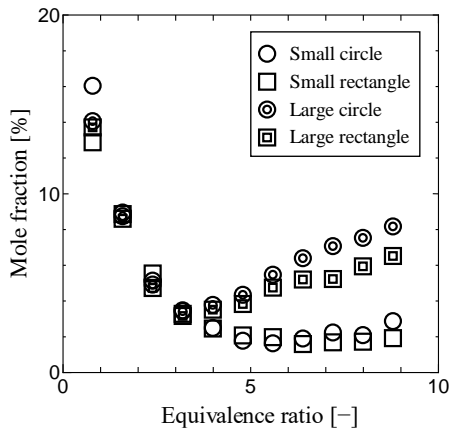
Figure 2 に空気を使用した改質ガス中の主要化学種である水素、一酸化炭素、二酸化炭素の当量比に対する濃度を示す。水素濃度は、いずれのノズルにおいても当量比の増加に伴い急激に上昇し、当量比 3.2 まではほぼ同じ濃度を示した。当量比が 3.2 よりも大きくなるとどちらのノズルにおいても濃度上昇は緩やかになるが、大きいノズルのほうが特にその傾向が強く表れている。大小それぞれのノズルにおいて円形と矩形を比較すると、ノズル出口における噴出速度が同じであるにも関わらず矩形のほうが水素濃度は高くなった。一酸化炭素濃度は水素濃度と同様に当量比の増加に伴い急激に上昇し、当量比 3.2 まで大小のノズルにおいてほぼ同じ濃度を示した。大きいノズルの場合、当量比 4.0 において極大値を取り、その後緩やかに減少した。小さいノズルの場合、当量比 5.6 あるいは 6.4 まで徐々に濃度が上昇し、その後ほぼ一定となった。CO は大きいノズルよりも小さいノズルのほうが、また円形ノズルよりも矩形ノズルのほうが濃度が高くなった。一方、二酸化炭素濃度は、いずれのノズルにおいても当量比の増加に伴い急激に減少し、当量比 3.2 まではほぼ同じ濃度を示した。大きいノズルでは、当量比 3.2 におい



(a) H<sub>2</sub>



(b) CO

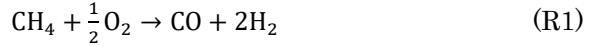


(c) CO<sub>2</sub>

Fig.2 Main components of reformed gas

し、反応場にマイクロ波プラズマを重畳することで、改質反応を促進する手法である。マイクロ波が反応場中を進行していくとエネルギーが消費され、徐々に減衰していくことから、大きいノズルでは減衰の割合が大きくなるが、小さいノズルでは減衰が抑制される。したがって、大きいノズルではマイクロ波が照射される側とその反対側で反応速度が異なるが、小さいノズルではマイクロ波のエネルギーが効率よく伝わり反応場全域で改質反応が促進されるため、小さいノズルのほうが高い冷ガス効率が得られたと考えられる。

て極小値を示し、その後当量比の増加とともに上昇した。小さい円形および矩形ノズルでは、さらに濃度の減少が続き、当量比 5.6 および 6.4 において濃度 1.6% の極小値を取った後緩やかに上昇した。これらの結果から、小さいノズルのほうが反応式(R1)のような改質反応がより促進されることが示された。反応式(R1)のようなメタンの改質反応の場合、水素と一酸化炭素が 2 対 1 の割合で生成されるが、本結果ではこれよりも一酸化炭素の生成割合が高くなっている。また、改質ガス中の二酸化炭素濃度がかかなり低いことから、投入した二酸化炭素が分解していることが示されている。したがって、改質ガスにはメタン由来の一酸化炭素だけではなく、反応式(R2)のような二酸化炭素由来の一酸化炭素が含まれている。



なお、大きいノズルでは当量比 3.2 以上で、小さいノズルでは 4.0 以上でアセチレンが検出され、当量比とともに増加した。当量比 8.8 において大きい円形および矩形ノズル、小さい円形および矩形ノズルの各アセチレン濃度は、それぞれ 3.3%、3.8%、2.7%、2.7% となったが、いずれのノズルにおいても C3 系炭化水素は検出されなかった。

次に、改質反応がどの程度進行したかを考察するため、当量比に対する冷ガス効率を Fig. 3 に示す。冷ガス効率は、(改質ガスの発熱量)/(投入ガスの発熱量) × 100 で定義され、投入燃料に対してどの程度の熱量を有した改質ガスが得られたかを表す指標である。冷ガス効率は、いずれのノズルにおいても当量比の増加とともに急激に上昇し、改質ガスの組成と同様に当量比 3.2 までのおおよそ同じ値を示した。大きい円形ノズルおよび矩形ノズルの場合、当量比 4.8 で最大値 93.0% および 96.1% となった後、当量比とともに減少した。一方、小さいノズルの場合は当量比とともに緩やかに上昇を続け、円形ノズルおよび矩形ノズルの最大値はそれぞれ 110.0% および 112.7% となった。メタンを水素と一酸化炭素に 100% 改質したとしても冷ガス効率は 95% 程度であり、本法が非常に優れた改質法であることが示された。特に小さいノズルでは冷ガス効率が 100% を超えていることから、投入燃料よりも高い発熱量を有した改質ガスが得られ、バイオガスのアップグレードが可能となった。

これらの結果から 4 つのノズルを比較すると、小さいノズルかつ薄い矩形ノズルのほうがメタンの改質反応、二酸化炭素の分解反応が促進され、その結果として高い冷ガス効率が得られた。本法は Fig. 4 に示すように、

マイクロ波をノズルの片側から照射

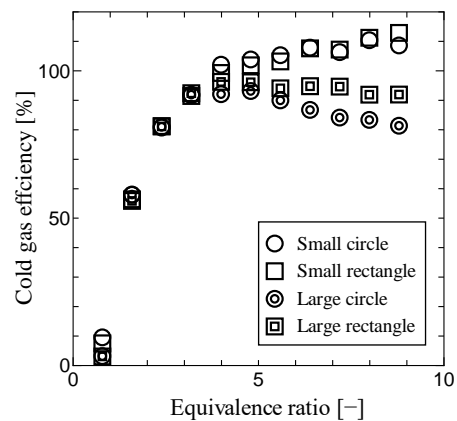


Fig.3 Cold gas efficiency

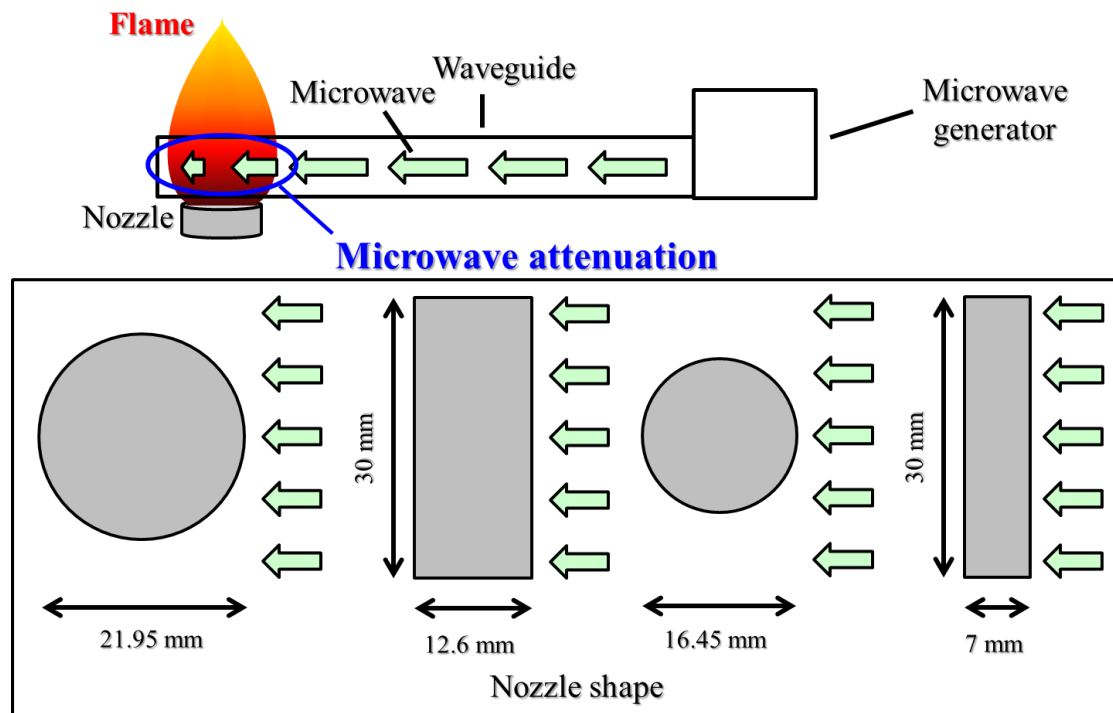


Fig. 4 Representative image of microwave attenuation

上記の結果は酸化剤として空気を使用しているが、酸化剤の影響を考察するため、ここからは酸化剤として酸素を使用した結果を示す。なお、酸素を用いた実験は、反応を促進するのに最も効果的な小さい矩形ノズルを用いた。Figure 5に酸化剤として空気を用いた場合と酸素を用いた場合の冷ガス効率の比較を示す。酸素を用いた場合の冷ガス効率は、空気の場合と同様の傾向を示し、当量比の増加とともに増加した。しかしながら、酸素を用いた場合の最大冷ガス効率は98.8%であり、空気の場合の112.7%よりも低い値となった。このことから、マイクロ波プラズマ支援燃焼では、酸素ではなく空気を使用した場ほうが、バイオガスの部分酸化改質が進行することが示された。

一般に、窒素は燃焼や部分酸化改質にほとんど参与しないため、窒素濃度が低下するにつれて改質反応が進行する。したがって、酸素を用いるとバイオガスの改質が改善され、冷ガス効率が上昇することが期待された。しかしながら、この予想に反して、改質反応は抑制され、冷ガス効率は低下した。文献において、窒素プラズマが酸素プラズマよりも多くのHおよびOHラジカルを生成すること<sup>10)</sup>、表面エネルギーが高いこと<sup>11)</sup>、電子密度が高いこと<sup>12)</sup>が示されている。すなわち、酸化剤として空気を用いると、電子密度が増加し、電子衝突解離反応が促進される。その結果、HやOHなどの活性なラジカルが増加し、バイオガスの部分酸化改質反応が促進され、最終的に冷ガス効率が上昇したと考えられる。

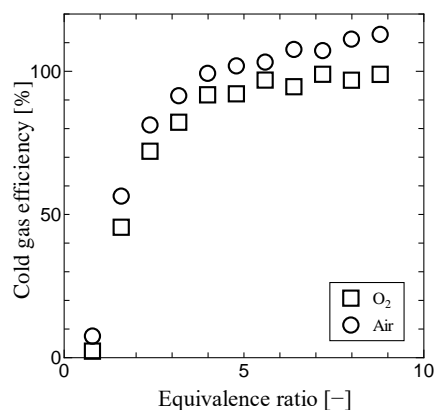


Fig.5 Cold gas efficiency by O<sub>2</sub> of Air

#### 参考文献

- 1) T. Yamamoto, et al., *Energy & Fuels*, **27**, 2283-2289 (2013).
- 2) T. Yamamoto, et al., *Energy & Fuels*, **30**, 3495-3501 (2016).
- 3) Y. Yu, et al., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **48**, 21-83 (2015).
- 4) J.C. Sagas, et al., *Fuel*, **182**, 118-123 (2016).
- 5) J.E. Retter, et al., *Combust. Flame*, **191**, 527-540 (2018).
- 6) N. Tsolas, et al., *Combust. Flame*, **165**, 144-153 (2016).
- 7) 山本剛ら, *化学工学論文集*, **46**, 123-128 (2020).
- 8) T. Yamamoto, et al., *Energy & Fuels*, **35**, 4203-4211 (2021).
- 9) F.D. Werner, et al., *Plasma Sources Science and Technology*, **3**, 473-482 (1994).
- 10) T. Takamatsu, et al., *RSC Advances*, **4**, 39901-39905 (2014).
- 11) E. Altuncu, et al., *J. Achievements in Materials and Manufacturing Eng.*, **1**, 18-23 (2016).
- 12) A. Barkhordari, et al., *Chinese Journal Physics*, **57**, 465-478 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山本 剛, 内山 慎也, 岸田 昌浩, 田中 良	4. 巻 46
2. 論文標題 マイクロ波プラズマのバイオガス改質への応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 化学工学論文集	6. 最初と最後の頁 123-128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/kakoronbunshu.46.123	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyoshi Yamamoto*, Shinya Uchiyama, Masahiro Kishida, and Ryo Tanaka	4. 巻 35
2. 論文標題 Influence of Nozzle Shape on Partial Oxidation Reforming of Biogas Using Microwave Plasma	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 4203-4211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.energyfuels.1c00028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 今村 有一朗, 山本 剛, 岸田 昌浩
2. 発表標題 流動層式マイクロ波プラズマ支援燃焼装置におけるマイクロ波照射位置の影響
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今村 有一朗, 山本 剛, 岸田 昌浩
2. 発表標題 マイクロ波プラズマを重畳した流動層燃焼装置における酸化剤の影響と圧力依存性
3. 学会等名 第58回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今村 有一朗, 山本 剛, 岸田 昌浩
2. 発表標題 マイクロ波プラズマと流動層を融合した新規固体燃焼装置の構築とその燃焼特性
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Yamamoto, S. Uchiyama, H. Matsune, M. Kishida
2. 発表標題 Improvement of Gasification Efficiency with Consideration for Microwave Input Power on Biogas Reformulation by Microwave Plasma Assisted Combustion
3. 学会等名 26th Regional Symposium of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019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
研究分担者	岸田 昌浩  (KISHIDA MASAHIRO)  (60243903)	九州大学・工学研究院・教授    (17102)	
研究分担者	松下 洋介  (MATSUSHITA YOHSUKE)  (80431534)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	
研究分担者	松根 英樹  (MATSUNE HIDEKI)  (10380586)	九州大学・工学研究院・助教    (17102)	

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
---------	---------