

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630105

研究課題名(和文)ゼロ・エミッション燃焼を目指した超希薄燃料のプラズマ無炎燃焼の開発

研究課題名(英文)Plasma-assisted lean combustion for reduced emissions

研究代表者

小野 亮(Ono, Ryo)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90323443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、化石燃料の燃焼排ガス中の環境汚染物質を極限まで減らすゼロ・エミッション燃焼を目指した新しい燃焼技術として、従来の触媒燃焼に代わる希薄燃料のプラズマ支援燃焼を提案し、その可能性について実験的検証を行った。バリア放電を予熱した希薄メタン-空気混合気の燃焼に適用し、本手法が低エミッション燃焼を実現できる可能性を示すことができた。また、高温下での放電の挙動を調べるため、室温から900℃の範囲で放電の観測も行った。

研究成果の概要(英文)：We proposed a plasma-assisted combustion as substitution of conventional catalytic combustion to reduce pollutants in the exhaust gas of combustion with fossil fuels. The purpose of this research was to verify the feasibility of the proposed method. Dielectric barrier discharge was applied to a preheated lean methane-air mixture. The results showed that the proposed method has a possibility to be used for combustion with low emission. Observation of the discharge under different temperatures in the range of 25 C to 900 C was also performed to examine behavior of the discharge under high temperatures.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：プラズマ支援燃焼 希薄燃焼 低エミッション バリア放電 活性種

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の燃焼は、火力発電所、ガスタービン、自動車エンジンなどのエネルギー発生に広く利用されている。燃焼排ガス中の環境汚染物質を極限まで減らす「ゼロ・エミッション燃焼」は、地球環境保護の面から極めて重要なテーマであり、古くから研究が進められている。その一つが、通常よりも燃料の濃度を下げた「希薄燃焼」である。希薄燃焼は、空気に対する燃料濃度を通常よりも下げた燃焼で、燃焼温度が低い。その結果、空気中の  $N_2$  が燃焼下の高温で酸化して発生するサーマル  $NO_x$  の排出を、低く抑えることができる。一方、希薄燃焼は燃焼が不安定なため、不完全燃焼に伴う  $CO$  や  $HC$  (ハイドロカーボン) の排出が増加する欠点がある。安定な希薄燃焼を起こすことが、ゼロ・エミッション燃焼の手法の一つとなる。

この希薄燃焼よりさらに燃料を薄めた「超希薄燃焼」を触媒で安定化させ、 $NO_x$  とともに  $CO$  と  $HC$  も極限まで減らす「触媒燃焼」が開発されている。通常では燃焼が発生しないような希薄燃料 - 空気混合気を触媒に通すと、触媒が燃焼反応を促進して完全燃焼に近い燃焼が発生する。触媒燃焼は低温のため火炎が発生せず、「触媒無炎燃焼」ともよばれている。燃焼温度は低いものの、実用上十分な高温を有しており、ガスタービンに実用化された例もある。しかし触媒の劣化や脆性、起動時の特性の悪さ、負荷や燃料種の変化に対する脆弱性といった欠点があり、広く利用されるには至っていない。本研究では、触媒無炎燃焼の触媒を放電プラズマに置き換え、同様の無炎燃焼を発生させて、触媒無炎燃焼の欠点をクリアする新しいゼロ・エミッション燃焼法として「プラズマ無炎燃焼」を提案する。

プラズマ支援燃焼の先行研究は多くあるが、 $NO_x$  低減よりもむしろ火炎の安定維持、すなわち保炎を目的としたものが多い。 $NO_x$  低減の希薄燃焼を目的とした研究例もいくつかあるが、高温のプラズマを使うためプラズマの熱で  $NO_x$  が発生するなどの理由で、まだ十分な低  $NO_x$  燃焼には至っていない。本研究は、無炎燃焼中で低温プラズマを発生させる初めての試みであり、先行研究と異なる新しい技術の提案である。すでに優れた性能を示している触媒燃焼の触媒をプラズマで置き換えるのも、本研究が初の試みとなる。

### 2. 研究の目的

本研究では、実際にプラズマ支援燃焼装置を作製してプラズマ無炎燃焼実験を行い、本手法が実現可能かどうかを検証する。本実験では、非熱平衡プラズマ(バリア放電あるいはストリーマ放電)を使用する。このプラズマは、希薄から高濃度まで、様々な濃度のガス状物質を低温で酸化する能力があることがよく知られている。例えば、空気中に 0.01% 程度含まれる環境汚染物質  $NO$  を  $NO_2$  や

$HNO_3$  に酸化する研究や、数 10% 濃度のメタンをメタノールに酸化する研究などが広く行われている。プラズマで生成される  $O$  や  $OH$  などの酸化系ラジカルが、酸化反応を著しく促進するためである。このようなプラズマの強い酸化力を超希薄無炎燃焼に適用するのが、本研究のアイデアである。本研究では、天然ガスの主成分であるメタンを燃料として使用する。

本研究では、燃焼のような高温場で非熱平衡プラズマを発生させたときの、プラズマの挙動を計測する基礎研究も行う。非熱平衡プラズマは、室温付近の低温で用いられることがほとんどである。そのためプラズマの挙動、すなわち放電の進展や、本研究のプラズマ支援燃焼でも重要となる活性種の生成について、専ら室温でのみ調べられてきた。そのため、高温場での非熱平衡プラズマの基礎研究は、まだほとんどなされていない。

### 3. 研究の方法

本研究では、プラズマ無炎燃焼用のリアクタを製作し、実際に無炎燃焼実験を行う。排ガスの成分濃度など基礎データを取得し、本手法が希薄無炎燃焼に使えるかどうかを検証する。並行して、高温場でのプラズマの挙動を調べる基礎研究も行う。

#### (1) プラズマ無炎燃焼用のリアクタ製作

プラズマ無炎燃焼リアクタには、同軸円筒型のバリア放電を用いる。内径 25 mm の石英管の中心軸上に、直径 5 mm のネジ棒を配置して高圧電極とする。石英管の外側にメッシュ金属を巻いて、接地電極とする。高圧電極と接地電極間に高電圧を印加して、石英管内にバリア放電を発生させる。バリア放電は、交流電圧よりもエネルギー効率良く反応を起こすことができるパルス電圧で発生させる。石英管内に希薄燃料 - 空気混合気を流し、プラズマ支援燃焼を発生させる。

本実験では、当初、石英管の代わりにステンレス管を用い、これを接地電極とする予定であった。触媒燃焼では触媒を保持するセラミックがヒートショックで破損したり、燃焼領域で不意に火炎が発生すると触媒が高温で破壊される欠点がある。本研究ではこれに対する利点として、強度の弱い誘電体は用いず、強度の強い金属のみを使うことを考えていた。しかしこの場合、ステンレス管内で燃焼反応が進み混合気の温度が上昇すると、ステンレス管の長さ方向に温度の勾配が発生し、放電が安定しなくなる欠点がある。温度が高くなると、電界強度  $E$  とガス密度  $n$  の比である換算電界  $E/n$  が大きくなり、高温領域ではスパーク放電が発生してしまう。スパーク放電は酸化反応のエネルギー効率が悪く、また大量の  $NO_x$  を生成するため望ましくない。以上の理由により、本実験では研究の第一ステップとして、石英管を用いたバリア放

電を使用した。

本手法のターゲットの一つであるガスタービンに 10 気圧以上の高圧燃焼だが、本実験はプラズマ無炎燃焼の実証が目的であるため、実験が容易な大気圧下で行う。石英管の上部は大気に開放し、管内部は大気圧とする。空気をヒーターで 400~500 度に加熱し、希薄濃度のメタンガスと混合してから石英管内に流す。空気の 400~500 度の予熱は触媒燃焼でも行われており、本実験でもこれを踏襲する。

## (2) プラズマ無炎燃焼実験

(1)で製作したリアクタを用いて、プラズマ無炎燃焼実験を行う。放電パラメータやメタン濃度を变化させてプラズマ無炎燃焼を行い、燃焼効率(メタンの何割が燃焼したか)、燃焼温度、汚染物質 (NO<sub>x</sub>, CO, HC) 濃度等を測定する。本手法が、そもそも希薄無炎燃焼に使える見込みがあるかどうかを検証することを、第一の目的とする。

## (3) 高温下でのプラズマ基礎研究

電気炉を用いて、大気圧下で温度を室温~900 程度まで上げて放電を発生させ、高温下での放電の特性を調べる。放電は、一般に先に述べた換算電界  $E/n$  で決まる。例えば大気圧下で温度を室温(300 K)から 900 度(1200 K)に上げると、ガス密度が 1/4 になるため、電極に印加する電圧が一定であれば  $E/n$  は 4 倍になる。これは、一定温度下で印加電圧を 4 倍したのと同じ効果があり、放電は劇的に変化すると予想される。さらに、温度を上げると周囲のガス密度  $n$  のみならず、以下のような影響も考えられる。

- ・ 化学反応係数が変化する。
- ・ N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> の振動温度も増加し、これら分子の解離・電離係数が著しく増加する可能性がある。また、電子が衝突して振動エネルギーを受け取る超弾性衝突も発生する。

これらの温度効果は、 $E/n$  の変化に加えて放電の特性に影響する可能性がある。このように、放電は周囲ガスの加熱により強く影響を受けるため、実測が必要である。

## 4. 研究成果

### (1) プラズマ無炎燃焼実験

空気の予熱温度 500 として、等量比  $\phi = 0.37$  の希薄メタン - 空気混合気を 20 L/min の流量で流して実験を行った。放電領域は長さ 19 cm とした。プラズマを発生させずにこの混合気を着火すると、一時的に燃焼は発生するが、燃焼が不安定なためすぐに燃焼は止まる。一方、プラズマを発生させると、燃焼が安定に継続することが観測された。放電は 100 ns の正極性パルス を 500 Hz で印加した。排ガスに含まれる HC と CO<sub>2</sub> 濃度測定値から燃焼の有無を判断すると、印加電圧 28 kV 以

下では燃焼は発生しなかったが、30 kV にすると HC 濃度がほぼゼロになり、同時に CO<sub>2</sub> 濃度が HC 濃度初期値付近まで増加したことから、燃焼が発生したものと判断できた。しかし、このときの放電エネルギーは、燃焼で発生したエネルギーの 12% に達し、我々が目標とする 5% 以下には至らなかった。本手法の目標とする放電エネルギー比率は、触媒燃焼で発生する圧損 3~5% と同程度であり、これよりも 2~3 倍大きな値になってしまった。また、放電が強過ぎたため、放電そのもので NO<sub>x</sub> が発生し、排ガス中の NO<sub>x</sub> 濃度は 170 ppm と比較的高い値となった。

放電により混合気は加熱されるため、単に混合気が安定に燃焼する温度まで上昇した結果、燃焼が安定化した可能性がある。一方、我々が期待しているのは、混合気の温度が燃焼が安定する温度より低いにも関わらず、放電で O, OH, CH<sub>x</sub> など燃焼に必要な活性種が生成され、これが燃焼を促進する非熱的效果である。いずれが燃焼に寄与したかを調べるため、放電エネルギーがすべて温度上昇に使われたと仮定したときの温度上昇分だけ空気の加熱温度を上げ、放電なしで燃焼実験を行った。その結果、燃焼は不安定であった。これより、先に述べたプラズマによる希薄燃焼の安定化は、非熱的效果が寄与していることが確認できた。

上で述べた実験の燃焼特性を改善するため、次は希薄混合気を十分な高温で燃焼させ、さらにプラズマを重畳させてから所定の温度まで空気の加熱温度を下げて実験を行った。また、放電長も 19 cm から 5 cm まで小さくした。様々なパラメータの最適化を行った結果、空気予熱温度 500、流量 10 L/min、電圧 15 kV、周波数 500 Hz、放電長 5 cm において、等量比 0.37 の希薄混合気の燃焼安定化に成功した。NO<sub>x</sub> 濃度(=NO + NO<sub>2</sub>)は 26 ppm であり、目標とする触媒燃焼で達成されている 10 ppm 以下には届かなかったものの、第一ステップとしては十分な値が得られた。このときの放電エネルギーは燃焼で発生したエネルギーの 3.7% であり、触媒燃焼と遜色ない値であった。NO<sub>x</sub> の他に、HC と CO 濃度も重要である。HC は測定器の測定誤差が 400 ppm と非常に大きかったため、濃度が 400 ppm あたりまで減少したことは確認したものの、これが目標とする 10 ppm 以下まで行っていたかどうかは確認できなかった。また、CO 濃度については測定器の故障のため、測定することができなかった。

以上まとめると、本研究で目的とした「本手法が低 NO<sub>x</sub> 希薄燃焼の安定化に使えるか」という検証に対しては、使える可能性があるという結果が得られた。一方で、本研究は検証実験の段階であり、今後は実験の精度向上、リアクタの改良、実験パラメータの最適化など、多くの課題が残された。例えば本実験では用いた石英管は管径が 25 mm と細いため、管壁によるガスの冷却が著しいと予想され

る。これを防ぐために石英管の断熱処理をさらに強化し、管壁のいくつかの点の温度を熱電対で測定して冷却の程度を確認する必要がある。これを行い、管壁による冷却を低減すれば、今よりも良好な結果が得られる可能性がある。

本実験では、重要なパラメータである混合気の温度を測定できなかった。熱電対で温度計測を試みたが、放電領域に熱電対を近づけると放電が熱電対にとんだり、あるいは放電のノイズで測定できないなどの理由で、測定できなかったためである。光ファイバを用いた非導体温度計で温度を測定できる可能性があり、今後の課題である。

## (2) 高温下での放電観測

本実験で用いたバリア放電は、ストリーマ放電が基本となっている。そこで、電気炉で空気を最大 900 まで加熱したときのストリーマ放電の進展の様子を観測した。電極形状は計測が容易な針 - 平板型とし、ギャップ長は 13 mm とした。放電の進展の様子を 2 ns ゲート付きの ICCD カメラで観測し、放電電流を電流プローブで計測した。

温度一定で圧力を変化させたとき、ストリーマは「相似則」に良く従うことが知られている。相似則は、ストリーマのいくつかのパラメータが換算電界  $E/n$  で決まることを示しており、例えば電圧一定で圧力を  $1/2$  倍したときと、圧力一定で電圧を 2 倍にしたときではパラメータが等しくなる、というものである。本実験では、圧力ではなく温度を上げて密度  $n$  を変化させたときに、この相似則が成立するかどうかを調べた。 $E/n$  は電圧  $V$  と温度  $T$  の積  $VT$  に比例するため、具体的には各パラメータが  $T$  によらず  $VT$  積で決まるかどうかを調べた。その結果、ストリーマの太さ、放電電流を積分した移動電荷量、放電エネルギー  $\epsilon$  と  $T$  の積  $\epsilon T$ 、および活性種の生成に重要な二次ストリーマ進展長が、 $VT$  積で決まることが分かった。また電流パルスのピーク値と減衰速度は、 $V$  によらずともに  $1/T$  に比例した。ストリーマの進展速度は  $VT$  積では決まらなかった。また、活性種生成の指標として  $N_2(C)$  の発光量を測定した結果、これは  $VT$  積ではなく、放電エネルギー  $\epsilon$  で決まることが分かった。各パラメータについて温度効果らしきものも観測されたが、効果が小さく温度効果かどうか断定することはできなかった。

以上の結果は、すでに十分な研究がなされている室温でのストリーマの性質から、高温下で発生するストリーマの性質を予想するのに役立てることができる。非熱平衡プラズマによる支援燃焼を行う上で、重要な知見である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

A. Komuro and R. Ono, Simulated streak pictures for the production of chemical species in an atmospheric pressure streamer discharge, IEEE Transactions on Plasma Science, 査読有, Vol. 42, No. 10, 2014, pp. 2406-2407

DOI:10.1088/0022-3727/48/27/275201

Y. Teramoto and R. Ono, Measurement of vibrationally excited  $N_2(v)$  in an atmospheric-pressure air pulsed corona discharge using coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS), Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 116, No. 7, 2014, 073302

DOI: 10.1063/1.4893474

[学会発表](計 10 件)

釜倉 拓, 小野 亮, 高温下における大気圧ストリーマ放電の計測, 2016 年度静電気学会春期講演会, 3/7, 東京大学(東京都文京区), pp. 91-94 (2016)

池田 智彦, 小倉 一晃, 寺本 慶之, 小野 亮, 低  $NO_x$  化に向けたプラズマ支援燃焼の研究, 2016 年度静電気学会春期講演会, 3/7, 東京大学(東京都文京区), pp. 101-104 (2016)

池田 智彦, 小倉 一晃, 寺本 慶之, 小野 亮, 低エミッションを目指したプラズマ支援燃焼の研究, 第 39 回静電気学会全国大会, 9/24 ~ 25, 首都大学東京(東京都八王子市), pp. 181-184 (2015)

齊藤 大揮, 花川 亘, 小室 淳史, 小野 亮, 負極性ストリーマ放電のシミュレーションおよび実験計測との比較, 2015 年度静電気学会春期講演会, 3/5, 東京大学(東京都文京区), pp. 53-58 (2015)

石橋 祐太, 寺本 慶之, 小野 亮, 2 次元 LIF を用いた連続パルス放電中 OH ラジカルの挙動観測, 2015 年度静電気学会春期講演会, 3/5, 東京大学(東京都文京区), pp. 63-66 (2015)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小野 亮 (ONO, Ryo)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号: 9 0 3 2 3 4 4 3