

2001年 2月 22日

環境生命工学専攻	学籍番号	933309
申請者氏名	奥本 衛	

指導教官氏名	水野 彰
--------	------

論文要旨 (博士)

論文題目	炭化水素系燃料改質における非平衡プラズマの適用とその化学反応制御に関する研究
------	--

近年、化石燃料利用の増大に伴い、燃焼排ガス中からの汚染物質の排出や、燃料自身の枯渇が深刻な問題となっている。これらの諸問題の解決には、汚染物質の排出制限はもとより、化石燃料の直接燃焼という利用形態の改善等が必要である。化石燃料の一つであり、天然ガスの主成分であるメタンはそれ自身も優れた燃料であるが、燃料として使用するには液化、輸送、貯蔵等の問題を有している。そこで直接燃焼するよりも一旦他の形態に変換して利用することで、燃焼に伴う損失の低減や、燃料製造・貯蔵の設備の簡素化をはじめとしたエネルギー源としての用途の拡大が期待される。燃料の高効率変換の為の化学反応を誘起する手段としては熱、圧力、光等をはじめ様々なものが考えられるが、パルスストリーマ放電の様な非平衡プラズマ中では常温・常圧下においても多くの活性種が生成されることが知られており、これを利用することで熱力学的には不利な化学反応等を誘起できる可能性がある。このような観点から、本研究ではプラズマ化学反応を用いてメタンをはじめとする炭化水素系燃料を改質し、より有用な形態で抽出するための実験を行った。特にメタンからのメタノールへの変換の実現は本来メタンの酸化過程において中間生成体であるメタノールを最終的な生成物として抽出させる為、部分酸化状態での反応停止の実現が必要となってくる。そこで放電を誘起させる為の基礎パラメータである反応器形状や投入エネルギー、ガス組成などを広範囲に選択し、それら個々の影響や相互作用を実験によって明らかにし、部分酸化生成効率向上の最適条件について検討を行った。

実験結果からの検討により、投入エネルギー (SIE : Specific Input Energy) の制御が反応の進行に大きく依存することが明らかになった。加えて、原料ガスに希ガスであるアルゴンを混入する事で単位エネルギーあたりの生成量が最大で約 2.5 倍向上し、生成量は最適の条件において $0.75 \mu\text{mol/J}$ 、選択率 64% を得る事が示された。これらの基礎特性の結果を反応速度的に考察する為、SENKIN code や ELENDF code 等の反応速度計算のソフトウェアを利用して、放電場での反応系を想定した反応速度論的計算を行い、実験結果と比較した。計算結果から、メタノールのような部分酸化物の生成には 10 ns オーダーの短い時間領域におけるエネルギー投入が効果的であることを示された。

また、放電空間への物質挿入の影響を実験したところ、ガラス繊維シートの存在によってメタン転化量や放電電流値が向上する結果が得られた。このことによって、より低エネルギーの投入によっても同等のガス生成量が得られることが期待される。加えて、メタン改質過程においてハロゲン化合物生成による選択的な反応停止を目的として、メタンとヨウ素によるヨウ化メチル生成実験を行ったところ、ヨウ化メチルが最大で $0.6 \mu\text{mol/J}$ 程度の生成量で生成し、その時の反応選択率は 92% と非常に高い値を示した。

メタンの酸化改質以外にも、重油成分の軽質化実験に放電プラズマを適用した。高電圧を印加して生成される放電プラズマを用いることで、常温常圧下で A-重油から低級炭化水素ガス (メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ブタン) を得ることが出来た。特に、交流高電圧と平板対平板電極を組み合わせることで、エチレンが最大 80% の選択率で生成され、単位エネルギーあたりの生成量も $3.1 \mu\text{mol/J}$ であった。

22. Feb. 2001

Doctoral Program in Environment and Life Engineering.	Registration Number	933309	Graduate Adviser	Prof. Akira MIZUNO
Name	Mamoru OKUMOTO			

Abstract (Doctor's Thesis)

Title	Non-thermal Plasma Application for hydrocarbon reforming and its chemical reaction control
-------	--

A direct conversion of methane to methanol and/or formaldehyde have been considered on the important key technologies for efficient utilization of fossil fuels, because these liquid fuels are potentially suitable for fuel cells, and is easier and safer to transport.

This study examines the conversion of methane to methanol and other higher hydrocarbons using non-thermal plasma generated by pulsed discharge with special attention to the effect of the specific input energy, SIE, defined as the electrical input energy per unit mass of the material gas. A coaxial-type plasma reactor with a glass dielectric interposed between the wire and the cylinder electrodes was used. A sharp-rising square wave pulsed voltage was used with a rising time of 50 ns and peak voltage of about 20 kV. Methane, Oxygen and Argon were mixed and fed to the reactor.

The experimental results indicated that ethylene (C₂H₄), ethane (C₂H₆), methanol (CH₃OH), formaldehyde (HCHO), hydrogen (H₂), carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂) were the major products of the plasma chemical reactions. Effect of the parameters such as reactor geometry, input energy, and gas contents were studied experimentally. The production rate per energy and the selectivity of products (ratio of number of molecules converted from methane to products) were greatly dependent on these parameters. Particularly, it was found that the methanol and formaldehyde production have an optimum specific input power. The highest methanol and formaldehyde production ability and selectivity were achieved for a methane and oxygen ratio of 85/15, partial pressure of Argon of 50 kPa and input energy of 360J/L. This maximum production ability, of about 0.75 μmol/J, and selectivity of 64 % were obtained at the optimum conditions.

Furthermore, the property of chemical reaction was examined with kinetic models utilizing the software packages of ELENDF and SENKIN. We arranged these simulations in order to examine the optimized conditions for getting the highest production of partial oxidation products such as CH₃OH, HCHO.