

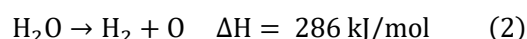
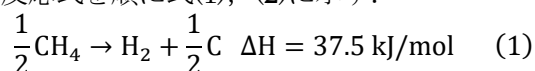
イグニッションコイルの放電を用いたメタン分解と水素生成

日大生産工(院) ○黒川 紀哉
日大生産 高橋 栄一

1. まえがき

昨今の地球温暖化問題を背景として、水素社会の実現が求められている。水素はその生成方法ごとに色によって呼び分けられている。グレー水素は化石燃料と水蒸気を反応させ生成した水素であり、世界の年間生産量の90%を占めている。安価に大量の水素を生成できるが、二酸化炭素の放出を伴う。そこでグリーン水素と呼ばれる、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水の電気分解により得られた水素が二酸化炭素の排出が無いため注目されている。しかし、古くから用いられているアルカリ水電解法は装置の耐久性やエネルギー効率が低く高コストである課題があり、それに代わる水電解法も研究開発が進められている。

一方、近年化石燃料を水素と固体炭素に分解して生成するターコイズ水素が注目されている。ターコイズ水素はグリーン水素と同様にその生成において二酸化炭素の放出が無いが、加えて副生成物である固体炭素は貯留が容易でかつ、有用品として利用できる利点もある。以下に、ターコイズ水素およびグリーン水素の化学反応式を順に式(1)、(2)に示す。



反応式から分かるようにターコイズ水素1分子あたりに必要な生成エンタルピーは、グリーン水素の約1/8で済むことから、より低コストな水素生成技術になる可能性をもつ。

ターコイズ水素はすでに米国でアーク放電による熱プラズマを用いた実証プラントの建設も進められているが、設備が大型であり将来の再生可能エネルギーを利用した水素生成を想定すると、変動の大きな電力に対応した起動停止特性に優れ、かつコンパクトな装置の開発が不可欠である。

そのために、小型な、プラズマによるメタンの分解の可能性に着目した。それらプラズマによるメタンの分解研究技術に関してこれまで

多くの研究が報告されている。例えばKadoらはスパーク放電を用いてメタンを直接分解し、高い変換効率とアセチレン選択率を報告している¹⁾。Zhangらは窒素ガスで希釈されたメタン中で、回転グライディングアーク放電を用いてメタン変換率90%と水素選択率80%を報告している²⁾。一方、Rajaらは純メタン中で平板対針電極間にスワール気流を生成し、アーク放電を用いて高い水素選択率を実現した³⁾。この様に、スパーク放電はプラズマのエネルギー効率が高く、熱的な寄与の大きいアーク放電は水素の選択率が高い。

そこで、本研究では熱的な放電とスパーク放電を同時に生成することが可能なイグニッションコイルによる放電のメタン分解、および水素生成について報告する。具体的には、純メタン中で形成されたスパーク放電によって生成されたガスをガスクロマトグラフィー (GC) で分析して得られた組成、メタンの変換率、また放電の分光分析結果について報告する。

2. 実験方法および装置

実験装置の概要図をFig.1に示す。メタンガスを図中央部の対向電極を有する放電リアクターに流入させ、流出したガスをGCで計測す

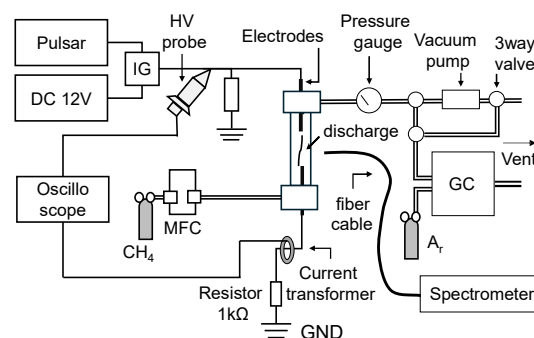


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus. IG : ignition coil, MFC : mass flow controller, GC : gas chromatography

Methane decomposition by discharge of Ignition coil

Kazuya KUROKAWA, Eiichi TAKAHASHI

るとともに、放電の発光を光ファイバーで転送し分光器で分析した。

放電に必要な高電圧は図中IGで示したイグニッションコイルで生成している。放電の電流、電圧波形はそれぞれ高電圧プローブと電流トランスを用いてオシロスコープで計測、保存した。

放電リアクターは管外径10mm、内径8mmの石英ガラス管を用い、対向する電極にはステンレス棒を8mm間隔で設置して用いた。

放電によって生成されたガスはTCD検出器を搭載したガスクロマトグラフィー(GC)を用いて分析した。

実験では、リアクター内を真空排気後、メタンを大気圧に充填し、マスフローコントローラーを用いてメタンガスを流量：20mL/minで導入した。十分なガス置換後に放電を開始し、水素生成量が定常になる5分後にGCへのガス導入等の各種計測を行った。また、全ての実験は大気圧下、実験室温度で実施した。

イグニッションコイル(IG)は、自動車エンジンの点火に用いられる高電圧発生部品である。典型的なIGの放電波形を図2(a)に示す。コイルへの電流遮断直後に発生する容量成分(C成分)と呼ばれる高電圧放電は図中0.6ms付近にある急峻な立ち上がりで、一方、コイルの誘導電

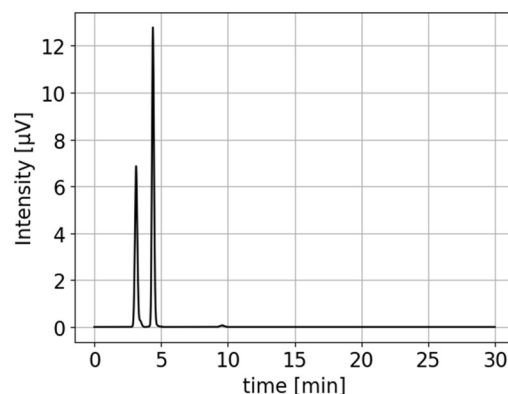


Fig.3 Typical gas chromatograph of methane decomposition using ignition coil discharge.

流による誘導成分(L成分)はその後ろに1.2ms付近まで続く放電である。この2成分の放電を併せ持つことがIGの特徴である。C成分に関して拡大した放電波形を図2(b)に示す。図からわかるように1 A近い大電流が1 μ s以下という短時間で流れている。一方、L成分は図2(a)に示す通り、放電電圧は約2 kV、放電時間は約0.7msの放電で、C成分と比べると長時間の放電である。これらから、短パルスであるC成分が形成するプラズマは、電子温度がイオン温度よりも極めて高いために、非熱平衡性が高く、逆にL成分ではプラズマの熱的な効果としてイオン温度の上昇が期待される。

3. 実験結果及び考察

3.1 生成ガスのGC分析

放電で生成されたガスを、GCを用いて分析して得られたクロマトグラムの例を図3に示す。放電周波数は30Hz、放電ギャップ長は8mmである。横軸リテンションタイム3min付近のピークが水素であり、4min付近のピークがメタン、9min付近のピークがアセチレンである。120分までの範囲において、そのほかのエタンエチレン等C2、およびプロパン等のC3炭化水素は確認されなかった。この様にメタンガス中でIGによる放電を形成することで水素が生成されることが分かった。また、各成分の濃度については既知の濃度のガスを用いて検量線を作成し、この図の実験条件のとき、生成ガス中の水素濃度は30.45%、アセチレンの濃度は0.05%であった。

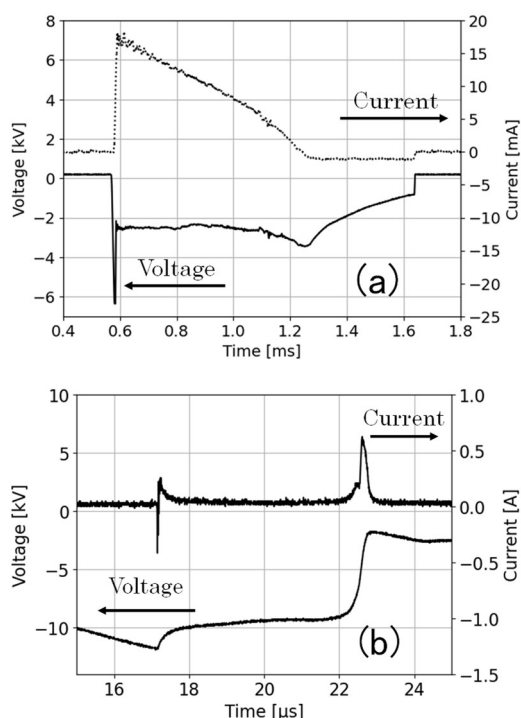


Fig.2 Typical discharge current and voltage waveforms. (a) entire waveforms (b) enlarge of the C-component.

3.2 メタン変換率

本研究ではメタン変換率(x)を式(3)で定義する.

$$\text{methane conversion (x)} = \frac{\text{moles of methane consumed}}{\text{moles of methane introduced}} \times 100 [\%] \quad (3)$$

式(3)を用いて計算を行い,放電周波数 30Hz のときに最大 13.2%を得た. これは Kado らや Zhang らの結果であるメタン変換率 90%と比較して低い数字であるが,用いた放電やガスの条件が本実験と近い Raja らのメタン変換率は 19.8%と報告されており,近い変換率となった. 変換率はリアクターに流入するガスとプラズマとの相互作用に強く影響を受けるため,現状のリアクター配置では相互作用しないで流出するメタンも避けられず,変換率が低くなったと考えられる.

3.3 放電の分光分析

放電の典型的な発光スペクトルを図 4 に示す. 分光器に取り付けられた ICCD カメラのゲート時間を調整することによって図中上の L 成分, および下の C 成分の放電時間帯の発光スペクトルを取得した. また図中に同定された H- α 発光, C₂ ラジカルの発光である Swan-band および CH の発光線を示す. Swan-band と H- α はともに C 成分と L 成分のどちらにも発光が確認された. 一方, CH ラジカルと連続スペクトルは L 成分にのみ確認された. CH ラジカルはメタンが高温状態で逐次分解される過程での生成が考えられること, および連続スペクトルは熱放射の可能性があるため,これは L 成分のミリ秒程度の長い放電が,放電場の加熱に寄与したためであると考えられる.

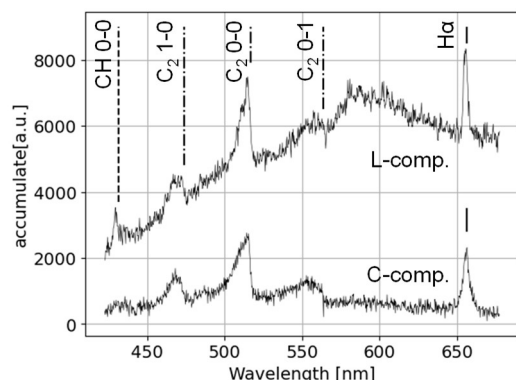


Fig.4 Spectra of capacitive and inductive discharge

4. まとめ

本実験において, IG の放電を用いたメタンの分解ならびに水素の生成を試みた. その結果水素の生成を確認することができた. 放電周波数が 30Hz のとき生成ガス中の水素濃度は 30%程度であり,メタンの変換率は 13.2%と見積もられた. C₂,C₃ 炭化水素の生成が殆ど確認されなかったことから,水素の選択率は高いと考えられる.

放電スペクトルからも水素の生成が確認され, C₂ の Swanband も確認された. 一方, L 成分の放電時にのみ連続スペクトルと CH のスペクトルが確認されたが,これは L 成分ではガス温度の高いプラズマが生成されていることによる可能性がある.

参考文献

- 1) Kado, Shigeru, et al. "Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion." *Catalysis Today* 89.1-2 (2004): 47-55.
- 2) Gao, Yuan, et al. "Highly efficient conversion of methane using microsecond and nanosecond pulsed spark discharges." *Applied energy* 226 (2018): 534-545.
- 3) Raja, R. Bharathi, Ramanujam Sarathi, and Ravikrishnan Vinu. "Selective production of hydrogen and solid carbon via methane pyrolysis using a swirl-induced point-plane non-thermal plasma reactor." *Energy & Fuels* 36.2 (2022): 826-836.