

非平衡プラズマによる直接物質変換

Direct Conversion Process Using Non-Thermal Plasma

水 野 彰*

Akira Mizuno

1. はじめに

近年、化石燃料利用の増大に伴い、燃焼排ガス中の二酸化炭素などによる温暖化や酸性雨などの大気汚染が世界的に深刻な問題となっている。これら諸問題の解決には、汚染物質の排出削減が必要であり、現在種々の技術開発が行われている。しかしながら化石燃料の備蓄量を考慮すると、より汚染物質の排出が少ない高効率エネルギー利用システムの開発が必須である。

現在、化石燃料(炭化水素系燃料)はその殆どが燃焼によって利用されているが、直接燃焼によらず水素に改質することにより、燃焼に伴うエクセルギー損失を低減できる可能性がある。特にメタノールは低質な熱源(200℃程度)を吸熱反応源として利用できることから、エクセルギーの再生産も可能となる^{1, 2)}。加えてメタノールは液体であるため、貯蔵や輸送が容易となることも利点であり、燃料電池の燃料として利用することで、エネルギー効率の向上が期待されている物質である。このため、メタンからメタノールへの直接合成が可能となれば、エネルギー高度有効利用システムの構築に大きく寄与できると期待される。

このようなエネルギー有効利用の観点に基づき、平成6年度から4年間、文部省科学研究重点領域研究「エクセルギー再生産の学理」において、低温非平衡プラズマ化学反応を用いたメタンからのメタノール直接合成の研究が取り上げられた。これは炭化水素系燃料の新しい合成法となりうる可能性を有しており、反応メカニズムの解析や触媒とプラズマの併用による反応の効率化などの研究が行われた。本稿ではその研究成果を中心に紹介する。

2. 放電プラズマによる化学反応

化学反応を誘起する手段としては熱励起や光励起など様々なものが存在するが、放電により生成されるプラズマもその一つである。特にガス温度と電子温度が平衡にない非平衡プラズマでは、室温のガス中で電子温度を10,000K以上にできることから、電子の獲得エネルギーを効率良く反応基質に移動させることが出来れば、通常の熱反応では不可能な反応も実現出来る可能性を有している。

1 kPa程度の低気圧下では直流グロー放電やマイクロ波などの高周波放電を用いることで、広い範囲にプラズマを形成することができ、反応場の体積を大きくとることが可能となる。しかしながら、燃料合成を目的とする場合、大気圧程度以上のガス密度で反応を行うことが望ましく、このことからパルスストリーマ放電や無声放電を用いる必要がある³⁾。このような放電プラズマ中では、電子の平均エネルギーは1～10 eV程度であり、通常の化学反応では一般に反応性が低いと考えられている窒素、二酸化炭素、水、メタンなどの分解や、水とメタンや二酸化炭素と水素からのメタノール合成なども可能である⁴⁻⁷⁾。

非平衡プラズマ化学反応は最近ディーゼルエンジン等の排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)や硫酸酸化物(SO_x)等の除去^{8, 9)}を始めVOCs(揮発性有機化合物)の除去^{10, 11)}等に適用され、効果的な結果が示されている。特にプラズマと触媒との組み合わせでこれらのガス状汚染物質除去のエネルギー効率が向上することや、酸素濃度の高い雰囲気においても一酸化窒素などの還元が起ること^{3, 12, 13)}が報告されており、ガス反応だけでなく表面反応との相乗効果が学問的にも興味深い。

* 豊橋技術科学大学工学部エコロジー工学系教授

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

3. プラズマ化学反応によるメタノール直接合成

3.1 メタン/水からのメタノール直接合成

メタン/水原料からメタノールを直接合成させる場合、式-(1)のような反応が必要となる。



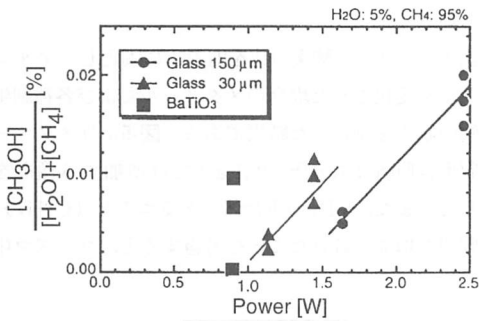
この反応は吸熱反応であるため、投入したエネルギーを生成物の化学エネルギーとして蓄積できるという利点を有するものの、熱力学的には反応の進行が非常に困難であり、触媒の熱励起では実現が不可能である。しかしながらプラズマ化学反応の使用によってこの反応が進行する可能性があり、数少ないものの、これまでにいくつかの研究グループからの報告例がある¹⁴⁾。

土方らは大気圧条件下で沿面放電を利用したメタン/水からのメタノール生成実験を行った¹⁵⁾。誘電体を挟んでストリップ状の放電電極と平板の接地電極を設置し、交番電界を印加することで誘電体表面に沿面放電が発生する。この方式は、メタノール生成において、メチルラジカルなど励起された粒子の過剰なエネルギーを吸収する第三体が必要との考えから選択された。誘

電体材料としてガラス薄板 (30 μmおよび150 μm厚) と強誘電体であるチタン酸バリウム板 (150 μm厚) を用い、放電エネルギーを変化させた。その結果、図-1に示すように、ガラスのほうがメタノールの選択率が高く、かつ板厚が大きいほうが選択率が高まること、チタン酸バリウムを誘電体に用いた場合、メタノール以外の生成物、特にエチレン、エタン、プロピレン、プロパンの割合が増加すること、などの興味深い結果が示された。また、水分圧を変化させた実験から、メタンの分解反応にOHまたはHラジカルが強く関与していることが示唆されている。

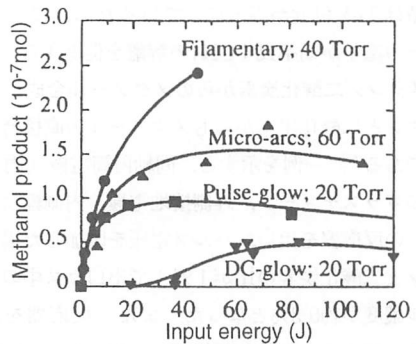
岡崎らは5 kPa付近の圧力で、平行平板電極を用い、幅約150nsの極短パルス放電プラズマでのメタノール合成を実験的に調べ、グロー放電とエネルギーの集中したアーク放電の中間的な状態と考えられるFilamentary放電の条件で、メタン/水系としては、メタノール収率が0.52%、選択率が約10%と大きく向上することを見出した¹⁶⁾。図-2に放電形態とメタノール生成量との関係を示す。

また図-3に示すように、極細ガラス管を介した同軸円筒型電極を用い、極短パルス放電を用いて大気圧フ



(メタン/水系, 大気圧, 室温下)

図-1 沿面放電プラズマによるメタノール生成における誘電体の影響



(メタン/水系, 大気圧, 室温下)

図-2 放電形態によるメタノール生成効率

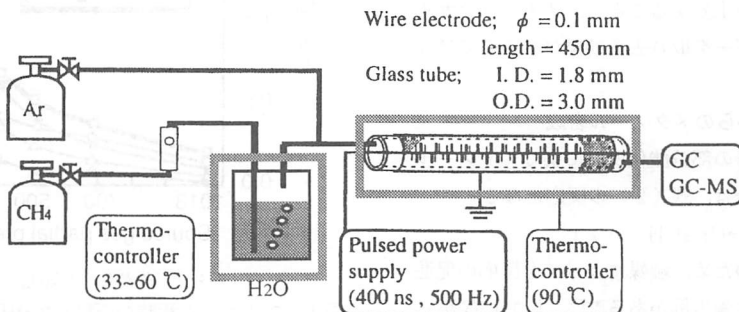


図-3 大気圧連続フロー型反応装置

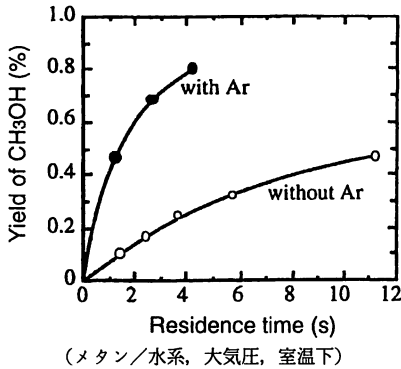


図-4 ガス滞留時間に対するメタノール収率

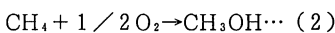
ロー式でメタン/水から収率0.5%でメタノールが連続的に生成できることを実験的に示し、水蒸気濃度14%までの実験が行われた。このとき、図-4に示すように、Ar希釈により収率、選択率ともに上昇することも確認された¹⁷⁾。この理由として、以下のようなことが考えられる。(1) ガラス細管の壁面でCH₃ラジカルとOHラジカルが結合した後の反応熱を効果的に取り去る働きがある。(2) 準安定励起状態のArが衝突することでCH₄を解離する。(3) CH₄の振動励起断面積の立ち上がりが2 eV弱であり、Arの運動量交換断面積は2 eV付近が谷となっているため、このエネルギーの電子が効率良くCH₄の解離を促進する。

3.2 メタン/二酸化炭素からのメタノール合成

メタンと二酸化炭素からもメタノールの直接合成が可能である¹⁸⁾。一例を示すと、同軸円筒電極(内径22 mmのガラスチューブ、外側接地電極、内側線状の放電極)の反応器を用い、パルス電圧を印加した場合、メタンと二酸化炭素の比が1対1で出口ガス中のメタノール濃度が約0.3%となった。また、反応器を液体窒素で冷却すると内壁が固体の二酸化炭素で覆われる。この条件で放電させるとメタノール生成量が向上し、室温での生成量の約3倍であった。これは冷却により二酸化炭素の密度が上昇することと、メチルラジカルから過剰なエネルギーを取り去る効果があるのではないかと推察される。

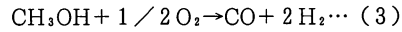
3.3 メタン/酸素からのメタノール合成

メタン/酸素からの部分酸化反応によりメタノールを直接合成する場合は、式-(2)の反応となる。



これは発熱反応のため、触媒によっても反応の促進が可能であり、既に報告例がある¹⁹⁻²⁰⁾。しかしながらエネルギーの投入により進行するメタンの酸化反応に

於いてはメタノールは中間性生体であり、生成したメタノールを速やかに反応場から分離しなければ、メタノールの再酸化反応(式-(3))や、メタンの完全酸化反応(式-(4))が進行してしまう。

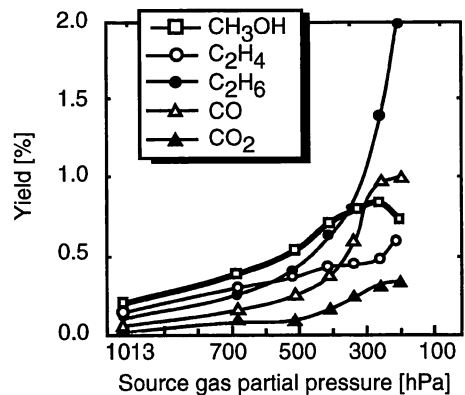


しかし、パルス幅の極めて短い非平衡パルス放電プラズマによる化学反応は、部分酸化までで反応の進行を止められる可能性を有しており、メタノールの直接合成に有効な手法であるものと考えられる。

メタン/酸素原料からのメタノール直接合成については、岡崎らが低気圧下や大気圧下での実験を行っており、メタンの完全酸化を抑えメタノールの直接合成に成功している¹⁹⁾。筆者らは大気圧下でのメタノール直接合成に関し、同軸円筒型プラズマ反応器を使用し、立ち上がり時間約15 nsのパルス高電圧を印加して、触媒との併用の効果、希ガス希釈の効果を中心に実験的検討を行っている²¹⁾。

反応器はステンレス製のワイヤーの内側高電圧電極と誘電体(ガラス管)の外側に巻き付けられたアルミテープの接地電極から構成されている。この反応器にパルス電圧を印加させ、大気圧下でコロナ放電を実現している。

図-5はメタンと酸素の比を24対1に固定し、アルゴン分圧を変化させた場合のメタノールおよび各種副生成物の収率を測定した結果である。図-5よりメタノール収率は原料ガス分圧250 hPaまでは増加する傾向を示した。また、CH₃の重合体であるエタン(C₂H₆)の収率も増加し続けたことを考慮すると、プラズマ中



(メタン/酸素系, 大気圧, 室温下)

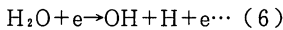
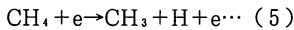
図-5 アルゴン希釈時の原料ガス分圧に対するメタノールおよび各種生成物収率

の電子数がアルゴン希釈により増加するためにメタンの電子衝突解離による CH_3 の生成も増加するが、原料となる酸素の分圧が減少するために、メタノール生成量は頭打ちとなったものと推察される。

また、メタン/酸素系でのメタノール直接合成では部分酸化反応促進に効果を有する $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 触媒を放電空間中に挿入することで、 100°C 程度の低温下でもメタノール収率が向上する結果が示されている²²⁾。

3.4 メタノール合成の反応素過程解析

ここでは土方らが行った反応速度論的な解析について述べる²³⁾。放電プラズマ中での化学反応は、電界によって加速された高エネルギー電子の衝突によって活性種が生成され反応が進行するものと考えられる。そこで、電子衝突による CH_4 の CH_3 への解離反応と H_2O の OH への解離反応のみを考慮して、反応過程の理論計算を行った。



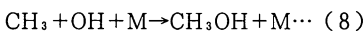
また、解離反応速度定数は

$$k_{\text{CH}_4} = k_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^7 [\text{s}^{-1}] \cdots (7)$$

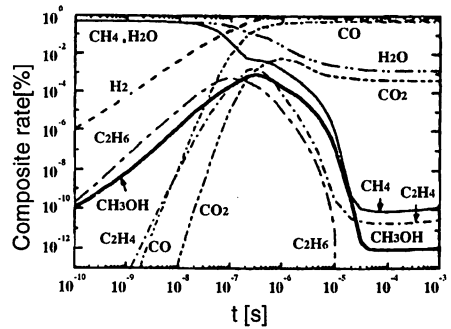
によって与え、この速度定数と反応ガス温度 T をパラメータとして数値計算を行っている。この解析では初期のメタン：水の組成を1：1とし、32種類の化学種を考慮し、燃焼反応で用いられる104個の素反応式を基に、各成分の生成濃度の時間変化を求めている。

反応ガス温度 T を $3,000\text{K}$ とし、最終的な平衡状態まで計算した結果を図-6に示す。メタン、水が時間とともに解離反応で減少するのに対して、メタノールは生成反応により増加していき、 $t=0.3\ \mu\text{s}$ で最大値に達した後、分解反応により減少していく。このために、ほぼ最終平衡状態の $t=1\ \text{ms}$ ではメタノールは殆ど存在せず、生成物は主に CO 、 H_2 となる。

この解析結果を基にしてメタノール生成経路を検討すると、電子衝突で生じた活性種である CH_3 ラジカルと OH ラジカルからメタノールが下記の反応式によって直接生成されると考えられる。



M は素反応における第3体を示しており、ここではラジカル種を除く化学種としている。このように、 CH_3 、 OH ラジカルの直接反応によってメタノールが合成されるが、このメタノール生成量は平衡濃度より十分大きいので、その後の熱化学反応により CO 、 H_2 に分解される。このことから、メタノールを効果的に合成し、取り出すためには反応の中間段階で活性種の



(メタン/水系, $T=3000\text{K}$)

図-6 メタノール合成反応の速度論的計算結果

供給を止め、反応をクエンチされる必要があると結論している。反応をクエンチさせる方法として、反応ガス温度 T を減少させることが考えられる。そこで反応ガス温度を 1300K に減少させたところ、他の熱化学反応が生じにくい為、メタノール濃度は図-6に比べて約10倍大きいという結果が得られた。同じ反応時間で比較すると、他の重合物の濃度も高く維持されており、 CO も約1/3程度の抑えられていることから、ガス温度の低下によってメタノールなどの重合物の再酸化が抑制されていることがわかる。

また、京都大学の金村らがプラズマ化学反応中での素過程を明らかにするためにQMSを用いて重水(D_2O)とメタンから放電空間中での活性種のその場分析を試みている²⁴⁾。メタン/水、メタン/重水、 CD_4 /水を原料とした放電空間中で生成される活性種を分析したところ、メタン/水プラズマ中における反応中間体として CH_3 ラジカルが存在することが結論され、メタノールの生成には CH_3 ラジカルと OH ラジカルの反応が重要であることが実験的に明らかにされている。

4. まとめ

非平衡放電プラズマを用いることでメタンの部分酸化、および熱力学的には実現が困難なメタン/水からのメタノール直接合成が可能となり、またその反応メカニズムの理解も深まった。触媒と非平衡プラズマとの併用によりメタノール収率の更なる向上が可能である結果も得られており、非平衡プラズマによる物質の直接変換は燃料合成法の有力な選択肢の一つとなり得るものと期待できる。

謝辞

本稿を作成するにあたり、東工大の故土方教授、岡

崎教授, 静岡大学の上野教授, 京都大学の金村助教授, 東北大学の八木教授, 阿尻助教授, 宮城高専の秋山教授, 大分大学の石原助教授の有益な議論に感謝いたします。

引用文献

- 1) K. Hijikata, IEA Int. Conf. Technology Responses to Global Environmental Challenges, (1991), 359-370
- 2) K. Hijikata, Principle of Exergy Reproduction, Abstracts of Project Research No.256, Supported by ; the Grant-in-Aid of Priority Areas, Ministry of Education, (1995)
- 3) A. Mizuno, A. Chakrabarti and K. Okazaki, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, N ATO ASIseries, Vol.34, Part B (1992), 167-185
- 4) K. Okazaki, et al, Thermal Science & Engineering, Vol. 1, No. 4 (1993)
- 5) K. Okazaki, S. Nishimura, A. Mizuno and K. Hijikata, 29th Symposium on Heat Transfer, (1992)
- 6) T. Inui and T. Takeguchi, Catalysis Today, Vol.10 (1991), 95-106
- 7) B. Eliasson, F. G. Simon and W. Egli, Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI series, Vol.34, Part B (1992), 321-337
- 8) K. Fujii, M. Sugaya, R. Tsuji, Y. Yokosawa and M. Higashi, Proc. 8th Int. Symp. Plasma chem. (1987), 840-844
- 9) A. Mizuno, J. S. Clements and R. H. Davis, IEEE Trans. on IAS, Vol.25, (1989), 62-69
- 10) T. Yamamoto, K. Ramanathan, P. A. Lawless, D. S. Ensor, J. R. Newsome, Conf. Rec. of IEEE/IAS Annual Meeting, (1989), 2175-2179
- 11) T. Oda, R. Yamashita, T. Takahashi and S. Masuda, Conf. Rec. of IEEE/IAS Annual Meeting, (1994), 1563-1569
- 12) A. Mizuno et al. NEDO Symposium, (1997), 1-14
- 13) J. Hoard, 1998 Pan-American workshop on Commercialization of Advanced Oxidation Technologies, (1998)
- 14) K. Okazaki, S. Nishimura, A. Mizuno, and K. Hijikata, 29th Symposium on Heat Transfer, (1996)
- 15) 吉高恵美, 井上剛良, 第35回伝熱シンポジウム講演論文集Vol. 2 (1998), 631
- 16) 山田展英, 小川邦康, 岡崎健, 第34回伝熱シンポジウム講演論文集、Vol. 4 (1997), 395
- 17) 岸田拓也, 山田展英, 小川邦康, 岡崎健, 第35回伝熱シンポジウム講演論文集、Vol. 2 (1998), 633
- 18) A. Mizuno, et al. Comb. Sci. and Tech., Vol.133 (1998), 49-63
- 19) M. Ohmae, A. Ueno, Chemical Letter, No.158 (1996), 477
- 20) Sergei Pak et al, J. of CATALYSTS, No.165 (1997), 73-79
- 21) M. Okumoto, Z. Su, S. Katsura, and A. Mizuno Conf. Rec. of IEEE/IAS Annual Meeting (1997), 2027-2031
- 22) M. Okumoto, B. Rajanikanth, S. Katsura and A. Mizuno, Transaction of IEEE/IAS(1998), in print
- 23) 土方ら, 日本機会学会論文集 (B編), Vol.63 (1997), 613
- 24) 金村ら, 重点領域研究・エクセルギー再生産の学理1997年度報告書(1997), 22-27

募集

第3回「トヨタ先端科学技術研究助成プログラム」 課題募集

1. 対象

国内の大学・研究機関において「環境、エネルギー、安全」に関する分野で、独創的、先進的な萌芽段階の研究に従事している研究者および研究グループ(なお、社会・人文科学にまたがる領域も可)

2. 助成金額・件数

総額6,000万円程度(20件程度, 最高300万円)

3. 助成時期

平成11年4月

4. 募集締切

9月30日(水)なお、英文での申請も可。

■ 応募用紙請求・問合せ先

〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1

トヨタ自動車株式会社 技術管理部 研究助成プログラム事務局

TEL 0565-23-6312 FAX 0565-23-5744

E-mail yasuda @ mother.ee. toyota. co. jp.