

論文の内容の要旨

論文題目 「大気圧非平衡プラズマを用いた新しい天然ガス利用プロセス」

角 茂

豊富な埋蔵量を有する天然ガスの化学的有効利用が注目される中、その主成分であるメタンを一段で有用化合物へ転換する技術の開発が期待されている。メタンは不活性小分子の一つであり、その活性化には高温を必要とし、かつそのような高温反応場は生成物にとって不利な場合が多い。例えば、メタンからアセチレンを生成する場合、1500 K の高温を必要とするが、分解反応との競争反応であるため反応時間 1 ms 程度で 550 K まで一気に冷却する必要がある。また、アーク放電を用いて、メタンからアセチレンと水素を生成する方法が古くから報告されているが、反応温度が 5000 K 以上であるため、反応器材質の劣化、アセチレンの分解、炭素の沈積といった問題がある。

これに対し我々は、非平衡パルスプラズマを用いて、室温に近いマイルドな条件下でのメタンの活性化反応を目的とし、アセチレンの選択的合成、炭酸ガスおよび水蒸気改質反応による合成ガス製造、部分酸化反応への応用を検討した。

内径 4 mm のパイレックス製ガラス管を反応器とし、常温・常圧、無触媒条件下にて反応を行った。直径 1 mm のステンレス製電極を反応器の両端から挿入し、電極間距離が 1.5 mm になるよう固定した。生成物の定性・定量分析は、FID-および TCD-GC にて行い、痕跡量の副生成物および同位体の定性分析には GC-MS を用いた。

直流高圧電源 (MATSUSADA Precision Inc. HAR-30R10) を用いて、電極間に数 kV の負電位を印加して放電を行った。電源以外に放電特性を制御するパルスジェネレーターなどの機器は使用しなかった。放電時の電圧・電流波形をデジタルオシロスコープ (LeCroy 9314C, Bandwidth 400 MHz) により、電圧プローブ (PMK-20 kV, 1000:1)、電流プローブ (AP015, 50 MHz) を用いて測定した。実際の放電の典型的な波形を Fig. 1 に示す。Fig. 1-(a)

から明らかなように、電圧はのこぎり波のような挙動を示し、ms 単位の間隔で周期的にパルス電流が発生する。Fig. 1-(b)には一つのパルスピークを ns 単位で詳しく測定したものを示す。電圧の立ち上がり時間は 100 ns 以下で、パルス電流の時間幅が 1 μ s より短く、本実験で用いた放電が、イオンや分子の移動が起こらない非平衡プラズマの一種であることがわかる。よって、放電中高い電子温度にも関わらず、気相温度が上昇しない特徴を持つ。また、パルス電流は 40-60 A に達し、高転化率が期待できる。放電時は過電流保護回路により出力がゼロになるが、数 ms で自動復帰し、断続的に放電を行うことに成功し、非平衡パルスプラズマを用いて、室温に近い低温での反応が可能となった。

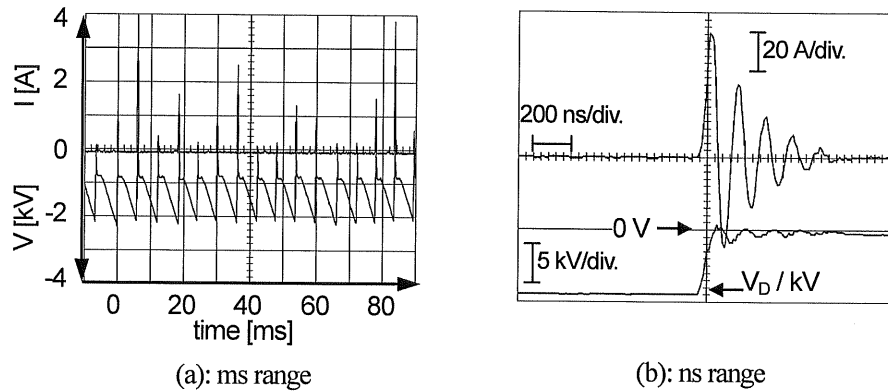


Fig. 1 Typical waveforms of voltage and current.

まず、パルス放電によるメタンの活性化が可能かどうかを検討するため、メタンのみを $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で供給し、パルス周波数を変化させた実験を行った。その際の転化率および選択率の挙動を Fig. 2 に示す。

非平衡パルス放電を用いてメタンの活性化を行うことにより、直接脱水素反応によりアセチレンが選択率 95% で生成する。パルス周波数の増加に伴いメタン転化率が増加し、周波数 333 Hz において、アセチレンのワンパス収率は 50% に達した。これは従来メタンのカップリング反応において壁と言われてきた 30% 収率を大きく上回る結果である。パルス周波数が比較的高い領域では、メタン転化率は頭打ちの傾向を示した。これは転化率が高くなることにより、気相中のメタン濃度が低くなり、メタンと電子の衝突確率が低くなるためであると考えられる。一方アセチレン選択率は転化率に関係なく、約 95% で一定しており、重合反応による C₃、C₄ 化合物の増加はなかった。この際の副生成物はエタン（選択率 1% 程度）、エチレン（選択率 3% 程度）の他、痕跡量程度の C₃H₄ および C₄H₂ であり、アセチレン由来であると考えられる。

メタンの活性化反応において、炭素析出量は物質収支に影響を及ぼさない程度であったが、少量の析出炭素による電極間短絡が問題であった。これに対し、共存ガスによる炭素析出抑制を検討するため、供給ガス中のメタン濃度を 50% で固定し、Ar、He、H₂、O₂/Ar、CO₂、Steam と混合して放電を行った。炭素析出抑制に効果があったガスは後者の 3 種類で、

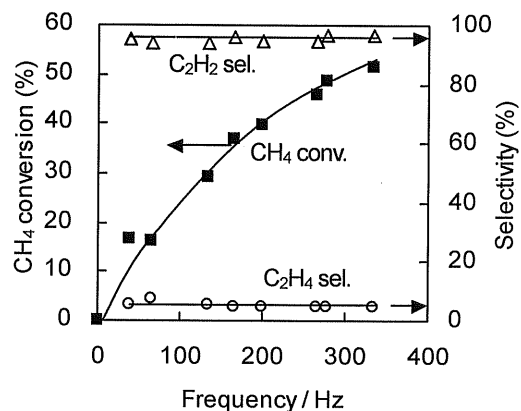


Fig. 2 Effect of pulse frequency. Reaction conditions: $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ total flow rate, CH₄ 100%, ambient temperature, 0.1 MPa, 1.5 mm gap distance.

アセチレンの他に一酸化炭素の生成を伴いながら、少なくとも3時間以上安定に放電し続けた。特に酸素は非常に効果的であり、酸素を10%混合した際のパルス周波数の影響をFig. 3に示す。

メタンのみを供給した場合の結果同様、パルス周波数の増加に伴って転化率が上昇するが、その際のC2収率とFig. 2(メタンのみを供給した場合)におけるC2収率を比較すると、周波数が200 Hz以下ではほぼ同じ曲線上にプロットできる。このことから、酸素濃度10%の条件下では、見かけ上の酸素の役割は析出炭素前駆体を一酸化炭素に転換して除去することであり、アセチレン生成の観点からは非常に有効である。

ここで特徴的であったのが選択率の挙動である。放電場に酸素が存在しているにもかかわらず、転化率が上昇しても生成物選択率は一定していた。これは、従来の熱化学反応で問題となっていた、転化率の上昇に伴う選択率の減少を非平衡パルス放電が克服できることを示す。また、二酸化炭素の生成がほとんどないことも特徴の一つである。

二酸化炭素の生成がほとんどないことから、通常の熱反応では難しい部分酸化反応への応用が期待できる。そこで、バランスガスであるArとO₂の量を変化させて、酸素分圧の依存性を検討した。酸素の影響を確実に把握するために、一定パルス周波数(45 Hz)条件下で実験を行った。その際の転化率、収率および出口ガス中の水素濃度の挙動をFig. 4に示す。

これまでの結果から転化率が照射パルス回数に大きく依存することは明らかである。しかしながら、本実験は同一照射パルス回数下で行われたにもかかわらず、酸素分圧の増加に伴い、メタン転化率がほぼ一次的に上昇した。これはワンパルスで転換されるメタン分子数の増加、つまり効率の向上につながる。このメタン転化率上昇は、活性化酸素種によるメタンからの水素引き抜きによるものであると推測される。生成したエチレン、エタンも脱水素によりアセチレンへと移行するためC2化合物中の組成はそれほど高くないが、酸素濃度の増加に伴い酸化脱水素二量化反応が進行すると考えられる。酸素濃度の増加に伴い、一酸化炭素収率は増加し、C2化合物収率は減少した。酸素濃度が30%以上になると二酸化炭素が増加してくるが、その量は比較的少なく、酸素濃度50%で一酸化炭素選択率は80%に達し、部分酸化による合成ガス製造が進行した。また、出口ガス中のH₂/CO比は供給ガス中のCH₄/O₂比にほぼ比例し、希望するH₂/CO比が簡単に得られる。

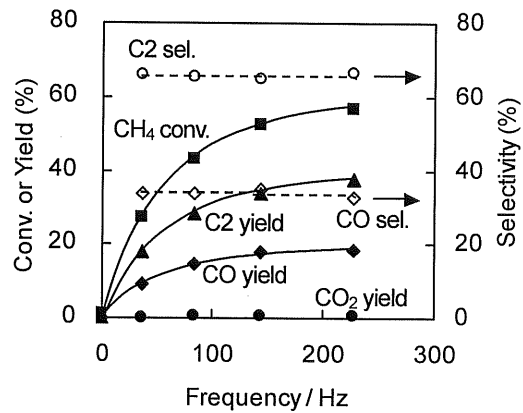


Fig. 3 Effect of pulse frequency. Reaction conditions: 10 cm³ min⁻¹ total flow rate, CH₄/O₂/Ar=5/1/4, ambient temp., 0.1 MPa, 1.5 mm gap distance.

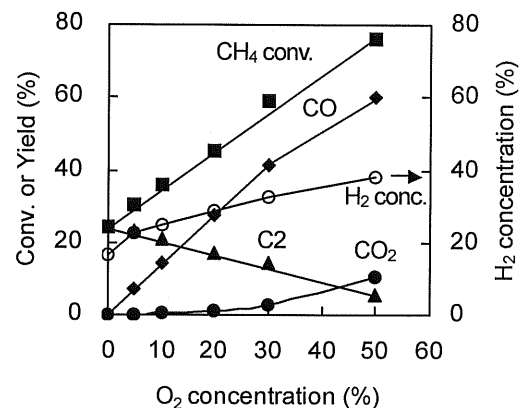


Fig. 4 Effect of oxygen concentration. Reaction conditions: 50 cm³ min⁻¹ total flow rate, 50% CH₄ concentration, balance gas of Ar, 45 Hz frequency, ambient temperature, 0.1 MPa, 10.0 mm gap distance.

アセチレンの高選択性や選択率の安定性といった、本放電反応特有の結果は、従来の熱化学反応とは異なる反応パスに起因すると考えられる。このことは、生成物選択率に逐次的な挙動がみられないこと、また、反応物をエタン、エチレン、プロパンと変化させても、全てにおいて主生成物がアセチレンであることから明らかである。ここでは特に、メタンからのアセチレン生成の反応機構を明らかにするため、同位体を用いて放電反応を行い、生成したアセチレン中の各同位体成分の組成を検討した。その結果を Table 1 に示す。照射パルス回数を制御するために、一定のパルス周期のもと、反応物の供給速度を変化させて実験を行った。

まず、電子衝突で進行するメタンの直接脱水素反応により生成する種およびアセチレンの前駆体を検討するため、 $\text{CH}_4/\text{D}_2/\text{Ar}$ を供給して実験を行った。照射パルス回数が非常に少ない条件では、アセチレン中の C_2D_2 の割合が非常に高く、メタンが電子照射により炭素まで一旦分解したと考えられる。照射パルス回数の増加に伴って C_2HD 、 C_2H_2 の割合が増加するのは、転化率の上昇によるメタンからの H フラグメントの増加によると考えられる。次に $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ を混合して行った実験結果をみると、 $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ と比べ、 $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$ が圧倒的に多く、生成したアセチレンも電子照射により分解し、炭素の入れ替えが起こったことがわかる。

Table 1 Experimental results using D_2 and $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ isotopes

Feed gas	Irradiated pulse [times]	Composition [%]		
		C_2H_2	C_2HD	C_2D_2
$\text{CH}_4/\text{D}_2/\text{Ar}$ =1/1/5 ^a	1.3	-	3.3	96.7
	2.8	26.6	42.8	30.6
	5.5	36.3	48.5	15.2
	16.6	37.3	54.2	8.6
$^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ =1/1/5 ^b	1.2	-	9.4	90.6
	2.6	-	13.2	86.8
	4.9	1.1	17.8	81.0

Reaction conditions: room temperature, 0.1 MPa, 1.5 mm gap.

^a Flow rate: 35-420 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, 500 Hz. ^b 30-140 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, 154 Hz.

これらの結果から推測できる反応パスを Fig. 5 に示す。メタンは電子照射により炭素まで一旦分解し、炭素に水素が付加した CH、もしくは炭素同士がカップリングした C_2 がアセチレンの前駆体であると考えられる。アセチレンが高選択的に生成する理由は、アセチレンが安定であるからではなく、C、CH、 C_2 、 C_2H_2 の間で、分解、結合が繰り返されるためであると考えられる。

結論として、非平衡パルス放電を用いたメタンの活性化により、アセチレンを選択率 95% で生成することに成功し、ワンパスアセチレン収率 50% という高い成績を得た。その反応機構は Fig. 5 に示すように、従来の逐次脱水素とは異なり、電子照射により生成する CH 同士のカップリング、もしくは C_2 ラジカルへの水素付加によると考えられる。

炭素析出抑制には酸素の混合が非常に効果的であり、酸素濃度 10% 程度ではアセチレン収率を低下させることなく放電反応が長時間、安定に持続した。また、酸素濃度の増加により一定パルス周波数条件下においてメタン転化率が向上し、部分酸化反応による合成ガス製造への応用が可能であることがわかった。

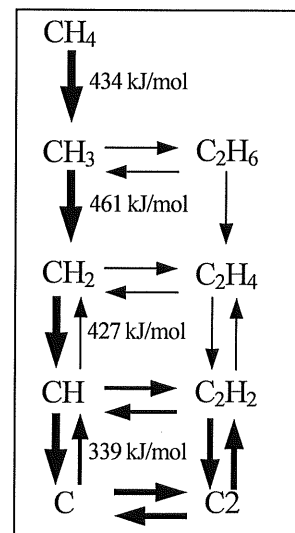


Fig. 5 Proposed reaction mechanism.