

【別紙 2】

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 角 茂

「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」

本論文は、天然ガスの主成分であるメタンの活性化反応について、従来の熱化学的手法ではなく、非平衡プラズマという新しい概念を取り入れたもので、主に常温無触媒条件下における、アセチレンの選択的合成に関してまとめたもので、全7章から構成されている。

第1章は研究の背景であり、豊富に存在する天然ガスおよびメタンハイドレードの資源としての重要性が述べられている。

第2章は緒言であり、現在工業化されている水蒸気改質反応を用いたメタンからの水素製造プロセス、および近年注目されている部分酸化反応によるメタンからの合成ガス製造について、問題点を述べ、一方で直接転換技術として研究されている酸化カップリングによるC2化合物合成、部分酸化反応によるメタノール合成において、選択性制御が困難であることが述べられている。これら問題点を克服し、メタンから一段でアセチレンを高い収率で得ることが本研究の目的である。

第3章では、反応場分離の概念を導入したメタンの活性化反応について述べられている。系全体を加熱するのではなく、高温金属フィラメントを系内に設置し、高温反応開始段と低温連鎖反応段を分離することによって、選択率を向上させることを目的とした。この結果、これまでほとんど報告のない、メタンからアセチレンの選択的合成に成功したが、転化率の上昇に伴う選択率の低下といった問題を克服することはできず、さらなる反応場分離の必要性が述べられている。

第4章では、第3章での問題点を克服するために、電子温度が高く、気相温度は室温程度の非平衡プラズマが有効であることが述べられ、大気圧下で安定なコロナ放電を用いたメタンからC2化合物合成について報告されている。コロナ放電を用いることにより、酸素共存下においても、逐次酸化を抑制し、一酸化炭素の選択率を、転化率によらず、30%程度で一定に保つことに成功したが、C2化合物が逐次脱水素反応により生成するため、特定の化合物を選択的に合成することが困難であり、また、析出炭素による電極間短絡が問題であることが述べられている。

第5章では、第4章での問題点を克服するために、パルス放電を適用した結果について報告されている。アーク放電への過渡的な現象である火花放電の特性を利用し、非平衡プラズマの条件をみだし、かつ極めて高い反応性を持つ大気圧非平衡パルスプラズマの発生に成功し、これをメタンの活性化に適用した結果、選択率95%でアセチレンの合成に成功した。転化率によらず、選択率は一定であり、アセチレン収率50%という、従来越えることができないといわれてきた収率30%を大きく上回る好成績が得られている。炭素析出抑制を目的とし、6種類のガスとの共存反応を行った結果、二酸化炭素および水蒸気共存反応では改質反応により、酸素共存反応では部分酸化反応によって、析出炭素前駆体が一酸化炭素に転換され除去され有効であることが明らかとされた。特に酸素共存では、酸素濃度10%でメタンのみを供給した場合と同程度のC2収率を維持し、極めて有効であると報告されている。また、酸素共存下においても、選択率は転化率によらず一定であり、C2収率57%という結果が得られている。反応条件を様々変化させた結果、転

化率は照射パルス回数に大きく依存し、電極間距離を長くする、もしくは 0.2 MPa 程度の圧力をかけることにより、転化率の向上が可能であることが報告されている。酸素分圧を変化させることにより、選択率は大きく変化し、 $\text{CH}_4/\text{O}_2=1$ の条件下で一酸化炭素選択率は 80%に達し、部分酸化反応による合成ガス製造へも応用できることが述べられている。

各種同位体および発光分析により、アセチレン合成パスの解明も検討され、従来提案されてきたものとは全く異なる反応経路が明らかとされた。メタンは電子照射により炭素まで解離し、その後炭素同士のカップリングにより C_2 ラジカルが生成し、その水素化によりアセチレンが生成する。また、生成したアセチレンも、再び電子衝突を受けた場合分解するが、繰り返し機構によりアセチレンへと戻り、その選択性の高さが確認された。

本放電を用いたエネルギー効率についても評価されており、その結果、従来アセチレン合成プロセスとして工業化されたアーク放電のメタン転換効率を遙かに上回ることが明らかとされた。

第 6 章では、本放電と触媒との併用技術について述べられており、常温での触媒機能の発現に成功したと報告されている。無触媒ではアセチレンの選択率が極めて高いが、 Pt/SiO_2 を充填することにより、エタンが選択率 90%以上で生成し、反応条件を操作することにより、エタン最高収率 49%に達し、また、炭酸ガス改質反応において NiMgO 固溶体触媒を充填することにより、一酸化炭素選択率が飛躍的に上昇した。

第 7 章で結論をまとめている。

論文の審議に関しては、主に以下の 2 項目に関して集中的に行われた。

- 1) アセチレン生成機構の考察
- 2) 大気圧非平衡パルスプラズマの高い反応効率について

その結果、本論文では現時点で十分な対応と検討がなされていること、また将来への展望に関しても明確な方向性を示していることが審査会で示された。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。