プラズマによる炭酸ガスの燃料種への直接変換

Plasma Direct Mass Conversion of Carbon Dioxide into Fuel-like Species

加 藤 征 三 (三 重 大)

Seizo KATO, Mie University, Kamihama-cho 1515, Tsu, Mie 514-8507

A feasible experiment and quantum calculation are performed on plasma direct mass conversion of CO₂ into fuel-like species such as CO, CH₄, CH₃OH, etc. Test mixture gases of (CO₂+H₂+Ar) and (CO₂+H₂O+Ar) are discharged into a evacuated chamber in which a plasma reaction furnace is equipped, and directly mass converted species produced by the plasma are detected by a combined time-of-flight and mass spectrometer technique. We confirm the mass conversion of the mixtures into CO, CH₄ and CH₃OH with fairly good yields. The molecular orbital method is also found to be a attractive to know the microscopic mechanism, chemical potentials,

Key Words: CO₂ circulation, Plasma reaction, Mass conversion, Molecular orbital method, Potential

1. はじめに

燃焼を伴うエネルギーシステムは CO₂ 排出に直接関与するため、そのマネジメント技術の確立が要請されている。その際、CO₂ 排出抑制技術だけでなく、炭素循環系のキーテクノロジーとなる CO₂ のリサイクル技術の進展が強く望まれている。

本研究は CO₂ の再利用技術を探る目的で、熱的には 3000℃ 以上の高温を要する化学的に安定な CO₂ をプラズマによって C まで電離分解させ、予め混入されていた H₂ や H₂O の分解化学種 (H, O, OH) によって燃料種である CH₃OH 等へ直接改質することを実験的に試みたものである。実験では CO, CH₄, CH₃OH 等の燃料化学種が検出され、本スキームが可能であることを検証した。また、分子軌道法による量子化学反応解析を行って、投入すべきエネルギーの改質プロセスに応じた適正化を図ると共に、最適プラズマ反応炉の設計資料をえている。このことより、プラズマによる CO₂ の燃料種等への直接改質は可能であることが確認できたことから、今後は省エネ化と大量処理の方策を検討していく。

2. 改質実験の概要

2.1 実験装置および方法 図1に本実験で用いた装置の概要を示す。装置本体は K-G 型分子線装置を基本としており、膨張室、照準室、分析室はそれぞれ実験時で 10⁻¹Pa, 10⁻⁴Pa, 10⁻⁵Pa のオーダに3室差動排気される。膨張室にはプラズマ反応炉が設置されている。これは熱電子放出用カソード(φ30)と加速用アノード(φ30)から成り、電子放出を促進する BaO 膜を塗付したカソード表面はヒータにより約 900℃ に加熱され、両電極間 (30mm) に安定したグロー放電を保持される。プラズマ強度は放電電圧 Vac を変化させて調製される。

試料気体は混合槽で所望のモル比に混合され貯気槽 (〜5×10³ Pa, 290K) に貯えられた後、オリフィス (φ0.15) を通して膨張室へ流出し、そこで等エントロピー膨張して超音速噴流となってプラズマ反応炉に導入される。反応炉においてプラズマ改質され、そこで生じられた反応化学種は未反応種と共に円錐状スキマ (φ2.0) によ

ってコア部が粒子線として抽出され、照準室へ導かれる。そこで反応生成種は自由分子流の超音速凍結状態を保持して、回転チョップによりモジュレートされて高真空の分析室に入射する。改質化学種の特定と改質収率は飛行時間 (TOF) 法と四重極質量分析計 (QMS) を併用した検出システムで計測される。

実験は試料混合気体のモル比 (χ_{H_2} , χ_{H_2O} , χ_{Ar}) 割合と放電電圧 Vac [V] を変化させた。Ar はプラズマ反応促進粒子としてのペニングイオン効果を期待して混合させた。測定はいずれも定常状態でを行い、反応化学種の特定と出力値は予め検定しておくと共に、TOF 値から粒子線の凍結状態を判定した。

Fig. 1 Layout of the experimental apparatus.

2.2 実験結果および考察 図2は (χ_{H_2} , χ_{H_2O}) = (1:1) に対する実験結果の一例である。(a)は放電前、(b)は放電後の QMS の出力 I_{out} をそれぞれ示す。(a)では当然ながら質量数 $m=44$ の CO₂ と 2 の H₂ に出力があるが、同一モル比でありながら出力値が異なる。これは QMS の I_{out} は粒子数流束に比例するから、両粒子速度比 (m_{CO_2}/m_{H_2})^{1/2} とイオン化飛行時間差によって修正すると両者はほぼ同一となる。(b)は試料気体をプラズマ中を通過させた場合で、 $m=44, 32, 28, 16, 12$ に対して出力がある。 $m=44, 2$ は CO₂ と H₂ であり、

放電前より出力が大きいのはQMSのionizerで試料気体中の未分解およびプラズマ中で再合成されたCO₂やH₂さらにプラズマ中でイオン状態のままに入射してくるCO₂やH₂が加わるためである。次に、 $m=28$ はCO₂から分解されたCOである。また、 $m=16$ はOまたはCH₄であるが、Oは極めて活性でQMSまで飛行することが困難であることからCH₄の可能性が高い。 $m=32$ はO₂またはCH₃OHであるが、O₂が生成される可能性が極めて小さく、また $m=16$ がCH₄であればCH₄+O→CH₃+OH→CH₃OHのプロセスによりCH₃OHである可能性が最も高いと言える。(c)は改質収率CORで、各化学種の放電前に対する放電後の出力比である。この実験ではCOR_{initial}=0.27と比較的良好な結果となっている。

Vacの影響をみると、VacはH₂→2Hの分解を促進する程度の大きさが必要で、HによりCH₄の生成を促し、CH₄+O→CH₃+OH→CH₃OHによりCH₃OHの収率を増加させることがわかった。またH₂の混合比をCO₂よりかなり増加させると、カソードからの放出電子がH₂の励起やイオン化に費やされ、CH₄やCH₃OHを生じさせる主因となるCO₂の分解への寄与率が減少することが明らかになった。さらにArを添加させた場合、CH₄やCH₃OHへの収率は増加することがわかった。これは、Arがプラズマ中で準安定状態で多く存在し、これらが他粒子と衝突してイオン化を促進するペニング効果をもたらすためと推察される。

なお、今回に実験より改質された燃料種CO、CH₄、CH₃OHの生成量から燃焼熱を改質に投入したエネルギーで除して変換効率を算定すると25%程度であった。今後さらに省エネ化に努める必要がある。

Fig. 2 Typical results obtained at Vac=200V and Iac=60mA.

3. 分子軌道法によるプロセス解析の概要

3・1 計算の概要 本分子軌道計算では、波動関数として電子相関と反応過程の電子状態の変化を記述することができるレベルのMCSCF法を、基底関数系は反応過程で変

化する電子分布を表現できる6-311Gを、それぞれ採用した。MCSCF法における活性軌道空間は基底状態のエネルギーを求める際にはすべての軌道を、励起状態のエネルギーを求める際には活性軌道を3つとし、他の軌道は凍結軌道とした。また活性軌道空間内で励起を許される電子は2個とした。活性化エネルギーは原子核間を10Åと十分に離れたときのエネルギーを反応前の安定状態でのエネルギーとして、これを0[eV]と定め、この原子配置から徐々に核間距離を縮めていき、安定状態での電子配置が変化したときを遷移状態とみなし、この時のエネルギーと安定状態でのエネルギーの差を活性化エネルギーと定義した。なお本計算はDEC Alpha Station 250/266を、非経験的分子軌道プログラムパッケージはGAMESSを用いた。

3・2 H₂とH₂Oの分解反応 基底状態のH₂とH₂Oについて核間距離を変化させたときのポテンシャルエネルギーの変化を計算した。H₂の安定構造でのH-H間距離は0.75Å、このときのエネルギーは4.28eVである。一方、H₂Oの安定構造はO-H間距離が0.96Åで、エネルギーは4.13eVである。このことより、H₂に代わりH₂Oを反応炉に投入した場合でもH₂と同等の効果は期待でき、安価で大量に使用できるH₂Oの方が有効であることがわかった。

3・3 ラジカル合成反応 プラズマ中で生ずる反応は多いが、ここではCH₃OHの改質に強く関与するH₂O+C→CH+OH反応を取り上げる。図3に示すように、この反応は中間生成体を作らずCによるHの引き抜き反応であることがわかる。この反応に要するエネルギーは2.54eVと少ないエネルギー投入でOHとCHを生成することができ、CH₃OHの生成基となる。

Fig. 3 Activation energy and geometrical configurations.

結論 略 文献 (1)加藤・他、化学工学論文集、26-2、(2000)、245. (2)Kato,S., et. al., *Energy Conversion*, in press.