大気圧下非平衡プラズマ化学反応によるメタンから メタノールの直接合成と諸因子の影響*

岡崎 健^{*1}, 野崎 智洋^{*2}, 上満 陽太郎^{*3}
安田 真一^{*4}, 土方 邦夫^{*5}

Direct Conversion of Methane to Methanol and Effect of Basic Factors in Nonequilibrium Plasma at Atmospheric Pressure

Ken OKAZAKI, Tomohiro NOZAKI, Yotaro UEMITHU,
Shin-ichi YASUDA and Kunio HIJIKATA

Direct conversion from methane to methanol is one of the key technologies for more efficient utilization of fossil fuels, because low-quality or low-temperature heat sources corresponding to 100°C can be used and regenerated in the reforming of methanol to hydrogen, whose exergy loss through the combustion process is by far the lowest among hydrocarbon fuels. In this study, direct conversion from methane to methanol has been successfully realized using a methane/oxygen gas mixture, with a newly developed nonequilibrium plasma of pulsed silent discharges under atmospheric pressure at 373 K. Major products are methanol, water, carbon monoxide, and a small amount of carbon dioxide and formaldehyde. Effects of initial oxygen concentration, residence time and strength of electric field on the methanol synthesis have been clarified. Methanol is significantly formed only when the applied electric field is raised above that for electrical breakdown of oxygen gas, about 21.3 kV/cm, and the high selectivity of 32% for methanol formation has been attained at low initial oxygen concentrations of about 5%. Furthermore, we have also confirmed the possibility of methanol formation using a methane/water-vapor mixture, by the same method. The time-dependent changes of emission intensity for CH radicals have shown that streamer-type discharges are essential for the effective formation of radical species and thus methanol formation.

Key Words: Energy Conversion, Chemical Reaction, Nonequilibrium, Plasma, Exergy, Methanol, Silent Discharge, Material Conversion

1. 結 言

現在のエネルギー源としての炭化水素系燃料は、ほとんどの場合、燃焼により燃料の化学エネルギーを熱エネルギーに変換している。この燃焼ガスの温度は、材料の耐熱性などの制約により、高く見積もっても2000°C程度以下であるため、保有熱量に対するエクセルギーの割合は70%以下となる。しかしながら、炭化水素系燃料は本来、化学エネルギーとしての高いエクセルギー(発熱量の95%程度)を有しており⁽¹⁾、大きなエクセルギー損失を伴う直接燃焼させる方法ではなく、発熱量当たりのエクセルギーの割合が83%で最も低い水素に改質してから燃焼させるプロセスを取り入れることにより、燃焼に伴うエクセルギー損失を大幅

に低減できる可能性がある⁽²⁾。特にメタノールは、原理的に100°C程度の低質な熱エネルギー源により、水素に改質できるため、低温源からの吸熱分をエクセルギーの高い燃焼熱として再利用できる。さらに、メタノールは常温常圧で液体であるため貯蔵性や輸送性が高いことも特徴である。したがって、天然ガスの主成分であるメタンからメタノールへの直接合成が、低エネルギー消費で可能となれば、エネルギー高度有効利用システムへの寄与はきわめて大きいと考えられる。メタンからメタノールへの合成法として、従来の合成ガス(CO+H₂)を経由する間接合成法がすでに確立されているが、プロセス全体としてのエネルギー消費が大きく、エネルギー高度有効利用の点で問題がある。一方、非平衡低温プラズマによる物質変換はエネルギー消費が少なく、常温で反応活性な場を実現できる。一般に、非平衡プラズマは減圧することにより容易に形成できるが、エネルギーシステムへの応用においては、大量のガスを処理する必要があるため、減圧することなく大気圧下で非平衡プラズマを形成することが要求される。常温常圧下の非平衡プラズマとして、従

* 原稿受付 1995年4月6日。

*¹ 正員, 東京工業大学 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。

*² 学生員, 豊橋技術科学大学大学院 (〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)。

*³ 東京工業大学大学院。

*⁴ 准員, 東京工業大学大学院。

*⁵ 正員, 東京工業大学工学部。

来から無声放電がよく知られているが、立上り、立下りの急しゅんな方形波パルス高電圧印加の無声放電とすることにより、通常は無声放電よりはるかに高いエネルギーを反応場に注入することが可能となる⁽³⁾。

このような観点から、本研究では方形波パルス無声放電を適用してメタン/酸素混合ガスからメタノールの直接合成を行い、現在までに、高い選択率(32%)で、再現性よくメタノールを直接合成することに成功している⁽⁴⁾。また、触媒との併用により、メタノールの収率、選択率ともに高まることも確認済みであるが⁽⁵⁾、特に本報では、プラズマ化学反応によるメタノール直接合成の基礎特性解明を目的として、初期酸素濃度、滞留時間、電界強度が反応に及ぼす影響を明らかにすると同時に、CCDカメラによるラジカルの発光分光分析を行い、本放電手法の放電形態と反応特性との関係についての検討も行った。メタン/酸素を用いた部分酸化反応によるメタノール直接合成よりもエネルギー高度有効利用のうえで優位な反応である、メタン/水(水蒸気)からのメタノール直接合成を行い、部分酸化反応によるメタノール合成の結果と比較検討した。

2. 実験装置および実験方法

本実験で用いた実験装置の概略を図1に示す。反応器は円筒形のパイレックスガラス製で、中心に放電電極である銅ワイヤ(陽極、直径0.5 mm)を、外周に背後電極(陰極、直径16 mm)を有している。反応器および反応器から分析装置までのすべての配管は、反応生成物に含まれる水蒸気などの凝縮を防ぐため、100°Cに加熱保温した。この程度の低い温度レベルでは、電極材料の触媒作用の影響がきわめて小さいことは確認済みである。おもな原料はメタン/酸素混合ガスで、精密流量計により所望の流量、濃度に調節しており、酸素濃度の影響を調べる実験では、初期酸素濃度を

Fig. 1 Experimental system

2~20%まで変化させた。一方、酸化剤として水を用いた実験では、原料としてヘリウムで希釈したメタンを用い、バブラを通して反応器に供給した。この実験は水蒸気の濃度を一定に保ち(7 vol%), メタンの希釈率を変化させることにより行った。また、滞留時間は原料ガス流量を制御することで、5~25 sの間で変化させた。電極間距離を小さくして、電界強度の影響を調べる実験では、中心電極直径(電極材料:銅)を7, 8, 9 mmとした二重円管形反応器を用い、印加電圧および電極間距離を変化させることで行った。

ホルムアルデヒドを除く反応生成物の分析は、ガスクロマトグラフ(FID: G-column-950, TCD: SHIN CARBON-T)により、検量線を作成して行った。ホルムアルデヒドは、ガスクロマトグラフによる分析が困難なため、測定誤差は若干大きくなるものの、検知管を用いて測定した。また、反応生成物の同定には質量分析計(ParaPLOT-Q)を用いた。生成物の選択率は、炭素について物質収支を取るかたちで計算し、収率、選択

$$\text{転換率} = \frac{\text{反応したメタン} \cdot \text{酸素} (\text{mol})}{\text{供給したメタン} \cdot \text{酸素} (\text{mol})} \dots\dots (1)$$

$$\text{選択率} = \frac{i_c \times \text{生成物} (\text{mol})}{\text{反応したメタン} (\text{mol})}$$

$$i_c: \text{化学種に含まれる炭素数} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{収率} = \text{転換率} \times \text{選択率} \dots\dots\dots (3)$$

率と合せて(1)~(3)に示す式から求めた。

図2に方形波パルス電圧を発生する電源回路を示す。図2中R. S. G.は、方形波パルス電圧を得るための

Fig. 2 High voltage power source circuit

Fig. 3 Optical measurement system

スイッチング装置である。方形波パルス電圧の周波数は、R. S. G.の回転数を変化させることにより制御できるが、今回の実験では250 Hzで一定とした。放電電流は反応器の背後電極側に挿入した、抵抗50 Ω の両端の電圧降下として読取り、高電圧プローブにより測定される印加電圧とともにデジタルオシロスコープにより記録される。

発光分光分析で用いた光学系を図3に示す。実験では、UVカメラレンズの焦点をワイヤ電極のごく近傍に固定し、電流が流れ始めてから25 ns ほどのラジカル発光強度の経時変化を、CCDカメラにより測定した。測定対象であるラジカルは、肉眼によるプラズマ構造の観察と対応すると考えられる、CHラジカル($C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$: バンドヘッド 314.4 nm)である。

3. 実験結果および考察

方形波パルス無声放電は、活性種の生成において、従来の触媒反応とまったく異なる手法である。そこで、発光分光分析および放電特性を調べた結果から、本手法の特徴について考察した後、酸素濃度、滞留時間などの諸因子が、メタノールの直接合成に及ぼす影響を説明する。実験で得られたおもな生成物は、メタノール、水、一酸化炭素で、その他ホルムアルデヒド、二酸化炭素、エタン、エチレンおよびプロパンが含まれる

Fig. 4 Photograph of pulsed silent discharges

Fig. 5 V-I characteristics of pulsed silent discharges

が、結果の説明はメタンの部分酸化反応において重要と思われるメタノール、ホルムアルデヒドおよび一酸化炭素、二酸化炭素について行う。他の生成物は必要に応じて図に示す。

3.1 放電特性

3.1.1 方形波パルス無声放電の電圧-電流特性

反応器内に形成された、方形波パルスプラズマの様子を図4に示す。中心電極から対極に向かって伸びている、微細な線状の放電路(ストリーマと称する)が、電極間の広い範囲をプラズマ化しているのが確認できる。これを電圧と電流の関係から表したのが図5である。図5は電流、電圧波形の波高値を用いて整理したもので、ワイヤ電極の極性の異なる放電について結果を示してある。

図5に見られる電流の急激な増大は、ストリーマの形成を示すもので、この遷移時の電圧は極性により1 kV程度異なる。放電がストリーマ形式に遷移した後、電流の増大が緩和するのは、電極間の誘電体により放電が抑制されるためである。この傾向は負極性のストリーマ放電で著しい。一方、ストリーマが形成される以前の、コロナ放電において流れる電流は、電極間の静電容量に対する充電電流と、区別できないほど微量である。このように、極性による差異はあるものの、両曲線が示す傾向は同程度であり、このストリーマの形成が、化学反応を促進するうえで不可欠⁽⁶⁾といわれている。そこで、ワイヤ電極近傍におけるラジカル発光強度の経時変化を測定し、電流波形と比較することに

(a) Square pulsed voltage

(b) Rising part of square pulsed voltage

Fig. 6 Voltage and current wave forms

Fig. 7 Time-dependent changes of emission intensity for CH radicals (314.4 nm)

より、ストリーマの特徴を調べた。

3・1・2 ラジカル発光強度の経時変化 代表的な電圧、電流波形を図6に示す。図6(a)は方形波パルス電圧の外観を、図6(b)はタイムスケールを10 000倍にして、方形波立上がりの詳細を表したものである。ストリーマは急速に進展するため、電流波形の立上りは、電圧波形のそれより急しゅんである。この電流波形と、ラジカルの発光強度の経時変化を対応させたものが図7である。ストリーマの形成によるCHラジカルの発光($C_2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$, 波長314.4 nm)は、電流波形立上がりの、きわめて短時間しか観察されていない。この発光は電子との衝突に起因することから、発光が観測されていない時間に流れる電流は、分子励起や電離を起こすことのできない、低エネルギー電子によるもので、電子は正イオンと再結合していると考えられる。また、この時間帯における電流の減衰の程度は、誘電体の静電容量に依存して変化する。また、ストリーマの進展速度は 10^8 cm/sといわれており⁽⁷⁾、電極間到着時間は6 ns程度であるにもかかわらず、発光は約100 ns継続していることから、電流波形からは読取れないが、発光が見られる時間に複数のストリーマが発生と消滅を繰返していると考えられる。この結果は、活性種の生成に寄与している電子の密度を検討するうえで、非常に重要である。

3・2 初期酸素濃度の影響 原料ガス中の初期酸素濃度を变化させた場合の、生成物収率および選択率を図8, 9に示す。初期酸素濃度の増加に伴い放電が抑制されてくるため、実験では放電電力が0.5 Wで一定になるように、印加電圧を15~16 kVの範囲で調整した。放電電力は電流、電圧波形の積を図6(b)最下段のように求め、その積分値(パルス当たりの放電エネルギー)とパルス周波数の積として、計算により求めた。なお、滞留時間は9 sで一定である。

おもな生成物はメタノールおよび一酸化炭素で、メ

Fig. 8 Effect of initial oxygen concentration on products yield

Fig. 9 Effect of initial oxygen concentration on products selectivity

タノールの選択率は初期酸素濃度が5%以下の条件で最も高く(約32%)、それ以上に初期酸素濃度が高くなると、メタノールの収率に飽和の傾向が見られる。また、初期酸素濃度が0%の場合(メタンのみ処理)の生成物は約80%がエタンであるが、わずかな酸素の存在によってその選択率は大幅に低下し、かわって種々の酸化物が生成されるようになる。このことから、メタンの解離によって生じたメチルラジカルの酸化反応が、効果的に生じていることがわかる。

この実験結果に見られる傾向は、触媒によるメタンからメタノールの直接合成によるものと、大略一致しており、触媒反応においても、通常は初期酸素濃度を3%程度にして、メタノールの選択性を高めている。これらの研究によれば、メタノールの生成は、(1)メタノールの脱水素(メチルラジカルの生成)、(2)脱水素されたメタン種への酸素の挿入(メトキシラジカルの生成)、という一連の素反応により進行していると、炭化水素の部分酸化反応に有効な活性種として O^- が指摘されている⁽⁸⁾。一方、本手法を適用した場合、電子との非弾性衝突による酸素分子の解離や、さらに原子状酸素の電子親和力が高い($O_2: 1.0$ eV, $O: 3.80$ eV)ことを考えると、 O^- が生成されている可能性は

十分に考えられる。活性種(O^- , OH_3)の生成過程の点で触媒反応と大きく異なるが、本手法においても、触媒によるメタノールの直接合成と同様な反応による、メタノールの生成が予想される。一方、初期酸素濃度が高くなると、メタノールの再酸化が考えられるが、メタノール選択率の減少に伴う一酸化炭素、あるいはホルムアルデヒドの選択率の増加は、図9からほとんど確認できないことから、反応場の酸素濃度が高い場合には、一酸化炭素の生成がおもな反応になると考えられる。この場合、メチルラジカルと酸素分子との反応により、過酸化メチルが反応中間体として生成し、これがホルムアルデヒドを経て一酸化炭素へ酸化されることが考えられている。

3.3 滞留時間の影響 反応の進行に伴う酸素濃度の減少が、メタノールの生成に及ぼす影響を調べるため、初期酸素濃度を一定に保ち、滞留時間を変化させて実験を行った。3.2節で得られた結果から、初期酸素濃度は3, 8%とした。この結果を図10に、このときの酸素の転換率を図11に示す。実験において滞留時間の変化、すなわちガス組成の変化による放電形態への影響は、電流波形を観察する限り認められなかった。

メタノールの収率は、初期酸素濃度が8%の場合20 s, 3%では15 sから頭打ちになっているが、これは、

Fig. 10 Effect of residence time on methanol yield

Fig. 11 Conversion rate of oxygen as a function of residence time

図11に示す酸素の消費率とよく対応している。この時間に至るまで、メタノール、一酸化炭素の収率はほぼ直線的に増加していることから、滞留時間の増加に伴う酸素濃度の減少が、反応に及ぼす影響は小さいといえる。一方、酸素がほとんど消費されると、メタノールの収率は大幅に減少するにもかかわらず、一酸化炭素の収率は増加の傾向を示す。これは、メタノールの最低解離エネルギー(7.92 eV)が⁽⁹⁾、一酸化炭素のそれ(11.11 eV)より低いことから⁽¹⁰⁾、電子との非弾性衝突により、メタノールが一酸化炭素へ転換しているためと考えられる。3.2節の結果と合せて、反応場の酸素濃度を5%程度に保ち、消費された酸素を途中から供給するなど、プロセスの改善によるメタノールの収率、選択率の向上を十分期待できる。

3.4 電界強度の影響 ワイヤ電極を用いた場合に形成される電界分布は、著しく不平等であるため、電界強度の影響を調べるうえで不適当である。そこで、中心電極を反応器内径よりわずかに小さい円筒(銅製)として電極間距離を短くとり、電界分布をより平等に近づけることで、電界強度がメタノールの直接合成に及ぼす影響を検討した。この結果を図12に示す。図12に見られるようにメタノールの収率は、電極間距離、印加電圧が異なる場合でも、電界強度によって統一的に整理できる。これは、他の生成物の収率についても同様である。また、メタノールが顕著に生成し始める電界強度は、実験に用いた1 atm, 373 Kにおける酸素の絶縁破壊電界強度(21.3 kV/cm)にほぼ一致しており、放電もこの電界強度から、ストリーマ形式へ遷移することが、電流波形の観測から確認されている。メタンの絶縁破壊電界強度(16.3 kV/cm)を考慮すれば、21.3 kV/cmより低い電界強度で、気体が絶縁破壊していることが予想される。しかしながら、酸素分子の電子付着により生じた負イオンが、ストリーマの進展を阻害するため、電界強度が酸素分子の絶縁破壊

Fig. 12 Effective electric field for methanol formation

Fig. 13 Direct synthesis of methanol from methane/water-vapor

電界強度に至るまで増大しないと、ストリーマは進展しないと考えられる。この結果に見られる傾向は、わずかに 8% の酸素濃度でも顕著に現れる。

3・5 メタン/水からのメタノール直接合成 メタン/水/ヘリウムの混合ガスを原料として用い、メタノールの直接合成を試みた。この結果を図 13 に示す。本実験装置では、水蒸気の濃度を 7 vol% 以上に高めることが困難なため、メタンをヘリウムで希釈し、水/メタンの比を変化させることで実験を行った。水の供給量を多くできるなら、メタンをヘリウムで希釈する必要はない。

メタノールの収率は、水/メタン比の小さいところで、わずかに高くなる傾向が見られるが、全体を通して変化が少ないことから、ある一定量以上の水の添加は、メタノールの直接合成に寄与していることがわかる。水を酸化剤に用いる場合、図 8, 9 と比較して、収率、選択性ともに劣っているが、この反応は吸熱反応により進行するため、メタン/酸素からメタノールを合成するより、エネルギー的にはるかに有利である。また、メタンと水からメタノールを直接合成する反応は、熱力学的に見て引き起こすことが難しい反応であるにもかかわらず、本手法を適用することで、これを実現することができた。

4. 結 言

メタン/酸素混合ガスを原料として、酸素濃度、滞留時間、電界強度がメタノールの直接合成に及ぼす影響を検討した。また、水を酸化剤とした実験、およびラジカル発光強度の経時変化を測定した結果、以下の知見

を得た。

(1) ラジカルは、おもにストリーマの形成時に生成していると考えられる。

(2) 低い酸素濃度がメタノール合成に有利である。本実験条件下では、初期酸素濃度が 5% 付近で高いメタノール生成の選択性 (32.6%) が得られた。

(3) メタノールの収率は滞留時間とともに増加する。一方、反応場の酸素がほとんど消費 (~80%) されると、電子との非弾性衝突による分解に伴いメタノールの選択率は大幅に減少する。

(4) メタノールが生成し始める電界強度は、酸素の絶縁破壊電界強度 (21.3 kV/cm) にほぼ一致する。

(5) 各生成物の収率は電極間距離、印加電圧が異なる場合でも、電界強度により統一的に整理できる。

(6) 本手法の適用により、水を酸化剤に用いることでもメタノールの直接合成が可能である。

本研究は、文部省科学研究費補助金 [重点領域研究 (1), No. 06246103] による補助を受けて行われたものである。ここに記して謝意を表す。

文 献

- (1) 日本規格協会, 有効エネルギー評価方法通則, JIS Z 9204 (1991).
- (2) Hijikata, K., Total Energy System in the Future, *Proc. IEA Int. Conf. Technol. Respons. Global Environ. Challeng.*, Kyoto, (1991), 359-370.
- (3) Okazaki, K., ほか 2 名, Highly-Nonequilibrium Plasma Chemistry at Atmospheric Pressure and Temperature in the Control of Material Conversion Processes, *Thermal Sci. Eng.*, 2-1 (1993), 21-27.
- (4) 岡崎・ほか 3 名, 機講論, No. 940-55 (1994), 184-186.
- (5) 岡崎・ほか 3 名, 第 29 回日本伝熱シンポジウム講演論文, (1992), 256-257.
- (6) Mizuno, A., *Appl. Non-Thermal Discharge plasma Flue Gas Clean.*, 70-4 (1994), 342-349.
- (7) Marode, E., The Mechanism of Spark Breakdown in Air at Atmospheric Pressure between a Positive Point and a Plane 1. Experimental: Nature of the Streamer Track, *J. Appl. Phys.*, 46-5 (1975), 2005-2015.
- (8) Liu, H. -F., ほか 4 名, Partial Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over Molybdenum on Silica, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984), 4117-4121.
- (9) Donohue, D. E., ほか 4 名, Molecular Dissociation by Electron Impact: Optical Emission from Fragments of Methane, Ethyl Ene, and Methanol, *J. Chem. Phys.*, 67-2 (1977), 769-780.
- (10) 電気学会, 放電ハンドブック, (1974), 13, オーム社.