

# パックドベッドリアクターを用いた 低温プラズマ反応による温室効果ガス転化プロセスの開発

堤 雅博<sup>\*</sup>, 佐藤 郷史<sup>\*\*</sup>, 池田 彩乃<sup>\*\*</sup>, 有谷 博文<sup>\*\*\*</sup>, 尾形 敦<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> 埼玉工業大学工学部大学院工学研究科応用化学専攻

<sup>\*\*</sup> 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

<sup>\*\*\*</sup> 産業技術総合研究所 環境管理研究部門

aritani@sit.ac.jp (有谷 博文)

## Development of greenhouse gas reforming processes in a non-equilibrium plasma discharge ground using a packed-bed reactor

Masahiro TSUTSUMI<sup>\*</sup>, Satoshi SATO<sup>\*\*</sup>, Ayano IKEDA<sup>\*\*</sup>,  
Hirofumi ARITANI<sup>\*\*\*</sup> and Atsushi OGATA

<sup>\*</sup> Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology

<sup>\*\*</sup> Department of Life Science & Green Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

<sup>\*\*\*</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### Abstract

A non-equilibrium plasma processes were applied to employ the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming (greenhouse gas reforming). Two types of reactors, a packed-bed reactor and a surface discharged reactor, were used for the plasma reforming process of the greenhouse gases. The conversion of both CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> increased with increase in input power of irradiated plasma. The packed-bed reactor is more useful for the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming process to produce useful organic compounds than the surface discharged one. By using the packed-bed reactor filled into the activated alumina (calcined at 1273 K for 12 h), high yield of useful compounds (such as C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and CH<sub>3</sub>OH) was obtained in 12.5 W of power source.

**Key Words:** Non-equilibrium plasma, Packed-bed reactor, Surface discharged reactor, Reforming of greenhouse gases

### 1. 緒言

いわゆる地球温暖化の進行とともに、大気中二酸化炭素量の増大は現在も進行しつつあり、世界各国が取りまねばならない喫緊の環境問題に至っている。特にその最大の標的であるCO<sub>2</sub>は排出量が余りにも莫大なため、削減の世界的なターゲットともいえる。その取り組みとして、国連が1992年に採択した「気候変動に関する国際連合

枠組条約 (UNFCCC)」を基軸とし、1997年に京都で開かれた第3回条約締約国会議 (COP3) で、先進国に温室効果ガスの排出削減を義務付ける合意文書 (京都議定書) がまとめられた。これ以降も条約締約国会議が重ねられたものの、第21回締約国会議 (COP21) で「パリ協定」(全ての国を対象とした2020年以降の新しい温室効果ガス排出量の削減目標に対する枠組み) が合意され

て以降の実質的進展に乏しい。日本においても、2020年のCO<sub>2</sub>排出量について1990年比25%削減を目指した、いわゆる「チャレンジ25%」が（2009年以前の「チーム・マイナス6%」と並んで）2010年より政府の取り組みとして幅広く扱われていた。しかしながら2011年3月の震災およびこれに端を発した福島第一原発事故により、火力発電の増備などの必然性からCO<sub>2</sub>削減目標を余儀なくされ現在に至る。この問題の解決のために、省エネルギーへの取り組みや太陽光エネルギー有効利用技術に代表される再生可能エネルギー利用、CO<sub>2</sub>回収・貯留技術など排出前および排出後のCO<sub>2</sub>削減の取り組みが行われている。一方で、化学的な立場からはCO<sub>2</sub>分子における原子間結合エネルギー（C=O）の大きさに起因した高い化学的安定性にあり、通常の化学反応では直接転換に相当のエネルギーを必要とする。

また、忘れてはならないのがCO<sub>2</sub>と並んで温室効果ガスの代表例であるCH<sub>4</sub>の存在である。CH<sub>4</sub>はCO<sub>2</sub>と比較した地球温暖化係数（単位質量あたりの温室効果）が約25倍と高く、加えて近年の急激な大気中含有濃度増加はCO<sub>2</sub>のそれをしのぐ速さでもある。実際にCH<sub>4</sub>は天然ガスの主成分であり、都市ガスに代表される有用な資源でもある。しかしながら、石油等の採掘時における漏出、主に北極海周辺で起こる永久凍土からのメタン排出、さらにはメタンハイドレート由来による海底からの噴出、等々により生物由来以外のCH<sub>4</sub>排出は温暖化の進行により飛躍的に増大しつつある。従って、本来は有用な資源であるはずのCH<sub>4</sub>が完全に回収されることが困難であり、一定の割合で常に大気中に放出されていると解釈される。仮に低濃度含有であっても、これら温室効果ガスを効率的に、かつ極めて小さなエネルギーによって有効利用し資源に転換することが現在の不可欠なプロセスとして要求される。

一方で、これらCH<sub>4</sub>やCO<sub>2</sub>の転換プロセスは既に多方面で開発途上であるが、化学的

安定性を主因とする多くのハードルがあり容易ではない。例えば触媒を用いた改質法では一般にCH<sub>4</sub>でも選択酸化等に反応温度300℃以上、カップリング等には600℃以上を要し、CO<sub>2</sub>ではさらに高圧での水素化反応を要する。またCH<sub>4</sub>によるCO<sub>2</sub>改質反応は現在まで盛んに研究<sup>2-3)</sup>が進められているが、とくに触媒的CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>改質では合成ガス(CO+H<sub>2</sub>)製造や選択還元生成物(CH<sub>3</sub>OH等)が得られる既存のプロセスでは高温・高圧下で実用条件にある現状ため、転化・改質反応に要するエネルギーを考慮すると、その有用性の評価は容易ではない。他方で、CO<sub>2</sub>選択水素化などの電気化学的な転化改質法の開発<sup>4-6)</sup>も発展途上であるが、高い改質生成物収率を得ることへの難しさとあわせて大気圧下における気相反応（とくに大量の温室効果ガスの処理）に困難を伴う点が現在も課題として挙げられる。

そこでCO<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>の有効利用、とりわけ有機資源化を目指すための改質法のひとつとして、低電力下の大気圧グロー放電場における反応、いわゆる低温プラズマ（非平衡プラズマ）を用いた改質法が簡便かつ有効な直接転換法として位置づけられる。これは反応場において電子エネルギーのみ非常に高く、分子やイオン、ラジカル等の温度は低いことより、結合エネルギーの極めて大きい温室効果ガスであっても容易にラジカル生成を促進でき、常圧流通法でも通常の反応場化では起こりえない活性場を低エネルギー下にて（高温・高圧等を必要とせず）与えることが可能である<sup>7-9)</sup>。加えて低温プラズマ反応におけるプロセスの応用では反応器の簡便さが特記され、いわゆる低出力グロー放電場であればガラス等の絶縁体を挟んだ両極への電圧印加によって簡単に大気圧グロー放電場の構築が可能である。その場合、電極間距離によって放電状態にも違いが生じ、気相分子に対する反応への寄与にも影響を与える<sup>8)</sup>。さらに放電プラズマの熱失活抑制のために反応管内には誘電

体などの充填材を詰めることにより反応場の安定化および活性促進を図るが、これらの最適化により大気圧プラズマの反応プロセスを多方面に応用するための基礎として検討を要する。加えて放電に与えるエネルギーが反応に与える割合、いわゆるエネルギー効率も重要な因子として位置づけられる<sup>9)</sup>。

以上の背景をもとに、本研究では、大気圧グロー放電を用いた非平衡プラズマ発生法による15.0W以下の低出力下の放電反応場を、温室効果ガスの改質による簡便な有効利用転換プロセスとして応用した。とくにCO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>改質を基軸として、本研究では二通りの反応器を用いた。いずれも環境浄化プロセスへの応用<sup>9-11)</sup>が研究されている系でもあるが、(1)電極間距離が比較的大きく熱失活の割合が大きいものの、ビーム上のプラズマ放電とともに充填材の誘電性が発揮されやすいパックドベッド型反応器、および(2)電極間距離が小さいため広がり大きい安定なプラズマ放電状態となり、熱失活が少ない沿面放電型反応器の二通りを用い、転換プロセスの特性とその活性因子について検討を行った。

## 2. 実験

先述の通り、反応器として以下の二種類を用いた。それらの模式図を図1に示す。

パックドベッド式放電型反応器[1]は、内径22mmのPXREXガラス製反応管（厚さ3.5 mm）を用い、両極を外壁面に固定したステンレス箔、および中心管として挿入したSUS管先端部に固定のサクシオンフィルター（直径 12 mm）とした。これらを電極として（両極間 5.5 mm）反応器内を流通するガスへのプラズマ照射を行った。また、反応器内部の放電部にはそれぞれ約2mm径の球状の各充填材を用いた（放電場の反応器容積は、充填前 19.0 mL、充填後 4.7 mL）。本研究で用いた充填材は、[A] 焼成アルミナ（ニッカトー、アルミナHD ボール：1000°C12h焼成）、[B] アルミナ（[A]の未焼成材

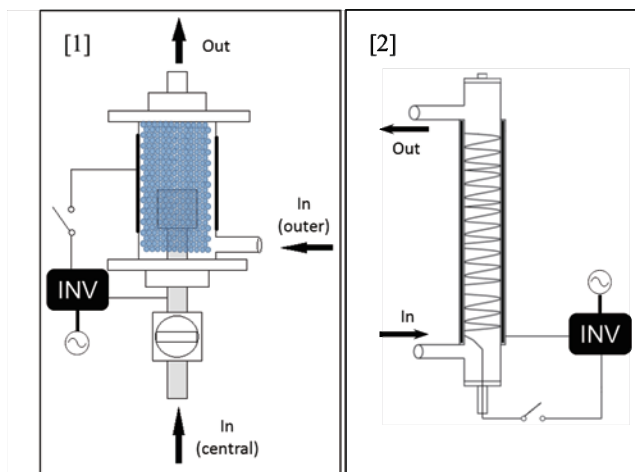


図1 反応器模式図. [1] パックドベッド型反応器(中心管挿入型), [2] 沿面放電型反応器.

料), [C] ガラスビーズ (アズワン, BZ-02), [D] 焼成シリカゲル (和光, 600°C6h焼成), [E] ジルコニア (ニッカトー, YTZ) の5種であった。反応ガスは、反応器外側からの導入と、中心管からサクシオンフィルターを通じての導入が可能であることから、本研究では全流速を60 mL min<sup>-1</sup>に固定し、中心管からはHe-H<sub>2</sub>(10%) (15 mL min<sup>-1</sup>), 外側導入口からは任意の混合比でCO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+He (全45 mL min<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1の場合はCO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub>・Heともに15.0 mL min<sup>-1</sup>. CO<sub>2</sub>ないしCH<sub>4</sub>過剰条件では30.0 mL min<sup>-1</sup>でHe流通なし)の常圧流通条件とした。各条件での反応ガス流通後、インバータ（レシップM5インバータネオトランス100-C-9HEP, 出力9 kV）を通じて両極間に放電させプラズマ生成後、平衡に達する40分後の成分をオンラインGC（TCD型, 島津GC-8AおよびGC-12A）にてオンライン分析し活性評価を行った。出力はスライダックにより0~12.5Wの範囲で調整、パワーメータ（HIOKI 3333）で出力を確認した。

沿面放電型反応器[2]は、内径12mmのPYREXガラス製の反応管（1mm厚）の外側のアルミ箔を固定、また管内部にはSUS製コイル（太さ0.35mm, 巻数40, 照射部の長さ18.0 cm）を内部壁面に沿うように入れ、これらを両電極とした。反応器内には、パックドベッド反応器と同様に充填材を入れ（反応体積は充填前 16.7 mL, 充填後10.9 mL）全流速を60 mL min<sup>-1</sup>とした任

意の混合比におけるCH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>+He混合ガスを反応ガスとして流通させた。これにインバータを通じて両極間に放電させプラズマ生成後、反応後の成分を前述と同様にオンラインGC分析し活性評価を行った。

なお、[1]および[2]のいずれの反応器を用いた場合もプラズマ反応時に外部加熱冷却等は行わず、放電時に発生する熱的要因についてはそのままの条件とした。反応時の反応管内部温度は、[1]では100℃以下、[2]では80℃以下（いずれも15W出力時）であった。

### 3. 結果および考察

まず、パッキドベッド式放電型反応器[1]にて出力12.5W時のCO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>（またはCO<sub>2</sub>+He）混合ガスの改質反応結果を表1に、また同様の条件にて沿面放電型反応器[2]を用いた改質反応の結果を表2に示す。いずれも充填材として先述の[A]～[E]の5種を充填した結果であるが、とくに比誘電率が比較的大きい[A]、[B]または[E]において高活性を示す傾向が示唆された。まずCO<sub>2</sub>単独の場合、いずれの反応器でもCO生成活性のみが見られるのに対し、CH<sub>4</sub>の共存によって増炭生成物であるC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、および反応過程で生成するOHラジカルが寄与すると推定されるCH<sub>3</sub>OHの生成がそれぞれ認められた。

表1 パッキドベッド式放電型反応器による出力12.5W時のCO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>改質反応の活性.

ガス組成比	充填材	全転化率 /%	選択率/%			
			CO	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =0.5	A	15.3	47.6	1.2	44.1	7.1
	B	5.2	58.1	1.3	30.8	9.8
	C	7.1	47.9	0.8	41.2	10.2
	D	11.4	78.2	0.4	21.4	0.0
	E	9.8	68.3	0.4	25.0	6.7
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =1.0	A	15.8	34.4	1.6	55.9	9.0
	B	10.4	74.1	0.0	21.6	4.2
	C	9.1	72.3	0.0	20.6	7.1
	D	23.9	76.0	0.0	24.0	0.0
	E	13.6	80.6	0.0	16.1	3.3
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =2.0	A	15.1	98.3	0.0	1.7	0.0
	B	19.8	99.0	0.0	1.0	0.0
	C	6.9	89.1	0.0	10.9	0.0
	D	8.7	91.4	0.0	8.6	0.0
	E	9.4	86.0	0.0	11.6	2.4
CO <sub>2</sub> /He=2.0	A	12.8	100.0	0.0	0.0	0.0
	B	7.6	100.0	0.0	0.0	0.0
	C	8.5	100.0	0.0	0.0	0.0
	D	8.6	100.0	0.0	0.0	0.0
	E	12.1	100.0	0.0	0.0	0.0

充填材：[A] 焼成アルミナ、[B] アルミナ、[C] ガラスビーズ、[D] 焼成シリカゲル、[E] ジルコニア

このCH<sub>3</sub>OH生成は沿面放電型反応管ではCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0.5の条件での高出力時（10.0W以上）でのみ見られたことから、挿入型のパッキドベッド型反応器での高活性が特記される。さらにCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1の反応条件で、アルミナ（比誘電率： $\epsilon_{[1\text{MHz}]} \approx 9$ ）を充填材として用いた結果では、従来型である沿面放電型反応器よりもCOの選択率を抑制するとともに、CH<sub>3</sub>OHの生成も確認された(2.5~12.5w)。さらに充填材をガラス ( $\epsilon \approx 4$ ) やシリカゲル等とした場合は活性に差異が認められた。加えて、CH<sub>4</sub>組成比の高い条件ではどの充填材でもメタノールの生成が確認された(7.5~12.5W)。アルミナではシリカゲルと比較した場合、転化率は同程度であったのに対し、CH<sub>3</sub>OHの選択性は増大させることが分かった。パッキドベッド型反応器は従来型である沿面放電型反応器と違い、反応器内に強いビーム状のプラズマ放射が点的に発生する。この場合、焼成アルミナを充填材とした場合にとくにC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の高い収率が得られ、均一的なプラズマ放射である沿面放電の場合と比べ効率的なメチルラジカル誘導体からのカップリング生成が起こることが推定された。同様に、CH<sub>4</sub>種とラジカル化したO種が直接的に結合に寄与し、CH<sub>3</sub>OHへと転化したと考えられる。さらに生成CH<sub>3</sub>OHはプラズマ照射中での分解が生じなかつ

表2 沿面放電型反応器による出力12.5W時のCO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>改質反応の活性.

ガス組成比	充填材	全転化率 /%	選択率/%			
			CO	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =0.5	A	11.1	60.5	0.8	30.7	8.0
	B	11.2	62.4	0.4	30.1	7.6
	C	9.0	59.8	0.5	31.4	8.4
	D	9.6	60.1	0.0	31.5	8.4
	E	9.5	63.8	0.4	28.1	7.8
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =1.0	A	11.9	88.7	0.0	9.7	1.6
	B	12.1	82.4	0.0	14.5	3.1
	C	11.7	84.7	0.0	12.3	3.0
	D	14.6	86.3	0.0	12.0	1.8
	E	10.5	79.5	0.0	17.0	3.5
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =2.0	A	10.1	84.8	0.0	12.7	2.5
	B	10.2	85.9	0.0	11.9	2.2
	C	8.9	88.0	0.0	10.3	1.7
	D	8.6	87.7	0.0	10.6	1.7
	E	10.2	86.7	0.0	11.4	1.8
CO <sub>2</sub> /He=2.0	A	7.8	100.0	0.0	0.0	0.0
	B	11.2	100.0	0.0	0.0	0.0
	C	7.2	100.0	0.0	0.0	0.0
	D	5.5	100.0	0.0	0.0	0.0
	E	8.6	100.0	0.0	0.0	0.0



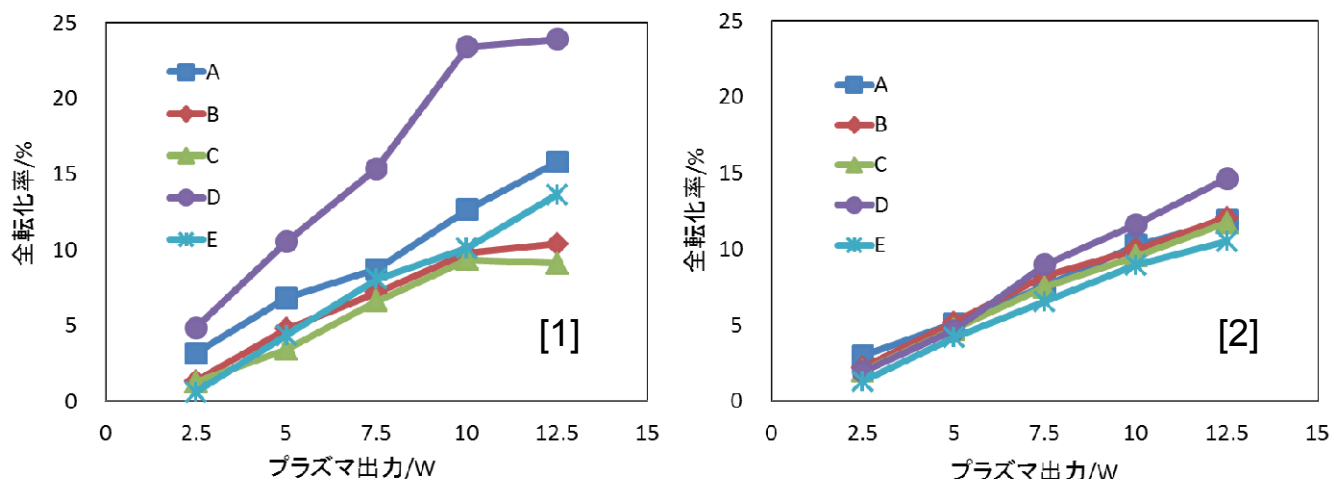


図2 パックドベッド式放電型反応器[1]および沿面放電型反応器[2]による  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ ) 改質反応の出力依存性 (充填材[A]~[E]は表1~2と同)。

たことも、プラズマ電極間距離の広さに起因する静電容量の大きいパックドベッド型反応器の特徴が表れた結果と考えることができる。あわせて、比誘電率の相対的に高いアルミナでの反応活性の違いは、誘電状態の反応場で特異な反応活性がラジカル中間体を経て促進された結果と考えられる。さらに比誘電率の高いジルコニア ( $\epsilon \approx 36$ ) を充填した反応場では必ずしも  $\text{CO}_2$ 還元、および  $\text{C}_2$ 炭化水素および  $\text{CH}_3\text{OH}$ 生成の促進につながっていないこと、および既存の研究で高い誘電性を有する  $\text{BaTiO}_3$  充填材を用いた DBD<sup>10,12)</sup> では  $\text{O} \cdot$  ラジカル形成促進による酸化側への促進傾向が顕著であることに起因すると推論される。

図2は、パックドベッド式放電型反応器[1]および沿面放電型反応器[2]における  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ ) 改質反応における各充填材の場合の出力依存性を示す。出力の増大に従って  $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_4$  ともに転化率の増大が認められるが、沿面放電型反応器[2]では充填材の影響をあまり大きく受けないのに対し、パックドベッド式放電型反応器[1]では焼成シリカゲルの高活性傾向に代表される、沿面放電型反応器と比較した場合の高活性化傾向が顕著であった。この結果より、パックドベッド式放電型反応での充填材は比誘電性よりもむしろ表面特性が活性に寄与することが考察され、触媒特性等に乏しい焼成シリカゲルでの表面親水性の寄与が指摘される。

一方で生成物選択性からは焼成アルミナの特徴は特記され、 $\text{CH}_4$ 由来の  $\text{CH}_3 \cdot$  経路による  $\text{C}_2$ 炭化水素生成とともに  $\text{CH}_3\text{OH}$ 生成に特に高活性を示すことから、本反応器における  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 改質での有効利用転化に最も適した反応条件であることが結論づけられた。

なお、本反応では  $\text{H}_2$ を共存させた反応活性を評価しているが、 $\text{H}_2$ 非共存 ( $\text{He}$ に替えた場合)でも転化活性はほとんど変化しないこと、一方で生成物選択性に対しては  $\text{CO}$ 生成と  $\text{C}_2$ 炭化水素収率低下へ影響を与える傾向がわずかに認められた程度であったことから、 $\text{H}_2$ の効果は極めて限定的であることが示唆された。

以上より、本研究でのプラズマ反応場における  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 改質の反応機構モデルを図3に示す。プラズマ照射による活性種形成 (プラズマ活性種、いわゆるラジカル生成に直接寄与) によって本反応では  $\text{CO}_2$ の選択還元と  $\text{CH}_4$ の選択酸化および増炭反応は同時に進行するが、 $\text{CO}_2$ からの  $\text{O}$ 解離反応に比べ  $\text{CH}_4$ からの  $\text{CH}_3 \cdot$ ラジカル生成の方が速度的に優勢であることから、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ の条件では  $\text{CH}_4$ からの  $\text{C}_2$ 生成が一定の割合で進行すると考えられる。同時に  $\text{CO}_2$ 由来の  $\text{O} \cdot$ ラジカル形成が進行し、これが  $\text{CH}_4$ およびその活性化生成物と反応が進行する。その際、 $\text{CH}_4$ から脱離した水素との反応による  $\text{H}_2\text{O}$ 生成は不可避であり、その堆積はプラズマ光の吸収と熱失活の進行を促進するため阻害要因となる。

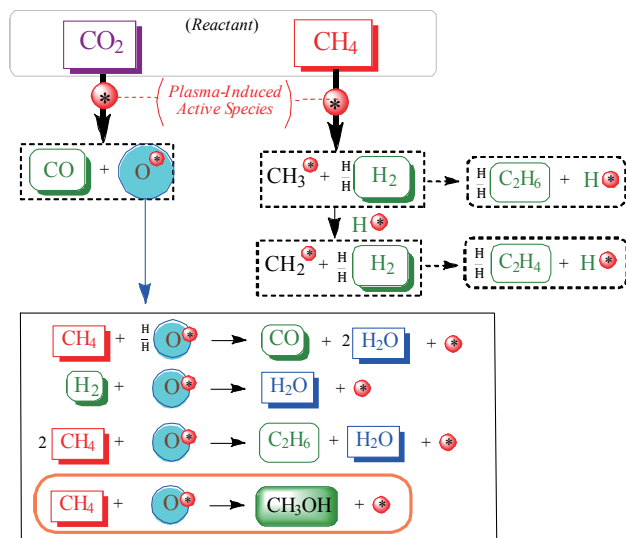


図 3 プラズマ反応場における CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 改質反応の反応機構モデル (概念図)。

先の焼成シリカゲルにおける高い転化率は、この生成H<sub>2</sub>Oの阻害を吸着等の要因で抑制したことが考えられる。またCH<sub>3</sub>OH生成は、H<sub>2</sub>O由来のOH・ラジカルとCH<sub>3</sub>・ラジカル (ないしCH<sub>4</sub>とO・ラジカル) との直接反応によって生じると考えられるが、いずれも初期段階での反応生成ではなくCO<sub>2</sub>からのO・ラジカル生成が必須となることから、これらのラジカル安定化が焼成アルミナ充填時に生じたことによるCH<sub>3</sub>OH生成の進行が認められたものと考えられる。

以上を総括すると、パッキドベッド型反応器は従来型の沿面放電式反応器よりもCOの選択率を抑制しメタノールの生成を促進することが示唆された。またその活性を左右する因子として、反応器内のプラズマ放射および充填材の寄与が重要であると結論づけられる。

### 参考文献

- 1) 環境省「気候変動に関する政府間パネル (IPCC)第5次評価報告書(AR5)について」:  
URL <<http://www.env.go.jp/earth/ipcc/5th/>>
- 2) M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 41-1 (1999) 1-47.
- 3) M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem.*, 1-2 (2009) 192-208.
- 4) Y. Li, Q. Sun, *Adv. Energy Mater.*, 6-17 (2016)

- 5) Z. Sun, T. Ma, H. Tao, Q. Fan, B. Han, *Chem.*, 3-4 (2017) 560-587.
- 6) B. M. Tackett, W. Sheng, J. G. Chen, *Joule*, 1-2 (2017) 253-263.
- 7) M. Okubo, *J. Plasma Fusion Res.* 84-2 (2008) 121-134.
- 8) T. Nozaki, K. Okazaki, *Catal. Today*, 211 (2013) 29-38.
- 9) A. Ogata, *J. Aerosol Res.*, 21-3 (2006) 215-219.
- 10) A. Ogata, K. Saito, H.-H. Kim, M. Sugawara, H. Aritani, H. Einaga, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 30-1 (2010) 33-42.
- 11) H.-H. Kim, A. Ogata, S. Futamura, *Int. J. Plasma Env. Sci. Tech.*, 1-1 (2007) 46-51.
- 12) A. Ogata, N. Shintani, K. Yanmanouchi, K. Mizuno, S. Kushiya, T. Yamamoto, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 20-4 (2000) 453-467.