

# 沿面放電非熱プラズマ技術を用いた 温室効果ガス直接転換プロセスの開発

菅原 利史<sup>1)</sup>, 川嶋 桐隆<sup>1)</sup>, 有谷 博文<sup>1,2)</sup>, 尾形 敦<sup>3)</sup>

1) 埼玉工業大学大学院 工学研究科応用化学専攻

2) 埼玉工業大学 工学部生命環境化学科

3) 産業技術総合研究所 環境管理研究部門

a3004sjk@sit.ac.jp (菅原 利史)

o5003atu@sit.ac.jp (川嶋 桐隆)

## Direct Conversion of Carbon Dioxide and Methane by Surface Discharge Non-thermal Plasma Reaction

Toshifumi SUGAWARA, Kiritaka KAWASHIMA, Hirofumi ARITANI, Atsushi OGATA

1) Graduated School of Engineering, Saitama Institute of Technology

2) Department of Life Sci. & Green Chem., Saitama Institute of Technology

3) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### Abstract

Direct conversion of greenhouse gases, carbon dioxide and methane, for producing useful compounds has been studied by non-thermal plasma process under low energy emission (less than 30 W). The non-thermal plasma process is available at room temperature under ambient pressure. Methane and carbon dioxide mixed gases were converted to carbon monoxide as a major product, with ethane, ethylene, acetylene and propane as by-products. The plasma process was available under lower energy than thermal catalytic one, and it was effective for direct conversion of greenhouse gases.

**Key words:** Non-thermal plasma, Greenhouse gases, Direct conversion

### 1. 緒言

近年の世界的な気候変動による異常気象は、主に地球温暖化の影響であり、温室効果ガスの増加が原因である可能性が極めて高いと考えられている。1997年の京都議定書により本格的に温室効果ガス対策が始まり、日本も2008年から2012年における温室効果ガス削

減目標(1990年比マイナス6%)を上回った<sup>1)</sup>。しかし排出量は実質的に増加しており、排出権取引などによって目標を達成したという面や参加していない途上国の排出量が莫大に伸びているなどその効果は限定的である。2015年12月には、フランス、パリで国連気候変動枠組条約締約国会議(COP21)が開催され

る予定であり、京都議定書よりさらに踏み込んだすべての国が参加する枠組みの議論がなされる予定である。

二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) については特に、他の温室効果ガスと比較して温室効果は低いものの、化石燃料の世界的な大量使用に起因して排出量が圧倒的に多く (温室効果ガス総排出量の約 75%が二酸化炭素)、削減の主なターゲットとなっている。産業から日々の生活において、現在のわれわれの生活はエネルギー源として化石燃料に依存せざるを得ない状況であり、これらの消費によって二酸化炭素は否応なく排出される。産業界では生産プロセスの改善により  $\text{CO}_2$  削減を行ったり、各家庭においても省エネルギー家電を積極的に利用したりするなど大量生産、大量消費だった 20 世紀と比較してそれぞれの意識の変革が起きていることは間違いないが、目前に迫っている温暖化対策として根本的解決策とはなっていないと言わざるを得ない。太陽光や風力といった再生可能エネルギー、 $\text{CO}_2$  を排出しない燃料電池 (水素エネルギーの利用)、また  $\text{CO}_2$  貯留技術 (CSS) など現状にない技術革新<sup>2)</sup>とその世界的普及が必要になるであろう。

ここで、化学的な観点から  $\text{CO}_2$  削減に対する解決策を考えてみる。様々な排出源から回収された二酸化炭素を化学反応の原料に用い、これらを分解して削減し、なおかつ有用な化合物へ転換すればよい、とまず考えつく。実際にそのようなプロセスは存在し、たとえば、 $\text{CO}_2$  によるメタン ( $\text{CH}_4$ ) 改質反応 ( $\text{CH}_4$  のドライリフォーミング) は、化学原料として重要な合成ガス ( $\text{CO}+\text{H}_2$  の混合ガス) を  $\text{CO}_2$  と温室効果ガスとしては  $\text{CO}_2$  より 25 倍の温室効果をもつ  $\text{CH}_4$  を用いて直接生成するプロセスで、これらをさらに熱触媒反応 (フィッシャー・トロプシュ反応) を介して増炭反

応へと移り液体炭化水素、つまり石油資源へ転換することも可能である。しかし、このプロセスは  $\text{CO}_2$  の  $\text{C}=\text{O}$  結合や  $\text{CH}_4$  の  $\text{C}-\text{H}$  結合に起因する高い化学的安定性により、これら結合の切断には高温や高压条件といった相当の高エネルギー反応場を要する。さらに、反応器の制約も大きい点も重なり、温室効果ガスの削減・有用化のために多大なエネルギーの利用 (=多量の二酸化炭素の排出) を必要とし、総合的に見てこれらのプロセスは環境悪化に寄与することになる。このように前述の化学的安定性により低エネルギーで温室効果ガスを削減することができる直接転換プロセスは現時点ではないと言える。

そのような状況の中、近年、プラズマ反応を利用した  $\text{CO}_2$  および  $\text{CH}_4$  の改質プロセスが盛んに研究されている<sup>3)</sup>。プラズマとは、固体、液体、気体に次ぐ第四の状態とも呼ばれ、中性粒子 (原子や分子) 中の電子が飛び出し、陽イオンと電子に電離した状態を指す。活性種は再結合して元の状態に戻ったり、異なる種類の活性種と結合したりして新たな生成物となる。特に、非熱 (非平衡) プラズマと呼ばれるプラズマ反応プロセスは、大気圧下、簡単な反応器で放電 (誘電体バリア放電、沿面放電、パルス放電) によって得られ、高電界場により加速された電子が中性粒子に衝突することによってプラズマ化を引き起こし、種々の反応が促進される。これにより、非熱プラズマプロセスは  $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  を従来の熱触媒プロセスでは成し遂げられない大気圧下、低温 (室温付近)、簡便な反応装置での改質を可能とする。非熱プラズマは、古くから環境浄化分野、すなわち酸素からのプラズマ反応によって生成されたオゾン ( $\text{O}_3$ ) を用いた水の浄化などで活用されてきたが、電源や反応器の改良、また触媒反応との併用などにより、

既存のプロセスにはない温室効果ガスの低エネルギー直接有効化プロセスとして認識されるようになってきた。現時点では、電気エネルギーが必要であること、反応系中における低エネルギー効率、反応選択性の制御が困難といった問題があるものの将来的には、再生可能エネルギーと組み合わせた温室効果ガスを排出しない  $\text{CH}_4$  の  $\text{CO}_2$  リフォーミングプロセスの構築も夢ではない。

本研究では、沿面放電式非熱プラズマ反応管を用いた温室効果ガス（二酸化炭素、メタン）の有効利用化（ $\text{C}_2$ +炭化水素やメタン部分酸化成分の合成）を目的とした直接転換法の開発<sup>4)</sup>について検討している。本プロセスで用いる沿面放電は、一对の電極間に誘電体（ガラスやセラミック等）を配置し、両極に交流高電圧を印加することによって誘電体表面をストリーマ（微小放電）が無数に伝播する。これらストリーマの通過した場所に沿ってプラズマ化した気相成分が発生し、生成した活性種（イオン、ラジカル、振動励起種など）がプラズマ反応プロセスを進行させる。本研究では、反応器への入力電力、反応ガス組成、反応管加熱、プラズマ反応系内への充填剤（触媒ペレット）共存による影響について示す。

## 2. 実験

### 2.1. 反応装置

常圧流通式沿面放電プラズマ反応装置は、ガス供給部、反応部、高圧電源部、電力計測・制御部から構成される（Fig. 1）。反応部は、ガラス管（外径 12 mm、厚さ 1 mm）の外側にステンレス箔を貼付、タングステン-3%レニウム金属コイル線（0.3mm φ 径、コイル巻数 30 巻）をガラス管内周に沿って密着させた沿面放電反応管（Fig. 2）からなる。ステンレス箔（接地極）と金属コイル線（放電電極）を両極として高電圧電源である 9kV インバータ 18kHz（αネオン M-5, レシップ株式会社）に接続し、高圧電源より反応管へ与えられる電力を電源の一次側に接続したデジタルパワーメータ（WT110, YOKOGAWA）を用い計測、スライダック（変圧器）によりプラズマ反応管へ入力される電力を制御した。張付けた金属箔およびコイル線の長さは 150 mm であり、プラズマ反応容積は 11.8 mL であった。プラズマ反応中は、プラズマエネルギーの熱失活による反応管温度上昇が見られることから空冷を行った。また、反応管の加熱を行う場合は空冷を行わず、プラズマ生成区間にテープヒータを巻きつけ一定温度の外部加熱を行った。

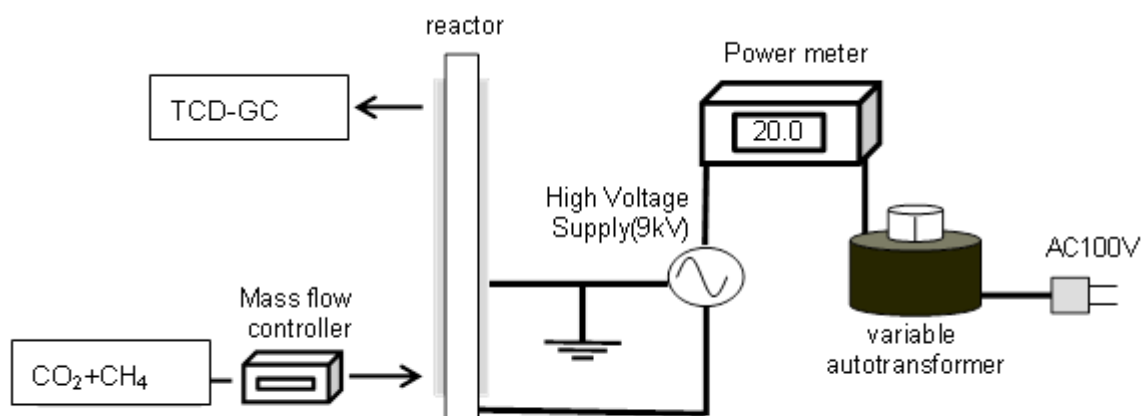


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus for plasma reactor.

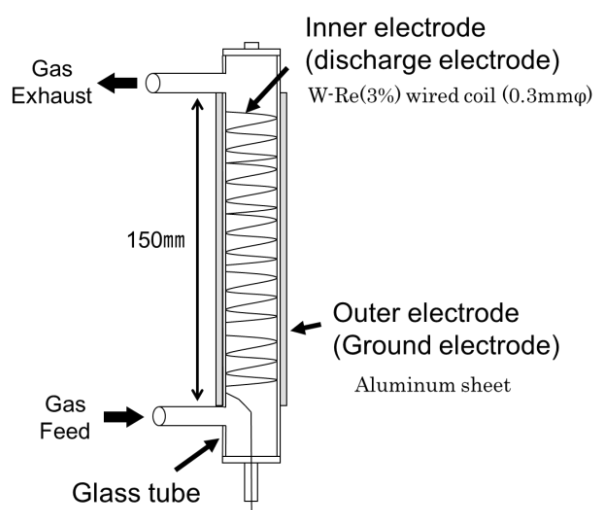


Fig. 2 Schematic diagram of non-thermal plasma reactor.

## 2.2. 反応条件

反応ガスとして  $\text{CO}_2$  および  $\text{CH}_4$  をアルゴンガスで希釈した、混合ガス( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 45 \text{ vol}\%$ )を用いた。これらは、マスフローコントローラー (8500MC, KOFLOC) により流速調節を行い、任意の流速を反応管前で混合し、全流速を  $20 \text{ mL/min}$  一定として反応管に流入させた。入力電力は  $0\text{--}30 \text{ W}$  程度とした。この入力電力はグロー放電を原理とする市販の蛍光灯 (汎用は  $20\text{--}40 \text{ W}$  程度) と同等であり、日常用いられる照明用出力程度のエネルギー範囲での温暖化ガスの転換反応という実用的に低エネルギープロセスとして捉えることが十分可能である。すべてのプラズマ転換反応の前にアルゴンガス  $20 \text{ mL/min}$  を反応管に流通させ、入力電力  $15 \text{ W}$  を  $30$  分間維持し反応前処理とした。

## 2.3. 充填材について

プラズマ反応場における効果を検討するため、反応管内にシリカゲルやガラス

ビーズ (各約  $2 \text{ mm}$  径) などを充填した場合についても検討した。また、充填材表面での気相の活性種との触媒効果を期待して、遷移金属 ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  など) を修飾した金属酸化物担持シリカゲルも充填材として用いた。これらは任意の割合で各金属塩をシリカゲルと混合し、イオン交換水中で一時間平衡吸着後、一晚乾燥、焼成 ( $500^\circ\text{C} \cdot 3 \text{ 時間}$ ) し得られたものを用いた。

## 2.4. 生成物分析

反応管からの気相流出物は、熱伝導度検出器 (TCD) を備えた二台のガスクロマトグラフ (GC) によりオンライン分析を行った。使用 GC は Shimadzu 製 GC-9A (カラム Shincarbon ST) および GC-8A (Porapak Q) とし、Ar ガスをキャリアとした分析により転化率および生成物の選択率を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 入力電力の影響

Fig. 3 に等流速 (各  $10 \text{ mL/min}$ ) の  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  を混合した原料ガスを流通させ、プラズマ反応管へ入力する電力を変化させたときの転化率を示す。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  ともに入力電力

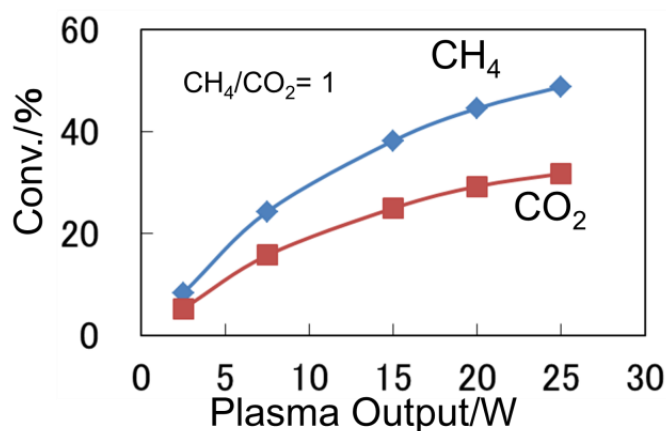


Fig. 3 Effect of plasma output on conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ).

とともに転化率が増大し、25W 時において、CH<sub>4</sub> が約 50%、CO<sub>2</sub> が約 30%の転化率を示していることがわかる。入力電力の増大は、放電電極から放出される高エネルギー電子数が増えることと同義であり、これら電子と各分子がより衝突しやすくなり、活性種もより多く生成されるため電力の増加とともに転化率が増大している。同流速の CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> 流通下のプラズマ照射条件であることから、電子衝突による活性化の効率は同じであるが、解離エネルギーによる差 (CH<sub>4</sub>: 431 kJ/mol、CO<sub>2</sub>: 521 kJ/mol) により、CO<sub>2</sub> の C=O 間共有結合が切れにくいいため、このような転化率の差になったのではないかと考えられた。各原料ガスから主にどのような化合物に転化したかについて検討した生成物選択率の結果を Table 1 に示した。炭素含有成分としては CO が主生成物であり、副生成物としてエタンや、エチレン、プロパンといった C<sub>2+</sub>炭化水素が得られた。このほかにも表には示していないが、C<sub>4</sub> や C<sub>5</sub>炭化水素、メタノールやホルムアルデヒドなどのメタン部分酸化生成物も微量ではあるが検出された。CO<sub>2</sub> の転化率が CH<sub>4</sub> よりも低いのかかわらず、CO 選択率が最も高いのは CH<sub>4</sub> の酸化 (CO<sub>2</sub> 由来の O・活性種との反応) による CO 生成経路の存在を示唆した。また興味深いことに、入力電力の違いによって生成物の傾向が異なることがわかる。つまり CO および C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> は

出力の増大とともに選択率は増大し、反対に C<sub>2</sub>炭化水素は徐々に低下している。より高入力側においては、CH<sub>4</sub> の酸化反応、および CH<sub>4</sub> 由来の活性種から生成した C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> といった生成物がさらに電子衝突を受け C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>・などのラジカルを形成する逐次反応により長鎖の炭化水素の形成を促進することが考えられた。

### 3.2. 反応ガス組成の影響

全流速は 20 mL/min 一定で、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> の混合比率を変化させた時の入力電力 15 W における全転化率 (CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の転化活性を合わせた活性)、各生成物選択率について Fig. 4 に示す。全転化率についてはいずれの組成比でもあまり変化なく約 40%程度であったが、反応生成物の選択性には違いが現れた。CH<sub>4</sub> の混合比率が高いとき炭化水素の選択率は大きくなり、CO<sub>2</sub> の混合比率が高いとき CO 選択率が高くなった。しかし、行ったすべての混合比率においても CO が主生成物となっている。たとえ、CO<sub>2</sub> が低濃度であっても CH<sub>4</sub> からの CO 化は、無視できない反応経路であることが推論される。Table 2 において混合比率における各入力電力と C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 収率 (転化率×各選択率) について示した。入力電力の増加は、炭化水素収率の増加を導き、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2~3 といった CH<sub>4</sub> 高濃度側では C<sub>2+</sub>収率は 5-6%以上となっている。収

率としてはそれほど高くないものの、大気圧下室温付近で、温室効果ガスから C<sub>2</sub> 以上の炭化水素を低エネルギー条件で直接転換できることは、非常に意義のあることであり、プ

Table 1 Effect on plasma output on selectivity of the products (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1).

Plasma Output /W	H <sub>2</sub> /CO	Selectivity /%			
		CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
2.5	1.50	53.6	15.0	3.7	3.1
7.5	1.25	54.7	12.9	1.6	4.7
15.0	1.13	54.7	10.9	0.9	5.3
20.0	1.11	56.5	9.8	0.7	5.4
25.0	1.11	57.0	9.2	0.6	5.6

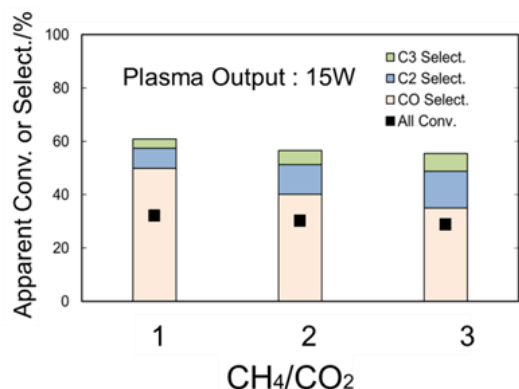


Fig. 4 Effect of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on plasma (15 W) reactivity .

Table 2 Effect of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio on C<sub>2</sub>+ (C<sub>2-3</sub>) yields.

Plasma Output/W	Yield/%					
	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1		CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 2		CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 3	
	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
2.5	0.7	0.1	0.9	0.2	1.0	0.3
7.5	1.8	0.5	2.3	0.9	2.7	1.1
15.0	2.4	1.1	3.4	1.6	4.0	1.9

ロセスの更なる検討により CH<sub>4</sub> の CO 形成を阻害することが可能になれば、更なる収率の向上が見込まれる。

### 3.3. 反応管加熱の影響

プラズマ反応中、プラズマエネルギーの熱失活により反応管の発熱がみられる。入力電力の増大とともに温度はより上昇するため、たとえば 2.5 W 時の転化活性と 15 W 時の転化活性を電子衝突と再結合によるものだけではなく、熱による影響が無視できない可能性も考えられる。そこで次に反応管をヒータで覆い、プラズマ生成区間に一定温度の外部からの加熱を行った場合のプラズマ活性について検討した。Fig. 5 に入力電力 15W 時の転化率、Fig. 6 には各生成物選択率を各加熱温度における関係として示した。CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 共に反応管温度の増加とともに、転化率が低下する傾向が見られた。また、生成物選択性を見ると、温度増加により CO の選択率は低下し、

反対にばらつきはあるものの C<sub>2</sub>+炭化水素が増大する傾向が得られた。このように、反応管の加熱は、転化活性に影響を与えた。その原因として、反応管内の各気相成分の熱拡散の促進、特に生成物のひとつである H<sub>2</sub>O の管内滞留を抑制したことが因子として考えられる。

### 3.4. 充填材の影響

最近の非熱プラズマ反応に関する報告では、プラズマと触媒ペレット充填を併用した反応器（プラズマ-触媒ハイブリッドリアクター）が多くなっている。これは、プラズマ反応の低い反応選択性を触媒で補い、一方で従来の熱触媒反応では不可能であったより低い反応温度での反応の促進をプラズマ由来の活性種がもたらす利点があることによる。そこで、本プラズマ反応プロセスを用いた場合の充填剤効果を調べるため、ガラスビーズやシリカゲル球（各 2mm 径）、さらにニッケルや鉄などの遷移金属を修飾した金属担持シリカゲル（各担持量 10 wt%）ペレットを反応管に充填し、プラズマ反応の比較を行った (Fig. 7.)。この反応においては、混合ガスは希釈せずに実験を行った。

図に示すように、金属 (Ni) を修飾したシリカゲルを用いた場合で転化率が最も高く、また C<sub>2</sub>+炭化水素選択率も非充填時と比較して向上が見られた。プラズマ反応容積が変化するため非充填時と単純に比較することはできないが、充填材を用いたことによってプラズマ照射反応容積が低下するのにもかかわらず、転化率が向上することは興味深い。

ここには示していないが選択率に関しては、ほかの遷移金属担持シリカゲルでも同じような傾向が見られている。その原因の一つとして、生成した還元性の活性種 (H・ラジカル

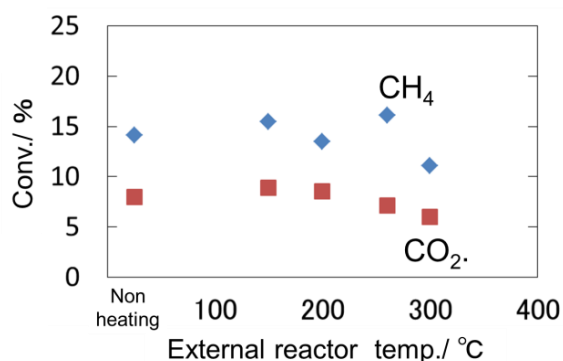


Fig. 5 Effect of temperature on conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2, plasma output: 15 W).

など) がシリカゲル上の金属種との反応が進行し、消費されることで気相プラズマ中におけるラジカル種分布が変化している可能性が考えられる。充填材の違いや金属修飾により充填材の物理的性質(誘電性や表面積などの違いによる効果)が変化するため単純に比較が難しいが、この点に関しても今後更なる検討を続ける予定である。

#### 4. 結 言

温室効果ガスである CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> の沿面放電式非熱プラズマ反応を検討した。簡便な反

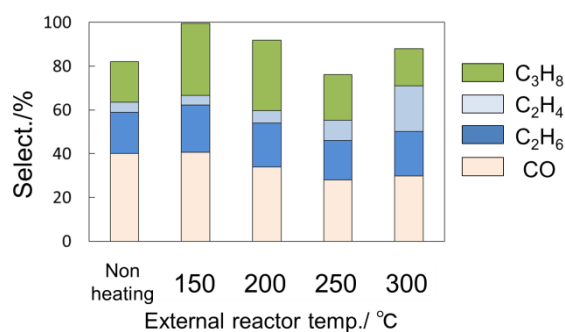


Fig. 6 Effect of temperature on products selectivity (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 2, Plasma output: 15 W).

力電力により C<sub>2</sub>+炭化水素などの有用成分の生成が確認され、温室効果ガスの低エネルギー直接転換プロセスとしての可能性を示した。CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> の混合ガスによるプラズマ反応では、転化率は影響をさほど受けず、その混合比率は生成する活性種の分布の変化を生じさせ、生成物の選択性が異なる結果を導く。反応管の加熱および反応系に充填材を共存させることは転化率および C<sub>2</sub>+炭化水素選択率の向上に寄与する可能性があることが分かった。本報告では、炭素含有成分の生成選択性に重点を置き、各条件における影響を述べてきたが、これらのほかにも水素、水または、

Table 3 Effect of filled material in plasma reaction(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, external reactor temp.: 300°C)

Filled material	Plasma output/ W	Conversion / %	Selectivity / %		
			CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
None	5.0	1.2	60.0	38.2	0.8
	10.0	2.6	62.1	35.2	1.9
	15.0	2.9	66.7	30.7	1.7
Silica Gel	5.0	1.0	45.1	47.1	7.9
	10.0	2.5	47.6	42.6	9.8
	15.0	4.7	48.3	43.1	8.5
2 wt% Ni/Silica Gel	5.0	1.3	48.3	48.7	3.0
	10.0	3.0	52.2	44.1	3.7
	15.0	5.3	61.8	32.2	5.9

応装置で大気圧下、常温でも家庭用の蛍光灯と同程度、またはそれ以下の 2.5-30 W の入

炭素析出物の生成が本プロセスにおいて確認されている。水素は、化石燃料に代わる代替



エネルギーとして注目を集めており、また水や炭素析出物は、プラズマ反応の安定化を阻害する点で検討すべき因子である。今後、これらを含めて、さらなるプラズマを用いた高効率温室効果ガス直接転換プロセスについて、検討を行いたいと考えている。

## 5.文献

- 1) 温室効果ガスインベントリオフィス (GIO) ホームページ: URL<<http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-j.html>>
- 2) 「CO<sub>2</sub> 固定化・隔離技術」乾智行監修, シーエムシー出版 (2006) 196-206.
- 3) T. Nozaki, K Okazaki, Catalysis Today, 211 (2013) 29-38.
- 4) 有谷、中山、川崎、尾形、埼玉工業大学工学部紀要第 19 号 (2009) 9-13.