

マイクロ波を利用したガスの改質に関する研究

栗原英紀* 村田一英* 鈴木敬一**

Study on Gas Reforming Using Microwave Discharge

KURIHARA Hideki*, MURATA Kazuhide*, SUZUKI Keiichi **

抄録

カーボンフェルトを用いたマイクロ波放電によるガスの分解について検討した。放電は 2500℃ 焼成品のカーボンフェルトブロック間で発生し、発光および熱も伴うものであることがわかった。カーボンフェルト表面は放電後もグラファイト構造が維持され、清浄であった。メタンの改質については、この放電によりメタンが消失し、それに伴い水素が生成した。メタン以外の含水素化合物からも水素の生成が確認された。フロン類については、他のフロンの生成が確認されたが、カーボンフェルトブロック間に生石灰ブロックを入れることにより、係るフロン類の生成を抑制できた。

キーワード：マイクロ波放電，カーボンフェルト，水素，フロン類

1 はじめに

著者らは、大表面積と高導電性を有するカーボンフェルト（以下 CF）が、マイクロ波吸収性能が高く、マイクロ波を照射すると大気中で放電やプラズマを生成することを見出した¹⁾。

これまでにガスの放電分解除去に関しては多数の研究が行なわれており²⁾⁻⁷⁾、マイクロ波放電による分解についてもいくつかの報告がなされている。特に、導電体物質にマイクロ波を照射すると、大気圧下においても安定してプラズマが発生し、有機ガスが分解すると報告されている⁸⁾⁻¹¹⁾。しかし、導電体の種類および表面形状、処理物質および共存ガス等の条件が異なると分解効率や生成物が異なり、その反応過程を検討した結果も限られている^{10), 11)}。本研究のCFを利用するものは報告がなく、生成物が水ではなく水素が生成することに特徴がある。

そこで、本技術をメタン等からの水素製造およ

びフロン類の破壊処理について応用を検討した。

2 実験方法

2.1 マイクロ波放電

本実験装置は図1に示すようにマイクロ波電源装置、導波管、マイクロ波共鳴器(島田理化工業)および密閉した反応セルからなる。反応セルには、石英ガラス管 (20mm φ)中にCFブロックを間隔をおいて図1のように配置した。CFには 2500℃焼成したものを 20mmol / dm³のNaOH溶液中で 30 分間煮沸した後、乾燥して、表面を洗浄して用いた。放電の様子は、マルチチャンネルアナライザー(PMA-11、浜松フォトニクス)を用いて発光スペクトルを、赤外線熱画像装置 (TH9100、エヌイーシー三栄)を用いて放電表面温度を測定した。また、CFの表面状態はX線光電子分光分析装置(Quantum 2000、ULVAC-PHI)によって分析した。

2.2 ガス改質

ガスの改質は、図1の装置に所定濃度のメタンまたはフロン (HCFC-134) を流速 250mL/min で

* 環境技術部

** メテックスサンワ株式会社

流し、2.45GHz、400W のマイクロ波を所定時間照射して行った。生成物の測定はガスクロマトグラフ(GC12A : TCD、FID 検出器、島津製作所およびQP-5050 : MS 検出器、島津製作所)を用いた。

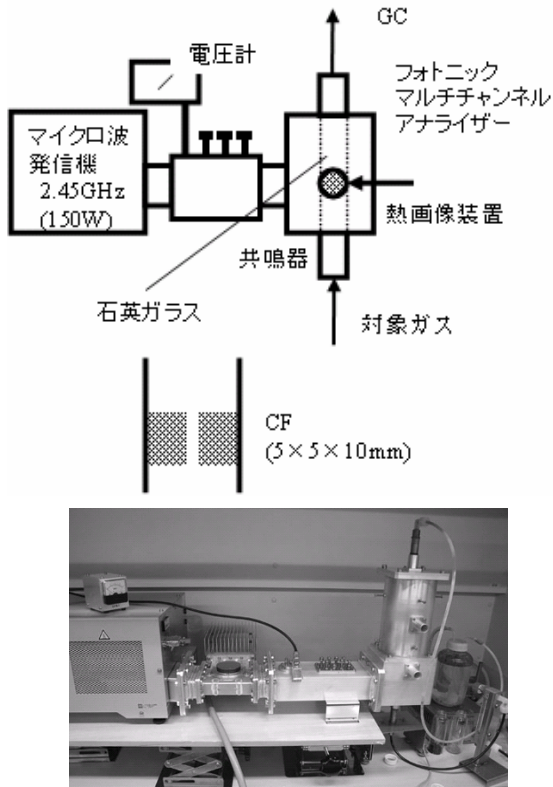


図1 ガス改質実験装置

3 実験結果

3.1 マイクロ波放電

CFの顕微鏡写真を図2に示す。CF先端部は繊維状の突起となっており、放電に効果的な形状となっている。2500℃焼成品を用いた場合、CFブロック間で放電が発生した。同一CFブロック間では発生しなかった。これは、同一ブロック内は短絡していて、マイクロ波を吸収しても電位差が生じないためと考えられる。一方、800℃焼成品を用いた場合、放電はほとんど発生しなかった。一般にカーボンは焼成温度が高いほどグラファイト化が進行し、電気抵抗が低下する。2500℃焼成品の電気抵抗は0.16Ωcmであり、800℃焼成品は2.1Ωcmであった。したがって、この放電が発生するためには電気抵抗の低い2500℃焼成のCFを用いる必要があると考えられる。

また、大気中でマイクロ波を照射したときの発

光スペクトルを図3上に示す。約600nmから高波長側にブロードな発光が見られ、顕著な波長ピークはなかった。これは窒素プラズマや酸素プラズマ等の活性種が生成しないため、あるいは活性種は生成するがCFに衝突して消失するためと思われる。また、マイクロ波照射時間とともに発光強度が増大し、10秒ほどで一定となった。さらに、反応器ののぞき窓から測定したブロック間の温度分布を図3下に示す。マイクロ波照射時間とともに高温部分(1000℃以上)が増大していく様子が観測され、照射10秒後には高温部分がCFブロック間全体に広がり、一定となった。したがって、高温領域が広がるにつれて発光強度が増大することがわかった。



図2 CFの顕微鏡写真

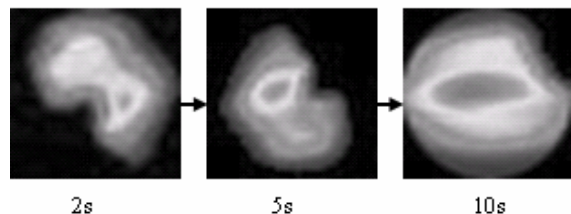
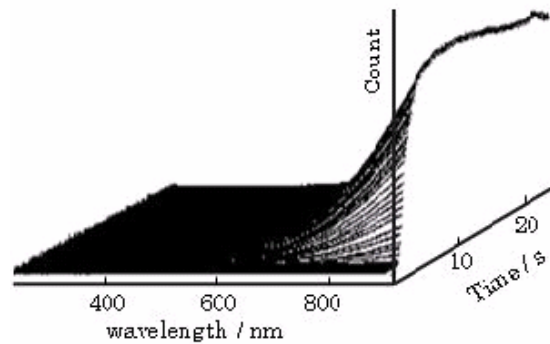


図3 大気中でマイクロ波を照射したときの発光スペクトルと温度分布

次に、放電によるCF表面状態の変化を調べるため、N₂またはO₂中でマイクロ波を照射し、放電が発生した後のCFブロック表面のXPSスペクトルを測定した。結果を図4に示す。CFはC1sの主に284.3eVのグラファイトからなるピークのみ見ら

れ、O1sやN1sのピークはみられなかった。そして、CFをO₂およびN₂いずれのガス中で放電しても、C1sのエネルギーシフトはみられず、O1sやN1sのピークも観察されなかった。これは、マイクロ波放電後もCF表面はグラファイト構造が維持され、CF表面が清浄であることを意味する。焼成温度 800℃程度のCFでは、カルボキシル基等の官能基が残っており¹⁴⁾、放電が起こらないことがわかっている。このことから、マイクロ波放電後もCF表面が清浄であることは放電後も 800℃焼成品のような官能基は生成せず、マイクロ波放電が持続しうると思われる。

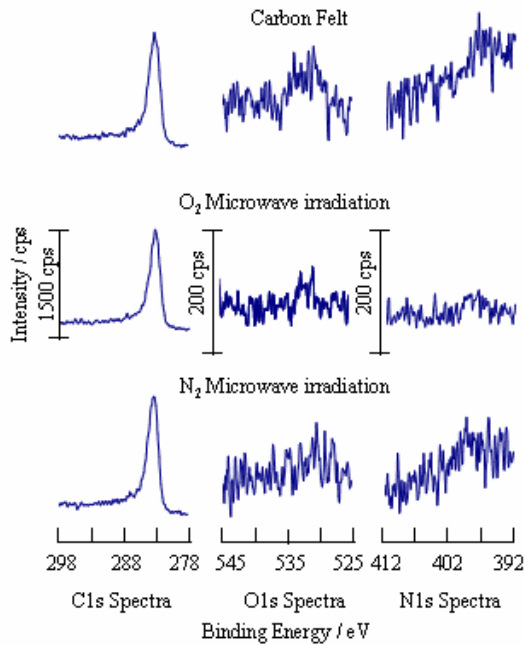


図4 CFのXPSスペクトル

3.2 ガス改質

(1) 水素製造

実験装置(図1)にメタン(99.9%)を流したときの改質ガスの組成を図5に示す。滞留時間は10秒ほどであるが、流入したメタンの60%が分解し、水素が生成し、カーボンが石英管壁面に付着した。水素についての物質収支はほぼ取れており、水は検出されなかった。他にエタノール、トルエンのガスを入れても水素の生成が確認された。また、ポリプロピレン、生ごみ(キャベツ)の固体をCFブロック間に設置した場合も水素の生成が確認された。この原因については明らかではないが、本方法では、放電領域が1000℃以

上の高温となっていること、放電領域近傍には多量のグラファイトが存在するので、還元雰囲気であること等が考えられる。

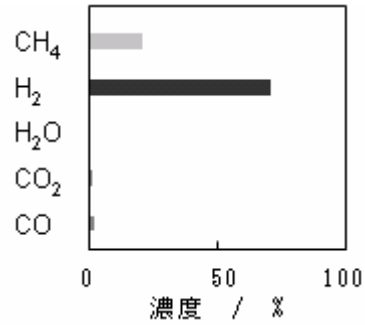


図5 メタンの分解生成物

(2) フロン類の分解

実験装置(図1)にHCFC-22(99.9%)を流したときの改質ガスの組成を図6に示す。滞留時間(流速)により生成物が異なった。滞留時間が8秒程度でHFC-23が、20秒程度ではFC-14が検出された。この結果から、HCFC-22の分解はHFC-23、FC-14を経て起こると考えられる。HFC-23、FC-14もフロン類であり、分解生成として生成することは好ましくない。

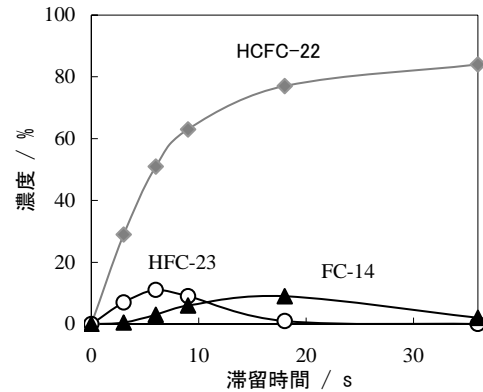


図6 滞留時間とフロン類濃度との関係

そこで、CFブロック間に生石灰ブロックを加え、同様の実験を行った。その結果、HFC-23、FC-14は検出されなかった。また、HCFC-134、CFC-12についても同様の結果となった。したがって、フロンの処理装置としての実用化が期待できる。

4 まとめ

CFを用いたマイクロ波放電によるガスの分解について以下の結論を得た。

(1) マイクロ波放電の様子について

マイクロ波放電は 2500℃焼成品の CF ブロック間で発生した。マイクロ波照射直後ブロック間温度および発光強度が増大し、照射時間 10 秒ほどで両者とも一定となった。

CF 表面は、マイクロ波放電を行った後も、グラファイト構造が維持され、清浄であった。

(2) ガスの分解について

本マイクロ波放電によりメタンは消失し、それに伴い水素が生成した。メタン以外の含水素化合物からも水素が生成した。

フロン類の分解の場合は、生成物として、他のフロン (HFC-23、FC-14) が生成したが、CF ブロック間に生石灰ブロックを入れることにより、係るフロン類は検出されることはなくなった。

今後は、まずはフロン類破壊装置として、実用機 (図 7) を作製し、協力回収業者に設置し実証データを測定する。水素製造装置としては、燃料電池と結合したシステムとしての開発をねらう。

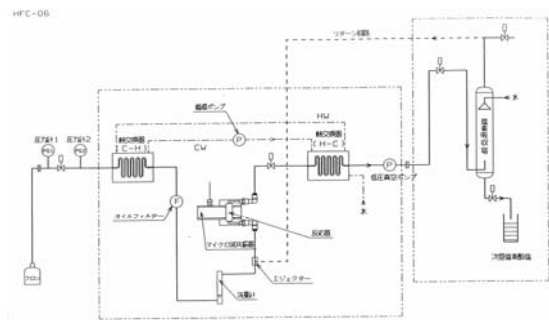


図 7 フロン破壊装置概略図

謝 辞

客員研究員として御指導いただいた埼玉工業大学の矢嶋教授に感謝の意を表します。

参考文献

1) 栗原英紀, 村田一英: 集菌技術に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **3**, (2005) 1
 2) 長澤武: ピンポイントプラズマを用いた発振器 電気学会論文誌 A, **119**, (1999) 1429
 3) Z.Falkenstein: Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen - oxygen and water - air mixtures, J. Appl. phys.,

85, (1991) 525
 4) 佐藤孝紀: グロー放電によるNO₂分子の解離過程に関する検討, 放電研究, **47**, (2004) 28
 5) 古橋拓也: 一発の部分放電で移動する電荷量の測定, 静電気学会誌, **29**, (2005) 56
 6) 進藤隆世志, 大島洋三: Hydrogenation of SRC-II heavy distillate over Co / Mo / alumina: Effect of Hydrogen sulphide, 日本化学会誌, **2**, (1988) 174
 7) M. Tezuka, M. Iwasaki: An unprecedented dimerization of 1,2,3-butatriene catalyzed by palladium complexes, Denki Kagaku, **65**, (1997) 1057
 8) Y. Shimizu, H. Inada: Decomposition of Chlorinated Aromatics by Microwave-induced Ar Plasma Generated using SiC Ceramic Trigger under Atmospheric Pressure (E) , Electrochemistry, **71**, (2003)860
 9) Y. Shimizu, Y. Nakamoto: High Performance Gas-Diffusion Electrode Using Large Surface-Area Perovskite Oxide for Zinc-Air Battery, Electrochemistry, **72**, (2004) 92
 10) 鈴木伸, 松本和雄: CF₃CF₂CH₂OH と OH ラジカルの気相反応速度論および CF₃CF₂CH₂OH の大気寿命, 日本化学会誌, **7**, (1978) 1037
 11) 後藤直彦, 栗本英人: 微量の酸素を含む窒素ガス中でのバリア放電によるベンゼン分解, 電気学会論文誌 A, **123**, (2003) 900
 12) 高村勉: 大容量電気二重層キャパシタ と蓄電システム, キャパシタ技術, **7**, (2000) 15
 13) 近藤康人, 栗原英紀: 陽分極炭素繊維電極への各種微生物の吸着, 表面技術, **56**, (2005) 158
 14) 栗原英紀, 鈴木敬一: 水素製造方法, 特願 2004-272192
 15) 森本剛: 排ガス処理過程における DXN 類の挙動に与える固定炭素の影響に関する研究 , 炭素, **189**, (1999) 188