

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* 井村俊彦* 鈴木敬一**

Study on gas reforming using microwave discharge

KURIHARA Hideki*, IMURA Toshihiko*, SUZUKI Keiichi **

抄録

導電性繊維を用いたマイクロ波放電によるフロンガスの破壊処理について検討した。炭素繊維を用いた場合は、温暖化効果が高い四フッ化炭素が生成した。スチールウールと水蒸気を用いた場合、四フッ化炭素は生成せず、無害化できることが確認された。また、この処理の生成物として結晶性の高い蛍石が検出された。実用化すべく、試作機を作製し、実証試験を行った。その結果、破壊認定基準である分解率99.99%を達成できた。

キーワード：マイクロ波放電，炭素繊維，スチールウール，フロン類

1 はじめに

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¹⁾⁻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⁾⁻¹⁴⁾。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⁾⁻¹⁷⁾。本研究では、炭素繊維ブロック^{18),19)}を利用したマイクロ波放電とそれに伴う熱により、各種ガスの分解を検討した。メタン等の含水素化合物を分解すると、水ではなく水素が生成することを見出し、有機ガスからの水素製造を確認した²⁰⁾。さらに、難分解性であるフロン類についても分解できることを見出し、フロン類破壊装置の開発を行った。

2 実験方法

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(20mmφ)中に炭素繊維ブロックまたはスチールウール(SW)ブロックを図1のようにマイクロ波共鳴部を充填するように配置し、反射マイクロ波電圧が最小になるようにチューニングした。水酸化カルシウム水溶液は、フロンの分解により発生する塩酸やフッ酸等を吸収無害化するため設置した。炭素繊維には2500℃焼成したもの(日本カーボン)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。SWには、最細のBONSTAR0000(日本スチールウール工業)を用いた。80%のフロンガスと濃度基準ガスとして20%の窒素ガスとを流速250mL/minで流し、2.45GHz、400Wのマイクロ波を所定時間照射して行った。フロンガスにはHCFC22を用いた。生成物はガスクロトグラフ(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)により測定した。

* 環境技術部

** メテックスサンワ株式会社

また、水酸化カルシウム水溶液で回収される生成物はろ過、乾燥した後、X線回折装置(Rint、Rigaku)で分析した。

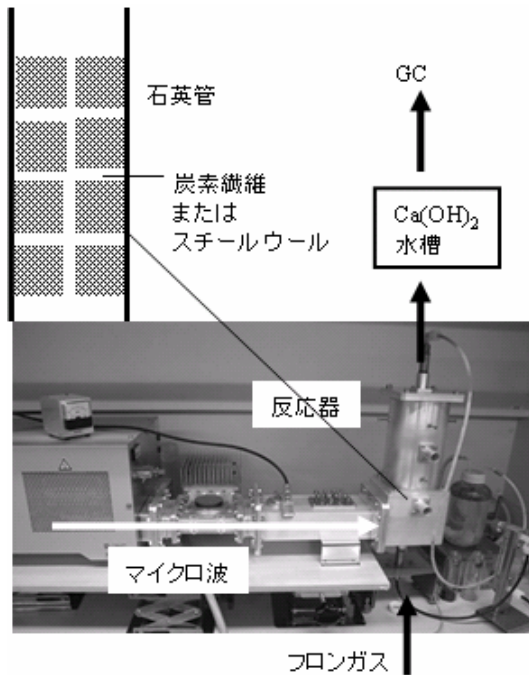


図1 実験装置

3 実験結果

3.1 炭素繊維を用いた分解実験

炭素繊維を充填した実験装置(図1)にHCFC22(80%)と窒素(20%)の混合気体(250mL/min)を流したときの分解ガスの組成を図2に示す。フロン分解率は約81%であった。容器壁面には、すすが付着した。フロン類破壊装置の認定基準としては分解率99.99%が要求されているが、本試験は共鳴器一列のワンパス処理であり、本装置を直列につなぐ、分解ガスを循環させる、またはバッチ処理にすることにより上記数値を達成できると考えられる。ここで、CF₄の生成が確認された。CF₄はオゾン層破壊ガスではないが、温暖化係数が高いことから、大気中への開放は好ましくないとされている。CF₄はフロンガスが分解して発生したF₂とカーボンが反応して生成したと考えられる。CF₄の生成を防ぐには、前報²⁰⁾のようにCFブロックに水酸化カルシウム等を浸漬させる方法もあるが、連続処理の場合には安定性にかけること

がわかった。そこで、F₂とカーボンの接触をなくし、F₂ではなくHFとして生成させるため、炭素繊維ブロックの代わりにSWブロックを用い、反応部に水蒸気を導入した。

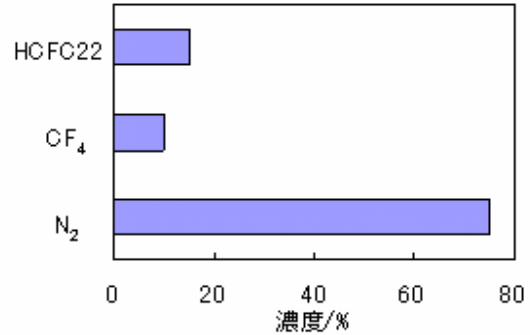


図2 分解ガス組成(炭素繊維使用)

3.2 スチールウールを用いた分解実験

スチールウールを充填した実験装置(図1)にHCFC22(80%)と窒素(20%)の混合気体(250mL/min)および水蒸気を流したときの分解ガスの組成を図3に示す。水蒸気量は0.4 g/minとした。これはHCFC22の約2.5倍の物質質量に相当する。また、スチールウールはブロック間での短絡がおきやすいこと、マイクロ波の反射がおきやすいこと等から、ブロック間のギャップを維持するため、アルミナ粒子を混合した。アルミナ粒子は熱伝導性が低いことから、放電により発生した熱の保持にも役立つと考えられる。

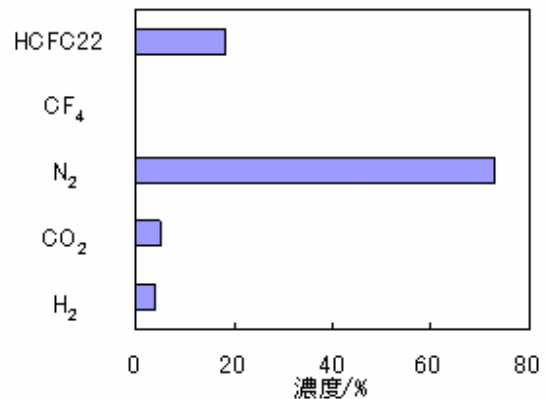
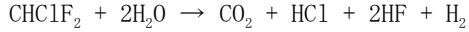


図3 分解ガス組成(スチールウール使用)

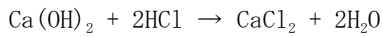
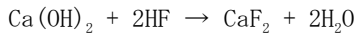
フロン分解率は約78%であった。炭素繊維を用いた場合に比べて低下した。しかし、CF₄は検出さ

れなかった。また、炭素繊維の場合はさすが生成したが、スチールウールに水蒸気を加えた場合はCO₂が検出された。この反応は以下のように考えられる



ただし、CO₂、HClおよびHFは水酸化カルシウム水溶液に吸収されるので化学量論的にはあっていない。

次に、水酸化カルシウム水溶液で回収される生成物の分析を行った。生成物としては、以下のよう、蛍石(CaF₂)や塩化カルシウム(CaCl₂)が想定される。



X線回折パターンを図4に示す。蛍石と酸化カルシウムが検出された。この蛍石は、ピーク半価幅が狭く結晶性が高いことがわかる。近年、蛍石は光学材料等で需要が高いため、再利用できる可能性がある。塩化カルシウムは検出されなかった。これは結晶性が低いため、検出されなかったと思われる。酸化カルシウムは添加した水酸化カルシウムが脱水して生成したと考えられる。

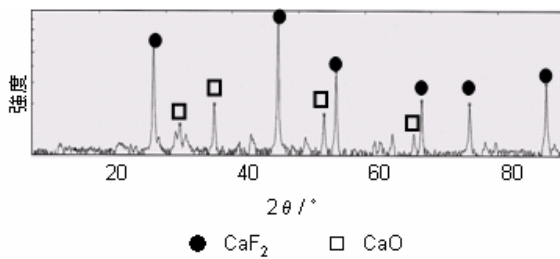


図4 X線回折パターン

3.3 実証試験

試作機(図5)を作製し、実証試験を行った。破壊部は、マイクロ波照射装置を2器直列に連結したラインを3つ設置した。処理フローを図6に示す。石英管20mmφにスチールウールを長さ約50mm分充填した。1ラインあたりのフロン(HCFC22)導入量は1L/min、水蒸気量は約2L/minとし、マイクロ波出力は250Wとした。この結果、HCFC22およびCF₄は検出されなかった。HCFC22検

出限界は約0.05ppmであり、破壊装置の基準(破壊処理ガイドライン 環境省)である分解率99.99%を達成できた。

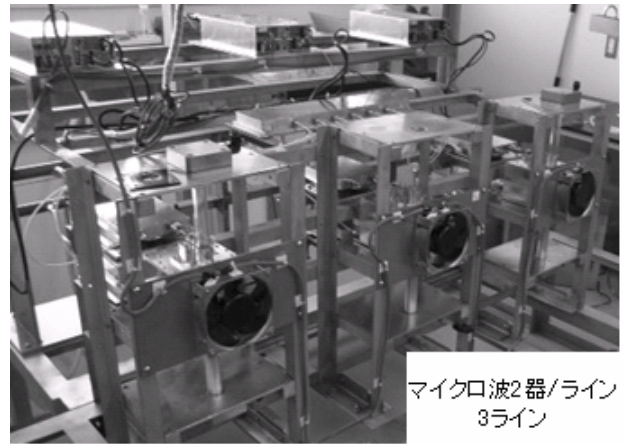


図5 試作機

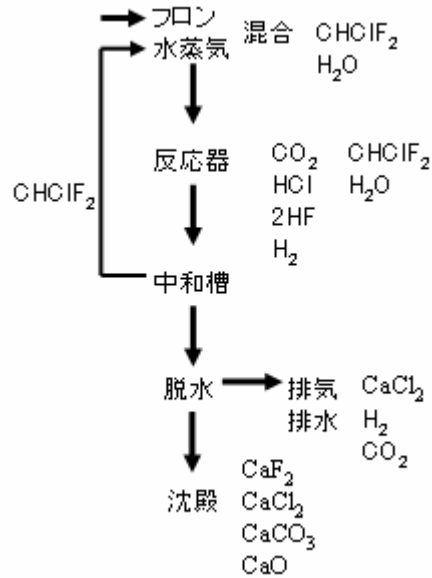


図6 処理フロー

4 まとめ

導電性繊維を用いたマイクロ波放電によるフロンの連続破壊を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 炭素繊維ブロックを用いた場合、CF₄が生成した。CF₄は温暖化効果ガスであり、この生成は好ましくない。
- (2) スチールウールと水蒸気を用いた場合、CF₄の生成を抑制できた。
- (3) 分解生成物として結晶性の高い蛍石を得ることができ、再利用が期待できる。
- (4) 試作機を作製し、試験した結果、破壊装置

基準をクリアーし、実用化が期待される。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉工業大学の矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. Tezuka, M. Iwasaki: An unprecedented dimerization of 1,2,3butatriene catalyzed by palladium complexes, *Denki Kagaku*, **65**, (1997) 1057
- 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: Micro discharge behavior 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) 長澤武, 西田靖: 真空中での荷電粒子の発生と放電, *電気学会論文誌 A*, **119**, (1999) 1429
- 7) 進藤隆世志, 大島洋三: Hydrogenation of SRC-II heavy distillate over Co/Mo/alumina, *日本化学会誌*, **2**, (1988) 174
- 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) 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
- 13) 栗原英紀, 矢嶋龍彦: カーボンフェルトを媒体とした大気圧マイクロ波放電によるトルエンの分解, *表面技術*, **57**, (2006) 895
- 14) H. Kurihara, T. Yajima: Decomposition of Toluene by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated Using a Metal Salt-Impregnated Carbon Felt Pieces, *Chem. Lett.* (2007) 526
- 15) 栗原英紀, 鈴木敬一: 水素製造方法, 特願 2004-272192
- 16) 栗原英紀, 鈴木敬一: フロンガスの分解方法及び分解装置, 特願 2005-254717
- 17) 栗原英紀, 矢嶋龍彦, 有松秀明, 石本博三: VOC処理装置およびVOC処理装置用カートリッジ, 特願2005-245588
- 18) 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
- 19) 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
- 20) 栗原英紀, 村田一英: マイクロ波を利用したガスの改質に関する研究に関する研究, *埼玉県産業技術総合センター研究報告書* **3**, (2005) 1