

メタンのプラズマ分解・水素生成において 発生したPAHのイオン付着質量分析

日大生産工 ○吉田 向希 日大生産工(院) 黒川 紀哉
日大生産 高橋 栄一

1. まえがき

近年、地球温暖化問題を背景として水素エネルギーが注目されている。水素の生成方法には様々な方法がありそれらは色で区別されている。まず、グレー水素は化石燃料を原料として生成する水素であり、世界で最も一般的であり年間生産量の90%を占めている。低コストで生産することができるが、製造工程において大量の二酸化炭素を放出してしまう。また、再生可能エネルギー由来の電力を用いて水の電気分解により得られるグリーン水素は、二酸化炭素を放出しないがまだコストが高いという課題を有している。

一方、ターコイズ水素は炭化水素を分解して得られる水素のこと、生成において二酸化炭素を放出せず、水の電気分解に要するエンタルピーよりも炭化水素の分解の方が小さい利点を有している。しかも副産物として得られる炭素も産業用材料として再利用することができる。

アーク放電を用いるターコイズ水素生成は実証段階であるが、装置はプラント規模の大型なものとなっている。そこで我々は、装置のコンパクト化が可能である非熱平衡プラズマによる方法に着目している。この方法では水素生成をオンサイトで可能にできることが期待されるが、効率が低いという課題があった。その改善のためには非熱平衡プラズマによるメタン分解・水素生成メカニズムについて明らかにすることが不可欠である。特に、メタンが水素と炭素に分解する過程で生成されるススやその前駆体であるPAH（多環芳香族炭化水素）はHACA（Hydrogen Abstraction C₂H₂ Addition）反応を通じて水素生成に寄与すると考えられるがその詳細については良くわかっていない。

一方、イオン付着質量分析 (Ion Attachment Mass Spectrometry : IAMS) とは、アルカリ金属イオンを試料分子に付着させることで分子を壊さずイオン化できる、ソフトイオン化手法の一つである。PAHは多くのベンゼン環から成る多種の分子であり、その分析にはこの

IAMSの様なソフトイオン化が適していると考えられる。IAMSを用いることで、ススの形成に至る、分子量の小さなPAHから大きなPAHまでを計測することでその成長過程を考察し、ひいてはススの形成過程についてより理解が深まると考えられる。

そこで本報告では、メタンのプラズマ分解における水素生成において発生するPAHに対してはじめてIAMSを適用し計測した結果について報告する。

2. 実験方法および測定方法

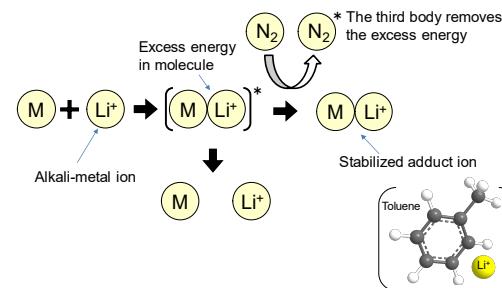


Fig.1 イオン付着によるソフトイオン化

まず、本測定装置のイオン付着によるソフトイオン化の概要をFig.1に示す。Fig.1では被測定分子を M で表す。分子 M とリチウムイオン Li^+ が付着反応によって付着イオン $(\text{MLi}^+)^*$ を形成する。この状態の余剰エネルギーを窒素などの第三体が奪うことで安定化する。そのため、イオン化室では100Torr程度の窒素ガス中で付着反応が行われる。また、分子量が小さな分子は Li^+ が付着してもただちに解離してしまうためイオン化しにくい。図にはトルエンに Li^+ が付着して安定した状態も示した。ソフトイオン化した付着分子は四重極質量分析装置に導入される。用いた Li は質量数が6の同位体を分離し、質量数が7のものを用いた。従って得られた質量数から7を引き算することでその分子の質量数を得ることができる。

Ion Attachment Mass Spectrometry of PAHs Formed during Methane Plasma Decomposition for Hydrogen Production

Kouki YOSHIDA, Kazuya KUROKAWA and Eiichi TAKAHASHI

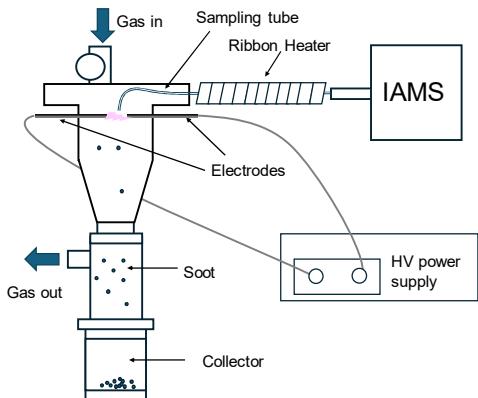


Fig.2 メタン分解放電リアクター装置図

放電によるメタン分解とIAMSに生成ガスを導入した実験装置をFig.2に示す。リアクター上部で放電を形成した。発生したガスの一部をIAMSに導入し、生成されたPAH分子の質量スペクトルの計測を試みた。期待したPAHの分子量が大きく、蒸気圧が低いことが予想されたため吸引管をリボンヒーターによって140°Cに加熱した。

本リアクターでは成長したスootは落下し、下部のコレクターにて回収され、生成ガスの大部分は排気される。電極にはイグニッショングリルが接続され高電圧が印加されている。リアクター内の電極間隔は8 mmとした。

3. 実験結果および考察

放電により生成されたPAHをIAMSで分析した結果を質量数で前半と後半に分け、それぞれFig.3, 4に示す。横軸が質量数を荷電でわり算したm/z、縦軸は検出器のシグナル強度を表している。

Fig.3の顕著なピークに対して該当すると推察された分子構造を示した¹⁾。Fig.4においても質量数間隔が74のピーク群が確認できた。

これらPAHの成長機構の候補はFig.5に示した通り HACA に 加え PAC (phenyl

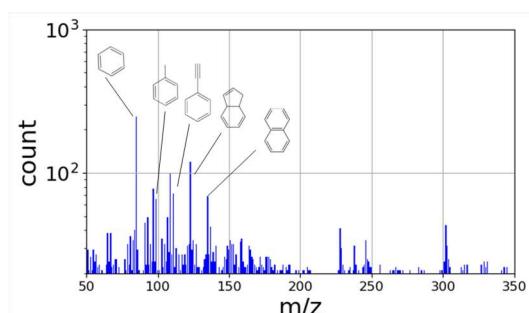


Fig.3 質量スペクトル (m/z = 50 ~ 350)

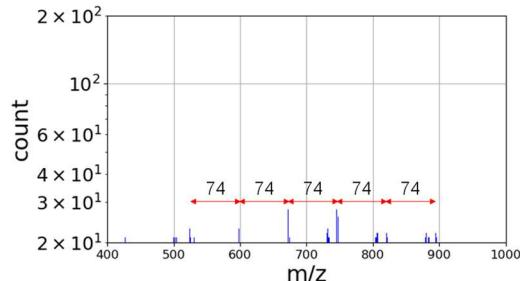


Fig.4 質量スペクトル (m/z = 400 ~ 1000)

addition/cyclization)という反応が生じている可能性がある。HACAの特徴は主に質量数が24間隔での成長であり、PACの特徴は74間隔での成長である。

IAMSに導入した配管の温度である140 °Cは質量数が1000に近い分子の沸点を考慮すると低すぎるため、多くのPAHは壁面に付着している状態と考えられる。140 °Cはバルブのシール材の耐熱温度等から制限されているので将来はより高温化することを検討したい。

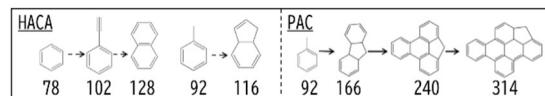


Fig.5 HACA機構とPAC機構の例

4. まとめ

非熱平衡プラズマによるメタン分解・水素生成において発生したPAHをIAMSを用いて初めて計測を行うことに成功し、質量スペクトルを得た。ピークに対して候補となるPAH分子を同定し、その質量数間隔よりPAH成長機構としてHACAだけでは無くPAC機構も存在する可能性を示した。

謝辞

本計測を進めるにあたり、多くのご指導と助言を賜りました産業技術総合研究所の齋藤直昭氏、浅川大樹氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- SHUKLA, Bikau, MIYOSHI, Akira, and KOSHI, Mitsuo, 「Chemical Kinetic Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Growth and Soot Formation」, 日本燃焼学会誌 第50巻 151号 (2008年) 8-18