

液中プラズマ中でのアルコール類の分解における OH ラジカルの役割

The role of OH radicals in the decomposition of alcohols in solution plasma

京大院エネ科 ○(M1)宮本 天樹, 南 英治, 河本 晴雄

Kyoto Univ., °Takaki Miyamoto, Eiji Minami, Haruo Kawamoto

E-mail: miyamoto.takaki.62r@st.kyoto-u.ac.jp

[1] 緒言

カーボンニュートラル社会の実現のため、水素エネルギーへの期待が高まっており、我々はクリーンな水素製造技術の一つとして液中プラズマに注目している。本報では、低級一価アルコール類の液中プラズマ処理による水素製造を検討し、そのガス化メカニズムを議論した。

[2] 試料と方法

Fig.1 の反応装置を用い、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、1-プロパノール(PrOH)の水溶液 100mL (濃度 3wt%) を液中プラズマ処理した。プラズマ発生には高圧パルス電源を用い、放電電力は 20W、処理時間は 10 分とした。生成ガスはマイクロ GC で分析した。

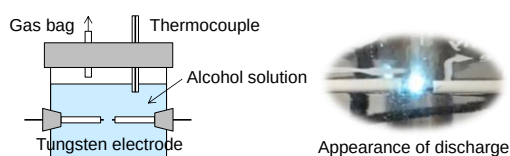


Fig.1 Solution plasma reactor

[3] 結果と考察

各アルコール水溶液からの生成ガス組成を **Fig.2** に示す(mol%)。どのアルコールからも主に H_2 と CO が生成し ($H_2/CO \approx 2/1$)、 CO_2 及び炭化水素ガス ($C_{1-3}H_n$) の生成は僅かだった。そのため、アルコールの種類によらず生成ガスの O/C 比は約 1/1 となった。一方、MeOH、EtOH、PrOH 分子の O/C 比はそれぞれ 1/1、1/2、1/3 なので、EtOH 及び PrOH からの生成ガスの O/C 比は元々のアルコール分子よりも大きい。この過剰な O は水由来でしかあり得ず、水中プラズマ内で発生することが知られている OH ラジカルがガス化に関与したことによるものだろう。以上より、一価アルコールのガス化経路を **Fig.3** に提案した。

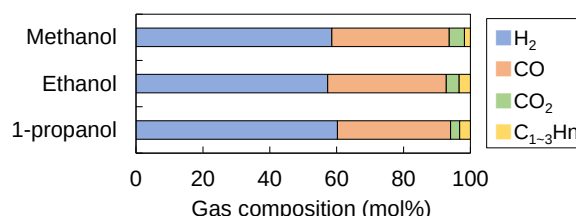


Fig.2 Product gas composition (mol%) from each aqueous alcohol solution (3wt%).

この経路では、アルコール RCH_2OH は水由来 OH ラジカルから H を引き抜かれ、アルデヒド $RCHO$ を経由し、脱カルボニルによってアルキルラジカル $R\cdot$ へと分解する。これが水由来 OH ラジカルとカップリングして炭素鎖が一つ短いアルコール ROH となり、この間、 H_2/CO を 2/1 の比で生成する。実際、中間体のアルデヒド $RCHO$ がマイクロ GC によって検出されており、この反応経路を支持している。生成したアルコール ROH はさらに同じ経路でガス化できる。

このように、全体の反応 (**Fig.4**) として PrOH は $\rightarrow EtOH \rightarrow MeOH \rightarrow H_2O$ へと段階的に分解し、各過程で H_2/CO を 2/1 で生成して完全にガス化する。この反応経路は、アルコールの種類によらず生成ガス組成が $H_2/CO = 2/1$ 及び $O/C = 1/1$ という実験事実を上手く説明しており、液中プラズマ中での反応における極めて強い OH ラジカルの関与を示唆している。

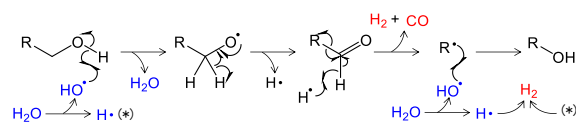


Fig.3 Alcohol decomposition with OH radicals

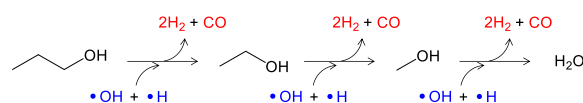


Fig.4 Net reaction of PrOH via EtOH and MeOH