

# 反応場の複合によるメタン変換プロセスの開発 - プラズマ反応と触媒反応 -

(日大生産工<sup>\*</sup>, 千葉工大<sup>\*</sup>・工<sup>\*\*</sup>) 岡田 昌樹<sup>\*</sup>, 小林 基樹<sup>\*\*</sup>, 古川 茂樹<sup>\*</sup>  
鈴木 庸一<sup>\*</sup>, 山口 達明<sup>\*\*</sup>, 尾上 薫<sup>\*\*</sup>

## 1. 緒言

メタンの効率的な変換プロセスの構築を目指し、誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge: DBD)法を用いたプラズマ反応と触媒反応の複合化を検討した。DBD 法では誘電体を介して放電が起こるため、大気圧非平衡プラズマが形成される。このとき放電に周期性が現れるため、反応ガスの活性化と再結合を交互に繰り返すことになる。メタンを反応基質として用いた場合、この放電特性に起因して、生成物として炭素数 3 以上の炭化水素類を得ることができる。この増炭反応の進行は DBD 法の特徴である反面、過度な炭素鎖成長の進行は生成物の選択性を低下させることにつながる。

そこで生成物分布を制御する手段として、プラズマ反応と触媒反応の複合化を考えた。本報告では具体的な複合化効果として、“プラズマ場で形成された活性種が関与した触媒上での反応”や“触媒表面へのガス成分の圧縮効果”等を考え、DBD 法の操作因子や触媒種、触媒の充填位置の変化が反応に及ぼす効果について検討した結果について報告する。また、反応の素過程について、生成物分布から推定したメカニズムの提案を行う。

## 2. 実験装置および方法

### 2-1 触媒

市販の金属酸化物 (MgO: Merck 社, CuO, NiO: 関東化学(株), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 添川理化学(株)) および工業用 Pt 触媒 (0.5wt%-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: N.E. chemcat) を用いた。触媒は反応の直前に、活性化を目的とした前処理を行い、空気に曝すことなく反応に用いた。また触媒の物性評価として粉末 X 線回折, 比表面積, 昇温脱離 (TPD) 測定を行った。

### 2-2 反応装置および実験操作

反応装置は、プラズマ反応部と固定床流通式の触媒反応部から成り、各々単独での反応と、複合化した時の反応を評価できる構造となっている (Fig1)。プラズマ反応は、50cm<sup>3</sup>/min (2.0mmol/min) に流量調節した CH<sub>4</sub> を導入し、印加電圧 9kV で行った。一方、触媒反応は所定量の触媒を充填した石英管 (i.d.=5mm) に反応ガスを供給して行

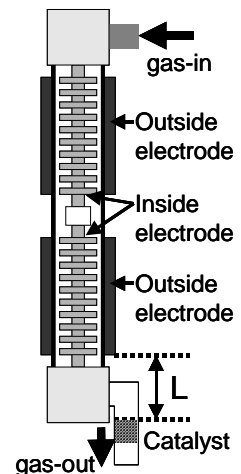


Fig.1 DBD reactor

## Development of Methane Conversion Process with Regard to the Combination of Reaction Fields.

### - Plasma and Catalytic Reactions -

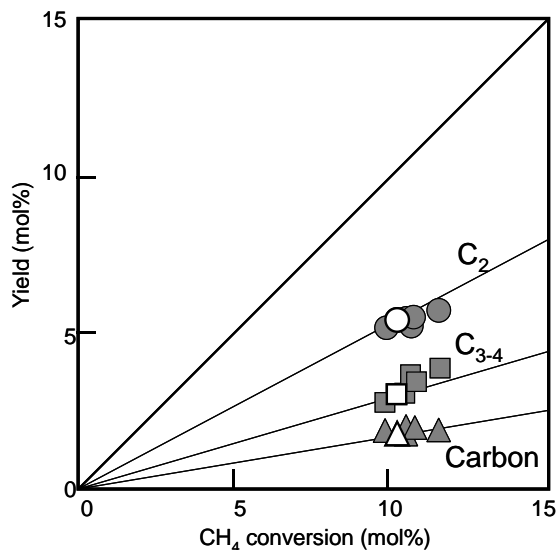
Masaki OKADA, Motoki KOBAYASHI, Shigeki FURUKAWA,  
Yohichi SUZUKI, Tatsuaki YAMAGUCHI and Kaoru ONOE

った。生成物の定性・定量にはガスクロマトグラフを用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 プラズマ反応に対する触媒の複合効果

Fig.2 に触媒種を変化させた際の CH<sub>4</sub> 転化率と C<sub>2</sub> 炭化水素類(C<sub>2</sub>), C<sub>3-4</sub> 炭化水素類(C<sub>3-4</sub>) および析出炭素(Carbon)それぞれの収率の関係を示した。図中の黒塗りのプロットはプラズマ - 触媒反応の複合系, 白抜きのプロットはプラズマ反応のみでの実験結果を示している。CH<sub>4</sub> 転化率は MgO 触媒複合系において最も高い値 (11.5mol%)を示し, NiO < プラズマ反応のみ < CuO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < MgO の序列となった。本系で用いたいずれの触媒も 298K では有意な触媒活性を示さないことも合わせて考えると, このような差異が確認されたのは, 触媒の存在により, プラズマ反応場から放出された活性種と未反応 CH<sub>4</sub> の反応が促進されたためと考えられる。また, プラズマ - 触媒反応複合系では, C<sub>2</sub> 炭化水素類に対する選択率が僅かに低下し, 相対的に C<sub>3-4</sub> 炭化水素類に対する選択率が高まる傾向を示した。



**Fig.2 Relationship between CH<sub>4</sub> conversion and product yields.**

これらの結果より, 複合化効果は 未反応メタンの消費と C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> 間での反応の促進として観測されることが示唆された。

#### 3-2 プラズマ反応場から触媒までの距離が反応に及ぼす影響

反応に用いた複合系の中で最も高いCH<sub>4</sub>転化率が得られたMgO触媒複合系について, プラズマ反応場から触媒までの距離(L)が反応に及ぼす効果を検討した。Table1に触媒温度298Kにおいて, L=20, 50cmおよび無触媒(L= )で得られた結果を示した。触媒の有無で比較すると触媒が存在すると僅かに転化率の向上が確認でき, さらにLの減少と共にCH<sub>4</sub>転化率が増加する傾向を示した。このことから, プラズマ反応場からの距離が複合化効果の大きさを決定している可能性が示唆された。

そこで, 現在, プラズマ反応と触媒反応をより密接に結びつけることでより明確な複合効果が観測されると考え, 放電板そのものに触媒機能を持たせた系について検討を進めている。

**Table1 Effect of packed position of catalyst on products distribution.**

L	CH <sub>4</sub> conv. (mol%)	C <sub>2</sub> (mol%)	C <sub>3-4</sub> (mol%)	Carbon (mol%)
20cm	11.5	5.8	3.8	1.9
50cm	11.1	5.6	3.6	2.0
None (L= )	10.2	5.4	3.0	1.8

Reaction temperature:298K, Amount of catalyst:0.1g, Flow rate:2.0mmol/min  
Supplied voltage:9kV

### 4. 結言

プラズマ反応と触媒反応の複合化効果は, CH<sub>4</sub>転化率の向上や生成物分布の変化として認められるものの, 期待したほどの効果は確認できなかった。これはDBD法による大気圧プラズマでは活性種の周囲にその安定化に寄与する物質が多量に存在し, 活性種の迅速な失活が起こっているためと推測される。