誘電体バリア放電法による炭化水素の転換に及ぼす共存ガスの添加効果

日大生産工　○岡田昌樹　古川茂樹　鈴木庸一
千葉工大工　山口達明　尾上　薫

１．緒言

誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge：DBD)法を用いたプラズマ反応による炭化水素の転換を検討した。DBDプラズマ法は周期的な放電が可能であり，基質の活性化と生成ラジカルの再結合が交互に繰り返される特徴を有している。そのため，CH_4を反応原料として用いた場合，生成物として炭素数3以上の炭化水素類をワンパスで得ることができる。しかし，過度な炭素鎖生長や脱水素の進行は生成物分布の広がりや炭素析出量の増加につながる。

そこで，本研究ではC_4炭化水素の選択的合成を目指し，水素添加による生成物分布の制御を試みた。

２．実験装置および方法

DBD反応器の装置概略をFig.1に示す。装置は総数40枚のステンレス製放電板を有する内部電極と誘電体(Pyrex)を介して設置された外部電極により構成されている。反応中，放電板と誘電体の間にAC9.0kVの電圧を印加し，大気圧下・室温で反応を行った。

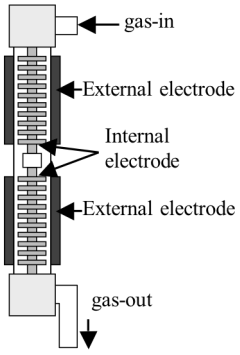

Fig.1 DBD Reactor

反応には炭化水素(CH_4またはC_2H_6またはC_2H_4)-H_2-Ar混合ガスを用いた。実験は総流量，炭化水素流量をそれぞれ2.0mmol/min，0.7mmol/minに固定し，H_2とArの混合割合を変化させることで，水素添加量の制御を行った。

生成物の定性･定量にはガスクロマトグラフを用い，転化率ならびに選択率，収率の算出は供給炭素ベースで行った。

３．実験結果および考察

3-1　CH_4 に対する水素添加効果

CH_4-H_2系において水素添加がメタン転化率(X_{CH4})ならびに生成物分布に及ぼす影響を検討した。その結果，水素添加量の増加にともにX_{CH4}はほぼ直線的に低下する傾向を示した。これは添加水素から形成された水素活性種が，CH_4から形成された活性種の水素化に寄与し，CH_4に戻る反応が起こるためと推測される。

一方，Fig.2に示した供給ガスのH_2/CH_4比と各生成物に対する選択率の関係に注目すると，水素の割合の増加とともに析出炭素に対する選択率

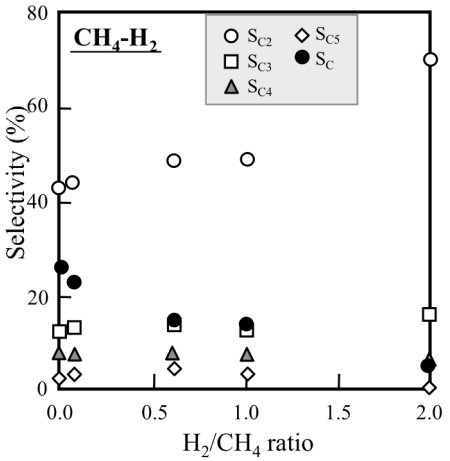

Fig.2 Influence of H_2/CH_4 ratio on product distribution

Conditions : F_{total}=2.1mmol/min (F_{CH4}=0.7mmol/min), Supplied voltage=9.0kV, Discharge space=10cm^3, Reaction temp.=298K

Supplemental Effect of Coexist Gas on Hydrocarbon Conversion using Dielectric Barrier Discharge.

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

(S_C)は 20%以上低下し，水素添加により過度な脱水素を抑制できることが明らかとなった。またC_2炭化水素に対する選択率(S_{C2})は約25%向上する傾向を示したが，C_3以上の炭化水素類に対する選択率はほとんど変化を示さなかった。このことは相対的に炭素鎖生長反応が抑制されたことを示しており，水素添加は C_4 炭化水素に対する選択性の向上には寄与しないことが明らかとなった。

3-2　C_2H_6 に対する水素の添加効果

CH_4 を炭素源として用いた実験結果より，水素添加により活性種の反応を 1 段階のカップリングにとどめることができる可能性が示唆された。そこで，C_2H_6 を炭素源とし，水素添加による選択的 C_4 合成を試みた。Fig.3 に H_2/C_2H_6 比と C_1~C_5 炭化水素類に対する選択性の関係を示した。水素の割合の増加にともない C_4 炭化水素に対する選択率(S_{C4})は約 2%増加した。このとき，n-/i-C_4H_{10} 比は 20 前後を示し，CH_4-H_2 系での 2~4 に比べて高い値を示した。これより C_2H_6-H_2 系では CH_4-H_2 系に比べて高い n-C_4H_{10} 選択率が得られること，また，水素添加により S_{C4} をわずかながら増加させられることが明らかとなった。

一方，水素の割合の増加にともないメタン選択率(S_{CH4})は約 10%まで増加し， C-C 結合の解離と水素化が起こっていることが明らかとなった。

3-3　C_2H_4 に対する水素の添加効果

二重結合を有する C_2H_4 を炭素源として用いることで，C_4 選択率を向上させることを考えた。Fig.4 に H_2/C_2H_4 比の変化に対する選択率を示した。H_2/C_2H_4 比の増加にともない，エチレン以外の C_2 炭化水素に対する選択率(S_{C2H6}+S_{C2H2})の低下と S_{C4} の向上が確認された。一方，C_2H_6-H_2 系で確認された S_{CH4} の増加は認められず，炭素-炭素間の結合が保持されていることが明らかとなった。

得られた C_4 炭化水素の内訳に注目すると n-/i-C_4H_{10} 比は H_2/C_2H_4=1.2 付近で極大値 360 に達した。このような高い n-C_4H_{10} 選択性は，C_2H_6-H_2 系に比べてメチルラジカルの形成量が些少であるためと考えられる。また，不飽和結合を有する生成物の割合を C_4H_{10}/C_4H_8 比から評価すると，水素の混合割合の増加とともに水素無添加時の 3.5 から H_2/C_2H_4=2 における 6.1 まで増加した。C_2H_6-H_2 系での比が 7~12 であることを考えると，C_2H_4-H_2 系では不飽和結合を有した活性種が存在すると考えられる。

一連の結果よりエチレンを炭素源とした C_4 炭化水素の合成では，(1) 2 重結合の水素化により形成されたエチルラジカルを経由した経路と (2) C-H 結合の解離を反応の第一段階としたビニルラジカルを経由した経路が存在すると考えられる。水素添加は前者の反応を促進すると同時に後者の反応で生成したブテンやブタジエンの水素化に寄与したと推測される。

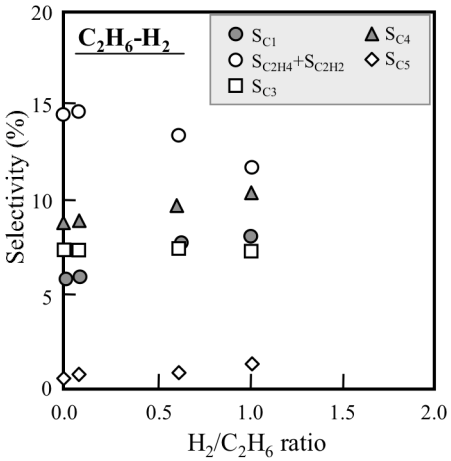

Fig.3 Influence of H_2/C_2H_6 ratio on product distribution

Conditions : F_{total}=2.1mmol/min (F_{C2H6}=0.7mmol/min), Supplied voltage=9.0kV, Discharge space=10cm ^{3}, Reaction temp.=298K

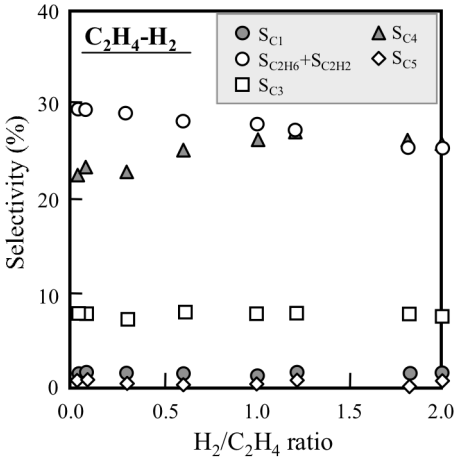

Fig.4 Influence of H_2/C_2H_4 ratio on product distribution

Conditions : F_{total}=2.1mmol/min (F_{C2H4}=0.7mmol/min), Supplied voltage=9.0kV, Discharge space=10cm ^{3}, Reaction temp.=298K