

直流パルス放電場でのメタン転化反応

日大生産工（院）○桑山 雄

日大生産工 岡田 昌樹，日秋 俊彦

【緒言】

近年，地球環境問題に対する関心の高まりとともに，有害物質の分解や燃料改質などの環境・エネルギー分野へのプラズマの化学的利用が進んでおり，これらに適したプラズマの放電方式や新しい反応プロセスの創成，さらにその応用に関する研究が行われている。プラズマ反応場では電子の束縛エネルギーや化学結合の解離エネルギーを超えたエネルギーを有する電子やイオンの衝突により電離や解離が起こる。そして，主として形成されたラジカル種間での反応により新たな生成物が形成される。また，放電プラズマは条件の選択により，電子が持つエネルギーを示す電子温度とイオンや分子のエネルギー状態を示すイオン温度や分子温度を任意に設定できる特徴を有している。すなわち，グロー放電によるプラズマ場のようにラジカル形成に十分なエネルギーを付与しながら，反応温度は室温といった熱非平衡状態やアーク放電により形成されるプラズマ反応場のように反応温度そのものが数千℃まで加熱された超高温の熱平衡状態まで幅広い反応条件を作り出すことができる。特にパルス化された放電場では，間欠的なエネルギー付与に起因して電子温度のみが高い非熱平衡プラズマが形成される特徴を有している。そのため，熱力学支配を受けない反応を期待した多くの化学反応が試みられている。

本研究では，天然ガスやメタンハイドレート

として豊富に存在するメタンを原料に不飽和C炭化水素類を得る手法として直流パルス放電を用いることを考えた。本報告では放電条件がメタンの転化率や生成物分布に与える影響について検討した結果について報告する

【実験】

Fig.1 に放電反応場の概略図を示す。反応器として枝管付き石英ガラス管を用い，両端から放電用の SUS 製針電極を挿入し電極間距離 1 mm となるように固定した。原料ガスとして流量および混合比を調整したメタンガス(総流量 20 ml/min)を導入した。反応は直流パルス電源(玉置電子株式会社製 TE-HP150210-NU)からパルス長(2.0-5.0 μ s)および印加電圧(8-10 kV)を制御した直流高電圧を印加することで開始した。反応中，オシロスコープ(Tektronix TDS2022B，電流プローブ：Tektronix TCP312，電圧プローブ：Tektronix P6015A)を用いて電流波形と電圧波形の測定を行った。生成物の分析にはガスクロマトグラフを用い，メタン転化率ならびに選択率は供給炭素をベースに算出した。

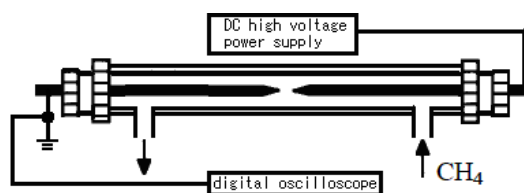


Fig. 1 Schematic diagram of the reactor.

Methane conversion in pulsed DC discharge reactors

Yuu KUWAYAMA , Masaki OKADA , Toshihiko HIAKI

【結果・考察】

放電に伴う電流・電圧波形を Fig.2 に示す。直流パルス放電に伴う電流波形は放電初期のスパーク放電とそれに続くパルス化されたアーク放電に分類することができた。印加電圧の増加に伴いスパーク放電のピークの電流値が増加した。一方パルス長の増加に伴うスパーク放電のピークの電流に顕著な変化はなく、パルス化されたアーク放電の放電時間の増加のみが観測された。したがって、2つの異なる放電はパルス長または印加電圧によって独立して制御可能であると考えられる。

そこで、直流パルス放電場にメタンを導入し、反応を行ったところメタンは主に C 炭化水素（特にアセチレン）に転化され、わずかに重質炭化水素を含む析出炭素や C および C 炭化水素類に転化された。

メタン転化率と C 炭化水素の選択率に対する印加電圧の影響を Fig.3 に示す。C 炭化水素の選択率に顕著な差異は観測されなかったが、印加電圧が 8 から 10 kV に増加したとき、メタン転化率は約 1.1 % に達した。アセチレン選択率の一定値はメタン転化から独立しており、印加電圧の増加が主にメタンの消費にのみ寄与していることが明らかとなった。

メタン転化率と選択率に対するパルス長の影響を Fig.4 に示す。アセチレン選択率はパルス長の増加に伴いわずかに増加し、5 μ s で 80 % に達した。一方メタン転化率はパルス長の増加で、最高 1.3 % に達した。これは、パルス長の増加が放電領域の局所熱を上げたことにより、アセチレン選択率が他の C 炭化水素と比較してアセチレン生産の熱力学優勢によって改善されたためであると考えられる。

結論として、メタンはパルス化されたアーク放電反応場でアセチレンに効果的に転化され、C 炭化水素中のアセチレンの選択率は、パルス長の増加によって向上した。一方、印加電圧の増加は、生成物分布を変化させることなく

メタン転化率を向上させることが明らかとなった。

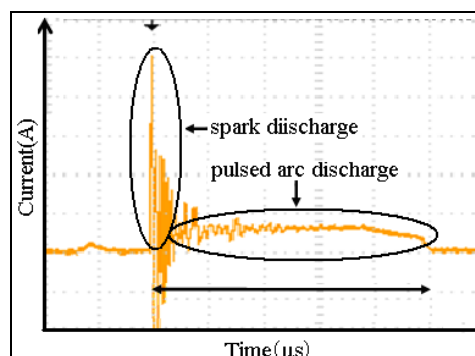


Fig.2 Typical waveforms of discharge currents.

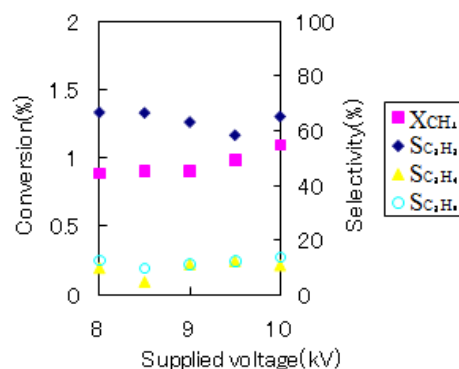


Fig.3 Effect of supplied voltage on methane conversion and selectivity of C hydrocarbons

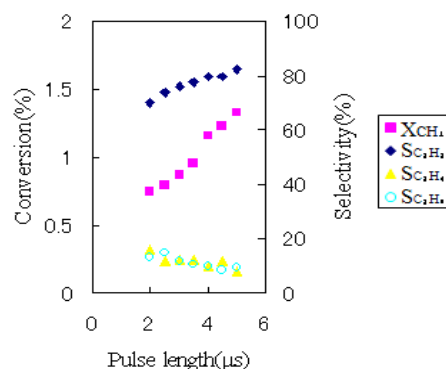


Fig.4 Effect of pulse length on methane conversion and selectivity of C hydrocarbons

【参考文献】

- 1) K.Okazaki, S.Hirai; T.Nozaiki; K.Ogawa; K.Hijikata, *Energy*, 1997, 22, 369-374
- 2) Jing L`u, Zhenhua Li, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19, 375-379