

直流パルス放電場でのメタン転換反応に対する各種放電条件の影響

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°C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_2 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, 印加電圧や電極間距離

などの影響について検討してきた。本報告では放電条件として, (1)放電が継続するパルス長と(2)放電周期に注目し, 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】放電反応装置の概略図を Fig.1 に示す。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 製針電極を電極間距離 1.0 mm となるように挿入/固定した。原料ガスとして流量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(0.5-5.0 μ s), 放電周期(10-200 Hz)および印加電圧(8 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:TCP312, 電圧プローブ:P6015A)を用い, CH_4 転化率ならびに電流波形と電圧波形の測定を行った。生成物の分析には GC-TCD を用い, 選択率は供給炭素をベースに算出した。

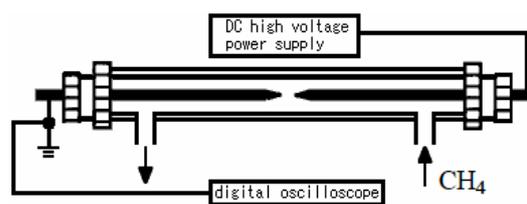


Fig.1 Schematic diagram of the reactor.

【結果・考察】本実験系で観測された, 放電に伴う電流波形を Fig.2 に示す。直流パルス放電にともなう電流波形は放電初期のパルスス

**Influence of various discharge conditions on methane conversion
in pulsed DC discharge reaction field**

Yuu Kuwayama, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI

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され、パルス長の増加はパルス化されたアーク放電の放電時間の増加を、放電周期はスパーク放電とパルス化されたアーク放電を一对としたパルス放電の単位時間あたりの放電回数の制御と言い換えることができることが明らかとなった。

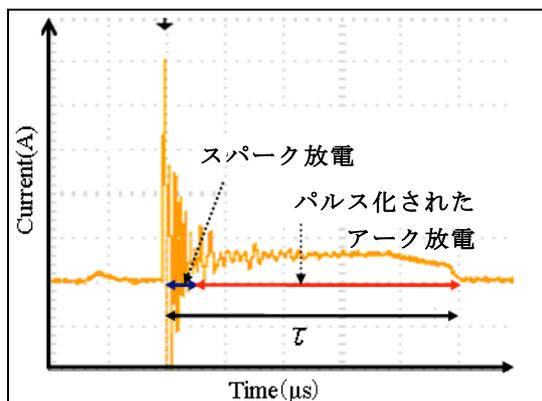


Fig.2 Current waveform.

パルス長の影響

メタン転換率と C_2 炭化水素の選択率に対するパルス長の影響を Fig.3 に示す。実験は放電周期を 100 Hz に固定して行った。パルス長を増加させたところ、メタン転換率および C_2H_2 選択率はパルス長の増加にともない増加し、パルス長 5.0 μs において、それぞれ 1.3 % および 80% に達した。このとき、 C_2H_4 および C_2H_6 に対する選択率は緩やかに低下した。

放電周期の影響

メタン転換率と C_2 炭化水素の選択率に対する放電周期の影響を Fig.4 に示す。実験はパルス長を 5 μs に固定して行った。放電周期を増加させたところ、メタン転換率および C_2H_2 選択率はパルス周期の増加にともない増加し、200 Hz の放電周期において、それぞれ 3.0 % および 80% に達した。

放電プラズマ場での反応に対するパルス長ならびに放電周期の影響について考えると、両パラメータは共に単位時間あたり供給される

エネルギー量の増加を意味している。一方、同様に供給される電気エネルギーが変化すると考えられる印加電圧変化では顕著な生成物分布の変化は確認されず、メタン転換率の向上のみが観測され、生成物分布の変化は観測されなかった。このことはパルス長の増加や放電周期の増加が単なる供給エネルギーの増加にとどまらず、二次的な効果を生み出している可能性を示唆している。そこで現在、二次的な効果として反応場の局所的な温度上昇を考え、パルス放電と均一加熱を組み合わせ合わせた複合反応系の構築、ならびに両パラメータのシナジー効果による生成物分布の制御を試みている。

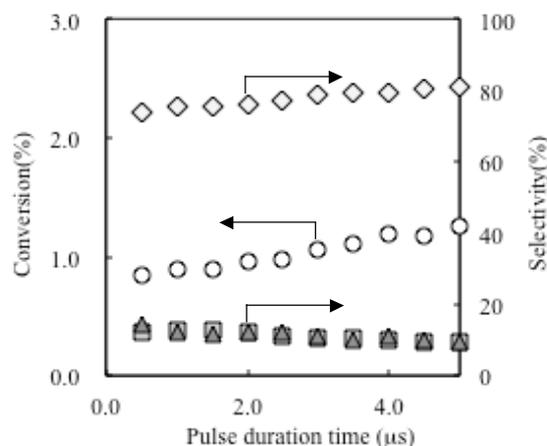


Fig.3 Effect of pulse duration time on methane conversion (○), C_2H_2 selectivity (◇), C_2H_4 selectivity (▲) and C_2H_6 selectivity (■)

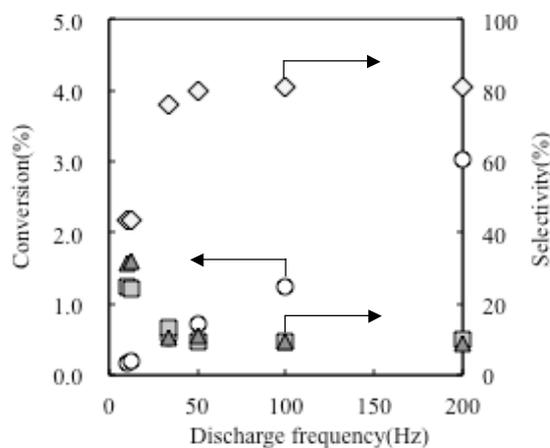


Fig.4 Effect of discharge frequency on methane conversion (○), C_2H_2 selectivity (◇), C_2H_4 selectivity (▲) and C_2H_6 selectivity (■)