# 大気圧プラズマを用いたメタンの直接転換反応に及ぼす

# 触媒反応の複合効果

日大生産工(院) ○坂口 哲平, 日大生産工 岡田 昌樹, 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

## 1. 緒言

通常,化学反応を引き起こすには熱や運動エネ ルギーを必要とされているが,大気圧プラズマ場 を利用した化学合成法が精力的に研究されてい る。プラズマ反応場は反応のトリガーとなる高い エネルギーを持った活性種により生起できない 化学反応を引き起こすことが可能とされ,新たな 反応場として期待が寄せられている。中でも誘電 体バリア放電やコロナ放電により生成される大 気圧非平衡プラズマを利用した報告が多数存在 する。 例えば, Okazakiらはメタンからメタノール への直接合成<sup>1)</sup>について、Sekiguchiらはベンゼン やトルエンの部分酸化<sup>2)</sup>について報告している。 また,石油資源の枯渇が危惧されるに至り,膨大 な資源量を誇る天然ガスの利用技術体系に注目 が集まる中で、プラズマを用いた研究が盛んに行 われている。 例えば, Deminskyらはプラズマだけ を用いた燃料転換ならびに水素製造を報告して いる3。しかし、大気圧非平衡プラズマは局所的 に高エネルギーを付与できる長所を有する反面, 反応効率が低い点に改善の余地を残している。ま た,プラズマをエネルギー源とした化学反応では, 反応を支配する活性種がラジカルであるため,生 成物の制御が極めて困難といった課題も有して いる。

そこで、反応効率と生成物選択性の向上を目指 し、放電場に充填した触媒により反応をコントロ ールすることを考えた。本報告では、誘電体バリ ア放電場でのメタンの直接転換反応に対する触 媒の複合効果を検討した結果について報告する。

## 2. 実験方法および測定方法

#### 2.1試料

原料ガスとして市販のメタン(純度99.99%)を 用いた。触媒には固体塩基触媒としてアルカリ土 類金属酸化物触媒(MgO, CaO, BaO) 0.500gを 用い,前処理を施すこと無く,そのまま放電場に 充填した。

#### 2.2実験装置

Fig.1 に実験に用いた装置図を示す。実験装置

はガス供給部,反応部,分析部からなり,ガス供 給部はマスフローコントローラー(KOFLOC製, MODEL3660)を用いて流量制御できる構成とし た。反応部には電極間に昇圧トランス(ロジー電 子社製LHV-10AC)を介して低周波高電圧を印加 できる構造とし,印加電圧ならびに供給電力は, それぞれ電圧計(エーアンドデイ製,AD5518T) および電力計(CUSTOM製,EC-03)を用いて計 測した。反応部の誘電体として内径6 mm,長さ 300 mmの枝付き石英管を使用し,管外壁に銅テ ープを用いて外部電極を設置した。内部電極とし て同軸状に石英管を貫通させた直径 3.18 mm の ステンレスロッドを用いた。

生成物の分析には熱伝導度検出器型ガスクロ マトグラフ(島津製作所製, GC-2014, 分離カラム: SHINCARBON ST(2 m×3 mm))を用いた。



# Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

実験は環境温度ならびに大気圧下で行い,印加 電圧,メタン流量,触媒の有無が反応に及ぼす影 響を評価した。メタン転換率および生成物選択性 の評価は供給水素および炭素ベースで算出した。 反応前後の触媒の結晶構造は粉末X線回折 (BRUKER AXS製, D2 ADVANCE, X線 源:CuKα(0.154056 nm))により行った。

## Combined effect of catalytic reaction on direct conversion of methane using atmospheric pressure plasma

Teppei SAKAGUCHI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

### 3. 結果および考察

3.1 純メタン系による操作因子の影響

Fig.2に誘電体バリア放電装置を用いた無触媒下におけるメタン直接転換反応の結果を示す。無触媒下,誘電体バリア放電法により形成されたプラズマ反応場においてメタン転換率約20%が得られた。このとき主生成物のエタン選択率は約



Fig.2 Influence of discharge time on methane conversion

30%であった。また、副生成物としてプロパン, アセチレンやエチレンなどが生成することが確認された。次に、原料ガスの体積流量を変化させることで滞留時間の影響を検討した。その結果、 生成物分布は顕著な変化を示さなかったが、滞留時間の増加にともないメタン転換率は増加する 傾向を示した。これは滞留時間の増加が放電場で 反応を受けるメタン分子の割合を増加させるためと考えられる。また、印加電圧の影響を評価した。これ は、印加電圧の増加にともない放電電流が増加し、 メタンの活性化の頻度を増加させたためだと考 えている。

3.2 放電場にアルカリ土類金属酸化物触媒を導入したメタン転換反応

Fig.3に放電場にアルカリ土類金属酸化物を添加した際のメタンの転換率の変化を示す。得られた結果を比較すると、MgO>CaO>無触媒>BaO



Fig.3 Comparsion of solid base catalyst and non catalyst

の序列となることが分かった。また、プラズマと触媒を併用することでエタンに対する選択性は42.6%(BaO触媒充填時)まで向上することが明らかとなった。

3.3 プラズマによる触媒の結晶構造変化

反応の前後での触媒の状態の変化をXRDにより評価した。MgO, CaOは放電前後のXRDパターンに顕著な変化は確認されず、プラズマ照射による触媒の結晶構造の変化は起こっていないことが示唆された。一方、Fig.4に示すBaOは放電前後で回折線パターンが大きく変化することが明らかとなった。詳細については現在検討中であるが、反応の初期段階において触媒自体が化学反応に関与してしまっていると推測している。



Fig.4 XRD spectra of the BaO

以上の結果より、メタンのような非常に安定分 子に大気圧プラズマを適用することで、エタン、 プロパンといったパラフィン系低級炭化水素や エチレン、アセチレンといったオレフィン系低級 炭化水素が得られることが分かった。また、プラ ズマと触媒の併用プロセスにより、一部の触媒に おいて転換率の向上が確認され、また僅かながら 生成物分布の変化も確認されたことから放電反 応場に触媒を充填することで反応が制御できる 可能性が示唆された。

#### 「参考文献」

 K.Okazaki, T.Nozaki, Y.Uemitsu, S.Yasuda and K.Hijikata and P.Sunka., "Direct Conversion of Methane and Effect of Basic Factors in None equilibrium Plasma at Atmospheric Pressure", 日本 機械学会論文集 B, 61,(1995) p.4471-4476
H.Sekiguchi, M.Ando and H.Kojima, "Study of hydroxylation of benzene and toluene using a micro DBD plasmareactor"J.Phys.D:Appl.38,(2005)p.1722-1728

 M.Deminsky, V.Jivotov, B.Potapkin and V.Rusanov "Plasma-assisted production of hydrogen from hydrocarbons", Pure Appl. Chem.,74(2002) p.413-418