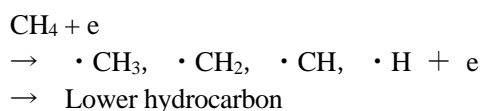


誘電体バリア放電を用いたメタン-二酸化炭素系でのメタン転換反応に対するアルゴン添加効果の検討

日大生産工(院) ○関谷 空樹 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒言

メタンは天然ガスの主成分であり、地球上に豊富に存在する有機資源である。現在、メタンを化学原料へ直接転換する手法として誘電体バリア放電を用いた転換技術がある。誘電体バリア放電におけるメタンの炭素鎖成長についてScheme 1に示す。この放電方式では、誘電体バリア放電の特徴であるナノ秒オーダーのパルス放電により炭素鎖成長が進行し、1段階で炭素数2以上の化合物を合成することができる。しかし、幅広い生成物分布を持つため、特定の成分に対する選択性が低いことが課題として挙げられる。



Scheme 1

Reaction path of CH₄ in dielectric barrier discharge.

Liら¹は針-平板電極を用いて、パルス放電、誘電体バリア放電でのメタン転換を行い、誘電体バリア放電では、幅広い生成物分布となるが、主生成物としてエタンが得られ、55%のエタン選択性と8%のメタン転換率を示したと報告している。また、Matsumotoら²は、アルゴンガスが流れる反応器に5%のメタンと5%の亜酸化窒素を供給し、誘電体バリア放電により形成される反応場でのメタンの部分酸化について報告しており、生成物としてメタノールといったアルコールやホルムアルデヒドが得られたとしている。Zengら³は、誘電体バリア放電を用い、水素/二酸化炭素のモル比4:1で固定した混合ガスをアルゴンで希釈し、二酸化炭素の水素化を検討している。結果より、アルゴンの添加が二酸化炭素の転換率及びメタンの選択性の向上に寄与していることを示した。このような結果が得られた理由として著者らは準安定状態のアルゴンの存在が反応性能の向上に寄与したとしている。

本研究ではメタンに他の気体成分を添加することによって、メタンの転換率向上ならびに低級炭化水素への選択的転換を検討している。

本報告では、メタンに二酸化炭素を添加したことによる影響ならびにメタンと二酸化炭素の混合ガスをアルゴンで希釈した際のアルゴンの添加効果について検討した結果を報告する。

2. 実験方法および方法

2.1 実験装置

本研究で用いた実験装置をFig. 1に示す。反応器として石英管 (外径10 mm, 内径7 mm, 長さ260 mm)とステンレス管 (外径3 mm, 長さ410 mm)からなる同軸二重管型反応器を用い、石英管外壁に銅テープ (幅20 mm)を巻きつけることで外部電極とした。供給する各ガスはそれぞれマスフローコントローラー (KOFLOC製, MODEL3650およびMODEL3660)を用いて独立に流量を制御した。放電は内部電極 (ステンレス管) と外部電極 (銅テープ) の間に昇圧トランス (ロジエ電子社製, LHV10AC-TL)を介して10 kVに昇圧した電圧を印加することで開始した。

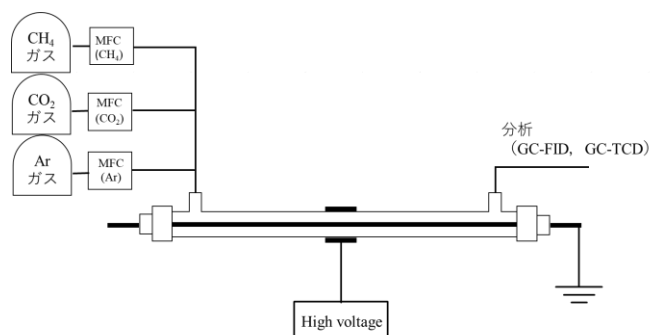


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.2 実験操作

原料ガスとしてはメタン、二酸化炭素、アルゴンの3成分を用いた。ガス組成については、GC-TCD (島津製作所製, GC-2014, Column :

Investigation of the additive effect of argon on methane conversion in methane-carbon dioxide system using discharge plasma generated by dielectric barrier discharge.

Soraki SEKIYA, Masaki OKADA

Shincarbon-ST)を用いて流通ガスの組成を確認した。放電開始から所定時間経過後、GC-FID (島津製作所製, GC-2010, Column : CP-PoraPLOT-Q), GC-TCDを用いて流通ガスの定性および定量を行った。また, 以下にCO, C2, C3の選択性を算出するために使用した計算式を式(1)に示す。

Selectivity of C_xH_y (%)

$$= \frac{x \times C_xH_y \text{ (mol min}^{-1}) \times 100}{CH_4 \text{ consumed} + CO_2 \text{ consumed (mol min}^{-1})}$$

… 式(1)

3. 実験結果および検討

3.1 メタン転換における二酸化炭素の添加効果

総流量を30 mL min⁻¹で固定し, メタンと二酸化炭素の混合組成変化が反応におよぼす影響を検討した。Fig. 2に得られた二酸化炭素の組成とCO, C2およびC3選択性の関係を示す。ここでC2はエタンおよびエチレンなど炭素数2の化合物の総和であり, C3はプロパンをはじめとする炭素数3の化合物の総和である。

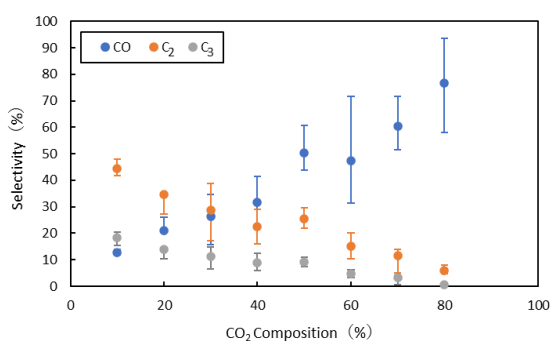


Fig. 2 Selectivity for CO, C2, C3 components for CO₂ composition (Total flow 30 mL min⁻¹)

この結果からは, メタン-二酸化炭素系におけるC2, C3選択性は, 二酸化炭素組成の増加によって, 減少する傾向を示した。これは, 二酸化炭素組成の増加によって, 放電を受ける二酸化炭素量に対するメタン量が少なくなることが原因だと考えられる。また, メタンのみを原料として供給した際には確認されなかったアセトアルデヒドの生成が確認された。このことから詳細な反応機構については検討が必要だが, 二酸化炭素を添加することで含酸素化合物を1段階で合成できることが示唆された。

3.2 メタン-二酸化炭素系におけるアルゴン希釈効果

総流量を30 mL min⁻¹, メタンと二酸化炭素混合比を1:1で固定し, アルゴンの添加量の変化がメタンや二酸化炭素の転換に与える影響を検討した。メタンの転換率は, アルゴンの添加量が増えるにつれて上昇する傾向を示した。これはアルゴン添加によりペニング効果が働いたためであると推測している。また, 二酸化炭素転換率よりもメタン転換率の方が大きく増加する傾向を示した。これは, 二酸化炭素がメタンよりも結合を切るために必要なエネルギーが高く, メタンのほうが転換しやすいことが原因だと考えている。

この条件においてCO, C2及びC3の選択性は, アルゴンの添加量に関わらず, 一定の値を取る傾向があった。これは, アルゴン添加によって原料の転換を進行させることはできるが, ラジカル状態で存在する成分同士の反応に関与しないためであると推測している。

またアルゴン希釈をした系においても含酸素化合物としてアセトアルデヒドの生成が確認された。アセトアルデヒドの生成量は, アルゴンの添加量の増加によって, 減少する傾向があった。しかし, 生成するアセトアルデヒドの量は極少量であるため, アルゴンによる効果であるかは検討していく必要があると考える。

現在は, 流量やガス組成の変更により, 生成物の選択性の向上や優位に含酸素化合物の合成ができる条件について検討をしている。

参考文献

- 1) X. Li, A. Zhu, K. Wang, Y. Xu, Z. Song, "Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques", *Catalysis Today*, 2004, **98**(4), 617-624
- 2) H. Matsumoto, S. Tanabe, K. Okitsu, Y. Hayashi, Steven L. Suib, "Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde with nitrous oxide in a dielectric-barrier discharge-plasma reactor", *J.Phys.Chem.A*, 2001, **105**(21), 5304-5308
- 3) Y. Zeng, X. Tu, "Plasma-catalytic hydrogenation of CO2 for the cogeneration of CO and CH4 in a dielectric barrier discharge reactor: effect of argon addition", *Journal of Physics*, 2017, **50**(18), 184004