

メタン-二酸化炭素混合ガスを原料とした誘電体バリア放電場での転換反応の検討

－各原料ガスの転換率や生成物の選択性に対する反応時間の影響－

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。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。例えば、Thanyachotpaiboonら¹⁾は、メタン単独系およびメタンにヘリウムまたはエタンを添加させた系において、誘電体バリア放電を用いたメタン転換を行っている。その結果、生成物としてエタン、エチレン、プロパン、ブタン、イソブタンなどが確認され、幅広い生成物分布となったと報告している。このように誘電体バリア放電場でのメタン転換では炭素鎖成長を進行させることができる反面、生成物分布が広がり、特定の成分に対する選択性が低い点に課題がある。

また、誘電体バリア放電に限らずメタンを原料とした反応では炭素析出が起こってしまう点への対策が必要となる。Valeriaら²⁾は、化学反応を制御することで炭素析出を回避することを目的に研究を行った。ヘリウムガスの流れる反応器において、メタンに水素を添加することにより、誘電体バリア放電場での炭素析出を抑制し、水素/メタン比1において最も高い炭素収支75%に達し、炭化水素への高い選択性を示したと報告している。特に放電場でのメタン転換では析出炭素による電極間ギャップの変化が放電特性に影響を与えることが予想される。そのため炭素析出を如何に抑制するかが安定したメタン転換を実現する上で重要である。

これまで我々の研究では、供給する原料ガスに二酸化炭素を混合し、低級オレフィンに対する選択性を向上と含酸素化合物の合成をねらって検討を行ってきた。そのなかで原料ガスで

あるメタンに二酸化炭素を添加することにより炭素析出量が減少する（炭素析出が抑制される）ことが示唆されている。

そこで、本報告では誘電体バリア放電場でのメタンの転換反応に対する二酸化炭素の添加効果として析出炭素の抑制効果に注目し、反応時間を延長した際の原料ガスの転換率や生成物に対する選択性の変化を通して評価を行っ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 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）からなる同軸二重管型反応器を用い、石英管外壁上に銅テープ（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。

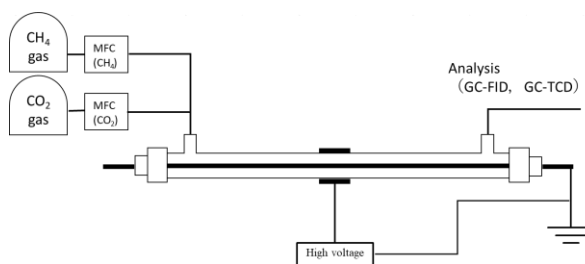


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

Investigation of chemical reaction of a mixture of methane and carbon dioxide in dielectric barrier discharge field

-Effect of reaction time on the conversion of each feedstock gas and the selectivity of the products-

Soraki SEKIYA, Masaki OKADA

2.2 実験条件

原料ガスとしてはメタン、二酸化炭素の2成分を用いた。ガス組成はGC-TCD（島津製作所製，GC-2014，Column：Shincarbon-ST）を用いて確認した。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。なお，今回の実験では原料ガスの総流量を 30 mL min^{-1} に固定し，反応時間を変化させた。また，メタンおよび二酸化炭素の転換率は式(1)および式(2)を用いて求めた。

Conversion of CH_4 (%)

$$= \frac{\text{moles of } \text{CH}_4 \text{ consumed (mol min}^{-1}) \times 100}{\text{moles of } \text{CH}_4 \text{ introduced (mol min}^{-1})} \quad \cdots \text{式(1)}$$

Conversion of CO_2 (%)

$$= \frac{\text{moles of } \text{CO}_2 \text{ consumed (mol min}^{-1}) \times 100}{\text{moles of } \text{CO}_2 \text{ introduced (mol min}^{-1})} \quad \cdots \text{式(2)}$$

3. 実験結果および検討

メタンと二酸化炭素の混合割合を変化させ，メタンおよび二酸化炭素の転換率の経時変化を検討した。**Fig. 2**に二酸化炭素組成30%における反応時間とメタン転換率および二酸化炭素転換率の関係を示す。

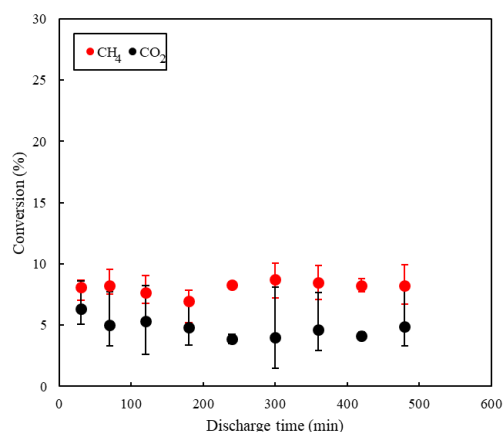


Fig. 2 Influence of reaction time on the conversion of CH_4 and CO_2 . (CO_2 30vol.%)

図よりメタンおよび二酸化炭素の転換率は，反応時間とは無関係にほぼ一定の転換率を示した。また，**Fig. 3**に二酸化炭素組成30%における反応時間と本反応系における主要な生成物であるエタン，エチレン，プロパンに対する選択性の関係を示す。図より，各生成物に対する選択性も反応時間とは無関係にほぼ一定の

値を示した。一般的に炭素析出が進行し電極間のギャップが小さくなると放電の状態が変化し，結果的に転換率や生成物分布が変化することが予想される。今回そのような変化が確認されなかったということは，二酸化炭素の添加により炭素析出が抑制され，析出炭素量（電極間ギャップ）の経時変化がわずかであったためと推測される。同様の結果は二酸化炭素組成70%での実験においても確認された。二酸化炭素の添加は今回検討した反応時間8時間までの連続運転において過度な炭素析出を抑制し，反応を安定に進行させることに寄与したと推測している。

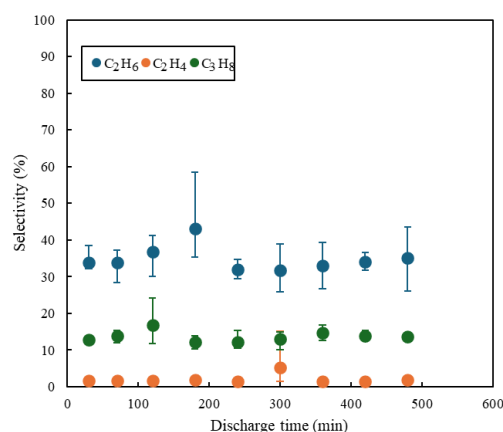


Fig. 3 Influence of reaction time on ethane, ethylene and propane selectivity. (CO_2 30vol.%)

一方，二酸化炭素の添加により，メタンのみを原料とした反応で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。アセトアルデヒドの生成量は今回検討した反応条件の中では二酸化炭素組成50%で最も多くなった。また，生成量の経時変化に注目すると，反応開始後，暫くは反応時間と共に生成量は緩やかに増加し，その後，ほぼ一定の値をとる傾向を示した。

現在，炭素析出量の経時変化や炭素析出量に対する二酸化炭素組成の影響について詳細に検討を行っている。

参考文献

- 1) K. Thanyachotpaiboon, *et al.*, "Conversion of methane to higher hydrocarbons in AC nonequilibrium plasmas", *AICHE Journal*, 1998, **44**(10), 2252-2257
- 2) M. Valeriia, *et al.*, "Coupling of Methane in a DBD Plasma Reactor: Effect of H_2 as Co-Feed", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2024, **44**(1), 177-192.