

[Regular Paper]

Conversion of Methane by Dielectric-barrier Discharge Plasma Method
—Comparison with Microwave Plasma Method—Katsuya KONNO^{†1,†2)}, Motoki KOBAYASHI^{†1)}, Kaoru ONOE^{†1)}, and Tatsuaki YAMAGUCHI^{†1)*}^{†1)} Dept. of Environmental and Life Science, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, JAPAN

(Received September 7, 2009)

Methane conversion by the dielectric-barrier discharge plasma method (DBD) was compared with our previous findings for the microwave plasma method (MW). The power (P_w), initial pressure (P_0) and flow rate (F_0) affect the collisions between electrons and molecules, so the dissociated radical species may change. Changing the P_w resulted in methane conversion (X_{CH_4}) of DBD as high as 9.6% at 44 W, but much lower than the X_{CH_4} of MW (93.8%). Ethane was the main product (60%) of DBD. Propane, methylpropane and butane were also produced. Therefore, DBD promoted homologation. Acetylene was the main product (90%) of MW. Therefore, MW promoted dehydrogenation. Changing the P_0 resulted in lower X_{CH_4} of DBD than X_{CH_4} of MW. Propane selectivity was increased with higher P_0 , and butane was produced at 101.4 kPa in DBD. Acetylene was the main product irrespective of P_0 in MW. Changing the F_0 resulted in lower X_{CH_4} of DBD. X_{CH_4} of MW increased until 0.8 mmol/min and remained constant after 1.26 mmol/min. However, changing the F_0 showed no effect on product selectivity. Therefore, methane conversion may be caused by the pulse-plasma effect under pressure. The conversion of ethane, ethylene and ethane/hydrogen was investigated to clarify the reaction mechanism of the methane conversion by DBD. Methane, acetylene, propane and butane were produced irrespective of the starting gases. Ethylene was produced from starting ethane. Ethane was produced from starting ethylene. The process of methane decomposition is considered to occur as follows. Firstly, methane converts to ethane. Secondly, ethane converts to propane. Finally, butane is produced from coupling of CH_3 and C_3H_7 obtained from propane, and butane is produced from coupling of C_2H_5 . In contrast, dehydrogenation is slightly promoted.

Keywords

Dielectric-barrier discharge plasma, Microwave plasma, Methane conversion, Homologation, Dehydrogenation

1. 緒 言

メタンの転換方法の一つにプラズマ法がある^{1)~8)}。プラズマの発生方法は放電の違いにより無電極放電と電極放電の二つに大別される。無電極放電はレーザーやマイクロ波などを用いて系内に存在する分子中の電子を活性化しプラズマを発生させる。一方、電極放電はアーク放電、グロー放電、コロナ放電、誘電体バリア放電などによって電極間を飛ぶ電子によりプラズマを発生させる。

先に報告しているようにメタン転化率はマイクロ波プラズマ法 (MW)¹⁾ で95%であるのに対し、コロナ放電など^{2)~8)} で30~70%、誘電体バリア放電 (DBD)^{3,4)} で13%である。マイクロ波プラズマ法での生成物は C_2 炭化水素のみであり、アセチレン選択率が90%以上¹⁾である。コロナ放電などでの主生成物

は C_2 炭化水素であり、 C_2 炭化水素のうちアセチレンが主である^{2)~8)}。これらに対し、DBDでは主生成物は C_2 炭化水素であるが、主としてエタンが生成する。さらに、 C_3 ~ C_6 炭化水素もわずかに生成する知見が得られている^{3,4)}。

DBDは電極を誘電体で覆い、その電極に交流電圧を印加して電子の発生と消滅を繰り返す無数のパルス放電をするため、大気圧で容易にプラズマが生成すること、電極間に無数のパルスプラズマを形成することが特徴である。この特徴から、DBDはラジカルどうしの反応に加えてラジカルと中性励起分子との反応が起こる可能性があり、生成物の主成分も異なると推測される。

本研究ではDBDによりメタンの転換を行い、先に著者らが報告した減圧下で連続放電をするマイクロ波放電を用いたメタンの転換¹⁾と比較し、誘電体バリア放電の特徴について明らかにした。また、DBDでのエタン、エチレン、エタン/水素の反応結果を基に、DBDでのメタンの反応過程について検討した。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: tatsuaki.yamaguchi@it-chiba.ac.jp

^{†2)}(Present) Drive Control Systems Div., Development Div., Hitachi Automotive Systems, Ltd., 1-6-3 Fujimi, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0011, JAPAN

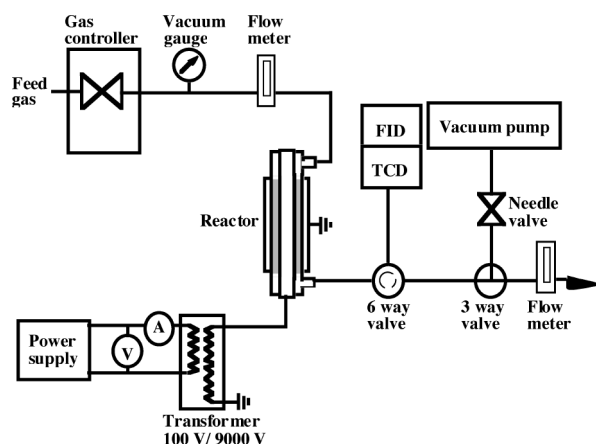


Fig. 1 Schematic Diagram of the Experimental Apparatus of the Dielectric-barrier Discharge Reactor

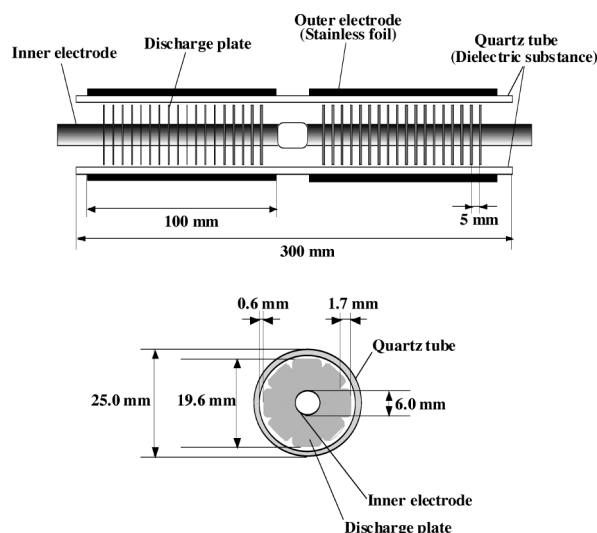


Fig. 2 Detail of the Dielectric-barrier Discharge Reactor

2. 実験

2.1. 原料

原料ガスとして市販のメタン (99.9999%), エチレン (99.9%), エタン (99.7%) および水素 (99.99%) を用いた。

2.2. 反応装置および操作法

2.2.1. 誘電体バリア放電プラズマ法

実験装置には Fig. 1 に示す流通式誘電体バリア放電装置を用いた。装置はガス供給部、高電圧発生部、反応部、分析部からなる。反応部である誘電体バリア放電管の詳細を Fig. 2 に示す。反応部として昭和システムサービス(株)製、オゾン発生装置 SH-2型を用いた。構造は円筒形二重放電管であり、外部電極として誘電体となる石英ガラス管(内径21.0 mm, 外径25.0 mm)の外壁にステンレス被覆を施したものの、内部電極にはステンレス製電極棒(外径6.0 mm)に19.6 mm 径の放電板を5.0 mm 間隔でくし状に設置したものをを用いた。

実験操作法は以下の通りである。単一ガスまたは混合ガスを所定の総流量 (0.26 ~ 2.08 mmol/min), 初期圧 (12.0 ~

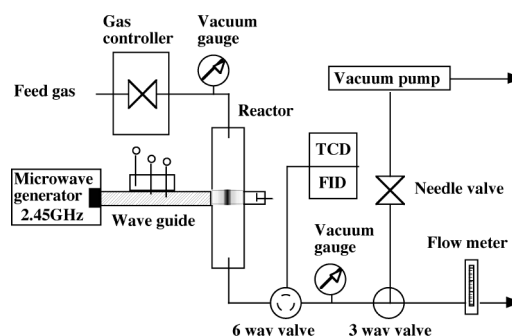


Fig. 3 Schematic Diagram of the Experimental Apparatus of the Microwave Plasma Method

101.4 kPa) に調整し、供給ガスを反応部に下降流で供給した。反応管内の電極棒に50 ~ 100 V の交流1次電圧を増幅器により2次電圧4.5 ~ 9.0 kV に変換、10 kHz で印加しプラズマを生成させた。印加電力は電圧計と電流計での測定値から算出した。

2.2.2. マイクロ波プラズマ法

実験装置には Fig. 3 に示す流通式マイクロ波放電装置を用いた。装置はガス供給部、マイクロ波発生部、反応部、分析部からなる。反応部には石英製ガラス反応管(内径25 mm, 長さ300 mm)を使用した。マイクロ波を反応部まで導くために導波管(縦54.6 mm, 横109.2 mm)を使用した。

実験操作法は以下の通りである。単一ガスまたは混合ガスを所定の総流量 (0.41 ~ 2.46 mmol/min), 初期圧 (2.3 ~ 8.5 kPa) に調整し、供給ガスを反応部に下降流で供給した。マイクロ波を10 ~ 300 W で照射し、スリー・スタブ・チューナーによりマイクロ波を調整し、プラズマを生成させた。

2.2.3. 生成物分析

気体状生成物は水素炎イオン化検出器と熱伝導度検出器のガスクロマトグラフ(島津製作所製, GC-14B)で分析を行った。分離カラムとしてそれぞれ SHINCARBON S (2 m × 3 mm), SHINCARBON T (6 mm × 2 mm) を用いた。また、C₄炭化水素以上の定性および定量には GC-MS (島津製作所製, QP-5050A) を用い、分離カラムとして QUADREX 007-1 (dimethylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm × 0.5 μm) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1. 各種操作条件がメタン転化率および生成物選択率に及ぼす影響

3.1.1. 印加電力の影響

まず、印加電力の影響を検討した。印加電力の変化は電子と分子の衝突に影響を及ぼすため、解離したラジカル種が変わると予想される。メタン転化率 (X_{CH_4}) を Fig. 4 に、炭素モル基準の生成物選択率 (PCS: Product Carbon Selectivity) を Table 1 に示す。図表中の X_{CH_4} および PCS は炭素モル基準で表した。

Fig. 4 より、印加電力 (P_w) の増加に伴い、DBD では X_{CH_4} が1.8% から9.6% とわずかに増加したが、MW では X_{CH_4} が7.0% から93.8% まで大きく増加した。これはプラズマの発生方式の違いによって、 X_{CH_4} に差が生じたと考えられる。DBD はパルス放電であるため、放電していないときには電子とメタンの衝突はなく、メタンは転換しない。また、メタン1分子あたりへ

のエネルギー供給量も少ない。このため DBD では X_{CH_4} が低いと考えられる。一方、MW は連続放電であり、エネルギーが連続で供給されていることから、メタン1分子あたりへのエネルギー供給量は DBD より多く、メタンの転換も連続的に行われる。このため X_{CH_4} が高いと考えられる。低い P_w での DBD と MW の X_{CH_4} の差も同じ理由と考えられる。

Table 1 より、DBD では低い P_w でエタンが6割以上を占め、 P_w の増大に伴ってエチレン、エタンが減少し、プロパンが増加した。これは DBD がパルス放電であるため、 P_w の増大によりメタンからの生成物がさらに分解されてプロパンが生成したと考えられる。 P_w を上昇させると1分子あたりへのエネルギー供給量は増加するため、メタンから生成したエチレンやエタンの分解や脱水素も進行する。これによりプロパンを生成するためのラジカル種が多くなったと考えられる。一方、MW では、低い P_w でアセチレンが4割を占めており、 P_w の上昇とともにエチレン、エタンが減少しアセチレンが増加した。

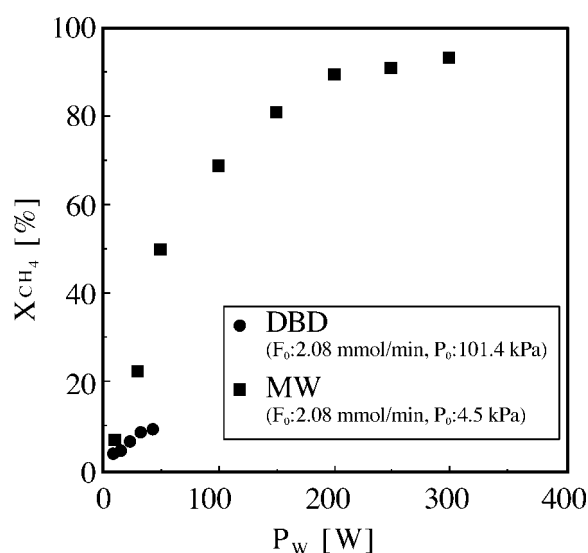


Fig. 4 Comparison of Methane Conversion between DBD and MW at Various Powers

MW は連続放電であることから、1分子あたりへのエネルギー供給量が DBD よりも大きくなる。このため $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$ と脱水素反応が進行し、CH が多く生成されることからアセチレンが多いと考えられる。DBD と MW での生成物の違いは放電形式によるものとそれに起因する1分子あたりへのエネルギー供給量の差によって生成するラジカル種が異なるためと考えられる。さらに、DBD と MW では反応圧力が異なるため、1分子あたりへのエネルギー供給量が異なることや分子とラジカルまたはラジカルどうしの衝突回数異なることが生成物の違いの要因と考えられる。

以上のことより MW では P_w の増加に伴い脱水素反応が進行するが、DBD では P_w の増加に伴い増炭反応が進行することが明らかとなった。

3.1.2. 反応初期圧の影響

次に、反応初期圧の影響について検討した。メタン流量は一定とし、反応は Fig. 1 で X_{CH_4} が最も高い P_w で行った。初期圧を変化させると、反応場に存在するメタン分子数や線流速が異なる。このため電子と分子の衝突確率やメタン1分子あたりへのエネルギー供給量が異なり、解離したラジカル種が変わることが予想される。

Fig. 5 に初期圧 (P_0) と X_{CH_4} の関係を示す。また、その際の PCS を Table 2 に示す。

DBD では、 P_0 の増加に伴い X_{CH_4} は増加した。これは P_0 の増加に伴う反応場の分子数増加のため電子と分子の衝突が減少する一方で、分子とラジカルの衝突確率は増加しているためと考えられる。これよりメタンと生成したラジカルが反応するため、 P_0 の増加に伴い X_{CH_4} が増加したと推測される。一方、MW での P_0 の増加に対する X_{CH_4} の増加はわずかであった。これは P_0 の増加に伴い反応場に存在するメタン分子数の増加によって1分子あたりへのエネルギー供給量が減少するよりも、線流速の減少によって反応場を通過するまでに1分子あたりへのエネルギー供給量が増加する影響の方が大きいためと考えられる。

Table 2 より、DBD では低圧でアセチレンが4割を占め、 P_0 の増加に伴いアセチレン、エチレンが減少し、エタン、プロパンが増加した。また、101 kPa でメチルプロパン、ブタンが生成した。低圧では反応場に存在するメタン分子数が少ない。こ

Table 1 Comparison of Product Carbon Selectivity between DBD and MW at Various Powers

Method	Power [W]	Carbon selectivity [%]						
		acetylene	ethylene	ethane	propane	methylpropane	butane	others
DBD	9	9.5	12.8	62.6	15.1	0.0	0.0	—
	16	7.1	7.8	58.0	18.9	0.0	7.8	—
	24	5.8	5.9	58.7	21.5	0.0	7.7	—
	33	5.1	4.9	57.3	22.5	2.0	7.8	—
	44	4.9	4.5	57.1	23.7	2.1	7.3	—
MW	10	41.9	31.9	25.5	0.3	—	—	0.3
	30	66.5	21.4	10.7	0.3	—	—	1.0
	50	90.2	6.3	2.4	0.2	—	—	0.9
	100	92.9	4.2	1.2	0.3	—	—	0.3
	150	95.1	2.9	0.6	0.3	—	—	1.0
	200	95.9	2.5	0.5	0.2	—	—	0.9
	250	95.2	2.4	0.4	0.2	—	—	0.8
300	84.8	2.2	0.2	0.2	—	—	12.6	

れによりメタン1分子あたりへのエネルギー供給量が増加し、脱水素が進行することでアセチレンが多く生成したと考えられる。エタンの増加は、 P_0 の増加に伴い1分子あたりへのエネルギー供給量が減少することでCHよりも CH_3 が生成しやすくなるためと考えられる。プロパンの増加は、エタンの増加によりプロパン生成に必要と考えられる C_2H_5 が増加したためと考えられる。また、 P_0 の増加によりラジカルとメタンまたはラジカルどうしの反応の確率が電子とメタンやラジカルとの衝突確率に比べ高まるため、プロパン、メチルプロパン、ブタンが増加したと考えられる。一方、MWでは低圧でアセチレンが9割以上占め、 P_0 の増大に伴いアセチレンがわずかに増加し、エチレンが減少した。MWでアセチレンがDBDよりも高いのは連続放電であるため、1分子あたりへのエネルギー供給量が大いことによると考えられる。

以上よりDBDでのメタン転換の特徴であるプロパン、メチルプロパン、ブタンの生成は大気圧であることが一つの要因であることが明らかとなった。

3.1.3. メタン供給流量の影響

最後にメタンの供給流量の影響について検討した。圧力は

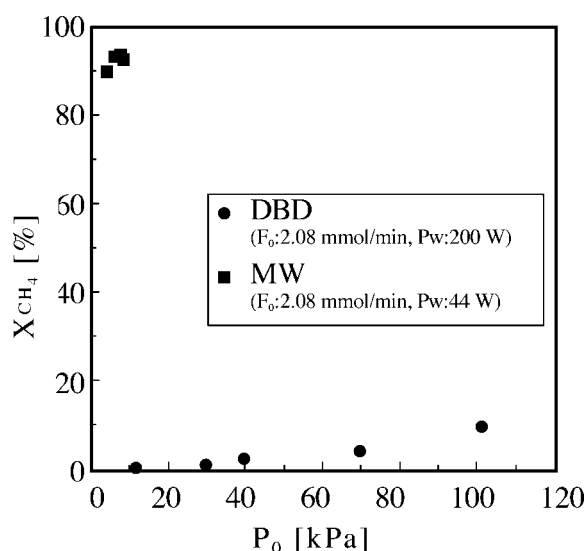


Fig. 5 Comparison of Methane Conversion between DBD and MW at Various Pressures

DBDで101.4 kPaの一定、MWで2.3~4.5 kPaとし、反応は X_{CH_4} が最も高い P_w で行った。メタン供給流量を変化させることで、メタンが反応場を通過する時間が変化する。これより反応場での電子と分子の衝突確率の変化や反応場を通過するまでにメタン1分子あたりへのエネルギー供給量が異なると考えられ、解離するラジカル種が変わると予測される。

Fig. 6にメタン供給流量(F_0)と X_{CH_4} の関係を示す。また、その際のPCSをTable 3に示す。Fig. 6より、DBDでは F_0 の増大に伴い X_{CH_4} が22.2%から減少した。これは、反応場を通過する時間が短くなったことで電子とメタン分子の衝突回数減少し、1分子あたりへのエネルギー供給量が減少したためと考えられる。一方、MWでは、 F_0 の増大に伴い X_{CH_4} はわずかに増加し、0.80 mmol/min以上の F_0 ではほぼ一定となった。わずかな X_{CH_4} の増加はメタン1分子あたりへのエネルギー供給量が増えたためと考えられる。このエネルギー供給量の増加要因は F_0 の増大とともに圧力が増加したため線流速は減少し、メタンが反応場を通過する時間が長くなるためであると考えられる。また、 X_{CH_4} が一定になるのは、0.80 mmol/min以上の1分子あたりのエネルギー供給量の増大ではさらにメタンを転換するのに十分でないことが考えられる。

Table 3より、DBDでは F_0 によらずエタンが5割以上を占める。 F_0 の増大に伴いエタンがわずかに増加し、プロパン、メチルプロパンが減少した。これは反応場を通過する時間が短くなったことにより電子と生成物との衝突確率が減少したため、エタンからの分解反応が進行せず、プロパン生成へ必要な C_2H_5 も減少したためと考えられる。一方、MWでは1.26 mmol/min以上でアセチレンが約9割を占める。 F_0 が1.26 mmol/minまでアセチレンは増加し、その後ほぼ一定となった。また、 F_0 の増加に伴いオイルなどの成分が減少した。これは1分子あたりへのエネルギー供給量が増加したためと考えられる。1.26 mmol/minまでのアセチレンの増加は、 F_0 に対する X_{CH_4} の増加の要因と同じ1分子あたりへのエネルギー供給量が増加したことによる脱水素反応の進行のためと考えられる。

以上のことより、 F_0 の変化による電子と分子の衝突確率の変化や1分子あたりへのエネルギー供給量の差は X_{CH_4} には影響するがPCSに及ぼす影響は少ないことが分かった。

3.2. C_2 炭化水素での反応

DBDはMWに比べ X_{CH_4} が低く、主生成物はエタンであり、そのほかにもプロパン、ブタンが生成するという特徴がある。

Table 2 Comparison of Product Carbon Selectivity between DBD and MW at Various Initial Pressures

Method	Initial pressure [kPa]	Carbon selectivity [%]						
		acetylene	ethylene	ethane	propane	methylpropane	butane	others
DBD	12	40.6	23.9	35.5	0.0	0.0	0.0	—
	30	14.6	15.8	50.3	19.3	0.0	0.0	—
	40	7.1	8.1	59.9	24.9	0.0	0.0	—
	70	6.8	6.6	59.9	26.3	0.0	0.0	—
	101	4.9	4.5	57.1	23.7	2.1	7.3	—
MW	4.5	95.9	2.5	0.5	0.9	—	—	0.9
	6.5	95.4	2.2	0.3	2.0	—	—	2.0
	8.0	96.5	2.4	0.3	0.7	—	—	0.7
	8.5	97.4	1.6	0.2	0.8	—	—	0.8

このDBDでの特徴を明らかにするために、プロパン、ブタンを生成するための中間物質と考えられるエチレン、エタンをDBDにより転換した。

メタンを転換した際に、最も生成物に影響した因子である P_w を変化させ、 P_w が転化率およびPCSに及ぼす影響を検討した。

3.2.1. エタンの転化率および生成物選択率

Fig. 7a) には P_w とエタン転化率($X_{C_2H_6}$)の関係を、Fig. 7b) には P_w とPCSの関係を示す。 P_w の増加に伴い $X_{C_2H_6}$ は増加し、44 Wで4.6%となった。これは、 P_w の増加に伴いエタンへ供給されるエネルギーが増加したためと考える。Fig. 7b) より、低い P_w ではエチレンが35%以上を占めており、 P_w の増加に伴いエチレンは減少し、ブタン、メチルプロパンが増加した。これはC-C結合エンタルピーがC-H結合エンタルピーよりも低いことから、低 P_w ではエタンのC-C結合が切断され CH_3 となり、 CH_3 から CH_2 を経て、エチレンが生成していると推測される。一方で P_w が増加するとC-H結合が切れて C_2H_5 を選択的に生成し、 C_2H_5 のカップリングによる C_4H_{10}

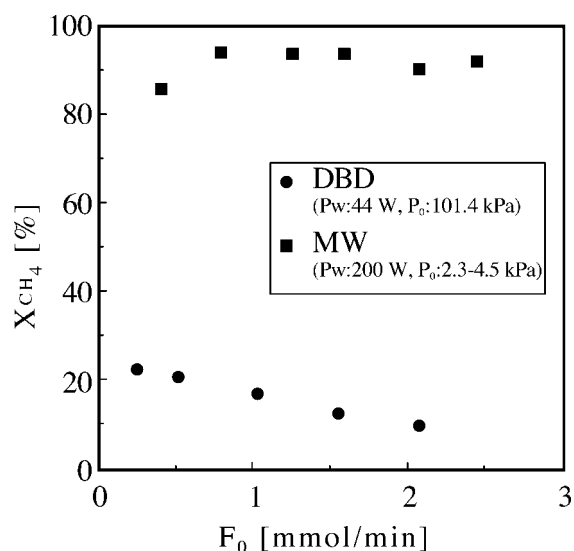


Fig. 6 Comparison of Methane Conversion between DBD and MW at Various Flow Rates

の生成や C_2H_5 と CH_3 のカップリングによるメチルプロパンの生成が増大したと考えられる。

以上よりブタンやメチルプロパンはエタンから生成していることが明らかとなった。

3.2.2. エチレンの転化率および生成物選択率

Fig. 8a) には P_w とエチレン転化率($X_{C_2H_4}$)の関係を、Fig. 8b) には P_w とPCSの関係を示す。 $X_{C_2H_4}$ は P_w の増大に伴い増加し、44 Wで $X_{C_2H_4}$ は14.2%となり、メタンやエタンを原料にした場合よりも高い。 P_w の増加に伴う $X_{C_2H_4}$ の増加はエ

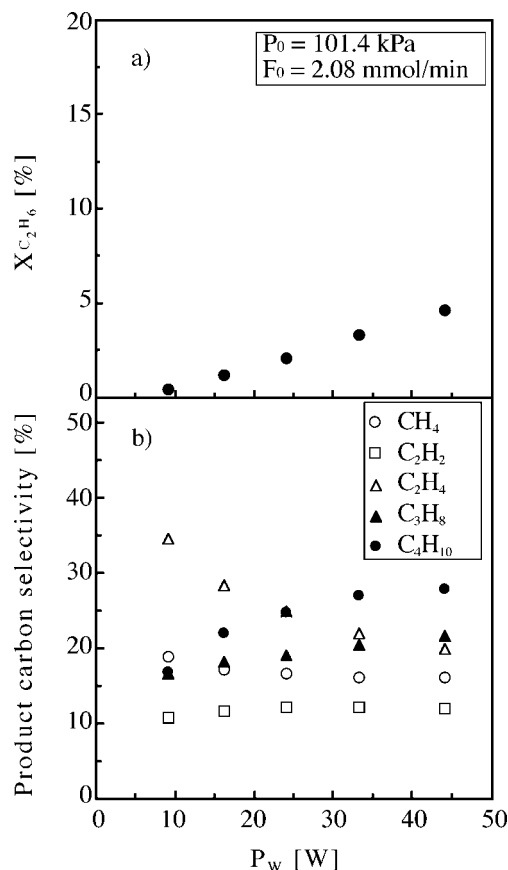


Fig. 7 Relationship between Supplied Power and Ethane Conversion, Product Carbon Selectivity (C_2H_6 system)

Table 3 Comparison of Product Carbon Selectivity between DBD and MW at Various Flow Rates

Method	Flow rate [mmol/min]	Carbon selectivity [%]						
		acetylene	ethylene	ethane	propane	methylpropane	butane	others
DBD	0.26	4.4	3.3	54.2	25.2	4.5	7.5	—
	0.52	3.6	3.0	55.3	25.6	4.0	7.7	—
	1.04	3.8	3.3	55.3	25.1	3.7	8.1	—
	1.56	4.8	4.0	54.3	23.5	4.0	8.6	—
	2.08	4.9	4.5	57.1	23.7	2.1	7.3	—
MW	0.41	75.4	2.8	2.4	0.0	—	—	19.4
	0.80	88.9	2.3	1.6	2.8	—	—	4.4
	1.26	92.9	2.5	0.9	0.3	—	—	3.4
	1.60	94.7	2.3	0.6	0.3	—	—	2.1
	2.08	95.9	2.5	0.5	0.2	—	—	0.9
	2.46	96.8	2.1	0.5	0.2	—	—	0.4

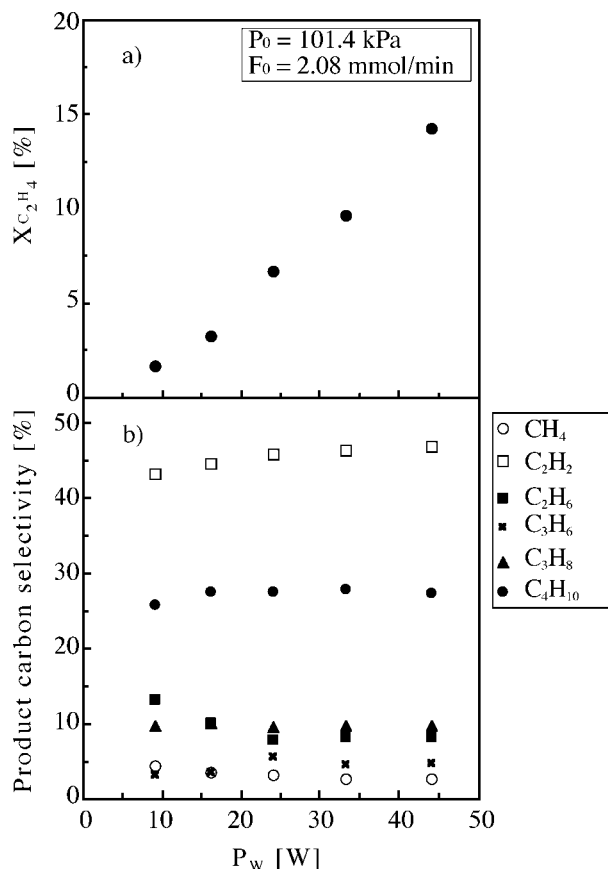


Fig. 8 Relationship between Supplied Power and Ethane Conversion, Product Carbon Selectivity (C₂H₄ system)

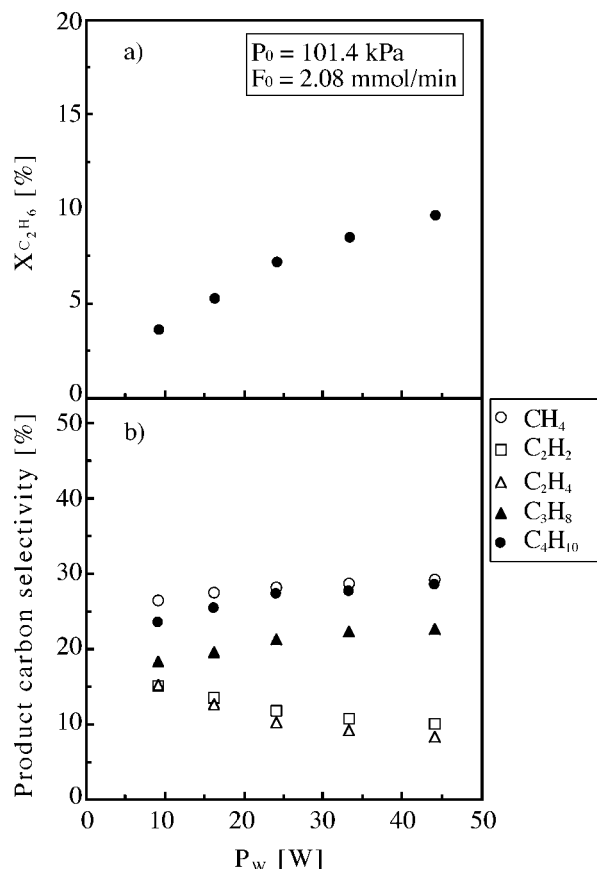


Fig. 9 Relationship between Supplied Power and Ethane Conversion, Product Carbon Selectivity (C₂H₆/H₂ system)

エネルギー供給量の増大によるものと考えられる。 $X_{C_2H_4}$ が X_{CH_4} や $X_{C_2H_6}$ よりも高いのはエチレンのエンタルピーがメタンやエタンよりも高いことから分解しやすいためと考えられる。

Fig. 8b) より、 P_w によらずアセチレンが40%以上を占めており、 P_w の増加に伴いアセチレンはわずかに増加し、エタンは減少した。これよりエチレンからはCH₂を経てCHが生成し、アセチレンを生成する脱水素反応が進行すると推測される。また、C₄H₁₀も多く生成しているためエチレンの水素化も進行し、C₂H₅またはC₂H₆を生成することでブタンが生成していると推測される。

メタン、エタンを原料にした場合と比較すると、エチレンでは脱水素カップリング反応が優先的に進行していると言える。アセチレンの生成は原料がエチレン>エタン>メタンの順に高い。これは原料によって炭素と水素の元素比が異なることが影響していると考えられる。また、メタンやエタンを原料にした場合に生成していないプロピレンが生成していることから、エチレンから不飽和の炭化水素への転換も可能であることが示唆された。

3.2.3. 原料の水素/炭素モル比が転化率および生成物選択率に及ぼす影響

これまでエタン、エチレンのみで反応を行ったが、メタンの反応中では常にH/Cモル比が4である。これよりエタン/水素流量比を1とし、H/Cモル比を4で反応を行った。

Fig. 9a) には P_w とエタン転化率($X_{C_2H_6}$)の関係を、Fig. 9b) には P_w とPCSの関係を示す。Fig. 9a) より、エタン/水素での $X_{C_2H_6}$ は P_w の増加に伴い増加し、44 Wで9.6%であった。エタンのみと比較すると $X_{C_2H_6}$ は大きい。これは水素によりエタンが希釈されたことで、エタンへのエネルギー供給量が増加したためと考えられる。また、Fig. 9b) より、 P_w の増大に伴いメタン、プロパン、ブタンが増加し、エチレンとアセチレンが減少した。これをFig. 7と比較するとメタン、プロパンは増加し、エチレンが減少していることが分かる。H/C=4であるとC₂H₆からプロパンへの増炭反応が促進し、一方でメタンへの分解反応も促進することが明らかとなった。プロパンの増加の要因はメタンへ分解される際に経由するCH₃の一部がC₂H₅とのカップリングによりプロパンとなっているためと考えられる。

メタンを原料にした場合と比較すると、ブタンの傾向を除いた他のPCSは P_w に対して同じ傾向となった。これよりメタンからエタンを生成し、エタンが分解することでプロパンやブタンが生成していると考えられる。

3.3. メタンの反応過程の検討

これまで得られた結果からメタンの反応過程を推定した。MW、DBDで最も高い X_{CH_4} でのメタンの反応過程をFigs. 10, 11に示す。

一般的に電子とメタンの衝突によりCH₃、CH₂、CHが存在

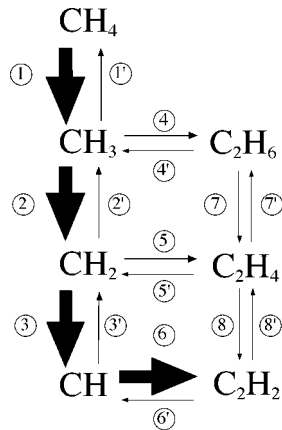


Fig. 10 Assumed Reaction Scheme Diagram of Microwave Plasma Reaction

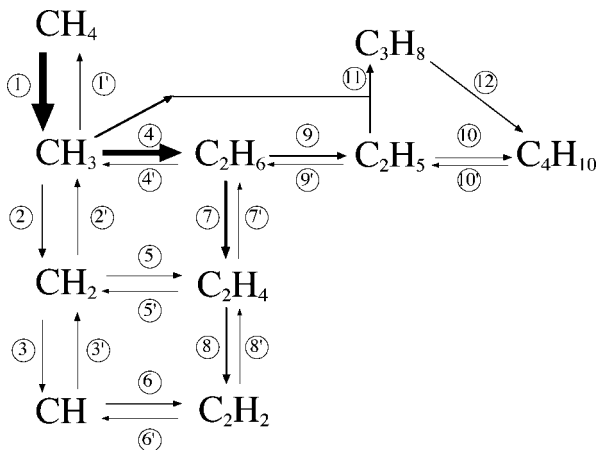


Fig. 11 Assumed Reaction Scheme Diagram of DBD Reaction

することが知られている。MW ではメタンが①, ②, ③の反応により各種ラジカルになる。各ラジカルが④, ⑤, ⑥のカップリング反応により、アセチレン、エチレン、エタンが生成する。操作因子によりメタン1分子あたりへのエネルギー供給量が大きいほどメタンの脱水素反応の①→②→③が進行し、⑥の反応によりアセチレンが生成していると考えられる。

一方、DBDでもメタンが①, ②, ③の反応により CH_3 , CH_2 , CH に変換され、④, ⑤, ⑥のカップリング反応によりアセチレン、エチレン、エタンが生成していると考えられる。プロパンはエタンから生成する C_2H_5 と CH_3 とのカップリング反応(⑪)により生成すると推定される。これはFigs. 7, 9の結果よりエタンからプロパンを生成していることから判断できる。ブタンは、 C_2H_5 どうしのカップリング反応(⑩)とプロパンを経由して C_3H_7 と CH_3 とのカップリング反応(⑫)の二つの反応過程が考えられる。これはTable 1の結果より、 P_w の増加に伴いエタンが減少するとプロパンが増加し、16 W以上でブタンが生成した。これより⑨→⑪→⑫と反応していると推測した。また、Figs. 7, 9の結果よりエチレンからブタンが生成することから、⑩の C_2H_5 どうしのカップリング反応があると判断した。アセチレンの生成は⑥の反応以外にも⑧の反応

により生成すると推測される。Fig. 8の結果よりエチレンからアセチレンが生成していることから⑧の反応があると判断した。また、各反応において分解反応もあると推測した。Figs. 7, 9の結果からエタンよりメタンが生成しており、①や④の反応があると判断した。Fig. 8の結果からエチレンからエタンが生成しており、⑦の反応があると判断した。さらに、メタンも生成していることから、②, ④, ⑤の反応もあると判断した。

このようなMWとDBDの反応の違いは放電形式によるものと考えられる。DBDはパルス放電であるため、無数のパルスプラズマによる分解と合成の繰返しが起きる。また、大気圧での反応であることから1分子あたりへのエネルギー供給量も小さく、メタンから CH_3 や生成物から C_2H_5 , C_3H_7 などのラジカルを生成できると考えられる。さらに、大気圧であるため電子との衝突よりもラジカル種どうしの衝突が起りやすく増炭反応が進行すると考えられる。

4. まとめ

DBDによりメタンの転換反応を行い、MWでのメタンの反応性と比較した。 P_w , F_0 , P_0 を変化させた結果、DBDはMWに比べ最大の X_{CH_4} は低い、主生成物としてエタンが得られる。さらに、MWで生成しないブタンが生成したことから、DBDによりメタンの増炭反応が進行する知見が得られた。この特徴は、DBDが大気圧で無数のパルスプラズマを生成することによって、1分子あたりへのエネルギー供給量が小さく、メタンだけでなく生成物およびそれらから生成したラジカルの分解と再結合を繰り返すことによると考えられる。

また、DBDの特徴的な反応を明らかにするため、原料をエタン、エチレン、エタン/水素混合ガスで行った。その結果、 $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ は44 Wで4.6%、 $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ は44 Wで14.2%、エタン/水素での $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ は44 Wで9.6%であった。PCSはエタンからブタンが、エチレンからアセチレンが、エタン/水素混合ガスからはメタンとブタンが主生成物として得られた。これらの結果からメタンの反応過程はメタンからエタンを経て、プロパンやブタンが生成する増炭反応とエタンからメタンへの分解反応、エタンからエチレン、アセチレンへの脱水素反応からなっていると考えられる。

DBDはMWに比べて X_{CH_4} が劣るものの増炭反応により C_3 や C_4 炭化水素を得ることができ、常圧で反応ができることから工業化への実現性は高いものと考えられる。

謝辞

本実験を行うにあたり、誘電体バリア放電装置についての多くの助言を頂きました千葉工業大学電気電子情報工学科伊藤晴雄教授に心より御礼申し上げます。

References

- 1) Onoe, K., Fujie, A., Yamaguchi, T., Hatano, Y., *Fuel*, **76**, (3), 281 (1997).
- 2) Zhao, G. B., John, S., Zhang, J. J., Wang, L., Ackerman, J. F., Argyle, M. D., Muknahallipatna, S., Hamann, J. C., Plumb, O. A., *Chem. Eng. J.*, **125**, (2), 67 (2006).

- 3) Li, X. S., Zhu, A. M., Wang, K. J., Xu, Y., Song, Z. M., *Catal. Today*, **98**, (4), 617 (2004).
- 4) Kado, S., Sekine, Y., Nozaki, T., Okazaki, K., *Catal. Today*, **89**, 47 (2004).
- 5) Kado, S., Nozaki, T., Okazaki, K., Urasaki, K., Sekine, Y., Fujimoto, K., *Fuel*, **82**, (18), 2291 (2003).
- 6) Kado, S., Urasaki, K., Sekine, Y., Fujimoto, K., *Fuel*, **82**, (11), 1377 (2003).
- 7) Okumoto, M., Mizuno, A., *Catal. Today*, **71**, (1/2), 211 (2001).
- 8) Yao, S. L., Suzuki, E., Meng, N., Nakayama, A., *Energy & Fuels*, **15**, (5), 1300 (2001).
- 9) Nagazoe, H., Yamaguchi, T., Kimuro, H., Onoe, K., The Proceedings of 10th Asia Pacific Chemical Engineering Conference, Kitakyushu, October, 2004, Abstr., No. 1P-08-032.

要 旨

誘電体バリア放電プラズマ法によるメタンの転換反応 —マイクロ波プラズマ法との比較—

今野 克哉^{†1), †2)}, 小林 基樹^{†1)}, 尾上 薫^{†1)}, 山口 達明^{†1)}

^{†1)} 千葉工業大学工学部生命環境科学科, 275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

^{†2)} (現在) 日立オートモティブシステムズ(株)走行制御事業部開発本部, 245-0016 川崎市川崎区富士見1-6-3

誘電体バリア放電プラズマ法 (DBD) によりメタンの転換反応を行い, 先に報告したマイクロ波プラズマ法 (MW) と比較した。印加電圧 (P_w), ガス圧力 (P_0), ガス流量 (F_0) は電子と分子の衝突などに影響を及ぼすため, 解離するラジカル種が変化すると予想される。 P_w を変化させた結果, DBD でのメタン転化率 (X_{CH_4}) は 9.6% と MW での X_{CH_4} (93.8%) に比べ低いことが明らかとなった。DBD では増炭反応が進行し, 生成物の 6 割がエタンであり, 他にプロパン, メチルプロパン, ブタンが生成する。一方, MW では脱水素反応が進行し, 生成物の 9 割がアセチレンである。 P_0 を変化させた結果, DBD での X_{CH_4} は MW での X_{CH_4} よりも低いことが分かった。DBD ではプロパンが増大し, 101.4 kPa でブタンが生成した。MW ではほとんどがアセチレンであった。 F_0 を変化させた結果, DBD の X_{CH_4} は減少した。MW の X_{CH_4} は 0.80 mmol/min まで増

加し, 1.26 mmol/min 以降で一定となった。しかしながら F_0 の変化は選択率にはほとんど影響しない。DBD でのメタン転換の特徴は大気圧のパルスプラズマに起因すると考えられる。DBD でのメタンの反応過程を推定するため, エタン, エチレン, エタン/水素混合ガスを原料に用いた。原料ガスによらずメタン, アセチレン, プロパン, ブタンが生成した。エタンを原料ガスとした場合, エチレンの生成が確認された。また, エチレンを原料ガスとした場合, エタンが確認された。メタンの反応過程は次のように考えられる。まず, メタンからエタンが生成し, 次にエタンからプロパンを生成する。ブタンはプロパンから生成する C_3H_7 と CH_3 のカップリングによるものとエタンから解離してできた C_2H_5 どうしのカップリングによるものが考えられる。一方で, 生成物の分解反応や脱水素反応も進行する。