

ノ ー ト

メタン選択酸化に対するパルス放電繰り返し回数の影響

姚 水 良*, 欧 陽 峰*, 中 山 明*, 鈴木 栄 二*,¹,
奥 本 衛**, 水 野 彰**

(2000年3月16日受付, 2000年4月11日受理)

Influences of Frequency on Methane Selective Oxidation in a Pulsed Plasma

Shuiliang YAO,* Feng OUYANG,* Akira NAKAYAMA,*
Eiji SUZUKI,¹ Mamoru OKUMOTO** and Akira MIZUNO**

(Received Received March 16, 2000; Accepted April 11, 2000)

Methane selective oxidation was studied at various frequencies in a pulsed plasma. A streamer discharge was formed after a corona discharge. Methane is selectively oxidized mainly to C_2H_4 , CO, and H_2 . The influence of frequency on discharge characteristics and methane oxidation was investigated.

1. はじめに

パルス放電を用いてメタンの選択酸化からメタノール、エチレンなどの生産、或いはメタンガスの改質が可能であることが報告されている¹⁻³⁾。パルス放電でのメタン選択酸化は室温、常圧で行われるという利点を持つが、電気エネルギーの効率が低いため、工業化までは様々な改善が必要とされている。放電に使われるエネルギーは $\int VI dt$ で計算される。従って電気エネルギー効率の改善には放電電圧の低減が有効である。しかし、我々の研究においてメタンの選択酸化には、電極間に誘電体を挟む構造の放電管による弱い放電がメタノール生成に有利であることが明らかになったが(姚ら, 投稿中), このような放電管でパルス放電を維持するためには電極間に高い電圧を印加する必要があり、電気エネルギー効率を改善することは困難である。

パルス放電では電圧を印加すると、コロナ放電が先に発生し、その後ストリーマー放電が発生するものと考えられ

る。コロナ放電においては、放電空間に放電によって発生する正イオンが残留する。これらの正イオンが陰極に到達すると二次電子を放出し、次のストリーマー放電の種電子となる。このことから、パルス繰り返し回数を増加させることで、ストリーマー放電の形成が更に容易になると予想される。そこで、本研究ではパルス電圧の繰り返し回数を変化させて、繰り返し回数がパルス放電とメタン酸化にどのような影響を及ぼすかを明らかにした。

2. 実験装置

パルス電源などの装置構成を図1に示す。放電電圧は直流電源(DC)の入力電圧を変えることによって制御した。パルス電圧の発生と繰り返し回数の調整には水素サイラトロンを用いた。実験は常圧、常温の条件下で行われた。

3. 実験結果および考察

3.1 パルス繰り返し回数による放電電圧と電流波形の変化

直流電源の入力電圧を固定してパルス繰り返し回数と放電電圧、放電電流波形の関係を調べた。その結果を図2に示す。パルス繰り返し回数の増加に従い、電圧波形がシャープになることがわかった。また、繰り返し回数が6 kPPSの場合に放電反応管に印加する電圧のピーク値が低下したことが確認された。電流波形に関しては、陰極電流の場合に低い繰り返し回数で数Aの電流(コロナ放電)が流れた後、20-30A前後の大電流(ストリーマー放電)が流れることが分かる。陽極電流の場合にも同様の現象が

キーワード: メタン酸化, エチレン合成, パルス放電, 繰り返し回数

* 地球環境産業技術研究機構環境触媒研究室 (619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台 9-2)

Catalysis Science Laboratory, Research Institute of Innovative Technology for the Earth, 9-2 Kizugawada, Kizu-cho, Soraku-gun, Kyoto 619-0292, Japan

** 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

¹ esuzuki@rite.or.jp

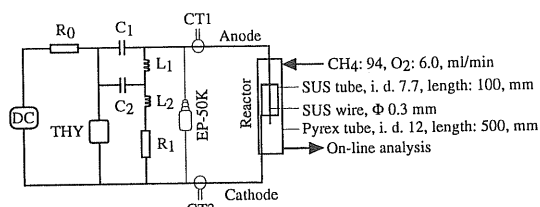


図1 パルス発生装置と反応管の概念図

Fig. 1 Schematic diagram of a pulsed plasma.

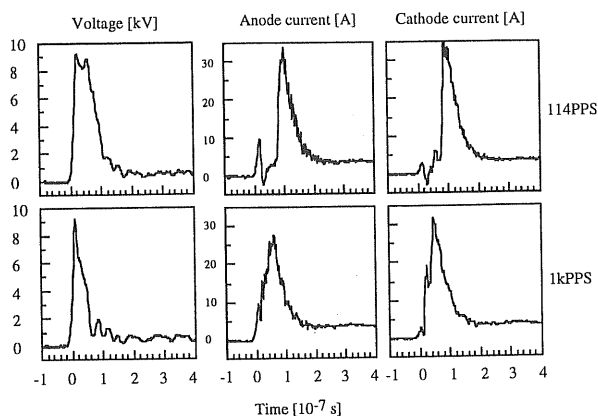


図2 電圧、電流波形と繰り返し回数の関係

Fig. 2 Waveforms of voltage and current versus frequency.

観測された。さらに低いパルス電圧を印加した条件ではコロナ放電しか発生しないが、パルス電圧が一定値以上になると、ストリーマー放電が発生する現象も観測された。これらのことは、コロナ放電がストリーマー放電を発生させるための重要な役割を果たしていることを示す。コロナ放電とストリーマー放電間の時間はパルス繰り返し回数の増加に伴い、短くなり、1 kPPS 以上では消滅した。これは、放電空間にストリーマー放電の種となる電子またイオンが十分に存在したため、次のストリーマー放電が容易になり、コロナ放電の段階がなくなったものと考えられる。

図2から、陽極と陰極のコロナ電流が異なることが分かった。これは、陽極のコロナ電流はガス放電のTownsend式に従うのに対して、陰極のコロナ電流の大きさは電極の材質とガス組成に関係するためと思われる。

3.2 パルス繰り返し回数とメタン酸化の関係

メタンと酸素の転化率はパルス繰り返し回数に比例して増加した。これは、パルス繰り返し回数の増加によって、放電に使われるエネルギー量が増加したためである。反応生成物の選択率を示す図3から、メタンは主にエチレンに転換したことが分かった。メタノールとホルムアルデヒドの選択率は10%以下であったが、メタンの転化率が高いた

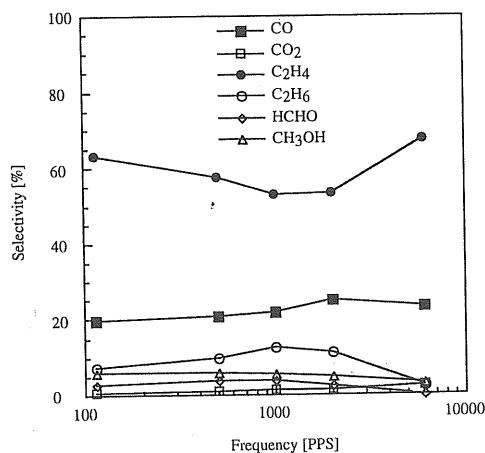


図3 繰り返し回数と選択率の関係

Fig. 3 Selectivity of each product versus frequency.

め、メタノールとホルムアルデヒドの収率は最大1%となった。反応生成物中の水素濃度が最大38%であった。これらのことから、プラズマ放電でメタン選択酸化生成物から、メタノール、ホルムアルデヒド及びエチレンを回収した後の反応ガスを原料として触媒上でメタノール合成を行うといったプロセスを用いれば、メタノールを大量生産することができる。さらに放電過程の電気エネルギー効率の改善も期待できる。

4. まとめ

パルス放電はコロナ放電とストリーマー放電から構成されている。パルス繰り返し回数が1 kPPS 以上では、コロナ放電を要せず、ストリーマー放電が直接に形成する。メタン酸化においてはパルス繰り返し回数の増加に従い、メタンの転化率は増加する。反応の主な生成物はエチレン、CO 及び水素である。

なお、本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われた。

参考文献

- 1) R.G. Mallinson, C.M. Sliepcevic and S. Rusek : Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., **32** (1987) 266
- 2) M. Okumoto: Reforming of hydrocarbon fuels using plasma chemical reactions, A master's thesis, Toyohashi University of Technology (1998)
- 3) S.L. Yao, T. Takemoto, F. Ouyang, A. Nakayama, E. Suzuki, A. Mizuno, and M. Okumoto : Energy Fuels, **14** (2000) 459