

プラズマ・触媒ハイブリッドによる パルスCH₄/CO₂改質と反応機構解明

田村 奎志朗*, 亀島 晟吾*, 石橋 裕太郎*, 水上 諒*, 野崎 智洋*¹

(2015年9月24日受付; 2015年12月8日受理)

Pulsed Dry Methane Reforming in DBD-Catalyst Hybrid reaction and Reaction Mechanisms

Keishiro TAMURA*, Seigo KAMESHIMA*, Yutaro ISHIBASHI*,

Ryo MIZUKAMI* and Tomohiro NOZAKI*¹

(Received September 24, 2015; Accepted December 8, 2015)

Dry methane reforming in dielectric barrier discharge and catalyst hybrid reactor was investigated. Optical emission spectroscopy was employed for better understanding of reaction mechanism for enhanced CH₄ and CO₂ conversion as well as carbon removal reaction. Strong emission from C₂ molecules, which is known as C₂ high pressure Swan system, was observed when CO₂ + "C*" or NiC = CO + CO becomes dominant reaction. Excited C₂ molecules were produced selectively via vibrationally excited CO. Because CO is produced from adsorbed carbon or nickel carbide, emission from C₂ high pressure Swan system becomes a good indication of surface reaction enhancement by DBD. Time dependent change of gas composition and emission profiles of CO and C₂ were correlated and detailed reaction pathways is discussed.

1. 緒論

CH₄を主成分とする天然ガスからガソリンやメタノールなどを製造するGTL技術(Gas To Liquid)は, 合成ガス(H₂ + CO)を製造する工程, FT合成(Fischer-Tropsch)工程, アップグレーディング工程から成る¹⁾. これら一連のプロセスの中でも, 合成ガス製造はエクセルギー損失が大きいことから, 最も改善の余地のある工程とされる²⁾. 合成ガスは主に水蒸気改質によって製造されているが(R1), H₂/CO比が高すぎるためFT合成には適さない¹⁾. 一方, CO₂改質(R2)は, 量論的にH₂/CO比を水蒸気改質より低く抑えられることに加え, とりわけCO₂有効利用の観点から近年注目を集めている³⁾.



CO₂改質反応は, 核熱や太陽熱を用いたケミカルヒートポンプとしても利用できることが提案されている^{4,5)}.

これは, 製造した合成ガスをパイプライン等で輸送し, 輸送先で反応熱を取り出すものである. しかし, CO₂改質の実用化に際して2つの問題が指摘されている. 一つは反応に高温を要し大きなエクセルギー損失を伴うこと, もう一つは炭素析出(コーキング)による触媒の活性低下である. 後者に関しては, 触媒のコーキング耐性を高めて対処する試みがこれまで数多く検討されている. Ni系触媒は貴金属系触媒と比較してコーキング耐性は低いものの, 安価なうえ, CO₂改質において高い反応性を示すためこれまで多くの研究がなされてきた⁶⁾. 担体としてAl₂O₃を用いたNi/Al₂O₃系触媒は, 長時間の安定性と高いCH₄転換率から最も実用に近い触媒の一つとされる⁷⁾. しかし, 問題の本質的な解決には至っておらず, CO₂改質が実用化された事例はいまだ限定的である⁶⁾.

我々は, 非平衡プラズマを利用し低温でCO₂改質反応を生起させること, また, 触媒が極端に劣化する前に析出した炭素を取り除くことでこれらの問題点への対処を試みている. 当グループの先行研究において⁸⁾, 改質用触媒に誘電体バリア放電をハイブリッドさせることで, 触媒のみを利用する手法よりCH₄, CO₂ともに転換率が向上することを確認している. また, CO₂のみを供給して触媒上に析出した炭素質を除去する反応も促進されることを確認している. 一方, プラズマと触媒の相互作用については未解明な部分が多く, さらなる高効率化, および脱炭素特性の改善に向け反応機構を解明しなければ

キーワード: ドライリフォーミング, メタン, ニッケル, 誘電体バリア放電, 発光分光分析

* 東京工業大学

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Mechanical Sciences and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro,
Tokyo 152-8550, Japan

¹ tnozaki@mech.titech.ac.jp

ならない。以上を鑑み、本研究では反応機構解明を目的として発光分光分析を実施し、C₂ high pressure Swan system および CO Ångström system の時間変化を詳細に調べた。また、発光スペクトルとガス組成 (H₂, CO, CO₂, CH₄) の時間変化の相関を調べることで、非平衡プラズマによる表面反応促進機構について考察を行った。

2. 実験方法

Fig. 1 に反応器の概略を示す。石英管 (内径 20 mm) の中心には、高電圧電極としてステンレス管 (外径 3 mm) を挿入している。また石英管の外径に接するように、ステンレス製円筒 (長さ 20 mm) を接地電極として設けた。接地電極には幅 10 mm のスリットを設けており、触媒充填層を観察できる。反応器は電気炉の中に設置しており、電気炉の温度を 600℃ に設定した。改質触媒として、平均粒径が 3 mm のアルミナ (Al₂O₃) に担持された Ni 触媒 (12 wt.%) を充填し、その両端を粒径 3 mm のアルミナペレット (非触媒) で支持した。触媒は、改質前に N₂ と H₂ の混合ガス 500 cm³/min (モル比 N₂:H₂ = 9:1) を用いて、600℃ で 90 分間還元した。電極間に高電圧を印加することで触媒ペレットの間隙で誘電体バリア放電 (DBD: Dielectric Barrier Discharge) を形成した。CH₄/CO₂ 混合ガスを供給する改質行程を 1 分、CO₂ のみ供給する脱炭素行程 3 分を 1 サイクルとし、常時プラズマを発生させながら改質実験を実施した (Fig. 2)。印加電圧など実験条件を Table 1 に示す。固体炭素は電気伝導性を有するため、炭素が触媒ペレットに析出すると DBD の形成がきわめて困難になる。そこで、炭素の析出と無関係に安定に DBD を形成するため、圧力を 7 kPa まで減圧して改質反応を実施した。供給する総ガス流量と真空ポンプの容量で反応圧力が決まる。本研究では、安定に DBD を形成しうるだけ高い圧力として 7 kPa を選定した。触媒層におけるプラズマからの発光を反応器入口 (上流から $x=5$ mm) および出口 ($x=20$ mm) の 2 点からそれぞれ集光し、小型分光器 (Ocean Optics, USB4000) を用いて分析した (露光時間 1 s, 計測時間幅 1 s)。小型分光器を用いれば、波長分解能は低いながら、200 nm から 800 nm まで広範囲のスペクトルを短い露光時間で連続的に取得できるため、ガス組成の時間変化に伴う発光スペクトルの変化を十分な感度で測定できる。触媒層の温度分布は、赤外線カメラ (TH5104; NEC 三栄 (株)) により 30 秒間隔で計測した。赤外線カメラの測定結果は熱電対を用いて校正した。プラズマを発生させない条件で高電圧電極 (ステンレス管) の内部に熱電対を挿入して充填層中心部の温度を計測したとこ

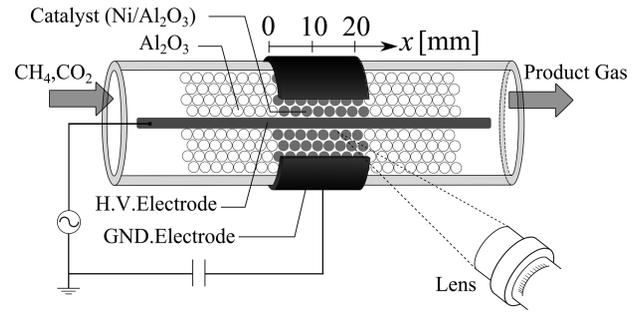


図1 DBD/触媒ハイブリッド反応器
Fig.1 DBD/catalyst hybrid Reactor.

表1 実験条件

Table 1 Experimental conditions: * GHSV: Gas Hourly Space Velocity, ** STP: Standard Temperature and Pressure.

P [W]	f [kHz]	V _{p-p} [kV]	GHSV* [h ⁻¹]	
			STP**	600℃, 7 kPa
73	12.5	17	1.03 × 10 ⁴	4.37 × 10 ⁵

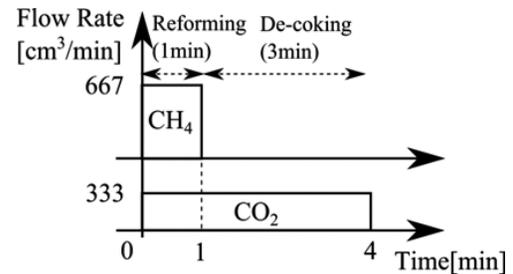


図2 ガス供給サイクル
Fig.2 Gas feeding process.

ろ、赤外線カメラによる充填層表面の温度と大差がないことを確認している。また先行研究において⁹⁾、DBD が発生した状態で分光計測によりガス温度 (回転温度) を計測し、ペレット充填層でプラズマ反応場の伝熱機構の詳細な検討を行っている。その結果、赤外線カメラの計測が十分精度の高いことを確認している。生成ガスはコールドトラップ (-40℃) を用いて副生する水分を除去したあと、QMS (四重極質量分析計) により H₂, CH₄, CO, CO₂ (質量電荷比はそれぞれ 2, 16, 28, 44) を分析した。CH₄ 流量の ON-OFF によるガス組成の変化を連続的に取得し、発光分光スペクトルの時間変化と同期させ、プラズマ・触媒複合反応機構を調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 発光スペクトルの同定

Fig. 3 に脱炭素行程を開始した直後に得られた発光スペクトルを示す。スペクトルの同定は文献[10]により行った¹⁰⁾。300-400 nm において、N₂ の second positive system (O; C³Π → B³Π, 以下 SPS) の強い発光が観察

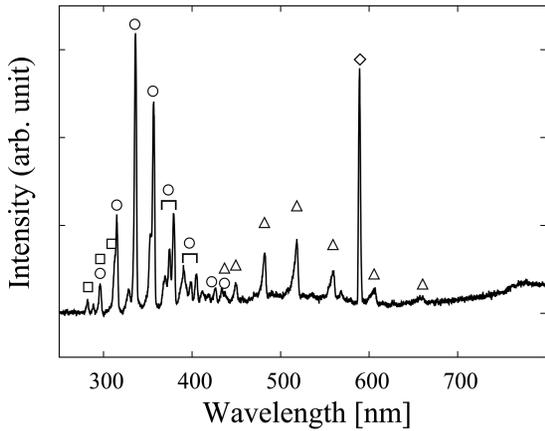


図3 脱炭素行程開始後5秒, $x = 20$ mmにおける発光スペクトル.

Fig.3 Emission spectrum at $x = 20$ mm, 5 seconds after de-coking process. \circ : N_2 ($C^2\Pi \rightarrow B^1\Pi$), \triangle : CO ($B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$), \square : CO ($b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$), \diamond : C_2 ($d^3\Pi_g (\nu=6) \rightarrow a^3\Pi_u$).

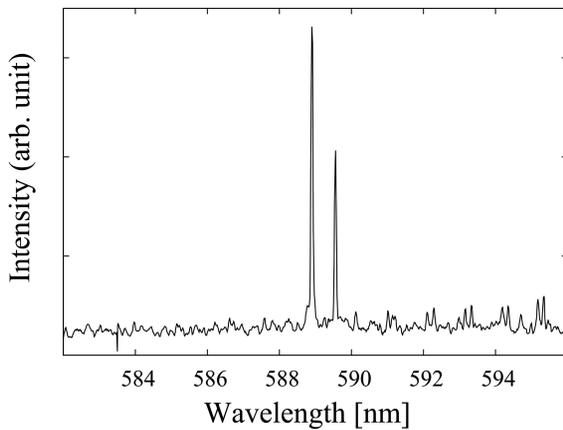


図4 589 nmに見られる発光輝線の微細構造
Fig.4 Fine structure of peak around 589 nm.

された。これは、反応管の外に設けた接地電極のエッジで空気が絶縁破壊しているためで、反応場には窒素は混入していない。また400–670 nmにかけて、COのÅngström system (\triangle ; $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$, 以下CO Ångström)が観察された。改質反応のためCOが豊富に存在する $x = 20$ mmでは、CO Ångströmの他にCO third positive system (\square ; $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$)の発光を確認することができる。しかし、この発光は N_2 SPSとオーバーラップしているため解析が困難である。さらに、589 nm付近に強い発光輝線が観察された。589 nmの発光輝線について詳細に調べるため、より高い波長分解能をもつ分光器 (Princeton Instruments, Spectra-Pro 2750, 1,200 g/mm, 750 mm focal length) を用い微細構造を調べた。その結果をFig. 4に示す。分光器の特性上、露光時間を十分に確保する必要があったため、Fig. 2に示すガス供給を3サイクル繰り返し、12分間にわたりスペクトルを積算してデータを取得した。時間分解に関する情報は失われるものの、高

い波長分解能でスペクトルを解析できる。Fig. 4に見られる2本に分かれた輝線状スペクトルは、 C_2 分子によるhigh pressure Swan system ($d^3\Pi_g (\nu=6) \rightarrow a^3\Pi_u$, 以下 C_2 HP Swan)と考えられる¹⁰。 C_2 HP Swanは、メタン流量をゼロにして脱炭素行程を開始した過渡状態において強く発光しているのが特徴で、CO Ångströmのように単にCO分圧を反映した結果ではない。 C_2 HP Swanの発光は、触媒表面から固体炭素を取り除く表面反応と密接に関係しているが、反応機構の詳細については3.3節で考察する。

3.2 表面反応と発光スペクトルの相関

Fig. 5(a), (b)に、CO Ångström (519 nm), C_2 HP Swan (589 nm)の経時変化を示す。各スペクトルの発光強度

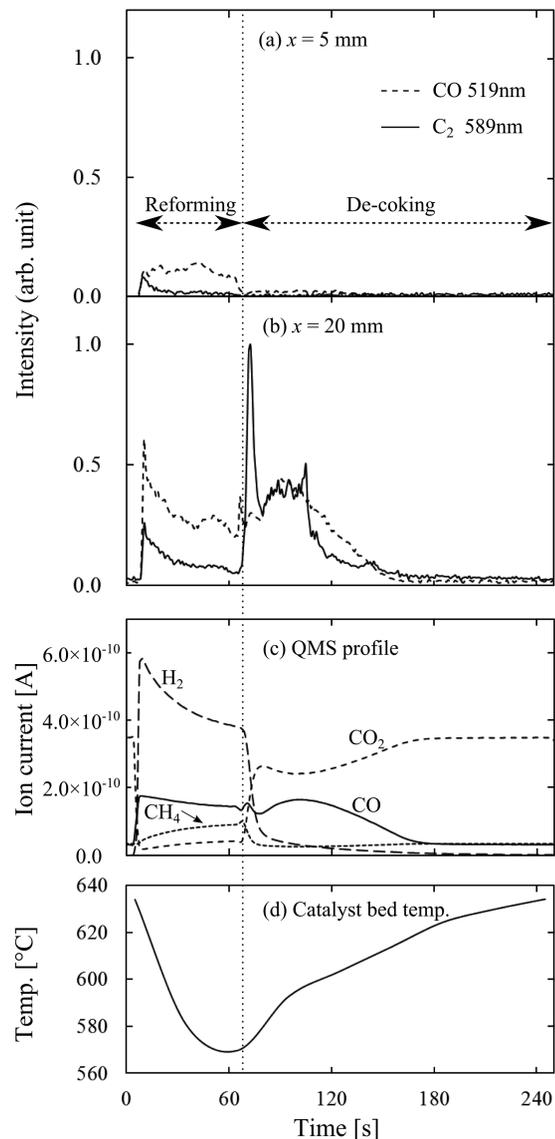


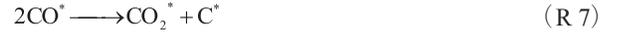
図5 (a), (b) CO Ångström および C_2 HP Swan 発光強度の経時変化, (c) ガス分圧の経時変化, (d) 触媒層温度の経時変化.

Fig. 5 (a), (b) Time dependent change in emission intensity of CO Ångström and C_2 HP Swan, (c) gas composition and (d) catalyst bed temperature.

は、72 s に出現する C₂ HP Swan のピークを基準に正規化した。Fig. 5(c), (d) はそれぞれ、QMS で分析したガス組成および触媒層温度の経時変化である。触媒層温度は、触媒層中央 ($x = 10$ mm) における値である。吸熱量の大きい改質行程では触媒層温度が低下し、プラズマによる熱エネルギーの供給効果が大きい脱炭素行程では逆に温度が上昇する。その結果、触媒層の温度は 574~628°C で変動している。そのため一般的な CO₂ 改質に必要とされる 850°C¹⁾ を 200°C 以上下回る反応温度で改質が行われたことになる。CO の発光強度と CO 分圧の経時変化はおおむね一致していることから、CO Ångström の経時変化は反応場に存在する CO 分圧を反映していることが示唆される。CO₂ の分圧がほぼ一定となる 180~240 s において、一定の強度で CO の信号が得られているが、これは CO₂ をイオン化する際に発生するフラグメントによるものであり、プラズマによる CO₂ の分解反応 (CO₂ → CO + O) の寄与は無視できるほど小さいことを別途確認している。反応器入り口では CO の発光強度は弱いですが、これは単に CH₄、CO₂ 転換率が低いためである。一方、C₂ HP Swan の発光は脱炭素行程が始まった直後に急激に強くなっており、単に CO などガス組成を反映した結果ではないことがわかる。

3.3 反応機構

改質行程では、CH₄ の脱水素反応 (R3) に続き、H₂ と CO₂ により逆水性シフト反応 (R4) が進行し CO が生成される。ここで、化学種に付した*は吸着種を表しており、化学反応が触媒表面で進行することを意味する。CO₂ の一部は CO と O に解離し (R5)、O と CH_n の反応によって CO および H₂ が生成される (R6)¹¹⁾。CO の分圧が高まると Boudouard 反応 (R7) が進行し、固体炭素 C が生成される可能性がある。しかし、後述するように、脱炭素行程では CO 分圧が高くなるが、炭素析出よりもむしろ脱炭素反応が進行する。よって、炭素析出における R7 の寄与は小さく、むしろ CH₄ が逐次的に脱水素することで炭素が析出すると考えられる (R3 で $n = 0$ の場合)。触媒に吸着した炭素は直ちに Ni と反応して平衡的に有利な NiC を生成する (R8)¹²⁾。

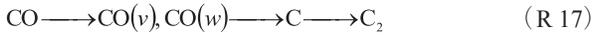


脱炭素行程では、Ni と反応した炭素が R9 により除去される。続いて、CO は電子衝突によって振動励起される (R10, R11)。これはプラズマ特有の反応パスであり、振動励起された CO から、原子状炭素が気相で生成される (R12)¹³⁾。C は CO が直接解離することによっても生成される (R13)。CO Ångström の励起エネルギー (10.8 eV) は CO の解離エネルギー (11.1 eV) と近いことから、CO Ångström の強い発光は CO の解離 (R13) が一定の割合で生じていることを示唆している¹⁴⁾。さらに、気相で生成された C によって C₂ が生成される (R14-R16)。C₂ HP Swan は、R16 で生成された励起 C₂ に起因している。一般に、炭化水素の放電や燃焼炎から得られる C₂ 由来の発光は、Swan band と呼ばれる発光帯 (d³Π_g → a³Π_u) が支配的であるが、C₂ の生成過程において R15 の反応速度が R14 の反応速度に対し一定の割合に達すると、Swan band より HP Swan が相対的に強くなることが知られている¹⁵⁾。



前節で述べたように、C₂ HP Swan はガスを切り替えた過渡状態においてきわめて強く発光している (Fig. 5 (b))。気相で C₂ が生成されるためには、前駆体となる振動励起 CO や原子状炭素の生成が必要である (R17)。しかし、改質行程では CH₄ の脱炭素反応で生じた H₂ が多量に存在しており、例えば R18 などにより、C₂ の前駆体が消費される可能性がある¹⁶⁻¹⁷⁾。そのため、改質行程では C₂ HP Swan の発光が弱くなったと考えられる。

R18で生成されるCHは基底状態(X)または励起状態(A, B, C)の両方が考えられるが, 我々が対象としたハイブリッド反応系ではCHの発光スペクトルはほとんど観察されていない。よって, CHラジカルは主に基底状態にあると考えられる。同様の観測結果がCO/Arプラズマにおいても報告されている¹⁴⁾。



ガスを切り替えたタイミングでC₂ HP Swanの発光が極端に強くなる要因については, Fig. 6を用いて考察する。改質中はNi表面で炭素が析出し, その一部はNiCを形成しつつ触媒微粒子の内部へ拡散する¹⁸⁾。その結果, Fig. 6(a)に示すようにNi微粒子の表面に炭素リッチな層が形成される。さらに改質を続けるとNi触媒に固溶した炭素が飽和し, Fig. 6(b)に示すように繊維状炭素(カーボンナノファイバー; CNF)が成長を始める。触媒微粒子はCNFの先端に付着していることが多く, 担体から剥離する。したがって, CNFを何らかの方法で取り除いても, 触媒は元の状態に戻らず, 触媒活性は不可逆的に劣化する。そこで, このような状況に至る前にCH₄の供給を停止し, 析出した炭素を取り除かねばならない。CH₄の供給を停止した後, 触媒最表面のCまたはNiCは吸着したCO₂*と反応するため, CO分圧が急速に高

まり, 反応R10-R16を経てC₂ HP Swanの強い発光が観察されたと考えられる。しかし, 触媒微粒子最表面の炭素が消費されると, COの生成速度は遅くなり, C₂の発光も弱くなる。触媒と固溶した炭素はNiまたはNiC層を拡散して触媒表面に到達してからCO₂*と反応する。この様子をFig. 6(c)に示す。図中D_cは炭素の拡散速度を表しており, 例えばカーボンナノチューブの成長メカニズムに関する研究で詳しく検討されている¹⁹⁾。炭素の拡散速度は遅く, 炭素除去反応における律速過程と考えられる。これは, Fig. 5(c)に示したCO分圧の緩慢な時間変化からも明らかである。COの生成速度は遅く, 結果として脱炭素過程の大部分においてC₂ HP Swanの発光強度が低下したと考えられる。

CO Ångströmの発光はCOの電子励起によるため, 発光強度とCO分圧の時間変化はよく対応している。一方, C₂ HP Swanの発光は, 振動励起COおよび原子状炭素の生成を経て得られるため, CO分圧の時間変化とは直接的には対応していない。しかし, CO分圧が高まる脱炭素行程においてC₂ HP Swanの発光が強くなること, さらに触媒微粒子の中を拡散する炭素の挙動が発光強度に反映されていることなど, C₂ HP Swan発光強度の時間変化から気相反応のみならず触媒表面反応をも強く反映した有益な情報が得られる。

4. 結論

発光分光分析によって, 生成ガス分析, および触媒層の温度分布計測だけでは得られなかった, プラズマ特有の反応パスに関する重要な知見が得られた。C₂ HP Swanの発光は主に振動励起COに起因するものである。すなわち, C₂の発光は, 触媒表面で生じる脱炭素反応(CO₂ + "C* or NiC" = CO + CO), および気相におけるCO励起反応(例えばCO + e = CO(v) + e)を強く反映した結果であり, プラズマと触媒反応の相互作用を解明するうえで重要な知見を与える。ガスが切り替わった過渡状態においてのみこの反応が活発なのは, Ni触媒最表面の炭素質がCO₂*によって直ちに除去されるためである。一方, 触媒内部の炭素が拡散して表面へ到達するには時間がかかるため, ガスを切り替えた後はCOの時間変化は緩慢である。したがって, 改質行程においてNi触媒への炭素析出をできるだけ最表面にとどめ, 触媒中心部への拡散を最小限に抑制することができれば, 脱炭素特性を向上できる可能性がある。脱炭素行程に要する時間を短縮できれば, それだけ長い時間を改質行程に利用できるため, 改質反応のさらなる高効率化が可能になると考えられる。

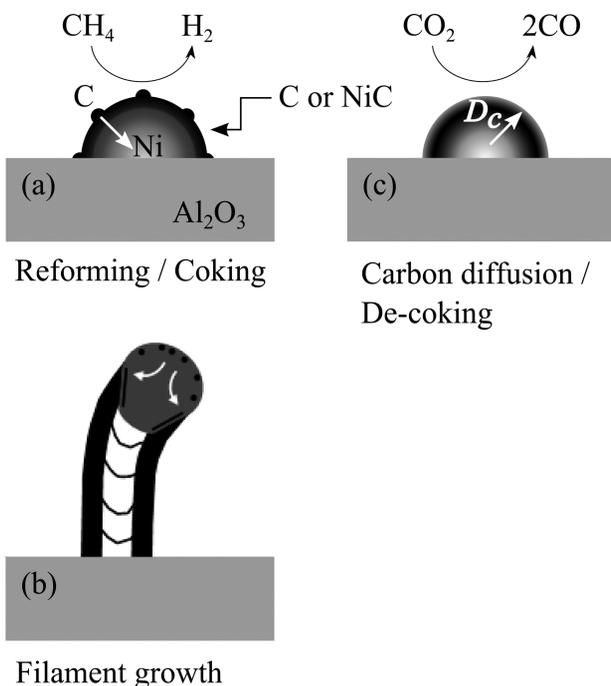


図6 Ni触媒上への固体炭素析出と除去
Fig. 6 Formation and removal of solid carbon on Ni catalysts.

参考文献

- 1) 幾島賢治, 八木宏監修: シェールガスの開発と化学プロセス, シーエムシー出版 (2013)
- 2) 吉田邦夫編: エクセルギー工学 理論と実際, 共立出版 (1999)
- 3) T. Nozaki, E.C. Neyts, M. Sankaran, K. (Ken) Ostrikov, C.-J. Liu: Plasmas for enhanced catalytic processes (ISPCEM 2014). *Catalysis Today*, **256** (2015), 1-2
- 4) J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar: Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, **61** (1990) 293-309
- 5) R. Levitan, M. Levy, H. Rosin, R. Rubín: Closed-loop operation of a solar chemical heat pipe at the Weizmann Institute solar furnace. *Solar Energy Materials*, **24** (1991) 464-477
- 6) J. Gao, Z. Hou, H. Lou, X. Zheng: *Fuel Cells Technologies for Fuel Processing*, Elsevier Science (2011) 191-221
- 7) S. Wang, G.Q.M. Lu: CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, **16** (1998) 269-277
- 8) 亀島晟吾, 野崎智洋: 非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場におけるメタンの低温ドライリフォーミング. *静電気学会誌*, **38** (2014) 228-233
- 9) T. Nozaki, N. Muto, S. Kadio, K. Okazaki: Dissociation of vibrationally excited methane on Ni catalyst Part 2. Process diagnostics by emission spectroscopy. *Catalysis Today*, **89** (2004) 67-74
- 10) R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon: *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman & Hall, London (1963)
- 11) A. Huang, G. Xia, J. Wang, S.L. Suib, Y. Hayashi, H. Matsumoto: CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure ac Discharge Plasmas. *Journal of Catalysis*, **189** (2000) 349-359
- 12) A. Sacco Jr., F.W.A.H. Geurts1, G.A. Jablonski, S. Lee1, R.A. Gately: Carbon Deposition and filament growth on Fe, Co, and Ni foils using CH₄ H₂ H₂O CO CO₂ gas mixtures. *Journal of Catalysis*, **119** (1989) 322-341
- 13) K.A. Essenhigh, Y.G. Utkin, C. Bernard, I.V. Adamovich, J.W. Rich: Gas-phase Boudouard disproportionation reaction between highly vibrationally excited CO molecules. *Chemical Physics*, **330** (2006) 506-514
- 14) S. Mori, M. Suzuki: Effect of oxygen and hydrogen addition on the low-temperature synthesis of carbon nanofibers using a low-temperature CO/Ar DC plasma. *Diamond & Related Materials*, **17** (2008) 999-1002
- 15) P. Caubet, G. Dorthe: Origin of C₂ high-pressure bands observed in the products of a microwave discharge through CO. *Chemical Physics Letters*, **218** (1994) 529-536
- 16) A. Ehbrecht, A. Kowalski, Ch. Ottinger: Hot-atom chemiluminescence: a beam study of the reactions C(³P) + H₂ → CH(A²Δ, B²Σ⁻, C²Σ⁺) + H. *Chemical Physics Letters*, **284** (1998) 205-213
- 17) A. Bergeat, L. Cartechini, N. Balucani, G. Capozza, L.F. Phillips, P. Casavecchia, G.G. Volpi, L. Bonnet, J.C. Rayez: A crossed-beam study of the reaction C(¹D) + H₂(X¹Σ⁺, v = 0) → CH(X²Π, v') + H(²S). *Chemical Physics Letters*, **327** (2000) 197-202
- 18) A.Sacco Jr., P. Thacker, T. N. Chang, A. T. S. Chiang: The Initiation and Growth of Filamentous Carbon from α-Iron in H₂, CH₄, H₂O, CO₂, and CO Gas Mixtures. *Journal of Catalysis*, **85** (1984) 224-236
- 19) A.A. Puzosky, D.B. Geohegan, S. Jesse, I.N. Ivanov, G. Eres: In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Applied Physics A*: **81** (2005) 223-240