

# プラズマ・触媒反応による CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質の反応速度論的解析

坂田 謙太\*, 亀島 晟吾\*, Zunrong SHENG\*, 渡邊 善紀\*, 野崎 智洋\*<sup>1</sup>

(2018年9月13日受付; 2018年11月1日受理)

## Kinetic Analysis of Plasma-catalytic Reaction for Dry Methane Reforming

Kenta SAKATA\*, Seigo KAMESHIMA\*, Zunrong SHENG\*,

Yoshiki WATANABE\* and Tomohiro NOZAKI\*<sup>1</sup>

(Received September 13, 2018; Accepted November 1, 2018)

Pulsed dry methane reforming (DMR: CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> = 2H<sub>2</sub> + 2CO) in a dielectric barrier discharge (DBD) and La:Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst reaction was investigated with CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 0.5–1.5. DBD-catalyst hybrid reaction and thermal reaction without DBD were carried out at the same catalyst temperature of 600°C. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> conversions and H<sub>2</sub>, CO yields were enhanced dramatically by applying DBD. CH<sub>4</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield monotonically increased with increasing CH<sub>4</sub> fraction in the feed gas. However, CO<sub>2</sub> conversion and CO yield turned to decrease at CH<sub>4</sub> fraction > 0.5 in which the carbon deposition occurred by CH<sub>4</sub> decomposition reaction (CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>). The reaction enhancement would suggest the overall reaction order for both CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> increased in the presence of DBD.

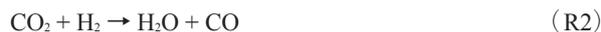
### 1. 緒言

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質は、温室効果ガスであるCH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>から合成ガス(H<sub>2</sub>とCO混合ガス)を生成する反応である(R1)。合成ガスはFischer-Tropsch (FT) 合成によって液体燃料や化学製品に転換することができるため、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質はCH<sub>4</sub>を主成分とする天然ガス改質への適用が研究されてきた。また近年、CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>を主成分とするバイオガスを、CO<sub>2</sub>を分離することなく有効利用する方法としても関心を集めている<sup>1)</sup>。



しかしCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質の実用化に際して2つの課題が指摘されている。まず、副反応として原料CO<sub>2</sub>と生成されたH<sub>2</sub>が反応(逆水性ガスシフト反応(R2))することでH<sub>2</sub>の選択率が低下することである。さらに、固体炭素の析出(コーキング)を招くBoudouard反応(R3)およびCH<sub>4</sub>分解反応(R4)である。コーキングは触媒の活性低下や反応器の閉塞などの問題を引き起こす。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質におけるコーキングの傾向は、合成ガス製造法として商業的に用いられる水蒸気改質よりも高いこ

とが報告されている<sup>2)</sup>。



また改質反応は800°C以上の高温反応場が必要となる<sup>3)</sup>。通常は原料CH<sub>4</sub>の一部を燃焼させ、反応場の温度上昇に用いているが、その結果として質の高い化学エネルギーが質の低い熱エネルギーに変換されるというエクセルギー損失を招く<sup>4)</sup>。また、CH<sub>4</sub>を一部燃焼させることでCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>の生成が避けられない。

これらの課題に対し、我々は誘電体バリア放電(DBD)による非平衡プラズマと触媒をハイブリッドさせた反応場における、低温でのCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質について研究を行っている。当グループの先行研究において、CH<sub>4</sub>をパルス状に供給し、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応とCO<sub>2</sub>による脱炭素反応を交互に繰り返すことで、触媒の活性を低下させることなく連続的にCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質を行う手法を確立した<sup>5)</sup>。またDBDとNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のハイブリッド反応により、触媒のみの反応に対してCO<sub>2</sub>転換が促進されることを確認している<sup>6)</sup>。さらにDBDの印加は炭素析出量の減少、および析出炭素の形状変化をもたらし、CO<sub>2</sub>による脱炭素反応を促進することが明らかになっている<sup>7)</sup>。こうしたDBDと触媒のハイブリッド反応における相乗効果について速度論的な解析を行うことで、DBDによる反応促進効果を明らかにすることが重要である。

本研究では、DBD・触媒ハイブリッド反応および触媒のみによる熱反応の2条件について、触媒温度600°Cの低温

キーワード: メタン改質, 二酸化炭素, プラズマ触媒, 活性化エネルギー

\* 東京工業大学工学院機械系

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

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

<sup>1</sup> nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

下においてCH<sub>4</sub>をパルス状に供給し、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比を0.5–1.5の間で変化させてCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応を行った。そして、反応物であるCH<sub>4</sub>およびCO<sub>2</sub>分圧が総括反応速度に及ぼす影響を明らかにし、DBDによる反応促進効果を定量的に解析するとともに、その原因を反応速度論的に考察した。

## 2. 実験方法

DBD・触媒ハイブリッド反応器の概要をFig. 1 (a)に示す。CH<sub>4</sub>改質では、コスト面や入手性の良さからNi触媒がよく用いられる。本研究では触媒表面Niの分散を助けるLaを添加したLa:Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた。中空円筒形状(外径3 mm, 内径1 mm, 高さ3 mm)のLa:Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(11.3 wt.% Ni, 2.9 wt.% La)を、内径20 mmの石英管に40 mmの長さで充填し、その両端を6つのガス通過孔を有するステンレス製ディスクで支持した。そして直径3 mmのステンレス製ロッドを高電圧電極として触媒層に挿入し、石英管の外径には長さ60 mmにわたりInconel製接地電極を設けた。電極間に周波数12 kHzの高電圧を印加することでDBDを形成した。接地電極は容量33 nFのコンデンサを介して接地し、リサージュ図形を描いて投入電力を算出した。本実験のDBD・触媒ハイブリッド反応における投入電力は約90 Wとした。DBDは、導電性を有する固体炭素が触媒表面に析出すると安定的に形成できない。したがって反応器内の圧力を5 kPaまで減圧し、DBDが安定に形成できる条件で実験を行った。

反応器は電気炉の中に設置しており、任意の温度にて

加熱できる。触媒観察用に設けた接地電極のスリットから、赤外線カメラ(TH5104; NEC三栄(株))を用いて触媒層の5点の温度を計測し、それらの平均値を触媒温度とした(Fig. 1 (b), (c))。熱電対を用いた校正の結果から、触媒層の放射率を0.87とした。本研究ではDBD・触媒ハイブリッド反応と、触媒のみによる熱反応の2種類の実験を行った。電気炉設定温度をそれぞれ600°Cおよび660°Cとし、触媒温度がともに600°Cとなる条件下で実験を行った。触媒は、改質実験の前にH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガス(100/900 cm<sup>3</sup>/min)を流通させ、電気炉600°Cの条件下で90分間還元した。

実験条件をTable 1に示す。原料ガスであるCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>は質量流量計で制御した。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>は総流量1000 cm<sup>3</sup>/minの下、333/667から600/400 cm<sup>3</sup>/minまで、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比を0.5, 0.64, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5と変化させた。CH<sub>4</sub>はパルス状に供給し、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>混合ガスによる改質行程と、CO<sub>2</sub>のみによる脱炭素行程からなる1サイクルを1回ずつ行った。1サイクルにつき改質行程は10分、脱炭素行程はCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ≤ 1.0で10分、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 1.0で20分とした。反応器出口ガスは233 KのコールドトラップでH<sub>2</sub>Oを捕集した後、四重極質量分析計(QMS, Prisma; Pfeiffer Vacuum GmbH)によりH<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>を分析した。本実験の改質行程におけるGHSV (Gas Hourly Space Velocity)は5144 h<sup>-1</sup>、DBD・触媒ハイブリッド反応における比投入エネルギー(SEI, Specific Energy Input)は1.38であった。原料ガス総流量をQ [cm<sup>3</sup>/min]としたときの算出式を以

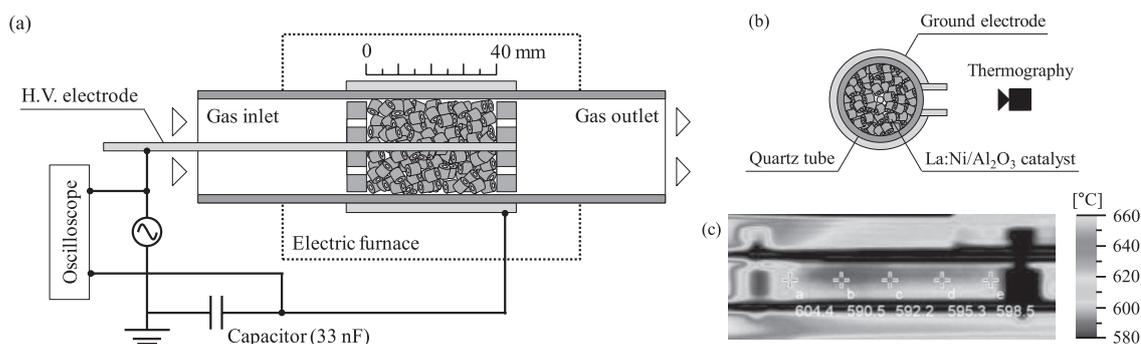


図1 実験装置の概略：(a) DBD・触媒ハイブリッド反応器概要、(b) 反応器断面図、(c) 触媒層温度分布 (ハイブリッド反応, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.0)

Fig.1 Experimental setup: (a) Overview of DBD-catalyst hybrid reactor, (b) Cross-sectional view of the reactor, (c) Catalyst temperature distribution (Hybrid reaction, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.0).

表1 実験条件

Table 1 Experimental conditions.

	Plasma frequency [kHz]	Power [W]	SEI [eV/molecule]	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> [-]	Total flow [cm <sup>3</sup> /min]	Catalyst temperature [°C]	Pressure [kPa]
Hybrid reaction	12	90	1.38	0.5–1.5	1000	600	5
Thermal reaction		–					

下に示す.

$$\text{GHSV} [\text{h}^{-1}] = \frac{60 \times Q}{\text{Reactor volume} [\text{cm}^3]} \quad (1)$$

$$\text{SEI} [\text{eV/molecule}] = \frac{\text{Input power} [\text{W}]}{eN_A \times \frac{Q}{60 \times 10^6} \times \frac{P}{RT}} \quad (2)$$

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 プラズマ・触媒反応によるCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質

DBD・触媒ハイブリッド反応において、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比を0.5から1.5まで変化させたときのガス組成および触媒温度の時間変化を Fig. 2 に示す.  $t = 0 \text{ min}$  において原料 CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> を反応器に導入し、ハイブリッド反応では DBD の印加を開始した. 原料ガスの導入と同時に H<sub>2</sub> および CO が生成していることが確認できる. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質は吸熱反応 ( $\Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$ ) であるものの、DBD 印加によって熱エネルギーも供給されるため、 $t = 0\text{--}10 \text{ min}$  においては触媒温度が上昇し、H<sub>2</sub> および CO 生成流量は増加した. その後  $t = 10\text{--}20 \text{ min}$  での CO<sub>2</sub> のみによる脱炭素行程では、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質による吸熱がないため触媒温度はさらに上昇した.  $t = 20 \text{ min}$  で CH<sub>4</sub> を供給して再び改質行程を繰り返す. 改質反応による吸熱のため触媒温度は急激に低下し、その温度に対応した改質反応が生じる. 改質開始後5分程度で触媒温度は定常となり、ガス組成も安定した. 本研究では、改質時間  $T_R = 10 \text{ min}$  のうち7–10 min を定常状態とみなし、ガス組成、触媒温度が一定になっていることを確認してからデータを解析に用いた.

CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質の量論比 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1 を超えると、脱炭

素行程において以下に示す反応により CO<sub>2</sub> が消費され、CO が生成していることが確認できる.



CO<sub>2</sub>消費流量  $\Delta Q_{\text{CO}_2}$  [cm<sup>3</sup>/min] を積分することで、改質行程の10分間に生成された固体炭素の総量を見積もることができる.

$$\text{Coke} [\text{mg}] = 12 \times \frac{P}{RT} \int_0^{T_D} \Delta Q_{\text{CO}_2} dt \quad (3)$$

固体炭素の析出速度は一定でないため、定常状態における炭素析出量を求めることはできない. しかし改質行程におけるコーキング特性を評価するため、式(3)によって求めたコーク総量を改質時間  $T_R = 10 \text{ min}$  で除し、改質行程における平均の炭素析出速度を算出した.

$$\text{Average coking rate} [\text{mg/min}] = \frac{\text{Coke} [\text{mg}]}{T_R [\text{min}]} \quad (4)$$

原料 CH<sub>4</sub> 分圧に対する、定常状態での CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 転換流量、H<sub>2</sub>、CO 生成流量、および平均炭素析出速度の変化を Fig. 3 に示す. CH<sub>4</sub> 分圧 0.33 (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.5) では、ハイブリッド反応において CH<sub>4</sub> 転換流量 162 cm<sup>3</sup>/min に対し CO<sub>2</sub> 転換流量 227 cm<sup>3</sup>/min と、CO<sub>2</sub> が CH<sub>4</sub> の 1.4 倍多く反応した. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応は量論比 1:1 の反応であるため、副反応である逆水性ガスシフト (RWGS: Reverse Water Gas Shift) 反応によって CO<sub>2</sub> が消費されたと考えられる. H<sub>2</sub> 生成流量が 227 cm<sup>3</sup>/min と、CH<sub>4</sub> 転換流量の 1.4 倍 (量論反応では 2 倍) にとどまっていることから、RWGS 反応によって CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> が消費されていることは明らかである. 一方、CH<sub>4</sub> 分圧増加に対し

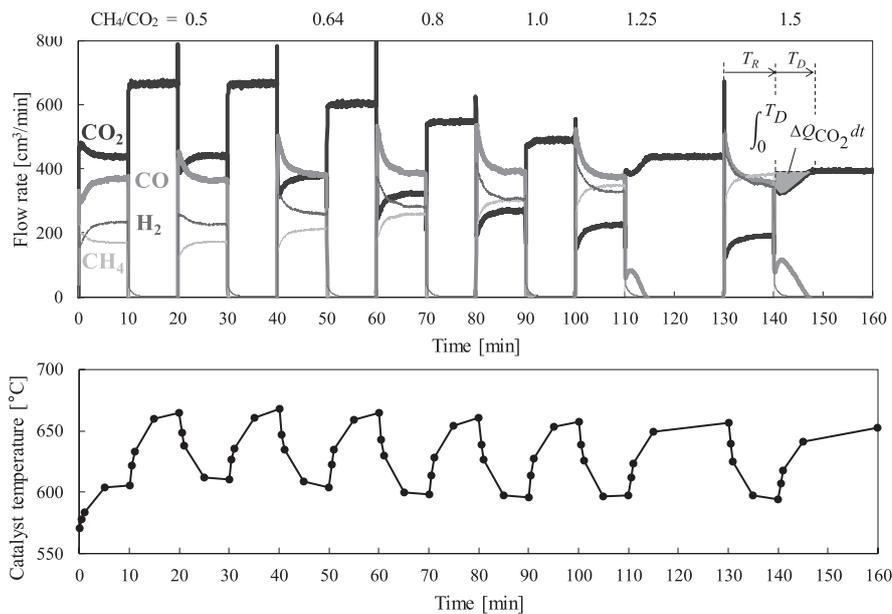


図2 ガス組成および触媒温度の時間変化 (ハイブリッド反応,  $0.5 \leq \text{CH}_4/\text{CO}_2 \leq 1.5$ )

Fig.2 Time-dependent change of gas composition and catalyst temperature: Hybrid reaction;  $0.5 \leq \text{CH}_4/\text{CO}_2 \leq 1.5$ .

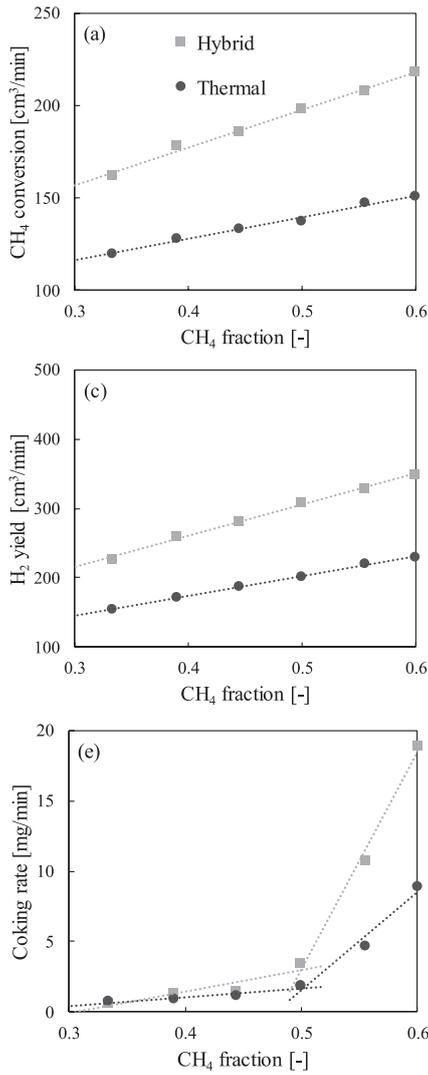


図3 原料CH<sub>4</sub>分圧がCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質に与える影響：  
 (a) CH<sub>4</sub>転換流量, (b) CO<sub>2</sub>転換流量,  
 (c) H<sub>2</sub>生成流量, (d) CO生成流量, (e) 平均炭素析出速度  
 Fig.3 Effects of CH<sub>4</sub> fraction in feed gas on DMR:  
 (a) CH<sub>4</sub> conversion rate; (b) CO<sub>2</sub> conversion rate;  
 (c) H<sub>2</sub> yield; (d) CO yield; (e) coking rate.

CH<sub>4</sub>転換およびH<sub>2</sub>生成は単調に増加するものの、CO<sub>2</sub>転換はほとんど変化せず、CO生成もゆるやかな増加にとどまった。CH<sub>4</sub>分圧が高くなるほどCO<sub>2</sub>分圧は低下するが、それにもかかわらずCO<sub>2</sub>転換率はCH<sub>4</sub>分圧と共に低下していない。この傾向はDBDの有無によらず同じであることから、例えばRWGS反応によりCO<sub>2</sub>の転換が比較的効率よく生じていることを示している。一方、CH<sub>4</sub>分圧が量論比(0.5)を超えるとCO<sub>2</sub>転換量が急激に低下する。これはコーキングと同じ傾向を示していることから、コーキングによってRWGSなどCO<sub>2</sub>が関与する反応が著しく抑制されることを示している。CO<sub>2</sub>は表面反応によってCH<sub>4</sub>に酸素を与え、CH<sub>4</sub>由来の炭素をCOとしてガス化する

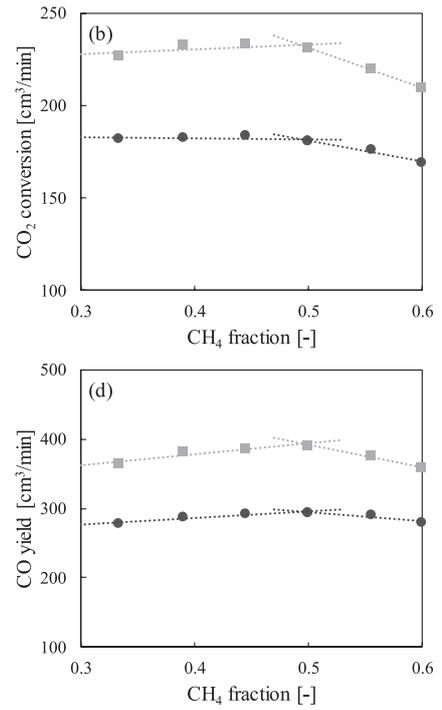


図4 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒表面上におけるCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応メカニズム  
 Fig.4 Reaction mechanism of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst surface.

ることが求められる。さもなければCH<sub>4</sub>分解による炭素がcokeとして析出し、触媒活性を低下させる。RWGS反応はCH<sub>4</sub>分解によって生じたH<sub>2</sub>を消費するため、H<sub>2</sub>の選択率を低下させるほか、CH<sub>4</sub>由来の炭素をガス化する反応を阻害する反応と考えることもできる。非平衡プラズマの作用によりH<sub>2</sub>選択率を高めること、換言すればRWGSを抑制することは重要な課題の一つである。

熱反応と比較してプラズマによる反応促進効果を解析する際、一般に温度一定条件で解析が行われる。例えば、触媒温度を一定に保ったまま投入エネルギー(例えば電力90 Wまたは熱エネルギー90 W)を与える実験は反応解析として適切ではない。オートサーマル改質などを除き、一般に熱エネルギーは外界熱源(電気炉)と触媒の温度差(熱流束)を制御して供給するが、熱反応による吸熱量をハイブリッド反応と同等に高めるためには、電気炉温度をさらに上昇させる必要があり、その結果触媒温度も上昇するためである。熱反応をハイブリッド反応と同等に高めるためにはより高温の熱エネルギーが必要

になることを示唆しており、温度一定における反応解析が担保されなくなる。換言すれば、触媒温度一定の条件でハイブリッド反応の吸熱量（すなわちメタン転換量）が熱反応より高くなっている事実をもって（Fig. 3）、非平衡プラズマによる反応促進効果と捉えるのが妥当である。一方、アレニウスプロットによる解析では、広範囲に温度を変化させることが前提となる。この時、熱反応の場合は原則として触媒温度のみの関数として活性化エネルギー（すなわち反応速度定数）が決定される。一方、ハイブリッド反応では活性化エネルギーが触媒温度と電力密度（SEI）の関数として表されるため、放電電力を一定に保って触媒温度を変化させなければならない。このとき、非平衡プラズマによって活性化エネルギーがどのように変化するか定量的に評価することが目的となる。熱エネルギー、電気エネルギー、触媒温度を全て一定に保った実験は、実現が困難なうえに間違った解釈を与えることになりかねず十分な注意が必要である。

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒表面上におけるCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応のメカニズムをFig. 4に示す。触媒上でのCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応はLangmuir-Hinshelwood機構で表され、CH<sub>4</sub>が触媒上の活性サイトに吸着・解離することから始まる<sup>8,9)</sup>。吸着したCH<sub>4</sub>は脱水素反応によってCH<sub>x</sub>となり、これが吸着したCO<sub>2</sub>と反応することでH<sub>2</sub>およびCOを生成する（Route (I)）。一方CH<sub>x</sub>はさらに脱水素が進むと固体炭素まで分解され、触媒上に析出する（Route (II)）。CO<sub>2</sub>による脱炭素反応はRoute (I)の反応に比べて遅く<sup>8)</sup>、改質行程におけるCO生成はRoute (I)によるものが支配的であると考えられる。CH<sub>4</sub>分圧0.5以下においては固体炭素の析出量が小さいため、CH<sub>4</sub>の吸着・解離によって生じたCH<sub>x</sub>はそのほとんどがRoute (I)によって消費されたと考えられる。しかしCH<sub>4</sub>分圧が増加すると、触媒に吸着・解離するCH<sub>x</sub>が増加してCO<sub>2</sub>の吸着が妨げられ、一部のCH<sub>x</sub>がRoute (II)によって消費されたことで固体炭素の析出を招いたと考えられる。

最も重要なのは、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>転換流量およびH<sub>2</sub>、CO生成流量すべてにおいて、ハイブリッド反応が熱反応を上回ったことである。非平衡プラズマが有する活性化作用によって触媒へのCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の吸着が促進され、これらの反応がともに促進されたことが分かる。したがってDBDをCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質に適用することで、600℃程度の産業排熱を熱源として利用することが可能となり、燃焼による高温熱エネルギーを必要としないCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質が期待できる。一方、先行研究<sup>7)</sup>で確認されたDBD印加による炭素析出量減少については、本研究ではみられなかった。先行研究ではCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 0.5、触媒温度465℃で炭素析出量が半減し

たが、CH<sub>4</sub>反応量は変化しなかった。本研究で炭素析出量の増加がみられたCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 1では、DBD印加によってCH<sub>4</sub>転換流量が1.4倍増加している。CH<sub>4</sub>のC-H結合解離反応は律速過程であるため、DBDによってCH<sub>4</sub>反応量が増加することは、DBDにより律速過程が加速されたことを示している。一方、CO<sub>2</sub>の反応量をRWGS以外のパスで促進しなければ（Route (I)を促進しなければ）、coke生成量が増加しやすくなることを意味している。事実、炭素析出量はCH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> > 1において顕著に増大した。

### 3.2 反応速度論的解析

Fig. 3をみると、DBD・触媒ハイブリッド反応では単に各転換・生成流量が増加しただけでなく、直線の勾配、すなわちCH<sub>4</sub>分圧の増加に対する転換・生成流量の増加率が大きくなったことが分かる。Fig. 3(a)–(d)における近似直線の勾配（CO<sub>2</sub>転換およびCO生成はCH<sub>4</sub> fraction ≤ 0.5における勾配）をTable 2に示す。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応における総括反応速度 $r$ は、速度定数 $k$ 、CH<sub>4</sub>分圧 $[CH_4]$ 、CO<sub>2</sub>分圧 $[CO_2]$ 、反応次数 $\alpha$ 、 $\beta$ を用いて次のように表される。

$$r = k [CH_4]^\alpha [CO_2]^\beta \quad (5)$$

CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>消費速度、およびH<sub>2</sub>、CO生成速度は総括反応速度 $r$ に対応している。したがってFig. 3において直線の勾配が増加したということは、式(5)における反応次数 $\alpha$ 、 $\beta$ が変化したと考えることができる。

反応次数の決定に用いられる手法の一つに、初速度法がある。反応物の初濃度を変化させ、反応開始直後の反応速度を測定することで反応次数を決定する。式(5)の両辺の対数をとると、

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln [CH_4] + \beta \ln [CO_2] \quad (6)$$

反応次数 $\alpha$ を求める場合、反応温度およびCO<sub>2</sub>分圧が一定の条件下でCH<sub>4</sub>分圧を変化させ、CH<sub>4</sub>分圧の対数に対して反応初速度の対数をプロットすれば、その直線の勾配が $\alpha$ となる。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>改質反応の速度論的挙動に関する研究では、反応前後でCH<sub>4</sub>またはCO<sub>2</sub>分圧が大きく変化しないよう、反応に無関係なN<sub>2</sub>やArをバランスガスとして原料ガスに導入している<sup>10-11)</sup>。しかし、プラズマを用いる反応では、N<sub>2</sub>、Arはプラズマによって活性化され、反応機構に予測不能な影響を及ぼし、解析を困難にする。したがってDBD・触媒反応において反応次数を決定するためには、バランスガスを用いない新たな手法が必要となる。

表2 近似直線の勾配  
Table 2 A derivative of approximated straight line.

	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO
Hybrid	204	26.2	448	158
Thermal	116	-4.2	285	94

そこで本研究ではN<sub>2</sub>などのバランスガスを用いずに、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比を変化させて反応速度を測定し、反応次数を決定する手法を提案する。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>比を $\phi$ と表せば、 $\phi$ は初期原料ガス分圧 [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> および [CO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> を用いて次式で表される。

$$\phi = \frac{[\text{CH}_4]_0}{[\text{CO}_2]_0} \quad (7)$$

反応速度  $r$  は原料 CH<sub>4</sub> 分圧および CO<sub>2</sub> 分圧を用いて、次のように表せる。

$$\begin{aligned} r &= k[\text{CH}_4]_0^\alpha [\text{CO}_2]_0^\beta \\ &= k[\text{CH}_4]_0^\alpha [1 - [\text{CH}_4]_0]^\beta \end{aligned} \quad (8)$$

両辺の対数をとると、式(9)が得られる。

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln [\text{CH}_4]_0 + \beta \ln [1 - [\text{CH}_4]_0] \quad (9)$$

両辺を  $\ln [\text{CH}_4]_0$  で微分する。式(9)右辺第3項の微分はやや複雑になるが、整理すると CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 比  $\phi$  を用いて簡単な形で表すことができる。

$$\frac{d \ln r}{d \ln [\text{CH}_4]_0} = \alpha - \phi \beta \quad (10)$$

(10)式は初期 CH<sub>4</sub> 分圧の対数に対して反応初速度の対数をプロットすれば、その勾配が反応次数  $\alpha$ 、 $\beta$  の簡単な関数として得られることを意味する。式(8)–(10)における [CH<sub>4</sub>]<sub>0</sub> を [CO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> に置き換えて計算すれば、CO<sub>2</sub> 分圧に対する反応初速度の関係も求めることができる。

$$\frac{d \ln r}{d \ln [\text{CO}_2]_0} = \beta - \frac{1}{\phi} \alpha \quad (11)$$

これらの関係を用いることで、N<sub>2</sub> や Ar を用いることなく反応次数を決定することができる。この手法を用いる上で注意しなければならないのは、バランスガスを用いないため、原料転換率が高い条件では CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 分圧が大きく変化し、初速度法における仮定が成立しなくなる。本研究での実験結果では CH<sub>4</sub> 転換率が最大で 50% 近くに達しており、ここに提案した手法は直接的に適用できない。触媒温度 600°C よりさらに低温で実験を行い、反応律速となる条件で原料転換率を低く抑えることで、DBD・触媒ハイブリッド反応における反応次数を決定できる可能性が示された。

#### 4. 結論

DBD を用いた非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応による CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 改質において、非平衡プラズマによって触媒への CH<sub>4</sub> および CO<sub>2</sub> の吸着が促進され、改質反応が促進されることが明らかになった。また CH<sub>4</sub> 分圧増加に伴い、触媒に吸着・解離する CH<sub>4</sub> が増加して CO<sub>2</sub> の吸着が妨げられ、CH<sub>4</sub> 分圧 0.5 (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.0) を境

に CO<sub>2</sub> 転換は減少し、固体炭素の析出が顕著になる。

DBD による反応促進効果は、原料転換および生成物の増加をもたらしただけでなく、CH<sub>4</sub> 分圧に対する転換・生成量の増加率を向上させた。これにより DBD・触媒ハイブリッド反応において反応次数が増加することが示唆された。CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 比をパラメトリックに変化させて反応速度を測定することで、N<sub>2</sub> などのバランスガスを用いることなく反応次数を決定できる手法を提案した。反応律速となる条件、さらに転換率を低く抑えた条件で改質を行うことで、DBD による反応促進効果を反応速度論的に解析できる可能性が示された。

#### 謝辞

本研究の一部は科研費 JP18H01378 の支援にて行われた。

#### 参考文献

- 1) L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, and Y. Li: Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **40** (2014) 1133-1152
- 2) M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas: Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **45** (2015) 710-744
- 3) D. Li, Y. Nakagawa, and K. Tomishige: Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. *Appl. Catal. A Gen.*, **408** (2011) 1-24
- 4) 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, p. 147, シーエムシー出版 (2013)
- 5) 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
- 6) S. Kameshima, K. Tamura, R. Mizukami, T. Yamazaki, and T. Nozaki: Parametric analysis of plasma-assisted pulsed dry methane reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Plasma Process. Polym.*, **14** (2016) 1-7
- 7) S. Kameshima, R. Mizukami, T. Yamazaki, L. A. Prananto, and T. Nozaki: Interfacial reactions between DBD and porous catalyst in dry methane reforming. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51** (2018) 114006
- 8) S. Kameshima, K. Tamura, Y. Ishibashi, and T. Nozaki: Pulsed dry methane reforming in plasma-enhanced catalytic reaction. *Catal. Today*, **256** (2015) 67-75
- 9) J. Gao, Z. Hou, H. Lou, and X. Zheng: Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming. *Fuel Cells: Technol. Fuel Process.*, (2011) 191-221
- 10) A. Nandini, K. K. Pant, and S. C. Dhingra: Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal. A Gen.*, **308** (2006) 119-127
- 11) J. Wei and E. Iglesia: Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J. Catal.*, **224** (2004) 370-383