

プラズマ触媒作用による CH₄/CO₂ 改質反応の速度論的解析

Kinetic analysis of plasma-mediated catalysis of CH₄/CO₂ reforming

東工大¹ (D1) Zunrong Shen, (M2) 坂田 謙太, (D) 亀島 晟吾, [○]野崎 智洋

Tokyo Tech¹, Zunrong Shen, Kenta Sakata, Seigo Kameshima, [○]Tomohiro Nozaki

E-mail: nozaki.t.ab@m.titech.ac.jp

CH₄/CO₂ 改質反応 ($v_1\text{CH}_4 + v_2\text{CO}_2 \rightarrow v_3\text{CO} + v_4\text{C} + v_5\text{H}_2 + v_6\text{H}_2\text{O}$) において, Ni/Al₂O₃ 触媒充填層に DBD を重畳させると, 触媒温度が一定のもと CH₄, CO₂ 共に転換率が顕著に増大する。さらに, DBD ハイブリッドでは, CH₄ 分圧に対する原料転換の増加率も大きくなっており, DBD による反応促進効果が認められる[1]。一般に, CH₄ 改質反応では安定な C-H 結合を解離する反応が律速過程になるため, CH₄ 転換速度が DBD によって加速されることは, 総括反応速度を高めるうえで極めて有用である。その要因として, 低エネルギー電子による振動励起分子の生成と解離吸着速度の関係が議論されている。しかし, 触媒表面には様々な分子が吸着しているため, 超高真空環境の分子線実験のように, 理想的な触媒表面で測定された結果だけで反応促進効果を説明できない。本稿では, 反応機構解明の足掛かりを与えることを目的に, プラズマ触媒反応の速度論的解析を行った。副生成物も含めた CH₄/CO₂ 改質反応の総括反応式は次式で与えられる。

$$r = -\frac{1}{v_1} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = -\frac{1}{v_2} \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{1}{v_3} \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{1}{v_4} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{v_5} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{v_6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{CH}_4]^\alpha [\text{CO}_2]^\beta$$

$$k = A \times e^{-\frac{E}{RT}}$$

ここで, r ; 総括反応速度, α, β ; 反応次数, k ; 総括反応速度定数, A ; 頻度因子, E ; 活性化エネルギー, R ; ガス定数, T ; 絶対温度である。一般に, コーキングが生じない条件で CO 生成速度 (r) を調べると, 反応次数は $\alpha = 1, \beta = 0$ になることが知られている[2]。つまり, CO 生成速度は CH₄ 分圧に比例して増加するが, CO₂ 分圧を増やしても CO 生成にほとんど効果が無いことを示唆している。これは, CH₄ が分解した時に生じる触媒表面の水素が吸着 CO₂ を還元するためである。換言すれば, CH₄ が解離吸着しなければ, CO₂ だけ供給しても CO は全く生成されない。一方, CH₄ 分圧を高くしすぎると相対的に CO₂ 分圧が低下し, CH₄ 脱水素によって CO に替わり炭素質が生成される (コーキング)。コーキングによって総括反応速度定数 (k) も変化するため, プラズマによる反応速度促進効果を定量的に評価することは困難を伴う。本稿では, 反応速度律速になるよう触媒温度を 500°C 以下に抑え, かつ反応時間を短くして CH₄ および CO₂ 転換量を低くすることで, 総括反応速度に対する反応次数 (α, β) および活性化エネルギー (E) を実験で見積もった。熱化学反応では, 窒素やアルゴンなど不活性ガスでバランスさせて原料ガスの分圧を調整するが, プラズマ反応場では電子励起によって希ガスも活性化されるため, 単純に希積ガスを用いることはできない。そこで, CH₄ および CO₂ 分圧の和が一定になるように CH₄/CO₂ 比をパラメトリックに変化させ, DBD の有無による反応次数などの変化を考察した。実験方法および解析結果の詳細は当日発表にて報告する。[1] S Kameshima et al, Plasma Process Polym. **14** (2017) e1600096(7pp), [2] S Wang et al, Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 2615-2625.