

革新的 CO₂ ガス改質に向けた噴流層型プラズマ-触媒反応装置の開発

研究代表者 国立大学法人 東海国立大学機構 岐阜大学 工学部 教授 小林 信介

共同研究者 国立大学法人 東海国立大学機構 岐阜大学 大学院生

Masumbuko Robert Karisa

共同研究者 東京農工大学 工学部 助教 神谷 憲児

1. 緒言

近年の地球温暖化の問題から CO₂ 削減に向けた様々な開発が進められ、中でも CCU は排出される CO₂ を回収しながら、その CO₂ を合成ガスやアルコールなどの原料・燃料として利用できる点で大きな利点を有している。

CO₂ を原料とするガス改質プロセスの一つに大気圧プラズマと触媒を融合したプラズマ-触媒反応装置 (Plasma-Catalytic System, PCS) があり、PCS は低温・大気圧下で反応を進行させることが可能であることに加え、熱化学反応に比べて高転化率であることや反応速度が速いことから将来性の高い CO₂ 改質技術として注目されている¹⁾。しかしながら、現在の PCS 開発は触媒の開発が中心であり、PCS の工業利用を念頭とした装置開発についてはほとんど手が付けられていない。

現在の PCS 装置の多くは、プラズマ反応場に触媒が充填された固定層型が用いられている。そのため、研究代表者らも固定層型 PCS を用いて CO₂ と CH₄ のドライリフォーミングを実施し、大気圧下において 60% 以上の転化率を達成できることを明らかにしている²⁾。しかしながら、固定層型の PCS においては、触媒充填層の圧損が大きく、また触媒層にはホットスポットが形成されるため短時間で炭素析出が生じ安定した運転が困難であった。一方、プラズマジェットノズルを有した噴流層型 PCS では、反応ガス流量および層内温度制御が可能であり、長時間運転が可能であった。しかしながら、プラズマジェットではガス改質可能な強プラズマ領域が極めて狭く (図 1 左)、固定層に比べて転化率が低いことが課題となっている。

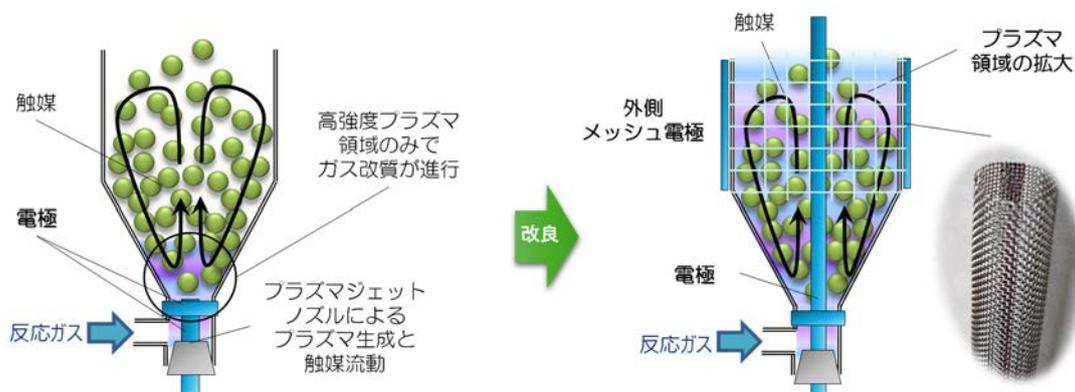


図 1 噴流層型プラズマリアクターの改良イメージ図

そのため、本研究では、反応ガスと触媒の接触効率が低い噴流層の特徴を維持したまま、従来固定層で利用されていたメッシュ電極を噴流層壁に用いることで高強度プラズマ領域の拡大を行い、転化率の大幅向上を図る（図1右）。ただ、メッシュ電極を用いた新しい噴流層型 PCS は、プラズマ領域が大幅に増大する一方で、電極間間隔が広くなることから、プラズマ発生に伴う印加電圧の増大とエネルギー効率の低下が懸念される。このような状況において研究代表者らは導電性粒子を噴流化させることにより、大幅に印加電圧を軽減でき、特に炭素粒子を用いることでプラズマを安定的に発生可能であることを既に明らかにしている³⁾。

そのため、本研究開発においては投入する導電性粒子（炭素粒子）の充填量が反応ガスの反応率に及ぼす影響について定量的な検討を実施した。特に、層内圧力や温度、プラズマ強度を測定することで、ガス改質における粒子充填の役割を明確にすることを本研究開発の目的とする。

2. 実験

2. 1 実験装置

図2に実験装置概略図を示す。実験装置はガスボンベ、マスフローコントローラー、ガラス製プラズマリアクター、高電圧電源装置 (PHF-2K-1U, 株式会社ハイデン研究所製)、GC (GC-14B, 島津製作所製) から構成されている。プラズマリアクターは、噴流層と噴流層中心部に内挿した $\phi 5$ mm 銅棒電極および噴流層外側のメッシュ電極で構成されている。噴流層は長さ 425 mm、内径 36 mm、肉厚 1 mm、テーパ角 60°の石英ガラスである。噴流層外部のメッシュ電極は目開き 1 mm、長さ 15 cm のステンレス製であり、噴流層外部に密着させている。反応ガスは層下部の側管から流入させることが可能となっており、噴流層内への反応ガス流入により触媒粒子を流動化させるとともに、電極間で反応ガスのプラズマ化が行えるように設計されている。

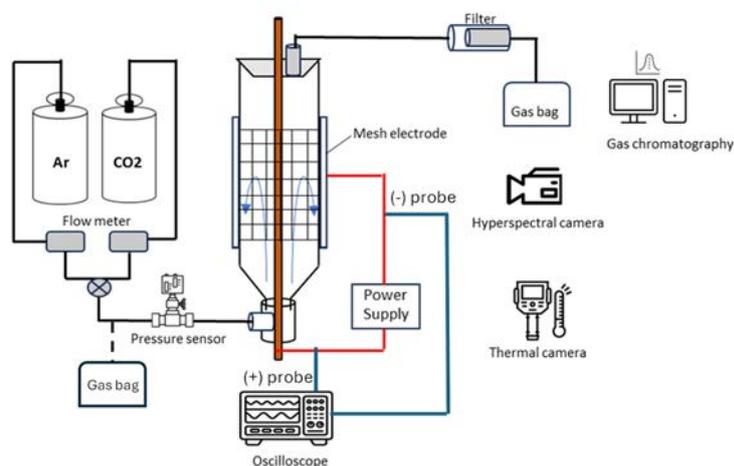


図2 噴流層型プラズマリアクター実験装置概略図

2. 2 実験方法

充填粒子には、プラズマ生成において安定性が得られた 150-212 μm 炭素粒子を用いた。ここで、プラズマの安定性とは、層内温度やプラズマストリーマーの状態および層壁等への付着であり、長時間のプラズマ生成においても局所的なホットスポットなどが見られない状態を言う。反応ガスには Ar バランスの CO_2 混合ガスを用い、ガス流量は 7 L/min, 印加電圧 11 kV で固定した。ガス流量や印加電圧が反応性に与える影響についても事前の実験を行っており、これら操作因子はガス改質に大きく影響することは明らかになっているが、本実験では、投入した炭素粒子が電極の範囲で均一に流動化しているガス流量および安定したプラズマ生成が可能な最低印加電圧で実験を実施している。炭素充填量については、無充填の 0 g から 60 g まで変化させた。この充填量がリアクター体積に締める割合は、それぞれ 0%, 1.6%, 8.5%, 14% および 56% に相当する。その他実験操作条件についても表 1 にプラズマガス改質条件をまとめて示しておく。

表 1 噴流層プラズマリアクターにおけるガス改質条件

項目	条件
印加電圧 [kV]	11 (一定)
周波数 [kHz]	20 (一定)
内部電極材料 (直径 mm)	銅 ($\phi 5$ mm)
充填粒子種 (粒径 μm)	カーボン粒子 (150-212)
粒子充填量 [g]	0-60
流動・反応ガス	Ar+ CO_2
CO_2 濃度 [%]	5
ガス流量 [L/min]	7 (一定)
反応時間 [min]	20 (一定)

実験では反応ガスを導入し、炭素粒子を流動化させたところで、電極間に電圧を印加し、反応を開始している。電極への電圧の印加に伴い消費電力も変化するため、消費電力についてはオシロスコープ (MSO4, Tektronix) で測定を行なった。本実験における反応時間は 20 min とした。反応ガスは、サンプリングバックで回収し、GC を用いて分析を行なった。なお、改質挙動の評価には反応ガス (CO_2) の転化率で評価しており、転化率については入口および出口の CO_2 濃度より次式 (Eq.1) より算出した。

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率 } \quad C_{\text{CO}_2} [-] = 1 - \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ in outlet gas [mol]}}{\text{moles of CO}_2 \text{ in inlet gas [mol]}} \quad \text{Eq.1}$$

3. 実験結果および考察

3. 1 粒子充填時のプラズマの様子

図3に炭素粒子充填の有無によるプラズマの様子を示す。ここで印加電圧は11 kVである。炭素粒子充填の有無によりプラズマ生成の様子は大幅に異なっており、炭素粒子を充填していない場合には、電極間で均一なDBDプラズマが生成している。一方、炭素粒子を充填した場合には、総壁面に炭素粒子が付着し、層内の様子を完全に捉えきることができていないが、激しいストリーマーが発生していた。見た目のDBDプラズマの層内均一性については、無充填の方が優れていた。ただ、プラズマが生成可能な印加電圧は、無充填の場合には11 kVに対して、炭素充填の場合には7.5 kVまで低下させることが可能であった。この印加電圧の低下は、大容量のリアクターにおいてエネルギー効率の大幅向上を可能とする重要な知見である。また、生成したプラズマの色も若干異なっており、炭素充填を行なった場合には、濃い紫色に変化していた。これは、生成プラズマの波長が短波長側にシフトしたためである。分光分布（スペクトル分析）の結果の詳細については後述する。



図3 粒子充填した場合の層内プラズマの様子（左：無充填，右：粒子充填（30 g））

3. 2 CO₂ 転化率とCO 生成量

図4に炭素粒子充填量に対するCO₂転化率およびCO生成量を示す。先に示した通り、無添加の場合、層内のプラズマ状態は安定していた。一方、炭素粒子の充填により層内には不均一なストリーマーがされていたが、CO₂の転化率は、炭素粒子充填量を増やすとともに増大する傾向が見られ、30 g 充填した場合において、無充填の場合の2倍以上に達していた。ただし、さらに充填量を増加させた場合（60 g）、CO₂転化率は逆に減少する傾向が見られた。CO₂がプラズマにより分解され、それに伴いCOが生成されることから、COの生成量もCO₂転化率と同様の傾向が見られている。COと共に生成されたOラジカルやO₂分子と充填した炭素粒子とのガス化反応によるCO生成についても懸念されたが、マスバランスの結果から、炭素粒子はほとんど反応していないことがわかっている。ただ、現

時点の CO₂ 転化率は 6% 程度と極めて少ないことから、今後印加電圧や流量の最適化に加えて、壁面への微粒子の付着等に関する検討も十分に実施する必要がある。

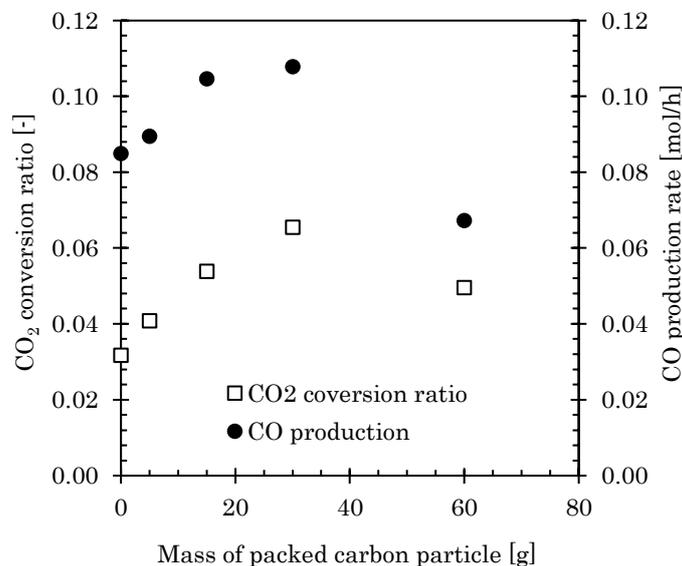


図 4 充填炭素量に対する CO₂ 転化率と CO 生成量

3. 3 層内の圧力変化

プラズマガス改質における炭素粒子充填量の影響を層内挙動の変化から推測するため、炉内圧力損失についても評価を行なった。図 5 に充填炭素量に対する層内圧力損失を示す。電圧を印加した場合と印加しなかった場合、すなわちプラズマを生成した場合としない場合において層内の圧力損失は大きく異なっていた。当然のことではあるが、プラズマが生成していない場合には CO₂ の分解による CO の生成はなく、層内のガス体積や温度の変化もない。

粒子充填量に関わらず、ガス流量を一定としているため、プラズマが生成していない場合、粒子充量が多くなるとともに層内圧力損失は増大する傾向がみられる。ただ、60 g を投入した場合、圧力損失が大幅に減少する傾向が見られている。これは十分に粒子が充填し、堆積し、ガスによる吹き抜け（チャネリング）が起きたことで、圧力損失の低下が見られたものと考えている。一方、プラズマ生成している場合における圧力損失は、プラズマがない場合に比べて少ない充填量で圧力損失が低下している。プラズマが生成している場合の圧力損失の低下についてはこれまでの研究結果と一致しており⁴⁾、プラズマ生成による温度上昇およびビュフェルマン-ブラウン効果などが影響しているものと考えられる。

CO₂ 転化率が最大となった 30 g 充填においては、一度圧力損失が下がった後に圧力損失の上昇が見られることから、極めて均一な流動状態が形成されているものと考えられる。そのため、CO₂ の転化率は、層内に分散する粒子の流動化状態や層内における粒子空間密

度が影響を及ぼしている可能性がある。

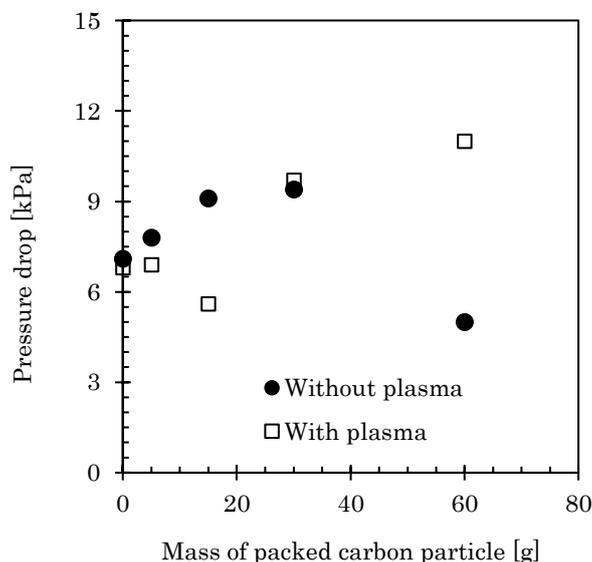


図5 充填炭素量に対する層内圧力損失（プラズマ照射の有無による違い）

3. 4 層内の温度変化

プラズマを生成するためには、電極に高電圧を印加することから層内温度が上昇する。そこで層内温度が反応に与える影響も考慮するため、図6に示すようにサーモグラフィを用いて層内温度分布の測定を実施した。層内には温度の分布が見られるものの、プラズマが生成している領域における温度の分布は大きくないことから、図7には、粒子充填量に対する層内平均温度を示した。粒子を充填していない場合において最も層内温度が高く、充填量が増大するとともに、温度の低下が見られている。CO₂転化率が最も高く、また圧力損失が急激に増大した充填量 30 g において急激な温度低下が見られた。これは先にも記した通り、層内における粒子の良好な流動状態において温度の低下が見られている。最も高温となる無充填の場合の CO₂ 転化率は低い一方で、CO₂ の転化率が高い 30 g において温度低下が見られたため、CO₂ 分解に伴う吸熱反応が影響していることが疑われる。ただ、CO₂ 転化率が最も低い 60 g 充填において層内温度が低くなっていることから、層内粒子の分布状態がプラズマに影響し、またそのプラズマ状態が層内温度分布に影響しているものと考えられる。つまり、粒子充填量が少ない場合には、電極間に粒子が十分に分散しておらず、投入エネルギーが熱エネルギーとして変換されているのに対して、導電性粒子が均一に層内に分散することで、プラズマの生成が促進されるため、低エネルギーでプラズマ生成が可能となり、熱への変換量が小さかったものと考えられる。粒子充填量がプラズマに与える影響は次項で説明を加える。

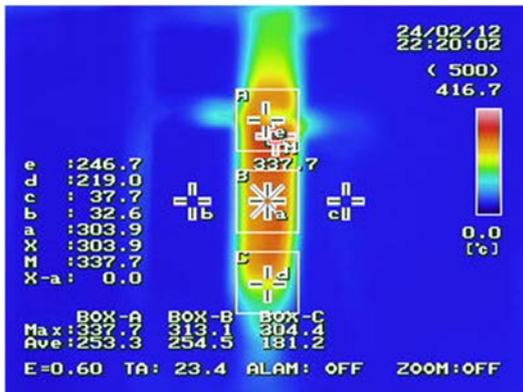


図6 層内温度分布 (サーモグラフィ)

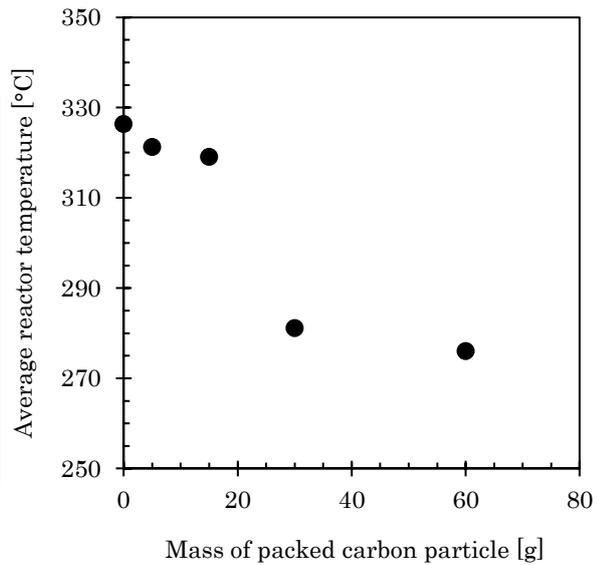


図7 充填炭素量に対する層内平均温度

3. 5 層内のプラズマ強度

図8に粒子充填量とプラズマ強度 (スペクトル分析) の関係を示す. プラズマ強度測定には分光器 (Flame, Ocean Optics 製) を用いた. 無充填の場合のスペクトルは 700-800 nm に見られる Ar スペクトルの発光強度が強く, 炭素粒子充填量を増やすとともに, Ar スペクトルの強度は徐々に低下する傾向が見られている. 一方で, 顕著ではないものの 400-500 nm の波長においてピークが観測され始める.

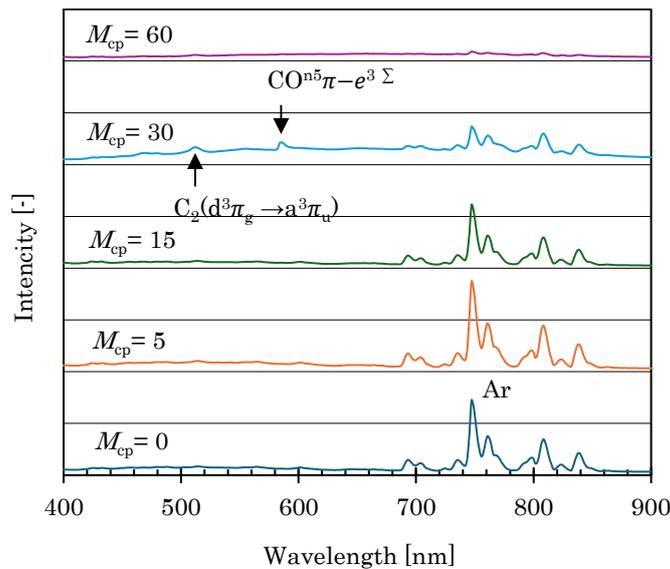


図8 充填炭素量に対する層内スペクトル分布

CO₂ 転化率が最も高かった 30 g 充填においては, 590 nm 付近に CO プラズマに由来す

る顕著なピークが見られ、また 530 nm 付近には C2 に由来するピークも観測された。その一方で、Ar に由来するピークは無充填に比べて小さくなっていった。さらに充填量を増した 60 g では、Ar プラズマ強度はかなり小さくなっており、また 530 nm、590 nm 付近のピークもほぼ見ることができなくなった。このことからプラズマ化しやすい Ar が CO₂ の分解に関与しており、充填量が多くなりすぎると Ar プラズマが小さくなることから CO₂ の分解も抑制されることになると考えられる。ただし、先にも記した通り、粒子の層内における空間密度が Ar プラズマの生成に大きく影響しているが、CO₂ 分解にも影響しているものと思われる。そのため、粒子の層内空間密度がプラズマの生成およびガス改質に与える影響について今後さらに詳細な調査を実施する予定である。

3. 6 プラズマ照射時の電流波形

これまで、温度、圧力、プラズマ強度など層内の現象について評価してきたが、プラズマ生成と関連する電流値についてオシロスコープを用いて観測を行なった。図 9 に炭素充填量に対する電流波形の違いを示す。

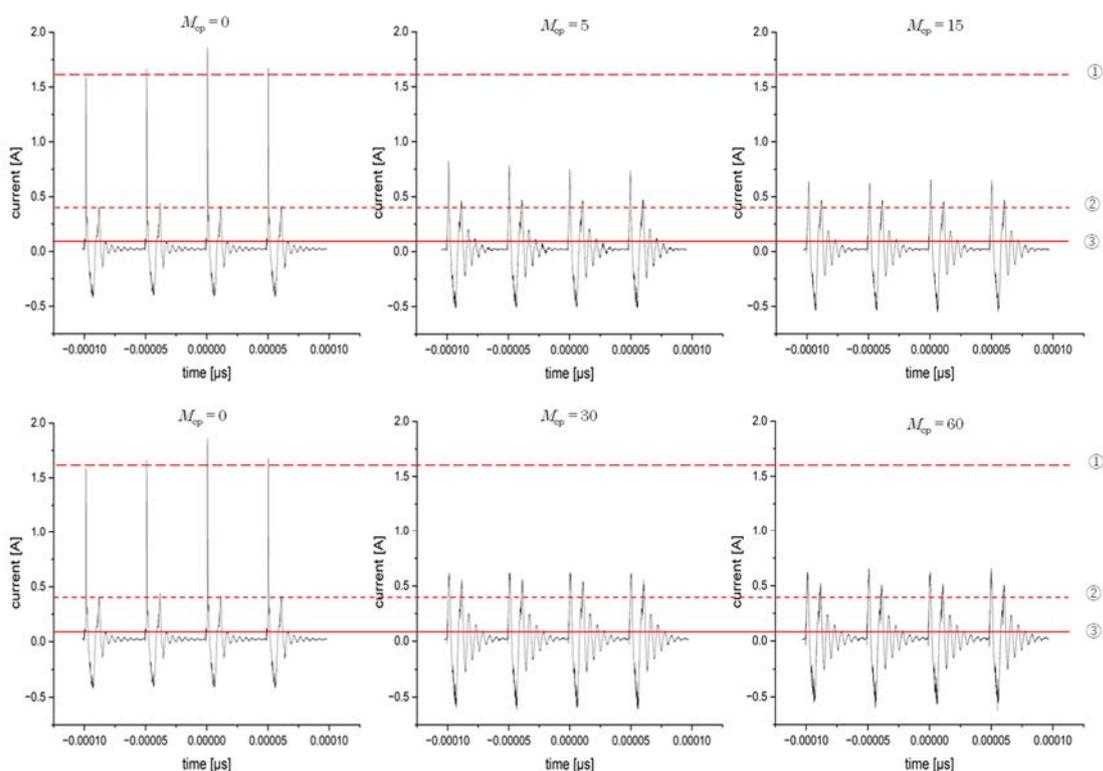


図 9 充填炭素量に対する電流波形

無充填の場合と炭素粒子充填をした場合、電流波形は大きく異なっており、特に①線に示す第一ピークの電流値は大幅に異なる。無充填の場合において高電流が観測されていることから、高密度のプラズマが生成されているものと推測される。結果として、プラズマ

内の電子やイオンの数が増えると考えられる。一方で、2つ目 (②線), 3つ目 (③線) の電流値は粒子を充填している場合の方が高く, 継続して安定的なプラズマが形成されているものと推測される。

図6に示した写真では無充填の場合において比較的均一なグロー放電が形成されていると思われたが, 電流値から判断すると強度のフィラメントが発生していることが伺え, プラズマとしては不安定になっているものと考えられる。特に 30 g を充填した場合には電流値が安定しており, また短時間に複数回の強度の高い電流が流れていることが, CO₂ の分解に大きく影響しているものと考えられる。炭素粒子の充填がなぜプラズマの安定性に繋がったかについては今後の課題としたい。

4. 結言

本研究では, 炭素粒子を導電性粒子として用いた新しい噴流層型プラズマ触媒反応装置の性能を検討した。炭素粒子の充填により印加電圧を低下させつつ安定したプラズマ生成を可能とし, 最適な充填量 (30 g) で CO₂ 転化率が 2 倍以上向上することが確認された。一方で, 過剰な充填では転化率やプラズマ強度が低下することがわかり, 粒子の分布状態や流動性がプラズマ特性や反応効率に大きく影響することが示された。今後は印加電圧や粒子流動の最適化を進め, 装置性能のさらなる向上を目指す予定である。

謝辞

本研究の一部は, 「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施いたしました。ここに記して関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) Tu X. and J.C. Whitehead, Plasma-Catalytic Dry Reforming of Methane in an Atmospheric Dielectric Barrier Discharge: Understanding the Synergistic Effect at Low Temperature, *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 439–444 (2012)
- 2) 神谷憲児, 小林信介, 張百強, 板谷義紀, 触媒充填噴流層型 DBD プラズマリアクターによるメタンのドライリフォーミング, 化学工学論文集, **48**, 54-61 (2022)
- 3) 坂元純輝, 小林信介, 板谷義紀, 須網暁, 流層型 DBD プラズマリアクターを用いた CO₂ による炭素リサイクル技術の開発, 第 31 回日本エネルギー学会大会, 8 月 4 日 – 5 日 大田区産業プラザ PIO (2022)
- 4) ZHANG B., N. KOBAYASHI, Y. ITAYA, K. OHNO, Fluid Dynamics Performance and Mechanism for Particles in an AC Dielectric Barrier Discharge Enhanced Spouted Bed, *Advanced Powder Technology*, **32**, 832-840 (2021)