

非熱電漿重組甲烷產氫之研究

趙 裕¹、李財興²、黃慶村³

摘 要

汽、機車等交通工具所排放的廢氣已成為都會區空氣污染的主要來源，低排放或零排放車輛是解決都會區空氣污染的最有效途徑。氫燃料是此類車輛最有可能的燃料來源之一。傳統的高溫產氫方式，因為消耗的能量高，啟動時間長，無法小型化等因素，無法裝置在車輛上使用。電漿重組燃料產氫可以克服上述的缺點，因此相當具有發展潛力。本研究以甲烷作為電漿重組的原料，探討電漿放電型式、觸媒使用、放電頻率、進氣氧/碳比及進氣量對重組效果的影響。實驗結果顯示，電弧放電反應器的重組效果較佳，電漿結合鎳觸媒能有效的提高重組效果。放電頻率 6kHz 時，甲烷轉化率及氫氣產率最高，有最佳的能源效率。提高進氣氧/碳比及觸媒空間流速對甲烷轉化有所助益，但是對氫氣產率的效果則不一定。但是在觸媒空間流速固定下增加總進氣量，甲烷轉化率及氫氣產率均明顯增加，顯示在實驗的氣體流量範圍內提高進氣量，可以促進電漿解離氣體的效果，也顯示電漿反應的操作條件具有相當大的彈性。

關鍵辭：非熱電漿、甲烷、電漿重組產氫

一、前言

由於工業的演進，都市垃圾焚化爐、高溫爐、鍋爐、火力發電廠、煉油廠、煉鋼廠等固定污染源，以及汽機車等移動污染源所造成的空氣污染問題日益嚴重。此外，台灣因地狹人稠，人口大都集中於都會地區；根據環保署的調查結果，商業都會區空氣污染的主要來源是交通工具排放的廢氣，以台北市為例，因屬盆地，所產生的廢氣、懸浮微粒不易自然淨化，95%的空氣污染是來自交通工具。車輛所排出之污染物濃度已超出正常濃度值甚多，對人、動(植)物等產生不良之影響，甚至直接或間接危害人體健康。

氫氣可以提高汽油引擎的燃燒效率，降低 CO、NO_x 及碳氫化合物的排放濃度，與柴油引擎搭配使用時，可以再生 NO_x 捕集器(NO_x trap)的

吸收觸媒^(1,2)，並可作為車輛直接(如氫氣車)或間接(如燃料電池車)的燃料，達到低排放或零排放的理想，是未來重要的能源之一，也是解決移動污染的途徑。傳統產生氫氣的方法，是將烷類、醇類等碳氫化合物，在高溫下藉由觸媒的作用轉化為氫氣。但是傳統的產氫方式因為是在高溫下進行，消耗的能量較高，而且啟動時間長，也無法達到小型化的要求，因此無法裝置在車輛上使用。

以非熱電漿重組烷類、醇類等碳氫化合物產生氫氣，是利用電漿產生之高能電子，打斷碳氫化合物之鍵結，與傳統方法以高溫使分子斷鍵相比，具有較高的能源效率，所消耗的能量僅佔重組氣體熱能的 1~3%⁽¹⁾，並且僅需幾秒的時間，就可以達到工作溫度⁽³⁾，電漿反應器的重量與體積也可以達到小型化的目標，極具發展潛力。近年來利用非熱電漿重組產氫的研究逐漸受到重視，主要是以甲烷及甲醇為原料，也有部分研究是以汽、柴油為原料。電漿放電的型式則有介電質放電、填充床放電、電子束及電弧放電等。電漿重組也可以使用重組觸媒，例如鎳觸媒(甲烷)或銅鋅

1.核能研究所化工組助理研究員

2.核能研究所化工組助理研究員

3.核能研究所化工組組長

觸媒(甲醇)促進轉化效果。不使用觸媒要在較高溫度下進行，能源效率較低⁽⁴⁻⁸⁾。

本研究以甲烷為原料，將其重組轉化為氫氣，甲烷主要來源為天然氣或厭氧微生物所產生的沼氣，為重要的溫室效應氣體。雖然產生的重組氣體中含有CO₂，但是CO₂的溫室效應較為輕微，所以可以達到減少溫室效應及提供潔淨的能源的雙重效果。

二、反應原理

以非熱電漿重組甲烷氫氣，是將甲烷與空氣分別計量後混合進入電漿反應器，藉由高能自由電子打斷反應氣體分子之化學鍵，使氣體粒子發生游離、解離及激發現象。自由電子的產生來源有兩個途徑，一是由高壓電源系統直接供給，另一是中性氣體在游離的過程中所釋放出的二次電子。即使自由電子開始時的能量不足以游離中性氣體粒子，但是在電場的加速作用下，有機會可以累積足夠的動能以游離中性氣體粒子，並釋放出二次電子；二次電子在電場的作用下，繼續累積足夠的能量，以再次游離中性氣體粒子。在不斷的加速、游離過程，達到類似崩潰的效應。經此過程之中性氣體粒子，會產生正/負離子、自由電子、激發態中性分子或原子，氣體之電漿態於是形成。由於在電漿中，帶正電粒子的總電量與帶負電粒子的電量會相等，因此電漿亦被定義為準中性氣體。在電漿中，除了介穩態(metastable)粒子外，其餘帶電粒子通常僅有數十微秒以內的存活時間，正負帶電粒子將互相碰撞完成重組，產生所希望的產物。

在電漿中，高能電子碰撞氣體分子並打斷其化學鍵，所以化學反應可以在接近反應物的溫度下進行，相同的反應，若用傳統的方法，則需要提高反應溫度以引起化學反應。

重組反應發生時，甲烷中大部分的C與空氣中的O重組產生CO及CO₂，少部分則未解離或再重組為CH₄，並有微量的C形成積碳附著於反應器壁；甲烷中的H則重組產生H₂或與空氣中的O重組產生H₂O。由於反應器壁上的積碳非常微量，在質量平衡計算時通常忽略不計，進氣中CH₄的量等於重組氣體中CH₄、CO及CO₂三種氣體的總和。

因此定義甲烷轉化率為：

$$\frac{CH_{4,rea.} - CH_{4,ref.}}{CH_{4,rea.}} \times 100\% = \frac{CH_{4,rea.} - CH_{4,ref.}}{(CH_{4,ref.} + CO_{ref.} + CO_{2,ref.})} \times 100\%$$

其中下標 rea.及 ref.分別代表進氣及重組氣體。

當甲烷中的H則完全重組產生H₂時，1 莫耳的CH₄完全可以生成 2 莫耳的H₂，因此定義氫氣的產率為：

$$\begin{aligned} & \frac{H_{2,ref.}}{(CH_{4,rea.}) \times 2} \times 100\% \\ &= \frac{H_{2,ref.}}{(CH_{4,ref.} + CO_{ref.} + CO_{2,ref.}) \times 2} \times 100\% \end{aligned}$$

本研究之實驗參數及範圍如下：

1. 反應器型式：在沒有觸媒參與反應的條件下，比較介電質放電反應器與電弧放電反應器的重組效能。
2. 觸媒的影響：探討在觸媒參與反應時，對重組效果的影響。
3. 放電頻率：探討在 1.5kHz~8kHz 的頻率範圍內，對甲烷轉化率及氫氣產率的影響。
4. 進氣氧/碳比：探討反應氣體中氧原子與碳原子的莫耳比在 1.8~2.2 的範圍內，與甲烷轉化率、氫氣產率的關係。
5. 進氣流量：比較在總進氣流量 8.95~20.25 slpm 及觸媒空間流速(S.V.)30~45.l/g_{cat.}-h，對甲烷轉化率、氫氣產率的影響。

三、實驗設備與方法

本研究以甲烷為產氫原料，實驗時將甲烷及空氣分別經過質量流量計(Brooks 5850E)定量，經過混合器後進入電漿反應器。本研究所使用之電漿反應器有兩種型式，一種是介電質放電反應器，以石英管為介電質(內徑 17.2mm，外徑 19mm)，管中心置入螺牙銅棒作為內電極(直徑 8mm)，管外以銅箔緊密包覆作為外電極(長度 20mm)；另一種是電弧放電反應器，是一金屬圓筒型反應器，金屬圓筒本身為陽極(直徑 62mm，高 175mm)，陰極則位於金屬圓筒的頂端，以陶瓷

絕緣，僅露出前端金屬部分。陰極與金屬圓筒保持適當之間距，供反應氣體自間隙間流過。

本研究使用的觸媒是自製的鎳觸媒，係以多孔性氧化鋁顆粒為載體(直徑 1.5~2.0mm， $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ ，比表面積約 $200\text{m}^2/\text{g}$)。製備時係將載體浸泡於硝酸鎳溶液中，並以超音波震盪去除氧化鋁微孔隙中的氣泡。含浸後的氧化鋁顆粒經過濾、乾燥後，再以 550°C 煅燒 6 小時，經分析得其鎳含量為 8%；觸媒在使用前先以氫氣進行還原。所使用之電源供應器的頻率調整範圍為 $0.2\text{Hz} \sim 2\text{MHz}$ (TTi TG210)，輸出電壓範圍為 0 至 $\pm 30\text{kV DC}$ 或 peak AC (TREK Model 30/20)。電漿重組產生之氣體以連線之 GC-TCD (Agilent 6890N) 進行線上即時分析。

四、結果與討論

1. 反應器型式的影響

本實驗係在沒有觸媒參與反應的條件下，分別以介電質放電反應器(R1)與電弧放電反應器(R2)測試重組效果。甲烷的流量固定為 643sccm ，調整空氣的流量使進氣氧/碳比(O/C)為 0.5、1.0 及 1.5；放電頻率分別為 500Hz 、 1000Hz 及 2000Hz 。介電質放電反應器的外加電壓為 $\text{AC } 10\text{kV}_{\text{p-p}}$ ，電流隨著放電頻率的增加而增加，介於 $8.0\text{mA} \sim 17.7\text{mA}$ 之間；電弧放電反應器的外加電壓為 $\text{AC } 13.5\text{kV}_{\text{p-p}}$ ，電流隨著放電頻率的增加而減少，介於 $18.9\text{mA} \sim 20.6\text{mA}$ 之間。

圖 1 是上述兩種不同型式的電漿反應器之產氫效果，很明顯的電弧放電反應器的重組效果優於介電質放電反應器，前者重組氣體中的氫氣濃度介於 $7.1\% \sim 7.5\%$ ，後者的產氫濃度則僅有 2% 上下。觀察兩種反應器的放電情形，可發現電弧放電反應器的放電強度明顯的較為強烈，顯示高能電子的密度較高，使氣體分子被解離的比例增加，所以重組產生的氫氣濃度較高。這可以由重組氣體組成分析得到驗證，在介電質放電反應器的重組氣體中甲烷佔有約 33% ，而在電弧放電反應器的重組氣體中甲烷僅佔有約 23% 。由於電弧放電反應器的重組效果優於介電質放電反應器，因此後續的實驗均使用電弧放電反應器。

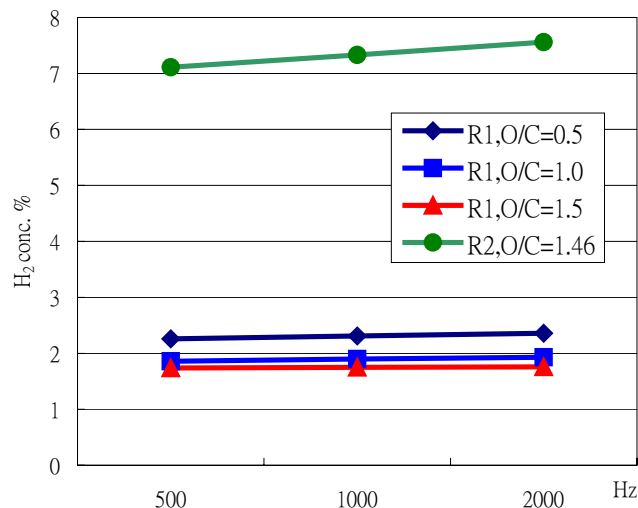


圖 1. 電漿反應器型式與重組產氫效率之關係

2. 觸媒的影響

鎳基觸媒是利用觸媒上的活性位置與甲烷接觸後，與氫原子結合形成中間產物，再藉由溢流作用形成氫氣後再釋放出來，是傳統甲烷高溫重組產氫方法常用的觸媒。本實驗以電弧放電反應器測試鎳基觸媒對重組效果的影響，反應條件是甲烷的流量為 643sccm ，進氣氧/碳比(O/C)為 1.46；外加電壓為 $\text{AC } 13.5\text{kV}_{\text{p-p}}$ ，放電頻率分別為 1000Hz 、 2000Hz 及 4000Hz ，電流隨著頻率的增加而減少，分別為 19.9mA 、 17.8mA 及 11.8mA 之間。圖 2 的實驗結果顯示，電漿結合觸媒時，重組氣體中的氫氣濃度顯著提高，而甲烷的濃度則降低，顯示觸媒對重組反應具有正面的效果。甲烷分子經電漿放電解離為 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{CH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 等較小的氣體粒子，降低氣體粒子進入觸媒內部的孔擴散阻力，提升觸媒的反應速率，所以可以在較低的溫度下就具有明顯的催化效果。

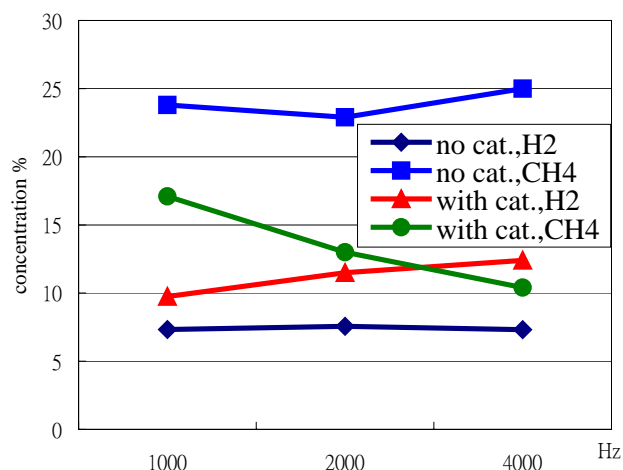


圖 2. 觸媒對重組效果的影響

3. 放電頻率的影響

在電漿放電區中，帶電粒子受到電場作用而加速，其中電子的質量遠比離子或自由基的質量小，所以可以在電場中產生極高的速度，而離子、自由基或其他中性分子則相對可視為在靜止狀態。受高速電子撞擊所致分子、原子的電離作用反覆進行，電子、離子對漸增，電離度也增加。增強電場，電子能量也增大，電離也旺盛⁽¹⁰⁾。放電頻率增加時，輸入系統的電子數量隨之提高，而且本實驗使用交流電源，電子運動方向隨電壓的正負變動而改變，當頻率提高時，電子在放電區快速地往覆移動，增加與其他氣態粒子碰撞的機率，因此重組反應造成影響。本項實驗之反應條件是：甲烷的流量為 2slpm，空氣流量為 9.5slpm，O/C = 2.0，放電區下方放置 17.9g 的鎳觸媒；當外加電壓達到 AC 11.4kV_{p-p} 時，電極間開始放電產生電漿，此時電壓降為 4.5kV_{p-p}。放電頻率分別為 1.5kHz、2kHz、3kHz、4kHz、5kHz、6kHz 及 8kHz，電流隨著放電頻率的增加而減少，分別為 18.8mA、17.9mA、15.1mA、11.7mA、8.8mA、6.4mA 及 3.6mA。

圖 3 是本實驗之結果，顯示甲烷轉化率及氫氣產率對放電頻率的變化趨勢是一致的，在 2kHz 及 6kHz 時出現最高的甲烷轉化率(86.3%、87.4%)及氫氣產率(55.7%、56.2%)。由於電弧放電反應器的放電電壓僅受電極距離及反應氣體組成影響，並不隨著頻率的變化而改變，但是電流卻隨著放電頻率的增加而減少，因此功率逐漸降低，高能電子的比例隨之減少。但是整體的有效碰撞次數是受高能電子數目與碰撞機率兩種因數所影響。很明顯的，放電頻率在 2kHz 以下時，高能電

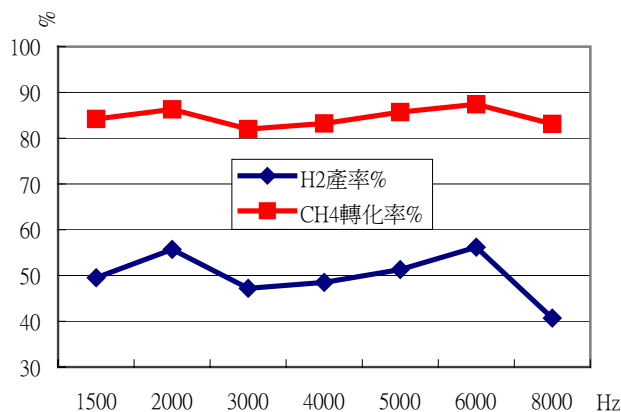
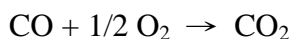
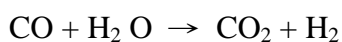
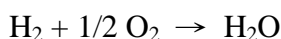
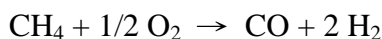


圖 3. 放電頻率對重組效率的影響

子的數目是主要影響因數，3kHz 以上時，則逐漸轉由碰撞機率主導，至於頻率增高到 8kHz 時，由於功率大幅下降，即使粒子碰撞的機率增加，但是有效碰撞的次數仍然減少，使得甲烷轉化率及氫氣產率均降低。

4. 進氣中氧/碳比的影響

當沒有蒸氣參與重組反應時，甲烷和空氣中的氧氣理論上會進行以下反應： $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ ，此時的氧/碳比為 2.0。但是在實際的重組反應時，會伴隨著發生以下的反應：



因此改變進氣中的氧/碳比，會造成甲烷轉化率及氫氣產率的變化。本實驗是以質量流量計控制甲烷和空氣的比例，使 O/C = 1.8、2.0 及 2.2，觸媒的使用量為 17.9g 及 27g，觸媒床的氣體空間流速分別控制在 30、38.6 及 45 l/g_{cat}-h，放電頻率為 1.5kHz，放電電壓介於 4.5~5.1 kV_{p-p} 之間，電流為 18.8mA。

圖 4 的實驗結果顯示，無論觸媒的使用量為 17.9g 或 27g，在三種觸媒空間流速的甲烷轉化率均隨著氧/碳比的增加而提高，顯示氧/碳比對甲烷轉化具有正相關性；但是由圖 5 的結果顯示，氫氣的產率就沒有這樣的規則性。氫氣產率最高與最低均發生在 O/C=2 時，分別是觸媒 27g，S.V.=45 l/g_{cat}-h 的 55.9% 及觸媒 17.9g，S.V.=30 l/g_{cat}-h 的 38.2%。當進氣中的氧/碳比增加時，因為碳與氧碰撞的機率增加，與氫原子碰撞再重組為甲烷的機率降低，所以甲烷的轉化率會隨之增高；但是氫氣產率卻不一定會增加，因為甲烷的轉化率增加使釋出的氫原子增加，有利於氫氣的產生；但是氧原子也因氧/碳比的提高而增加，使 H₂O 的產生量增加；而氧原子增加也使 CO₂ 的產生量增加，此為放熱反應，使觸媒床溫度提高，又有利於觸媒產氫的作用，所以最終氫氣產率是否會提高，是以上三種作用相互競爭的結果。

5. 氣體流量的影響

氣體流量對重組反應的影響可以分為兩個部分，一是對觸媒的影響，觸媒活性位置分散於多孔性載體的表面及微孔隙中，氣態粒子的擴散及反應需要一定的時間，所以能處理的氣體量有其限制。另一是對電漿反應器的影響，當觸媒的空間流速相同而觸媒重量改變時，則可以觀察出氣體流量對電漿反應器的影響。本實驗之條件與上一小節相同，觸媒的使用量為 17.9g 及 27g，相差約 1.5 倍；總流量由觸媒 17.9g 時之 8.95slpm (S.V.=30 l/g_{cat.}-h) 至觸媒 27g 時之 20.25slpm (S.V.=45 l/g_{cat.}-h)，相差 2.25 倍。

圖 4 的實驗結果顯示，氣體流量對觸媒活性的影響大致是成正相關性，空間流速愈大，甲烷轉化率愈高，觸媒量增加到 27g 時，轉化率更高。影響觸媒反應速率的機制可以分為氣膜阻力、孔擴散阻力、表面現象阻力、生成物的擴散阻力及生成物的氣膜擴散阻力五種，由於觸媒及生成物均相同，所以前兩種機制為主要的影響因素。由於氣體流量增加時，單位時間內反應氣體粒子由主流體擴散到觸媒外表的數量增加，降低氣膜阻力的影響力；而甲烷分子經電漿放電解離為較小的氣體粒子，降低氣體粒子進入觸媒內部的孔擴散阻力，使單位時間內接觸觸媒活性位置的氣體粒子數量增加，使觸媒的反應速率加快，使得轉化率提高。圖 5 的結果則顯示，空間流速增加，氫氣產率卻沒有甲烷轉化率的規則性，觸媒增加了甲烷的轉化率，卻沒有增加氫氣的產率。在高溫重組甲烷產氫時，甲烷轉化率與氫氣產率成正相關的現象有所差異，是否意味著在電漿環境下其反應機制有所轉變，這尚待進一步釐清。但是比較在相同的空間流速下的結果則顯示，觸媒用量增加時，氫氣的產率有明顯的增加，表示在實驗的流量範圍內，氣體流量增加反而有助於電漿解離的效果，重組反應進行的更完全。可能的原因是當放電的電壓、電流及頻率固定時，單位時間內釋放出的一次自由電子的數量是固定的。當氣體流速增加，單位時間內通過放電區的氣體分子數目增加，所以每單位氣體分子與高能電子發生有效碰撞的比例降低；但是就高能電子而言，因為氣體分子數目增加，與氣體分子發生有效碰

撞並放出二次電子的比例增加，因接觸反應器壁而消失的比例降低。所以在一定的氣體流量內，流量增加反而促進反應的發生。

為了進一步驗證上述的觀點，特別再進行以下的實驗：觸媒用量改為 80g，甲烷與空氣的進氣量分別為 10slpm 與 38.1slpm，O/C = 1.6，總進氣量達 48.1 slpm，觸媒空間流速為 36.1 l/g_{cat.}-h。實驗結果則顯示，氫氣產率與甲烷轉化率分別達到 66.4% 與 93.9% 的高水準，證明上述的觀點是正確的，也顯示電漿反應的操作條件具有相當大的彈性。

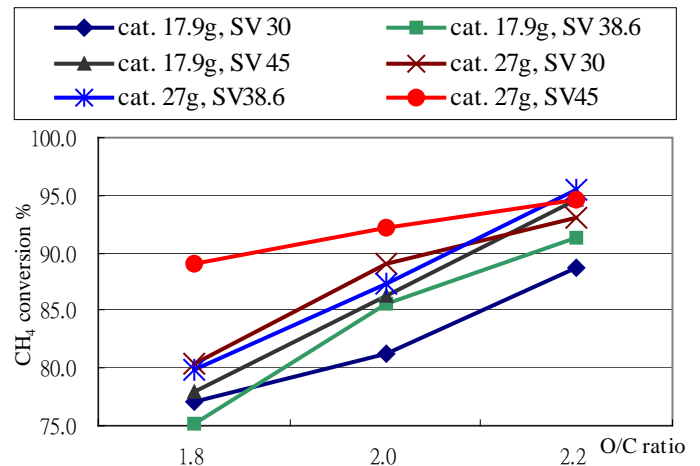


圖 4. 氧/碳比、氣體流量與甲烷轉化率的關係

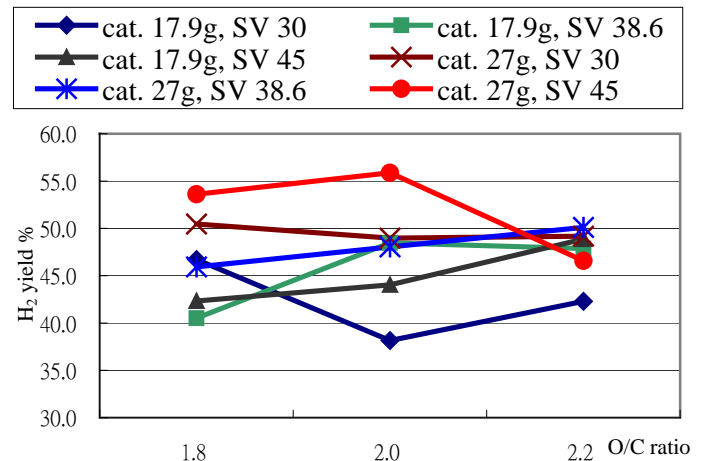


圖 5. 氧/碳比、氣體流量與氫氣產率的關係

五、結論

電漿放電系統的类型，對重組甲烷產氫的效果具有明顯的影響，電弧放電反應器的重組效果優於介電質放電反應器，前者重組氣體中的氫氣濃度介於 7.1%~7.5%，後者的產氫濃度則僅有 2%

上下。傳統高溫重組所使用的鎳觸媒，也有助於電漿重組反應，可大幅提高重組產氫的效果。在放電頻率的影響方面，以 2kHz 及 6kHz 的重組效果最高，氫氣產率均超過 55%，但是在 6kHz 時的電流較低，消耗的電能較少，能量效率較高。提高氧/碳比有利於甲烷的轉化率，但是卻不一定對氫氣的產率有幫助，同樣的現象也發生在提高觸媒空間流速時。但是在實驗的氣體流量範圍內提高進氣量，可以促進電漿解離氣體的效果，增加甲烷轉化率及氫氣產率。

六、參考文獻

1. Leslie Bromberg, "Near term implementation of hydrogen in ICE vehicles: applications and plasma-assisted onboard hydrogen production" MIT Plasma Science and Fusion Center, (2004).
2. L. Bromberg, D.R. Cohn, J. Heywood and A. Rabinovich, "Onboard Plasmatron Generation of Hydrogen Rich Gas for Diesel Aftertreatment and Other Application" Diesel Engine Emissions Reduction Meeting, (August 2002).
3. D.R. Cohn, A. Rabinovich, and C.H. Titus, "Rapid Response Plasma Fuel Converter System" U.S. Patent No. 5,887,554, (1999).
4. B. Pietruszka, K. Anklam, and M. Heintze, "Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge" Applied Catalysis A: General 261, pp. 19–24(2004).
5. L. Bromberg, A. Rabinovich, N. Alexeev and D. R. Cohn, "Plasma Catalyst Reforming of Natural Gas", PSFC/JA-99-LA-16(1999).
6. K. Okazaki, T. Kishida, K. Ogawa, and T. Nozaki, "Direct conversion from methane to methanol for high efficiency energy system with exergy regeneration" Energy Conversion and Management 43, pp. 1459–1468(2002).
7. T. Kappes, T. Hammer, "Methane Reforming Using Non-thermal Plasma" 4th International Symposium on Non Thermal Plasma Technology

For Pollution Control and Sustainable Energy Development, 2004.

8. K. Geissler, E. Newson, F. Vogel, T-B. Truong, P. Hottinger and A. Wokaun, "Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications" Phys. Chem. Chem. Phys., 3, pp. 289-293(2001).
9. 賴耿揚, "電漿工學的基礎", 第 35 頁(2002).