

Plasma Catalytic Reforming of Green House Gas to Syngas Fuel

熱電漿觸媒重組溫室氣體產製合成氣技術

謝哲隆^{*}，張智華，楊逸凡，廖依如

Je-Lueng Shie^{*}, Chih-Hau Chang, Yi-Fan Yang, and Yi-Ru Liao

^{*} Corresponding Author. Tel: +886-3-9353563, Fax: +886-3-9353563,
E-mail: jlshie@niu.edu.tw

摘要

溫室氣體的控制技術越來越受到重視，其中有關研究甲烷與二氧化碳的重組具有非常大的潛力。本研究使用熱電漿搭配觸媒重組生質物氣化產生之甲烷與二氧化碳，將其轉化成具有燃料及化學品多利用性的合成氣($\text{CO}+\text{H}_2$)。本研究探討參數有：(1)觸媒的種類；(2)空間流速；(3)蒸氣流量。本研究利用一10 kW之熱電漿反應器，搭配觸媒反應器，形成二階段式之電漿觸媒反應器。溫室氣體污染物第一階段電漿重組結果，最適化操作條件為 CH_4/CO_2 莫爾比4:6下， CH_4+CO_2 總流量0.5 slpm及溫度673 K下， CH_4 及 CO_2 轉換率、 H_2 及 CO 選擇性分別為95.1及86.2%、86.7及90.0%。 H_2/CO 比例及能量轉換效率則分別為0.84、及0.2。填充Ni-Ce/ Al_2O_3 觸媒後，和未添加觸媒重組結果相比， CH_4 及 CO_2 的轉換率從95.1及86.2%提升至98.1及91.7%。 H_2 及 CO 選擇性分別從86.7及90.0%提升至87.6及90.1%。可將 H_2 及 CO 產出濃度分別從48,000上升至52,000 ppmv、55,000增加至60,000 ppmv。而且可以讓 CH_4 及 CO_2 分別從1,300下降至500 ppmv以下、及5,500下降至3,400 ppmv。證明添加觸媒Ni-Ce/ Al_2O_3 後，確實可以進一步提升重組效果。本研究技術除了可產生大量的合成氣外，在添加水氣提供更多H及O源後，亦能大幅提高 H_2 產量，同時得到較高 H_2/CO 比與能量轉換效率。系統所需能量可以同時從氣化的生質物及重組的合成氣上獲得，因此，本技術對降低廢棄物熱處理後之溫室氣體的排放，具有商業化的潛力。

關鍵詞：重組反應(Reforming reaction)、電漿觸媒(Plasma catalyst)、甲烷(Methane)、二氧化碳(Carbon dioxide)、生質物(Biomass)

前言

人類活動與大量使用化石燃料燃燒做為能源同時排放了大量的二氧化碳，影響了人類以及其他動、植物的生活環境。為解決此一問題，因而訂立許多國際公約，如1997年12月日本京都的「第三次締約國大會」提供《京都議定書》，規範38個國家及歐盟必須在2008~2012年，將該國的溫室氣體排放量降至1990年水準再減5.2%，該件已於2005年2月16日正式生效。根據我國溫室氣體排放清冊，我國二氧化碳氣體總排放量從1990的1.6億噸，增加到2002的3.52億噸，12年間增加2.2倍，成長率高居世界第一，是先進國家的10倍。而京都議定書於2012年屆滿，因此在2009年舉行「哥本哈根會議」(COP15)，其主要會議結果有：(1)持續京都協議書和聯合國氣候變遷綱要公約的規範(2)全球暖化必須控制在攝氏2°C以內(3)已開發中國家承諾2050年前減少80%溫室氣體排放(4)已開發中國家承諾2020年前，每年聯動員1000億美元對抗氣候變遷(5)已開發中國家承諾2010-2012年間，以300億美元協助開發中國家對抗氣候變遷。

雖台灣不受《京都議定書》與「哥本哈根會議」協定之規範，但全球減碳意識越來越多國響應，如歐盟於2007年已立法，要求產品須符合生態設計(EUP)的要求，否則可限制其進口或課碳關稅，若台灣不積極參與，往後在貿易出口上將受到衝擊[1]。加上世界的石油產量將會逐漸減少，其燃燒後所排放廢氣亦是造成環境污染的主要原因，排放的二氧化碳則為地球溫室效應的主因。我國雖非公約中國家且非屬開發中國家，惟國際上早已視我國為新興工業國，未來很可能將我國納入為減量對象。為能降低到時對我國產業之影響，特別是高二氧化碳排放量之工業，有必要即早針對二氧化碳進行排放減量措施。節約能源，開發新的可再生及環保替代性

燃料將是 21 世紀人類的最重要課題。

替代性能源有生質能、水力發電、風力發電、太陽能、地熱、燃料電池等，使用這些乾淨或者是再生的能源，來減少使用能源時所產生的污染。其中又以生質能在台灣具有非常大的潛力。目前將生質廢棄物能源化的開發技術可視為解決未來能源不足的方法之一，同時能減少對環境的污染。以電漿技術處理生質物可提供另一種新的能源型態的應用。產生的合成氣(H_2 和 CO)從能提供高品質的燃料使用外，將合成氣純化後更可得到純度較高的氫氣，且可做為提供燃料電池 H_2 的來源。利用熱電漿技術可對生質物的轉換提供高溫和高加熱速率等優點[2-4]。在蒸汽熱處理都市固體廢棄物熱電漿裂解氣化之研究中，產生了合成氣 H_2 和 CO ，尚有產生 CH_4 和 CO_2 等溫室氣體[5]，因此本研究探討進一步將這些溫室氣體利用電漿結合觸媒轉化的可能性。

電漿運用在環境工程處理空氣污染物的控制有成功案例[4]。利用高能的電子與氣體分子進行非彈性的碰撞，使欲處理之污染氣體被激發、游離、解離與結合，生成電子、離子與自由基等具高活性的物質，再結合成其他對環境較無害之氣體分子。據此原理許多的電漿技術已被發展而應用於污染物的控制上，如微波法、高周波法、電暈放電、介電質放電法與電漿火炬等，均被證實對處理氣態污染物有良好的效果[7]。

依據過去文獻顯示[8-9]，使用第八族的金屬於甲烷與二氧化碳重組反應活性，其順序分別為 Ru 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、及 Pt ，而積碳反應順序則分別為 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Ir 、 Ru 、及 Rh 。 Ru 及 Rh 雖活性高與積碳少，但量少價格昂貴。 Ni 金屬較便宜，但缺點是易積碳[8]。改善方法是使用鎳金屬參雜鈰金屬的雙金屬觸媒，其中氧化鈰能提供氧氣的活性基來氧化觸媒表面的積碳[9]，延長觸媒使用壽命。

本研究目的是擬將生質物氣化後產生的氣體 CH_4 和 CO_2 ，經兩階段電漿熱重組技術搭配鎳鈰觸媒，將其轉化成高價值的合成氣。研究變化參數有(1)觸媒的種類；(2)空間流速；(3)蒸氣流量。

材料與方法

1. 實驗設備

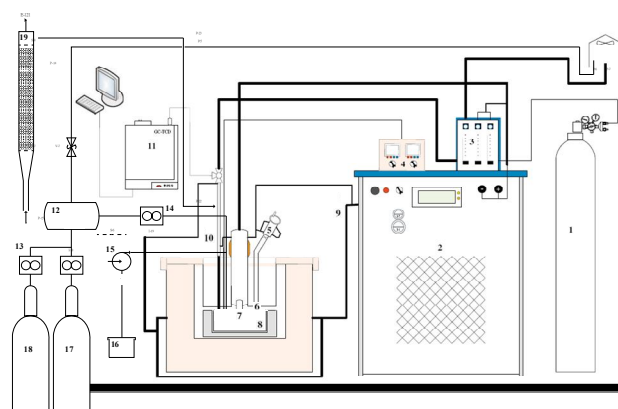


Figure 1 Schematic diagram of catalytic reforming system of plasma torch. (1) Nitrogen cylinder, (2) power supply chopper and cooling system, (3) gas flow rate controller, (4) thermo detector, (5) sample input apparatus, (6) sample, (7) plasma torch and reactor, (8) crucible, (9) circulating water pipe, (10) outlet line, (11) gas detectors and analytical instruments, (12) mixing box, (13) mass flowmeter, (14) float flowmeter, (15) rotary pump, (16) cover box, (17) CH_4 gas, (18) CO_2 gas, (19) catalyst reactor.

2. 觸媒製作方式

三氧化二鋁 Al_2O_3 顆粒，其直徑約 3~5 mm 之間。浸泡液使用六水合硝酸鎳(純度 98%)與六水合硝酸鈰(純度 99.5%)。觸媒的金屬植入用含浸法與共含浸法，而 Al_2O_3 前處理則先用去離子水清洗後乾燥。

(1) Ni/Al_2O_3 製法

配製 50%六水合硝酸鎳溶液，然後將 Al_2O_3 浸泡在 250 mL 六水合硝酸鎳溶液中並浸泡 30 分鐘，隨後將溶液在 $110^\circ C$ 下乾燥 60 分鐘，之後再放進高溫爐升溫至 $550^\circ C$ 鍛燒 2.2 小時，恆溫 6 小時。

(2) $Ni-Ce/Al_2O_3$ 配製

六水合硝酸鎳與六水合硝酸鈰溶液配置 50:10，再將 Al_2O_3 浸泡在 250 mL 此溶液中 30 分鐘，隨後於 $110^\circ C$ 下烘乾 60 分鐘，高溫爐升溫至 $800^\circ C$ 鍛燒 2.2 小時，恆溫 6 小時。

上述觸媒在實驗前均先以 10%氫氣還原之。

3. 計算公式

$$CH_4 \text{ conversion rate (\%)} = \frac{\text{moles of } CH_4 \text{ consumed}}{\text{moles of } CH_4 \text{ introduced}} \times 100\%$$

$$CO_2 \text{ conversion rate (\%)} = \frac{\text{moles of } CO_2 \text{ consumed}}{\text{moles of } CO_2 \text{ introduced}} \times 100\%$$

$$H_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ produced}}{2 \times \text{moles of } CH_4 \text{ consumed}} \times 100\%$$

$$CO \text{ selectivity (\%)} = \frac{\text{moles of } CO \text{ produced}}{\text{moles of } CH_4 \text{ consumed} + \text{moles of } CO_2 \text{ consumed}} \times 100\%$$

$$\text{H}_2/\text{CO ratio} = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ produced}}{\text{moles of CO produced}}$$

$$\text{ECE} = \frac{n_{\text{H}_2} \times \text{LHV}_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} \times \text{LHV}_{\text{CO}}}{P + n_{\text{CH}_4} \times \text{LHV}_{\text{CH}_4}}$$

結果與討論

1. 甲烷與二氧化碳各別進料量之影響

Figures 2 至 3 是探討甲烷進料量對轉化率、選擇性、產率之影響。選擇流量分別為 2.00、1.50、1.00、0.75、0.50 及 0.25 slpm。電漿重組甲烷後為其氣體產物主要為氫氣，而在反應槽內則有積碳產生，表示甲烷被轉化成碳和氫氣。當甲烷流量從 2.00 降至 0.25 slpm 時，甲烷轉化率從 66% 升至 87%，氫氣選擇性則從 64 升至 80%。結果顯示甲烷進料率越低，甲烷轉化率與氫氣選擇性愈高。從氣體濃度部分可得知，當通入甲烷量從 1.00 升至 2.00 slpm 時，未能處理的甲烷濃度從 21000 ppmv 大幅增加到 90000 ppmv。為了能夠保持甲烷轉化率及增加進料量，因此選擇甲烷進料量為 1 slpm。

探討電漿單獨處理二氧化碳的進料量，流量選擇為 2.00、1.50、1.00、0.75、0.50 及 0.25 slpm。反應完後發現有少許積碳，推測其反應機制應為 CO_2 轉變為 $\text{CO} + \text{O}$ 和 CO 生成 $\text{C} + \text{O}$ [10]。當二氧化碳從流量 2.00 調整至 0.25 slpm 時，二氧化碳轉化率從 16.0、19.2%。能得知二氧化碳進流量越低，則二氧化碳轉化率隨之上升。

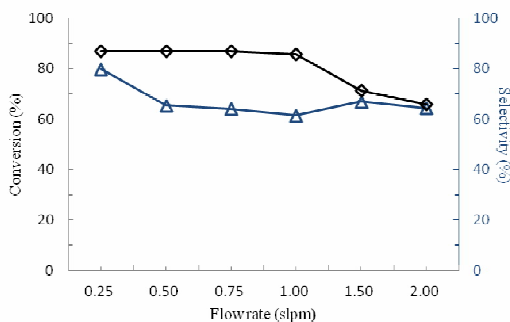


Figure 2 Effects of flow rates on plasma reforming of CH_4 alone.

Conditions : Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N_2 = 7 L/min. [△]

H_2 , [◇] CH_4 .

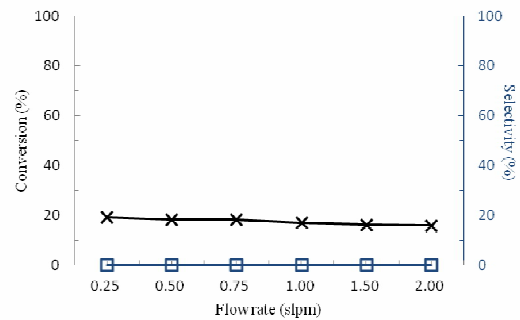


Figure 3 Effects of flow rates on plasma reforming of CO_2 alone. Conditions : Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N_2 = 7 L/min. [□] CO , [×] CO_2 .

2. 甲烷與二氧化碳進料配比之影響

Figures 4 至 5 為二氧化碳混合甲烷進料之結果。固定甲烷流量 1 slpm 下調整二氧化碳進流量來探討不同配比下 (4:8、4:6、4:4、4:3、4:2 及 4:1) 對甲烷與二氧化碳轉化率、氫氣與一氧化碳選擇性和氣體濃度變化之相關性。其反應機制為 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 轉化為 $2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 。 CH_4/CO_2 比例由 4:8 升至 4:1，甲烷及二氧化碳轉化率分別 67 升至 91% 及 49 升至 88%。而氫氣及一氧化碳選擇性從 32 升至 99% 及 96 降至 68%。 CH_4/CO_2 比例越大，甲烷與二氧化碳轉化率增加，氫氣選擇性也上升，一氧化碳選擇性則下降。此外，甲烷均比二氧化碳轉化率高，主要是因二氧化碳會由一氧化碳產生所致 [11]。雖然 CH_4/CO_2 比例越高，甲烷與二氧化碳轉化率增加，但相對的二氧化碳處理的量就減少。從產氣濃度來看，在 CH_4/CO_2 比例 4:6 時能得到最高的一氧化碳濃度。而在 4:1 能得到最高的氫氣濃度。從能量轉換效益來看，以 H_2/CO 比例在 4:6 最高。因此，從在電漿重組甲烷與二氧化碳的相關研究中，考量積碳產生的問題 [12]，且考量二氧化碳處理量與能量轉換效益，最適當的 CH_4/CO_2 比例選擇 4:6。

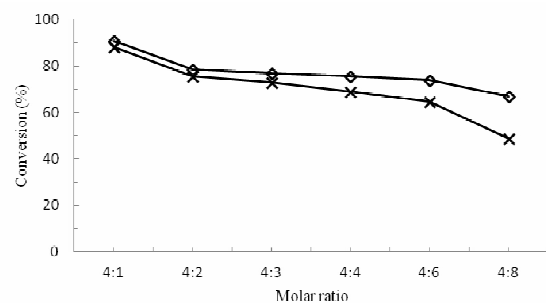


Figure 4 Effects of molar ratio on conversions of CH_4 and CO_2 using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N_2 = 7 L/min, CH_4 flow rate = 1 slpm. [◇] CH_4 , [×] CO_2 .

CO₂.

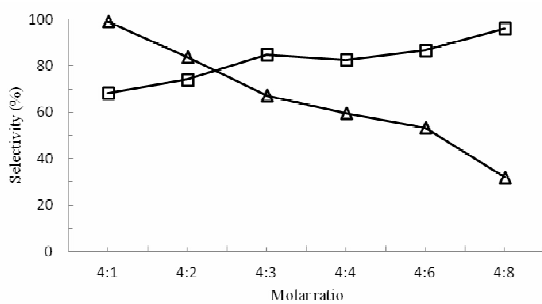


Figure 5 Effects of molar ratio on selectivity of H₂ and CO using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW,

N₂ = 7 L/min, CH₄ flow rate = 1 slpm. [Δ] H₂, [□] CO.

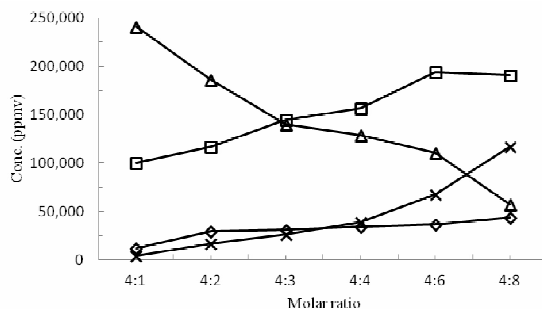


Figure 6 Effects of molar ratio on gas concentrations (ppmv) of H₂, CO, CH₄ and CO₂ using plasma reforming.. Conditions: Temp. =

673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄ flow rate = 1 slpm. [Δ]

H₂, [□] CO, [◇] CH₄, [×] CO₂.

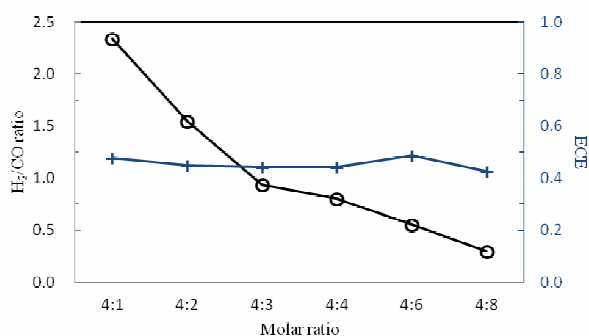


Figure 7 Effects of molar ratio on H₂/CO ratio and energy conversion efficiency (ECE) using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄ flow rate = 1 slpm. [○] H₂/CO ratio, [+] ECE(%).

3. 甲烷與二氧化碳總進料量之影響

Figures 8 至 11 是討論 CH₄+CO₂ 於不同總流量 2.5、2.0、1.5、1.0 及 0.5 slpm 下對甲烷與二氧化碳轉換率、氫氣與一氧化碳選擇性和氣體濃度變化之影響。CH₄+CO₂ 總流量自 2.5、1.0 到 0.5 slpm，氣體停留時間為 0.374、0.445 到 0.474 s。CH₄ 及 CO₂ 轉換率則分別為 74、89、95% 及 65、72、86%。而 H₂ 及 CO 選擇性則分別為 53、80、87% 及 81、87、90%。氣體停留時間越久，愈能得到較高的轉化率與選擇性。產氣濃度在 0.5 slpm 有最低的甲烷與二氧化碳濃度，H₂/CO 比例為 0.84，能量轉化效率達 99.62% 且有良好的 CH₄ 與 CO₂ 轉換率與 H₂ 選擇性，因此選擇 CH₄+CO₂ 總流量 0.5 slpm 為後續實驗條件。

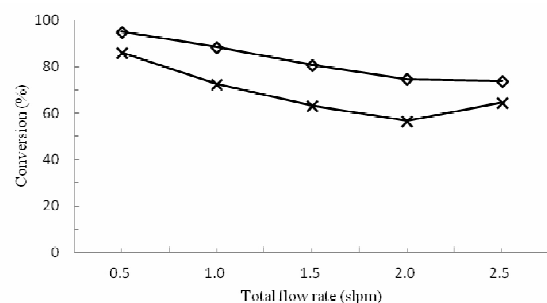


Figure 8 Effects of total flow rates on conversions of CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂. [◇] CH₄, [×] CO₂.

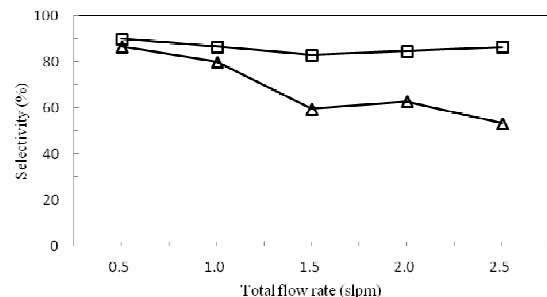


Figure 9 Effects of total flow rates on selectivity of H₂ and CO using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate

= CH₄ + CO₂. [Δ] H₂, [□] CO.

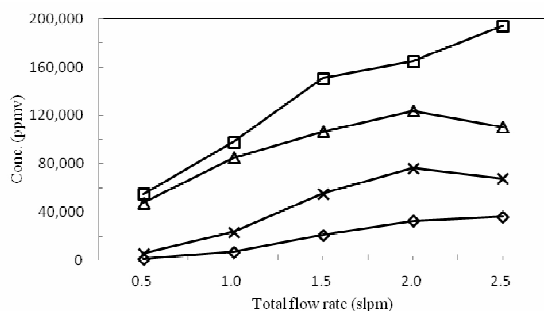


Figure 10 Effects of total flow rates on gas concentrations (ppmv) of H₂, CO, CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄/CO₂ molar

ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂. [Δ] H₂, [□] CO, [◇] CH₄, [×] CO₂.

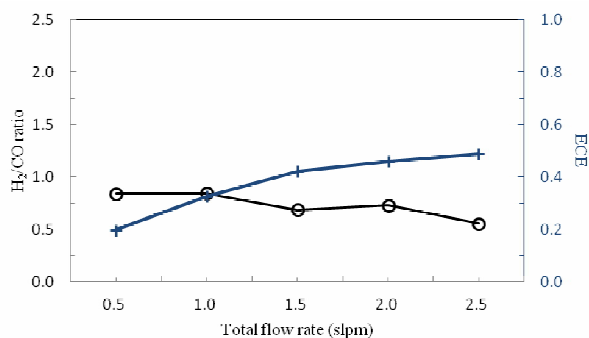


Figure 11 Effects of total flow rates on H₂/CO ratio and energy conversion efficiency (ECE) using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, N₂ = 7 L/min, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂. [○] H₂/CO ratio, [+] ECE(%).

4. 溫度之影響

Figures 12 至 15 是為了探討電漿反應器溫度對甲烷與二氧化碳轉換率、氫氣與一氧化碳選擇性和氣體濃度變化之影響，因此選擇四個溫度(573、673、773、873 K)來討論比較。電漿溫度越高，氣體越容易產生離子化、激發、解離...等電漿基本反應，因此溫度從 573 至 673 K，CH₄、CO₂ 轉換率分別為 79.6 至 95.1% 及 74.2 至 86.2%。而 H₂、CO 選擇性則從 56.5 至 86.7% 及 72.7 至 90.0%。在溫度 673 K 後 CH₄、CO₂ 轉換率均維持在 93 及 80%，H₂、CO 選擇性則維持在 86 及 90% 以上。氣體濃度變化能觀察到 673 K 產氣濃度均比 773、873 K 高，主因是為了獲得到更高的實驗溫度，載流氣體的通入量必須增加，因此稀釋了產氣濃度。因此 673 K 的能量轉化效率是最高的。為了減少能量的消耗，同時顧及轉化率與選擇性、濃度，最適合的溫度為 673 K。

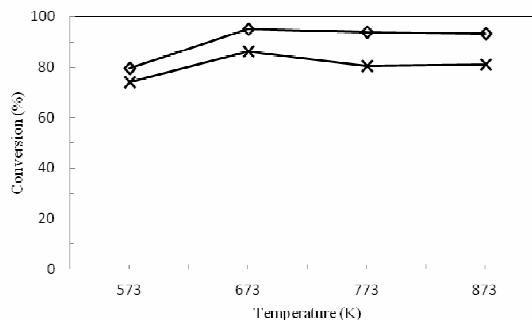


Figure 12 Effects of temperature on conversions of CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [◇] CH₄, [×] CO₂.

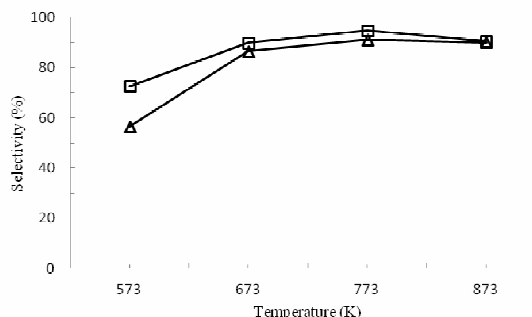


Figure 13 Effects of temperature on selectivity of H₂ and CO using plasma reforming. Conditions: CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [Δ] H₂, [□] CO.

total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [Δ] H₂, [□] CO.

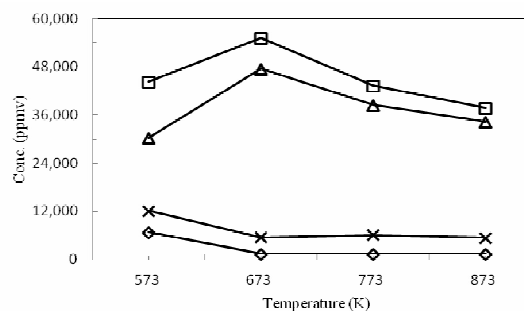


Figure 14 Effects of temperature on gas concentrations (ppmv) of H₂, CO, CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄

+CO₂ = 0.5 slpm. [Δ] H₂, [□] CO, [◇] CH₄, [×] CO₂.

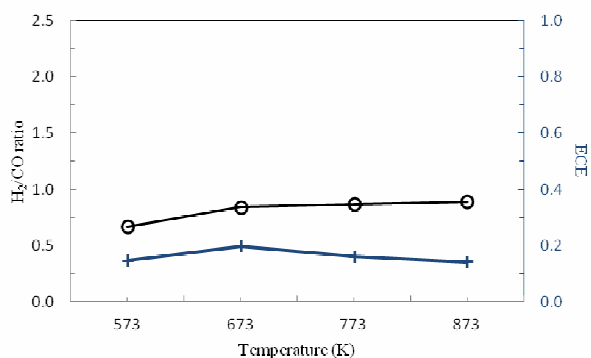


Figure 15 Effects of temperature on H₂/CO ratio and energy conversion efficiency (ECE) using plasma reforming. Conditions: CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [○] H₂/CO ratio, [+] ECE(%).

5. 蒸氣添加量之影響

Figures 16 至 20 探討電漿添加水氣後(0、1、2 及 3 mL/min)對甲烷與二氧化碳轉換率、氫氣與一氧化碳選擇性和氣體濃度變化之影響。水氣量為 1 mL/min 時，CH₄ 及 CO₂ 轉換率分別從 95.1 降至 90.3% 及 86.2 降到 58.9%。H₂ 及 CO 選擇性則是從 86.7 升至 108.5% 及 90.0 降到 81.2%，H₂ 選擇性超過 100% 主要有額外 H₂ 從水氣而得。可見水氣發生裂解參與反應。水氣提升至 3 mL/min 後，其 CH₄ 及 CO 轉化率及 H₂ 和 CO 選擇性分別為 84.5 及 64.3 和 169.7 及 83.1%。雖然提升水氣量會造成甲烷與二氧化碳轉化率下降但卻能大幅提高氫氣的產生。而濃度方面，水氣從 0 提升至 3 mL/min 後，H₂ 濃度從 48000 升至 83000 ppmv，約提高了兩倍。CO 濃度從 55000 降至 41000 ppmv。顯示在添加水氣後，H₂ 濃度顯著的提升，而 CO 濃度下降，CH₄ 濃度約在 2500~4400 ppmv 之間，CO₂ 濃度則在 14000~18000 ppmv 之間。

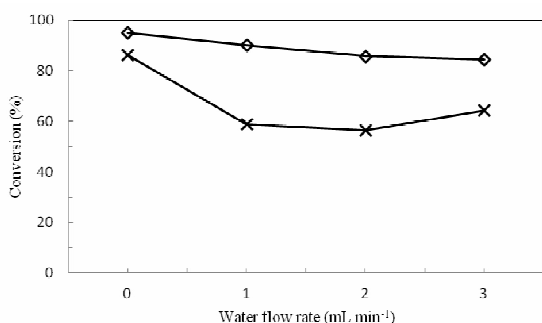


Fig. 16 Effects of water flow rate on conversions of CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [◇] CH₄, [×] CO₂.

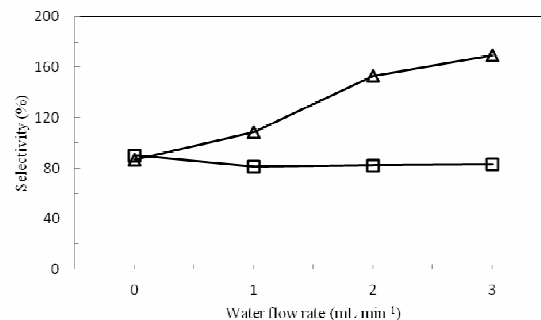


Fig. 17 Effects of water flow rate on selectivity of H₂ and CO using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [Δ] H₂, [□] CO.

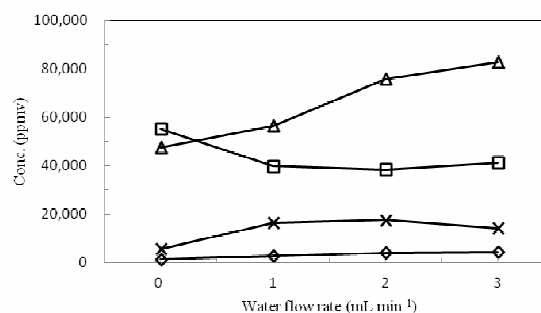


Fig. 18 Effects of water flow rate on gas concentrations (ppmv) of H₂, CO, CH₄ and CO₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [Δ] H₂, [□] CO, [◇] CH₄, [×] CO₂.

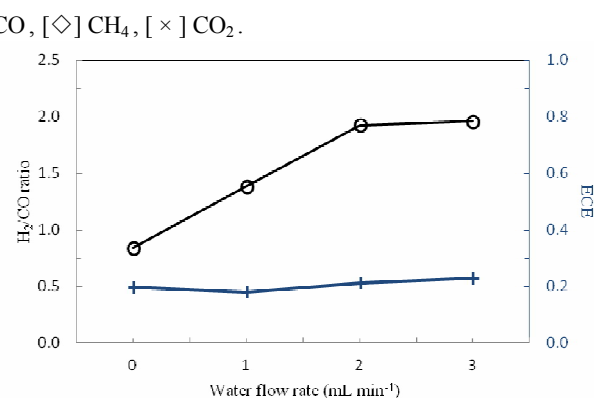


Fig. 19 Effects of water flow rate on H₂/CO ratio and energy conversion efficiency (ECE) using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [○] H₂/CO ratio, [+] ECE(%).

6. 添加觸媒之影響

Figures 20 至 27 探討二階段電漿反應器結合觸媒反

應器後對轉化之影響。在操作時間為 30 分鐘時，比較三種觸媒結果，甲烷轉化率於 Al_2O_3 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 下分別為 95.12、95.48、及 98.33 %；二氧化碳轉化率為 86.22、88.11、及 91.70 %；氫氣選擇性為 86.68、87.91、87.64 %；一氧化碳選擇性則為 90.00、88.24、及 90.10 %。氫氣與一氧化碳濃度分別從 48,000 升至 52,000 ppmv 與 55,000 升至 60,000 ppmv。甲烷與二氧化碳則從 1,390 降至 500 ppmv 與 5,540 降至 3,410 ppmv； H_2/CO 比例分別為 0.84、0.88、及 0.85；能量轉換效率則為 0.198、0.206、及 0.215。

由以上結果得知，添加 Al_2O_3 對於其轉化率、選擇性提升效果不明顯。而添加 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 則轉化率有些微提升， CO 選擇性則稍微下降。與文獻結果相似[13]，文獻說明 CO 雖然容易在鎳觸媒上生成，但 CO 要脫附為自由的 CO 需要很高的能量，這造成 CO 累積在觸媒上使產率降低。因此，只要使 CO 脫附就可提升鎳觸媒性能。另外甲烷與二氧化碳雖為吸熱反應，但鎳觸媒表面形成一氧化碳和氫氣卻比甲醇、甲醛形成容易[13]。實驗結果亦觀察到 H_2 及 CO 濃度分別上升了 4,000 及 5,000 ppmv，而 CH_4 及 CO_2 約少了 900 及 2,000 ppmv。而 H_2/CO 比例以使用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為最高，推測可能為 CO 未脫附完全。能量轉換效率則以 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 為最佳。證明此觸媒之優異性。

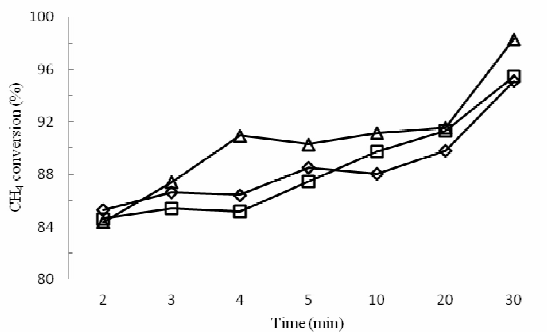


Fig. 20 Effects of catalysts on conversions of CH_4 using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH_4

$/\text{CO}_2$ molar ratio = 4:6, total flow rate = $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 0.5$ slpm. [Δ]

$\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\square] $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\diamond] Al_2O_3 .

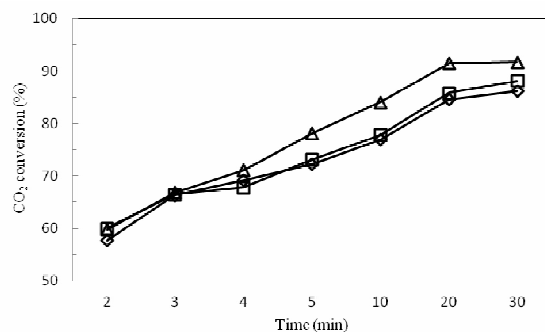


Fig. 21 Effects of catalysts on conversions of CO_2 using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH_4

$/\text{CO}_2$ molar ratio = 4:6, total flow rate = $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 0.5$ slpm. [Δ]

$\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\square] $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\diamond] Al_2O_3 .

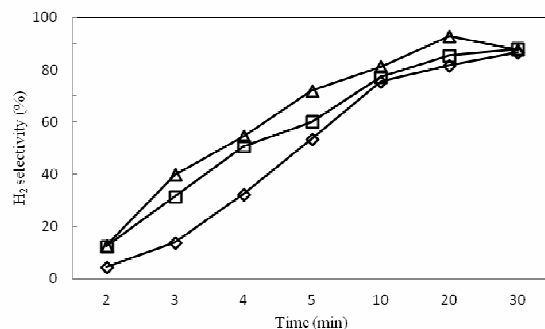


Fig. 22 Effects of catalysts on selectivity of H_2 using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH_4

$/\text{CO}_2$ molar ratio = 4:6, total flow rate = $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 0.5$ slpm. [Δ]

$\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\square] $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, [\diamond] Al_2O_3 .

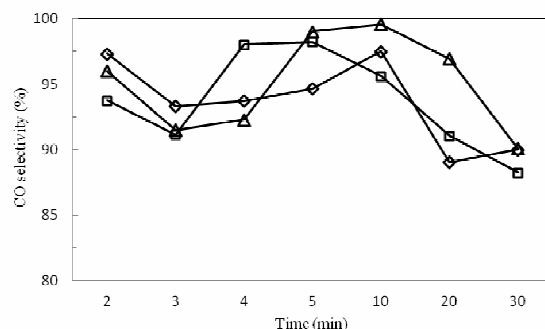


Fig. 23 Effects of catalysts on selectivity of CO using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH_4

$/\text{CO}_2$ molar ratio = 4:6, total flow rate = $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 0.5$ slpm. [Δ]

Ni-Ce/Al₂O₃, [□] Ni/Al₂O₃, [◇] Al₂O₃.

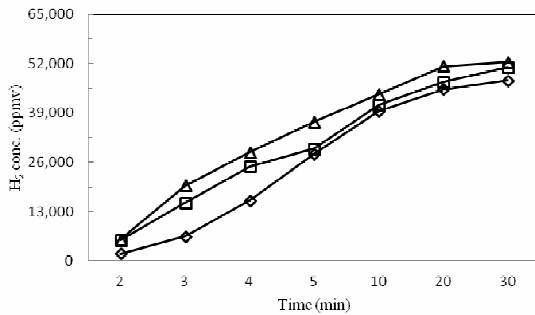


Fig. 24 Effects of catalysts on gas concentrations (ppmv) of H₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂

= 0.5 slpm. [Δ] Ni-Ce/Al₂O₃, [□] Ni/Al₂O₃, [◇] Al₂O₃.

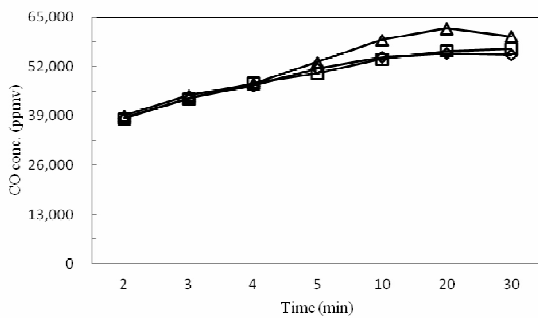


Fig. 25 Effects of catalysts on gas concentrations (ppmv) of CO, using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂

= 0.5 slpm. [Δ] Ni-Ce/Al₂O₃, [□] Ni/Al₂O₃, [◇] Al₂O₃.

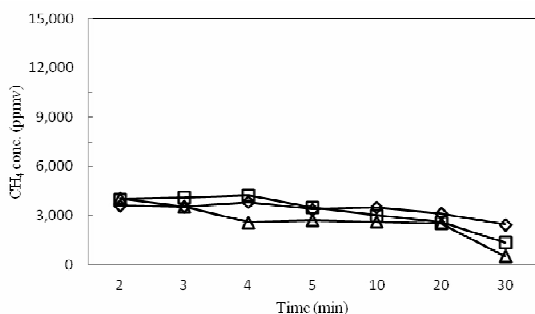


Fig. 26 Effects of catalysts on gas concentrations (ppmv) of CH₄ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂

= 0.5 slpm. [Δ] Ni-Ce/Al₂O₃, [□] Ni/Al₂O₃, [◇] Al₂O₃.

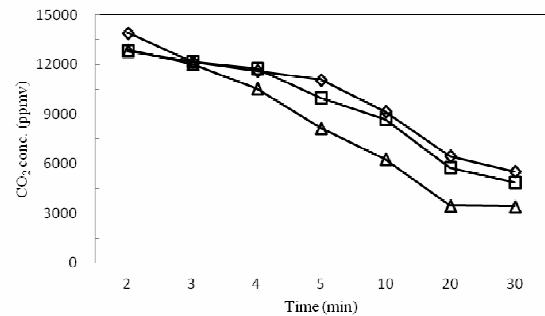


Fig. 27 Effects of catalysts on gas concentrations (ppmv) of CO₂ using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂

= 0.5 slpm. [Δ] Ni-Ce/Al₂O₃, [□] Ni/Al₂O₃, [◇] Al₂O₃.

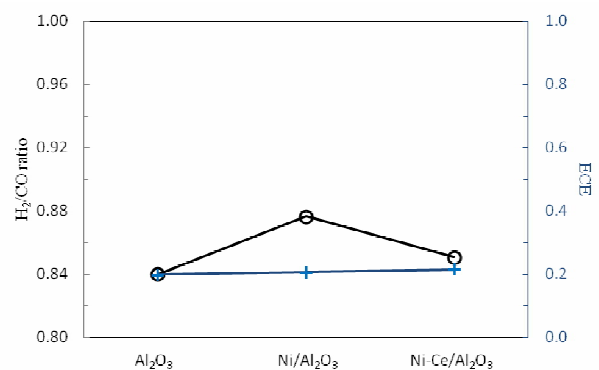


Fig. 28 Effects of catalysts on H₂/CO ratio and energy conversion efficiency (ECE) using plasma reforming. Conditions: Temp. = 673 K, power = 1.83 kW, CH₄/CO₂ molar ratio = 4:6, total flow rate = CH₄ + CO₂ = 0.5 slpm. [○] H₂/CO ratio, [+] ECE.

結論

1. 研究結果可得知，在電漿單處理 CH₄ 方面，以選擇 CH₄ 通入量 1 slpm 下，其 CH₄ 轉換率為 86%，H₂ 選擇性 61%。甲烷進流率愈低，甲烷轉化率與氫氣選擇性愈高。
2. CH₄/CO₂ 比例越大，甲烷與二氧化碳轉化率增加，氫氣選擇性也上升，一氧化碳選擇性則下降。為了顧及 CH₄、CO₂ 轉換率及積碳的量和 H₂/CO 比例、及能量轉化效率，CH₄/CO₂ 最適化比例為 4:6。
3. 總流量流量越低，轉換率大幅上升。在 CH₄、CO₂ 總流量 0.5 slpm 下有好的轉換率與選擇性。能量轉化效率達 99.6%。因此最適當總流量為 0.5 slpm。

4. 在溫度影響方面，反應在 673 K 下產氣濃度均比 773 及 873 K 高。同時能有良好的轉換率與選擇性。
5. 第一階段電漿重組結果，最適化操作條件為 CH_4/CO_2 莫爾比 4:6 下， CH_4+CO_2 總流量 0.5 slpm 及溫度 673 K 下， CH_4 及 CO_2 轉換率、 H_2 及 CO 選擇性分別為 95.1 及 86.2%、86.7 及 90.0%。 H_2/CO 比例及能量轉換效率則分別為 0.84、及 99.6%。
6. 水氣流量增加雖然會對於甲烷與二氧化碳轉化率上升有抑制的效果，但對於氫氣產量卻有大幅增加的情況。氫氣濃度從 48,000 上升至 83,000 ppmv，約提高了兩倍。因此添加水氣後，水發生裂解並參與重組反應。
7. 電漿反應器搭配 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 與 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之二階段反應系統能增進 CH_4 與 CO_2 轉化率，增進 H_2 及 CO 濃度及選擇性。其中以 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 效果最明顯，能提升 CH_4 與 CO_2 的轉化率至 98.33 及 91.70 %， H_2 及 CO 選擇性增進至 87.64 及 90.10 %。能量轉換效率則可達 0.215。
8. 本研究技術除了可產生大量的合成氣外，在添加水氣提供更多 H 及 O 源後，亦能大幅提高 H_2 產量，同時得到較高 H_2/CO 比與能量轉換效率。系統所需能量可以同時從氣化的生質物及重組的合成氣上獲得，因此，本技術對降低廢棄物熱處理後之溫室氣體的排放，具有商業化的潛力。

誌謝

本計畫經費承國科會研究計畫 NSC 101-3113-E-002-012 經費補助，使本研究能順利進行，特此致謝。

參考文獻

- [1] 吳榮華，「哥本哈根會議及台灣之因應」，網址：<http://www.npf.org.tw/post/3/7031> (2010)。
- [2] L. Fulcheri, Y. Schwob. "From methane to hydrogen, carbon black and water", *Int. J. Hydrogen Energy*, 20(3), pp. 197-202, 1995.
- [3] H. Baumann, D. Bittner, H.G. Beiers, J. Klein, H. Juntgen. "Pyrolysis of coal in hydrogen and helium plasmas", *Fuel*, 67(8), pp. 1120-1123, 1998.
- [4] Z. L. Zhao, H.T. Huang, C.Z. Wu, H.B. Li, Y. Chen. "Biomass pyrolysis in an argon/hydrogen plasma reactor", *Chemical Engineering & Technology*, 24(11), pp. 197-199, 2001.
- [5] 陳歷循，「蒸汽熱處理都市固體廢棄物熱電漿裂解氣化之研究」，國立宜蘭大學碩士論文，2011。
- [6] J. S. Chang. "Plasma pollution control technology", *Proceedings of the First Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology*, 11, 1997.
- [7] 梁立緯，「以高溫微波電漿火炬轉化甲烷與二氧化碳之研究」，私立中原大學碩士論文，2006。
- [8] 賴文漢，「 CH_4+CO_2 於 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的負載式鉑觸媒之重組反應研究」，中央大學碩士論文，2000。
- [9] K.Y. Koo, H.S. Roh, U.H. Jung, L.Y. Wang. "CeO₂ promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined steam and carbon dioxide reforming of methane for gas to liquid (GTL) process", *Catal Lett*, 130, pp. 217-221, 2009.
- [10] A. Vesel, M. Mozetic, A. Drenik, M. Balat-Pichelin. "Dissociation of CO₂ molecules in microwave plasma", *Chemical Physics*, 382, pp. 127-131, 2011.
- [11] D. Li, X. Li, M. Bai, X. Tao, S. Shang, X. Dai, Y. Yin. "CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: A high conversion ability", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 308-313, 2009.
- [12] S.L. Yao, A. Nakayama, E. Suzuki. "Methane conversion using a high-frequency pulsed plasma : important factors", *AIChE Journal*, 47 (2), pp. 413-417, 2001.
- [13] 陳長仁，「含鎳觸媒用於二氧化碳甲烷重組反應之比較之研究」，成功大學碩士論文，2007。