

修士学位論文要約（平成29年3月）

二酸化炭素・水素パルスプラズマによるメタンの生成

佐藤 史明

指導教員：一ノ倉 理, 研究指導教員：飯塚 哲

Generation of Methane by CO₂-H₂ Pulse Plasma

Fumiaki SATO

Supervisor: Osamu ICHINOKURA, Research Advisor: Satoru IIZUKA

In this paper, we report CH₄ generation by CO₂-H₂ pulse plasma. The purpose of this study is to achieve simultaneous improvement of CH₄ yield and energy efficiency. Focusing on plasma catalytic technology, an increase in CH₄ selectivity was confirmed in the discharge with Ni mesh. Here, Ni is known as methanation catalyst. From comparative experiments of axial and radial discharges, decomposition of CO₂ was enhanced in the axial discharge. C₂ hydrocarbons (mainly C₂H₆) were obtained in a closed-gas discharge system with Ni mesh. We achieved simultaneous increases in CH₄ yield and energy efficiency to 10.5% and 0.84 L/kWh, respectively.

1. 研究背景, 目的

近年, 地球温暖化の原因の一つとされる温室効果ガスの大半を占める二酸化炭素の排出量が年々増加しており, 異常気象や水面上昇など様々な環境問題への影響が懸念されている。また, 石油, 石炭, 天然ガスに代表される化石燃料は数十年で枯渇する可能性が高く, 代替エネルギーシステムの構築が急務である。近年, これらの環境・エネルギー問題解決へのアプローチを目指した研究として, 人工光合成に関する研究が注目されている。一般的な人工光合成は太陽光のエネルギーを利用して二酸化炭素と水から有機物等を作り出すことを指す。その中で, 私たちの研究グループではプラズマ法による人工光合成の基礎研究に焦点を当て, 二酸化炭素・水素パルスプラズマによるメタンの高効率合成を目指した研究を行っている。メタンは天然ガスの主成分であり, 都市ガスや燃料電池の原料として等様々な利用用途がある。また, 本研究は自然エネルギー発電所等で生じる余剰電力を化学エネルギーとして貯蓄する技術としても応用できると考えられる。



二酸化炭素のメタン化反応は式(1)で表される。一般的な化学工業法によるメタン化反応(サバティエ反応)では, Ni(ニッケル)を始めとするメタン化触媒を用いて反応を行う。化学工業法では高いメタン選択率が得られる反面, 厳しい生成条件(高温高圧下)の制約があり, 触媒のメンテナンスが適宜必要となる。この方法の改善策として, プラズマ法によるメタン化反応が提案されている。この方法では, プラズマ中の電子や水素ラジカル

のエネルギーの高さを利用して二酸化炭素の分解反応, メタンの合成反応を行う。常温, 低圧下で反応が行え, 気体の励起, 分解反応を容易に行える利点がある。一方で, メタン選択率は触媒法と比べて低く, プラズマ法の最大の課題となっている。本研究グループの先行研究では, プラズマ法単独におけるメタン化反応の実用化に向け, 装置開拓やパラメータ制御(流量, 電力, 圧力等)の最適化を行ってきた¹⁾²⁾。本論文では, これまでの研究の継続に加えて, プラズマ触媒複合技術によるメタンの生成を試みた。触媒法とプラズマ法の長所を組み合わせ, 短所を補うことでより高いメタン収率を得ることを目指す。

本実験の実験評価項目として, 二酸化炭素分解率 α (%), メタン選択率 β (%), メタン収率 $\alpha \times \beta / 100$ (%), メタン収量に対するエネルギー効率 γ (L/kWh) の4項目を設定する。 α , β , γ を同時に向上させることを本研究の最終目的とする。

2. 実験装置

図1に本研究の代表的な装置を2つ示す。

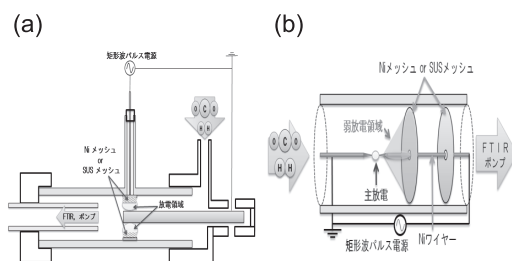


図1 実験装置概略図 (a)径方向放電 (b)軸方向放電

投入気体は CO_2 と H_2 の混合ガスを用いた。全装置で方形波電圧を供給する矩形波パルス電源を用いた。適宜電源電極側に代表的なメタン化触媒である Ni メッシュ(100mesh, Ni:99%)を設置し、非メタン化触媒の SUS メッシュ(100mesh, SUS304)を用いた場合の結果と比較する。生成した気体は FTIR によって解析され、最終的にスクロールポンプによって排気される。典型的な放電前後のスペクトルを図2に示す。図2では、放電処理により CO_2 の一部が CO と CH_4 に変換されたことが確認できる。

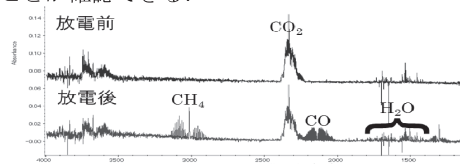


図2 典型的な放電前後のスペクトル

3. 実験結果

(1) Ni 効果の検証, 放電形式の比較

図1(a)(b)の装置を用い、気体を常に通過させた状態(通過型放電)で5分間放電を行った。電力依存性実験の結果を図3に示す。

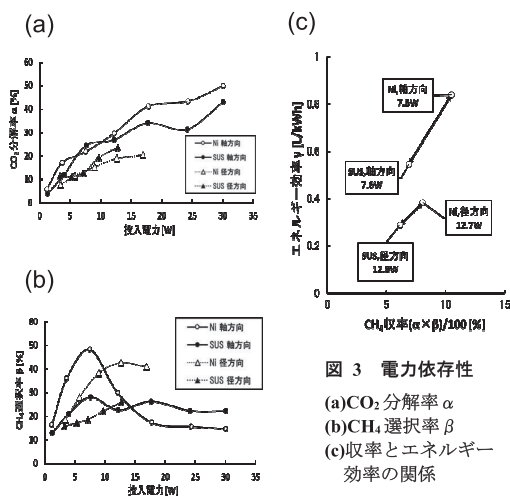


図3 電力依存性

(a) CO_2 分解率 α
(b) CH_4 選択率 β
(c) 収率とエネルギー効率の関係

(i) Ni メッシュと SUS メッシュの比較

低電力領域(10W 以下)の β に着目すると、放電形式に関わらず、Ni メッシュを用いた場合の方が高い値が得られた。この結果、気相中におけるメタンの生成に加えて、Ni メッシュの表面でもメタンの生成が促進されていると考えられる。一方、高電力領域(15W 以上)に着目すると α は Ni>SUS, β は SUS>Ni の結果が得られた。これはメタン化反応の競合反応である $\text{C} + \text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{CO}$ の反応が促進されたためであると考えられる。

(ii) 軸方向放電と径方向放電の比較

α は全体的に軸方向放電の方が高い値を示した。これは、軸方向放電の対向電極間の電界集中による主放電電流密度の増加が二酸化炭素の分解を促進したためであると考えられる。また、Ni メッシュの β に着目すると、軸方向放電で β の最大値が低電力側にシフトした(12.7W \Rightarrow 7.5W)。

(iii) 収率とエネルギー効率の関係

図3(c)より、 α , β , γ の同時達成値は Ni メッシュ付き軸方向放電で最も良い結果を得た。

(2) 滞留型放電(Ni)による C2 化合物の合成

図1(a)の装置において、気体の流路を封じ切った状態(滞留型放電)で一定時間放電処理を行った。放電時間依存性の結果を図4に示す。通過型放電と同様、主要生成物は CO と CH_4 の二種類であった。しかし、滞留型放電により C2 化合物が観測され、特に Ni メッシュを用いた場合にエタン(C_2H_6)を観測した。

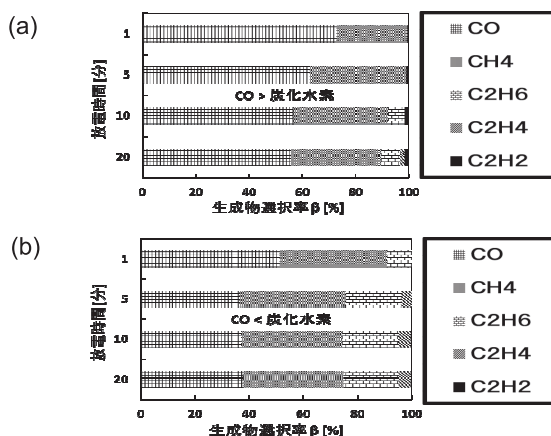


図4 滞留型放電の生成物選択率 (a) Ni (b) SUS

4. まとめ

CO_2 - H_2 パルスプラズマを用いて CH_4 生成実験を行い、以下の成果を得た。

- ・軸方向放電により CO_2 分解率 α を向上させた。
- ・放電装置に Ni メッシュを組み合わせて CH_4 選択率 β を向上させ、触媒を低温で活性化した。
- ・滞留型放電(Ni)により C2 化合物を生成した。

以上より、Ni を用いた軸方向放電により、 α , β , γ 値の同時向上に成功し、メタン収率 10.5%, エネルギー効率 0.84L/kWh が同時に達成された。

参考文献

- [1] G. Satoh, et al., Proceedings of the 25th Symposium on Plasma Processing, p.149, Jan 23-25, 2008.
- [2] K. Arita, S. Iizuka, Chemical Engineering, **63**, No.12, 41, 2012.