

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18925

研究課題名（和文）非平衡プラズマと非定常触媒反応を利用した水と二酸化炭素からのメタン生成

研究課題名（英文）Methane formation from water and CO₂ using an unsteady-state reaction system and non-thermal plasma

研究代表者

岸田 昌浩（Kishida, Masahiro）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：60243903

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：水と二酸化炭素からのメタン生成を目的として、非平衡プラズマによる分解反応および非定常操作による一酸化炭素および水素からのメタン生成を実施した。低温で一酸化炭素および水素を吸着・吸蔵させ、昇温させながら反応させることで希薄な一酸化炭素および水素からメタンを生成できることを見出した。また原料を吸着する際に酸素が共存する場合でも、非定常操作によってメタンを生成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素と水はエネルギー的に安定であり、反応によって他の物質に転換するには外部からの大きなエネルギー投入が必要である。また発生する酸素は反応性が高く、連続的に他の有価物に変換することは難しい。提案するシステムでは、非平衡プラズマを用いて一酸化炭素・水素・酸素に変換し、非定常操作によって酸素が共存する希薄な一酸化炭素・水素ガスから、有価物であるメタンを合成することに成功した。実用化には解決すべき点は多く残るものの、二酸化炭素から水素を用いずに有価物に転換できる技術の一例を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：To produce methane from water and carbon dioxide, we carried out two reactions: decomposition of water and carbon dioxide using non-equilibrium plasma and methane production from carbon monoxide and hydrogen using unsteady-state operation. Using the unsteady-state operation, methane can be produced from dilute carbon monoxide and hydrogen which are adsorbed on the catalyst at low temperatures. In this system, we can produce methane even when oxygen coexists in the feed gas.

研究分野：反応工学

キーワード：メタン化 非平衡プラズマ 非定常操作 水素吸蔵材料

1. 研究開始当初の背景

水と二酸化炭素を得るプロセスは、人類の持続的な発展に非常に魅力的なプロセスである。しかし水と二酸化炭素はそれぞれエネルギー的に安定であるため、反応によって他の物質に転換するには外部からの強いエネルギー投入が必要である。実際に、二酸化炭素を一酸化炭素に転換するには、水素とともに高温で還元する必要がある。大量に排出される二酸化炭素に対して水素の生産量は限られることから、水素を用いない二酸化炭素の転換技術を開発する社会的な意義は十分にあると考えられる。我々は、非平衡プラズマを用いることで、二酸化炭素を効率よく分解できることを見出した。また水を共存させた場合には、二酸化炭素と水から、一酸化炭素、水素、酸素を得ることに成功した。ただし酸素の高い反応性から、生成ガスを原料に更なる反応を試みると原料状態に戻ってしまう。そこで本研究では、非平衡プラズマで発生した一酸化炭素、水素、酸素ガスから、酸素を除去しつつメタンを合成する手法として、触媒上に一酸化炭素および水素を吸着・貯蔵させ、触媒を非定常的に加熱することでメタンを生成させるという独自手法を開発する。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ波を用いた非平衡プラズマを用いて水と二酸化炭素を反応させて一酸化炭素と酸素と水素を生成し、一酸化炭素と水素を吸着・吸蔵する触媒材料を用いることで、有価物であるメタンを製造する。非平衡プラズマは、その高いエネルギーによって水や二酸化炭素も解離することが可能であるが、容易に逆反応も進行してしまい、生成物を高選択的に得ることは難しい。そこで生成した数%の一酸化炭素と水素を、触媒上に吸着・吸蔵させ、非定常操作によってメタンを生成させるという独自手法を実施する。具体的には、一酸化炭素を吸着し、メタン生成能を有する貴金属触媒や遷移金属触媒を用い、同時に水素を急増する合金材料を共存させて低温で一酸化炭素と水素を捕集する。そして急速昇温によって脱離および表面反応させることでメタンのみを生成させる。本申請では、特に非定常操作を用いることで、低濃度の一酸化炭素および水素からメタンが得られる材料およびシステムを研究する。

3. 研究の方法

一酸化炭素の吸着およびメタン化触媒として、白金やニッケルを用いた担持金属触媒を含浸法にて調製した。貴金属を用いた場合には1wt%、遷移金属を用いた場合には10wt%の担持量とした。水素吸蔵材料にはPd系合金を採用した。両者を等重量で物理的に混合することで触媒材料とした。

吸着・吸蔵能およびメタン化触媒能は、流通式反応器を用いて評価した。混合触媒100mgを充填した後、水素還元で活性化した後、50℃で一酸化炭素および水素を供給して吸着させた。その後400℃まで20℃/minで昇温することで、非定常的にメタンを得た(図1)。生成物は四重極質量分析計(QMS)を用いて定性・定量した。

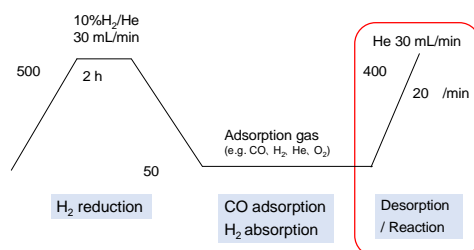


図1 実験手順

4. 研究成果

まずは一酸化炭素の吸着およびメタン化触媒として白金の担持金属触媒、水素の吸蔵材料としてパラジウムの担持金属触媒を用いて検討を行った。非定常操作によってメタンを得られ、図1に示す実験手法が確立できたものの、一酸化炭素の吸着量および水素の吸蔵量が乏しくメタン生成量は僅かであった。貴金属は高価であり担持量の増大は経済的に難しいことから、メタン化触媒に担持ニッケル、水素吸蔵材料にパラジウム合金自体を用いることとした。

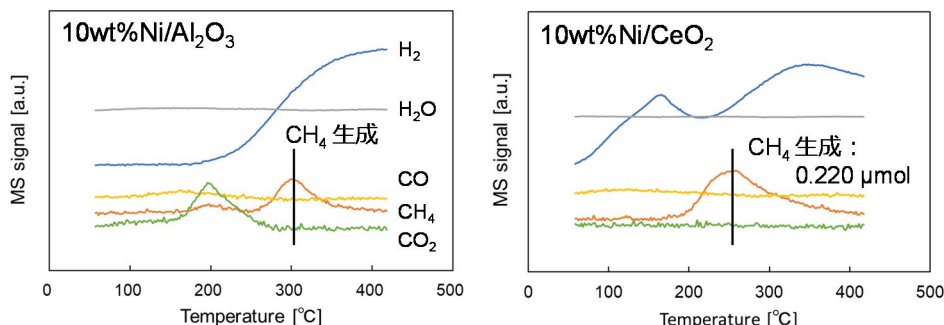


図2 各メタン化触媒を用いた昇温時の出口ガス挙動 (CO:6.7%、H₂:33.3%)

図2に昇温時の出口ガスの生成物プロファイルを示す。なお吸着ガスは十分に吸着・吸蔵させるためCOが6.7%、H₂が33.3%とし、酸素がない条件で供給した。図2に示すように、Ni/Al₂O₃では300付近でメタン生成、250付近から水素放出の挙動が観測された。なお事前に各材料のみで一酸化炭素の吸着量および水素の吸蔵量は測定しており、各材料のみではメタン生成がないことを確認している。このことから非定常操作によって、一酸化炭素および水素の捕集、メタン生成が出来ることを見出した。またNi/CeO₂を用いた場合には、メタン生成量が増大し、0.22 μ molの生成を確認した。この生成量は、吸着させた一酸化炭素の約半分がメタンに転換されたことを意味している。Ni/CeO₂は優れたメタン化触媒として知られており(S. Tada, Int. J. Hydrog. Energy, 37(7) (2012) 5527.), 触媒能の向上によってメタン生成量が増大したと考えられる。実際に生成ピークも低温化しており、Ni/CeO₂が非定常操作においても適した触媒材料であることが示された。

次に本触媒を用いて、低濃度の一酸化炭素(0.3%)および水素(1.0%)でも、吸着・吸蔵してメタンが得られるかを確認した。図3に示すように、生成量が低下したものの、メタン生成および水素放出が観測された。排気ガスのCO₂濃度は10%以下であり、事前の非平衡プラズマにおけるCO₂転化率は10%程度であることから、想定する入口ガス濃度は1%以下とわかっている。以上のことから、工場排ガスを非平衡プラズマによって分解し、二酸化炭素と水を原料にしてメタンを得られることがわかった。

またメタン生成量の最適化も検討した。図4に示すように、昇温速度は15 /minで十分であり、触媒と水素吸蔵合金の割合は約3:5であることがわかった。これらの実験から、吸着した一酸化炭素の約半分が反応してメタンに転換されているが、水素は吸着した量の僅かしか転換されておらず、水素を有効活用する工夫が必要であることが示された。

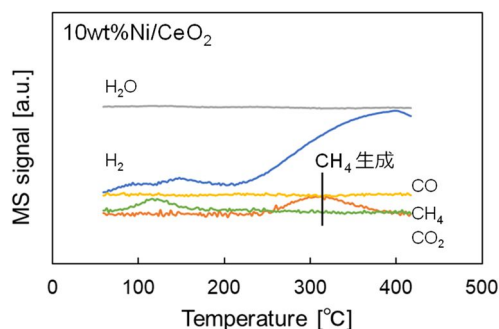


図3 低濃度の一酸化炭素および水素を吸着させたメタン合成実験

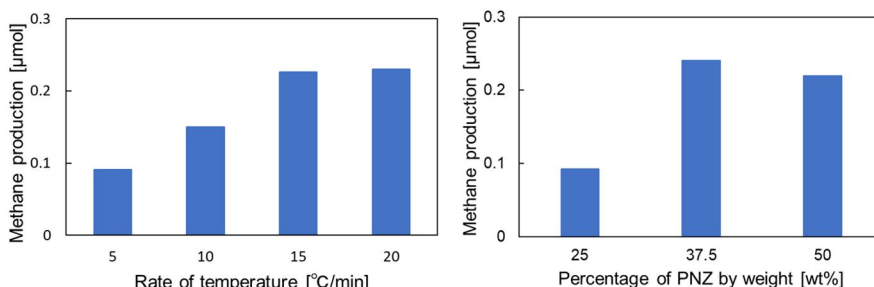


図4 メタン生成における昇温速度および混合比の影響

最後に実際の排気ガスを想定して、酸素共存下で一酸化炭素および水素を吸着・吸蔵させたメタン生成実験を実施した。図5に示すよう、酸素がない条件よりも生成量は劣ったものの、300付近からメタンの生成が確認された。酸素が共存する場合、高温では原料の酸化反応によって二酸化炭素や水が形成するが、低温で吸着させたため酸化反応が進行せず、非定常操作によってメタンを得られることが示された。一方で触媒表面に酸化被膜が形成されるため、吸着量が酸素のない条件よりも劣るため、生成量が約半分になることがわかった。

以上のように、非平衡プラズマおよび非定常操作によって、二酸化炭素および水を原料としたメタン合成の萌芽的な研究成果を得た。今後は助触媒を用いてメタン生成能を向上させることで、さらなる効率的なメタン生成を狙う。また吸蔵した水を効率よく活用するための反応器システムの改良も実施し、当初の狙いである非平衡プラズマで発生した一酸化炭素および水素を効率よく活用する技術開発を継続する。

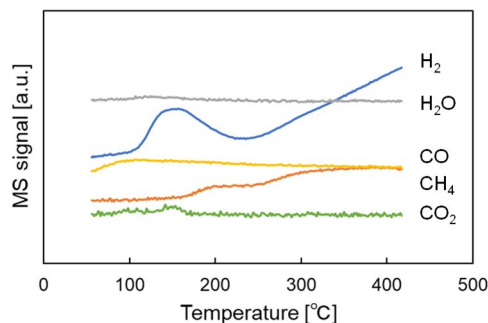


図5 酸素共存条件での一酸化炭素および水素からのメタン合成実験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 剛 (Yamamoto Tsuyoshi) (20321979)	九州大学・工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	大島 一真 (Oshima Kazumasa) (60734275)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関