

九州大学

## プラズマを用いた トリチウム化メタンの分解回収

福岡水素エネルギー戦略会議  
平成22年度研究分科会

平成22年10月12日  
九州大学伊都キャンパス

九州大学大学院総合理工学研究院 助教  
片山 一成

九州大学

## 内容

- 研究背景
- プラズマを用いたメタン分解試験
- 水素・炭化水素共存下における透過試験
- トリチウム化メタンの分解試験

九州大学

## 研究背景

トリチウム化炭化水素・・・水素の一部または全てがトリチウムに入れ替わった炭化水素

トリチウム(三重水素)  $^3\text{H}$  (T)

水素の放射性同位体で $\beta$ 崩壊して $^3\text{He}$ となる。  
(半減期約12年)

トリチウム化炭化水素の分解回収技術の適用場面

- 核融合炉燃料サイクルシステムの燃料精製プロセス
- 高温ガス炉の冷却材ヘリウム浄化プロセス

九州大学

## 核融合炉システムへの適用

排ガス組成例: JET(DTE1)

Element	[%]
He	1.61
N <sub>2</sub>	0.25
O <sub>2</sub> +Ar	0.022
CO+CO <sub>2</sub>	0.039
H <sub>2</sub> O	1.2
CO <sub>x</sub>	0.394
C <sub>x</sub> O <sub>x</sub>	0.036
C <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	0.029
C <sub>x</sub> O <sub>6</sub>	0.031
C <sub>x</sub> O <sub>8</sub>	0.048
Total	3.7

水素同位体プラズマとグラファイト壁との相互作用により炭化水素が生成  
炭化水素からトリチウムを回収し再び燃料として利用する必要がある

R. Lässer et al. Fusion Eng and Des 46 (1999) 307-312.  
<http://www.jet.uk/>

九州大学

## 高温ガス炉システムへの適用

革新的原子カシステム → より一層の安全性の向上  
黒鉛減速ヘリウム冷却型高温ガス炉

**トリチウムの発生** 燃料の三体核分裂、  
グラファイト中のリチウムやボロンと中性子との反応

トリチウムは、高温では容易に金属を透過する。

**システム全体へのトリチウム拡散**

・水素製造システムとの併用の場合は特に大きな問題  
透過・漏洩を抑制するため、冷却材中トリチウム濃度の低減が望まれる。

冷却材中の主な不純物成分

H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

トリチウムは、HT, HTO, CH<sub>3</sub>Tで存在  
各種化学形のトリチウムを回収する必要がある。

九州大学

## トリチウム回収法

既存技術でのトリチウム化炭化水素回収法

- 触媒酸化(500℃)+吸着法(トリチウム水として回収)  
酸素の添加・混入、トリチウム水の保管管理
- 低温吸着法(-195℃)  
常に低温維持管理が必要→潜在的危険性  
吸着回収後のT処理システム(昇温脱離・トリチウム水への変換)

酸素や水蒸気を添加することなくトリチウムを分離回収したい!  
できれば分子状で回収したい!

**直接分解法** CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>

- 触媒法
- 金属グッタ法 深田ら、渡辺ら等  
(Ni触媒, ZrNi, Zr(Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>)  
650 ~ 450 析出炭素による反応阻害、流路閉塞
- プラズマ法 実験データ少ない。

### 新しいトリチウム回収法の提案

九州大学

プラズマ分解と水素透過膜の組み合わせ

特徴

- 酸素・水蒸気を添加せず、トリチウムを分子状(H<sub>2</sub>)で回収。
- 気相反応であるため炭素析出による影響が小さい。
- 高温加熱を必要とせずトリチウムの透過漏洩が小さい。

システムの成立性は不明 (メタン分解能力が未知数)

### プラズマ発生装置設計・作製

九州大学

● 容量結合型高周波プラズマ発生装置

放電管: 内径 35mm, 長さ 550mm 電極: 外径 8mm, 長さ 260mm

放電管(ステンレス鋼)  
高周波電源、マッチングボックス  
真空排気ポンプ  
差動排気付質量分析計  
プラズマ発光分析計

### 水素/ヘリウムプラズマ中でのメタン分解

九州大学

水素プラズマ      ヘリウムプラズマ

● 水素プラズマ中では、メタンの分解・生成が平衡に達し効率的な分解処理は望めない。前処理として水素成分を取り除くことが必要。

● ヘリウムプラズマ中では、高いメタン分解率を期待できる。

### メタン分解に伴う炭化水素生成

九州大学

● 炭化水素生成  
メタンの減少に伴って、炭化水素濃度も減少。

成分濃度@500sccm [ppm]				
CH4	H2	C2H2	C2H4	C2H6
5760	11580	370	420	0

水素抽出率

$$E_{H_2} = \frac{4 \times C_{CH_4, in} - (4 \times C_{CH_4, out} + 2 \times C_{C_2H_2, out} + 4 \times C_{C_2H_4, out} + 6 \times C_{C_2H_6, out})}{4 \times C_{CH_4, in}} \times 100$$

### メタン・水素平衡濃度について

九州大学

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$

分圧を用いた平衡定数      化学平衡定数と $K_p$ の関係

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \quad K = K_p \left( \frac{1}{P^0} \right)^\Delta$$

ギブスエネルギーより、温度が決まれば平衡状態での比率が決まる。

プラズマ中ではどこまで分解が進むのか？

流量を低下させていき、出口ガス中のメタン及び水素濃度に流量依存性が見られなくなれば、平衡に達したと見なせる。

CH<sub>4</sub>      プラズマ      CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> ?

流量を変化させる

実験条件						
電極長さ [cm]	全圧 [Pa]	メタン濃度 [ppm]	水素濃度 [ppm]	メタン/水素比 [%]	RF電力 [W]	流量 [sccm]
26	250	10040	0	-	20-40	20-50
	270-280	2290	78900	2.90	10-60	50-200
		2160	78900	2.74		
		2050	79700	2.57		
	1770	78600	2.25			

### メタン・水素平衡濃度

九州大学

● さらに流量を下げれば分解が進む。

● CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比は、0.5%程度。つまり導入メタンの99%が分解される。メタン濃度を2桁下げられる。

50sccmで得られた平衡定数と化学平衡定数の比較 (プラズマ容器温度に対してプロット)

● 380 °C の平衡定数に相当する。

### メタン・分解反応速度定数

九州大学

活性中間体      メタン生成反応が無視できる条件(低転化率)

$CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$        $CH_4 \rightleftharpoons C + H_2$

十分に速いと仮定

メタン分解速度がメタン濃度の一次に比例

$$Q \frac{dC_{CH_4}}{dv} = -k_{decomp} C_{CH_4}$$

ここで、 $C_{CH_4}$ はメタン濃度[mol/m<sup>3</sup>]、 $v$ はプラズマ微小体積[m<sup>3</sup>]、 $Q$ は体積流量[m<sup>3</sup>/s]、 $k_{decomp}$ は反応速度定数[1/s]である。

プラズマ入口から出口まで積分し、メタンの入口濃度 $C_{CH_4,in}$ [mol/m<sup>3</sup>]、メタンの出口濃度 $C_{CH_4,out}$ [mol/m<sup>3</sup>]、プラズマ体積を $V$ [m<sup>3</sup>]とする。

$$\ln \frac{C_{CH_4,out}}{C_{CH_4,in}} = -k_{decomp} V \frac{1}{Q}$$

流量の逆数に対して、入口出口のメタン濃度比の対数をプロットすると反応速度定数とプラズマ体積の積 $k_{decomp} V$ が得られる。そこで、流量とRF電力をパラメータとした実験を行った。

### メタン分解率と体積流量

九州大学

370Pa

870Pa

メタン濃度比と体積流量の逆数の関係

- 直線性が得られることからメタン分解速度は、メタン濃度に一次。
- 分解速度はRF電力・圧力に依存。

### 反応速度の電力・圧力依存性

九州大学

反応速度定数のRF電力・圧力依存性  
(RF:10~60W, Total Pressure:150~950Pa)

印加電力の増加→電子密度の増加→メタンと電子の衝突頻度の増加

- 反応速度定数はRF電力に比例して増加する。

反応速度係数とヘリウム中電子の平均自由行程の圧力依存性

圧力の増加→電子平均自由行程の減少→分解に必要なエネルギーを得られない。

- ガス圧が高いと反応速度係数が低下する。(ガス圧に反比例)

### ヘリウムプラズマ電子密度測定

九州大学

測定条件	
ヘリウムプラズマ	
RF電力[W]	10~60
圧力[Pa]	170~760

プローブ端: タングステン 3.5mm  
電極  
プラズマ容器断面

### 電子密度のRF電力依存性

九州大学

Port 1

Port 2

Port 3

### 容器内電子密度分布

九州大学

流れ方向の電子密度分布

### メタン分解反応速度の定式化

九州大学

メタン分解反応は、電子とメタンとの衝突により生じるので、その反応速度は一般的に電子密度とメタン密度の積に比例すると表せる。

$$Q \frac{dC_{CH_4}}{dv} = -k_{decomp} C_{CH_4} \Rightarrow Q \frac{dC_{CH_4}}{dv} = -k_d n_e(l) C_{CH_4}$$

$$\ln \frac{C_{CH_4, out}}{C_{CH_4, in}} = -\frac{k_0}{P \cdot Q} X_{RF} S \int_{l=0}^{l=L} n_e(l) dl$$

これらの関数として定式化

$k_d$ : 比例定数 [Pa/(m<sup>2</sup>sW)], S: プラズマ断面積 [m<sup>2</sup>],  $X_{RF}$ : 印加電力 [W], P: 全圧 [Pa], Q: 体積流量 [m<sup>3</sup>/s],  $n_e$ : 電子密度 [1/m<sup>3</sup>],  $l$ : 流れ方向長さ [m]

$k_0$ は、印加電力により発生する電子の発生効率や電子とメタンが衝突した際の分解確率等が含まれる。

分解反応速度は、メタン濃度にも依存するようだ。

$k_0$ : 比例定数 [Pa/(m<sup>2</sup>sW)], S: プラズマ断面積 [m<sup>2</sup>],  $X_{RF}$ : 印加電力 [W], P: 全圧 [Pa], Q: 体積流量 [m<sup>3</sup>/s],  $n_e$ : 電子密度 [1/m<sup>3</sup>],  $l$ : 流れ方向長さ [m]

$k_0$ は、印加電力により発生する電子の発生効率や電子とメタンが衝突した際の分解確率等が含まれる。

分解反応速度は、メタン濃度にも依存するようだ。

### 分解速度のメタン濃度依存性

九州大学

プラズマ中の電子エネルギーは、ガスの組成によって変化する。

$$k_0 = 8.2 \times 10^{12} \pm 1.6 \times 10^{10} \exp(-75 \cdot R_{CH_4})$$

ガス	電離電圧[eV]
He	24.59
Ne	21.56
Ar	15.76
H <sub>2</sub>	15.43
N <sub>2</sub>	15.58
O <sub>2</sub>	12.07
CH <sub>4</sub>	14.25

出典: 市川幸美・佐々木敬明・堤井信力 / プラズマ半導体プロセス工学, 内田老鶴園

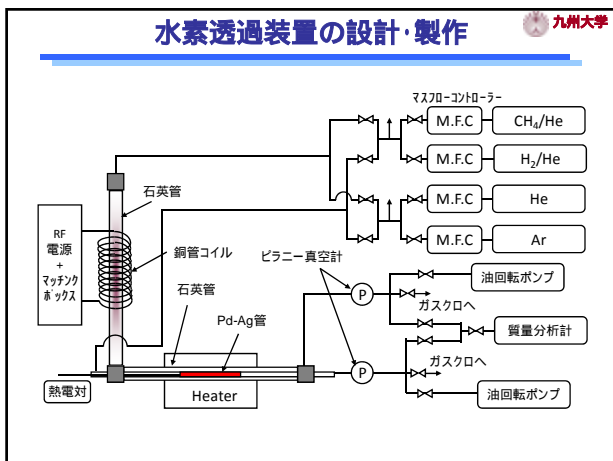
### メタン分解率の見積

九州大学

$$\ln \frac{C_{CH_4, out}}{C_{CH_4, in}} = -\frac{k_0(C_{CH_4, in})}{P \cdot Q} X_{RF} S \int_{l=0}^{l=L} n(l) dl$$

### 析出炭素について

九州大学

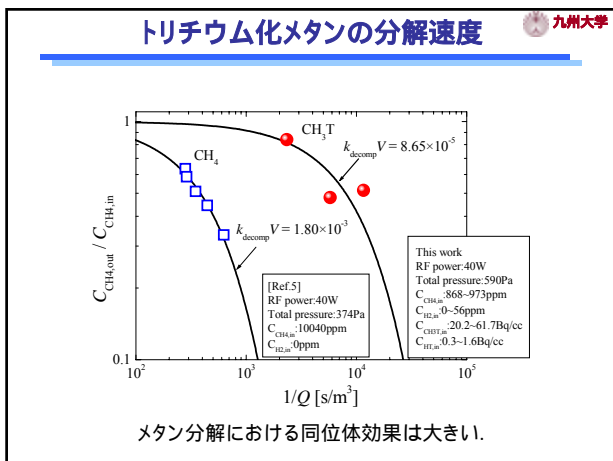
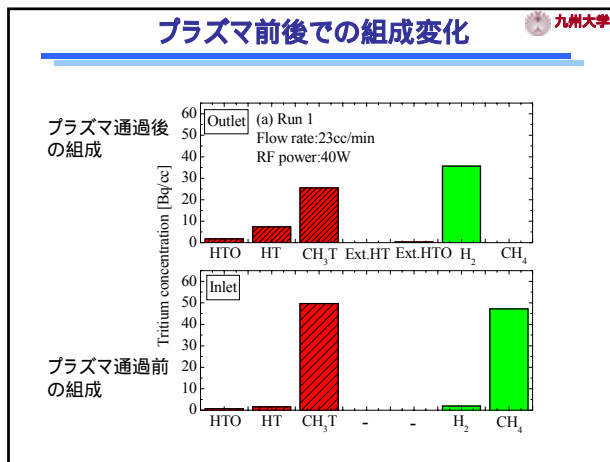
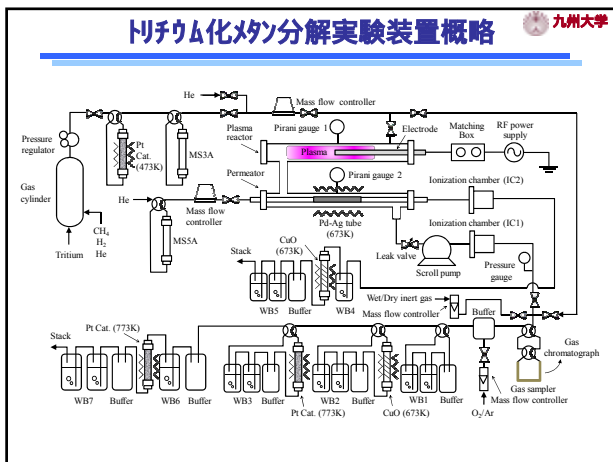
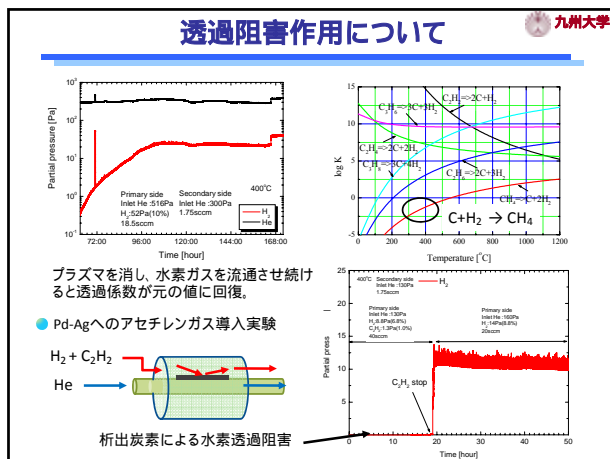
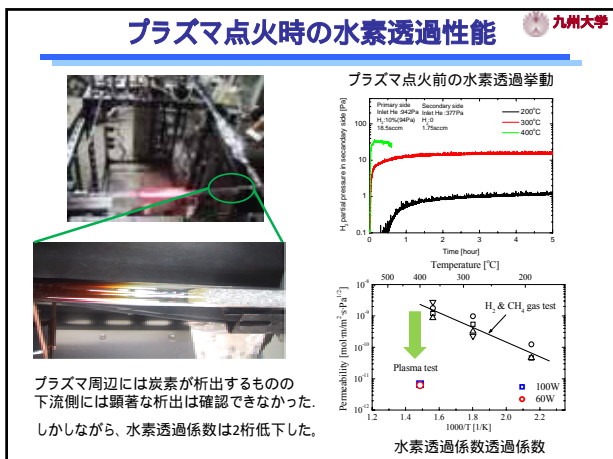


### プラズマ点火試験

九州大学

● 二重管型Pd-Ag水素透過装置

メタンがプラズマを通過することにより水素、エタン、エチレン、アセチレンが発生していることが分かる。



### まとめ

ヘリウムプラズマ中において、メタンは効率的に分解されるものの、副次的に生じるエチレン・アセチレン等が水素透過速度を低下させ得る。各種炭化水素を低濃度まで分解できるプラズマ条件で運転する必要がある。

また、メタン分解反応における同位体効果は大きく、メタンに比べてトリチウム化メタンの分解速度は遅い。

水素透過における阻害作用及びトリチウム化メタン分解速度の定量的把握を進める予定。