

氏名（本籍）	神谷 憲児（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第616号
学位授与日付	令和4年3月25日
専攻	工学専攻
学位論文題目	熱化学反応およびプラズマ反応を用いた高効率 CO <sub>2</sub> 有効利用技術に関する研究 (Highly efficient CO <sub>2</sub> utilization technologies by thermochemical reaction and plasma reaction)
学位論文審査委員	(主査) 教授 板谷 義紀 (副査) 教授 神原 信志 准教授 小林 信介

### 論文内容の要旨

現在、地球温暖化の問題から温室効果ガス排出量削減が強く望まれ、IEA では 2050 年に向けた温室効果ガス排出量の実質ゼロに関するシナリオを打ち出している。温室効果ガスの中でも CO<sub>2</sub> は排出量の大部分を占めており、我が国においても CO<sub>2</sub> 排出量削減が最重要課題として位置付けられている。これまでも様々な CO<sub>2</sub> 排出量削減に向けた技術開発が世界的にも推し進められ、省エネルギー技術や再生可能エネルギー技術に関する研究開発が盛んに推進・実用化されてきているが、近年ではさらに積極的に CO<sub>2</sub> を削減するため、CO<sub>2</sub> を回収し有効利用する Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU)に関する開発が特に注目を集めている。

このような状況の中、論文提出者は熱化学反応およびプラズマ反応を用いて CO<sub>2</sub> を原料とし化学品の基幹物質である CO へ変換する CCU 技術について取り組んでいる。熱化学的手法においては逆シフト反応を利用したケミカルルーピング(RWGS-Chemical Looping, 以下 RWGS-CL)について検討を行っており、RWGS-CL においては、社会実装を見据えこれまで効果であった酸素担体に対して安価な Ca や Mg, Zn, Cu を混合したフェライト化合物を酸素担体として用い、その反応挙動と耐久性の詳細について検討を行っている。一方、プラズマガス改質においては誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge, 以下 DBD)と触媒を組み合わせたプラズマ-触媒メタン改質反応(Dry Reforming of Methane with Plasma-Catalytic System, 以下 DRM-PCS)について検討を行っており、従来報告があった固定層型の DRM-PCS に対して触媒とプラズマガスを効率的に接触可能な噴流層のプラズマリアクターによるガス改質を新たに提案し、プラズマ条件や充填粒子がガス改質反応に与える影響について検討を行っている。以下に得られた主な成果を示す。

- 1) RWGS-CL では CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> など比較的安価なフェライト化合物を酸素担体として利用した場合においても、繰り返し CO<sub>2</sub> 改質反応が可能であり、特に MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた場合においては 500°Cの低温下でも CO 生成が可能であることを明らかにしている。一方 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を用いた場合、温度条件および CO<sub>2</sub> 濃度によっては CaCO<sub>3</sub> が副生するため反応速度が大きく妨げられるものの、CaCO<sub>3</sub> が副生しない条件に制御することにより連続的な CO 生成が可能であることを明らかにしている。さらに実プロセスを想定した流通式の反応試験も実施しており、35 サイクル以上 RWGS-CL を繰り返すことが可能であり、繰り返し反応による反応速度低下や反応量減少は見られず、実用に耐えうる利用が可能であることを明らかにしている。
- 2) DRM-PCS においては、噴流層型のプラズマリアクターを新たに開発し、プラズマによる触媒低温ガス改質が可能であることを明らかにしている。固定層と噴流層型のプラズマ-触媒リアクターを比較した場合、固定層においては反応層が 700 °C以上の高温になることから高い反応率が得られる一方で急激な炭素析出が見られ安定かつ長時間のガス改質は不可能であった。それに対して噴流層プラズマリアクターにおいては固定層に比べ反応率は低いものの、層内温度は 200°C程度に維持されていたことから長時間の安定したプラズマガス改質が可能であることを明らかにしている。

る。また、プラズマと触媒の接触状態によりガス改質挙動が大きく異なることを明らかにしており、触媒の流動性が向上した場合において高いガス転化率が得られることから、PCS においては最適な触媒流動化条件が必要不可欠であるとしている。これは、プラズマは触媒との接触により失活する一方で、触媒の流動化状態を制御することにより触媒表面でのプラズマ活性を逆に向上させることも可能であるためと結論付けている。

- 3) さらに、DRM-PCS においては、プラズマ電極位置が  $\text{CO}_2$  ガスの転化率に大きな影響を与えることも明らかにしており、プラズマ電極位置を変化させ層内のプラズマ領域を拡大することにより大幅なガス転化率の向上が得られることを明らかにしている。DRM-PCS においては、プラズマと触媒流動の最適化が必要不可欠であったが、触媒の代わりに導電性粒子を充填することでプラズマの安定化が図れ、ガス転化率の大幅向上が可能であることを明らかにしている。これは導電性粒子の流動化・層内分散により見かけ上の電極間距離が短くなったことが原因であり、それにより安定したプラズマの生成とプラズマ領域の拡大が可能であったためとしている。

### 論文審査結果の要旨

本博士論文では、逆シフト反応を利用したケミカルルーピングによる  $\text{CO}_2$  ガス改質(RWGS-CL)およびプラズマと触媒を組み合わせた噴流層型のプラズマ-触媒  $\text{CO}_2$  改質(DRM-PCS)に関する研究開発について纏めており、RWGS-CL においては、安価に製造可能な  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の反応性と耐久性を定量的に明らかにし、開発した酸素担体を実用的に用いることが可能であるとしている。一方、DRM-PCS においては、触媒とプラズマを良好に接触させることで安定的なプラズマ  $\text{CO}_2$  改質が可能であることが可能であることを明らかにするとともに、導電性粒子の充填によりプラズマによる反応ガスの変換効率を向上させることが可能であることを新たに見出している。

上記のように、本論文は有用な知見を数多く見出しており、新規性、有用性の点で優れていると評価できることから、学位審査委員会は審査の結果この論文を学位論文に値するものと判定した。

### 最終試験結果の要旨

学位審査会は、提出論文の基礎となる発表論文（査読付論文 2 編）の内容を確認し、令和 4 年 2 月 14 日開催された学位論文公聴会における論文提出者との質疑応答と口頭試問などに基づいて審査を行い、神谷憲児氏は博士の学位に相応しい資質を有していることが認められたため、最終試験の結果を合格と判定した。

- 
- 1) 神谷憲児, 小林信介, 板谷義紀, 中川二彦,  $\text{CO}_2$ -CO 変換におけるカルシウムフェライト反応挙動及び反応耐久性評価, 化学工学論文集, **47** (5), 169-176 (2021)
  - 2) 神谷憲児, 小林信介, 張百強, 板谷義紀, 触媒充填流動層型 DBD プラズマリアクターによるメタンのドライリフォーミング, 化学工学論文集, **48** (2) (2022)