

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Nonthermal Plasma-assisted CO2 Conversion Enabling Auto-methanation
著者(和文)	ZHANChunyuan
Author(English)	Chunyuan Zhan
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12533号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,平田 敦,齊藤 卓志,赤坂 大樹,山本 貴富喜
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12533号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	ZHAN CHUNYUAN	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	野崎 智洋		教授	赤坂 大樹	准教授
	審査員	平田 敦		教授		
		齊藤 卓志		教授		
山本 貴富喜			准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Nonthermal Plasma-assisted CO<sub>2</sub> Conversion Enabling Auto-methanation (オートメタネーションを可能にするプラズマ支援 CO<sub>2</sub> 転換)」と題し全 4 章により構成される。

第 1 章「Introduction (緒論)」では、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 有効利用技術のうち、技術開発及び実装研究が進んでいる CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> に転換する反応 (メタネーション反応) の特徴を述べ、メタネーション反応にかかわる技術開発が大規模集中型のシステムを対象に実施されていることが当該技術の普及を妨げる一因であることを指摘している。すなわち、スケールメリットにより低コスト化を指向するのではなく、小型分散かつ低コスト化に資する簡便な反応システムで高い CH<sub>4</sub> 収率を実現するプラズマ技術が有用であることを説明している。そのうえで本研究の目的が、プラズマによる加熱効果とラジカル供給効果を分離して評価するためのメタネーション反応の制御技術を確立するとともに反応機構解明を行い、その知見に基づき外部加熱を用いることなくプラズマによって常温からメタネーション反応を生起し、さらにメタネーション反応を持続するオートメタネーション技術を確立することであると述べている。

第 2 章「CO<sub>2</sub> methanation with DBD treatment over multi-metallic Ru-based catalysts (ルテニウム (Ru) 系多金属触媒と DBD の組み合わせによる CO<sub>2</sub> メタネーション)」では、触媒の重量当たり 1 % の Ru を触媒反応の促進剤として添加した Ru 系多金属触媒を用い、誘電体バリア放電 (DBD : Dielectric Barrier Discharge) を重畳させることで CH<sub>4</sub> 収率が增大することを実証するとともに反応機構を解明している。メタネーション反応は発熱反応であるため、DBD によって反応を促進するほど触媒充填層の温度が急速に上昇し熱反応が支配的に生じる問題を明らかにし、これを解決する方法として DBD を 1~5 分間隔で ON-OFF 制御する反応制御手法を確立している。その結果、Ru-La-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合にはラジカル供給によって 400°C 以下の低温で高い CH<sub>4</sub> 生成効果を発現できることを示している。さらに、DBD が作用した状態で赤外吸収分光分析を行い、ランタン (La) が振動励起された CO<sub>2</sub> を炭酸塩として触媒表面に固定化することで反応を促進させることを明らかにしている。なお、Ru と Ni は炭酸塩に水素を与える役割を果たすが、Ni-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では顕著な反応促進効果が得られなかったことから、Ru と Ni の協奏効果は熱反応およびプラズマ反応の双方において発現しないことを論じている。

第 3 章「Auto-methanation with DBD treatment (DBD によるオートメタネーション)」では、外部加熱を用いずとも、DBD による熱とラジカルの併給効果を利用して常温から触媒層を加熱してメタネーション反応を生起するオートメタネーションを実現することに成功している。さらに、メタネーション反応による発熱で反応が自立しない場合でも、プラズマを作用させることで熱平衡に近い収率で CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> に転換できることを明らかにしている。一方、総ガス流量が増大することで CH<sub>4</sub> 収率が 60% まで低下する条件でも、プラズマによるオートメタネーションを実現する条件を明らかにし、その結果に基づき複数の小型反応器の集積によって大流量の CO<sub>2</sub> を高収率で CH<sub>4</sub> に転換する低コスト化の指針を論じている。

第 4 章「Conclusion (結論)」では、本論文の結論を総括するとともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は二酸化炭素をメタンに転換するメタネーション反応において、プラズマによる低温 (400°C 以下) での反応促進機構を明らかにするとともに、小型分散システムに対応した、外部加熱を用いない簡便な反応システムで常温からメタネーション反応を生起するオートメタネーション技術を構築したものであり、工業上・工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) 論文として十分な価値を有すると認められる。