

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	プラズマ触媒によるメタン転換反応促進と機構解明
Title(English)	Reaction enhancement mechanism in plasma-catalyzed methane conversion
著者(和文)	亀島晟吾
Author(English)	Seigo Kameshima
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11175号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野崎 智洋,奥野 喜裕,末包 哲也,肖 鋒,志村 祐康
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11175号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 機械 系
Department of Graduate major in エネルギー コース
学生氏名： 亀島晟吾
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 野崎智洋 教授
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「プラズマ触媒によるメタン転換反応促進と機構解明」と題し、誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge; DBD)・Ni/Al₂O₃ 触媒相互作用によるメタン転換の反応促進機構解明を目的とし、全 5 章から成る。

第 1 章「緒論」では、本論文で対象としたメタン転換反応であるメタンのドライ改質 (CH₄+CO₂→2H₂+2CO) に関して説明し、DBD を改質反応に援用する意義と研究目的を述べる。ドライ改質は代表的な温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素を水素と一酸化炭素の合成ガスに転換する反応であり、合成ガスは C1 化学と呼ばれるプロセスにより多様な液体燃料に転換できる。メタンと二酸化炭素は再生可能エネルギー (バイオガス) でもあり、そのためドライ改質は温室効果ガス排出量削減と再生可能エネルギーの高付加価値化を同時に実現するとして期待されている。しかし、改質反応は 800 °C 以上の高温反応場を必要とするため、天然ガス改質のような大規模なメタン源を対象とした改質では原料メタンの約 3 割を燃焼させている。バイオガスは規模が小さく、また、メタン濃度も低いことから燃焼に適さず、燃焼を必要としない低温で改質を行う必要がある。本研究では熱エネルギーの一部を DBD により電気エネルギーを供給することで代替する。DBD の形成に再生可能電力を用いることで、電力を液体燃料のような高エネルギー密度の化学エネルギーに変換でき、貯蔵・輸送性を向上できる。そこで本研究では DBD が低温 (400-600 °C) で誘起する反応促進機構の解明を目的とした。

第 2 章「プラズマ触媒反応によるバイオガス改質の基礎特性」では、ドライ改質の基本特性を解析し、促進される反応過程の調査を目的とした。そのために CH₄/CO₂ 比を 0.5-2 の間で変化させ、触媒温度 550 °C において反応診断を行った。ドライ改質はメタンの脱水素反応による固体炭素析出を伴い、過剰な炭素析出は触媒を劣化させる。そこで、メタンの供給をパルス状に ON/OFF を繰り返し適宜脱炭素することで反応診断を実施した。その結果、DBD により炭素析出が抑制され、水素・一酸化炭素の選択率が約 10 % 向上することが分かった。二酸化炭素転換率も向上していたことから、二酸化炭素や副反応により生成する水蒸気が DBD により励起されることで析出炭素の酸化・除去を促進したと考えられる。

第 3 章「多孔体触媒と DBD の相互作用」では、第 2 章で明らかになった DBD による固体炭素析出の低減に焦点を置き、そのメカニズムの解明を目的とした。そのために、DBD が誘起する反応と熱反応を分離し、プラズマ触媒相互作用を抽出した。触媒温度が 460-630 °C において、炭素が析出する条件で改質を行い、粒径 3 mm の触媒ペレット断面の析出炭素分布を電子プローブマイクロアナライザにより可視化した。熱反応では固体炭素は触媒ペレット中心部ほど多量に析出したが、炭素質に関しては触媒ペレットの最外殻と中心部で違いは確認されなかった。DBD を用いると、触媒中心の炭素析出が 50 % 以上低減した。また、ペレット中心部では熱反応と同質の炭素が析出した一方、触媒ペレット最外殻ではアモルファス状の炭素が析出し、最外殻において DBD による影響が確認された。これは、ペレット中心部ではプラズマ触媒相互作用がないにもかかわらず炭素析出が抑制されたことを示している。ペレット最外殻において反応が促進された結果、細孔内部へ拡散するよりも速く反応が完結し、ペレット中心部が反応に関与しなかったためと考えられる。

第 4 章「触媒による活性種の固定化と反応促進」では、第 3 章で示唆された触媒ペレット最外殻における反応促進モデルの検証を目的とした。そこで、二酸化炭素により触媒を酸化し、触媒ペレット最外殻の酸化挙動を調べた。二酸化炭素で触媒を酸化し、顕微 Raman 分光分析により触媒ペレット断面における Ni 酸化物の分布を調べた。熱反応では、触媒ペレットの最外殻および中心部のいずれも Ni 酸化物は確認されなかった。DBD により触媒を酸化すると、ペレット最外殻 20 μm 以内において酸化が促進され、ペレット中心部は酸化が確認されなかった。これは、第 3 章で確認された析出炭素質の変化の挙動と一致する。触媒細孔のサイズは 1 μm 以下であり、本研究におけるパッションミニマムが 200 μm、デバイ長が 1-100 μm であることを考えると、細孔内における DBD の形成や細孔外で形成された DBD が細孔内部へ侵入することは困難であり、そのため最外殻のみ DBD の影響が表れた。熱反応では、二酸化炭素が触媒へ吸着し、酸化するため、触媒の酸化は吸着-脱離の熱平衡に支配される。DBD を利用すると、励起された二酸化炭素によりペレット最外殻に Ni 酸化物が形成され、吸着-脱離の熱平衡を超えて触媒に酸素原子が供給される。ドライ改質中は、その酸素原子がメタンを細孔内部に拡散する前に酸化し、ペレット最外殻で反応を完結させる。DBD は弱電離プラズマであり活性種濃度は低い。しかしながら、活性種が触媒に固定化され長寿命化することで、基底状態の分子の反応も促進されたと考えられる。そのため、弱電離プラズマであってもプラズマ触媒相互作用が顕在化し、第 2 章では選択率が約 10 % 向上し、また第 3 章では炭素析出が 50 % 以上抑制された。

第 5 章「結論」では、DBD が誘起するプラズマ触媒相互作用メカニズムをまとめた。DBD が触媒表面直上で形成されることで、生成された活性種が触媒へと効果的に供給される。ラジカル種に比べて多量に生成される振動励起種は単体では反応性に乏しいものの、触媒により固定化されることで、触媒の活性を著しく向上させる。これにより、基底状態の分子の反応をも促進し、顕著な反応促進効果を発現する。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	機械 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	亀島晟吾		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	野崎智洋 教授	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis, entitled “Reaction enhancement mechanism in plasma-catalyzed methane conversion”, is investigating the reaction enhancement mechanism induced by dielectric barrier discharge (DBD) and Ni/Al₂O₃ catalyst and consists of 5 chapters.

In the chapter 1 “Introduction”, the dry methane reforming ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) targeted reaction in this thesis is introduced. Then the meaning of hybridizing DBD to the catalytic reaction and purpose of this research are mentioned.

In the chapter 2 “Basic characteristics of biogas reforming in plasma-catalyzed reaction”, the basic characteristics of plasma-catalyzed DMR was investigated to reveal the reaction processes enhanced by DBD. Hydrogen and carbon monoxide selectivity were increased by 10 % and the deposition of solid coke, undesired byproduct, was suppressed. This indicates solid coke removal was enhanced by DBD excited CO₂ and H₂O.

In the chapter 3 “Interaction between DBD and porous catalyst”, the mechanism of suppression in solid coke deposition was investigated in detail. Thermal reaction utilized catalyst pellets entirely and coke was deposited at the center of the pellets. In the plasma-catalyzed DMR, coke deposition at the center of the pellets was decreased by 50 %. For the coke morphology of plasma-catalyzed DMR, coke on the pellet center was mostly identical with coke deposited by thermal reaction. On the other hand, the external surface of plasma-catalyzed DMR had amorphous coke compared with thermal reaction. This indicated that reactions on the external surface of pellets (3 mm dia.) were greatly enhanced and completed before diffusing into the pore, then pellet center wasn't involved in the reaction.

In the chapter 4 “Reaction enhancement and activated species fixation by catalyst”, reaction enhancement on the external surface of pellets was verified by investigating the catalyst oxidation by CO₂. In the plasma oxidation, only external surface of pellet was strongly oxidized. In the thermal oxidation, neither external surface nor center of the pellets was oxidized. Catalyst pore size (below 1 μm) is smaller than the Paschen minimum (200 μm) and Debye length (1–100 μm), therefore only the external surface was oxidized by plasma oxidation. Plasma-catalyzed reaction up-takes oxygen atoms on the catalysts beyond the Langmuir isotherm by forming NiO. During plasma-catalyzed DMR, not only excited CH₄ but also ground state one was oxidized rapidly at the oxidative external surface. Therefore, apparent reaction enhancement was obtained by DBD, even though weakly ionized plasma.

In the chapter 5 “Conclusions”, DBD-induced plasma-catalyst interaction was summarized. DBD was formed over the external surface of pellets and supplied excited species to catalyst. Vibrationally excited species, which were produced more than radicals, have relatively small reactivity, however, fixation of such species on the catalyst markedly improved catalyst activity. Therefore, reactions of ground state molecules were promoted. Although DBD is weakly ionized plasma, fixation of DBD-derived excited species enables remarkable reaction enhancement.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).