

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18918

研究課題名（和文）プラズマ触媒ガス改質におけるプラズマジェットの触媒流動・触媒活性・改質効果の検証

研究課題名（英文）Verification of catalyst flow, catalyst activity and reforming performance by plasma jet in a plasma-catalytic gas reforming

研究代表者

小林 信介（Kobayashi, Nobusuke）

岐阜大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30345920

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）：新たなプラズマ-触媒ガス反応装置として粒子とプラズマが効率的に接触可能な噴流層型のプラズマ反応装置について検討を行なった。粒子の充填量によりガス反応挙動が大きく異なり、粒子の流動化が良好な状態において反応率が向上する可能性があることがわかった。また、粒子充填と流動化により、安定したマイクロプラズマが形成されている可能性が示唆され、このマイクロプラズマの生成がガス転化率の向上に大きく寄与しているものと推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化の観点から、CO<sub>2</sub>を原料として有効に活用する技術開発が進められている。その一つに、CO<sub>2</sub>を原料とし、化学燃原料を合成するプロセスがあり、近年この合成にプラズマを利用した研究開発が活発に行われている。理論上、熱化学的合成手法に比べて高効率で合成可能であるが、現時点での反応率は低く、また工業用の装置も開発されていない。そのため、本研究で新たなプラズマガス合成装置として、噴流層型プラズマ装置を提案した。その結果、従来の固定層プラズマ装置に比べて新しく開発した噴流層のプラズマ装置は高効率でガス反応が促進可能であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：A new plasma-catalytic gas reaction system with a spouted bed type plasma reactor was investigated, in which catalytic particles and plasma can efficiently contact with each other. It was found that the gas reaction behavior differs significantly depending on the particle packing volume, and that the reaction rate may be improved when the particles are well fluidized. It was also suggested that a stable micro-plasma may be formed by the particle filling and well-fluidization. We are assuming that the generation of this micro-plasma may contribute significantly to the improvement of the gas conversion rate.

研究分野：化学工学

キーワード：DBDプラズマ 噴流層 CO<sub>2</sub>分解 ガス合成

### 1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化の問題から CO<sub>2</sub>削減に向けた様々な開発が進められ、中でも CO<sub>2</sub>利用は排出される CO<sub>2</sub>を回収しながら、その CO<sub>2</sub>を合成ガスやアルコール等の化学出発原料として利用できる点で大きな利点を有している。CO<sub>2</sub>を原料とするガス改質プロセスの一つに DBD と触媒を融合したプラズマ触媒複合システム(Plasma Catalytic System, PCS)があり、PCS は熱化学反応に比べて高転化率であることや反応速度が速いことに加えて、低温・大気圧下で反応が進行することから将来性の高い CO<sub>2</sub>改質技術として注目されている。

PCS に関する研究は 2000 年代半ばから始まった比較的新しい技術であるが、CO<sub>2</sub>問題から現在は破竹の勢いで研究が進められている。ただし、PCS はプラズマ、すなわち電気エネルギーを使用するため、現在の研究の中心は高転化率・高選択率のための触媒開発にある。その一方で、PCS はプラズマと触媒の相互作用が鍵であり、プラズマ領域外における触媒の存在は逆に転化率を低下させる原因となる。そのため、PCS 研究は触媒開発だけではなく、触媒能力を最大限引出すための装置開発も必要不可欠である。

現在の PCS 装置として固定層が検討されている。しかし、電極や粒子層にホットスポットが生じ安定運転が困難なため、工業化には不向きである。他方、申請者は噴流層型のプラズマリアクターを用いた粒子の表面改質(親水化)に関する研究に従事し、噴流層プラズマリアクターでは処理粒子をプラズマガスで流動化させ、粒子間に生じた微小な空間をプラズマが高速で通過することにより粒子表面の改質が完了することを明らかにしている。そこで、本研究では触媒粒子とプラズマガスの良好な接触を促すため、プラズマガスで粒子を流動化させると同時にプラズマガスを触媒に接触させる新発想を PCS に取り入れ、発想を具現化する装置として噴流層プラズマリアクターについて新に検討を行なった。

### 2. 研究の目的

上記の様に、PCS の効率化においてはプラズマと触媒粒子の相互作用が鍵となることから、本研究では反応制御、特に温度制御に大きな課題を抱える固定層型 PCS に対して、粒子を流動・循環させることで常にフレッシュなプラズマと粒子を効率的に接触させることが可能な噴流層型 PCS を製作し、粒子の充填とその流動化がガス改質反応に与える影響を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

プラズマガス改質における噴流層プラズマリアクターの有用性を評価するため、噴流層型のプラズマ触媒ガス反応装置を製作し、CO<sub>2</sub>のガス分解実験を実施した。図 1 に本実験で用いたプラズマ触媒ガス反応装置の概略図を示す。プラズマリアクターは、反応ガス供給部、直径 26 mm の石英製のリアクター、円筒ろ紙を用いた粒子回収部、および分解ガス回収部から構成されている。内部の電極には層内に 4 mm の銅棒、反応管外部には幅 150 mm のステンレス製メッシュ電極を用い、両電極に高圧パルス電源(Haiden, PHF-2K)を接続した。本実験では反応ガスとして CO<sub>2</sub> と Ar ガスの混合ガスを使用した。ガス流量は、7 L/min で CO<sub>2</sub>濃度は 10%とした。また、印加電圧は 12 kV、周波数 20 MHz で一定とした。分解ガスは、ガスパックで捕集し、実験用ガスクロ(Shimazu, GC-4A)で測定を行なった。充填粒子については、アルミナ、ゼオライト、銅、炭素の 4 種を用いた。その結果、炭素粒子が最も転化率が高かったことから、触媒ではないが、ここでは 150-212 μm の炭素粒子を用いた。今回は、プラズマガス触媒反応における噴流層の有用性を定量的に評価することが目的であることから、粒子充填量を 0-140 g に変化させ、充填量がガス改質(CO<sub>2</sub>のプラズマ分解)に与える影響について評価を実施した。140 g 充填した場合が固定層となる。

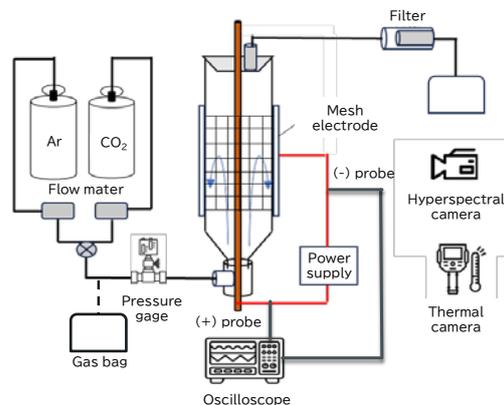


図 1 噴流層型プラズマ触媒ガス改質装置概略図

### 4. 研究成果

図 2 に異なる充填量におけるリアクター内の様子を示す。ここで、0 g は無充填、30 g は後述する CO<sub>2</sub>転化率が最も高く、110 g は最も低かった場合である。粒子の充填量により層内のプラズマ状態は全く異なっていた。最も安定な状態でプラズマ発光が確認されたのは無充填の場合であり、電極間に均一なグロー放電が確認された。一方、粒子を充填した場合、内部電極とメッシュ電極間で常時変化する比較的長いストリーマーが発生して

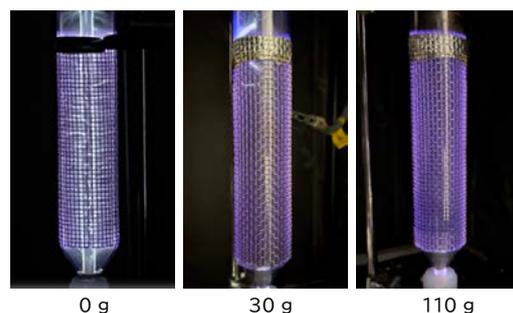


図 2 充填粒子量によるリアクターの様子

いた。さらに、充填量を増やすとまた比較的安定なグロー放電へと変化する。ただし、粒子間において短いストリーマーが形成されているのが確認できた。

図 3 に異なる粒子充填量における  $\text{CO}_2$  転化率と  $\text{CO}$  濃度を示す。 $\text{CO}_2$  転化率は入口と出口の  $\text{CO}_2$  濃度の差から算出している。図の横軸は反応装置当りに粒子が占める割合、空間粒子密度 ( $D_{sp}$ ) を示している。 $\text{CO}_2$  が分解され、 $\text{CO}$  になるため、当然ではあるが、 $\text{CO}_2$  転化率と  $\text{CO}$  濃度の挙動は完全に一致している。 $D_{sp}$  が 0.1 にも満たないわずかな粒子量であっても、粒子の充填により  $\text{CO}_2$  の転化率が約 2 倍に増大した。さらに粒子充填量を増やすと、転化率が増大する傾向が見られ、 $D_{sp}=0.14$  に達するまで  $\text{CO}_2$  添加率の増大が見られた。しかし、充填粒子量を増やし続けると、逆に転化率の減少が見られた。 $D_{sp}=0.3$  の場合には粒子を充填していない場合よりも転化率が小さくなり、 $D_{sp}=0.56$  の場合において最も小さくなった。これは粒子充填によりプラズマの失活が起っているためと推測される。固定層 ( $D_{sp}=0.72$ ) における  $\text{CO}_2$  転化率は無充填の場合よりも若干大きくなっており、粒子の充填による効果は確認された。しかし、 $D_{sp}=0.14$  の場合に比べると半分以下であった。プラズマ-粒子反応において、粒子充填の効果は明らかになったが、 $\text{CO}_2$  分解において粒子充填量には最適値があることがわかった。

この条件における層内の温度と層内圧力損失を図 4 に示す。粒子充填量が少ない場合においては層内温度に大きな変化が見られなかったものの、 $\text{CO}_2$  転化率が最も高い  $D_{sp}=0.14$  で最も層内温度が低くなり、粒子充填量が多い場合でも層内温度に変化は見られなかった。一方、層内の圧力損失は、 $D_{sp}=0.085$  において一度低下した後、 $D_{sp}=0.14$  において急激な圧力の上昇が見られた。圧力上昇から、 $D_{sp}=0.14$  において粒子の層内流動が開始したことが伺える。粒子が層内で流動し、温度の低下が見られた場合、 $\text{CO}_2$  転化率の増大が見られたことになる。

この時に得られたプラズマスペクトルを図 5 に示す。粒子充填量が少ない場合においては Ar に由来する強いピーク (700-800 nm 付近) が観測された。一方で、転化率が最も高かった  $D_{sp}=0.14$  では、Ar 由来のピーク強度は小さくなっていった。これは粒子による Ar プラズマの失活が考えられ、 $\text{CO}_2$  分解が増大した結果と相異なる。ただ、CO に由来する発光スペクトルが観測されており、CO の濃度が増大した結果と一致している。

プラズマ強度が小さいにも関わらず、 $\text{CO}_2$  転化率が増大したことから、オシロスコープによりプラズマの生成挙動について観測を行なった。その結果を図 6 に示す。粒子が充填されていない場合、①の電流値は  $D_{sp}=0.14$  の場合に比べて圧倒的に高く、高強度プラズマが生成していることが伺える。これは高強度の Ar プラズマが観測されたことと一致する。ただ、②、③の電流値を比較すると、粒子充填した場合の方が大きく、短い期間に比較的強度の高いプラズマが生成している。すなわち、粒子充填により層内にはマイクロプラズマが発生している可能性が高い。粒子充填および粒子流動化が層内でのプラズマ生成挙動、すなわちマイクロプラズマの生成に影響し、この違いが、 $\text{CO}_2$  の転化率に影響を与えていると推測される。

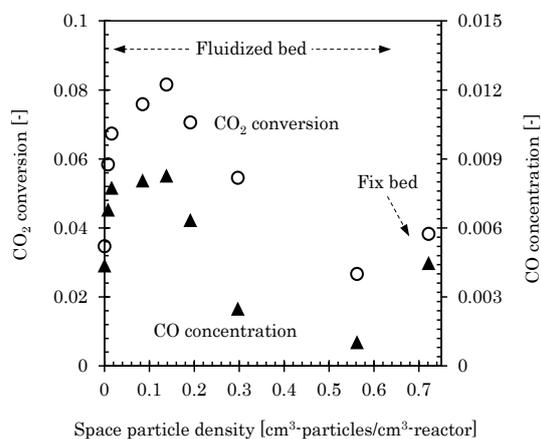


図 3 プラズマによる  $\text{CO}_2$  分解結果

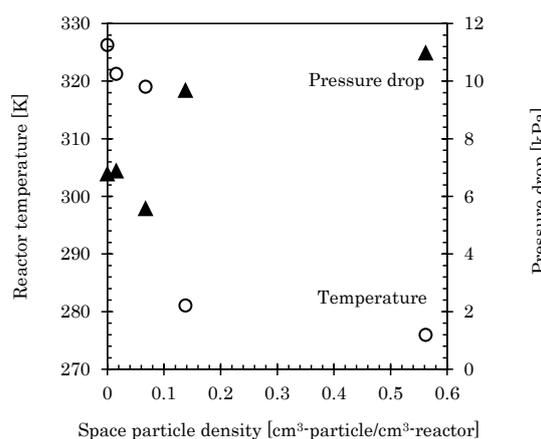


図 4 リアクター内の平均温度およびリアクター圧力損失

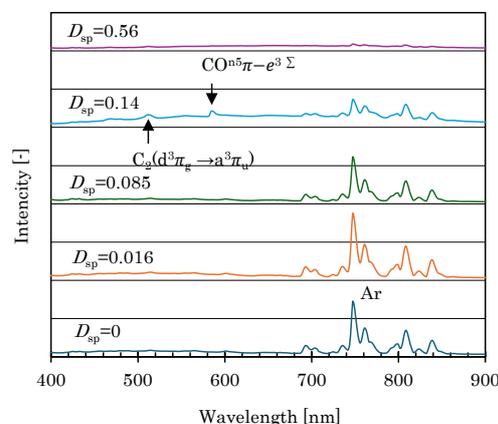


図 5 プラズマスペクトル分布

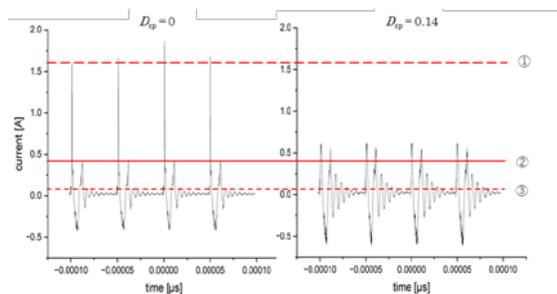


図 6 プラズマ発生時の電流値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小林信介, 張百強, 神谷憲児	4. 巻 64
2. 論文標題 噴流層型DBDプラズマ反応装置を用いたガス改質	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本燃焼学会誌	6. 最初と最後の頁 374-383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 坂元純輝、小林信介、板谷義 紀、須網暁
2. 発表標題 噴流層型DBDプラズマリアクターを用いたCO2による炭素リサイクル技術の開発
3. 学会等名 第31回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kobayashi Nobusuke
2. 発表標題 The possible Application of Spouted bed Plasma Reactor
3. 学会等名 2022 international conference on sustainable energy development (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林信介
2. 発表標題 噴流層型プラズマリアクターによる粒子改質・ガス改質
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神谷憲児, 井上琴音, 高田俊平, 銭衛華, 小林 信介, 板谷義紀
2. 発表標題 プラズマ反応場におけるゼオライト触媒が CO2 改質反応に与える影響の調査
3. 学会等名 第 33 回環境工学総合シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kobayashi Nobusuke
2. 発表標題 DBD Plasma Applications of Powders-Surface modification to Gas conversion~
3. 学会等名 3 University Workshop at Nanjing Normal University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林信介
2. 発表標題 噴流層プラズマリアクターを用いた粒子改質・ガス改質
3. 学会等名 プラズマが拓くものづくり研究会 プラズマ技術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林信介
2. 発表標題 噴流層型プラズマリアクタを用いた微粒子改質・ガス改質
3. 学会等名 日本粉体工業技術協会環境エネルギー・流動化分科会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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		
中国	Zhengzhou University of Light Industry		