

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K20071

研究課題名（和文）プラズマ還元技術によるGTCC火力発電所のCO₂ゼロエミッション化の基礎研究研究課題名（英文）Basic study on CO₂ zero-emission GTCC Thermal Power Plant Using Plasma Reduction Technology

研究代表者

大久保 雅章（Okubo, Masaaki）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40223763

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000 円

研究成果の概要（和文）：非熱プラズマを用いた二酸化炭素（CO₂）の燃料化技術は、地球温暖化対策の有力な方法であり、世界中で研究成果が報告されているが、必要とするプラズマ電力が大きく、実用化のためには革新的なエネルギー効率向上（一桁向上）を要する。本システムの吸着・プラズマ脱着・濃縮・還元のアプローチによりこれをクリアすることを目標とした。当該システムにより、脱着時のガスに希ガスを混合してシステムの性能向上を図る実験を完了した。またCO₂をプラズマにより原子状Cに還元できることの検証を行った。還元で形成される微粒子、副生成物の計測を行い、反応機構の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果に基づきプラズマによるガスタービン複合サイクル（GTCC）発電所のCO₂ゼロエミッションシステムの完成形について検討した。システムは1700 クラスGTCC火力発電所、水素供給源、2個の触媒併用プラズマリアクタ、脱硝SCR（選択触媒還元法）触媒、人工光合成光触媒、CO₂吸収濃縮装置を備える。発電所で発電したエネルギーの一部でプラズマリアクタを駆動し、排ガス中のCO₂を燃料化してガスタービン燃料とする。一方、水素供給装置と大気中の窒素から、プラズマによりアンモニアを形成し上流に吹き込み、燃焼排ガス中の窒素酸化物（NO_x）を浄化する。以上のシステムの成立可能性を検討することができた。

研究成果の概要（英文）：Carbon dioxide (CO₂) fuel conversion technology using nonthermal plasma is an effective method for global warming countermeasures, and research results have been reported all over the world. To realize this, innovative energy efficiency improvement (one-order improvement) is required. The goal is to clear this improvement with the idea of adsorption/plasma desorption/concentration/reduction with the system. We completed an experiment to improve the system performance by mixing a rare gas with the desorbed gas. We also verified that CO₂ can be reduced to atomic C by plasma. The reaction mechanism was elucidated by measuring the fine particles and byproducts formed by the reduction.

研究分野：プラズマ産業応用

キーワード：プラズマ 二酸化炭素 火力発電所 燃料化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球の温室効果の原因物質は主に二酸化炭素(CO₂)であり、化石燃料火力発電所に対する自己整合性のある排出 CO₂ 処理技術は、昨今の日本の電力供給需給を考えれば緊急の問題と云ってよい。通常、火力発電所ボイラや内燃機関の燃焼排ガス中の CO₂ 濃度は数%~10%程度であり、これを膜分離、アルカノールアミン吸収液などの吸着剤に化学吸着させ 100%に近い濃度まで分離濃縮し、地中あるいは海洋に隔離する CCS(carbon capture and storage)の研究が進められているが、コスト高や処分地選定の課題を回避できない。また、金属触媒を利用して CO₂ を CO や C に還元して燃料や有機合成に利用する研究もなされているが、高温・高圧の極限状態が必要であり、大量処理は過大なコストがかかり不採算となる。

一方、CO₂ 処理技術の一つとして、高速電子と大気圧放電を特徴とする非熱プラズマ(低温プラズマとも呼ぶ)を CO₂ に印加すると大気圧常温下で比較的容易に CO に還元できる手法が知られている。近年、米国ミシガン大学の研究においては、最新の LNG ガスタービン複合サイクル発電(GTCC)を対象にすると、CO₂ を発電電力の一部で全て CO に変換することが可能な自己整合のあるプラズマ CO₂ 処理システムが理論的に成立可能であると報告されている。しかし、彼らの実験結果においては CO₂ の CO へのプラズマ処理エネルギー効率が、最高 $\eta = 3\%$ と低く、実用成果には至っていない。

以上の背景および経緯より、プラズマ還元技術による GTCC 火力発電所の CO₂ ゼロエミッション化は成立可能であると考え、有力な地球温暖化対策技術として、この研究の構想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ還元技術による GTCC(ガスタービン複合サイクル)火力発電所の CO₂ ゼロエミッション化に向けた基礎研究を行う。具体的には大気圧常温下で実現可能な CO₂ 非熱プラズマ還元技術をプラズマ濃縮技術により高効率化する研究を行う。本研究のアイデアは、プラズマの処理効率を上げるために、CO₂ を一旦吸着剤に吸着させ、プラズマを発生させることで、CO₂ を高濃度脱着させ、見かけ CO への転化率を上げる点にある。

図 1 に実験に使用する CO₂ 分解システムの概略を示す。本システムにはゼオライト吸着剤ユニット A、B、C 及びプラズマリアクタが並列に接続されており、弁により流路を切り替えることで、それぞれの吸着剤ユニットとプラズマリアクタが循環流路になる構造である。まず、吸着剤ユニット A で一定時間 CO₂ ガスを吸着し、その間、吸着剤ユニット B、C ではプラズマリアクタで活性化されたプラズマ循環流により吸着 CO₂ を CO に分解し、吸着性能を再生させる。以上の切り替え操作を繰り返すことで連続的 CO₂ 処理が可能となる。GTCC の総合効率を 55% と仮定した場合、処理エネルギー効率 $\eta = 57\%$ 以上を達成できれば、CO₂ 排出ゼロ発電所が可能となることが証明されている。我々の予備実験では、 $\eta = 11\%$ を達成している。プラズマ処理の最適化、光触媒併用(プラズマ人工光合成)を図り、前人未達のエネルギー効率 $\eta = 57\%$ 到達の可能性を検討する。

3. 研究の方法

本システムは、一旦 CO₂ を吸着させ、プラズマ脱着させながら低流量でプラズマ処理すれば、低濃度 CO₂ をプラズマリアクタで直接処理する場合よりも、遙かに高い処理効率およびエネルギー効率が得られるという化学の基礎原理に基づいている。言うまでも無く CO₂ は極めて安定なガスであり、大気圧非熱プラズマで分解還元できることを知る環境研究者は少数であり、この方式は申請者独自の新規な発想に基づいているが、CO₂ のみならず他の低濃度環境負荷物質に対して革新的な高効率処理を実現できる可能性があり、チャレンジ性に富む意義深い挑戦的研究である。

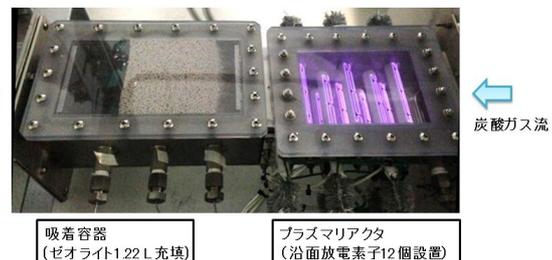
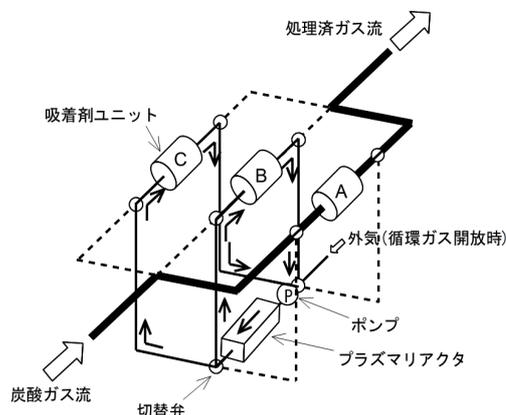


図 1 非熱プラズマ脱着 CO₂ 分解システム 図 2 吸着容器およびプラズマリアクタの写真

図 2 に予備実験で使用しているゼオライト吸着剤が充填されている吸着容器と、プラズマリアクタの写真を示す。プラズマを OFF の状態で、吸着剤に CO₂ を吸着させ、プラズマを ON にして、発生するラジカルや熱流を利用して、CO₂ を 100% 近くまで高濃度化し、CO へ高効率に変換する。沿面放電素子の効率の向上や損失熱利用が技術的ポイントとなるが、整合手法等の解決手段を有する。

非熱プラズマを用いた CO₂ の燃料化技術は、地球温暖化対策の有力な方法であり、RITE (公益財団法人地球環境産業技術研究機構) 作成のロードマップ (文献[1]) にも報告されているが、必要とするプラズマ電力が大きく、実用化のためには革新的なエネルギー効率向上 (一桁向上) を要する。本システムの吸着・プラズマ脱着・濃縮・還元のアイデアによりこれをクリアする。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

実験室規模で吸着剤と非熱プラズマ流を使用した、効率的な二酸化炭素 (CO₂) 還元処理技術について実験的に検討した。プラズマリアクタは、12 個の表面放電素子で構成されており、10 kHz の両極性高電圧電源によってエネルギー供給される。吸着剤としてモレキュラーシーブと呼ばれるゼオライト 13X ペレットを使用し、プラズマリアクタの下流に設置した。吸着プロセスでは、99.5% 濃度 CO₂ ボンベと窒素ボンベを使用し、流量 10 L/min の約 10% CO₂ ガスが生成された。流路に導入され、吸着剤に CO₂ が吸着される。吸着工程後、循環流路を設定し、送風機で窒素プラズマの流れを発生させる。その結果、吸着剤に吸着された CO₂ は高濃度 (~20%) で脱着され、高効率で CO に還元される。発生した CO は燃料として再利用できる。CO₂ から CO への変換効率とプラズマのエネルギー効率を計算することにより、実験結果を評価した。実験の繰り返し数が 5 の場合、最大 CO 濃度は 5%、最大 CO₂ 濃度は 20% に達した。脱着した CO₂ から CO への変換に伴うエネルギー効率は、プラズマ出力 300 W で 14% に達した。CO₂ のプラズマ還元に関する他の機関での研究で得られた性能値と比較することにより、検討が行われた。

更に、変換効率を向上させるために、Ar または He プラズマの CO₂ 変換効率を評価した。吸着工程では、10 L/min の流量で濃度約 10% の CO₂ ガスを用意し、流路に導入して CO₂ 成分を吸着剤に吸着させる。吸着工程後、循環流路を設定し、送風機で Ar または He のプラズマ流を発生させる。その結果、吸着剤に吸着された CO₂ は、Ar または He プラズマ流によって、それぞれ 20% と 23% の CO₂ 濃度で脱着された。脱着した CO₂ から CO への変換エネルギー効率は 10% を達成した。また CO₂ の原子状炭素への変換についても確認している。

(2) 実験結果、脱着時の循環流量の影響について

図 3 には、様々な脱着時流量 Q_d に対する時間依存の CO₂ および CO 濃度の経時変化が示されている。 $Q_d = 0.54 \text{ m}^3/\text{min}$ に対して、CO₂ 脱着の最大濃度は約 16% であり、CO の最大濃度は約 4% である。0.18 m³/min の場合、CO₂ 脱着の最大濃度は約 19% で、CO の最大濃度は約 5% である。0.09 m³/min の場合、CO₂ 脱着の最大濃度は約 20% で、CO の最大濃度は約 5% である。CO₂ 脱着は、 Q_d の減少に伴って増加する傾向があることがわかる。

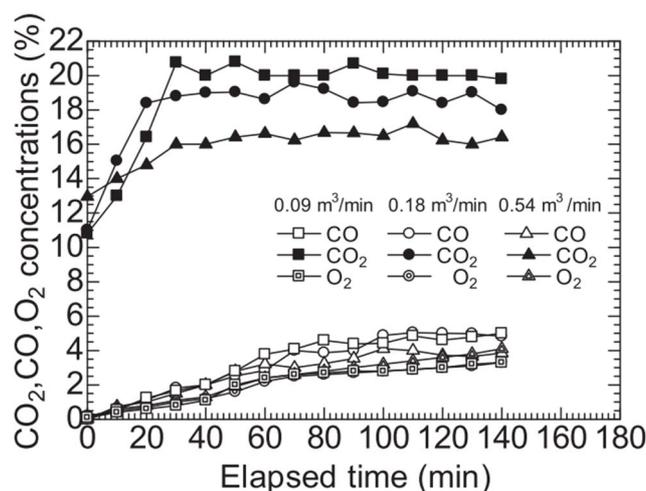


図3 脱着プロセス中の CO₂ および CO 濃度の経時変化に対する循環流量 Q_d の影響: $Q_d = 0.09$, 0.18 , および $0.54 \text{ m}^3/\text{min}$

図4は、様々な Q_d に対する脱着過程の温度の経時変化を示している。チャンバーの温度は、 Q_d の低下に伴って上昇する。プラズマの熱エネルギーによる温度上昇により、 CO_2 の脱離や CO が増加すると考えられる。

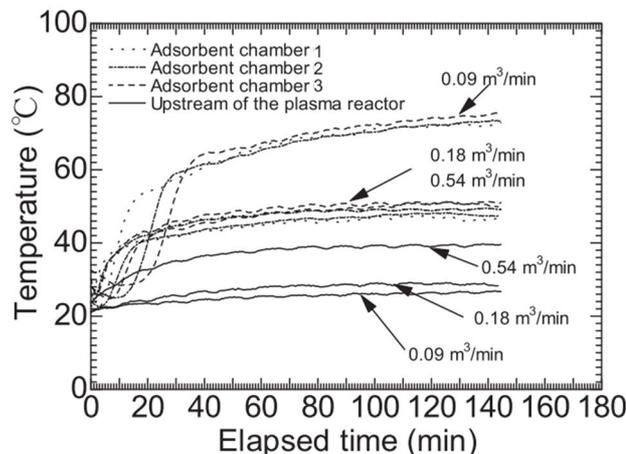


図4 脱着プロセスの温度の経時変化(吸着剤体積=1.84 L, $Q_d = 0.09, 0.18, \text{および} 0.54 \text{ m}^3/\text{min}$)

$\beta = \text{CO} / \text{CO}_2 \times 100\%$ として定義される CO_2 の CO への変換効率の経時変化を図5に示す。時間と共に単調に増加し、 $Q_d = 0.18 \text{ m}^3/\text{min}$ に対して120分で最大約22%に達する。またエネルギー効率は14%に達する。

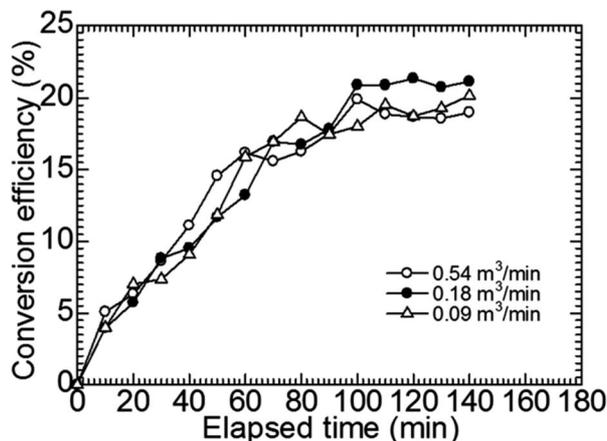


図5 CO / CO_2 として定義された変換効率の経時変化(吸着剤容量=1.84 L, $Q_d = 0.09, 0.18, \text{および} 0.54 \text{ m}^3/\text{min}$)

(3) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

CO_2 変換のエネルギー効率と目標値の関係について

LNGを燃料とするGTCC発電を総合効率55%と仮定すると、エネルギー効率が $\eta = 59\%$ 以上であれば、全ての CO_2 排出が一定の自己整合性のあるシステムとして確立できることが知られている。この場合には、 CO_2 が全て燃料としてリサイクルされる。これを実際に実現するには現在の変換エネルギー効率 $\eta = 14\%$ を $59/14 = 4.2$ 倍に改善する必要がある。そのためには、 CO_2 の脱着を100%に近づける必要がある。

ゼオライトハニカム吸着剤を用いた燃焼排ガスの CO_2 除去・濃縮システムの開発研究において、 CO_2 濃度を13.5%から90%以上に高める可能性を示した研究が報告されていることから(詳細は発表論文[2]を参照のこと)、本研究でも、吸着/脱着プロセスにより、更に改善することが可能であると思われる。

他機関の研究との比較

表1は、この研究で得られた変換 α とエネルギー効率 η を他の研究のものと比較した結果である。この表は、Liらの論文を基に作成されている(詳細は発表論文[2]を参照のこと)。この表の最下行に示した本研究結果では、他研究と同程度の α と η の値が沿面放電プラズマ(SDP)を使用して得られているが、グライディングアーク放電(GD)処理は、より高い性能を示していることもわかる。今後の検討の対象とするべきである。

表 1 本研究と他の研究におけるエネルギー効率 η と変換 α の比較

Plasma	Power W	Gas	Flow rate L/min	α %	η %
RF	250	CO ₂ /Ar	0.1/0.1	20	3
MW	100	CO ₂ /Ar	0.1/1	43	10
DBD	55	pure CO ₂	0.2	22	17
DBD	50	pure CO ₂	0.05	28	7
GD	230	pure CO ₂	1.4	15	23
GD	600	pure CO ₂	27	4.6	50
TP	4800	CO ₂ /Ar	1/8	11	0.56
TP	5000	CO ₂	17.5	7	6.1
TP	12000	CO ₂ /N ₂	25/25	44	22
SDP	300	CO ₂ /N ₂	1/10	19	14

注) 表 1 中の略称は以下の意味である。

RF: RF プラズマ, MW: マイクロ波プラズマ, DBD: 誘電体バリア放電, GD: グライディンググアーク放電プラズマ, TP: 熱プラズマ, SDP: 沿面放電プラズマ (本研究)

(4) 今後の展望について

CO₂ 処理の全体的なコストの見積もりと比較

システムの今後の展望として、全体的なコストの見積もりと比較がプラズマエネルギーと使用済み吸着剤に対して実施された。質量あたりのゼオライト 13X の典型的な価格は、US \$6/kg である。ゼオライト 13X は、何千回もの再生または吸着 - 脱着サイクルで再利用でき、費用対効果の高い吸着剤である。吸収された CO₂ の質量あたり 13X の吸着剤のコストは 19 \$/ton-CO₂ と推定される。本研究では、CO₂ をプラズマで低減するために 3.38 eV/molecule = 2060 kWh / ton-CO₂ の比エネルギーが、自己整合性のある発電システムの成立のために必要であると示されている。電気代を \$0.14/kWh とすると、\$288/ton-CO₂ に相当する。したがって、総エネルギーコストに対する吸着剤コストの比率は、 $19 / (19 + 288) \times 100 = 6.2\%$ と小さい値で良いことが試算された。

CO₂ 処理システムの最終形について

プラズマによるガスタービン複合サイクル (GTCC) 発電所の CO₂ ゼロエミッションシステムの完成形について検討した。システムは 1700 クラス GTCC 火力発電所、水素供給源、2 個の触媒併用プラズマリアクタ、脱硝 SCR (選択触媒還元法) 触媒、人工光合成光触媒、CO₂ 吸収濃縮装置を備える。発電所で発電したエネルギーの一部でプラズマリアクタを駆動し、排ガス中の CO₂ を燃料化してガスタービン燃料とする。一方、水素供給装置と大気中の窒素から、プラズマによりアンモニアを形成し上流に吹き込み、燃焼排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を浄化する。以上のシステムの成立のためには更なるエネルギー効率の向上が必要であることが判明したが、表 1 に示すように世界中の研究者が様々なプラズマを利用して効率向上に向けて、しのぎを削っているため、当該システムの今後の成立可能性は十分あると考えている。

引用文献

- [1] RITE (地球環境産業技術研究機構) 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策成果報告書 (2008)
- [2] M. Okubo, K. Takahashi, S. Kamiya, and T. Kuroki, High-Efficiency Carbon Dioxide Reduction Using Nonthermal Plasma Desorption, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 54, No. 6 (2018) pp. 6422-6429.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 1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 H. Yamasaki, S. Kamei, T. Kuroki, and M. Okubo	4. 巻 1
2. 論文標題 Adsorbed CO2 Dissociation Using Argon and Helium Nonthermal Plasma Flows	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Conference Record of 2019 IEEE Industry Application Society (IAS) Annual Meeting	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/IAS.2019.8911946	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 -
1. 著者名 M. Okubo, K. Takahashi, S. Kamiya, and T. Kuroki	4. 巻 54(6)
2. 論文標題 High-Efficiency Carbon Dioxide Reduction Using Nonthermal Plasma Desorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Industry Applications	6. 最初と最後の頁 6422 - 6429
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TIA.2018.2859161	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 大久保雅章	4. 巻 28(4)
2. 論文標題 プラズマ複合処理による環境技術の革新（大阪府立大学工学研究科機械系専攻環境保全学研究室）	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 クリーンテクノロジー，日本工業出版（株）	6. 最初と最後の頁 71-74
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 -
1. 著者名 M. Okubo, S. Kamiya, K. Takahashi, T. Kuroki	4. 巻 なし
2. 論文標題 High Efficient Carbon Dioxides Reduction Using Nonthermal Plasma Desorption	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Conference Record of IEEE Industry Application Society 53rd Annual Meeting	6. 最初と最後の頁 1-6
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 -

1. 著者名 M. Okubo, S. Kamiya, S. Kamei, T. Kuroki	4. 巻 なし
2. 論文標題 High Efficient Adsorbed CO2 Dissociation Using Nonthermal Plasma Flow	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Fourteenth International Conference on Fluid Dynamics (ICFD2017)	6. 最初と最後の頁 1-2
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 -

1. 著者名 M. Okubo, S. Kamiya, S. Kamei, T. Kuroki	4. 巻 なし
2. 論文標題 High Efficient Adsorbed CO2 Dissociation Using Nonthermal Plasma Flow	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of IWEC2017, the 7th International Workshop of Energy Conversion	6. 最初と最後の頁 1-3
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1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 神谷修平, 高橋和也, 亀井啓史, 黒木智之, 大久保雅章
2. 発表標題 非熱プラズマ複合プロセスを用いたCO2濃縮・還元処理技術
3. 学会等名 日本機械学会第27回環境工学総合シンポジウム2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 M. Okubo and T. Kuwahara	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Butterworth-Heinemann, imprint of Elsevier	5. 総ページ数 296
3. 書名 New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines	

1. 著者名 M. Okubo ed.	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Multidisciplinary Digital Publishing Institute	5. 総ページ数 106
3. 書名 Special Issue on Plasma Processes for Renewable Energy Technologies	

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学 環境保全学研究グループ http://www.me.osakafu-u.ac.jp/plasma/

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
研究分担者	黒木 智之 (Kuroki Tomoyuki) (00326274)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (24403)	
研究協力者	山崎 晴彦 (Yamasaki Haruhiko) (10780900)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (24403)	