

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630408

研究課題名(和文)船舶ディーゼルエンジン排ガス中の炭酸ガスのプラズマ濃縮・燃料化技術の開発

研究課題名(英文)Development of Plasma-concentration and Conversion-to-fuel Technology for Carbon Dioxide in Flue Gas from Marine Diesel Engines

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ還元-濃縮技術の融合により、類例を見ない新しいCO<sub>2</sub>処理・燃料化システムを構築し性能を明らかにした。初めに設定したCO<sub>2</sub>流量、濃度に対して、CO<sub>2</sub>をほぼ100%吸収できる吸着流路の寸法を実験的に決定した。その後、窒素プラズマ流を循環させながら印加する場合にCO<sub>2</sub>を100%還元できる、プラズマリアクタの仕様を決定し、実験装置を試作完成することができた。本装置における処理エネルギー効率の最高値は11%となり、米国ミシガン大学で記録された従来値である3%に比べ、3倍以上の高い値を記録した。

研究成果の概要(英文)：Using a combination of plasma reduction concentration technologies, a new treatment system for CO<sub>2</sub> reduction and conversion to fuel is developed and the performance of it is investigated. First, the dimensions of the adsorption chamber which can adsorb 100% CO<sub>2</sub> with a specified flow rate and a concentration are determined experimentally. Next, the specifications of the nonthermal plasma reactor which can reduce 100% CO<sub>2</sub> to CO using a plasma circulation flow are determined. As a result, experimental apparatus is completed. In the experimental result with the apparatus, highest removal energy efficiency of 11% is achieved. This value is over three times higher than that obtained by the researchers at University of Michigan (= 3%)

研究分野：環境保全工学，プラズマ化学，静電気，内燃機関

キーワード：船舶工学 船用機関・燃料 プラズマ ディーゼルエンジン 二酸化炭素排出削減

### 1. 研究開始当初の背景

炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)は極めて安定なガスであり、その分解は通常、数十～数百気圧、数千の極限状態で実現される。しかしながら、CO<sub>2</sub>が流れる電極間に高電圧ナノ秒パルスを加して得られる非平衡・非熱プラズマにより、常温大気圧下で一酸化炭素(CO)または炭素(C)などの可燃物に還元できることが知られている。この種の非熱プラズマによるCO<sub>2</sub>のCOやCへの還元すなわち燃料化は1980年代から検討されてきたが成果は実験室レベルに止まっている。最近では、石炭ガス化に関連してCOと水素(H<sub>2</sub>)から触媒下で非熱プラズマを利用し、転化率90%以上でメタン(CH<sub>4</sub>)形成に成功した例もある。このように非熱プラズマを用いたCO<sub>2</sub>の燃料化技術は、地球温暖化対策の有力な方法であるが、必要とするプラズマ電力が大きく(現状では1 kWhのエネルギーで10 gのCO<sub>2</sub>が処理可能)、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。一方、申請者らは非熱プラズマリアクタ内のゼオライト系吸着剤ペレットに、NO<sub>x</sub>やCO<sub>2</sub>などの数百ppmの低濃度ガスを吸着させ、非平衡・非熱プラズマ印加により一気に脱着させ、数千ppm～1%程度の高濃度ガスに変換する独自のプラズマ濃縮に成功した。特にCO<sub>2</sub>はプラズマ脱着の効果が大きく、100倍近い濃縮結果が得られた。以上二つの濃縮・還元技術の融合により、炭酸ガスのプラズマ分解・燃料化の革新的エネルギー効率の向上を図ることができるに違いないと考え、本研究の着想に至った。

### 2. 研究の目的

#### (1) システムの目的と原理

炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)は極めて安定なガスであり、その分解は通常高温高压の極限状態で実現される。しかしながら、CO<sub>2</sub>が流れる電極間に高電圧ナノ秒パルスを加して得られる非平衡・非熱プラズマにより、常温大気圧下でも一酸化炭素(CO)または原子状炭素(C)に還元できる。本システムでは、吸着剤ペレットに、10%程度の濃度のCO<sub>2</sub>を吸着させ、非平衡・非熱プラズマ印加により一気に脱着させ高濃度ガスに変換し、非熱プラズマ還元の性能を高めることを目的とする。このような、国内外で類例を見ない新しいCO<sub>2</sub>処理・燃料化システムを船舶ディーゼルに対し構築し、システムの性能を明らかにする。プラズマ単独印加に比べシステム処理効率を一桁上げることが目標とする。

#### (2) 研究により明らかにする内容

プラズマを用いたCO<sub>2</sub>処理技術の革新的なエネルギー効率の向上を目的として、非平衡・非熱プラズマによる分解法ならびに吸着・脱着・濃縮法を融合させた、CO<sub>2</sub>処理システムを構築し、原理やメカニズムを検討し、システムの性能を明らかにする。

(3) 本システムの特徴、独創点、結果と意義  
ゼオライト系吸着剤を利用したCO<sub>2</sub>濃縮除去が研究されているが、脱着を加熱または圧力スイングにより行うため効率が低い。本システムでは非熱プラズマを利用し、高エネルギー電子の活性とプラズマによる誘電体加熱により脱着を行う点に独創性がある。プラズマ単独印加に比べ効率を一桁上げる(100 g(CO<sub>2</sub>)/kWh)ことを目標とする。また通常、脱着後のCO<sub>2</sub>を地下または海底処分することが想定されているが、本システムではCO<sub>2</sub>をオンサイト処理するため、船舶など移動発生源に適用できる。国内外で、吸着剤濃縮を併用しプラズマでCO<sub>2</sub>を処理する技術の研究を行っているグループは見あたらない。成功すればCO<sub>2</sub>対策のブレークスルーとして、世界的注目を浴びることを確信している。

### 3. 研究の方法

実験装置の概略を図1に示す。実験手順は、CO<sub>2</sub>を吸着剤に吸着させる過程と、N<sub>2</sub>パージ過程、プラズマを用いて吸着されたCO<sub>2</sub>を分解する過程の3つに分けることができる。吸着過程の手順は以下のとおりである。バルブA, B, C, D, Hを閉め、E, F, Gを開ける。プラズマリアクタ側の吸着剤室に吸着剤を入れる。CO<sub>2</sub>ガス(純度99.5%)を1 L/min、空気を9 L/minに流量計で調節してFからEを通る流路(体積=74.8 L)で流す。熱電対(8430, メモリハイロガー, 日置電機株)で吸着剤室と吸着剤室下流、プラズマリアクタ上流において熱電対で30秒おきに温度を測定し、PCに取り込む。吸着剤室上流及び下流のCO<sub>2</sub>濃度を5分または10分おきにガス検知管(ガステック株)と必要に応じて希釈器(ガラス製注射器)で測定する。N<sub>2</sub>パージの手順については、以下の条件で行った。実験装置内部をN<sub>2</sub>で満たすために以下の手順を踏む。最初A, B, F, Gを閉め、C, D, E, Hを開けてEからN<sub>2</sub>を流量10 L/minで流す。次にC, Dを閉め、G, Hを開けた状態でN<sub>2</sub>を流量10 L/minで流す。最後にFig. 1のように循環流路(体積=86.7 L)を形成し、O<sub>2</sub>の濃度をO<sub>2</sub>濃度計(OXY-1S, ガルバニ電池方式, 分解能0.1%, 株ジコー)で測定し、酸素濃度が1.0%未満であることを確認する。分解過程は以下の実験条件で行った。送風機(ルーツブロワ, BSS25G, 最大流量0.54 m<sup>3</sup>/min [10 kPa時], 株アンレット)で装置内ガスを循環させる。送風機の流量は、最大流量の0.54 m<sup>3</sup>/minに設定する。送風機で内部のガスを循環させると同時にAC高電圧電源(10 kHz)の入力電力を300 Wに設定してプラズマリアクタでプラズマを発生させる。プラズマ流によって、吸着剤に吸着されたCO<sub>2</sub>をCOに還元しながら脱着する。吸着剤室内とプラズマリアクタ上流において熱電対で30秒おきに温度を測定する。10分おきにタンク部でCO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>をガス検知管で測定する。O<sub>2</sub>の濃度はO<sub>2</sub>濃度計で測定する。放電終了後は、Gのボールバルブを閉め、

E, H のボールバルブを開けることにより, 排気のラインに変更し  $MnO_2$  触媒に通過させ排気を行う。

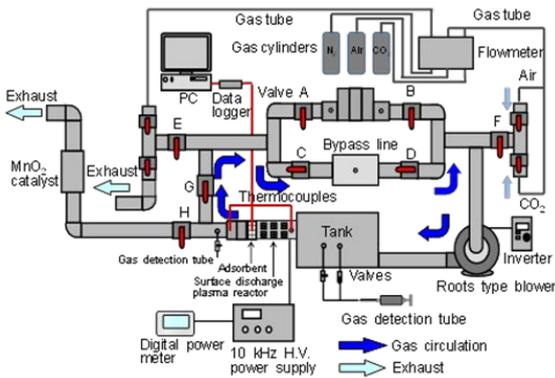


図 1 実験装置概略

実験に用いたプラズマリアクタを図 2 に示す。沿面放電素子を 12 本挿入し, プラズマリアクタ入り口と吸着剤室に熱電対を挿入し, ガス温度の計測を行う。素子の格納容器はステンレス製で, 沿面放電を行った際の放電状態を観察するため上面部のみアクリル製であり, 寸法は高さ 100 mm, 横幅 90 mm, 長さ 425 mm となっている。沿面放電素子からの沿面放電によって大気圧非平衡非熱プラズマが形成され, 図の矢印で示したようにリアクタ内に流入する  $CO_2$  ガスが  $CO$  に還元処理される。

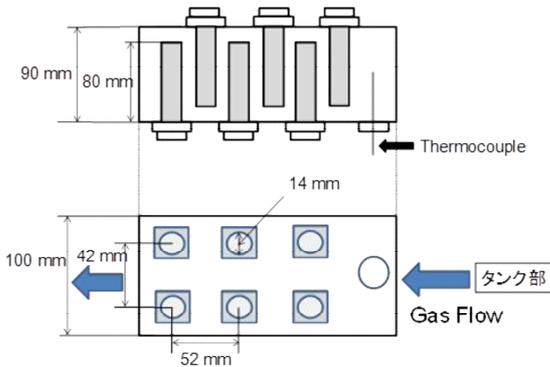


図 2 プラズマリアクタ (12 本の沿面放電素子を格納)

#### 4. 研究成果

(1) 実験結果 (吸着剤体積 1.22L,  $N_2$  パージ有の場合):  $N_2$  プラズマ流による吸着  $CO_2$  の還元実験を反復して行った。結果において  $CO$  発生量は 2 ~ 5 回目にかけてほぼ定常となり, 回数に比例して増加していくとは限らないことがわかった。本実験での  $CO$  への最大転化率は 4 回目の 90 分時に 5.3%であった。その時のエネルギー効率は 3.4%であった。

次に, 分解・脱着過程時に送風機のみを作動させ, プラズマリアクタを作動させない場合の  $CO_2$  脱着量を測定し, 作動させた場合との比較を行った。結果から, プラズマリアク

タを用いた場合は濃度 4.0% の  $CO_2$  が脱着しているが, 用いない場合は濃度 2.4% と低くなることがわかった。プラズマ脱着で  $CO_2$  濃度が増加した原因として, プラズマ流により  $CO_2$  の脱着が促進されたことが考えられる。また, 装置内温度上昇により  $CO_2$  脱着が増加したことも考えられる。プラズマリアクタを作動させた場合, 吸着剤室内は温度が約  $20^{\circ}C$ , リアクタ上流では約  $10^{\circ}C$  上昇していることがわかった。

(2) 実験結果 (吸着剤体積 1.22L,  $N_2$  パージ無の場合): 装置内  $CO_2$  濃度をさらに上げることで  $CO$  発生量は増えると考えられるが,  $N_2$  パージをする時, 吸着した  $CO_2$  が脱着して失われている可能性がある。そこで, パージ過程を省略し, 吸着過程で  $CO_2$  と  $N_2$  を同時に吸着剤に通過させ,  $CO_2$  を吸着させた。その後吸着された  $CO_2$  を分解した。吸着剤を 1.22L 充填し, 5 回の反復実験の結果のデータを得た。吸着剤を繰り返し用いた結果は前記(1)の結果と同様の傾向が見られた。 $CO$  濃度は最大 4.0% となった。また,  $O_2$  濃度も  $CO$  濃度と同様に実験時間に比例して増加した。繰り返し実験 1 回目において  $CO_2$  濃度が低い理由は, 吸着過程だけでは  $CO_2$  が飽和状態まで吸着剤に吸着していなかったため流路内の  $CO_2$  が分解と脱着過程で吸着したと考えられる。流路の体積から理論上の実験開始時の  $CO_2$  濃度は 8.7% となる。繰り返し実験 2 ~ 5 回目の初期  $CO_2$  濃度はこれに近い値となった。 $CO_2$  は高濃度のため, 検知管の測定誤差が大きくなりやすい。そのため濃度にばらつきがある。しかし, 繰り返し実験 2 ~ 5 回目において実験開始後 30 分程度で  $CO_2$  濃度は安定していた。5 回の繰り返し実験において, 転化率の最大は 5 回目 140 分時で 16% であった。その時のエネルギー効率は 10% となった。

(3) 実験結果 (吸着剤体積 1.84L,  $N_2$  パージ無の場合): 吸着剤室 3 室目に新しい吸着剤を充填して吸着剤の量を増加させ 5 回の繰り返し実験を行った。吸着剤は合計で 1.84 L となる。実験結果を図 3 および図 4 に示す。

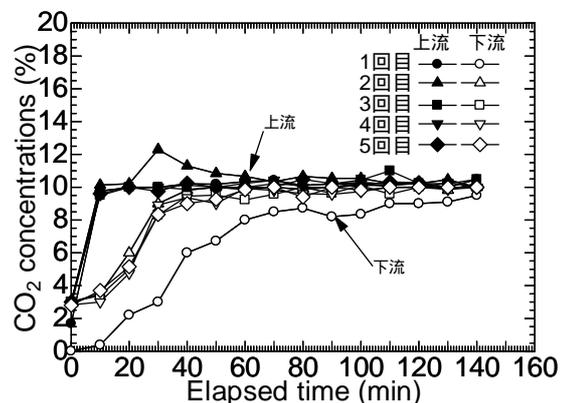


図 3  $CO_2$  の繰り返し吸着過程 (吸着剤室 3 室の場合)

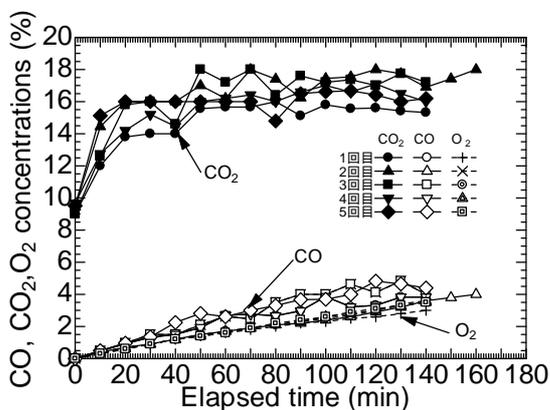


図 4 CO<sub>2</sub> の CO への繰り返し脱着・還元過程(吸着剤室 3 室の場合)

図 3 においては、3 室目の吸着剤は未使用のものであるため CO<sub>2</sub> 吸着量は増加し約 46 L となった。しかし、2 ~ 5 回目は約 20 L 程度の吸着量であった。図 4 においては、CO<sub>2</sub> 脱着量は吸着剤 1.22 L の実験よりも上昇し、最大濃度は 18% となった。CO の発生量も増加し、濃度が最大 4.8% であった。5 回の繰り返し実験において、転化率の最大値は 5 回目 120 分時点で  $\alpha = 17\%$  であった。この場合、エネルギー効率  $\eta = 11\%$  となる。

(4) エネルギー効率の目標値について：Spencer (引用文献) によれば、メタンガスを燃料とするガスタービンコンバインドサイクル火力発電(総合効率 55%と仮定)を考えた場合、エネルギー効率  $\eta = 57\%$  以上となれば自己整合性のあるシステムとして成立可能となることが判明している。すなわち現状の転化率  $\alpha$  を  $57/11 = 5.2$  倍程度向上させ、図 4 の結果で CO 濃度 25%程度が得られれば良い。そのためには脱着時 CO<sub>2</sub> 濃度を 100%に近くする必要がある。松隈ら(引用文献) はハニカム吸着剤を用いた燃焼排ガス中の CO<sub>2</sub> 除去・濃縮システムの開発研究において、CO<sub>2</sub> 濃度 13.5%を 90%以上に濃縮できる可能性を示している。本研究でも吸着脱着過程を改良すればこれは不可能ではないと思われるが、発生 CO 濃度が爆発限界濃度(下限)の 12.5%を超えるため、慎重な実験を必要とする。

(5) 成果の公表：以上得られた成果は、国内外の主要な学会や学術雑誌に今後発表していく。本成果を基礎として、今後は船舶ディーゼルエンジン排ガス中の炭酸ガスのプラズマ濃縮・燃料化技術の実用化開発に重点を置き、研究に邁進していく。

#### <引用文献>

L. F. Spencer, A. D. Gallimore, Efficiency of CO<sub>2</sub> dissociation in a radio-frequency discharge, Plasma Chem. Plasma Process., 31, pp. 79-89 (2011).  
松隈洋介他 6 名, ハニカム吸着剤を用いた燃焼排ガス中の CO<sub>2</sub> 除去・濃縮システム

の開発研究 II (シミュレーションによる最適化の検討および実機システムの提案), 化学工学論文集, Vol. 32, 2, pp. 146-152 (2006).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

K. Nakajima, K. Takahashi, M. Tanaka, T. Kuroki, and M. Okubo, CO<sub>2</sub> reduction system using adsorption followed by nonthermal plasma treatment, Abstracts of Electrostatics 2015, Vol.1, p. 30 (2015), 査読無.

〔学会発表〕(計 2 件)

K. Nakajima, K. Takahashi, M. Tanaka, T. Kuroki, and M. Okubo, CO<sub>2</sub> reduction system using adsorption followed by nonthermal plasma treatment, Electrostatics 2015, Institute of Physics, UK, (2015 年 4 月 12 日 ~ 2015 年 4 月 16 日, Southampton Solent University, Southampton, UK).

高橋和也, 黒木智之, 大久保雅章, 非熱プラズマ流と吸着剤を併用した CO<sub>2</sub> 還元処理システム, 日本機械学会関西支部卒業研究発表会 (2014 年 3 月 17 日, 大阪府立大学, 堺市).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

(1) 研究代表者

大久保 雅章 (OKUBO MASAOKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40223763

(2) 研究分担者

黒木 智之 (KUROKI TOMOYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00326274