

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：24405

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K19989

研究課題名（和文）プラズマ複合技術を用いた革新的CO2還元技術

研究課題名（英文）Innovative CO2 reduction technology using plasma combined technology

研究代表者

山崎 晴彦（Yamasaki, Haruhiko）

大阪公立大学・大学院工学研究科 准教授

研究者番号：10780900

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：温室効果の原因である二酸化炭素を一酸化炭素に還元し、燃料に転用することで温室効果ガスの削減が期待されるが、必要とするプラズマ電力が大きく、実用化に向けてはエネルギー整合性が課題である。本研究では、非熱プラズマ脱着技術を活用し、効率的な還元を目指す。吸着剤と触媒をプラズマ装置に複合することで、高濃度脱着を実現し、還元効率を向上させることで、自己整合性のある二酸化炭素還元技術を目的とした。当該システムにより、脱着時のガス種としては、希ガスを混合してシステムの向上を図ることに成功し、触媒として銅添加アルミナ触媒を複合することで、還元性能の向上を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により非熱プラズマと吸脱着および触媒の複合効果が得られ、非熱プラズマ単体での二酸化炭素の還元効果よりも高い性能が得られた。この研究成果をもとに、CO2の分離や貯蔵に代わるCO2の燃料化が期待できる。現状の性能では、電気分解によるCO2還元性能の方が未だ効率は高いが、大規模処理には本プラズマ技術の方が期待でき、本成果はプラズマ複合技術によるさらなるエネルギー効率向上の知見として、非常に価値のあり、インパクトは大きいものである。

研究成果の概要（英文）：By reducing carbon dioxide, the cause of the greenhouse effect, to carbon monoxide and converting it to fuel, it is expected to reduce greenhouse gases, but the plasma power required is large, and energy consistency is an issue for practical application. This study aims to achieve efficient reduction by utilizing nonthermal plasma desorption technology. By combining an adsorbent and a catalyst in a plasma system, high concentration desorption is achieved and the reduction efficiency is improved, with the goal of a self-consistent carbon dioxide reduction technology. The system has successfully improved the system by mixing noble gases as the gas species during desorption, and the composite copper-doped alumina catalyst as the catalyst has shown improved reduction performance.

Translated with DeepL.com (free version)

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 触媒 燃料化

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素は温室効果の主要な原因物質であり、これまで CO₂ 回収・貯蔵・利用技術の研究が進められている。通常、火力発電所ボイラや内燃機関の燃焼排ガス流の CO₂ 濃度は数%から 10 数%であり、これを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進められているが、高温・高圧の極限状態がひとつであり、大量処理はコストがかかる。CO₂ の分解に着目した研究として、非熱プラズマ還元技術が挙げられる。非熱プラズマを CO₂ に印加すると大気圧常温下で容易に CO に還元できる。ただし石炭火力発電所等の電力で CO₂ をプラズマ還元処理すると仮定すると、CO₂ を処理するプラズマエネルギーは、CO₂ 排出単位質量当たりの発電エネルギーより大きくなり、自己整合性のあるシステムの成立は不可能である。一方最新の LNG ガスタービン複合サイクル発電においては発生する CO₂ は相対的に少ないため、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性のあるプラズマ処理 CO₂ ゼロエミッション火力発電所が理論的に成立可能であると報告されている。しかし、プラズマ単独では、CO₂ 分解エネルギー効率は低く、実用レベルの成果には至っていない。自己整合性のある排出二酸化炭素処理を行うためには、59%のエネルギー効率が必要となる。そこで本研究では、非熱プラズマ単体処理ではなく、プラズマリアクター、吸着剤、分離を用いた複合処理を行うことにより、濃縮された二酸化炭素を一酸化炭素に高効率に分解する。

2. 研究の目的

温室効果の原因である二酸化炭素を一酸化炭素へ還元することで、合成ガスおよびメタンなどの燃料にすることが可能となる。しかし、還元するエネルギーと燃料の燃焼エネルギーの整合性が課題となる。二酸化炭素の還元技術は様々な方法があるが実用化レベルの効率に達していない。本研究では、非熱プラズマ脱着技術により濃縮された二酸化炭素を一酸化炭素に高効率に還元することを目的とする。非熱プラズマ処理効率を上げるために、二酸化炭素を一度吸着剤に吸着させ、プラズマを発生させることにより高濃度脱着させ、一酸化炭素への転化率を向上させる。また、二酸化炭素分解時に発生するオゾンおよび酸素ラジカルによる二酸化炭素への再結合を防ぐために、分解された一酸化炭素を分離膜にて分離させることで飛躍的に還元効率を向上させる。以上の二酸化炭素濃縮分離非熱プラズマ脱着技術により、自己整合性のある二酸化炭素還元の基本技術の確立を行う。

3. 研究の方法

本研究において提案するシステムは、一度 CO₂ を吸着させ、プラズマ脱着させながら CO まで還元を行うものであり、低濃度 CO₂ をプラズマリアクターで直接処理する場合よりも、はるかに高い処理効率およびエネルギー効率が得られる化学の基本原理に基づいている。図 1 にプラズマリアクターの写真を示す。プラズマリアクターは 12 本の沿面放電素子から構成されており、高電圧交流を印加することでプラズマを生成することが可能である。プラズマの電圧を OFF の状態で、吸着剤に CO₂ を吸着させ、プラズマの電圧を ON にして、発生するラジカルや熱流を利用して、CO₂ を高濃度化し、CO へ効率的に変換する。実験装置の概略図を図 2 に示す。本研究では、脱着する際に用いるガスとして、N₂、Ar、He の三種類のガスの混合割合を変更して実験を行う。また、触媒との複合効果を得るため、吸着剤の一部を触媒に変更した実験を行い、プラズマと触媒との複合した CO₂ 還元効果を評価する。

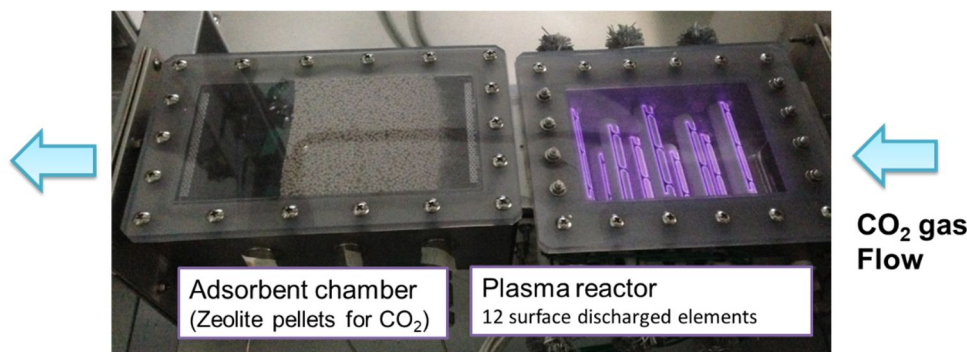


図 1 吸着剤およびプラズマリアクター

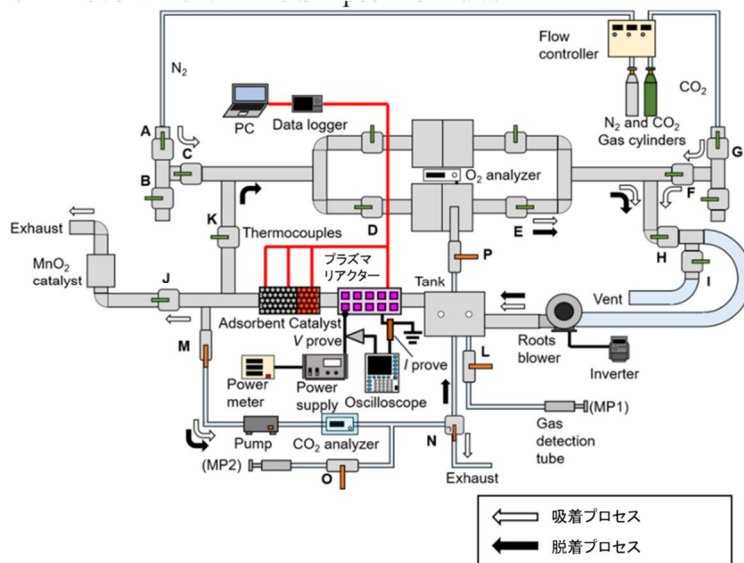


図2 CO₂濃縮・非熱プラズマ脱着還元システム^[1]

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

システムを開ループに設定し、アルゴン (Ar) またはヘリウム (He)、窒素 (N₂) および約 10% の CO₂ を含む混合ガスを模擬排ガスとして導入し、CO₂ を吸着剤により吸着させるプロセスと、システムを開ループに設定して NTP 流により吸着剤中の CO₂ を脱着し、10–22% に濃縮、同時に NTP 流により還元するプロセスの 2 つのプロセスを交互に実施した。その結果、変換効率およびエネルギー効率は時間の経過とともに増加し、8–12% に達した。Ar, N₂, CO₂ の混合ガスを模擬排ガスとする場合、 $Ar / (Ar + N_2) \times 100$ が 50% から離れた値を取るほど、He, N₂, CO₂ の混合ガスを模擬排ガスとする場合、 $He / (He + N_2) \times 100$ が減少するほど、変換効率およびエネルギー効率が増加したことが確認された。また全ての条件において、還元によって生成された CO の一部がさらに原子状 C に還元された。原子状 C への還元を考慮する場合、エネルギー効率は 8–12% から 16–22% へ大幅に増加し、特に Ar 濃度が高い場合、また He 濃度が低い場合において顕著に増加した。

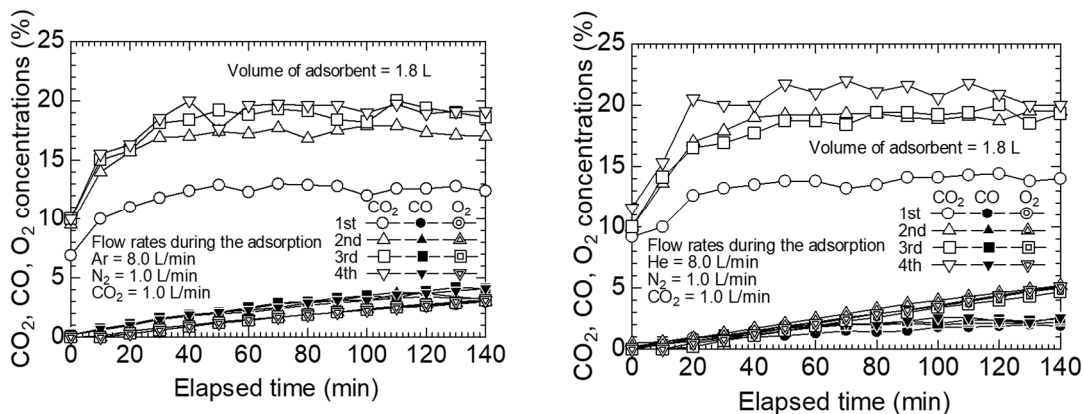
CO₂ 還元システムに触媒を導入し、使用する触媒と NTP との相互作用が CO₂ 還元性能に及ぼす影響を評価した。触媒による還元方法では、触媒を活性化し CO₂ 還元を促進するために通常高温・高圧環境が必要である。一方、NTP を触媒に作用させることで、常温・大気圧環境下で触媒を活性化することが可能である。また、NTP と触媒の相乗効果により互いの性能を向上し合うプラズマ触媒は、CO₂ 還元にも適用可能である。本章では、第 2 章の同様のプロセスを交互に繰り返し、N₂ NTP 流と触媒による CO₂ 還元を行った。触媒としては、貴金属を使用せず安価である アルミナ、銅、銅添加アルミナを使用して実験を行い、モレキュラーシーブを使用した先行研究の結果と比較した。その結果、エネルギー効率は経過時間と共に増加し、9–11% に達した。特に銅添加アルミナを使用した場合、プラズマ触媒は約 80 の低温環境下でも CO₂ 還元を促進し、CO₂ 濃度に対する CO 濃度が増加し、変換効率とエネルギー効率がそれぞれ 18%、11% と、本章で使用した全ての触媒の中で最高の効率を示した。

(2) 実験結果、脱着時のガスの種類

図 3 に吸着過程における Ar および He が 8 L/min, N₂ が 1 L/min, CO₂ が 1 L/min で実施した際の脱着過程における CO₂, CO, O₂ 濃度を示す。第 1 サイクル (図 3(a)) では、CO₂ 濃度は時間とともに緩やかに増加し、60 分後に 12% に達する。第 2 サイクル以降、CO₂ 濃度は急激に増加し、17–20% に達した。CO 濃度の最大値は Ar の場合 4.2%、He の場合 2.6% であった。

図 4 には、各流量実験条件下で行った CO 転化率とエネルギー効率を示す。Ar NTP 流を使用する場合、 $Ar / (Ar + N_2) \times 100$ が 50% から離れるほど効率が增加する。一方、He NTP 流を使用する場合、 $He / (He + N_2) \times 100$ が減少するほど効率が增加する。これは、He NTP 流よりも N₂ NTP 流の方が高いエネルギー効率で CO₂ を還元できることを意味する。N₂ NTP 流を発生させる際は、リアクター内でフィラメント状の放電が発生する。フィラメント状の放電は不均一な放電であるため、CO₂ 分子が NTP 流により反応する確率は減少する。しかしながら、電子がフィラメント状のストリーマに集中するため、CO₂ 分子は局所的に強力に還元される。一方、Ar NTP 流を発生させる際、Ar から CO₂ への電荷移動が起こり、リアクター内でグロー状の放電が発生する。グロー状の放電は一様であるため、NTP 流により反応する CO₂ 分子の数が増加する一方、極端に電子密度が高い領域は存在しない。Ar / (Ar + N₂) × 100 = 50 の場合、電子が分散し、ストリーマの数が減少するため、フィラメント状の放電の利点を活用できない。また、全体に分散する電子の密度も CO₂ 分子を反応させるには不十分であるため、グロー状の放電の利点も活用できな

い. He NTP 流を発生させる場合, He から CO₂への電荷移動が起こり, リアクター内でグロー状の放電が発生する. He NTP 流は Ar NTP 流よりもグロー状になりやすい傾向があるため, He / (He + N₂) × 100 = 50 の場合, 変換効率やエネルギー効率が Ar / (Ar + N₂) × 100 = 50 の場合より増加するものと考えられる. 一方, He は Ar や N₂に比ベイオン化エネルギーが高く, その分発生する電子の数が少ない. そのため, He / (He + N₂)が高い場合は放電自体が抑制され, 効率が減少するものと考えられる.



(a) Ar = 8 L/min (b) He = 8 L/min
 図3 脱着プロセス中の CO₂, CO および O₂ 濃度の経時変化^[1]

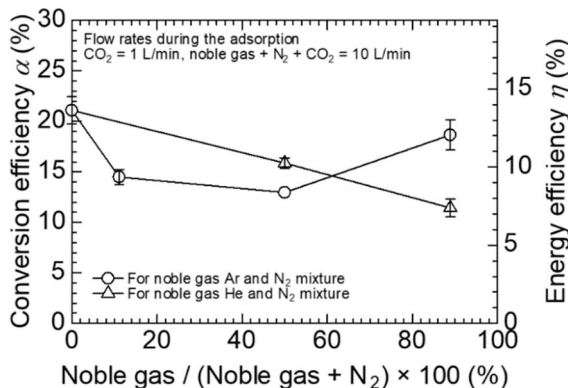
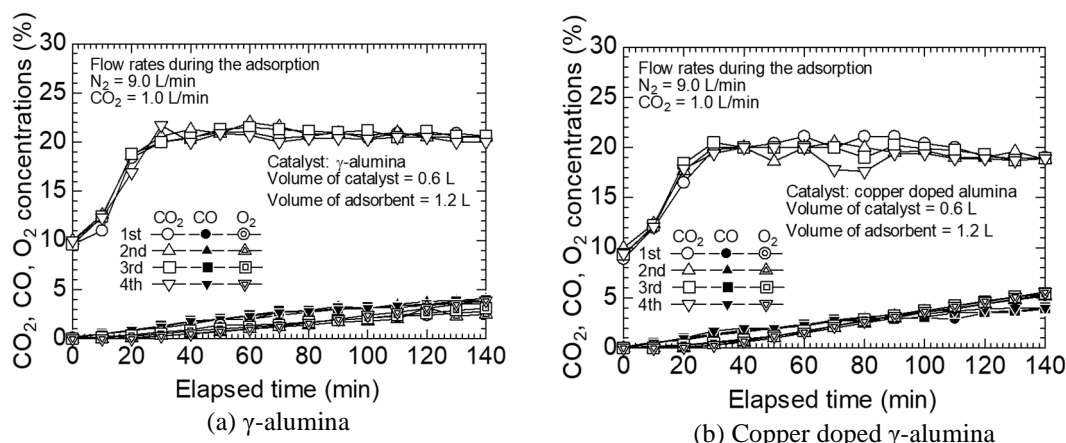


図4 各ガス割合に対する CO 転化率とエネルギー効率^[1]

(3) 実験結果, 触媒との複合作用

図5に吸着過程における γ アルミナおよび銅添加 γ アルミナを用いた際の脱着過程における CO₂, CO, O₂濃度を示す. CO₂濃度は初期値10%から時間経過とともに急速に増加したのち安定し, 140 min においてそれぞれ 20, 19%となる. CO濃度は時間経過とともに増加し, 140 min 時点においてそれぞれ平均 3.8, 4.0%となる.

図6に先行研究と本実験で得られる CO 転化率とエネルギー効率を示す. 触媒として銅添加アルミナを充填する条件での変換効率とエネルギー効率の最大値はそれぞれ 17, 11%であり, DBDを用いた先行研究と同様である. 一方, COと原子状Cの両方への還元を考慮した潜在的な変換効率とエネルギー効率の最大値は, 上記の条件でそれぞれ 27, 17%であり, 先行研究の結



(a) γ -alumina (b) Copper doped γ -alumina
 図5 脱着プロセス中の CO₂, CO および O₂ 濃度の経時変化^[2]

果より優れた還元性能を示す。γ アルミナを充填する場合の変換効率およびエネルギー効率は、それぞれ 16, 10% である。銅を充填する場合、O₂ 濃度が高いために還元反応が抑制されるため、変換効率およびエネルギー効率はそれぞれ 14, 9% と最低となる。銅添加アルミナを充填する場合、γ アルミナを充填する場合より CO₂ 濃度が低い値、O₂ 濃度が高い値となるが、CO 濃度は高い値となり、変換効率およびエネルギー効率はそれぞれ 18, 11% と最高となる。銅添加アルミナに NTP 流を作用させることにより、銅添加アルミナが約 80°C の低温域においても触媒として活性化し、還元反応を促進する。

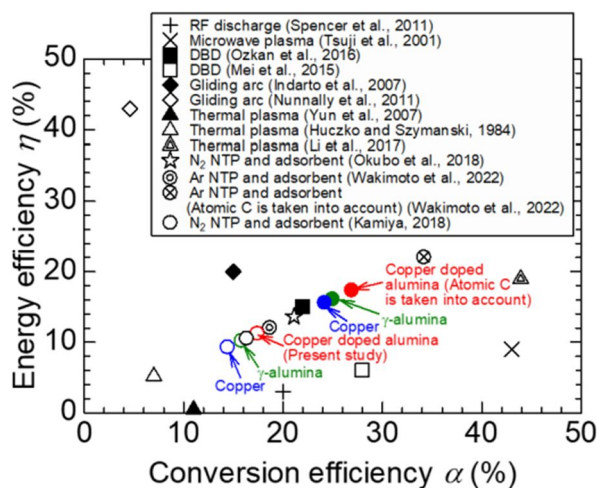


図 6 触媒を用いた場合の CO 転化率とエネルギー効率^[2]

引用文献

- [1] H. Wakimoto, H. Yamasaki, T. Kuroki, and M. Okubo, Effect of argon and helium concentrations on adsorbed CO₂ dissociation using nonthermal plasma flow, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* Vol. 16 (2022), e01006.
- [2] H. Wakimoto, H. Yamasaki, T. Kuroki, and M. Okubo, High-efficiency carbon dioxide reduction using catalytic nonthermal plasma desorption, *Mechanical Engineering Journal.* Vol. 10, No. 2 (2023), 22-00191.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 H. Wakimoto, H. Yamasaki, T. Kuroki, and M. Okubo	4. 巻 16
2. 論文標題 Effect of argon and helium concentrations on adsorbed CO2 dissociation using nonthermal plasma flow	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Plasma Environmental Science and Technology	6. 最初と最後の頁 e01006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34343/ijpest.2022.16.e01006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamasaki Haruhiko, Kamei Satoshi, Kuroki Tomoyuki, Okubo Masaaki	4. 巻 56
2. 論文標題 Adsorbed CO2 Dissociation Using Argon and Helium Nonthermal Plasma Flows	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Industry Applications	6. 最初と最後の頁 6983 ~ 6989
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TIA.2020.3019766	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 WAKIMOTO Hiroyuki, YAMASAKI Haruhiko, KUROKI Tomoyuki, OKUBO Masaaki	4. 巻 10
2. 論文標題 High-efficiency carbon dioxide reduction using catalytic nonthermal plasma desorption	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 22 ~ 00191
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/mej.22-00191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 H. Yamasaki, H. Wakimoto, T. Kuroki, and M. Okubo
2. 発表標題 Adsorbed CO2 Reduction Technique Using Nonthermal Plasma Flows
3. 学会等名 International Workshop of Energy Conversion (IWEC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Wakimoto, H. Yamasaki, T. Kuroki, and M. Okubo
2. 発表標題 High-efficiency carbon dioxide reduction using catalytic nonthermal plasma desorption
3. 学会等名 2th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (ISNTP-12)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Wakimoto, H. Yamasaki, T. Kuroki, and M. Okubo
2. 発表標題 Effect of Argon and Helium Concentration on Adsorbed CO ₂ Dissociation Using Nonthermal Plasma Flows
3. 学会等名 The 8th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yamasaki
2. 発表標題 Reduction of adsorbed carbon dioxide to carbon monoxide using nonthermal plasma flows
3. 学会等名 11th Kyoto International Forum for Environment and Energy (KIFEE-11)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Yamasaki, H. Wakimoto, M. Okubo	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 28
3. 書名 Heat Energy Recovery and Low CO ₂ Emission for Natural Gas Combined Cycle Power Plants Using Plasma Treatment	

〔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
---------	---------