

プラズマ還元技術による CO₂ゼロエミッション火力発電所実現のための基礎研究

大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻 教授 大久保雅章

1. 緒言

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 処理は、昨今の日本の電力供給需給を考えれば緊急の問題と言ってよい。通常、ボイラや内燃機関の燃焼排ガス中の CO₂ 濃度は数%~10%程度であるが、これを膜分離、アルカノールアミン吸収液やゼオライトなどの固体吸着剤に化学吸着あるいは物理吸着させ 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[1, 2]。また、CO₂をCOやCに還元して燃料や有機合成に利用する処理を、金属触媒を利用して行うことができるが、高温・高圧の極限状態が通常必要であり、大量処理には困難が伴う。一方、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に還元できることが知られている[3]。ただし石炭火力発電等の電力でプラズマを発生させCO₂を還元処理すると仮定すると、単位質量のCO₂を処理するプラズマエネルギーは、CO₂排出単位質量あ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、Spencerらは最新のLNGガスタービン複合サイクル(GTCC)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述べている[4]。しかしながら、実験結果においてはCO₂のCOへのエネルギー効率が最高3%と低く、実用レベルの成果に至っていない。

以上の背景の下、我々が提案する非熱プラズマ脱着技術[5]–[10]により濃縮されたCO₂をCOに高効率に分解することを目的とした基礎的検討を行った。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をいったん吸着剤に吸着させ、プラズマを発生させることにより、CO₂を高濃度脱着させ、見かけのCOへの転化率を上げる点にある[11]。LNG燃料GTCC発電の総合効率を55%と仮定した場合、処理エネルギー効率59%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示された。さらに、エネルギー効率の向上に成功し、我々のこれまでの最高値である15%を達成した。さらに実験成果を基に更なるエネルギー効率向上のための手法について検討した。

2. 実験装置及び実験方法

2. 1. 実験装置概略と実験手順

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験手順は、CO₂を吸着剤に吸着させる吸着過程とプラズマを用いて吸着されたCO₂を分解する分解過程の2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。プラズマリアクタ側の吸着剤室に吸着剤(型

番 : APG-III, ゼオライト 13X, ユニオン昭和 (株)) を体積 1.84 L 入れる。弁 B, D, F, H, K を閉め, A, C, E, G, I, J, L を開ける。CO₂ ガス (純度 99.5%) を弁 K に近い入口より 1 L/min で, 窒素ガス(N₂)を弁 A に近い入口より 9 L/min で, 流量計により調節し, 吸着剤が入られた流路に流す。吸着剤室とその下流, 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, データロガー (型式: 8430, メモリハイロガー, 日置電機 (株)) に記録後, データを PC に取り込む。CO₂ は吸着剤に吸着され, その程度を把握するため吸着剤室上流及び下流の CO₂ 濃度を 10 分おきに測定する。測定にはガス検知管 (ガステック (株)) と希釈器 (ガラス注射器) または CO₂ 計 (型式: COZY-1, 非分散型赤外線吸収法, 精度 = ±0.25 %, (株) イチネンジコー) を用いた。

吸着過程後の分解過程は以下の手順で行った。内部がガスで満たされた循環流路を形成するために, 弁 D, G, I を開け他の弁を閉じる。循環流路 (体積 = 86.7 L) 内の酸素(O₂)濃度を O₂ 濃度計 (OXY-1S, ガルバニ電池式, 分解能 0.1%, (株) イチネンジコー) で測定する。送風機 (ルーツ型, 型式: BSS25G, 最大流量 0.54 m³/min (10 kPa 時), (株) アンレット) で装置内ガスを循環させる。ガス循環後に交流高電圧電源 (周波数 10 kHz, ピーク間電圧 8.4 kV, (株) 増田研究所) 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 CO₂ 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 30 秒おきに温度を測定する。10 分おきにタンク部で CO, CO₂, O₃, O₂ をガス検知管または濃度計で測定する。脱着終了後は, 弁 B, C, E を開け D を閉じて排気ラインに変更し MnO₂ 触媒にガスを通過させ有害ガスを除去後, 排気する。

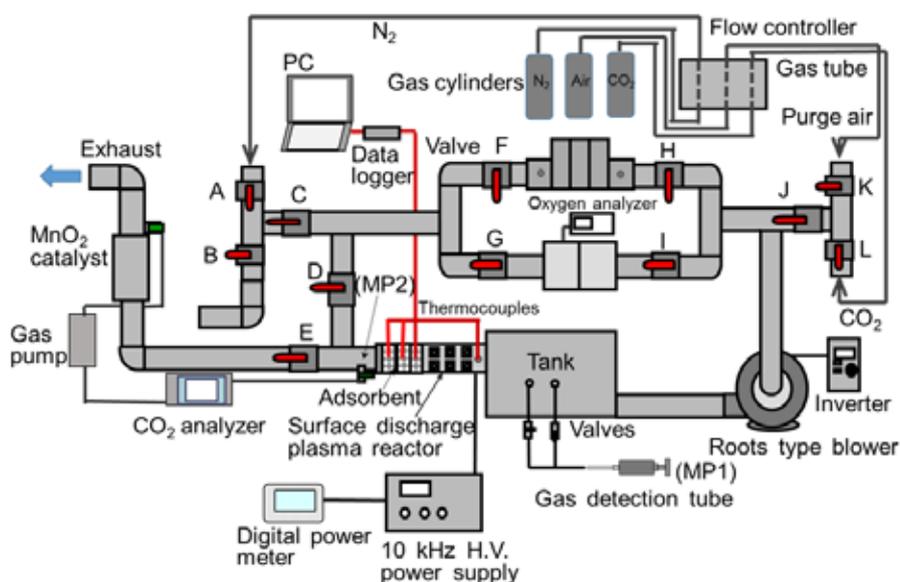


Fig. 1 実験装置概略

2. 2. プラズマリアクタと吸着剤室

実験に用いたプラズマリアクタを Fig. 2 に示す。沿面放電素子を 12 本挿入したもので、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っている。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 CO₂ ガスが CO に還元処理される。

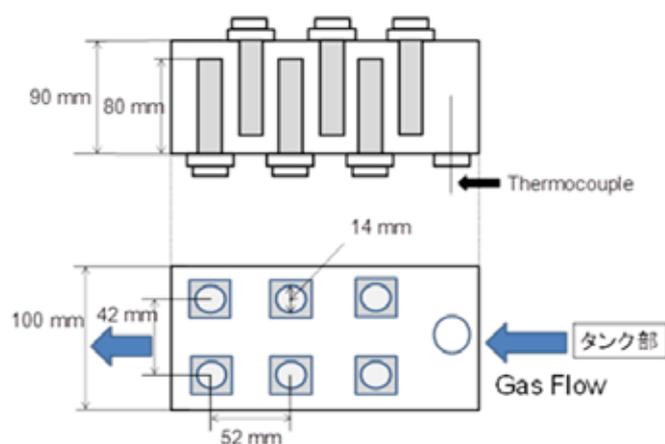


Fig. 2 プラズマリアクターと 12 本の沿面放電素子

吸着剤室の詳細を Fig. 3 に示す。吸着剤室は 3 つの部屋に分けられている。ガスの流れる上流から吸着剤室①-③とし、各々の吸着剤室には熱電対が取り付けられている。

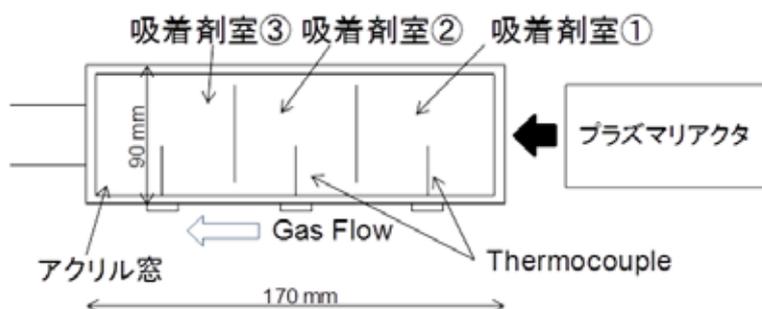


Fig. 3 吸着材室の詳細

CO₂ → CO + O₂/2 の反応の転化率 α (%) は、循環流路内の CO 濃度を CO₂ 脱着濃度に CO 濃度を加えたもので割ることで求めた。エネルギー効率 η (%) は文献[4], [11], [12] と同じく

次式で定義されるものを用いた。

$$\eta = \alpha \times \frac{\Delta H}{E_s} \times 100\% \quad (1)$$

ただし、 $\Delta H (= 2.9 \text{ eV/molecule})$ は $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2/2$ 反応のエンタルピー、 E_s は作用するプラズマの比エネルギー(eV/molecule)である。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 窒素プラズマによる分解処理

繰り返し実験における、吸着過程での CO_2 の濃度及び脱着過程での CO と CO_2 の濃度を Fig. 4 に示す。 N_2 プラズマ分解過程におけるガスの循環流量は $0.54 \text{ m}^3/\text{min}$ である。吸着過程において各回での吸着量は、 CO_2 の上流一下流の濃度差から計算される体積流量を時間積分することで求められる。従って、図より回数を重ねるごとに吸着量は少なくなることがわかる。例えば2回目の吸着量が 63 L だったのに対し、8回目では 22 L であった。これは吸着過程で吸着された CO_2 が脱着されずに一部が吸着剤中に残ってしまうためである。そのため CO_2 は吸着剤の表層に吸着され、深層に吸着される場合よりも脱着しやすくなり、脱着過程での CO_2 濃度が徐々に上昇した。それにつれて CO 濃度も上昇した。すなわち、吸着-脱着の繰り返しにより CO_2 と CO の高濃度化を図ることができる。

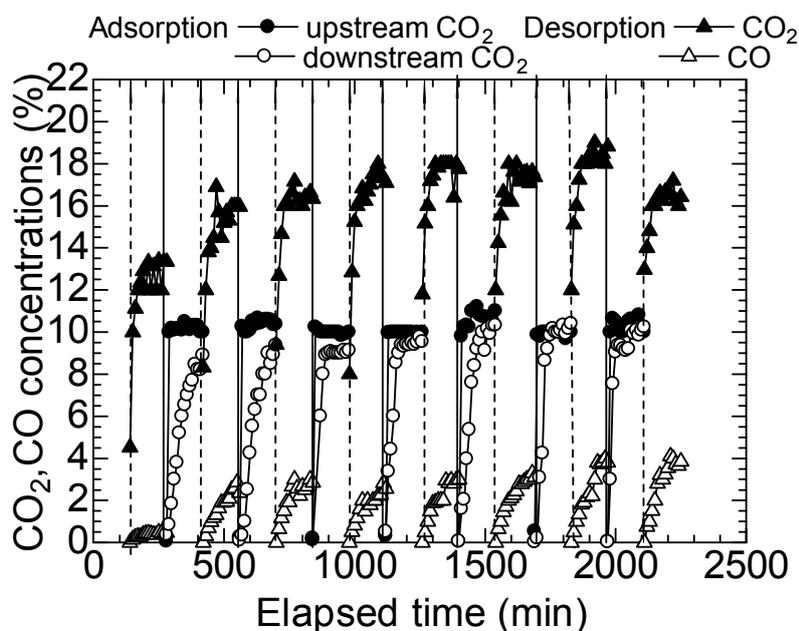


Fig. 4 吸着-脱着の繰り返し実験結果 (流量 $0.54 \text{ m}^3/\text{min}$)

次に吸着剤を新品に交換した状態で、脱着時の循環流量を $0.54 \text{ m}^3/\text{min}$ から 0.18 および $0.09 \text{ m}^3/\text{min}$ に変化させて実験を行った。結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。循環流量を減らしたことで、プラズマリアクタからの熱が吸着剤室に有効に作用するようになり、 CO_2 の脱着量が増加したと考えられる。循環流量が $0.09 \text{ m}^3/\text{min}$ の時に、最大 CO_2 濃度は約 28%，最大 CO 濃度は約 5.0%，転化率は 15% に達した。

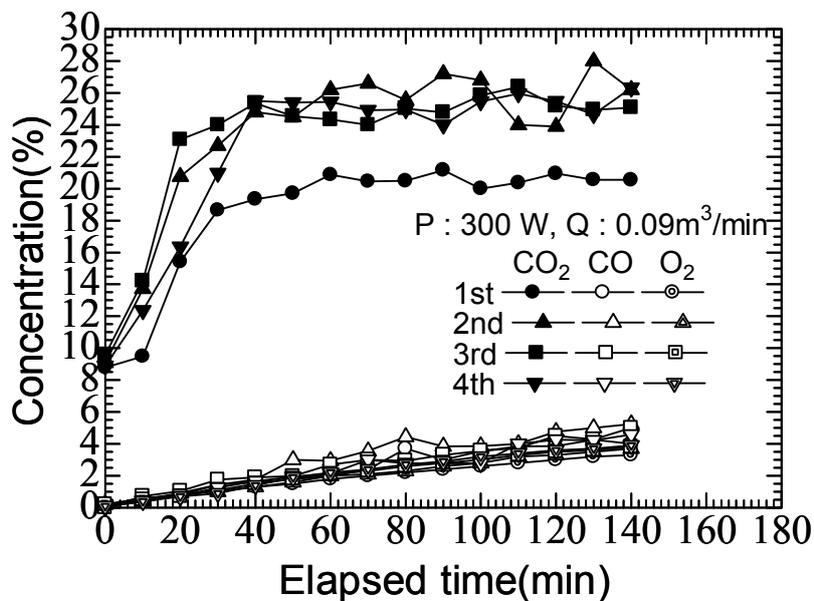


Fig. 5 吸着-脱着の繰り返し実験結果 (流量 $0.09 \text{ m}^3/\text{min}$)

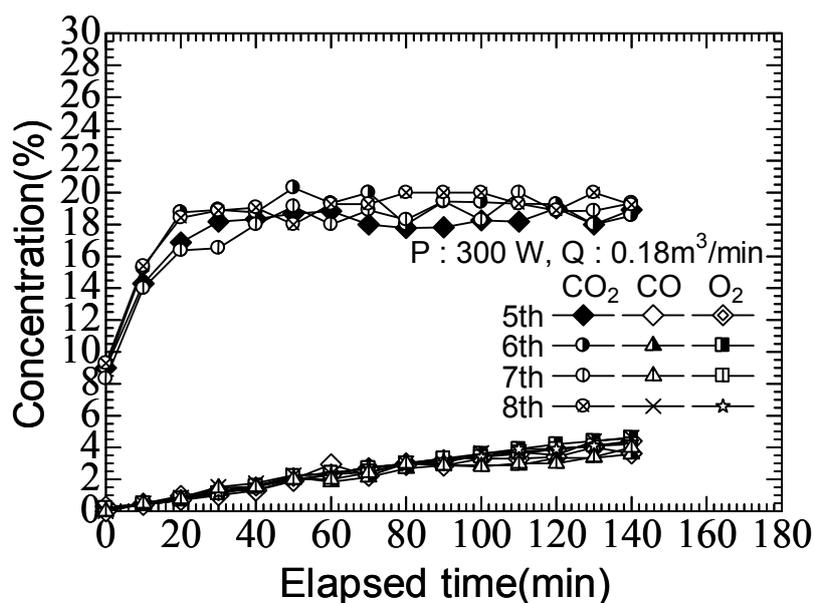


Fig. 6 吸着-脱着の繰り返し実験結果 (流量 $0.18 \text{ m}^3/\text{min}$)

3. 2. アルゴン-窒素ガスプラズマによる分解処理

次に N₂ ガスの他に、N₂ ガスとアルゴン(Ar)ガスの混合ガスを使用した実験を行った。Ar ガスは窒素に比べて電離し易く、添加することで CO₂ の還元効率すなわち CO への転化率が向上することが期待できる。Fig. 7 に実験結果を示す。繰り返し 1st ~ 4th (1 回目 ~ 4 回目) では Ar = 0 L/min, N₂ = 9 L/min, CO₂ = 1 L/min の割合で吸着を行い、分解実験を繰り返している。繰り返し 5th ~ 8th (5 回目 ~ 8 回目) では Ar = 8 L/min, N₂ = 1 L/min, CO₂ = 1 L/min の割合で吸着を行い、分解実験を繰り返している。循環ガスの流量は 0.09 m³/min であり、その他の条件は 3.1 の結果と同じである。

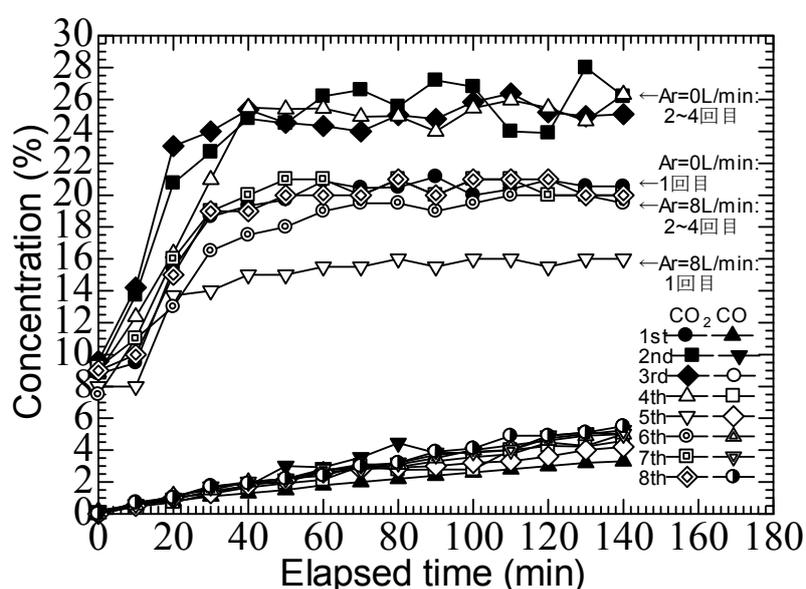


Fig. 7 吸着-脱着の繰り返し実験結果 (流量 0.09 m³/min)

Fig. 7 において Ar プラズマの作用により CO₂ に対する CO の割合が増え、転化率が向上した。最大の転化率は 21.5% となり、最大のエネルギー効率は 15% を記録した。なお、研究申請時のエネルギー効率の最大値は 11% であり、4% の向上を得た。

3. 3. エネルギー効率に関する検討

次に本システムを実機にスケールアップした時の有用性の指標となるエネルギー効率の計算を行った[12]。ここでのエネルギー効率とは、プラズマによる CO₂ 分解のエネルギー効率のことを指す。LNG (都市ガス 13A) 燃料 GTCC 発電 (効率 55%) からの CO₂ を対象とすると、燃焼により都市ガス成分平均分子あたり 10.4 eV/molecule のエネルギーが放出されると試算できる。効率は 55% なので、取り出せる電力は 10.4 × 0.55 = 5.72 eV/molecule である。ここで、プラズマによる CO₂ の還元システムが 100% のエネルギー

効率だと仮定する、1個の都市ガス成分平均分子の燃焼により生成されるCO₂を還元するのに、3.38 eV/moleculeのエネルギーが必要である。これより、LNG燃料GTCC発電から得られる5.72 eV/moleculeのうち3.38 eV/moleculeをCO₂還元を用いると、残りの2.34 eV/moleculeがCO₂を排出しないクリーンなエネルギーとして使用できる。しかし実際にはプラズマによるCO₂分解のエネルギー効率は100%にはならない。最低でも、CO₂を分解するのに必要なプラズマリアクタへの供給エネルギーをLNG燃料GTCC発電から得られる5.72 eV/moleculeでまかなう必要がある。理論的にはCO₂分解エネルギー効率の最小値は $(3.38/5.72) \times 100\% = 59\%$ となる。すなわちプラズマの処理エネルギー効率59%以上を達成できれば、CO₂排出ゼロが可能となることが試算できる[12]。なお、本実験での最大エネルギー効率は15%であった。そのため、実機へと適用するには更なる処理システムの改良が必要である。例えばハニカム吸着剤を用いたCO₂の濃縮技術[13]はエネルギー効率向上の有力な手法となると考えており、今後、本技術との融合を検討していきたい。

4. 結言

吸着剤と非熱プラズマを用いてCO₂をCOに還元し、最終的にはCO₂ゼロエミッション火力発電所を実現するために基礎実験と検討を行った。方針としては循環流路を用いて高濃度でCO₂をプラズマ処理し、処理時のガスの種類を変えることで高効率化を目指した。主な成果は以下のようにまとめられる。

(1) 吸着と脱着およびプラズマ印加の繰り返しによりCO₂とCOの高濃度化を図ることができた。さらに脱着時の循環流量を0.54 m³/minから0.18および0.09 m³/minに変化させて実験を行った。結果としてプラズマリアクタからの熱が吸着剤室に有効に作用するようになり、CO₂の脱着量が増加した。循環流量が0.09 m³/minの時に、最大CO₂濃度は約28%、最大CO濃度は約5.0%、転化率は15%に達した。

(2) アルゴンプラズマの作用によりCO₂に対するCOの割合が増え、転化率が向上した。最大の転化率は21.5%となり、最大のエネルギー効率は15%を記録した。なお、研究申請時のエネルギー効率の最大値は11%であり、4%の向上を実現した。

(3) 対象とするLNG燃焼GTCC発電所の総合効率を55%と仮定した場合、プラズマの処理エネルギー効率59%以上を達成できれば、CO₂排出ゼロが可能となることが示された。なお、本実験での最大エネルギー効率は15%であったことから、実機へと適用するには更なる処理システムの改良が必要である。更なるエネルギー効率向上のための手法について検討し、ハニカム吸着剤を用いた手法が有効であることを報告した。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団より2016年度技術研究助成を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝の意を表す。また、実験実施及び基礎的検討に協力頂いた大阪府立大学 黒木智之准教授、大学院生の神谷修平氏、亀井啓史氏、学域生の大門淳

一氏に深く感謝する。

引用文献

- [1] 乾智行監修, CO₂固定化・隔離技術, シーエムシー出版, 2006, pp. 69–123.
- [2] RITE 編, 平成 22 年度温暖化対策基盤整備関連調査報告書, 2011.
- [3] 文献[1]の pp. 196–200.
- [4] L. F. Spencer and A. D. Gallimore, “Efficiency of CO₂ dissociation in a radio-frequency discharge”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol.31, 2011, pp. 79–89.
- [5] T. Kuroki, T. Fujioka, R. Kawabata, M. Okubo, and T. Yamamoto, “Regeneration of honeycomb zeolite by nonthermal plasma desorption of toluene”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 45, no.1, Jan/Feb 2009, pp. 10–15.
- [6] T. Kuroki, K. Hirai, S. Matsuoka, J. Y. Kim, and M. Okubo, “Oxidation system of adsorbed VOCs on adsorbent using nonthermal plasma flow”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 47, no.4, Jul/Aug 2011, pp. 1916–1921.
- [7] T. Kuroki, K. Hirai, R. Kawabata, M. Okubo, and T. Yamamoto, “Decomposition of adsorbed xylene on adsorbents using nonthermal plasma with gas circulation”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 46, no. 2, , Mar/Apr 2010, pp. 672–679.
- [8] K. Yoshida, M. Okubo, T. Kuroki, and T. Yamamoto, “NO_x aftertreatment using thermal desorption and nitrogen nonthermal plasma reduction”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 44, no. 5, Sep/Oct 2008, pp. 1403–1409.
- [9] M. Okubo, M. Inoue, T. Kuroki, and T. Yamamoto, “NO_x reduction after treatment system using nitrogen nonthermal plasma desorption”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 41, no. 4, 2005, pp. 891–899.
- [10] K. Yoshida, M. Okubo, and T. Yamamoto, “Distinction between nonthermal plasma and thermal desorptions for NO_x and CO₂”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, 2007, 131501-131501-3.
- [11] K. Nakajima, K. Takahashi, M. Tanaka, T. Kuroki, and M. Okubo, “CO₂ reduction using adsorption followed by nonthermal plasma treatment”, *Proc. of Electrostatics 2015 Conference*, Southampton, UK, 2015, published in *J. Phys. Conf. Series*, vol. 646, 2015, 012056.
- [12] M. Okubo, K. Takahashi, S. Kamiya, and T. Kuroki, “High efficient carbon dioxides reduction using nonthermal plasma desorption”, *Conference Record of 2017 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, 2017, total 7 pages.
- [13] 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 CO₂ 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, 2006, pp. 146–152.