

称号及び氏名 博士（工学） 脇本 浩幸

学位授与の日付 2024年3月31日

論文名 「非熱プラズマ複合処理による二酸化炭素の燃料化」

論文審査委員
主査 大久保 雅章
副査 涌井 徹也
副査 木下 進一
副査 山崎 晴彦

論文要旨

近年、地球温暖化が急速かつ大規模に進行しており、海面上昇や異常気象、生態系の破壊など、地球環境に深刻な悪影響を及ぼしている。地球温暖化の主な原因は大気中の二酸化炭素（CO₂）濃度の増加であることから、地球温暖化の解決が国際的に喫緊の課題とされ、CO₂削減技術の研究開発が盛んになされている。

CO₂固定化技術の1つである二酸化炭素回収・貯留（Carbon dioxide capture and storage: CCS）は、工場や発電所から排出されるCO₂を回収し、地下や海底に貯留する処理技術である。CCSは比較的研究や実証が進んでいる。一方でCCSは、地球上のCO₂自体を分解するのではなく貯蔵する技術であり、それだけでは完全な問題解決にはならない。地球温暖化の解決のためには、CO₂回収・貯蔵技術と並行して、回収したCO₂燃料化技術などの有効利用技術の開発も進める必要がある。

CO₂有効利用のための分解技術の1つとして、CO₂を一酸化炭素（CO）に還元する研究が行われている。COと水素（H₂）の混合ガスである合成ガスは、ガスタービンやガスエンジンなど熱機関や固体酸化物燃料電池（Solid oxide fuel cell: SOFC）の燃料として利用可能となる。またCOは、Sabatier反応やFischer-Tropsch反応、Boudouard反応などの反応と組み合わせることで、液化天然ガス（Liquefied natural gas: LNG）や液化石油ガス（Liquefied petroleum gas: LPG）の生成、原子状炭素（C）や有機化合物の形成などの形で有効利用可能となる。このように、COは幅広い用途への工業的利用可能性を有する。CO₂還元技術をCO₂固定化技術と組み合わせることで、CO₂削減による地球温暖化防止と、CO生産による産業的利用価値の創出が期待できる。

LNGの主成分であるメタン(CH₄)の燃焼の際、1分子あたり9.25 eVのエネルギーが発生する。最新のLNGガスタービン複合サイクル(Gas turbine combined cycle: GTCC)の変換効率は最大64%に達し、このときCH₄の燃焼で得られるエネルギーは1分子あたり5.92 eVである。一方、CO₂の還元に必要なエネルギーは1分子あたり2.9 eVである。したがって、CO₂還元のエネギー効率が49%以上であれば、LNG GTCCの発電電力をCO₂還元を利用する場合にCO₂排出量ゼロを達成できる。CO₂還元技術としては、触媒による還元技術と非熱プラズマ(Nonthermal plasma: NTP)による還元技術が挙げられる。現時点でのプラズマ複合処理によるCO₂還元技術はエネルギー効率が49%には到達していない。その理由の1つは、排気中や大気中のCO₂濃度が低く、CO₂還元投入されるエネルギーの多くがCO₂以外の分子に分散してしまうことにある。そのため、CO₂を還元する際は、前処理としてCO₂の濃度を上げ濃縮することが重要である。

触媒によるCO₂還元技術においては、触媒を活性化しCO₂の還元を促進するために、通常高温・高圧の環境が必要である。一方NTPは、常温・大気圧環境下においてもCO₂還元反応を促進できる。また、種々の再生可能電力との組み合わせが容易であること、導入の際のコストが低いこと、プラズマリアクター運用の際のモジュール化が容易であること、貴金属を必要としないことなどの利点もある。そこで、開ループで排気中のCO₂を吸着剤に吸着させるプロセスと、閉ループで吸着したCO₂をNTP流で脱着濃縮しながらプラズマ処理するプロセスを交互に繰り返すことで、排気中のCO₂をCOに還元するシステムを研究した。CO₂濃縮方法の1つとして、ガス中のCO₂を吸着剤に吸着させた後に脱着させる方法がある。CO₂脱着方法としては、吸着剤を加熱して吸着性能を低下させる熱脱着が一般的である。しかし、NTPを吸着剤に作用させることにより、熱脱着より高いエネルギー効率でCO₂脱着を行えることが報告されている。

本研究では、NTPを吸着技術や触媒技術などの様々な技術を複合的に使用することにより、排気中や大気中のCO₂を、合成ガスの原料の1つであるCOに効率的に還元するNTP複合処理システムの実現を目指した。各章の結果をまとめると以下ようになる。

第1章では、まず研究背景を述べ、CO₂還元技術による燃料化のメカニズムやCO₂還元技術を火力発電に応用する上でのエネルギー収支について説明した。続いて、NTPによるCO₂還元技術の特徴や、プラズマの種類および生成方法について説明し、本研究の目的と本論文の構成を述べた。

第2章では、排気中CO₂にNTP流を作用させることで室温および大気圧環境下で合成ガスの原料であるCOに還元するシステムを構築し、実験室実験を行った結果について述べた。本実験では、模擬排ガス中におけるアルゴン(Ar)あるいはヘリウム(He)、N₂およびCO₂の混合割合を変更しつつ、模擬排ガス中のCO₂を吸着剤に吸着させる吸着プロセスと、NTP流を生成し吸着剤中のCO₂を脱着・濃縮しCOに還元する脱着還元プロセスの両プロセスを繰り返し行い、ガスの種類や濃度割合がNTP流によるCO₂還元性能に及ぼす影響を評価した。結果において、変換効率およびエネルギー効率は経過時間に伴い増加し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は濃度割合 $Ar / (Ar + N_2) \times 100\%$ が50%から離れた値をとるほど、He、N₂、CO₂の混合ガスを模擬排ガスとする場合は濃度割合 $He / (He + N_2) \times 100\%$ 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。全ての条件において、還元によって得られたCOの一部がさらに原子状Cに還元された。原子状Cへの還元も考慮した場合、考慮しない場合と比較して、エネルギー効率は8–12%から16–22%まで大幅に増加し、特にAr濃度が高いほど、またHe濃度が低いほど増加することを明らかにした。

第3章では、排気中CO₂にNTP流を作用させることで室温・大気圧環境下で合成ガスの原料であるCOに還元するシステムを構築し、CO₂還元実験を行った結果について述べた。本実験では、N₂およびCO₂を成分とする模擬排ガス中のCO₂を吸着剤に吸着させる吸着プロセスと、NTP流を生成し吸着剤中のCO₂を脱着・濃縮し、NTP流をCO₂および触媒に作

用させ NTP 流と触媒の両方の作用により CO に還元する脱着還元プロセスの 2 プロセスを繰り返し行い、触媒と NTP 流の相互作用が CO₂ 還元性能に及ぼす影響を評価した。結果において、エネルギー効率は経過時間と共に増加し、9–11%に達した。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、使用した全ての触媒の中で最高の効率を達成している。

第 4 章では、吸着剤で CO₂ を吸着し、DBD 内に NTP を発生させることで、CO₂ の濃縮と還元を同時に行うことができるプラズマリアクターを設計・製作し、実験を行った結果について述べた。まず、吸着剤を用いずにシリンダーガスを用いて CO₂ 還元を行い、リアクターの基本性能を評価した。次に、大気中の CO₂ 濃度と還元性能を吸着・脱着還元プロセスで評価した。その結果、CO₂ 濃度は吸着プロセスにおいては 230 min で 545 ppm で吸着飽和に達し、脱着還元プロセスにおいては 12 min で最大 5519 ppm まで濃縮された。CO 濃度は、脱着還元プロセスにおいては 12 min で 60 ppm まで増加した。変換効率は最大 1.1%まで増加した。大気中 CO₂ の還元の際は、H₂O が吸着剤に吸着されて脱着の際の CO₂ 濃度が減少し、CO₂ 還元性能が減少した。また、脱着 H₂O からの OH ラジカルの発生によっても CO₂ 還元性能が低下し、副生成物として窒素酸化物 (NO_x) が発生した。

第 5 章では、本研究で得られた知見を述べ、論文全体を総括した。総じて、非熱プラズマによる CO₂ 還元性能は、併用する技術や条件など、様々な要素と複雑かつ相互に影響されることがわかった。非熱プラズマ複合技術による CO₂ 還元のエネルギー効率は、N₂ や Ar など特定のガス種利用や最適濃度条件下において、またモレキュラーシーブや銅添加アルミナなど特定の吸着剤および触媒との併用により向上させることが可能であることが判明し、CO₂ 排出量実質ゼロの達成の実現に向け大きく前進した。

審査結果の要旨

本論文は、非熱プラズマを吸着技術や触媒技術などの様々な技術と複合的に使用することにより、燃焼機器からの排気中や大気中の二酸化炭素(CO₂)を、合成ガスの原料の 1 つである一酸化炭素(CO)に効率的に還元する複合処理システムについて研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 複合処理システム用いた実験において、模擬排ガス中におけるアルゴン (Ar) あるいはヘリウム (He)、窒素 (N₂) および CO₂ の混合割合を変更し、模擬排ガス中の CO₂ を吸着剤に吸着させる吸着プロセスと、プラズマ流を生成し吸着剤中の CO₂ を脱着・濃縮し CO に還元する脱着還元プロセスの両プロセスを繰り返し行った。結果において、混合ガスの濃度割合が、変換効率およびエネルギー効りに及ぼす影響を明らかにしている。原子状 C への還元も考慮した場合、考慮しない場合と比較して、エネルギー効率は 8–12%から 16–22%まで大幅に増加することを明らかにしている。
- (2) 複合処理システム用いた実験において、触媒とプラズマ流の相互作用が CO₂ 還元性能に及ぼす影響を評価している。結果において、エネルギー効率は経過時間と共に増加し、9–11%に達した。銅添加アルミナを使用した場合、プラズマ触媒は、80℃の低温環境下でも CO₂ 還元を促進し、変換効率とエネルギー効率がそれぞれ 18, 11%の最高効率を達成している。
- (3) 誘電体バリア放電プラズマを発生させることで、CO₂ の濃縮と還元を同時に行うことが

できるプラズマリアクターを設計・製作し、大気中の CO₂ 濃度と還元性能を吸着・脱着還元プロセスにおいて評価している。その結果、CO₂ 濃度は脱着還元プロセスにおいて最大 5519 ppm まで濃縮された。CO 濃度は、脱着還元プロセスにおいて 60 ppm まで増加し、変換効率は最大 1.1%まで増加した。大気中 CO₂ の還元の際は、水分の影響により CO₂ 還元性能が低下することを明らかにしている。

これらの成果から、排気中や大気中の CO₂ を、合成ガスの原料の 1 つである CO に効率的に還元し燃料化することがプラズマ複合処理システムで効果的に行えることを示し、CO₂ 排出実質ゼロの実現に向け大きく前進した。地球環境保護に貢献できるものと高く評価できる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。