



技術解説

CO₂を分ける CO₂分離回収の原理と技術動向

高木 正人*

CO₂ Capture Technology

Key Words : CO₂, capture, absorption, adsorption, membrane

1. はじめに

地球温暖化の主要因はIPCC（気候変動に関する政府間パネル）によれば人為的に発生するCO₂であり、大幅なCO₂排出削減の必要性が国際的に叫ばれている。このためには省エネ、より炭素の少ないエネルギーへの変換、再生可能エネルギーへの転換とともに、CO₂回収・貯留技術（CCS）が有効である。CCSは電力、鉄鋼、セメント等のCO₂の集中排出源からCO₂を回収して、地中や海洋に隔離することによって、大気中へのCO₂排出を削減する技術である。CCSの最初の段階がCO₂の回収である。天然ガス生産時の副生CO₂の分離や水素・アンモニア工業におけるCO₂回収が古くから実施されているが、地球温暖化防止の為に、より低エネルギー・低コストのCO₂回収技術が求められている。本稿では、まず、CO₂の回収技術を概観した後、代表的な吸収法、吸着法、および膜分離法について、RITEで実施している技術開発を中心に解説したい。

2. CO₂の性質と回収技術の分類

現在利用されているCO₂回収技術を図1に示す。最初の(a)はCO₂を媒体に吸収や吸着させることによる回収法である。捕捉部と再生部を異なる環境（加熱する、減圧するなど）に置き、両者の中で媒体を移動させる。媒体には液体と固体がある。吸収現象を利用する場合を吸収法、吸着現象を利用する場合を吸着法と呼ぶ。CO₂はpKaが6.35の酸であ

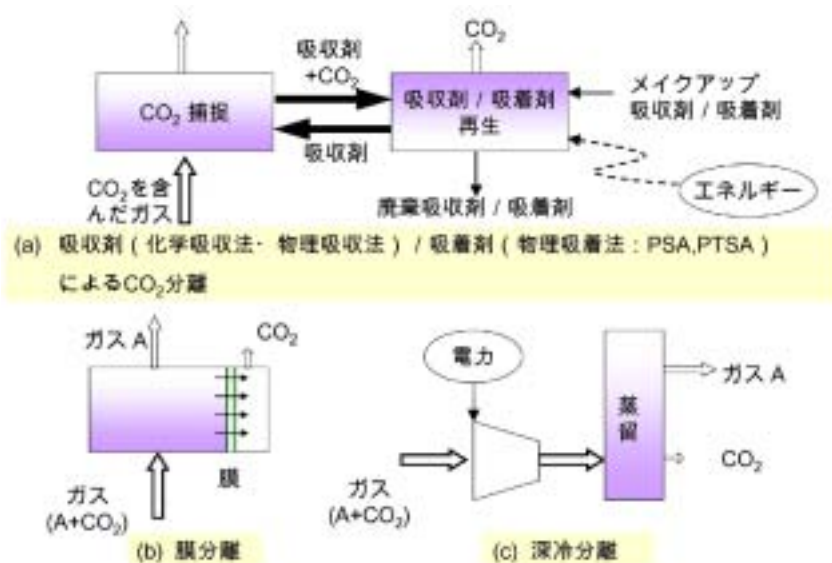


図1. CO₂回収技術
IPCC, CO₂回収貯留特別報告書(2005)を加工

るため(表1)塩基を媒体とした分離が可能である(化学吸収法)。また、CO₂の溶解度が高い媒体を用いた分離も可能である(物理吸収法)。さらに、吸着法においても媒体とCO₂との親和力が高いことが重要な要素である。

次の(b)は膜分離であり、分子サイズや膜材料への親和性の違いに基づくガス移動速度の違いを利用して分離する。濃度差(すなわち、CO₂の分圧差)が分離のドライビングフォースとなる。



* Masato TAKAGI

1953年6月生
大阪大学大学院工学研究科プロセス工学
専攻博士課程後期修了(1983年)
現在、(財)地球環境産業技術研究機構
地球環境産業技術研究所 研究企画グル
ープ サブリーダー 工学博士 有機化
学・CCS
TEL : 0774-75-2302
FAX : 0774-75-2314
E-mail : takagi@rite.or.jp

表1. CO₂の性質

項目	値
分子量	44.01
動力的直径	0.33nm (参考: H ₂ 0.259nm, N ₂ 0.364nm, CH ₄ 0.38nm)
双極子モーメント	0D (直線分子 O=C=O)
物理的性質	
密度	気体 1.976 kg/m ³ (@STP) 液体 0.770 kg/m ³ (56 atm, 20 °C) 固体 1562 kg/m ³ (1 atm, -78.5 °C)
沸点(昇華点)	-78.5 (1 atm)
蒸発潜熱	17.15 kJ/mol
三重点	-56.6 °C, 5.11 atm
超臨界点	(31.1 °C, 7.4 MPa)
化学的性質	
標準生成熱	-393.509 kJ/mol
酸解離定数(pKa)	6.35
水への溶解度	1.716 vol/vol (@STP)

最後の(c)は沸点の違いを利用した蒸留による分離である。表1の三重点(-56.6、5.11atm)より高温・高圧では液相が出現するので、この条件で沸点差を利用して分離する。

これらの分離回収技術のうち、どの技術を選択するかは、排出源のCO₂分圧および分離すべきガスの組成によって異なる。表2には排出源の種類とCO₂濃度、CO₂分圧、およびガス中のその他の成分をまとめた。

アミンの様なCO₂と化学反応を起こし強く結合する媒体を用いた回収法では、その高い反応性のため燃焼排ガスなどの低分圧CO₂にも適用できる一方、化学的に強く結合した媒体からCO₂を再生するには大きなエネルギーを必要とする。

これに対して、物理的な溶解現象を利用して分離を行う物理吸収方法では、CO₂再生のための消費エネルギーは小さいが、高いCO₂分圧が必要とし、IGCCなどの全圧およびCO₂濃度も高いガスに適合するが、低CO₂分圧の燃焼排ガスには不向きである。

CO₂の動力的直径0.33nmであるので、分離する物質との直径の差が大きい場合には(例えばCH₄)分子ふるいによる膜分離が可能である。直径差が小さい場合には親和性の差を利用する。いずれにしても、駆動力として圧力差をつける必要がある。

深冷分離ではガスを圧縮・冷却した上で蒸留分離を行うので、目的ガスの濃度が小さいと目的物を回収するために必要なエネルギーが膨大になるため、CO₂濃度の高いガスに用いるのが一般的である。

表2. 排出源とCO₂分圧
IPCC, CO₂回収貯留特別報告書¹⁾を基に加工

ソース	CO ₂ %	ガス圧 MPa	CO ₂ 分圧 MPa	他の成分
発電所				
天然ガス	7-10	0.1	0.007-0.010	N ₂
天然ガスCC	3-4	0.1	0.003-0.004	O ₂
重油	11-13	0.1	0.011-0.013	SO _x
石炭	12-14	0.1	0.012-0.014	NO _x
製鉄所				
燃焼前	20	0.2-0.3	0.04-0.060	N ₂ CO
セメント	14-33	0.1	0.14-0.33	N ₂ , O ₂ SO _x
IGCC: 合成ガス	30-50	3-4	0.9-2.0	H ₂ , CO H ₂ S
天然ガス生産	2-65	0.9-8	0.05-4.4	CH ₄

3. 吸収法

各種の溶媒へのCO₂の溶解度をCO₂分圧とともに図2に示す。CO₂は水には溶けにくく、アセトンやアルコールなどの有機溶媒によく溶解する。これらの溶媒へのCO₂の溶解度はCO₂分圧の上昇とともに、ほぼ直線的に増加する。すなわち、ヘンリーの法則に従う。CO₂分圧の違いによるCO₂の溶解度の差を利用して分離を行うのが物理吸収法である。SELEXOLは工業的によく用いられる物理吸収液である。一方、モノエタノールアミン (MEA) の溶液では、低CO₂分圧においてもCO₂の溶解度は大きく、CO₂分圧を増大させても溶解度はそれほど変化しない。この場合は圧力差ではなく、温度による溶解度の違いを利用して分離を行う。これが化学吸収法である。メチルジエタノールアミン (MDEA) は両者の中間の性質を示す。

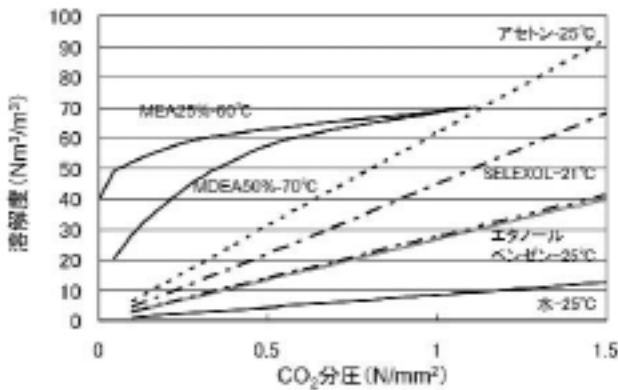


図2. CO₂の溶解度

注) アセトン、エタノール、ベンゼン、水は化学工学便覧のヘンリー定数を基に算出。MEA、MDEAについては文献2，SELEXOLはDOW CHEMICALの資料による。

代表的な化学吸収法のフローを図3に示す。吸収塔において燃焼排ガス等を化学吸収液と向流接触させCO₂を吸収液に吸収させる。CO₂を多く含むリッチ液は再生塔に送られ、加熱によってCO₂を再生する。CO₂放出後のリーン液は吸収塔に送られ、再使用する。

代表的な物理吸収法のフローが図4である。CO₂分圧の高いフィードガスを吸収塔で物理吸収液に接触させた後、CO₂を吸収した液の圧力を解除してCO₂を回収する。

化学吸収液としては古くは熱炭酸カリが用いられていたが、現在ではMEAなどのアミンの水溶液が利用されている。アミンとCO₂はカルバメート塩

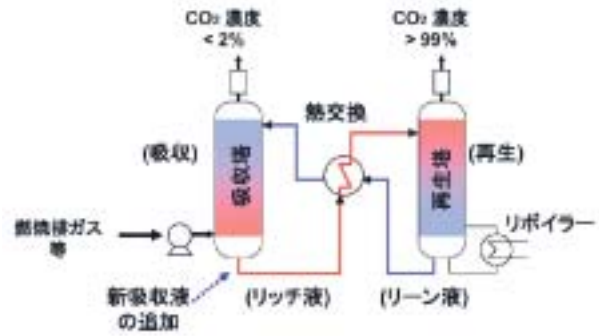


図3. 化学吸収法のフロー

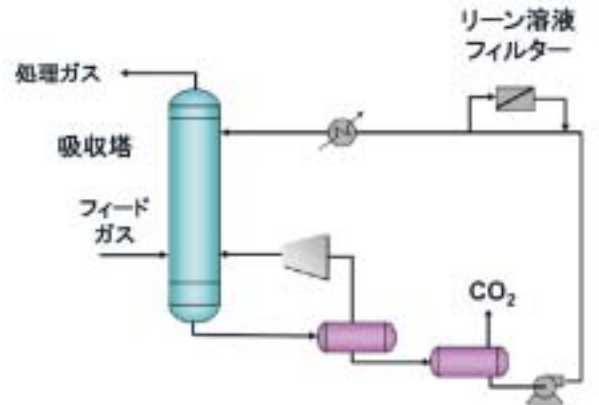


図4. 物理吸収法のフロー

(UOP 資料 “UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal” を基に加工)

あるいは重炭酸塩を形成する。反応速度が大きなアミンはCO₂とより強固な結合を作るため、再生に大きなエネルギーを必要とする。MEAでの消費エネルギーは約4 GJ/ t CO₂であるが、わが国では再生エネルギーの大幅な低減を目的にして、新規吸収液、熱統合の進んだプロセス、および未利用の熱源利用などの開発が進められている。現在、RITEでは消費エネルギーを2 GJ/ t CO₂に低減させることを目標に新吸収液の開発を進めている³⁾。また、三菱重工、東芝、RITE・新日鐵・新日鉄エンジ等において、数トン～数十トン/日のスケールで低エネルギー消費型の吸収液の性能実証試験が実施されているところである。

4. 吸着法

吸着法は活性炭やゼオライトなどの固体の吸着剤にCO₂を吸着させ、除圧あるいは加熱によってCO₂を脱離させる回収方法である。固体とCO₂の間に化学反応が起こる場合は固体吸収法と呼ぶ。吸着法と固体吸収法の関係は、物理吸収法と化学吸収

法の関係と同じである。媒体が固体であるため、媒体が液の場合とは異なり吸収部と再生部間の媒体移動が難しい。このため複数の塔を用意し、媒体を固定して、圧力・温度などの環境条件を変化させるスイング法がよく使用される。圧力をスイングさせるPSA法と温度をスイングさせるTSA法、両者を組み合わせたPTSA法がある。また、媒体自体を移動させる移動床や流動床方式も使用される。

図5はRITEで開発した吸着剤の吸着特性を他のゼオライトと比較したものである。ここでのガスはIGCCなどガス化反応のプロセスガスを想定している。反応生成物には水蒸気が含まれており、水蒸気が存在によってゼオライトのCO₂の吸着特性が著しく阻害されるため、CO₂の分離回収の前に通常は除湿を行うが、このときCO₂回収に要するエネルギーの30%が除湿に消費される。そこで、RITEでは水蒸気の存在下でも活性低下が少なく、かつ圧力の変化に対して吸着量が大きく変化するような吸着剤を開発した⁴⁾。本剤を用いると除湿工程を不要とする省エネプロセスの構築が可能となる。

5. 膜分離法

分圧の高いCO₂を膜で分離できれば、吸収法や吸着法に比べて媒体の移動や再生に対するエネルギー投入が不要になるため、省エネルギープロセスとなる。しかし、CO₂を高選択率、かつ高い生産性で膜によって分離回収することはかなり難しい技術で

ある。この難しさの度合いはCO₂を分離する相手方のガスの種類によっても相当異なる。

膜を用いた分離機構を表3に示した。クヌーセン拡散は選択性が低い。また、溶解拡散を分離機構とする高分子膜では、CO₂分圧が高くなるとCO₂によって高分子が可塑化するため、選択性が低下し、選択性/透過性の限界値、いわゆるRobeson's Upper Limitをなかなか越えられない。また、分子ふるい膜ではメタン、窒素に対して高い分離係数が得られるが、IGCCの様なCO₂/H₂の分離では高いCO₂選択性は得られない。CO₂との親和性を利用した促進輸送膜の研究が盛んであり、高い選択性を持つ膜が報告されているが、促進輸送膜ではCO₂分圧とともに選択性が低下する欠点があり、IGCCのような高CO₂分圧のガスではこの欠点の克服が大きな課題となる。

RITEではCO₂分離回収型IGCCプロセスへの適用を目的として、CO₂分子ゲート膜の開発を行っている。図6の様に、膜中に取り込まれたCO₂が膜材料間に疑似架橋を形成し、他のガスの透過を遮断するというのが分子ゲート膜のコンセプトである。CO₂に高い親和性を持つ分離素材として、ポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーを用い、これをPEG系およびPVA系の高分子と組み合わせることによって、高圧においてもCO₂/H₂が30を示す複合膜の開発に成功している⁵⁾。分子ゲート膜モジュールの実用化を推進するために、平成23年度に

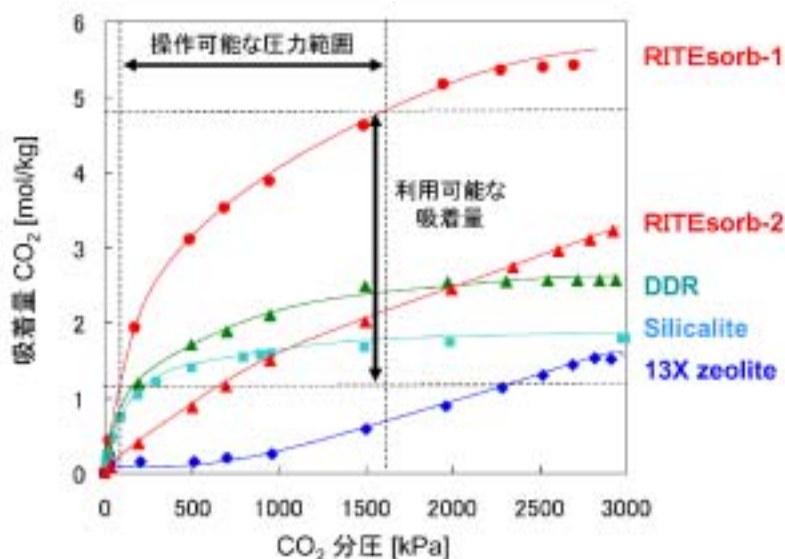
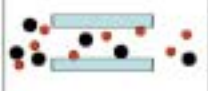
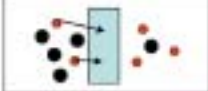

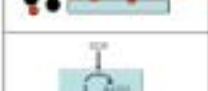



図5. 様々な吸着剤の水蒸気存在下でのCO₂吸着等温線(313 K)

表3. 主な膜分離機構

	クヌーセン拡散 $Q=K/(MT)^{1/2}$ Q:透過係数, K:定数 M:分子量, T:絶対温度	$\alpha_{N_2}/CO_2 = 1.25$ 選択性が低い
	溶解拡散 $Q=D \cdot S$ Q:透過係数, D:拡散係数 S:溶解度係数	高分子膜 Robeson's Upper Bind がある
	分子ふるい 分子の大きさを分ける	ゼオライト, 炭素膜など
	表面拡散 表面への吸着性の違いで分ける	ゼオライト, ガラス, 炭素膜 など
	促進輸送膜 輸送担体を用いて輸送	イオン交換膜, 塩を添加した親水ポリマー, 高分子電解質膜, 固定サイトキャリアー膜 等 輸送すべきガスの分圧が大きくなると輸送特性が低下

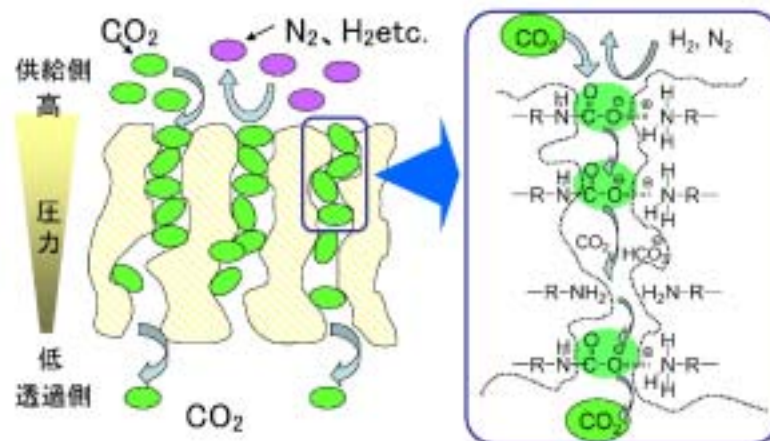


図6. 分子ゲート膜

は次世代膜モジュール技術研究組合が設立され、分子ゲート膜モジュールおよび膜分離システムの開発が実施されているところである。

6. おわりに

CO₂の回収技術について概要を述べてきたが、ここで示した他にも、アンモニアを化学吸収剤として使用する技術、CO₂ハイドレート分離などのCO₂回収技術がある。また、IGCCのプロセスガスからのH₂とCO₂の分離については、CO₂透過膜のみを示したが、水素透過膜についても精力的な研究開発が実施されている。このように様々な分離回収技術がCCS用に研究開発されている。最初に述べた様に、発生源によって条件が異なるので、発生源にとって最適な分離回収技術が今後選択されることになるだ

ろう。分離回収法も様々あり、さらにそれぞれの回収法について、いろいろなプロセスが提案されるだろうから、技術・プロセスを公平に評価する基準や規格化が今後、必要になってくると考える。

参考文献

- 1) IPCC, " IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage " (2005)
- 2) 庄司, 川口, 「ガス分離・精製とその利用」(株)フジテクノシステム
- 3) 日本鉄鋼連盟 COURSE50 プロジェクト
- 4) K. Yogo, T. Watabe, Y. Fujioka, Y. Matsukuma, M. Minemoto, *Energy Procedia*, **4**, 803 (2011)
- 5) S. Duan, F. A. Chowdhury, T. Kai, S. Kazama, Y. Fujioka, *Desalination*, **234**, 278-285 (2008)