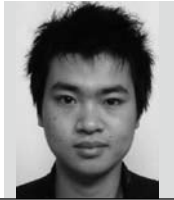


## 特別寄稿 1

## 溶融塩スラリーを用いた燃焼ガスからの高温二酸化炭素分離回収

慶應義塾大学大学院 理工学研究科  
開放環境科学専攻 修士課程

かない ゆうご  
金井 由悟



慶應義塾大学理工学部  
応用化学科 教授

てらさか こういち  
寺坂 宏一



## 1. 二酸化炭素の回収・貯留技術の現状

大気中の二酸化炭素濃度増加を抑制するために様々な技術が提案されており、パイロットスケールでの実証実験も始まりつつある。気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) による直近の第 4 次評価報告書では、二酸化炭素排出量の抑制と気候変化の緩和のための基幹戦略として、エネルギー効率の改善および再生エネルギー等の低排出エネルギー源の利用に加え、二酸化炭素回収・貯留技術 (Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) の普及を最優先課題に挙げている<sup>1)</sup>。

図 1 に示すように、CCS 技術は火力発電所や工場などで化石燃料の燃焼によって発生する二酸化炭素を回収し、地中・水中へ固定化することにより大気中の二酸化炭素濃度を下げることが目的としている。二酸化炭素の固定化技術としては、超臨界二酸化炭素として地下帯水層へ圧入、既存の枯渇油田やガス田の空隙層に既設パイプラインを利用して封入、石炭層中のメタンを圧入した二酸化炭素で置換 (メタンは資源として採取)、地層内で岩石と二酸化炭素との化学反応による鉱物化などが検討されている<sup>2)</sup>。また、二酸化炭素ガスを発電所、水素プラント、合成燃料プラントなどで直接利用することも検討されている。IPCC の特別報告書では、これらの方法を組み合わせることで、全世界の総排出量の約 100 年分に相当する 2 兆トンの二酸化炭素削減を試算している<sup>3)</sup>。また日本政府も世界全体の温室効果ガス排出量を 2050 年までに半減することを目標にした「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」の中で、CCS 技術開発を重点的に取り組むべき課題として位置付けている<sup>4)</sup>。CCS 技術と併せてエネルギー政策の根幹であった原子力発電の推進は、最近の福島第一原子力発電所の放射能漏れ事故を受け見直されており、CCS 技術の重要性はますます高まっている。

しかし、地中貯留の安全性、地震対策および漏えい対策など CCS 技術の実現のために乗り越えるべき課題は多い<sup>5)</sup>。とくに CCS 技術全体のコストの大半を占めている二酸化炭素分離回収コストの低減は普及・実用化のために不可欠であり、現在 4000 ~ 6000 円/トンとされる分離・回収コストを 1000 ~ 2000 円/トンまで下げることが目標

としている。そこで著者らは二酸化炭素の分離回収コストの低減と CCS 技術の進展を目指し、高温燃焼排ガス中から直接二酸化炭素回収を行うことができるリチウム複合酸化物懸濁溶融塩スラリーによる高温二酸化炭素回収システムの開発を行った。

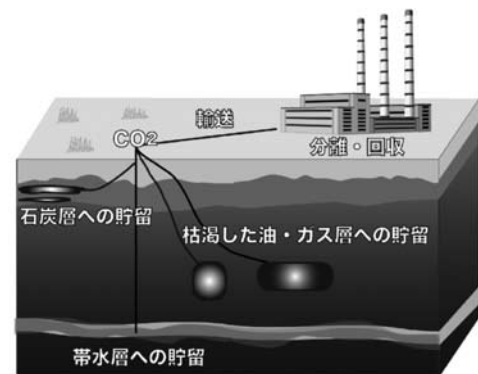


図 1 二酸化炭素回収および地下貯留

## 2. リチウム複合酸化物による高温二酸化炭素分離・回収

図 2 に示すように、リチウムシリケート ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) 粒子と二酸化炭素ガスは可逆的に吸収・放散反応を行う。式 (1) に示した化学反応式に従い、約 700°C で反応は右に進み二酸化炭素は吸収され、約 850°C で反応は左に進み二酸化炭素は放散される<sup>6)</sup>。そこで、反応温度を適切に制御すると連続的かつ選択的な二酸化炭素の吸収および放散が可能になる。

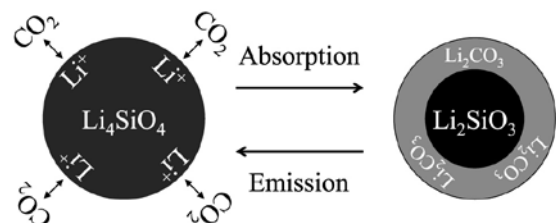
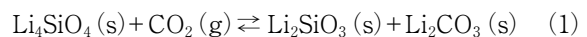
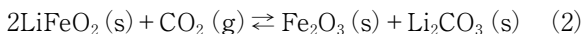


図 2 リチウムシリケートによる二酸化炭素の脱吸収反応

このとき約 700°C で進行する二酸化炭素吸収反応により炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) が生成するが、その融点が 732°C

であるため、二酸化炭素に接触するリチウムシリケート粒子表面で炭酸リチウムが固相として析出し、ついにはリチウムシリケート粒子を被服する。これにより反応界面への二酸化炭素の供給が絶たれ、二酸化炭素吸収反応が阻害される。そこで著者らは、共晶塩効果により生じる融点降下を利用し、炭酸カリウム (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) と炭酸リチウムからなる混合炭酸塩を反応場として選択した<sup>7)</sup>。図 3 (a) に炭酸カリウム-リチウム混合塩の相図を示した。2成分の組成を適切に調製すれば、本反応の操作温度範囲で炭酸リチウムは液相を維持し反応を阻害しない。

一方、より低温で二酸化炭素を化学吸収できるリチウム複合酸化物としてリチウムフェライト (LiFeO<sub>2</sub>) がある。式 (2) の化学反応式で示したように、約 400℃においてリチウムフェライトもリチウムシリケートと同様に二酸化炭素と反応し炭酸リチウムを生成し、約 650℃で逆反応が進行して二酸化炭素を放散する。



リチウムフェライトの場合も吸収温度である 400℃で純粋な炭酸リチウムは固相を形成するので、炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) をさらに加えた 3 元系混合炭酸塩により融点を降下させた。図 3 (b) に炭酸リチウム-カリウム-ナトリウム 3 元系相図を示した。図中に本反応温度範囲で常に溶融塩液相を維持できるモル組成 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 43.5 : 31.5 : 25.0) を示した。

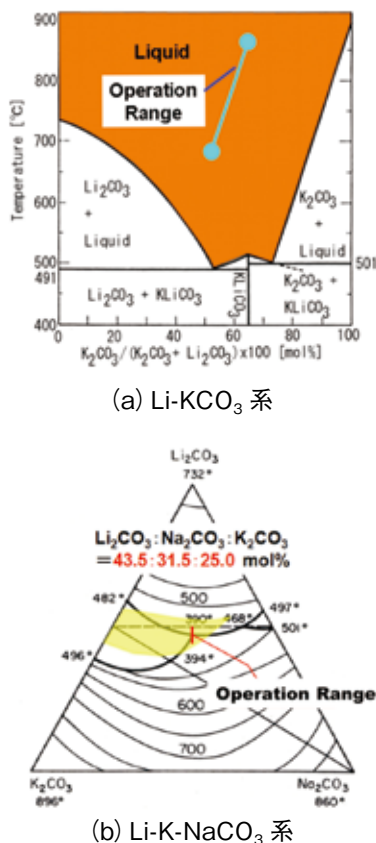


図 3 2 元系および 3 元系混合炭酸塩相図

リチウムシリケートおよびリチウムフェライトを用いれば、700℃付近あるいは 400℃付近の高温下において高濃度の二酸化炭素を分離回収できる。従来提案されている二酸化炭素分離回収技術としてはアミン系溶剤を用いる化学吸収法や PSA (Pressure Swing Adsorption) を用いる物理吸着法があるが常温付近しか操作できない。一方、大規模かつ大量に二酸化炭素が排出される火力発電所、セメント工場、製鉄高炉や化学工場では、排ガスの温度は一般的に数百度に達する。従来技術を適用したシステムでは、燃焼排ガスはさまざまな熱回収を経て冷却されたのち二酸化炭素分離回収プロセスに導かれるが、本提案技術では数百度の高温ガスから冷却前に直接二酸化炭素の分離回収が可能なのでエネルギー回収効率も向上する。

また近年、クリーンな火力発電方法として化石燃料の燃焼前に二酸化炭素を回収するシステムの技術的検討が進んでいる。図 4(a) は従来の火力発電に直結したシステムで、燃料燃焼後の排ガスから二酸化炭素を回収する。図 4 (b) は燃焼前二酸化炭素回収システムで、燃焼ガスをタービンに送る前に化石燃料ガスをあらかじめ改質し、発生した高温二酸化炭素を分離回収するシステムである。この方法ではプロセスガス中に含まれる二酸化炭素濃度が高いため回収プロセスの小型化や二酸化炭素回収効率の向上が期待できる<sup>8)</sup>。燃焼前回収システムは主に水蒸気改質技術と組み合わせられたガス化複合発電 (IGCC) プラントに適用されており、現在広く開発が進んでいる高発電効率を持つ火力発電技術と併せて使用可能である。ここでは数百度で操作される改質反応器からの排出ガスから直接二酸化炭素を分離することが必要であり、リチウム複合酸化物粒子を用いた高温二酸化炭素分離回収技術の利用が適している。

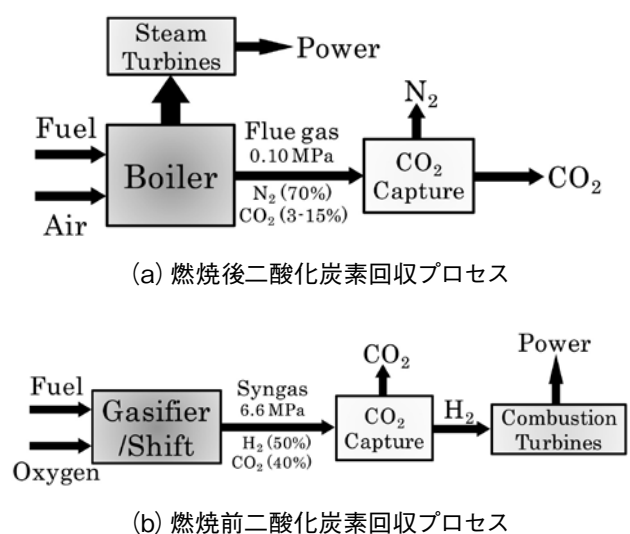


図 4 火力発電における二酸化炭素回収システム

さらに、先にあげた従来の二酸化炭素分離技術では回収される二酸化炭素の純度が高くなく常温であるために、

付加価値や反応性に乏しい。そのため地中や水中への貯留以外の有効な用途が考えにくい。しかしリチウム複合酸化物粒子を利用した二酸化炭素分離回収技術では、純度の高い高温二酸化炭素が得られる。この高温二酸化炭素は高い反応活性をもつため化学原料としての付加価値をもつ。例えば、高温二酸化炭素はエポキシドとの交互共重合によるポリカーボネート合成<sup>9)</sup>や各種モノマーとの共重合、炭酸エステル合成やポリ尿素合成など機能性ポリマーの生産に利用できる可能性がある<sup>10)</sup>。また、燃料油生産のために開発が進められているGTL (Gas To Liquid) プロセスの原料としても高温の二酸化炭素は非常に魅力がある<sup>11)</sup>。以上のように、回収した二酸化炭素を全量貯留するのではなく、経済的な付加価値を持った製品に転換出来れば、CCS 全体のコスト削減につながり CCS 技術を積極的に推進する経済的なインセンティブになる。

### 3. 高温溶融塩スラリー気泡塔システム

図5にリチウム複合酸化物粒子を懸濁させた溶融塩スラリー気泡塔を用いた高温二酸化炭素の吸収・放散実験装置図を示した。SUS316L製の耐熱反応管に所定量のリチウムシリケート（またはリチウムフェライト）粒子と混合炭酸塩を仕込んで昇温し、溶融塩スラリーの状態にする。溶融塩スラリーは予め窒素パージする。実験開始とともに一定流量の予熱した二酸化炭素と窒素（CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 20 : 80）からなるモデル燃焼ガスをスラリー気泡塔に吹き込み、二酸化炭素吸収温度（リチウムシリケート：700℃、リチウムフェライト：400℃）で約30分間保持した。その間、気泡塔の排ガス流量を測定し、物質収支より溶融塩スラリーへの二酸化炭素吸収量および吸収速度を求めた。吸収反応終了後、ガス供給を停止し、二酸化炭素放散温度（リチウムシリケート：850℃、リチウムフェライト：650℃）まで昇温させスラリーに吸収した二酸化炭素を回収した。図6にリチウムシリケート溶融塩スラリー気泡塔を用いた場合の二酸化炭素脱吸収実験<sup>12)</sup>の結果の一例を示した。700℃において二酸化炭素の急激な吸収が見られ、850℃で放散が観察された。またこれらの温度間スイングにより本システムにおいて連続的かつ可逆的に二酸化炭素脱吸収反応が進行することが確認できた。燃焼後回収システムを想定した上記の二酸化炭素濃度での実験条件において、二酸化炭素回収率は60～80%の値を示した。より高濃度の二酸化炭素を含む燃焼前回収システムにおいては90%以上の高い二酸化炭素回収率が期待できる。またリチウムフェライト溶融塩スラリーを用いた実験<sup>13)</sup>においてもリチウムシリケートと同様に顕著な二酸化炭素脱吸収反応が見られた。以下、本論文ではリチウムシリケート溶融塩スラリーについての実験結果を紹介する。

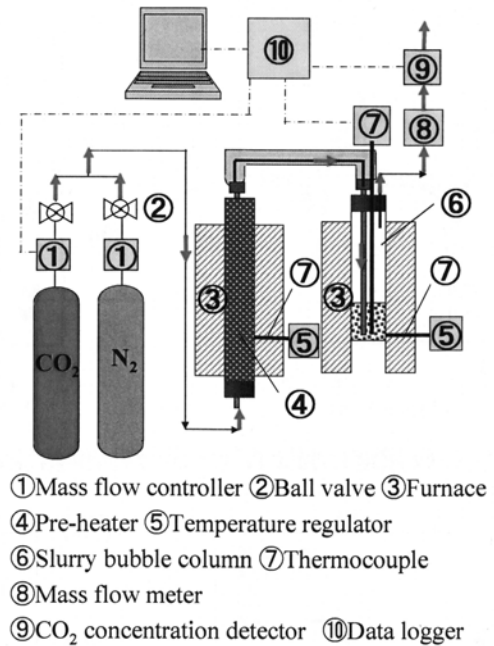


図5 高温溶融塩スラリーを用いた二酸化炭素吸収実験装置

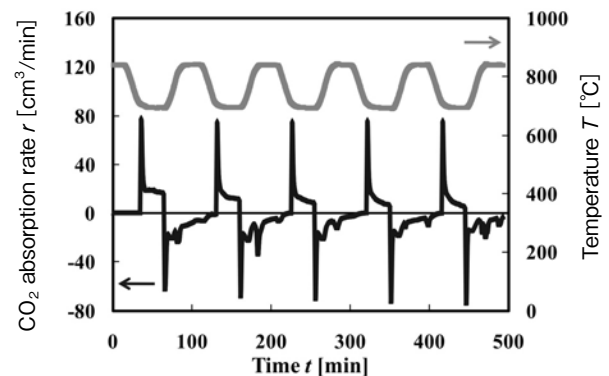
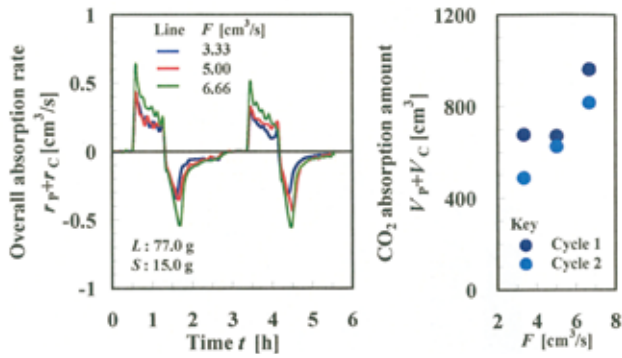
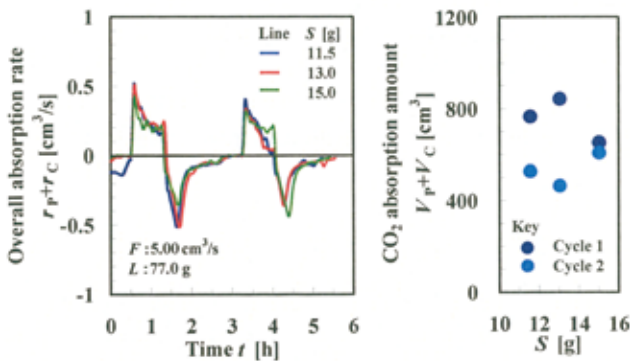


図6 リチウムシリケート溶融塩スラリーの温度スイングによる二酸化炭素の脱吸収

図7(a)にはリチウムシリケート溶融塩スラリーによる二酸化炭素脱吸収速度の経時変化と、吸収量におよぼすモデル燃焼ガス供給流量 $F$ の影響を示した。モデル燃焼ガス流量の増加とともに二酸化炭素脱吸収速度および脱吸収量も増加した。モデル燃焼ガスの気泡塔内への吹き込み速度の増大により、気泡塔内を浮遊するリチウムシリケート微粒子および溶融塩の混合が進み、溶融塩への二酸化炭素の溶解速度の増加、溶存二酸化炭素のリチウムシリケート反応界面への物質移動が促進されたためと考えられる。また、図7(b)にはモデル燃焼ガス流量を一定とした場合における、二酸化炭素脱吸収速度の経時変化におよぼす仕込みリチウムシリケート量 $S$ の影響を示した。リチウムシリケート量を変化させても、二酸化炭素の脱吸収速度および脱吸収量に大きな影響は見られなかった。



(a) 二酸化炭素脱吸収速度におよぼす燃焼ガス供給流量 F の影響



(b) 二酸化炭素脱吸収速度におよぼす仕込みリチウムシリケート量 S の影響

図 7 リチウムシリケート溶融塩スラリーによる二酸化炭素脱吸収

図 8 にリチウム複合酸化物溶融塩スラリー系内の二酸化炭素吸収反応メカニズムを提案した。気泡中に含まれる二酸化炭素ガスはまず溶融塩中に溶解する。溶存二酸化炭素は混合溶融塩相を混合・拡散しながらリチウムシリケート微粒子表面まで到達する物質移動過程と、二酸化炭素とリチウムシリケートとの反応(式(1))により炭酸リチウムを生じる化学反応過程の 2 つから成り立つとした。本反応系では溶融塩相の混合状態の促進により総括反応速度が増加し、リチウムシリケート量を増加しても総括反応速度が増加しないことから、二酸化炭素の溶融塩相内の物質移動が総括反応プロセスを支配していると思われ、物質移動律速であると判断した。従って、本反応システムのスケールアップや実用化においては適切な燃焼ガス供給量やスラリー濃度などの操作条件を決定しておく必要がある<sup>14)</sup>。

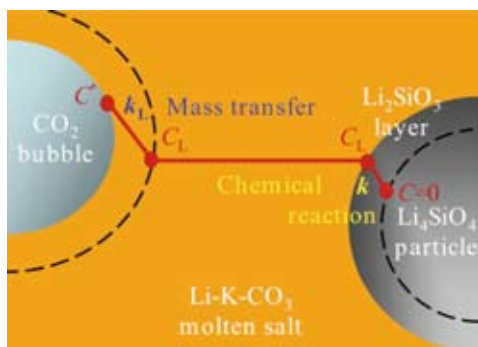


図 8 溶融塩中での二酸化炭素吸収プロセス

リチウム複合酸化物溶融塩スラリー気泡塔を用いたシステムの実用化には本反応の繰り返し特性も重要になる。図 9 にリチウムシリケート溶融塩スラリーを用いた場合における高温二酸化炭素分離・回収実験の繰り返し特性試験の結果を示した。本実験操作条件範囲において二酸化炭素吸収材であるリチウムシリケート溶融塩スラリーの脱吸収速度は 5 サイクルを経た後でも低下しなかった。ただし、高ガス流量 ( $U_G=0.829\text{cm/s}$ ) では溶融塩スラリー中に高速に吹き込まれたガスに伴ってリチウムシリケート微粒子が失われたために、反応サイクル毎に二酸化炭素の吸収量の低下が生じた。従って、実用段階のスラリー気泡塔の設計においては溶融塩スラリーの飛沫同伴を防ぐために塔高およびスラリー液高の適切な設計も重要となる。

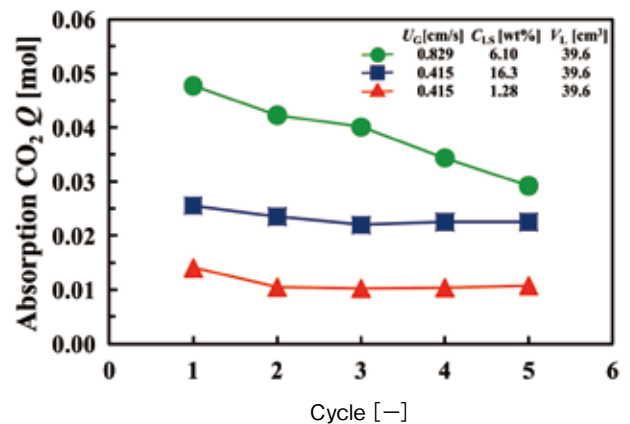


図 9 二酸化炭素脱吸収過程の繰り返し特性

#### 4. まとめと展望

CCS 技術は二酸化炭素排出量の抑制と気候変化の緩和に向けた今後の国際エネルギー戦略を支える基幹技術である。しかし現状ではその大きな分離・回収コストが普及の妨げになっている。本稿で紹介した高温二酸化炭素分離回収技術は、燃焼前二酸化炭素回収システムなど高エネルギー効率の新規エネルギー技術への適用を推進し、この問題への貢献が期待できる。さらに二酸化炭素の最終固定化法として、従来の地中・水中への貯留に加え、分離回収した二酸化炭素に高温あるいは高純度などの付加価値を与え各種機能性ポリマー材料や GTL 燃料としての利用など、より社会的に有意義な固定化法に導ける可能性を示した。今後も日本はもとより世界的にも、地球温暖化問題ならびに深刻なエネルギー問題の解決のために二酸化炭素の分離回収技術の実現は必須であり、その貯留技術の安全性の確立だけでなく二酸化炭素資源の有効利用および用途探索もその実現を後押しするものとして期待したい。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2008 年度の  
研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿  
をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

－ 引用文献 －

- 1) IPCC; Technical Summary. In: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2007, p.15
- 2) Parson, E. A., Keith, D. W.; Science, 282, 1053 (1988)
- 3) IPCC; IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, 2005, p.355
- 4) 経済産業省; Cool Earth –エネルギー革新技術計画, 2008, p.9
- 5) Damen, K., Faaij, A., Turkenburg, W.; Climatic Change, 74, 289 (2006)
- 6) Kato, M., Nakagawa, K.; Journal of Ceramic Society of Japan, 109, 911 (2001)
- 7) Terasaka, K.; Japan Patent Laid-Open, 2006-205023 (2006)
- 8) Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R. D.; International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 9 (2008)
- 9) Kendall, L. J., Canelas, A. D., Young, L. J., DeSimone, M. J.; Chemical Reviews, 99, 543 (1999)
- 10) Ochiai, B., Endo, T.; Progress in Polymer Science, 30, 183 (2005)
- 11) 若村修; 新日鉄技報, 382, 2 (2005)
- 12) Terasaka, K., Suyama, Y., Nakagawa, K., Kato, M., Essaki, K.; Chemical Engineering and Technology, 29, 1118 (2006)
- 13) 稲沢秀明, 尾崎裕太, 寺坂宏一, 小林大祐, 金井由悟;  
化学工学シンポジウムシリーズ, 81, 1 (2010)
- 14) Ozaki, Y., Kanai, Y., Terasaka, K., Kobayashi, D.; Journal of Chemical Engineering of Japan, 43, 546 (2010)