

特別寄稿 2

高圧再生型化学吸収液プロセスによる 革新的CO₂分離回収技術

公益財団法人 地球環境産業技術研究機構
化学研究グループ 主任研究員 やまもと しん
山本 信



1. はじめに

二酸化炭素 (CO₂) 分離回収・貯留 (CCS) 技術は、火力発電所や製鉄所などの CO₂ 大規模発生源から生成する CO₂ 含有ガスから CO₂ を選択的に分離回収し、それを地中または海底下に長期間にわたり貯留または隔離する技術であり、大気中への CO₂ 放出拡散を抑制することで、地球温暖化防止に向けた有望な CO₂ 削減技術として近年注目を集めている。この CCS 技術の実用化および普及のためには、可能な限りの低エネルギー・低コスト化が要求され、国内外においても大規模な技術開発が進められている¹⁾。

図 1 には一般的な CCS 工程の概略図を示す。一般に CCS は、CO₂ 大規模発生源から CO₂ を「分離回収」し、それを輸送のために「圧縮」した後、「輸送」し、「再圧縮」により地下へ圧入することで「貯留」する、という一連の工程から成るが、これらの工程の内、前段の「分離回収」および輸送のための「圧縮」に要するコストは、CCS コスト全体のおよそ 70% を占めると言われている²⁾。このため、CO₂ の分離回収および圧縮に要する消費エネルギーの削減技術は、現在の極めて重要な開発事項である。

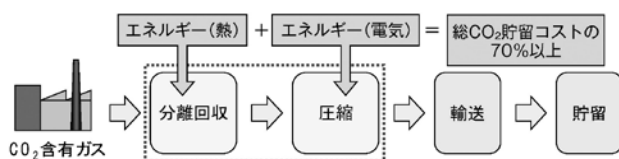


図 1 CCS 工程の概略図

現在わが国では、経済産業省が 2006 年に発表した「二酸化炭素の分離回収・地中貯留技術の現状と今後の方向について (CCS2020)」のロードマップ³⁾において、CCS コストの挑戦的達成目標として、2015 年までに 3000 円/t-CO₂ (分離回収プロセスだけで 2000 円/t-CO₂)、2020 年までに 2000 円/t-CO₂ (分離回収プロセスだけで 1000 円/t-CO₂) という値が掲げられている。更に 2008 年に内閣府が発表し 2013 年に改訂された「環境エネルギー技術革新計画」のロードマップ⁴⁾においては、CO₂ 分離回収に

要する消費エネルギーの開発達成目標として 1.5 GJ/t-CO₂ という目標値が明記された。これらの目標達成のためには、CCS 工程全体を包括的に捕らえた新たなコスト削減技術の提案が不可欠である。

CO₂ 分離回収プロセスとしては現在、吸収液プロセスや固体吸着プロセス、膜分離プロセスなどが知られているが、中でも吸収液プロセスは化学産業でのガス処理技術として長い歴史があり、大規模化やレトロフィットが容易であることから、現在最も実用化に近い CO₂ 分離回収プロセスとして、多くの研究開発が進められている^{5~11)}。

石炭ガス化生成ガスや採掘天然ガス等、高圧 CO₂ 含有ガスからの CO₂ 分離回収技術については、処理ガスの持つ高い圧力エネルギーを CO₂ の分離回収や輸送のための圧縮に有効に利用することができれば、分離回収および圧縮に要するコストを大幅に削減できる可能性がある。本稿では、吸収液プロセスの中でも、特に高圧 CO₂ 含有ガスからの低エネルギー CO₂ 分離回収に特化した高圧再生型 CO₂ 化学吸収液および高圧再生プロセスについて、公益財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) での開発コンセプトを紹介する。

2. 吸収液プロセスによる CO₂ 分離回収技術

図 2 には吸収液プロセスにおける CO₂ 分離回収エネルギー(圧縮工程を含む)の概算を文献値に基づき比較する。

従来のアミン系化学吸収液は、主に常圧の CO₂ 含有ガスからの CO₂ 分離回収プロセスに用いられ、室温程度の低温条件で CO₂ を吸収し、100℃以上の高温条件で CO₂ を放散させる、いわゆる温度スイングプロセスが主流である。化学吸収液の場合、CO₂ の吸収・放散工程において CO₂ との反応に伴う熱の出入り(吸収発熱および放散吸熱)が生じるが、放散塔での吸熱分を補うためには、外部からの加熱により多大なエネルギーを消費する。また、CO₂ の放散に必要な吸収液の昇温エネルギーも外部加熱として供給する必要がある。温度スイングプロセスにおける CO₂ の分離回収に必要な消費エネルギーは、我々の知る限りの最高性能の吸収液においても 2.0 GJ/t-CO₂ 程度である¹²⁾。

一方、圧力スイングプロセスにおいては、比較的高い

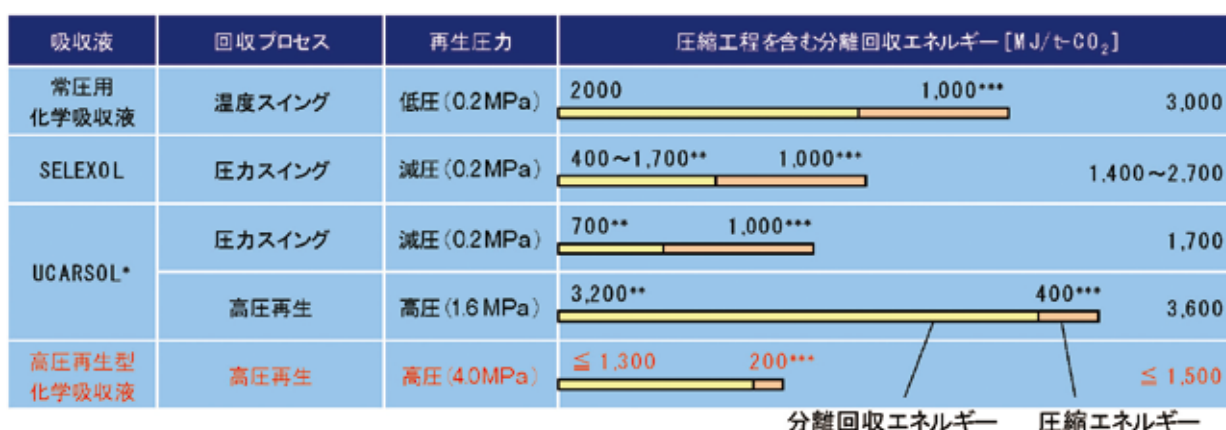
CO₂ 分圧 (通常 1 MPa-CO₂ 以上) で CO₂ を吸収液に吸収し、それを減圧することにより CO₂ を放散する。圧力スイングプロセスによる高圧 CO₂ 含有ガスからの CO₂ 分離回収を目的とした吸収液として、現在、N-メチルジエタノールアミン (MDEA) を主剤とした化学吸収液 UCARSOL や、ポリエチレングリコールジメチルエーテルを主剤とした物理吸収液 SELEXOL などが知られている。これら圧力スイングプロセスにおいては、CO₂ 減圧放散後の吸収液を昇圧し吸収塔へ循環送液するためのエネルギーが CO₂ 分離回収に必要な消費エネルギーの大半を占める。回収 CO₂ あたりの送液エネルギーは吸収液循環量、即ち吸収液体積あたりの CO₂ 回収量に依存する。上記既存の吸収液は、CO₂ 回収容量に比較的乏しく (UCARSOL: 約 94g/L、SELEXOL: 約 81g/L、共に 4.4℃、1.0MPa-CO₂)¹³⁾、また粘度も比較的高いため、送液エネルギーが無視できない。圧力スイングプロセスにおける CO₂ の分離回収に必要な消費エネルギーは、我々の知る限りの最高性能の吸収液 SELEXOL においても 0.4 GJ/t-CO₂ 程度である¹⁴⁾。また、SELEXOL は回収 CO₂ 純度が低いことを課題としており、純度を高めるためにはより高い消費エネルギー (～1.7 GJ/t-CO₂) を必要とする¹³⁾。

更に、上述の既存技術ではいずれにおいても、常圧程度の低い圧力を持った CO₂ が回収されるため、回収後の CO₂ を輸送のために圧縮する工程で高いエネルギーを消費する。図 3 には回収後の CO₂ が持つ圧力エネルギーの変化を示す。例えば、輸送のために必要な 7.2 MPa までの圧縮を仮定すると、CO₂ を常圧 (0.1～0.2MPa) で回収した場合には、圧縮工程に要するエネルギーだけで 1.0～1.2 GJ/t-CO₂ と見積られる。

従って、現行の温度スイングプロセスおよび圧力スイングプロセスは、共に CO₂ の分離回収および圧縮における省エネルギー・低コスト化において限界がある。

一方、高圧 CO₂ 含有ガス (例えば、CO₂ 分圧: 1.6 MPa-CO₂、全圧: 4.0 MPa) からの CO₂ 分離回収において、圧力スイング (減圧操作) を行わず温度スイングのみにより CO₂ を放散させた場合には、CO₂ が高い圧力を維持したまま回収されるため、回収後の輸送のための圧縮に要するエネルギーを大幅に削減することが可能となる。例えば、吸収時の CO₂ 分圧を維持して CO₂ を 1.6 MPa で回収した場合には、圧縮工程に要するエネルギーが約 0.4 GJ/t-CO₂ に、さらに吸収時の全圧 4.0 MPa まで CO₂ を昇圧して回収した場合には約 0.2 GJ/t-CO₂ まで削減される (図 3)。つまり、RITE の提唱する高圧を維持しながらの温度スイングプロセス (高圧再生プロセス) により、圧縮工程に要するエネルギーを 1 GJ/t-CO₂ 程度削減することが可能となる。

但し、UCARSOL など既存の化学吸収液の場合は、MDEA などのアミン化合物を主剤とする吸収液自体の性能が十分に高いとは言えず、外部からの加熱による消費エネルギーが高くなるため、減圧操作を行わない場合には CO₂ の分離回収に要するエネルギーが大きく嵩むことになる。図 2 に示すように、既存の吸収液による CO₂ 分離回収プロセスでは、CCS の実用化に向け今後予想される CO₂ の分離回収および圧縮に要するエネルギーの必要条件 (1.5 GJ/t-CO₂ 以下) を満たすことは難しく、高圧再生プロセスに適した高性能な吸収液 (大 CO₂ 溶解量差、低放散吸熱、高反応速度、高安定性など) の開発が望まれる。



* UCARSOL: N-メチルジエタノールアミン (MDEA) をベースとした Dow Chemical 社製化学吸収液。
 ** Dow Chemical 資料 (2005年) より (SELEXOL 法の場合、高純度 CO₂ 回収に必要な加熱温度により必要エネルギーに幅を持つ)。
 *** 圧縮: 0.2, 1.6, or 4.0 [MPa] → 7.2 [MPa]。圧縮エネルギーの換算には 2,150 [kcal/kWh] を使用 (発電効率 0.4 を勘案)。

図 2 圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーの概算比較

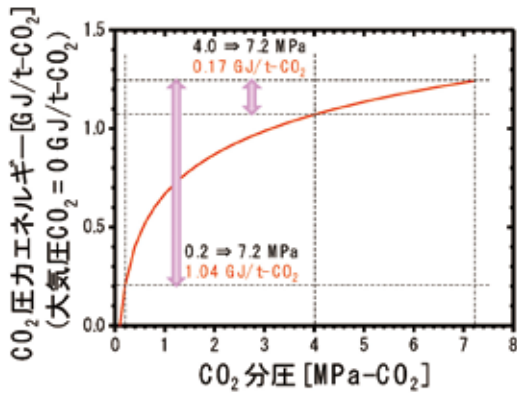
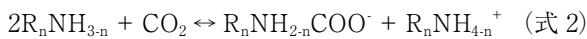
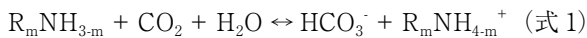


図3 CO₂ 圧力エネルギーの変化

3. RITE における高圧再生型化学吸収液の開発

一般に、3級アミンはCO₂をbicarbonate(重炭酸塩)として吸収する(式1)ため、carbamate(カルバミン酸塩)を主なCO₂吸収形態(式2)とする1級アミンや2級アミンに比べ、放散吸熱(CO₂放散反応に伴う吸熱量)が比較的low、またCO₂の放散性に優れていることが知られている。しかしながら、同時にCO₂の吸収性に比較的乏しいという特徴も有することから、常圧条件下でのCO₂分離回収には適さない。



ここで、R_mNH_{3-m}およびR_nNH_{3-n}はアミン化合物を表す(mは1~3の整数、nは1または2)。

一方、高圧条件(一般に1MPa-CO₂以上)でのCO₂分離回収プロセスにおいては、高圧CO₂含有ガスの持つ高いCO₂分圧によりCO₂の吸収が促進され、逆に放散が抑制されるため、1級アミンや2級アミンよりも3級アミンにおいて、CO₂の吸収性と放散性ととのバランスが取れる(図4)。このことから、3級アミンは高圧CO₂含有ガスを対象としたCO₂分離回収プロセスにおいて、1級アミンや2級アミンに比べ比較的高い性能を示すことが期待される。

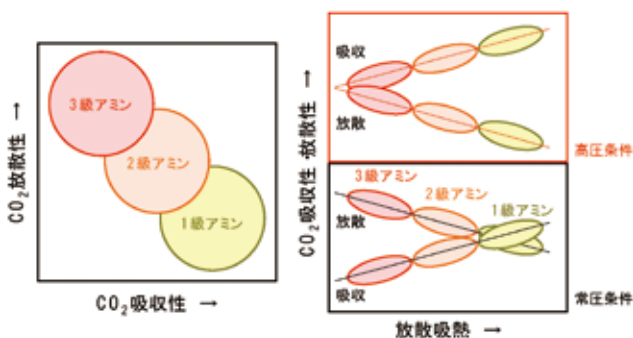


図4 アミン化合物の特性

RITEではこれまで、経済産業省の実施する二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業の一環として、「高圧ガスからのCO₂吸収分離技術の開発」を受託し(平成19~21年度)、石炭ガス化生成ガスなど高圧CO₂含有ガスからのCO₂分離回収に特化した高性能な3級アミン系化学吸収液を見出してきた。RITEの開発する高圧再生型化学吸収液は、高圧CO₂含有ガスの持つ高いCO₂分圧を維持しつつ、あるいはそれ以上の圧力下において、温度スイングのみによりCO₂の分離回収が可能であり、且つ高いCO₂分圧下において高いCO₂回収量と高い反応速度、および低い放散吸熱を併せ持つことを特徴とする高性能な吸収液である。

図5aにRITEの開発した高圧再生型化学吸収液の例としてRH-2bのCO₂分圧-CO₂溶解量の相関図を示す。また、図5bには比較のためのMDEA水溶液(35wt%)のCO₂分圧-CO₂溶解量相関図を示す。MDEA水溶液のCO₂溶解量差(例えば、吸収条件40℃と放散条件120℃とにおけるCO₂溶解量の差)は、0.5MPa以上のCO₂分圧域において減少する傾向を示すのに対し、高圧再生型化学吸収液RH-2bはより高いCO₂分圧の領域において、圧力が高い程より大きいCO₂溶解量差を示している。これらの結果は、高圧再生型化学吸収液が、高圧CO₂含有ガスの持つ高いCO₂分圧(石炭ガス化複合発電(IGCC)における石炭ガス化生成ガスの場合、およそ1.6MPa-CO₂程度)を維持しつつ、あるいはそれ以上の圧力条件下(昇圧放散プロセスと呼称)においても、高いCO₂回収量を持つことを意味している。

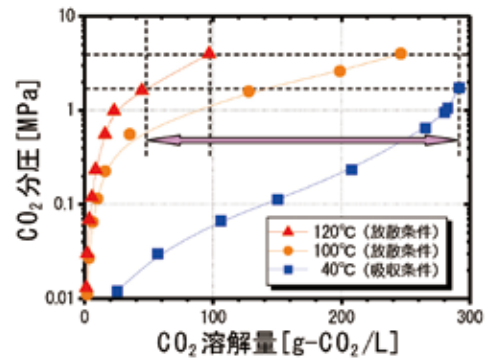


図5a CO₂分圧-CO₂溶解量相関図(RH-2b)

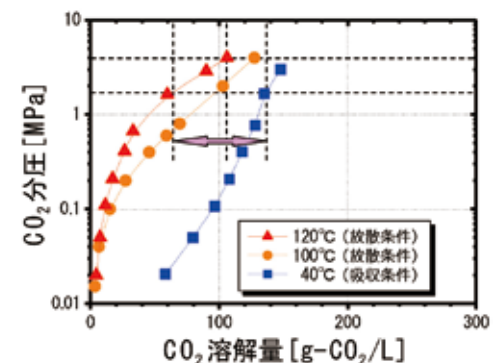


図5b CO₂分圧-CO₂溶解量相関図(MDEA水溶液)

表 1 に過去に開発された高圧再生型化学吸収液の性能をまとめる。RH-1 は CO₂ 分離回収プロセスにおける極めて低い放散吸熱を特徴としており、RH-2b は高圧域における高い CO₂ 溶解量差と高い反応速度を特徴としている。特に、RH-2b の CO₂ 溶解量差は、MDEA 水溶液の 3 倍以上という大容量であり、また反応速度についても、現在一般に実用化が進められている 1 級アミンまたは 2 級アミンをベースとした常圧用化学吸収液の反応速度に比べて、同等あるいはそれを凌駕する性能を持つ。

表 1 に示す CO₂ 溶解量差と放散吸熱および比熱のデータを基に、圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーの一次試算を行った。図 6 に高圧再生型化学吸収液 (RH-1 および RH-2b) および MDEA 水溶液 (35 wt%) の圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーの試算結果を比較する。RH-1 においては低い放散吸熱の効果により必要消費エネルギーの低減が見込まれる。また、RH-2b については CO₂ 溶解量差の大幅な向上により液昇温熱の顕著な減少が確認される。

表 1 高圧再生型 CO₂ 化学吸収液の性能

吸収液	溶解量差 [g/l]		放散吸熱 [kJ/mol]	比熱 [J/g/K]	速度 [g/l/hr]	
	1.6*	4.0*			吸収	放散
RH-1	72.0	42.2	46.6	3.54	106	301
RH-2b	241.7	189.0	53.8	3.26	349	581
MDEA	71.3	32.4	58.9	3.75	144	177

*放散時 CO₂ 分圧 [MPa]

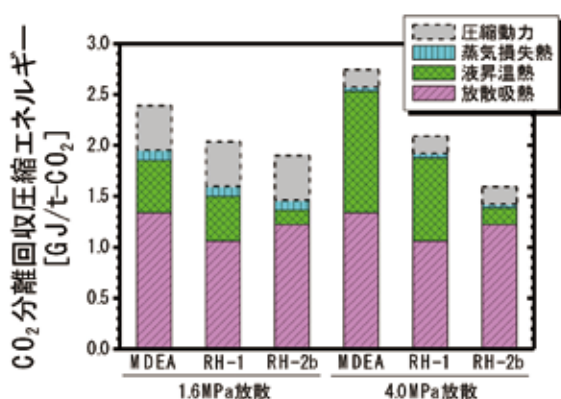


図 6 圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーの一次試算

更に、高圧再生型化学吸収液 RH-2b については、120℃までの昇温により、処理ガスの持つ CO₂ 分圧より更に高い圧力条件下での CO₂ 放散も可能である。例えば、4 MPa-CO₂ までの昇圧放散プロセスを仮定した場合、RH-1 についてはトータルの必要消費エネルギーにほとんど変化が観測されない。また、MDEA 水溶液については、必要消費エネルギーに僅かな増加が観測される。この結果は、放散工程の圧力条件を高めることにより得られる圧縮エネルギーの減少効果以上に、CO₂ 溶解量差が大幅に

減少することによる液昇温熱の増加量が大きいことに起因する。一方、RH-2b については、昇圧放散プロセスを適用することにより、CO₂ 溶解量差の減少に伴う液昇温熱の僅かな増加が観測されるが、圧縮エネルギーと蒸気損失熱が大幅に減少することにより、トータルの必要消費エネルギーは有意に削減されることになる。

これらの必要消費エネルギー一次試算の結果から、高圧再生型化学吸収液 RH-1 および RH-2b による圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーは、それぞれおよそ 2.0 GJ/t-CO₂ および 1.6 GJ/t-CO₂ と見積もられる。

4. 今後の展開

現在 RITE では、新規の高圧再生型 CO₂ 化学吸収液として RH-3 系、更には RH-4 系の開発に着手している。これまでのところ、圧縮工程を含む CO₂ 分離回収エネルギーで 1.1 GJ/t-CO₂ を下回る高性能な高圧再生型化学吸収液も見出されており、これは我々の知る限り世界最高レベルの吸収液性能である。

また、RITE では高圧再生型化学吸収液の新規開発・高性能化検討と並行して、開発された高圧再生型化学吸収液の実用化に向けた検討も実施している。既に、IGCC パイロットプラントからの石炭ガス化生成ガスを用い、実ガス耐性をラボスケールで実証した。今後は、民間企業との共同研究開発を更に積極的に推進することにより、プラント規模を拡大しベンチスケールやパイロットスケールでの性能・耐久性評価試験の実施を計画している。

高圧再生型化学吸収液の用途展開としては、石炭ガス化生成ガスを利用した IGCC や IGFC (石炭ガス化燃料電池複合発電) などの発電プロセス、採掘天然ガスの精製プロセス、燃料電池や水素自動車用の水素製造プロセス、アンモニア合成などの化成プロセスなどへの適用を想定している。将来的には、プラント規模の拡大などスケールチェンジが比較的容易に行えるという吸収液プロセスの特長を生かし、各適用先プロセスに適した高圧再生型化学吸収液および独自の最適プロセスを開発・提案し、適用用途を拡大していきたい。

5. おわりに

吸収液プロセスによる CO₂ 分離回収技術は、世界的に多くの研究・開発が行われており、既に実用化された事例も多いが、高圧 CO₂ 含有ガスからの CO₂ 分離回収分野においては、未だ発展途上にあり、今後も更に性能が向上するポテンシャルを十分に有している。今後、IGCC や天然ガス複合発電などの技術革新・普及が進めば、いずれは固体吸着プロセスや膜分離プロセスなど、高圧 CO₂ 含有ガスからの CO₂ 分離回収により適した低エネルギーな新規プロセスに代替されていくことが予想されるが、現在のところどちらも開発段階の技術であり、その実用化に

は相当な時間を要することが予想される²⁾。高圧再生型化学吸収液を含め吸収液プロセスの性能向上による CO₂ 分離回収エネルギーの更なる低減は、依然として重要な研究開発テーマである。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2013 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

－ 参考文献 －

- 1) IPCC Working Group; “2005 IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage”, Cambridge University Press, pp. 195-276 (2006)
- 2) 地球環境産業技術研究機構; “CO₂ 貯留テクノロジー”, 工業調査会 (2006)
- 3) 経済産業省ホームページ, <http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g60525a09j.pdf#search='CCS2020'>.
- 4) 内閣府ホームページ, <http://www8.cao.go.jp/cstp/sonota/kankyoene/betten3-1.pdf>.
- 5) E. B. Rinker, S. S. Ashour, O. C. Sandall; Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4346-4356 (2000)
- 6) J. Park; 7th Int. Conf. Greenh. Gas Control Technol., 202, 359-366 (2004)
- 7) F. Closmann, T. Nguyen, G. T. Rochelle; Energ. Procedia, 1, 1351-1357 (2009)
- 8) N. Dave, T. Do, G. Puxty, R. Rowland, P. H. M. Feron, M. I. Attalla; Energ. Procedia, 1, 949-954 (2009)
- 9) M. K. Mondal; J. Chem. Eng. Data, 54, 2381-2385 (2009)
- 10) G. Puxty, A. Allport, M. Attalla; Energ. Procedia, 1, 941-947 (2009)
- 11) S. Kadiwala, A. V. Rayer, A. Henni; Fluid Phase Equilibr., 292, 20-28 (2010)
- 12) 地球環境産業技術研究機構; “RITE Today Annual Report”, Vol. 11 (2016)
- 13) J. Itoh; RITE International Seminar, Jan. 14 (2005)
- 14) G. Alptekin, A. Jayaraman, M. Cates, M. Bonnema, J. Diplo, D. Gribble, K. Libberton; DOE/NETL Carbon Capture Meeting, Aug. 1 (2014)