

# セラミックス吸収材を用いた 二酸化炭素回収システム

Carbon Dioxide Capturing System Using Ceramic Sorbent

山田 和矢

YAMADA Kazuya

中川 和明

NAKAGAWA Kazuaki

萩原 喜一

HAGIWARA Yoshikazu

東芝は、独自に、みずからの体積の400倍の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を吸収できる画期的なセラミックス吸収材を開発した。この材料は、リチウムシリケート(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)が主成分で、550～650でCO<sub>2</sub>を吸収して、800～850で放出し、CO<sub>2</sub>の吸収・放出を可逆的に繰り返し行うことができる。また、われわれはこの材料を産業用ボイラに付設して、燃焼排ガス又は燃焼前の燃料中の炭素成分からCO<sub>2</sub>を回収し、オンサイトでCO<sub>2</sub>を供給できるCO<sub>2</sub>分離回収システムも開発している。吸収材ペレットを充填(じゅうてん)した固定床反応器によりシステムの特性を評価した結果、性能、コストの両面で、従来技術に勝るポテンシャルを持っていることがわかった。

Toshiba has developed a unique ceramic sorbent that has a CO<sub>2</sub> capturing capacity of 400 times its own volume. The principal constituent of this ceramic sorbent is lithium orthosilicate. It absorbs CO<sub>2</sub> at 550 to 650 and releases CO<sub>2</sub> at 800 to 850. These are reversible reactions, and it is possible to reuse the ceramic sorbent repeatedly.

We are also developing a CO<sub>2</sub> capturing system using this ceramic sorbent. The system will be installed close to a boiler burner, where it will collect CO<sub>2</sub> from the exhaust gas or carbon contained in the burner fuel, and supply CO<sub>2</sub> at the point of use. The characteristics of the system have been evaluated using a ceramic sorbent-packed column apparatus. This system is considered to have excellent potential in terms of performance and cost compared to a conventional CO<sub>2</sub> capturing system.

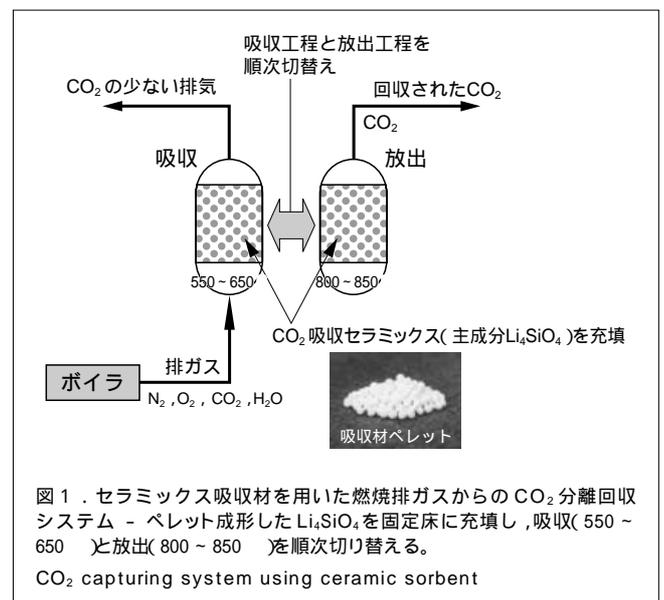
## 1 まえがき

近年、地球温暖化に伴う気候変動問題がクローズアップされ、温暖化ガスであるCO<sub>2</sub>の排出量削減が大きな課題となっている。地球温暖化防止京都会議(COP3)の削減目標をクリアするためには、効果的なCO<sub>2</sub>回収・利用システムの実現が求められている。

従来、工業的に実用化されているCO<sub>2</sub>分離回収技術としては、化学吸収法と物理吸着法が知られている<sup>(1)</sup>。これらの従来技術においては、吸収材や吸着材単位体積当たりのCO<sub>2</sub>吸収容量が小さいため装置が大型化する、吸収材や吸着材の再生時に大きなエネルギーを要する、という課題があった。

東芝は、独自に、みずからの体積の400倍のCO<sub>2</sub>を吸収できる画期的なセラミックス吸収材を開発した。この材料は、CO<sub>2</sub>と反応しやすい酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)と安定な酸化物のシリカ(SiO<sub>2</sub>)とを組み合わせたりチウムシリケート(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)が主成分で、CO<sub>2</sub>の吸収・放出を可逆的に繰り返し行うことができる。セラミックス吸収材を用いて燃焼排ガスからCO<sub>2</sub>を分離回収するシステムを図1に示す。

ここでは、セラミックス吸収材の基本特性とこの吸収材を用いたCO<sub>2</sub>分離回収システム、及びその応用例について述べる。



## 2 新しいセラミックス吸収材の特長

当社では高温域におけるセラミックス吸収材として、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>が優れた吸収材であることを見出した。このLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>は(2)式によってCO<sub>2</sub>を可逆的に吸収・放出する。これらの新しい吸収材は、SiO<sub>2</sub>などの酸化物の結晶中でLi<sub>2</sub>Oが移動する独特な反応様式を持つ<sup>(2)</sup>。以前から高温域におけるCO<sub>2</sub>吸収

材として研究されているカルシア (CaO) の炭酸化反応 (3) 式では, CO<sub>2</sub> 吸収によって 120 % の体積増加が起きるのに対し, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の体積増加は 46 % にとどまり, 反応を繰り返した場合の膨張・収縮のストレスが本質的に小さい。

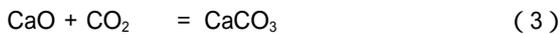
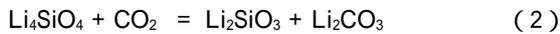


図2は (1)~(3) 式の右向き反応 (CO<sub>2</sub> 吸着) に関するギブス自由エネルギー変化 (G) と温度の関係を熱力学文献データから計算したもので, 負の値は反応が右に, 正の値は左に進む (CO<sub>2</sub> 放出) ことを示している。Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は CaO よりも約 200 °C 低い温度で CO<sub>2</sub> を放出させることができる。いずれの吸収材も CO<sub>2</sub> 吸収反応は発熱反応となり, その逆反応の CO<sub>2</sub> 放出反応は吸熱反応となる。この点でも, 吸熱反応の CO<sub>2</sub> 放出がより低い温度で進行する意義は大きいと言える。

図3は, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> と Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の粉末を 20 % CO<sub>2</sub> 気流中で CO<sub>2</sub> と反応させ, その質量変化を経時的に観察した熱質量分析 (TG) の結果である。あらかじめ窒素 (N<sub>2</sub>) 気流中で試料を

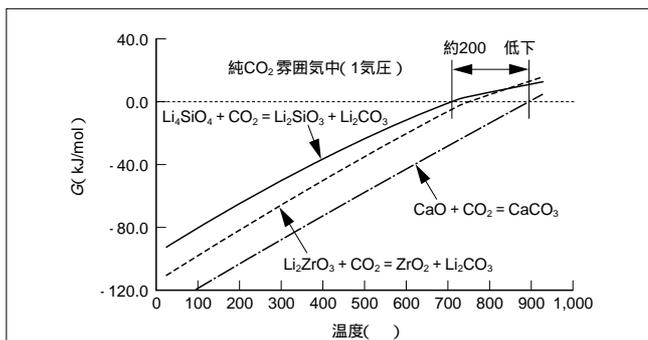


図2. 各種吸収反応に関するギブス自由エネルギー変化 - CO<sub>2</sub> 活量1として文献データから計算した。G = 0 と交差する温度が吸収反応と放出反応の境界温度である。

Temperature dependence of Gibbs free energy change

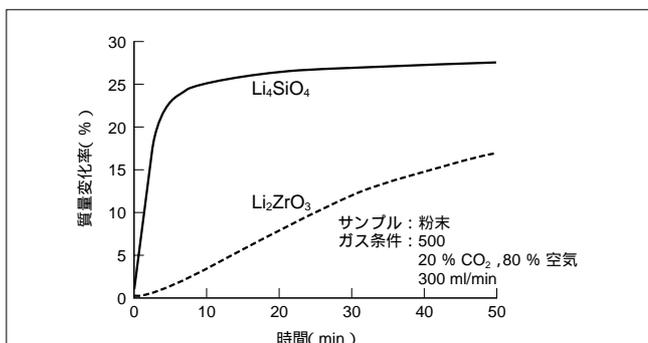


図3. CO<sub>2</sub> 吸収による質量変化 (20 % CO<sub>2</sub>) - 質量増加は CO<sub>2</sub> の吸収を意味し, 高速な反応であることがわかる。

Weight change of sorbents due to CO<sub>2</sub> absorption

500 °C に保持し, 20 % CO<sub>2</sub> 気流に切り替えている。反応式 (1), (2) から, 質量変化に関与する化学種は CO<sub>2</sub> だけであり, 質量増加は CO<sub>2</sub> 吸収を示し, その傾きは反応速度に相当する。

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収速度は十分早く, 反応は約 20 分ではほぼ完結している。この吸収速度は CO<sub>2</sub> 濃度が低下すると若干遅くなるものの, 2 % CO<sub>2</sub> 気流中においても十分な速度で進行する。これらの結果は, CO<sub>2</sub> 分離装置として, 流入する CO<sub>2</sub> 濃度にかかわらず十分な除去能力が期待できることを示唆している<sup>(3)</sup>。

図4は, 直径 5 mm, 高さ 10 mm, 気孔率 40 % 程度の円柱状ペレットを, 純 CO<sub>2</sub> 気流中で 700 °C と 850 °C の間で温度スイングをさせた TG の結果である。質量増加と減少が約 30 % の幅で同等に観察されていることから, 純 CO<sub>2</sub> 気流中においても CO<sub>2</sub> が放出されて吸収材が再生されていることがわかる。従来の CaO では再生温度が高すぎるために, 純 CO<sub>2</sub> 中での再生に関するデータがほとんど報告されていない。この Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の結果は, CO<sub>2</sub> を純 CO<sub>2</sub> として回収することができることを具体的に示している。

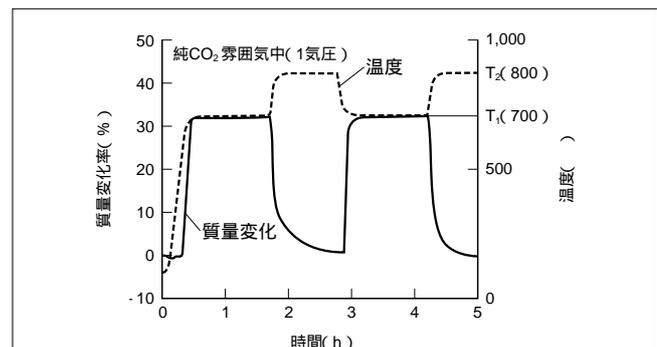


図4. 純 CO<sub>2</sub> 気流中での吸収・放出反応 - 吸収・放出反応に対応した質量増加と減少が観察され, 純 CO<sub>2</sub> 中においても吸収材が再生されていることがわかる。

Cyclic behavior of weight change in pure CO<sub>2</sub> atmosphere

### 3 固定床反応器での反応基礎特性

セラミックス吸収材の成形体 (吸収材ペレット) を充填した固定床反応器で基本特性を調べた。試験装置を図5に示す。反応管に吸収材ペレットを 500 mm の厚さで充填した。

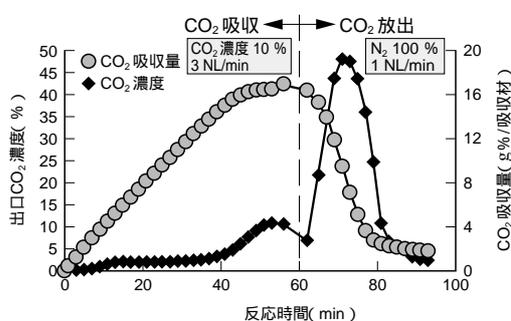
試験結果の一例を図6に示す。CO<sub>2</sub> 吸収反応は, CO<sub>2</sub> 濃度 10 %, N<sub>2</sub> 濃度 90 %, 温度 550 °C の条件で 60 分間, その後, ガス組成と反応管温度を切り替え, N<sub>2</sub> 濃度 100 %, 温度 750 °C の条件で CO<sub>2</sub> 放出反応を調べた。

CO<sub>2</sub> 吸収反応では, 固定床反応器に充填したセラミックス吸収材の吸収容量が破過する 40 分後まで, 出口での CO<sub>2</sub> 濃度は低い。CO<sub>2</sub> 吸収反応による発熱のため, 上流から下流に向かって充填層の温度が上昇ピークを迎える。ガス流量

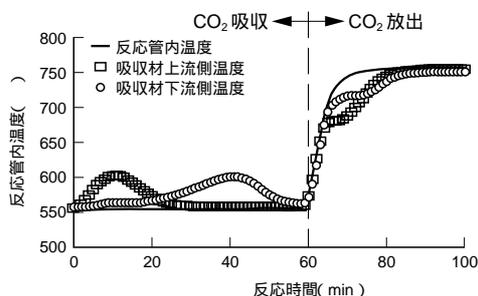


図5．固定床反応基礎特性試験装置 - セラミックス吸収材の吸収材ペレットを充填した固定床反応器で、反応温度、反応圧力、ガス組成、ガス流量をパラメータに反応基礎特性を調べる。

Packed column test apparatus



(a) CO<sub>2</sub> 吸収・放出特性



(b) 反応管内温度

NL : Normal Liter

図6．固定床反応器でのCO<sub>2</sub> 吸収・放出特性 - CO<sub>2</sub> 吸収反応による発熱が反応管内の上流から下流に移動していく。最下流部での反応が終わると出口CO<sub>2</sub> 濃度が上昇する。

Temperature and CO<sub>2</sub> concentration trends in packed column test

と入口 / 出口のCO<sub>2</sub>濃度からセラミックス吸収材ペレットのCO<sub>2</sub>吸収量を算出すると、反応管に充填したセラミックス全体の平均で、吸収材100g当たり17gであった。ガス組成と反応管温度を切り替えると、出口のCO<sub>2</sub>濃度が上昇し、セラミックス吸収材ペレットがCO<sub>2</sub>を放出することがわかる。

同様に、反応温度をパラメータに、供給ガスのCO<sub>2</sub>濃度を10%として、固定床反応器に充填したセラミックス吸収材ペレットのCO<sub>2</sub>吸収量を調べた結果を図7に示す。

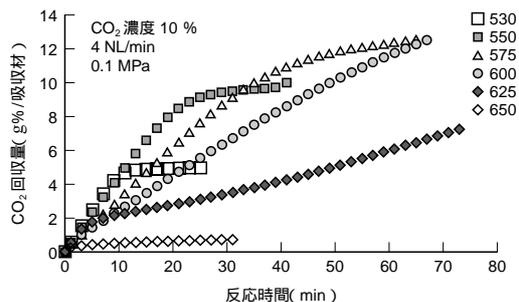


図7．CO<sub>2</sub> 吸収容量に及ぼす温度の影響 - 初期CO<sub>2</sub> 吸収速度の持続は550 が大きい。CO<sub>2</sub> 吸収量は575 ,600 が大きい。625 ,650 ではCO<sub>2</sub> 吸収量が低い。

Effect of temperature on CO<sub>2</sub> capturing activity

550 では、破過するまで初期CO<sub>2</sub> 吸収速度を維持する。一方、575 ,600 の条件では550 と比べてCO<sub>2</sub> 吸収速度は小さいが、最終的な吸収量は大きい。これは、550 ではCO<sub>2</sub> 吸収反応速度が速いため、セラミックス吸収材の表面層が炭酸塩で覆われるのが速く、CO<sub>2</sub> 分子がセラミックス吸収材の内部へ拡散できなくなるためと推察される。吸収速度と最終的な吸収量のどちらに重点を置かかで最適な操作温度が異なる。625 の条件では、初期CO<sub>2</sub> 吸収速度、吸収量とも著しく低く、CO<sub>2</sub> 濃度が10%のガス吸収には適さない。

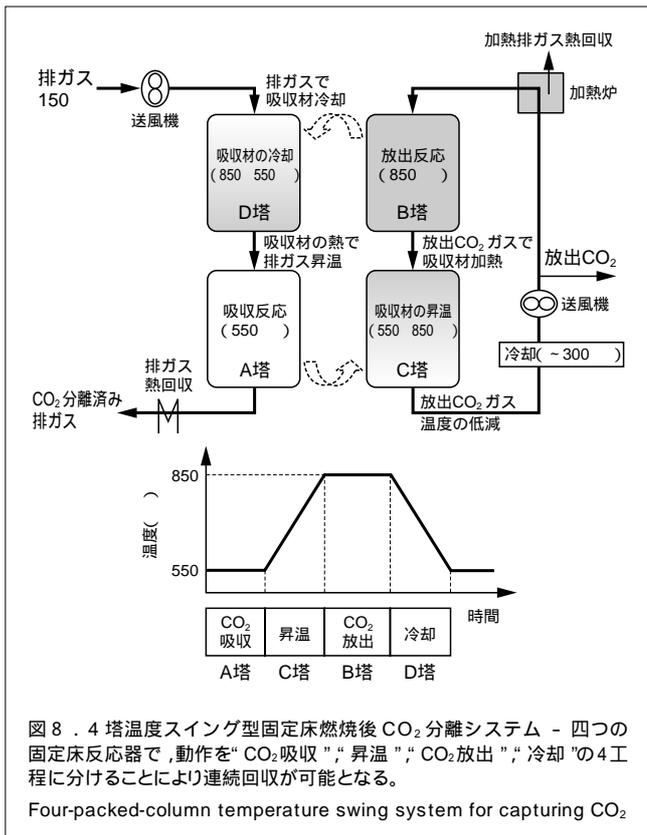
吸収材100g当たりのCO<sub>2</sub> 吸収量は、吸収・放出の繰返して低下する傾向が見られ、実用化に向けた今後の課題である。

#### 4 二酸化炭素回収システム

われわれは、産業用ボイラに付設してCO<sub>2</sub>を回収し、CO<sub>2</sub>使用場所で使用形態に合わせて提供するシステムを開発した。

##### 4.1 燃焼後CO<sub>2</sub>分離システム

産業用ボイラの排ガスからCO<sub>2</sub>を分離するシステムである。このシステムの実用化のポイントは、高温プロセスでの効率的な熱利用の確立である。4塔温度スイング型固定床のシステム例を図8に示す。このシステムでは、動作を“CO<sub>2</sub> 吸収”、“昇温”、“CO<sub>2</sub> 放出”、“冷却”の4工程に分けることにより連続回収が可能となる。150 の排ガスを、CO<sub>2</sub> 放出を終えて吸収材が850 となっているD塔に供給し、CO<sub>2</sub> 吸収反応に適した温度まで排ガスを昇温するとともに、D塔の吸収材をCO<sub>2</sub> 吸収反応に適した温度(550 )まで冷却する。D塔で予熱された排ガスをA塔に供給する。A塔で排ガス中のCO<sub>2</sub> を吸収する。一方、CO<sub>2</sub> 放出反応は吸熱反応であるため、外部から熱を供給する必要がある。ここでは、セラミックス吸収材から放出されたCO<sub>2</sub> ガスの一部を循環し、循環システムで外部から熱供給するシステムとした。B塔で放出した高温(850 )のCO<sub>2</sub> を、CO<sub>2</sub> 吸収を終えたC塔に供給し、C塔の吸収材を加熱する。C塔を出たCO<sub>2</sub> は循環用送風機の操作

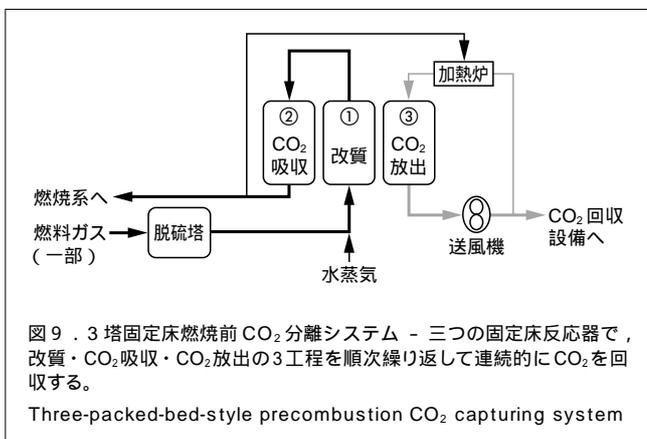


温度まで冷却して循環する。B塔へ供給する前に外部加熱して、B塔の吸収材をCO<sub>2</sub>放出に適した温度(850)に保つ。

このシステムにおいて、CO<sub>2</sub>回収熱原単位(CO<sub>2</sub>単位質量を回収するのに要する熱エネルギー)は、約3 MJ/kg-CO<sub>2</sub>となり、CO<sub>2</sub>吸収量が維持できれば、省エネルギー面でも非常に優れたシステムとなる可能性がある。

#### 4.2 燃焼前CO<sub>2</sub>分離システム

産業用燃焼装置の燃料から燃焼前にCO<sub>2</sub>を分離するシステムである。3塔固定床方式のシステム概念を図9に示す。このシステムでは、それぞれの反応器(①~③)にセラミックス吸収材と改質触媒とを混合させ、改質、CO<sub>2</sub>吸収、CO<sub>2</sub>放出の3工程を順次繰り返すことにより連続的にCO<sub>2</sub>を回収す



ることが可能となる。CO<sub>2</sub>放出を終えて充填物が850になっている反応器①に燃料ガスを水蒸気と混合供給して改質を起こし、H<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>に分解する。改質反応は吸熱反応であるため、反応器内の温度は徐々に下がって、主に反応器②で改質ガスのCO<sub>2</sub>がセラミックス吸収材で吸収される。吸収は発熱反応であり、反応器②は徐々に温度が上がっていく。放出反応は、先の4塔温度スイング型固定床燃焼後CO<sub>2</sub>分離システムと同様に、外部加熱により高温になった循環CO<sub>2</sub>ガスによりCO<sub>2</sub>を放出させる。

このシステムで燃焼前からの高濃度回収されたCO<sub>2</sub>は、クリーンなイメージがあるため、炭酸飲料やビールなどに利用可能である。また、改質ガスのH<sub>2</sub>は、燃焼前では燃焼系に返して燃焼させる以外にも、製品(H<sub>2</sub>ガス)として燃料電池や水素ステーションなどへの適用も考えられる。

## 5 あとがき

当社が開発したセラミックス吸収材を用いたCO<sub>2</sub>回収システムは、性能とコストの両面で、従来技術に勝るポテンシャルを持っている。今後、実用化を目指していく。

## 謝辞

CO<sub>2</sub>分離回収システムの開発にあたり、固定床反応器での反応基礎特性試験、CO<sub>2</sub>回収システムとしての適用性評価は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業により実施した。

## 文献

- (1) 川井利長編. 炭酸ガス回収技術(株)NTS, 1991, 333p.
- (2) 中川和明,ほか. 二酸化炭素を吸収する新セラミックス材料. 東芝レビュー. 56, 8, 2001, p.11 - 14.
- (3) Kato, M., et al. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. Journal of Material Science Letters. 21, 2002, p.485 - 487.



山田 和矢 YAMADA Kazuya

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター 化学システム開発部グループ長。原子力発電所水処理・廃液処理システムの開発に従事。日本原子力学会, 化学工学会会員。Power & Industrial Systems Research & Development Center



中川 和明 NAKAGAWA Kazuaki, D.Eng.

研究開発センター 環境技術ラボラトリー室長, 工博。セラミックス材料, 環境技術の研究開発に従事。電気化学会, The American Ceramic Society 会員。Environmental Technology Lab.



萩原 喜一 HAGIWARA Yoshikazu

東芝三菱電機産業システム(株) 産業第一システム事業部 産業システムソリューション技術部参事。産業分野の制御システムエンジニアリング業務に従事。計測自動制御学会会員。Toshiba Mitsubishi-Electric Industrial Systems Corp.