

■ 研究論文 ■

大気中CO₂回収技術のエネルギー効率改善を目指した検討Feasibility Study of Recovering Technology of CO₂ from Air for CO₂ Recycling System

本庄孝子*・佐野 寛**・伊藤 要***

Takako Honjoh Hiroshi Sano Kaname Ito

(1995年1月30日原稿受理)

Abstract

A new CO₂ source for the synthetic fuel in the CO₂-global recycling system is discussed ; CO₂ recovery process from the atmosphere at new energy site is compared with a conventional CO₂ recovery process from the flue gas emitted from fossil fuel combustion.

Energy consumption of the CO₂ recovery from the flue gas is 17~23 % of the original energy released from burning coal. On the other hand, the energy consumption of CO₂ from the atmosphere is about 40 % of the energy of the fuel energy made for it.

The large fraction of consumed energy is due to the dilute concentration of atmospheric CO₂. This can be decreased to about 30 % if the energy is produced on site.

In addition, if the solar heat could be also applied to the carbonate decomposition, it becomes possible to decrease to 20 % or so. There are two focus points of this research for a using solar heat. One approach is to elevate the temperature collection of solar heat, and the other approach is to search for carbonates which decompose at a temperature lower than 400 °C.

1. はじめに

CO₂を燃料の原料としてリサイクル利用するシステムの成立には、CO₂供給源だけでなく巨大な再生エネルギー（自然エネルギー）供給源との組合せが不可欠である。現在提案^{1,1b)}の多くは「CO₂源+自然エネルギー源」を次の組合せに依存している。

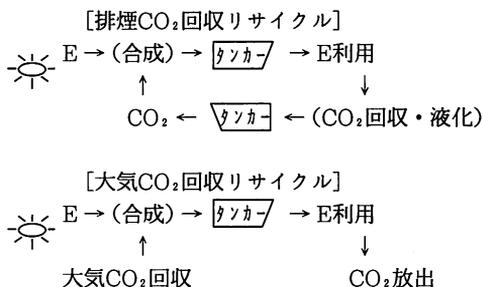
CO₂源=産業排煙

自然エネルギー源=砂漠太陽、海外水力、風力等
しかしCO₂源と自然エネルギー源との距離は、一般にエネルギー需要地と供給地とに対応するので甚だ遠い（日本～各砂漠の距離平均約1万km）ので、CO₂が自然エネルギー源か、いずれか一方の資源の長距離輸送が求められてきた。

自然エネルギーの長距離輸送法として当初は、電力輸送（超高压直流送電）や水素輸送（液体水素タンカー）

等が挙げられたが、1万km級の超長距離輸送にはまだめどがつくに到っていない。CO₂を排煙から回収してエネルギー産地へ輸送し、そこでCO₂と自然エネルギーから変換して得られたH₂から有機燃料を合成すれば、合成燃料の輸送は容易になる。だが、CO₂の液化及び輸送負担は大きい（図-1上）。そこでこれを回避するためエネルギー合成地において大気中からCO₂源を利用するシステムの提案²⁾がある（図-1下）。

二つのシステムの選択は、全システムのエネルギー収支の正負に依存する。予備的な評価として、排煙回収CO₂の液化・輸送にかかるエネルギーと、希薄CO₂

図-1 CO₂リサイクルシステムの2種類

*大阪工業技術研究所 エネルギー変換材料部主任研究官
〒563 池田市緑丘1-8-31

**地球エネルギーシステム研究所 代表

〒562 箕面市牧落5-8-2-106

***名古屋工業大学名誉教授・東邦ガス㈱技術顧問

〒478 愛知県知多市佐布里字金久曾23-19（自宅）

表1 各種CO₂回収法の特徴

回収法	特徴
化学吸収法	◎低濃度吸収可能(中和反応による). アミン法等 ★分解熱(=反応熱)大. CaO法 ¹⁶⁾
分離膜法	(CO ₂ 高選択透過膜を使う) ◎理論的に最も省エネルギー. ★透過速度遅い.
吸着法	ゼオライト, 活性炭などで可逆的に吸着分離する. ○非反応. ○吸着熱は反応熱より小さい. ★水分優先吸着. 圧力スイング吸着(PSA)法
溶媒吸収法	○物理平衡による. ★良溶剤少ない. ★高圧が必要・動力費大.
深冷分離法	(圧縮・冷却液化分離) ◎高純度化が可能. ★原ガスが希薄な時→莫大な動力消費.
純酸素燃焼法	◎排煙100%CO ₂ . O ₂ /CO ₂ 混合ガスを使用 ★O ₂ 製造動力大; 25.9kJ/mol-CO ₂ アミン法より効率大

を回収するエネルギーとの比較ができよう。さらに遠隔・濃厚CO₂源と近接・希薄CO₂源とを地球規模システムとして利用する場合の適性について比較し、基本的な差異とその問題点を明らかにしたい。

2. CO₂回収法の概要

現在研究されているCO₂回収法は排煙からの回収を目的としている。その特徴を表1にまとめる(◎, ○は利点の度合い, ★は難点を示す)。排煙からのCO₂回収法はアミン法, 膜法, 圧力スイング吸着法等及びこれらを組み合わせた方法が知られている。最近, CaOを流動層に用いた場合, アミン法より効率が高いと報告がある¹⁶⁾。なお参考のために, 排煙が100%CO₂になる純酸素燃焼法を表の下に加える。排煙以外からのCO₂回収法は希薄な大気中のCO₂を植物等による固定以外実施されていない。

3. 排煙CO₂回収型リサイクルシステムにおけるエネルギー収支

3.1 排煙CO₂回収型リサイクルシステムの原型

最初に提案されたCO₂リサイクルシステム¹⁾は, 化石燃料需要(約10TW)の数百倍の賦存量を持つ砂漠太陽のエネルギーから太陽電池(効率10%級)により電力を獲得して, 水電解によってH₂転換し, これをCO₂と化合させてCH₃OHなど合成液体燃料へ転換し

てエネルギー需要地域に輸送するものである。炭素源のCO₂は, 需要地の燃焼排煙から回収して返送する。現化石燃料システムに比べて合成の負担が大きいため, 現在技術では高いエネルギー損失・高コスト(現在の化石燃料価格に比べて)であるが, 来世紀中ごろ石油は枯渇に向かうといわれ, ポスト石油時代における究極の巨大エネルギー供給システム候補の一つと見なされる。

産地供給電力E₀から, 需要地E₂を求めるには, システムの途中で消費する所要エネルギー減損率e₀, e₁, e₂, e₃, e₄を差し引いた積で表す。

$E_0(1-e_0)(1-e_1)(1-e_2)(1-e_3)(1-e_4) = E_2$ ¹⁷⁾ 所要エネルギー値の概算¹⁸⁾によると, e₀, e₁, e₂, e₃, e₄の値はE₀から出発して逐次, 各段階が10~12%, 25±5%, 2%, 20±3%, 3%ずつの消費に対応する。利用可能エネルギーE₂の計算結果は, E₀の51±6%ほどになる。なお今回は, リサイクルシステムの炭素ロスゼロと仮定し, 償却期間など任意性高く算定困難な初期投資エネルギー消費を無視してある。

3.2 排煙CO₂回収型リサイクルに関するハイブリッドシステム

将来, CO₂リサイクル技術が成熟するまでの期間を対象とする。大量の化石燃料を消費している現体制では, 少しずつ新エネルギー置換を導入できるシステムが現実的である。当面, CO₂回収の対象は排煙のCO₂

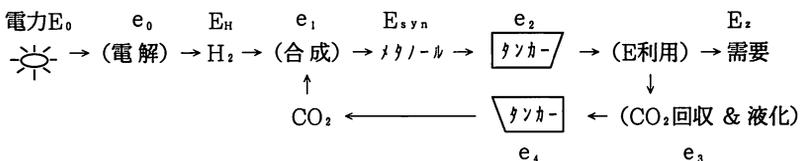


図-2 CO₂リサイクルシステムの原型とそのエネルギー出入り

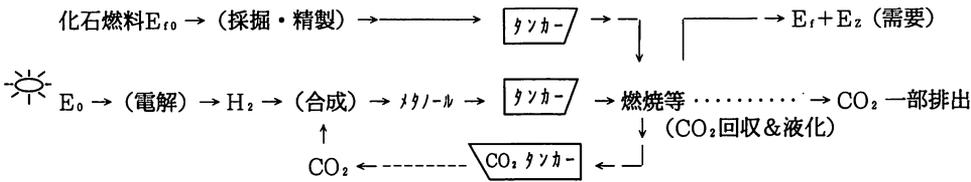


図-3 化石燃料システムとCO₂リサイクルシステムとのハイブリッド型フロー

濃度の最も高い石炭火力発電所を優先するのが合理的である^{1a, 5)}。排煙からのCO₂回収率は現状60~90%であるので、炭素リサイクルロスの補充に化石燃料を当てるハイブリッドシステム化(図-3)は大きな利点をもたらす。RITE(地球環境産業技術研究機構)の推進しているCO₂化学的固定化も、基本的にこの線に沿って展開されていると見てよい。

3.3 現在の排煙CO₂回収法適用の限界

(1) 排煙からのCO₂回収

石炭火力発電所の排煙CO₂回収関連エネルギー(約35kJ/mol-CO₂: 化学吸収法)⁷⁾は、原燃料から発電で得られるエネルギーの約20%に相当し、排煙脱硫プロセスの1.5%に比べて余りにも大きく、盛んに改良研究が進められている。

表1の下段のプロセスほど原料ガスにCO₂高濃度を要求⁷⁾する。2段目以降の回収法は平衡に頼るため、低濃度の場合にはCO₂回収エネルギーが増大するため、適用される濃度に限界がある。例えば、燃焼排煙レベル(CO₂10~20%)では化学吸収法、分離膜法が適用される(エネルギー損失約20%)。吸着(PSA)法はCO₂濃度30%前後を対象としている。液相として捕集する溶媒吸収法、特に深冷分離法は圧縮ガス量に比例して動力を消費するので95%以上の精製法として知られ、最も高いCO₂分圧を求める。CO₂濃度20%の場合に、深冷分離法を適用するとエネルギー損失は液化(24.5kJ/mol-CO₂)まで含めると原燃料に対し60%に達する。

4. 排煙以外からのCO₂回収法のエネルギー評価

4.1 天然CO₂資源からの回収

CO₂資源存在量としては、大気(355ppm)=760Gt、海水溶解炭酸=35,000Gt、炭酸塩鉱物=10⁷Gtといわれる(Gt=10⁹t)。海水の溶解炭酸は海水表面で大気CO₂との溶解平衡にあり、稀に南極海湧昇流など濃厚な(520ppm)例もある。

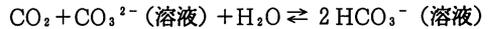
これらの存在量は莫大だが、希薄あるいは分解所要

エネルギーが余りにも大きい。例えば、海水濃縮によるCO₂回収における水の蒸発熱は、2100kJ/mol-CO₂に達する。さらにCO₂資源としての評価⁸⁾によれば、存在量が多い資源ほど分離難度が高いという通則がある。

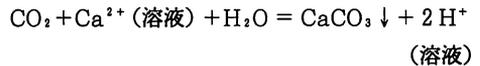
ここでは大気CO₂回収の可能性を探る。

4.2 大気中からCO₂回収

超低濃度の大气中CO₂回収には表1の2段目以降の諸回収法は全く適していない。一方、化学吸収法は中和当量まで吸収が速やかに進行するので希薄CO₂ガスに原理的に適していると考えられる。ただし、現行の酸性炭酸塩生成吸収(下式)は可逆平衡であり、やはり高濃度のCO₂を要求するため、希薄CO₂回収には不十分である。



そこで炭酸生成物の除去を併発し、反応が右へのみ進む中和沈殿分離型(次式)を適用することが望ましい。



この反応は石灰乳で速やかに、固形の生石灰や消石灰(CaO, Ca(OH)₂)では風化反応としてゆっくり進む。



もし超希薄な大気CO₂を送風・洗浄すれば、ブロー動力費が巨大化する(火力排煙のCO₂濃度10~15%、一方空気360ppmの処理容積は燃焼排煙の約500倍)。現実には無動力でCaO表面に空気をさらし風化させ、ある時点で、焼成・脱炭酸へ回すのが妥当である。

5. 大気回収型CO₂リサイクルシステムにおけるエネルギー収支

5.1 現在技術におけるエネルギー収支

大気中のCO₂吸着剤に石灰(CaO)を用いる場合を考える。CaO源としては石灰石(CaCO₃, MW=100.09)もしくは生石灰(CaO, MW=56.08)を初回だけ、新エネルギー産地の現地に搬入した後リサイクル使用する。石灰源の輸送性についてはCaOの方

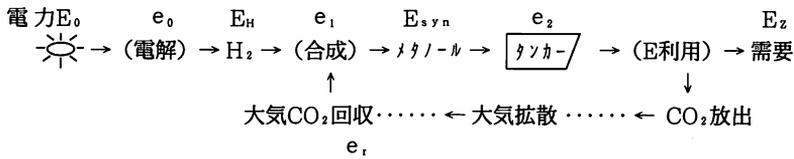
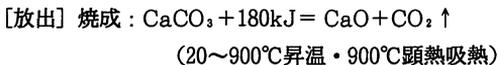
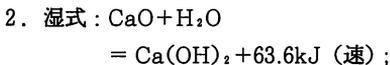
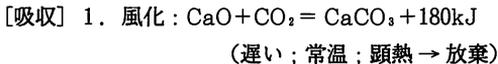


図-4 大気回収型CO₂リサイクルシステムにおけるエネルギーの出入り

がCaCO₃に比べて単位重量当たり約2倍有利になる。

大気CO₂回収のサブシステムは図-4のようなサイクルで構成される。大気CO₂回収のエネルギー減損率 e_r が、2.1に示した「排煙回収+CO₂タンカー」エネルギー減損率 $e_3 + e_4$ (23±5%) より少ないか否かが、現地の大気CO₂回収型システムの成否を決することになる。炭酸カルシウムの脱着サイクルを模式的に図-5に示す。このように希薄なCO₂を吸収して純粋なCO₂を放出する。

CaOによるCO₂吸収(固定)反応を下に示す。湿式では中和吸収速度は急速である。一方、風化の中和速度はもっぱら固体有効表面によって支配され、化学反応律速ではないので、その速度論は概論にとどめたい。



CaO回収段階の解離平衡は、881°Cで1 atmとなるが、粒子内部分解を促進するために実務上900°Cまで上げている。大きな吸熱反応である。焼成における解離熱を、常温におけるCO₂回収の吸収反応(発熱180 kJ)から熱交換によって補充できれば望ましいが温

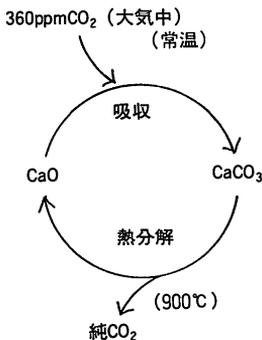


図-5 炭酸カルシウムの脱着サイクル

度域が離れ過ぎており、不可能である。

現存の石灰焼成用重油加熱炉¹⁹⁾は、かつては理論分解熱の5倍(約840kJ/mol-CaCO₃)を消費していたが、最近では理論値の1.2~2倍を消費に抑制されている。本システムではエネルギー産地において、高効率の密閉式電熱炉が使い、180kJの顕熱を熱交換で有効利用できる。ここでは理論値の約2割増の、210kJ消費と仮定して考察する。一方、得られるべき合成燃料(メタノール、メタン)分子の燃焼熱/molは、次式により与えられる。



これより、炭酸塩の分解熱消費は合成燃料エネルギーに対し30%(メタノール)~26%(メタン)となり、これに運搬・乾燥など回収プロセスの雑エネルギー損失約10%を加算すると約40%の大きい負担になる。火力発電所の排煙回収システムの減損率 [$e_3 + e_4$] = 23±3%に比較すると大幅に劣る。ただし排煙回収システムでは [$e_3 + e_4$] が合成燃料エネルギー (E_{syn}) から支出せねばならぬのに対して、本法ではエネルギー産地電源 E_0 から直接支出できるので、電解や合成のプロセス減損率 [$e_0 + e_1$] (約3割) 相当だけ節減できる。これで e_r 値は28%(メタノール)に縮減されるがまだ不十分である。トータルシステムの簡易化によるメリットを考慮してもカバーし切れず、排煙回収との競合レベルとなるにはなお大幅削減を追求する必要がある。

5.2 炭酸塩燃成CO₂回収システム改善の方向

将来の課題として、太陽熱の直接利用技術がある。例えば、カリフォルニア州の太陽熱発電(SEGS商業プラント)は太陽電池を越える17%発電効率を維持している。そして発電の前段階である集熱効率は53%に達している。本来、CaCO₃分解熱に必要なのは電力ではなく、熱なので、もし太陽熱から直接顕熱を電力転換せずに分解熱へ転用できるならば、熱利用は太陽電池電力 E_0 (発電効率10%) の5倍を供給すること

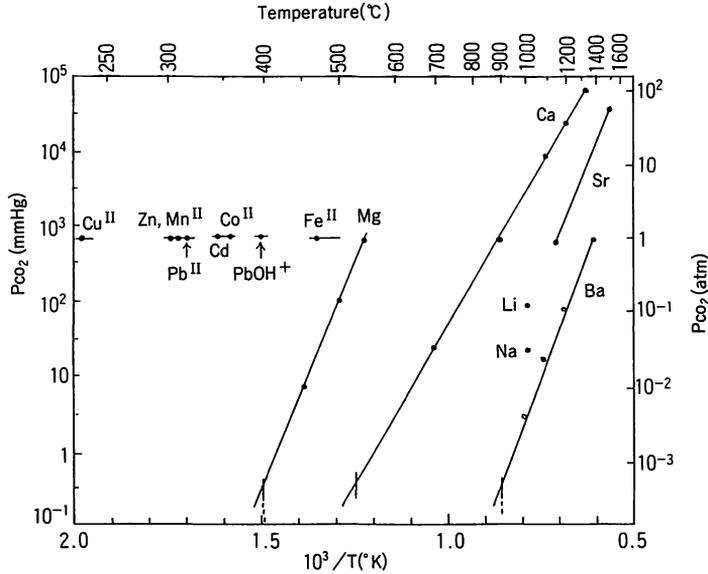


図-6 炭酸塩の分解温度の圧力依存性

が可能になる。仮に熱利用効率を半分としても、 e_r 値は一挙に20%（メタノール）以下に縮減できる⁹⁾。

ただしSEGSプラントの太陽集熱器では、熱媒体の集熱限界は400°Cまでなので、現在技術では、 CaCO_3 の分解温度900°Cまでの昇温熱源のごく一部分にしか充当できない。熱媒体の耐熱性改善を含む多くの研究開発がさらに必要である。

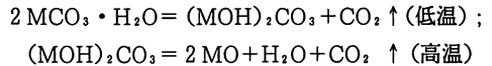
今後は、より高温度の太陽熱集熱と、より低温（～400°C）の分解性炭酸塩の探索との両サイドからのアプローチが必要であろう。

5.3 低温分解性炭酸塩の探索調査

炭酸カルシウム以外の、より適当な熱分解性炭酸塩の可能性を調査した。熱分解温度は CO_2 分圧の関数でもあり、各種の炭酸塩の熱分解温度^{10, 11)}の圧力依存性を図-6に示した。なお図中の縦のラインは超低圧域において分解温度の測定精度が落ちるために、幅を持たせているのを示す。Mg, Ca, Sr, Baなどアルカリ土類炭酸塩については、熱分解温度の逆数（ $1/T$ ）は CO_2 分圧の対数に対してほぼ直線性が見出される。これによって、常圧データしかない炭酸塩の値も外そうにより分解温度を推定することができる。

膨大な量の炭酸塩を工業的に高温で扱う場合は、1/100気圧以下に脱気することは困難である。常圧での分解温度が700°C以上の物質を、もし1/100気圧に減圧脱気しても分解温度は400°C以上になることが図-6から推定でき、より低温の分解性炭酸塩の候補とはならない。

図-6の左方に分布する遷移金属塩では、低温から分解が始まるが、塩基性炭酸塩を生じるものも多く、完全な脱炭酸にはより高温が必要である。



その結果見かけ上、幅広い分解温度を示すものが多い、またドロマイト $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ の分解点は、 MgCO_3 と CaCO_3 に対応する2段階で起こり、Ca共存Mg (Mg/Ca)の分解温度は760°C付近、Mg共存Ca (Ca/Mg)分解温度は CaCO_3 の分解点とほとんど同じになってしまい¹²⁾複合メリットは得られなかった。

さらに、未知の炭酸塩の採択可能性を探るために炭酸塩を構成する陽イオンの半径値^{13, 14)}によって CO_2 分圧=1気圧における熱分解温度を整理した結果、図-7に示すように直線性が見いだされた。金属のイオン半径は配位数（4, 6, 8…）によって変動するが、ここでは各種金属イオンの最も頻出する配位数2種の値を取り、対応するイオン半径の推定値の広がりや横線で示した（イオン半径 r は配位数及び相手の陰イオンにより変動）。図中の縦線は分解温度のデータが「～°C以上」と表示されているものを示す。この図から、測定値のない炭酸塩の分解点をも推定できる。アルカリ金属塩は高温すぎて全く対象外となるが、 K_2CO_3 (K^+ のイオン半径は1.4～1.5Å)が1,400°C以上の分解点をもつであろうことが推定される。アルカリ金属塩の直線の傾きはなぜか他とは異なる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれも、塩基

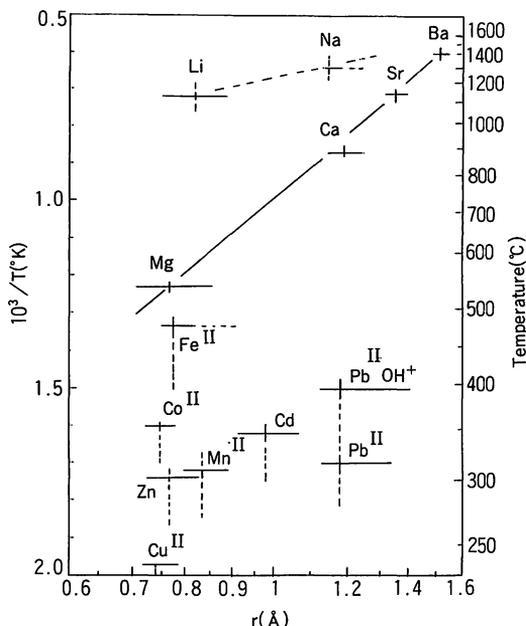


図-7 炭酸塩の分解温度の (Pco₂ = 1 気圧) 陽イオン半径依存性

性の強さの順に分解温度が高まっていることから、低温分解性の塩の探索には、ある程度弱アルカリ性の金属塩を選ぶ必要があることが示唆される。しかし一方、それらの塩類は塩基性炭酸塩を形成しやすく、かつ常温における大気希薄CO₂吸収の速度が遅い。したがって、これらのトレード・オフ関係を精密に洗い出し、CO₂分離回収システムの最適化をはかっていることが重要である。

6. まとめ

CO₂リサイクルシステムにおけるCO₂供給源を、エネルギー産地における大気CO₂回収と、遠隔の産業排煙CO₂回収・輸送との両システムを対比して論じた。

システムの共通部分を除いたエネルギー収支の比較では、産業排煙CO₂回収・輸送システムが約23%の消費であるのに対して、大気CO₂回収システムでは希薄回収負担のため合成燃料ベースでは40%近くの消費になり、負担が大きい。

しかし、大気CO₂回収システムではエネルギー源近接のメリットを活かすことによりこれは30%程度に縮減される。さらに、太陽基地の特性を活かして熱利用をフルに組み込むことができれば、技術開発しだいで20%以下まで縮減できる可能性がある。

太陽熱利用のCO₂回収技術の開発の焦点は、より高

温度の太陽熱集熱と、より低温 (~400°C) の分解性炭酸塩の探索との両サイドからのアプローチである。

低温分解性炭酸塩は、かなり多数存在しているが、分解が塩基性炭酸塩で止まり易いこと、および常温における希薄CO₂の吸収が困難であるという性質が一般的であり、回収システムの最適化には多くの問題点をかかえている。

参考文献

- 1) 佐野寛, 石井英一; エネルギーと地球環境問題の同時解決, エネルギー・資源, 11巻2号 (1990), 101-106.
1 a) NEDO・RITE・エネルギー・資源学会; 自然エネルギーによるCO₂グローバルリサイクルシステムの可能性, 平成4年度調査報告書, NEDO-GET-9210-2, (1993), 178-179, 226. 1 b) 佐野, 朴, 本庄; 第13回エネルギー・資源学会予稿集2-1, 19-26 (1994).
- 2) 伊藤要; CO₂の化学固定の意義と最近の傾向, 日本化学会7回CO₂固定研究会予稿集, (1994), 7-8. 伊藤要; 人工光合成トータルシステムの提案, 11回エネルギーシステム・経済コンファレンス, 特2-4 (1995).
- 3) 佐野寛, 久保幸雄, 井上紀夫, 丸山忠; 第11回エネルギーシステム・経済コンファレンス, 特1-4, (1995), 251. 佐野寛, 久保幸雄, 増田重雄; 第14回エネルギー・資源学会予稿集, 2-7, 73-80 (1995).
- 4) 本庄孝子, 佐野寛; 地球環境対策としての南極利用, 第27回秋季化学工学会大会, K204, (1994).
- 5) 佐野寛, 本庄孝子, 相馬芳枝; 大工試季報, 42巻1号, (1991), 16-26.
- 6) 佐野寛, 相馬芳枝; CO₂資源の調査と評価, 大工試季報, 32巻, 4号 (1981), 319.
- 7) 佐野寛; 地球環境保全へ向けての炭素資源リサイクルプロセス, 資源処理技術, 38巻1号, (1991), 30.
- 8) M. Steinberg, et al.; Rep. of BNL., BNL-35666, May (1984).
- 9) 佐野寛, 本庄孝子; CO₂供給源によるCO₂リサイクルシステムの変化, 日本化学会CO₂固定シンポジウム講演予稿集 (1994), 1-2.
- 10) 千谷利三; 無機化学, (1986), 231.; 岩波理化学辞典 (1987).
- 11) 化学便覧・応用編, (1980), 丸善, 404.; 化学便覧・応用編, (1986), 丸善, 243.
- 12) 坂本千秋, 足立正和, 吉田孝子; インド産ドロマイトおよびマグネサイトの化学成分と加熱変化, 石膏と石灰, No.100, (1969), 115-126.
- 13) 理科年表平成7年度版, (1994), 丸善.; 化学辞典 (1971), 1404. 森北出版.; 化学辞典, (1994), 東京化学同人.
- 14) ヒューイ無機化学, (1987), 東京化学同人.
- 15) 小出仁; CO₂の地中隔離法の技術開発課題, 化学工学会第27回秋季研究発表講演要旨集, K202, (1994).
- 16) 清水忠明, 頓所勝, 稲垣真; CaOを用いた燃焼排ガスからのCO₂分離法, 化学工学会第28回秋季研究発表講演要旨集, S208 (1995).