

二酸化炭素の固定化技術

牛越憲治

技術開発本部・化学環境研究所 / 出向先 (財)地球環境産業技術研究機構

Carbon Dioxide Fixation Technology

Kenji Ushikoshi

The chemical CO₂ fixation and utilization project aims at developing a process for methanol synthesis through the hydrogenation of a large quantities of recovered carbon dioxide. Three elemental technologies were studied: carbon dioxide membrane separation, catalytic hydrogenation for methanol synthesis, and hydrogen production and supply. This recycling system will contribute to the reduction of CO₂ emission and fossil fuel use.

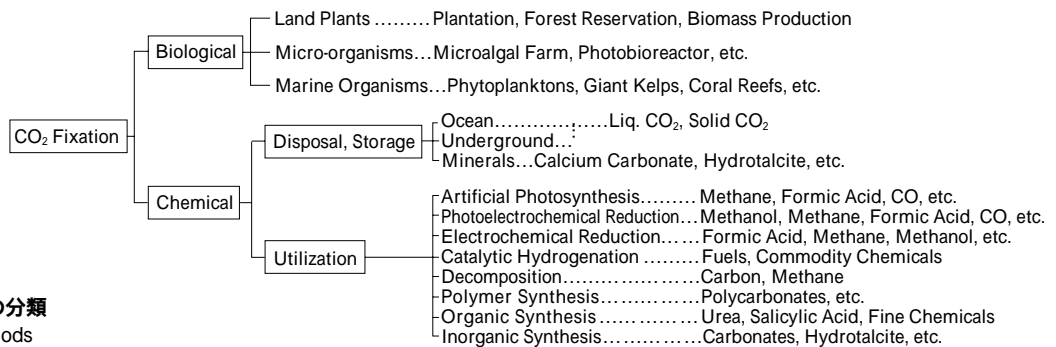
まえがき = 大気中の二酸化炭素 (以下 CO₂) 濃度は、産業革命以前の約 280ppm から 1994 年には 358ppm にまで増加してきた¹⁾。この CO₂ の増加は大部分が人間の活動、とくに化石燃料の燃焼などに由来すると考えられている。これにより引き起こされる気候変動は、地球上の全生態系に大きな影響を与えることが危惧されている。

そこで、CO₂ の排出抑制のために種々の技術が検討されている。CO₂ の排出を抑制するためには、燃料転換、省エネルギー、自然エネルギーの使用など CO₂ 排出量そのものを抑えること、大気中の CO₂ や発電所、製鉄所、化学工場などから排出される CO₂ を固定することの二つの方法がある²⁾。CO₂ を固定する方法としては、第 1 図に示すように、生物を利用する方法や化学的(物理的)な変化や反応を利用する方法が提案されており、それぞれの方法は CO₂ を貯蔵・廃棄するものと、CO₂ から有用物質を製造して有効利用(再資源化)するものとに分けることができる³⁾。

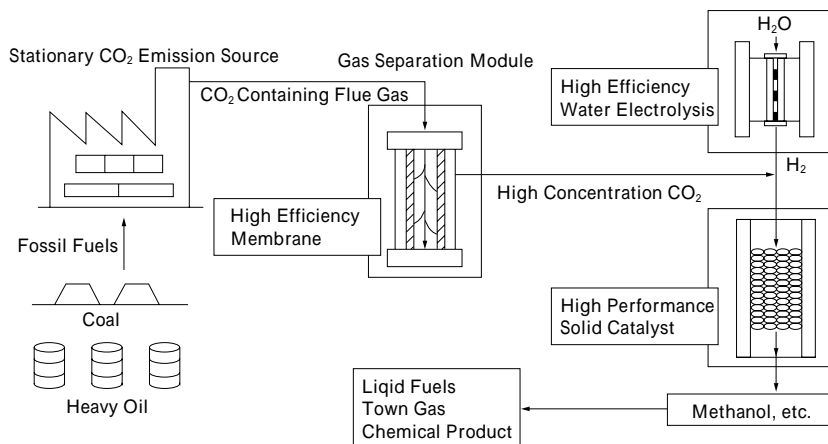
(財)地球環境産業技術研究機構 (RITE) は、これらの技術のうち CO₂ の処理・固定、あるいは有効利用する方法として、「生物的 CO₂ 固定化プロジェクト」と「化学的 CO₂ 固定化プロジェクト」を展開している。本報では、この中で当社も参加している「化学的 CO₂ 固定化プロジェクト」について紹介する。

1. 化学的 CO₂ 固定化プロジェクト

化学的 CO₂ 固定化とは、分離・回収した CO₂ を炭素源として有用な化学物質に変換し、エネルギーや化学工業の原料としてリサイクルし、ひいては CO₂ の削減と化石燃料使用の削減に寄与することを目指している。すなわち、化石燃料を大量に燃焼、消費している固定発生源(火力発電所や工場など)の排ガスから大量の CO₂ を分離・回収する。次に回収した高濃度 CO₂ に水素を添加し、メタノールなどの有用化学物質を合成する。その合成されたメタノールなどをエネルギー需要地に輸送



第 1 図 CO₂ 固定化方法の分類
Fig. 1 CO₂ fixation methods



第 2 図 化学的 CO₂ 固定化の概要
Fig. 2 Scope of the chemical CO₂ fixation and utilization

し、燃料・化学原料などとして再利用する（第2図）。このリサイクルにより、CO₂排出量の削減に寄与するだけでなく、化石燃料使用量の削減にも寄与できるシステムの開発も目的としている。

2. システムを構成する要素技術の研究開発

本プロジェクトの実現のためには、さまざまなブレークスルーが要求されるが、中核技術となるCO₂分離膜技術、接触水素化によるメタノール合成技術、水電解による水素製造技術の三つの要素技術開発および全体システムの研究が進められている。研究開発期間は1990～1999年度の10年間であり、当社を含め民間協力企業14社が参加して、工業技術院の研究所（膜分離は物質工学工業技術研究所、水素化触媒は資源環境技術総合研究所、水素製造・供給技術は大阪工業技術研究所）とそれぞれ共同研究を推進している。

2.1 高効率CO₂分離膜技術

CO₂を分離・回収する技術には、膜分離法、吸着法、吸収法などがあるが、CO₂分離エネルギー低減の可能性がある、設備が単純、吸収液などの薬剤をもちいないクリーンな方式であるなどの理由から、膜分離法を採用した⁴⁾。分離回収エネルギーの面から優れた膜分離システムを開発する必要があり、材料、プロセス、システム化の研究が進められている。

10～20vol%程度のCO₂ガスを含む排ガスから、CO₂を分離し濃度を60～90vol%程度まで濃縮するには、CO₂を透過しやすく窒素などの共存ガス成分を透過しにくい耐久性に優れた膜を開発する必要がある。分離膜としては、高分子材料の中から優れたCO₂/N₂分離性能を有し、紡糸が容易である改質ポリイミド膜などのカルド型ポリマ膜（乾燥膜）と含水ゲル膜（促進輸送膜）の開発をおこなっている。カルド型ポリマ膜は優れたCO₂/N₂分離性能を有し、膜加工性も良好であり、中空系膜（写真1）を作成してモジュール化に取り組んでいる。素材には、水蒸気などに対する耐久性や膜モジュールに組み上げていくための強度も要求される。80mmの膜モジュール2基を有するガス処理量1.6m³/hの膜分離ベンチ試験装置を製作し、運転をおこなっている（写真2）。

膜分離ベンチ試験装置では、CO₂回収率60%でCO₂濃度を15%（ドライ）から54～60%に濃縮することができた。膜モジュールについては、膜分離ベンチ試験装置用カルド型ポリマ中空系膜を組み込んだ試験用ミニモジュールを使って、50℃で連続13000時間の透過試験によってその耐久性を確認した。膜分離ベンチ試験では、実用化の観点から重要な中空系の機械的強度が十分であれば、大形膜モジュールにおいてもミニモジュールと同等の性能がえられること、水蒸気に対して耐久性があることの2点を確認することができた。

また、新日本製鐵(株)津製鉄所内において、1997年6月より転炉ガス燃焼排ガスによる実ガスの適用試験を実施しており、この試験により、H₂O、NO_x、ダストなどが共存するガスに対する膜モジュールの耐久性を確認中である。

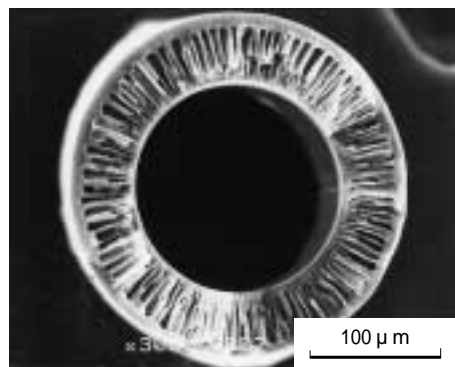


写真1 中空系膜断面図

Photo.1 Cross section of hollow fiber membrane



写真2 CO₂分離膜モジュール

Photo.2 Membrane module for CO₂ separation

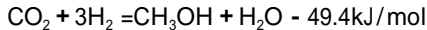
いっぽう、含水ゲル状促進輸送膜は、膜中のキャリアが特定分子を認識し吸着・輸送するという機能を持っており、より高い選択性が期待できる。炭酸塩をキャリアとする含水ゲル状促進輸送膜にて、透過速度 $Q_{CO_2} = 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 、分離係数 $= 300$ と最終目標値($Q_{CO_2} = 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 、 $= 100$)を上回る性能をもつ分離膜がえられている。

2.2 高性能水素化反応用触媒技術

分離回収したCO₂ガスに水素を添加する技術としては、接触水素化法、光化学反応法、電気化学反応法、光半導体触媒法、人工光合成法などがある。この中で、化学工業ですでに実用化されている合成ガス(CO+H₂)からのメタノール合成法のプロセスが開発に応用でき、比較的早い時期に実用化が期待できることなどから接触水素化法を採用し、液体で燃料としても取扱が容易なメタノールを合成する触媒の開発を実施している。CO₂からメタノールを合成する触媒は、高活性でメタノール選択性に優れ、NO_x、SO_xなどの不純物に対する耐久性

が要求される。また開発した触媒をもちいたエネルギー効率の高い反応プロセスの開発も実施している。

CO₂ と H₂ からメタノールを合成する反応は, Cu/ZnO 系の多成分触媒をもちいて反応温度約 200~300, 反応圧力 3~7MPa でおこなわれる。反応は, 以下に示す発熱反応である。

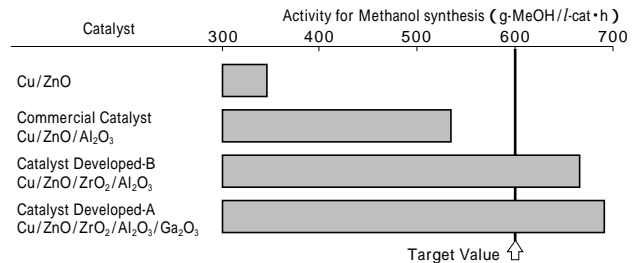


天然ガスを原料とする合成ガス (CO + H₂) からのメタノール合成法はすでに実用化されており, このプロセスを本メタノール合成プロセスの開発に応用可能である。これまで開発を進めてきた結果, Cu/ZnO 系触媒をベースに種々の添加物を検討し高活性, 高選択性をもつメタノール合成触媒を開発した (第 3 図)。

開発した触媒の工業規模での性能評価, スケールアップデータの収集, 合成プロセスの最適化検討のため, メタノール合成ベンチ試験装置を設置し, 運転中である (写真 3)。現在工業化されている CO を原料とするメタノール合成では反応熱を効率よく除去するため, 多段式触媒層に冷ガスを吹込 (冷ガスクエンチ方式), 二重管の外管と内管との間に触媒を充填する縦型二重管式熱交換器タイプなど, 種々の工夫が施された反応器が知られている⁵⁾⁶⁾。いっぽう, CO₂ を原料とした場合は, 反応熱が CO を原料とするメタノール合成とくらべ半分であること, 装置がシンプルで解析が容易であることから, 多管式反応器を想定し, その一本を取り出した単管式反応器とした。触媒は 3×3mm のペレットに成形してもちいており, 装置の規模はメタノール生産量 50kg/日 である。

メタノール合成ベンチ試験装置では, 実用プロセスを模擬するため未反応ガスを反応ガスにリサイクルしている。原料ガスの CO₂ と H₂ は混合後, 原料圧縮機で所定圧力まで昇圧し, 循環ガス圧縮機を経由して予熱器で所定の温度に昇温したのち, 反応器に導入する。反応器ジャケットへは油冷却器で温度を下げた熱媒油を供給し, 反応熱の除去量を調節している。反応生成物は凝縮器で冷却後, 気液分離する。分離液は粗メタノール貯槽に溜め, 分離ガスは循環ガス圧縮機前流で原料ガスと合流させ, 予熱器, 反応器へと再循環する (第 4 図)。

開発触媒の基本性能として, 反応温度 250, 反応圧力 5MPa 反応ガス流量 SV10 000h⁻¹ の条件下で触媒 1ℓ あたりメタノール生成速度 600g/h をえた。また 99.9%



第 3 図 開発触媒の性能

Fig. 3 Performance of catalysts developed



写真 3 CO₂ と H₂ からのメタノール合成試験装置

Photo.3 Test plant for methanol synthesis from CO₂ and H₂

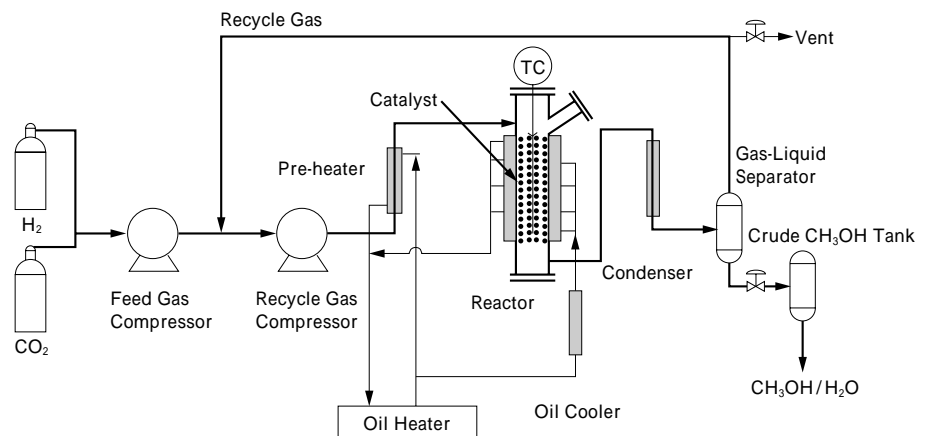
以上の高純度メタノールがえられ, 高い選択性を示した⁷⁾。

2.3 水素製造・供給技術

化石燃料を原料としない水素製造方法はいくつか存在するが, 水電解以外の技術については基礎研究が開始された段階である。固体高分子型水電解法は, 現在工業化されているアルカリ型水電解よりも, 電解性能が優れ, 大量水素製造に適し, 負荷変動追従性に優れるなどの特徴をもっている。この固体高分子型水電解法の

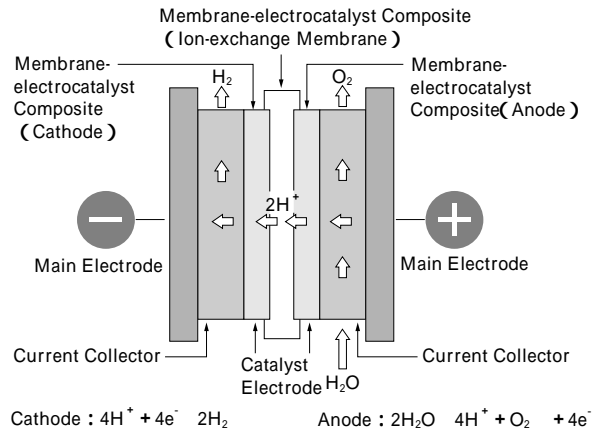
第 4 図 メタノール合成試験装置のフロー

Fig. 4 Flow diagram of test plant for methanol synthesis



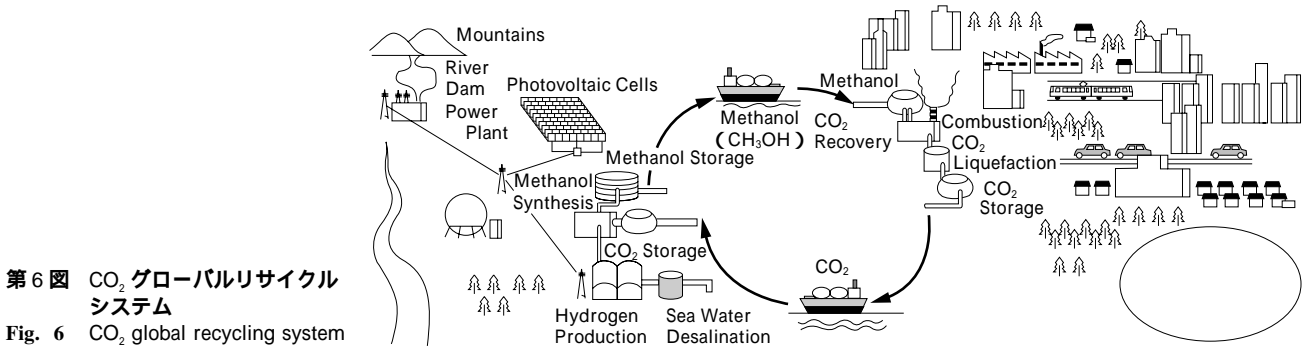
電解装置の大形化，高効率化の技術開発が進められている。また製造した水素を水素化反応工程へ円滑に供給するための水素吸蔵合金による貯蔵・供給システムの開発もおこなっている。

固体高分子型水電解法の原理を第5図に示す。この方法は陽極側に純水だけを供給し，電解質溶液のかわりにふっ素樹脂系のイオン交換膜をプロトンの伝導媒体としてもちいて電解する。したがって，電解質溶液を一切使用せずに，水電解をおこない水素を発生させることができる。電解装置の構成要素は「固体高分子電解質膜」という水素イオンのみを通過するイオン交換膜に，貴金属触媒を接合した「電極接合体」，電極に電気と水を供給し発生したガスを排出するための「給電体」，これら



第5図 固体高分子電解質水電解の原理
Fig. 5 Principle of solid polymer electrolyte water electrolysis

Hydroelectric power generation or solar power generation



第6図 CO₂ グローバルリサイクルシステム
Fig. 6 CO₂ global recycling system

を保持し電解セルを構成する「復極版」などであり，電解装置はこれらの部品を多数積層した構造になっている。

水素製造ベンチ試験装置では，電極断面積 250cm² を最大 100 セル積層した電解装置で通算時間で 5 700 時間の運転をおこない，積層型電解槽の性能評価とモジュール構成部材の耐久性を評価した。また，電極面積 2 500 cm² × 3 セルの電解試験で約 1 000 時間の運転に成功し，電解槽大形化の目処をえている。

水素貯蔵・供給技術では，水素吸蔵合金の水素化過程での結晶格子膨張を測定し，合金の耐久性究明のデータをえた。また，耐久性試験では加速サイクルで 1 000 サイクル，模擬サイクルで 1 000 サイクルを達成した。

今後は，電解槽構成要素について耐久性向上，低コスト化および高性能化を図り，電流効率などを改善して電解電力原単位を改善していく予定である。

3. 全体システムの検討

化学的 CO₂ 固定化の全体システムに関するケーススタディをおこない，各プロセスの省エネルギー化，高効率化などを図り，トータルシステムとしての所要エネルギー量を最小とする技術を検討し，システムの最適化を図っている。この CO₂ をリサイクルすることにより，CO₂ 排出量の削減に寄与するだけでなく，化石燃料使用量の削減にも寄与できるシステム「CO₂ グローバルリサイクルシステム」の開発をも目的としている。CO₂ グローバルリサイクルシステム概念を第6図に示す。

本システム実現のためには，大量の水素が必要となり，水素製造のため大量の電気エネルギーが必要である。したがって，新たに CO₂ ガスが発生しない，大規模な太陽

光発電や未開発の水力資源を利用した水力発電などを利用できることが，本システム成立の前提条件となる。

太陽光発電に関していえば，地球上のすべての砂漠地帯(約 25Mkm²)でえられる太陽光エネルギーは約 10¹⁰ MW と見積られ，このうち 10% 程度が太陽光発電に利用可能である。さらに光電変換効率を 10%，システム減損率を 50% としても，現在の一次エネルギー消費規模の約 10⁷ MW を十分に上回り，非常に大きなエネルギー源と考えられる。

本システムの実現のために，過渡的には水力発電を利用し，本格的な普及時期には太陽光発電を利用するというシナリオを考えている⁸⁾。

むすび=本年 12 月に，京都で開催される第 3 回気候変動に関する枠組み条約締結国会議 (COP3) では，2000 年以降の CO₂ 削減目標を世界各国が共同で取り決めていこうとしている。このような情勢の中で，CO₂ の削減を目指す本プロジェクトの研究成果が早期に実用化につながるよう，今後の進展が期待されている。

なお 本研究は新エネルギー・産業技術研究機構 (NEDO) の委託研究として実施されている。

参考文献

- 1) 気象庁編：ICPP 第二次報告書 (1996)，p.12 .
- 2) 斉藤昌弘：自動車技術，Vol.49 (1995)，p.38 .
- 3) 斉藤昌弘ほか：資源と環境，Vol.3 (1994)，p.85 .
- 4) 田中良和：電気協会雑誌，(1996)，9 月号，p.13 .
- 5) 樋口卓也：化学工学，Vol.60，No.1，(1996)，p.57 .
- 6) 小林幸博：化学工学，Vol.60，No.1，(1996)，p.60 .
- 7) 牛越憲治ほか：化学工学会第 62 年会第 3 分冊 (1997)，p.196 .
- 8) 丸山 忠ほか：産業と環境 (1996)，11 月号，p.22 .