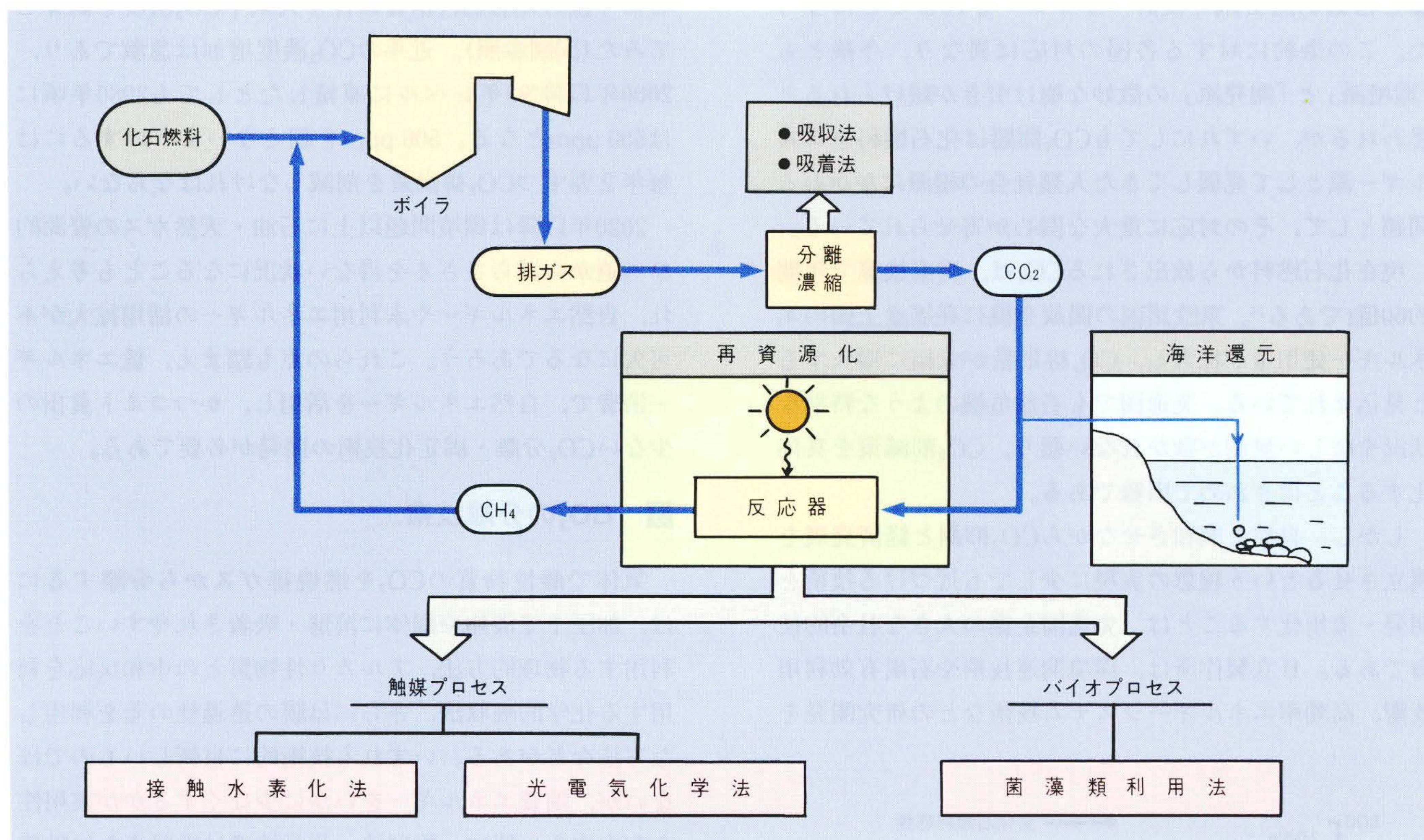


二酸化炭素の削減を目指す分離・固定化技術

New Technologies for the Separation, Fixation and Conversion of CO₂ Gas to Mitigate Global Warming

宮寺 博* Hiroshi Miyadera
市川伸一* Shin'ichi Ichikawa
難波 勝** Masaru Nanba
西村正勝*** Masakatsu Nishimura



CO₂(二酸化炭素)の分離・固定化システム ボイラなどの燃焼排ガスからCO₂を分離し、深海に固定化したり触媒や光合成反応によって再資源化するシステムを開発している。

地球温暖化や化石エネルギー源枯渇の懸念から、CO₂(二酸化炭素)の大気放出抑制や再資源化が21世紀の最も重要なエネルギー・環境問題の一つになると考えられる。日立製作所は、電力会社との共同研究やNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)、およびRITE(地球環境産業技術研究機構)からの委託・補助金研究などにより、将来のCO₂大気濃度やエネルギーシステムを評価しながら、CO₂を燃焼排ガスから分離するプロセス、および回収した大

量のCO₂を処理、あるいはエネルギー源に再資源化するプロセスの基礎技術開発を推進している。

CO₂は燃焼の最終生成物できわめて安定であり、これを分離したり再資源化するには新たなエネルギーを必要とする。したがって、プロセス自体を低エネルギーシステムとしたり、廃熱などの低レベル熱の利用や太陽光など自然エネルギーの活用が重要であり、これを実現できる触媒などの新材料開発を主体とする基礎研究を推進している。

* 日立製作所 日立研究所 工学博士 ** 日立製作所 日立研究所 理学博士 *** パプコック日立株式会社 呉工場

1 はじめに

'92年6月、ブラジルでの地球サミット「環境と開発に関する国連会議」で気候変動枠組み条約が締結された。その結果、2000年までにCO₂(二酸化炭素)などの温室効果ガス排出量を'90年レベルに回帰させる政策・措置をとることが義務づけられ、その状況・対応策・資金供給などは締約国会議で検討・フォローされることになった。この条約に対する各国の対応は異なり、今後とも「環境派」と「開発派」の微妙な駆け引きが続けられると思われるが、いずれにしてもCO₂問題は化石燃料をエネルギー源として発展してきた人類社会の根源にかかわる問題として、その対応に重大な関心が寄せられている。

現在化石燃料から放出されるCO₂は、炭素換算で年間約60億tである¹⁾。東欧諸国の開放を機に発展途上国のエネルギー使用量が拡大し、CO₂排出量が大幅に増大すると見込まれている。先進国でも石油危機のような特別な状況や厳しい規制が敷かれない限り、CO₂削減策を具体化することはきわめて困難である。

しかし、自然と調和させながらCO₂抑制と経済発展を両立させるという理想の実現に少しでも近づける技術を開発・実用化することは、先進国企業の大きな社会的使命である。日立製作所は、環境関連技術や石炭有効利用技術、高効率エネルギーシステム技術などの研究開発を

推進しているが、ここではCO₂の分離・固定化の基礎技術開発について述べる。

2 大気中CO₂の推移

図1中の左上²⁾に示したように、1860年以降大気中CO₂濃度の増加は化石燃料からのCO₂総排出量とよい相関があり、60%近くが大気中に蓄積されている。これをもとに今後の化石燃料消費に伴う大気中CO₂濃度を試算してみた(同図参照)。近年のCO₂濃度増加は急激であり、2000年以降'90年レベルに凍結したとしても2080年頃には500 ppmとなる。500 ppmを超えないようにするには毎年2%ずつCO₂排出量を削減しなければならない。

2020年以降は環境問題以上に石油・天然ガスの資源的逼迫から減らさざるを得ない状況になることも考えられ、自然エネルギーや未利用エネルギーの活用拡大が不可欠になるであろう。これらの点も踏まえ、低エネルギー消費で、自然エネルギーを活用し、かつコスト負担の少ないCO₂分離・固定化技術の開発が必要である。

3 CO₂の分離技術

気体で酸性物質のCO₂を燃焼排ガスから分離するには、加圧下で液体や固体に溶解・吸着されやすいことを利用する物理的方法、アルカリ性物質との中和反応を利用する化学的吸収法、さらには膜の透過性の差を利用した方法などがある。いずれも技術的に目新しいものではないが、消費エネルギーをいかに少なくするかが実用性を左右する。特に、物理法、化学法では吸収または吸着したCO₂を分離・回収し媒体を再生する必要があるが、その再生エネルギーの低減が重要課題である。また燃焼排ガスには酸素、窒素酸化物、硫黄酸化物、ダストなどが含まれるため、分離媒体が劣化する問題がある。

現在、MEA(Monoethanolamine)などのアミン系吸収液によるCO₂の分離・回収法について東京電力株式会社との共同研究を推進している³⁾。同社横須賀火力発電所に排ガス処理量1,000 m³N/hの吸収法パイロットプラント(図2参照)を設置し、COM(Coal Oil Mixture)燃焼ボイラ排ガスにより、吸収塔設計のための吸収速度に関する熱・物質収支データ、吸収液の劣化に関するデータなどを収集している。

4 CO₂の処理技術

燃焼排ガスから分離したCO₂は、量が膨大で、しかもきわめて安定なため、処理技術は分離技術以上に困難な課

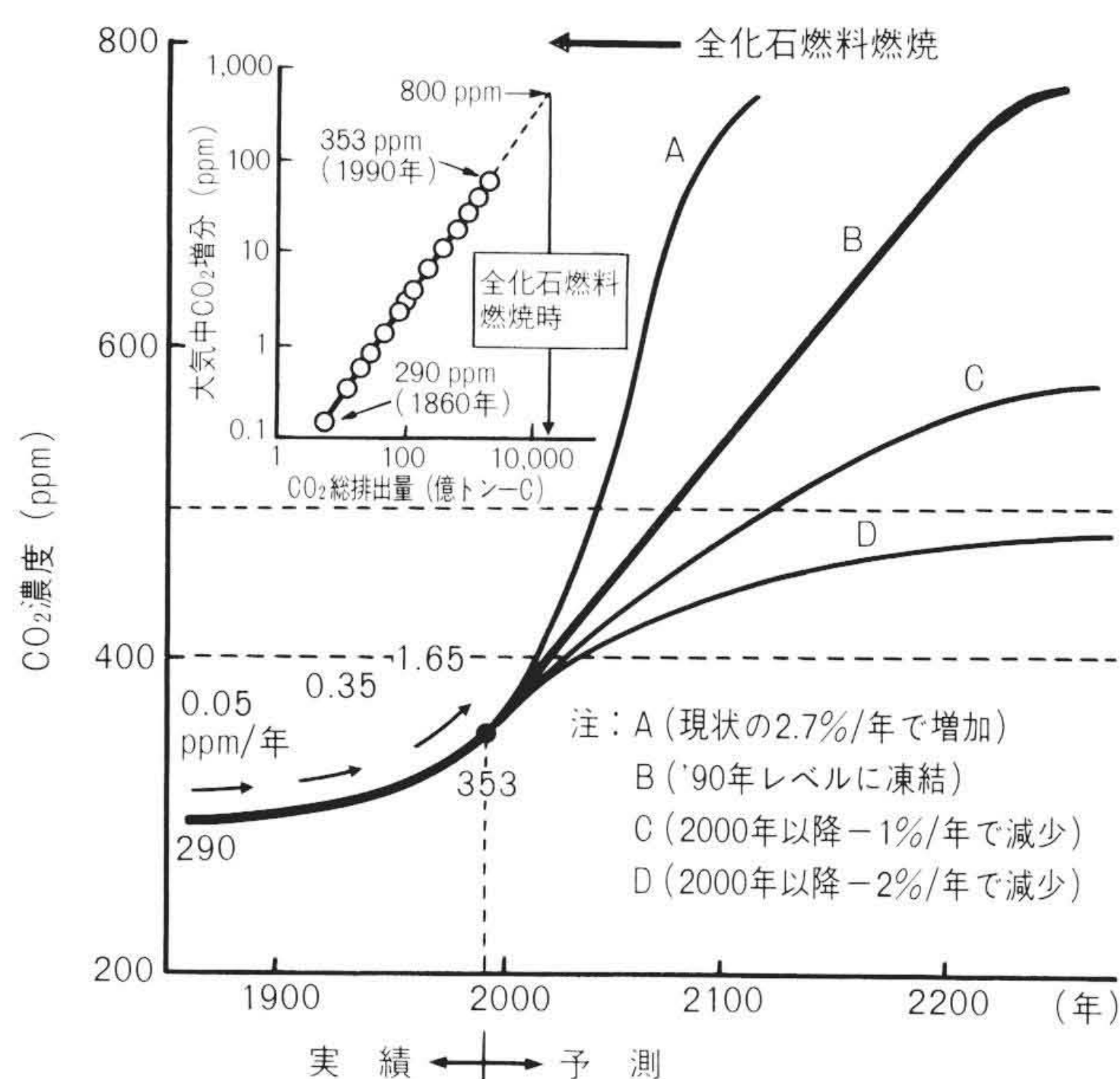


図1 大気中CO₂濃度の実績と予測 産業革命以来、化石燃料の消費増大とともに大気中のCO₂(二酸化炭素)濃度は増大し続けており、2000年以降'90年レベルに凍結されたとしても2080年には500 ppmを突破し、温暖化が急進展する懸念がある。



図2 吸収法パイロットプラント 東京電力株式会社横須賀火力発電所内で試験中の排ガス処理量1,000 m³N/hパイロットプラントの外観を示す。

題である。CO₂を液化・固化して石油や石炭の採掘の跡地に埋め戻す、あるいはすでに大量のCO₂が溶け込んでいる海洋に還元する⁴⁾、などの物理的处理方法が現実的であるとの意見もある。しかし、これらは地殻変動や海流の大循環によって放出されるおそれがあり、生態系への影響も十分すぎるほど検討しなければ実行できない。

ある一定レベルの温度・圧力条件下でCO₂は水分子の結晶構造内に配位され、包接化合物(クラスレート)を形成する。海面から500 m以下の深海に液化CO₂を入れると、海水よりも密度が大きいハイドレート(水の包接化合物)を形成し、海底に沈降すると言われている。ハイドレートの生成は日立製作所でも実験室レベルで確認している⁵⁾(図3)が、海水酸性化の挙動、海洋生態系への影響、海流による移動など検討すべき課題は多い。投棄時の加圧、輸送に要するエネルギーやコストも大きく、早急な実現は困難であるが、本格的にCO₂を処理しなければならない状況に至れば最も現実的な技術になると思われる。

5 CO₂のケミカルリサイクリング

CO₂は水素との反応や光合成によってメタン、メタノールやその他の有機物に再資源化できる。この際、水素源に水、反応のエネルギーとして廃熱や太陽光を利用し、新たにCO₂を発生させないことが必要である。そのためには、より低い温度領域で高活性あるいは太陽光で活性化する触媒材料、自然界よりも格段に高速な光合成微生物などの開発が重要な課題である。

5.1 接触水素化プロセス

CO₂を水力、太陽電池などによる電力で水を電気分解して得た水素ガスと反応させ、メタン、メタノールなどに変換するプロセスは、大量処理に適したシステムとして注目されている。CO₂はきわめて安定で化学反応性に乏しいが、表面吸着による活性化と速やかな表面水素化反応を可能にする触媒が設計できれば、高効率転換の可能性はある。日立製作所は東北電力株式会社との共同研究で、CO₂接触水素化の可能性について触媒のスクリー

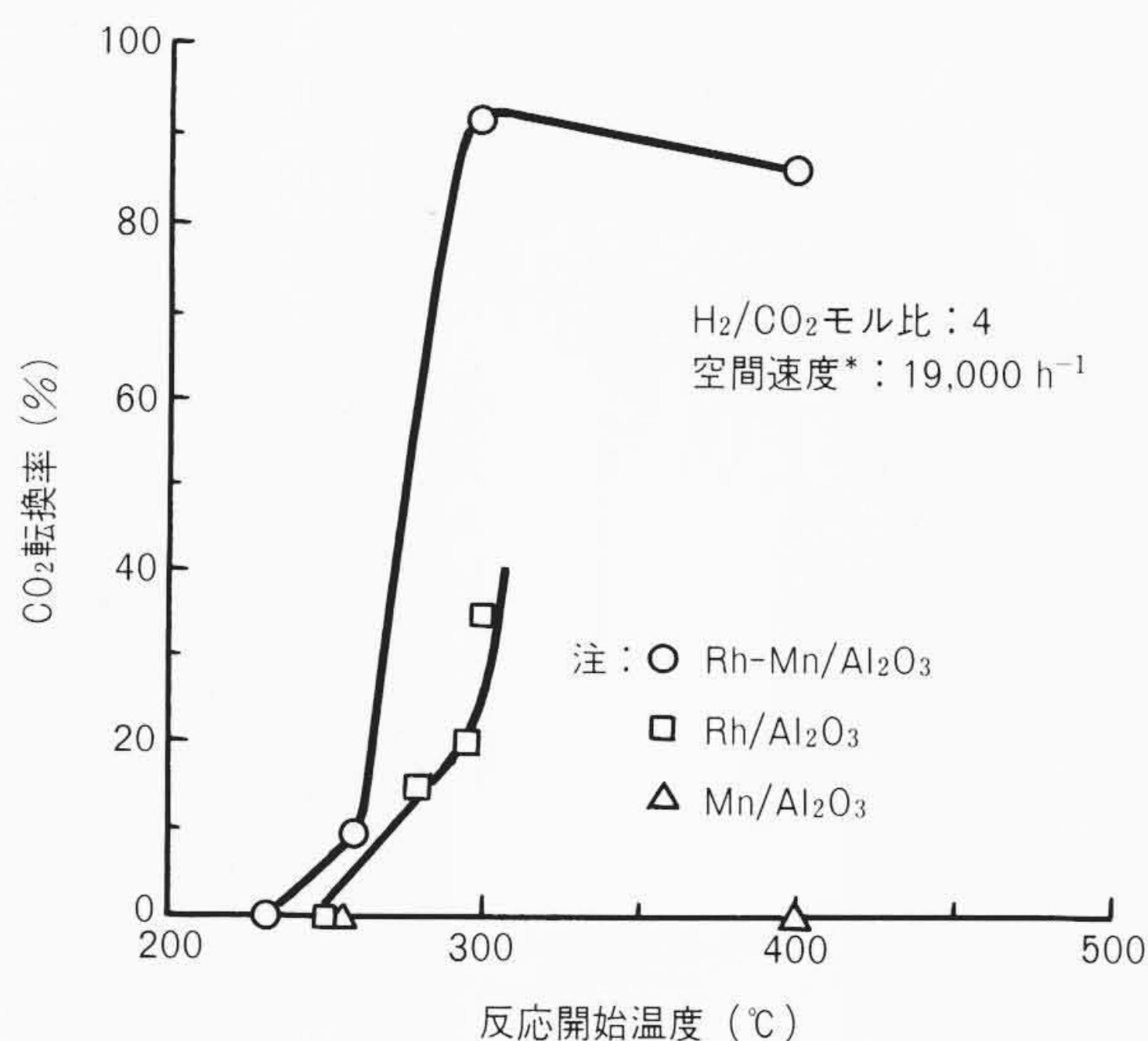


図3 CO₂ハイドレートの生成状況 500 mの深海を模擬した50 kg/cm²の圧力下に液化炭酸ガスを吹きこむと、つらら状に成長したハイドレートが生成することを確認した。

ニングを行い、メタン化活性の高いRh(ロジウム)触媒を見いだした。さらに第2成分を探索し、図4に示すように常圧、300℃でCO₂転換率が90%以上、メタンへの選択率がほぼ100%の接触水素化活性を持つRh-Mn(ロジウム・マンガン)触媒を開発した。この触媒は図5に示すようにMnによるCO₂の活性化とRhによる水素吸着量増大の両立によって実現できたものと考えられる。今後は、より低温での活性向上と安価な水素の製造が実用化上の大きな課題である。

5.2 光電気化学プロセス

光を吸収して活性なホールを生成し、水を水素イオン(プロトン)に分解するチタニアや硫化カドミウムなどの半導体光触媒が知られている。ここにCO₂を接触させると電気化学反応によってメタンなどの炭化水素を生成するが、エネルギー変換効率は1%程度であり、膨大な光電極面積が必要になる。日立製作所は、図6に示すようにプロトン移動媒体の固体電解質膜を挟んで水分解光触媒とCO₂還元触媒を配したシステムを提案し、通商産業省地球環境保全関係産業技術開発促進事業により、RITE(地球環境産業技術研究機構)の支援のもとに研究開発を推進している。図7に示すような微細結晶子の薄膜酸化チタンの光触媒と銅を酸化亜鉛で表面修飾した還元電極とすることにより、エネルギー効率9.4%を得ている⁶⁾。さらにシステム効率の向上を目指して材料開発を



注: * 空間速度 = $\frac{\text{反応ガス供給速度 (l/h)}}{\text{触媒充填層容積 (l)}}$

図4 接触水素化によるCO₂のメタン化反応 東北電力株式会社との共同研究により、水素の存在下でCO₂を90%以上の転換率、100%の選択率でメタンに転換できるRh-Mn系触媒を開発した。

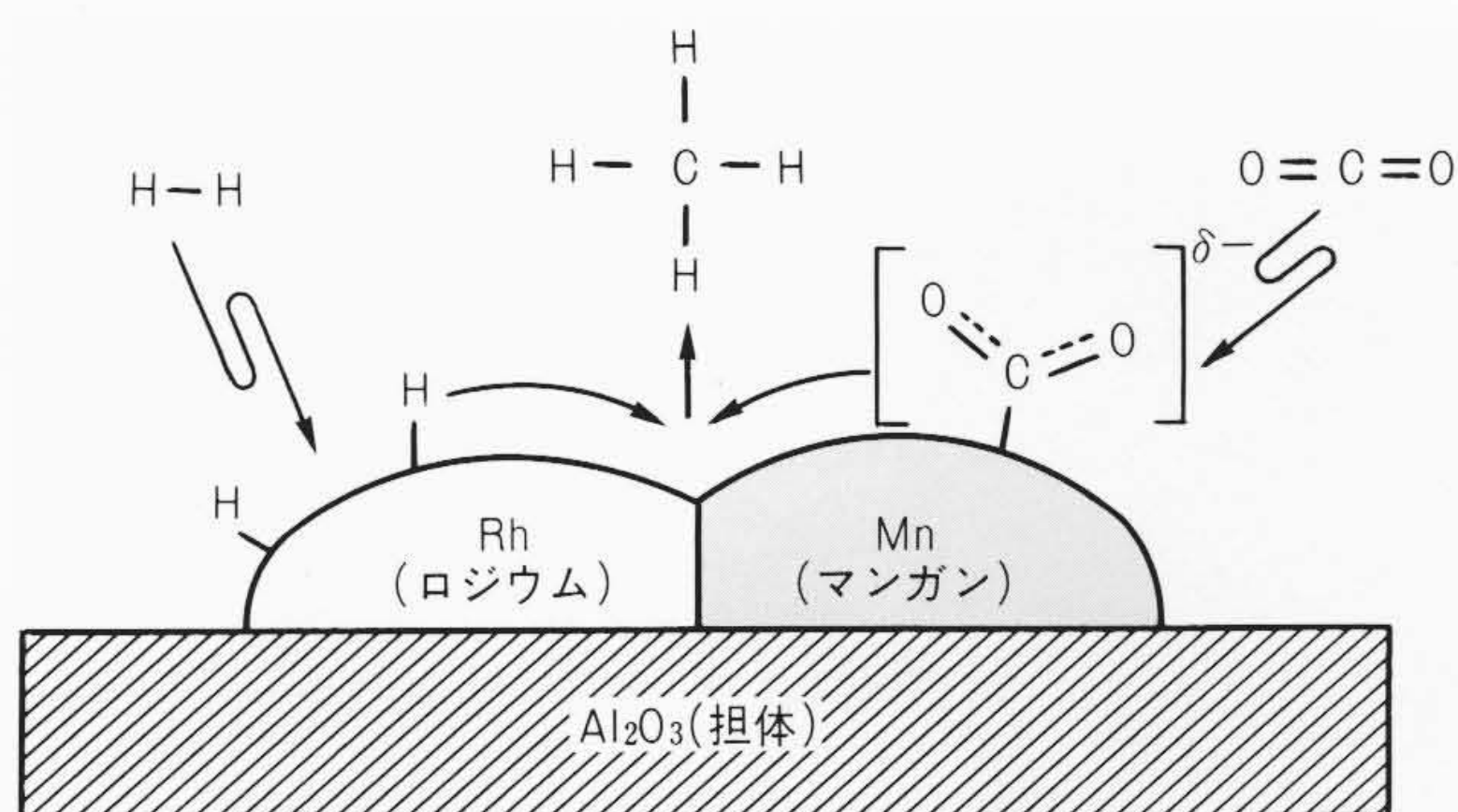


図5 Rh-Mn触媒の活性化機構 CO₂のメタン化に高活性を示した要因は、Rh上に水素が、Mn上にCO₂が吸着し活性化されるためと推定される。

推進している。

5.3 光合成プロセス

太陽光エネルギーを利用してCO₂と水から有機物を合成する植物の光合成反応は、二次的な環境破壊が少ないクリーンなCO₂固定化方法として注目されている。日立製作所ではNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)からの委託研究であるRITEの生物的CO₂固定化プロジェクトに参画し、細菌・藻類などを高密度で大量に培養することにより、森林の10倍以上のCO₂固定化速度を実現できるバイオリアクタシステムの開発を進めている。その概念を図8に示す。

池で直接太陽光を受光して培養する方式に比べ太陽光

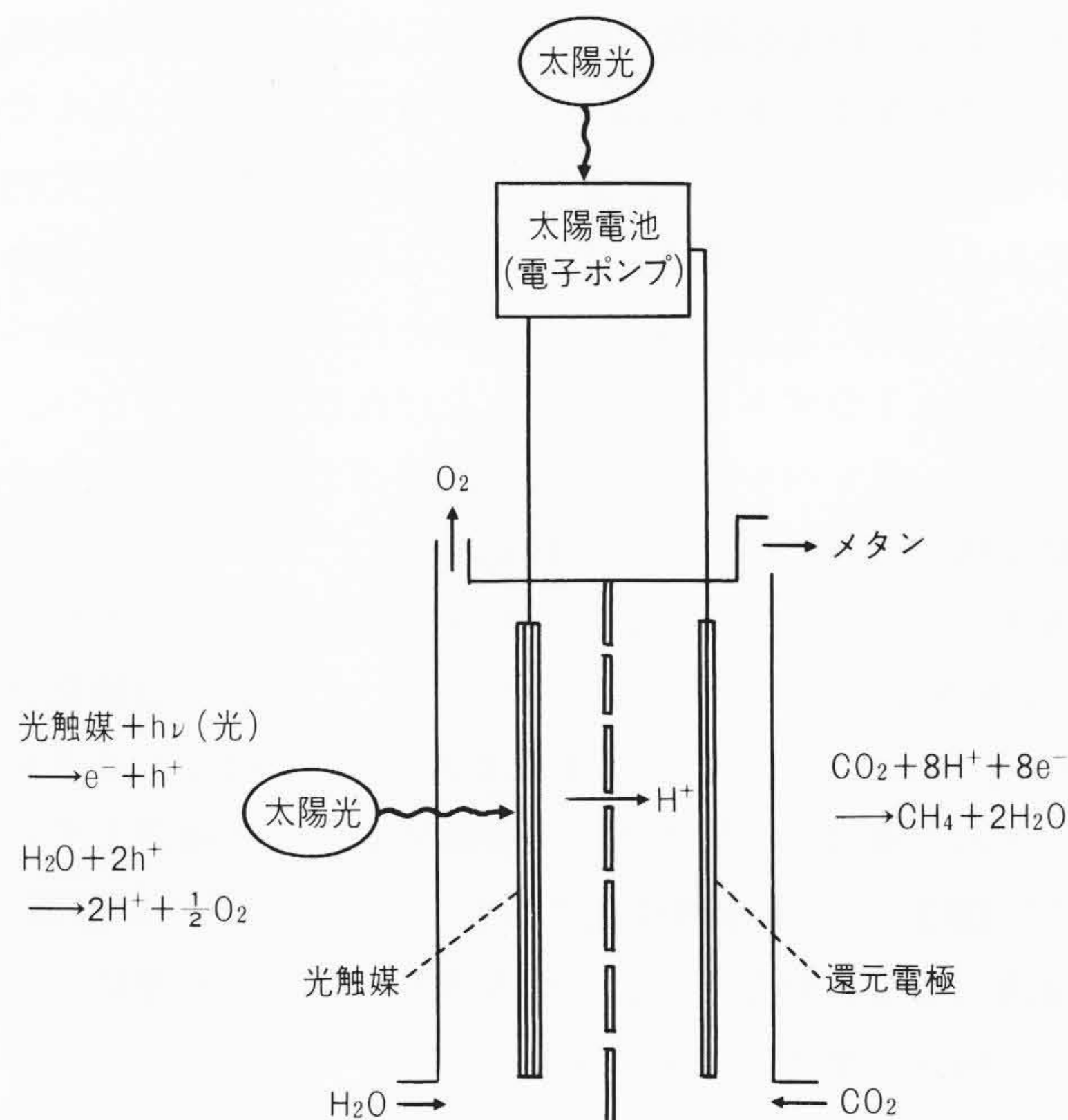
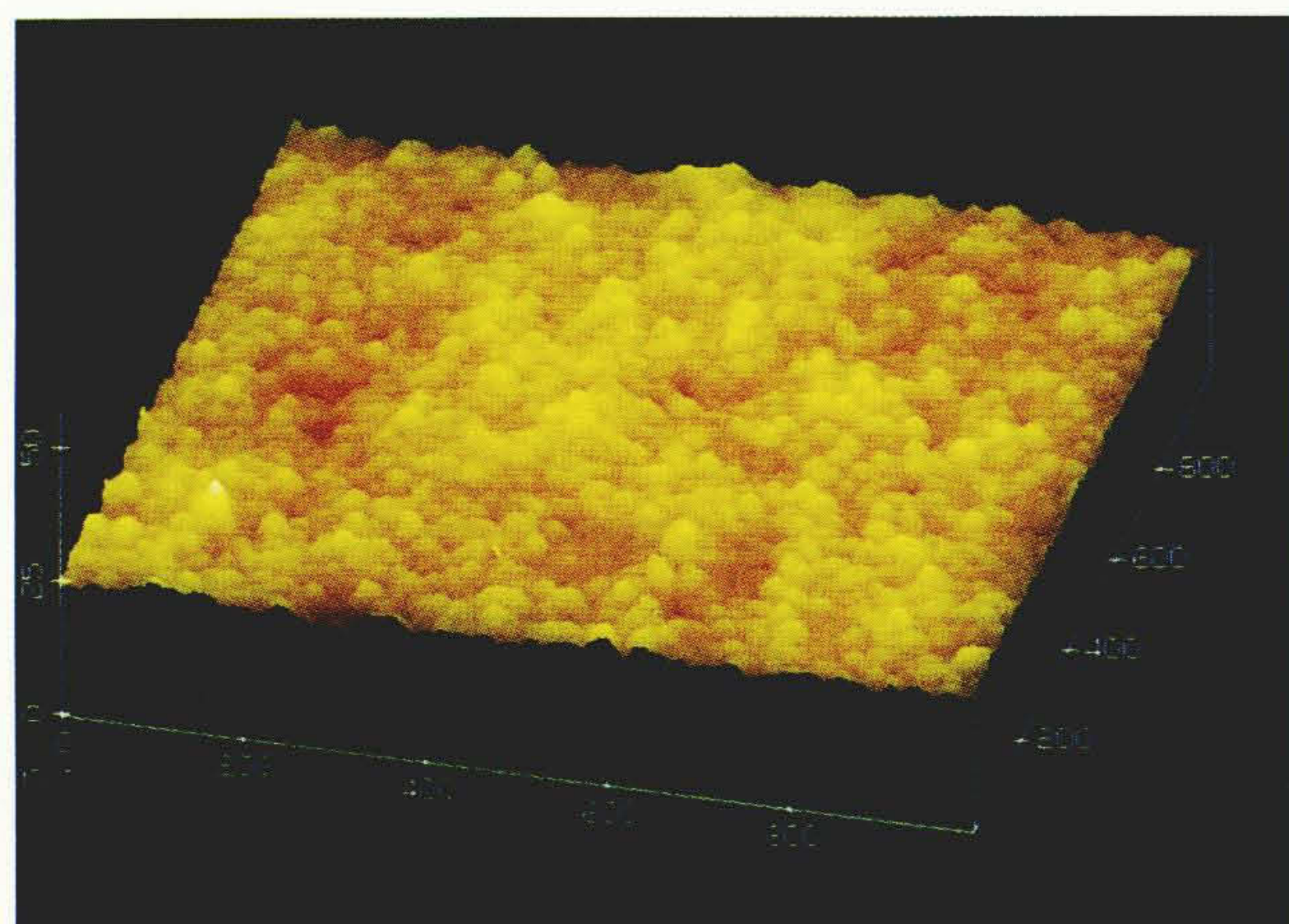


図6 光電気化学触媒法によるCO₂転換プロセス TiO₂系光触媒により、水を分解してプロトン(H⁺)を生成させ、これを固体電解質を介してCu系還元電極に導きCO₂をメタンに転換する。



(a) 水分解光触媒

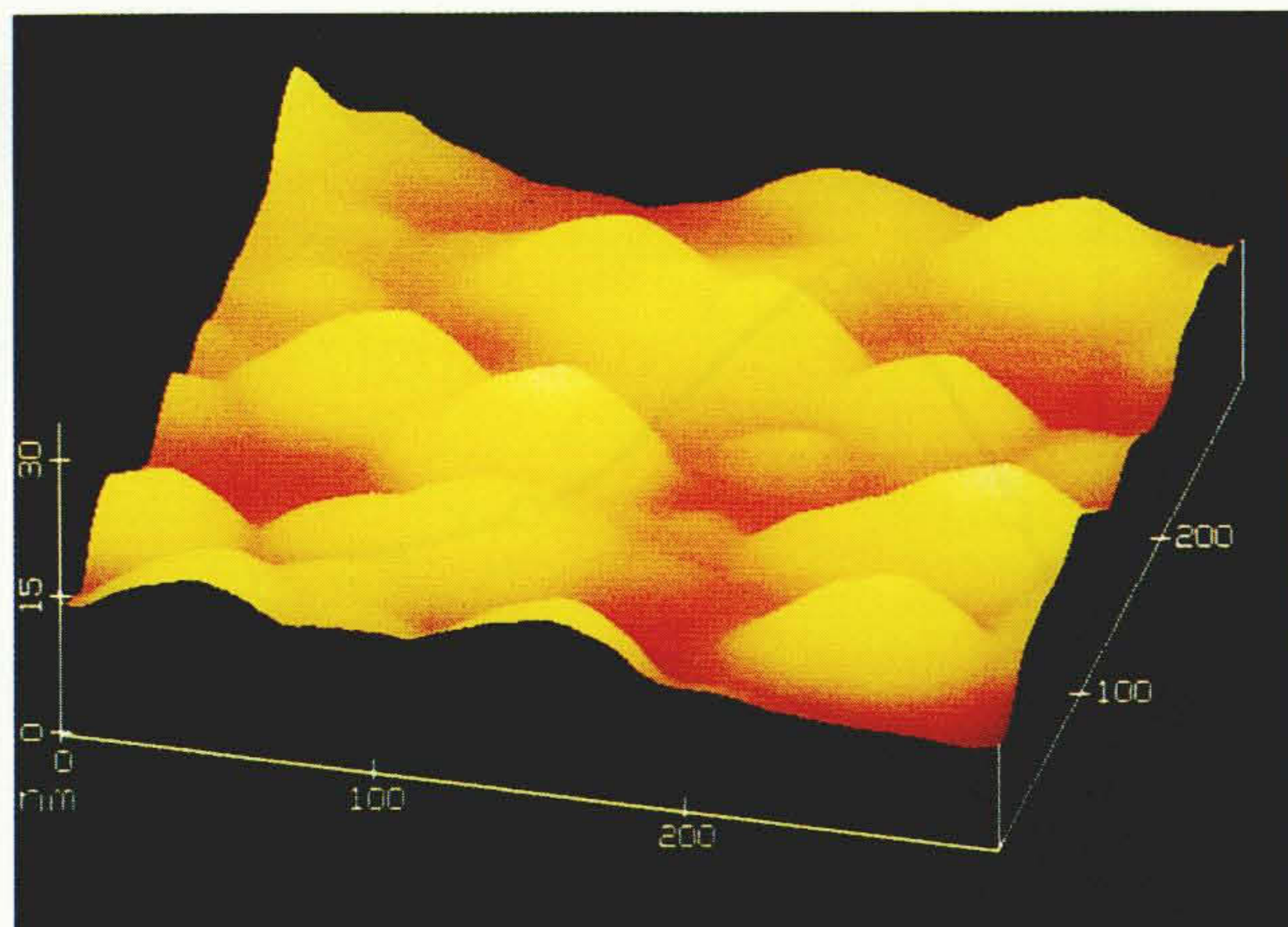
(b) CO₂還元電極

図7 光触媒と還元電極のAFM(原子間力顕微鏡)像
されており、これらが活性向上のポイントになっている。

薄膜TiO₂触媒は微細結晶子で構成され、還元電極のCuはZnOでアイランド状に修飾

を効率的に藻類に供給できる光照射技術、および生物にとって過酷な環境である高温・高CO₂濃度でも生育し、光合成速度の大きな微生物の探索などは重要な課題である。国内の温泉から採取した好熱性のラン藻や緑藻の評価、育種を検討しながら、光利用率の向上や固定化速度の向上を目指した研究を推進している。図9に示すように、好熱性ラン藻で、燃焼排ガスと同程度の高CO₂濃度で、しかも50℃という高温でもCO₂を固定化できること、また照射光強度が高いほど固定化速度が増大することなどを確認しているが⁷⁾、敷地面積を大幅に削減し、実用的なレベルにするには大きなブレークスルーが必要である。

6 CO₂分離・固定化システムの将来

CO₂の削減には、まずその発生量の抑制が最重点の対応策であり、電力、産業、自動車、民生など、あらゆる

分野で高効率化・省エネルギー化が極限まで追求されるべきである。特に重要な課題は、エネルギー消費が集中している都市部での熱利用の高効率化、すなわち未利用熱の徹底的な活用を図ることである。

その次のフェーズがCO₂処理・固定化であるが、経済的に成り立つことが必須(す)である。その対応策として炭素税が考えられている。石炭火力での発電単価の炭素税率による影響を試算した結果を図10に示す。ここでの発電単価はCO₂分離までを考慮した。CO₂をアミン吸収法で分離するとエネルギー効率が低下する分、発電単価は増大するが、CO₂の放出量が減るため炭素税負担が少なく、炭素税率が大きくなると有利になる。また、空気中の酸素をあらかじめ分離し窒素分を含まない燃焼排ガスとする酸素燃焼システムは、酸素製造コスト分は高くなるが、CO₂の分離・回収が容易なため、最も安価なシステムになることもありうる。

例えば、OECD(経済協力開発機構: Organization for Economic Cooperation and Development)では2100年CO₂排出量を炭素基準で40億t/年削減するには、90円/kg-Cの税金が必要と試算しているが、このとき、発電単価が2.5倍近くになる現行方式よりも、アミン吸収法、さらには酸素燃焼法のほうが安価になる。化石燃料を改質し炭素分の少ない形態にして燃やすなどの新しい化石エネルギー利用システムが登場する可能性もある。しかし、このような炭素税の導入によって発電原価は大幅に増大することになるため、低コストでエネルギー消費の少ないCO₂分離・固定化技術を確立し、税制処置を最低限に止めない限り、実用化は困難と思われる。

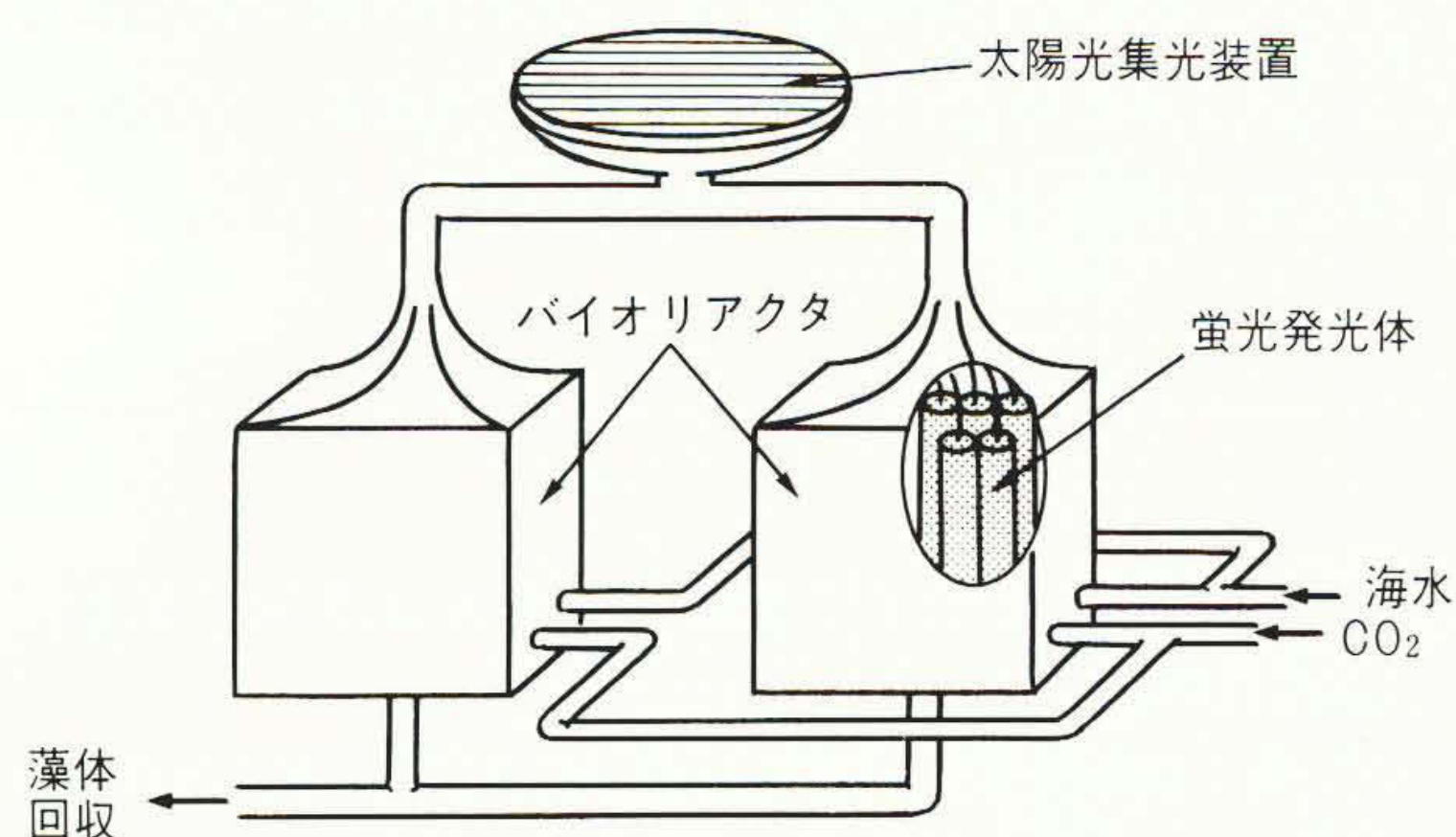


図8 細菌・藻類利用光合成CO₂固定化システム 集光した太陽光を効率的に供給できる光照射バイオリアクタと光合成速度の大きな藻類により、CO₂を森林の10倍以上で固定化する技術開発を進めている。

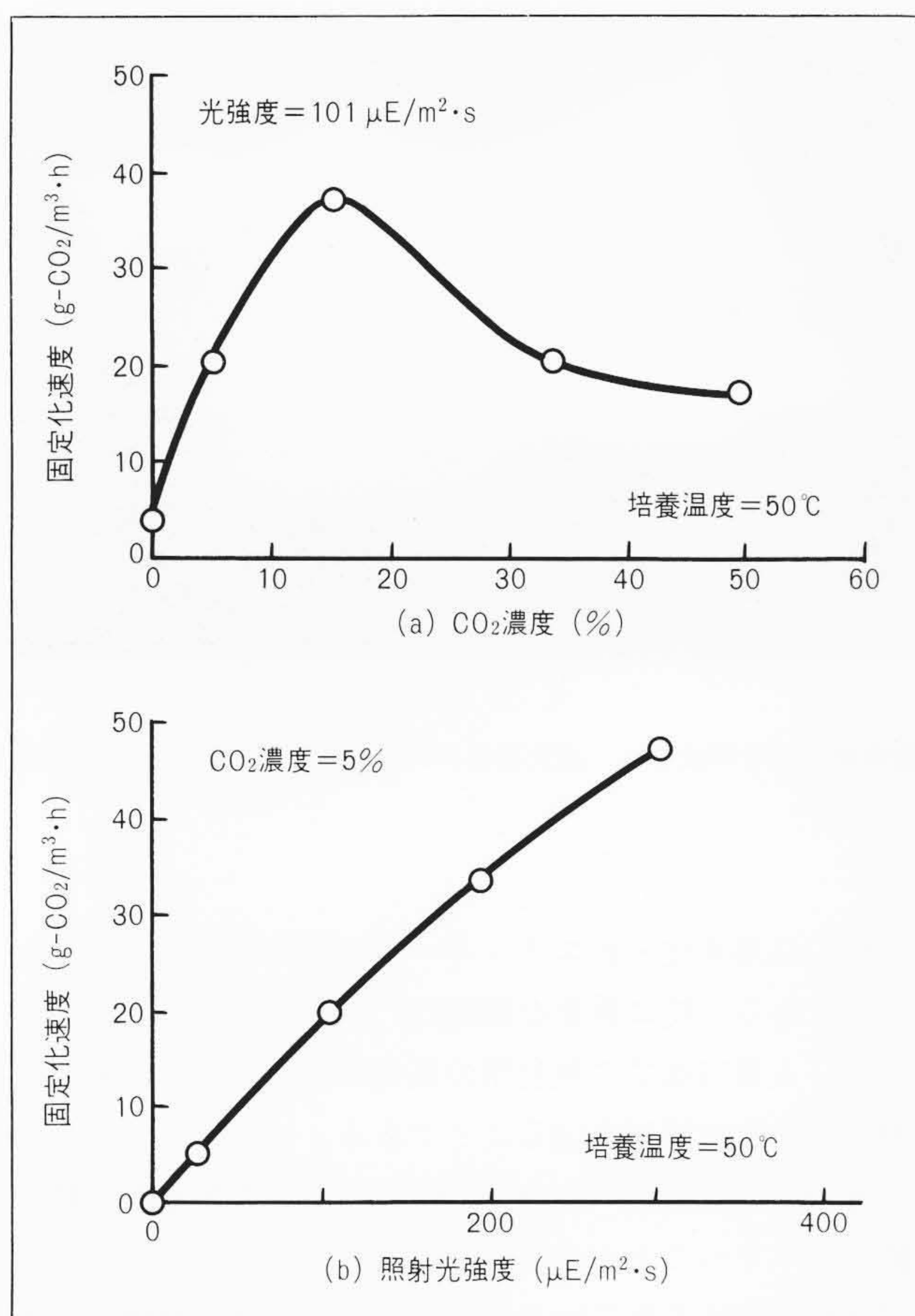


図9 好熱性ラン藻のCO₂固定化特性 CO₂濃度15%の燃焼排ガスを、50℃という高温で処理しても生育するラン藻を見だし、照射光強度とともに固定化速度が増大することを確認している。

また、CO₂の転換に必要な大量の自然エネルギーはわが国の国内では確保できないので、グローバルな対応が必要である。例えば、太陽光照射エネルギーの大きい、あるいは水資源の豊富な地域で太陽電池や水力発電所を建設し、水を電気分解して水素を作り、国内から持ち出したCO₂をメタンやメタノールに変換して輸入する、あるいは水素そのものを輸送・利用する水素エネルギーシステムが夢から現実になるのも遠い将来のことではない

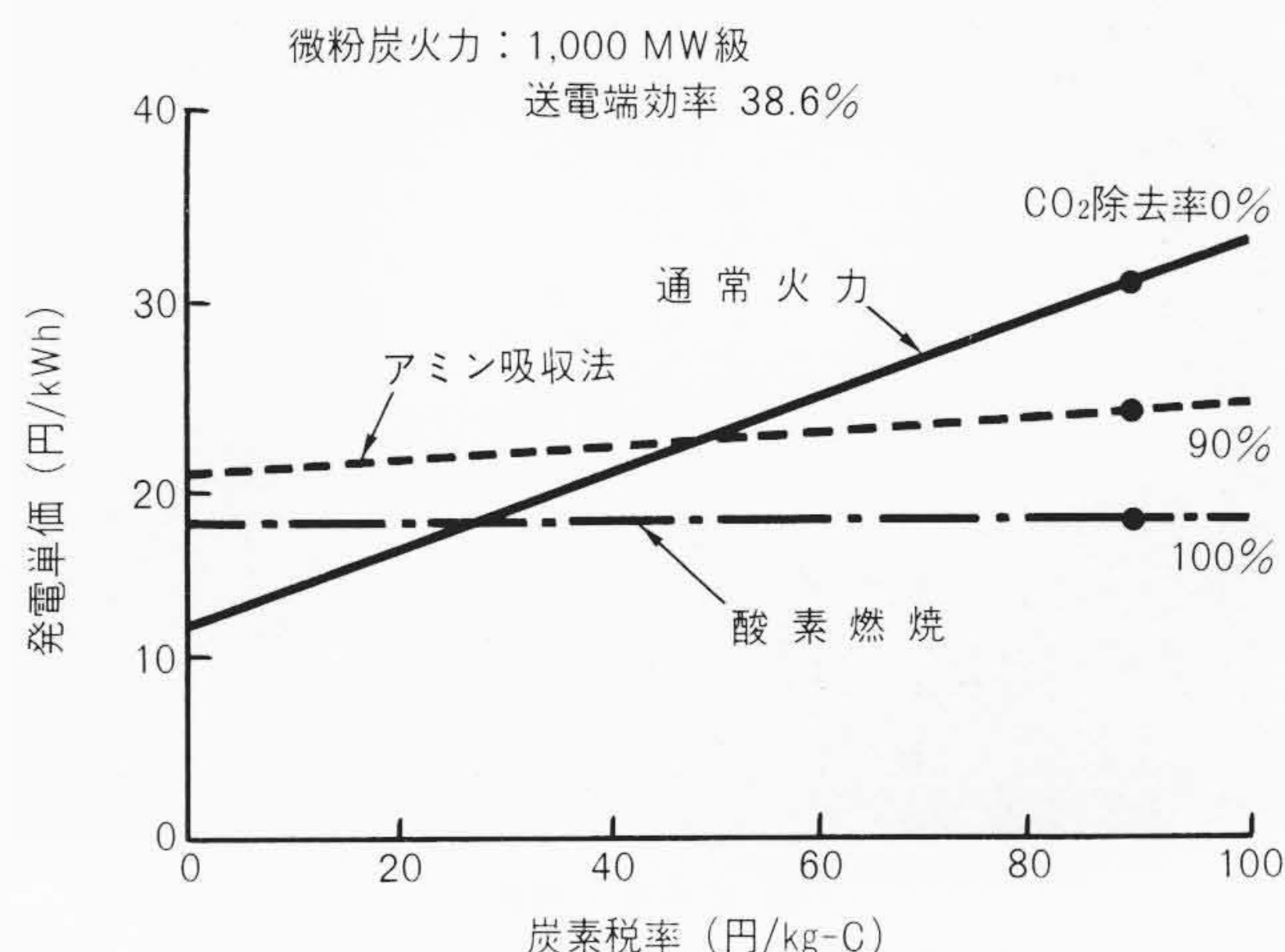


図10 発電単価の炭素税による影響 アミン吸収法や酸素燃焼法は、炭素税率によってはより経済的になる。しかし、発電効率は低下するので発電単価は大幅に上昇し、化石燃料使用量が増大する。

と思われる。いずれにしても、豊かな自然エネルギーの地域に環境破壊を与えず、むしろ経済的恩恵をもたらすような地球規模のエネルギーシステムを確立することが地球存続の鍵(かぎ)を握っている。

7 おわりに

CO₂削減問題は一朝一夕には解決できないことは明白である。因果関係の究明も重要であるが、地球環境問題が地域的な環境問題と本質的に異なるのは、原因が明確になってからでは対策できないことである。化石燃料の資源的問題とも絡めてさまざまな可能性を考え、人類の英知を結集していく必要がある。また技術革新以外に、環境コストの平等な負担を実現する新たな社会構造や意識の改革が、その前提として必要不可欠である。

終わりに、CO₂の化学的吸収法や接触水素化法の共同研究先である電力会社、およびこの分野の研究開発にご指導、ご協力をいただいている通商産業省、NEDO、RITEなどの関係各位に対し深謝する次第である。

参考文献

- 1) 環境庁編：環境白書 総説(平成3年版)
- 2) 志鷹：触媒, 33, 482(1991)
- 3) 西川：日本エネルギー学会誌, 71, 1090(1992)
- 4) Steinberg, M, et al.: A Systematic Study for the Removal Recovery and Disposal of Carbon Dioxide from Fossil Rower Plants in the U.S., BNL Report-36428(1985)
- 5) 久保田, 外：化学工学会第24秋季大会講演予稿集, B310(1991)
- 6) 森, 外：第68回触媒討論会(A)講演予稿集, 4G410(1991)
- 7) 難波, 外：化学工学会室蘭大会講演予稿集, SE105(1992)