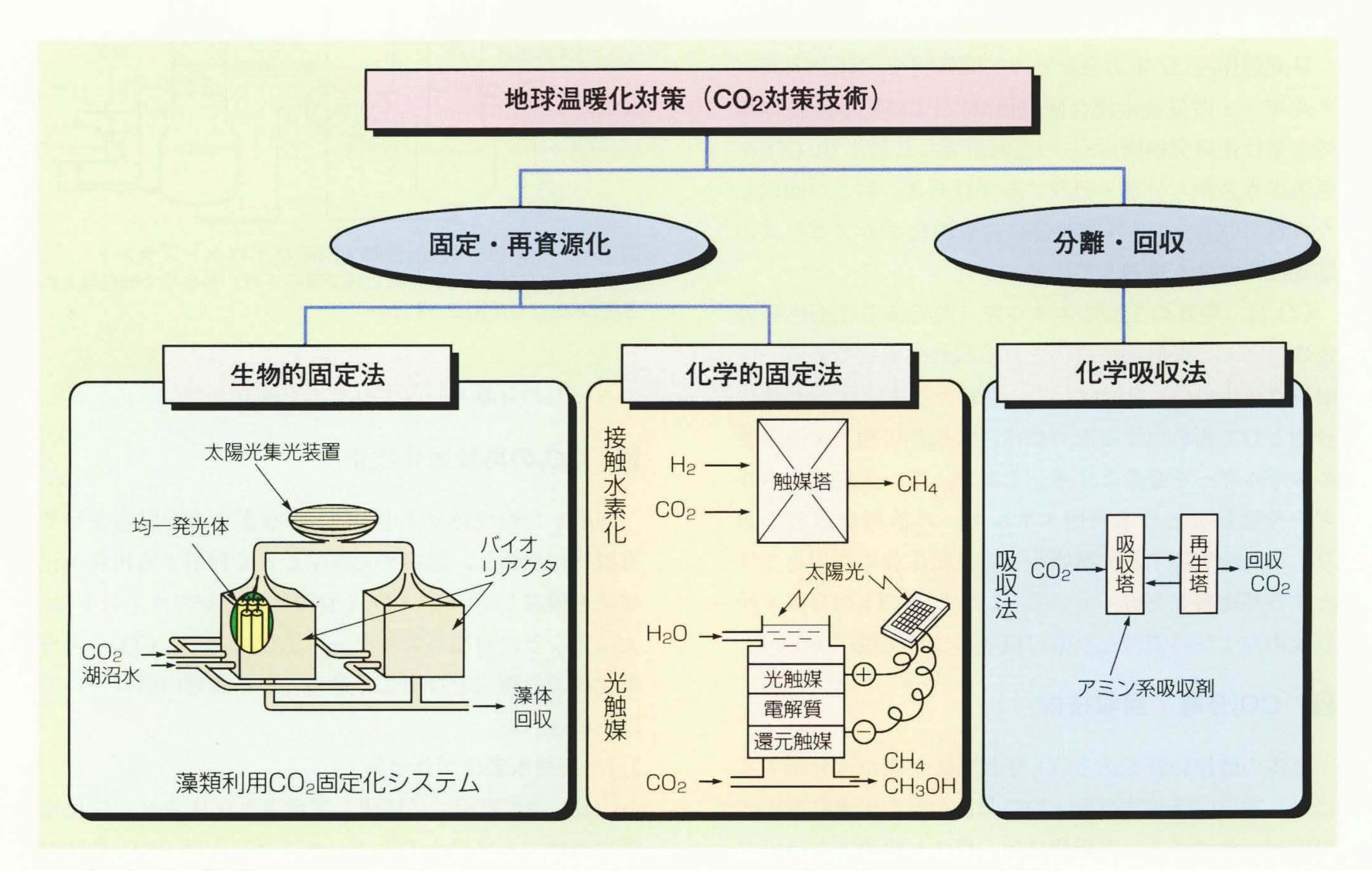
# 燃焼排ガスCO₂の分離・回収と 自然エネルギー利用の再資源化技術

Development of Separation and Chemical Recycling Process of CO<sub>2</sub> Gas Exhausted from Combustion Power Plants

難波 勝\* Masaru Namba 嵐 紀夫\*\* Norio Arashi 市川伸一\*\* Shin'ichi Ichikawa



#### CO<sub>2</sub>(二酸化炭素)対策技術

ボイラなどから排出される燃焼排ガス中のCO₂を分離・回収し、触媒や藻類の光合成を利用して固定・再資源化するシステムは、将来のCO₂対策として期待されている技術であり、現在基礎研究を推進している。

人間の経済活動による化石燃料の消費に伴い、大気中のCO<sub>2</sub>濃度の急激な増大による地球温暖化が懸念されている。このような地球環境の問題は因果関係が明確になってからでは手遅れになるため、対策技術の検討および確立を早急に推進する必要がある。日立製作所は、電力会社との共同研究や通商産業省の関連研究プロジェクトに参画して、CO<sub>2</sub>対策技術の研究を幅広く進めている。

燃焼排ガス中のCO₂を分離・回収するための新し

いアミン系吸収剤を用いたエネルギー消費量の少ない化学吸収プロセス、および回収したCO<sub>2</sub>を触媒を利用して再資源化するプロセスとして、水素と効率的に反応させたり、太陽光を利用して直接、水と反応させてメタンなどに転換する触媒技術を開発した。また、藻類の光合成反応を利用して、CO<sub>2</sub>を有機物、あるいは燃料として再資源化するバイオプロセスについても基礎研究を推進している。

<sup>\*</sup> 日立製作所 日立研究所 理学博士 \*\* 日立製作所 日立研究所 工学博士

# 1 はじめに

1988年にIPCC(気候変動に関する政府間パネル)が開催され、地球温暖化防止対策を具体的に進める世界的な枠組みが組織された。わが国では、1990年の「地球温暖化防止行動計画」で、2000年以降のCO<sub>2</sub>排出量を1990年レベルで安定化させることを宣言し、排出抑制に向けた積極的な取組みを開始した。

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)からの委託研究などにより、CO<sub>2</sub>を燃焼排ガスから分離・回収するプロセス、および回収した大量のCO<sub>2</sub>を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<sup>1)</sup>。

CO<sub>2</sub>は、現在の主要なエネルギー源である化石燃料の燃焼によって必然的に排出される最終生成物である。燃焼排ガス中のCO<sub>2</sub>を回収して、燃料や炭素を含む有機化合物として再利用するためには、燃焼熱に相当する多量のエネルギーを必要とする。したがって、太陽光エネルギーや廃熱などの未利用エネルギーの活用が重要であり、これを実現する光触媒や光合成微生物の利用を主体とする基礎研究を行っている。ここでは、CO<sub>2</sub>の分離・回収技術および再資源化技術の概要について述べる。

## 2 CO<sub>2</sub>分離・回収技術

気体の酸性物質であるCO<sub>2</sub>を燃焼排ガスから分離するには、物理的吸着法や化学的吸収法などの従来技術での対応が可能である。実用化には、媒体が吸着または吸収したCO<sub>2</sub>を分離・回収し、媒体を再生する際に要する消費エネルギーを最少に抑えることが課題である。同時に、酸素、窒素酸化物、硫黄酸化物、ばいじんなどを含む燃焼排ガス中での媒体の劣化防止も必要である。

日立製作所は、平成3年から4年間、東京電力株式会社とともに化学吸収法によるCO<sub>2</sub>分離・回収パイロットプラントの共同研究を実施した(図1参照)。同社の横須賀火力発電所に排ガス処理量1,000 m³N/hのパイロットプラントを設置し、COM(Coal Oil Mixture)燃焼ボイラ排ガスを使用して、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た。特に、従来知られているモノエタノールアミンなどに比べて吸収性能の低下が少なく、またエネルギー使用量をおよそ65%に低減できる新しいアミン系吸収剤を開発して2,000時間の連続運転を実施し、省エネ

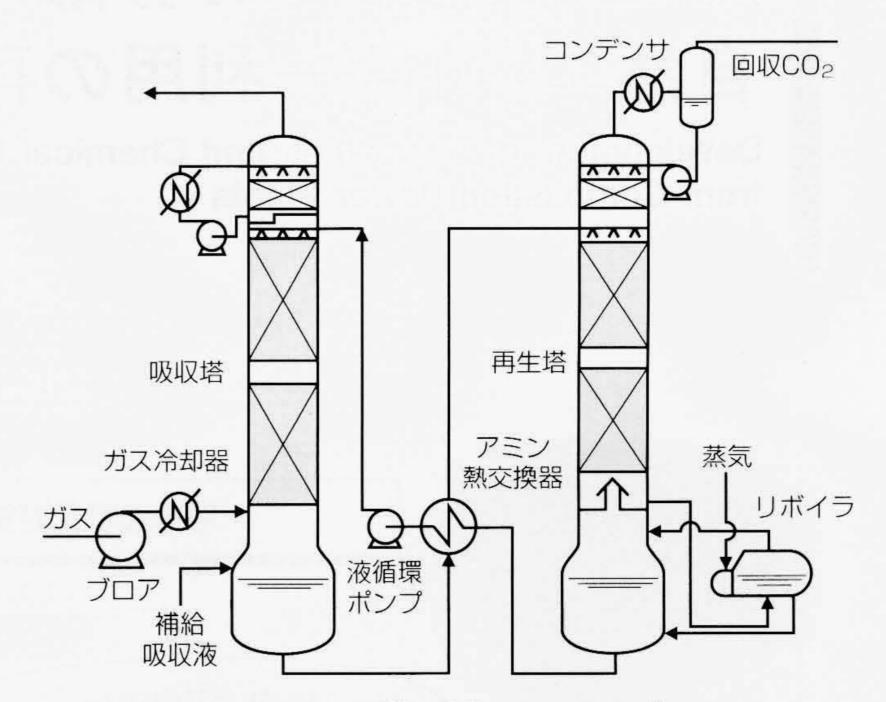


図 I アミン吸収式 $CO_2$ 分離・回収パイロットプラントボイラ排ガス中の $CO_2$ が吸収塔で吸収され、再生塔で98%以上の濃度の $CO_2$ として回収される。

ルギー型の分離・回収プロセスを確立した。

# 3 CO<sub>2</sub>の再資源化技術

回収した燃焼排ガス中のCO<sub>2</sub>を水素や水と反応させて 有機物に変換し、燃料や化成品として利用する再資源化 技術を検討している。CO<sub>2</sub>を資源化する際のポイントは、 太陽光などの自然エネルギーの活用である。CO<sub>2</sub>の再資 源化技術の確立を目指して進めている開発内容について 以下に述べる。

### 3.1 接触水素化プロセス

 $CO_2$ を触媒表面で活性化して水素と反応させ、炭化水素に変換する接触水素化プロセスは、大量の $CO_2$ 処理が可能である。日立製作所は、東北電力株式会社との共同研究により、 $CO_2$ の90%以上を300°Cの大気圧下ですべてメタンに変換できる、反応選択率100%の高効率ロジウムーマンガン触媒を開発した $^2$ 0。ロジウムの超微粒子が水素分子を解離吸着して水素化力の強い水素原子を多量に発生する $^3$ 0ことに注目するとともに、 $CO_2$ を強く化学吸着できる安価なマンガンを利用することによって高価なロジウムの担持量を最低限に抑え、ロジウム単独の場合と同等の活性が得られる触媒を開発した。ロジウムによる水素の活性化と、マンガンによる $CO_2$ の活性化のシナジー効果を発揮させた触媒と言える( $\mathbf{Z}$ 2 参照)。

今後の課題は、反応の低温化と低コストの水素製造である。触媒の材料設計をさらに追求して現在の反応開始温度230℃を150℃以下に下げることにより、未利用エネルギーである廃熱の利用拡大に貢献できると考える。

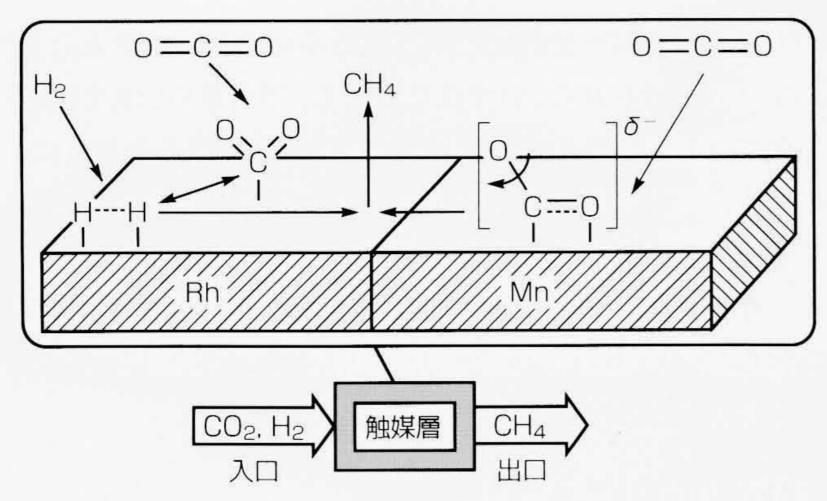


図 2 ロジウムとマンガンのシナジー効果によるCO<sub>2</sub>の水素 化反応機構

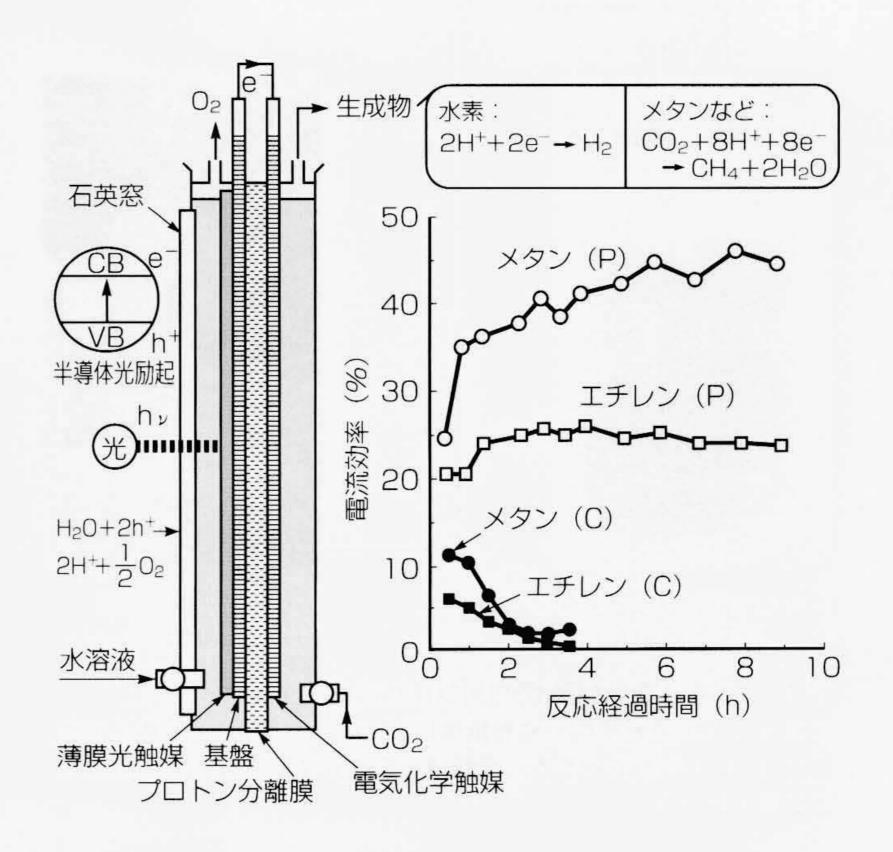
高分散超微粒子のRh表面で水素分子が解離吸着して活性水素原子を造りだし, CO<sub>2</sub>分子はRh以外にMnの表面で大きく活性化されて水素原子と反応する。

一方、水素の供給法としては、水力発電によって水を電気 分解する方法が考えられている。安価な水素ができれば、 そのまま燃料としての利用が可能であるとともに、化石 燃料のCO<sub>2</sub>処理への適用と段階的に併行させながら燃焼 システム自体を変えていく方向がより現実的と考える。

#### 3.2 光電気化学プロセス

日立製作所は、RITEの補助金研究により、光エネルギーによる水の分解で生じたプロトンと $CO_2$ を反応させて室温でメタンなどに変換する光電気化学プロセスの基礎研究を推進し、図3に示す薄膜光触媒を用いたSUPECセル (Single Unit Photoelectrocatalysis Cell)を開発した $^{4)}$ 。

SUPECセルは, 薄膜光触媒, プロトン分離膜, 電気化 学触媒の3要素を一体化したシート状の反応システムで ある。日立製作所で開発した薄膜光触媒は、膜厚0.5 μm の透明な薄膜状で、表面から内部までが完全なアナター ゼ型構造で化学量論的に制御された酸化チタンの結晶で あり、光エネルギー効率が安定して高い。半導体である 酸化チタンの中では光照射によって電子とホールのペア が発生するが、透明薄膜触媒では、これら活性種が表面 だけでなく光が透過する内部でも生じ、表面に湧(わ)き 出る二重効果をもたらす。ホールが水を酸化分解して生 じたプロトンは、酸素との再結合を避けるためにプロト ン分離膜によって電気化学触媒側へと導かれ、触媒表面 でプロトンどうしが再結合して水素分子を生成する。同 時に電気化学触媒側にCO<sub>2</sub>の気体を導入すると、電子と プロトンとの電気化学反応でメタンほかの炭化水素,含 酸素炭化水素類が得られる。光触媒側で発生した電子を 速やかに移動させるために, 薄膜光触媒と電気化学触媒



注: 略語説明 CB(Conduction Band; 伝導帯), VB(Valence Band; 価電子帯), P(パルスポテンシャル), C(連続ポテンシャル)

図3 SUPECセルの概要と、パルスポテンシャル効果による  $CO_2$ 変換効率の大幅向上、および反応劣化の防止

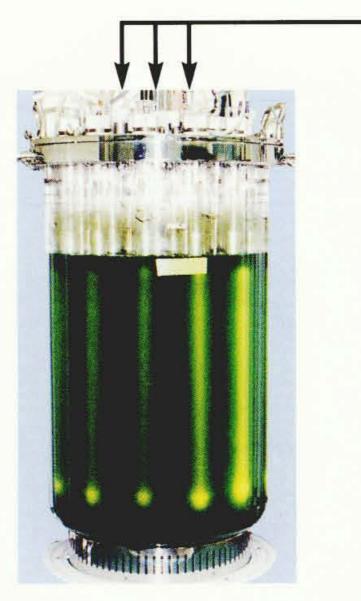
炭酸ガスの80%以上をメタンやエチレンに変換する(エネルギー変換効率12%)。

との間に一定のバイアスポテンシャルを連続的に付加して反応させると、電気化学触媒表面の反応サイトがカーボンで被覆されて数時間で劣化した。しかし、ポテンシャルをパルス的に付加することにより、 $CO_2$ 変換活性は著しく向上し、劣化反応を回避できた(図3参照)。水素の生成量は、紫外線ランプでは $26 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2$ -光照射面積、太陽光では $0.4 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2$ -光照射面積であり、 $CO_2$ の80%以上をメタンのほか、エチレン、エタノールなどへ変換できることを確認した。

#### 3.3 藻類利用光合成プロセス

光合成は、太陽光エネルギーを利用してCO<sub>2</sub>と水から有機物を合成するクリーンなCO<sub>2</sub>固定化法として注目されている。わが国では、CO<sub>2</sub>固定化能力が高い藻類を大量に培養して火力発電所などから排出されるCO<sub>2</sub>を再資源化する光合成プロセスの研究が行われている。日立製作所は、NEDOからの委託研究として推進中のRITEの生物的CO<sub>2</sub>固定化プロジェクトに参画し、高効率光合成バイオリアクタシステムの開発を進めている。

この光合成システムでは、火力発電所から排出される 数十度の高温でCO<sub>2</sub>濃度の高い排ガスを分離したり希釈 したりすることなく、直接利用できることが望ましい。







太陽光集光装置 (φ30 cmミラー式)

太陽光集光型藻類利用CO₂固定化リアクタ

集光した太陽光を均一発光担体によって藻に照射し,液中に通気 したCO2ガスを固定化する。今回は小型培養装置を試作して性能確 認試験を行った。

そこで、国内の温泉水から藻類を探索し、温度40°C, CO<sub>2</sub> 濃度20~40%で光合成能力が高い高温性のクロレラ種を 発見した。また、集光した太陽光を効率的に藻類へ光照 射する均一発光担体を組み込んだ集光方式を採用し、照 射可視光の利用効率12%を得た(図4参照)。光合成微生 物での光の最大利用効率30%に向けて、光照射技術とリ アクタ構造の改良を進めている。

CO₂を固定化して自己増殖した藻類は、飼料や燃料と して利用することが検討されている。

財団法人電力中央研究所は, 飼料として代替利用した ときの温室効果ガスの抑制効果を, 実際に藻類が固定化 したCO<sub>2</sub>量の約7倍と試算した<sup>5)</sup>。

また、燃料として利用したときには、CO2を媒体として

太陽エネルギーを活用する二次エネルギーシステムとし て位置づけられる。いずれにしても、相当量のCO2を固定 化する必要があり、いっそうの効率向上を図るとともに、 例えば海上利用のようなエネルギー密度が希薄な太陽光 を受け入れる面積の確保を検討する必要がある。

今後、これらの技術を大気汚染の防止や湖沼の水質浄 化など、広域環境汚染の抑制技術としても展開をしてい く考えである。

#### おわりに 4

ここでは、CO<sub>2</sub>の分離・回収技術および再資源化技術 の概要について述べた。

燃焼排ガス中CO。の回収は現状の技術で対応できる見 通しがついたが、実用化には回収したCO2の後処理が必 要である。海中や地下などに貯留する方法が検討されて いるが、安全性などが問題となっている。一方、再資源 化技術は、CO。を媒体とした自然エネルギーを利用した 再生型エネルギーシステムである。所要エネルギーの収支 を, ほかの新エネルギー技術の開発状況と比較, 評価し ながら、より低コストなシステムを開発する必要がある。

CO。の排出は化石燃料をエネルギー源とするかぎりは 避けられない問題であり、エネルギーの転換・利用シス テムのいっそうの効率化と省エネルギー化が最優先の課 題である。日立製作所としては、これらへの取組みだけ でなく, 長期的視点から総合的解決を目指して研究を推 進したい。

終わりに、共同研究先である東京電力株式会社、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の関係各位に対し、ここに 深く感謝する次第である。

#### 参考文献

- 宮寺,外:二酸化炭素の削減を目指す分離・固定化技術, 日立評論, 75, 8, 537~542(平5-8)
- S. Ichikawa: Chemical Conversion of Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation and Room Temperature Photoelectrocatalysis, Energy Conversion and Management, 36, 613 (1995)
- S. Ichikawa: Reactive Chemisorption and Methanation of Carbon Dioxide on Rhodium Particles Ap-
- proaching Atomic Dispersion, Journal of Molecular Catalysis, 53, 53 (1989)
- 4) S. Ichikawa, et al.: Hydrogen Production from Water and Conversion of Carbon Dioxide to Useful Chemicals by Room Temperature Photoelectrocatalysis, Catalysis Today, 27, 271 (1996)
- 鳴,外:微生物によるCO<sub>2</sub>固定-1,電力中央研究所報告, U90020 (1990)