

ネオホワイト® ハイドレート法による二酸化炭素分離・回収技術

Carbon Dioxide Separation and Capture Technology Using Semi-clathrate Hydrates

井田 博之 IDA Hiroyuki JFE エンジニアリング 総合研究所 エネルギー技術研究部 主任研究員
水上 剛志 MIZUKAMI Takeshi JFE エンジニアリング 総合研究所 エネルギー技術研究部 主任研究員
池田 純亮 IKEDA Sumiaki JFE エンジニアリング エネルギープラント事業部 技術部設計室 統括スタッフ

要旨

JFE エンジニアリングは、ハイドレート（商品名ネオホワイト®）を用いた二酸化炭素の分離・回収方法の開発を行っており、製鉄所の熱風炉排ガス中の二酸化炭素を分離・回収する実証試験を行なった。本報では、ハイドレートを用いた二酸化炭素の分離特性、さらに現在行なわれている実ガスによる実証試験の内容、結果について報告する。ハイドレートを用いた二酸化炭素の分離・回収に要する動力原単位は 183 kWh/t-CO₂ であることが明らかとなり、ハイドレートを用いることで、排ガスから二酸化炭素を低動力で分離・回収できる可能性があることを確認した。

Abstract:

Development of a separation and capture method of carbon dioxide by using semi-clathrate hydrate is currently ongoing in JFE Engineering and a pilot test which separates and captures the carbon dioxide in the hot blast stove exhaust gas of steel works has been performed. In this paper, basic characteristics of separation and capture method by using semi-clathrate hydrates for carbon dioxide have been reported. Power consumption has been estimated to be 183 kWh/t-CO₂ and this method has been confirmed to be less power consumption as compared with conventional technology.

1. はじめに

産業活動に伴い火力発電所、製鉄所、工場などから大気へ放出される排ガス中に含まれる二酸化炭素を分離・回収した後、固定化、あるいは有効利用すれば、地球温暖化の防止に大きく寄与できると考えられる。排ガスから二酸化炭素を分離・回収する方法として、アミン系溶液を用いる化学吸収法、吸着剤を用いる物理吸着法、膜分離法などが提案されている。しかし、これらの技術が実用化されるには、二酸化炭素の回収・貯蔵（carbon dioxide capture and storage, CCS）の費用の中で大きな割合を占める二酸化炭素の分離・回収に要する費用を大幅に削減しなければならない。

本報では、二酸化炭素分離・回収技術において、従来技術より大幅なコスト削減の可能性を有するハイドレートを用いた二酸化炭素分離・回収方法について説明する。

2. ハイドレートによる二酸化炭素分離・回収技術

2.1 原理

ハイドレートとは、水素結合による水分子のかご型構造の中に他の物質の分子（以下、ゲスト分子）が包接された、固体状の物質である。二酸化炭素を含む排ガスと水を高压、低温状態とすることにより、二酸化炭素のみをハイドレートとして固体化することが可能となる。そのハイドレートを水と分離した後、加熱することで、ハイドレートを分解し、二酸化炭素を回収するプロセスである。二酸化炭素を包接する媒体が水であるため、クリーンかつ安価であるが、二酸化炭素がハイドレートとなる圧力は、たとえば温度 5℃ の場合、二酸化炭素分圧で約 2.2 MPa と高压である。そのため、これまで実用化されなかった。

これに対して、島田らは¹⁾、準包接水和物（セミクラスレートハイドレート）を用いたガス分離法を提案した。準包接水和物は、ガスハイドレートと同様に、水分子が構成するかご型構造の中にゲスト分子が充填される構造を持つ。ただし、かご型構造に充填されるゲスト分子は、アルキルアンモニウム塩などであり、一般的なガスハイドレートのゲスト分子に比べて大きいこと、中空のかごを持つこと、常圧で生成す

るなどの特徴を有する。TBAB（臭化テトラ n ブチルアンモニウム）に代表されるアルキルアンモニウム塩をゲスト分子とするとともに、中空のかごを利用するメタンなどのガス分離を提案した。この他にも、THF（テトロヒドロフラン）をゲスト分子としたガス分離法も提案されている²⁾。

JFE エンジニアリングは、上記の内、アルキルアンモニウム塩に着目し、基礎実験を行なった。その結果、温度 18℃、圧力 0.12 MPa での二酸化炭素を含むハイドレートの生成を確認した。これにより、二酸化炭素のみをゲスト分子とするガスハイドレートの生成に比べ、はるかに低圧条件下での生成が可能となり、二酸化炭素の加圧に要するコストを削減あるいは完全に不要とすることが期待される。また、低圧化だけでなく、生成温度がより常温に近くなることから、冷凍機動力の大幅削減も併せて期待される。

2.2 基本特性

混合ガス中の二酸化炭素の濃度に対する影響を調べるため、濃度の異なる混合ガスを原料としてハイドレートによる分離実験を行なった。実験装置の概略フローを図 1 に示す。二酸化炭素と窒素をボンベから供給し、おのおのマスフローコントローラーで二酸化炭素の分圧を制御し、ガラス製耐圧容器に、ガス吹き込み管を通して一定量を供給した。ネオホワイト[®]水溶液の容量は 0.3 l とし、攪拌羽根の回転に

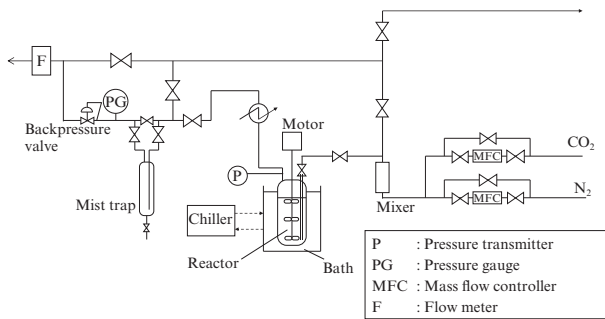


図 1 基本特性計測用実験装置

Fig. 1 Process flow diagram of the experimental apparatus

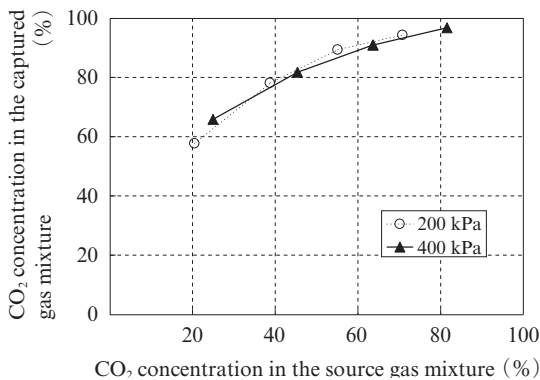


図 2 分離ガス中の二酸化炭素濃度に対する原料ガス濃度の影響

Fig. 2 Concentration of CO₂ in captured gas mixture

より注入したガスを溶解させ、ガラス製耐圧容器の圧力は背圧弁で一定に制御される。

図 2 に実験結果を示す。原料のガスの圧力は全圧 200 kPa および 400 kPa の 2 ケースを実施したが、分離後の二酸化炭素の濃度について大きな差は見られなかった。この結果から、たとえば、二酸化炭素濃度 20% の原料ガスは、ハイドレートによる分離後、二酸化炭素濃度は約 60% となり、このガスを原料ガスとすることで、約 90% の二酸化炭素濃度が得られることが判る。

次に、ネオホワイト[®]水溶液とハイドレートに取り込まれた二酸化炭素の量について計測を行なった。これらの定量化について、全体の吸収量から、反応容器、接続管路の空隙体積を差し引いた値をネオホワイト[®]水溶液とハイドレートに取り込まれた二酸化炭素の総量とした。この中で、ハイドレートに取り込まれた（以下、包接）量は、ネオホワイト[®]水溶液への溶解分を計算により差し引いて評価した。図 3 に、ネオホワイト[®]水溶液濃度 10 mass% での二酸化炭素の全吸収量（図中□）とハイドレートの包接による吸収量（図中●）を示す。いずれの吸収量もネオホワイト[®]水溶液 1 kg 当たりの二酸化炭素吸収量を基準状態（0℃、大気圧）での容積で表している。二酸化炭素の分圧が 100 kPa の場合、全吸収量に占めるハイドレートに包接された二酸化炭素は約 57%、二酸化炭素の分圧が 400 kPa では、約 52% となっ

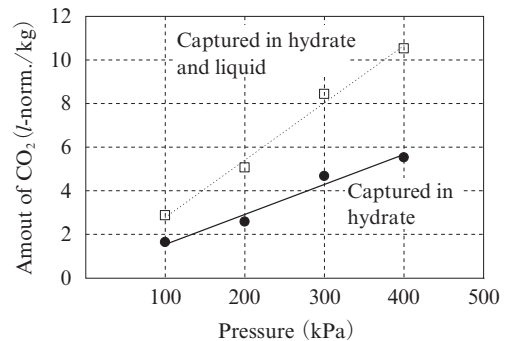


図 3 ネオホワイト[®]水溶液 10 mass% での二酸化炭素吸収量に対する二酸化炭素分圧の影響

Fig. 3 Amount of CO₂ captured in solution and hydrate

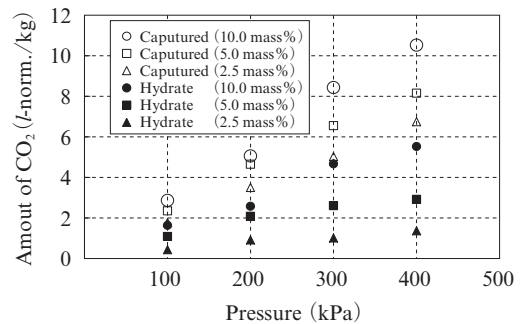


図 4 二酸化炭素回収量に対する圧力の影響

Fig. 4 Amount of CO₂ captured in solution and hydrate

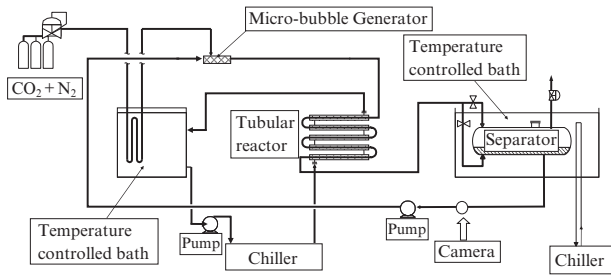


図5 ベンチ試験装置のプロセスフロー

Fig. 5 Process flow diagram of the bench test facility

ている。

図4には、ネオホワイト[®]水溶液濃度が2.5および5 mass%におけるネオホワイト[®]水溶液とハイドレートに取り込まれた二酸化炭素の総量を示している。ネオホワイト[®]の重量割合が増えることで、ハイドレートの包接の寄与が大きくなっていることが判る。

以上、基礎試験により、二酸化炭素を含む混合ガスに対して、低圧でのセミクラスレートハイドレートの生成および選択的な二酸化炭素の包接が確認された。

2.3 ベンチ試験装置での生成速度試験

ハイドレートによる二酸化炭素の分離・回収を工業的に実現するためには、二酸化炭素を包接したハイドレートを高速に製造し、製造機器を低容量化する必要がある。気液接触によるハイドレートの生成において、生成速度を律速する因子は、水中へのガス拡散と生成熱除去である。そこで、JFE エンジニアリングでは、これらを改善して生成効率を上げるために、微細な気泡を水中に分散させ、冷却された管路中を流してハイドレートを生成する微細気泡流方式と呼ばれる製造方法を提案した³⁾。ベンチ試験装置のプロセスフローを図5に示す。

このベンチ試験では、混合ガスからのハイドレートの生成、つまり混合ガスから二酸化炭素を包接する工程について、試験を行なった。その結果、水溶液に対する試験ガスの実体積比率100%において、2 l/min/lの正規化生成速度を確認した。ここで、正規化生成速度とは、異なる製造方法を比較する手段の一つとして森⁴⁾が提唱した指標であり、ハイドレート生成で消費される単位時間当たりガス量を装置容積で除した値である。実用化のためには、反応容器の必要体積は小さいことが好ましく、この正規化生成速度が大きくなることが期待される。

3. 製鉄所での実証試験

3.1 実証試験装置

2.3節のベンチ試験装置では、窒素と二酸化炭素を混合した模擬ガスを使用したが、実際のプロセスガスによる試験

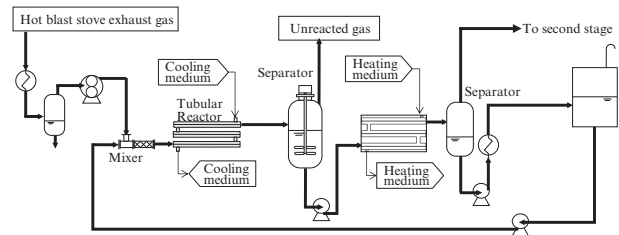


図6 実証試験設備のプロセスフロー

Fig. 6 Process flow diagram of the demonstration pilot plant



写真1 実証試験設備

Photo 1 Demonstration pilot plant

表1 実証試験装置の仕様

Table 1 Specification of the demonstration pilot plant

Source	Flue gas from blast furnace stoves
Flow rate	125 m ³ -norm./h
CO ₂ concentration	22-25%
CO ₂ amount	1.5 t/day

を行なうため、製鉄所の熱風炉排ガスを使用した二酸化炭素分離・回収実証設備を設計、製作し、JFE スチール 東日本製鉄所内に設置した。この実証試験装置のプロセスフローを図6に示す。二酸化炭素濃度が約二十数%の熱風炉排ガスを原料ガスとし、2段の処理プロセスにより、濃度90%の二酸化炭素を回収する。実証試験装置を写真1に、実証試験装置の仕様を表1に示す。

3.2 実証試験結果

図7に1段目から排出される二酸化炭素の濃度を示す。約70%で放出されていることが判る。異なる圧力条件下でのネオホワイト[®]水溶液とハイドレートに取り込まれた二酸化炭素の総量を図8に示す。取り込まれた二酸化炭素の総量は、処理ガス量と吸収圧力に応じて増加することが判る。現在も、実証試験を実施しており、今後、全体プロセスによる実証試験を行なう予定である。

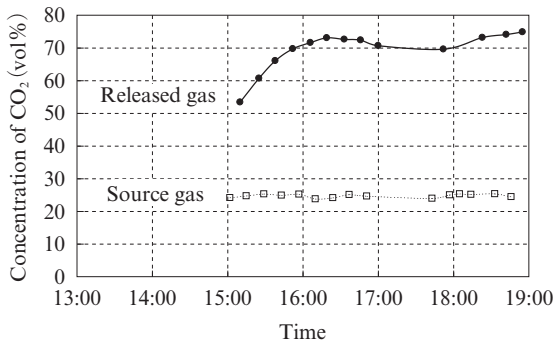


図7 一段目出口での二酸化炭素濃度

Fig. 7 Concentration of CO₂ in the released gas of the first stage

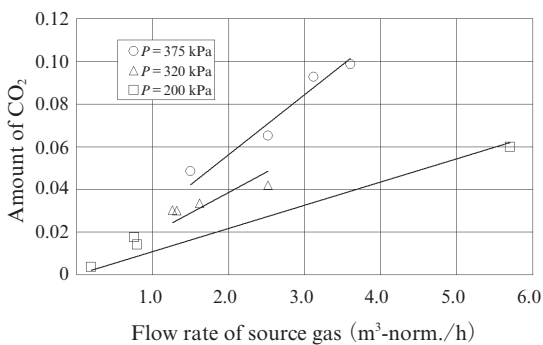


図8 圧力の違いによるネオホワイト®水溶液とハイドレートに取り込まれた二酸化炭素の総量

Fig. 8 Amount of CO₂ captured in solution and hydrate

3.3 動力原単位

これまでの実証試験結果から、ハイドレートによる二酸化炭素分離に必要な消費電力を評価した。ここで、表2に想定した設計仕様を示す。この設計仕様で必要と見込まれる各機器の消費電力を検討したところ、二酸化炭素1トン当たり必要な電力量は、183 kWhと見込まれた。なお、年間運転時間は8000時間と仮定した。

4. おわりに

ハイドレート(商品名ネオホワイト®)を用いることにより、

表2 設計仕様

Table 2 Design specification

Neowhite solution	11 400 m ³ /h
Flow rate of source gas	300 000 m ³ -norm./h
Pressure of source gas	400 kPa
Liquid/Gas ratio	0.4
Captured CO ₂	3 000 t/day

排ガスから二酸化炭素を低動力で分離・回収できる可能性があることを確認した。今後、実証試験を継続し、実用化に向けた運転データを取得し、問題点などを明らかにしていく予定である。

本研究で使用した実証設備は、経済産業省先端技術実証・評価設備整備費等補助金(企業等の実証・評価設備等の整備事業)の支援を受けたものである。また、本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所メタンハイドレート研究センターとの共同研究の成果を含んでいる。ご協力いただいた各位に深く感謝の意を表する。

参考文献

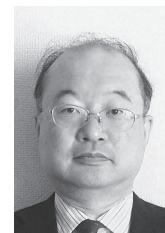
- 1) Shimada, Wataru; Ebinuma, Takao; Oyama, Hiroyuki; Kamata, Yasushi; Takeya, Satoshi; Uchida, Tsutomu; Nagao, Jiro; Narita, Hideo. Separation of gas molecule using tetra-n-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals. Japanese Journal of Applied Physics. 2003, vol. 42, p. L129-L131.
- 2) 川村太郎ほか. THF ハイドレートを利用したガス分離技術. 春季大会講演集. 資源素材学会. I. 資源編, 2003-03-27, vol. 15, no. 2, p. 57-58.
- 3) 井田博之, 幸田和郎. 微細気泡流による天然ガスハイドレート高速製造技術. 熱工学コンファレンス講演論文集, 2006, p. 83-84.
- 4) Mori, Y. H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage-A review. J. Chem. Ind. Eng. (China). 2003-12, vol. 54, suppl., p. 1-17.



井田 博之



水上 剛志



池田 純亮