

特集 温室効果ガス分離回収貯留技術(CCS特集)

エネルギーのベストミックスが叫ばれる中で、化石燃料利用のために避けることができないのが、環境の問題である。その中でもCO₂をはじめとする温室効果ガス処理は、早期の実用化が期待される分野であり、環境技術のトップランナーである日本が果たす役割は大きい。昨年11月には京都で第11回温室効果ガス制御技術国際会議(11th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 通称 GHGT-11)が開催された。本特集では、その結果を踏まえて日本国内の温室効果ガス分離回収貯留技術(CCS, Carbon Capture and Storage)の最新動向をまとめて紹介する。

(編集担当：城戸操介)†

燃焼排ガスからのCO₂回収技術

飯嶋 正樹・中谷 晋輔

1. はじめに

化石燃料は今後もエネルギーの主力であることは変わりなく、発電分野において今後も中心的な位置付けをなすと考えられている。さらに、化石燃料の中でも、埋蔵量が豊富で世界に広く分布している石炭は、今後とも重要なエネルギー源の一翼を担うと予測されている。但し、石炭を燃料とした火力発電は、地球温暖化の主要因と言われているCO₂の排出量が多い。世界の大容量CO₂排出源の中のCO₂排出量の約60%が石炭火力であり、温暖化防止のためには、石炭火力発電の高効率化やCO₂の回収・貯留によるCO₂排出量削減が必須となっている。ここでは地球温暖化問題に対応して、CO₂を削減するために取組まれている



Post Combustion CO₂ Recovery Technologies

Masaki IIJIMA

1974年 東京大学工学部産業機械工学科修了

現在 三菱重工業(株)エンジニアリング本部 技監

連絡先：〒220-8401 神奈川県横浜市西区みなとみらい3-3-1

E-mail masaki01_ijima@mhi.co.jp



Shinsuke NAKATANI

2009年 関西大学大学院工学研究科修了

現在 三菱重工業(株)エンジニアリング本部 環境・化学プロジェクト総括部 環境・化学プラント計画部 環境プラント計画グループ

連絡先：〒220-8401 神奈川県横浜市西区みなとみらい3-3-1

E-mail shinsuke1_nakatani@mhi.co.jp

2013年1月31日受理

CO₂回収技術、三菱重工のCO₂回収技術とその実績、および石炭焼き火力発電所からのCO₂回収貯留実証プロジェクト概要について紹介する。

2. CO₂回収技術

CO₂の回収プロセスには3つの方式があり、それぞれ①燃焼排ガスからのCO₂回収(Post Combustion)、②酸素燃焼(Oxy-Fuel)、③燃焼前回収(Pre Combustion)に分類される。

(1)燃焼排ガスからのCO₂回収(Post Combustion)

発電所のボイラ等から発生する燃焼排ガスよりCO₂を分離・回収する。燃焼後排ガスからのCO₂回収技術としては、(a)化学吸収法：溶剤(アミン系)を用いて、化学的にCO₂を吸収液に吸収させ分離する方法、(b)物理吸収法：高圧下でCO₂を物理吸収液に吸収させて分離する方法、(c)膜分離法：CO₂が選択的に透過する膜を用いて分離する方法、(d)吸着法：活性炭やゼオライト等の多孔質の吸着剤を用いてCO₂を吸着させる方法、(e)深冷分離法：極低温下で液化し、沸点の違いを用いて分離する方法、がある。発電所燃焼排ガスからのCO₂回収技術については、化学吸収法が実用化されており、下記プロセスが商業的に利用されている。

・三菱重工業(株)/関西電力(株)KM CDR Process^{®(注1)}

(注1) KM CDR Process[®]は、三菱重工業(株)の日本、米国、欧州共同体(CTM)、ノルウェー、オーストラリア及び中国における登録商標です。

† Kido, S. 平成23, 24年度化工誌編集委員(5号特集主査)
千代田化工建設(株)

- …KS-1™吸収液を使用
 - ・Flour Daniel ECONAMINE プロセス
 - …モノエタノールアミン(MEA)吸収液(約30 wt%)を使用
 - ・Kerr-McGee/ABB Lummus Crest プロセス
 - …モノエタノールアミン(MEA)吸収液(15-20 wt%)を使用
- この中でも、KM CDR Process®(後述)はCO₂の回収に必要なエネルギーが少なく、また発電設備とCO₂回収装置の最適なインテグレーション技術を確認している。

(2) 酸素燃焼(Oxy-Fuel)

空気分離により酸素を製造し、CO₂リッチの排ガスをボイラへ再循環させながら、燃焼温度を下げて燃焼させる。排ガス中のCO₂濃度は95%(Vol.)程度で、CO₂の100%回収が可能である。

(3) 燃焼前回収(Pre Combustion)

天然ガスのスチームリフォーミングや、天然ガス、石炭の部分酸化法等により、H₂、CO、CO₂を生成させ、燃焼前の燃料ガスを分離・精製することにより、あらかじめCO₂を回収する方法。(COはCOシフト反応によりH₂とCO₂を生成・分離される。)アンモニア、水素製造の目的で商用に用いられている。一方、発電分野においては、石炭ガス化複合発電(IGCC)^(注2)において、ガス化後の燃料ガスからCO₂を回収する技術が検討されている。

3. 三菱重工のCO₂回収技術

3.1 CO₂回収装置の特徴

当社は温暖化対策を目的として関西電力(株)と共同で、1990年より発電所等の排ガスからのCO₂回収技術の研究開発を実施してきた。従来から用いられていたMEA吸収液をベースとした技術は、CO₂の回収エネルギーが大きく、吸収液の劣化が早く損失が大きい、腐食性が高い等の問題があった。そこで、当社と関西電力(株)は、吸収液の基礎研究から始めて、省エネルギーかつ劣化の少ない吸収液である、KS-1™吸収液を開発した。

図1にアミンとCO₂の反応メカニズムを示す。従来のMEA吸収液はCO₂との反応において2モルのアミンと1モルのCO₂の反応が主体であるが、KS-1™吸収液は1モルのアミンと1モルのCO₂の反応が主体である。この為、KS-1™吸収液はMEA吸収液に比べ、少ない吸収液モル量でCO₂を回収することが可能である。また、MEA吸収液における主反応での副生成物カーバメート(R-NH-COO⁻)は安定であり、再生に要するエネルギーが高い。一方、KS-1™吸収液は主反応でカーバメートの生成が少ない為、

■モノエタノールアミン(MEA)
(主反応)



■KS-1™

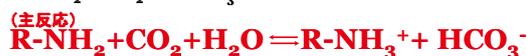


図1 アミンとCO₂の反応メカニズム

MEA吸収液に比べ、再生エネルギーが少ないという特徴も有する。また、KS-1™吸収液のCO₂との反応熱(解離熱)はMEA吸収液の反応熱よりも低いことから、その特徴が分かる。さらに、KS-1™吸収液は常温の吸収域において、従来のMEA吸収液よりアミン1モルに対するCO₂の吸収割合(アミンモルCO₂ローディング)が優れており、かつ、120℃前後の再生域においてCO₂の分離割合が高い。さらには、MEA吸収液に比べ、腐食性が低く、防食剤を必要としないという特徴を有している。

3.2 CO₂回収装置プロセス概要

当社CO₂回収装置には、関西電力(株)と共同で開発したKM CDR Process®を採用している。

排ガスからのCO₂回収プロセスのフローを図2に示す。

CO₂を含む排ガスは冷却塔に送られ冷却された後、冷却塔後流に設置されたブロウにより昇圧され、吸収塔に送られる。吸収塔に送られた排ガスは、吸収塔下部で当社と関西電力(株)とが共同開発したアルカリ性の吸収液であるKS-1™吸収液と接触し、CO₂が吸収液に吸収される。CO₂が吸収された後の排ガスはCO₂のほとんどない排ガスとして、大気に放出される。一方、CO₂を多く含む吸収液は再生塔に送られ、蒸気により加熱することでCO₂を放出し、吸収液は再生される。当社の開発した省エネ再生プロセスは、再生後の吸収液とこれより温度の低い再生塔内の吸収液とを熱交換し、再生後の吸収液を用いて再生をおこなうことにより、大幅な蒸気消費量の削減が可能となる。再生した吸収液は吸収塔に戻し、再利用される。

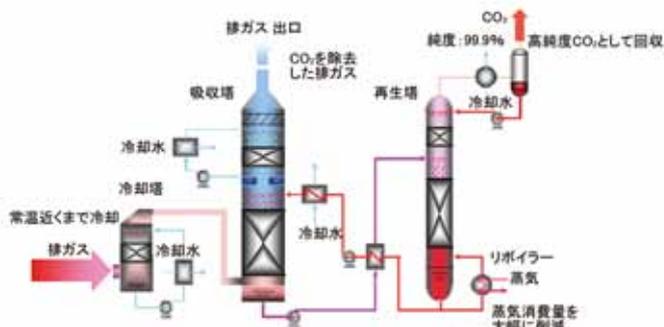


図2 排ガスからのCO₂回収プロセスフロー

(注2)石炭ガス化複合発電(IGCC): ガス化炉内で微粉化した石炭をガス化し、コンバインドサイクル発電(C/C)と組み合わせて発電するシステム。従来の石炭火力に比べ発電効率が大きくできるのが特徴。



図3 当社CO₂回収装置商用機実績

3.3 当社CO₂回収装置の実績

天然ガス焼きボイラやガスタービンの排ガスを対象にCO₂回収技術を既に実用化しており、現在までに10機の商用機を納入している。初号機は1999年にマレーシアに納入し、CO₂回収量は200 ton/日である。回収したCO₂は尿素の増産用として今日まで13年以上安定運転を続けている。その後も化学的用途あるいは一般的用途として商用機を世界各地に納入してきた。2009年に納入したアブダビ向けCO₂回収装置(CO₂回収量400 ton/日)には初めて省エネルギー再生プロセスを導入し、大幅なCO₂回収エネルギーを低減したプラントを納入している。また、現在カタール向けのCO₂回収装置を建設中である(図3)。

4. 石炭焼き火力発電所への取り組み

不純物の多い石炭焼き火力発電所からCO₂回収をおこなう場合、排ガス中に硫黄酸化物、窒素酸化物、煤塵等が含まれている為、吸収液及び回収装置に与える影響について検証する必要がある。大型実証プロジェクトの実施に先立ち、小規模パイロット装置を用いて実証試験を実施した。表1に石炭焼き排ガスからの試験装置一覧を示す。まず始めに1 ton/日規模の実証パイロットプラントを当社研究所内に製作し、石炭焼き排ガスからのCO₂回収実証試験をおこなった。その後、(財)地球環境産業技術研究機構(RITE)の補助及び電源開発(株)の協力を得て、長崎県松島の既設石炭火力発電所に10 ton/日のパイロットプラントを建設し、2006年から実証試験を開始し、2008年に完了した。松島での長期実証試験では、5,000時間以上の連続運転を

表1 石炭焼き排ガスからのCO₂回収試験装置

設置場所	プラント規模	納入先	排ガス源	運転開始時期
当社広島研究所	1 ton/day	-	石炭焚きボイラ	1999年4月
電源開発(株)松島火力発電所	10 ton/day	-	石炭焚きボイラ	2006年7月
米国アラバマ州Barry発電所	500 ton/day	Southern Company	石炭焚きボイラ	2011年6月

表2 米国Southern Company向けCO₂回収実証機概要

Items	Conditions
Location	Bucks, Alabama
Ownership	Southern Company (Alabama Power)
Process	KM CDR Process®
Solvent	KS-1™ solvent
Capacity	25 MW equivalent
Flue gas flow rate	73,800 SCFM (116,800 Nm ³ /h)
CO ₂ removal efficiency	90 %
CO ₂ capture rate	500 Metric ton/day (150,000 Metric ton/year)
CO ₂ concentration in flue gas	10.1 mol. %-wet

実施し、運転のノウハウ及び排ガス中の不純物に対する影響の把握とその対策について検証をおこない、石炭焼き排ガスからのCO₂回収をおこなう為のデータの蓄積をおこなった。

5. 米国でのCO₂回収・貯留プロジェクト概要

松島での長期実証試験で得られた知見を元に、米国Southern Companyと共同で500 ton/日のCO₂回収・貯留実証試験を開始した。実証機の概要を表2、実証機外観を

図4 CO₂回収実証機外観

4に示す。

実証機は米国アラバマ州のAlabama PowerのBarry発電所(図5)に建設され、CO₂回収から貯留まで一貫して試験をおこなっている。Alabama PowerはSouthern Company傘下の電力会社で、アラバマ州内にて約2/3の地域、140万の世帯・オフィス・工場に電力を供給している。実証機は、Barry発電所内の既設石炭火力発電所後流の排煙脱硫装置から出る排ガスの一部を引き込み、CO₂回収をおこなう。その後、回収されたCO₂は脱水・圧縮され、パイプラインを通じてBarry発電所から約19 km離れたCitronelle Domeの地下約3,000 mにある帯水層に貯留する。州政府よりCO₂地中貯留許可を取得後、2012年8月20日より地中貯留を開始した。CO₂貯留は、年間15万トンを計画している。

CO₂回収試験は2011年から4年間実施され、CO₂回収、脱水及び圧縮は米国三菱重工業(MHIA)とSouthern Company Service (SCS)が担当し、CO₂輸送・貯留は、米エネルギー省(DOE)のRegional Carbon Sequestration Partner Ship Phase III Programの一環としておこなわれ、南部11州政府のパートナーシップSoutheast Regional Carbon Sequestration Partnership



図5 Barry発電所

(SECARB)が担当している。

本実証装置にはKM CDR Process[®]を用いており、CO₂回収量は500 ton/日、CO₂回収率は90%、約25 MW相当の発電所排ガスを処理するものである。実証期間中にプロセスの省エネルギー化が確認済みで、石炭焼き排ガスに含まれる不純物がCO₂回収装置及び吸収液に与える影響を長期に渡って把握する。

6. おわりに

地球温暖化対策としてのCO₂削減のためには、石炭焼き火力発電所からのCO₂回収・貯留が必須である。燃焼後排ガスからのCO₂回収技術では、化学吸収法が実用化されており、当社はCO₂の回収に必要なエネルギーが少なく、天然ガス焼きボイラの排ガスを対象に、現在までに多数の商用機を納入している。当社は米国に建設した石炭火力発電所からの世界最大級のCO₂回収貯留実証機を用いて、数千トン/日規模の発電所向けCO₂回収装置商業機の設計が出来上がっており、これら商用機を用いたCCSが実現することで、世界の温暖化対策に貢献していくつもりである。

参考文献

- 1) 飯嶋正樹, 長安立人, 沖野進, 梶谷嘉則: 三菱重工技報, 46(1), 21-23 (2009)
- 2) 飯嶋正樹, 長安立人, 島田大輔, 橋本貴雄, 坂本康一, 石井弘実: エネルギーと動力, 279, Chapter 7 (2012)