

● 燃焼排ガス向け NO_x 耐久性 CO₂ 回収アミンの開発

有機材料研究所 CO₂ 利用技術開発グループ

東 知佳
山本 敦
莊野 智宏

1. はじめに

地球温暖化対策として、世界各国でカーボンニュートラル宣言が行われ、脱炭素に向けた動きが加速している。カーボンニュートラルの達成には省エネ化による二酸化炭素 (CO₂) 排出量の大幅な削減だけでなく、科学技術によって排出された CO₂ の分離・回収、資源化、有効利用が重要である。これらのうち、分離・回収は、工場から排出される CO₂ を回収し化成品原料として供給可能な技術として注目されている。

CO₂ の分離・回収方法は、化学吸収法、物理吸着法、膜分離法などが知られている。これらのうち、アミン水溶液を用いる化学吸収法は低圧排ガスに含まれる低濃度 CO₂ の回収システムに有効であり、プラント設備への導入事例が増えている。化学吸収法に用いるアミンとしては、モノエタノールアミン (MEA) が汎用的であり、現在では商業化されている。その他にも N-メチルジエタノールアミンや 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ピペラジンなどを用いた CO₂ 回収アミンも開発されており^{1,2)}、アミンの種類によって異なる特性を示すことが報告されている。しかし、アミン化合物の多くは窒素酸化物 (NO_x) や酸素 (O₂) などの酸性ガスによる分解を受けやすく、NO_x や O₂ の含有率が高い燃焼ガスを排出する火力発電所や工場では、長期稼働時の耐久性が課題となっている。実際の運用においては、性能を維持するために、分解によって消費されたアミンの補充や交換が定期的に行われており、NO_x や O₂ に対して高い耐久性を有するアミンの開発が求められている。

我々はこれらの課題解決に向けて、高い耐久性と CO₂ 回収性能を有するアミン水溶液の開発に取り組んでいる。本報ではこれまでの技術開発によって NO_x 及び O₂ に対して高耐久性を有し、LNG 燃焼排ガスへ適用可能な CO₂ 回収用アミン水溶液の開発に成功したので詳細を報告する。

2. NO_x に対する耐久性

初めに、MEA と東ソーが開発したアミン A の NO_x に対する耐久試験を行った。試験では NO₂ ガスを用いて、窒素 (N₂) / CO₂ / NO₂ の混合ガスをアミン水溶液に吹き込み (NO₂ 480 ppm × 約 120 日相当量)、各アミンの分解率を評価した。MEA とアミン A の評価結果を図 1 に示す。混合ガス吹き込み後のアミン水溶液を NMR とガスクロマトグラフィー分析によってアミンの分解率をそれぞれ算出した結果、MEA が 13% 分解したのに対し、アミン A の分解率は 1% 以下であり、NO_x に対して高い耐久性を有することを確認した。一般に、アミンは NO_x と反応することにより、分子の構造が変化し、ニトロソアミンが生成することが知られている^{3,4)}。また、生成するニトロソアミンは CO₂ を吸収しないため、NO_x ガスによるアミンの分解は CO₂ 回収性能の低下につながる。すなわち、アミン A は NO_x ガスを吹き込んだ後も分子の構造を保ち、CO₂ 回収性能の低下が少ないと期待される。

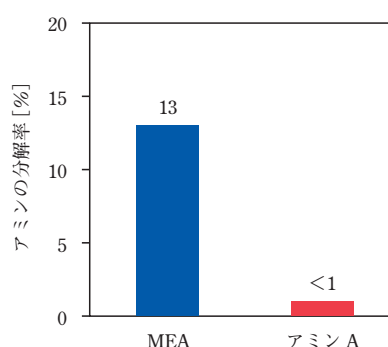


図 1 NO_x ガスによるアミンの分解率

3. O₂ に対する耐久性

火力発電所や工場から排出される燃焼排ガスは O₂ を含有し、その含有量は使用する燃料によって異なり約 3.2 ~ 13.0 vol% と報告されている⁵⁾。そこで、O₂

に対する耐久性試験を行った。試験は耐圧容器にアミン水溶液を加え、次に容器内圧が700 kPaGに達するまでO₂ガスを充填した後、130℃のヒーターで24時間加熱撹拌した。耐久性は各アミンの分解率によって評価し、MEAとアミンAの評価結果を図2に示した。ガスクロマトグラフィー分析から各アミンの分解率を解析した結果、MEAが27%分解したのに対し、アミンAの分解率は3%であった。アミン化合物はO₂と反応することにより、分解反応が進行し、ギ酸や酢酸が生成することが知られている⁶⁾。これら酸の生成は、溶液中のアミンと中和反応によりCO₂の吸収を阻害するだけでなく、CO₂回収設備の腐食にもつながる。一方、アミンAでは分解率が低いことから、劣化生成物の蓄積も少ない。すなわち、O₂に対して高い耐久性を示すだけでなく劣化生成物蓄積による性能低下も少ないことが示唆された。

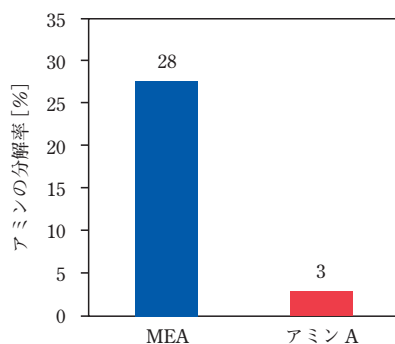


図2 O₂ガスによるアミンの分解率

4. CO₂回収量

次にCO₂回収量の評価を行った。評価は低濃度CO₂を含む排気ガスを想定して、N₂/CO₂混合ガス(N₂/CO₂ = 80%/20%)を吹込み、CO₂回収量はアミン溶液と接触した後の混合ガスに含まれるCO₂濃度を測定し、吹込みガスとの差分から算出した。吸収と放散はそれぞれ40℃と100℃の加温条件下で行った。MEAとアミンAの評価結果を図3に示す。MEA水溶液のCO₂回収量を100%とした場合に対して、アミンAの溶液では2.3倍の回収量を示した。さらに回収量を増加させるために添加剤の検討を行った結果、アミンAと添加剤を含むCO₂回収剤(東ソー剤)はアミンAだけ使用した場合と比較して回収量がさらに増加し、MEAと比較して約3.1倍の回収量を示した。この結果から、添加剤はCO₂吸収放散性能の活性化剤として働き、回収量が向上したと考えられる。これらの結果からアミンAはMEAよりも優れた回収性能

を示すだけでなく、適切な活性化剤を用いることにより回収性能が格段に向上し、効率的にCO₂を回収することが可能である。

5. CO₂回収実証試験設備での長期連続試験

[1] CO₂回収設備

我々が新たに開発したアミンAはラボ試験において、NO_xとO₂に対して汎用アミンのMEAよりも高い耐久性を示した。さらに、アミンAに添加剤を加えること(東ソー剤)でCO₂回収性能が向上することを見出した。そこで、我々は社内プラントにCO₂回収ベンチ設備(図4)を建設し、燃焼排ガスに含まれるCO₂の分離・回収実証試験を実施した。実証試験では化学吸収法で最も採用されており、商業化が進んでいる2塔式循環プロセスを採用した。本プロセスは吸収塔と放散塔、熱交換器で構成された装置を用いた。設備の概要図を図5に示し、排気ガスからのCO₂分離・回収プロセスを以下に説明する。

- (1) 燃焼排ガスが吸収塔下部から供給され、吸収塔上部から流れるアミンと接触して排ガス中のCO₂を吸収する。
- (2) CO₂を吸収したアミンは吸収塔下部から熱交換器により予備加熱された後に放散塔上部へ送液される。

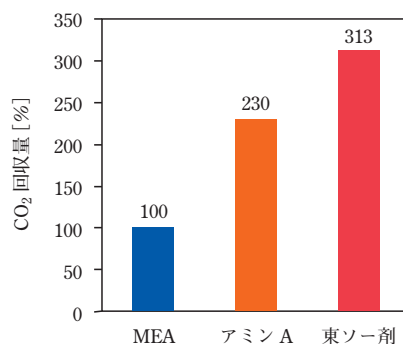


図3 CO₂回収量 (MEAの回収量=100%)



燃焼排ガスの組成

CO ₂	10%未満
O ₂	10%未満
NO _x	最大 80ppm

図4 CO₂回収実証試験設備と排ガスの組成

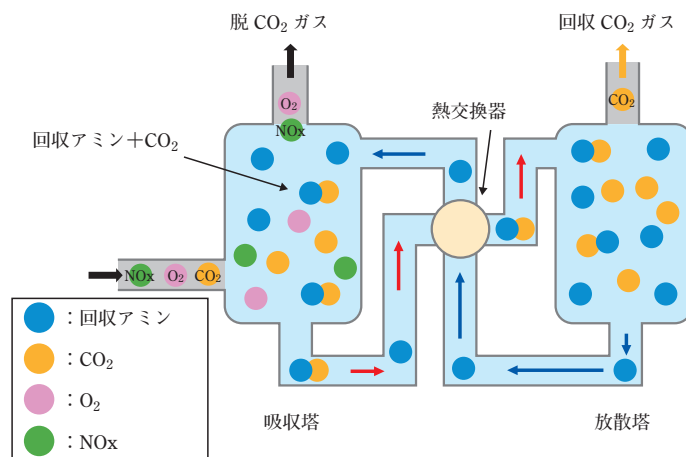


図5 2塔式循環装置の概要

- (3) CO₂を吸収したアミンは放散塔内で加熱されることにより、アミンがCO₂を放散することにより、アミンが再生される。この時に放散されたCO₂は放散塔上部から高濃度CO₂ガスとして回収される。
- (4) 再生されたアミンは熱交換器によって冷却された後に、再び吸収塔上部へ送液され、新たに排気ガス中のCO₂を吸収する。
- (5) これらのプロセスによってアミンが吸収塔と放散塔を循環することにより、燃焼排ガス中のCO₂を選択的に分離し、高濃度のCO₂ガスとして回収する。

[2] ベンチ実証試験

実証試験では定期的にサンプリングを行い、アミンの分解率と排気ガスからのCO₂回収率を確認した。実証試験中の経時変化を図6に示す。120日間の試験結果ではCO₂回収率の低下は確認されず、平均で90%以上を維持していた。また、運転開始時のアミンの残存率を100%とし、ガスクロマトグラフィー分析を行った結果、アミンの残存率の低下はほぼ確認され

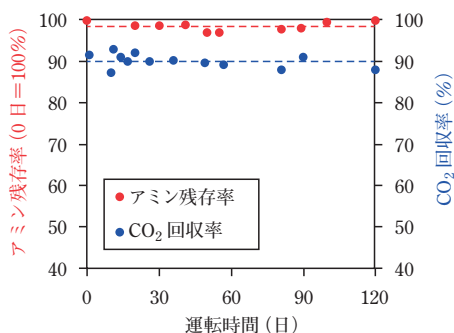


図6 実証試験におけるアミン残存率とCO₂回収率の経時変化

ず、高い残存率を保っていた。これらの結果から、新たに開発した東ソー剤はNO_xと酸素を含む燃焼排ガスをういた実証試験においても、アミンの劣化及び回収性能の低下は見られず、CO₂回収性能を維持できることが明らかとなった。

6. おわりに

我々は、NO_xやO₂に対して高い耐久性を示すアミンを見出し、改良を重ねることによりCO₂回収性能に優れるCO₂回収剤(東ソー剤)の開発に成功した。また、2塔式循環プロセスを採用したベンチ設備での実証試験により、NO_xやO₂を含む燃焼排ガスに適用可能であることを実証した。本技術の開発によって回収したCO₂を有効利用することにより、カーボンニュートラルに向けてGHG排出量の削減への貢献を目指す。現在は、本成果を基に燃焼排ガスからCO₂を回収し、CO製造原料として有効利用するために実プラントへの回収設備設置に向けて設計を行っている⁷⁾。

今後は、各プラントへの適用だけでなく、CO₂回収剤の需要の拡大が見込まれている市場への展開を目指して、課題の抽出及び解決に取り組み、ニーズに合ったデータの拡充や改良剤の開発を進めていく。

引用文献

- 1) S. Bishnoi and G. T. Rochelle, *AIChE J.*, **48**, 2788-2799 (2002)
- 2) P. Brüder, A. Grimstvedt, T. Mejdell, and H. F. Svendsen, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 6193-6198 (2011)
- 3) K. Yu, M. C. Reichard, N. Dai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 2604-2614 (2016)

- 4) S. A. Mazari, P. Alaba, I. M. Saeed, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 103111 (2019)
- 5) 環境省、二酸化炭素海底下地層貯留に関する専門委員会（第2回）議事次第、参考資料1
- 6) C. Guedarda, D. Picq, F. Launayc, P.-L. Carrette, *Int. J. Greenh. Gas Control.* **10**, 244-270 (2012)
- 7) 東ソーニュースリリース、2023年4月27日