

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H03631

研究課題名（和文）吸着材の直接熱伝導加熱により低温度再生を可能とする革新的CO2資源化TSAの開発

研究課題名（英文）Innovative CO2 Capture TSA with Direct Thermal Conduction Heating Adsorber

研究代表者

児玉 昭雄（Kodama, Akio）

金沢大学・新学術創成研究機構・教授

研究者番号：30274690

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素排出量CO2削減への貢献を目的として、100℃以下の低温廃熱で駆動可能な内部加熱冷却型温度スイング吸着プロセスの開発に取り組んだ。吸着材層の熱応答性向上のため、吸着材の熱交換器への直接塗布を行い、吸着材充填型を上回るCO2濃縮回収性能を得た。吸着材充填型吸着塔を用いた2段階吸着プロセスを提案、回収されるCO2の濃度は95%に到達した。疎水性吸着材である分子ふるい炭素CMSは、CO2選択性と吸着容量はゼオライトに劣るものの相対湿度70%程度の湿潤ガスに対して分離濃縮性能はほとんど変わらない。2段階吸着等との組合せによりCMSはゼオライトに代わる湿潤対応CO2吸着材になり得ることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、内部熱交換型吸着塔の高度化によって、排出二酸化炭素の効率的な濃縮回収技術を提供するものであり、カーボンニュートラルへの実現ひいては地球温暖化の抑制への貢献を第一義とする。研究成果は温度スイング吸着TSAの吸着速度差分離型への展開も後押しする。これによりTSAが適用できる分離対象が拡大し、低温廃熱利用もさらに促進される。さらに、内部熱交換型吸着塔では吸着材の温度制御が可能であり、温度によって吸着材特性が大きく変わる新規吸着材活用の学術的基盤の創造にもつながる。

研究成果の概要（英文）：An internally heated and cooled temperature swing adsorption process that can be driven by low-temperature waste heat below 100 °C has been developed to contribute to CO2 emissions reduction. To improve the thermal response of the adsorbent bed, the adsorbent was applied directly to the heat exchanger, and better CO2 concentration and capture performance than the adsorbent-filled type was obtained. A two-stage adsorption process using an adsorbent-filled adsorption column was tested, and the concentration of CO2 recovered reached 95%. Molecular sieve carbon CMS, a hydrophobic adsorbent, is less effective than zeolite in CO2 selectivity and adsorption capacity, but its separation and concentration performance is almost equal in wet gas at 70% relative humidity.

研究分野：プロセス工学

キーワード：吸着 二酸化炭素 廃熱利用

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

火力発電所など大規模な燃焼排ガスからの CO₂ 回収技術については商業化が図られている。一方、ボイラーなどの小規模排出源の対策は遅れている。大気中から CO₂ を回収 (Direct Air Capture DAC) しようとする取り組みもあるが、できるだけ CO₂ 濃度が高いうちに分離回収したほうが効率的である。ここで、CO₂ 排出源は排熱源であることも多い。その活用を考えると温度スイング吸着 TSA (Temperature Swing Adsorption) の適用が合理的である。

通常の TSA は、加熱したパージガスを吸着塔に供給し、吸着材温度を高めて強吸着質 (CO₂) を脱着させる。しかし、CO₂ の脱着に必要な熱量を 100℃以下の比較的低温の加熱空気で供給しようとする大量の空気が必要になり、脱着出口で CO₂ は濃縮されない。また、吸着材充填塔の加熱・冷却に時間を要するため、長周期サイクルで吸着能力を持続できるように吸着材充填量も多くなり、吸着塔が大型化する。したがって、低温再生のためには空気加熱に代わる吸着材再生方法が、小型化には吸着塔の熱応答性を向上させる施策が必要となる。

2. 研究の目的

吸着材の直接熱伝導加熱を可能とする内部熱交換型温度スイング吸着 TSA (図1) 操作を確立し、加熱空気再生型の TSA 操作では成し得なかった低温再生による強吸着質 CO₂ の高濃縮回収の実現を目指す。また、吸着材層の熱応答性向上により装置の小型化を図り、小規模 CO₂ 排出源への適用を容易とする。これらの目的達成に向け、(1) 内部熱交換型吸着塔の性能向上、(2) プロセス設計・操作指針の基盤構築、(3) 学術的基盤として CO₂ と共存水蒸気の競合吸着現象の把握に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 内部熱交換型吸着塔の性能向上

熱交換器アルミフィンへの吸着材塗布により吸着材充填層の伝熱促進を図る。吸着材として CaA 型ゼオライトを用いた。バインダーとなるシリカゾルと水を加えた塗布用吸着材スラリーを調製した。このスラリーを熱交換器に繰り返し塗布し、アルミフィンに定着させた。この工程を繰り返すことで吸着材層厚みを増した。試作した吸着材塗布熱交換器を図2に示す。図中の数値は上から順に、ガス流れ方向長さ、担持(充填)量、アルミフィンピッチである。図3に吸着分離実験装置の概略を示す。本装置は吸着材を塗布した熱交換器を2基、温水器、冷却水循環装置で構成した。熱交換器は市販のプレートフィンコイル熱交換器を使用した。比較のために同容積の熱交換器を用いた充填型の吸着塔 (φ1.5 mm の CaA 型ゼオライトペレットを充填) も用意した。これらの熱交換器は、一定の時間周期でバルブを開閉することで、ガス流路と温水/冷却水流路を切り替え、吸着材を間接的に冷却(吸着工程)/加熱(再生工程)する。吸着工程には、CO₂ 10 Vol%と N₂ 90 Vol%の疑似排ガスを供給し、CO₂ を吸着するとともに吸着熱を除去する。再生工程では乾燥空気を圧縮機から熱交換器に一定流量で供給し、吸着材の加熱促進と空気パージによって CO₂ を吸着材から脱着させる。原料ガス流

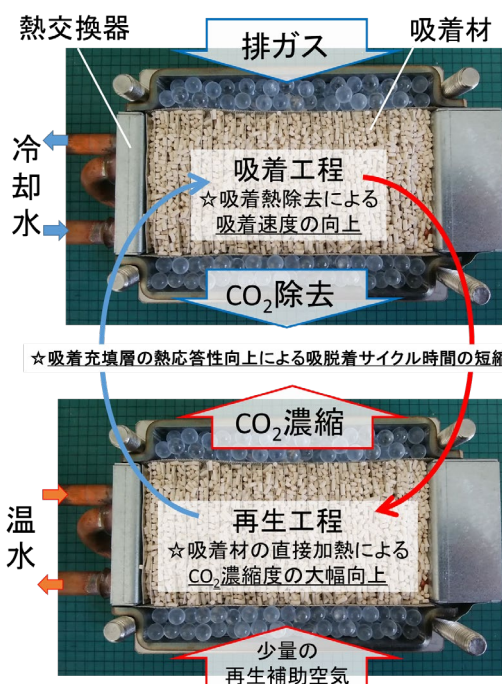


図1 内部熱交換型温度スイング吸着 TSA

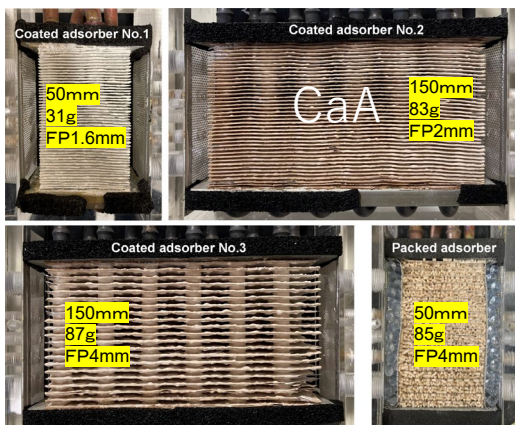


図2 吸着材塗布熱交換器

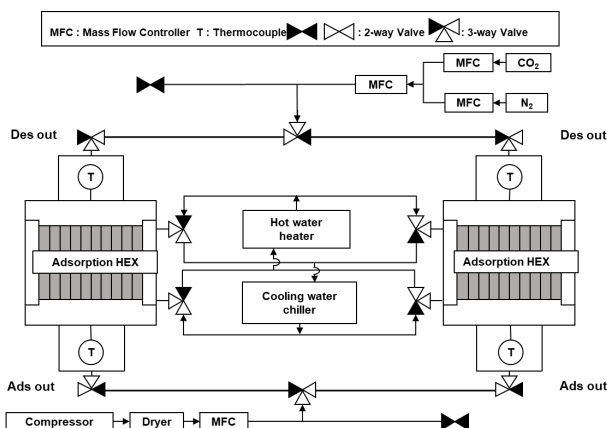


図3 TSA 実験装置概略図

量は 1 L/min に固定し、脱着空気流量は 0.05 L/min とした。再生工程に供給する温水温度は 80 °C、吸着工程に供給する冷水は 20 °C にした。吸着時間と再生時間は、様々に変化させた。

(2) プロセス設計・操作指針の基盤構築

貯留や利活用を想定すると、多くの場合は回収 CO₂ の純度は 90% 以上が求められる。後述するように、単純な吸脱着 TSA サイクルで得られる CO₂ 濃度は 50% 程度に留まることから TSA 操作の多段化 (図 4) による CO₂ 濃縮性能の向上を試みた。なお、2 段目には高濃度域での CO₂ 吸着容量の大きい NaX ゼオライトを選択した。既往研究からは脱着出口ガスの吸着工程への還流操作の有効性も示唆されているが、より高濃縮が期待できる 2 段操作を優先した。

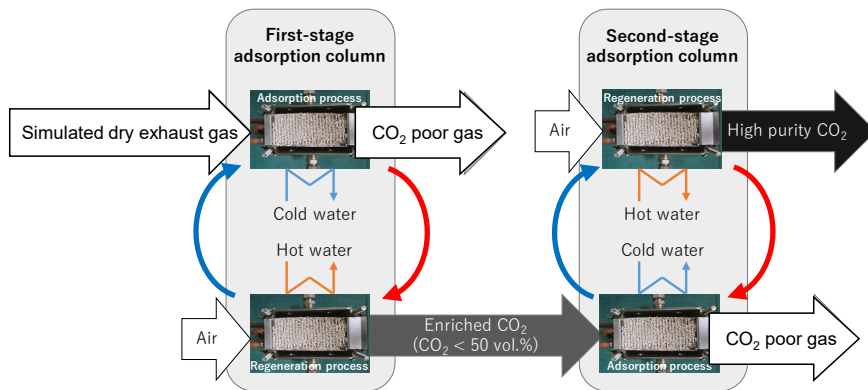


図 4 TSA 操作の多段化

(3) CO₂ と共存水蒸気の競合吸着現象の把握

再生温度 80°C を考慮し、疎水性である分子ふるい炭素 (CMS) と水蒸気共存下でも CO₂ 吸収能を示す固体担持ポリエチレンイミン (PEI) を吸脱着破過実験に適用した。吸着工程では、CO₂ 濃度 10% の疑似排ガスを露点温度 5°C (相対湿度 RH=75%) および 15°C (RH=35%) に調整した。再生工程には乾燥した窒素 N₂ を供給した。さらに図 3 の TSA 実験に適用し性能評価を行った。

4. 研究成果

(1) 内部熱交換型吸着塔の性能向上

① 吸着材塗布の効果

図 5 に同容積の熱交換器を用いた充填型と塗布型吸着塔の脱着出口 CO₂ 濃度と回収率を示す。短いサイクル時間では塗布型が充填型よりも CO₂ 濃度、回収率ともに高い。サイクル時間が 6 min のとき、CO₂ 濃度は 45 %、回収率は 57 % に達した。これは吸着材への伝熱促進の効果である。一方、長いサイクル時間では充填型の性能が塗布型を上回る。これはサイクル時間の増加によって熱容量の大きい充填型吸着塔でも冷却・加熱が進み、吸着容量の小さい塗布型は吸着工程にあるうちに吸着平衡に達したためである。塗布型吸着塔は迅速な冷却・加熱によって短いサイクル時間であっても吸着材の使用割合は高い。しかし、吸着材搭載量が少ないために長時間のサイクル運転では性能低下が生じる。

② 吸着材塗布量/塗布面積

図 6 に吸着塔体積の影響を示す。ガス供給速度が同じ場合には空間速度の影響となる。半サイクル時間 3 min では、従来の吸着塔 (赤) が高い CO₂ 濃度を示す。これは 3 倍体積の吸着塔 (青) の熱容量が大きく、吸着塔の迅速な加熱冷却が妨げられたことによる。3 min よりも長いサイクル時間では 3 倍体積の吸着塔が CO₂ 濃度、回収率ともに高い。吸着塔の吸着容量増加によるものである。しかし、実用的な空間速度 SV 値について考慮すべきである。

図 7 は同容積の吸着材塗布熱交換器について、フィンピッチ FP を違えることで

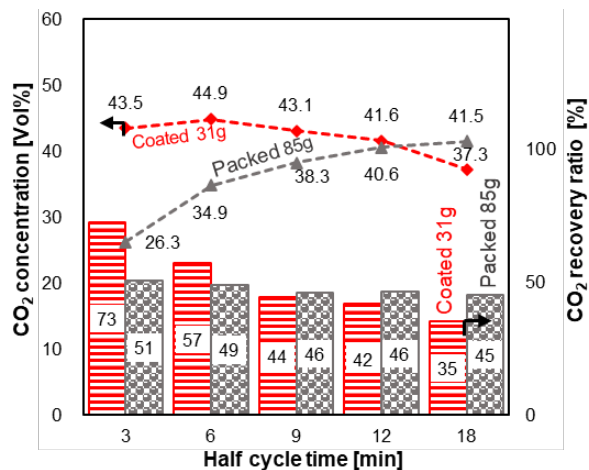


図 5 吸着材塗布の効果

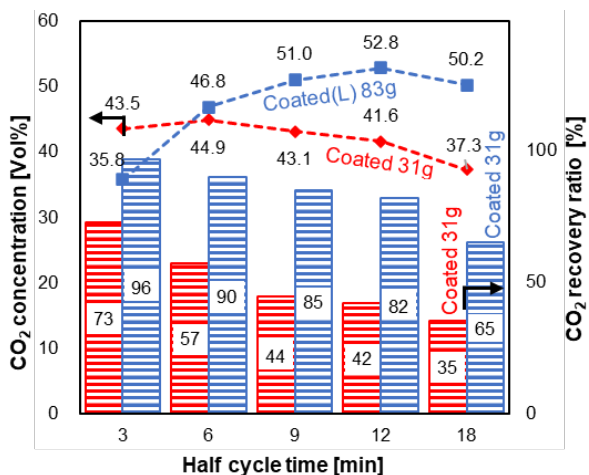


図 6 吸着塔容積/空塔速度の影響

表面積の影響を検討したものである。吸着材塗布厚みを調整することでほぼ同じ吸着材塗布量（約 90g）とした。図より、表面積が大きい（FP=1.6 mm）の方が CO₂ 濃度、回収率ともに高い値となった。よって、表面積が性能向上につながる重要な要素の一つである。

以上、吸着材塗布厚みを増すこと、熱交換器容積を大きくすること、もしくはフィンピッチを狭めて吸着材塗布量を増加させることで CO₂ 濃度、回収率ともに高い値となることを実験で示し、吸着材表面積が性能を左右する重要な要素の一つであることを見出した。しかし、表面積を大きくするために単に吸着塔容積を大きくしても空間速度の低下すなわちスループットの低下につながる。これら考察に基づき、良好な伝熱特性を保ちながら必要となる吸着容量を積載し、かつその利用効率が最大となるようにフィンピッチ、吸着材塗布厚み、吸着塔サイズの相互最適化を継続している。この一方で、吸着材塗布に代わる熱交換器への吸着材担持と熱交換器自体の熱容量の低減施策についても検討を開始した。

(2) プロセス設計・操作指針の基盤構築

吸着材を充填する形式の熱交換型吸着塔を使用した。図 4 に示したように 2 段階プロセスでは、1 段階目の脱着ガスを 2 段階目の原料ガスとすることで回収 CO₂ の高濃縮を図る。表 1 に示す実験条件での評価結果を図 8 に示す。パージ空気流量 0.04 L-STP/min、再生時間 6min で、目標 90% を超える CO₂ 濃度 95% を達成した。これは、吸着材充填熱交換器を用いた 2 段階式 TSA が、ドライ燃焼排ガスからの CO₂ の高濃度回収に有効であることを示すものである。また、2 段階目の再生工程におけるパージ空気流量を減らし、再生時間を短くすることが、高い CO₂ 濃度を達成するために重要なパラメータであることを確認した。しかしながら、全体の CO₂ 回収率は 60% 程度であり改善の余地がある。既往研究により 1 段階目の回収率は 70% 程度であることから 2 段階目単独での回収率は 90% であると想定される。すなわち 70% 程度に留まる 1 段階目の回収率の向上が重要である。

(3) CO₂ と共存水蒸気の競合吸着現象

ゼオライトは水蒸気を強吸着し 80℃ 程度の加熱では脱着することができず、温度スイング吸着操作自体が成立しない。そこで疎水性吸着材である分子ふるい炭素 CMS と水蒸気共存によって CO₂ 吸収能が高まるとされる固体担持ポリエチレンイミン PEI を検討対象とした。

① 吸着破過 - 脱着実験

表 2 に吸脱着実験の条件を示す。吸着工程と再生工程での供給ガス流量は同一とした。CMS と PEI を水蒸気と CO₂ で完全吸着飽和させた後、再生ガスを供給した際の CO₂ と水蒸気の脱着挙動を図 9 に示す。CMS では、吸着入口ガスの湿度が高いと水蒸気吸着量が多く、当然、水蒸気脱着量も多い。湿度が低い場合には再生開始後すぐに CO₂ が脱着し、瞬間的には濃度 4% に達する。湿度が高いと CO₂ 脱着開始時間は変わらないものの瞬間濃度は 2% 程度に留まっており、脱

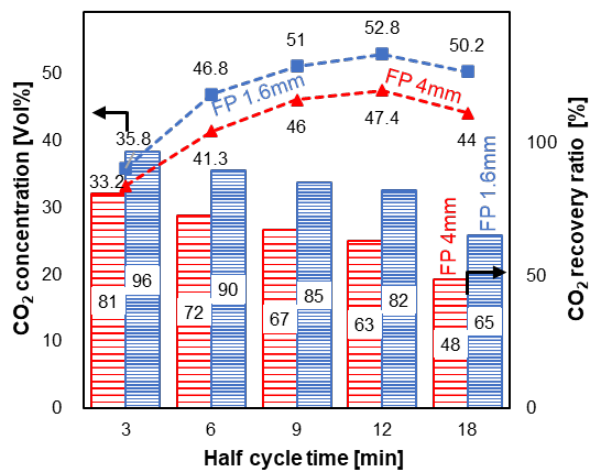


図 7 吸着材塗布面積の影響

表 1 2 段階プロセスの実験条件

1st stage	Gas [vol.%]	Flow rate [L-STP/min]	Half cycle duration [min]
Adsorption	N ₂ : 90 ± 0.5 CO ₂ : 10 ± 0.5	2.4	24
Regeneration	Dry air	0.12	24
2nd stage	Gas [vol.%]	Flow rate [L-STP/min]	Half cycle duration [min]
Adsorption	-	-	24
Regeneration	Dry air	0.04, 0.08	6, 12, 24

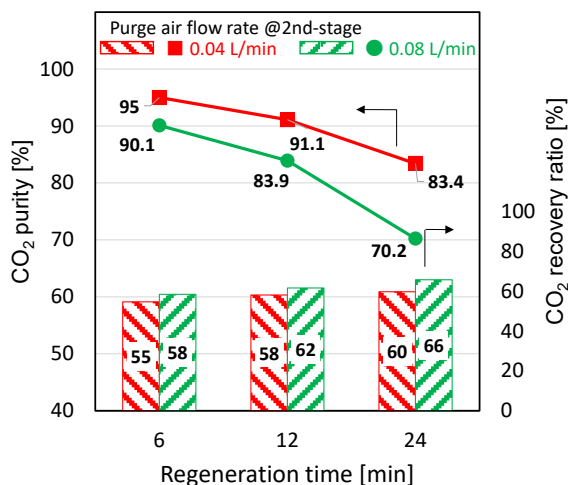


図 8 TSA 多段化による CO₂ 濃縮性能の向上

表 2 CO₂ と共存水蒸気の同時吸脱着試験

Step	Adsorption	Desorption
Gas composition [vol.%]	N ₂ :90 CO ₂ :10	N ₂ :100
Flow rate [ml-STP/min]	200	200
Temperature [°C]	20	80
Dew point [°C]	5, 15	Dry

着速度の低下が読み取れる。しかし、CO₂脱着が継続する時間は長くなり、CO₂の吸脱着量は湿度の影響を受けていない。吸着破過-脱着実験において、分子ふるい炭素 CMS は水蒸気吸着(脱着)量の増加によってCO₂脱着速度が低下するが、水蒸気よりもCO₂脱着の優先度が高く、CO₂吸脱着量は原料ガスの湿度に依存しないことがわかった。この点で、CMS はゼオライトに代わるCO₂吸着材になり得る。

ポリエチレンイミン PEI は水蒸気を多く吸収している状態であり多くのCO₂を吸収し、サイクリック吸脱着実験において分子ふるい炭素 CMS よりも高い分離濃縮性能を示した。しかし、原料ガスの湿度が低く、水蒸気吸収量が少ない状態ではCO₂吸着量が著しく低下する。

②TSA サイクル試験への適用

図3同様の実験装置を用いた。吸着材 CMS と固体担持 PEI の充填量はそれぞれ94g, 89gである。実験条件を表3に示す。図10は異なる原料湿度でのCO₂濃度と回収率である。上述の通り、CMS では水蒸気が共存する状況では、CO₂の脱着速度は低下していると考えられるが、CO₂濃度と回収率に原料ガス湿度の影響は見られない。吸着破過試験と違って吸脱着サイクル試験ではCO₂に比べて濃度の低い水蒸気は吸着飽和に至っていないことによるものと考えられる。PEI は原料ガス湿度が高いほどCO₂濃度および回収率が高い。しかし、湿度が低いときには回収濃度と回収率も低い。

原料ガス湿度が高いときに良好なCO₂回収濃縮性能を示すPEIでは水蒸気の吸脱着量が多いことが予想され、これに伴うエネルギー消費量の増大が懸念される。原料ガス湿度が低い場合にはPEIのCO₂回収濃縮性能はCMSに劣ることをあわせ考えるとCMSは利用価値の高いCO₂吸着材である。なお、半サイクル時間に関して、再生時間が長いとパージガス量が多くなり、脱着するCO₂を希釈するため再生時間が短いほうが望ましい。しかし、吸着時間が短いと十分な量のCO₂を吸着することができず回収率が減少する。

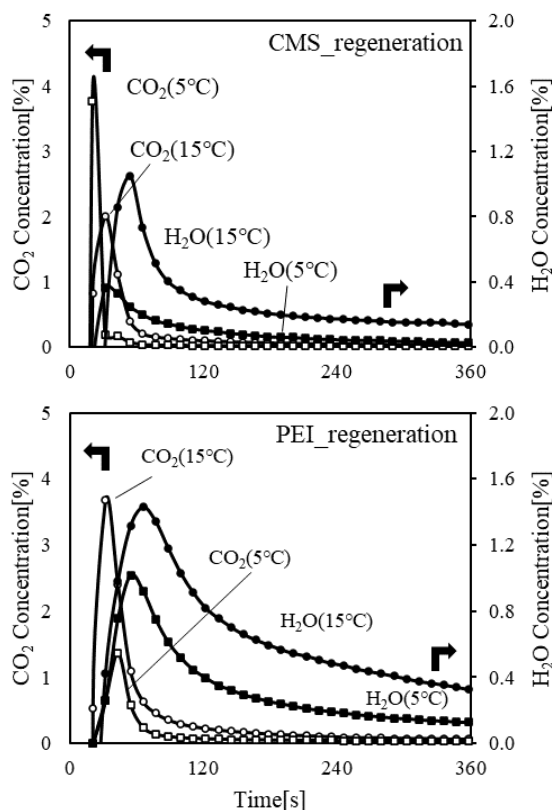


図9 水蒸気とCO₂の脱着挙動

表3 CMS と固体担持PEI を用いた TSA 実験

Step	Adsorption	Desorption
Gas composition [vol.%]	N ₂ :90 CO ₂ :10	Air
Flow rate [ml-STP/min]	800	40
Temperature [°C]	20	80
Dew point [°C]	5, 15	5, 15

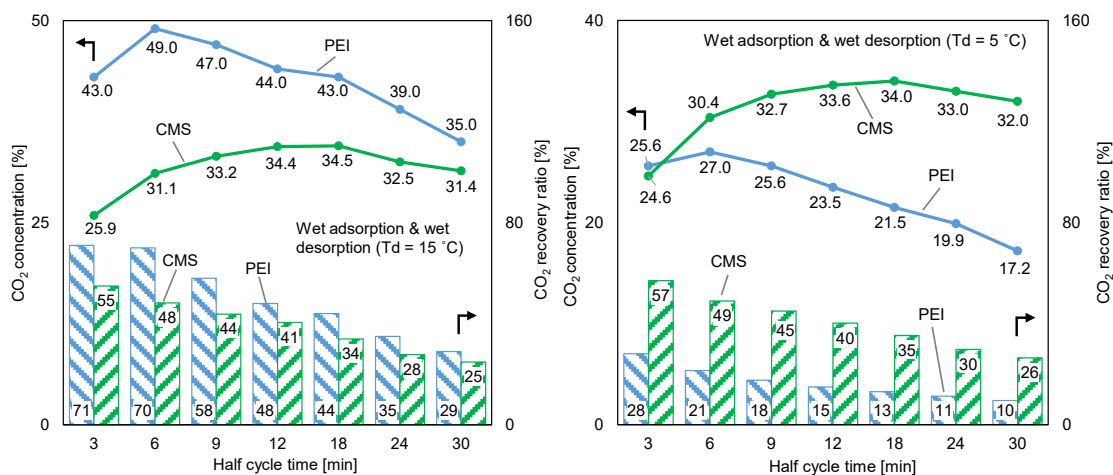


図10 CMS と固体担持PEI を用いた内部熱交換型 TSA のCO₂濃縮回収性能

<引用文献>

① Masuda, S., Osaka, Y., Tsujiguchi, T., Kodama, A., CO₂ capture from a simulated dry exhaust gas by internally heated and cooled temperature swing adsorption, 2021, Journal of Chemical Engineering of Japan, 54 (5), pp. 248-254, DOI: 10.1252/jcej.20we112

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masuda, S., Osaka, Y., Tsujiguchi, T., Kodama, A.	4. 巻 30915
2. 論文標題 High-purity CO2 recovery following two-stage temperature swing adsorption using an internally heated and cooled adsorber	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 123062
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2022.123062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MASUDA, S., OSAKA, Y., TSUJIGUCHI, T., KODAMA, A.	4. 巻 284
2. 論文標題 Carbon dioxide recovery from a simulated dry exhaust gas by an internally heated and cooled temperature swing adsorption packed with a typical hydrophobic adsorbent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 120249
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2021.120249	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Vannak Heak, Osaka Yugo, Tsujiguchi Takuya, Kodama Akio	4. 巻 239
2. 論文標題 The efficacy of carbon molecular sieve and solid amine for CO2 separation from a simulated wet flue gas by an internally heated/cooled temperature swing adsorption process	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Thermal Engineering	6. 最初と最後の頁 122145
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.applthermaleng.2023.122145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Vannak Heak, Osaka Yugo, Tsujiguchi Takuya, Kodama Akio	4. 巻 325
2. 論文標題 Zeolite-coated fin-coil heat exchanger for CO2 recovery from simulated dry flue gas via low-temperature-heat-driven TSA	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 124688
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2023.124688	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中 雄規、児玉 昭雄、大坂 侑吾、辻口 拓也
2. 発表標題 内部熱交換型温度スイング吸着プロセスによるCO2の濃縮回収
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 児玉昭雄
2. 発表標題 廃熱駆動型温度スイング吸着の高度化によるカーボンニュートラル実現への貢献
3. 学会等名 2023 年度ゼオライトフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	汲田 幹夫 (Kumita Mikio) (60262557)	金沢大学・フロンティア工学系・教授 (13301)	
研究分担者	大坂 侑吾 (Osaka Yugo) (70586297)	金沢大学・機械工学系・准教授 (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------