

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651067

 研究課題名（和文） 湿度差スイングを駆動源とする超低消費エネルギー型  
吸着式CO<sub>2</sub>分離の可能性検討

 研究課題名（英文） Research of adsorptive separation of CO<sub>2</sub> assisted by humidity swing

研究代表者

児玉 昭雄 (KODAMA AKIO)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：30274690

研究成果の概要（和文）：温度スイング吸着 TSA プロセスに蒸気脱着工程を導入し、CO<sub>2</sub>脱着挙動を調べた。回収ガス CO<sub>2</sub>濃度は約 80%となり、従来の TSA プロセスでは得られない高濃度 CO<sub>2</sub>回収を達成した。圧力スイング吸着 PSA プロセスによる模擬バイオガスの分離を試みた。二酸化炭素吸着剤として、SAPO-34 ゼオライトを用いた場合には相対湿度 20%程度を上限として水蒸気が共存しても二酸化炭素に対する分離能が維持できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Separation performance of thermal swing adsorption TSA process equipped with steam regeneration step was investigated for removal of CO<sub>2</sub> exhausted from thermal power plants and so on. It was found that the steam regeneration could produce relatively high CO<sub>2</sub> concentration in enriched gas. Also separation of a simulated biogas consisting of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and water vapor by pressure swing adsorption PSA process was experimentally tested for the enrichment of CH<sub>4</sub>. PSA process employed SAPO-34, which was originally developed as an adsorbent for water vapor, kept its separation performance for the feed gas containing a small amount of water vapor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：プロセス・化学工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料・

キーワード：吸着，二酸化炭素排出削減，水蒸気，ゼオライト，デシカント，温度スイング，湿度スイング，蒸気再生

## 1. 研究開始当初の背景

当面続く化石燃料時代において CCS は重要技術のひとつである。先行する化学吸収式の二酸化炭素回収・濃縮は、装置サイズ・費用やエネルギー消費が大きい。圧力スイング吸着 PSA プロセスは、減圧再生にかかる電力消費が大きく、また水蒸気吸着による二酸化炭素吸着容量の減少を回避するために前段階に除湿操作が必要になる。ハニカム形状吸着材ロータを用いた熱再生型吸着プロセスは排熱利用と低圧力損失の点で有利であるが、都合の良い吸着材がなく理論研究に留まる。

水蒸気の影響が少ない活性炭系の二酸化炭素吸着材が提案されている。しかし、ゼオライト系に比べて吸着容量が小さい。関連する国内外の研究の多くは、二酸化炭素吸着材層の前段に水蒸気吸着材を入れるなど、吸着材種の積層化やプロセス構成の工夫で水蒸気による性能低下を回避しようとしているが、水蒸気と二酸化炭素が別々に処理される限りはエネルギー効率の飛躍的向上は困難である。

従来型 TSA プロセスでも、150℃以上の高温排熱で吸着材を再生させることが回収エ

エネルギー原単位の低減につながるが、この温度域の排熱は熱量として少ない。また、水蒸気の同伴により二酸化炭素吸着性能が低下することが明らかにされており、吸着前段階において除湿工程の導入が必要となっている。これらの課題を改善するため、本研究では水蒸気の強吸着性を利用した二酸化炭素脱着と TSA サイクルを組み合わせた温度湿度スイングプロセスを提案した。サイクル内に湿度スイング工程を組み込むことで、同一塔内での疑似的な 2 成分処理が可能であり、除湿工程を省けると考えられる。また、二酸化炭素の脱着を蒸気で行うことで再生温度が引き下げられるため、使用可能な排熱量の増加につながる。さらに、従来型 TSA では回収した二酸化炭素を還流させて高濃縮を達成するため、回収率の低下につながるが、本プロセスでは回収ガスに含まれる水蒸気を凝縮分離させることにより二酸化炭素の回収が可能で、高濃縮と高回収の同時達成が見込める。

吸着剤として、ゼオライト 13X に加えてデシカント空調用途に開発した AlPO 系ゼオライトのガス分離能に着目した。一般的なゼオライトと同様にそのガス吸着特性は湿度に影響されるが、水蒸気吸脱着の容易さが大きく異なる。この特性を利用すれば、相対湿度差を利用した湿度スイング操作 (HSA) によるガス分離が可能であるとの着想に至った。湿度差は大気熱を利用しても作れるため、HAS 式ガス分離には極めて高い省エネルギー性が期待できる。

## 2. 研究の目的

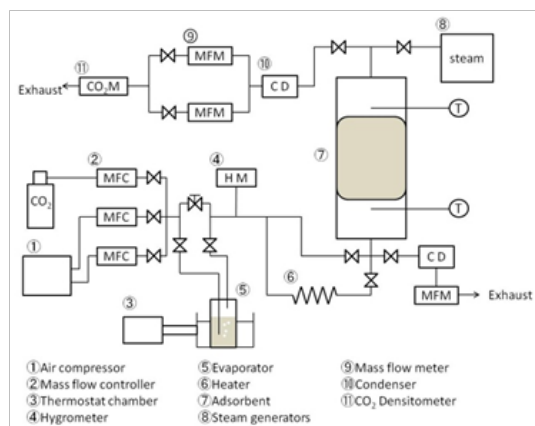
本研究の目的の 1 つは、蒸気再生の効果および欠点を明らかにすることである。このため、固定層を用いた水蒸気脱着挙動実験を行ない、さらに蒸気脱着を付与した TSA プロセスの二酸化炭素除去濃縮挙動を検討した。もう 1 つの目的は、水蒸気吸着剤として開発された AlPO 系ゼオライトと蒸気再生すなわち湿度スイングとの相性を調べ、従来吸着材との差異を明らかにすることである。この目的を達成するため、圧カスイング吸着 PSA プロセスによる排ガスからの二酸化炭素回収、バイオガスからのメタン濃縮を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) 蒸気脱着型二酸化炭素分離 TSA における吸着材再生条件の影響

図 1 に実験装置の概略を示す。この実験装置は、投入ガス調整部 (湿度、流量、温度)、吸着塔、出口ガス計測部、蒸気発生器および凝縮器から構成されている。吸着塔は、内径 30mm 充填層高さ 200mm のステンレス管内部に二酸化炭素吸着能に優れたゼオライト 13X を主体としたハニカム吸着材を設置した。吸着

材のハニカム化は圧力損失・熱伝導率を考慮したものである。



(図 1)

水蒸気脱着挙動実験は、水蒸気投入量と二酸化炭素濃度 (20%, 15%, 10%) をパラメータとした。二酸化炭素濃度は、火力発電所の排ガス濃度を想定した。実験工程としては、二酸化炭素吸着破過 → 水蒸気の投入 → 空気による二酸化炭素脱着の流れで実施した。水蒸気投入量を吸着塔出口湿度と流量で、二酸化炭素脱着量を吸着塔出口濃度と流量でそれぞれ計測して、水蒸気投入量と水蒸気による二酸化炭素脱着量の相関関係を定量的に評価した。

再生ガス湿度条件が蒸気脱着型 TSA サイクルにおける吸着性能に及ぼす影響について検討した。サイクル実験の工程としては、原料ガスの吸着 → 飽和蒸気による二酸化炭素脱着 (蒸気脱着工程) → 高温ガスによる水蒸気脱着 (脱水工程) → 冷却・パーージを 1 サイクルとし、サイクルを繰り返し安定化させた後、各サイクルの物質収支を評価した。表 1 に蒸気を付与した TSA サイクルの実験条件を示す。

(表 1)

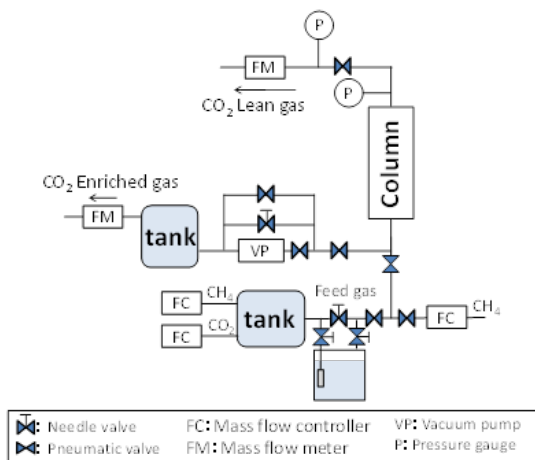
Adsorption gas condition	30.0°C, 1L/min, 15% CO <sub>2</sub>
Steam condition(g/min)	1.1, 1.7, 4.0 (0.1MPa)
Dehydration gas condition	120 or 140°C, 10L/min, 0% CO <sub>2</sub>
Purge gas condition	30.0°C, 10L/min, 0% CO <sub>2</sub>
Cycle time(min)	Ad:15 St:5 De:20 Pu:20
Absolute humidity of gas(g/kg)	0, 3, 5, 7, 10

本実験では、吸着工程における二酸化炭素吸着量を性能評価指標とした。凝縮器で計測される凝縮水の重量から蒸気脱着工程で投入された水蒸気量を求めた。また、蒸気脱着工程の二酸化炭素回収量は凝縮器出口二酸化炭素濃度と流量から求めた。比較対象として、従来型の TSA サイクル実験を行った。実験工程としては、二酸化炭素吸着 → 高温二酸化炭素による脱着 (脱着工程) → 冷却・パーージの 3 工程からなる。濃縮回収を想定して、

純二酸化炭素を再生ガスとして用いた。

(2) SAPO-34 を用いた圧カスイング吸着プロセスによる模擬バイオガスの分離

図2に実験装置の概略を示す。1塔式 PSA プロセスであり、吸着塔サイズは内径 10.4 mm、長さ 400 mm、吸着剤充填量は 24 g である。原料ガスとなるメタンと二酸化炭素の流量はマスフローコントローラーによりそれぞれ制御して混合タンクに送気し、任意の二酸化炭素濃度で原料ガスを調製した。この原料ガスの一部を曝気槽に通過させて原料ガス中の水蒸気量を制御した。二酸化炭素およびメタン濃度の測定にはガスクロマトグラフィーと二酸化炭素センサを用いた。また、湿度の測定には湿度変換器を用いた。出口流量はマスフローメーターで測定した。



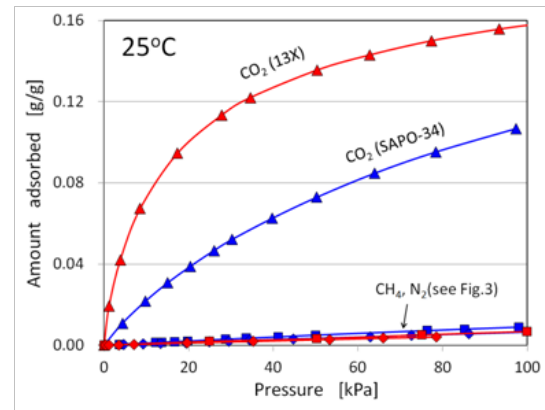
(図 2)

PSA サイクルは大気圧吸着-減圧再生-昇圧の 3 工程から成る。吸着工程で原料ガスは塔底から吸着塔に供給され、弱吸着成分であるメタン濃度が高まったガスが塔頂から排出される。強吸着成分である二酸化炭素は、次の脱着工程で真空ポンプによる減圧操作によって塔底から高濃度で排出される。脱着工程終了後、塔底から純メタンを供給して昇圧する。この工程は、次の吸着工程で塔頂から得られるメタン濃度を高めるためである。なお、本実験では純メタンを用いたが、実プロセスでは、吸着工程で得られる高濃度メタンの一部を還流利用することを想定している。

本研究で用いた SAPO-34 の Si 含有率は 5-9%、細孔径は 3.8 Å である。造粒のため、重量比 10% でシリカ系バインダーを含んでいる。また、比較対象として市販の球状ゼオライト 13X を用いた。両者とも粒径は 1.5~2.0 mm である。図 3 は、本研究で用いた SAPO-34 造粒物とゼオライト 13X の二酸化炭素、メタン、窒素に対する吸着等温線である。

PSA 操作における吸着時間は、吸着飽和量

相当の二酸化炭素を供給するのに必要な時間とし、それぞれの吸着剤について有効吸着容量と原料ガス濃度・流量から求めた。昇圧時間は大気圧まで昇圧するために必要な時間から決定した。原料ガスはメタン 60%、二酸化炭素 40% を基本とし、任意量の水蒸気を加えた。



(図 3)

4. 研究成果

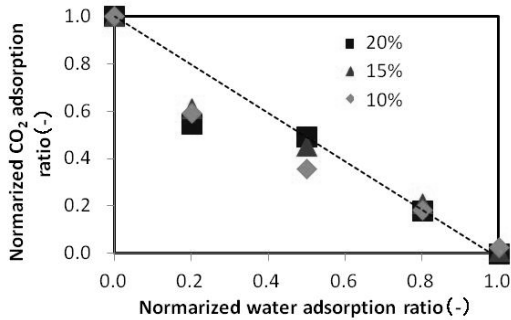
(1) 蒸気脱着型二酸化炭素分離 TSA における吸着材再生条件の影響

① 水蒸気脱着挙動実験

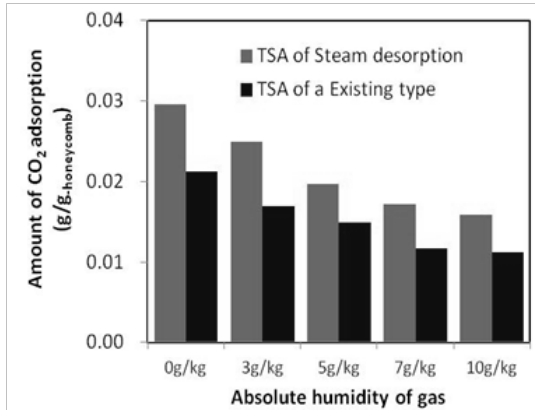
水蒸気による二酸化炭素脱着挙動確認のため、固定層破過実験を行った。水蒸気投入量と二酸化炭素吸着量の関係をそれぞれ平衡吸着量に対する割合で無次元化して図 4 に示す。水蒸気吸着量の増加に伴い二酸化炭素吸着量がおよそ線形的に低下しており、水蒸気の競合吸着による二酸化炭素脱着が可能であることを確認した。また、濃度に関係なく同様の挙動を示していることから、二酸化炭素脱着に与える水蒸気濃度の影響は小さく、水蒸気吸着率に依存していることが明らかとなった。

② 蒸気脱着を付与した TSA サイクル

図 5 に蒸気脱着を付与した TSA サイクルと従来型 TSA サイクルとの吸着量比較を示す。それぞれのサイクルにおいて、パラメータとした (再生ガス) 湿度条件による影響を検討した。蒸気脱着を付与した TSA の二酸化炭素吸着性能は従来型 TSA と比較して、全湿度条件で上回ることが明らかとなった。これは、飽和蒸気による二酸化炭素脱着量が、温度差による二酸化炭素脱着量より増加し、結果としてプロセスにおける有効吸着量が増加したためであると考えられる。しかし、両プロセスにおいて再生ガス湿度の上昇に伴い二酸化炭素吸着量が低下傾向にある。脱水工程中 (従来型 TSA では脱着工程) の相対湿度の増加により吸着材層内の脱水が不十分となり、次工程の二酸化炭素吸着が阻害されているためと考えられる。



(図 4)



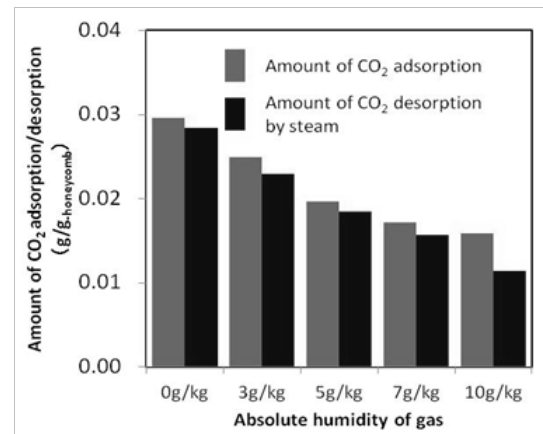
(図 5)

吸着材の利用率に関して、蒸気脱着型 TSA の 1 サイクルあたりの吸着量は吸着等温線から計算される理論吸着量に対して小さい値を示した。これは、蒸気の過剰投入ならびに脱水工程の昇温幅が小さいことによる脱水不足が原因と考えられる。吸着材利用率の増加は、必要吸着材量および顕熱の減少につながる。今後、脱水工程における水蒸気の脱水挙動を明確にし最適化を行うことで、本プロセスの更なる二酸化炭素吸着性能の向上が可能である。

図 6 に蒸気脱着工程における二酸化炭素脱着量を示す。回収ガス二酸化炭素濃度については、約 80% となり、従来の TSA プロセスでは困難な高濃度二酸化炭素回収が可能である。死容積や蒸気への空気混入を防ぐことで更に高濃度回収が可能である。一方、ガス湿度の増加に伴い蒸気による二酸化炭素脱着量が低下している。しかし、蒸気による二酸化炭素脱着量の割合は二酸化炭素吸着量に依存せず、本実験の湿度条件範囲では二酸化炭素の蒸気脱着効果を確認した。

蒸気を付与した TSA サイクルでは、水蒸気脱着挙動が二酸化炭素吸着性能に大きな影響を与えることが明確となった。これは、吸着材が水蒸気を吸着保持することに起因していると考えられ、今後の検討として、二酸化炭素の吸着性能を有しながら水蒸気の脱着性に優れた吸着材 (SAPO-34 など) の適用

が挙げられる。また、吸着材ロータ式の吸着プロセスを最終目標であるが、回転型プロセスを設計する上では水蒸気の脱着速度が重要となる。今回の実験では、高温域再生により水蒸気の脱着が促進されるという結果を得たが、150°C 以上の高温域を要求することは排熱利用の面から困難である。水蒸気の脱着速度に影響を及ぼすパラメータについて解明し、脱水工程を最適化することで二酸化炭素吸着性能を更に向上させる必要がある。ロータにより連続二酸化炭素処理を想定すると、水蒸気の吸着脱着の繰り返しによる負荷の蓄積が考えられる。そのため、吸着材の耐久性および耐熱性の確認も行う必要がある。



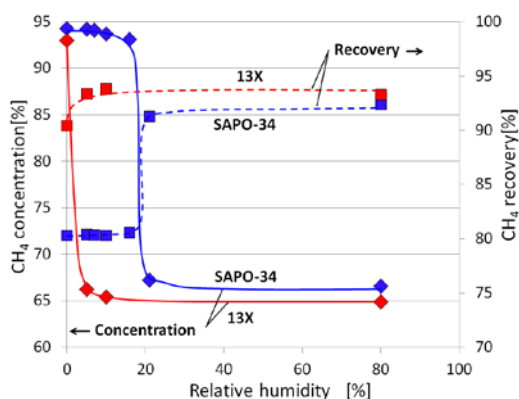
(図 6)

(2) SAPO-34 を用いた圧カスイング吸着プロセスによる模擬バイオガスの分離

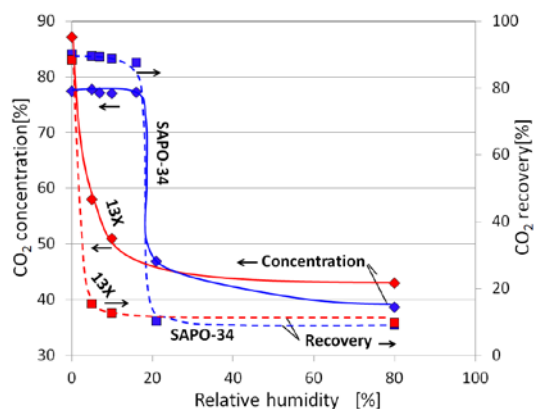
図 7 に吸着出口におけるメタン濃度と回収率を、図 8 に脱着出口での二酸化炭素濃度と回収率を示す。ここで回収率は PSA プロセスに供給したガス量に対して濃縮製品として回収できたガス量の割合である。また、各ガス濃度は各工程の時間平均値である。原料ガスの相対湿度が 0 すなわち水蒸気が共存しない条件において、吸着剤種に関係なく 95% 近いメタン濃度が得られている。しかし、メタン回収率についてはゼオライト 13X が約 85% であるのに対し、SAPO-34 では 70% 程度に留まる。これは、メタン-二酸化炭素系において SAPO-34 の平衡分離度が小さいことによるものである。これに伴い、脱着出口に混入するメタンガス量が増加し、脱着回収ガスの二酸化炭素濃度が 80% 以下になる。

一方、原料ガスに水蒸気が含まれると分離性能が大きく変化する。ゼオライト 13X では、原料ガスの相対湿度が数% になると吸着工程で得られるメタンガス濃度は 65% 程度まで低下している。原料ガス中のメタン濃度は 60% であるが、昇圧時に供給するメタンガス量を考慮すると実質 64% 程度の原料ガスを供給していることになる。つまり、二酸化炭素

はほとんど吸着されていないことになる。ゼオライト 13X では一旦吸着した水蒸気は減圧脱着では脱着できずに吸着塔内に蓄積され、二酸化炭素に対する吸着能が失われたものと考えられる。SAPO-34 についても、高い相対湿度では同様の挙動を示す。しかし、相対湿度 15%以下では得られるメタンガス濃度の低下はほとんどなく、水蒸気の影響を受けることなく二酸化炭素の吸着が継続できている。メタンガスの回収率が犠牲になるが、ゼオライト 13X を用いたプロセスに比べて原料ガスの乾燥度に対する要求は緩やかであることから、凝縮式の予除湿工程との組み合わせも可能となり、分離プロセス全体の省エネルギーが期待できる。



(図 7)



(図 8)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 岡本久美子, 大島一典, 武脇隆彦, 児玉昭雄, S 字型吸着等温線を示すデシカントロータの速度論的解析, 日本冷凍空調学会論文集, 査読有, 29 巻, 2012, 97-106

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/tjsrae/29/1/29\\_97/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tjsrae/29/1/29_97/_pdf)

- ② 大坂侑吾, 辻口拓也, 児玉昭雄, 局所物質移動係数を用いた簡易モデルによるデシカントロータの性能予測, 日本冷凍空調学会論文集, 査読有, 29 巻, 2012, 207-216

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/tjsrae/29/1/29\\_207/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tjsrae/29/1/29_207/_pdf)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 瀬尾光弘, 大坂侑吾, 児玉昭雄, 圧力温度スイング吸着(PTSA)による水蒸気・二酸化炭素・メタンの分離, 第 26 回日本吸着学会研究発表会, 2012 年 11 月 14 日, 産業総合研究所 (つくば市)
- ② 川又脩平, 大坂侑吾, 児玉昭雄, 水蒸気脱着型温度スイング吸着プロセスによる CO<sub>2</sub> の分離回収, 第 26 回日本吸着学会研究発表会, 2012 年 11 月 14 日, 産業総合研究所 (つくば市)
- ③ 大坂侑吾, 児玉昭雄, 容量法による等温シリカゲル層の水蒸気吸着速度評価, 2012 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2012 年 9 月 13 日, 北海道工業大学 (札幌市)
- ④ Kawamata S., Osaka Y., Kodama A., Study on the influence of steam in the TSA process for CO<sub>2</sub> capture, The 9th international conference on separation science and technology, 2011.11.14, Grand Hotel, Jeju (Korea)

[その他]

<http://www.me.se.kanazawa-u.ac.jp/gijutsu/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

児玉 昭雄 (KODAMA AKIO)  
金沢大学・機械工学系・教授  
研究者番号: 30274690

### (2) 研究分担者

大坂 侑吾 (OSAKA YUGO)  
金沢大学・機械工学系・助教  
研究者番号: 70586297