

## 《解 説》

## 循環流動層式PTSA 炭酸ガス分離プロセス

高塚 透\*, 梶山隆一郎\*, 下山義和\*, 柴垣鉄夫\*\*

\* 千代田化工建設株式会社

\*\* 北陸電力株式会社

地球温暖化ガスである炭酸ガスを火力発電所排煙より除去し、その排出量を削減する方策の一環として、北陸電力(株)と千代田化工建設(株)は共同で、循環流動層を用いた PTSA (Pressure and Thermal Swing Adsorption) プロセスを開発した。

流動循環するゼオライト系吸着剤に、低温/常(加)圧下で炭酸ガスを吸着させ、高温/減圧下で脱着させることを連続して行うプロセスであり、主要部が配管で構成され、かつ複雑な機械機構を持たないため、大容量化に極めて容易に対処できるという特長を有している。

本プロセスのパフォーマンスを確認するために、1991年より、北陸電力(株)の富山新港火力発電所に建設された処理量約  $2 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  のベンチプラントを用いて、実証試験が続けられている。

## 1. はじめに

我が国では、地球温暖化防止が叫び始められたことから各方面で炭酸ガス排出の制御に関する研究が開始されたが、炭酸ガスのまとまった固定発生源を持っており、エネルギー政策上燃料として石炭をこれからも積極的に使用していかざるを得ない電力業界が最も精力的に、炭酸ガスの分離と固定化の両面から研究開発を取り進めている。

炭酸ガス分離に関しては、化学吸収法や固定層式の物理吸着法など、すでに他のプロセスなどで基本的な技術が確立しているものを応用した例が多いが、火力発電所の排煙のような大量のガスを処理する際のスケールアップに関しては、それぞれクリアしなければならない問題点を抱えている。

北陸電力(株)と千代田化工建設(株)は共同で、スケールアップの容易さという観点から新しい炭酸ガス分離プロセスの研究開発を進め、大容量化に有利な循環流動層を用いた、PTSA (Pressure and Thermal Swing Adsorption) プロセスを開発した。ここでは、本プロセスの概要について紹介する。

## 2. 代表的な排煙からの炭酸ガス分離技術

炭酸ガスの分離技術は、なにも排煙を処理する目的で開発されたわけではなく、例えばスチームリフォーマー生成ガス中の炭酸ガスを分離する目的などで既に基本的な技術が確立しているものが多い。図

1にその代表的なプロセスを示した。これらのプロセスは、そのままでは規模が化学品を製造するサイズであり、排煙を処理するにはさらにスケールアップをしていかなければならない。また、排煙には脱炭酸を阻害する成分が含まれているので、通常は図2に示したように脱炭酸プロセスの前に脱硝あるいは脱硫プロセスを設けている。

化学吸収法では、アミン系の溶剤を用いているものが多く、大規模な実証試験設備が数ヶ所で稼働している。また、炭酸カリウムを吸収液に用いている例もある。いずれも、溶剤を系内で循環させ排煙から炭酸ガスを吸収分離させている。しかしこの方法の場合、吸収液から炭酸ガスを分離するのに必要なエネルギーが大きいのがデメリットであるといわれている。

一方、物理吸着法では固定層にゼオライトを充填し、これに排煙を通すことによって炭酸ガスを吸着分離する。基本的には、2塔の固定層を交互に吸着塔と脱着塔に切り替えながら使用する。炭酸ガスを分離する時に圧力変化させるものをPSA法、温度も同時に変化させるものをPTSA法と呼んでおり、それぞれ大規模な実証試験が行われている。この固定層式の物理吸着法は切り替え方式のバッチオペレーションであるのでスケールアップに際して切り換えバルブの開発に限度があるといわれている。さらに、層内での差圧がさらに大きくなるので減圧切り

換え操作にも問題を含むと考えられる。

このように、今後の炭酸ガス分離技術の開発では、スケールアップと前処理プロセスとのシステムインテグレーションが課題となってくる。もちろん、炭酸ガスの分離はそれなりのエネルギーが必要であり、これがために却ってエネルギー資源を犠牲にすることになるので、最小限のロスでこれを達成する技術を目指さねばならないことはいうまでもない。

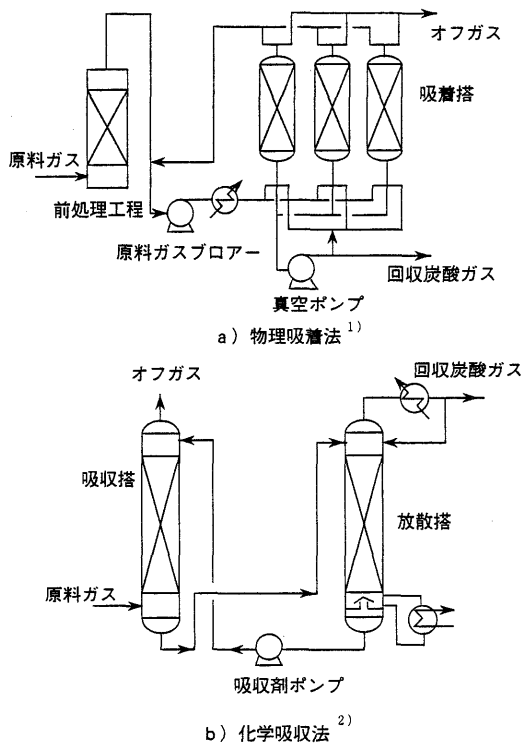


図1 代表的な炭酸ガス分離プロセス

### 3. 循環流動層式PTSA炭酸ガス分離プロセス

従来のプロセスにあったスケールアップの問題を解決しうるものとして研究を進めているのが、循環流動層方式の炭酸ガス分離プロセスである。循環流動層そのものは、石油精製分野では、FCC(流動接触分解)プロセスとして重質油を分解してガソリンを製造する技術が古くから知られており、その応用を試みた。本プロセスは、現在北陸電力(株)の富山新港発電所に2Nm<sup>3</sup>/hrの処理量を持つベンチプラントを建設し実証運転を続けている。

#### 3.1 本プロセスの原理

このプロセスではバッチ方式のPSAとは異なり、図3にその原理を示したように成型したゼオライト粒子が系内を循環している。排煙は吸着ライザー管下部に供給され、ここを上昇するうちに炭酸ガスは併流する循環粒子に吸着される。炭酸ガスが除去されたオフガスは循環粒子とサイクロンで分離され系外へ排出される。炭酸ガスを着した循環粒子は脱着スタンドパイプを経て減圧状態にある脱着ライザー管下部へ輸送され、そこから上昇する間に炭酸ガスを脱着する。製品炭酸ガスは、脱着サイクロンで分離され回収される。炭酸ガスを脱着し、再生された循環粒子は吸着スタンドパイプを経て再び吸着ライザーに輸送される。

製品炭酸ガスは一部吸着スタンドパイプ下部へリサイクルされるが、これは蒸留における還流操作と同じで循環粒子に炭酸ガスとともに共吸着している窒素をパージし、製品炭酸ガス濃度を高める操作である。

#### 3.2 本プロセスの特徴

本プロセスの開発のポイントは、減圧条件下の脱着部から常圧下の吸着部へ粒子を循環輸送するシステムの確立であった。この逆差圧のある系での輸送

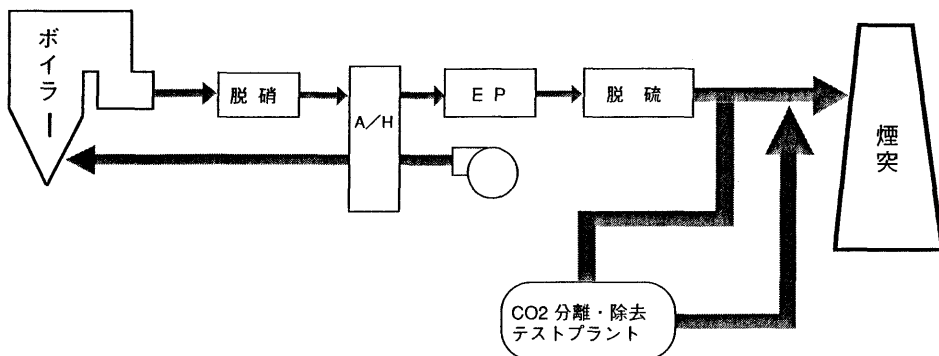


図2 発電所の排ガスフロー

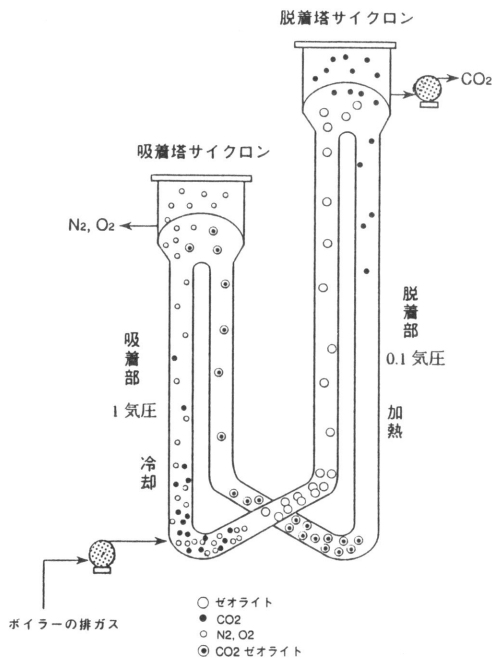


図3 循環流動層式PTSA炭酸ガス分離プロセス

は、両系に位置レベルの差を付けてやることで解決している。したがって、両系を結ぶ配管には極めてL/Dの大きな流動層が形成され、ここでの安定した流動状態の確保が重要になる。現在、写真1に示したベンチプラントでの実証実験を行っているが、逆差圧を流動層の $\Delta P$ で持たせる分プラントの高さについては本プラント並みである。スケールアップは配管径の拡大だけであり、固定層で用いられるスイッチバルブの様な複雑な機構も持たないので、大容量の発電所排煙を扱うプロセスとしては技術的にも対応しやすい方式と考えている。

また、本プロセスでは、主要部分が配管で構成されるため従来法に比べて炭酸ガスの吸着に圧力とともに温度を操作因子として有効に利用することができるので、炭酸ガスの分離にかかわるエネルギー資源のロス極小化をさらに計っていけるものと考えている。

### 3.3 吸着剤について

本プロセスでは、FCCプロセスで用いられている触媒と同様に流動層を形成するのに好適な粒度分布あるいは強度などの物理的性状を有する、X型あるいはY型のゼオライトを含有する粒子を吸着剤として用いる。現在ベンチプラントを用いて、市販FCC触媒や試作品などの性能をテストしている。

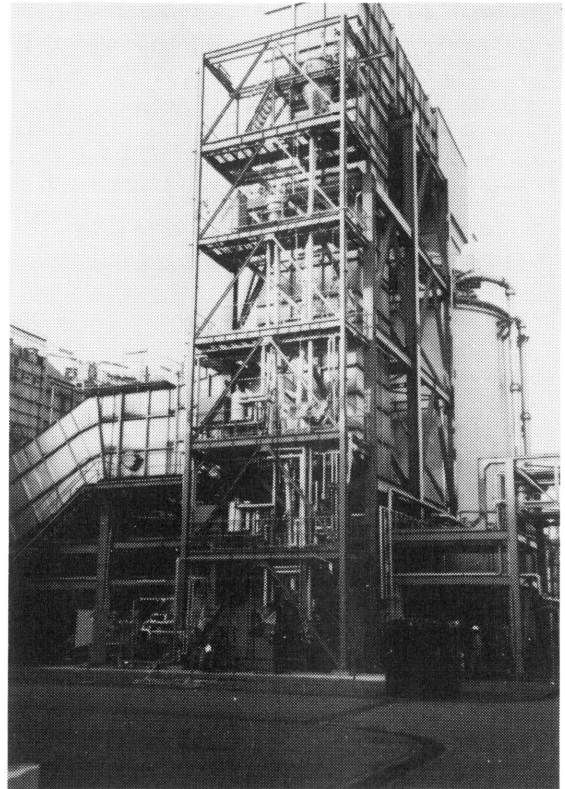


写真1 CFB-PTSA CO<sub>2</sub>分離プロセスベンチプラントの全景

吸着/脱着の大きな圧力差に逆らって粒子を移送するためのドライビングフォースを吸着スタンドパイプ内の粒子層の $\Delta P$ で得ているので、粒子の高密度が大きいほど装置をコンパクトに(装置高を低く)できることになる。炭酸ガス吸着に対してX型ゼオライトは吸着能力が高いものの、物理的強度が弱いので、その結晶構造を壊さないで高密度の大きい粒子に成型することは難しい。この点FCC触媒として歴史の古いY型ゼオライトは、吸着性能は劣ものの流動層粒子としては実用上優れた性状を示している。

## 4. おわりに

本プロセスは連続プロセスなので構成が単純ではあるが、発電所排ガス中の炭酸ガスを分離回収するという目的に十分適うだけの効率を有している。将来、発電所排煙からの炭酸ガスの回収が不可欠なものとして選択された時、発電効率の低下が最小に抑えられることに資されることを期待している。

さらに、回収した炭酸ガスの貯留法としては、現

在地下のメタンハイドレート層への貯留を検討の対象として研究を進めている<sup>3)</sup>。この方法によれば、炭酸ガスと交換されて取り出されるメタンを資源として利用できるようになり、エネルギー資源の開拓にもなるため、温暖化問題とエネルギー資源の枯渇問題の両面で調和のとれた形で地球環境問題に貢献できることが期待される。

## 文 献

- 1) 川井利長編, “炭酸ガス回収技術”, NTS, 1991.  
公害資源研究所地球環境特別研究室編, “地球温暖化の対策技術”, オーム社, 1990.
- 2) 化学工学会編, “分離工学”, 横書店, 1991.
- 3) 高塚 透, “日本化学会第5回石炭コロキウム予稿集”, 1992.

## CFB-PTSA PROCESS FOR CO<sub>2</sub> RECOVERY

Toru TAKATSUKA\*, Ryuichiro KAJIYAMA\*,  
Yoshikazu SHIMOYAMA\* and Tetsuo SHIBAGAKI\*\*

\*Chiyoda Corporation

\*\*Hokuriku Electric Power Co., Inc.

In Japan, a variety of studies such as chemical absorption processes and fixed bed adsorption processes have been done recently for the recovery of CO<sub>2</sub> from fossil fuel combustions to prevent the earth from warming up.

In power plants an enormous amount of gas should be treated continuously using very large sized unit. Chiyoda has developed a CFB-PTSA (Circulating Fluidized Bed Pressure and Thermal Swing Adsorption) Process for CO<sub>2</sub> recovery from power plant flue gas jointly with Hokuriku Electric Power Co. The process is easy to scale up without mechanical complexities. The performance of the process has been verified by a bench scale plant since 1991.

CO<sub>2</sub> in the flue gas is continuously adsorbed by circulating fluidized zeolite particles in atmospheric pressure and desorbed in reduced pressure. Furthermore, the process utilizes not only the pressure difference but also the temperature difference between the adsorbing section and the desorbing section. The process is highly advantageous to Fixed Bed P(T)SA processes.