ゼオライトを用いた吸着法によるエンジン排気からの CO2 回収に関する研究

Investigation of CO2 Capture Characteristics from Engine Exhaust Gas using Adsorption Method with Zeolite

忠則*, 竹内 優太**, 田中 金太**, 山﨑 誠志*** 野内 Tadanori YANAI, Yuta TAKEUCHI, Kinta TANAKA and Satoshi YAMAZAKI

Abstract: In this study, CO₂ capture characteristics for gasoline engine emissions using the adsorption method with Zeolite was investigated. The test gas used was a representative gas consisting of only air and CO₂ and had a similar gas flow rate and CO₂ concentration to gasoline engine exhaust. The test gas was introduced to a canister with an internal volume of 6.5 L that contained 4.65 kg of Zeolite 13X to adsorb the CO₂. After absorption, the pressure inside the canister was reduced using a vacuum pump to desorb the CO₂, and then the desorbed CO₂ was introduced to a capture tank. The results showed the CO_2 capture rate was affected by the vacuum decompression time and canister heating during the decompression. The approximate CO2 capture rate was 50% at 30 minutes after vacuuming and approximately 60% at one hour with heating.

1. まえがき

近年,地球温暖化が深刻化しており,日本では2050年 にカーボンニュートラルの実現を目指すことが政府より 表明されている.これを実現するためには,運輸部門にお いても脱炭素化が必要であり,バッテリー電気自動車と二 酸化炭素(CO2)を排出しない再生可能エネルギーでの発 電との組み合わせが手段の一つとして考えられている.し かしながら、2050年時点での世界の四輪自動車台数は、 現在より増加して 20 億台(うち乗用車 14.2 億台)に達す ると予測 りされているのに対して、 リチウムイオンバッテ リーの製造に必要なリチウムの埋蔵量(炭酸リチウム換算) は、バッテリー電気自動車(乗用車)5億台分に留まると 試算²⁾されている.更に、リチウムイオンバッテリーの単 位体積当たりのエネルギー密度は,ガソリンや軽油等の液 体燃料と比較すると約 1/40 であり 3), 高出力が要求され る大型自動車や建設機械および船舶等においては,完全な 電動化は困難である.即ち,2050年時点においても、世界 的に見れば、内燃機関を利用する交通機械が多く存在する 可能性が高い.従って,内燃機関の脱炭素化が必要である.

内燃機関の脱炭素化を実現するための手段の一つとし て,カーボンニュートラル燃料の利用がある.その燃料の 代表的なものとして、バイオマス燃料が従来から検討4,5) されている. 近年では、水素と CO2 を原料とする人工合成 燃料である e-fuel のに注目が集まっており、特に、オキシ メチレンジメチルエーテル (OMEn) は、石油系燃料に性 状が近いことから、エンジン適用に関する研究 7-9)が活発 化している.一方,別の手段として,排気中の CO2 を分 離・回収して, CO2 の大気放出を防ぐ方法が考えられる.

- *** 理工学部 物質生命科学科

この技術が実現すれば,既存車両にも装着できる利点があ る. また, バイオマス燃料や e-fuel のエンジンと併用すれ ば、燃料に含まれる炭素量に相当する CO2 が大気中から 取り除かれるため(ネガティブエミッション10),動力を 発生しながら大気中の CO2 を回収できる可能性がある. そこで,エンジン排気からの CO2 分離・回収に着目した.

CO2分離・回収技術 11)には、化学吸収法、膜分離法およ び吸着法等複数の方法が存在する.特徴をまとめると,化 学吸収法は、CO2回収率は高いが、モノエタノールアミン や水酸化カリウム等の吸収剤が液体であることや設備が 大型となること,吸着液の再生に多量のエネルギーを消費 する等の欠点がある.また,膜分離法は,分離膜が固体で あるため取り扱いが容易であるが、CO2より小さい分子も 透過するため、CO2回収率が低くなる欠点がある.一方で 吸着法は,ゼオライト12)等の吸着剤を用いる方法であり, 固体で取り扱いが容易なことや,吸着された CO2を,理論 上,加熱と減圧により脱着できるため,化学吸収法に比べ ると容易に繰り返し再生できるメリットがある.そこで本 研究では、ゼオライトを吸着剤とした吸着法に着目した.

吸着法をエンジン排気へ適用する場合,従来の火力発電 所の適用と比べて,小型化による単位体積当たりの排気流 量増大(高空間速度)や低い吸着圧力(≒常圧),及び異 燃料種による未燃焼成分や燃焼時副生成物の成分や濃度 等に違いがあり、不明な点が多い. エンジン排気中の CO2 に対するゼオライトの吸着特性は, University of Michigan \mathcal{O} Christina D. Reynolds¹³, Vellore Institute of Technology \mathcal{O} Saravanan S ら¹⁴⁾,および野内ら¹⁵⁾が報告しているが,何 れも CO2の脱着特性や回収率までは検討されていない.

²⁰²²年5月27日受理 理工学部 機械工学科 大学院 理工学研究科 システム工学専攻

そこで本研究では、ゼオライトを用いた吸着法によるエ ンジン排気からの CO₂ 回収の可能性を明らかにすること を目的として、ガソリンエンジンを無負荷で 30 分間駆動 した時の排気を想定して、CO₂吸着および脱着特性、並び に CO₂回収率を実験的に検討した.

2. 供試ゼオライト諸元

本研究に用いたゼオライトの種類は、ゼオライトの中で も細孔径と細孔容積が最大で、単位重量当たりの吸着量が 多い、ゼオライト 13X である. ゼオライト 13X の骨格構 造を図 1 に示す. ゼオライト 13X は、スーパーケージと 呼ばれる直径 1.3 nm のほぼ球状の空間と直径 0.74 nm の 窓を4つ持つ構造である. また、カチオン(正電荷)を有 することから、静電相互作用により、この細孔径以下の分 子を選択的に吸着する. なお、実験には、市販の合成ゼオ ライト(東ソー, F-9)を使用している. 形状は球状で、 直径が φ 2.36 ~ 4.75 である.



Fig. 1 Skeletal structure of Zeolite 13X

3. 実験装置

実験装置を図2に示す.ガス供給部,CO2吸着部,同回 収部及びガス分析部から構成される.諸元を表1に示す.

試験ガス供給部は,エアコンプレッサと CO₂ ガスボン べから成る.空気と CO₂の流量を調整して,エンジン排気 相当の流量と CO₂ 濃度のガス(模擬ガス)を供給した.



CO2吸着部は、ゼオライト 13X を 4.65 kg 封入したステ ンレス製の容器(内容積 6.5 L)である.このゼオライト の量で、理論上約 665 L の CO2(気体)が吸着できる¹⁵⁾. また、容器の両端にはゼオライトの粒径よりも小さな網目 を持つ目皿を取り付け, ゼオライトを容器内に保持すると 共に試験ガスの通気性を確保した.容器形状の詳細は, 既 報¹⁵⁾を参照されたい.また,容器外周部には, CO₂脱着促 進の加熱を行うためにリボンヒータを取り付け, その上か ら断熱材を巻いている.ゼオライト容器の内部温度を計測 するために, T型熱電対を,先端が容器の丁度中心に来る ようにして,200 mmの間隔で3ヶ所(上流,中間および 下流)に取り付けている.更に,ゼオライト容器の入口と 出口側の温度と圧力を計測するために,入口と出口側に 其々T型熱電対と圧力計を取り付けている.

CO₂回収部は,CO₂回収タンクと真空ポンプから成る. CO₂吸着後に容器内を真空減圧してCO₂を脱着させる.脱 着したCO₂はCO₂回収タンクに導入される.本研究では, 真空ポンプ作動時にポンプ出口から脱着したCO₂が大気 放出されるが,最終的には圧縮ポンプ,冷却装置及び液化 回収タンクを用いて,そのCO₂も回収する計画である.

ガス分析部は,自動車用排ガス測定器である. CO2は非 分散型赤外線吸収法,O2は電気化学セル法で計測した.実 験中のガスサンプリングは連続して行った.

Zeolite type	-	Synthetic zeolite, 13X (Tosoh F-9)		
Zeolite shape (diameter)	-	Spherical (Ф 2.36 – 4.75)		
Zeolite canister volume	L	6.5		
Zeolite total amount in the canister	kg	4.65		
CO ₂ adsorption capacity (ideal)	L	≒ 665		
Vacuum pump exhaust flow rate	L/min	7		
CO ₂ capture tank volume	L	39		

Table 1. Specifications of experimental equipment

4. 実験方法および条件

4.1 実験方法

実験方法を図3に示す.実験は,吸着実験,ゼオライト 昇温,脱着実験および空気パージの4つの工程に分かれる.実験条件を表2に示す.



① 吸着実験

吸着実験では,総ガス流量 15.1 L/min (空間速度 ≒ 139 h⁻¹), CO₂ 濃度 9.3 vol. %の模擬ガスを 30 分間, ゼオライ トに流通させた. 模擬ガスは, 微粒子状物質の排出が少な いガソリンエンジン (排気量 25 cc:ゼオライト容器の 1/260 容積)のアイドリング時(無負荷,回転速度 3830 rpm) の排気 ¹⁵⁾を想定した. ガス流通時間を長期化すれば CO₂ 吸着量は増加するが,吸着率は低下することがこれまでに 分かっている ¹⁵⁾. 高い吸着率を確保することと,吸着量を 飽和させない稼働時間を想定して流通時間は 30 分とした. ② ゼオライト昇温

ゼオライト昇温工程では、CO2の脱着を促進させるため に、リボンヒータの加熱によりゼオライトの表面温度を上 昇させた.目標温度は、メーカー推奨の再生温度¹⁰を参考 として、245±25℃とした.

③ 脱着実験

脱着実験では、ゼオライト容器の入口と出口バルブを閉 じて、CO2回収タンクのみと接続した後、真空ポンプによ り容器内を真空状態にした.この真空減圧操作によって吸 着した CO2を脱着することが可能か検討した.更に、減圧 時間と減圧中の加熱が脱着特性に及ぼす影響も検討した.

④ 空気パージ

空気パージ工程では、ゼオライト容器の入口と出口バル ブを再び開放して、空気を容器に導入して、脱着実験で脱 着されずに容器内に残留していた CO₂ を強制的に脱着し た.空気流量は、脱着促進のために比較的高流量の 60 L/min とした.パージ時間は、容器出口の CO₂ 濃度がゼロ となるまでの 50 分間とした.パージ中はリボンヒータの 最大負荷で加熱した.CO₂残留量を求めるために、空気パ ージ中に、容器出口側 CO₂濃度を計測した.計測した容器 出口側 CO₂濃度の時系列変化から、図積分法を用いて CO₂ 残留量を算出した.空気パージ工程終了後は、ゼオライト が再生されるため、条件を変更して別実験を行った.

	Total gas flow rate	L/min	≒ 15.1	
Adsorption test	Air flow rate	L/min	≒ 13.7	
	CO ₂ flow rate	L/min	≒ 1.41	
	CO ₂ concentration	vol. %	⇒ 9.3	
	Space velocity	h-1	≒ 139	
Desorption test	Adsorption time	min	30	
	Temperature inside canister at the beginning of the tests	°C	$245~\pm~25$	
	Vacuum decompression time	h	0.5, 1.0, 2.0, 3.0	
	Heating	-	ON, OFF	
Air purge	Air flow rate	L/min	60	
	Air purge time	min	50	
	Heating	-	ON	

Table. 2 Experimental conditions

4.2 計算方法

CO2吸着率

CO2吸着率の算出には、ゼオライト容器入口側と出口側 の CO2流量を求める必要がある. 容器出口 CO2質量流量 は、既報¹⁵⁾の結果から、O2とN2がゼオライト13Xに殆ど 吸着されないと仮定して、式(1)で定義した.

$$q_{CO2}(out) = \rho_{CO2} \left(\frac{C_{CO2} \cdot Q_{air}(in)}{100 - C_{CO2}} \right)$$
(1)

ここで, q_{co2} (out): 容器出口 CO₂ 質量流量 [g/sec], ρ_{CO2}: CO₂密度 [g/L] (気体@20°C), C₀₂₂: 容器出口 CO₂濃度 [vol.%], Q_{air}(in): 容器入口空気流量(@20°C) [L/sec]である. 容器出口 CO₂流出量は式 (2) で定義した.

$$m_{CO2}(out) = \sum \left\{ \frac{q_{CO2}(out)_i + q_{CO2}(out)_{i+1}}{2} \cdot \Delta T \right\}$$
(2)

ここで, *mco2 (out)*: 容器出口 CO2 流出量 [g], *qco2 (out)*: 第 i 番目の容器出口 CO2 質量瞬時流量 [g/sec], *ΔT*: データ サンプリング時間間隔 [sec]である.

CO2吸着率は、供給量と流出量から式(3)で定義した.

$$\eta_{ads} = \left(1 - \frac{m_{CO2}(out)}{m_{CO2}(sup)}\right) \times 100 \tag{3}$$

ここで, η_{ads}: CO₂吸着率 [%], m_{co2} (out): CO₂容器出口 流出量 [g], m_{co2} (sup): CO₂ 供給量 [g]である.

② CO2 脱着量および脱着率

減圧での CO₂脱着量は,吸着量(供給量 - 流出量)から減圧後の残留量を減じて求め,CO₂脱着率は脱着量を吸着量で除して求めた. 夫々,式(4)および式(5)に示す.

$$m_{co2}(des) = m_{co2}(ads) - m_{co2}(res)$$
(4)

ここで, *m_{co2} (des)*: 真空減圧による CO₂脱着量 [g], *m_{co2} (ads)*: CO₂吸着量 [g], *m_{co2} (res)*: 真空減圧後の CO₂残留量 [g]である.

$$\eta_{des} = \frac{m_{co2}(des)}{m_{co2}(ads)} \times 100 \tag{5}$$

ここで, *ηdes*: CO2 脱着率 [%], *mco2* (*des*): 真空減圧による CO2 脱着量 [g], *mco2* (*ads*): CO2 吸着量 [g]である.

③ CO2回収率

CO2回収率は,吸着率と脱着率の積で定義した(式(6)).

$$\eta_{cap} = \eta_{ads} \cdot \frac{\eta_{des}}{100} \tag{6}$$

ここで, η_{cap}: CO₂回収率 [%], η_{ads}: CO₂吸着率 [%], η_{des}: CO₂脱着率 [%]である.

4.3 実験番号および条件

実験は,真空減圧時間と減圧中の加熱をパラメータとして全7種行った.実験番号に対応する条件を表3に示す.

Table 3 Test number and parameters

Test no.	#1	#2	#3	#4	# 5	#6	#7
Vacuum decompression time [h]	0	0.5	1	2	0.5	1	3
Heating dur. vacuum	-		OFF			ON	

5. 実験結果および考察

5.1 CO2 吸着特性の検討

図4に、模擬ガスをゼオライトに30分間流通させた時の容器入口と出口の CO2 濃度を時間に対して示す.流通開始直後は、出口側 CO2濃度はゼロ付近であり、ほぼ全量が吸着されていることが分かる.しかし、時間の経過と共に CO2 濃度は上昇した.これは、供給した CO2 の量が全ゼオライトの平衡吸着量に到達していなくても、ゼオライトに導入された CO2 の一部が吸着されずに流出するためである.即ち、CO2 とゼオライト間の静電相互作用の大きさに対して、ガスの空間速度が高過ぎるためと考えられる.



Fig. 4 CO₂ adsorption characteristics

図 5 に, 全実験条件(7 種)における CO₂ 投入量(上部) と吸着率(下部)の結果を示す. 投入量は平均で 80.9 mg, 変動係数は 1.2%であった. 吸着率は平均で 63%, 変動係 数は 4.3%となった. なお, 吸着率の値は既報¹⁵⁾に比べて 低下しているが, 吸着率の再現性は概ね得られていること から, これ以降の検討には問題ないと判断した.



Fig. 5 Amount of supplied CO₂ and CO₂ adsorption rate for all tests

5.2 CO2 脱着特性の検討

次に, 吸着された CO2 を脱着させるために真空減圧を 行い, 更にその後, 空気パージにより脱着しきれなかった 残留量を調査した.図6に、真空減圧(減圧中加熱有り) 後に空気パージを行った時の容器出口側の CO2 濃度履歴 を示す. 横軸の0分はパージ用空気の導入開始時であり, 線種は真空減圧時間の違いを示している.図6上部を見る と,真空減圧無し時(0hr)は,空気パージ直後に CO2 濃 度が急増し, 20%を超えた. これは, 多量の残留 CO2 が短 時間で脱着したためと考えられる.図6下部に、同上部の 点線部を拡大して示す. 真空減圧により CO2 濃度は大き く減少し、減圧時間 30 分で CO2 濃度の最大値は6%程度 となった.この結果から,真空減圧により CO2を脱着でき る事が分かった.図7に、図積分法を用いて求めた CO2残 留量を真空減圧時間に対して示す.真空減圧0時間の残留 量は,吸着量と同量と仮定した.残留量は 30 分で 10 mg 程度となった.減圧時間を長期化した場合,減圧中の加熱 無し時は大きな変化は見られないが,加熱時は減少した.

この理由について考察する. ゼオライト 13X の CO2 吸 着等温線¹⁷⁾より,温度が上昇するに従い平衡吸着量が減 少する.これは,分子の振動が激しくなり,吸着力が低下 するためと考えられる.即ち,温度が上昇すると,上昇前 の平衡吸着量との差の分だけ吸着できなくなり,脱着する と考えられる.また,吸着等温線より,平衡吸着量は雰囲 気圧力の低下によっても減少する.図8に,加熱有り減圧 3時間と加熱無し減圧2時間における,真空減圧中のゼオ ライト容器内の圧力(入口出口の平均値)と温度(3ヶ所 平均値)の履歴を示す.容器内の圧力は,加熱有りの方が やや低かったが、減圧時間を増加しても40分以降は両者 共にほぼ一定であった.そのため、加熱無しの条件では、 減圧時間を長期化しても、脱着量が増加しなかったと考え られる.一方で容器内の温度は、加熱無しでは2時間後に約 320℃まで低下したが、加熱有りでは3時間後に約 320℃ まで上昇した.従って、加熱有りでは、減圧時間長期化に よる真空圧値の変化は殆ど見られないことから、脱着量が 増加した主な理由は、加熱量の増大によるゼオライトの温 度上昇と考えられる.なお、脱着現象は吸熱を伴うが、本 結果では、脱着による明確な温度低下は見られなかった. これは、脱着量に対して使用したゼオライトの量が多い (熱容量が高い)ことが理由の一つとして考えられる.



Fig. 6 Residual CO₂ concentration when air-purge (60 L/min) was implemented at different vacuum times



Fig. 7 Influence of vacuum duration and heating on amount of residual CO₂



Fig. 8 In-zeolite canister pressure and temperature history during vacuum decompression

図9に、図7の結果を用いて計算した CO2 脱着率を, 真空減圧時間に対して示す. 30分で脱着率は約80%に達 した.また,真空減圧時間の長期化と減圧中の加熱により, 脱着率は改善し、3時間(+ 加熱)で約90%まで向上し た.更に脱着率を向上させるには,更なる減圧や温度の上 昇が必要になると思われる.



Fig. 9 Impact of vacuum duration and heating on CO₂ desorption rate

5.3 CO2回収率の評価

これまでに示した CO₂ 吸着率と脱着率の積で求めた CO₂回収率を,減圧時間に対して図 10 に示す.減圧 30 分 で約 50%, 1~3 時間と加熱により約 60%を得た.また, 回収率向上には,吸着率と脱着率の両方の改善が必要であ る.本結果からは,吸着率に改善の余地が大きいといえる.



6. まとめ

本研究では、ゼオライトを用いた吸着法によるエンジン 排気からの CO₂ 回収の可能性を明らかにすることを目的 として、CO₂吸着および脱着特性、並びに CO₂回収率を実 験的に検討した. その結果、以下の知見を得た.

模擬ガス(空気・CO₂混合ガス,空間速度: 139 h⁻¹, CO₂: 9.3 %) において, CO₂の吸着は可能であり, 30 分で吸着 率約 60 %を達成した.また,ゼオライト容器の真空減圧 により吸着した CO₂を脱着することが可能であり, 30 分 で脱着率約 80 %を達成した.また,脱着率は,真空減圧 時間の長期化と減圧中の加熱により改善し,3時間の減圧 と加熱で脱着率は約 90 %まで向上できた.以上の結果か ら,CO₂回収率は,本研究の範囲では,減圧 30 分で約 50 %, 1~3時間(+加熱)で約 60 %を得られることが分かった.

吸着率はゼオライト量増大,脱着率は真空圧と加熱量の 増大で改善すると考えられ,車載性とエネルギー消費を考 慮して,今後,目標 CO2回収率を検討する.また,等ゼオ ライト量でも容器内のガス拡散促進やゼオライト粒子の 小径化でゼオライトと CO2の接触時間と面積を増加すれ ば吸着率改善が期待できる.今後はエンジン排気でも同様 に検討するが,排気中の CO, HC 及び NOx が共吸着とな り CO2吸着率の低下が予想される.しかし,これらは三元 触媒で酸化又は還元される為,同触媒下流に本装置を設置 すれば影響は排除できる.三元触媒が無くてもこれらの成 分濃度は CO2に比べて低く,影響は小さい可能性がある.

謝辞

本研究は,静岡理工科大学 令和2年度グループ研究推 進支援費を受けて実施された.ここに記して謝意を表す.

参考文献

 藤村俊夫、"自動車の将来動向:EV が今後の主流に なりうるのか",PwC Japan 合同会社、https://www.p wc.com/jp/ja/knowledge/thoughtleadership/automotive-in sight/vol3.html (参照 2022-3-20)

- 木村修二,他,"内燃機関搭載車両におけるカーボン ニュートラルに向けた技術シナリオの検討",自動車 技術会 2021 年秋季大会予稿集, No.20216181 (2021)
- 資源エネルギー庁 HP, "エンジン車でも脱炭素?グ リーンな液体燃料「合成燃料」とは", https://www.en echo.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/gosei_nenryo.ht ml (2021) (参照 2022-3-20)
- Lee R. Lynd, "Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, Economics, the Environment, and Policy", Annu. Rev. Energy Environ, Vol. 21, pp. 403 - 465 (1996)
- 5) Tadanori Yanai, Geraint Bryden, Shouvik Dev, Graham T. Reader and Ming Zheng, "Investigation of Ignition Characteristics and Performance of a Neat n-Butanol Direct Injection Compression Ignition Engine at Low Load", Fuel, 208 C, pp. 137 - 148 (2017)
- エネルギー総合工学研究所、"図解でわかるカーボ ンリサイクル、"技術評論社 (2020)
- Sarah Deutz, et al., "Cleaner production of cleaner fuels: wind-to-wheel - environmental assessment of CO₂-based oxymethylene ether as a drop-in fuel", Energy & Environmental Science, Vol. 11, pp. 331-343 (2018)
- 佐々木旺雅,他,"実機相当雰囲気における OME-軽 油混合燃料の噴霧および燃焼特性",日本機械学会論 文集, Vol. 87, No. 895, 20-00361 (2021)
- 小坂英雅,他,"オキシメチレンジメチルエーテル (OME)燃料を用いたディーゼルエンジンのエミッション・燃焼特性",第32回内燃機関シンポジウム, No. 20214840 (2021)
- 藤間剛, "2℃目標、ネガティブ・エミッション技術そしてBECCS", 林業経済, Vol. 70, No. 9, pp. 22-26 (2017)
- 11) 風間伸吾,"二酸化炭素の回収・貯留および再資源化", 化学と教育, Vol. 59, No. 8, pp. 428 - 431 (2011)
- 12) 原伸宜,高橋浩, "ゼオライト-基礎と応用-,講談 社サイエンティフィク",330 p. (1975)
- Christina D. Reynolds, "Decarbonizing Freight Transport: Mobile Carbon Capture from Heavy-Duty Vehicles", Ph.D thesis of the University of Michigan (2019)
- Saravanan S, et al., "Experimental Investigations on CO₂ Recovery from Engine Exhaust Using Adsorption Technology", SAE Technical Paper 2019-28-2577 (2019)
- 15) 野内忠則,田中金太,山崎誠志,"ゼオライトを用いたエンジン用 CO₂ 分離・回収システムの研究",自動車技術会論文集, Vol.53, No.3, pp. 459 465 (2022)
- 16) 富士フィルム和光純薬(株) HP, "合成ゼオライト・ モレキュラーシーブス", https://labchem-wako.fujifilm. com/jp/category/01677.html (参照 2022-03-20)
- 17) 辰巳敬, "機能性ゼオライトの合成と応用(普及版)", シーエムシー, p. 210 (1999)