

# 化学研究グループ

## CO<sub>2</sub> 分離・回収技術の将来を見据え、先導技術へ挑戦

地球温暖化の進展が海洋の熱塩循環停止のような非可逆的な影響を地球環境に与える懸念がある。そのような事象を防ぐために、科学的に大気中の CO<sub>2</sub> 濃度をいくつに抑制するかという問いに対して、CO<sub>2</sub> 濃度が 550ppm であるとその確率が数%であるが、650ppm まで上昇すると数十%で発生するとの見解がある。

また、一昨年発表されたスターンレビューでは、上記のようなカタストロフィックな事象を考慮せずとも、地球温暖化に対処しないと毎年 5%以上の GDP ロス発生を予測し、GDP 1%程度の対策費の支出が経済的合理性があると主張している。

このような背景から、日本政府もポスト京都後の CO<sub>2</sub> 削減の国際的な枠組み作りの構築に乗り出した。

大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を 2100 年に産業革命前の 2 倍濃度である 550ppm という指標が設定された仮定すると、CO<sub>2</sub> 濃度抑制のためには、省エネルギー、燃料転換、再生可能エネルギー（太陽光、風力、バイオマス）、原子力だけでは CO<sub>2</sub> 抑制量が足りず、CO<sub>2</sub> の地中貯留などによる CO<sub>2</sub> 削減が必要になると予測されている。その地中貯留コストの 7 割程度は排出源からの CO<sub>2</sub> 分離に要すると試算されており、地中貯留技術の実用化促進には CO<sub>2</sub> 分離コストの低減が重要である。

化石エネルギーの転換技術は進歩しており、ボイラースチームタービンの発電方式から、ガスタービン複合発電、燃料電池複合発電へと進化していくと予想される。発電装置から CO<sub>2</sub> を分離回収する技術も化学吸収法、物理吸収法、膜分離法、酸素燃焼法など多岐にわたっている。技術進歩によって、CO<sub>2</sub> 分離が対象とする燃料転換装置と分離装置の組み合わせが変化し、より経済性の高い技術に対応した CO<sub>2</sub> 分離技術の開発に対応できるように図 1 に示すような技術開発ビジョンを基に開発を進めている。

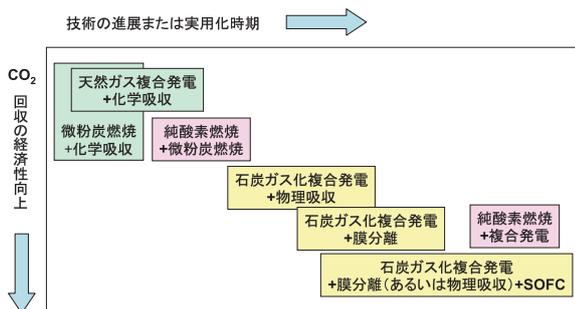


図 1 長期的な視点での発電技術と CO<sub>2</sub> 分離技術

化学研究グループでは多様な CO<sub>2</sub> 分離技術開発に努めながら、特に化学吸収法と膜分離法に力点を置いてきた。化学吸収法では製鉄所の排ガスを対象にした CO<sub>2</sub> 分離技術の開発を行い、3400 円/トン -CO<sub>2</sub> まで低減の目処が得られ、さらに 2000 円/トン -CO<sub>2</sub> を狙った化学吸収液の開発を進めている。また、膜分離法では H<sub>2</sub> を含むガスからでも CO<sub>2</sub> の選択性では世界でトップの素材を見出した。現在は、その素材を膜構造の中へ組み入れる研究に取り組んでおり、実ガスでのモジュール試験を視野に入れた開発に着手した。

### 化学吸収法による CO<sub>2</sub> 分離回収技術開発

化学吸収法は、ガス中の CO<sub>2</sub> をアミン水溶液等の化学吸収液に選択的に吸収させた後、加熱して分離させる方法であり、比較的大規模な常圧ガスからの CO<sub>2</sub> 分離に優れている。化学吸収法の最大の課題は、分離回収コストを低減することが可能な新吸収液の開発である。

RITE では、平成 16 年度から製鉄所高炉ガス中の CO<sub>2</sub> を化学吸収法により従来の半分のコストで分離回収するための「低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術の開発 (COCS)」プロジェクトを企画推進し、新吸収液の研究開発を実施している(図 2)。

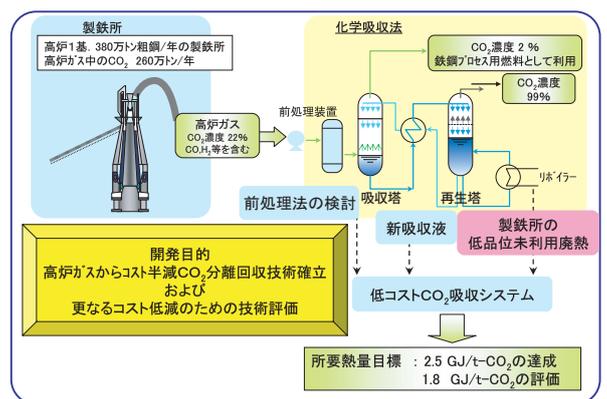


図 2 低品位廃熱を利用する CO<sub>2</sub> 分離回収技術(COCS) 概要

新吸収液に望ましい性能は、吸収液とCO<sub>2</sub>との反応において、反応熱が小さくかつ吸収分離が容易なことである。それによりCO<sub>2</sub>を低エネルギーで分離回収できる。それらの特性を示す化合物の中ではアミン水溶液が優れている。アミン吸収液選定の考え方と吸収液開発のステップを図3に示す。第1ステップとして、数百種類の市販アミンを(図3に示す考え方から)選定して、アミン水溶液に対するCO<sub>2</sub>の吸収速度、吸収量、反応熱等の基礎特性のラボ実験を行い、基礎特性に及ぼすアミンの化学構造を把握した。次に、単一アミンの各種性能を補完し合う複合アミンを検討し、その性能を精査した。その結果、これまでに特性の異なる高性能な数種類の新吸収液(RITE-3系、4系、5系)を開発した。さらに、これまでの知見や量子化的な検討を通じて新規な分子構造のアミンを設計・合成・評価へと研究範囲を広げ、新たな吸収液(RITE-6系)の提案を行った。これまで開発したベスト吸収液の分離回収エネルギーは、MEA(モノエタノールアミン)標準吸収液が1トンのCO<sub>2</sub>あたり4.0GJであるのに対して2.7GJと大幅に低減でき、分離回収コスト3400円/トン-CO<sub>2</sub>の目途が得られた。

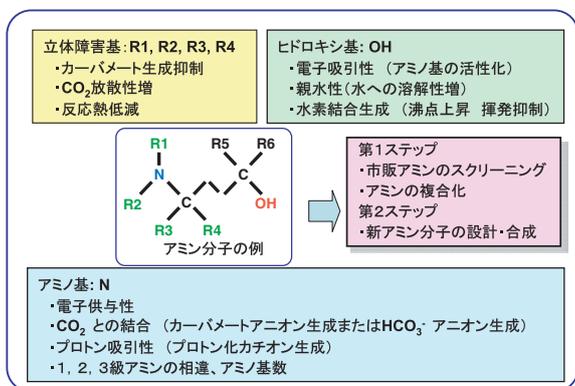


図3 新規吸収剤開発

### 加圧下で使用できる吸収液の開発

今後、より高性能な新吸収液の開発を進めるとともに、化学吸収法の解析モデルを開発し、新吸収液の特性を最大限に活かすための化学吸収システムの最適化研究も実施していく。

また、これまでの吸収液の知見に基づいて、平成19年度から高圧条件に適した化学吸収液の開発にも取り組み始めた。一般に、常圧で用いられるアミン吸収液は高圧ではCO<sub>2</sub>と反応しやすく温度の影響を受けにくい。しかし、アミン化合物の中には、常圧で反応が進まないものの、高圧では温度依存性が

高く、大きな吸収容量を持つ化合物が存在することを確認した(図4)。このような特性を有する高圧用の化学吸収液を開発し、高圧システムにおける新たなCO<sub>2</sub>分離回収方法として提案していく。

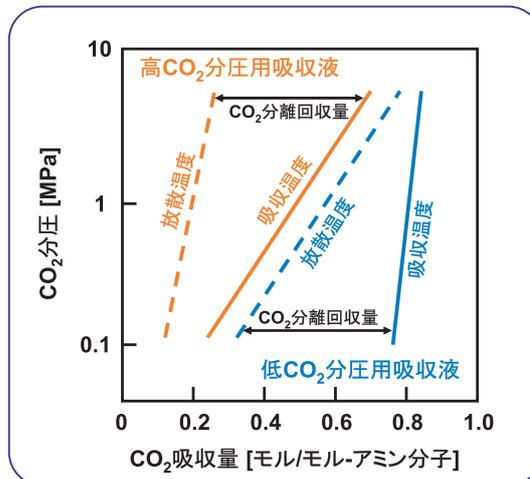


図4 高CO<sub>2</sub>分圧用及び低CO<sub>2</sub>分圧用吸収液のCO<sub>2</sub>吸収特性比較

### 新しい化学吸収液再生技術の開発

化学吸収法の吸収液再生工程におけるエネルギー消費を低減するために、CO<sub>2</sub>放散促進材を用いる圧力差による再生技術を開発している。CO<sub>2</sub>放散促進材として多孔質膜を用いて膜の微細孔からCO<sub>2</sub>を吸収した液を減圧雰囲気フラッシュする方法により、従来の化学吸収法で用いられている吸収液の高温加熱再生に比べてCO<sub>2</sub>分離回収の電力エネルギー消費を1/2以下に低減し得ることを見出した。さらに図5に示すように、他に利用されていない低温廃熱(未利用エネルギー)による吸収液の加熱を圧力差と併用することにより、電力エネルギー消費を従来の化学吸収法の約1/4である0.1kWh/kg-CO<sub>2</sub>程度(低温廃熱のエネルギーは含まない)にまで低減し得る可能性を得た。

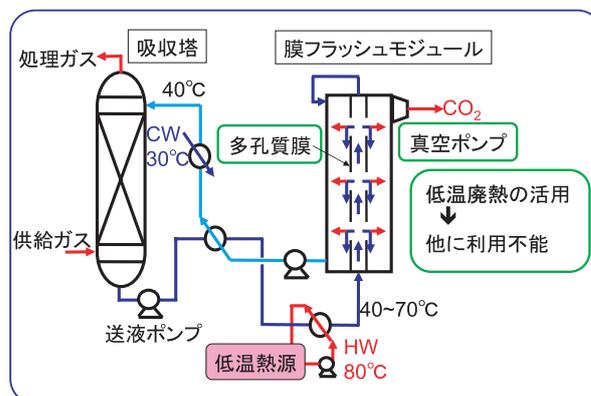


図5 加熱併用膜フラッシュ法のフロー例

現在この技術を、燃焼排ガスのみならず、化学プロセス、バイオプロセス等で発生する CO<sub>2</sub> を分離する用途で実用化することを目指して開発を進めている。

### 圧力ガスから CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を分離する高分子系膜の開発

CO<sub>2</sub> 分離回収コストを下げるために、圧力を有するガス源から CO<sub>2</sub> を分離する方法が期待されている。圧力を有するガス源としては、米国の FutureGen 計画に代表される石炭をガス化して水性ガスシフトで製造する CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を含む混合ガスがある。ここで、CO<sub>2</sub> は分離回収して地中に貯留し (CCS : CO<sub>2</sub> Capture and Storage)、H<sub>2</sub> はクリーンな燃料として使用する。このガス源から分離膜で CO<sub>2</sub> を分離するコストは 1500 円 /t-CO<sub>2</sub> 以下と試算されている。しかし、分離対象が CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> であり、従来の高分子膜では効率よく分離することが出来ない。

RITE では、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を効率良く分離可能な分子ゲート膜 (図 6) を開発中である。現在までに、新規に開発した dendrimer が優れた CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の分離性能を有することを見出し、この dendrimer と架橋型高分子材料の分離機能層を有する複合膜で世界トップ性能となる 30 を超える CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択性を得ている。引き続き、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択性の向上を目指すと共に、実用的な分離膜モジュールの開発を進めている。

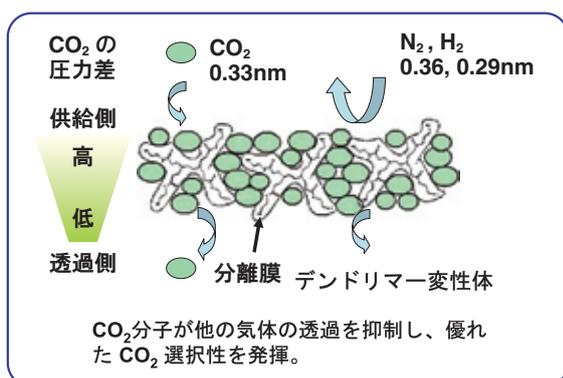


図 6 分子ゲート膜

dendrimer 膜の開発は、炭素隔離リーダーシップフォーラム (CSLF) の認定プロジェクト「圧力ガスからの CO<sub>2</sub> 分離」である。図 7 は RITE が開発した大気圧用複合膜の写真、図 8 は米国エネルギー省国立エネルギー技術研究所 (DOE/NETL) における RITE 膜モジュール試験の光景である。

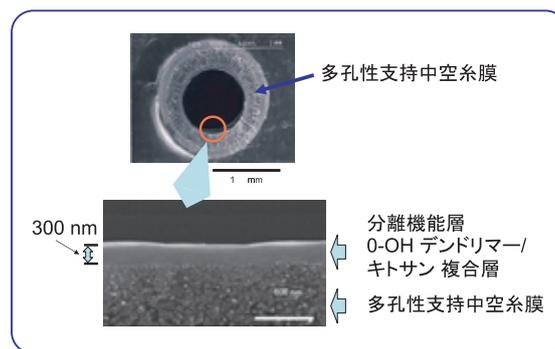


図 7 dendrimer 複合膜 (大気圧用)



図 8 米国 DOE/NETL における実験の様子

### 高温で触媒と組み合わせて使える無機分離膜

無機多孔質材料であるゼオライトやメソ細孔多孔体などの細孔は、鑄型合成というプロセスをとるのでサブナノレベルの極めて均一な細孔を有し、またフレームワークの熱運動/伸張性が低い。その特徴を生かした高温域での高選択的な分離膜としての利用が期されている。

現在、従来膜の性能を大幅に上回る高い選択性を持った CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> 分離機能の発現に取り組んでいる。これまでにシミュレーションにより、CO<sub>2</sub> 吸着容量が大きく、水蒸気の吸着阻害を受けにくいゼオライトを推定、合成に成功している。これを支持体内に無欠陥に充填する新しい高性能な製膜手法 "Melt-filling synthesis" を提案し、CO<sub>2</sub> 分離選択性の向上を確認している。

一方、メソ多孔体薄膜は細孔径がゼオライトよりも大きく、細孔内における物質の拡散が容易であるため、細孔内への種々金属の充填が可能である。細孔内に担持された金属は単分散のナノサイズの微粒子であり、特異的な特徴を有する(図9)。

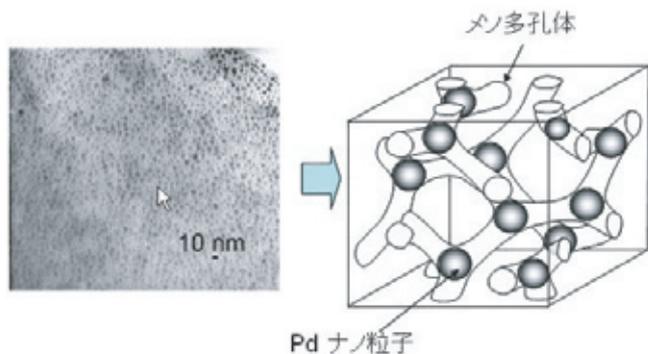


図9 Pd ナノ粒子複合水素分離膜

また、メソ細孔内に高分散させた金属粒子と無電解メッキを組み合わせることによって、細孔を十分に閉塞させることがあり、本手法によりPd使用量を低減し、水素脆化による性能低下を抑えることが可能であると期待できる。これまでにPdを細孔内に充填した新規な水素分離膜を調製し、1500程度の水素選択分離性を発現することを見出している。現在この膜の性能向上と、耐久性、大型化の検討を行い、更にシフト反応条件下での水素分離膜/リアクターへの適用へと展開すべく研究を進めている。

### 低温プラズマシステムによるディーゼルPM低減

近年、PM除去技術の確立のないまま、ディーゼル排気PMに対する排出規制がますます厳しくなっている。低温プラズマを活用したディーゼル排ガス後処理技術がPM除去の有力候補として注目されている。RITEはダイハツ工業(株)と共にNEDO(独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)から「次世代低公害車技術開発プログラム/革新的次世代低公害車総合技術開発、革新的後処理システムの研究開発」の補助を受け、本低温プラズマPM除去システム(図10)の研究開発を行っている。

RITEはプラズマ放電特性とPM酸化特性を解明し、小型ディーゼル車に搭載できるような高PM除去能力と低圧損プラズマ反応器とプラズマ反応器を駆動する電源を研究開発する。

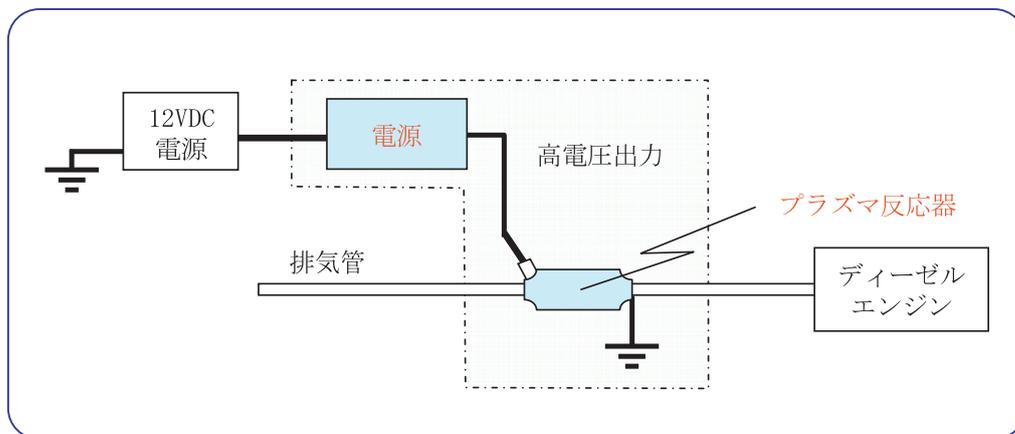


図10 プラズマ反応器によるPM除去システム