

# 化学研究グループ

## CO<sub>2</sub> 分離・回収技術の高度化と産業技術化への取組み

中国、インドなどの温暖化対策への指針が開示され、そのグローバルな枠組みの議論が進展している。先進国と開発途上国が、どのように経済的な支出を担うかが難しい課題である。我々は経済的な CO<sub>2</sub> 削減対策の提示が、関係国の一致を引き出し易くすると考えている。

CCS (CO<sub>2</sub> capture and storage) は経済性に優れた CO<sub>2</sub> 削減対策のひとつとなると期待されている。CCS コストの 6 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、CCS 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、ボイラーと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。一方、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する。将来にわたって、最も経済性の高い技術に対応した CO<sub>2</sub> 分離技術の開発を追求できるように図 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。

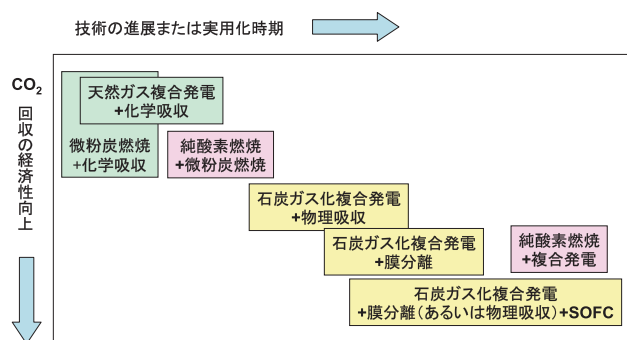


図 1. 長期的な視点での発電技術と CO<sub>2</sub> 分離技術

化学研究グループでは多様な CO<sub>2</sub> 分離技術の評価と開発に努めながら、特に化学吸収法と膜分離法の研究開発に力点を置いてきた。化学吸収法では、COCS プロジェクトと名付けた、製鉄所の排ガスを対象にした CO<sub>2</sub> 分離技術の開発を完了し、革新的なアミンの開発により 3,000 円 /

トン -CO<sub>2</sub> まで低減の目処が得られた。さらに COURSE50 プロジェクトに参加し 2,000 円 / トン -CO<sub>2</sub> を狙った化学吸収液の開発を継続している。さらに、国外の研究機関との共同研究にも着手した。

膜分離法では H<sub>2</sub> を含むガスからでも CO<sub>2</sub> の選択性では優れた素材を見出した。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を実施している。

最近、高圧の状態での CO<sub>2</sub> 回収するための特長ある二つの材料を見いだした。ひとつは化学吸収液であり、もうひとつは吸着剤である。これらを用いたプロセスの評価に取りかかった。

以上のように、幅広い新技術評価の実施と、次世代の礎となる革新的な技術開発により CO<sub>2</sub> 分離技術をリードし、かつ産業界が受け入れ可能な実用的な技術開発を進めている。

### 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できる新吸収液を開発することである。

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」プロジェクト (COCS プロジェクトと呼称) を企画推進してきたが、予定どおり平成 20 年で当初目標を達成し終了した (図 2)。

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り、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。第 1 ステップとして、数百種類の市販アミンを選定して、アミン水溶液と CO<sub>2</sub> との吸収速度、吸収量、反応熱等の基礎特性をラボ実験により調査し、基礎特性に及ぼ

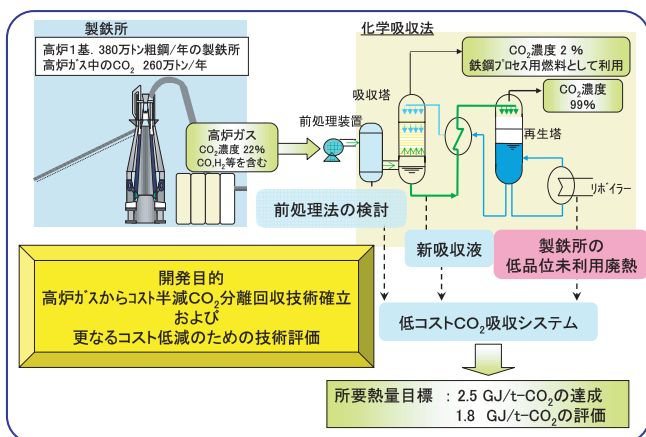


図2. 低品位廃熱を利用するCO<sub>2</sub>分離回収技術(COCS)概要

すアミンの化学構造的特徴を把握した。更に、各種アミンの性能の得失を補完し合う複合アミンを検討し、その性能を同様に調査した。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)を開発した(図3)。

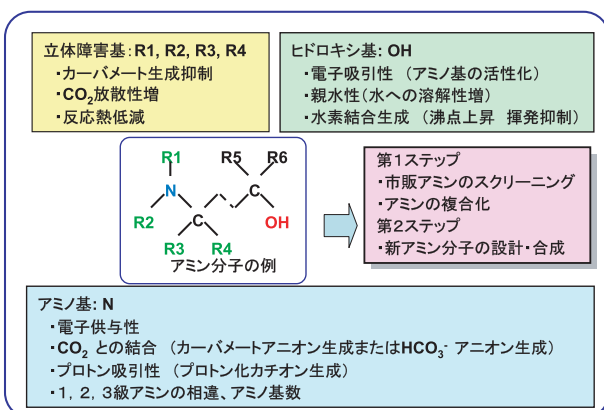


図3. 新吸収剤開発

引き続き第2ステップとして、これまでの知見や量子化学による理論計算等を採用し新規なアミンを設計合成して評価する研究に範囲を広げるにより、新たな吸収液(RITE-5、6系)を開発した。これまで標準的に使用されていたMEA(モノエタノールアミン)が1トンのCO<sub>2</sub>あたり4.0GJ/t-CO<sub>2</sub>であるのに対して本プロジェクトで開発したベスト吸収液の分離回収エネルギーは、2.5GJ/t-CO<sub>2</sub>と大幅に低減でき、プロジェクト目標をほぼ達成できた(図4)。

COCSプロジェクトによる開発成果は、製鉄所排出CO<sub>2</sub>の大幅削減を狙った環境調和型製鉄プロセス技術開発(COURSE50)プロジェクト(平成20年~24年)に引き継がれ、現在、より高性能な新吸収液の開発(分離回収

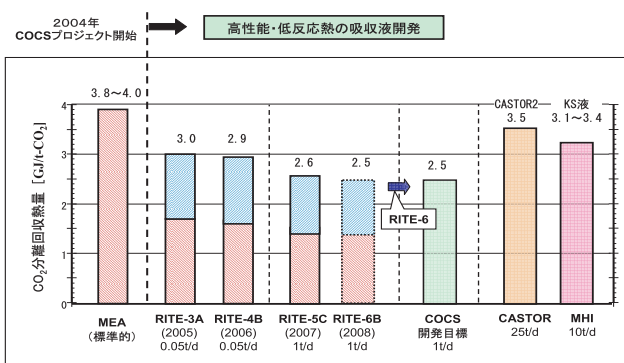


図4. CO<sub>2</sub>新吸収液によるエネルギーの低減

エネルギー目標2.0GJ/t-CO<sub>2</sub>)と共に、プロセス評価設備(30t/d能力)による実証の計画を進めていく計画である。

また、これまでの吸収液研究の蓄積を基にして、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んでおり、その中で高圧下での吸収性能、放散性能の優れたアミン群を見出した。これらのアミン化合物により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予定である。

### 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

日本政府が提唱する「クールアース50」の革新的技術のひとつに「ゼロ・エミッション石炭火力発電」がある。石炭をガス化した後に水性ガスシフト反応でCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を含む混合ガスを製造し、CO<sub>2</sub>を回収・貯留(CCS:CO<sub>2</sub> Capture and Storage)して、H<sub>2</sub>をクリーンな燃料として用いる。この圧力を有する混合ガスから、1,500円/t-CO<sub>2</sub>以下のコストでCO<sub>2</sub>を回収できる新規な分子ゲート膜を開発中である。

分子ゲート膜は、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を効率良く分離することが可能である。図5に分子ゲート膜の概念を示す。ここで、膜中のCO<sub>2</sub>が分子サイズの小さなH<sub>2</sub>の透過を阻害することで、従来の膜では分離が難しかったCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を効率良く分離できる。現在までに、新規に開発した dendritic 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 dendritic 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。図6は、RITEで開発した dendritic 包含架橋高分子膜の概念とCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分離性能である。この成果を元に、(株)クラレ、ダイセル化学工業(株)、(株)

東レ、日東電工（株）の分離膜メーカー 4 社の協力を得て実用的な分離膜モジュールの開発を促進している。図 7 は、開発中の膜モジュールの概念図である。更に、新日鉄エンジニアリング（株）の協力を得て、石炭ガス化試験装置から発生するガスを用いた実験を通じて、分離膜の有効性を確認する。

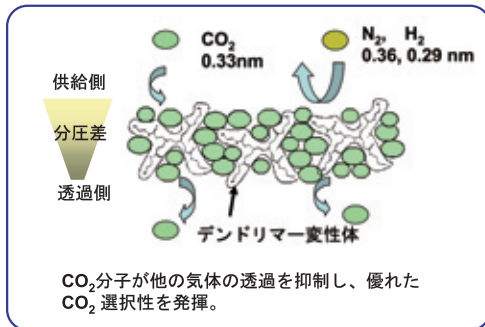


図 5. 分子ゲート膜

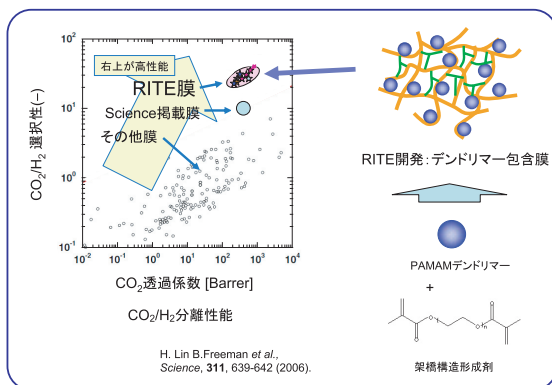


図 6. デンドリマー包含膜と CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離性能

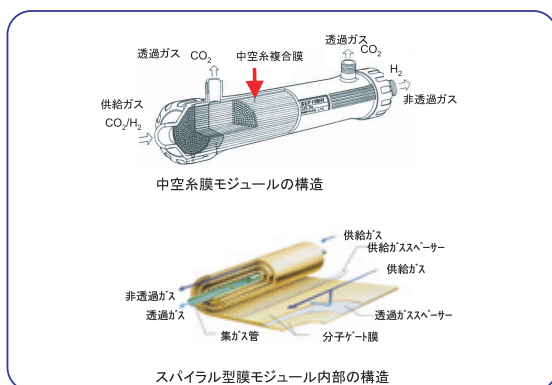


図 7. デンドリマー膜モジュールの概念図

デンドリマー膜の開発は、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」に登録され、米国エネルギー省国立エネルギー技術研究所 (DOE/NETL) と共同研究を実施している。更に、ノルウェー科学技術大学、米国テキサス大学とも膜開発の共同研究を実施しており、国際協力体制の下で研究開発を行っている。

### GCEP の紹介

スタンフォード大学の GCEP (Global Climate and Energy Project) からの受託研究「サブナノ構造制御材料の先端的研究」では、有機系材料と無機系材料の両面から相乗効果による革新的な分離膜の開発を行った。平成 20 年 9 月から継続テーマ「先進的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離材料の開発」に着手した。

「先進的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離材料の開発」では、亜臨界並びに超臨界状態の CO<sub>2</sub> を鋳型とする新しいコンセプトを用いる革新的な分離膜の開発を目指している。その概念を図 8 に示す。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離材料では、膜中に存在する CO<sub>2</sub> 親和性物質を分子レベルで構造制御することにより、優れた分離性能を発現することが可能となる。図 8 で、超臨界 CO<sub>2</sub> の存在下で、CO<sub>2</sub> 親和性物質が CO<sub>2</sub> と接した最適な構造を分離膜中で取っている (状態 A)。超臨界 CO<sub>2</sub> を除去する際に構造が維持されることから (状態 B)、CO<sub>2</sub> 親和性物質が CO<sub>2</sub> の透過に最適な構造を有する分離膜を得ることが可能となる。

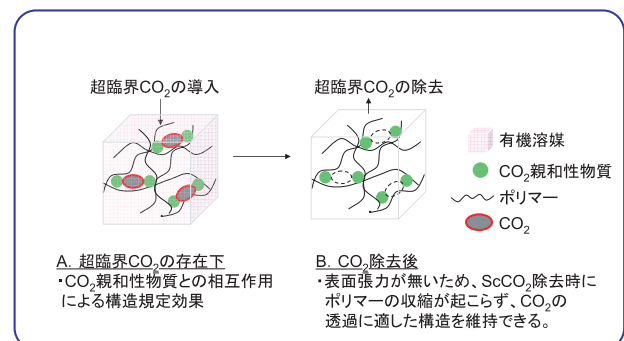


図 8. CO<sub>2</sub> を鋳型に用いる分離膜開発の概念

耐水蒸気型吸着剤による高圧ガスからのCO<sub>2</sub>吸着分離技術開発

本研究では、我々が新規に見出した高圧条件に適した水蒸気の影響阻害のない新規吸着剤を高圧ガスからのCO<sub>2</sub>吸着分離法に適用してCO<sub>2</sub>を低エネルギー・低コストで分離回収しうる技術の開発を目的としている。

これまでに水蒸気共存条件下でもほとんどCO<sub>2</sub>の吸着性能が低下しない新しい吸着剤を開発しており、現在、本吸着剤を利用したプロセスの実現可能性の評価を実施中である。図9に示すように、従来型のローシリカゼオライト13Xでは、CO<sub>2</sub>分圧が300kPa程度で吸着量がほぼ飽和に達してしまうため、高圧ガス(1.6MPa)から常圧(0.1MPa)への圧力スイングでは、CO<sub>2</sub>を効率的に回収することはできず、乾燥条件下でも1.5mol/kg程度の回収量しか期待できないが、新規に開発した吸着剤(A)は3MPa程度まではCO<sub>2</sub>分圧の増大とともにCO<sub>2</sub>吸着量が増大し、高圧

(1.6MPa)から常圧(0.1MPa)への圧力変動によるCO<sub>2</sub>吸着量のローディング差は3.6mol/kgと非常に大きな値を示すことが明らかとなった。また、13Xは同条件下で水蒸気が存在するとCO<sub>2</sub>の吸着性能が消失するが、新規吸着剤(A)はほとんど水蒸気の影響を受けない。

高圧ガスに本吸着剤を用いたPSA法を適用すると常圧に戻すだけで吸着したCO<sub>2</sub>が回収でき、真空ポンプが不要となるため、大幅な分離回収エネルギー低減が可能である。また水蒸気共存条件下でもCO<sub>2</sub>を選択的に吸着可能な耐水蒸気型吸着剤の適用により除湿プロセスの省略により装置のコンパクト化が可能となる。これまでに実際にCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>流通混合ガスからCO<sub>2</sub>を高選択的に分離可能なことを確認した。そこで今後、小型の2塔式連続吸着分離試験装置を用いてプロセスの有効性を実証する予定であり、CO<sub>2</sub>分離回収工程の大幅なコスト低減(1.5GJ/ton-CO<sub>2</sub>以下)を目指したい。

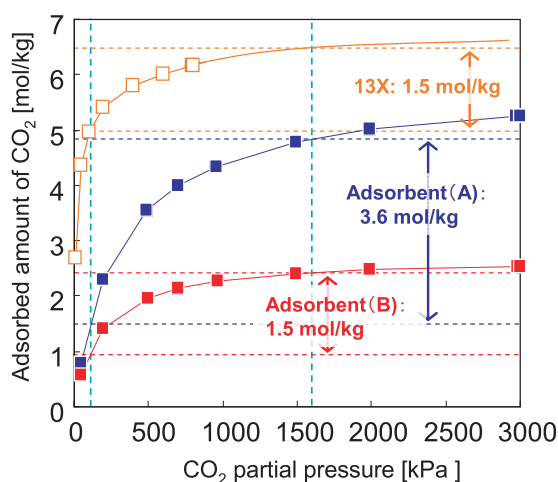
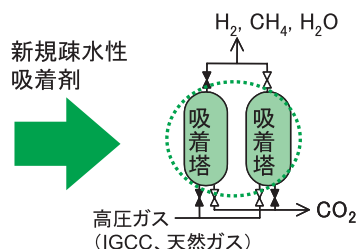


図9. プロジェクト概要

提案法(高圧ガスからのCO<sub>2</sub>分離に適用)



- ・ 高圧ガスへの適用による動力低減
- ・ 除湿塔省略による省エネ・簡略プロセス