

化学研究グループ

CO₂ 分離・回収技術の高度化・実用化へ向けた取り組み

1. CO₂ 分離・回収技術研究開発

CCS (CO₂ capture and storage) は、化石燃料の燃焼で発生した CO₂ を回収する技術と、回収した CO₂ を地中に貯留・隔離する技術である。

CCS コストの 6 割程度は排出源からの CO₂ 回収に要すると試算されており、CCS の実用化促進には CO₂ 回収コストの低減が重要である。

化学研究グループでは化学吸収法と膜分離法及び吸着分離法等の独自の CO₂ 分離・回収技術の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 CO₂ 分離技術の開発を完了し、革新的なアミンの開発と未利用廃熱の活用により製鉄所高炉ガスから従来の半額となる 3,000 円/t-CO₂ で CO₂ を回収する目処を得た。実証研究となる COURSE50 プロジェクトに参加し CO₂ 回収コスト 2,000 円/t-CO₂ (2015 年) を狙った化学吸収液の開発を継続している。

一方、高圧ガスからの CO₂ 回収に適した高性能な吸収液を開発し、応用展開を図っている。

膜分離法では、H₂ を含む高圧ガスから CO₂ を選択的に分離・回収する分子ゲート膜で、IGCC 等の高圧ガスから 1,500 円/t-CO₂ (2015 年) で CO₂ を回収することを目指している。 dendrimer を用いる新規高分子系材料が CO₂/H₂ 分離に優れることを見出し、現在は、RITE と民間企業 3 社で技術研究組合を設立し、実用化を目指した膜モジュール、膜分離システムを開発中である。

吸着法では、高圧の条件下で水蒸気が存在しても殆ど CO₂ 吸着性能が低下しない新規 CO₂ 吸着材を開発し、除湿塔省略による低コスト分離プロセスの構築を目指している。

更に、低コストの CO₂ 分離・回収技術を目的として、アミン系の CO₂ 吸収液を固体吸着材に担持させた新たな固体吸収材の開発に着手している。

以上のように、幅広い次世代の礎となる革新的な技術開発により CO₂ 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。

なお当グループは、ゼオライト分離膜による CO₂ 分離技術、パラジウム膜による H₂ 分離技術、膜・吸収ハイブリッド法による CO₂ 分離技術、圧力を利用したプラスチック成型技術などの独自シーズ技術を有しており、その普及に努めている。その中で膜・吸収ハイブリッド法による CO₂ 分離技術が民間企業に採用された。

2. 化学吸収法による CO₂ 分離・回収技術開発

化学吸収法は、ガス中の CO₂ をアミン水溶液からなる吸収液に化学的に吸収させた後、加熱することで CO₂ を吸収液から分離・回収する技術であり、常圧で大規模に発生するガスからの CO₂ 分離に適している。我々の目的は、化学吸収法における最大の課題である CO₂ 分離・回収コストを低減する高性能新吸収液を開発することである。

我々は、平成 16 年度から平成 20 年度の期間、製鉄所高炉ガス中の CO₂ 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開発」プロジェクト (COCS プロジェクトと呼称) を企画推進し、当初の目標を達成することができた (図 1)。

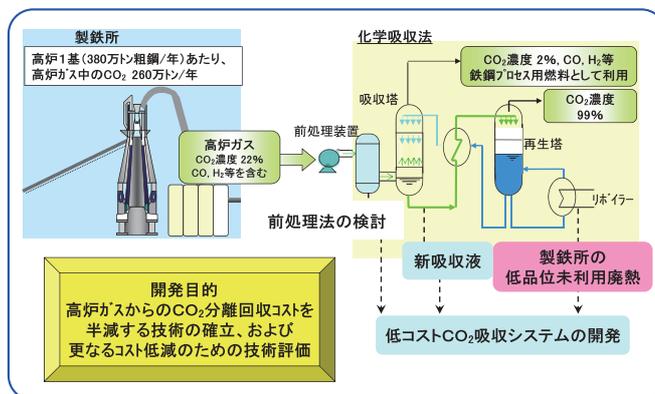


図 1 低品位廃熱を利用する CO₂ 分離回収技術 (COCS) 概要

このプロジェクトでは、種々の高性能な新吸収液を開発した。そ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) の CO₂ 分離・回収エネルギーに対して、

本プロジェクトで開発した吸収液は分離・回収エネルギー消費量の大幅低減を達成した。

この開発成果は、製鉄所プロセスガスからのCO₂分離・回収を目的とした環境調和型製鉄プロセス技術開発プロジェクト（COURSE50、平成20年度から5ヵ年）に引き継がれた。

現在、我々は、COURSE50プロジェクトに適したより高性能な新吸収液（目標とする分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO₂）を見出すべく研究開発に取り組んでいる（図2）。

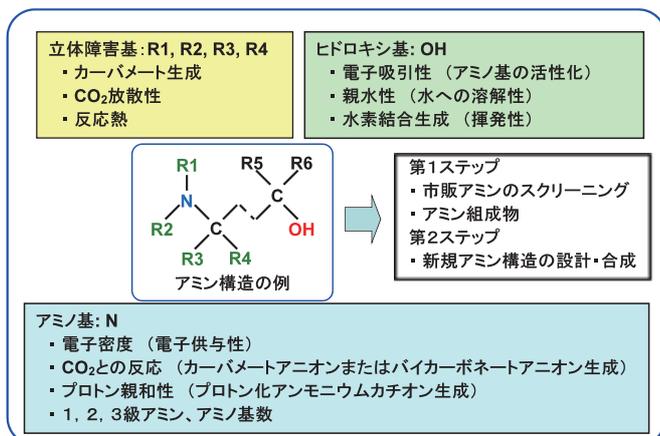


図2 新規吸収剤開発

分離・回収エネルギーを最小化するためにはCO₂分離・回収時の化学的反応熱を最小化し、設備を最小化するためにCO₂分離・回収反応速度を最大化しなければならない。一般に、反応熱とCO₂分離・回収速度はトレードオフの関係にあるが、これらを両立する吸収液を開発する必要がある。

そこで我々は、新日本製鐵(株)および東京大学とともに最新の計算化学や合成化学を駆使した高性能な新規アミン吸収液の開発を行うとともに、新日鉄エンジニアリング(株)の協



図3 試験設備の外観

力のもと、実高炉ガスを用いる1tおよび30t-CO₂/d能力設備（図3）での評価に取り組んでいる。

これまでに、以前に開発した化学吸収液（開発液1）よりも消費熱エネルギーを低減した化学吸収液（開発液2）の開発に成功している（図4）。開発液2の熱エネルギー消費量は2.5GJ/t-CO₂を達成し、さらに実機では0.1GJ/t-CO₂程度の改善が見込まれる。

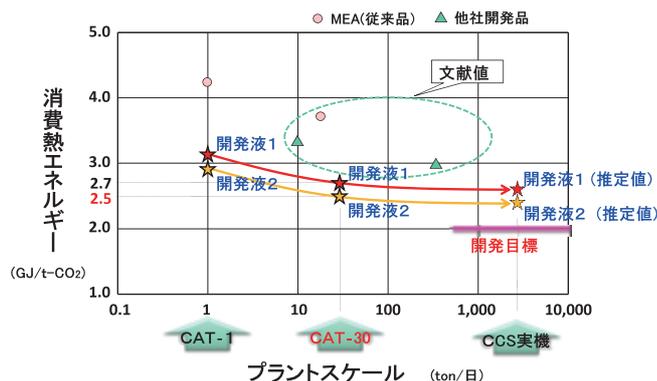


図4 性能（消費熱エネルギー）評価状況

また、これまでの研究経験を基にして、平成19年度から平成21年度まで、高圧条件下でのCO₂分離・回収に適した吸収液の研究開発に取り組み、吸収および放散性能の優れたアミン系吸収液を開発した。我々は、これらのアミン吸収液を用いた高圧ガスにおける化学吸収法を新たなCO₂分離・回収方法として提案していく。

さらに、化学吸収法のプロセス研究として、新規プロジェクト（「二酸化炭素回収技術高度化事業」経産省委託事業、平成22年度～）において、“先進的な化学吸収液を実機システムレベルで評価する標準的手法の開発”を進めている。具体的には、化学吸収液をエネルギーとコストの両面から評価するためのプロセスシミュレーション技術の高度化や、プロセスを産業技術として確立するための化学吸収液の耐久性および環境影響等の調査を実施している。平成22年度には国内企業所有のパイロットプラント（10t-CO₂/d規模）を用いてRITE開発液の性能を評価するとともに、プロセスシミュレーションに必要なデータの収集を行った。

3. 高圧ガスからCO₂とH₂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_2 と H_2 を含む混合ガスを製造し、 CO_2 を回収・貯留して、 H_2 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_2 以下のコストで CO_2 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_2 と H_2 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_2 が分子サイズの小さな H_2 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_2 と H_2 を効率良く分離できる。現在までに、新規に開発した dendrimer が優れた CO_2 と H_2 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_2/H_2 選択性を得ている。図 6 に、RITE で開発した dendrimer 包含架橋高分子膜の概念と CO_2/H_2 分離性能を示す。現在、これらの材料をベースに膜材料の改良、薄膜化等による

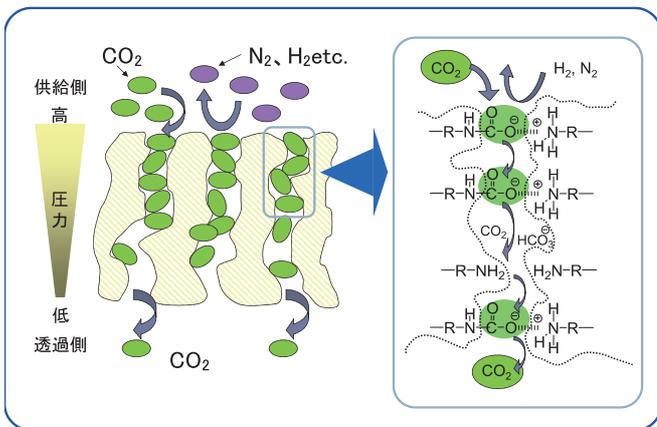


図 5 分子ゲート膜の概念図

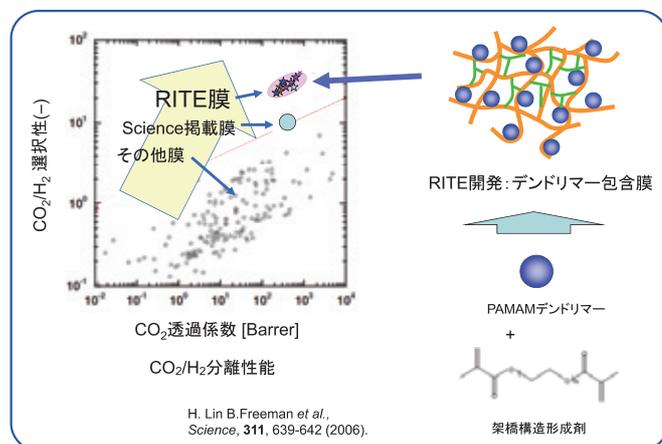


図 6 dendrimer 包含膜と CO_2/H_2 分離性能

CO_2 選択透過のさらなる向上を検討中である。

この成果を元に、(株)クラレ、日東電工(株)の分離膜メーカー 2 社及び新日鉄エンジニアリング(株)と次世代型膜モジュール技術研究組合を設立し、分離膜開発、膜モジュール開発、膜分離システム開発を実施中である (図 7)。

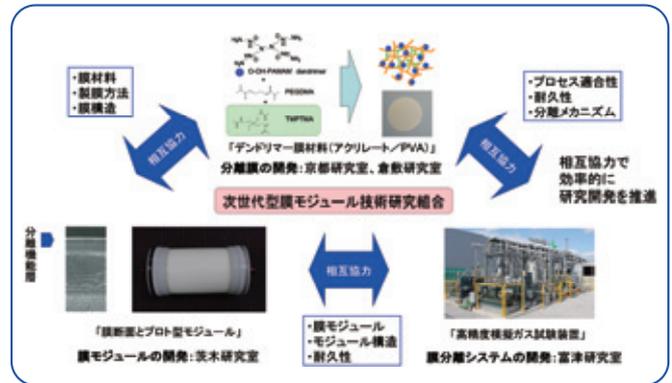


図 7 民間企業との連携による膜モジュール化

dendrimer 膜の開発は、炭素隔離リーダーシップフォーラム (Carbon Sequestration Leadership Forum, CSLF)* の認定プロジェクト「圧力ガスからの CO_2 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。

*米国が、炭素隔離技術の開発と応用を促進するための国際協力を推進する場として提案した組織。日本を含む多数の国・地域が参加しており、 CO_2 の回収、地中貯留等に関する多数のプロジェクトに対して支援を行っている。

4. 耐水蒸気型吸着剤による CO_2 吸着分離技術開発

水蒸気共存条件下でも CO_2 の吸着性能が低下しない新しい吸着剤の開発に取り組んでいる。これまでに常圧型ではアミン化合物により表面修飾したメソポーラスシリカを開発している。また最近、高圧ガスからの CO_2 分離に有効な材料を開発し、本吸着剤を利用した省エネルギー型の CO_2 吸着分離プロセスを検討している (図 8)。

従来型の 13X ゼオライトは、低 CO_2 分圧で吸着が飽和するため、高圧ガスからの CO_2 回収には不向きであるが、新規に開発した吸着剤 (A) はほとんど水蒸気の影響を受け

ず、また常圧に戻すだけで吸着したCO₂が回収できるため、大幅な分離・回収エネルギーの低減が可能である。また除湿プロセスの省略により装置のコンパクト化も可能となる。これまでにCO₂/H₂流通混合ガスからCO₂を高選択的に分離可能なことを確認し、現在小型の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検証中である。

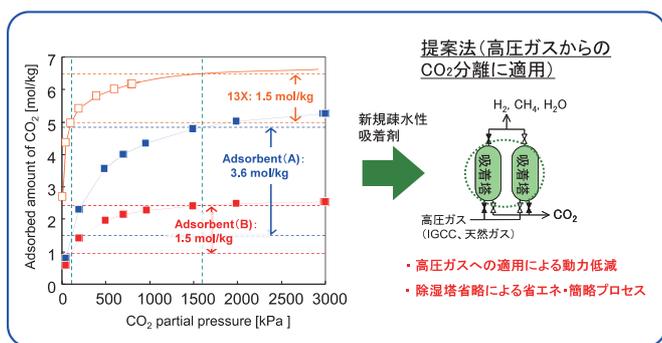


図8 耐水蒸気型吸着剤によるCO₂分離プロセス

5. 化学吸収剤を用いたCO₂分離・回収技術の高度化

地球温暖化対策としてのCCS技術は早期の実用化が期待されており、低エネルギー・低コスト型のCO₂分離・回収技術の開発、および化学吸収法の実証試験や商業規模の事業検討が近年進められている。RITEは、これまでに蓄積した化学吸収法等のCO₂分離・回収技術をベースに、平成22年度に新たなプロジェクト（「二酸化炭素回収技術高度化事業」経産省委託事業）を立ち上げ、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の開発、および化学吸収法のプロセス評価技術の開発に着手した。

固体吸収材は、化学吸収剤であるアミンを多孔質支持体に担持させた固体（図9）で、アミンを水溶液として用いる化学吸収法と異なり、CO₂解離に伴う蒸気エネルギー損失が無視できるためCO₂分離・回収エネルギー低減の可能性がある。固体吸収材の開発は、米国のNETL（National Energy Technology Laboratory）において実績があり、RITEは、NETLとの技術交流を通して、RITEの化学吸収液開発技術を発展させた新規固体吸収材の開発を目指している。これまでに、RITE液をベースとして比較的低温で脱離性能の良い固体吸収材を開発し、その実用可能性を検証中である。

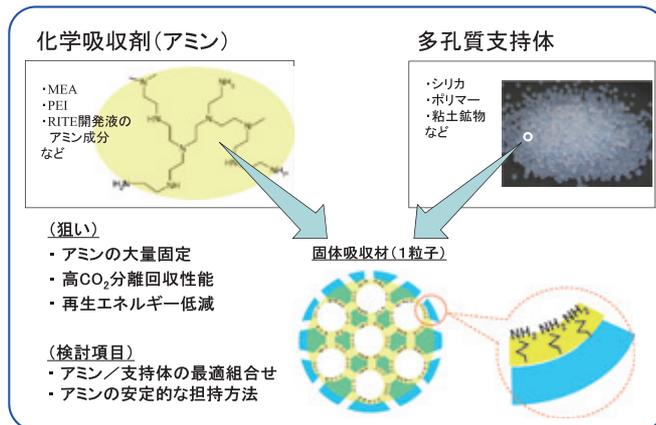


図9 新規固体吸収材の開発

6. GCEPの紹介

スタンフォード大学のGCEP（Global Climate and Energy Project）から「先進的CO₂/H₂分離材料の開発」を受託している。この「先進的CO₂/H₂分離材料の開発」では、亜臨界並びに超臨界状態のCO₂を鑄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10に示す。CO₂/H₂分離材料では、膜中に存在するCO₂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10に示すように、超臨界CO₂の存在下では、分離膜中のCO₂親和性物質がCO₂と接した最適な構造をとっている（状態A）。超臨界CO₂を除去する際に構造が維持される（状態B）、CO₂親和性物質がCO₂の透過に最適な構造を有する分離膜を得る可能性が期待される。

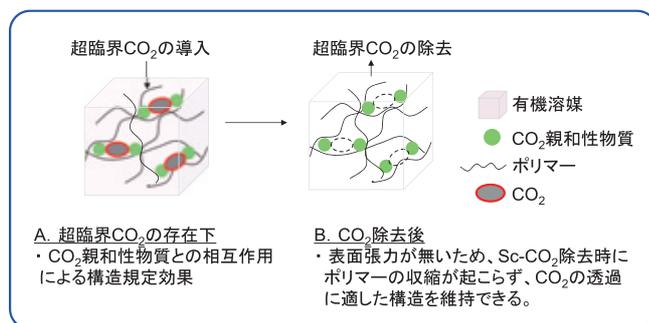


図10 CO₂を鑄型に用いる分離膜開発の概念