

化学研究グループ

CO₂ 分離・回収技術の将来と、先導技術へ挑戦

温暖化対策のグローバルな枠組みの議論が進展しており、温暖化対策への重要性への認識が向上している。経済的に負担の少ない方策から順次に適用されていくとの考え方が一般的となってきた。

大気中の CO₂ 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、CO₂ 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 CO₂ 抑制量が足りずに、CO₂ の地中貯留などによる CO₂ 削減が必要になると予測されている。地中貯留コストの 7 割程度は排出源からの CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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、CO₂ 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 CO₂ 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の基に開発を進めている。

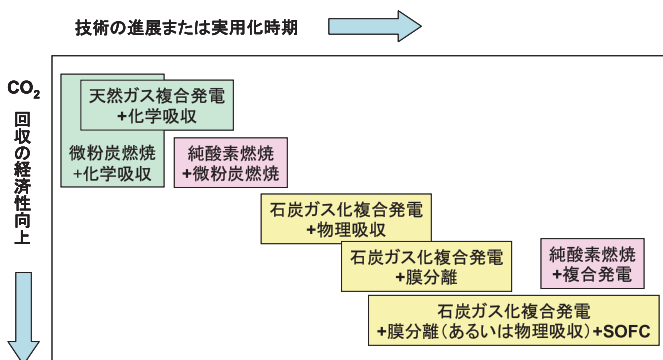


図1 長期的な視点での発電技術と CO₂ 分離技術

化学グループでは多様な CO₂ 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。化学吸収法では製鉄所の排ガスを対象にした CO₂ 分離技術の開発では 3,000 円 / トン -CO₂ まで低

減の目処が得られた。さらに 2,000 円 / トン -CO₂ を狙った化学吸収液の開発を継続しつつ、パイロットプラントの研究にも着手した。また、膜分離法では H₂ を含むガスからでも CO₂ 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を実施している。産業界が受け入れ可能な実用的な技術開発を促進しながら、一方では次世代の礎となる革新的な技術開発まで、技術に陥穽が生じないように、幅広い新技術評価を実施している。

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 CO₂ 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 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の開発」プロジェクト（COCS プロジェクトと呼称）を企画推進するとともに、新吸収液の研究開発を実施している（図 2）。

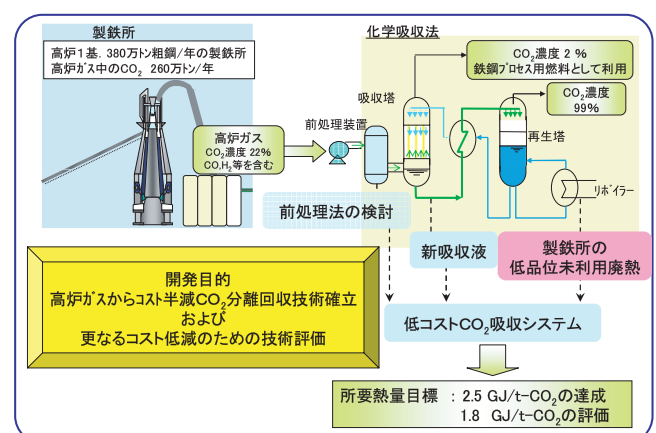


図2 低品位廃熱を利用する CO₂ 分離回収技術（COCS）概要

新吸収液に望ましい性能は、吸収液と CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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。

引き続き、これまでの知見や量子化学理論計算等に基づいて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ことにより、新たな吸収液 (RITE-5、6 系) を開発した (図 3)。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 CO₂ あたり 4.0GJ であるのに対して 2.5GJ と大幅に低減でき、プロジェクト目標を達成できる見込みである (図 4)。

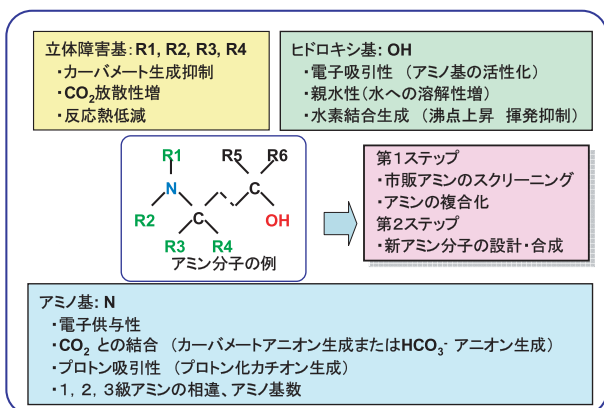


図 3 新規吸収剤開発

COCS プロジェクトによる開発成果は、製鉄所排出 CO₂ 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) プロジェクトに引き継がれ、今後、より高性能な新吸収液の開発とパイロットプラント試験による実証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 年度から高压条件に適した化学吸収液の開発にも取り組んでいる。一般に、常圧で用いられるアミン吸収液は高压では CO₂ との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、高压で温度に依存して反応が進む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压用

の化学吸収液を開発し、高压システムにおける新たな CO₂ 分離回収方法として提案していく。

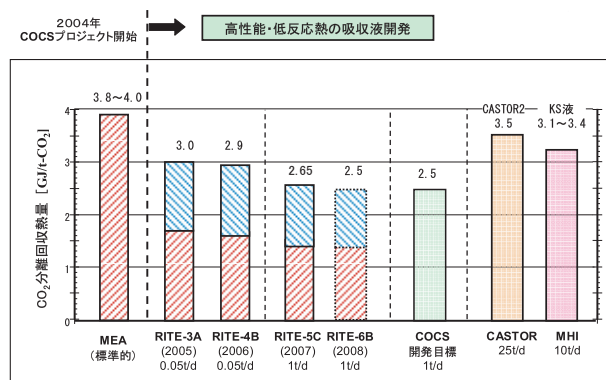


図 4 CO₂ 新吸収液によるエネルギーの低減

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、CO₂ 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。CO₂ 放散促進材として多孔質膜を用いて膜の微細孔から CO₂ を吸収した液を減圧雰囲気により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 CO₂ 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-CO₂ 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。

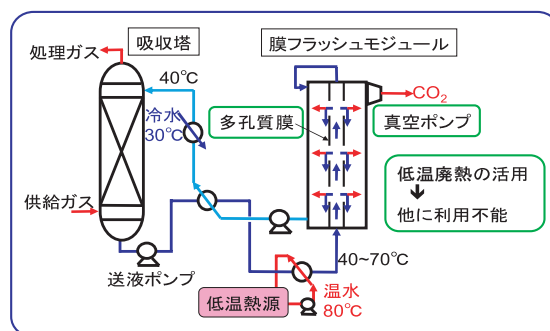


図 5 加熱併用膜フラッシュ法のフロー例

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 CO₂ 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。その中で、RITE と太陽日酸 (株) は共同でこの技術の応用展開を図り、バ

イオガスから CO₂ を除去して高濃度メタンを得る装置を開発した。同社はバイオガス発生サイトにおいて処理ガス量 10m³/h の試験装置 (図 6) で 2 ヶ月間の実ガス連続処理に成功し、開発技術を実証することができた。



図 6 RITE/ 太陽日酸(株) 共同開発のバイオガス濃縮実証試験装置

圧力ガスから 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 CO₂ と H₂ を含む混合ガスを製造し、CO₂ を回収・貯留 (CCS:CO₂ Capture and Storage) して、H₂ 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分離膜で CO₂ を回収すると、CO₂ 回収コストが 1,500 円 /t-CO₂ 以下と試算されている。

RITE では、CO₂ と H₂ を効率良く分離可能な膜として、分子ゲート膜 (図 7) を開発中である。ここで、膜中の CO₂ が分子サイズが小さい H₂ 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 CO₂ と H₂ 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 CO₂ と H₂ 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 CO₂/H₂ 選択性を得ている。図 8 は、RITE で開発した dendrimer 包含架橋高分子膜の概念と CO₂/H₂ 分離性能である。更に、分離膜メーカー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おり、石炭ガス化複合発電等の実ガスを用いた実験を通じて、分離膜の有効性を確認する。

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 CO₂ 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、

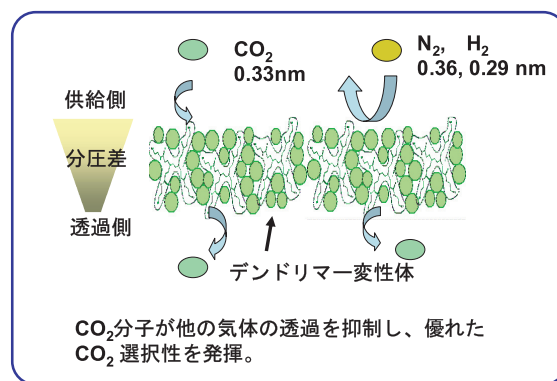


図 7 分子ゲート膜

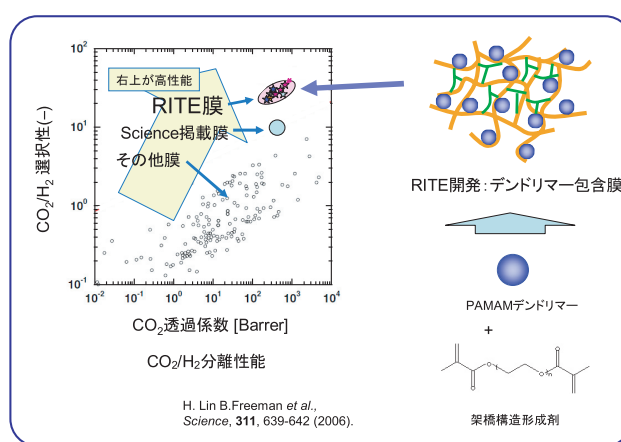


図 8 dendrimer 包含膜と CO₂ /H₂ 分離性能

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。

耐水蒸気型吸着剤による高圧ガスからの CO₂ 吸着分離技術開発

CO₂ の分離回収に吸着剤を用いる圧力スウィング吸着分離 (PSA) 法ではゼオライト系吸着剤および活性炭が使用あるいは検討されており、それらの中でも CO₂ 吸着能力に関しては 13X 型ゼオライトが優れているとされている。しかし、13X 型ゼオライト CO₂ の吸着は Langmuir 型の吸着特性を示し、火力発電所排ガスの CO₂ 濃度に対応する低い CO₂ 分圧 (10~15 kPa) でも高い CO₂ の吸着量が得られる代わりに、脱着に際して、真空ポンプによる減圧操作が必要であり、多大なエネルギーを必要としていた。また、従来型のゼオライトは CO₂ よりも水を強吸着するため、CO₂ 吸着量が水蒸気共存下では著しく減少することから、吸着分離操作の前処理として排ガス中の水蒸気を分離除去

し、その後段で CO₂ を吸着分離する必要がある。この場合、CO₂ 分離回収のための全消費エネルギーのうち約 30% は除湿に消費される。この除湿工程の省略/簡略化が達成されるならば、装置のコンパクト化が可能である。

一方、石炭ガス化生成ガスや採掘天然ガス等の高圧ガスからの CO₂ 分離回収は、常圧排出ガスからの分離回収技術と比較して、ガス自体の圧力エネルギーを CO₂ 分離回収に活用できることから分離回収コストを大幅に低減できる可能性がある。

そこで本研究では、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 CO₂ 吸着分離法に適用して CO₂ を低エネルギー・低コストで分離回収す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 CO₂ 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、CO₂ 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、CO₂ 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 CO₂ 分圧の増大とともに CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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。

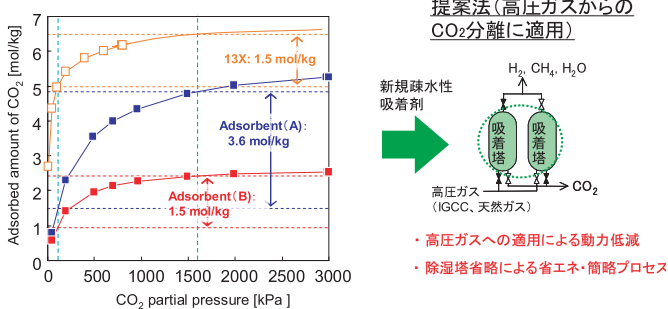


図 9 プロジェクト概要

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 CO₂ 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 CO₂ 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を可能とし CO₂ 分離回収工程の大幅なコスト低減 (1.5GJ/ton- CO₂ 以下) を目指したい。

革新的ディーゼル車後処理システムの研究開発

近年、ディーゼル排気粒子状物質 (PM) に対する排出規制がますます厳しくなっているため、多くのディーゼル車には PM 除去装置を取り付ける必要がある。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 除去の有効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 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、本プラズマ後処理技術の研究を 5 年間 (平成 16 年度～平成 20 年度) にわたり行った。

RITE はこれまで開発した低温プラズマ反応技術を元に、プラズマ放電特性と PM 酸化特性を解明すると同時に、小型ディーゼル車に搭載できるような高 PM 除去能力と低圧損を有するプラズマ反応器の開発とプラズマ反応器を駆動する電源 (図 10) の開発を行った。開発した反応器を日本自動車研究所 (つくば) で評価した。その結果、ディーゼル乗用車から排出される PM を 93W の放電電力で 2009 年実施されるポスト新長期規制 (0.005 g/km) をクリアできた (図 11)。

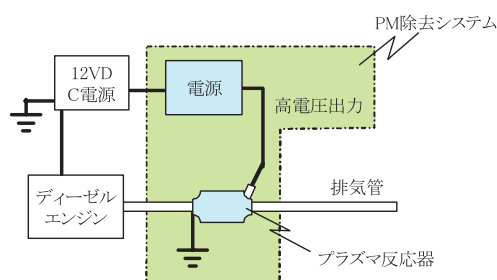


図 10 低温プラズマ PM 除去システム

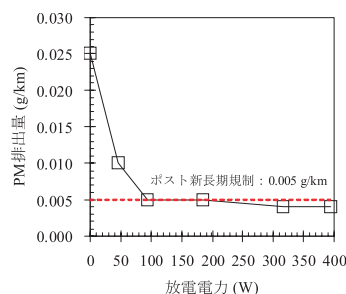


図 11 JC08 モードでの PM 排出量と放電電力の関係