

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

CCS (Carbon dioxide 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から従来の半額となる 3,000 円/トン-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/トン-CO₂ 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 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 を含む圧力ガスから CO₂ を選択に分離回収する分子ゲート膜で、IGCC 等の圧力ガスから 1,500 円/トン-CO₂ で CO₂ を回収することを目指している。デンドリマーを用いる新規な高分子系材料が CO₂/H₂ 分離に優れることを見出し、現在は、その素材を用いた複合膜と膜モジュールを開発中である。更に、開発した膜モジュールを用いた石炭ガス化の模擬ガスを用いるモジュール試験性能評価試験に着手した。

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、除湿塔省略による簡略化と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 吸収液を多孔質支持体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。

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、当初の目標を達成することができた (図 1)。

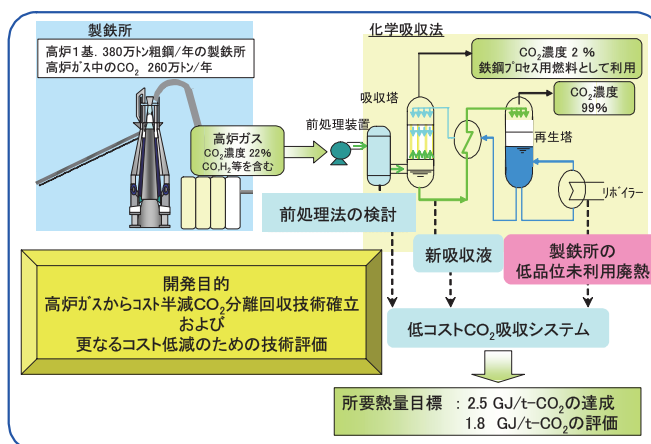


図 1 低品位廃熱を利用する分離回収技術 (COCS) 概要

CO₂ を低エネルギーで分離回収するため、新吸収液に求められる性能は、CO₂ との反応熱および解離エネルギーが小さくかつ CO₂ の吸収量が多いことであり、それらの特

性を示す化合物として、特にアミン水溶液が優れている。

COCS プロジェクトでは、第1ステップとして、市販アミンから数百種類を選定して、それらの水溶液におけるCO₂の吸収速度、反応熱、吸収量等の基本特性をラボ実験により検討し、アミンの化学構造と吸収液特性との相関を把握した。更に、各種アミンの特性を補完するため複合化したアミン組成物について検討し、高性能な数種類の新吸収液(RITE-3系、4系)を開発した(図2)。さらに第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活用して、新規なアミンを設計、合成・評価する探索領域に研究範囲を広げた結果、新たな高性能吸収液(RITE-5系、6系)を開発した。その結果、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)のCO₂分離回収エネルギーが4.0GJ/t-CO₂であるのに対して、本プロジェクトで開発した最高性能の吸収液の分離回収エネルギーは2.5GJ/t-CO₂であり、プロジェクト目標を達成することができた。(図3)。

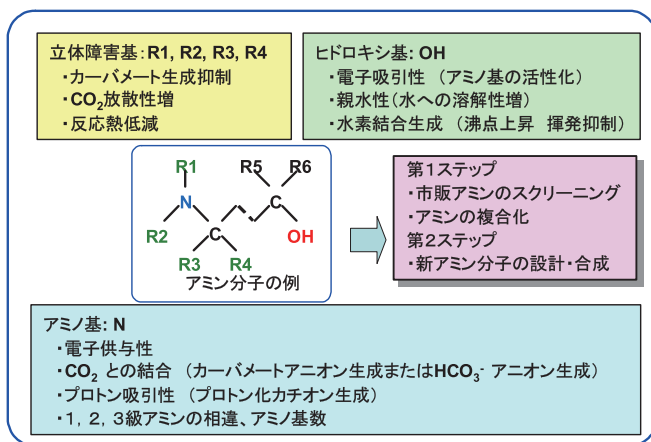


図2 新規吸収剤開発

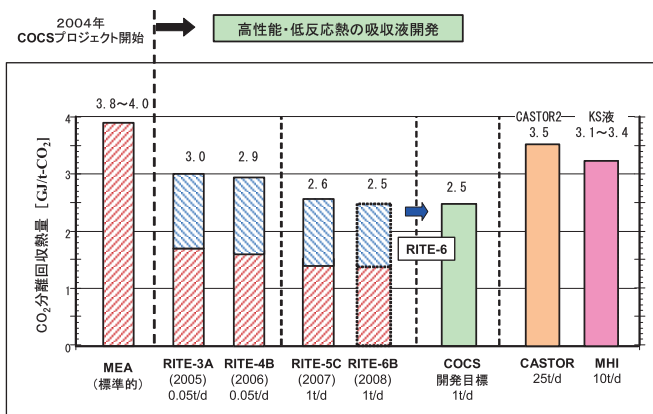


図3 新規吸収液によるエネルギーの低減

このCOCSプロジェクトによる開発成果は、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～24年度)に引き継がれた。

現在、我々は、上記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むとともに、プロセス評価設備(30t-CO₂/d能力)による吸収液の実証実験を進めている。

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。

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:CO₂Capture 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、1,500円/t-CO₂以下のコストでCO₂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、CO₂とH₂を効率良く分離することが可能である。図4に分子ゲート膜の概念を示す。ここで、膜中のCO₂が分子サイズの小さな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

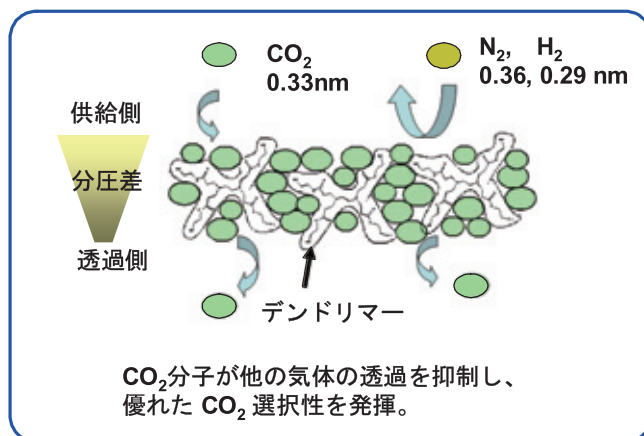


図4 分子ゲート膜

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 5 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。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。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 6)。

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 CO₂ 吸着分離技術開発

水蒸気共存条件下でも CO₂ 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、高压ガスからの CO₂ 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 CO₂ 吸着分離プロセスを検討している (図 7)。

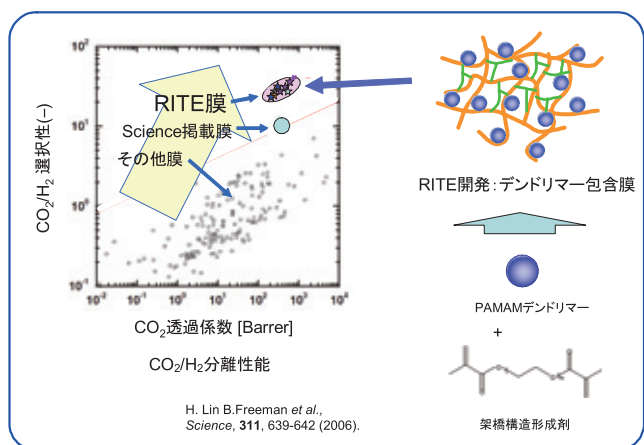


図 5 dendrimer 包含膜と CO₂/H₂ 分離性能

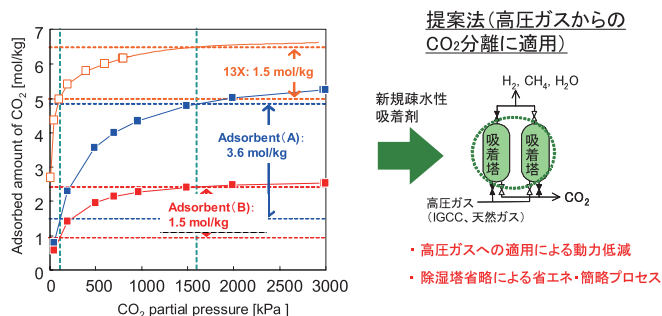


図 7 耐水蒸気型吸着剤による CO₂ 分離プロセス

従来型の 13X ゼオライトは、低 CO₂ 分圧で吸着が飽和するため、高压ガスからの CO₂ 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。

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 (二酸化炭素回収・貯留: Carbon dioxide Capture and Storage) 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

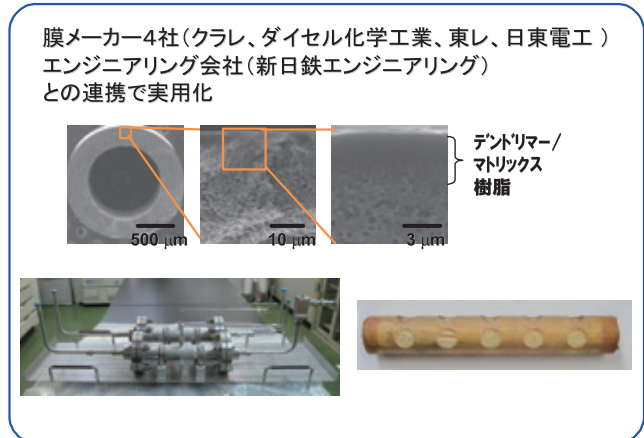


図 6 民間企業との連携による膜モジュール化

dendrimer 膜の開発は、炭素隔離リーダーシップフォーラム (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、

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8）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。

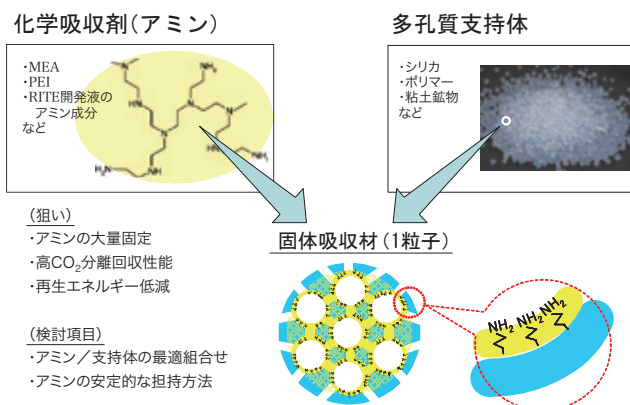


図8 新規固体吸収材の開発

一方、化学吸収法のプロセス評価技術に関しては、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・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。

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9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因り、優れた分離性能を発現することが可能となる。図9で、超臨界CO₂の存在下で、CO₂親和性物質がCO₂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CO₂を除去する際に構造が維持され（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。

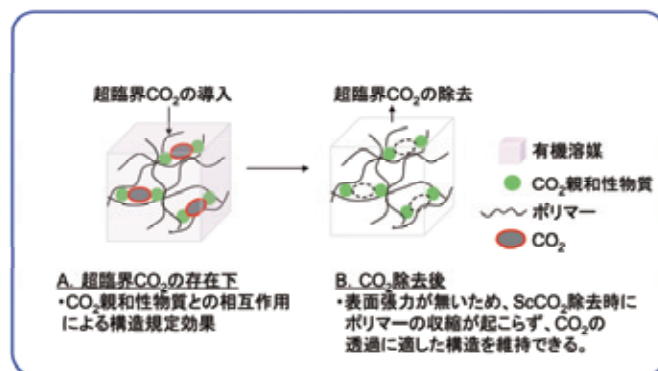


図9 CO₂を鋳型に用いる分離膜開発の概念