

令和 4 年 5 月 28 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05679

研究課題名(和文)CCUのための高温CO₂吸収材の実用化に関する研究研究課題名(英文)Design of high temperature CO₂ sorbent practical use for carbon recycling

研究代表者

中垣 隆雄 (Takao, Nakagaki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：30454127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：CCUを適用した製鉄プロセスにおけるCO₂分離回収技術として、ハニカム型に成形したリチウムシリケート(LS)を2塔切替式の反応器に充填したシステムを考案した。焼結シミュレーションから、細孔形状による微細構造変化への影響を明らかにし、実験と数値計算によって造孔剤の添加量を決定することで、サイクル容量を維持するLS粉体のレシピと作成手順を確立した。また、ハニカム型の単チャンネルをモデル化し、質量・エネルギー・化学種の保存式連成の数値計算によって、CO₂分離回収性能を最大化するハニカム断面形状を決定して作製した。プロセスシミュレーションの結果、分離回収エネルギーは既存技術よりも大幅に削減された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーの導入によって比較的脱炭素化が容易な民生部門に対し、製鉄業をはじめとする脱炭素困難部門でのCO₂排出削減はソリューションに限られる。炭素循環製鉄はそのソリューションとして期待されており、本成果はその主要機器となるCO₂分離回収システムにおいて、分離回収エネルギーを大幅に低減する高温CO₂吸収材「リチウムシリケート」にかかる研究成果である。成果のハイライトは、実験と数値計算を基にハニカム型の成形体を設計し、運転条件とともに最適化した結果、分離回収エネルギーとして1.7 GJ/t-CO₂の達成見込みを得たことであり、2050年カーボンニュートラル達成に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the advanced application of CCU technology to iron and steelmaking process, a CO₂ capture and separation system consisting of one pair of absorber and stripper vessels packed with honeycomb-shaped lithium silicate (LS) was developed. Sintering simulation revealed the effect of pore shapes on micropore structure. The recipe and preparation procedure for the LS was established, which can maintain cycle capacity by adding an optimal amount of pore-forming agent using experimental and simulation results. The honeycomb-shaped LS was designed by numerical calculation solving mass, energy and CO₂ conservation equations modelled with single channel. The cross-sectional shape of the honeycomb was determined to maximize CO₂ separation performance and it was actually fabricated. By applying the LS to the system, process simulation predicted far less energy penalty than conventional technologies.

研究分野：熱工学

キーワード：ハニカム 吸収速度 形状設計 多孔質体 システム評価 リチウムシリケート CO₂分離回収 核酸律速

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

国内では 2050 年までのカーボンニュートラルが宣言されるなど、気候変動問題の解決に向けて対策がなされている。排出される温室効果ガスのうち 99.9%以上を CO₂ が占めている。さらに国内での CO₂ 排出量は産業部門が約 3 割を占めており、その中でも鉄鋼業が約 4 割を占めている。日本鉄鋼連盟では COURSE50 プロジェクトが Phase に入り、世界規模での CO₂ 削減を実現するために革新的な製鉄プロセス技術の開発がなされている。また、「炭素循環製鉄研究会」、「SMART 製鉄研究会」が産学連携で進められ、実施者もプロセスシミュレーションによるシステム全体の熱物質収支の計算を担当した。いずれのプロジェクトでも非化石燃料由来の水素や熱、電力のエクセルギーによって高炉の炉頂ガス中の CO₂ を還元し、酸化鉄の還元剤の一部として利用する炭素循環製鉄が取り上げられている。その中でも炉頂ガス中の CO₂ と非化石燃料由来の水素からメタンを合成し、酸化鉄の還元剤として高炉に再循環する方法がエクセルギー損失に対する CO₂ 削減量の観点で最も優れる。炭素循環製鉄には CO₂ 分離回収が不可欠であり、エクセルギーロスが少なく、高温で CO₂ 吸収可能なリチウムシリケート (Li₄SiO₄, LS) に着目した。

2. 研究の目的

本研究は LS の実用化に向けて実施するため、コストダウンが最も重要な課題となる。製鉄所は 1 日 24 時間の連続運転で、数年の連続利用にも耐えうる CO₂ 吸収材が必要になる。そのため繰り返し利用しても吸収容量を維持可能な微細構造を持つ成形体作成を主目的に以下の 3 点を予定成果とした。

(1) 微細構造の設計

CO₂ 拡散経路確保のため、従来のセルローズを造孔剤として使用した LS は、CO₂ の繰り返し吸収・放出で吸収容量が低下するため、代替となる造孔剤を探索し、サイクル特性を向上させた LS の作成手順を確立する。

(2) 成形体作製

LS の CO₂ 吸収は未反応核モデルで近似可能なことから、拡散律速の現象である。そのため、吸収速度の向上のためには拡散抵抗の低減が重要であり、球状から中空のペレットに改良した。本研究では吸収速度と吸収容量、圧力損失のトレードオフ関係を考慮したハニカム形の LS を作成する。実機を想定した数値計算によってハニカムの寸法を設計する。同形状のテストピースを、外注によって製作する。ハニカム形 LS は、ガス流通型反応器を用いて CO₂ 吸収・放出挙動を実験的に評価する。

(3) システム設計

ガス流通型反応器における吸収挙動をシミュレーションするため、数値計算モデルを構築する。同モデルによって、吸収容量、吸収速度、圧力損失を高次元でバランスさせた反応器を設計し、その反応器を用いた CO₂ 分離性能を定量的に評価する。

3. 研究の方法

(1) 微細構造の設計

従来、造孔剤にセルローズを用いていたが、成形時に細孔構造が球形から楕円形に変形することで焼成時に空隙率が減少し、吸収速度の低下が課題となっていた。そのため、成形時に細孔構造確保可能な新たな造孔剤を探索し、熱重量分析を用いた CO₂ 吸収試験で性能を評価した。また、サイクル特性として吸収容量を維持する LS の作成レシピと手順を確立した。

(2) 成形体の作成

吸収速度や吸収容量を維持しながら圧力損失を低減可能な形状としてハニカムを検討した。ハニカム成形に均質かつ大量の LS 粉体が必要となるため、レシピと手順を指示して粉体の造粒工程、成形工程を外注し、ハニカムへ成形した。造粒工程における LS 粉体の粒径が LS の空隙率に影響するため、最終的な空隙率を確保すべく粒径 5~10 μ m として調整した。

(3) システムの設計

ハニカムの形状寸法が CO₂ 吸収性能に大きく影響するため、数値計算によって吸収容量の増大と吸収速度の向上を維持しつつ、圧力損失の増加を抑制した反応器を設計した。数値計算では、ハニカム中の単チャンネルについてエネルギー・質量・化学種の各保存式を連成したシミュレーションモデルを構築した。化学種保存式中の生成/消滅項に化学反応速度を組み込み、反応速度式中の係数は熱重量分析の結果に対し、単粒子のサブグリッドスケールのシミュレーションモデルにてフィッティングした。

4. 研究成果

(1) 微細構造の設計

細孔形状による空隙率の変化

細孔構造の変化がCO₂吸収・放出時の空隙率変化の原因であることがMonte Carlo法の焼結シミュレーションツールQ-states POTTsモデルの計算結果により明らかになっている。図1、図2に計算結果を示す。同図より、球状に対して円筒状の細孔の方が気孔率の減少幅の拡大が確認できる。



図1 焼結前後のLS断面

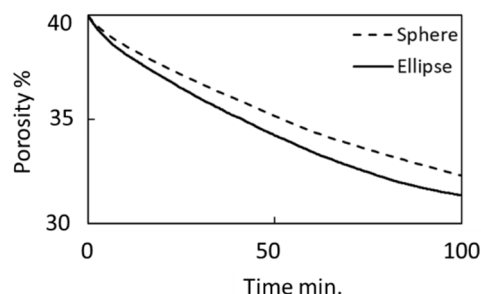


図2 細孔形状による空隙率の変化

造孔剤の選定

Q-states POTTsモデルの計算結果から、圧縮成型後も円筒状の空隙を保持可能な造孔剤としてアセチレンカーボンブラックを選定した。アセチレンカーボンブラックを添加し、レシピを更新して作製したLSを用いて熱重量分析を実施した。CO₂吸収・放出試験を連続で12回繰り返し実施した結果を図3に示す。同図より明らかなように、12回目でも吸収容量の低下は5%未満で全く劣化していない。Q-states POTTsモデルによる空隙の形状変化がサイクル特性の悪化の要因であるとの仮説は裏付けられ、適切な造孔剤を用いることでCO₂吸収・放出時の微細構造変化に起因した吸収容量低下の抑制が可能であるとの成果が得られた。

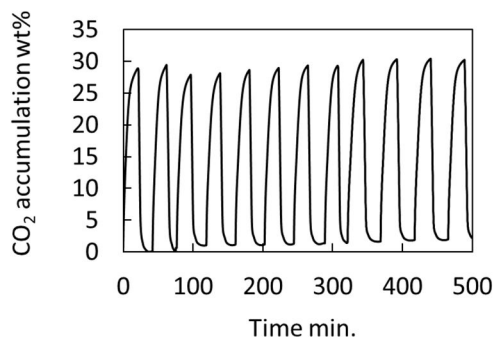


図3 造孔剤変更後のサイクル容量

造孔剤添加量の決定

アセチレンカーボンブラックの添加量を実験と補完的な数値計算によって決定した。熱重量分析によって測定した吸収・放出挙動を模擬するため、多孔質内での輸送現象を正確に模擬可能なDusty-gasモデルに生成/消滅項としてCO₂吸収・放出反応を組み込んだ計算モデルを開発した。反応速度式中の係数は、熱重量分析の結果に単粒子のサブグリッドスケールにおける数値計算でフィッティングすることで決定し、LSの吸収・放出挙動を模擬した。試験結果とのValidationの完了した数値計算モデルを用い、空隙率に関してのパラメータスタディを実施したところ、20分の吸収時間では空隙率が30%のときに吸収量が最大となった。この結果を踏まえ、細孔形状を円筒と仮定したQ-states POTTsモデルによって計算したところ、CO₂吸収・放出時の微細構造変化後の空隙率が30%となるための初期空隙率は40%であると求められたため、その値を実現するアセチレンカーボンブラックの適切な添加量をこれまでの過去のレシピから7wt%と決定した。

(3) 成形体の作製

LS粉体の造粒

大きなハニカム成形体を作製するためには、均質なLS粉体が大量に必要なため、ラボスケールのポットミルや電気炉の容量では作製が不可能である。そのため、粉体の取り扱いの専門業者への外注に上述のレシピを指示し、一定の粒径を持つLS粉体を造粒した。造粒したLSの熱重量天秤での測定によってCO₂吸収速度および吸収容量について評価したところ、ラボで作製したLSとほぼ一致した性能を持つことを確認した。

八ニカムの成形

外注造粒した LS 粉体を原料とし、成形テストも専門の業者に外注した。八ニカム形 LS についても性能を確認するため、成形体の一部を切り取ったサンプルで、熱重量天秤による測定によって CO₂ 吸収特性を確認した。その結果、ラボで作製した球形および円筒形のペレットによる過去の試験データに対しても遜色のない吸収容量、吸収速度であることを確認した。

また、熱重量天秤による時間変動の挙動を模擬可能な化学種保存と質量保存を連成した数値計算モデルを構築した。同数値計算モデルにおいて、化学反応速度式中の頻度因子と活性化エネルギーをパラメータとして実験結果にフィッティングさせた。

図 4 に 650 °C、30%-CO₂ 雰囲気での実験値と計算値を示す。数値計算によるフィッティングの結果として表 1 の値を得た。

頻度因子 [1/s]	活性化エネルギー [kJ/mol]
0.9597 × 10 ⁻⁵	175.96

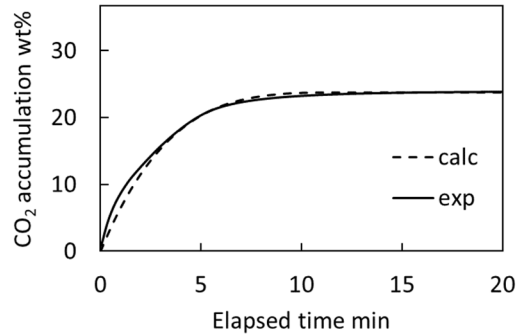


図 4 反応速度のフィッティング

(2) システムの設計

プロセスの想定

国内における CO₂ 排出量の 10%以上を占める製鉄所への適用を想定し、CO₂ 分離回収を伴う炭素循環製鉄システムについて、Aspen Plus を用いた Process Flow Diagram を作成して検討した。反応器は、温度スイングが可能な 2 塔切り替え式 (バッチプロセス) と仮定し、高炉の炉頂ガスを完全燃焼させ、その燃焼熱を再生塔の吸熱反応の熱源として利用する。さらに、燃焼ガスを熱風炉用の空気の予熱によって吸収塔に最適な温度まで冷却し、吸収塔にて CO₂ を吸収させる。吸収塔の発熱分は予熱空気の加熱に用い、高温 CO₂ 吸収材利用システムの特徴である熱エクセルギーの最大回収を狙うシステムとした。同プロセスフローを図 5 に示す。

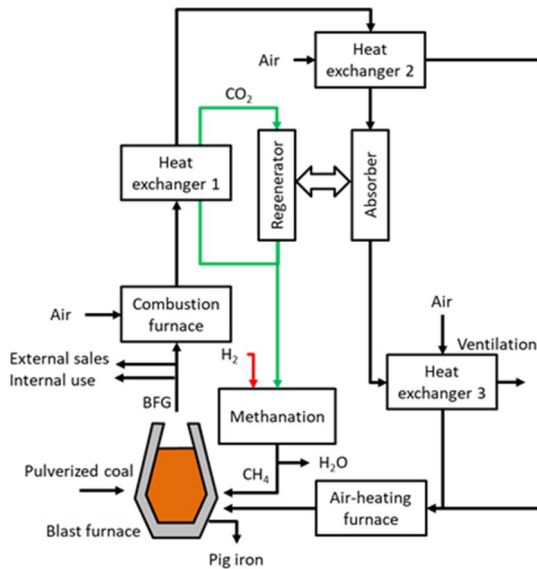


図 5 炭素循環製鉄のプロセスフロー図

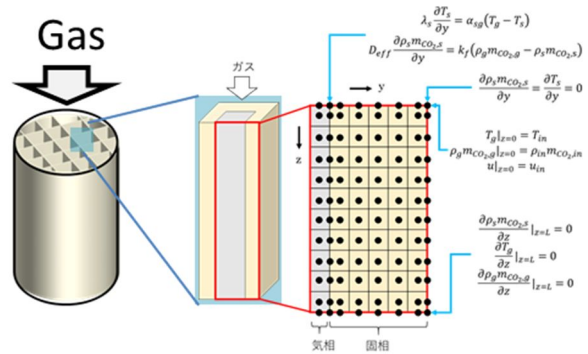


図 6 八ニカム中の単チャンネルのモデル

数値計算モデルの構築

八ニカム形 LS による非定常な CO₂ 吸収・放出挙動を予測可能な数値計算モデルを構築した。図 6 の通り、周期境界として切り出した八ニカム中の単チャンネルを対象として、2 次元でモデル化した。支配方程式は、エネルギー・質量・化学種の各保存式を連成し、生成/消滅項の化学反応速度として、LS 内外の CO₂ 濃度差を駆動力とするアレニウス型の反応速度式として与えた。また、式中の頻度因子と活性化エネルギーは熱重量分析での CO₂ 吸収試験に数値計算をフィッティングした表 1 の値を使用した。

反応器の設計

八ニカム形 LS の断面形状によって CO₂ 分離回収性能が大きく変化するため、前項で述べた数値計算モデルを用い、図 7 の機能関連図に基づいて最適化設計を実施した。バッチ切り替えの時間を考慮した場合、LS の反応が律速するのは高温での放出反応ではなく吸収反応時である。そのため、吸収塔について設計した。設計パラメータは幾何形状と運転条件とした。幾何形状として円筒反応器の内径、高さ、八ニカムのピッチ、壁厚を選定し、運転条件として反応器へのガス流量、切り替え時間とした。反応器性能の評価指標として吸収塔での CO₂ 回収率と LS の反応率を選定した。

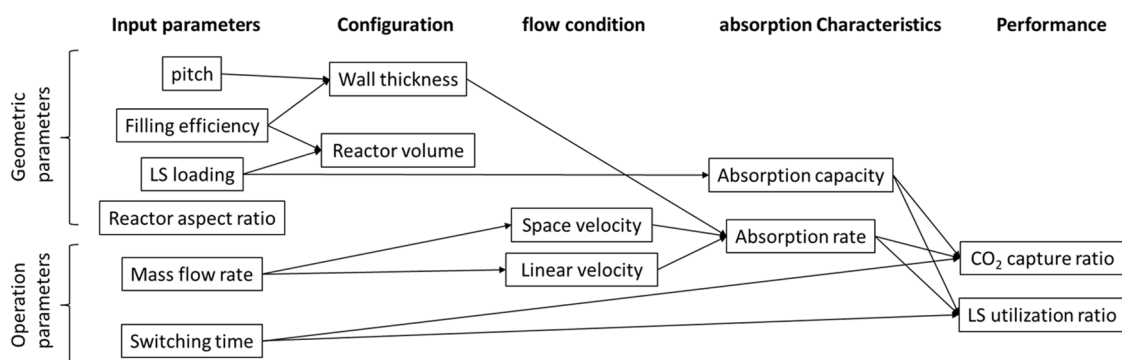


図 7 設計パラメータと反応器性能の機能関連図

設計パラメータとして直交表を用いて決定した複数の条件セットにて計算を実施し、圧力損失の許容範囲内において CO₂ 回収率と LS 反応率が最大化するようにパラメータを決定した。その結果、高さ 10.8 m、内径 3.8 m の反応器において、八ニカム形状としてピッチ 12 mm、壁厚 4.4 mm の LS を充填し、25 min で切り替えることで高炉から 13% の CO₂ 排出量を削減可能なことが明らかとなった。このとき再生塔での実質消費熱量は 1.7 GJ/t-CO₂ となり、アミン法など既に商用化されている吸収法の 2.5 GJ/t-CO₂ に対し、大幅に低減可能なことがわかった。

テストピースの作成

学内で CO₂ 吸収・放出挙動を測定するガス流通試験を実施するため、の設計結果を反映した実機の八ニカムから切り出した形状のテストピースとして、図 8 に示すような 9 セルの八ニカム形 LS を作成した。

実験装置の製作と組立

CO₂ 吸収・放出試験のため、八ニカム形 LS を充填する流通型反応器を図 9 の通りに設計・製作した。流入ガス加熱用と反応器加熱用の管状炉をタンデムに配置した。

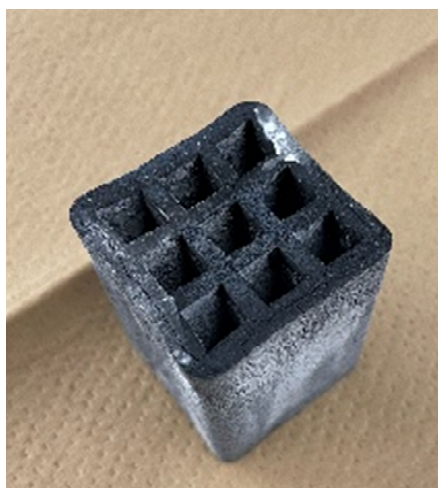


図 8 テストピース

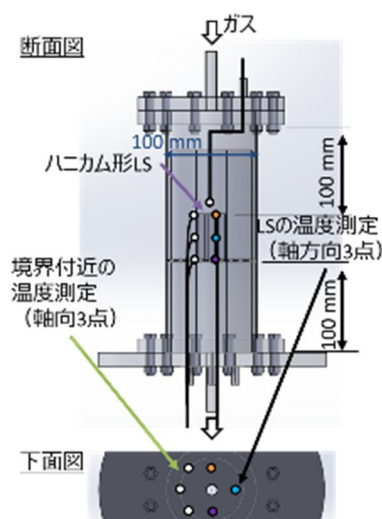


図 9 流通型反応器

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上田 誉, 中垣隆雄
2. 発表標題 CO2吸収セラミックスのサイクル容量維持率の向上
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中宏治, 中村浩太郎, 中垣隆雄
2. 発表標題 炭素循環製鉄用ハニカム形CO2吸収材の形状設計
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 西尾匡弘 監修	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 370
3. 書名 CO2の分離・回収・貯留の最新技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------