

## 化学研究グループ



グループリーダー・  
主席研究員

中尾 真一

### 【コアメンバー】

サブリーダー・主席研究員

主席研究員

副主席研究員

主任研究員

主任研究員

主任研究員

主任研究員

主任研究員

主任研究員

主任研究員

杉田 啓介

東井 隆行

余語 克則

石黒 兼二郎

甲斐 照彦

後藤 和也

フィロース アラム チョウドリー

三上 智司

山田 秀尚

山本 信

主任研究員

研究員

研究員

研究員

龍治 真

伊藤 史典

高山 信幸

段 淑紅

## CO<sub>2</sub>分離・回収技術の高度化・実用化への取り組み

### 1. CO<sub>2</sub>分離・回収技術の研究開発

CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) は、化石燃料の燃焼で発生した温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>を発電所や工場などの発生源から分離・回収し、回収したCO<sub>2</sub>を地中や海底に貯留・隔離する技術である。

地球温暖化対策としてCO<sub>2</sub>の大規模削減が期待できるCCSを早期に導入、実用化するためには、そのコストの約6割程度を占めると試算されている排出源からのCO<sub>2</sub>分離・回収コストの低減が重要である。

化学研究グループでは、CO<sub>2</sub>分離・回収技術の研究開発を行っており、これまでに化学吸収法、固体吸収法、膜分離法で世界をリードする研究開発成果を上げてきた。材料の開発に始まり、加工、システム検討までを一貫して研究開発していることが特徴である。

化学吸収法では、新化学吸収液の開発目標とした分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO<sub>2</sub>を達成するとともに、吸収液からのCO<sub>2</sub>回収温度を100℃以下で可能とする画期的な吸収液を見出すことに成功した。また、COURSE50プロジェクトで開発した化学吸収液は、民間企業で採用され、CO<sub>2</sub>回収設備商用1号機が運転中であり、更に2018年には商用2号機が稼働予定である。

固体吸収法は、CO<sub>2</sub>高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の研究開発に取り組んできており、こ

れまでに、低温で脱離性能の良い固体吸収材を開発し、その実現可能性を検証中である。ラボレベルの連続回収試験結果としては、再生エネルギー 1.5GJ/t-CO<sub>2</sub>を達成可能な材料を見出している。また、10m<sup>3</sup>規模での固体吸収材合成を可能とするスケールアップ合成技術を確立した。現在、民間企業と共同で実用化研究に取り組んでいる。今後、関西電力舞鶴発電所内に40t-CO<sub>2</sub>/day規模の試験設備を設置し、実ガス試験を行う予定である。

膜分離法は、圧力を有するガス源からCO<sub>2</sub>を低コスト、省エネルギーで分離するプロセスとして期待されている。RITEは膜分離の事業化を目的に設立された次世代型膜モジュール技術研究組合の一員として、高いCO<sub>2</sub>分離性能を有する分子ゲート膜（高いCO<sub>2</sub>分離特性を有する dendritic と架橋高分子材料を用いた複合膜）を用いて、石炭ガス化複合発電（IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle）等の高圧ガスから低コスト、省エネルギーでCO<sub>2</sub>を回収することを目指した膜および膜エレメントの開発を行っている。実用化を目指し、量産化を念頭において、連続製膜技術および膜エレメント化技術の開発を進めているところである。また、実ガス試験による膜および膜エレメントの分離性能、プロセス適合性等に関する技術課題の抽出と解決を行うために、今後、国内外で石炭ガス化ガスを用いた実ガス試験を行う予定であ

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CO<sub>2</sub>削減に向けた研究開発をリードし、かつ産業界が受け入れ可能で実用的な技術を開発している。

## 2. 化学吸収法

化学吸収法によるCO<sub>2</sub>分離回収は、ガス中のCO<sub>2</sub>をアミン水溶液等の吸収液中に化学的に吸収させ、その吸収液から高純度CO<sub>2</sub>を温度操作または圧力操作により分離回収する技術である。RITEは、「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（経済産業省（METI）補助事業、2004～08年度、COCSプロジェクトと呼称）以降、製鉄所プロセスガスを主対象にCO<sub>2</sub>分離・回収エネルギーおよびコストを低減し得る高性能吸収液の開発に取り組んでいる（図1）。

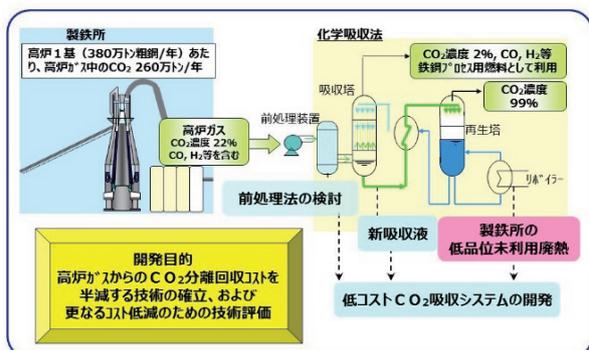
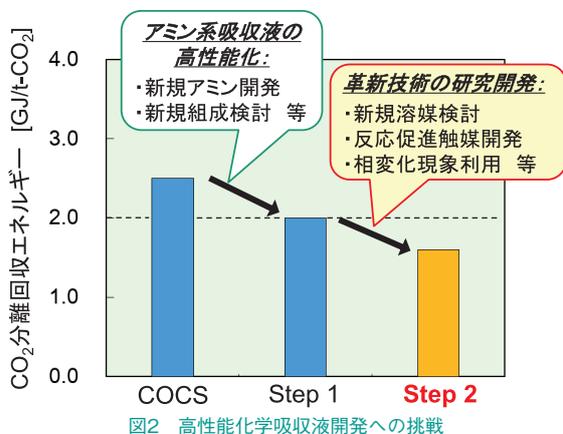


図1 化学吸収液を利用する高炉ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収技術概要



2008年度からの「環境調和型製鉄プロセス技術開発」プロジェクト（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）委託事業、COURSE50

Phase1 Step1: 2008～12年度）においては、吸収液の分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO<sub>2</sub>を達成するとともに、これまで120℃を必要としていた吸収液からのCO<sub>2</sub>回収温度を100℃以下で可能とする吸収液を見出し、開発することに成功した。更に、2013年度から引き続きNEDO委託事業COURSE50 Phase1 Step2（2013～17年度）に参加し、画期的な高性能化学吸収液の開発に取り組んでいる。ここでは、CO<sub>2</sub>分離・回収コストのより一層の低減に、従来のアミン系水溶液の高性能化に加え、新たなブレイクスルーを見出すために、新規溶媒や反応促進触媒、相変化現象を有する物質等の研究を実施している（図2）。

また実用技術としては、新日鉄住金エンジニアリング株式会社の省エネ型CO<sub>2</sub>回収設備商用機にRITEと新日鉄住金株式会社が共同開発した吸収液が採用されている（1号機（図3）：製鉄所排ガス用、2014年運転開始、2号機：石炭火力発電排ガス用、2018年運転開始予定）。RITEの研究成果は、既に様々なCO<sub>2</sub>発生源を対象とする産業技術に貢献している。



図3 炭酸ガス販売用商用化1号機（新日鉄住金(株)室蘭製鉄所内）

※新日鉄住金エンジニアリング株式会社写真提供

これまでの研究開発で蓄積したアミン系化合物の反応特性および吸収液性能、および吸収液開発・評価技術等をベースに、高圧CO<sub>2</sub>含有ガス（例えば、石炭ガス化ガス）を対象とするCO<sub>2</sub>分離回収において、吸収・放散性能に優れたアミン系化学吸収液の開発も進めている。

本研究の目的は、温度スイングのみにより、CO<sub>2</sub>含有ガスの高いCO<sub>2</sub>分圧を維持しつつ、高効率にCO<sub>2</sub>の分離・回収が可能な吸収液（高圧再生型化学吸収液）を開発することである（図4）。本プロセスでは、

CO<sub>2</sub>が高い圧力を保って回収されるため、既存のメチルジエタノールアミン系の化学吸収液やセレクトソールなどの物理吸収液に比べ、回収後に必要となる圧縮エネルギーが大幅に削減できる。

RITEはこれまでに、1MPa以上の高圧下において高いCO<sub>2</sub>回収量、高い反応速度、および低いCO<sub>2</sub>吸収熱を併せ持つ「高圧再生型化学吸収液」を見出しており、圧縮工程を含むCO<sub>2</sub>分離・回収エネルギー（回収後の圧縮エネルギーを含む）として、世界最高レベルの1.1GJ/t-CO<sub>2</sub>以下（吸収：1.6MPa-CO<sub>2</sub>、再生：4.0MPa-CO<sub>2</sub>）を達成する見通しを得ている。

現在、更に高性能な新規高圧再生型化学吸収液の開発をRITE独自に推進すると共に、開発した吸収液の実用化検討を民間企業との共同研究において進めている。

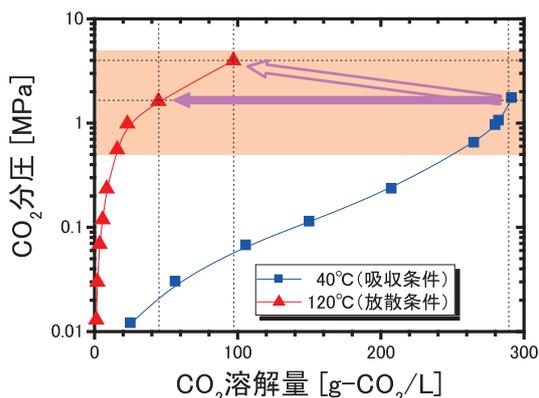


図4 高圧下で高い吸収放散性能を有する新規吸収液

### 3. 固体吸収法

RITEは2010年から2014年度にかけて、経済産業省からの委託事業「二酸化炭素回収技術高度化事業」において、固体吸収材の開発を実施した。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

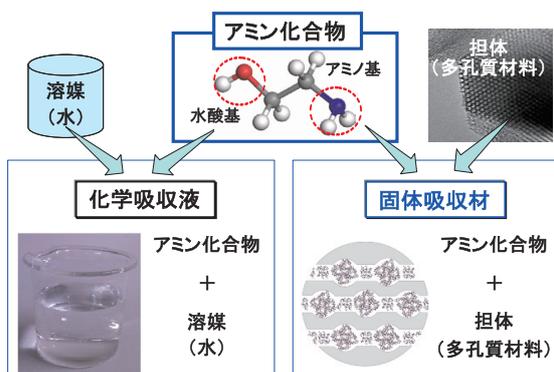
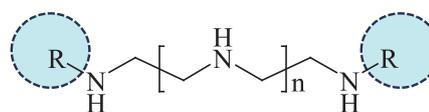


図5 アミン固体吸収材

せたもので（図5）、化学吸収液と類似のCO<sub>2</sub>吸収特性を有しながら、再生工程で顕熱や蒸発潜熱に消費されるエネルギーの大幅低減を可能とする。

開発した固体吸収材には、RITEが合成した新規アミンを採用している（図6）。アミンの分子構造とCO<sub>2</sub>脱離性能との関係性を計算化学によって明らかにしたことで、低温での脱離性能に優れ、高いCO<sub>2</sub>回収容量を有する独自の固体吸収材を開発することに成功した。



置換基Rの効果でCO<sub>2</sub>吸収脱離性能向上

図6 RITE開発アミン

開発したRITE固体吸収材の性能に基づき、プロセスシミュレーションを行った結果、再生エネルギー1.5GJ/t-CO<sub>2</sub>のポテンシャルを示した。本固体吸収材によるCO<sub>2</sub>分離・回収技術を石炭火力発電に適用した場合、従来の化学吸収法（2.5GJ/t-CO<sub>2</sub>）と比べて発電効率の低下を約2%改善出来ると見込んでいる。

2015年度から始まった経済産業省からの委託事業「先進的二酸化炭素固体吸収材実用化研究開発」においては、実用化のための材料最適化を行うとともに、川崎重工業株式会社と連携して、石炭燃焼排ガスを用いた移動層システムによるベンチスケール試験および移動層システムのシミュレーション技術の構築を進めている。

材料の最適化においては、これまでに、十分な摩耗強度や耐久性を有し、移動層システムに適した担体を選定し、また、新規アミンについては合成手法の合理化、スケールアップ合成を進めている。その結果、事業中間目標である「10m<sup>3</sup>規模の固体吸収材合成技術確立」を達成した。

確立した手法によって大量合成（>10m<sup>3</sup>）した固体吸収材について、小型連続回収試験装置（図7）を用いて、性能評価を行った。脱着工程でスチームを供給するSA-VSA（Steam-aided vacuum swing adsorption）プロセスで、サイクルタイム等を最適化した結果、模擬ガス（12% CO<sub>2</sub>）から回収純度99%、回収率>

90%でCO<sub>2</sub>を回収することができた。この際、60°Cの再生工程に必要なスチームエネルギーは1.4GJ/t-CO<sub>2</sub>と極めて低く、RITE固体吸収材が優れたCO<sub>2</sub>分離・回収性能を有することを実証した。

現在、大量合成したRITE固体吸収材を用いて、川崎重工業株式会社明石工場に設置されている移動層システムの試験装置を利用して、ベンチスケール燃焼排ガス試験を実施中であり、吸収材の移動特性およびCO<sub>2</sub>回収性能の把握、要素機器改善による回収CO<sub>2</sub>純度の向上、ガス中水分の計測機器選定、実ガス試験に向けた課題抽出を進めている。



図7 小型連続回収試験装置

今後、関西電力株式会社舞鶴発電所内に40t-CO<sub>2</sub>/day規模の試験装置を設置し、実ガス試験を実施する

予定であり（2017年9月プレスリリース）、2020年を目処に石炭火力発電所からのCO<sub>2</sub>分離・回収に適した、より高性能な固体吸収材システムを確立すべく、研究開発に取り組んでいる（図8）。

#### 4. 膜分離法

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「革新的ゼロ・エミッション石炭火力発電」がある（CCS付き石炭ガス化複合発電: Integrated coal Gasification Combined Cycle with CO<sub>2</sub> Capture and Storage (IGCC-CCS)）。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・貯留して、H<sub>2</sub>をクリーンな燃料として発電に用いる（図9）。この圧力を有する混合ガスから、低コスト、省エネルギーでCO<sub>2</sub>を分離回収する新規CO<sub>2</sub>分離膜モジュールを開発中である。

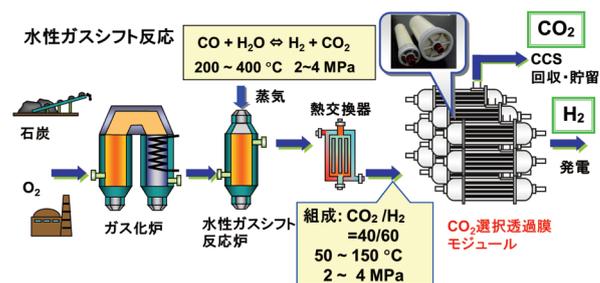


図9 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電(IGCC)からのCO<sub>2</sub>分離回収

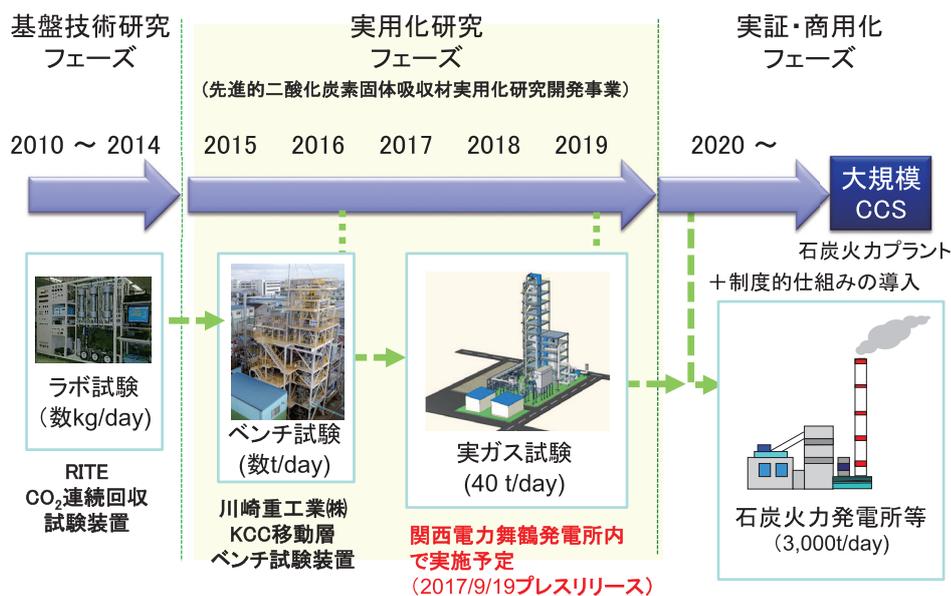


図8 研究開発ロードマップ

RITEでは、デンドリマーを用いる新規な高分子系材料が優れたCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の分離性能を有することを見出し、このデンドリマーと架橋型高分子材料の分離機能層を有する複合膜（分子ゲート膜）の開発を行ってきた。図10に分子ゲート膜の概念を示す。

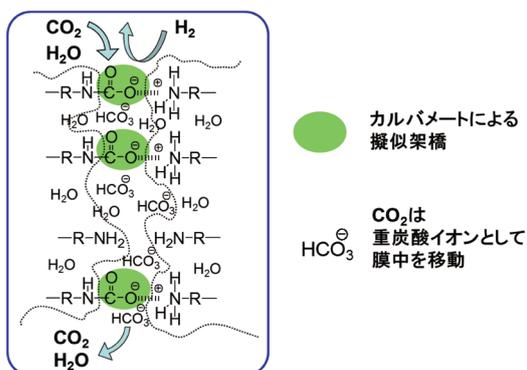


図10 分子ゲート膜の概念図

ここに示すように、透過機構としては、加湿条件で、膜中に取り込まれたCO<sub>2</sub>が膜中のアミノ基とカルバメートや重炭酸イオンを形成し、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CO<sub>2</sub>分離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と考えている。

基礎研究段階として、優れたCO<sub>2</sub>透過速度とCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>選択性を有する複合膜の開発に成功している。

この成果の実用化を推進するために、現在、RITEおよび民間会社を組合員とする次世代型膜モジュール技術研究組合（MGM組合）によって、CO<sub>2</sub>分離膜、膜エレメントの開発（図11）および膜分離システム検討を実施中である。



図11 CO<sub>2</sub>分離膜、膜エレメント（大面積の膜、支持体および流路材等の部材を一体化したもの）および膜モジュール（膜エレメントと収納容器（ハウジング）を組み合わせたもの）

METI委託事業「二酸化炭素分離膜モジュール研究開発事業」（2011年～2014年度）における基盤技術開発に続き、現在、METI委託事業「二酸化炭素回収技術実用化研究事業（二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発事業）」（2015年度～）において、実機膜モジュールシステムの開発を進めており、実用化に向け、MGM組合として連続製膜技術の開発、連続製膜した膜を用いた膜エレメント製作および分離性能試験を行っている。また、今後、国内外で、実ガス試験を行う予定である。

連続製膜した単膜および作成した膜エレメントの分離性能を表1に示す。

表1 連続製膜した単膜及び作成した膜エレメントの分離性能

|          | Q <sub>CO2</sub><br>[m <sup>3</sup> (STP)/m <sup>2</sup> /s/Pa] | Q <sub>He</sub><br>[m <sup>3</sup> (STP)/m <sup>2</sup> /s/Pa] | α    |
|----------|---|--|------|
| 単膜(連続製膜) | 1.94E-11  | 1.18E-12   | 16.5 |
| 膜エレメント   | 1.83E-11  | 1.54E-12   | 11.9 |

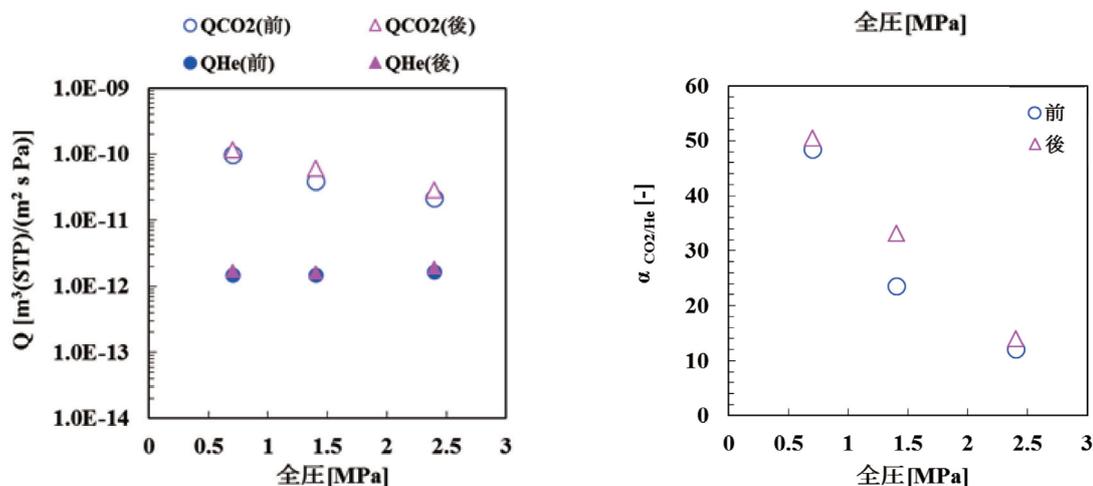
試作エレメント：直径 2inch、長さ 220mm  
測定条件：温度：85℃；供給側：全圧2.4MPa、混合ガス組成CO<sub>2</sub>/He=40/60 vol./vol.、湿度70% RH；透過側：大気圧

連続製膜を実施するために、塗布液粘度の調整、乾燥時間、塗布厚みの検討を行い、製膜レシピの改良を実施した。連続製膜品は同膜厚の枚葉製膜品と同等の分離性能を示すことを確認した。また、膜エレメントについても単膜とほぼ同等な分離性能が得られた。

石炭ガス化ガス中には、CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、COSなどの微量不純物が含まれている。このうち、特に膜劣化への影響が懸念されるH<sub>2</sub>Sについて曝露試験を実施した。その結果、曝露試験前後の分離性能に大きな違いは認められなかったことから、H<sub>2</sub>Sに対する耐性があることを確認した（図12）。

分子ゲート膜の開発は、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<sub>2</sub>分離」に登録されており、国際協力体制の下で研究開発を行っている。

\*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米国が提案した組織。



(“前”:曝露試験前,“後”:曝露試験後)  
 分離性能測定条件: 温度:85°C; 供給側:全圧2.4MPa,  
 混合ガス組成CO<sub>2</sub>/He=40/60 vol./vol.,湿度60%RH; 透過側:大気圧

図12 H<sub>2</sub>S曝露試験前後の分離性能(単膜)

(曝露試験条件)

- ・ 圧力: 2.4MPa以上; 温度: 85°C±3°C
- ・ ガス組成: CO<sub>2</sub> (33%) +H<sub>2</sub>S (500ppm) +N<sub>2</sub>/バランス (湿度: 約80% RH)
- ・ 試験期間: 7日間

## 5. おわりに

2015年12月、COP21で「パリ協定」が採択され、これまで以上にCO<sub>2</sub>排出量の低減が必須となってきた。我が国では、2016年4月に、2050年頃という長期的視点に立った「エネルギー・環境イノベーション戦略」が策定され、CO<sub>2</sub>固定化、有効利用も有望分野として特定され、2017年9月には、2050年へ向けた技術ロードマップが策定された。CO<sub>2</sub>革新的分離・回収技術では、分離・回収エネルギーを現在より半減させる(1.5GJ/t-CO<sub>2</sub>) 中長期目標および2030年頃にシステムレベルでの実証と2050年頃に普及のスケジュールが示された。

様々なCO<sub>2</sub>排出源に対し、最適な分離・回収技術を提案することにより、CCS実用化を推進していかねなければならない。そのためにも、実用化ステージに近いものは、スケールアップ検討や実ガス試験を通して、技術を確認していく必要がある。更には、革新的技術開発を推進し、より省エネルギー、低コストな技術を提案していくことも重要と考える。