

## 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

副主席研究員

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

主任研究員

杉田 啓介

馬場 宏治

余語 克則

石黒兼二郎

甲斐 照彦

後藤 和也

フィローズ アラム チョウドリー

山田 秀尚

山本 信

龍治 真

研究員

研究員

研究員

研究員

伊藤 史典

木下 朋大

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7月には商用2号機が稼働を開始した。

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、分離・回収エネルギー 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、石炭火力発電所内に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 dendrimer 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、米国ケンタッキー大学応用エネルギー研究センター（UK-CAER）で、石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験を開始したところである。

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。また、International Test Center Network（CO<sub>2</sub>分離回収技術の研究開発を推進する世界各地の施設のグローバル連合）に加盟し、CO<sub>2</sub>分離回収技術の早期実用化に向けて海外ネットワークを利用する活動も推進している。

## 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、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）。2008年に始まったCOURSE50（「環境調和型プロセスの技術開発」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）では、CO<sub>2</sub>削減目標30%の内、分離・回収によって20%削減と位置付けており、RITEへの期待は大きい。

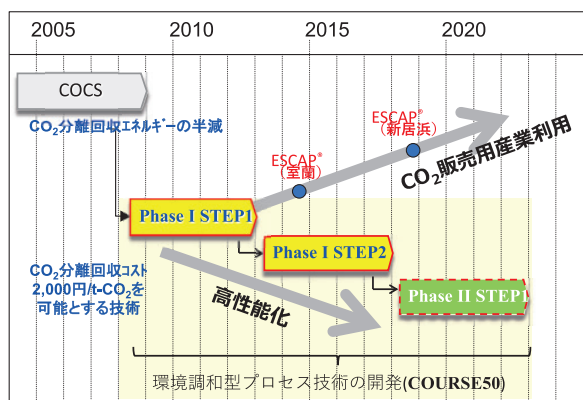


図1 化学吸収液を利用する高炉ガスからのCO<sub>2</sub>分離回収技術の研究開発

これまでの成果としては、2008年度からのCOURSE50 Phase I Step1において、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℃以下で可能とする化合物を見出し、吸収液開発に成功した。更に、2013年度からのPhase I Step2においては、一層の高性能化を目指し、性能発現機構および関連する要素因子を明らかにした。2018年度からのPhase II では、Step2の成果をベースに、吸収熱低減に寄与する吸収形態改善や分極影響緩和の改善に新規技術を見出し、高性能化に取り組む。

化学吸収法は成熟した技術と見なされているが、RITEは、革新的な新規技術を継続的に提案し、常に世界をリードしている（図2）。

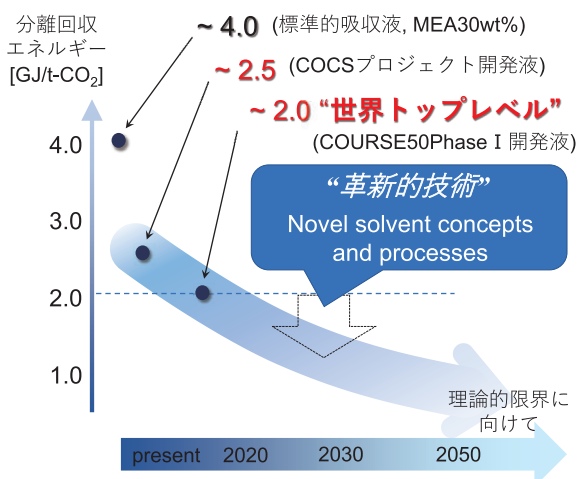


図2 高性能化学吸収液開発への挑戦

開発技術の産業利用の面では、RITEと新日鐵住金株式会社が共同開発した吸収液が新日鐵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ESCAPに採用されている（1号機：製鉄所排ガス用、2014年運転開始、2号機（図3）：石炭火力発電排ガス用、2018年7月運転開始）。このように、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。

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・



図3 炭酸ガス販売用商用化2号機  
(住友共同電力株式会社 新居浜西火力発電所内)  
※新日鉄住金エンジニアリング株式会社写真提供

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高压条件下での放散プロセスを行い、高い圧力を有するCO<sub>2</sub>ガスを高効率に分離・回収できる吸収液（高压再生型化学吸収液）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以上の高压下において高い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「高压再生型化学吸収液」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

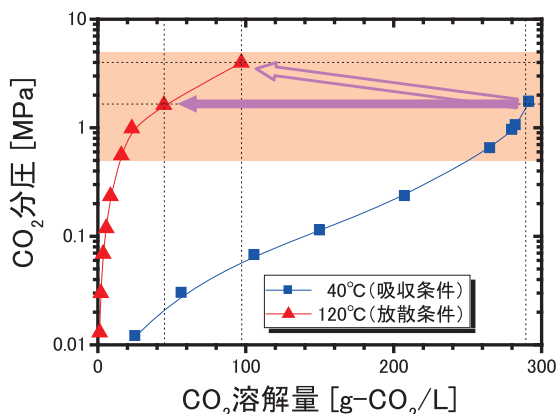


図4 高压下で高い吸収放散性能を有する新規吸収液

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压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。

### 3. 固体吸収法

RITEは2010年から2014年度にかけて、METI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。

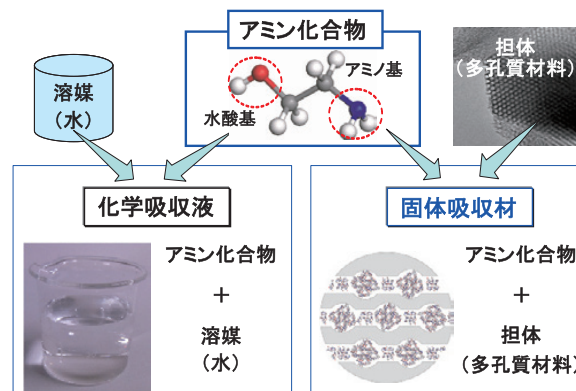
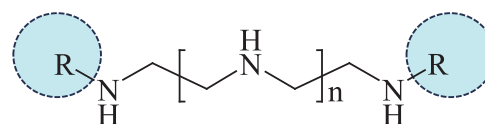


図5 アミン固体吸収材

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）。これまでに市販のアミンに置換基を導入することで、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、米国および日本において特許を取得した。



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、分離・回収エネルギー1.5GJ/t-CO<sub>2</sub>のポテンシャル性能が示され、

RITE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%改善できる見込が得られた。

2015年度から始まったMETI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」（2018年度からはNEDOに移管）においては、実用化のための材料最適化、固定層システムを用いたプロセス最適化・高効率化検討、および固体吸収材システムのシミュレーション技術の構築を行うとともに、川崎重工業株式会社と連携して、石炭燃焼排ガスをを用いた移動層ベンチスケール試験を実施している。

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、ラボスケール固定層試験装置（図7）を用いて、性能評価を行った。脱着工程で低温スチームを供給するSA-VSA（Steam-aided vacuum swing adsorption）プロセスを採用し、運転プロセスを最適化した結果、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>を回収可能であることが確認された。この際、60°Cの再生工程で必要なスチームエネルギーは1.2 GJ/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が実証された。



図7 ラボスケール固定層試験装置

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、これまでに5.5 t-CO<sub>2</sub>/day規模でのCO<sub>2</sub>回収を達成している（図8）。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。

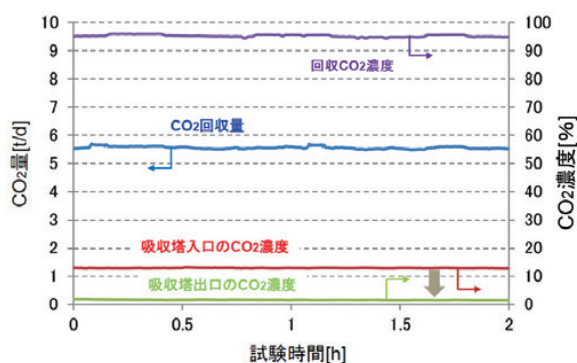


図8 移動層ベンチスケール試験結果  
（川崎重工業（株）明石工場内のKCC移動層システムにて実施）

今後、石炭火力発電所での実ガス暴露試験を経て40 t-CO<sub>2</sub>/day規模のパイロットスケール試験装置を建造し、実ガス試験を実施する計画であり（2017年9月プレスリリース）、2020年代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9）。

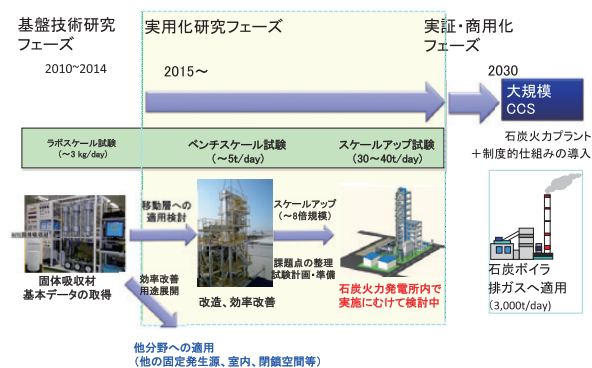


図9 研究開発ロードマップ

#### 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10）。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。

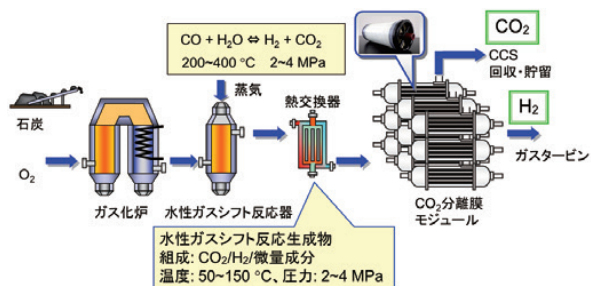


図10 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電 (IGCC) からのCO<sub>2</sub>分離回収

RITEでは、 dend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 dend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11に分子ゲート膜の概念を示す。

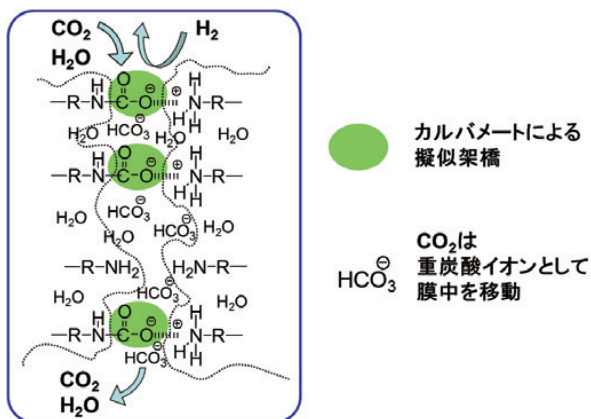


図11 分子ゲート膜の概念図

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。

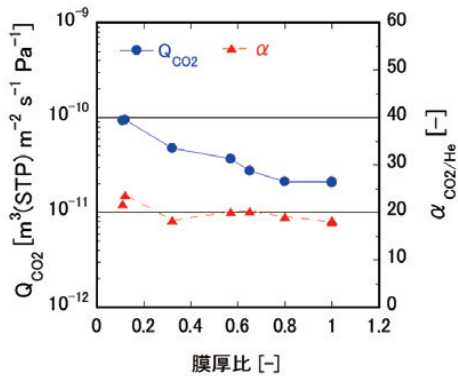
この成果の実用化を推進するために、現在、RITEおよび民間会社を組合員とする次世代型膜モジュール技術研究組合 (MGM組合) によって、CO<sub>2</sub>分離膜、膜エレメントの開発 (図12) および膜分離システム検討を実施中である。



図12 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委託事業の「二酸化炭素分離膜モジュール研究開発事業」（2011年～2014年度）および「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～2018年度）で開発した膜素材、膜エレメントや膜分離システムを基礎として、現在、NEDO委託事業「CCS研究開発・実証関連事業／CO<sub>2</sub>分離回収技術の研究開発／二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発」（2018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および連続製膜した膜を用いた膜エレメントを開発中である。また、2018年度より米国ケンタッキー大学応用エネルギー研究センター (UK-CAER) で、石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験を開始している。

連続製膜でのCO<sub>2</sub>分離性能を向上させるために、まず薄膜化のための製膜条件の最適化を行った。その後、最適化した製膜条件に基づき、連続製膜により薄膜化検討を行った。作製した分離膜の膜厚と分離性能の関係を図13に示す。なお、模擬ガス試験においては、安全上の理由からH<sub>2</sub>の代替ガスとしてHeを使用している。

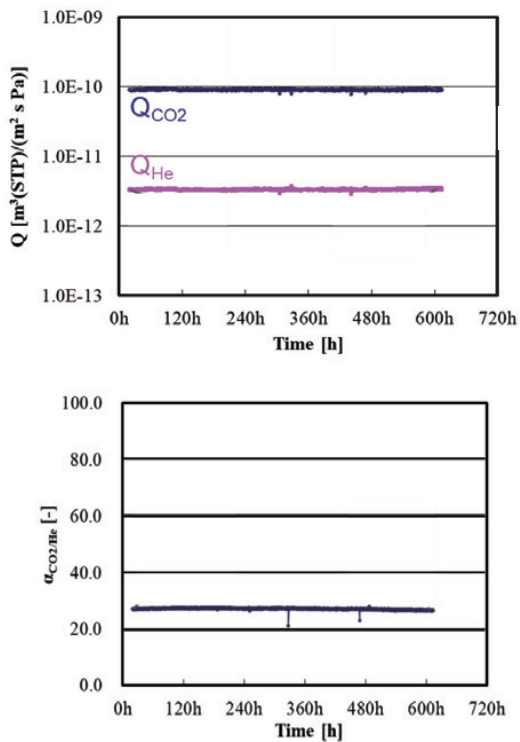


測定条件: 温度: 85°C; 供給側: 全圧2.4MPa, 混合ガス組成CO<sub>2</sub>/He=40/60 vol./vol., 湿度60%RH; 透過側: 大気圧

図13 連続製膜の膜厚比とCO<sub>2</sub>分離性能の関係  
( $Q_{CO_2}$ : CO<sub>2</sub>パーミアンス、 $\alpha_{CO_2/He}$ : CO<sub>2</sub>/He選択性)

検討の結果、薄膜化によりCO<sub>2</sub>/He選択性を維持したままCO<sub>2</sub>透過性が向上することを確認した。

また、単膜の耐圧・耐久性検討を実施し、2.4MPaの高圧条件での模擬ガス試験において、約600時間の耐久性を確認した(図14)。 $Q_{CO_2}$ 低下率は25%/2年(16,000h)であり、単膜に関して目標値の達成が期待できる。



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14 CO<sub>2</sub>分離性能の経時変化(単膜)  
( $Q_{CO_2}$ 、 $Q_{He}$ : CO<sub>2</sub>、Heパーミアンス、 $\alpha_{CO_2/He}$ : CO<sub>2</sub>/He選択性)

なお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。

## 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。さらに、2018年4月のエネルギー情勢懇談会では、産業部門と電力部門で引き続きCCS実用化に向けた課題へ取り組むことが重要と言及されている。

このような背景を受けて、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CO<sub>2</sub>回収技術を提案していくことも重要と考える。