

## 化学研究グループ

 <p>グループリーダー・ 主席研究員  中尾 真一</p>	サブリーダー・ 主席研究員	杉田 啓介	研究助手	荒木 華子
	副主席研究員	馬場 宏治	研究助手	大西 紀子
	副主席研究員	余語 克則	研究助手	尾方 秀謙
	主任研究員	石黒兼二郎	研究助手	鹿嶋 麻衣
	主任研究員	甲斐 照彦	研究助手	片岡 梢
	主任研究員	後藤 和也	研究助手	菰野 恵子
	主任研究員	フィロース アラム チョウドリー	研究助手	白井 隆一
	主任研究員	山田 秀尚	研究助手	杉本 理絵
	主任研究員	山本 信	研究助手	手嶋 孝
	主任研究員	龍治 真	研究助手	藤原 洋一
	研究員	伊藤 史典	研究助手	森 恵子
	研究員	木下 朋大	研究助手	森 美佐都
	研究員	清川 貴康	研究助手	吉野 直美
	研究員	Vu Thi Quyen	研究助手	米澤 順子
研究員	段 淑紅	研究助手	小倉公美子	

## 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（「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2014年以降、更に商用2号機が2018年以降、それぞれ運転中である。

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認した。現在、民間企業と共同で実用化研究に取り組んでおり、固体吸収材の実ガス暴露試験を実施中である。今後、これらの成果をもとに石炭火力発電所内に40t-CO<sub>2</sub>/day規模の試験設備を設計・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、国内外の実ガス試験サイトで、石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験を進めている。

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2004年より、「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。2008年に始まったCOURSE50では、CO<sub>2</sub>削減目標30%の内、分離・回収によって20%削減と位置付けられており、本技術開発に対する期待は大きい。RITEにおける化学吸収液開発の流れを図1に示す。

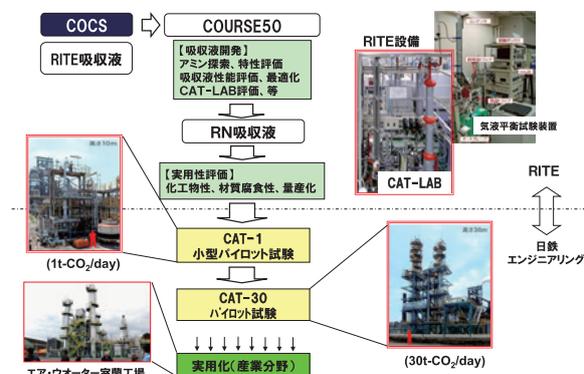


図1 RITEにおける化学吸収液開発の流れ

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、分離・回収エネルギー1.6GJ/t-CO<sub>2</sub>を目標とし、Step2の成果をベースに更なる高性能化に取り組んでいる。目標達成に向け、新規非水溶媒の探索や吸収促進触媒のペレット化手法開発などを進めている（図2）。

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。

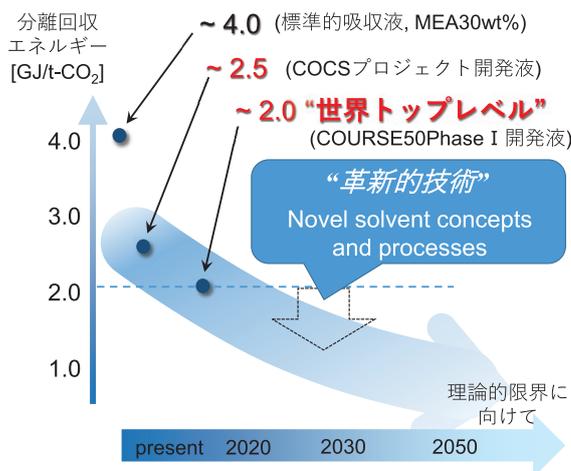


図2 高性能化学吸収液開発への挑戦

開発技術の産業利用の面では、RITEと新日鐵住金株式会社（2019年4月より日本製鉄株式会社）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（2019年4月より日鉄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：石炭火力発電排ガス用、2018年7月運転開始）（図3）。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。



商業化1号機(日本製鉄  
室蘭製鉄所構内)



商業化2号機(住友共同電力  
新居浜西火力発電所内)

120 t/day	143 t/day
製鉄熱風炉	石炭火力
産業用CO <sub>2</sub> 製造	飼料添加物製造用途

図3 COURSE50成果の産業利用

### 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4)、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。

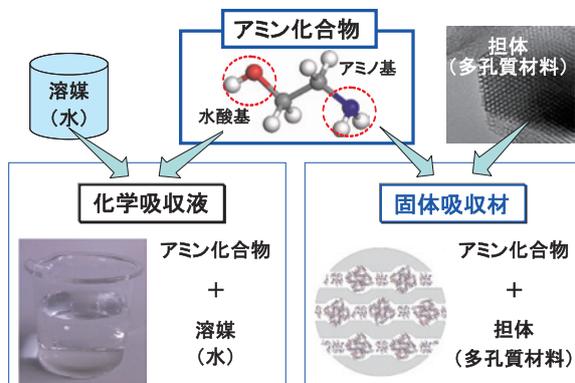


図4 アミン固体吸収材

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。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(図5)。

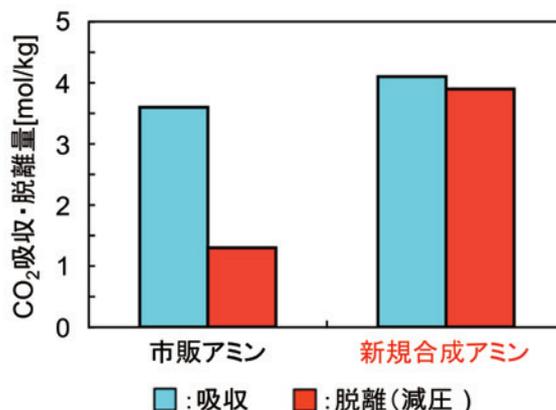


図5 新規合成アミンによる固体吸収材の性能向上

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」(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、スケールアップ(100 m<sup>3</sup>スケール)を視野に入れた大量合成法の確立に目途を得た。

確立した手法によって大量合成(>10 m<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6)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の再生工程に必要なス

チーム供給エネルギーは1.1 GJ/t-CO<sub>2</sub>という性能が確認され、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。また、固定層システムを用いたプロセス最適化の一環として、0.1 t/day規模の小型ベンチスケール試験装置を設計・構築し、現在はスケールアップ課題の検討に取り組んでいる。



図6 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7.2 t-CO<sub>2</sub>/day規模でのCO<sub>2</sub>回収を達成している。

石炭燃焼排ガスは、約5%のO<sub>2</sub>を含むため、一般にはアミンの酸化劣化が問題となる。本事業で開発している固体吸収材システムは、低温再生プロセス（約60°C）であるため、耐酸化劣化性の面で有利であると予想される。さらに、ラボ加速試験（約100°C、20% O<sub>2</sub>）を行った検証では、本事業で開発した新規合成アミンは、市販アミンに比べて顕著に酸化劣化し難いということが確認された（図7）。また、石炭火力発電所で実ガス暴露試験を行った結果、本固体吸収材の性能低下がほとんど起こらない、CO<sub>2</sub>の分離回収に適した条件を見出している。

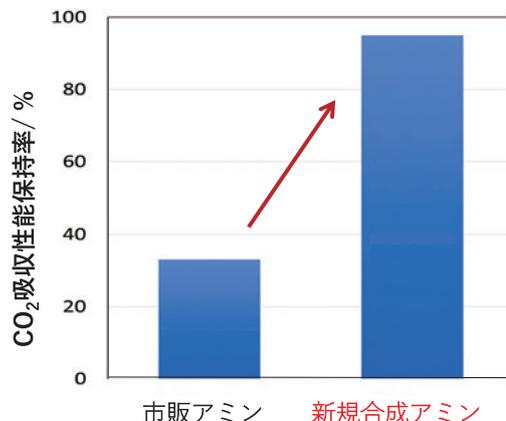


図7 固体吸収材の100°Cでの酸化劣化耐性評価  
O<sub>2</sub> (20%) / N<sub>2</sub> (80%) / H<sub>2</sub>O (RH50%)

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8）。

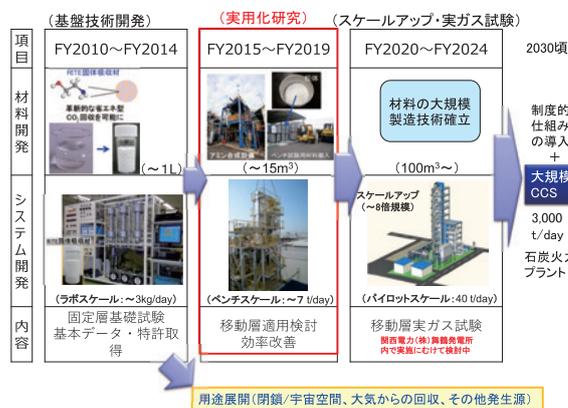


図8 研究開発ロードマップ

また、固体吸収材は室内や宇宙などの閉鎖空間でのCO<sub>2</sub>の除去や、空気からの直接CO<sub>2</sub>回収（Direct Air Capture : DAC）など、より低濃度のCO<sub>2</sub>排出源への適用が検討されており、RITEもより低濃度の排出源からのCO<sub>2</sub>回収に向けた開発を進めている。今後、CO<sub>2</sub>分離回収エネルギーの更なる低減に向けて開発を進めていくとともに、開発中の技術の特徴が最大限に活かせる様々な排出源への適用、実用化を進めていく予定である。

#### 4. 膜分離法

膜分離法は、圧力差によって分離膜の供給側から透過側へCO<sub>2</sub>を透過・分離する分離法である。そのため、高圧ガスである燃焼前回収（Pre-combustion）への適用により、低コスト、省エネルギーでのCO<sub>2</sub>分離回収が期待される（図9）。

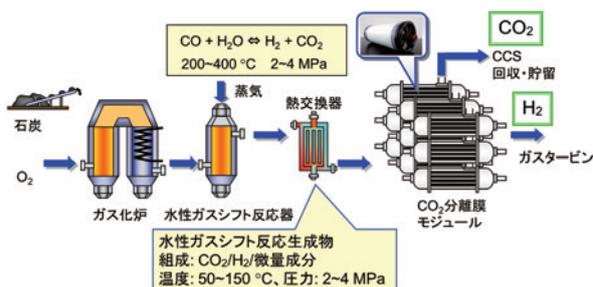


図9 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電（IGCC）からのCO<sub>2</sub>分離回収

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。

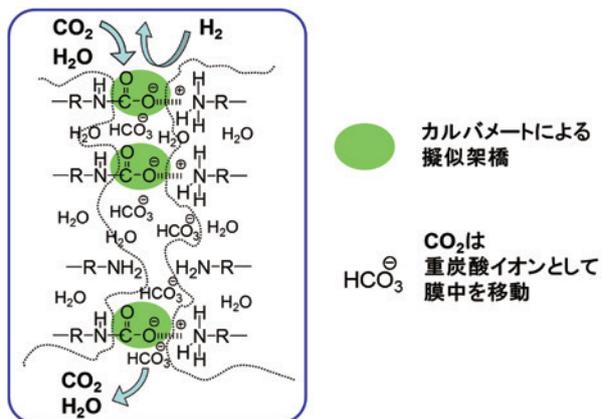


図10 分子ゲート膜の概念図

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。



CO<sub>2</sub>分離膜



膜エレメント  
(4inch ; 長さ200mm)



膜モジュール



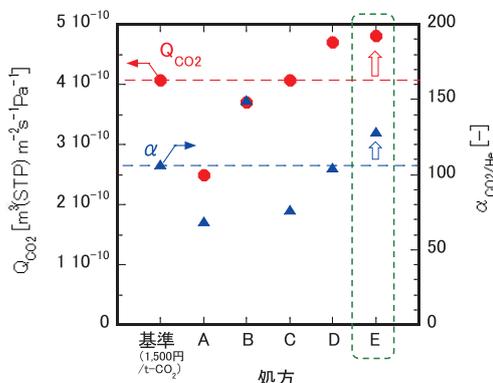
膜モジュール中の  
膜エレメントのイメージ

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、石炭ガス化炉からの実ガスを用いた検証試験として、CO<sub>2</sub>分離膜については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）にて開始し、続いて、膜エレメントについては2020年からの国内実ガス試験サイトでの実施に向け取り組んでいる。

連続製膜でのCO<sub>2</sub>分離性能を向上させるために、まず薄膜化および膜組成等の処方の最適化を行った。その後、最適条件の連続製膜法への適用検討を行った。得られた連続製膜法を用いて作製した分離膜についての模擬ガス試験における分離性能を図12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>ガスの代替ガスとしてHeを使用している。



測定条件：温度：85℃；供給側CO<sub>2</sub>分圧：260kPa、湿度60%RH；透過側：大気圧

図12 CO<sub>2</sub>分離性能における膜厚・膜組成の最適化 (Q<sub>CO<sub>2</sub></sub>：CO<sub>2</sub>パーミアンス、 $\alpha_{CO_2/He}$ ：CO<sub>2</sub>/He選択性) (処方E：最適化膜)

得られた分離性能等を基に検討した結果、CO<sub>2</sub>分離膜において目標とする分離性能であるCO<sub>2</sub>分離・回収コスト1,500円/t-CO<sub>2</sub>以下を達成することを確認した。

また、連続製膜を用いた膜エレメントの量産化に向けた検討も行っており、その中で、膜エレメントの耐久性向上のための検討を実施した。膜エレメントに用いる集ガス管やスペーサー、接着剤等の膜エレメント部材を最適化することにより、2.4MPaの高圧下においても安定な膜エレメントが作製でき、膜エレメントの基本製法の確立に目途を得た。

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、2019年6月に、「パリ協定に基づく成長戦略としての長期戦略」及び「統合イノベーション戦略2019」が策定され、世界のカーボンニュートラルを可能とする重要な革新的技術としてCCUS/カーボンリサイクルが示された。CCUS/カーボンリ

サイクルでは、「CO<sub>2</sub>を炭素資源として捉えて、分離回収したCO<sub>2</sub>の化石燃料や素材への再利用 (CCU)」と「分離回収したCO<sub>2</sub>の地中貯留 (CCS)」の組合せにより、大きなCO<sub>2</sub>削減効果が見込まれている。

さらに、CO<sub>2</sub>分離回収技術はCCUSの基盤となることが示され、2050年度までにCO<sub>2</sub>分離回収コスト1,000円/t-CO<sub>2</sub>を目指し開発を進めることや様々なCO<sub>2</sub>排出源に対応する分離回収技術を確認していくこと等が、目標として示されている。

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ねばならない。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。