

化学研究グループ



グループリーダー
中尾 真一

【コアメンバー】

サブリーダー・主席研究員
東井 隆行
主席研究員 伊藤 直次
主席研究員 佐藤 譲宣
主席研究員 西田 亮一
副主席研究員 余語 克則

主任研究員 池田 健一
主任研究員 岡島 重伸
主任研究員 甲斐 照彦
主任研究員 加藤 次裕
主任研究員 後藤 和也
主任研究員
フィロース アラム チョウドリー
主任研究員 三上 智司
主任研究員 山田 秀尚
主任研究員 山本 信

研究員 伊藤 史典
研究員 来田 康司
研究員 斉藤 崇
研究員 段 淑紅
研究員 沼口 遼平
研究員 藤木 淳平
研究員 山崎 浩太

CO₂分離・回収技術の高度化・実用化、 および水素エネルギー社会構築に向けた無機膜、 膜反応器開発への取り組み

1. CO₂分離・回収技術研究開発及び水素エネルギー社会構築に向けた研究開発

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CO₂を発電所や工場などの発生源から分離・回収し、回収したCO₂を地中や海底に貯留・隔離する技術である。

CCSコストの約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分離・回収コストの低減が重要である。

RITE化学研究グループでは、CO₂分離・回収技術の研究開発を行っており、今までに化学吸収法、膜分離法、吸着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-CO₂を達成するとともに、吸収液からのCO₂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。開発された化学吸収液は、民間企業で採用され、昨年秋にCO₂回収設備商用1号機が運転を開始した。

膜分離法では、H₂を含む高圧ガスからCO₂を選択的に分離・回収する分子ゲート膜で、IGCC等の高圧ガスから1,500円/t-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、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の開発を行っている。現在は、RITEと民間企業3社で技術研究組合を設立し、実用化を目指した分離膜、膜モジュール、膜分離システムを開発中である。最近では、膜材料の改良を進め、ラボレベルでプロジェクトの目標性能を示す複合膜の開発に成功した。

吸着法では、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

に、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材（目標とする分離・回収エネルギー 1.5GJ/t-CO₂）を見出すべく研究開発に取り組んでいる。これまでに、RITE液をベースとして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。

また、これまで、放出されるCO₂を回収・貯留するCCSのためのCO₂分離・回収技術を中心に研究開発を行ってきたが、CO₂排出そのものを削減する技術も重要であると考えており、取り組みを強化しつつある。

近年、我が国では、自然エネルギーやバイオマス等の再生可能エネルギー由来の水素、あるいはCCSと組み合わせた化石燃料からの水素、いわゆるCO₂フリー水素をベースとするエネルギーシステム構築の必要性が強く言われている。その構築に不可欠なのが、エネルギーキャリア（メチルシクロヘキサンやアンモニアなど輸送が容易な水素含有化合物）から効率的に水素を取り出す技術の開発である。当グループでは、メチルシクロヘキサンから水素を取り出すシリカ膜やゼオライト膜、アンモニアから水素を取り出すパラジウム膜、およびそれらを用いた膜反応器（メンブレンリアクター）の開発を進めており、着実に成果を挙げつつある。

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CO₂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な実用的な技術開発を進めている。

2. 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。我々は、10年以上、化学吸収法における最大の課題であるCO₂分離・回収コストを低減する高性能吸収液の開発に取り組んできた。

2004年度から2008年度においては、「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（COCSプロジェクトと呼称）を企画推進し、引き続き、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 Step1、2008～2012年度）に取り組んだ。

これ等のプロジェクトを通じて、吸収液の分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO₂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CO₂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（図1,2）。これらの化学吸収液の開発成果については、民間企業のCO₂回収設備商用機に採用され、昨年秋に1号機が運転を開始した。

引き続き、2013年度から環境調和型製鉄プロセス技術開発プロジェクト Step2（COURSE50 Step2、2013～2017年度）に参加し、CO₂分離・回収コストをより一層低減する画期的な高性能化学吸収液の開発に取り組んでいる。

また、これまでの吸収液開発で培った研究経験を基に、高圧CO₂含有ガス（例えば、石炭ガス化ガス）からのCO₂分離・回収において、CO₂の吸収および放散性能に優れたアミン系化学吸収液を開発している。

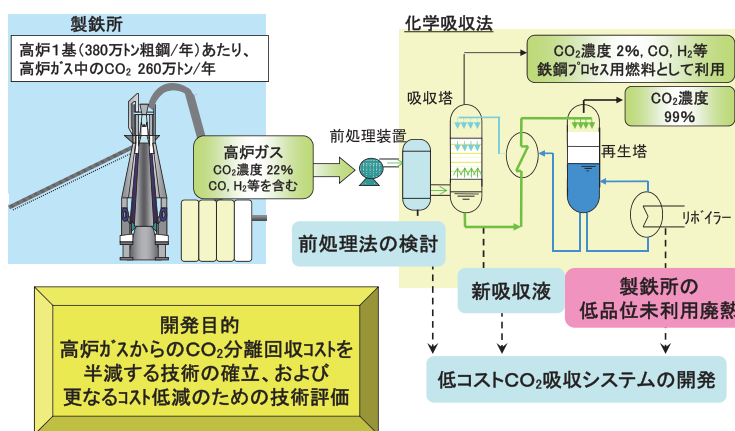


図1 化学吸収液を利用する高炉ガスからのCO₂分離回収技術概要

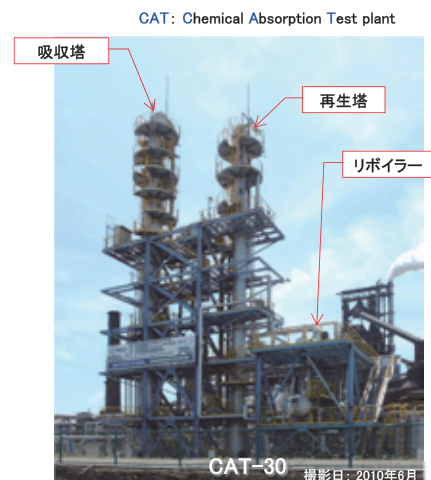


図2 COURSE50 Step1 実証試験設備の外観

本研究の目的は、処理ガスの持つ高い圧力エネルギーをCO₂の分離・回収および回収後のCO₂圧縮工程に有効利用することで、それらに要するエネルギーを大幅に低減することができる高性能な吸収液（高圧再生型化学吸収液）の開発である。

現在開発中の高圧再生型化学吸収液は、高いCO₂回収量、高い反応速度、および低いCO₂吸収熱を併せ持つ高性能な化学吸収液であり、圧縮工程を含む分離・回収エネルギーとして、開発目標の1.2GJ/t-CO₂以下を達成する見通しを得ている。

3. 高圧ガスから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（integrated coal gasification combined cycle with CO₂ capture & storage, IGCC-CCS）。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・貯留して、H₂をクリーンな燃料として用いる（図3）。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

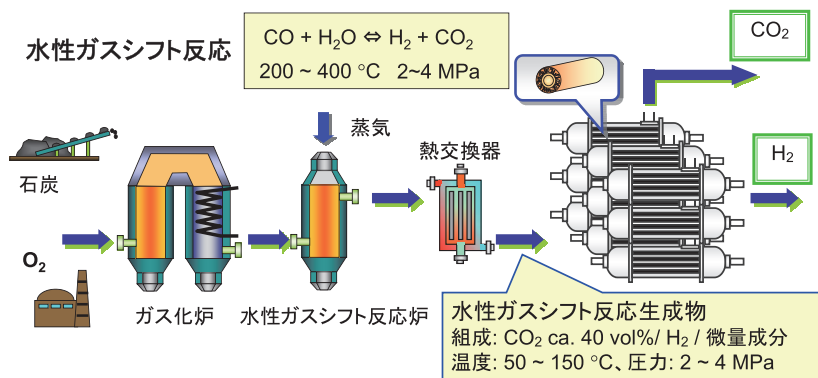


図3 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電（IGCC）からのCO₂分離回収

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を効率良く分離できる。

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CO₂とH₂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の開発を行っており、優れたCO₂透過速度とCO₂/H₂選択性を有する複合膜の開発に成功している。

この成果を元に、株式会社クラレ、日東電工株式会社の分離膜メーカー2社及び新日鉄住金エンジニアリング株式会社と次世代型膜モジュール技術研究組合を設立し、分離膜開発、膜モジュール開発、膜分離システム開発を実施中である（図5）。その中でRITEはクラレと共同で分離膜の開発を担当している。

最近では、ポリビニルアルコール（PVA）系の膜材料の改良を進め、ラボレベルでプロジェクトの目標性能を示す複合膜の開発に成功し、実用化に向けて大きな一歩を進めることができた（図6）。今後は、さらなる複合膜性能の向上、耐久性や耐圧性付与等の実用化に向けた検討を進めていく。

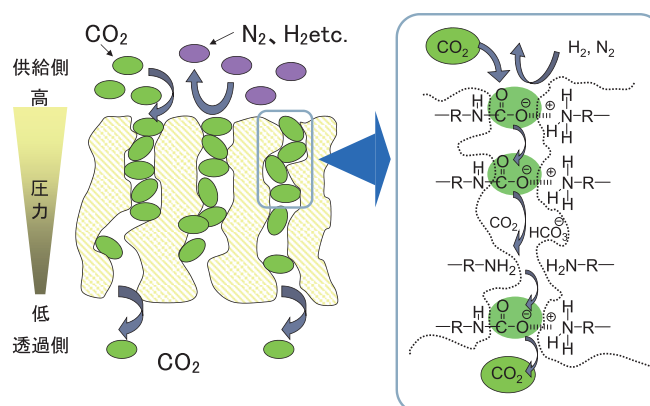


図4 分子ゲート膜の概念図

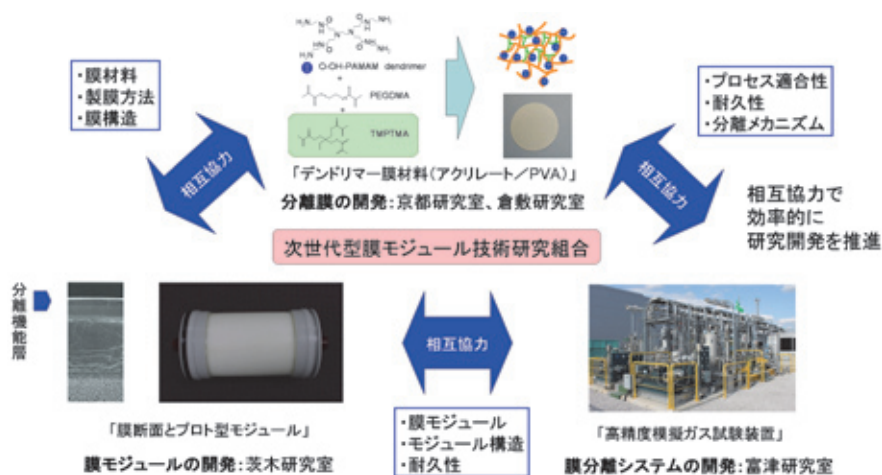


図5 技術研究組合による、分離膜、膜モジュール、膜分離システムの開発

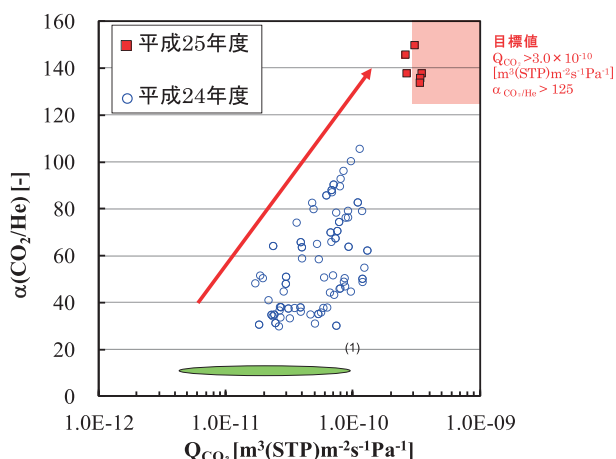


図6 分子ゲート膜の分離性能 (Q_{CO_2} : CO₂透過速度、 α : 選択性)
(1) H. Lin, B. Freeman et al., Science, 311, 639-642 (2006)

デンドリマー膜の開発は、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CO₂分離」に登録されている。また、ノルウェー科学技術大学ともCO₂分離膜に関する学術交流を実施しており、国際協力体制の下で研究開発を行っている。

* 米国が、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提案した組織。

4. 固体吸収材の開発

これまでに蓄積した化学吸収法等のCO₂分離・回収技術をベースに、2010年度より経産省からの委託事業「二酸化炭素回収技術高度化事業」で、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の開発とプロセス評価技術の開発を行っている(図7)。なお、本事業では石炭火力発電所からのCO₂分離・回収に適した、より高性能な固体吸収材(目標とする分離・回収エネルギー 1.5GJ/t-CO₂)を見出すべく研究開発に取り組んでいる。

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であり、化学吸収液と類似のCO₂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が期待できる。これまでに、アミンの分子構

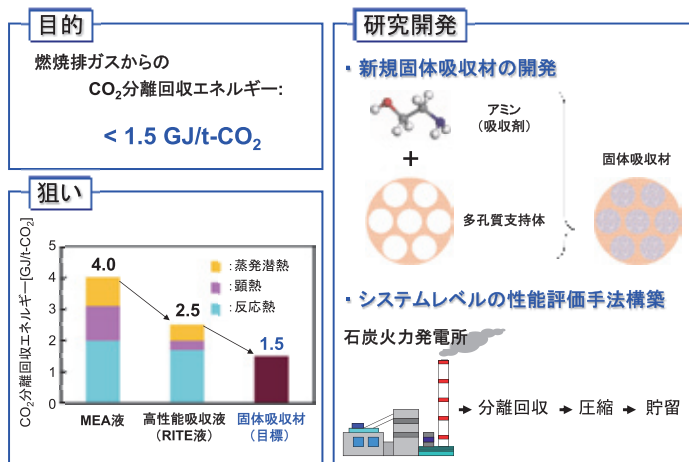


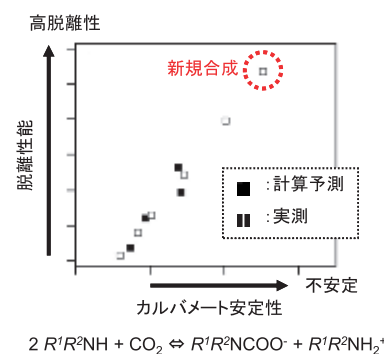
図7 二酸化炭素固体吸収材等研究開発

造とCO₂脱離性能との関係性を計算により明らかにしたことで、脱離性能に優れ、高いCO₂回収容量を有するRITE独自の固体吸収材を開発することに成功した（図8）。

プロセス評価技術の開発では、アミンとCO₂の反応を考慮して、CO₂分離・回収プロセスおよびCO₂回収型の石炭火力発電システム全体を対象としたプロセスシミュレーション技術を構築し（図9）、本事業で開発する固体吸収材によるCO₂分離・回収技術を石炭火力発電に適用した場合、化学吸収法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。

また、小型連続回収試験を行い固体吸収材のプロセス性能を評価するとともに、シミュレーションによりCO₂分離・回収エネルギー<2.0GJの目途を得ている。

計算化学によるアミンとCO₂との反応解析



固体吸収材のCO₂吸収特性

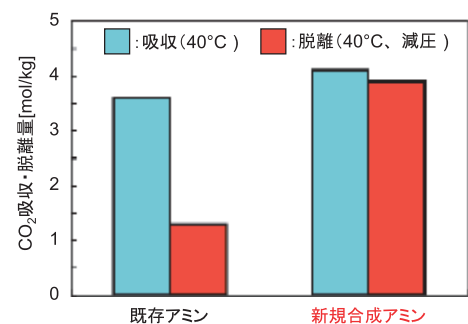


図8 計算化学を活用した高効率回収型アミンの探索

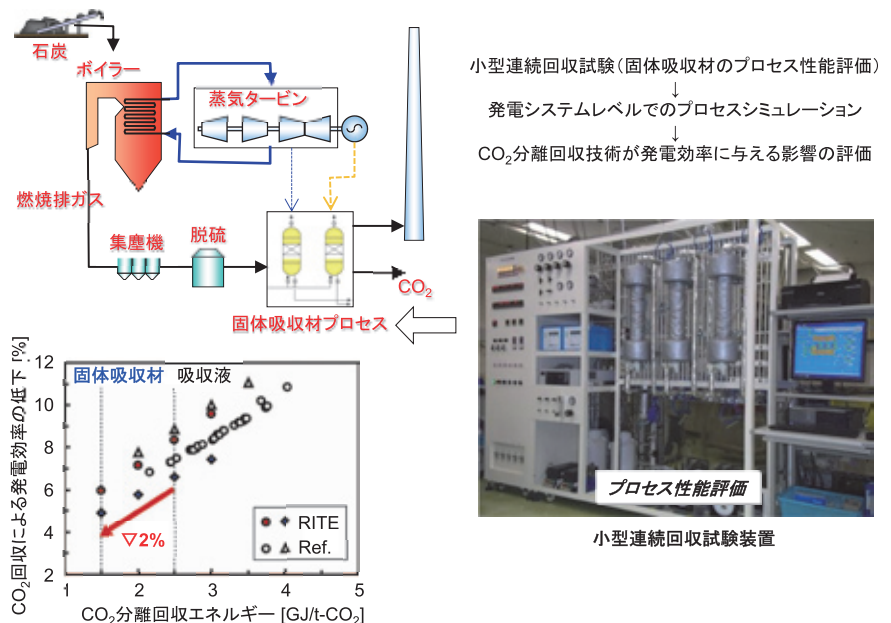


図9 CO₂回収型発電システムのプロセス設計

5. 水素エネルギー社会を支える無機膜技術開発

昨年4月に閣議決定された第4次エネルギー基本計画の中でも大きく取り上げられるなど、最近注目を集めているCO₂フリー水素をベースとするエネルギーシステム構築に不可欠なのが、エネルギーキャリア（メチルシクロヘキサンやアンモニアなど輸送が容易な水素含有化合物）から効率的に水素を取り出す技術の開発である。当グループでは、そのために必要な無機系水素分離膜および膜反応器（メンブレンリアクター）の研究開発を進めている。

2013年度に開始された文部科学省プロジェクトは2014年7月から戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）エネルギーキャリアプロジェクトとして改めてスタートしたが、RITEは広島大学、山口大学、宇都宮大学、工学院大学、産総研と共同で、「プロセス基盤技術」テーマを受託した。水素ステーション用の水素製造装置を出口とし、メチルシクロヘキサン用に対向拡散CVD法（図10）により作製したシリカ膜などの多孔質無機膜、アンモニア用に細孔内充填型パラジウム膜（図11）の開発を進めて着実な成果をあげており、いずれの水素分離膜も高効率でコンパクトな水素製造装置を実現するものと期待できる。また、後者は従来のパラジウム膜に対して、その課題であった耐久性の大幅な向上、低コスト化が期待できる技術である。

一方、2013年度に開始されたNEDOプロジェクト「水素利用等先導研究開発事業／エネルギーキャリアシステム調査・研究／水素分離膜を用いた脱水素」を千代田化工建設株式会社と共同で受託している。

商業施設やオフィスビルなど中小規模の需要家を対象に分散電源と組み合わせる水素製造装置を出口とし、メチルシクロヘキサン用の水素分離単管膜反応器の開発およびそれをモジュール化した水素製造装置の設計・開発を行っている。単管膜反応器を用いた脱水素反応では、反応と膜分離を別々に行う場合と比較して反応温度の低減が可能なことを確認しており（図12）、大きな省エネルギー性が期待できる。今後さらなる低温化を図るとともに、モジュール化した水素製造装置の開発を進めていく。

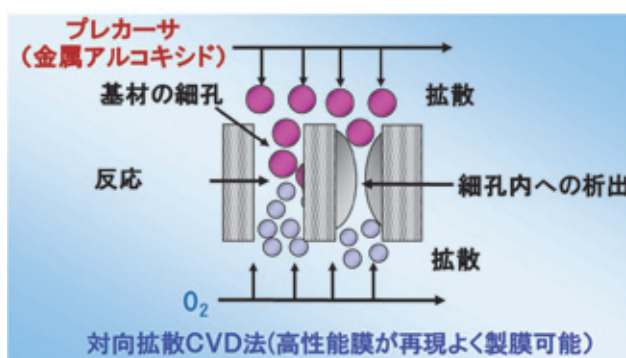


図10 対向拡散CVD法によるメチルシクロヘキサン用シリカ膜作製法

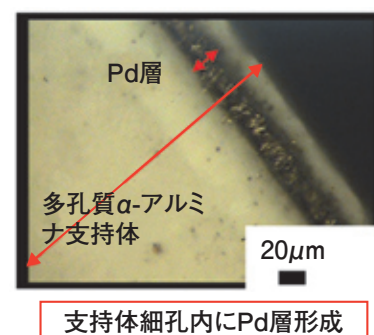


図11 アンモニア用細孔内充填型パラジウム膜

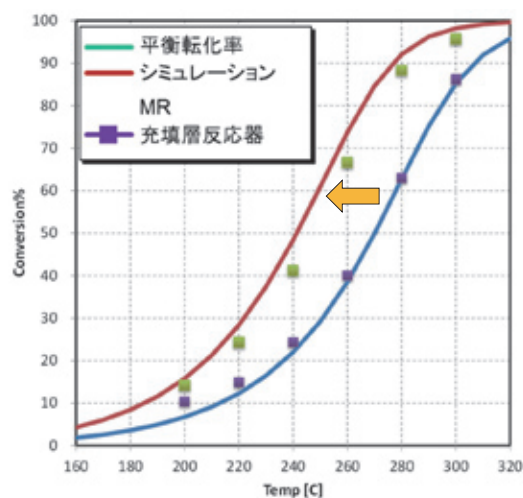


図12 単管膜反応器を用いた脱水素反応による反応温度の低減

また、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Step2 (COURSE50 Step2) では、将来の水素還元製鉄技術確立に向けて高炉ガス (BFG) の有効活用を目的として、高度な水素分離性能と耐水蒸気性を兼ね備えた新しいCVDシリカ膜、およびそれを用いた膜反応器 (水性ガスシフト反応、水素分離) の研究開発を進めている。