

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	佐藤 謙宣	主任研究員	後藤 和也	研究員	伊藤 史典
主席研究員	伊藤 直次	主任研究員	フィロース アラム チョウドリー	研究員	来田 康司
主席研究員	西田 亮一	主任研究員	三上 智司	研究員	段 淑紅
主席研究員	東井 隆行	主任研究員	山田 秀尚	研究員	沼口 遼平
副主席研究員	余語 克則	主任研究員	山本 信	研究員	藤木 淳平
主任研究員	岡島 重伸			研究員	松山 絵美
主任研究員	甲斐 照彦				
主任研究員	加藤 次裕				

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。

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。開発した化学吸収液は、民間企業で採用され、CO₂回収設備商用1号機が運転中である。

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等の高圧ガスから分離・回収コスト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り、膜材料の改良により、2.4MPaの高圧条件で、ラボレベルで目標性能を達成した。さらに、実機膜モジュールシステムの開発を進めており、実ガス試験による膜モジュール性能、プロセス適合性等に関する技術課題の抽出と解決に向

けて取り組んでいる。

吸着法では、CO₂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を実施し、再生エネルギー1.5GJ/t-CO₂を達成可能な材料を見出している。現在、民間企業と共同で実用化研究に取り組んでいる。

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い、実用化に近づきつつあるが、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、本格的な取り組みを始めている。

中でも、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分離・精製できるシリカ膜やゼオライト膜、アンモニアなどから水素を分離・精製できるパラジウム膜、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。

我々は、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て、分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO₂を達成するとともに、その実用化開発に成功した（図1,2）。これらの化学吸収液の開発成果については、民間企業の産業用途CO₂回収設備商用機に採用され、2014年秋には1号機の運転が開始されている。

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年度～2017年度）に参加し、更に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・放散性能に優れたアミン系化学吸収液を開発している。本研究の目的は、温度スイングのみにより、CO₂含有ガスの持つ高いCO₂分圧を維持しつつ、高効率にCO₂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3）。本プロセスでは、CO₂が高い圧力を持って回収されるため、回収後の圧縮

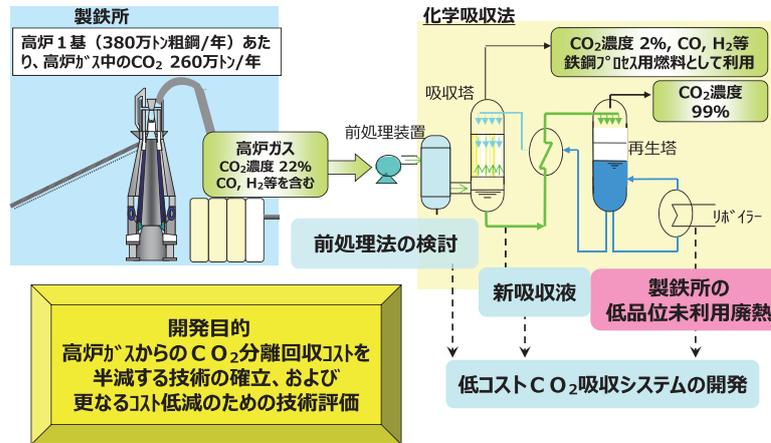


図1 化学吸収液を利用する高炉ガスからのCO₂分離回収技術概要



図2 COURSE50 Step1 実証試験設備の外観

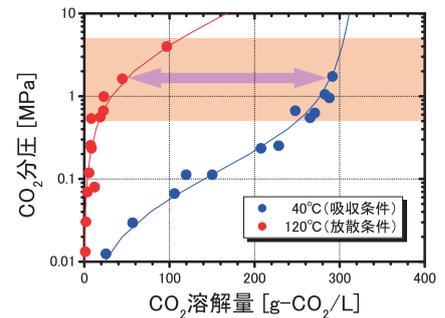


図3 高圧下で高い吸収放散性能を有する新規吸収液

に要するエネルギーが大幅に削減される。

我々はこれまでに、1MPa以上の高圧下において高いCO₂回収量、高い反応速度、および低いCO₂吸収熱を併せ持つ「高圧再生型化学吸収液」を見出しており、圧縮工程を含むCO₂分離・回収エネルギーとして、世界最高レベルの1.1GJ/t-CO₂以下を達成する見通しを得ている。

現在は、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。

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「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 CO₂ 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4）。

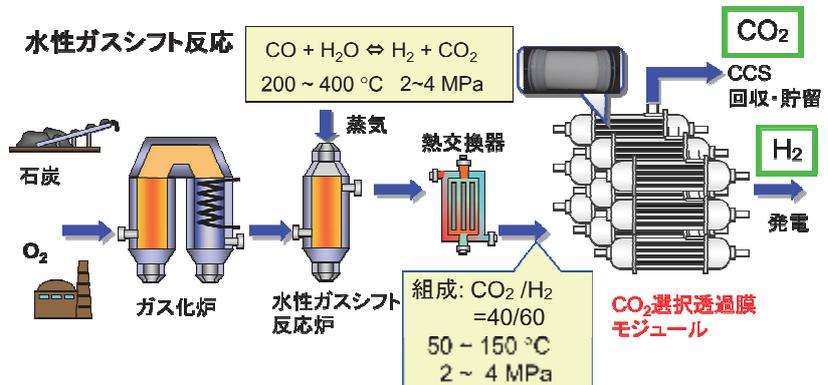


図4 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電 (IGCC) からのCO₂分離回収

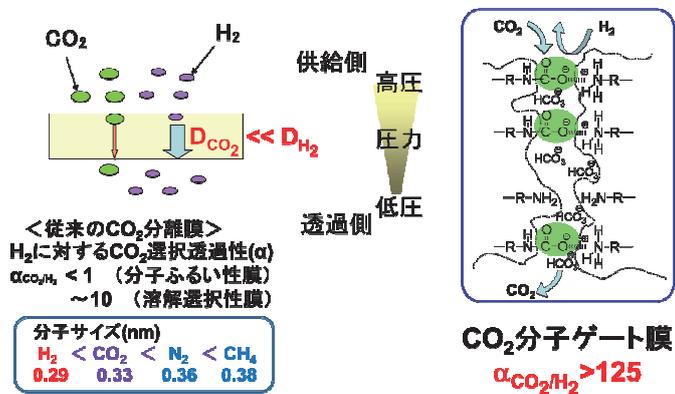


図5 分子ゲート膜の概念図

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CO₂分離膜（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5に分子ゲート膜の概念を示す。透過機構としては、加湿条件で、膜中に取り込まれたCO₂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H₂の透過を阻害することで、従来のCO₂分離膜では分離が難しかったCO₂とH₂を効率良く分離できると考えている。



図6 CO₂分離膜及びCO₂分離膜モジュール

RITEでは、 dendrimer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 dendrimer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、CO₂分離膜及びCO₂分離膜モジュール（図6）の開発、膜分離システム開発を実施中である。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。

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）において膜材料の改良を進め、2.4MPaの高圧条件で、ラボレベルで目標性能を達成した（図7）。現在は、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、実ガス試験による膜モジュール性能、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予定である。

dendrimer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。

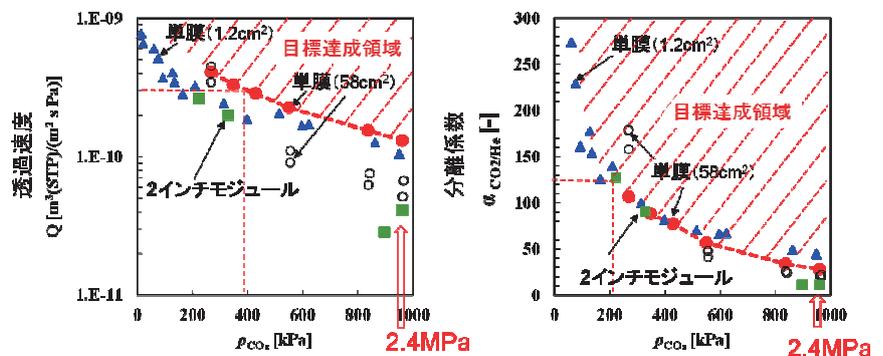


図7 分子ゲート膜の分離性能

4. 固体吸収材の開発

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）。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。

新規固体吸収材の開発

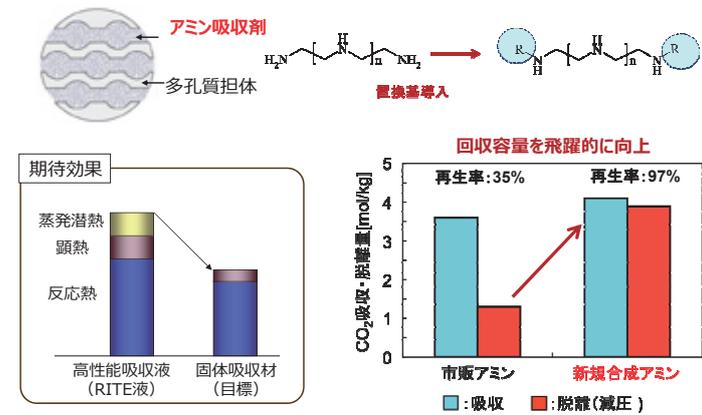


図8 二酸化炭素固体吸収材

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した結果、脱着工程でスチームを供給するSA-VSA (Steam-aided vacuum swing adsorption) プロセスの適用により、回収率が飛躍的に向上した。模擬ガス(12%CO₂)から回収純度98%、回収率93%でCO₂を回収可能であり、RITE固体吸収材が優れたCO₂分離回収性能を有することを実証した。また、固体吸収材の再生エネルギー1.5GJを達成した(図9)。

これらの知見をもとに、今年度より経産省からの委託事業「二酸化炭素回収技術実用化研究事業(先進的二酸化炭素固体吸収材実用化研究開発事業)」として、

プロセス・操作条件の最適化

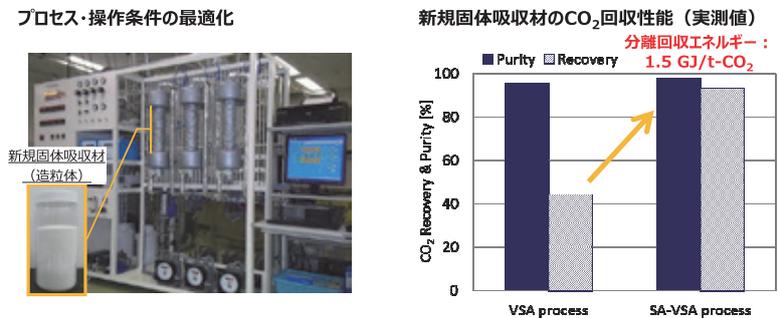


図9 CO₂連続回収試験

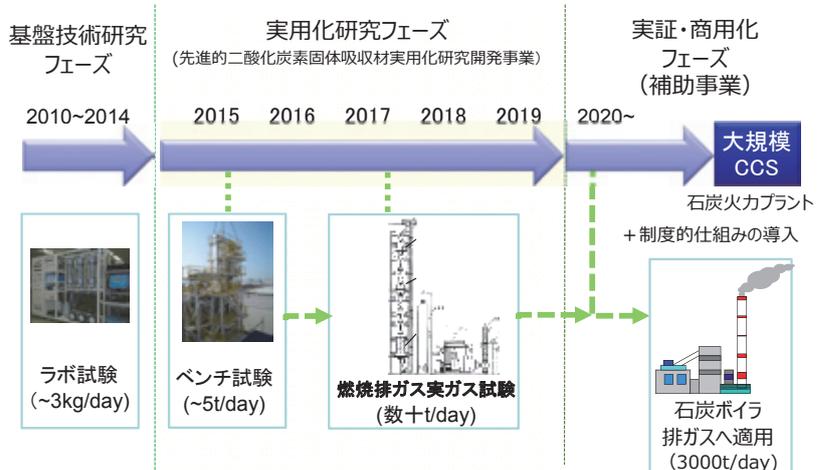


図10 事業目的達成までのロードマップ

民間企業と連携して最適プロセス検討と材料最適化検討を実施するとともに、次年度以降の石炭燃焼排ガスによるベンチスケール試験を実施すべく、準備を進めている。なお、本事業では2020年を目処に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システムを開発すべく、図に示すロードマップで研究開発に取り組んでいる（図10）。

5. 水素エネルギー社会を支える無機膜技術開発

第4次エネルギー基本計画で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、対向拡散CVD法で作製したシリカ膜を用いた膜反応器（メンブレンリアクター）の研究開発を進めている。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の開発・実用化を目的とし、メチルシクロヘキサンから脱水素・精製を行う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・開発を行うもので、単管膜反応器の開発では、装置の実用化に必須と考えられる外側触媒の構成が保護膜等を用いることなく実現可能であることを見出した（図11）。また、この膜反応器を用いた脱水素反応では、反応と精製を別に行う場合と比較して、平衡シフト効果によって反応温度の大幅な低減が可能であることを確認し（図12）、脱水素触媒の長寿命化や副反応の抑制が期待できることが分かった。膜反応器のモジュール化では、7本の単管シリカ膜反応器から構成される小型試験装置を世界で初めて設計・製作した（図13）。2015年11月から運転研究を開始し、実用化に向けた課題抽出やエンジニアリングデータの収集を行っている。

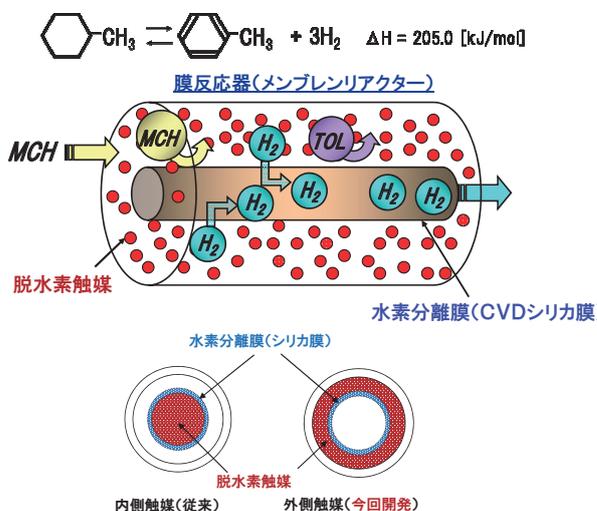


図11 CVDシリカ膜を用いた膜反応器と触媒充填構造

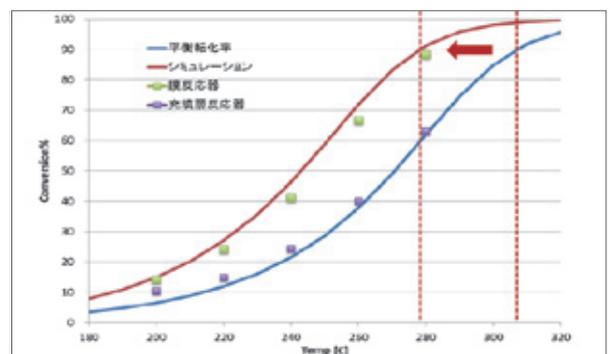


図12 単管膜反応器を用いた脱水素反応による反応温度の低減

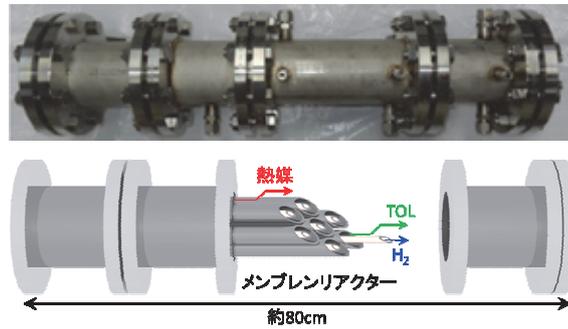


図13 膜反応器モジュール (7本)

アンモニアの脱水素・精製や天然ガス改質への適用が期待されているパラジウム膜についても研究開発を進めている。従来のパラジウム膜は優れた分離性能を有するものの、耐久性やコストの点で実用化が難しかった。当グループでは、それらの課題を解消する可能性を有する細孔内充填型パラジウム膜 (図14) の研究開発を進めている。これは基材表面から少し内側の細孔内に緻密なパラジウム膜を形成するもので、優れた水素分離性能を有するとともに、表面型のパラジウム膜と比較して耐久性が向上することを確認している。また、同じ膜厚で比較するとパラジウムの使用量が約3分の1ですむため、大幅なコスト低減も可能になると期待され、実用化に向けて研究開発を進めている。

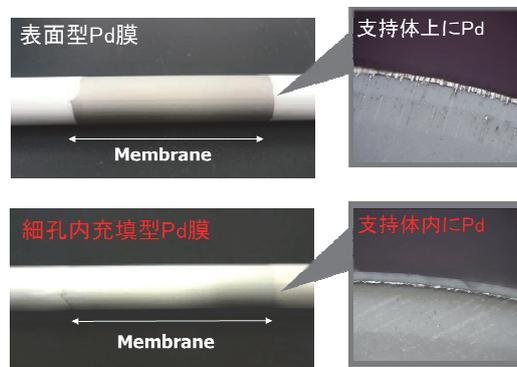


図14 細孔内充填型パラジウム膜

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、高炉ガスの水性ガスシフト反応に適用可能なCVDシリカ膜およびそれをを用いた膜反応器の研究開発に取り組んだ。その結果、高度な水素透過性能と優れた耐水蒸気性を兼ね備えた革新的なシリカ膜の開発に成功している。