



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	佐藤 謙宣	主任研究員	山本 信
主席研究員	東井 隆行	主任研究員	龍治 真
副主席研究員	余語 克則	研究員	伊藤 史典
主任研究員	石黒兼二郎	研究員	来田 康司
主任研究員	甲斐 照彦	研究員	段 淑紅
主任研究員	加藤 次裕	研究員	沼口 遼平
主任研究員	後藤 和也	研究員	藤木 淳平
主任研究員	フィローズ 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		

CO₂分離・回収技術の高度化・実用化への取り組み

1. CO₂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。

地球温暖化対策としてCO₂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、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-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、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結果としては、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。

膜分離法は、圧力を有するガス中から分離する際の効率が非常に高いプロセスとして期待できる。現在は、H₂を含むガスからCO₂を選択的に分離・回収する性能を発現する分子ゲート膜を用いて、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。 dendrimerを用いる新規な高分子系材料がCO₂/H₂分離に優れていることを見出し、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いる。現在、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、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。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、膜モジュールを構成する実証用エレメントの製作を進めている。これを用いた実機膜モジュールシステムの開発として、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。

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。RITEでは、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、経済産業省(METI)補助事業である「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、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、「環境調和型製鉄プロセス技術開発」プロジェクト(COURSE50 Phase1 Step1、2008~2012年度)において、製鉄所プロセスガスからのCO₂分離・回収を目的とした研究開発を行った。

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、新日鉄住金エンジニアリング株式会社の省エネ型CO₂回収設備商用機に採用され、2014年秋に1号機(製鉄所排ガス用)が運転を開始した。また、先ごろ2号機(石炭火力発電排ガス用)の受注が決定し、2018年に運用開始予定である。このようにRITEの研究成果は、さまざまな大規模CO₂発生源において、着実に実用化が進められている。

さらに、2013年度から引き続きNEDO委託事業、「環境調和型製鉄プロセス技術開発」プロジェクト(COURSE50 Phase1 Step2、2013~2017年度)に参加し、新日鉄住金株式会社と共同で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。(図3)

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。

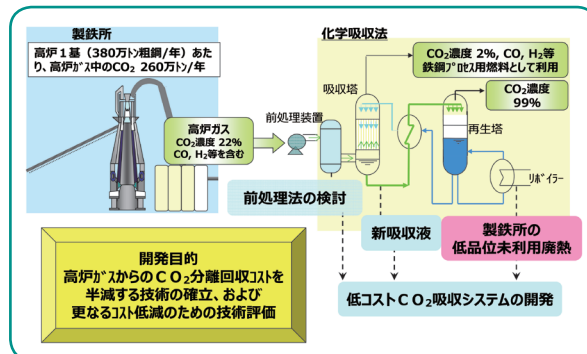


図1 化学吸収液を利用する高炉ガスからのCO₂分離回収技術概要



図2 パイロット試験機の外観

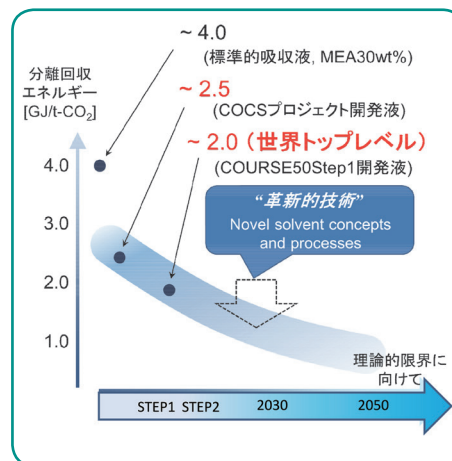


図3 高性能化学吸収液開発への挑戦

本研究の目的は、温度スイングのみにより、CO₂含有ガスの高い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4)。本プロセスでは、

CO₂が高い圧力を保って回収されるため、回収後の圧縮に要するエネルギーが大幅に削減される。

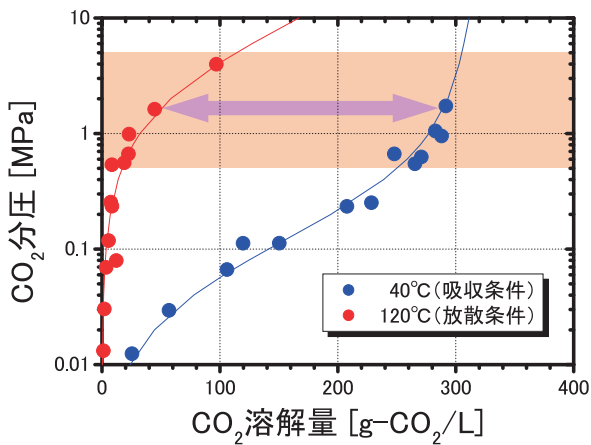


図4 高圧下で高い吸収放散性能を有する新規吸収液

RITE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. 固体吸収法

固体吸収法は、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吸収材を使うことで、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(図5)。

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。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、低温での脱離性能に優れ、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。

また、小型連続回収試験装置(図6)を用いて、RITEが開発した固体吸収材のプロセス性能を評価し

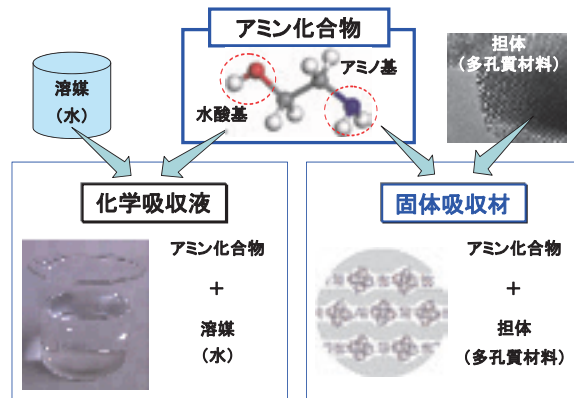


図5 アミン固体吸収材

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、VSAプロセスの場合と比較して、回収率が飛躍的に向上した。さらに、SA-VSAプロセスを最適化し、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/t-CO₂を達成した(図7)。開発した固体吸収材による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(2.5GJ/t-CO₂)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。

固体吸収材の研究開発は、米国等でも実施されているが、従来の固体吸収材は、高温の再生プロセスを伴うため、エネルギー的に不利であり、材料劣化などの問題も生じやすい。RITEが開発した固体吸収材は、低温、低エネルギーで再生可能であるという特徴を有



図6 小型連続回収試験装置

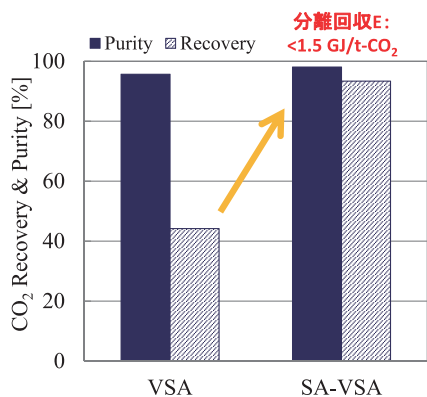


図7 RITE固体吸収材のCO₂分離回収性能

している。

2015年度より経済産業省からの委託事業「二酸化炭素回収技術実用化研究事業（先進的二氧化碳素固体吸収材実用化研究開発事業）」として、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。また同時に、固体吸収材の最適化にも取り組んでいる。RITEが開発したアミンは、市販のアミンと比較して高いCO₂回収容量を有するが、大量合成に適した手法に改良した結果、更に性能が向上した（図8）。

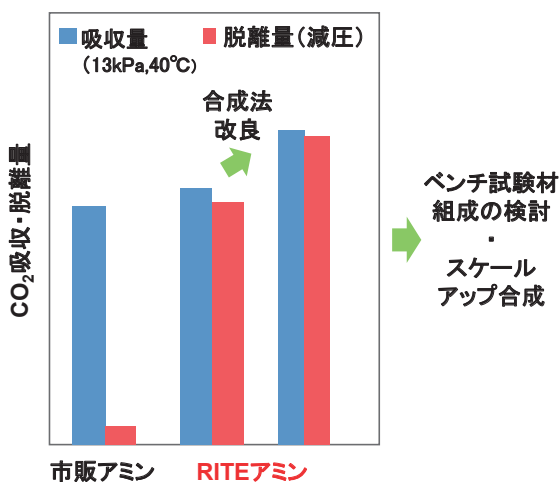


図8 ベンチ試験用アミンの合成

このRITEアミンを用いた固体吸収材をスケールアップ合成し、2016年11月よりベンチスケール試験を開始している。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9に示すロードマップで研究開発に取り組んでいる。

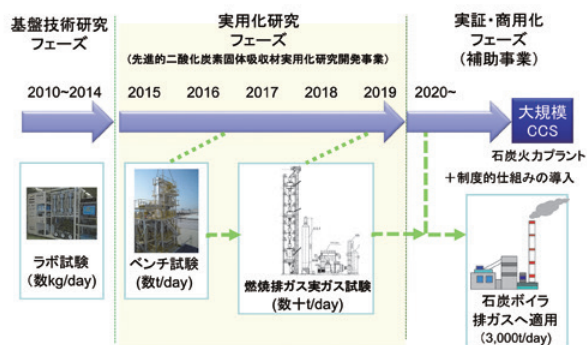


図9 実用化へのロードマップ

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 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発電に用いる（図10）。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。

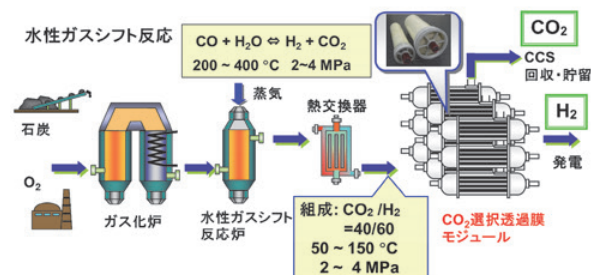


図10 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電(IGCC)からのCO₂分離回収

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(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。

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CO₂が膜中のアミノ基とカルバ

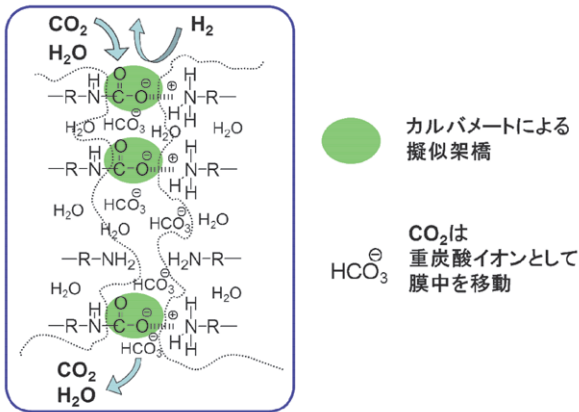


図11 分子ゲート膜の概念図

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。

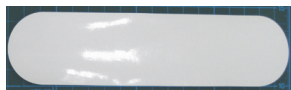
基礎研究段階として、優れたCO₂透過速度とCO₂/H₂選択性を有する複合膜の開発に成功している。

この成果の実用化を推進するために、2011年に次世代型膜モジュール技術研究組合を設立し、CO₂分離膜およびCO₂分離膜モジュール(図12)の開発、膜分離システム開発を実施中である。

CO₂分離膜



Membrane 1
(膜面積: 1.2 cm²)



Membrane 2
(膜面積: 58 cm²)



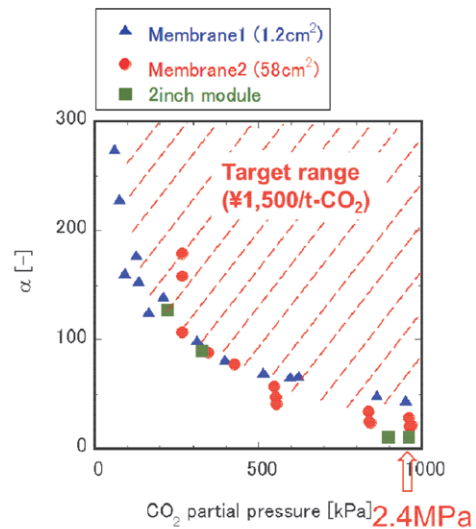
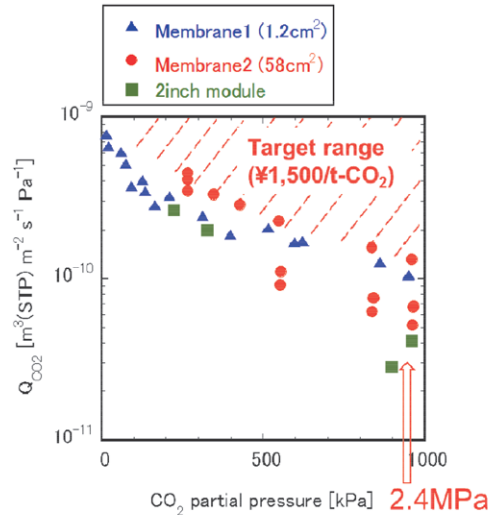
膜エレメント

Spiral membrane elements
(Left: 2inch, Right: 4inch; L=200mm)

図12 CO₂分離膜と膜エレメント

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、平膜に関しては、ラボレベルで目標性能を達成した(図13)。

膜モジュールに関しては、大面積への塗工や水素漏洩など、エレメントの製作に関連する課題が顕在化したため、現在の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、改良検討



Q_{CO₂}:CO₂透過速度

α:選択性

操作条件:

温度 85℃

供給ガス組成:CO₂/He=40/60~5/95%

供給ガス:0.7~2.4MPaA

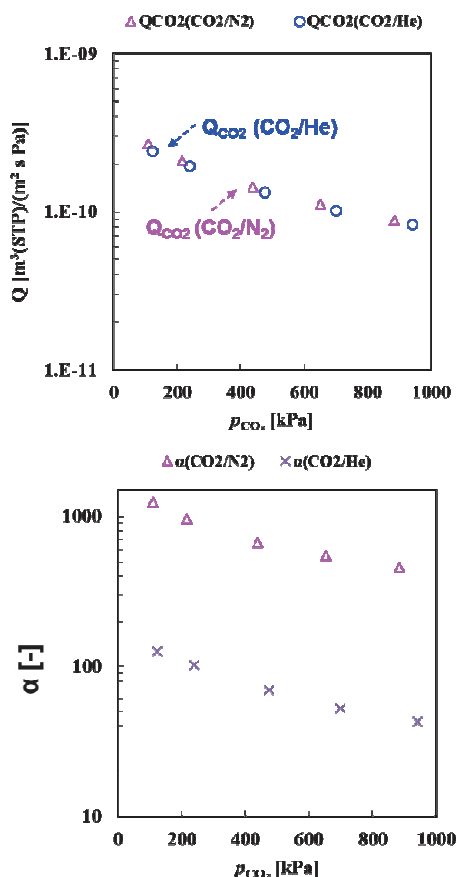
透過側:大気圧(Ar sweep gas).

注:安全上の理由から、H₂の代替ガスとしてHeを使用

図13 分子ゲート膜の分離性能

を推進している。更に、実機膜モジュールシステムの開発を進めており、模擬ガスを用いた膜モジュール性能、プロセス適合性等に関する技術課題の抽出と解決を行っている。

検討例として、IGCCの石炭ガス化ガス中にN₂ガスを含む場合の分離性能に及ばず影響を調べるために、CO₂/Heの分離性能とCO₂/N₂の分離性能を比較した結果を図14に示す。ガス組成(CO₂/HeまたはCO₂/N₂)によらず、CO₂透過速度は同程度の値を示



Q_{CO_2} : CO₂透過速度
 α : 選択性(()内は供給ガス組成を示す)
 操作条件:
 温度: 85°C
 供給ガス組成: CO₂/He or CO₂/N₂=40/60~5/95%
 湿度: 60%RH
 供給側全圧: 2.4 MPaA
 透過側全圧: 大気圧(Ar sweep gas).

図14 CO₂/N₂分離性能とCO₂/He分離性能

した。また、分子サイズの大きなN₂はHeよりも透過速度が低く、結果として、CO₂/N₂の選択性はCO₂/Heの選択性よりも1桁高い値を示し、N₂ガスが混入してもCO₂分離性能へ与える影響はないことが明らかとなった。

また、本プロジェクトでは、プロジェクト後年度に石炭ガス化実ガスを用いた試験を実施する予定であり、現在、準備を進めているところである。

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实

施しており、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。

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CO₂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、CO₂固定化、有効利用も有望分野として特定された。CO₂革新的分離・回収技術は、分離・回収エネルギーを現在より半減させる(1.5GJ/t-CO₂)中長期目標が示された。

様々なCO₂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、低コストな技術を提案していくことも重要と考える。