第30回評価ワーキンググループ 資料4-3-1

## 二酸化炭素回収技術高度化事業

(二酸化炭素固体吸収材等研究開発事業) 終了時評価

事業成果 (詳細版)

平成28年3月1日

経済産業省産業技術環境局環境調和産業・技術室

# 目 次

1.	事業の	目的·j	政策的位置付け	1
1	<b>- 1</b>	事業の	目的	1
1	-2	政策的	位置付け	3
1	-3	国の関	与の必要性	7
2.	研究開	発目標.		9
2	- 1	研究開	発目標	9
	2 – 1	<b>-1</b> :	全体の目標設定	13
	2 – 1	-2	個別要素技術の目標設定	14
3.	成果、	目標の	達成度	15
3	<del>-</del> 1	成果		15
	3 – 1	<b>-1</b> :	全体成果	15
	3 – 1	-2	個別要素技術成果	16
	3 – 1	- 3 ·	持許出願状況等	66
3	-2	目標の	達成度	71
4.	事業化	、波及:	効果	72
4	- 1	事業化	の見通し	72
4	- 2	波及効:	果	73
5.	研究開	発マネ	ジメント・体制・資金・費用対効果等	74
5	<del>-</del> 1	研究開	発計画	74
5	-2	研究開	発実施者の実施体制・運営	76
5	5 - 3	資金配:	分	79
5	<del>-</del> 4	費用対	効果	81
5	5 — 5	変化への	の対応	83
6.	中間評	·価結果.		84

## 1. 事業の目的・政策的位置付け

#### 1-1 事業の目的

化石燃料は今後とも我が国の主要なエネルギーソースであり、持続的な経済成長と地球温暖化防止の観点から、化石燃料の利用に伴う温室効果ガス排出の削減技術の研究開発が求められている。大規模発生源から分離回収した二酸化炭素(以下「CO2」という。)を地下深部の塩水性帯水層(以下「帯水層」という。)に貯留する技術開発が地球温暖化対策の重要な選択肢の一つとして期待され、先進国を中心に盛んに行われている。

気候変動に関する政府間パネル(IPCC)が 2005 年にまとめた「二酸化炭素回収・貯留(CCS)に関する特別報告書」では、世界全体における CO<sub>2</sub> 地中貯留のポテンシャルが約 2 兆トンと大きく、世界全体排出量の 70 年分にも相当すると見込まれている。平成 26 年 4 月に公表された気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第 5 次評価報告書第 3 作業部会報告書においても、CCS は、CO<sub>2</sub>削減策の中でも鍵となる不可欠な技術とされている。

また、国際エネルギー機関(IEA)の「エネルギー技術展望 2014」では、2010 以降、石炭火力発電の増加は非化石燃料源を合わせた発電の伸びを上回っており、石炭発電所の効率改善と炭素回収貯留(CCS)を強化する必要性が改めて浮き彫りになっているとしている。 $2^{\circ}$ 上昇シナリオの場合でも 2050 年までに電力構成は炭素排出量の少ないものに大幅に移行し、発電の大半で CCS を導入し 2050 年までの  $CO_2$  累積削減量の最大 14%を CCS が占めると試算されている。

我が国においても、地球温暖化対策として CCS の実用化に向けた対応を速やかに進めることが求められており、CCS の実用化に資するため、コストを低減する技術、特に全コストの 6 割以上を占める CO2 の分離・回収技術の高度化・低コスト化が不可欠であり、技術開発の加速化が必要とされているところである。平成 26 年 4 月に閣議決定されたエネルギー基本計画においては、「2020 年頃の二酸化炭素回収貯留 (CCS) 技術の実用化を目指した研究開発」を推進することがうたわれており、平成 25 年 9 月に総合科学技術会議で決定された「環境エネルギー技術革新計画」においても、「2020 年頃からの実用化が見込まれる二酸化炭素回収・貯留 (CCS) 技術については、実用化に向けた研究開発・実証と共に、社会実装への取り組みを進める」とされている。

本事業では $CO_2$ の分離回収エネルギーコストを大幅に削減するため、先進的な二酸化炭素吸収材システムに関する研究開発を実施した。固体吸収材はアミンを吸収剤として固体の基材(担体)に担持させたもので、従来の化学吸収液法と比較して、蒸気放散によるエネルギー損失を無視できるため $CO_2$ 分離回収エネルギーの大幅低減の可能性がある。また、化学吸収液の開発で蓄積した知見を

活用することで高性能化が期待できる。さらに、本事業の知財である先進的吸収材はポリアミン等の揮発性の低い材料を用いており、蒸散により系外に排出されないため、環境影響の懸念のない先進的化学吸収材としての実用展開が見込まれる。

また、固体吸収材等のアミン吸収剤については、CO<sub>2</sub>分離回収性能だけでなく、 火力発電所等のCO<sub>2</sub>排出源を含めたシステム全体を対象とするエネルギー及び コストの評価が必要となっている。アミン吸収剤のシステムレベルの評価手法 の開発には、従来の吸収剤に関して高度なシミュレーション技術を有する研究 機関との協力により、先進的な吸収剤のシミュレーション技術の高度化が期待 できる。

以上に示したCCS技術開発の現状を勘案し、CO<sub>2</sub>分離回収技術の高度化を目的に、米国研究機関と協力し、以下に示すアミン吸収剤をベースにした固体吸収材の開発(新規固体吸収材の開発)及びプロセスシミュレーション技術の高度化について検討を実施した。

#### (1) 新規固体吸収材の開発

CO<sub>2</sub>分離回収コストの大幅削減のため、高効率なCO<sub>2</sub>回収が可能なアミン吸収 剤を固体に担持した新規の固体吸収材を開発した。具体的には、新規固体吸収 材用アミンおよび担体の探索を行うとともに、それらを用いた新規固体吸収材 の合成とそれらの物性測定を行い、性能を評価することを目的とした。

## (2) プロセスシミュレーション技術の高度化

先進的な CO<sub>2</sub> 回収技術をシステムレベルで評価するための標準的な手法を開発することを目的に、吸収剤の基礎試験データを蓄積するとともに、それらのデータを用いてこれまで開発してきたプロセスシミュレーション技術の汎用化を検討した。更に、プロセスシミュレータを用いて吸収剤を評価し、その結果を比較することによりシステムレベルでの評価手法の高度化を図ることを目的とした。また、固体吸収材プロセスのエネルギー/コスト低減の可能性を検討することを目的とした。

これらを通じて、アミン吸収剤をベースにした新規固体吸収材の開発及びプロセスシミュレーション技術の高度化を図り、革新的な二酸化炭素分離回収技術を開発することを目的とした。

#### 1-2 政策的位置付け

平成 25 年 11 月にポーランド・ワルシャワにおいて開催された国連気候変動枠組条約第 19 回締約国会議(COP19)では、2020 年以降の枠組みについて、締約国会議(COP)は、すべての国に対し、「自主的に決定する約束草案(intended nationally determined contributions) のための国内準備を開始し、平成 27 年に開催予定の COP21 に十分先立ち約束草案を示すこと」を招請した。このため、我が国としても COP21 までに削減に向けての方策を定めなければならない。

このような状況の中、CO<sub>2</sub> 削減策が限られている現状において、CO<sub>2</sub> を大規模排出源からから分離、回収、貯留する技術、すなわち Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) は、CO<sub>2</sub> 削減ポテンシャルの大きな技術として期待される。

平成 26 年 4 月に公表された気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第 5 次評価報告書第 3 作業部会報告書において、2100 年まで大気中の GHG 濃度を  $CO_2$  換算で約 450ppm に達する大半のシナリオでは、「低炭素発電(再生可能エネルギー(RE)、原子力および CCS で構成される)のシェアが、現在の 30%から、2050 年までには 80%に増加しており、2100 年までには CCS なしの化石燃料発電は完全に消滅している」(WG3 SPM 23 of 33)としており、2050 年までの CCS の導入割合が大きくなっている。また、多くのモデルでは、「追加的な排出削減がかなり遅れたり、バイオエネルギー、CCS、およびその組み合わせ(BECCS)などの鍵となる技術の使用が制限されたりすると、2100 年までに  $CO_2$  換算で約 450ppm という大気濃度レベルを達成できなかった」(WG3 SPM 17 of 33)とするなど、CCS は、 $CO_2$ 削減策の中でも鍵となる不可欠な技術とされている。

また、平成 26 年 5 月に国際エネルギー機関(IEA)より公表された「Energy Technology Perspectives(ETP) 2014」においては、「石炭使用量の継続的な増加は、近年再生可能エネルギーの利用が増えたことから排出量が削減されてもその分は帳消しにされており、石炭発電所の効率改善と炭素回収貯留(CCS)を強化する必要性が改めて浮き彫りになっている」と指摘されている。また、 $2^{\circ}$ Cシナリオ(2DS)においては、2050 年までの累積で世界の  $CO_2$ 削減量の約 14%を担うことが期待されている。この場合、経済協力開発機構(OECD)諸国におけるほとんどすべての石炭火力発電所に CCS を装備することが前提となっている。

以上のとおり、CCS は、国際的にも温暖化に対する重要な対策の一つとして 位置づけられ、その必要性が強調されている。

本プロジェクトは、CCS の実用化に向けて、大規模排出源である石炭火力発電に適用可能な革新的分離・回収法の実用化研究開発を行うものであり、平成26年4月に閣議決定された我が国の「エネルギー基本計画」において、以下のように位置付けられている。

エネルギー基本計画 (平成 26 年 4 月 11 日閣議決定)

(高効率石炭・LNG 火力発電の有効活用の促進)

石炭火力発電は、安定供給性と経済性に優れているが、温室効果ガスの排出量が多いという課題がある。環境負荷の低減という課題と両立した形で利用していくため、温室効果ガスの排出を抑制する利用可能な最新鋭の技術を活用するとともに、エネルギー政策の検討も踏まえた国の地球温暖化対策の計画・目標の策定と併せて、電力業界全体の自主的な枠組みの構築を促す。また、環境アセスメントに要する期間を、リプレースの場合は従来3年程度かかるところを最短1年強に短縮するとともに、新増設の場合も短縮化に取り組む。

加えて、温室効果ガスの大気中への排出をさらに抑えるため、IGCC等の次世代高効率石炭火力発電技術等の開発・実用化を推進するとともに、2020年頃の二酸化炭素回収貯留(CCS)技術の実用化を目指した研究開発や、CCSの商用化の目途等も考慮しつつできるだけ早期の CCS Ready 導入に向けた検討を行うなど、環境負荷の一層の低減に配慮した石炭火力発電の導入を進める。

また、世界的には、引き続き石炭の利用が拡大していくことが見込まれることを踏まえ、海外においても、環境負荷の低減と両立した形で石炭の利用が行われるよう、我が国の先端的な高効率石炭火力発電の輸出を促進する。

あわせて、高効率 LNG 火力発電の技術開発、効率的な利用や輸出を促進する。

また、平成 25 年 9 月に総合科学技術会議で決定された「環境エネルギー技術革新計画」において、「革新的技術」のロードマップが策定されているが、この中で、CCS は、「2020 年頃からの実用化が見込まれる二酸化炭素回収・貯留 (CCS) 技術については、実用化に向けた研究開発・実証と共に、社会実装への取り組みを進める」とされている。二酸化炭素回収については、2020 年までに分離コストを「2,000 円台/t- $CO_2$ 」、「さらに分離膜の実用化で 1,500 円台に」することとされ、分離・回収エネルギーについては「2.5~GJ/t- $CO_2$ 」にすることとされている。(図 1-1)

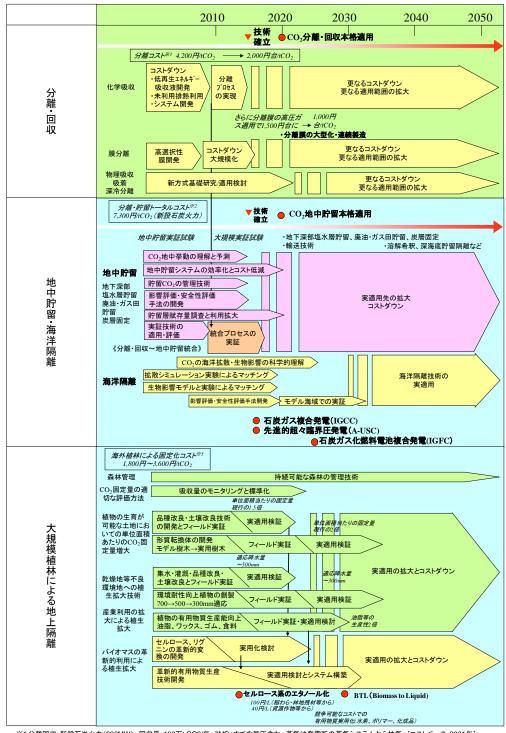


10. 二酸化炭素回収·貯留(CCS)

## 図 1-1「環境エネルギー技術革新計画」における技術ロードマップ (CCS 関係抜粋)

また、経済産業省では、温暖化対策に係る革新技術に係る技術開発を推進するにあたり「技術戦略マップ」を策定している。技術戦略マップは、新産業の創造やリーディングインダストリーの国際競争力を強化していくために必要な重要技術を絞り込むとともに、それらの技術目標を示し、かつ研究開発以外の関連施策等を一体として進めるプランを総合的な技術戦略としてとりまとめたもので、いわば、産学官の研究開発投資の戦略的実施のナビゲーターともいうべき俯瞰的ロードマップとなっている。平成22年6月に取りまとめた「技術戦略マップ2010」の「環境」領域において設定された4つの政策目標のうちの「 $CO_2$  固定化・有効利用分野」の技術ロードマップにおいて、本プロジェクトは分離・回収技術として位置付けられ、ここでも「2020 年までに分離コスト2,000 円台/t- $CO_2$  の技術を確立する」こととされている(図1-2)。

## CO2固定化・有効利用分野の技術ロードマップ



※1分離回収: 新設石炭火力(830MW)、回収量: 100万t-CO2/年、7MPaまでの昇圧含む、蒸気は発電所の蒸気システムから抽気 [コストベース: 2001年] ※2 地中貯留: 上記分離回収コスト+パイプライン輸送20km+圧入(昇圧15MPa、10万t-CO2/年・井戸) [コストベース: 2001年] ※3 植林: 植林周期7年伐採+萌芽再植林、バイオマス生産量20m3/ha・年、植林管理費17-31%、用地リース費: 50%ha・年)

<出典:技術戦略マップ 2010>

図 1-2 CO<sub>2</sub> 固定化・有効利用分野の技術ロードマップ

## 1-3 国の関与の必要性

## 1-3-1 背景

地球温暖化問題は、その予想される影響の大きさや深刻さに鑑み、人類の生存基盤に関わる最も重要な問題の一つとなっている。我が国は、平成 17 年 2 月に発効した地球温暖化対策のための国際的な枠組である京都議定書を締結し、1990 年比で 6%削減を達成する国際的な約束を果たすべく取り組みを進めてきた。京都議定書第一約束期間以降(2008 ~ 12 年)の国際的な枠組みについては現在交渉中であるが、将来にわたっても我が国が地球温暖化問題に着実に対応し、温室効果ガスの削減努力を続ける必要がある。

こうした状況の下、二酸化炭素回収・貯留(CCS)技術は、大規模に地下深部の帯水層に CO<sub>2</sub>を貯留する手法として、世界各国で注目され、実証試験や実用化検討が行われており、わが国でも 1,461 億トンの概算貯留可能量<sup>\*\*</sup>、世界全体では2兆トンの貯留可能量<sup>\*\*</sup>が算出されている有望な CO<sub>2</sub>削減技術と位置付けられている。一方で、CCS 実用化に当たっては、全コストの 6割以上を占める CO<sub>2</sub>分離回収コストの大幅な低減が不可欠である。

\*\*それぞれ平成 17 年度 RITE 試算及び 2005 年 IPCC レポート

## 1-3-2 CO<sub>2</sub>分離回収技術に対する国の関与の必要性

① 科学技術的価値の観点から見た卓越性、先導性

## (a) 我が国が強みを持ち、世界に勝てる技術分野であることについて

我が国は石炭火力発電の効率において、世界トップの実力を有しており、さらに CO2の分離回収技術においても分離回収エネルギーで世界トップの技術を開発してきている。今後も石炭をエネルギー源として活用していく観点でも CO2回収技術の開発は重要である。このため、我が国が強みをもつ CO2分離回収技術のコストをさらに低減し、我が国の高効率の石炭火力発電を海外に展開する際に CCS 技術を付加することにより、一層の国際競争力を獲得することが可能である。逆に、地球環境問題への対応が叫ばれる中、他国による CO2回収技術開発の先行を許せば、これまで有してきた我が国の本分野における優位性が失墜する可能性が極めて高い。

## (b)他の研究分野等への高い波及効果を含むものであることについて

 $CO_2$  の分離回収技術の開発は石炭火力発電所からの大規模  $CO_2$  回収のみならず、閉鎖空間からの  $CO_2$  除去への展開が検討されており、宇宙空間における人間の生命維持システムとしての波及効果が見込まれる。また、将来、 $CO_2$  の固定化・有効利用システムの構築に際しても  $CO_2$  を回収する技術は極めて重要であり、他の研究分野へ極めて高い波及効果が見込まれる。なお、これらの分野

においては、比較的清浄な気体から  $CO_2$  を分離回収することが前提であるが、石炭火力発電等における  $CO_2$  回収は、不純物を多く含むものであり、求められる性能は異なる。(したがって、これらの他分野における  $CO_2$  分離技術を実施すれば、石炭火力発電等への  $CO_2$  分離技術の開発が不要と言うことにはならない。)

## ② CO<sub>2</sub> 分離回収技術に対する国の関与の必要性

CCS は、生産性向上、省エネルギーなどに寄与せず、利益の向上に資さない地球温暖化対策に特化した技術である。地球温暖化自体はいわゆる外部不経済(ある経済主体の行動が、その費用の支払いや補償を行うことなく、他の経済主体に対して不利益や損失を及ぼすこと。例えば、公害。)であり、地球温暖化のための対策に特化した技術である CCS は、市場原理だけでは、その導入を図ることは不可能である。

CCS の導入を図るためには、財政支援、税制優遇、規制など、導入を促進するための制度的仕組みが必要である。しかしながら、CCS のコストが高い現状では、財政支援、税制優遇を実施した場合には、多額の政策的経費が必要となり、規制を実施した場合には、電力、鉄鋼、セメント業界等の民間企業に過度の負担を強いることになり、我が国産業競争力の低下、産業の海外移転による産業の空洞化などを惹起する恐れがある。

このため、CCSの導入を図るためには、まずはCCSのコストを低減することが不可欠であるが、制度的仕組みがなくCCS導入のインセンティブがない中で、民間企業にコスト低減のための研究開発の実施を期待することは不可能である。したがって、外部不経済である地球温暖化への対策に特化したCCSのコスト低減のための技術開発は、民間のみで行うことは期待できないことから、国が主導してこれらの技術開発を実施し、コスト低減の見通しを示すことが必要である。

また、制度的仕組みの導入によってある程度市場が想定できるようになったとしても、新規技術の実用化においては、各要素技術に対する信頼性、諸所の基礎的なエンジニアリングデータの確保が必要である。そのためには実用化試験データの取得が不可欠であり、このようなデータなしに企業が新技術を導入するか否かの判断をするにはリスクを伴うため、良い技術であっても採用されない可能性がある。したがって国が主導してパイロット試験レベルまでの技術開発を行い、次の段階での民間企業の補助事業へとつながる技術移転をスムーズに行う必要がある。

## 2. 研究開発目標

#### 2-1 研究開発目標

CCS は地球温暖化対策の重要な選択肢の一つとして期待されており、その実用化のために低エネルギー・低コスト型の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分離回収技術の開発が必要である。固体吸収材とは、化学吸収液に使われるアミン等の吸収剤を基材(担体)に担持させた CO<sub>2</sub> 分離吸収材料である(図 2-1)。固体吸収材による CO<sub>2</sub> 分離回収技術は化学吸収法と異なり、蒸気放散によるエネルギー損失が無視できるため、CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギーの低減の可能性がある。また、RITE が蓄積するアミン吸収剤とそのデータベースを活用することで固体吸収材の高性能化が期待できる。本事業では米国 National Energy Technology Laboratory (NETL) と協力、情報交換を行いながら 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開発を進めることとした。

また、CCS を目的とした  $CO_2$  分離回収技術の研究開発は、現在、低エネルギー・低コスト型の新しい吸収剤の研究開発から、大規模  $CO_2$  発生源を対象とした  $CO_2$  分離回収技術の実証検討まで幅広いフェーズにあり、研究開発を加速するために吸収剤及びプロセスの実用化イメージを予測するプロセスシミュレーション技術が重要となっている。固体吸収材の開発においても、実験室レベルの情報を用いて  $CO_2$  排出源を含めたシステム全体を対象とするエネルギー及びコスト評価を実施し、新規固体吸収材のポテンシャルを示す必要がある。

以上に示した CCS 技術開発の現状を勘案し、アミン吸収剤をベースにした固体吸収材の開発およびシステムレベルの評価手法の開発を、平成 22 年度からの5 ヵ年の計画で実施し、革新的な二酸化炭素分離回収技術を開発することとした。実施項目を次頁以降に示す。

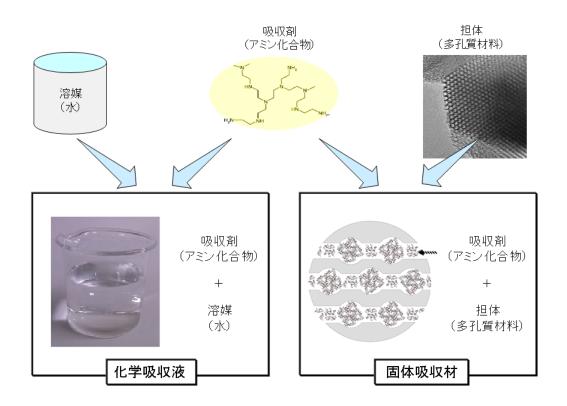


図 2-1 固体吸収材のコンセプト

## (実施項目)

## (1) 新規固体吸収材の開発

## ① RITE 化学吸収液と NETL 担体の組み合わせによる固体吸収材の評価

固体吸収材の候補液として RITE 化学吸収液の評価を行う。また NETL が開発した担体に RITE 液を担持させた固体吸収材の作製を試み、その性能を評価する。また、これらを実施するための協力体制を構築し、情報交換を行う。

## ② 新規固体吸収材の開発と計算化学による検討

①の情報交換を通じて、固体吸収材の開発手法を構築し、RITE 保有の化学吸収剤およびそのデータベースを利用した新規固体吸収材の開発を進める。同時に、量子化学計算などの計算化学を活用して CO<sub>2</sub>-アミン-担体の吸着特性への影響を解析し、開発をより効率的に進める。

## ③ 新規固体吸収材を用いた CO2分離回収技術のプロセス性能評価

ラボ試験や小型連続回収試験から得られる結果とプロセスシミュレーションの結果をもとに新規固体吸収材のプロセス性能を評価し、高性能固体吸収材の開発を進める。

## ④ 新規固体吸収材の性能向上とプロセス最適化

開発目標である CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギー<1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub> の達成に向けて、新規固体吸収材の開発とプロセス最適化を検討する。

## (2) プロセスシミュレーション技術の高度化

## ⑤ NETL の評価手法による RITE 吸収剤の性能評価

アミン吸収剤の評価手法に関して NETL と情報交換を実施する。また、 NETL と協力して RITE 吸収剤の性能を評価し、その結果の精度および使 用した評価手法を検討する。

#### ⑥ CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスのプロセスシミュレータ構築

RITE 吸収剤の物性値および解析パラメータを収集し、RITE および NETL のプロセスシミュレータをベースとして  $CO_2$  分離回収技術のプロセスシミュレータを構築する。また、RITE 吸収剤のプラント試験データを集積し、プロセスシミュレータの解析精度を向上させる。

## ⑦ アミン吸収剤特性の発電システムへの影響検討

⑥で構築した $CO_2$ 分離回収技術のプロセスシミュレータを石炭燃焼発電プラントと結合し、発電システムを対象としたプロセスシミュレータを構築する。更に、 $CO_2$ 分離回収プロセスの操業条件等が発電システムに与える影響について検討する。

## ⑧ 固体吸収材の発電システムレベルでのエネルギー/コスト評価

⑥、⑦で開発したプロセスシミュレータを用いた吸収剤の評価手法を、固体吸収材による CO<sub>2</sub> 回収技術へ適用し、発電システムレベルでのエネルギー/コストを評価する。

## 2-1-1 全体の目標設定

先に述べたプロジェクト全体の目標を表 2-1 にまとめて以下に示した。

表 2-1 全体の目標

目標・指標	設定理由・根拠等
(事後評価時点)	
石炭火力発電所の燃焼排ガス	CO <sub>2</sub> 回収技術の中で実用化に最も近い技
を対象に、CO2分離回収エネル	術は化学吸収法であり、現在の高性能化学
ギー < 1.5 GJ/t-CO <sub>2</sub> を達成する	吸収液の CO <sub>2</sub> 分離回収エネルギーは 2.5
ための基盤技術を完成する。	GJ/t-CO2である。固体吸収材は蒸気損失等
	の低減が可能であり、RITE アミン吸収剤
	の適用により消費エネルギーの大幅低減
	の可能性があると考えられることから、本
	事業の目標を < 1.5 GJ/t-CO <sub>2</sub> とした。

## 2-1-2 個別要素技術の目標設定

個別要素技術の目標標および設定理由を表 2-2 に示した。

表 2-2 個別要素技術の目標

要素技術	目標・指標	設定理由・根拠等		
	(事後評価時点)			
(1) 新規固体吸収材の	(1) 新規固体吸収材の開発			
① 新規固体吸収材の	CO <sub>2</sub> 吸脱着量差 > 2.9	NETL の現状値(2.9 mol/kg)		
材料開発	mol/kg の固体吸収材を開発	と試算結果による。最終目		
	する。	標は既報の上限値を超える		
		材料開発を目指す。		
② 新規固体吸収材の	<b>分離回収エネルギー</b> < 1.5	現行の吸収液の性能が 2.5		
プロセス検討	GJ/t-CO <sub>2</sub> 達成の目途をつけ	GJ/t-CO2(であり、それを		
	る。	さらに上回ることを目標と		
		した。		
(2) プロセスシミュレーション技術の高度化				
③ CO <sub>2</sub> 分離回収プロ	先進的なアミン吸収剤を用	近年の多くの先進的なアミ		
セスのプロセスシミ	いた CO2 回収技術のプロセ	ン吸収剤を用いた CO2回収		
ュレータ構築	スシミュレータを構築す	技術が開発されており、そ		
	る。	れらを評価する方法が必要		
		である。		
④ アミン吸収剤特性	新規固体吸収材による CO2	低エネルギー消費型の新規		
の発電システムへの	分離回収技術を評価し、回	固体吸収材の可能性を明示		
影響検討	収コスト低減の可能性を示	し、CCS 実用化促進に資す		
	す。	る。		

## 3. 成果、目標の達成度

## 3-1 成果

## 3-1-1 全体成果

本事業では、「新規固体吸収材の開発」、「プロセスシミュレーション技術の高度化」によって、常圧ガスからの  $CO_2$  吸収分離技術の総合的開発を実施した。その結果、分離回収エネルギーを低減し、 $1.5~GJ/t-CO_2$  を達成し得る要素技術を構築した。

## (1) 固体吸収材の開発

固体吸収材の開発においては、低い再生エネルギーを誇る RITE 吸収液をベースとしたアミン系吸収剤を各種多孔質固体材料に担持し、吸収液では不可避である顕熱および潜熱によるエネルギー損失を削減するとともに、 $CO_2$  吸着・脱離に優れた性能を得た。さらに、担体細孔にアミン吸収剤を安定かつ高密度に担持すべく、量子化学計算等に基づく分子設計を行い、新規アミンを合成し、独自の固体吸収材を開発した。その結果、世界トップレベルの吸着量  $(6 \text{ mol } CO_2/kg)$  を実現するとともに、吸着した  $CO_2$  の 90%以上の  $CO_2$  を減圧のみで回収可能な、極めてエネルギー効率に優れた新規固体吸収材の開発に成功した。小型連続回収試験により高性能(回収純度 98%、回収率 93%)を実証した。また、本材料を用いて得られた吸着特性データ等に基づき、スケールアップした際の  $CO_2$  分離回収プロセスに関するシミュレーションを実施し、最適なプロセスおよび操作条件を検討した結果、分離回収エネルギー  $<1.5 \text{ GJ/t-}CO_2$  達成の目途を得た。

また実用化研究フェーズを見据えて民間企業との協力体制を構築し、民間企業におけるベンチ試験に向けての予備評価を実施し、早期実用化を目指した開発を進めた。

## (2) プロセスシミュレーション技術の高度化

先進的なアミン吸収剤を評価するプロセスシミュレーション技術として、RITE 吸収剤を対象とした  $CO_2$  分離回収プロセスのプロセスシミュレータを構築した。また、国内企業の協力を得て、石炭火力発電所の燃焼排ガスを対象とする  $CO_2$  分離回収設備(10 t/d 規模のパイロットプラント)において、RITE 開発化学吸収液の性能評価およびプロセスデータ収集を実施した。その結果、 $CO_2$  分離回収エネルギー2.9 GJ/t- $CO_2$  の性能を確認した。発電システムのプロセスシミュレータ開発に関しては、化学吸収液だけでなく固体吸収材の評価にも適用できる汎用的手法である。さらに、新規開発段階の固体吸収材について  $CO_2$  回収型発電システムレベルでの評価を実施し、 $CO_2$  回収コスト低減(2,000 円台/t- $CO_2$ )の達成見込みを得た。

## 3-1-2 個別要素技術成果

## (1) 新規固体吸収材の開発

固体吸収材とは、化学吸収液に使われるアミン等の吸収剤を固体(担体、基材)に固定化または含浸させた  $CO_2$  分離吸収材料である(図 3-1)。固体吸収材は、化学吸収液と異なり、再生時に蒸気損失が無視できることなどから分離回収エネルギーの低減が期待される(図 3-2)。本事業では、固体吸収材の開発および  $CO_2$  分離回収プロセスの構築によって、分離回収エネルギー1.5 GJ/t- $CO_2$  以下の達成を可能とする要素技術を完成することを目的とした。

米国では、燃焼排ガスを対象とした  $CO_2$  分離回収技術として、固体吸収材の検討が進んでいる。本事業の開始に当たり、RITE は米国国立研究所 NETL と情報交換を行い、固体吸収材開発に関する知見を得た。NETL の  $CO_2$  分離回収エネルギー試算によると、 $CO_2$  回収容量( $CO_2$  再生量)が 2.9 mol/kg 程度の固体吸収材を移動床あるいは流動床の TSA(Thermal Swing Adsorption:温度スイング吸着)プロセスに適用すると 2.0 GJ/t- $CO_2$  の分離回収エネルギーに達することが報告されており、さらに高  $CO_2$  吸脱着量差の固体吸収材となると  $CO_2$  分離回収エネルギー1.6 GJ/t- $CO_2$  に到達する可能性が示されている(図 3-3)。



図 3-1 化学吸収液と固体吸収材

図 3-2 に示したように、RITE が開発した化学吸収液は世界トップレベルの低再生エネルギー2.5 GJ/t-CO<sub>2</sub> を示し(経済産業省補助事業「低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術開発」)、本吸収液を固体に担持すると、蒸気損失等の低減により、分離回収エネルギーをさらに改善できると期待される。

そこで、本事業では RITE の化学吸収液をベースとする新規固体吸収材の開発を行った。吸収液開発においても活用実績のある計算化学的手法による検討も含め、分離回収エネルギーの低減を実現し得る新規固体吸収材の開発を実施した。また、開発した固体吸収材に対してプロセスシミュレーションを実施し、

最適な  $CO_2$  分離回収プロセスを検討するとともに、分離回収エネルギーを評価した。上述の NETL による試算をもとに、 $CO_2$  回収容量( $CO_2$  再生量)2.9 mol/kg以上の固体吸収材を開発し、分離回収エネルギー1.5 GJ/t- $CO_2$  達成の目処を得ることを本事業の目標とした。

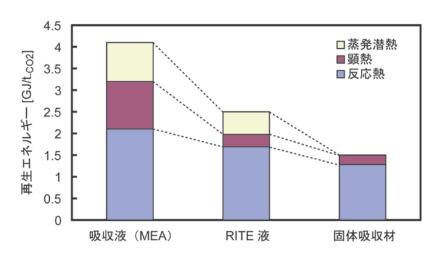


図 3-2 固体吸収材による再生エネルギー低減効果

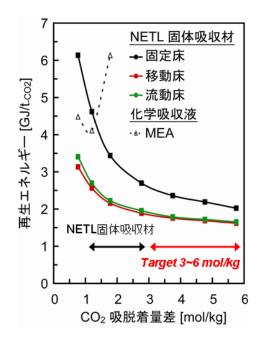


図 3-3 NETL の CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギー試算 (M.L Gray et al., *Energy Fuels*, **23**, 4840-4844, 2009 をもとに作成)

## RITE 吸収剤をベースとする新規固体吸収材の開発

本研究開発にあたり、まず、米国で開発が進められている固体吸収材に関する情報を収集し、これに RITE 吸収剤を適用することを検討した。

NETL では燃焼排ガス用 CO<sub>2</sub> 分離回収技術として、既に固体吸収材を適用する研究開発を実施している。固体の CO<sub>2</sub> 分離材料としては、ゼオライト、アルカリおよびアルカリ土類金属化合物、活性炭、金属有機構造体などが知られているが、例えば水蒸気共存下で性能が低下するなど、それぞれに短所がある。近年、NETL は化学吸収液で実績のあるアミンを多孔質材料に担持したものに着目している。米国特許 6,908,497 号は、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)等を粘土鉱物の層間に浸み込ませて担持した固体吸収材による CO<sub>2</sub> の除去方法を検討している。米国特許 7,288,136 号は、多孔質のポリメチルメタクリレート(PMMA)等にテトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、ヘキサエチレンヘプタミン(HEHA)等を担持した固体吸収材を利用して CO<sub>2</sub> を除去する方法を検討している。アミン類を固体に担持すると、化学吸収液では必要となる脱離再生時の水分の加熱に関わるエネルギーが削減できるため、省エネルギー型の分離回収技術となり得るものと考えられている。

 $CO_2$  分離回収プロセスは、化学吸収液あるいは固体吸収材への  $CO_2$  の吸収および、 $CO_2$  を吸収した化学吸収液あるいは固体吸収材から脱離プロセスからなるので、効率良く  $CO_2$  を回収するには、吸収だけでなく脱離も高効率に行われる必要がある。先行技術では、アミンを固体に担持することにより得られる固体吸収材の  $CO_2$  吸収量について検討されており、脱離量については検討されていない。また、アミンをそのまま固体に担持することで、水溶媒に起因するエネルギー損失を回避できるとしているが、アミンそのものの効果によって、脱離に伴うエネルギーを抑制することは考えられていない。

RITE が開発したアミン吸収剤は $CO_2$  吸収時の反応熱が低いことを特徴とすることから、これを固体吸収材に適用することで、再生エネルギーの低減が見込める。そこで、前述の NETL による多孔質 PMMA を担体としたアミン担持固体吸収材の調製方法を参考にして、RITE 吸収剤担持 PMMA 固体吸収材を調製し、他のアミンとの比較・検討を行った。

RITE 吸収剤担持 PMMA の比較として、MEA、DEA、および N-メチルジェタノールアミン(MDEA)を PMMA に含浸担持した固体吸収材を調製し、 $CO_2$  吸収・脱離性能を評価した。その結果、RITE 吸収剤担持固体吸収材は他のアミン担持固体吸収材と比べて、脱離性能が最も高いことが明らかとなった(図 3-4)。また、上述のアミンの分子構造を比較すると、アミノ基周りにある程度の立体障害置換基を持つヒンダードアミンが脱離性能に優れるという傾向が見られた。ヒンダードアミンの  $CO_2$  吸収特性は高性能化学吸収液でも利用されることがある。一般に、ヒンダードアミンは水溶液中でカルバメート( $R^1R^2NCOO^-$ )よ

りもバイカーボネート(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を生成しやすく、後者の反応の方がアミンを効率的に利用できるため、ヒンダードアミン吸収液では吸収量が増大するとされる。固体吸収材では水溶媒を用いないため、バイカーボネートは生成しないものの、ヒンダードアミンでは脱離量が多くなるという傾向が確認された。このことは、新規材料の設計に重要な指針を与える。

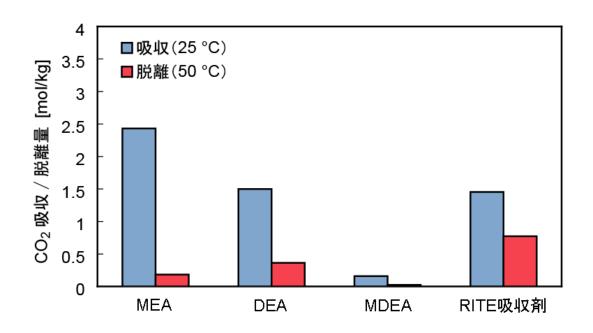


図 3-4 各種アミン 40wt% 担持 PMMA 固体吸収材の CO<sub>2</sub> 吸収・脱離性能

最も脱離性能に優れた RITE 吸収剤担持 PMMA に対して、吸収・脱離繰り返し試験を実施したところ、吸収量と脱離量に変化はなく、安定であり、連続使用が可能であることがわかった。また、前述のように、その CO<sub>2</sub> 脱離性能が従来のアミン吸収剤と比較して高く、吸収性能と脱離性能とのバランスがとれているという利点を有していた。しかしながら、本固体吸収材での CO<sub>2</sub> 回収量を増やすためにより高い温度で脱離を行うと、繰り返し試験中に徐々に吸収量と脱離量が減少した。これは、アミンが徐々に飛散してしまうためである。このことから、本固体吸収材では、アミンの担持状態を安定に維持するために、プロセスあるいは材料の改良等の検討が必要である。

上述のように、化学吸収液と異なり、固体吸収材ではバイカーボネートは生成せず、カルバメートが生成しているものと考えられたため、この形態において、効率的に吸収と脱離を行えるような材料を設計することとする。RITE は過去に、メソポーラスシリカの細孔表面にアミノ基を化学的に修飾した CO<sub>2</sub> 吸着剤の開発を行った実績がある。その際、アミノ基を高密度に担持することで、

CO<sub>2</sub> 吸着量が効率的に増大することを見出している。この吸着量増大は、高密度担持によりアミンのペアサイトが構築され、安定なカルバメートが形成されやすくなることに起因している(図 3-5)。また、ここで多孔質材料として利用したメソポーラスシリカは、上記試験で検討した多孔質ポリマーと比較して、多くのアミンを安定に担持できるものと考えられる。ただし、化学的な修飾で担持する場合、アミノ基の担持量が細孔表面のシラノール基量によって制限されるため、本事業の目標(CO<sub>2</sub> 回収容量 > 2.9 mol/kg)達成は困難である。そこで、本事業では、より多くのアミンを担持可能である含浸法を採用することとした。

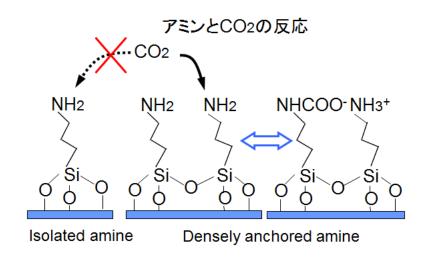


図 3-5 アミノシラン修飾メソポーラスシリカの CO<sub>2</sub> 吸収反応機構 (N. Hiyoshi et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 357-365, 2005)

以上の検討と知見に基づき、新規固体吸収材開発の設計にあたって、①吸収 剤がアミノ基を高密度に有し、低揮発性であり、②脱離特性に優れたアミン分 子構造を実現し、③これをより多く多孔質担体に担体すること、を指針とした。

## 低揮発性アミンの高密度担持

ここでは、多孔質担体の細孔にアミンを安定かつ高密度で担持すべく検討を行った。アミンが低揮発性であり、かつアミノ基が密な状態を実現するためには、分子量が大きく、分子内に複数のアミノ基を有するポリアミンが望ましい。そこで、アミンとしてはエチレンジアミンを基本構造とするポリアミンを主な検討対象とした。

図 3-6 に、RITE 吸収剤と検討した低揮発性アミンの一つである TEPA (沸点:約 320°C) の各々をメソポーラスシリカに含浸担持した固体吸収材の熱重量測定

の結果を示す。RITE 吸収剤担持固体吸収材では 100°C までの温度上昇の間に担持したアミンが 8 割以上揮散した一方で、低揮発性アミン TEPA を担持した固体吸収材は 100°C までの温度上昇の間に数パーセントの重量減少(吸着している水分に相当)のみであった。すなわち、TEPA は担体中に安定に留まっていることが確認された。したがって、TEPA あるいはこれよりも分子量の大きいポリアミンをベースとした吸収剤の適用で、固体吸収材の安定な使用が期待できる。

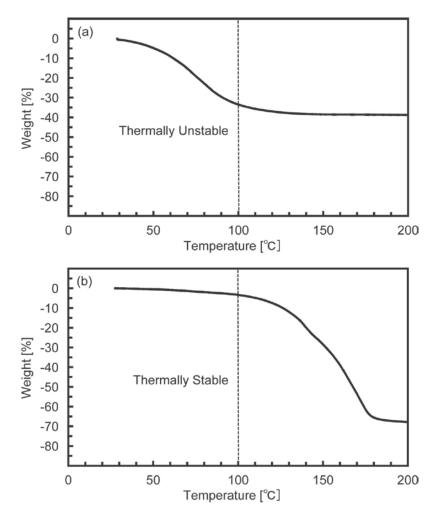


図 3-6 熱重量測定: (a)RITE 吸収剤担持固体吸収材(40wt%) (b)70wt%の低揮発性アミン TEPA 担持固体吸収材(70wt%)

## 計算化学を用いた高性能材料の設計

先に述べたように、新規固体吸収材開発にあたっては、安定性と吸着量のみならず、脱離特性も重要な指標である。更なる高性能が期待される新規アミン吸収剤を設計するために、量子化学計算を用いてCO2の吸収反応機構を解析し、固体吸収材における性能予測モデルを構築した。

CO2はアミンと次のように反応しカルバメートとなる。

$$2 R^{1}R^{2}NH + CO_{2} \rightleftarrows R^{1}R^{2}NCOO^{-} + R^{1}R^{2}NH_{2}^{+}$$
 (1)

また、水分子の存在下では、次のような反応でバイカーボネートとなる。

$$R^{1}R^{2}NH + CO_{2} + H_{2}O \rightleftharpoons HCO_{3}^{-} + R^{1}R^{2}NH_{2}^{+}$$
 (2)

ここで  $R^1R^2NH$  は 1 級アミンもしくは 2 級アミン、 $R^1$  および  $R^2$  は置換基を表わす。 1 級および 2 級アミンでは反応(1)および反応(2)がともに進行し、 $CO_2$  が吸収されるとカルバメートとバイカーボネートがある割合で共存することになる。それらの割合をカルバメート生成比として次のように定義した。

$$r = [R^1R^2NCOO^-]/[HCO_3^-]$$
(3)

本事業では、カルバメート生成比rに関して核磁気共鳴分光法( $^{13}$ C-NMR)による高精度の定量分析を実施し、その結果に対する量子化学計算による解析(図 3-7 および図 3-8)から、アミンの分子構造とカルバメート生成比の関係を考察した。その結果、カルバメート生成比rを高精度で予測し得る量子化学計算手法を見出した。

図 3-7 ヒンダードアミン (AMP) の CO<sub>2</sub> 吸収機構

さらに、上述の量子化学計算手法を適用した結果、カルバメート生成反応(1) とバイカーボネート生成反応(2)の反応自由エネルギーの差(式(4))がある条件下における固体吸収材の  $CO_2$  脱離量と良い相関を持つことを見出した(式(5)および図 3-9)。

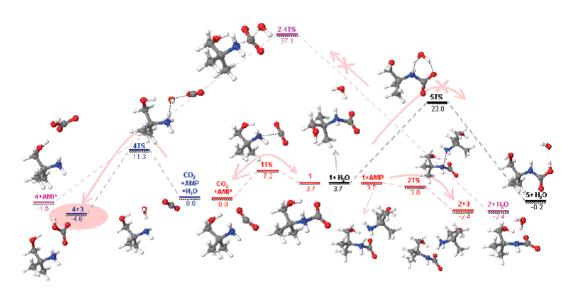


図 3-8 AMP の CO<sub>2</sub> 吸収機構に対する量子化学計算による解析結果 (太線下の数値は自由エネルギーの相対値)

$$\Delta \Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \tag{4}$$

$$D = A \exp(-\Delta \Delta G) + B \tag{5}$$

ここで、D はアミンを担持した固体吸収材の加熱再生時の  $CO_2$  脱離量、A および B はフィッティングによって得られる定数であり、実験条件に依存する。

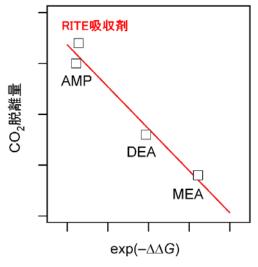


図 3-9 CO<sub>2</sub> 脱離量予測モデル

このようにして、得られた量子化学計算モデルを用いて、低揮発性ポリアミンのアミノ基に置換基を導入する検討を行った。置換基の候補は、合成ルートおよび原料が現実的となるように、すなわち、実用化に適したものとなるように選択した(図 3-10)。

図 3-10 新規アミンの設計例

各種置換基導入ポリアミンに対して、 $CO_2$  脱離性能および  $CO_2$  吸収反応熱を量子化計算で予測し、いくつかの新規アミン吸収剤を合成した。計算では、末端置換基 R に対して、次のモデル反応に対する  $CO_2$  の吸収反応を検討した。

$$2 \text{ CH}_3 \text{NHR} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \text{NHRCOO}^- + \text{CH}_3 \text{NHRH}^+$$
 (6)

前述の検討でわかったように、反応(6)で生成するカルバメートの安定性は次の 反応の平衡定数で評価可能である。

$$CH_3NHRH + HCO_3^- \rightleftarrows CH_3NHRCOO^- + H_2O$$
 (7)

上記反応の平衡定数 K は標準反応ギブスエネルギー $\Delta G^{\circ}$ と次の関係にある。

$$-RT \ln K = \Delta G^{\circ} \tag{8}$$

ここで、R は気体定数、T は絶対温度である。反応(7)についての自由エネルギー変化を次のように表わす。

$$\Delta\Delta G = G(CH_3NHRCOO^-) + G(H_2O) - G(CH_3NHRH) - G(HCO_3^-)$$
 (9)

本検討で実施する量子化学計算(密度汎関数法)では、最適化した分子構造におけるエネルギーが得られる(分子の内部エネルギーは電子エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギー、並進運動エネルギーからなるが、ここで得られる情報は電子エネルギーの寄与のみ)。さらに同手法で行う振動解析によって

エントロピー等が算出され、これらの解析から、熱力学的諸量を評価することが可能となる。併せて、連続誘電体モデル等の溶媒和モデルを用いることで、分子環境を考慮したエネルギーを計算することができる。アミンによる CO<sub>2</sub> 吸収反応においては、水和モデル(アミンの周囲を水溶媒が取り囲むモデル。計算が容易)を用いて評価した反応エンタルピーとアミン和モデル(アミンの周囲をアミンが取り囲むモデル。実験条件に近い)を用いて評価した反応エンタルピーとの間に強い相関が確認された。そこで、以下の検討では、便宜上、水和モデルを用いた評価を実施した。

上述のように $\Delta\Delta G$  はカルバメートの安定性を表わしており、これに固体吸収材の $CO_2$ 脱離性能が大きく依存するということは、検討対象の固体吸収材では、 $CO_2$  はカルバメートの形態で吸収され、そのカルバメートが安定であれば、脱離し難くなるということを示唆している。また、吸収形態がカルバメートであるということから、式(7)の反応エンタルピー $\Delta H$  によって、吸収時の発熱、すなわち吸着熱が決まると考えられる。

本検討では、各種置換基 R に対して自由ネルギー変化 $\Delta\Delta G$  およびエンタルピー変化 $\Delta H$  を計算し、 $CO_2$  脱離性能および  $CO_2$  吸収反応熱の指標とした。計算にあたっては、各化学種の構造最適化計算に先立ち、配座解析を行った。配座解析では、半経験的分子軌道法(PM6)による真空中でのエネルギー計算結果を比較し、再安定の配座を採用した。その配座を初期構造として、密度汎関数法(B3LYP/6-31G(d))による構造最適化および振動解析を実施した。その際、溶媒和モデルとして SMD/IEF-PCM 法を採用した。

各種置換基  $1\sim10$  を導入したポリアミン A に対して行った  $CO_2$  吸収反応における自由エネルギー変化 $\Delta\Delta G$  およびエンタルピー変化 $\Delta H$  の計算予測結果を図 3-11 に示す。

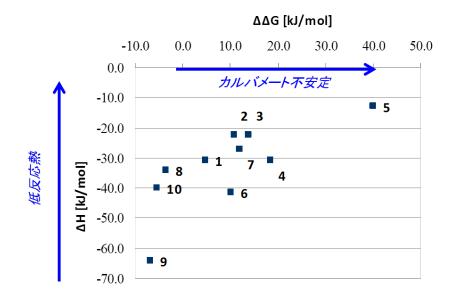


図 3-11 性能予測結果

置換基 2~7 をアミノ基に導入することで、カルバメートが不安定になり、固体吸収材の CO<sub>2</sub> 脱離性能が向上すると予測された。このことは、置換基による立体的な効果によるものと考えられた。一方、置換基 8~10 では、カルバメートに高い安定性があるとの計算結果であった。これは、これらの置換基が保有するヒドロキシル基による安定化効果で説明することができた。すなわち、図 3-12 に示したように、カルバメートの O 原子がヒドロキシル基の H 原子と水素結合することによる効果であり、化学吸収液に使われるアミンにおいても、このような効果が性能と関わることが知られている。

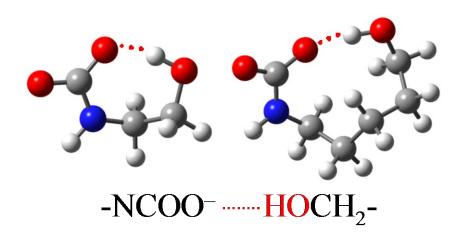


図 3-12 ヒドロキシル基によるカルバメートの安定化:エタノールアミンカルバメート(左)およびペンタノールアミンカルバメート(右)

## 新規アミンの合成と性能評価

図 3-11 に示した計算化学に基づく性能予測を検証するために、各種置換基導入ポリアミンを合成し、メソポーラスシリカ MSU-H に含浸担持した (40wt%)。 得られた各種新規アミン含浸固体吸収材について、 $CO_2$  吸着等温線を測定した。 さらに、減圧再生後の吸着量測定結果から減圧再生時の  $CO_2$  脱離量を測定することで、 $CO_2$  脱離性能を評価した(図 3-13)。

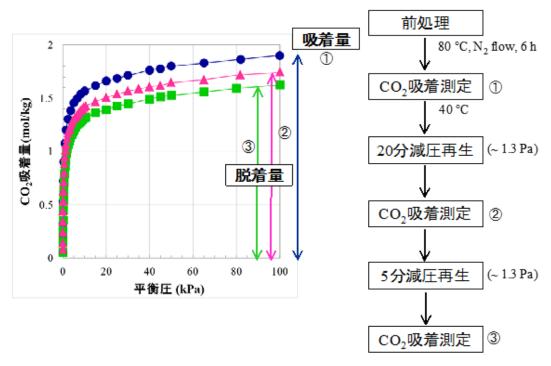


図 3-13 CO<sub>2</sub> 吸着量および減圧再生による脱着量の評価

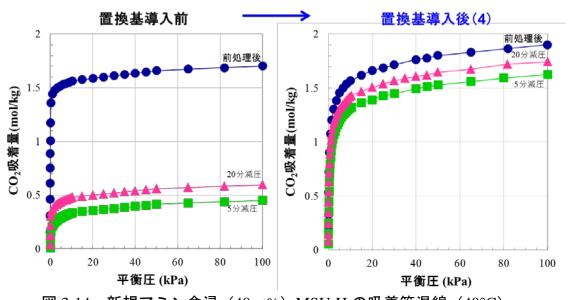


図 3-14 新規アミン含浸(40wt%)MSU-H の吸着等温線(40°C)

図 3-14 は、新規アミンを含浸担持した固体吸収材の CO<sub>2</sub> 吸着等温線である。計算予測の通り、置換基 4 の導入によって、導入前に比べ大きく脱離性能が向上することが確認された。本吸収材によって、温度スイングなしの減圧再生のみで、吸着した CO<sub>2</sub> の 90%以上を回収することが可能となった。

新規に合成した吸収剤を用いて作製した各種アミン含浸メソポーラスの性能

評価結果を図 3-15 に示す。置換基 4 で高い CO<sub>2</sub> 脱離性能を確認し、置換基 3 や 7 でも、同等あるいはそれ以上の性能を得ることができた。ヒドロキシル基を含む置換基 8 および 10 では、脱離性能は低く、再生量が少ないという結果であった。これらの結果は、量子化学計算に基づく性能予測と合致しており、予測モデルの妥当性も改めて示されたと言える。さらに、新規置換基を導入することで、吸着熱についてもより低いものを開発することに成功している。特に、置換基 4 や 7 に関しては、回収量および吸着熱の両面で優れており、本材料の利用で更なる再生エネルギーの低減が期待される。

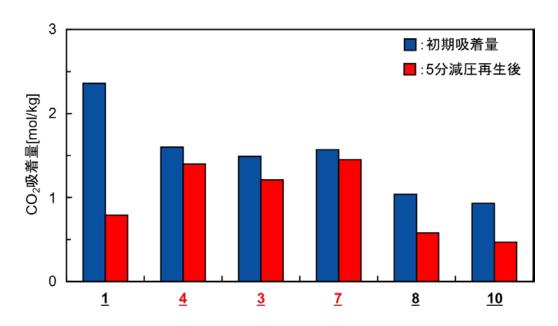


図 3-15 各種新規アミン含浸(40wt%) MSU-H の性能評比較(40°C, 15 kPa)

## 担体の検討

より多くのアミンを担体に担持することで、吸着量および脱着量の増大が見 込まれる。そのために、各種多孔質担体についての検討を行った。

表 3-1 に、担体の細孔容積と液体アミンの密度から求めた各種シリカ担体に対する TEPA の担持量上限を示す。

表 3-1 TEPA 担持固体吸収材における担持量上限の見積り

細孔容積(メソ多孔体名称)	担持量上限
$[cm^3/g]$	[wt%]
1.22 (MSU-H)	55.0
1.76 (HMS)	63.8
2.29 (PE-SBA-15)	69.6
2.31 (MSU-F)	69.8

表 3-1 に示したアミン担持量の上限を踏まえた上で、アミン担持量が  $CO_2$  吸収量に与える影響を検討した(表 3-2 および表 3-3)。担持量上限が 55wt%に対し 10wt%という低密度担持であるときは、 $CO_2$  吸着量は 0.4 mol/kg でアミン効率(mol  $CO_2$ /mol N)、すなわち、アミノ基あたりの  $CO_2$  吸着量のモル比が 0.15 と非常に低い値であった。しかし、29wt%、43wt%と担持密度を上げていくと、その  $CO_2$  吸収量は 2.1、3.8 mol/kg と増加するだけでなく、アミン効率も 0.28、0.34 と向上することがわかった。上述のように、アミンの高密度化が  $CO_2$  吸収時のカルバメート形成に有利に働くためと考えられる。

表 3-2 TEPA 担持 MSU-H の CO<sub>2</sub> 吸収特性(担持量上限:55wt%)

アミン担持量	CO <sub>2</sub> 吸収量 <sup>1)</sup>	アミン効率
[wt%]	[mol/kg]	[mol-CO <sub>2</sub> /mol-N]
10	0.4	0.15
29	2.1	0.28
43	3.8	0.34

<sup>1) 15</sup> kPa-CO<sub>2</sub>, 60°C

- X 3-3 - 1 L1 A 1 三 1寸 1 1 V1 S V C C C 2 X X 1 寸 1 工 (1 三 1 寸 里 工 N 、 0 + W (	表 3-3	TEPA 担持 HMS の CO2 吸収特性(担	持量上限:64wt%	)
---------------------------------------------------------------------------------	-------	--------------------------	------------	---

	<b>-</b>		
アミン担持量	CO <sub>2</sub> 吸収量 <sup>1)</sup>	アミン効率	
[wt%]	[mol/kg]	[mol-CO <sub>2</sub> /mol-N]	
47	3.3	0.27	
55	3.7	0.26	
61	3.1	0.20	

<sup>1) 15</sup> kPa-CO<sub>2</sub>, 60°C

しかし、表 3-3 に示すように、担持上限 64wt%にほぼ近いアミンを含浸担持した固体吸収材では、それよりも少ない担持量の固体吸収材よりも  $CO_2$  吸収量が低下した。これには、 $CO_2$ 分子が吸収される際に要するスペースの有無が関与している(図 3-16)。すなわち、含浸量が多すぎると、細孔の閉塞によって拡散が阻害されるため、アミン効率が低下するものと考えられる。

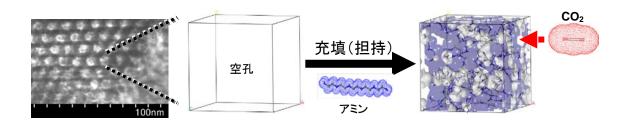


図 3-16 固体吸収材中の CO<sub>2</sub> 吸収の概念図

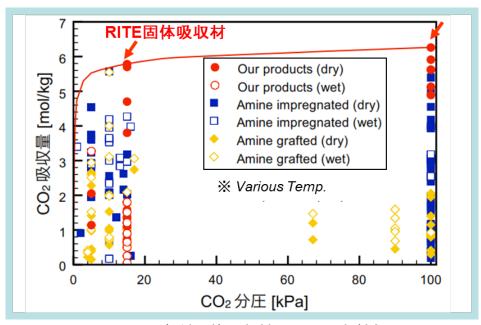


図 3-17 各種固体吸収材の CO<sub>2</sub> 吸収性能

(S. Choi et al., ChemSusChem, 2, 796-854, 2009 をもとに加筆作成)

以上のように、アミン担持量およびアミノ基密度の増大を検討し、ポリアミンおよび細孔容量に優れるメソ多孔体を適用することで、図 3-17 に示したように世界トップレベルの吸着量(6 mol CO<sub>2</sub>/kg)を実現した。

## 新規固体吸収材(RITE 固体吸収材)の調製

以上の、①アミノ基を高密度に有しる低揮発性アミン、②脱離特性に優れたアミン分子構造、③担持容量に優れる担体、に関する検討結果に基づき、いくつかの新規固体吸収材を調製した。上述の検討では、粉末にアミンを含浸担持して性能を評価したが、ここでは実用化を見据えて造粒化した担体にアミンを含浸した。後に記載する強度試験や連続回収試験装置にプロセス評価ための検討は、粉末ではなく粒子(約1~2 mm)を用いて実施したものである。

低揮発性ポリアミンとして置換基を導入した新規アミンと、担体として細孔容量からアミン担持量の増大(60-70wt%)が見込まれるメソ多孔体を選定した。多孔体粉末と造粒剤(約8wt%)を適量の水とともに混練したのち、押出成型しペレットとした。これに、新規アミンを含浸して、調製した固体吸収材の性能評価結果例を図3-18に示す。置換基導入前の市販ポリアミンを含浸した場合に比べ、飛躍的に脱離効率が向上した。また、脱離量(再生量)そのものもアミンの担持容量を増やしたことで顕著に増大させることに成功した(>3.5 mol CO<sub>2</sub>/kg:事業目標達成)。

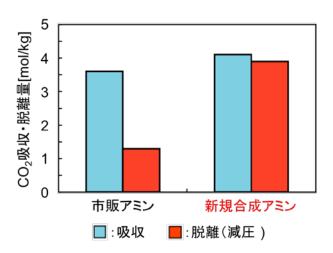


図 3-18 RITE 固体吸収材の吸収・脱離量(40°C, 15 kPa)

## RITE 固体吸収材の実用化に向けての試験評価

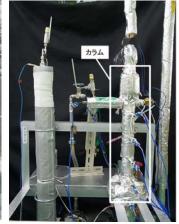
次に中間評価での委員からのコメントをふまえ、本事業で開発した固体吸収材について、スケールアップ合成を行い、民間企業(川崎重工業株式会社)と連携し、実用化を見据え、CO<sub>2</sub>吸着性能試験、強度試験、耐久性試験等の評価を実施した(図 3-19)。

評価の対象は、吸収材 A および B の 2 種とした。吸収材 A は、図 3-18 に示した RITE 固体吸収材であり、吸収材 B はその担体を市販のシリカゲルとしたものである。

吸収材 A は非常に高い吸収性能を示した。これに比べて、吸収材 B では吸収量は低下した。また、湿分による有意な性能低下はみられなかった。落下強度、摩耗強度、圧壊強度試験から、吸収材 B では機械による搬送や充填時の自重に対して破砕することはなく、実プラントに適用可能な強度を有することが確認された。 $1000~\mathrm{MW}$  規模の石炭火力発電所に減圧蒸気再生を採用した移動層システムに吸収材 B を適用すると、 $364~\mathrm{t/h}$  の  $\mathrm{CO}_2$  を回収するのに、吸収材の循環量は  $3510~\mathrm{t/h}$ 、再生用の蒸気は  $386~\mathrm{t/h}$  と見積もられた。

以上の検討より、開発した固体吸収材は優れた CO<sub>2</sub> 吸収性能および再生性能を持つものの、特に、移動層のように材料に強度を必要とするプロセスでは、 担体の改良が重要であるとの課題が抽出された。また、実用化に向けて、今後、 長時間運転時の性能低下の有無とその要因も把握する必要があると考えられる。





CO2吸収試験

蒸気圧再生試験







摩耗試験

落下試験

圧壊強度確認試験

図 3-19 「RITE 固体吸収材の実用化に向けての試験評価」川崎重工業(株)

## 新規固体吸収材の CO2 分離回収性能評価

CO<sub>2</sub> 小型連続回収試験装置を用いて、これまでに RITE で開発した固体吸収材の連続 CO<sub>2</sub> 回収試験を行い、分離回収プロセスおよび固体吸収材の性能を評価した。作製した CO<sub>2</sub> 小型連続回収試験装置の外観を図 3-20 に、操作概略を図 3-21 に示す。作製した装置は、減圧再生、加熱再生、蒸気再生のそれぞれに対応可能であり、オフガス、洗浄オフガス、回収ガスラインのそれぞれに CO<sub>2</sub> メータが設置されており、連続的なモニタリングが可能である。

CO<sub>2</sub> 小型連続回収試験装置を用いて RITE 固体吸収材を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収プロセス性能を評価し、装置・操作条件の最適化検討を実施した。本検討では、吸脱着操作として、圧力スイング吸着 (PSA; Pressure Swing Adsorption) および蒸気&圧力スイング吸着 (SA-VSA; Steam-aided Vacuum Swing Adsorption) プロセスを採用し、検討を行った。

まず、2 塔式操作に関して検討を行ったが、2 塔式操作では、カラムおよび流路の死容積に存在する高濃度の  $N_2$  が脱着初期に  $CO_2$  と共に回収ラインに流れるため十分な回収純度が得られなかったことから、3 塔式操作の検討に移行した。試験条件を表 3-4 に示す。また、3 塔式操作の操作シーケンスを表 3-5 に示す。



図 3-20 CO<sub>2</sub> 小型連続回収試験装置

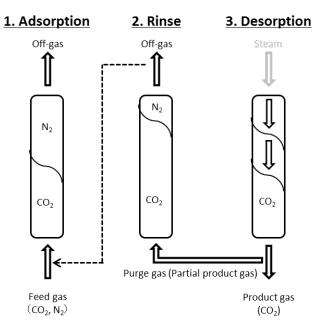


図 3-21 CO<sub>2</sub>分離回収操作の概略; 3 塔式操作

表 3-4 試験条件

	RITE 固体吸収材
処理量 [kg-CO <sub>2</sub> /day]	1~3
カラムサイズ [mm]	φ 43 × 500
模擬ガス組成	12%-CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> -balance (RH: 0~100%)
吸着温度 [°C]	40, 50, 60
吸着圧力 [kPa]	100
脱着圧力 [kPa]	5~10
充填吸収材量 [g/column]	200
サイクルタイム(T <sub>C</sub> ) [min]	1, 2, 3, 4 (×3 塔)
洗浄時間(T <sub>R</sub> ) [sec]	10, 20, 30, 40
サイクル数	100

表 3-5 操作シーケンス

Chan		操作		<b>吐</b> ----
Step	カラム 1	カラム 2	カラム 3	時間 [mm]
1	前処理	前処理(80°C)N <sub>2</sub> フロー		
2		冷却		180
3	昇圧	洗浄		10
4	吸着	<b>元</b> 伊	脱着	
5	火/目			
6	· 洗浄		昇圧	10
7	<b>元</b> /于	脱着	吸着	
8			W.相   	
9		昇圧	 洗浄	10
10	脱着	nTJ 羊	<b>元</b> 伊	
11		吸着		
	100 サイクル(Step 3 - 11)後終了			

3 塔式 PSA 方式における  $CO_2$  分離回収性能への各種操作パラメータの影響を検討した。

まず、吸着温度を変化させて分離回収性能への影響を検討した結果を図 3-22 に示す。試験条件下において、RITE 固体吸収材では吸着温度の回収性能に対する影響は小さいが、温度が低いほど回収純度が高く温度が高いほど回収率が高くなった。これは、低温ほど  $CO_2$  吸着量が高く、 $CO_2/N_2$  選択性が高くなり、高温ほど脱着が有利になることに起因していると考えられる。

次に、サイクルタイムの影響を検討した結果を図 3-23 に示す。RITE 固体吸収材は、短いサイクルタイムにおいても高純度で  $CO_2$  を分離可能であることがわかる。RITE 固体吸収材の高  $CO_2/N_2$  選択性に起因して高純度化が容易であったと考えられる。しかしながら、サイクルタイムがある程度長くないと、回収率が向上しないことがわかった。これは、短いサイクルタイムでは、脱着が完了するのに十分な時間が得られないためであると考えられる。

次に、洗浄時間を変化させて分離回収性能への影響を検討した結果を図 3-24 に示す。95%以上の回収純度で CO<sub>2</sub> を分離回収するためには、洗浄時間が 40 秒以上必要であった。洗浄時間を長く取りすぎると回収率が低下するため、洗浄時間は 40 秒が最適であると考えられる。

次に、模擬ガスに含まれる湿度の影響を検討した結果を図 3-25 に示す。回収性能は、ガスに含まれる共存水蒸気の影響を有意に受けることが明らかになっ

た。だだし、水蒸気量の影響は大きくなく、模擬ガス湿度が RH50%でも RH100% でも同様の分離回収性能であった。

以上の検討より、PSA プロセスでは、乾燥ガスから CO<sub>2</sub> 回収純度 90%以上、回収率 80%以上で CO<sub>2</sub> の分離回収が可能であるが、加湿ガスに対しては回収率 が 45%程度と十分な回収性能には満たなかった。

そこで、脱着時にスチームを供給する SA-VSA プロセスにおける  $CO_2$  分離回収性能を評価した。操作条件に PSA プロセスにおける最適条件を採用し、スチーム供給量を変化させた際の  $CO_2$  回収率と回収濃度の関係を図 3-26 に示す。図より、供給スチーム量を増やすほど、回収率、回収純度共に向上し、 $CO_2$  回収純度 95% 以上、回収率が 90% 以上で  $CO_2$  の分離回収が可能であることがわかる。 PSA プロセスと比べて、SA-VSA プロセスに適用した場合には、回収率が飛躍的に向上することが示されたことから、RITE 固体吸収材を用いた  $CO_2$  分離回収システムには、SA-VSA プロセスが最適であると考えられる。また、回収純度 >95%、回収率>90%を達成するためには、0.45 g/min 以上でスチームを供給する必要があり、0.5 g/min でスチームを供給した際には、回収純度 98.1%、回収率 93.4%であった。また、回収した  $CO_2$  量と供給したスチーム量から以下の式を用いて算出した分離回収エネルギーは 1.5  $GJ/t-CO_2$  であった(図 3-27)。

分離回収エネルギー 
$$[GJ/t - CO_2] = \frac{\# A A F - \Delta \mathbb{E}[kg] \times 2357[kJ/kg]}{CO_2 \oplus \mathbb{E}[kg]}$$
 (10)

以上の結果より、RITE 固体吸収材を用いれば、石炭火力発電所排ガスを想定した模擬ガス( $11\sim12\%$ CO<sub>2</sub>)から回収純度 98.1%、回収率 93.4%で CO<sub>2</sub> を分離回収が可能であることが示された。このときの CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギーは、1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub> であった。

この結果に基づき、スケールアップした際の  $CO_2$  分離回収性能を推算し、コスト計算を行うため、SA-VSA プロセスに関して、 $CO_2$  分離回収シミュレーションを行い、理論的な  $CO_2$  分離回収性能を算出した。

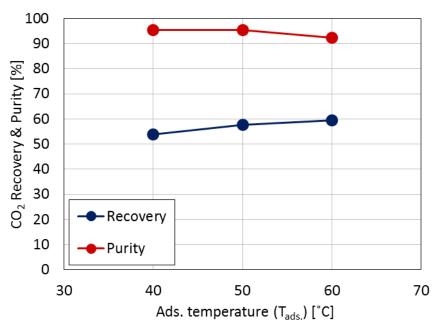


図 3-22 吸着温度と回収性能の関係 (RITE 固体吸収材: T<sub>C</sub>: 9 min、T<sub>R</sub>: 40 sec)

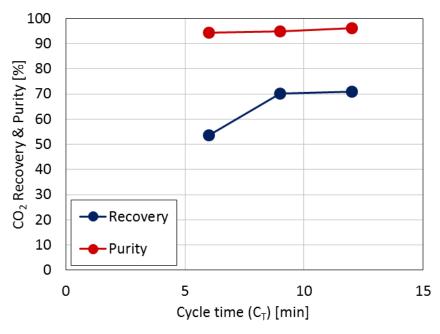


図 3-23 サイクルタイム(Tc)と回収性能の関係 (RITE 固体吸収材: 60℃、T<sub>R</sub>: 40 sec)

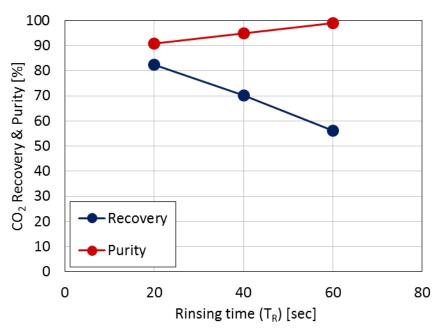


図 3-24 洗浄時間(Tr)と回収性能の関係 (RITE 固体吸収材: 60°C、T<sub>C</sub>: 9 min)

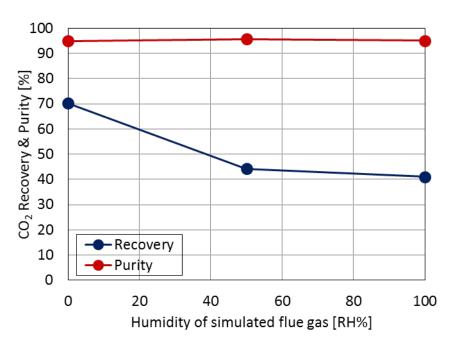


図 3-25 模擬ガスに含まれる共存水蒸気が回収性能に与える影響 (RITE 固体吸収材: 60°C、T<sub>C</sub>: 9 min、T<sub>R</sub>: 40 sec)

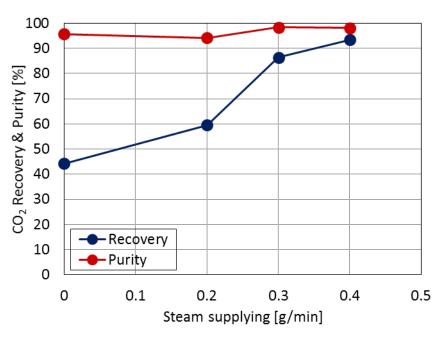


図 3-26 供給蒸気量と回収性能の関係 (RITE 固体吸収材: 60°C、RH50%、T<sub>C</sub>: 9 min、T<sub>R</sub>: 40 sec)

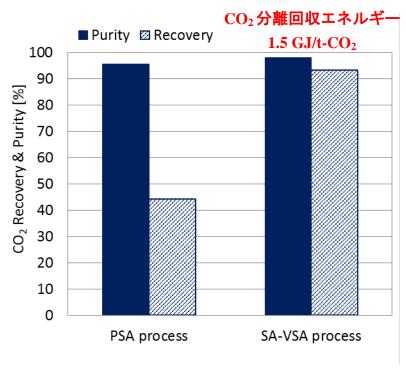


図 3-27 供給蒸気量と回収性能の関係 (RITE 固体吸収材: 60°C、RH50%、T<sub>C</sub>: 9 min、T<sub>R</sub>: 40 sec)

### RITE 固体吸収材に関する CO2 分離回収シミュレーション

先述のように、本事業で RITE が開発した新規固体吸収材は高い  $CO_2$  吸収容量 と低温における高再生性を有し、SA-VSA プロセスに適用することで、回収純度 95%以上、回収率 90%以上で  $CO_2$  を分離回収が可能であることが示された。ここでは、スケールアップした際の理論的な  $CO_2$  分離回収性能を推算することを目的として、RITE 固体吸収材を SA-VSA プロセスに適用した  $CO_2$  分離回収に関して、吸着分離シミュレーションを行い、操作条件の最適化検討を実施した。

# SA-VSA (Steam-aided Vacuum Swing Adsorption) プロセス

RITE 固体吸収材に対して SA-VSA プロセスの吸着分離シミュレーションを行った。SA-VSA プロセスでは、脱着操作時にスチームを供給することにより CO<sub>2</sub> 分圧を低下させて脱離を促す。これにより、減圧のみでは脱離しない CO<sub>2</sub> の回収が可能であり、同時に熱供給も行われるため、回収率の向上が期待できる。また、温度変化が小さいために固体吸収材や装置の顕熱分のエネルギーが削減できるため、回収エネルギーの低減が期待される。

ソフト上に構築したシミュレーションのフローを図 3-28 に示す。SA-VSA プロセスのシミュレーションは、1 塔の吸着塔に対し「吸着工程」「減圧工程」「減圧スチーム供給工程」「昇圧工程」の 4 工程を 1 サイクルとして計算を行い、サイクル間の物質収支の誤差が 1%以下となったところで定常状態とみなした。なお、各工程は以下の通りである。吸着塔内の物質収支、エネルギー収支に関しては、式(11)~(16)を使用した。

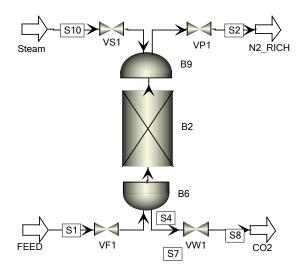


図 3-28 構築したシミュレーションモデル (SA-VSA プロセス)

<SA-VSA プロセスの操作サイクル>

## (a)吸着工程:

FEED より固体吸収材が充填された吸着塔に排ガスを供給し、CO<sub>2</sub>を吸着させる。CO<sub>2</sub>が除去されたN<sub>2</sub>リッチのオフガスは塔頂より排出される。

## (b)減圧工程:

塔内の圧力を下げ、吸着した CO<sub>2</sub> を脱離させ塔底より回収する。

## (c)減圧スチーム供給工程:

塔頂よりスチームを供給し、吸着した CO2の脱離を促進させ塔底より回収する。

# (d)昇圧工程:

塔頂より N<sub>2</sub> リッチガスを導入し、塔内の圧力を吸着圧力まで昇圧する。

# <吸着モデル>

① 物質収支

$$u\left(\frac{\partial c_t}{\partial z}\right) + \varepsilon_B\left(\frac{\partial c_t}{\partial t}\right) + \gamma\left(\frac{\partial q_t}{\partial t}\right) = 0 \tag{11}$$

# ③ 圧力損失

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \left(\frac{150 \times 10^{-5} \,\mu_g \left(1 - \varepsilon_B\right)^2}{\left(2r_p \phi\right)^2 \varepsilon_B^3} u + \frac{1.75 \times 10^{-5} \,M_w \rho_g \left(1 - \varepsilon_B\right)}{\left(2r_p \phi\right) \varepsilon_B^3} u^2\right) \tag{12}$$

## ④ 吸着速度

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = MTC(q_e - q_t) \tag{13}$$

#### ⑤ 吸着平衡

$$CO_2: q_{CO_2} = \frac{IP_{11}e^{IP_{21}/T}P_{CO_2}}{1 + IP_{31}e^{IP_{41}/T}P_{CO_2}} \qquad H_2O: q_{H_2O} = \frac{IP_{12}e^{IP_{22}/T}P_{H_2O}}{1 + IP_{32}e^{IP_{42}/T}P_{H_2O}}$$
(14)

# ⑥ エネルギー収支(固相)

$$\rho_{s}C_{ps}\left(\frac{\partial T_{s}}{\partial t}\right) + \rho_{s}\sum_{i=1}^{n}\left(C_{pai}q_{i}\right)\frac{\partial T_{s}}{\partial t} + \rho_{s}\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta H_{i}\frac{\partial q_{i}}{\partial t}\right) - HTCa_{p}\left(T_{g} - T_{S}\right) = 0$$

$$(15)$$

# ⑦ エネルギー収支 (気相)

$$C_{vg}u\rho_{g}\left(\frac{\partial T_{g}}{\partial z}\right) + \varepsilon_{B}C_{vg}\rho_{g}\left(\frac{\partial T_{g}}{\partial t}\right) + P\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) + HTCa_{P}\left(T_{g} - T_{S}\right) + \frac{4H_{w}}{D_{B}}\left(T_{g} - T_{amb}\right) = 0$$
(16)

# 各変数の物理的意味は下記の通りである。

*C*<sub>0</sub>: N<sub>2</sub>に対する CO<sub>2</sub> 濃度

C<sub>B</sub>: 破過開始濃度

C<sub>E</sub>: 破過終了濃度

*c<sub>t</sub>*: 時刻 *t* における CO<sub>2</sub> 濃度

Сра: 吸着質の定圧比熱

*C<sub>ps</sub>:* 吸着材の定圧比熱

C<sub>vg</sub>: 気体の定容比熱

D<sub>R</sub>: 吸着カラム径

HTCa<sub>p</sub>: 総括熱移動係数

ΔΗ: 吸着エンタルピー

 $H_{w}$ : 吸着カラムの熱伝達率

*IP*<sub>11</sub>~*IP*<sub>42</sub>: 吸着平衡定数

K: Langmuir 平衡定数

m, b, d, K: 吸着平衡定数

MTC: 総括物質移動係数

P: ガスの全圧

PCO2: CO2 分圧

P<sub>#20</sub>: 水蒸気の分圧

 $q_{\infty}$ : 飽和吸着量

qco2: CO2 吸着量

qe: 平衡吸着量

 $q_t$ : 時刻 t における吸着量

 $r_p$ : 平均粒子径

T: 温度

*T<sub>amb</sub>*: 環境温度

T<sub>g</sub>: ガスの温度

T<sub>s</sub>: 吸着材の温度

t: 時間

 $\Delta t$ :  $C_{\rm B}$  から  $C_{\rm E}$  の時間

u: 流速

z: 層高

Z<sub>a</sub>: 吸着帯長さ

γ: 充填密度

 $\varepsilon_B$ : 充填層空隙率

μg: ガスの粘度

 $\rho_g$ : ガスの密度

ρ<sub>s</sub>: 吸着材の見かけ密度

φ: 粒子の球形度

表 3-6 本検討における計算条件

項目	単位	値
ガス処理量/塔	Nm <sup>3</sup> /h	72,250
原料ガス組成	%	CO <sub>2</sub> : 12.4, H <sub>2</sub> O: 16.4, N <sub>2</sub> : balance
原料ガス温度	°C	40~60
原料ガス圧力	MPa	0.117
粒子半径	mm	0.5

RITE 固体吸収材について、スケールアッププロセスに適用した際のプロセス性能について検討を行うため、実験により吸着等温線、吸着破過曲線、吸着熱等のデータを測定、解析し、シミュレーションに必要なインプット値を得た。その他計算条件に関しては、表 3-6 に示す。

# <計算結果>

RITE 固体吸収材を SA-VSA プロセスに適用した際の操作条件の最適化を行った。 SA-VSA プロセスでは、理論的には洗浄工程を入れなくても、十分高い回収純度が得られるため、洗浄工程なしで計算を行った。

まず、脱着時に供給するスチームの温度に関して検討を行った。脱着時に供給するスチーム温度に関しては、高温スチーム(120℃)よりも低温スチーム(60℃)のほうが、若干ではあるが回収性能が高くなった(図 3-29)。これは、高温スチームで脱着を行うと、吸着開始時の塔内の温度が高くなり、吸着量が低下するためであると考えられる。

次に、吸着工程終了時の条件に関して検討を行った。吸着塔出口の  $CO_2$  濃度が、一定濃度(12% または 6%)になった時点で吸着終了とした際の回収性能の比較を図 3-30 に示す。回収純度は同程度であったが、当然ながら、吸着リークが多いほど回収量が低下した。リークを 6% 以下とすれば回収率 90% 以上が見込めると推算された。

SA-VSA プロセスでは、脱着工程におけるスチーム供給量が、重要な操作のパラメータのひとつであるため、スチーム供給量を変化させたときの、回収性能を検討した。スチーム供給条件の検討を行った結果を図 3-31 に示す。図より、供給スチーム量が多くなるほど、純度、回収率とも高くなることがわかる。これは、回収される  $CO_2$  の量はスチーム量と供に増加する一方、不純物となる  $N_2$  の量は吸着条件を一定としているため不変であるためと考えられる。

以上の検討より、SA-VSA プロセスを適用することで高い分離回収性能(回収率・回収純度)が達成可能であると推算された。また、分離回収エネルギーは1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>と推算された。回収純度に関しては、脱着初期の窒素リッチな回収ガスをリサイクルするか、洗浄工程を採用することで、更に向上可能である。

スチームを供給しない PSA プロセスと比較すると、SA-VSA プロセスでは、 先述の回収試験の結果と同様に、回収率が有意に向上すると推算された。これ は、回収試験の結果と同様に、スチームが  $CO_2$  分圧を下げるだけでなく、スチ ーム自体の熱供給が行われたため、 $CO_2$  が効果的に脱離したと考えられる。しか しながら、PSA プロセスでは、1 kPa 以下に脱着圧力を低下させ、洗浄工程を導 入することで、理論的には、十分に高い  $CO_2$  分離回収性能を達成可能であると の推算も得ている(図 3-32、3-33)。

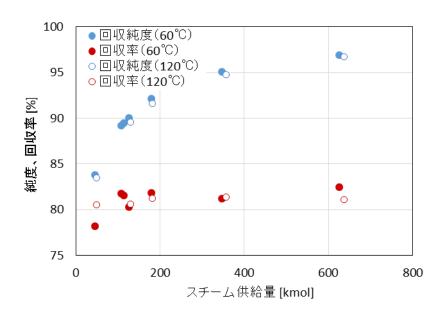


図 3-29 SA-VSA プロセスにおける回収性能へのスチーム温度の影響

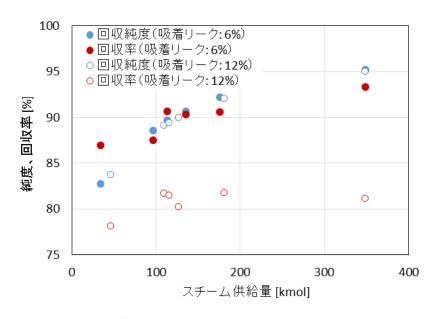


図 3-30 SA-VSA プロセスにおける回収性能への吸着リークの影響

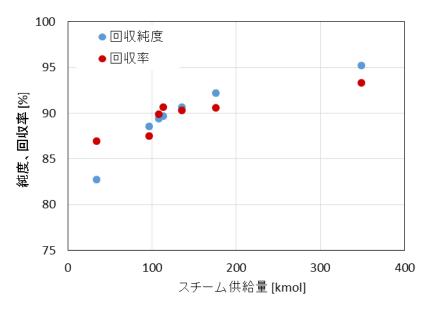


図 3-31 スチーム供給量の影響

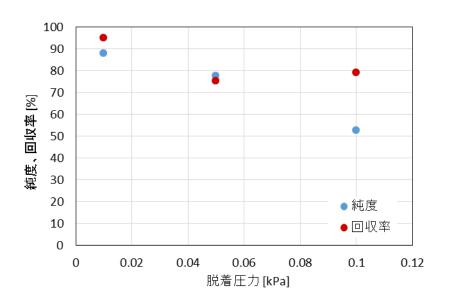


図 3-32 PSA プロセスにおける回収性能への脱着圧力の影響

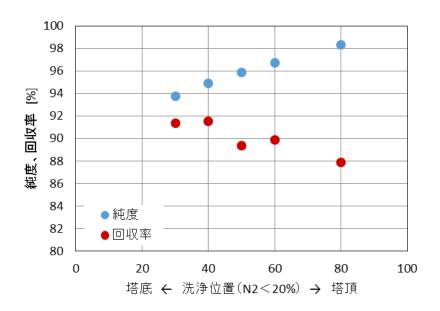


図 3-33 PSA プロセスの分離回収性能と洗浄工程における洗浄度合いの関係 (洗浄工程は、塔底から回収 CO<sub>2</sub> を送り、塔内の空隙に残存する N<sub>2</sub> を追出す)

以上の結果より、RITE 固体吸収を SA-VSA プロセスに適用した場合、 $60^{\circ}$ Cの排ガスを塔底から供給し、 $CO_2$  リークが濃度 6%以下で吸着工程を終了した後、塔頂から  $60^{\circ}$ Cのスチームを供給するのが最適な操作条件であり、そのときの回収エネルギーは 1.5 GJ/t- $CO_2$  であると推算された(図 3-34)。

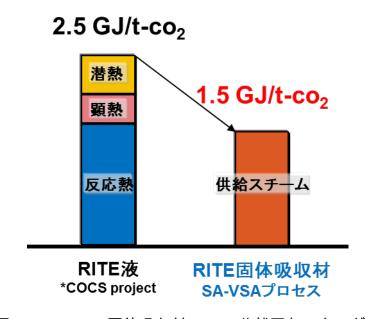


図 3-34 RITE 固体吸収材の CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギー

# (2) プロセスシミュレーション技術の高度化

固体吸収材等のアミンを用いた CO<sub>2</sub> 分離回収技術の実用化には、CO<sub>2</sub> の分離回収に蒸気および電力を必要とすることから、発電プロセスを含めたシステム全体の検討を実施しなければならない。しかし一方で、固体吸収材は新規技術であり、材料開発とともにプロセス評価を進める必要がある。本事業では、アミン系吸収剤を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収技術として、初めに技術成熟度の高い化学吸収法を対象にプロセスシミュレーション手法を用いたプロセス評価技術の構築を行い、その後、固体吸収材による CO<sub>2</sub> 回収技術の発電システムレベルでのポテンシャルを評価することとした(図 3-35)。

以下に示す実施項目について、次頁から概要を記述する。

- 1) アミン系吸収剤を用いた化学吸収法のプラント試験データを収集し、それらのデータを用いて CO<sub>2</sub> 分離回収技術のプロセスシミュレーション手法を構築する。
- 2) アミン系吸収剤について CO<sub>2</sub> の分離回収に必要な蒸気および電力等のエネルギーバランスを考慮した発電システムレベルのプロセスシミュレータを構築し、システム全体への CO<sub>2</sub> 分離回収技術の影響を検討する。
- 3)発電システムのプロセスシミュレーション技術を固体吸収材に適用し、化 学吸収法との比較・評価を行う。
- 4) 新規固体吸収材プロセスのエネルギー/コスト低減の可能性を検討する。

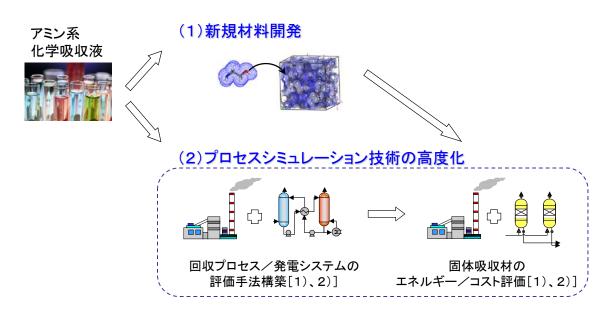


図 3-35 アミン系吸収剤のシステムレベルでの性能評価

# 1) CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスのプロセスシミュレーション手法の構築 CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスの試験データ集積

RITE は、RITE 吸収剤を用いた  $CO_2$  分離回収技術のプロセスデータ収集を東芝に委託し、(株)シグマパワー三川発電所内に設置された東芝所有の 10 t- $CO_2$ /d パイロットプラント設備(図 3-36)にて  $CO_2$  分離回収試験を実施した。設備は、石炭焚きボイラーの燃焼排ガスを対象に  $CO_2$  を分離回収しており、燃焼排ガスの  $CO_2$  濃度は約 12%である (表 3-7)。

本試験の目的は、アミン吸収剤を評価するためのプロセスシミュレータ構築に利用できるプロセスデータを収集することであり、異なる試験条件での定常状態におけるプロセスデータの収集が必要であった。試験は平成 22 年 10 月に延べ 10 日間 16 条件を実施した。

その結果、供給熱量および液ガス比を操作因子とする操業条件に対して、感度良い系統だったプロセスデータを収集すると共に、吸収剤性能を評価し得る 結果を得た。



図 3-36 東芝のパイロットプラント試験設備

## 表 3-7 排ガス条件

- ・石炭焚きボイラ排ガス
- -2100Nm<sup>3</sup>/h
- •約12%<sub>-CO2</sub>

図 3-37(左)は、液ガス比を 2.5[L/Nm³]に固定し、供給熱量(スチーム量)[GJ/h] を変更したときの  $CO_2$  回収率および  $CO_2$  分離回収エネルギーの結果である。スチーム量の増加により  $CO_2$  回収率が上昇するが、 $CO_2$  分離回収エネルギーも増加している。スチーム量の増加により放散塔上部の蒸気放散量が増加したためである。

図 3-37(右)は、スチーム量を 1.2[GJ/h]に固定し、液ガス比を [L/Nm³]を変更したときの  $CO_2$  回収率および  $CO_2$  分離回収エネルギーの結果である。液ガス比の増加は、放散塔の熱供給不足を引き起こし、 $CO_2$  回収率の低下と  $CO_2$  分離回収エネルギーの増加に繋がっている。

今回のプラント試験はプロセスシミュレータ構築のためのデータ収集が目的であったが、RITE 吸収剤の結果を他の吸収剤のパイロットプラント試験結果と比較した(図 3-38)。今回の試験の RITE 吸収剤の最良値は、 $CO_2$  回収率約 90%、 $CO_2$  回収エネルギー2.9 GJ/t- $CO_2$  であった。

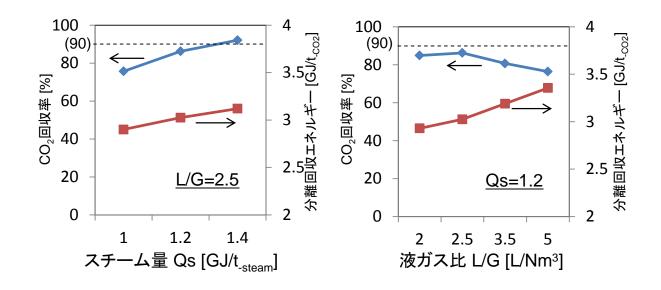


図 3-37 RITE 吸収剤のプラント試験結果 (左:供給熱量の影響、右:液ガス比の影響)

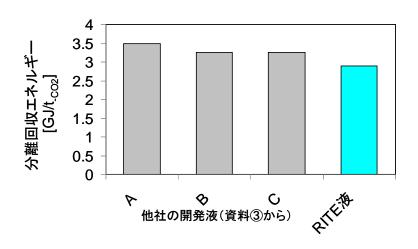


図 3-38 RITE 吸収剤の性能 (資料③: 1st PCCC, Abu Dhabi, 2011 会議報告)

# アミン吸収剤特性の物性及び反応のモデル化とプロセスシミュレータ構築

#### (a) モデリング

アミン吸収剤の評価手法として、汎用プロセスシミュレーションソフト AspenPlus を用いてプロセスシミュレータを構築する。一般的なプロセスシミュレーションソフトは AspenPlus を含めて、従来から知られているアミン吸収剤 (例えば、モノエタノールアミン (MEA)、メチルジエタノールアミン (MDEA)) 等のプロセスシミュレーションには比較的容易に適用可能であるが、企業や研究機関が開発している先進的な吸収剤にはプロセスシミュレータの構築に困難を伴う。そこで、先進的な吸収剤の一つである RITE 吸収剤を対象にプロセスシミュレータを構築し、物性・CO2 吸収特性等をソフト上に組み込むモデリングの作業を明示する。

RITE 吸収剤には、2 級アミンのイソプロピルアミノエタノール(2-(Isopropylamino) ethanol, IPAE))を含んでいる。しかし、AspenPlus の汎用ソフト上に IPAE に関するデータはまとめられておらず、ユーザーが物性値を組み込む必要がある。IPAE について、Aspen Plus V7.1(以下、A+)を用いて、実験室で測定された気液平衡データをもとに AspenPlus 上にデータを組み込んだ。以下に、具体的な気液平衡データの組み込みに関して記述する。なお、IPAE は、カチオン化された IPAE を IPAE+、アニオン化された IPAE を IPAECOO として表示している。

液中でのイオン解離反応を以下に定義する。以降、反応式の説明は以下の反応式番号を使用する。

- (1)  $IPAE^+ + H_2O \leftrightarrow IPAE + H_3O^+$
- (2)  $CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$
- (3)  $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
- (4)  $IPAECOO^- + H_2O \leftrightarrow IPAE + HCO_3^-$
- (5)  $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

反応式(2)、(3)、(5)については、AspenPlus の組込みの係数をそのまま使うことにし、(1)、(4)の反応式の定数を実験データより決定する。なお、AspenPlus において、平衡定数 Ln(Keq)は、以下のように定義されている。

$$ln(Keq) = A + B/T + C \times ln(T) + D \times T$$

実験値の組み込みで、上式の各係数  $A \sim D$  を求めるには、各温度における Ln(Keq)を求め、その後、最小二乗法により各係数をフィッティングする方法を 取る。

図 3-39 に  $CO_2$ -アミン水溶液の気液平衡に関する測定値とモデル推算結果を示す。 $CO_2$ -アミン水溶液の気液平衡は、 $40^{\circ}$ Cの値が 20% 程度低い  $CO_2$  Loading の値を示したが、 $70^{\circ}$ Cでは 26 kPa 付近での値、および  $110^{\circ}$ Cでの 203 kPa 付近での値は精度良くフィッティングされた。

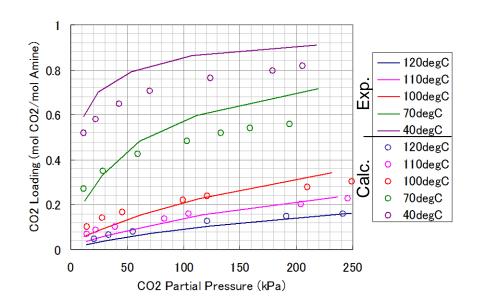


図 3-39 気液平衡データと組み込んだモデルの比較

# (b) プラント試験のプロセスシミュレーション

10 t-CO<sub>2</sub>/d 規模のプラント試験データを対象に、(a) で構築した RITE 吸収剤の物性モデルを用いてプロセスシミュレーションを実施し、得られた推算結果を検討した。プロセスフローは、図 3-40 に示すように、吸収塔・放散塔各 1 基の最もシンプルなプロセスである。

図 3-41 に推算結果をプラント試験結果( $10 \text{ t-CO}_2/d$ )とともに記す。プロセスシミュレーション結果は、誤差 4%内でプラント試験結果を推算した。また、 $CO_2$ 回収率および  $CO_2$  分離回収エネルギーへのスチーム量の影響を感度良く解析している。

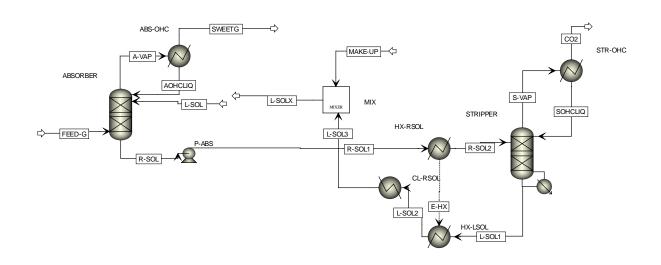


図 3-40 CO<sub>2</sub> 分離回収技術のプロセスフロー

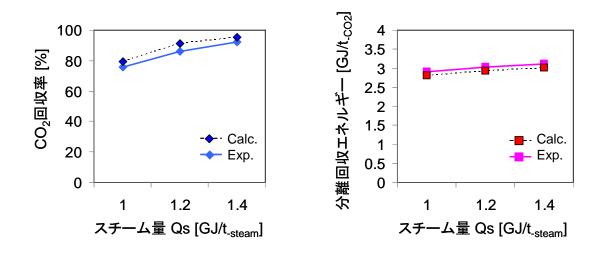


図 3-41 RITE 吸収剤のプロセスシミュレーション結果

### 2) CO<sub>2</sub>分離回収技術の発電システムへの影響検討

# CO<sub>2</sub>分離回収設備を有する発電システムのプロセスシミュレータ構築

火力発電所排ガスからアミン吸収剤で  $CO_2$  を分離回収する場合にどのようなシステムが想定され、 $CO_2$  回収プロセスがシステムにどのような影響を与えるかについて検討した。既設の石炭火力発電所で  $CO_2$  回収に必要となる熱に対して利用可能となる廃熱は存在しないため、発電用蒸気タービンから蒸気を一部抽気して、吸収剤再生に利用するシステム (熱統合システム) しか選択肢がない。そこで、石炭火力発電所に  $CO_2$  回収装置を付設する場合、その熱源として発電用の蒸気を一部抽気して利用する最適な熱統合システムと、統合によるアミン吸収剤の  $CO_2$  分離回収エネルギーの影響に関して、プロセスシミュレーションソフト AspenPlus を用いて解析を行った。

微粉炭火力発電所の発電システムについて、モデル構築は、NETL 報告書 ("Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants (DOE/NETL-2007/1281)") に記載の石炭火力発電システムのプロセスシミュレーションを参考にした(図 3-42)。

表 3-8 に  $CO_2$  回収の発電システムへの影響を示す。 $CO_2$  回収設備および圧縮設備の設置により、附属機器圧縮動力が追加されている。また、吸収剤の再生のために蒸気を抽気するため、発電用の蒸気が減少し発電端出力が低下している。以上の結果、 $CO_2$  回収( $CO_2$  分離回収エネルギー3.0 GJ/t- $CO_2$ ,熱回収なし)の導入によって、発電効率に 9.6% のペナルティが発生している。

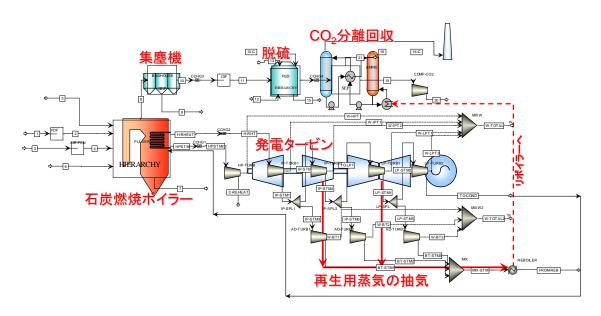


図 3-42 微粉炭炊き火力発電所のプロセスフロー

表 3-8 CO<sub>2</sub> 回収の発電システムへの影響

		ベース	CO <sub>2</sub> 回収
石炭量	[t/h]	293	←
供給石炭熱量(HHV)	[MW]	1160	←
CO <sub>2</sub> 回収量(90%回収)	[t/h]	-	780
化学吸収液再生熱量	[GJ/t <sub>CO2</sub> ]	-	3.0
附属機器·圧縮動力	[MW]	27	55
送電端出力	[MW]	518	434
発電効率のペナルティー	[%]	-	9.6%

図 3-43 にアミン吸収剤の  $CO_2$  分離回収エネルギーが発電効率に及ぼす影響を示す。 $CO_2$  分離回収エネルギー低減が発電効率の向上に繋がることを、Kathor や Dave らの既往の研究と同様に推算している。また、吸収剤の再生温度低下も発電効率の向上に結びつくことが示された。

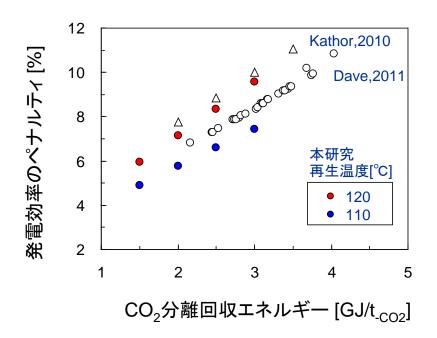


図 3-43 CO<sub>2</sub> 分離回収エネルギーの発電効率への影響

## 3) 固体吸収材を用いた CO2分離回収型発電システムの評価

前節では、化学吸収法を前提に  $CO_2$  分離回収型発電システムのプロセスシミュレーションツールを構築し、エネルギー解析を通して、発電効率への  $CO_2$  分離回収エネルギーの影響を評価した。ここでは、それらの評価内容を発展させ、固体吸収材を用いた場合(図 3-44)について検討する。表 3-9 に、固体吸収材の解析条件、および参考として吸収液の解析条件を示した。

解析結果(図 3-45)から、固体吸収材による  $CO_2$  分離回収技術は、 $CO_2$  分離回収エネルギーが吸収液に比べ小さく、発電効率の低下を抑制する。また、低温再生の特徴を持ち、 $60^{\circ}$ C程度の抽気蒸気が使用できるため、更に発電効率の低下が小さくなる。

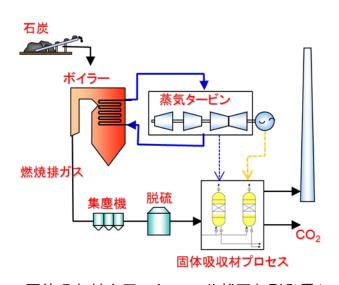


図 3-44 固体吸収材を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収型発電システム

		吸収液 (参)	固体吸収材
再生温度	[°C]	~120	60
再生方法		間接加熱	直接加熱
抽気蒸気温度	[°C]	120, 130	60
再生用蒸気の凝縮物利用		有り	無し
CO <sub>2</sub> 分離回収エネルギー	$[GJ/t-CO_2]$	2~3	1.5
CO <sub>2</sub> 圧縮	[MPa]	15.2	15.2

表 3-9 固体吸収材の解析条件

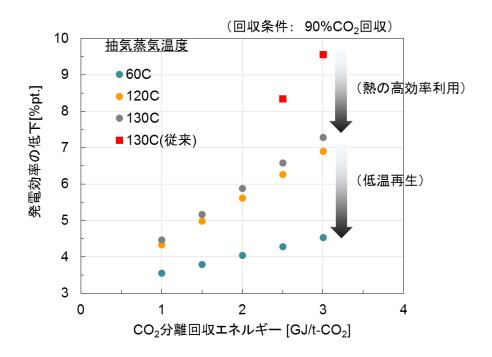


図 3-45 固体吸収材を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収技術の発電システムへの影響

#### 4) 固体吸収材と化学吸収法の比較

アミン系吸収剤を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収技術の中で、新規技術の一つとされる固体 吸収材について、火力発電システムへの適用を検討し、エネルギーバランスおよび 発電効率に関して、固体吸収材と化学吸収法を比較した。

#### (a) 解析方法

解析は、 $CO_2$  回収型発電システムを対象に物質収支/熱収支にもとづき構築したプロセスシミュレータを利用し、 $CO_2$  分離回収プロセスとして固体吸収材プロセスを想定した検討を実施した。 $CO_2$  分離回収プロセスに供給される蒸気は、発電用の蒸気サイクルから注気した。蒸気サイクルは Boiler ブロックから高温高圧の蒸気が発生するが、 $CO_2$  分離回収に適する蒸気としては、中圧タービン出口か、低圧タービンからの抽気となる。本モデルでは低圧タービンからの抽気を模擬している。ここで、 $CO_2$  回収設備に供給する蒸気温度を  $190^{\circ}$ Cに設定し、熱供給後に戻ってくる高温の凝縮水を同程度の温度のストリームに戻している。 固体吸収材プロセスには Vapor Swing Adsorption (VSA)での減圧プロセスを想定し、真空ポンプの消費電力も考慮した。

発電システムに関する解析条件 (表 3-10) は、Romeo らの論文 (Romeo, L.M., et al., *IJGGC 2* (2008), 563-570.) の設定条件に従った。また、機器の設定は表 3-11 に示す通りとした。

表 3-10 石炭燃焼ボイラーの設定

ボイラー効率:	94.2% (LHV)
ボイラー発熱量:	1015MW
燃焼排ガス流量:	1579t/h
CO <sub>2</sub> 発生量:	337t/h
CO <sub>2</sub> 回収量:	300t/h(回収率 90%)
CO <sub>2</sub> 回収エネルギー	: $3.1$ GJ/t-CO <sub>2</sub>
	(ベース)

表 3-11 機器の設定

Turbine(発電機):	0.90
Turbine(ポンプ):	0.873
Pump:	Default
Compressor:	0.80

# (b) 結果

図 3-46 および図 3-47 に固体吸収材を用いた場合の  $CO_2$  回収型発電システムのプロセスシミュレーション結果を示す。石炭自身の発熱量は 1015 MW と大きいが、微粉炭ボイラーで発生した蒸気が蒸気タービンで 50% 弱の効率で熱電変換され、更に、附属設備での電力消費、 $CO_2$  回収、圧縮の電量消費により供給可能エネルギーは小さくなっていく。総合的に発電システムから外部へ供給可能なエネルギーは発電端出力となり、 $CO_2$  回収エネルギー2.0 GJ/t- $CO_2$  の場合 384 MW (37.8%)、1.5 GJ/t- $CO_2$  の場合 399 MW (39.3%) となる。

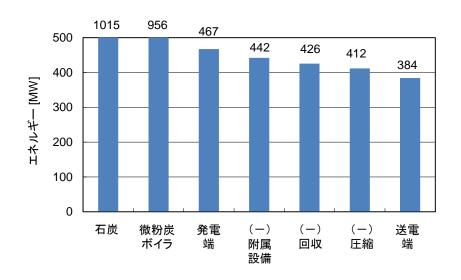


図 3-46 石炭から電力へのエネルギー変換と消費 2.0 GJ/t-CO<sub>2</sub>

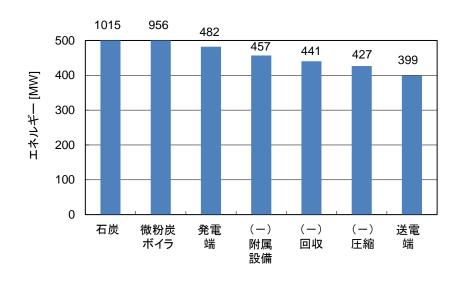


図 3-47 石炭から電力へのエネルギー変換と消費 1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>

図 3-48 に固体吸収材および化学吸収液の比較を示す。両プロセスともにアミン系吸収剤を用いていることから CO<sub>2</sub> の分離回収にエネルギー消費を伴う。しかし、固体吸収材は、化学吸収液に比べて CO<sub>2</sub> 回収エネルギーの消費を低減出来る可能性が期待されている。従って、発電システムに固体吸収材を適用した場合、化学吸収法に比べて、発電効率の低下が小さくなり、結果的に発電効率が大きくなることが示された。

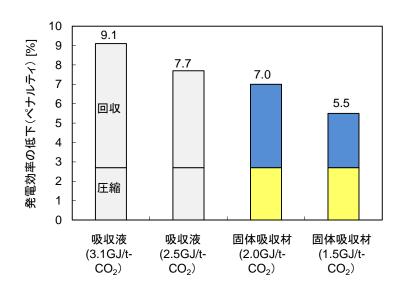


図 3-48 CO<sub>2</sub> 回収技術と発電効率の低下

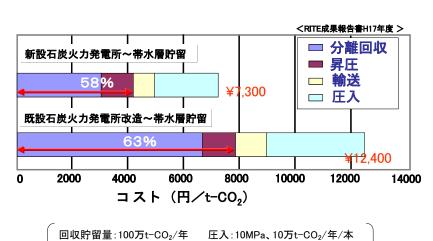
#### (c) まとめ

 $CO_2$ 回収型発電システムのプロセスシミュレーション技術を、固体吸収材を用いたプロセスのエネルギー評価に改造し、エネルギー評価のための解析を実施した。その結果、固体吸収材プロセスに関して、 $CO_2$  回収エネルギーが 2.0 GJ/t- $CO_2$  および 1.5 GJ/t- $CO_2$  の場合、 $CO_2$  回収型発電システムの発電量は、それぞれ 384MW(37.8%)および 399MW(39.3%)となった(参照発電システム:455MW,44.8%)。これらの数値は、 $CO_2$  回収エネルギーが 2.5 GJ/t- $CO_2$  の化学吸収法(377MW,37.1%)に比べ大きい。従って、固体吸収材は、化学吸収液に代わる次世代技術として期待できる。

#### 5) CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスのコスト評価

CCS の実用化に向けて CCS コストの削減が大きな課題である。図 3-49 は、石炭火力発電所を対象に CCS 技術を適用した場合の CCS コストの試算値である。図は、CCS 技術を予め考慮した新設火力発電所のケースと、既設の火力発電所に CCS 設備を導入したケースである。両ケースにおいて、CCS コスト全体の中で  $CO_2$  分離回収コストが占める割合に注目すると、その比率は約 6 割と大きい。従って、CCS コスト削減には  $CO_2$  分離回収技術の開発が重要であることが分かる。図の試算において、 $CO_2$  分離回収技術には商業化済みの化学吸収液( $CO_2$  分離回収エネルギー:3.0 GJ/t- $CO_2$ )が想定されている。

本事業では、低エネルギー消費/低コスト型の新規材料として固体吸収材の開発を進めており、本研究項目では、固体吸収材を用いた  $CO_2$  分離回収プロセスについて、発電システムレベルでの  $CO_2$  分離回収コストを試算し、化学吸収法と比較評価するとともに、固体吸収材の  $CO_2$  分離回収コスト低減の可能性を検討した。



輸送距離: 20km、7MPa 深度: 1000m

図 3-49 発電システムレベルでの CCS コストの試算値

#### (a) 検討方法

 $CO_2$  分離回収コストの推算は、石炭火力発電所を対象に年間 100 万トンの  $CO_2$  を回収し、昇圧後、貯留サイトへ供給することを想定する。図 3-50 に示すように、火力発電所から排出される燃焼排ガスは約 12%の  $CO_2$  を含んでおり、ほぼ常圧で  $CO_2$  分離回収設備に供給される。 $CO_2$  回収量が年間 100 万トンとは、時間当たり処理ガス量 578,000  $Nm^3/h$ 、設備規模 3000  $t-CO_2/day$  が設定条件となる。

## CO2回収型火力発電所

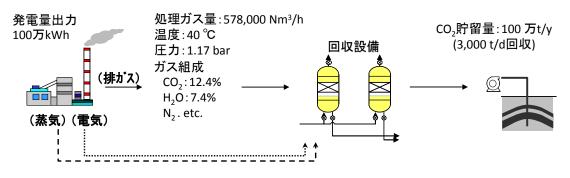


図 3-50 コスト評価の対象とする CCS 技術

CO<sub>2</sub>回収コストの考え方は以下の式とする。

$$CO_2$$
回収コスト $(P/t - CO_2) = \frac{固定費 + 変動費}{CO_2}$ 回収量

ここで固定費は、CO<sub>2</sub>回収設備費、設備修繕費、初期固体吸収材費、固体吸収材メークアップ費用を指す。また、変動費は再生用蒸気費用、ポンプ動力費用とした。

#### (b) 結果

図 3-51 に、 $CO_2$  分離回収エネルギーに対する分離回収エネルギーおよび固体吸収材費の影響を検討した結果を示す。新規固体吸収材、NETL 相当固体吸収材および吸収液の  $CO_2$  回収コストを比較すると、既存の吸収液を用いた場合、および NETL 相当の固体吸収材 PEI/Q30 の場合は、それぞれに、 $CO_2$ 1 トン当りの回収が 2,413 円/t- $CO_2$ 、2,451 円/t- $CO_2$  と推算された。それらの回収技術に対して、本事業の新規固体吸収材は、1.5 GJ/t- $CO_2$ の  $CO_2$  分離回収エネルギーのプロセス条件において、1,909 円/t- $CO_2$  と小さく、コスト面でも優位性があることが示された。

## (c) まとめ

CO<sub>2</sub>回収コストの検討結果について得られた知見を以下にまとめる

- ・ 固体吸収材を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスの回収コストは、化学吸収法 (2413円/t-CO<sub>2</sub>) と比べて低くなることが示された。
- ・ 分離回収エネルギー $1.5~{
  m GJ/t-CO_2}$  の固体吸収材およびそれに適したプロセスにより、プロジェクト目標である回収コストの  $2000~{
  m H}$ 台/t- ${
  m CO_2}$  の達成が可能である。

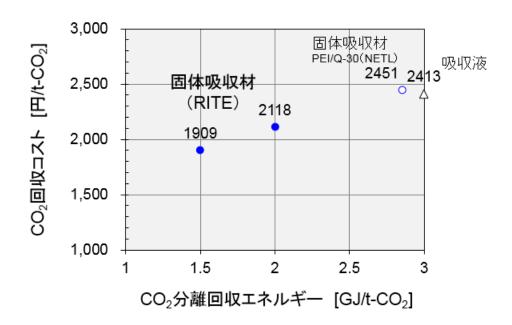


図 3-51 新規固体吸収材のコスト優位性

# 3-1-3 特許出願状況等

表 3-12 特許・論文等件数

要素技術	論文数	論文の被	特許等件	特許権の	ライセン	取得ライ	国際標準
		引用度数	数(出願を	実施件数	ス供与数	センス料	への寄与
			含む)				
固体吸収	14	67	4	0	0	0	0
材の開発							
液評価手	4	72	0	0	0	0	0
法の開発							
計	18	139	4	0	0	0	0

表 3-13 論文、投稿、発表、特許リスト

	題目・メディア等	時期		
特許1	特願 2010-292758 二酸化炭素分離回収用固体吸収材並びに	H22.12		
	二酸化炭素の回収方法	出願		
特許2	特願 2013-135873 二酸化炭素分離材及び二酸化炭素を分離	H25.6		
	又は回収する方法	出願		
特許3	特願 2013-260907 炭酸ガス分離回収組成物製造のための原料	H25.12		
	組成物及び該原料組成物から製造される炭酸ガス分離回収	出願		
	組成物」			
特許4	PCT/JP2014/067107 Carbon dioxide separating material, and	H26.6		
	method for separation or recovery of carbon dioxide	出願		
論文1	Journal of Chemical Engineering of Japan T Study of Gas	H24.6		
	Adsorption Properties of Amideamine-Loaded Mesoporous Silica			
	for Examing Its Use in CO <sub>2</sub> Separation \( \)			
論文2	Energy Procedia \(^{\text{Development of Amine-Modified Solid Sorbents}\)	H24.10		
	for Postcombustion CO <sub>2</sub> capture J	発行		
論文3	Journal of Materials Chemistry, 「Pure Silica CHA Type Zeolite for	H24.10		
	CO <sub>2</sub> Separation Using Pressure Swing Adsorption at High	発行		
	Pressure			
論文4	Industrial & Engineering Chemistry 「Large-pore mesostructured	H25.8		
	silica impregnated with blended amines for CO <sub>2</sub> capture J	発行		
論文5	International Journal of Greenhouse Gas Control 「CO <sub>2</sub> Solubility	H25.9		
	and Species Distribution in Aqueous Solutions of	発行		
	2-(Isopropylamino)ethanol and its structural isomers J			

	_	<del></del>
論文6	Applied Energy \( \Gamma \) A review of efficiency penalty in a coal-fired	H25.11
	power plant with post-combustion CO <sub>2</sub> capture J	発行
論文7	Separation and Purification Technology \( \subseteq \text{Isotherms} \) and Isosteric	H25.12
	Heats of Adsorption for CO <sub>2</sub> in Amine-Functionalized Mesoporous	発行
	Silicas	
論文8	Chemistry Letters <sup>Γ</sup> Polyethyleneimine-functionalized	H25.12
	biomass-derived adsorbent beads for carbon dioxide capture at	発行
	ambient conditions J	
論文9	Chemistry Letters <sup>Γ</sup> Efficient CO <sub>2</sub> adsorption on	H26.2
	amine-impregnated mesoporous silica sorbents: interpretation of	発行
	moderate amine loading J	
論文	Journal of Chemical Engineering of Japan 「A simple method of	H26.6
10	evaluating alkanolamine absorbents for post-combustion CO <sub>2</sub>	発行
	capture	
論文	Journal of Chemical Engineering of Japan 「Evaluation of	H26.8
11	amine-based solvent for post-combustion capture of carbon	発行
	dioxide」	
論文	Bulletin of the Chemical Society of Japan \( \Gamma \) Synthesis and CO2	H26.6
12	Adsorption Properties of Hydrophobic Porous Coordination	発行
	Polymer Featuring [Zn9(MeBTZ)12]6+ Building Units ]	
論文	Energy & Fuels   Carbon Dioxide Adsorption onto	H26.9
13	Polyethylenimine-Functionalized Porous Chitosan Beads J	発行
論文	Energy Procedia   Development of Amine-Impregnated Solid	H26.12
14	Sorbents for CO <sub>2</sub> Capture J	発行
論文	Energy & Fuels   Response Surface Optimization of Impregnation	H27.2
15	of Blended Amines into Mesoporous Silica for High-Performance	発行
	CO <sub>2</sub> Capture J	
論文	Separation Science and Technology Mesoporous Silica Sorbents	H27.9
16	Impregnated with Blends of Tetraethylenepentamine and	発行
	Alkanolamine for CO <sub>2</sub> Separation J	
論文	Microporous and Mesoporous Materials 「Enhanced Adsorption of	H27.10
17	Carbon Dioxide on Surface-Modified Mesoporous	発行
	Silica-Supported Tetraethylenepentamine: Role of Surface	
	Chemical Structure J	
論文	Chemical Communications <sup>T</sup> The increased CO <sub>2</sub> adsorption	H27.10
18	performance of chitosan-derived activated carbons with	受理
	nitrogen-doping J	
L	ı - · · · ·	

		1
投稿1	二酸化炭素の有効利用技術 サイエンス&テクノロジー(株)	H22.7
	発行	発行
	「2章 二酸化炭素の分離回収技術開発の現状」	
投稿2	エネルギー・資源 通巻 195 号 Vol.33 No.5 p39-43. 「新規 CO <sub>2</sub>	H24.9
	分離回収技術開発の動向」	発行
投稿3	MATERIAL STAGE Vol.15 Vo.1 pp1-7.「CO <sub>2</sub> 回収技術の現状・	H27.4
	課題と求められる分離材料」	発行
投稿4	電気評論、 $\mathrm{CO}_2$ 分離回収技術開発の動向一固体吸収材	H27.11
		月発行
発表1	第 49 回触媒研究懇談会「二酸化炭素の分離回収・貯留技術	H23.7
	開発の動向」	
	※招待公演	
発表2	化学工学会第 43 回秋季大会「省エネルギー型二酸化炭素分	H23.9
	離用吸着剤の合成と機能評価」	
	※分離プロセス部会賞受賞	
発表3	化学工学会第 43 回秋季大会「各種アミノシランを用いたア	H23.9
	ミノ修飾 MCM-41 の CO <sub>2</sub> 吸着特性」	
発表4	日本吸着学会 25 周年記念シンポジウム「二酸化炭素の分離	H23.11
	回収・貯留技術開発の動向」※依頼公演	
発表 5	分離技術会年会「二酸化炭素ーアルカノールアミンー水系に	H23.6
	おける化学種分布の解析」	
発表6	化学工学会第 77 回年会「各種アミン修飾メソ多孔体の水蒸	H24.3
	気共存条件下における二酸化炭素吸着特性評価」	
発表7	日本化学会第 92 春季年会「疎水的空孔を有する新規多孔性	H24.3
	配位高分子の合成と水蒸気共存下での二酸化炭素吸着特性」	
	※優秀講演賞(学術)受賞	
発表8	化学工学会関西支部化学工学会イノベーション研究会「化学	H24.8
	吸収液に関する技術」	
発表9	化学工学会関西支部化学工学会イノベーション研究会「二酸	H24.8
	化炭素分離回収技術(固体吸収材)の展開」	
発 表	島津セミナー(触媒および多孔質材料技術の最前線)「二酸化	H24.8
10	炭素分離回収技術開発への多孔質材料の応用展開」	
	※依頼公演	
発 表	第 26 回日本吸着学会研究発表会「アミン担持メソ多孔体に	H24.11
11	おける二酸化炭素吸収反応の解析」	
発 表	GHGT-11 「Development of Amine-Modified Solid Sorbents for	H24.11
12	Postcombustion CO <sub>2</sub> Capture J	

発	表	分離技術会年会「二酸化炭素回収・貯留 (CCS)の実用化に向	H25.5
13		けた化学吸収法の研究開発」	
発	表	分離技術会年会「CO <sub>2</sub> 分離回収材の反応(1) 1級アルカノ	H25.5
14		ールアミン」	
発	表	第 22 回吸着シンポジウム「二酸化炭素分離回収技術開発の	H25.9
15		動向」※ <mark>招待公演</mark>	
発	表	化学工学会第 45 回秋季大会「ポリアミン含浸担持メソポー	H25.9
16		ラスシリカの $\mathrm{CO}_2$ 吸着特性」	
発	表	化学工学会第 $45$ 回秋季大会「アミン系吸収液の $\mathrm{CO}_2$ 吸収速	H25.9
17		度パラメータの決定」	
発	表	化学工学会第 45 回秋季大会「各種アミン修飾メソ多孔体の	H25.9
18		合成と二酸化炭素吸着性能評価」	
発	表	AIChE Annual Meeting 「Prediction of Reaction Rate constant of	H25.11
19		Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Amine Solution J	
発	表	AIChE Annual Meeting 「Synthesis and characteristics of amine	H25.11
20		functionalized biopolymers for CO <sub>2</sub> capture J	
発	表	第 27 回日本吸着学会研究発表会「各種アミン修飾メソ多孔	H25.11
21		体の合成と二酸化炭素吸着性能評価」	
		※最優秀ポスター賞受賞	
発	表	第 27 回日本吸着学会研究発表会「CO <sub>2</sub> 分離回収材の反応(5)	H25.11
22		アミン含浸メソポーラスシリカ」	
		※最優秀ポスター賞受賞	
発	表	第27回日本吸着学会研究発表会「バイオマス系吸着材の CO <sub>2</sub>	H25.11
23		吸着特性」	
発	表	化学工学会第 $79$ 回年会「アミン系吸収材を用いた $\mathrm{CO}_2$ 分離	H26.3
24		回収技術のエネルギー評価」	
発	表	247th ACS National Meeting & Exposition 「Computational study	H26.3
25		on the chemistry of amine-based absorbents for CO <sub>2</sub> capture J	
発	表	247th ACS National Meeting & Exposition 「Amino-impregnated	H26.3
26		mesostructured silica for high-performance CO <sub>2</sub> capture J	
発	表	分離技術年会 2014「CO <sub>2</sub> 分離回収材の反応(6) 吸収熱測定」	H26.5
27			
発	表	第 28 回日本吸着学会研究発表会「アミン含浸メソポーラス	H26.10
28		シリカの CO2 分離特性における担体表面の影響」	
発	表	12th International Conference on Greenhouse Gas Control	H26.10
29		Technologies \( \text{Development of Amine-Impregnated Solid Sorbents} \)	
		for CO <sub>2</sub> Capture J	

発表	長	12th International Conference on Greenhouse Gas Control	H26.10
30		Technologies 「Energy Requirements of Post-combustion CO <sub>2</sub>	
		Capture by Amine Absorbents J	
発表	長	18th Symposium on Separation Science and Technology for	H26.10
31		Energy Applications $\Gamma$ CO <sub>2</sub> Separation and Capture Using	
		Mesoporous Silica Sorbents Impregnated with Blended Amines J	
発表	長	10th International Conference on Separation Science and	H26.10
32		Technology Mesoporous Silica Functionlized with Polyamines for	
		CO <sub>2</sub> Capture J	
発表	長	10th International Conference on Separation Science and	H26.10
33		Technology $\lceil CO_2 $ absorption into Aqueous solutions of Hindered	
		Amines	
発表	長	第 28 回分子シミュレーション討論会「CO <sub>2</sub> 分離回収材の反	H26.11
34		応(8) 分子シミュレーション解析」	
発表	長	化学工学会第 80 年会「アミン含浸型固体吸収材が示す CO <sub>2</sub>	H27.3
35		吸収挙動の律速段階解析」	
発表	長	化学工学会第 80 年会「アミン系固体吸収材の CO <sub>2</sub> 吸着特性	H27.3
36		における担体の効果」	
発表	長	第 24 回日本エネルギー学会大会「新規固体吸収材を用いた	H27.8
37		CO <sub>2</sub> 回収型発電システムのエネルギー解析」	
発表	長	3rd Post Combustion Capture Conference \( \Gamma \) Analysis of the	H27.9
38		Rate-Limiting Step in Carbon Dioxide Absorption to	
		Amine-Impregnated Solid Sorbent J	
発表	長	International Conference on Coal Science & Technology 2015	H27.9
39		Γ Carbon dioxide adsorption on chitosan derived N-doped	
		carbon」	
発 表	長	第 29 回日本吸着学会研究発表会「窒素含有カーボンの CO <sub>2</sub>	H27.11
40		吸着特性」	
発表	長	第 29 回日本吸着学会研究発表会「固体吸収材を用いた燃焼	H27.11
41		排ガスからの CO2 分離回収」	

# 3-2 目標の達成度

表 3-14 に目標に対する各要素技術の達成度を示す。各項目とも目標を達成しており、計画通り進行している。

表 3-14 目標に対する成果・達成度の一覧表

要素技術	目標・指標	成果	達成	
	(事後評価時の目標)		度	
(1) 新規固体吸収材の開発				
新規固体吸収	CO <sub>2</sub> 吸脱着量差 > 2.9 mol/kg	吸着量 (6 mol/kg) の材料	達成	
材の作製	の固体吸収材を開発する。	を開発。低温再生に優れ		
		た固体吸収材を開発し		
		た。(CO <sub>2</sub> 吸脱着量差		
		(working capacity) 3.5		
		mol/g を達成した。世界ト		
		ップレベル。		
新規固体吸収	<b>分離回収エネルギー</b> < 1.5	シミュレーションによ	達成	
材のプロセス	GJ/t-CO <sub>2</sub> 達成の目処をつけ	り、世界トップレベルの		
検討	る。	分離回収エネルギー 1.5		
		GJ/t-CO <sub>2</sub> に見通しを得		
		た。		
(2) プロセスシミュレーション技術の高度化				
CO <sub>2</sub> 分離回収	先進的なアミン吸収剤を用	高性能な化学吸収液や新	達成	
プロセスのプ	いた CO2 回収技術のプロセ	規固体吸収材を評価し得		
ロセスシミュ	スシミュレータを構築する。	るプロセスシミュレーシ		
レータ構築		ョン手法を構築した。		
アミン吸収剤	新規固体吸収材による CO2	従来コストを大幅に低減	達成	
特性の発電シ	分離回収技術を評価し、回収	し、CO <sub>2</sub> 回収コスト 2,000		
ステムへの影	コスト低減の可能性を示す。	円台/t-CO <sub>2</sub> の可能性を示		
響検討		した。		

## 4. 事業化、波及効果について

## 4-1 事業化の見通し

平成 26 年度までに、連続回収試験等により、材料安定性や耐久性評価を行い、連続試験等の結果を踏まえ、材料およびプロセスの改良を実施し、目標を達成し得る要素技術の完成に見込みを得た。5 ヵ年の本事業は基盤技術研究フェーズであるが、中間評価以降、実用化研究フェーズを見据えて民間企業との協力体制を構築し、民間企業におけるベンチ試験に向けての予備評価を開始した。今後、本成果を元に民間企業との協力、技術移転等を通じて、実用化研究を推進する。

実用化研究終了後は、特に、事業用ボイラー等、早期に実用化が見込まれる 分野から先行して実用化を推進し、大規模化対応等、順次適用範囲を拡大して いくことを想定している。実用化に至るまでのロードマップを図4-1に示す。

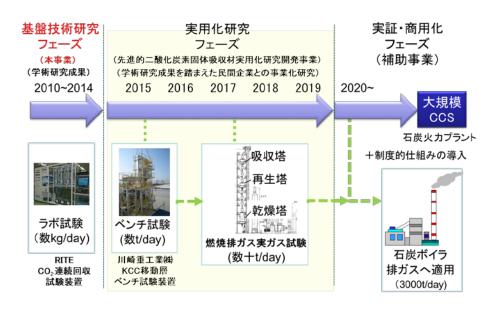


図 4-1 実用化に至るまでのロードマップ

本事業終了後、発電所における実機スケールでの実証試験(補助事業)を経て、2020 年台には環境規制や固定価格買取制度(FIT: Feed in Tariff)のような制度的な仕組みの導入により、本格的に CCS が進むことが期待される。小規模スケールでの  $CO_2$  回収(有効利用分野)においては、本事業終了後、大規模適用に先行して実用化することが想定される。

## ※成果とユーザーの段階的イメージ:

実用化研究終了後の主な導入先は大規模 CO<sub>2</sub> 排出源であり、火力発電所のほ

か、産業利用として、製鉄所、セメント工場、石油化学プラント等があげられる。したがって、ユーザーとしては、電力事業者、鉄鋼産業、設備製作に関して重工メーカー等があげられる。

また、化学吸収液の評価手法に関しては、成果物をホームページ等に公開し、 CO<sub>2</sub> 回収技術のユーザーである発電所やボイラー使用者はもちろんのこと、広く 社会・国民に技術情報を提示し、アミン吸収剤の CO<sub>2</sub> 分離回収技術の早期実用 化に資する予定である。

これらの技術開発を通じて、革新的CO<sub>2</sub>分離回収技術の2020年頃までの実用化を図る予定である。

## 4-2 波及効果

本研究を通じて、低コスト・省エネルギー型の CCS 技術の早期実用化が期待されると同時に、小規模分散型の  $CO_2$  回収・利用分野など、様々な  $CO_2$  排出源への適用拡大が期待される。

特に、事業開始当初の目的とは直接関係しないものの波及して得られた成果として、本事業を通じて RITE アミン吸収剤の低温での良好な脱離性能は、より低温低圧領域での CO<sub>2</sub> 分離への適用が可能なことが明らかとなった。現在、閉鎖空間(有人宇宙活動)用の CO<sub>2</sub> 除去への適用可能性が検討されている。既に地上試験を開始し、次年度以降の宇宙空間での試験に向けて準備を行っている。他にも民間企業と NDA を締結し、発電所以外の発生源からの分離への適用可能性についても検討している。また、本研究を通じて、水蒸気共存下高圧で CO<sub>2</sub> 吸着量の大きな新規多孔質材料(MOF、ピュアシリカゼオライト)が見出されており、高圧ガスからの省エネルギー型 CO<sub>2</sub> 分離プロセスに適用できる可能性がある。

 $CO_2$  分離回収プロセスおよび発電システムのプロセスシミュレータは、ユーザーの詳細なプロセス検討に利用可能である。また、今回の対象は石炭火力発電所の燃焼排ガスからのアミン吸収剤による  $CO_2$  分離回収技術を対象としていたが、IGCC 等の新規発電技術や膜分離技術への検討に発展させ、 $CO_2$  排出源と $CO_2$  分離回収技術のベストマッチを検討することが可能となる。

## 5. 研究開発マネジメント・体制・資金・費用対効果等

#### 5-1 研究開発計画

本研究開発は、公益財団法人地球環境産業技術研究機構が経済産業省からの委託を受けて実施した(5ヵ年、平成22年度~平成26年度)。その選定に当っては、初期3年は公募による選定審査手続き、残り2年は第3者委員会による審査を実施した。研究開発の実施に際しては、CO2の分離回収エネルギーコストを大幅に削減しうる先進技術の研究開発を推進することを目的として、米国研究機関のNETLと協力して研究を推進する開発計画を策定した。

固体吸収材による  $CO_2$  分離回収技術は化学吸収法と異なり、蒸気放散によるエネルギー損失が無視できるため、 $CO_2$  分離回収エネルギーの低減の可能性がある。この研究はアミンを吸収剤として固体の基材(担体)に担持させた固体吸収材の開発で、RITE が蓄積するアミン吸収剤とそのデータベースを活用することで固体吸収材の高性能化を達成できた。

また RITE は、これまでに低エネルギー・低コスト型のアミン吸収剤を開発し (経済産業省補助事業「低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術」(平成  $16\sim20$  年度)、世界トップレベルの低  $CO_2$  分離回収エネルギー(2.5 GJ/t- $CO_2$ )を達成している。そこで、固体吸収材材料開発と並行して、蓄積したアミン吸収剤の研究成果および NETL のプロセス性能評価技術をベースに、 $CO_2$  発生源を含めたシステム全体を対象とするアミン吸収剤のプロセスシミュレーション技術の構築が急務であった。これに関しても NETL 等のシミュレーション技術情報を活用し、技術の完成を図ることができた。

固体吸収材の開発に関しては、平成24年度までは特に表5-1中の実施項目①、②に注力し、NETLが開発した固体吸収材の担体とRITE液を組み合わせた固体吸収材の作製を試み、その性能を評価するとともに、評価結果を元に計算化学を併用して、高性能が期待できる材料系を中心に、アミン、担体、担持方法など、材料探索を行った。平成25年度以降は特に、小型回収試験装置を用いて各種条件下でのCO2回収性能を評価し、得られたデータから固体吸収材を用いた最適分離プロセスの検討を行うとともに、プロセス検討結果をフィードバックして最適な材料の検討、改良を実施し、回収エネルギー1.5 GJ/t-CO2 を達成しうる固体吸収材の開発に見込みを得た。

プロセスシミュレーション技術の高度化は、平成 24 年度まで表 5-1 中の実施項目⑥、⑦において化学吸収液を対象としたプロセスシミュレーション手法の高度化に注力した。具体的には、高性能化学吸収液の一つである RITE 開発液を対象とするプラント試験、アミン吸収剤による  $CO_2$  分離回収技術のプロセスシミュレータの構築、およびアミン吸収剤を発電所全体のシステムレベルで評価するためのプロセスシミュレーション技術を構築した。平成 25 年度以降は、固体吸収材の発電システムへの適用による低エネルギー・低コスト型  $CO_2$  分離回収技術の開発を目的に、エネルギー/コスト評価を実施した。

以上の実施項目をもとに、平成 26 年度までに、革新的な二酸化炭素分離回収技術の要素技術として、新規の固体吸収材およびプロセスを開発し、回収エネルギー1.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>、回収コスト 2,000 円台/t-CO<sub>2</sub> を達成し得る見込みを得た。

表 5-1 研究開発計画

	H22	H23	H24	H25	H26
新規固体吸収材の開発					
① RITE 化学吸収液と NETL 担体の組み合わせによる新規固体吸収材の開発					
②新規固体吸収材の開発と計算化学による検討					
③新規固体吸収材を用いた CO <sub>2</sub> 分離回収技術のプロセス性能評価					
④新規固体吸収材の性能向上とプロセス最適 化					
プロセスシミュレーション技術の高度化					
⑤ NETL の評価手法による RITE 吸収剤の性能 評価					
⑥ CO <sub>2</sub> 分離回収プロセスのプロセスシミュレータの開発					
⑦ アミン吸収剤特性の発電システムへの影響検討					
⑧ 固体吸収材の発電システムレベルでのエネルギー/コスト評価					

## 5-2 研究開発実施者の実施体制・運営

#### (1) 実施体制

本研究開発は、公募による選定審査手続きを経て、公益財団法人地球環境産業技術研究機構が経済産業省からの委託を受けて実施した。実施に際しては、研究開発実施者である RITE の化学研究グループリーダーによる統括管理体制のもと、研究計画、進捗状況管理、経費配分と執行管理に当たった。

また、温暖化問題は我が国一国の問題ではなく、対策技術の開発も国際的な協力の下で実施することが好ましい。このため、米国 DOE(Department of Energy) の NETL(National Energy Technology Laboratory)との研究協力体制を構築した。 NETL は米国エネルギー省の中心的な研究機関であり、CO2分離回収技術について、既存のアミン吸収剤を用いた多くの試験結果を基に高度なシミュレーション技術を構築している。2009 年には NETL と研究協力テーマの議論を行い、固体吸収材の開発およびプロセスシミュレーション技術について協力して研究することに合意した。本事業において、知的財産権の適切な取り扱いを取り極めた契約の下に、より効果的な研究協力体制を築き、研究開発の促進を図る計画とした。

また、大学の有識者からなる推進委員会を設置し、研究開発の推進を図るとともに、事業を効率的に進めるため、再委託先として東芝株式会社(パイロットプラント試験)、長瀬弁護士事務所(NETLとの契約締結作業)が参加した。これらの実施体制を以下に示す(図 5-1)。

また、中間評価における委員からのコメントを踏まえ、早期実用化を目指して、次フェーズの実用化研究にスムーズに移行するために、固体吸収材のベンチ試験装置を保有する民間企業と NDA 締結し、連携体制を構築し、RITE 開発固体吸収材のベンチ試験に向けた基礎試験データの取得、評価を開始した(作業外注)。

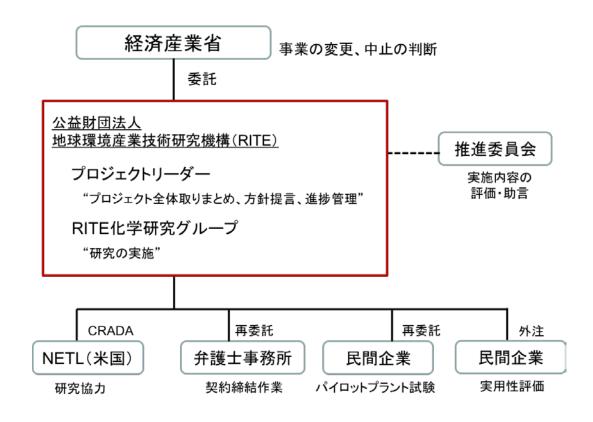


図 5-1 研究開発実施体制

#### (2) 国民との科学・技術対話の推進

本研究活動の内容や成果を社会・国民に対して分かりやすく説明することを目的として、以下の活動を実施した。

#### ① 大学院大学における研究・教育活動

RITE 化学研究グループは国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学の物質創成科学研究科において連携研究室(環境適応物質学研究室)を担当し、温暖化対策技術に関する講義と配属学生の研究指導を実施している。講義(先端物質科学特論)では、研究目的、内容等、研究成果の講演や受講者との対話を行うとともに、配属学生の修士論文、博士論文指導を通じて技術の理解を深める活動を実施した。

#### ② シンポジウムの開催

RITE がこれまで推進してきた低炭素社会実現に向けての温暖化対策シナリオ提案、CO<sub>2</sub>分離回収技術、CO<sub>2</sub>地中貯留技術、バイオリファイナリー技術に関する研究・開発の成果と今後の展望について、世界の最新動向・日本の現状を踏まえて以下の研究活動報告を実施した。

#### 平成26年度

「革新的環境技術シンポジウム 2014~クリーンで経済的な低炭素社会を目指して~」(2014 年 12 月 17 日開催 伊藤謝恩ホール(東京))

#### 平成 25 年度

「革新的環境技術シンポジウム~グリーン成長を目指して~」(2013 年 12 月 4 日開催 伊藤謝恩ホール (東京))

#### 平成24年度

「革新的環境技術シンポジウム~グリーン成長を目指して~」(2012 年 12 月 5 日開催 伊藤謝恩ホール (東京))

## 平成 23 年度

「革新的環境技術シンポジウム ~低炭素・グリーンイノベーションの実現に向けて~」(2011 年 12 月 1 日開催 全社協・灘尾ホール(東京))

#### 平成 22 年度

「革新的環境技術シンポジウム 〜低炭素・グリーン化社会の実現に向けて〜」 (2010年12月2日開催 全社協・灘尾ホール(東京))

## ③ セミナー、研究会等での研究成果の講演・説明

従来の専門分野に特化した学会以外に以下のセミナーや研究会で本事業への 取り組みについて研究活動報告を実施した。

#### 平成27年度

(依頼講演) 化学工学会反応工学部会「反応分離分科会」 反応分離講習会 2015 「RITE における分離技術開発」(平成 27 年 10 月 16 日 RITE (京都)

#### 平成 25 年度

(招待講演) 第 22 回吸着シンポジウム、「二酸化炭素分離回収技術開発の動向」 (2013 年 9 月 5 日) (岐阜)

#### 平成24年度

(<mark>依頼講演</mark>) 明治大学環境・安全問題セミナー、「CO<sub>2</sub> 分離回収・貯留貯留技術開発の動向」(2013 年 2 月 22 日)(神奈川)

(<mark>依頼講演</mark>) 第2回 けいはんなのトップシーズを聴く会、「CO<sub>2</sub>回収・分離技術 等への取り組みについて」(2013年2月13日)(神戸)

(招待講演) 島津セミナー (触媒および多孔質材料の応用展開) 「二酸化炭素分離回収技術開発への多孔質材料の応用展開」(2012 年 8 月 29 日 島津製作所(京都))

(依頼講演) 化学工学イノベーション研究会「化学吸収液に関する技術」・「二酸化炭素分離回収技術開発(固体吸収材)の展開」(2012年8月3日開催 RITE (京都))

## 平成 23 年度

(依頼講演) 日本吸着学会 25 周年記念シンポジウム「二酸化炭素の分離回収・ 貯留技術開発の動向」(2011 年 11 月 11 日)(沖縄)

(招待講演) 第 49 回触媒研究懇談会「二酸化炭素の分離回収・貯留技術開発の動向」(2011 年 7 月 27 日)(熊本)

#### 5-3 資金配分

年度ごとの資金配分を以下の表 5-2 に示す。

平成 22 年度は、化学吸収液の早期実用化促進を先行して進めるために、(株) 東芝でのプラント試験データ取得等、化学吸収液の評価を行う標準的手法の開 発に資金を重点的に配分した。平成 23 年度以降は、次世代の二酸化炭素分離回 収技術として期待される新規固体吸収材の開発への資金配分を徐々に増加させ た。また、平成 26 年度は固体吸収材の早期実用化検討として民間での評価を実 施した。

表 5-2 資金度配分

(単位:百万円)

年度 平成	22	23	24	25	26	合計
固体吸収材等研究開	174	98	135	130	302	839
発事業 (合計)						
新規固体吸収材の開	59	61	82	79	224	505
発						
プロセスシミュレー	115	37	53	51	78	334
ション技術の高度化						

#### 5-4 費用対効果

本事業の効率性を判断するに当たっては、事業を実施することによって得られる  $CO_2$  の削減量のみならず、事業による市場創出等の経済効果をも考慮することが必要である。他方で、これら効果については、今後の金融・税制優遇措置や京都メカニズムの適用によって大きく変わる可能性があり、現段階では定量的評価は困難である。なお、IEA「エネルギー技術展望 2010」等に示されているとおりに  $CO_2$  排出削減量を CCS の導入によって実現することとなれば、CCS 市場は大規模なものとなることが想定される。

本事業は、二酸化炭素回収・貯留(CCS)の実用化を目的とし、そのために総コストの6割以上を占める分離回収コストを低減する技術を開発するものである。本事業の二酸化炭素回収技術を実用化し、発電所等の大規模発生源からのCO2分離に適用することで、CO2の分離に要するコストを現状の約4,200円/t.co2を2,000円台/t-CO2に削減することが見込まれる。

温暖化対策としての  $CO_2$  貯留は、それ単独では経済的価値を産み出しにくい技術であるが、これらの事業成果により、 $CO_2$  貯留の経済的障害を緩和することができるようになり、 $CO_2$  貯留の実用化に向けて着実に前進することができるものと考える。

我が国の帯水層への  $CO_2$  貯留可能量は、カテゴリーA の基礎試錘データがあるもので約 52 億トン程度、全体では 1,461 億トン と見込まれている。また、カテゴリーA 帯水層への  $CO_2$  貯留に関しては、他の温暖化対策オプションに比べて経済的に有利であるとのモデル評価結果がある。 現状で約 4,200 円/t- $CO_2$  の分離回収技術が 2,000 円台/t- $CO_2$  になれば、トン  $CO_2$  あたり 1,200~2,200 円の便益があり、カテゴリーA 帯水層可能量 52 億トンの  $CO_2$  貯留に適用した場合に、約6 兆 2 千億円~11 兆 4 千億円程度の便益が得られることになる。

このうち<u>火力発電所の寄与を 25%程度と考えても、約1 兆6 千億円~2 兆9</u> 千億円程度の便益が得られることになる。

本事業の効果により  $CO_2$  貯留の実現性が増すばかりでなく、カテゴリーA に相当する  $CO_2$  を処理した場合に限っても、 $CO_2$  処理費用を低減する効果は莫大なものであり、本事業は研究開発費を大きく上回る十分な費用対効果を有するものと判断される。

さらに言えば、地球温暖化対策において 2℃上昇(450ppm 安定化)シナリオの場合には 2050 年までに電力構成は炭素排出量の少ないものに大幅に移行し、石炭火力および天然ガス火力等、発電の大半で CCS を導入する必要がある。我が国は石炭火力発電の効率において、世界トップの実力を有しており、さらに CO₂の分離回収技術においても分離回収エネルギーで世界トップの技術を開発してきている。今後、地球問題への対応を図りつつ石炭をエネルギー源として活用していくためには、CCS を装備した石炭火力発電の導入が不可欠であり、これにより持続可能な社会を実現することが可能になる。我が国が強みをもつ

 $CO_2$  分離回収技術のコストをさらに低減し、我が国の高効率の石炭火力発電と 組み合わせて海外に展開する際にも世界トップのポジションを維持し、国際的 な産業競争力の強化にもつながる。

#### 5-5 変化への対応

本事業計画当初と比較して、原子力発電の状況が大幅に変化しており、今後、 エネルギーの消費による CO<sub>2</sub> 排出量の増加が予想されるため、日本における化 石燃料の安定的な使用のためには CCS の早期実用化が不可欠である。

そのためには、日本が得意とする CO<sub>2</sub> 分離回収技術のより一層のコスト低減・省エネルギー化とその実用化が急務であり、日本独自で開発した CO<sub>2</sub> 分離回収技術を世界に普及することで、国際貢献することが重要である。したがって研究開発を実用化研究にスムーズに移行させることが重要であり、基盤技術研究フェーズではあるが、民間企業との打合せ、情報収集を積極的に行っている。

また本事業は、米国国立研究所(NETL)と連携、協力しつつ、新しい二酸化炭素分離回収技術を開発するものであり、双方の有する先進的な技術や知見によって本事業で成される知的財産の適切な取扱いについては、実施者間で共同研究契約を締結することが必要である。

当初、共同研究契約において、NETL は米国連邦法(第 15 巻第 63 章「技術革新」§3710a)で定められた契約書フォーマット(CRADA)の適用を検討したが、この契約では、共同研究で発生した知財は米国国内で優先的に実施する必要があるなど、日本側の適正な権利が侵害されるものとなっていた。そのため両国政府間で協議を重ね、平成 23 年 4 月に国家間不平等条項等を解消すべく上記CRADAを修正した、新たな契約基本案(short form CRADA)を、両国政府協議の下、作成することとなった。RITE は、平成 23 年 7 月に両国政府から当該契約基本案が提示されたことを受けて、8 月から NETL との契約書交渉を再開し、平成 24 年 5 月に RITE-NETL 間の共同研究契約を締結した。

以上の契約に係る手続きのため、平成22年度事業について、共同研究契約下での実施項目(NETLにおけるRITE開発吸収剤をベースとした新規固体吸収材の作製と評価、NETL保有の装置によるRITE吸収剤の評価試験等)の期間内実施が不可能となった。しかし、NETLとは公開ベースの技術情報交換を通じて、RITEは新規固体吸収材開発および化学吸収法のプロセスシミュレーション技術に関する最大限の計画遂行とその成果を挙げ、最小限の計画変更により平成22年度事業を完遂した。また、共同研究は平成24年5月から開始され、平成24年度事業以降の研究開発に反映された。

また、平成 24 年度に実施した中間評価での委員からのコメントを踏まえて、 プロセスとコスト検討により重点を置いた計画に変更した。基盤研究フェーズ の最終年である平成 26 年度は、これまでに開発した固体吸収材の性能を総合的 に評価するとともに、実用化研究フェーズを見据えて民間企業との協力体制を 構築し、民間企業におけるベンチ試験に向けての予備評価を実施し、早期実用 化を目指した開発を進めた。

# 6. 中間評価結果

平成 24 年度 CO<sub>2</sub> 固定化・有効利用分野評価検討会において、中間評価を受け、「評価小委員会からのコメント」を反映させた計画に修正し、事業を遂行した。 内容を表 6-1 にまとめる。

表 6-1 中間評価でのコメント及び対応状況

	秋 ○ 1   中間計画 C 0 フェ フェ ス 0 7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	<del>70</del>
中間評価でのコメント	コメントに対する回答	中間評価以降の対応
①今後は、プロセスとコストを意識した	① 本事業は、従来のCO2回収コスト4,200	①世界トップレベルの新規固体吸収材を
研究開発を進めることが必要である。	円/t <sub>-CO2</sub> (吸収液法で 3 GJ/t <sub>-CO2</sub> に相当)に	開発した。更に、CO2 小型回収試験装置
	対して、CO <sub>2</sub> 分離回収エネルギーを 1.5	による性能評価試験やプロセスシミュレ
	GJ/t <sub>-CO2</sub> へと半減することを目標とし、そ	ーションによって、プロセスとコストの
	の結果プロセス全体として回収コストが	検討を行った。その結果、従来の CO <sub>2</sub> 回
	2,000 円台/t.co2 までに低減することを目	収コスト 4,200 円/t <sub>-CO2</sub> (吸収液法で 3
	指している。この目標を達成するため、	GJ/t <sub>-CO2</sub> に相当)に対して、CO <sub>2</sub> 分離回収
	平成 25 年度に CO <sub>2</sub> 小型回収試験装置を導	エネルギーを 1.5GJ/t <sub>-CO2</sub> へと半減、およ
	入し、分離プロセスおよびコストの評価	び回収コストが 2,000 円台/t-co2 の見込み
	を実施することとしている。	を得た。
②アメリカの特許が如何に包括的なのかが懸念されるので、アミンおよび担体からなる固体吸収材を生かした物質ならびに応用について、早期に価値のある知財を確立することが望まれる。	② これまでに新規のアミン化合物を合成し、固体吸収材としての優れた低温再生性能を確認している。今後は、これをもとに基盤となる特許を取得して参りたい。	能を示す独自の固体吸収材の開発に成功 し、これらに関する基本特許を単独で出

③中間評価の現時点ですでに良好な研究成果がでてきているので、さらに現在の目標値を大きく上回る高い値を目指し研究開発を加速して貰いたい。また、国際研究開発の良い事例となるよう、国際的な交流等を積極的に推進することが望まれる。

③ ご指摘を踏まえ、今後新規開発材料に適した再生プロセスの検討等、より高い研究開発成果を目指した研究開発も視野に入れて参りたい。

また、国際交流については、米国 NETL と共同研究契約を締結しており、今後とも積極的に情報交換等を進めて参りたい。

③中間評価を上回る CO<sub>2</sub> 吸収性能を持つ 固体吸収材の開発に成功し、事業目標を 満足し得る結果を得た。

また、国際交流については、米国 NETL との間で、積極的に情報交換等を進めた。

④実用化は国内に限定するのではなく、EOR などで期待の大きい海外にも展開していくことが、地球全体の CO<sub>2</sub> を削減するうえで重要である。今後、実用化にあたっては、海外プロジェクトへ参加し、収入を期待したい。

④ 今後実用化に当たっては、本事業の成果をもとに民間企業と連携し、海外プロジェクトへの参加についても検討して参りたい。

④事業の最終年度に、新規固体吸収材の性能評価及び実用化への方向性について、海外プロジェクトへの参加も含め検討した。

⑤CCS 以外の分野への応用も検討して貰いたい。

⑤ これまでに開発した固体吸収材の低温低圧域での良好な吸脱着性能を生かした有人宇宙活動用 CO<sub>2</sub> 除去等 CCS 以外の分野への応用について検討しているところである。

⑤RITE で開発した固体吸収材について、 有人宇宙活動用 CO<sub>2</sub> 除去技術の分野へ応 用するため、国内研究機関と共同で研究 を実施し、良好な成果を得ている。また、 民間企業と産業分野においても応用すべ く議論している。