

CO₂ 分離回収技術の動向

Trends of CO₂ capture technologies

谷口育雄*

1. はじめに

第2次世界大戦後、西側諸国（資本／自由主義国）と東側諸国（共産／社会主義国）間で生じた冷戦と呼ばれる経済戦争で、核戦争による人類終焉を表す指標が終末時計として表されるようになった。米ソ間での軍拡競争の激化によって、1984年には終末（午前0時）まで3分前にまで迫ったが、1991年のソ連崩壊により17分前と一気に緩和した。しかし、近年急速な勢いで再度午前0時に近づいており、現在残り100秒と迫っている。この主な原因は、地球温暖化とそれに起因する気候変動の進行である。昨年8月に国連の気候変動に関する政府間パネル（Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC）より発表された第6次報告書の第1作業部会報告書（Climate Change 2021: The Physical Science Basis）において、“It is *unequivocal* that human influence has warmed the atmosphere, ocean and land. Widespread and rapid changes in the atmosphere, ocean, cryosphere and biosphere have occurred.”とあるように、初めて気候変動が人為的要因によることは“疑う余地が無い”と強い表現で記されている¹⁾。そして、大気中CO₂濃度の上昇抑止が喫緊の課題となっている。そのための方策として、再生可能エネルギーの利用拡大、省エネ技術の進展、およびCO₂回収貯留（CO₂ Capture and

Storage, CCS）が挙げられ、広く認知されるようになってきた。

CCSは本特集のトピックであるため詳細は割愛するが、現在全世界で20ヶ所程度の大規模CCS実証試験が行われている²⁾。例えば、北海油田のSleipnerでは、1996年よりフルスケールでのCCSが行われ、2013年にはCO₂貯留量が140万トンに達した。しかしながら、CCSの商業化へはそのコスト低減が必須である。地球環境産業技術研究機構（RITE）によるCCSコストの試算結果では、図1の通り1万円/t-CO₂となり、その4割以上がCO₂分離回収コストと試算されている³⁾。

CCSでは分離回収したCO₂を地中あるいは海底下へ貯留するため、CO₂に経済的価値は無く、言わば産業廃棄物処理と同様である。よって、CCSの実用化には、炭素税やCO₂排出量取引と比較して、そのコストが十分低くなくてはならない。例えば、2018年度のスウェーデンの炭素税は15,470円/t-CO₂であるが、日本ではそれに相対する温対税は289円/t-CO₂であり、国や地域によって大きく異なるが、この値を見る限り我が国でのCCSの実用化は現実的ではない。一方、CO₂を産業ガスなどとして直接利用、あるいは有価物へ転換する関節利用を目的としたCCU（CO₂ Capture and Utilization）も、気候変動緩和のためのイノベーション技術として近年特に注目されている。これらをまとめてCO₂回収・有効利用・貯留技術（Capture, Utilization, and Storage, CCUS）とされるが、貯留と有効利用のどちらにおいても、その実用化にはCO₂分離回収に係るコスト削減が最も重要な課題となっている（図2）。ここでは、主要なCO₂分離回収技術について、それらの特徴や最近の研究開発動向を紹介する。

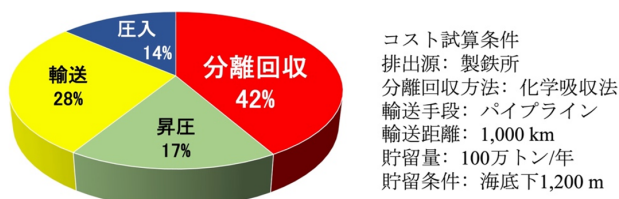


図1 CCSコストの試算結果例³⁾

* 京都工芸繊維大学 教授

2. 主要なCO₂分離回収技術

従来のCO₂分離技術として、ドライアイス製造に用いられる深冷分離が確立されているが、冷却に要するエネルギーが非常に大きい。よって、火力発電所などの大規模CO₂発生源では分離対象ガスが大量であるため適用出来ない。それに変わる技術として吸収液を用いた吸収法の研究開発が行われてきた。中でも、Sleipnerをはじめ大規模CCSにおけるCO₂分離回収技術として、アミン水溶液を用いた化学吸収法が著名である。これは酸であるCO₂と塩基であるアミンの化学反応を利用して、CO₂をアミン水溶液中に選択的に吸収させる手法である。化学吸収法に対して、オリゴエチレングリコールやメタノール中にCO₂を溶解させる手法があり、その吸収量はCO₂分圧によって比例するため、物理吸収法として区別されている。

また、吸収法と比較して、吸着材を用いた吸着法についてもCO₂分離回収を目的とした研究開発が進められてきた。この手法では、主に吸着材のCO₂吸着量は圧力や温度によって変化するため、その差異を利用してCO₂分離を行うため、圧力スイングあるいは温度スイング吸着と呼ばれている。CO₂の吸着材への選択的吸着を利用するため、高純度のCO₂を回収することが可能である。

上述の吸収法や吸着法では、加熱や加圧などCO₂分離回収に追加エネルギーが必要であり、所要エネルギーの低減策が検討されているが、これらに変わる分離回収技術として膜分離法も検討されて来た。膜分離では、分離膜を介して分離対象ガス中のCO₂の分圧と透過ガス中のその分圧の差、あるいは化学ポテンシャルの差が駆動力となって分離が自発的に

進行するため、加熱のような追加エネルギーが不要であり、次世代省エネルギー分離回収技術として期待されている。また、これら主要な分離回収法の他に、ケミカルルーピングもベンチ～パイロットスケールでの実証試験が検討されるようになってきた。この手法は、金属酸化物を酸素源として燃料と接触させるものであり、その際にCO₂と水蒸気のみが生成するため、CO₂分離回収が容易となる。そして、金属酸化物は還元されるため、再度酸化して循環させる。金属酸化物の開発やプロセスの最適化が求められている。ここでは、吸収法、吸着法、そして膜分離法について概説し、特に膜分離法について研究開発の方向性や可能性について言及する。

2.1 吸収法

一般に吸収法は、吸収塔で分離対象ガス中のCO₂を吸収させて、再生塔で溶液中に溶解したCO₂を回収する手法であり、上述の通り化学吸収法と物理吸収法がある。大規模CO₂発生源である火力発電所や製鉄所、あるいはセメント工場からの排ガス中CO₂の分離回収において、分離対象ガスは常圧で排出され、CO₂濃度が25%以下と低いため、物理吸収法より化学吸収法が適している。これまで様々な化学吸収液、特にアミン水溶液の研究開発が行われてきた。既に種々の実証試験を通して、高効率でCO₂分離回収できることが明らかとなっており、他の分離回収技術と比較してスケールメリットもあるが、吸収液を加熱してCO₂を再生するため、この工程の省エネルギー化が鍵となっている。

化学吸収法の研究開発課題は、CO₂吸収容量が高いことかつ吸収速度が速いことのみならず、再生塔にてCO₂放散効率が高いことが必要である。例えば、水酸化ナトリウムのような強アルカリを用いた場

・カーボンサイクルにおいて、回収されたCO₂は、CO₂フリー水素等との化学反応等を経て、化学品、燃料、鉱物等に再利用される。
 ・CO₂分離・回収はそれらの共通技術であり、カーボンサイクルの社会実装にむけての必須技術である。

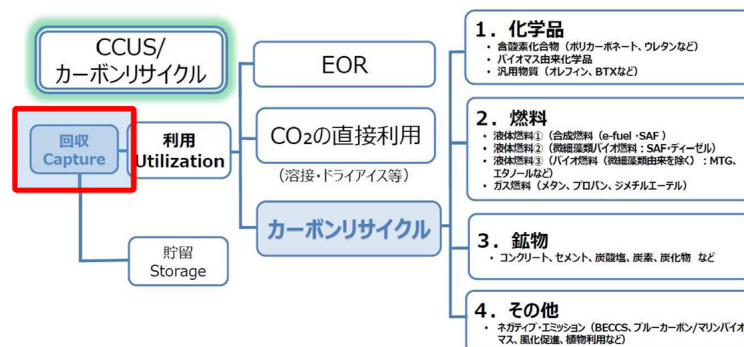


図2 CCUSにおけるCO₂分離回収の位置付け⁴⁾

合, CO₂ 吸収速度は速いが, CO₂ は水溶液中で炭酸イオンとなり, これを加熱によって放散させるためには, 炭酸イオンから炭酸水素イオン, そして炭酸水素イオンから炭酸 (CO₂ + H₂O) へと 2 段階の化学反応が必要となる. よって, 放散させるための消費エネルギーが大きくなるため, 弱アルカリ性のアミン水溶液の研究開発が進められてきた. モノエタノールアミン水溶液 (図 3) を用いた場合, 所要エネルギーは 4.0 GJ/t-CO₂ 程度であり⁵⁾, この値がアミン水溶液開発の指針となっている. 化学吸収法に用いられる主なアミンを図 3 に示す. 一級アミンは CO₂ と相互作用が強いため, 吸収能力は高いが, 二級や三級アミンと比較して, 放散時に大きなエネルギーを必要とする. よって, 放散性を高めるためにアミノ基近傍にかさ高い置換基を持つアミンが検討されている. 一方, 二級や三級アミンは CO₂ との相互作用は一級アミンのそれと比較して強くないが, 放散時の所要エネルギーは小さくなる. また, ピペラジンは CO₂ が炭酸水素イオンへの転換を触媒する作用が知られている.

現在では, 様々なアミンやそれらの混合物を用いて所要エネルギーの低減が行われているが, 水溶液では水の顕熱や潜熱が大きいいため, 例えば所要エネルギー 1.5 GJ/t-CO₂ に到達することは困難と考えられている⁶⁾. そこで, 水と比べて比熱の小さいアルコール溶媒が検討されたが, 加熱時の飛散が問題となった. その他のアプローチとして, CO₂ と相互作用すると吸収液が相分離し, 放散塔へ送液する体積を減少させ, 効率的に CO₂ 回収する新しい手法が着目を浴びている⁷⁾.

化学吸収法では, CO₂ 濃度あるいは分圧が低い排出源が分離回収の対象であった. これに対して, 石炭ガス化複合発電の燃焼前排ガスを対象とした場合, CO₂ 濃度 (40% 程度) や分圧 (1 MPa 程度) が高いため, アミンが飽和し良好な分離回収が困難となる. このようなケースでは, 物理吸収液が有利となり, オリゴエチレングリコールを主成分とする

Selexol やメタノール (Rectisol) が検討されてきた. これらの吸収液への CO₂ 溶解性は CO₂ 分圧によって比例するため, アミン水溶液が用いられている排出源では CO₂ 分圧が低く, 物理吸収液の適用は困難である. 吸収法では, 消費エネルギーの大きな加熱工程によって, 吸収液中に溶解した CO₂ を回収しているが, 膜フラッシュ法による減圧放散も省エネルギー回収法として検討の余地があると考えられる⁸⁾.

2.2 吸着法

吸着法は, CO₂ をゼオライトなど多孔性物質 (吸着材) の細孔内に吸着させて, 圧力 (pressure-swing adsorption, PSA) や 温度 (temperature-swing adsorption, TSA) を変動させて回収する手法である. CO₂ 分離回収では PSA が一般的であり, 吸着材への吸着量は CO₂ 分圧に比例する. 高圧で CO₂ を含む混合ガスを吸着材に導入して CO₂ を吸着させる. そして, 除圧や減圧によって CO₂ 分圧を低下させると, それぞれの分圧時の吸着量の差に相当する CO₂ を回収することが出来る. PSA は, 古くは脱湿度や水素精製に始まり, 窒素/酸素分離などで実用化されている技術である. 分離対象ガスが高圧の (加圧の必要が無い) 場合は, 省エネルギーで分離回収が可能である. 一方, TSA は CO₂ 回収に吸収法と同様に加熱が必要となる.

PSA による CO₂ 分離回収では, 吸着材への吸着性の違いによる分離であるため, 非常に純度の高い CO₂ が回収できる. 吸着材として, アルミノシリケートゼオライトである ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) やモレキュラーシーブが用いられてきたが, 水蒸気も吸着するため, 前処理によって分離対象ガスを乾燥させる必要がある. また, 装置の規模が小さく, NEDO COURSE50 事業で行われた実証試験では 3 t-CO₂/day のスケールであった⁹⁾. そして, 設備投資や運営費が大きいというデメリットがあるため, 火力発電所などの大規模 CO₂ 排出源への適用は困難である.

しかし最近, 川崎重工業と RITE は, アミンを多孔性支持体に物理吸着させた固体吸収材を用いて, 所要エネルギーが 1.5 GJ/t-CO₂ 以下となる CO₂ 分離回収プロセスを開発し, 関西電力舞鶴発電所での実証試験を進めている¹⁰⁾.

2.3 膜分離法

膜分離法は, 吸収法や吸着法と異なり, 分離膜を介した CO₂ の濃度 (化学ポテンシャル) 差が駆動力となって分離が進行する. また, 相変化も伴わず,

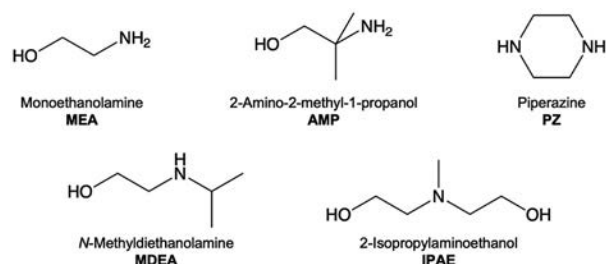


図 3 化学吸収法に用いられるアミン例

原理的には加熱や減圧など追加エネルギーを必要としない。そしてインフラのサイズも小さくなるため、省エネルギーかつ省スペースな分離回収法である。よって、吸収法のようなスケールメリットは無いが、吸収法では困難である中小規模のCO₂排出源にも適用可能である。しかしながら、要求されるガス分離性能を発揮する分離膜を開発する必要がある。

分離膜の種類には、有機（高分子）膜、無機膜、および金属膜があるが、CO₂分離回収では、有機膜と無機膜が研究対象となってきた。また、近年上述のZSM-5などの多孔性フィラーを高分子マトリクスに固定したハイブリッド膜 mixed matrix membrane (MMM) も盛んに研究されている。これらの相対的な比較を表1に示す。

固定孔を持つ無機膜は、ポアサイズの精密な制御が可能で有るため、ガス透過性と選択性は非常に高い。そして、metal-organic framework のような微多孔フィラーを含有したMMMについても、高いガス透過性を有する分離膜の報告が多数ある¹¹⁾。これらと比較して、有機膜は多孔性では無く緻密膜と言われている。ガス分子が有機膜に溶解し、濃度勾配に従って膜の裏面に拡散する「溶解・拡散」機構によって膜を透過する。実際には、高分子鎖間の自由体積をガス分子が移動する。そのため、ガス透過性は無機膜と比べて低く、自由体積の大きさも均一では無いため、選択性も低くなる。しかしながら、

大量生産性、スケールアップ性、製品均一性、および成形加工性に優れ、特に安価であるという利点がある。例えば、石炭火力発電所におけるCO₂分離回収を行う場合、膜面積は百万m²レベルとなり¹²⁾、その膜面積をコストの高い無機膜で作製することは現実的に困難である。また、単位体積辺りの膜面積も有機膜に部がある。一方、MMMも高分子がマトリクスとなるが、フィラーのマトリクス中での分散制御や、フィラーとマトリクス界面の相溶性を向上させる必要があり、特に大面積化や膜モジュール化の際に均一性を達成することが課題となっている。以上より、大規模CO₂発生源での分離回収には、主に有機膜が研究開発対象となってきた。米国 National Carbon Capture Center の燃焼後排ガスからのCO₂分離回収プログラムにおいて、2022年度の報告では、58件の事業が行われており、そのうち12件が膜分離である。そして、12件の膜分離によるCO₂分離回収事業のうち11件が有機膜であることから、やはり有機膜が実用化に近いと考えられる¹³⁾。

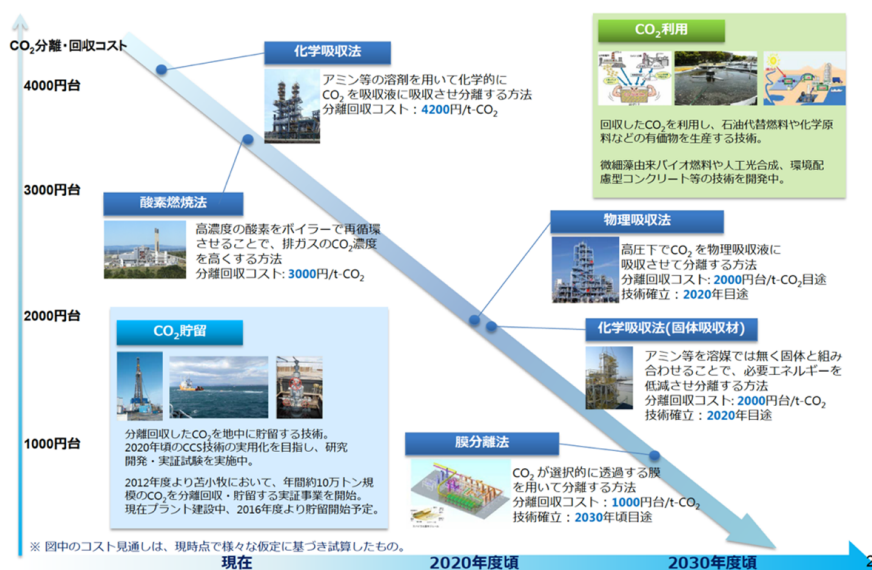
以上、主要なCO₂分離回収技術として、吸収法、吸着法、および膜分離法について概説したが、これらの特徴を表2にまとめる。それぞれ一長一短があるが、分離回収の所要エネルギーを低減させるには、図4¹⁴⁾の通り膜分離技術へシフトしていくと思われる。そのためには、分離膜の分離性能を更に向上が

表1 種々の分離膜の特徴

	有機膜	無機膜	ハイブリッド膜
透過性	△	◎	○
選択性	△	◎	○
耐久性	△	◎	○
大量生産性	◎	△	○
スケールアップ性	◎	△	○
製品安定性	◎	△	○
成形加工性	◎	△	○
コスト	◎	-	○

表2 主要なCO₂分離回収技術の比較

分離回収技術	利点	課題	適用先
吸収法	実証済み スケールメリット	エネルギー/コスト の低減 設備投資や運営費の	大規模排出源
吸着法	高い分離性能	低減 大規模化が困難	中小規模排出源
膜分離法	省エネルギー 省スペース	分離性能の向上	全ての排出源

図4 CO₂回収関連技術の開発の見通し¹⁴⁾

必須である。

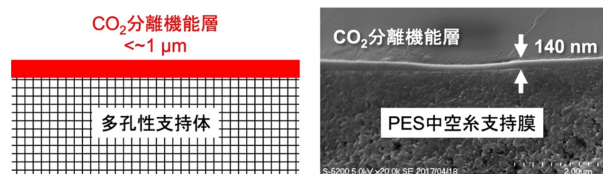
3. CO₂ 分離膜の研究開発

ガス分離膜の研究開発において、ガス分離性能を表す重要なパラメーターに透過性と選択性がある。これらのパラメーターはトレードオフの関係にあり、これまで報告された分離膜の透過性と選択性をプロットしていくと、ある直線よりも下となる¹⁵⁾。この上限線はRobeson Upper boundとして知られており、実用化領域はこの直線の上にあるため¹²⁾、如何にこの直線を越える分離性能を達成するかが課題である。

大規模CO₂発生源からのCCUSという観点では、貯留を主に考える場合は大量のガスを処理する必要がある。これは膜面積(=コスト)に直結するため、より高いCO₂透過性が求められる。一方、有効利用を重点に考えた場合は、回収するCO₂純度が重要であるため、より高いCO₂選択性を持つ分離膜が必要とされる。

これまで非常に優れたCO₂分離性能を発揮する分離膜材料が開発され、学術誌などで発表されてきた。しかしながら、実証試験まで到達できた分離膜は僅かであり^{12,16)}、そして天然ガス精製に用いられている酢酸セルロース膜を除いて、実用されているCO₂分離膜は無い。その主な原因は、大面積化あるいは膜モジュールの作製に技術的なハードルがあること、そして、実際の分離対象ガスを用いた実証試験とそれによる耐久性評価を行うことが困難であることである。

剛直な分子構造のガラス状高分子は、自由体積分

図5 TFC膜の模式図(左)と循環塗布法による中空糸膜内表面上でのCO₂分離機能層形成(右)

率が高く、よってガス透過性も高い。しかしながら、CO₂選択性は必ずしも高くない¹⁷⁾。最近の分離膜研究の潮流として、CO₂選択性の高いCO₂分離膜材料を、CO₂分離機能層として多孔性支持体上に形成した複合膜が盛んに研究されている。この際、ガス分子の透過抵抗を可能な限り小さくするため、CO₂分離機能層の厚みは、1 μm以下になると良好なCO₂分離性能が得られる¹⁸⁾。このような複合膜はthin-film composite membrane (TFC membrane)と呼ばれている(図5)。上述のように、実用化のためには、このような構造の分離膜を欠陥無く大面積化し、かつモジュール化する必要がある。そして、その膜モジュールを用いて、実ガス試験を行い耐久性の確認ができてはじめて実用化への道筋が開ける。

著者は最近、循環塗布法¹⁹⁾を発展させた手法によって、市販中空糸膜モジュールにCO₂分離膜材料の水溶液を僅か数分間循環させることによって、中空糸膜内表面上にCO₂分離機能層を形成することに成功した(図5)。非常に簡便な手法によって、CO₂分離中空糸膜モジュールを調製することが可能であり、大量生産やスケールアップも容易である。

4. おわりに

昨今の脱炭素あるいはカーボンニュートラルの潮流に乗り、様々なCO₂の有効利用が検討されるようになった(図6)。そのためには、CO₂を種々の排出源から効率的に分離回収する必要がある、ここでは3つの主要なCO₂分離回収技術を紹介した。現状、それぞれの分離回収技術が実用化への課題を抱えており、更なる所要エネルギー/コストの低減が図られている。

図7は世界中でのCO₂の需要を示しており、CO₂は主に尿素合成の原料や石油増進回収(enhanced oil recovery, EOR)として利用されている。今後、効率的なCO₂分離回収技術の確立により、さらに需要が増えると考えられている。ここで、2020年には25億トンの需要が見込まれていたが、2019年の全世界での人為的CO₂排出量は335億トンであった。つまり、CO₂の需要は人為的CO₂排出量の1%にも満たない。よって、気候変動抑制にはやはり

CCSの早期実用化が必須である。いずれにしろ、CO₂分離回収技術の確立が鍵となっている。

参考文献

- 1) IPCC, Climate Change 2021 : The Physical Science Basis, 2021 (<https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-i/>, 2022/12/12 アクセス)。
- 2) IEA, 20 Years of Carbon Capture and Storage, Accelerating Future Development, 2016 (https://iea.blob.core.windows.net/assets/24c3d26b-aa44-4b54-b9c0-5201d4d86a04/20YearsofCarbonCaptureandStorage_WEB.pdf, 2022/12/12 アクセス)。
- 3) 地球環境産業技術研究機構, 平成17年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 二酸化炭素地中貯留技術研究開発成果報告書, 2006。

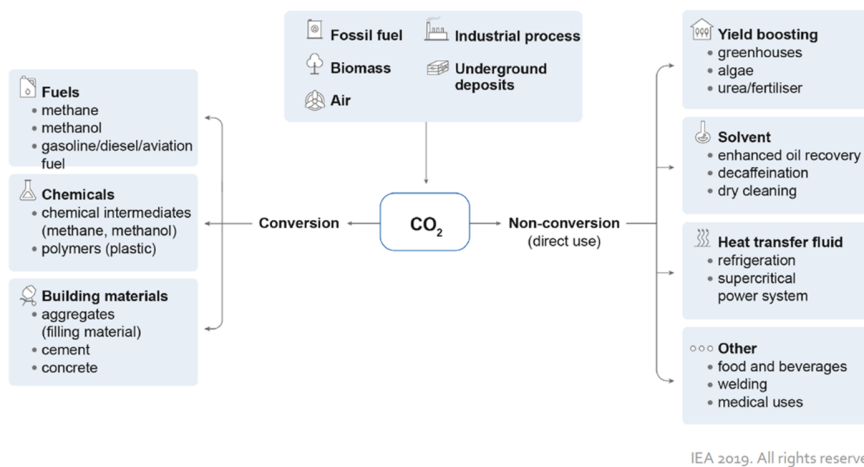
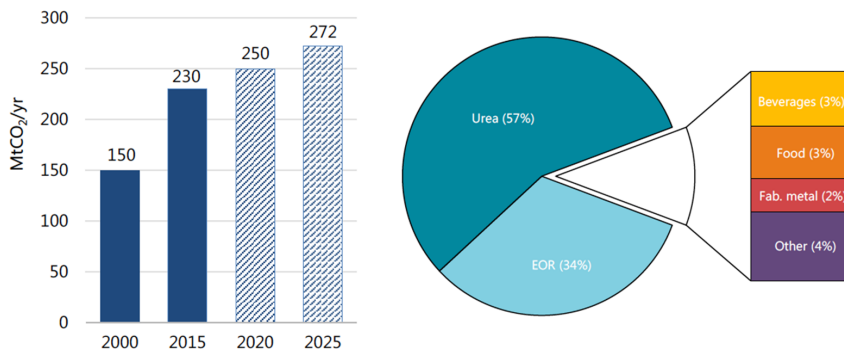


図6 種々のCO₂有効利用²⁰⁾



Note: Projections for future global CO₂ demand are based on an average year-on-year growth rate of 1.7%.
Sources: Analysis based on ETC (2018), Carbon Capture in a Zero-Carbon Economy; IHS Markit (2018), Chemical Economics Handbook – Carbon Dioxide; US EPA (2018), Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2016.

図7 全世界でのCO₂の需要²⁰⁾

- 4) NEDO, カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発 12CO₂ 分離・回収技術の研究開発中間評価資料 5, 2022 (<https://www.nedo.go.jp/content/100952789.pdf>, 2022/12/12 アクセス).
- 5) T. Mimura, A. Honda, M. Iijima, S. Mitsuoka, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 27, 335, 2001.
- 6) 経済産業省, カーボンリサイクル技術ロードマップ, 2021 (<https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf>, 2022/12/12 アクセス).
- 7) 前田基秀, 中西健, 岸本啓, 重久卓夫, 神戸製鋼技報, 70, 69, 2020 (https://www.kobelco.co.jp/technology-review/pdf/70_1/069-074.pdf, 2022/12/12 アクセス).
- 8) N. Takahashi, K. Matsuzaki, T. Funai, T. Wada, H. Fukunaga, T. Takatsuka, H. Mano, Energy Procedia, 37, 1060, 2013.
- 9) 齊間等, 茂木康弘, 原岡たかし, JFE 技法, 32, 44, 2013 (<https://www.jfe-steel.co.jp/research/giho/032/pdf/032-08.pdf>, 2022/12/12 アクセス).
- 10) NEDO, 先進的二氧化碳固体吸収材の石炭燃焼排ガス適用性研究 (https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101330.html, 2022/12/12 アクセス).
- 11) B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijna, J. Gascon, Chem. Soc. Rev., 44, 2421, 2015.
- 12) T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, J. Membr. Sci., 359, 126, 2010.
- 13) DOE/NETL, 2022 Compendium of Carbon Capture Technologies (<https://netl.doe.gov/sites/default/files/publication/NETL-Nov-2022-Carbon-Capture-Newsletter.pdf>, 2022/12/13 アクセス).
- 14) 経済産業省, 次世代火力発電に係る技術ロードマップ / 技術参考資料集 (https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy_environment/jisedai_karyoku/pdf/004_02_00.pdf, 2022/12/13 アクセス).
- 15) L. M. Robeson, J. Membr. Sci., 320, 290, 2008.
- 16) Y. Han, W. Salim, K. K. Chen, D. Wu, W. S. W. Ho, J. Membr. Sci., 575, 242, 2019.
- 17) P. Li, Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang, J. Membr. Sci., 495, 130, 2015.
- 18) Y. Han, W. Salim, K. K. Chen, D. Wu, W. S. W. Ho, J. Membr. Sci., 575, 242, 2019.
- 19) S. Duan, T. Kouketsu, S. Kazama, K. Yamada, J. Membr. Sci., 283, 2, 2006.
- 20) IEA, Putting CO₂ to Use, Creating value from emissions, 2019 (https://iea.blob.core.windows.net/assets/50652405-26db-4c41-82dc-c23657893059/Putting_CO2_to_Use.pdf, 2022/12/15 アクセス).

著者略歴



谷口 育雄 (たにぐち いくお)

1999.3 博士 (工学), 京都大学大学院, 工学研究科合成・生物化学専攻

1999.4-2004.9 京都工芸繊維大学, 繊維学部, 助手

2003.7-2004.6 マサチューセッツ工科大学, 材料科学部, 客員研究員

2004.10-2007.3 マサチューセッツ工科大学, 材料科学部, 博士研究員

2007.4-2012.11 地球環境産業技術研究機構, 化学研究グループ, 主任 / 研究員

2012.12-2022.3 九州大学, カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 准教授

2022.4- 現職