

# CO<sub>2</sub> 分離回収技術の現状と将来

有機膜の断面SEM写真

600 nm

藤岡 祐一

(財)地球環境産業技術研究機構 (RITE)

Research Institute of Innovative Technology for the Earth 1

1. 温暖化問題の対策技術
2. CCSのためのCO<sub>2</sub>分離技術の紹介
3. RITEでのCO<sub>2</sub>分離技術の開発状況
4. 有機膜分離技術の進展

## 地球温暖化問題に対する対策技術

### 1. エネルギー管理

-  Energy Saving
-  Fuel Switching

### 2. 再生可能エネルギー

-  Biomass
-  Solar cell
-  Wind Power
-  Hydro & Geoth.

### 3. 原子力エネルギー

-  Nuclear Power

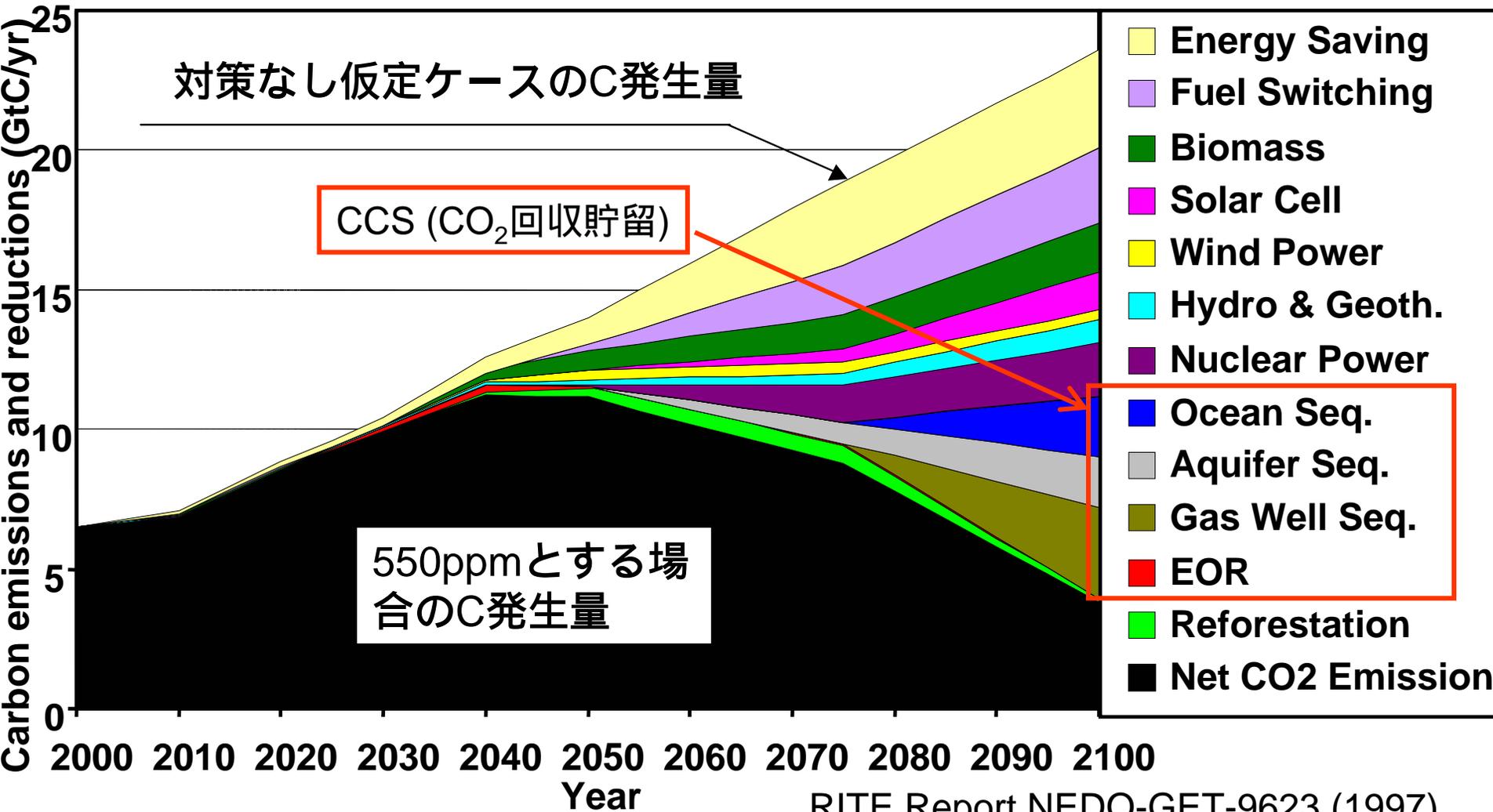
### 4. CCS (CO<sub>2</sub>回収貯留)

-  Ocean Seq.
-  Aquifer Seq.
-  Gas Well Seq.
-  EOR

### 5. CO<sub>2</sub>シンクの拡大

-  Reforestation

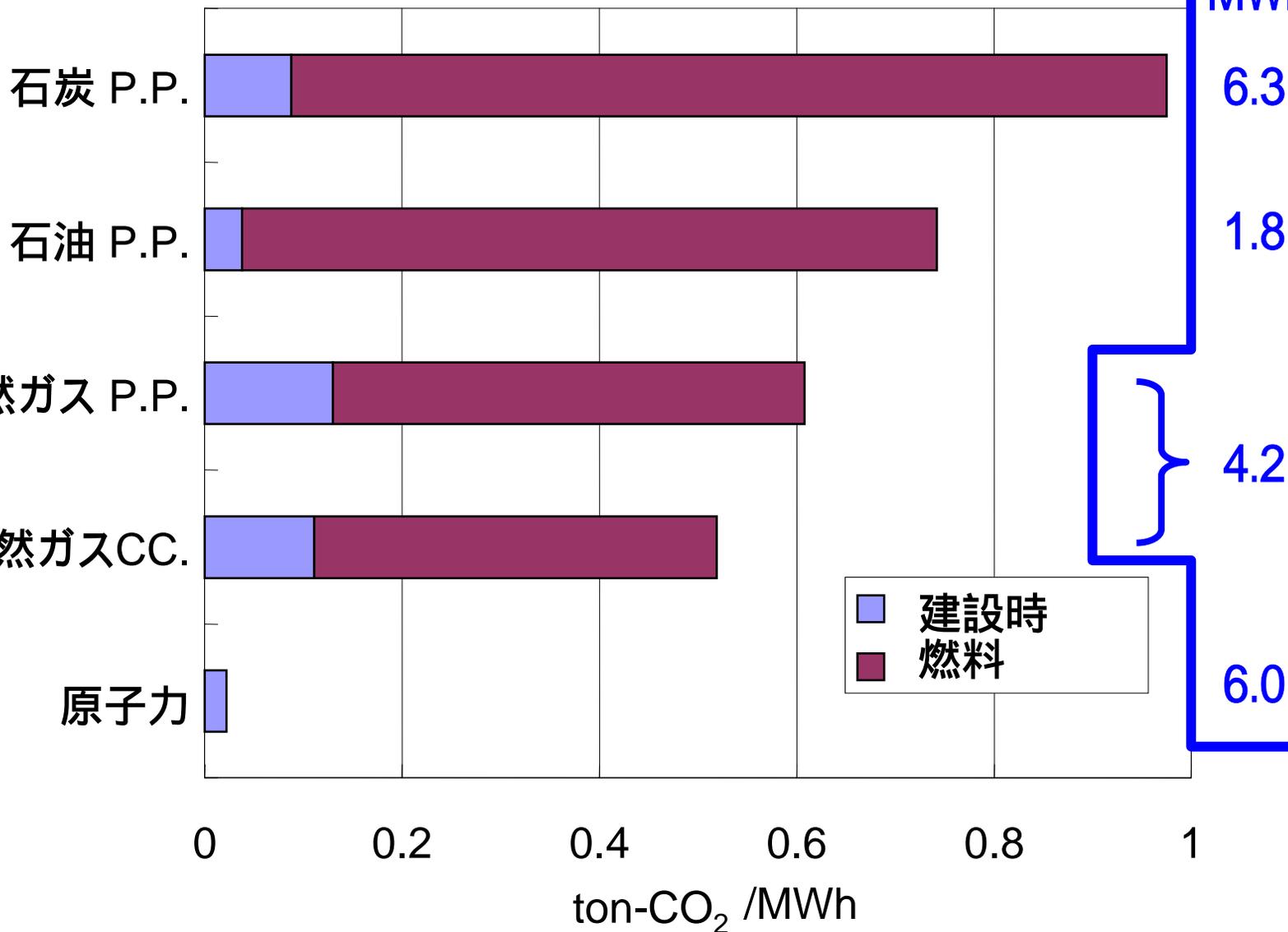
# 2100年にCO<sub>2</sub>を550ppmに安定化させるシナリオ



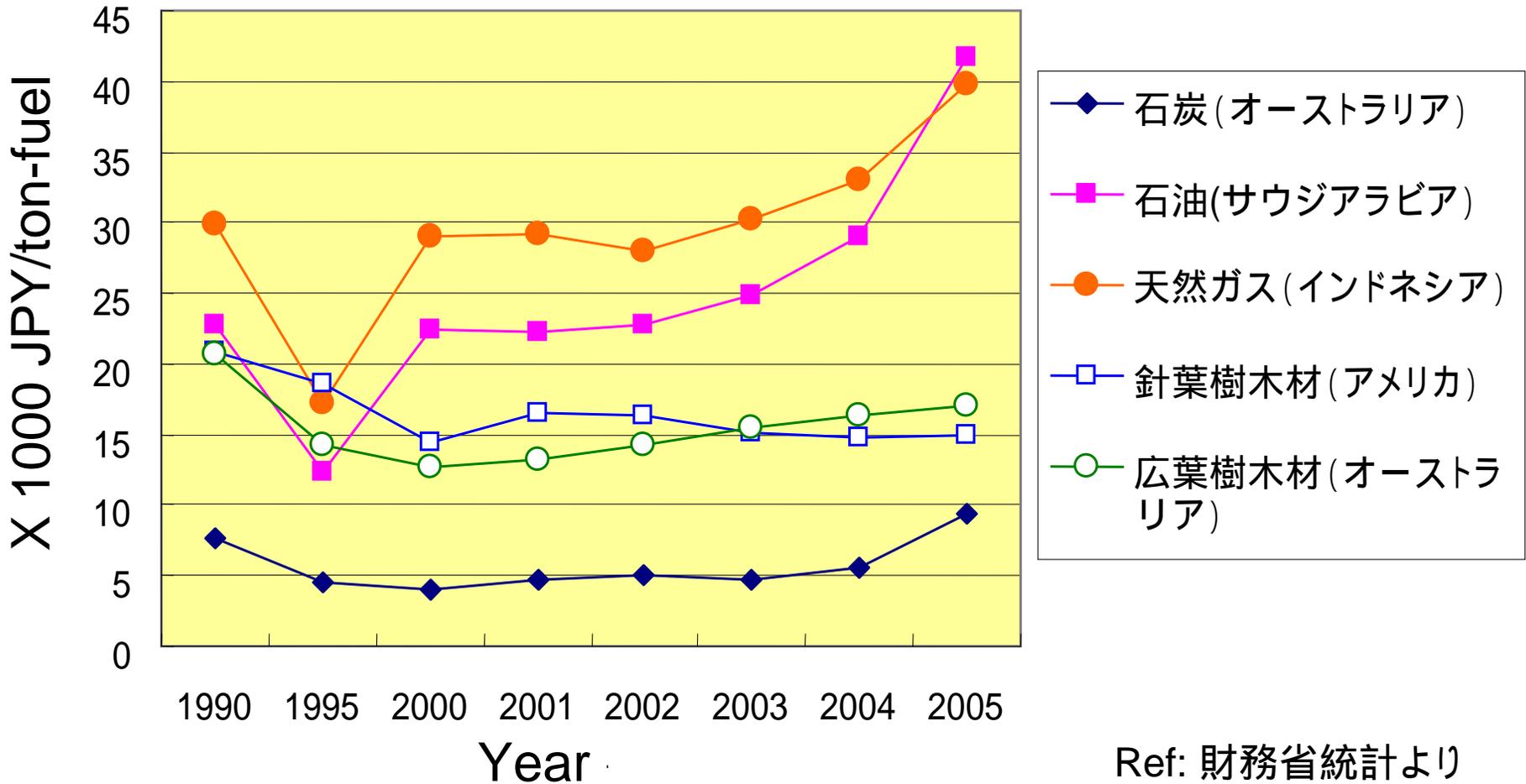
# CO<sub>2</sub>回収ない場合のCO<sub>2</sub> 発生量

発電装置あたり発電量

MWh/kW y



# 日本のエネルギーコストの推移

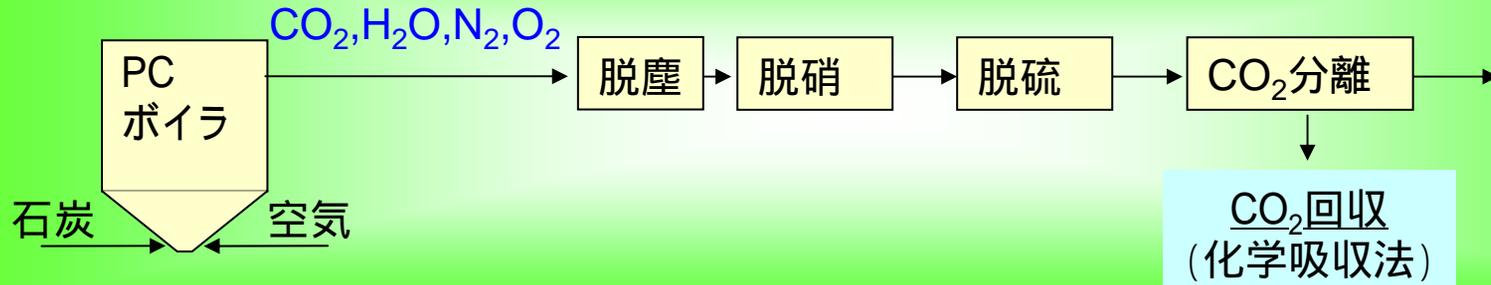


国内の燃料価格の比較 (% / MJ) in Japan

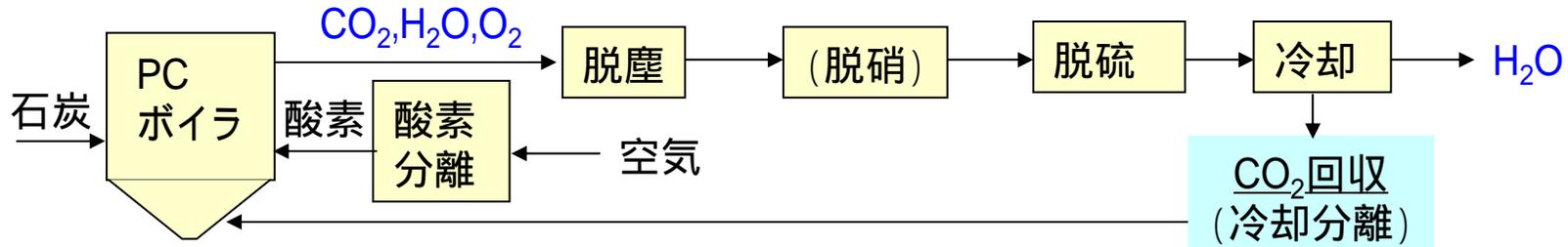
石油 : 天然ガス : 石炭 : 丸太 = 300 : 300 : 100 : 500

# 石炭から電力への転換プロセスとCO<sub>2</sub>回収

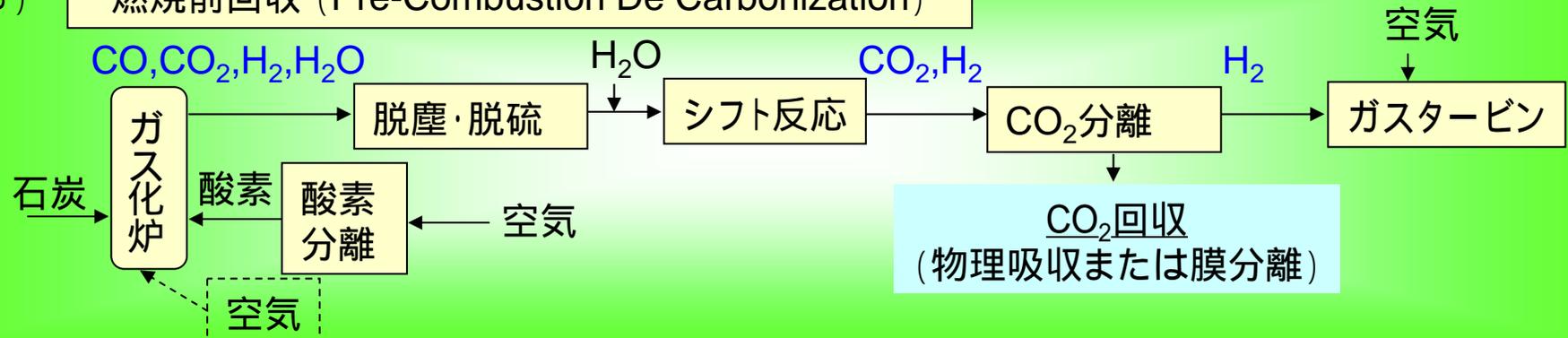
## (1) 燃焼後回収 (Post-Combustion Capture)



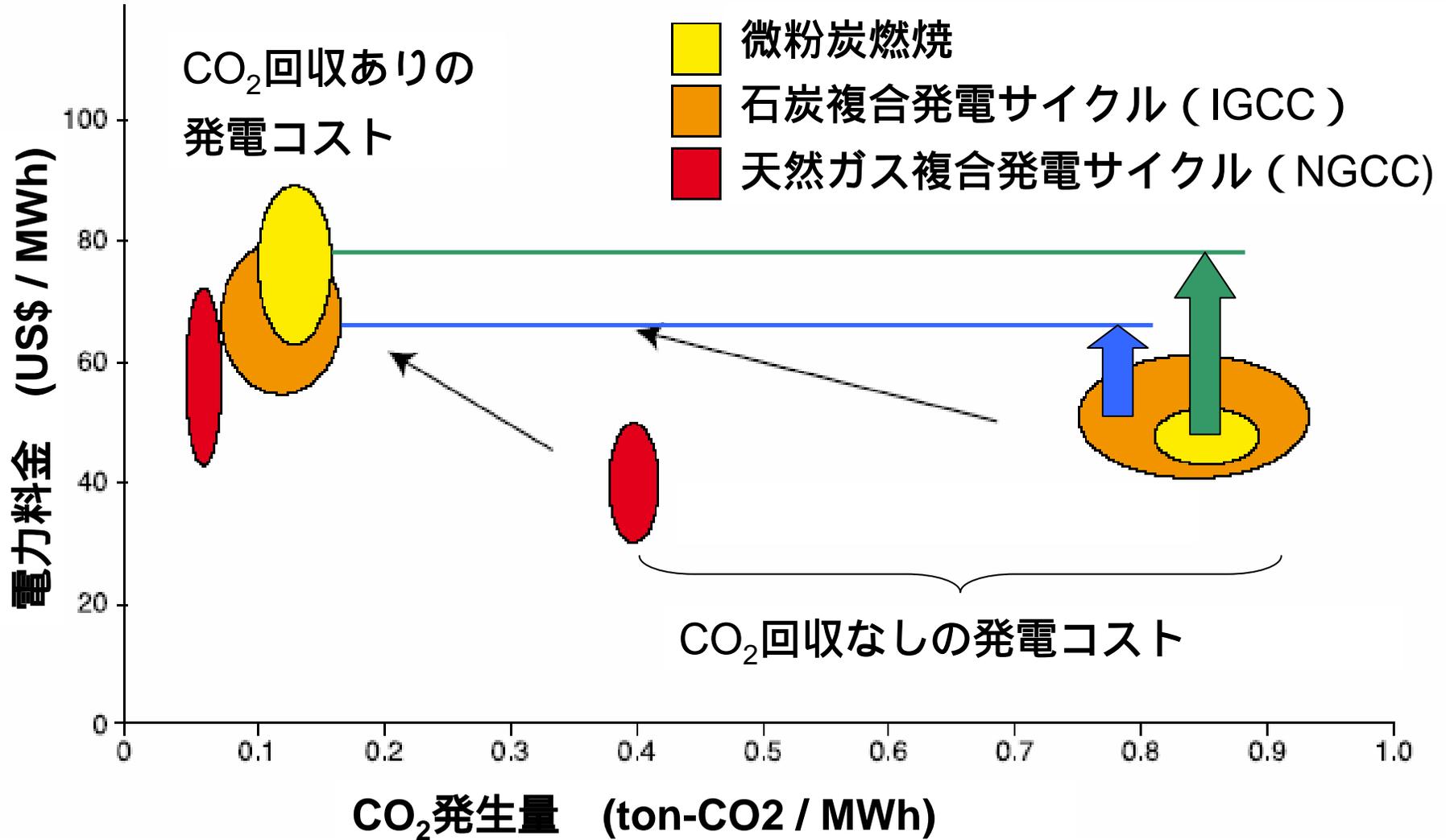
## (2) 純酸素燃焼 (Oxy-Fuel)



## (3) 燃焼前回収 (Pre-Combustion De Carbonization)



# CO<sub>2</sub>回収有無と電力コスト



# CO<sub>2</sub> 回収コスト

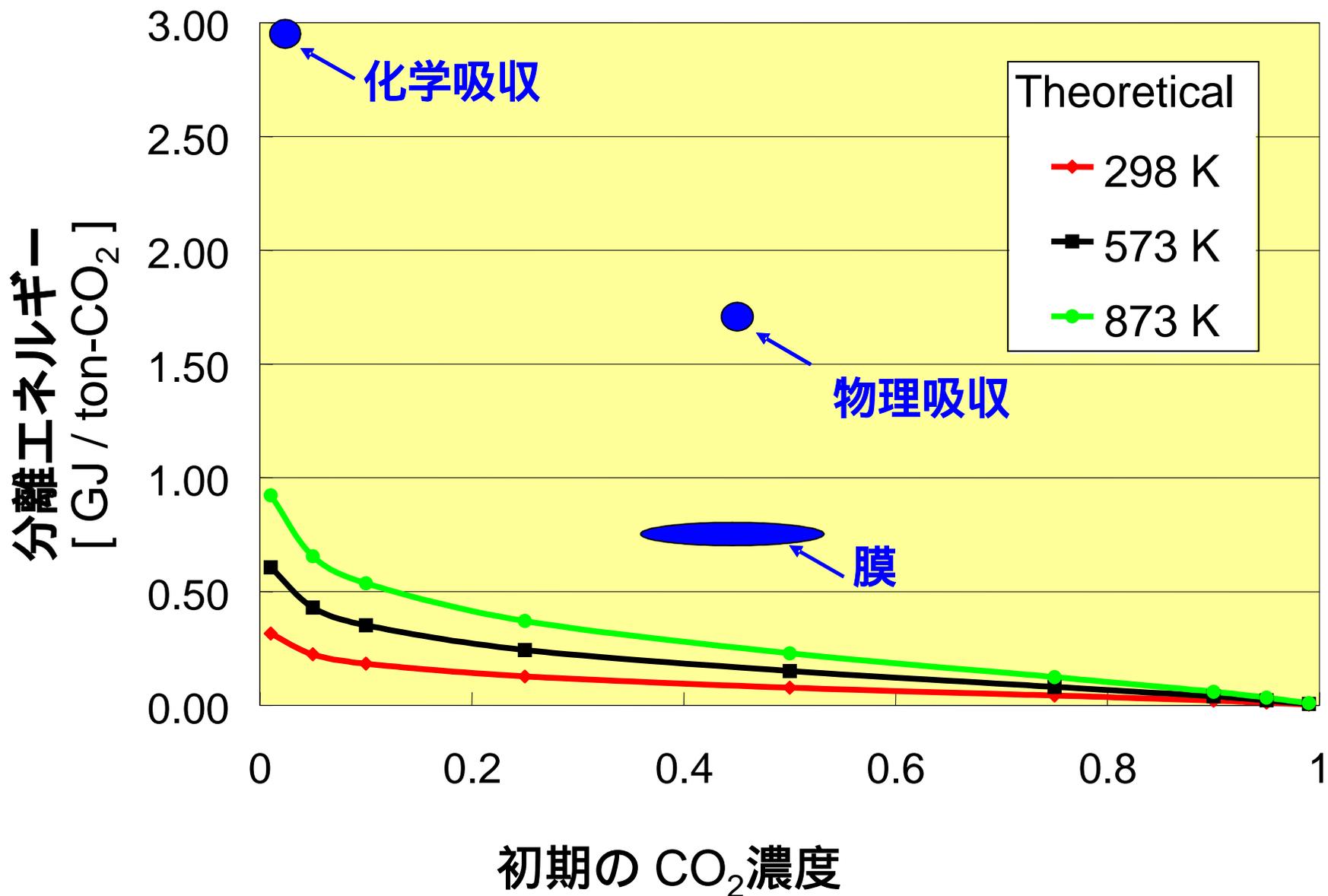
CO <sub>2</sub> 回収コスト	最小	最大	平均	
	US\$/ton-CO <sub>2</sub> avoided			円/トン*
新設微粉炭発電 +化学吸収法	29	51	41	4,900
既設微粉炭発電 +化学吸収法	45	73	59	7,000
天然ガスコンバインド +化学吸収法	37	74	53	6,400
石炭ガス化コンバインド +物理吸収法	13	37	28	3,300
純酸素燃焼	14	72	40	4,800

出典: IPCC Special Report (2005)

\* 1US\$=120円で換算

# CO<sub>2</sub> 回収エネルギー

回収方法	回収エネルギー [GJ/ton-CO <sub>2</sub> ]	CO <sub>2</sub> 発生源	検証規模
回転式 TSA	3.1	PC	ベンチ
PTSA	6.5	PC	ベンチ
TSA	4.2	PC	ベンチ
化学吸収 (MEA)	4.0	PC	パイロット
化学吸収 (KS 液)	2.9	NG Boiler	パイロット
物理吸収	1.7	IGCC	商業規模
冷却	2.5	Oxy-fuel (石炭)	ベンチ
膜	0.7	IGCC	ピーカー



- 純酸素燃焼 (Oxyfuel) によるエネルギー増加分

a. 酸素製造装置 $\Delta$	2.1 GJ/ton-CO <sub>2</sub>
b. CO <sub>2</sub> リサイクルファン $\Delta$	0.3
c. 冷却水 $\Delta$	0.1
<hr/>	
d. 合計	2.5

- 酸素燃焼装置のエネルギー

- ✓ 実プラント/理論エネルギー = 4

- ✗ これ以上酸素製造装置のエネルギー低減は難.

# 予想するCO<sub>2</sub>回収技術の進展方向

技術の進展または実用化時期

CO<sub>2</sub>回収の経済性向上

天然ガス複合発電  
+化学吸収\*

微粉炭燃焼  
+化学吸収

純酸素燃焼  
+微粉炭燃焼

石炭ガス化複合発電  
+物理吸収

石炭ガス化複合発電  
+膜分離

純酸素燃焼  
+複合発電

石炭ガス化複合発電  
+膜分離(あるいは物理吸収)+SOFC

\*国内における発電所の利用率を勘案した。

## 1. 化学吸収法

- ✓ 化学吸収液の改良による低エネルギー化

## 2. 無機分離膜

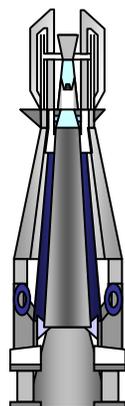
- ✓ 高温でのシフト反応の高効率化

## 3. 有機膜

- ✓ 高い CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択性をもった膜

## 目的 CO<sub>2</sub> 回収コストの半減

製鉄所



転炉ガス  
CO<sub>2</sub> 22%  
(CO, H<sub>2</sub> etc.)

化学吸収法

前処理

吸収塔

燃料: CO<sub>2</sub> 2%

CO<sub>2</sub>  
99%

再生塔

再熱器

前処理装置の改良

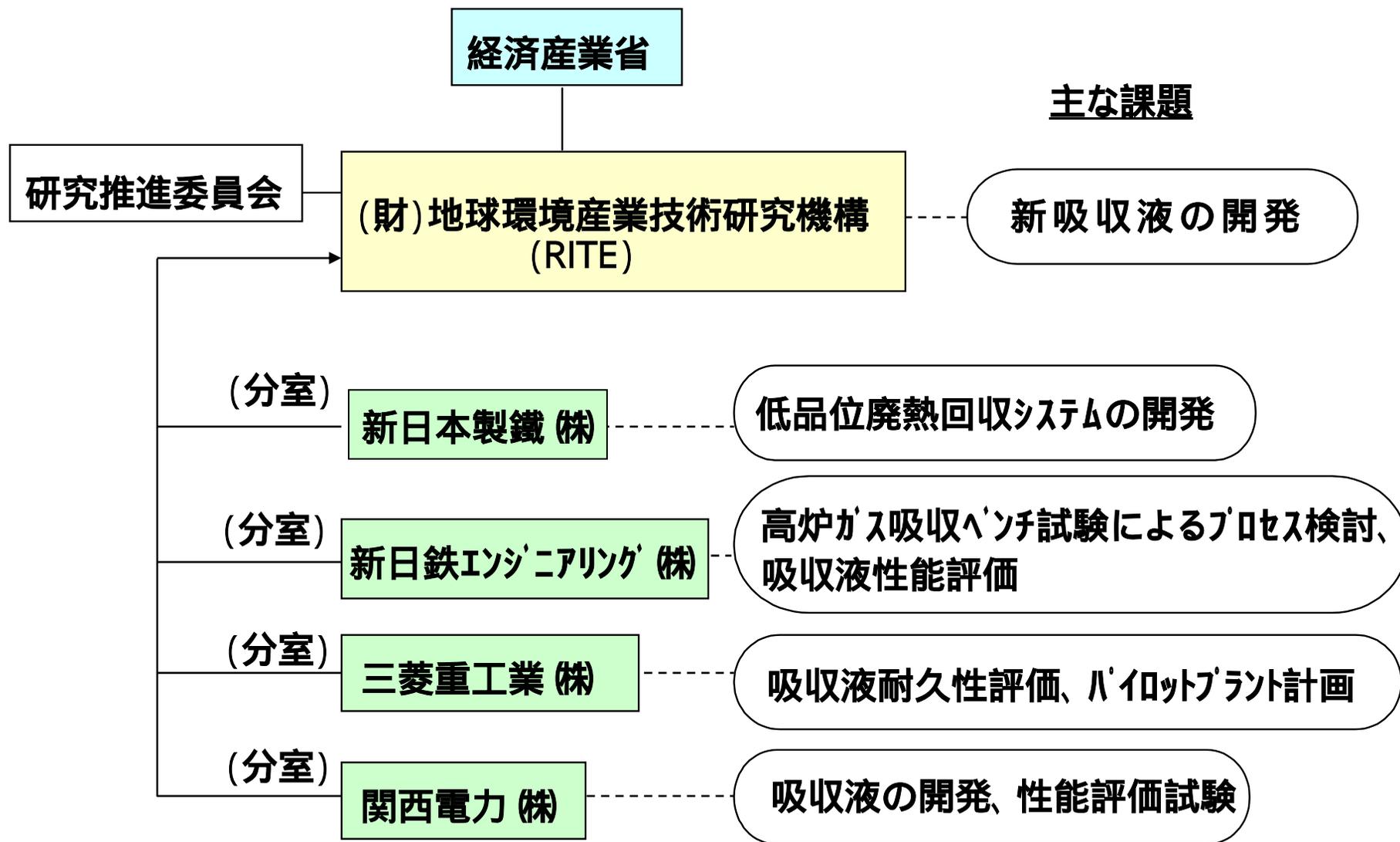
新規吸収剤

製鉄所の低品位エ  
ネルギー活用

低コスト CO<sub>2</sub> 吸収システム

プロジェクトターゲット: 2.5 GJ/t-CO<sub>2</sub>  
将来ターゲット: 1.8 GJ/t-CO<sub>2</sub>

# COCSプロジェクトの研究開発体制



# 新規吸収液の開発

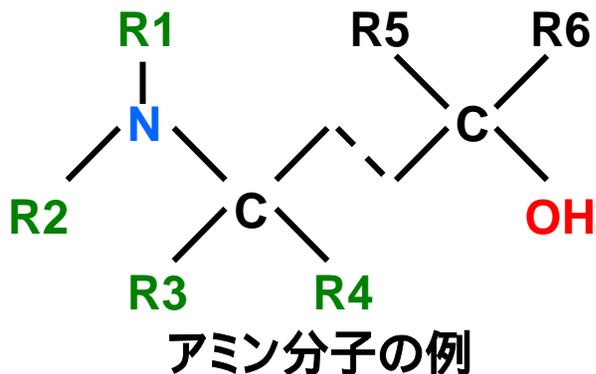
## 立体障害:

R1, R2, R3, R4

- ・カルバメートの生成制御
- ・CO<sub>2</sub> 放散速度の増加
- ・反応熱の抑制

## 水酸基: OH

- ・電子受容性 (アミノ基の活性化)
- ・親水性 (水への溶解度増大)
- ・水素結合の付加 (沸点の上昇, 蒸気圧の制御)



## 第一ステップ

- ・商業規模で使用されているアミンの評価
- ・アミノ化合物の組み合わせ

## 第二ステップ

- ・新しいアミノ化合物の合成

## アミノ基: N

- ・電子供与性
- ・CO<sub>2</sub> との結合性 (カーバメイト あるいは、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> アニオン)
- ・プロトン受容性 (水素化したカチオンの形成)
- ・一級、二級、三級アミン、一分子中のアミノ基の個数

# 新吸収液によるエネルギーの低減

開発手法

反応速度の  
スクリーニング

反応熱の  
スクリーニング

理論化学

アミン類の性質把握

反応熱測定

分子設計

開発実績と目標

RITE-3A 開発

Kinetics検討

RITE-4

RITE-5

GJ/t-CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>分離回収熱量

4  
3  
2  
1  
0

MEA

RITE-3A

RITE-4B

開発目標

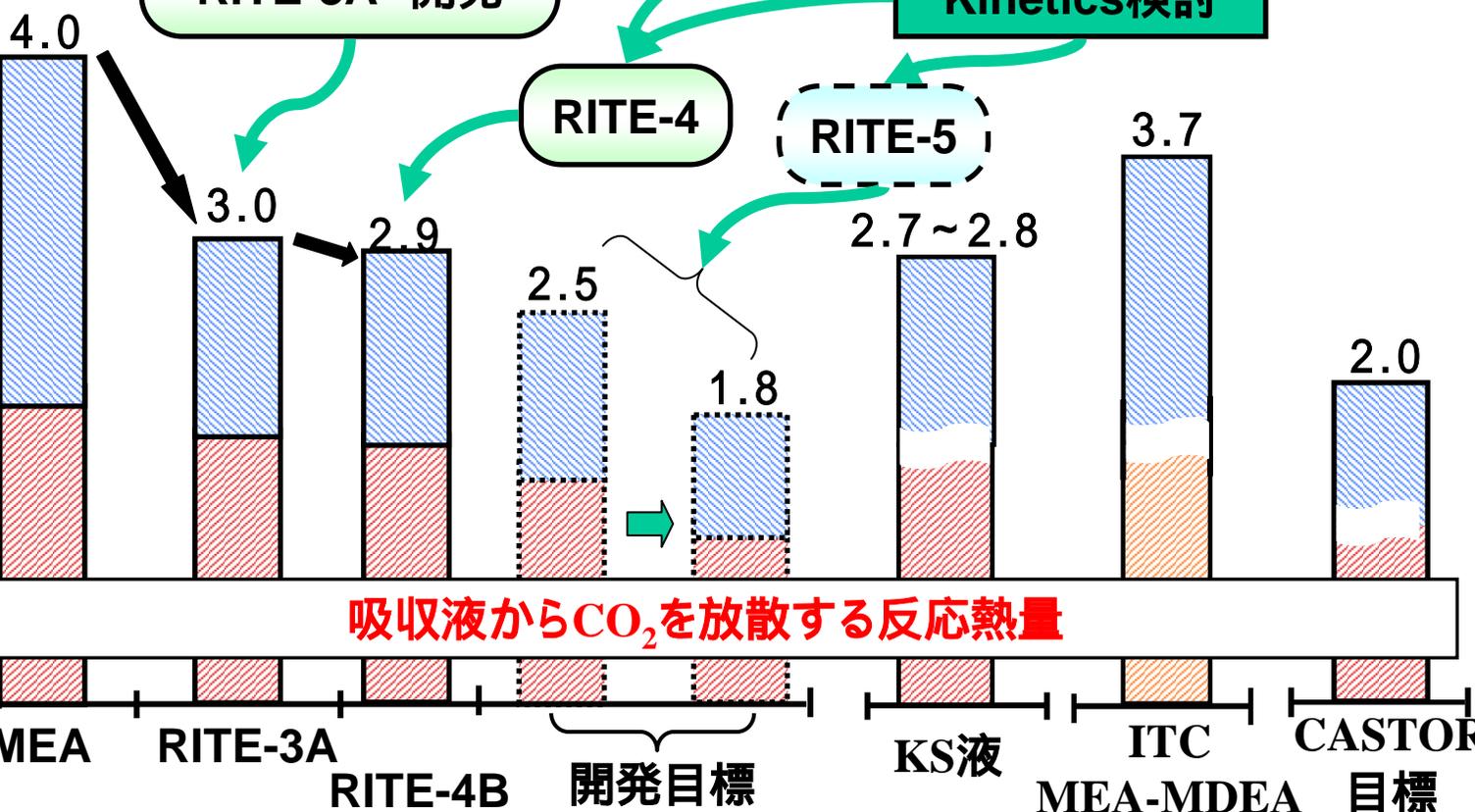
KS液

MEA-MDEA

ITC

CASTOR  
目標

吸収液からCO<sub>2</sub>を放散する反応熱量

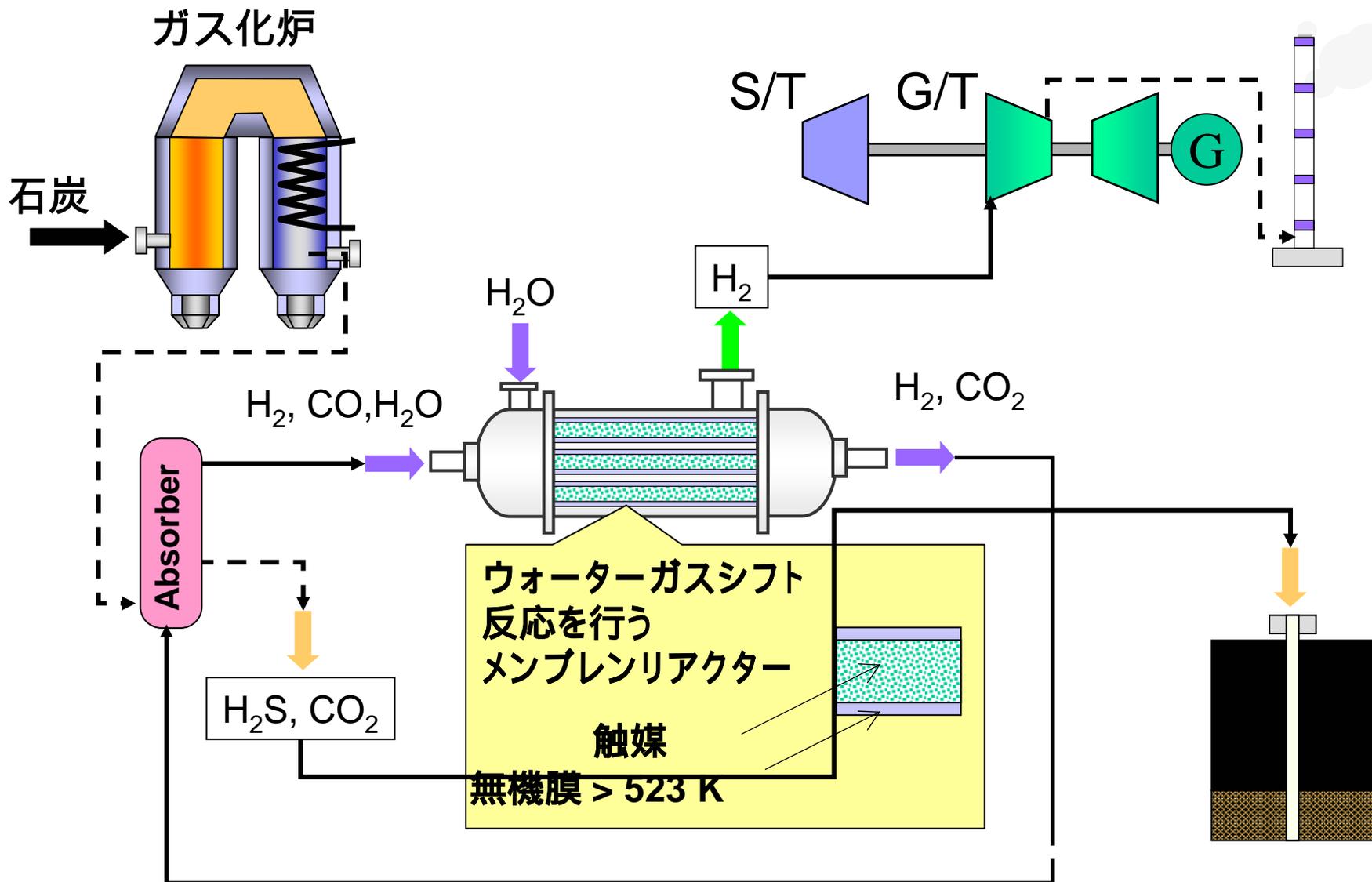


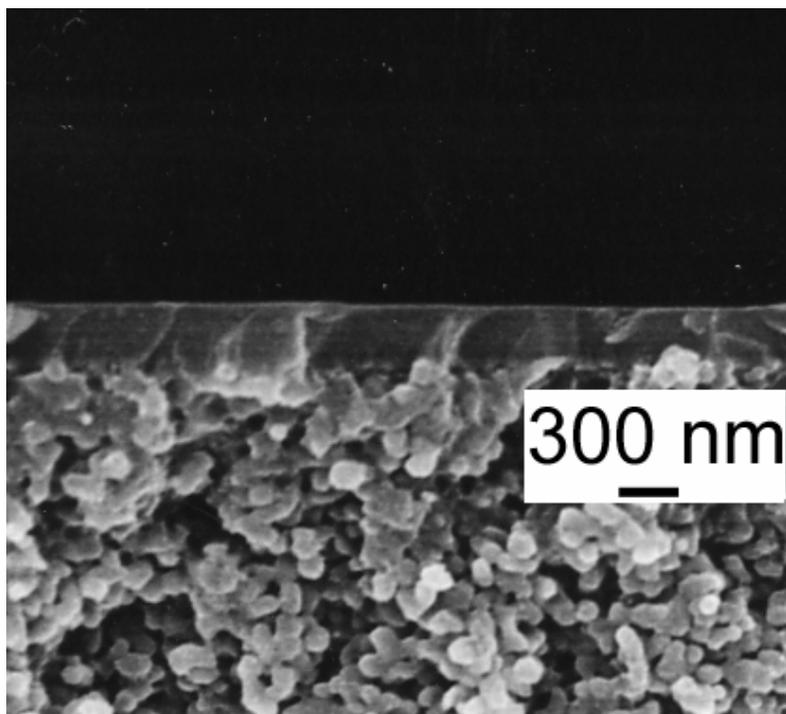
# プロセス評価用小型試験機 (1 t-CO<sub>2</sub>/d)

- 設置場所: 新日本製鐵(株)君津製鐵所構内
- 吸収塔: 塔径 150mm、全高 3,600mm(充填高さ 1,000mm × 2)
- 再生塔: 塔径 200mm、全高 3,720mm(リボイラー部除く。充填高さ 1,000mm × 2)
- 処理ガス(BFG)量: 100Nm<sup>3</sup>/h

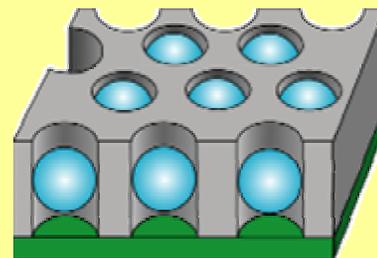


# 無機膜を使用したメンブレン反応器

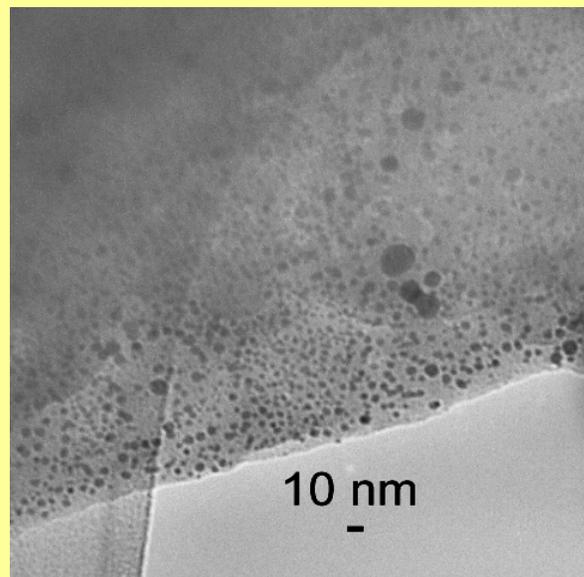




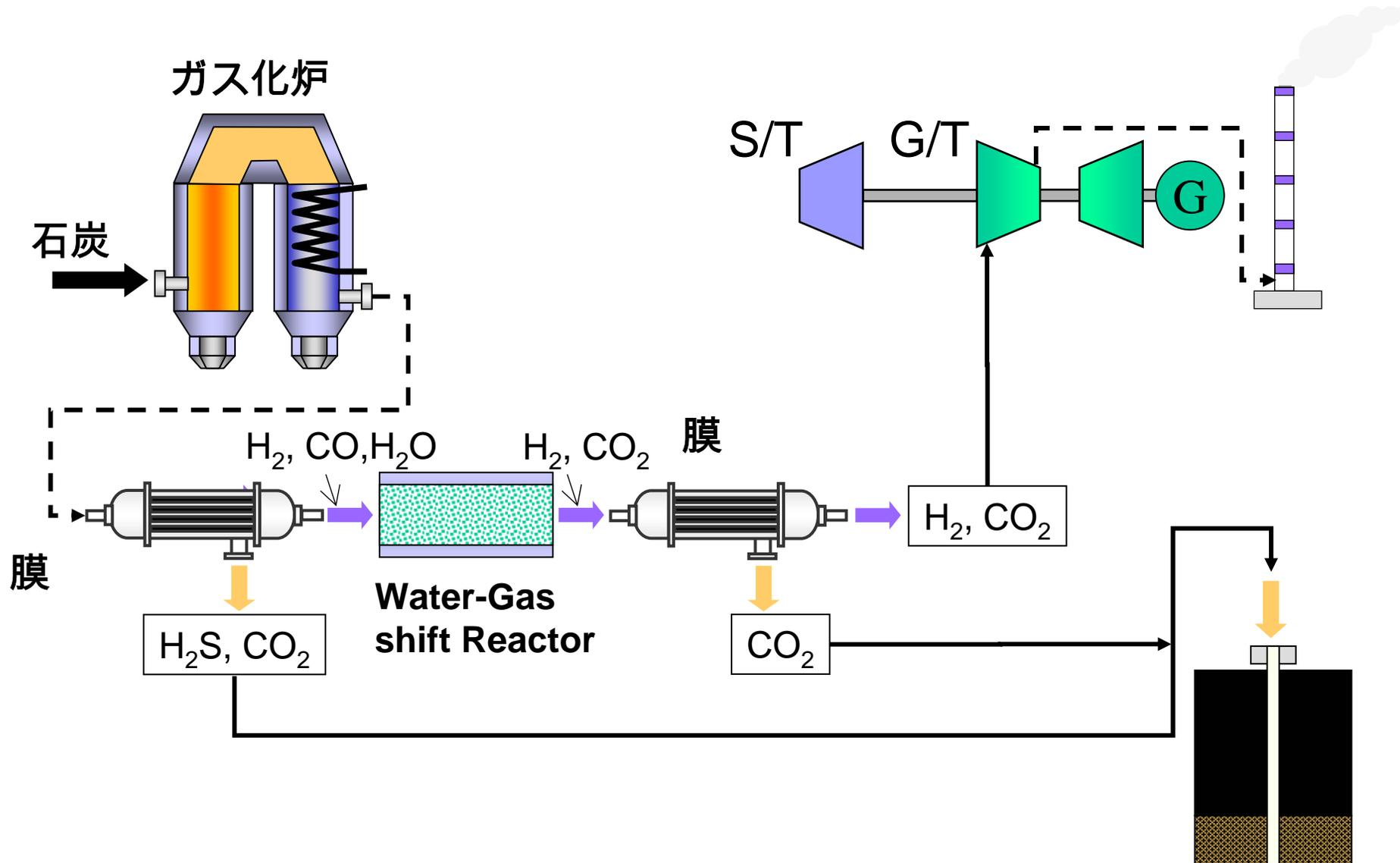
断面積写真: メソポーラスシリカ膜をアルミナ支持体に形成させた構造



構造の概念図



TEM 写真



# 分離技術のコストターゲット

方式      ガス圧力      ガス組成      膜の目標性能

膜法

IGCC  
加圧

4 MPa

CO<sub>2</sub>:40%  
H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

QCO<sub>2</sub> :  $1 \times 10^{-9}$   
(m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)  
 $\alpha$ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: 500

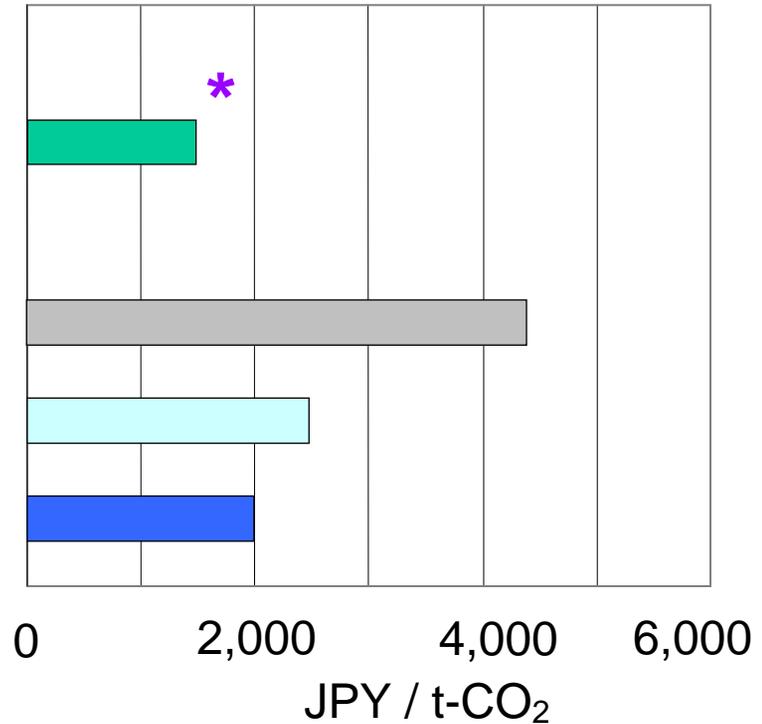
化学吸収法

現在(KS液)

排ガス  
常圧

2010 目標 (新吸収液)

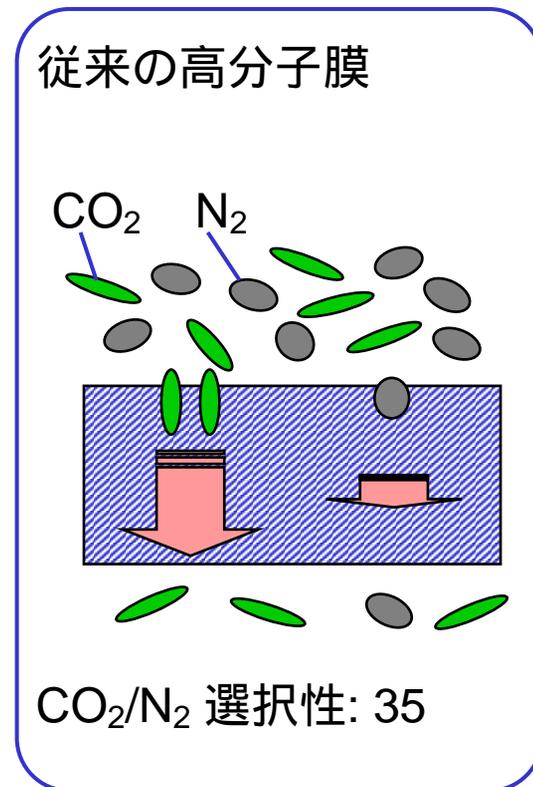
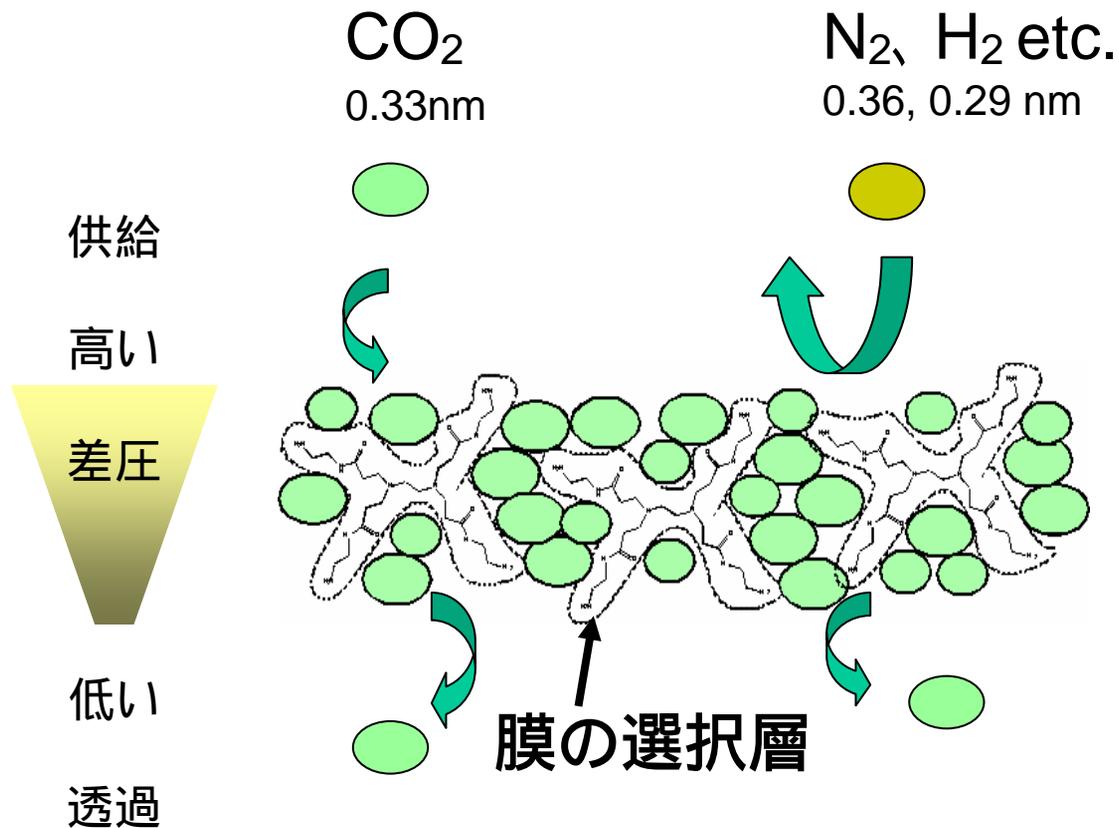
2013 目標 (新吸収液)



物理吸収 1,600 ~4,400 JPY (13 ~ 37\$)/t-CO<sub>2</sub>

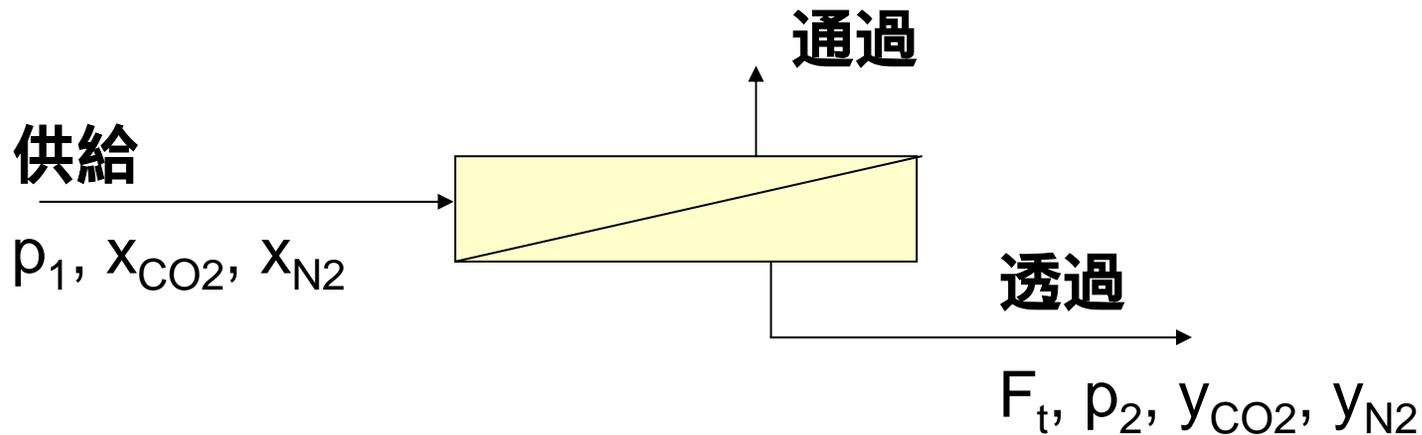
\* 装置寿命      機器:15年      膜:5年  
膜コスト: 50,000 JPY/m<sup>2</sup> = 420 \$ / m<sup>2</sup>

# CO<sub>2</sub> 分子ゲート膜の概念



CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性 > 500





$$\text{CO}_2 \text{ パーミアンス, } Q_{\text{CO}_2}: \quad F_t \cdot y_{\text{CO}_2} / (p_1 \cdot x_{\text{CO}_2} - p_2 \cdot y_{\text{CO}_2}) / A$$

$$\text{N}_2 \text{ パーミアンス, } Q_{\text{N}_2}: \quad F_t \cdot y_{\text{N}_2} / (p_1 \cdot x_{\text{N}_2} - p_2 \cdot y_{\text{N}_2}) / A$$

$$\text{CO}_2/\text{N}_2 \text{ 選択性, } \alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}: \quad Q_{\text{CO}_2}/Q_{\text{N}_2}$$

$Q$  ( $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ): パーミアンス

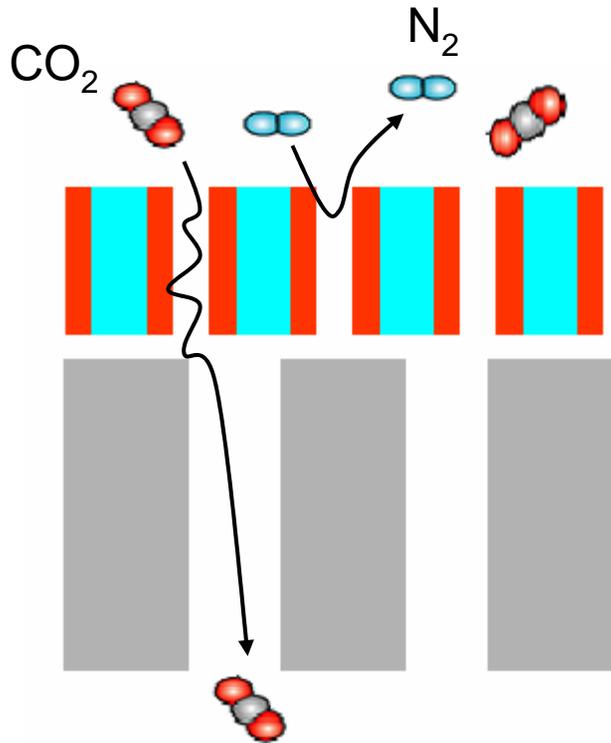
$x$  (-): 供給中のモル分率,  $y$  (-): パーミアンス中のモル分率

$P_1$  (Pa): 供給ガス全圧,  $p_2$  (Pa): パーミアンス全圧

$F_t$  ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ): パーミアンス流量

$A$  ( $\text{m}^2$ ): 膜面積

## 膜の概念



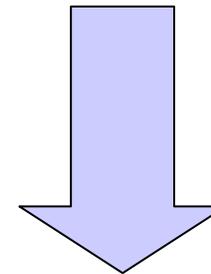
## サブナノオーダーの制御

CO<sub>2</sub> 親和性

細孔の良好な制御

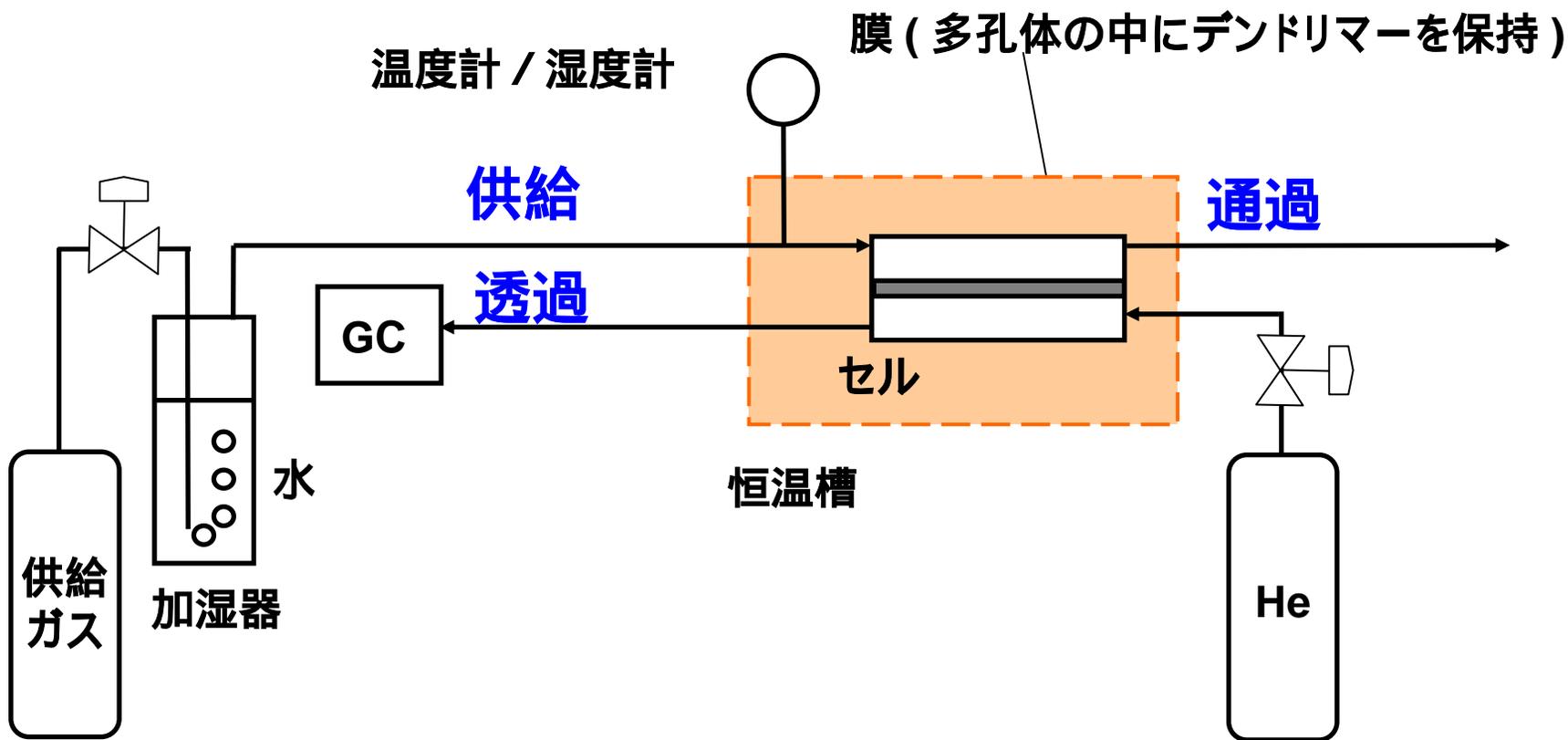
欠陥のない薄い膜構造

多孔支持体



高いCO<sub>2</sub> 選択性と透過性

## ガス透過装置のフロー (スイープメソッド)

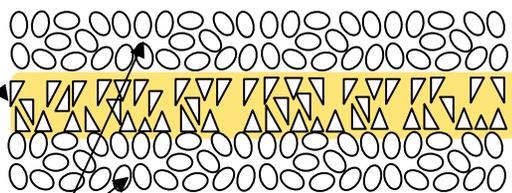


供給ガス  $\text{CO}_2/\text{H}_2=5/95(\text{v/v})$ ,  
温度 298 K,  
スイープガス (He) 流量, 10 mL/min,

相対湿度 (RH) 0 - 97%,  
供給ガス流量, 100 mL/min,  
膜有効面積, 8.0  $\text{cm}^2$

## 選択層

(デンドリマー-1 or デンドリマー-2 +  
親水性の多孔体)



## 非親水性の多孔体

### デンドリマー

- デンドリマー-1 (PAMAM; Aldrich試薬)
- デンドリマー-2 (水酸基付加PAMAM; RITEにて合成)

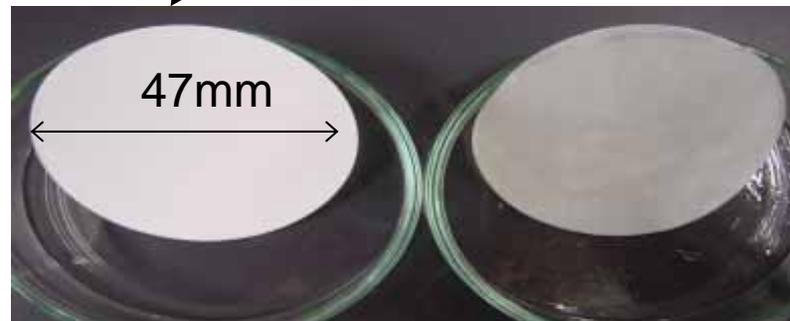
### 親水性の多孔体

- PVDF (細孔径 0.1  $\mu\text{m}$ , 空隙率 70%, 厚み 100  $\mu\text{m}$ )

### 非親水性の多孔体

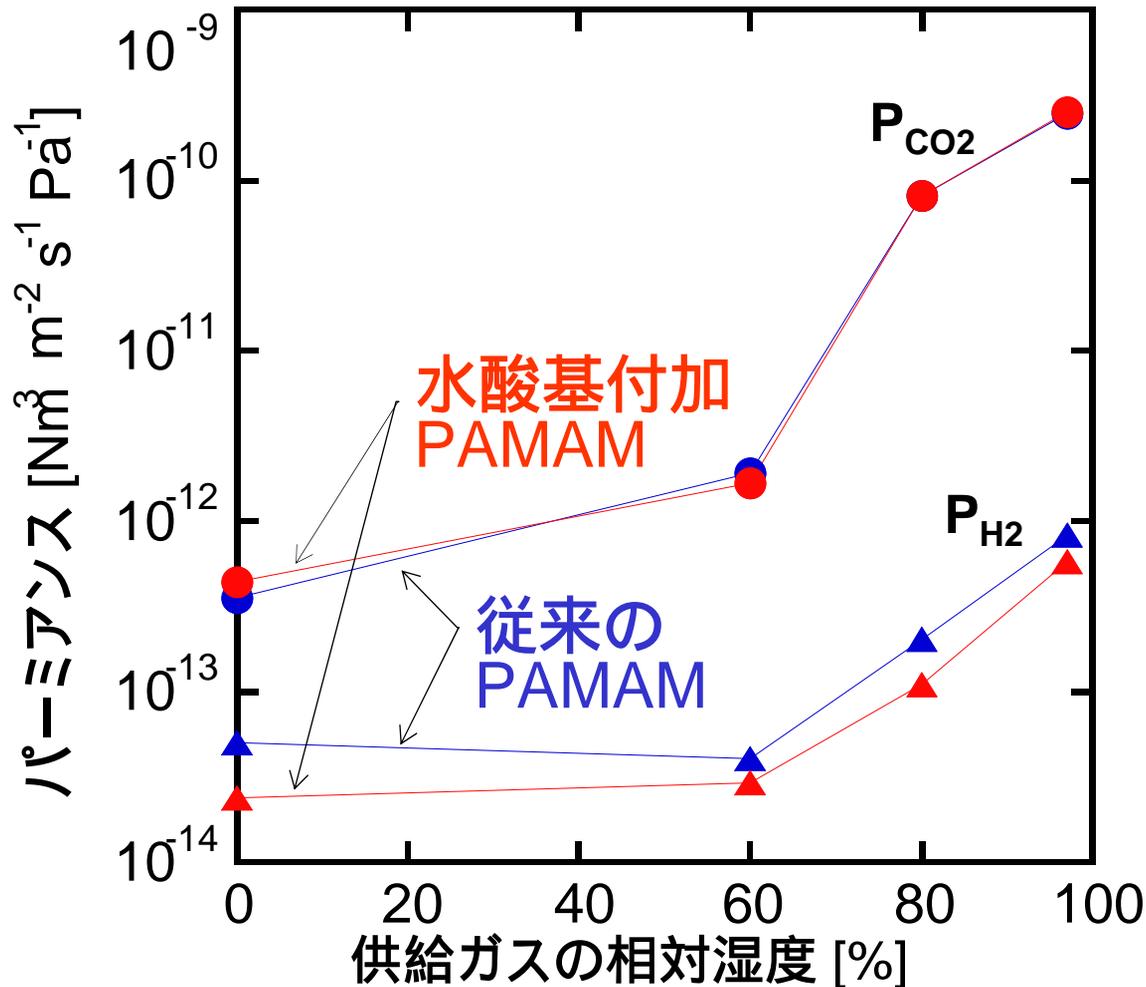
- PVDF (細孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , 空隙率 75%, 厚み 100  $\mu\text{m}$ )

## 親水性の多孔体



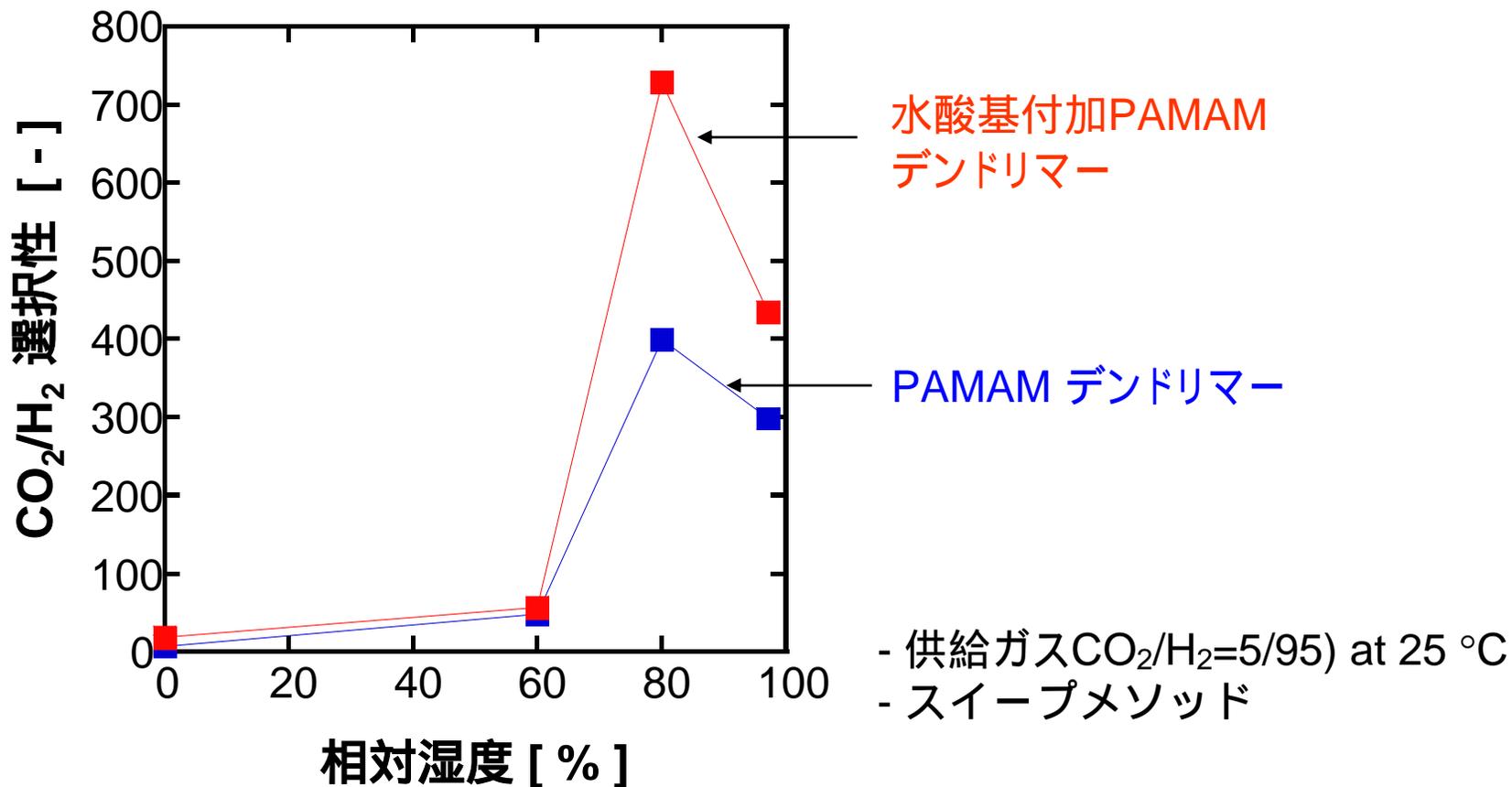
デンドリマー担持後  
の親水性多孔体

# CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択性



従来の PAMAM CO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> , 水酸基付加 PAMAM CO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>  
供給ガス:(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=5/95) at 298K (25 °C),  
 $\Delta p_{CO_2}=0.005\text{MPa}$   $\Delta p_{H_2}=0.095\text{MPa}$

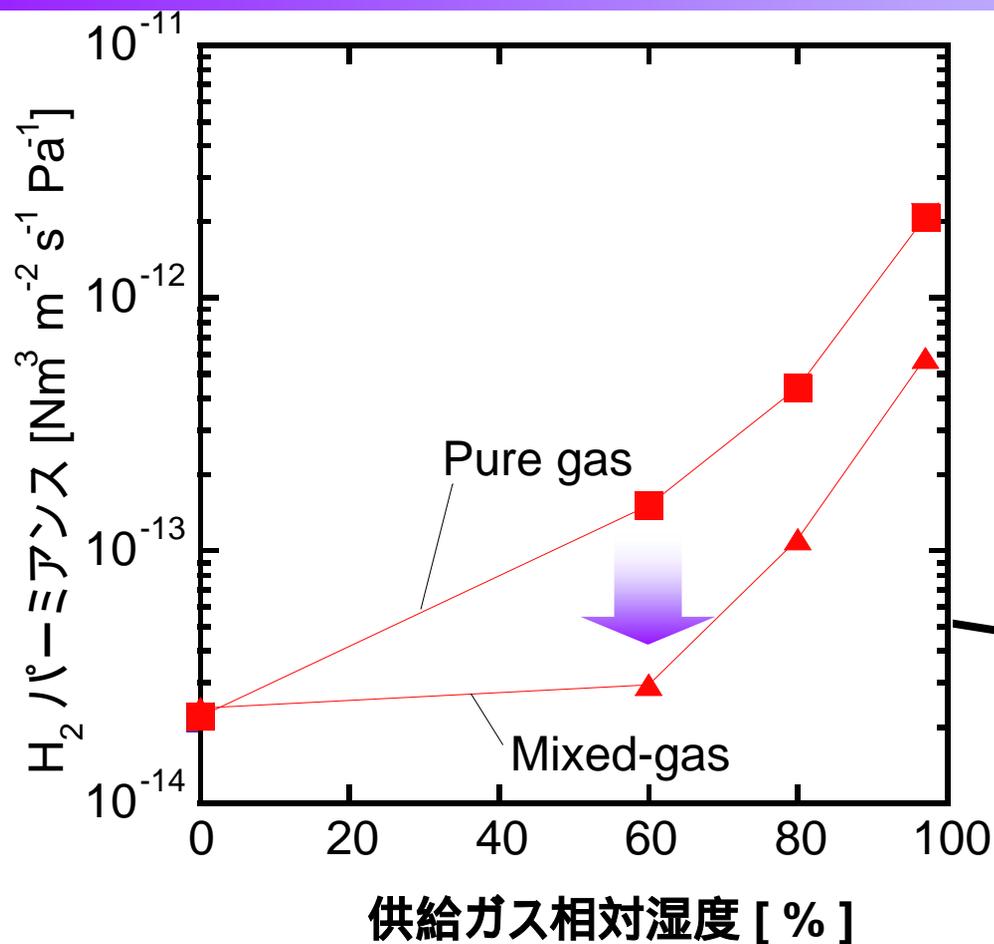
# CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択性



## 水酸基付加PAMAM デンドリマー

$P_{\text{CO}_2} = 8.1 \times 10^{-11} \text{ [m}^3 \text{ (STP) m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 730 \text{ at } 80\text{RH}\%$

# CO<sub>2</sub> がH<sub>2</sub> の透過性を抑制



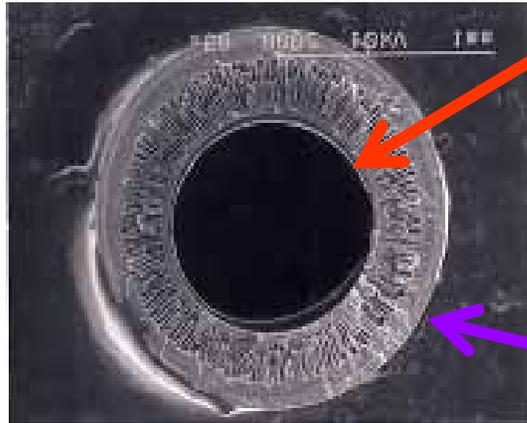
H<sub>2</sub> 透過流量  
H<sub>2</sub> 純ガス > 混合ガス  
5 % CO<sub>2</sub>



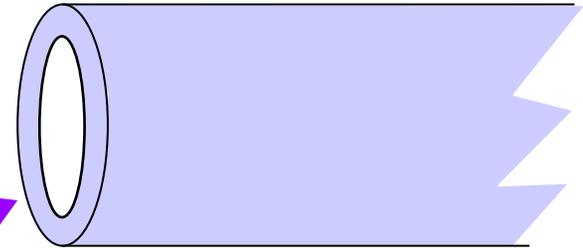
CO<sub>2</sub> が見かけ上  
H<sub>2</sub> の透過を抑制した

	混合ガス 5%CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 純ガス
デンドリマー-2		

# 200mm 膜モジュール



選択層，  
キトサン + PAMAM デンドリマー



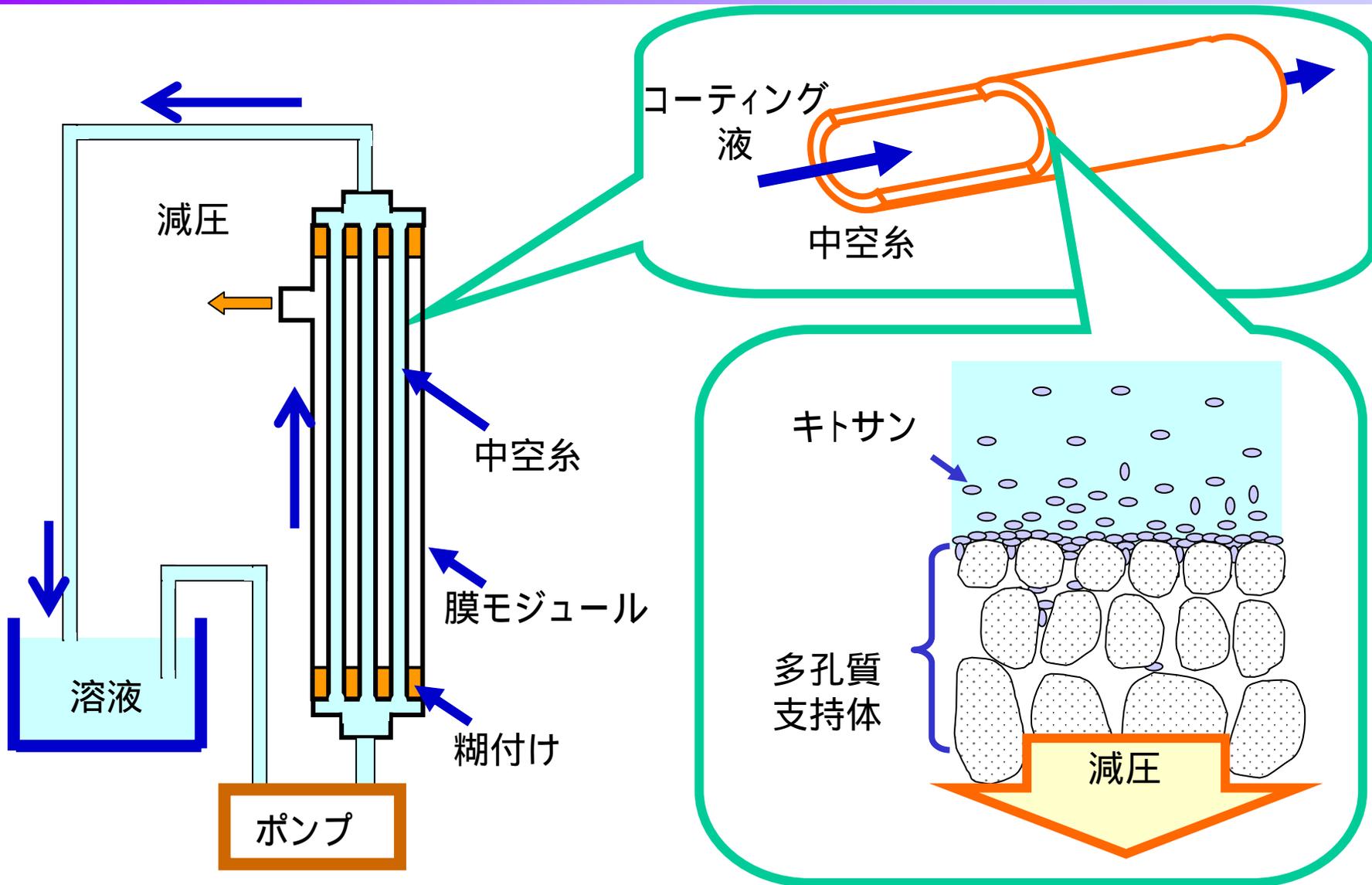
多孔質支持体, PSF 中空糸

1 mm

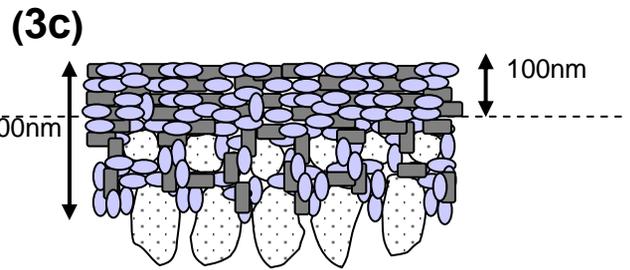
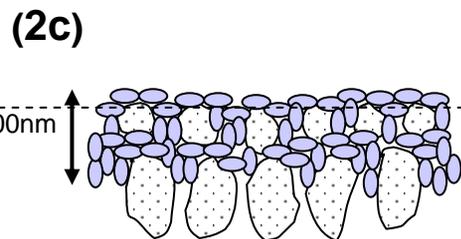
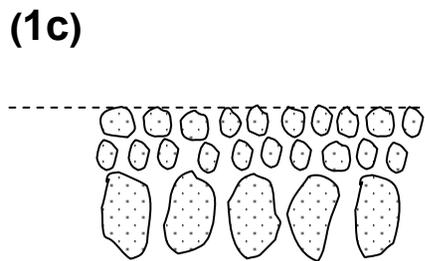
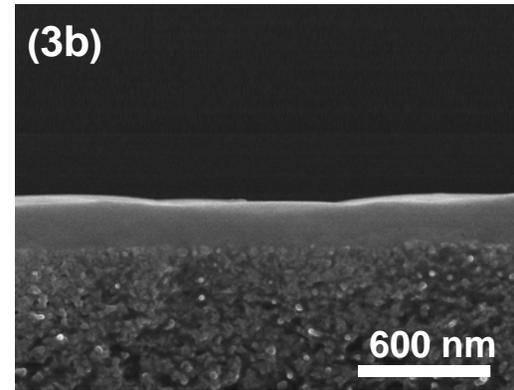
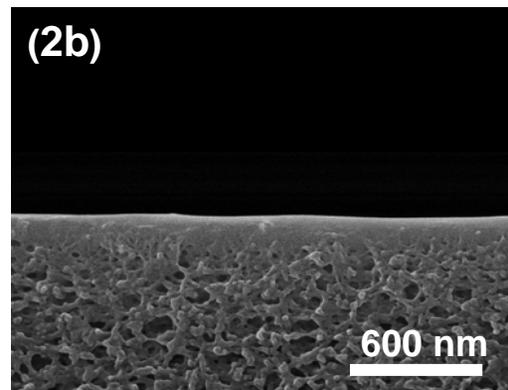
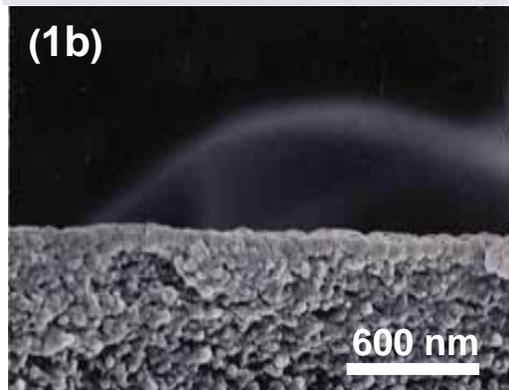
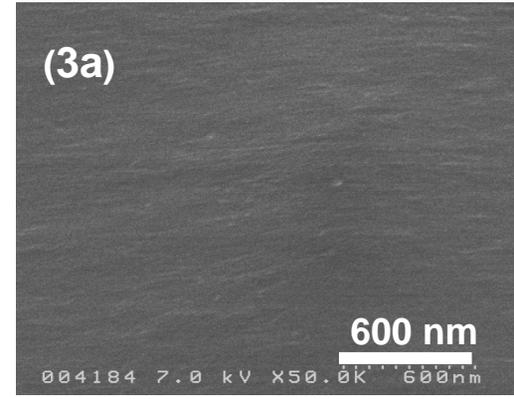
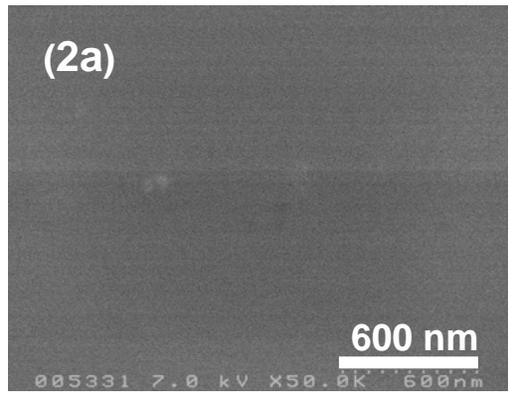
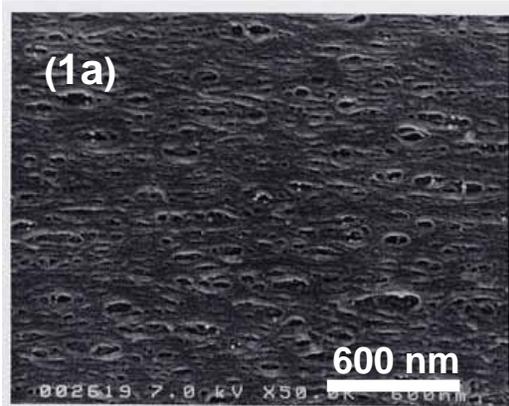


200 mm ,  $\phi 3/8$  インチ

# モジュール中での多孔質支持体上への選択層の形成



# 選択層形成の SEM写真



1. 温暖化対策には複数の対策技術を準備する。
2. CCS は先進国が実施できる温暖化対策技術である。
3. CO<sub>2</sub> 分離回収技術のなかで, RITE は化学吸収法と膜分離法の開発に注力している。
4. RITE のCO<sub>2</sub>分離回収技術のターゲットは従来コストの半減である。
5. もしも IGCCへCO<sub>2</sub> 膜技術が適応できると、たいへん経済的になる。
6. 化学吸収法では2000円 / トン-CO<sub>2</sub>を目指したな吸収液の開発が進められている。
7. 膜分離法ではモジュール作成まで行い、応用に向けた基礎データを取得中である。