主催（公財）地球環境産業技術研究機構

2021年11月10日
14：20～15：00
オンライン

未来を拓く無機膜
環境・エネルギー技術シンポジウム
講演１

カーボンリサイクルにおける CO_2分離回収・利用技術の現状と展望

中垣　隆雄

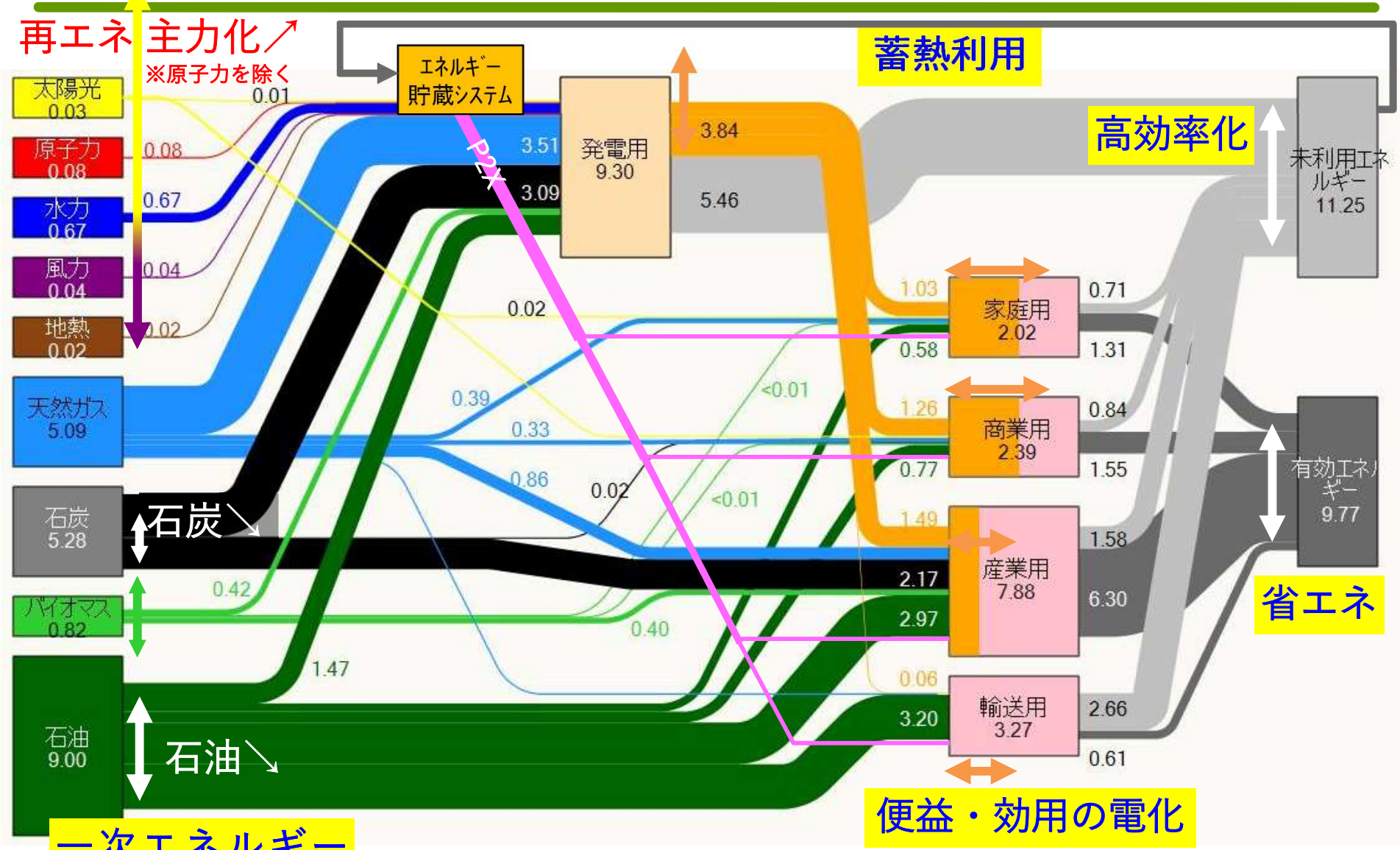
早稲田大学 創造理工学部
School of Creative Science and Engineering, Waseda University

※当該講演資料に関するお問い合わせはtakao.nakagaki@waseda.jp へ

講演の内容

- エネルギーフローに見るNZEに向けた変化
- CO_2排出削減と便益・効用の両立
- 脱炭素困難部門の対策とP2Xの適材適所
- CCSの動向とコスト構造
- 分離の価値とCO_2分離回収のコスト
- カーボンリサイクル，CCUと膜分離の用途
- CO_2濃縮ではなく捕捉側を強化
- カーボンリサイクルにおけるLC-CO_2の重要性
- エクセルギー視点の無機膜利用分離反応器の応用例
- まとめと展望

エネルギーフロー（2013年度，21.02EJ）



一次エネルギーの非化石化

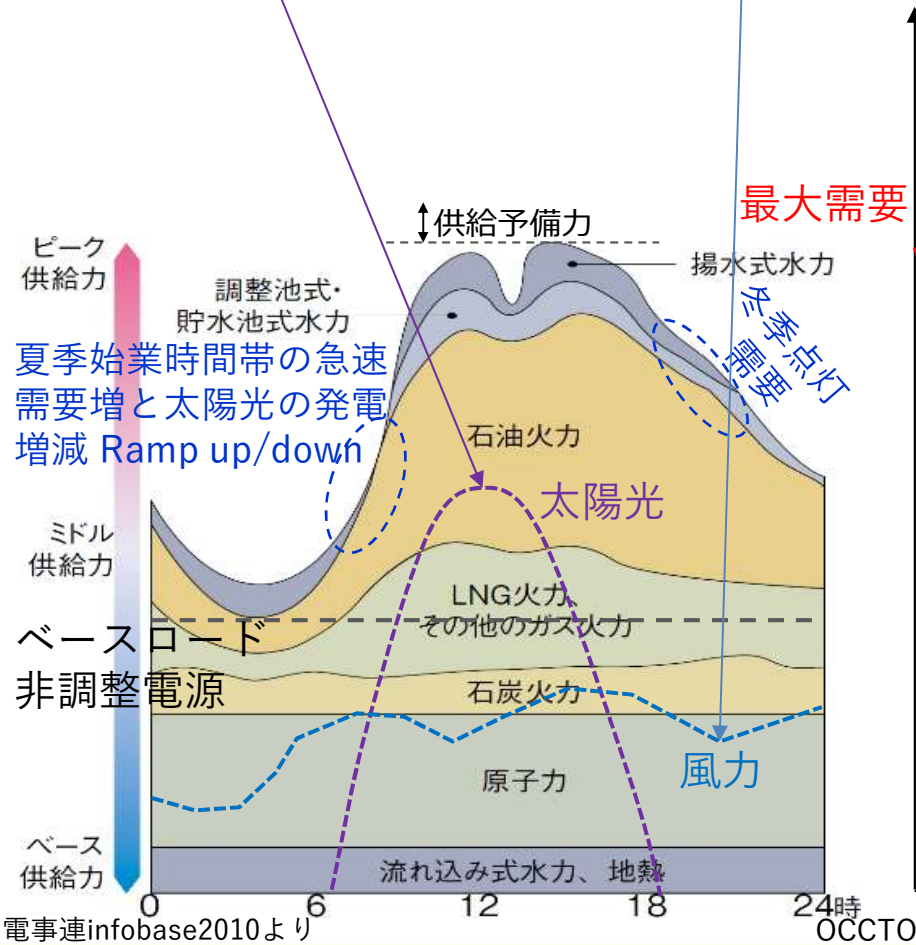
パリ協定NDCの基準年:2013年　2030年までに-46%

Kato, et al., Energy Technology Roadmaps of Japan, Springer, 2016

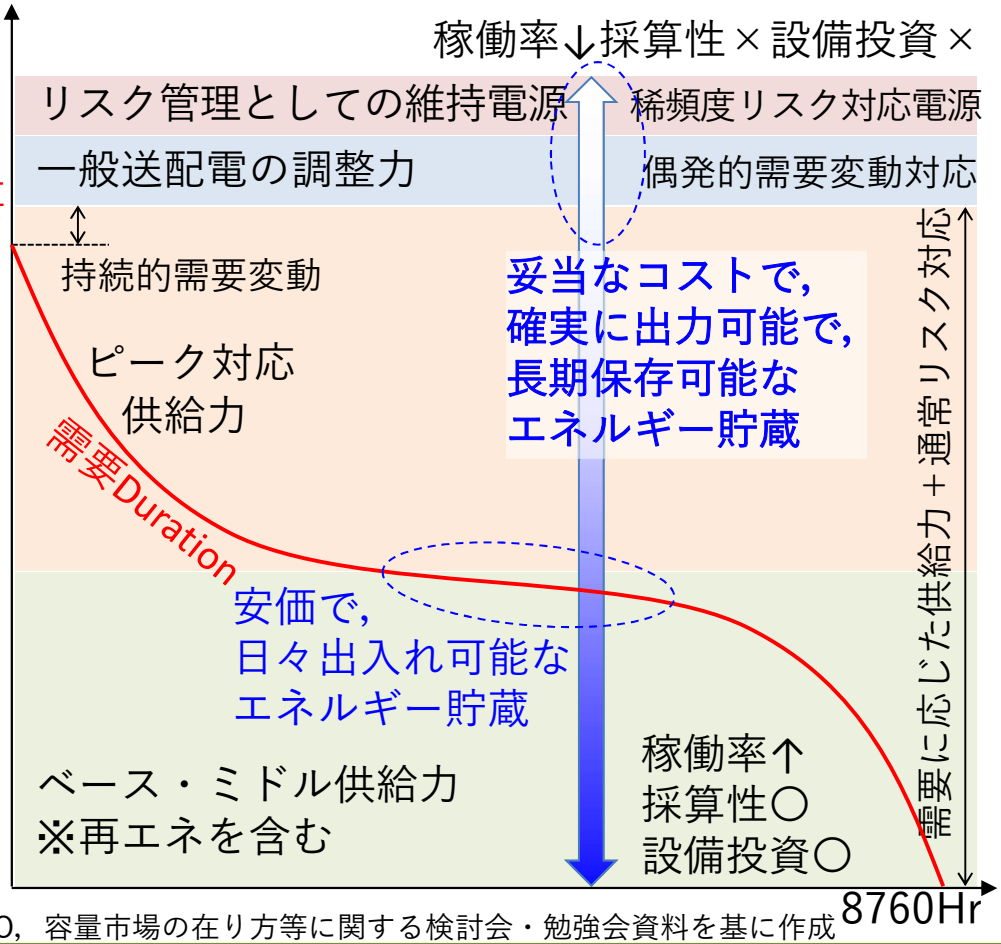
VRE主力化　低稼働率電源のエネルギー備蓄

太陽光:昼間時のみ
需要カーブとの緩やかな相関あり
kWhの価値 < kWの価値
（蓄電池併設の他，太陽集熱型のランキンサイクル(CSP)であれば夜間も可能）

風力：夜間でも出力可，分散導入量増による「ならし効果」
→　出力ゼロの確率↓
出力制御・高度予測＋大容量ストレージ
→　将来には擬似的にベース・ミドル電源として運用可？
（kWの価値 << kWhの価値）

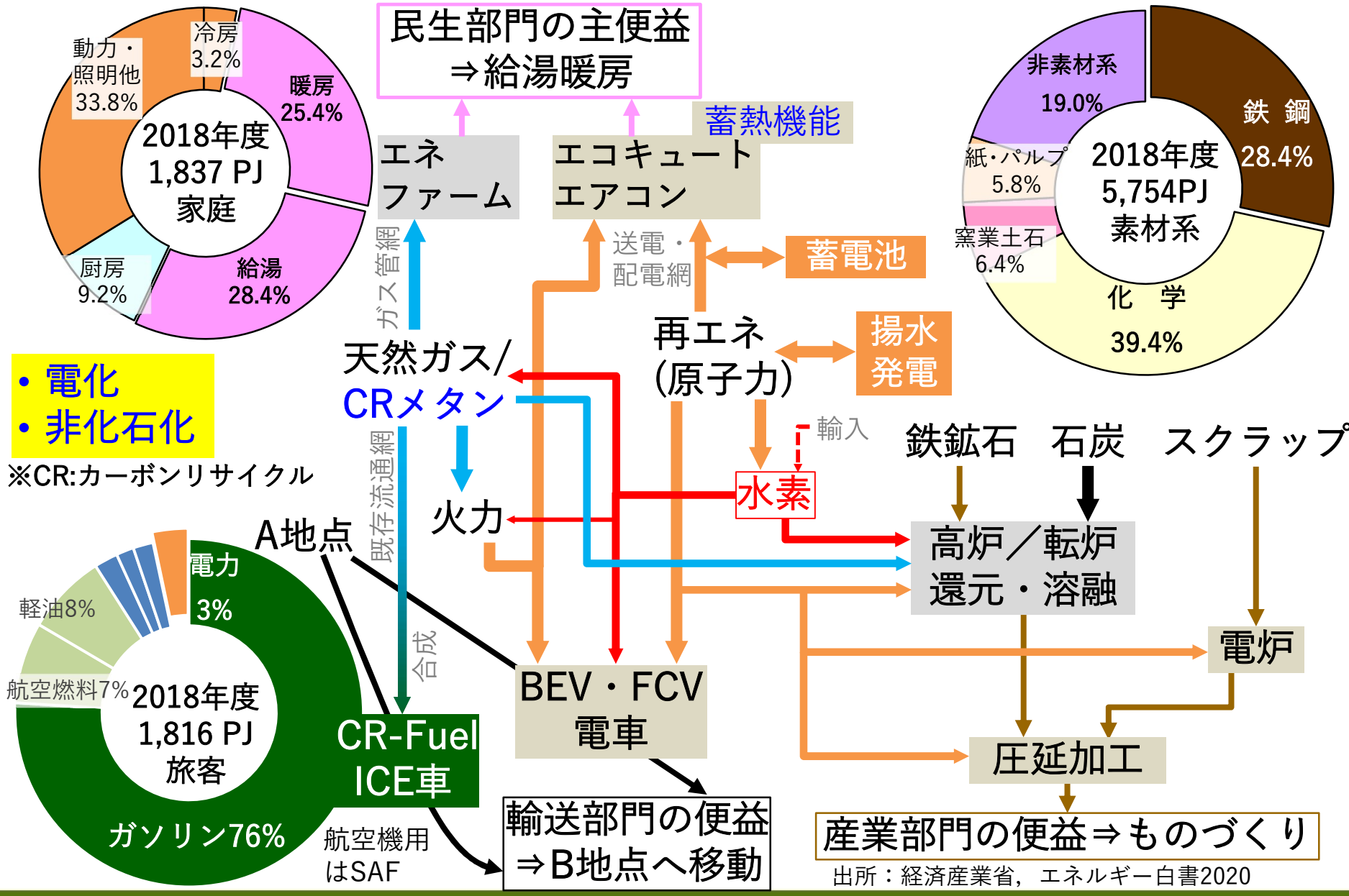


電事連infobase2010より



OCCTO，容量市場の在り方等に関する検討会・勉強会資料を基に作成

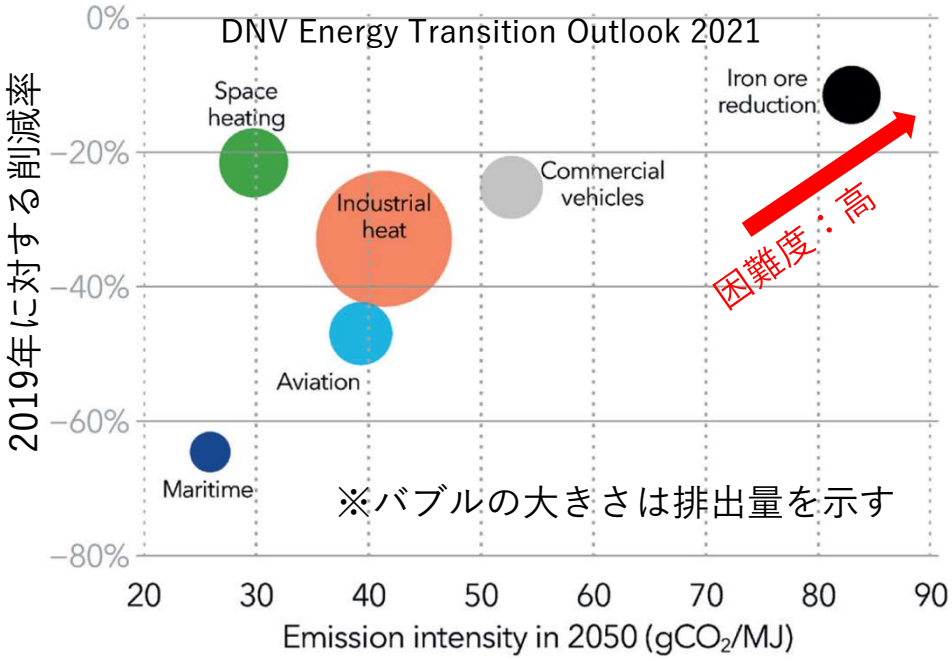
CO_2を減らして同じ便益・効用を得る



出所：経済産業省，エネルギー白書2020

脱炭素が困難な部門 Hard-to-abate sectors

- グローバルなメガトレンド：
  - ✓ 脱化石化 Decarbonization
  - ✓ 非集中化（分散化）Decentralization
  - ✓ 効用・便益の電化 Electrification
- VREの大量導入，主力化
  - ✓ 課題：時空間の需給ミスマッチ解消
  - ✓ Keywords: 柔軟性(Flexibility)
    蓄エネ(Storage)



単純なVRE利用だけで超えられない壁
⇒RE≒80%～

- 多数の技術オプションはあるが，そもそもの排出量が多い
  エネルギー転換部門：電気・熱供給事業（自家生成・消費含む）
- プロセス依存（還元・溶融・熱分解など）
- マテリアル炭素（炭素鋼，有機系化成品，SiCなど）による製造時のリーク
- 長距離・重量輸送（航空機，長距離船舶，長距離トラック）
- 廃棄物処理（リサイクル不能なプラごみ等）　　etc…

“確固たる政策がない現状では，多国籍企業のサプライチェーンにおける
カーボンフットプリントの低減と金融部門の動向が変化のカギを握る”

DNV Energy Transition Outlook 2021

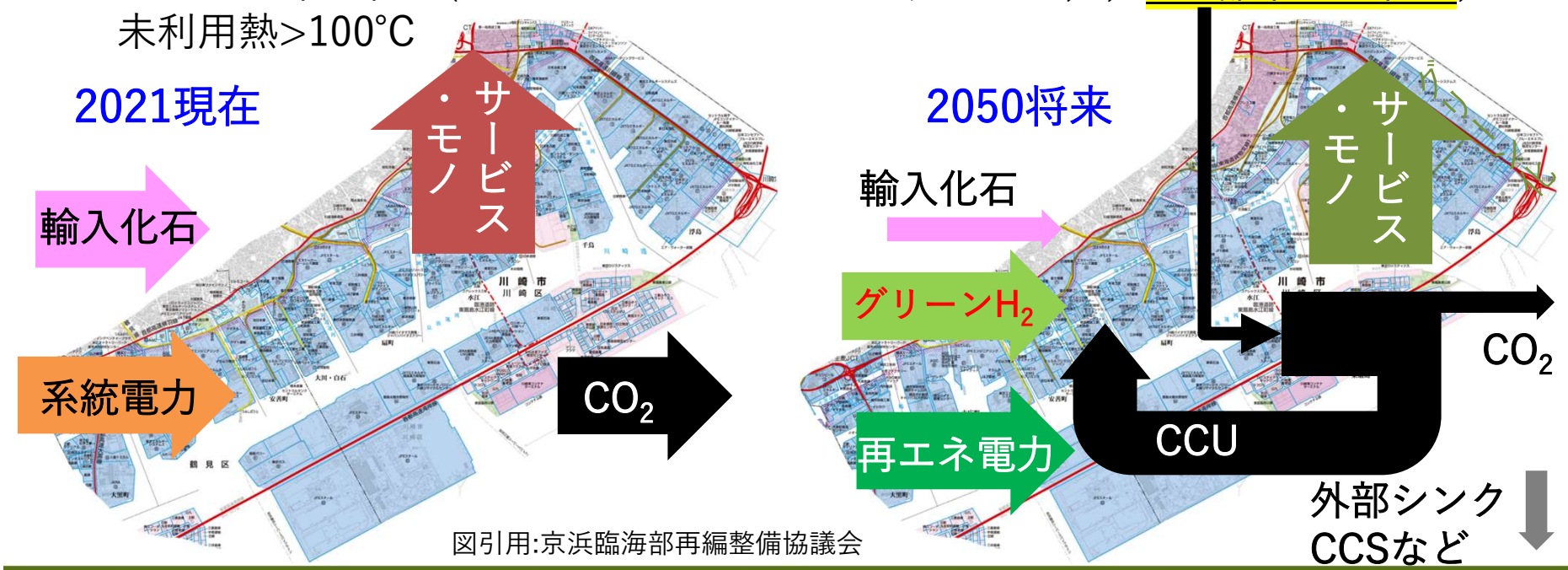
大都市圏臨港工業地帯のNZEの方向性は？

◆ 工業地帯の共通特徴

- 既設インフラ：多　＋　重化学工業率：高　※再エネや原子力
- カーボンレガシーな産業構造＝電化困難プロセスあり
- 大都市圏需要・距離の近さ⇒C含有資材が豊富（Cの都市鉱山）
- 自らのエリアだけでCフリーエクセルギー※創出×⇒輸入H_2・Cフリー電源購入

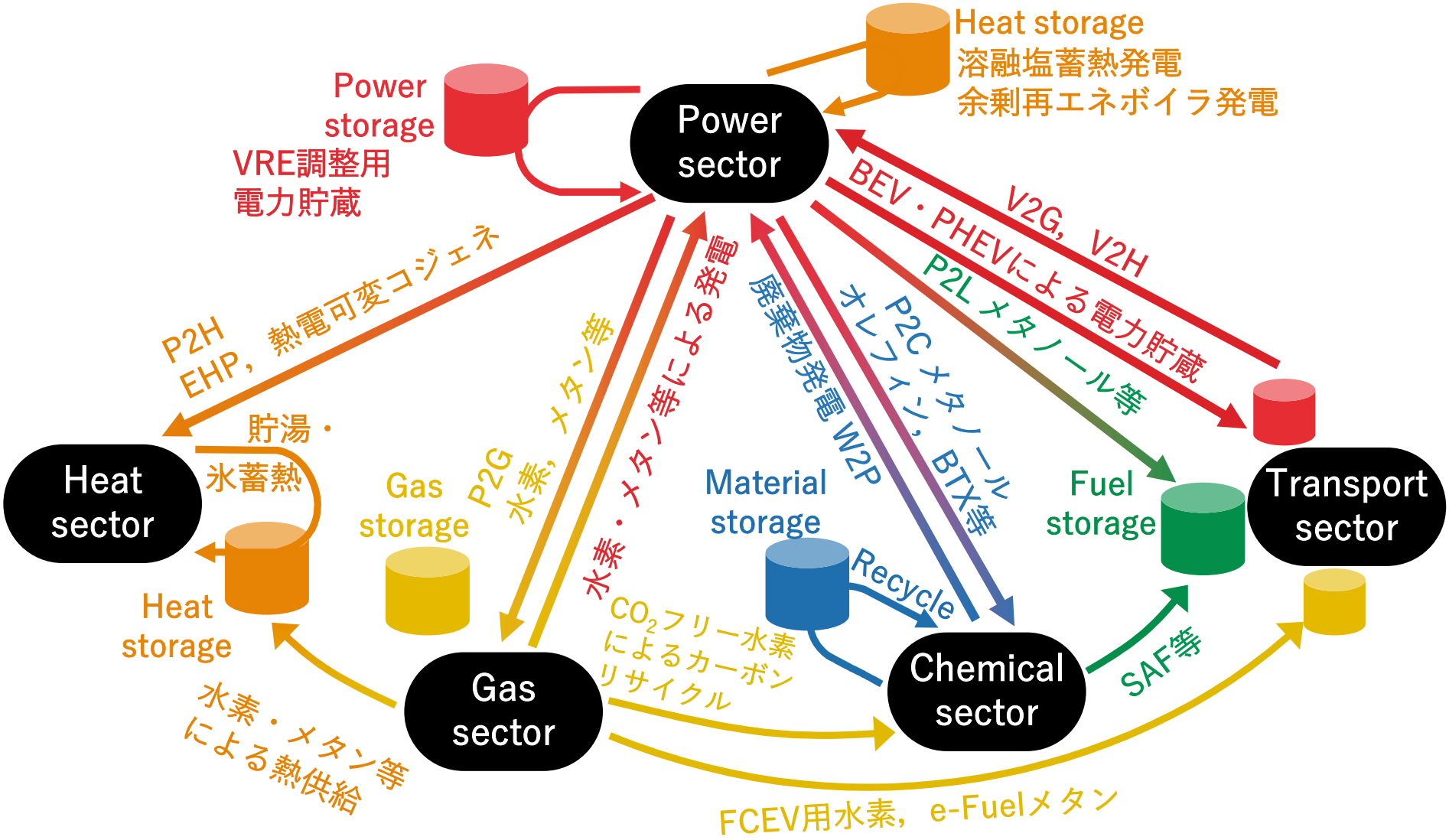
◆ 方向性案

- 電力・ガス・熱導管⇒＋水素，＋CO_2パイプライン（Capture Hub）
- Dispatchableなネットワークサービスの提供：熱供給，系統アンシラリー
- これまで市場性や技術的困難さから未利用だったエクセルギーの利用法開発
  例：LNG冷熱利用(大気からのドライアイス製造など），Cの都市鉱山利用，
  未利用熱>100℃



図引用:京浜臨海部再編整備協議会

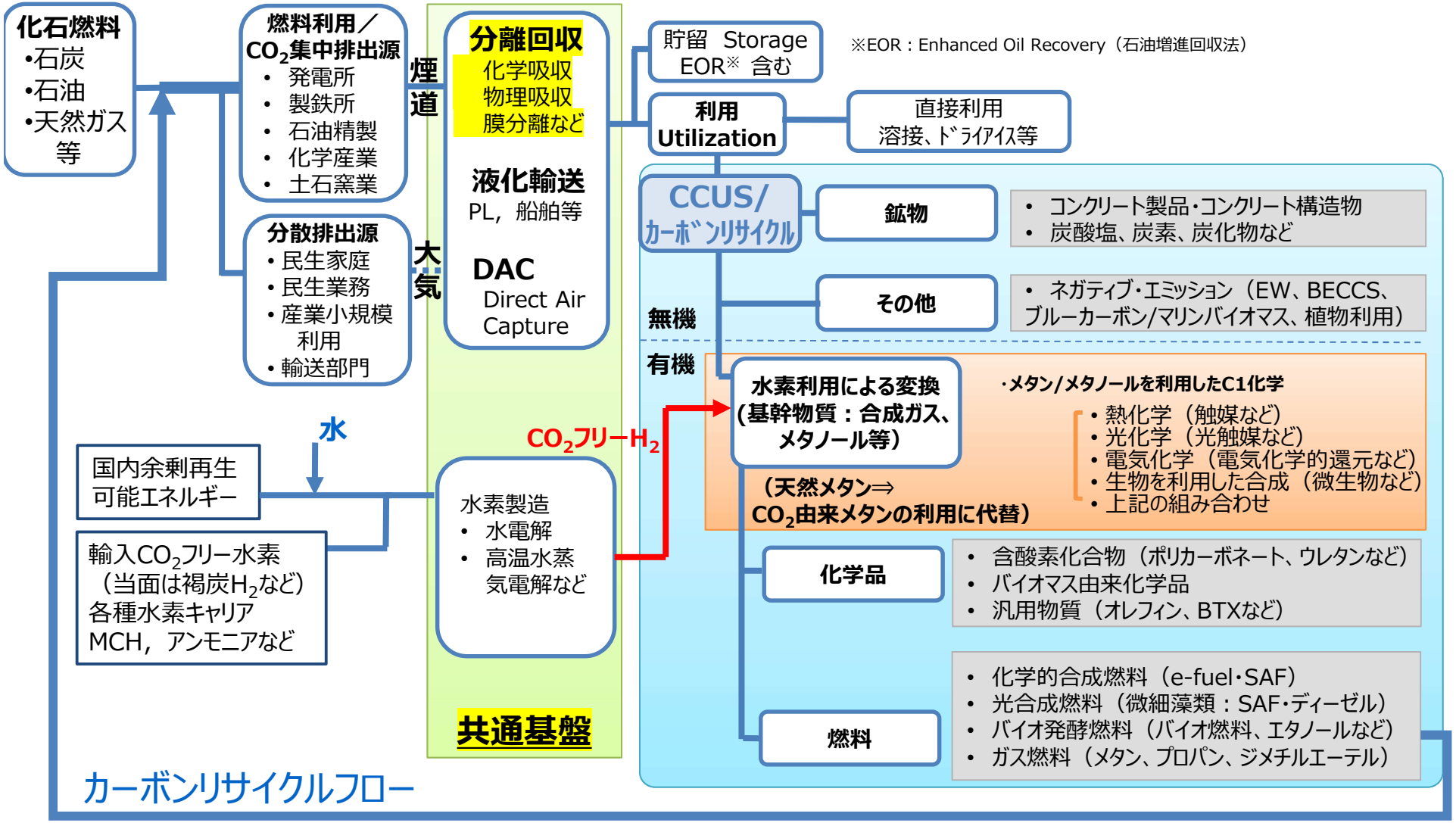
エネルギー貯蔵のセクターカップリング



Handbook of Energy Storage, Springerを基に独自に加筆

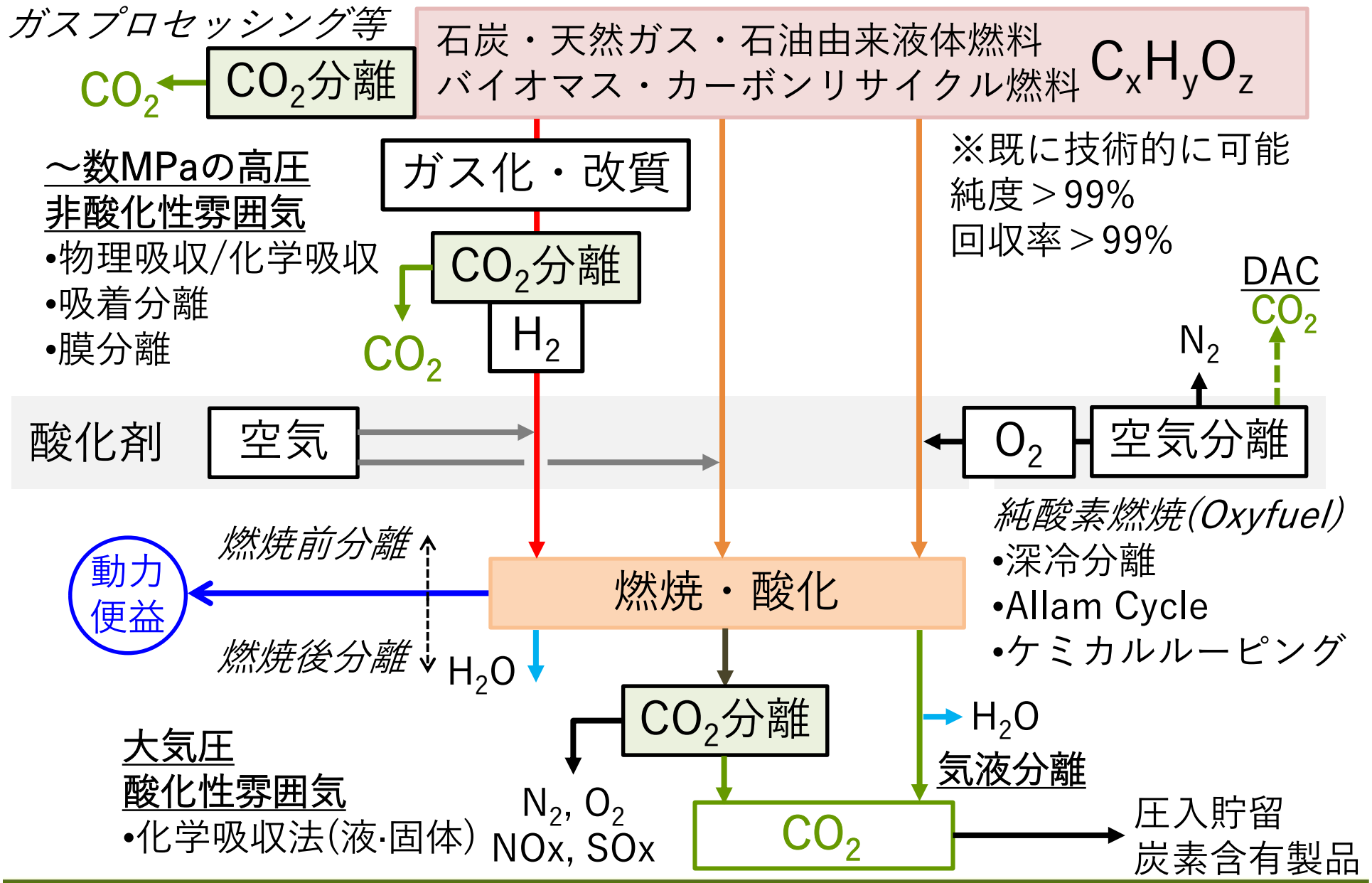
CCUS/カーボンリサイクル（R３年7月改訂に私案加筆）

- カーボンリサイクル：CO_2を資源として捉え、これを分離・回収し、鉱物化によりコンクリート等、人工光合成等により化学品、メタネーション等により燃料へ再利用し、大気中へのCO_2排出を抑制。



共通課題：　熱・圧力・物質等の全体最適化（低コスト化など）、LCA（現行プロセスとの比較）

CO_2分離回収


ガスプロセッシング等
CO_2
CO_2分離
石炭・天然ガス・石油由来液体燃料
バイオマス・カーボンリサイクル燃料
$C_xH_yO_z$
※既に技術的に可能
純度＞99%
回収率＞99%
～数MPaの高圧
非酸化性雰囲気
•物理吸収/化学吸収
•吸着分離
•膜分離
ガス化・改質
CO_2分離
CO_2
H_2
DAC
CO_2
N_2
酸化剤
空気
O_2
空気分離
純酸素燃焼(Oxyfuel)
•深冷分離
•Allam Cycle
•ケミカルルーピング
燃焼前分離
動力
便益
燃焼・酸化
燃焼後分離
H_2O
CO_2分離
H_2O
気液分離
大気圧
酸化性雰囲気
•化学吸収法(液･固体)
N_2, O_2
NOx, SOx
CO_2
圧入貯留
炭素含有製品

被分離ガス・分離材・用途

被分離ガス

CO_2濃度

50%<
※いずれも1Mtpa以上の大規模排出源

50%
水素製造PSAオフガス
(苫小牧)

燃焼前分離
石炭ガス化(大崎CG)
水蒸気改質ガス
天然ガス随伴CO_2
20%
(全圧は数気圧以上)

微粉炭火力排ガス

10%
一般ボイラ燃焼排ガス
産業用火炉排ガス
(排ガス中にSOx，PMなどを含む．想定業種:石油化学・セメント・窯業・ガラス・製紙など)

NGCC排ガス
(高酸素濃度，低CO_2濃度)

ppm
DAC

分離材の選定

◆ 吸収・再生型

温度・圧力スイング放出

- 吸収媒体循環型
  - 液相(相分離含む)
    吸収本体＋溶媒
    担持固体移動床
    (舞鶴実証中)
- 固定床型
  - 化学物質固体担持
    物理吸着材

◆ 再生不要型
鉱物化・直接合成

◆ 分離膜　差圧駆動
※電場・磁場・化学的結合・拡散等の駆動力強化

エンジニアリングの視点
何のガスを，何の用途に？
で分離材選定
⇒システムとマテリアルを繋ぐ研究が重要

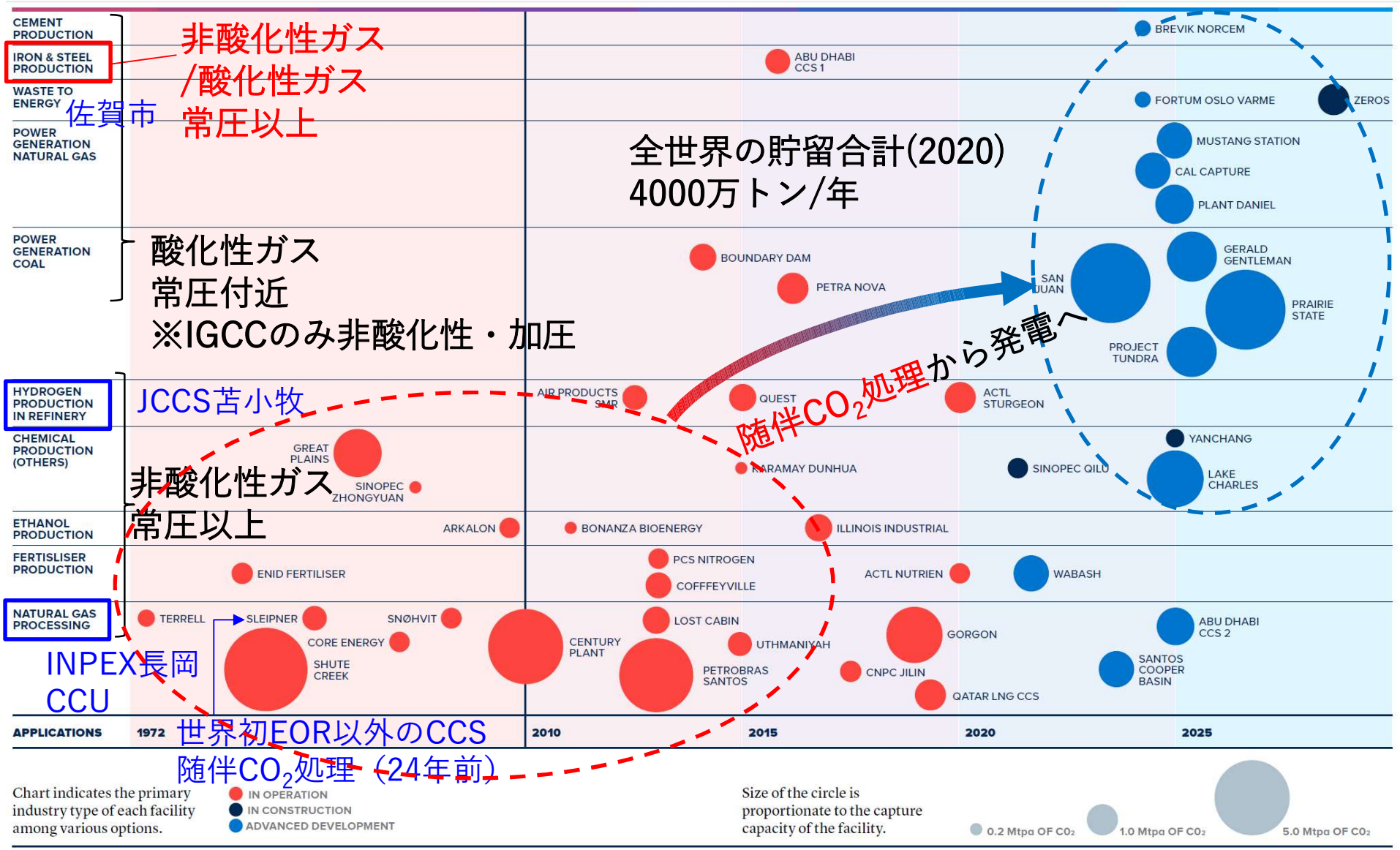
分離後の用途

◆ 地下貯留　99%<
✓海底下：海洋汚染防止法等で規制あり
✓技術的には非凝縮成分（窒素，メタン，酸素など）の残存で圧縮仕事↗＝Avoidedコスト↗
✓三重点付近での輸送時のドライアイス化にも懸念

◆ CCU　95%<
✓炭化水素合成プロセスはワンパスでの収率に平衡制約
⇒分離＋未反応原料のリサイクル必須，最終製品の高純度化でも分離必須
✓炭酸塩，EDA合成などはそのままCapture素材がCCU製品となる

分離後に必要な圧力も考慮
市場：ニッチ／コモディティ
回収率(＞90%，部分回収)

被分離ガスの動向　出典:GCCSI, Global status of CCS 2020

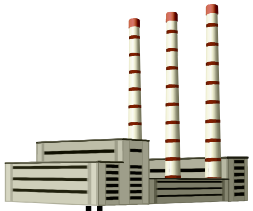


CCSは規模重視，現状は集中排出源が有利

*苫小牧型1Mtスケール
（JCCS総括報告書）

レトロフィット集中排出源
火力発電・鉄鋼・セメントなど

CO_2分離回収既設(Low Hanging Fruits)
国産ガス田・アンモニアプラントなど



CO_2分離回収
99%以上の純度

設備コスト
運転コスト

4000~2600* 円/t-CO_2

分離回収

DAC:35,400円（JST-LCS試算）

Captureハブ

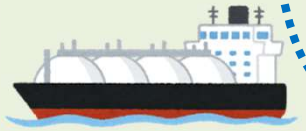
パイプライン(100km)

設備コスト

400円/t-CO_2
（陸上価格）

5300円/t-CO_2

設備コスト
運転コスト



冷却圧縮液化
港湾整備
設備コスト

一時貯留タンク
ﾛｰﾃﾞｨﾝｸﾞ設備
運転コスト

輸送

経済産業省　我が国のCCS導入のあり方に係る調査事業報告書(RITE)を参考

3万トン級専用船輸送
例：0.7MPa, -50°C,　500km輸送

2019JCCS適地調査
6地点100億トン以上

1億トン以上の貯留ハブ
国が管理・民間委託

係留受入リグ(+α加算)
ｱﾝﾛｰﾃﾞｨﾝｸﾞ設備
一時貯留タンク
圧入条件調整設備
設備コスト　運転コスト

圧入監視

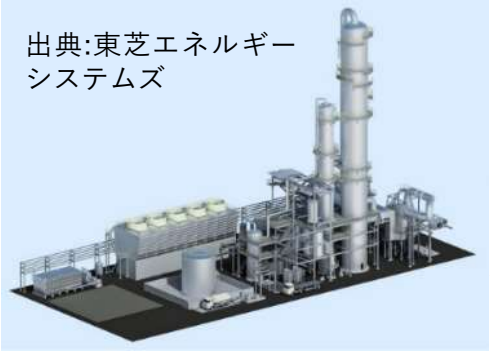
1000*円/t-CO_2モニタリング設備

100年計画

20年前～準備～　0年～事業中～30年後　～後処理＋モニタリング～80年後

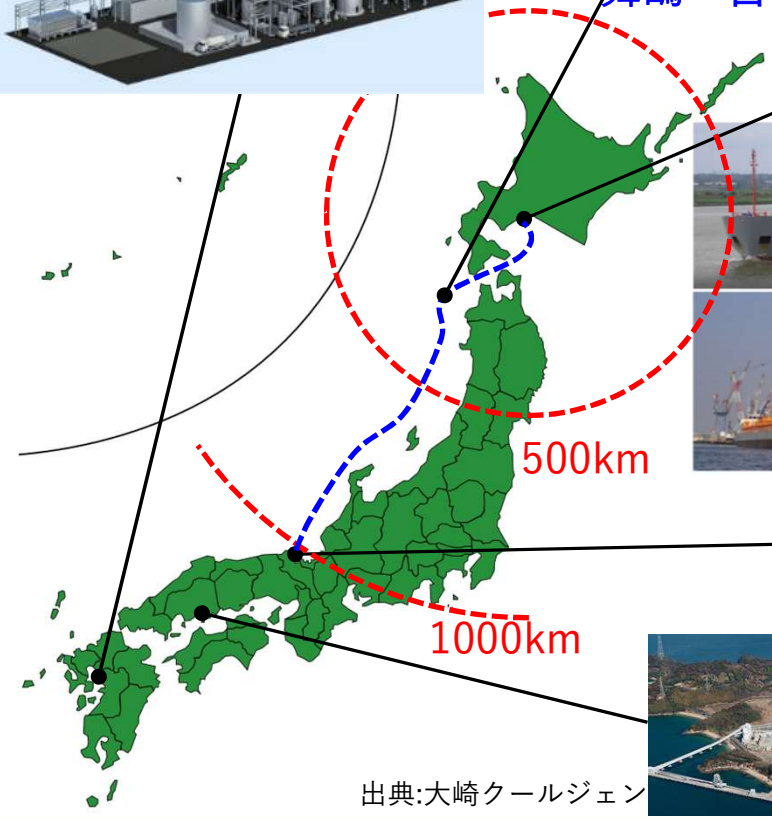
実証レベルの分離回収設備と船舶輸送の規模

東芝　三川発電所
環境配慮型CCS(FY2020)
49 MW　500 TPD(15万 t/y)


出典:東芝エネルギーシステムズ

CCSフルスケール
1 Mtpa≒3000 TPD

CO_2輸送実証
2021～
1000トン船舶で
1万トンの輸送計画
舞鶴～苫小牧



日本CCS調査苫小牧大規模実証試験
(FY2018圧入終了，FY2020までモニタリング)
600 TPD
12万 t/y

出典:日本CCS調査

CO_2輸送船
~30,000t

Yara International
1800tの実績あり
出典:Dr Peter Brownsort,
SCCS-EORレポート2015

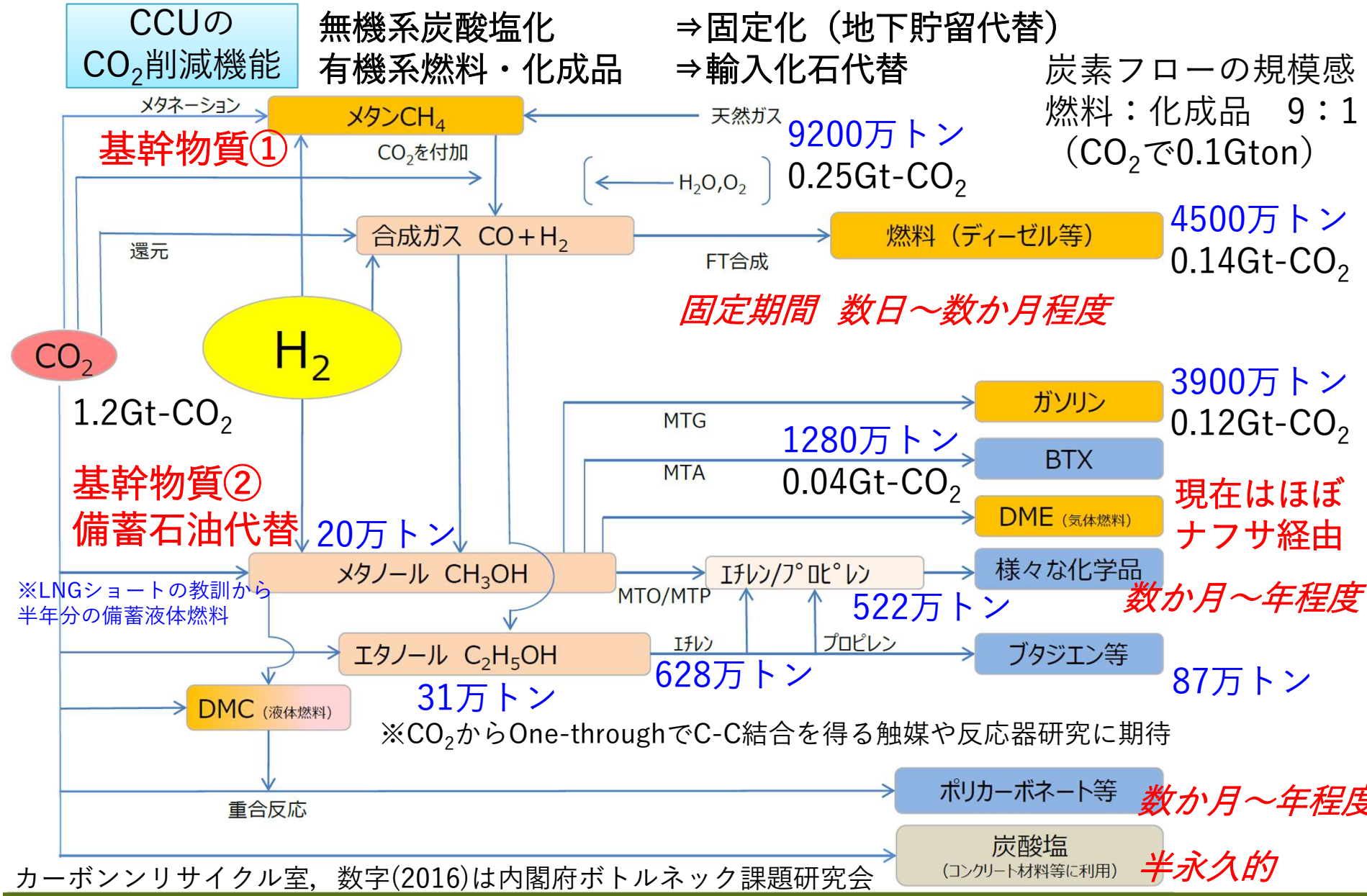
関西電力舞鶴発電所
1号・2号 900 MW×2
（40TPDのKCC実証予定）

出典:関西電力

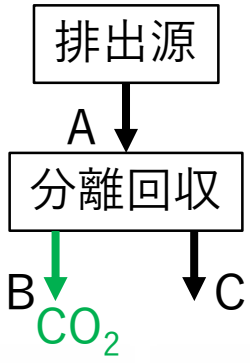
出典:大崎クールジェン

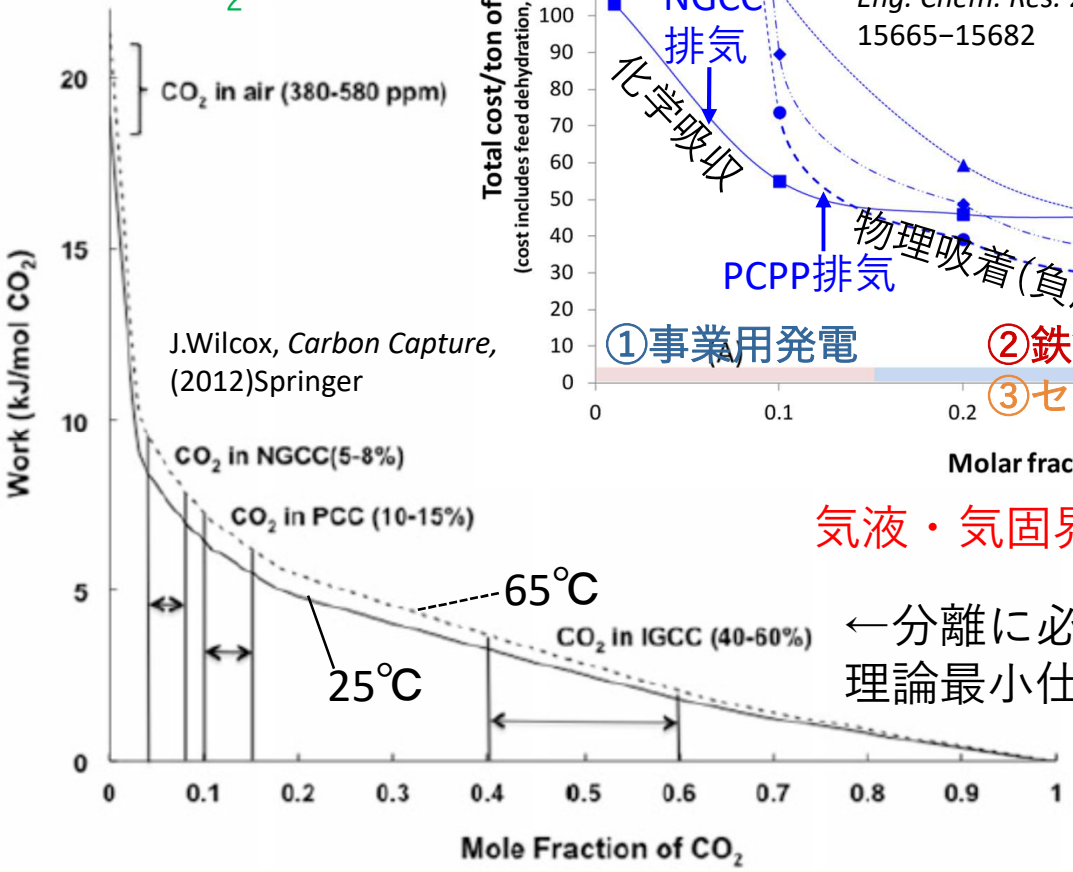
大崎クールジェン
IGCC-CCS(FY2020)
166 MW 15%のCO_2回収

CCUの市場規模：燃料・化成品の流通量とCO_2



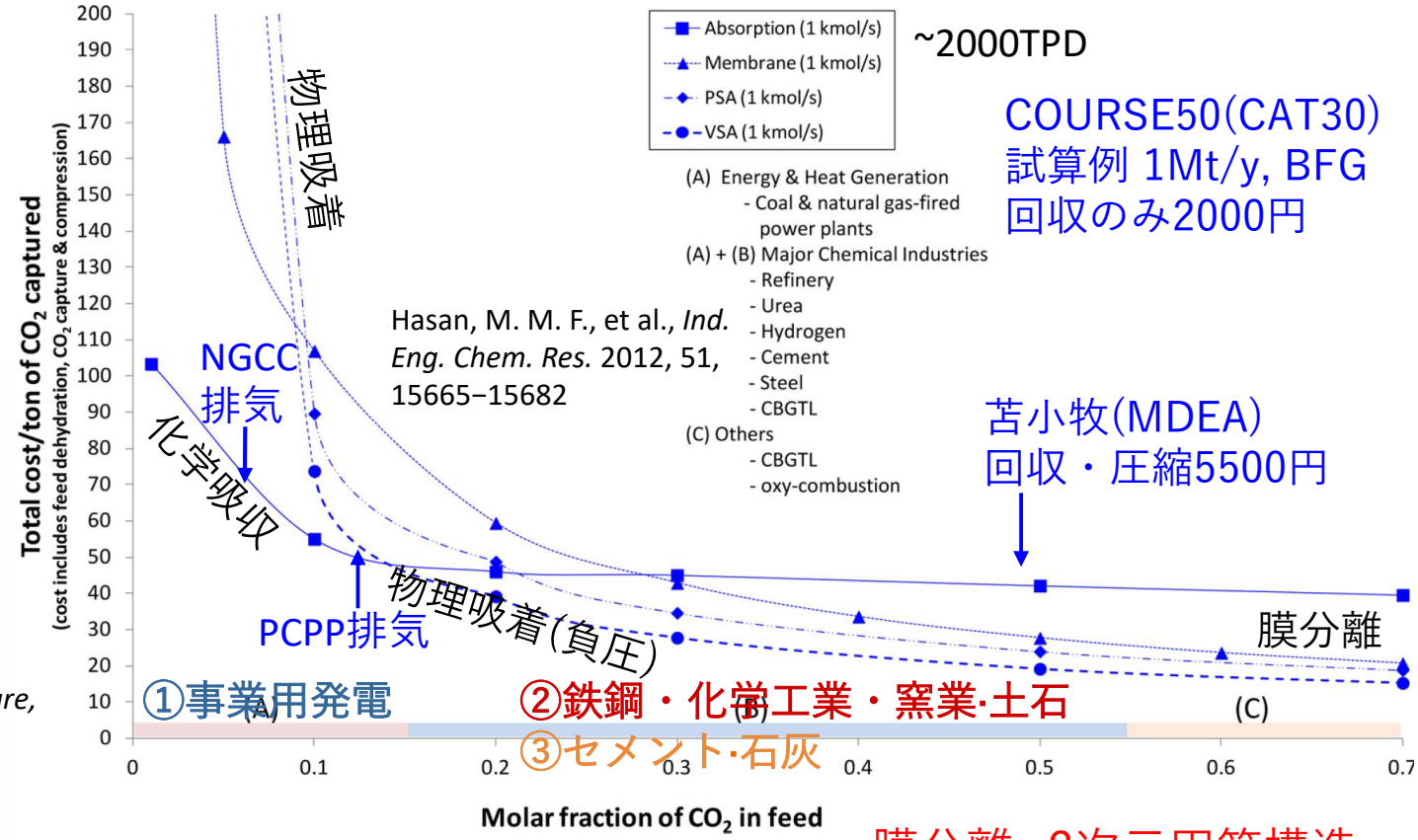
最低限必要な分離仕事とコスト





J.Wilcox, *Carbon Capture*, (2012)Springer

←分離に必要な理論最小仕事



(A) Energy & Heat Generation
- Coal & natural gas-fired power plants

(A) + (B) Major Chemical Industries
- Refinery
- Urea
- Hydrogen
- Cement
- Steel
- CBGTL

(C) Others
- CBGTL
- oxy-combustion

Hasan, M. M. F., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 15665−15682

~2000TPD

COURSE50(CAT30)
試算例 1Mt/y, BFG
回収のみ2000円

苫小牧(MDEA)
回収・圧縮5500円

気液・気固界面現象 → 膜分離=2次元円筒構造
液体・充填層=3次元構造

$$W_{min} = \Delta G_{sep} = \Delta G_B + \Delta G_C - \Delta G_A$$

$$W_{\min} = RT\left[n_B^{CO_2}\ln\left(y_B^{CO_2}\right) + n_B^{B-CO_2}\ln\left(y_B^{B-CO_2}\right)\right] + RT\left[n_C^{CO_2}\ln\left(y_C^{CO_2}\right) + n_C^{C-CO_2}\ln\left(y_C^{C-CO_2}\right)\right] - RT\left[n_A^{CO_2}\ln\left(y_A^{CO_2}\right) + n_A^{A-CO_2}\ln\left(y_A^{A-CO_2}\right)\right]$$

分離の価値　混合のエクセルギー損失

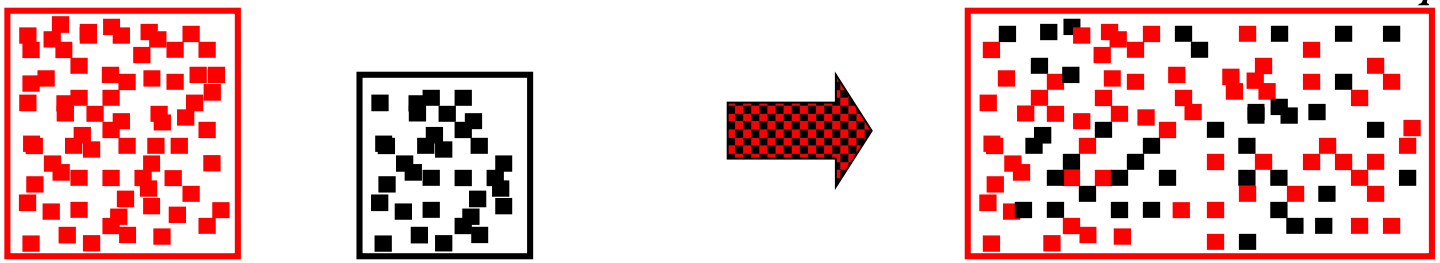
混合気体のエクセルギーの式

$$E_{mix} = n\sum_i x_i\left\{E_i + RT_0\ln\left(\frac{P}{P_0}x_i\right)\right\}$$

混合によるエクセルギー変化

成分i :モル分率x_i
標準エクセルギーE_i J/mol
全モル数n mol
温度T_0，　全圧P kPa

P_0 =101.325kPa



H_2　3mol
3atm

CO_2　1mol
3atm

混合ガス4mol
3atm

$$3\{E_{H_2} + RT_0\ln(3)\} + \{E_{CO_2} + RT_0\ln(3)\}$$

$$4\left[0.75\{E_{H_2} + RT_0\ln(3\times0.75)\} + 0.25\{E_{CO_2} + RT_0\ln(3\times0.25)\}\right]$$

$$\Delta E_{mix} = (1+3)RT_0\ln(3) - 3RT_0\ln(3\times0.75) - RT_0\ln(3\times0.25) = 5573\text{J}$$

混ぜるだけで5573 Jの損失⇒分離状態に価値あり

無視できない分離動力　ドライアイスの例

DACと20%排出源とのドライアイス製造比較
（CO_2の大気圧への濃縮）＋（昇華熱）＋（194.65Kまで温度変化）

・濃縮

$$E(CO_2) = 8.314 \times 298.15 ln\left(\frac{101.325}{0.03}\right) = 20.14 kJ/mol$$

$$E(CO_2) = 8.314 \times 298.15 ln\left(\frac{101.325}{20.265}\right) = 3.99 kJ/mol$$

濃縮分離操作は無視できない

・-78.5℃での昇華熱

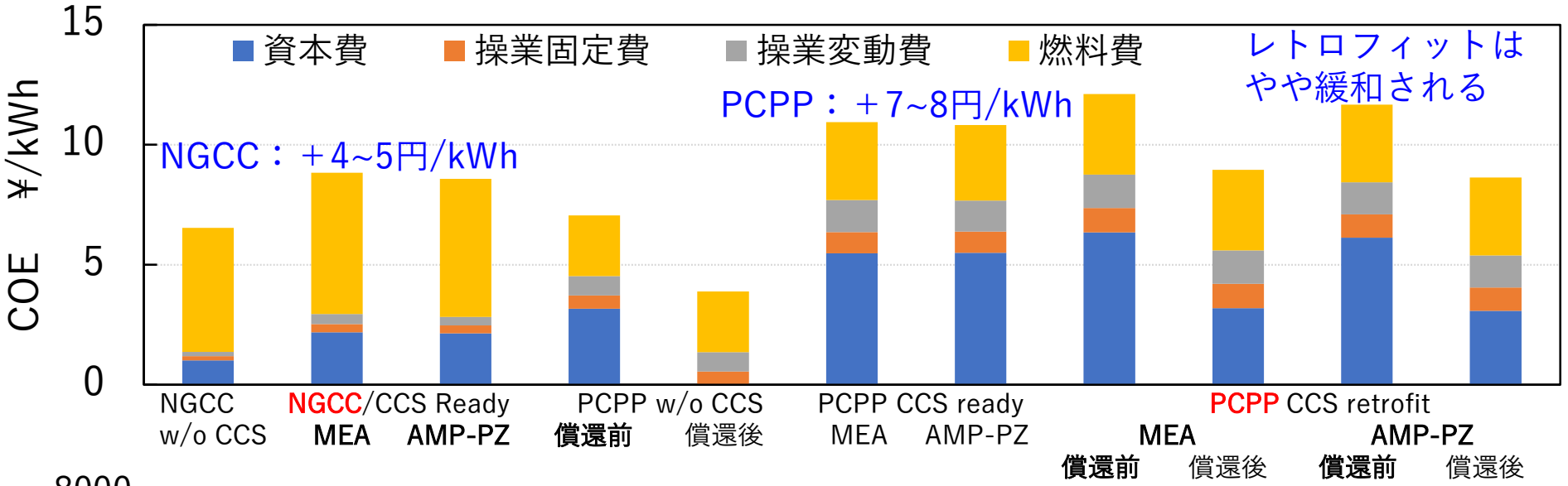
$$\Delta E_T = Q_T\left(1 - \frac{T_0}{T_T}\right) = -26.1 \times \left(1 - \frac{298.15}{194.65}\right) = 13.88 kJ/mol$$

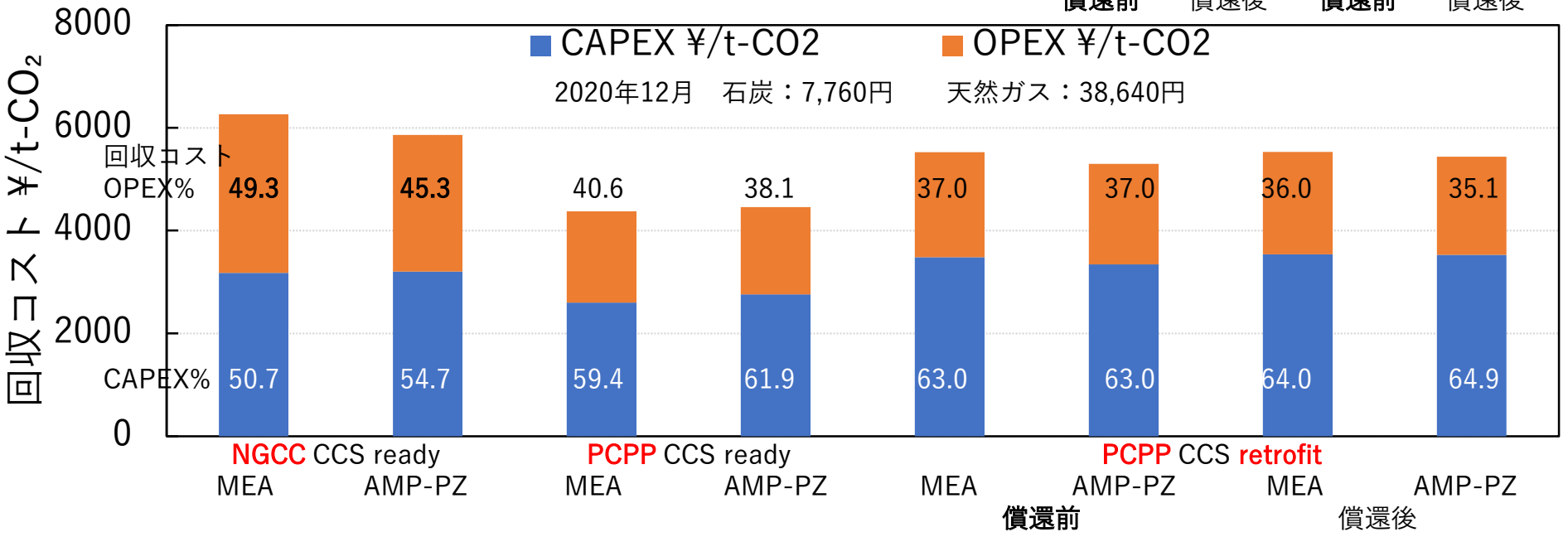
・298.15→194.65Kまでの温度変化

$$\Delta E = \int_{298.15}^{194.65} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p \mathrm{d}T = 0.795 kJ/mol$$

高濃度CO_2からの製造が有利

CO_2分離回収とコスト感度





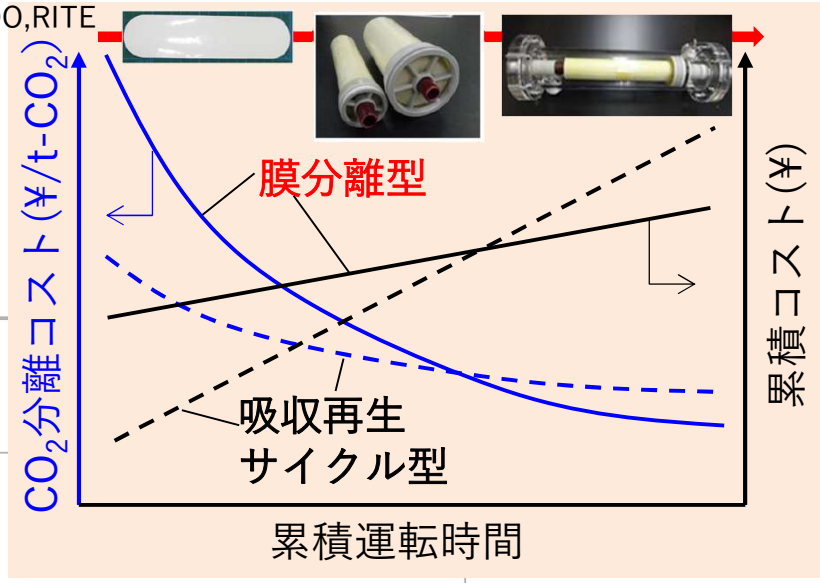
分離回収技術のコストダウン

異なる排出源　異なる最適技術

膜分離型⇒モジュール化など初期コスト低減

吸収再生サイクル型⇒再生エネルギー起因の運転コスト低減

出典:NEDO,RITE



その他実用化済み
熱炭酸カリ
チルドアンモニア

工業プロセスでの酸性ガス後処理技術の進展

◆ 化学吸収法（現行プロセス）4,000円程度/t-CO_2
製油所、天然ガスプラント、アンモニア製造プラント
➢ 化学吸収法 KM-CDR・TS・ISOL

CCSへの適用性検証（従来技術）

レトロフィット燃焼後分離
TRLで化学吸収法が有利
コスト1000円台は困難？

新たな研究開発・実証の進展

◆石炭火力、廃棄物焼却施設等:化学吸収法
◆高炉ガス:物理吸着法
◆高炉ガス:化学吸収法
◆高圧ガス:物理吸収法
➢ 石炭火力:固体吸収法2,000円台/t-CO_2へ
➢ 高圧ガス:膜分離法1,000円台/t-CO_2へ

固体 KCC

物理吸収 Selexol
吸着 ASCOA

新たな技術の社会実装の進展、普及拡大
～1,000円/t-CO_2

膜分離など

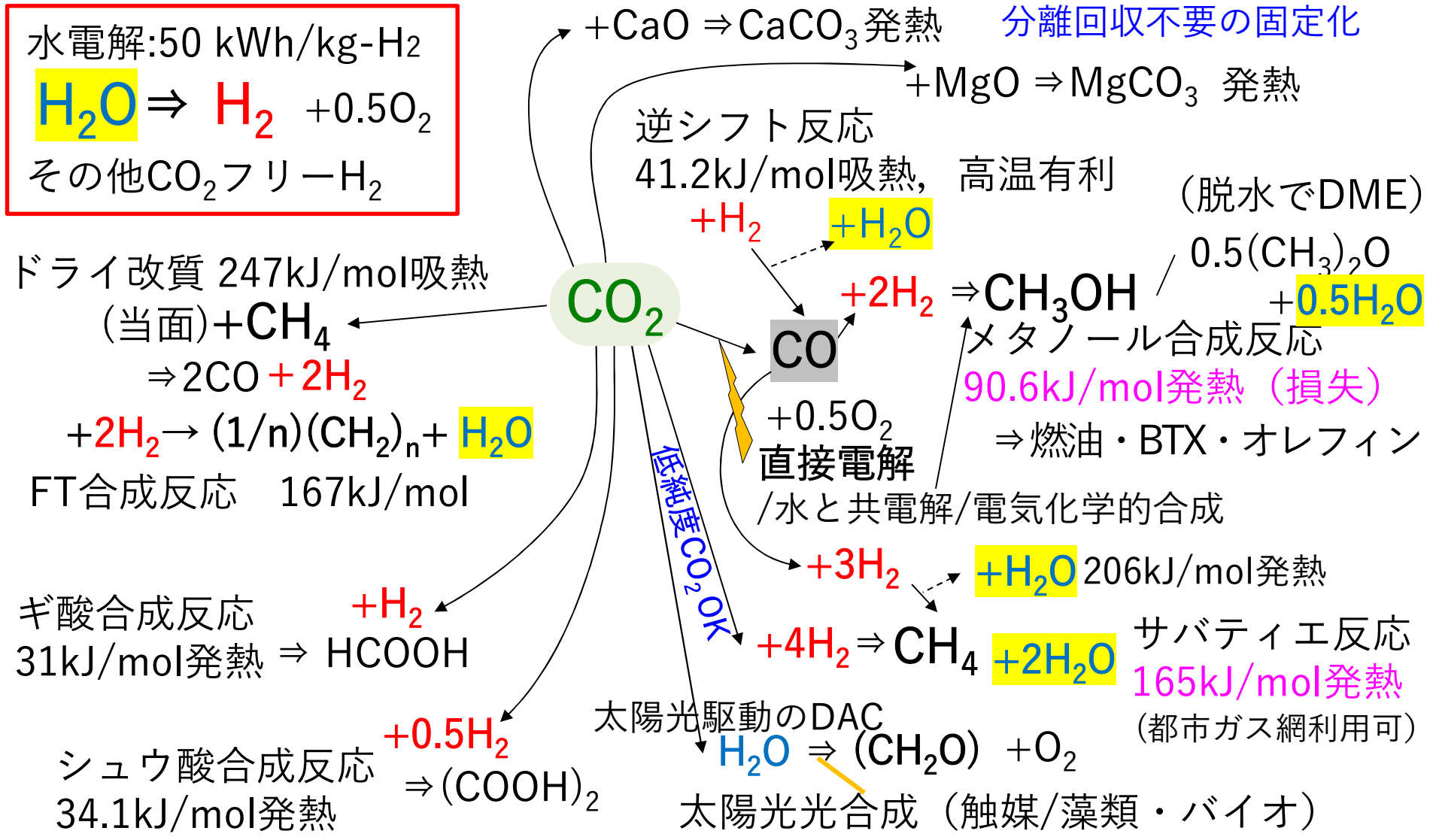
IGCC／改質ガス
Oxyfuel 燃焼前分離

苫小牧JCCS 化学吸収法の成果
50%CO_2(H_2/CH_4)PSAオフガス
25,000Nm³/h
高濃度3級アミンで99%回収，純度99.7%
9.3MPa/22.8MPaで25t/h圧入
圧力スイングで一部放散，セミリーンを吸収塔中段に戻す
2段吸収法で酸化劣化ほぼなし
分離回収エネルギー1.2GJ/t-CO_2　1Mtスケールで2600円(試算)

CO_2分離回収コスト（円/t-CO_2）
4000
2000
0
1980　1990　2000　2010　2020　2030　2040　2050～
年代

次世代DACはムーンショットで

CCUにおける生成水の分離⇒非平衡＋水素源



※有機CCUの本質はCO2のOの電解or水素による引き離しであり，H2Oの系外への除去が効果的
※海水電解は次亜塩素酸が発生＝脱塩プラントが必須，水は分離して水素源に利用.

電気・熱・化学エネルギーの相互変換と分離技術

化学
- 化石燃料，水素，再合成燃料など
- 環境と同じ温度/圧力でもエクセルギーを保存可能
- 高密度，安価に大量ストレージが可能

酸化（燃焼）

- 熱分解
- 燃料合成
- 化学再生
- ケミカルヒートポンプ

熱
- 動力に変換可能　最大で$Q(1-T_0/T_H)$
- 変換後は温度降下
- エクセルギー率の高い状態で保存が困難だが，量は多い

- ゼーベック効果
- 熱再生燃料電池

燃料電池

- 高エネルギー分解
- 電気化学分解
- P2G, P2L, P2C

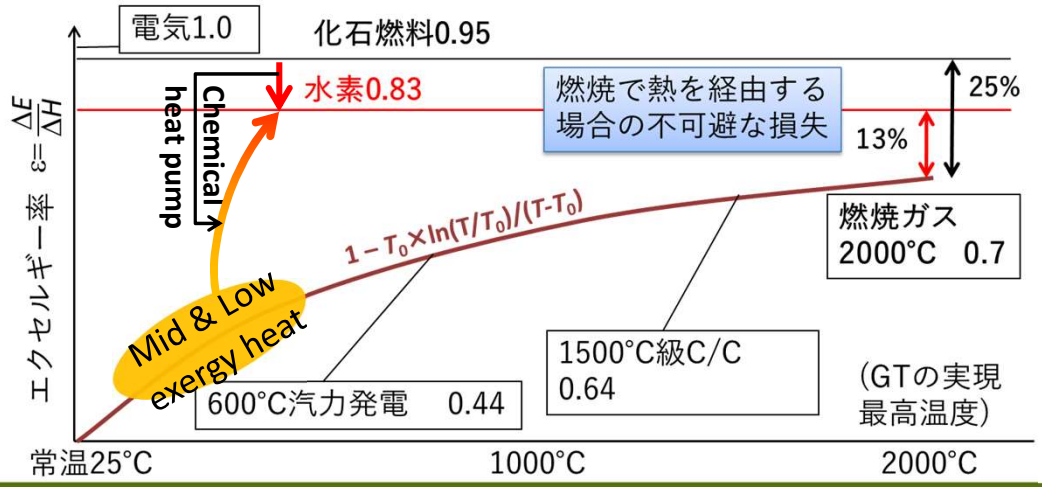
メカノケミストリー

機械

熱機関

電気
- 最も利用価値の高いエネルギー形態
- $T_H=\infty$の熱，損失のない仕事，エクセルギーと等価
- 電気を基点にあらゆるエネルギーに再変換できる
- 直接的な大量蓄電は困難（主に揚水発電，二次電池）

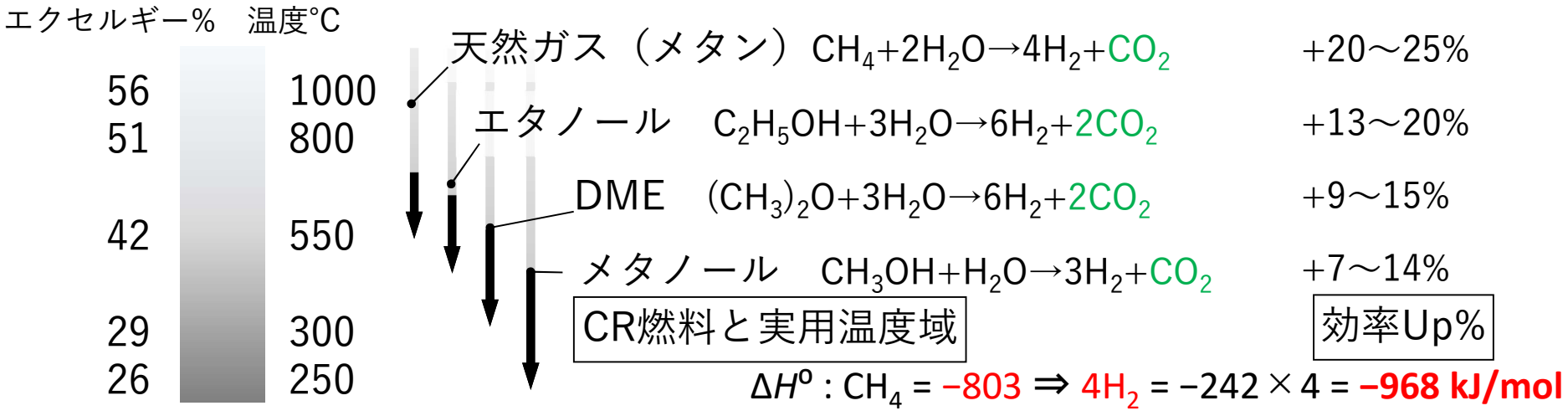
- ヒートポンプ
- プラズマ
- ジュール熱
- ペルチェ効果
- トムソン効果
- P2H

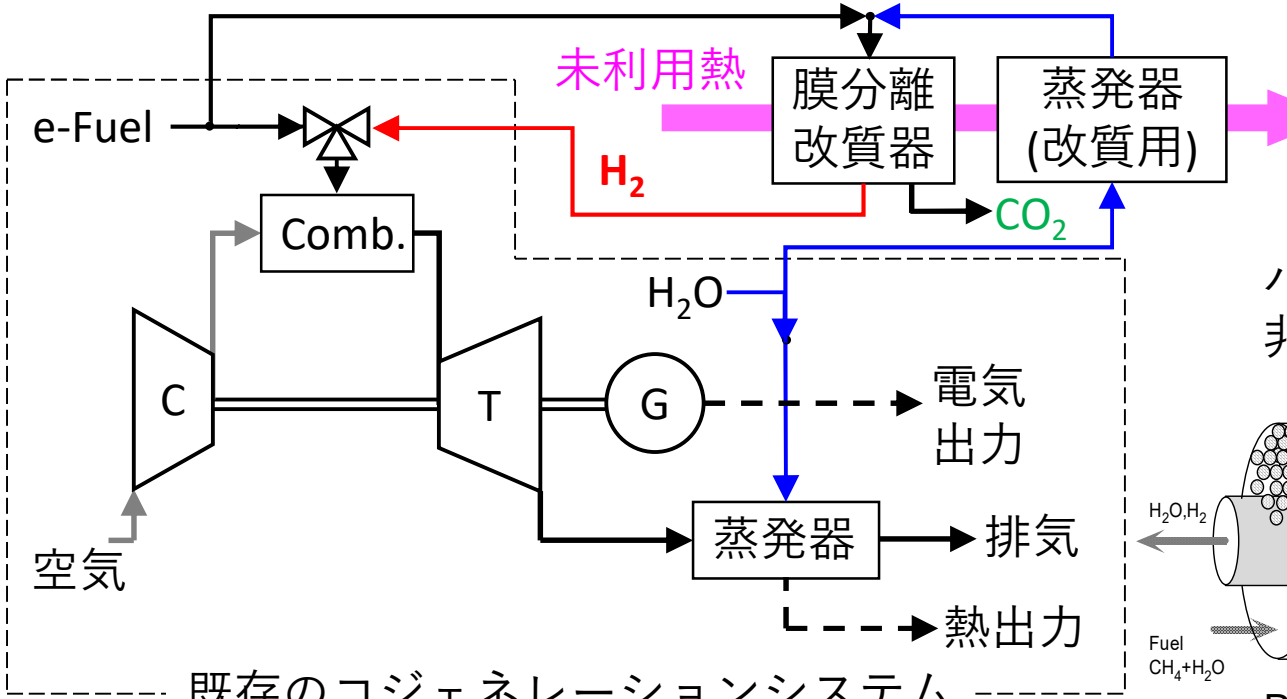


化石燃料時代のエネルギー変換
化学⇒熱⇒電気
エクセルギーカスケード

再エネ時代のエネルギー変換
電気 ⟷ 化学
熱
最適なマルチパス・エネルギー相互変換

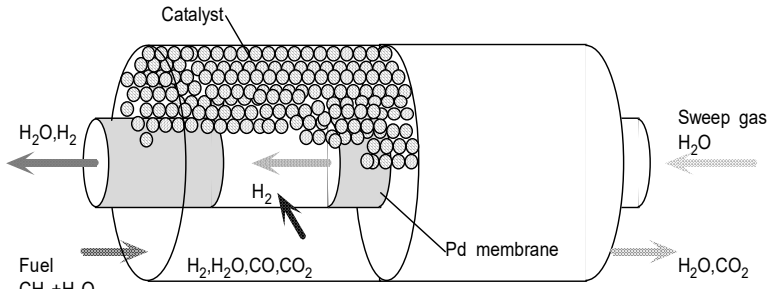
膜分離型非平衡改質器による外部廃熱化学再生システム





合成時の熱量ロス回収
中低温廃熱の化学再生
燃料消費量低減

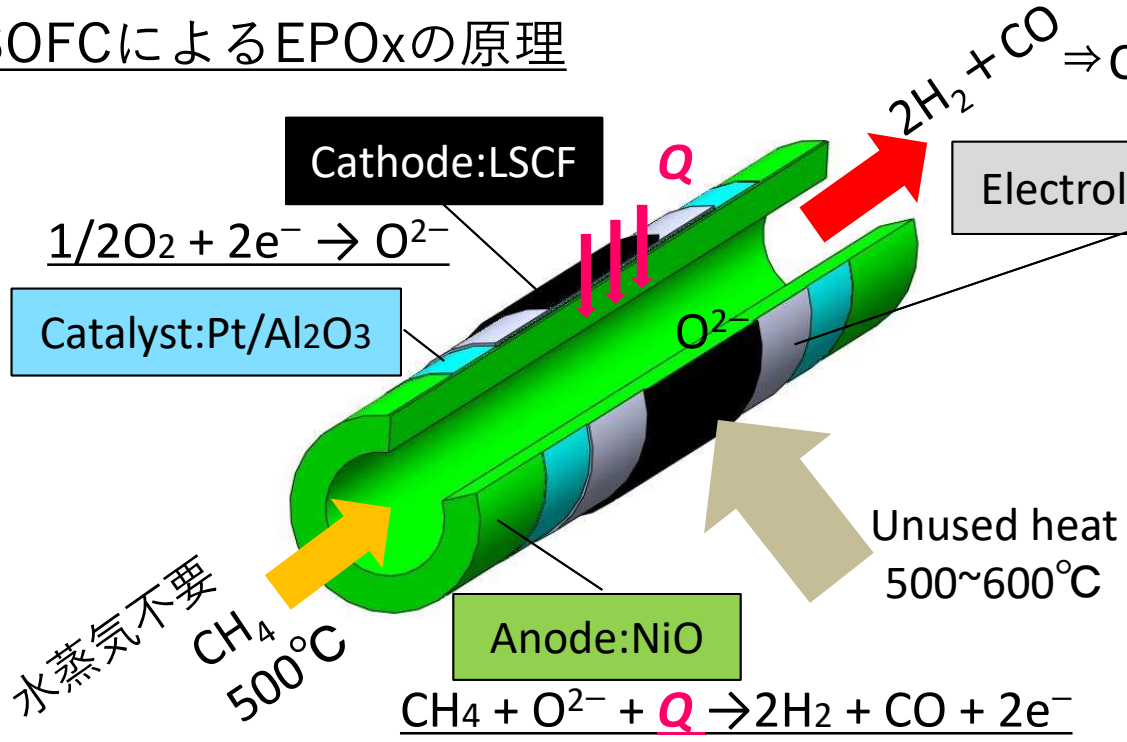
パラジウム膜分離型
非平衡水蒸気改質反応器



Pd膜　10^{-6}mol/s/m^2/Paと仮定

メタンの電気化学的部分酸化(EPOx)によるSyngas生成

SOFCによるEPOxの原理



メタンの部分酸化反応

$CH_4+O^{2-}\rightarrow 2H_2+CO+2e^-$

ΔG=-184.9 kJ/mol

ΔH=-23.46 kJ/mol

$\Delta G/\Delta H$=7.883 at 550℃

$\Delta G>>\Delta H$

一石三鳥の酸素膜分離反応器

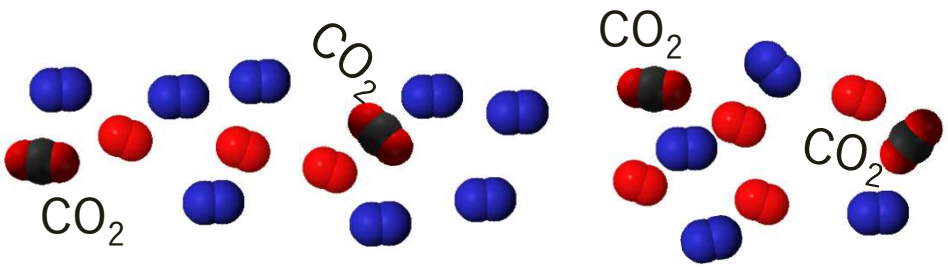
- ✓ 燃料電池発電(OCV=0.96V @550°C)
- ✓ 不足分を未利用熱・自己発熱から取り込んでエクセルギー再生
- ✓ 一段で2H2/CO混合ガス生成，例えばCRメタン⇒備蓄メタノール転換
  （SMR代替のAT-POxにおける純酸素製造の深冷分離動力が不要）

発想の転換　CO_2濃縮ではなく捕捉側を強化

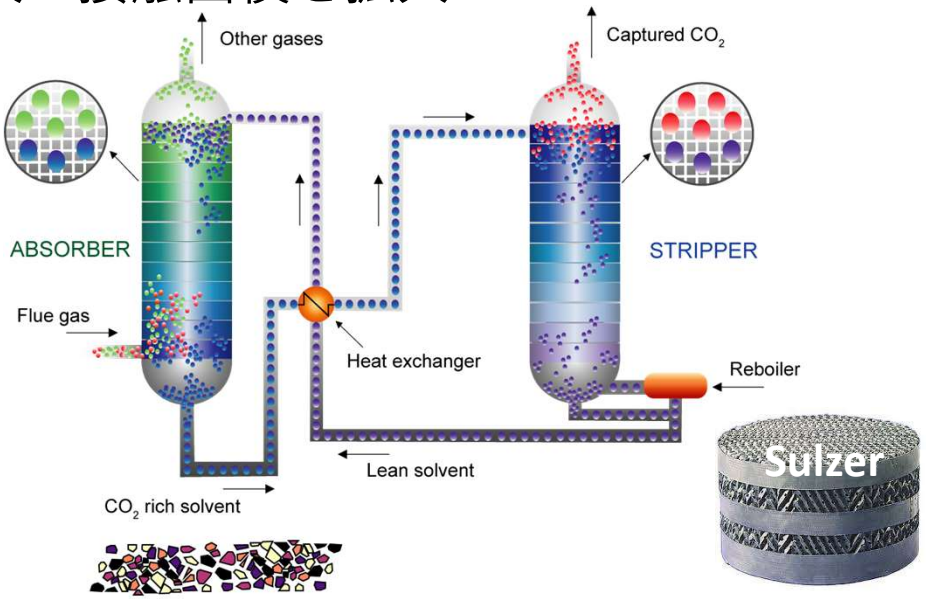
地下貯留　CO_2を分離濃縮　＞99%←海防法規制　　要求品質

ドライアイス、溶接・ビールサーバー用など直接利用　＞99% (需要:1Mtpa)

アミン吸収塔では充填物によって気ー液の接触面積を拡大



CO_2濃縮にコストがかかる！



炭酸塩化した鉱物として直接固定

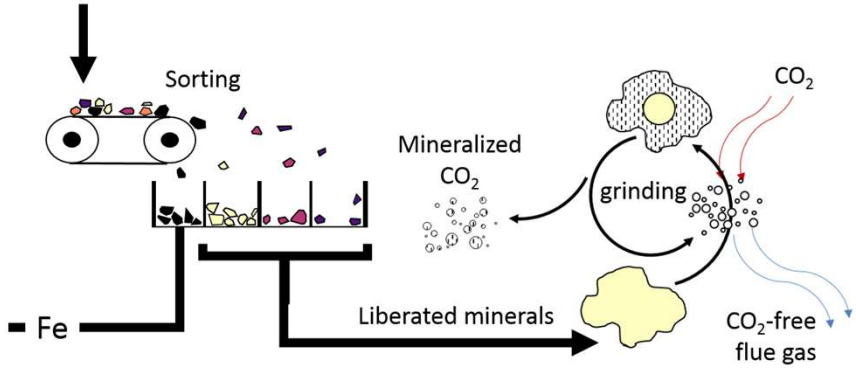
CO_2濃縮分離不要　その代わりに：

吸収鉱物（II族元素）を分離濃縮

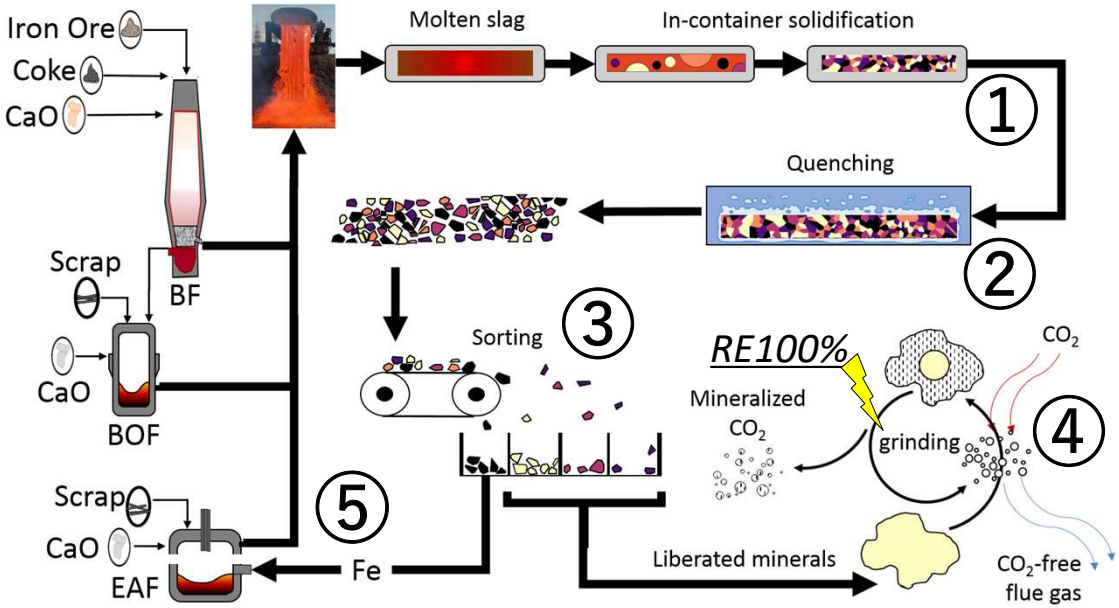
会合の場の形成：

CO_2吸収体の粒度制御

⇒気ー固接触面積の拡大

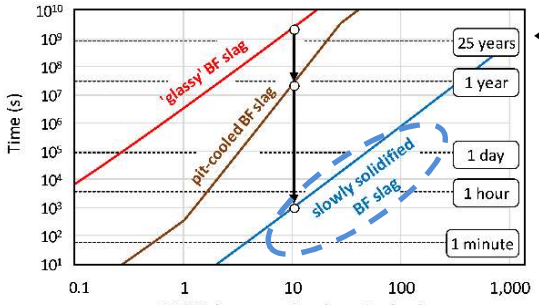


CO_2分離なしの鉱化(スラグ利用)

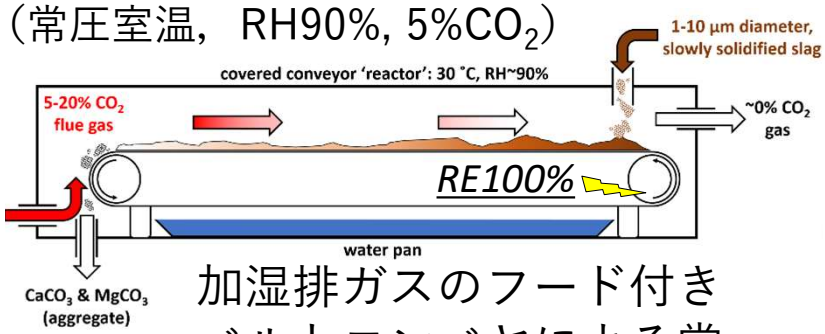


5つの単位操作

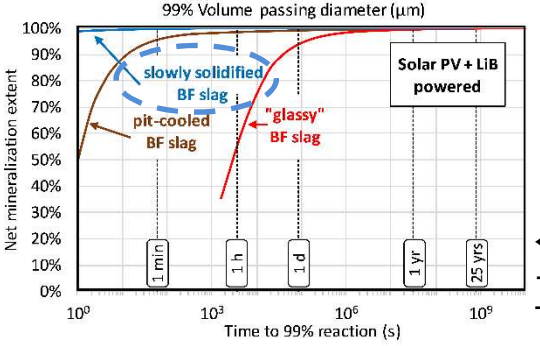
① 溶融スラグ固化 (超徐冷)
→ 生成化合物の変化
→ 粒子径の成長
② 急冷・熱衝撃(固体スラグ)
→ 完全な分離
③ 補助としての研削・分離
→ エネルギーの削減
④ CO_2鉱化
→ 排気CO_2直接利用
⑤ スクラップのリサイクル



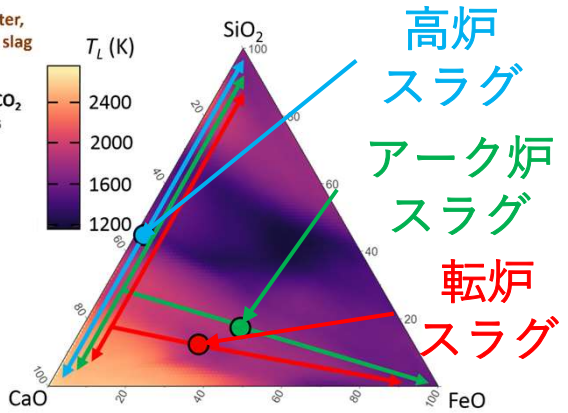
←粒子径に対する反応完了時間
(常圧室温, RH90%, 5%CO_2)



加湿排ガスのフード付き
ベルトコンベヤによる常
温常圧CO_2鉱化プロセス

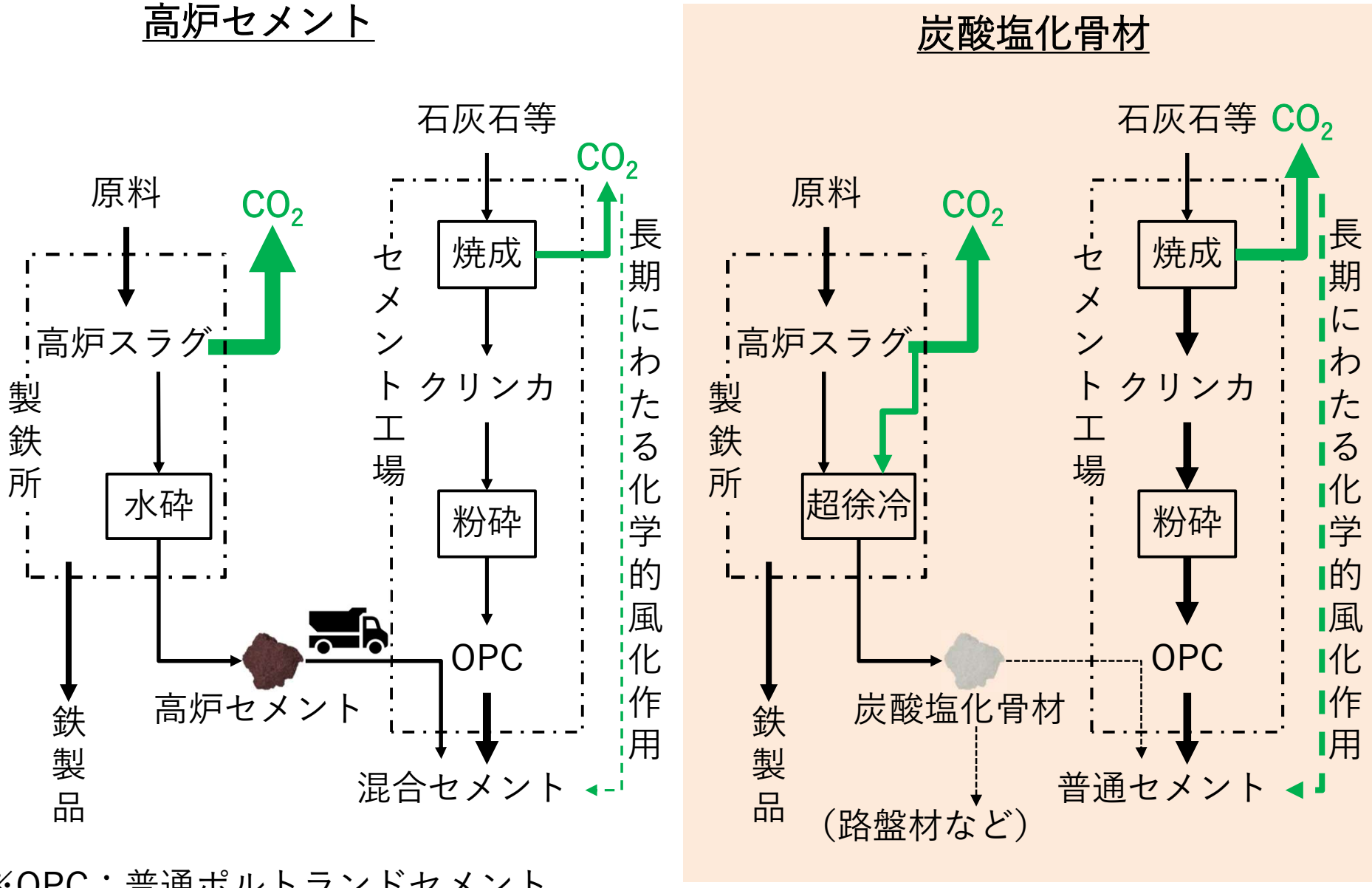


←反応完了時間に対する
正味CO_2固定率 (RE100%)



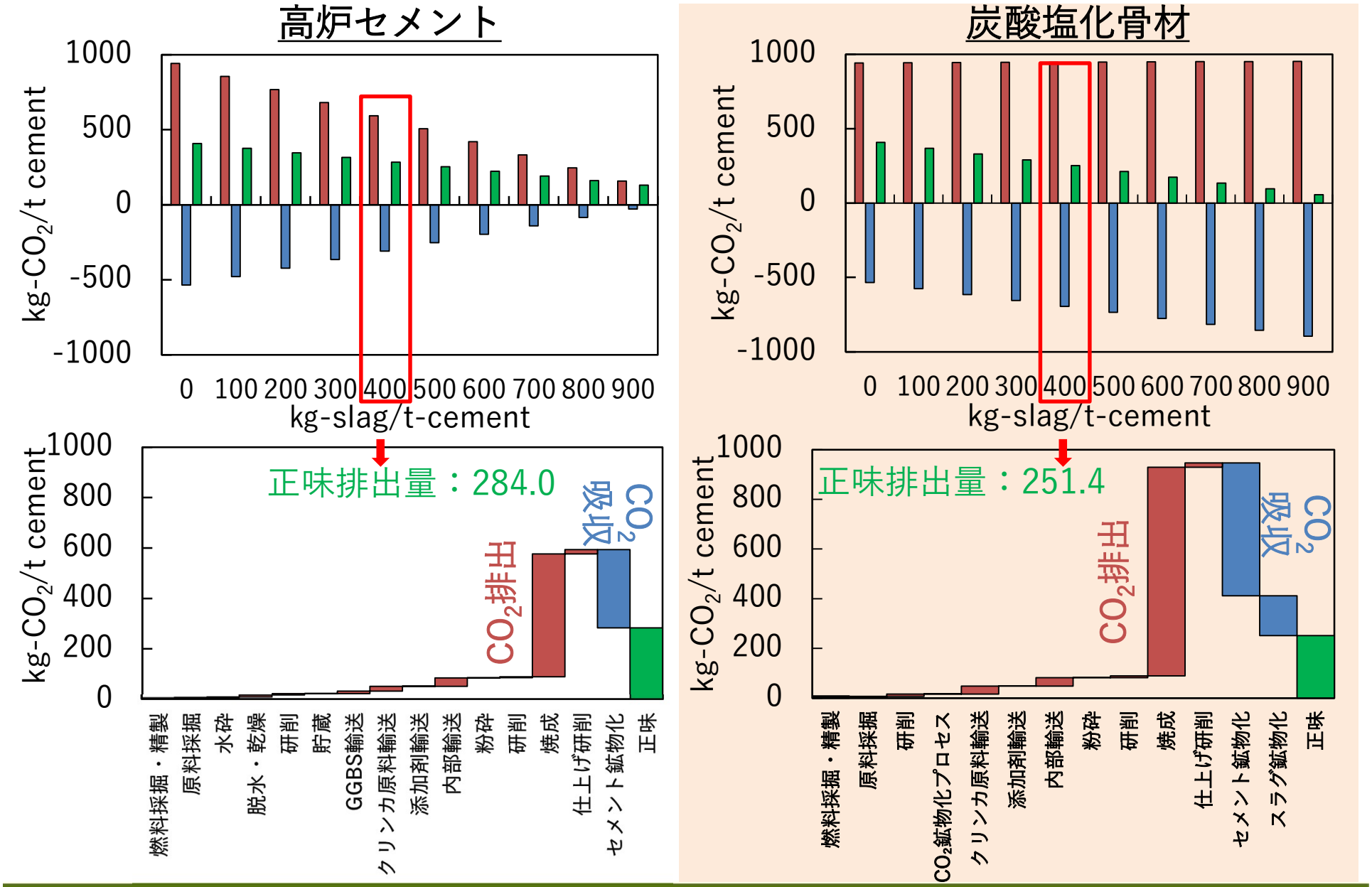
溶融状態の混合溶液の凝固点
を機械学習によって推測

LC-CO_2↗　高炉スラグ骨材利用＋OPCのEW



※OPC：普通ポルトランドセメント

LC-CO_2評価の例


高炉セメント
1000
500
0
-500
-1000
kg-CO2/t cement
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
kg-slag/t-cement
1000
800
600
400
200
0
kg-CO2/t cement
正味排出量：284.0
CO2排出
CO2吸収
燃料採掘・精製
原料採掘
水砕
脱水・乾燥
研削
貯蔵
GGBS輸送
クリンカ原料輸送
添加剤輸送
内部輸送
粉砕
研削
焼成
仕上げ研削
セメント鉱物化
正味
炭酸塩化骨材
1000
500
0
-500
-1000
kg-CO2/t cement
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
kg-slag/t-cement
1000
800
600
400
200
0
kg-CO2/t cement
正味排出量：251.4
CO2排出
CO2吸収
燃料採掘・精製
原料採掘
研削
CO2鉱物化プロセス
クリンカ原料輸送
添加剤輸送
内部輸送
粉砕
研削
焼成
仕上げ研削
セメント鉱物化
スラグ鉱物化
正味

まとめ

- その場限りのRE需給だけではNZEは困難＝大量のエネルギー貯蔵
- 脱炭素困難部門の解決策＝P2C/P2L/P2Gとカーボンリサイクル
- CO_2分離回収はCCUSのコストの主要因
- まずは高濃度集中排出源＋できれば既設のLHFから，1Mtpaを
- 適した用途やコストダウンはCO_2分離材ごとに異なる
- エクセルギー視点では分離には隠れた大きな価値あり
- カーボンリサイクルに必要な最低限の純度のCO_2＝膜分離が有利
- 基幹物質生成に膜分離の非平衡効果で効率化
- エクセルギー視点の膜分離応用例：化学再生，EPOx
- 再生不要な捕捉側の強化で濃縮不要の発想

日本鉄鋼協会主催の国際会議　RITE協賛