

革新的環境技術シンポジウム

経済的なCO₂分離回収技術の進歩と実用化に向けて

(財)地球環境産業技術研究機構 (RITE)

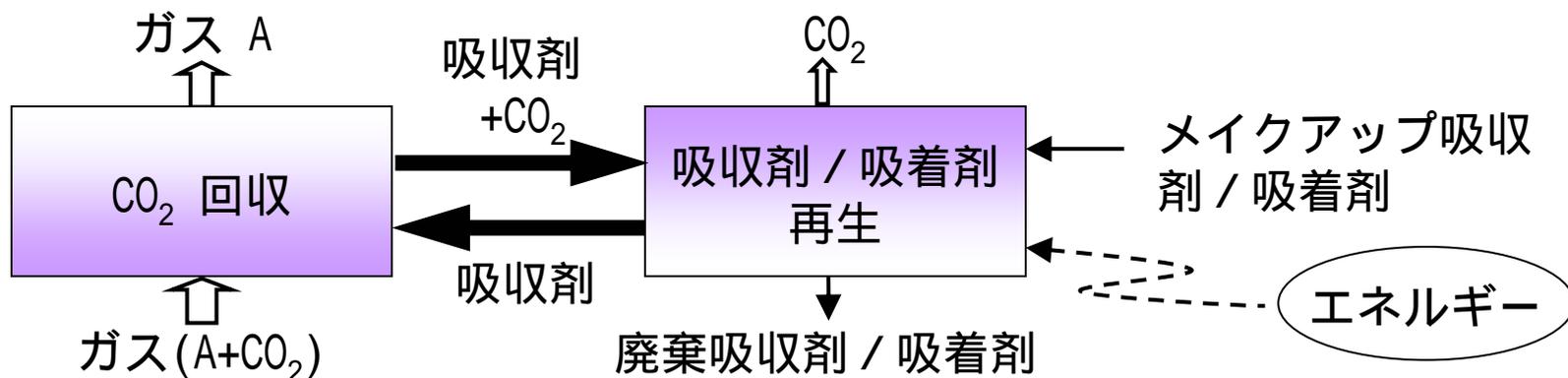
化学研究グループ

藤岡 祐一



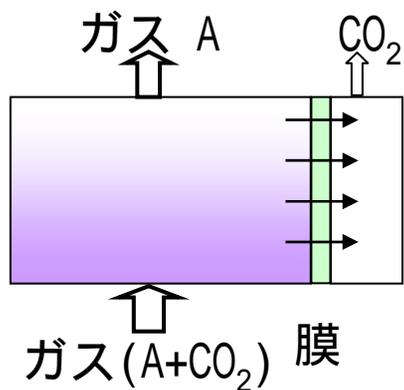
1. CO₂分離技術の概要
2. 常圧ガスからのRITEのCO₂開発技術の紹介
3. 高圧ガスからのRITEのCO₂開発技術の紹介

CO₂分離技術の3つの方法

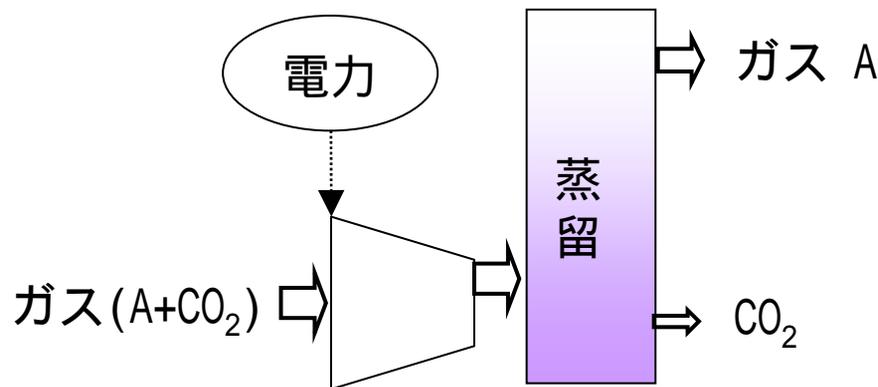


(a) 吸収 (化学吸収法・物理吸収法)

吸着 (物理吸着法 : PSA, PTSA) によるCO₂分離

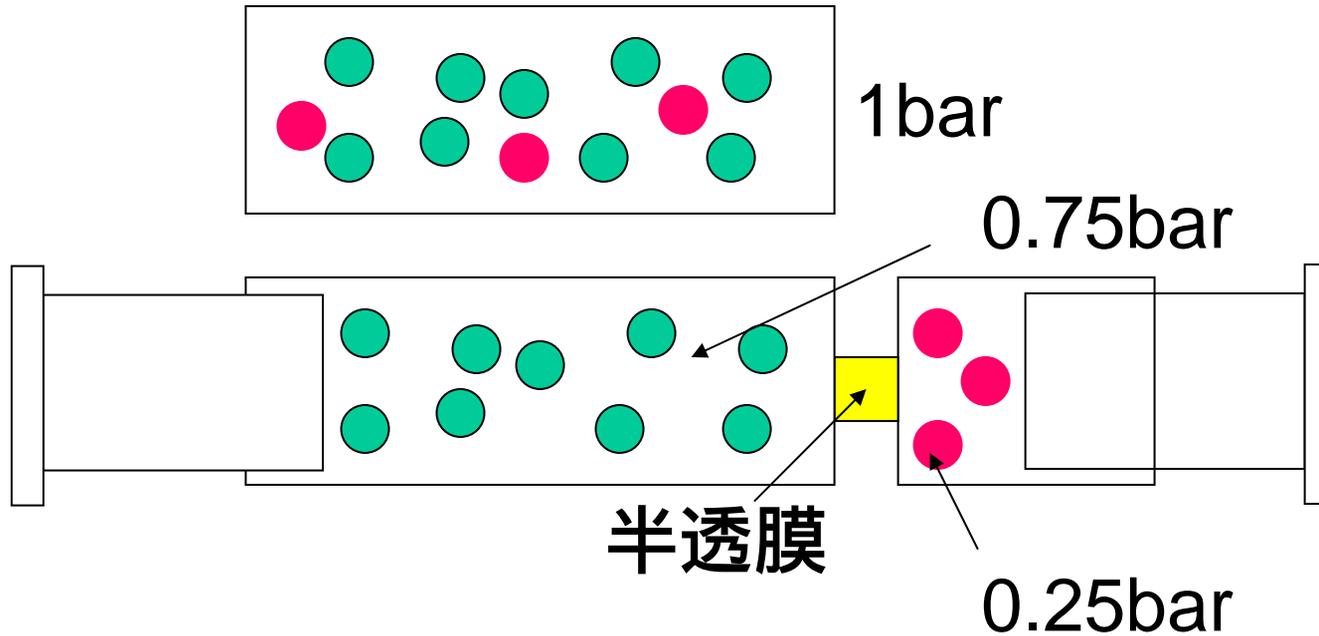


(b) 膜分離

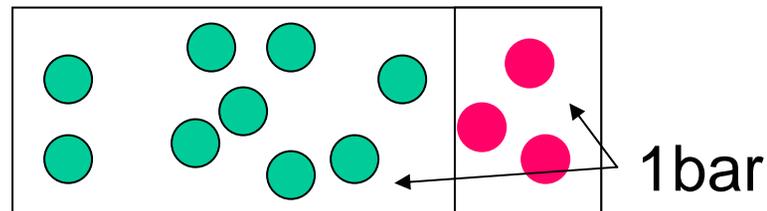


(c) 深冷分離

理想的な分離仕事



それぞれのガスを圧縮して1barとする



- N₂を0.75barから1barへ、CO₂を0.25barから1barまで等温圧縮させた仕事に等しい。

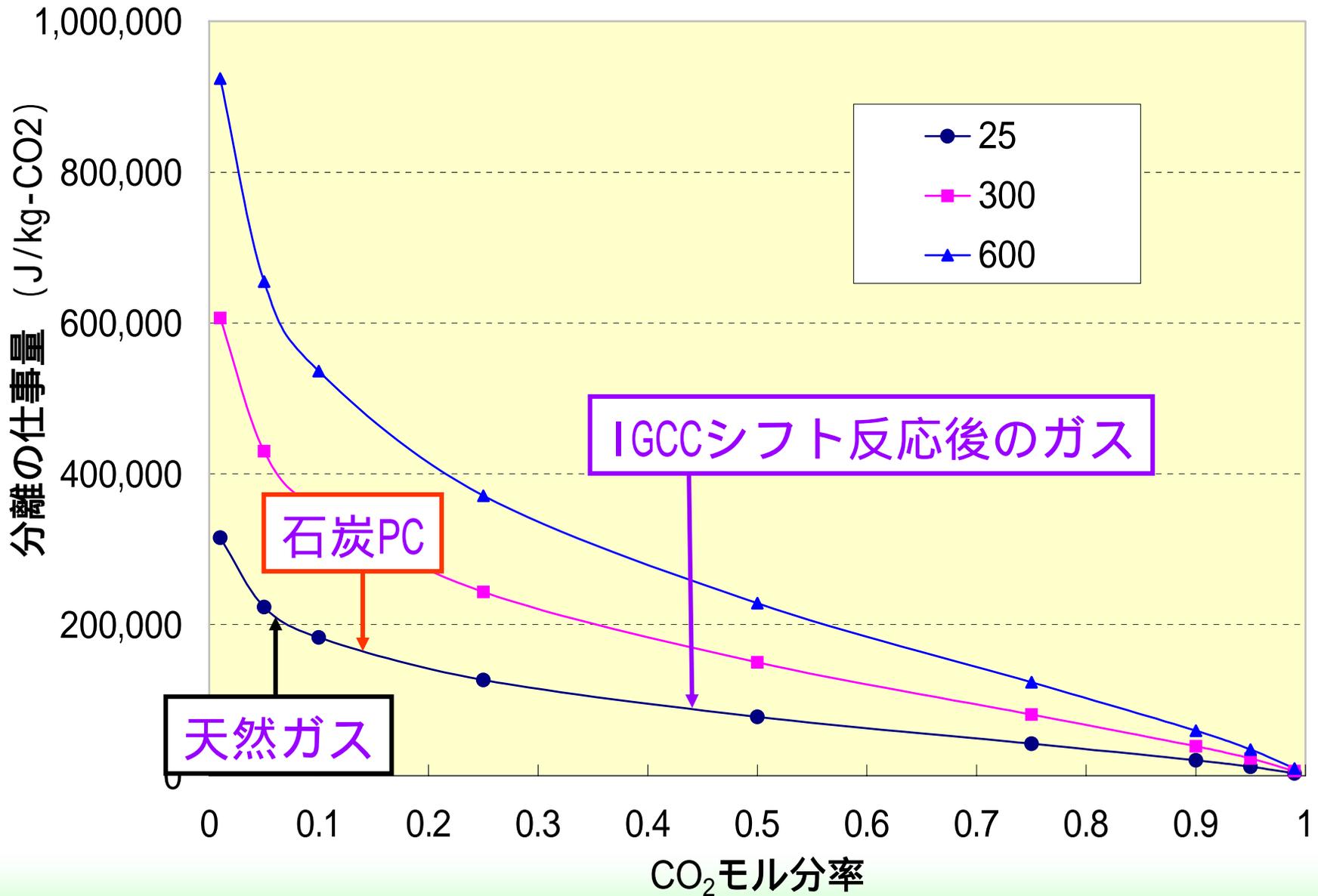
$$W_{\text{CO}_2} = RT \left\{ (1 - n_{\text{CO}_2}) \times \log \left\{ (1 - n_{\text{CO}_2}) / 1 \right\} + n_{\text{CO}_2} \times \log(n_{\text{CO}_2} / 1) \right\} / (n_{\text{CO}_2} \times 44 / 1000)$$

ここに n_{CO_2} : CO₂のモル分率、

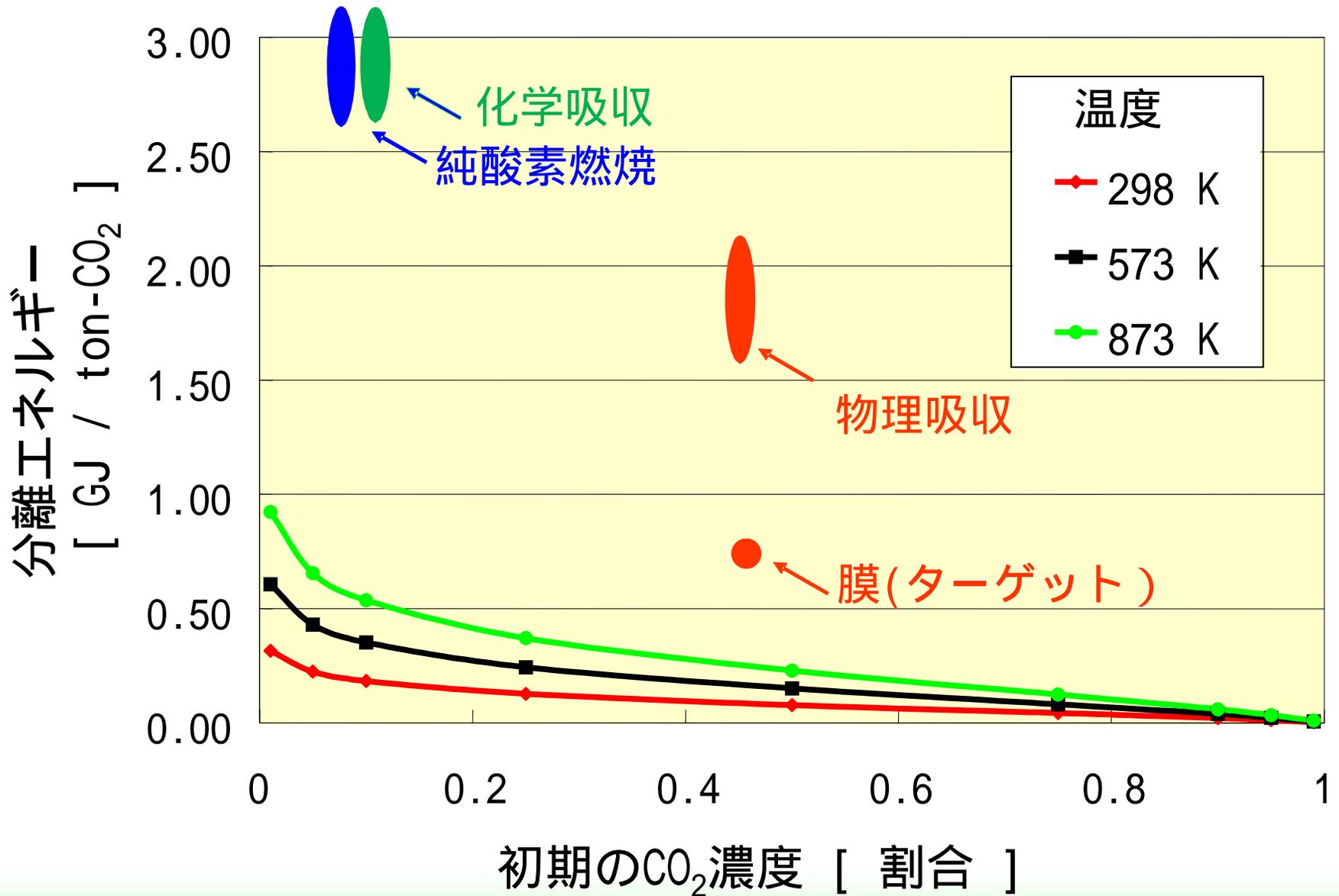
R : 気体定数 8.314J K⁻¹ mol⁻¹

T : 温度 K

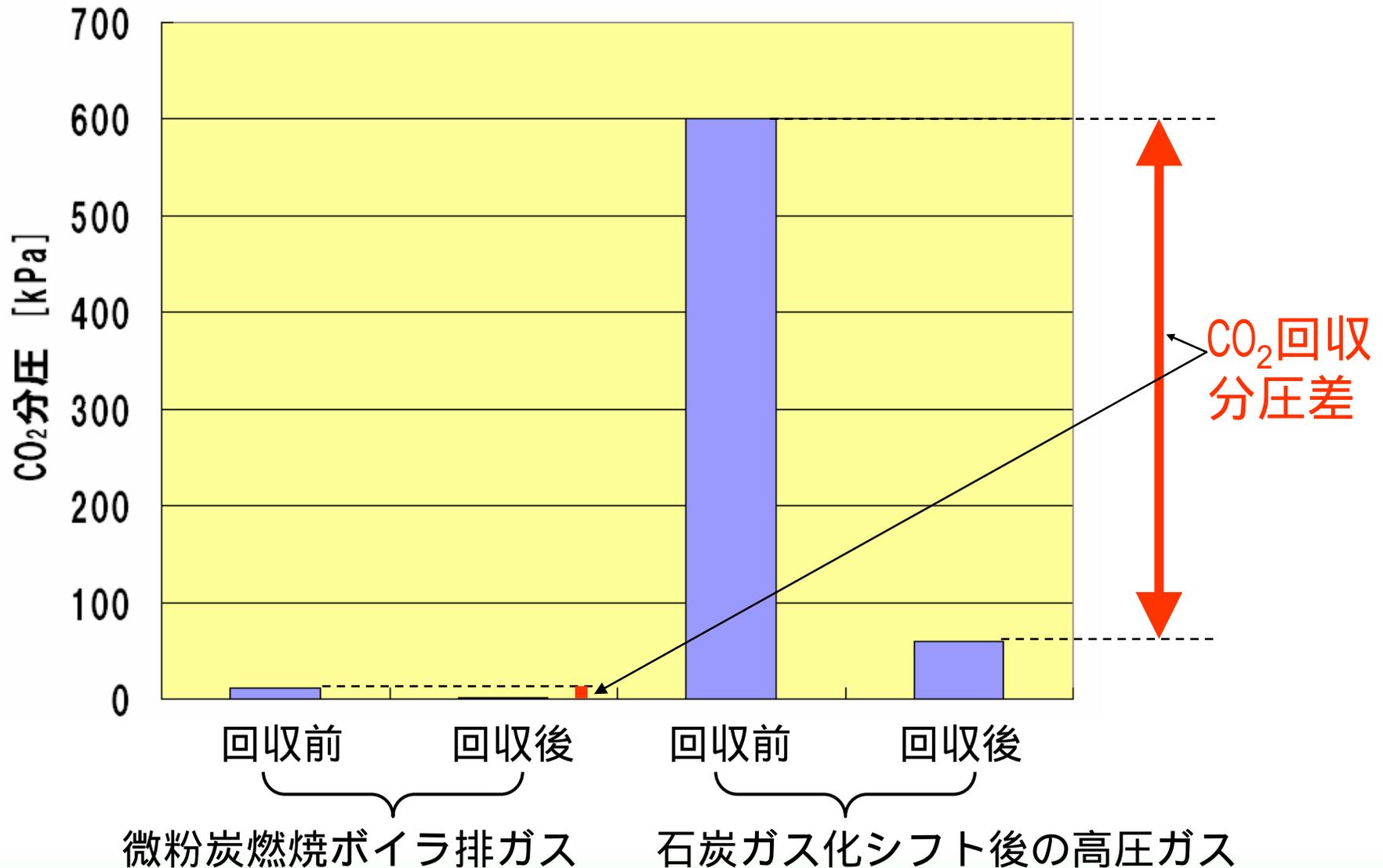
CO₂分離の理論エネルギー



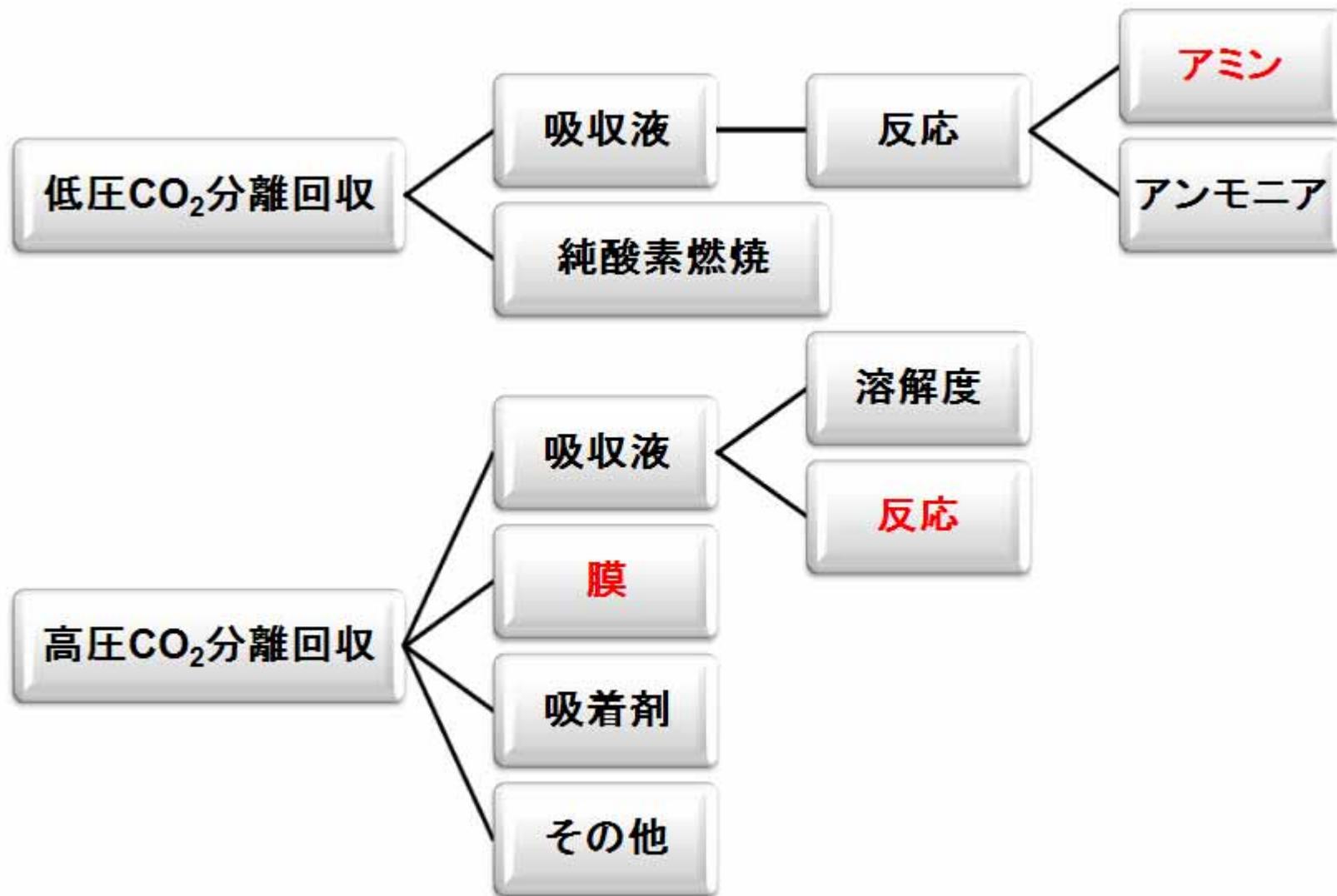
実際のCO₂分離エネルギー



常圧ガスと高圧ガスのCO₂分圧差



CO₂分離技術の分類



低圧ガスからのCO₂分離技術

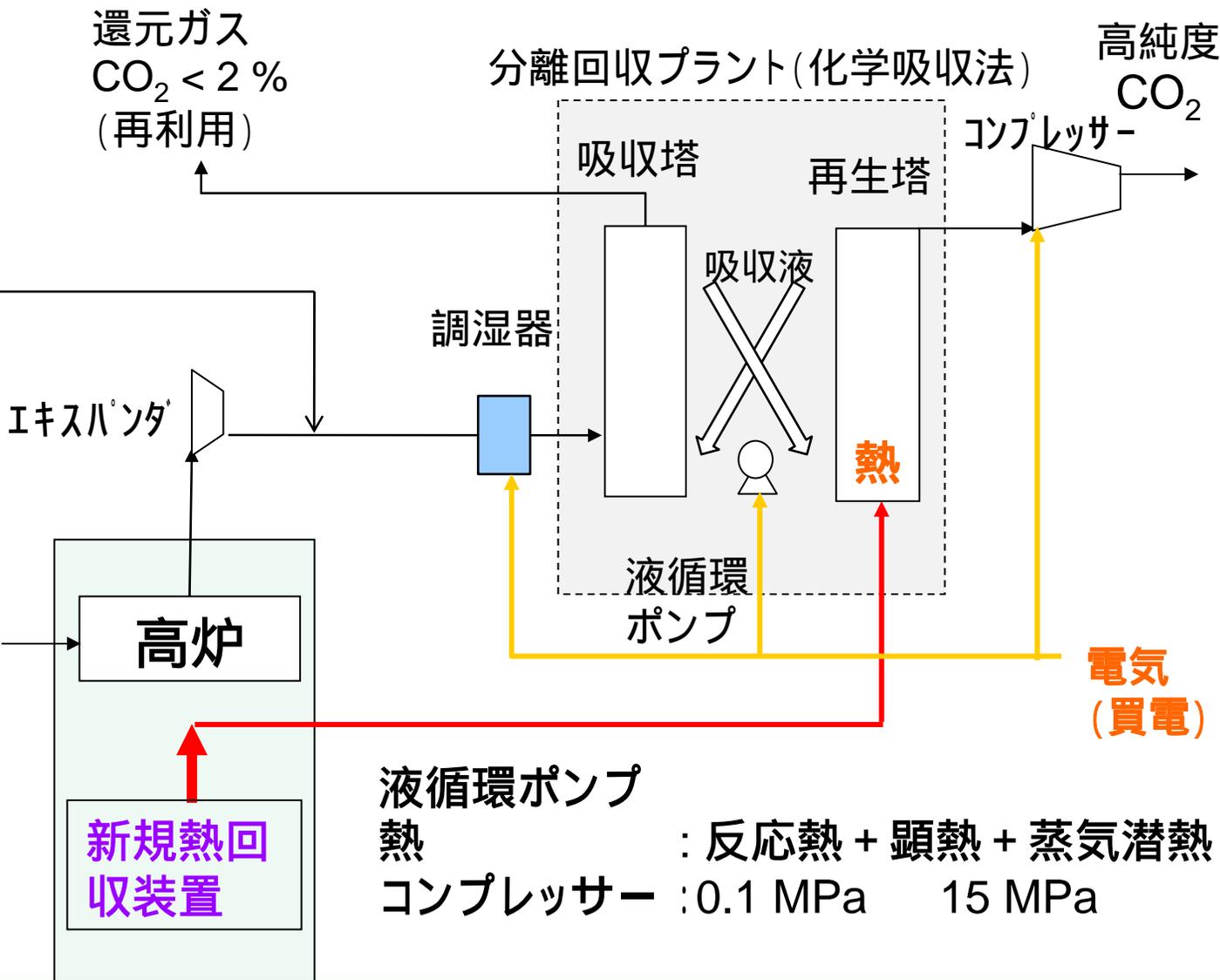
低圧ガスからのCO₂分離

方法	開発主体	規模 ton/day	方法	開発主体	規模 ton/day
アミン系 吸収液	RITE (日本)	1	アミン系 吸収液	DOW/ALSTOM (米国)	-
	MHI/KEPCO (日本)	10		CASTOR→CESAR (EU)	25
	東芝	10		ENEL(イタリア)	0.5
	中国华能集团公司 (中国)	12		BASF/LINDE	-
	CSIRO (豪州)	3.6 & 2.5	アンモニア 水	ALSTOM(EU)	36
	CO2CRC(豪州)	27		POWERSPAN (米国)	20
	B&W(米国)	-		CSIRO (豪州)	5
	ITC (カナダ)	4	純酸素 燃焼	Vattenfall(ドイツ)	36
	Cansolve(米国)	-		TOTAL(フランス)	36
	Flour(米国)	-		ENEL(イタリア)	5

製鉄所高炉ガスの化学吸収法

還元ガス H ₂ とCO 温度 常温	
CO ₂	22 - 23 %
H ₂ S	数ppm
CO	50 - 数百 ppm
O ₂	無し

石炭・空気・鉄鉱石

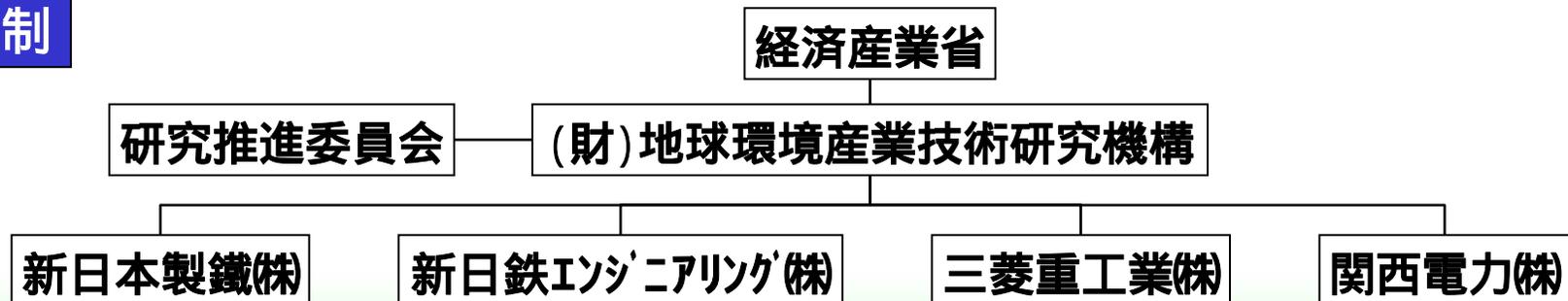


COCSプロジェクト (2005 ~ 2009)

課題	目標
1. 新化学吸収法の開発 ・ 高性能吸収液の開発 ・ 化学吸収システム改善 - 化学吸収モデル開発 ・ 製鉄所ガスシステムへの適用開発 - 実ガスベンチ試験開発	分離回収エネルギー 4.0 2.5 GJ/t-CO ₂ に低減
2. 低品位廃熱回収システムの開発 ・ スラグ顕熱回収技術の開発 ・ 廃熱実態調査と廃熱回収システムの開発	廃熱回収により 蒸気の製造コスト 1500円/t以下

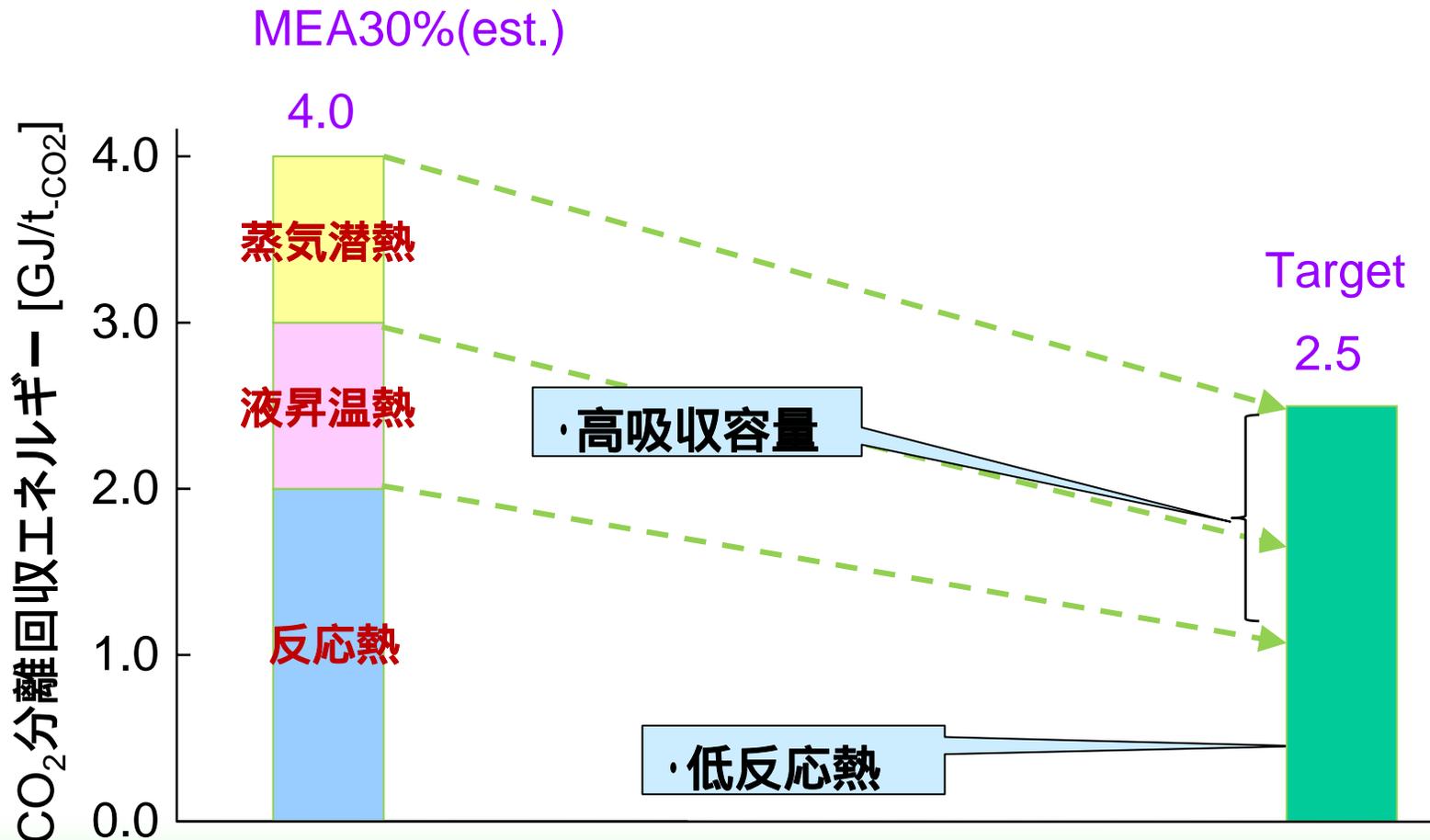
製鉄所ガスから
分離回収コスト
6,000 3,000
[¥/t-CO₂]以下

体制



吸収液の開発目標

- 反応速度大、界面張力・粘度小で、高吸収容量、低反応熱である吸収液



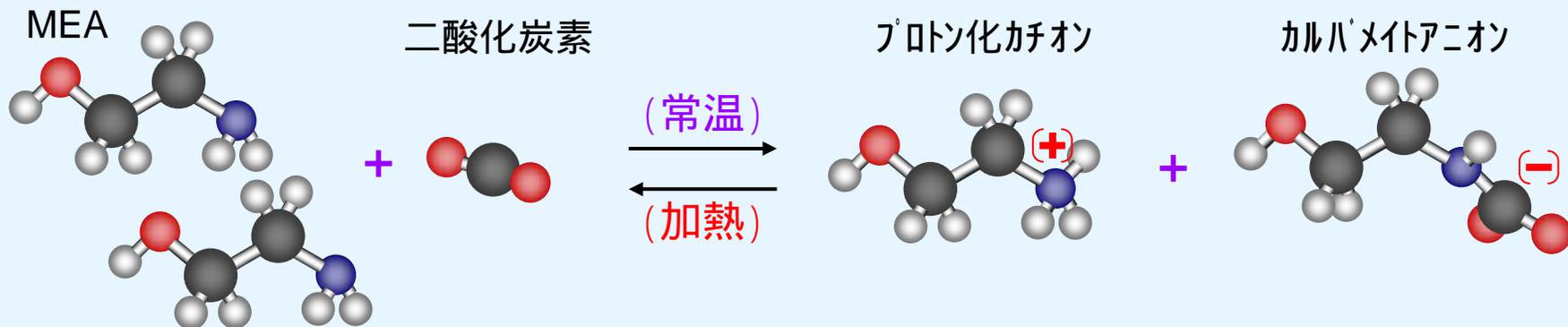
エネルギーの低いCO₂の反応の選択

バイカーボネイトアニオン生成によるCO₂固定反応
で反応熱を30%削減

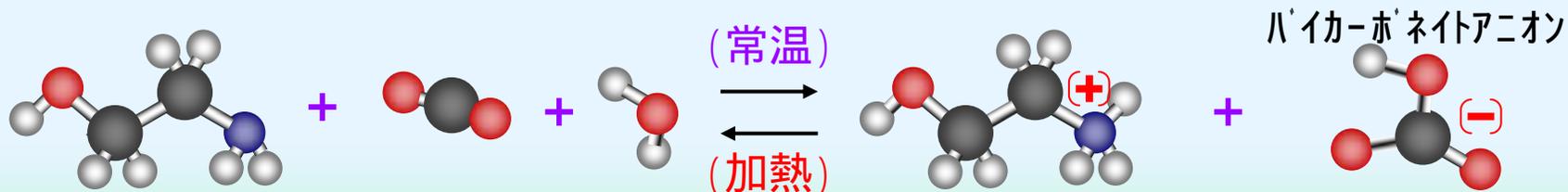
- : 水素原子 (H)
- : 炭素原子 (C)
- : 窒素原子 (N)
- : 酸素原子 (O)

MEA(モノエタノールアミン)の例によるCO₂ 2種類の吸収反応

1) カルバメイトアニオン生成によるCO₂吸収



2) バイカーボネイトアニオン生成によるCO₂吸収



アミン価数と反応形態、吸収性能比較

(1). アミン(A)とCO₂の反応形態



(2). 反応形態と吸収特性

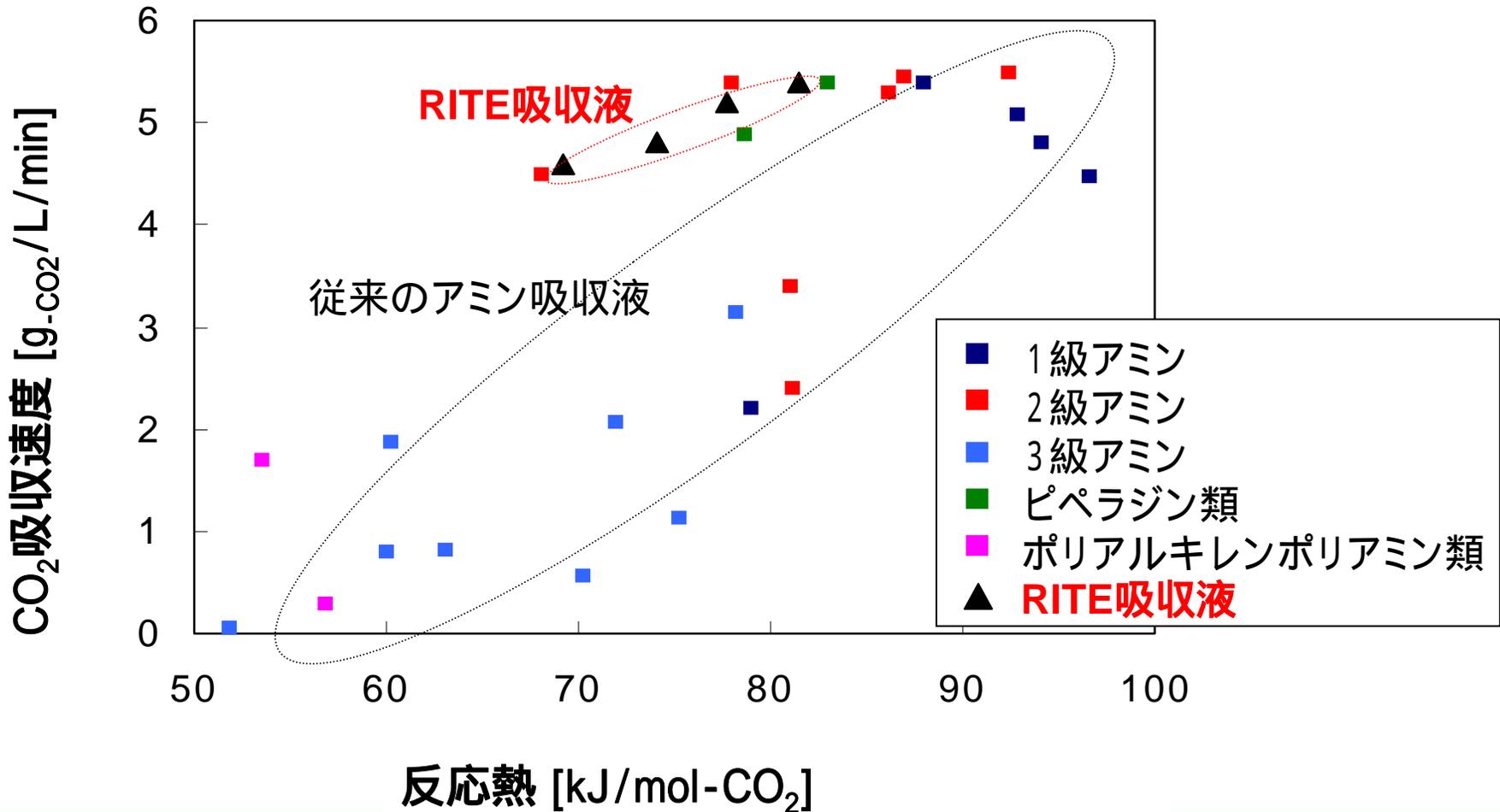
反応形態	アミン価	反応熱	吸収速度	飽和量 対アミンモル	放散性
カーバメート	1,2級	大	大	0.5	小
バイカーボネート	2,3級	小	小	1.0	大

バイカーボネート系の2,3級アミンが優位。

バイカーボネート系での速度向上の工夫必要

RITE吸収液の特性

- 反応速度が比較的速く、低エネルギーであるアミンの探索を実施



(プラント試験)

対象ガス:

高炉ガス(20%CO₂)

CO₂回収能力:

1 t_{CO₂} / d

吸収塔:

4.2m x 0.26mφ

放散塔:

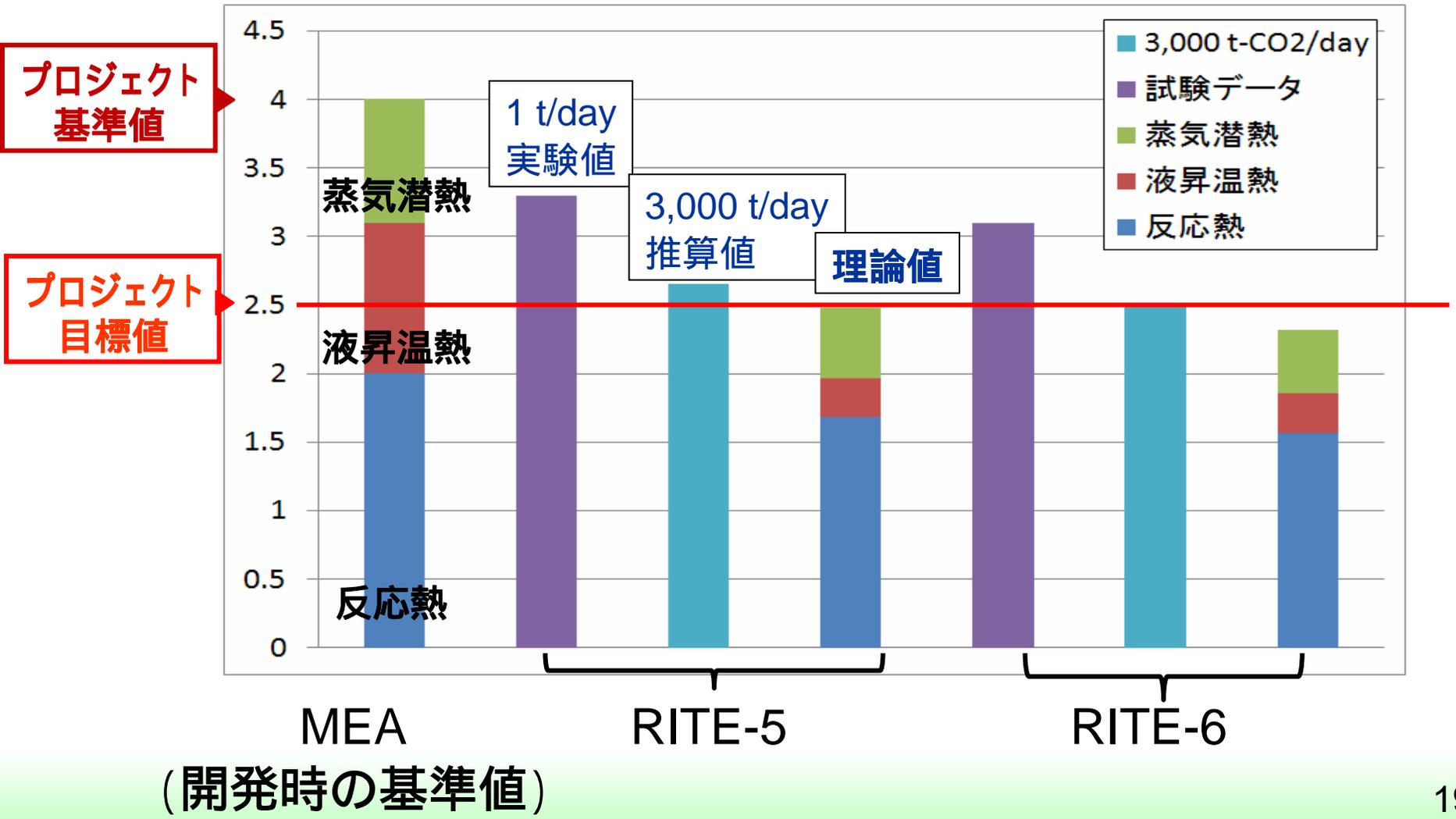
2.1m x 0.2mφ



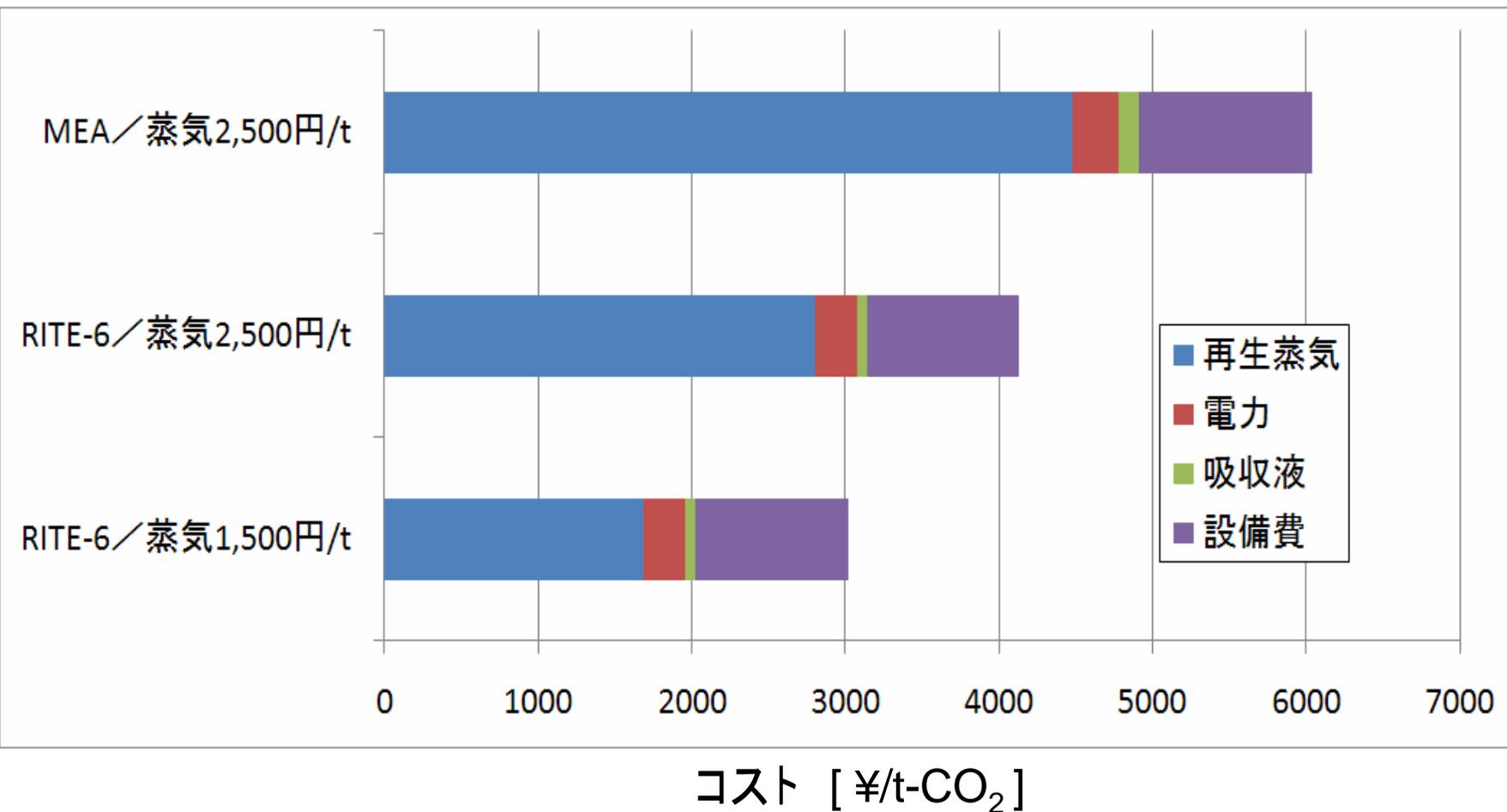
(新日本製鐵(株)君津製鐵所構内)

製鉄高炉ガスCO₂回収 実験結果と推算値

- 3,000 t-CO₂/dayクラスで2.5 GJ/t-CO₂を達成可能



製鉄所高炉ガス回収のCO₂回収コスト

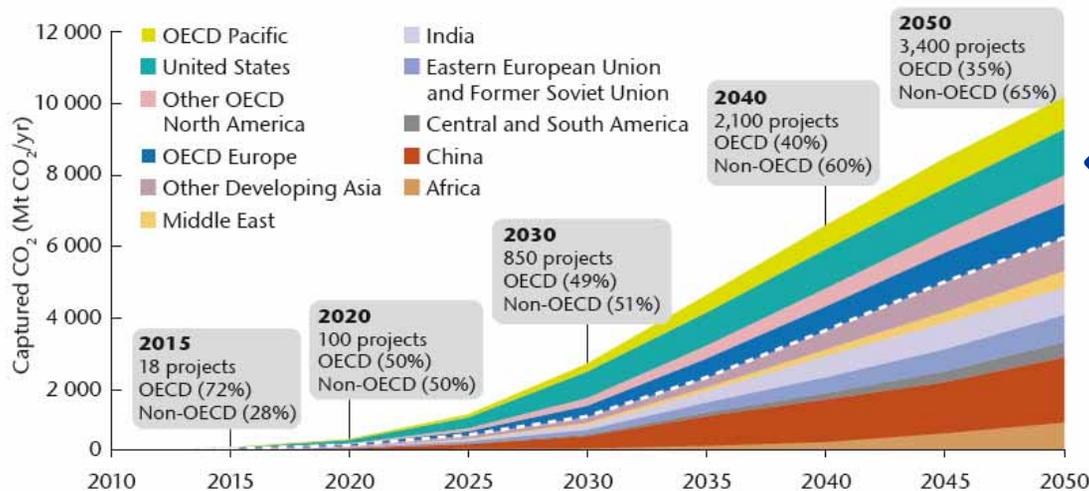


MEA ¥100/kg-吸収液
RITE-6 ¥500/kg-吸収液

電力 ¥10/kWh
設備投資額12%償却

IEAブルーマップのCCSの予想

Figure 6: Global deployment of CCS 2010–50 by region
(MtCO₂ captured/year)

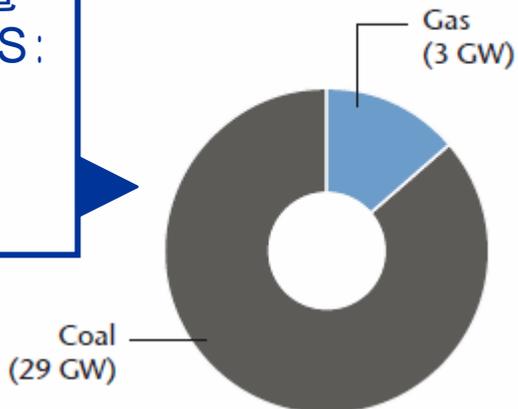


2010 ~ 2050間の
CCS予測

Note: The dashed line indicates separation of OECD/non-OECD groupings.

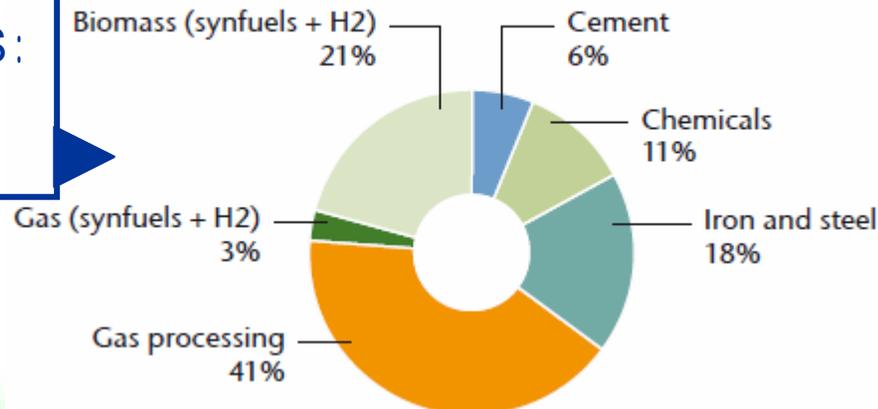
2020年までの発電分野CCS: 22GW, 1.3億t-CO₂/年

CCS capacity 2020 (22 GW Installed)



2020年までの産業分野CCS: 1.68億t-CO₂/年

Captured In 2020 (168 Mt CO₂/yr)



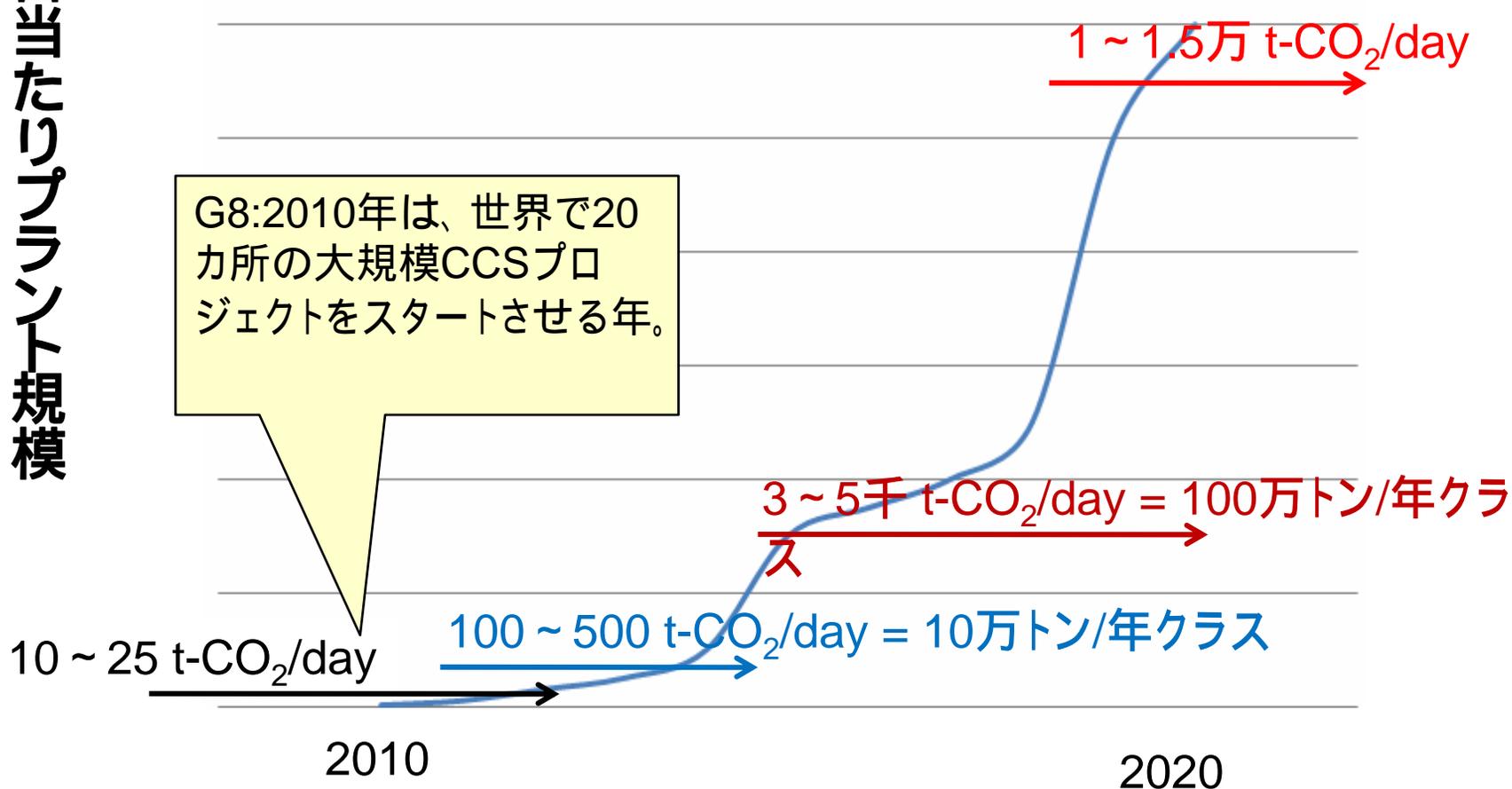
常圧の吸収液開発、今後の展開

ポストコンバ'スチョン技術開発

実証開発

実用化

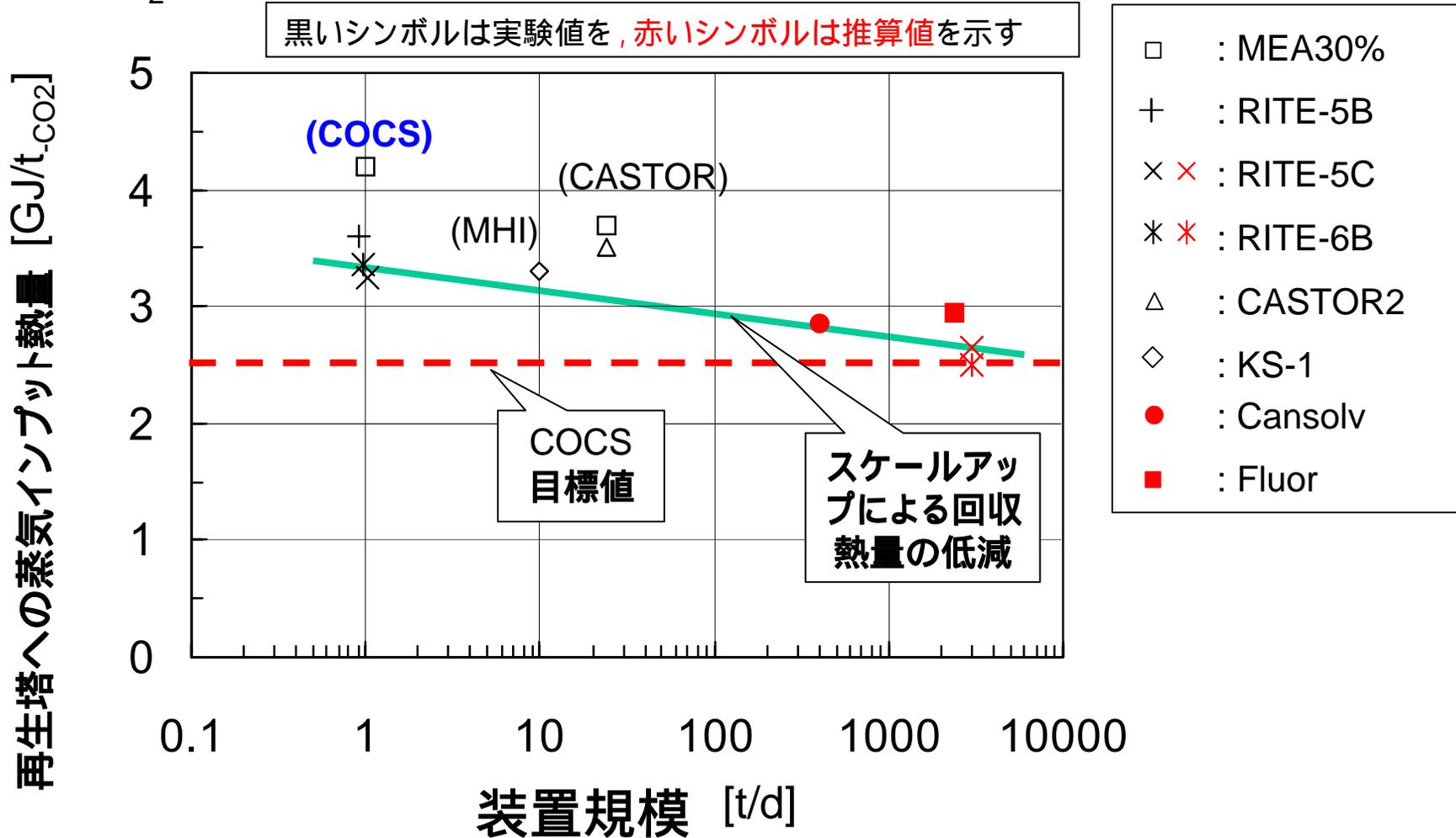
一
台
当
た
り
プ
ラ
ン
ト
規
模



- 化学吸収液：関西電力/MHIの化学吸収液KS-1の実績が世界トップレベル 2011年500t-CO₂/d試験
- 欧州CESARプロジェクト、BASF/LINDE等が新吸収液開発
- チルドアンモニア法：Alstomの技術改良が進展。
European CO₂ technology test Center Mongstadにて、2011年に天然ガスCC排ガス(110 t/d)、RCC排ガス(360t/d)試験
- 酸素燃焼：TOTAL 天然ガス 30MWとVattenfall 石炭30MW試験中、そして電発、IHI,JCAOLは豪州カライド発電所を改良し、2011年30MWの酸素燃焼試験開始。

吸収液の性能予測 (2.5 GJ / t-CO₂)

RITE吸収液は高炉ガスでは1ton/day実験値3.1GJ/t-CO₂ (3000 t-CO₂で2.5 GJ/t-CO₂)と最も低エネルギー



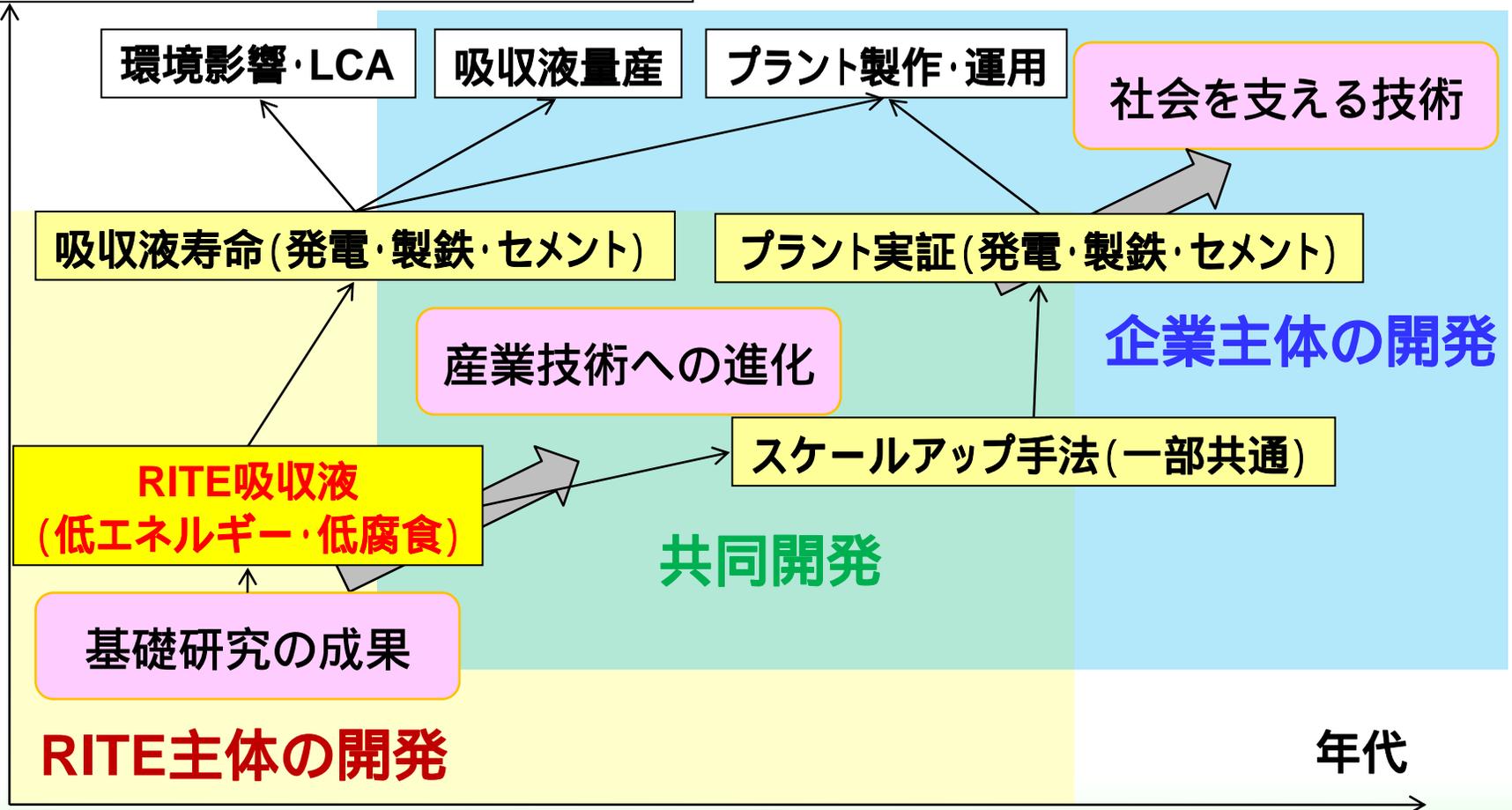
RITE吸収液の実用化への道筋

RITE吸収液はCSIRO共研を通して燃焼排ガスへの適用可能と目途を得たので、今後企業と連携して実用化を加速

経済性の高い地球環境技術の完成

取組中

達成



COCSプロジェクトを吸収液開発の成果:

RITE

- 新吸収液開発 (RITE-5、RITE-6)
- 新吸収液の開発技術
- 吸収液の評価技術

(製鉄所)

COURSE50 (革新的製鉄プロセス技術開発)
鉄鋼連盟主導によるCO₂削減技術へ参画



日本鉄鋼連盟COURSE50ホムページ

(発電所)

CSIRO (オーストラリア) および他の研究機関・企業と連携、規制関連



高压ガスからのCO₂分離技術

Rectisol法 (Linde) … メタノール

Selexol 法 (UOP)

… ポリエチレングリコールのジメチルエーテル混合物

35年前から商業化、北米を中心に55ユニットのプラント

- ✓ 合成ガス
- ✓ 天然ガス
- ✓ 規模5,000 t/d以上

近年では、

- ✓ 石炭ガス化複合発電 (IGCC) など
(改質ガスからのCO₂分離)



<http://www.uop.com/> から抜粋

- 米国DOEのFutureGenプロジェクト、欧州ではRWE、Hydrogen Energy, 豪州ではZeroGen、中国はGreenGen等。



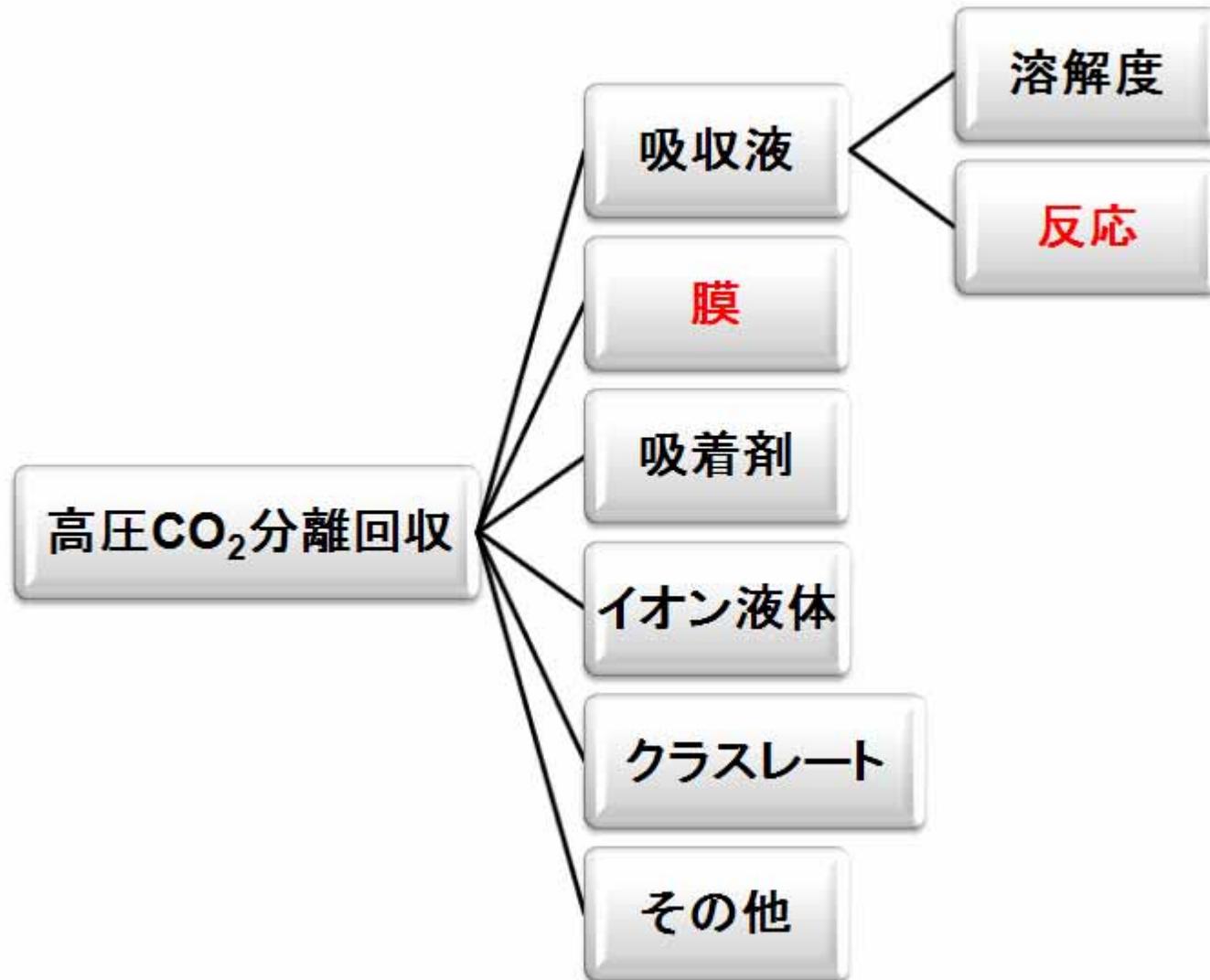
FutureGenのイメージ



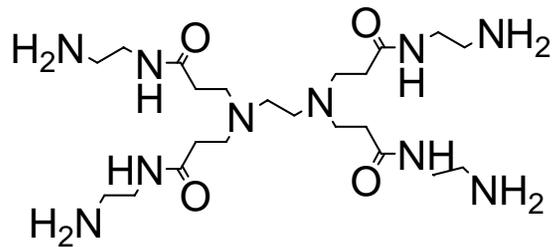
IGCC with Hydrogen Turbine and Full Integrated Carbon Capture & Sequestration

- 300MWクラスの建設費が2000億円以上と見積もられて、経済性にまだ難あり。 → 実証機が先伸ばされる傾向にある

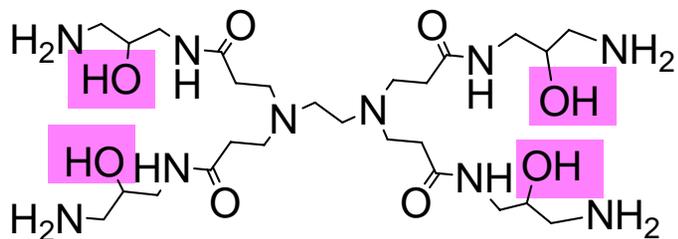
- IGCCの評価: 高効率、クリーンであるが発電技術として実証中であり、その建設コストが高い。運転費用等についても検討要。
- IGCC + CCSのコスト試算を実施済み。ただし、従来のCO₂回収技術であるMDEA, SELEXSOL, RECTISOL法を組み込んで試算。
- 従来技術によるCO₂回収でも、CCSを組み込んだシステムのCO₂回収エネルギーは常圧の微粉炭燃焼よりも低エネルギーである。
- 「IGCC: 実証加速+CCS: 新技術開発」を進め、高効率発電 & 環境に優しい技術として開発を加速。



- コンセプト
- 現状の成果
- 産業技術への取り組み



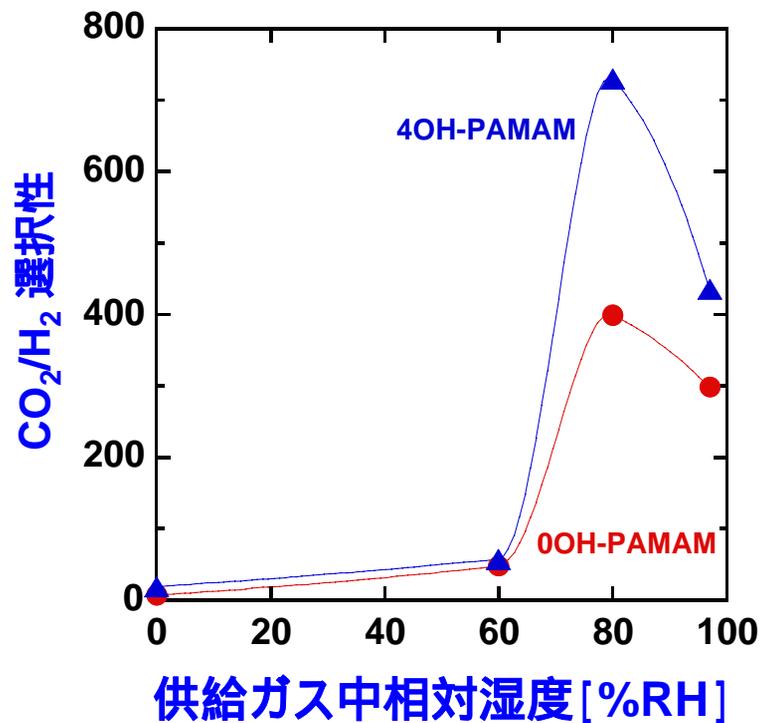
O-OH-PAMAM
既存型



4-OH-PAMAM

RITE開発-水酸基導入型

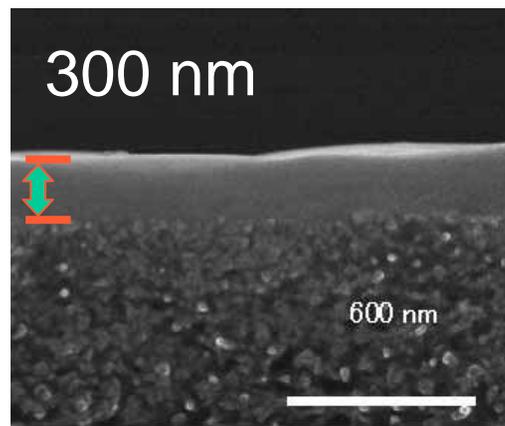
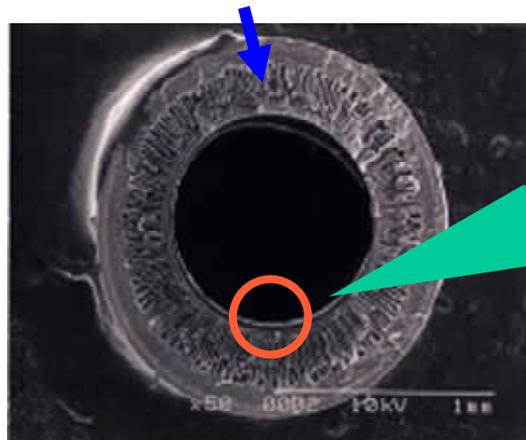
デンドリマーの化学構造



CO₂/H₂分離性能

大気圧型デンドリマー膜モジュール

中空系支持膜



分離機能層
(デンドリマー/
キトサン混合)

多孔質支持膜
(市販UF膜)

1m膜モジュール
(直径1インチ)



地球環境国際研究推進事業
「分子ゲート機能CO₂分離膜の
基盤技術研究開発」の成果

CO₂透過速度

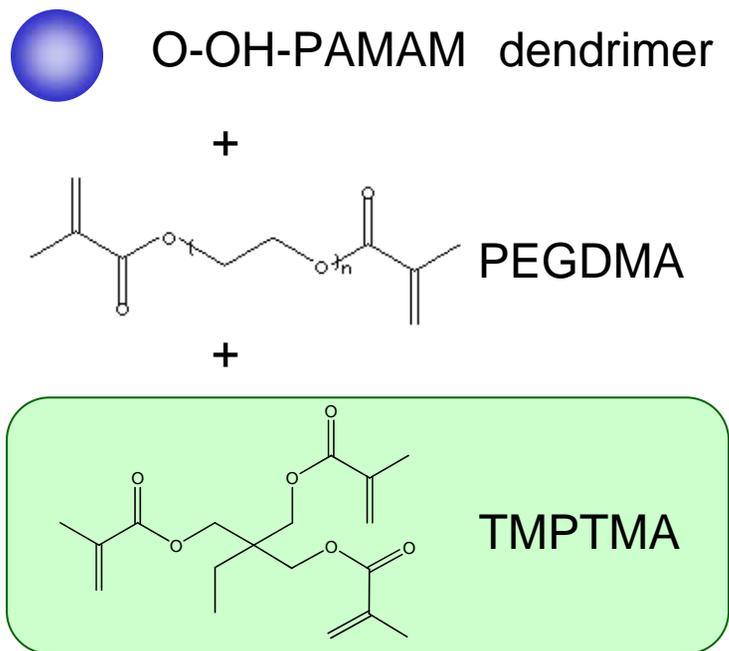
$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

1.5×10^{-10}

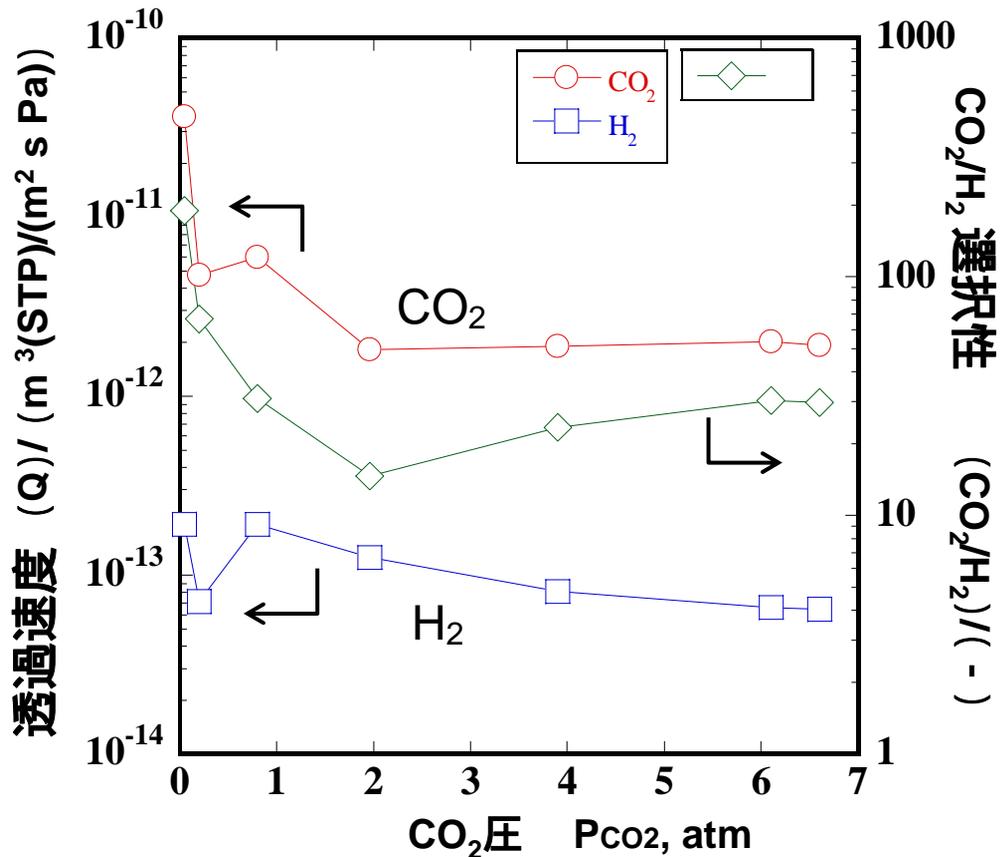
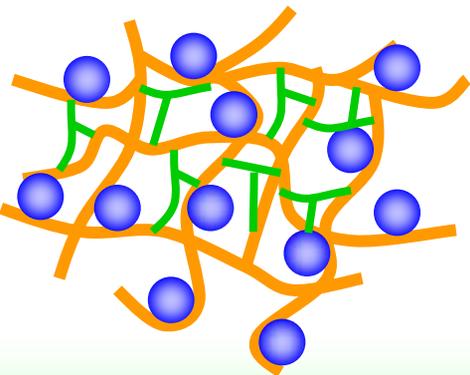
CO₂/N₂
選択性

150

デンドリマー含有高圧型架橋PEG膜



UV

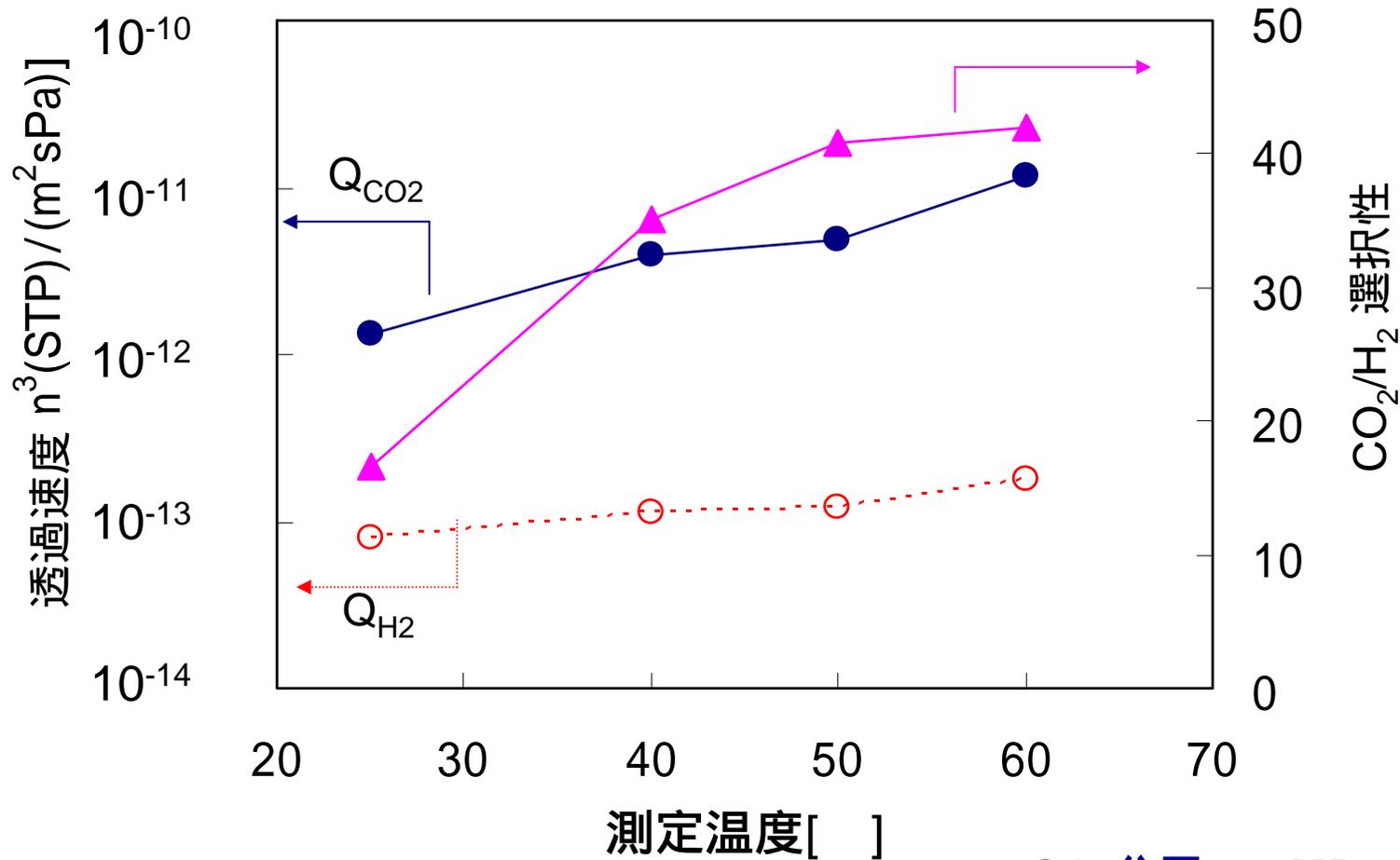


Q_{CO_2} , Q_{H_2} および CO_2/H_2 の CO_2 分圧依存性

PAMAM/PEGDMA/TMPTMA = 50/37.5/12.5,
Feed : 100 mL/min, Sweep : 20 ml/min,

RITE化学プラント 313 K, R.H. = 80%

デンドリマー含有高圧型架橋PVA膜の性能



CO₂分圧: 0.6MPa

膜厚: 0.41 mm; PAMAM濃度: 60 wt%; 供給ガス相対湿度: 80 %RH

高压CO₂下の世界最高性能のCO₂/H₂達成

検討項目:

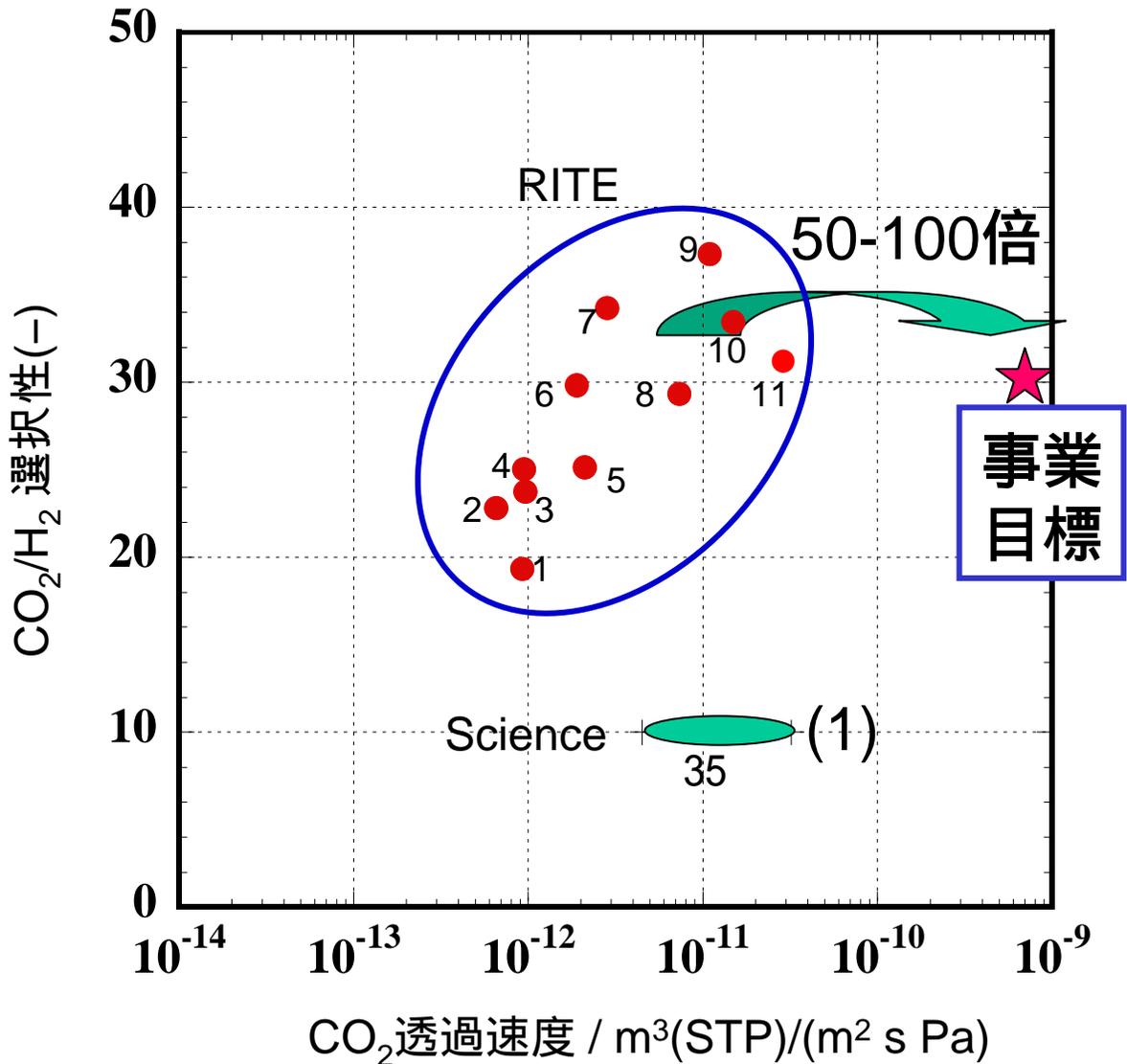
メタクリレート系

PVA系 マトリックス

- ・膜組成制御
- ・薄膜化
 - ・複合膜化
 - ・相分離構造制御
- ・操作温度制御

PAMAM/PEGDMA/TMPTMA
(50/37.5/12.5)

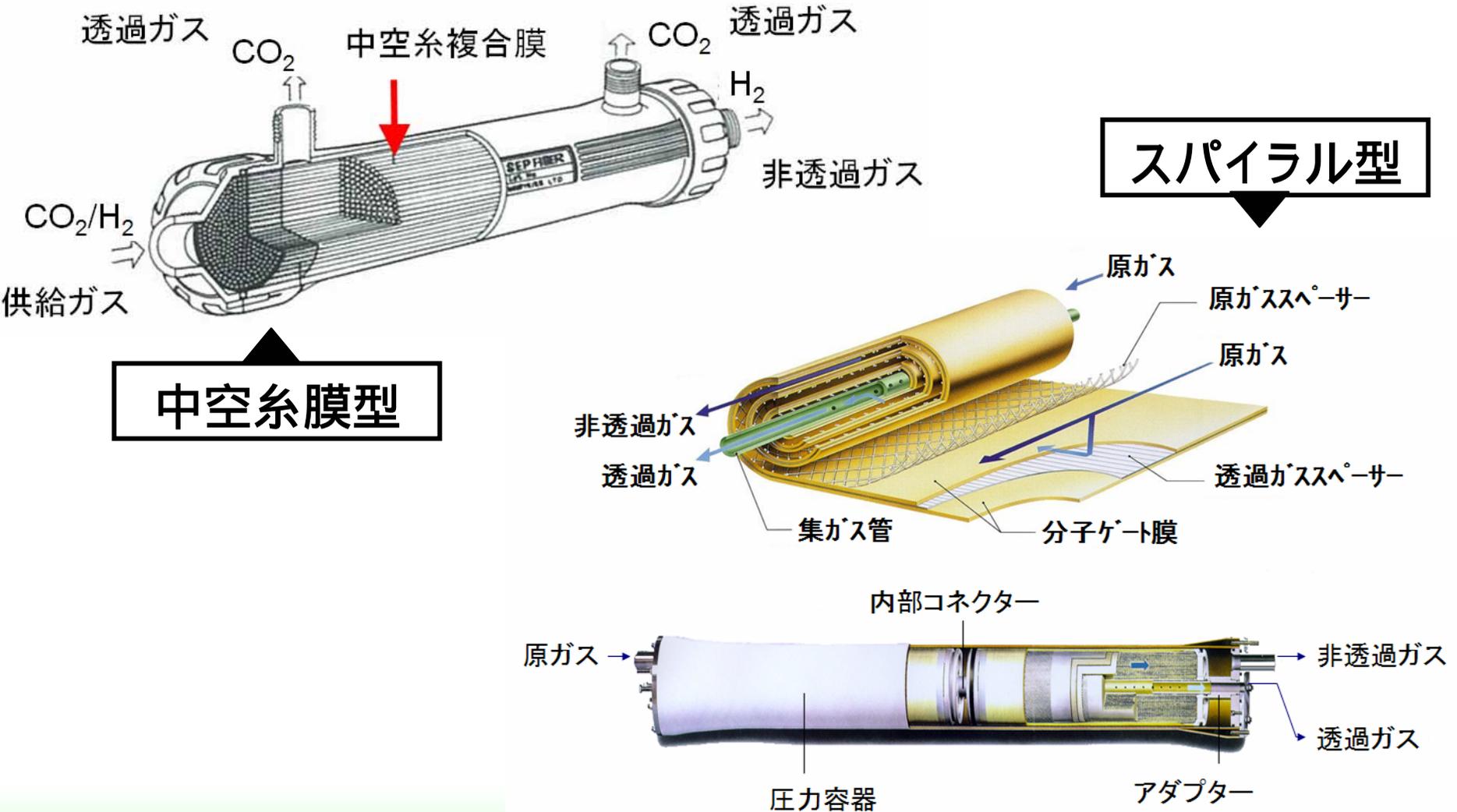
- 1:処理120C、測定40C
- 2:処理90C、測定40C
- 3:処理100C、測定40C
- 4:処理なし、測定25C
- 5:処理80C、測定40C
- 6:処理なし、測定40C
- 7:処理なし、測定55C
- 8:処理なし、測定55C、厚500
- 9:処理なし、測定55C、厚390
- 10:処理なし、測定55C、厚270
- 11:PVA-Ti-60C



(1) H. Lin B.Freeman *et al.*, *Science*, 311, 639-642 (2006).

モジュールの開発

- 膜メーカーが、ガス分離モジュールを研究開発中



- IGCCガスを対象にするとシフト反応後、CO₂濃度は40%程度。
- CO₂/H₂の選択性が30程度であると、透過側のCO₂濃度は95%まで濃度アップ
- CO₂濃度95%から、99%以上へは圧縮過程でCO₂を液化分離するという方法で純度向上が可能。
- CO₂回収率をどの程度まで大きくするか等プロセス的な課題は要検討。

高CO₂分圧のガスからの膜分離

経済性の高い地球環境技術の完成

環境影響・LCA

膜量産

プラント製作・運用

社会を支える技術

プラント実証(化学プラント・発電)

モジュール性能予測

産業技術への進化

企業主体の開発

膜分離
(高い選択性・
必要膜面積が小)

膜寿命(化学プラント・発電)

モジュール化

基礎研究の成果

共同開発

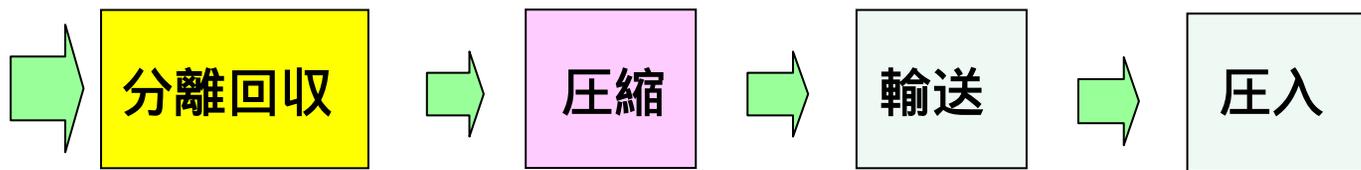
RITE主体の開発

年代

- コンセプト
- 現状の成果
- 産業技術への取り組み

高压CO₂分離技術 背景

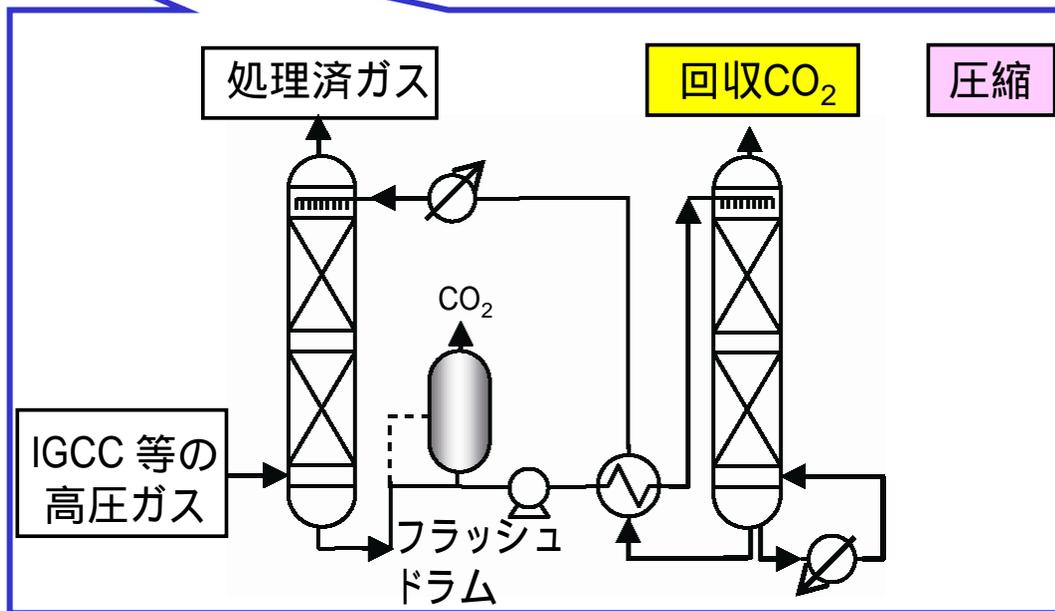
高压排ガス
CO₂



IGCC



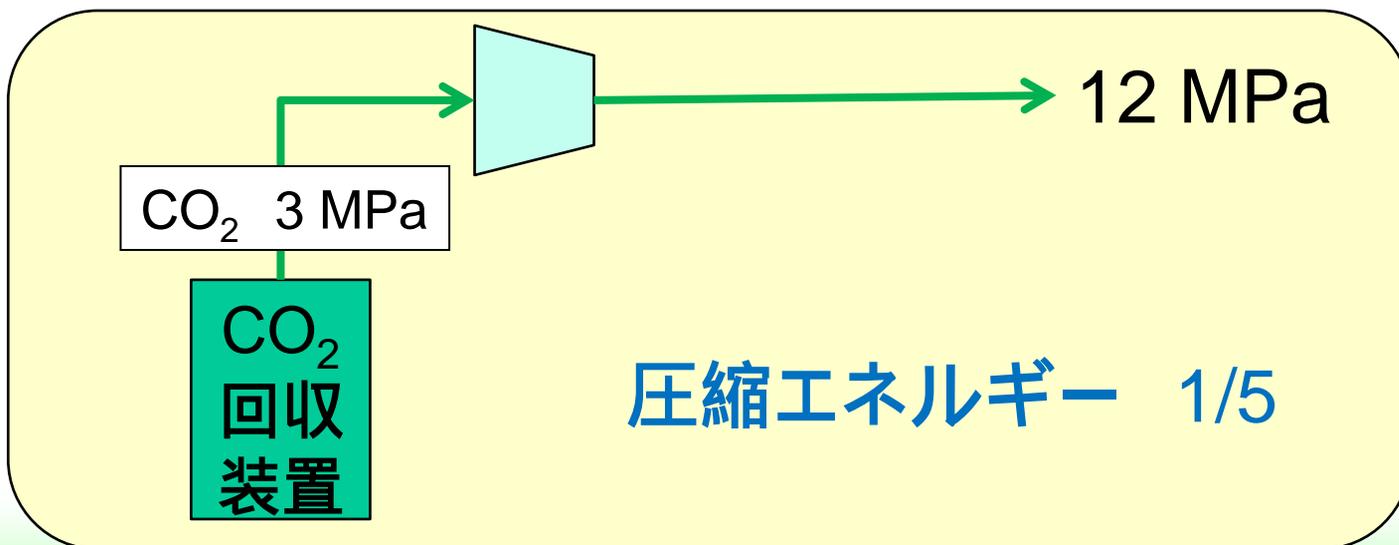
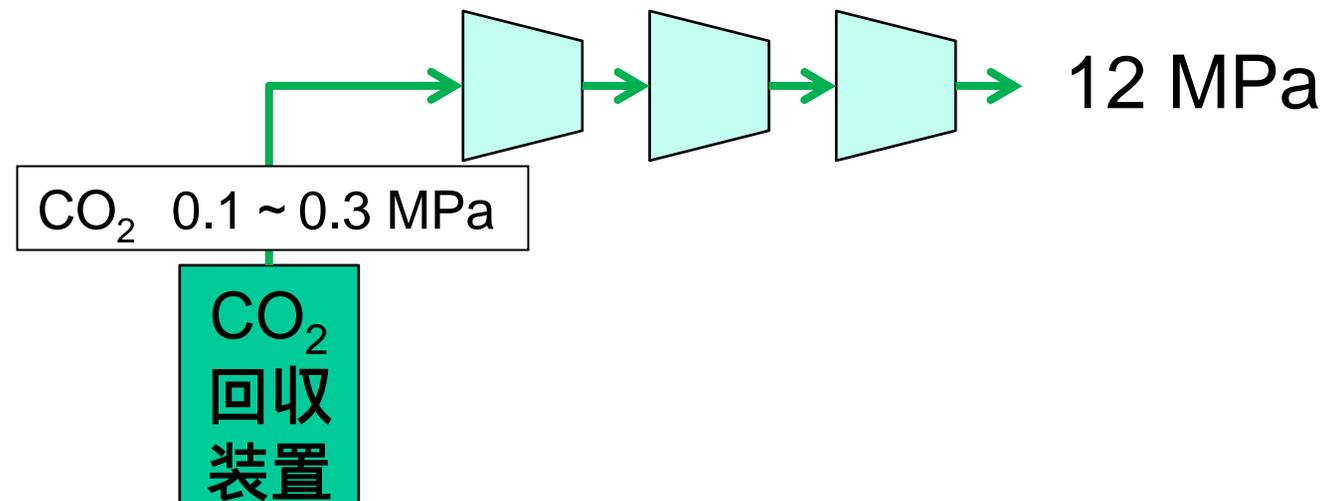
排ガス
2.5 - 4 MPa
CO₂ 40%
H₂ 50%
CO,
CH₄...



Eagleパイロットプラント(J-Power、若松)
出典: 電源開発株式会社ホームページ
Eagle: 多目的石炭ガス製造技術

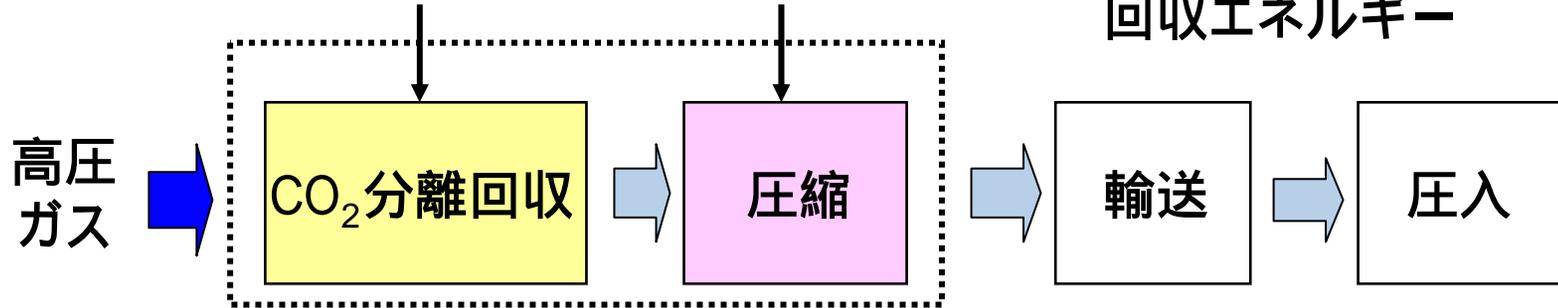
CCSに適したCO₂回収

- 回収したCO₂をなるべく高い圧力で、再生し、圧縮エネルギー削減



高压ガスからのCO₂分離回収・圧縮エネルギー削減

エネルギー（蒸気他） + エネルギー（電気） = 圧縮工程を含む分離回収エネルギー



	分離法	圧縮工程を含む分離回収エネルギー [GJ/t-CO ₂]	
IGCC 高压 (2.5 4 MPa) CO ₂ 40%	SELEXOL法	2.0 [*]	1.0 (100 kWh) 3.0
	MDEA法	3.0 [*]	0.2 (20 kWh) 3.2
	MDEA - flash法	1.0 [*]	1.0 (100 kWh) 2.0
	新吸収法目標	1.5	0.2 (20 kWh) 1.7

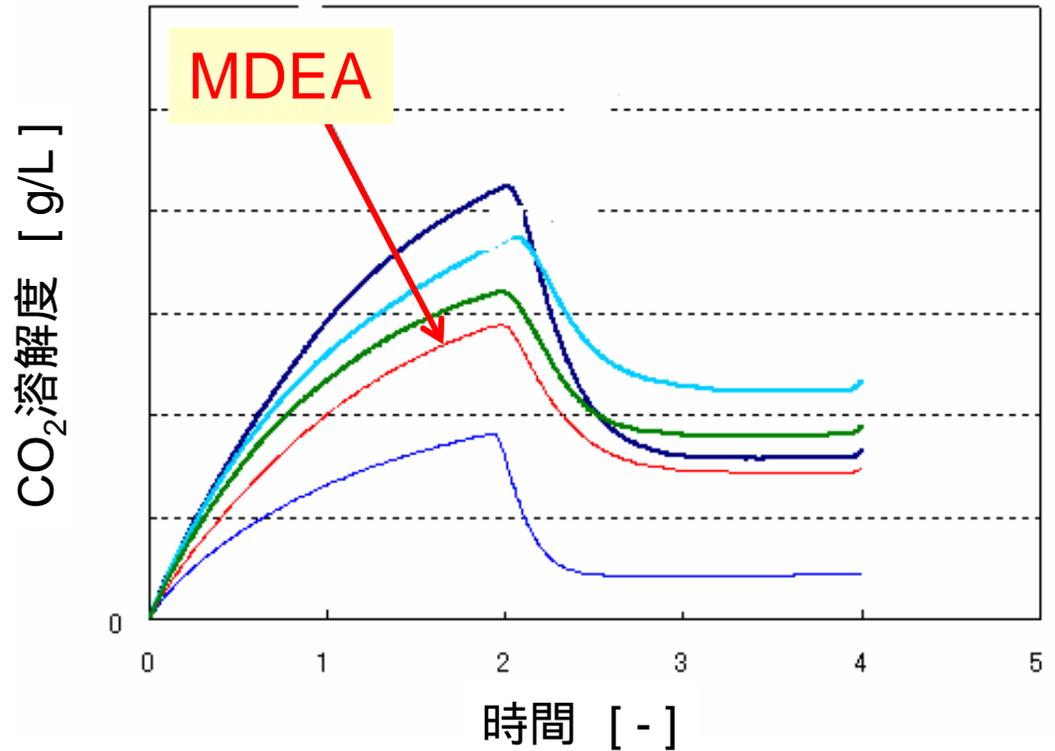
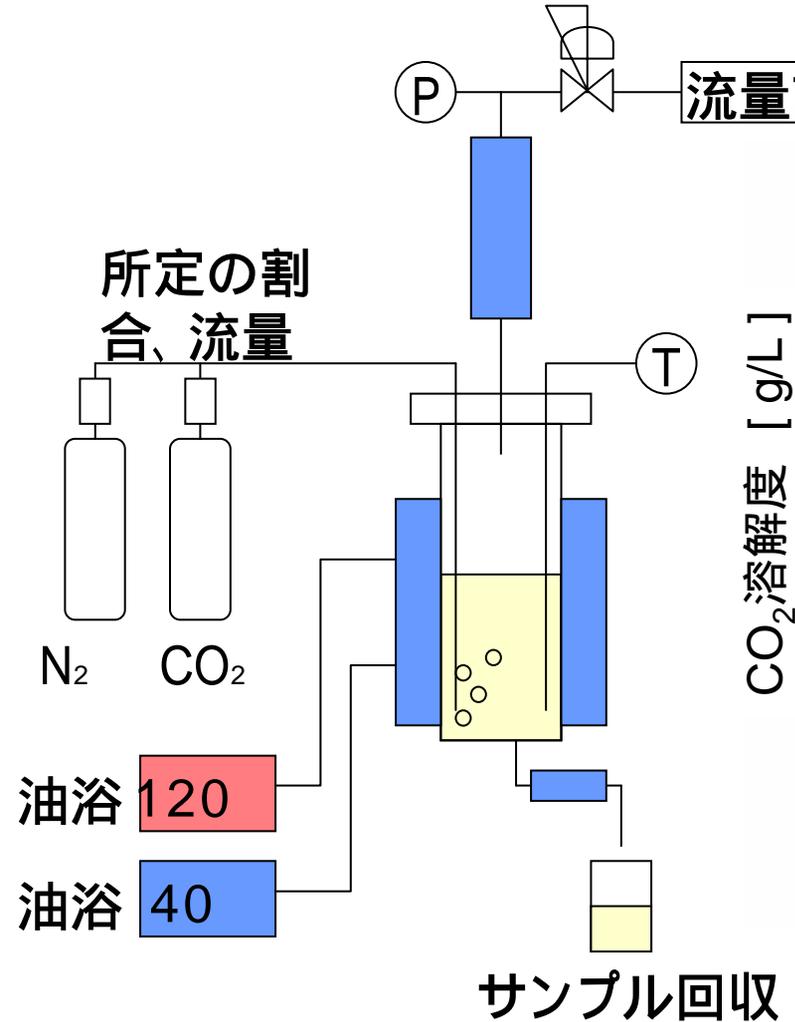
(前提) *Dow Chemical資料

圧縮:0.2(4.0) 7.2 [MPa]

圧縮エネルギーの換算には2,150 [kcal/kWh]を使用(発電効率0.4を勘案)

高压吸収液のスクリーニング

高压用吸収放散装置による試験 CO₂分圧 1.6 MPa 吸収40 放散120

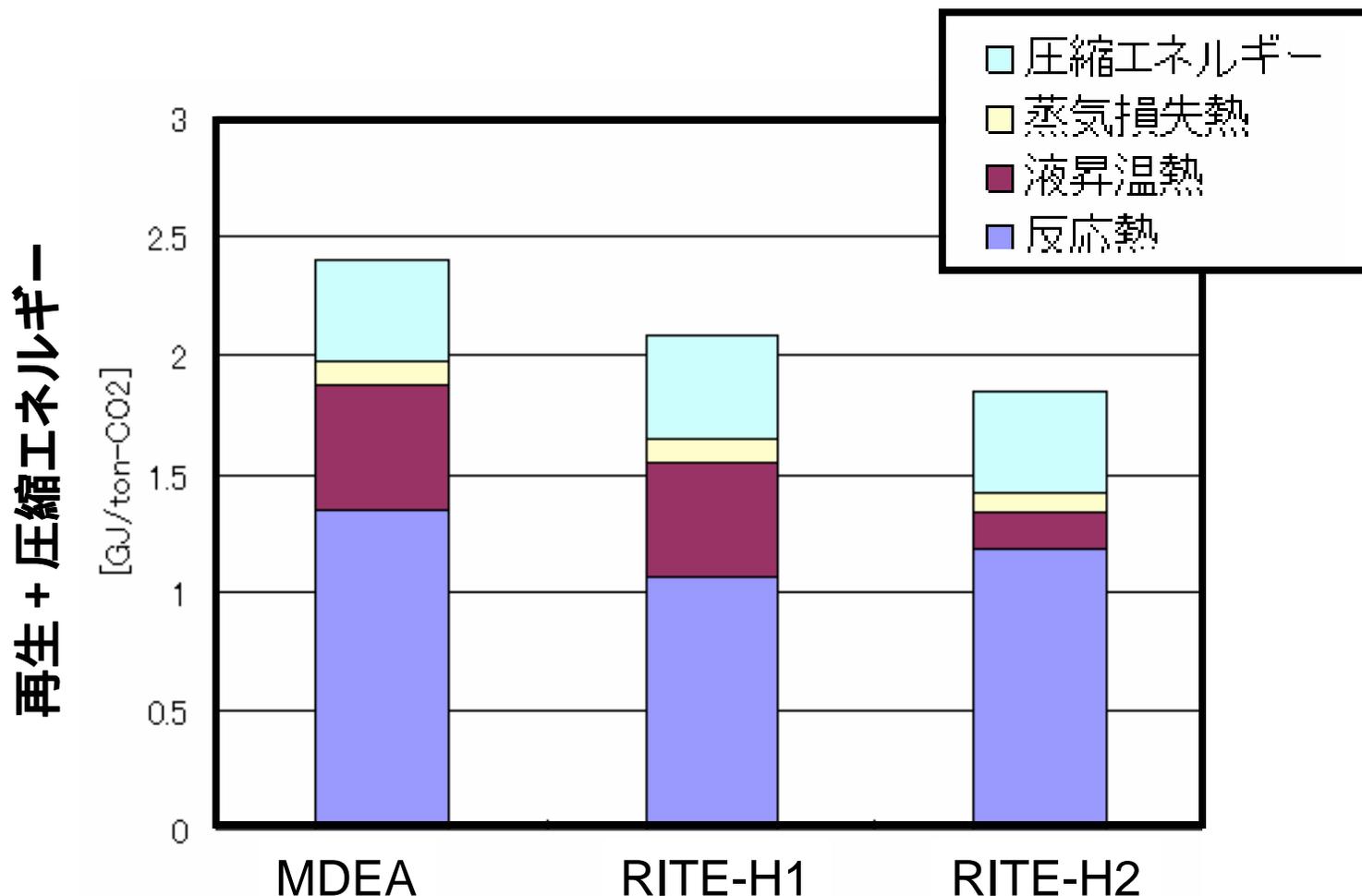


実験結果の一例

	吸収速度 [g L ⁻¹ h ⁻¹]	放散量 [g/L]	反応熱 [kJ/mol]
MDEA	144	72	59
X	105	67	47
Y	263	46	64
Z	204	123	60

- ・ Xは反応熱が小さい
- ・ Yは吸収速度が速い
- ・ Zは吸収速度、放散量ともMDEA以上

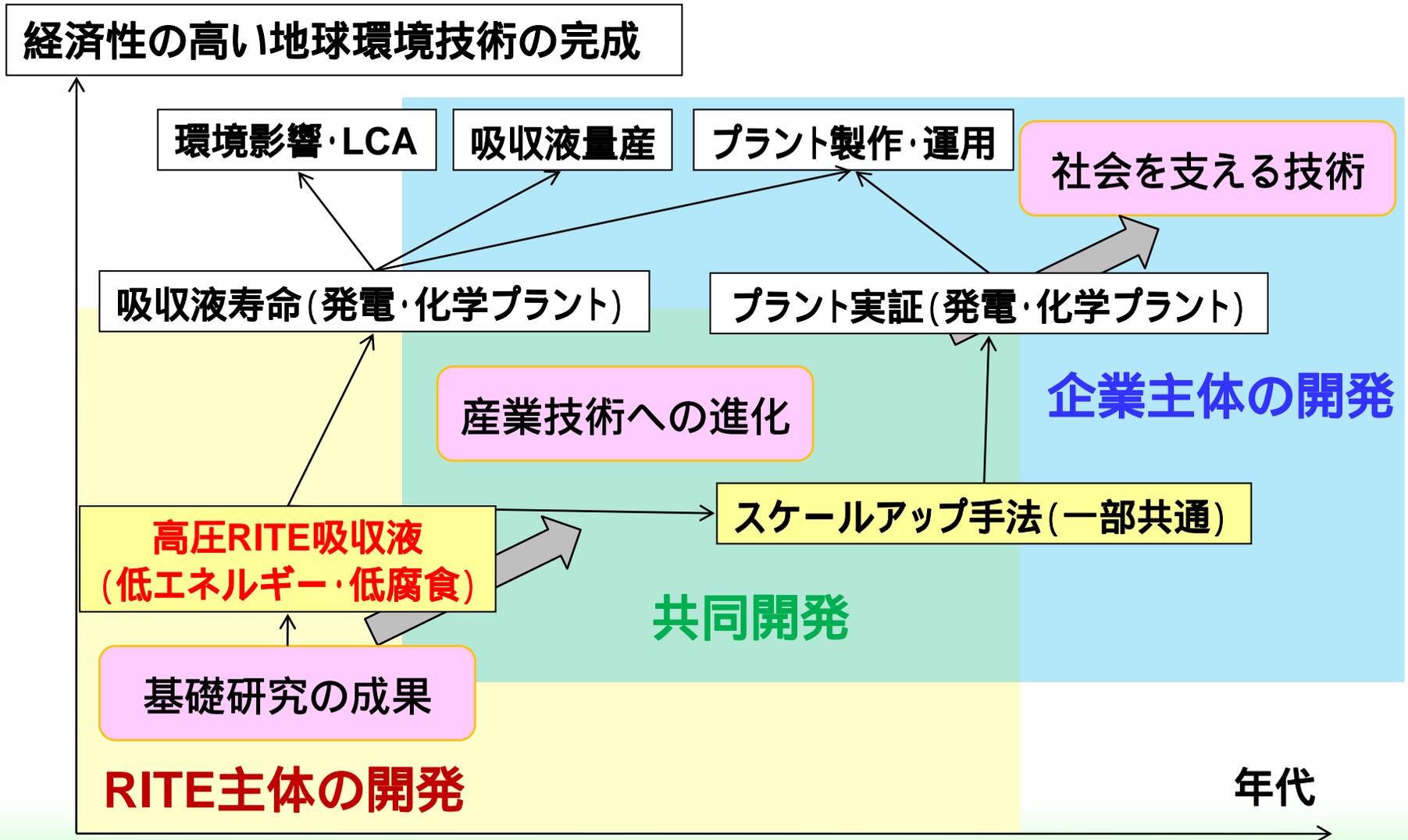
高圧用のRITE吸収液のエネルギー推定



MDEAよりは、低エネルギー、コンパクトなCO₂回収装置が期待できる。

高CO₂分圧のガスからの吸収法分離

- ・従来の吸収プロセスの吸収液を入れ替えることで実証可能。



高压ガスからのCO₂回収

IGCC技術実証機運転

本格的実用化

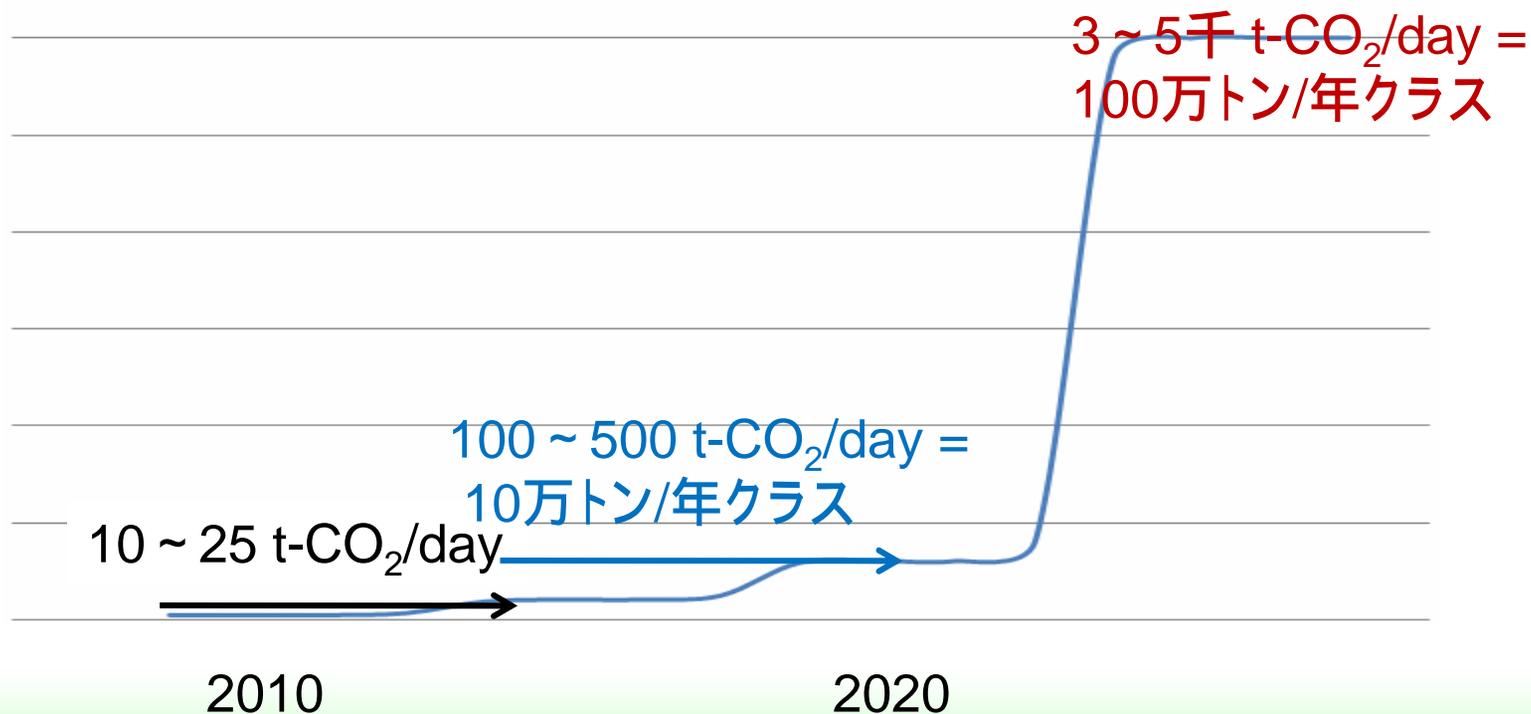
★ 2007年(株)CCP研究所
空気吹石炭ガス化複合発電(IGCC)運開

★ 2017年大崎クールジェン(株)
酸素吹石炭ガス化複合発電(IGCC)運開

CO₂プレコンバクション技術開発

実用化

一
台
当
た
り
プ
ラ
ン
ト
規
模



- 高圧ガスからの新規な分離技術は基礎試験レベルでは、従来技術(物理吸収法)よりも優れた提案がある。
 - 膜
 - 高圧吸収液
 - 吸着剤
 - イオン液体・クラスレート等
- 現在は、IGCCの実証試験として並行して、新規CO₂分離技術のプロセス開発を進める先導的開発の絶好の機会。

- 常圧ガスからのCO₂回収技術は、2015年以降の本格的な実証実験を目指して、数百t-CO₂/day(100万トン/年)への準備が進行中。
- 高圧ガスからのCO₂分離技術は新規技術による低エネルギー、低コストの研究が基礎レベルからプラントレベルへの過渡期。
- RITEは、先端的CO₂回収技術の信頼性・経済性向上のために調査と開発を実施し、グリーンインダストリーの育成に貢献する所存です。