

◆ 革新的環境技術シンポジウム ◆

---

# CO<sub>2</sub>分離回収技術開発の世界動向と RITEの取組み

---

(公財)地球環境産業技術研究機構 (RITE)  
化学研究グループ

風間 伸吾



1. はじめに  
CO<sub>2</sub>分離回収における「安心、安全、安価(3A)」
2. CO<sub>2</sub>分離回収における世界動向(3Aへの取組み)
3. 「3A」の実現に向けたRITEの取組み
  - ・アミン吸収液
  - ・分子ゲート膜
  - ・固体吸収材
  - ・膜-吸収ハイブリッド
4. まとめ

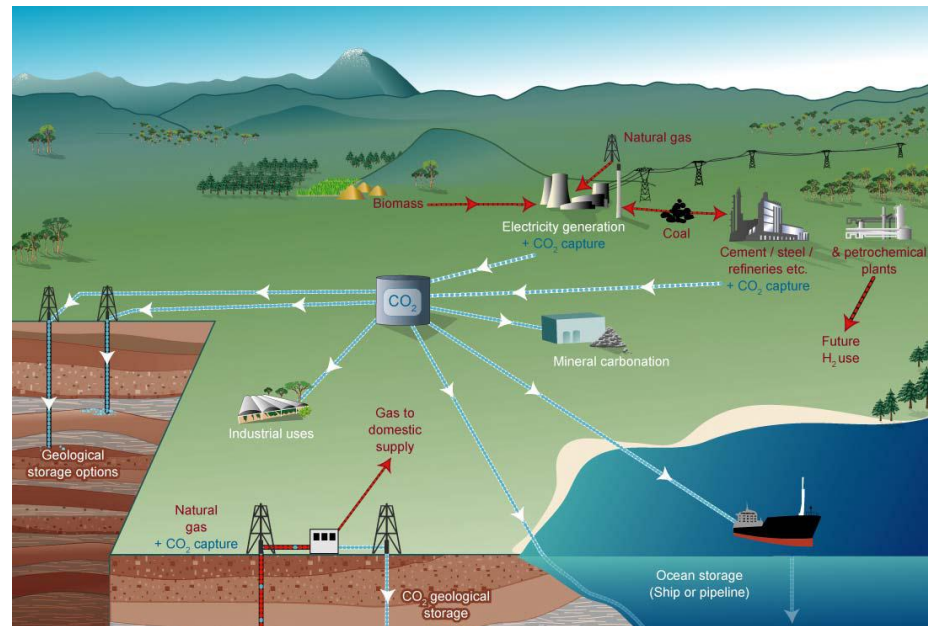
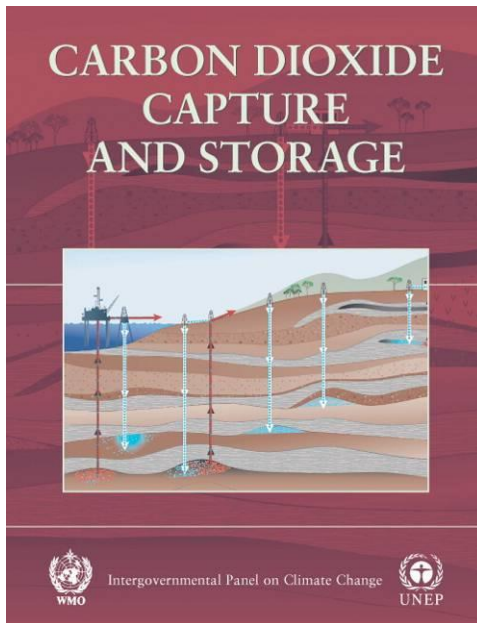
CCSでのCO<sub>2</sub>回収に求められること

- ・安心 (Anshin) ⇒有効な技術
- ・安全 (Anzen) ⇒環境負荷が極小
- ・安価 (Anka) ⇒市場の受容れ

3Aの実現が国民の受容れに重要！

RITEは、この3つのAの実現を目指す！

- ・IPCC Special Report  
“Carbon Dioxide Capture and Storage” (2006年2月公開)  
でCO<sub>2</sub>排出量抑制におけるCCSの有効性が示される。
- ・“IEA CCS技術ロードマップ2009”で、2050年にCO<sub>2</sub>削減の  
約20% (9 Gt-CO<sub>2</sub>)をCCSが担う。



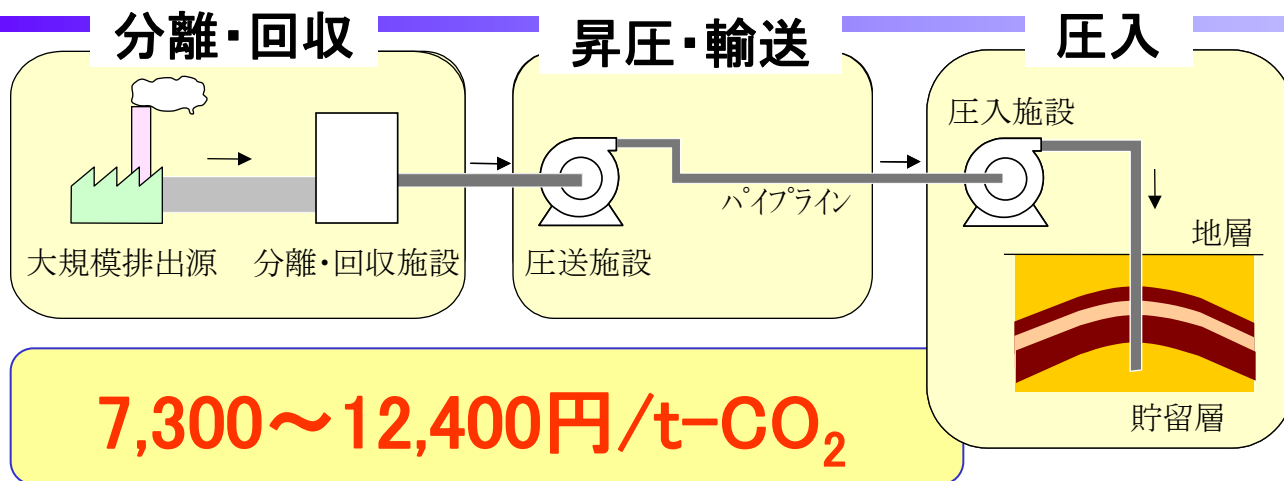
2020年までに100個のプロジェクト(発電部門(1.5-4.5Mt/年) : 38個)を、  
2050年までに3400個のプロジェクトを立ち上げる必要がある。(IEAロードマップ)

- 膨大な量のCO<sub>2</sub>を取扱うため  
追加的な安全の確認が重要
- ひとつは、2次的な環境汚染が無いこと  
→ 環境への影響の評価
- 安全(安心)の実現には、
  1. 基礎データの取得(ラボ試験)
  2. 実証試験が必要

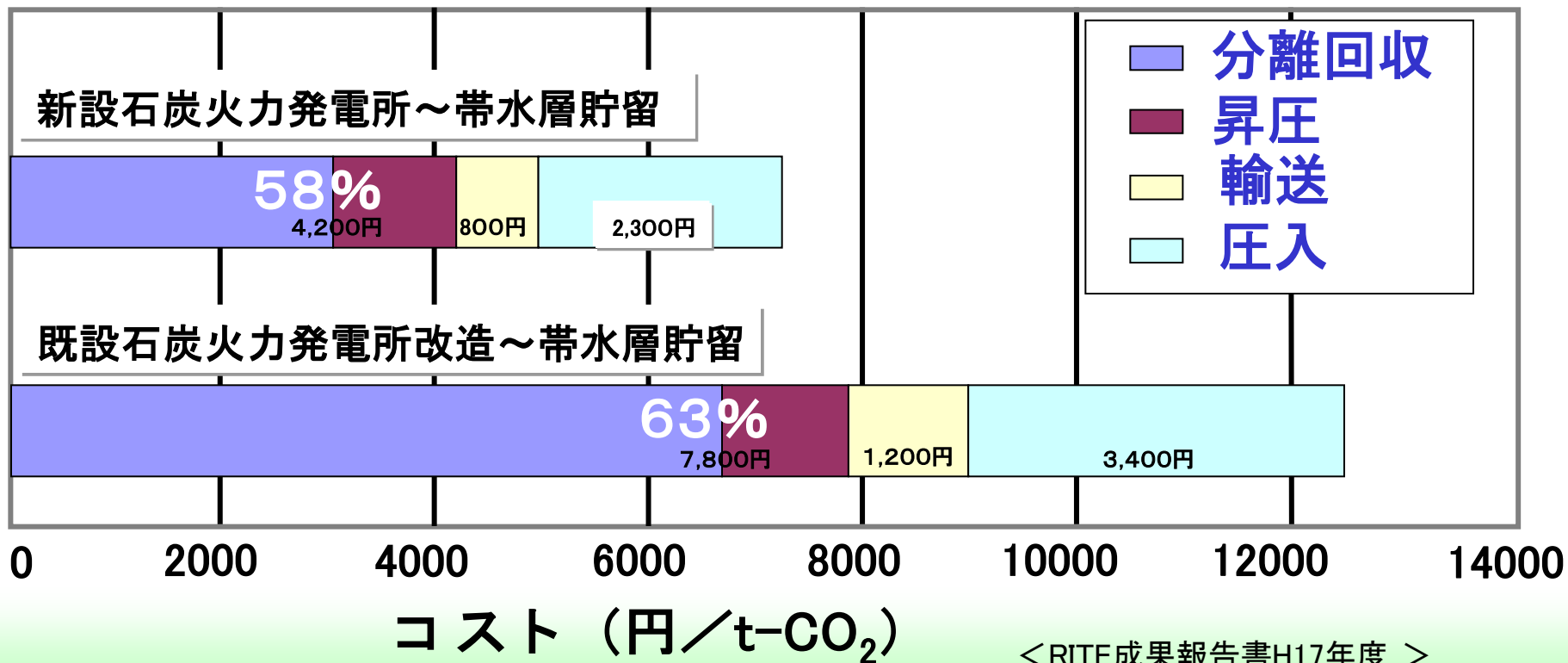
まだCO<sub>2</sub>回収コストが高い！  
安価の実現には、

1. 今ある技術を使いこなす  
⇒ 現行技術のプロセス条件の最適化
  - プロセスシミュレーション精度向上
  - 実証試験での確認と経験の蓄積
2. 新たな技術を作る
  - 革新的技術の開発

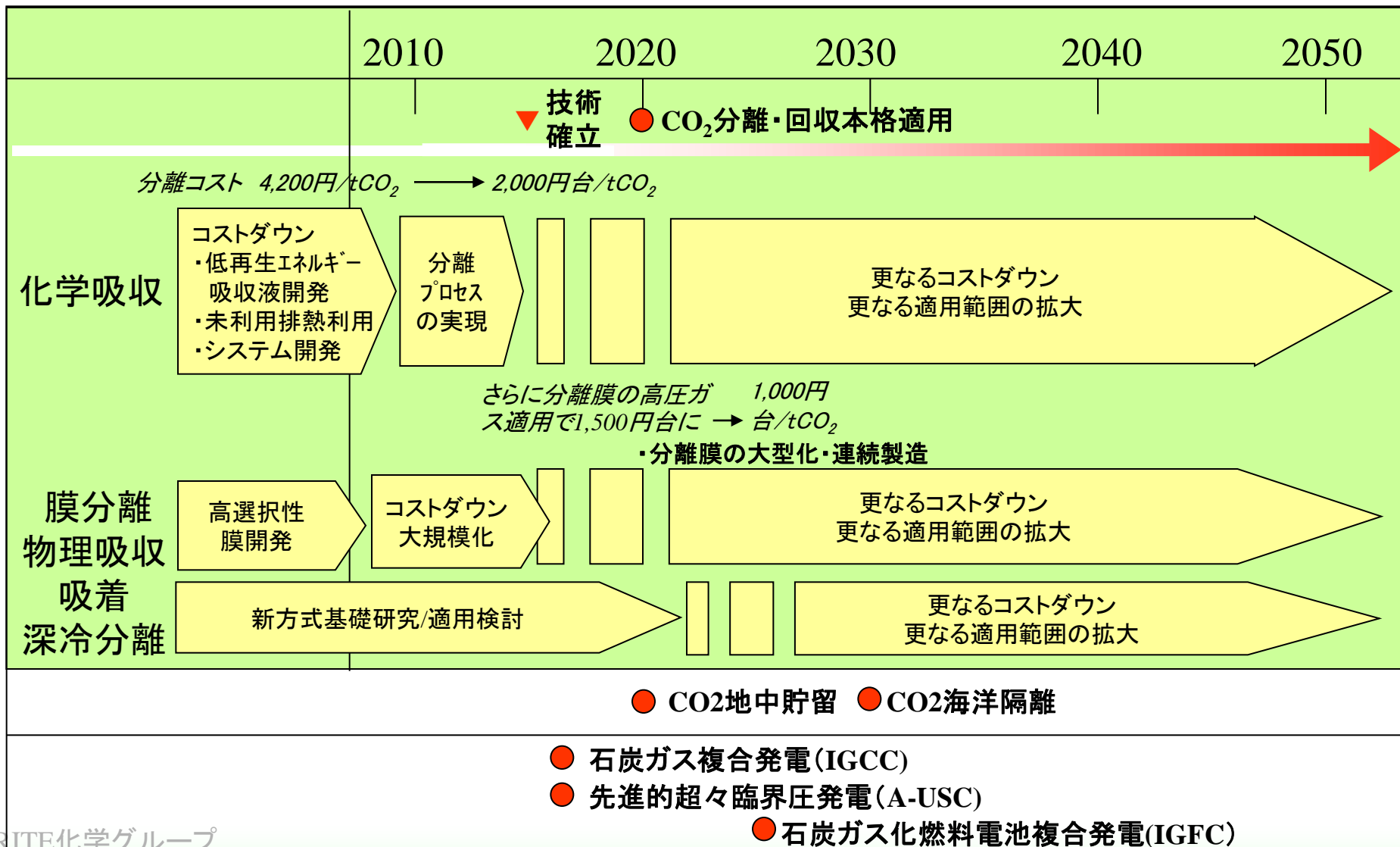
# CCSコストの内訳



回収貯留量: 100万t-CO<sub>2</sub>/年  
 輸送距離: 20km、7MPa  
 圧入: 10MPa、ERD、  
 10万t-CO<sub>2</sub>/年/本  
 深度: 1000m



# 分離・回収 技術ロードマップ





**2010年2月16日の会議:**

**「燃焼後回収におけるアミン放散の環境影響」**

**(主催: IEAGHG)**

“Environmental Impacts of Amine Emissions during Post Combustion Capture”  
Oslo, Norway, 16<sup>th</sup> February 2010

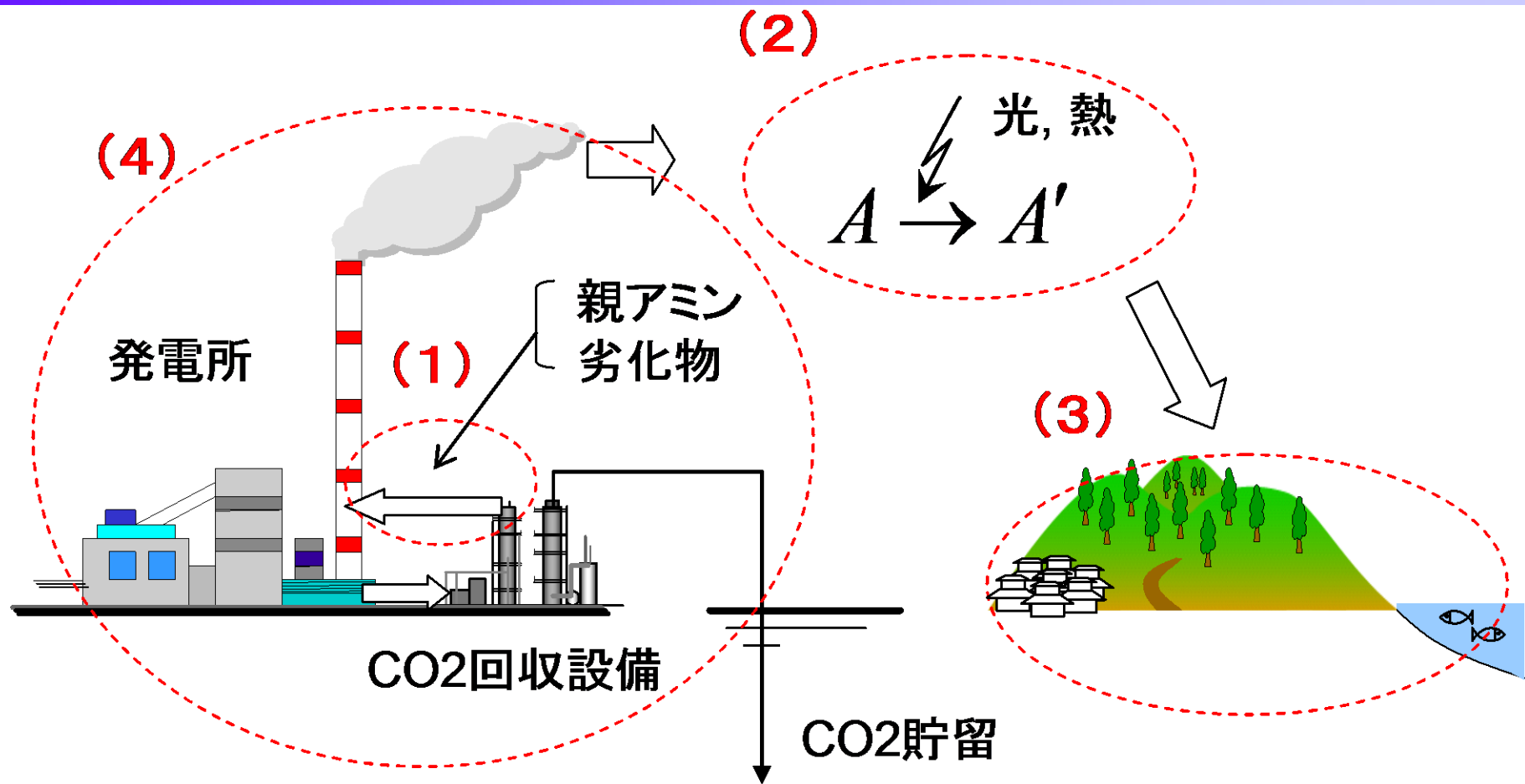
**2011年8月16日の会議:**

**「燃焼後回収におけるアミンの健康と環境毒性」**

**(主催: EPRI: Electric Power Research Institute)**

“Health and Environmental Toxicity of Amines for Post-Combustion Capture”  
Palo Alto, CA, USA, August 16~17, 2011

# アミン放散の環境影響評価の内容(安全)



(1) 劣化物、揮散成分の評価

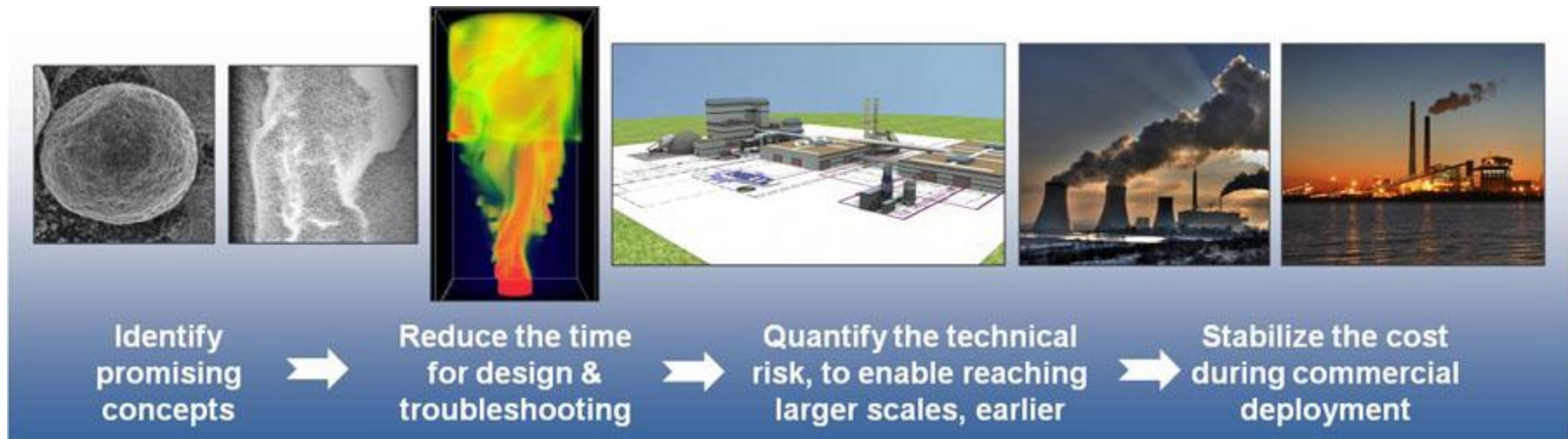
(2) 拡散挙動、化学反応の検討

(3) 自然界への影響評価

(4) 対策技術の提示

## CCSI: Carbon Capture Simulation Initiative (予算\$20m)

- ・DOE/NETLが主宰。国立研究所、大学、企業が参画。
- ・コスト競争力のあるCCS技術の開発促進を目的とする。



## ・RITE: CO<sub>2</sub>回収技術のインパクト評価の高度化

①吸収法、  
膜分離法等の  
材料開発



②プロセス開発、  
プラント試験による  
CO<sub>2</sub>回収技術の検討



③脱CO<sub>2</sub>排ガス、  
回収CO<sub>2</sub>の  
環境影響評価

(上記の情報に基づくエネルギー、コストの評価技術の開発)

CO<sub>2</sub>回収技術が発電システム等に及ぼすインパクトを評価する

国際共同研究

連携・協力

CCSIを主宰するDOE/NETL  
米国大学 等

革新的CO<sub>2</sub>分離回収技術に関する主要国際会議:

1. GHGT: International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies(主催:IEAGHG 他)

GHGT-11は、2012年11月18-22日(京都)

2. PCCC: Post Combustion Capture Conference  
(主催:IEAGHG)

1st PCCCは、2011年5月17-19日(アブダビ、UAE)

3. NETL CO<sub>2</sub> Capture Technology Meeting  
(主催:DOE/NETL)

2011年度は、2011年8月22-26日(ピッツバーグ、USA)

- 2011年5月17~19日
- The Yas Hotel, Abu Dhabi, UAE
- Host: Masdar Carbon  
Sponsors: Doosan Babcock, Gassnova, 三菱重工, EnBW
- 参加者： 欧米を主に約110名、日本13名
- 口頭発表2セッション計44件、ポスター19件

主たるテーマは、石炭燃焼排ガスから  
化学吸収法によりCO<sub>2</sub>を分離回収する技術

- 吸収液開発、基礎物性評価
- 劣化性、揮発性、金属腐食性
- モデリング、シミュレーション
- プラント試験

**-環境影響(7件)**

- 次世代吸収液開発 等



## Technical Session: Pilot plant and Demonstration +Poster sessionから

	Linde, BASF, RWE Power	IFP Energies Novelles, ENEL	Dong Energy, Vattenfall,等 (CESARプロ ジェクト)	東芝	関西電力	新日鉄エンジ ニアリング
吸収液	Gustav200 Ludwig540 (仮名称?)	HiCapt (MEA40% +Inhibitor)	3mol AMP +2mol PZ	TS-1	新規吸収液	RITE開発液 (COURSE50 プロジェクト)
評価プラント	7t/d Niederaussem, ドイツ)	54t/d (Brindisi, 伊)	24t/d (Esbjerg, デン マーク)	10t/d (三川発電所)	2t/d (南港発電所)	30t/d (君津製鐵所、 高炉ガス)
回収エネルギー (熱統合技術含 まず)	2.7~2.8 GJ/t-CO <sub>2</sub>	3~3.15 GJ/t-CO <sub>2</sub>	2.8 GJ/t-CO <sub>2</sub>	2.6 GJ/t-CO <sub>2</sub>	2.7 GJ/t-CO <sub>2</sub> (KS-1: 2.8)	2.7 GJ/t-CO <sub>2</sub>

数ton~数10ton規模のプラント試験データが増えた。

CO<sub>2</sub>回収エネルギーは、2.6~2.8GJ/t-CO<sub>2</sub>

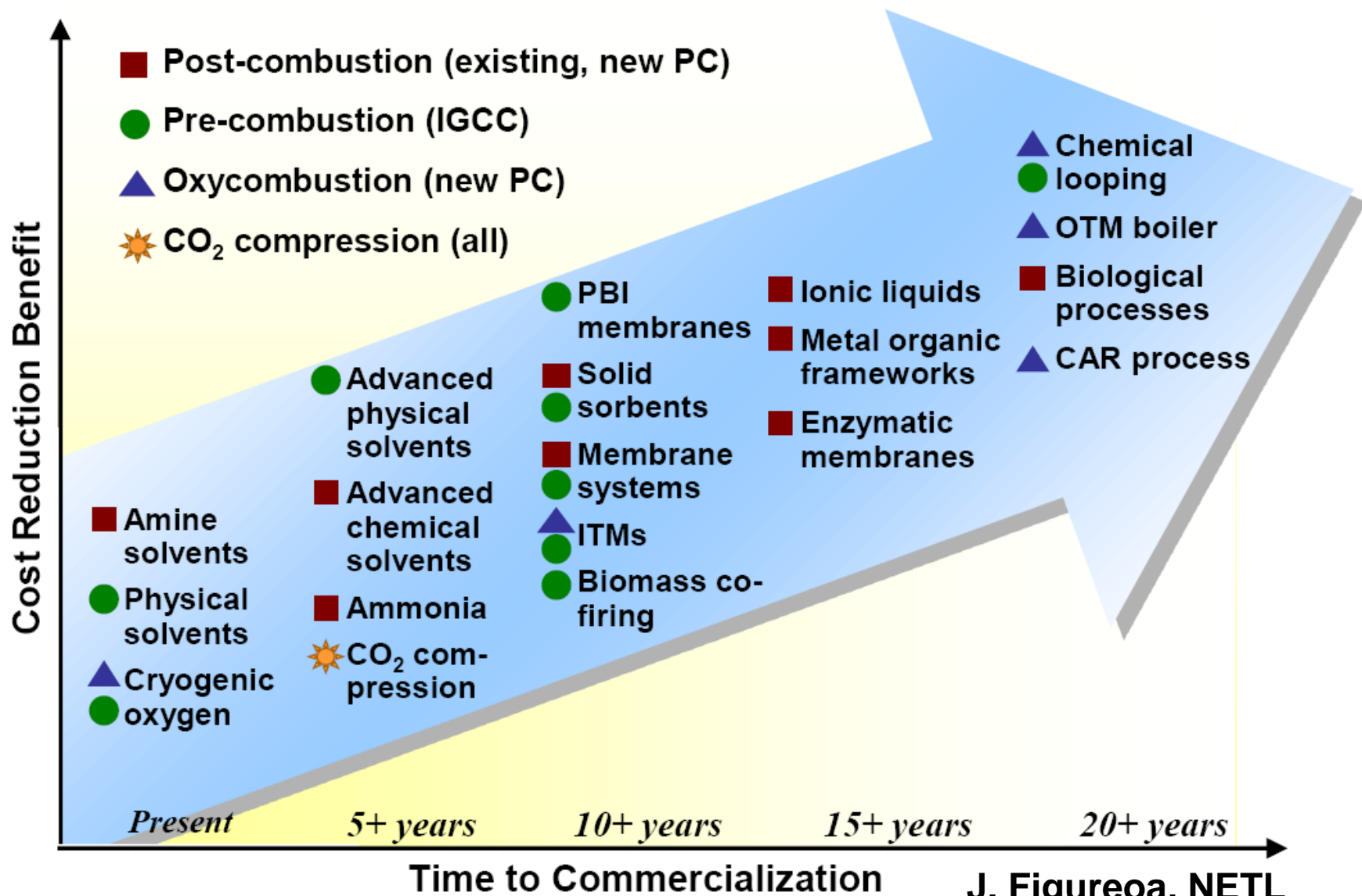
- DOE/NETLの研究開発プロジェクトの年次報告会
- 出席者数： 327人（外国からは17カ国から54人）
- 発表件数： 口頭発表 64件、ポスター発表 26件
  - 燃焼前回収： 12件
  - 酸素燃焼： 8件
  - ケミカル・ルーピング： 5件
  - 燃焼後回収： 19件

（吸収液：10件、吸着材：5件、膜：4件）

ラボ試験から実証試験までの幅広い研究開発



# 米国におけるCO<sub>2</sub>回収技術の展望(安価)



J. Figureoa, NETL

OFFICE OF FOSSIL ENERGY

# CA模擬触媒の開発(安価)

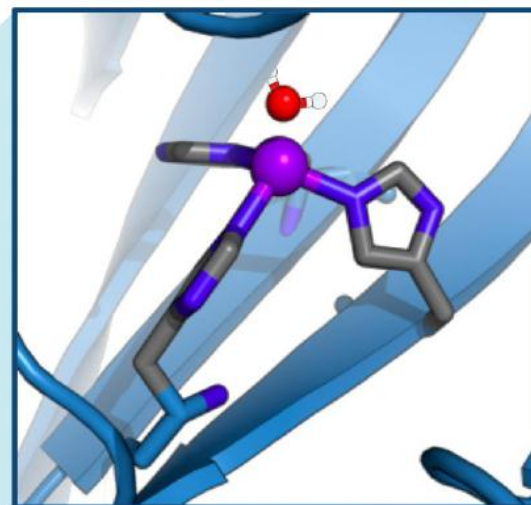
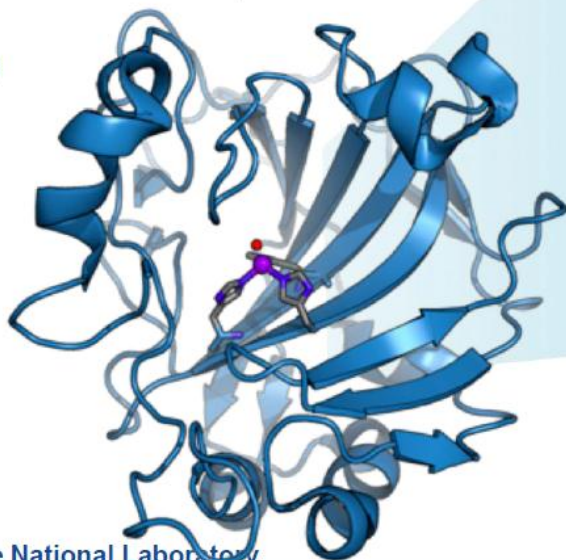


CA Structure & Function:

His triad, axial -OH, coordinate  $\text{Zn}^{2+}$  center,  
key amino acids bind  $\text{CO}_2$

Carbonic  
Anhydrase

Mimics:  
optimize metal  
and ligand identity to  
improve kinetics.



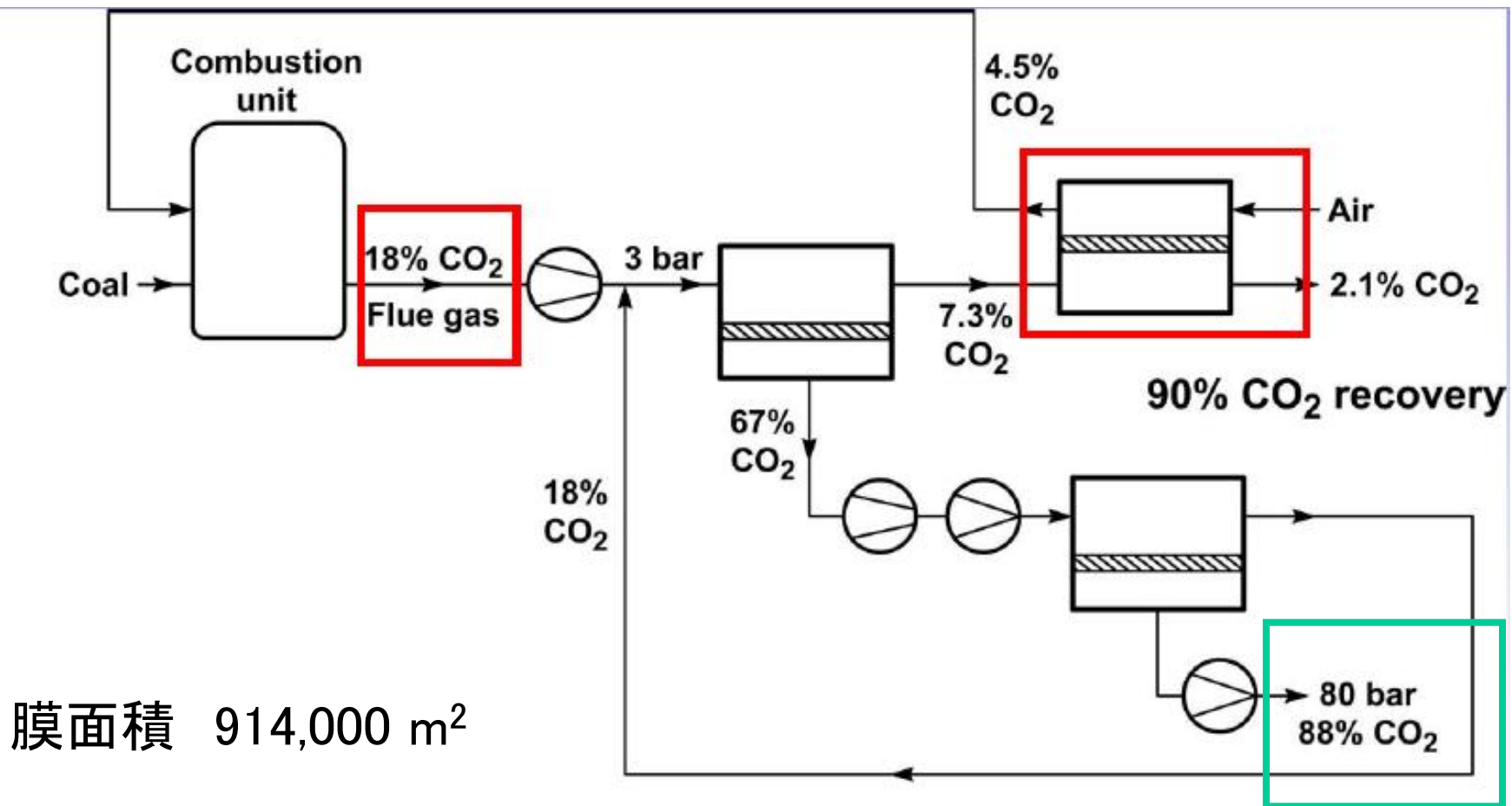
$\text{Zn}^{2+}$ /His triad  
active site

Lawrence Livermore National Laboratory



9

# 米国MTR社の分離膜システム(安価)



膜面積 914,000 m<sup>2</sup>

⇒ システム開発の重要性

回収CO<sub>2</sub>濃度: 88%

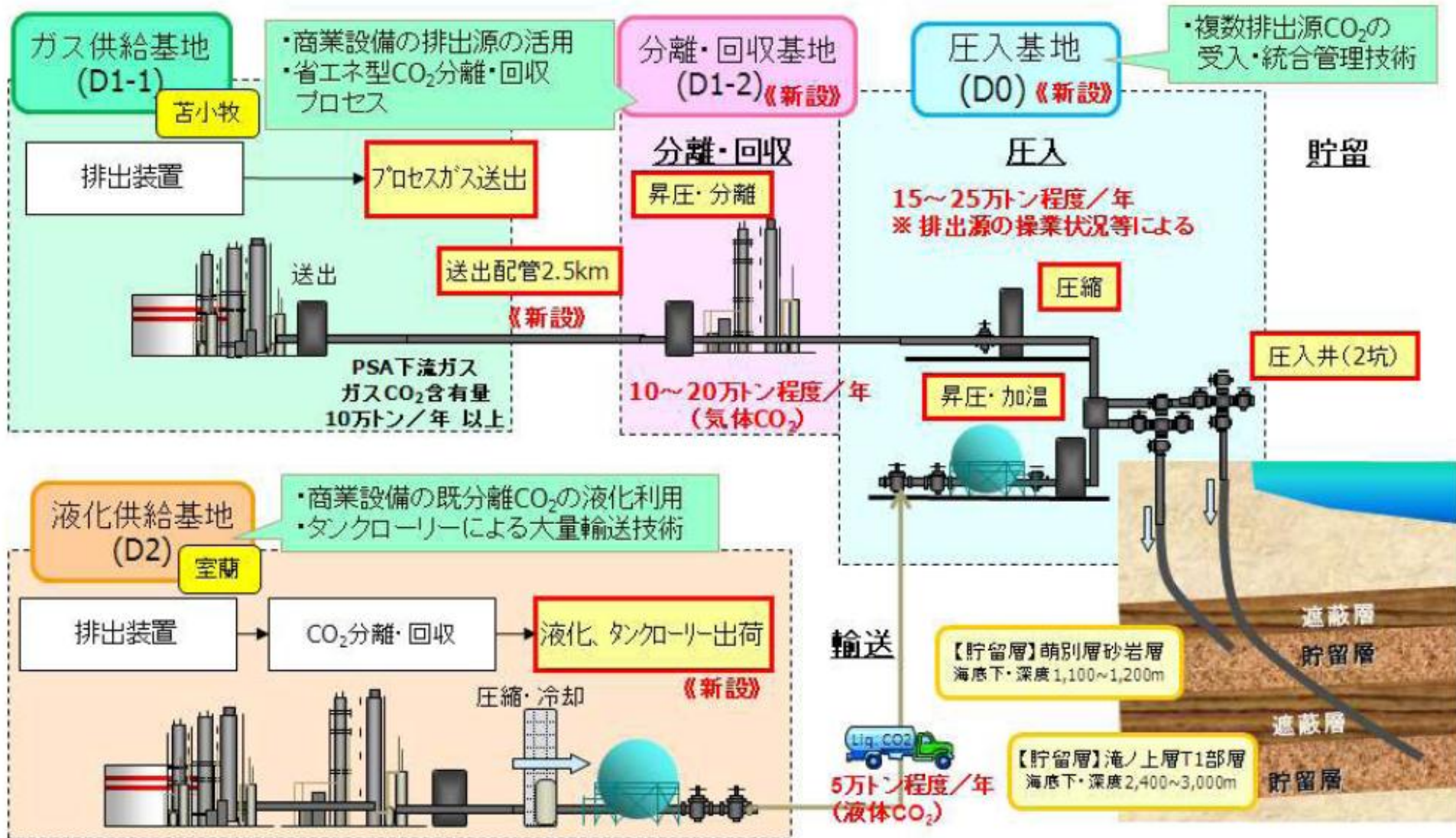
## 主要な実用化プロジェクト:

- スライプナー(ノルウェー): アミン、天然ガス、100万t/年、96年-
- スノービット(ノルウェー): アミン、天然ガス、70万t/年、08年-
- インサラ(ノルウェー): アミン、天然ガス、100万t/年、04年-

## 主要な実証プロジェクト:

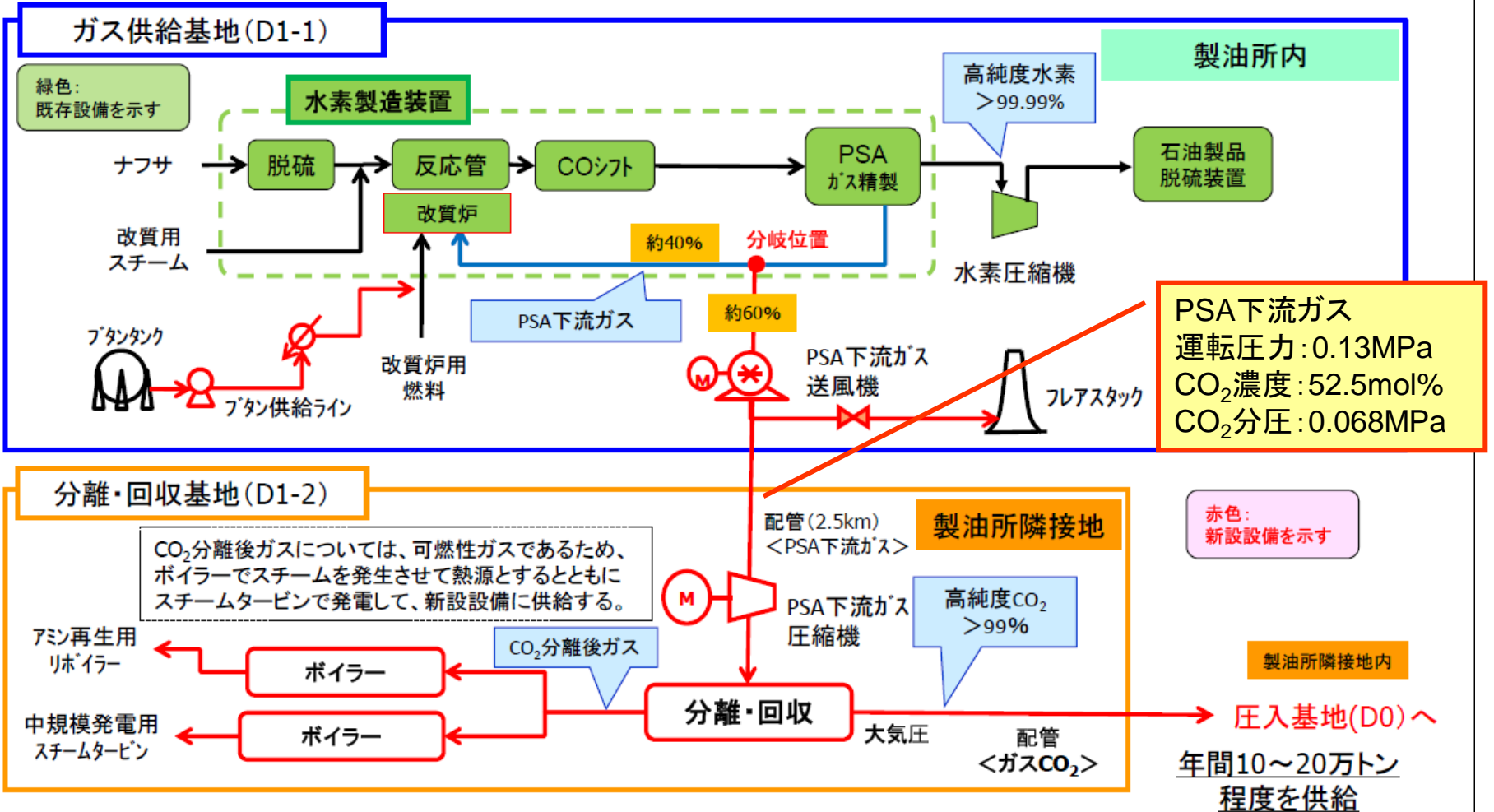
- ラック(仏): 純酸素、発電プラント、6万t/年、09年-
- マウンテナア(米): チルトアンモニア、発電プラント、10万t/年、09年-
- モンスタッド(ノルウェー): チルトアンモニア、アミン、発電プラント、10万t/年

# 苫小牧地点における実証試験計画(案)



# 苫小牧地点におけるCO<sub>2</sub>回収実証試験(案)

実証試験では、PSA下流ガスからの分離・回収とし、水素製造装置への還流は行わない。

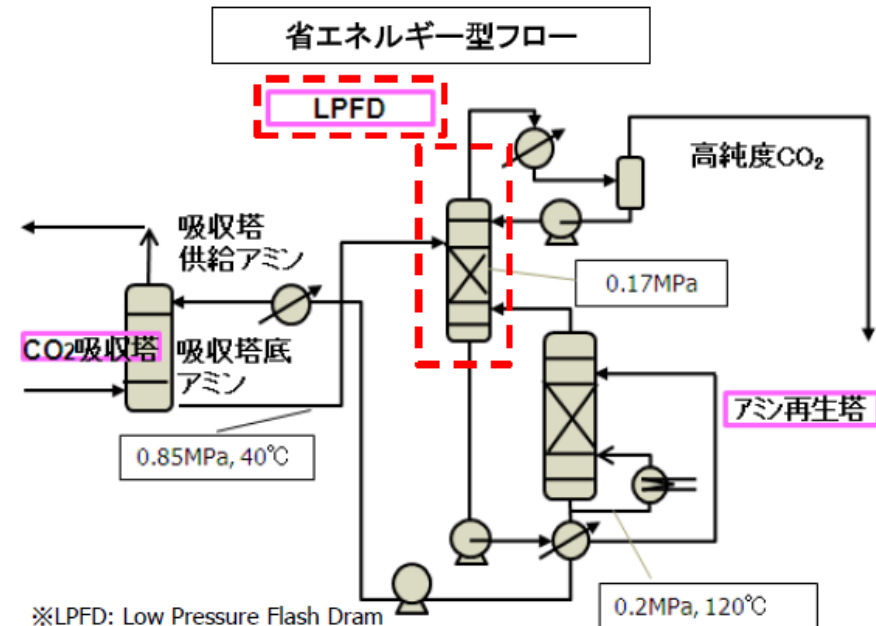
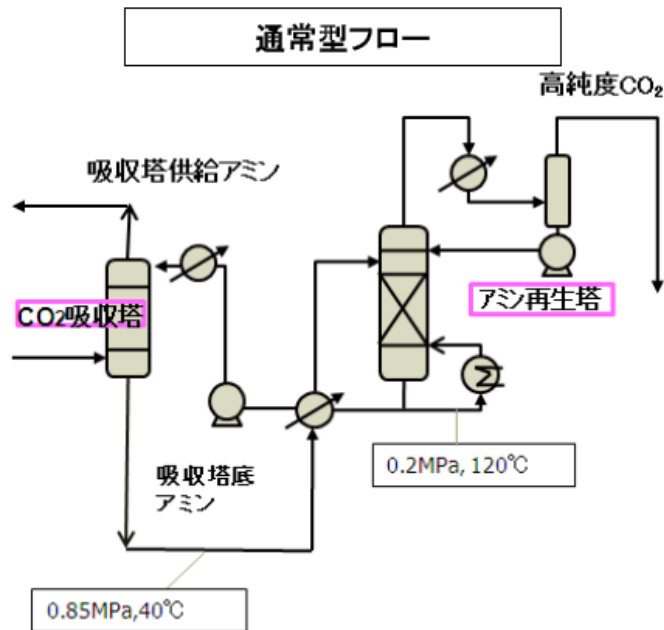


# CO<sub>2</sub>分離回収システム(案)

CO <sub>2</sub> 吸収アミン溶剤	1級・2級アミン	3級アミン	混合アミン	活性アミン
基材溶剤 吸収促進剤	MEA, DEA なし	MDEA なし	MDEA 1・2級アミン等	MDEA あり
溶剤再生熱 (GJ/t-CO <sub>2</sub> )	3.5	—	3.5	(通常型フロー) 2.5~3.5

- 第1級・第2級アミンのCO<sub>2</sub>によるカルバミン酸の生成 (再生熱大きい)
- 第3級アミンはカルバミン酸ではなく炭酸水素イオンを生成する (再生熱小さい)

※MDEA: Methyl Di-Ethanol Amine



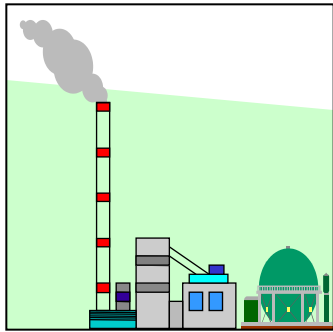
※LPFD: Low Pressure Flash Drum

LPFDを追加で設置することで、減圧によるCO<sub>2</sub>分離が可能となることに加えて、アミン再生塔頂からCO<sub>2</sub>とともに供給される水蒸気熱を利用しCO<sub>2</sub>を分離することが可能。また、これらにより、アミン再生塔に供給されるCO<sub>2</sub>量が減るため、アミン再生塔で必要となる再生熱が減少。

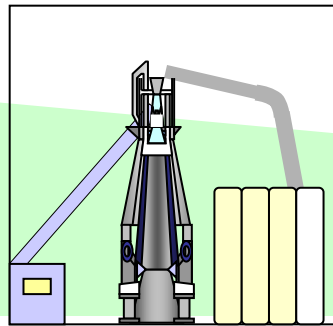
通常型フロー (LPFD無し)	省エネルギー型フロー (LPFD有り)
3.20 GJ/トン-CO <sub>2</sub> 実績例	1.93~2.50 GJ/トン-CO <sub>2</sub> 実績例

## 発生源の規模・CO<sub>2</sub>ガス圧により最適な回収技術の開発

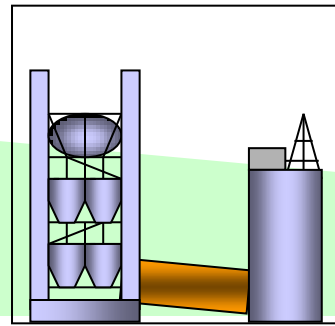
火力発電所



製鉄所(高炉等)



セメント工場



製油所等



国内CO<sub>2</sub>発生量  
(億トン/年)

3.7

1.8

0.5

0.1

CO<sub>2</sub>ガス圧力

低圧、高圧 (IGCC)

低圧

低圧

高圧、低圧

適用

大規模  
低圧・高圧

大～中・小規模  
中・高圧

中規模  
中・高圧

方法

化学吸収法

膜分離法

吸着法



# 新規なアミン吸収液の開発(COCS) (安価)

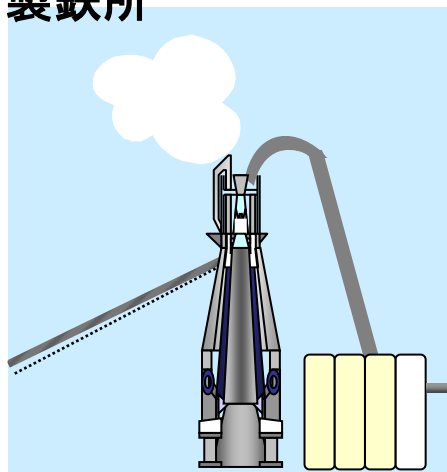
「低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術開発」

(COCS: Cost-Saving CO<sub>2</sub> Capture System, 2004~08年度)

化学吸収法を用いた低コストCO<sub>2</sub>分離回収技術の開発

(貯留)

製鉄所



高炉ガス  
CO<sub>2</sub> conc.  
20%

化学吸収法

(Absorption)

CO<sub>2</sub> conc.  
2%

CO<sub>2</sub> conc.  
99%

(Regeneration)

(Reboiler)

1. 新吸収液開発

2. 低品位廃熱利用

CO<sub>2</sub>分離回収コスト半減

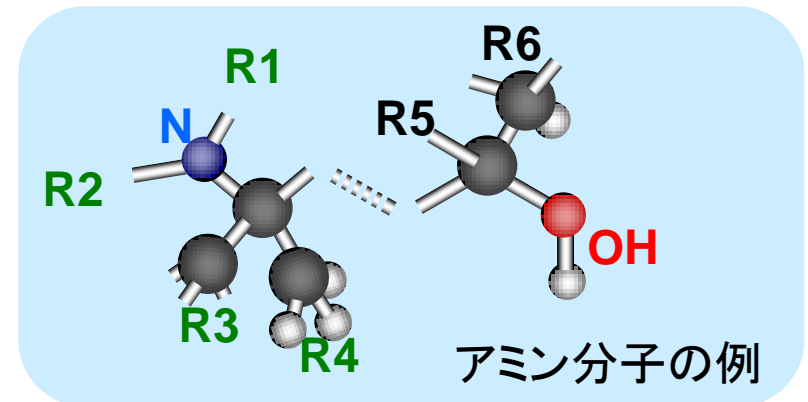
← CO<sub>2</sub>分離回収エネルギー: 2.5 GJ/t<sub>CO2</sub>

COCSの成果を引き継ぐ新化学吸収液とプロセスの開発  
(NEDO事業) H20~H24年

【目標(H24年度)】 分離回収エネルギー 2.0GJ/t-CO<sub>2</sub>

## 新アミン液の開発(COURSE50)

新日本製鐵(株)ー東京大学ー(公財)RITEの共同研究  
合成化学手法、  
計算化学手法による  
新吸収液開発



## 新アミン液のプロセス開発

新日鉄エンジニアリング(株)  
実高炉ガス(BFG)を用いる1t/d・30t/d装置でのプロセス開発

# 試験装置の外観

**NIPPON STEEL ENGINEERING**

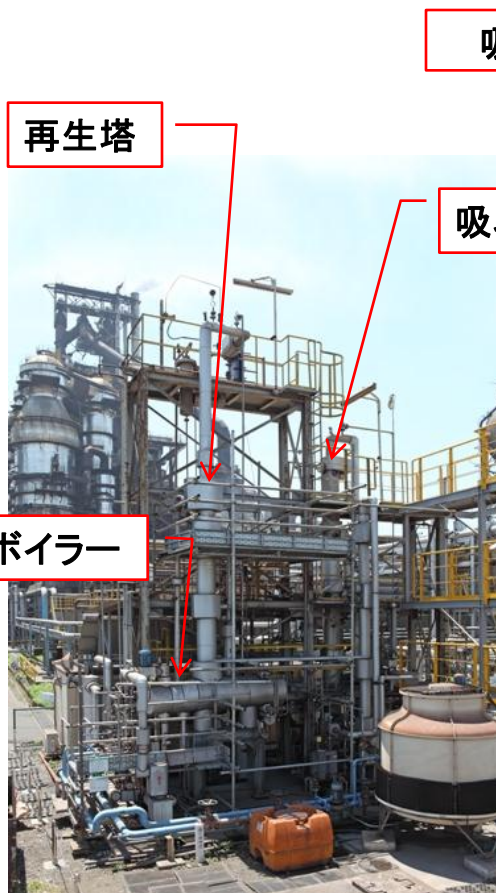
CAT: Chemical Absorption Test plant



**CAT-LAB**

**RITE**

化学吸収液は、RITEと  
新日鐵が「CAT-LAB」  
(模擬ガス試験装置)等  
を用いて開発



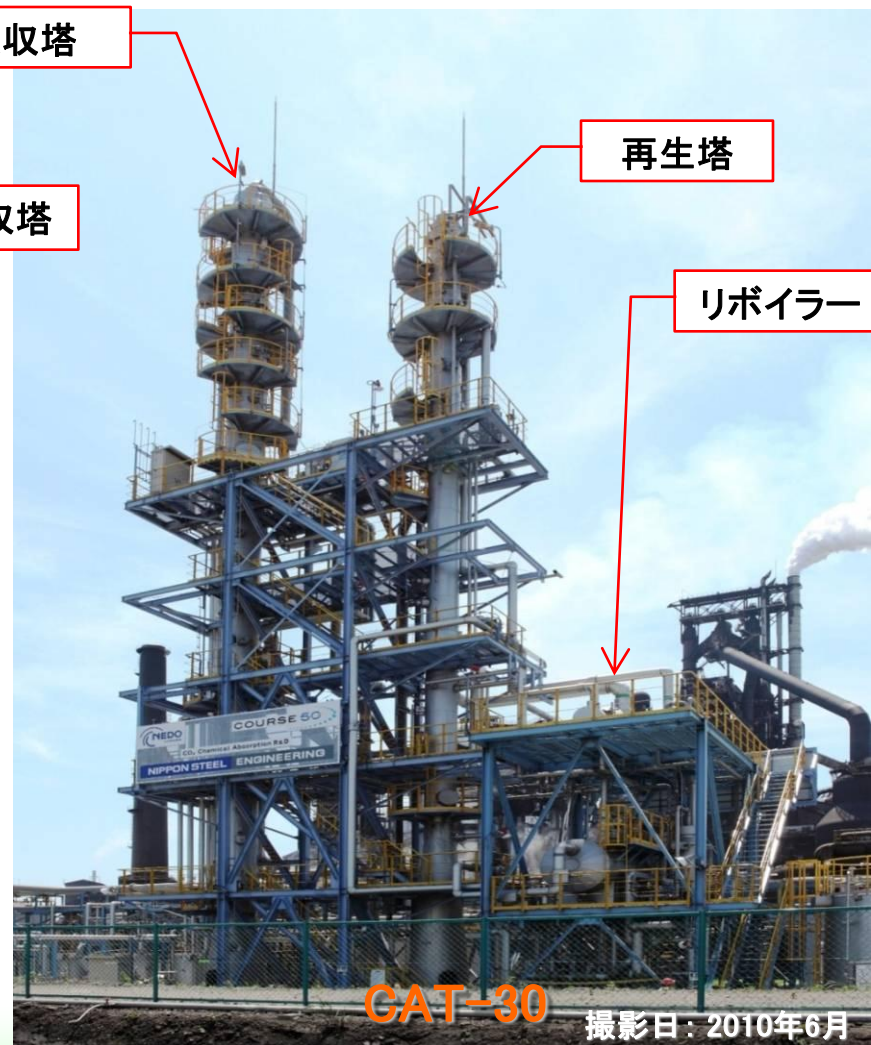
再生塔

吸収塔

吸収塔

リボイラー

**CAT-1**



再生塔

リボイラー

**CAT-30**

撮影日: 2010年6月

## 設備スケールと分離回収エネルギー (GJ/t-CO<sub>2</sub>)

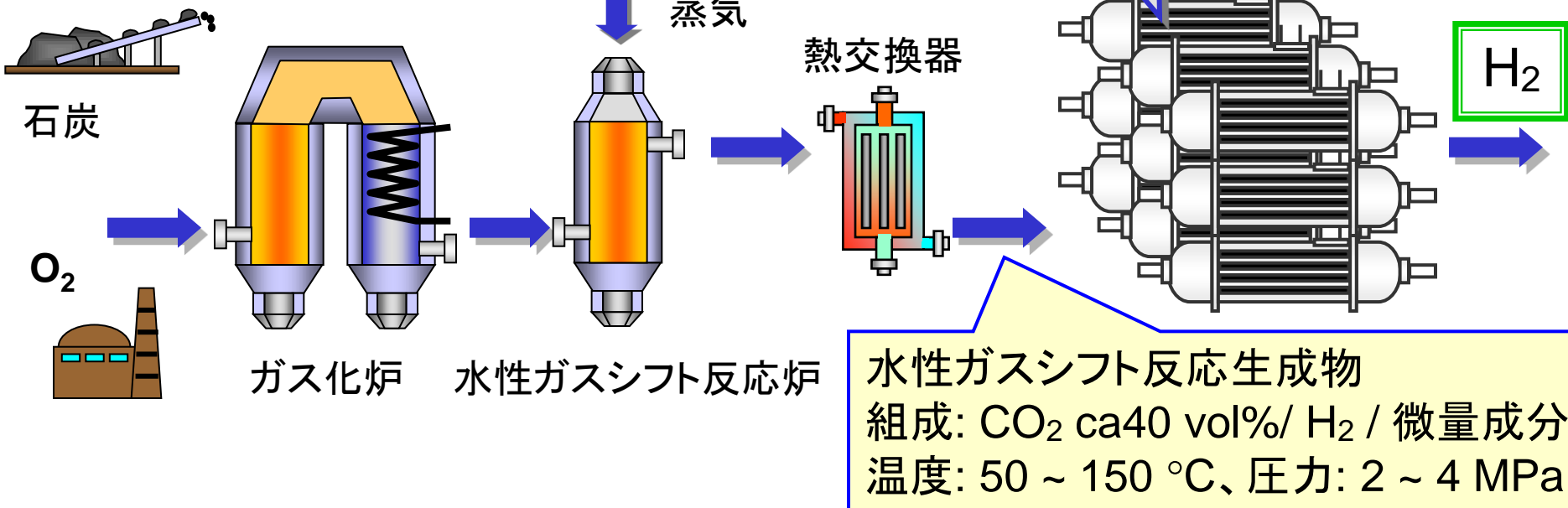
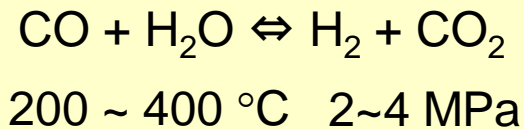
スケール → 吸収液 ↓	CAT-LAB 5kg-CO <sub>2</sub> /d	CAT-1 1t-CO <sub>2</sub> /d	CAT-30 30t-CO <sub>2</sub> /d
RITE-5C	3.4	3.1	2.7
<b>RN-1</b>	<b>2.8</b>	<b>2.9</b>	<b>2.5</b>

**RITE-5C; COCSプロジェクト開発吸収液**

**RN-1; COURSE50プロジェクト開発吸収液**

# 次世代型膜モジュールで何が変わるか(安価)

## 水性ガスシフト反応

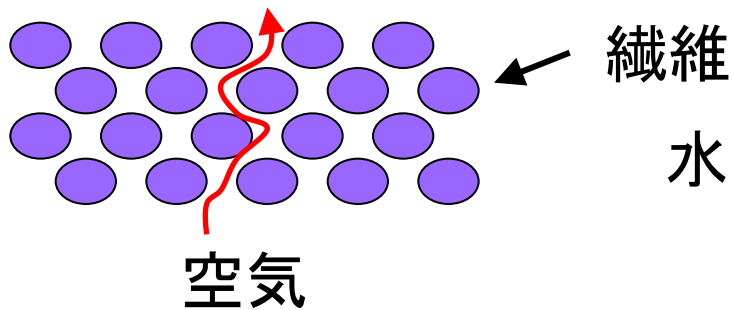


**CO<sub>2</sub>回収コスト: 1,500円/t-CO<sub>2</sub>**

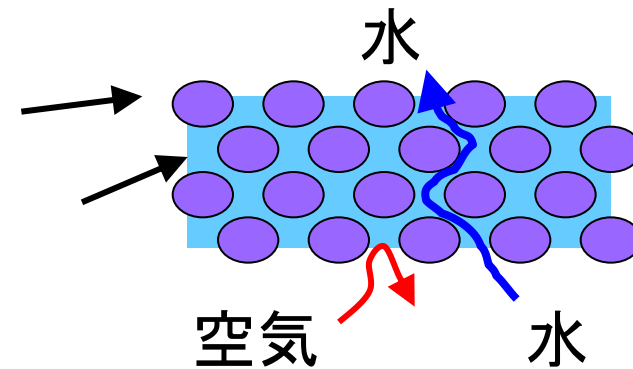
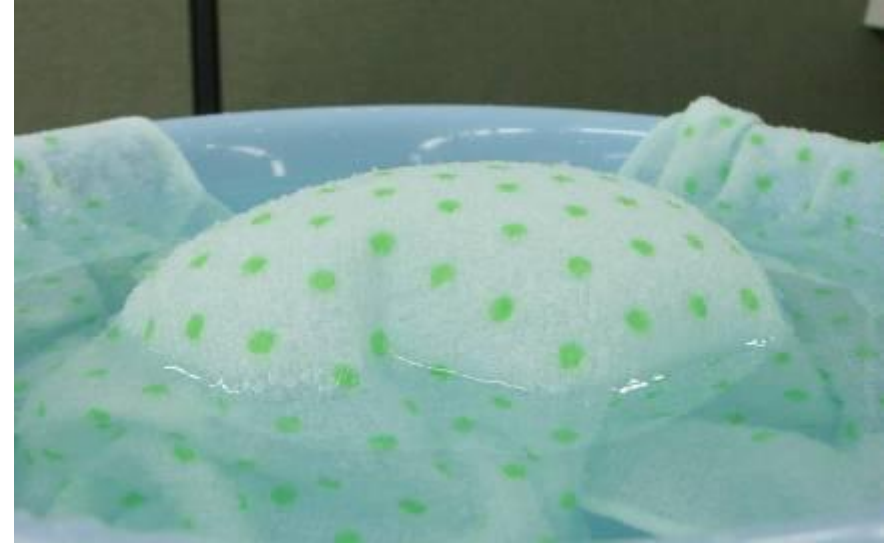
CO<sub>2</sub>透過速度:  $7.5 \times 10^{-10}$  (m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>)、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>選択性: 30  
(膜2段)

# 理想的な分離膜とは

## 乾燥タオル

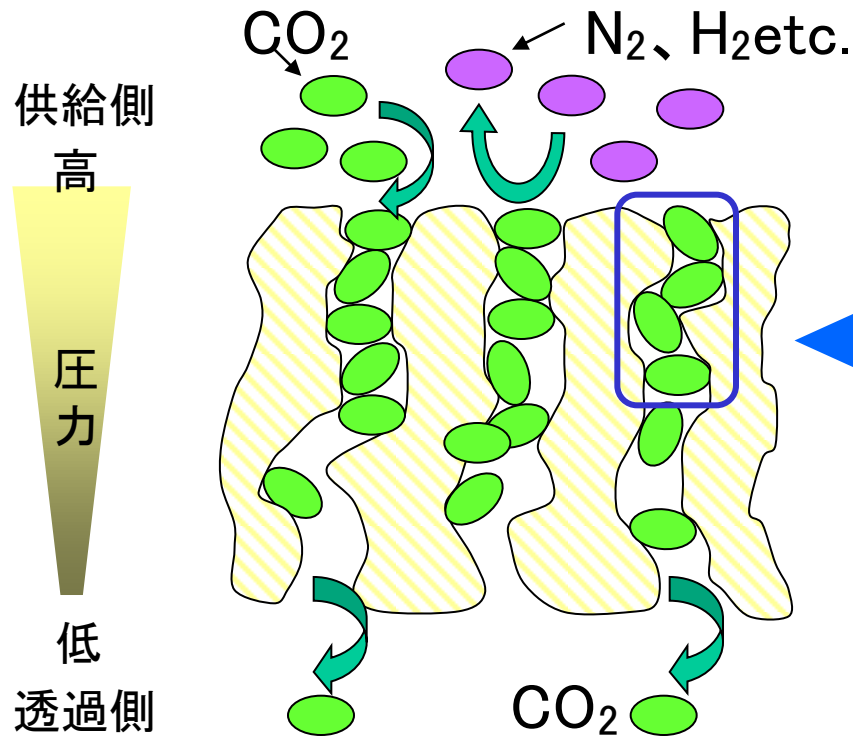


## 濡れたタオル

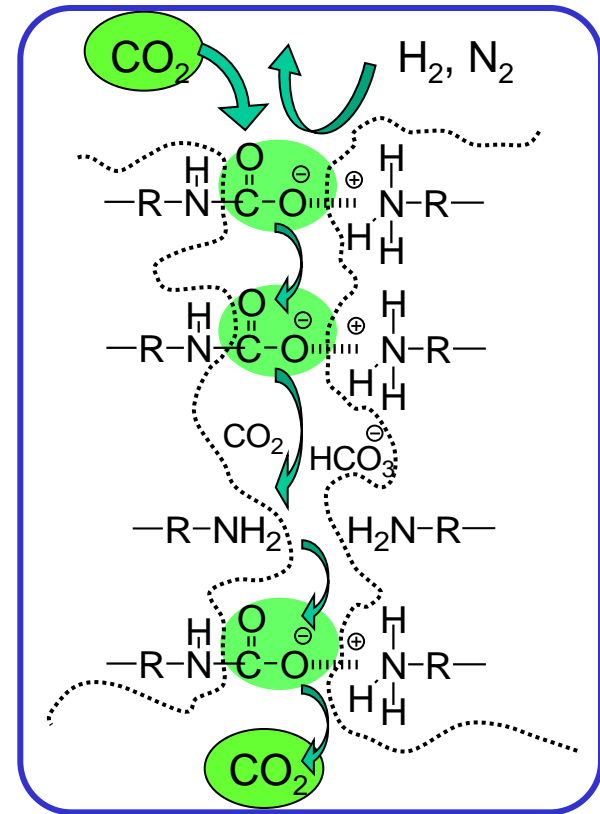
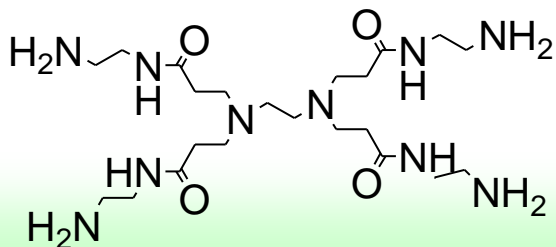


# CO<sub>2</sub>分子ゲート機能

CO<sub>2</sub>分子が他のガスの透過を抑制



PAMAM デンドリマー



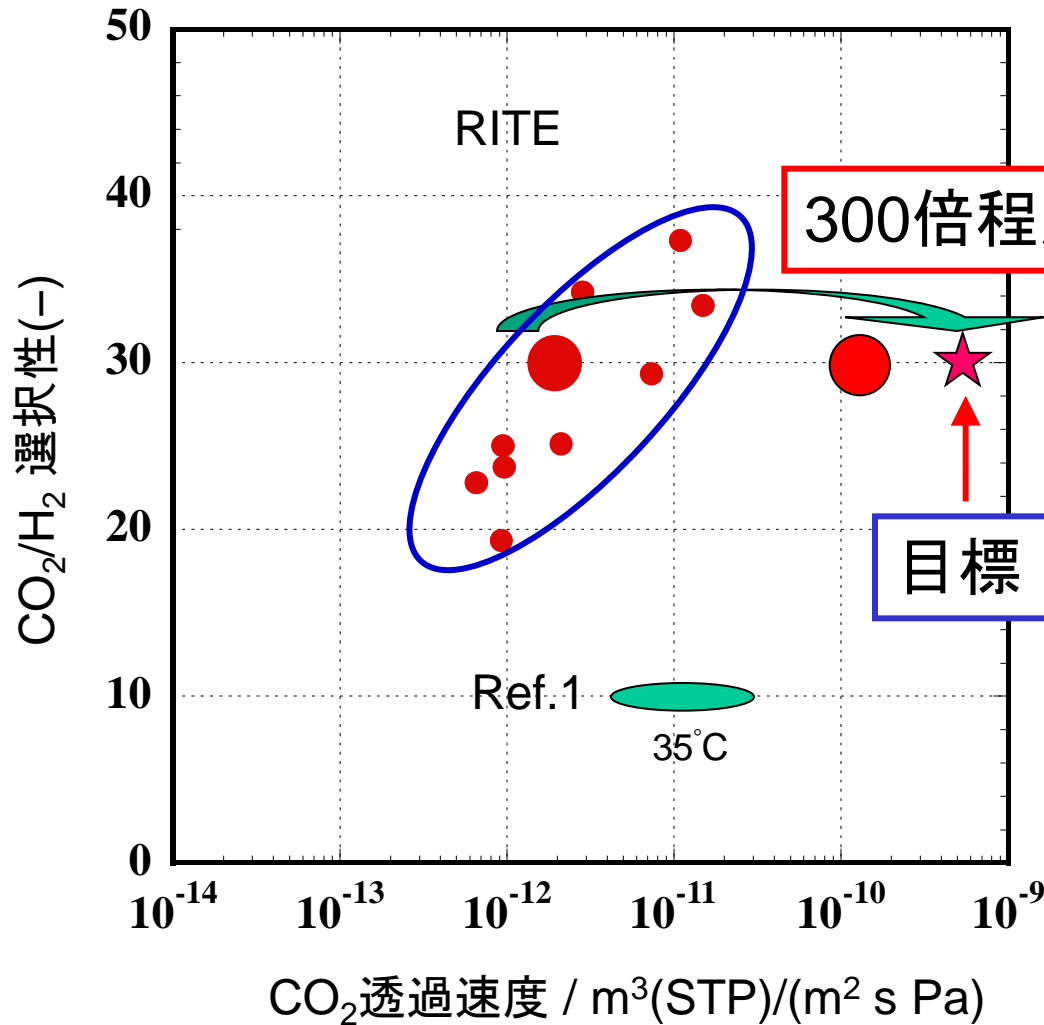
Carbamate	(mol/mol-dendrimer)	2.6
Bi-carbonate	(mol/mol-dendrimer)	0.36

**組合員：** (株)クラレ、  
日東電工(株)、  
新日鉄エンジニアリング(株)、  
(財)地球環境産業技術研究機構

**設立：** 平成23年2月17日

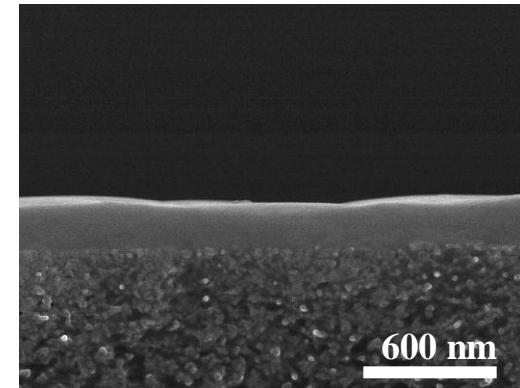
**事業の概要：** 二酸化炭素回収コストが1,500円  
／t- $\text{CO}_2$ を実現する次世代型分子ゲート機能  
 $\text{CO}_2$ 分離膜モジュールに関する基盤・基礎・応用  
技術開発及びその事業化検討。





膜厚: 500μm ⇒ 薄膜化

複合膜化

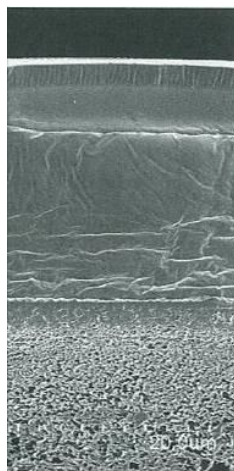


Koutestu, Kazama et al.  
J. Membr. Sci. 287 (2007) 51

高CO<sub>2</sub>圧で使用可能

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

分離  
機能層



分離膜断面写真



スパイラル型分離膜モジュール(試作)



モジュール収納部位



高精度模擬ガス試験装置



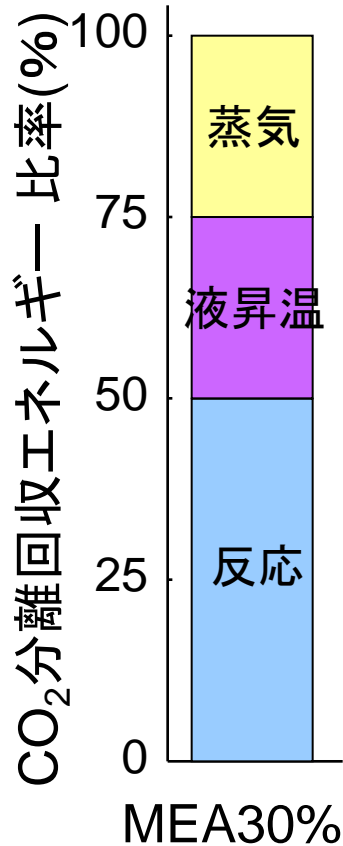
洋上CO<sub>2</sub>回収設備のイメージ写真: Sleipner Project

**MGM膜:  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
=58**

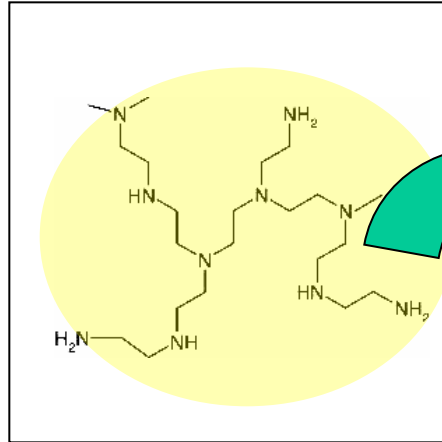
**既存膜:  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
=20**

**CO<sub>2</sub>濃度50%の天然ガス田からのCO<sub>2</sub>回収で、  
MDEA法に比べて、大幅な分離回収コストの削減の可能性**

# 固体吸収材の開発(安価)



## アミン吸収液

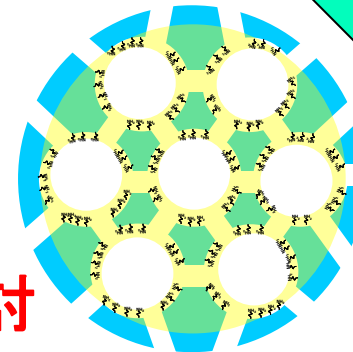


- ・アミンを均質に大量固定 多孔質支持体
- ・アミン類似の吸収特性
- ・溶媒(水)が不要



- ・シリカ
- ・ポリマー
- ・粘土鉱物  
など

- ・プロセス最適化
- ・アミン/担持方法検討
- ・新規材料探索

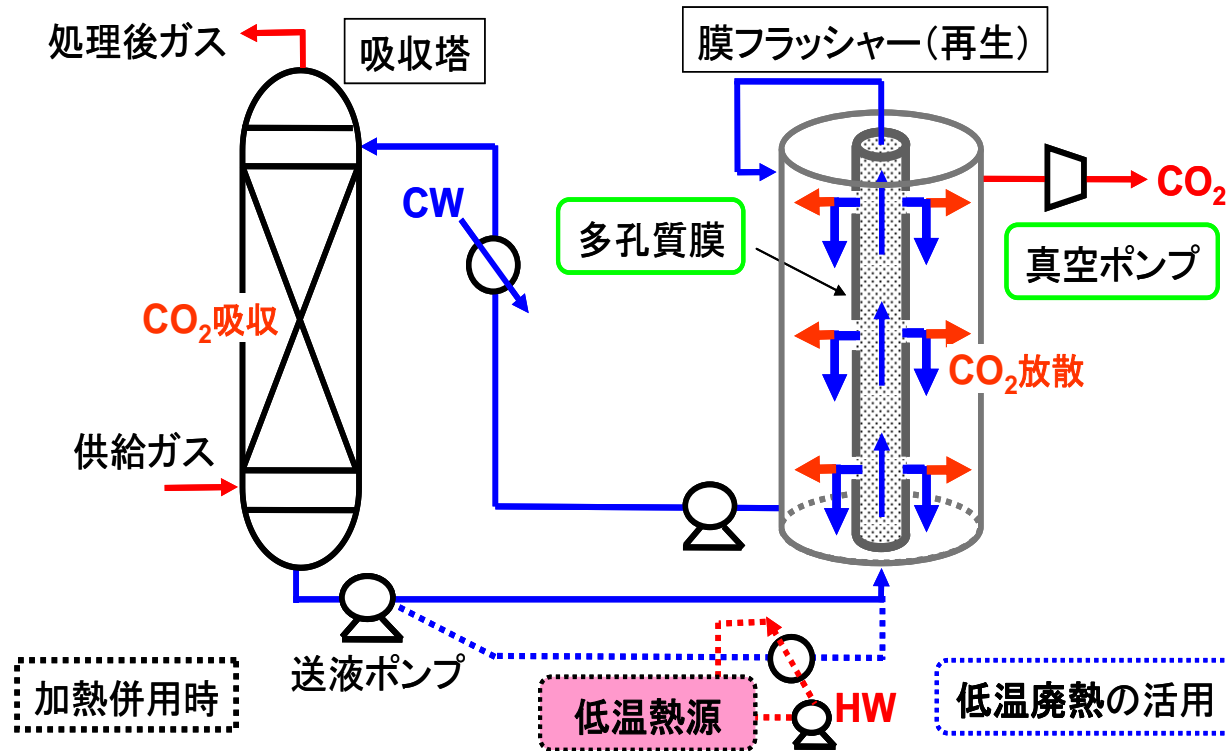


多孔質支持体へのアミン吸収液成分の担持

分離回収エネルギー1.5~2.0 GJ/t-CO<sub>2</sub>  
分離回収コスト1,500~2,000円/t-CO<sub>2</sub>を目指す

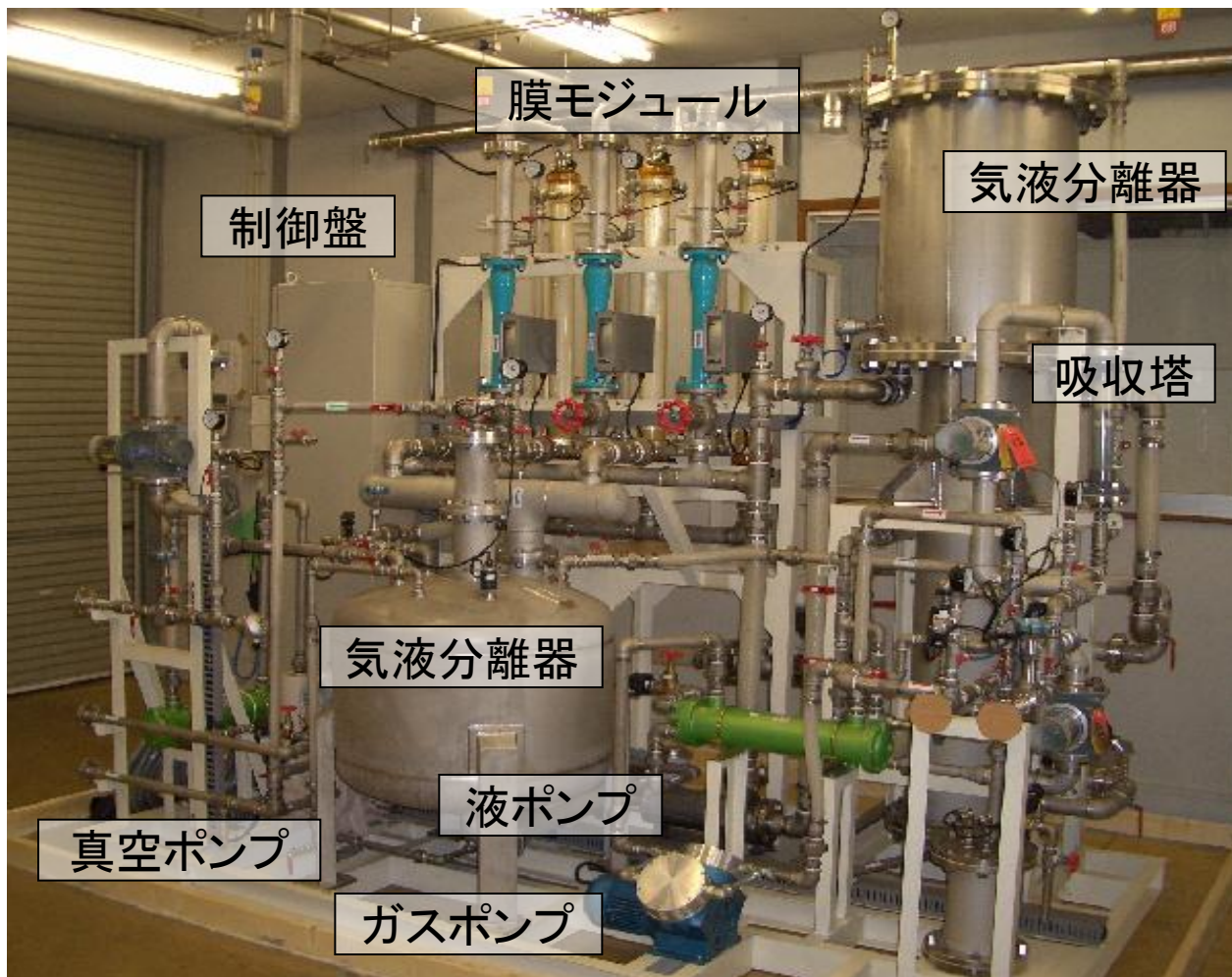
# 膜・吸収ハイブリッド分離技術(安価)

膜の微細孔から圧力差で吸収液をフラッシュすることによりCO<sub>2</sub>を放散させる新しい吸収液再生技術を開発 → 化学吸収法のエネルギー消費低減



- ・天然ガス改質による水素製造におけるCO<sub>2</sub>除去
- ・バイオガスからのCO<sub>2</sub>除去

# 膜・吸収ハイブリッド分離装置

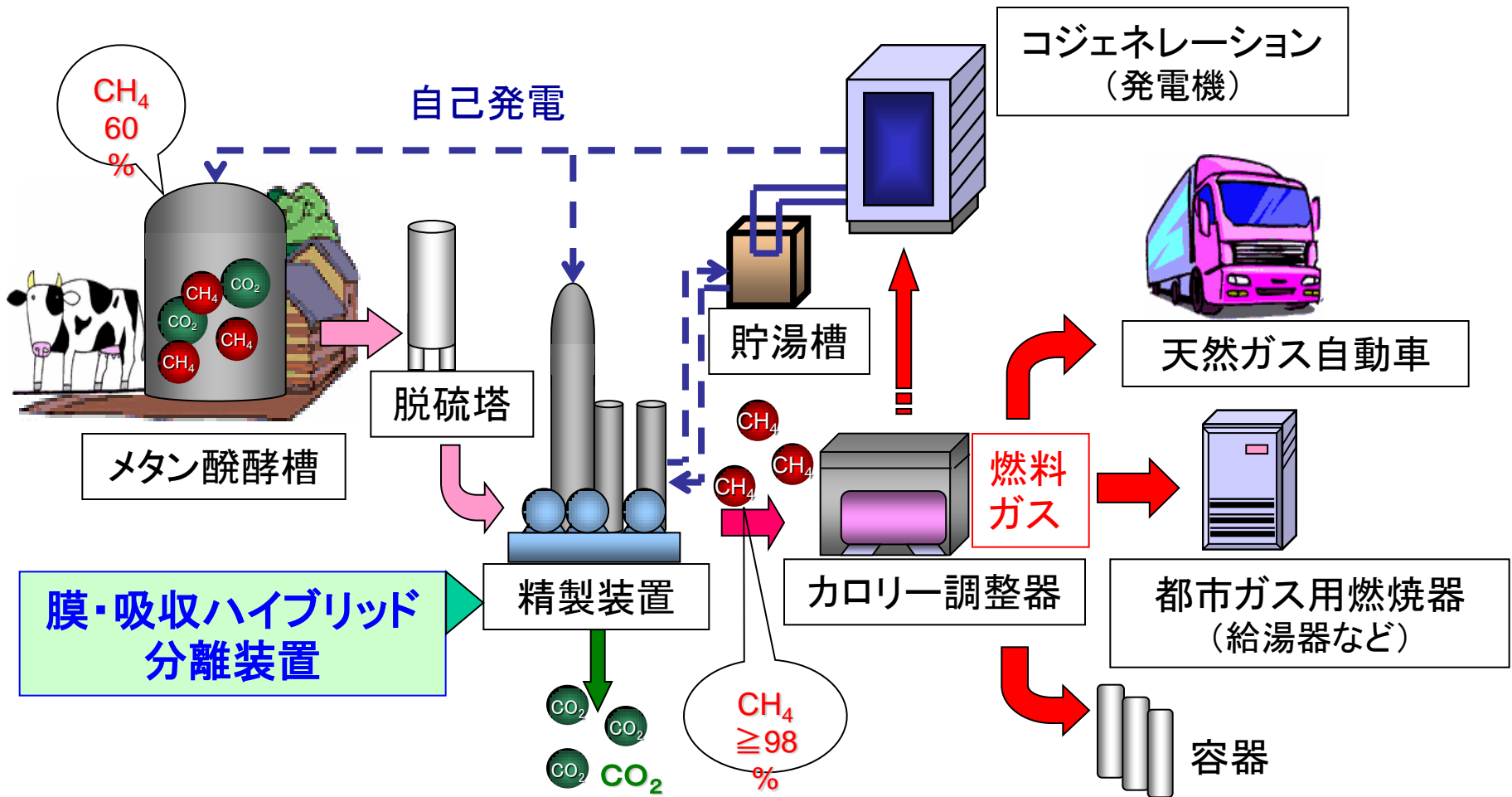


RITE/大陽日酸(株)共同開発試験機

(膜モジュール部)

—平成18-19年度 京都議定書目標達成産業技術開発促進事業—

# バイオガス精製 実用化のイメージ



・水素製造オフガス中のCO<sub>2</sub>の分離・除去

インプット  
(発生源)

CO<sub>2</sub>濃度、圧力、回収率  
ガス組成、微量成分

回収方法選択・システム最適化

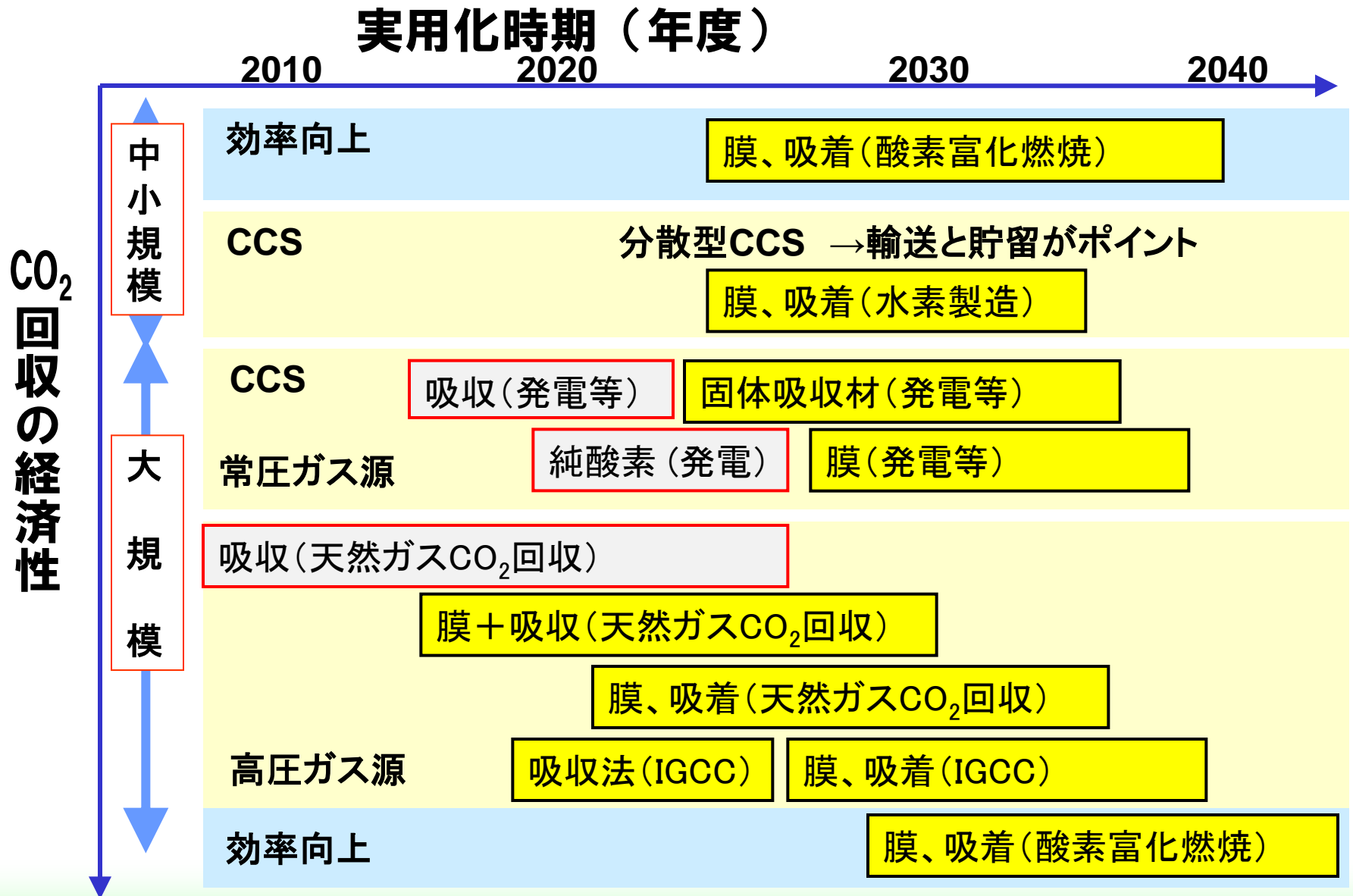
CO<sub>2</sub>回収  
コスト削減

アウトプット  
(貯留)

CO<sub>2</sub>濃度  
ガス組成、微量成分



# 化石燃料起因CO<sub>2</sub>の削減技術の進展方向



- ・大量のCO<sub>2</sub>を取扱うCCSでは、CO<sub>2</sub>分離・回収に「安心」、「安全」、「安価」(3A)が求められる。
- ・RITEは海外の研究機関と協力して3Aの実現を目指している。具体的には以下を実施中である。
  - 革新的なCO<sub>2</sub>回収技術開発
  - 高精度なプロセス評価技術(含：環境影響)
  - 実証試験への貢献

・本報告は、

■経済産業省補助金事業 「分子ゲート機能CO<sub>2</sub>分離膜の技術研究開発」

■経済産業省委託事業「二酸化炭素膜モジュール研究開発事業」

■経済産業省委託事業「二酸化炭素回収技術高度化事業」

■経済産業省補助金事業「低品位廃熱を利用するCO<sub>2</sub>分離回収技術」

■新エネルギー・産業技術総合開発機構の研究開発プロジェクト「環境調和型製鉄プロセス技術開発」

の一環として行われたものである。

ご清聴ありがとうございました



**Kazama@rite.or.jp**

Research Institute  
of  
Innovative Technology for the Earth