化学吸収法による CO_2分離回収の新展開

名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻
（兼）未来社会創造機構マテリアルイノベーション研究所

則永行庸

革新的CO2分離回収技術シンポジウム
～地球温暖化防止に貢献する固体吸収材及び膜による分離回収技術の最新動向～

2021年2月2日（火）13:00～16:30

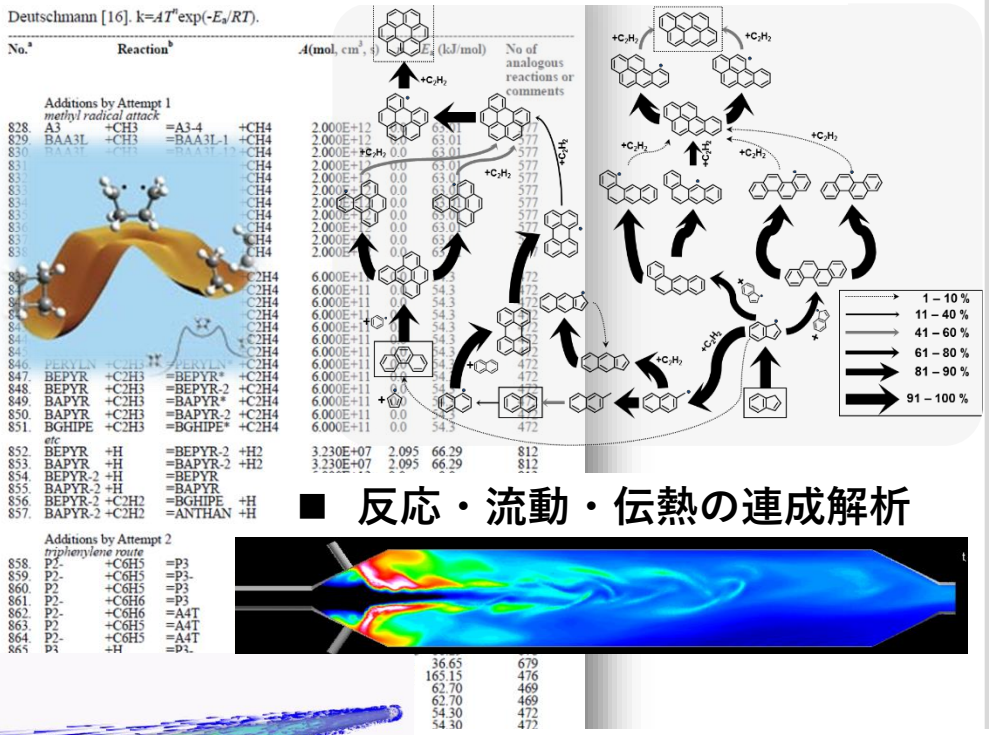
素反応からプロセス設計まで

原料 → **反応器** → 製品

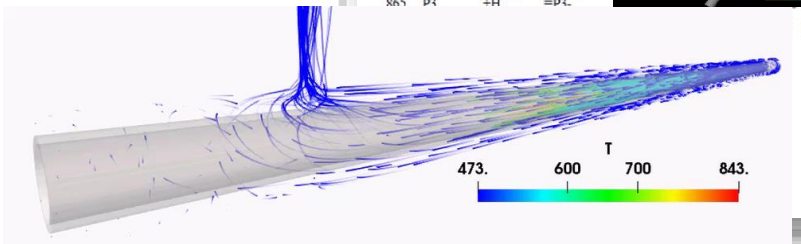
理解・予測 → **デザイン オペレーション**

無数の化学反応が進行

■ **反応の最小要素“素反応”モデリング**



■ **反応・流動・伝熱の連成解析**



炭素資源複雑反応や
CO_2利用反応器の解析に適用

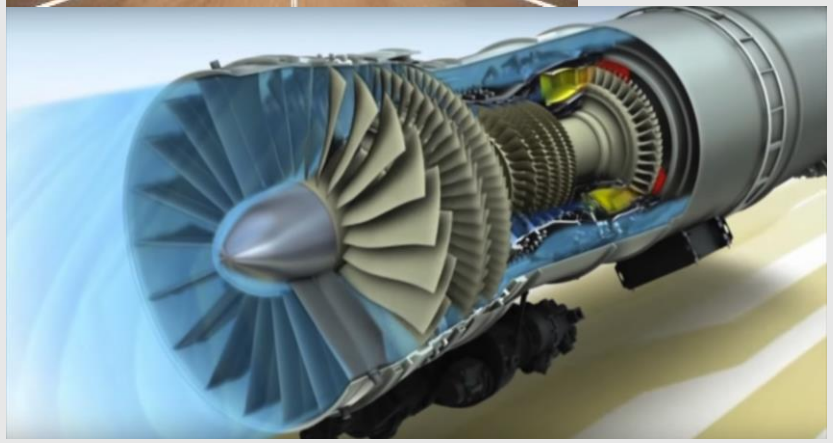
■ **検証実験**

反応評価実験装置

モデリング、シミュレーション＋実験

産学協同研究の例

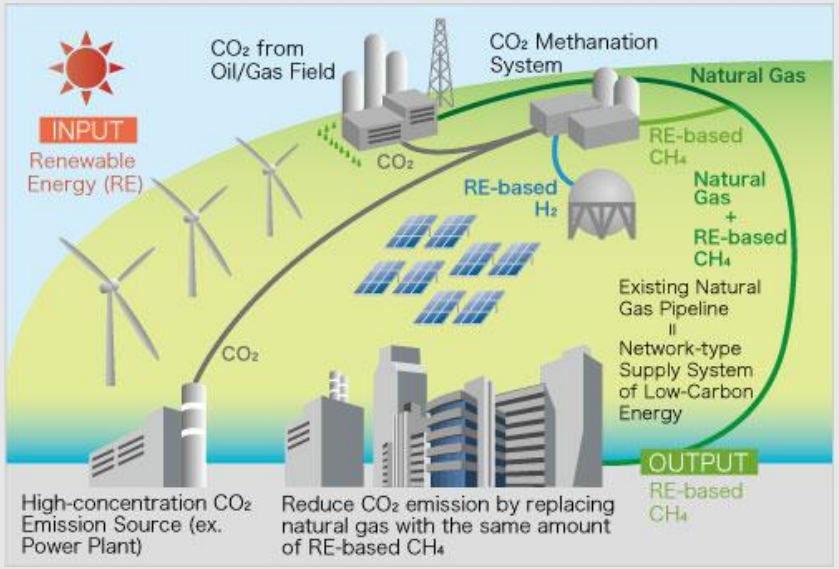
セラミック複合材製造



二酸化炭素分離回収

二酸化炭素の資源化(メタネーション)

https://www.inpex.co.jp

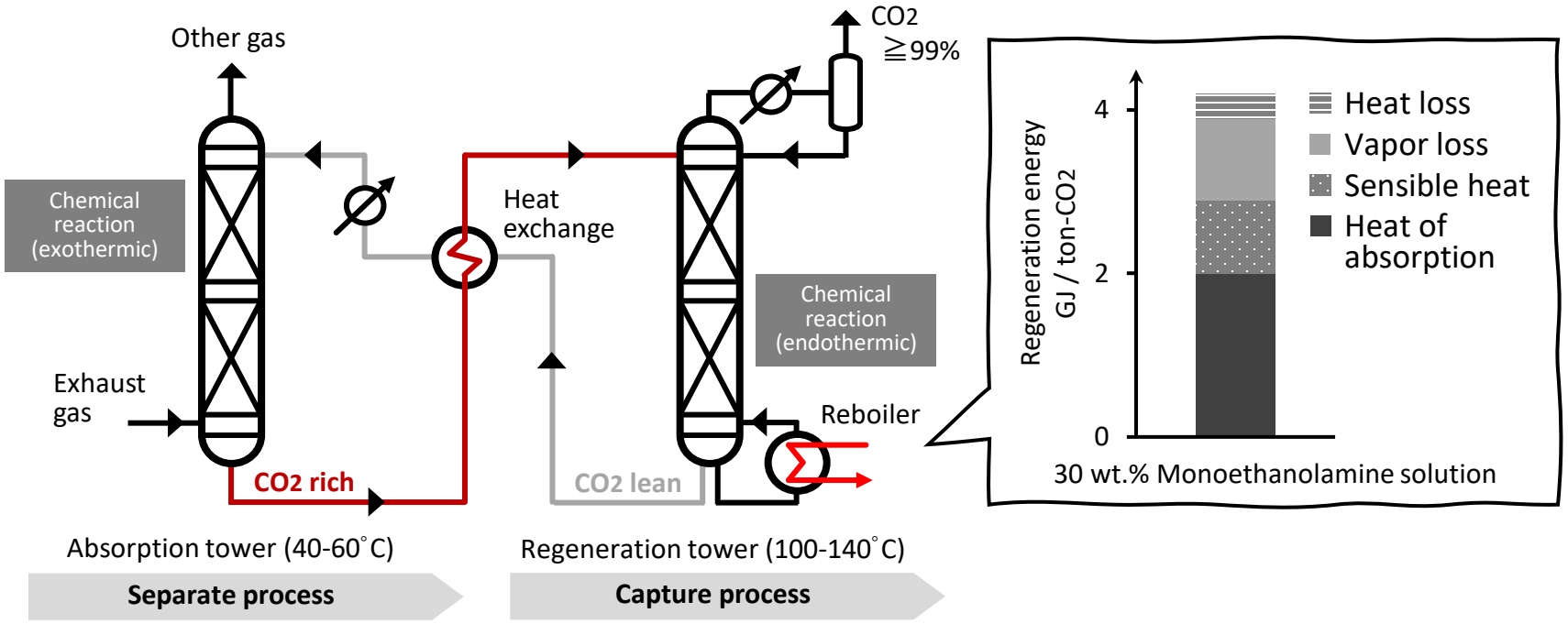


化学吸収法によるCO_2分離回収の新展開

1. 相分離型CO_2吸収液
2. CO_2分離回収と利用プロセスの統合
3. DACを含むクライオポンプ式CO_2回収

CO_2分離回収

化学吸収法 アミン水溶液との化学反応によりCO_2を吸収/再生する方法



K. Goto et al. / International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1214–1219 https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.06.006

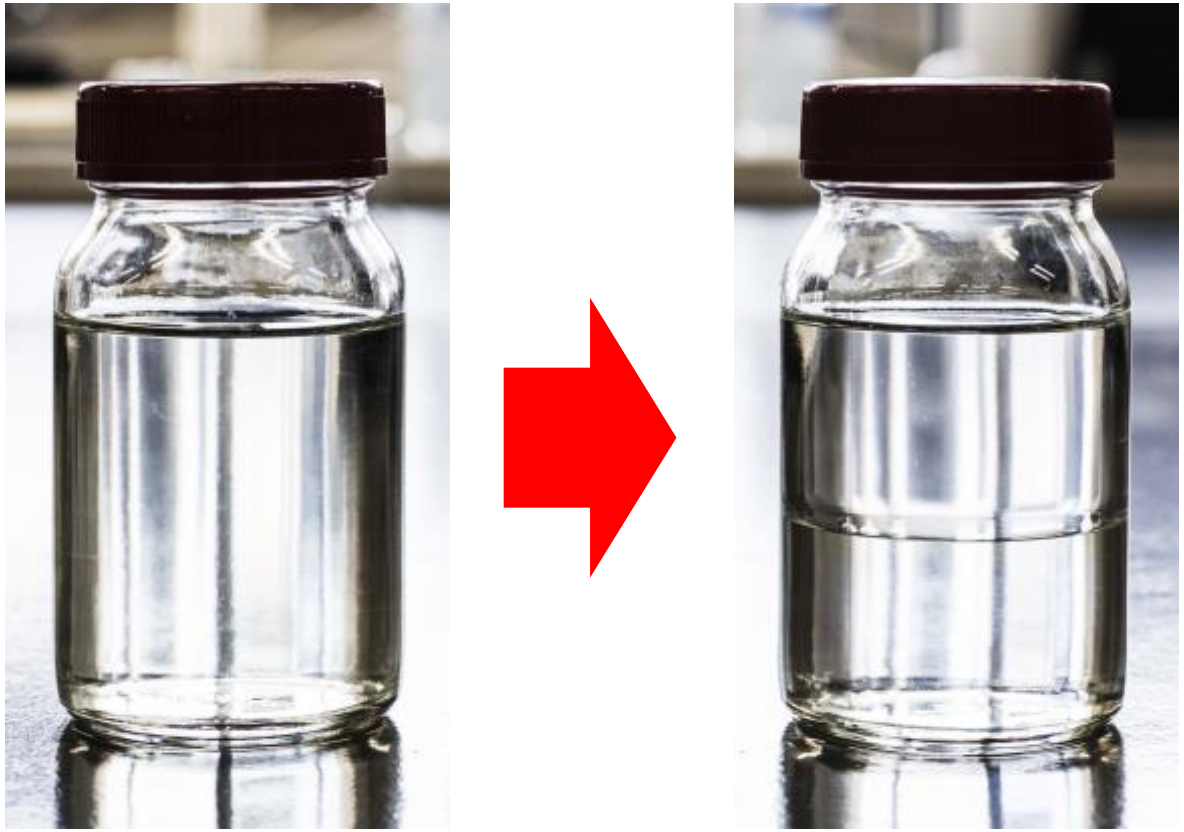
課 題

CO_2を回収するのに多くのエネルギーが必要

➡省エネルギー化を達成できる吸収液およびプロセスの開発

相分離型吸収剤を用いた省エネCO_2分離プロセス

CO_2吸収前
三成分均一相
・アミン
・エーテル
・水



CO_2吸収後
二相分離
・CO_2 lean相
・CO_2 rich相

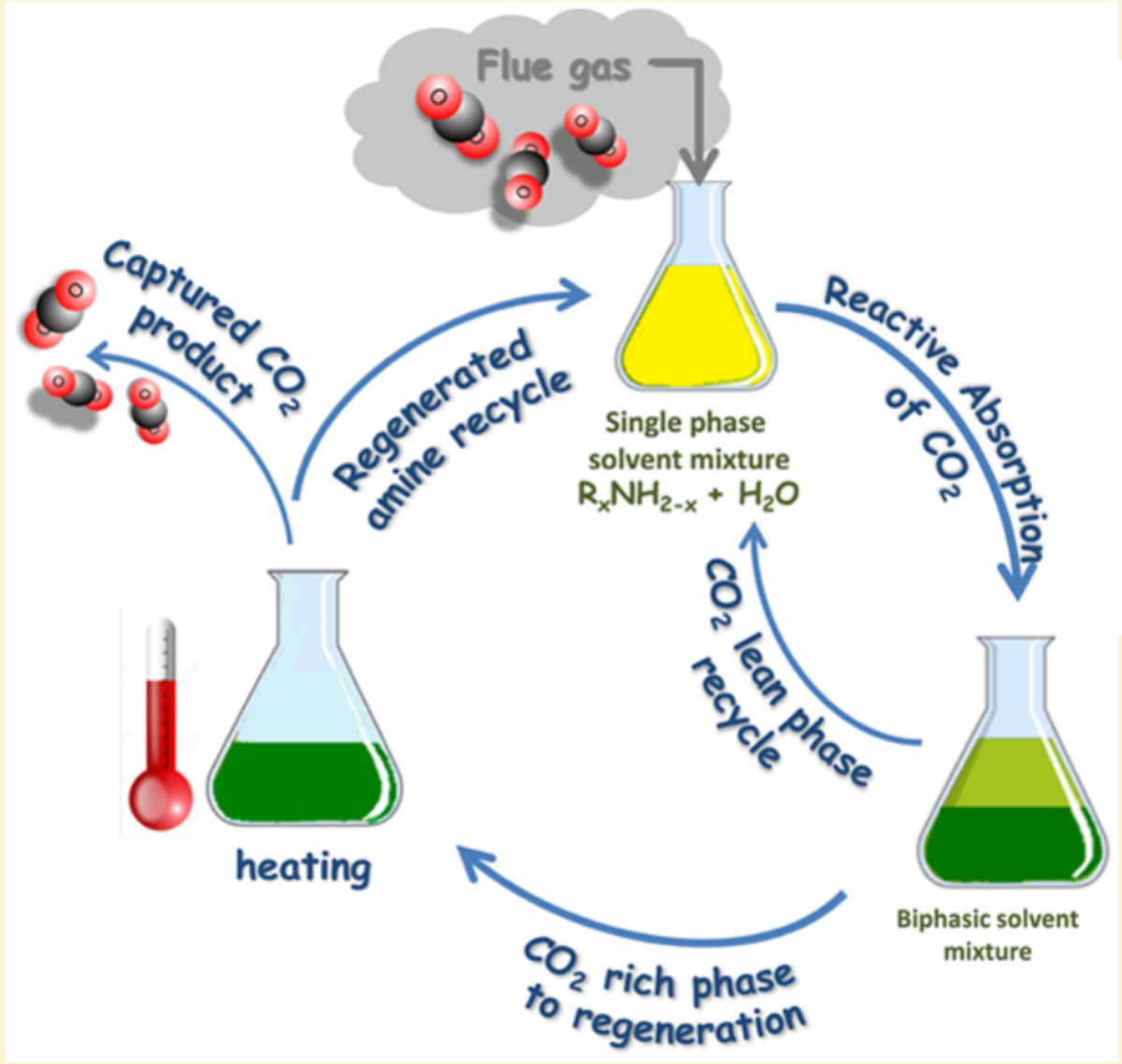
小さい温度差でCO_2吸収・再生サイクルを実現　4GJ →1.5GJ/t-CO_2

名古屋大学
町田洋

[1] H. Machida, et al., J. Mol. Liq., 292 (2019), p. 111411
[2] H. Machida, et al., Int. J. Greenhouse Gas Control, 75 (2018), p. 1
[3] H. Machida, et al., J. Chem. Thermodyn., 113 (2017), p. 64
[4] H. Machida, et al., Energy Procedia, 114 (2017), p. 823

相分離型吸収剤

Phase-Change Solvents and Processes for Postcombustion CO2 Capture: A Detailed Review
Athanasios I. Papadopoulos, Fragkiskos Tzirakis, Ioannis Tsivintzelis, and Panos Seferlis
Industrial & Engineering Chemistry Research **2019** *58* (13), 5088-5111
DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06279



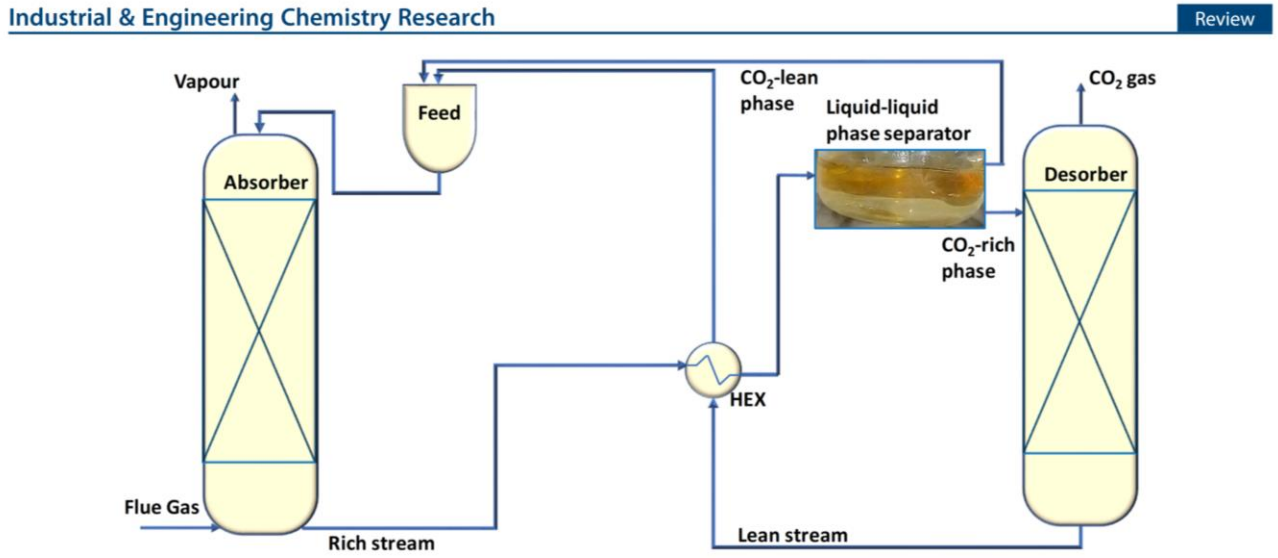


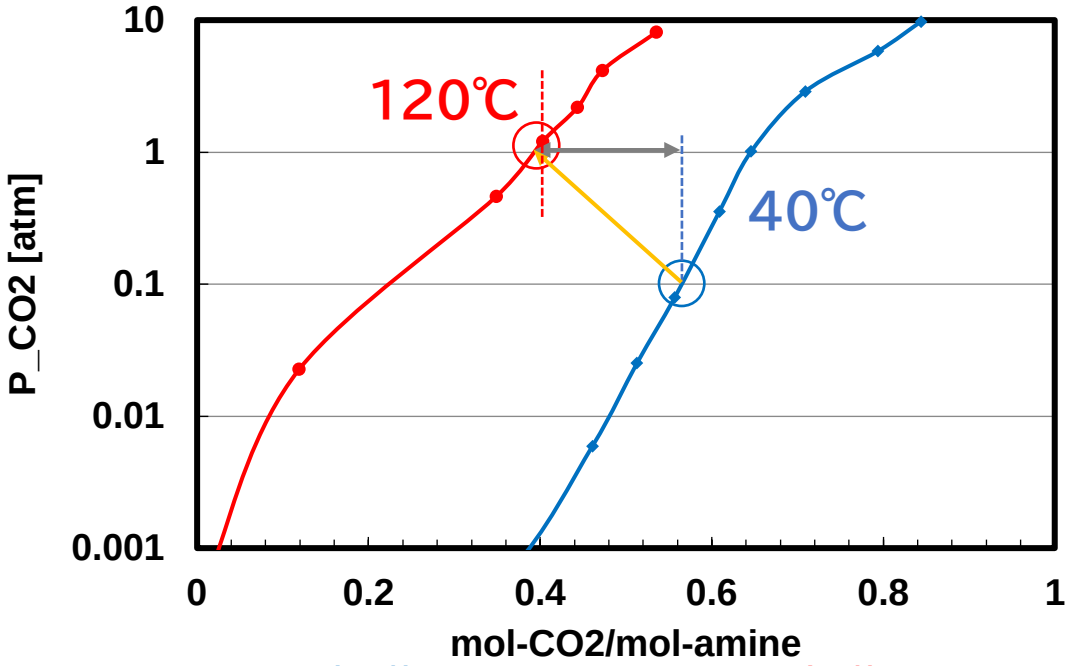
Figure 4. Typical, conceptual flowsheet of a phase-change process with LLPS higher than absorption conditions

CO_2希薄相を吸収塔に戻し、
CO_2濃厚相のみを再生塔に供給、

再生エネルギーを低減

名大吸収液の特長　従来液と開発液のCO_2溶解度曲線

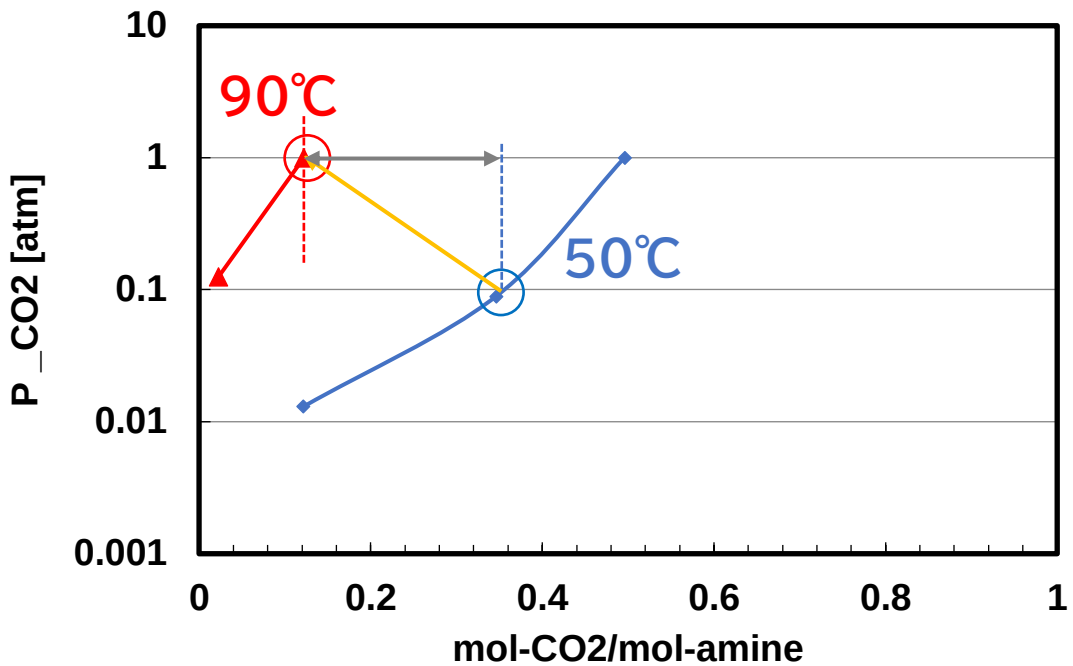
従来液：MEA:水=3:7（重量比）[1]



吸収塔 40℃ ⟷ 再生塔 120℃　ΔT=80℃

4 GJ/t-CO_2

相分離液 EAE:DEGDEE:水=3:6:1（重量比）



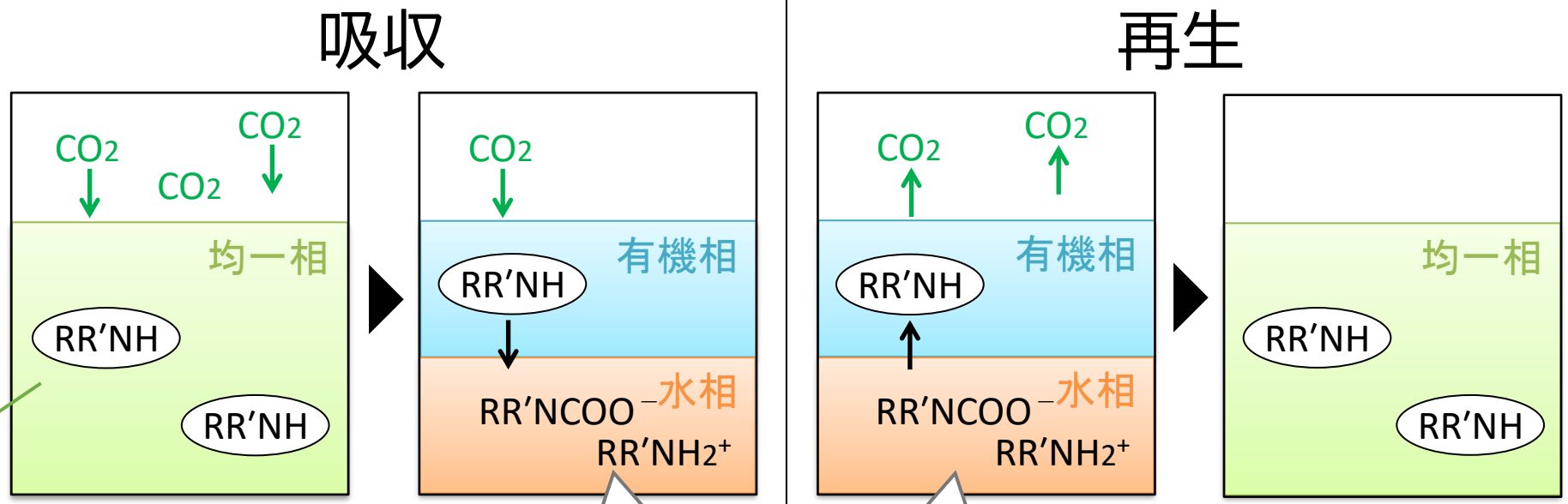
吸収塔 50℃ ⟷ 再生塔 90℃　ΔT=40℃

1.5 GJ/t-CO_2

- 低い再生温度かつ小さな温度スイングで、大きなCO_2溶解度差を得ることができる
- 構成成分の分子構造、組み合わせ、混合比を変化させて、使用環境に応じた様々な性能を示す液を作り出せる可能性がある

1. F.Y. Jou, A.E. Mather, F.D. Otto, Can. J. Chem. Eng., 73 (1995) 140-147.

名大吸収液によるCO_2吸収と再生のメカニズム



- 水
- 2-エチルアミノエタノール(アミン)
- ジエチレングリコールジエチルエーテル

$$2RR'NH + CO_2 \rightleftarrows RR'NCOO^- + RR'NH_2^+$$

中性アミン　カルバメートイオン　プロトン化アミン

- CO_2吸収前は均一相を形成
- CO_2とアミンの結合により、極性の大きなイオンが生成し、水との相互作用が強まり水相を形成し、やや疎水性のエーテルを含む有機相と液液相分離する
- 2相を形成することで、吸収時に生成イオンは水相に移動(抽出)し、平衡の制約を受けず、CO_2吸収反応を促進
- 一方、再生時は、アミンが有機相に抽出され、CO_2再生反応も促進

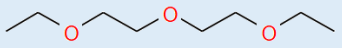
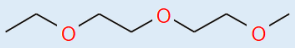
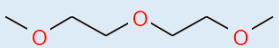
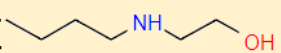
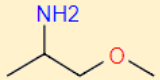
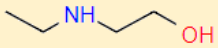
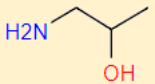
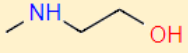
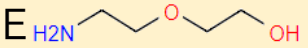
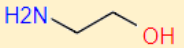
エーテルが吸収・再生双方をアシストしており、液全体を循環利用するプロセス

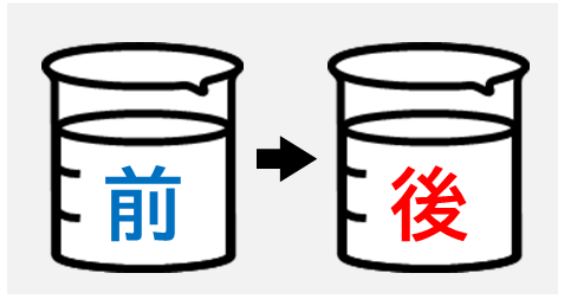
相分離型吸収液の探索

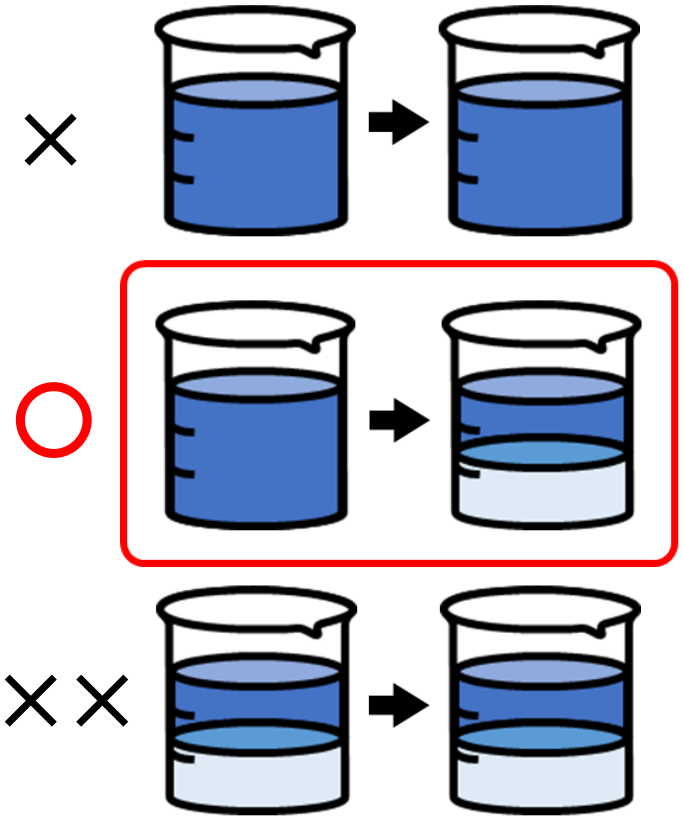
吸収液 ＝ アミン:エーテル:水 ＝ 30:60:10 [wt%]

温度：40℃

CO_2分圧：1atm

			エーテル		
			DEGDEE 	DEGEME 	DEGDME 
		Kow	97	12.3	1.54
アミン	BAE 	47	×	×	×
	AMB 	20	×	×	×
	EAE 	5.4	○	○	○
	DAP 	1.9	××	○	○
	MAE 	1.0	××	○	○
	AEE 	0.68	××	××	○
	MEA 	0.56	××	××	××



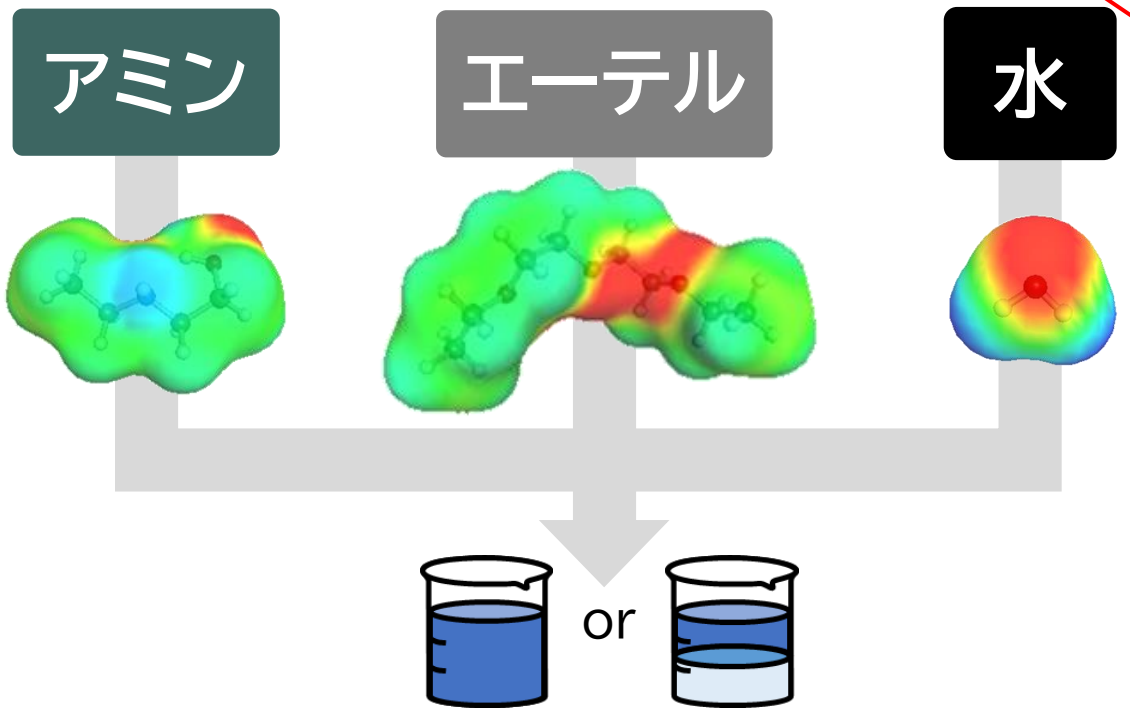


K_{OW}＝油相と水相への分配比（大きいほど疎水性が高い）

アミンとエーテルの疎水性に基づく大まかな整理はできている

計算科学による相分離液の特定

量子化学に基づく
熱力学物性推算法で相挙動を予測



- 80%以上の予測精度
- 液開発の加速、吸収液分子設計

化学吸収法による省エネルギー CO_2分離回収の新たな展開

1. 相分離型CO_2吸収液
2. CO_2分離回収と利用プロセスの統合
3. DACを含むクライオポンプ式CO_2回収

プロセス統合

ショップを、次のステップへ。 shopify

プレスリリース

名大、水素を用いた省エネルギーCO2回収技術を開発

2020/6/3 15:10

保存 共有 印刷 その他

発表日:2020年6月3日

水素を用いた省エネルギーCO2回収技術を開発

～火力発電所などの排ガスを混合ガス化、直接燃料・化成品原料に～

■ポイント

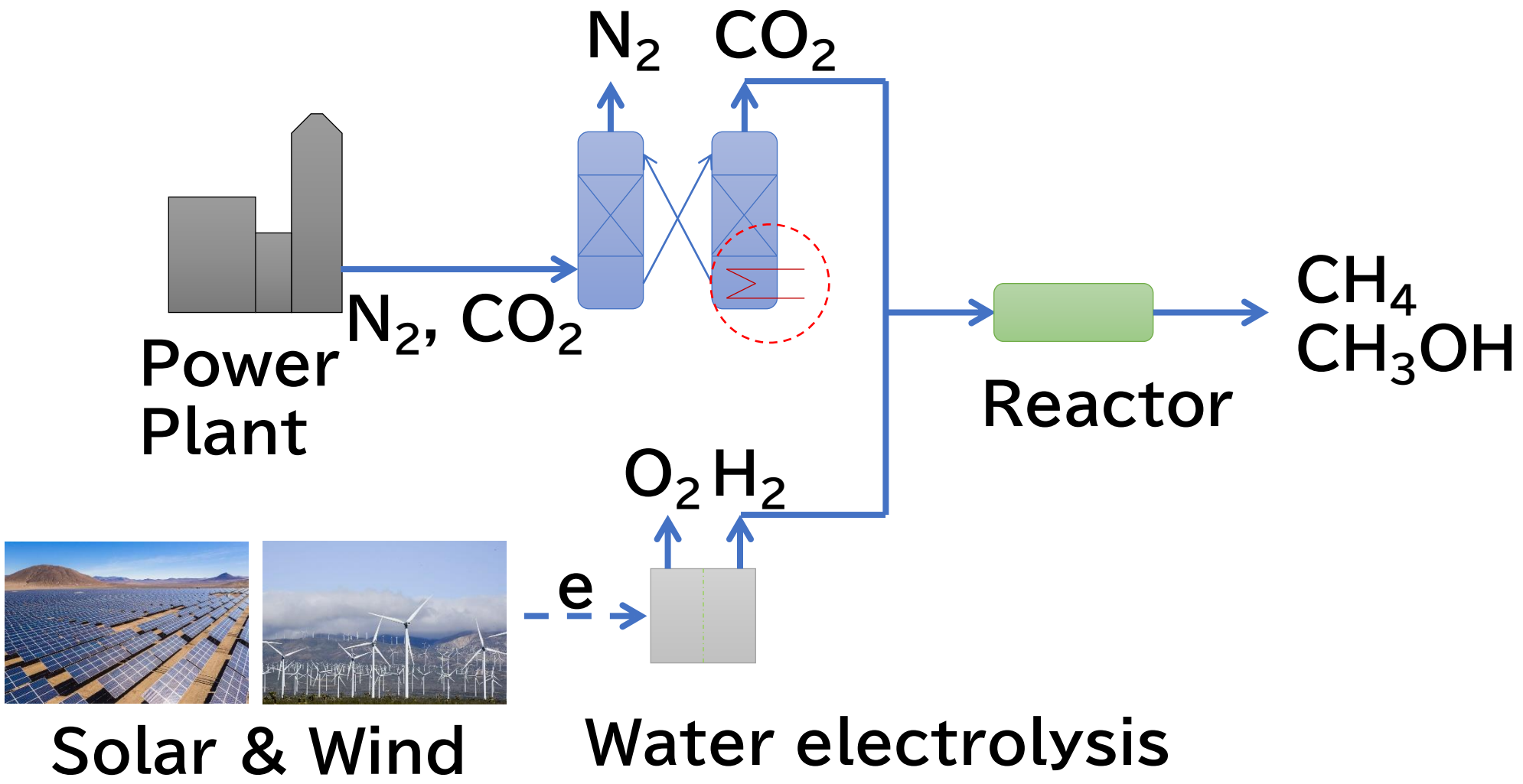
▽地球温暖化対策のため、大気中の二酸化炭素（CO2）濃度の低減が求められており、CO2集中排出源からの消費エネルギーが少ないCO2回収技術の開発が望まれていた。

▽燃焼排ガスからのCO2回収に一般的に用いられるアミン吸収法において、再生塔へH2を供給することによりCO2を効率よく分離する「H2ストリッピング再生技術」を開発し、再生塔温度の大幅な低温化に成功した。

▽さらに、本グループで開発した「相分離型吸収剤」を併用することにより、従来比4分の1という世界最高水準の省エネルギー化を実現した。

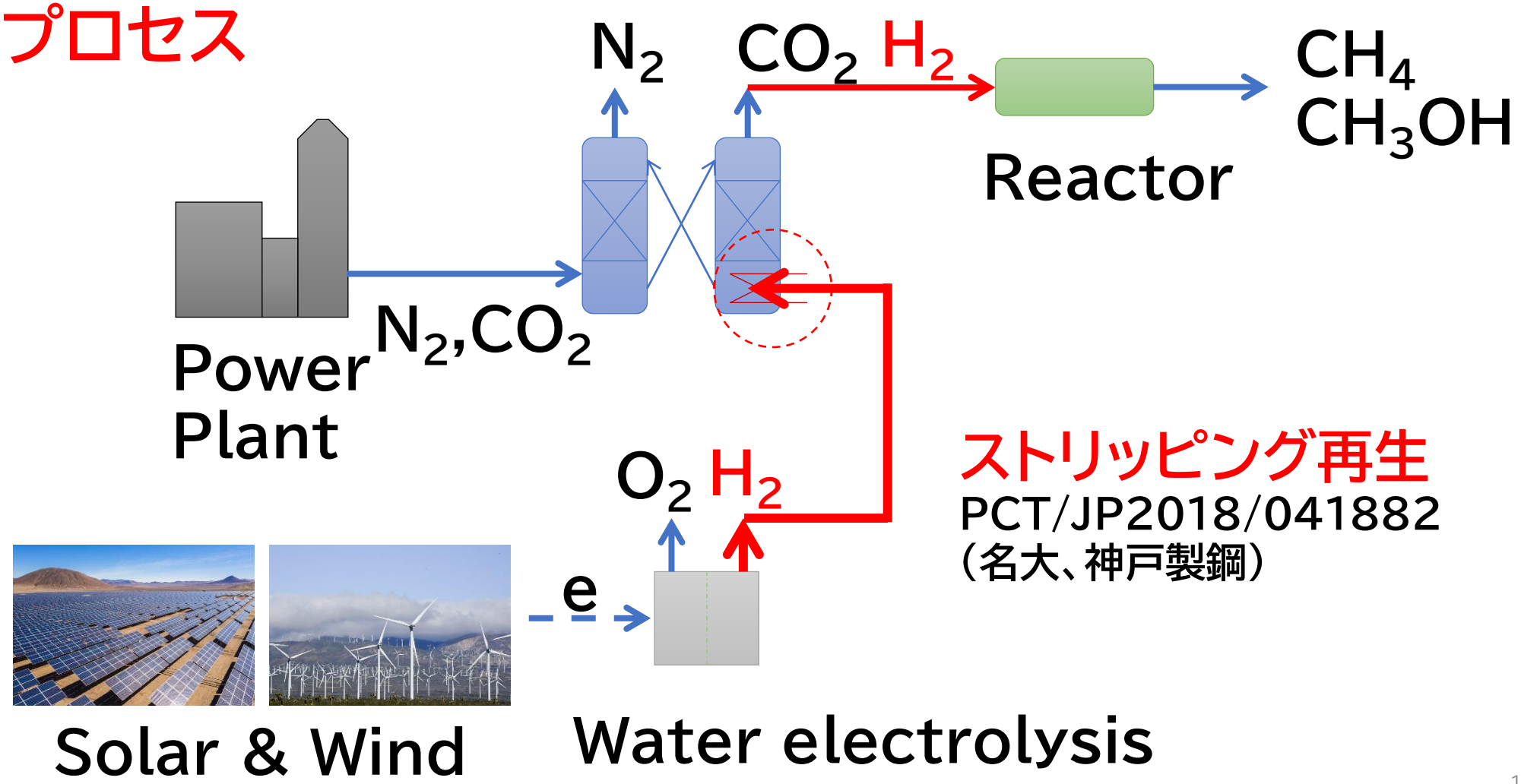
CO_2利用技術

従来

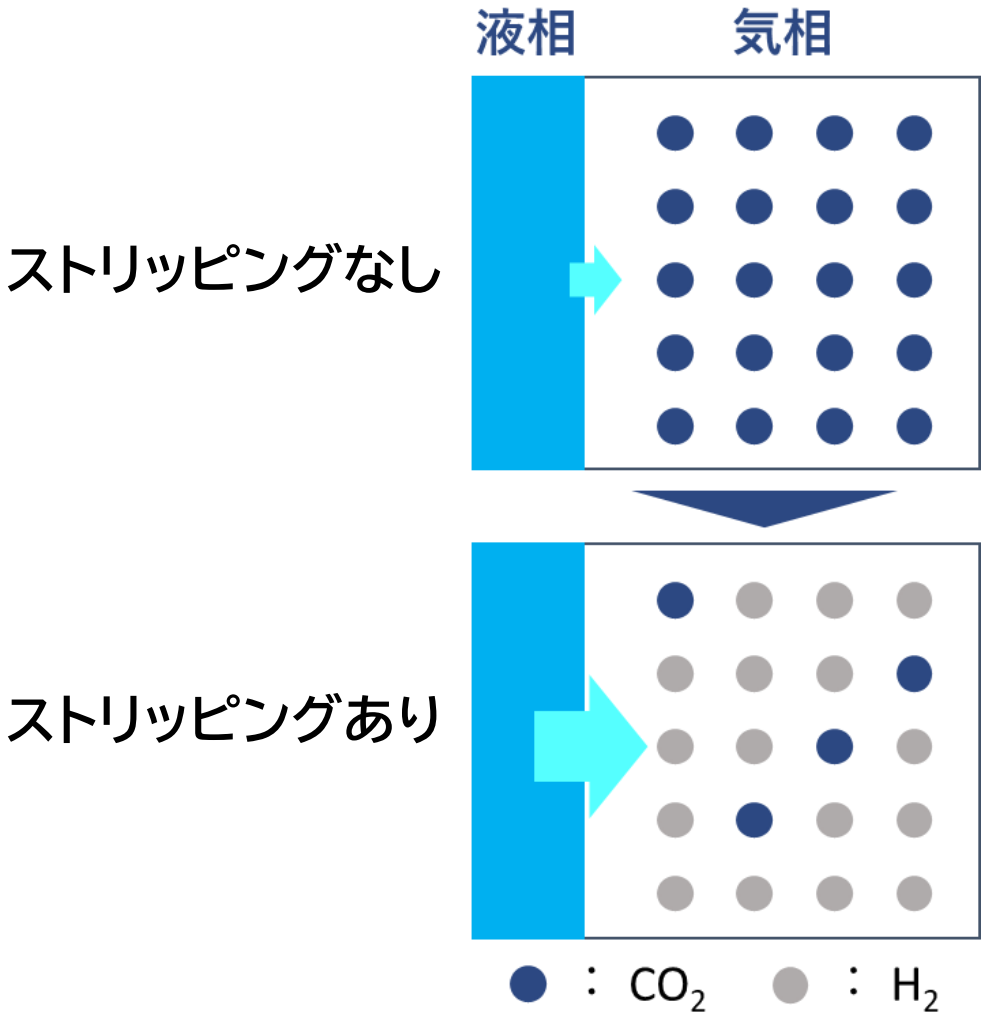

N2 CO2
N2, CO2
Power Plant
Reactor
CH4
CH3OH
O2 H2
e
Solar & Wind
Water electrolysis

Integrated Post Combustion CO_2 Capture CO_2 Utilization (IPC4U)

提案プロセス



ストリッピング再生法の概念図



CO_2の気相分圧を下げ、
放出効果を高める

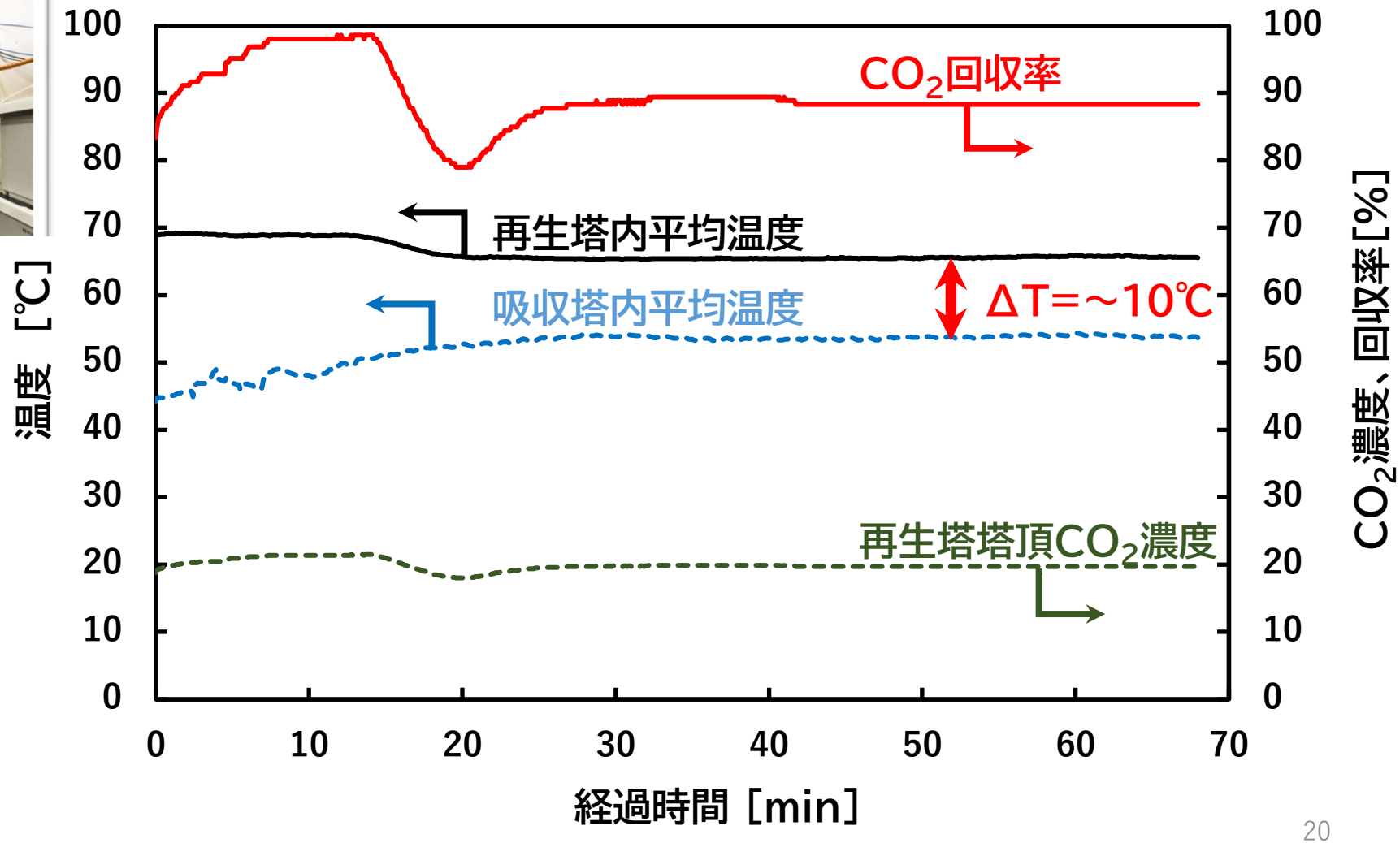
温度と圧力スイングのハイブリッド化

ラボプラント連続試験による概念実証

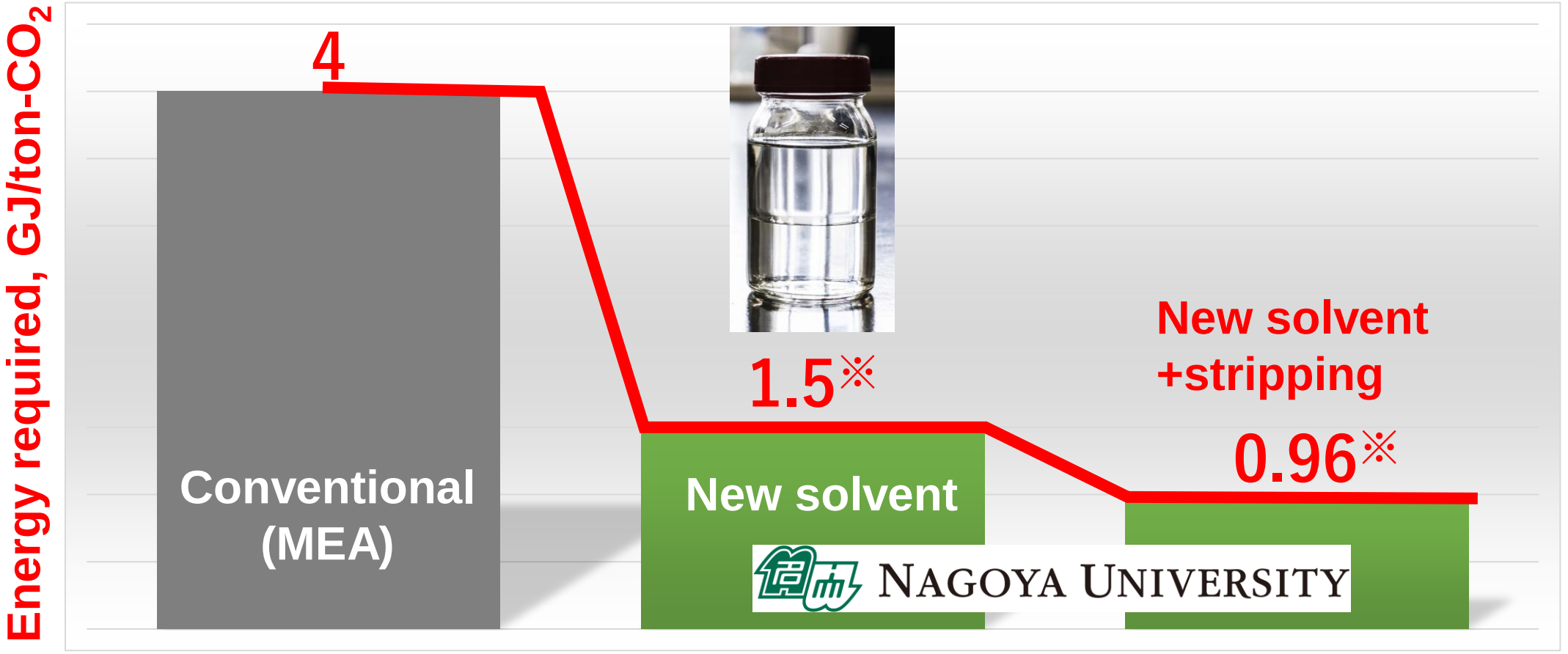
Absorber ～50℃
CO_2 1 L/min
N_2 4 L/min

Regenerator ～60℃
Stripping gas(N_2) 3.6 L/min

吸収・再生塔の温度差10℃で回収率90%を達成



CO_2分離・回収エネルギー



Initial CO_2 pressure 20 kPa, CO_2 recovery 90%

※ Combined with self heat recovery

※ Equilibrium solubility base

化学吸収法による省エネルギー CO_2分離回収の新たな展開

1. 相分離型CO_2吸収液
2. CO_2分離回収と利用プロセスの統合
3. DACを含むクライオポンプ式CO_2回収

内閣府/NEDO「ムーンショット型研究開発事業」

冷熱を利用した大気CO_2直接回収の研究開発

PM　名古屋大学　則永行庸

名古屋大学 NAGOYA UNIVERSITY

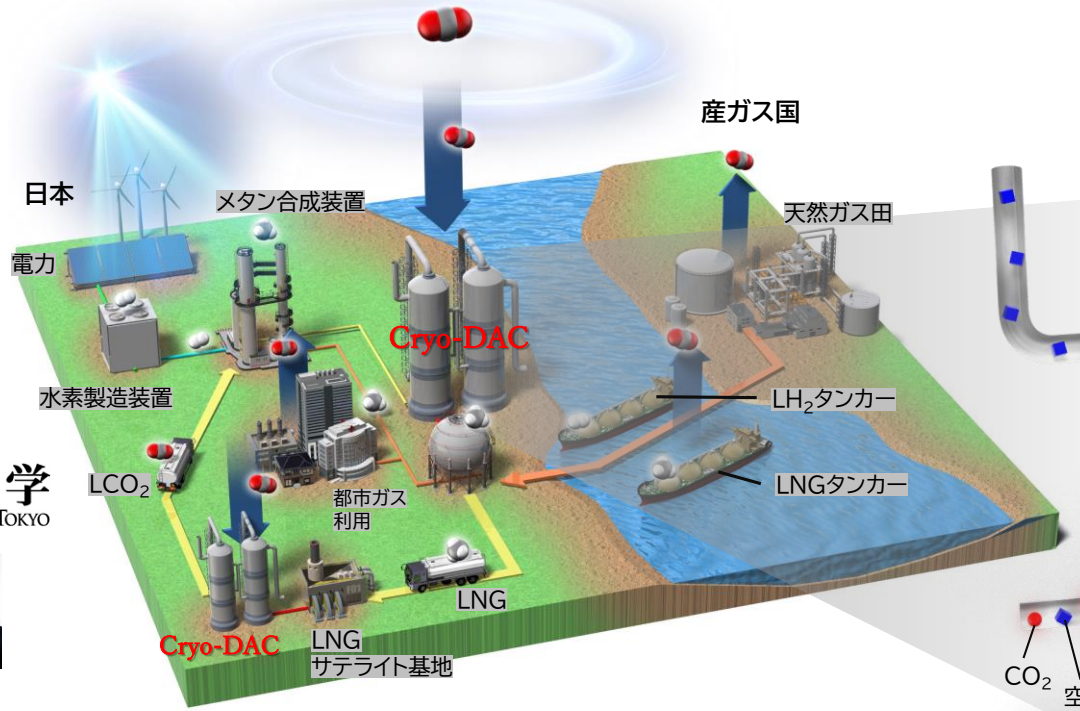
TOHO GAS

中京大学 CHUKYO UNIVERSITY

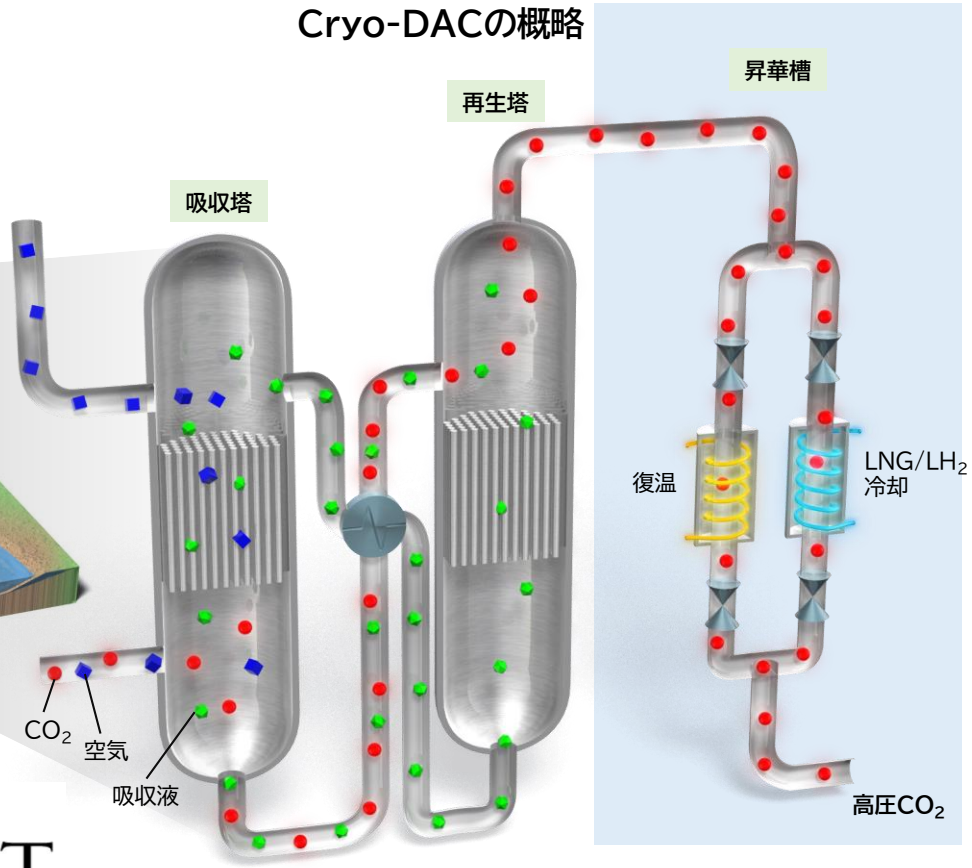
東京理科大学 TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE

東京大学 THE UNIVERSITY OF TOKYO

Cryo-DACを核とするカーボンサイクル



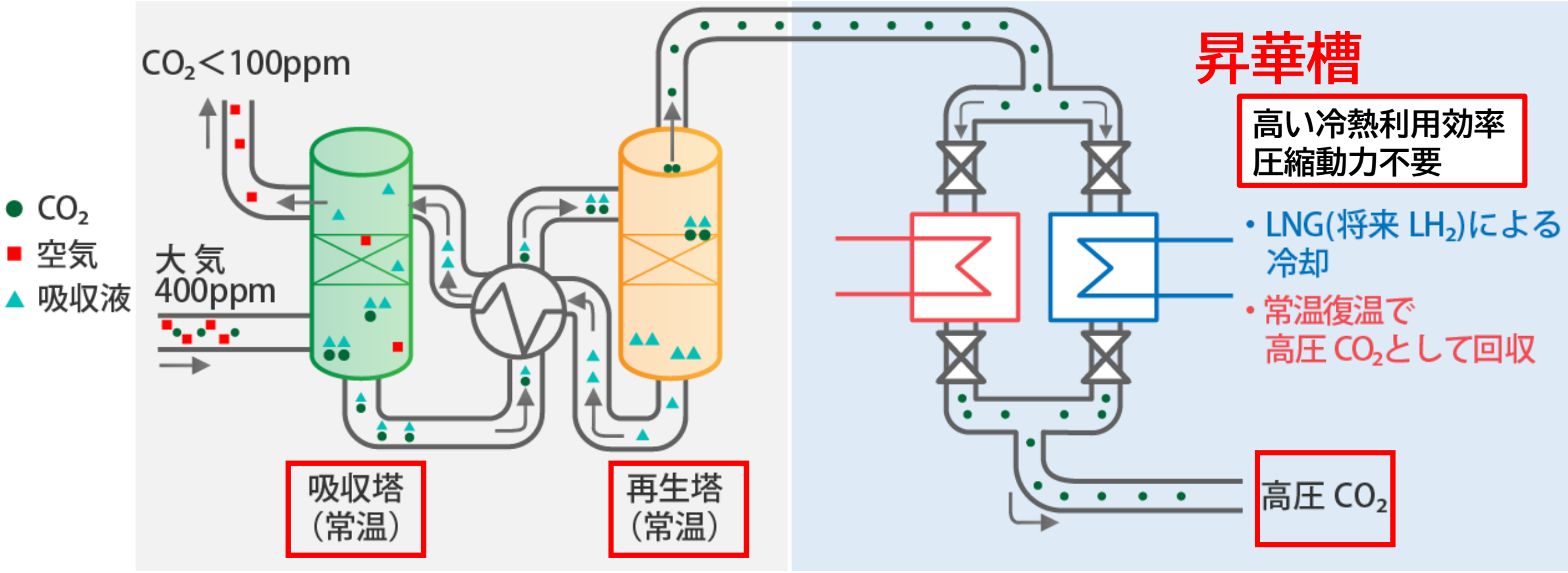
Cryo-DACの概略



「Cryo-DAC」
冷熱を利用して大気中CO_2を回収する技術として特許および商標出願済み
特願2020-081158（名大・東邦ガス）

MOONSHOT RESEARCH & DEVELOPMENT PROGRAM

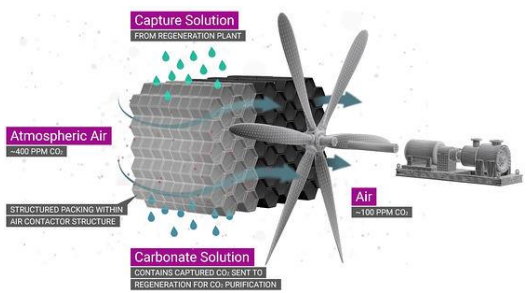
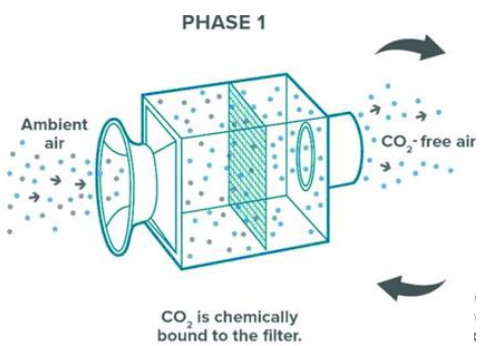
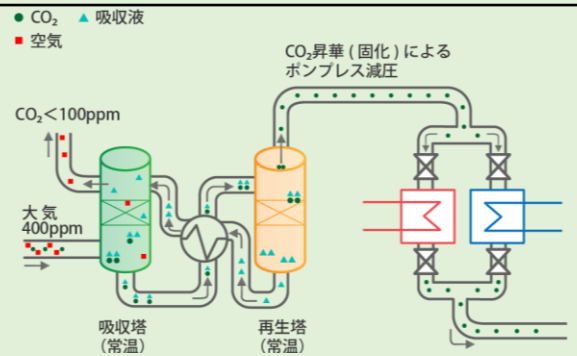
Cryo-DACの原理



吸収塔と再生塔からなる化学吸収法をベース

再生塔の後段に冷熱を利用してCO_2を固化する昇華槽を設け、再生塔をポンプレスで減圧

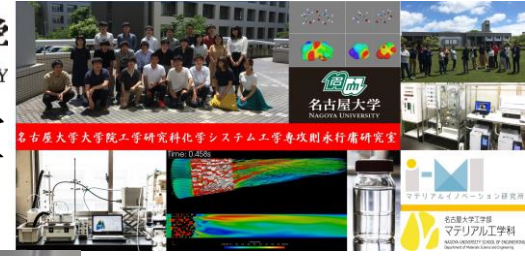
先行DACとCryo-DACとの比較

		先行DAC		Cryo-DAC（本提案）
		Carbon engineering (Canada)	Climeworks(Switzerland)	
原理		アルカリ溶液(加熱再生)	吸着剤(加熱再生)	吸収液(減圧再生)
特徴		アルカリ溶液吸収＋炭酸塩固定焼成によりCO_2脱離	アミン担持吸着剤	■ 吸収液でのCO_2回収 ■ 冷熱ポンプでの減圧再生 ■ 圧縮動力なしで高圧CO_2を出力(CCS、CCUとの適合性にも優れる)
運転条件	吸収	常温	常温	常温
	再生	900℃	100℃	常温(減圧再生)
所要エネルギー	熱	5.3 GJ/ton-CO_2	9.0 GJ/ton-CO_2	0 GJ/ton-CO_2 ㊟昇華熱0.7 GJ/ton-CO_2が必要となるが未利用冷熱で相殺
	電気	366 kWh/ton-CO_2	450 kWh/ton-CO_2	200 kWh/ton-CO_2 (送風) ㊟LNGの膨張エネルギー40 kWh/ton-LNGを充当してさらに削減可能
概念図				

実験室における原理の実証

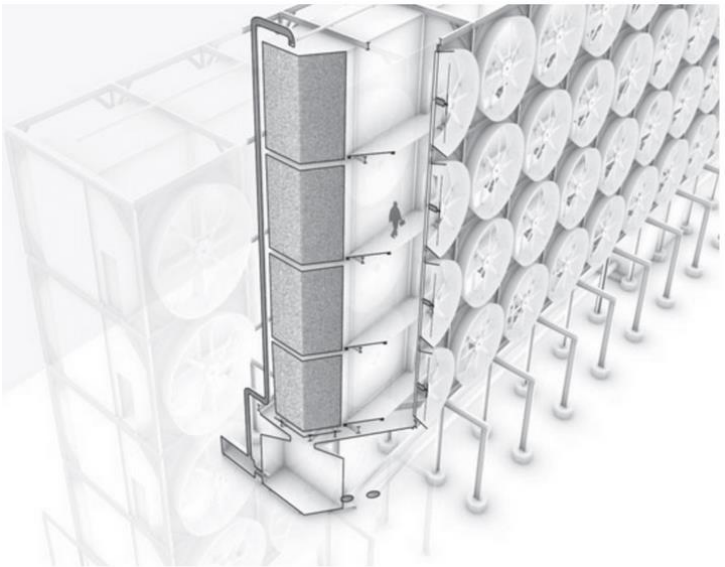
CO_2冷却による昇華現象を利用した減圧再生実験(動画)

名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY
則永研究室



DACの難しさ

- 薄い　400 ppm ＝ 40 Pa
- 大気との接触
- カーボンエンジニアリングの場合、Airコンタクターが CAPEXの50%を占める
- 大気のCO2濃度を下げるのが目的だが、DACとしては、ハードルが上がって行くという矛盾



アプローチ

1. Cryo-DACに適合した吸収液開発
2. 基礎データとプロセス実現性評価の連携
3. コレクティブインパクトの創出

多岐にわたるステークホルダーを巻き込み、開発技術をそれぞれの問題解決手段として組み込む戦略

- CO2平衡溶解度迅速(ハイスループット)評価による候補液の絞り込み
- 候補液CO2吸収基礎データとプロセスシミュレーションを常にリンクさせ、プロセス実現性評価。プロセス評価結果を吸収剤開発へのフィードバック
- 温暖化対策となる本技術は、異なるセクターの共通のニーズに対するソリューションであることを訴求して、技術の普及を促進。開発段階から、アウトリーチ活動、各ステークホルダーとの協働

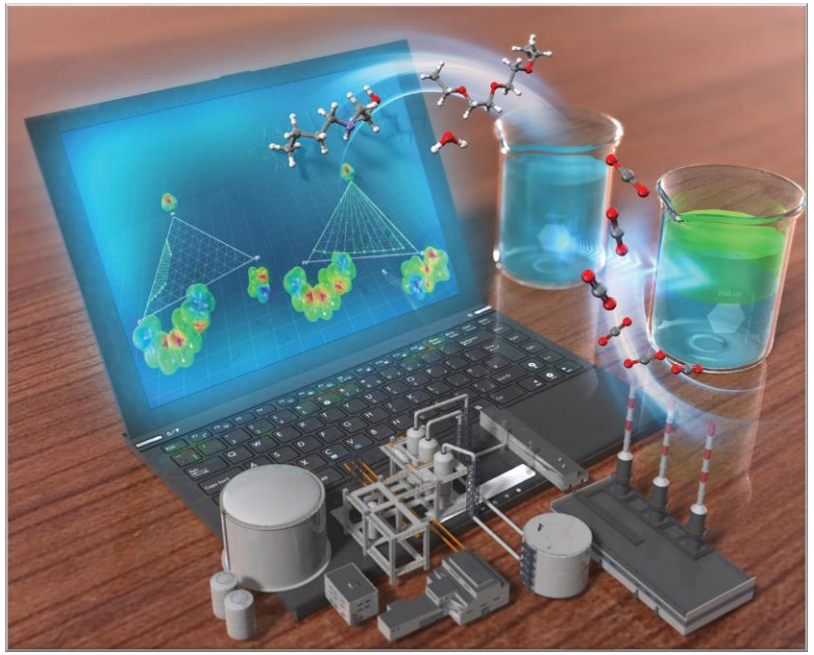
データサイエンスと国際連携

吸収液分子設計へのデータサイエンス適用

- 物性構造相関データベースの構築
- 機械学習と逆解析による吸収液探索の加速

国際連携

- LNG導入国でのビジネスモデル、FS
- 液体水素の冷熱利用、動向とポテンシャル予測
- 海外ステークホルダーへも訴求



LNG輸入量国別シェア%(2019)
BP Statistical Review
of World Energy 2020 | 69th edition

Japan	22
China	18
South Korea	12
India	7
Taiwan	5
Total Europe	25

まとめ

- CO_2吸収に伴い相分離する新しい吸収液により、低い再生温度かつ小さな温度スイングで大きなCO_2溶解度差を得ることができ、結果、分離回収に必要なエネルギーを大幅に低減。

- CO_2利用プロセスとの連結を想定し、再生塔に水素を吹き込むストリッピング再生法を提案し、その概念を実証、さらなる省エネルギー化の見込み。

- LNG（将来はLH_2も）冷熱を利用する大気CO_2直接回収に挑戦。

謝辞

- 名古屋大学大学院工学研究科
  化学システム工学専攻則永研究室
  スタッフ、学生各位

スタッフ
教授　　則永　行庸
助教　　町田　洋
特任助教　チョイ　チョルヨン
特任助教　柳瀬　慶一
特任助教　チャン　クゥイン
特任助教　福本　一生

学生（23名）

- **省エネルギーCO2分離回収**　JST先端的低炭素化技術開発ALCA（代表　町田洋）、株式会社神戸製鋼所との共同研究
- **冷熱利用CO2分離回収**　内閣府/NEDO　ムーンショットプログラム（東邦ガス株式会社、東京理科大、東京大学、中京大学）、NEDOエネルギー・環境新技術先導研究プログラム（東邦ガス株式会社）

以上、ご関係各位に感謝申し上げます。