

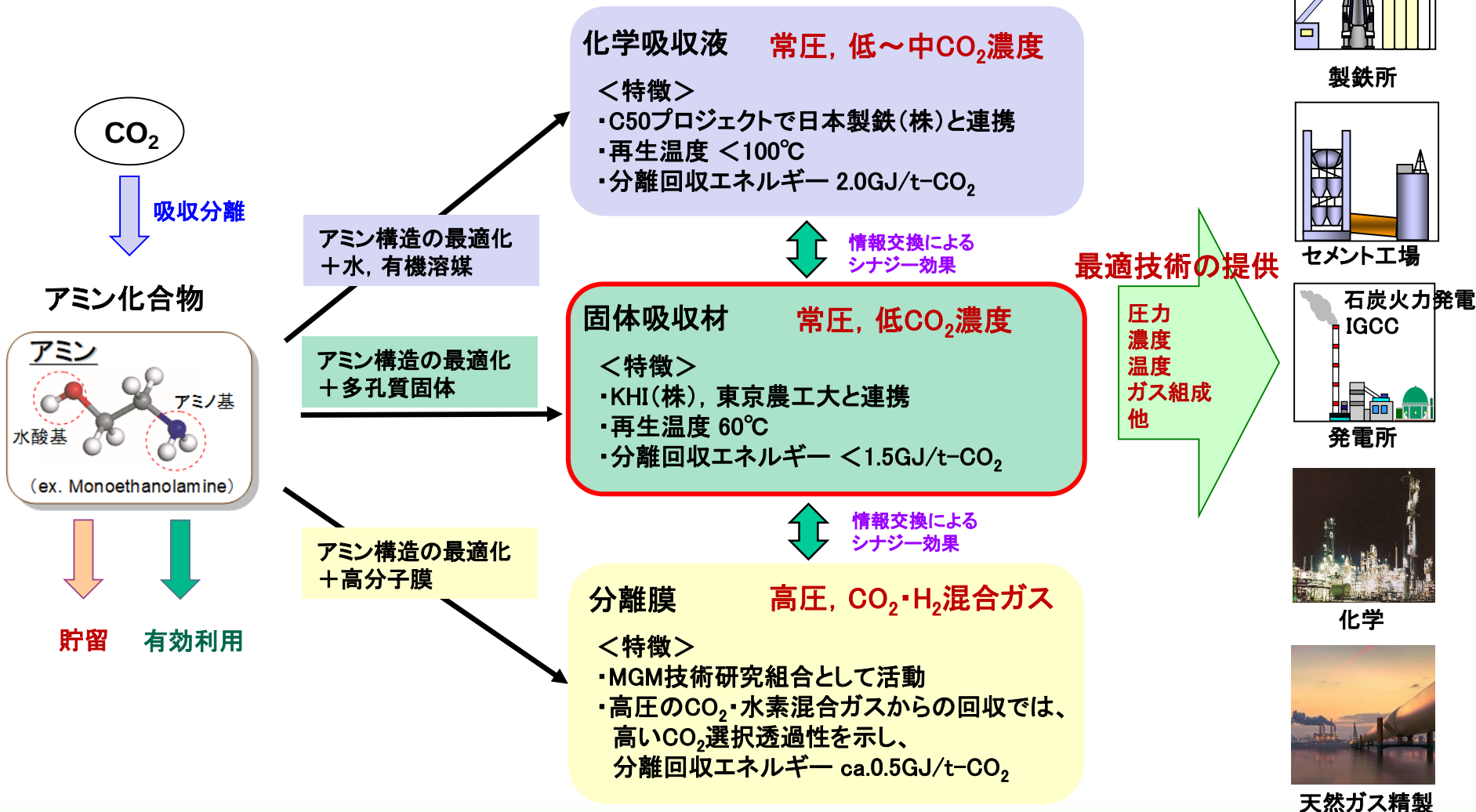
先進的二酸化炭素固体吸収材実用化 研究開発の進捗について

(公財)地球環境産業技術研究機構(RITE)
化学研究グループ
余語 克則



アミン化合物を中心とした CO₂分離回収技術の研究開発

地球温暖化防止 → 発生源に適したCO₂分離・回収技術



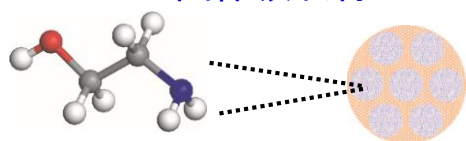
CCS研究開発・実証関連事業／CO₂分離回収技術の研究開発／ 先進的二酸化炭素固体吸収材実用化研究開発

<概要> 省エネ型CO₂分離・回収のために開発した革新的な固体吸収材技術に基づき、本事業では石炭火力発電所からの大規模な燃焼後CO₂回収に適用可能な固体吸収材システムの構築を目指す。そのために、材料のスケールアップ合成手法の開発や排ガスを用いたベンチスケール回収試験を実施する。

<事業期間> 二酸化炭素回収技術実用化研究事業：FY27～29 (METI) ⇒ FY30～31 (NEDO)

<目標> CO₂分離回収エネルギー：≤1.5 GJ/t-CO₂、回収コスト：2,000円台/t-CO₂

RITE固体吸収材



革新的な省エネ型
CO₂回収を可能に



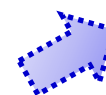
本事業
- 材料の大量合成手法開発
- 固体吸収材による大規模
回収システムの構築



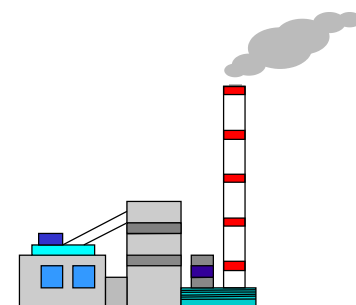
ラボスケール試験
(~3 kg-CO₂/day)



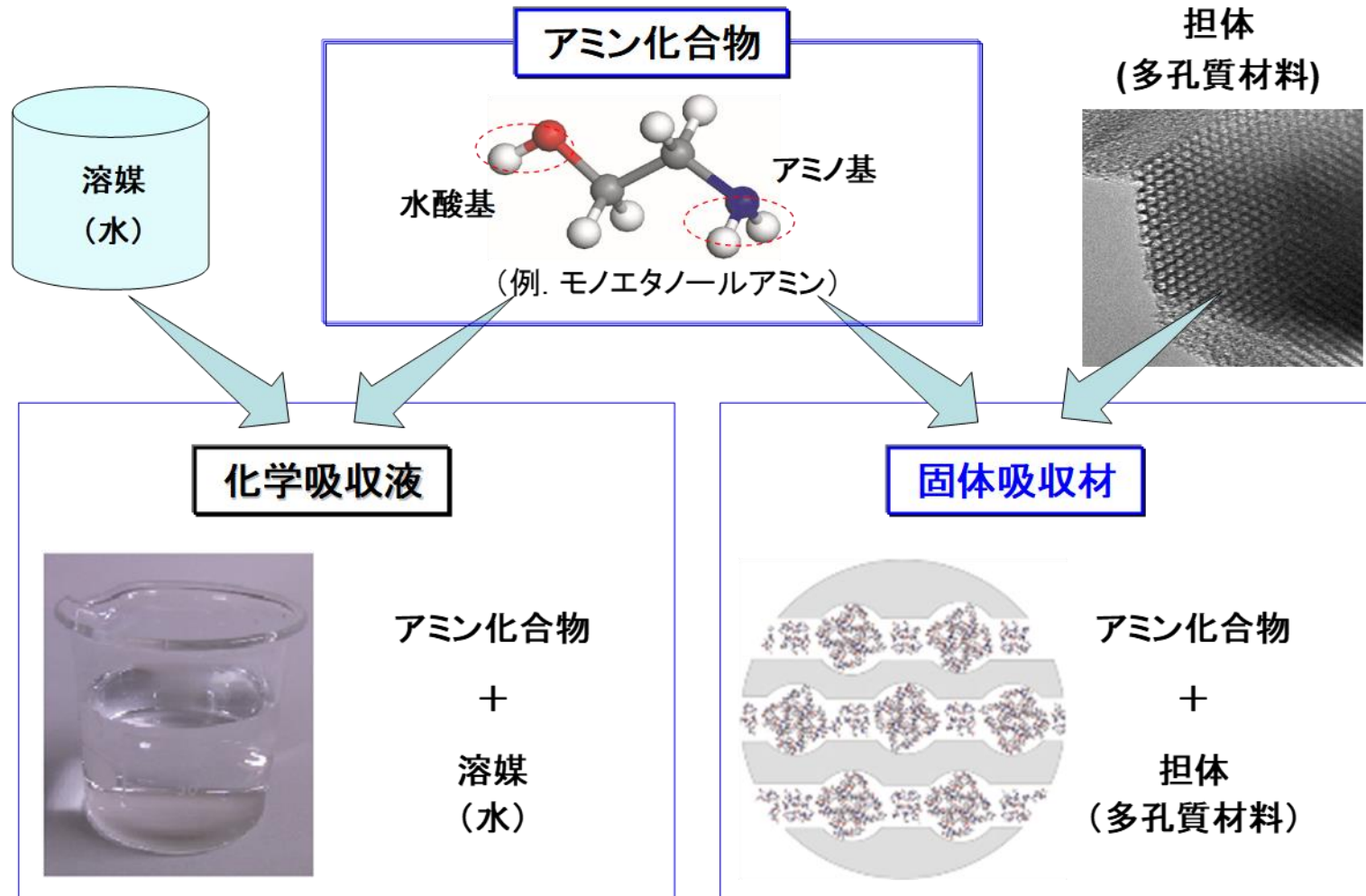
ベンチスケール試験
(~5 ton-CO₂/day)
@ 川崎重工業



石炭火力発電所
でのパイロットス
ケール・実証試
験に向けて



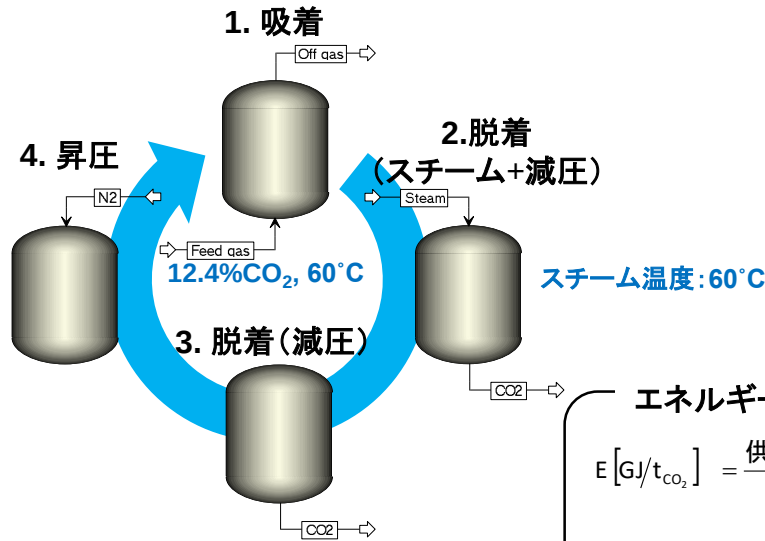
固体吸収材の概念



- ◎ 比熱の高い水溶媒に替わり**低比熱の多孔質材料**を担体として用いることで再生に必要な**エネルギーを低減**.
- ◎ 溶媒の揮発が無い**ため蒸発潜熱としての熱ロスが無**.

シミュレーションによる事前評価(回収E)

吸着シミュレーション(Aspen Adsorption)

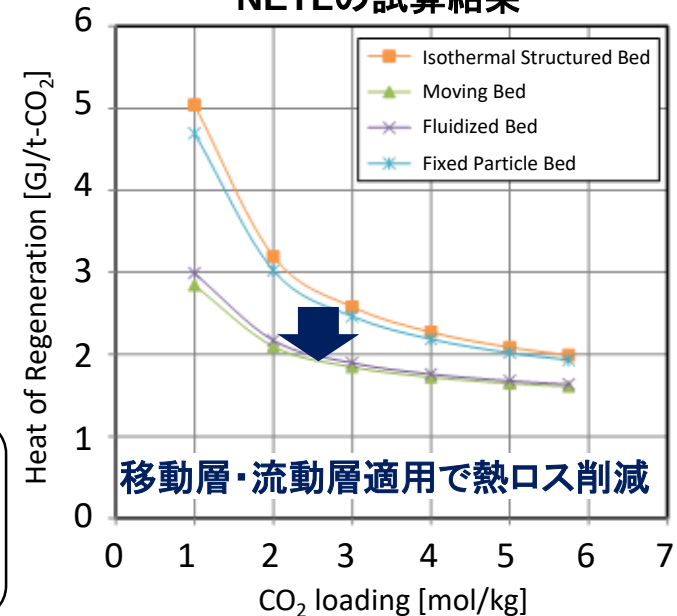


エネルギー算出式

$$E \left[\text{GJ/t}_{\text{CO}_2} \right] = \frac{\text{供給スチーム量} [\text{kg}] \times Q [\text{kJ/kg}]}{\text{CO}_2 \text{回収量} [\text{t}]}$$

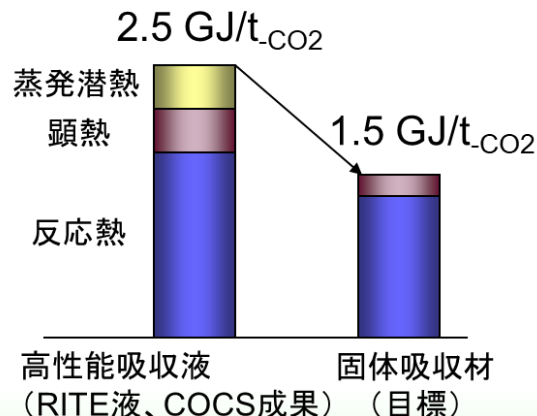
Q: スチーム熱量

NETLの試算結果*



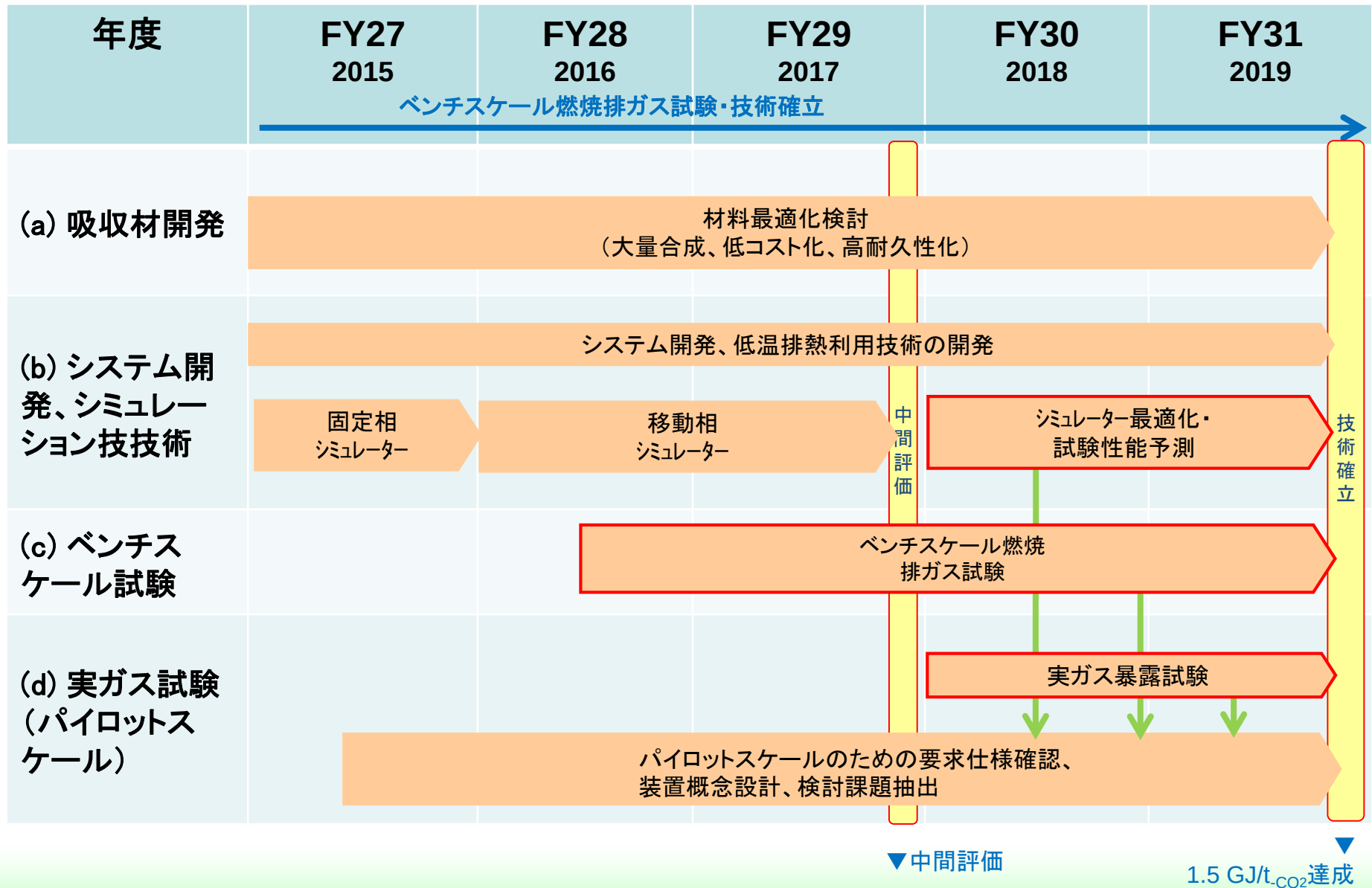
*J.S. Hoffman et al., Proc. the 33rd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, June 1-5 (2008), Clearwater, Florida, USA.

期待効果(目標)



- ・ 吸収液、NETLアミン系固体吸収材の再生温度は 100~120°C
- ・ 低温(60°C)蒸気の利用により回収エネルギー1.5 GJ/t-CO₂を達成可能(本事業の目標)
- ・ 移動層・流動層プロセスへの適用でさらにエネルギー低減の可能性

事業の年次展開

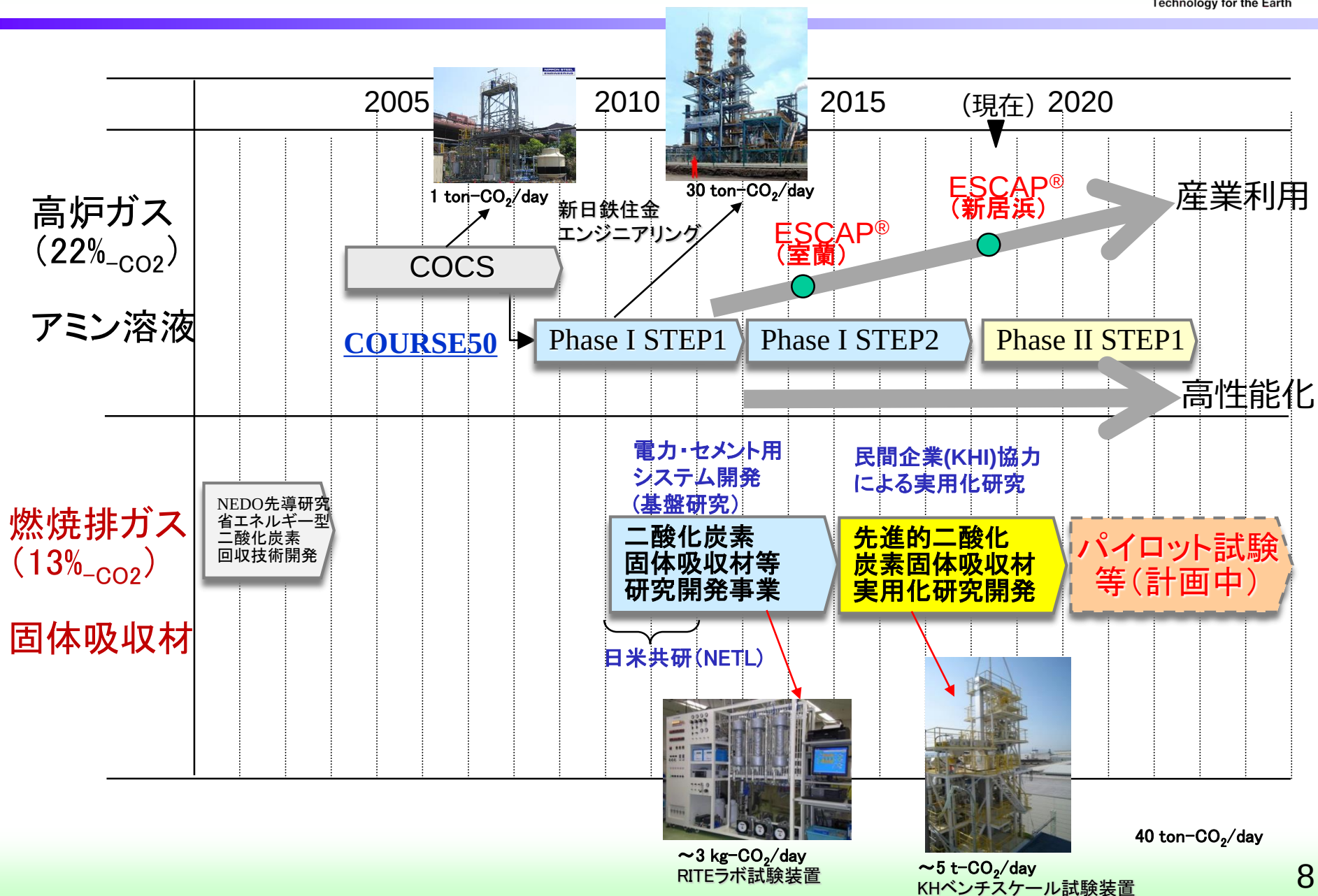


事業の実施項目と担当

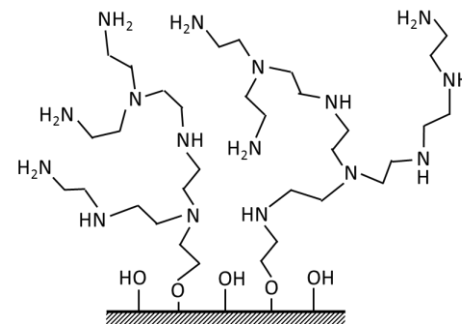
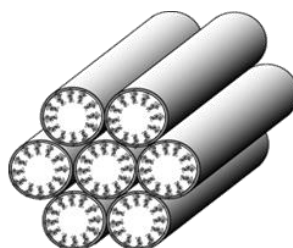
◎:主担当、○:副担当

事業項目	小項目	RITE	TUAT	KHI
①高効率システム開発	①－1. 高効率CO ₂ 回収のためのシステム検討	◎		
	①－2. シミュレーションによるシステム高性能化検討	○	◎	
	①－3. 移動層ベンチスケール試験			◎
②実用化のための材料最適化と製造技術開発	②－1. 大量合成・低コスト化検討	◎		
	②－2. 劣化対策検討	◎		
③スケールアップ検討と経済性評価	③－1. スケールアップ装置の設計			◎
	③－2. 吸収材の実ガス曝露試験			◎
④CO ₂ 分離回収技術に関する情報収集発信		◎	○	○

RITEにおける化学吸収法の研究開発



Class 3. In-situ polymerized materials

NCCNCCNCCNCCNNCCNCCNCCNCCNCCNCCNCCNCCNCOSi(C)(C)CCN APS

APS

$$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3 \quad \underline{\text{AEAPS}}$$

AEAPS

N

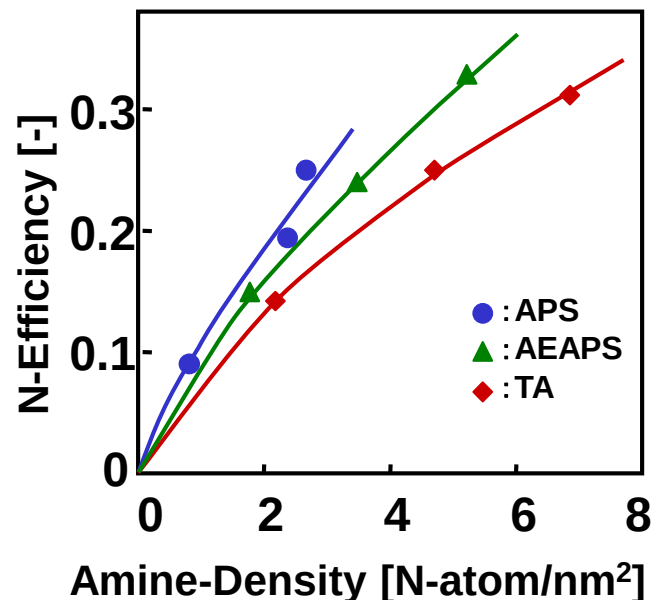
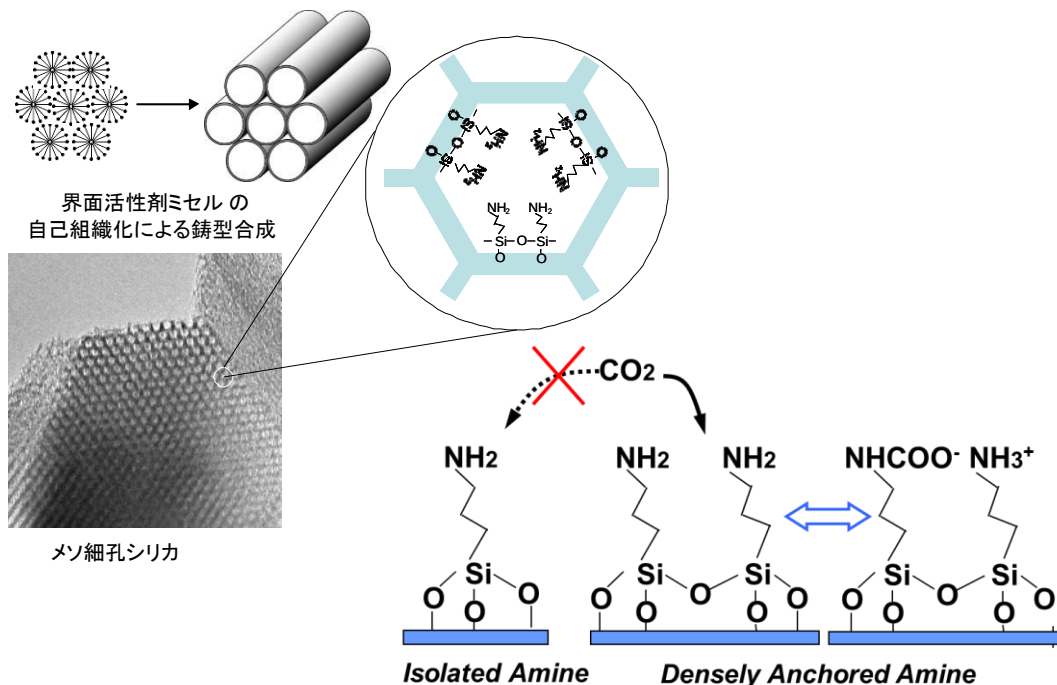
Aziridine

Ref.) D. Wang, C. Sentorun-Shalaby, X. Ma, C. Song, *Energy Fuels* 25 (2011) 456.

- ・吸着等温線測定時に、低温域で吸着量が低下する現象がみられることがある
- ・シミュレーションが難しい(水蒸気共存下で吸収量が増大等)

界面活性剤鑄型合成のメソポーラスシリカは極めて高価→低コスト担体の開発が不可欠

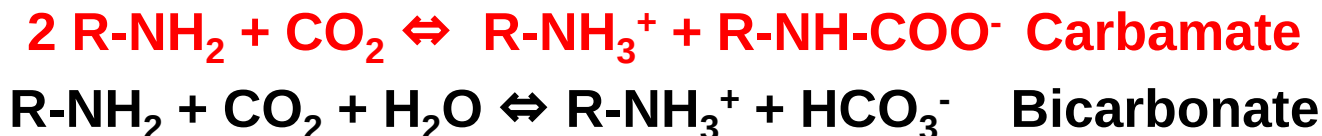
耐水蒸気型CO₂吸着剤：アミン修飾メソ細孔シリカ



CO₂はアミンのペアサイトとカルバメートを形成して吸着



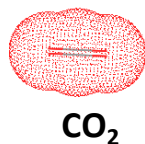
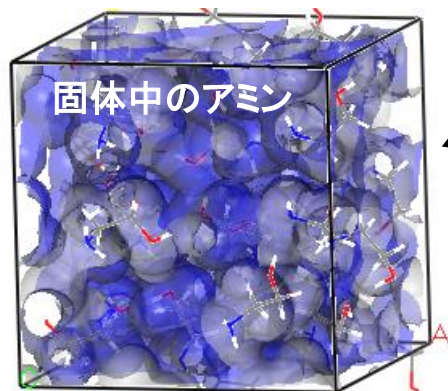
CO₂吸着にはアミンの高密度担持が有効



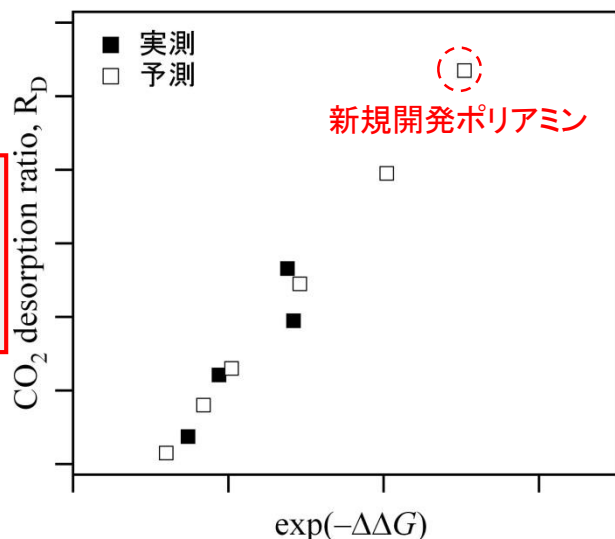
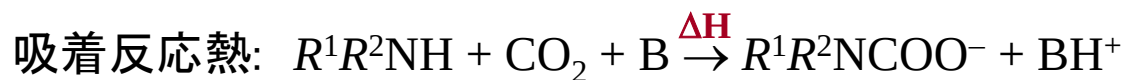
水蒸気共存条件で(乾燥条件での)ゼオライト13XのCO₂吸着量に匹敵する材料を開発

基盤技術研究フェーズ

計算化学を活用した高性能材料設計

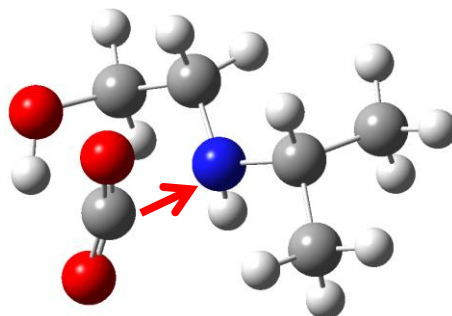


量子化学計算を用いた
分子シミュレーション予測に基づく**材料設計**により
高いCO₂脱離性を持つアミン分子構造を見出。
⇒ 固体吸収材の大幅な**CO₂大容量化**に成功。



脱離性

Carbamate安定性



Carbamate生成が支配する
吸収・脱離機構を解明

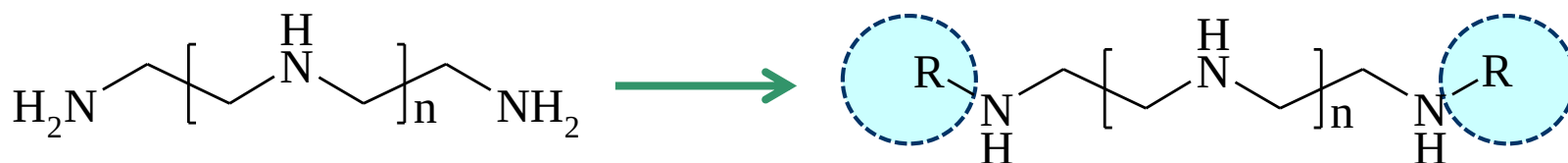
Ref.) H. Yamada, et al.,
Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 2449.

高性能新規アミンを設計

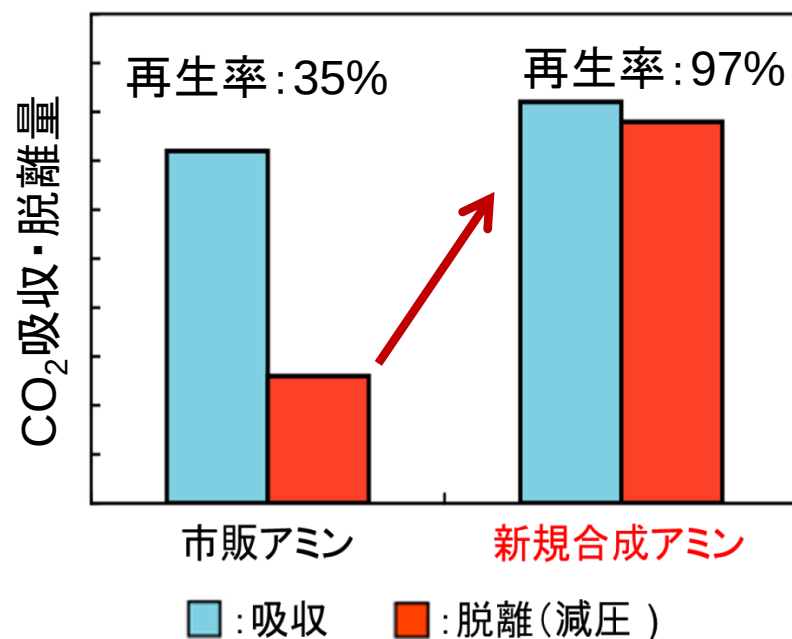


新規アミンをベースに
固体吸収材を開発

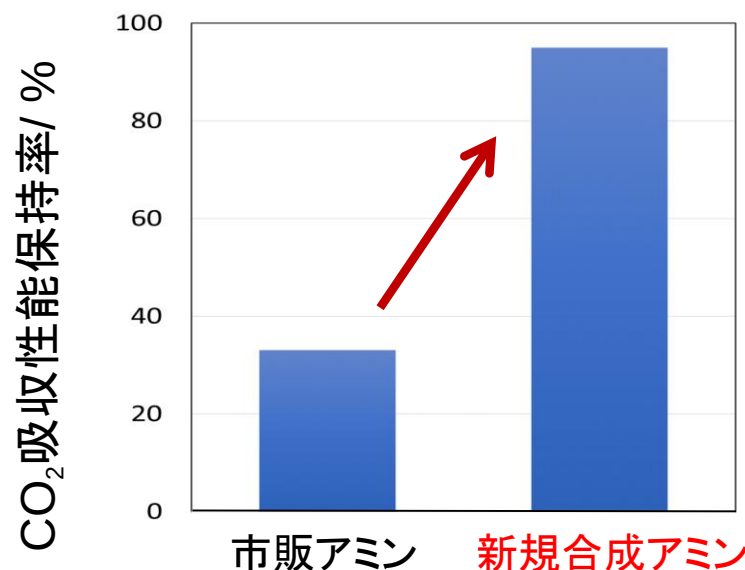
RITE開発固体吸収材の性能



嵩高い置換基R → CO₂の吸収・脱離性能が向上



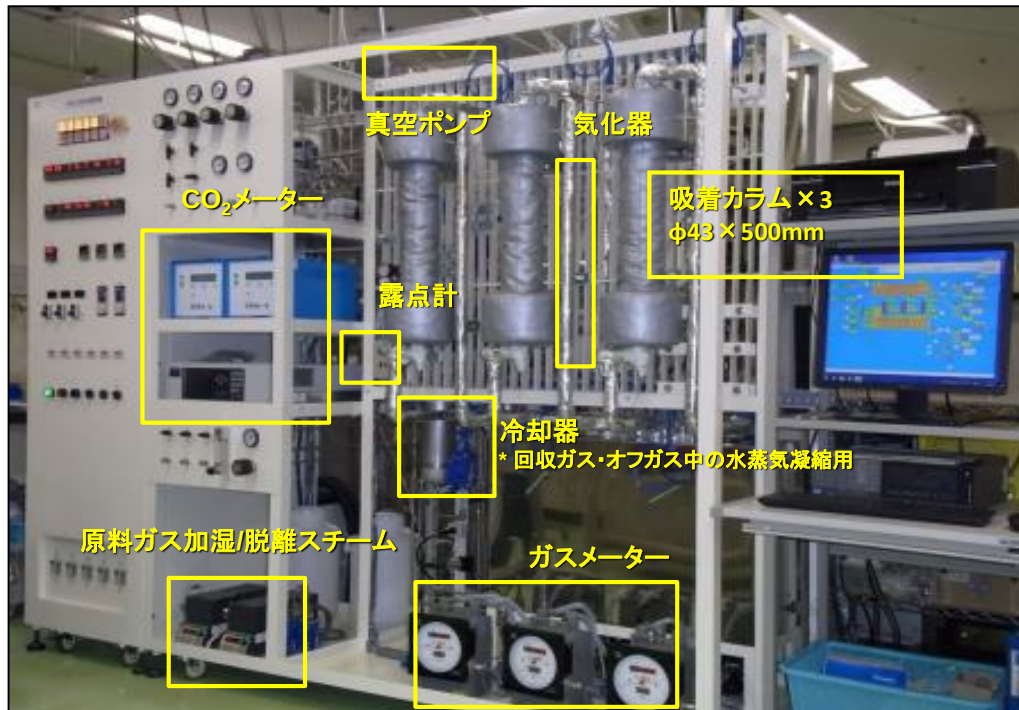
低温 (60℃) でCO₂再生率に
優れる固体吸収材を開発
RITE: 特許取得 (米国、日本)



100℃での酸化劣化耐性評価
O₂ (20%) / N₂ (80%) / H₂O (RH50%)

RITE開発アミン: 酸化劣化耐性

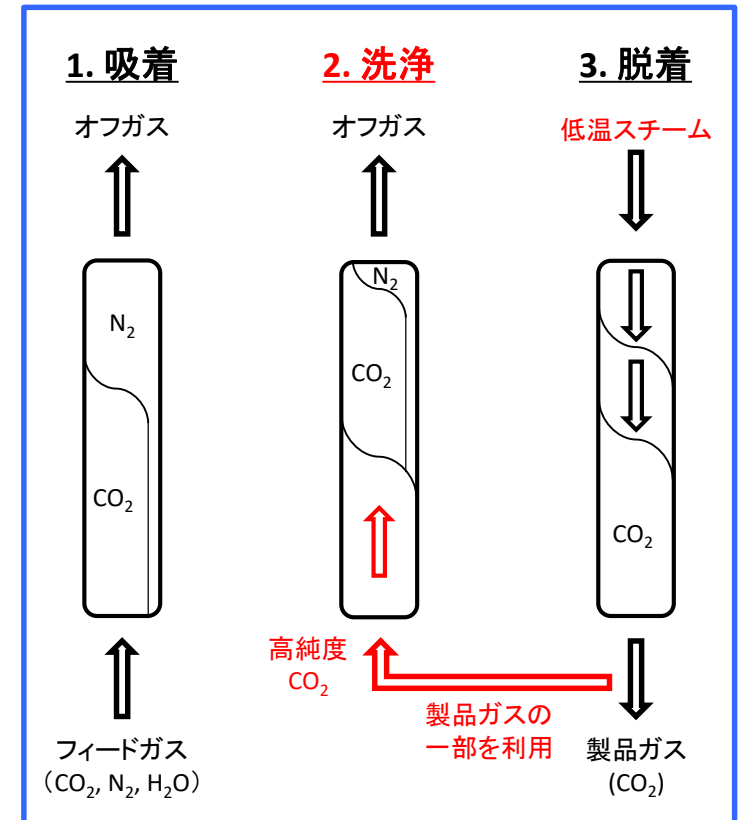
ラボスケール固定層試験



RITEのラボスケール固定層試験装置 (～3kg/day)

◎ 操作パラメータ

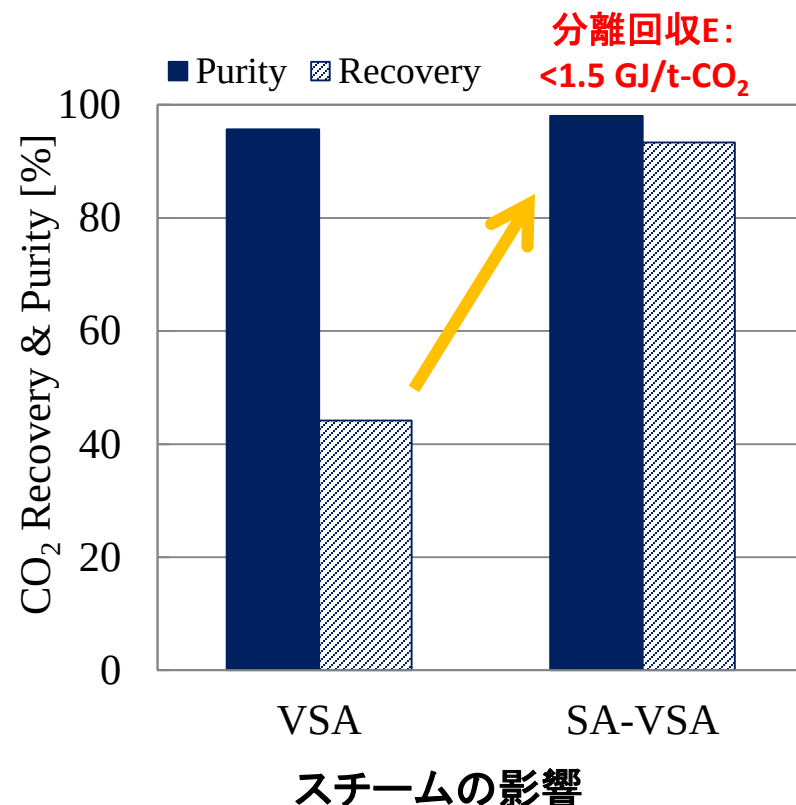
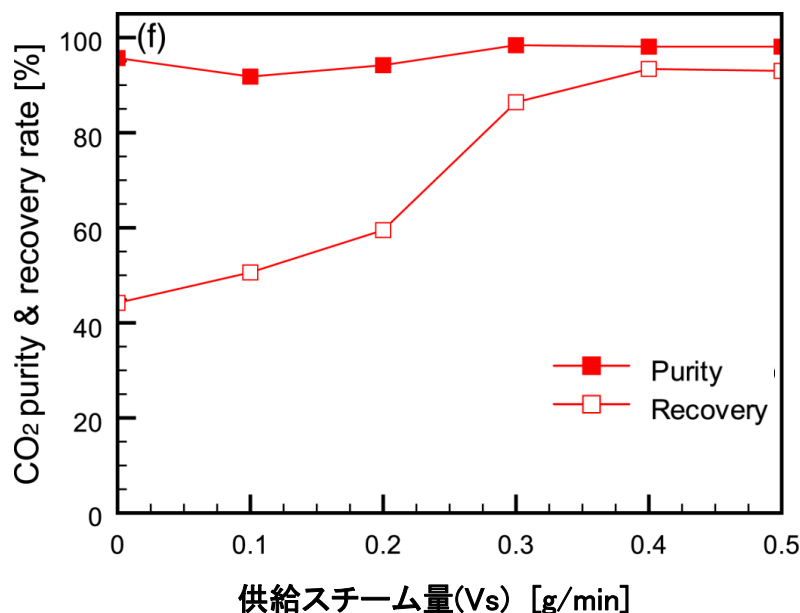
- ・ 運転温度 (50～70 °C)
- ・ 洗浄時間
- ・ サイクル時間
- ・ 再生スチーム量
- ・ 供給ガス湿度



RITE固体吸収材の性能ポテンシャルを最大限に引き出す最適運転条件を精査

脱着工程におけるスチーム供給の効果

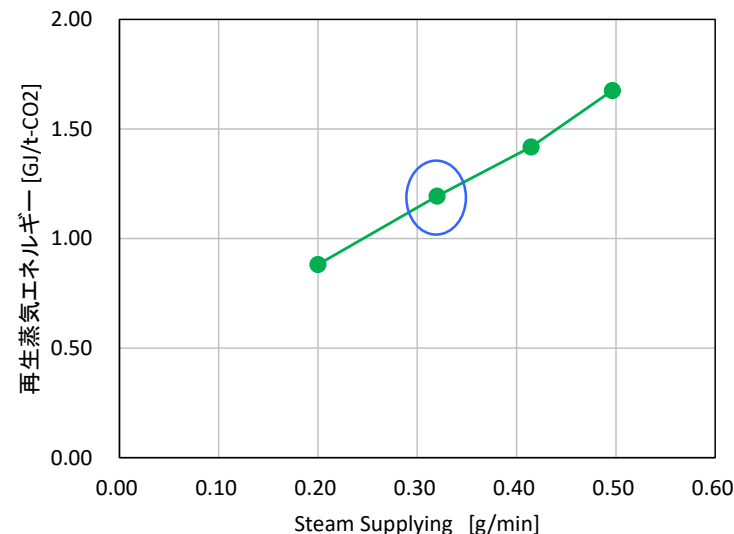
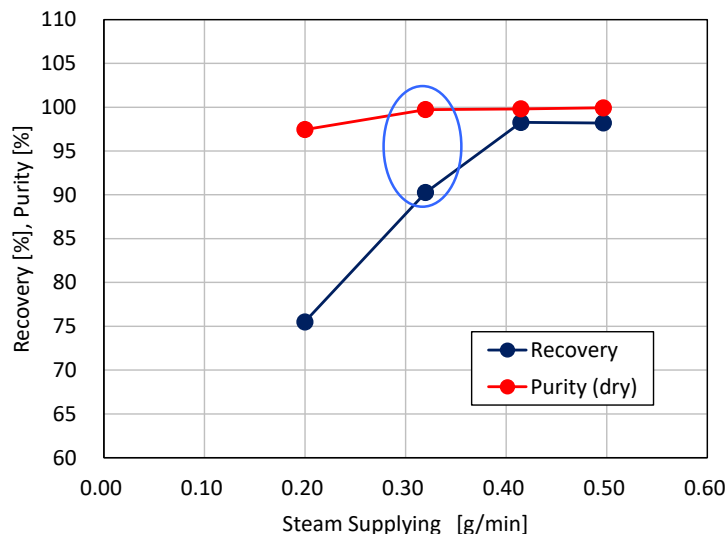
◎ 新規開発の固体吸収材を用いた
減圧再生プロセス(VSA)と蒸気再生
プロセス(SA-VSA)の比較。



(T_{ad} :60°C, T_C :9min, T_R :40sec, RH50%)

- ▶ スチームの供給量と共に回収性能が向上
→ スチーム供給によりCO₂脱着が促進
- ▶ 湿潤模擬ガス(11%CO₂)からVSAの2倍の回収率で高純度CO₂を回収
→ RITE固体吸収材が優れたCO₂分離回収性能を有することを実証

プロセス最適化：再生蒸気エネルギーの低減検討

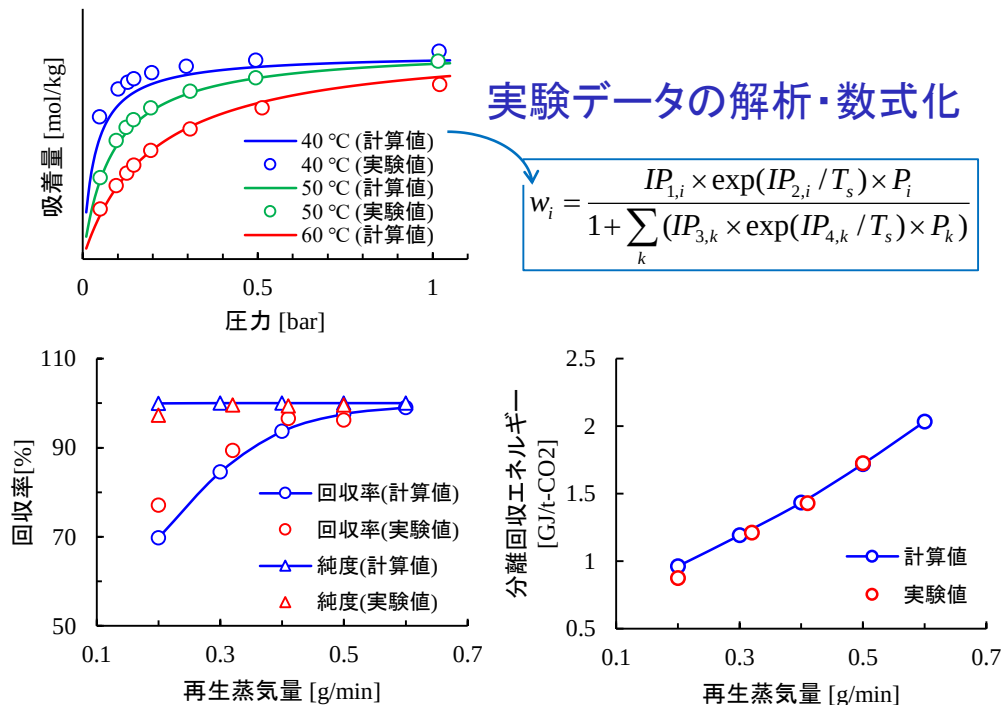


吸収材	蒸気量 [g/min]	回収率 [%]	回収純度 [%]		消費E [GJ/t]
			wet	dry	
RITEアミン担持 固体吸収材	0.50	98.2	98.2	≧ 99.9	1.68
	0.41	99.0	97.3	≧ 99.9	1.39
	0.32	90.3	97.3	99.7	1.19
	0.20	75.5	95.0	97.4	0.88

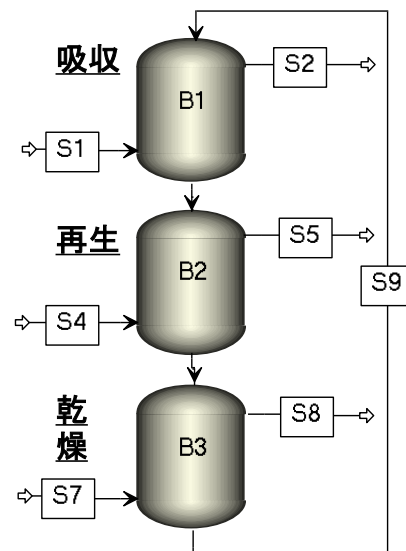
◎ 回収率≧90%および純度≧99%を達成し得る
必要十分な蒸気量で再生することで再生蒸気E≦1.2 GJ/t-CO₂を達成。

シミュレーターの構築とプロセス性能予測

①ラボ試験装置(固定層)シミュレータ



②ベンチ試験装置(移動層)シミュレータ



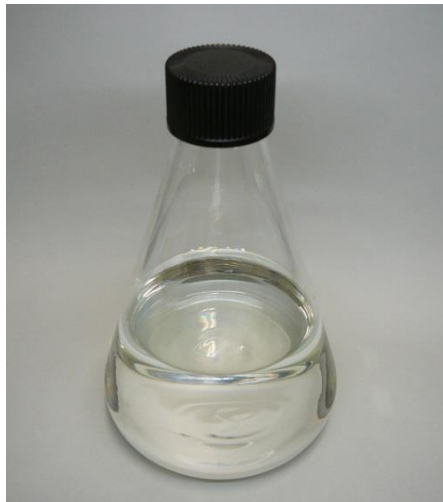
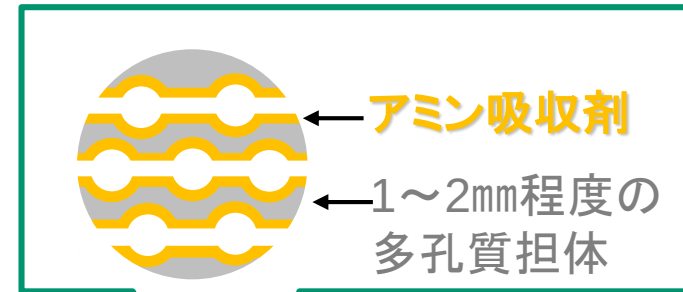
構築したシミュレータを用いて実験結果の傾向が予測可能。固定層モデルのパラメータと試験結果に高い整合性
→移動層への適用、移動層モデルの精度向上検討

・ 移動層シミュレーションを構築・改良
→シミュレーションによりベンチスケール試験の傾向を予測可能

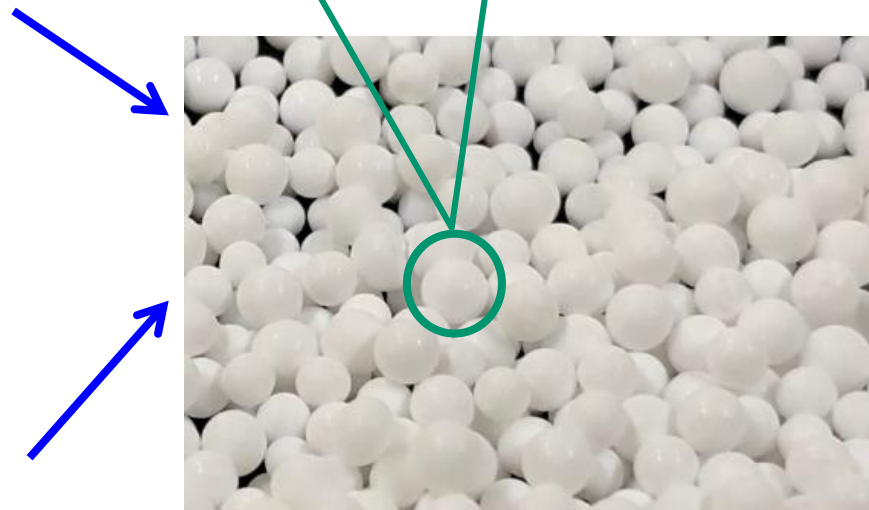
＜課題＞

・ 予測精度の向上 (水蒸気吸収がCO₂吸収に与える影響、減圧蒸気吸収の再検討等)

多孔質担体



RITE開発アミン



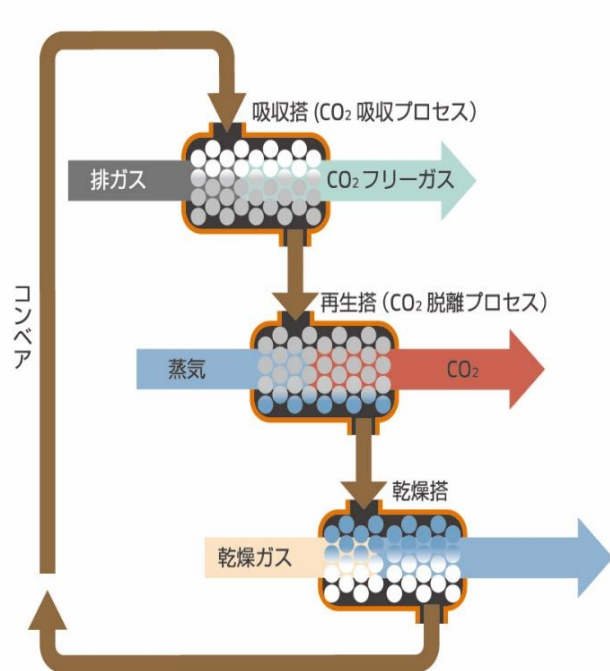
固体吸収材

固体吸収材のスケールアップ合成



	RITEアミン合成	固体吸収材製造
H28	<u>0.5t合成</u>	担持に有機溶媒を使用 処理量小(バッチあたり $< 10^{-2} \text{ m}^3$)
H29	<u>3.5t合成</u>	水を溶媒として使用 処理量を大幅増大(バッチあたり $\sim 10 \text{ m}^3$) KHI明石工場内の吸収材製造設備を使用
H30	<u>4.0tを合成</u> (蒸留で低沸点成分、不純物カット)	<u>10m³規模の合成技術を確立</u> → 更なるスケールアップ・低コスト化へ
R01	組成改良・性能向上	低コスト担体開発、担持工程最適化

移動層ベンチスケール試験 (川崎重工業(株)再委託)

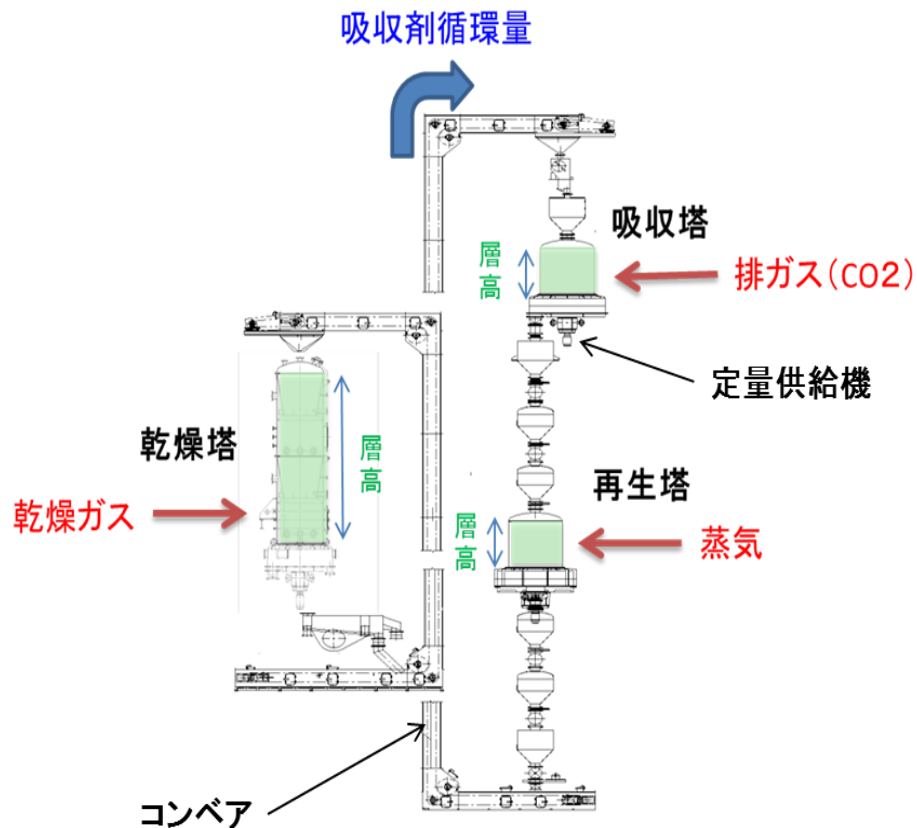


※吸収材の交換や追加が可能で、CO₂ 負荷変動にも容易に対応できる

KCC移動層システム

<試験目的>

- ・吸収材の移動特性及びCO₂回収性能の把握
- ・要素機器改善による回収CO₂純度の向上
- ・ガス中水分の計測機器選定
- ・実ガススケールアップ試験に向けた課題抽出



設備仕様

吸収材循環量 4~12 m³/h

吸収塔: 層高 0.4~1.8 m

再生塔: 層高 0.4~1.8 m

蒸気量 ~500 kg/h

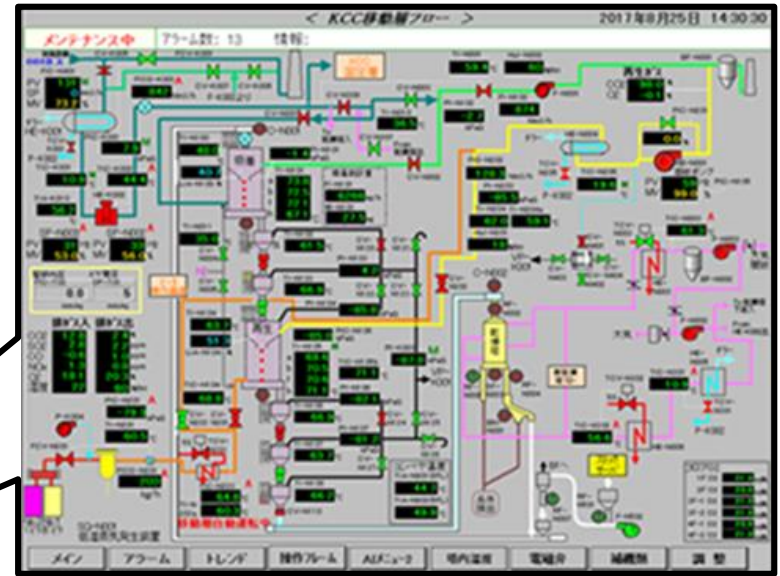
乾燥塔: 乾燥ガス量 ~3,400 Nm³/h

移動層ベンチスケール試験（川崎重工業(株)再委託）

＜ベンチ試験装置（川崎重工業 明石工場内に設置）の概観＞



＜モニター画面＞

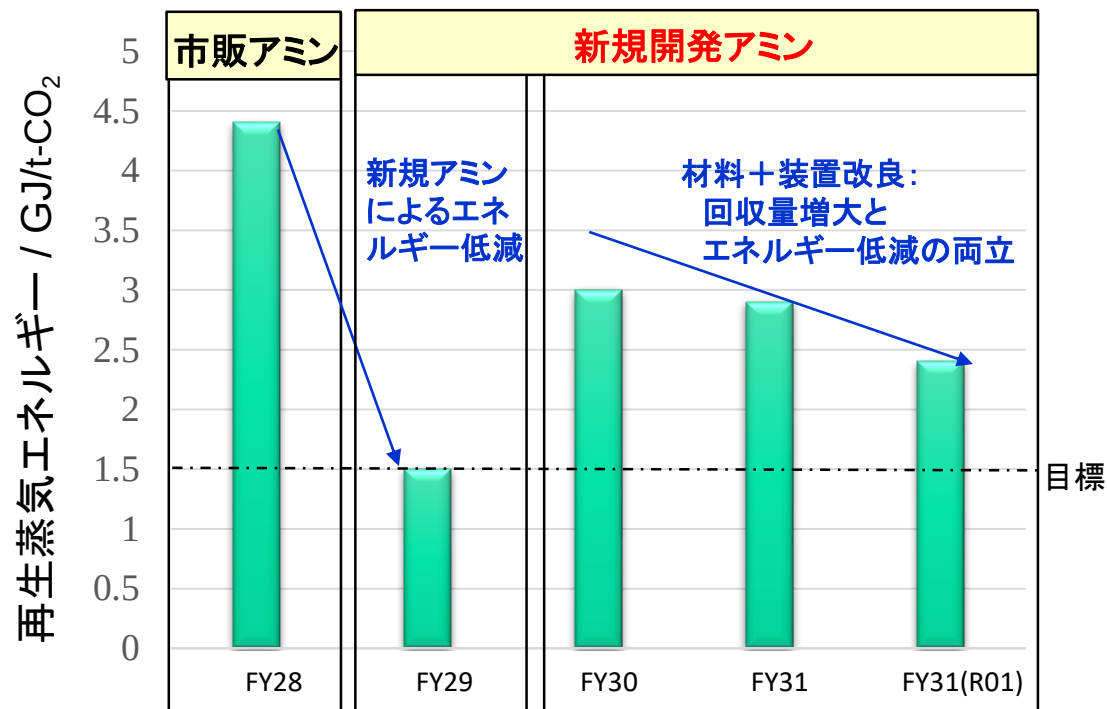


＜制御室における試験の様子＞



- 温度、圧力等のプロセス値をモニター画面でリアルタイムに監視。
- 吸収材層高はセンサとビデオ画面の両方で常時確認し、完全自動制御へ向けてデータ取得。

移動層ベンチスケール試験（川崎重工業（株））



＜ベンチ試験装置の概観＞（川崎重工業（株）明石工場内に設置）

- ・ 市販アミンと比較して回収量、回収率、消費E、共に大幅な性能向上を確認
- ・ 吸収材循環量増加と蒸気供給量低減により回収E 1.5 GJ/t-CO₂を達成
- ・ 再生蒸気およびCO₂の供給量を増加させることで回収量 6.6 t/dを達成
- ・ 事業目標である回収コスト 2,000円台/t-CO₂を達成
⇒ 今後、回収量と回収Eの両立の可能性を検証

固体吸収材の実ガス暴露試験

固体吸収材の石炭火力排ガス実ガスへの暴露試験を開始 (8月～関西電力(株)舞鶴発電所内)

- 実ガスに対する必要な前処理システムの検討
- 吸収材寿命の評価



関西電力(株)舞鶴発電所(関西電力HPより)



実ガス暴露試験装置 設置場所
(関西電力(株)舞鶴発電所)



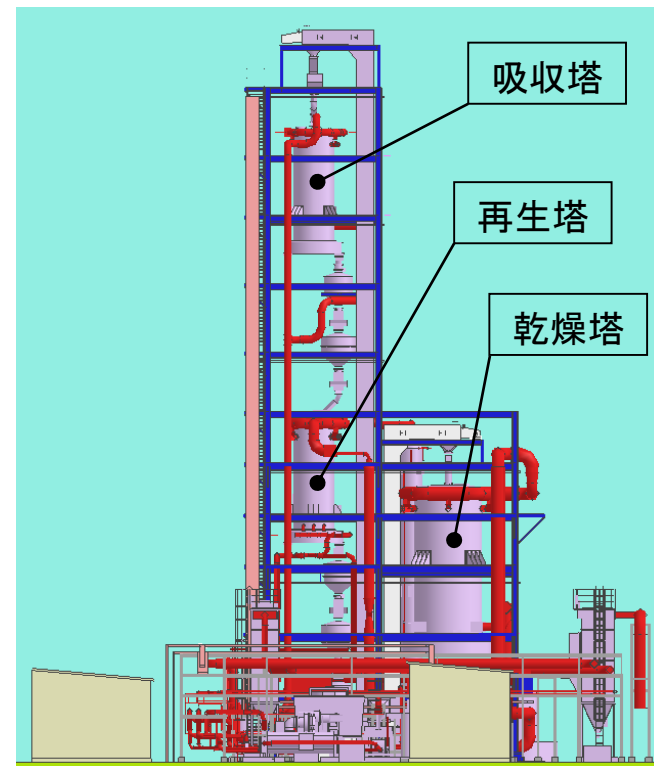
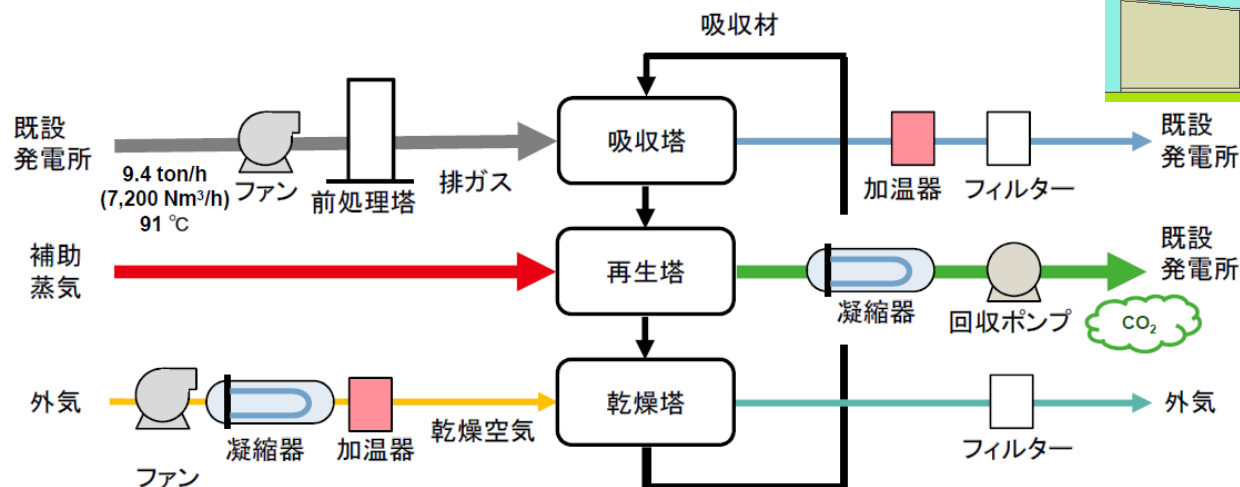
実ガス暴露試験装置外観

実ガス試験(パイロットスケール)装置設計

- ・吸収材の性能劣化対応や、大型プラントの成立性を検証するため、今後スケールアップした実ガス試験が必要
- ・実際の火力発電所を対象として、40 ton- CO_2/d 実ガス試験装置の概念設計を実施*

検討条件

装置規模	40ton- CO_2/d
燃焼排ガス温度	91℃
燃焼排ガス流量	7,200Nm ³ /h



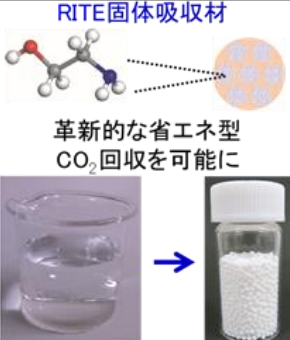
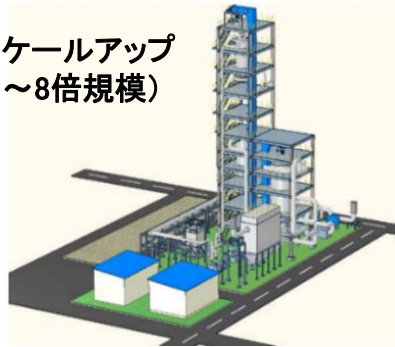
*これまでのベンチ試験結果をもとにマテリアルバランス計算、再検討中

目標達成までのロードマップ

(基盤技術開発)

(実用化研究)

(スケールアップ・実ガス試験)

項目	FY2010～FY2014	FY2015～FY2019	FY2020～FY2024	2030頃
材料開発	RITE固体吸収材  革新的な省エネ型 CO₂回収を可能に (～1L)	 アミン合成設備 担体 ベンチ試験用材料搬入 (～15m³)	材料の大規模 製造技術確立 (100m³～)	制度的仕組み の導入 + 大規模 CCS 3,000 t/day 石炭火力プラント
システム開発	 RITE固体吸収材 (ラボスケール: ～3kg/day)	 (ベンチスケール: ～7 t/day)	スケールアップ (～8倍規模)  (パイロットスケール: 40 t/day)	
内容	固定層基礎試験 基本データ・特許取得	移動層適用検討 効率改善	移動層実ガス試験 発電所内で実施にむけて 検討中	

用途展開(閉鎖/宇宙空間、大気からの回収、その他発生源)

【本プロジェクトの成果】

低CO₂回収エネルギー・低コスト型の新規固体吸収材

CO₂吸収材に係わる技術の蓄積

- ・アミン化合物／担体の選定
- ・製造方法
- ・固体吸収材プロセス最適化技術

【新規適用先】

他の大規模排出源や低濃度CO₂除去システムへの応用

石炭燃焼排ガス(10-15% CO₂)のみならず、製鉄所、セメント工場、ボイラー使用者、あるいはCO₂濃度がより低く技術的ハードルの高い適応先への展開も期待される:

室内、閉鎖空間、大気等からのCO₂回収(約400～数千 ppm)

○ 有人宇宙探査機的环境制御

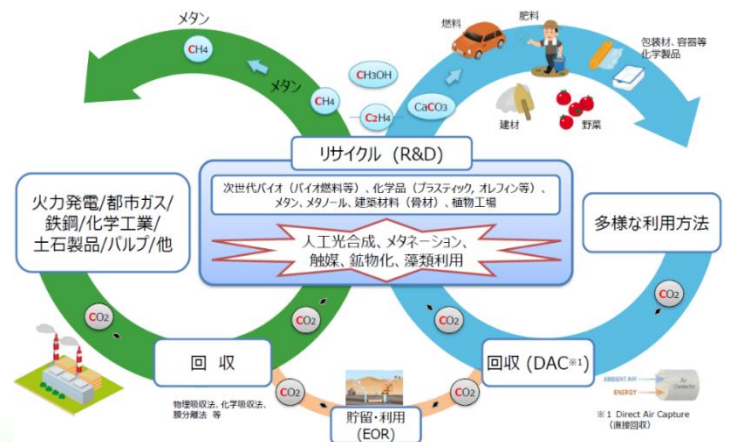
2,000ppm以下の低濃度CO₂回収

今後の展開：多様な排出源からのCO₂回収技術開発

最重要課題：石炭火力、製鉄からのCO₂回収技術の早期実用化

今後、Carbon Recycleに向けてさらに多様な排出源からのCO₂回収技術が必要：
様々なCO₂排出源への適用可能性を考慮した技術を開発

PCO ₂ > 1 MPa	: 高圧ガス (ICGG、天然ガス、褐炭ガス化ガス)
PCO ₂ ~ 1 MPa	: 各種化学工業プロセス (アンモニア製造他)
PCO ₂ = 13~22 kPa	: 燃焼排ガス・製造工程 (石炭火力発電所、製鉄所、セメント工場)
PCO ₂ = 3~7 kPa	: 燃焼排ガス (天然ガス火力発電所、ガスエンジン (事業所) 等)
CO ₂ 濃度 = 0.1~1 %	: 室内/閉鎖空間 (オフィス、工場、宇宙ステーション、潜水艦)
CO ₂ 濃度 = 400 ppm	: 空気中からのCO ₂ 回収 (DAC: Direct Air Capture)



固体吸収材の展開: DIRECT AIR CAPTURE

海外の状況

商業DACシステム開発: 4カ所、DAC研究推進の学術センター: 1カ所



Carbon Engineering is pursuing a liquid potassium hydroxide based system. They have a pilot plant in Squamish, BC set for an October, 2015 launch date.

Climeworks is employing a novel sorbent coupled with a temperature swing to release the captured CO₂. Climeworks has secured a commercial partnership for CO₂ recycling with Audi.

Global Thermostat is pursuing a DAC technology based on proprietary amine sorbents with a temperature swing for regeneration. Global Thermostat has a pilot plant up and running at the SRI headquarters in Menlo Park, CA.

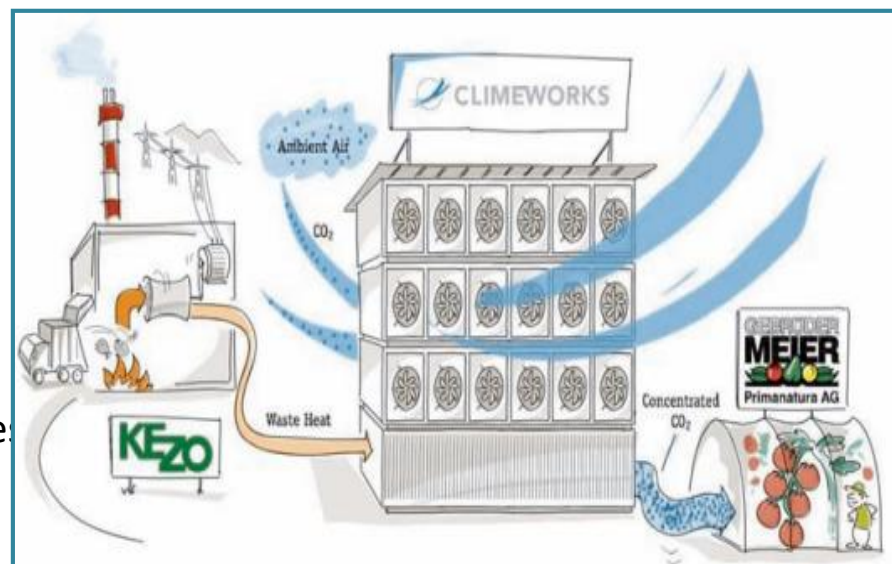
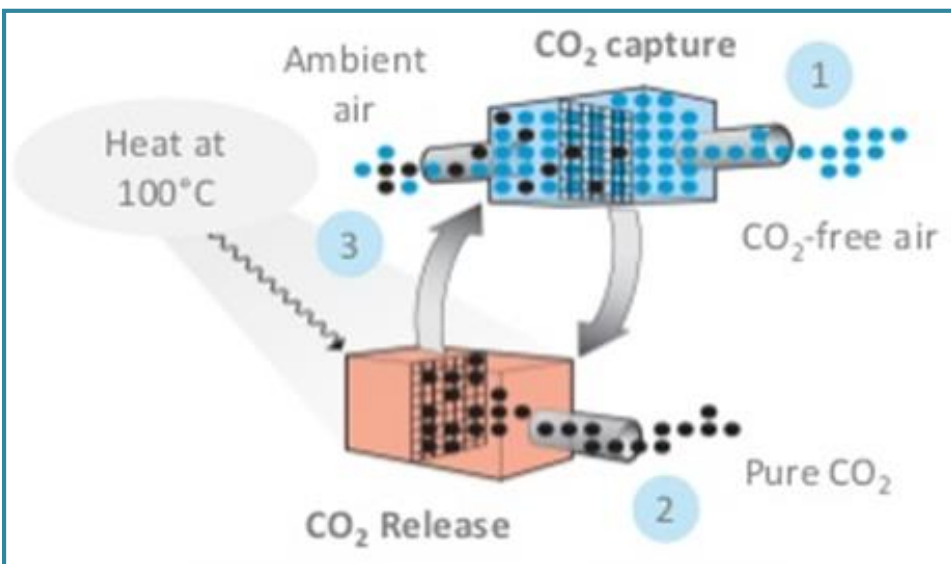
Infnitree is using a humidity swing process for concentrating CO₂. They are targeting the greenhouse market for initial customers. This technology is based on the DAC system developed by now-bankrupt Kilimanjaro Energy.

Center for Negative Emissions at ASU is an academic group headed by professor Klaus Lackner and is developing a DAC technology based on a humidity swing process.

海外の事例：Climeworks社（スイス）



世界発のDAC商用設備
回収量：900t-CO₂/year
Heat: 1800-2,500kWh/t-CO₂ (100°C)
Electricity: 350-450kWh/t-CO₂
ごみ処理施設の排熱を利用
固体吸収材（フィルター）式
回収したCO₂を農業利用



成果

- ラボスケール固定層システムによる運転プロセスの最適化
⇒ SA-VSAプロセス(Steam-aided Vapor Swing Adsorption) により
回収率 $\geq 90\%$ かつ純度 $\geq 99\%$ 、再生蒸気エネルギー ≤ 1.2 GJ/t-CO₂を達成.
- 移動層シミュレーターを構築・改良、推算精度を向上
- 10m³規模でのRITE開発高性能固体吸収材の製造技術を確立
- KHI((株))移動層ベンチスケール試験で回収量6.6 t/d、回収率90%を達成。
⇒消費E ≤ 1.5 GJ/t-CO₂効率向上を目指して運転条件の最適化を検討中.
- 固体吸収材の実ガス暴露試験を開始、今後、パイロット試験を実施予定。
- 早期実用化を目指しつつ、より低濃度の排出源からの回収への展開も実施中。

謝辞：本研究開発は、METI委託事業
ならびにNEDO委託事業の一環として
実施しました。

ご清聴をありがとうございました。

Research Institute
of
Innovative Technology for the Earth