

二酸化炭素固体吸収材の実用化に向けた研究開発の進展

2021年2月2日(火)

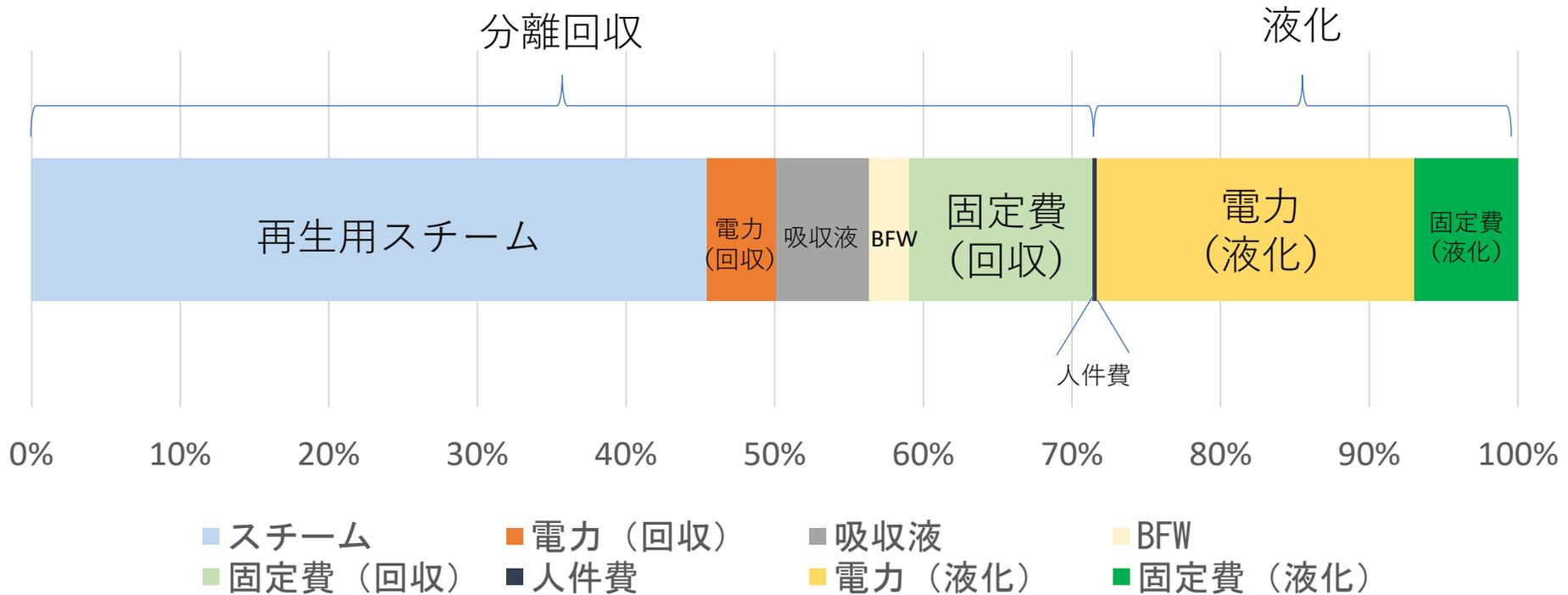
(公財)地球環境産業技術研究機構(RITE)
化学研究グループ
余語 克則



CO₂分離回収法の種類と特徴

分離法	吸収剤・分離剤	技術概要	プロセス(企業, 研究機関)
吸収法 (吸収液)	物理吸収液	ガス分子を液体中に溶解させて成分分離する方法 (CO ₂ 分圧が高い程有利)	Rectisol(Linde, Lurgi), Selexol (UOP)
	化学吸収液 (アミン系) (Na/K炭酸塩系)	ガス分子とアミン/アルカリとの化学反応を利用 (吸収材の種類によってCO ₂ 分圧が低い場合(燃焼後回収) にも適用可)	(アミン系) KS液(MHI), RN(RITE), aMDEA(BASF), (Na/K炭酸塩系) Benfield(UOP)
吸着(収) 分離法 (固体)	物理吸着 (活性炭、ゼオライト)	<ul style="list-style-type: none"> 温度差(TSA)、圧力差(PSA)を利用して吸着・脱離 水の影響を受けやすく、前処理(除湿)エネルギーが大 中小規模向け 	Zeolite-PSA(JFEスチール(C50 Projectで実施(高炉)、熱風炉で 過去商用運転)
	化学吸着/吸収 (アミン担持無機多孔 体,担持活性炭等)	化学吸収法と原理は同じ 多孔質担体にアミンを含侵またはアルカリ金属を担持させる ことで、再生エネルギーを低減	アミン担持固体吸収材 (RITE/KHI:パイロット試験を実 施予定) TDI Research,Svante、 Climeworks (DAC用)
	化学吸収 炭酸塩系 (Caルーピング等)	Ca系では、酸化カルシウム(CaO)と炭酸カルシウム(CaCO ₃)を 循環して再生サイクルを作ることで、燃焼後ガスからCO ₂ を除 去する(排ガスはCO ₂ と水蒸気のみ)	HECLOT(ITRI)、 EUを中心にパイロット試験が実 施されている(CEMCAP、 CLEANKER Projectなど)
膜分離法 (薄膜)	有機膜	<ul style="list-style-type: none"> 圧力差を駆動力とする透過速度の違いによる分離(連続処 理プロセス) 	PRISM(Airproduct) UOP(SEPAREX)、 高SiCHAゼオライト膜(三菱化学) DDR型ゼオライト膜(日本ガイシ) など
	無機膜 (ゼオライト膜、シリカ 膜等)	<ul style="list-style-type: none"> 原理的に高圧、高濃度ガスの処理に適する 装置が比較的小型で、構造がシンプル CO₂回収純度を高めるのは困難 	
深冷分離法 (蒸留)	液化、蒸留、沸点の差 で分離	他の分離・回収法よりも設備費が高額、投入エネルギーが大 きい	CO ₂ を含む産業ガス精製では実 用化CCUS向けは未商用化

化学吸収法(Post-combustion)によるCO₂分離回収コスト内訳*



*電力単価10円/kWh、スチーム単価2,000円/t、吸収液原液単価600円/kgとして試算(石炭火力発電所から467 t/h-CO₂回収ケース)

再生スチームのコストが半分程度 ⇒ 再生エネルギー低減が重要

RITEにおけるCO₂分離・回収技術（国プロ）

技術	適用先	CO ₂ 濃度	事業名	体制	期間 (現行 Phase)
膜	IGCC	40% (2.4MPa)	CCUS研究開発・実証関連事業/CO ₂ 分離回収技術の研究開発/ 二酸化炭素分離膜モジュール実用化研究開発	NEDO事業 ・MGM技術 研究組合	2018 ～
吸収液	高炉ガス	22%	環境調和型プロセス技術の開発/水素還元活用プロセス技術開発（フェーズII - STEP1）/CO ₂ 分離回収技術開発/ 高性能吸収液の開発	NEDO事業 ・日本製鉄 ・RITE	2008 ～
固体吸収材	発電所 (石炭火力)	13%	CCUS研究開発・実証関連事業/CO ₂ 分離回収技術の研究開発/ 先進的二酸化炭素固体吸収材の石炭燃焼排ガス適用性研究	NEDO事業 ・KHI ・RITE、 ・名古屋大	2020 ～
固体吸収材	大気	400 ppm	ムーンショット型研究開発事業/地球再生に向けた持続可能な資源循環を実現/ 大気中からの高効率CO₂分離回収・炭素循環技術の開発	NEDO事業 ・金沢大 ・RITE	2020 ～

実施内容

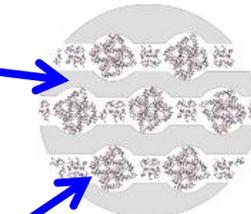
<概要> 石炭燃焼排ガス等からCO₂を回収する革新的手段として期待される固体吸収材を用いた技術に関して、本事業では、移動層パイロットスケール試験設備を設計および建設し、石炭火力発電所において実燃焼排ガスを用いたCO₂分離回収試験を実施し、システムの運用性や信頼性を評価する。また、固体吸収材製造やプロセスシミュレーションなどの基盤技術を開発し、固体吸収材の適用性拡大を図る。

<事業期間> 2020年6月～2023年3月

<委託先> 川崎重工業株式会社・公益財団法人地球環境産業技術研究機構

アミン合成設備

多孔質担体



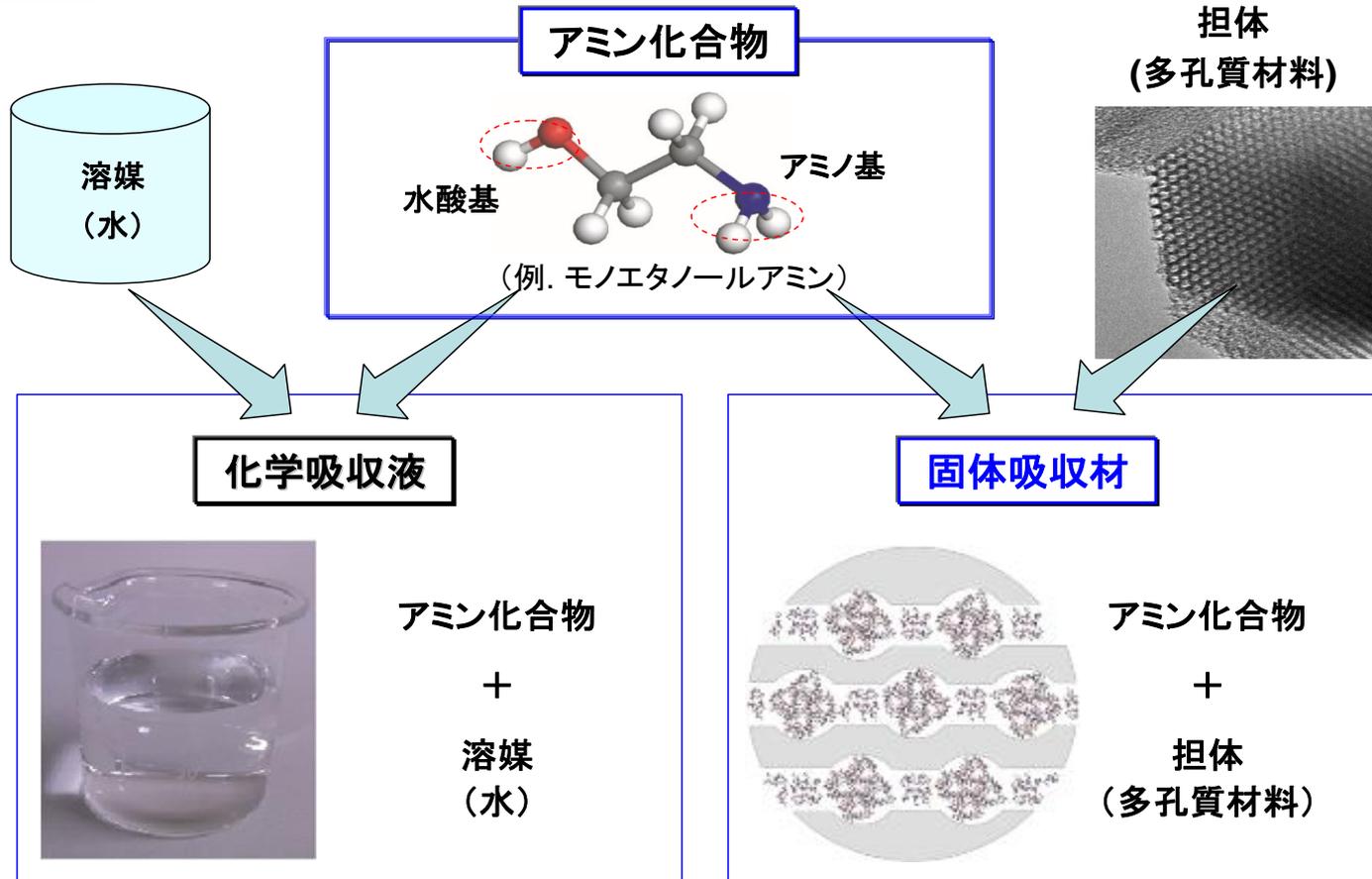
固体吸収材製造



設置場所: 関西電力(株)
舞鶴発電所内
試験規模: 40ton-CO₂/day

実ガス試験

固体吸収材の概念

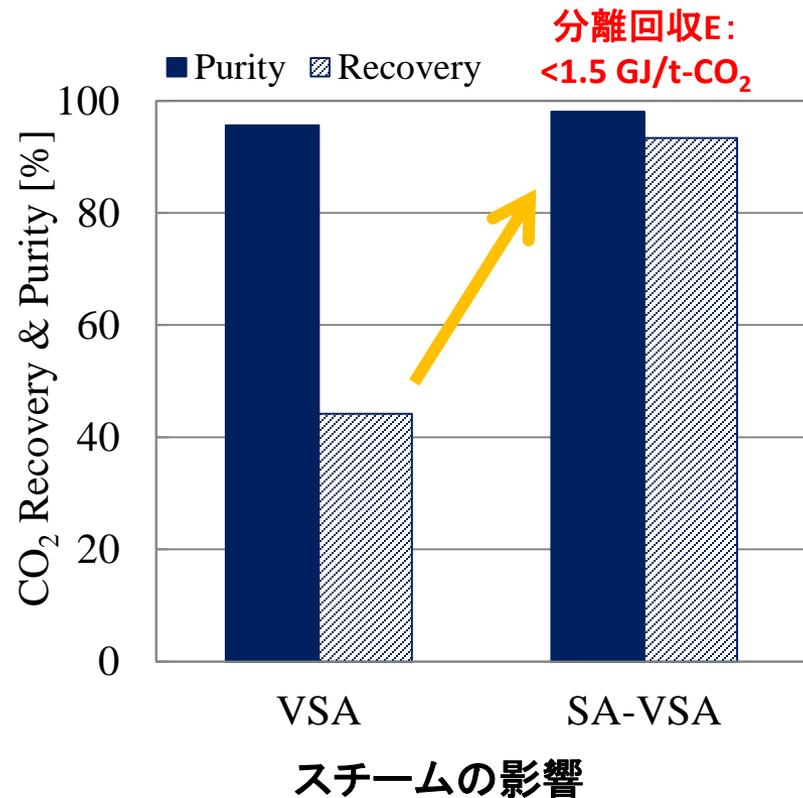
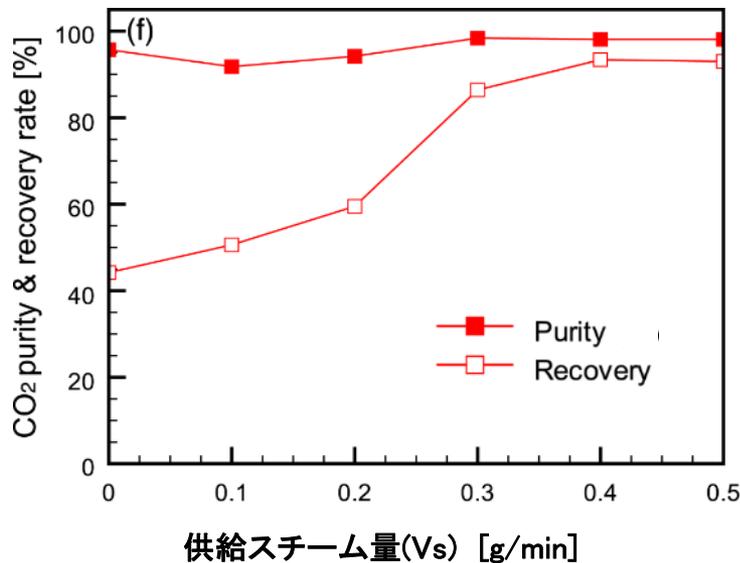


再生温度: 120°C

再生温度: 60°C (廃熱利用可能)

- ◎ 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**.

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%)

- ▶ 脱着工程での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

固体吸収材によるCO₂回収技術の開発動向（燃焼後回収）

国	機関	方式	実績 (t/d)	特徴等	主適用先
韓国	KEPCO/ KIER	流動層* (二塔) 140-200°C再生	< 200	炭酸カリウム担持吸収材 5 GJ/t 200 t/d装置完成 (2013)	燃焼後 石炭
米国	RTI/ NETL	流動層* (多段二塔) >110°C再生	< 0.15	市販アミン (PEI) 担持シリカ 2.5 GJ/t ベンチ試験 (~2015)	燃焼後 石炭
	TDA/ NETL	固定層 140-150°C	< 10	アルカリ化アルミナ 低吸着熱 (13-43 kJ/mol)	燃焼後 石炭
カナダ	Svante	移動層 (高速回転ナノ フィルタ) 温度スイング	< 0.5	4 GJ/t 30 t/d装置完成 (2019)	燃焼後 石炭
欧州	Shell/ TU Wien	流動層* (多段二塔) 100-120°C再生	0.7	アミン系吸収材 3.5 GJ/t 100 t/d装置建設計画中	燃焼後 バイオマス
日本	KHI/ RITE/ NEDO	移動層 60°C再生	7	新規合成アミン担持シリカ 1.5 GJ/t 40 t/d装置建設予定 (2022)	燃焼後 石炭

Active projects

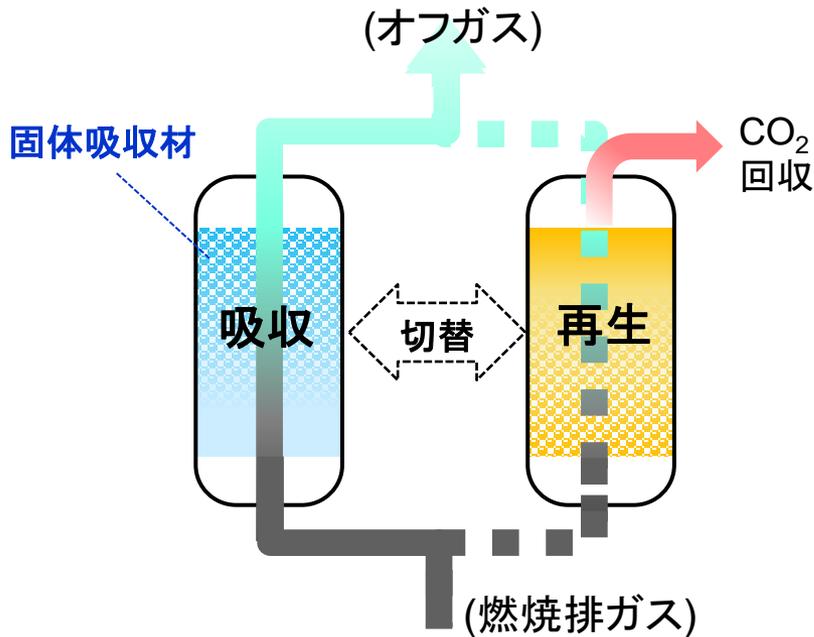
Carbon Capture Journal 46 (2015); Nelson et al. Energy Procedia (2017); IEA Clean Coal Technologies Conference (2017); GHTG-14 (2018); NETL Project Meeting (2019)

燃焼後回収向けに各種パイロット試験が計画・実施されている

*流動層 (微細な固体吸収材を流動させる) 移動層の一種

固体吸収材を用いたCO₂回収方式

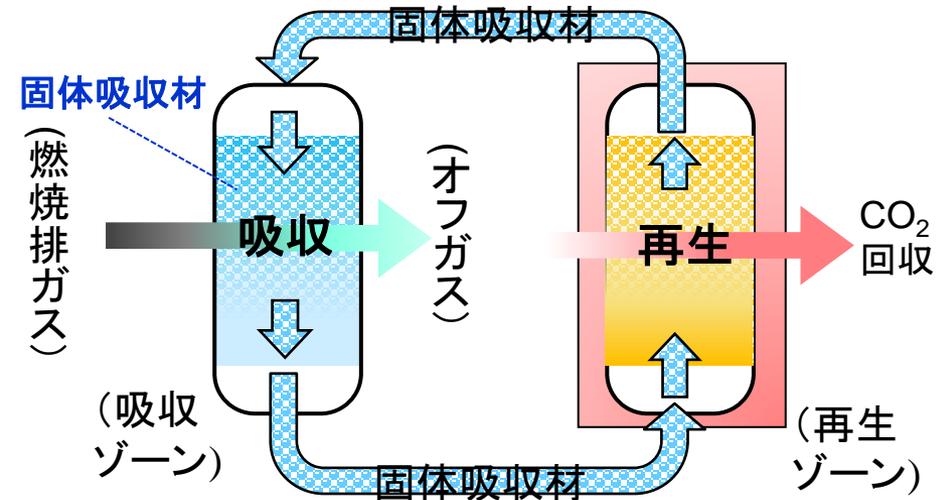
【固定層システム】



・固体吸収材が充填された塔へガスを切替えて吸収、再生を交互に行うことで連続的にCO₂を回収する

【移動層システム】

(本事業でKHI(株)がスケールアップ検討)

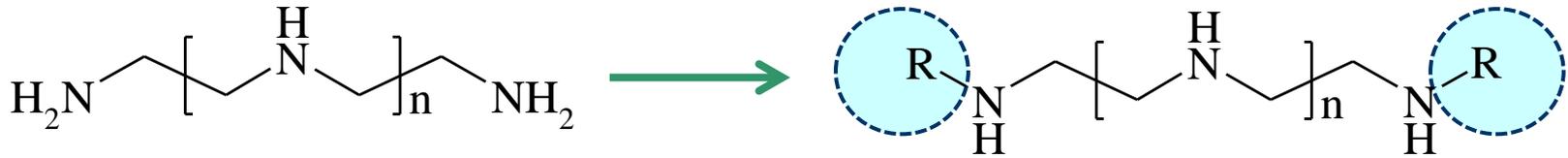


・固体吸収材が装置内を移動(コンベア、ハニカムローター/コンテナ等)、吸収ゾーンで排ガスからCO₂を吸収、再生ゾーンで吸収したCO₂を放出、回収
流動層(微細な固体吸収材を用いる場合)も同様の方式

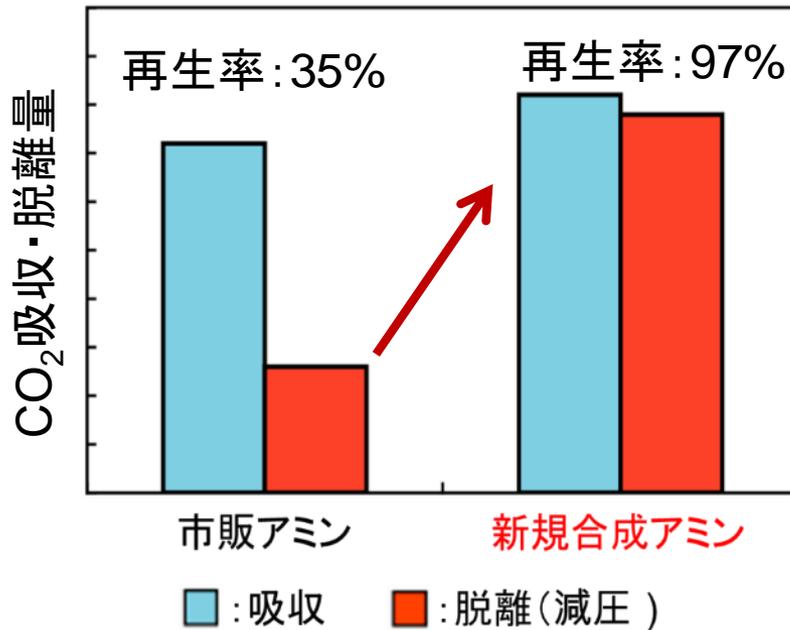
➤ 吸収材を移動させるメリット

- ・吸収効率の向上により装置をよりコンパクトにすることが可能となる
- ・固体吸収材の補充及び交換、メンテナンスが容易である(稼働中も可能)
- ・ガス中のCO₂濃度の変動に追従することが可能となる

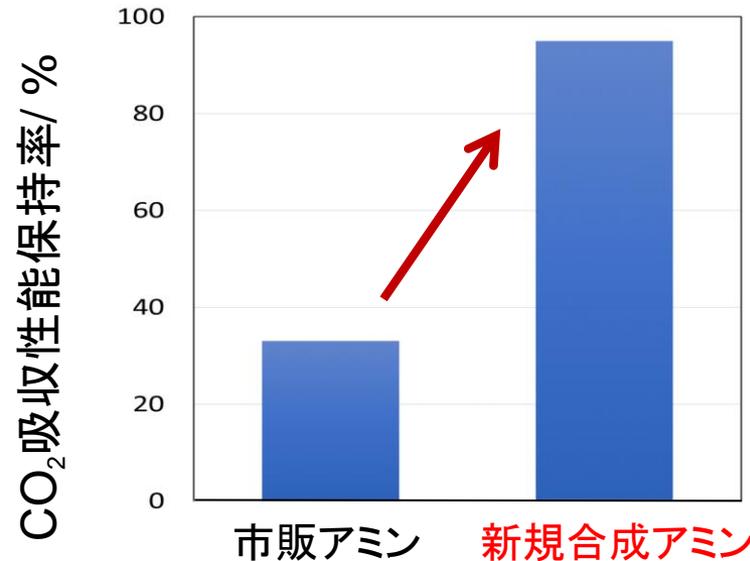
RITE開発固体吸収材の性能



嵩高い置換基R → CO₂の吸収・脱離性能が向上



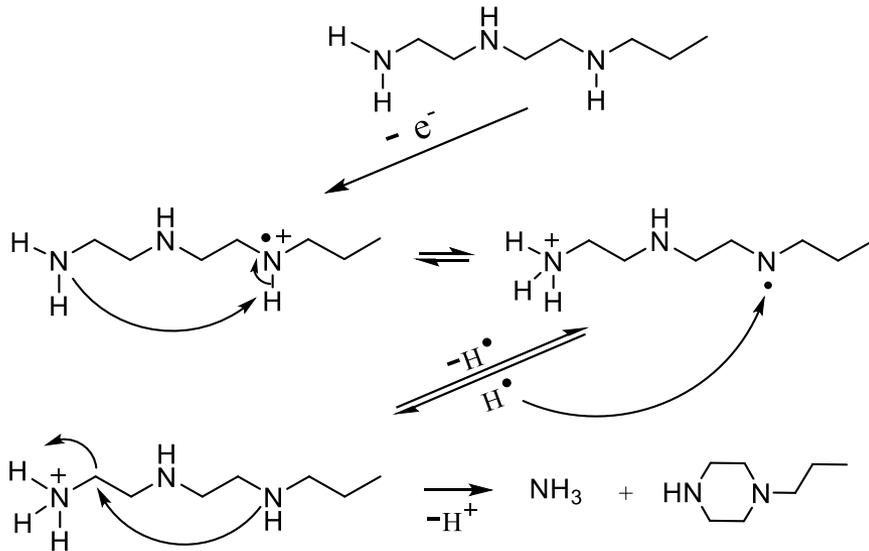
低温(60°C)でCO₂再生率に
優れる固体吸収材を開発
RITE: 特許取得(米国、日本)



100°C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

①アミンの改良



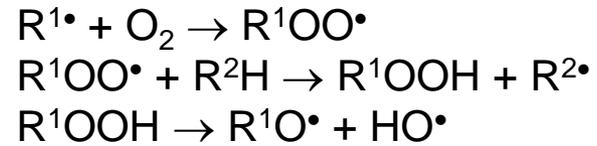
アミン酸化の初期反応*

立体障害の小さい直鎖1級アミン環化が起きやすい

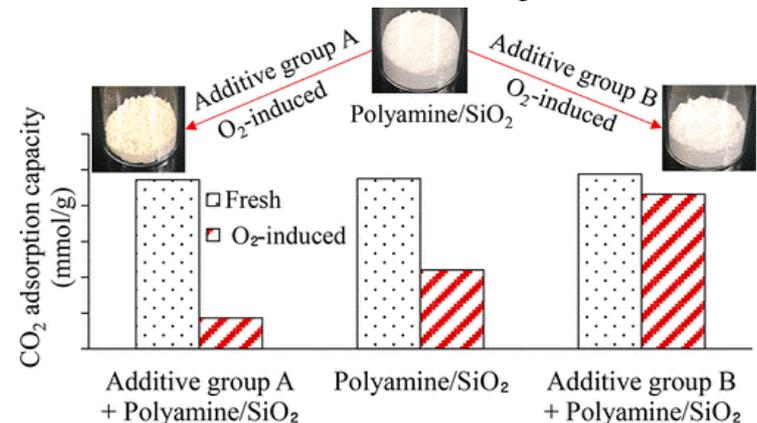
1. H.Lepaumier, S.Martin, D.Picq, B.Delfort, P.Carrette, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, **49**, 4553
2. V.Quyen, H.Yamada, K.Yogo, *Energy Fuels* 2019, **33**, 3370

②劣化抑制剤の検討

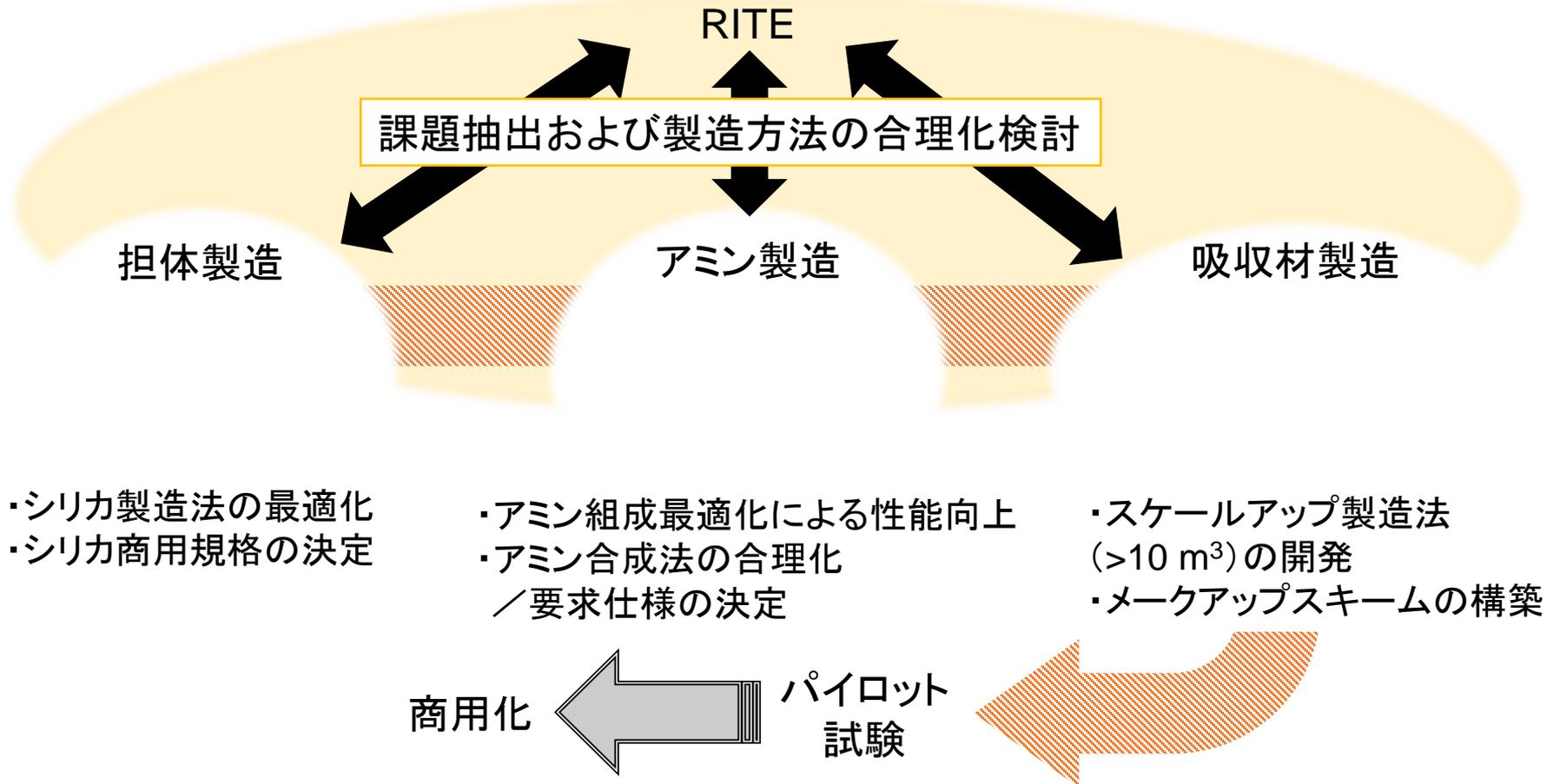
酸化機構(ラジカル連鎖)



酸化抑制機構



QT Vu, H Yamada, K Yogo, *Ind Eng Chem Res* (2019)



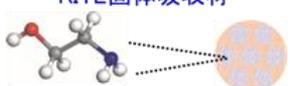
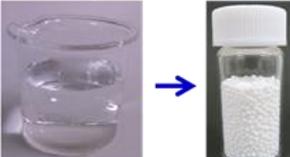
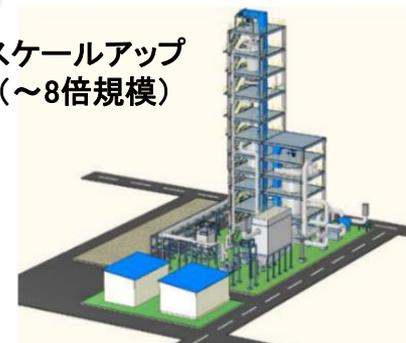
各社と協力し製造プロセスの最適化を行い固体吸収材のサプライチェーンを構築中

目標達成までのロードマップ

(基盤技術開発)

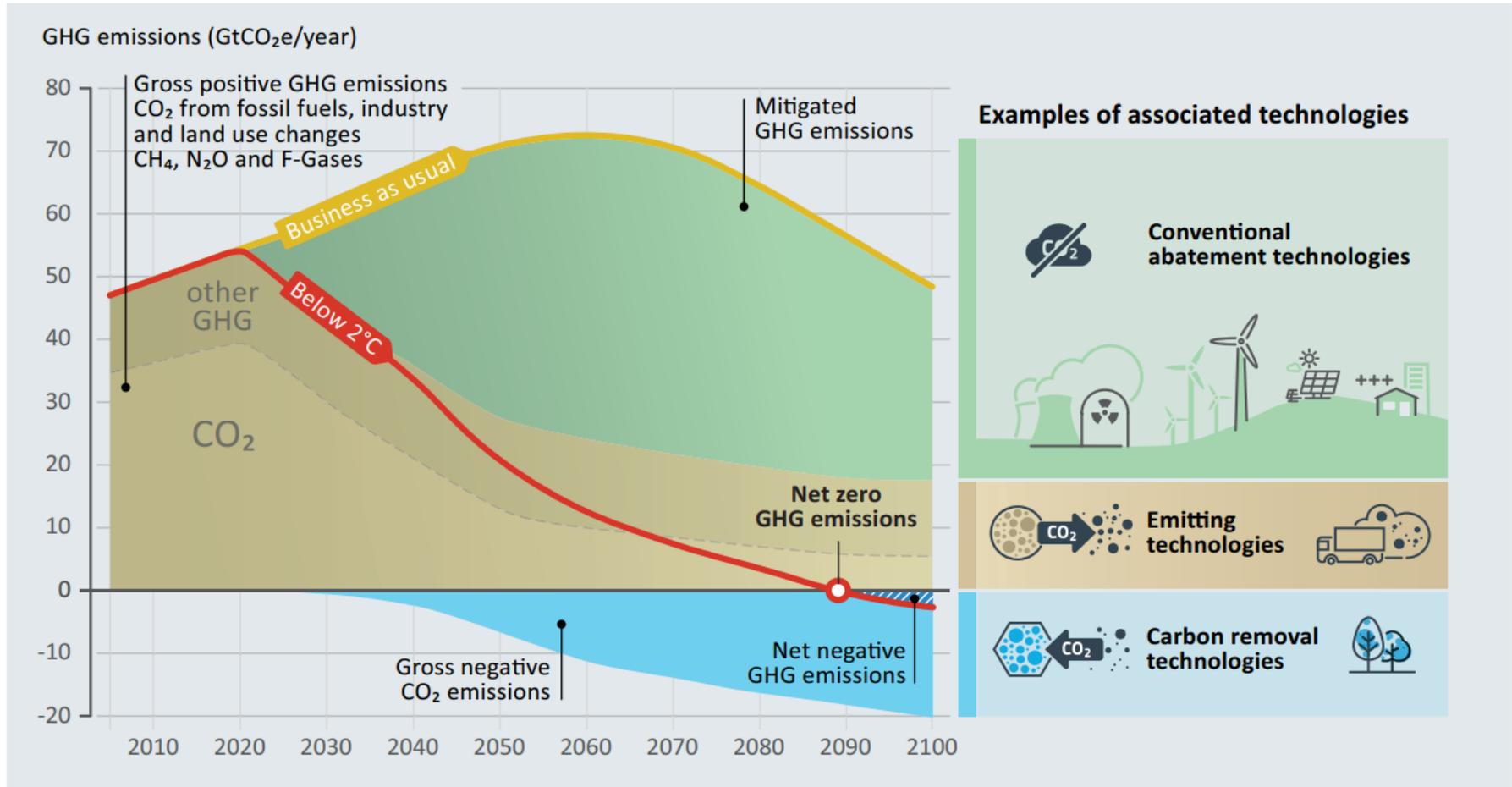
(実用化研究)

(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	<p>RITE固体吸収材</p>  <p>革新的な省エネ型 CO₂回収を可能に</p>  <p>(～1L)</p>	   <p>(～15m³)</p>	<p>材料の大規模 製造技術確立</p> <p>(100m³～)</p>	<p>制度的仕組み の導入 +</p> <p>大規模 CCS</p> <p>3,000 t/day</p> <p>石炭火力プラント</p>
システム開発	 <p>(ラボスケール: ～3kg/day)</p>	 <p>(ベンチスケール: ～7 t/day)</p>	<p>スケールアップ (～8倍規模)</p>  <p>(パイロットスケール: 40 t/day)</p>	
内容	<p>固定層基礎試験 基本データ・特許取得</p>	<p>移動層適用検討 効率改善</p>	<p>移動層実ガス試験 (石炭火力発電所)</p>	

用途展開 (閉鎖/宇宙空間、大気からの回収、その他発生源 (LNG火力等))

The role of carbon dioxide removal in climate change mitigation.



出典: The Emissions Gap Report 2017 UNEP 2017.

2100年で20GtのNegative emission (DACCS*、BECCS**など)が必要:

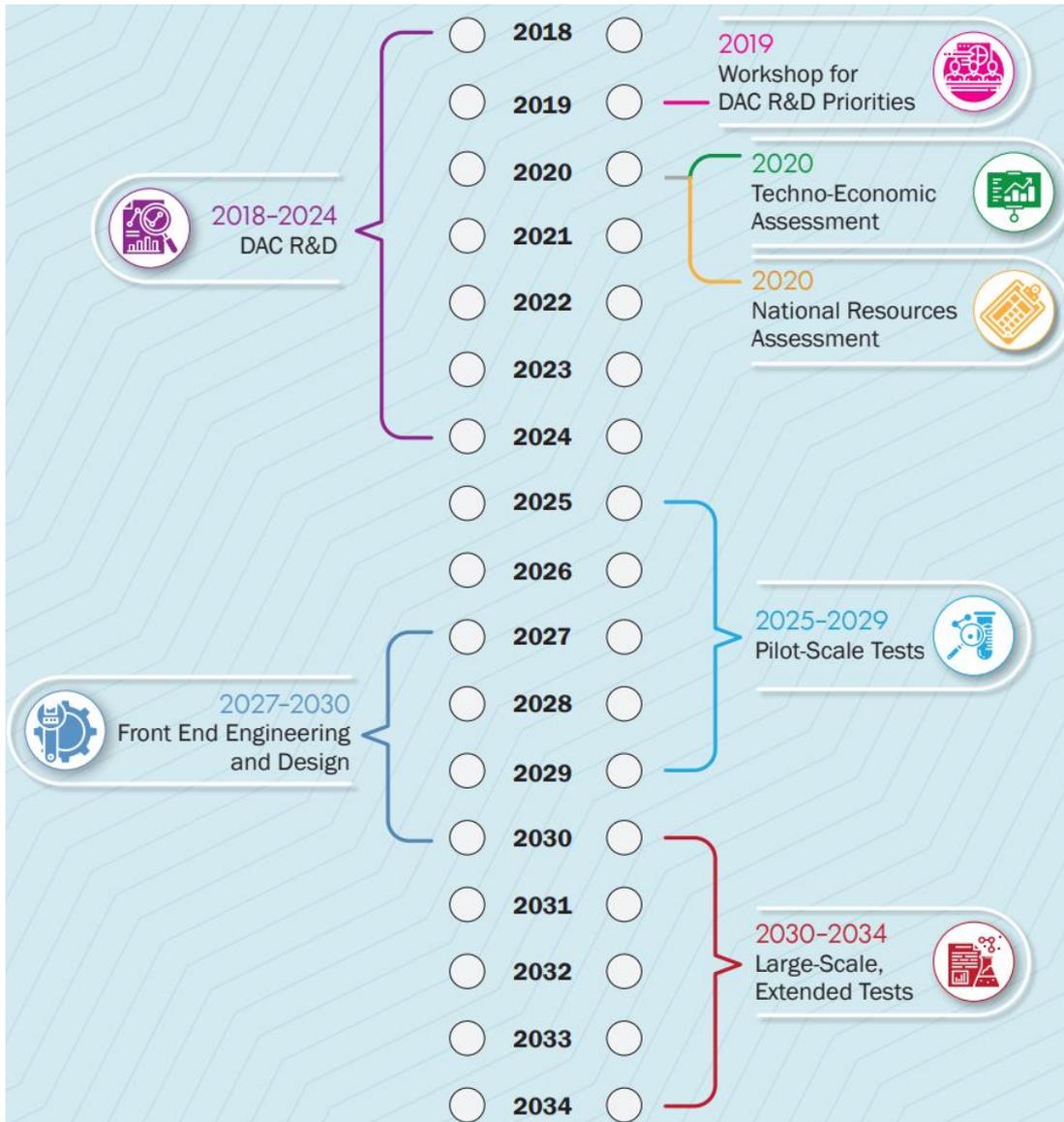
*Direct Air Capture with Carbon Storage, **Bioenergy with Carbon Capture and Storage

DAC技術に関する世界の動き

一部実用化されているもののエネルギー・コストに課題あり

会社名	材料	CO ₂ 分離回収エネルギー・コスト	備考
Climeworks (スイス)	アミン修飾フィルター (固体吸収材 で フィルターは樹脂)	9.0GJ/t-CO ₂ , 600\$/t-CO ₂ (2025年頃 目標コスト100\$/t-CO ₂)	世界初の商用プラント(900t-CO ₂ / year)を発売、これまでに8か所に導 入済み。エネルギーとコストが高い。
Carbon Engineering (カナダ)	KOH/Ca(OH) ₂ を含む 水溶液	5.3GJ/t-CO ₂ , 94-232\$/t-CO ₂	Occidental Petroleum社と50万t- CO ₂ /yのDACプラント2基を2022年 に稼働予定。 唯一アルカリ水溶液を使用し、エネ ルギー・コスト削減余地がない。
Global Thermostat (USA)	アミン含有セラミック ス (固体吸収材)	4.4GJ/t-CO ₂ , 150\$/t-CO ₂ (将来達成 可能なコスト: 50\$/t- CO ₂)	ジョージア工科大と協力、これまで に6基の導入実績。消費エネルギー の低減が課題、4,000t-CO ₂ /yearの パイロット設備を建設。
Center for Negative Carbon Emissions (USA)	イオン交換樹脂 (アミン系)	220\$/t-CO ₂ (将来達成 可能なコスト: 30\$/t- CO ₂)	除湿⇒加湿のスイングで吸脱着、 Artificial treeを高速道路沿いに設 置を提案
The VTT Technical Research Center (Finland)	イオン交換樹脂 (アミン系)	8.9GJ/t-CO ₂	Day/night capture cycle方式で、1 ~2kg-CO ₂ /day

米国DOEが作成したDACに関する研究開発のタイムライン



2018～2024年：
要素技術研究開発

2025～2029年：
パイロットスケール試験

2030～2034年：
大規模実証試験

が計画されている。

米国エネルギー省 (DOE) の
アクティブなプロジェクト：
66件 (1/27時点)
内、固体吸収材関係は15件
昨年10月に10件程度のDAC
プロジェクトが追加されている
(5件が固体)

ムーンショット型研究開発事業

／地球環境再生に向けた持続可能な資源循環を実現

【研究開発プロジェクト名】 大気中からの高効率CO₂分離回収・炭素循環技術の開発

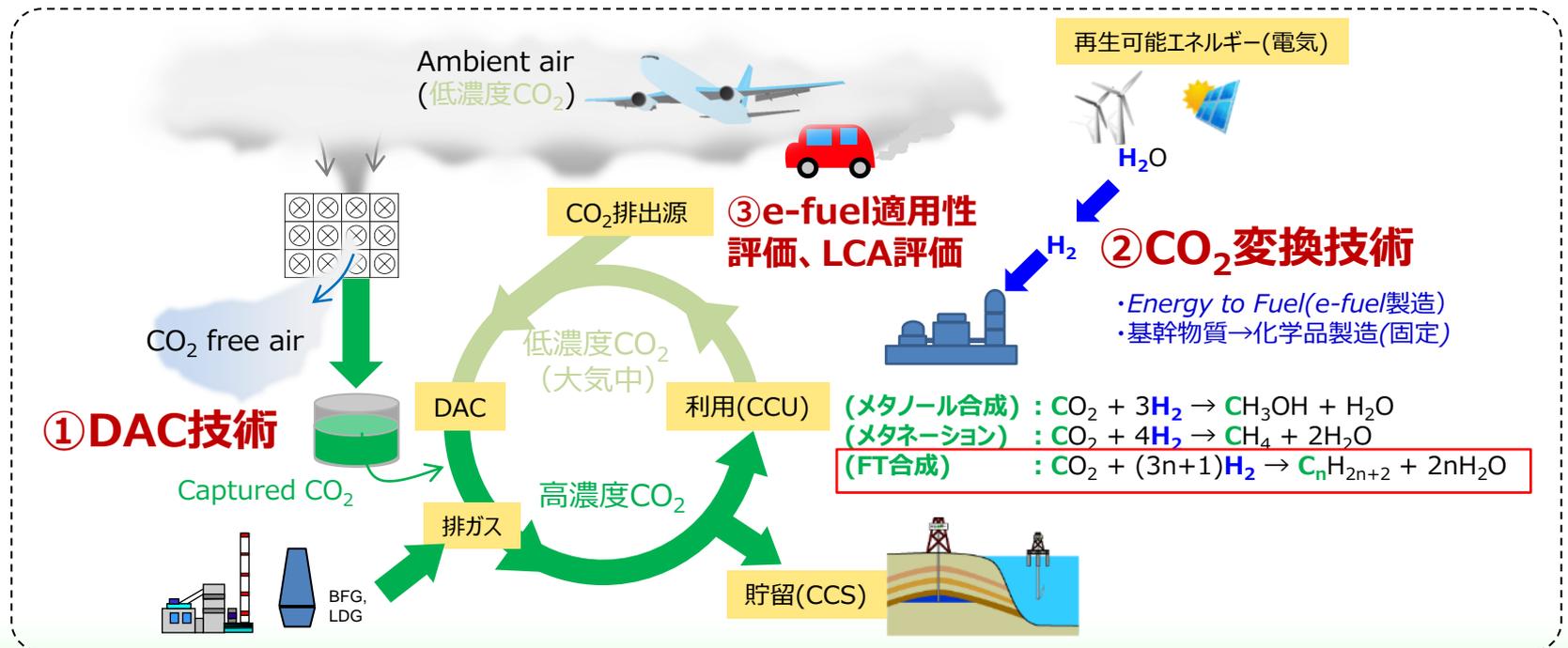
【実施者】 金沢大学・公益財団法人 地球環境産業技術研究機構

【期間】 2020年度～2029年度（予定）

【実施内容】

1. 大気中からの高効率CO₂回収（DAC）技術開発 → RITE固体吸収材の適用
2. 炭素循環のためのCO₂変換技術開発（液体炭化水素燃料合成） → 膜反応器による高効率化
3. 液体炭化水素燃料適用性、LCA評価 → ユーザー企業と連携

【研究開発概要】



実現を目指すDAC技術と資源循環の概念図

A PORTFOLIO OF COMMERCIAL CCS FACILITIES

(OPERATION, UNDER CONSTRUCTION AND IN ADVANCED DEVELOPMENT)

今後石炭火力に加え、
天然ガス火力からの回
収が予定されている

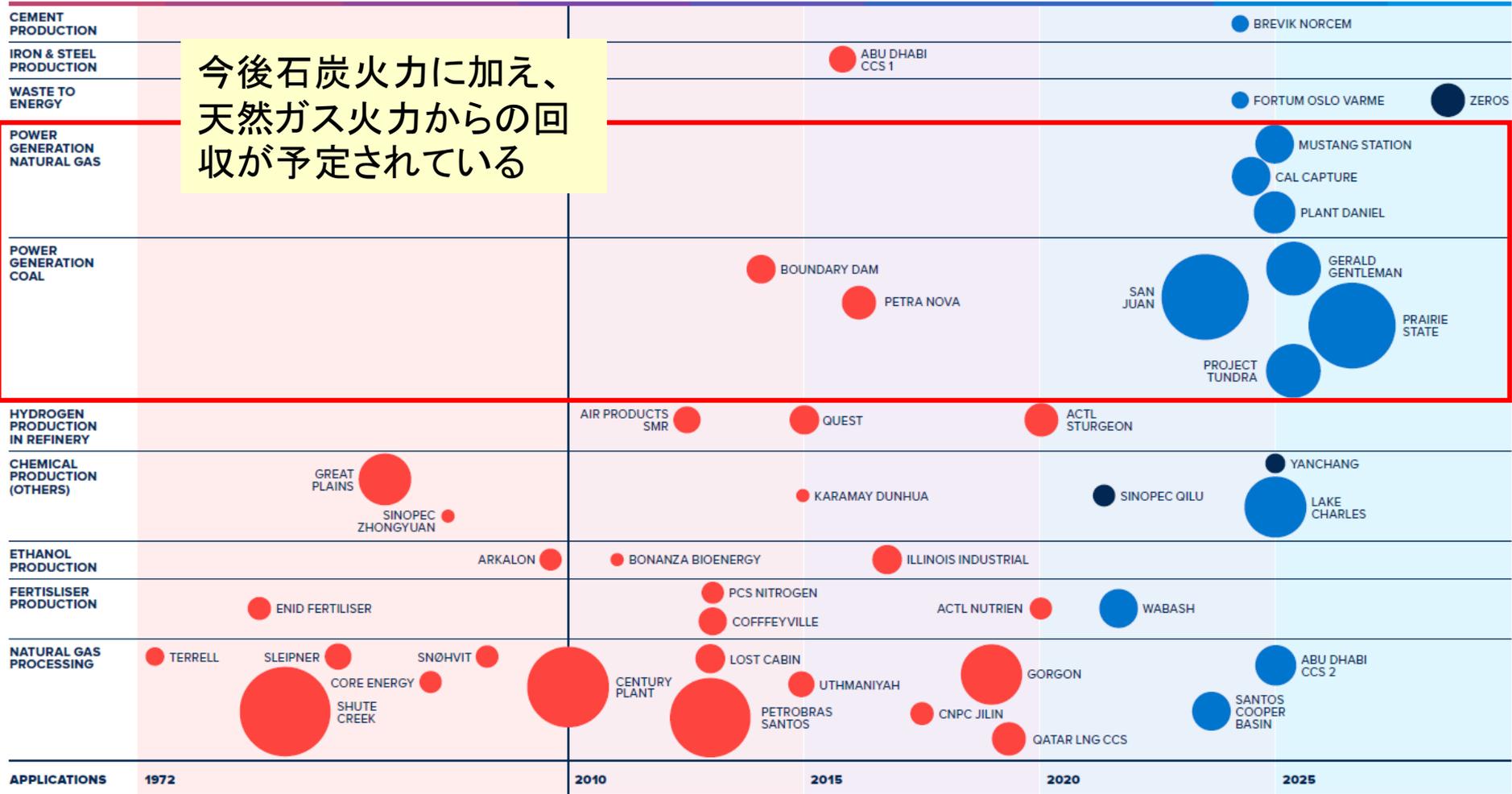


Chart indicates the primary industry type of each facility among various options.

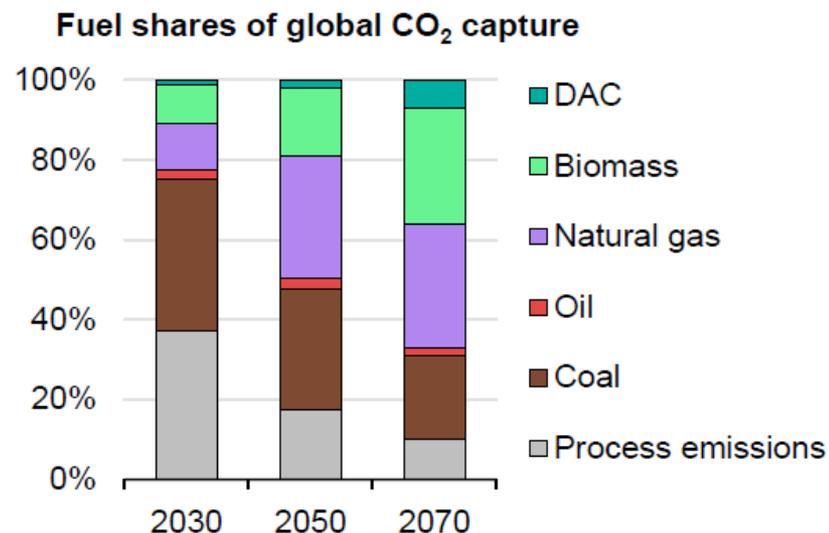
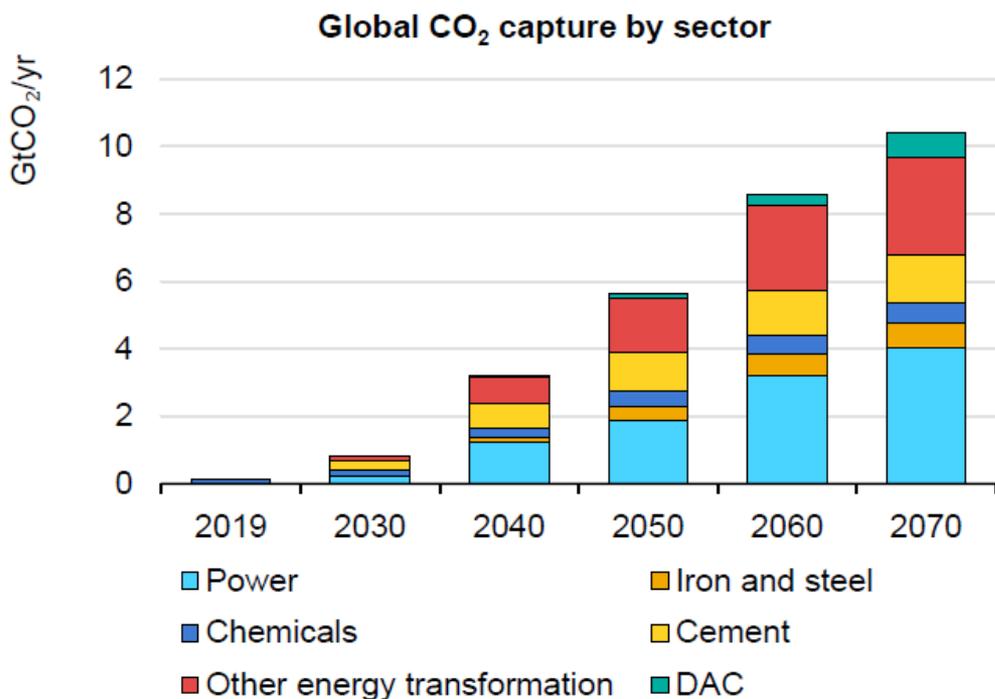
- IN OPERATION
- IN CONSTRUCTION
- ADVANCED DEVELOPMENT

Size of the circle is proportionate to the capture capacity of the facility.



(円の面積はCCS容量に比例)

Growth in global CO₂ capture by sector and fuel in the Sustainable Development Scenario, 2019-2070



IEA 2020. All rights reserved.

持続可能開発シナリオ:

今後のCO₂回収の役割として、天然ガス、バイオマスの寄与が増大



LNG火力(CO₂濃度3~5%)からのCO₂回収技術を早急に確立する必要がある

まとめ

- 60°Cで再生可能な高性能固体吸収材を開発(特許取得)し、ラボスケール固定層システムで高性能(再生蒸気エネルギー ≤ 1.2 GJ/t-CO₂)を確認
- 10m³規模でのRITE開発高性能固体吸収材の製造技術を確立
- 移動層シミュレーターを構築・改良、推算精度を向上
- KHI(株)移動層ベンチスケール試験で回収量7.2 t/d、回収率90%を達成
- 今年度から、パイロット試験に向けた実ガス試験フェーズを開始
⇒2022年後半から関西電力舞鶴発電所での試験に向けて準備中
- 早期実用化を目指しつつ、今後はより低濃度の排出源(天然ガス火力、大気)からの回収も視野に検討を進めていく予定

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