

超臨界流体部会 第 21 回 サマースクール

「エネルギー・環境問題に挑戦する超臨界流体・CO₂分離貯留技術」

CO₂分離回収技術の材料と プロセスからの省エネ化検討

名古屋大学

町田洋

経歴

東北大学(2000-2009)

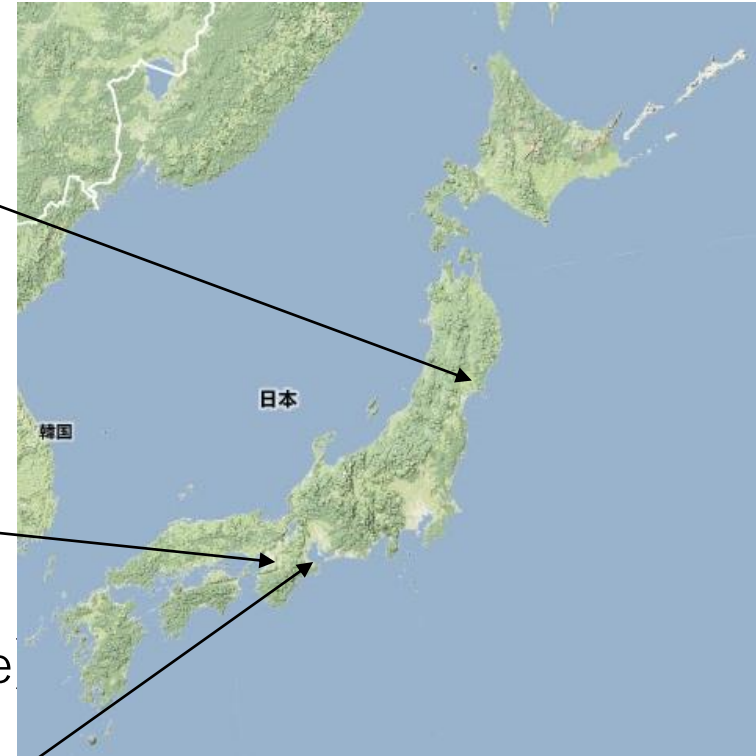
超臨界CO₂/イオン液体/溶質の平衡物性
医薬品の分離

RITE (2009-2010)

高压用CO₂吸収剤の開発
CCS (Carbon dioxide Capture and storage)

名古屋大学(2010-)

相分離型CO₂吸収剤の開発
CCU(Carbon dioxide Capture and Utilization)

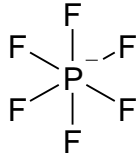
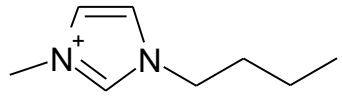


Google

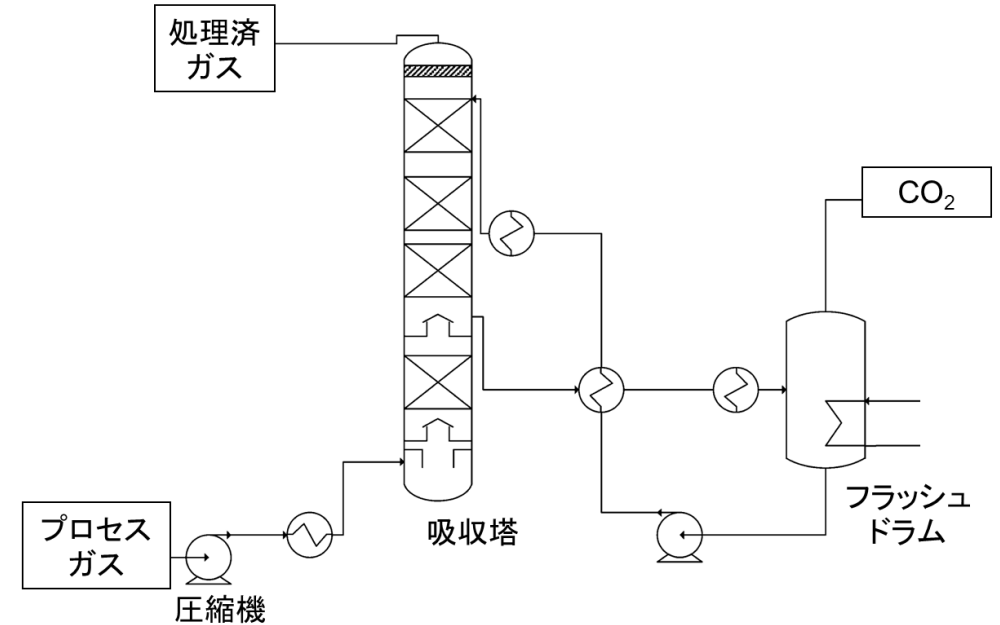
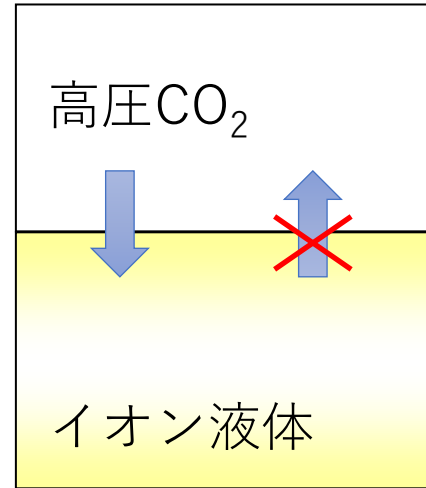
イオン液体 + 高圧CO₂

イオン液体

$T_m < \text{室温 (25}^\circ\text{C)}$



- かさ高い構造
- 電荷が分散
- 蒸気圧が小さい



- CO₂はイオン液体へ多く溶解する
- イオン液体はCO₂相へほとんど溶解しない

排ガスからの低エネルギーCO₂分離

- 1) L. A. Blanchard, J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 287, (2001)
- 2) Shiflett, M. B. et al.: *Energy Fuels*, **24**, 5781-5789(2010).

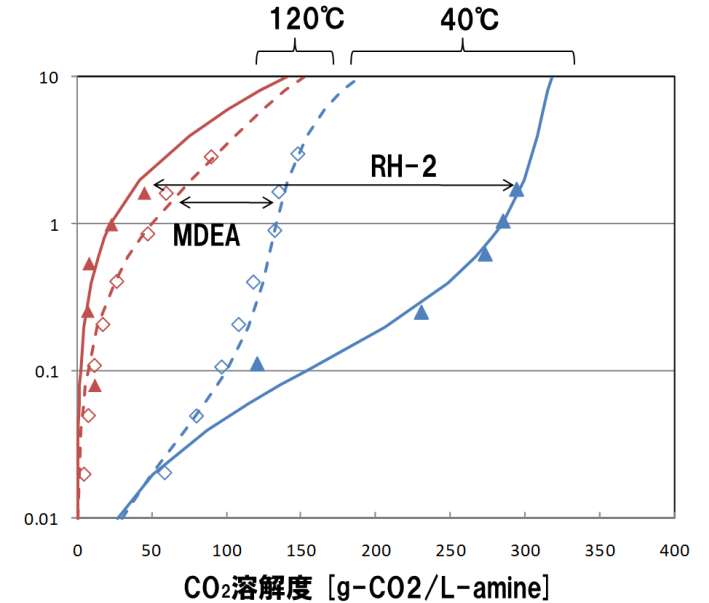
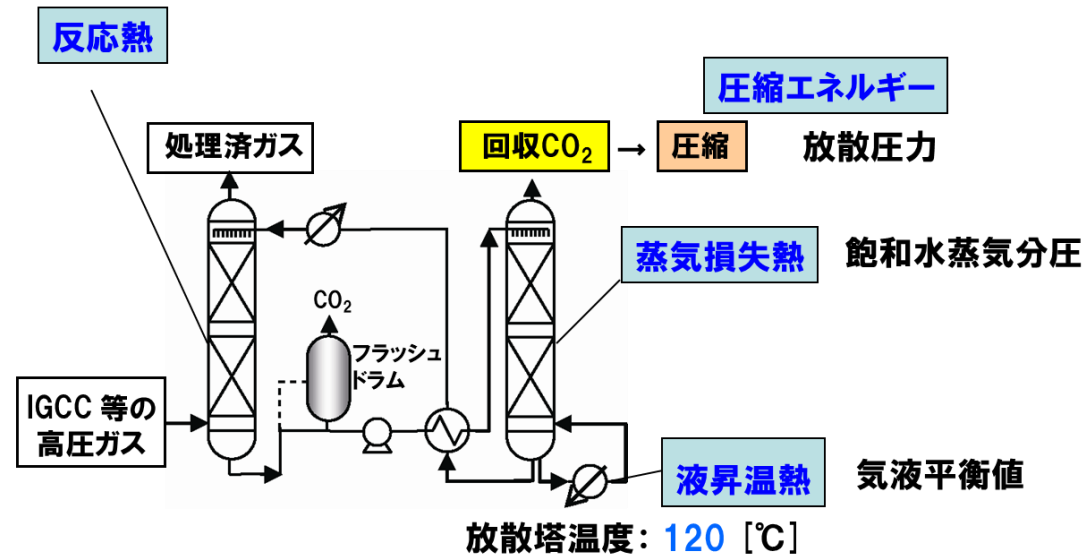
高压吸収、高压再生の吸収液探索

IGCC燃烧前回収



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

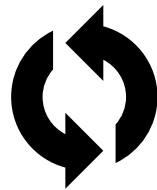


IGCC燃烧前回収を対象、高压 (~1MPa)
3級アミン

省エネルギー化を達成する材料+プロセス

対象：燃焼排ガス（低圧）

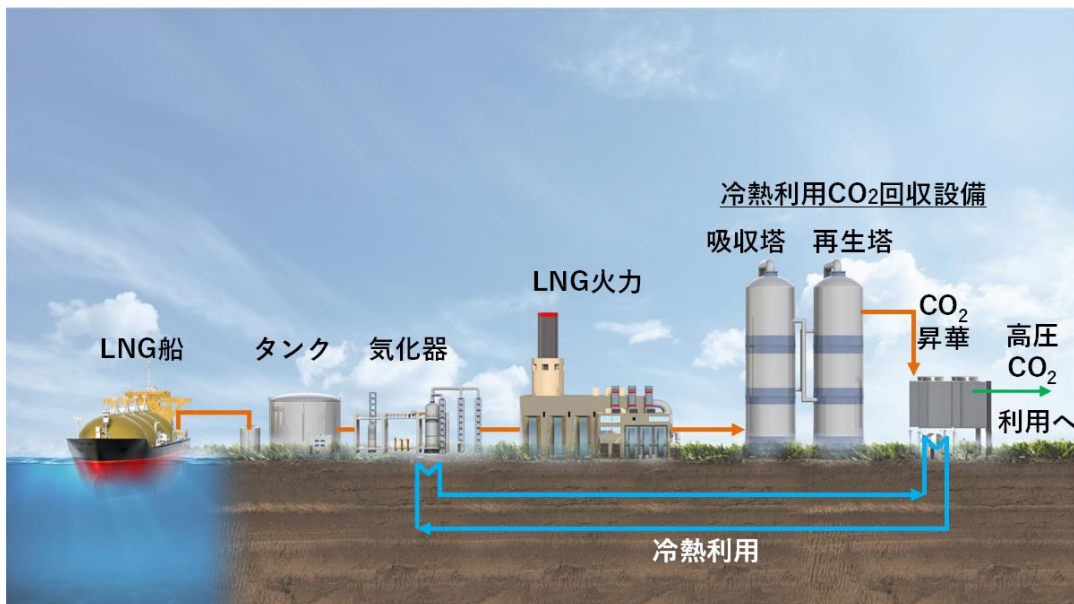
相分離型吸収剤




水素ストリッピング再生



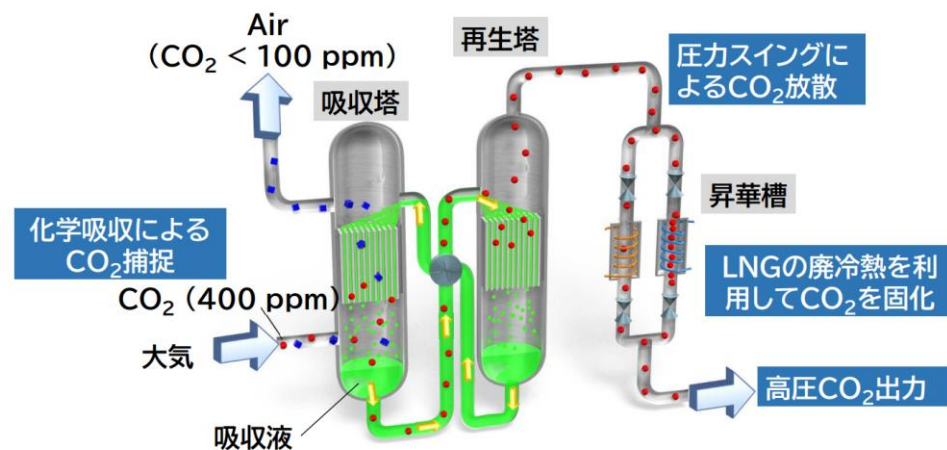
冷熱を利用したCO₂回収技術



 国立研究開発法人
新エネルギー・産業技術総合開発機構

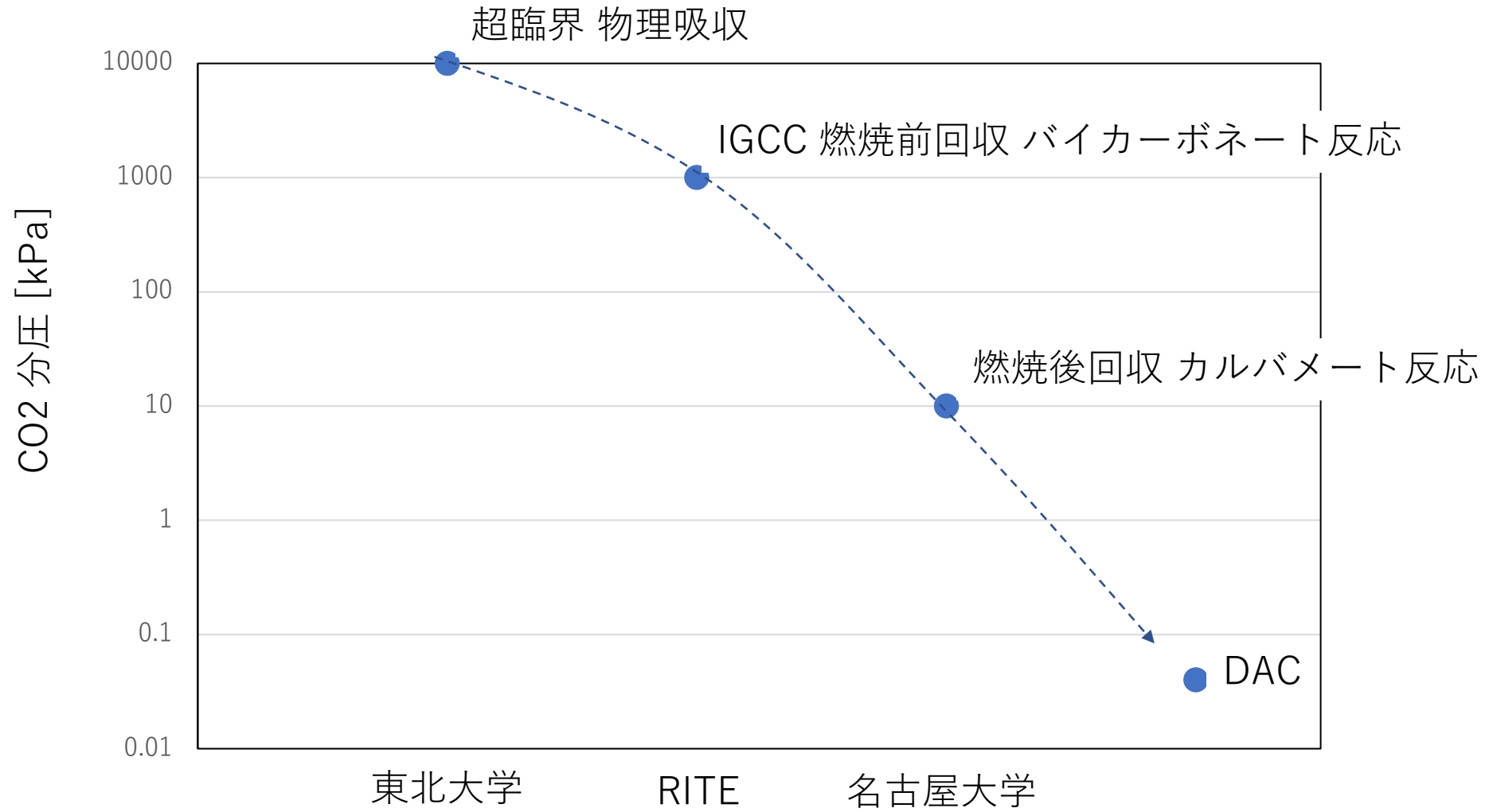
冷熱を利用するDAC “Cryo-DAC” クライオダック

- LNG冷熱を利用したクライオジェニックポンピングが駆動する圧力スイング型アミンプロセス



 
MOONSHOT
RESEARCH & DEVELOPMENT PROGRAM

経験した吸収液開発領域

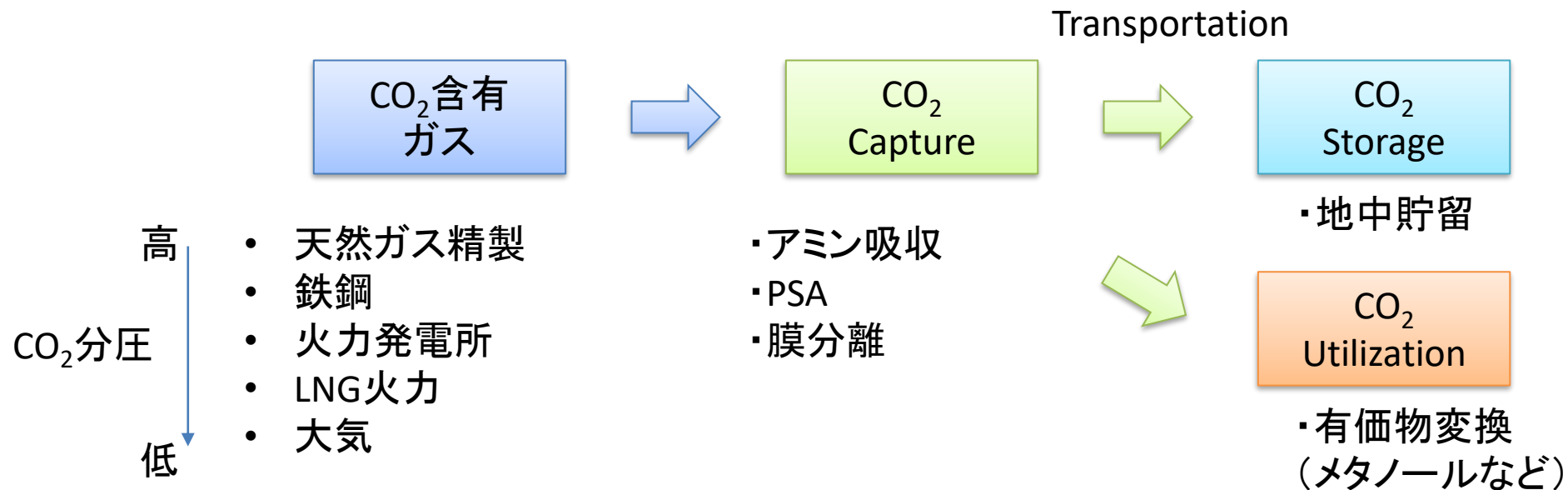


発表内容

- 1、CO₂ の分離回収
CO₂回収技術の紹介
相分離型吸収剤
- 2、CCUを想定したプロセス
H₂ストリッピング再生

研究背景 CCS, CCUに関して

- Carbon dioxide Capture and Storage or Utilization process
- 温室効果ガスCO₂の排出抑制,循環利用技術

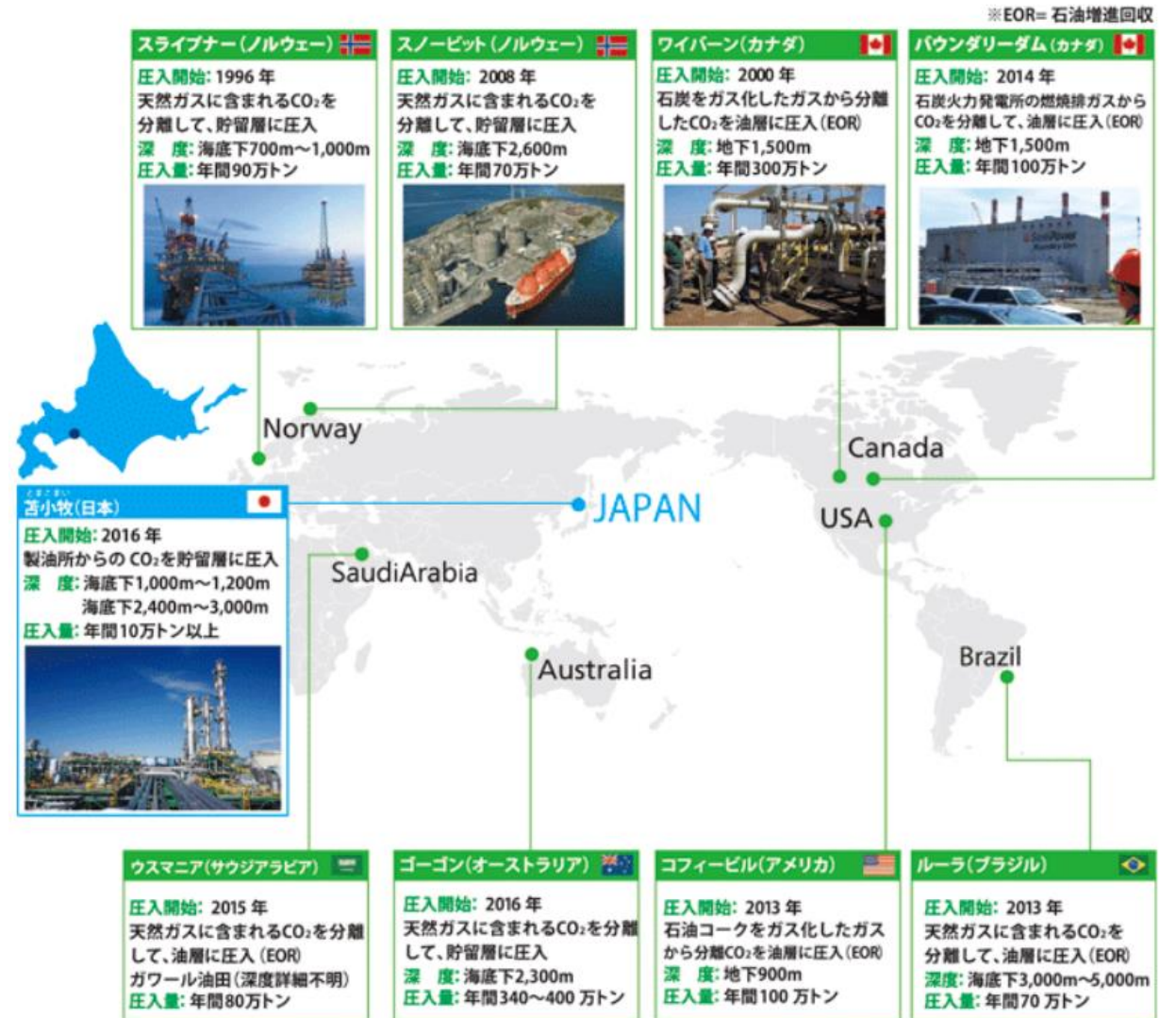


**CO₂ 分離コストが
全CCSプロセスの約60%を占める**

世界のCCSプロジェクト



苫小牧CCSプロジェクト
APCChE2019



●操作中: 13プロジェクト ●建設中: 9プロジェクト
(2014年10月現在 GLOBAL CCS INSTITUTE HPより)
参考: GCCSI及びStatoilHydro CCS資料

Facilities Database

CCS facilities will be classified as:

1. Commercial CCS Facilities

- CO2 captured and transported for permanent storage as part of an ongoing commercial operation
- Generally have economic lives similar to the host facility whose CO2 they capture
- Must support a commercial return while operating and meet a regulatory requirement

Region

すべて ▾

Country

すべて ▾

Facility Category

すべて ▾

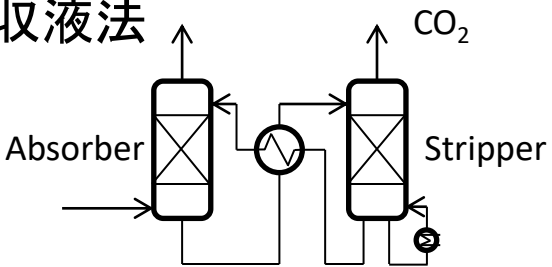
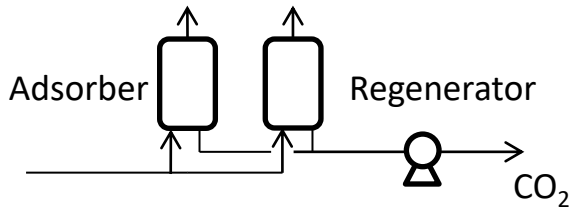
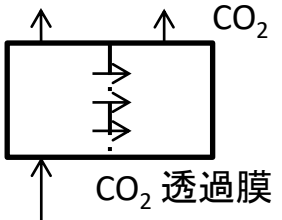
Facility Status

すべて ▾

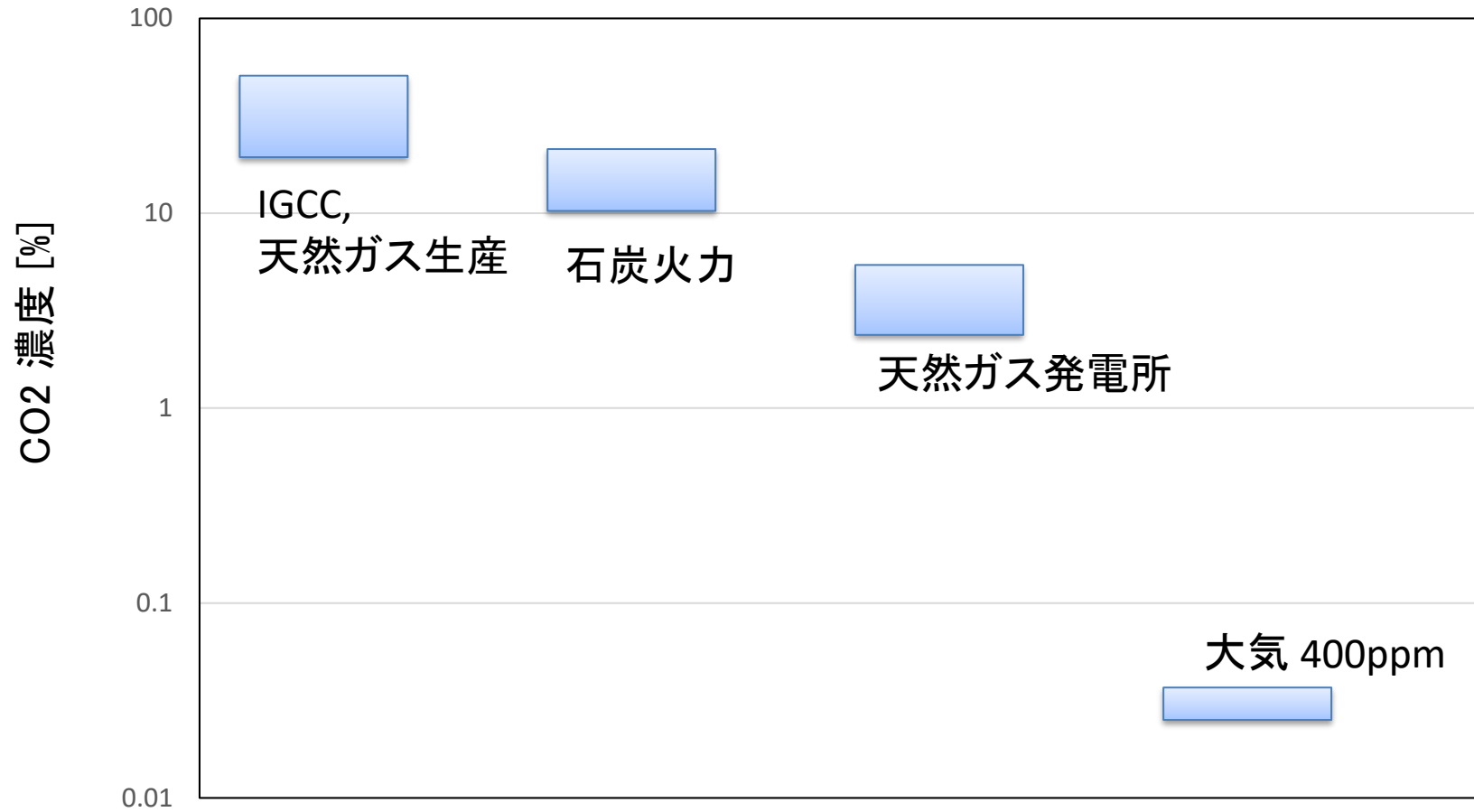
Facility Category ● Commercial CCS ● Pilot/Demonstration

Facility Name	Facility Category	Facility Status	Country	Operational	Facility Industry	Facility Short Description
Aberdeen Biorefinery Carbon Capture and Storage	Commercial CCS Facility	Advanced Development	USA	2024	Ethanol Production	Summit Carbon Solutions and Glacial Lakes Energy have partnered to develop infrastructure to capture, transport store up to 143,000 tonnes CO2 per annum from the Glacial Lakes Energy Aberdeen biorefinery plant.
Aberthaw Pilot Carbon Capture Facility	Pilot and Demonstration CCS Facility	Completed	United Kingdom	2013	Power Generation	A pilot-scale plant at the Aberthaw power station in South Wales UK tested the Cansolv integrated CO2 and SO2 removal system during 2013/2014.

CO₂ 分離技術

	メリット	デメリット
<ul style="list-style-type: none"> アミン吸収液法 	<ul style="list-style-type: none"> ・低圧からの回収可 ・スケールアップメリット ・商業設備での実績 	<ul style="list-style-type: none"> ・省エネ化への限界 <p style="text-align: center;">↓</p> <div style="border: 1px solid blue; border-radius: 10px; padding: 5px; text-align: center;"> <p>新しい概念で省エネ化 2030年への実用化</p> </div>
<ul style="list-style-type: none"> 吸着剤法 (PSA) <p>Pressure Swing Adsorption</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ・小型設備の場合にはコンパクトで使いやすい 	<ul style="list-style-type: none"> ・大型設備の場合にはコスト増大
<ul style="list-style-type: none"> 膜分離  <p>CO₂ 透過膜</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・大幅な省エネ化技術 	<ul style="list-style-type: none"> ・低圧には不向き ・研究段階 ・実ガスへの耐久性？

CO₂の濃度



分離の観点では高濃度ほど有利

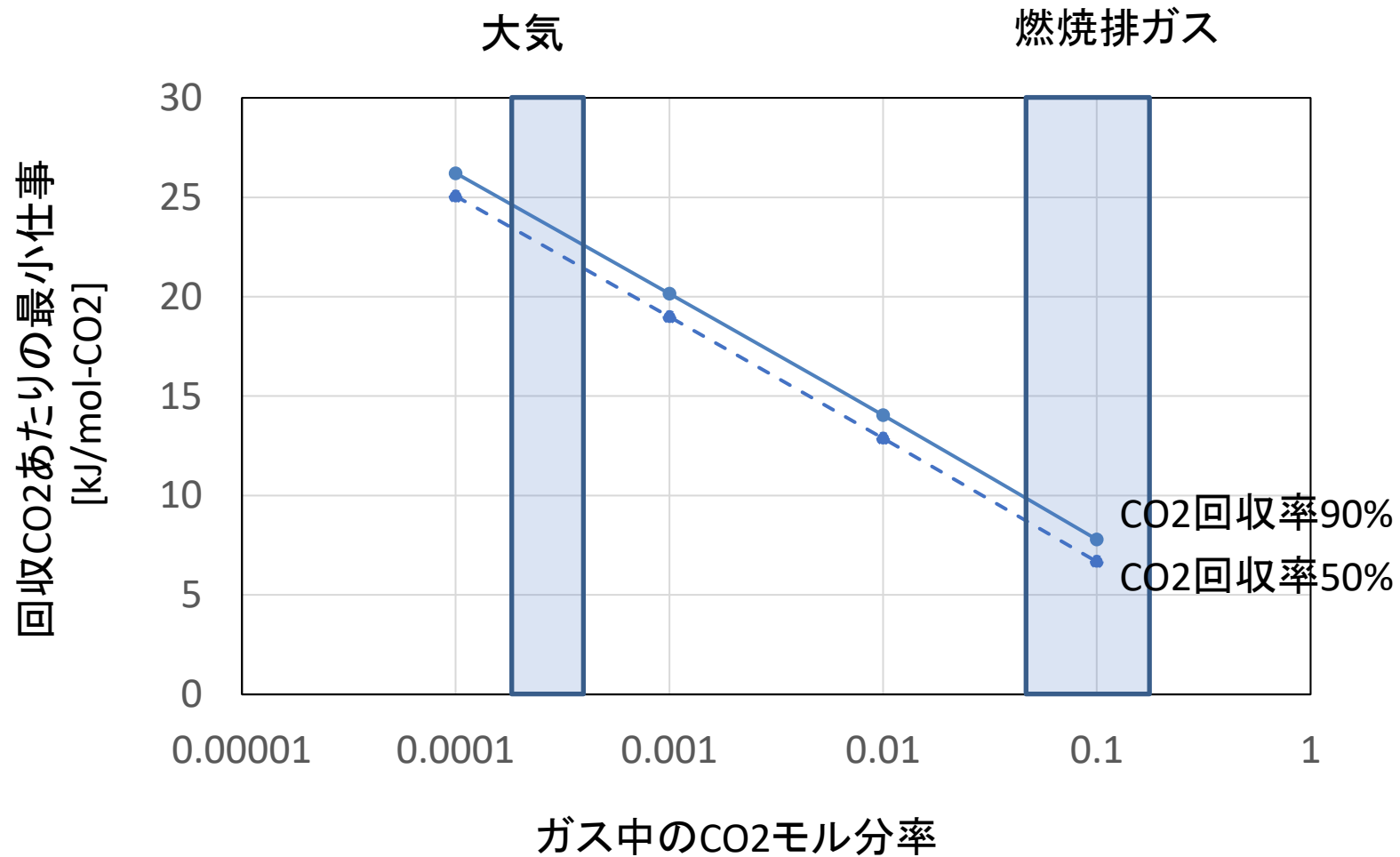
理想的なCO₂分離回収仕事



$$W_{min} = RT \left[n_B^{CO_2} \ln(y_B^{CO_2}) + n_B^{B-CO_2} \ln(y_B^{B-CO_2}) \right] \\ + RT \left[n_C^{CO_2} \ln(y_C^{CO_2}) + n_C^{C-CO_2} \ln(y_C^{C-CO_2}) \right] \\ - RT \left[n_A^{CO_2} \ln(y_A^{CO_2}) + n_A^{A-CO_2} \ln(y_A^{A-CO_2}) \right]$$

処理するガスのCO₂濃度、CO₂回収率、回収CO₂純度

CO₂の濃度と分離回収仕事



* 回収CO₂純度98%

CO₂回収の解釈

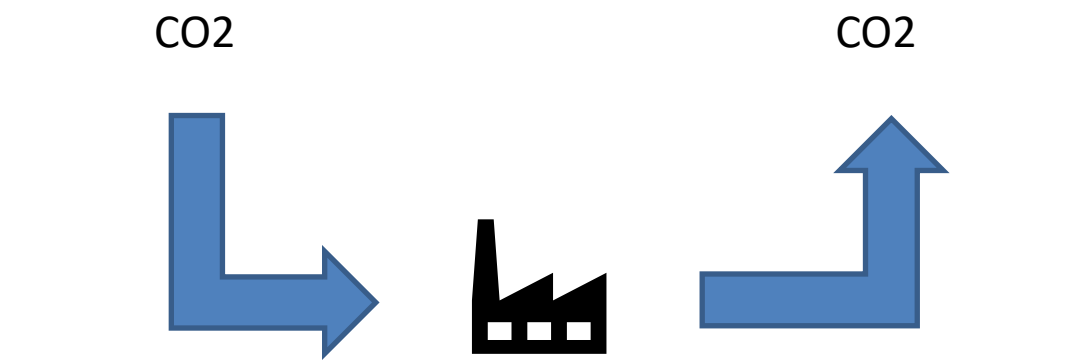
- カーボンニュートラル
- ネガティブエミッション
- GHG排出削減

NEDO: CO₂を原料とした製品のライフサイクルにおけるCO₂削減量の評価法に関する調査 2021.3

Zimmermann, Arno; Müller, Leonard; Wang, Yuan, et. al. “Techno-Economic Assessment & Life Cycle Assessment Guidelines for CO₂ Utilization (Version 1.1)”, 2020-09-30

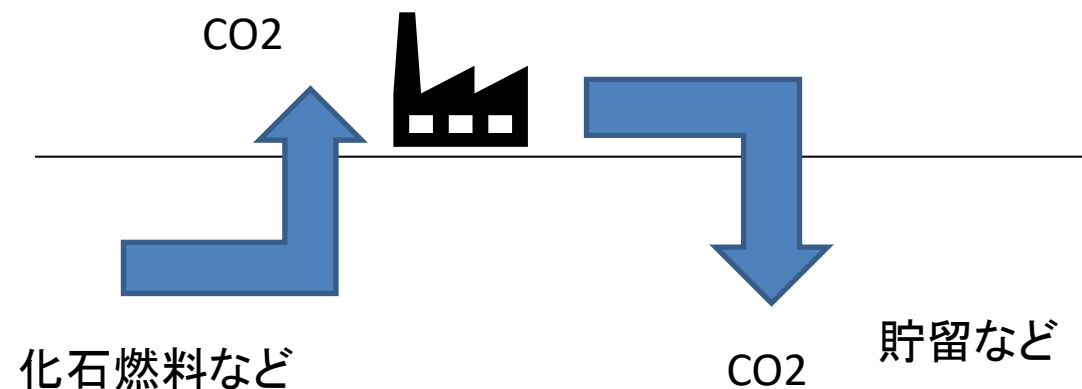
カーボンニュートラル

CO2 吸収



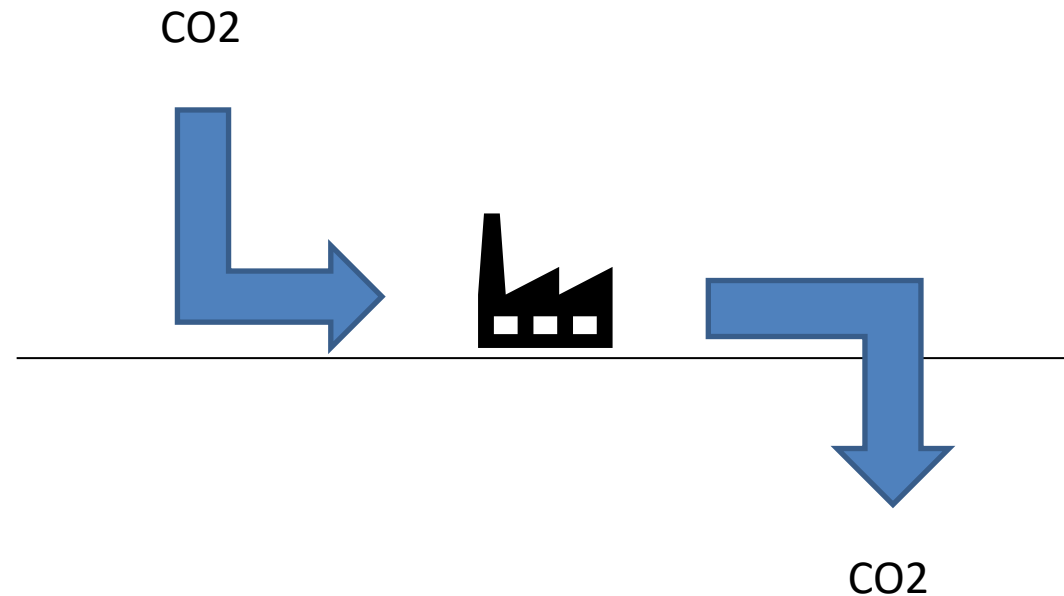
- バイオ由来、またはDAC により吸収されたのと同量のCO2 が使用後処理において排出
- ライフサイクルのその他の段階におけるGHG 排出量がゼロ

CO2 隔離



- 化石由来のCO2 が製品の状態のまま永久に隔離・貯留
- ライフサイクルのその他の段階におけるGHG 排出量がゼロ

ネガティブエミッション



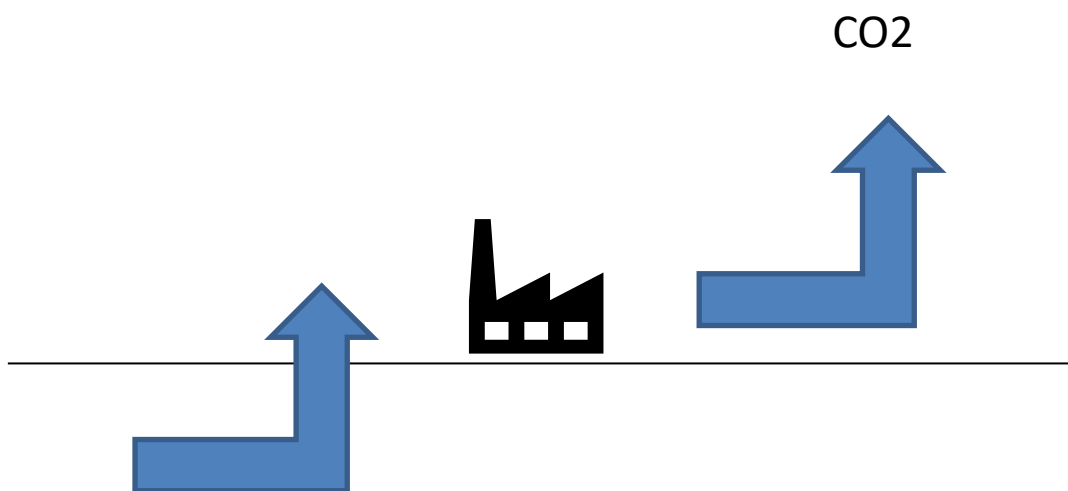
- バイオ由来、またはDAC により吸収されたCO2 が製品の状態のまま永久に隔離・貯留
- ライフサイクルのその他の段階におけるGHG 排出量が隔離・貯留されたCO2 よりも少ない

DACCS: DACとCCSをあわせた名称

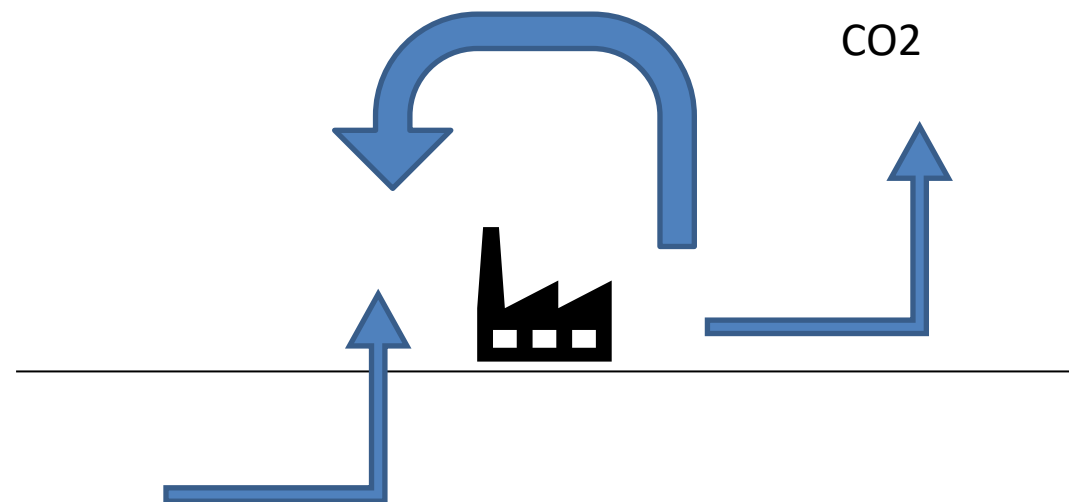
BECCS: Bioenergy with Carbon Capture and Storage

GHG排出削減

従来



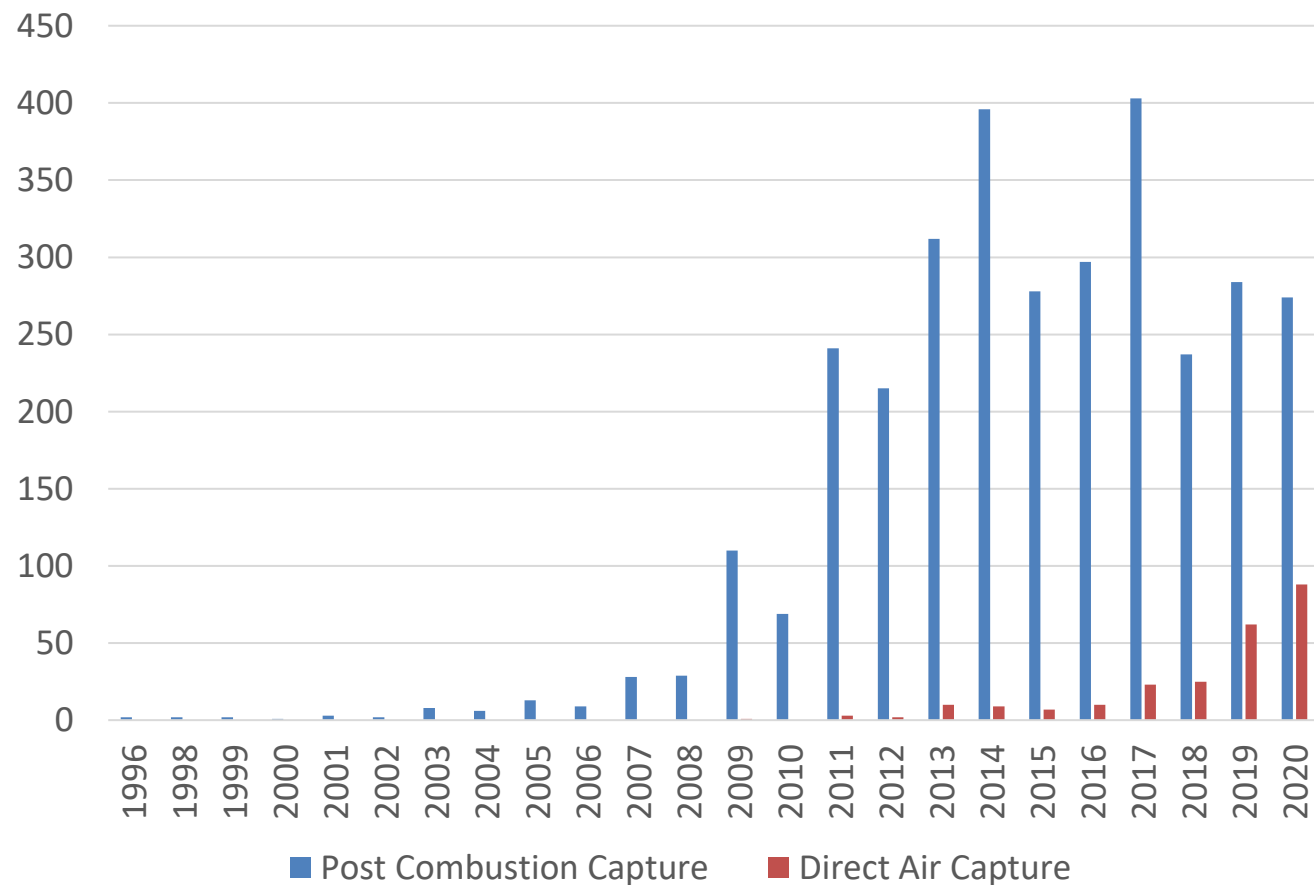
代替案



- ライフサイクルにおけるGHG排出量が従来製品と比べて少ない

CO₂回収トレンド

研究報告

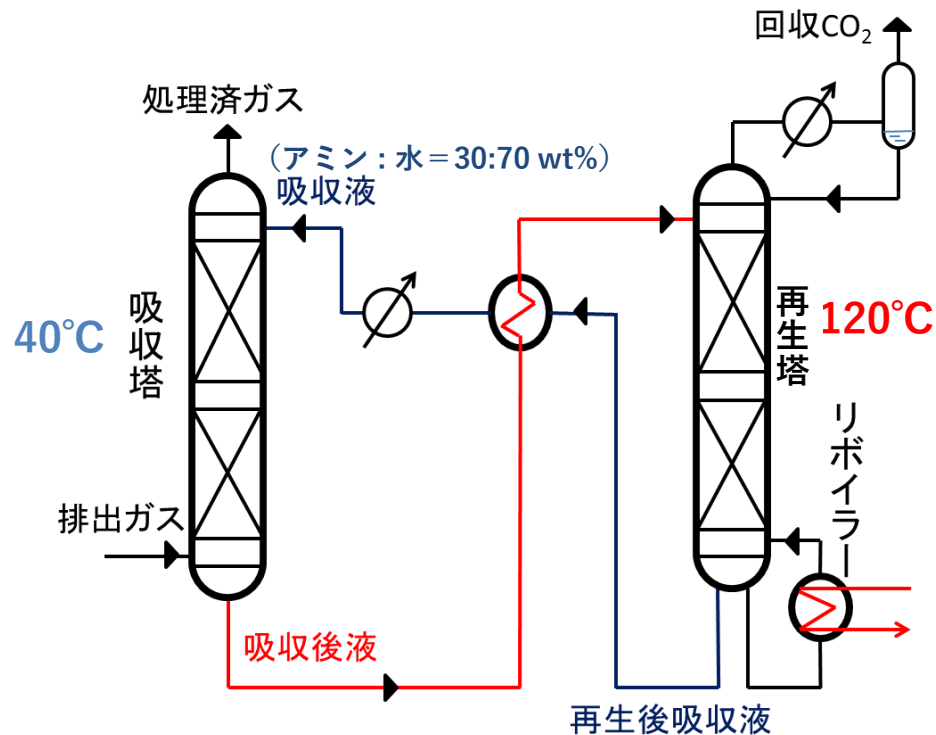
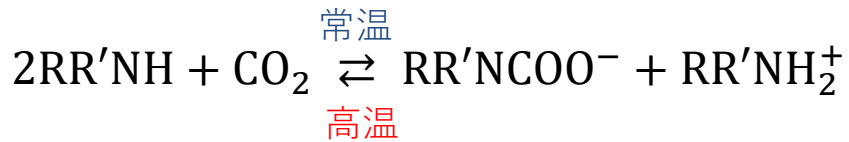


Carbon Engineering's air capture design

従来のアミン吸収法

アミン吸収法・・・塩基性のアミンに酸性ガスのCO₂を接触させるとアミンがCO₂を吸収し、温度を上げることで逆反応が起こりCO₂を放散する。

アミンによるCO₂吸収反応式



CO₂分離・回収エネルギー

$$\frac{4.0 \text{ GJ/ton-CO}_2}{\downarrow}$$

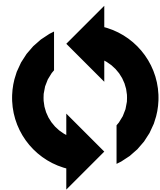
①蒸気損失熱 + ②反応熱 + ③液昇温熱

リボイラーで補う熱量

- ①水蒸気損失熱: 放散塔塔頂における水蒸気の蒸発潜熱を補うために必要な熱
- ②反応熱: CO₂解離熱 (吸熱)
- ③液昇温熱: 熱交換器の温度差 (ΔT = 10°C) の顕熱

相分離液開発概要

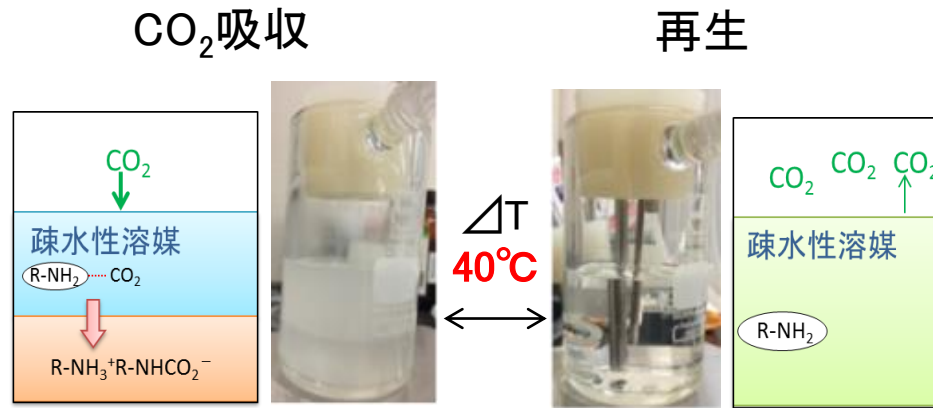
- 省エネルギー材料開発
- 省エネルギープロセス開発



相分離型省エネルギーCO₂吸収剤の開発

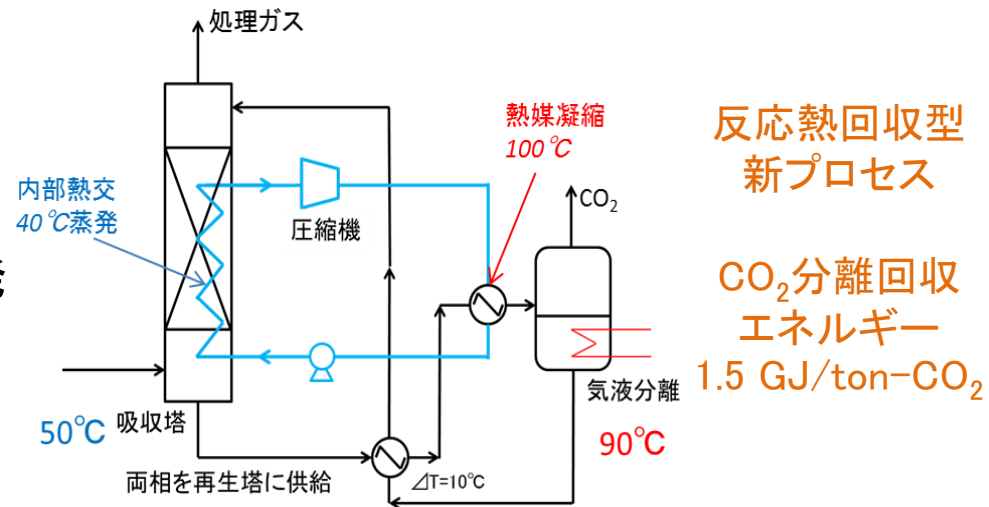
Material Design

CO₂吸収時に相分離する
吸収剤の設計



Process Design

相分離吸収剤の物性を
活用できるプロセスの開発

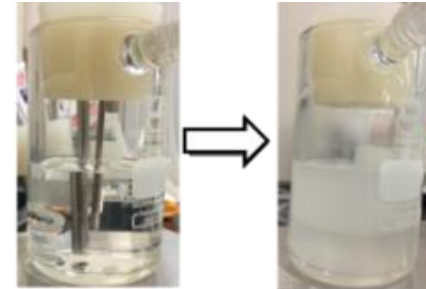


相分離型CO₂吸収剤の探索試験

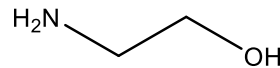
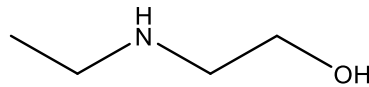
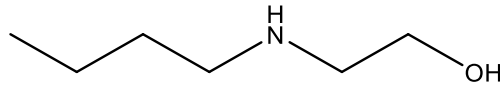
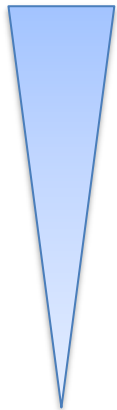
Table 相分離試験結果

Amine 30 wt%, DEGDEE* 60 wt% and water 10 wt%

従来: water 70 wt%



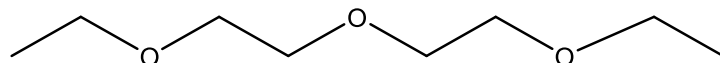
疎水性



Amine	Before absorption	After absorption
2-(Butylamino) ethanol	1 phase	1 phase
2-(Ethylamino) ethanol	1 phase	2 phase
Monoethanol amine	2 phase	2 phase

40°C P_{CO2}=1 atm

* Diethylene Glycol Diethyl Ether

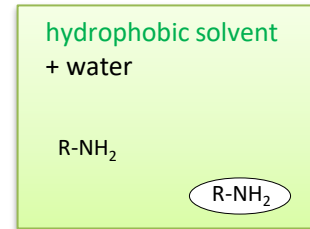


相タイプ

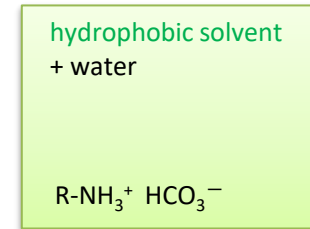
均一相タイプ

- ・CO₂吸収前後で均一相
- ・アミンと疎水性溶媒の親和性が強すぎる

CO₂吸収前

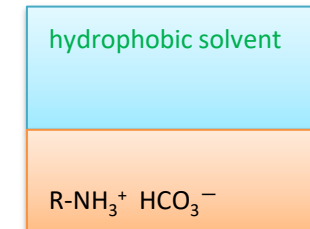
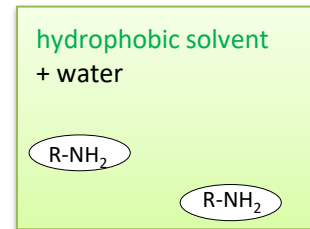


CO₂吸収後



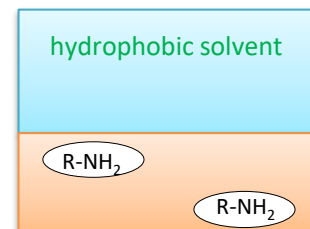
相分離タイプ

- ・CO₂吸収により相分離を起こす



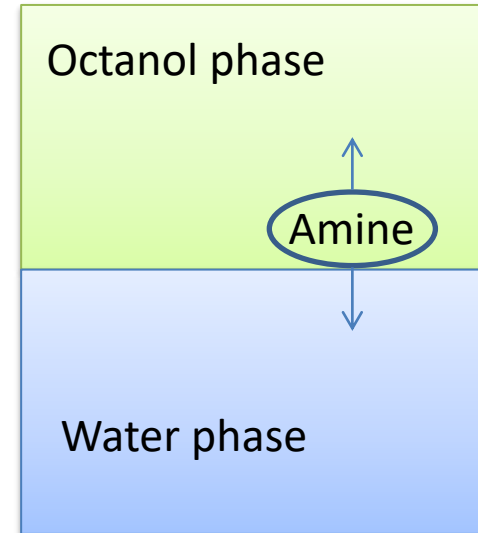
不均一タイプ

- ・CO₂吸収前から2液相
- ・アミンと疎水性溶媒の親和性が弱すぎる



疎水性評価 Kow

Amine	Kow	Sol.A
PMEAT	2634	Miscible
BAE	47	Miscible
AMB	20	Miscible
EAE	5.4	○
DAP	1.95	Immiscible
AP	1.93	Immiscible
MAE	1	Immiscible
AEE	0.68	Immiscible
MEA	0.56	Immiscible



$$Kow = \frac{X_{\text{Amine}}^{\text{Octanol phase}}}{X_{\text{Amine}}^{\text{Water phase}}}$$

Calculate with UNIFAC –LLE model with PRO/II

T. Magnussen et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1981, 20 (2), pp 331–339
 UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums

アミンと有機溶媒の組み合わせと相挙動

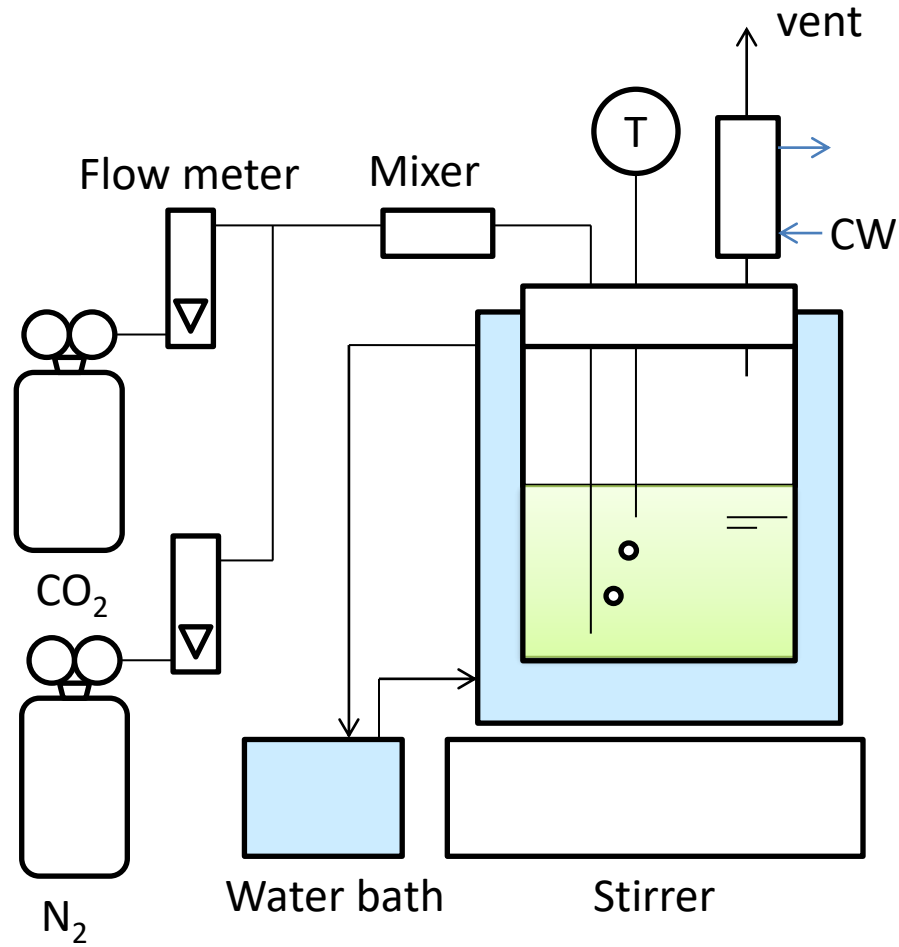
		エーテル		
		DEGDDEE (97)	DEGMEE (12.3)	DEGDME (1.54)
ア ミ ン	BAE (47)	1	1	1
	AMB (20)	1	1	1
	EAE (5.4)	○	○	○
	DAP (1.9)	2	○	○
	MAE (1)	2	○	○
	AEE (0.68)	2	2	○
	MEA (0.56)	2	2	2

1:均一系、2:不均一系、○:相分離系

()内: K_{ow} 値

CO₂吹き込み条件 40°C、 $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$

CO₂溶解度測定



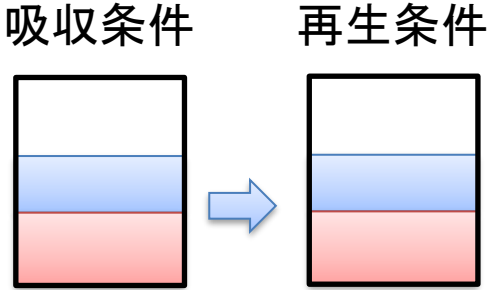
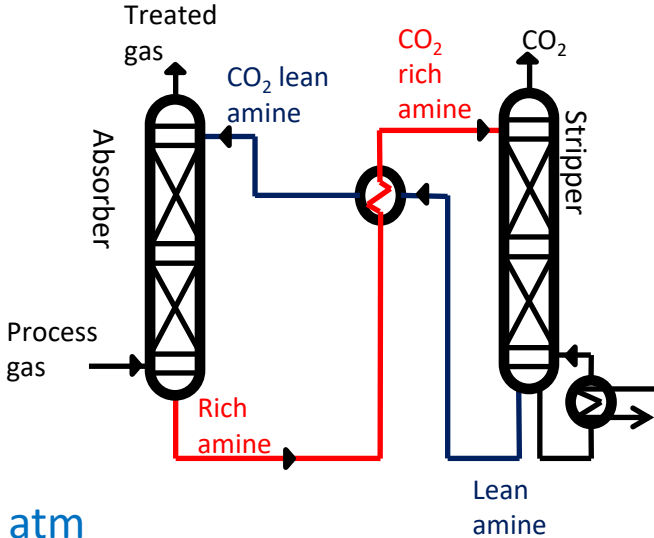
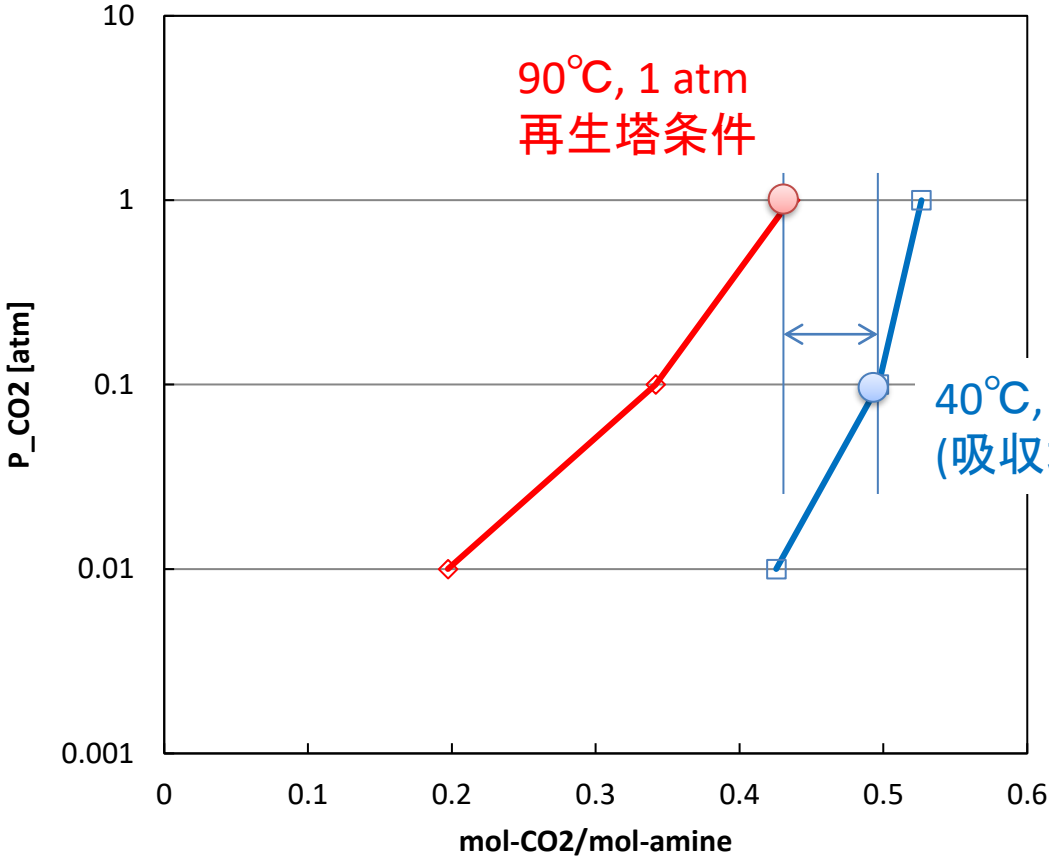
飽和吸収後、液の組成を
TOC、GCで分析
40-90°C、 $p_{\text{CO}_2}=0.01-1 \text{ atm}$

Table 測定対象
Amine 30 wt%, DEGDEE 60 wt%
and water 10 wt%

Amine	Before absorption	After absorption
2-(Butylamino) ethanol	1 phase	1 phase
2-(Ethylamino) ethanol	1 phase	2 phase
Monoethanol amine	2 phase	2 phase

CO₂溶解度 (不均一系)

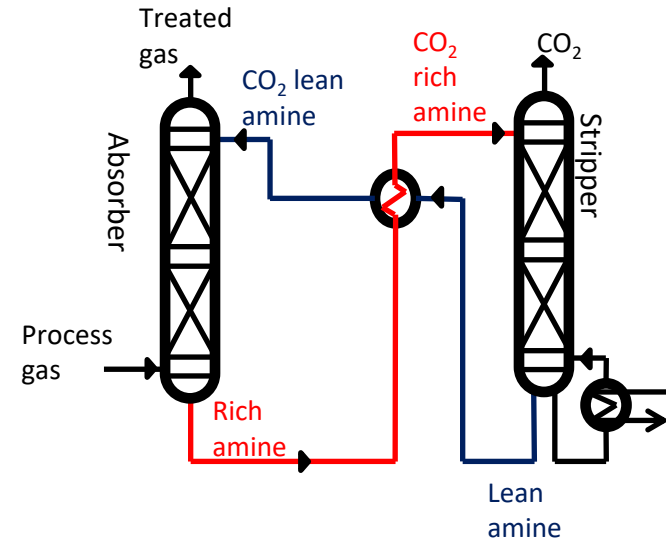
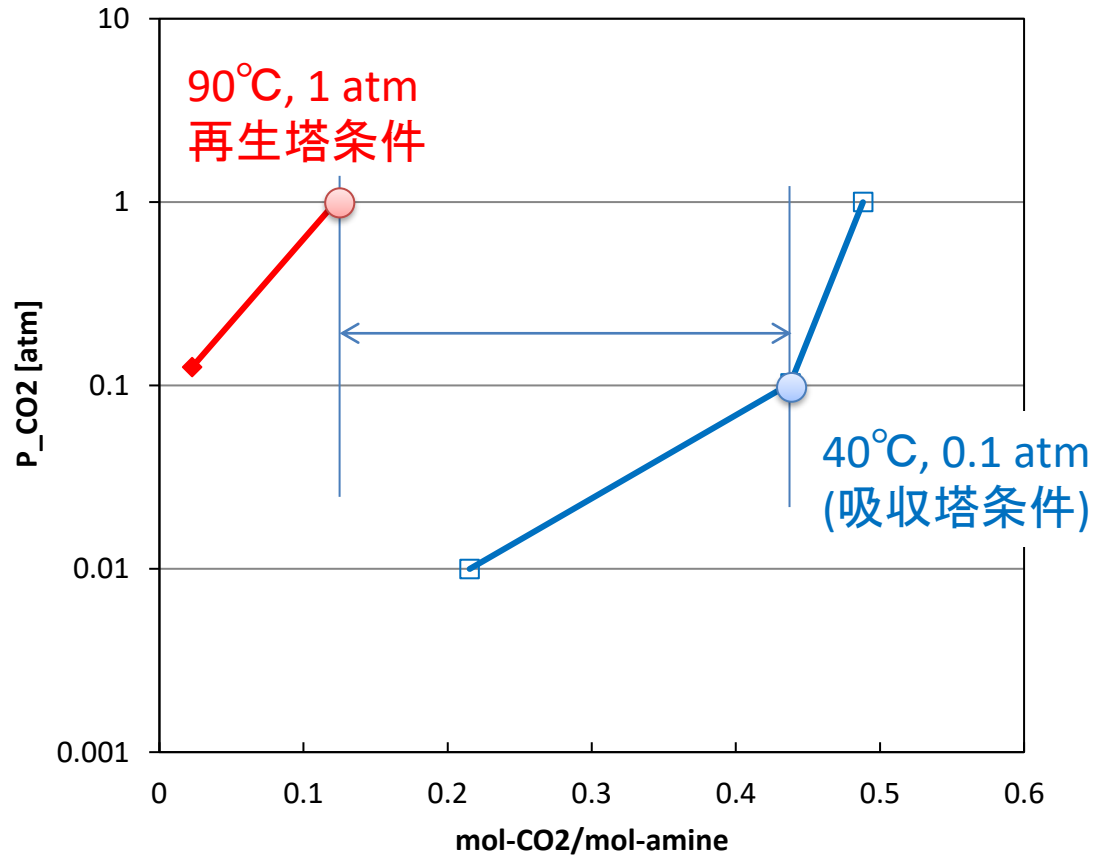
不均一系 (MEA+DEGDEE+水)



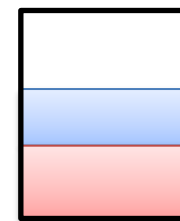
通常のアミン水溶液と似ている

CO₂溶解度(相分離系)

相分離系 (EAE+DEGDEE +水)



吸收条件



再生条件



CO₂溶解度差比較

CO₂溶解度差 =

吸收条件 (40°C、pCO₂=0.1 atm) - 再生条件 (90°C、pCO₂=1 atm)

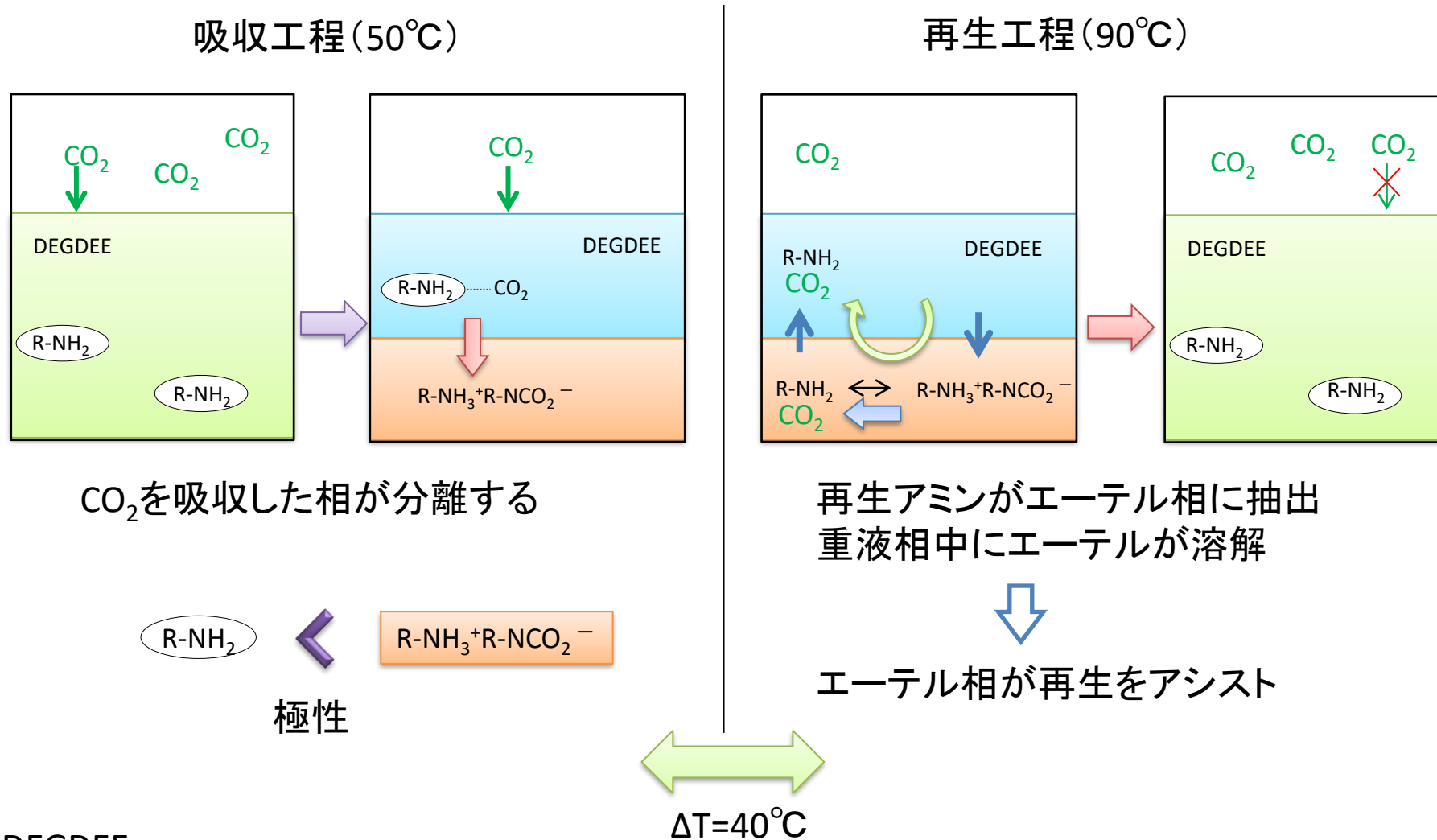
		CO ₂ 溶解度差	
		mol-CO ₂ / mol-amine	mol-CO ₂ / kg-solvent
不均一型	MEA+DEGDDEE+water	0.059	0.292
相分離型	EAE+DEGDDEE+water	0.315	1.060
均一型	BAE+DEGDDEE+water	0.240	0.614



約3倍

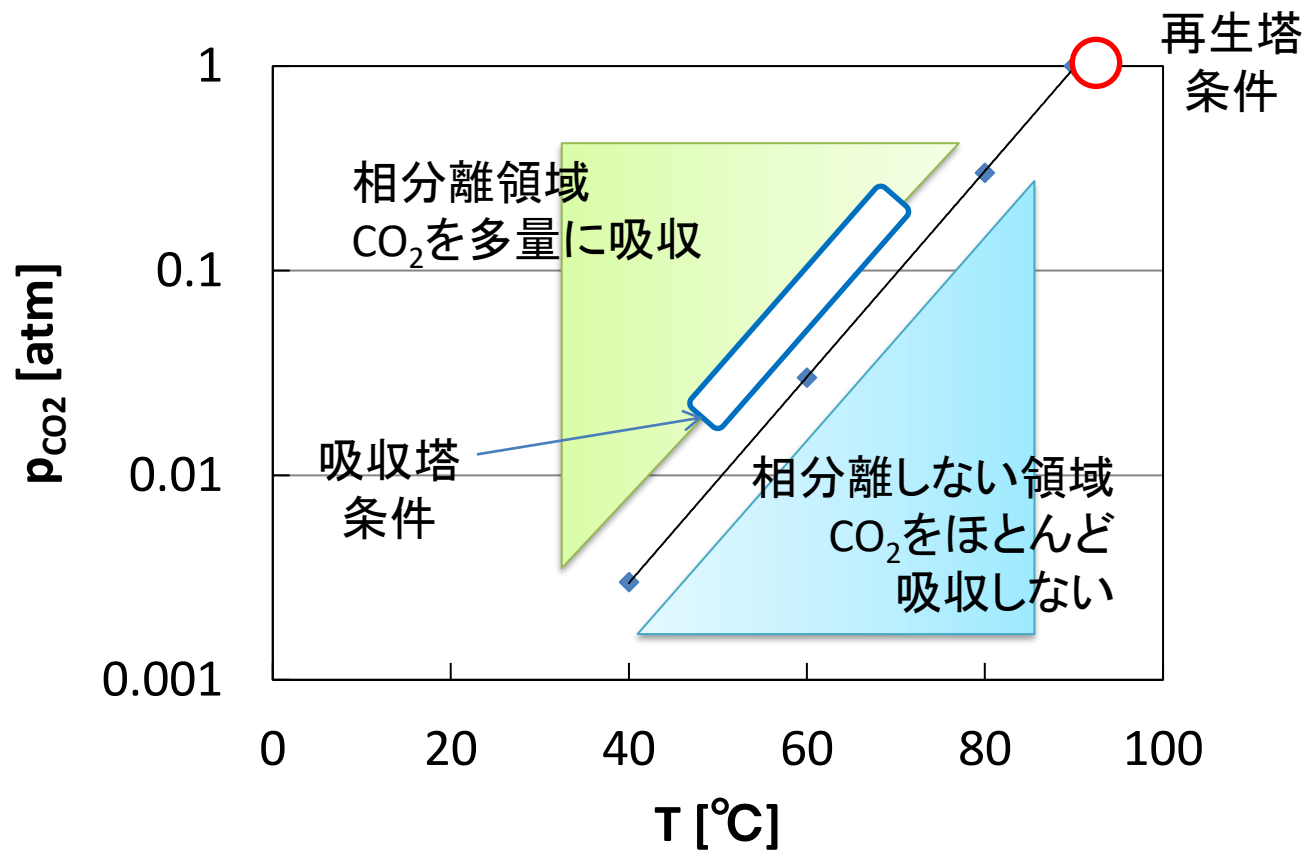
約2倍

相分離型

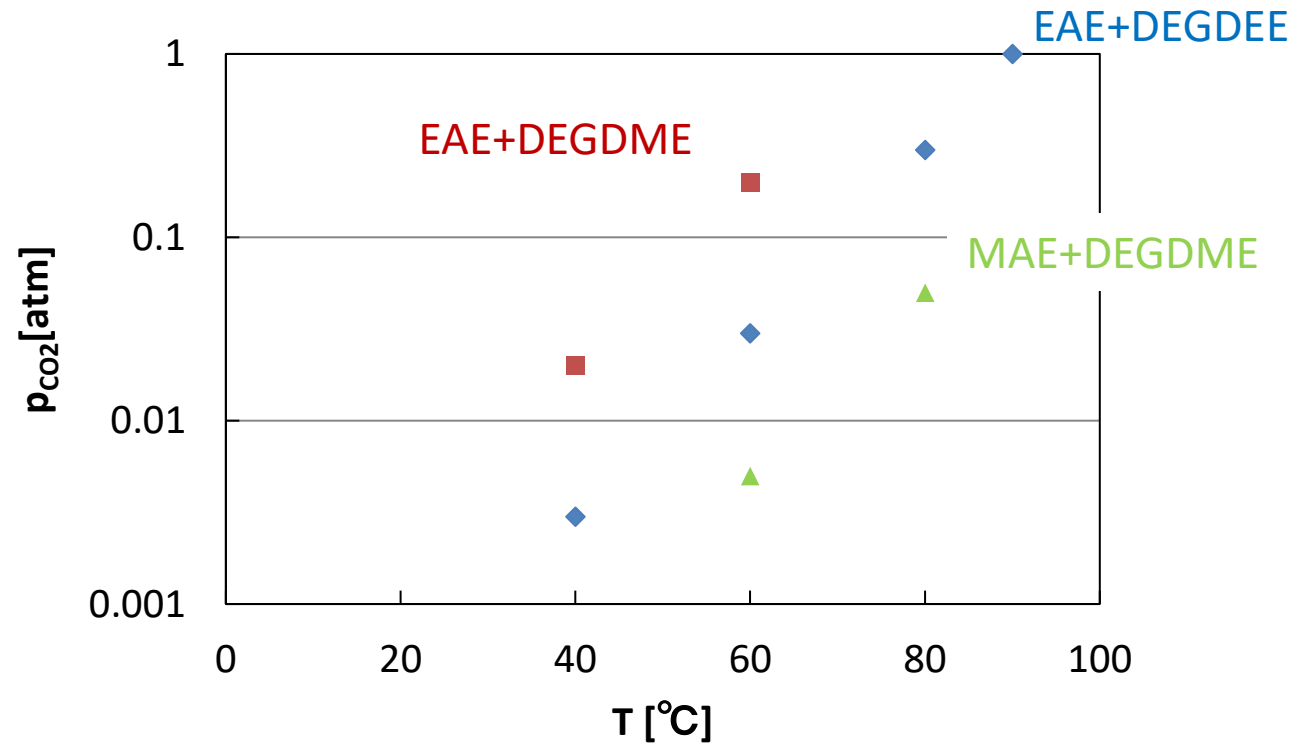


DEGDEE:
Diethylene Glycol Diethyl Ether

相分離点 温度と圧力の関係

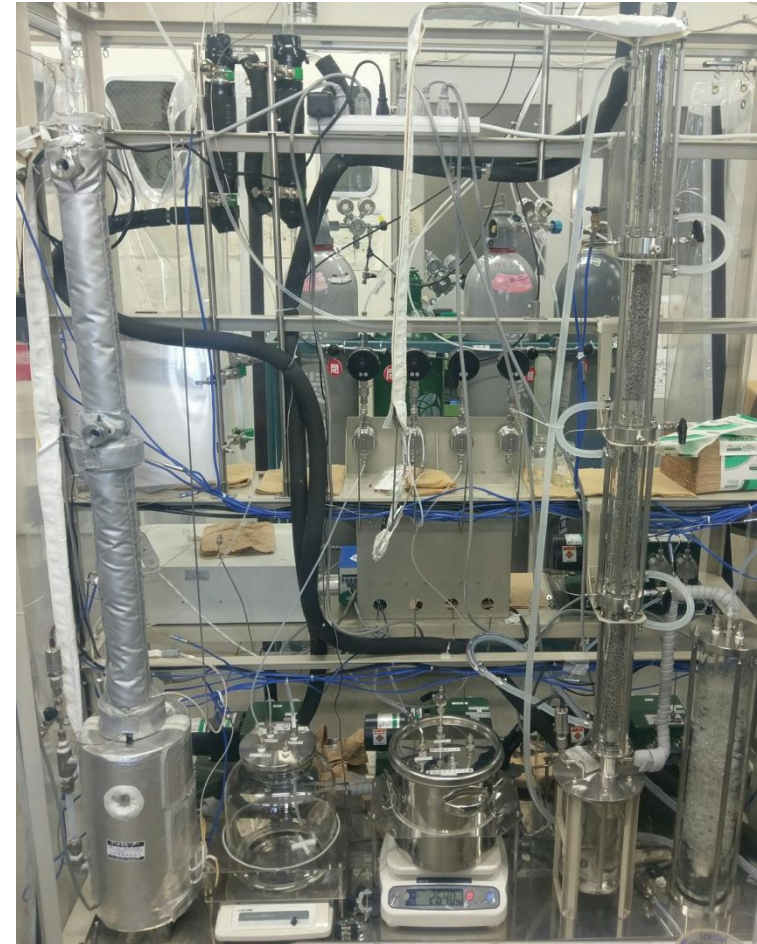
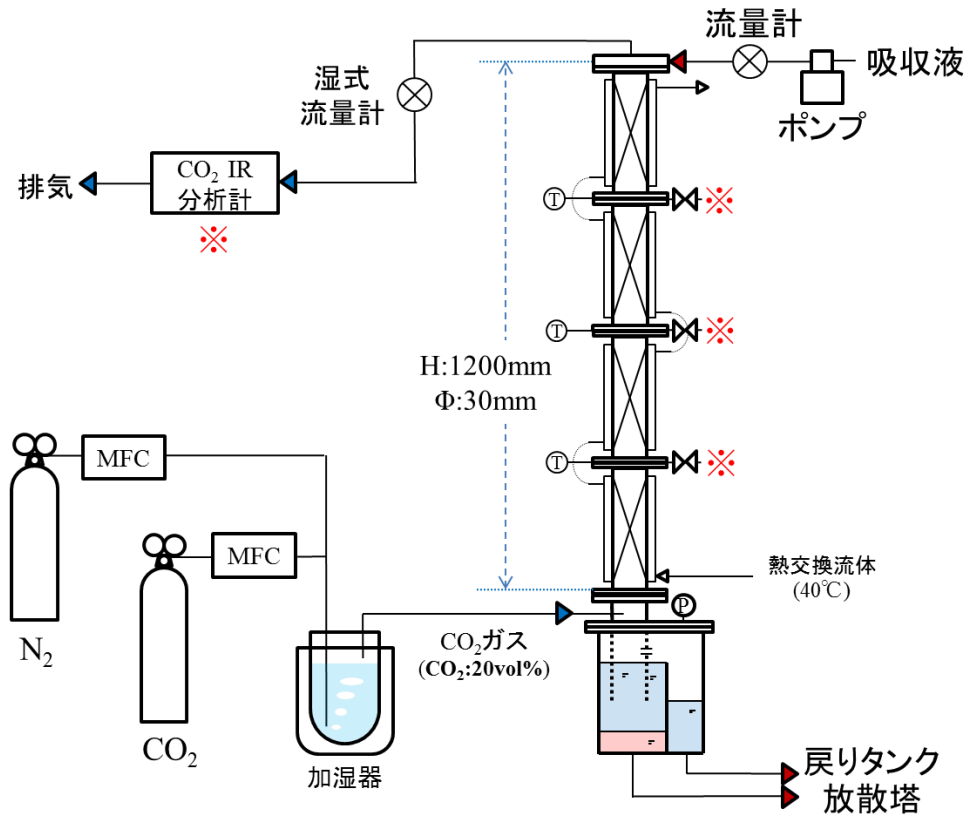


アミン、エーテル種の影響



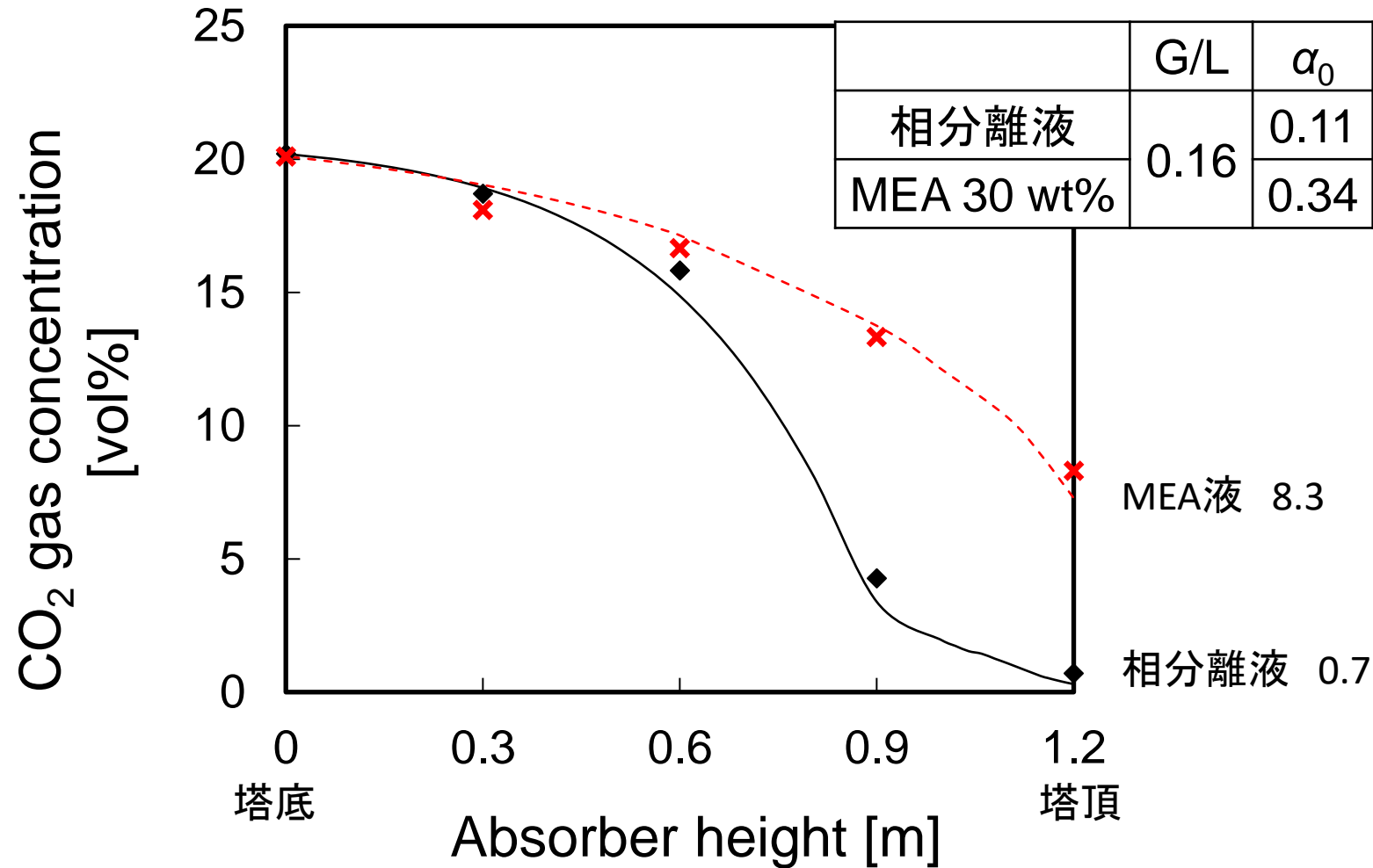
組み合わせ	吸収塔温度[°C]	再生塔温度[°C]
EAE+DEGDME	30	70
EAE+DEGDEE	50	90
MAE+DEGDEE	70	110

相分離液を用いたラボプラント試験



再生塔 再生液 吸収液 加湿器
貯め 貯め 吸収塔

吸収塔試験結果 (40°C、CO₂in=0.2 atm)



CO₂回収率90%に必要な液量は、相分離液で40%削減
(従来MEAとの比較)

吸収塔大きさ

(1 ton-CO₂/day、90%回収のケース)

		相分離液	MEA
吸収液量	kg/hr	718	974
装置容積	m ³	1.29	1.44

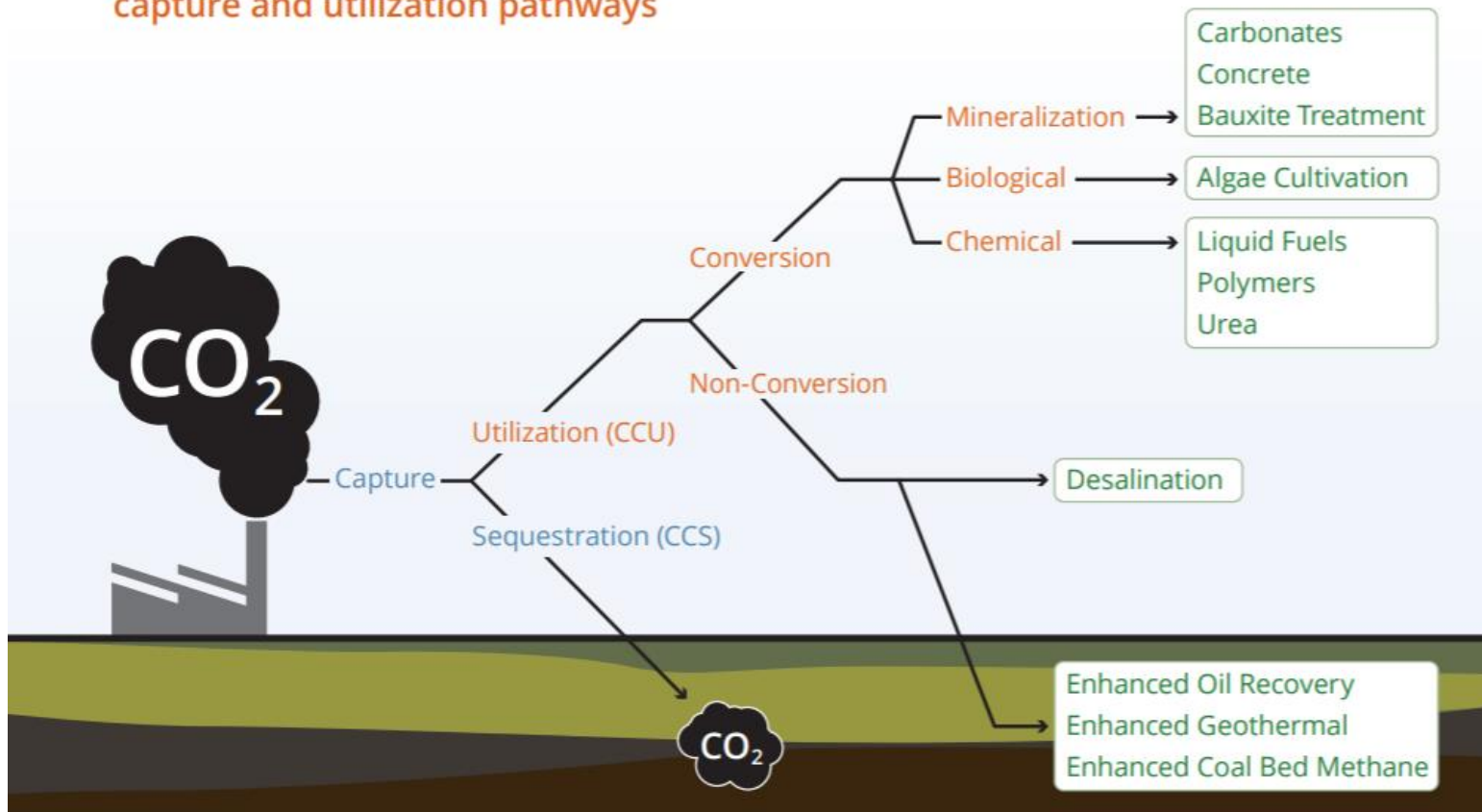
26%減

10%減

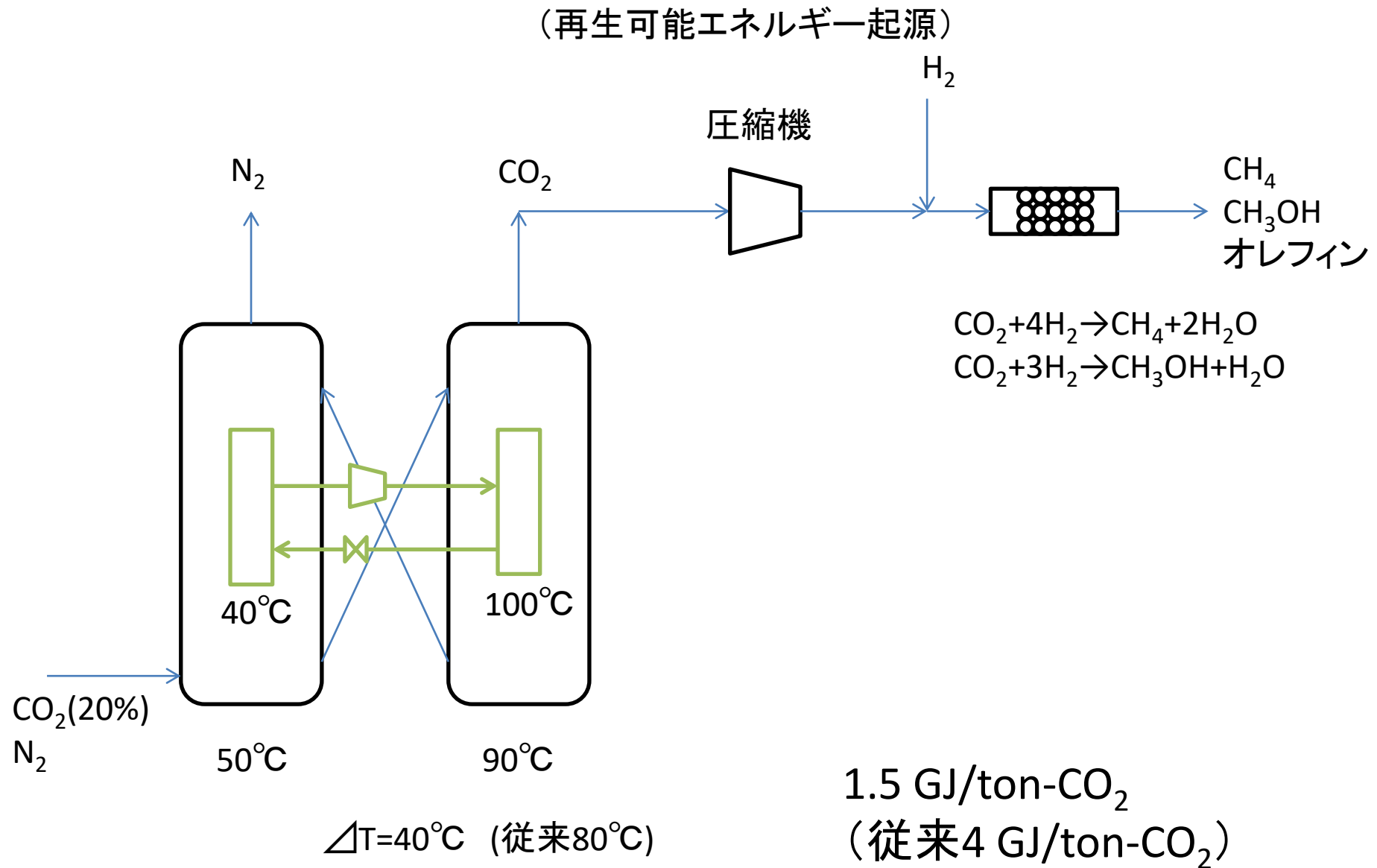
CCUを想定したプロセス

Carbon dioxide Capture and Utilization process

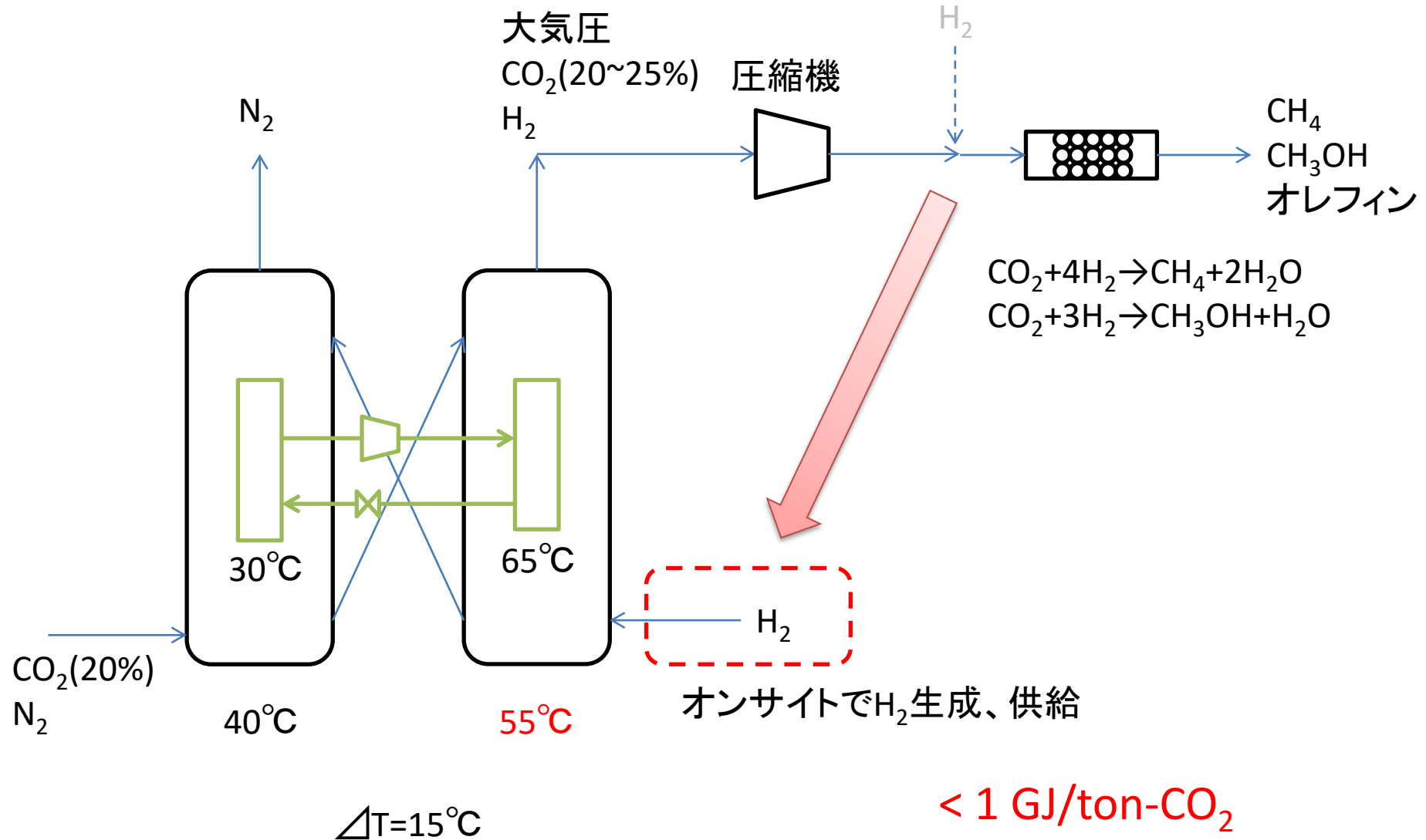
Figure 1. Paving the way — A selection of today's carbon capture and utilization pathways



再生に関する提案 (CCUプロセス)



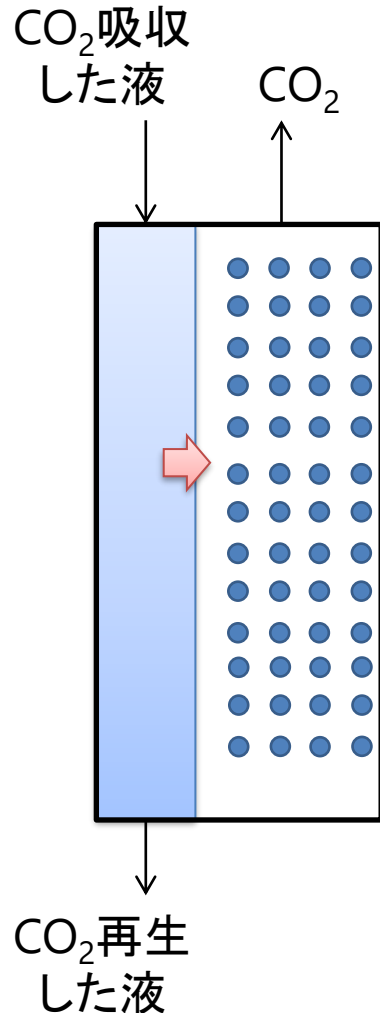
再生に関する提案 H₂ストリッピング



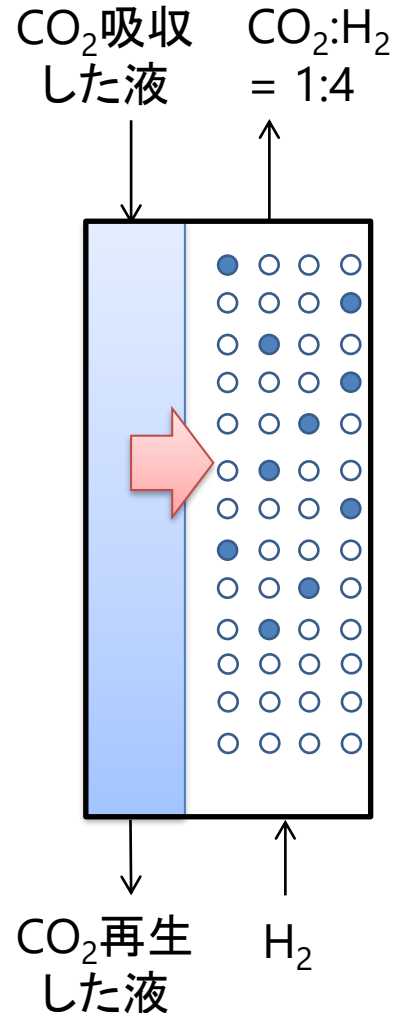
< 1 GJ/ton-CO₂

H₂ ストリッピング再生 再生塔内部

ストリッピング無



ストリッピング有



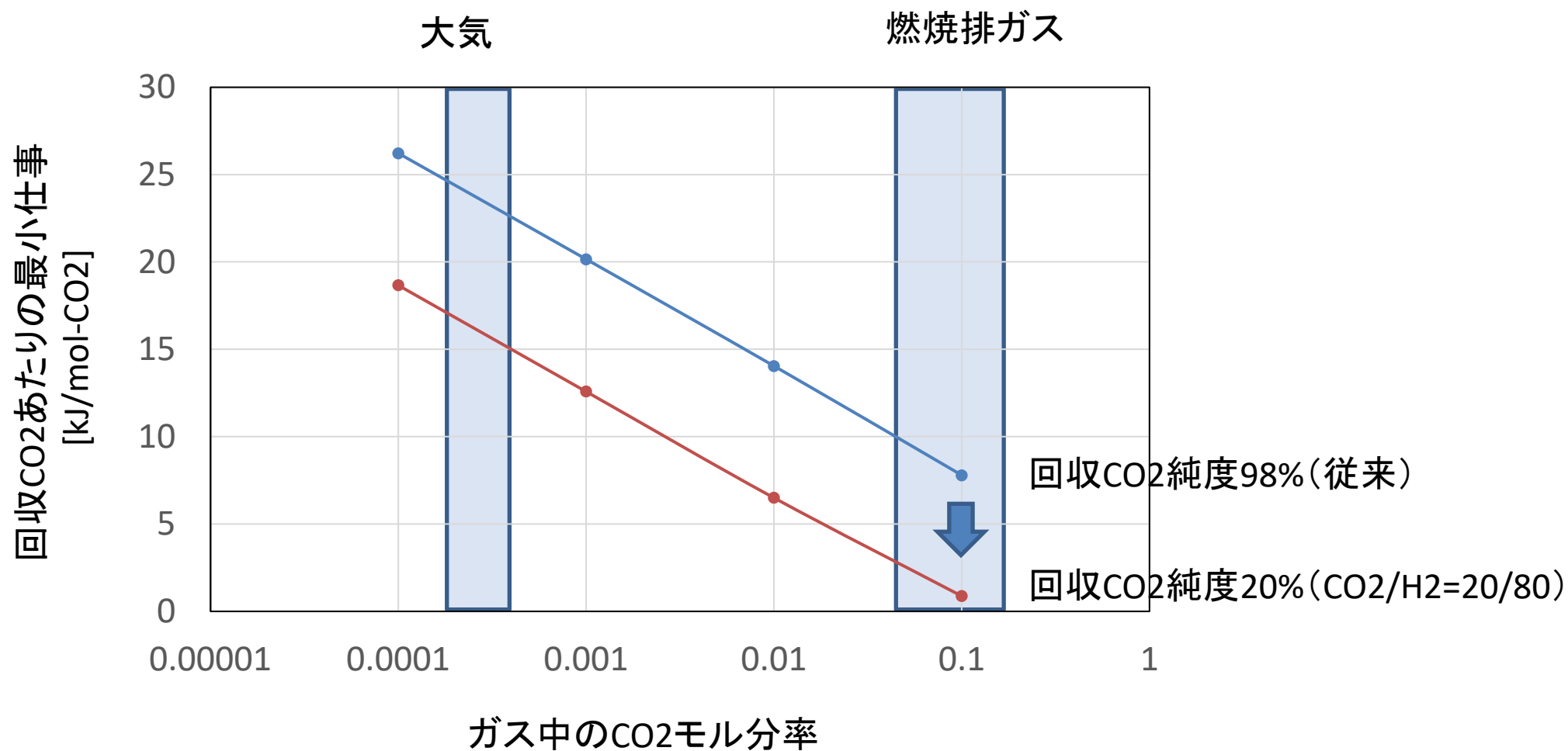
● : CO₂
○ : H₂

ストリッピング効果

CO₂分圧低下
↓
CO₂溶解度低下
↓
再生率**向上**
(再生塔温度**低下**)

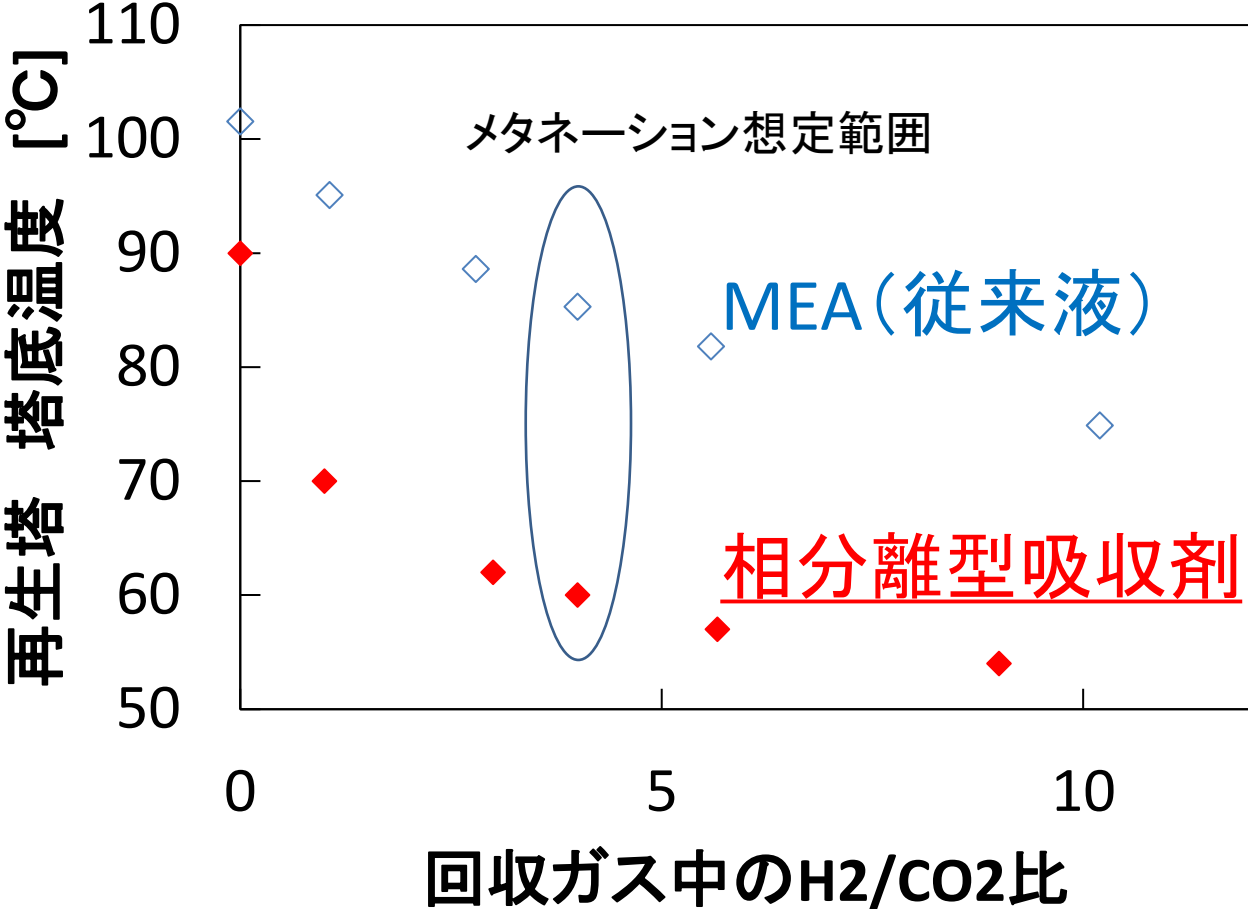
Important: H₂ は液に溶けない

理論的分離エネルギー



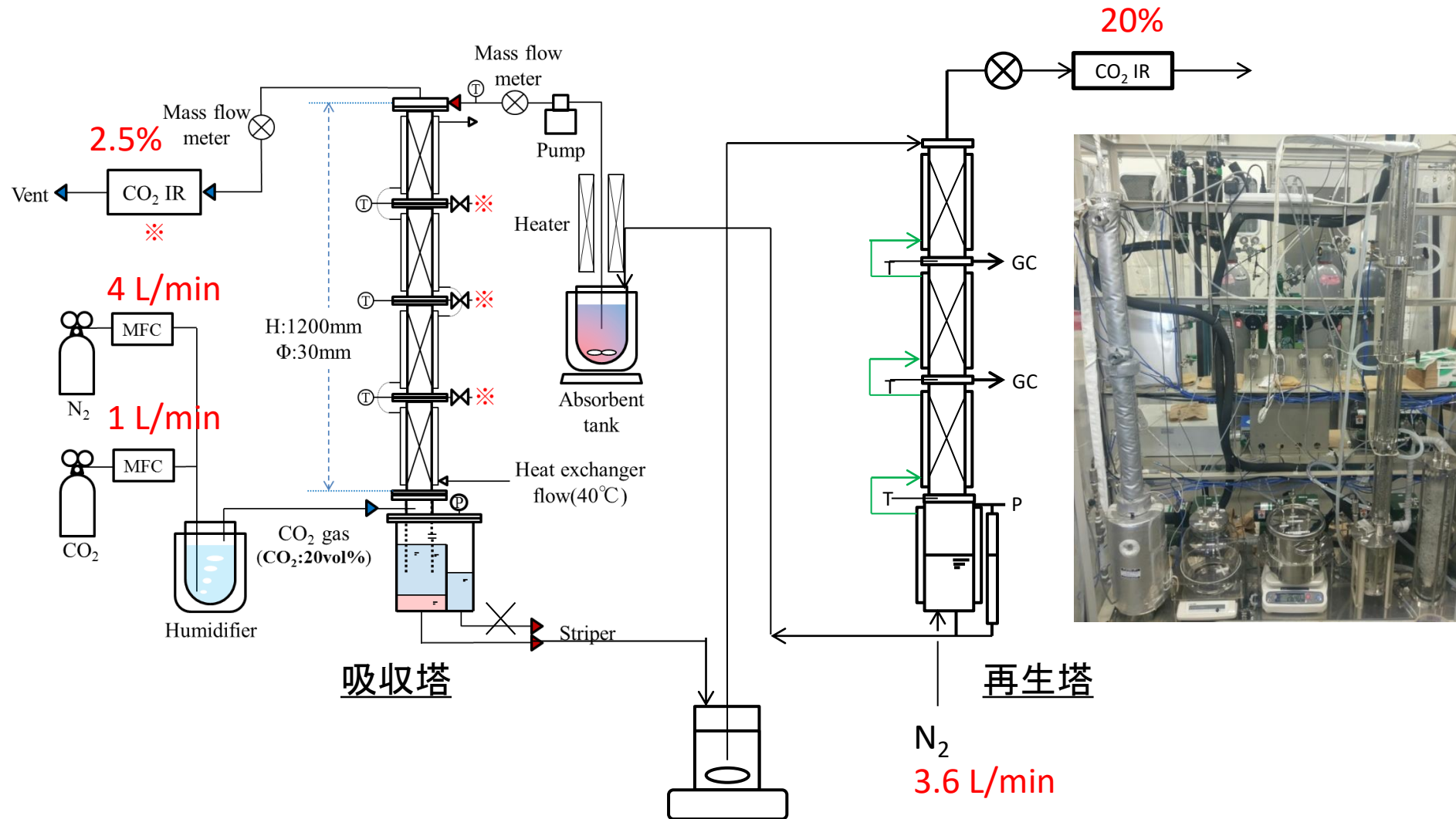
* CO2回収率90%

相分離液の有効性

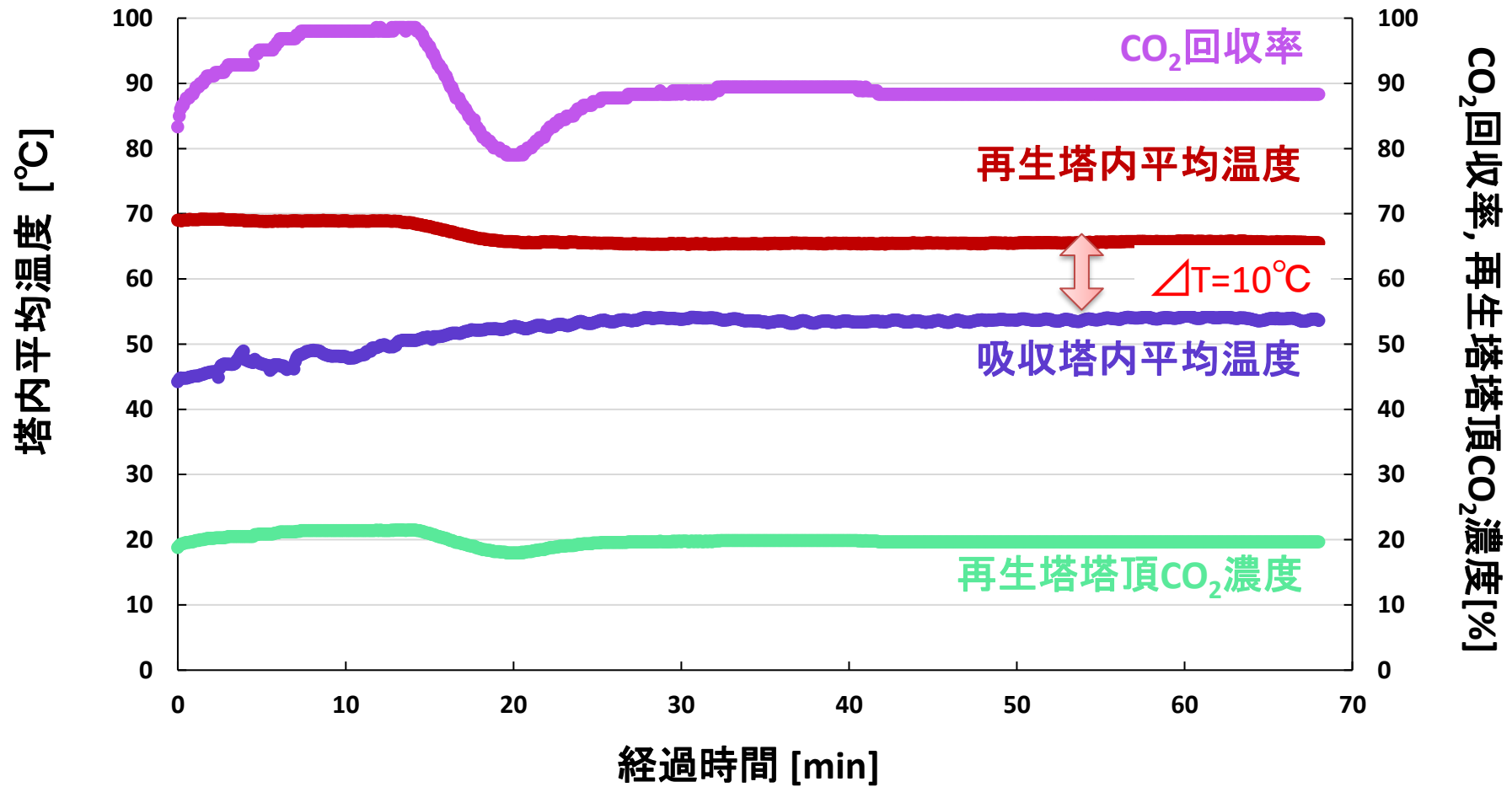


ラボプラント実験

相分離液+ガスストリッピング



連続運転における各値の経時変化



- $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ で安定して50minの連続運転
- CO₂の回収率は約90%
- 再生塔塔頂CO₂濃度はメタネーションに適した20%

ストリッピング再生でのポイント

1. 溶解度曲線

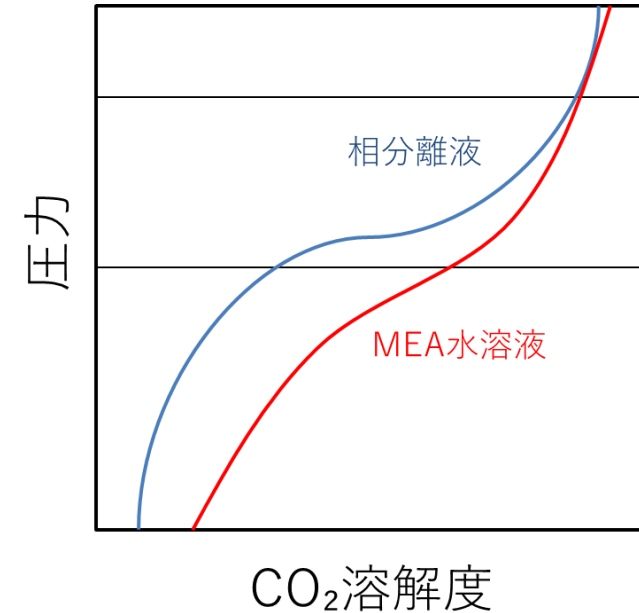
圧力と溶解度の変化量

2. 吸収速度

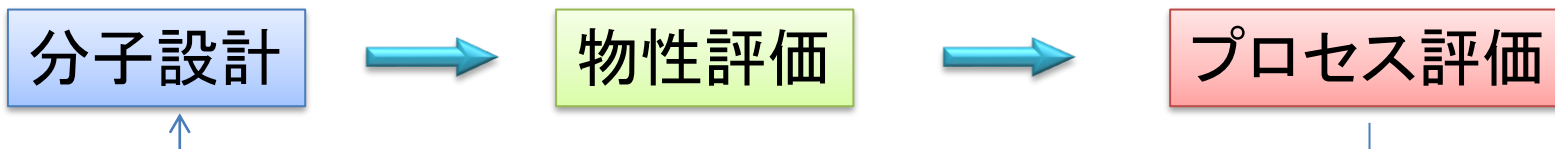
吸収塔塔底での濃度

3. 低含水溶剤

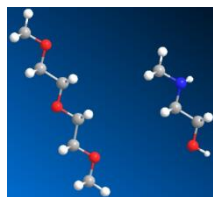
乾燥 H_2 ガスに水蒸気が移動→蒸気損失熱



相分離液の最適化



疎水性
溶媒 + アミン



Amine	Kow	Sol.A	Sol.B	Sol.C	Sol.D
PMEAT	2634	1phase	1phase	1phase	1phase
BAE	47	1phase	1phase	1phase	1phase
AMB	20	1phase	1phase	Miscible 1phase	1phase
EAE	5.4	○	1phase	1phase	1phase
DAP	1.95	2phase	○	1phase	1phase
AP	1.93	2phase	○	○	1phase
MAE	1	2phase	○	○	1phase
AEE	0.68	Immiscible	2phase	○	1phase
MEA	0.56	2phase	2phase	○	○



- 分子ペア設計指針
- 溶解度パラメータ
- 量子化学計算(今後)

- CO₂溶解度
- 密度・粘度
- 反応熱

- ラボプラント試験
- 分離エネルギー試算
- プロセスシミュレータ

まとめ

- 相分離液 → 従来より低温度差で分離可
- CCS: 相分離 + ヒートポンプ 1.5 GJ/ton-CO₂
- CCU: 相分離 + H₂ストリッピング 1 GJ/ton-CO₂
(分子構造、プロセス最適化で低減の余地あり)

低温再生: 排熱利用促進、吸収液の劣化低減効果

*1次エネルギー換算値