



CO₂分離回収技術

望月 和博

広島大学 A-ESG科学技術研究センター

二酸化炭素の重要性

二酸化炭素(CO₂)は1つの炭素原子(C)と2つの酸素原子(O)で構成される

- 温室効果:
地球の温度は、温室効果ガス(主に水蒸気と二酸化炭素)によって維持されている
地表の平均温度は15°Cだが、温室効果がなければ-18°Cといわれている
- 自然界の炭素循環:
生物の呼吸や生分解によって大気に放出され、植物の光合成によって固定化される
生態系・生命サイクルにとって不可欠
- カーボンサイクル:
化石資源への依存から脱却し、持続可能な炭素資源利用を実現するためには、二酸化炭素の回収利用が重要となる

温室効果ガスと地球温暖化(19世紀)

- **ジョゼフ・フーリエ** - 熱伝導(フーリエの法則)、関数や方程式の解析(フーリエ変換)
1820年代
太陽から受けるエネルギーの計算から予想される温度より地球は温かい
散逸しようとする熱の一部を大気が保持する(温室効果)
- **ジョン・ティンダル(チンダル)** - 光の散乱(チンダル現象)
1850年代
二酸化炭素や水蒸気が赤外線を吸収して熱を保持する性質を証明(温室効果ガス)
- **スヴァンテ・アレニウス** - 電解質(アレニウスの定義)、活性化エネルギー(アレニウスの式)
1890年代
大気中の二酸化炭素の量が地表の温度に影響を与える
人間社会からの二酸化炭素排出が地球の気温の上昇を引き起こす(温暖化)

温暖化防止・温室効果ガス排出削減(20世紀~21世紀)

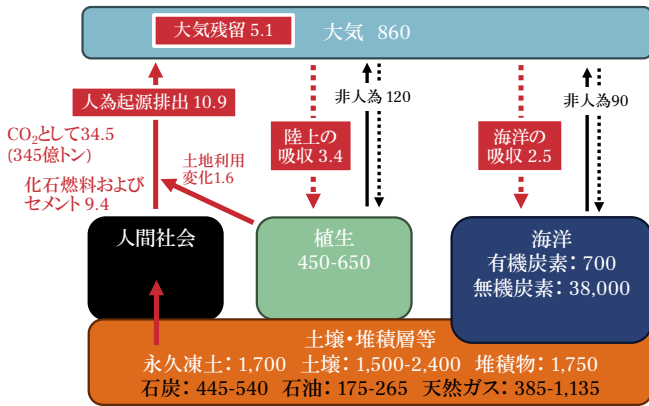
- **20世紀中ごろ**
 - 二酸化炭素濃度の長期観測データ(ハワイ・マウナロア観測所:キーティング曲線)
チャールズ・デービッド・キーティング
 - 気候の物理モデリング、気候変動の定量化
真鍋淑郎 → 2021年ノーベル物理学賞
- **20世紀後半~21世紀**
 - 気候変動に関する政府間パネル(IPCC)設立(1988年) → IPCC報告書
 - 国連気候変動枠組条約(UNFCCC)が採択(1992年リオデジャネイロ地球サミット)
→ 条約国会議(COP) COP3・京都議定書 COP21・パリ協定

二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出削減 → 脱炭素・カーボンニュートラル

地球全体の炭素循環

2010-2019年の平均

【単位】ストック Gt(10億トン)-C, フロー Gt(10億トン)-C/年



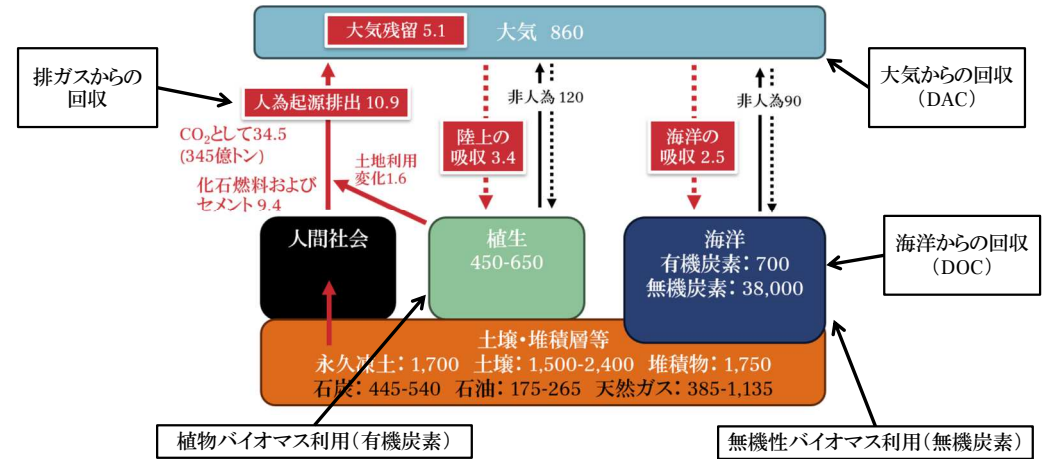
IPCCの報告によると、産業革命以降、1750-2019年の総計では大気中の二酸化炭素は2,850億トン-C(10,450億トン-CO₂)の増加。

大気量(4.1×10¹⁸ m³)から計算すると、130 ppmの濃度上昇に相当する。
280 ppm → 410 ppm

2010年代平均の増加量51億トン-C(187億トン-CO₂)は年間2.3 ppmの濃度上昇。

P. Friedlingstein, et al. (2020): *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 3269-3340 より

どこから二酸化炭素を回収するのか



回収してどうするのか

炭素隔離・貯留: CCS, Carbon Capture and Sequestration → Storage

隔離・貯留から利用へ: CCS → CCUS, Carbon Capture, Utilization and Storage

カーボンリサイクル

二酸化炭素をを炭素資源(カーボン)と捉え、これを回収し、多様な炭素化合物として再利用(リサイクル)するカーボンリサイクルを推進します。カーボンリサイクルの着実な推進を通じ、大気中に放出されるCO₂の削減を図り、気候変動問題の解決に貢献、また新たな資源の安定的な供給源の確保につなげます。

(経済産業省・資源エネルギー庁: https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/carbon_recycling/)

二酸化炭素の回収: 大気中への排出削減

回収した二酸化炭素の有効利用: 化石資源に依存しない持続可能な炭素資源利用

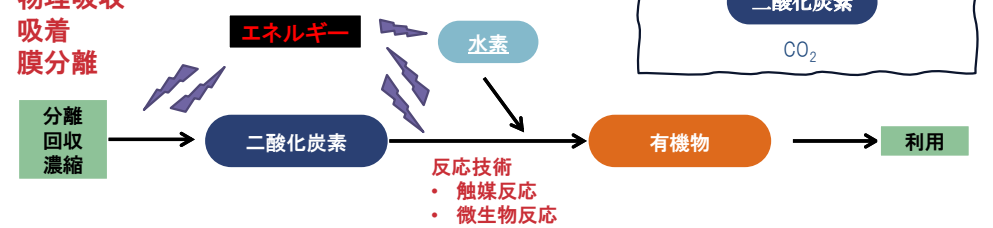
化石資源からの脱却を考えると、有機物を得るためにはカーボンリサイクルかバイオマス利用しかない

カーボンリサイクル技術の全体像

二酸化炭素分離技術

- 化学吸収
- 物理吸収
- 吸着
- 膜分離

エネルギー変換
エネルギーマネジメント
水素製造

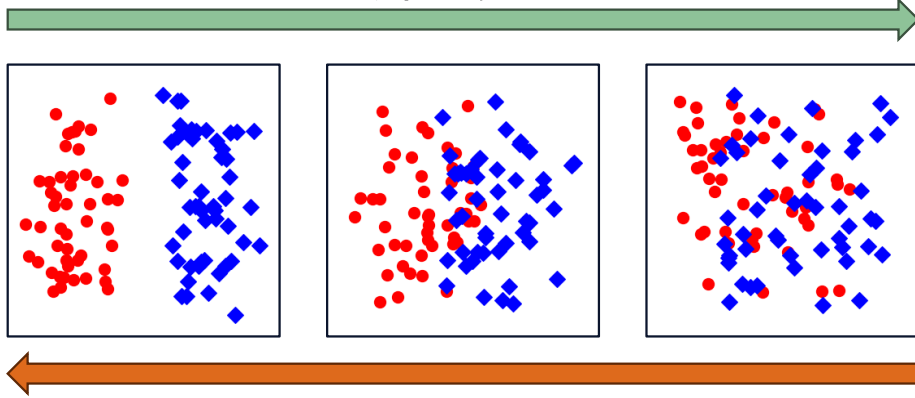


反応制御・装置設計

プロセス設計・システム設計

混合と分離

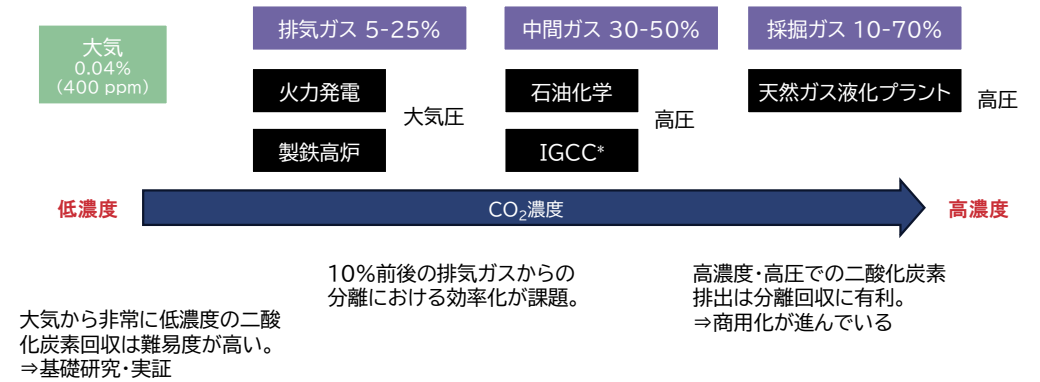
混合(自発的)



分離(自然に起こらない) → 技術とエネルギーが必要

二酸化炭素排出源

* IGCC:石炭ガス化複合発電

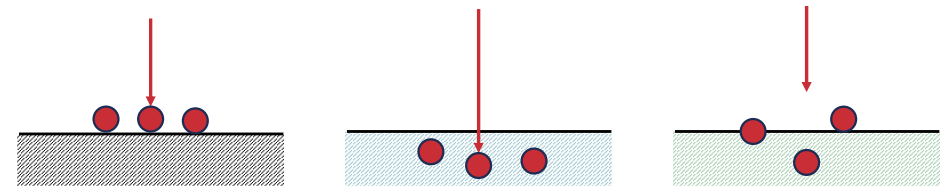


二酸化炭素分離技術

技術	駆動力	概要
化学吸収	温度差	二酸化炭素と結合(イオン結合)しやすい成分を含む吸収液を用いる分離。モノエタノールアミンなどを吸収液とするアミン法が代表的。低分圧の二酸化炭素にも効果的。40-50°Cで吸収、110°C以上に加熱して放散。多くの実績があるが、加熱のために大きなエネルギー投入を要する。
物理吸収	分圧差	二酸化炭素の溶解度が大きい吸収液(メタノールなど)を用い、高圧・低温で二酸化炭素を物理的に吸収させ、減圧(および加温)することで二酸化炭素を回収する。高分圧の二酸化炭素に適する。
膜分離	分圧差	二酸化炭素を選択的に透過させる膜を用いる。大きな加減圧や加熱は必要ないため、エネルギー消費が少ないが、高濃度の二酸化炭素を得ることは難しい。小規模装置に向いている(大規模化は困難)。
吸着	分圧差/温度差	二酸化炭素に対する親和性が高い吸着材を用い、低温・高圧で吸着、高温・低圧で脱着する。吸着時の圧力のみを操作する方法をPSA(圧力スイング吸着)、温度のみを操作する方法をTSA(温度スイング吸着)、双方を操作する方法をPTSAという。吸着量・吸着速度が高く長寿命な吸着材の開発が課題。

吸着と吸収

吸着はある物質が他の物質の表面に捕らわれる現象、吸収は他の物質の内部に入り込む現象。両方が生じる場合、あるいは明確な区別がつかない場合は収着と呼ぶ。



例: 固体表面への吸着
Adsorption onto solid surface

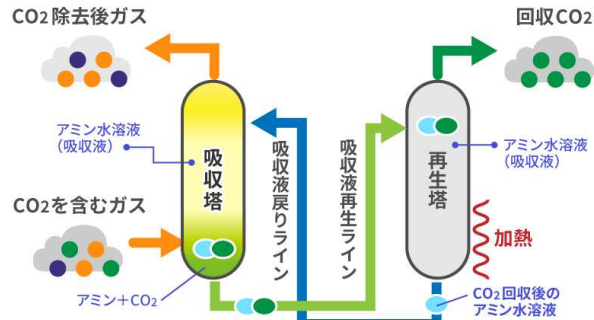
例: 液中への吸収
Absorption into liquid

例: 高分子化合物への収着
Sorption to polymer

化学吸収法

カルバメート反応(低活性化エネルギー): 1級・2級アミン
 $2RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNHCO_2 \cdot H_3NR$
 $(RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNHCO_2 \cdot H)$

バイカーボメート反応(低反応熱): 1級・2級・3級アミン
 $R_3N + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons R_3NH \cdot HCO_3$

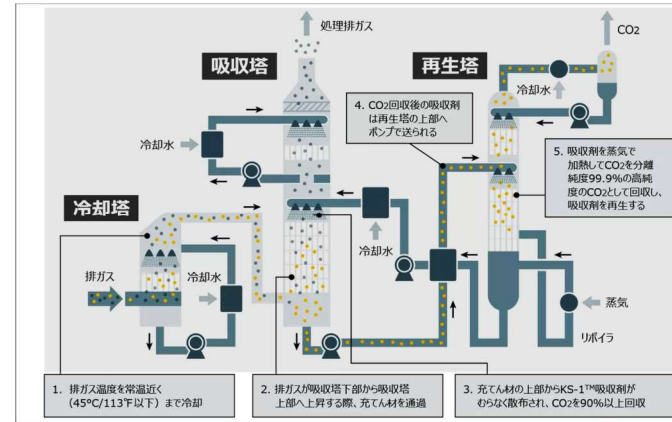


多くの実績があり、基本的な技術は確立している

↓↓↓
 高効率・省エネルギーを目指した吸収液の開発

NEDO特集記事 <https://green-innovation.nedo.go.jp/article/co2-separate/>

三菱重工: KS-1™ & KM CDR Process™

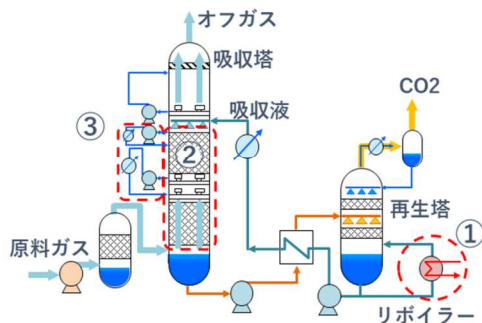


KS-1™吸収液は一般的なアミンよりエネルギー消費量が大幅に少ない

最新鋭のKS-21™ & Advanced KM CDR Process™
 2021年商用化

<https://www.mhi.com/jp/business/products-services/energy-environment/co2-capture-solutions-ccus/co2-capture-technology/co2-capture-process>

日鉄エンジニアリング: 省エネ型二酸化炭素回収設備 (ESCAP®)



開発吸収液 (RITE^{(*)1}、日本製鉄が開発)

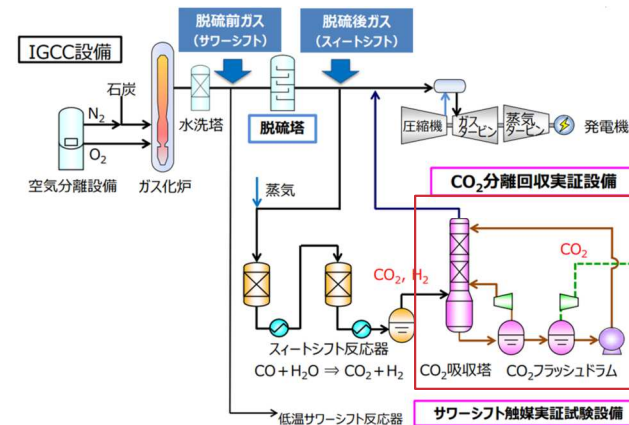
- ① 反応熱 17% 低減^{(*)2}
- ② CO₂吸収量 30% 増加^{(*)2}
(CO₂回収容量 236% 増加)
- ③ 吸収速度 38% 向上^{(*)3}

(*)1公益財団法人 地球環境産業技術研究機構
 (*)2汎用吸収液モノエタノールアミン(MEA)比
 (*)3吸収塔の多段冷却化による改善比

熱消費量を43%低減

https://www.eng.nipponsteel.com/business/environment_and_energy_solution/escap/escap/

物理吸収: 大崎クールジェン (改良型セレクトソール物理吸収法)



化学吸収法:
 CO₂とアミンが化学的に結合するため、CO₂吸収量はアミン量に依存

物理吸収法:
 CO₂が物理的に吸収液に溶解するため、CO₂吸収量はCO₂分圧に依存

高圧プロセスにおける物理吸収法は減圧再生
 熱エネルギーが必要ないので有利

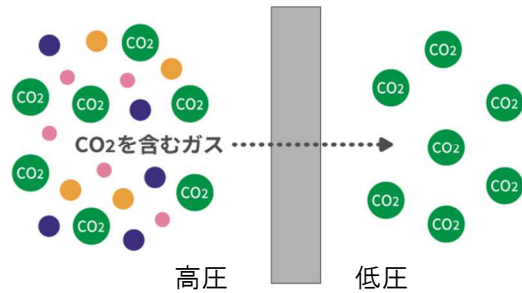
本法の吸収液はポリエチレングリコールとジメチルエーテルが主成分

https://www.rite.or.jp/news/events/pdf/noguchi_ppt_separationfy2019.pdf

膜分離

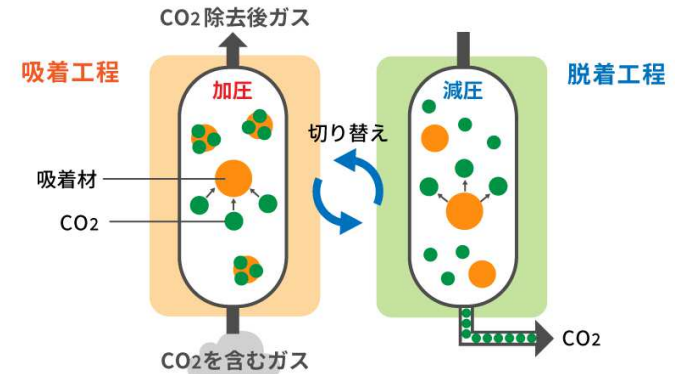
分子サイズ(動力学直径)は 二酸化炭素(0.330nm) < 酸素 (0.346nm) < 窒素 (0.364nm)

多孔質膜: 分子篩効果(サイズ差)、表面拡散(速度差)
高分子膜: 溶解・拡散(親和性の差)



NEDO特集記事 <https://green-innovation.nedo.go.jp/article/co2-separate/>

物理吸着法



NEDO特集記事 <https://green-innovation.nedo.go.jp/article/co2-separate/>

圧カスイングと温度スイング: Pressure swing and temperature swing

一般的な吸着平衡では・・・

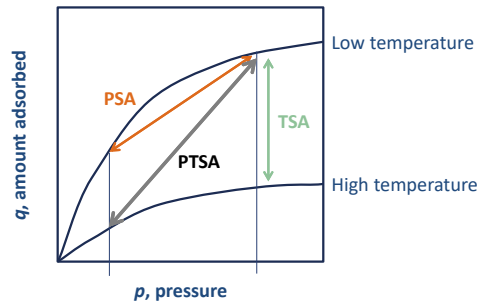
温度が低い方が吸着量が多い
→ 昇温によって脱着
TSAの原理

高沸点化合物などは、減圧では脱着されにくい

圧力が高い方が吸着量が多い
→ 減圧によって脱着
PSAの原理

温度の操作は時間を要する

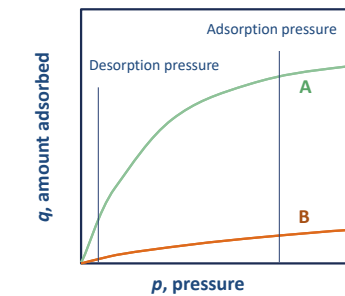
両者の組み合わせ
→ PTSA



凝縮しないガスの分離、例えば空気(酸素・窒素)やバイオガス(メタン・二酸化炭素)にPSAは適している。一方、有機溶剤のようなVOCの除去・回収は圧力差のみの脱着は困難であるため、TSA(PTSA)が利用されることが多い。

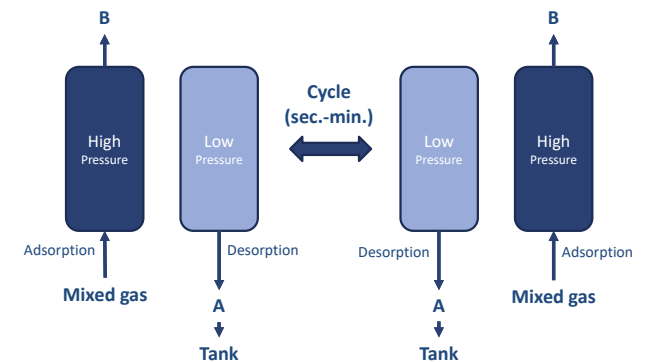
分離装置：PSA（平衡分離）

吸着平衡関係



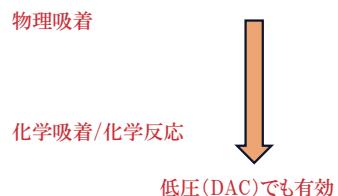
PSA: Atmosphere Compress
VSA: Vacuum Atmosphere
VPSA: Vacuum Compress

2塔式PSA

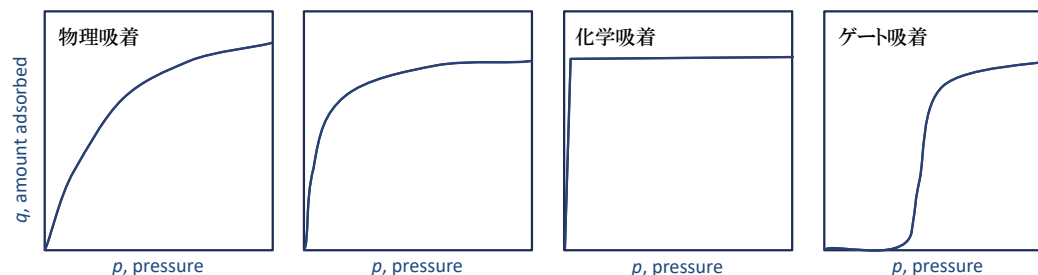


③ 吸着による二酸化炭素の分離回収

- 吸着材
 - 活性炭
 - ゼオライト Na X (モレキュラーシーブ 13X)
 - 機能性金属酸化物 (ジルコニアなど)
 - 金属有機構造体(MOF: Metal Organic Frameworks)
 - イオン交換樹脂
 - 化学修飾多孔体(アミン担持多孔体)
 - アルカリ金属塩
- 吸着装置
 - PSA(圧カスイング吸着)
 - TSA(温度スイング吸着)



吸着等温線の型



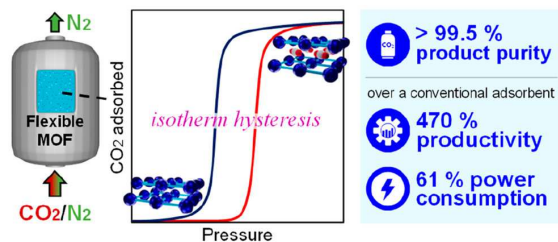
低圧(低濃度)領域では利用できない
脱着に要するエネルギーは小さい

低圧(低濃度)領域でも高い吸着量
脱着に要するエネルギーは大きい

DAC(400 ppm = 0.04% からの分離)の難しさ

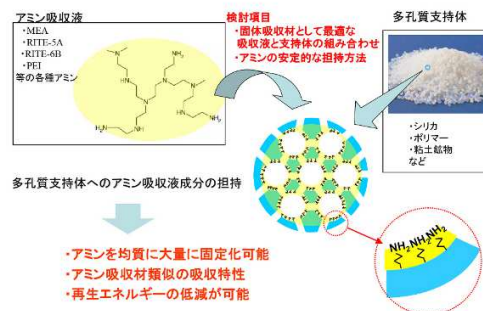
金属有機構造体 (MOF)

柔軟な構造をもつMOF(例えばELM-11)は圧力を境に構造が変化し吸着に寄与する空(細孔)を生じる。このような現象は「ゲート吸着」と呼ばれ、注目を集めている。



Yuya Takakura, Saeki Sugimoto, Junpei Fujiki, Hiroshi Kajiro, Tomoyuki Yajima, Yoshiaki Kawajiri, ACS Sustainable Chem. Eng., 10(45), 14935-14947 (2022)

アミン担持多孔体の研究



- アミンを均質に大量に固定化可能
- アミン吸収材類似の吸収特性
- 再生エネルギーの低減が可能

図1 新規固体吸収材開発の概念

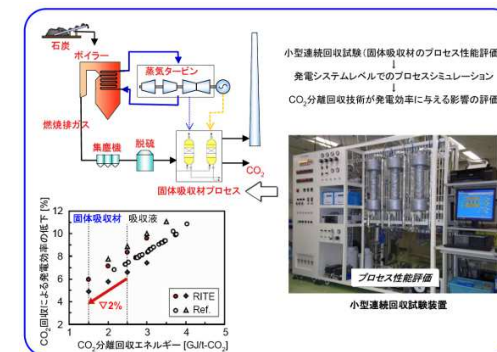
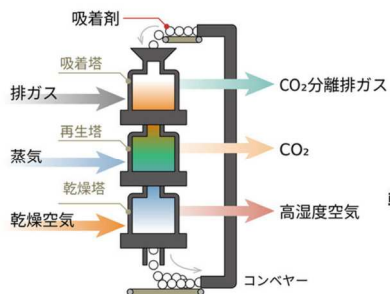


図3 CO₂回収型発電システムのプロセス設計

RITE <https://www.rite.or.jp/chemical/theme/2014/04/solid1.html>

川崎重工：KCC移動層

〈移動層ベンチ試験設備〉

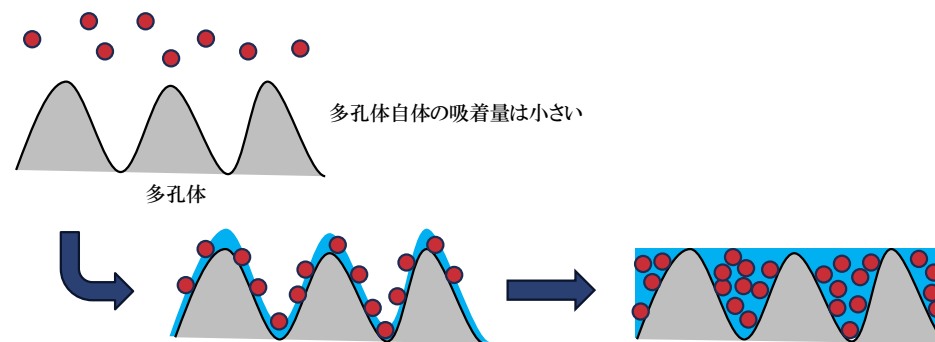


CO₂回収規模：5 ton-CO₂/day
設備高さ：約20 m

吸着塔、再生塔をアミン吸着剤が循環しながら連続的にCO₂を回収DACへの展開も

<https://www.khi.co.jp/energy/co2sr/>

アミン担持多孔体



表面にアミンを添着 → 化学吸着

細孔をアミンで満たす → 固体吸収

吸着量の大幅な増大
ただし、速度は遅い

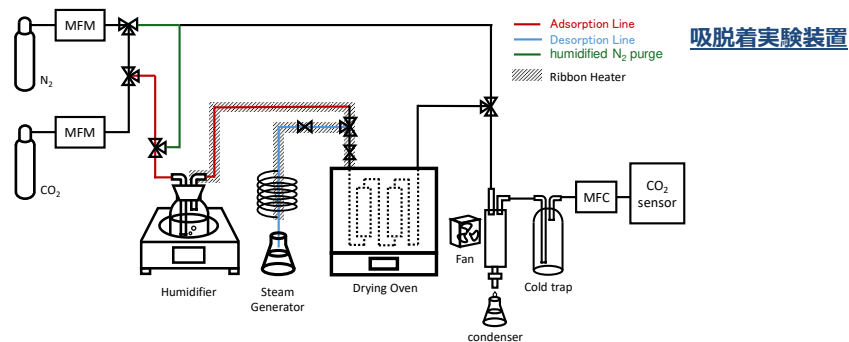
我々の取り組み

アミン担持多孔体の利用

- ✓ 一般に流通している種々のアミン剤と多孔体(シリカゲル)を使用
- ✓ 温度差・圧力差の小さい吸脱着プロセスの検討
- ✓ 寿命(劣化)の評価

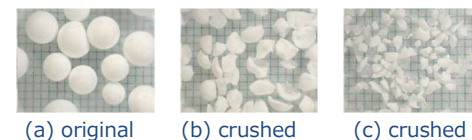
Hiroshima University and Taiyo Nissan Corporation, funded by NEDO (JPNP20004)
Saika Okamura, Kazuhiro Mochidzuki, Nao Tsunoji, Hiroyuki Takei, Yuichiro Ito, Takayuki Ichikawa,
The 12th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST23, Okinawa), 2023
Saika Okamura, Kazuhiro Mochidzuki, Nao Tsunoji, Hiroyuki Takei, Yuichiro Ito, Takayuki Ichikawa,
The 8th International Symposium on Energy and Fuels (ISFE2024, Hiroshima), 2024

装置と吸着材（固体吸収材）



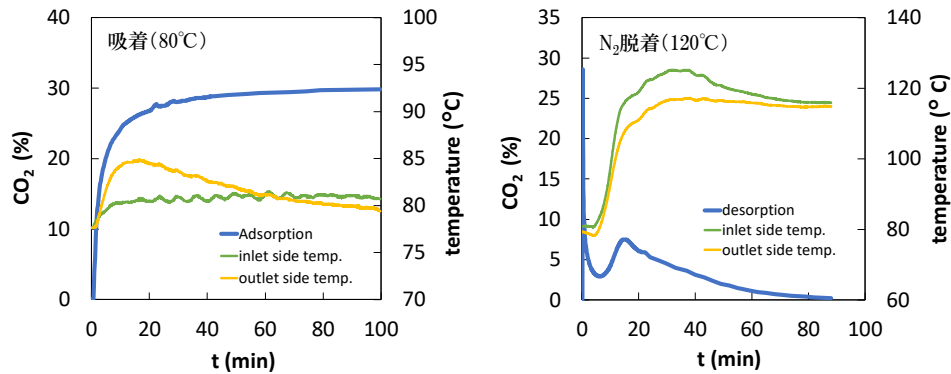
アミン担持多孔体

平均粒径
(a) 3.8 mm, (b) 1.4 mm and (c) 0.7 mm



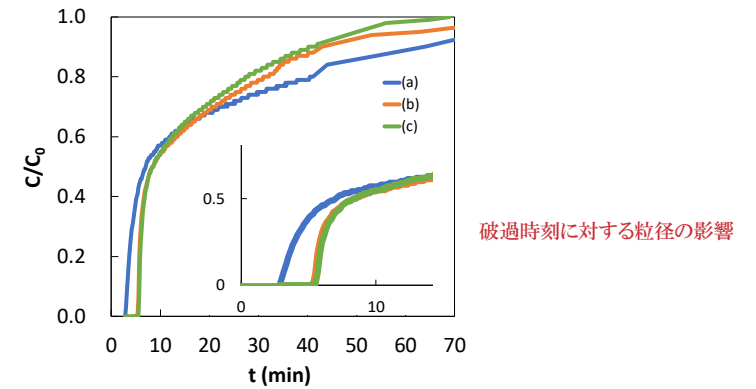
(a) original (b) crushed (c) crushed

吸脱着の挙動



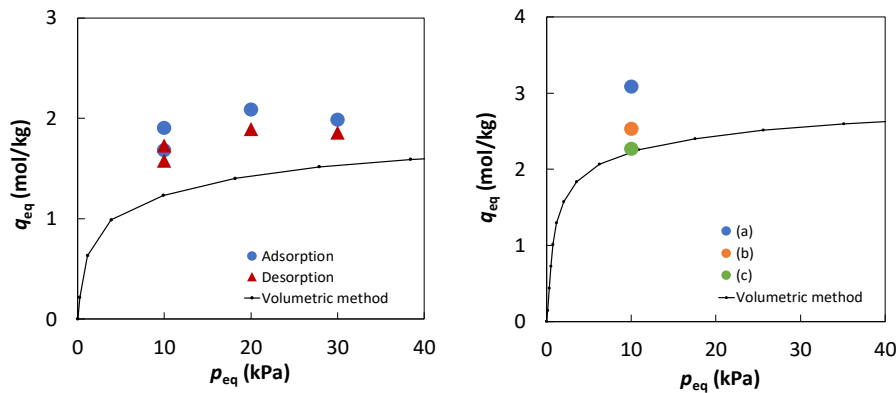
アミンA担持多孔体(3.8 mm) 40 g, CO₂ 30% 加湿なし

粒子サイズ（破碎）の影響



アミンB担持多孔体(a 3.8 mm, b 1.4 mm, c 0.7 mm) 20 g, CO₂ 10% 加湿なし

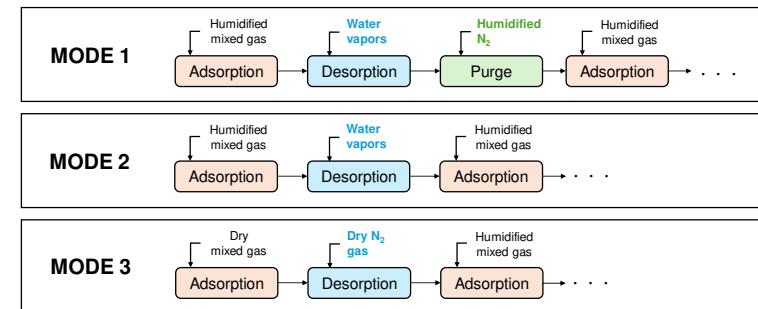
平衡吸着量の比較



アミンA担持多孔体(3.8 mm), 80°C

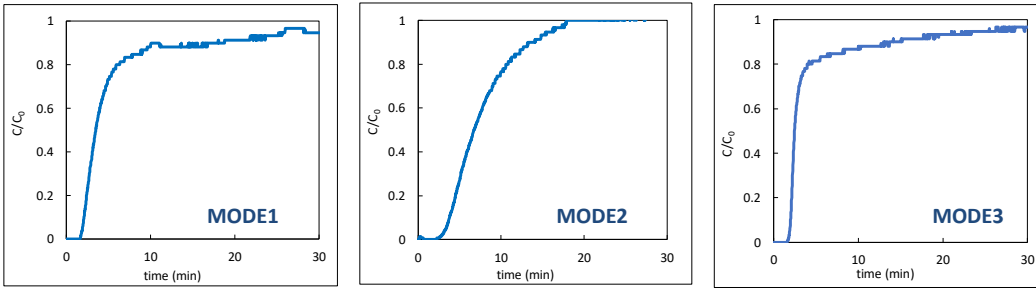
アミンB担持多孔体(a 3.8 mm, b 1.4 mm, c 0.7 mm), 80°C

吸脱着における加湿の影響



加湿ガス吸着-過熱水蒸気脱着 → 二酸化炭素分圧のスイング
 乾燥ガス吸着-乾燥窒素脱着
 ◆ いずれも吸脱着温度は同じ → 最小限の冷却・加熱
 ◆ 常圧操作・脱着時に減圧はしない → 加圧・減圧が不要

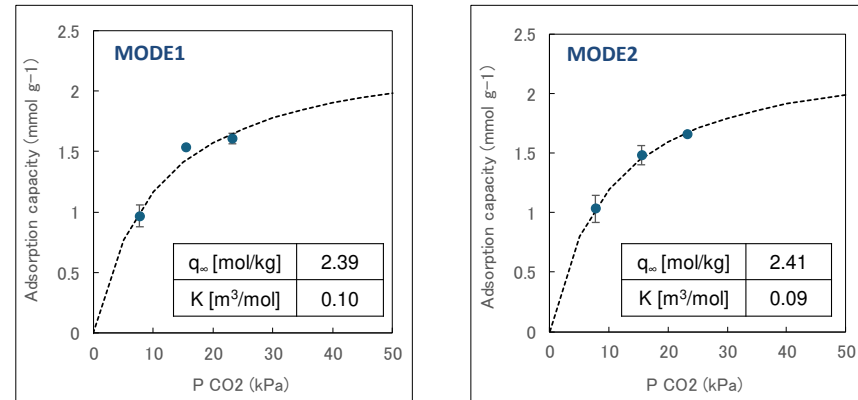
吸脱着方式の違いによる破過曲線の比較



アミンC担持多孔体(1 mm) 35 g, CO₂ 22%

乾燥窒素脱着→乾燥ガス吸着
加湿窒素パージ→加湿ガス吸着
類似の挙動

平衡吸着量の比較



アミンC担持多孔体(1 mm)

破過曲線の形は異なっていたが、平衡吸着量に顕著な差は認められなかった

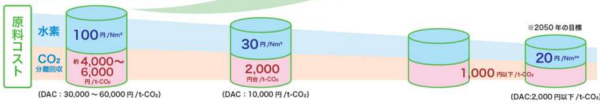
カーボンリサイクルにおける二酸化炭素回収コスト



製造コスト、事業環境等の変化により前倒しの可能性
2040年頃から普及

	CO ₂	H ₂	CH ₄
	1 Nm ³ (1.96 kg)	4 Nm ³	1 Nm ³
現状	7.9円	400円	408円
2030	3.9円	120円	124円
2050	2.0円	80円	82円

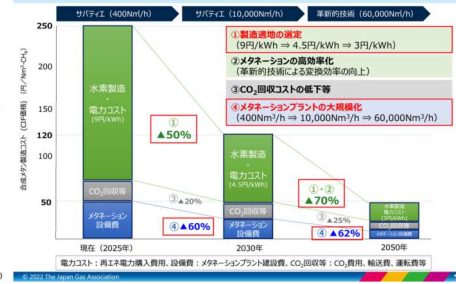
現状から 1/3 ~ 1/5 程度に低コスト化



出典：カーボンリサイクルロードマップ（経済産業省）を基に NEDO 作成

<参考> 合成メタン製造コストの低減イメージ（現在～2030年～2050年）

● 電力コストが最小化となる製造地の選定、合成メタンの製造技術進歩と大規模化等により、合成メタン製造コストを2030年に120円/Nm³、2050年に50円/Nm³（CIF価格）とすることを目指す。



経済産業省第3回 海外メタネーション事業実現タスクフォース
日本ガス協会説明資料
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methanation_suishin/kaigai_tf/003.html

<https://osakikamijima-carbon-recycling.nedo.go.jp/>