

膜分離法による燃焼排ガス中の 二酸化炭素の回収・濃縮に関する研究

松宮 紀文

目次

第1章 序論

第2章 高分子膜による模擬燃焼排ガスからのCO₂分離

第3章 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした促進輸送膜の開発

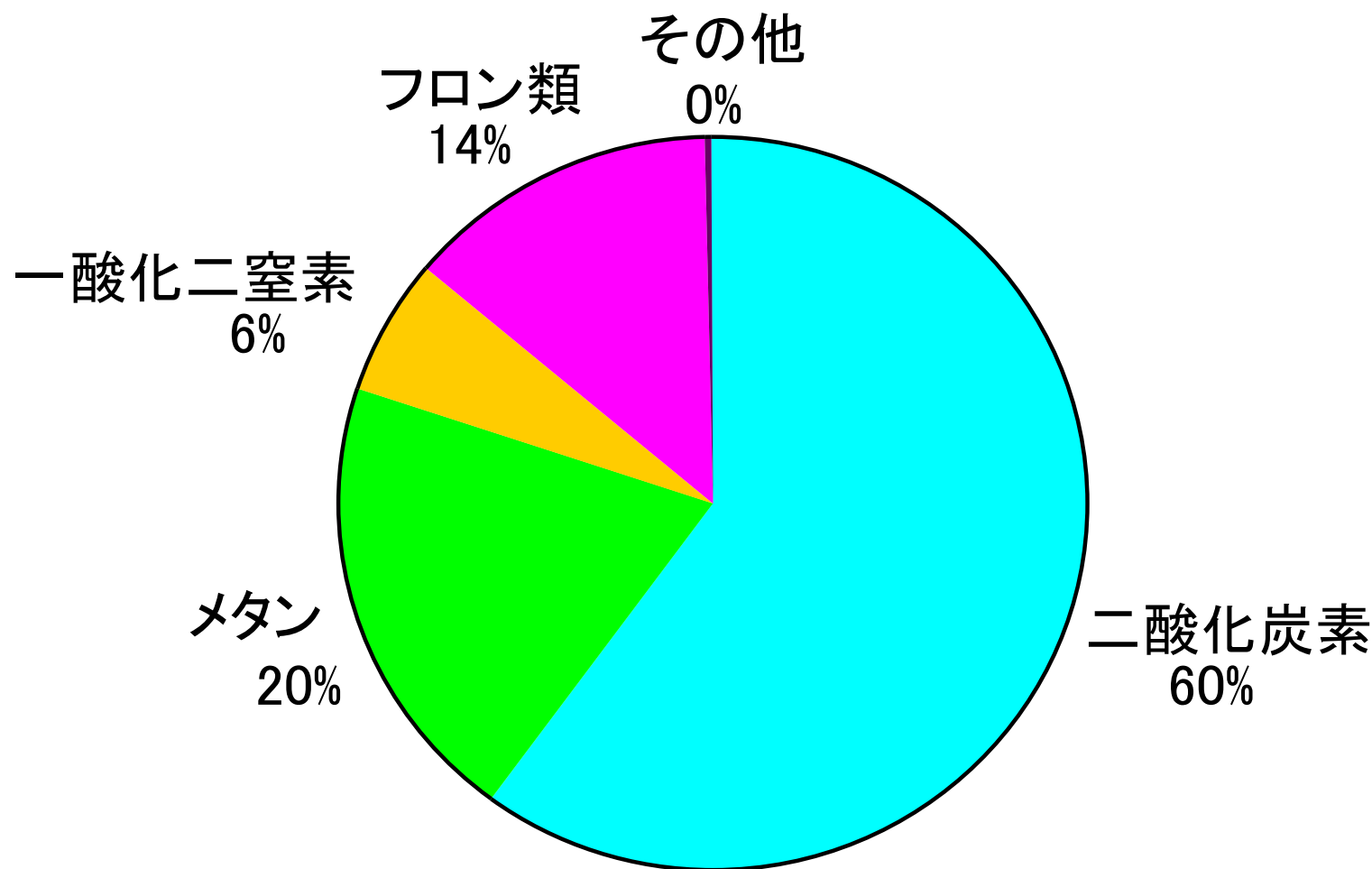
第4章 ゲル塗布型促進輸送膜の開発

第5章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂の分離

第6章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜による燃焼排ガスからのCO₂分離の経済性試算

第7章 総括

地球温暖化問題：地球を取り巻く温室効果ガスの増加



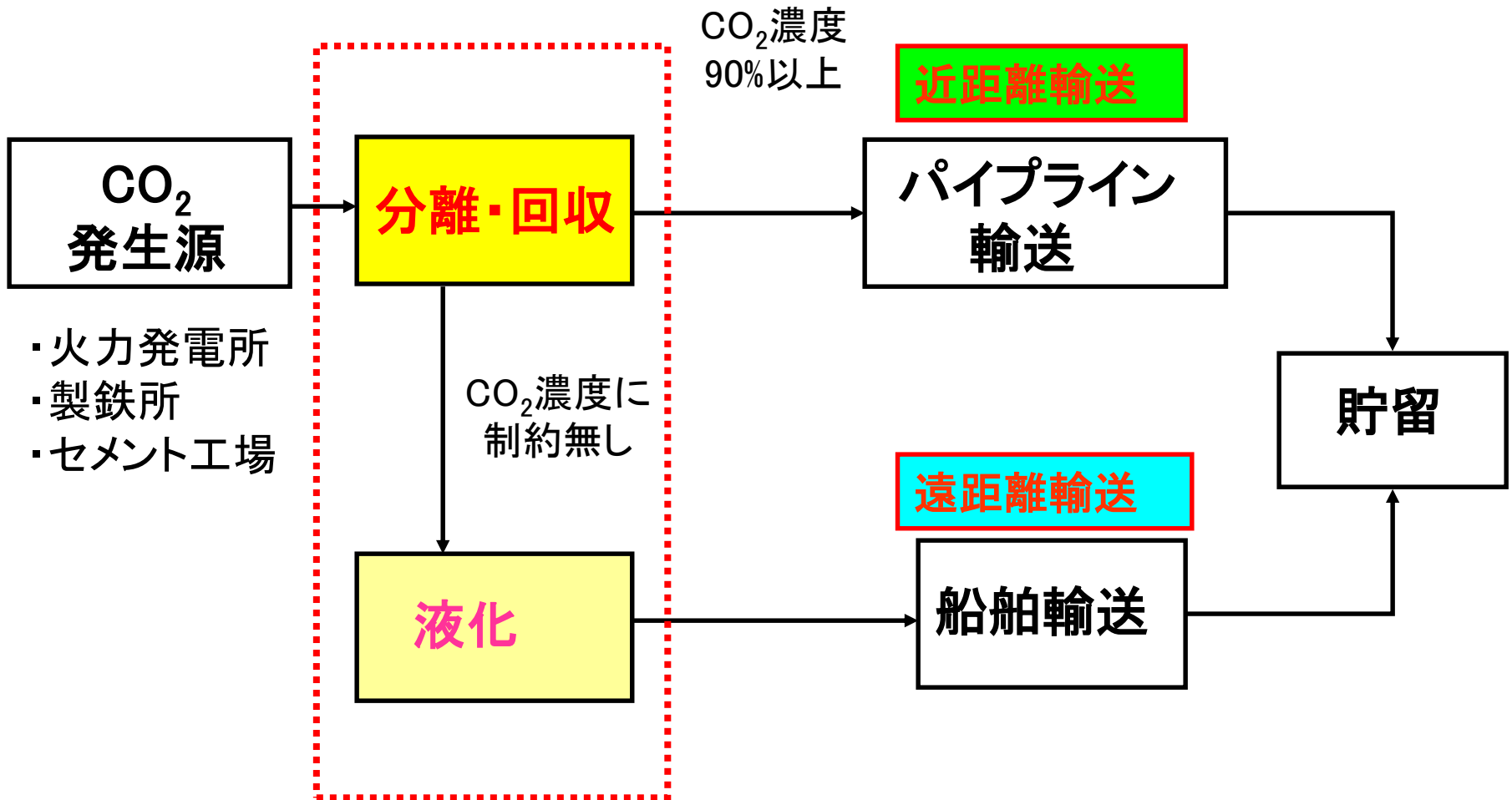
温室効果ガスの種類と温暖化への寄与度

IPCC地球温暖化第3次レポートより作成 (2001)

CO₂削減技術概要

分類	対策名	概要
事前対応 技術	省エネルギー	エネルギー利用効率向上 エネルギー需要抑制
	燃料転換	自然エネルギー (太陽光、風力、水力、地熱、等)
		原子力
		新エネルギー(燃料電池、水素)
	炭素税導入	CO ₂ 排出源である化石燃料に対して課税し、燃料の消費を抑制
事後対応 技術	分離・回収、貯留	地中貯留、海洋貯留
	分離・回収、化学的固定	光化学的反応、接触水素化反応
	生物的固定	植林、菌類

CO₂分離・回収、貯留プロセスの概要



CO₂の分離・回収技術

方法		素材等
吸収法	化学吸収法	アミン、アミノ酸、炭酸塩等
	物理吸収法	メタノール等
吸着法		PSA,TSA,PTSA
膜分離法	高分子膜	ポリイミド、酢酸セルロース等
	促進輸送膜	アミン、アミノ酸、炭酸塩等
	無機膜	多孔質ガラス、アルミナ等
酸素燃焼法		純酸素、窒素富化空気等
深冷分離法		

設定目標

環境省中央環境審議会地球環境部会の「目標達成シナリオ小委員会中間取りまとめ」で炭素税の導入が提案された(3.5円/kg-CO₂~9.5円/kg-CO₂)。この提案された**炭素税**以下のコストで燃焼排ガス中のCO₂を分離・回収する技術を開発し化石燃料の消費を抑制しない。



CO ₂ 分離・回収コスト目標値	近距離輸送 : 5円/kg-CO ₂
	遠距離輸送 : 6円/kg-CO ₂

対象とするCO₂発生源

100万kWの火力発電所排ガス(LNG、石炭)

	実排ガス組成 (%)	模擬排ガス組成 (%)
LNG	CO ₂ :9.4, N ₂ :87.4, O ₂ :3.1, H ₂ O飽和	CO ₂ :10, N ₂ :90, H ₂ O飽和
石炭	CO ₂ :15.0, N ₂ :81.0, O ₂ :4.0, H ₂ O飽和	CO ₂ :15, N ₂ :85, H ₂ O飽和

目次

第1章 序論

第2章 高分子膜による模擬燃焼排ガスからのCO₂分離

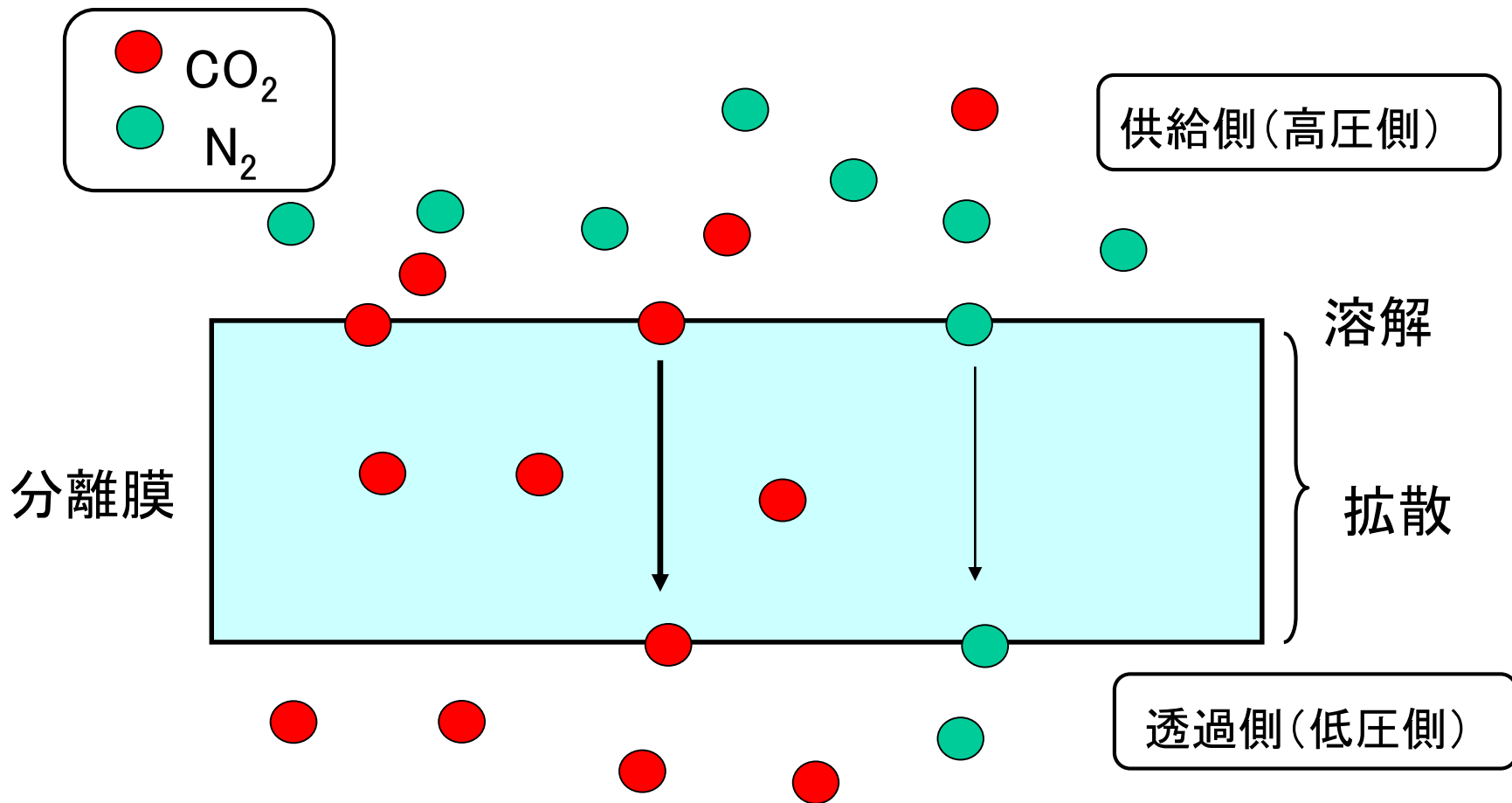
第3章 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした促進輸送膜の開発

第4章 ゲル塗布型促進輸送膜の開発

第5章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂の分離

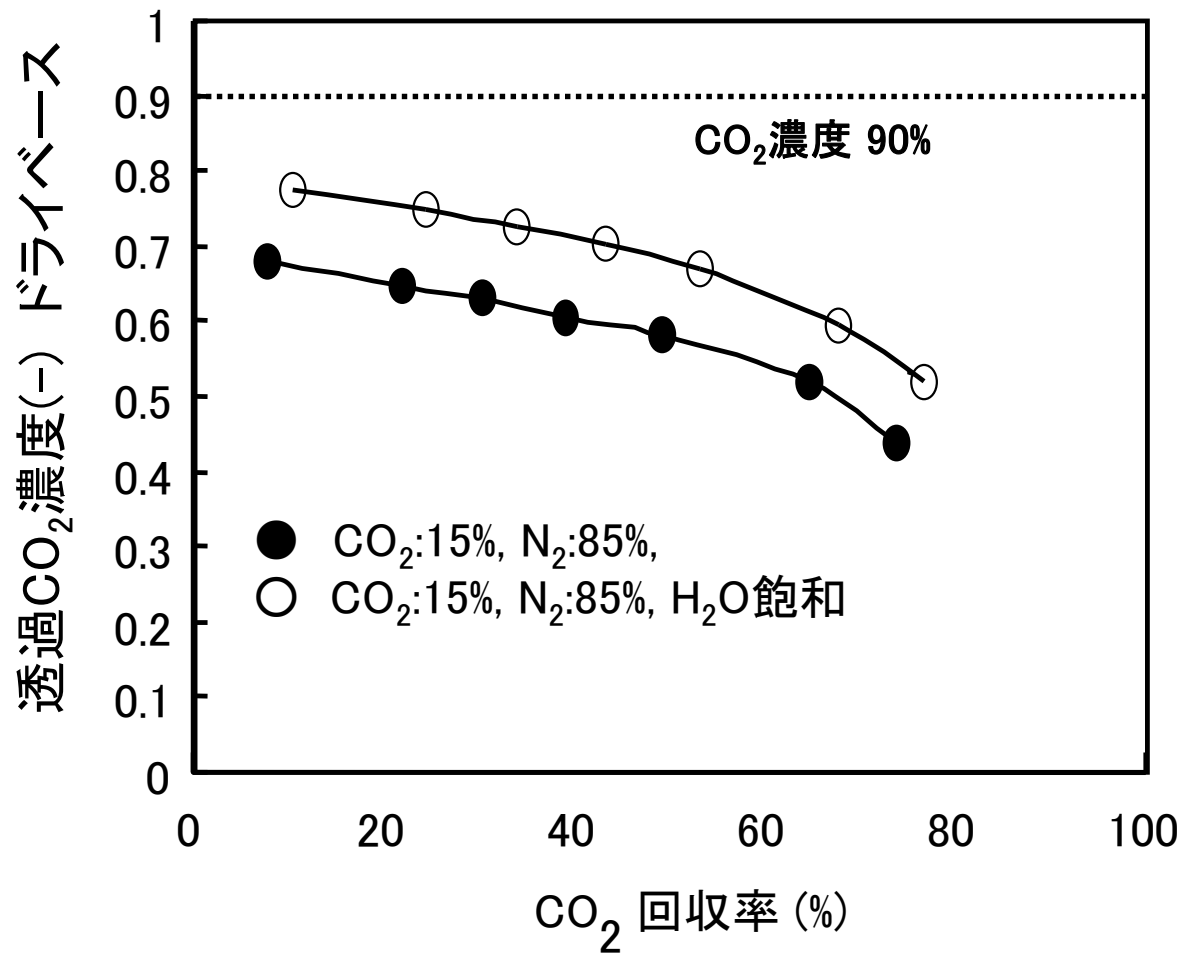
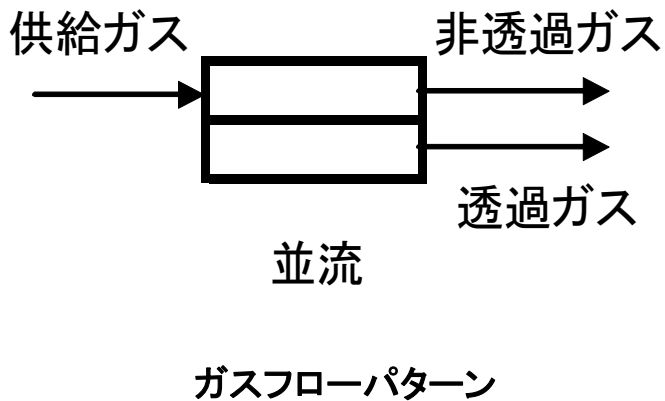
第6章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜による燃焼排ガスからのCO₂分離の経済性試算

第7章 総括



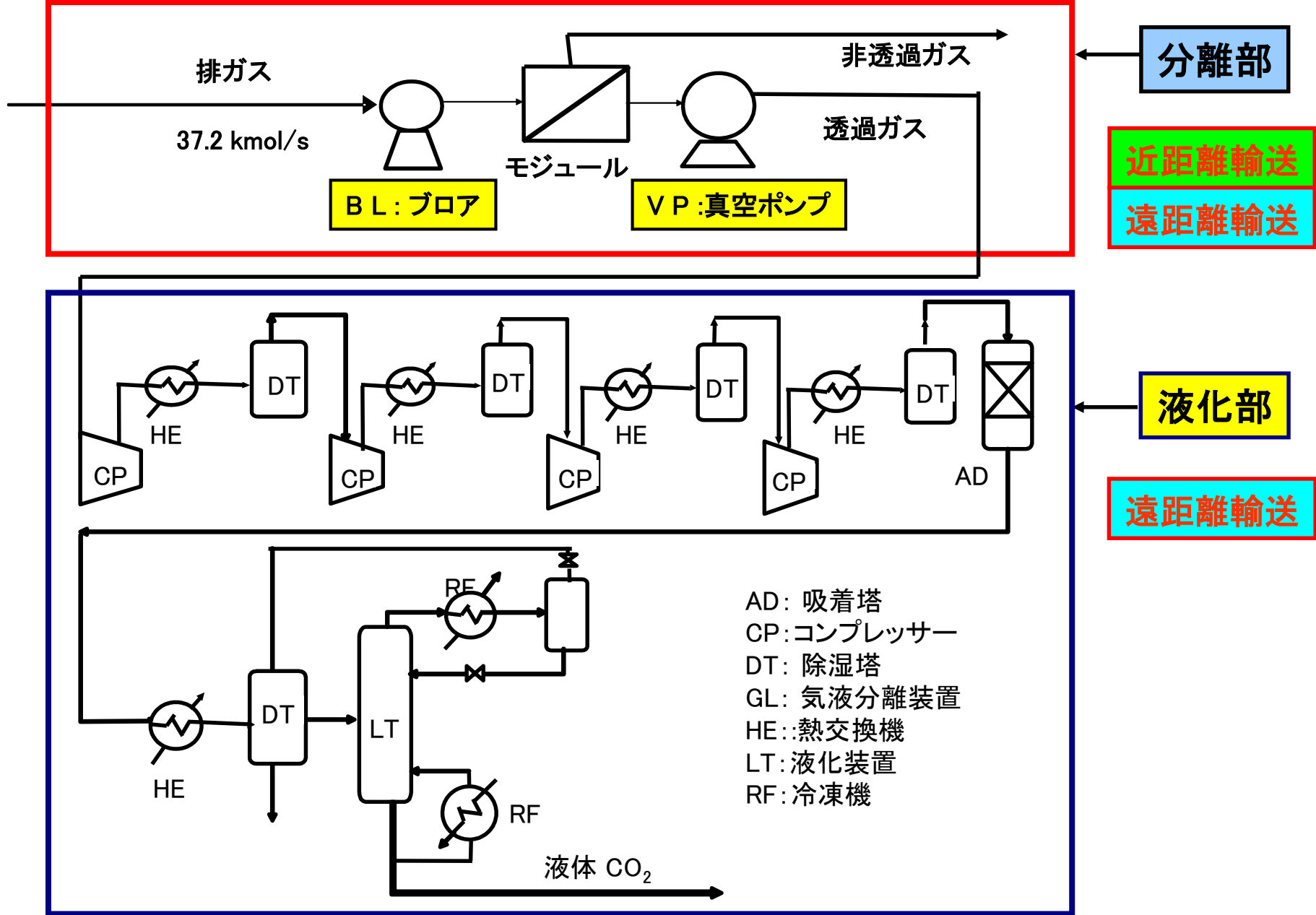
ガス透過速度 = 溶解速度 × 拡散速度

高分子膜の概念図



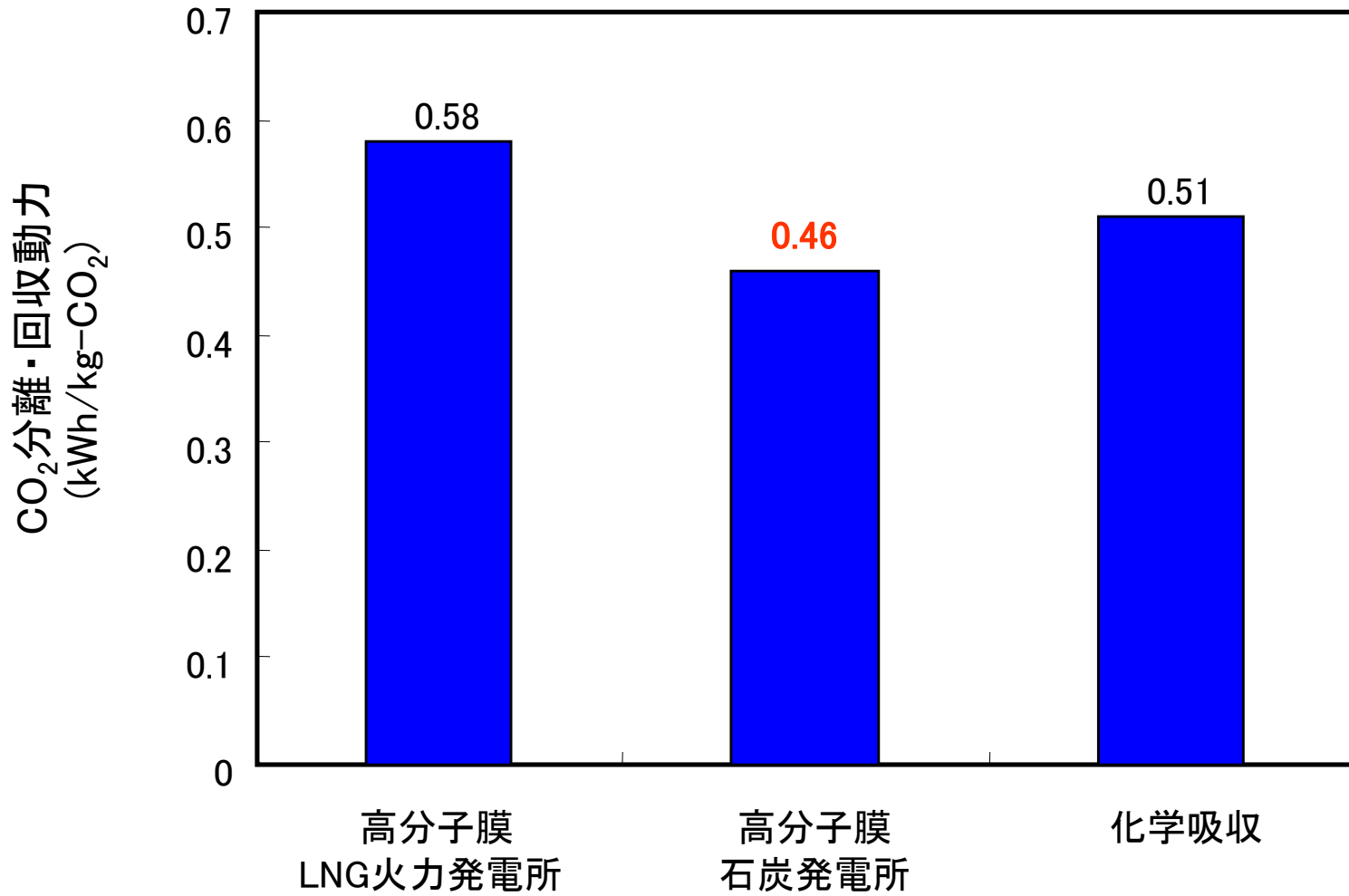
排ガス中の水蒸気がCO₂の透過速度に与える影響

膜分離性能: $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=25$ 、 $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2)=100$
 $Q_{\text{CO}_2}=1.38 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$ 、温度: 50°C 、



想定した二酸化炭素分離・回収システム

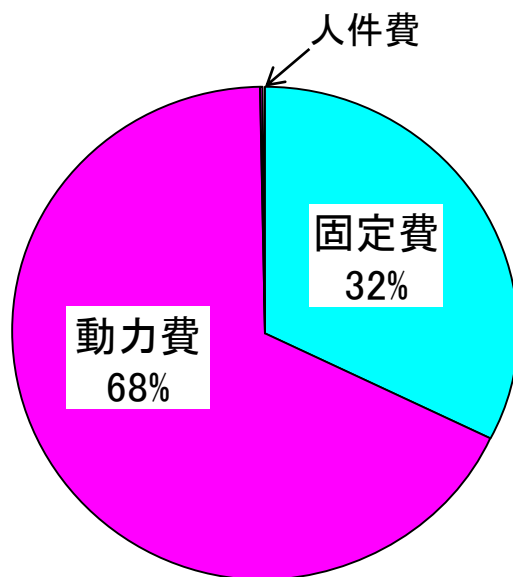
■ 遠距離輸送



発電所排ガスからCO₂を分離・回収する動力

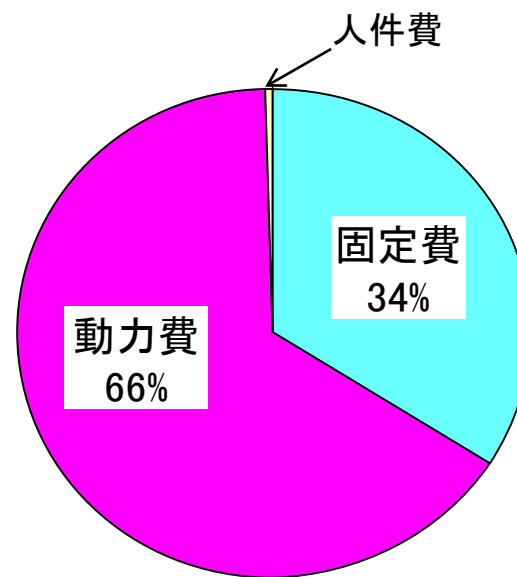
CO₂分離コスト試算条件

1. 動力費: 12円/kWh、
2. 固定費: 設備費用の14%、
3. 人件費: 6,000,000円/年・人 16人、
4. 年間労働時間: 8000時間



合計
8.2円/kg-CO₂

石炭火力発電所排ガス



合計
10.7円/kg-CO₂

LNG火力発電所排ガス

発電所排ガスを高分子膜で回収する場合のCO₂分離・回収コスト

高分子膜によるCO₂分離結果の纏め

1. 供給ガス中に飽和水蒸気が含まれると、水蒸気のスイープ効果によりCO₂の分離が促進される。
2. 高分子膜を用いて天然ガスと石炭の火力発電所排ガスを濃縮しても、ドライベースでCO₂を90%以上の濃度には濃縮できず、高分子膜は遠距離輸送にのみ適用可能な分離方法である。
3. 現在の高分子膜の分離性能でも、石炭発電所排ガスを対象とした場合は吸収法より約10%低動力でCO₂回収が可能である。
4. CO₂分離コストの大半は動力費と固定費である。動力費は固定費の約2倍であり、低コストでCO₂を分離するためには低動力でCO₂を回収する分離方法の開発が最優先である。

目次

第1章 序論

第2章 高分子膜による模擬燃焼排ガスからのCO₂分離

第3章 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした促進輸送膜の開発

第4章 ゲル塗布型促進輸送膜の開発

第5章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂の分離

第6章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜による燃焼排ガスからのCO₂分離の経済性試算

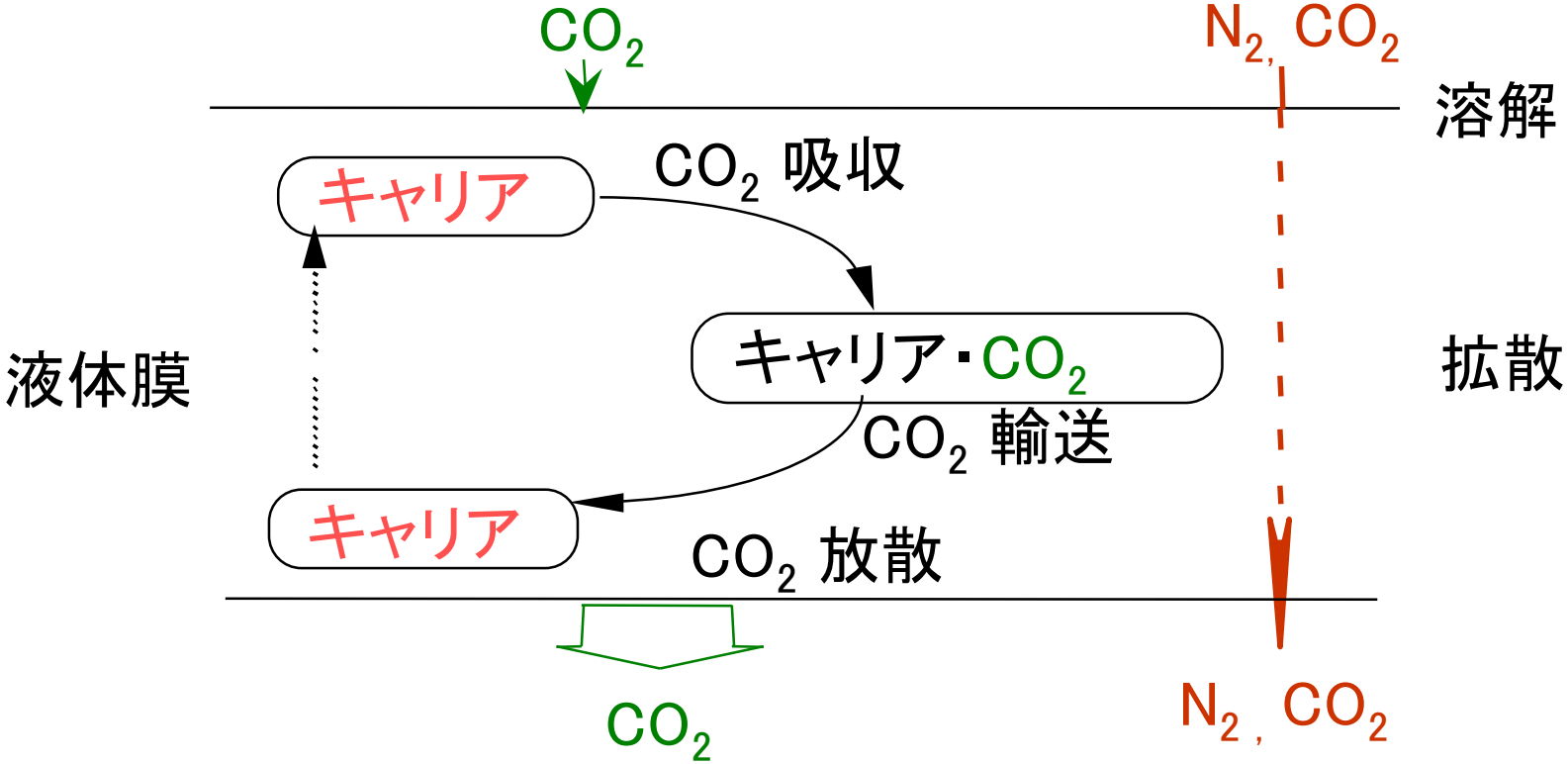
第7章 総括

CO₂分離膜の諸特性と経済性との関係

		高分子膜	促進輸送膜
CO ₂ /N ₂ 選択性	動力費	20~40	100以上
CO ₂ 透過速度	設備費	$0.5 \sim 2 \times 10^{-4}$ mol/m ² s kPa	$0.5 \sim 2 \times 10^{-5}$ mol/m ² s kPa
耐熱性、耐久性	設備費	安定	不安定

促進輸送

物理透過



促進輸送膜のCO₂透過速度: 吸収速度、放散速度、拡散速度、溶解速度

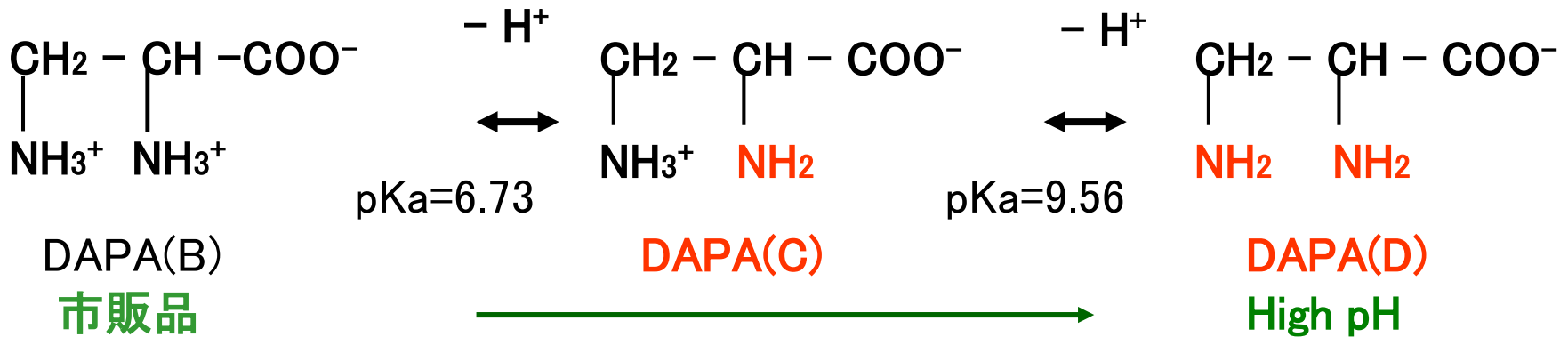
促進輸送膜概念図

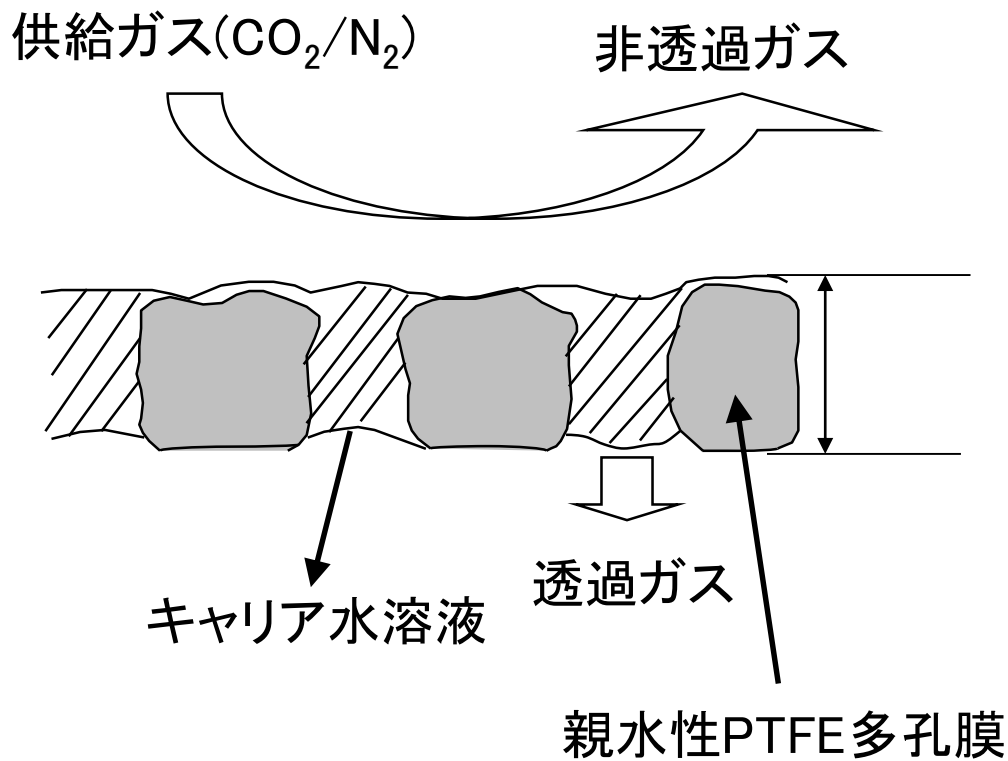
促進輸送膜キャリアの選択

従来用いられてきたキャリア		特徴
アミン	MEA、DEA、AMP等	CO ₂ との反応速度大、蒸気圧大(不安定)
炭酸塩	K ₂ CO ₃ 、Cs ₂ CO ₃ 等	CO ₂ との反応速度小、蒸気圧小(安定)

CO₂との反応速度が大きく、
蒸気圧の小さなキャリア

2,3-ジアミノプロピオン酸

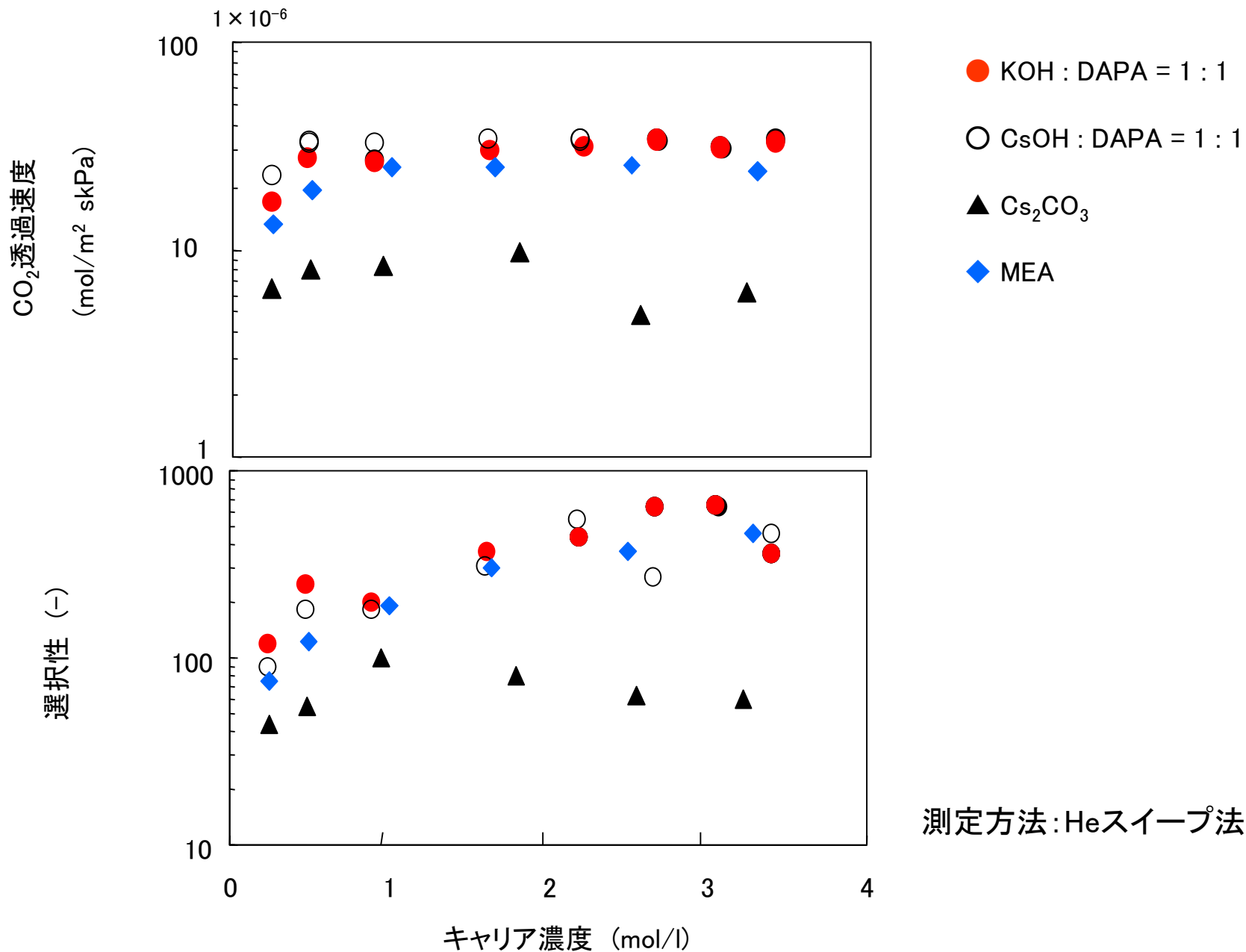




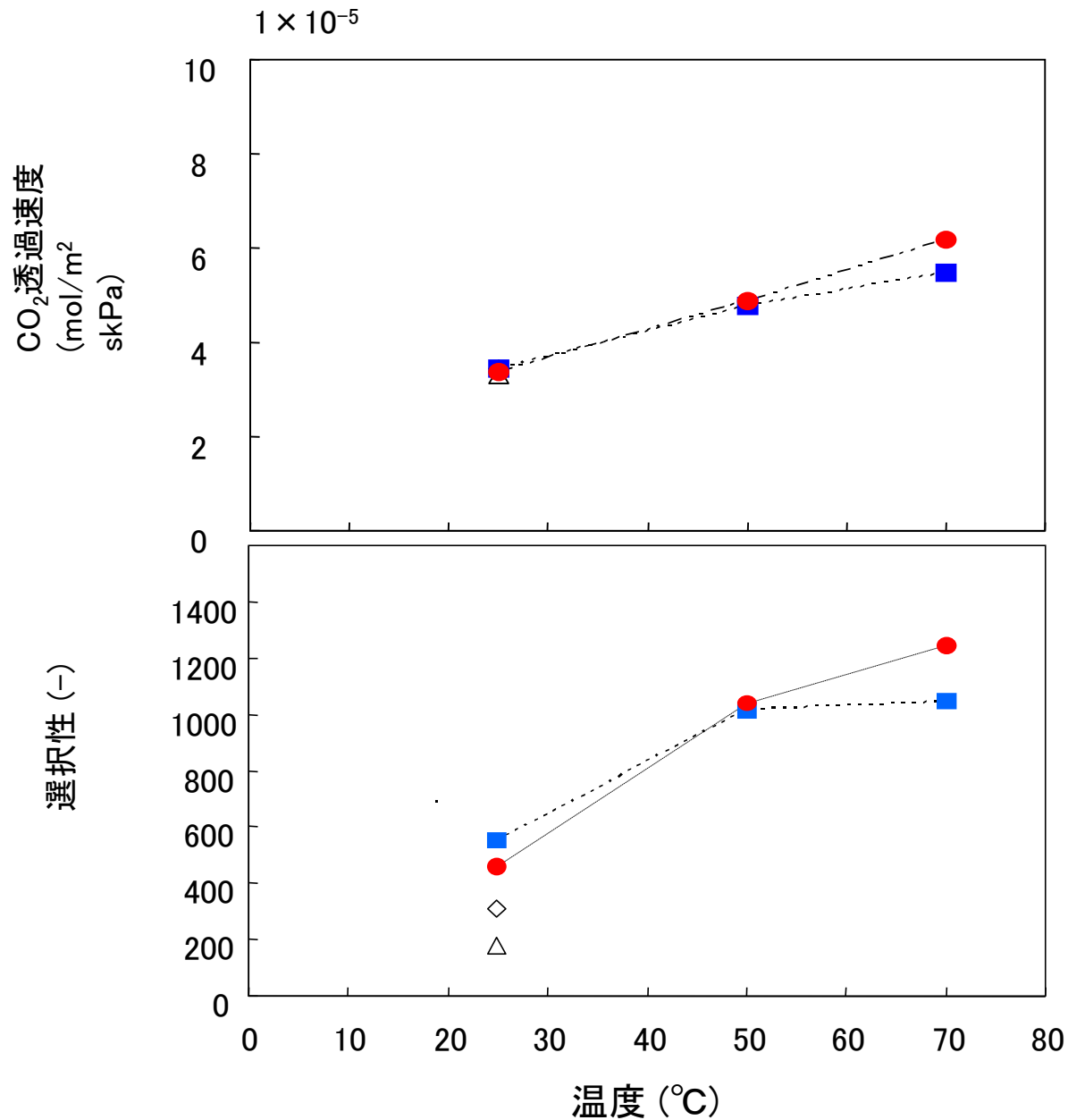
親水性PTFE多孔膜概要

名称	Advantec 製 H010A047
孔径	0.1 μm
気孔率	71%
膜厚	30 μm
屈曲係数	1.65

含浸膜構造の概要



含浸膜の分離性能のキャリア濃度依存性

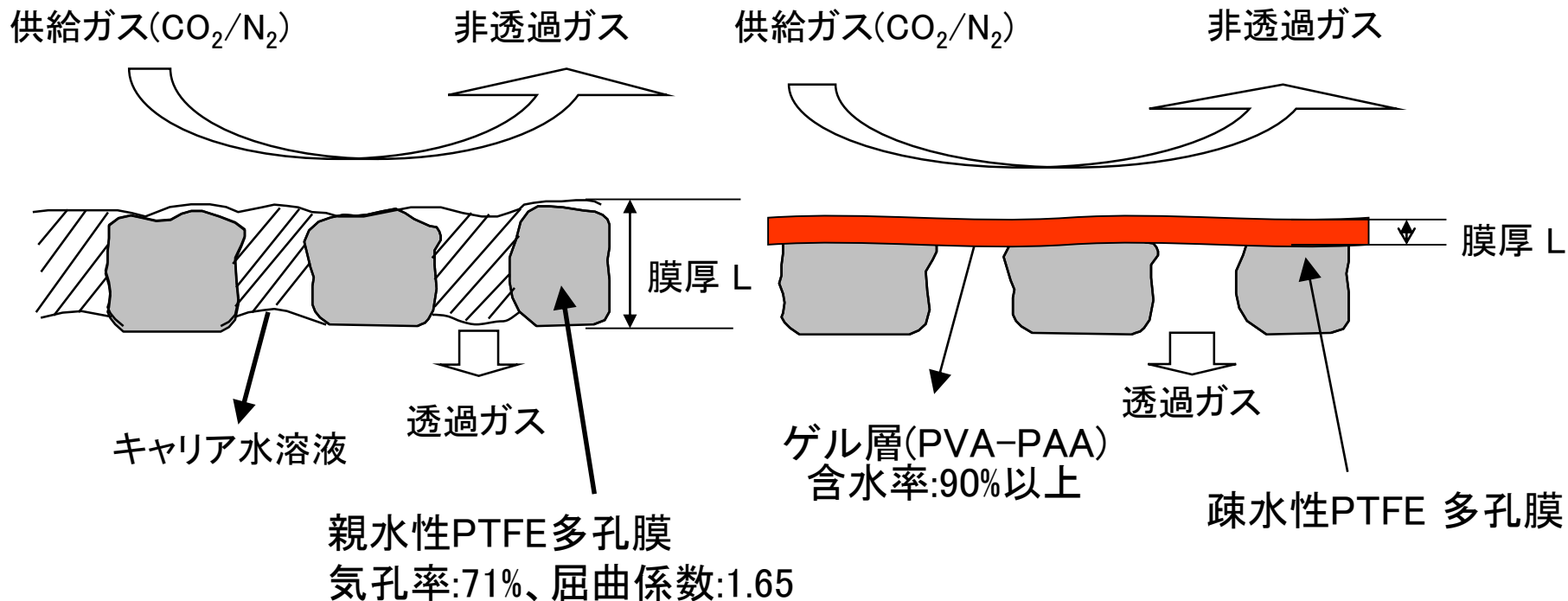


△ 0.90 mol/l
◇ 1.60 mol/l
■ 2.65 mol/l
● 3.40 mol/l

CsOH : DAPA = 1 : 1

測定方法: Heスイープ法

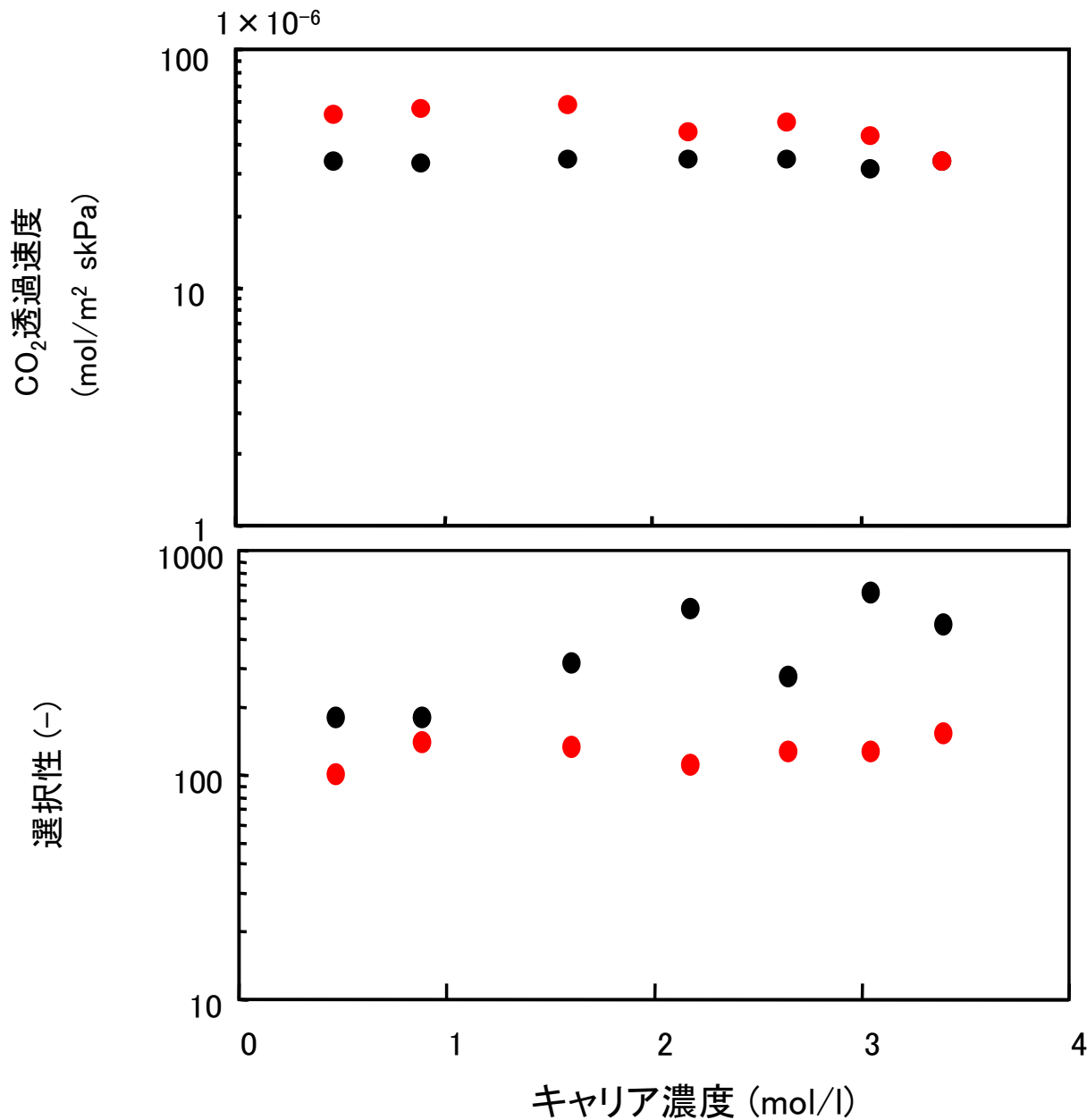
含浸膜の膜分離性能の温度依存性.



含浸液膜

ゲル塗布膜

気体の透過速度 \propto 気孔率 ε / (屈曲係数 $\tau \times$ 膜厚 L)

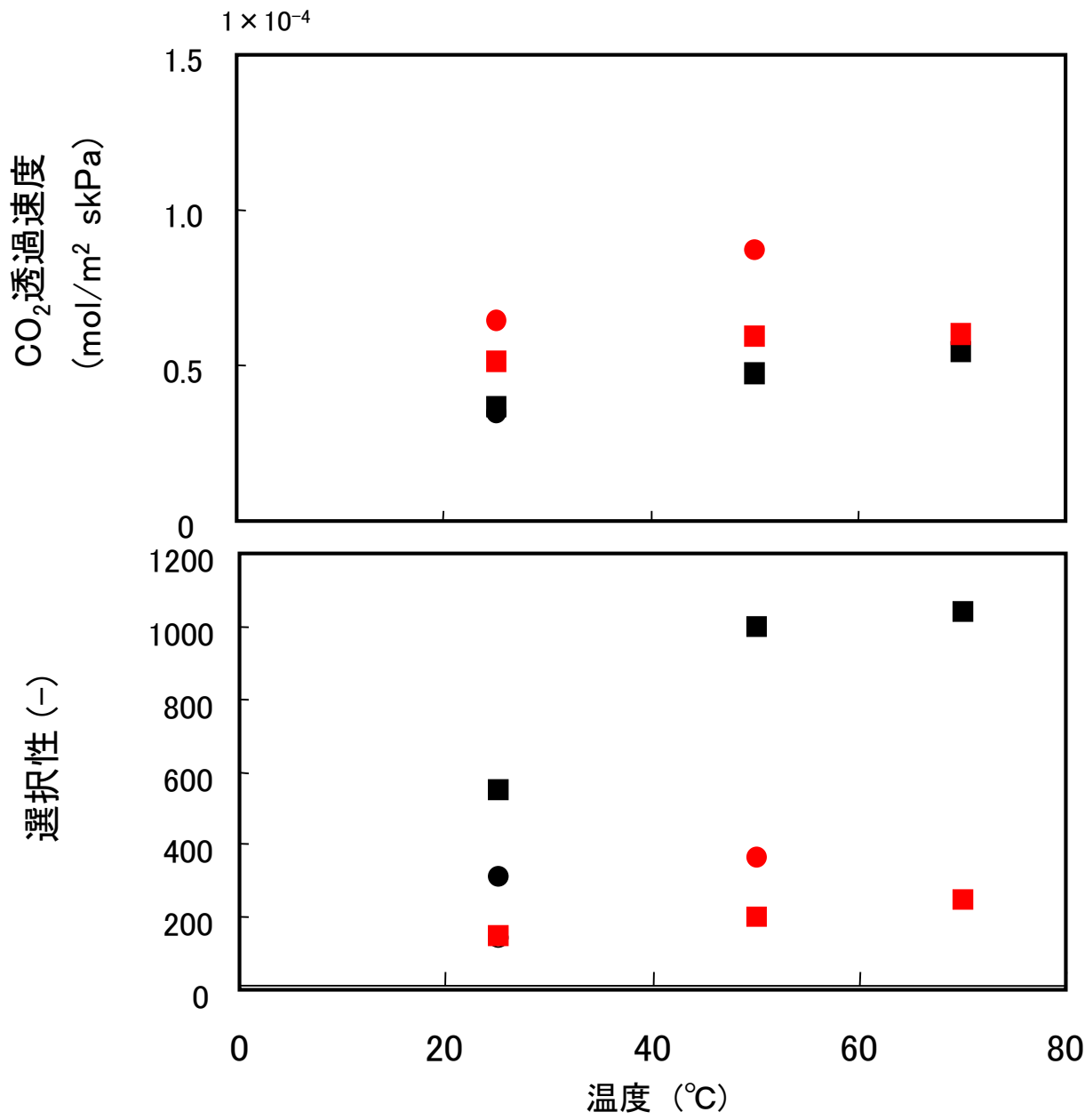


- ゲル塗布膜
- 含浸膜

DAPA-CsOH = 1:1.

測定方法: Heスイープ法

ゲル塗布膜の分離性能のキャリア濃度依存性

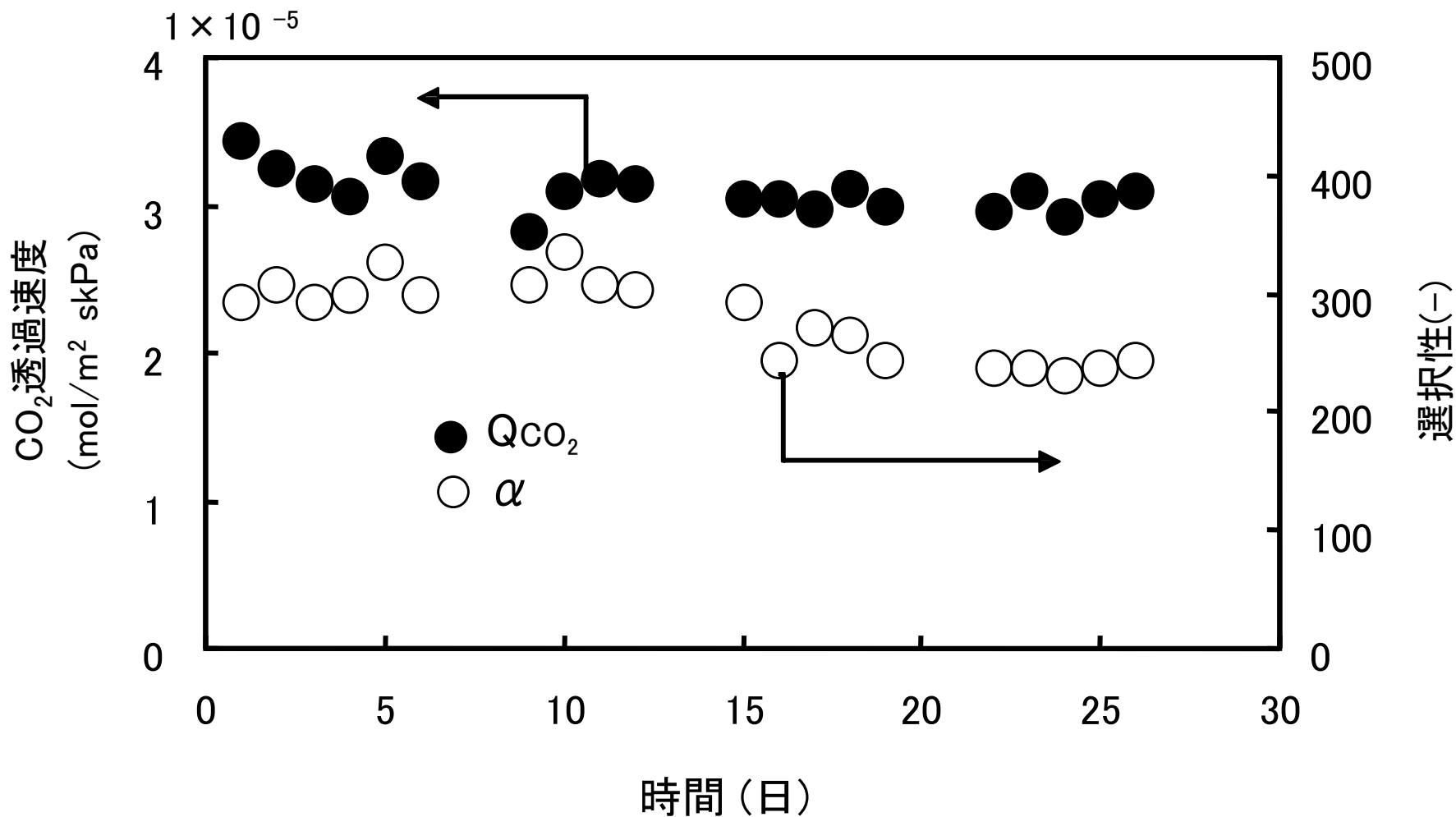


- : 含浸膜 1.60 mol/l
- : 含浸膜 2.65 mol/l
- : ゲル塗布膜 1.60 mol/l
- : ゲル塗布膜 2.65 mol/l

キャリア DAPA-CsOH = 1:1

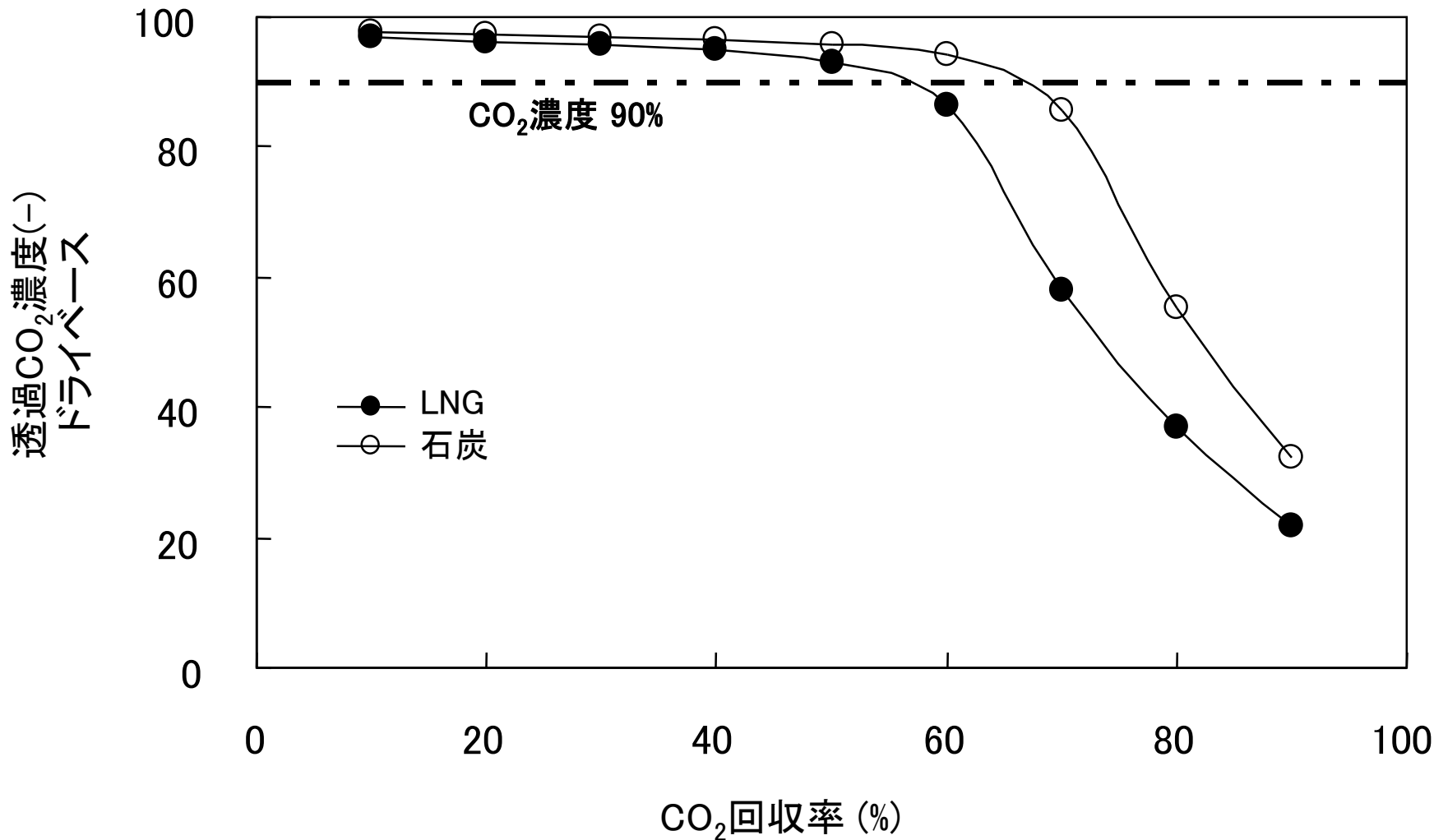
測定方法: Heスイープ法

ゲル塗布膜の分離性能の温度依存性



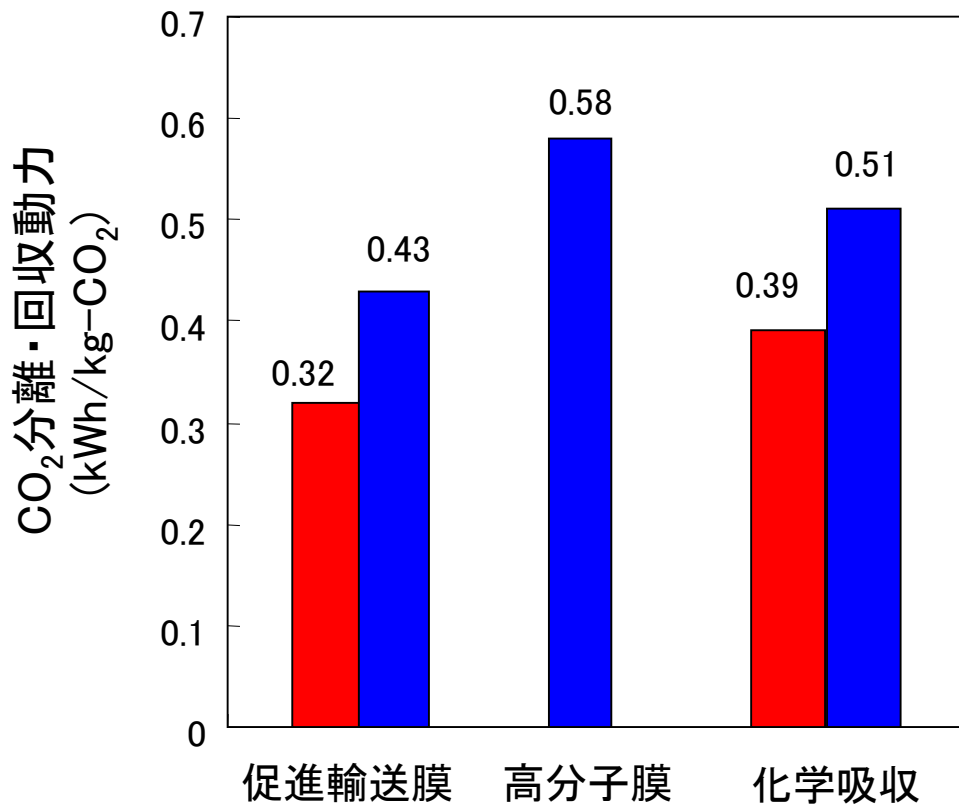
膜分離性能の経時変化

2.38mol/l IDAPA - 2.38mol/l Cs₂CO₃, 温度 25°C
 供給ガス圧 101kPa、透過ガス圧 5.3 kPa.

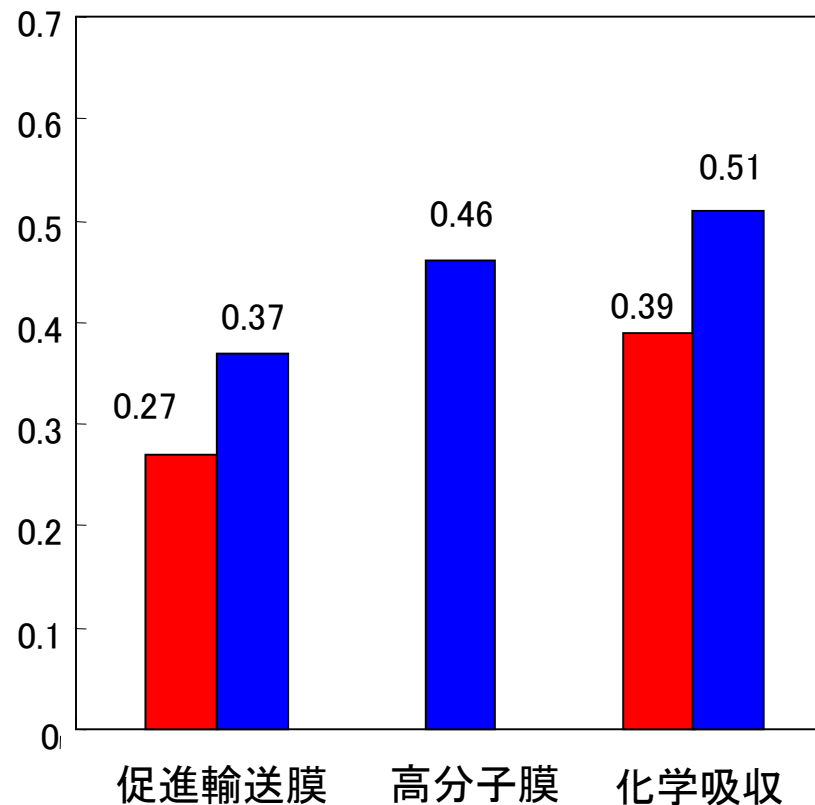


LNG発電所排ガスと石炭火力発電所排ガスからCO₂を促進輸送膜で回収する場合の透過CO₂濃度(計算値)

- 近距離輸送
- 遠距離輸送



LNG発電所排ガス



石炭発電所排ガス

発電所排ガスからCO₂を分離・回収する動力

促進輸送膜によるCO₂分離結果の纏め

1. 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした含浸膜のCO₂透過速度とCO₂/N₂選択性はアミン系キャリアとほぼ同等で、炭酸塩キャリアよりも大きく、70°Cでも分離性能を維持した。
2. 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとしたゲル塗布膜は、含浸膜に比べて有効膜面積が大きく、CO₂透過速度が向上した。また、この膜も70°Cで分離性能を維持し耐熱性に優れていたほか、透過側を減圧に設定した分離試験でも約1ヶ月分離性能を維持し耐久性にも優れていた。
3. 促進輸送膜は火力発電所排ガス中のCO₂をドライベースで90%以上に濃縮可能であり、近距離輸送、遠距離輸送共に適用可能な分離膜である。
4. 促進輸送膜によるCO₂分離動力は吸収法より小さく、分離動力低減に有効なCO₂回収方法である。

目次

第1章 序論

第2章 高分子膜による模擬燃焼排ガスからのCO₂分離

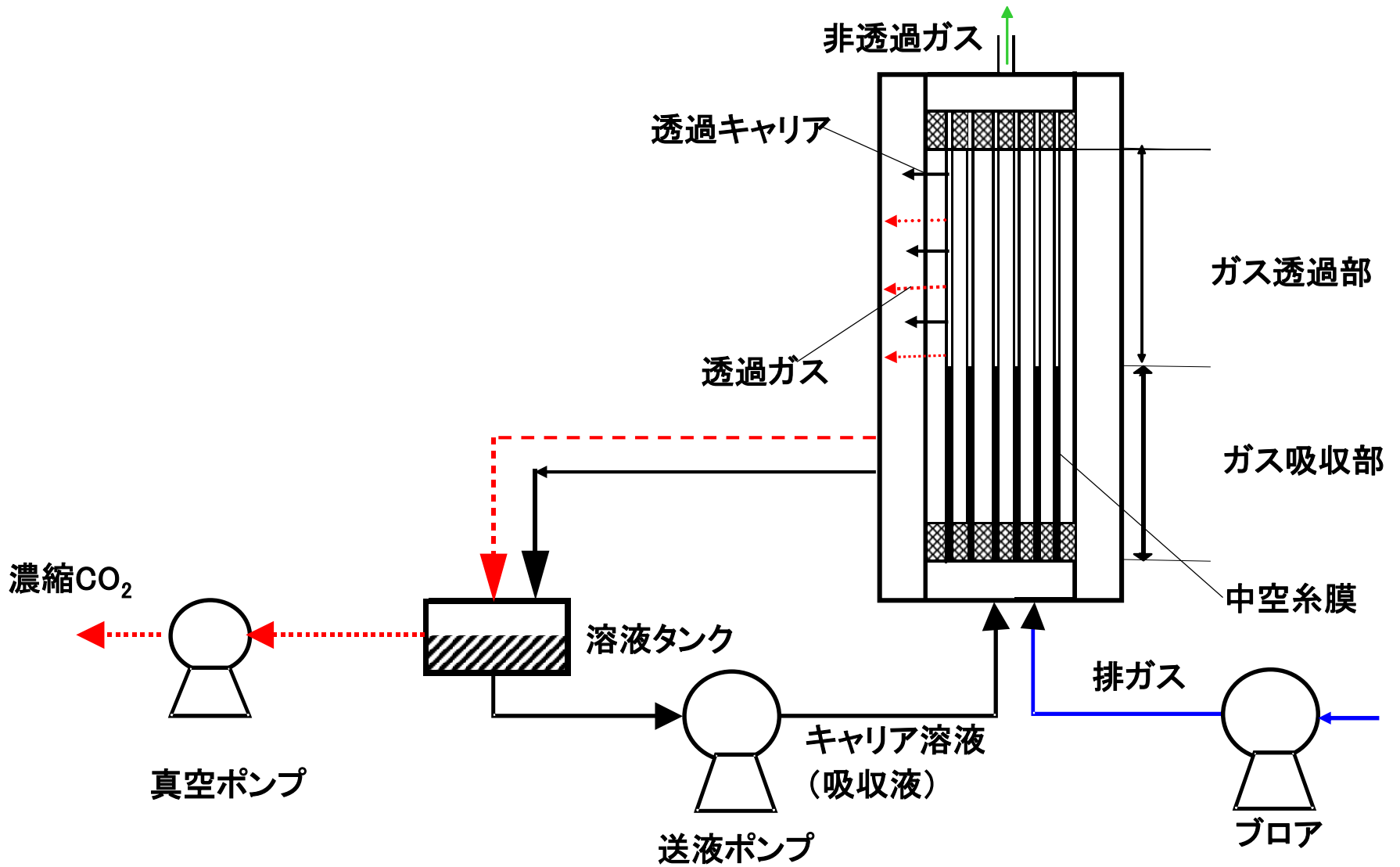
第3章 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした促進輸送膜の開発

第4章 ゲル塗布型促進輸送膜の開発

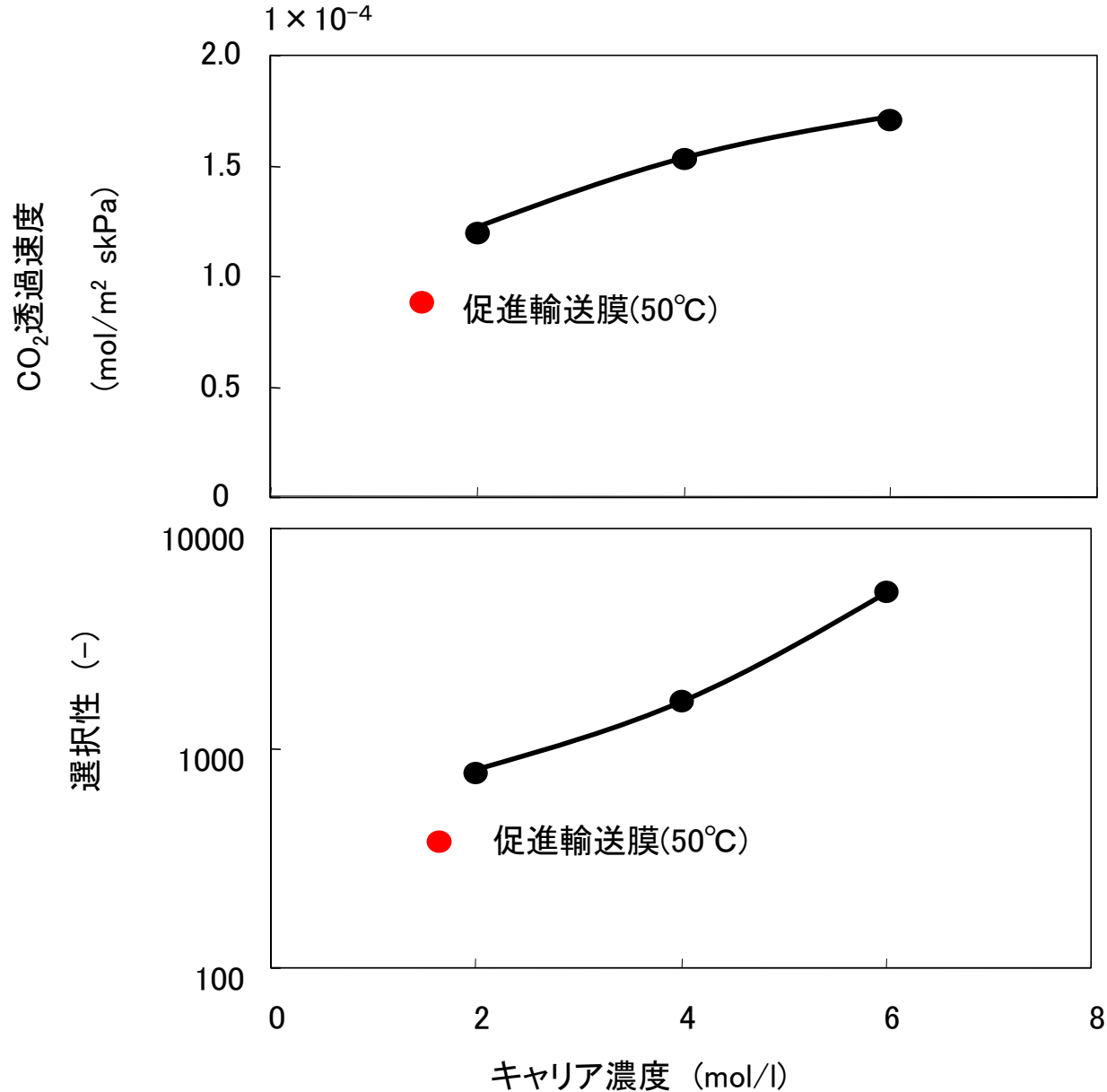
第5章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂の分離

第6章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜による燃焼排ガスからのCO₂分離の経済性試算

第7章 総括

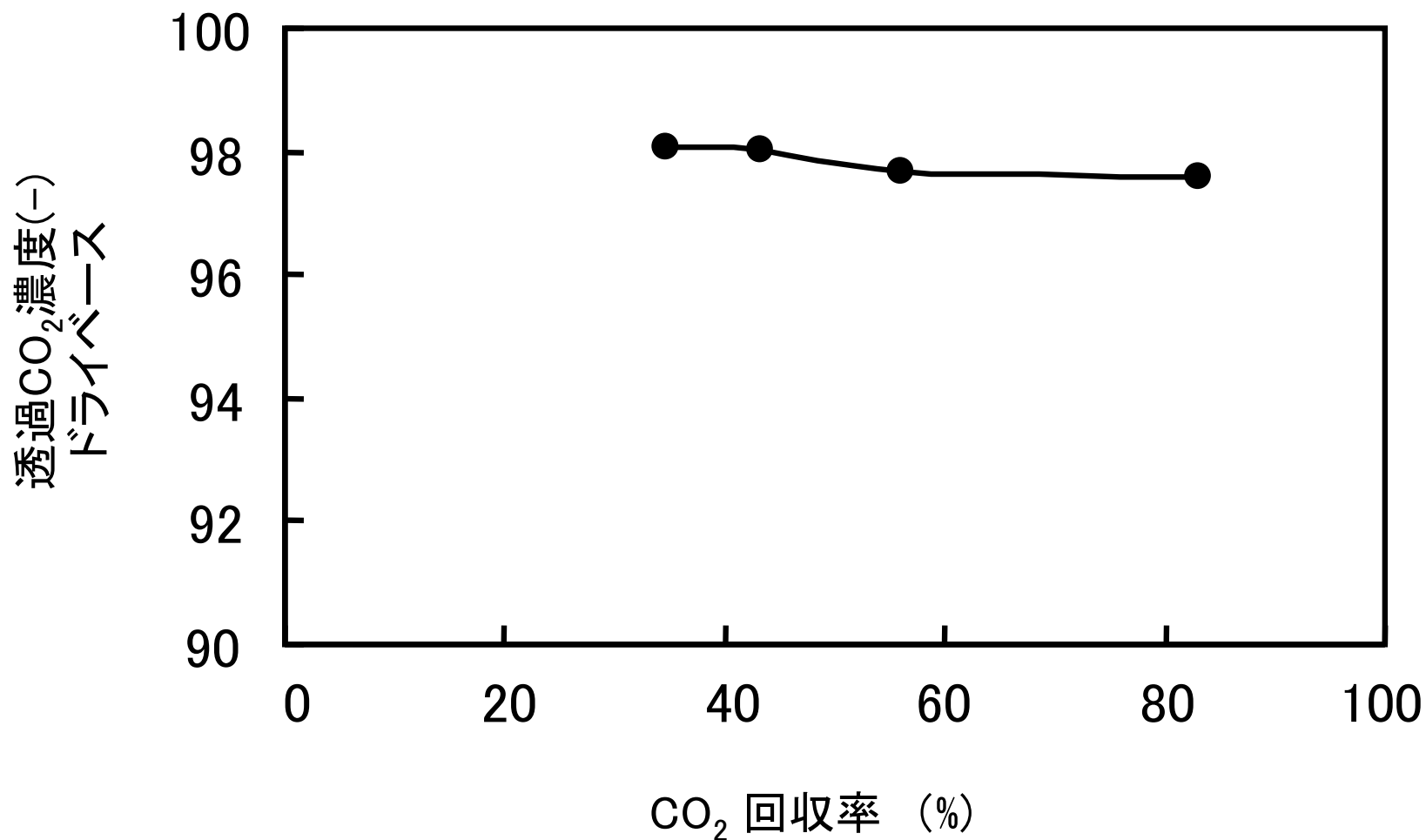


キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜概念図

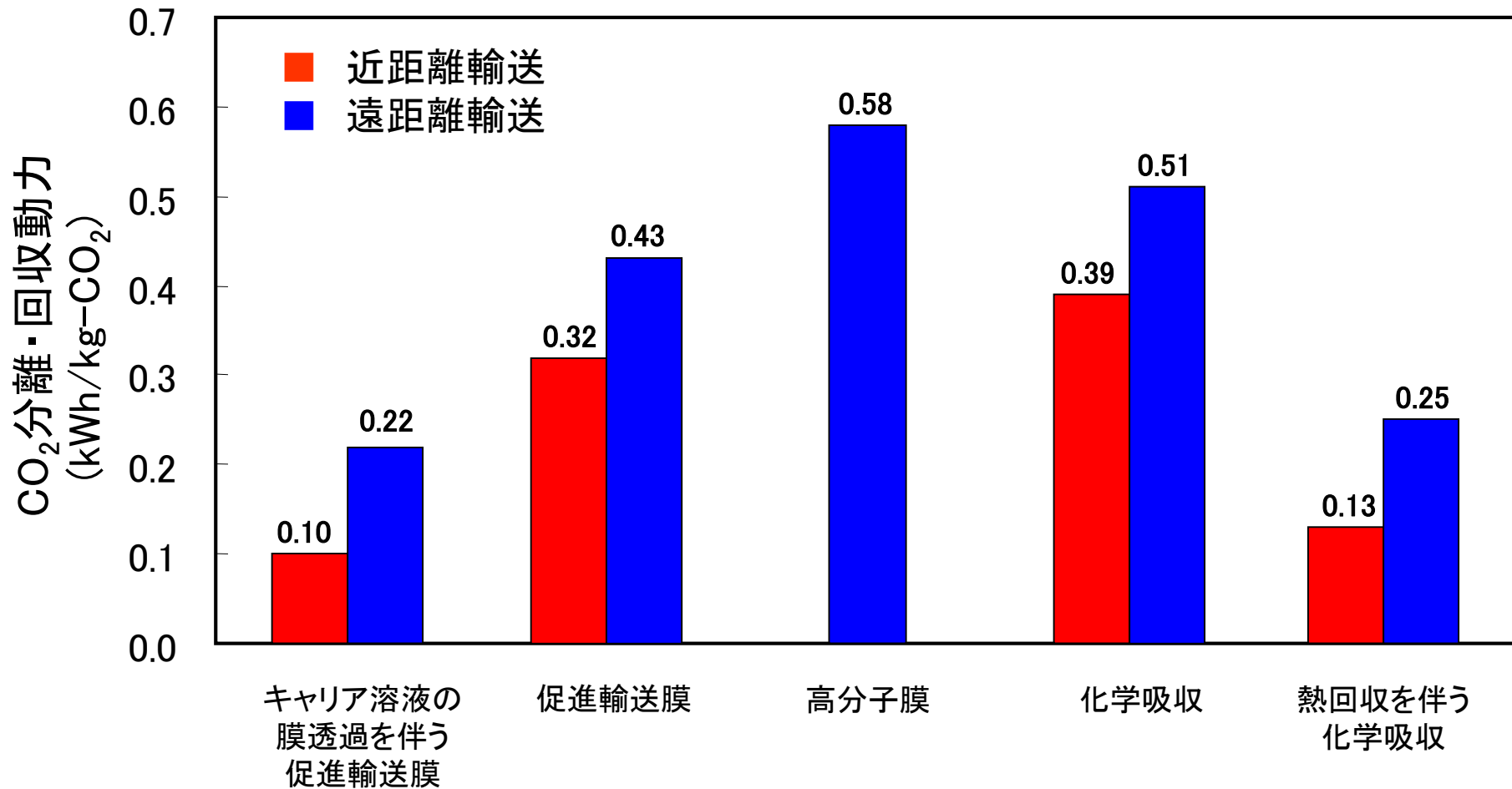


キャリアDEA、温度60°C
 供給ガス圧 101kPa、
 透過ガス圧 11kPa、
 CO₂:10%、N₂:90%、H₂O飽和

キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜の分離性能のキャリア濃度依存性₃₁

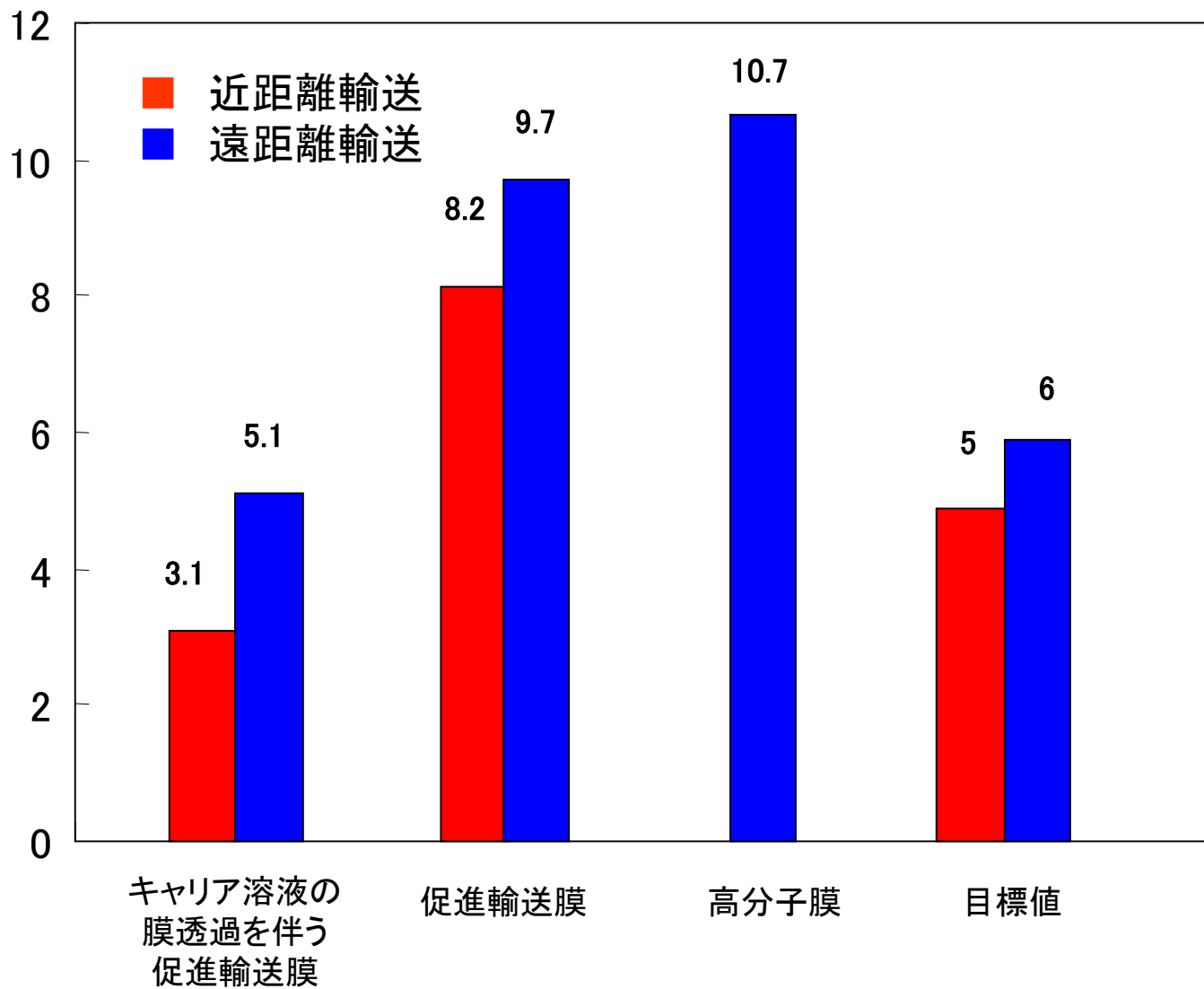


LNG発電所排ガスCO₂をキャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜で回収する場合の透過CO₂濃度
キャリア DEA 2mol/l + BAE 2mol/l、温度 60°C



LNG発電所排ガスからCO₂を分離・回収する動力

CO₂分離・回収コスト
(円/kg-CO₂)



LNG発電所排ガスからCO₂を分離・回収するコスト

キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂分離結果の纏め

1. CO₂透過速度とCO₂/N₂選択性は共に既存の分離膜より大きく分離性能が優れた分離膜である。
2. LNG火力発電所排ガスを濃縮すれば、CO₂回収率が約80%でもドライブスでCO₂を90%以上に濃縮可能になる。
3. LNG火力発電所排ガスからCO₂を分離・回収する動力は、既存の分離方法よりも小さい。
4. LNG火力発電所排ガスからCO₂を分離・回収するコストは、近距離輸送で3.1円/kg-CO₂、遠距離輸送で5.1円/kg-CO₂と試算され、当初設定した目標値以下であった。

目次

第1章 序論

第2章 高分子膜による模擬燃焼排ガスからのCO₂分離

第3章 2,3-ジアミノプロピオン酸をキャリアとした促進輸送膜の開発

第4章 ゲル塗布型促進輸送膜の開発

第5章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜によるCO₂の分離

第6章 キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜による燃焼排ガスからのCO₂分離の経済性試算

第7章 総括

- ・ 2,3-ジアミノプロピオン酸はCO₂透過速度および耐熱性に優れており、従来のキャリアの欠点を補う有力な材料である。
- ・ ゲル塗布膜はゲル層が膜機能部となり有効膜面積が含浸膜に比べて増大し、CO₂透過速度が更に向上した。吸水性ゲルは膜分離性能の長期安定性に効果的であった。
- ・ キャリア溶液の膜透過を伴う促進輸送膜はCO₂透過速度、選択性共に他の分離膜以上の性能が得られた。またCO₂分離・回収動力、コスト共に、化学吸収法以下であり経済性に優れた分離膜であることを実証した。
- ・ 京都議定書の発効により、本研究の成果は地球温暖化問題対策の一オプションとして大きな役割を担うものとなった。今後は実用化に向けた研究開発が必要である。