

特集 CCS及びCO₂有効利用プロジェクトの最新動向及び今後の展開

化学工学誌2013年第77巻5号において特集「温室効果ガス分離回収貯留技術(CCS特集)」が掲載された。その後、約2年間で10件以上の大型CCSプロジェクト(年間70万トン以上の圧入)の稼働あるいは建設が開始された。更に昨年後半は、IPCC, GHGT-12, COP-20, 世界環境閣僚会議などの地球温暖化防止に関わる主要な国際会議が開催され、今まで以上にCCSやCO₂の有効利用が注目されている。

そこで、本特集ではCCSやCO₂を有効利用するプロジェクト及びCCSに関する技術開発及び実証の紹介、更にはCCSをめぐる将来の展望について纏める。
(編集担当：平岡一高)†

国内外CCSプロジェクトの分離回収プロセス

佐々木 孝

1. はじめに

CCSプロジェクトの実現に当たっては、CO₂排出源に最適な分離回収方法を選択することが重要課題の一つである。本稿ではCO₂排出源と分離回収方法に焦点を当て、世界で操業中あるいは建設中の大規模CCSプロジェクトを取り上げ、それら排出源の特徴と分離回収プロセスを調査したので、今後の最適プロセス選定に資するべく概説する。

さらに、我が国初の大規模CCS実証試験プロジェクトにおいては、2020年以降に予測される国内外の大規模CCSを見据えて分離回収設備の最適化設計に備えた省エネルギー・低コスト化を可能とするプロセス・システムを検討したので、その結果を紹介する。

2. 大規模CCSプロジェクトの分離回収プロセス

Global CCS Instituteの“The Global Status of CCS (2014)”によれば、現在13件のプロジェクトが操業中で、9件が建設

中の段階にある。これらのプロジェクトで使用している分離回収プロセスを調査・分類して表1にまとめた。

天然ガス、天然ガスの水蒸気改質(Steam Reforming)による合成ガス(Synthetic Gas)、石炭・重質油の部分酸化(Partial Oxidation)による合成ガスなどは大規模CCSの分離回収対象ガスである。その特徴は、①中性ガス、あるいは還元性ガスであるために、CO₂分離素材に酸化劣化の因子がない、②ガス中の硫黄分は主としてH₂Sであるため、分離素材は吸収・吸着で劣化されずに連続再生が可能である、③CO₂分圧が高いため、プロセスの要求に応じて分離回収率を容易に高く設計できる。

一方、化石燃料の燃焼排ガスは燃焼後回収(Post-CC: Post Combustion Capture)として注目されているが、①燃焼排ガスにはO₂が数パーセント以上含まれるため分離素材は酸化され易い(劣化の要因)、②硫黄成分は酸化して強酸性のSO_xとなり分離素材との反応・再生の繰り返しが困難である(非再生)、③CO₂分圧が低いため分離回収率は低いという課題を伴う。

高CO₂分圧分離回収対象ガスで実施例の多い化学吸収プロセスと物理吸収プロセス、並びにPost-CCの化学吸収プロセスの代表例を表1のプロジェクトから紹介する。

2.1 高CO₂分圧分離回収対象ガスの化学吸収法

H₂Sを含有しない高CO₂分圧の分離回収対象ガス(スウィートガス)では、化学吸収法の活性アミンが主流となっている。活性アミン(Activated Amine)とはMDEA(Methyl Di-Ethanol Amine)にCO₂吸収速度を推進するために“Activator”



CO₂ Capture Processes of the World's CCS Projects

Takashi SASAKI (正会員)

1970年 東北大学大学院工学研究科修士課程修了(化学工学)

現在 日本CCS調査(株) 苫小牧建設部プラント技術グループ長

連絡先: 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サビアタワー19階

E-mail takashi.sasaki@japanccs.com

2015年7月28日受理

† Hiraoka, K. 26, 27年度化工誌編集委員(11号特集主査)

日揮(株)プロセス技術本部技術イノベーションセンター

表1 大規模CCSプロジェクトの分離回収プロセス

CCS プロジェクト名	回収CO ₂ 量/年	運転開始	排出源 (CO ₂ 回収対象ガス)	CO ₂ 分圧	ガス性状	ガス中硫黄分	分離方法	分離素材	分離回収プロセス
1 Sleipner CO ₂ Injection, Norway	100 万トン	1996	天然ガス精製	高い (0.10MPa 以上)	中性	微量	化学吸収法	アミン	MDEA
2 In Salah CO ₂ Storage ^{b)} , Algeria	100 万トン	2004	天然ガス精製		中性				OASE
3 Snøhvit CO ₂ Injection, Norway	70 万トン	2008	LNG 製造		中性				OASE
4 Gorgon CO ₂ Injection Project, Australia	340～410 万トン	2016	LNG 製造		中性				OASE
5 Uthmaniyah CO ₂ -EOR Demonstration Project, Saudi Arabia	80 万トン	2015	天然ガス精製		中性				Amine
6 Quest CCS Project, Canada	108 万トン	2015	水素製造 (NG-SR 合成ガス) ^{a)}		還元性				Adip-X
7 Abu Dhabi CCS Project, Abu Dhabi, UAE	80 万トン	2016	直接還元鉄 (NG-SR 合成ガス) ^{a)}		還元性				Amine
8 Enid Fertilizer CO ₂ -EOR Project, America	68 万トン	2008	アンモニア・肥料製造 (NG-SR 合成ガス) ^{a)}		還元性			炭酸カリウム	Benfield
9 “ACTL” ^{c)} with Agrium CO ₂ Stream, Canada	最大 59 万トン (当初 29 万トン)	2015	アンモニア・肥料製造 (NG-SR 合成ガス) ^{a)}		還元性				Benfield
10 Val Verde Natural Gas Plants, America	130 万トン	1972	天然ガス精製	高い (0.10MPa 以上)	中性	H ₂ S	物理吸収法	DEPG ^{d)}	Selexol
11 Shute Creek Gas Processing Facility, America	700 万トン	1986	天然ガス精製		中性	H ₂ S			Selexol
12 Century Plant, America	840 万トン	2010	天然ガス精製		中性	H ₂ S			Selexol
13 Lost Cabin Gas Plant, America	100 万トン	2013	天然ガス精製		中性	H ₂ S			Selexol
14 Coffeyville Gasification Plant, America	100 万トン	2013	アンモニア・肥料製造 (石油-POX 合成ガス) ^{a)}		還元性	H ₂ S			Selexol
15 Kemper County Energy Facility, America	300 万トン	2016	石炭ガス化複合発電 (石炭-POX 合成ガス) ^{a)}		還元性	H ₂ S			Selexol
16 Great Plains Synfuel Plant and Weyburn-Midale Project, America	300 万トン	2000	代替天然ガス製造 (石炭-POX 合成ガス) ^{a)}		還元性	H ₂ S		メタノール	Rectisol
17 “ACTL” ^{c)} with North West Sturgeon Refinery CO ₂ Stream, Canada	120 万トン	2017	水素製造 (石油-POX 合成ガス) ^{a)}		還元性	H ₂ S			Rectisol
18 Air Products Steam Methane Reformer EOR Project, America	100 万トン	2013	水素製造 (NG-SR 合成ガス) ^{a)}		還元性	微量	その他分離法	吸着剤	Vaccum Swing Adsorp
19 Petrobras Lula Oil Field CCS Project, Brazil	70 万トン	2013	天然ガス精製		中性			高分子膜	Separex
20 Illinois Industrial Carbon Capture and Storage Project, America	100 万トン	2015	エタノール製造 (穀物発酵ガス)	不明	不明			不明	Corn Fermentation
21 Boundary Dam Integrated CCS Demonstration Project, Canada	100 万トン	2014	石炭焚きボイラー発電	低い	酸性化性	SO ₂	化学吸収法	アミン	Cansolv
22 Petra Nova Carbon Capture Project, WA Parish Power Station, America	140 万トン	2016	石炭焚きボイラー発電		酸性化性	SO ₂			KM-CDR

a) NG-SR は天然ガス (Natural Gas) の水蒸気改質 (Steam Reforming) を示す。POX は部分酸化 (Partial Oxidation) によるガス化を示す。

b) 2011 年 6 月に CO₂ 圧入のみを停止

c) ACTL は “Alberta Carbon Trunk Line” を示す

d) DEPG とは “Dimethyl Ethers of Polyethylene Glycol”

を添加したアミン水溶液で、BASF 社の OASE (旧名 aMDEA)、Shell 社の Adip-X、Dow 社の Ucarsol-AP 等がよく知られている。

最も早く開発された OASE の成果は Badak LNG (年間 60 万トンの CO₂ 分離設備が 8 系列) で象徴的に発揮された。このプラントは天然ガス中 CO₂ 濃度を 8% から 50 ppm まで除去するが (天然ガス液化のために -156℃ 以下に冷却すると CO₂ ドライアイスが生成して冷却器を閉塞するため、その防止のため CO₂ を除去する)、1977 年から従来のアミン溶液 (MEA など) で 20 年以上に亘って装置の腐食に悩まされた。1999 年に 8 系列全てを

OASE 溶液に入れ替えて、ようやく腐食問題を解決できた。更に、LNG 生産量を 17% 増産し、分離回収エネルギー (アミンリボイラー熱量) を 23% 低減することができた¹⁾。

Sleipner (表1記載の1番) では運転当初、MDEA に “Activator” を添加していたが、数年間の運転トラブル対策と改良研究の結果、“Activator” の使用を停止した。天然ガス圧力が 10.5 MPaG で、CO₂ 濃度は吸収塔入口 9.0% から出口 2.5% までの粗吸収である (回収率: 72%)²⁾。

In Salah (2 番)³⁾、Snøhvit (3 番)、Gorgon (4 番) では OASE、Quest (6 番)⁴⁾ では Adip-X 等の活性アミンが使用されてい

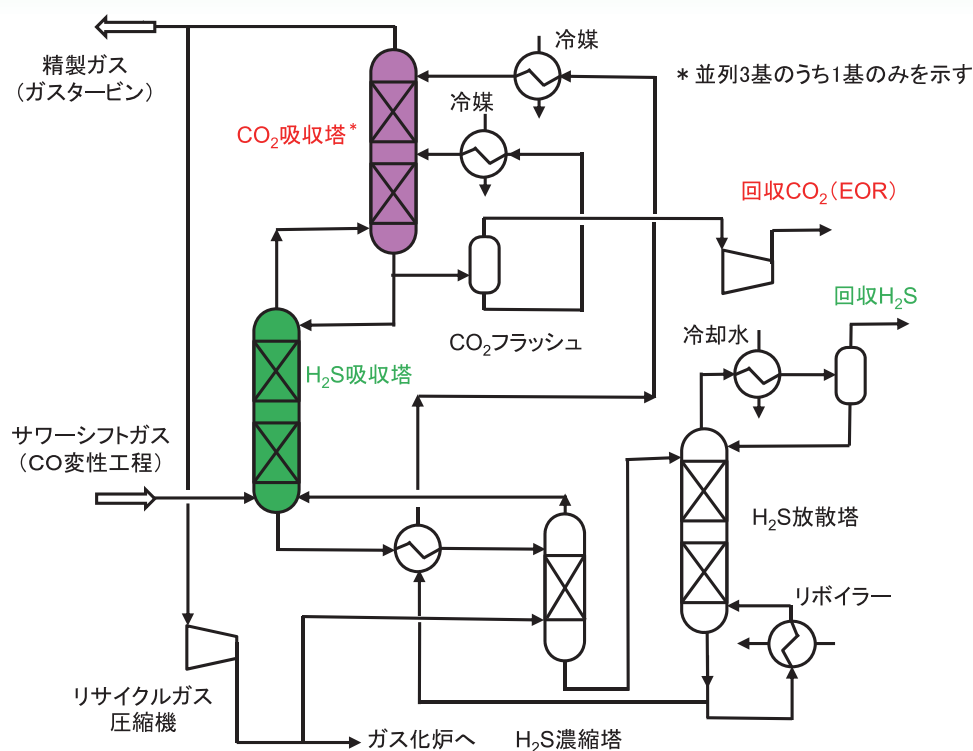


図1 物理吸収溶媒による選択的分離回収 (Kemper)⁵⁾

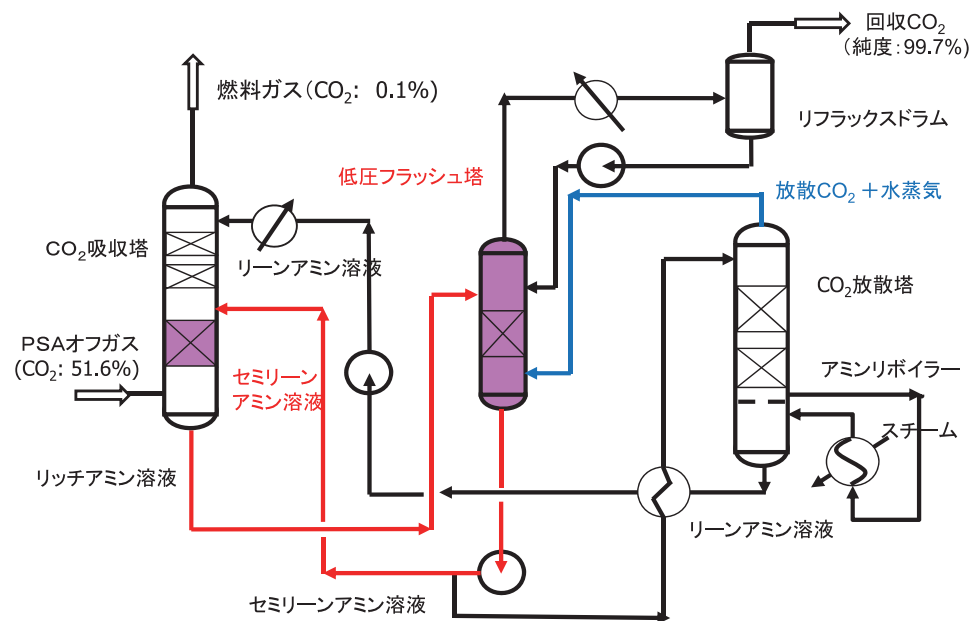


図2 苫小牧CCS実証試験の分離回収フロー

る。更に In Salah では、低圧フラッシュ塔を設置して分離回収エネルギーを削減した(図2を参照。但し、後述する2段吸収法は適用されていない)。天然ガス圧力は7.3 MPaGで吸収塔入口CO₂濃度は6.5%、出口濃度は0.3%である(CO₂回収率: 95.7%)。

2.2 高CO₂分圧分離回収対象ガスの物理吸収法

Kemper(15番)の石炭ガス化複合発電(524 MW)では、褐炭が乾燥工程を経て空気吹き加圧流動床ガス化炉(TRIG)でガス化され、H₂Sを含有した合成ガスをCO変性工程でCO₂濃度を上昇した後(サワーシフト)、物理溶剤でH₂SとCO₂を

選択的に分離回収されている⁵⁾(図1参照)。

プロセスは物理溶媒(Dimethyl Ethers of Polyethylene Glycol)を使用したSelexol(Dow Chemical)で、その特徴は、高圧でかつ高CO₂濃度の分離回収対象ガスでは、減圧フラッシュで溶媒再生に熱エネルギーを使用せずにCO₂を放散できること、H₂Sも同一溶剤で吸収し選択的に回収できること(H₂S吸収性が高い)などが挙げられる。このため、H₂Sを含有するサワー天然ガス精製であるVal Verde(10番)、Shute Creek(11番)、Century(12番)、Lost Cabin(13番)に適用されている。天然ガス中の最高CO₂/H₂S濃度は各々66%(11番)/12%(13

番)と高く、吸収塔出口でのCO₂濃度は2%～6%となる。

更に、Coffeyville(14番)のアンモニア製造では、石油コークスを酸素吹き噴流床式ガス化炉(GE式)で合成ガスを製造してサワーシフトでCO₂濃度を上昇し(41%)、Selexolで5.0%まで分離回収している(回収率94%)。この際、H₂Sは入口濃度0.6%で、出口濃度1 ppmとなる⁶⁾。

2.3 燃焼後回収(Post-CC)の化学吸収法

Post-CCで現在実用化されているプロセスはアミン吸収法のみである。Boundary Dam(21番)は139 MWの石炭焼き燃焼排ガスにCansolv社が開発したCO₂吸収アミン溶液を使用した。CO₂分離の上流で自社開発の排煙脱硫用アミン溶液(15基程の実績あり)でSO₂(5,000 ppm含有)を回収して硫酸を製造し(60 ton/day)、その下流で異なるアミン溶液でCO₂を90%分離回収している⁷⁾。更に、Petra Nova(22番)においてもKM-CDRプロセス(アミン溶液)が稼働の予定である。

3. 苫小牧CCS実証試験の特徴と分離回収プロセス

3.1 苫小牧CCS実証試験の特徴

CO₂排出源から供給される分離回収対象ガスはPSAオフガスである。PSA(Pressure Swing Adsorption)とは、石油精製のための高純度水素(99.9%純度)を製造する不純物吸着除去プロセスで、吸着されたCO₂、CO、CH₄、H₂Oは脱圧・再生工程で脱着されて吸着塔内に残存したH₂と共にPSAオフガスとなる。その代表的なガス組成は、CO₂:51.6%、H₂:38.8%、CH₄:6.6%、CO:3%、H₂O:0.7%で硫黄化合物は含まれない。圧力は40 kPaG、温度は40℃である。最大25.3 ton/h(年間330日稼働で年間20万トン相当)のCO₂を回収できる設備とした。

既に2.1項で述べた活性アミンの中で特に商業規模での運転実績の多いOASEプロセスを活用した。表1に示した高CO₂分圧分離回収対象ガスの吸収塔と類似の条件(入口CO₂分圧、出口CO₂濃度など)を選定するために、PSAオフガスを昇圧してCO₂分圧を0.47 MPaAを確保し、出口濃度を0.1%に設定した。その上で、最も重要視される分離回収エネルギーを徹底的に低減し、装置コスト・運転コストを低く抑える設備構成を検討した。

表2に代表的な分離回収対象ガスと苫小牧実証試験吸収塔のCO₂分圧(0.47 MPaA以上)を示した。

3.2 省エネルギー型プロセスの構築

2.1項のIn Salahで説明した低压フラッシュ塔に、更に2段吸収法を取り入れて、CO₂吸収塔の2箇所得上段にリーンアミン溶液、下段にセミリーンアミン溶液を供給することにより分離回収エネルギーを低減する(図2参照)。

低压フラッシュ塔では、加圧下(0.81 MPaG)の吸収塔でCO₂を吸収したリッチアミン溶液を、減圧効果(0.06 MPaG)とCO₂放散塔頂からCO₂に同伴される余剰熱(水蒸気)による加熱効果でリッチアミン溶液中CO₂の大半を放散し、大量の熱を必要とするCO₂放散塔でのアミンリボイラー熱エネルギーを大幅に低減する。

2段吸収法では、低压フラッシュ塔底のセミリーンアミン溶液の大半をCO₂吸収塔下段に循環して原料CO₂の約70%を粗吸収し、残り約30%を熱再生されたリーンアミン溶液によりCO₂吸収塔上段で濃度0.1%まで吸収する。吸収塔上下段での吸収率は99.9%まで向上し、回収CO₂純度は99.7%(乾式基準)を達成することができる(代表的なガス組成の場合)。

この省エネルギー設備構成の採用により、アミンリボイラーへの供給熱量を0.92 GJ/ton-CO₂までに低減する。アミ

表2 代表的対象ガスのCO₂分圧

排出源		天然ガス精製	水素製造	アンモニア製造	燃料ガス製造	水素製造
CO ₂ 回収対象ガス		天然ガス (Sweet)	NG-SR 合成ガス	PC-POX 合成ガス	Coal-POX 合成ガス	PSA オフガス
プロジェクト名		In Salah Gas	Quest	Coffeyville	Great Plains	苫小牧実証試験
プロジェクト番号	表1中の番号	2	6	14	16	
対象ガス条件				(酸素吹き)	(酸素吹き)	
ガス圧力	MPaA	7.30	3.00	3.69	3.50	0.91
CO ₂ 濃度	mole%	6.50	17.00	41.00	34.00	51.60
CO ₂ 分圧	MPaA	0.47	0.51	1.51	1.19	0.47
吸収塔出口CO ₂ 濃度	mole%	0.30	3.94	5.0	0.60	0.10
CO ₂ 回収率	%	95.7	80.0	94.0	98.8	99.9
CO ₂ 分離方法		化学吸収	化学吸収	物理吸収	物理吸収	化学吸収法
プロセス名		OASE	Adip-X	Selexol	Rectisol	OASE
出典		3)	4)	6)	9)	
CO ₂ 分離後のガス		パイプラインガス	PSA 上流に返還	PSA でH ₂ 純度上昇	メタン化燃料ガス	自家ボイラー燃料

NG-SR: Natural Gas Steam Reforming
PSA: Pressure Swing Adsorption

PC-POX: Petro Cokes Partial Oxidation

Coal-POX: Coal Partial Oxidation

ンリボイラー熱量にポンプ電気消費(熱量換算)を加算した分離回収エネルギーは1.22 GJ/ton-CO₂(代表組成ケース)となるが、高CO₂分圧分離回収対象ガスに適用するので、PSAオフガス昇圧用電気量は含めていない。

2.1項で紹介したBadak LNGでのCO₂放散塔アミンリボイラーの熱量は、引用文献¹⁾によれば従来法MEAでは3.95 J/ton-CO₂、MEA溶液と入れ替えたOASE(吸収塔と放散塔の単純フロー)では2.59 GJ/ton-CO₂と推算することができ(但し、スチーム凝縮熱を2.1 GJ/tonで換算)、同様にQuestでのAdip-X⁴⁾では2.60 GJ/ton-CO₂(単純フロー)と推算できるので、苫小牧実証試験では、MEAの23%(約1/4.3)、活性アミン単純フローの36%(約1/2.8)まで低減されることになる。

4. CCSにおける分離回収プロセスの展望

4.1 高CO₂分圧分離回収対象ガスのプロセス

石油精製／水素製造、アンモニア／肥料製造、スウィート天然ガス精製／LNG製造では(表1の1番～9番に相当)、厳しい製品ガスCO₂濃度(50 ppm～0.1%)と省エネルギーの要求から、今後も活性アミン法が主流と考える。

H₂Sを含有するサワー天然ガス精製では(10番～13番に相当)、CO₂とH₂S濃度が高く(CO₂最高濃度66%:11番、H₂S最高濃度12%:13番)、かつ製品ガスがパイプライン仕様の場合(はCO₂濃度2%前後、H₂S濃度4～50 ppm程度)、H₂S選択吸収性と低圧フラッシュ法に大きな優位点を持つ物理吸収法が今後も使用されると考える。

石炭や重質油の部分酸化法によるガス化複合発電(IGCC)、合成燃料ガス製造、水素／アンモニア製造では(14番～17番に相当)、低濃度のH₂Sを含有した合成ガスを(最高濃度0.6%:14番)、CO変性工程で高CO₂濃度にして分離回収する(CO₂濃度は40～50%前後)。これらのプロジェクトでは物理吸収法が使用されているが、水素／アンモニア製造ではCO₂吸収塔出口濃度に厳しく制限されて(0.1%以下)Selexolでは製品仕様を満足できないため、Coffeyville(14番)ではSelexol出口ガスをPSAでCO₂やCOを更に除去してア

ンモニア合成に供給している⁶⁾。一方、Great Plains(16番)⁹⁾やNW Sturgeon(17番)では物理吸収法RectisolでCO₂濃度0.1%以下を達成しているが、メタノール溶剤の低温化のために大規模な冷凍機を必要とする。

各種ガス化設備での物理吸収／化学吸収の選定には、①製品ガス中のCO₂やH₂S濃度制限値、②回収CO₂の純度や不純物濃度制限値、③分離回収エネルギー、④合成ガス中不純物(HCN等)による溶液の劣化、などに関するプロジェクト毎の必要条件を満足しなければならない。更に、CO変性工程をスウィートシフトにすべきか、サワーシフトにすべきかの課題は、変性工程と分離回収を包含した経済性検討で解決することになる。

活性アミン法も、これらのサワー合成ガスからのCO₂分離回収方法として活用されることを期待する。

4.2 燃焼後回収(Post-CC)プロセス

Post-CCの大規模CCSプロジェクトも稼働を開始したので、新設石炭焚き発電所におけるCCSプロジェクトでは、石炭ガス化合成ガスからのPre-CCとボイラー燃焼排ガスからのPost-CCの比較検討が実施されると考える。

Kemper IGCC(15番)では、CO₂回収率を65%に抑えて天然ガス焚き発電所と同等の排出量(360 kg/MWh)にして分離設備費用を低減し⁵⁾、一方、Peterhead-Goldeneyeの天然ガス焚き発電所では(340 MWガスタービンが排出源)、Post-CCで排煙脱硫設備が不要となる安価な分離回収設備を検討(基本設計)している⁸⁾。

参考文献

- 1) Safruddin, R. *et al.* (BT Badak NGL, Indonesia) : NACE International Conference, 00497 Corrosion (2000) and 03446 Corrosion (2003)
- 2) Hansen, H. *et al.* (Statoil) : SPE 96742, Presentation Paper at Offshore Europe Aberdeen Scotland (2005)
- 3) Driscoll, J. and M. Smith (BP Exploration) : Gas Processors Association Conference (November 2001)
- 4) Shell Canada Limited: Amendment to OSCA EPEA Approvals for Quest CCS Project, Alberta (2010)
- 5) Modern Power Systems : Page9-12 June 2012
- 6) UOP : Selexol Technology for Acid Gas Removal, UOP-5241F (2009)
- 7) Stephenne, K. (Shell Cansolv) : Presentation Paper for GHGT-12, Session 4D, Austin Texas (October 2014)
- 8) Horan, D. (Shell UK) : Presentation Paper for GHGT-12, Session 10C, Austin Texas (October 2014)
- 9) Hattenbach, Pay P. (Dakota Gasification) : 8th Annual Permian Basin CO₂ Flood Conference, Texas (2002)