

研究成果報告書

研 究 題 目		高温二酸化炭素分離	実 施 年 度	
			H24	年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻		
	氏 名	熊切 泉 印		
1. 研究の目的・背景				
火力発電所は大規模な二酸化炭素排出源の一つであり、ゼロエミッションを目指して様々なプロセスが検討されている。例えば、燃焼後の排ガス中からの二酸化炭素分離では、アミン系水溶液などを用いた吸収塔の開発が進んでおり、大型の実証試験も行われている。化石燃料の燃焼前に二酸化炭素を除くことも検討されている。この際、化石燃料の改質と分離を同時に行えば、改質器のサイズダウンだけでなく、改質率の向上や改質温度・圧力の低下によるプロセス効率の向上が見込まれるとして、盛んに研究が行われている。このような Pre-Combustion プロセスは、分離対象により図 1 のように 2 種類に分類できる。 水素を反応場から除く手法には、膜分離法（例えば、パラジウム合金膜）が検討されている。99.9%以上の高純度の水素が得られる反面、膜を未透過の高圧力のガスには、水素、一酸化炭素や炭化水素などが二酸化炭素と混合したまま含まれており、この廃棄はエネルギーロスである(図 1-上)。一方、反応系から二酸化炭素のみを除くことができれば、水素や改質反応で未反応の炭化水素などすべての燃料源が、高圧ガス側に残る(図 1-下)。従って、燃料投入量あたりに取り出せる燃焼熱エネルギーは、後者の方が高い (GHGT7,2004)。しかしながら、400～800℃と高温な改質反応場からの二酸化炭素の分離は困難で、適用できる材料やプロセスは限られている。 これまでに、天然鉱物（例えば、ハイドロタルサイト）や、Li_2ZrO_3, Li_4SiO_4, CaO などが高温（400～800℃）で二酸化炭素を吸収し、昇温又は二酸化炭素圧力を下げることで二酸化炭素を放出することが報告されている。また、これらの物質を膜状に成形すれば、再生工程無しに、連続して二酸化炭素を取り除くこともできる (Energy Procedia, 2013)。本研究では、新規な吸収剤や膜素材の開発を目的として、熱力学計算結果を基に選択した吸収剤を合成し、その吸脱着性能を評価した。				

化石燃料
水蒸気

14気圧

12気圧

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O},$
 $(\text{H}_2), \text{CO},$
 $\text{C}_m\text{H}_n, \dots$

H_2
2気圧

昇圧

燃焼, 電気

化石燃料
水蒸気

14気圧

12気圧

$(\text{CO}_2), \text{H}_2\text{O},$
 $\text{H}_2, \text{CO},$
 $\text{C}_m\text{H}_n, \dots$

CO_2
2気圧

図 1 燃焼前二酸化炭素分離の手法

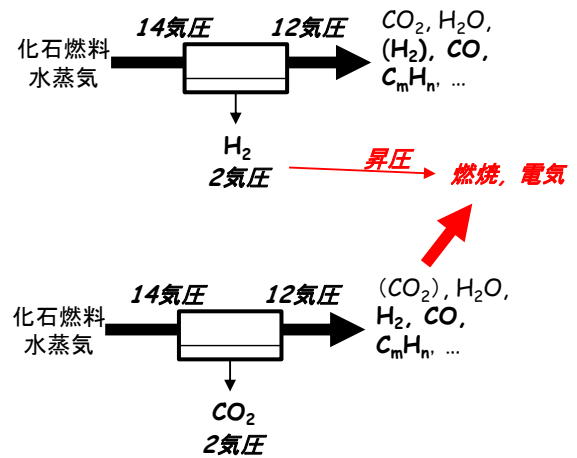
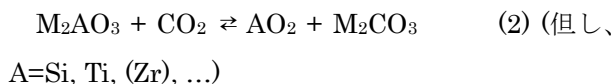


図 1 燃焼前二酸化炭素分離の手法

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

2.1 熱力学平衡計算： アルカリ金属、アルカリ土類金属を含む酸化物は、下記の反応で二酸化炭素と反応し、気相から二酸化炭素を除去する。



これらの反応は可逆的で、昇温、または、二酸化炭素分圧の低下により、吸収剤が再生し、同時に、高純度の二酸化炭素を生成する。高温二酸化炭素吸収剤と化石燃料の水蒸気改質反応（ $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ ）の組み合わせでより高い転化率が得られると期待できる一方で、吸収剤によっては、共存

する水蒸気と水酸化物を形成し二酸化炭素吸着能を示さないことが熱力学平衡計算からわかった。表1には二酸化炭素の吸収・脱着条件の例を示す。

2.2 吸収剤の調整・評価： 吸収剤は、 AO_2 粉末と対応する炭酸塩をモル比で1：1又は、1：2に混合し、平衡温度以上に加熱して合成した。 AO_2 粉末は、市販の TiO_2 、 SiO_2 粉末に加えて、アルコキシドの加水分解、重縮合により合成したものを用い、 AO_2 粉末の粒子径の違いが二酸化炭素吸収に与える影響を検討した。また、異なる原子価の金属をドーピングする効果も検討した。粉末試料は、XRDによる結晶相の同定や、SEMによる粒径の観察を行った。吸脱着速度や吸収量の評価は、熱重量測定により行った。また、任意の組成の混合ガスを導入できるように装置を改良した。

図2には、 Li_2TiO_3 、 Li_4TiO_4 、 Ba_2TiO_3 、 Ba_4TiO_4 を二酸化炭素（1気圧）中で昇温した場合の重量変化を示す。 Li_4TiO_4 、 Ba_4TiO_4 は式（1）、（2）が進行すれば、1モルあたり2モルの二酸化炭素を吸収でき、 Li_2TiO_3 、 Ba_2TiO_3 は式（2）の反応で等モルの二酸化炭素を吸収できる。吸収速度は高温ほど速く、 Ba_4TiO_4 は370℃程度から、 Li_4TiO_4 は650℃程度から、反応が加速的に進行し、最大で凡そ等モルの二酸化炭素を吸収した。一方、 Li_2TiO_3 、 Ba_2TiO_3 による二酸化炭素の吸収は0.1モル以下と小さく、式（2）の反応が遅いことがわかった。

長期にわたる吸脱着の再現性は、重要な課題の一つである。吸収剤によっては吸脱着を繰り返すことで粒径が大きくなり、吸収速度が遅くなる傾向が見られた。 Ba_4TiO_4 は繰り返しの影響が小さく、10回の繰り返しによる吸脱着速度や吸収能の低下は見られなかった（図3）。

表1 平衡温度の一例（この温度以上で二酸化炭素の放出が、以下で吸収が起こる）

吸収剤	$P_{CO_2} = 0.01 \text{ atm}$ の平衡温度（℃）	$P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$ の平衡温度（℃）
$CaZrO_3$	404	561
Li_4SiO_4	471	724
$SrAl_2O_4$	491	665

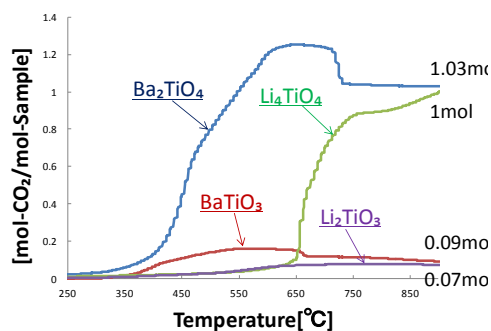


図2 CO_2 吸収（1気圧 CO_2 、昇温 $15^\circ C/min$ ）

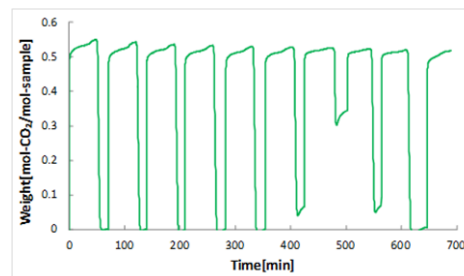


図3 CO_2 吸脱着の繰り返し（吸収：1気圧 CO_2 、700℃、脱着：1気圧窒素、900℃）

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

下記表に経費の使用計画と実績を品目ごとに記す。学会参加用旅費は別予算を充てることができたため、すべての経費は試薬、ガス、バルブを始めとした装置備品類の購入に充てた。

表 1 経費の使用計画と実績（単位：円）

品目	申請時の計画	実績
設備備品費	0	0
消耗品費	1,767,000	1,200,000
借料損料	0	0
印刷費	10,000	0
旅費	200,000	0
謝礼金	0	0
その他	0	0
合計	1,997,000	1,200,000

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

高温二酸化炭素吸収性能の高い材料の開発指針として、粒径が小さく、吸脱着を繰り返しても粒径に変化が起きない事に加えて、ドーピング量やドーピング種を変化させてイオン導電性を向上させることによる性能向上の可能性が示された。本研究期間では、熱力学計算で選択した材料の一部を試験し、ドーピング効果の試験を始めた。残りの材料の試験や、ドーピング量やドーピング種の影響の詳細な検討を通して、より性能の高い吸収剤が開発できると期待できる。

また、これら材料は高温で二酸化炭素を除去できる膜（図 4）としても応用可能である。この場合、吸収剤とは異なり再生工程は必要なく、一定の温度の下で連続して二酸化炭素を除くことができる。本研究で得られた吸収・脱着速度やドーピング効果を始めとした知見は、高温二酸化炭素分離膜の開発を促進しえる。

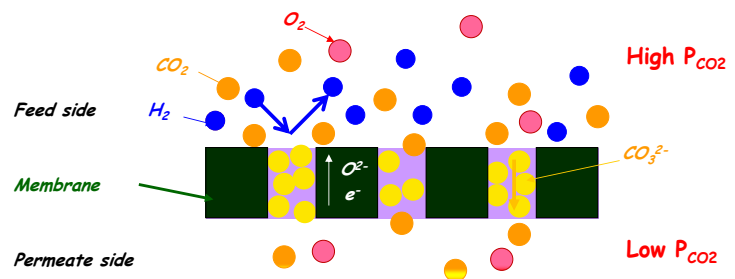


図 4 高温二酸化炭素分離膜(Dual-Phase 膜)のモデル

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. Izumi Kumakiri, KIFEE symposium, 9-12, Sept., 2012, Trondheim, Norway
2. 岡本 崇利、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、日本化学工学会秋季大会、2013 年 9 月 16～18 日、岡山大学、“高温二酸化炭素分離を目的としたセラミックス吸収剤の開発”
3. Izumi Kumakiri *et al.* “High temperature CO₂ capture with Ruddlesden-popper type materials” (投稿準備中)