

アミン吸収液とイオン液体を組み合わせた 低消費エネルギーCO₂固体吸収剤の開発

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 助教 小玉 聡

1. はじめに

2013年に公表されたIPCC第5次報告書第1作業部会報告書において、1750年以降の二酸化炭素の大気中濃度の増加は地球のエネルギー収支の不均衡に最も大きく寄与しており、二酸化炭素(CO₂)の累積排出量と世界平均地上気温の上昇量はほぼ比例関係にあることが示された[1]。その一方で、我が国においては近年原子力発電所の運転ができない状況が続いており、逼迫する電力需要を火力発電所の稼働率向上により賄っている。これによりCO₂排出量が増加しており、いずれCO₂排出量を抑制するための対策が求められることが予想される。大気中へのCO₂の放出量を削減するために様々な技術が開発されているが、現在最も費用対効果が大きい手法のひとつとして工場や発電所などCO₂大規模発生源からのCO₂分離回収(CCS)プロセスが研究されている。このプロセスは、CO₂大規模発生源からのCO₂分離技術および地下や海中への隔離技術から構成される。このうちCO₂分離には大量のエネルギーが必要で、CCSプロセス全体の約7割のコストを占めると計算されている[2]ため、低消費エネルギーかつ低コストなCO₂分離技術の開発が求められている。現在開発が進められているCO₂分離技術として主に吸収液法、吸着法、膜分離法があり、石炭火力複合発電所(IGCC)で発生するCO₂を含む高圧なガスに対しては、物理吸収液や吸着剤(圧力スイング法)、膜分離によるCO₂分離プロセスを用いることができるが、現状では多くのCO₂大規模発生源から排出される排ガスは圧力が常圧か高々数気圧程度であり、これらのガスに対しては図1に示す化学吸収液、図2に示す吸着剤(温度スイング法)を用いる必要がある。化学吸収法は現在最も実用化に近い段階まで開発されており、一部では商用で用いられている。しかし化学吸収法は分離回収に必要なエネルギーが大きく、モノエタノールアミン(MEA)水溶液を吸収液として用いた場合では分離回収エネルギーは4.12GJ/t-CO₂になると報告されている。吸着法では、CO₂吸着剤としてゼオライトなどが提案されているが、吸着容量が大きく特性に優れたゼオライトは排ガス中に含まれる水を優先的に吸着してしまうため、図2に示すように前段に水分の除去装置が必要となり、エネルギー消費量が増加する。水分除去の必要がない吸着剤も開発されているが、現状では既存のものと比較して吸収容量が小さいことが課題である。

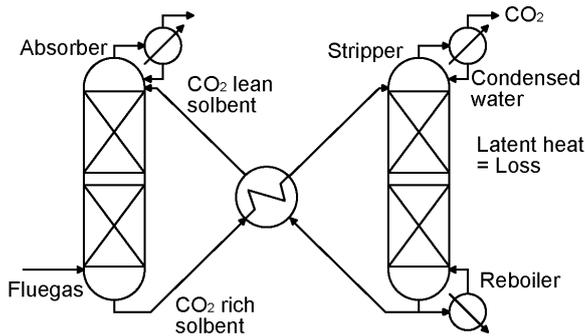


図1 化学吸収液による CO₂分離回収

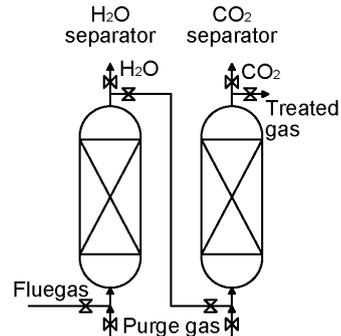


図2 吸着剤による CO₂分離回収

2. 固体吸収剤

以上の方法とは別に、アルミナなどの多孔質材料にアミンを担持させることによって吸収液と吸着剤の間のような特性を持つ「固体吸収剤 (Solid sorbent)」が米国 NETL などにより開発されている[3,4]。これは、これまで数多くの研究がされているアミン系の吸収液の特性と吸着剤の特性を併せ持ち、溶媒の揮発による分離回収エネルギーのロス を低減すると共に、水蒸気の存在下でも吸収能力が低下しないという利点を持つ (図3)。さらに、これらの液の組み合わせによっては本研究で対象としている常圧の排ガスのみならず、中圧～高圧の排ガスにも適用できると期待され、本技術の適用範囲は非常に広い。しかしながらこの技術は未だ開発途上で、また CO₂ の吸収や放散の操作に伴いアミンが揮発してしまうという問題がある。この問題を解決するため、様々な手段が検討されている[4]。本研究では、アミンにイオン液体を混合し、その相互作用によりアミンの揮発が少なく長寿命な CO₂ 固体吸収剤の開発を目的とする。

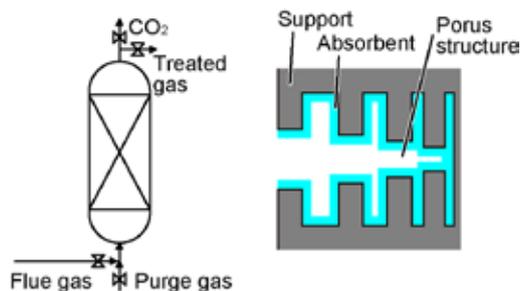


図3 固体吸収剤による CO₂分離回収と固体吸収剤の概略図

3. 実験方法

3.1 試料の調整

液体試料

固体吸収剤の吸収液を開発するため、以下のアミンとイオン液体の組み合わせについて探索した。

①モノエタノールアミン (MEA) : CO₂の吸収液として広く用いられる。CO₂の吸収速度は早いですが吸収反応の反応熱が大きく、また揮発性が高い。本研究においては、他のアミンとの比較のために使用した。

②テトラエチレンペンタミン (TEPA) : 分子量が大きく、揮発性の低いアミンとして選定した。また、アミノ基が多いので CO₂ 吸収容量が大きくなることを期待した。粘度が高いため、化学吸収法の吸収液としては通常用いられない

③1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EmimDCN) : イミダゾリウム系のイオン液体で、アルキル基としてエチル基を持つ 1-ethyl-3-methyl imidazolium とジシアナミドの混合物。親水性のため、アミンと担体の両方と親和性が高いと考えられる。

④1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EmimBF₄) : イミダゾリウム系のイオン液体で、③と同じくアルキル基としてエチル基を持つ 1-ethyl-3-methyl imidazolium とテトラフルオロホウ酸の混合物。疎水性のため、アミンと担体との親和性は低いと考えられる。以上の化合物の構造式を図4に示す。

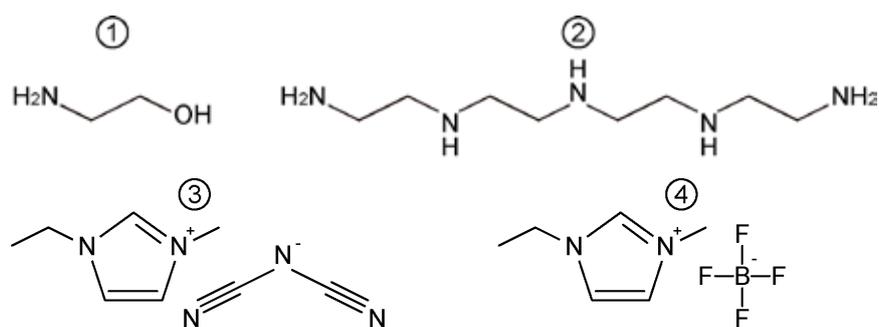


図4 本研究で用いた化合物の構造式

①MEA、②TEPA、③EmimDCN、④EmimBF₄

固体吸収剤の調製

固体吸収剤の調整にあたり、担体として既報[3]で用いられている多孔質 PMMA を用いた。本研究で用いた試料はダイヤイオン HP2MG で、粒径はおよそ 300 μ m、細孔容積は 1.2 ml/g、比表面積は 570 m²/g である。PMMA への吸収液の担持は同じく既報を参照した。担持させる PMMA の細孔容積の 10 倍に相当する体積の吸収液をメタノー

ルで希釈し、PMMA と混合して 70°Cでおよそ 30 分間加熱し、メタノールを揮発させて PMMA の細孔構造に液を担持させた。吸収されなかった液体は除去した。吸収液の担持前後の PMMA の重量変化より、吸収液の担持量はおよそ 24~26 wt%であった。

3.2 分析方法

TOC（全有機体炭素）測定

吸収液の分析に TOC 計（島津製作所 TOC-V_{CSH}）を使用した。この装置は、溶液を高温（680°C）で触媒中にて燃焼させ、発生した CO₂ を NDIR 方式のガスセンサで定量することにより水溶液中の全炭素（TC）濃度[mg-Carbon/L]を測定する。さらに、水溶液に塩酸を加えた際に発生した CO₂ を定量することで、無機炭素（IC）濃度[mg-Carbon/L]から溶存 CO₂ 量 C_{CO_2} [mol/L]を測定できる。

$$C_{CO_2} = IC/1000/12$$

TC と IC の差から、全有機体炭素（TOC）濃度が計算でき、水溶液中のアミンとイオン液体の濃度が算出できる。

$$C_{liq} = \frac{TOC/1000/12}{n_c}$$

ここで、 C_{liq} はアミン・イオン液体の濃度[mol/L]、TOCは TOC の測定結果[mg-Carbon/L]、1000 は mg から g への変換、12 は mg-Carbon から炭素の mol 数への変換、 n_c は分子あたりの炭素の個数の平均値であり、以下の式で与えられる。

$$n_c = n_{c1} \cdot m + n_{c2} \cdot (1 - m)$$

n_{c1} と n_{c2} はそれぞれアミンおよびイオン液体の分子あたりの炭素数、 m はアミンとイオン液体のうちのアミンの割合（モル分率）である。これらの分析結果から、以下の式によりアミン分子あたりに吸収された CO₂ の量（CO₂ ローディング） L [mol-CO₂/mol-amine]を測定した。

$$L = C_{CO_2}/(C_{liq} \cdot m)$$

TGA（熱重量分析）

液体試料および固体吸収剤に CO₂ が吸収される経時変化を測定するため、示差熱 - 熱重量同時測定装置（セイコーインスツル TG/DTA320 およびリガク TG-8120）を用いて熱重量測定を行った。吸収時は雰囲気温度を 40°Cとして、CO₂ 100%のガスを流通した。放散時は 110°Cとして N₂ 100%ガスを流通し、それぞれの条件での重量の変化を測定した。

3.3 吸収・放散試験

予備試験（液体試料を用いた試験）

液体試料に対してはバッチ式の試験装置を用いた吸収・放散試験も実施した。吸収試

験では、調製した試料 1 ml をオイルバス中に設置した 4 ml の反応容器に入れ、これに約 70ml/min の CO₂ を 1 時間流通させ、試料に CO₂ を吸収させた。この際のオイルバスの温度は 40℃とした。所定の時間 CO₂ を流通させたあと、サンプルを取り出した。また放散試験においては、オイルバスの温度を 110℃として窒素ガスのみを所定の時間流通させて試料を回収した。回収後の試料を TOC 計により分析し、CO₂ ローディングを測定した。この装置の装置図を図 5 に示す。

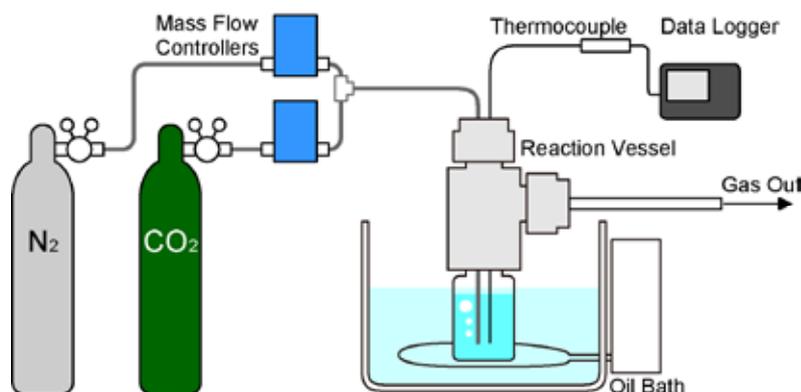


図 5 吸収-放散実験試験装置

CO₂ 吸収装置により試料中に CO₂ を吸収させた後、試料の全炭素 (TC) 量、全無機炭素 (IC) 量を TOC 計により測定した。

吸収液および固体吸収剤の CO₂ 吸収・放散試験

液体試料及び固体吸収剤への CO₂ 吸収及び放散の経時変化を測定するために、TG を用いて吸収・放散試験を実施した。吸収試験においてはプラチナ製の試料パンに試料をおよそ 50 mg (液体試料) または 15 mg (固体吸収剤) 入れ、試料台にセットした後に CO₂ を流通させ、電気炉の温度を 40 °C で一定として所定の時間重量変化を測定して重量の増加分を CO₂ の吸収量として CO₂ ローディングを求めた。その後の放散試験では、そのまま N₂ を流通させて 120℃まで昇温し、重量変化を測定し、重量減少分を測定した。一部の条件においては吸収試験と放散試験を繰り返したサイクル試験を実施した。

4. 結果と考察

予備試験 (液体試料を用いた試験)

バッチ式の試験装置を用いて MEA および MEA と EmimDCN をそれぞれ 50 % 混合した溶液へ CO₂ 吸収試験を実施した。この結果を表 1 に示す。

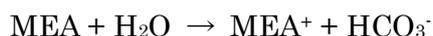
表 1 バッチ式試験装置による CO₂ 吸収後の CO₂ ローディング

Sample	CO ₂ loading [mol-CO ₂ /mol-amine]
MEA	0.429
MEA+EmimDCN	0.708

表 1 に示されたように、アミン 1 mol あたりの CO₂ 吸収量[mol-CO₂/mol-amine]は、MEA のみを用いたときよりもイオン液体 EmimDCN を混合させたときの方が大きかった。MEA のような 1 級アミンに CO₂ を吸収させるとカルバメートアニオンとカチオンを生じ、MEA 2 分子につき CO₂ 1 分子と反応するため、ローディングは最大 0.5 となる。



MEA とともに水が存在すると CO₂ がバイカーボネートアニオンを形成し、MEA 1 分子と水 1 分子につき CO₂ 1 分子が反応する。



イオン液体を加えた条件ではローディングが 0.5 以上であるため、EmimDCN が CO₂ のバイカーボネートアニオン生成に関与し、吸収を促進したと推測される。

ついで、TG を用いた吸収液の高温 (110 °C) 下での各溶液の重量変化を測定した。測定に用いた溶液は、バッチ式の試験装置を用いた際と同じく MEA および MEA と EmimDCN をそれぞれ 50 % 混合した溶液 (MEA + EmimDCN 50%) に加え、それぞれの溶液に CO₂ を吸収させた溶液を用いた。これらの液の掲示時間に対する重量変化を図 6 に示す。MEA および MEA に CO₂ を吸収させた溶液は温度上昇とともに 40 分程度で全量揮発した。また、MEA + EmimDCN は 70 分程度で液重量が約半分となり、イオン液体の重量分と一致した。この時点で MEA がすべて揮発したものと考えられる。これに対して MEA + EmimDCN に CO₂ を吸収させた溶液は他と比べ重量減少が緩やかであり、図には示していないものの 900 分後でも液重量は半分以上であった。このことから、アミンとイオン液体、CO₂ の共存によって何らかの作用が生じ、アミン揮発を抑制していると考えた。

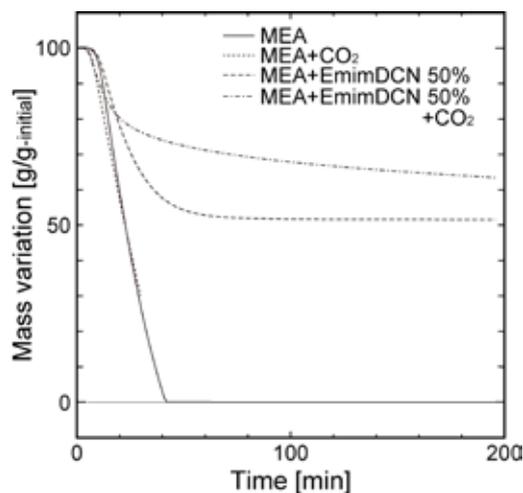


図6 110°Cにおける
液体サンプルの重量変化

固体吸収剤の CO₂ 吸収・放散試験

TEPA および EmimDCN を PMMA に担持した固体吸収剤

予備試験により、アミンとイオン液体の混合による CO₂ 吸収特性の変化と放散時の重量変化の抑制が示されたため、固体担体にアミンとイオン液体を担持し、重量変化から CO₂ の吸収・放散特性を評価した。なお、固体担体 (PMMA) へ MEA および MEA + EmimDCN の担持量が著しく小さく、さらに吸収試験においても CO₂ 吸収特性を示さなかったため、本実験ではアミンを変更して TEPA を用いた。

TEPA のみ、および TEPA と EmimDCN を 50% 混合した液を PMMA に担持したサンプル (PMMA+TEPA+EmimDCN 50%) について、TG による CO₂ 吸収・放散試験を実施した。吸収・放散時における重量の経時変化を図 7 に、重量変化が CO₂ の吸収・放散のみによると仮定したときのアミン 1 分子あたりの CO₂ 吸収量 (CO₂ ローディング) の経時変化を図 8 に示す。それぞれの図において、実験開始から 450 分頃までが CO₂ を吸収試験、その後 900 分までが CO₂ 放散試験に相当する。図 7 より、CO₂ 吸収時においては PMMA + TEPA + EmimDCN による CO₂ 吸収量は PMMA + TEPA の半分程度となっているが、図 8 に示す CO₂ ローディングではほぼ同一の値を示している。また、図 7 および図 8 において、放散時における重量変化とローディング変化の勾配が 3 段階に変化していることから、固体吸収剤の加熱により経時時間に伴い異なる機構での CO₂ 放散が起きていると考えられる。

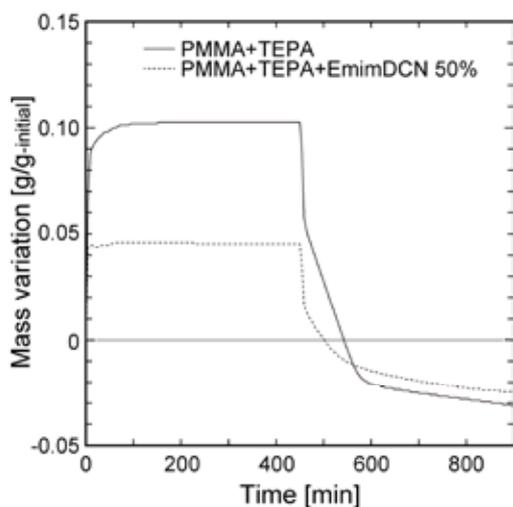


図7 TEPA (+EmimDCN) 担持
PMMA の CO₂ 吸収-放散特性
(重量変化)

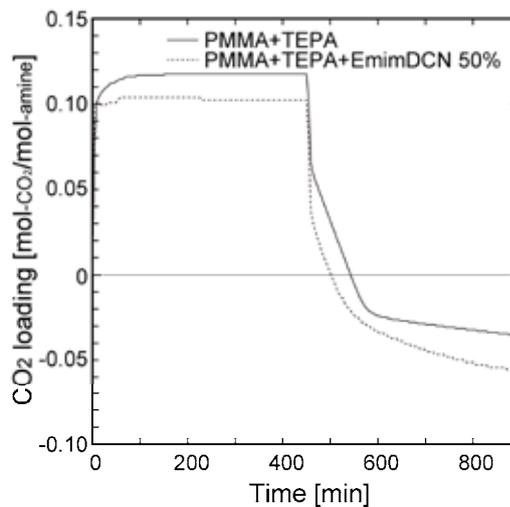


図8 TEPA (+EmimDCN) 担持
PMMA の CO₂ 吸収-放散特性
(CO₂ ローディング変化)

ついで、CO₂ 吸収・放散の繰り返し試験を実施した。吸収、放散における雰囲気温度変化後の保持時間を 30 分として、サイクルを 5 回繰り返した実験において、重量の経時変化を図 9 に、アミンの CO₂ ローディングの経時変化を図 10 に示す。この結果から、1 サイクル目では図 7 および 8 の結果と同様の傾向を示しているが、サイクルを繰り返すことによって EmimDCN を添加したサンプルにおいては吸収容量の低下が顕著となっている。図 9 よりサンプルの重量が減少していないことから、吸収容量の低下はアミンの揮発によるものではなく、CO₂ と EmimDCN との間で何らかの相互作用が起こるなど、別の要因によるものであると考えられる。

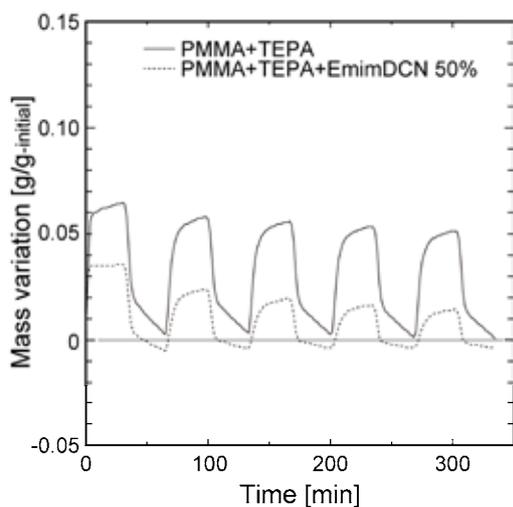


図9 TEPA (+EmimDCN) 担持
PMMA の CO₂ 吸収-放散
サイクル特性 (重量変化)

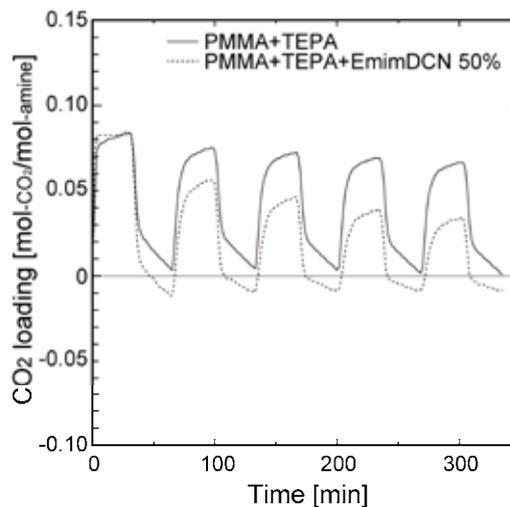


図10 TEPA (+EmimDCN) 担持
PMMA の CO₂ 吸収-放散
サイクル特性 (CO₂ ローディング変化)

TEPA および EmimBF₄ を PMMA に担持した固体吸収剤

これまでの検討で、イオン液体として EmimDCN を用いた固体吸収剤は CO₂ 吸収・放散反応に影響を与えて吸収容量が低下したことから、異なる特性を持つイオン液体を使用することとした。ここでは、EmimDCN と異なるアニオン (テトラフルオロホウ酸) を持ち、疎水性を示す EmimBF₄ を用いることとした。テトラエチレンペンタミンを担持した固体吸収剤 (TEPA) とテトラエチレンペンタミン 90%とイオン液体 EmimBF₄ を 10%の割合で混合したもの、50%の割合で混合したものをそれぞれ担持した固体吸収剤の CO₂ 吸収・放散性能をこれまでと同様に TG により比較した。吸収・放散時における重量の経時変化を図 11 に、アミンの CO₂ ローディングの経時変化を図 12 に示す。

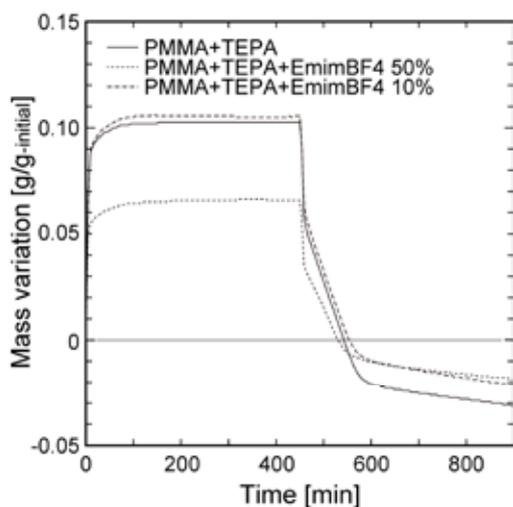


図 11 TEPA (+EmimBF4) 担持 PMMA の CO₂ 吸収-放散特性 (重量変化)

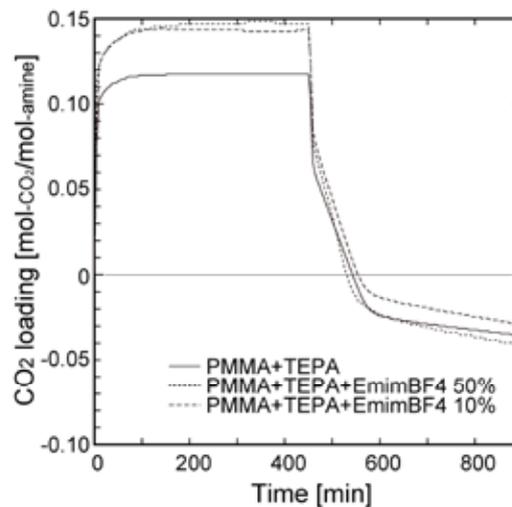


図 12 TEPA (+EmimBF4) 担持 PMMA の CO₂ 吸収-放散特性 (CO₂ ローディング変化)

イオン液体として EmimDCN を用いたとき (図 7、8) とは異なり、TEPA と同量のイオン液体を添加した場合 (PMMA+TEPA+EmimBF4 50%) は PMMA+TEPA の条件よりも CO₂ ローディングが大きい。ただし、このときのローディングは 0.15 程度と低いため、イオン液体がバイカーボネートアニオンの生成に関与しているのか、あるいはアミンとの反応を促進しているのかについては判別できない。また、TEPA 対 EmimBF4 の比が 9:1 のサンプル (PMMA+TEPA+EmimBF4 10%) でも、PMMA+TEPA+EmimBF4 50%と同程度のローディングを示している。このことから、イオン液体の量とは関係なく、その存在が CO₂ の吸収特性に影響を与えていると考えられる。また、図 11 より放散条件 (450 分~900 分) における重量減少は EmimBF4 を添加したサンプルの方が無添加のサンプルよりも緩やかであり、アミンの揮発を抑制する効果を与えていることが示された。また、図 7 の結果と同様に、放散時における重量変化は 3 段階の傾きを持っていることから、イオン液体の有無や種類に関係なく、経過時間に伴い放散現象が変化することが示唆された。この原因としては、吸収された CO₂ の放散反応にいくつかの段階があることや、CO₂ が放散される際の PMMA の細孔内拡散が放散速度へ影響していること、アミンの揮発などが考えられる。

次いで、PMMA+TEPA および PMMA+TEPA+EmimBF4 10%のサンプルについて、吸収・放散のサイクルを 700 分として、これを 3 回繰り返した実験を行った。この際の重量の経時変化を図 13、アミンの CO₂ ローディングの経時変化を図 14 に示す。図 11 と同様、図 13 に示す 1 回目のサイクルでは、EmimBF4 を添加したサンプルでは重量減少が無添加のサンプルよりも穏やかであるのに対し、2 回目以降のサイクルでは

EmimBF₄ を添加したサンプルの重量減少がより大きくなり、CO₂ ローディングの変化も小さくなってゆくことがわかる。

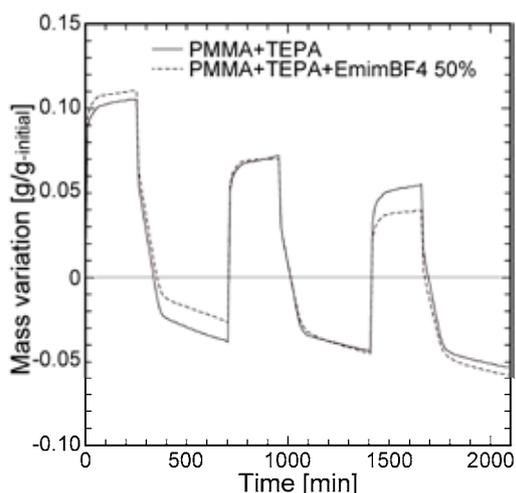


図 13 TEPA (+EmimBF₄) 担持 PMMA の CO₂ 吸収-放散 長時間 サイクル特性 (重量変化)

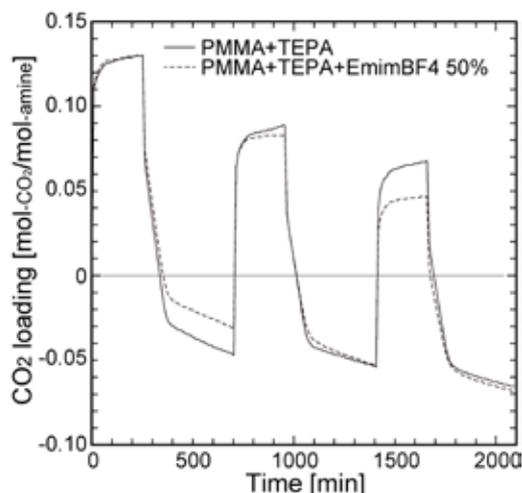


図 14 TEPA (+EmimBF₄) 担持 PMMA の CO₂ 吸収-放散 長時間 サイクル特性 (CO₂ ローディング変化)

前述の通り、放散時における重量変化は 3 段階の傾きを持っている。ここで、重量変化の 3 段階目の傾きはアミンの揮発によると考え、この段階に移行する前に次のサイクルに移行する条件で繰り返し吸収・放散試験を行った。この際の重量の経時変化を図 15、アミンの CO₂ ローディングの経時変化を図 16 に示す。これより、EmimBF₄ を添加しない条件 (PMMA+TEPA) では吸収・放散時の重量変化及びローディング変化が小さくなり、吸収容量が低下しているのに対して、添加した条件 (PMMA+TEPA+EmimBF₄ 10%) では CO₂ 吸収・放散サイクルを 5 回繰り返しても重量、CO₂ 吸収容量共にほとんど変化が見られなかった。これより、適切な操作条件で吸収・放散を行うことで、繰り返し使用によっても性能劣化が起こりにくい固体吸収剤を開発できることが示された。

今後、赤外分光法などにより吸収された CO₂ がどのような形で存在するか (カルバメートまたはバイカーボネート) を調べることで、この固体吸収剤による CO₂ の吸収現象をより深く理解でき、より吸収・放散特性に優れた固体吸収剤を開発できると考える。また、本研究で用いた PMMA は細孔構造を持ち、さらに、本実験では CO₂ 吸収・放散を重量分析により定量しているため、アミンの揮発と CO₂ の放散を区別できない。このため、特性が劣化していないことを確認するためには吸収・放散時におけるガスを

分析する必要がある。また、本研究では CO_2 の放散に要する熱量を測定していないため、 CO_2 分離回収エネルギーの推算は行えていない。この固体吸収剤の経済性を評価するためには、 CO_2 吸収容量、吸収速度および放散熱量を測定する必要がある。今後これらを検討し、プロセス評価を実施する予定である。

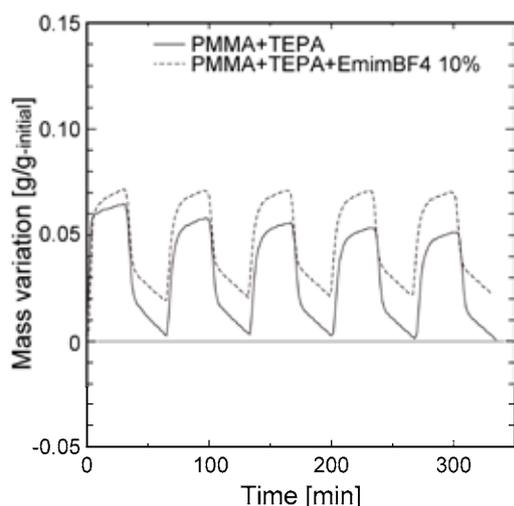


図 15 TEPA (+EmimBF4) 担持 PMMA の CO_2 吸収-放散 サイクル特性 (重量変化)

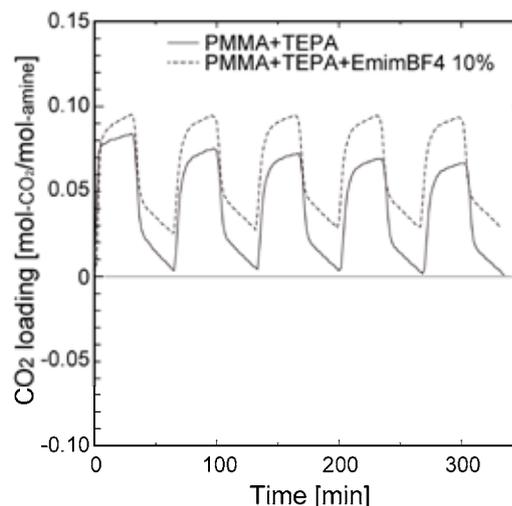


図 16 TEPA (+EmimBF4) 担持 PMMA の CO_2 吸収-放散 サイクル特性 (CO_2 ローディング変化)

5. まとめ

本研究のまとめを以下に示す。

- MEA と EmimDCN を混合した液体に CO_2 を吸収させることにより、放散条件でのアミンの揮発が抑制された。また、EmimDCN を添加した MEA に CO_2 を吸収させた際の CO_2 ローディングは 0.7 を示した。これは CO_2 がバイカーボネートアニオンとして吸収されているためであると推測された。
- TEPA と EmimDCN を混合し、これを PMMA に担持して固体吸収剤を作成した。しかし、EmimDCN を混合しない場合と比較して CO_2 吸収容量、ローディング共に減少し、イオン液体が CO_2 の吸収を抑制していることが示された。
- TEPA と EmimBF4 を混合し、これを PMMA に担持して固体吸収剤を作成した。しかし、EmimBF4 を混合しない場合と比較して CO_2 吸収容量、ローディング共に増加した。EmimBF4 の添加量が少ない条件 (PMMA+TEPA+EmimBF4 10%) でもその効果は見られた。固体吸収剤における吸収容量の低下はおそらくアミンの揮発によると考えられるが、適切な操作条件で吸収・放散を行うことで、

PMMA+TEPA+EmimBF₄ 10%のサンプルにおいては吸収容量の低下を抑制できた。

- ・ 今後、この固体吸収剤を用いたプロセスを構築するためには、吸収・放散時におけるガス分析や、CO₂の放散に要する熱量測定が必要である。より優れた特性を持つ固体吸収剤を開発するための CO₂ 吸収・反応機構の解明と合わせて、今後検討していく予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成 (2012 年度) により実施した。ここに深く謝意を表す。

参考文献

- [1] 「IPCC 第 5 次評価報告書 第 1 作業部会報告書 政策決定者向け要約」
http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGI_AR5_SPM_brochure.pdf
- [2] “A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture”, Kazuya Goto et al., Applied Energy 111, 710 – 720 (2013)
- [3] “Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide”, M.L. Gray et al., International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 3 – 8 (2008).
- [4] “Amino Acid-Functionalized Ionic Liquid Solid Sorbents for Post-Combustion Carbon Capture”, Xianfeng Wang et al., Applied Materials and Interfaces, 5, 8670 – 8677 (2013).