

電気化学的手法による革新的省エネルギーCO₂分離回収システムの開発

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 谷口育雄

1. はじめに

大気中温室効果ガスの濃度増加が、地球温暖化および気候変動を誘起する主要因の一つであり、平均気温増加によって、海水面の増加や局地的な干ばつ・砂漠化、または巨大ハリケーンのような異常気象などと密接に関連していることが明らかとなってきた。これらは不可逆的であり、甚大な人的および経済的損失につながる地球規模での深刻な問題である。温室効果ガスの主成分は二酸化炭素であり、早急な二酸化炭素の排出削減が求められている¹⁾。

大気中二酸化炭素濃度の増加を抑制することが出来る最も有力な方策の一つとして、二酸化炭素回収貯留技術 (CO₂ Capture and Storage, CCS) が挙げられる (図1)。これは、石炭および天然ガスなどの火力発電所や製鉄高炉などの大規模二酸化炭素排出源において、排ガス中に含まれる二酸化炭素を排出前に分離回収し、回収した二酸化炭素をパイプラインなどで輸送し、最終的に地中や海底下に貯留する一連の技術である。CCSはアメリカ、オーストラリア、およびヨーロッパではすでに実証試験が行われており、わが国でも苫小牧にて2016年度より、年間100万トンの二酸化炭素を貯留する実証試験が初めて行われる。しかしながら、CCSの実用化にはそのコスト削減が必須である。(公財)地球環境産業技術研究機構にて、CCSコストは7,300-12,400円/t-CO₂と試算されており、その内圧縮コストを含む二酸化炭素分離回収に要するコストは58-63%と大半を占める²⁾。よって、CCSの実用化には、効率的な二酸化炭素分離回収技術の確立が必須である。

既存の二酸化炭素分離回収技術として、アミン吸収法が知られている。排ガス中の酸性ガスである二酸化炭素を、塩基性アミン水溶液に通じて他のガス成分から分離し、加熱により二酸化炭素を気化させて回収する手法であり、汎用されているモノエタノールアミンを用いた場合の分離回収エネルギーは4.0 GJ/t-CO₂である³⁾。この分離回収技術において、火力発電所などで排熱回収を行っても、依然二酸化炭素回収時の加熱過程で多くのエネルギーを必要とする。

他の二酸化炭素分離回収技術として、ゼオライトなどの多孔体に二酸化炭素を吸着させて分離回収を行う吸着法、および分離膜によって二酸化炭素を選択的に分離回収する膜分離法が盛んに研究開発されている。吸着法では、吸着した二酸化炭素を回収する際、圧力差を利用する方法 (圧力変動吸着、pressure swing adsorption, PSA) と温度差を利用する方法 (温度変動吸着、temperature swing adsorption, TSA) があるが、装置の処理能力が小さく、火力発電所から排出される多量の排ガスの処理には適さない。また、膜分離法では、排ガスと分離膜の透過側の二酸化炭素分圧の差が分

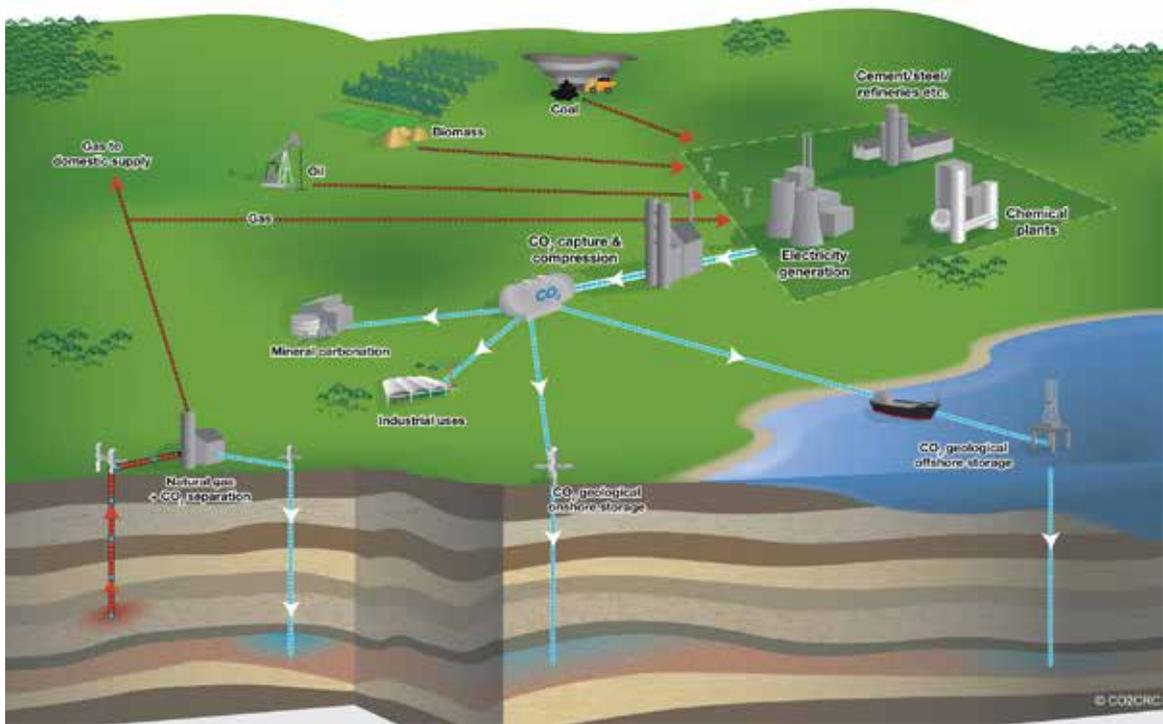


図 1. 二酸化炭素分離回収技術の概略図(<http://www.co2crc.com.au/>より引用)

分離の駆動力となるため、他の分離回収法と比較して、格段に省エネルギーであり、インフラの規模も小さいなど種々の特筆すべき利点がある。しかしながら、火力発電所から排出される排ガス中の二酸化炭素濃度は 13 %程度であり、分圧差（分離駆動力）が小さい。また、中空糸膜モジュールを考慮した際に、排ガスが分離膜を通過するにつれて二酸化炭素濃度（分圧）が小さくなるため、分離性能が小さくなる。よって、良好な二酸化炭素透過選択性と非常に高い透過性を有する分離膜の開発が必須であり、これまで米国 MTR 社の Polaris 膜のみが、膜モジュールで要求物性値をクリアして実証試験レベルに到達した唯一の例である。膜分離法は、石炭ガス化複合発電における水性ガスシフト反応後の合成ガス中の二酸化炭素分離や、天然ガス井における天然ガスの精製など、分離対象ガス中の二酸化炭素分圧が高い場合に適している二酸化炭素分離回収法である。

2014 年度の我が国の二酸化炭素排出量は 1.19 Gt/yr である。この内、事業用発電は 461 Mt/yr で全体の 38.7 %を占める。第 2 位の排出量である鉄鋼・非鉄・金属製品製造工業は 172 Mt/yr (14.5 %) であり、この 2 者を合わせると、国内二酸化炭素排出量の 53 %となる。よって、既存の火力発電所や製鉄所が、我が国における二酸化炭素の大規模排出源であり、これらを対象とした二酸化炭素分離回収技術の早期確立と実用化を行わなければならない。平成 26 年 8 月に総合資源エネルギー調査会基本政策分科会により発表されたロードマップ（図 2⁴⁾）では、2030 年に二酸化炭素分離回収コ

ストが 1,000 円台/t-CO₂ および分離回収エネルギーが 1.0 GJ/t-CO₂ の分離回収技術の開発が必要であり、本研究では、これを実現する新規の二酸化炭素分離回収法を提案し、その優位性について検討した結果を報告する。

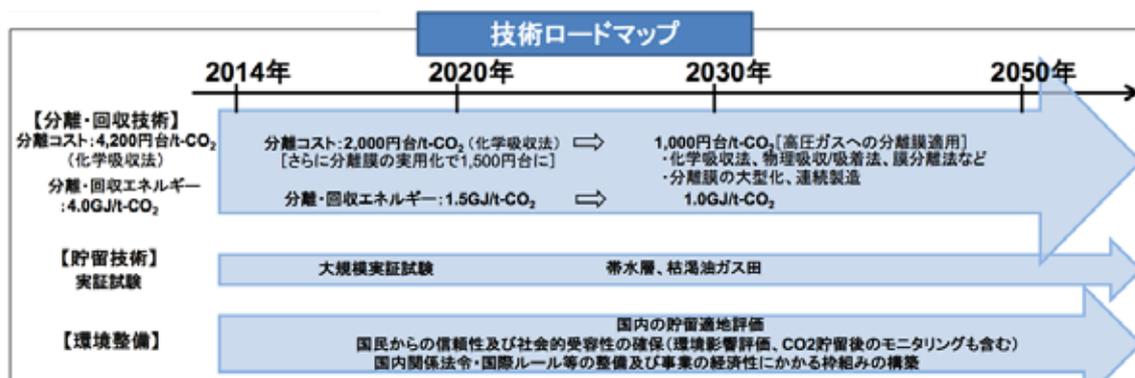


図 2. 二酸化炭素分離回収技術ロードマップ⁴⁾

2. 電気透析法による革新的省エネルギー二酸化炭素分離回収法

ここで提案する新規二酸化炭素分離回収法は、既存の吸収法の発展型であり、その概要を図 3 に示す。電気透析技術は、食塩製造、脱塩、アミノ酸精製などの食品・医薬分野、廃液の脱塩濃縮などの工業分野、および水処理分野に適用されている重要な基盤技術である。

電気透析法を用いた二酸化炭素分離回収では、分離回収技術の所要エネルギーを計算するためのモデルとして、大規模二酸化炭素排出源の一つである火力発電所の燃焼後排ガスからの二酸化炭素分離回収を考える。発電規模 110 万 kW の天然ガス火力発電にて、効率を 40%、1 kWh = 9,000 kJ とした場合、天然ガスを 2.5×10^5 Nm³/h (1.12×10^4 kmol/h)消費し、 1.12×10^4 kmol/h の二酸化炭素を排出する。そして、この排ガス中二酸化炭素の 90% を分離回収することを考える。

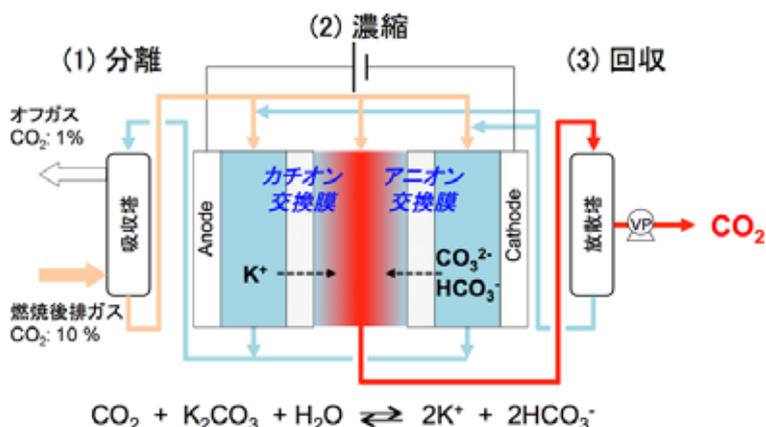


図 3. 電気透析法による新規二酸化炭素分離回収システムの概略図

既存技術であるアミン吸収液と同様に、(1) 燃焼後排ガスから排出される二酸化炭素を、炭酸カリウム水溶液を用いて他のガス成分から分離する。この際、二酸化炭素を飽和した水溶液の pH は 8-9 となるため、二酸化炭素は炭酸水素イオンとして存在すると仮定する。(2) この水溶液を電気透析により濃縮し、(3) 濃縮液中の二酸化炭素を放散塔にて減圧下で放散し回収する。

これら一連の操作において、炭酸カリウム水溶液（濃縮液および脱塩液を含む）を循環するために必要な循環ポンプの消費エネルギー W_{CP} 、電気透析に要する電気エネルギー W_{ED} 、そして放散塔で二酸化炭素を減圧放散させるための減圧ポンプの動力 W_{VC} を要し、これらの総和 $W_{total} (= W_{CP} + W_{ED} + W_{VC})$ が二酸化炭素分離回収所要エネルギーである。種々のエネルギーは以下の式によって算出した。

$$W_{CP} = Q^{conc} \cdot \Delta P^{onc} + Q^{dil} \cdot \Delta P^{dil} \quad (式 1)$$

$$W_{VP} = 0.63 \frac{\kappa}{\kappa - 1} P_s \cdot q \left\{ \left(\frac{P_d}{P_s} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} - 1 \right\} \quad (式 2)$$

ここで、吸収塔および放散塔の高さをそれぞれ 10 m と仮定し、圧力損失をそれぞれ 100 kPa とし、送液流量 Q (m³/s) と圧力損失 ΔP (Pa) の積で W_{CP} を求めた。また、*conc* および *dil* はそれぞれ濃縮側および脱塩側を示す。 W_{VP} の計算において、 κ , P_s , P_d , および q はそれぞれ比熱比 (CO₂: 1.29)、吸入空気圧力 (Pa)、吐出圧力 (=大気圧、Pa)、およびガス流量 (m³/s) である。また、減圧ポンプを多段した際の係数として 0.63 を用いた。また、 W_{ED} の所要エネルギーは、脱塩室と濃縮室の間のギブズ自由エネルギー差 ΔG (式 3) から算出することが出来る。

$$\Delta G = RT (\ln C_{K^+}^{conc} + \ln C_{HCO_3^-}^{conc} - \ln C_{K^+}^{dil} - \ln C_{HCO_3^-}^{dil}) \quad (式 3)$$

炭酸カリウム水溶液中に二酸化炭素を通じて飽和させると pH は 8-9 となるため、炭酸カリウム水溶液中で吸収された二酸化炭素のほとんどは炭酸水素イオンの状態で存在しており、よってアニオン交換膜を通過する陰イオンは全て炭酸水素イオンと仮定した。濃縮および脱塩両室において電気的中性条件より、 $C_{K^+}^{conc} = C_{HCO_3^-}^{conc} = C^{conc}$ および

$C_{K^+}^{dil} = C_{HCO_3^-}^{dil} = C^{dil}$ であり、活量係数を 1 と仮定して活量の影響を無視すると式 3 は式 4 と表すことができる。詳細については参考文献を参照いただきたい^{5,6)}。

$$W_{ED} = RT \ln \left(\frac{C^{conc}}{C^{dil}} \right) \quad (式4)$$

これまでの基礎検討結果⁵⁾から、初期炭酸カリウム濃度および電気透析による濃縮倍率は、それぞれ 1.0 mol/L および 1.7 倍が最適条件であり、本報告でもこの初期条件を踏襲した。所要エネルギーを放散塔における圧力に対してプロットした結果を図4に示す。これより、放散塔の圧力が大きい場合は、減圧ポンプの駆動エネルギー W_{VC} は小さくなるが、二酸化炭素の放散効率が低くなるため、水溶液の循環量が多くなる。よって、循環ポンプの駆動エネルギー W_{CP} が大きくなり、また電気透析エネルギー W_{ED} もより多量の水溶液の濃縮が必要となり、大きくなる。これらの総和から総所要エネルギー W_{total} は、下図の通り極小値をとり、放散塔圧力が 6 kPa 時に最小値 0.54 GJ/t-CO₂ となった。

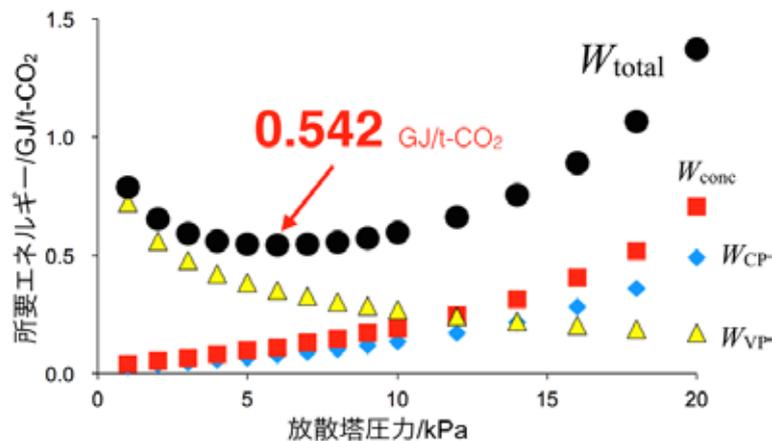


図4. 種々の抵抗等を見逃した際の電気透析法による二酸化炭素分離回収所要エネルギー
[K₂CO₃] = 1.0 mol/L, 濃縮倍率 1.7 倍

この値は現在のアミン吸収液による二酸化炭素分離回収技術の所要エネルギー (4.0 GJ/t-CO₂) と比較して著しく低い。しかしながら、実際には電気透析における溶液抵抗やイオン交換膜の抵抗を見逃しており、これらを考慮した場合の電気透析所要エネルギー W_{ED} は式5の通り表すことができる。 F はファラデー定数 (96,500 s·A/mol)、 n および m ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) はそれぞれ濃縮液および脱塩液の抵抗係数であり、 r_m^+ および r_m^- ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) は陽および陰イオン交換膜の抵抗値、 I (A/cm²) は電流密度である。ここで、溶液抵抗は膜抵抗と比較して小さいため、膜抵抗のみを考慮した所要エネルギー計算を行った。イオン交換膜は市販の CMV と AMV (旭硝子) を用い、操作条件での膜抵抗値はそれぞれ 5.33 および 1.19 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。結果を図5に示す。

$$W_{ED}' = (r_C + r_D)F \cdot I + (r_m^+ + r_m^-)F \cdot I + RT \ln \left(\frac{C^{conc}}{C^{dil}} \right) \quad (式 5)$$

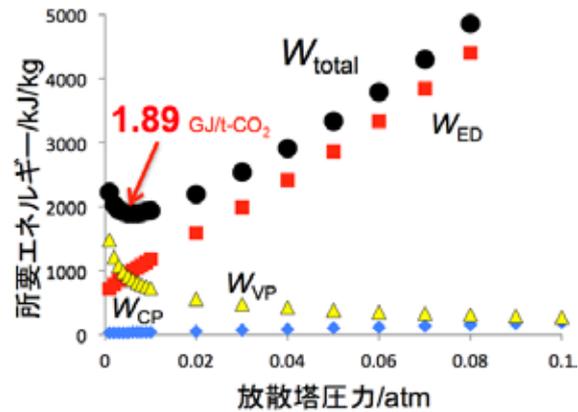


図 5. 膜抵抗を考慮した電気透析法による二酸化炭素分離回収所要エネルギー
イオン交換膜: AGC 市販膜 CMV および AMV、 $[K_2CO_3] = 1.0 \text{ mol/L}$ 、
濃縮倍率 1.7 倍

上図より、膜抵抗値を考慮することにより、総所要エネルギー W_{total} ($= W_{CP} + W_{ED} + W_{VP}$) の値が 1.89 GJ/t-CO_2 と増加した。この結果から、膜抵抗値が所要エネルギーを決定する因子の一つであることがわかる。そして、所要エネルギーの低減には低膜抵抗のイオン交換膜の開発が求められる。COURSE50 プロジェクトで(公財)地球環境産業技術研究機構が開発したアミン吸収液 η は、分離回収エネルギーが 2.0 GJ/t-CO_2 であり、世界で最も性能の良い吸収液として報告されているが、本報告の電気透析法による二酸化炭素分離回収法では、市販の透析膜を用いてもこの値を凌ぐ結果となった。今後は低抵抗イオン交換膜の開発により、さらなる所要エネルギーの低減が期待できる。

3. 新規イオン交換膜の開発

上述より、電気透析法による二酸化炭素分離回収技術の所要エネルギーを決定する因子の一つはイオン交換膜の抵抗値である。特に、炭酸水素イオンの透過に関連する陰イオン交換膜の膜抵抗値が高いため、本研究では低抵抗陰イオン交換膜の開発を検討した。新規陰イオン交換膜の調製のために、図 6 に示す四級アミン (アンモニウム塩) を有する vinylbenzyltrimethyl ammoniumchloride (a-St) を triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) および divinylbenzene (DVB) と三元共重合を行った。この際、a-St のモル比を 10% に固定した。重合反応は光重合開始剤として、Irgacure 184 を用い、最大波長 365 nm の UV 光を 1 時間照射して高分子膜を調製した。反応溶液

を種々の厚みのステンレススペーサーを用いて石英版ではさみ重合反応を行い、膜圧を制御した。得られた高分子膜を図6に合わせて示す。

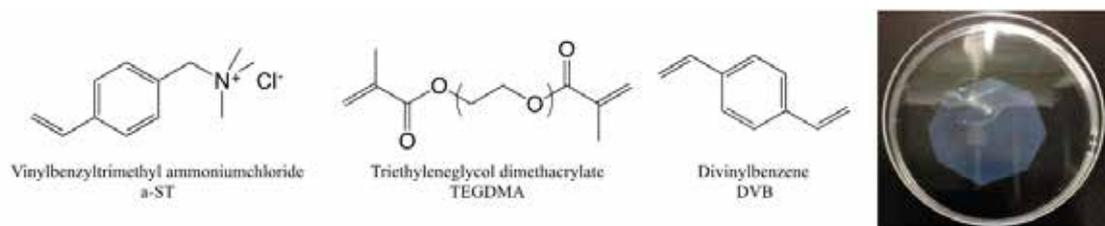


図6. 陰イオン交換膜作成に用いたモノマーと得られた高分子膜

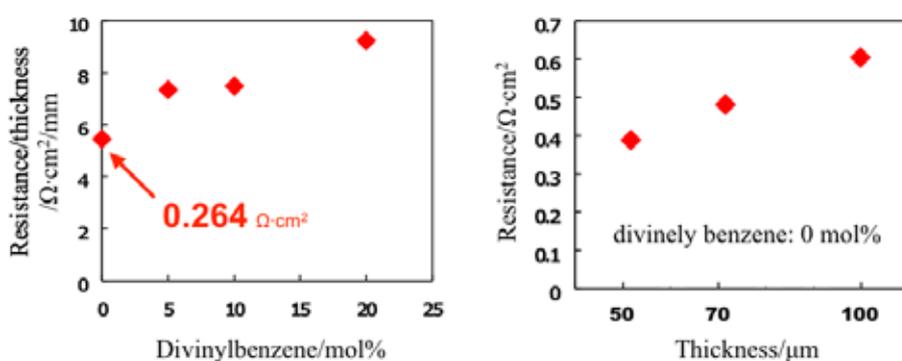


図7. 1.0 mol/L 炭酸カリウム水溶液中における膜抵抗値の DVB および膜厚依存性

図7に示す通り、得られた高分子膜の 1.0 mol/L 炭酸カリウム水溶液中での膜抵抗値は、DVB モル分率に比例して小さくなり、0%では単位膜厚あたりの抵抗値は $0.26 \Omega\cdot\text{cm}^2/\text{mm}$ まで減少した。また、膜厚が小さくなるほどイオン交換膜の抵抗は小さくなった。膜圧を $70 \mu\text{m}$ と固定して、DVB の割合を種々変化させた際の膜抵抗値を図8aに、また動的輸率を図8bに示す。疎水性である DVB の割合が増加するにつれ、特に DVB モル分率が 30%以上では直線的に抵抗値が増加したが、70%でも $1.8 \Omega\cdot\text{cm}^2$ であり、市販の AMV より抵抗値は低かった。しかしながら、調製した高分子膜の動的輸率を測定した結果、DVB モル分率の増加につれて輸率は上昇するが、70%においても 0.65 をわずかに超える程度であった。一般にイオン交換膜として使用されている輸率は 0.95 以上であり、イオンと共に水も大量に移動してしまうため、通電しても炭酸カリウム水溶液を濃縮することは出来ない。

本検討では親水性モノマーとして TEGDMA を用いたが、親水性が高過ぎることが低い輸率の原因であったと考えられる。今後は TEGDMA より親水性が低く、架橋により高分子膜の力学物性を向上させる事が出来る架橋剤の選定が検討課題である。また、光架橋重合は非常に簡便な調製法であるが、膜厚が $50 \mu\text{m}$ 以下では石英版からの剥離時に膜が破損することがあるため、熱重合によってテフロンスペーサーを介した膜厚制御が製膜には適していると考えられた。

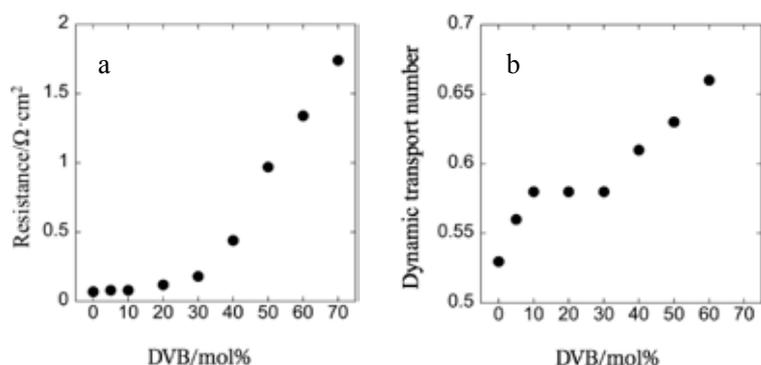


図 8. 調製した高分子膜の膜抵抗値(a)と動的輸率(b)の DVB モル分率依存性

次に、株式会社 ASTOM のご厚意により、開発中の低膜抵抗イオン交換膜（ATE-2 および CTE-2）を提供いただき、所要エネルギー計算を行った。その物性値を市販膜（AMV および CMV）と比較したものを表 1 に示すが、陽イオンおよび陰イオン交換膜ともに膜抵抗値は市販膜と比較して著しく低い。これは、市販膜の膜厚は 130 μm であったが、これらの試料の膜厚は 30 μm 程度であった。しかしながら、0.5 mol/L 塩化ナトリウム水溶液中での動的輸率はともに 0.95 以上であり、イオン交換膜としての基本的物性を有している。そして、これらの膜抵抗値を用いて電気透析による二酸化炭素分離回収の所要エネルギー計算を行った。結果を図 9 に示す。

陽イオンおよび陰イオン交換膜の膜抵抗値を小さくすることによって、電気透析に要するエネルギーが劇的に減少し、その結果総所要エネルギーも著しく減少することがわかった。そして、その値は 0.81 GJ/t·CO₂ となり、2030 年の技術ロードマップの目標値である 1.0 GJ/t·CO₂ を十分に達成することが分かった。既存のアミン水溶液を用いた化学吸収法では、蒸発潜熱や顕熱が大きいいため 2.0 GJ/t·CO₂ 以下へのエネルギー低減は非常に困難であり、アミンを固体吸着剤に固定した吸着法で 1.5 GJ/t·CO₂ を目標として検討されている⁸⁾。これと比較して、本技術はさらに省エネルギーであることが示された。

表 1. 市販および ASTOM 開発イオン交換膜の物性値

物性値	アニオン交換膜		カチオン交換膜	
	AMV	ATE-2	CMV	CTE-2
膜抵抗* (Ω·cm ²)	5.33	0.497	1.19	0.223
輸率**	>0.95	>0.95	>0.95	>0.95

*1.0 mol/L KHCO₃ 中での測定値、**0.5 mol/L NaCl 中での測定値

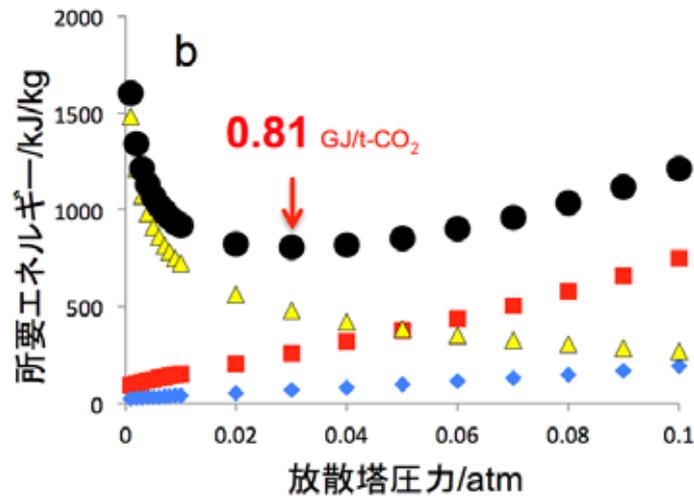
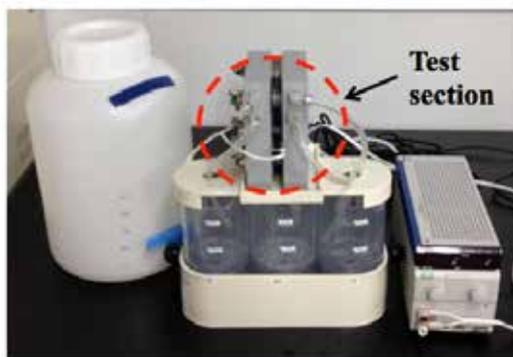


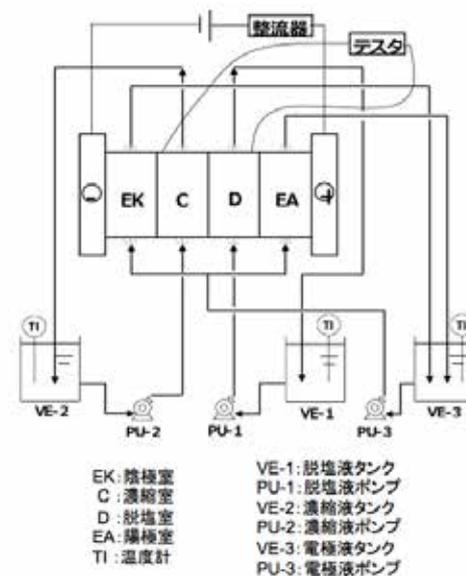
図 9. 膜抵抗を考慮した電気透析法による二酸化炭素分離回収所要エネルギー
イオン交換膜: ASTOM 開発膜 CTE-2 および ATE-2、 $[K_2CO_3] = 1.0 \text{ mol/L}$ 、
濃縮倍率 1.7 倍

4. まとめ

今回の検討では、低膜抵抗値を有する高分子膜の調製を行ったが、電気透析における重要なパラメータの一つである動的輸率が実用レベルに到達しなかった。しかしながら、市販はされていないが、低膜抵抗値を有する ASTOM 開発のイオン交換膜を用いた場合、本報告で提案する電気透析による二酸化炭素分離回収法では、その所要エネルギーが 0.81 GJ/t-CO_2 と他に類を見ない極めて低い値を示すことが分かった。



電解装置外観 (DW-Lab 型)



電解装置フロー図 (DW-Lab 型)

図 10. DW-Lab 型電気透析装置の概略と電気透析実験の様子

現在は図 10 に示す実験装置を用いて、電気透析実験を行い実測データの取得を行い、計算結果との整合性を検討している。また、二酸化炭素を放散塔にて減圧放散させる際に、水蒸気も二酸化炭素中に混入するが、冷却により水蒸気を凝縮させる事で減圧ポンプの駆動エネルギーが低減できるなど、プロセスの精査を行う必要がある。しかしながら、本報告における二酸化炭素分離回収技術は他の分離回収技術と比較しても、著しく省エネルギープロセスであるため、問題点の早期解決とスケールアップによる本技術の早急な検証が必要であると考えられる。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21 世紀財団より2014年度技術研究助成を受けて行われたものであり、深く感謝の意を表します。また、本研究を行うにあたり、イオン交換膜の抵抗値測定をはじめ種々のご助言を頂いた山口大学大学院理工学研究科の比嘉充教授ならびに比嘉研究室の皆様、そしてイオン交換膜をご提供いただいた株式会社ASTOMにも併せて深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Stern Review on the Economics of Climate Change 2006,
http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20100407011151/http://www.hm-treasury.gov.uk/sternreview_index.htm.
- 2) (公財)地球環境産業技術研究機構、二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業、平成 17 年成果報告書。
- 3) Mimura, T., Honda, A., Iijima, M., Mitsuoka, S., Improvement of Measuring Method for the Thermal Energy of Carbon Dioxide Removal by an Advanced Bench Scale CO₂ Recovery Equipment, *Kagakukogaku Ronbunshu*, **27**, 335-378, 2001.
- 4) http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_policy_subcommittee/014/pdf/014_008.pdf.
- 5) Taniguchi, I., Ioh, D., Fujikawa, S., Watanabe, T., Matsukuma, Y., Minemoto, M., An alternative CO₂ capture by electrochemical method, *Chem. Lett.*, **43**, 1601-1603, 2014.
- 6) 谷口育雄, 電気透析技術を用いた革新的省エネルギーCO₂分離回収法, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **69**, 363-372, 2015.
- 7) COURSE50 project, <http://www.jisf.or.jp/course50/>.
- 8) <http://www.rite.or.jp/chemical/project/2014/04/solid1.html>

7. 業績発表など

7-1 招待講演

1. 谷口育雄、「電気透析を用いた革新的省エネルギーCO₂分離回収法」、2015年度日本海水学会西日本支部秋季講演会、徳山、2015年10月30日
2. Ikuo Taniguchi, “An alternative CO₂ capture by electro dialysis”, I²CNER Annual International Workshop, Fukuoka, Feb. 4, 2016.

7-2 国際学会発表

1. Ikuo Taniguchi, “An alternative CO₂ capture by electro dialysis”, Advanced Membrane Technology VI: Water, Energy, and New Frontiers, Sicily, Italy, Feb. 9, 2015.
2. Takahiro Yamada, Ikuo Taniguchi, Mitsuru Higa, An effective CO₂ capture technology by electro dialysis, Taiwan/Japan/Korean Joint meeting on Chemical Engineering, Kaohsiung, Taiwan, Nov. 5, 2015.
3. Takayuki Yamada, Ikuo Taniguchi, Mitsuru Higa, “Effect of water vapor on CO₂ capture by electro dialysis”, the 10th conference of Aseanian Membrane Society meeting, Nara, Jul. 26-29, 2016.

7-3 国内学会発表

1. 谷口育雄、河村直樹、比嘉充、「電気透析法による効率的CO₂分離回収法」、第64回高分子学会年会、札幌、2015年5月27日
2. 山田貴大、谷口育雄、比嘉充、「電気透析法を用いたCO₂分離・回収システムのための低抵抗イオン交換膜の開発」、膜シンポジウム2015、神戸、2015年11月26日
3. 山田貴大、谷口育雄、比嘉充、「電気透析法を用いたCO₂分離回収システムにおける放散過程の水蒸気の影響」、化学工学会第81年会、大阪、2016年3月15日（予定）
4. 山田貴大、谷口育雄、比嘉充、「電気透析法を用いたCO₂分離回収システムにおけるイオン交換膜の水浸透性の影響」、日本膜学会第38年会、東京、2016年5月10-12日（予定）

7-4 書籍など

1. 谷口育雄、「電気透析技術を用いた革新的省エネルギーCO₂分離回収法」、Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 69, 363-372, 2015.