

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06888

研究課題名(和文) 表面修飾した金属酸化物によるアミン吸収液からのCO₂放散に及ぼす影響の解明研究課題名(英文) Effects of surface-modified metal oxide on CO₂ desorption from amine absorbents

研究代表者

高橋 伸英 (Takahashi, Nobuhide)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：40377651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂を火力発電所などの排ガスから分離する技術の一つである、CO₂と吸収液の化学反応を利用した方法では、吸収したCO₂を放散させ吸収液を再生するための熱エネルギーの削減が課題である。その方法として、本研究では酸性官能基を修飾したアルミナ粒子を吸収液と接触させることにより、100 未満での放散を促進させる方法を検討した。その結果、スルホン基修飾粒子が高い放散促進効果を有することを明らかにした。また、実用化を見据えた、粒子を充填した流通式の反応器でも放散促進効果を示すことを確認するとともに、反応器内の放散速度分布が明らかになり、放散装置の設計指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO₂を火力発電所などの排ガスから分離回収し地中に貯留するCO₂回収貯留技術が温暖化対策として注目されているが、その実用化のためには、その過程で消費されるエネルギーの削減が必要である。CO₂を吸収した吸収液からCO₂を放散し吸収液を再生する従来の方法は100 以上のスチームにより過剰な熱を供給することで行われているが、本研究の方法により、100 未満でも十分な速度で放散が進行し、所要エネルギーを大幅に削減することができ、実用化に近づくこと期待される。また、添加する粒子の酸性質がアミン吸収液からのCO₂放散に及ぼす影響が明らかになり反応メカニズムが解明されるとともに、反応装置の設計指針が得られる。

研究成果の概要(英文)：As for the CO₂ chemical absorption method, which is one of the technologies for separating CO₂ from flue gases from large-scale emitting sources like fire power plants, it is crucial to reduce the energy consumption in the regeneration of the chemical absorbent with CO₂ desorption for its expanded introduction. Then, this study examined the method where alumina particles modified with acidic functional groups were added to the chemical absorbent to promote CO₂ desorption under 100 degrees C. As a result, it was found out that the addition of the alumina particles modified with sulfonic group was highly effective in promoting CO₂ desorption. This was also confirmed in the continuous fixed bed reactor packed with the particles. Moreover, the spatial distribution of CO₂ desorption rate in the continuous reactor was investigated and the characteristics of the reactor were elucidated.

研究分野：化学工学、環境工学、反応工学

キーワード：地球温暖化対策装置 容量係数 CO₂回収貯留 化学吸収法 低温放散促進 酸触媒添加による放散促進 固定床型放散

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 二酸化炭素回収貯留 (CCS) の課題

2015年12月のCOP21において採択されたパリ協定では、産業革命以前からの温度上昇を2°C以内に抑えることが合意された。これを達成するためには大気中CO₂濃度を450ppm程度に安定化させる必要があるが、そのための技術シナリオのほとんどが二酸化炭素回収貯留 (CCS) を含んでおり、CCSなしでは目標の達成は困難であると言われている。排ガスからCO₂を分離する技術の中で、CO₂と吸収液の化学反応を利用する化学吸収法は、常圧で低CO₂濃度の排ガスに適用できる方法として実用化に最も近いと期待されている。しかし、全体コストの約7割を分離コストが占める。また、CO₂分離回収に要するエネルギーが大きく、その90%は吸収液再生のための加熱に要するエネルギーである。CCSの実用化、普及・拡大のためには、CO₂分離回収コストと吸収液再生エネルギーの大幅な削減が必須である。

(2) 再生エネルギー低減のための既往の研究

そこで本研究代表者は、吸収液再生エネルギー削減のために、熱操作ではなく圧力操作による吸収液再生プロセス開発に取り組んできた。アルミナ製多孔質中空糸膜を用い、膜の片側を減圧することによりCO₂リッチ吸収液が膜を透過し、その際にCO₂が放散される。膜の細孔径や膜厚などが放散速度に及ぼす影響を調査し、膜と液の接触面積・時間がCO₂放散に影響を及ぼすことを見出した。一方、液と接触するアルミナの化学性も放散に影響するのではないかと考えた。そこで、基礎実験として、アルミナ粒子の表面をアミノ基 (-NH₂)、リン酸基 (PO₃H₂) で修飾し表面化学性を変化させ、CO₂放散への影響を調査した。その結果、酸性官能基であるリン酸基で修飾した粒子で濃度低下が大きく、放散が促進されることを見出した。一方、Regina大のShiらは酸触媒であるゼオライトH-ZSM粒子、または、γアルミナ粒子をアミン吸収液に添加することによりCO₂放散が促進されると報告した。このように吸収液に酸性の無機酸化物を添加することによる放散促進が明らかとなっており、100°C以下の温度で高い放散速度を得ることができれば、従来加熱に必要とされたスチームが不要になるばかりでなく、液加熱、液の蒸発潜熱が不要になるため、大幅なエネルギー削減になると期待される。

(3) 課題と研究の動機

吸収液に酸性粒子を添加することによる放散促進が実証されてきたが、これが粒子の細孔構造、比表面積などの物理的性質によるものか、酸特性で表される化学的性質によるものかは明らかになっていない。また、この放散促進効果が反応速度に影響するのか、それともCO₂と吸収液の平衡に影響を及ぼすか、そのメカニズムについても不明瞭である。さらに、もし吸収液中に供給されたプロトンにより放散反応が促進されたのであれば、実際の連続式の流通プロセスでは多量のプロトンを供給し続けなければならなくなると考えられるが、連続式の流通プロセスにおける放散促進効果の持続性については不明である。これらのことを明らかにしたいというのが本研究の動機である。

2. 研究の目的

本研究は、排ガス中のCO₂とアミン系の吸収液との化学反応を利用しCO₂を分離する化学吸収法において、CO₂を吸収した吸収液からCO₂を放散し吸収液を再生する際に、CO₂を吸収した吸収液と表面修飾したアルミナを接触させることにより、より低温での放散を可能とし、吸収液再生に要するエネルギーを大幅に削減することを目指し、酸性粒子による放散促進のメカニズムを明らかにするとともに、連続放散プロセスでの効果の持続性を明らかにすることを目的とする。具体的には以下の項目について検討を行う。

- (1) 酸性官能基修飾アルミナ粒子の特性評価
- (2) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加によるCO₂-アミンの気液平衡関係への影響
- (3) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加によるアミン吸収液からのCO₂放散速度への影響
- (4) 固定床型反応装置を用いた連続放散試験による放散促進効果の持続性
- (5) 触媒粒子を充填した固定床型放散反応装置の放散性能の評価

3. 研究の方法

(1) 酸性官能基修飾アルミナ粒子の特性評価

担体アルミナ粒子の細孔特性の影響を排除するために、真球に近い無孔性単結晶α-アルミナ粒子(平均粒径0.44 μm)を用いた。また、粒子の物理性の影響も検討するために多孔質な活性アルミナ粒子(平均粒径150 μm)も使用した。リン酸基、スルホン基、カルボキシル基修飾用の試薬として、それぞれpyrophosphoric acid, 3-(trihydroxysilyl)-1-propane sulfonic acid, 3-(triethoxysilyl)propylsuccinicanhydrideを用いた。これらの試薬を蒸留水を加え、さらにアルミナ粒子を加え、所定の温度、時間で加熱を行った後、洗浄、乾燥した。各官能基修飾粒子について、1:20水抽出法によりpHを測定した。また、pH滴定を行い等電点を測定した。また、Boehm滴定法により表面酸性官能基量を定量した。

(2) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加によるCO₂-アミンの気液平衡関係への影響

図1に示す気液平衡測定装置を作成し使用した。吸収液にはジエタノールアミン (DEA) の4M水溶液を使用した。未修飾および酸性官能基修飾粒子を液中に添加し、攪拌した。測定温度を70℃とし、液中にCO₂濃度1-10%の窒素混合ガスを流通させた。一定時間ごとに吸収液中の無機炭素量を全有機炭素 (TOC) 計で測定し、CO₂ローディングを求めた。一定のローディングになった時点を目安に平衡に達したと判断した。

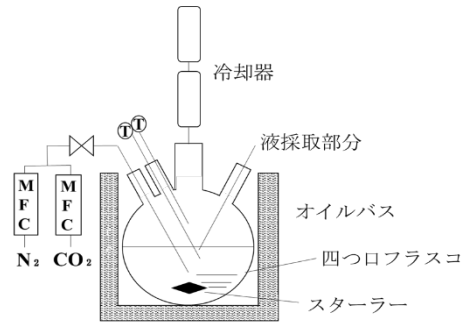


図1 平衡測定装置

(3) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加によるアミン吸収液からのCO₂放散速度への影響

図2の装置を用いて放散実験を行った。CO₂ローディングが約0.55 mol-CO₂/mol-DEA (ジエタノールアミン) となるように予めCO₂を吸収させた4.0MのDEA水溶液200mLを試料びんに入れ、それを70℃になるようオイルバスに浸し、温度制御を行った。アルミナ粒子約5gをろ紙に包み、さらにそれを金属製のメッシュに入れ、液中に吊るした。吸収液を加熱し始めた時間を実験開始とし、所定の時間ごとに吸収液を採取し、TOC計を用いて無機炭素量を測定し、吸収液中のCO₂ローディングの時間変化を測定した。

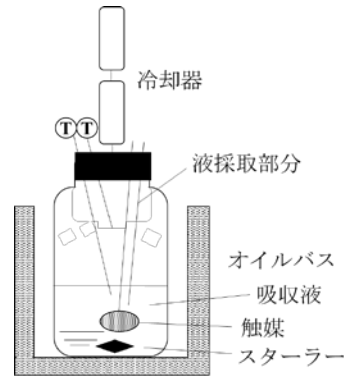


図2 放散測定装置

(4) 固定床型反応装置を用いた連続放散試験による放散促進効果の持続性

酸性官能基で修飾されたアルミナ粒子による吸収液からのCO₂放散促進効果の持続性を検討するために、図3のような固定床型の放散試験装置を作成した。反応管は内径34mmのアクリル管を使用し、下から順に、触媒粒子を220mmの長さで充填し、その上下には液分散と触媒粒子支持のためのガラスビーズを充填した。

反応管を89℃に設定した恒温槽内に設置し、予めCO₂を吸収させてローディングを約0.50 mol-CO₂/mol-DEAに調整した4M DEA水溶液を反応管上部から流量2.6 mL/minで供給した。供給されたDEA溶液は恒温槽内で加熱され、反応管入口で85℃となるように制御した。

反応管出口から排出された液を採取し、TOC計により無機炭素濃度を測定し、CO₂ローディングを算出した。所定の時間間隔で出口液を測定し、ローディングが一定となったことを確認した後、管入口液のローディングを測定し、この二つの値から放散による変化量を求めた。

充填する粒子には、活性アルミナ、リン酸基修飾活性アルミナ、スルホン酸基修飾活性アルミナ、および触媒効果のないと思われるガラスビーズを比較に用いた。

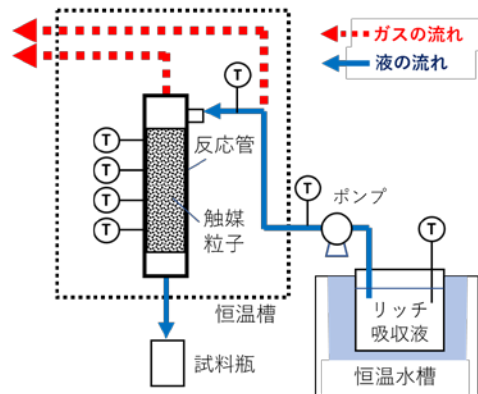


図3 流通式固定床型放散装置

(5) 触媒粒子を充填した固定床型放散反応装置の放散性能の評価

反応管内の触媒粒子の充填高さを変えることで、高さ方向の放散速度分布を調査した。反応管上部からの触媒粒子充填高さを反応管全体の高さの1/4 (55 mm) ずつ増加させ、それぞれの高さにおける入口と出口のローディング変化を測定し、放散速度を算出した。

また、それらの実験結果より、各区分について、物質移動性能を表す容量係数 $K_L a_v [s^{-1}]$ を以下の式により求めた。

$$K_L a_v = \frac{1}{z} \left[\frac{1}{2\rho_m} \left(\frac{L_{m,1}}{(1-x_{A,1})} + \frac{L_{m,2}}{(1-x_{A,2})} \right) (x_{A,1} - x_{A,2}) \right] \quad (3.4)$$

この式において、 $L_{m,1}, L_{m,2}$ はそれぞれ入口と出口における液モル流量 [mol/(m² s)], $x_{A,1}, x_{A,2}$ は入口と出口におけるCO₂のモル分率 [-], ρ_m は液体のモル密度 [mol/m³], z は各区分の長さ [m]である。

4. 研究成果

(1) 酸性官能基修飾アルミナ粒子の特性評価

表 1 に未修飾アルミナ粒子, 酸性官能修飾粒子の pH, 等電点, Boehm 滴定による酸性官能基量の結果を示す。表 1 より, すべての粒子において酸性官能基を修飾することで pH と等電点が低下し, 酸量が増加した。カルボキシル基が最も酸性官能基量が多く, pH が低くなった。スルホン基を修飾した α -アルミナ粒子でも pH, 等電点が著しく低下した。これらの粒子では官能基修飾によりプロトン供与能が増大したと考えられる。また, 未修飾粒子同士を比較すると, pH と等電点は α -アルミナ粒子が低く, 酸量は活性アルミナ粒子の方が多くなった。これは活性アルミナの大きい細孔比表面積を反映している。

表 1 各粒子の酸特性

試料	等電点	pH	酸性官能基量 [mEq/g]
α -Al ₂ O ₃	5.1	4.4	0.27
α -Al ₂ O ₃ +COOH	≈2	3.4	0.90
α -Al ₂ O ₃ +PO ₃ H ₂	4.1	4.3	0.38
α -Al ₂ O ₃ +SO ₃ H	<2	3.9	0.34
活性 Al ₂ O ₃	8.8	9.4	0.55
活性 Al ₂ O ₃ +SO ₃ H	5.5	4.6	0.86

(2) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加による CO₂-アミンの気液平衡関係への影響

CO₂-アミン吸収液の平衡関係への影響を調査した結果, スルホン基で修飾した α -アルミナ粒子を添加した場合は, 吸収液のみ, および, 他の粒子を添加した場合に比べ, 平衡関係は大幅に低 CO₂ ローディング側 (放散側) にシフトした。リン酸基修飾粒子についても平衡関係が放散側にシフトしたが, カルボキシ基修飾粒子, 未修飾粒子では平衡関係のシフトは見られなかった。以上の結果より, 酸性官能基修飾粒子を添加することにより, CO₂-アミン吸収液の平衡関係は放散側にシフトし, スルホン基修飾粒子が最も効果が高いことが明らかとなった。

(3) 異なる酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加によるアミン吸収液からの CO₂ 放散速度への影響

放散実験における吸収液の CO₂ ローディングの経時変化を図 4 に示す。どの場合でも 0~60 分の間に急激に CO₂ ローディングが減少した。これは, 温度上昇による放散の影響が大きいと考えられる。

吸収液のみと比べ, 未修飾および修飾した α -アルミナ粒子を添加した場合は, 最終 CO₂ ローディングが低かった。このことより, α -アルミナ粒子を添加することにより, CO₂ 放散が促進されることが明らかとなった。また, 未修飾粒子に比べて, カルボキシ基修飾粒子の最終 CO₂ ローディングは高く, リン酸基修飾粒子はほぼ等しいことから, カルボキシ基およびリン酸基による放散促進効果は確認できなかった。一方, スルホン基修飾アルミナ粒子を添加した場合は, 未修飾アルミナ粒子に比べ CO₂ ローディングが大きく低下し, CO₂ 放散が著しく促進された。これより, スルホン基修飾 α -アルミナ粒子の吸収液への添加は CO₂ 放散促進に有効な手段であることが明らかとなった。

活性アルミナ粒子を添加した場合も, 吸収液のみと比べ CO₂ ローディングが低下し, CO₂ 放散が促進された。ただし, スルホン基を修飾しても, CO₂ ローディングは未修飾とほとんど変わらず, 活性アルミナについてはスルホン基による放散促進効果は確認できなかった。

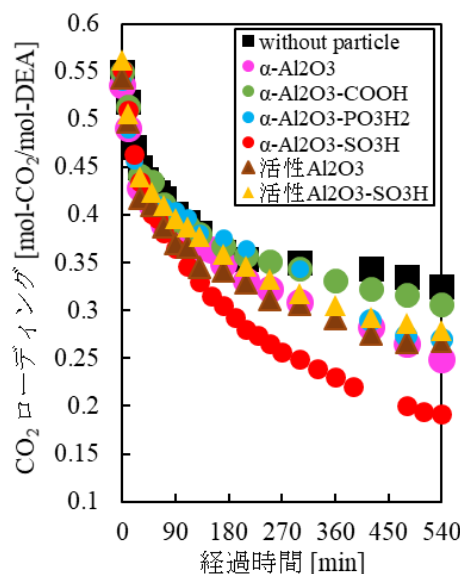


図 4 粒子添加放散実験結果

(4) 固定床型反応装置を用いた連続放散試験による放散促進効果の持続性

粒子を充填した連続式固定床型反応装置を用いて放散促進効果の持続性について調査した。入口と出口での吸収液中の CO₂ ローディングの差の経時変化を図 5 に示す。

ガラスビーズと未修飾活性アルミナ粒子を充填した場合は, 両者とも放散速度が時間によって変化せずほぼ一定となった。また, 放散速度の値は後者の方が高く, 活性アルミナ粒子に放散促進効果があることが連続式実験においても確認された。一方, リン酸基またはスルホン基で修飾した活性アルミナ粒子を充填した場合は, 未修飾粒子に比べて初期の放散速度が著しく高くなった。これより, 吸収液が流通する連続式でも酸性官能基修飾粒子による放散促進効果が認められた。しかし, 両修飾粒子ともに放散速度は時間とともに徐々に低下し, 最終的には未修飾粒子の場合と同等またはそれ以下になった。各粒子の酸特性を Boehm 滴定により調査した結果, リン酸基修飾粒子については, 放散実験使用後に未修飾粒子と同等の酸性官能基量まで低下していた。一方, スルホン基修飾粒子については放散実験後, 未修飾粒子よりも酸性官能基量が低下していた。これらのことより, 放散実験中に放散速度が時間とともに低下するのは, 修飾した

酸性官能基が脱離するためであることが明らかとなった。

酸性官能基で表面修飾した粒子を充填することによりアミン吸収液からのCO₂放散を促進できることが明らかとなったが、持続性を改善するためには、塩基性溶液中で脱離しない官能基修飾方法を確立する必要がある。

(5) 触媒粒子を充填した固定床型放散反応装置の放散性能の評価

未修飾活性アルミナ粒子を充填した流通式の放散実験において、粒子充填層の充填長さを変えて行うことにより、反応管内部での放散速度分布を調査した。その結果、反応管全体に充填した時に得られた放散量の約7割の放散が吸収液が流入する反応管上部1/4の区間で起こっていることが明らかになった。この上部1/4の区間とその下の1/4~3/4の区間で容量係数を求めた結果(表2)からも、上部における物質移動性能が高いことが明らかとなった。このことより、触媒粒子を充填した放散装置を設計する際にはこのような放散速度分布を考慮し、触媒重点高さを決定する必要があることが示唆された。

また、本研究では下方からスイープガスを流入させることなく、放散されたCO₂ガスは自然対流によって反応管上方から流出する。この場合、放散されたCO₂または水蒸気の上昇により、吸収液の流下が阻害されることが懸念される。

本研究でも、特に、酸性官能基修飾粒子を使用した場合、下方より放散されたCO₂ガスにより上部から供給された吸収液の流下が妨害され、フラッディングが発生することが確認された。CO₂ガスの放散速度を考慮した装置設計、液流速などの条件設定が必要であることが示唆された。

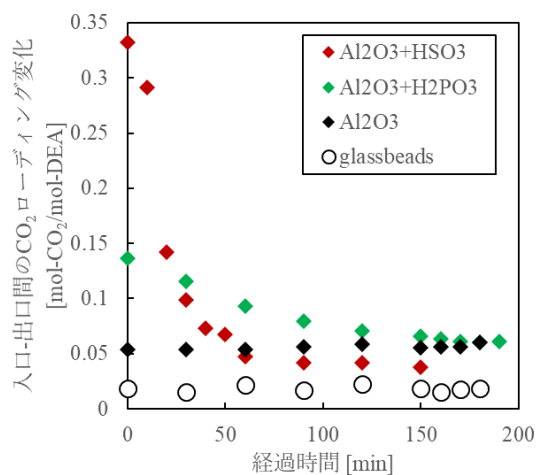


図5 触媒粒子充填固定床型装置による連続放散実験結果

表2 各区間の放散性能

充填区間 [cm]	CO ₂ ローディング [mol-CO ₂ /mol-DEA]		容量 係数 [h ⁻¹]
	入口	出口	
0~5.5	0.345	0.305	0.39
5.5~16.5	0.305	0.296	0.05

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nobuhide Takahashi, Satoko Miyakawa, Iori Shimada, Mitsumasa Osada	4. 巻 114
2. 論文標題 Influence of addition of functionalized alumina particles on CO2 stripping from amine solvents	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Energy procedia	6. 最初と最後の頁 2024-2029
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.egypro.2017.03.1336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 木原千依, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英
2. 発表標題 酸性官能基修飾アルミナ粒子の添加がアミン吸収液からのCO2放散に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北澤諒一, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英
2. 発表標題 固定床反応器における酸触媒粒子によるアミン吸収液からのCO2放散促進効果
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuhide Takahashi
2. 発表標題 Development of CO2 chemical absorption process using porous hollow fiber membranes
3. 学会等名 The 9th Japan-China Symposium on Chemical Engineering（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuhide Takahashi, Ayaka Yokomichi, Iori Shimada, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga
2. 発表標題 Enhancement of CO2 desorption from amine absorbents by a membrane flash process using an alumina porous hollow fiber membrane
3. 学会等名 4th Post Combustion Capture Conference (PCCC4) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Nobuhide Takahashi
2. 発表標題 Influence of amine-based absorbents on CO2 desorption in membrane flash process using alumina porous hollow fiber membranes
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木原千依, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英
2. 発表標題 酸性官能基修飾アルミナ粒子の酸特性とアミン吸収液からのCO2放散促進効果
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北澤諒一, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英
2. 発表標題 酸触媒粒子を充填した固定床反応器によるアミン吸収液からのCO2放散
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ
<http://www.fiber.shinshu-u.ac.jp/novhide-lab/Research.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----