

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21360366

研究課題名（和文）アルカリ系化合物のミクロ分散による二酸化炭素高速隔離
プロセスの創製研究課題名（英文）Study on Efficient Carbon Dioxide Sequestration
by Microscopic Dispersion of Alkaline Earth Oxides

研究代表者

有山 達郎 (ARIYAMA TATSURO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10436165

研究成果の概要（和文）：地球温暖化問題を背景に、アルカリ系化合物を用いて CO₂ を選択的に高速分離し、また圧力、温度操作によって CO₂ を回収するプロセスの提案、及び基礎特性に関する研究開発を行った。候補物質として選定したアルカリ系化合物による吸収、再生実験を行い、温度特性、CO₂ の分圧の関係、粒径の効果、相転換の影響などを明らかにし、今後の CO₂ 分離プロセスの基盤データとして体系化を行った。次にアルカリ系化合物の基本設計のために第一原理計算を用いた CO₂ の吸着シミュレーションを行い、CO₂ 分離に適した基本構造の検討を行った。

研究成果の概要（英文）：In order to reduce the CO₂ emissions from global warming issue, the novel solid absorbent based on alkaline earth oxides material was proposed. The effects of addition of other alkaline earth metal oxides to CaO on the CO₂ adsorption energy were also investigated both theoretically and experimentally. On the basis of these results, the favorable process and materials for CO₂ reduction using BaO-TiO₂ or Li₂O-TiO₂ were studied. Moreover, the large scale *ab-initio* calculations were performed for an accurate estimation of adsorption energy of CO₂ on the CaO and BaO (001) surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	10,500,000	3,150,000	13,650,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：地球温暖化、二酸化炭素削減、二酸化炭素隔離、固体化学吸収

1. 研究開始当初の背景

素材産業の代表である鉄鋼業のエネルギー起源 CO₂ 排出量は 2006 年度で 1 億 9336 万トンに達し、国全体の 14.6% を占めている。当面の京都議定書の目標達成に加え、CO₂ 削減は長期的な課題でもあり、大幅に CO₂ 排出を削減できる CO₂ 隔離技術の開発が必須である。CO₂ 隔離に関しては既存の液吸収、吸着をベースとした研究開発がスタートしつつあるが、将来的な大幅削減を考えた場合、さらに多角的な検討と新たな着眼による革新的技術の開発、研究も必要である。

2. 研究の目的

CO₂ の分離技術については既に IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) が 2005 年に CCS (CO₂ Capture and Storage) に関する特別報告書を提出している。その方法として、液吸収法 (化学吸収、物理吸収)、膜分離、吸着法に大別される。液吸収法は化学プロセスで確立された技術であるが、反面、改善の要素は少なく拡張性などの限界も見えつつある。膜分離は基礎実験段階である。鉄鋼分野においては吸着法が欧州鉄鋼業の ULCOS プロジェクト (Ultra Low CO₂ Steelmaking) で研究対象となっているが、水分、同伴ダストなどに非常に敏感な方式であり、設備規模の点でも用途が限定されると思われる。その排出量で大きな割合を占める鉄鋼プロセスを対象に量、濃度に関して弾力的に適用しうる方式の原理確立を目的として、革新的な固体化学吸収法プロセスの基盤技術構築を行う。

特に鉄鋼プロセスからの CO₂ 排出源は高炉のみならずコークス炉、焼結機、発電所、圧延工程などに広く分散し、濃度、量が異なるため多角的な対応が必要である。本研究はアルカリ系化合物をベースにした新しい固体化学吸収法を提案するものである。

3. 研究の方法

図 1 にその方法の概念を示す。本図に示すようにアルカリ系化合物を媒体に対象ガスからの CO₂ の吸収分離、再生を繰り返して CO₂ の高速隔離をねらう。本研究では、CO₂ 分離法として重量あたりの吸収量が多く、また所要エネルギーなどの点からアルカリ系化合物による固体化学吸収法に着眼した。固体による吸収プロセスは、ハンドリングの面でも有利であると考えられる。排ガス中の CO₂ を炭酸塩として固定し、回収段階において温度あるいは圧力スイングにより CO₂ を分離し、CO₂ を濃縮回収する。ここで CO₂ 吸収体は、炭酸化と脱炭酸化反応を繰り返して、循環利用される。

固体化学吸収に向け実用化の可能性を有する候補物質として CaO、酸化アルカリ系、

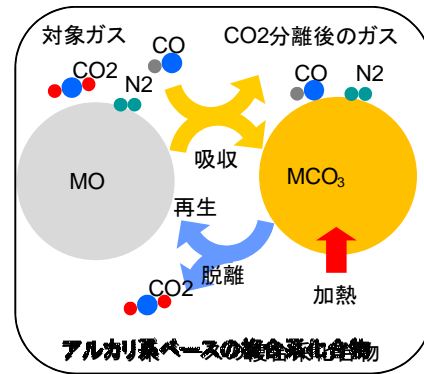


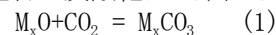
図 1 固体化学吸収の概念

チタン酸バリウム、リチウムシリケートなどが考えられる。本研究では CaO、KOH、K₂CO₃ などの基本物質の評価を第一に行い、BaO-TiO₂、Li₂O-TiO₂ などの複合系化合物について熱力学的な検討、及び TG-DTA によって CO₂ の分離、脱離実験を実施し、その適用可能性の検討を行う。また、同時に合理的な吸収物質の選択、比較のために第一原理計算手法を行い、吸収機構のシミュレーションを行い、最適な形態についての情報も得ることを目的とした。

4. 研究の成果

(1) CO₂ 吸収における塩基性酸化物の熱力学的特性

アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の炭酸化は式 (1) 式で表される。



ここで M は金属を示す。式 (1) の反応の自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(1)}$ から、式 (2) により各酸化物-炭酸塩共存における平衡 CO₂ 分圧が求められる。

$$\log P_{CO_2} = \Delta G^\circ_{(1)} / RT \quad (2)$$

図 2 にアルカリ系およびアルカリ土類系の酸化物と炭酸塩が共存する際の平衡 CO₂ 分圧を

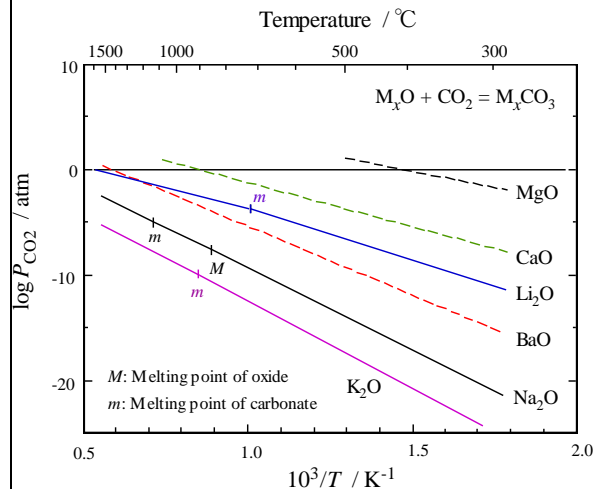
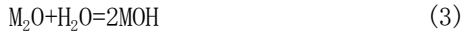


図 2 各種アルカリ系酸化物の CO₂ 平衡分圧との温度依存性

示す。平衡 CO₂ 分圧は、高温部において Ba が Li より高いものの、K < Na < Ba < Li < Ca < Mg の順になることがわかる。特にアルカリ金属炭酸塩は非常に安定で、CO₂ 雰囲気中、1500°C 以下では K₂CO₃、Na₂CO₃ が存在し、K₂O、Na₂O は存在できない。また、Li₂CO₃ も 1500°C 近くまで安定である。炭酸塩が安定であるということは、熱力学的に CO₂ 吸収に有利であるが、逆に CO₂ 脱離が起こらないことになる。

アルカリ金属酸化物の欠点として、潮解性が高いという点が挙げられる。アルカリ系酸化物の水和反応は式 (3) で表される。



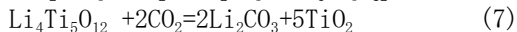
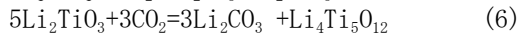
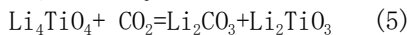
この反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 から、式 (4) により酸化物-水酸化物共存における平衡 H₂O 分圧が求められる。

$$\log P_{H_2O} = \Delta G^0_{(4)} / RT \quad (4)$$

この計算結果から、20°C での飽和水蒸気圧である $P_{H_2O} = 2.3 \times 10^{-2}$ atm において、LiOH は 520°C 以下で安定であるが、520°C 以上では LiOH が分解して Li₂O が安定となることがわかる。一方、Na₂O、K₂O は 1000°C 以上でも水和物が安定である。潮解性という観点からは、CO₂ 吸収物質に使用可能なアルカリ酸化物として Li₂O が候補に挙げられる。

以上より、アルカリ金属炭酸塩と平衡するアルカリ金属酸化物の活量を低下させることにより、平衡 CO₂ 分圧上昇（炭酸化温度の低下）および水和抑制が可能になることがわかる。アルカリ金属酸化物の活量低下は、アルカリ金属酸化物を他の酸化物との化合物にすることで得られる。そこで、Li₂O を TiO₂ との化合物として、Li₂O 活量を低下させることとした。

Li₂O-TiO₂ 系状態図から、1000°C 以下では固体化合物として Li₄TiO₄、Li₂TiO₃、Li₄Ti₅O₁₂ が存在することがわかる。各化合物が CO₂ と反応して炭酸化する場合の反応は、複合酸化物自体の炭酸化反応が進行しないと仮定すると、共存できる化合物を考えて (5)~(7) 式で表される。

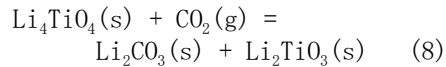


Li₂O-TiO₂ 系化合物の生成エネルギーは Li₂TiO₃ についてのみ報告されており、Li₄TiO₄ および Li₄Ti₅O₁₂ については報告がないため、(5)~(7) 式の平衡 CO₂ 分圧を算出することはできない。しかし、Li₂O 活量は、Li₂O-Li₄TiO₄ 共存 > Li₄TiO₄-Li₂TiO₃ 共存 > Li₂TiO₃-Li₄Ti₅O₁₂ 共存 > Li₄Ti₅O₁₂-TiO₂ 共存の順に大きいことから、一定温度下ではこの順の逆に平衡 CO₂ 分圧が大きくなる。つまり、同一 CO₂ 分圧を示す温度が低くなる。

(2) Li₂O-TiO₂ 系化合物の CO₂ 吸収脱離実験
CO₂ 気流中、昇温速度 5°C/min で、粒度 100

~200 μm の Li₄TiO₄ および Li₂TiO₃ 試料の重量変化を測定した。その結果を図 3 に示す。図の右縦軸に示す反応率とは、式 (5) に従って Li₄TiO₄ が全て反応した際の重量変化に対する実測の重量変化の割合である。図において、Li₄TiO₄ は約 250°C から重量増加が始まり、660°C まで重量が約 8% 増加している。その後、約 710°C から急激な重量増加が始まり、900°C における重量増加は 27% となる。900°C 以上では重量減少が始まっている。約 710°C における急激な重量増加は融体生成によると考えられるが、純粋な Li₂CO₃ の熔融温度は 733°C であることから、CO₂ との反応によって式 (5) で生成した Li₂CO₃ が Li₄TiO₄ または Li₂TiO₃ と反応して、Li₂CO₃-Li₂O-TiO₂ 系共晶組成の融体が生成した可能性がある。図から、CO₂ 吸収は次の 2 段階で進行するとみなされる。

1) 250 ~ 660 °C : 表面吸着 或いは 反応



2) 710 ~ 900 °C : 化学反応

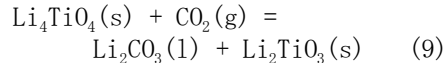


図 3 において、温度上昇に伴って Li₄TiO₄ 試料の重量は変化するが、Li₂TiO₃ 試料ではほとんど変化していない。このことから、CO₂ 1 気圧下では 1100°C まで Li₂TiO₃ は安定であることがわかる。従って、式 (6)、(7) の反応は進行せず、Li₂TiO₃ から Li₄Ti₅O₁₂、TiO₂ は生成しないと判断できる。

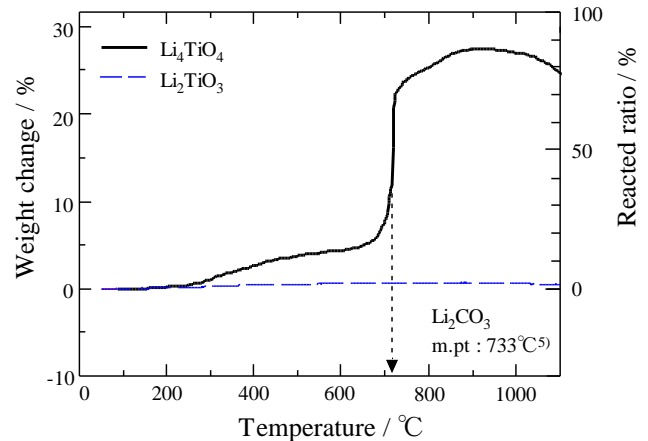


図 3 Li₂O-TiO₂ 化合物の CO₂ 気流中での重量変化

(3) Li₄TiO₄ 初期粒径の影響

600°C における Li₄TiO₄ と CO₂ との反応は融体生成を伴わない固気反応であり、融点以上で融体が関与する反応に比べ、反応速度は小さい。Li₄TiO₄ 粒子の微細化は CO₂ との反応界面積の拡大に対応することから、CO₂ 吸収反応速度におよぼす Li₄TiO₄ 初期粒径の影響を調べる実験を行った。

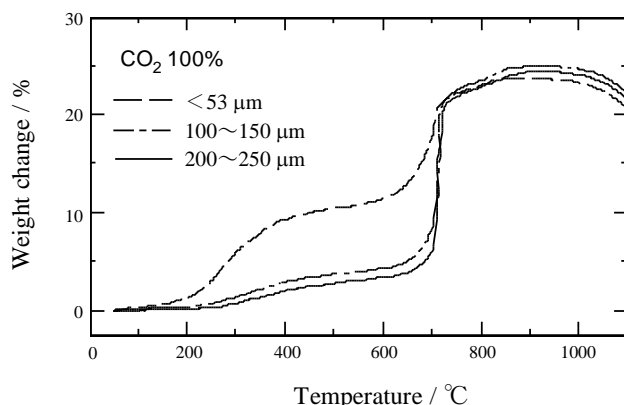


図4 Li_4TiO_4 の初期粒径影響

初期粒径を ~ 53 , $100 \sim 150$, $200 \sim 250 \mu\text{m}$ に調整した Li_4TiO_4 試料を CO_2 気流中、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した際の重量変化を図4に示す。全ての試料において約 250°C から重量増加が始まり、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で重量増加が鈍化した後、約 710°C から著しく重量が増加している。初期粒径が ~ 53 , $100 \sim 150$, $200 \sim 250 \mu\text{m}$ の試料の 400°C における重量変化率はそれぞれ約10, 3, 2%であり、粒径が小さいほど重量増加が大きい。つまり、表面積の増加に伴い反応率が増加することから、 CO_2 吸収は化学反応律速であることがわかる。一方、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体の生成する 710°C 以上ではほぼ同じ重量変化挙動となり、粒径の影響はほとんど見られない。ほぼ 910°C から若干の重量減少が観察されているが、 1100°C までの加熱では吸収された CO_2 のほとんどが試料に残存している。

1100°C まで加熱し冷却した試料のSEM画像から、いずれの粒度の粒子も、焼結により直径 $2 \sim 3\text{mm}$ 程度の塊となっている。塊の性状は粒子の初期粒径によって異なるが、個々の粒の表面性状は互いに似ていることから、生成した $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体の反応性に差がないことが説明できる。また、これによって、図4において 710°C 以上ではほぼ同じ重量変化挙動であったことも説明される。

一方、SEM画像において、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系共晶組成融体は初期粒子の空隙を埋めるように存在していることが判明し、融点以上では融体生成により CO_2 吸収反応が加速されるが、同時に融体が粒子表面を覆って反応界面積が小さくなると推測される。さらに温度が上昇すると、毛細管現象により Li_4TiO_4 表面から粒子間隙に融体が移動し、粒子間隙が融体で埋められるために、反応界面積が小さくなる。これらが原因で、初期粒径の影響が小さくなったと説明できる。一方、毛細管現象により Li_4TiO_4 表面から粒子間隙に融体が移動すれば、 Li_4TiO_4 表面の再露出が起り、新たな反応面が形成されると推測される。よ

って、融体内では固相内と比べて CO_3^{2-} イオンの拡散速度が上昇することとあわせて、融体生成による反応性向上が説明される。

(4) CO_2 分圧の影響

図3において、気流中では 1100°C 以下で CO_2 の脱離が十分進行していない。しかし、式(9)の反応からは、気相中の CO_2 分圧を減じることにより、 Li_2CO_3 の分解が進行する。よって、 Ar-10\%CO_2 気流中で Li_4TiO_4 を加熱した場合の重量変化を測定した。図5に、粒径を $200 \sim 250 \mu\text{m}$ に調整した Li_4TiO_4 試料を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱した実験の結果を示す。比較のために、 $100\%\text{CO}_2$ 気流中で行った実験結果も同図中に示した。 $100\%\text{CO}_2$ 気流中では 1100°C に加熱しても CO_2 脱離量はわずかであるが、 Ar-10\%CO_2 気流中では約 910°C から重量減少が始まり、 1100°C では初期重量に比して+5%まで低下している。つまり、 Li_4TiO_4 と Li_2TiO_3 の二重飽和の $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系融体が存在する場合、式(9)の平衡 CO_2 分圧は 1atm と 0.1atm の間にあるとみなされる。また、 CO_2 1atm 下での CO_2 脱離には、 1100°C 以上の温度が必要であることが判る。

(5) Li_4TiO_4 の CO_2 吸収脱離の繰り返し性

CO_2 吸収材の評価においては、 CO_2 吸収および脱離挙動の長期安定性も重要であることから、 Li_4TiO_4 の CO_2 吸収脱離挙動の繰り返し性を検証した。試料の初期粒径は $\sim 53 \mu\text{m}$ とし、 Ar-10\%CO_2 気流中で $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 間の熱サイクル試験を行った。加熱パターンは、室温から 900°C まで $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 1100°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した後に20分保持、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した後に20分保持、その後、再び 1100°C まで昇温するというものである。この $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 間の熱サイクルを3回繰り返した。実験結果を図6に示す。図中の点線は温度を、実線は重量変化を表す。本図において、約 1000°C を境に、冷却中は重量が増加

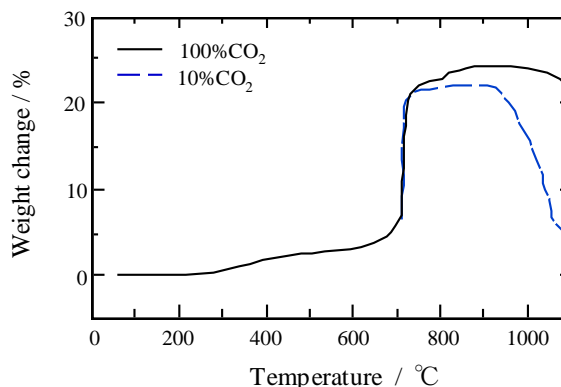


図5 Li_4TiO_4 の CO_2 吸収、脱離への CO_2 分圧の影響

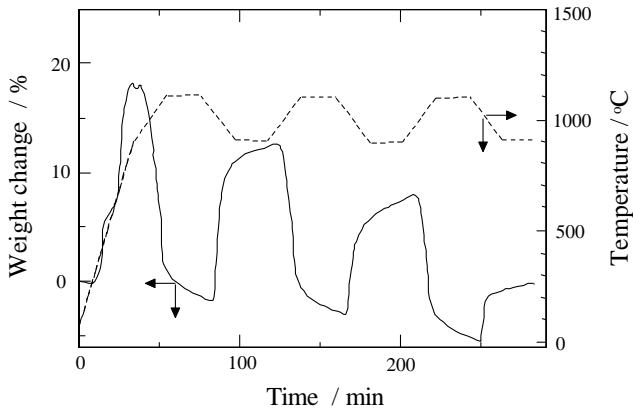


図6 Li_4TiO_4 の CO_2 吸収脱離の繰り返し実験結果 (雰囲気: Ar-10% CO_2 .)

し、昇温中は重量が減少する。温度変化を繰り返すと、各サイクルでの重量の最大値および最小値が低下し、さらに最大値から最小値までの変化量が減少している。3回の熱サイクル後には初期重量と比べて、約5%の重量減少が見られる。

最大値の低下は、 Li_4TiO_4 の結晶成長、および結晶間隙を融体が埋めてしまうことによる反応界面積の低下が原因と考えられる。また、最小値の低下は、式(9)からは CO_2 の吸収脱離による重量の減少は考えられず、また固体 Li_4TiO_4 、固体 Li_2TiO_3 、液体 Li_2CO_3 の蒸発も起こらないことから、生成した Li_2CO_3 - Li_2O - TiO_2 系融体からの Li_2O の蒸発が原因と考えた。

(6) 第一原理計算による吸着シミュレーション

本研究では、固体吸収体と CO_2 との反応速度を加速するために固体への第三元素の添加による CO_2 吸着エネルギーの制御を提案し、 CO_2 との化合および分離の速度が速く活性化エネルギーが小さい物質の探査を量子化学計算によるエネルギー解析からも行っている。

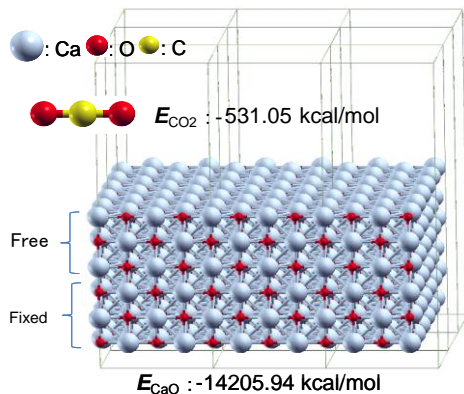


図7 CO_2 吸着の量子化学計算モデル

る。量子化学計算モデルの概念を図7に示す。本例は CaO による CO_2 吸着現象をモデル化したものである。 CaO 表面に CO_2 が吸着する場合を考慮し、 CaO 結晶のスーパーセルを構築し、その表面に CO_2 を吸着した際の安定構造およびエネルギーを算出する。吸着前のスーパーセルおよび CO_2 のエネルギーとの差から、吸着エネルギーを導出することが出来る。さらに、スーパーセル内に第三元素を分配することにより、 CO_2 吸着エネルギーを変化させ、 CO_2 の吸着に有利な組成および構造を導出することもできる。また、実験によりその効果を定量測定して検証を行い、モデル計算との良い照合も得ている。

(7) 研究成果の総括

新たな CO_2 の固体化学吸収プロセスの構築を目指し、様々なアルカリ系化合物の CO_2 吸収脱離特性を調査した。特に Li_2O - TiO_2 系化合物吸収材として用いることに着目し、温度および CO_2 分圧を制御した雰囲気中で Li_4TiO_4 試料の重量変化を測定し、その反応機構を体系化した。さらに合理的な吸収剤設計のために第一原理計算を導入し、モデル物質の吸収の一段階である吸着現象をシミュレートする目処が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

1. Kohei Sasaki, Koji Wakuta, Natsuki Tokuda, Rodion V. Belosludov, Shigeru Ueda, Ryo Inoue, Yoshiyuki Kawazoe, Tatsuro Ariyama

“Experiment study and atomic level description of adsorption process of CO_2 on the doped alkaline earth oxides”
ISIJ Int., 査読有, vol. 52, 2012, No. 7, 掲載決定.

2. Shigeru Ueda, Ryo Inoue, Kohei Sasaki, Koji Wakuta, Tatsuro Ariyama
“ CO_2 Absorption and desorption abilities of Li_2O - TiO_2 compounds”
ISIJ Int., 査読有, vol. 51, 2011, No. 4, pp. 530-537.

3. Ryo Inoue, Shigeru Ueda, Koji Wakuta, Kohei Sasaki, Tatsuro Ariyama
“Thermodynamic Consideration on the Absorption Properties of Carbon Dioxide to Basic Oxide”
ISIJ Int., 査読有, vol. 50, 2010, No. 11, pp. 1532-1538.

〔学会発表〕（計 6 件）

1. 徳田夏樹

「 B_2O_3 添加による Li_2ZrO_3 の二酸化炭素吸収速度向上」

日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, 大阪大学, 2011 年 9 月 20 日

2. 徳田夏樹

「 Li_2ZrO_3 の CO_2 吸収脱離の CO_2 分圧依存性と B_2O_3 による吸収促進」

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京都市大学, 2011 年 3 月 25 日

3. 有山達郎

「アルカリ系酸化物の CO_2 吸収特性の熱力学」

日本学術振興会製銃第 54 委員会第 177 回研究会, 日本, 東京, 2010 年 12 月 10 日

4. 佐々木光平

「 Li_2O-SiO_2 系化合物の CO_2 吸収脱離機構」

日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 2010 年 9 月 26 日、北海道大学

5. 井上亮

「 CO_2 固体化学吸収体の熱力学的検討」

日本鉄鋼協会第 159 回春季講演大会, 2010 年 3 月 28 日、筑波大学

6. 佐々木光平

「 Li_2O-TiO_2 系化合物の CO_2 吸収脱離機構」

日本鉄鋼協会第 159 回春季講演大会, 2010 年 3 月 28 日, 筑波大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/modules/1laboratory/index.php?laboid=54>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有山 達郎 (ARIYAMA TATSURO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：10436165

(2) 研究分担者

井上 亮 (INOUE RYO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70111309

植田 滋 (UEDA SHIGERU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80359497

(3) 連携研究者

()

研究者番号：