

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04768

研究課題名（和文）CO<sub>2</sub>を吸収した炭酸アルカリ吸収液の水熱処理による有機物合成と吸収液再生研究課題名（英文）Simultaneous organic matter synthesis and absorbent regeneration by hydrothermal treatment of alkali bicarbonate as a CO<sub>2</sub> absorbent

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：排ガスからCO<sub>2</sub>を回収した吸収液を直接水熱処理しギ酸を合成する、CO<sub>2</sub>吸収プロセスと統合した新奇な二酸化炭素回収利用（CCU）プロセスを提案した。KHCO<sub>3</sub>水溶液を炭素源とし還元剤としてFe粒子、触媒としてNi粒子を使用し、反応温度、反応時間、吸収液の濃度とCO<sub>2</sub>ローディングがギ酸収率に及ぼす影響を明らかにした。また、実験データに基づき、反応速度解析を行い、ギ酸水熱合成の反応モデルを構築した。さらに、CO<sub>2</sub>吸収からギ酸水熱合成の一連のプロセスについて、Aspen plusを用いてプロセスシミュレーションを行い、消費エネルギーおよびコストを評価し、本提案プロセスの実現可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

排ガスからCO<sub>2</sub>を回収し、回収したCO<sub>2</sub>から燃料や化学物質を生成するCCUプロセスが経済性の高い温暖化対策技術として期待されている。しかし、これまでのCCUプロセスは排ガスから回収したCO<sub>2</sub>を高純度化し、圧縮・輸送する必要があり、エネルギーとコストがかかる。さらに、CO<sub>2</sub>と反応させるためのH<sub>2</sub>の生成にもエネルギーとコストを要するなど課題がある。本研究が提案する、CO<sub>2</sub>を吸収した吸収液を直接水熱処理しギ酸を合成するプロセスは、CO<sub>2</sub>の高純度化、圧縮・輸送の必要がなく、また、水を水素源として利用することができるため、消費エネルギーとコストを低減でき、経済性の高い新奇なCCUプロセスとなる。

研究成果の概要（英文）：A novel CO<sub>2</sub> utilization process integrated with a CO<sub>2</sub> absorption process was proposed. In the proposed process, CO<sub>2</sub> is recovered from the exhaust gas of a thermal power plant by chemical absorption with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solution as absorbent, and formic acid is synthesized by direct hydrothermal treatment of the CO<sub>2</sub>-absorbing solution. The effects of reaction temperature, reaction time, concentration and CO<sub>2</sub> loading of the absorbent solution on the formic acid yield were experimentally investigated. Based on the experimental data, a reaction kinetic analysis was performed and a reaction model for the hydrothermal synthesis of formic acid was established. Furthermore, a whole system including the CO<sub>2</sub> absorption and the hydrothermal synthesis of formic acid were simulated using Aspen plus to evaluate energy consumption and cost, and the feasibility of the proposed process was clarified.

研究分野：環境工学、化学工学

キーワード：二酸化炭素回収利用 地球温暖化対策 CO<sub>2</sub>変換 水熱合成 反応速度解析 プロセスシミュレーション 技術経済性評価

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) CCU の必要性

地球温暖化の抑制が世界の喫緊の課題となっている。産業革命以前からの気温上昇を 1.5°C 未満に抑えるためには今世紀中には世界の CO<sub>2</sub> 排出量をゼロにしなければならない。その達成シナリオの中で二酸化炭素回収貯留 (CCS) は不可欠な技術と見られている。しかし、CCS 技術を実行するためには、所要エネルギーやコストを削減しなければならない。また、貯留した CO<sub>2</sub> の安定性、周辺環境への影響など高い信頼性を確保しなければならない。そこで、回収した CO<sub>2</sub> を炭素資源として、燃料や化学物質など多様な物質に変換し再利用する二酸化炭素回収利用 (CCU) が注目されている。

### (2) CCU の課題

CO<sub>2</sub> からの燃料や化学物質への変換技術としては、光化学的方法 (人工光合成)、電気化学的方法、熱化学的方法が提案されている。また、再生可能エネルギーで水の電気分解により生じた水素を利用して CO<sub>2</sub> を還元する方法も提案されている。これらの CO<sub>2</sub> 変換技術の中でも、高温高压条件下で CO<sub>2</sub> と水を還元剤と触媒存在下で反応させる水熱処理による変換技術は、高価な触媒を必要とせず、また、水素源として水を利用することができるため、変換効率、コスト、および、安全性の面から有望である。しかし、これらの提案されている CO<sub>2</sub> 変換技術のほぼ全てがガス状 CO<sub>2</sub> を出発物質とし、始めに CO<sub>2</sub> ありき、である。CO<sub>2</sub> を排ガスから分離回収し高濃度の CO<sub>2</sub> を得るには多大なエネルギーとコストが掛かる。例えば、化学吸収法による CO<sub>2</sub> 分離では CO<sub>2</sub> を吸収した吸収液から CO<sub>2</sub> を放散させ、吸収液を再生する際のエネルギー消費が大きいことが問題となっている。また、CO<sub>2</sub> 分離回収施設と CO<sub>2</sub> からの有機物合成施設が離れている場合には、その間の輸送が必要となる。CO<sub>2</sub> 回収から利用までを一つのシステムとして考え、排ガスからの CO<sub>2</sub> 分離プロセスと組み合わせた CO<sub>2</sub> 変換プロセスにより、CO<sub>2</sub> を吸収液した吸収液をそのまま変換プロセスに供することができれば、所要エネルギー、コストを大幅に削減しながら有用物質を得ることが可能になる。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では CO<sub>2</sub> の炭酸アルカリ吸収法に注目した。一例として、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を吸収液とした場合の CO<sub>2</sub> との反応は(1)式で表され、KHCO<sub>3</sub> が生成する。一般的な化学吸収法では、これを高温に加熱、あるいは減圧し、CO<sub>2</sub> を放散させ、純度の高い CO<sub>2</sub> を回収するとともに吸収液を再生する (2)式)。水を水素源とし、還元剤金属 Me を用いて CO<sub>2</sub> から水熱条件下でギ酸を生成する反応は(3)式のように表される。ここで、本研究では、CO<sub>2</sub> 吸収後の KHCO<sub>3</sub> 水溶液をそのまま 200°C 以上の高温高压下で水熱処理し、吸収液を K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に再生するとともに、有機物を合成する (4)式)ことを提案する。再生された K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は再び吸収プロセスに送られ循環利用される。(2)と(3)式の反応を一段のプロセスとして行うのが、本研究の提案である。

そこで、本研究では CO<sub>2</sub> の化学吸収と水熱処理による有機物合成を統合した CCU プロセスの確立のために、以下のことを目的として研究を行った。

そこで、本研究では CO<sub>2</sub> の化学吸収と水熱処理による有機物合成を統合した CCU プロセスの確立のために、以下のことを目的として研究を行った。

- (1) 重炭酸アルカリ吸収液を原料とした有機物の水熱合成において、反応条件が有機物収率に及ぼす影響を明らかにする。
- (2) 重炭酸アルカリ吸収液を原料とした有機物の水熱合成の反応メカニズムを解明し、反応速度論モデルの構築を行う。
- (3) 各プロセスを統合した全体システムを構築し、消費エネルギーおよびコスト評価を行い、本提案プロセスの実現可能性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 反応条件が有機物収率に及ぼす影響

KHCO<sub>3</sub> を用いて、濃度が 0.5~2.0 mol/L となるよう蒸留水を加えて KHCO<sub>3</sub> 水溶液を調製した。

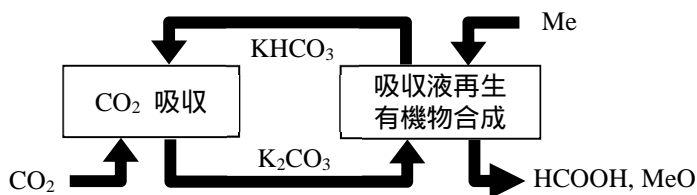
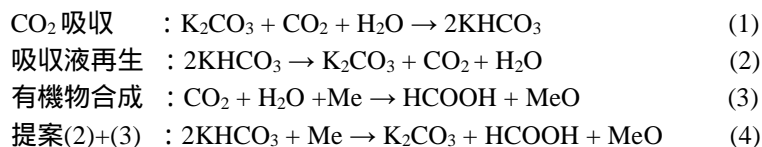


図1 本研究が提案する新奇 CCU プロセス

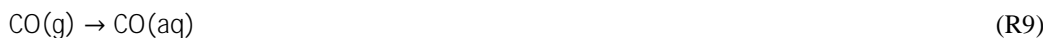
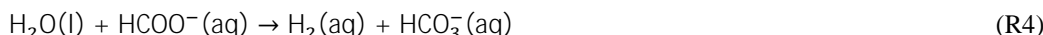
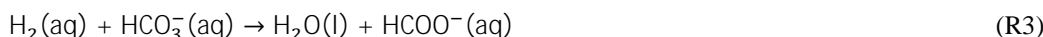
調製した  $\text{KHCO}_3$  水溶液から 2 mL 量り取り、内容積 6 mL のバッチ式ステンレス反応管に入れた。ここで、還元剤と触媒のモル比を一定とした場合では、還元剤の Fe 粒子と触媒の Ni 粒子を  $\text{KHCO}_3:\text{Fe}:\text{Ni}=1:6:6$  のモル比となるように添加した。還元剤と触媒の量を一定とした場合では、還元剤の Fe 粒子を 6 mmol、触媒の Ni 粒子を 6 mmol 添加した。 $\text{KHCO}_3$  水溶液と Fe 粒子、Ni 粒子を添加後、バッチ式ステンレス反応管に蓋をして良く振盪した。電気管状炉内に反応管を設置し、反応温度 300°C、反応時間 2 時間で水熱合成実験を行った。

また、吸収塔から排出される吸収液は必ずしも  $\text{CO}_2$  と 100% 反応しているとは限らず、一部が  $\text{CO}_2$  と反応し、重碳酸イオンと炭酸イオンが共存していると考えられる。そこで、この吸収液のローディングが水熱合成反応に及ぼす影響を明らかにするために、0.5 および 1.0 mol/L の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液に、あらかじめ  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の混合ガスを流通させ、異なる  $\text{CO}_2$  ローディングの吸収液を調製した。これらを用いて上記と同様の反応装置および温度、時間で水熱合成実験を行った。

さらに、反応速度解析に用いる実験値取得のための水熱合成実験を行った。内容積 6 mL のバッチ式ステンレス反応管に 0.5 mol/L の  $\text{KHCO}_3$  水溶液 2 mL と還元剤の Fe 粒子 6 mmol、触媒の Ni 粒子 6 mmol を導入した。その後、蓋をしてよく振盪した。反応管をサンドバスに水平になるように浸漬させ、反応温度 250, 275, 300, 325 °C、反応時間 15, 30, 60, 90, 120, 150 分で水熱合成実験を行った。HPLC を用いて液体生成物中のギ酸濃度を測定し、二段滴定により  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  の濃度を測定した。

## (2) 重碳酸カリウム水溶液からの水熱合成の反応速度論モデルの構築

ギ酸の水熱合成反応は以下の複数の反応により進行すると考えた。R1 は還元剤である Fe が  $\text{H}_2\text{O}$  を還元し  $\text{H}_2$  を生成する反応である。この反応は、反応開始後、急速に進行すると報告されている。R2 は生成したガス状の  $\text{H}_2$  と溶液中の  $\text{H}_2$  との気液平衡を表す。R3 は溶解した  $\text{H}_2$  が重碳酸イオンと反応し、ギ酸イオンを生成する反応である。また、R4 は R3 の逆反応である。R5 は原料である重碳酸イオンが炭酸イオンへと解離する平衡反応である。R6 は液中に溶解した  $\text{CO}_2(\text{aq})$  と気相  $\text{CO}_2(\text{g})$  の気液平衡を表す。R7 はギ酸が  $\text{CO}(\text{g})$  と  $\text{OH}^-(\text{aq})$  に分解される反応である。また、R8 は R7 の逆反応である。R9 は気相  $\text{CO}(\text{g})$  と液中に溶解した  $\text{CO}(\text{aq})$  の気液平衡を表す。R10 は水の解離反応である。また、上記の実験では反応終了後、反応管を水浴に浸し高温から 25 °C の室温に戻してから  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCOO}^-$  の濃度を測定していた。このことから、高温から室温に戻した際、R11 の反応の平衡がシフトし、 $\text{HCO}_3^-$  と  $\text{OH}^-(\text{aq})$  から  $\text{CO}_3^{2-}$  が生成すると考えた。



R3、R4、R7、R8 は速度論的に進行すると考え、反応速度を表す微分方程式を立てた。それ以外は平衡が成り立っていると仮定した。初期濃度を  $[\text{H}_2(\text{aq})]=2.0 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{HCO}_3^-]=0.50 \text{ mol/L}$ 、それ以外は 0 として、微分方程式を連立させ Runge-kutta 法により数値的に解き、各成分濃度の時間変化を算出した。 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{HCOO}^-]$  の実験値と予測値の残差平方和が最小となるように、各反応の反応速度定数の頻度因子と活性化エネルギー、および、R5 の平衡定数を決定した。

## (3) 統合された全体システムの消費エネルギー・コスト評価

本研究では、1600 MW 褐炭火力発電所の排ガスから  $\text{CO}_2$  を回収し、ギ酸を水熱合成するプロセスのシミュレーションを行う。プロセスシミュレーションソフトには、Aspen plus (Aspen plus Ver. 12)を用いた。本研究で提案する  $\text{CO}_2$  吸収と水熱合成を組み合わせたプロセスのプロセスフロー図を図 2 に示す。吸収塔(A1)にはストリーム 1(以降、S1 と表記。他も同様)から  $\text{CO}_2$  吸収液である  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液を導入し、S2 からは火力発電所からの排ガスとして  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  の混合ガスを導入する。次に、吸収塔底より得られる  $\text{CO}_2$  リッチ吸収液(S4)はポンプ(P1)によって、水熱合成反応の圧力まで加圧される。その後、ポンプにより加圧された S5 は反応後の液体(S11)と

熱交換を行い、追加の加熱器(H1)により反応温度まで温度を上昇させる。S8 から還元剤である Fe 粒子と触媒である Ni 粒子を導入し、混合バルブ(V1)で反応物と混合する。その後、プラグフロー反応器(R1)に供給され、ここで水熱合成反応を行う。PFR 反応器では、反応温度 300°C、反応圧力 18.7 MPa で水熱合成反応を行う。また、滞留時間 120 min となるように反応器の大きさを設計し、反応器の長さ 27.8 m、直径 2.45 m、体積 131 m<sup>3</sup> とした。反応後、サイクロン(C1)によって Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子と Ni 粒子を分離し、回収する。その後、気体・液体生成物は熱交換器(E1)を通り、減圧バルブ(V2)で常圧まで減圧し、最終的に、気液分離器(F1)で気体生成物と液体生成物に分離される。

吸収塔 A1 での CO<sub>2</sub> 吸収反応に関する反応速度定数や平衡定数は文献を参考に決定した。R1 における水熱合成反応は前節で説明した反応モデルに基づき計算した。このフローシートに基づきシミュレーションを行い、投入された排ガス中の CO<sub>2</sub> 量に対するシステム全体での CO<sub>2</sub> 回収率、消費エネルギー、コストを計算した。

A1:Absorber, P1:Pump, E1:Heat exchanger, H1:Heater, R1:Reactor, C1:Cyclone, F1 Flash chamber

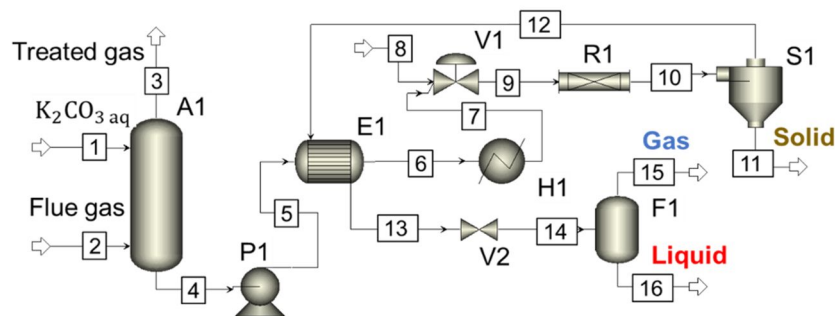


図2 本研究提案のCCUプロセスのプロセスフローシート

さらに、比較対象として、一般的なCCUSプロセスについてもシミュレーションを行った。比較プロセスは、CO<sub>2</sub> 吸収・放散プロセス、CO<sub>2</sub> 輸送プロセス、CO<sub>2</sub> 変換プロセスから成る。CO<sub>2</sub> 吸収・放散プロセスでは、本研究同様、吸収液に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を使用する。放散塔で回収された高濃度 CO<sub>2</sub> を圧縮し、パイプラインで 250 km 先の変換サイトへ輸送する。変換サイトでは、水の電解により生成した水素を CO<sub>2</sub> に付加し、ギ酸を合成する。これらの一連のプロセスについてシミュレーションを行い、CO<sub>2</sub> 回収率、消費エネルギー、コストを評価し、本提案プロセスと比較する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 反応条件が有機物収率に及ぼす影響

CO<sub>2</sub> 吸収液濃度がギ酸生成に及ぼす影響については、CO<sub>2</sub> 源となる KHCO<sub>3</sub> 濃度を 0.5 から 2.0 mol/L まで増加させると、ギ酸収量は増加した。一方、KHCO<sub>3</sub> 濃度の増加に伴い、ギ酸収率は減少した。また、KHCO<sub>3</sub> に対する還元剤と触媒のモル比を一定とした場合と還元剤と触媒量を一定とした場合の比較では、還元剤、触媒のモル比を一定とした場合に比べて還元剤と触媒量を一定とした場合の方が、吸収液濃度の増加に伴うギ酸収量の増加率が大きかった。

吸収液の CO<sub>2</sub> ローディングがギ酸生成に及ぼす影響については、0.5 mol/L の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液の CO<sub>2</sub> ローディングを 0, 0.45, 0.64, 1.0 mol-CO<sub>2</sub>/mol-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と増加させた場合、ギ酸収量は増加した。一方、ギ酸収率は CO<sub>2</sub> ローディングの増加に伴い減少した。また、CO<sub>2</sub> ローディングが 0 の場合でもギ酸生成が確認されたことから、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> から直接ギ酸が生成する反応の存在が示唆された。次に、1.0 mol/L の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を用いて CO<sub>2</sub> ローディングを 0, 0.48, 0.72, 1.0 mol-CO<sub>2</sub>/mol-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と増加させた場合、CO<sub>2</sub> ローディングが 0.48 mol-CO<sub>2</sub>/mol-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で極大値を示し、その後は減少した。このことから最適な CO<sub>2</sub> ローディングの存在が示唆された。

また、KHCO<sub>3</sub> 濃度が 1.0 mol/L のとき、300°C、2 時間の加熱により、32.7% のギ酸収率と 77.8% の吸収液再生率が得られた。これらの結果により、ギ酸生成と吸収液再生を高い収率と再生率で同時に行えることを明らかにした。

##### (2) 水熱合成の反応速度論モデルの構築

図3に、異なる温度での水熱合成実験における、ギ酸イオン、重炭酸イオン、炭酸イオン濃度の時間変化を示す。どの温度においても、ギ酸イオン濃度は時間とともに上昇し、重炭酸イオン、炭酸イオン濃度は低下した。また、温度の上昇に伴い、ギ酸イオンの生成量は増大するが、300 以上では低下する様子が見られた。

この実験結果に対して、反応速度論モデルによる予測値をフィッティングさせた結果を線で示した。どの温度においても実験結果とおおむね一致する予測結果が得られていることがわかる。このときの反応モデルを次のプロセスシミュレーションで利用する。

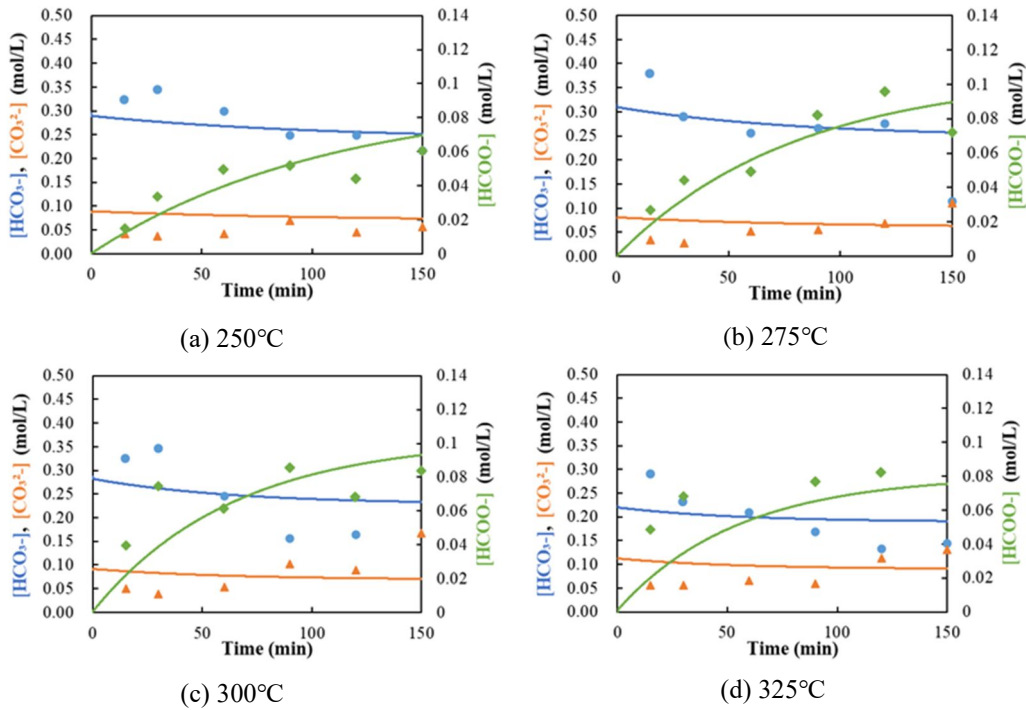


図3 水熱合成実験結果と反応速度論解析による予測

### (3) 全体システムの消費エネルギー・コスト評価

40 wt%濃度の  $K_2CO_3$  水溶液を吸収液として用いた場合について、吸収塔での  $CO_2$  回収率は93%となった。しかし、水熱合成反応器でのギ酸収率は5.0%と低く、プロセス全体での  $CO_2$  回収率は43.5%となった。

本プロセスの消費エネルギーは4.55 GJ/hrであり、生成したギ酸1 t当りの消費エネルギーは28.3 GJ/t-FAであった。消費エネルギーの中でも加熱器と反応器のエネルギー消費が大きかったことが分かった。また、ギ酸1 t当りのコストは $\$44.1 \times 10^3$ /t-FAであった。原料費に多くのコストがかかり、中でもNi粒子が最もコストが高く、次いで $K_2CO_3$ のコストが高かった。

$K_2CO_3$  水溶液濃度を40, 35, 30 wt%と変更して、プロセスシミュレーションを行ったところ、吸収液濃度が低下すると $CO_2$ 回収率、ギ酸収率が低下し、消費エネルギーは増加した。一方、吸収液濃度が低下するとコストは減少した。

一般的な方法でギ酸を生成するCCUプロセスと比較して本研究提案のプロセスは、 $CO_2$ 回収率が低く、ギ酸1 t当りの消費エネルギーとコストが高くなった。この理由は、本研究のプロセスのギ酸生成量が既存プロセスに比べて少ないことに起因する。そのため、ギ酸収率を増加させることで消費エネルギーとコストは低下できると考えられる。ギ酸収率を19.1%以上に増加させることで、消費エネルギーとコストを一般的なCCUプロセスより低下できることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坏良太・ 嶋田五百里・長田光正・福長博・高橋伸英
2. 発表標題 炭酸アルカリ吸収液を用いたCO <sub>2</sub> 吸収と統合したギ酸水熱合成における吸収液濃度およびCO <sub>2</sub> ローディングの影響
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 檀上真成・ 嶋田五百里・長田光正・福長博・高橋伸英
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> を吸収した炭酸カリウム吸収液からの水熱有機物合成
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坏良太・ 嶋田五百里・長田光正・福長博・高橋伸英
2. 発表標題 炭酸アルカリ吸収液を用いたCO <sub>2</sub> 吸収と統合したギ酸水熱合成のプロセスシミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 坏良太, 嶋田五百里, 長田光正, 福長博, 高橋伸英
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> からのギ酸水熱合成における炭酸アルカリ吸収液の濃度の影響
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------