

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25年 6月 6日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656570

研究課題名（和文） 革新的電気化学プロセスによるCO<sub>2</sub>回収技術開発

研究課題名（英文） Development of innovative carbon dioxide removal system with electrochemical reaction process

研究代表者

井上 元 (INOUE GEN)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40336003

研究成果の概要（和文）：

従来の吸収・加熱放散方式とは異なる、経済性に優れ高効率な二酸化炭素回収処理技術の開発を目指し、その第一歩として、電気化学的手法による吸収液生成と吸収・放散工程を融合した新たなプロセスを考案した。本研究は、この新プロセスの適用可能性を実験室スケールで検証し、さらにその課題を把握することを目的とし、吸収処理能力、エネルギーコストの試算を行い、他の回収技術と比較してその有効性および課題を検証した。その結果目標の1000kJ/kgCO<sub>2</sub>を達成するためには電解質膜抵抗を1/20にまで低減する必要があり、薄膜化や伝導性向上が課題であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop the low-cost and high efficient carbon dioxide capture process which is different from usual thermal adsorption-desorption system, as a basic study, the innovative process with electrochemical reaction was proposed. In this study, the possibility of actual application was evaluated in laboratory scale by measuring and calculating the absorption efficiency, energy cost. And compared other capture system, the effectiveness and the problem of this new process were examined. As the results, it was found that the ohm resistance of electrolyte membrane has to be reduced to one twentieths in order to make the CO<sub>2</sub> capture energy less than 1000 kJ/kg-CO<sub>2</sub>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学工学，環境技術，シミュレーション工学，流体工学，移動現象

科研費の分科・細目：総合工学、リサイクル工学

 キーワード：
 

- ・二酸化炭素排出削減
- ・環境技術

- ・化学吸収
- ・化学プロセス

- ・化学工学

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題への解決策として二酸化炭素の排出量低減が急務となっている。その方法として再生可能エネルギーの利用や各種エネルギーコストの低減等が挙げられるが、一方で近年各種排ガスからのCO<sub>2</sub>回収と地中や海底への貯留を総合したCO<sub>2</sub>回収貯留技術(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)が注目されている。国内の部門別のCO<sub>2</sub>排出割合を見ると、エネルギー転換部門34%、次いで産業部門が28%を占めており、特にエネルギー転換部門の中でも、石炭、石油、天然ガスなど化石燃料に依存した火力発電が大きな割合を占めている。また2011年3月に発生した東日本大震災による、福島第一原子力発電所の事故による、原子力発電の見直しの動きや、非在来型天然ガスの採掘方法の確立(シェールガス革命)の影響により、今後はさらに火力発電が占める発電の割合が大きくなると予想される。石炭、石油、天然ガス発電の1 kWh当たりのCO<sub>2</sub>排出量はそれぞれ975, 742, 608 g-CO<sub>2</sub>/kWh(送電端)であり、原子力発電よりも約30~40倍大きく、また火力発電所からの排ガス中のCO<sub>2</sub>濃度は10%程度、ガス量は100万Nm<sup>3</sup>/h以上と極めて大量であり、温室効果ガス削減のためには、火力発電所からのCO<sub>2</sub>排出量を削減することが不可欠である。しかしながらCCSプロセスの中でも各種排ガスからのCO<sub>2</sub>回収工程が主要コストとなり、経済性に優れた新規回収技術の開発が望まれている。

回収技術には、アルカリ溶液やアミン系溶液による化学吸収放散法が研究されているが、CO<sub>2</sub>を放散させるための熱エネルギーが大きく、現状4000 kJ/kg-CO<sub>2</sub>程度である。最近では酢酸アミン系溶液による新規吸収液が開発され既に実証研究が進められているが、上記目標値までには至っていない。吸着法はガスをゼオライト、活性炭、アルミナなどの吸着剤と接触させてCO<sub>2</sub>を吸着させて、圧力差(PSA)や温度差(TSA)を利用して脱着させる分離方法であるが、大量のガスの処理や吸収脱着速度、所要エネルギーに課題がある。膜分離法は多孔質膜の気体分離膜にガスを通し、孔径によるふるい効果や拡散速度の違いにより選択的に分離する方法であり、前述の2つの方法と比べると省エネルギー的であり、設置面積が小さくて済むという利点があるが、透過速度や選択率の向上、高寿命化、モジュール化技術の推進など、依然課題が多い。現在、上記のうちアミン液を用いた吸収法およびTSAによる吸着法によるCO<sub>2</sub>の分離・濃縮システムの開発が進められているが、前述の通り加熱のための所要エネルギーが大きくシステムの実用化上大きな課題になっている。現状のCO<sub>2</sub>分離所要エ

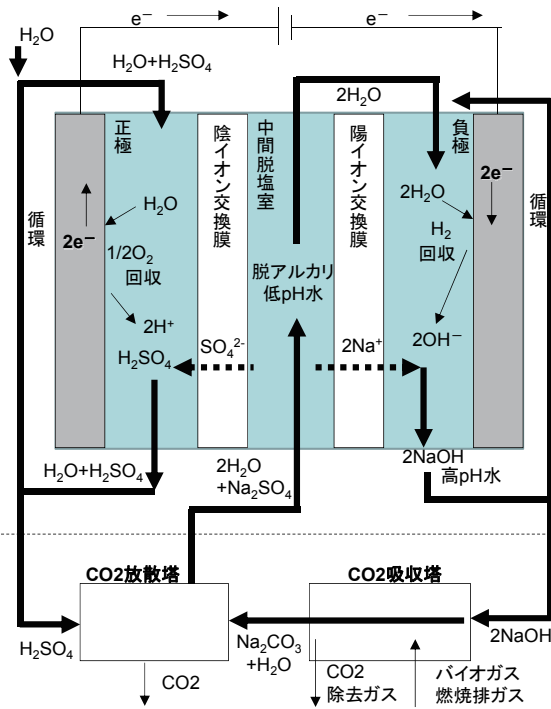
ネルギー4000 kJ/kg-CO<sub>2</sub>はCH<sub>4</sub>燃焼熱の20%に相当し、CCS技術の経済性克服のためには1000 kJ/kg-CO<sub>2</sub>が目標値となる。

## 2. 研究の目的

上記問題をプロセス全体で克服する方法として、電気化学的にCO<sub>2</sub>吸収用アルカリ溶液と、CO<sub>2</sub>放散用酸性溶液を作り出すシステムを吸収工程・放散工程に組み込むことで、pHスイングを用いた吸収液生成と吸収工程・放散工程を融合した新たなプロセスを考案した。図1(a)にその概要を示す。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で隔離される中間脱塩室を設けたシステムを用い、吸収工程では、負極で生成されるアルカリ溶液をCO<sub>2</sub>吸収塔へ供給し、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を生成させる。放散工程では、正極で生成される酸性溶液をCO<sub>2</sub>放散塔へ供給し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を生成させ、これを中間脱塩室に導入する。これによりCO<sub>2</sub>の分離は容易になると考えた。また副次的に酸素、水素が生成されるため、それらをエネルギー源として一部利用することも可能である。従来のCO<sub>2</sub>回収技術は吸収プロセスと放散プロセスをシステムとして個別に捉えている。したがって吸収液生成のみを考えると、電気分解によらないアミン系吸収液を用いた方が、製造エネルギーコストは低い。しかし放散工程において加熱プロセスが必要なため、総合エネルギー効率としては悪く、その点が実用化のネックとなっている。それに対して本新プロセスは、システム全体の経済性に立脚し、電気化学的手法により吸収液と放散液の同時生成を行い、吸収・放散プロセスと連続的に融合させることで経済性の課題を克服できると考えた。そこで本研究では、中間脱塩室を有するセルにより電気化学的に吸収液・放散液作製が可能で、新規CO<sub>2</sub>回収処理技術の開発を目指し、本技術の可能性を探るために、実験室レベルでの模擬処理装置を開発し、CO<sub>2</sub>溶解吸収速度測定や、本システムにおける物質輸送律速・反応律速の把握、本技術の問題点の抽出などの基礎評価実験を行い、吸収処理能力、エネルギーコストの試算を行い、他の回収技術と比較してその有効性および課題を検証した。

なお当初は食塩工業プロセスの応用により、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を原料にNaOHを作製し、吸収液として使用することを想定したが、水の分離と分配システムが必要であることや正極でO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合ガスが発生する欠点があり中間脱塩室型システムを対象とした。またイオン交換膜の伝導性の観点から別のアプローチとして炭酸イオンを選択的に中間室に移動させ炭酸塩を濃縮させ圧力スイングを利用する手法(図1(b))も検討した。

(a) pH スイング法



(b) 炭酸塩濃縮法

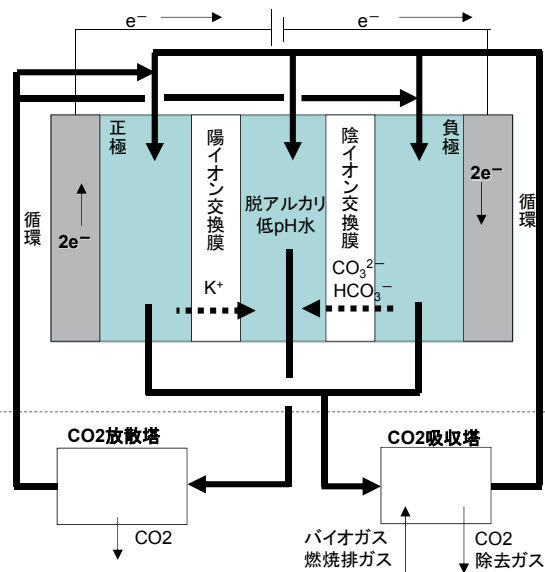


図1 電気化学反応を用いた新規 CO2 吸収放散プロセス

### 3. 研究の方法

平衡計算よりシステム全体の物質収支を求めた。排ガス CO<sub>2</sub> 濃度は 10 % とし、吸収塔出口で 1 % と仮定すると、CO<sub>2</sub> 回収量は 0.968 kmol/m<sup>3</sup> となった。そしてこのときの所要エネルギーは、水電解相当の電解過電圧と熱電変換効率 40 % を考慮すると 3947 kJ/kg- CO<sub>2</sub> となり目標の 1000 kJ/kg- CO<sub>2</sub> よりも所要エネルギーが高くなった。生成水素

の回収で変換効率 60 % の PEFC による発電を考慮しても 1579 kJ/kg- CO<sub>2</sub> となった。そこで所要エネルギーの低減策として濃縮法を提案し、システムの可能性検討を行った。電気透析により炭酸イオンを濃縮するのみであり、電気エネルギーは少なくて済むと考えられる。アルカリ溶液に CO<sub>2</sub> を吸収させ、電気透析により濃縮した後に減圧し放散させることで、放散塔において圧力をあまり減少させなくとも放散が起こり、真空ポンプの所要エネルギーの低減が見込め、システム全体の所要エネルギーの低減が期待できる。システム全体の所要エネルギーを 1) 炭酸塩の濃縮にかかるエネルギー、2) 真空ポンプの所要エネルギー、3) 循環ポンプの所要エネルギーとし、110 万 kW 規模の LNG 火力発電所燃焼排ガスからの CO<sub>2</sub> を 90 % 除去するために必要なエネルギーを算出した。図 2 に濃縮倍率と所要エネルギーとの関係を、図 3 に初期カリウム濃度と所要エネルギーとの関係をそれぞれ示す。各図より濃縮倍率は 1.7、初期カリウム濃度は 2.0 mol/L のときに所要エネルギーは最小となったが、カリウム炭酸塩の溶解度および安全性を考慮し、初期カリウム濃度 1.0 mol/L とした場合の放散塔圧力と所要エネルギーの関係を図 4 に示す。

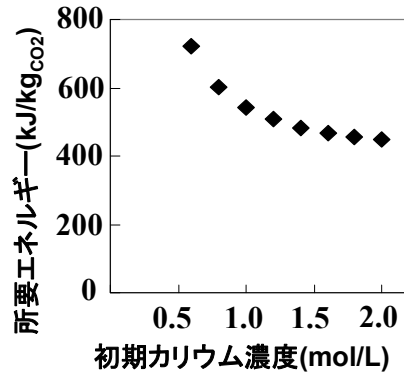


図2 濃縮倍率と所要エネルギーの関係

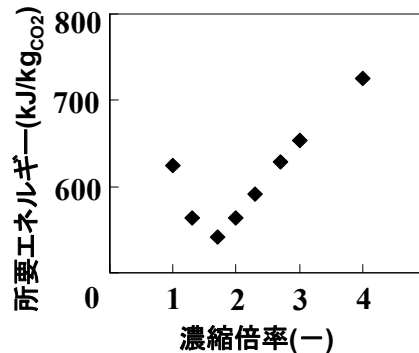


図3 初期カリウム濃度と所要エネルギーの関係

図よりこの場合の最小の所要エネルギーは 542 kJ/kg-CO<sub>2</sub> となり理論上、目標の 1000 kJ/kg-CO<sub>2</sub> 以下を達成できる結果となった。そこで炭酸塩濃縮法を対象に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> や KHCO<sub>3</sub> などのカリウムの炭酸塩を電気透析により濃縮し、出力電圧、出力電流、膜間電圧、濃度の経時変化を測定し所要エネルギーの理論値と実験値との比較を行った。塩の濃度の測定は導電率計にて導電率を測定することにより求めた。図5に電気透析実験装置 (AGC エンジニアリング社製 DW-Lab) の外観図を示す。陽極は Ti/Ir 板、陰極は SUS316 とした。カチオン交換膜、アニオン交換膜に AGC エンジニアリング社製セレミオン CMV と AMV もしくは ASV をそれぞれ用い、有効膜面積は 0.003 m<sup>2</sup> とした。本実験ではイオン欠乏に起因する限界電流密度が 8.0×10<sup>-2</sup> A/cm<sup>2</sup> となることを予め確認し、この電流以下となる電位範囲として、5.0 V、8.0 V に直流電源(KIKUSUI 製 PAN35-10A) により設定し電気透析を行った。

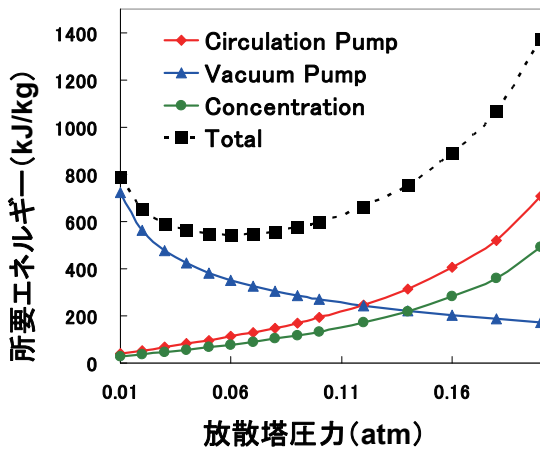


図4 CO<sub>2</sub>回収所要エネルギー計算結果

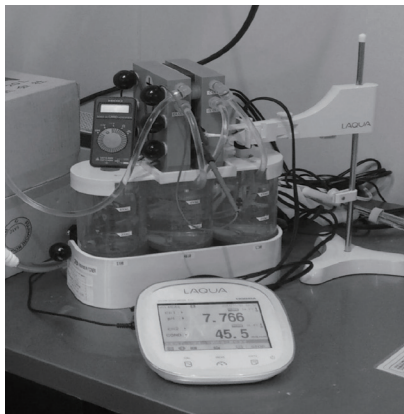


図5 電気透析実験装置外観

#### 4. 研究成果

図6に 0.3 mol/L の NaCl, KHCO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をそれぞれ単体で、出力電圧 5V で電気透析を行った場合の中間室の各濃度の時間変化、表1に所要エネルギーの実験値および実験値から算出した濃縮所要エネルギーの内訳を示す。前述の濃縮炭酸塩法の 542 kJ/kg-CO<sub>2</sub> は理論電気透析エネルギーから算出したが実際は各抵抗の影響は大きく、特に炭酸イオンを濃縮する場合、膜抵抗によるエネルギーロスは電気透析にかかるエネルギーの 20 倍以上になることが分かった。図7に実験結果より膜抵抗の影響を考慮した場合の所要エネルギーの計算結果を示す。この場合、最小の所要エネルギーは 1342 kJ/kg-CO<sub>2</sub> となり 1000 kJ/kg-CO<sub>2</sub> を上回る結果となった。実機において目標の所要エネルギーを達成するためには膜抵抗を現在の 1/20 にまで低減する必要があると考えられ、そのためには現在 130 μm 厚のイオン交換膜の更なる薄膜化や HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 伝導の選択性向上が必要であることがわかった。

以上、本研究では電気化学的手法を用いた新たな CO<sub>2</sub> 回収システムを検討し、CO<sub>2</sub> 回収理論所要エネルギーを現状技術に比べ十分低減できる可能性を見出した。一方で本システムの実システム適用のためには新規電解質膜の開発が不可欠であり、膜抵抗を 1/20 にすることで、目標所要エネルギーである 1000 kJ/kg-CO<sub>2</sub> に到達できることを明らかにした。

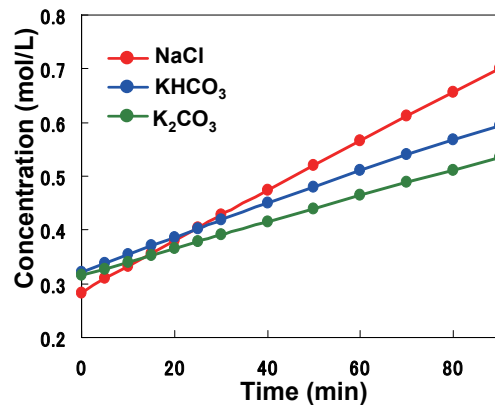


図6 中間室の各濃度の時間変化

表1 電気透析所要エネルギーの内訳

(kJ/mol)	全電気透析電力	内訳			
		理論透析	膜抵抗	液抵抗	電極反応
NaCl	30.9	0.09	11.8	0.09	18.9
KHCO <sub>3</sub>	40.6	0.09	21.7	0.09	18.7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80.3	0.07	61.4	0.07	18.8

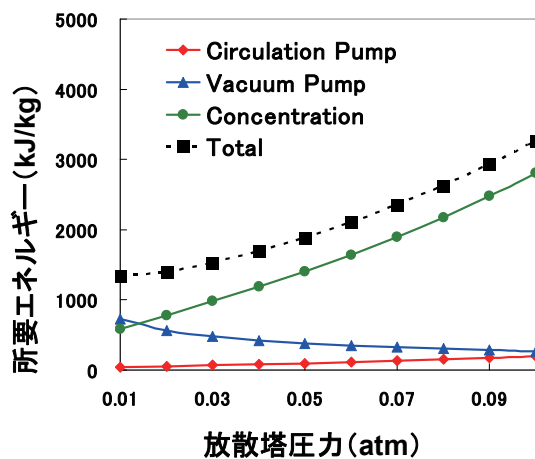


図7 膜抵抗を考慮した CO<sub>2</sub>回収所要エネルギー計算結果

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計1件)

- ① 井生大地, 杉康太郎, 松隈洋介, 峯元雅樹” アルカリ液濃縮による CO<sub>2</sub> 吸収・放散システムの可能性検討”, 化学工学会第44回秋季大会, 2012年9月19日, 東北大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井上 元 (INOUE GEN)  
 京都大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 40336003

### (2) 研究分担者

松隈 洋介 (MATSUKUMA YOSUKE)  
 九州大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号: 70282241