

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05579

研究課題名（和文）電場によるCO<sub>2</sub>固体吸収剤中の拡散速度向上技術の開発研究課題名（英文）Acceleration of diffusion rate in CO<sub>2</sub> solid sorbent by an electric field

研究代表者

小玉 聡（Kodama, Satoshi）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：90589417

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：この研究では、CO<sub>2</sub>固体吸収剤のCO<sub>2</sub>吸収速度を電場を用いて加速させる技術を開発した。TEPAとemimBF<sub>4</sub>を含浸させた固体吸収剤に電場を印加することにより、最大25%程度吸収速度と容量が増加した。分子量が異なる2種のアミンを用いた結果、吸収挙動が変化したことから、アミン分子の配向や拡散がCO<sub>2</sub>吸収に影響していることが示唆された。1次元の非定常拡散モデルを構築して担体へのCO<sub>2</sub>の吸収および担体内部への拡散を解析した結果、電場による吸収速度の向上は担体内部の拡散速度を向上させるよりも、気液界面近傍における吸収剤へのCO<sub>2</sub>の溶解が促進された影響が大きいことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO<sub>2</sub>固体吸収剤は、低エネルギーでCO<sub>2</sub>分離が可能な材料として注目され、DACへの応用も検討されているが、吸収速度の遅さが課題となっている。この研究では、電場が存在する環境下でCO<sub>2</sub>を固体吸収剤に吸収させることで吸収速度が向上することを見出した。さらに、吸収モデルを構築し、CO<sub>2</sub>の吸収と担体内部での拡散を解析した。その結果、電場による吸収速度の向上は、気液界面近くにおけるCO<sub>2</sub>の溶解が促進された影響が大きいことが示唆された。また、この解析によりプロセスの運転条件を予測することも可能となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, a technology to accelerate the CO<sub>2</sub> absorption rate of a CO<sub>2</sub> solid sorbent using an electric field was developed. CO<sub>2</sub> absorption rate and capacity are increased by up to 25% under the condition of the electric field. The absorption behavior was affected by the types of amines with different molecular weights, suggesting that the orientation and diffusion of amine molecules affected CO<sub>2</sub> absorption. A one-dimensional unsteady-state diffusion model was developed to analyze the absorption of CO<sub>2</sub>. The result suggested that the improvement of the absorption rate by the electric field had a more significant effect on promoting the dissolution of CO<sub>2</sub> in the absorbent near the gas-liquid interface than improving the diffusion rate inside the carrier.

研究分野：化学工学

キーワード：CO<sub>2</sub>分離回収 固体吸収剤 アミン 電場

### 1. 研究開始当初の背景

温暖化ガスの大気中への排出量を削減する手法として、**CCS** は現在最も有望な技術のひとつであるが、**CO<sub>2</sub>** の分離に多大なエネルギーを消費することが問題である。例えば **MEA** (モノエタノールアミン) 水溶液などを用いた化学吸収法を石炭火力発電所に適用すると発電効率をおよそ **10-20** ポイント低下させてしまうため、吸着法、膜分離法などの省エネルギーな新規 **CO<sub>2</sub>** 分離技術が開発されている。このような新規 **CO<sub>2</sub>** 回収技術の一つとして、「**CO<sub>2</sub>** 固体吸収剤」が国内外で開発されている。これはアミン系の化合物を多孔質担体に含浸させたもの (**Fig. 1**) で、化学吸収法で問題となる溶媒の潜熱・顕熱による熱ロスと、ゼオライト等の吸着剤で問題となる水蒸気による **CO<sub>2</sub>** 吸着阻害を解決できることから、優れた特性を持つことが期待されている。この一方で、固体吸収剤は使用に伴ってアミンが揮発し性能が劣化することが問題である。既往の研究により、分子量が大きく、蒸気圧の低いアミンを用いることで揮発が抑制されることがわかっているが、このようなアミンは **CO<sub>2</sub>** の吸収速度が遅い。提案者らこれを解決するため、アミンに加えてイオン液体を固体吸収剤に担持することでアミンの揮発を抑える手法を開発した。

しかし、**CO<sub>2</sub>** 吸収時の重量変化を解析した結果、吸収剤内部での **CO<sub>2</sub>** (またはイオン) の拡散が遅いため吸収操作開始後 **30** 分の時点でも担持したアミンの半分程度しか吸収に寄与していることがわかった。固体吸収剤の **CO<sub>2</sub>** 吸収容量を増加させるには内部での **CO<sub>2</sub>** やイオンの移動を加速させる必要があるが、化学吸収液と異なり固体吸収剤の内部では液を対流させ拡散を促進することができないことが問題である。このような背景をふまえ、提案者は固体吸収剤内部のイオンを静電場により移動させることでこの課題を解決できると考えた。静電力により水溶液中のイオンを濃縮する技術は容量性脱イオン法 (**CDI**) と呼ばれ、塩水の濃縮や **CO<sub>2</sub>** 化学吸収液の濃縮に用いた報告 **[1]** があるが、液の対流がない固体吸収剤中で、その中に存在する様々なイオンのうち、炭酸イオンやカルバメートイオン、アミンなど、**CO<sub>2</sub>** 吸収に關する特定のイオンを選択的に移動させることができるか、またそのような装置をどのように開発するかが本研究の課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、固体吸収剤への **CO<sub>2</sub>** 吸収における電場の効果を明らかにするため、電場を発生させる際の印加電圧や、電場を生じさせる **ON-OFF** 間隔、さらに交流電圧を印加したときのイオンの移動への影響を評価する。その他に、イオンの移動に影響を与えると予想される電極の配置、形状や、担体の細孔構造 (メンブレンフィルタのようなランダム構造や陽極酸化アルミナのような配向構造を持つもの)、アミンとイオン液体の組み合わせも検討し、実験と数値計算により明らかにする。固体吸収剤の表面近傍に電極を配置して高電圧を印加することで電場を生成し、イオンを移動させる装置を作成して上記の検討を行う。以上を通じて、静電力によるイオンの移動促進効果を解明し、**CO<sub>2</sub>** の吸収・放散に要する外部からの供給熱と静電場の発生に要する電力を考慮し、消費エネルギーが最も少なくなるような条件を見出すことを最終的な目的とした。

### 3. 研究の方法

固体吸収剤に用いるイオン液体として **1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (emimBF<sub>4</sub>, Aldrich)** を、アミンとしてテトラエチレンペンタミン (**TEPA**、関東化学株式会社)、モノエタノールアミン (**MEA**、富士フィルム和光純薬株式会社)、ポリエチレンイミン (**PEI**、富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。これらのアミンとイオン液体を **9:1** の割合 (体積比) で混合したものを調整し、平板状の担体に含浸させた。本研究では、不規則な細孔構造をもつ親水性 **PTFE** メンブレンフィルタと、規則的な細孔構造をもつ陽極酸化ポーラスアルミナを担体として用いた。固体吸収剤は既報 **[2]** を参考にして含浸法によって作製した。



Fig. 1 固体吸収剤の模式図

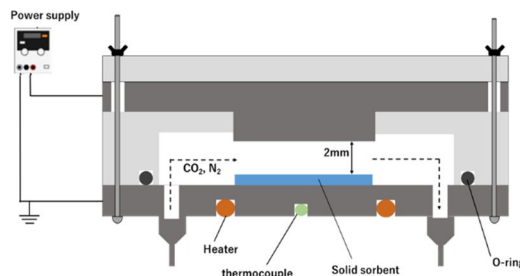


Fig. 2 固体吸収剤セル

固体吸収剤の吸収試験は **Fig.2** に示すセルを用いて行った。吸収セル内部に固体吸収剤を設置

し、そこへ  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の混合ガス ( $\text{CO}_2$  流量：7 SCCM、 $\text{N}_2$  流量：40 SCCM) を導入して吸収実験を行った。 $\text{CO}_2$  ガス流量、 $\text{N}_2$  ガス流量、Ar ガス流量はマスフローコントローラー (KOFLOCK 8500) により制御した。吸収セルの温度は吸収セル下部に設置したカートリッジヒーターとデジタル温度調節器により制御した。流路切り替え直後に、-500V から +500V の電圧を発生させることができる高電圧電源 (松定プレジジョン HJOPS-0.5B40) により吸収セル内部に電圧を印加して静電場を発生させた。固体吸収剤を設置する吸収セルの上下の電極は共に、アルミ板を NC フライス盤で切削加工して作成した。また上の電極には高電圧を印加するため、電極上下にテフロン板を接着して下の電極や四隅を留めるネジと絶縁した。各電極は高電圧電源に接続され、上の電極に高電圧を印加し、下の電極は接地することで吸収セル内部に電場を発生させた。混合ガスの  $\text{CO}_2$  濃度は、吸収セルの上流と下流に設置した NDIR 方式の  $\text{CO}_2$  プロブ (VAISALA GMP251) により測定した。プロブから出力される電圧信号をデータロガー (GRAPHTEC GL240) により記録して、 $\text{CO}_2$  濃度の経時変化を算出した。得られたデータから吸収剤への  $\text{CO}_2$  吸収速度を算出した。

#### 4. 研究成果

固体吸収剤の担体として陽極酸化ポーラスアルミナを、吸収液として emimBF<sub>4</sub>+TEPA を用い、セルへの印加電圧を 0V、+100V、-100V とした条件における  $\text{CO}_2$  吸収挙動を Fig. 3 に示す。この結果では、印加電圧が異なる条件ごとの吸収量の違いが、特に吸収初期の吸収量の経時変化がより明確に表れている。電場による変化は、吸収初期ではあまり見られないが、10 分経過付近で変化が現れ始め、60 分経過時点では -100V、0V、+100V の順に吸収量が大きくなった。このように、電場の効果により  $\text{CO}_2$  の吸収速度が変化したことが改めて確認された。また、不規則な細孔構造である PTFE メンブレンフィルタを担体として用いた場合と比較して、電場の効果がより明確に現れることも確認された。また、アミンとして MEA を用いた場合には、印加電圧 -100V と 0V はほぼ同様の結果で、+100V では吸収速度が低下した。また、PEI を用いた場合では印加電圧により吸収速度に変化は現れなかった。このことから、電場の効果はアミンの分子サイズにも影響されることが示唆された。

$\text{CO}_2$  固体吸収剤による吸収において、電場が拡散にどのように作用しているかを定量化するため、 $\text{CO}_2$  吸収挙動をモデルした。有限深さを持つ細孔に満たされた吸収液への非定常拡散を考え、簡単のために  $\text{CO}_2$  は反応を伴わずに吸収液内を拡散するものとした。気液界面の液側の  $\text{CO}_2$  濃度と拡散速度をパラメータとして計算した結果を Fig. 4 に点線で示す。図のように、実験結果とはほぼ一致する吸収挙動をモデルにより再現することができた。この検討の結果、電場による吸収速度の向上の効果は、拡散速度の向上よりもむしろ気液界面における液側の  $\text{CO}_2$  吸収量が増加したことによることが示された。実際の減少は分析などから検証できていないが、可能性の一つとして、電場により気液界面近傍に存在するアミンの配向が変化することで、液体表面で  $\text{CO}_2$  溶解が促進されたと予想した。このモデル化により、 $\text{CO}_2$  固体吸収剤の吸収容量、表面積、印加電圧と吸収速度の関係を得ることができるため、プロセスの運転条件 (吸収時間) を予測することが可能となる。

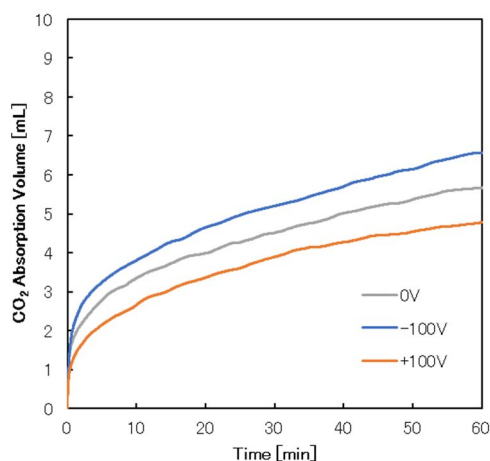


Fig. 3 固体吸収剤による  $\text{CO}_2$  吸収挙動

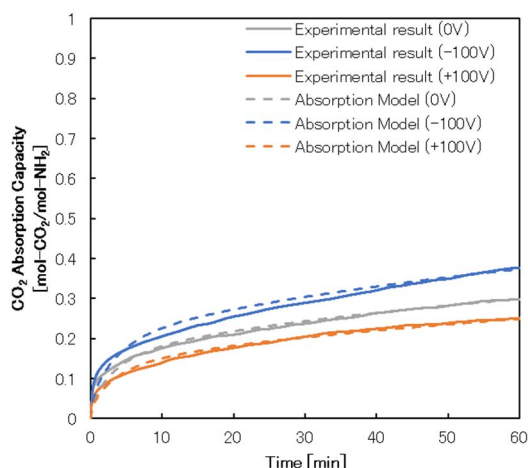


Fig. 4 非定常拡散モデルによる計算結果

[1] Y.A.C. Jande et al., *Int. J. Energy Research*, **38**, 1531-1540 (2014)

[2] X. Xu et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **62**(2003), pp. 29-45.

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 0件）

1. 著者名 小玉 聡, 町田 一輝, 金山 堯叡, 関口 秀俊	4. 巻 49
2. 論文標題 アミン揮発を抑制したCO2固体吸収剤の開発と吸収挙動の解析	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 化学工学論文集	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------