

特別寄稿 1

二酸化炭素分離・回収の低コスト化に向けた 新規化学吸収液の提案

金沢大学 理工研究域 自然システム学系 特任助教 やさか よしろう
八坂 能郎



1. はじめに

化石資源の燃焼や化石資源を原料とした水素製造においては大量の二酸化炭素 (CO₂) が発生する。CO₂ がもつ温室効果により温暖化が進行することを抑制するため、CO₂ を含有する排気から CO₂ を分離、回収し、地層隔離したり、化成品の原料として再利用するための技術開発が急がれている。

排気から CO₂ 分離を行うための代表的な技術が化学吸収法であり、これは CO₂ を選択的に吸収する液体を吸収塔内で燃焼排ガスと接触させることにより、燃焼排ガスから CO₂ を取り除き、その後放散塔において CO₂ リッチとなった吸収液に対して加熱や減圧などの作用を加えることにより純粋な CO₂ を得るとともに、吸収液を再生するプロセスである。化学吸収は常圧下でも多量の気体を吸収できる点と高いガス選択性を示すことに特徴がある。早くから研究されてきた化学吸収液であるモノエタノールアミン (MEA) やその類縁化合物は電力部門 (特に天然ガス火力発電) の排ガス処理において実績がある。一方で、これらアミン系吸収液は CO₂ を吸脱着する際にかかなり大きな反応熱の出入りがある。CO₂ を吸収液から分離する際にこの反応熱相当の熱量を入力する必要があるため、反応熱の小さい吸収液の探索が精力的に行われてきた¹⁾。最近では CO₂ 吸収媒体として、液体にとどまらず、化学吸収液を担体に染み込ませ、または担持させることにより固体吸収剤や分離膜とすることもできる。吸収の化学的メカニズムは液体の場合と大きく変わらないが、蒸発潜熱などのエネルギーロスを抑制できるメリットがある²⁾。

CO₂ 分離プロセスのコストを低減させることは技術の普及のために最も重要な鍵である。我々は平成 26 年度 ENEOS 水素基金の助成を受け、アミン類と全く異なる素反応で CO₂ 吸収を行う CO₂ 吸収液の可能性を追求した。従来型の吸収液が揮発性であることは、吸収液の揮発損失や潜熱などのコストを発生させていた。そこで事実上完全に不揮発性であるイオン液体と呼ばれる液体が、CO₂ に限らず広くガス分離媒体として研究されている³⁾。我々はイオン液体にほどよい塩基性を付与することで、弱酸性の気体である CO₂ を効率よく分離できるのではないかと考え、塩基性の付与を設計指針として、テトラブチルホスホ

ニウムギ酸塩を新しい CO₂ 分離用の吸収液として提案した⁴⁾。本論文ではこの吸収液の合成からガス吸収のメカニズムまでを紹介する。

2. ギ酸系イオン液体の製法と物性

イオン液体はカチオンとアニオンが組み合わさった塩の一種である。今回我々がギ酸イオンの対カチオンとして用いたのは四級ホスホニウムイオンである。四級ホスホニウムイオンは、耐還元性を有するので、アルデヒド基をもち還元性を有するギ酸イオンとも安定な塩を作る。また、四級アンモニウム塩より低粘度、低融点の液体を与える。

四級ホスホニウムギ酸塩の合成法を図 1 に示す。まず四級ホスホニウムカチオンはよく知られた四級化反応を利用してホスフィンとアルキル化剤 (ハロアルカンなど) から合成する。このとき、アルキル化剤の原子団が生成する四級ホスホニウム塩の対アニオンとなる。たとえば、ハロアルカンを用いると対アニオンはハロゲンである。いずれにしても、一段階の反応で対アニオンをギ酸イオンとすることはできないので、このあとアニオン交換反応を行う。この反応はやや煩雑な操作を必要とし、イオン液体の高コストの一要因となってしまう。

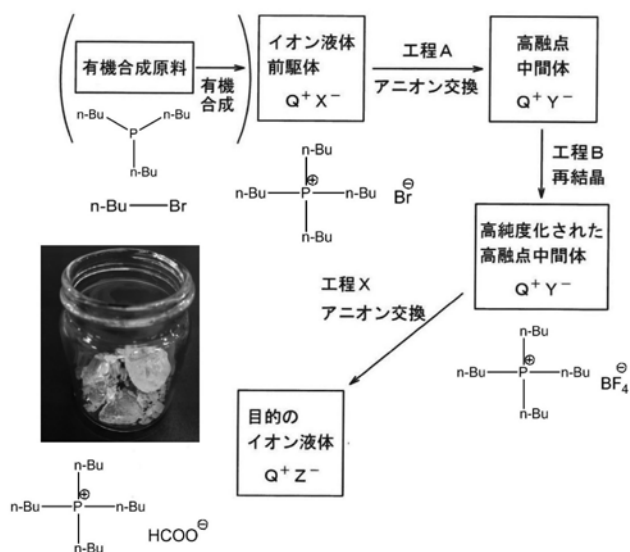
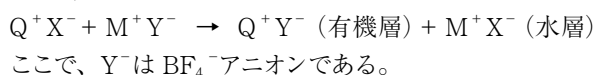


図 1 ギ酸系イオン液体の合成方法と写真 (結晶状態)

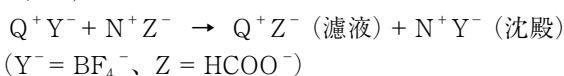
基礎研究の立場から、できるだけ高純度なイオン液体を得ることを目指し、図 1 ではアニオン交換のプロセスに加えて精製プロセスを付加している。イオン液体は分子量が大きく、不揮発性のため、精製がかなり困難である。一般に適用される精製方法は、揮発性物質除去のための減圧処理、吸着材を使用した脱色、イオン液体と不純物の分配係数の差を利用した液液抽出などである。いずれの方法を用いても分離しにくい不純物が存在する。このような問題を解決するため、我々は再結晶を用いることを着想した。イオン液体は低融点であり、当然再結晶は困難であるが、四級ホスホニウムカチオンをある種のアニオンと組み合わせると比較的融点が高く、結晶性のよい塩が得られることを見出した。これが図 1 の工程における「高融点中間体」 Q^+Y^- である。アニオンを Y に交換するプロセス(工程 A)は液液抽出でよく比較的手間がかからない。

(工程 A)



中間体 Q^+Y^- を適当な溶媒から再結晶することで精製された Q^+Y^- を得た(工程 B)。つづいてアニオン Y をギ酸イオンに交換することで、純度の高い四級ホスホニウムギ酸塩を得ることに成功した(工程 X)。

(工程 X)



濾液を濃縮することで目的のイオン液体が得られる、このアニオン交換は複分解反応を利用しているため、多量の溶媒と難溶性沈殿のろ過を必要とする点はやや課題が残る。濾別された沈殿を工程 A における MY の代用としてリサイクルすればアトムエコノミーの問題は解決する。この合成スキームにより我々は 1 kg のスケールで目的のイオン液体を合成することに成功した。

このイオン液体は純物質としては 40℃に融点をもつ結晶性の塩である。湿気に触れると潮解する。また、空気中の酸素には徐々に酸化されて炭酸水素塩になるが、イオン液体中の含水量が多くなると空気酸化は無視できるほど遅くなる。また空気酸化されたイオン液体は当量のギ酸を加えることで再生される。

含水した液体となったイオン液体の粘度を表 1 に示す。後に述べるとおり、このイオン液体は含水時に CO_2 をよく吸収する。表 1 のとおり、粘度は含水量が多くなるほど低下する。ただし、 CO_2 を最もよく吸収するのは q_{H_2O} が 1 から 2 のときであるので、そのときの粘度は水の 50 から 100 倍である。粘度が高いことは一般的には吸収速度の観点から不利であると考えられるが、ひとつ特筆すべき点は、このイオン液体が CO_2 を吸収した際、粘度がそれほど上昇しない点である。従来のアミン吸収液は CO_2 を吸収するとカルバメートや炭酸水素塩などイオン性物質を生じるため粘度が著しく上昇する。イオン液体の場合は、もともとイオン濃度が高いため、粘度の変化が小さいものと考

えられる。

表 1 イオン液体の含水時における粘度 (25℃)

q_{H_2O} ^(a)	x_{H_2O} ^(b)	$\eta / 10^{-3} Pa \cdot s$
0.34	0.25	356
1.02	0.50	146
1.53	0.60	97
2.9	0.74	48
4.0	0.80	35.3
10.0	0.91	14.4
1.4 ^(c)	0.58	124

(a) (水のモル数) ÷ (イオン液体のモル数)

(b) 水のモル分率

(c) 二酸化炭素吸収時 (1 気圧 25℃飽和)

3. ギ酸系イオン液体を用いた CO_2 分離・回収サイクル

テトラブチルホスホニウムギ酸塩による CO_2 吸収量は、温度およびイオン液体の含水量の両方に依存する。その様子を模式的に図 2 に示す。温度を変化させた場合は、他の一般的な吸収液と同様に低温ほど吸収容量が大きかった。

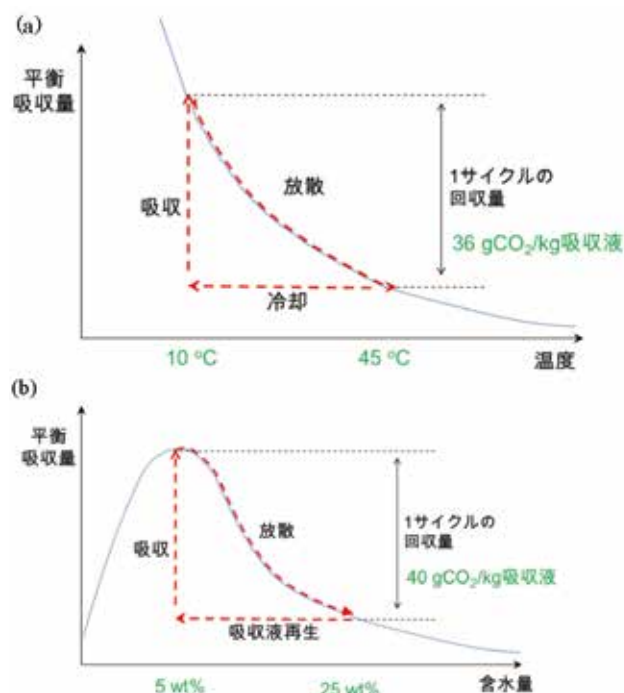


図 2 ギ酸系イオン液体を用いた二酸化炭素の分離・回収サイクル

(a) 温度を上昇、下降させるサイクル、(b) 温度一定で吸収液の含水量を上昇、下降させるサイクル

我々はすでに吸収容量の温度・含水量依存性を定量的に調べて報告した⁵⁾。得られたデータを利用して図 2 (a) に例示するような運転サイクルにおける CO_2 吸収量を算出した。例において、イオン液体 1kg を用いて 1 回のサイク

ルで回収できる CO₂ は 36g 程度である。MEA の回収効率は典型的な操業条件(吸収温度 40℃, 放散温度 120℃)で 90g-CO₂/kg-absorbent である。イオン液体は分子量が大きいので、吸収液の単位質量あたりで比較すると回収量は低くなってしまふ。

一方、図 2 (b) に示すように、このイオン液体は適量の水(等モルから 2 当量)を添加することにより無水状態と比べ吸収容量が 10 倍以上に増大した。水をさらに添加すると吸収容量は減少に転じた。吸収容量が水濃度によって大きく変化することに注目し、新しい CO₂ 回収法を提案できる。すなわち、吸収液の温度を変える一般的な方法(図 2 (a))に代えて、図 2 (b) のように水分量を制御する(水の添加によって CO₂ を放散させ、その後吸収液を減圧下脱水して再生する)ことによって CO₂ の回収が可能である。後者において、全体のプロセスは、吸収、放散、吸収液再生に分けられる。プロセスを通して、原理的には吸収液全体を加熱、冷却する必要はないので、顕熱の消費を回避できる。吸収プロセスは通常の吸収液と同様、吸収液を効率よく CO₂ と接触させることにより行う。このとき化学吸収熱が発生するので、熱の除去が必要な点も同様である。CO₂ を分離するには水を添加するだけでなく、迅速・簡便に放散を行える。最後の吸収液の脱水工程のみがエネルギーインプットを必要とする。このエネルギーはギ酸イオンに水素結合した水分子を引きはがすために消費される。イオン液体からの水の蒸発熱は純水のそれより大きいと予想されるが、減圧蒸留によれば、高価な熱源を必要としない点に優位性がある。

4. 化学吸収のメカニズム

イオン液体がギ酸イオンを成分に持つことで CO₂ 吸収能力を示すメカニズムの検討を行った。NMR(核磁気共鳴)およびラマン分光により吸収液中の存在化学種を調べた。NMR によると吸収された CO₂ はイオン液体中で主として炭酸水素イオンとして存在することがわかった。ラマンではオーバーラップのため炭酸水素イオンのバンドは確認できなかったものの、ギ酸イオンの CO 伸縮バンドの強度が CO₂ 吸収につれて直線的に減少した。強度の減少はギ酸イオンの消費を意味すると考えている。



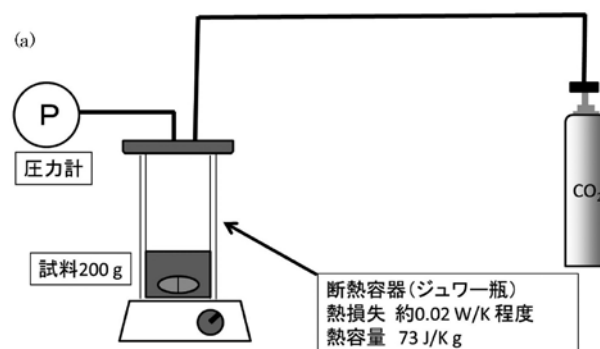
反応 (3) において、水素結合供与性のギ酸分子と水素結合受容性の炭酸水素イオンが水素結合を通じた錯体形成を行うと考えた。ギ酸イオンの CO 伸縮バンドの強度変化が CO₂ 吸収量と直線的な対応関係にあることを利用すると、これを検量線として、吸収液の状態を非破壊で、リアルタイム(ラマンの測定時間は 1 分程度)にモニターすることが可能となる。

5. 化学吸収熱

化学吸収法に基づく分離回収プロセスのコストのかなりの部分は化学吸収熱の大きさに左右される。一般に化学吸収液は気体を吸収する際に熱(反応熱)を発生する。従って、吸収された気体を吸収液から分離するためには等量のエネルギーを入力しなければならない。このエネルギーが小さいほど有利である。もっとも、アミン系化合物においては化学吸収熱と吸収性能の間にトレードオフの関係が知られている¹⁾。すなわち、吸収性能の高いアミンは高い化学吸収熱を示す傾向がある。ギ酸系イオン液体は、吸収メカニズムがアミン系吸収液と原理的に異なるので、上記のトレードオフを回避できる可能性があると期待した。そこでギ酸系イオン液体への CO₂ 吸収熱を断熱熱量計を用いて測定した。実験は、断熱容器内の吸収液(200g)に CO₂ を飽和するまで導入し、吸収液の温度変化を観測した(図 3)。温度の上昇幅から吸収熱として約 40kJ/molCO₂ の値が得られた。これはベンチマークとされる MEA(88 kJ/molCO₂) の半分ほどである。従って、ギ酸塩型イオン液体は CO₂ 分離回収のエネルギーコストを低減する上で有利であることが確認できた。反応熱の由来を前章の反応機構(1)~(3)に基づいて考えると、反応(3)における錯体の生成反応の寄与が考えられる。そこで反応(3)の反応熱を直接測定することを考えた。錯体反応の反応熱決定には、等温滴定カロリーメトリー(ITC)が一般的である。しかしながら、式(3)のようにギ酸と炭酸水素塩を混合すると一部反応(2)の逆反応により CO₂ の気泡が発生するため ITC が適用できない。そこで、代わりに類似の錯体を生成すると思われる以下の反応について、等温滴定カロリーメトリー(ITC)により反応熱の評価を行った。



滴定曲線は明確な等量点を示し、およそ 1:1 の会合比と 55kJ/mol の反応熱が得られた。この滴定は希薄(0.2 mM)なトルエン溶液で行ったので単純な比較はできないが、錯体が比較的大きな反応熱を伴って生成されることが確かめられた。



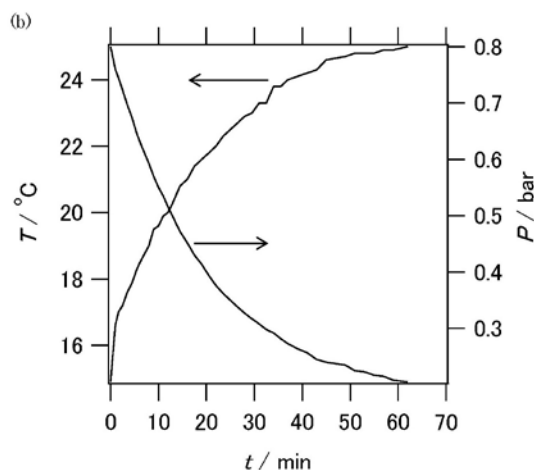


図3 (a) 化学吸収熱の測定方法, (b) 熱測定の結果 (試料温度、および二酸化炭素分圧の変化) 吸収液の初期温度は 15°C で、時刻 0 において二酸化炭素を 0.8 気圧まで導入し、すぐにポンペを閉鎖した。

6. 吸収速度

化学吸収液による気体吸収は吸収液の表面でのみ進行する。このため、吸収速度は主に二つの要因に支配される。ひとつは、表面における化学吸収反応の反応生成物が吸収液の内部に拡散する速度である。もうひとつは、化学吸収反応そのものの反応速度である。前者が支配的な場合が拡散律速であり、後者が支配的な場合は反応律速である。ガス吸収液としてのイオン液体に弱点があるとすれば、粘度が高いことである。粘度が高い液体中では一般に物質拡散が遅いので、吸収液の表面が CO₂ で飽和してしまい、化学吸収が減速してしまう。ガス吸収を促進するために攪拌子で強制的な攪拌を行なうことも考えられるが、粘度が高いと乱流が発生しにくいので攪拌効率はそもそも低い。たとえば 2g のイオン液体を攪拌子で攪拌した場合の吸収速度は図 4 (a) のようになり、平衡吸収量に至るまでにおよそ 1 時間かかった。また、攪拌しない場合は同じ吸収量に達するのに 1 日かかった。攪拌のコストを避け、さらに拡散律速から反応律速に転換するためには、吸収液の厚さを薄くし、吸収液が気体と触れる界面積を大きくすることが必要であると考えた。図 4 (b) のような、なべ底型の吸収セルを製作し、様々な厚さで吸収液をセットし、吸収速度を測定した。表 2 に示したとおり、単位質量のイオン液体による CO₂ 吸収速度は液厚が薄いほど大きくなった。特に厚さが 0.1mm よりも薄い場合、ガス導入から 1 分以内にほぼ飽和に相当する CO₂ 吸収が見られた。イオン液体吸収液は MEA を大きく上回る吸収速度を示している。このことから、粘性の高いイオン液体でアミン系を上回る吸収速度を得るには、吸収塔内における液厚の制御が鍵になることが判明した。

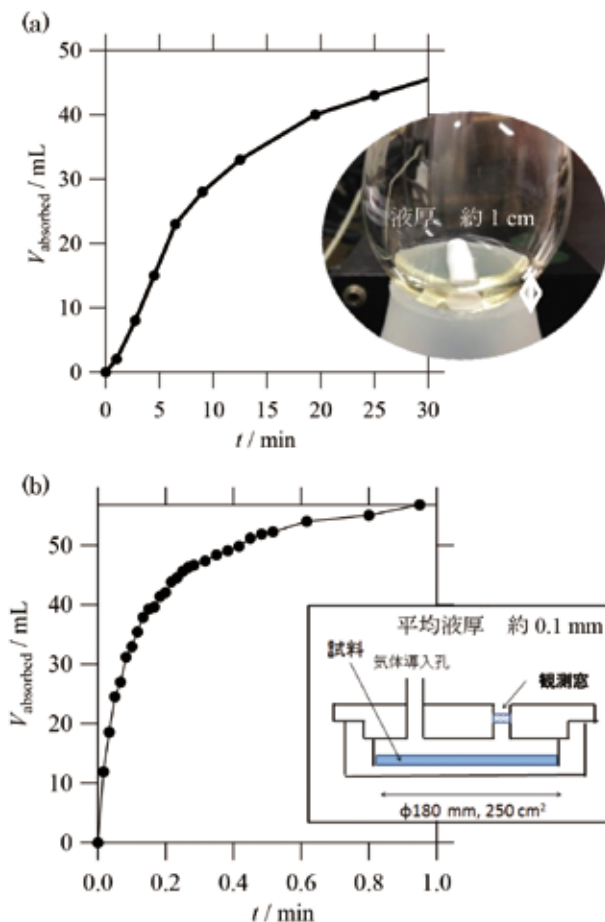


図4 ギ酸系イオン液体 (2g) による二酸化炭素吸収速度の測定結果。縦軸は二酸化炭素導入後の積算吸収量。(a) フラスコ中、攪拌あり、(b) なべ底型セル、攪拌なし

表 2 CO₂ 化学吸収速度^(a)

液厚	ギ酸系イオン液体	30%MEA
0.1 mm ^(b)	350	—
0.2 mm ^(b)	230	60
0.5 mm ^(b)	50	—
1.0 mm ^(b)	—	—
約 1 cm ^(c)	5	60

(a) 1g の吸収液が 1 秒間に吸収した二酸化炭素の標準状態における体積 (mL)

(b) 図 4 (b) のなべ底型セル (攪拌なし)

(c) 図 4 (a) のフラスコ (攪拌あり)

次に我々は、反応 (1) - (3) の化学吸収反応そのものの速度を評価することを試みた。前段落の実験方法では少なからず界面や液内での物質移動過程が関与してしまう。反応部分の純粋な速度を観測するため、¹³C NMR における信号の化学交換を利用した。イオン液体に一定量の CO₂ を吸収させると、吸収炭素は主に炭酸水素イオンとして観測されるが、ごく一部は分子状の CO₂ として存在することがわかった。そして、両者は反応 (1) - (3) により相互に入れ替わるため、NMR で観測すると線幅が通常よ

り広くなる。そのわかりやすい証拠として、試料の温度を上昇させると線幅が広がった。これは化学吸収反応の速度が増大したためである。理論によると線幅は反応速度の速度定数そのものである(図5)。得られた速度定数は室温においても 1s^{-1} よりもはるかに速い。従って、界面移動過程や拡散過程の影響をできるだけ小さくすることで、理想的には秒の時間オーダーで CO_2 の分離回収ができることになる。これに対して、モノエタノールアミンの場合は、そもそもNMRでは化学交換が観測されない。これはモノエタノールアミンによる化学吸収反応の速度がNMRの観測タイムスケール(核の縦緩和時間、典型的には1-10秒)に比べて遅いことを意味する。

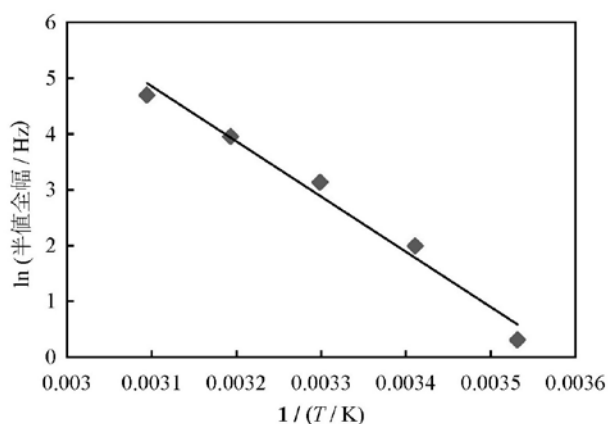


図5 炭酸水素イオンの ^{13}C NMRピーク(159 ppm)の半値全幅のアレニウスプロット。一番左の点が 50°C で 10°C ごとに 10°C までプロットしてある。

7. おわりに

CO_2 分離・回収の低コスト化を目指して、四級ホスホニウムギ酸塩が示す CO_2 の化学吸収に注目した。この新規吸収液を用いたプロセス化と関連する基礎的な性質として、合成法、吸収容量、吸収速度、吸収熱、メカニズム等の研究を行った。この新規吸収液が、従来から用いられているアミン系吸収液に対して優れていると思われる点は以下の三つである。第一に、吸収液の温度を大幅に変化させることを必要としない分離・回収サイクルが可能である点である。これはこの吸収液の吸収特性が温度だけでなく、吸収液中の水分量に強く依存することを利用している。第二に、化学吸収熱が典型的なアミンの半分程度であることである。第三に、化学吸収そのものの反応速度が大きいことである。これらのメリットを発揮させることで、これまでになく効率的な CO_2 分離・回収が可能になると期待される。その一方で、課題もあり、一つはイオン液体吸収液の合成そのものが煩雑である点である。今回我々は複分解反応によりイオン液体にギ酸イオンを導入しているが、工業プロセスとして固体を扱うのは高コストである。多少純度に問題があってもワンポットでの合成プロセスを見出すことが必要である。第二にイオン液体の粘性が高い

点である。イオン液体中の物質拡散が遅いことにより、メリットである化学吸収反応そのものの速度が大きい点を十分生かすことができない。本文で述べたとおり、有効な解決策のひとつは吸収液の厚さを0.1mm程度にすることであり、吸収塔の設計に託される。

謝辞

本研究は2014年度ENEOS水素基金の助成を受けて実施されました。感謝申し上げます。本研究は同志社大学教授木村佳文先生および大学院生諸氏の協力の上に遂行されました。

— 参考文献 —

- 1) 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業(2004-2008年度)低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術開発報告書(地球環境産業技術研究機構) http://www.rite.or.jp/results/result_reports/pdf/2007-cocs.pdf
- 2) J. Fujiki, H. Yamada, K. Yogo; "Mesoporous Silica Sorbents Impregnated with Blends of Tetraethylenepentamine and Alkanolamine for CO_2 Separation" *Microporous and Mesoporous Materials* 215, 76 (2015).
- 3) J. Huang, T. R  ther; "Why are Ionic Liquids Attractive for CO_2 Absorption? An Overview," *Aust. J. Chem.* 62, 298 (2009).
- 4) Y. Yasaka, M. Ueno, Y. Kimura; "Chemisorption of carbon dioxide in carboxylate-functionalized ionic liquids: A mechanistic study" *Chem. Lett.* 43, 626 (2014).
- 5) Y. Yasaka, Y. Kimura; "Effect of Temperature and Water Concentration on CO_2 Absorption by Tetrabutylphosphonium Formate Ionic Liquid" *J. Eng. Chem. Data.* 61, 837 (2016).