

大気中 CO₂を利用可能な 統合化固定・反応系 (quad-C system) の開発



PM：福島 康裕

国立大学法人 東北大学
大学院工学研究科 教授

PJ参画機関：

国立大学法人 東北大学

公立大学法人 大阪 大阪市立大学

株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ

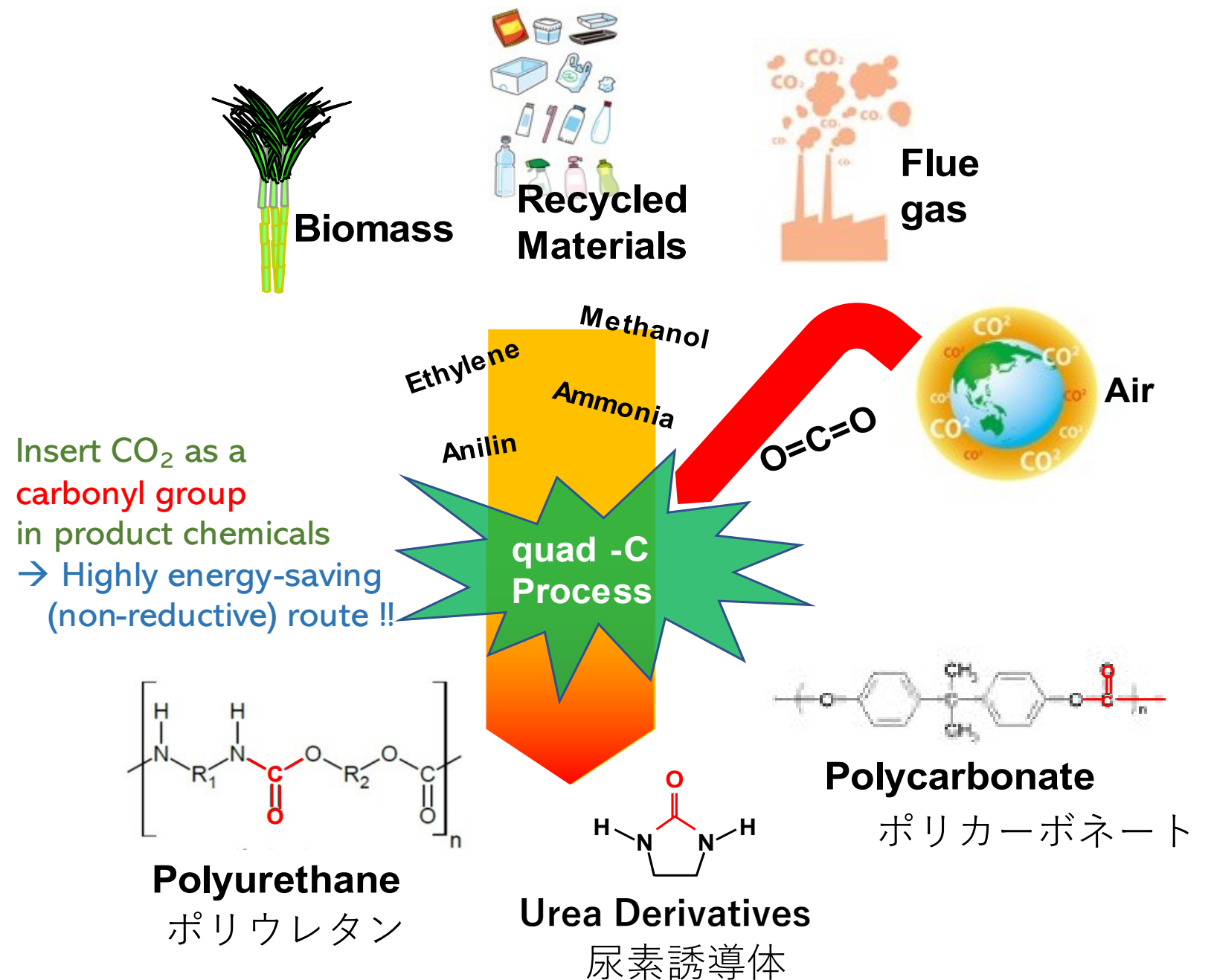
本プロジェクトで開発するプロセス

- **カーボンニュートラル社会への移行に必要** (ネガティブエミッション技術)
 - 自らのプロセスでの化石資源利用を削減
 - + 副生品によるオフセットで自らのプロセスの外でのCO₂排出を削減
- **カーボンニュートラル社会で必要なものを生産する技術**
 - **省エネルギー**
 - **省水素**

戦略 1

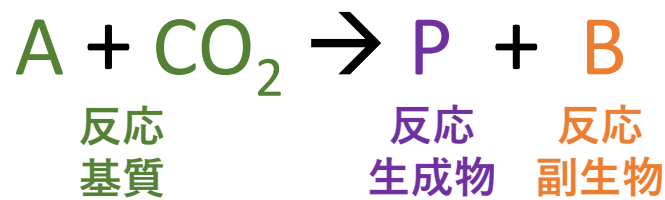
必要な化学製品のうちCO₂原料からの製造が潜在的に省エネルギーとなる

カルボニル基を持つ化学物質
をターゲットとする



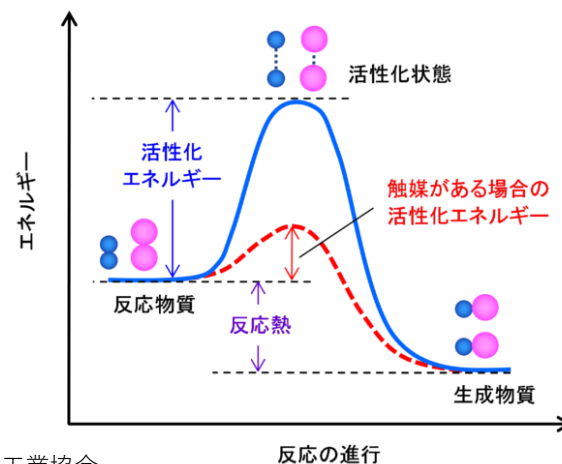
戦略2

反応で用いる材料を用いてCO₂を変換系に導入することで、固定プロセスと反応プロセスを統合し、CO₂脱離操作を廃して省エネルギー化を目指す



反応基質

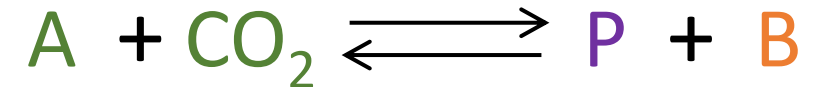
化学反応で生成物を得るための原材料(A)



一社触媒工業協会
ホームページより

触媒

(化学反応加速)



反応副生物を系から除去
→ 逆反応が起きにくくなる

反応率向上材・剤

化学平衡のバランスを生成物側にシフト

複機能物質：Dual Function Materials (DFMs)

アミン類: CO₂吸収剤 + 反応基質

CeO₂: CO₂吸着材 + 触媒

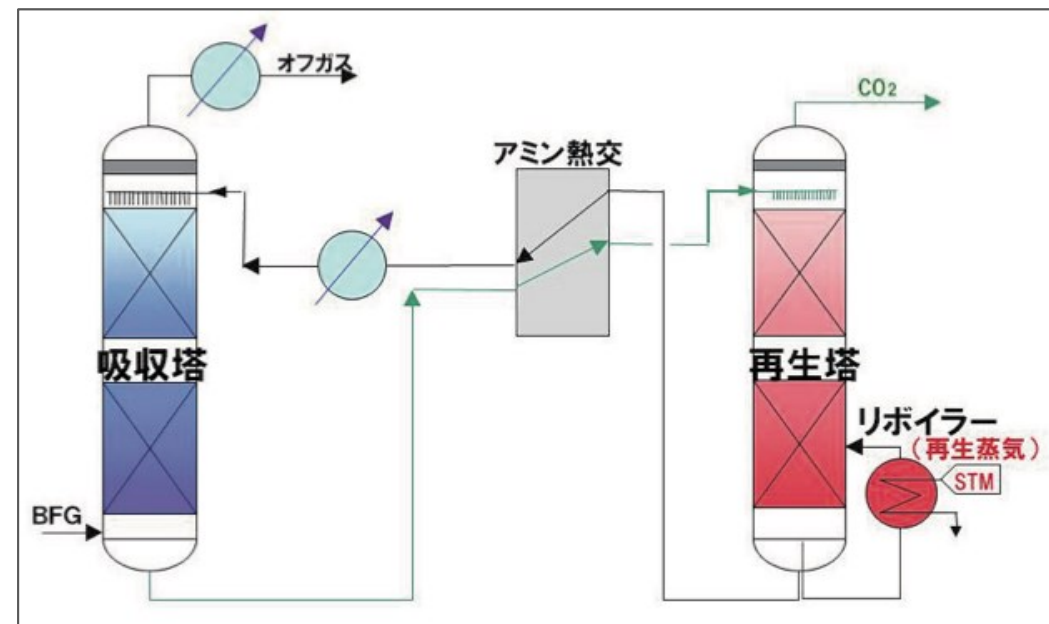
LDH: CO₂吸着材 + 反応率向上材 (+ 触媒)

2020-2022はこれらの特性を把握し、その能力を引き出すプロセス構成を探索。可能性のある構成条件を把握する。

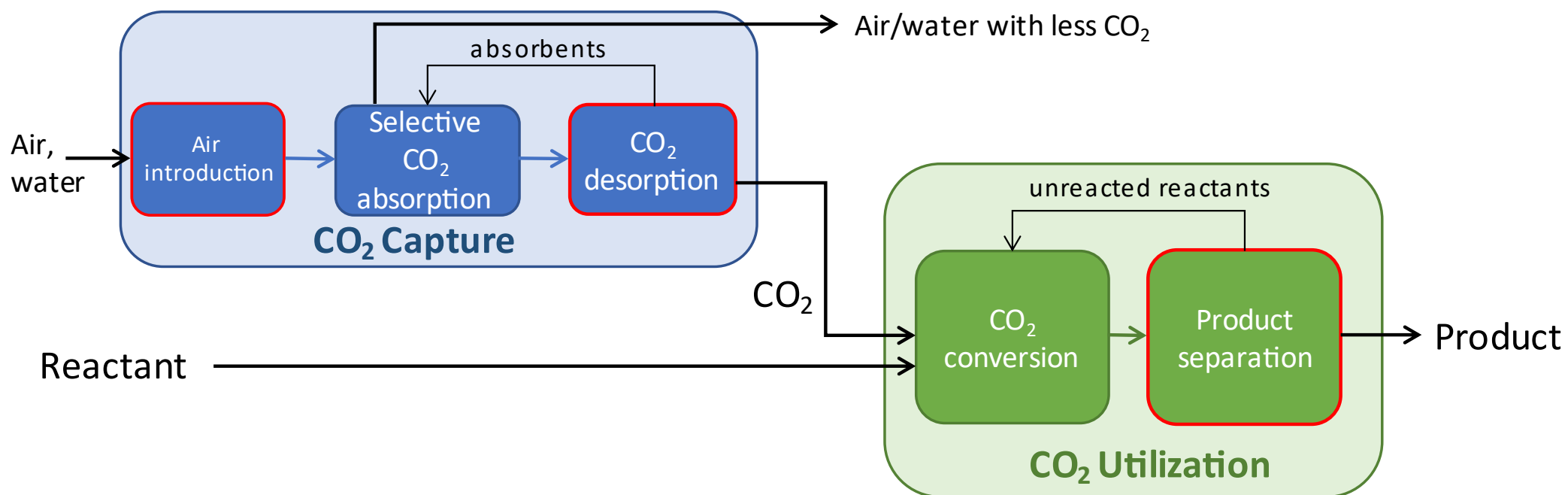
通常のDAC/CCUプロセス (参照プロセス)



<https://www.theguardian.com/environment/2018/feb/04/carbon-emissions-negative-emissions-technologies-capture-storage-bill-gates>



三村ら、新日鐵エンジニアリング技報, Vol.3 (2012), pp.25-30



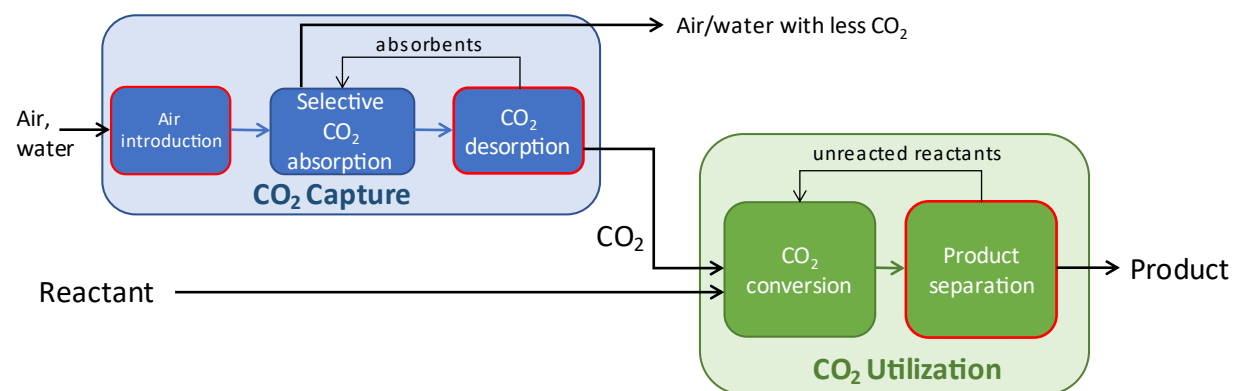
A double effect distillation plant, Wikipedia commons, CC 3.0

赤枠のプロセスがエネルギー多消費!!

quad-C: Combined Carbon Capture and Conversion

- DFMにより、CO₂捕捉と利用のプロセス統合が可能に。
- CO₂脱離プロセスを廃止

参照プロセス

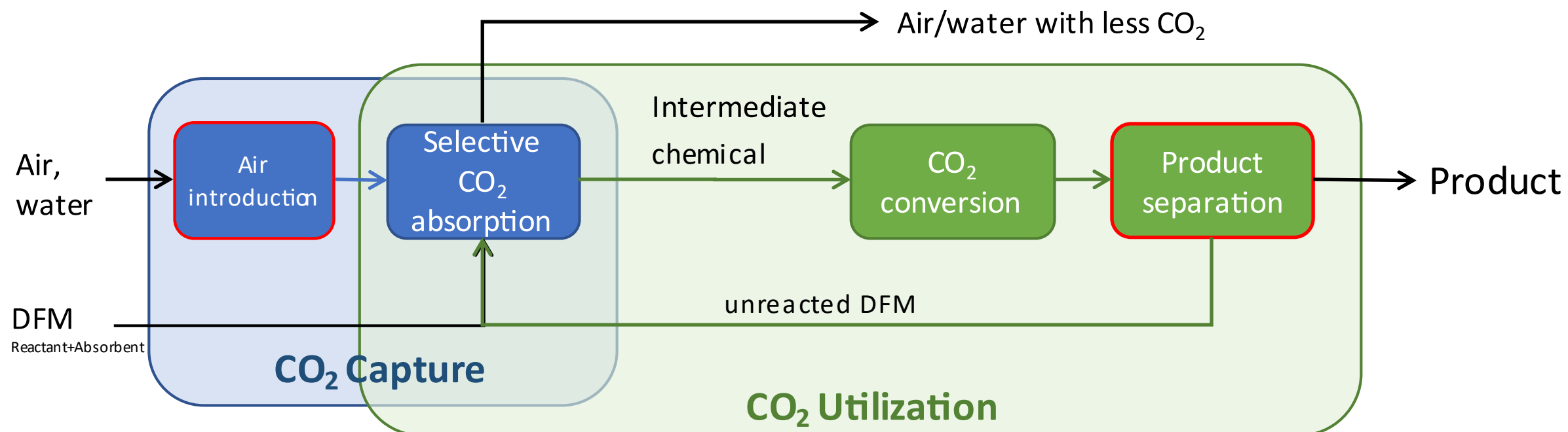


Q: それで省エネになるのか?

➡ 統合により、下記プロセスでのエネルギー消費が増加するか?

- Air introduction
- Product separation

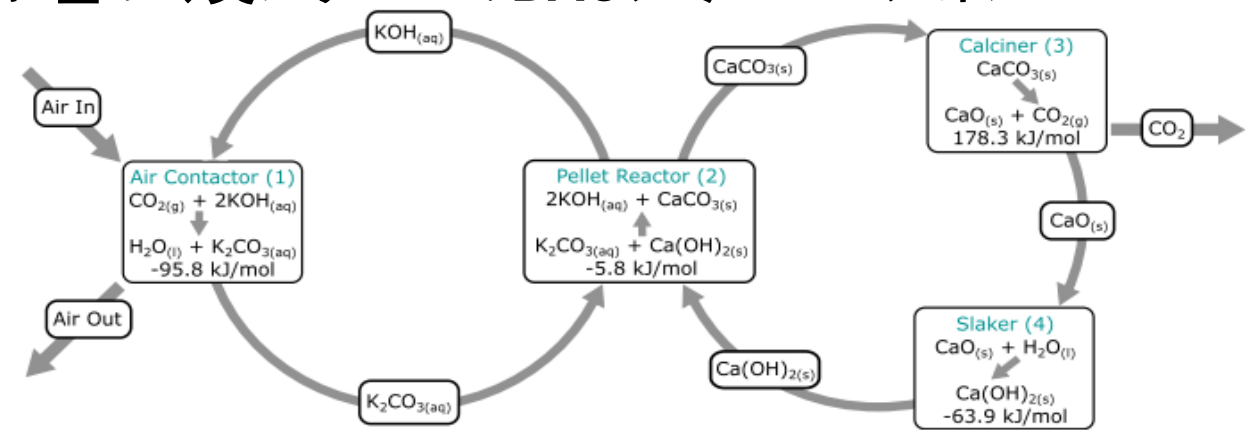
quad-C Type I: DFMとしてアミンやアルコール (Reactant + Absorbent)を利用



quad-Cで脱離を廃する効果：DAC部分を既報と比較すると

David W. Keith, Geoffrey Holmes, David St. Angelo, Kenton Heidel, A Process for Capturing CO2 from the Atmosphere, Joule, Vol. 2(8), 2018

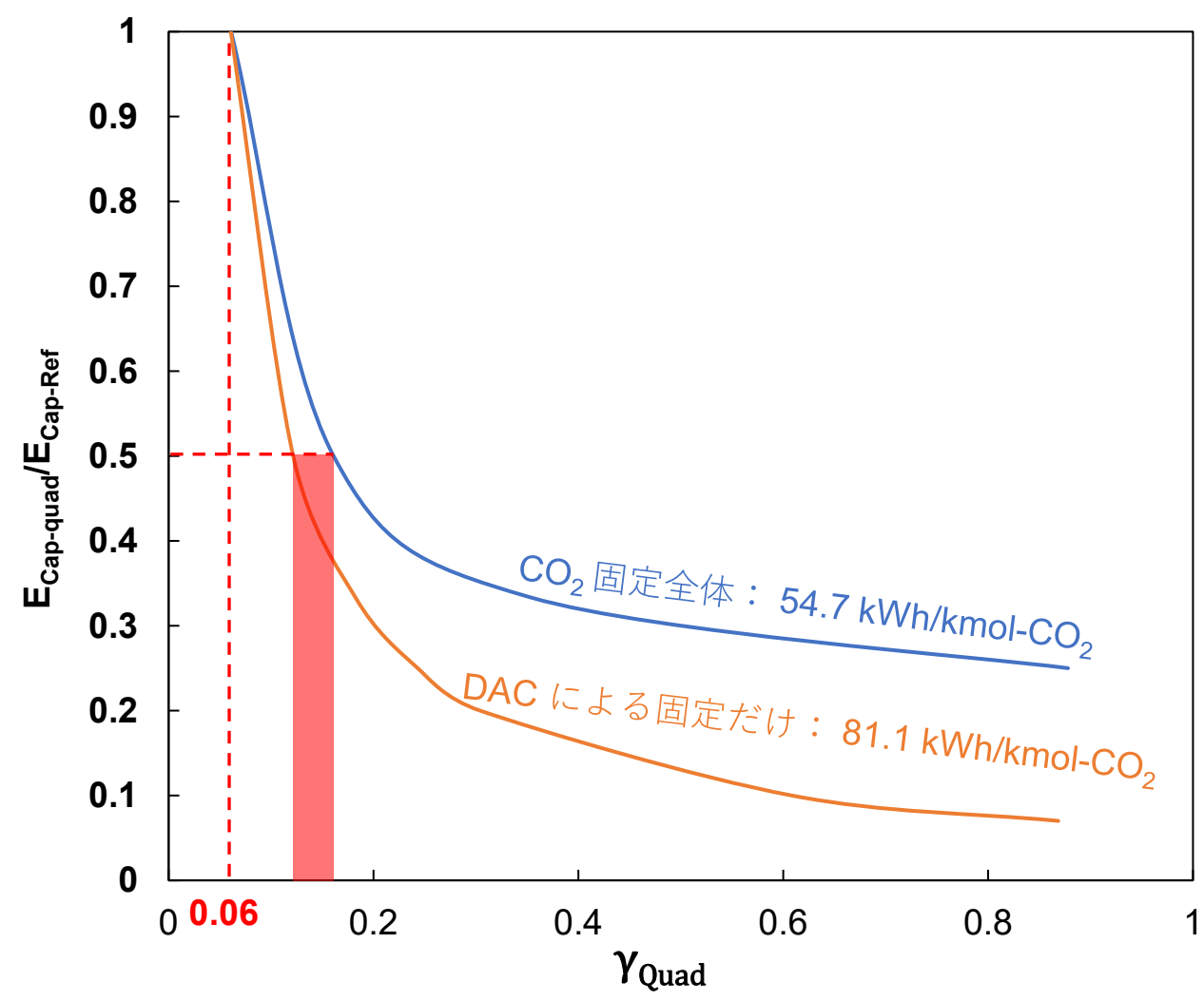
カナダ・Carbon Engineering社におけるパイロット試験に基づく実スケールのDACシミュレーション



空気～CO₂が吸着材から脱離されるまで

V.S. quad-C

空気～CO₂がDFMに捕捉された状態まで



$$(\text{CO}_2\text{回収率}) = \frac{(\text{固定されたCO}_2\text{の量})}{(\text{投入する空気中のCO}_2\text{の量})}$$

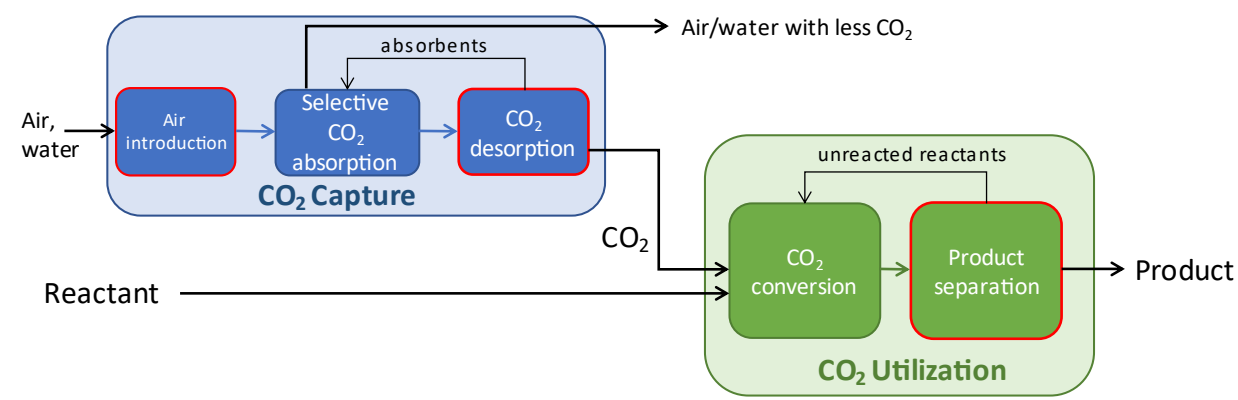
quad-CはCO₂脱離に必要なエネルギーを削減。では、参照プロセス (CO₂回収率75%) と比べてどこまでの回収率低下が許されるだろうか？

quad-Cプロセスと参照プロセスの等量のCO₂固定に関するエネルギー消費の比 (縦軸) が1, つまり同じエネルギー消費を目指す場合、quad-CプロセスのCO₂回収率 (横軸) は6%程度でよい。0.5, つまり半減させる場合でもquad-CのCO₂回収率は20% 以下でよい。

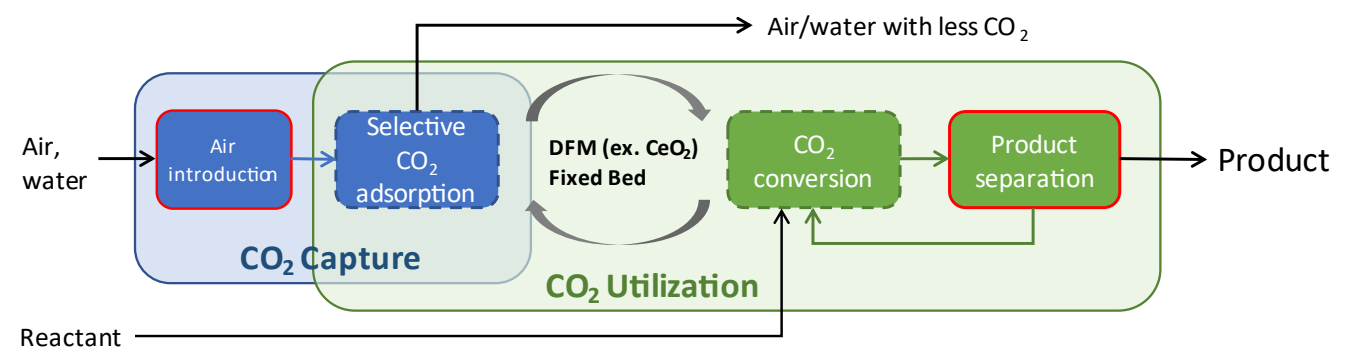
quad-C: Combined Carbon Capture and Conversion

DFMにより、CO₂捕捉と利用のプロセス統合が可能に。
CO₂脱離プロセスを廃止

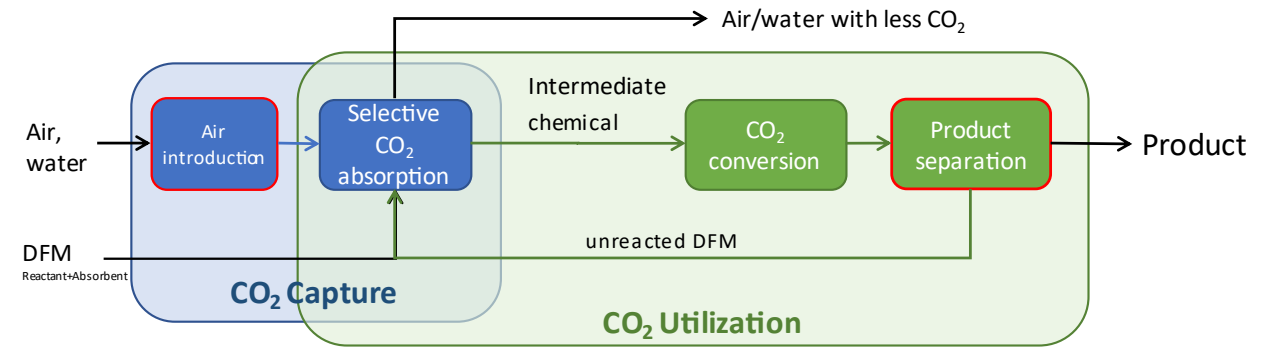
参照プロセス



Type II: DFMとしてアルカリ性金属 (吸着剤 + 触媒) を利用



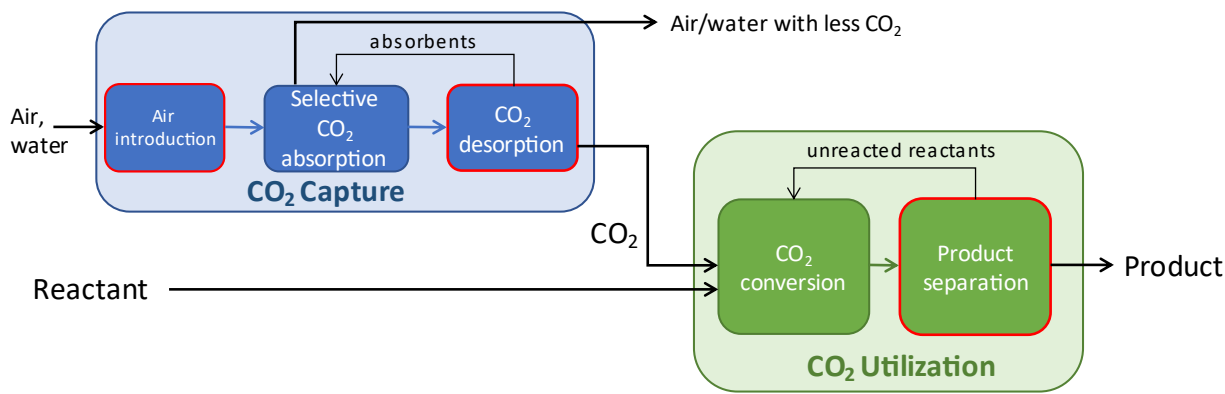
Type I: DFMとしてアミンやアルコール (反応基質 + 吸収剤) を利用



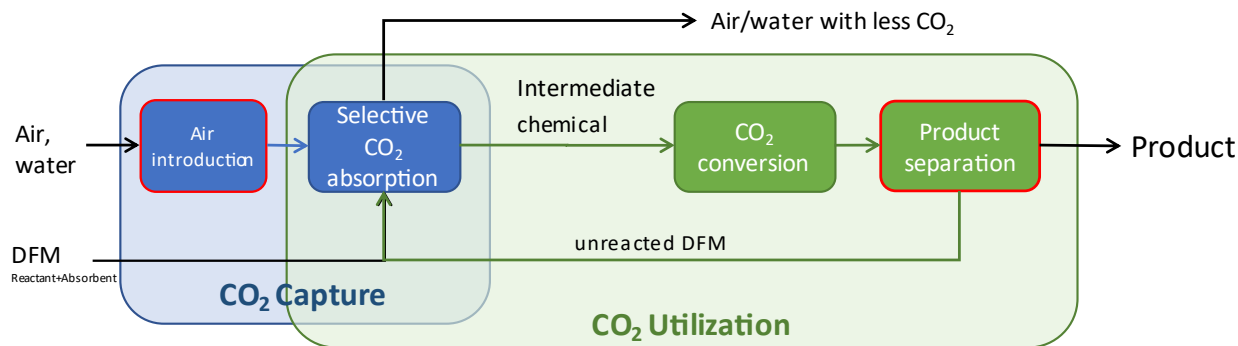
quad-C: Combined Carbon Capture and Conversion

DFMにより、CO₂捕捉と利用のプロセス統合が可能に。
CO₂脱離プロセスを廃止

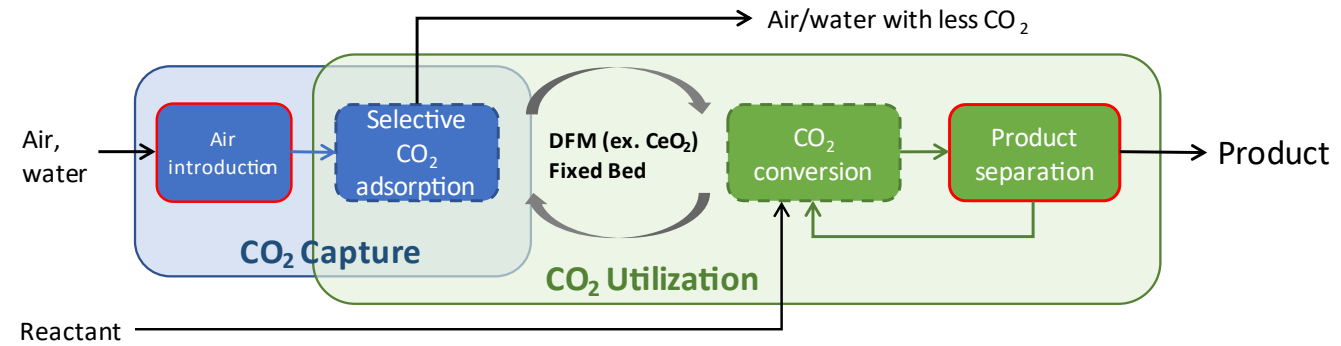
参照プロセス



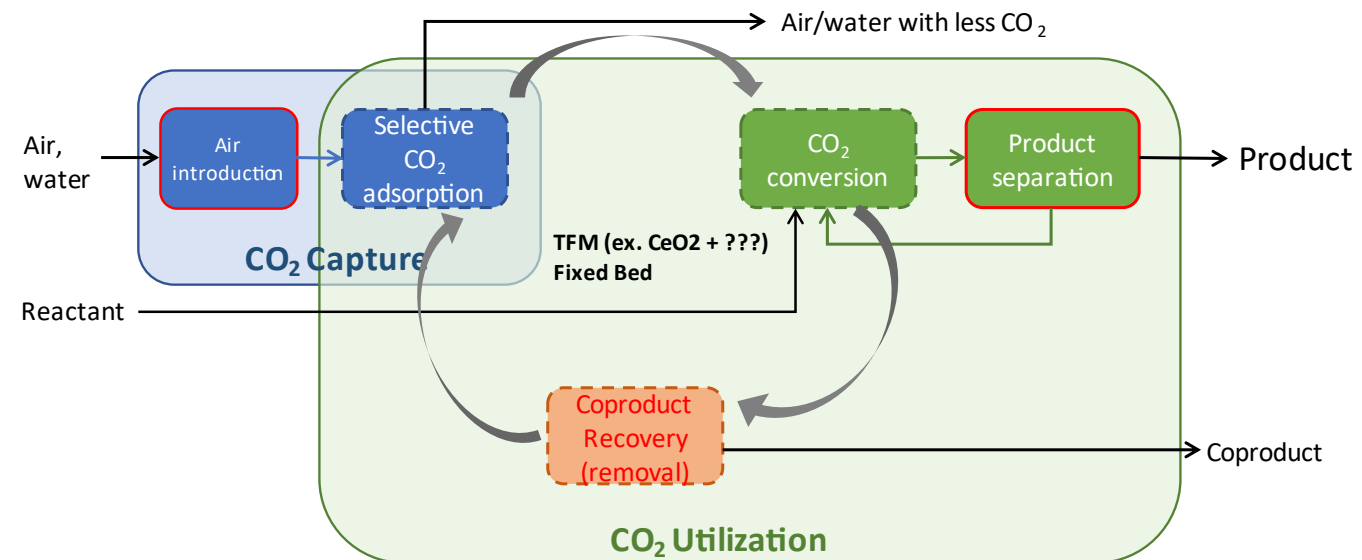
Type I: DFMとしてアミンやアルコール (反応基質 + 吸収剤)を利用



Type II: DFMとしてアルカリ性金属 (吸着剤 + 触媒) を利用



Type III: 吸着剤 + 触媒 + 反応率向上材



400ppmのCO₂を回収するには大量の空気の系への導入が必要。しかし、大量の空気をCO₂吸収液に吹き込むと、蒸気圧分の吸収液成分が、排出される空気中へと失われてしまう。

解決策

• 揮発しない吸収液を用いる

吸収液を用いるType Iでは、揮発性のある反応基質を吸収液として用いるためこの手は使えない
そこで以下の二つのアプローチの採用を目指す

• 吸収液のかわりに固体への吸着を用いる

→ CeO₂やLDHなどを用いる
(反応基質以外のDFMを模索, Type II, III)

• 膜を用いる

→ 促進輸送膜 (主にType I)

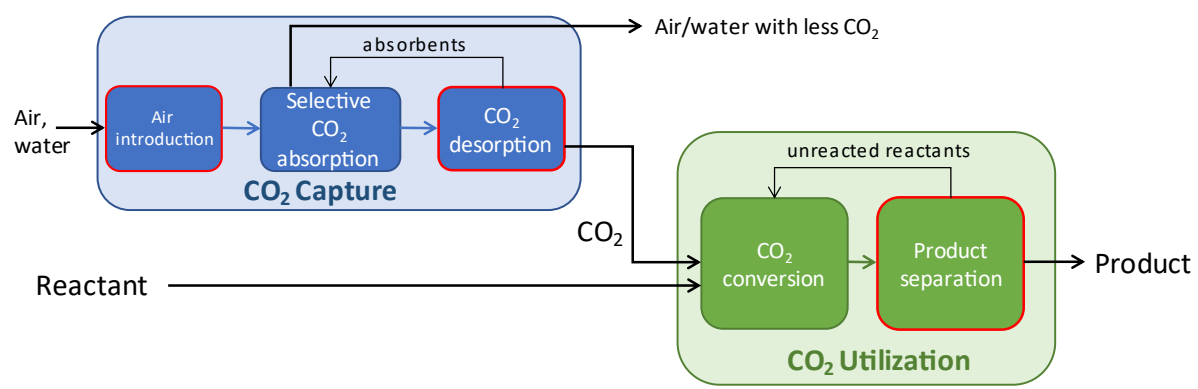
- CO₂選択透過膜 (ガス | ガス) で、液に導入され、反応基質を持ち出すガス量を削減
- 液不透過膜 (ガス | 液, CO₂以外もある程度許容可能) で液の揮発ロスを防ぎつつCO₂を吸収させる



膜モジュールのイメージ

目標の設定方針

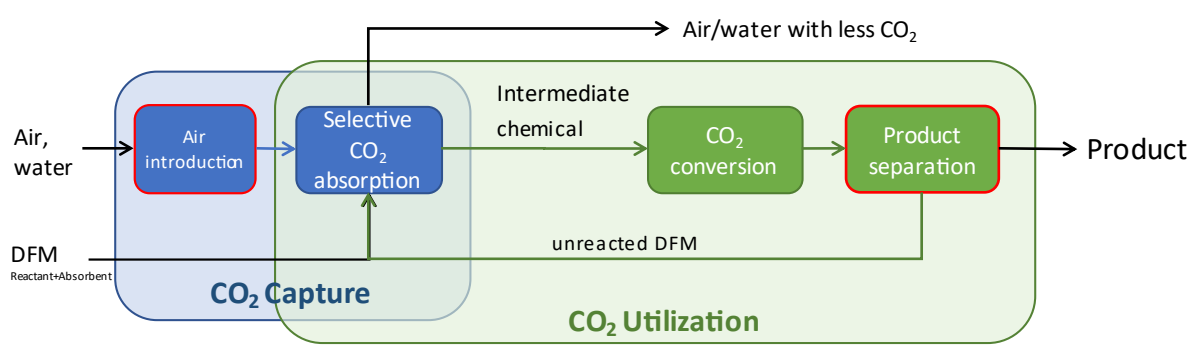
参照プロセス



酸化マグネシウム鉱物を使ったDAC

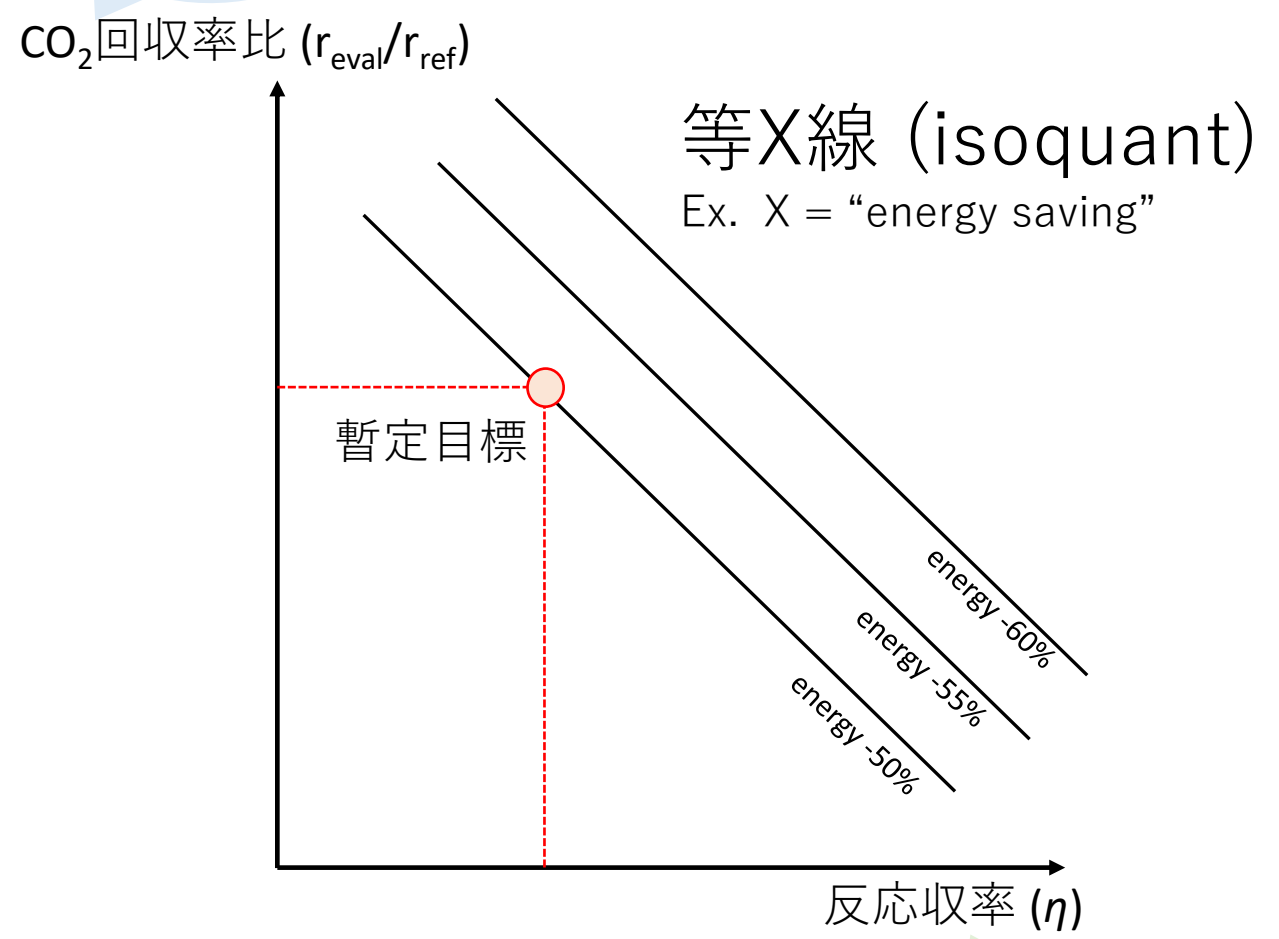
産総研の均相触媒利用プロセス

Type I: DFMとしてアミンやアルコール (反応基質 + 吸収剤)を利用



本プロセス

反応プロセス開発グループの目標例



グループごとの専門に基づく目標から

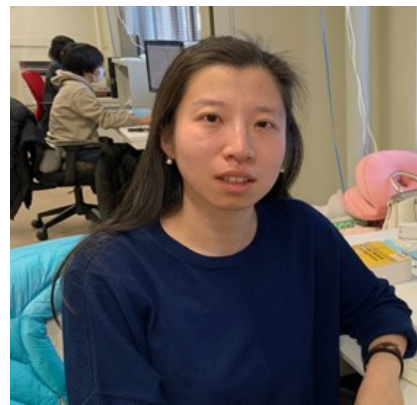
プロセスシステムとしての目標から演繹したグループごとの目標

反応開拓グループの目標例

プロセスシミュレーションと技術経済性分析



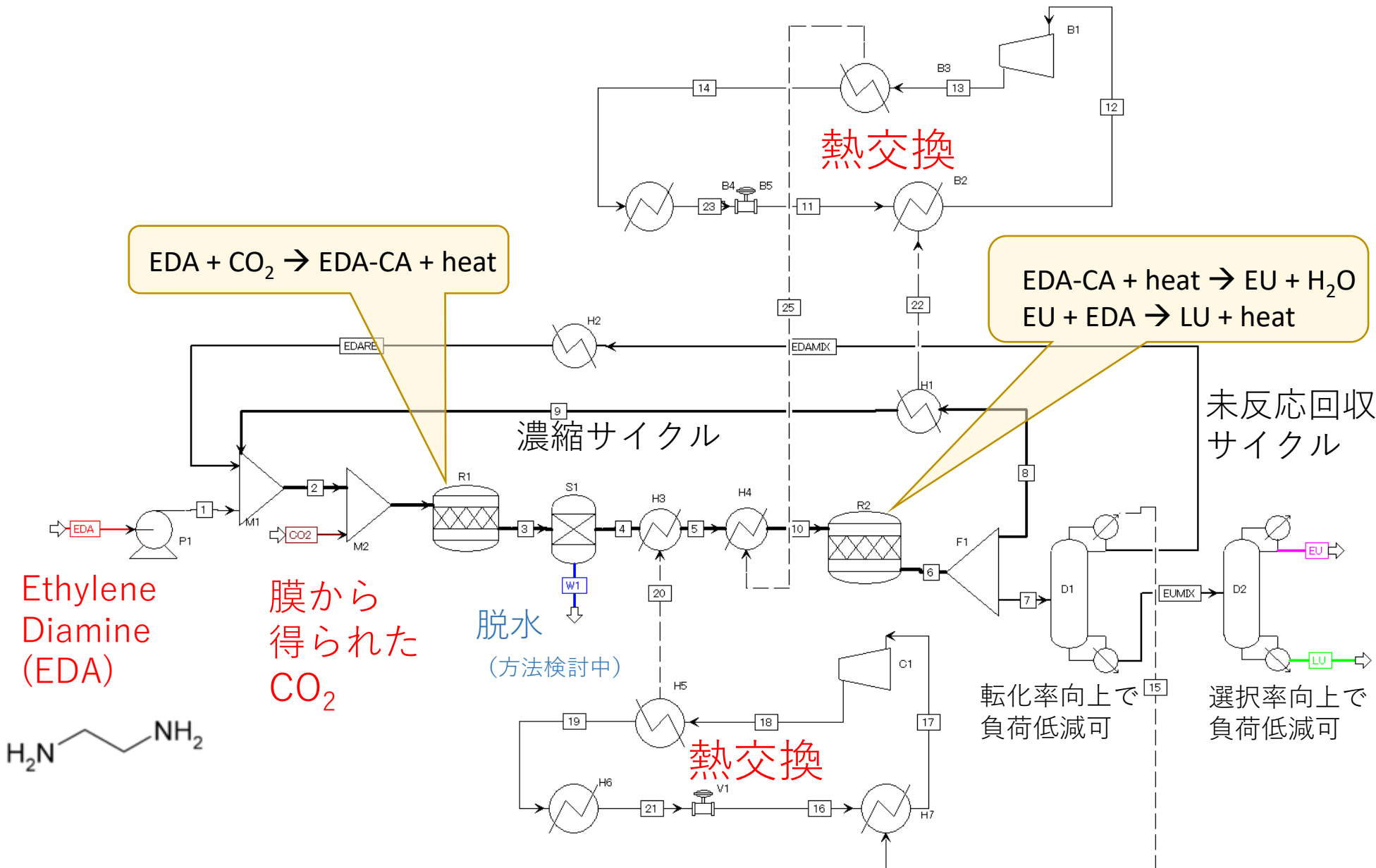
東北大 福島



東北大 Ni
(本事業専任助教)

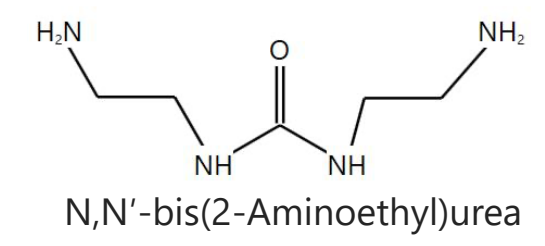
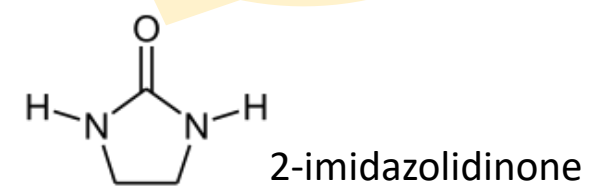


山形大 松田
(本事業で東北大クロスアポイント)



現在は
ほぼ中国で製造
されている

薬品原料
溶媒原料
爆薬
農薬



膜から
得られた
CO₂

脱水
(方法検討中)

転化率向上で
負荷低減可

選択率向上で
負荷低減可

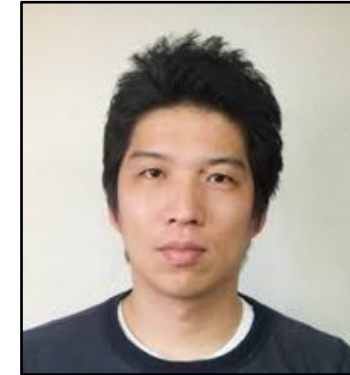
反応系の開拓



東北大 富重

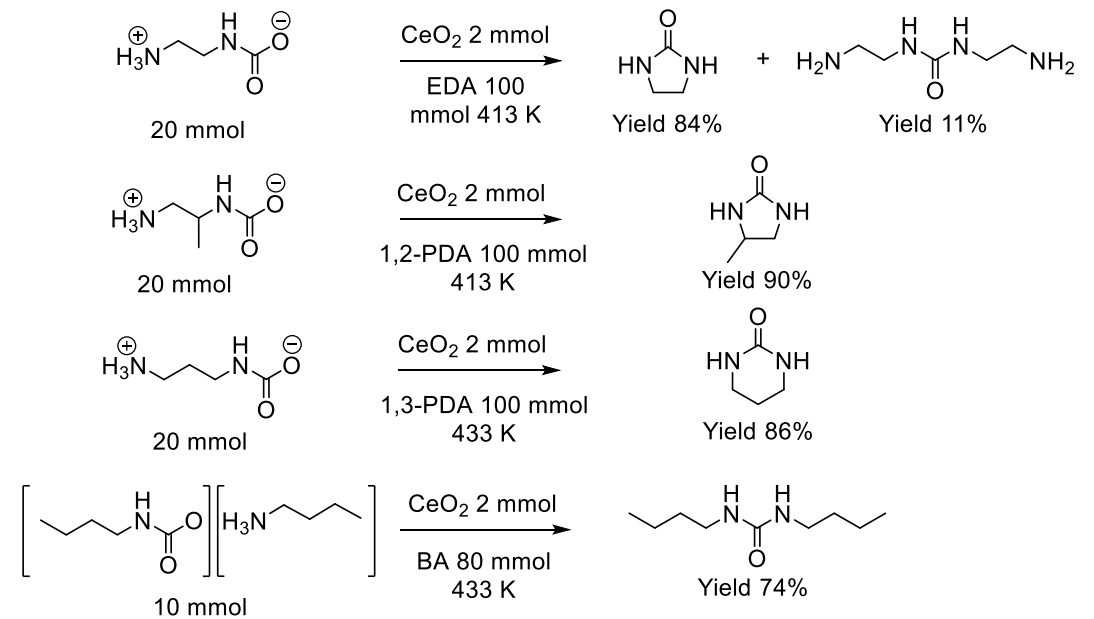


東北大 薮下



大阪市大 田村

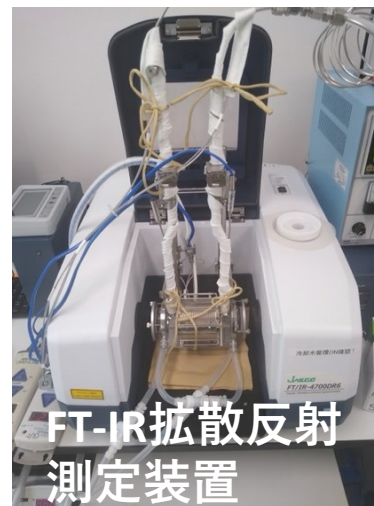
EDA以外のアミンを用いてCO₂を吸収、そのままCeO₂で触媒させ、各種尿素誘導体を得ることに成功している。



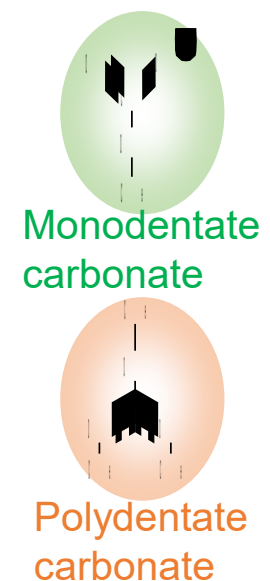
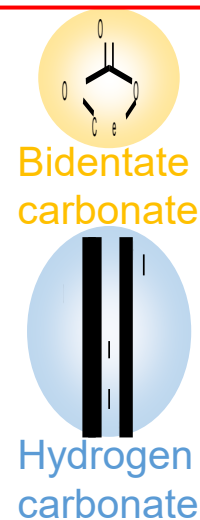
CeO₂の表面に、

- どのようにCO₂が吸着するのか
- どのような強さで吸着するのか
- 吸着の仕方をどのように制御できるのか

に関して説明が進んでいる。



主要吸着種

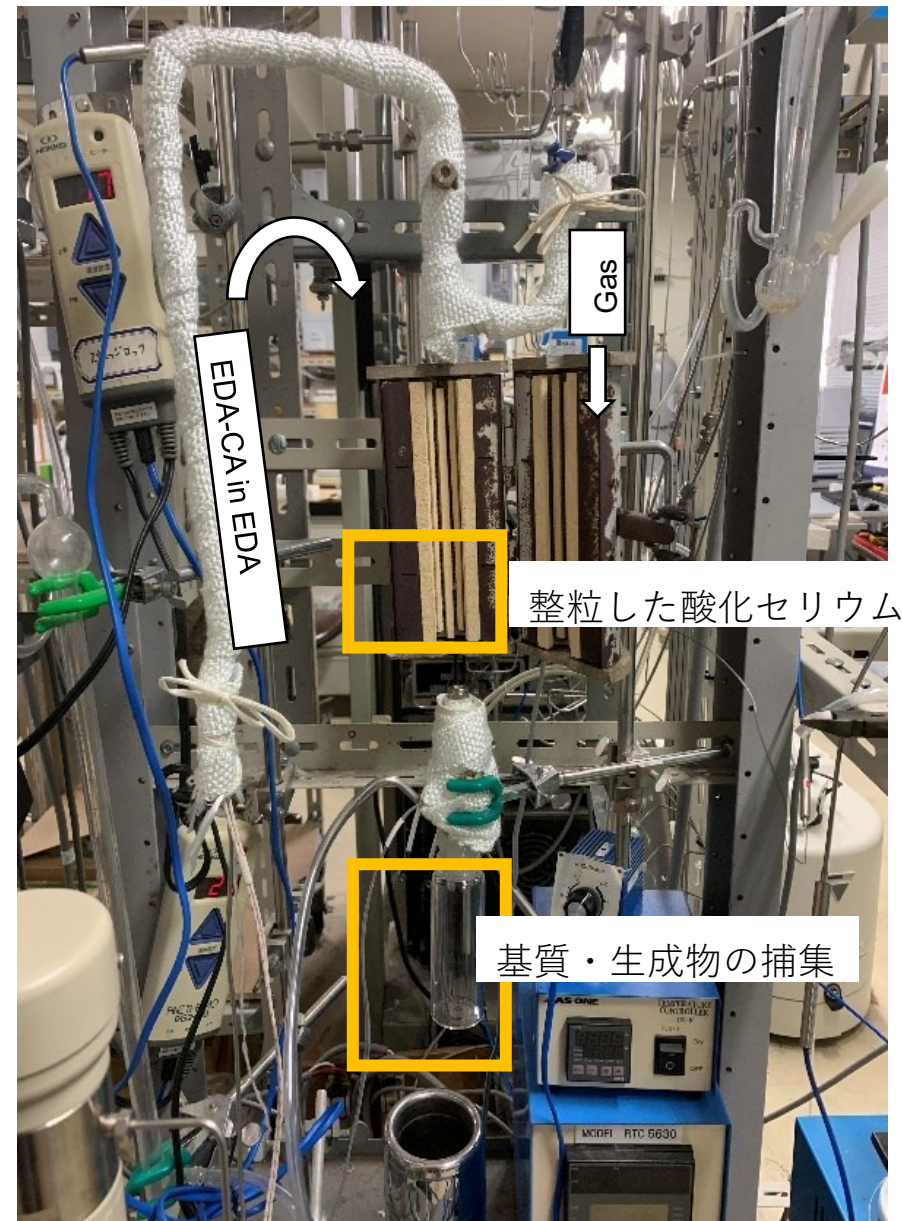


0.04%でも十分に吸着！

吸着力の相違

ガス中水分の影響

装置概略図



整粒した酸化セリウム

流通式で酸化セリウム触媒によりEDA-CAをEUに変換する実験装置（イメージ）

反応プロセスの開発&モジュール化 ~ 膜



(株) RER 岡田



東北大 渡邊



東北大 野中



東北大 平賀

1. 膜性能改良検討・改良方針決定

- ✓ CO₂キャリア・添加物の種類、配合比を探索
→ 低CO₂分圧領域で優れた性能を持つ膜の試作に成功

2. 製膜方針の絞り込み

- ✓ スパイラル型モジュールと中空糸膜モジュールの膜面積に対するモジュール体積を比較検討
難易度の高い中空糸への製膜ができれば：
→ 外径1.0mmの中空糸の膜モジュールで、3割小型化
→ 外径0.7mm、0.5mmではそれぞれ1/2、1/3への小型化

3. 膜モジュールによる透過速度と分離能測定

- ✓ 材料・内径・細孔径の異なる中空糸支持体を用いて製膜
→ 内径0.7mmまでの支持体の内側への製膜に成功

外径1.2mmの支持体の膜でCO₂透過速度： 2.7×10^{-4} mol/m²skPa、対N₂選択性4,000

外径3mmの支持体の膜ではCO₂透過速度： 9.5×10^{-5} mol/m²skPa、対N₂選択性55,000

4. 液体組成によるCO₂拡散性の影響を評価

- ✓ CO₂の拡散・溶解性をラマン測定および磁気浮遊天秤を用いた、in-situ測定を可能にした
- ✓ 化学反応を考慮した数値シミュレーションを実施し、液膜内のCO₂化学種分布を示した
- ✓ 量子化学計算により、最適液組成を探索する方法論を提案した

反応プロセスの開発 ~ Layered Double Hydroxides

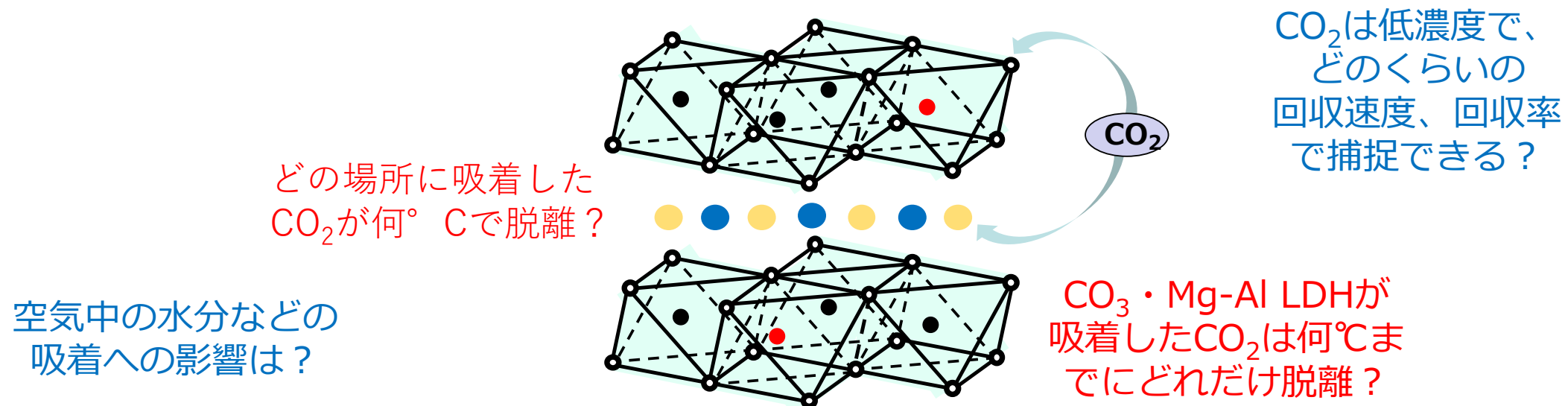


東北大 亀田



東北工大 内田
(東北大クロスアポイント)

1. 空気から、あるいは水中からのCO₂吸着と脱離の基礎情報を獲得

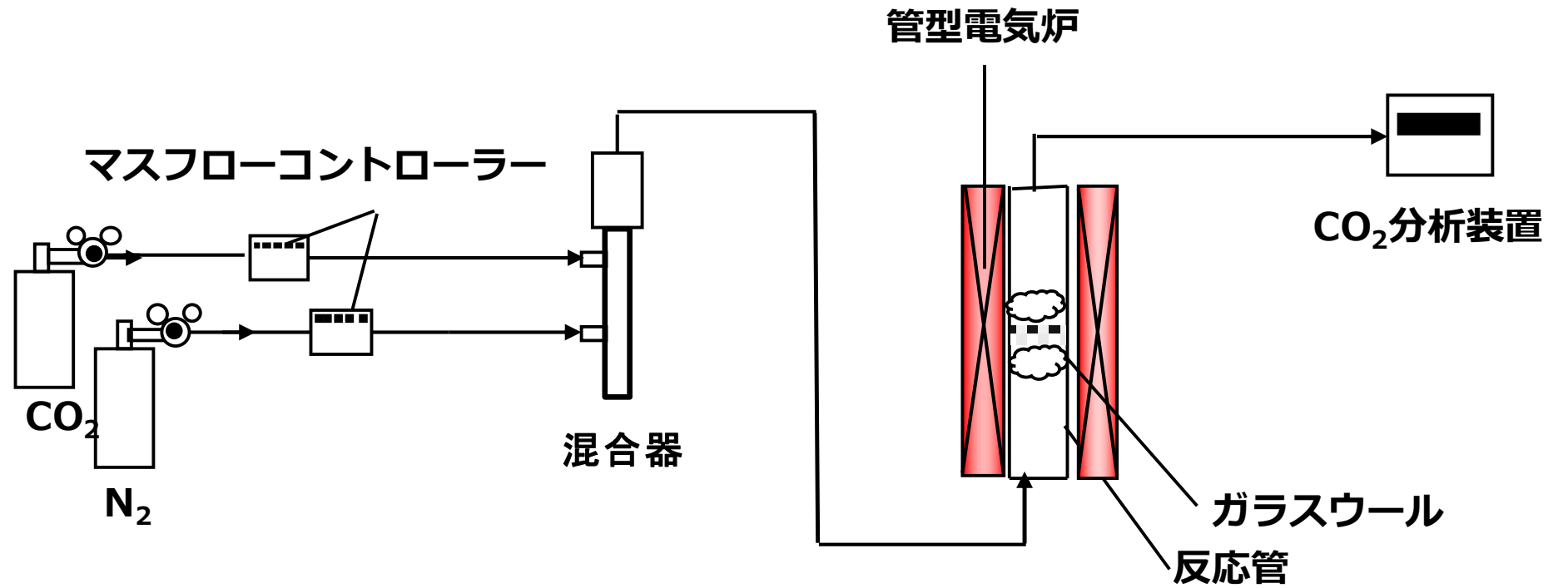


2. CO₂吸着させたLDHに反応基質を通すと、目指す中間化学物質が生成することを確認、その定量方法を確立した

装置：反応プロセスの開発（LDH）



マスフローコントローラー



各流入ガス



管型電気炉

進捗：モジュール化 (LDH)



東北大 北川



東北大 高橋

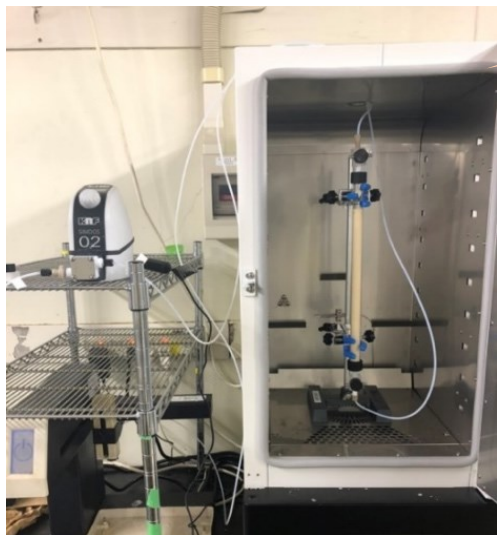


東北大 廣森

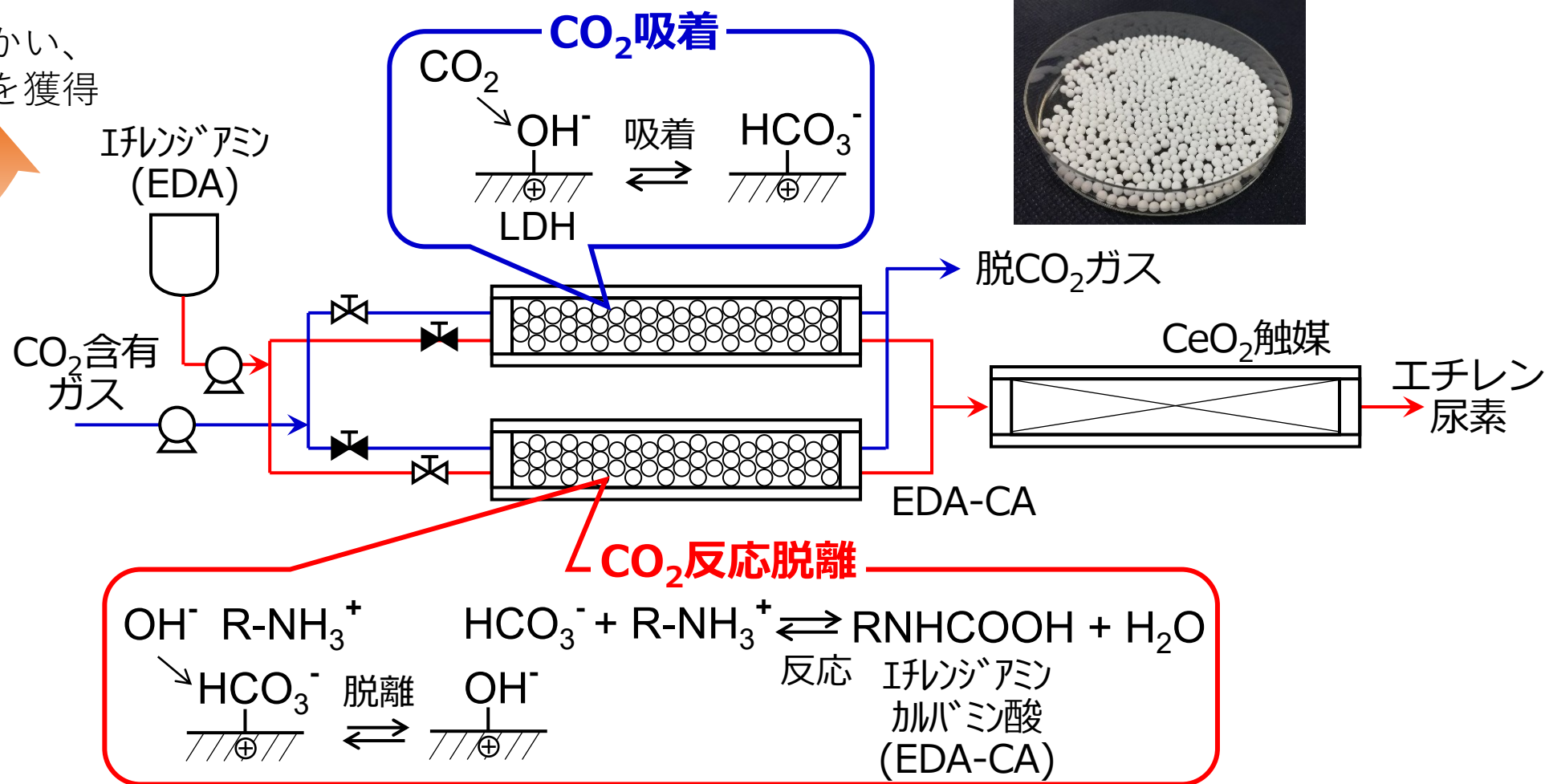


早稲田 中垣
(再委託)

将来は大型装置をつかい、
スケールアップに必要な知見を獲得



現在小型カラム装置で
基礎的知見を獲得



Direct Air Capture (DAC)による化学品製造

- **現状：燃料の燃焼により多くのCO₂が排出されている**
 - ▶ カーボンニュートラルになった2050の世界では、これは現状ほぼ無くなっている見込み
- **そのとき炭素源として利用可能となるのは？**
 - **CCU**
 - セメントや製鉄など、他の還元プロセスで排出されるCO₂
 - **空気 (DAC)**
 - 廃プラ処理などで手に入る化学物質
 - バイオマス

2029年（事業終了時）最終目標
パイロットプラントを設置し：

- 一つ以上のカルボニル基含有化学品について商業化につながる知見を獲得
- 他のquad-C製品についても商業化のための知見を獲得可能にする
(DFM, プロセスのマッピング)

