

# 二酸化炭素回収・転換に向けた炭酸塩ループ法のカリウム系キャリア粒子開発

2020年3月 修了 環境システム学専攻 47-186682 七瀬 浩希

指導教員 大友順一郎 准教授

キーワード: 二酸化炭素利用, 炭酸塩ループ法, CO<sub>2</sub>メタン化反応

## 1. 背景

現代社会において、二酸化炭素回収・貯留技術(Carbon dioxide capture and storage, CCS)で2015~2050年の間に回収されるCO<sub>2</sub>のうち45%が産業分野からの排出であるとされており、世界全体でのCO<sub>2</sub>の削減には産業分野へのCCSの適用が必要不可欠である<sup>[1]</sup>。近年ではCCSを用いたCO<sub>2</sub>排出量削減のみならず、大気中に放出されているCO<sub>2</sub>吸収技術、直接空気回収(Direct Air Capture, DAC)も注目されており、多様な排出源に対するCO<sub>2</sub>吸収技術の開発が求められている。また、二酸化炭素回収・利用・貯留技術(Carbon dioxide capture, utilization and storage, CCUS)の概念が普及しつつあり、CO<sub>2</sub>の有効利用も課題となっている。そこで、一つの材料でCO<sub>2</sub>回収と有用物質への転換を行うことができる新たなCO<sub>2</sub>吸収・転換キャリアが注目されている<sup>[2]</sup>。

これまで、固体吸収剤の炭酸塩キャリアを用いたCO<sub>2</sub>吸収技術として炭酸塩ループ法の技術が研究されてきた<sup>[3]</sup>。炭酸塩ループ法とは、キャリアの炭酸塩化反応と逆反応(式1)を利用して排気ガス中からCO<sub>2</sub>を選択的に吸収・分離するシステムである。そのシステムに先述のCO<sub>2</sub>吸収・転換キャリアを用い、CO<sub>2</sub>吸収とCH<sub>4</sub>への転換反応として著名なサバチエ反応(式2)をはじめとした反応を繰り返し行うことで、CO<sub>2</sub>吸収・転換システム(図1)が次世代のCCUS技術として期待できる。

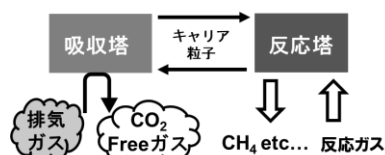
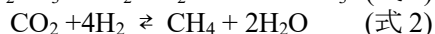
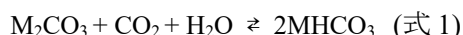


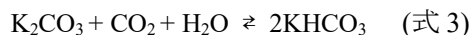
図.1 CO<sub>2</sub>吸収・転換システム概略図

## 2. 目的と研究方針

本研究では、低温で吸収したCO<sub>2</sub>を直接的に有用物質への転換を可能にする機能を持たせたカリウム系キャリア粒子の開発を目的とする。

以下に、CO<sub>2</sub>吸収・転換キャリアと反応の概略図を示す(図2)。本キャリア粒子において吸収CO<sub>2</sub>の転換を可能としている因子は、

担体上においてCO<sub>2</sub>吸着剤とCO<sub>2</sub>転換触媒が隣り合っていることにある。近年、Zhengらによって5%Ru/10%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いたCO<sub>2</sub>吸収・転換反応において以下のような反応機構が提案されている<sup>[4]</sup>。キャリア粒子にCO<sub>2</sub>が吸着すると同時に触媒が酸化される。続いて、水素などの反応ガスを流入させると、触媒の還元が生じると同時に吸着CO<sub>2</sub>は吸着剤から触媒上へ移動し活性化する。そして反応ガスとCO<sub>2</sub>が反応することで生成物を生じ、触媒上から解離していく。本研究で注目するカリウム系吸収剤は、同じく炭酸塩ループキャリアとして研究されているカルシウム系吸収剤(作動温度: 600~900°C)をはじめとした吸収剤<sup>[5]</sup>と比べて、CO<sub>2</sub>吸収温度が50°C以下と非常に低温下での利用が可能であり、雰囲気によっては室温に近い温度でもCO<sub>2</sub>の吸脱着反応が進行する(式3)。



工場排気ガスは主に200~400°Cの温度帯であり、さらに流通、熱回収の過程で温度が低下したガスに対して、カリウム系吸収剤を用いることで吸収塔で再加熱することなくCO<sub>2</sub>を回収することができる。また、大気などの多様な排出源への適用が期待できる。

一方、カリウム系吸収剤は低温でCO<sub>2</sub>を放出するため、温度上昇とともに触媒反応が進行する前にCO<sub>2</sub>が脱離してしまうことが懸念される。また、本キャリアにおいてK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を吸着剤として用いた場合、吸着CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>などの反応ガスが触媒・担体上でどのような挙動をとるのかは未だ解明されていないため、キャリア粒子のCO<sub>2</sub>吸着・脱離挙動を観察することでCO<sub>2</sub>吸着サイトを明らかにしCO<sub>2</sub>放出温度とメタン化反応(式2)に適した温度域において、CO<sub>2</sub>を保持しつつメタン化可能な反応を検討する。

本研究において、CO<sub>2</sub>吸収温度と触媒反応温度を近づけるアプローチとして、吸収剤であるK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>との相互作用を生じる担体材料の選定を行った。MgOはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と炭酸塩を形成しK<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を生成する(式4)。そのためCO<sub>2</sub>脱離反応が、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とMgOに再生することで生じるため<sup>[5]</sup>、式3の反応温度よりも高い温度でCO<sub>2</sub>を放出させ、触媒反応へ利用することができると考えられ

るため担体効果だけでなく  $K_2CO_3$  から合成できる新たなキャリア粒子に着目した研究を行った。

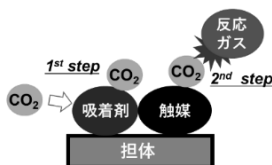
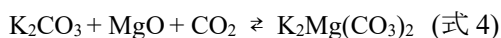


図 2  $CO_2$  吸着・転換キャリアと反応の概略図

### 3. 実験方法

#### 3.1. $CO_2$ 吸収・転換キャリア粒子の合成

$CO_2$  吸収・転換キャリア粒子は含浸法により作製した。試料は市販の酸化マグネシウム( $MgO$ )、炭酸カリウム( $K_2CO_3$ )を使用した。量り取った試料に超純水を加え 3 時間室温で攪拌し、水を蒸発乾固させた後、乾燥機( $85^\circ C$ )で一晩乾燥させた。その後、乾燥させた試料を空気雰囲気  $300^\circ C$ 、4 時間の条件で焼成し、中間生成物を得た。続いて、合成した中間生成物と硝酸ニッケル六水和物( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )、及び超純水を加え室温下で 3 時間攪拌し、水を蒸発乾固させた後、乾燥機( $85^\circ C$ )で一晩乾燥させた。その後、乾燥させた試料を空気雰囲気  $500^\circ C$ 、5 時間の条件で焼成した。続いて水素雰囲気  $450^\circ C$ 、3 時間の条件で還元を行い最終生成物の  $10wt\%Ni/20wt\%K_2CO_3/MgO(Ni/K_2CO_3/MgO)$  を得た後、篩を用いて分級した。組成比は、最終生成物の重量に対し  $Ni$  が  $10wt\%$ 、 $K_2CO_3$  が  $20wt\%$  になるように調製した。また、その他の担体として  $MgO$  の代わりに酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )を用いて同様の手法でキャリア粒子合成を行った。試料の同定は粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した

#### 3-2. $CO_2$ 吸収実験(TG)

3-1 で得た粉末( $150\sim 300 \mu m$ )を用いて熱重量分析装置(TG)により、温度変化に伴う重量変化を観察した。TG 測定条件は、測定試料の重量は  $10 mg$ 、参照試料はアルミナ、雰囲気は二酸化炭素  $25\%$ 、水蒸気  $10\%$ 、アルゴン  $65\%$  で全流量  $300 ml \text{ min}^{-1}$ 、測定は昇温速度  $5^\circ C \text{ min}^{-1}$  で室温から  $300^\circ C$  で行った。

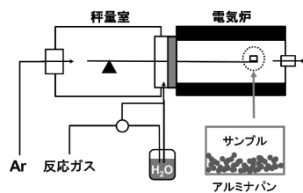


図.3 熱重量分析装置の概略図

### 3.3. 固定層を用いた反応生成物分析

3.1 で得た粉末( $150\sim 300 \mu m$ )を用いて、 $CO_2$  吸収・転換反応における反応生成物分析を行った。分析装置には非分散赤外線吸収分析計(ND-IR, 堀場製作所)を使用した。粉末試料を  $0.3 g$  となるように量り取り、反応管(石英管)内に入れ、イソウールで上下を挟み固定した。そしてその反応管をガス分析装置に設置した。ガス流量は反応管と希釈用  $N_2$  ガスでそれぞれ  $300 ml \text{ min}^{-1}$  とした。分析前に予め、 $N_2$  雰囲気下で  $400^\circ C$  まで昇温し 20 分間保持することで、試料保管時に付着した  $CO_2$ 、 $H_2O$  を脱離させた。

測定は反応温度  $300^\circ C$  の条件で  $25\%CO_2$  吸収段階 10 分、その後  $N_2$  パージ 10 分間、そして  $CO_2$  転換段階では  $3\%H_2$  を任意の時間流入させた。また、ブランクにおけるガス濃度と本測定における濃度の差から  $CO_2$  吸収量、転換率等を算出した。

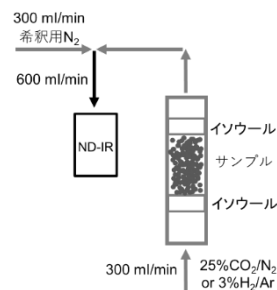


図 4. 反応生成物分析装置(固定層)の概略図

### 4. 結果と考察

#### 4.1. XRD を用いたキャラクタリゼーション

$Ni/K_2CO_3/MgO$  では、 $K_2Mg(CO_3)_2$  のような  $K$  と  $Mg$  が複合した炭酸塩のピークは観測できなかった。また、還元状態の  $Ni$  のピークが確認できたが、反応生成物分析後の試料では、 $Ni$  のピークは非常に小さくなっていったため、本条件では、 $Ni$  触媒が酸化され、 $3\%H_2$  によって十分還元されないことが示唆された。

$Ni/K_2CO_3/ZrO_2$  の XRD の結果から  $K_4Zr_5O_{12}$  のピークが確認された。 $Ni$  添加前の  $K_2CO_3/ZrO_2$  では  $K_4Zr_5O_{12}$  のピークは確認されなかったため、 $Ni$  添加後の焼成時に生成したと考えられる。そこで固相法により  $K_4Zr_5O_{12}$  の単相合成を行ったところ、 $K_4Zr_5O_{12}$  は焼成温度  $900^\circ C$  の試料の場合には生成されることが分かった。そのため  $ZrO_2$  を担体としたキャリア粒子において  $Ni$  が  $K_4Zr_5O_{12}$  の生成(式 5)を促進したため  $500^\circ C$  で焼成後の試料に  $K_4Zr_5O_{12}$  のピークが確認できたと考えられる。



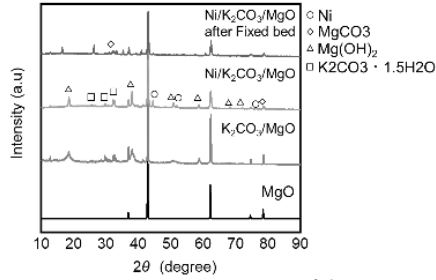


図 5. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO の XRD パターン

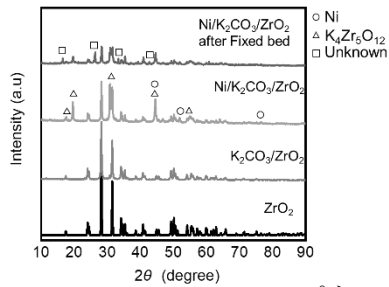


図 6. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> の XRD パターン

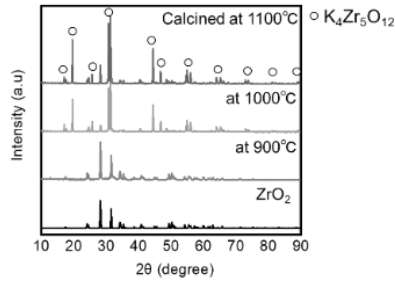


図 7. K<sub>4</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の XRD パターン

#### 4.2. SEM による粒子の形態観察

Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> について反応生成物分析前後の SEM 画像を図 8、図 9 に示す。反応生成物分析において CO<sub>2</sub> 吸収段階では 25%CO<sub>2</sub>、転換段階では 3%H<sub>2</sub> 雰囲気下で測定を行った。

Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO において、反応後の表面が反応前に比べ滑らかになっていた。これは、触媒の Ni が酸化し NiO が生成しているためであり、今回の反応生成物分析の反応条件では CO<sub>2</sub> 転換段階において 3%H<sub>2</sub> により Ni 触媒が還元されなかったと考えられる。

Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> について測定前後で大きな変化は見られず、表面上に小さな粒子が分散している様子が確認できた。

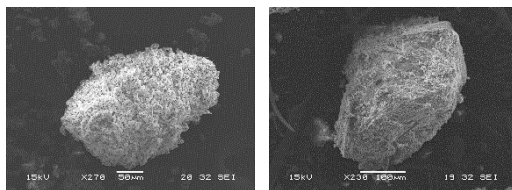


図 8. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO の SEM 画像  
反応生成物分析前(左)、分析後(右)

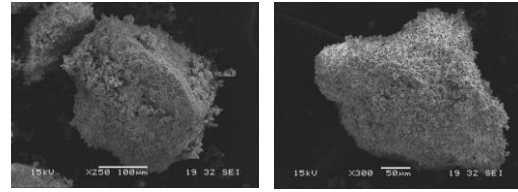


図 9. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> の SEM 画像  
反応生成物分析前(左)、分析後(右)

#### 4.3. CO<sub>2</sub> 吸収実験(TG)

以下に、TG 測定によって得られた結果を示す(図 10)。25%CO<sub>2</sub> 雰囲気において Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO は低温域で重量上昇した後、400°C程度まで CO<sub>2</sub> を保持することが分かった。MgO 自身も CO<sub>2</sub> を吸収し MgCO<sub>3</sub> を生成するが、その吸収は 300°C以降から生じる。そのため 200~300°Cの CO<sub>2</sub> 保持は、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が MgO の CO<sub>2</sub> 吸収を促進するなどの相互作用によると考えられる。また、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> において、低温で重量上昇を開始した後、200°C程度で完全にほとんどの CO<sub>2</sub> を脱離しきったが、300°C付近まで少量ずつ重量減少が続いており、新たな吸着サイトでの CO<sub>2</sub> 吸収を生じていると考えられる。そして、水蒸気存在下では、両キャリア粒子において低温域における重量増加がより促進されており、式 3 の反応が生じていると考えられる。

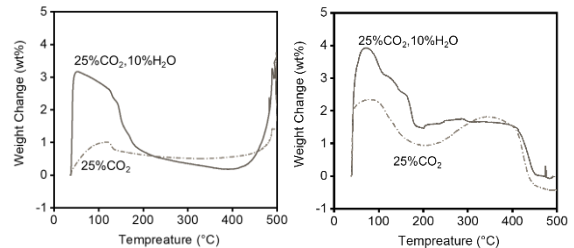


図 10. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(左)、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO(右) の CO<sub>2</sub> 雰囲気下における重量変化

#### 4.4. 反応生成物分析

以下に CO<sub>2</sub> 吸収・転換キャリア粒子を用いた反応生成物分析によって得られた結果を示す(表 1、図 11、図 12)。

Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO は、25%CO<sub>2</sub> 吸収後の CO<sub>2</sub> 転換段階において CO の生成と CO<sub>2</sub> の放出が観測された。水蒸気存在下で CO<sub>2</sub> を吸収した場合は、わずかな CO の生成と CO<sub>2</sub> の放出が観測された。

また、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> において 25%CO<sub>2</sub> 吸収後の CO<sub>2</sub> 転換段階では CO が瞬間的に生成した後、CH<sub>4</sub> が生成し始めた。また水蒸気存在下 CO<sub>2</sub> を吸収した場合は、わずかな CO の生成と CO<sub>2</sub> の放出が観測された。

各キャリア粒子の 25%CO<sub>2</sub>(水蒸気なし)

の条件における CO<sub>2</sub> 吸収量を比較すると、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>の方がNi/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgOよりも高かった。また、水蒸気存在下では両キャリア粒子ともに CO<sub>2</sub> 吸収量が減少した。Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO は図 8 の SEM 画像より、反応ガス分析後は表面の NiO がキャリア粒子を覆っていることが示唆されている。そのため、CO<sub>2</sub> の吸着サイトが少なくなってしまい、CO<sub>2</sub> 吸収量が Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> と比較して少ないと考えられる。また、水蒸気存在下では、触媒の Ni が酸化されると同時に、表面に存在する H<sub>2</sub>O 分子が CO<sub>2</sub> の吸着を阻害していると考えられる。また、転化率と CO<sub>2</sub> 放出率の合計 100% とならないのは、N<sub>2</sub> パージ段階において CO<sub>2</sub> を放出してしまっているためであると考えられる。



表 1. 反応生成物分析の結果

キャリア粒子	CO <sub>2</sub> 吸収量 (mmol/g-carrier)	CO <sub>2</sub> 放出率 (%)	CH <sub>4</sub> 転化率 (%)	CO転化率 (%)
Ni/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MgO	0.00074	35.30	0.00	39.80
Ni/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MgO (wet)	0.0023	21.00	0.00	1.20
Ni/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.019	0.00	31.20	0.10
Ni/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> (wet)	0.0049	49.89	0.00	0.040

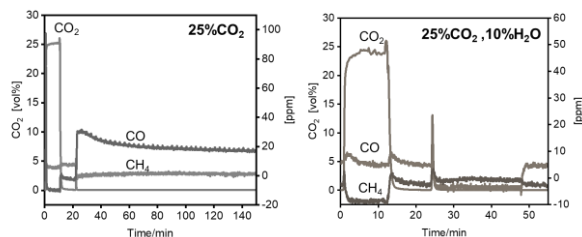


図 11. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO の反応生成ガス分析

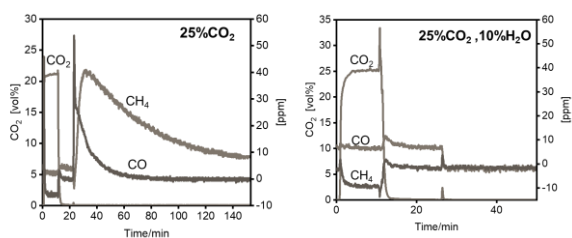
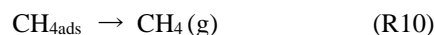
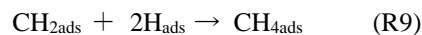
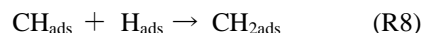
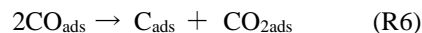
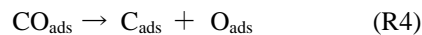
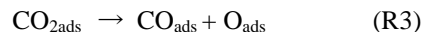
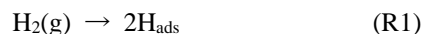


図 12. Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> の反応生成ガス分析

CO<sub>2</sub> 転換段階における反応生成物から、想定される反応機構を以下に提案する。本機構において、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO では、CO のみが生成した理由として Ni が酸化していることにより、H が活性化されず CO<sub>2</sub> の還元が進まなかったことが考えられる。

また、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> では、CO<sub>2</sub> 吸収段階で酸化され生成した NiO が存在し、H<sub>2</sub> 流入した瞬間において CO<sub>2</sub> の解離により CO が生成し、その後徐々に H<sub>2</sub> に還元された Ni

によって H が活性となり CO との反応が進行することで CH<sub>4</sub> を生成したと考えられる。



ads: 吸着状態の化学種

図 13. CO<sub>2</sub> メタン化反応の反応経路

## 5. 結言

本研究において、Ni/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> キャリア粒子を反応生成物分析に用いたところ、25%CO<sub>2</sub>、300°Cの条件で吸収した CO<sub>2</sub> の CH<sub>4</sub> 転換反応が観測された。本キャリア粒子が、300°Cの条件で CO<sub>2</sub> 吸収可能となった要因として、キャリア中に存在する K<sub>4</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>12</sub> が分解することで CO<sub>2</sub> 吸収を行っている可能性が示唆された。また、本キャリア粒子は、CO<sub>2</sub> 転換反応後においても Ni 触媒が不活性化せず保たれており、有用な材料であることが示唆された。また反応生成物分析の結果と CO<sub>2</sub> メタン化反応の反応機構(図 13)より CH<sub>4</sub> 生成の選択率向上のために、Ni の活性を保ち、CO<sub>2</sub> 由来の化学種の還元反応を進行させることが必要不可欠であることが示唆された。

今後は、より高性能な粒子開発のための調製方法の検討、新たなカリウム系複合酸化物の探索、そしてより詳細な反応機構の解析を行いたい。

## [参考文献]

- [1] 経済産業省, 平成 27 年度地球温暖化問題等対策調査(2016).
- [2] P. Melo Bravo, D.P. Debecker, Waste Dispos. Sustain. Energy. 1 (2019) 53-65.
- [3] C. Zhao, et al., Energy Combust. Sci.39 (2013) 515-534.
- [4] Q. Zheng, R. Farrauto, A. Chau Nguyen, Ind. Chem. Res. 55 (2016) 6768-6776.
- [5] L. Li, et al., Energy Fuels, 24(2010) 3698-3703.
- [6] Sang, J. C.; Hae, J. K.; Kim, S. J.; Park, S. B.; Dong, H. P.; Do, S. H. Bull. Korean Chem. Soc., 26,11 (2005) 1682-1688.