



CO₂分離回収技術 ～CO₂吸脱着の基礎～

望月 和博

広島大学 A-ESG科学技術研究センター

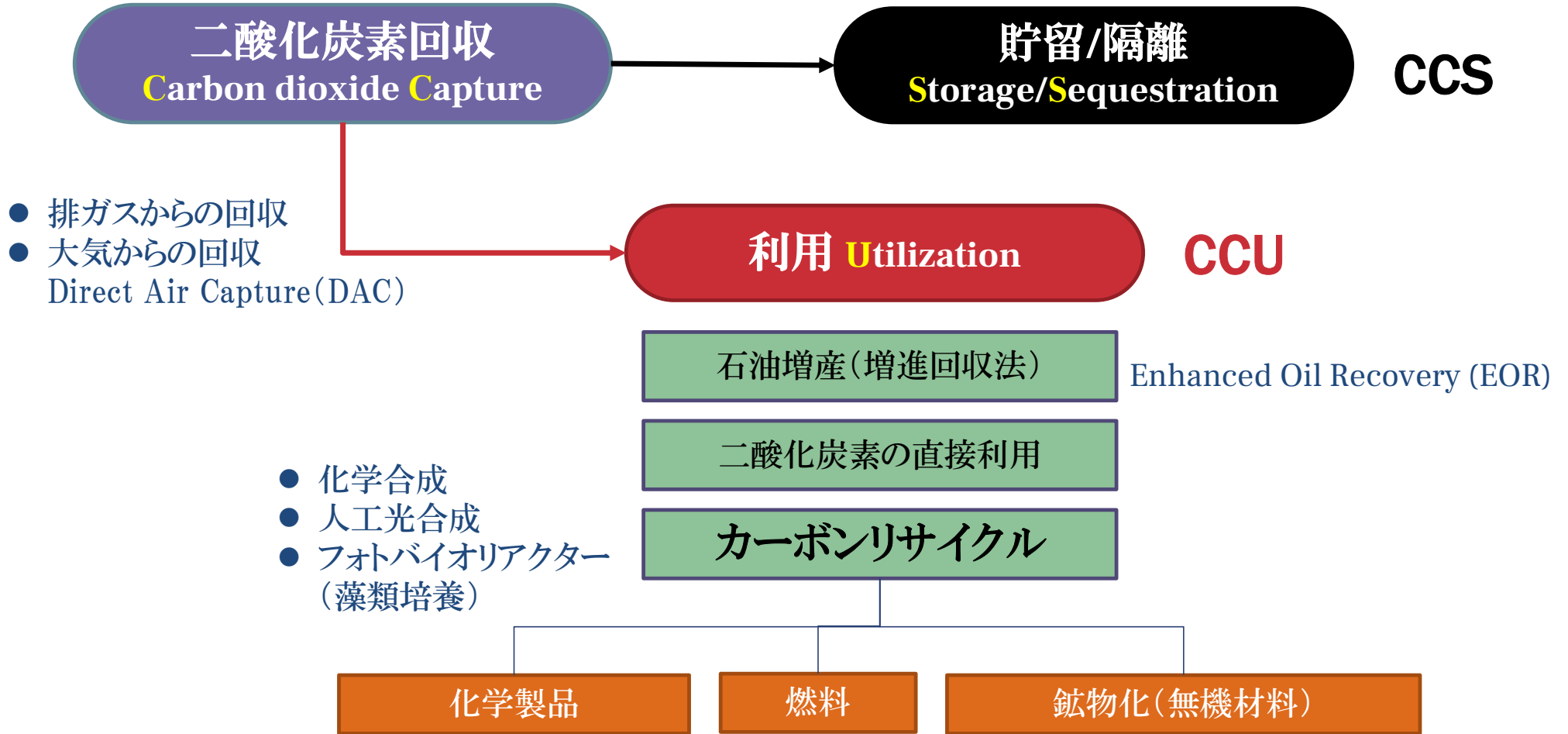
目次

- ① カーボンリサイクルと二酸化炭素の分離回収
- ② 吸着の基礎的理解
- ③ 吸着技術による二酸化炭素の分離回収
- ④ まとめ

① カーボンリサイクルと二酸化炭素の分離回収

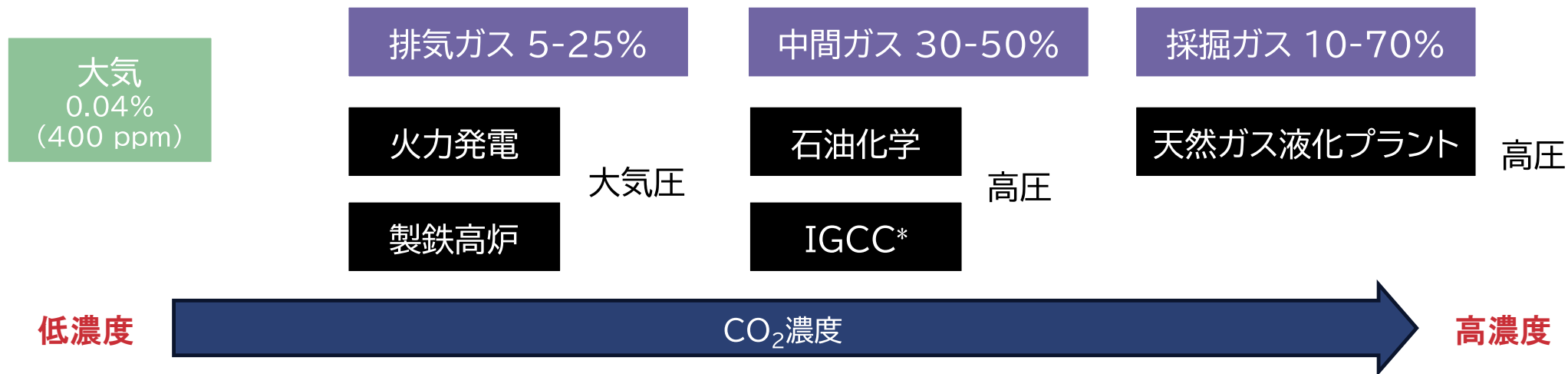
- カーボンリサイクル(=炭素の再生利用)
 - 二酸化炭素の排出を削減し、カーボンニュートラルを実現するためのキーテクノロジーのひとつ(人間社会のストックから炭素を出さない)
 - 二酸化炭素を資源としてとらえ、分離・回収してさまざまな製品や燃料に再利用すること
 - リサイクルプロセスに必要なエネルギーを合理的に確保することが重要

CCS/CCUとカーボンリサイクル



二酸化炭素排出源

* IGCC:石炭ガス化複合発電



大気から非常に低濃度の二酸化炭素回収は難易度が高い。
⇒基礎研究・実証

10%前後の排気ガスからの分離における効率化が課題。

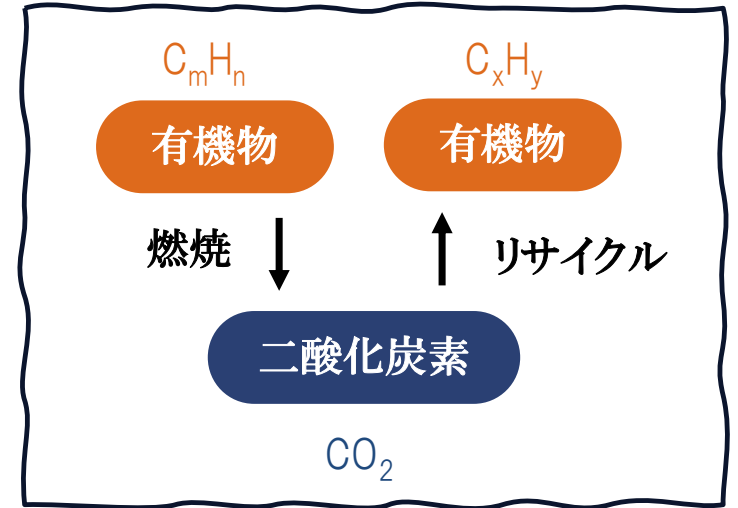
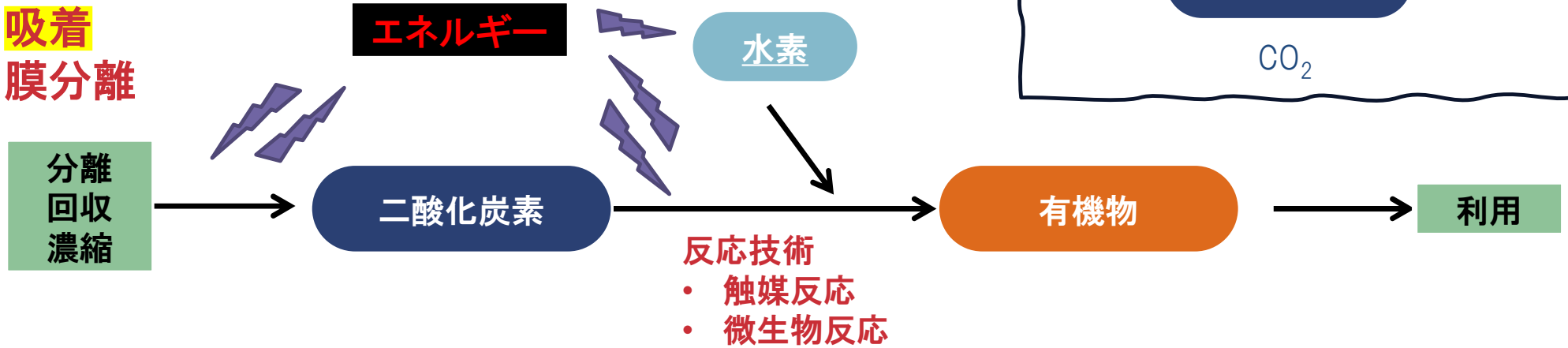
高濃度・高圧での二酸化炭素排出は分離回収に有利。
⇒商用化が進んでいる

カーボンリサイクル技術

二酸化炭素分離技術

- 化学吸収
- 物理吸収
- 吸着
- 膜分離

エネルギー変換
エネルギーマネジメント
水素製造

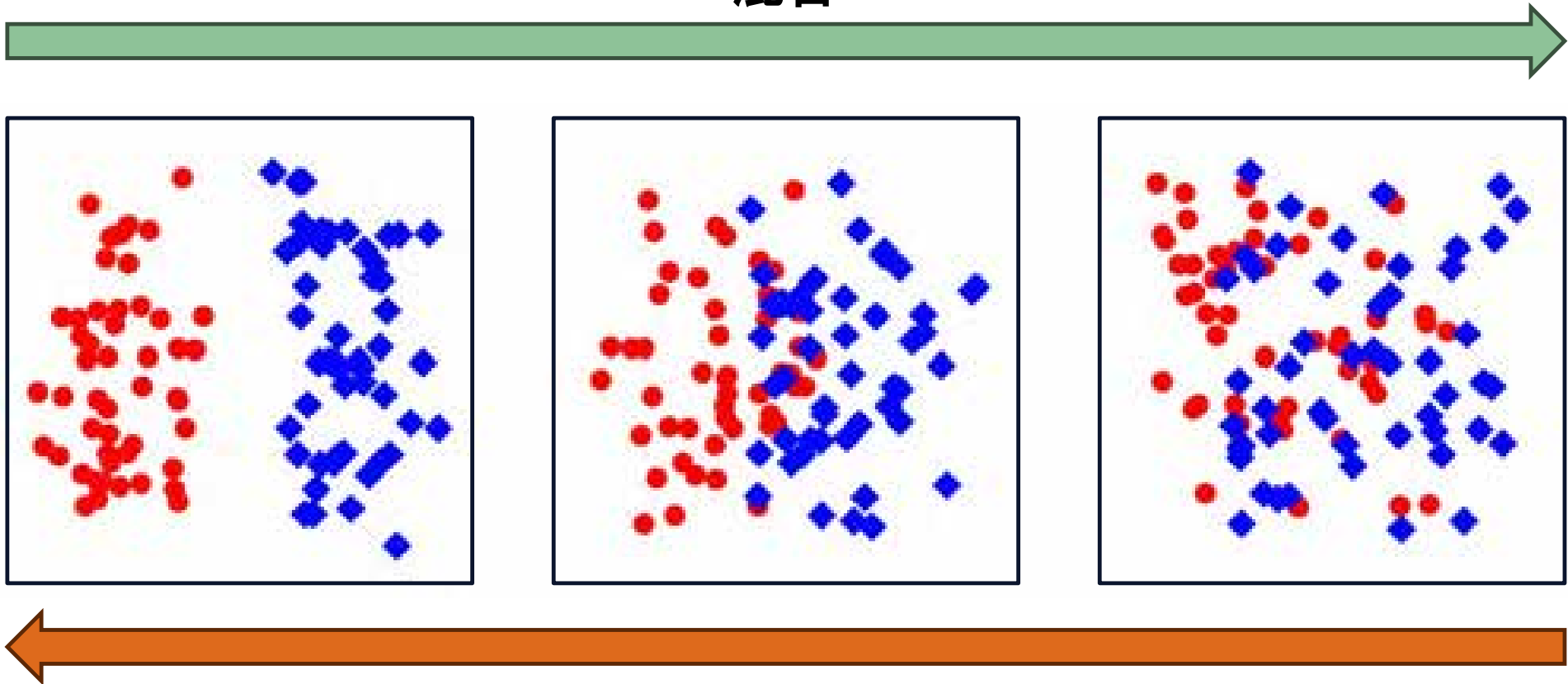


反応制御・装置設計

プロセス設計・システム設計

混合と分離

混合



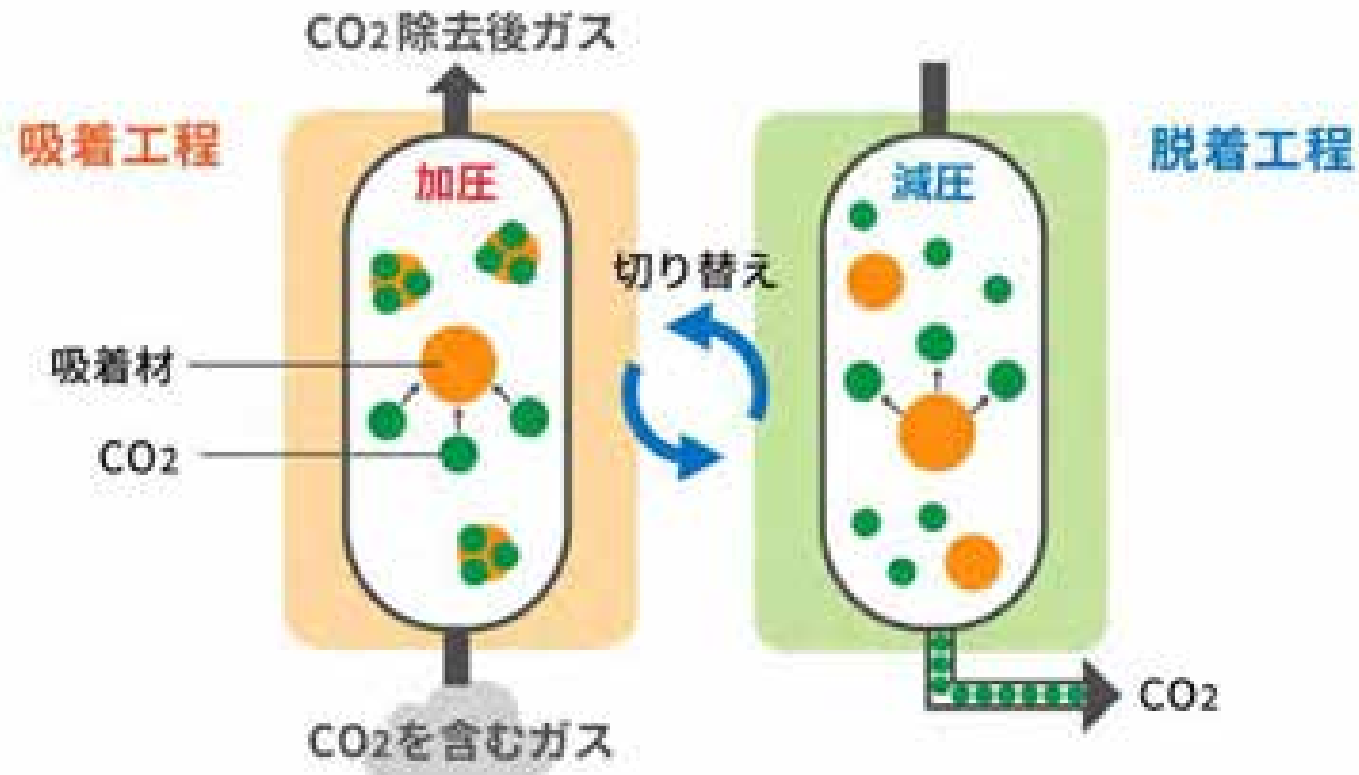
分離(自然に起こらない) → 分離技術

二酸化炭素分離技術

技術	駆動力	概要
化学吸収	温度差	二酸化炭素と結合(イオン結合)しやすい成分を含む吸収液を用いる分離。モノエタノールアミンなどを吸収液とするアミン法が代表的。低分圧の二酸化炭素にも効果的。40-50°Cで吸収、110°C以上に加熱して放散。多くの実績があるが、加熱のために大きなエネルギー投入を要する。
物理吸収	分圧差	二酸化炭素の溶解度が大きい吸収液(メタノールなど)を用い、高压・低温で二酸化炭素を物理的に吸収させ、減圧(および加温)することで二酸化炭素を回収する。高分圧の二酸化炭素に適する。
膜分離	分圧差	二酸化炭素を選択的に透過させる膜を用いる。大きな加減圧や加熱は必要ないため、エネルギー消費が少ないが、高濃度の二酸化炭素を得ることは難しい。小規模装置に向いている(大規模化は困難)。
吸着	分圧差/温度差	二酸化炭素に対する親和性が高い吸着材を用い、低温・高压で吸着、高温・低压で脱着する。吸脱着の圧力のみを操作する方法をPSA(圧力スイング吸着)、温度のみを操作する方法をTSA(温度スイング吸着)、双方を操作する方法をPTSAsという。吸着量・吸着速度が高く長寿命な吸着材の開発が課題。

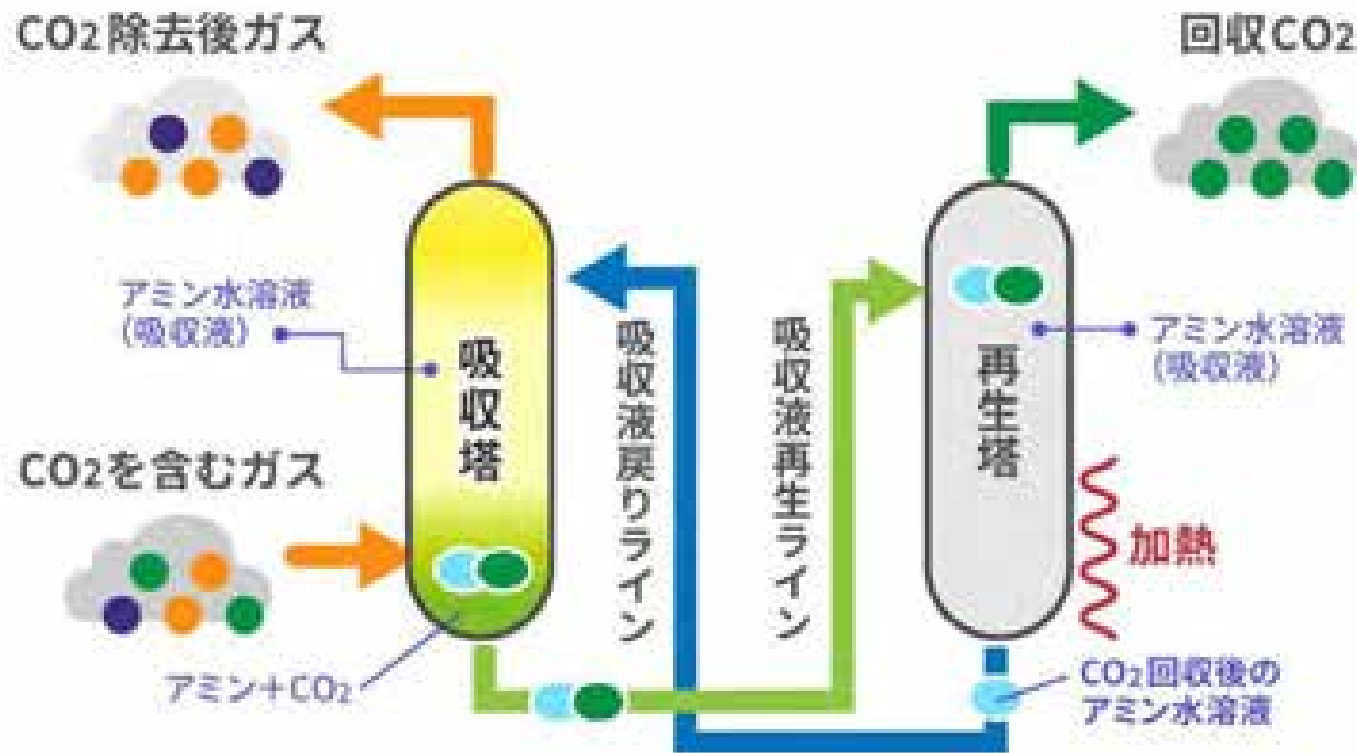


物理吸着法



NEDO特集記事 <https://green-innovation.nedo.go.jp/article/co2-separate/>

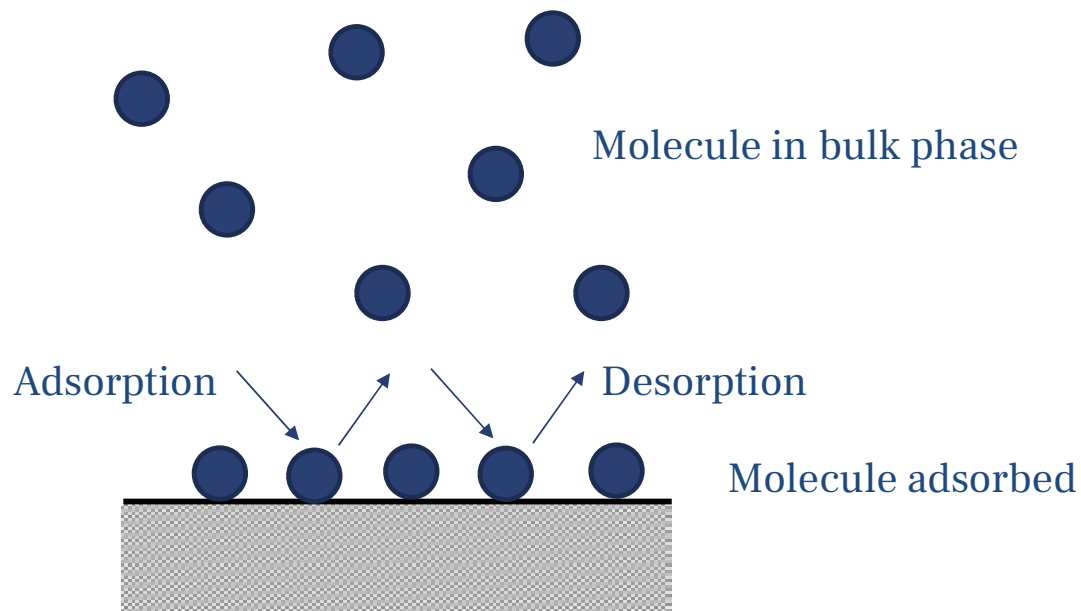
化学吸収法



NEDO特集記事 <https://green-innovation.nedo.go.jp/article/co2-separate/>

② 吸着の基礎的理解

そもそも吸着とは？
原子や分子などが表面に捕らわれる現象



科学的理解

界面現象として吸着を説明すると、固体と流体から成る系*において、流体を構成する成分の濃度がバルク相と界面付近で異なる状態が吸着と表現される。

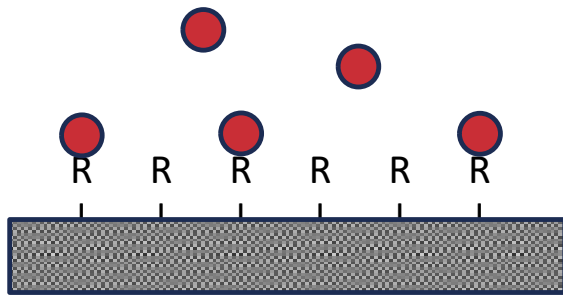
* 厳密には気-液や液-液といった流体同士の界面でも成立する

原則として物理吸着を論じることが多いが、広義には化学吸着やイオン交換を含むことがある。

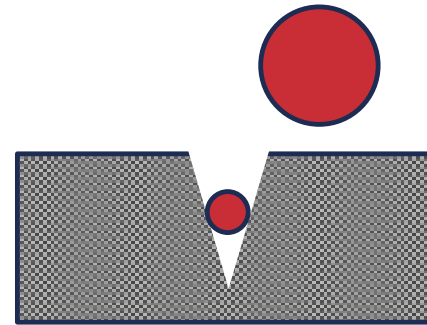
物理吸着では、比較的弱い結合力(分子間力: van der Waals力)で可逆的に吸着される。

様々な吸着

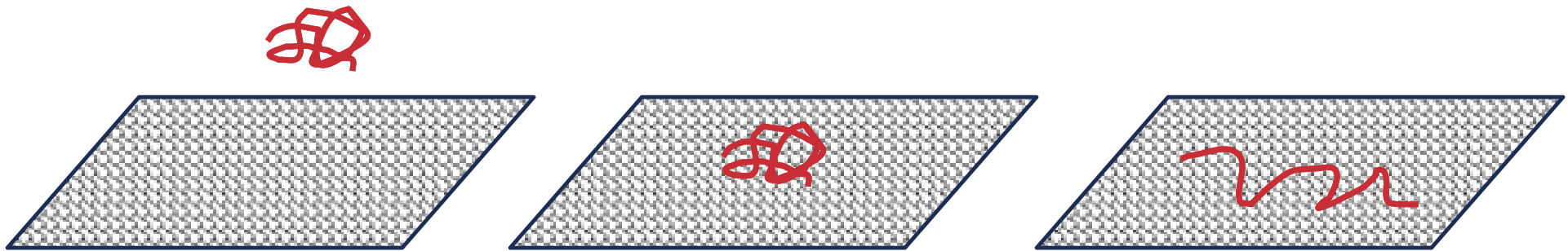
化学吸着/イオン交換



分子篩

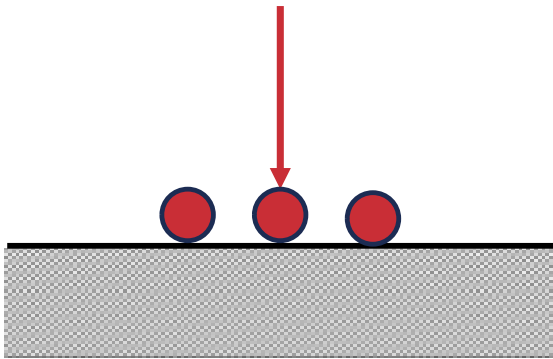


高分子化合物の吸着

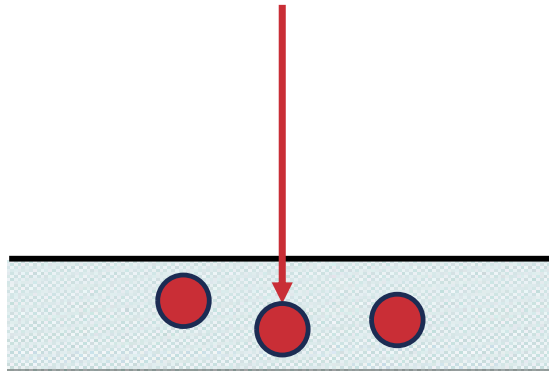


吸着と吸収

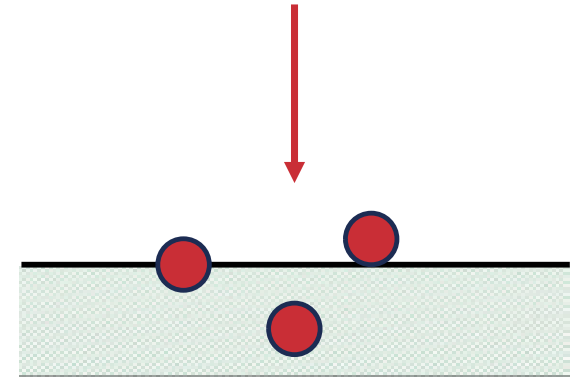
吸着はある物質が他の物質の表面に捕らわれる現象、吸収は他の物質の内部に入り込む現象。両方が生じる場合、あるいは明確な区別がつかない場合は収着と呼ぶ。



例：固体表面への吸着
Adsorption onto solid surface



例：液中への吸収
Absorption into liquid



例：高分子化合物への収着
Sorption to polymer

吸着と多孔質吸着材

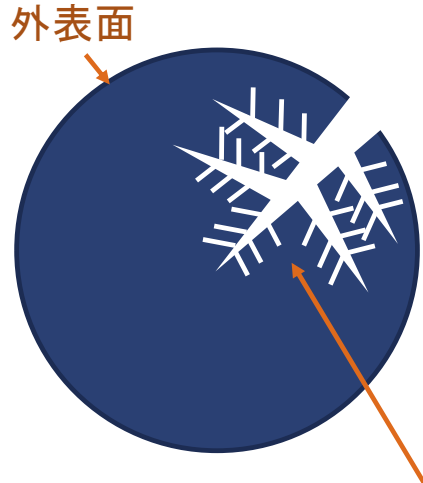
直径 0.1 mm の炭素球の外表面積: $0.026 \text{ m}^2/\text{g}$
活性炭の外表面積: $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 前後
多孔質吸着材の比表面積: 数百～数千 m^2/g



理想的な平面

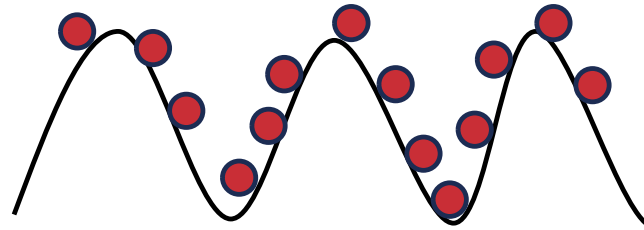


粗さのある平面

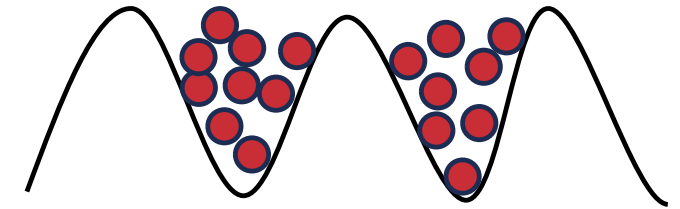


発達した細孔(マクロ孔、メソ孔、ミクロ孔)による粒子内の表面

Surface-filling type adsorption



Volume-filling type adsorption



多孔質材料

吸着に関する評価項目

物理化学的パラメータ

- 吸着量 (Amount adsorbed): $qW = C_0V - CV \rightarrow q = (C_0 - C)V/W$
- 吸着平衡 (Adsorption equilibrium)
- 吸着速度 (Rate of adsorption)
- 吸着熱 (Heat of adsorption): 物理吸着では数十 kJ/mol (凝縮熱と同程度あるいは $+\alpha$)
- 選択性 (Selectivity) 化学吸着の吸着熱は大きく数百 kJ/mol となることもある

その他の指標

- 吸着性能 (Performance of adsorption)
 - ある目的に対して、特定の操作条件での吸着能力。吸着材あるいは吸着装置に対し、吸着量と吸着速度の総合的評価。
- 吸着特性 (Characteristics of adsorption)
 - 一般的な定義は困難。特徴的・特異的な吸着挙動の表現など。



吸着平衡と吸着等温線

- 吸着材と吸着質を事実上無限大時間接触させたときの吸着量を平衡吸着量という
- 吸着系を定めると、一般的に平衡吸着量は温度と圧力(濃度)の関数で表すことができる

$$q^* = f(T, p) \text{ or } q^* = f(T, C)$$

- 吸着等温線は、温度を一定とした場合の吸着平衡関係を表現する

$$q^* = f(P)_T \text{ or } q^* = f(C)_T$$

吸着系

吸着系は吸着材と吸着質の組み合わせを表す

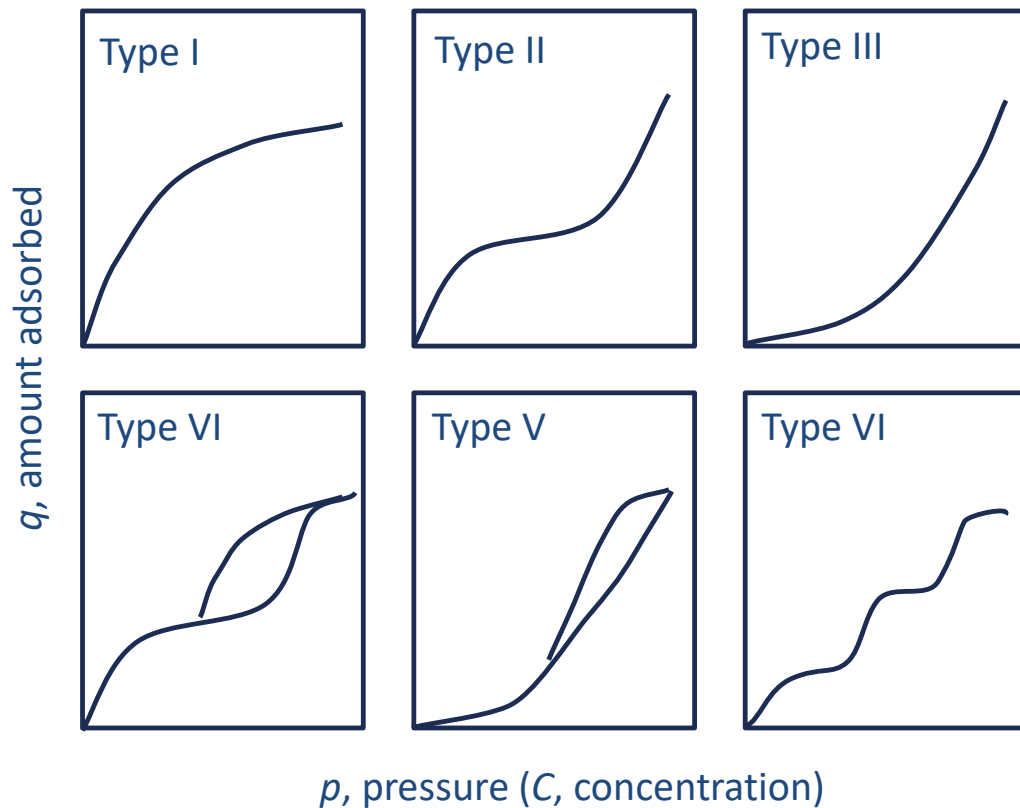
吸着剤？ 吸着材？

- 現実的には随伴流体(溶媒など)を含む系も多い
- 随伴流体が界面の状態や吸着材-吸着質相互作用に及ぼす影響に注意(随伴流体を成分数として考慮するか否か)
 - 窒素単成分吸着
 - 空気分離における窒素吸着 → 窒素・酸素の2成分
 - 空気中の水分吸着 → 水の単成分吸着(酸素・窒素の吸着は無視する)
 - フェノール水溶液からのフェノール吸着 → フェノールの単成分吸着(水の吸着は無視する)

排ガス分離における二酸化炭素吸着？

空気中の二酸化炭素の吸着(DAC)？

吸着モデル（等温線）と定式化



Types of adsorption isotherm (IUPAC)

I型：
均一な表面やマイクロ孔の吸着（Langmuir モデル）

II型：
均一な表面の多分子層吸着（BET モデル）

III型：
吸着しにくい吸着質の場合、吸着質分子同士の相互作用が
顕著な場合

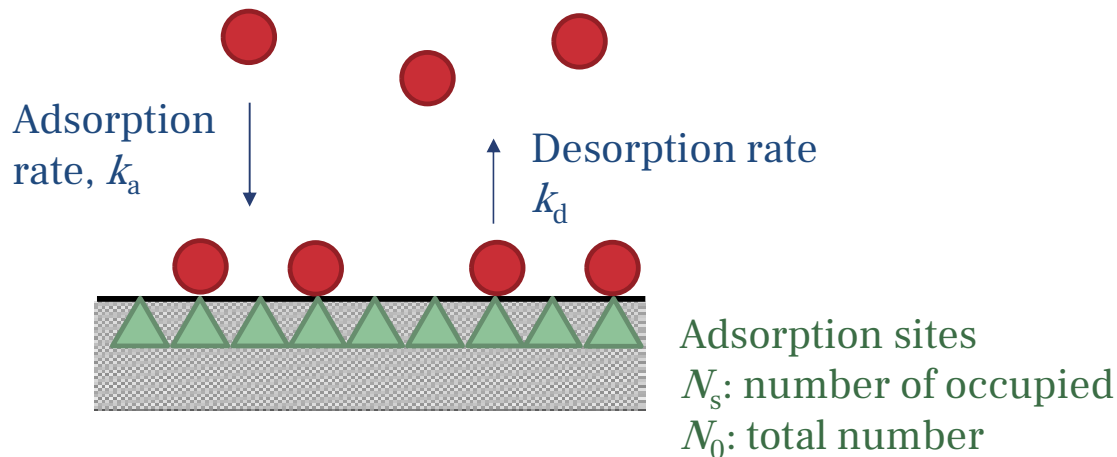
IV型：
細孔空間の影響により、吸脱着ヒステリシスが発生

V型：
吸着しにくい吸着質が細孔空間の影響を受ける場合

VI型：
段階的な多分子層吸着

I 型等温線とLangmuir式

- エネルギー的に均一な吸着サイトが決まっている
- 1つの分子が1つの吸着サイトに吸着される
- 吸着は可逆的で、脱離は吸着されている分子の総数に比例する
- 吸着質分子同士の相互作用はない



Occupancy (surface coverage): $\theta = N_s/N_0$

Adsorption rate is proportional to pressure and vacant site

$$v_a = k_a p (1 - \theta)$$

Desorption rate is proportional to occupancy

$$v_d = k_d \theta$$

In equilibrium, $v_a = v_d$

$$k_a p (1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{(k_a/k_d)p}{1 + (k_a/k_d)p}$$

Define as $K = k_a/k_d$ and $\theta = q/q_\infty$

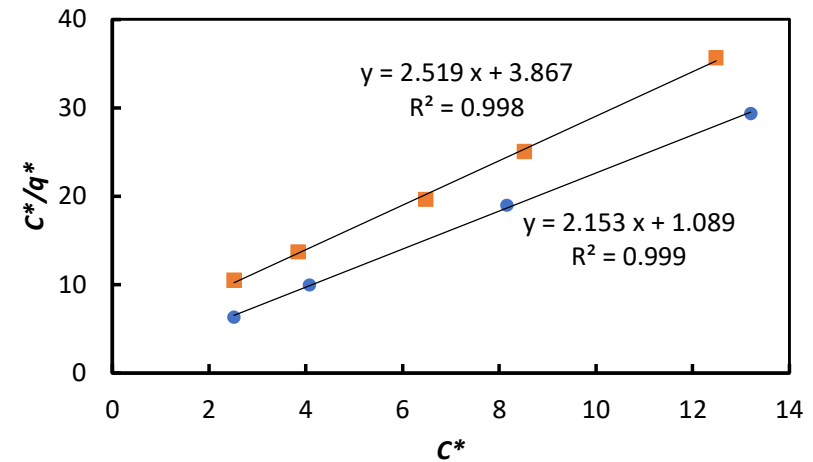
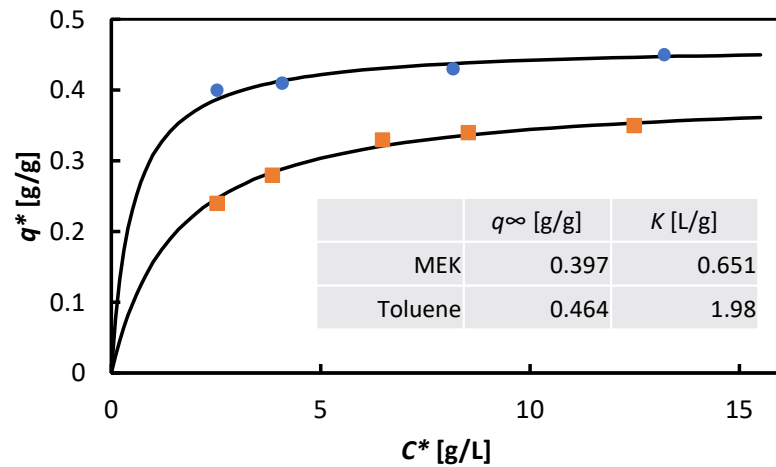
$$q = \frac{q_\infty K p}{1 + K p}$$

定数 K は吸脱着速度定数比、 q_∞ は吸着サイト数を意味する

Langmuirプロット: Langmuir plot

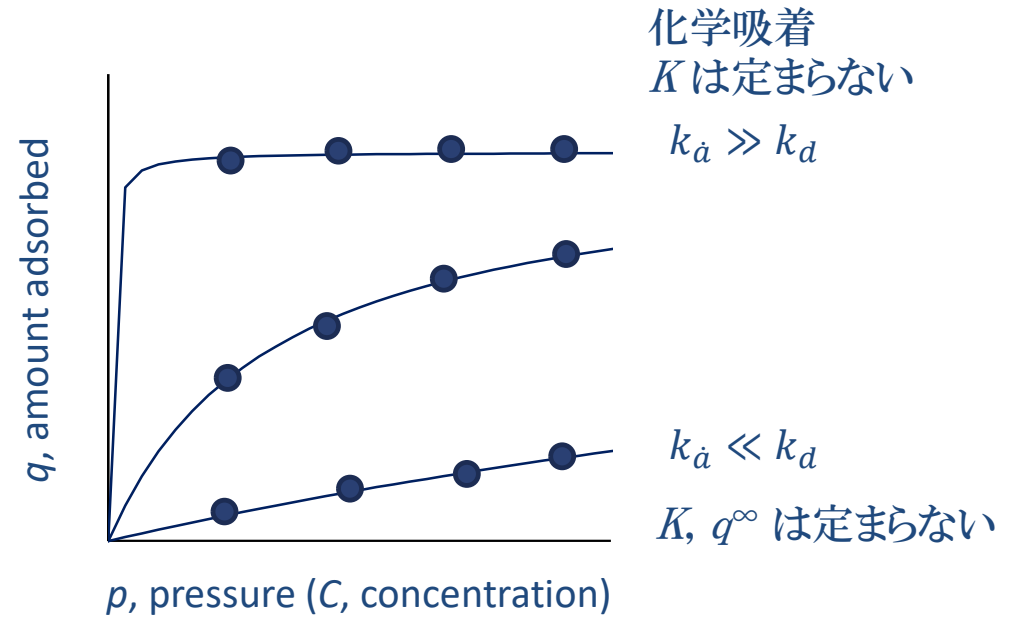
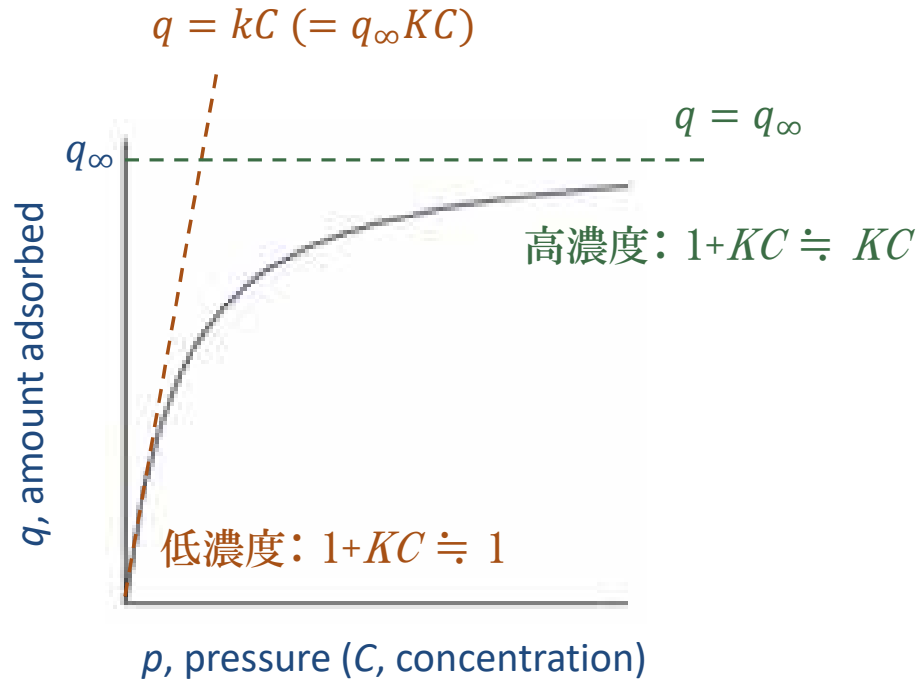
$$q = \frac{q_{\infty}KC}{1 + KC} \quad \longrightarrow \quad \frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\infty}K} + \frac{1}{q_{\infty}}C$$

Adsorption of organic solvent vapors on an activated carbon at 25 °C



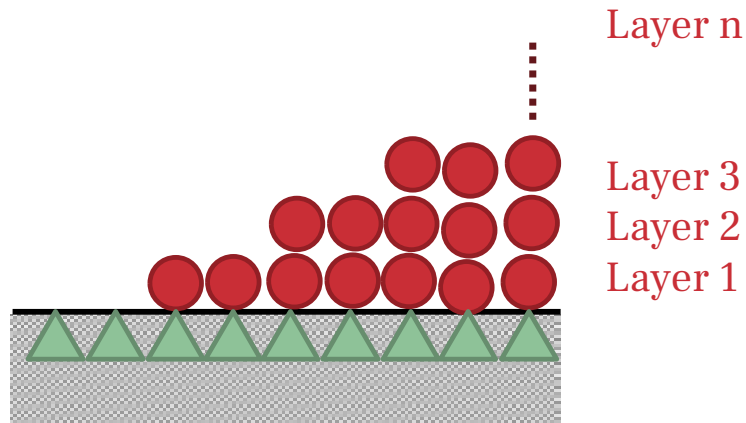
Langmuir式の利用における注意点

$$q = \frac{q_{\infty}Kp}{1 + Kp} \quad \text{or} \quad q = \frac{q_{\infty}KC}{1 + KC}$$



II 型等温線とBET式

- 一旦は飽和に近い吸着量を示すが、圧力(濃度)が高くなると急激な吸着量の増加を示す
- 固体表面の吸着サイトはエネルギー的に均一、Langmuirモデルと同様な物理吸着挙動
- 二層目以上の吸着は固体表面とは異なるエネルギー(凝縮潜熱相当)で吸着される
- 空間的制約を受けなければ吸着層数の上限はない → ミクロ孔吸着やvolume-filling吸着は適用外



BET equation can be writes as;

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)\{1 + (c - 1)p/p_0\}}$$

n : amount adsorbed

n_m : amount adsorbed monolayer equivalent

p_0 : saturation pressur of adsorbate at the operating temperature

c : BET constant

定数 c は第1層と第2層以降の吸着熱の差

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

E_0 : heat of adsorption for layer 1

E_L : heat of adsorption for layer 2 and higher (heat of condenzation)

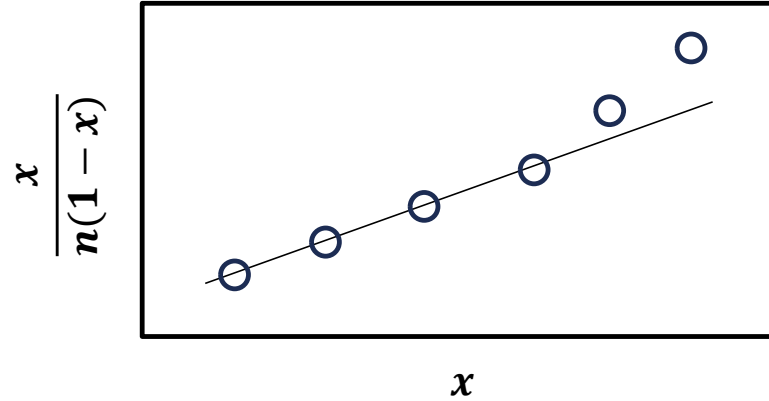
BETプロットと比表面積

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)\{1+(c-1)x\}}$$

$$x = p/p_0$$

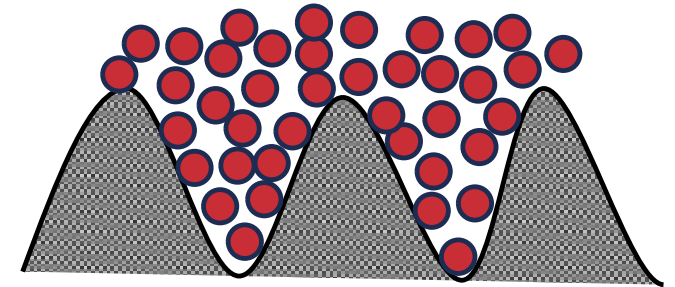
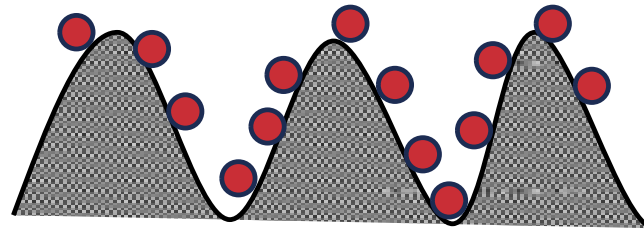
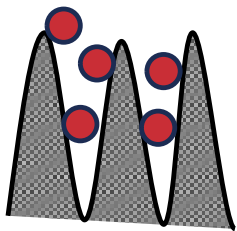


$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)}{cn_m}x$$



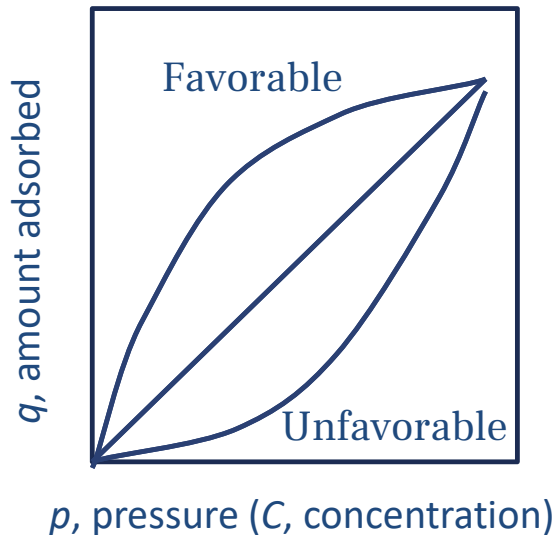
一般に $0.05 < x < 0.35$ で直線性が得られ、この範囲をBET比表面積の算出に適用する(メソ孔～マクロ孔)。

ミクロ孔を有する吸着材は、BETモデルの前提条件と一致しないが、 $x = 0.1$ 付近で得られる直線部分を利用し、便宜的にBET比表面積を求める(ISO, JIS)。



Ⅲ型等温線とFreundlich式

- Ⅲ型の等温線を示す吸着系は稀であるが、液体や液相吸着で見られる
- 低圧(低濃度)でも高い吸着量が得られるため分離等の実操作にとって好ましい上に凸のⅠ型に対して、下に凸のⅢ型は好ましくない吸着等温線(吸着平衡)と呼ばれる
- このような等温線を表すためには、べき乗関数の形をとるFreundlich式が便利である
- 理論的モデルに由来しない実験式なので、Freundlichモデルの吸着という言い方はしない



Freundlich equation is writes as

$$q = kC^{1/n}$$

$1/n > 1$: type III, $1/n < 1$: type I, $1/n = 1$: liner, $1/n = 0$: independent of $p(C)$

本来、Freundlich定数は理論的な意味を持たない

ただし、Freundlich式を理論的に説明し、定数の物理化学的な意味を示す試みがなされている

例えば、不均一表面(エネルギー的に不均一な吸着サイト)への吸着、すなわち、吸着されやすいサイトとされにくいサイトが存在するという仮定などが提唱されている

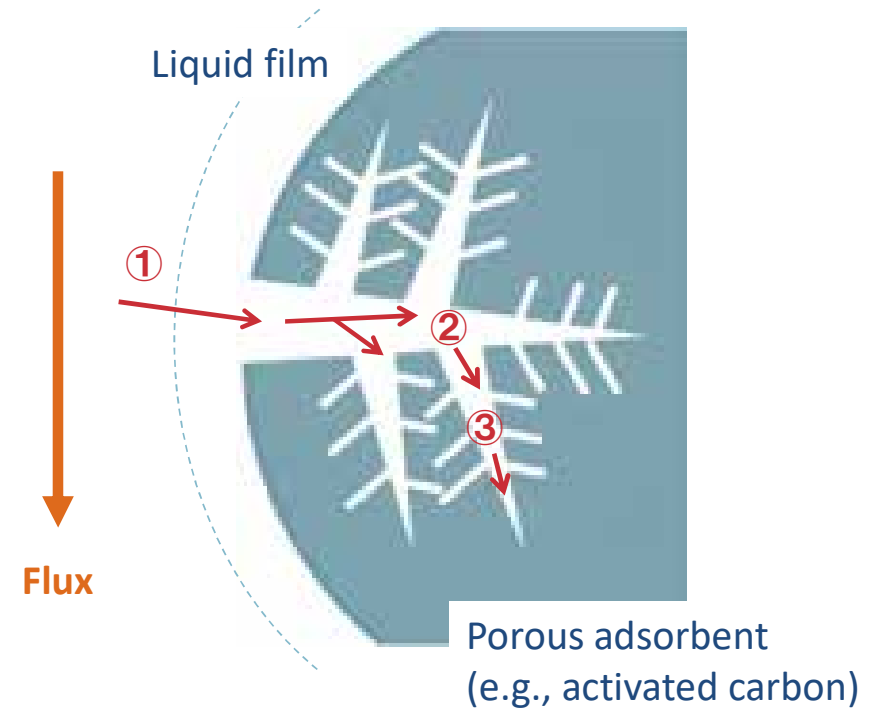
物質移動のメカニズム

- 多孔質吸着材における物質移動
Mass transfer in porous adsorbents

- ① バルク相から吸着剤粒子の外表面への移動
Mass transfer from the bulk phase to the outer surface of an adsorbent particle
- ② 吸着剤粒子内での拡散
Diffusion within the adsorbent particle
- ③ 吸着剤分子の吸着サイトへの吸着
Adsorption of the adsorbate molecule onto an adsorption site

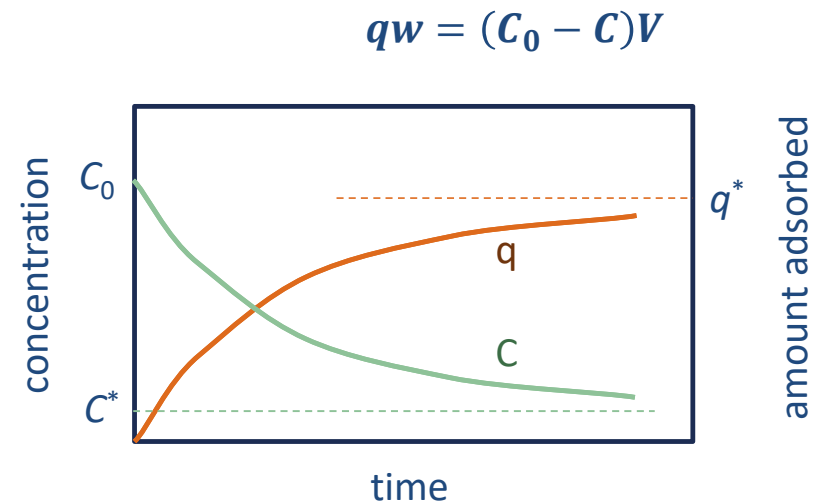
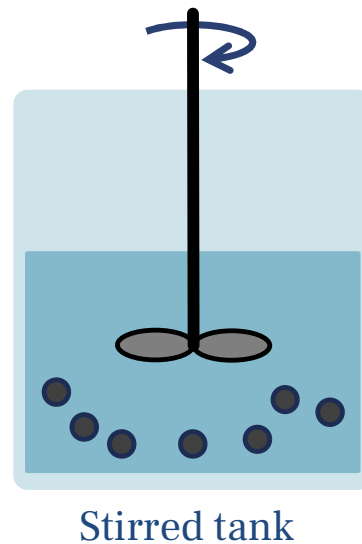
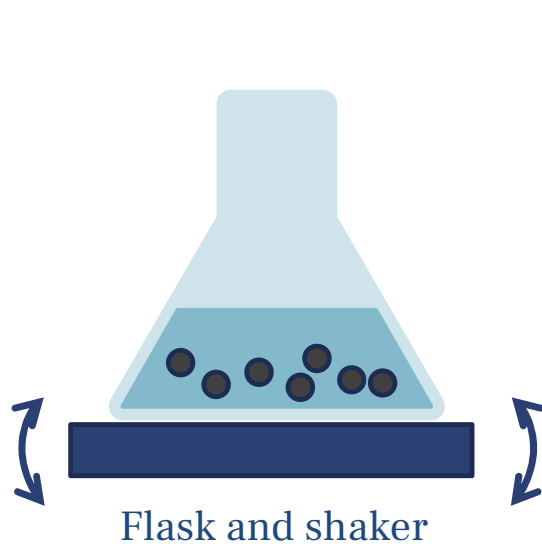
粒子内の物質移動を議論する場合には、①を無視できる条件で測定を行う。

②に対して③は非常に速いので、一般的には粒子内の拡散挙動の検討となる。



回分式吸着

- 容器に処置対象流体と吸着材を投入して接触させると、流体中の特定の成分の濃度減少(=吸着量増加)が生じる。
- 特に液相吸着では簡便な操作である。平衡や速度など、**吸着材や吸着系の分析・評価**のデータ収集手法としても重要。



簡易速度モデル

- 濃度減少速度は濃度に比例

$$\frac{w}{V} \frac{dq}{dt} = - \frac{dC}{dt} = kC$$

- 吸着量増加速度は平衡濃度との差・平衡吸着量との差に比例

$$\frac{dq}{dt} = k(C - C^*) \quad \text{or} \quad \frac{dq}{dt} = k(q^* - q)$$

- 上記のような疑1次反応(あるいは疑2次反応)として整理される。化学吸着やイオン交換の研究での使用が多く見られる。



速度定数の解釈と総括物質移動係数

- 速度定数の解釈(1次反応)

$$\frac{dq}{dt} = K_F a_w (C - C^*) \quad \text{or} \quad \frac{dq}{dt} = K_S a_w (q^* - q)$$

Overall mass transfer coefficient based on C difference: K_F

Overall mass transfer coefficient based on q difference: K_S

Interfacial area based on mass (weight) of adsorbent: a_w

- 吸着質が固液界面を通過する速度は平衡状態との濃度差あるいは吸着量差に比例する

- Liner Driving Force (LDF)

→ 濃度差・吸着量差が物質移動の推進力

- 2次反応の解釈について

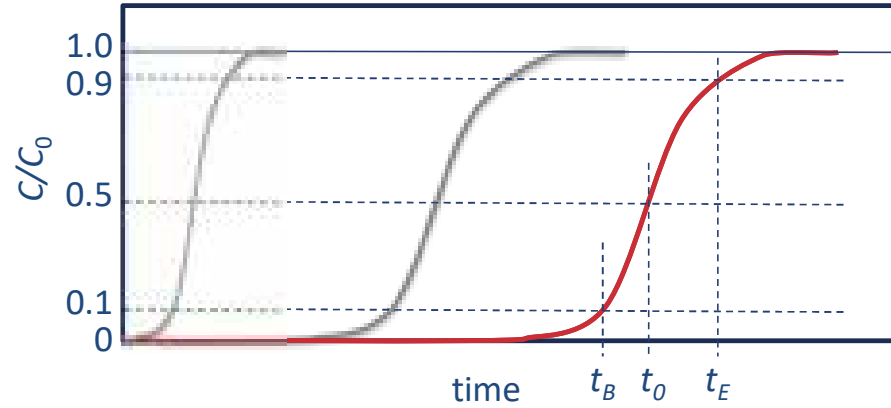
- 化学反応速度における2分子反応には相当しない。

- 解釈の例: 物質移動係数が吸着量に依存する。

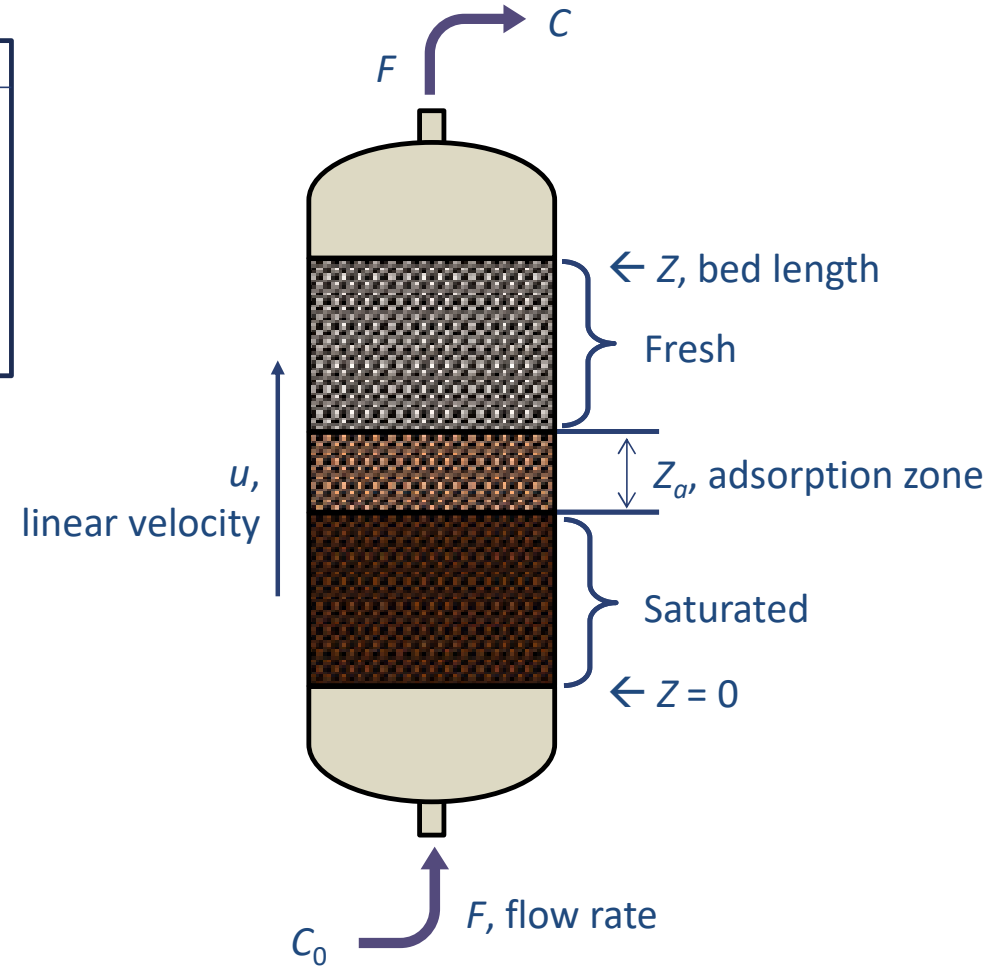
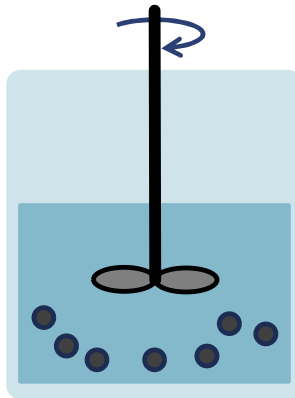
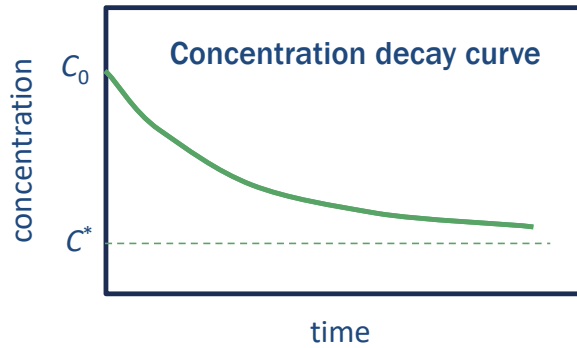
- 詳細な物質移動を検討するには限界がある → 解析モデル

吸着破過曲線

A typical breakthrough curve

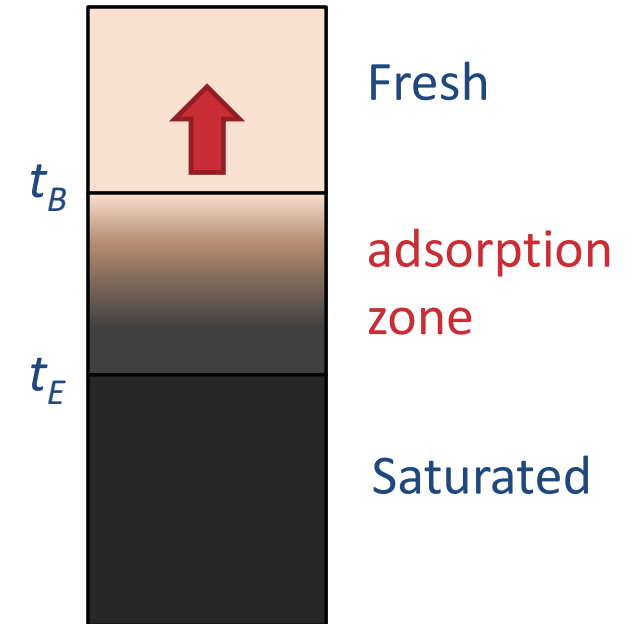
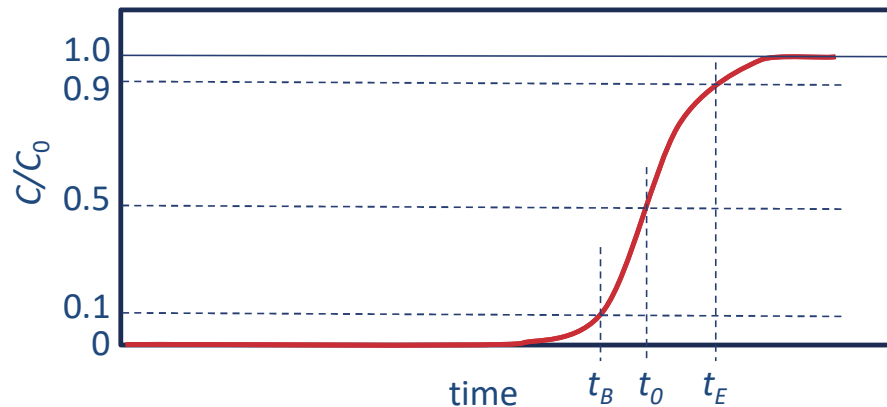


Batch operation



破過曲線の理解

- 供給流量、濃度、温度が一定の条件において、好ましい形の等温線を示す吸着系では定型の吸着帯が形成される。
- 入口から十分に進むと、吸着帯中の濃度・吸着量分布は常に一定のまま進行する。この濃度分布が破過曲線の形を決める。
- 濃度・吸着量分布がある吸着帯の解析から物質移動等の情報が得られる



吸着装置における吸脱着操作

吸着は原則として「飽和」に至る非定常操作



脱着または再生が必要

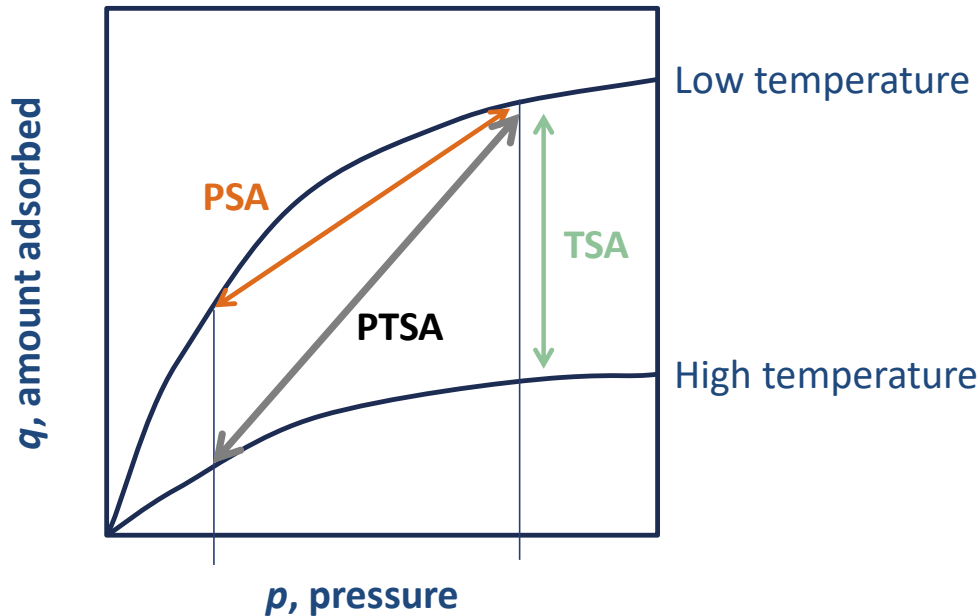
- 吸着能力を失う前に吸着材を交換する
- 吸着材を取り出さずに、吸着材を再生する(生物再生)
- 吸着材を充填したまま、吸着-脱着を繰り返す(PSA、TSA)



脱着した成分を回収



圧カスイングと温度スイング: Pressure swing and temperature swing



一般的な吸着平衡では・・・

温度が低い方が吸着量が大きい

→ 昇温によって脱着

TSAの原理

高沸点化合物などは、減圧では脱着されにくい

圧力が高い方が吸着量が大きい

→ 減圧によって脱着

PSAの原理

温度の操作は時間を要する

両者の組み合わせ

→ PTSA

凝縮しないガスの分離、例えば空気(酸素・窒素)やバイオガス(メタン・二酸化炭素)にPSAは適している。一方、有機溶剤のようなVOCの除去・回収は圧力差のみの脱着は困難であるため、TSA(PTSA)が利用されることが多い。



③ 吸着による二酸化炭素の分離回収

- 吸着材

- 活性炭
- ゼオライト Na X (モレキュラーシーブ 13X)
- 機能性金属酸化物
- 金属有機構造体(MOF: Metal Organic Frameworks)
- イオン交換樹脂
- 化学修飾多孔体(アミン担持多孔体)
- アルカリ金属塩

- 吸着装置

- PSA(圧力スイング吸着)
- TSA(温度スイング吸着)

物理吸着

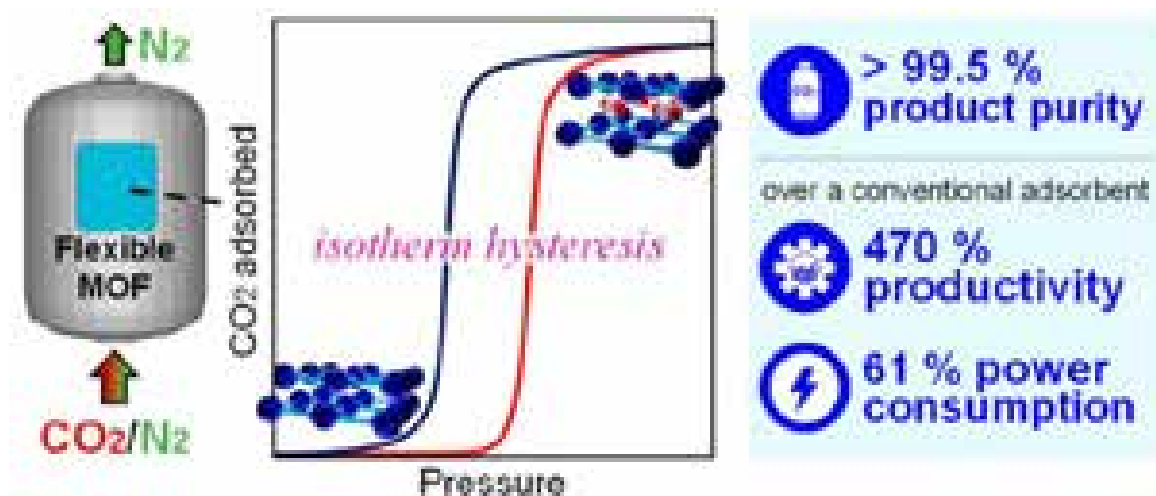
化学吸着/化学反応



低圧(DAC)でも有効

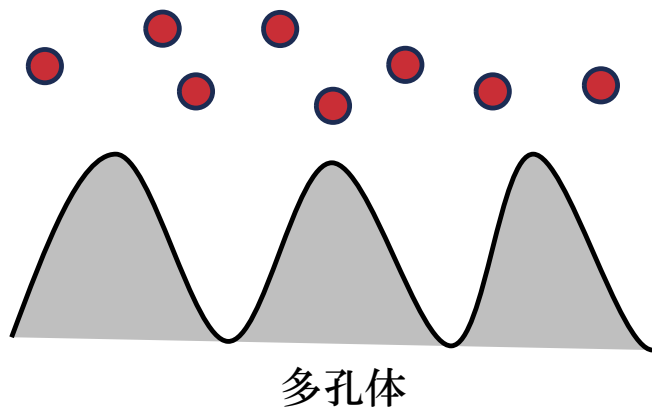
金属有機構造体 (MOF)

柔軟な構造をもつMOF(例えばELM-11)は圧力を境に構造が変化し吸着に寄与する空(細孔)を生じる。このような現象は「ゲート吸着」と呼ばれ、注目を集めている。

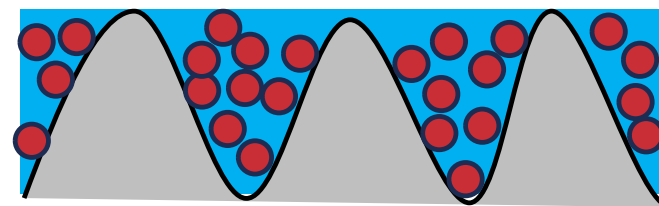
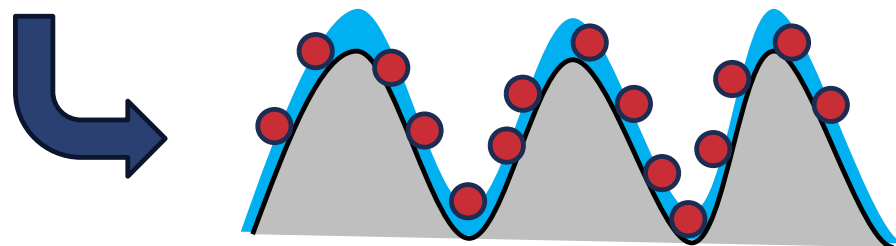


Yuya Takakura, Saeki Sugimoto, Junpei Fujiki, Hiroshi Kajiro, Tomoyuki Yajima, Yoshiaki Kawajiri, ACS Sustainable Chem. Eng., 10(45), 14935–14947 (2022)

アミン担持多孔体



多孔体自体の吸着量は小さい



吸着量の大幅な増大
ただし、速度は遅い

アミン担持多孔体の研究

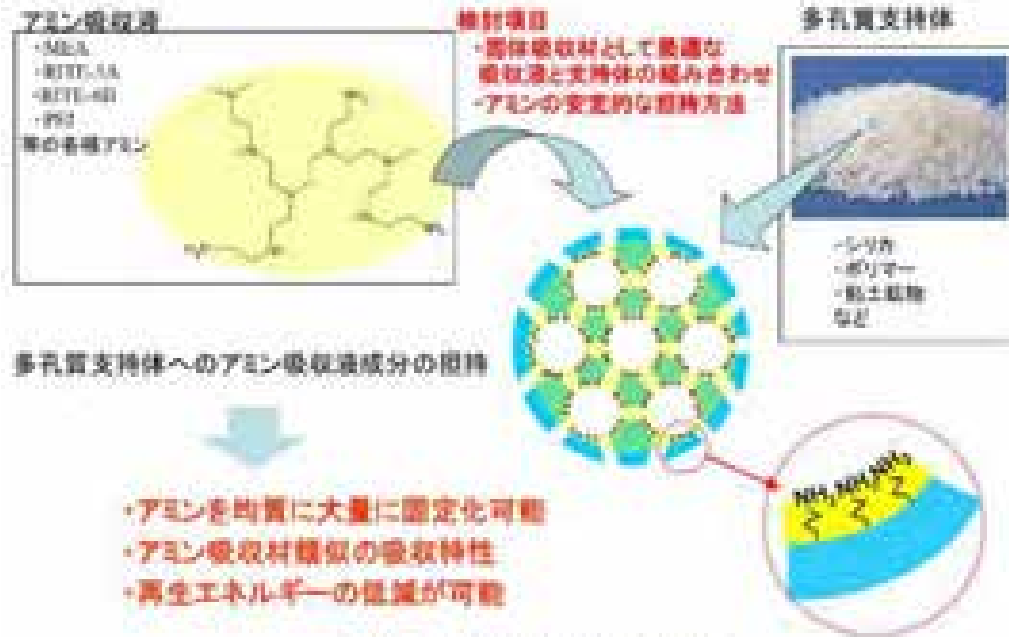


図1 新規固体吸収材開発の概念

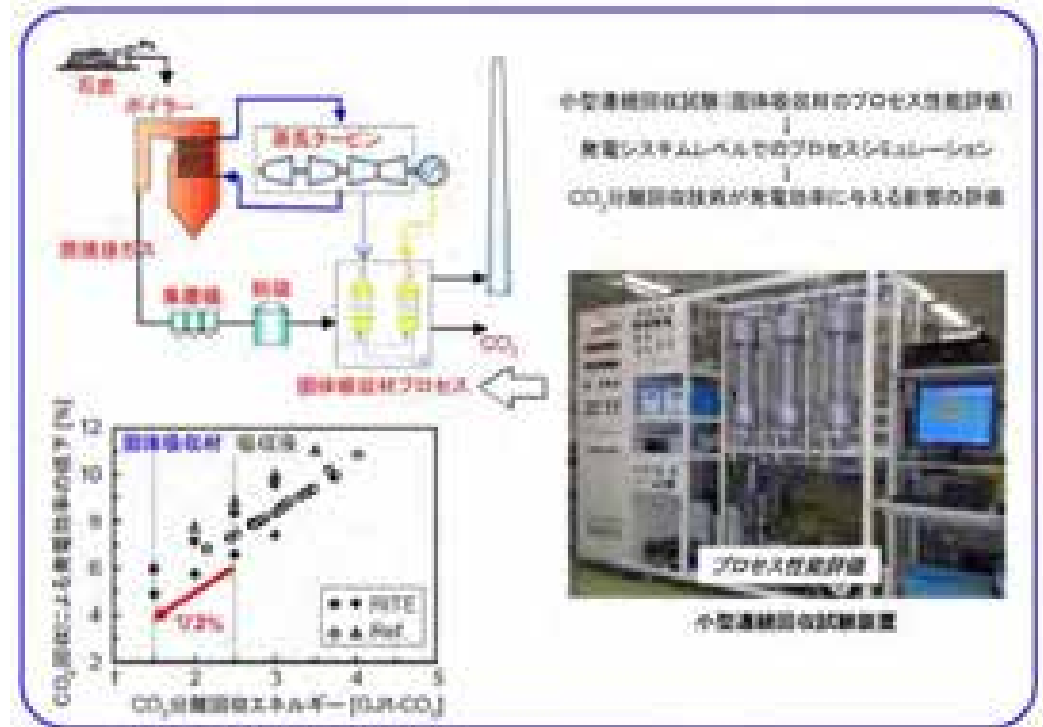
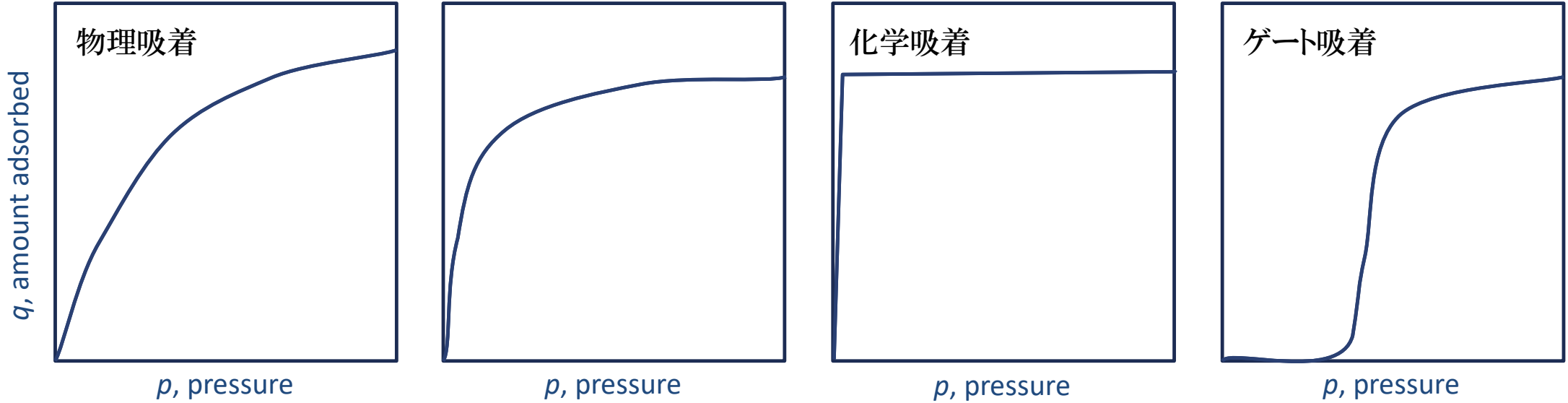


図3 CO₂回収型発電システムのプロセス設計

RITE <https://www.rite.or.jp/chemical/theme/2014/04/solid1.html>

吸着等温線の型



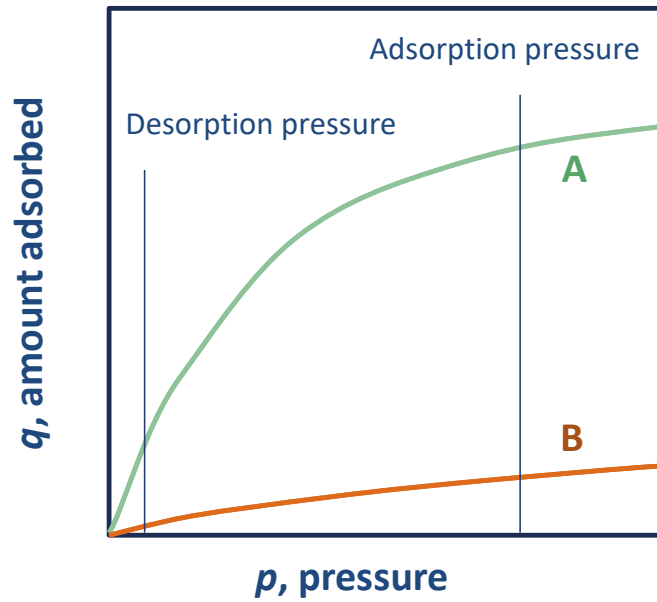
低圧(低濃度)領域では利用できない
脱着に要するエネルギーは小さい

低圧(低濃度)領域でも高い吸着量
脱着に要するエネルギーは大きい

DAC(400 ppm = 0.04% からの分離)の難しさ

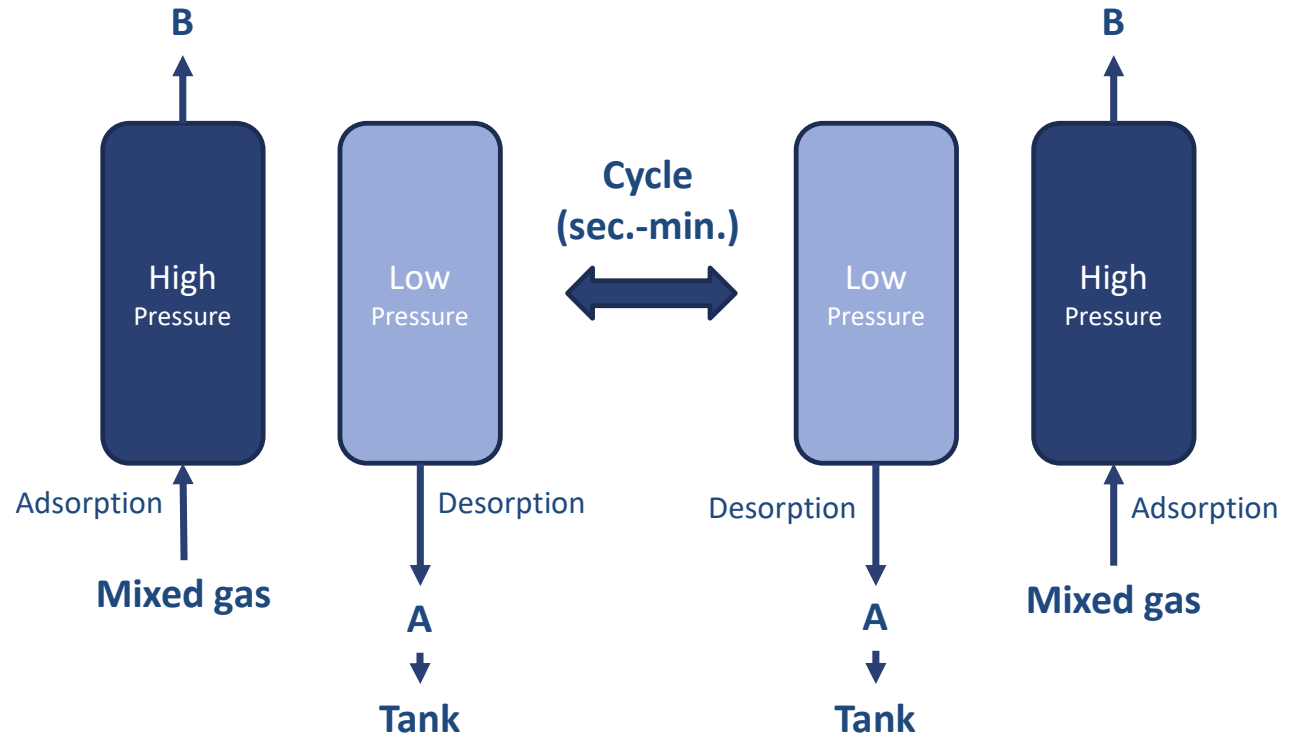
分離装置：PSA（平衡分離）

吸着平衡関係



PSA:	Atmosphere	Compress
VSA:	Vacuum	Atmosphere
VPSA:	Vacuum	Compress

2塔式PSA



我々の取り組み

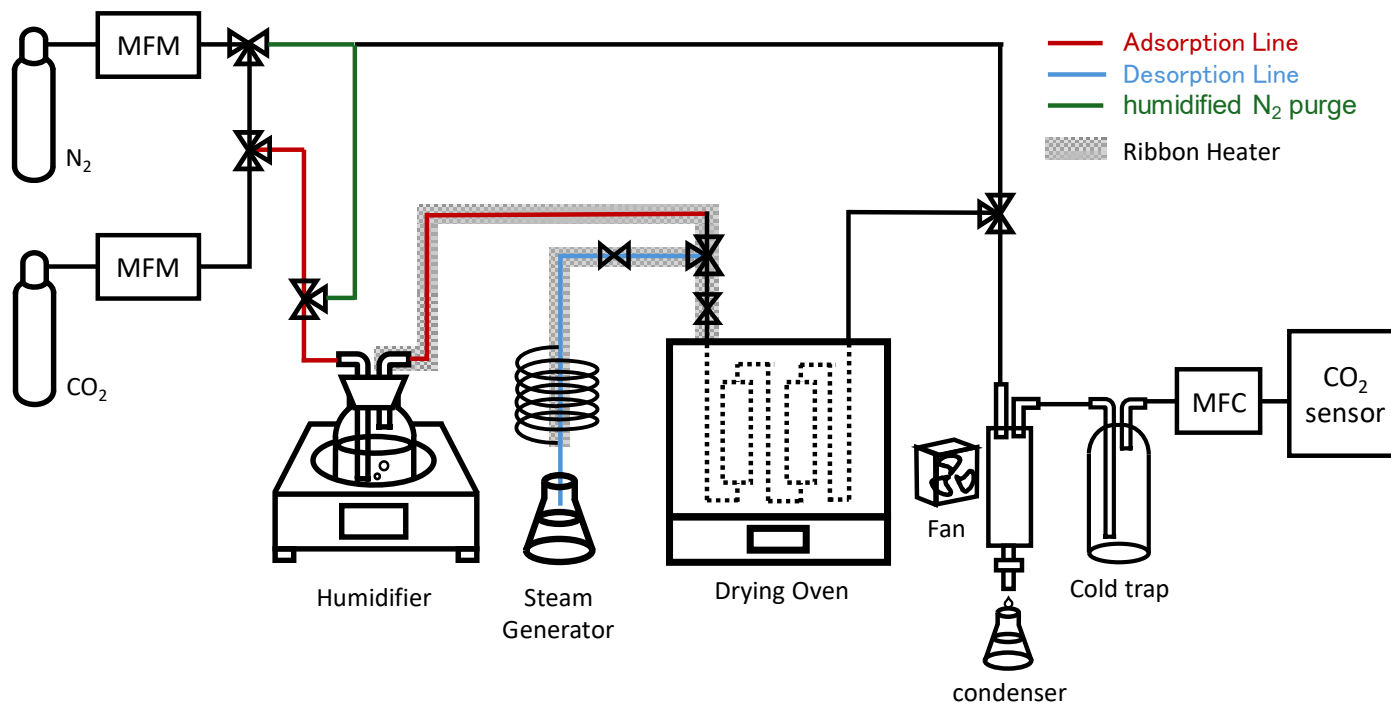
- アミン担持多孔体の利用
 - ✓ 一般に流通している種々のアミン剤と多孔体(シリカゲル)を使用
 - ✓ 温度差・圧力差の小さい吸脱着プロセスの検討
 - ✓ 寿命(劣化)の評価

Hiroshima University and Taiyo Nissan Corporation, funded by NEDO (JPNP20004)

Saika Okamura, Kazuhiro Mochidzuki, Nao Tsunoji, Hiroyuki Takei, Yuichiro Ito, Takayuki Ichikawa,
The 12th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST23, Okinawa), 2023

Saika Okamura, Kazuhiro Mochidzuki, Nao Tsunoji, Hiroyuki Takei, Yuichiro Ito, Takayuki Ichikawa,
The 8th International Symposium on Energy and Fuels (ISFE2024, Hiroshima), 2024

装置と吸着材（固体吸収材）



吸脱着実験装置

アミン担持多孔体

平均粒径

(a) 3.8 mm, (b) 1.4 mm and (c) 0.7 mm



(a) original

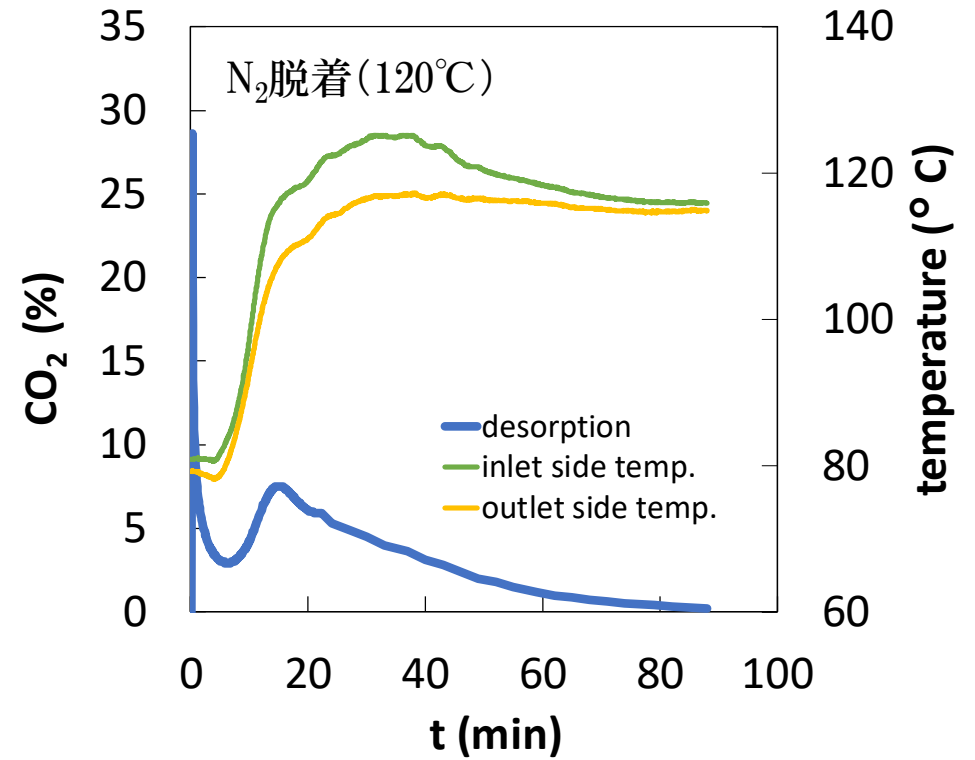
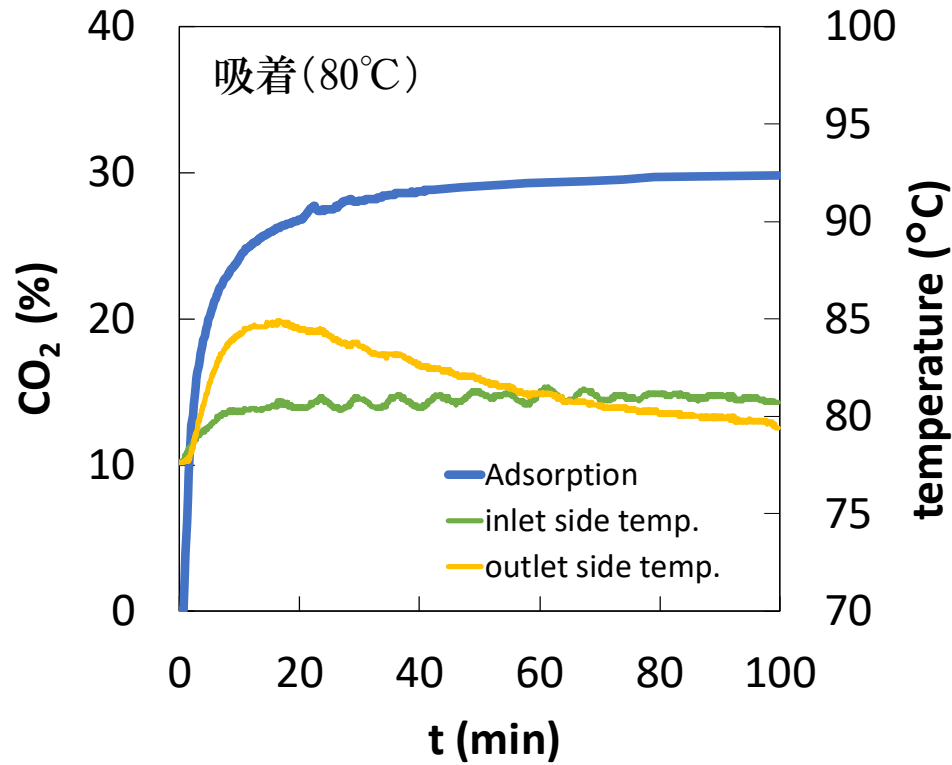


(b) crushed



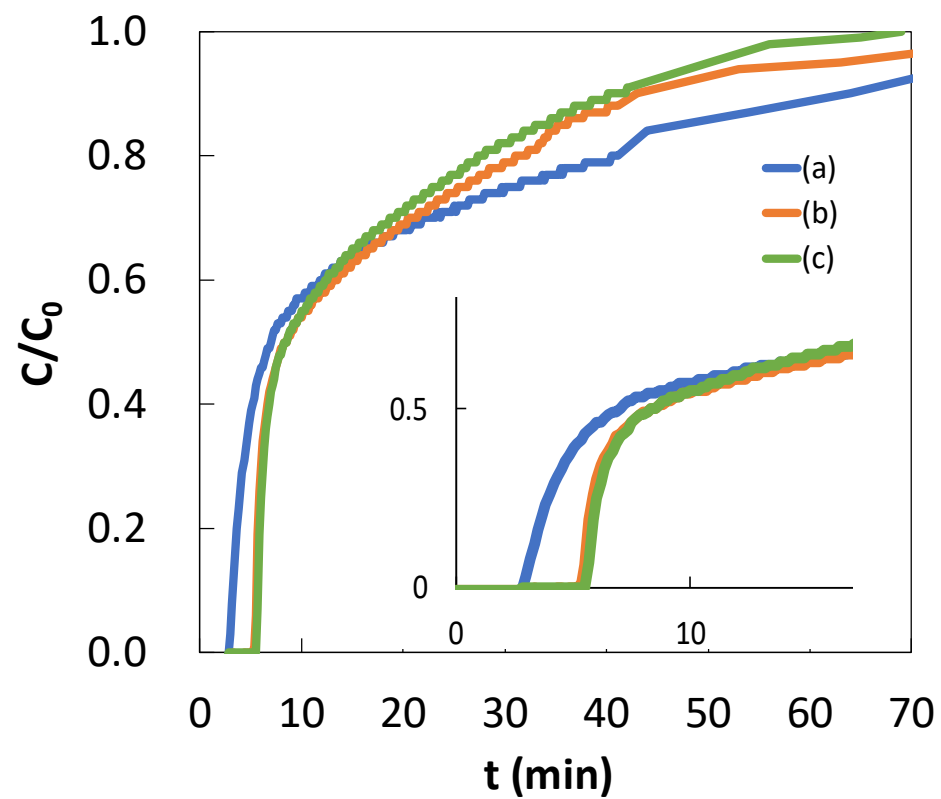
(c) crushed

吸脱着の挙動



アミンA担持多孔体 (3.8 mm) 40 g, CO₂ 30% 加湿なし

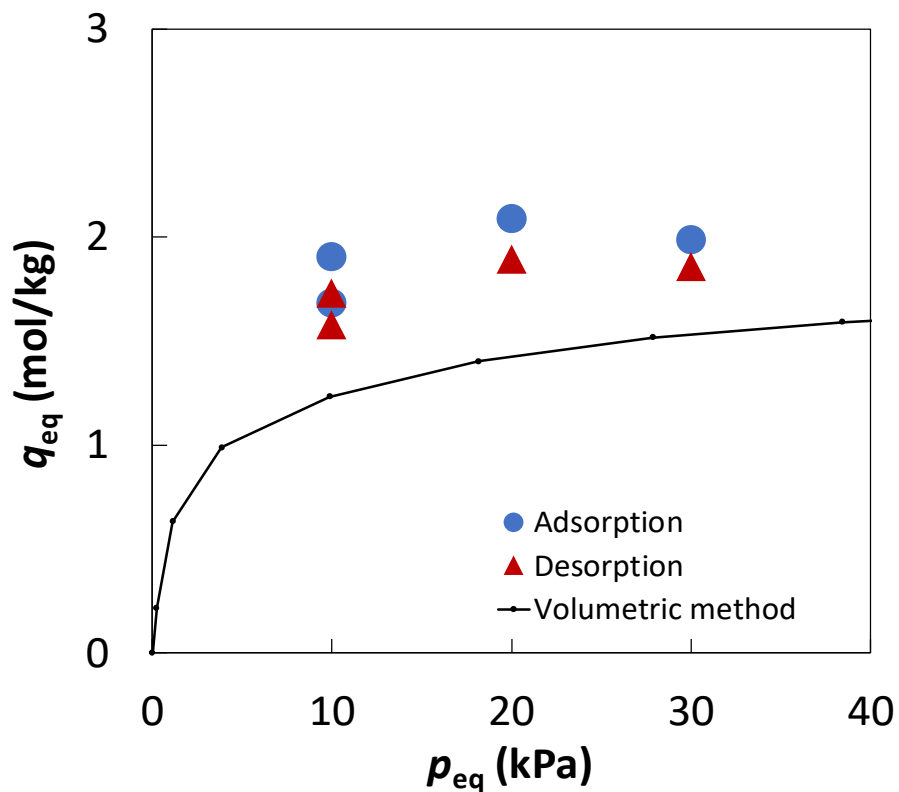
粒子サイズ（破砕）の影響



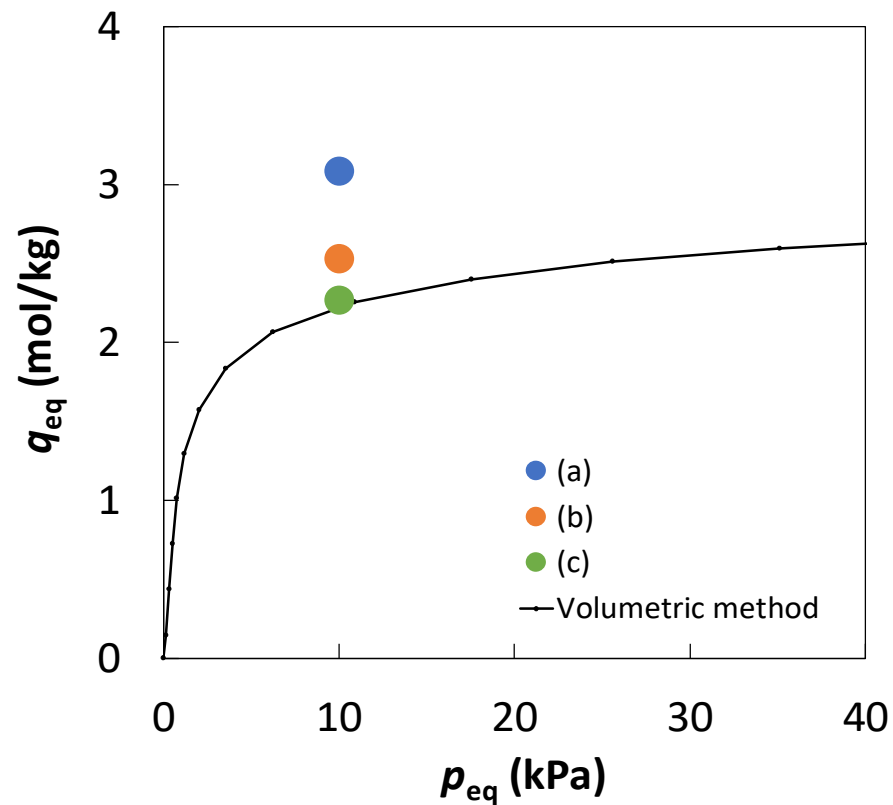
破過時刻に対する粒径の影響

アミンB担持多孔体(a 3.8 mm, b 1.4 mm, c 0.7 mm) 20 g, CO₂ 10% 加湿なし

平衡吸着量の比較

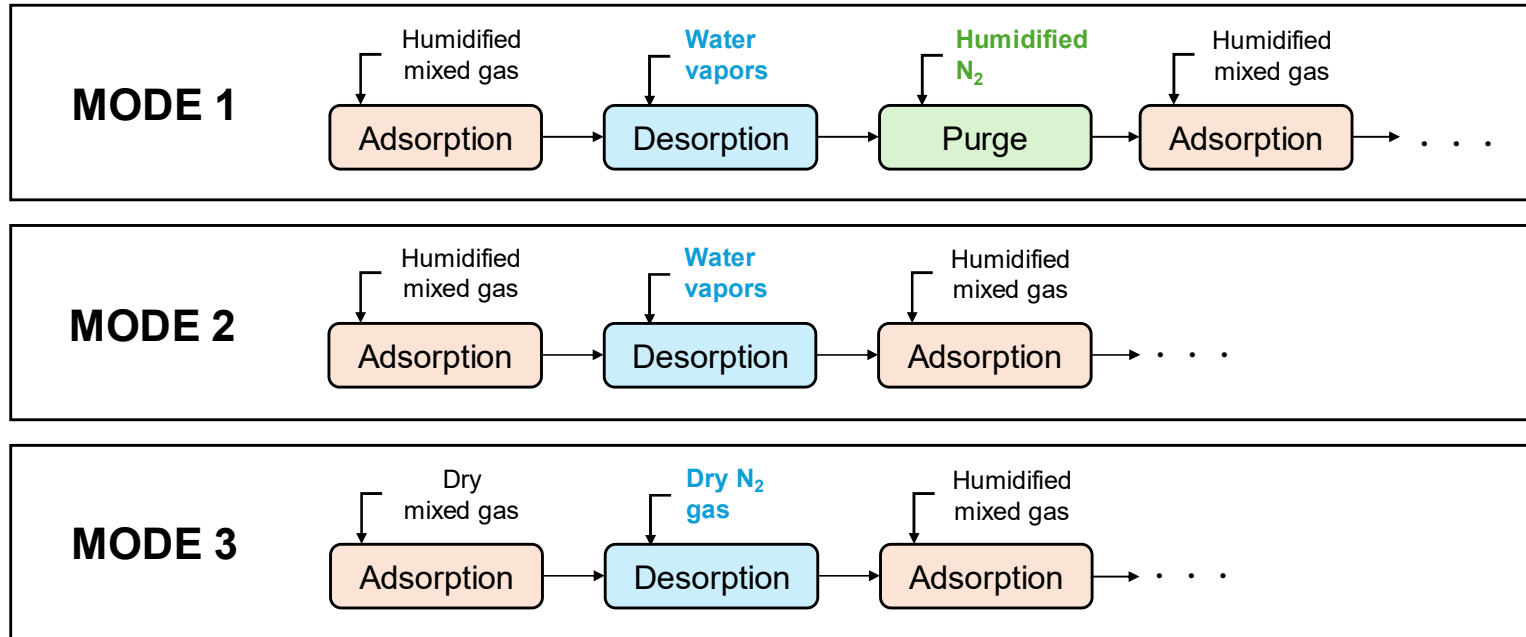


アミンA担持多孔体(3.8 mm), 80°C



アミンB担持多孔体(a 3.8 mm, b 1.4 mm, c 0.7 mm), 80°C

吸脱着における加湿の影響



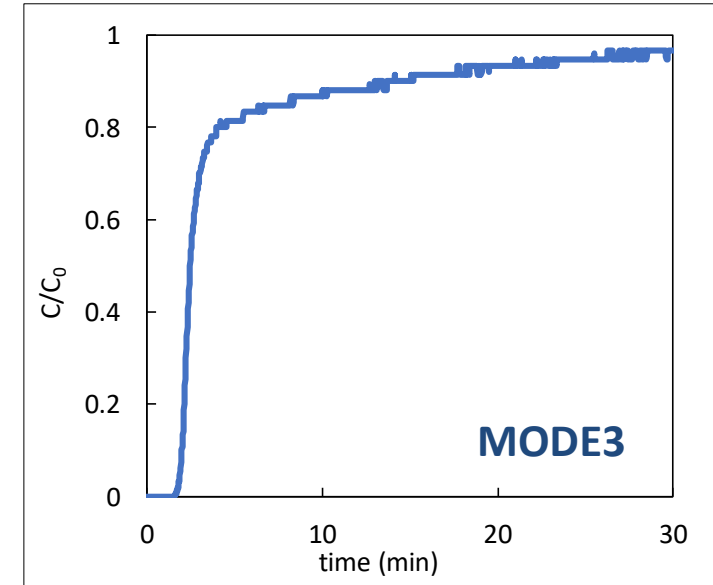
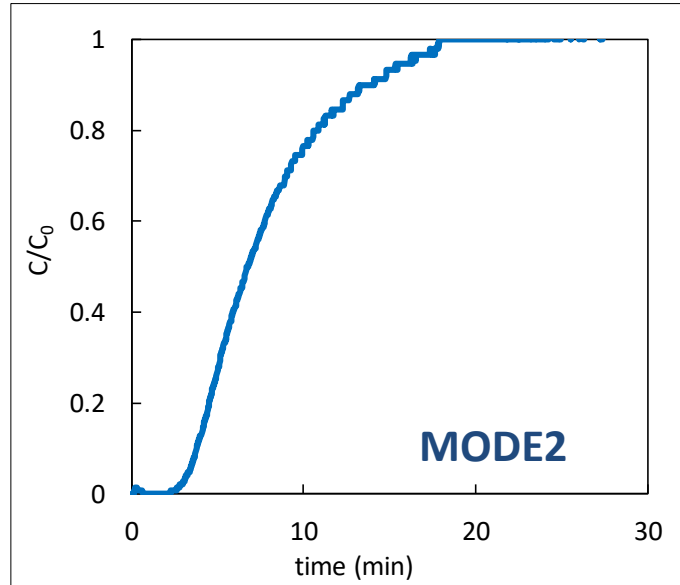
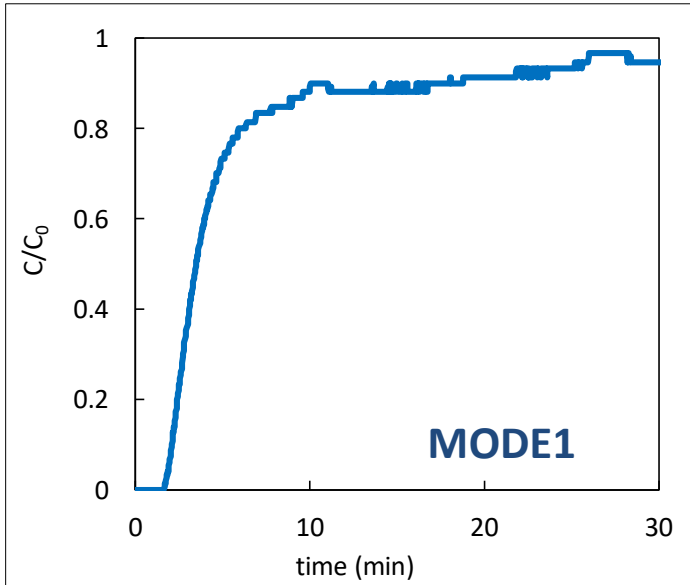
加湿ガス吸着－過熱水蒸気脱着

乾燥ガス吸着－乾燥窒素脱着

◆ いずれも吸脱着温度は同じ → 最小限の冷却・加熱

◆ 常圧操作・脱着時に減圧はしない → 加圧・減圧が不要

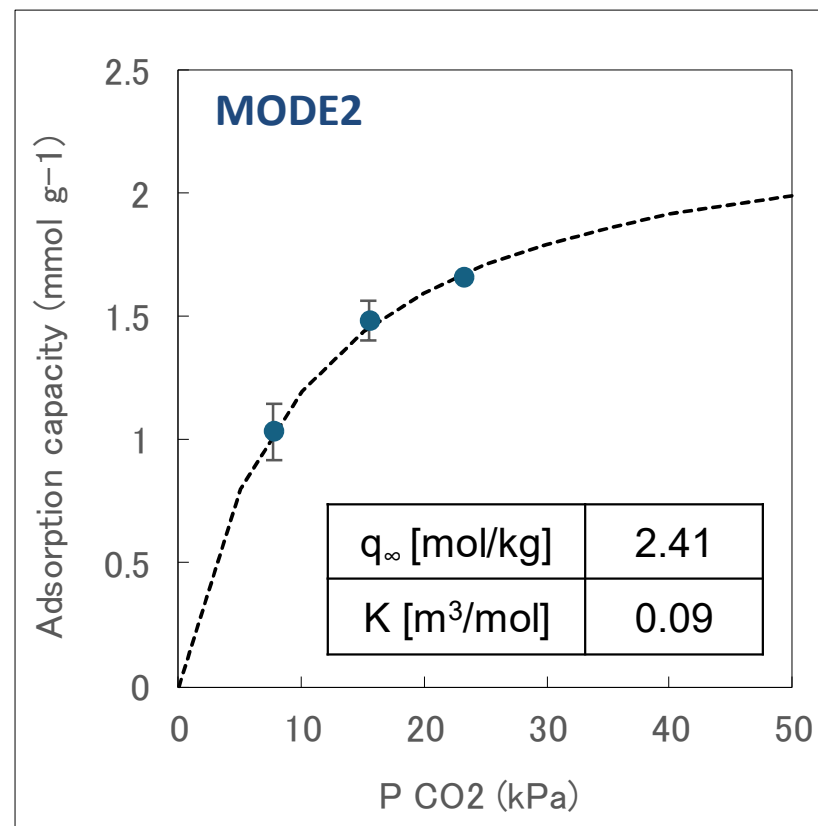
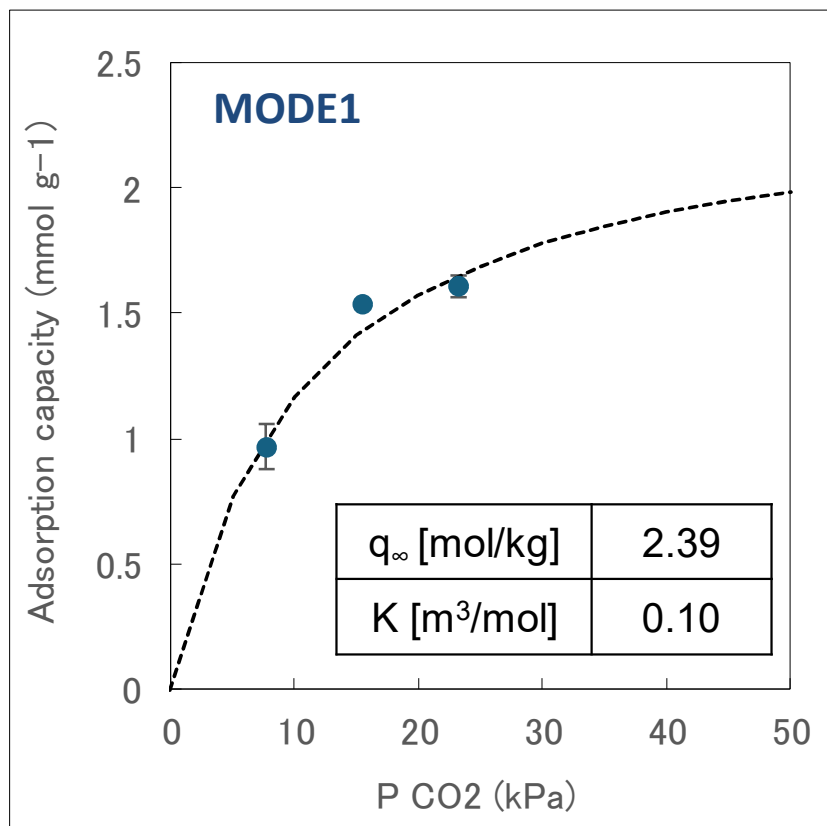
吸脱着方式の違いによる破過曲線の比較



アミンC担持多孔体(1 mm) 35 g, CO₂ 22%

乾燥窒素脱着→乾燥ガス吸着
加湿窒素パージ→加湿ガス吸着
類似の挙動

平衡吸着量の比較



アミンC担持多孔体(1 mm)

破過曲線の形は異なっていたが、平衡吸着量に顕著な際は認められなかった

④ まとめ

- カーボンリサイクルと二酸化炭素
 - カーボンリサイクルにおける二酸化炭素分離の位置づけ
- 吸着の基礎的理解
 - 吸着平衡、物質移動など基礎的項目の解説
 - 吸着操作の解説
- 吸着技術による二酸化炭素の分離回収
 - 吸着材(新規吸着材の話題)・吸着技術の紹介
 - 我々の研究の紹介(アミン担持多孔体)

