



私の研究

温室効果ガスの分離回収技術 ～ガス吸収液（イオン液体）の開発と評価～



兎玉 大輔 (こだま だいすけ)

日本大学工学部生命応用化学科
准教授

1. はじめに

2015年11月30日から12月11日まで、フランス・パリで開催されていた気候変動枠組み条約第21回締約国会議（COP21）で、新たな地球温暖化対策「パリ協定」が採択された。中国や米国など主要排出国が参加しなかった「京都議定書」と異なり、途上国も含めたすべての国が参加する画期的な協定であり、二酸化炭素（CO₂）をはじめとした温室効果ガスの排出を大幅に抑制するとともに低炭素社会への道筋をつける技術開発が、より重要になってくるはずである。

本稿では、ここ数年、日本学術振興会の最先端・次世代研究開発支援（NEXT）プログラムや科学研究費助成事業により、私の研究室で取り組んできた「イオン液体を利用した二酸化炭素物理吸収プロセスの構築」に関する研究成果の一端を紹介する。

2. 研究背景

地球温暖化対策技術の一つとして、火力発電所など大規模固定発生源の排出ガスに含まれる二酸化炭素を大気中に拡散させることなく分離回収し、地中や海洋に隔離貯留する CCS（Carbon-

dioxide Capture and Storage）プロセスの開発が進められている。国内では、日本 CCS 調査(株)が、2016年度からの実証試験に向けた試運転を北海道苫小牧市の出光興産(株)北海道製油所の隣接地で2015年12月から始めている。このような大規模技術を実現するためには、二酸化炭素の分離回収コストを大幅に削減することが重要である。現在、アルカノールアミン類などを利用した二酸化炭素化学吸収プロセスが一部の商用プラントで稼働しているが、吸収液の再生コストが50%を占め、エネルギー消費に著しい問題がある。コスト削減のため、低エネルギー再生型吸収液の開発が望まれている。

イオン液体（IL: Ionic Liquid）は、陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）のみからなる室温で液体状態の塩（えん）である。イオン液体の蒸気圧は、ほぼゼロであることから大気中への拡散を防ぐことができ、リサイクルが容易で環境にやさしく、揮発性有機化合物（VOC: Volatile Organic Compound）に代わるグリーン溶媒として期待されている。また、イオン液体は難燃性もあり、熱及び化学的安定性に優れ、幅広い温度範囲で使用することができる。さらに、イ

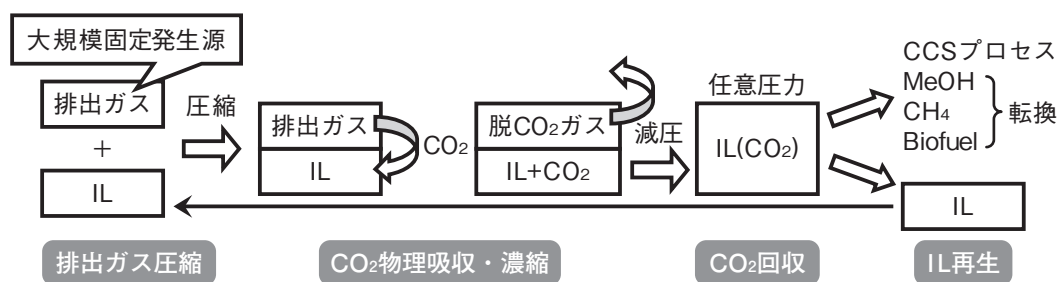


図1 イオン液体を利用した二酸化炭素物理吸収プロセス概念図

表1 アミン法とイオン液体法の比較

	アミン法	イオン液体法
吸収原理	化学吸収	物理吸収
吸収条件	常温、常圧	常温、 <u>高圧</u> (~10MPa)
再生条件	<u>高温</u> 、常圧	常温、 <u>任意圧力</u>
吸収液再利用	<u>高温処理</u> 必要	容易

オン液体には、二酸化炭素など酸性ガスを選択的かつ大量に吸収する性質があり、CCSプロセスでのガス吸収液として利用可能である。図1や表1に示すように、このイオン液体を利用し、二酸化炭素の分離回収状態を常圧から高圧へ変換することができれば、吸収液の再生に熱エネルギーを大量に消費する蒸留操作などを一切必要とせず、従来の吸収液再生エネルギーコストを大幅に削減できる。イオン液体を利用し二酸化炭素を分離回収する方法は、温度、圧力変化のみによる物理吸収・再生メカニズムを利用したものであり、簡便な操作によりプロセスを構築できる。また、再生により回収される二酸化炭素も、常圧ガスとしてではなく、隔離貯留に有利な液化炭酸あるいは任意の高圧状態の二酸化炭素として回収できるという利点がある。

イオン液体は、電池をはじめとした電気化学デバイス、有機合成などの化学反応溶媒、さらには触媒としての利用など、様々な分野で応用研究が積極的に行われており、その用途に合わせて構造を自由にデザインできることから「デザイナー流体」とも呼ばれている。一方、イオン液体そのもの

のが持つ特殊な物性解明に関する研究は、あまり行われていないため未解明な課題も多い。本研究の遂行により、基礎科学的な観点から様々な現象を明らかにできるだけでなく、日本発の地球温暖化対策技術を国外に広く発信できる。また、イオン液体の高度利用が飛躍的に増加し、VOCを利用したプロセスから環境調和型プロセスへの切り替えが進むなど、政府による新成長戦略の中でも謳われているグリーン・イノベーション推進にも寄与できると考えられる。

3. 従来のイオン液体研究

イオン液体を利用したCCSプロセスを設計操作する際、イオン液体がどのくらい二酸化炭素を吸収するのか？詳細に把握しておく必要がある。イオン液体-ガス系の研究は、イミダゾリウム系イオン液体を主な対象として、欧米各国¹⁻³⁾を中心に精力的に進められている。我々の研究グループでは、アミド型構造(N,N-ジメチルホルムアミド; DMF)を持つイオン液体[DMFH][TFSA]を合成し、このイオン液体に対するガス溶解性や選択性などについて明らかにし発表した^{4,5)}。

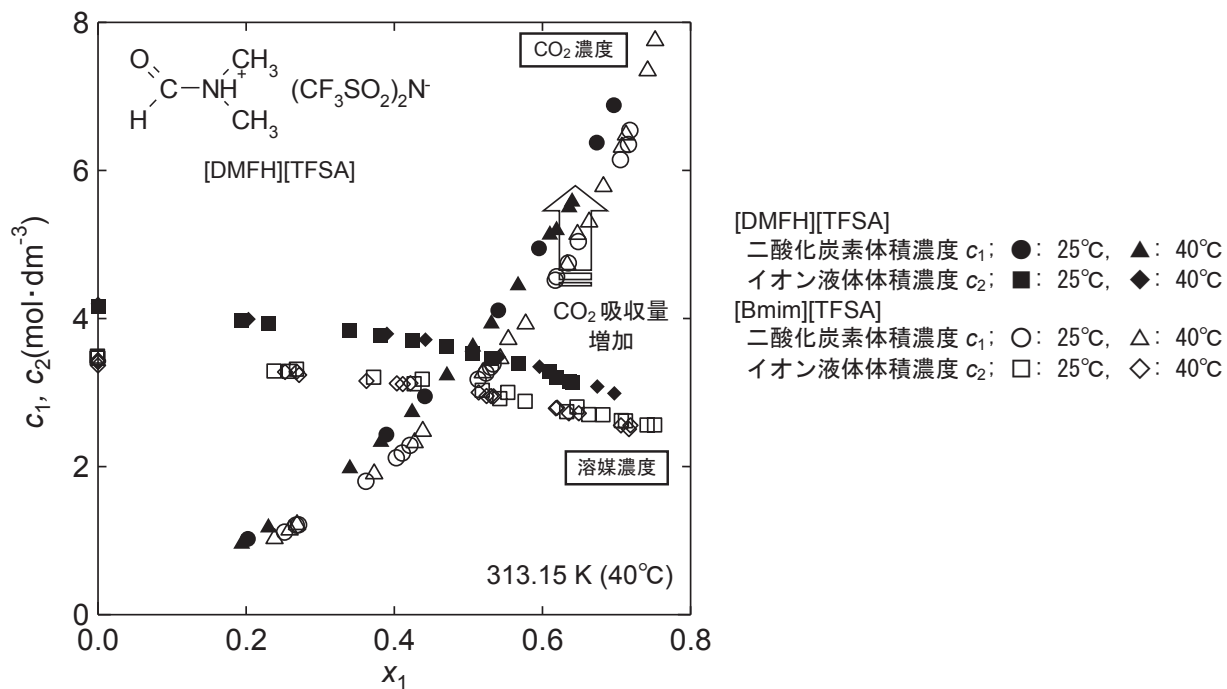


図2 酸-塩基型イオン液体の二酸化炭素吸収量 (体積濃度基準)

[DMFH][TFSA] の二酸化炭素溶解度は、同じアニオン骨格を持つイミダゾリウム系イオン液体 [Bmim][TFSA] と同等で、同圧下では温度降下に伴い溶解度が増加することを明らかにした。一方、図2に示すとおり、体積濃度基準では、カチオンの式量に起因し、二酸化炭素の吸収量が増大することを確認した。今後さらに低エネルギー再生型吸収液を開発するためには、高価なイミダゾリウム系イオン液体ではなく、安価で化学的安定性に優れるイオン液体を対象に、二酸化炭素など酸性ガス溶解メカニズムの検討を早急に進める必要がある。

4. ガス吸収液の開発と評価

従来のイオン液体が持つ高粘度・高価格といった問題は、温室効果ガス吸収など大規模プロセスにおける工業的利用だけでなく、電気化学デバイスなどでの実用化を妨げる大きな要因になっていた。そこで我々は、粘度が低く、二酸化炭素をはじめとした温室効果ガスの吸収特性に優れる低コ

スト型ガス吸収液の開発を目指し、図3に化学構造を示す対称グリコールエーテルのジグリム (Diglyme) とリチウム塩を混合した溶液⁶⁾を調製し、溶液の基本的性質の解明と二酸化炭素吸収特性についての評価を進めてきた。ここで主に用いたリチウム塩は、リチウムイオン二次電池や電解コンデンサーなどの電解質として幅広く使用されている。

イオン液体のガス吸収特性評価は、我々の研究グループで開発した体積可変セルと振動管式密度計を備えた高圧溶解度測定装置 (図4)⁷⁾など独自の測定技術と測定装置を駆使しながら進めている。図5に、313.15 K (40°C) におけるジグリム-リチウム塩溶液に対する二酸化炭素溶解度の測定結果を示す。ジグリムに LiBF₄ や LiTFSA を添加すると二酸化炭素溶解度は低下したが、LiBETA を添加した場合、ジグリムより二酸化炭素溶解度が若干増加した。LiBF₄ や LiTFSA では塩析の影響で溶解度向上に繋がらなかったが、LiBETA では、二酸化炭素に対する

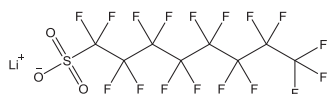
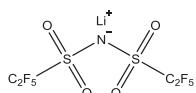
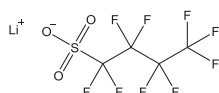
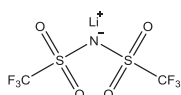
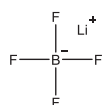
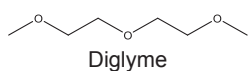


図3 ジグリムとリチウム塩の化学構造

親和性が高いフッ素の相互作用による効果が大きかったためと考えられる。また、対称性リチウム塩 (LiBF₄, LiTFSA, LiBETA) と非対称性リチウム塩 (LiNFBS, LiHFOS) とでは、かさ高い構造を有した対称性リチウム塩が高い二酸化炭素溶解度を示した。また、欧米の研究者による既報²⁾では、最も優れる二酸化炭素溶解度を示すアニオンは TFSA であったが、本研究によって、さらに優れる二酸化炭素溶解度を示すリチウム塩が LiBETA であることを明らかにした。

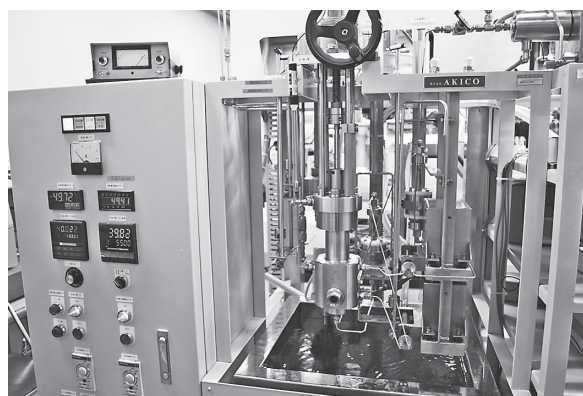


図4 高圧溶解度測定装置

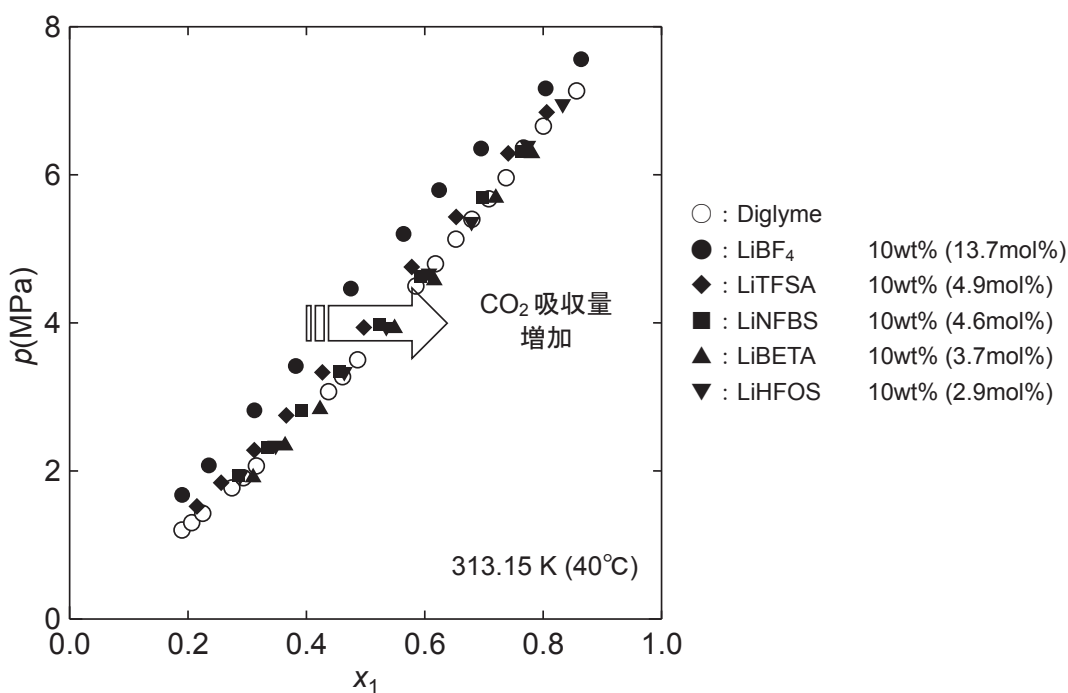


図5 ジグリムーリチウム塩溶液のCO₂吸収量 (モル分率基準)

これらジグライム-リチウム塩溶液は、Selexol や Genosorb などとして市販されている既存の物理吸収液と比較しても極めて優れた二酸化炭素吸収性能を示している。また、プロセスシミュレーションの結果からも、ガス吸収液のコスト低減、ガス吸収装置の小型化、CCS プロセスにおける圧縮工程削減、吸収液使用量抑制の可能性などが示唆され、二酸化炭素排出の総合収支からも、本研究で開発したガス吸収液に大きな優位性があると考えられる。

5. おわりに

今後の日本経済の成長に必要なエネルギーを安定的に確保しつつ、二酸化炭素削減を着実に進めるにはどうしたらよいか。再生可能エネルギーの普及、脱化石燃料に向かうにしても、そのスピード感はどの程度なのか不透明であり、しばらくの間は、火力発電所を利用し続けることになるであろう。COP21で採択された「パリ協定」を順守し、地球温暖化を防止するためには、火力発電所などの排出ガスに含まれる二酸化炭素を分離回収し、地中や海洋に隔離貯留する CCS プロセスの実現は、避けて通れない道である。

イオン液体をガス吸収液として工業的に利用するためには、吸収液の価格を低減させるだけでなく、ガス吸収プロセス全体をデザインし、パッケージとして完成させる必要がある。現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所（産総研）や山形大学、民間企業などの協力を得ながら共同で研究を進めている。今後、ベンチ・パイロットスケールでの実証実験を行い、ガス吸収分離性能の評価改善に取り組むことにより、アルカノールアミン類などを利用した化学吸収法に代わり、低コストで環境負荷の低い二酸化炭素物理吸収プロセスの実現を目指していく。

また、イオン液体の用途拡大を視野に、産総研の福島再生可能エネルギー研究所（FREA）と

も、被災地企業のシーズ支援プログラムにより、蒸発しないイオン液体の特長を生かした「リン系イオン液体の高温熱媒体の開発」（http://www.fukushima.aist.go.jp/seeds/results_detail_h27_15.html）研究を進めている。今後とも、化学工学に基づく一連の研究を推進することにより、福島発の地球温暖化対策技術を国内外に発信し続け、東日本大震災と福島第一原子力発電所事故からの復興に貢献していきたい。

< 参考文献 >

- 1) Kamps, Á.P.-S. *et al.*: *J. Chem. Eng. Data* 48, 746-749 (2003)
- 2) Aki, S.N.V.K. *et al.*: *J. Phys. Chem. B* 108, 20355-20365 (2004)
- 3) Gutkowsky, K.I. *et al.*: *J. Supercrit. Fluids* 39, 187-191 (2006)
- 4) 特開2009-106909 (2009)
- 5) Kodama, D. *et al.*: *J. Supercrit. Fluids* 52, 189-192 (2010)
- 6) 特開2012-170842 (2012)
- 7) Kodama, D. *et al.*: *Fluid Phase Equilib.* 302, 103-108 (2011)

< プロフィール >

1970年 郡山市生まれ。1993年 日本大学工学部工業化学科卒業、1995年 日本大学大学院工学研究科博士前期課程修了、1995年 (株)朝日ラバー 研究員、1998年 日本大学工学部 助手、2002年 博士(工学) (大阪大学)、2003年 日本大学工学部 専任講師、2003年 カナダ・オタワ大学工学部 客員研究員、2005年 アメリカ・ジョージア工科大学 客員研究員、2008年～日本大学工学部 准教授、2012年～ 産業技術総合研究所 客員研究員、2013年 神戸大学大学院工学研究科 非常勤講師