

直接空気回収用二酸化炭素吸収材料の特性評価

前 英雄*・山田誠治*²

Characterization of CO₂ Absorbent Materials for Direct Air Capture Hideo Mae and Seiji Yamada

A safe CO₂ absorbent material was developed for direct air capture, primarily composed of sodium carbonate, iron oxide, and sodium chloride. Thermochemical analysis showed that it releases CO₂ below 100°C and remains stable over 300 absorption-desorption cycles. The heat energy required for CO₂ release was approximately 8,200 kJ/kg when heated from room temperature to 125°C.

1. 緒 言

地球温暖化対策において、2050年カーボンニュートラルを実現するためにはCO₂排出量の削減に加え、大気中に既に放出されたCO₂を回収・固定化するネガティブエミッション技術(Negative Emission Technologies: NETs)が必要不可欠である¹⁾。中でも、直接空気回収(Direct Air Capture: DAC)は、排出源に依存せず大気中の低濃度CO₂を選択的に回収できる技術として注目されており、カーボンニュートラルの実現に向けた有力な手段とされている¹⁾。

DAC技術の実用化に向けては、CO₂を選択的にかつエネルギー消費量を可能な限り少なくして吸収・放出可能な高性能吸収材料の開発が不可欠である。特に、再生可能エネルギーとの親和性を高めるためには、100°C未満の低温でCO₂の放出が可能であること、吸脱着の繰り返しに対する高い耐久性を有すること、さらに安全かつ安価な構成材料を用いることが求められる。

そこで、一般に入手が容易で安全性の高い炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)、酸化鉄(Fe₂O₃)、塩化ナトリウム(NaCl)を主成分とする無機系CO₂吸収材料を開発した²⁾。本報告では、その構造的・熱的特性及びCO₂吸脱着挙動の評価結果を示す。

2. 実験方法

2・1 CO₂吸収材料の合成

CO₂吸収材料の原料として、炭酸ナトリウム一水和物(和光純薬製, 和光一級)、塩化鉄(II)四水和物(同, 試薬特級)、及び塩化ナトリウム(同, 和光一級)を使用した。合成は、文献²⁾の方法に従って行った。熱分析に使用する試料は、合成後にビーカーに移し、大気中、120°Cで1時間乾燥させたのち、湿度65%、温度15°Cの大気中に12時間暴露した。

2・2 材料の評価

CO₂吸収材料の加熱による重量変化は、示差熱一熱重量同時分析装置(リガク製 Thermo Plus Evo2)を使用した。反応

熱の測定には、示差走査熱量計(リガク製 DSC200)を使用した。

2・3 CO₂吸収サイクル試験

CO₂吸収材料の耐久性を評価するため、大気中からのCO₂吸収と加熱による放出を繰り返す試験を実施した。使用した試験装置の概念図を図1に示す。外気の供給量は100mL/minとし、加熱中も連続して空気を供給した。CO₂放出のための加熱温度は100°Cとした。植物工場での使用を想定し、植物が光合成するためにCO₂を必要とする所定時間CO₂吸収材料を加熱し、その後自然冷却させることを1サイクルとした。試料重量は、0.1gとした。CO₂濃度測定には、CO₂温湿度データロガー(ティアンドデイ製 TR-76Ui)を使用した。

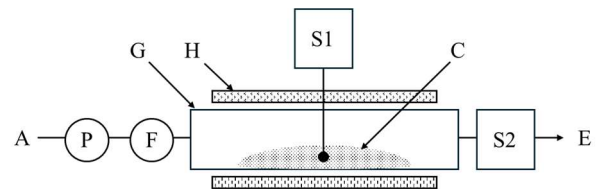


図1 サイクル試験装置の概念図

A:大気, C:CO₂吸収材料, E:排気, F:流量計,
G:ガラス管, H:ヒーター, P:ポンプ, S1:温度計,
S2:CO₂センサー

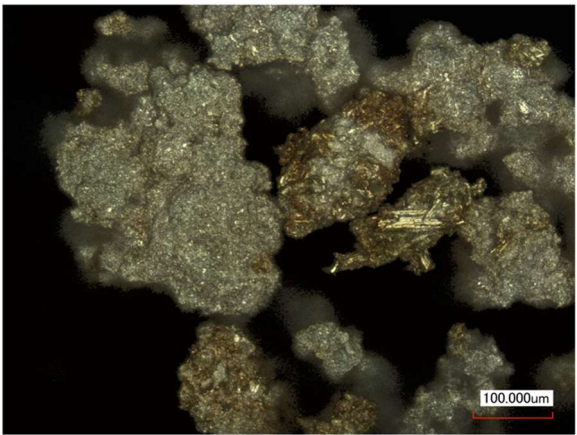
3. 実験結果

3・1 熱分析結果

図2にCO₂吸収材料の吸収前後の表面観察写真を示す。CO₂吸収材料は、図2(a)に示すように、吸収前は針状結晶が集積した表面構造を持つ。CO₂の吸収反応が進行するにつれて、表面にセスキ炭酸ナトリウム塩を含むナトリウム塩が析出した(図2(b))。この析出物の形態は、周囲の湿度及び温度条件によって異なる。セスキ炭酸ナトリウム塩は、100°C未満で式(1)のように分解し、1分子のCO₂及び2分子のH₂Oを生成して、これらは系外へ放出される。その他のナトリウム塩は正確な組成の特定には至っていないが、

* 技術支援部

*2 プロジェクト推進部

(a) CO₂ 吸収前(b) CO₂ 吸収後図2 CO₂ 吸収材料の表面観察写真²⁾

100~120℃で分解し、CO₂及びH₂Oを放出することが実験的に確認された。

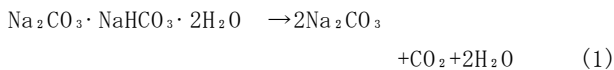


図3に試料のTG-DTA測定結果を示す。試料温度が約60℃に達すると、吸熱反応を伴う重量変化が観察された。DTAにおいては、第一の吸熱ピークが80℃付近、第二の吸熱ピークが120℃付近に確認された。第一のピークはセスキ炭酸ナトリウムの分解に起因し、第二のピークはその他のナトリウム塩の分解によるものと推察される。第一の分解反応で放出されたCO₂は、試料重量の約4%に相当し、全体の1/3を占めていた。

次に、DSC測定結果を図4に示す。CO₂吸収材料は、125℃までの加熱により、328mJ/mgの熱量を吸収してCO₂を放出した。これは、CO₂を1kg得るために約8,200kJの熱エネルギーを要することに相当する。この熱エネルギーを例えば石炭火力発電(CO₂排出係数:0.82kg-CO₂/kWh)³⁾によって供給した場合、新たに約2kgのCO₂が排出されることになるため、ネガティブエミッション技術として本材料を用いて回収したCO₂を利用(放出)するには、低温排熱や太陽光発電といった再生可能エネルギーを活用し、100℃以下で運転可能なシステムを設計することが求められる。

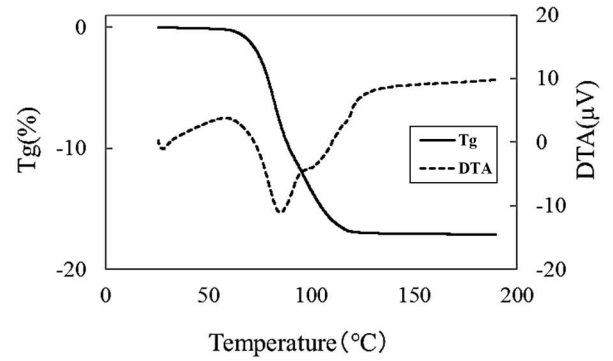


図3 TG-DTA測定結果

雰囲気:N₂;100ml/min, 昇温速度:10℃/min

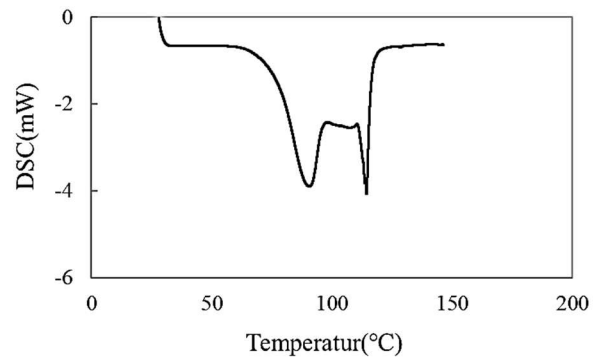


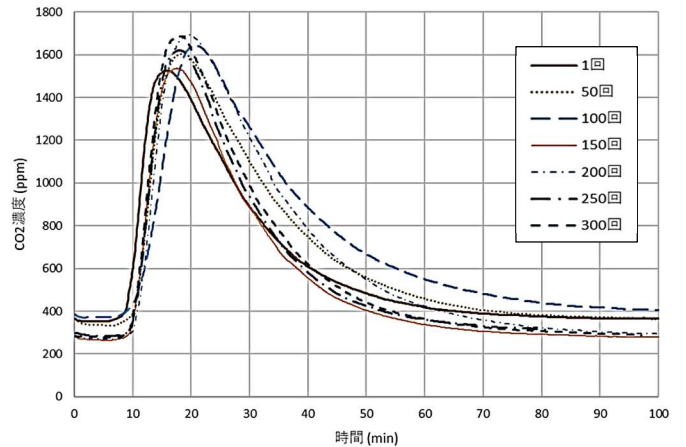
図4 DSC測定結果

試料:1.580mg, 昇温速度:10℃/min

吸収熱量(60~125℃):328mJ/mg

3・2 サイクル試験結果

図5に、耐久性を評価するために実施したサイクル試験の結果を示す。サイクル試験は300回実施した。試料の加熱開始とともに、セスキ炭酸ナトリウムの分解により試験装置のガラス管出口のCO₂濃度は1600ppm前後まで上昇し、分解が終了するとおおよそ400ppmまで低下した。測定当日の温度差に起因すると考えられるバラツキは見られたが、CO₂の吸収及び放出は概ね再現性良く行われており、本材料は安定して使用できる可能性が示された。

図5 サイクル試験結果²⁾

試料重量:0.1g

4. 結 言

直接空気回収用二酸化炭素吸収材料の特性評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 本材料は大気中のCO₂を吸収し、加熱による放出の耐久性は300回以上であった。CO₂吸収機構にはセスキ炭酸ナトリウムが関与しており、CO₂放出時にはCO₂の2倍モル量の水が同時に放出されることが分かった。本材料を加熱(120℃)することで得られるCO₂放出量を計算すると、本材料から1kgのCO₂を回収するのに約8,200kJの熱エネルギーを要することが分かった。この熱を外部のエネルギー(石炭火力発電等)で賄う場合、新たに約2kgのCO₂が排出されることになる。
- (2) より低温(約80℃)でCO₂を放出可能であるセスキ炭酸ナトリウムの分解反応のみを利用するようシステムを構築できれば、120℃の加熱は不要になり、120℃加熱と比較してCO₂排出量は約1kg程度に抑えることが可能である。
- (3) 本材料を用いたCO₂回収システムの実用化にあたって

は、低温排熱や太陽光発電などの再生可能エネルギーを活用し、100℃以下で運転可能なシステムを設計することが求められる。

参考文献

- 1) 産業技術環境局:ネガティブエミッション技術について、第7回グリーンイノベーション戦略推進会議ワーキンググループ開催資料3-2(2022)。
- 2) 猪野陽佳, 前 英雄, 山田誠治:二酸化炭素固定分離材と、その二酸化炭素固定分離材の製造方法と、その二酸化炭素固定分離材を用いた装置と、その二酸化炭素固定分離材を用いた二酸化炭素固定分離方法, 特許第7438582号(2024)。
- 3) Gancy, A. B. : Thermal Decomposition of Sodium Sesquicarbonate, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **3**(8), p. 301-306(1963)。
- 4) 国立国会図書館 調査及び立法考査局:日本の石炭火力政策の動向, 調査と情報-ISSUE BRIEF-, No. 1207(2022)。