

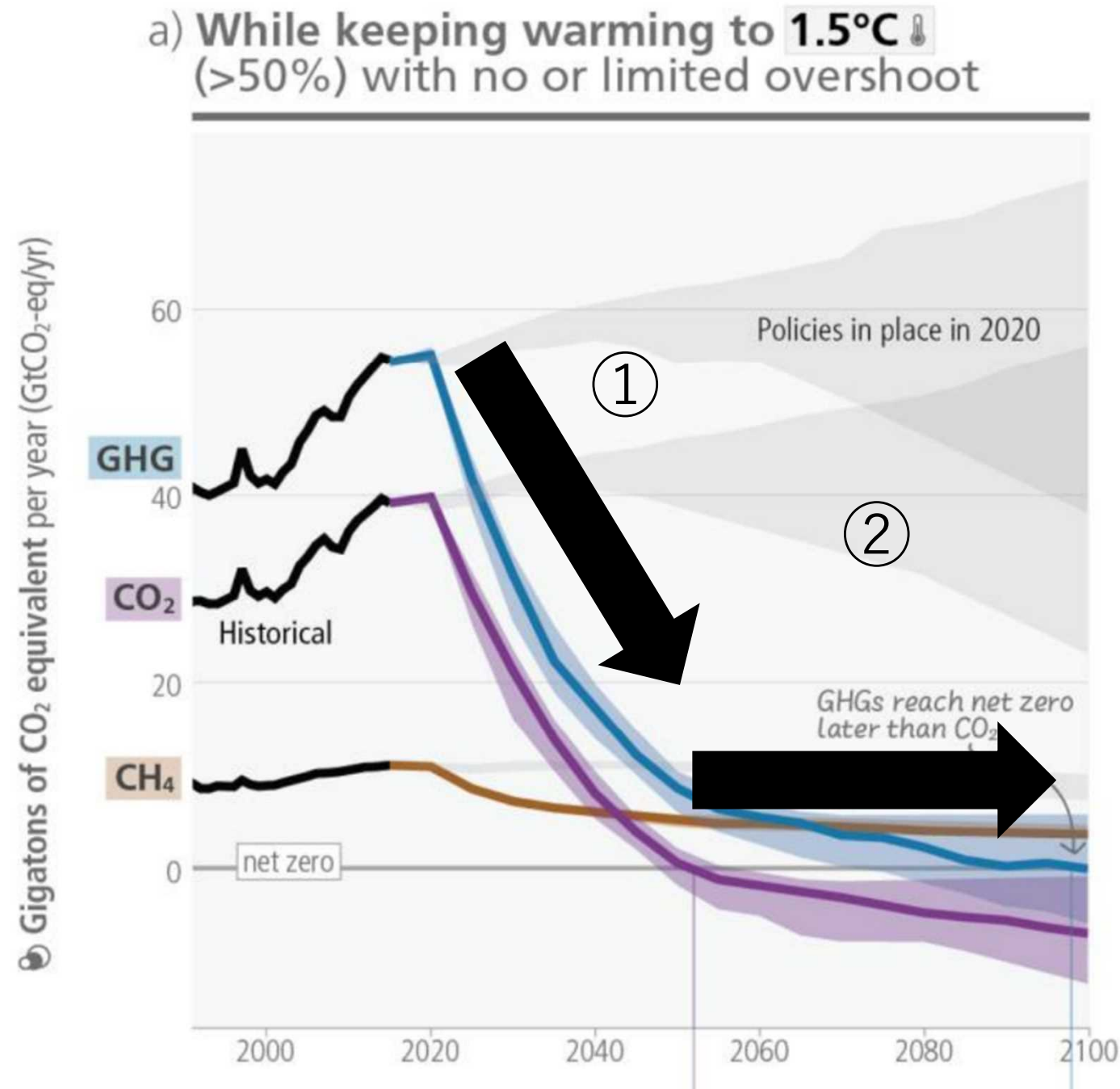
# 大気中 CO<sub>2</sub>を利用可能な統合化固定・反応系 (quad-C systems)の開発



PM：福島 康裕  
東北大学 大学院環境科学研究科 教授

PJ参画機関：  
東北大学、大阪公立大学、  
(株)ルネッサンス・エナジー・リサーチ  
早稲田大学（再委託）

# 気候変動対策は二つのステップで



IPCC, AR6 report (2023) より

## Carbon Capture Utilization and Storage

① 温室効果ガス削減技術としてのCCUS



② カーボンリサイクル技術としてのCCU

ムーンショット事業で、我々は②の技術開発を目指しました。

2050年以降でも存在する炭素排出源からのカーボンリサイクルを省エネルギーで!!

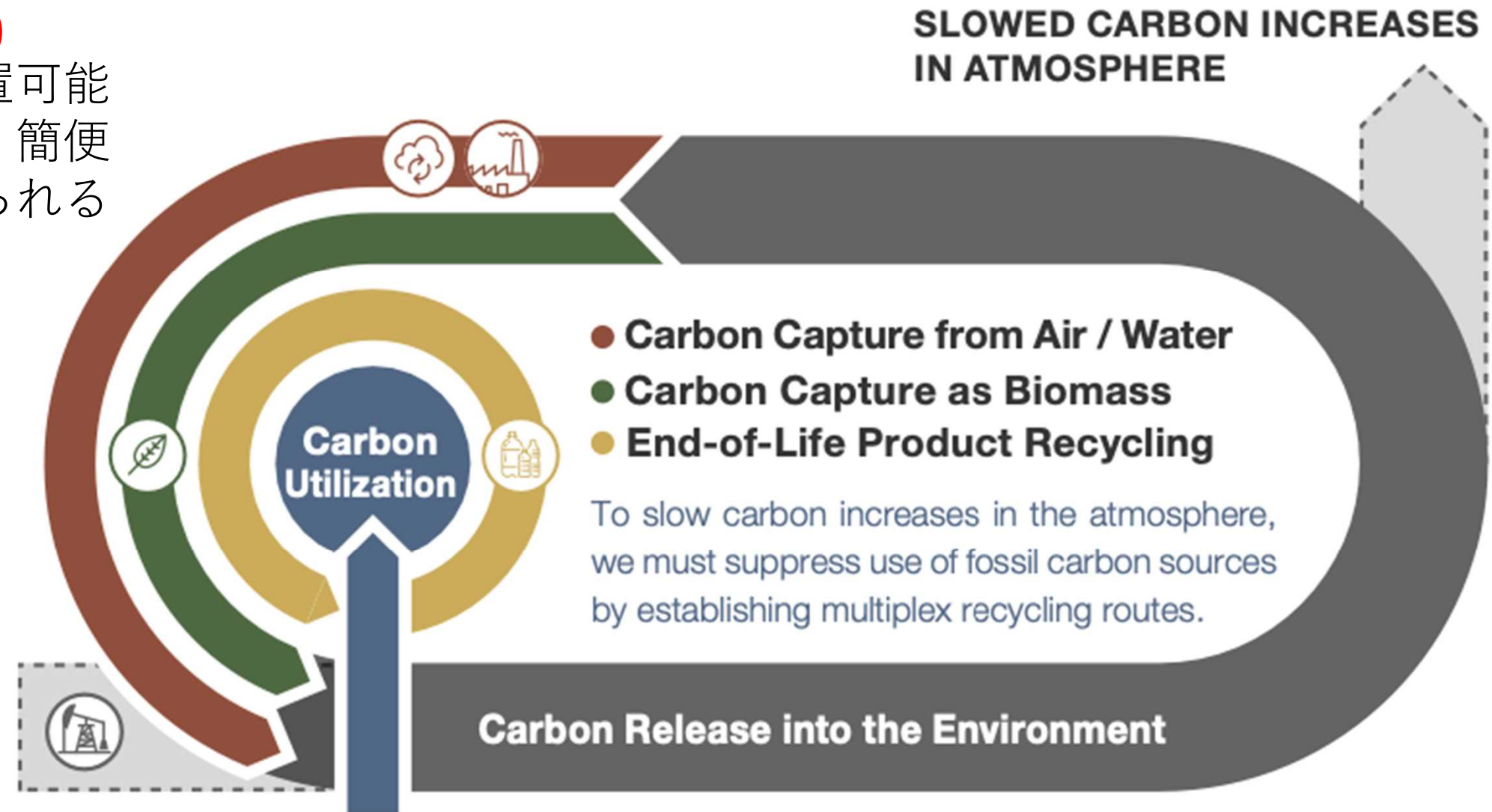
- **空気からの二酸化炭素回収 (DAC) と有用化学物質への変換**
- 排水処理、廃棄物循環、熱処理の際に生じる二酸化炭素やメタンの回収と有用化学物質への変換

カーボンニュートラルなものづくりと消費

# 将来の炭素資源はどこに？

## DAC(Direct Air Capture)

利点：どこでも設置可能  
省エネでスマート、簡便  
なプロセスが求められる



## 使用後製品

プラスチック, ゴム, 紙, など。

## バイオマス

木材, 草, 藻類, 汚泥,  
農業残さ, ...

## 炭素固定利用 (CCU)

バイオ燃料の燃焼

炭酸化鉱物の脱炭酸 ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , ...)

還元 (バイオコークス, 再生可能メタン...)

発酵消化ガス

呼吸 (植物, 菌類, 動物)

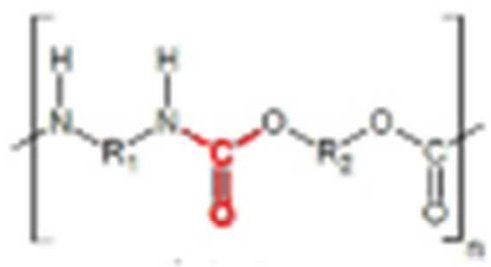
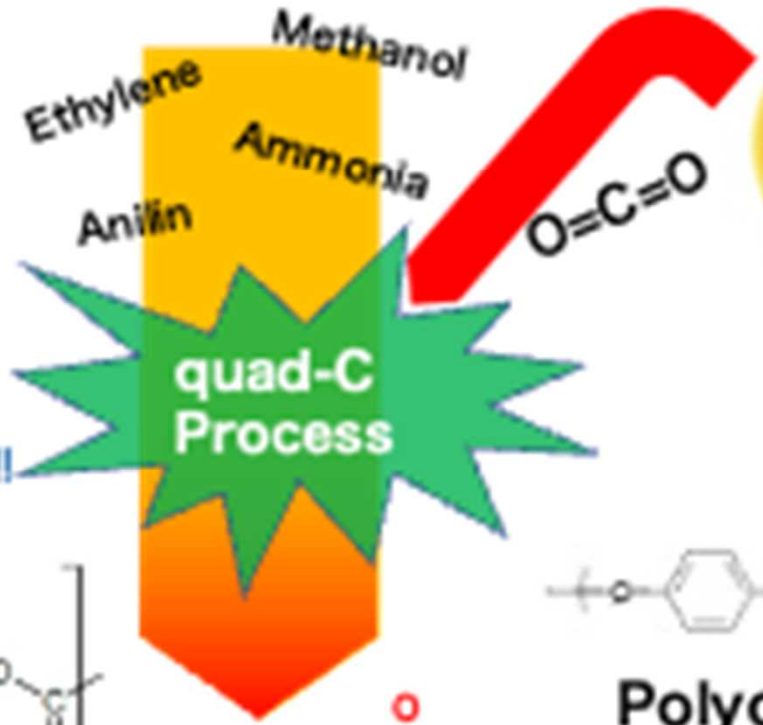
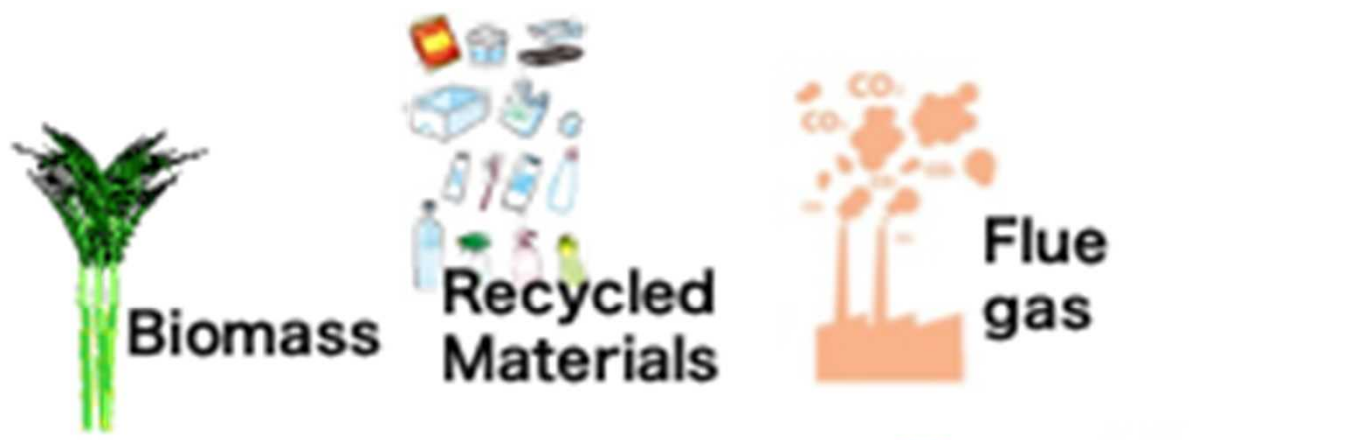
大気

# 大気中CO<sub>2</sub>を使うなら省エネ（省水素）で！

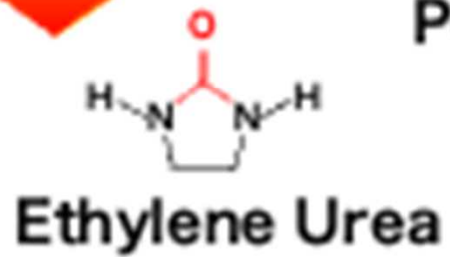
## 戦略 1

カルボニル基として  
化学物質に用いれば  
省エネルギーで変換可能

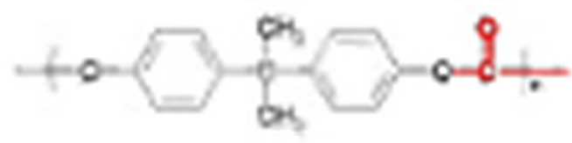
Insert CO<sub>2</sub> as a  
carbonyl group  
in product chemicals  
→ Highly energy-saving  
(non-reductive) route !!



Polyurethane



Ethylene Urea

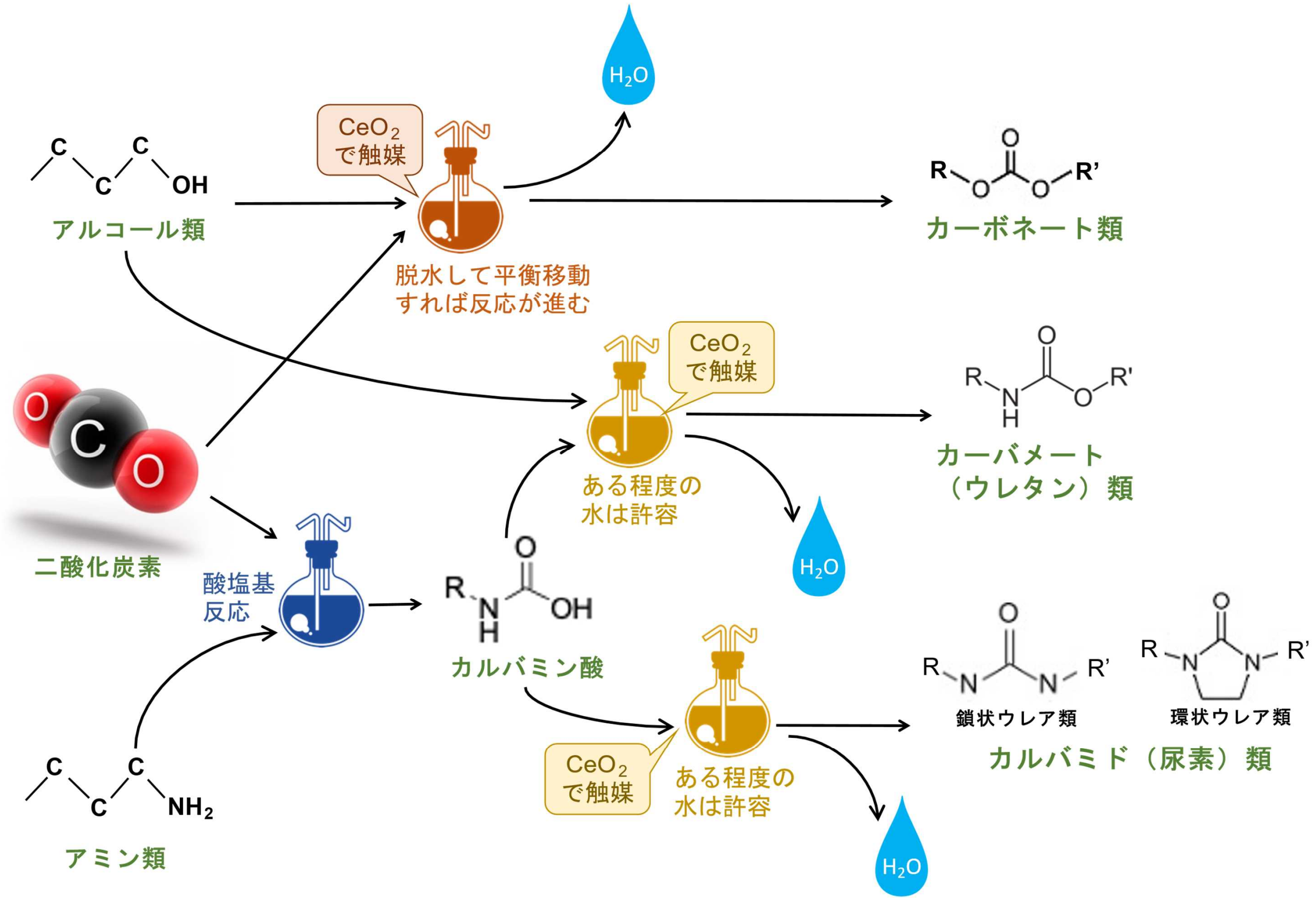


Polycarbonate





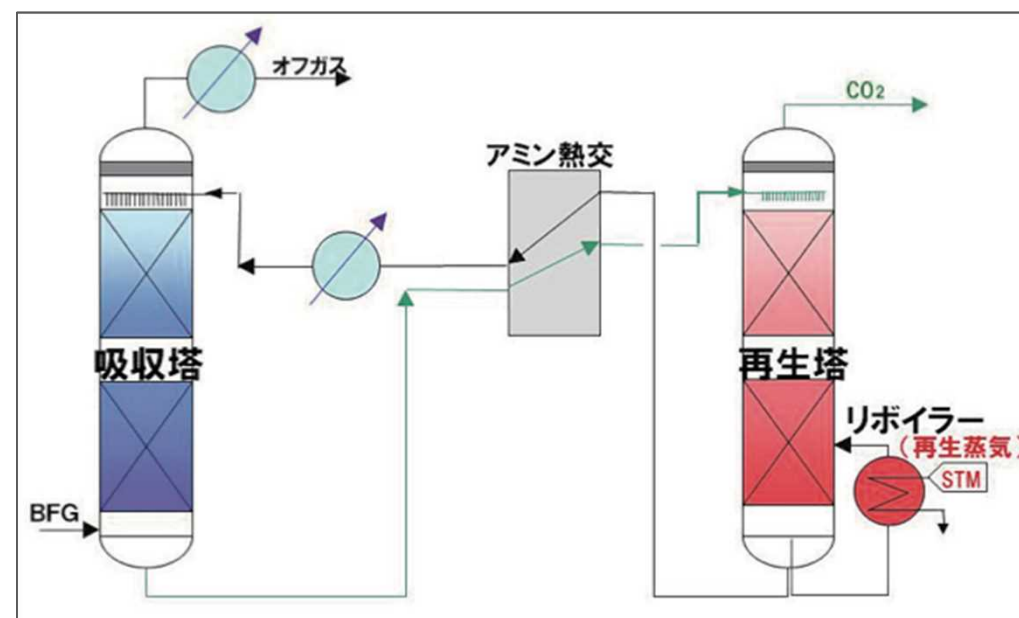
# カルボニル化合物を得るルート



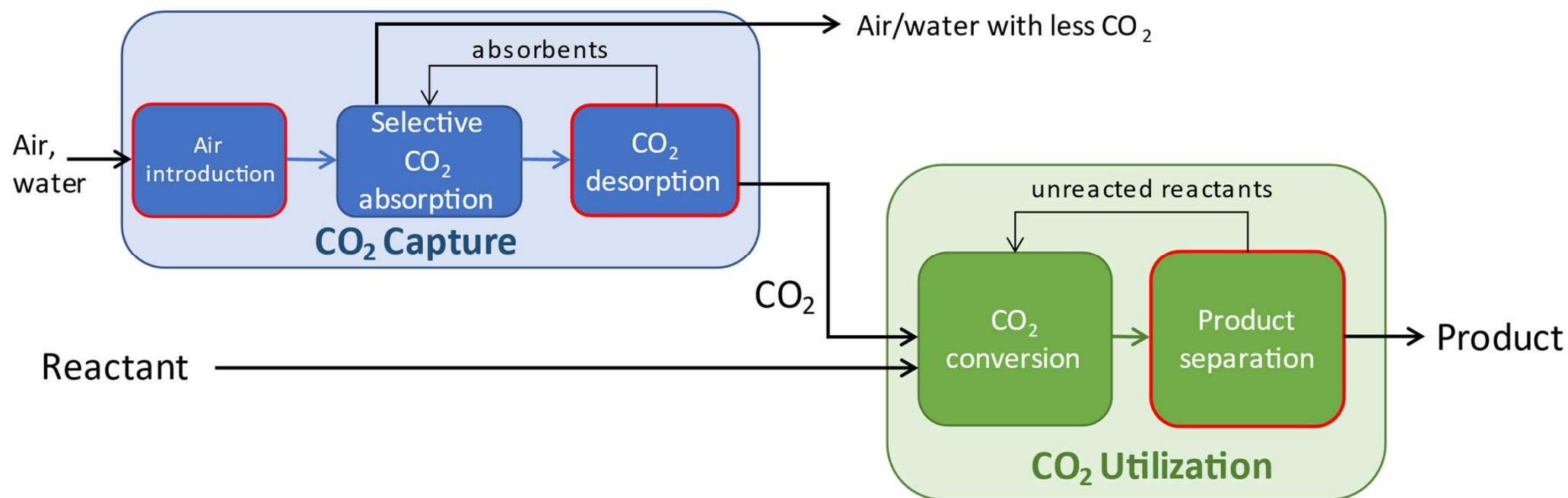
# 通常のDAC/CCUプロセスの課題



<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



実際はCCUではなく、CCRU (Carbon Capture, Release, and Utilization) となっている



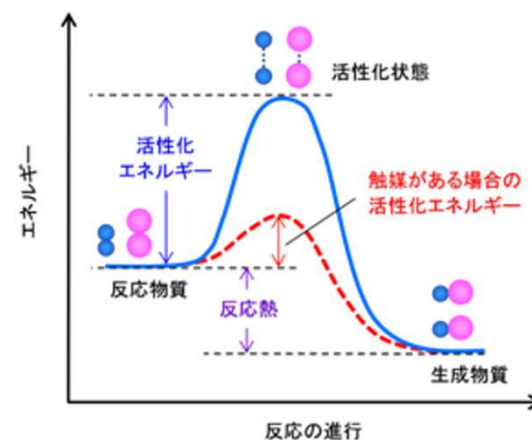
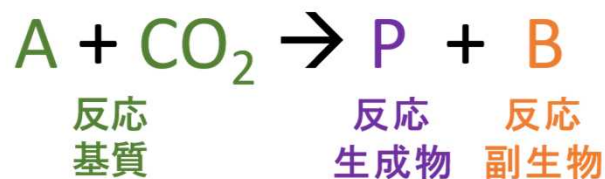
A double effect distillation plant, Wikipedia commons, CC 3.0

**赤枠のプロセスがエネルギー多消費!!**

## 戦略2

後段のUtilizationの反応で用いる材料を用いてCO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>脱離操作を廃して省エネルギー化

# Combined Carbon Capture and Conversion = quad-C



### 触媒

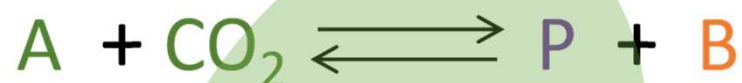
(化学反応加速)

+ 吸着 or 吸収剤  
CO<sub>2</sub>を捕捉

=

Dual  
Function  
Material  
(Substance)

複機能物質



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

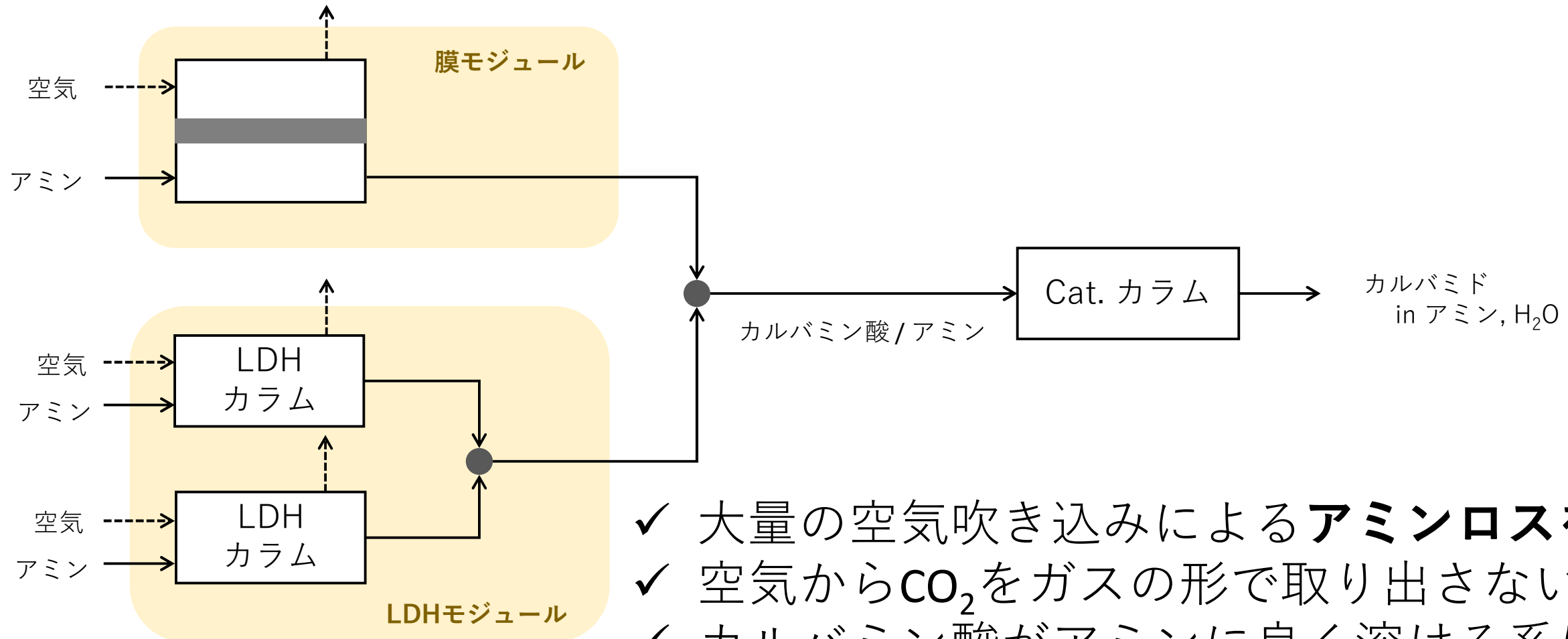
化学平衡のバランスを生成物側にシフト



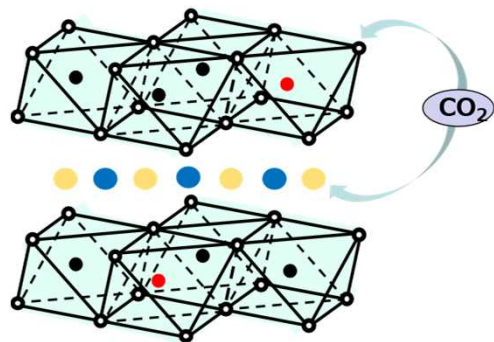
## quad-C Type I

反応基質によるCO<sub>2</sub>化学吸収を駆動力とする炭素固定プロセス

アミンにCO<sub>2</sub>吸収させカルバミン酸生成  
 → 反応基質に溶解しているカルバミン酸をそのまま触媒カラムに通液



LDH: Layered Double Hydroxide

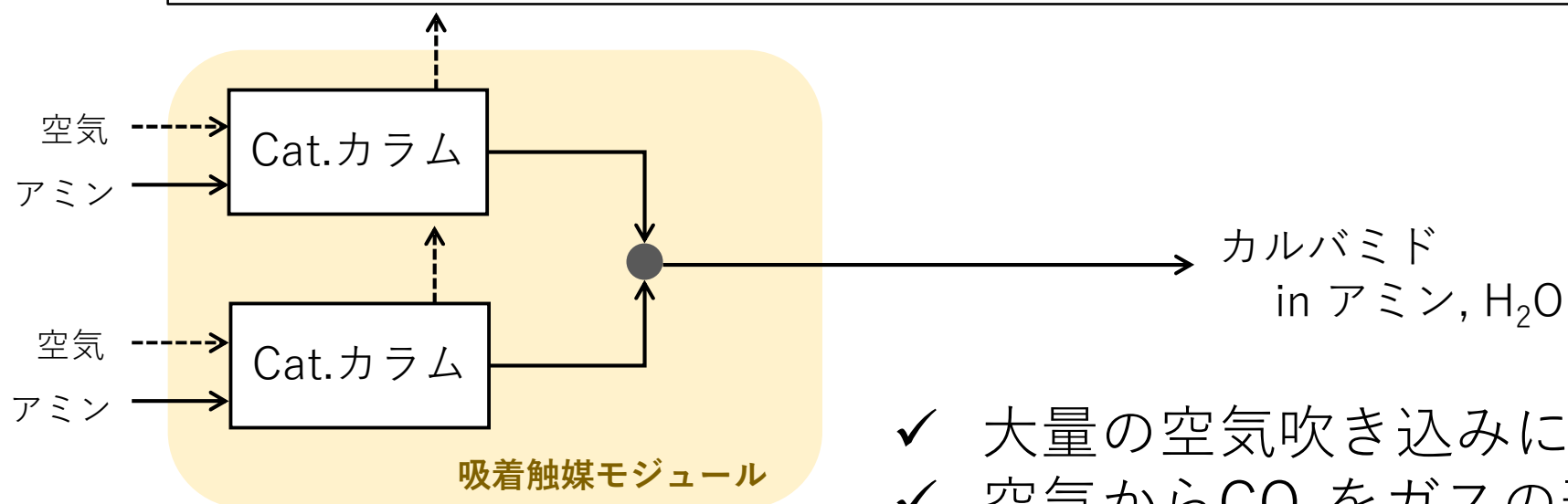


- ✓ 大量の空気吹き込みによる**アミンロスを防ぐ**
- ✓ 空気からCO<sub>2</sub>をガスの形で取り出さない
- ✓ カルバミン酸がアミンに良く溶ける系に好適  
(未反応回収の分離負荷が小さいため)
- ✓ カルバミド (尿素誘導体) は作れるが、  
カーバメートはプロセスが複雑になる  
→ アミンとカルバミン酸の分離が必要だから  
→ Type IIが必要

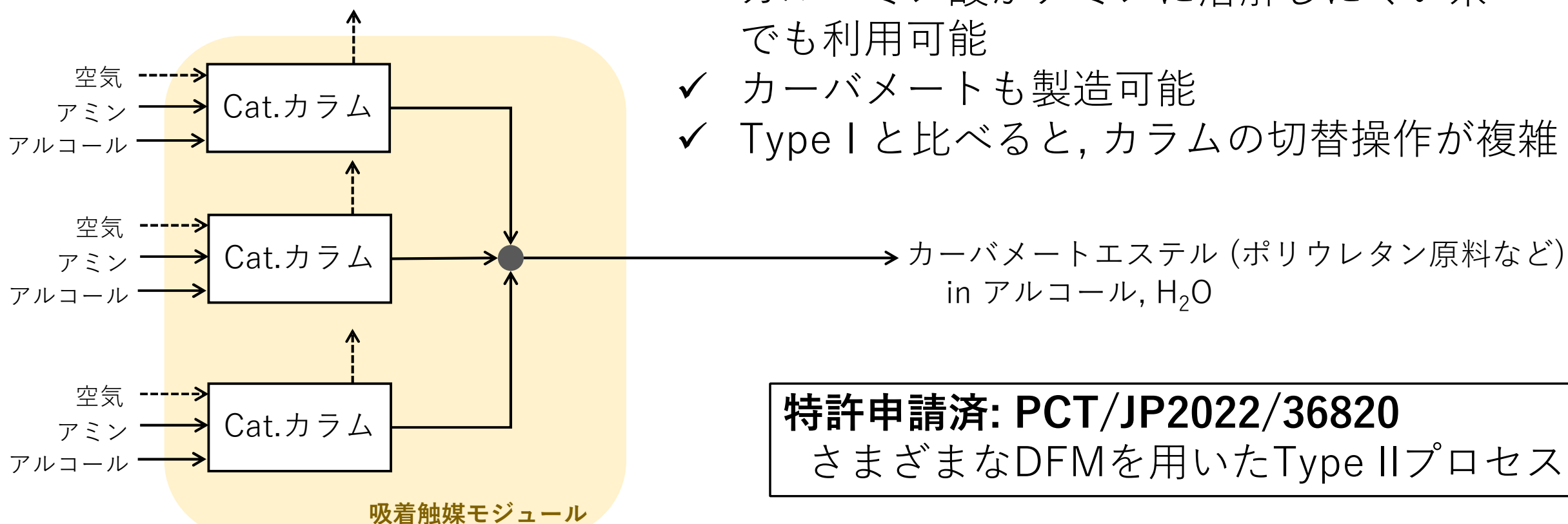


# quad-C Type II : 触媒機能を持つ吸着材で強化したフロー型CCUプロセス

アミンを吸着させた触媒機能を持つ吸着材(DFM)  
 カラムにCO<sub>2</sub>を通気  
 → 目的化学物質を生成 → アミンで溶かし出す



- ✓ 大量の空気吹き込みによるアミンロスを防ぐ
- ✓ 空気からCO<sub>2</sub>をガスの形で取り出さない
- ✓ カルバミン酸がアミンに溶解しにくい系でも利用可能
- ✓ カーバメートも製造可能
- ✓ Type I と比べると, カラムの切替操作が複雑

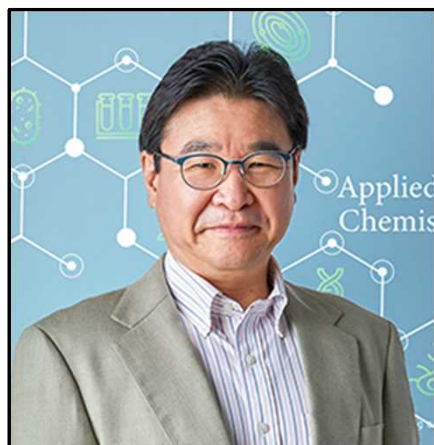


**特許申請済: PCT/JP2022/36820**

さまざまなDFMを用いたType IIプロセス

# 実施体制

## 反応系の開拓



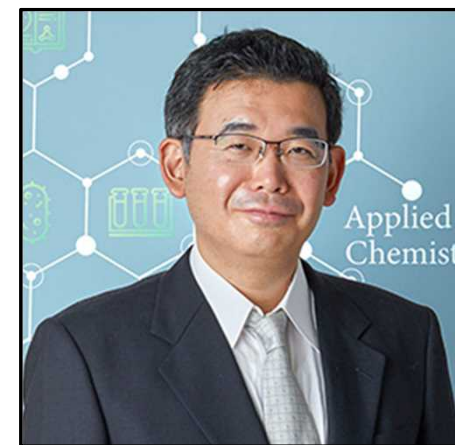
**富重 圭一**  
東北大学 教授



**藪下 瑞穂**  
東北大学助教



**田村 正純**  
大阪公立大学  
准教授



**亀田 知人**  
東北大学 准教授



**内田 美穂**  
東北大学  
特任教授  
(クロスアポイント)

- ▶ quad-Cで製造可能な製品を開拓する
- ▶ quad-Cで利用可能な触媒や吸着剤、脱水剤などの反応要素を開拓する
- ▶ quad-Cプロセスの反応機構を先端分析手法で明らかにして性能を向上する

# 実施体制

## Type I プロセスの開発



**岡田 治**

(株) ルネッサンス・  
エネルギー・リサーチ  
社長



**渡邊 賢**

東北大学 教授



**野中 利之**

東北大学  
特任准教授



**平賀 佑也**

東北大学 助教

- ▶ 大気から低濃度CO<sub>2</sub>を捕捉しつつ、反応液の揮発を許さない膜反応装置の開発
- ▶ 膜反応装置のシミュレーションによる開発指針の策定
- ▶ 物性測定とシミュレーションを合わせた膜材料の探索方法の開発



# 実施体制

## Type IIプロセスの開発



**北川 尚美**  
東北大学 教授



**高橋 厚**  
東北大学 准教授



**廣森 浩祐**  
東北大学 助教



**亀田 知人**  
東北大学 准教授



**中垣 隆雄**  
早稲田大学 教授

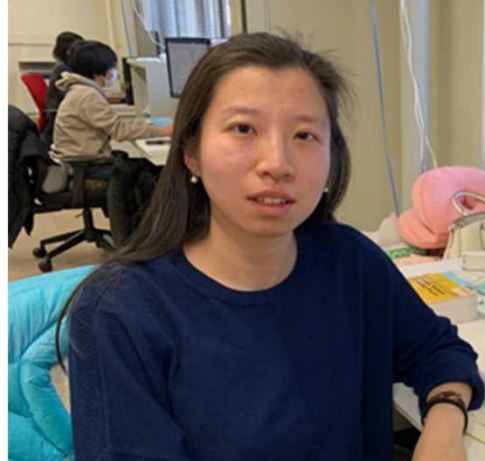
- ▶ 吸着によって大気中から捕捉したCO<sub>2</sub>を脱着させることなく直接変換するための装置を開発
- ▶ スケールアップのための指針を獲得
- ▶ DFM（吸着材×触媒）や反応に関するプロセス化のための基礎物性の獲得

# 実施体制

## プロセスシミュレーションと技術経済性分析



**福島康裕**  
東北大学 教授



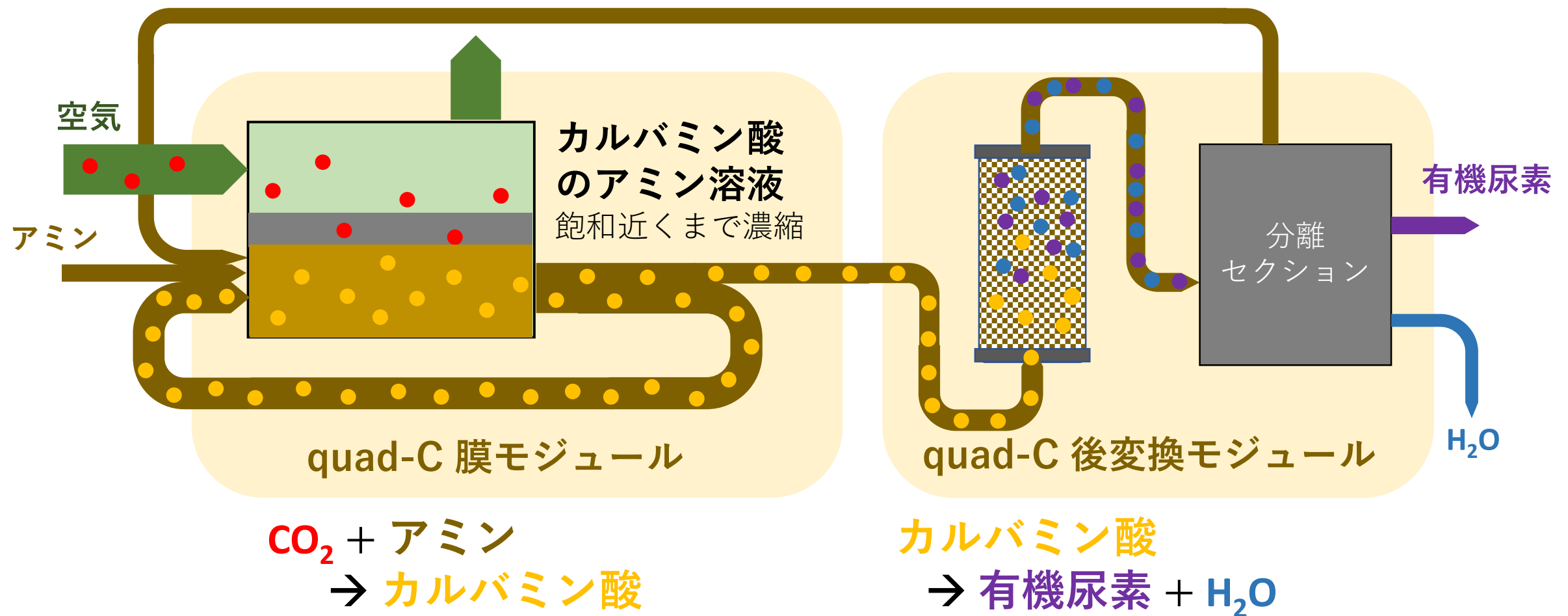
**倪嘉玲**  
東北大学  
特任助教



**八木原 昂輝**  
東北大学  
研究員(D3)

- ▶ プロセスシミュレーションをさまざまなシステム案について実施、プロセスシステムの提案と、プロセス要素技術の開発指針の策定を行う
- ▶ プロセスシミュレーションに基づき、先制的LCAを実施することで、技術開発をモニタリング。過剰な技術性能向上を防ぐ。
- ▶ プロセスシミュレーションに基づき、技術経済性分析を実施することで、社会実装へのギャップやハードルを明らかにする

# Type I プロセス



## 必要な性能

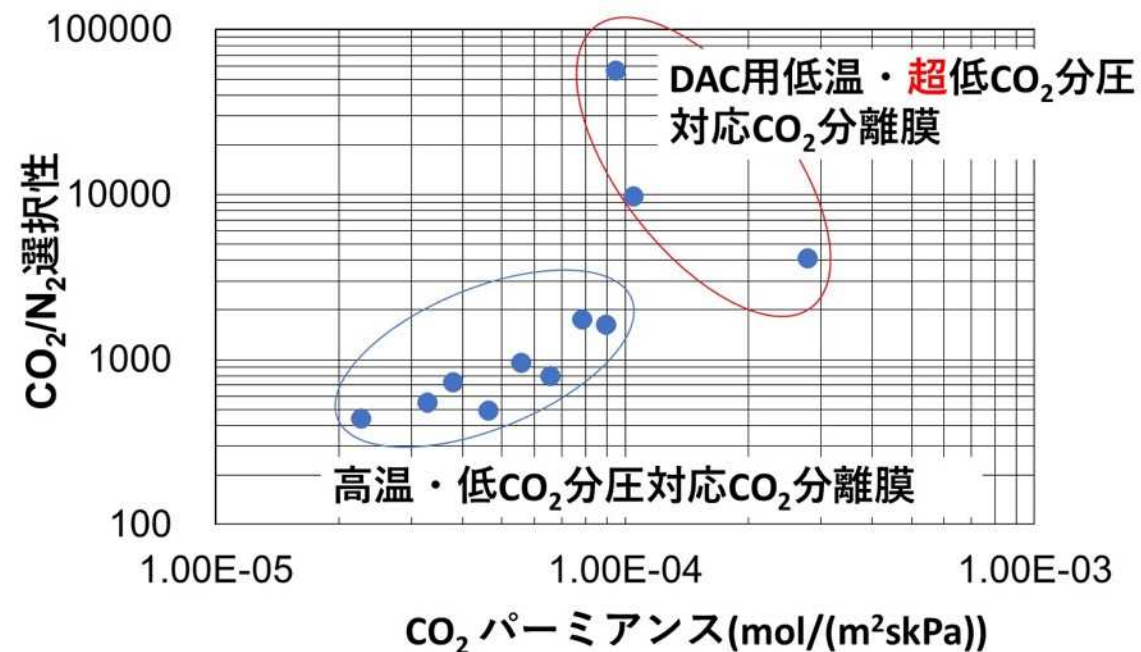
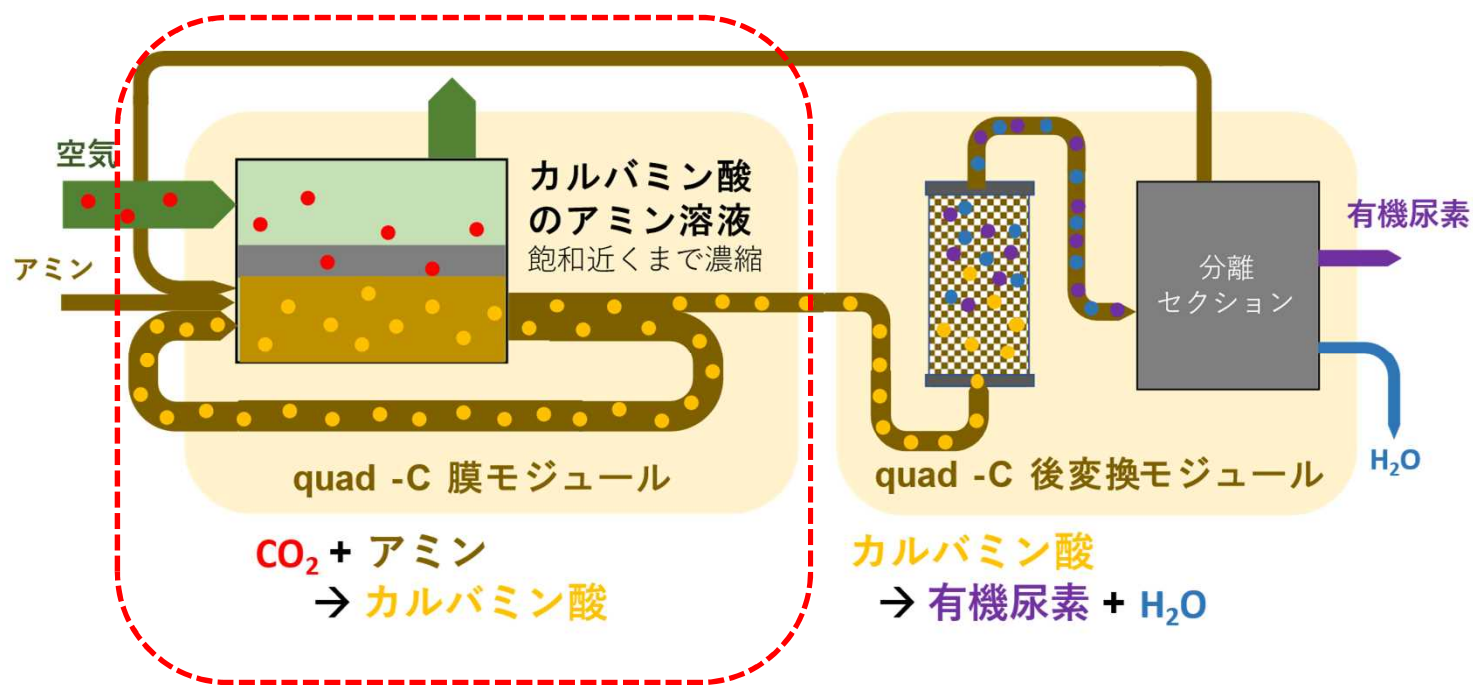
- アミンを透過しない
- 空気中のCO<sub>2</sub>以外の成分を排除（特に水）

## 分離負荷の観点から下記はType Iが有利

- カルバミン酸のアミンへの溶解度が高い系
- 水との共沸がない
- 目的の有機尿素製品への選択率が高い

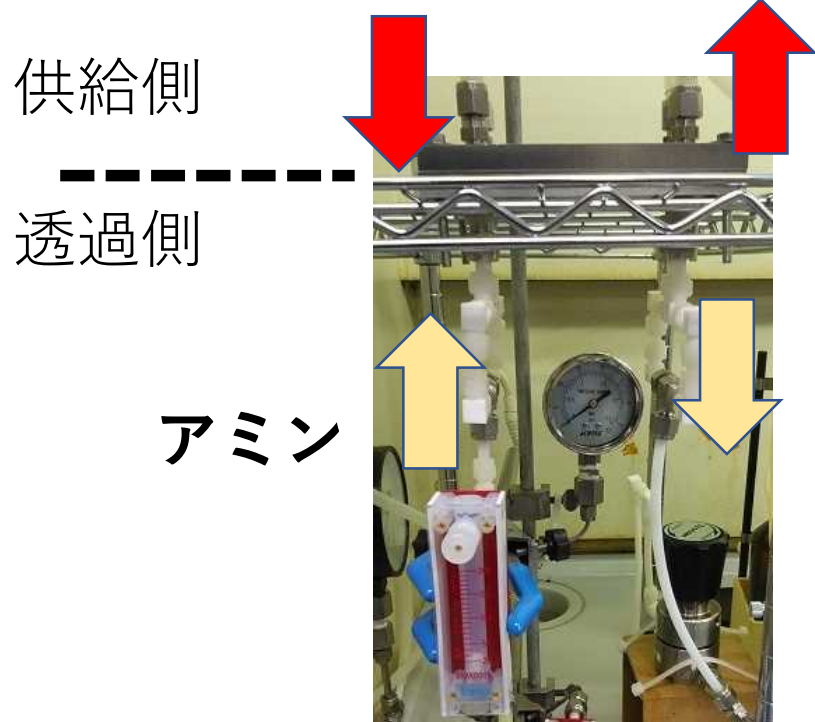


# Type I プロセス



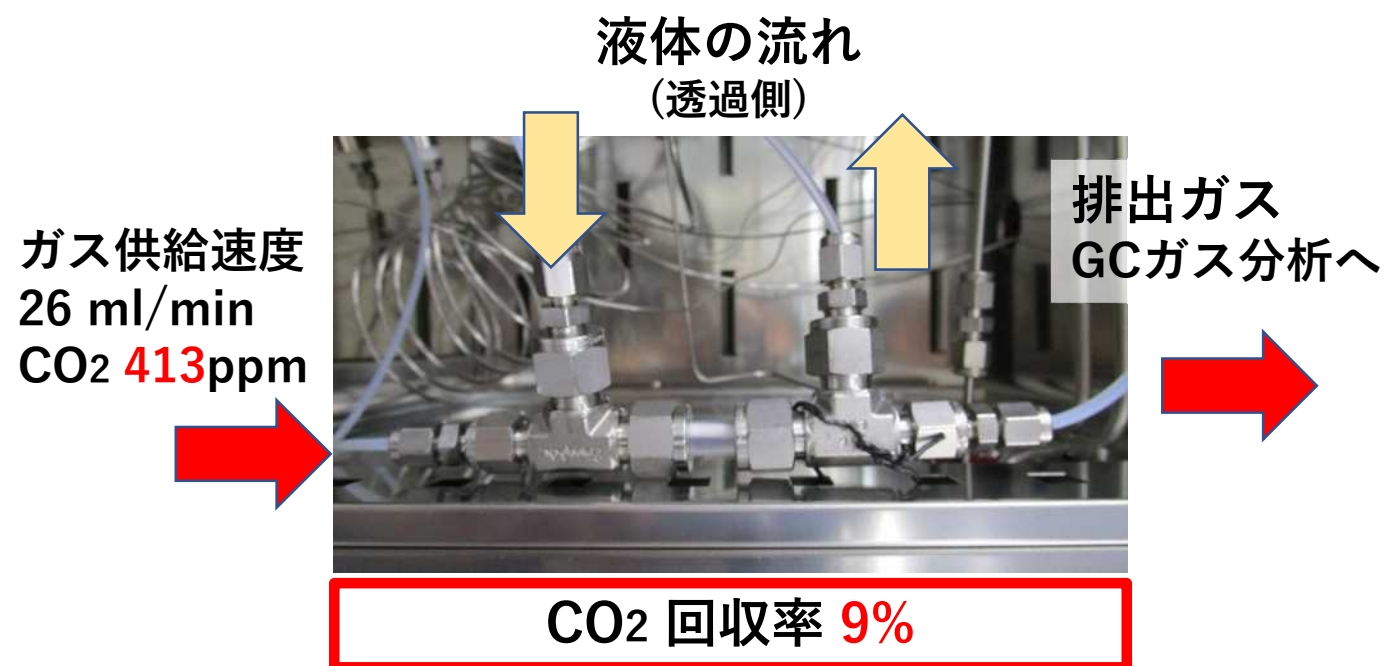
## 平板状膜モジュール試験装置

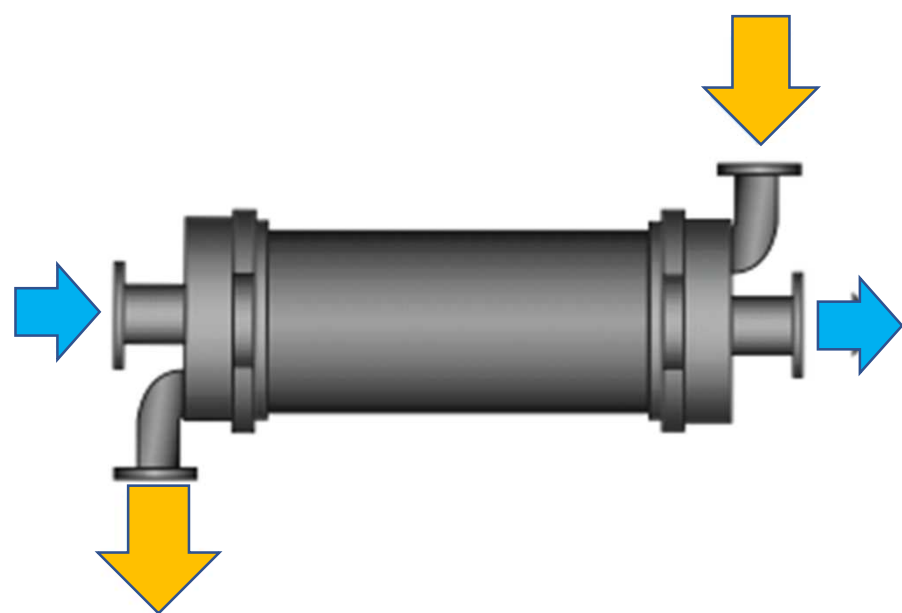
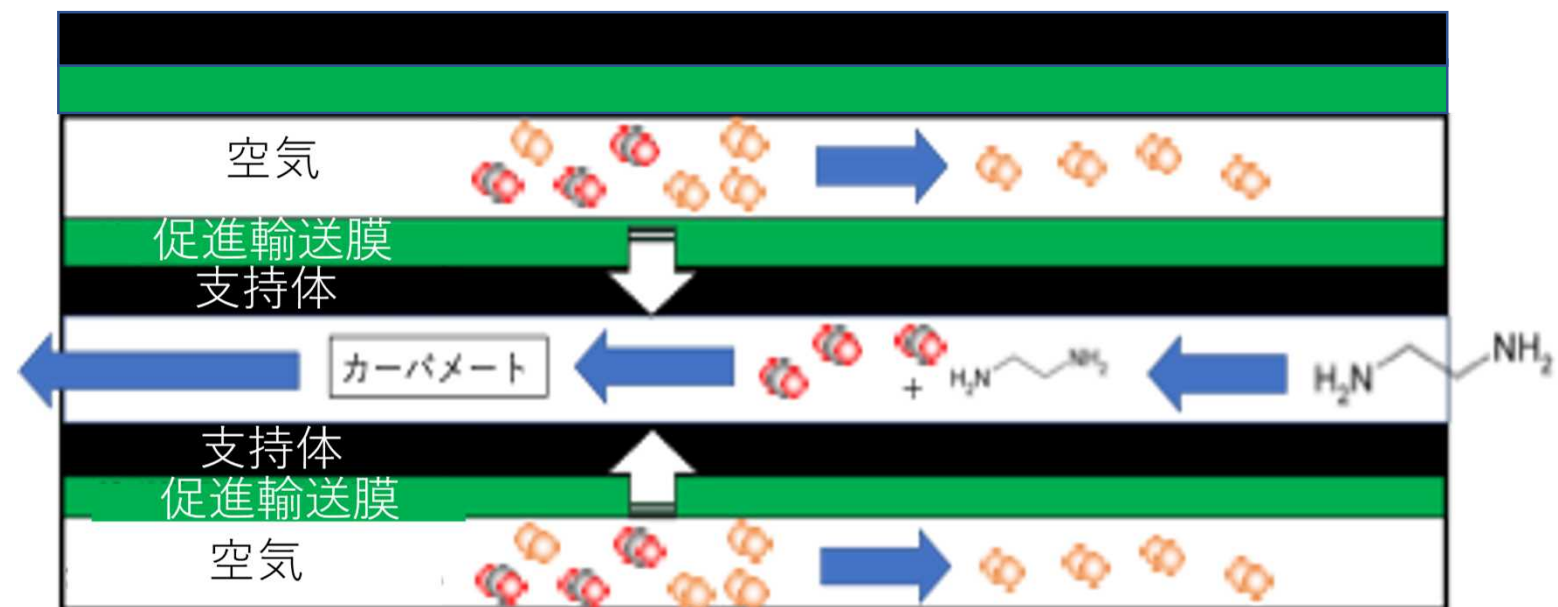
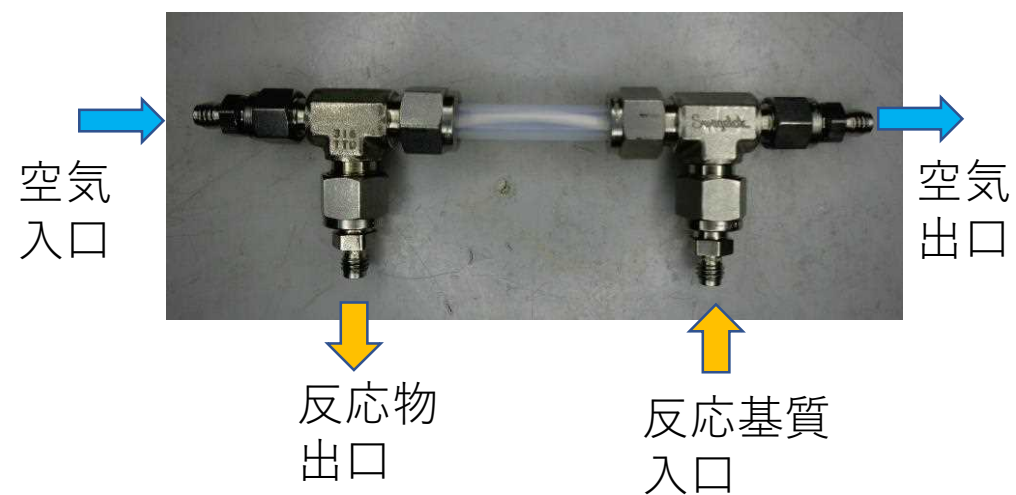
イオン液体をもちいた液膜(SILMs)の要素材料  
探索基盤を構築



## 中空糸膜モジュール試験装置

内径0.7mmまでの支持体の内側への製膜に成功

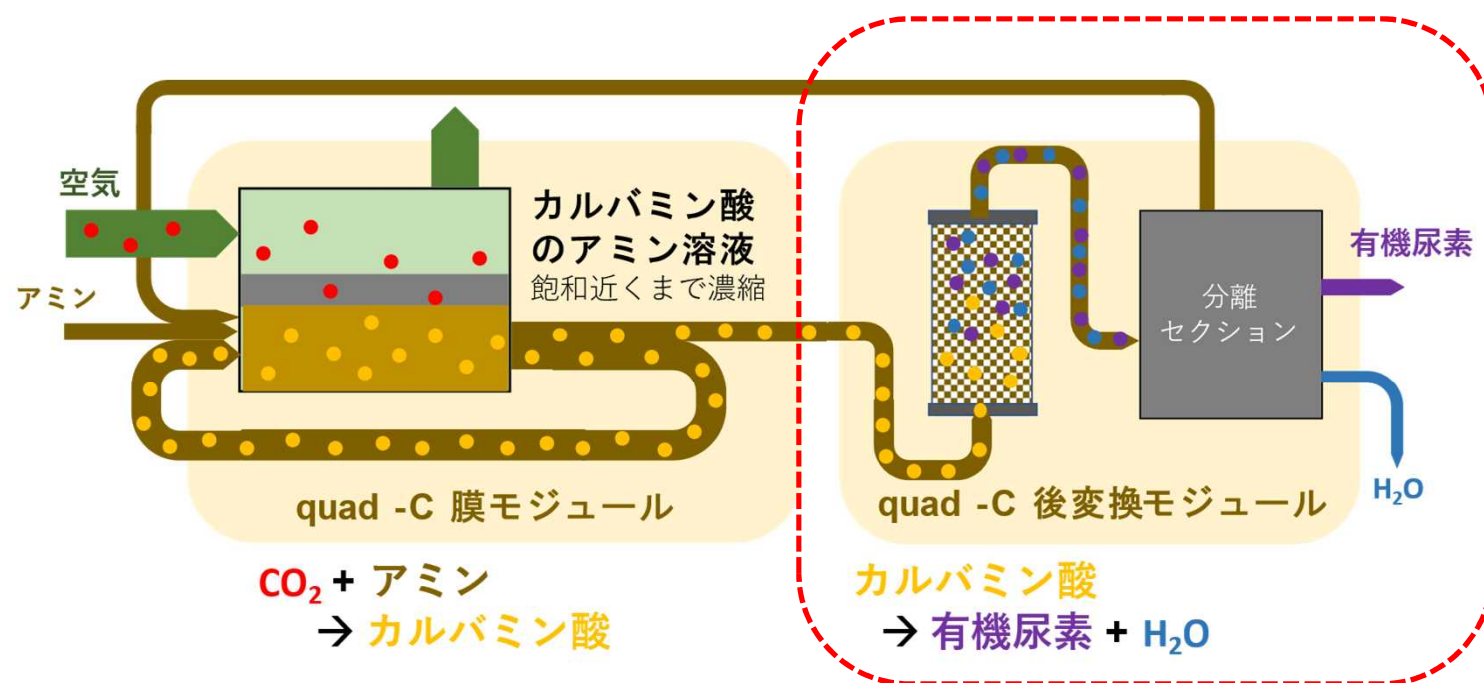




膜モジュールのイメージ

シェル&チューブ型モジュール：中空糸をたくさん束ねたものが中に格納されている

# Type I プロセス



エチレンジアミンの場合  
 $T = 90^\circ\text{C}$  が最適温度で、  
 このときに、90%以上のエ  
 チレン尿素収率を達成

## 流通式 触媒反応 装置

触媒開発  
チームが実施



触媒の入った反応器

アミン  
+ 有機尿素

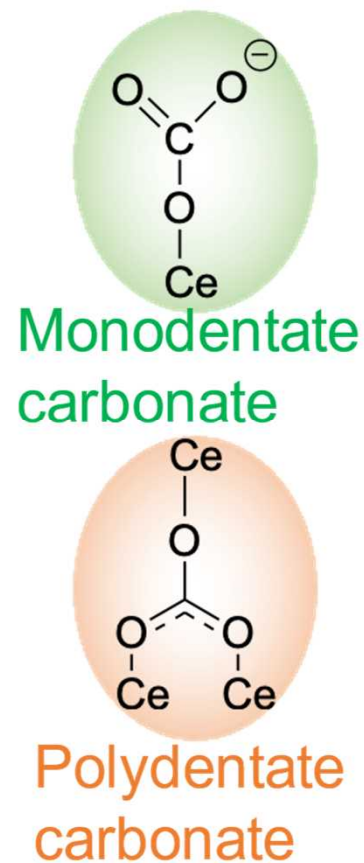
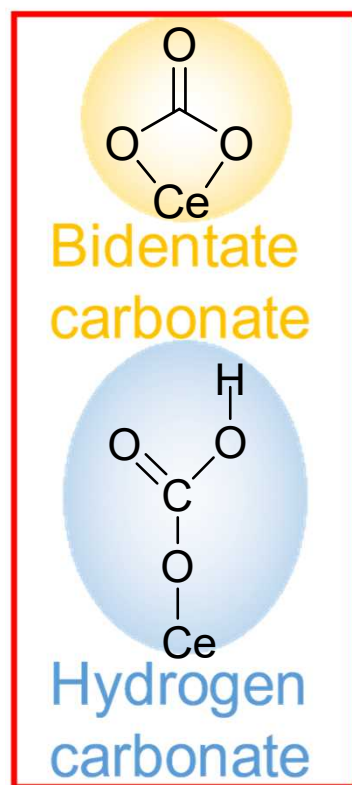
アミン  
+ カルバミン酸



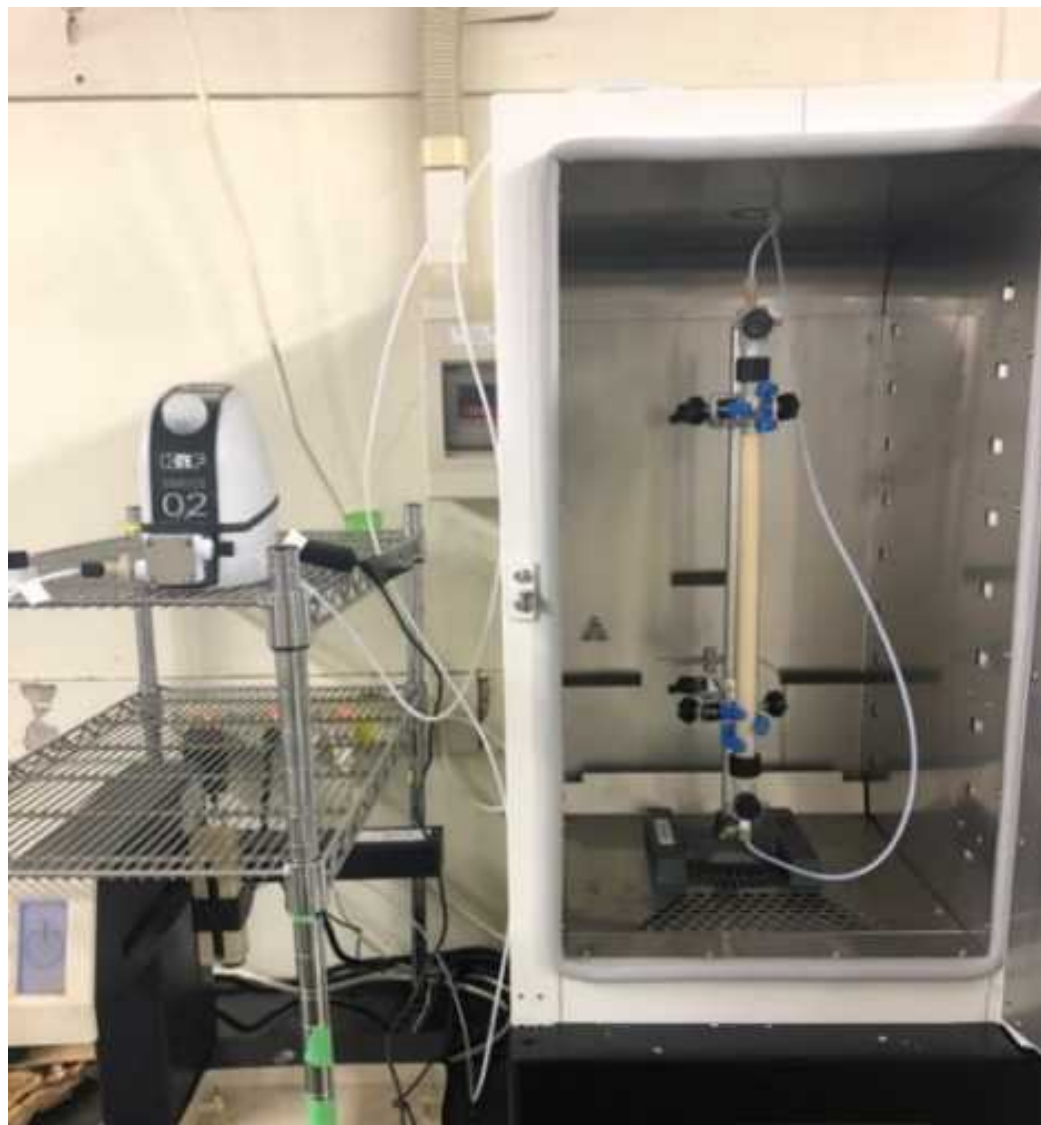
# Type II プロセス

- 0.04% (400 ppm)の超希薄CO<sub>2</sub>でも十分にCeO<sub>2</sub>表面への吸着が起きることがわかった
- CeO<sub>2</sub>への吸着種は bidentate と hydrogen carbonates であった
- ガス中水分の、吸着種とそれらの吸着量への影響を明らかにすることができた

## Major forms



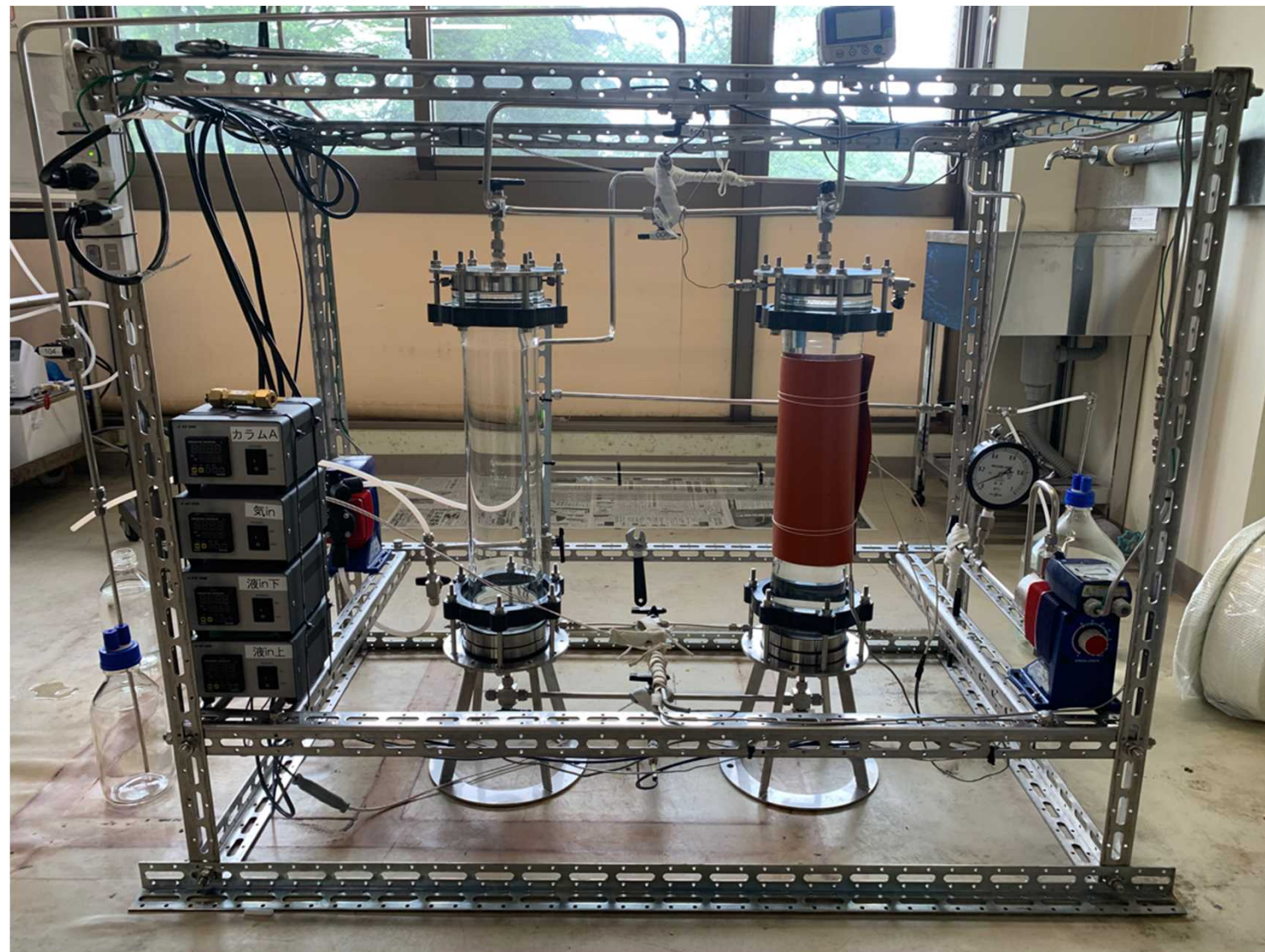
実験装置: FT-IR, 本事業で改造  
(大阪公立大学)



## 基礎試験

### さまざまな条件を検討

- カラムのアスペクト比  
(= 直径と長さの比率)
- 流速
- その他



## ベンチ試験 (プロトタイプ)

### 大型化に伴う検討事項

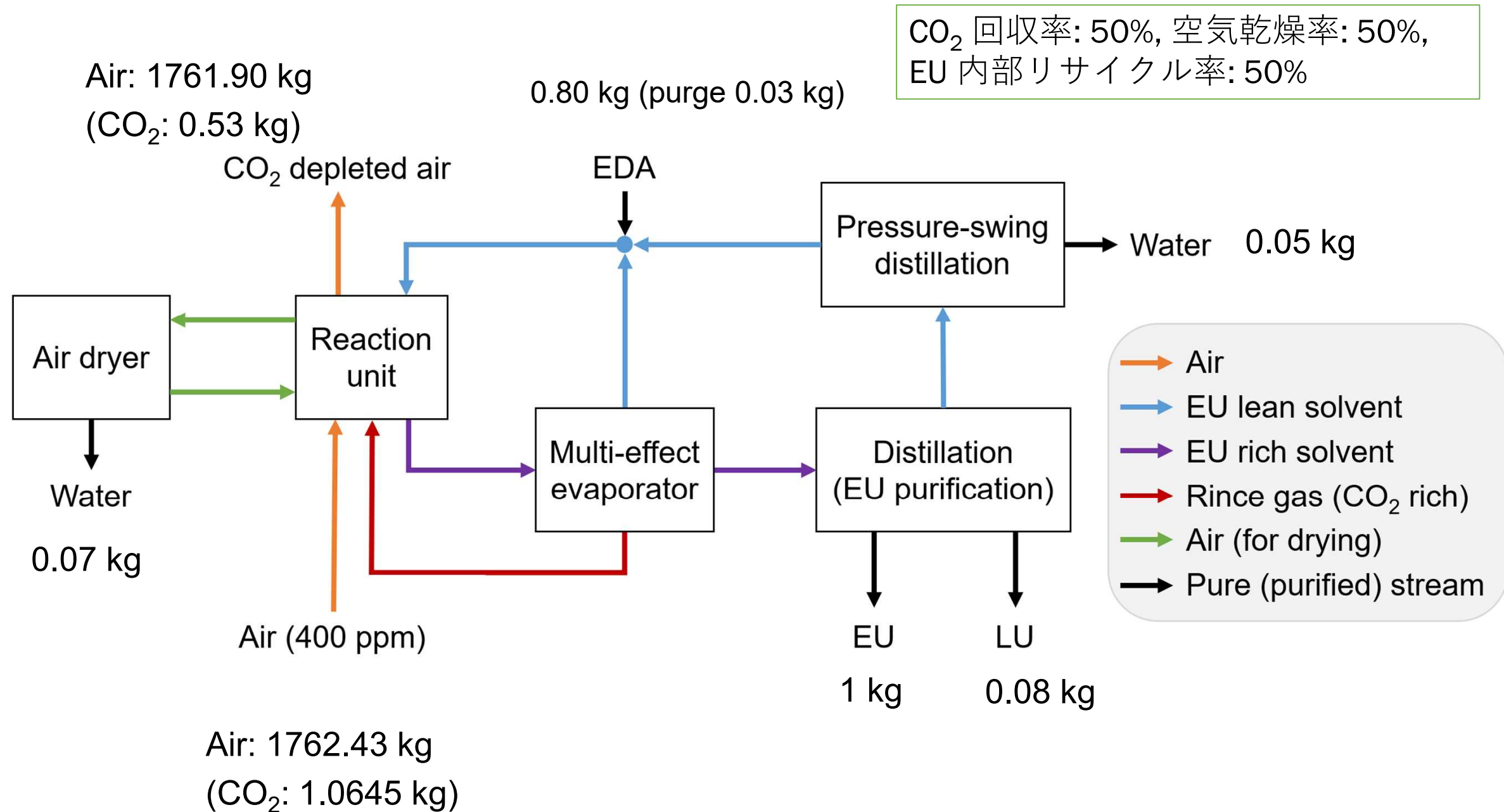
- 反応器内温度分布
- 流速分布 (チャネリングの発生など)
- 時定数の相違の解決



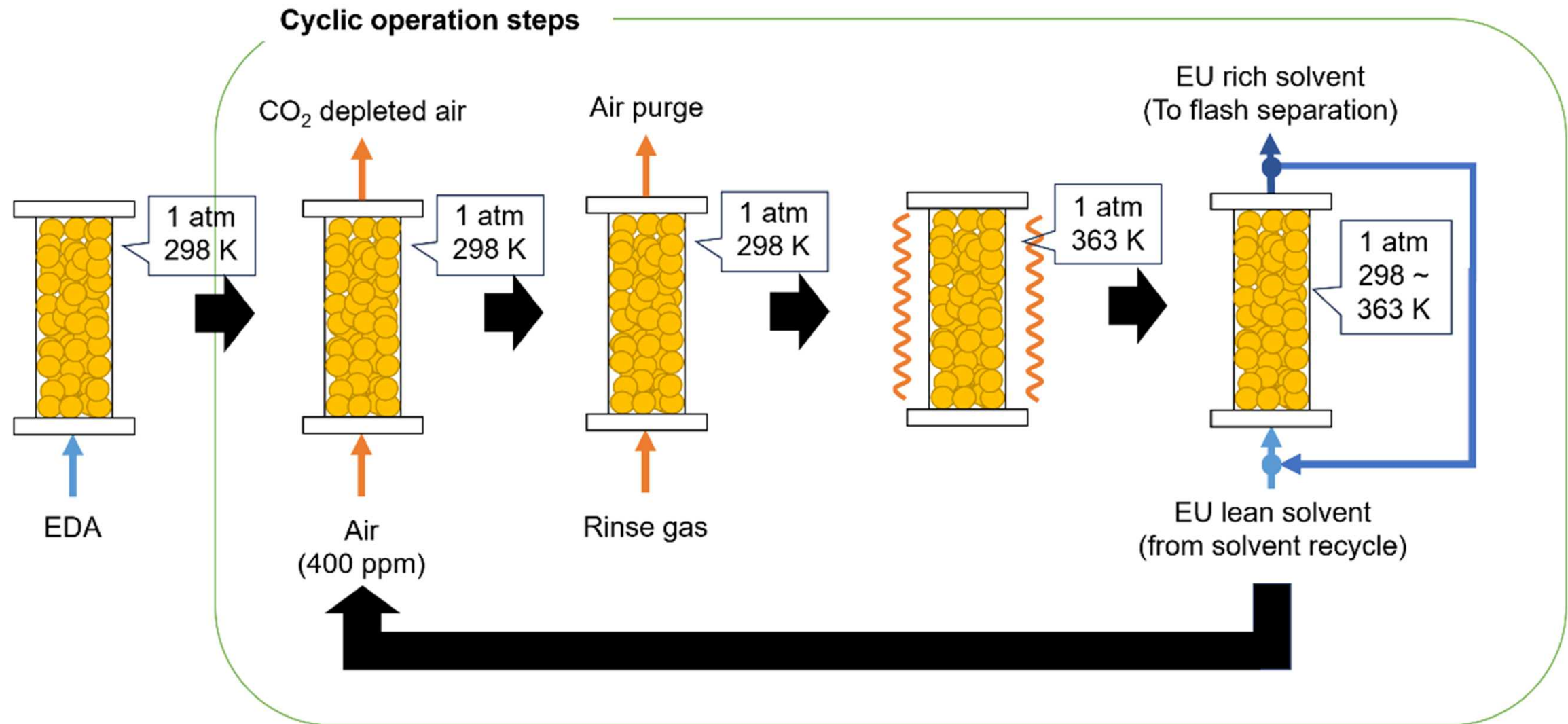
# 主な成果

プロセスの性能の鍵となるパラメーターを特定

→ パラメーターを変えれば、物質収支とエネルギー収支を導出可能なモデルを確立



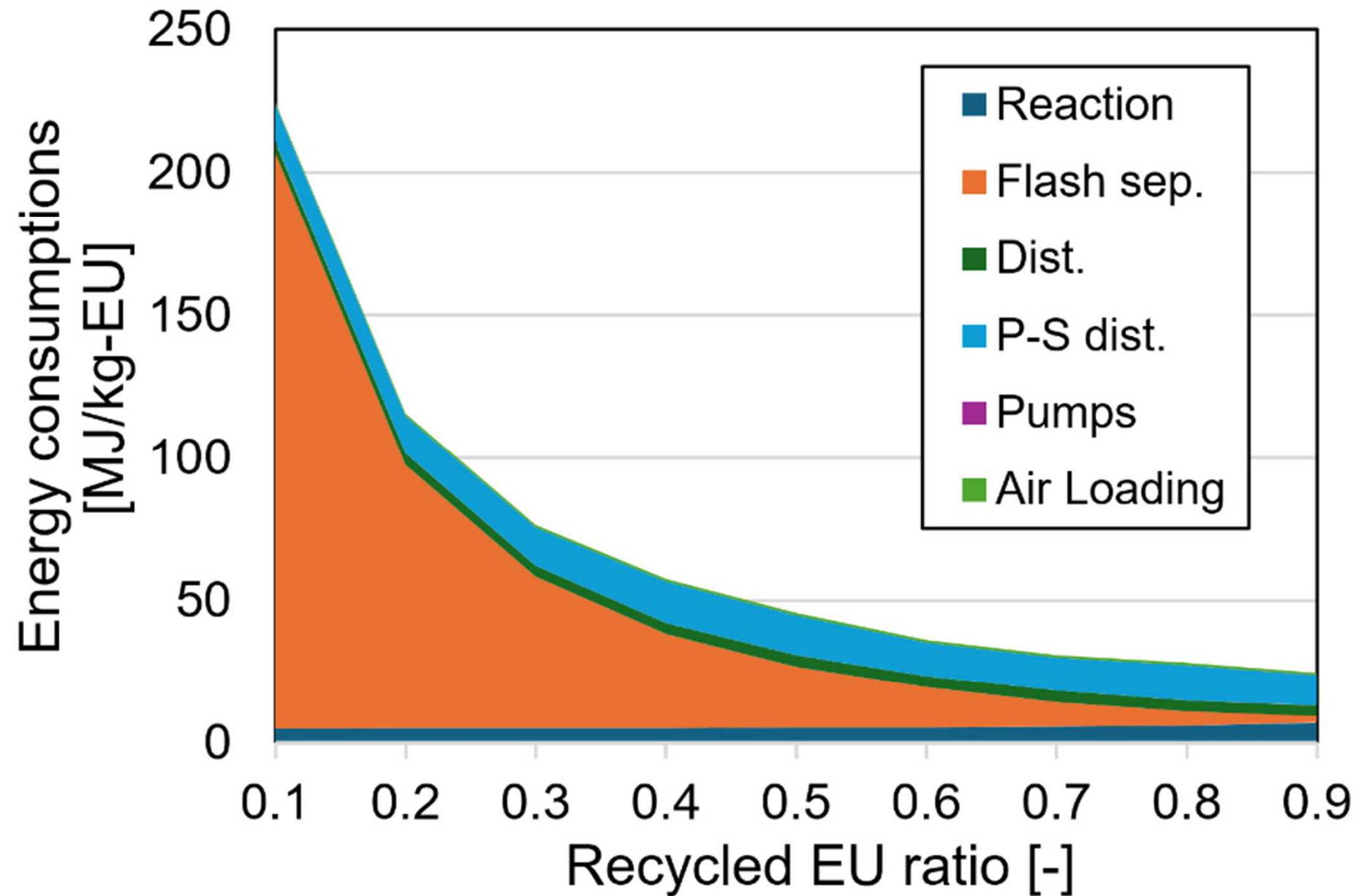




実験研究より、製品化学物質を長時間触媒に触れさせ続けると、触媒表面に重合体のようなものを析出し、触媒が不活化してしまうことがあるとわかっている。**内部リサイクル率**を上げると省エネだが、触媒活性の低下と両睨み

→ 実際の装置で試験の必要性

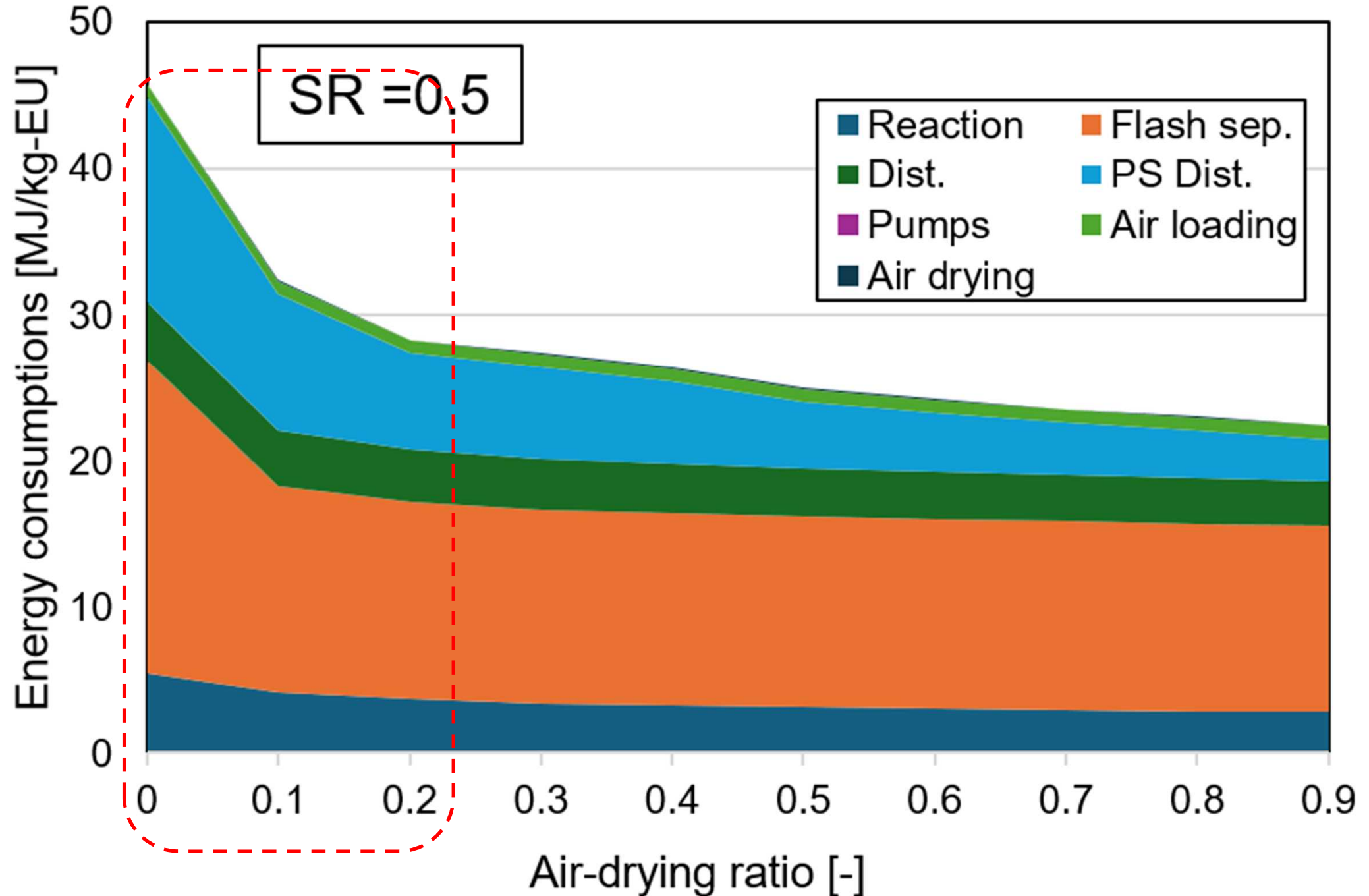
# 主な成果



空気乾燥なしの場合:

内部リサイクルによるEU濃縮で大幅な省エネを達成可能 (装置は大きくなる)

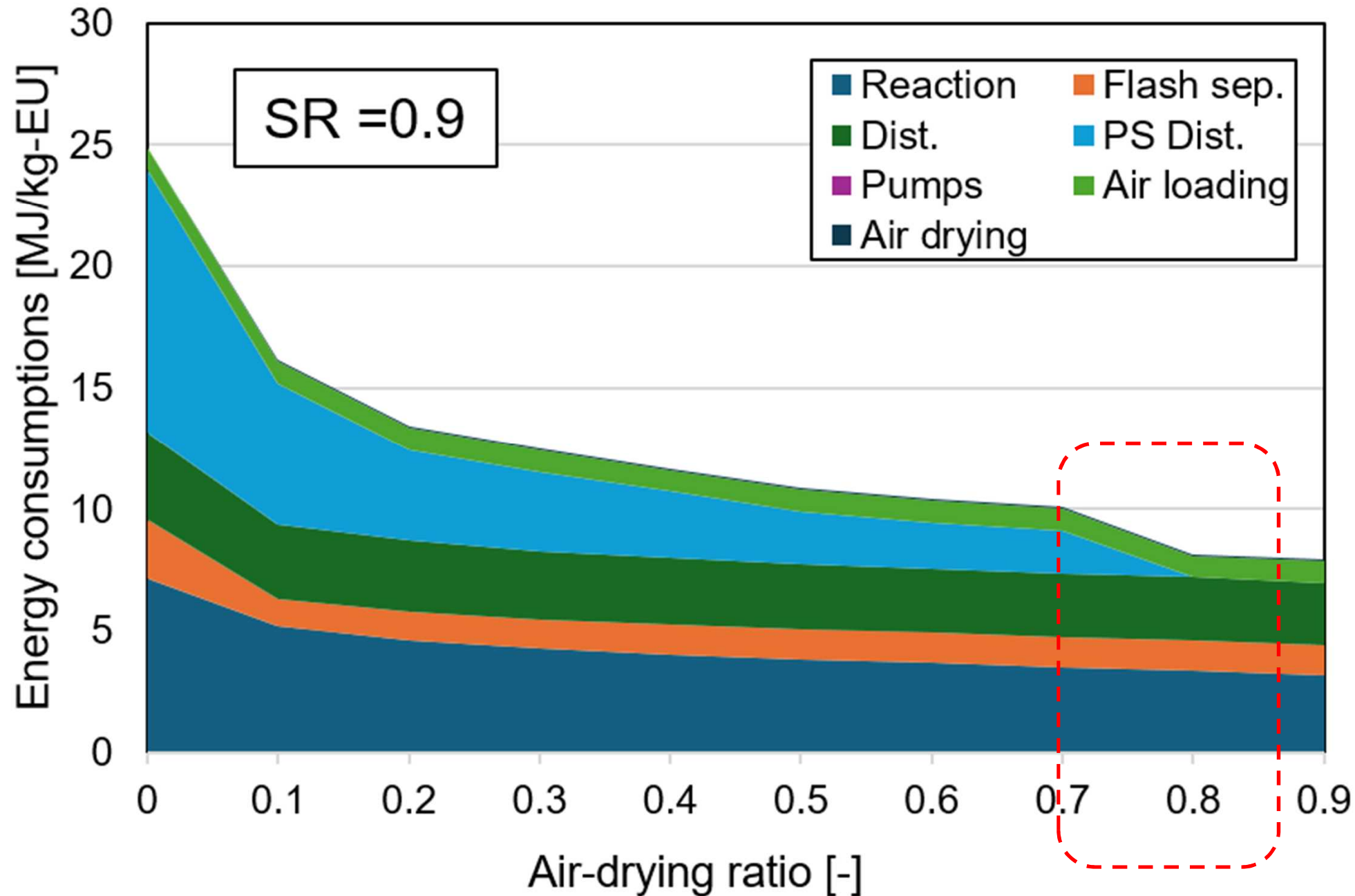
# 主な成果



内部リサイクル率を高くできない(50%)場合  
 10~20%の水分除去により…  
 効率的に省エネルギー化が可能



# 主な成果



内部リサイクル率を高くできる(90%)場合

80%程度まで水分除去すると…

圧力スイング蒸留の装置簡略化によって大きな省エネルギーの達成可能性

# 主な成果

1回のサイクルでよりCO<sub>2</sub>の吸着量が大きくなるDFM組成を発見した。超臨界水熱合成法をつかって、従来の方法で製造したものの以上の性能を持つDFMを迅速に大量に製造できた

東北大 亀田グループ, 阿尻グループ (横講師) の成果

酸化セリウムの場合、水分が共存することでCO<sub>2</sub>の吸着強度や吸着量が変化することがわかった

大阪公立大 田村グループの成果

微量に他の金属成分を導入することで、副生物の固着により触媒が不活化するのを防げることがわかった

→ 内部リサイクル率を上げることができると期待

東北大 富重グループの成果

# ムーンショット事業からのスピニアウト

## ▶ Type I

発電所などの事業所に向けた、省スペース省エネルギーの促進輸送膜モジュールの展開

中空糸膜の内部への塗布技術を確立できた ← 省スペース化の決めて  
排ガス程度の温度と水分があれば非常に選択率の高く満足な透過速度を持つ膜ができた (ルネッサンス・エナジー・リサーチの成果)

SILMsを用いたDAC用の技術開発の継続を目指す

試験系を確立、膜に用いる材料やその他のノウハウの蓄積ができ、有望なデータを獲得した → 知財申請準備中 (東北大渡邊グループの成果)

## ▶ Type II

WX共創研究所を2023年12月に設置完了

清掃工場やバイオマス発電所をもつTREホールディングスとのパートナーシップ (北川 教授が代表)

水分も多く含み、微量の酸性化学物質(SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>など)を含むガスを対象に、ムーンショットで発見したさまざまなDFMsを新しい形態の反応装置で展開 → 知財申請準備中





## 2023年 | プレスリリース・研究成果

### 「TREホールディングスx東北大学WX (Waste Transformation) 共創研究所」を開所 -廃棄物処理の革新的プロセスの開発とCCU技術の社会実装-

2023年12月 1日 11:00 | プレスリリース・研究成果

#### 【発表のポイント】

- 国立大学法人東北大学と、TREホールディングス株式会社は、「TREホールディングスx東北大学WX (Waste Transformation) 共創研究所」を本日開設しました。
- 廃棄物の焼却処理とCO<sub>2</sub>回収処理を統合する革新プロセスの開発に取り組み、CCU (Carbon Capture Utilization) (注1) 技術の社会実装を目指します。

吉田特任准教授（左）と吉岡特任助教（右・常駐）が、TREホールディングスから東北大に設置したWX共創研究所に着任

# ご清聴ありがとうございました

ムーンショットで描いた当事業の夢を広げ、共に追求する方を募集しています。  
学生として  
共同研究  
事業検討される企業  
導入を考えられる地域  
など、ご連絡ください。

PM 福島康裕, 東北大学環境科学研究科 教授    Email: [fuku@tohoku.ac.jp](mailto:fuku@tohoku.ac.jp)