

# 二酸化炭素資源化のための 中低温イオン液体を用いた尿素電解合成 の可能性調査

電力中央研究所 慶應義塾大学

 電力中央研究所



NEDO カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発 成果報告会

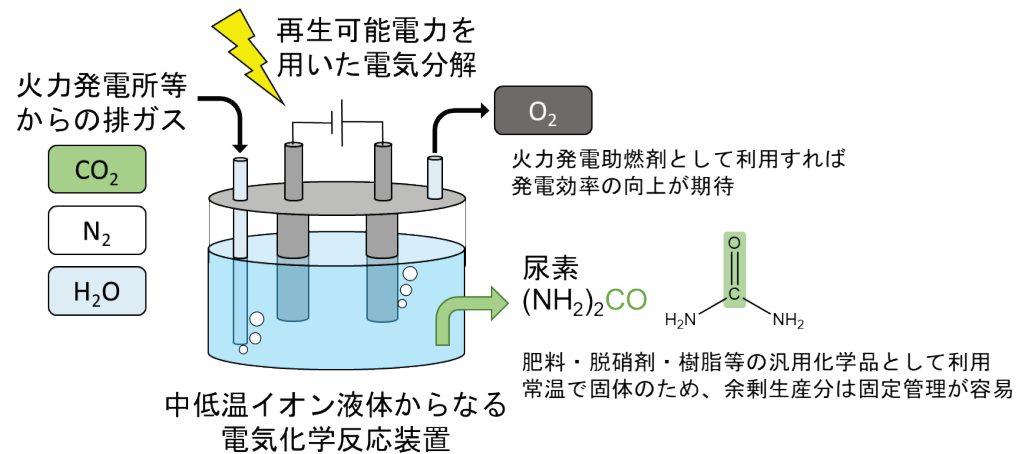
2023年12月4日

 電力中央研究所

# テーマ概要

火力発電所等からの燃焼後排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を固定化するため、排ガスに含まれる窒素および水(水蒸気)を原料として再生可能電力を用いた、中低温イオン液体中における尿素電解合成反応によるCO<sub>2</sub>固定化・資源化システムの実現可能性を調査する。

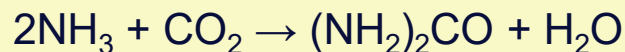
＜実施期間＞2020年8月～2022年2月



- ・発電所等からの排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oを用いた尿素の一貫製造のコンセプトで、世界的にも例のない画期的な発想。
- ・300 °C以下の反応場(中低温イオン液体)で再エネ電力を用いた非化石エネルギーによる電気化学合成。
- ・既設の商業プラントに代替すれば、非化石原料・排ガスCO<sub>2</sub>利用のため、CO<sub>2</sub>削減効果大。(天然ガス原料アンモニアから合成する現状の尿素製造プロセスでは、トータルでCO<sub>2</sub>減とならない)
- ・常温で固体のため、余剰尿素は固定管理が容易(地上貯留)。(尿素として地上貯留する場合、尿素の市場規模によらずCO<sub>2</sub>固定化が可能)

# 新規尿素電解合成法のスキームと課題

尿素1分子合成時にCO<sub>2</sub>が1分子が固定されるため、CO<sub>2</sub>固定量は0.73 t-CO<sub>2</sub>/t-尿素  
 尿素的国内生産量は約40万t/年に対し、世界需要量は約1.8億t/年。



原料アンモニアは天然ガスなどの化石原燃料から製造  
 アンモニア1トンあたり0.97~1.1トンのCO<sub>2</sub>を排出。

## 水素利用等先導研究開発事業(2013-2017)

高温熔融塩を用いた常圧電解法により、水(水蒸気)と窒素から電気化学的に  
 アンモニアを合成する新規CO<sub>2</sub>フリーアンモニア合成法を開発。

➡ ベンチスケール装置(10 A)を用いたアンモニアの電解製造を実証。

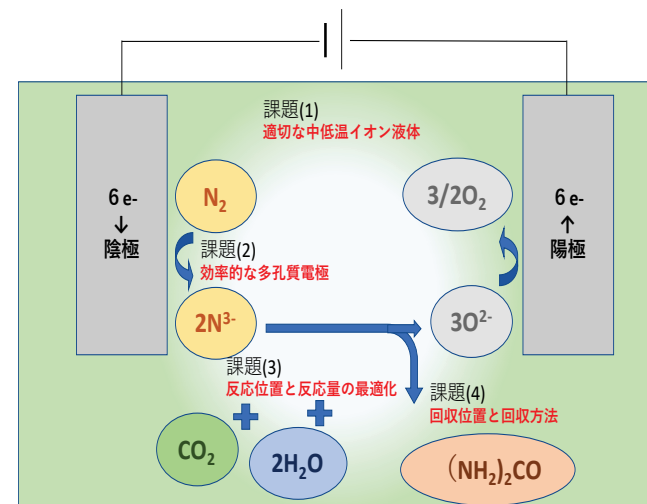
## 本提案のキーとなる反応

尿素的熱分解温度以下の電解液系において

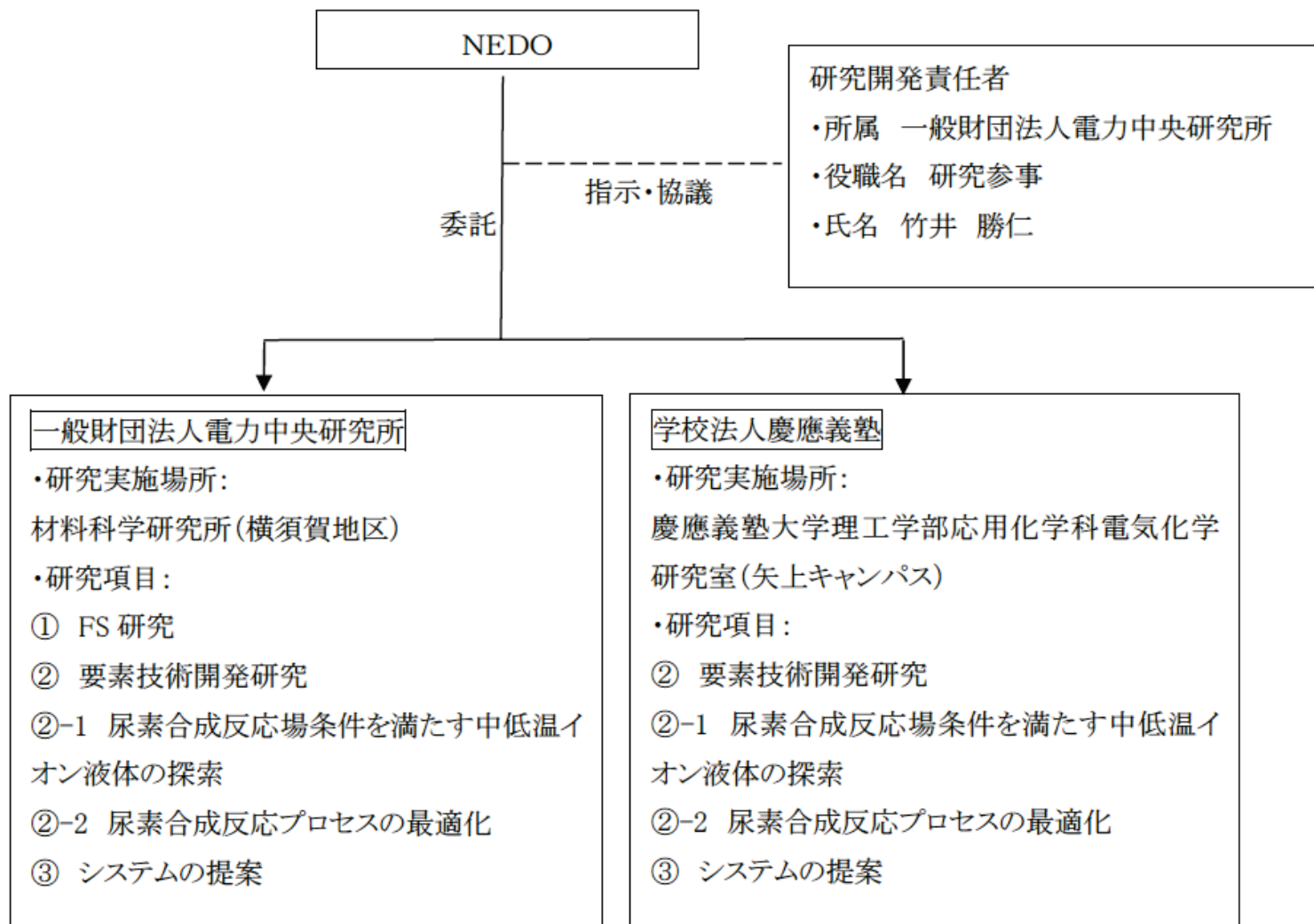
- ・窒素ガスの電解還元による**窒化物イオン(N<sup>3-</sup>)**の生成



- ・**N<sup>3-</sup>とCO<sub>2</sub>と水蒸気の反応**による尿素的生成



# 実施体制



# 研究開発の工程

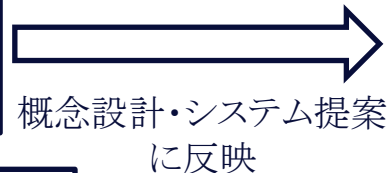
2020年度  
第2四半期

2021年度  
第4四半期

2021年度  
第4四半期

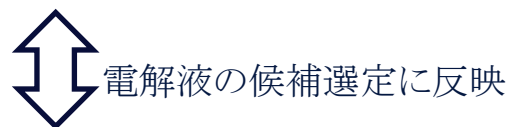
## ①FS研究

- 熱力学計算
- 現状調査



## ②-1 尿素合成反応場条件を満たす中低温イオン液体の探索

- 窒素化学種溶解性および窒素電解還元反応特性
- 窒素電解還元反応生成物の分析手法の探索
- 新規電解液系の探索



## ②-2 尿素合成反応プロセスの最適化

- $N^3$ -と $CO_2$ との反応評価
- 尿素分析手法の確立

## ③システムの提案

- 概念設計の検討
- 運転条件の検討

## ③システムの提案

- 回収方法の検討

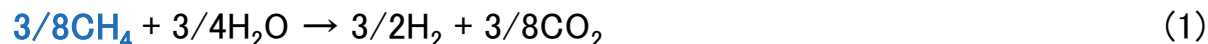
---

# 1. FS研究

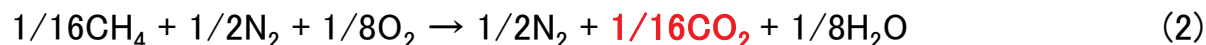
# 現状尿素製造調査－化石原燃料使用－

- メタンの燃焼排ガスから得る窒素を実用プラントでの原料と想定したNH<sub>3</sub>製造工程の反応式

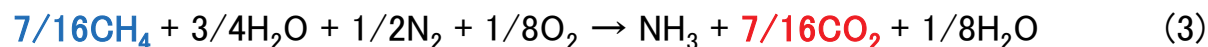
- ◆メタンの水蒸気改質による水素生成



- ◆メタン燃焼による窒素生成(空気からの酸素除去)



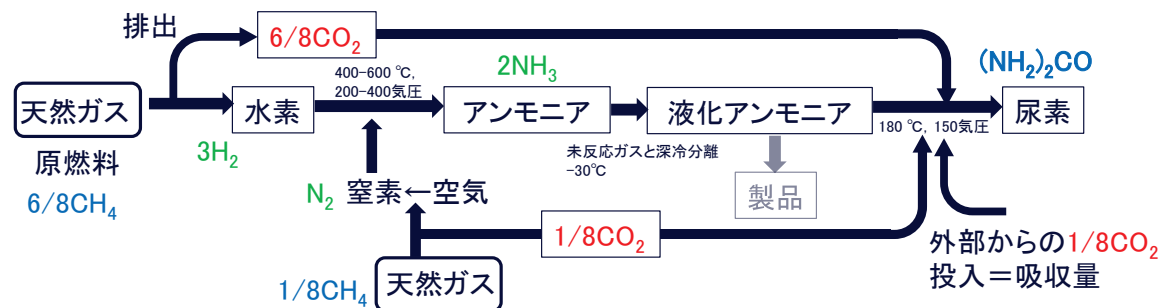
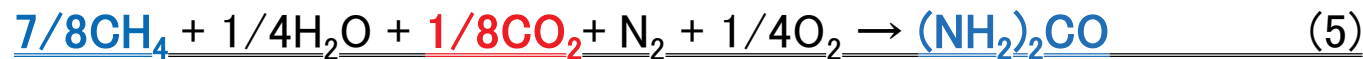
- ◆Harber-Bosch法によるNH<sub>3</sub>合成(1)+(2)



- その後の尿素製造工程の反応式(4)

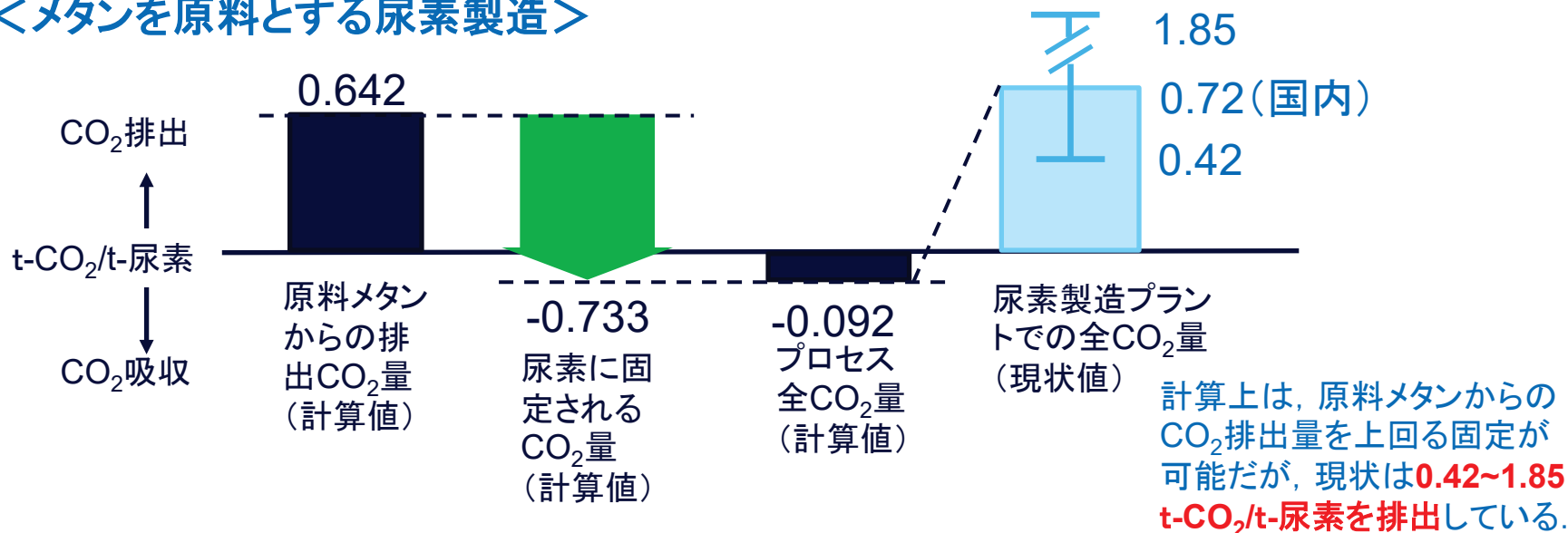


<全反応式は(5)>

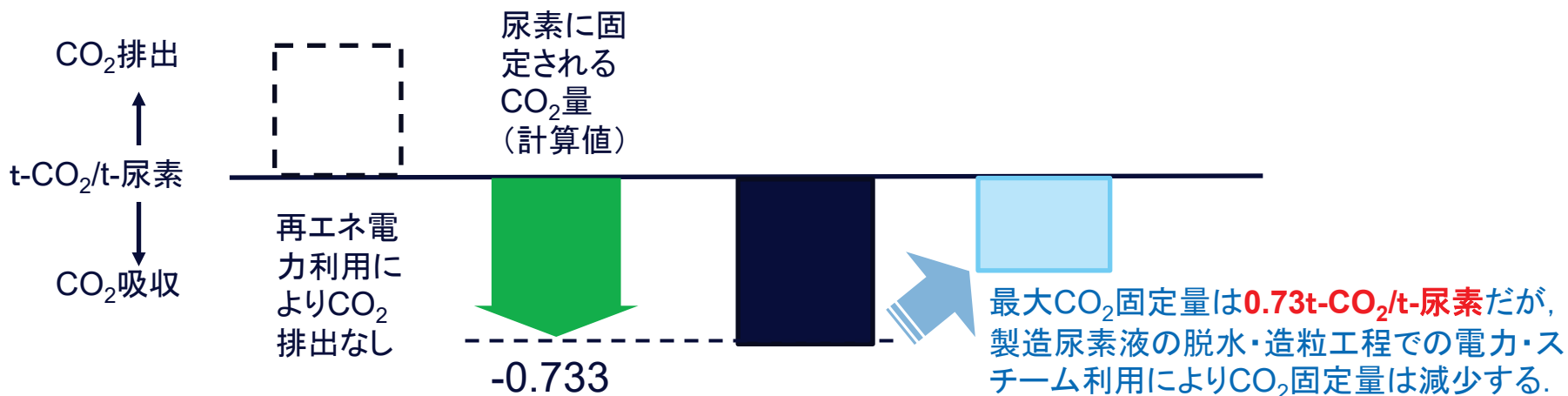


# CO<sub>2</sub>排出量

## <メタンを原料とする尿素製造>

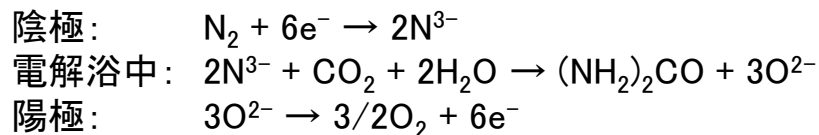


## <提案尿素製造法>

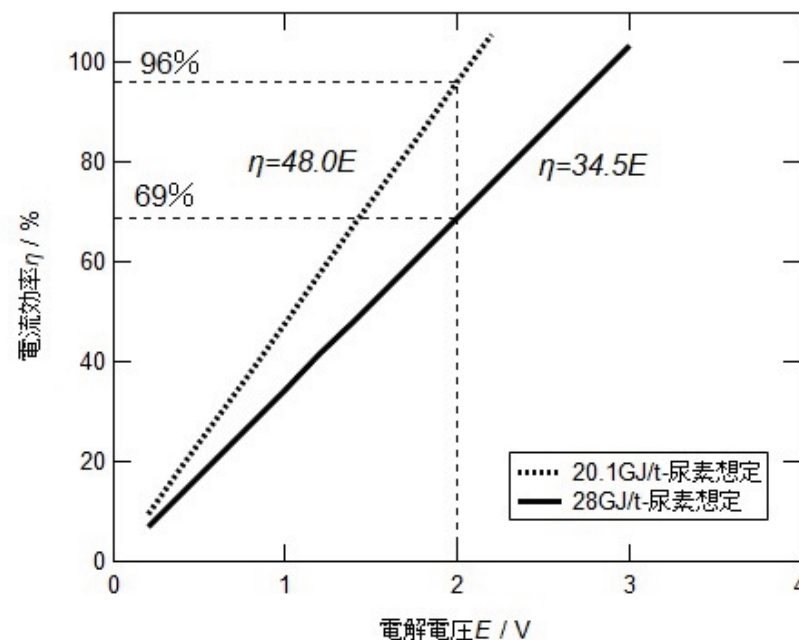




# 製造エネルギー量



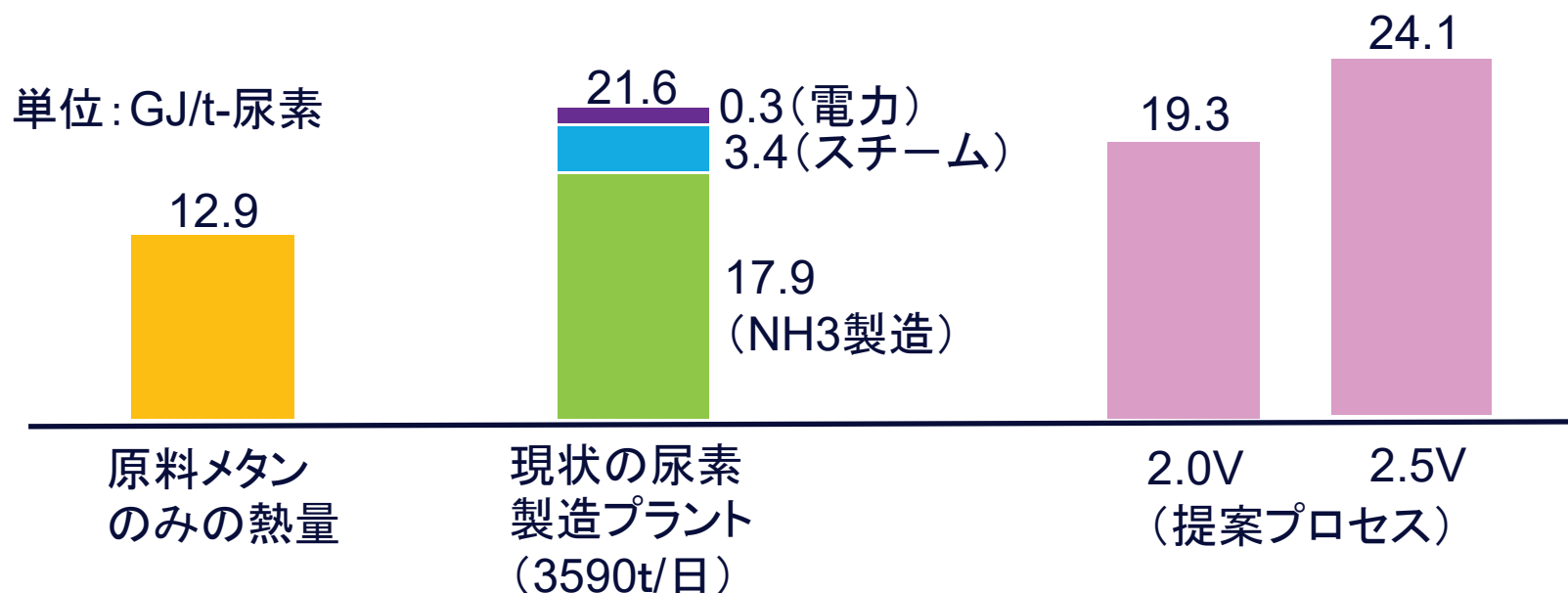
- 各分子の標準生成エンタルピーより求めた標準稼働電解電圧は約**0.94 V**
- 火力発電所排熱が有効利用でき、もしくは電解時のジュール熱を期待して、簡単のため電力のみの投入エネルギーを想定
- 電解電圧を**2 V**とすると、約**69 %**以上の電流効率で本提案方式の優位性
- 100 %**の電流効率を得られる場合、約**3 V**の電解電圧で同程度の投入エネルギー



尿素製造投入エネルギーに対する電解電圧・電流効率の試算

# 製造エネルギー

- 現状の尿素製造工程にはアンモニア製造工程からの供給スチームが利用されるため、両工程の製造エネルギーを正確に分離することは困難
- 商用プロセスでは、尿素水溶液から脱水・造粒工程の投入エネルギーも含まれる
- 提案プロセスでは、投入電力のジュール熱により反応槽の温度維持が確保できると仮定し、高濃度尿素液が得られた場合、約2.3Vで現状尿素プロセス同等の製造エネルギーとなる



# 研究項目と主な成果

---

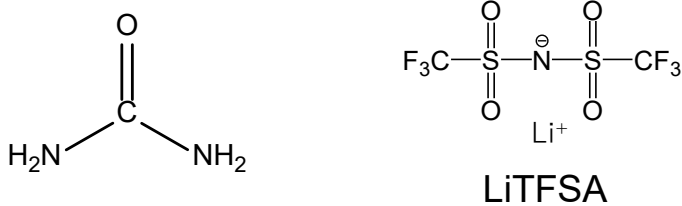
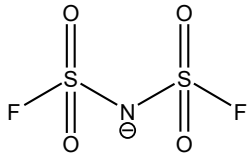
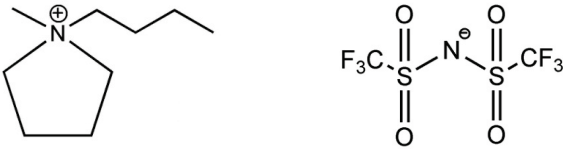
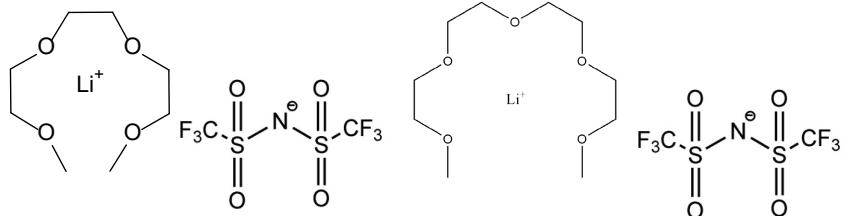
## 1.FS研究

- プロセス動力などを考慮しないメタンからの尿素製造エネルギー計算値は13[GJ/t-尿素]
- 文献調査から, 3590[t-尿素/日]製造規模で22[GJ/t-尿素], 現状尿素製造プロセスでは0.42~1.85[t-CO<sub>2</sub>/t-尿素]のCO<sub>2</sub>排出量
- 尿素製造消費エネルギー, CO<sub>2</sub>排出量, FOB/CFR価格の最新値を把握
- 各種尿素製造法のCO<sub>2</sub>排出・吸収量報告例の調査
- 本提案に類似する特許, 最新文献検索

## 2. 要素技術開発

### 1. 尿素合成反応場条件を満たす中低温イオン液体の探索

# 検討した電解液

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <p>尿素-LiTFSA混合電解液<br/>(深共晶溶媒)</p> |  <p>LiTFSA</p>  |
| <p>アミド系中低温イオン液体<br/>(アルカリ金属塩)</p> | <p>LiFSA-NaFSA (0.41 : 0.59)</p>  <p>FSA<sup>-</sup></p> |
| <p>アミド系中低温イオン液体<br/>(有機カチオン)</p>  |  <p>BMP<sup>+</sup> TFSA<sup>-</sup></p>                 |
| <p>Glyme-Li塩溶媒和イオン液体</p>          |   |

1. N<sub>2</sub>の直接還元の見直し

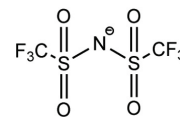
2. 金属リチウムを介したN<sub>2</sub>還元の見直し

# LiTFSA-尿素電解液

LiTFSA : 尿素 = 1:3.5 (Li塩モル比 : 22%)

深共晶溶媒の一種

室温で液体. H. Liang, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9966 (2001).



TFSA<sup>-</sup>  
bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

相図から, この電解液中で尿素が生成すると二相域になり, 尿素が析出して分離できる可能性

電力中央研究所

慶應義塾大学

## 還元安定性の評価

Ag|Ag(I)基準で-2.0 V付近から還元電流を観測.

Li基準で約+1.6 Vに相当.

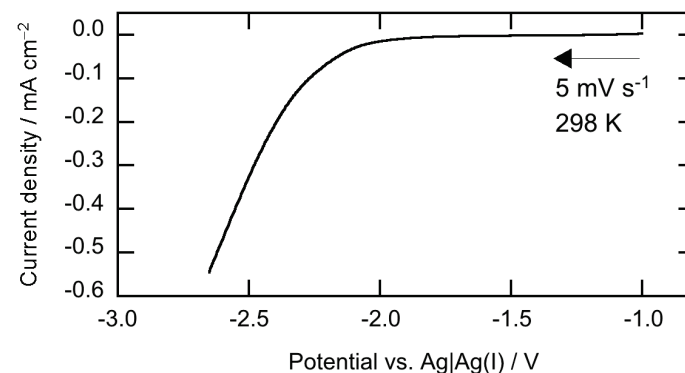
Li金属片を浸漬すると白濁.

↔ 窒素電解還元はLi基準で約0.5 Vで進行する  
(高温溶融塩).

**還元安定性が低く, 窒素電解還元は難しい.**

尿素の水素原子をメチル基に置換すると, 還元安定性の向上が報告.

➡ Li析出・溶解と考えられる電流を観測



25 °CでのPt電極の電位走査測定

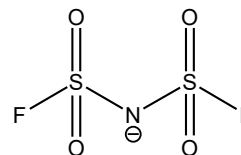
H. Ogawa, *et al.*, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **22**, 8853 (2020).

# アミド系中低温イオン液体(アルカリ金属塩)

アルカリ金属FSA塩の共融混合物

LiFSA-KFSA (0.41-0.59) 共融点: 68 °C

K. Kubota, et al., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3142 (2010).



FSA<sup>-</sup>

bis(fluorosulfonyl) amide

電力中央研究所

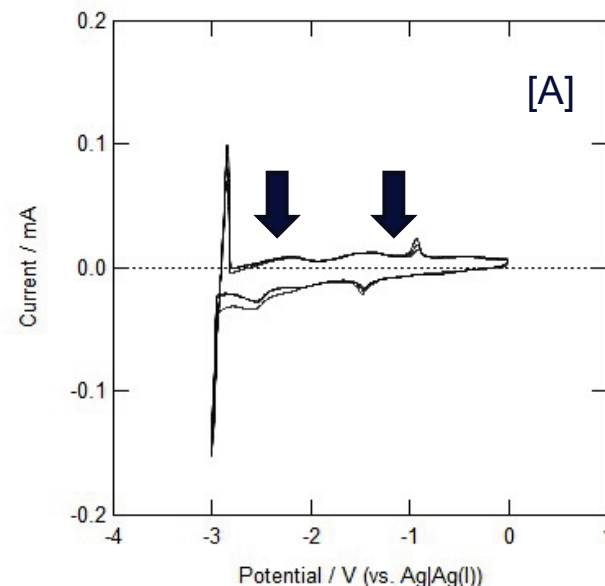
Li<sub>3</sub>Nが分散

アルカリ金属の析出・溶解に帰属できる電流に加えて、酸化還元電流を観測.

➡ 窒素が関与した電極反応が進行している可能性

90 °Cで水蒸気を供給すると電解液が酸性に変化した.

➡ FSA<sup>-</sup>の加水分解によりHFが発生している可能性

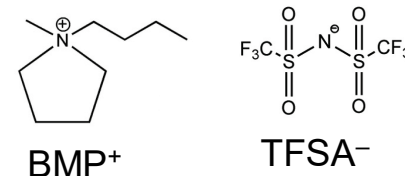


窒素雰囲気におけるNi電極のサイクリックボルタモグラム. 電位走査速度: 10 mV s<sup>-1</sup>.

# アミド系中低温イオン液体（有機カチオン）

## BMPTFSA

1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide



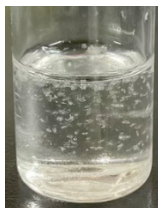
金属リチウムの析出・溶解が可能  
疎水性のため水と相分離  
難揮発性

➡ 生成した尿素の分離回収が容易な可能性.

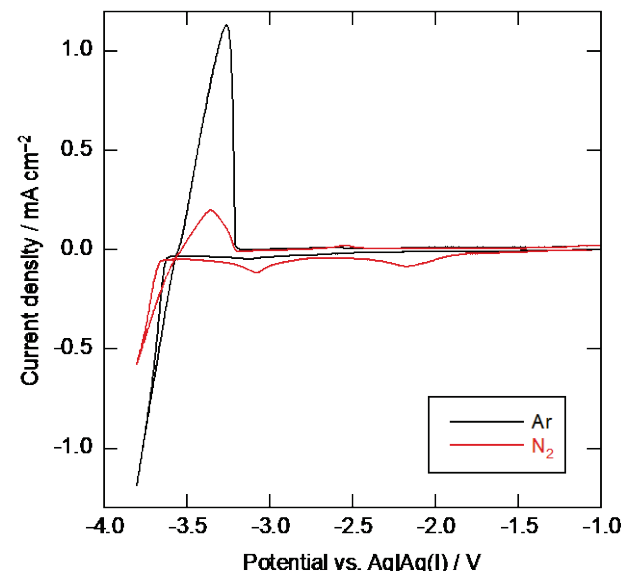
慶應義塾大学

## BMPTFSAおよびLiTFSA/BMPTFSA中での基礎検討

- Li<sub>3</sub>Nは溶解しないが安定に分散.
- BMMPTFSA中への尿素の溶解性は低い(< 5 mM).
- 窒素雰囲気特有の還元電流を観測
- 窒素雰囲気ではLi析出の過電圧が増大



尿素を添加したBMPTFSA



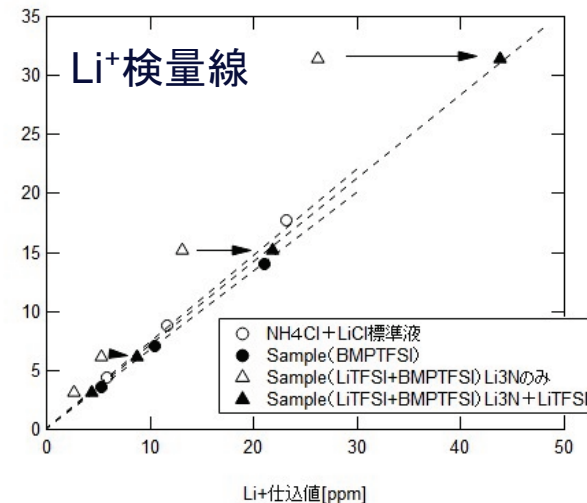
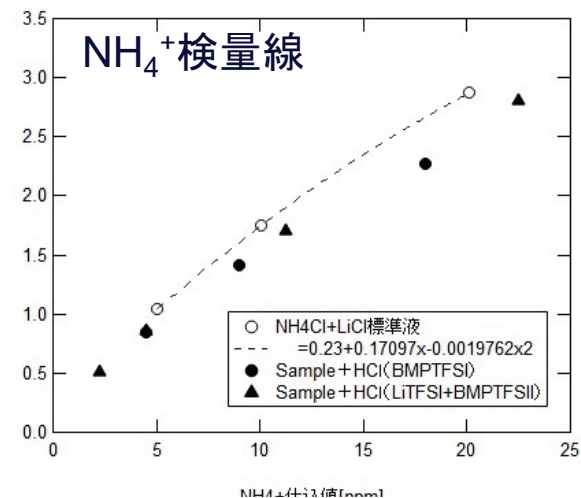
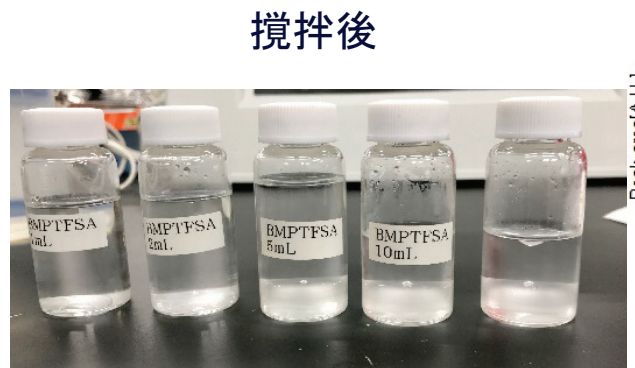
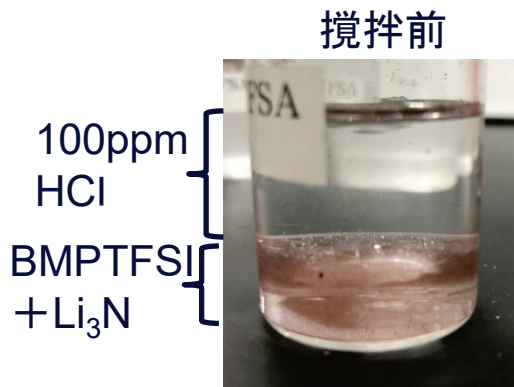
Arおよび窒素雰囲気における1 M LiTFSA / BMPTFSA中でのNi電極のサイクリックボルタモグラム. 電位走査速度: 5 mV s<sup>-1</sup>.



# N<sup>3-</sup>の分析

電力中央研究所

- 電気化学的に生成されるN<sup>3-</sup>を模擬するLi<sub>3</sub>Nは、BMPTFSA中で均一分散する。
- 水溶液中で $N^{3-} + 3H_2O \Rightarrow NH_3 + 3OH^-$ により、アンモニウムイオンとして抽出可能。
- イオンクロマトグラフ分析により、ほぼ仕込み量が定量可能。
- 同時に、Li<sub>3</sub>N起源のLi<sup>+</sup>とLiTFSA起源のLi<sup>+</sup>が抽出される。

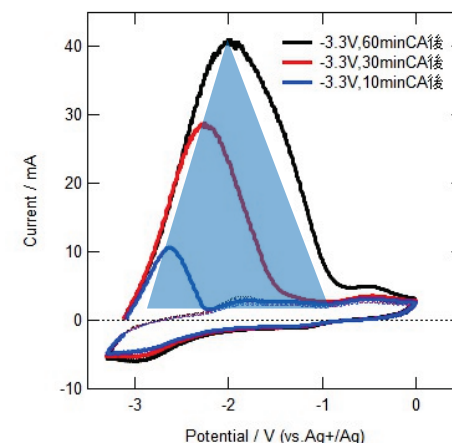
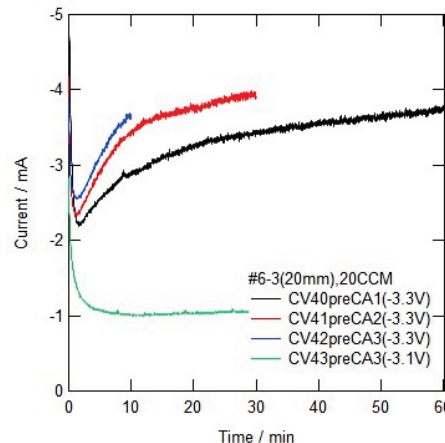
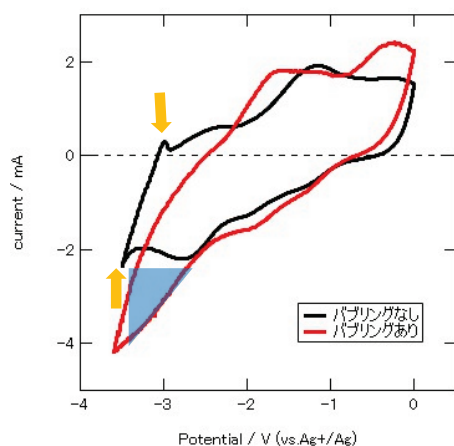
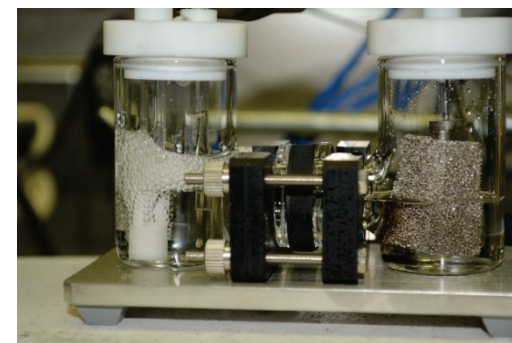
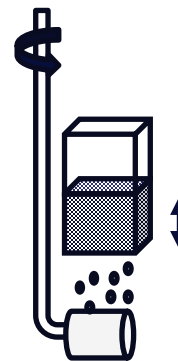


# 窒素電解還元

電力中央研究所

H型セル使用, 参照極 (Ag|Ag(I)) を用い, 実用を想定したNi多孔質電極によるN<sub>2</sub>の電気化学還元を調査

- N<sub>2</sub>バブリング時には、-3.3 Vまで掃引してもLiの析出/溶解が観測されず, 還元容量が増加
- -3.3 Vでの定電位電解後のサイクリックボルタンメトリーでは1サイクル目のみ不可逆な酸化容量
- N<sub>2</sub>のないAr雰囲気中でもこの挙動はあるが, 20-30%容量が多く,  $1/2 N_2 + 3e^- \rightarrow N^{3-}$ が進行している可能性.



Liの析出/溶解が観測されず, 還元容量が増加

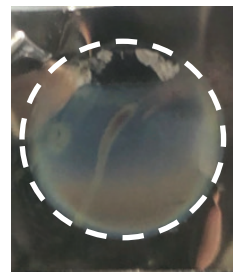
-3.1V~-3.3 Vでの定電位電解

1サイクル目のみ不可逆な酸化容量

# 固体電解質界面相の形成

慶應義塾大学

-3.3 V電解後のNi電極は電解液と接触していた部分に変色



窒素雰囲気におけるBMPTFSA中での-3.3 V vs. Ag|Ag(I)における定電位電解後のNi電極の写真

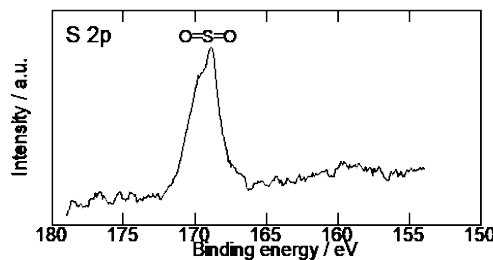
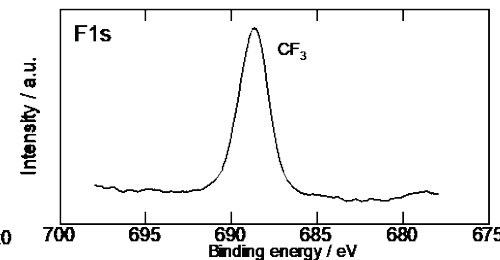
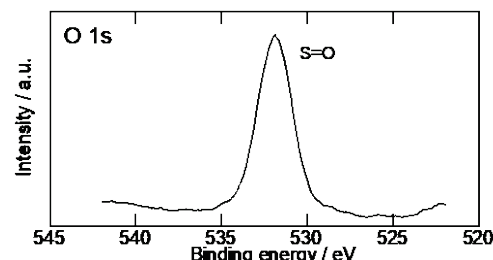
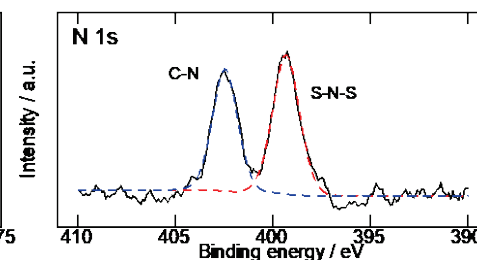
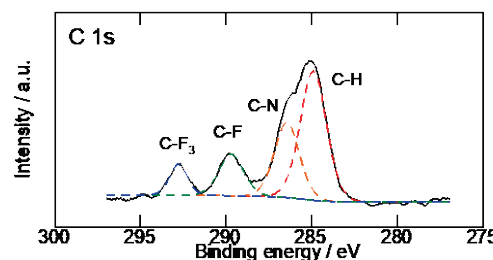
XPSでは電解液由来成分のシグナル



固体電解質界面相 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) がNi電極表面に形成.

SEI形成後はリチウム析出の過電圧が増大.

窒素雰囲気中で形成するSEIが窒素電解還元やリチウム析出にあたる影響を明らかにする必要がある.

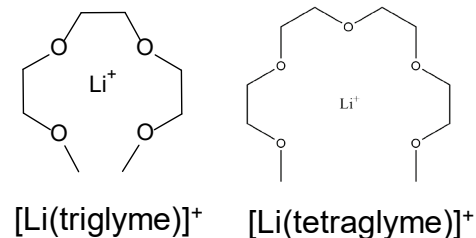


窒素雰囲気下のBMPTFSA中で-3.3 V vs. Ag|Ag(I)における定電位電解後のNi電極のXPSスペクトル.

# Glyme-Li塩溶媒和イオン液体

オリゴエーテルの一種であるglymeとLiTFSAの等モル混合物

Li<sup>+</sup>にglymeが配位した[Li(glyme)]<sup>+</sup>錯カチオンとアニオンからなる。リチウム硫黄電池電解液として検討されている。

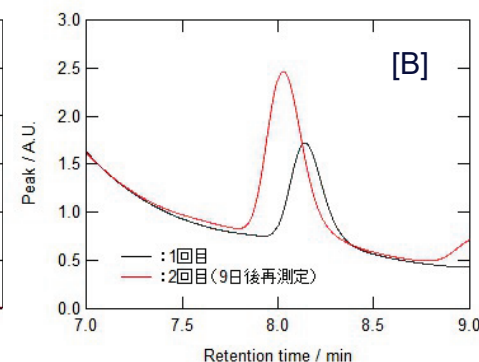
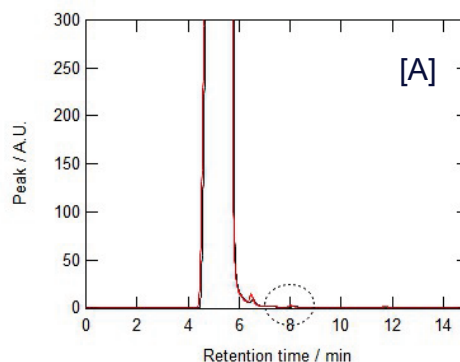
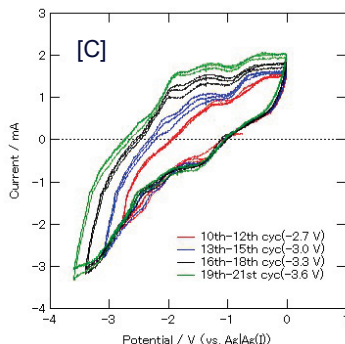
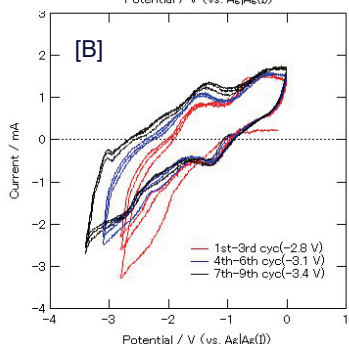
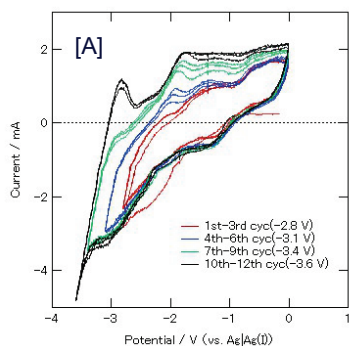


電力中央研究所

N<sub>2</sub>供給によりLi析出溶解電流が消失し、-2.0 V付近に酸化電流。

➡ BMPTFSA中と類似。窒素が関与した電極反応の可能性。

電解後、イオンクロマトグラフィーでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を検出。Li<sup>+</sup>濃度が高く十分な感度ではない。



[Li(triglyme)]TFSAおよび[Li(tetraglyme)]TFSA中での走査カソード下限電位を変化した初期CV測定結果、走査速度10 mV/sec、[A]: N<sub>2</sub>バブリング[Li(triglyme)]TFSA、[B]: N<sub>2</sub>脱気後[Li(tetraglyme)]TFSA、[C]: N<sub>2</sub>バブリング[Li(tetraglyme)]TFSA

定電位電解後の電極に付着した[Li(tetraglyme)]TFSA電解液のイオンクロマトグラム。

# 研究項目と主な成果

## 2-1. 尿素合成反応場条件を満たす中低温イオン液体の探索

|                           |  |
|---------------------------|--|
| 尿素-LiTFSA混合電解液<br>(深共晶溶媒) | 還元安定性が低く電解液候補から除外  |
| アミド系中低温イオン液体<br>(アルカリ金属塩) | 耐還元性はあるが水との反応性が高く不安定のため電解液候補から除外   |
| アミド系中低温イオン液体<br>(有機カチオン)  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• N<sub>2</sub>雰囲気下で新たな電気化学的還元容量が出現. 20-30%の効率でN<sup>3-</sup>生成の可能性.</li> <li>• Li<sup>+</sup>還元による析出反応に対し, 電解液へのN<sub>2</sub>積極導入によりN<sub>2</sub>の関与する還元反応が競合.</li> <li>• 電気化学反応生成物N<sup>3-</sup>を模擬したLi<sub>3</sub>Nが均一分散. 酸性水溶液によりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>としてほぼ全量溶媒抽出可能であることをイオンクロマトグラフ分析より明示.</li> <li>• 定電位電解では十分な通電電氣量が得られず, イオンクロマトグラフ分析では、期待される生成物N<sup>3-</sup>を同定できず.</li> <li>• Ni電極上にSEIが形成.</li> </ul> |
| Glyme-Li塩溶媒和イオン液体         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• アミド系中低温イオン液体(有機カチオン)と類似の挙動.</li> <li>• N<sup>3-</sup>生成の可能性を示すNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を検出したが, 高Li<sup>+</sup>濃度であるため, 分析での分離能が低下した可能性.</li> </ul>   |

---

## 2. 要素技術開発

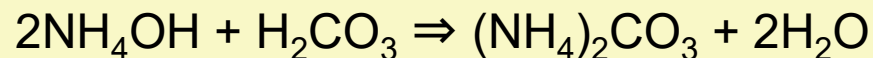
### 2. 尿素合成反応プロセスの最適化

# N<sup>3-</sup>とCO<sub>2</sub>の反応性

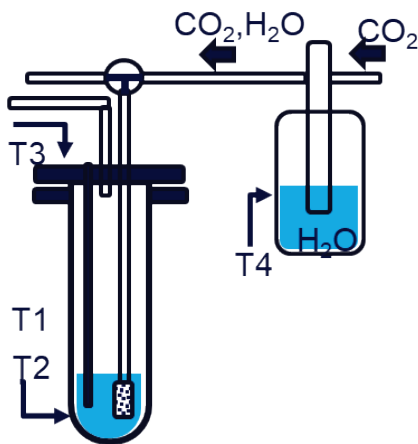
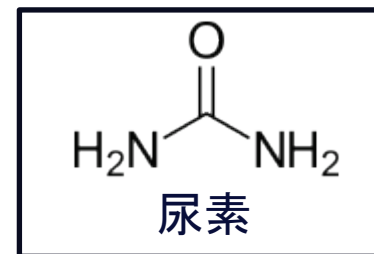
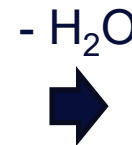
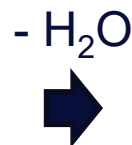
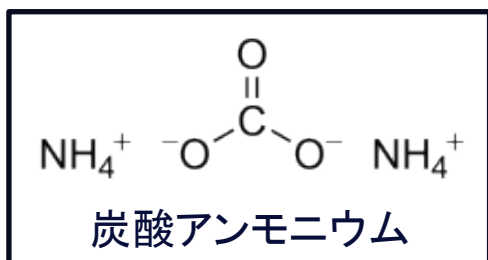
電力中央研究所

BMPTFSA中ではN<sup>3-</sup>の生成が期待され、さらにH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>との反応により炭酸アンモニウムの生成が期待される。

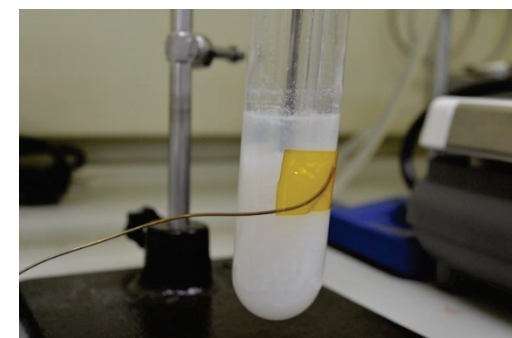
適当な脱水により尿素合成が期待できる。



現時点ではLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の生成を確認、アンモニウムが強アルカリ中で揮発した可能性。



CO<sub>2</sub>バブリング中



H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>バブリング後

# 尿素分析手法の検討

慶應義塾大学

- ・BMPTFSAへの尿素の溶解度は低く分散
- ・BMPTFSAは疎水性で水と相分離



ラマン分光による直接分析  
溶媒抽出による水相中の濃度分析

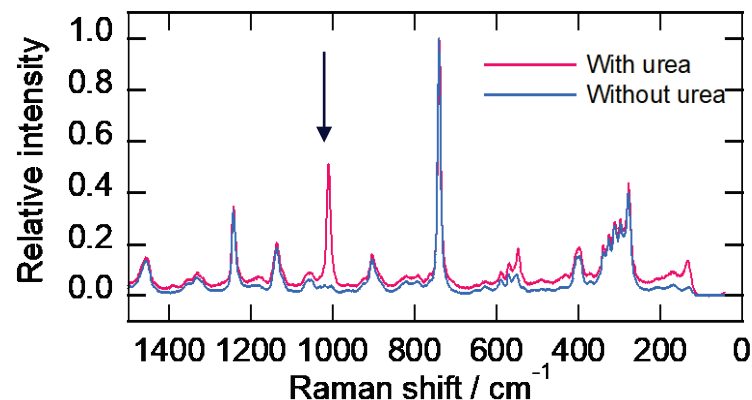
## ラマン分光による尿素の分析

ガラス製反応容器に測定可能.  
電気化学, 昇温と組み合わせた測定が比較的容易.

### 尿素が分散したBMPTFSAの分析

イオン液体由来のシグナルに加えて尿素中のC-N結合に帰属できるラマンバンドを1011  $\text{cm}^{-1}$ に観測.

イオン液体中における尿素生成をリアルタイムに分析できる可能性



ニートBMPTFSAおよび尿素が分散したBMPTFSAのラマンスペクトル.



# 尿素分析手法の検討

慶應義塾大学

## 溶媒抽出による水相中の濃度分析

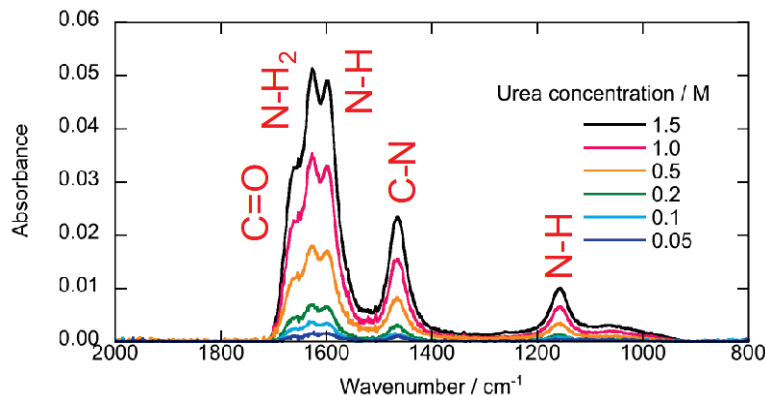
従来の尿素水溶液分析  
JIS K2247-2 附属書J

- ・10% (1.7 M相当) を超える濃度尿素水溶液に適用.
- ・定性分析のみで定量分析は不可.

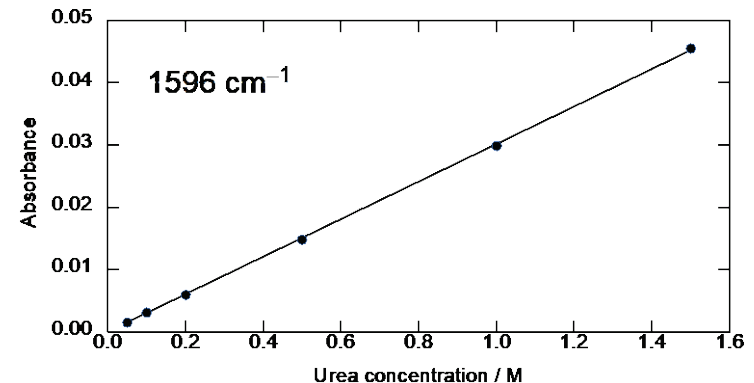
## 一回反射全減衰法 (ATR) 赤外吸収分光による分析方法を検討

水の吸収によるバックグラウンドを考慮することで50 mM (0.3 wt%相当) でも吸収を観測.  
JIS規格よりも低濃度での尿素定量分析に成功.

水相に抽出した尿素的の定量に適用できる.



尿素水溶液のFT-IRスペクトルの濃度依存性. バックグラウンドスペクトル: 蒸留水.



尿素水溶液の赤外吸光度の検量線 (1596 cm<sup>-1</sup>)

# 尿素分析手法の検討

慶應義塾大学

## ラマン分光による分析方法を検討

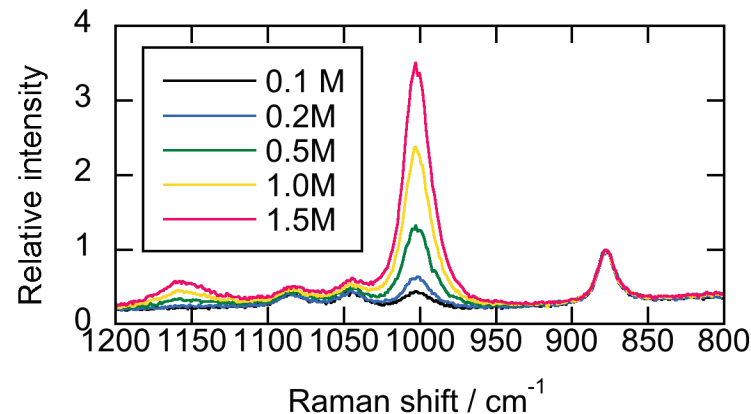
尿素水1.0 mLに対してエタノールを50  $\mu$ L 加え, エタノールの887  $\text{cm}^{-1}$ における散乱強度でスペクトルを規格化.

## ピークフィットによるベースライン補正

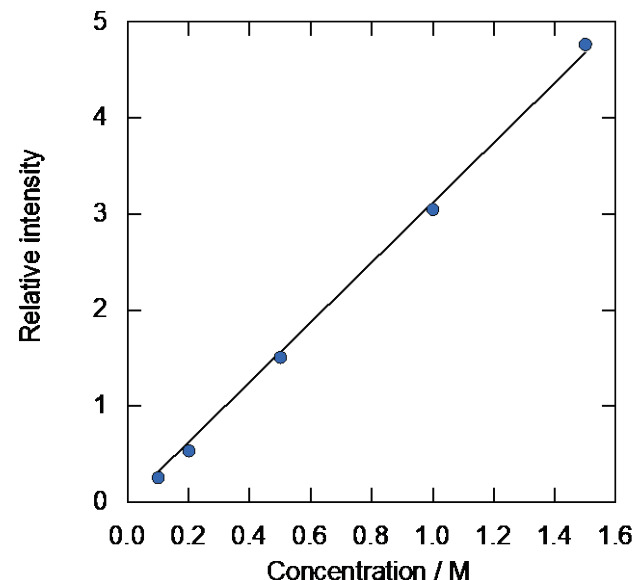
➡ サンプル中の尿素濃度に応じたラマン散乱強度を観測.

ラマン分光でもJIS規格よりも低濃度での尿素定量分析に成功.

水相に抽出した尿素的の定量に適用できる.



エタノールを添加した尿素水溶液のラマンスペクトル



エタノールの887  $\text{cm}^{-1}$ で散乱強度に対する1003  $\text{cm}^{-1}$ 相対強度の検量線.

# 研究項目と主な成果

## 2-2. 尿素合成反応プロセスの最適化

- $\text{Li}_3\text{N}$ を含むイオン液体に $\text{CO}_2$ を供給すると温度が上昇.
- $\text{Li}_3\text{N}$ を含むBMPTFSAへの $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ バブリングでは,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ が生成.  $\text{NH}_4^+$ 成分は溶液が強アルカリのため揮発したと考察
- HPLCにより, イオン液体成分の干渉を受けずに1-5000ppmの尿素定量化可能
- ラマン分光によりイオン液体中に分散した尿素の検出ができた.
- 赤外吸収およびラマン散乱測定により水溶液中の尿素の定量分析に成功.

---

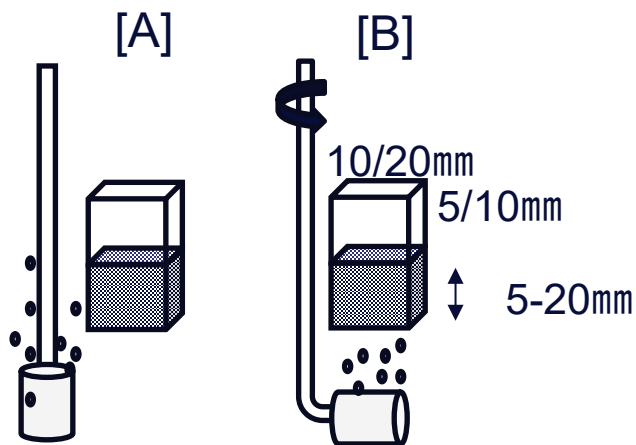
## 3. システムの提案

# 電解条件の高効率化

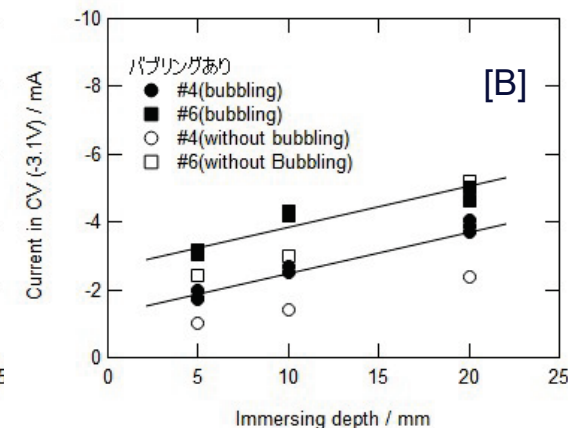
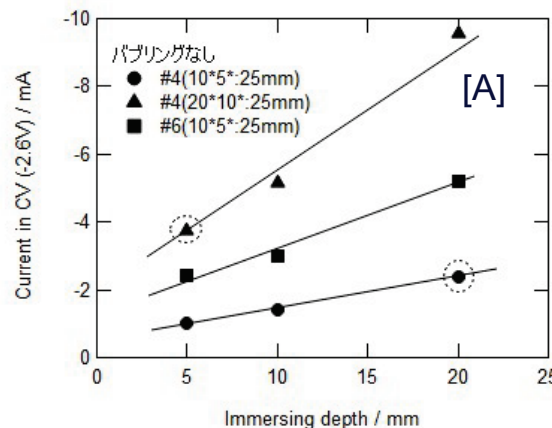
電力中央研究所

多孔質Ni電極を用いる場合,

- N<sub>2</sub>バブリングは電極下部より吹き込み, 上昇する気泡を電極に当てることで還元電流が増加する. 反応物N<sub>2</sub>の供給以外に生成物拡散の効果も考えられる.
- 多孔質Ni電極の電解液表面断面部も関与するが, 主に電極浸漬部が還元反応の有効な表面積となる.
- 多孔質の細孔は平均孔径0.85 mmよりも0.54 mmの小孔径の方が電流は増加する.



有効面積を検討するための電極・円筒ガス噴射管(気泡)の配置模式図



細孔径が異なるNi電極のN<sub>2</sub>バブリングなし[A]／あり[B]での還元ピーク電流値の浸漬深さ依存性

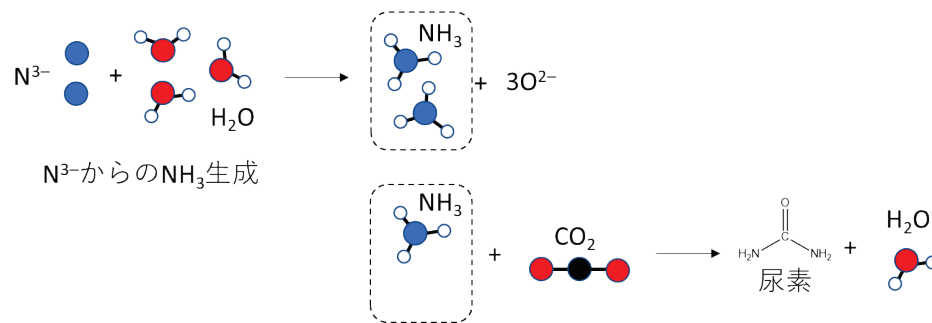
# 運転条件の検討 -ガス供給順序-

慶應義塾大学

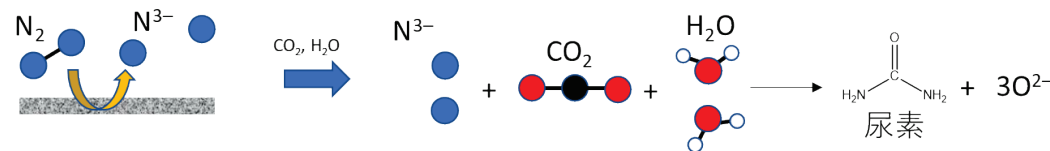
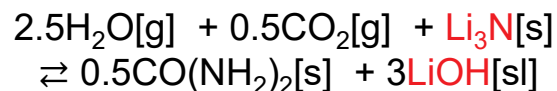
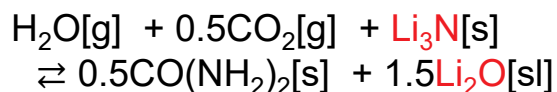
熱力学計算で反応の自発性を評価

## 1. NH<sub>3</sub>後にCO<sub>2</sub>と反応

非自発過程 ( $\Delta G > 0$ )



## 2. NH<sub>3</sub>を生成せずにCO<sub>2</sub>と反応



自発過程 ( $\Delta G < 0$ ), 低温程 $\Delta G$ は負に大きい

尿素合成にはH<sub>2</sub>Oの供給が必要.

CO<sub>2</sub>と未反応のN<sup>3-</sup>がH<sub>2</sub>Oと反応するとNH<sub>3</sub>を生成して安定化.



H<sub>2</sub>Oの供給はCO<sub>2</sub>と同時あるいはCO<sub>2</sub>供給後にする必要.

# 運転条件の検討 -水蒸気量-

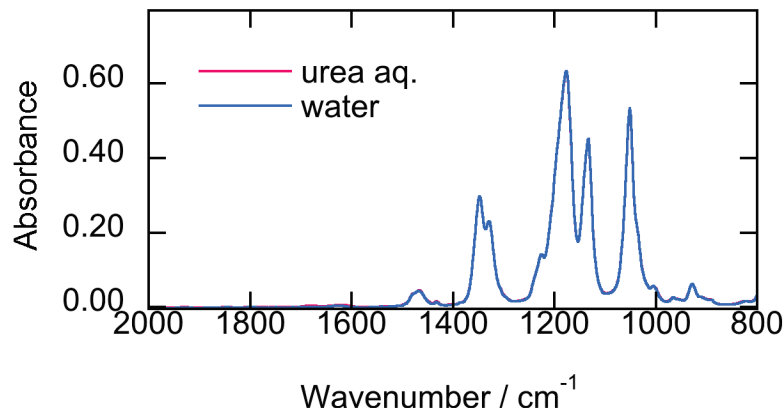
慶應義塾大学

BMPTFSAは疎水性のイオン液体であるが、1 wt%の水分が溶解する。供給する水蒸気量が過剰だと、イオン液体中にH<sub>2</sub>Oが残存する。

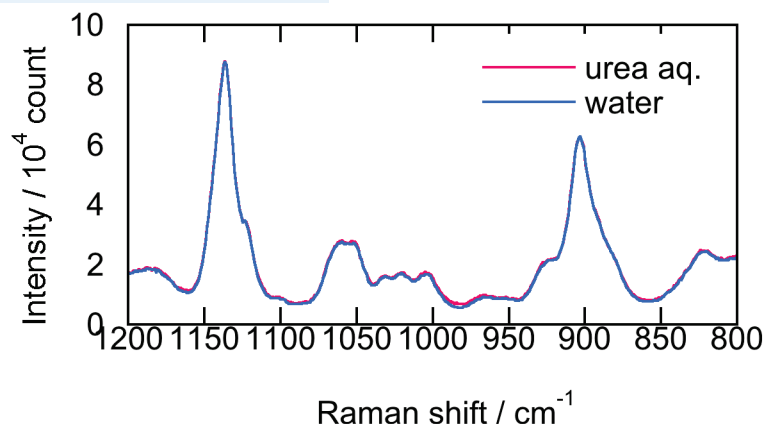
- ・水の還元がより高い電位で進行
- ・BMPTFSAには尿素がほとんど溶解しなくても、尿素は水の溶解度が非常に高いので、水ドメインに溶け込んでしまう可能性あり。

高濃度(30 wt%)尿素水溶液と接触したBMPTFSA中の尿素の存在を調べることで検証。赤外・ラマンスペクトルとも尿素に帰属される有意なシグナルは観測されなかった。

➡ 微量水分が尿素分離回収にあたる影響は小さい。



尿素水と接触したBMPTFSAの赤外吸収スペクトル



尿素水と接触したBMPTFSAのラマンスペクトル

# 尿素回収方法の検討 -溶媒抽出-

慶應義塾大学

BMPTFSA中で尿素の溶解度は低い(< 5 mM). ➡ 生成尿素を固体として分離回収

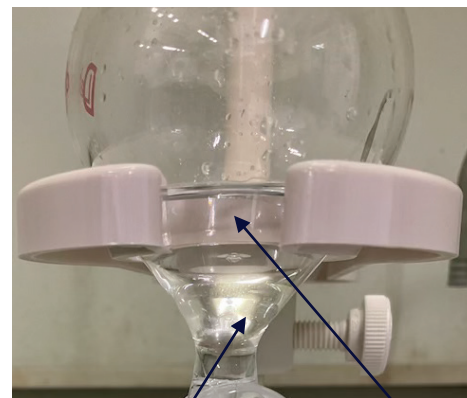
↔ イオン液体の粘性率は高く、濾別には時間を有する。  
遠心分離を行っても分離は困難。

BMPTFSAは疎水性。  
水と接触すれば、尿素溶解度の高い水相に抽出できる可能性。

抽出によりイオン液体が透明化

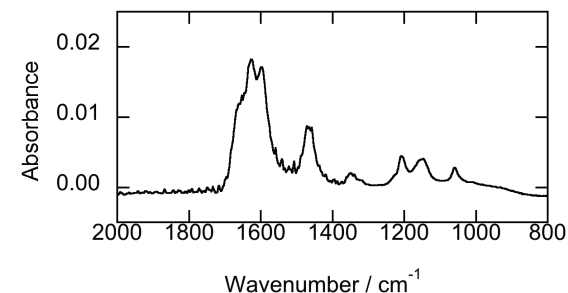
確立した尿素水の定量分析を適用

- ・赤外, ラマン分光ともに水相中に尿素のシグナルを観測。
- ・1回の抽出作業でイオン液体中の尿素の94%を回収できた。

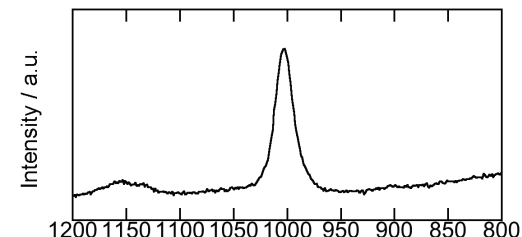


水相(上層)

イオン液体相(下層)  
抽出作業により透明化



水相の赤外吸収スペクトル



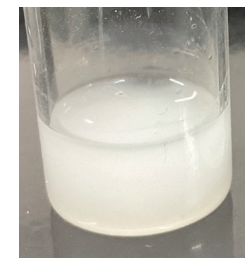
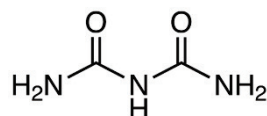
水相のラマンスペクトル



# 副生成物の分離

慶應義塾大学

想定副生成物: ビウレット



ビウレットを加えたBMPTFSA

BMPTFSA中へのビウレットの溶解性は低い

水への溶解性も低い (< 100 mM).

目的生成物の尿素は水に易溶

➡ 溶解度の差を利用して目的生成物である尿素と分離できる可能性.

# 尿素回収方法の検討 –加熱減圧による昇華–

慶應義塾大学

尿素は加熱減圧により昇華する.

BMPTFSAは難揮発性.



生成尿素を固体として分離回収

尿素を分散したBMPTFSAを90 °Cで減圧(ポンプ到達圧:1.3 Pa)

フランジ低温部に無色の針状, 粒状結晶.

結晶は水に易溶. 赤外, ラマン分光ともに尿素的シグナルを観測.

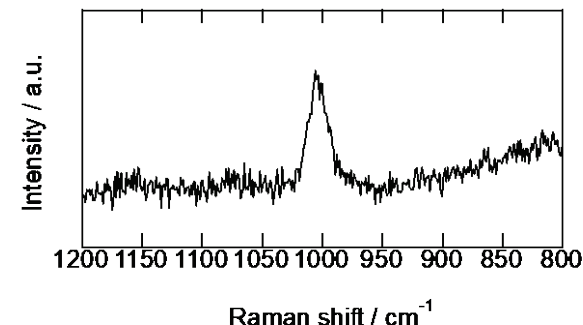


加熱減圧操作によりイオン液体中の尿素を分離回収可能

化学量論比よりも水蒸気を過剰に供給した場合, 減圧により残存水分も除去可能. 電解液の再生を兼ねる

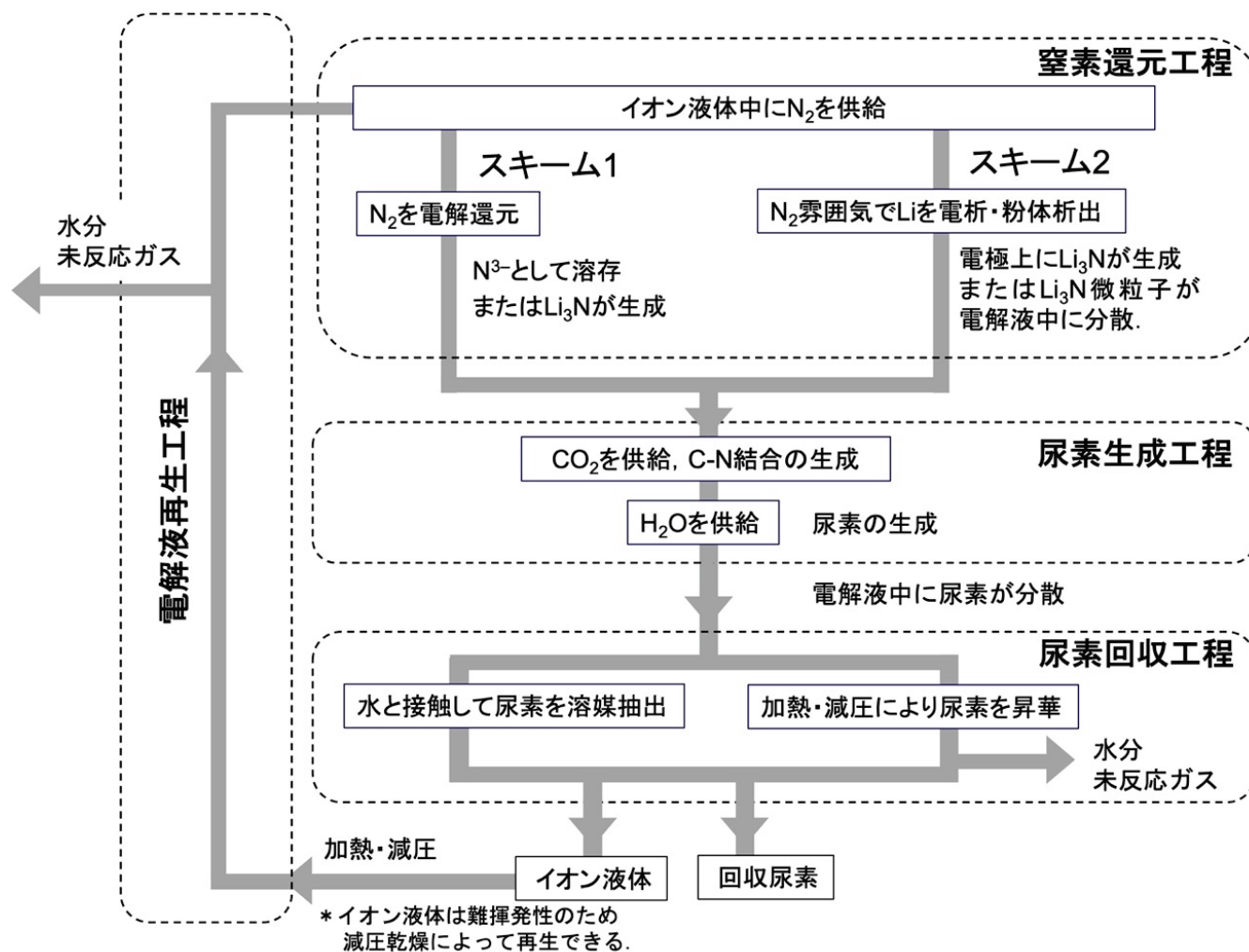


昇華による回収実験後の冷却フランジ部の様子



冷却フランジ上に付着した回収物を溶解した水溶液のラマン散乱スペクトル.

# 概念設計



# 研究項目と主な成果

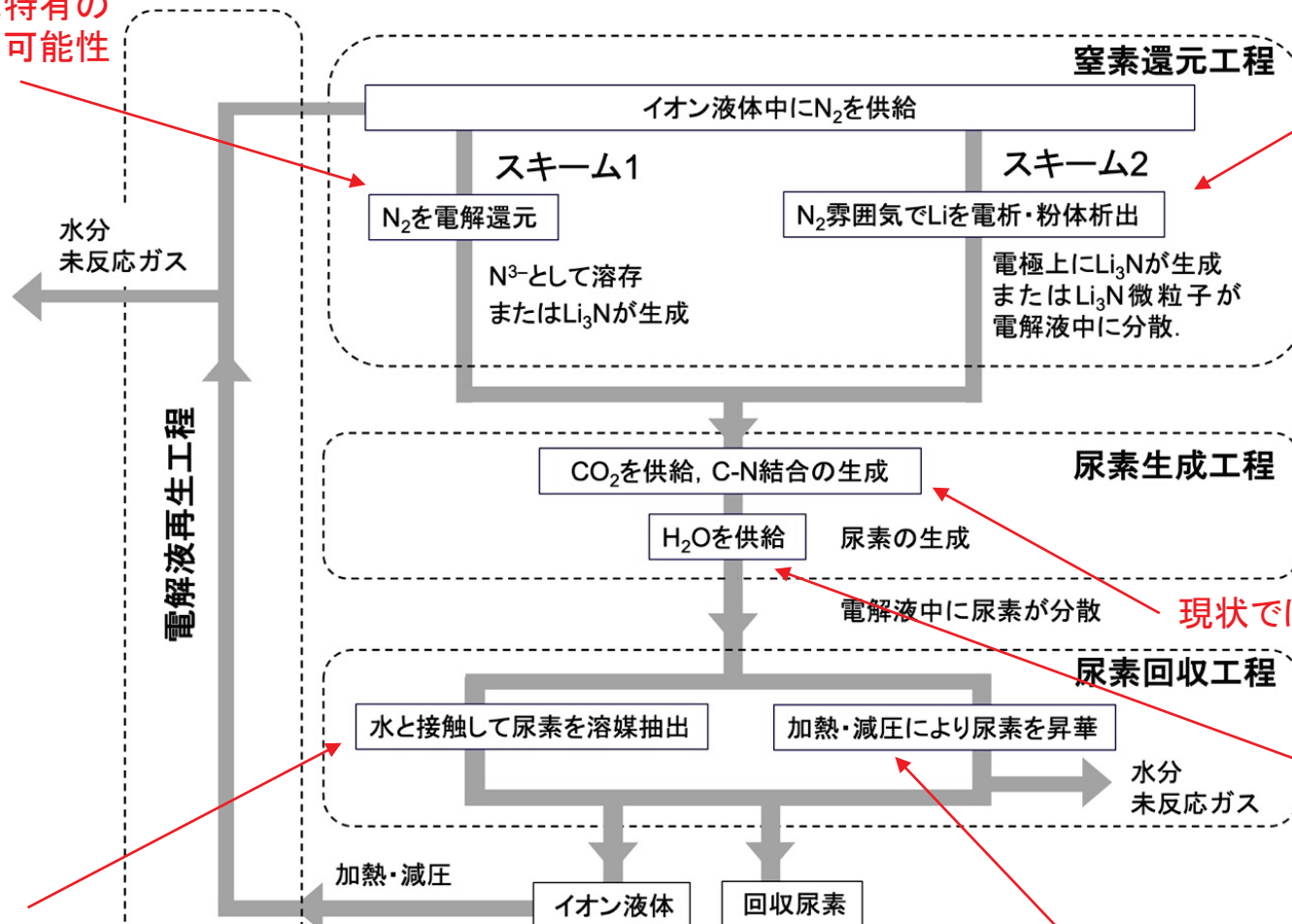
## 3. システムの提案

- 水との接触による溶媒抽出または減圧下での加熱による昇華により尿素を分離回収できることを確立した分光学的手法により確認した。
- 特に溶媒抽出による方法では、一回の抽出操作によりイオン液体中に含まれる尿素の94%を回収できた。
- 熱力学的計算によるH<sub>2</sub>O導入工程と電解浴水分管理の検討により、CO<sub>2</sub>は水蒸気よりも先行、あるいは同時に供給することによりNH<sub>3</sub>生成を抑制する必要がある。
- 供給水蒸気量が化学量論比よりも過剰でイオン液体中に少量の水が溶解しても、生成尿素の分離回収には大きく影響しない。
- 実用模擬多孔質電極での反応部、N<sub>2</sub>ガス導入位置を調査し、小孔径で通電電流が増加すること、その電流値は液浸漬部体積(浸漬深さ)に依存すること、N<sub>2</sub>を電極下部から導入することで電極浸漬部がより有効に機能することを実験的に明らかにした。

# まとめと今後の方針

窒素雰囲気特有の  
反応進行の可能性

窒素雰囲気ではリチウム析出の過電圧が増大。  
Ni電極上にSEIの形成



現状ではLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の生成を確認

過剰H<sub>2</sub>Oの供給は  
尿素回収には影響  
しない。

溶媒抽出により  
94%の尿素を  
回収可能。

昇華により針状  
および粒状の  
尿素を回収

\*イオン液体は難揮発性のため  
減圧乾燥によって再生できる。

# まとめと今後の方針

---

## <現状の課題>

- 還元安定性の高い電解液の探索
- 窒素電解反応の特定と電流効率の向上
- $\text{N}^3\text{-}$ と $\text{CO}_2$ の反応によりC-N結合が生成する反応条件の検討

## <今後の方針>

反応機構の解明など基礎的知見の蓄積が必要.