

## 濃縮かん水を用いた CO<sub>2</sub> の回収・再資源化技術の開発

-水素雰囲気下での炭酸塩からの炭化水素製造に対する触媒金属の影響-

日大生産工(院) ○中里 舞, 日大生産工 岡田昌樹

### 1. 緒論

#### 1.1 製塩プロセスにおける資源利用

製塩プロセスでは、イオン交換膜を用いた電気透析により海水中の約30%の塩分をNaClとして回収した後、さらに溶存するKを回収し、脱K苦汁を排出している。ここで脱K苦汁中に高濃度で溶存するCaおよびMgに注目すると製塩プロセス全体でのコスト削減や資源の有効利用の観点から新規回収技術や利用技術の開発が望まれている。

一方、二酸化炭素排出量削減に対する社会的要求の高まりを受けて製塩ボイラーをはじめとする排煙中CO<sub>2</sub>の回収が求められている。

これまでこれら二つの課題を同時に解決するためのアプローチとして製塩ボイラー排煙中のCO<sub>2</sub>と脱K苦汁中のCa・Mgの反応晶析による炭酸塩の製造を検討してきた。その結果、脱硫・脱硝後の排ガス組成のファインバブルを脱K苦汁に導入することで、極めて効率よくドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) とよばれる CaCO<sub>3</sub> と MgCO<sub>3</sub> からなる複塩の形で二酸化炭素を回収できることを明らかにしている。

#### 1.2 CO<sub>2</sub> の有価資源への転換

カーボンニュートラルの実現に向けた取り組みとして排ガス中の CO<sub>2</sub> を分離・回収し、新たな製品の製造に利用する CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) が注目されている。CO<sub>2</sub> を有価資源へと転換する技術としては、メタネーション<sup>2)</sup>、ジメチルカーボネート合成<sup>3)</sup>、そして電気化学的還元<sup>4)</sup>などが検討されている。一方、新しい CO<sub>2</sub> の還元方法として炭酸塩を原料とした反応が報告されている。

Jagadeesan ら<sup>5)</sup>は、共沈法を用いて調製した CaCO<sub>3</sub> と酸化鉄の混合物 (FeCaCO) を原料に、H<sub>2</sub> 雰囲気下、反応温度 673 K、反応時間 2h の条件で炭化水素の直接合成を検討しており、FeCaCO 中の Fe/Ca 物質質量比 (x:0.0-5.0) が生成物に与える影響について報告している。その結果、Fe が存在しない場合 (x=0) には熱分解生成物である CO<sub>2</sub> のみが検出され、その収率は 5% 程度であった。これに対し、

同じ反応雰囲気下、x=5 の条件では CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、CO、CO<sub>2</sub> が生成物として検出され、特に炭化水素の中では C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が高い収率 (7%) で得られたと報告している。

また、Yoshida ら<sup>6)</sup>は触媒金属として Pd および Ir を担持した CaCO<sub>3</sub> を炭素源としたメタン合成について検討している。その結果、触媒金属を担持していない試料を用いて反応を行った場合、反応温度 700-773 K の範囲では CO を、773 K 以上では CO<sub>2</sub> の生成を確認したが、CH<sub>4</sub> をはじめとする炭化水素の生成は見られなかった。しかし、触媒金属を担持した場合、反応温度 573 K という極めて低い反応温度から CH<sub>4</sub> が得られたと報告している。

そこで本研究では、二酸化炭素排出量の削減や炭素循環型社会の構築を目指し、ボイラー排煙中 CO<sub>2</sub> の回収技術としての炭酸塩の製造技術とその炭酸塩の還元による有用資源化技術という二つの技術を組み合わせた複合プロセスの開発を考えた。本報告では CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を原料とした反応を検討する前段階として、市販の CaCO<sub>3</sub> を用い、触媒としての機能を有する金属種の存在が、その分解生成物に与える影響を検討した結果について報告する。

### 2. 実験装置および方法

#### 2.1 Ni を複合化した反応試料の調製

0.1 mol/L の Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、0.2 mol/L の NH<sub>4</sub>OH および 1.0 g の CaCO<sub>3</sub> を混合した後、遠心分離機によって沈殿させた試料を 373 K で乾燥させた。乾燥後の試料を、前処理として空気雰囲気下、573 K で 120 min 焼成した。試料中の Ni 濃度は、原子吸光分析を用いて測定した。

また、あわせて Ni/Ca 比が同程度となるように試薬の NiO を物理混合した試料を調製し、前処理として空気雰囲気下、573 K で 120 min 焼成した。それぞれの反応試料の熱分解挙動は熱重量測定 (TG) を用いて評価した。

#### 2.2 水素化反応

H<sub>2</sub> 流通下 (体積流量 50 mL/min), 反応温度 673 K で 120 min 間反応を行った。実験には Ni を担持

Development of recovery and recycling technology of CO<sub>2</sub> using concentrated seawater

-Influence of catalysts metal on hydrocarbon production from carbonates under hydrogen gas atmosphere-

Mai NAKAZATO, Masaki OKADA

したCaCO<sub>3</sub> (NiO/CaCO<sub>3</sub>) ならびにNiOを物理混合したCaCO<sub>3</sub> (NiO+CaCO<sub>3</sub>) を用いた。また、比較として同じ反応条件下において、Niが添加されていないCaCO<sub>3</sub>の水素化反応も行った。実験は試料1.0 gを反応管内に充填し、H<sub>2</sub>で気相ガスを置換した後、H<sub>2</sub>ガス流通下において、反応器を加熱し、反応温度673 Kに到達した時点で反応開始とした。反応温度に至る昇温過程での生成物および反応時間0 min, 60 min, 120 minで得られた生成物はGC-FID(島津製作所製, GC-2010, Column: CP-PoraPLOT-Q)およびGC-TCD(島津製作所製, GC-2014, Column: Shincarbon-ST)を用いて定性ならびに定量を行った。

H<sub>2</sub>雰囲気下での反応前後の試料の状態はXRD測定を用いて結晶構造の確認を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 金属担持がCaCO<sub>3</sub>の熱分解挙動に及ぼす影響

空気流通下(体積流量 100 mL/min), 昇温速度 30°C/min の条件で CaCO<sub>3</sub>, NiO/CaCO<sub>3</sub> ならびに NiO+CaCO<sub>3</sub> の熱重量測定(TG)を行った結果を Fig.1 に示す。CaCO<sub>3</sub> および NiO+CaCO<sub>3</sub> の TG 曲線は 600°C 以降から一段階の重量減少が確認されたのに対し、NiO/CaCO<sub>3</sub> は低温側より段階ごとの重量減少がみられた。これは、Ni を担持させたことで、一段階目(100°C付近)の脱水、二段階目(400°C付近)の Ni 塩の脱炭酸、そして、三段目(650°C付近)の CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸がそれぞれ起きたと考えられる<sup>7)</sup>。

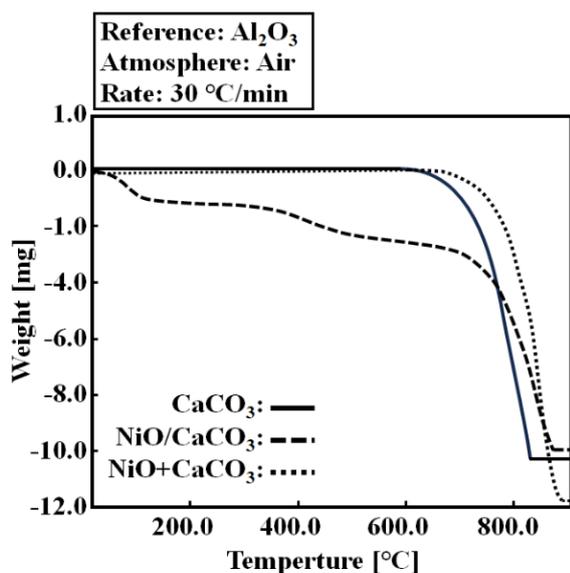


Fig.1 TG curves for thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub>, NiO/CaCO<sub>3</sub> and NiO+CaCO<sub>3</sub>

#### 3.2 金属担持がCaCO<sub>3</sub>の水素還元反応に及ぼす影響

NiO/CaCO<sub>3</sub>, NiO+CaCO<sub>3</sub> および Ni が添加されていない CaCO<sub>3</sub> の水素化反応を行った結果、Ni が添加されていない CaCO<sub>3</sub> では、いずれの反応時間においても気体の生成物は確認できなかった。一方、炭酸カルシウムに触媒として NiO を複合化した NiO/CaCO<sub>3</sub> ならびに NiO+CaCO<sub>3</sub> では生成物として CH<sub>4</sub> の生成が確認された。このとき、673 K に至る昇温過程で反応系から排気された気相ガス中に顕著な熱分解生成物は認められなかった。これらから、原料混合物中に含まれる Ni が炭酸塩の熱分解温度の低温化と水素化反応の促進に寄与したと推測している。

#### 参考文献

- 1) 中里 舞, 和田善成, 正岡功士, 亀井真之介, 岡田昌樹, 松本真和, 製塩プロセスにおける CO<sub>2</sub> 有効利用に向けたファインバブル技術の適用-ボイラー排ガスおよび苦汁を用いた炭酸塩の製造-, 日本海水学会第 73 年会, (2022) p.108.
- 2) メタネーション推進官民協議会 (METI/経済産業省), メタネーション推進官民協議会の設置について, (2021) [https://www.meti.go.jp/shingikai/energy\\_environment/methanation\\_suishin/pdf/001\\_08\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methanation_suishin/pdf/001_08_00.pdf) (参照 2023-06-26)
- 3) S. Fujita, M. Arai, "Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Synthesis of Cyclic Carbonate, Dimethyl Carbonate, Cyclic Urea and Cyclic Urethane", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **48**(2), (2005) pp.67-75.
- 4) K. Murata, H. Tanaka and K. Ishii, "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> by a Gas Diffusion Electrode Composed of fac-Re(diimine)(CO)<sub>3</sub>Cl and Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. C*, **123**, (2019) pp.12073-12080.
- 5) D. Jagadeesan, Y. Sundarayya, Giridhar Madras and C. N. R. Rao, "Direct conversion of calcium carbonate to C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons", *RSC Adv.*, **3**, (2013) pp.7224-7229.
- 6) N. Yoshida, T. Hattori, E. Komai, T. Wada, "Methane formation by metal-catalyzed hydrogenation of solid calcium carbonate", *Catal. Lett.*, **58**, (1999) pp.119-122.
- 7) I. Matsushita, J. Nakanishi, T. Kong, T. Moriga, T. Ashida and I. Nakabayashi, "Pyrolysis Mechanism of Basic Calcium Carbonate", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101**(8), (1993) pp.895-899.