

## 7-4-2 粉粒流動層における CO<sub>2</sub> 吸着剤の吸着特性

(岐阜大) ○近藤豊大, 神原信志, 隈部和弘, 守富 寛  
(村田製作所) 齊藤芳則

### Characteristics of CO<sub>2</sub> Sorbent by a Powder Particle Fluidized Bed

○Toyohiro KONDO, Shinji KAMBARA, Kazuhiro KUMABE,  
Hiroshi MORITOMI (Gifu University), Yoshinori SAITO (Murata Manufacturing)

#### SYNOPSIS

The removal of carbon dioxide in energy conversion processes will be desired in future. Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> has been expected as CO<sub>2</sub> absorber, because it indicates high reactivity with CO<sub>2</sub> at ranges of appropriate reaction temperatures for energy conversion. Characteristics CO<sub>2</sub> absorption of Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> were investigated in a fixed bed, fluidized bed, and powder particle fluidized bed (PPFB), and were compared with that of CaO. The highest CO<sub>2</sub> absorption was obtained in the PPFB at 800°C.

#### 1. 緒言

火力発電プロセスや化石燃料からの水素製造プロセスにおいては、地球温暖化ガス (CO<sub>2</sub>) の低減・除去プロセスの付加が今後の大きな課題となる。HyPr-RING 法<sup>1)</sup>は、石炭ガス化炉内に CaO を吹き込み、CaCO<sub>3</sub> として CO<sub>2</sub> を回収しながら水素を製造するプロセスであり、1 つの CO<sub>2</sub> 低減・除去プロセスである。しかし、CaO は 600°C 以上の水蒸気雰囲気ではシンタリングを起こし、流動化が困難となるとともに反応性も著しく低下し、プロセスの安定運転の阻害要因になる。そこで CaO に代わる CO<sub>2</sub> 吸着剤として、高温下かつ水蒸気存在下でも反応性が高く、再生特性も安定しているチタン酸バリウム Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (以下 B2T という) の可能性を検討している<sup>2)</sup>。

本研究では、その第一段階として、流動層における B2T の CO<sub>2</sub> 吸収特性を調べ、固定層での特性の比較および CaO の CO<sub>2</sub> 吸収特性との比較を行った。

#### 2. 実験装置および方法

実験装置は、温度制御可能な電気炉内に設置された石英反応管を主として、N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> ガス流量計、ガス予熱ライン、差圧計、電気炉、サイクロン、CO<sub>2</sub>/CO 赤外式連続分析計で構成されている (Fig.1)。

石英反応管の内径は 42 mm、加熱帯は 300 mm、塔頂部までの全高は 870 mm である。固定層、流動層、粉粒流動層における B2T の CaO 吸収率の変化を調べ、CaO の特性

と比較した。粉粒流動層の実験では、ケイ砂 (平均粒径 300 μm) を媒体粒子として B2T あるいは CaO 微粒子を添加した。静止層高と  $U/U_{mf}$  一定のもと、層温度を変化させた。

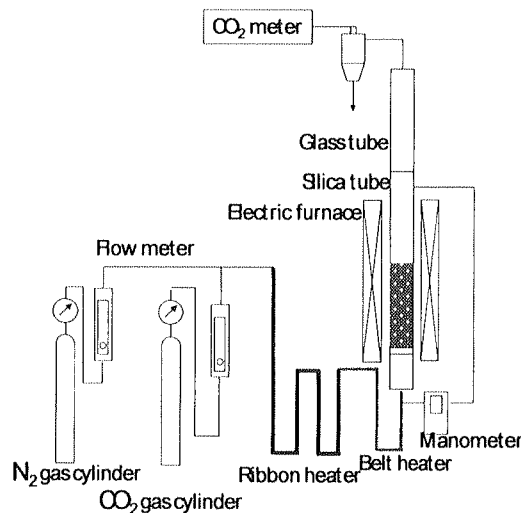


Fig.1 Outline of experimental apparatus

#### 3. 実験結果

##### 3.1. B2T 流動層での CO<sub>2</sub> 吸収の基本特性

まず、B2T の基本的な CO<sub>2</sub> 吸収特性を明らかにするために、層温度を 400°C–600°C まで段階的に上昇させながら CO<sub>2</sub> 濃度変化を追跡した。Fig.2 は、B2T 50 μm 粒子 80.0 g を粒子層 (静止層高 35 mm) とし、 $U/U_{mf}=9.30$  (@400°C)、CO<sub>2</sub> 初期濃度 9.81 vol% の時の CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を示した図である。CO<sub>2</sub> は B2T により以下の反応により吸収さ

れ、層温度が高くなるにつれてその吸収量は増加する様子がわかる。媒体粒子のない本実験条件では、600°C付近でB2T粒子同士が凝集し始め、流動化が困難となった。

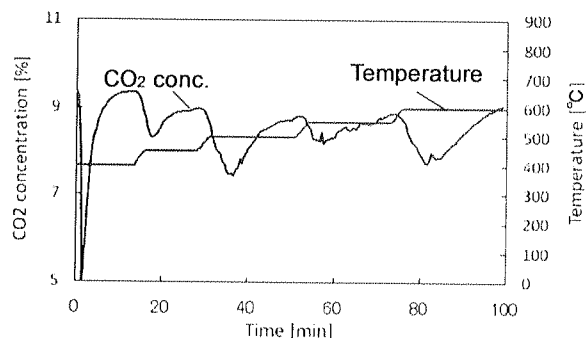
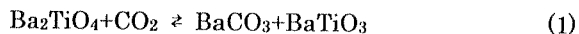


Fig.2 Absorption rate of CO<sub>2</sub> concentration by B2T particles

### 3.2. B2T 粉粒流動層での CO<sub>2</sub> 吸収特性

Fig.3は、ケイ砂 140.4 g に B2T 0.5 μm 粒子 (50 μm 粒子を粉砕したもの) 15.6 g を添加し、 $U/U_{mf}=1.3$  (@400°C) の粉粒流動層での CO<sub>2</sub> 吸収特性を示した図である。比較として、B2T 1.5 mm 粒子の固定層 (空間速度 SV = 2000 h<sup>-1</sup>) での結果も示した。

粉粒流動層では、固定層に比較して CO<sub>2</sub> 吸収率が飛躍的に増加した。Fig.2 からわかるように、B2T と CO<sub>2</sub> の反応は短時間で起こるため、CO<sub>2</sub> 吸収率は主に B2T の比表面積、すなわち粒径に依存することが容易に推測される。粉粒流動層では、微粉を層内にある程度の滞留時間で保持することができるため<sup>3)</sup>、CO<sub>2</sub> と B2T 粒子の接触効率が向上し、CO<sub>2</sub> 吸収率が増加したと推測できる。ただし、高温域での流動化状態は、ケイ砂と B2T 粒子が分離層を形成した。今後、B2T 微粉粒子を定常的に流動化するための方策を探索する必要がある。

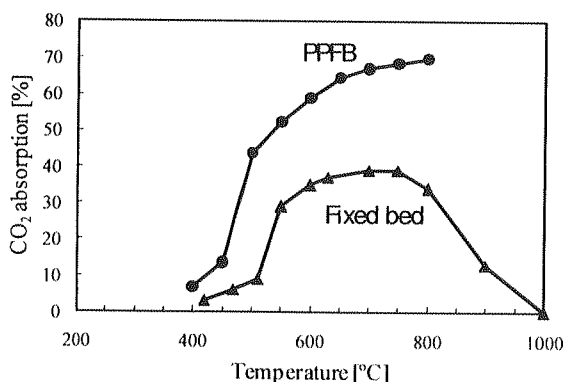


Fig.3 Characteristics of CO<sub>2</sub> absorption by PPFB.

尚、固定層の CO<sub>2</sub> 吸収率は、780°C 付近をピークとして

低下した。これは、(1)の逆反応の結果である。

### 3.3. B2T と CaO の CO<sub>2</sub> 吸収特性の比較

Fig.4は、B2T 粉粒流動層と CaO 粉粒流動層、B2T 固定層と CaO 固定層それぞれの CO<sub>2</sub> 吸収率を比較した図である。ここでは、CO<sub>2</sub> 吸収率を吸収剤 1 モルあたりに吸収された CO<sub>2</sub> モル (mol-CO<sub>2</sub>/mol-particle) で定義した。粉粒流動層では  $U/U_{mf}=1.3$  (@400°C) 一定である。また、CaO 粉粒流動層では、B2T 粉粒流動層と同様に、ケイ砂 140.4 g に CaO 15 μm 粒子 15.6 g を添加した。

Fig.4 から、層温度が高いほど B2T 粉粒流動層の CO<sub>2</sub> 吸収率が優勢となることがわかる。また、CaO 粉粒流動層は CaO 固定層よりも CO<sub>2</sub> 吸収率が低くなった。CaO 粉粒流動層では、流動化状態は極めて良好であるが、CaO 微粒子の層外への飛び出し量が多く、CaO 層内滞留時間が短くなったと考える。これらの現象は、いずれもガスと粒子の接触時間から説明ができればよい。

一方、B2T 固定層と CaO 固定層とは、CaO 固定層の方が若干吸収率が高いが、両者の粒径があまりに大きく異なるため、一般的な比較はできない。しかし、層温度に対する CO<sub>2</sub> 吸収率の違いは明確に比較できる。

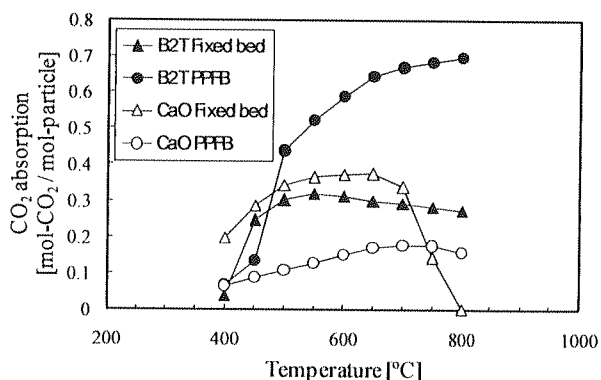


Fig.4 Comparison of CO<sub>2</sub> absorption.

## 4. 結言

本研究では、固定層および粉粒流動層を用いて、チタン酸バリウムの CO<sub>2</sub> 吸収特性を調べた。ガスと B2T 粒子の接触時間を長くとれる粉粒流動層は、B2T の CO<sub>2</sub> 吸収能を大いに活用できる可能性がある。

### 参考文献

- 1) 林, 鈴木, 幡野, 特許第 2979149 (1999)
- 2) Y. Saito et al., *J.Chem. Eng.Jpn.*, 41(5), 441-446 (2008).
- 3) J. LI and K. KATO., *J.Chem. Eng.Jpn.*, 34(7), 892-898 (2001).