

チタン酸バリウム流動層による CO₂ 吸収特性

Characteristics of CO₂ Sorbent by Barium Titanate Fluidized Bed

神原信志^{*1}, 近藤豊大¹, 齊藤芳則², 隈部和弘¹, 守富寛¹
¹岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻
²村田製作所(株) 機能材料研究部

Shinji Kambara^{*1}, Toyohiro Kondo¹, Yoshinori Saito², Kazuhiro Kumabe¹, Hiroshi Moritomi¹
¹ Environmental and Renewable Energy Systems Division, Gifu University, Japan
² Murata Manufacturing Co., LTD., Japan
^{*}Corresponding Author : kambara@gifu-u.ac.jp

Abstract

The removal of carbon dioxide in energy conversion processes will be desired in future. Ba₂TiO₄ has been expected as CO₂ absorber, because it indicates high reactivity with CO₂ at ranges of appropriate reaction temperatures for energy conversion. Characteristics CO₂ absorption of Ba₂TiO₄ were investigated in a fixed bed, fluidized bed, and powder particle fluidized bed (PPFB), and were compared with that of CaO. The highest CO₂ absorption was obtained in the PPFB at 800°C.

1. はじめに

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 (CO₂) 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¹⁾は、石炭ガス化炉内に CaO を吹き込み、CaCO₃として CO₂を回収しながら水素を製造するプロセスである。しかし、CaO は 600°C 以上の水蒸気雰囲気中でシンタリングを起こす傾向がみられ、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。そこで我々は、CaO に代わる CO₂ 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と考えられるチタン酸バリウム Ba₂TiO₄ (以下 B2T という) の可能性を検討している²⁾。

本研究では、その第一段階として、流動層における B2T の CO₂ 吸収特性を調べ、固定層および粉粒流動層での特性の比較、および CaO の CO₂ 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 (Fig.1) は、N₂および CO₂ ガス流量計、ガス予熱ライン、電気炉、石英製流動層反応管、差圧計、サイクロン、CO₂/CO 赤外式連続分析計で構成されている。

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。20%-CO₂/N₂ balance のボンベガスを N₂ で希釈し、所定の CO₂ 濃度に調整した後、ラインヒータで予熱し、B2T 流動層に導入した。固定層、流動層、粉粒流動層における CO₂ 濃度の変化を調べ、B2T の CO₂ 吸収量を測定し、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。

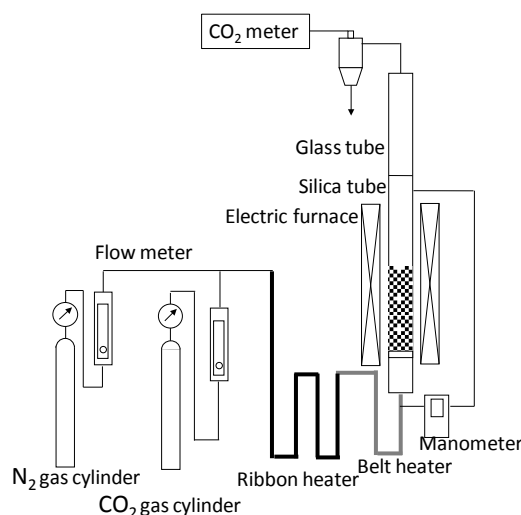


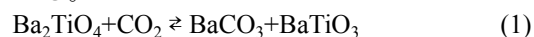
Fig.1 Outline of experimental apparatus

3. 実験結果

3.1. B2T 流動層での CO₂ 吸収の基本特性

まず、B2T の基本的な CO₂ 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 CO₂ 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)、CO₂ 初期濃度 9.81 vol% の時の CO₂ 濃度の経時変化を示した図である。

CO₂ 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。



3.2. B2T 粉粒流動層での CO₂ 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 $^{\circ}\text{C}$)、静止層高 80 mm の粉粒流動層での CO_2 吸収特性を示した図である。比較として、B2T 162 μm 粒子 (1.5 mm 粒子を粉砕したもの) 30.0 g、 $U/U_{mf}=1.3$ (@400 $^{\circ}\text{C}$)、静止層高 30 mm の流動層での結果および固定層 (空間速度 $\text{SV}=555\text{h}^{-1}$) での結果も示した。ここでは、 CO_2 吸収率を吸収剤 1 モルあたりに吸収された CO_2 モル ($\text{mol-CO}_2/\text{mol-particle}$) で定義した。

流動層、粉粒流動層では、固定層に比較して CO_2 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_2 の反応は短時間で起こるため、 CO_2 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³⁾、 CO_2 と B2T 粒子の接触効率が向上し、 CO_2 吸収率が増加したと推測できる。尚、固定層の CO_2 吸収率は、550 $^{\circ}\text{C}$ 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。

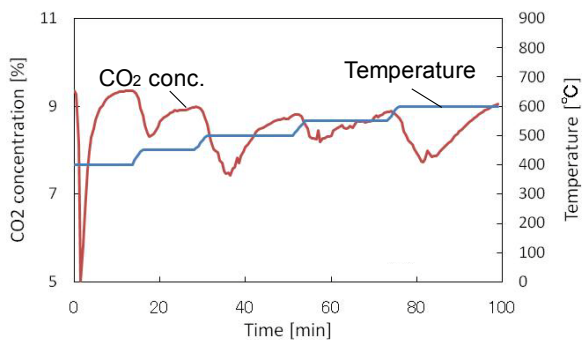


Fig.2 Absorption profiles of CO_2 by B2T particles.

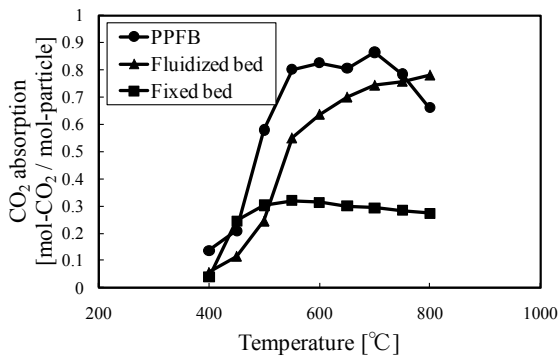


Fig.3 Characteristics of CO_2 absorption of B2T.

3.3. B2T と CaO の CO_2 吸収特性の比較

Fig.4は、B2T 粉粒流動層と CaO 粉粒流動層と CaO 固定層それぞれの CO_2 吸収率を比較した図である。粉粒流動層では $U/U_{mf}=1.3$ (@400 $^{\circ}\text{C}$) 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 0.8 μm 粒子 (15 μm 粒子を粉砕したもの) 15.6 g を添加した。

Fig.4 から、B2T 粉粒流動層の CO_2 吸収率のピークは 700 $^{\circ}\text{C}$ 付近であることがわかる。また、CaO 粉粒流動層は CaO 固定層よりも CO_2 吸収率が僅かに高くな

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。

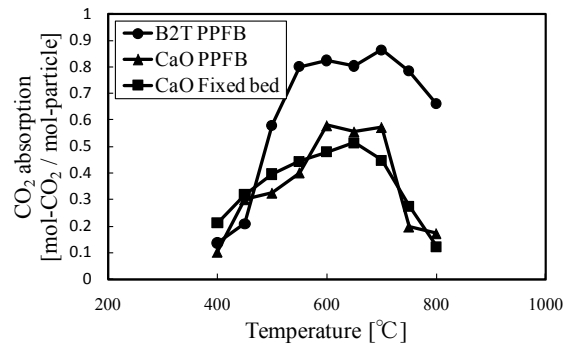


Fig.4 Comparison of CO_2 absorption.

3.4. B2T 粒径が CO_2 吸収特性に及ぼす影響

Fig.5は、 CO_2 吸収率に及ぼす粒径の影響である。それぞれ 162, 108, 72 μm の粒子を B2T 流動層に用いた。粒径が小さくなるほど、 CO_2 吸収率は増加する傾向がみられ、気泡と粒子の接触効率が CO_2 吸収率に影響していることが予想される。ただし、72 μm の粒子では、550 $^{\circ}\text{C}$ で B2T 粒子同士が凝集し始め、流動化が困難となったため、Fig.5 では CO_2 吸収率の変化が停止した。粒径が小さくなるにつれ、 CO_2 吸収率は増加するが、現在、小粒径での安定的な流動化をするための改善策を探索中である。

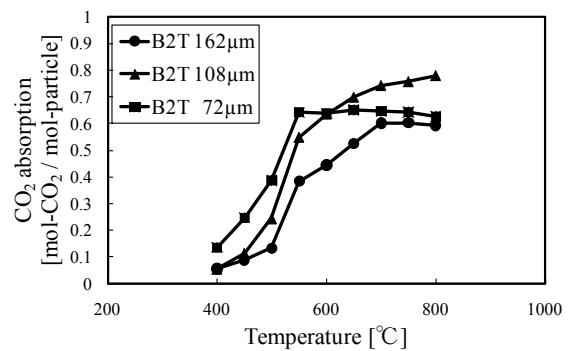


Fig.5 Characteristics of CO_2 absorption by B2T particles.

4. 結言

本研究では、チタン酸バリウムを用いた流動層および固定層、粉粒流動層を用いて、 CO_2 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_2 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**, 441 (2008).
- 3) J. LI and K. KATO., *J.Chem. Eng.Jpn.*, **34**, 892 (2001).