

オルソチタン酸バリウム粒子の流動化特性

Fluidization characteristics of barium orthotitanate particles.

富田 敦史¹, 神原 信志², 齊藤 芳則³, 隈部 和弘², 守富 寛²

¹岐阜大学工学部応用化学科

²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

³(株)村田製作所

Atsushi TOMITA¹, Shinji KAMBARA^{2*}, Yoshinori SAITOU³,
Kazuhiro KUMABE², Hiroshi MORITOMI²

¹Department of Applied Chemistry, Gifu University, Japan

²Environmental and Renewable Energy Systems, Gifu University, Japan

³Murata 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. CaO particles usually employ as CO₂ capture solids, however, it cause deterioration of fluidization at high temperatures. Ba₂TiO₄ has been investigated as alternative CO₂ absorber to improve the fluidization characteristics at high temperatures. In this paper, characteristics of fluidization and CO₂ absorption of Ba₂TiO₄ particles were investigated.

Ba₂TiO₄ particles indicated weak sintering behavior at 600°C. To improve the fluidization, Ba₂TiO₄ particle surface was coated by MgO particles. Surface changes of the particles caused stable fluidization, which had high reactivities for CO₂ absorption.

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(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り、有効な CO₂低減・回収プロセスである。しかし、CaO は 600°C以上の水蒸気雰囲気ですイ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する場合もあり、プロセスの安定運転の阻害要因になる。このため、我々は高温下での流動化特性に優れる CaO に替わる CO₂吸収剤を探索してきた。

その1つとして、高温下かつ水蒸気存在下でも反応性が高い粒子として、オルソチタン酸バリウム Ba₂TiO₄(以下 B2T という)について検討してきた⁽²⁾。本研究では、この B2T 粒子の表面を MgO コーティングする(以下 B2T+MgO という)ことにより、高温化流動化特性の改善を試みた。

本報告では、B2T+MgO 粒子の高温下流動化におけるインタリング特性の調査と流動化による粒子表面変化を調べた結果を示す。また、B2T+MgO の固定層における CO₂吸収・放出の基本的な特性を調べた結果も示す。

2. 実験装置および実験方法

〈2.1〉流動化特性

実験装置(Fig.1)は、温度制御可能な電気炉内に設置された石英製の流動層反応管、N₂および CO₂ガス流量計、ガス予熱ライン、差圧計、電気炉、サイクロンで構成されている。反応管へは下部からN₂/CO₂混合ガスを予熱してから供給した。

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。層温度を変化させ、流動層における B2T+MgO のインタリング特性を調べた。また、流動層での B2T および固定層での CaO の特性と比較した。CaO 固定層の実験では、ケイ砂(平均粒径 300 μm)

を媒体粒子として CaO 微粒子を添加した(以下 CaO+ケイ砂という)。

B2T+MgO については、SEM(S-4300,HITACHI)により、MgO 表面コーティングの状態を調べ、未使用の B2T+MgO の表面と比較した。

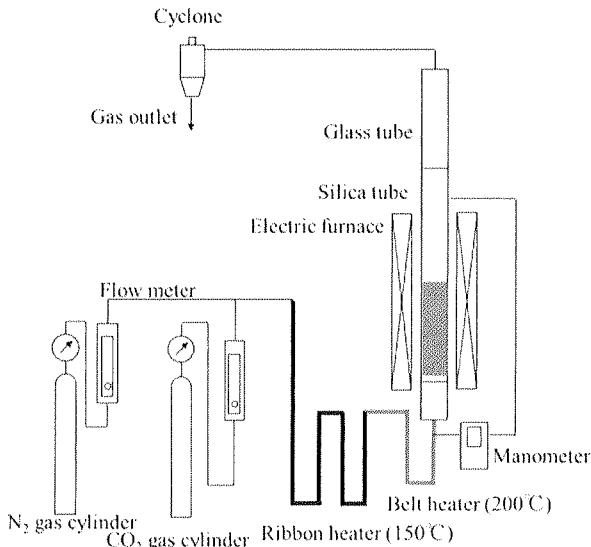


Fig.1 Outline of experimental apparatus

〈2.2〉 CO₂ 吸収特性

B2T の CO₂ 吸収特性は、CO₂ 濃度 99.9 vol% の標準ガスを用い、DTG (SHIMADZU, DTG-60) により B2T の重量変化を追跡した。含有水分除去のため 200°C で 1 h 保持した後、400 - 1150°C の間でそれぞれ 1 hr 保持した。この間で CO₂ 吸収が起こるが、重量増加から吸収量を算出した。

一方、CO₂ 放出特性は、N₂ ガス雰囲気のもと、CO₂ を吸収させた試料を常温から 1150°C まで昇温後、1150°C で 3 hr ホールドし、重量減少から放出量を算出した。

試料は、B2T+MgO および B2T のみの 2 種類の粒子を用い、その挙動を比較した。

3. 実験結果

〈3.1〉 流動化特性

まず、層温度を 600°C まで徐々に上昇させながら、基本的な流動化特性を目視で観察した。B2T 粒子の場合、600°C になると流動層が形成できなくなり、Fig. 2A のように弱いシンタリング状態が確認された。一方、CaO+ケイ砂は、600°C の時、強いシンタリングが起こり、層に大きな亀裂が発生した(Fig.2B)。CaO+ケイ砂は、この温度では流動化せず、固定層の状態であった。

固体粒子のシンタリングは、粒子接点のネック部が成長し、接触面積が増加する初期焼結段階と、粒子間空隙が閉気孔となり、気孔が粒界や粒内を移動除去され、緻密化する中後期焼結段階がある。CaO+ケイ砂の場合、

初期焼結段階が早く、600°C に至るまでに流動化が停止すると考えられる。

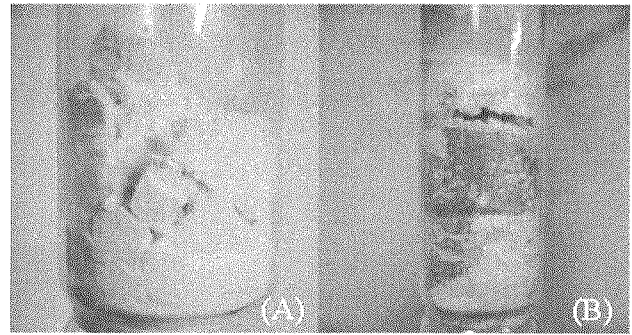


Fig.2 Behavior of the fluidized bed at 600°C, (A) B2T, (B) CaO.

次に B2T+MgO を用いた時の 600°C および 800°C での流動化状態を Fig.3A, 3B に示す。B2T 表面に MgO を焼結・コーティングさせた粒子では、800°C の高温下でもシンタリングが発生せず、MgO は流動化状態の改善に大きく寄与することがわかった。

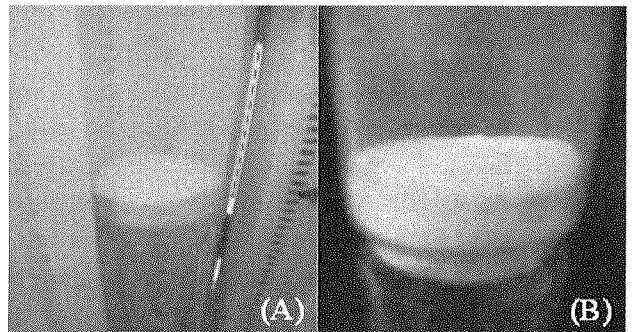


Fig.3 Behavior of the fluidized bed sat 600°C, (A) B2T+MgO at 600°C, (B)B2T+MgO at 800°C.

次に、B2T+MgO の流動化前後の表面状態を SEM 観察で比較した。流動化前(未使用粒子)の B2T+MgO 表面は、コーティングされた MgO 粒子の小さな突起が観察された(Fig.4A)。これに対し、流動化を行った後の B2T+MgO の表面は滑らかになっており、MgO 粒子が流動化により摩耗・粉化したと考えられる。

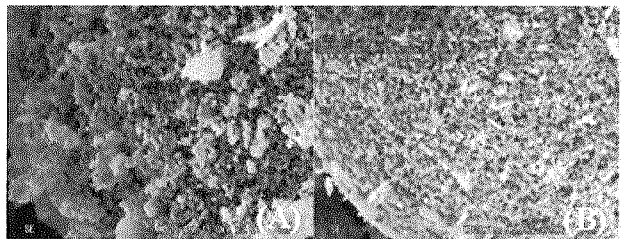


Fig.4 SEM images of the surface for (A) raw B2T+MgO particles, (B) B2T+MgO particles after fluidization.

〈3.2〉 B2T+MgO 固定層での CO₂ 吸収・放出特性

Fig.5 は、B2T+MgO と B2T の CO₂ 吸収過程における粒子重量変化を温度に対してプロットした図である。ここで縦軸は、粒子 1 モル当りに吸収された CO₂ モル量 (mol-CO₂/mol-particle × 100 = mol%) を CO₂ 吸収率として定義した。Fig.5 で、200°C スタート時における吸収率の違いは、試料生成時などに吸収した CO₂ 量の違いである。

温度を上昇させると、反応式(1)により CO₂ は B2T に吸収され、温度が高くなるにつれてその吸収率は増加し、600°C 付近からは一定となった。

一方、B2T+MgO は、400–600°C で急激に吸収率が上昇し、600°C で最大吸収量を示した後、700°C に至るまでに減少し、それ以上の温度では一定となった。これは、反応式(2)により CO₂ が MgO に吸収されることで吸収率が增大するものの、600°C 以上になると逆反応によって CO₂ が放出されるものと理解できる⁽³⁾。

B2T+MgO と B2T を比較すると、700°C までは吸収プロファイルに大きな違いがあるものの、それ以上の温度で CO₂ 吸収率はともに 80 mol% 程度であり、ほぼ同じであった。

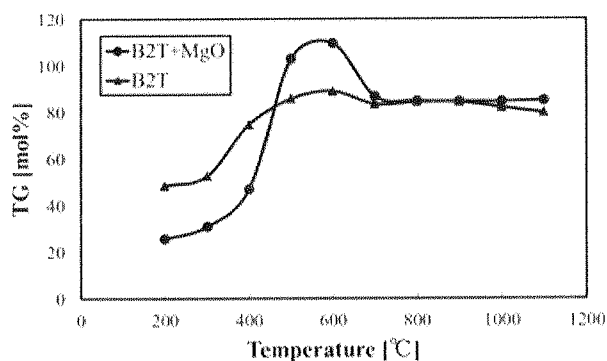
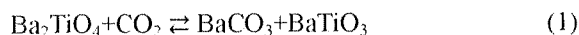


Fig.5 Profiles of CO₂ absorption for B2T and B2T+MgO.

Fig.6 は、B2T+MgO と B2T について、CO₂ を吸収した試料を加熱し、CO₂ 放出プロファイル調べた図である。この場合、すでに MgO は CO₂ を放出しているため (Fig.5) 両者の CO₂ 放出特性はほぼ同様となった。CO₂ の放出は約 1000°C で急激に始まり、1150°C で完全に放出された。これは反応式(1)の逆反応によるものである。

4. 結言

本研究では、B₂T+MgO の加熱下での流動化特性を定性的に明らかにした。B2T および CaO は 600°C で流動化が停止する現象がみられたが、B2T に MgO をコーティングすると流動化特性が改善された。

次に、B2T と B2T+MgO の CO₂ 吸収・放出特性を比較した。吸収プロファイルは両者に大きな違いがみられたが、放出プロファイルは同様であったことから、吸収プロファイルの違いは MgO の CO₂ 吸収・放出が影響していると考えた。

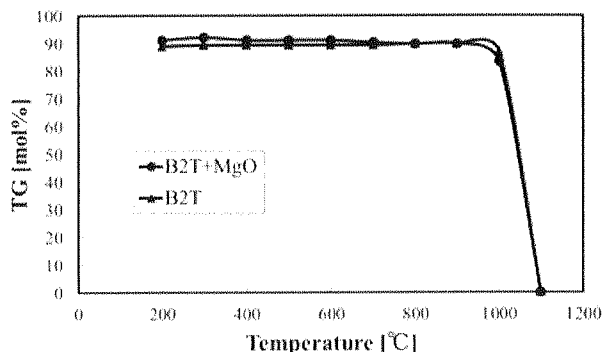


Fig.6 Profiles of CO₂ release for B2T and B2T+MgO

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) Armin Hassanzadeh, Javad Abbasian, *Fuel*, **89**(6), 1287-1297(2010)