

## 論文の内容の要旨

論文題目 Study of Porous  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Absorbents for  $\text{CO}_2$  Separation  
( $\text{CO}_2$ 分離用多孔質 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 吸収材に関する研究)

氏名 越崎 健司

### 第1章 緒論

排ガスからの  $\text{CO}_2$  回収・貯留 ( $\text{CO}_2$  Capture and Storage, CCS) における  $\text{CO}_2$  分離において、消費エネルギー及びコストの削減を図り、燃料の改質あるいはガス化により生成した  $\text{CO}_2$  を燃焼前に分離する燃焼前回収が検討されている。この場合アミン吸収液に代わる高温用の固体吸収材が有効だと考えられる。また、高温用吸収材は反応と同時に副生成物の  $\text{CO}_2$  を分離し非平衡状態で反応を促進させる非平衡改質・ガス化でも必要となる。高温用  $\text{CO}_2$  吸収材としては酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) がよく知られるが、 $\text{CaO}$  による  $\text{CO}_2$  吸収・放出の平衡温度 (100vol%  $\text{CO}_2$  中の放出で最低限必要な温度) は 1170 K と高く、さらに吸収・放出サイクルにより反応性が低下することが知られる。ナトリウムジルコネート ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) やバリウムチタネート ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ) 等も研究されているが、いずれも  $\text{CO}_2$  放出に 1170 K を超える温度が必要である。それに対し、リチウムシリケート ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) は 773 K のような高温で  $\text{CO}_2$  を吸収することが知られ、かつ  $\text{CO}_2$  吸収・放出の平衡温度が  $\text{CaO}$  より 200 K ほど低い。さらに  $\text{CO}_2$  吸収の完了による体積増加が 40% であり、118% 増加する  $\text{CaO}$  より小さい。そのため  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の粉末では、 $\text{CO}_2$  吸収・放出を 5 回繰返しても吸収性能を維持できることが報告された (Kato, M. and K. Nakagawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 911-914 (2001))。一方、それらの検討は粉末を用いたものがほとんどであり、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と  $\text{CO}_2$  の反応が確認されたにすぎない。そこで本研究では、多孔質な  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  吸収材を作製し、 $\text{CO}_2$  吸収・放出における反応特性、および吸収・放出サイクルにおける反応性変化を把握する。さらにその微細構造を調べ、反応機構を解明する。また、充填層反応器における  $\text{CO}_2$  吸収特性も把握する。

## 第2章 室温におけるLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>のCO<sub>2</sub>吸収特性

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の幅広いCO<sub>2</sub>吸収可能温度に着目し、室温における空気からのCO<sub>2</sub>吸収特性を調べた。その結果、多孔質Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材(0.2-0.5 mm)の充填層(反応管内径10 mm、充填層長さ70 mm)がCO<sub>2</sub>をほぼ100%吸収する高い性能を示し、従来材(ソーダ石灰)より高い反応率まで反応が進むことがわかった(図1)。吸収材はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粉末を造粒して作製したため、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粉末の微細構造を観察し、粒度分布(図2)と吸収材の細孔径分布(図3)を調べた。その結果、吸収材はLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>凝集体(平均2.98 μm)が集合した構造を有し、凝集体間のマクロ孔と凝集体内の細孔(10 nm程度)の2元的な気孔を有すると考えられた。吸収材表面のガス境界内CO<sub>2</sub>拡散、凝集体間のマクロ孔内CO<sub>2</sub>拡散、生成物層内の細孔内CO<sub>2</sub>拡散およびイオン(Li<sup>+</sup>、O<sup>2-</sup>)拡散の各拡散抵抗の比較から、生成物層内の細孔内CO<sub>2</sub>拡散が律速であることが示唆された。また、吸収材の気孔率が19.7%であったことから、反応完了に相当するLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の体積膨張は不可能であり、生成物層内の細孔の閉塞により反応が途中で停止すると考えられる。さらに、吸収材の初期含水量の減少がCO<sub>2</sub>吸収を低下させることを見出し、酸・塩基反応と関連付けた。

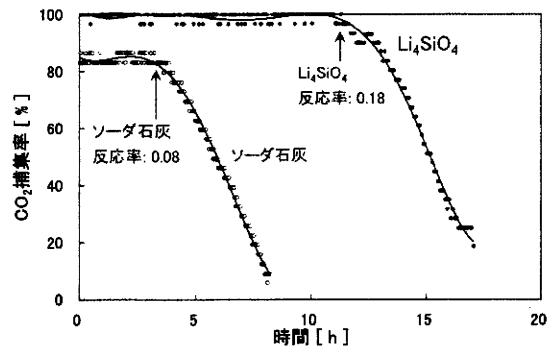


図1 CO<sub>2</sub>捕集性能の比較(充填層:径10 mm、長さ70 mm、ガス供給量1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>、CO<sub>2</sub>: 300 ppm、H<sub>2</sub>O: 6300

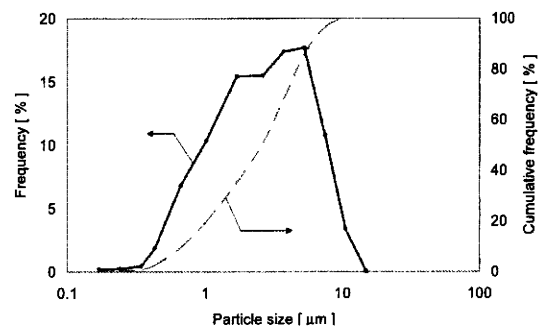


図2 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粉末の粒度分布

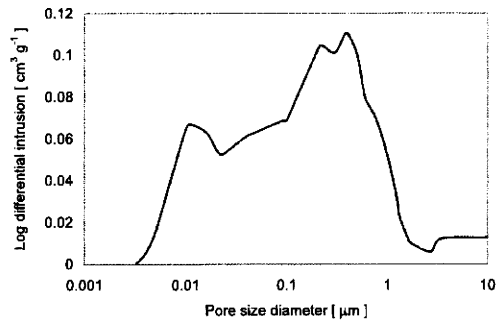


図3 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材の細孔径分布

## 第3章 高温におけるLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材のCO<sub>2</sub>吸収・放出特性

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>の多孔質ペレット(5 mm、図4)を作製し、単一ペレットの吸収・放出特性(20 vol% CO<sub>2</sub>、873 Kで吸収、1073 Kで放出)を調べた。その結果、1 hで72%の反応率を示す高いCO<sub>2</sub>吸収速度を有するとともに、CO<sub>2</sub>放出が完了し初期と同様の状態に戻ることがわかった。また、吸収材を構成するLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>凝集体(約5 μm)の表面の観察により、ナノサイズの一次粒子の存在を見出した(図5)。吸収材の作製法は第2章と異なり、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

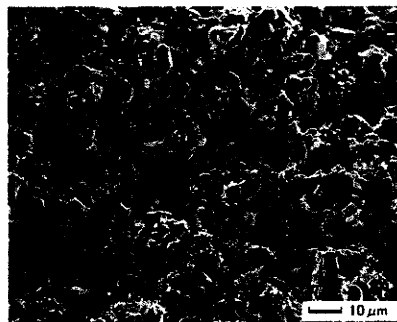


図4 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材の微細構造

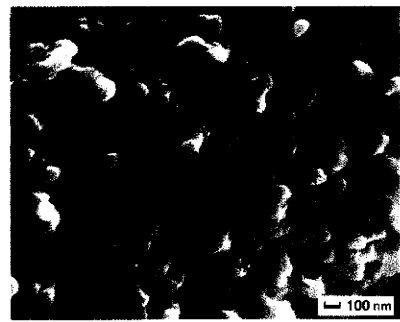


図5 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>凝集体表面の構造

の原料となる粉末を造粒した後に熱処理合成したが、凝集体間のマクロ孔と凝集体内のナノサイズ孔の2元的な細孔構造を有するという点で同様となることが明らかになった。高温のCO<sub>2</sub>吸収では、固体生成物Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（融点：1003 K）による反応阻害を低減するため、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の共融混合物（融点：763 K）を形成させることを意図し、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加している。CO<sub>2</sub>吸収後の吸収材の微細構造観察により、共融混合物と考えられる物質の生成を確認した。

#### 第4章 高温におけるLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材充填層のCO<sub>2</sub>吸収特性

Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>ペレット充填層（反応管内径42.8 mm、充填層高さ200 mm）を用い、CO<sub>2</sub>吸収特性を調べた。その結果、773 Kで流通ガス（20vol% CO<sub>2</sub>）からCO<sub>2</sub>がほぼ除去される高い吸収性能を有することがわかった。また、CO<sub>2</sub>吸収（発熱反応）に伴い、最大130 Kの温度上昇が生じ、高温部が充填層前部から後部に移動することを見出した（図6）。連続槽型反応器を仮定し、単一ペレットの吸収特性を用いて物質収支および熱収支に基づくシミュレーションを行った結果、反応領域の移動が生じたことが示唆された。さらに、873 Kに温度を上げて反応を行なった結果、温度

上昇幅が縮小することがわかった（図7）。CO<sub>2</sub>放出の温度域に近づき、吸収が抑制されたと考えられる。

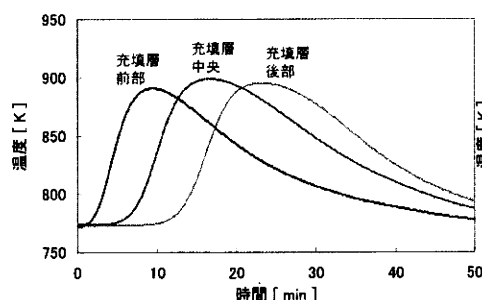


図6 CO<sub>2</sub>吸収による温度上昇の推移（773 K）

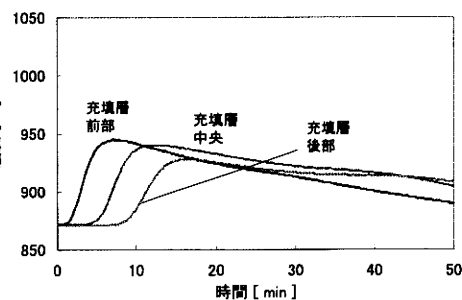


図7 CO<sub>2</sub>吸収による温度上昇の推移（873 K）

#### 第5章 低濃度CO<sub>2</sub>雰囲気におけるLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>吸収材の吸収・放出サイクル

20vol% CO<sub>2</sub>中でLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>ペレットの吸収・放出サイクル（873 Kで吸収、1073 Kで放出）を行った結果、50サイクルで吸収速度が初期の70%に低下した。材料分析により、放出の未完了やLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の揮発ではなく、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>凝集体の焼結（図8左）に見られる微細構造変化が主要因であることが示唆された。

Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子を添加し凝集体間に残存させる構造が焼結を抑制することを見出し（図8右）、50サイクル後も吸収速度が初期の90%以上で維持されることを確認した。

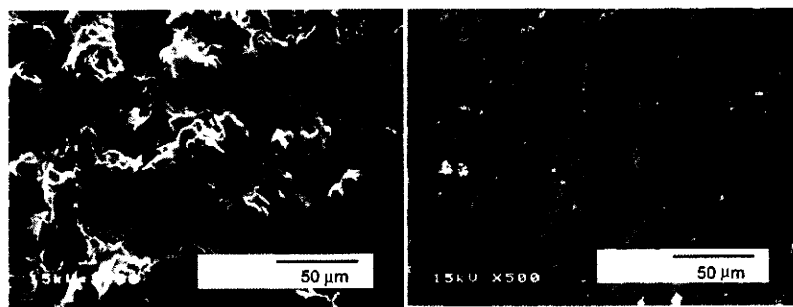


図8 吸収・放出サイクル50回後の吸収材微細構造にLi<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>粒子添加が与える効果（左：添加なし、右：添加あり）

## **第 6 章 温度と CO<sub>2</sub> 濃度が CO<sub>2</sub> 吸収速度に与える影響**

高温での CO<sub>2</sub> 分離装置の設計に役立てるため、温度 673–973 K、CO<sub>2</sub> 濃度 5–15vol% の範囲で Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ペレットの CO<sub>2</sub> 吸収速度を調べた。その結果、温度は吸収速度に大きな影響を与え、温度上昇とともに吸収速度が増大した後、急激に低下することを見出した。

## **第 7 章 高濃度 CO<sub>2</sub> 雰囲気での放出による Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材の吸収・放出サイクル**

CCS への応用を想定し、100vol%CO<sub>2</sub> 中の放出 (1123 K) で吸収・放出サイクルを行ない、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ペレットの反応性の変化を調べた結果、20vol%CO<sub>2</sub> 中の放出 (1073 K) でのサイクルより反応性低下が速いことを見出した。平衡をずらすために放出温度を上げたことが、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材の微細構造変化を促進したと考え、再配列・粒成長を防ぎ、焼結を抑制することを目的とし、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 粒子に替えて TiO<sub>2</sub> 繊維を添加した結果、20 サイクル後も吸収速度が初期の 80% 以上で維持され、吸収・放出サイクルにおける反応性が高い構造であることを確認した。

## **第 8 章 N<sub>2</sub> 中での放出による Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材の吸収・放出サイクル**

非平衡改質・ガス化を想定し、N<sub>2</sub> 中での CO<sub>2</sub> 放出 (973 K) により Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ペレットの吸収・放出サイクルにおける反応性を調べた結果、5 サイクルで反応性が低下しないことがわかった。

## **第 9 章 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材を用いたメタンの水蒸気改質における非平衡改質効果**

CO<sub>2</sub> が副生成物であるメタン水蒸気改質において、改質触媒と Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ペレットを混合し、生成した CO<sub>2</sub> を反応場で吸収する非平衡改質を検討した。その結果、温度がメタン転化率への非平衡効果に大きく影響することがわかった。また、CO<sub>2</sub> 吸収により、シフト反応が非平衡状態で促進され、CO 濃度が低下したことにより、メタンと水蒸気の反応が促進されたことを明らかにした。

## **第 10 章 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材を用いたエタノールの水蒸気改質における非平衡改質効果**

原料にエタノールを用い、第 9 章同様に Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 吸収材による非平衡効果を調べた。850 K で水素生成量が 1.5 倍に増加する大きな非平衡効果が得られ、水素濃度は 99vol% を超え、一酸化炭素濃度は 0.12vol% 未満となることがわかった。

## **第 11 章 結論**

総じて、本研究では従来粉末が CO<sub>2</sub> と反応することが確認されていた CO<sub>2</sub> 吸収材 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> に関し、多孔質体の反応特性と微細構造を明らかにし、拡散抵抗の比較により反応機構を検討した。高温 (773–973 K) での吸収では、5 mm 程度のサイズの多孔質ペレットでも吸収・放出サイクルの反応性が高い構造を形成できることを確認した。また、充填層反応器を用い、CO<sub>2</sub> 吸収性能の高さとともに、反応場での CO<sub>2</sub> 吸収により大きな非平衡効果が得られることも見出した。本研究で得られた知見により、多孔質体という実用的な形態の Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> における反応の進み方が明確になった。