

審査の結果の要旨

氏名 越崎健司

本論文は、「Study of Porous Li_4SiO_4 Absorbents for CO_2 Separation (CO_2 分離用多孔質 Li_4SiO_4 吸収材に関する研究)」と題し、 CO_2 回収・貯留における高効率 CO_2 分離プロセスの開発を目的として、高温用 CO_2 固体吸収材として多孔質リチウムシリケート (Li_4SiO_4) ペレットを作製し、 CO_2 吸収・放出における反応特性および吸収材の微細構造の変化を調べ、反応機構について検討したものである。本論文の構成は11章から成っている。

第1章は序論であり、 CO_2 分離のための新規高温用 CO_2 吸収材である Li_4SiO_4 に関する既往の研究がまとめられている。 Li_4SiO_4 は CO_2 吸収・放出サイクル特性に優れているが、既往の研究は粉末を用いたものがほとんどであり、多孔質化したペレットの反応特性は不明な点が多いことが述べられている。

第2章では、 Li_4SiO_4 粉末を造粒して作製した多孔質 Li_4SiO_4 吸収材を充填した充填層反応器で、室温における CO_2 吸収特性について調べた結果、 CO_2 をほぼ100%吸収し、従来材より高い反応率まで反応が進むことを見出している。多孔質吸収材は Li_4SiO_4 の凝集体が集合した構造であり、各拡散抵抗を比較した結果、生成物層内の細孔内 CO_2 拡散が律速であることを明らかにしている。また、生成物層内の細孔の閉塞によって反応が途中で停止すること、および吸収材の初期含水量の減少が CO_2 吸収を低下させることを見出し、酸・塩基反応と関連付けている。

第3章では、原料粉末を造粒した後に熱処理合成により高温用 Li_4SiO_4 多孔質ペレットを作製し、単一ペレットの高温における CO_2 吸収・放出特性を調べ、高い CO_2 吸収速度と、優れたサイクル特性を有することを確認している。また、ナノサイズの一次粒子の凝集体が存在し、その凝集体間のマクロ孔と凝集体内のナノサイズのミクロ孔の二元的な細孔構造を同様に有することを見出している。また、生成物 Li_2CO_3 が熔融塩を生成し、これにより細孔閉塞が生じ吸収速度が低下することを見出している。

第4章では、 Li_4SiO_4 ペレット充填層により高温での CO_2 吸収特性実験を行い、流通ガス (20vol% CO_2) から CO_2 がほぼ除去される高い吸収性能を有すること

を示している。また、発熱反応である CO_2 吸収に伴い温度上昇が生じ、高温部が充填層入口から出口に移動することを見出した。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、反応領域が存在し、これが充填層内の入口から出口に向けて移動していくことが示され、充填層内の温度分布の時間変化を説明できることが述べられている。

第5章では、充填層反応器を用いて Li_4SiO_4 ペレットの低濃度 CO_2 吸収・放出サイクル特性を調べ、サイクルにおける構造変化により吸収速度が低下することを明らかにした。また、 Li_2ZrO_3 粒子を添加することによって焼結を抑制することを見出している。

第6章では、充填層反応器を用いて Li_4SiO_4 ペレットの CO_2 吸収速度の温度および CO_2 濃度の影響を調べ、温度上昇とともに CO_2 吸収速度が増大した後、急激に低下することを見出している。

第7章では、CCS への応用を想定し、100vol% CO_2 ガス中で CO_2 放出を行う場合の吸収・放出のサイクル特性を調べ、20vol% CO_2 ガスの場合より速く反応性が低下することを明らかにしている。そこで Li_2ZrO_3 粒子に替えて TiO_2 繊維を添加した結果、吸収速度がかなり維持されることを見出している。

第8章では、非平衡改質およびガス化への応用を想定し、 N_2 雰囲気での CO_2 放出による Li_4SiO_4 ペレットの CO_2 吸収・放出サイクルにおける反応性を調べ、反応性が低下しないことを確認している。

第9章では、 Li_4SiO_4 ペレットを改質触媒と混合したメタン水蒸気改質充填層反応器において、非平衡効果について検討している。生成した CO_2 が吸収されることにより平衡がシフトし反応が促進されることを明らかにしている。

第10章では、エタノール水蒸気改質における非平衡効果について調べられ、水素収率が増加する大きな非平衡効果が得られることを確認している。

第11章は、総括の章であり、 CO_2 分離のための多孔質 Li_4SiO_4 吸収材に関し、反応特性と微細構造を明らかにし、反応構造モデルを提案した。高温での多孔質ペレットによる CO_2 吸収・放出サイクルで高い反応性をもつ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_2 吸収性能の高さとともに、反応場での CO_2 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。

以上に示すように、本論文は、 CO_2 分離用多孔質 Li_4SiO_4 吸収材に関する基礎的研究を行い、多孔質 Li_4SiO_4 吸収材を用いた CO_2 分離プロセスの特性とその課題を明らかにしたものである。ここで得られた知見は、 CO_2 回収・貯留における高効率 CO_2 分離プロセスの開発に資するものであり、機械工学およびエネルギー工学に大きな貢献をするものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。