

気泡塔を用いた吸収剤懸濁液による
高温二酸化炭素回収

平成 25 年度

金 井 由 悟

学位論文 博士(工学)

気泡塔を用いた吸収剤懸濁溶融塩による
高温二酸化炭素回収

平成 25 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

金 井 由 悟

目次

第 1 章	序論	1
1.1	気候変動問題をめぐる IPCC 報告書	2
1.1.1	気候変動とその影響	2
1.1.2	科学技術の役割	2
1.1.3	CO ₂ Capture and Storage(二酸化炭素回収貯留技術)	3
1.1.4	CCS 実現のための課題	3
1.2	CO ₂ ガス分離回収技術	5
1.2.1	化学吸収プロセス	5
1.2.2	物理吸着プロセス	5
1.3	リチウムシリケート懸濁溶融塩による CO ₂ 分離回収	8
1.3.1	リチウムシリケートと CO ₂ の反応	8
1.3.2	共晶塩効果による溶融塩液相反応場の形成	18
1.3.3	高温溶融塩スラリー気泡塔システム	20
1.3.4	工業的応用と社会的価値	25
1.4	気泡塔型反応装置	26
1.5	本論文の構成	28
第 2 章	気泡塔の設計理論	30
2.1	気泡塔流動状態	30
2.1.1	流動状態の分類	30
2.1.2	流動状態遷移とガスホールドアップ	32
2.1.3	三相流動層とスラリー気泡塔の操作領域	34
2.2	気泡塔の設計パラメータ	35
2.2.1	ガス分散器	36
2.2.2	液物性	36
2.2.3	ガスホールドアップ	36

	2.2.4	気液界面積	37
	2.2.5	液側物質移動容量係数	37
2.3		まとめ	38
第3章		リチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO ₂ 回収	39
3.1		緒言	39
3.2		CO ₂ ガス吸収メカニズムの解明	40
	3.2.1	実験装置	40
	3.2.2	実験方法	44
		3.2.2.1 スラリーの準備	44
		3.2.2.2 操作条件	46
	3.2.3	実験結果および考察	49
		3.2.3.1 温度スイングによる CO ₂ 脱吸収	49
		3.2.3.2 律速段階の推定	52
		3.2.3.3 液側物質移動容量係数	54
		3.2.3.4 反応速度定数と活性化エネルギー	57
3.3		操作条件の最適化	59
	3.3.1	実験装置	59
	3.3.2	実験方法	59
	3.3.3	実験結果および考察	60
		3.3.3.1 ガス空塔速度の影響	60
		3.3.3.2 スラリー濃度の影響	60
		3.3.3.3 スラリー液高の影響	63
		3.3.3.4 耐久性試験	63
3.4		結言	67
	3.4.1	CO ₂ ガス吸収メカニズム	67
	3.4.2	操作条件の最適化	67
Appendix	A.1	機器仕様	68
	A.2	実験操作	77
第4章		高温炭酸塩中への CO ₂ 物質移動	81
4.1		緒言	81
4.2		高温炭酸塩中への CO ₂ 溶解度	83
	4.2.1	実験装置	83
	4.2.2	実験方法	83
		4.2.2.1 混合炭酸塩の準備	83

4.2.2.2	溶解度の測定	83
4.2.3	実験結果および考察	86
4.2.3.1	溶解度の測定結果	86
4.2.3.2	CO ₂ の炭酸塩中への化学溶解	89
4.2.3.3	N ₂ 雰囲気下での炭酸リチウム分解の影響	91
4.3	高温炭酸塩中へのCO ₂ 物質移動	94
4.3.1	実験装置	94
4.3.2	実験方法	94
4.3.3	実験結果および考察	96
4.3.3.1	温度の影響	96
4.3.3.2	ガス空塔速度の影響	101
4.4	結言	103
第5章	結論	104
5.1	リチウムシリケート懸濁熔融塩スラリーによる高温CO ₂ 回収	104
5.1.1	CO ₂ ガス吸収メカニズムの解明	104
5.1.2	操作条件の最適化	105
5.2	高温炭酸塩中へのCO ₂ 物質移動	106
5.2.1	高温炭酸塩中へのCO ₂ 溶解度	106
5.2.2	高温炭酸塩中へのCO ₂ 物質移動	106
	謝辞	108
	参考文献	109

記号一覧

a	: 気液界面積	$[\text{m}^{-1}]$
A	: 頻度因子	$[\text{s}^{-1}]$
C^*	: 溶解度	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_0	: 溶融塩中の CO_2 初期濃度	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_L	: 溶融塩中の CO_2 濃度	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_{LS}	: スラリー濃度	$[\text{wt}\%]$
d_{VS}	: ザウター平均気泡径	$[\text{m}]$
D_C	: 塔径	$[\text{m}]$
E_a	: 活性化エネルギー	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
F	: 操作ガス流量	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
F_{in}	: 入口ガス流量	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
F_{out}	: 出口ガス流量	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
ΔG	: 標準ギブスエネルギー	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
H	: スラリー液高	$[\text{m}]$
k	: 反応速度定数	$[\text{s}^{-1}]$
k_L	: 液側物質移動係数	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
$k_L a$: 液側物質移動容量係数	$[\text{s}^{-1}]$
L	: 仕込み溶融塩質量	$[\text{kg}]$
N	: アボガドロ数	$[\text{mol}^{-1}]$
Q	: CO_2 吸収量	$[\text{mol}]$
Q_{10}	: 10 分間の CO_2 吸収量	$[\text{mol}]$
Q_{30}	: 30 分間の CO_2 吸収量	$[\text{mol}]$
R	: 気体定数	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
r_p	: 物理吸収速度	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
r_C	: 化学吸収速度	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
S	: 仕込み吸収剤質量	$[\text{kg}]$

T	: 温度	[K]
t	: 経過時間	[s]
U_G	: ガス空塔速度	[m·s ⁻¹]
U_l	: 液流速	[m·s ⁻¹]
U_{lmf}	: 最少流動化速度	[m·s ⁻¹]
U_t'	: 粒子沈降速度	[m·s ⁻¹]
V	: CO ₂ 吸収体積	[m ³]
V_G	: 気相体積	[m ³]
V_L	: 液相体積	[m ³]
$V_P.$: CO ₂ 物理吸収体積	[m ³]
$V_C.$: CO ₂ 化学吸収体積	[m ³]
V_{MS}	: 熔融塩体積	[m ³]
X_{CO_2}	: CO ₂ 回収率	[vol%]
x	: Li ₂ CO ₃ 組成	[mol%]
y	: CO ₂ ガス分圧	[—]
ギリシヤ		
γ	: 界面張力	[N·m ⁻¹]
ε_G	: ガスホールドアップ	[—]
μ	: 粘度	[Pa·s ⁻¹]

第1章 序論

気候システムの温暖化を抑制し、気候変動が与える影響を緩和するためには、その主原因とされる大気中の二酸化炭素濃度をある一定の濃度で安定化させる必要がある。現在の火力発電等の石炭由来のエネルギー源から、自然エネルギーへの急激な転換は難しく、既存の発電システムのエネルギー効率を高めながら、同時に大気中へのCO₂排出量を抑えることが重要になってくる。そのため技術として、火力発電所などの大規模発生源からのCO₂放出量を削減する二酸化炭素貯留・回収(CCS)技術が注目を集めている。

しかし、CCS技術の実現のためには、現在CCSコストの大半を占めているCO₂分離回収コストの低減が不可欠であり、打開策となるような新たなCO₂回収技術の開発が求められている。また長期的な視野に立てば、CCS技術の次なる段階として、回収したCO₂を廃棄物としてただ貯留するのではなく、新たに付加価値を持った製品として再利用する試みも必要になってくる。

従って、本研究では、短・中期的視野でのCCSコストの低減と長期的視野でのCO₂有効利用の両点を見据えた新規技術として高温熔融塩気泡塔システムを利用したCO₂分離回収システムを提案した。

この第1章では1.1項で現在の気候変動の現状とその影響、および緩和策に関する政府間パネルの報告を簡単に振りかえり、同時に国際的な重要技術としてのCCS技術の問題点と課題を指摘する。続く1.2項では現在CCS実現のための大きな障壁となっているCO₂回収システム開発の現状をレビューし、1.3項で新たな回収オプションである本研究の高温CO₂回収システムを紹介し、長期的な視野になった工業的価値について解説する。最後1.4項で、本研究で用いる気泡塔型反応装置の種類や操作形式について説明し、第2章での気泡塔反応装置の設計理論への足掛かりとする。

1.1 気候変動問題をめぐる IPCC 報告書

気候変動に関する政府間パネル(IPCC)は、地球温暖化の原因・影響・対策について、現在までに得られた科学的知見を集約・評価し、報告書を発行している。2007年に発行された第4次評価報告書では、第一作業部会報告書で気候システム及び気候変動に関する科学的知見の評価を行っており、第二作業部会報告書でその気候変動に対する社会経済システムや生態系の脆弱性及び適応策の評価を行っている。また、第三作業部会報告書で温室効果ガスの排出抑制及び気候変動緩和策の評価を行っており、その中で短・中期的な緩和策から長期的な緩和策まで評価されており、科学技術の果たすべき役割について述べられている。

1.1.1 気候変動とその影響

第一作業部会報告書では、地球の平均気温がこの100年で約1°C上昇し、また海水面は200 mm上昇したと報告されている。さらにその上昇率はこの10年間で2倍になった。そして多くの観測事実とシミュレーション結果に基づき、その主原因は人間活動に由来する化石燃料の使用にあり、自然要因だけでは説明がつかないとしている。第一作業部会の報告書は気候システムの温暖化に関しては、疑う余地がない(unequivocal)とし、その変化の原因に関して、20世紀半ば以降の世界平均気温の上昇は、その大部分が、人間活動による温室効果の増加によってもたらされた可能性が非常に高い(very likely)と表現している。第二作業部会報告書では、温暖化が将来的に水資源、生態系、森林資源および人間の健康に及ぼす影響を評価しており、気候変動の速さと程度によっては、急激あるいは不可逆的な影響を引き起こされる可能性が指摘されている。

1.1.2 科学技術の役割

第三作業部会報告書では、気候変動の緩和策として、既に有効性が確認されたものから、今後普及が期待されるものまで列挙されており、緩和策を講じた場合の大気中の二酸化炭素濃度の安定化シナリオが予測されている。その中で科学技術は大きな役割を持つが、どのシナリオにも共通して①省エネルギーとエネルギー効率改善、②再生可能エネルギーなどの低排出エネルギー源の利用、③二酸化炭素の回収・貯留、④バイオマスエネルギーおよび森林吸収源の利用の4つの技術が重要技術として列挙されている。

1.1.3 CO₂ Capture and Storage (二酸化炭素回収貯留技術)

Carbon dioxide Capture and Storage(CCS)技術は火力発電所や工場などで化石燃料の燃焼によって発生する二酸化炭素を回収し、地中・水中へ固定化することにより大気中の二酸化炭素濃度を下げることが目的としている。二酸化炭素の固定化技術としては、超臨界二酸化炭素として地下帯水層へ圧入、既存の枯渇油田やガス田の空隙層に既設パイプラインを利用して封入、石炭層中のメタンを圧入した二酸化炭素で置換（メタンは資源として採取）、地層内で岩石と二酸化炭素との化学反応による鉱物化などが検討されている（Person *et al.*, 1988）。また、二酸化炭素ガスを発電所、水素プラント、合成燃料プラントなどで直接利用することも検討されている。IPCC の特別報告書（2005）では、これらの方法を組み合わせることで、全世界の総排出量の約 100 年分に相当する 2 兆トンの二酸化炭素削減を試算している。また我が国においても、2007 年 5 月に安倍晋三総理（当時）によって提案された「Cool Earth—エネルギー革新技術計画」の中でも、CCS 技術開発を重点的に取り組むべき課題として位置付けている。

1.1.4 CCS 実現のための課題

Damon *et al.* (2006) の報告にあるように、地中貯留の安全性、地震対策および漏えい対策など CCS 技術の実現のために乗り越えるべき課題は多く残されている。とくに CCS 技術全体のコストの大半を占めている二酸化炭素分離回収コストの低減は普及・実用化のために不可欠であり、現在 4000～6000 円／トンとされる分離回収コストを 1000～2000 円／トンまで下げることが目標とされている。Fig.1.1-1 に CCS 実現のための研究課題の一覧を示した。

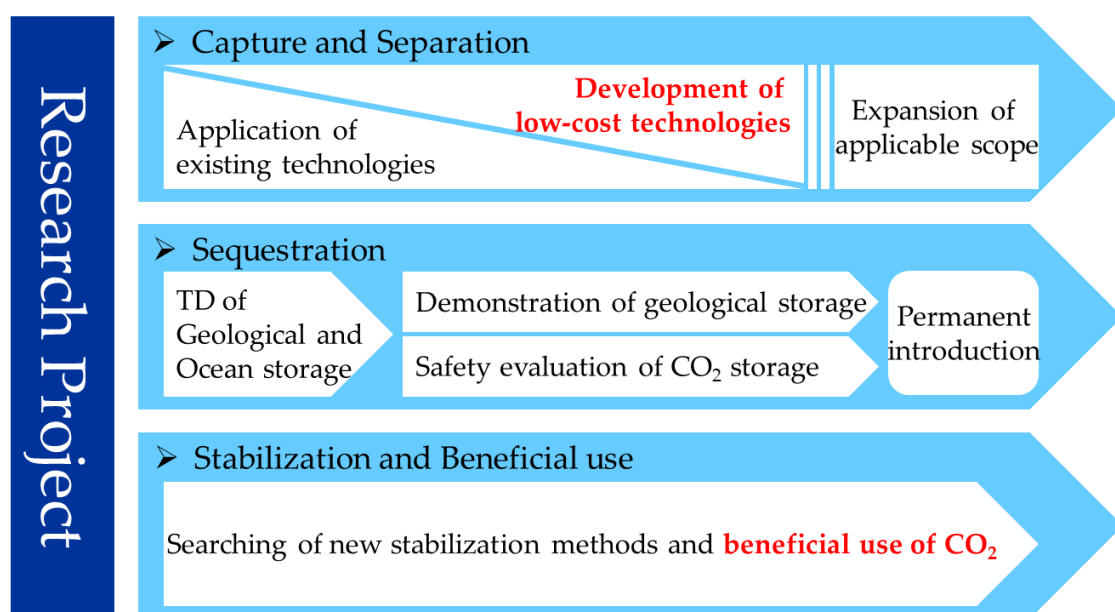


Fig.1.1-1 Project for realization of CCS

1.2 CO₂ ガス分離回収技術

化学工学の分野では、古くからガス分離回収技術の研究がなされてきた。当初の関心は酸性雨などの原因となる大気汚染ガス、NO_x および SO_x であった。Inomata *et al.* (1980) は V₂O₅ 触媒下で、燃料排ガス中の NO_x を NH₃ との反応で取り除くプロセスを提案した。また、Shikada *et al.* (1984) は同様に、燃料排ガス中の NO_x および SO_x を、V₂O₅ を懸濁させた熔融塩によって取り除くプロセスを提案した。

CO₂ ガス分離回収技術も、NO_x や SO_x 回収技術を応用することで発展した。Bosch *et al.* (1989) は、NO_x および SO_x 除去分野で成功を収めたガス吸収プロセスを応用したアミン系溶液による CO₂ ガス吸収を提案した。また、Guha *et al.* (1991) は微細孔膜によるガス吸着プロセスを応用した CO₂ 回収を提案した。これらの技術のうち一部は既に実用化に向けてパイロットスケールでの実験が進展している。

また回収技術だけでなく、高効率の発電システムと組み合わせることで、排出ガスから高濃度の二酸化炭素を回収可能な酸素燃焼システムや、水蒸気改質システムと組み合わせられた IGCC (石炭ガス化複合発電) プラント等の研究も進展している。

1.2.1 化学吸収プロセス

Fig.1.2-1 に化学吸収法の概念図を示した。化学吸収法では CO₂ 吸収溶媒として、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、ヒンダードアミンなどのアミン系の溶媒を用い、液相化学反応を利用して回収を行う。化学吸収法の利点としては、ガス中の CO₂ 分圧が低い条件下でも高い CO₂ 保持量を示すことがあげられ、また研究実績も多いことから実用化に向け、すでにパイロットスケールの実験が進んでいる。

1.2.2 物理吸着プロセス

Fig.1.2-2 に物理吸着法の概念図を示した。物理吸着法では、シリカゲル、ゼオライト、活性炭などの吸着剤を用い、CO₂ 脱吸着現象を利用して回収を行う。物理吸着法の利点としては、分圧差を利用した減圧再生が可能であるため、再生に要するエネルギーが少なくて済むことが挙げられる。

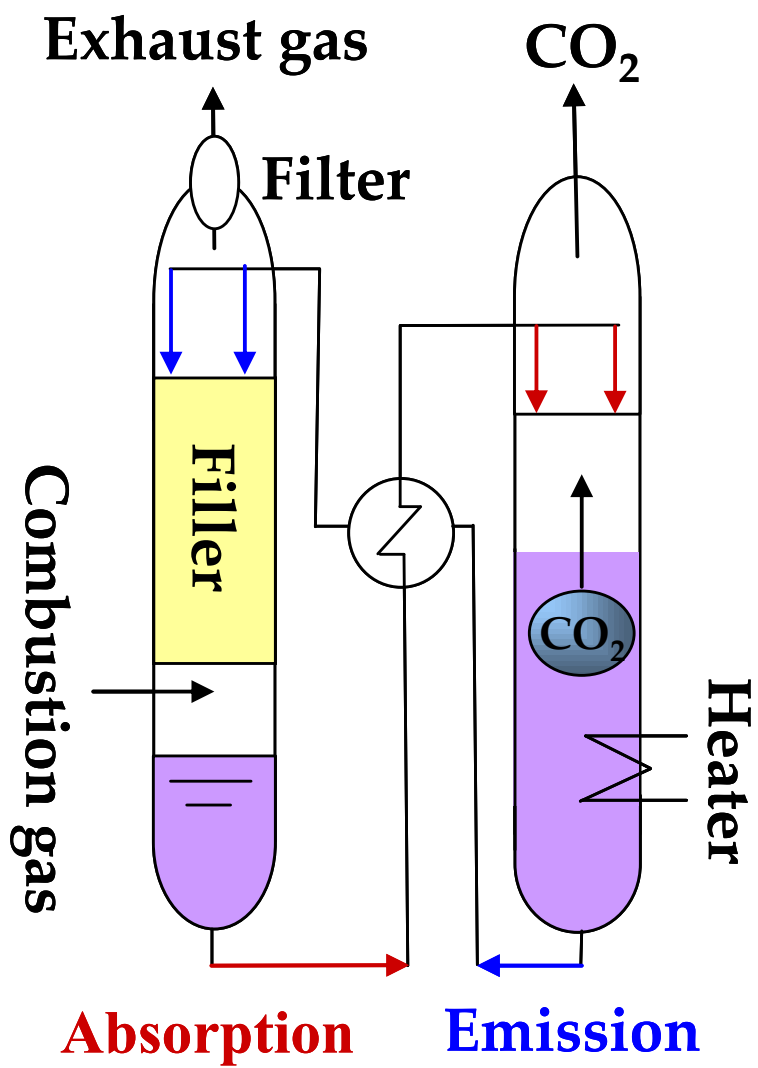


Fig.1.2-1 Chemical absorption CO₂ recovery system

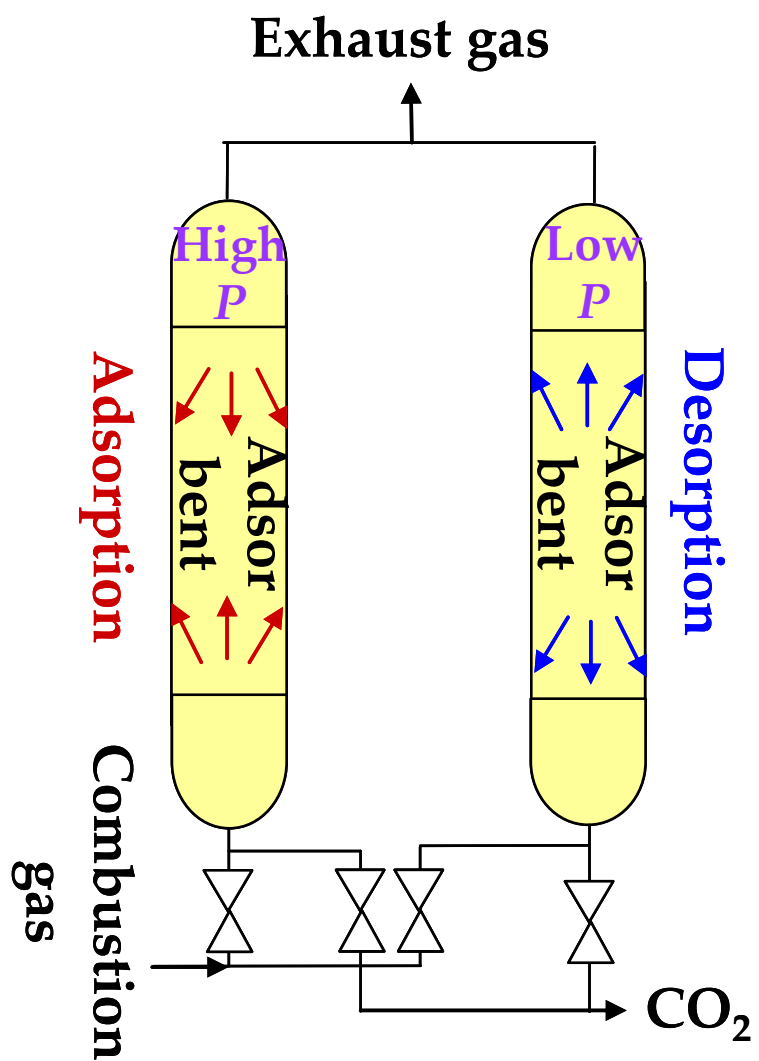


Fig.1.2-2 Physical adsorption CO₂ recovery system

1.3 リチウムシリケート懸濁溶融塩による CO₂ 分離回収

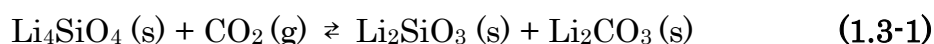
化学吸収や物理吸着プロセスを応用した研究の進展とともに、CO₂ 回収にかかるコストや効率性の推算が可能になり、京都議定書に定められたような厳しい排出量制限を実現するためには、高いエネルギー効率及び優れた CO₂ 回収効率を持った新規回収システムの確立が必要なが明らかになった。Yong *et al.* (2002) や Huston (2004) は (a) 高温で使用可能で、(b) 高い CO₂ 選択性を持ち、(c) 連続的な脱吸収反応が可能であるという要件を満たした回収プロセスの確立が必要であると報告した。

そこで、これらの要件を満たす吸収剤であるリチウム系複合酸化物を用いた回収プロセスが提案された。Ida *et al.* (2004) は Nakagawa *et al.* (1998) が提案した Li₂ZrO₃ を利用した新規 CO₂ 回収プロセスについて報告した。また、Pfeiffer *et al.* (2005) は同様に Li₆Zr₂O₇ の CO₂ 吸収性能について報告した。Mosqueda *et al.* (2006) は Li₂O を利用した CO₂ 回収プロセスについて報告した。

これらのリチウム系複合酸化物の中でも特に Kato *et al.* (2001) により提案されたリチウムシリケート (Li₄SiO₄) は CO₂ との反応性において特に優れていた。CO₂ 吸収効率も単位吸収剤体積あたり 500 倍と非常に高く、反応速度も Li₂ZrO₃ に比べて 30 倍大きかった。

1.3.1 リチウムシリケートと CO₂ の反応

Eq.(1.3-1) に Li₄SiO₄ と CO₂ の化学反応式を示した。



正反応が進むと Li₄SiO₄ は CO₂ と反応し、CO₂ 吸収剤として働く。また逆反応が進むと Li₄SiO₄ は再生され、CO₂ を放散する。従って平衡状態をコントロールすることで、連続的な CO₂ 回収が可能になる。

Fig.1.3-1 に 100% CO₂ 雰囲気下における本反応の標準ギブスエネルギー ΔG の温度変化を示した。各物質の標準自由生成エネルギーデータに関しては、Barin (1995) の熱力学データブックを参照した。このグラフより、100% CO₂ 雰囲気下における本反応の平衡温度は 731 °C と求められた。

また、本反応の平衡温度に関しては既に多くの実験的知見が報告されている。

Fig.1.3-2に Kato *et al.* (2001) により報告された Li_4SiO_4 の TG (熱重量測定) 分析結果を示した。この実験では 100% CO_2 下で、雰囲気温度の上昇による Li_4SiO_4 サンプルの質量変化が測定された。この測定結果より、 Li_4SiO_4 は 400 °C 付近で緩やかに CO_2 と反応を始め、その後温度の上昇に比例し反応量は増加し、720 °C から 770 °C の間に平衡温度を持つと報告された。

Fig.1.3-3に Venegas *et al.* (2007) により報告された Li_4SiO_4 の TG 分析結果を示した。この実験では 100% CO_2 下で雰囲気温度の上昇による粒子径 3 μm 、の Li_4SiO_4 サンプルの質量変化が測定された。この測定結果より、 Li_4SiO_4 は 400 °C 付近で緩やかに CO_2 と反応を始め、その後温度の上昇に比例し反応量は増加し、680 °C 付近に平衡温度を持つと報告された。

理論的にも実験的にも 100% CO_2 雰囲気下における本反応の平衡温度は 680-770°C 付近にあると求められた。従ってこの平衡温度をまたぐように吸収反応時と放散反応時の温度をコントロールすることで、リチウムシリケートを利用した連続的な高温 CO_2 回収が実現できる。

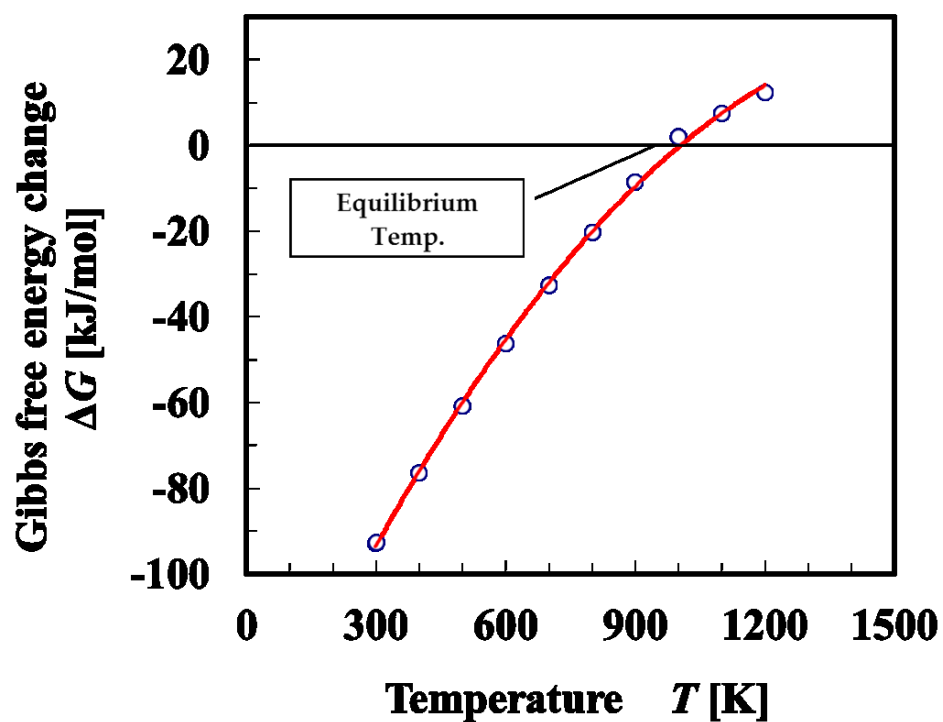


Fig.1.3-1 Temperature dependence of ΔG at 100% CO_2 condition (Barin, 1995)

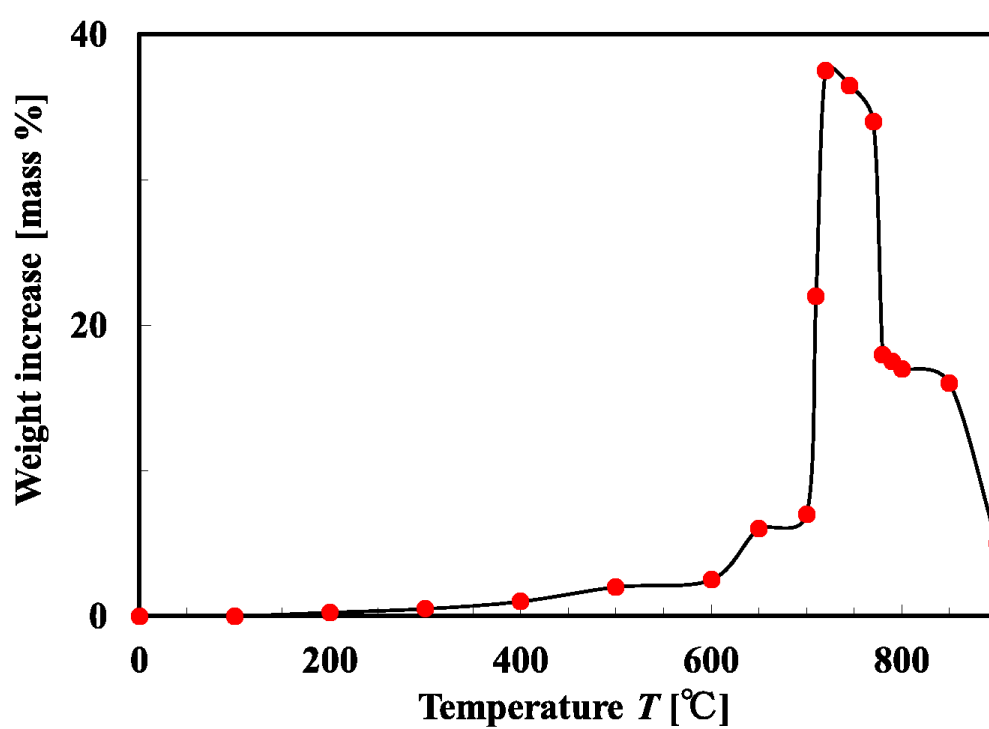


Fig.1.3-2 TG analysis of Li_4SiO_4 (Kato *et al.*, 2001)

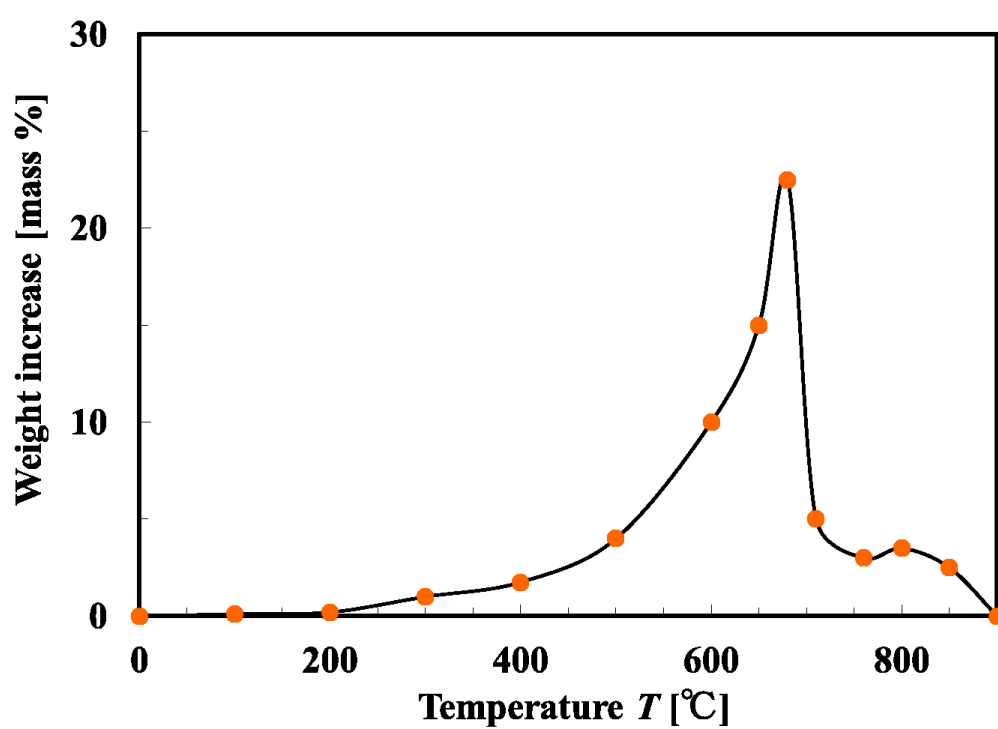


Fig.1.3-3 TG analysis of Li_4SiO_4 (Venegas *et al.*, 2007)

Table 1.3-1 に従来の CO₂ 回収システムと Li₄SiO₄ を吸収剤に利用した CO₂ 回収システムの比較を示した。

従来の CO₂ 回収システムの適用温度範囲は常温付近にあるため、火力発電所等から排出される 1000℃近い高温排ガスを一旦冷却しないと回収を行えずエネルギーロスが存在する。一方 Li₄SiO₄ の CO₂ 吸収温度帯は 700~800 °C と高温にあるため、燃焼排ガスや水蒸気改質後の高温ガスから直接 CO₂ を回収することができる。また従来のシステムでは自身の体積の 20~30 倍の CO₂ しか吸収できないのに対し、Li₄SiO₄ は自身の体積の 500 倍もの CO₂ を吸収する。従って、Li₄SiO₄ を利用したプロセスではエネルギーロスを抑え且つ高効率で CO₂ を回収することが出来る。

Fig.1.3-4 に Kato *et al.* (2002) により報告された 20% CO₂ 下での Li₄SiO₄ と Li₂ZrO₃ の CO₂ 吸収速度の比較を示した。この実験では 20% 及び 2% CO₂ 下で Li₄SiO₄、Li₂ZrO₃ サンプルの 500 °C における質量の経時変化が測定された。20%CO₂ 下の測定結果より、Li₄SiO₄ は Li₂ZrO₃ と比較して 1.5 倍の量の CO₂ を吸収でき、またその反応速度も Li₂ZrO₃ の場合と比較して 30 倍大きいと報告された。また 2% CO₂ 下の測定結果より、低 CO₂ 濃度領域では Li₂ZrO₃ は CO₂ 回収能力を持たないのに対し、Li₄SiO₄ は十分な CO₂ 回収能力を持つことが報告された。従って、Li₄SiO₄ は Li₂ZrO₃ などのその他のリチウム系複合酸化物と比較しても適用 CO₂ 濃度範囲及び吸収性能の点で優れている。

Table 1.3-1 Comparison of Li_4SiO_4 performance and other CO_2 recovery process

分類	原理	適用温度	吸収 CO_2 体積
化学吸収法	アミン系アルカリ性水溶液によるガス吸収操作	30-50°C	自身の体積の20倍
物理吸着法	ゼオライトや活性炭への加圧による吸着操作	40-60°C	自身の体積の30倍
Li_4SiO_4 法	Li_4SiO_4 と CO_2 化学反応操作	700-800°C	自身の体積の500倍

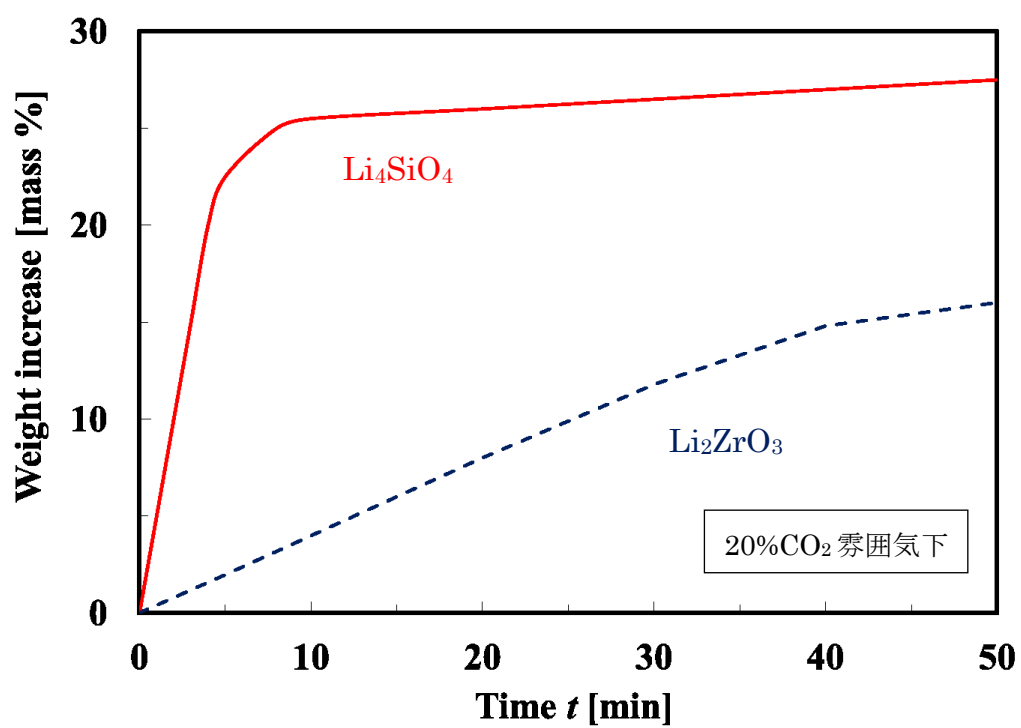


Fig.1.3-4 Comparison of TG curve for Li_4SiO_4 and Li_2ZrO_3 (Kato *et al.*, 2002)

Fig.1.3-5に Essaki *et al.* (2006) による Li_4SiO_4 と CO_2 の反応モデルを示した。 CO_2 は Li_4SiO_4 表面に吸収され、 Li_4SiO_4 は Li_2SiO_3 に変わり、反応界面に Li_2CO_3 が析出する。

Fig.1.3-6に Ida *et al.* (2003) による Li_2ZrO_3 と CO_2 の二重層反応モデルを示した。 CO_2 は Li_2ZrO_3 表面で Li_2ZrO_3 層中を固相拡散してきた Li^+ 及び O^{2-} と反応し、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$ 核が生成する。反応が進むに連れて、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3$ 核は成長し未反応の Li_2ZrO_3 界面で層を形成し、 Li^+ 及び O^{2-} は Li_2ZrO_3 層、 ZrO_2 層、 Li_2CO_3 層と順番に固相拡散した後、粒子表面で CO_2 と反応する。

反応後の試料の XRD 分析結果より、 Li_4SiO_4 と CO_2 の反応モデルにおいても同様にこの二重層反応モデルが成り立つと仮定した。

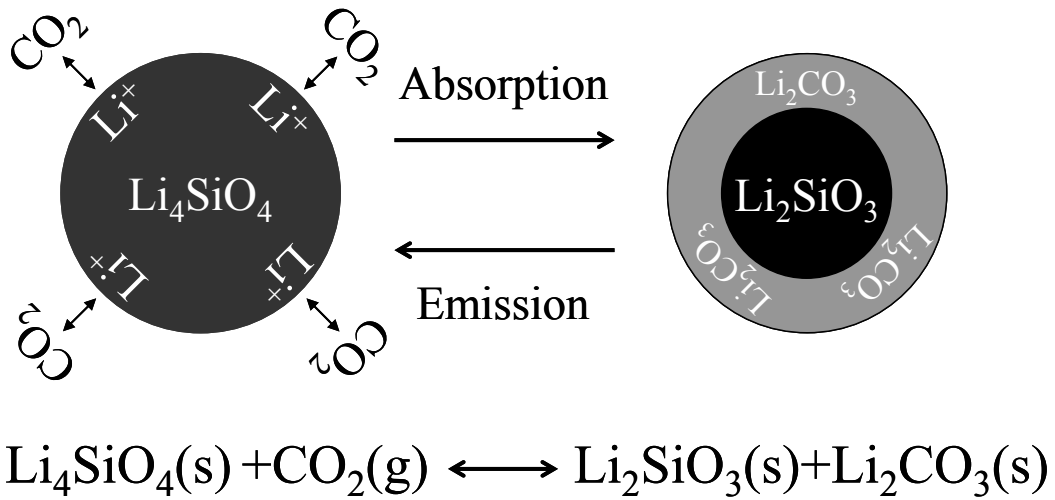


Fig.1.3-5 Reaction model for Li_4SiO_4 with CO_2 (Essaki *et al.*, 2006)

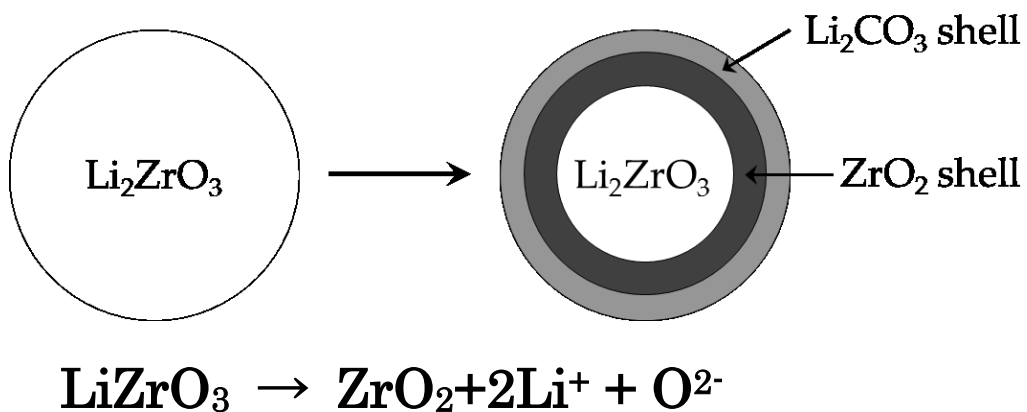


Fig.1.3-6 Double-shell model for CO_2 absorption on Li_2ZrO_3 (Ida *et al.*, 2003)

1.3.2 共晶塩効果による溶融塩液相反応場の形成

Ida *et al.* (2003) の二重層反応モデルによれば Li^+ 及び O^{2-} が CO_2 と反応するためには、 Li_2CO_3 層中を拡散して粒子表面まで移動しなければならず、反応が進み Li_2CO_3 層が成長するにつれて、反応速度は減少する。

そこで、本研究では混合溶融塩を反応場として用いることで、塩の混合による融点降下（共晶塩効果）を利用し、生成する Li_2CO_3 を全ての操作温度範囲で液相として存在させることを試みる。 CO_2 と Li^+ 及び O^{2-} の反応で生成する Li_2CO_3 は Li_2SiO_3 表面に固相として析出せず、従って反応速度の減少を免れる。

Fig.1.3-7 に Li-K 炭酸塩二元系相図を示した。 Li_2CO_3 単体の融点は $732\text{ }^\circ\text{C}$ であり、 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収温度帯である $700\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で固相として析出する。しかし、二元系相図に従い適切な組成の Li-K 混合溶融塩を反応場とすることで、すべての操作温度範囲で Li_2CO_3 を液相として存在させることができる。

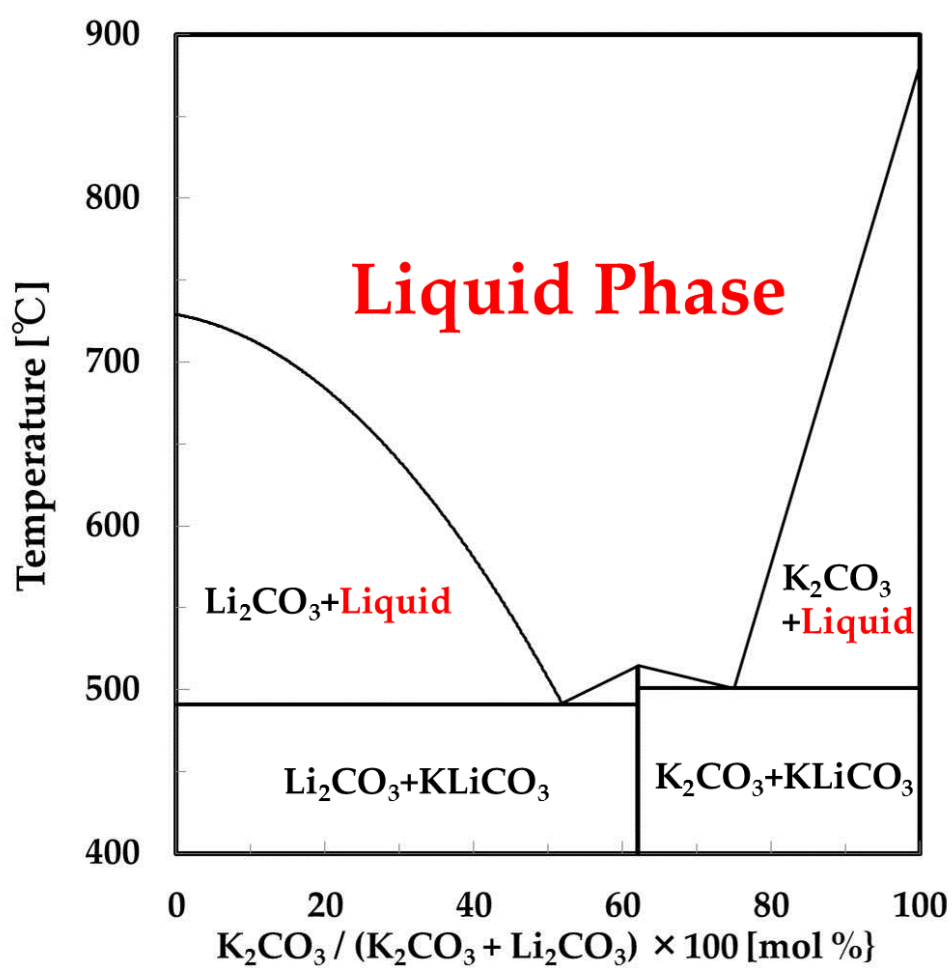
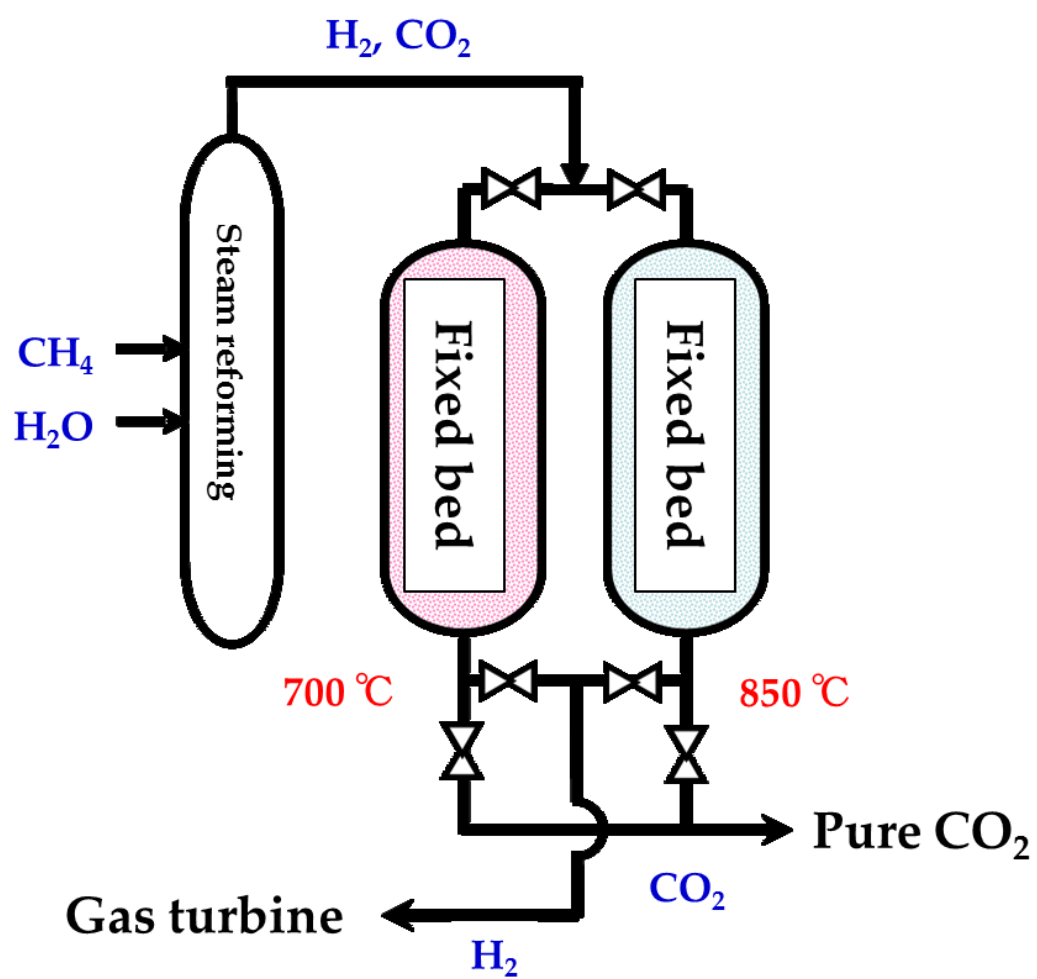


Fig.1.3-7 Phase diagram of Li-K CO₃ (Levin *et al.*, 1964)

1.3.3 高温溶融塩スラリー気泡塔システム

Fig.1.3-8に Essaki *et al.* (2005)が提案した Li_4SiO_4 による固定床型高温 CO_2 回収システムを示した。これは、反応器内に充填した Li_4SiO_4 ペレットと CO_2 との気固直接接触反応により、 CO_2 分離回収を試みるものである。しかしこの固定床型反応器は以下の課題を抱えている。

- ① 反応器内の温度を器壁から固相である Li_4SiO_4 充填層への一方向の伝熱で制御するため、反応器内で温度分布が生じる。また、 CO_2 分圧の大きい入口付近と CO_2 分圧の下がった出口付近では反応熱に分布が生じ、個々の固体触媒の位置は入れ替わらないため温度ムラが生じてしまう。 Li_4SiO_4 の CO_2 吸収性能は温度に大きく依存し、系の温度が吸収温度帯から外れてしまうと、吸収性能は著しく低下する。従って、反応器内に存在する温度分布が、反応システムの非効率化に繋がる。
- ② Li_4SiO_4 と CO_2 の反応で副生する Li_2CO_3 が固相として Li_4SiO_4 表面に析出してしまい、継続的な反応を阻害してしまう。また反応場から微粉である Li_4SiO_4 が流出する恐れがある。従って、連続的な脱吸収反応において吸収性能が低下する。
- ③ Li_4SiO_4 粉末をペレットに造粒するコストがかかり、また充填粒子径を調整する必要もある。従って、システム全体のコストが上がる。

Fig.1.3-8 Fixed bed reactor (Essaki *et al*, 2005)

そこで Terasaka *et al.* (2006) はスラリー気泡塔型反応器を提案した。これは、高温溶融塩に懸濁させた Li_4SiO_4 と CO_2 の液相反応により、 CO_2 分離回収を試みるものであり、Essaki *et al.* (2005) が提案した固定床型反応器とは以下の点で異なる。

- ① Li_4SiO_4 と CO_2 の反応で副生する Li_2CO_3 を常に液相として存在させることができ、 Li_4SiO_4 と CO_2 の反応が阻害されない。また常にスラリーでトラップしているので微粉にも関わらず反応場から Li_4SiO_4 が失われない。従って、連続的な脱吸収反応において吸収性能が低下しない。
- ② 反応場として液相に伝熱性の高い溶融塩を用いており、吹き込みガスによる攪拌によって対流が生じるので、反応器内の温度を常に均一に保つことができる。従って、温度制御が容易であり、高い吸収効率を保つ。
- ③ 本反応器における Li_4SiO_4 と CO_2 の反応は、両者の接触頻度、接触面積が高い気液固接触反応である。従って、液相の固気接触反応と比較しても高い吸収効率を保つ。
- ④ 微細な Li_4SiO_4 粉末を造粒するコストも必要なく、特殊なプロセスを必要とせず構造もシンプルである。従って、システム全体のコストを抑えることが出来る。

スラリー気泡塔型反応器の実用化案として、二塔型の切り替え式反応器及びエアリフト型反応器が提案されている。

Fig.1.3-9 に切り替え式反応器を示した。並列配置した二基の反応塔にそれぞれ Li_4SiO_4 を懸濁させた混合炭酸塩スラリーを充填し、第一塔でまず吸収反応を行い、その後各反応塔の温度を切り替え、第一塔で再生反応を、第二塔で吸収反応を行い、この切り替えを続けることで、連続的な CO_2 回収を行う。

Fig.1.3-10 に寺坂(2006)が提案したエアリフト型反応器を示した。反応塔内は吸収領域及び再生領域に区分されており、スラリー循環流によって連続的な CO_2 回収を行う。

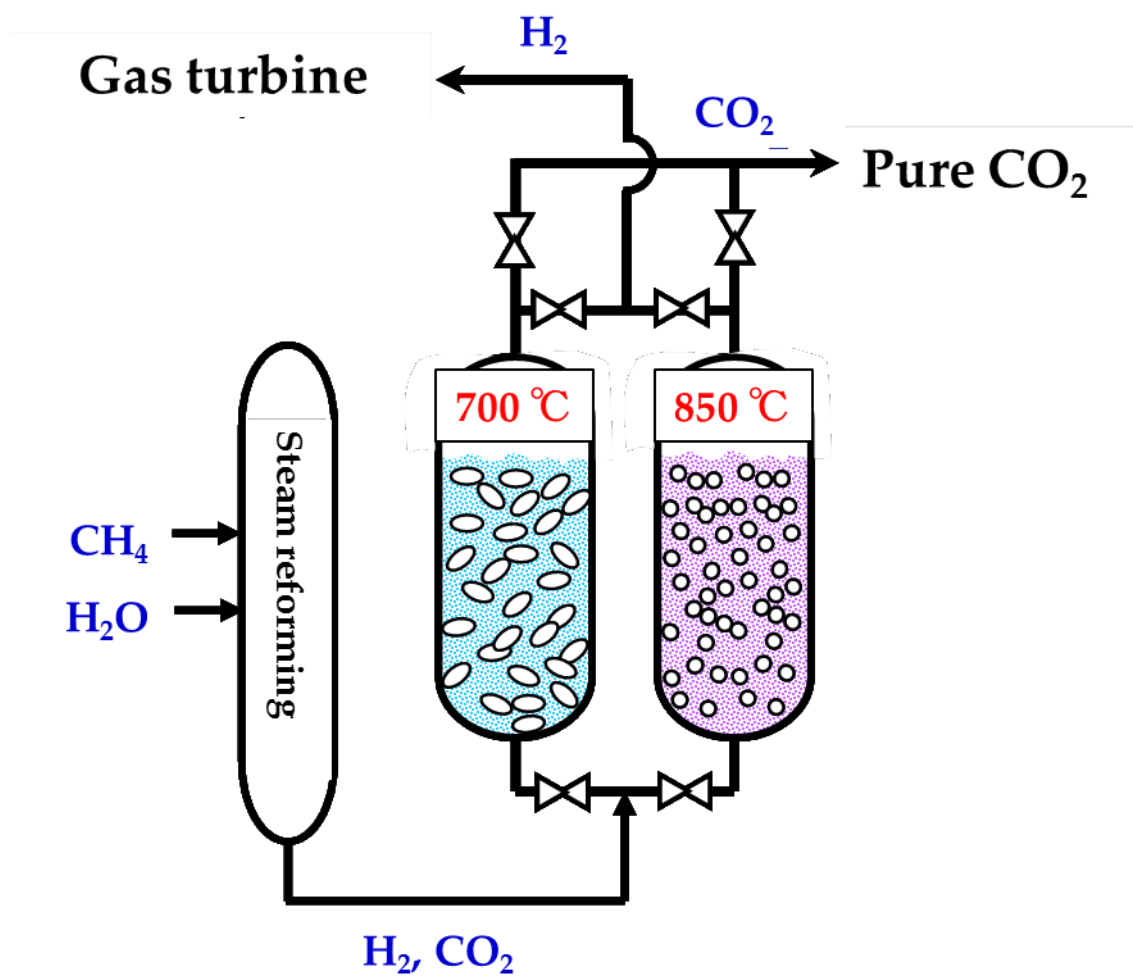


Fig.1.3-9 Alternated bubble columns reactor (Terasaka *et al*, 2006)

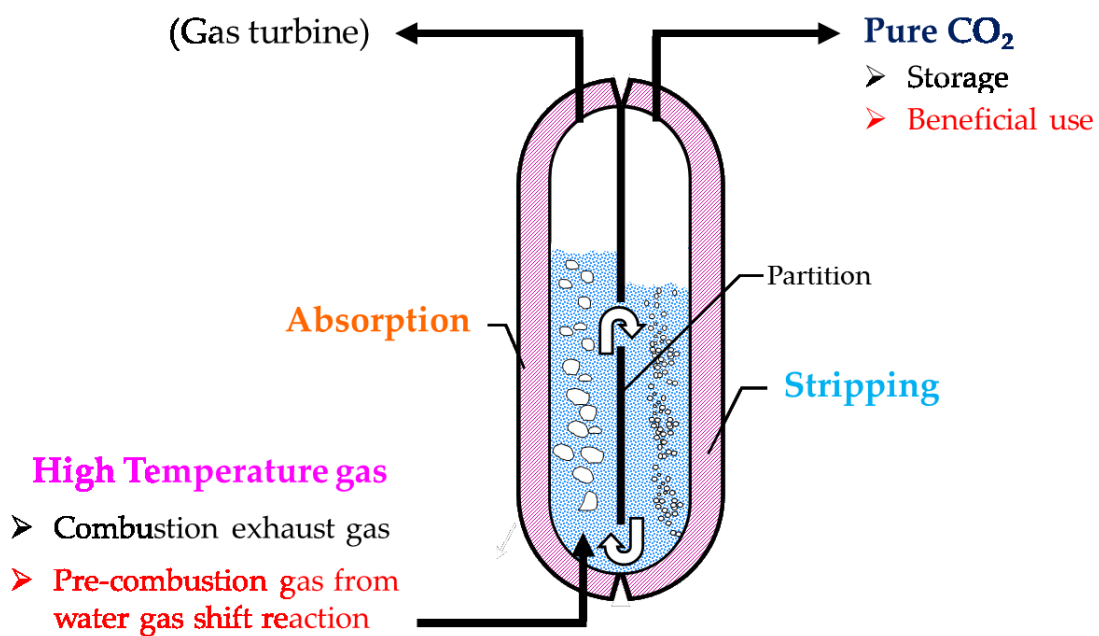


Fig.1.3-10 Airlift bubble columns reactor(寺坂, 2006)

1.3.4 工業的応用と社会的価値

既往の CO₂ 回収技術では、アミン系の吸収液を利用する化学吸収法が実用化を目指して地球環境産業技術研究機構(RITE)や一部企業で検討されている。しかし、この方法で回収するためには燃焼ガスの温度をアミン系の吸収液の利用可能範囲である 40~50℃まで冷却する必要があり、吸収液を再生させるには 110~130℃への再加熱が必要なため多大なエネルギーを要する。またこの方法で回収した CO₂ は常温のため反応活性が低く、地中貯留や海洋投棄などしか固定化手段が見当たらない。

一方、本研究では燃焼ガスから直接高温で反応活性の高い CO₂ を分離することができるため、より高効率な燃焼前回収システムとの併用も期待できる (Figeroa *et al.*, 2008)。さらに、高温回収した高活性 CO₂ はポリマー材料(Ochiai *et al.*, 2005; 府川, 2006; 福岡, 2009)や化学原料(若村, 2005)としての用途が期待されており、回収した CO₂ を経済的な付加価値を持った製品に転換出来れば CCS 全体のコスト削減と企業の参加意欲向上につながる。

1.4 気泡塔型反応装置

本研究では反応装置として気泡塔型反応装置を用いる。本項では、次章での気泡塔反応装置の設計理論への足掛かりとして、気泡塔型反応装置の種類と操作形式について概説する。

気泡塔は、気相が気泡として連続相中に分散される接触装置であり、連続相としては液相または均一なスラリー相を取り、前者を気泡塔、後者をスラリー気泡塔と呼ぶ。

気泡塔はその段数(一段か多段か)、操作形式(バッチか連続か)および運転方法(向流か並流か)によって区別することができる。

他の多相接触装置と比較して、気泡塔型反応装置の適用は以下のような利点を持つ。

- ① 機械的可動部分を持たないため、メンテナンスが容易である。
- ② 大きな気液有効界面積および物質移動係数が得られる。
- ③ 高い熱移動速度が得られる。
- ④ 触媒などの固体を侵食や閉そくの恐れ無く使用可能。
- ⑤ 使用床面積が小さく済み、また運転コストも小さい。
- ⑥ 高いガス滞留時間により、反応時間を長く取ることが出来る。

また、上山ら（1993）は以下のように気泡塔の装置形式を分類している。

1. 標準気泡塔

気泡塔の中でも特に容器内部に攪拌機、邪魔板などの付属物がなく、単に底部からガスを吹き込むだけの装置形式を標準気泡塔と呼ぶ。標準気泡塔は容器内部に可動部が無く、また付属物がないため故障が生じがたく、装置のメンテナンスに関してもっとも恩恵を受ける。しかし、逆に気液の接触状態が塔底のガス分散器およびガス空塔速度などの操作条件のみで決まってしまうため、攪拌機付気泡塔のように気泡径に対してきめ細かな対応はできない。

2. 三相流動層・スラリー気泡塔

一般的に気泡塔は気液混相で操作されるが、固体粒子を液相に分散させて操作する、三相流動層とスラリー気泡塔も存在する。三相流動層では、上昇する液流による抵抗力により沈降する粒子を支えて流動化し、スラリー気泡塔では、気泡の液混合作用のみを利用して粒子を浮遊分散せる。三相流動層は石炭液化装置や液相反応を利用した固体粒子製造などに用いられ、スラリー気泡塔は光照射下で、半導体触媒微粒子を液媒体中に分散させて気液間の接触反応をおこなわせるような光化学反応操作に用いられている。

3. 気液噴流層・ジェットエジェクター型気泡塔

液とガスを同一の単孔ノズルから噴霧する形で塔内に供給することで、塔内における気泡の分散を良好にしている。排ガスや排水処理、難溶性ガスの吸収処理、オゾンなど少量であっても完全吸収が必要な場合に用いられている。

4. 気液下流型気泡塔

長い気液接触時間を得るために、液の下降流に同伴してガスを下降させている。小ガス流量、大液流量の操作に適しており、発酵、排水処理などに用いられている。

5. 気液向流型気泡塔

液下降流中を気泡が上昇する。大きなガス吸収効率が期待できるが、気液ガス流量の操作条件範囲は比較的狭い。排水処理などに用いられている。

6. 二重管型気泡塔

標準型気泡塔の中にもう一つの円筒（ドラフトチューブ）を挿入した構造になっており、液の循環流を積極的に利用することができる。液循環流により気

泡および液の混合を促進させ、三相系の場合には粒子も循環して良好な分散状態が得られる。脱窒、脱リンなどの排水処理、活性汚泥のような固相をうまく分散させながら通気処理する場合の各種バイオリアクタとして用いられている。

7. 液外部循環エアリフト型気泡塔

断面がほぼ相似形の、通気をして気泡が分散した液中と、通気していない液中を連結した構造をしている。機械的攪拌によらずガス吹き込みだけで十分な液混合と液循環流速が得られるので、固体化生体触媒や菌体フロックなどの固相粒子を塔内に均一に懸濁させたい場合などに用いられる。また大きな液流速は壁面の熱伝達を促進し、大量培養の際の発酵熱の除去にも利用されている。

8. 多段気泡塔

塔内に多孔版などの仕切板を挿入して多段化することで、液側の混合を抑制することができる。多段化することで液流れ、ガス流れ共に押し出し流れに近くなり、気泡も多孔版を通過することで再分散されるので、気液接触面積も増加する。スラリー気泡塔を多段化すれば、塔軸方向の粒子濃度勾配を小さくする効果もある。

9. 充填気泡塔

標準気泡塔の中に充填物を詰める構造にすることで、反応の転化率および選択率が向上し、液の逆混合および微小気泡の合一を抑えることができる。気液共にプラグ流に近い状態で操作され、フラッディング現象の無い並流操作で気液反応プロセスに利用され、アルコールのアミノ化、排水の酸化処理などに用いられている。

10. 攪拌機付気泡塔

機械的攪拌操作により、良好なガスの分散および液混合を実現させる。気泡が集まりすぎると翼に捕まらず吹き抜けてしまうフラッディングが生じ、翼がガス分散機として有効に働かなくなってしまうが、フラッディングを起こさない操作範囲の推算式が実験的に得られている。

11. 発酵槽・培養槽

発酵槽や培養槽のようなバイオリアクタでは、菌体あるいは細胞に加わるせん断力を低く抑える必要があり、機械的攪拌を用いないスラリー気泡塔やエアリフト型気泡塔が用いられている。

1.5 本論文の構成

第1章では、温室効果ガス削減のための科学技術の役割について述べ、特に新規 CO₂ ガス分離回収技術開発の要請について振りかえった。次に、既往の分離回収技術について検討したのち、CO₂ 分離回収コストの低減と CO₂ 有効利用への貢献が同時に期待できる新規技術として、リチウムシリケート懸濁溶融塩を用いた新たな CO₂ 回収プロセスを提案した。最後に第2章での気泡塔反応装置の設計理論への足掛かりとして、本研究で用いる気泡塔型反応装置の種類や操作形式について説明した。

続く第2章では、気泡塔型反応装置の設計理論として、気泡塔内部の流動状態の分類と特性を解説し、気泡塔の重要な設計パラメータであるガスホールドアップや液側物質移動容量係数の算出法や推算法について解説する。

本章となる第3章と第4章では、まず第3章で本研究のリチウムシリケート懸濁高温溶融塩気泡塔の設計のための CO₂ ガス吸収メカニズム解明し、ガス空塔速度等の操作条件が及ぼす影響を明らかにする。また続く第4章では気泡塔の工業的に最も重要な設計パラメータである物質移動容量係数 k_La を予測するために、高温液相中において k_La に及ぼす温度およびガス空塔速度の影響を解明する。

最終章となる第5章では本論文の成果を振り返り、結言とする。

Fig.1.5-1 に本研究の概要図を示した。

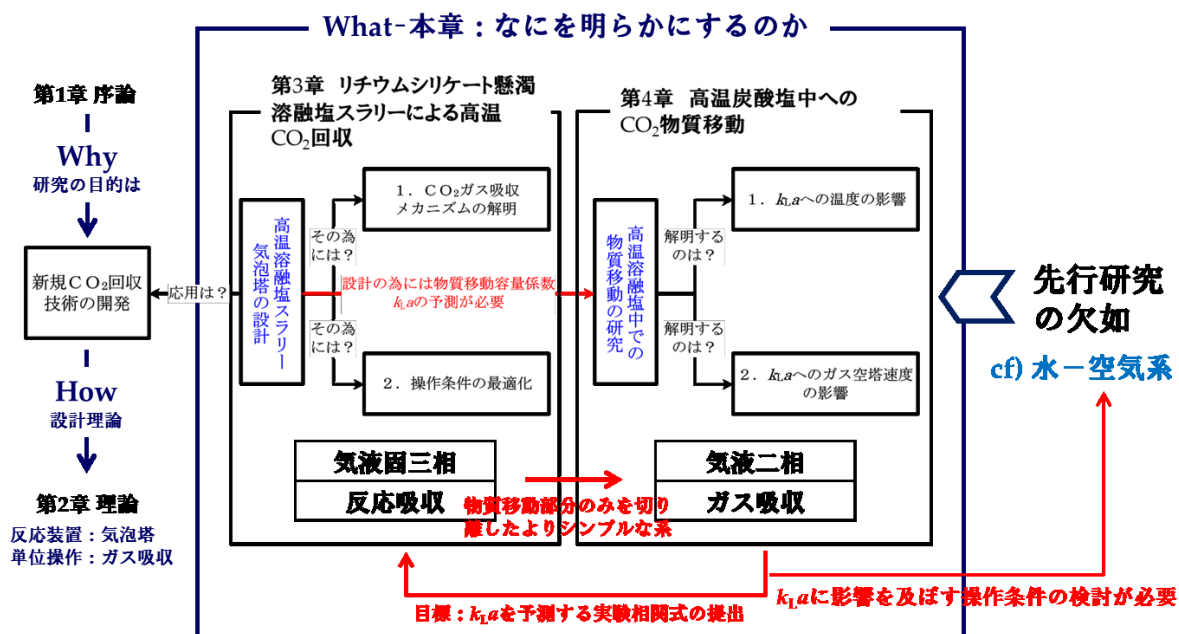


Fig.1.5-1 本論文の構成

第2章 気泡塔の設計理論

2.1 気泡塔流動状態

気泡塔型反応器において、圧力損失、相ホールドアップ、気液界面積や物質・熱移動特性などの装置内の流体力学、物資移動および混合特性は、装置内の流動状態に大きく依存している。

2.1.1 流動状態の分類

気泡塔では、液速度を一定としてガス流速を大きくすると流動状態の遷移が起こる。さらにガス流速を大きくしていくと、もはや液相が連続相として塔内に存在することが出来なくなる。**Fig.2.1-1**に Shah *et al.*, (1980)による気泡塔内における流動状態の分類を示した。

均一な径の気泡が生成しかつガス流速が十分に小さい場合には、気泡は合一、分裂を起こさずに一様に塔内を上昇する。このような流動状態を均一気泡流動 (**homogeneous bubbly flow**)と呼ぶ。さらにガス流速を大きくしていくとガスホールドアップが大きくなるため気泡の合一、分裂が頻繁に起きるようになり、その結果大気泡が生成するようになる。この大気泡は塔中心部を上昇する一方で付近には液の戻り流れが生じ、塔径オーダーの液循環流が生じる。この時、小気泡は液循環流に乗って壁付近に集まる傾向がある。このような流動状態を循環流動状態という。気泡均一流動状態と循環流動状態の間には気泡の合一、分裂は起こっているが液循環流の発達が不十分な領域が存在し、これを遷移流と呼ぶ。また塔径が小さな気泡塔では、循環流動状態において気泡径が塔径とほぼ等しいかそれ以上にまで成長することがある。このような場合には特別にスラグ流動 (**slug flow**)と呼ぶ。スラグ流動からさらにガス流速が大きくなると、やがて大気泡の分裂が頻繁に起こるようになる。この不安定な状態をチェーン流れ (**churn flow**)と呼ぶ。

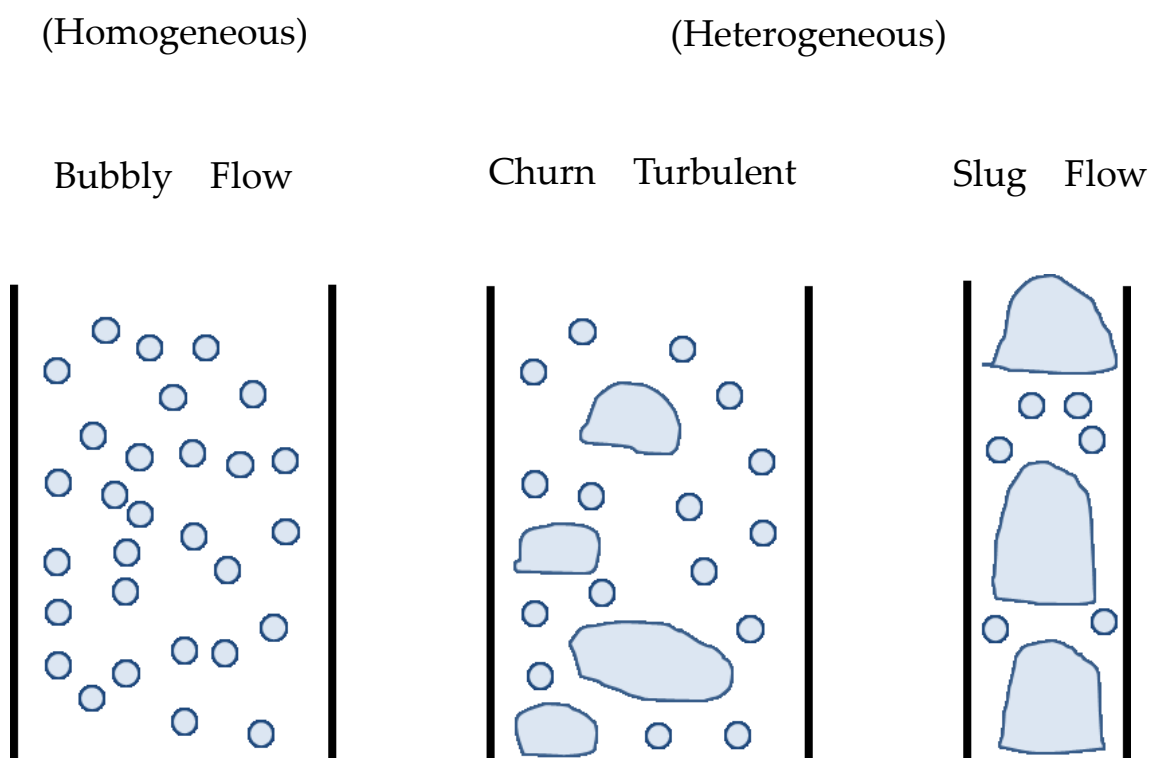


Fig.2.1-1 Flow regime in bubble column (Shah *et al.*, 1980)

2.1.2 流動状態遷移とガスホールドアップ

2.1.1 で記述した均一気泡流動状態と循環流動状態の遷移はガス流速とガスホールドアップの関係から推測することができる。Fig.2.1-2 に Krishna(2000)によるガス空塔速度とガスホールドアップの関係を示した。低ガス流速ではガス流速の上昇に伴い、ガスホールドアップは直線的に増大しており、この領域が均一気泡流動領域である。その後ガス流速の増大に伴いガスホールドアップは極大を迎え、いったん減少した後ふたたび増大する。この再びガスホールドアップが増大する領域が流動状態遷移域である。気泡の合一、分裂が起りやすい場合には極大が現れず、なだらかな上に凸の曲線となる。

循環流動状態におけるガス空塔速度とガスホールドアップの関係は Eq.(2.1-1)により推測することができる。

$$\varepsilon_G = 0.054 U_G^{0.5} \quad (2.1-1)$$

また、気泡塔の流動状態遷移は塔径と深くかかわっており、Deckwer *et al.*,(1980) は塔径 D_c およびガス流速 U_G との関係により気泡塔流動マップを作成した。

ガス空塔速度が 5cm/s 程度までの低ガス流量域では、気泡が発生時の形状を保ち塔内に均一分散する均一気泡流となる。ガス速度を増大させるとガスホールドアップの増大と共に気泡の合体が促進される。塔径が 15cm 以下では、大気泡は塔径規模の大きさになり、その上昇運動が塔壁面によって拘束されたスラグ流となるが、塔径が 15cm より大きくなると、生成した大気泡は塔壁面に拘束されず、流動域は不均一気泡流となる。不均一気泡流では、大気泡と小気泡が混在して塔中心部で液媒体の上昇流、壁近傍で下降流を生じ、塔内が激しく攪乱される。

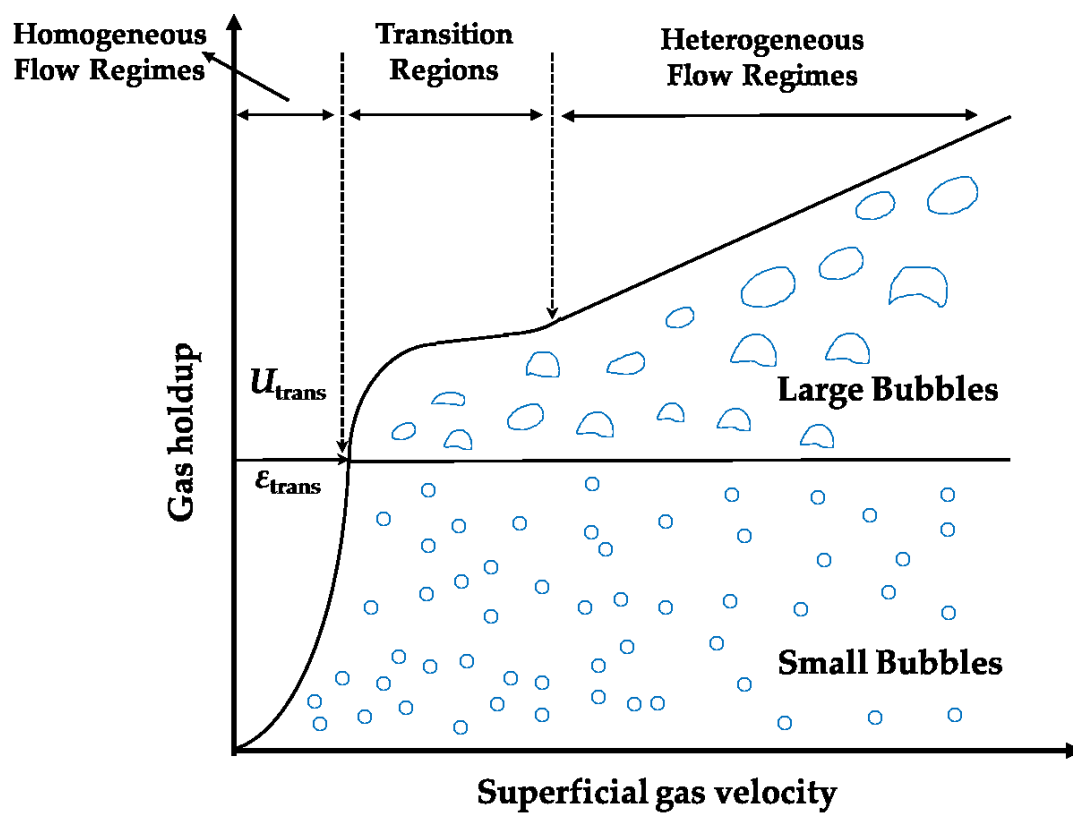


Fig.2.1-2 Change of flow regime in bubble column (Krishna, 2000)

2.1.3 三相流動層とスラリー気泡塔の操作領域

1.4 項で述べたように、一般的に気泡塔は気液混相で操作されるが、触媒や反応物質として固体粒子を液相に分散させて操作する三相流動層とスラリー気泡塔も存在する。

粒子の終末沈降速度が小さければ気泡の攪乱作用のみによって粒子を液媒体中に分散浮遊させることが可能で、このような操作領域ではスラリー気泡塔になる。一方、固体粒子の沈降速度が大きくなると、上昇する液流による抗力によって粒子層を支えて流動化させる必要があり、これにガスを吹き込めば三相流動層が形成される。

Fan *et al.* (1987)は水-空気-ガラスビーズ系における三相流動層の操作領域マップを作成した。粒子の沈降速度が 7cm/s 以下の場合には、液速度に関わらずスラリー気泡塔の操作が可能である。沈降速度が 3cm/s 以上で 5cm/s より小さい粒子では、液速度 U_l が最少流動化速度 U_{mf} 以下では固定層(packed bed)、 U_l が U_{mf} 以上で粒子の沈降速度 U_t 以下では膨張層(expanded bed)、 U_l 以上では輸送層(transport bed)になる。

2.2 気泡塔の設計パラメータ

気泡塔の重要な設計パラメータとしては、ガスホールドアップ、物質移動係数、熱移動係数、拡散係数などがあり、重要な操作条件としては、ガス空塔速度、液物性、ガス分散器などがあるが、それらの関係は **Fig.2.2-1** に示したように複雑に関係しあっている。

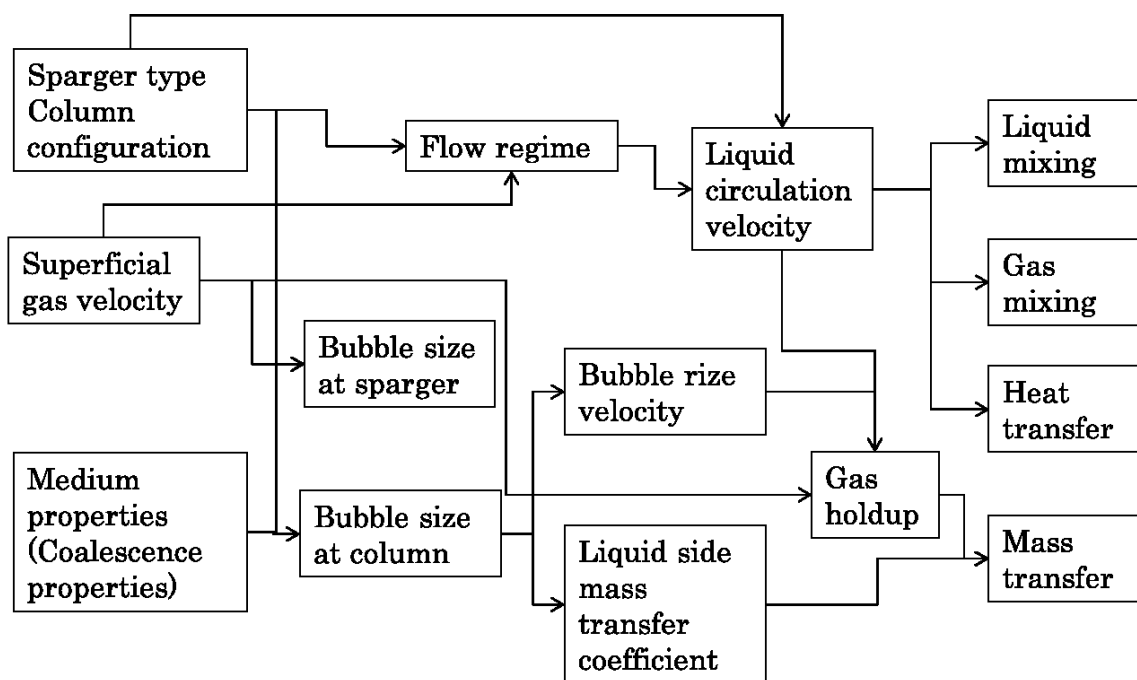


Fig.2.2-1 Interrelated processes in a bubble column

2.2.1 ガス分散器

気泡塔を設計するためのもっとも重要なプロセスの一つはガス分散器の設計となる。ガス分散器を通して気泡塔内に導入される気泡の大きさは大切であり、気泡径が小さくなればなるほど後述する気液界面積が大きな値をとる。ガス分散器には様々な様式があり、単孔ノズルから複雑な多孔質板や、機械的な動力を必要とするものまでである。

2.2.2 液物性

ガス分散器によって塔内に導入された気泡径は必ずしも塔内のバルクにおける気泡径と同一というわけではない。気泡は塔内で界面張力などの液物性の影響を受け、合一や分裂を繰り返し成長するからである。したがって、液物性のうち、気泡の合一性に関連する特性が重要になってくる。

2.2.3 ガスホールドアップ

ガスホールドアップは気泡塔を設計するためのもっとも重要なパラメータの一つであり、混相中の気相の体積分率として **Eq.(2.2-1)** で定義される。

$$\varepsilon_G = V_G / (V_G + V_L) \quad (2.2-1)$$

ガスホールドアップを知ることで、気泡塔内でのガスの滞留時間を知ることができる。また他方では塔内でのガスホールドアップと平均気泡径 d_{vs} を知ることで後述する気液界面積 a を導くこともできる。ガスホールドアップは主にガス空塔速度の影響を受け、また液相の物性の影響を大きく受ける。

ガスホールドアップとガス空塔速度は **Eq.(2.2-2)** の関係で与えられる。 α は装置に依存する比例定数である。

$$\varepsilon_G \propto \alpha U_G^n \quad (2.2-2)$$

n の値は 2.1 で解説した流動様式に依存している。均一気泡流動では n の値は 0.7~1.2 になる。チャーン流れや遷移領域においてはガス空塔速度の影響は小さくなり、 n は 0.4~0.7 になる。

2.2.4 気液界面積

気相と液相との接触面積である気液界面積 a も気液物質移動に関わる気泡塔の設計のために重要なパラメータである。気液界面積は装置のジオメトリや操作条件や液相の影響を受ける。液側物質移動容量係数 $k_L a$ によって決定される物質移動速度は容易に a の変化の影響を受ける。

気液界面積を実験的に測定する方法は大きく物理法と化学法に大別される。物理法においては写真撮影などによって決定した d_{vs} と測定したガスホールドアップ ε_G から **Eq.(2.2-3)**より求める。

$$a = 6 \varepsilon_G / d_{vs} \quad (2.2-3)$$

2.2.5 液側物質移動容量係数

液側物質移動容量係数 $k_L a$ はガス空塔速度およびガス分散機の影響を受ける。また液物性の影響を大きく受け、特に気泡の合一を促進/抑制する性質の影響を受ける。

$k_L a$ の値は局地的に変化することもあり、特にガス分散機付近ではバルクに比べて大きな $k_L a$ の値を取ることが報告されている。

Kastanek(1977)は Higbie の侵入理論を用い、接触時間を Kolmogoroff の等方性乱流理論によって置き換えることで、 $k_L a$ に関する **Eq. (2.2-4)**を導いた。 C は定数である。

$$k_L a \propto \frac{U_G(U_G+C)^{13/20}}{2U_G+C} \quad (2.2-4)$$

また、Deckwer *et al.*, (1974)は **Eq. (2.2-5)**の実験相関式を提出した。

$$k_L a = b U_G^n \quad (2.2-5)$$

Kastanek *et al.* (1977)は n が 0.78~0.82 の間の値をとり、ガス分散器の影響を受けないことを報告している。他方、 b の値はガス分散器および液物性の影響を強く受ける。

また Akita and Yoshida(1973)も多くの操作範囲で適用可能な $k_L a$ の推参式を提出している。

2.3 まとめ

本章では気泡塔の設計の為に重要になってくる気泡塔流動状態およびその設計パラメータについて振り返った。気泡塔内の流動状態を詳しく解明することが出来れば塔内の物質移動挙動に関して多くの知見を得ることができるが、工業の現場では反応装置は大型化・複雑化し、内部の流動状態を詳細に解明することは困難である。そこで、総括的な物質移動パラメータである物質移動容量係数 $k_L a$ の値を測定することで、気泡塔を設計・運転している。従って、続く第3、第4章においても気泡塔の設計の為に必要な $k_L a$ を測定することに焦点を置き、研究を進めていく。

第3章 リチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO₂回収

3.1 緒言

CO₂削減のための重要技術として二酸化炭素回収貯留技術(CCS)が注目を集めているが、その実現のためには CO₂回収コストの低減が不可欠である。現在の技術では燃焼後の高温排ガスからの CO₂は一般に常温まで冷却されてから回収されているため、燃焼熱回収の面では不利である。一方、高温下で CO₂回収が可能になれば、より高効率な燃焼前回収システムとの併用も期待でき、CCSの実現を後押しすることができる。

また長期的な視点では、高温回収した高活性 CO₂はポリマー材料や化学原料として用途が期待されており、将来的には、回収した CO₂を経済的な付加価値を持った製品に転換することで、CO₂循環型社会の実現にも寄与できる。

そこで本研究では、CO₂分離回収コストの低減と、新たな CO₂利用の両者への寄与が期待できる新規技術として、高温ガス中から直接回収を行えるリチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO₂回収システムを提案した。リチウム複合酸化物であるリチウムシリケート(Li₄SiO₄)は 700°Cの高温で CO₂と吸収反応を起こす。さらに、この反応は可逆的に進行するため、温度スイング操作により連続的かつ選択的な CO₂の吸収・放散が可能になる。またこの時、吸収反応によって生成する炭酸リチウム(Li₂CO₃)が Li₄SiO₄粒子表面で固化し、反応界面へのガス供給を阻害するが、共晶塩効果により生じる融点降下を利用し炭酸カリウム(K₂CO₃)を加えた混合炭酸塩を反応場として適切な組成で調製することで、Li₂CO₃を全操作温度範囲で液相として維持することを可能にした。常温で水-空気系を用いた気泡塔の研究は多数報告されており、設計に必要なパラメータを推算するモデルや実験式も多く提案されている。しかし、それ以外の系における気泡塔の研究はほとんどなく、その設計指針も確立されていない

いのが現状である。本研究のリチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO₂回収システムのスケールアップの為にも、また燃焼や気液反応装置の分野で今後応用が期待される高温溶融塩反応装置の設計に関する指針を得るためにも、高温溶融塩スラリー気泡塔における反応メカニズムやガス吸収メカニズムを解明し、また塔内の物質移動挙動に影響を及ぼすパラメータを検討することは重要である。

そこで本章では、リチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO₂回収システムにおける CO₂ガス吸収メカニズムを解明し、操作条件の最適化を行い、実現可能性およびスケールアップの検討を試みた。

3.2 CO₂ガス吸収メカニズムの解明

本研究の高温溶融塩スラリー気泡塔の設計のためには、まず基本操作となる CO₂ガス吸収メカニズムを解明することが不可欠である。そこで本節ではまず、温度スイングによる CO₂ガス脱吸収挙動を観察し、その後総括の反応吸収プロセスにおける律速段階の推定を行った。

また、CO₂ガスが液相反応場である高温溶融塩中へ溶解する物理吸収プロセスの評価として、CO₂の溶融塩中への溶解度 C^* 及び物質移動容量係数 $k_L a$ を各温度で導出し、溶融塩中で Li₄SiO₄と CO₂が反応する化学吸収プロセスの評価として、系内でのみかけの反応速度定数 k を導出した。

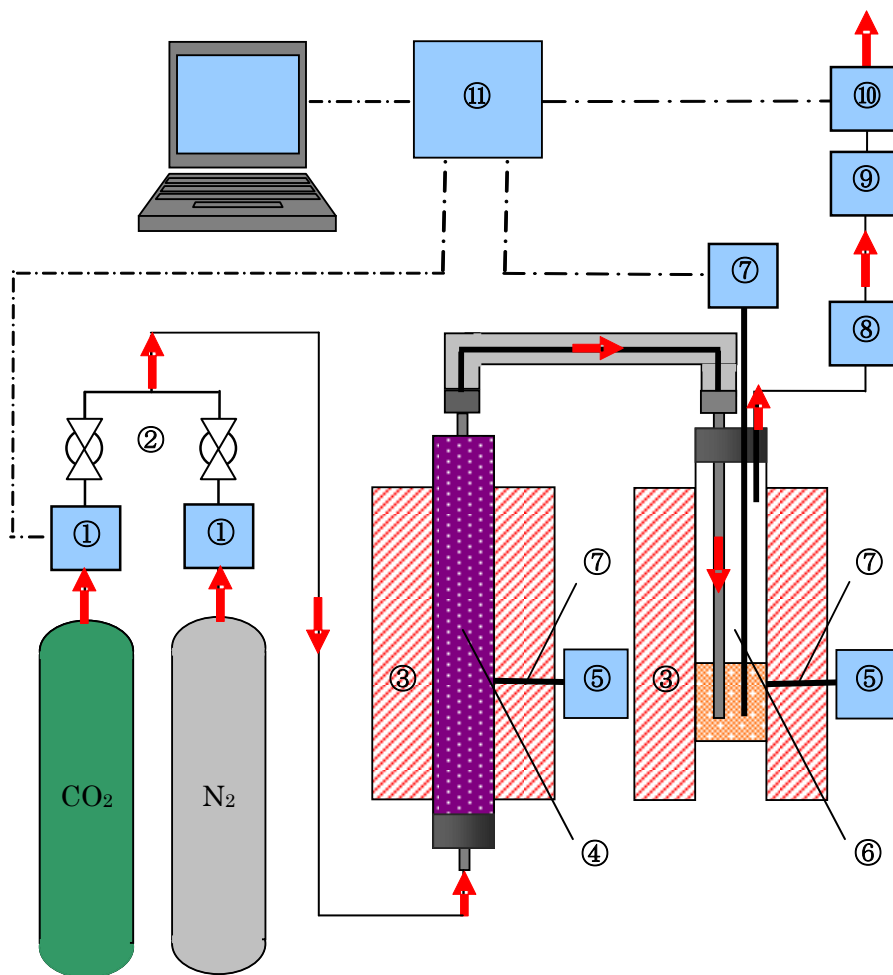
3.2.1 実験装置

本研究で提案されたリチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO₂回収システムの CO₂ガス吸収メカニズムを解明するために、ラボスケールの実験装置を設計した。

Fig.3.2-1 に実験装置の概略図を示した。また、**Fig.3.2-2** に実験装置の全体写真を示した。

ガスボンベから N₂および CO₂ガスを供給し、それぞれ専用の質量流量コントローラー (Mass Flow Controller 3660; コフロク) で流量を制御した。供給ガスはスタートアップ・シャットダウン操作のボールバルブ (Swagelok) 経由後、ユニオン (Swagelok) で混合した。混合した供給ガスをプレヒーター管 (三陽理化学器械製作所製) で所定の温度まで予熱し、直管ノズルを通して高温の状態ですべて反応管内に吹き込んだ。反応管 (三陽理化学器械製作所製) には事前に

所定量のリチウム複合酸化物として Li_4SiO_4 、混合炭酸塩として Li_2CO_3 および K_2CO_3 を実験の条件に合わせて仕込み、電气管状炉 (ARF-50KC; アサヒ理化製作所) で所定の温度まで加熱し、溶融させた。電气管状炉は温度コントローラー (YKC-31; 山田電機株式会社) で制御した。吸収反応後の混合ガスは、反応管上部にあるベントノズルから排出した。出口ガスは乾式フィルターで同伴飛沫を分離後、流量および組成をそれぞれ質量流量計 (Mass Flow Meter 3810S; コフロック) および CO₂ 濃度計 (GMT221; VAISALA) で測定した。測定結果はデータロガー (NR-2000 および NR-2010; キーエンス) により直接パソコン内に取り込んだ。



- | | | | |
|-------------------------|--|----------------|--------------|
| ① Mass flow controller | ② Ball valve | ③ Furnace | ④ Pre-heater |
| ⑤ Temperature regulator | ⑥ Reactor | ⑦ Thermocouple | ⑧ Dry filter |
| ⑨ Mass flow meter | ⑩ CO ₂ concentration detector | ⑪ Data logger | |

Fig.3.2-1 Schema of the experimental apparatus

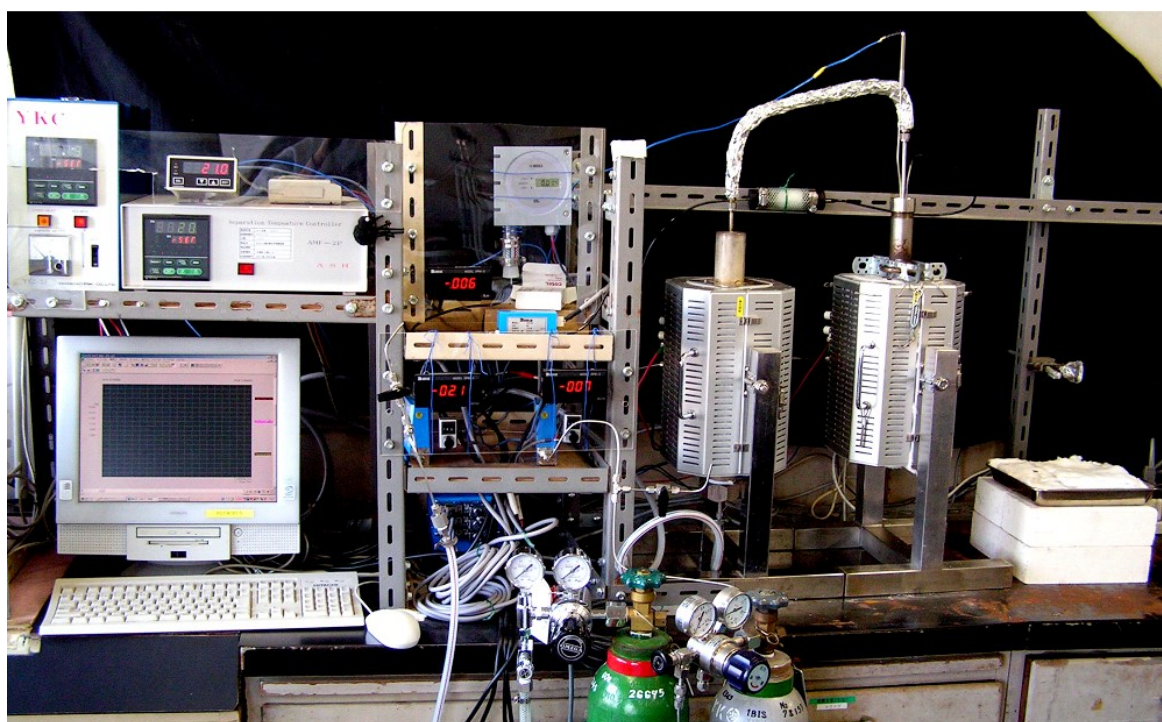


Fig.3.2-2 Photo of the experimental apparatus

3.2.2 実験方法

リチウムシリケート粒子と混合炭酸塩からリチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーを準備し、CO₂含有ガスを吹き込み、反応の平衡温度をまたいで温度コントロール（以下、温度スイング）することで、CO₂脱吸収を行いその脱吸収速度を評価した。

また本節で行われた実験のうち、物理吸収プロセスを評価するための物質移動容量係数 k_{La} 導出の実験のみ、反応管内に高温溶融塩スラリーではなく高温溶融塩を準備した物理吸収実験になるが、リチウムシリケート粒子を懸濁させる手順を除き全く同一であるため、以下では溶融塩スラリーを用いた実験の手順のみを示した。

3.2.2.1 スラリーの準備

Li₄SiO₄粉末（東芝セラミックス）および Li₂CO₃（99.0%、和光純薬工業）、K₂CO₃（99.5%、和光純薬工業）は所定量を電子天秤（AB204-S；メトラー・トレド）で量り取り、セラミック乳鉢で十分磨り潰してからビーカーに入れ均一になるよう混合した。この時、炭酸塩の組成は Fig.1.3-7 の相図より、モル比で最も共晶塩の融点が低くなる Li₂CO₃:K₂CO₃=38:62 に調製した。Li₄SiO₄粉末は十分に小さく飛散しやすいため、吸引を防ぐために調合時には粉塵マスクを着用し、ドラフト内で操作を行った。調合後、試料ビーカーを 100°C に保温された乾燥器で一日乾燥させた。

使用した Li₄SiO₄ 粉末は、東芝セラミックス社が固定床型反応器用に開発した LS ペレットを再度粉末状に壊砕したものである。Figs.3.2-3 に走査型電子顕微鏡（SEM）による粒子径の測定写真を示した。この結果より、実験に用いた粉末が粒子径 5 μm 程度の Li₄SiO₄ 粒子であると推定した。

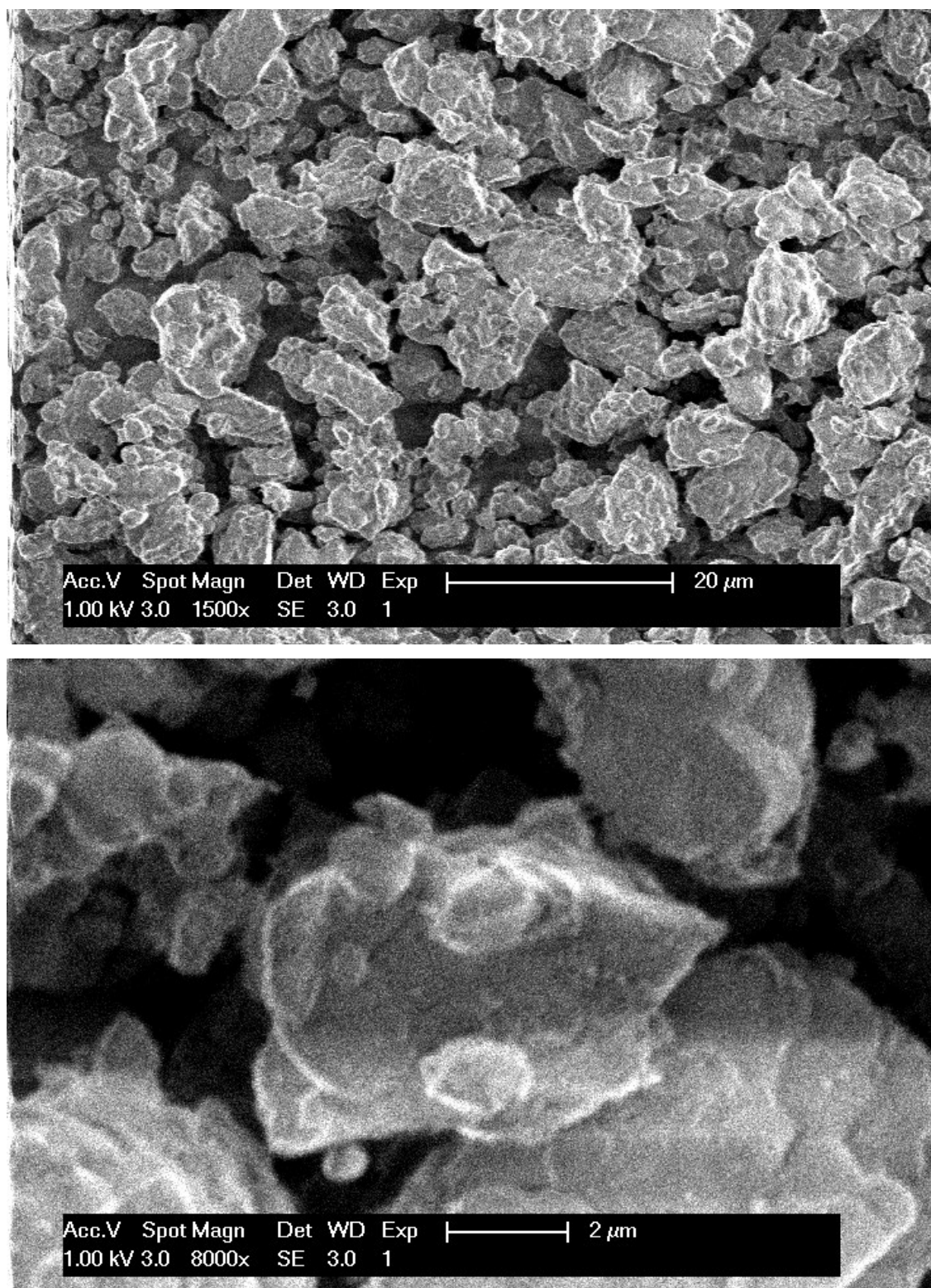


Fig.3.2-3 Result of SEM analysis

3.2.2.2 操作条件

Table 3.2-1 に実験条件の一覧を示した。CO₂ ガス反応吸収における反応速度などの考察事項は系中の反応物質の量や流動状態に依存するために、供給ガス流量 F および吸収剤である Li₄SiO₄ の仕込み量 S を操作因子とした。また物理吸収実験における溶解度や物質移動係数などの考察事項は温度に依存するため、系の温度 T を操作因子とした。

Fig.3.2-4 に代表的な操作条件を示した。供給ガス流量は反応管内の流動状態に急激な変化を起こさないように実験を通じて常に一定とした。この時、供給ガス中の CO₂ 組成は、吸収反応時は 20 % とした。これは実際の火力発電所排ガス中の CO₂ 組成を模擬しているためである。吸収剤である Li₄SiO₄ 再生時は 0 % とした。これは、温度変化だけでなく濃度勾配を作ることで平衡状態をずらし、Li₄SiO₄ 再生を促進するためである。また反応管内の温度は Li₄SiO₄ と CO₂ の反応の熱力学データに従い温度スイングさせ、物理吸収プロセスを評価する実験においては所定の温度で一定とした。また二周期分の吸収および放散操作を行った。

Table 3.2-1 Experimental conditions

Parameter	供給ガス流量	CO ₂ 組成	仕込み溶融塩	仕込み吸収剤	操作温度	吸収時間	放散時間
	$F \times 10^6$ [m ³ /s]	y	$L \times 10^3$ [kg]	$S \times 10^3$ [kg]	T [K]	t_a [s]	t_s [s]
$k_L A$ analysis	6.66	0.2	77.0	0	898 968 1078	破過まで	吸収剤再生まで
Rate-controlling step analysis	3.33 5.00 6.66			11.5 13.0 15.0	973	2700	2700
k analysis				1.00 5.00 15.0	1123	1800	1800

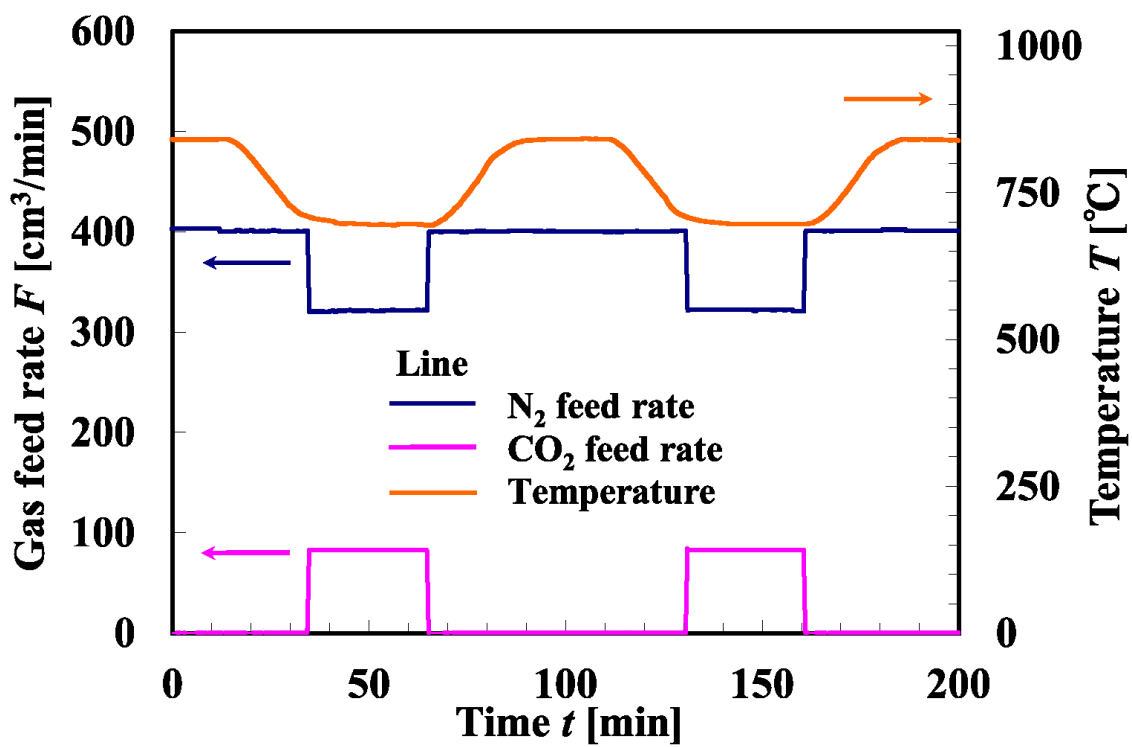


Fig.3.2-4 Operational Condition

3.2.3 実験結果および考察

本研究の高温溶融塩スラリー気泡塔の設計の為に、本節では CO₂ ガス吸収メカニズムの解明を行った。3.2.3.1 では温度スイングによる CO₂ ガス脱吸収挙動を観察し、その後 3.2.3.2 で総括の反応吸収プロセスにおける律速段階の推定を行った。

また、物理吸収プロセスの評価として、3.2.3.3 で CO₂ の溶融塩中への溶解度 C 及び物質移動容量係数 $k_L a$ を各温度で導出した。また、化学吸収プロセスの評価として、3.2.3.4 で系内での CO₂ と Li₄SiO₄ の反応のみかけの反応速度定数 k を導出した。

3.2.3.1 温度スイングによる CO₂ 脱吸収

Fig.3.2-5 に温度スイング操作時の Li₄SiO₄ スラリーによる CO₂ 脱吸収速度の推移を示した。700°Cにおいて二酸化炭素の吸収が見られ、850°Cで放散が観察された。またこれらの温度間スイングにより 5 周期にわたり連続的に CO₂ 脱吸収反応が進行することが確認できた。

Fig.3.2-6 に同条件で行った物理吸収実験結果を示した。また **Table 3.2-2** に両者の実験結果の比較を示した。総括の吸収反応に占める物理吸収の影響は 10% 程度であり、溶融塩中に懸濁させた CO₂ との反応により、ガス吸収が促進されていることが確認された。

Eq.(3.2-1) に示された反応管における CO₂ 物質収支式より、CO₂ 吸収速度 r を導出し、その値を元に、**Eq.(3.2-3)** により CO₂ 濃度 C_L 、**Eq.(3.2-3)** により CO₂ 吸収量 V を解析した。

$$\text{(At reactor)} \quad F_{\text{in total}} \times C_{\text{in CO}_2} - F_{\text{out total}} \times C_{\text{out CO}_2} = r = r_P + r_C \quad (3.2-1)$$

$$\text{(At physical absorption experiments)} \quad C_L = \int r_P dt \quad (3.2-2)$$

$$\text{(At chemical absorption experiments)} \quad V = \int r dt \quad (3.2-3)$$

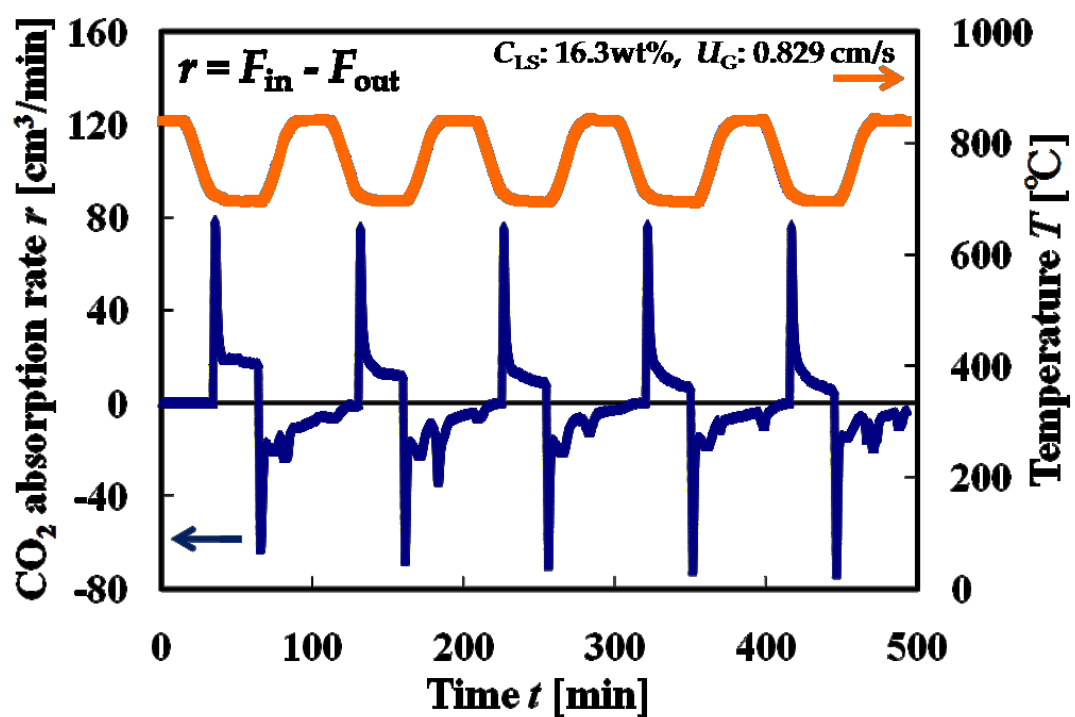


Fig.3.2-5 CO₂ absorption and stripping in Li₄SiO₄ slurry

Table 3.2-2 Ratio of physical absorption in overall absorption

Cycle	1	2	3	4	5
$V_P[\text{cm}^3]$	57	60	59	62	67
$V[\text{cm}^3]$	1147	1016	964	827	702

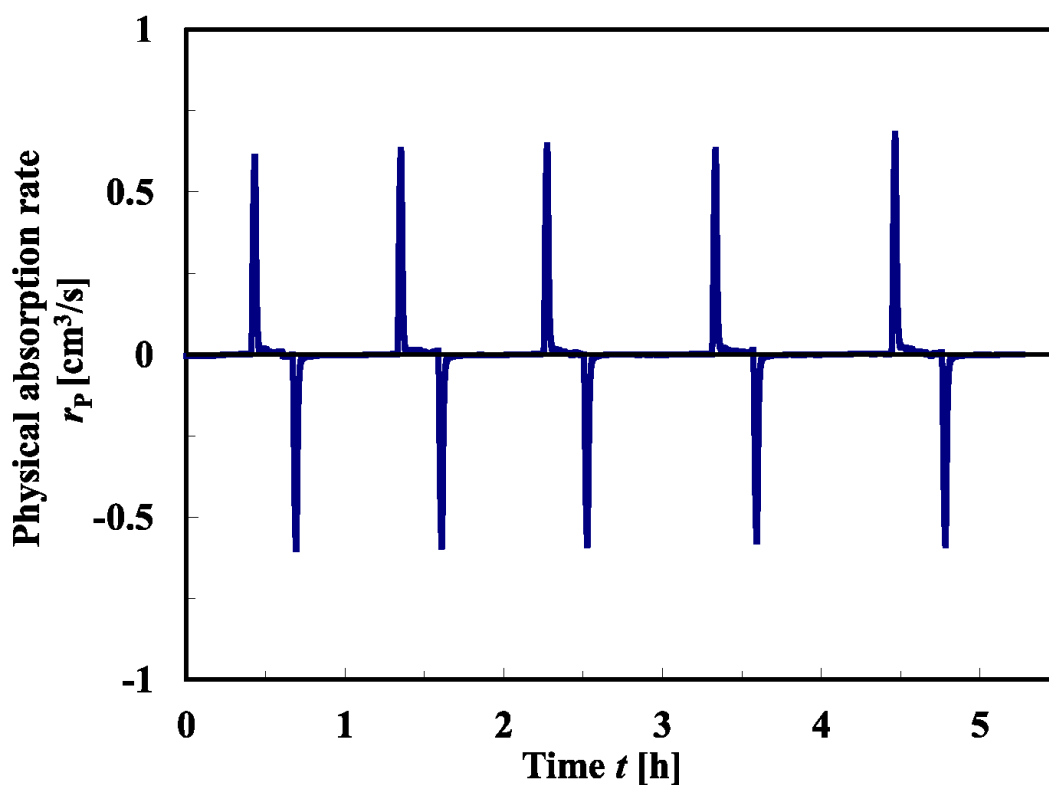


Fig.3.2-6 Effect of physical absorption

3.2.3.2 律速段階の推定

Fig.3.2-7に CO₂吸収速度及び吸収量に及ぼす供給ガス流量の影響を示した。吸収性能は供給ガス流量に比例した。従って、本吸収プロセスは装置内の流動状態に大きく依存をし、物質移動律速と推定した。

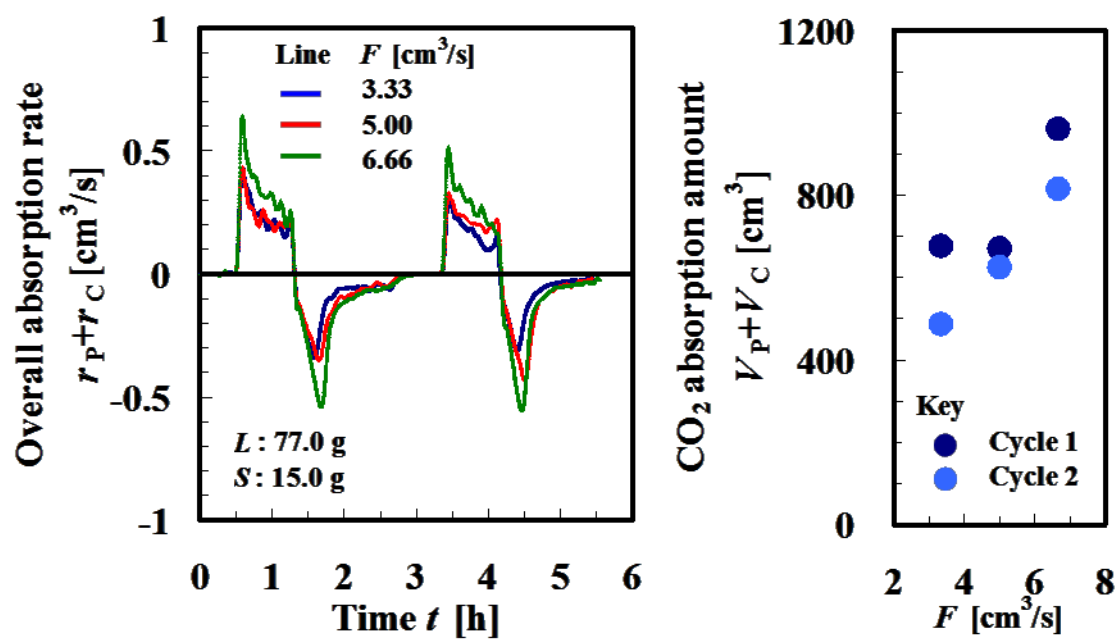


Fig.3.2-7 Effect of the gas feed rate

3.2.3.3 液側物質移動容量係数

物理吸収プロセスの評価として CO₂ の溶融塩中への液側物質移動容量係数 $k_L a$ を各温度で導出した。

CO₂ 分子が溶融塩中に定常状態で一次元的に拡散すると仮定すると、CO₂ 溶解度 C^* および液相中での任意の時刻における CO₂ 濃度 C_L を用いて、物理吸収速度 r_P に **Eq.(3.2-4)** が成り立つ。

$$r_P = dC_L/dt = k_L a (C^* - C_L) \quad (3.2-4)$$

この微分方程式を解くと、**Eq.(3.2-5)** が成り立つ。

$$\ln[C^*/(C^* - C_L)] = k_L a t \quad (3.2-5)$$

従って、 $\ln[C^*/(C^* - C_L)]$ を時間 t に対してプロットすることで、その直線の傾きから物質移動容量係数 $k_L a$ を算出できる。

Fig.3.2-8 に $k_L a$ の解析結果を示した。スタートアップ時の CO₂ 濃度不安定領域を除いて、直線性が得られ、 $k_L a$ を導出した。

Fig.3.2-9 に各温度における $k_L a$ の値を示した。 $k_L a$ は温度の上昇と共に減少した。また本研究で得られた $k_L a$ の値を同気泡塔型反応器で液相に水およびその他の溶融塩を使用した実験と比較した結果、本反応器における $k_L a$ の値は、その他の系と比べ 10 倍以上大きな値を示し、本反応系は優れた物質移動特性を示した。

CO₂ 吸収実験の直前まで反応器内を 100%N₂ ガスで飽和させているため、スタートアップ時（ガス切り替え時）においては、気相中の CO₂ 分圧が一時的な上昇を見せ、その分圧の上昇に伴う溶解度の一時的な上昇により、見かけ上 $k_L a$ が一時的に増加する。

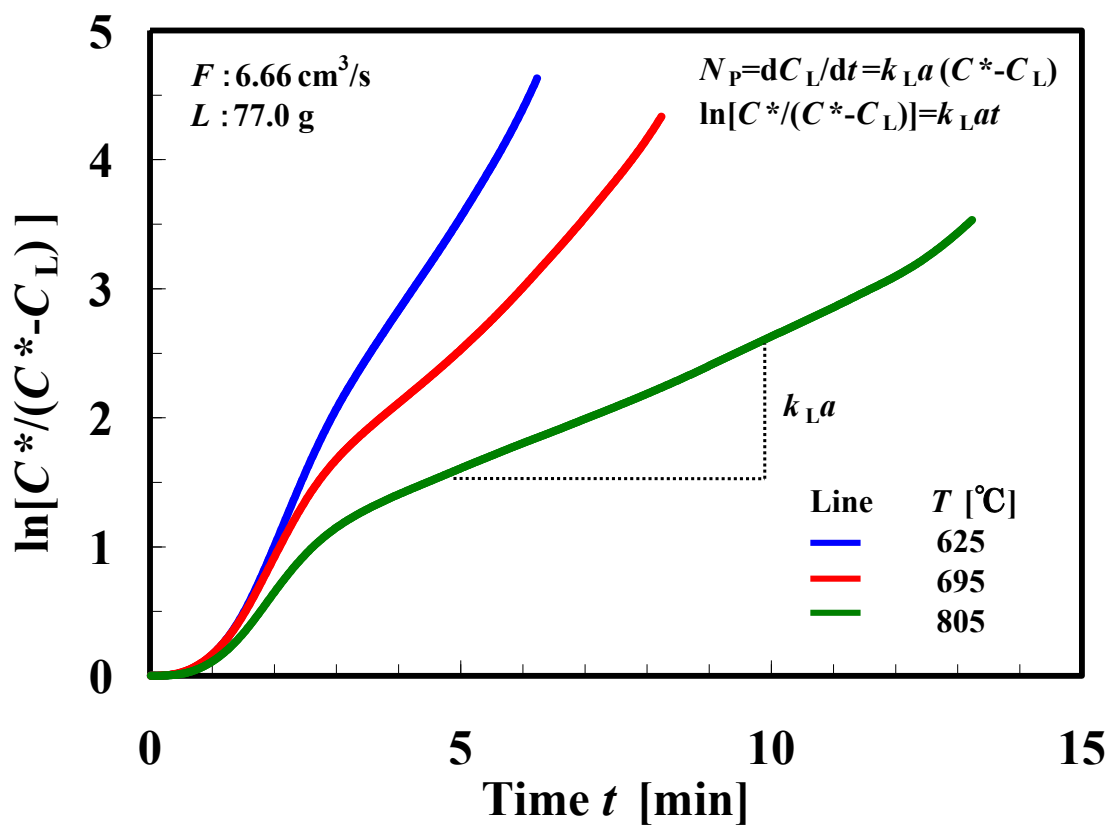
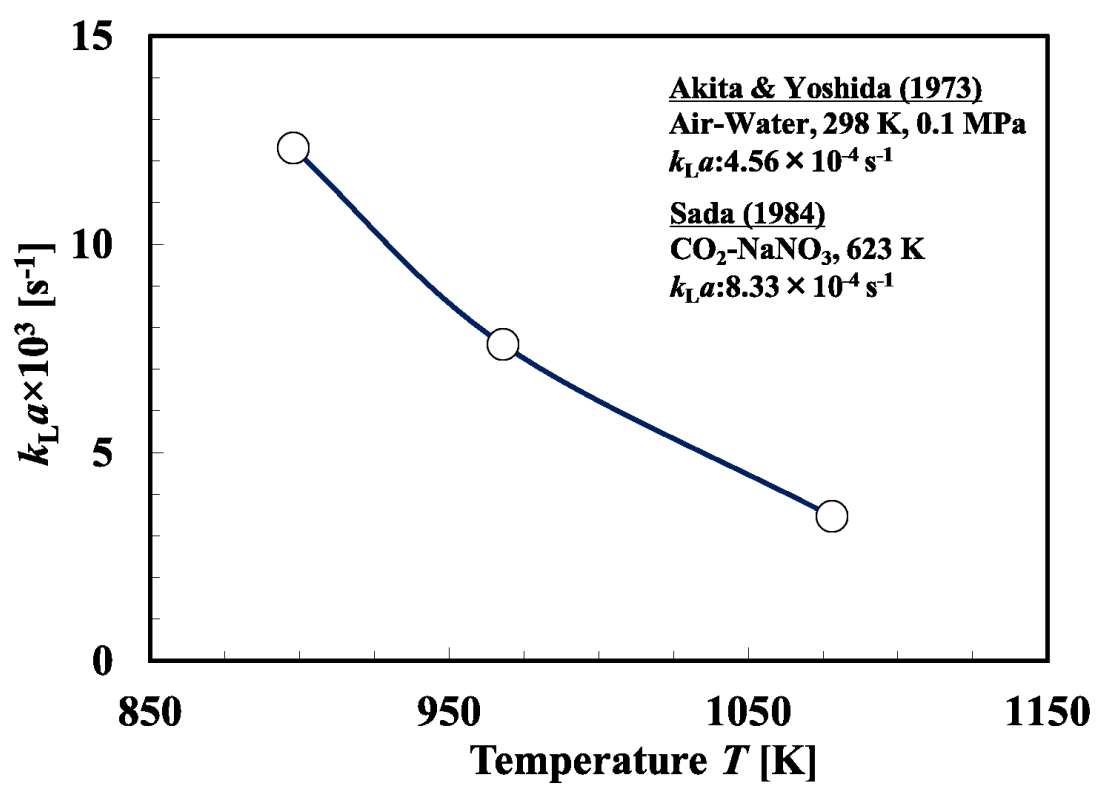


Fig.3.2-8 $k_L a$ analysis on the CO₂ mass transfer to the molten salt

Fig.3.2-9 Temperature dependence of $k_L a$

3.2.3.4 反応速度定数と活性化エネルギー

化学吸収プロセスの評価として、**Eq.(3.2-6)**で表される系内での CO₂ と Li₄SiO₄ の反応のみかけの反応速度定数 k を導出した。

$$dC_L/dt = r_P - r_C = k_L a(C^* - C_L) - k C_L \quad (3.2-6)$$

3.2.3.4 で求めた $k_L a$ の値を用い、試行法により、 k を導出した。**Table 3.2-3** に各温度における反応速度定数の値を示した。

反応速度定数と温度の関係については **Eq.(3.2-7)** に示されたアレニウスの式が成り立つ。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3.2-7)$$

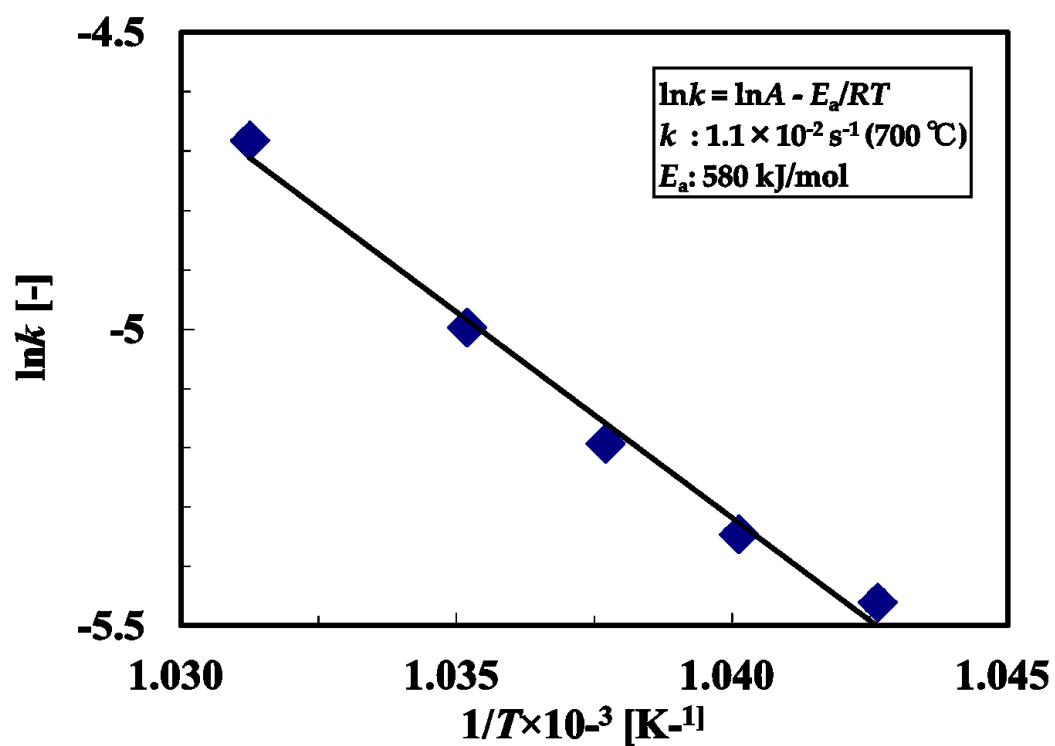
従って、 $\ln k$ を $1/T$ に対してプロットすることで、本プロセスにおける反応の活性化エネルギー E_a が導出される。

Fig.3.2-10 に **Table 3.2-3** の実験結果を基にしたアレニウスプロットを示した。反応の活性化エネルギー $E_a=580$ kJ/mol を得た。

また、CO₂ 吸収温度である 700 °C における反応速度定数 k は $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と導出された。

Table 3.2-3 Reaction rate constant k

T [°C]	686.1	688.4	690.7	693.0	696.7
$k \times 10^2$ [s ⁻¹]	0.42	0.48	0.55	0.68	0.93

Fig.3.2-10 Arrhenius plot for k and T

3.3 操作条件の最適化

本研究の高温溶融塩スラリー気泡塔の操作条件を最適化するため、気泡塔の重要な操作条件である、ガス空塔速度 U_G 、スラリー濃度 C_{LS} 、スラリー液高 H が吸収速度に及ぼす影響を検討した。スラリー濃度は懸濁物である吸収剤 Li_4SiO_4 の全スラリーに対する質量%で定義した。

また、本システムの繰り返し性能を確認するため耐久性試験を行った。

3.3.1 実験装置

前節 Fig.3.2-1 に示したものと同様の実験装置を用いて実験を行った。

3.3.2 実験方法

Table 3.3-1 に本実験におけるガス空塔速度 U_G 、スラリー濃度 C_{LS} 、スラリー液高 H の操作範囲を示した。ガス空塔速度 U_G は、供給ガス流量 F を気泡塔の断面積で割ることで求めた。操作方法に関しては前節 3.2.2.2 と同様にして行った。

Table 3.3-1 Experimental conditions

Superficial gas velocity	Slurry concentration	Height of slurry
U_G [cm/s]	C_{LS} [wt%]	H [cm]
0.415 - 1.24	1.28 - 24.5	5.18 - 15.5

3.3.3 実験結果および考察

気泡塔の操作条件のうち、ガス空塔速度 U_G は気泡塔内の流動状態に影響を及ぼし、気液間物質移動の境膜厚さに関係する重要なパラメータである。また、スラリー濃度 C_{LS} は液相のみかけの粘度に影響を及ぼし、生成気泡径および気泡の合一に関係する重要なパラメータである。また、スラリー液高 H はガス吸収操作においてガス滞留時間に影響を及ぼし、ガス回収率に関係する重要なパラメータである。したがって、本節ではそれらの操作条件が本システムの CO₂ ガス吸収量に及ぼす影響について検討した。

3.3.3.1 ガス空塔速度 U_G の影響

Fig.3.3-1 にガス空塔速度が CO₂ 吸収量に及ぼす影響を示した。すべてのスラリー濃度条件下および、スラリー液高条件下で、CO₂ 吸収量は U_G に比例して増加した。ガス空塔速度の増加により、塔内の流動が促進され、気液間の境膜厚さが減少したことにより、液側物質移動係数 k_L が増加し、これが $k_L a$ の増加につながり、総括の CO₂ 吸収速度が増加したと考察された。気泡塔におけるガス空塔速度の増加に伴う $k_L a$ の増加は、常温の水-空気系の気泡塔の多くの研究で報告されており、本研究の高温溶融塩スラリー気泡塔においてもそれらの既往の実験式が適用される可能性が示唆された。

3.3.3.2 スラリー濃度 C_{LS} の影響

Fig.3.3-2 にスラリー濃度 C_{LS} が CO₂ 吸収量に及ぼす影響を示した。原点付近において、スラリー濃度の増加に伴う CO₂ 吸収量の増加が観察された。これはスラリー濃度の増加に伴い、吸収材である Li₄SiO₄ の量が増加したためである。 $C_{LS}=5\text{wt}\%$ 付近で、CO₂ 吸収量は最大値をとり、 $5\text{wt}\% < C_{LS} < 10\text{wt}\%$ の間で CO₂ 吸収量に大きな変化は観察されなかった。これは前節 3.2.3.2 で示したように、本吸収プロセスは物質移動律速であり、本実験の吸収時間の 30 分間に利用できる Li₄SiO₄ の量が飽和したからである。その後、スラリー濃度の増加とともに、CO₂ 吸収量は減少に転じた。これはスラリー濃度の増加とともに、スラリーのみかけの粘度が増加し、 $k_L a$ が減少したためだと考察された。従って、本研究の溶融塩スラリー気泡塔の設計のためには、最適なスラリー濃度の決定が重要であることが確認された。

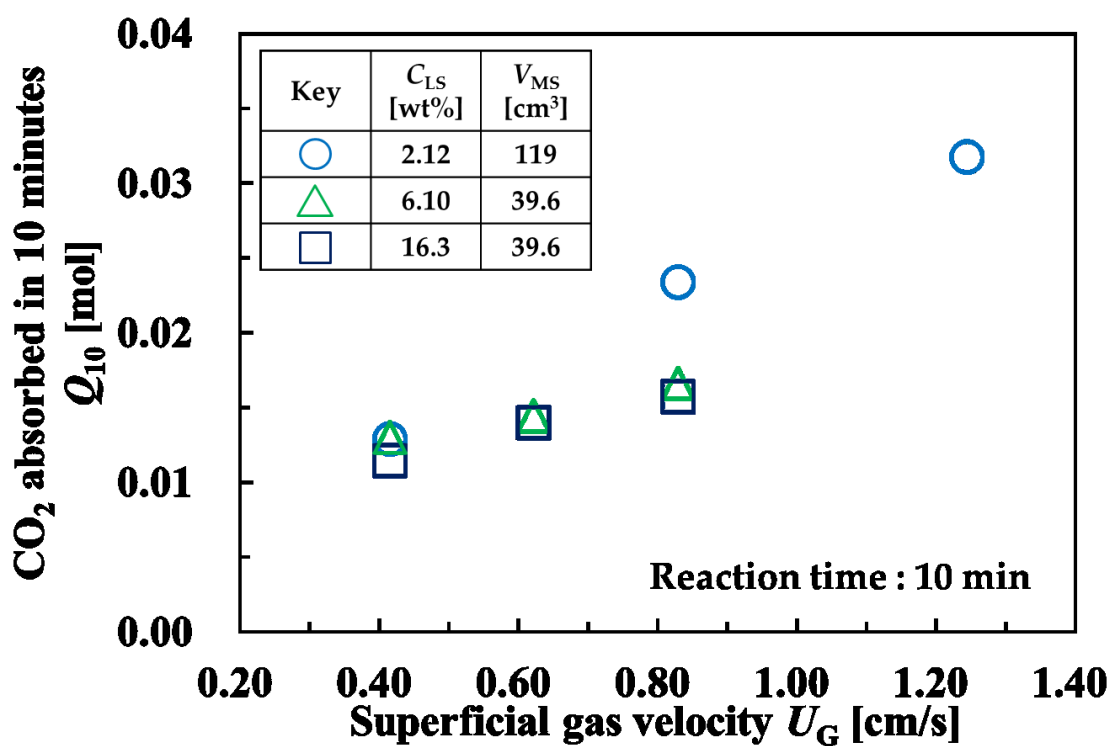


Fig.3.3-1 Effect of superficial gas velocity U_G

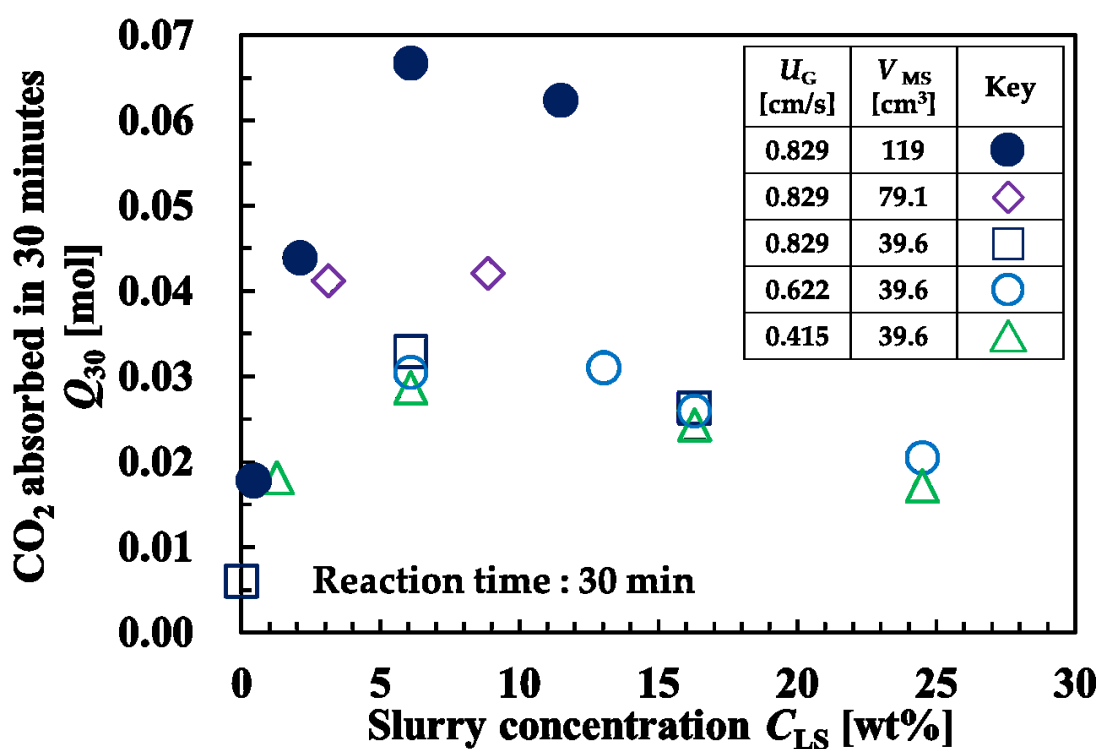


Fig.3.3-2 Effect of slurry concentration C_{LS}

3.3.3.3 スラリー液高 H の影響

Fig.3.3-3 に、各スラリー液高における単位スラリー体積あたりの CO₂ 吸収速度を示した。スラリー液高が低いほど、ガス吹き込みによるエネルギー流入と底面でのガス分子粉碎による物質移動上昇（入口効果）の影響が、大きく観察された。

また、**Fig.3.3-4** に、CO₂ 回収率 X_{CO_2} に及ぼすスラリー液高 H の影響を示した。CO₂ 回収率 X_{CO_2} は、任意の時間 t における吸収された CO₂ の割合[%]として定義した。スラリー液高が増加するにつれ、CO₂ 回収率は増加した。これはスラリー液高の増加とともに CO₂ ガス滞留時間が増加したためだと考察された。従って、本研究の溶融塩スラリー気泡塔の設計のためには、CO₂ を完全に吸収できるだけのガス滞留時間を確保できるスラリー液高の決定が重要であることが確認された。

3.3.3.4 耐久性試験

Fig.3.3-5 に各スラリー濃度条件下における繰り返し特性を示した。広いスラリー濃度領域において優れた繰り返し特性を示したが、唯一高ガス流量域では、サイクルの経過に伴う、CO₂ 吸収性能の低下が確認された。これは反応器内の Li₄SiO₄ 粒子が上昇気泡と共に反応場から飛散してしまったからであると考察された。

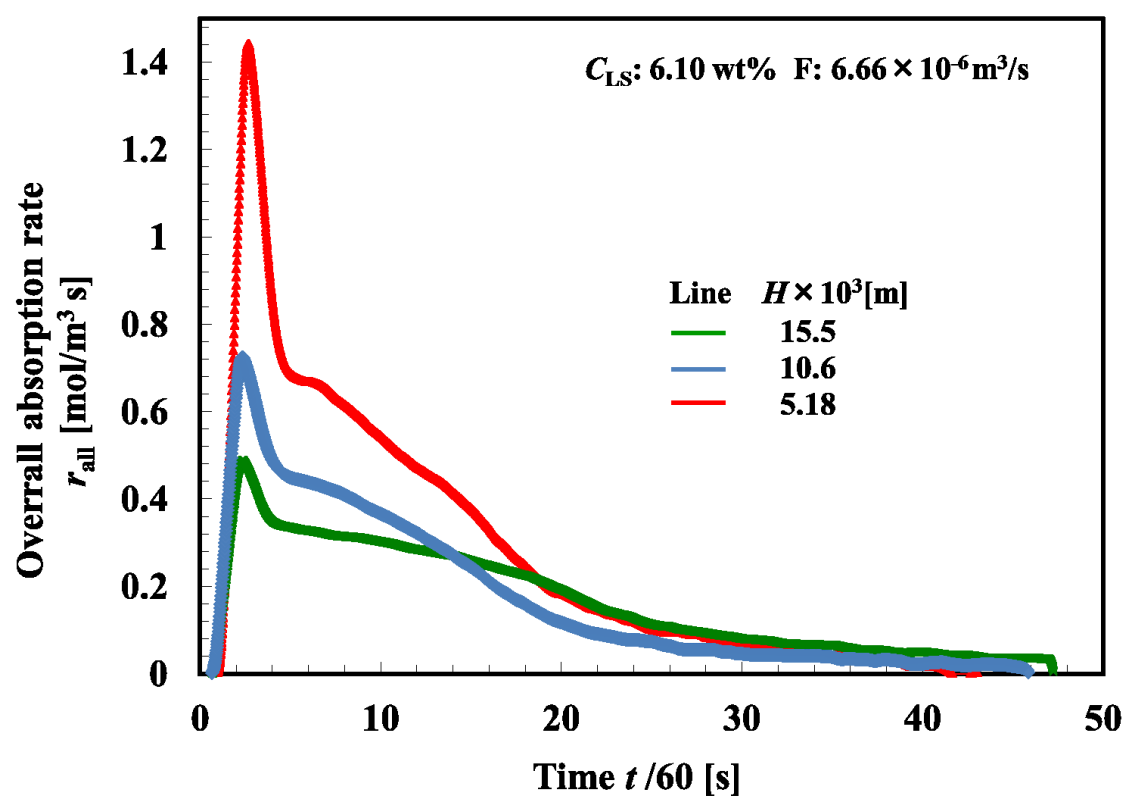


Fig.3.3-3 Effect of H on absorption rate

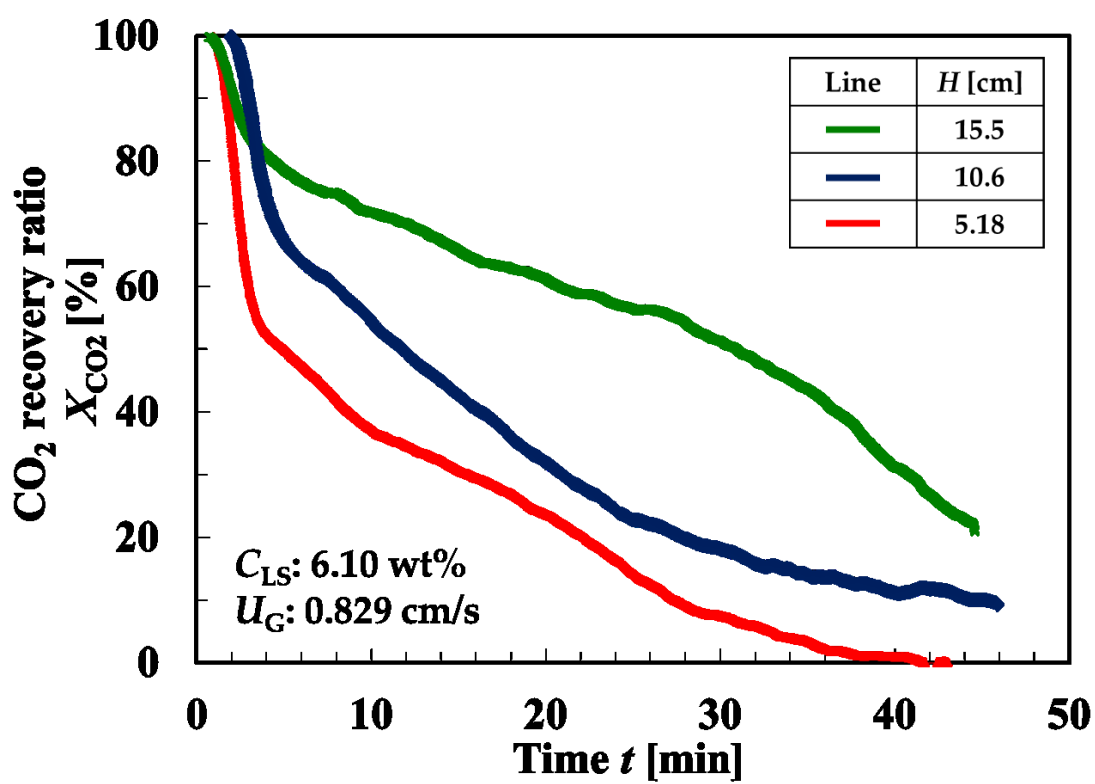


Fig.3.3-4 Effect of *H* on CO₂ recovery ratio

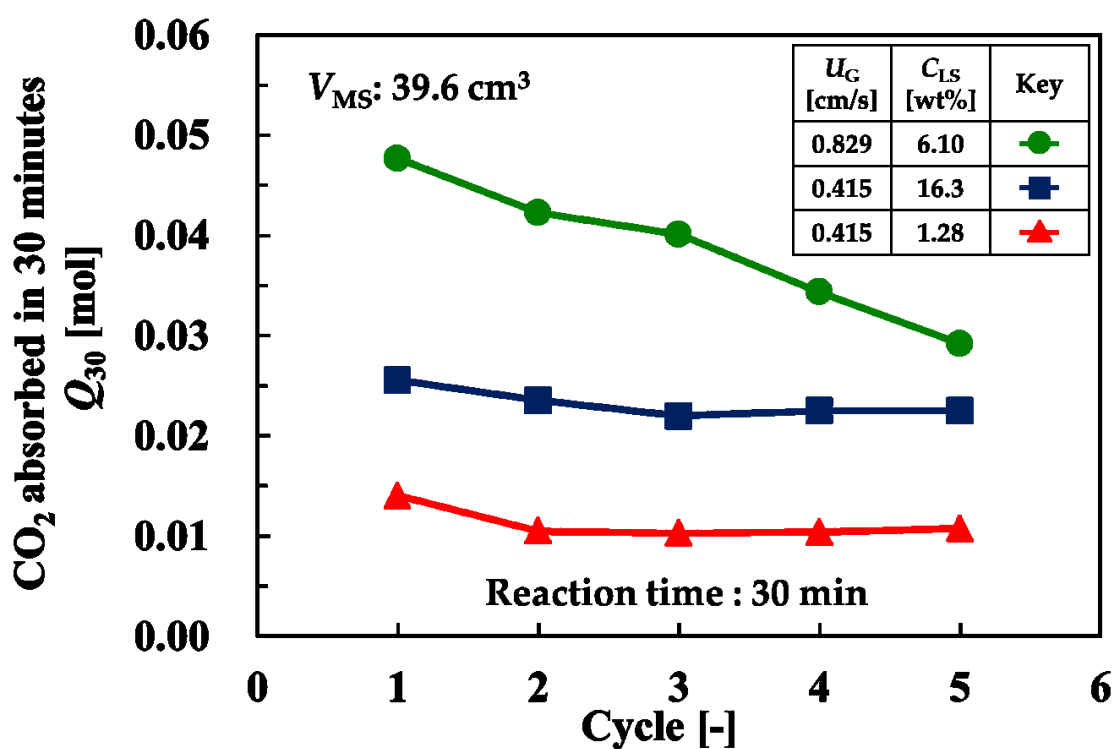


Fig.3.3-4 Endurance test

3.4 結言

3.4.1 CO₂ガス吸収メカニズムの解明

Li₄SiO₄ 溶融塩スラリーへのガス吸収実験により、連続的な CO₂ 脱吸収が温度スイングにより可能であることを確認した。また本反応吸収プロセスは、物質移動律速であると推測した。

また総括のプロセスにおいて、物質移動プロセスの評価指標として CO₂ の溶融塩中への液側物質移動容量係数 $k_L a$ を算出し、また反応プロセスの評価指標として、溶融塩中での CO₂ と Li₄SiO₄ との反応の見かけの反応速度定数 k を算出した。

3.4.2 操作条件の最適化

気泡塔の重要な操作条件であるガス空塔速度 U_G およびスラリー濃度 C_{LS} の影響を検討した。ガス空塔速度の増加にともない塔内の物質移動が促進され、CO₂ ガス吸収速度が増加した。スラリー濃度の増加とともに吸収量は一旦増加したが、 $C_{LS}=5\text{wt}\%$ 付近で吸収量は飽和し、 $C_{LS}>15\text{wt}\%$ で減少に転じた。また、スラリー液高の増加に伴い、ガス滞留時間が増加し、CO₂ 回収率が上昇した。

従って、本溶融塩スラリー気泡塔の設計の為には、ガス空塔速度、スラリー濃度や液高などの操作条件の最適化が必要なことが明らかになった。

Appendix

本実験における詳細な機器仕様および操作手順について Appendix として以下に示した。

A.1 機器仕様

(1) 質量流量コントローラー

ガスボンベから供給したガスは質量流量コントローラー (Mass Flow Controller 3660; コフロク) で流量を制御した。各ガスの出力可能レンジは、CO₂ ガス 0 ~ 200 cm³/min, N₂ ガス 0 ~ 1000 cm³/min に設定した。

(2) ボールバルブ

質量流量コントローラーとユニオン (Swagelok) の間にはボールバルブ (Swagelok) を接続し、CO₂、N₂ ガスのスタートアップ、シャットダウンを操作した。

(3) 電气管状炉

Fig.A-1 に電气管状炉 (ARF-50KC; アサヒ理化製作所) の(a)上方、(b)内部写真を示した。電气管状炉は中心が直径 50 mm の空洞になっており、そこに管状の反応管およびプレヒーター管を差し込み、空洞に沿って巻かれる形で固定された電熱線により加熱を行っている。また、(i) 反応管内温度の保温、(ii) 電熱線の保護および (iii) 電熱線-反応管表面での漏電の防止の観点から、反応管には厚さ 10 mm のカオールブランケットを巻いた。電气管状炉の温度は、炉側面から挿入された熱電対を介して後述の温度コントローラーによって制御した。

(4) プレヒーター管

Fig.A-2 に(a)プレヒーター管および(b)反応管との連結管の写真を示した。プレヒーター管は SUS316 ステンレス製で、外径 47 mm、高さ 440 mm、肉厚 1 mm であり、上端と下端には連結用に外径 6.4 mm の SUS316L 管が溶接されている。管内部にはガスの余熱時間を多く取るためにラシヒリングを充填した。プレヒーター管は反応管と同様にして電气管状炉によって温度を制御した。プレヒーター管の上端には反連結管を接続し、プレヒーター管内で温めたガスをガス吹

き込みノズルに供給した。連結管は外径 3.2 mm の SUS316L 管で作り、プレヒーター管側では外径 6.4 mm・3.2 mm 径違いユニオンで、反応管側では外径 3.2 mm・6.4 mm 径違いユニオンで接続した。また連結管は厚さ 20 mm のカオールブランケットで覆い、さらにその上にアルミテープを巻いて保温した。



(a) Upper part

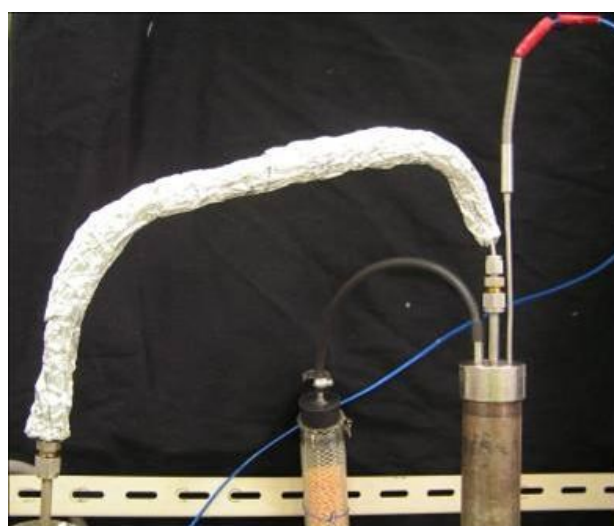


(b) Inner part

Fig.A-1 Photos of the furnace



(a) Pre-heater



(b) Connecting tube

Fig.A-2 Photos of the pre-heater parts

(5) 温度コントローラー

二つの電气管状炉は炉側面から挿入された熱電対を介して接続された温度コントローラー (YKC-31; 山田電機株式会社、AMF-2P; アサヒ理化製作所) により制御した。温度制御は、温度プログラムを組むことで自動的に行うことができる。温度プログラムは到達指定温度とその到達時間を単位操作として設定することができ、一度のプログラムで 16 回までの連続操作が可能である。

(6) 反応管

Fig.A-3 に、(a)反応管、(b)吹き込みノズルおよび(c)反応管天蓋の写真を示した。反応管は SUS316 ステンレス製で、外径 35 mm、高さ 400 mm、肉厚 2 mm である。反応管底面は閉じられているが上端は開口しており、塔頂部から 50 mm にわたり外壁面におねじを持つ。開口部は直径 36 mm、高さ 12 mm のシリコン板により閉口し、このシリコン板を反応管塔頂部のおねじと対応するめねじを持つ同ステンレス製の蓋で被せるようにして固定した。このステンレス製の蓋には直径 30 mm の円孔があり、その円孔から露出したシリコン板にキリで 3 つの穴を空け、それぞれの穴を通してガス吹き込みノズル、ガス排出ノズルおよび熱電対を反応管内に差し込んだ。ガス吹き込みノズルは、SUS316L ステンレス製の直管で、外径 6.4 mm、長さ 450 mm、肉厚 0.5 mm であり、下端が反応管底部から 15 mm 上方の位置に来るように固定し、上端で 3.2 mm-6.4 mm 径違いユニオンにより連結管に接続した。ガス排出ノズルは SUS316L ステンレス製の直管で、外径 6.4 mm、長さ 90 mm、肉厚 0.5 mm であり、下端がシリコン板の下方 50 mm の位置に来るように固定し、上端で乾式フィルターに接続した。

(7) 熱電対

反応管内の温度は、シリコン板を通して挿入された熱電対 (Thermo couple; ニッカトー) により測定した。熱電対は下端がガス吹き込みノズルの先端の位置と一致するよう、反応管底部から 15 mm の位置で固定した。また、各電气管状炉の側面を貫通して熱電対を挿入し、それぞれ反応管表面、プレヒーター管表面の温度を測定した。この測定結果を介して、温度コントローラーで炉の温度を制御している。



(a) Reactor



(b) Nozzle



(c) Canopy

Fig.A-3 Photos of the reactor parts

(8) 乾式フィルター

Fig.A-4 に乾式フィルターの(a)全景および(b)内部の写真を示した。外径 43 mm、長さ 300 mm、厚さ 5 mm のブレイドホースを本体とし、その両端に No.12 のゴム栓を取り付け作成した。上端には外径 6.4 mm の SUS316L 管を、下端には外径 3.2 mm の SUS316L 管を、それぞれゴム栓を通して取り付け、上端の SUS316L 管は内径 5 mm のフッ素ゴムチューブでガス排出ノズルと接続し、下端の SUS316L 管は内径 2.2 mm のゴムチューブで質量流量計と接続した。本体内部には 6 mm のプラスチック球と脱脂綿を詰めた。

(9) 質量流量計

乾式フィルターによって清浄された出口ガスの流量は質量流量計 (Mass Flow Meter 3810S; コフロク) で測定した。質量流量計は内径 2.2 mm のゴムチューブを介して CO₂ 濃度計と接続した。

(10) CO₂ 濃度計

Fig.A-5 に赤外線式 CO₂ 濃度計 (GMT221; VAISALA) の(a)全景および(b)質量流量計との連結部の写真を示した。出口ガス組成を十分に定常な状態で測定するために、連結部には外径 27 mm、長さ 40 mm、厚さ 4 mm のブレイドホースを取り付け、出口ガスが溜まる空間を作成した。ブレイドホースの下端には、外径 3.2 mm の SUS316L ステンレス管を貫通させたシリコーン詮を取り付け、ゴムチューブを介して質量流量計と接続した。上端にはディテクターを外気の影響から保護するために、外径 22 mm、厚さ 1 mm のアクリルパイプを取り付けた。

(11) データロガー

質量流量コントローラー、質量流量計、CO₂ 濃度計および熱電対で計測されたデータは電圧信号に変換され、データロガー (NR-2000&NR-2010; キーエンス) を経てパソコンに取り込んだ。



(a) Overall



(b) Inner part

Fig.A-4 Photos of the dry filter



(a) Overall



(b) Connecting part

Fig.A-5 Photos of the CO₂ concentration detector

A.2 操作手順

(1) 反応管天蓋の作成

直径 36 mm、高さ 12 mm のシリコン板の中心にコルクボーラーNo.2 でガス吹き込みノズル用の穴を開けた。また半径の中心に同様にコルクボーラーNo.2 でガス排出ノズル用の穴を開けた。ガス吹き込みノズルを対称の中心として、ガス排出ノズルの対称の位置にはキリで熱電対用の穴を開けた。それぞれの穴に所定の器具を通し位置を調整し、ステンレス製の蓋を被せ、反応管天蓋とした。

(2) 管路のガス漏れチェック

パイプレンチおよびモンキースパナを用いて、反応管と反応管天蓋との接続、ガス吹き込みノズルと連結管の接続、連結管とプレヒーターとの接続を行った。またゴムチューブをつなぎ、ガス排出ノズル管と乾式フィルターとの接続、乾式フィルターと排出側ガス質量流量計との接続も行った。その後、質量流量コントローラー、質量流量計を起動し、所定量のガスを吹き込み、供給側と排出側での流量値が一致することを確認した。両者が位置しない場合は管路のどこかでガス漏れが生じているので、再度接続部の締め付けを石鹼水で確認し、ガス漏れ部の特定を行い、増し締めを行うまたはシールテープで補強するなどの対策を取った。ガス漏れチェック後は各接続を一旦外し、電気炉および反応管を傾けて実験終了時に廃液を受けるステンレス容器の位置を調整した。

(3) 予熱

電气管状炉、温度コントローラー、CO₂濃度計、データロガーを起動させ、10分程度のウォーミングアップを行った。

(4) 試料の仕込み

ウォーミングアップ中の時間を使って、反応管内への試料の仕込みを行った。専用の漏斗を使用し、炭酸塩やリチウム複合酸化物粉末が飛沫しないようにビーカーからゆっくりと反応管内に流し込んだ。前述したようにリチウム複合酸化物粉末は十分に小さく飛沫しやすいため、吸引を防ぐために仕込み時には粉塵マスクを着用し、ドラフト内で操作を行った。試料が仕込まれた反応管は炉内に挿入し、安全器具で二重に固定した。

(5) 測定機器の準備

ウォーミングアップ終了後、データロガーの収集条件および温度プログラムを設定した。

(6) 炭酸塩の溶融

電气管状炉を作動させ、プレヒーター管の予熱および、反応管内の炭酸塩の溶融を行った。炭酸塩が溶融し液体になる前にガス吹き込みノズルを挿入すると、ノズルの先端に炭酸塩が詰まってしまい、ノズルが使用不能になってしまうため、先に炭酸塩を十分に溶融させた後にノズルの挿入を行う必要がある。炭酸塩の溶融の確認は、定量的には反応管内の温度が仕込み混合炭酸塩の融点を十分に越えるのを熱電対で確認することによって、また定性的には反応管内の炭酸塩の色が固体状態の白色から液体状態の鮮やかなオレンジ色に変わることを目視で確認することによって行った。尚、電气管状炉作動後は常に火傷防止のため、すべての操作は二重軍手をして行い、反応管に触れる必要がある操作は専用の耐熱手袋を装着して行った。

(7) ガス吹き込みノズルの挿入

炭酸の溶融を確認後、ガス吹き込みノズルを挿入し、反応管天蓋を接続した。反応管との接続部、およびプレヒーター管からの連結管の接続部には、焼付き防止剤 (Sumitemp Grease Spray, 238136; 住鋳潤滑剤) を施した。またガス排出口に軽くキムワイプを当てて、排出ガスがウェットになっていないことを確認してから、乾式フィルターに接続した。

(8) N₂ガスによる CO₂パージ

ガス管路がすべて繋がったことを確認した後、放散温度まで昇温した状態で反応管内を 100 % N₂ガスでパージした。これは、試料調合時および炭酸塩溶融時に、リチウム複合酸化物粉末が大気中の CO₂を常温で吸収しているためである。従って、十分に 100 % N₂ガスでパージし反応管中に CO₂が存在しない状態で実験を始める。またガスの供給開始と同時に研究室の窓を開け、実験中は常に換気ができる環境を整えた。

(10) 実験開始

CO₂濃度計の値によって、排出ガス中に CO₂が含まれなくなったことを十分に確認してから実験を開始した。各実験の操作条件に関しては後述する。また、ガスの切り替えは手動で行った。

(11) データロガーによる計測開始

実験開始と同時に、データロガーによる計測も開始した。計測対象は供給 N₂ガ

ス流量、供給 CO₂ ガス流量、排出ガス流量、排出ガス中 CO₂ 組成、反応管内温度の 5 つである。

(12) 実験終了

実験終了後、反応管内部の温度を保持した状態で、反応管天蓋を外し、反応管内部の熔融塩をセラミックス製の器に取り出した。温度を保持したまま取り出すのは、温度が下がり内部の熔融塩が固化してしまうと反応管壁にへばりついてしまい取り出せなくなってしまうからである。反応管本体が電気炉にしっかりと固定されていることを確認した後、反応管を電気炉ごとゆっくりと傾けて、カウオールブランケットを敷き詰めたステンレス容器に流出させた。**Fig.A-6** に熔融塩の取り出しの様子を示した。尚この時、安全のため保護メガネ、耐熱手袋を着用し、周囲に可燃性のものが存在しないことを確認し、細心の注意を払って操作を行った。また危機管理の観点から熔融塩取り出し時には単独で操作せず、常に他の実験者が居るようにした。

(13) 後処理

熔融塩を取り出したら再度電気炉および反応管を垂直に固定し、温度コントローラーの電源を切って降温した。またガスの供給も停止し、所定のガス取り扱い手順に従って、ガスの元栓をしっかりと締めた。ガスの元栓がしっかりと締まっていることを再度確認した後、すべての機器の電源を落とした。反応管は自然放熱により常温まで降温させた後、希塩酸で一日酸洗した。吹き込みノズルも同様にして酸洗した。



Fig.A-6 Photo of taking out the molten salt

第4章 高温炭酸塩中へのCO₂物質移動

4.1 緒言

近年、高温で操作される気泡塔やスラリー気泡塔の工業的利用が進んでいる。Cho *et al.* (2009) は高温溶融塩気泡塔を酸化反応装置として用いて有害廃棄物処理を行った。また、Ozaki *et al.* (2010) は高温溶融塩スラリー気泡塔を利用した燃焼排ガスからの高温CO₂回収システムを提案した。高温溶融塩気泡塔を用いることで高速液相反応が可能なり、装置の小型化につながるため、気液接触装置としてさらなる応用が期待されている。

溶融塩は優れた熱移動特性を持ち、蒸気圧も低いため、反応媒体および熱伝導流体として化学、電気および原子力工業で用いられてきた。溶融塩によって高温で安定した液相を実現することができる。

これまでに反応器や燃料電池、または太陽光発電技術における蓄熱素材として溶融塩に関する多くの研究がなされてきたが、溶融塩中における物質移動や溶融塩を気液の反応装置として用いた研究は行われてきていない。この分野で利用可能なデータはいくつかの比較的融点の低い溶融塩中での溶解度だけであるが、溶融炭酸塩中における溶解度の実験結果はその比較的高い融点の原因で知見が少ない。さらに、高温溶融塩中での物質移動挙動に関する知見に関しては言えば殆ど存在していない。気泡塔の設計のためには、物質移動挙動に関する知見が不可欠であるが、唯一、Sada *et al.* (1984)がLiCl-KCl およびNaNO₃溶融塩気泡塔における物質移動容量係数 k_La を測定しただけである。

Lemoine *et al.* (2008) がレビューしたように、気泡塔内における k_La を予測するために、すでに膨大な数の研究がおこなわれてきたが、驚くべきことにほぼ全ての研究が常温の空気-水道水系で行われてきている。400°C~1200°Cの高温で、常温の水系よりも遥かに大きな粘度と界面張力を有する条件下で操作される高温溶融塩系において内部の流動状態や物質移動を予測する方法は未だ確立されていない。

また、気泡塔内における物質移動において、温度が及ぼす影響についてはまだ議論の余地が大きく残されている。Wilkinson *et al.* (1992) は温度がガスホールドアップと物質移動容量係数に及ぼす影響をレビューしている。Jordan and Schumpe (2001) は、有機液体中で k_{La} に及ぼす温度の影響を、20°C~70°Cの範囲で検討した。また、Lau *et al.* (2004) は NF 熱伝導流体中で k_{La} に及ぼす温度の影響を、20°C~90°Cの範囲で検討した。Nedeltchev *et al.* (2010) は高温で k_{La} を予測する理論的モデルを提案した。Jordan and Schumpe (2001) の実験結果と Nedeltchev *et al.* (2006a,b, 2007) の理論モデルは良い一致を見せた。しかし、熔融塩液相は 500°C 近い幅の温度操作を可能にするので、これまでの常温付近の研究だけでは不十分であり、 k_{La} に及ぼす温度の影響に関してはさらなる考察が必要である。

従って、本章では熔融炭酸塩気泡塔内における物質移動挙動とそれに及ぼす温度の影響について解明する。ガス種としては CO₂ を選択した。CO₂ や SO₂ などの三原子分子の溶解度データは不足しており、また CO₂ は近年化学工業においてもっとも注目を集めているガス種である。また液相としては、Li₂CO₃-K₂CO₃ (38:62 mol %) の二元系炭酸塩および Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5:31.5:25 mol %) の三元系炭酸塩を用いた。これらの炭酸塩は熔融塩燃料電池系で広く使われており、その物性研究が進んでいるため扱いやすく、また混合共融塩を用いることで、共晶塩効果により蒸気圧が低下し、溶解度測定を容易にさせる。これらの混合共融塩中で CO₂ 溶解度を広い温度帯で測定した。また、液側物質移動容量係数を測定し、温度およびガス空塔速度が及ぼす影響を検討した。気泡塔の重要な設計パラメータであるガスホールドアップ ϵ_G や物質移動容量係数 k_{La} を予測する方法は既に確立されているが、上で述べたように、既往の研究の殆どすべては空気-水道水系で行われており、高温熔融塩系での知見はほぼ存在しない。従って、本研究の実験成果は今後高温での気液接触装置として応用が期待できる高温熔融塩気泡塔の設計データとしても重要である。

4.2 高温炭酸塩中へのCO₂溶解度

4.2.1 実験装置

実験装置は **Fig.3.2-1** に示したものと同様のものを用いて実験を行った。気泡塔はステンレス合金 SUS-316L 製であり、高さ 40cm、内径 3.1cm である。ガス分散機は SUS-316L 製の単孔ノズルであり、内径 0.54cm、長さ 45cm であり、気泡塔上部から下向きに垂直に挿入されており、ノズルの先端は気泡塔底部から 1.5cm 上部にある。

4.2.2 実験方法

4.2.2.1 混合炭酸塩の準備

使用した炭酸塩はそれぞれ Li₂CO₃ (99.0%, 和光純薬工業), Na₂CO₃ (99.8%, Wako Pure Chemical Ind., Ltd.) and K₂CO₃ (99.5%, 和光純薬工業) である。二元系および三元系混合炭酸塩組成はそれぞれ、もっとも融点が低くなるように、Li₂CO₃: K₂CO₃ = 38: 62、Li₂CO₃: Na₂CO₃: K₂CO₃ = 43.5: 31.5: 25 とした。炭酸塩はそれぞれ 100℃の乾燥機で一日乾燥させてから使用した。

Table 4.2-1 に今回使用した混合炭酸塩の物性を示した。これらの値は(Ejima *et al.*, 1987, Igarashi *et al.*, 1992, Kojima *et al.*, 2008, Sato *et al.*, 1999)の実験値である。

4.2.2.2 溶解度の測定

溶解度は Sada *et al.* (1980a)と同様に単純溶解法によって測定した。気泡塔は供給ガスは連続で、液相である熔融炭酸塩はバッチで操作した。実験は 1.01×10^5 Pa、温度 673 K ~ 1173 K の条件下で行った。各実験で用いた混合 Li₂CO₃-K₂CO₃ および Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ 炭酸塩は 77g である。それらの炭酸塩を電気炉で完全に熔融するまで加熱した。

まず N₂ ガスを $U_G = 8.29 \times 10^{-3}$ m/s で供給し、すべてのガス流路および熔融塩中で CO₂ フリーの状態を作った。CO₂ ガスは $U_G = 1.66 \times 10^{-3}$ m/s で熔融塩中の濃度が飽和状態になるまで供給した。N₂ および CO₂ ガス供給速度は質量流量コントローラー(コフロック, Model-3660)によって制御した。出口での CO₂ 体積流量および濃度はそれぞれ、質量流量計(コフロック, Ltd., Model-3810S)と CO₂

濃度計(Vaisala CO., Ltd., GMT221)によって連続的に測定した。これらの測定値は1秒毎にデータロガー(キーエンス, NR2000)によって記録した。

任意の時間 t における溶融炭酸塩中でのCO₂濃度 C_L は、供給ガスと出口ガス間の物質収支から計算された。飽和までに溶融塩中に溶解したCO₂量はこの C_L の積分によって求められた。溶融炭酸塩中の溶解度 C^* は、単位体積溶融塩当たりのCO₂のモル数で表した。

Table 4.2-1 Physical property of molten carbonates (Ejima *et al.*, 1987, Igarashi *et al.*, 1992, Kojima *et al.*, 2008, Sato *et al.*, 1999)

Molten carbonate	Experimental temperature (K)	Density (kg/m ³)	Viscosity (Pa·s)	Surface tension (N/m)
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (38 : 62 mol %)	905	1975	6.99 × 10 ⁻³	0.198
	963	1951	5.42 × 10 ⁻³	0.195
	993	1938	4.81 × 10 ⁻³	0.193
	1079	1901	3.54 × 10 ⁻³	0.188
	1129	1880	3.03 × 10 ⁻³	0.185
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (43.5 : 31.5 : 25 mol %)	693	2081	3.27 × 10 ⁻²	0.226
	775	2044	1.78 × 10 ⁻²	0.221
	864	2005	1.05 × 10 ⁻²	0.215
	974	1956	6.22 × 10 ⁻³	0.208

4.2.3 実験結果および考察

本節では、高温炭酸塩中でのCO₂ガス溶解度の測定結果について示す。4.2.3.1で400°C~900°Cの広い温度帯における混合炭酸塩中でのCO₂溶解度の測定結果を示し、その値を既往の溶解度測定結果と比較した。また4.2.3.2では、CO₂の溶解度が熔融炭酸塩中でのみ顕著な値を示す理由について考察した。

4.2.3.1 溶解度の測定結果

Fig.4.2-1 にLi₂CO₃-K₂CO₃中およびLi₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃中での、各温度における1.01×10⁵ PaでのCO₂溶解度の値を示した。この温度帯ではどちらの混合炭酸塩中でも、溶解度は温度の上昇と共に増加した。またその温度に伴う増加量の傾きは、混合炭酸塩の種類によらずほぼ一定になった。

既往のCO₂溶解度測定結果を**Table 4.2-2**にまとめた。本実験におけるCO₂溶解度の値は800°CのLi₂CO₃-K₂CO₃系で212 mol/m³、700°CのLi₂CO₃-K₂CO₃系で202 mol/m³になった。これらの値は、Borodzinski *et al.* (1975)やSada *et al.* (1980a, 1981)によって報告されたハロゲン化金属塩中および熔融硝酸塩中でのCO₂溶解度より100倍大きい値となった。一方、Claes *et al.* (1996, 1999)によって報告された800°CでのNa₂CO₃-K₂CO₃ (58 : 42 mol%)系中および700°CでのLi₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5 : 31.5 : 25 mol%)系中でCO₂溶解度の値とほぼ同様の値となった。

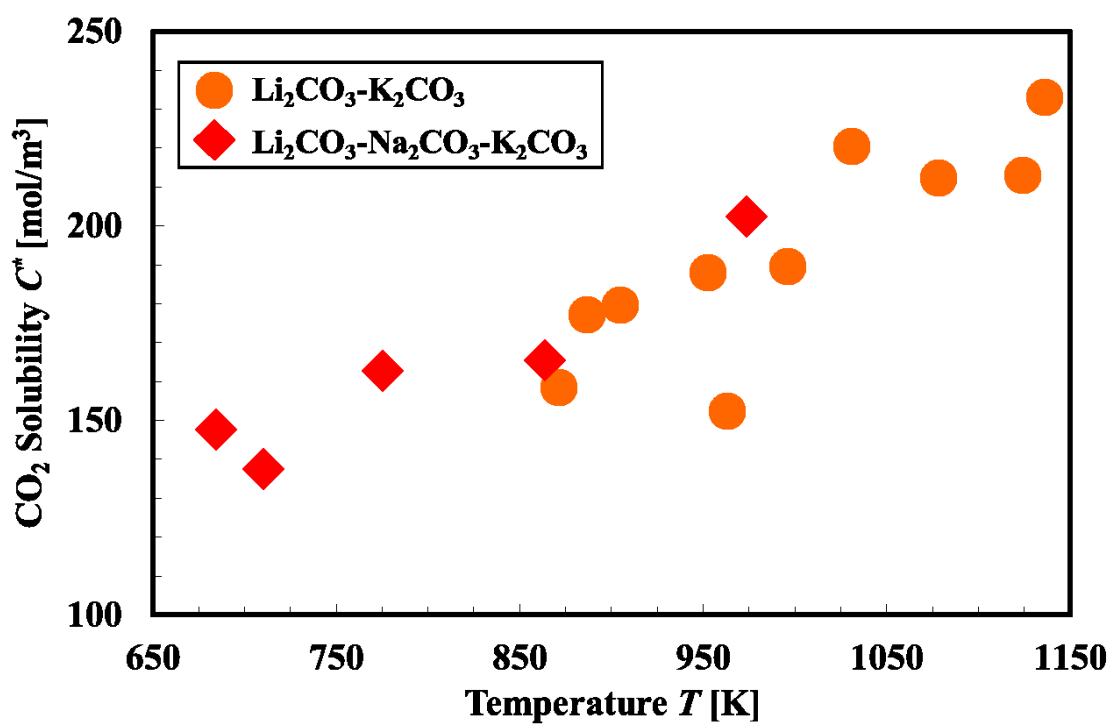
Fig.4.2-1 CO₂ Solubility at different temperature T

Table 4.2-2 The known values of CO₂ gas solubility in molten salts

Molten salt	Temperature (K)	CO ₂ Solubility (mol/m ³)	Ref.
ZnCl ₂	709	1.55	Borodzinski <i>et al.</i> , (1975)
	719	1.58	
	721	1.44	
	723	1.39	
	753	1.37	
	778	1.36	
ZnCl ₂	573	1.76	Sada <i>et al.</i> , (1980a)
	598	1.80	
	623	1.71	
	648	1.65	
	673	1.47	
	723	1.38	
ZnBr ₂	673	2.19	
SnCl ₂	673	0.375	
NaNO ₃	623	1.08	
NaCl	1273	1.01	
KCl	1208	0.833	
	1223	0.978	
	1243	0.874	
	1273	0.908	
RbCl	1173	0.663	
KBr	1173	1.08	
LiNO ₃	573	3.39	
KNO ₃	673	1.12	
RbNO ₃	673	1.78	
CsNO ₃	773	0.930	Sada <i>et al.</i> , (1981)
NaNO ₃ -LiNO ₃ (20 : 80)	623	3.68	
NaNO ₃ -LiNO ₃ (50 : 50)	623	2.79	
NaNO ₃ -LiNO ₃ (66 : 34)	623	2.34	
NaNO ₃ -RbNO ₃ (50 : 50)	623	1.18	
NaCl-KCl (50 : 50)	1273	0.817	
Na₂CO₃-K₂CO₃ (58 : 42)	1073	183	Claes <i>et al.</i>, (1996)
Li₂CO₃- Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5 : 31.5 : 25)	973	99.5	Claes <i>et al.</i>, (1999)

4.2.3.2 CO₂の炭酸塩中への化学溶解

4.2.3.1の本実験の測定結果よりCO₂の溶解度が熔融炭酸塩中で他の熔融塩中と比較して顕著な値を示すことが観測された。この理由について考察する。

Flengas and Block-Bolten (1973)は熔融塩中でのガス溶解度に関する文献のレビューを行った。その結果として、ガス溶解度と熔融塩の界面張力の間に関係があることを示唆した。しかし、熔融炭酸塩とその他の熔融塩の界面張力の間には少しの違いがあるがその差はわずかであるため、この界面張力の違いによる解釈は、炭酸塩中におけるCO₂溶解度の顕著な値の理由としては十分でない。また、同じく混合共融塩であるNaCl-KClおよびNaNO₃-LiNO₃系中におけるCO₂溶解度の値はそれらの単元系における値と比べて特別に大きいというわけでもないので、熔融塩を共融することで大きなCO₂溶解度が実現されるとも考えられない。

Yokokawa (1986)が報告しているように、一般的に高温の溶解現象は、物理溶解と化学溶解の二つのグループに分類される。前者は、ハロゲン化金属塩中でのCO₂溶解度を説明することができる。

これらの物理溶解現象はBlander *et al.* (1959)によって解明されている。彼らのモデルによると、常温の水溶液系中でのガス溶解現象とは違い、高温熔融塩中ではガス分子と液溶媒間の相互作用は無視され、溶解ガスが液相の界面張力に抗して仕事を行い、液相中に独自の孔を作り出すことで溶解する。この時、熔融塩中でのガス溶解度 C^* は次式(4.2-1)で表現される。

$$-\ln C^* RT = NA\gamma / RT \quad (4.2.1)$$

式中の N はアボガドロ数であり、 R は気体定数、 A はガス分子の表面積、 γ は熔融塩の界面張力である。Sada *et al.* (1981) が報告したハロゲン化金属塩中でのCO₂溶解度 C^* の値は式(4.2-1)から導きだされる値と良い一致を示し、 C^* は温度の上昇と共に減少した。

一方、幾つかのガス種は熔融塩中に溶質ガスと溶媒分子の間の化学的相互作用を伴って溶解し、化学溶解と呼ばれている。化学溶解存在下では、ガス溶解度の値は物理溶解のみ存在する場合と比べて、10倍から100倍大きな値になることが報告されている。

Claes *et al.* (1996, 1999) はCO₂がC₂O₅²⁻の形で炭酸塩の混合共融塩中に化学

溶解することを、電気化学実験を通して、700°Cと800°Cで確認した。熔融炭酸塩中におけるCO₂ガス溶解度の顕著な値は、**Eq. (4.2-2)**であらわされる化学溶解の存在によって説明することができる。



Fig.4.2-1 に示された通り、本実験では400°C~900°Cの広い温度幅で化学溶解を示すような大きなCO₂ガス溶解度の値を得ることができた。これはClaes *et al.* (1996, 1999)が電気化学実験で確認した800°CのNa₂CO₃-K₂CO₃系中および700°CのLi₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃系中の2点だけでなく、400°C~900°Cの広い温度帯でCO₂が熔融炭酸塩中に化学溶解することが示唆された。

本実験ではまた、CO₂ガス溶解度が温度の上昇と共に増加することが確認された。これは温度の上昇が**Eq.(4.2-2)**の反応を右にシフトし、より多くのCO₂がC₂O₅²⁻の形で熔融炭酸塩中に化学溶解していることを示唆している。

Table 4.2-1 に示した通り、二元系と三元系混合炭酸塩の間には、幾らかの物性の違いが存在している。しかしそれにも関わらず、**Fig.4.2-1** の両者のプロットは同じ直線上に乗っているように見える。これは界面張力などの物性の違いがCO₂の炭酸塩中への溶解度に影響を及ぼさず、総括のガス溶解量が**式(4.2-2)**の化学溶解によって支配されていることを示唆している。

また後続の物質移動実験においては、Claes *et al.* (1999)が明らかにしたように、熔融炭酸塩中でのCO₂/C₂O₅²⁻の平衡はとても遅いため、化学的な物質移動の促進は無いことをここで補足しておく。

4.2.3.3 N₂雰囲気下での炭酸リチウム分解の影響

本研究の溶解度測定法においては、混合炭酸塩を昇温しながら溶融する際にN₂100%雰囲気下で溶融しているため、昇温中に炭酸リチウム成分が分解、Li₂Oが生成し、CO₂溶解時に混合溶融炭酸塩中のLi₂OがCO₂と反応することにより、溶解度を過大に評価している可能性が十分に考えられるため、その点を検討する。

炭酸リチウムは700°C以上の高温ではEq. (4.2-3)に示された熱分解をすることが知られている(Janz and Lorenz, 1964)。また、高温溶融状態ではEq. (4.2-4)に示されるように、酸化物イオンO²⁻が生じることも報告されている(Ingram *et al.*, 1966)。一方、炭酸ナトリウム成分および炭酸カリウム成分の影響は少ないことが報告されている(Kim and Lee, 2001)。



(Ward and Janz, 1965)は、Li₂CO₃を含む二元系および三元系混合溶融炭酸塩の物性を、完全乾燥させたCO₂雰囲気下で測定しており、この時CO₂圧力をEq. (4.2-3)の平衡解離圧以上に丁寧に保つことで、炭酸リチウムの熱分解を抑制している。

本研究では二元系および三元系混合炭酸塩を用いているが、単元、共晶塩を問わず、Li₂CO₃を含む系ではこの熱分解は必ず起こることが報告されている。

従って、この昇温、溶融中に生じた酸化リチウムLi₂OおよびO²⁻が溶解度測定実験時にCO₂と反応することにより、CO₂溶解度が本実験で示されたような大きな値を取っている可能性が予測される。

Fig.4.2-2に第3章で行った炭酸リチウム中へのCO₂吸収実験における吸収反応終了後の各温度における単位体積(m³)当たりのCO₂溶解量(mol)の値と二元系混合炭酸塩系への溶解度値を比較した。

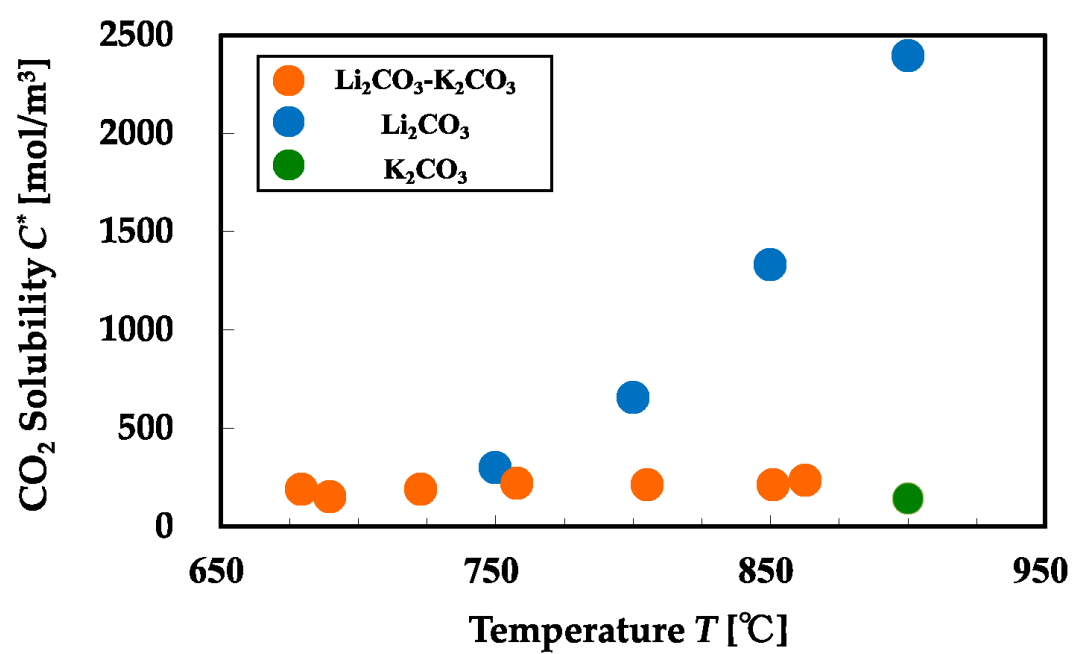
炭酸リチウムにおいては、実験温度の上昇に伴う急激なCO₂吸収量の増加が観察された。これは実験温度の上昇に伴い、溶融中に炭酸リチウムの熱分解が進行し生成した酸化リチウムがCO₂と反応することによりCO₂溶解量が増加した

と考察される。

一方、本章で扱った炭酸リチウム-カリウム二元系においては、**Fig.4.2-1** に示したように温度の上昇に伴う溶解度の上昇が観察されているが、炭酸リチウムの加熱分解の影響を示すような大きな溶解度の上昇は観察されなかった。

従って、本章の実験における、混合炭酸塩溶融中の炭酸リチウム成分の熱分解の影響は無視することは出来ないが、その影響は小さいと考察した。

一方、高温溶融塩の溶解度の値は、**Blander *et al.* (1959)**によって報告された界面張力に依存する溶融塩中独特の物理溶解現象だけでなく、化学溶解の影響や塩の熱分解の影響、高温状態でのイオンの解離現象などの影響を受けることが考察された。

Fig.4.2-2 CO₂ absorption of Li₂CO₃ at different temperature T

4.3 高温炭酸塩中へのCO₂物質移動

4.3.1 実験装置

4.2.1 で用いたものと全く同様の装置を用いて実験を行った。

4.3.2 実験方法

液側物質移動容量係数の値は、液相の完全混合の仮定(Shah *et al.*, 1978)のもと、**Eq.(4.3-1)**から算出した。

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C^* - C_L) \quad (4.3-1)$$

この式を積分し、

$$\ln \frac{C^* - C_0}{C^* - C_L} = k_L a t \quad (4.3-2)$$

式中の C_0 は熔融炭酸塩中のCO₂初期濃度であり、本実験においては零である。また、 C_L はデータロガーの記録により毎秒決定される。従って、 $k_L a$ の値は **Fig.4.3-1** に示された $\ln C^*/(C^* - C_L)$ 対 t のプロットの傾きから決定される。実験開始時のN₂からCO₂へのガス切り替え操作により、塔内のCO₂分圧は一時的に急上昇する。従って測定開始時に一時的なCO₂ガス吸収速度の増大が起こり、一時的に $\ln C^*/(C^* - C_L)$ の傾きが増大する。この原点付近(time $t = 0-180$ s)では一時的に直線近似からプロットが外れる。しかし最終的にはすべての実験操作において決定係数 R^2 の値は $0.95 < R^2 < 1.00$ の範囲に収まった。またこの方法で測定された $k_L a$ の値に関する実験誤差はすべての実験において10%以内であった。

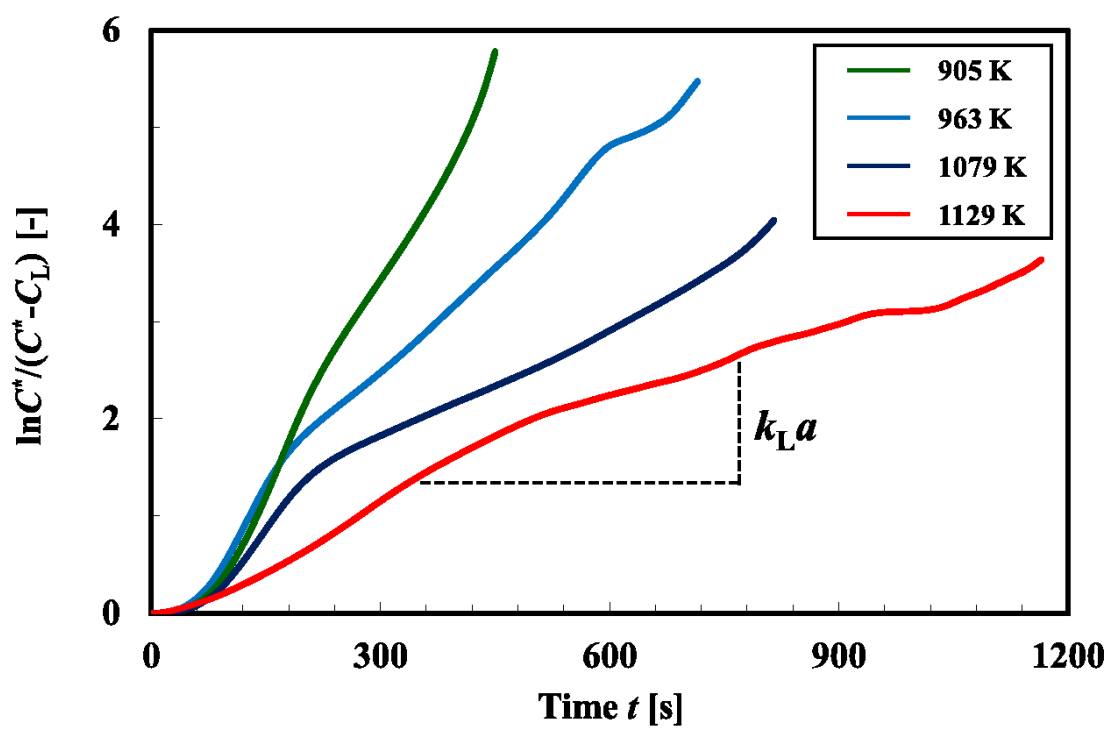


Fig.4.3-1 Plots for evaluation of $k_L a$ in binary molten carbonate

4.3.3 実験結果および考察

本節では混合炭酸塩中におけるCO₂の液側物質移動容量係数 k_La を測定し、4.3.3.1で温度の及ぼす影響を、4.3.3.2でガス空塔速度の及ぼす影響を検討した。

4.3.3.1 温度の影響

Fig.4.3-2 に各温度におけるLi₂CO₃-K₂CO₃二元系溶融炭酸塩中およびLi₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃三元系溶融炭酸塩中でのCO₂ガス液側物質移動容量係数 k_La の値を示した。 k_La の値はどちらの混合炭酸塩系においても、温度の上昇と共に減少した。温度の及ぼす影響は、高ガス流量においてより強調された。Sada et al. (1980b) によって報告された450°Cと530°CにおけるLiCl-KCl (58:42 mol%)系中での k_La の値と、350°CにおけるNaNO₃系中での値が、現在までに唯一報告された高温溶融塩中での k_La の値である。LiCl-KCl溶融塩系においては、530°Cにおける k_La の値は450°Cにおける値よりわずかに上昇した。しかし、この2点のデータだけでは、温度が k_La に及ぼす影響を検討するためには不十分である。

一方、室温付近において k_La に及ぼす温度の影響を検討した研究は幾つか存在している。Jordan and Schumpe (2001)は有機液体中(ethanol, 1-butanol, m. decalin, toluene)に k_La におけるの値を20°C~70°Cの温度帯で測定した。ガスホールドアップに及ぼす温度の影響はほとんど観察されなかったが、主にガスの拡散率の増加に伴う、物質移動係数の増加が示された。また、Lau et al. (2004)は熱伝導流体中で k_La に及ぼす温度の影響を、20°C~90°Cの範囲で検討し、Jordan and Schumpe (2001)の実験結果と同じ傾向を得た。Nedeltchev et al. (2010)は、 k_La に及ぼす温度の影響はほとんど存在しないが、ガス空塔速度が大きな領域では温度の影響は強調されると報告している。

しかし、これらの文献の中で報告された高温における高いガス拡散率は、高温において k_La が減少するという本研究の実験結果を説明するものではない。4.2.3.2で示された、ガス粒子と液相との相互作用が無視されるという高温溶融塩系独特の溶解現象のアナロジーとして、高温溶融塩中での物質移動現象においても、ガス拡散率の影響が無視されている可能性がある。その場合、温度変化に伴う液物性の変化が k_La に影響を及ぼす重要な要因になっている可能性がある。

系の温度変化は直接ガス拡散率に影響を及ぼし、 k_L を増加させる。一方、系の温度変化はまた粘度や界面張力といった液相の物性に影響を及ぼし、比界面積 a にも影響を及ぼす。**Fig.4.3-3**と**Fig.4.3-4**に本実験で使用した混合炭酸塩の、操

作温度範囲における温度変化に伴う粘度と界面張力の変化をそれぞれ示した。この範囲においては温度の上昇と共に粘度も界面張力も減少していることがわかる。粘度が低く、界面張力が小さな領域では気泡径は小さくなる傾向があり、このとき比界面積 a は増加する。従って、この考察も高温における熔融炭酸塩中での $k_L a$ の減少を説明することはできない。

一方、Chang and Morsi (1992)は高温での界面張力の減少が上昇気泡の液流を減少させると報告している。その結果、気泡の上昇速度は減少し、気液間の接触時間が長くなる(Zukoski, 1966)。物質移動係数はHigbie (1935)によって報告されているように、接触時間の平方根に反比例するので、温度の上昇と共に k_L は減少する。上に記述したように、温度の上昇と共に物性の変化の影響を受け、比界面積 a は増加するが k_L の減少が a の増加よりも強い影響を持っているため結果的に温度の上昇と共に $k_L a$ は減少したと考察される。

本実験系における界面張力の値はChang and Morsi (1992)によって報告された実験系よりも大きな値を取っているが、高温における $k_L a$ の減少の説明になり得る。実際にSada *et al.* (1980b)によって報告されたNaNO₃系での350°Cの $k_L a$ の値は、LiCl-KCl系での450°Cと530°Cの $k_L a$ の値より大きな値を取っており、この時、350°CのNaNO₃の界面張力は450°Cおよび530°CにおけるLiCl-KClの界面張力より大きい。この結果もまた高温での界面張力の減少が $k_L a$ の減少を伴っているという考察に一致している。

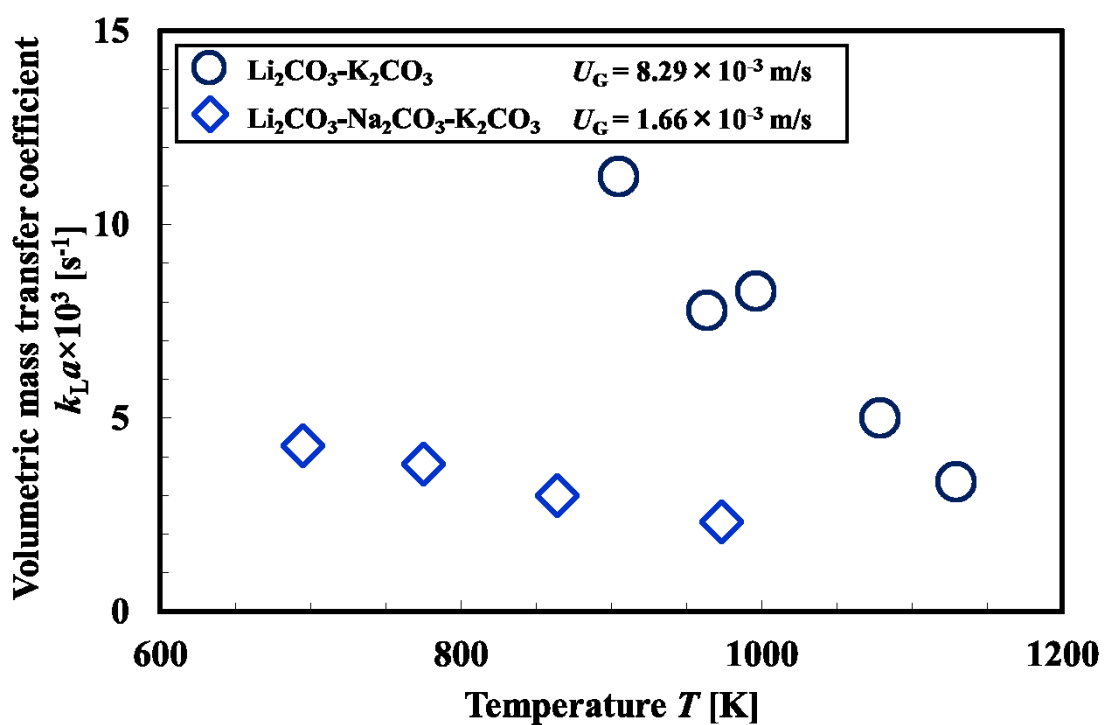


Fig.4.3-2 Variation of $k_L a$ with respect to temperature

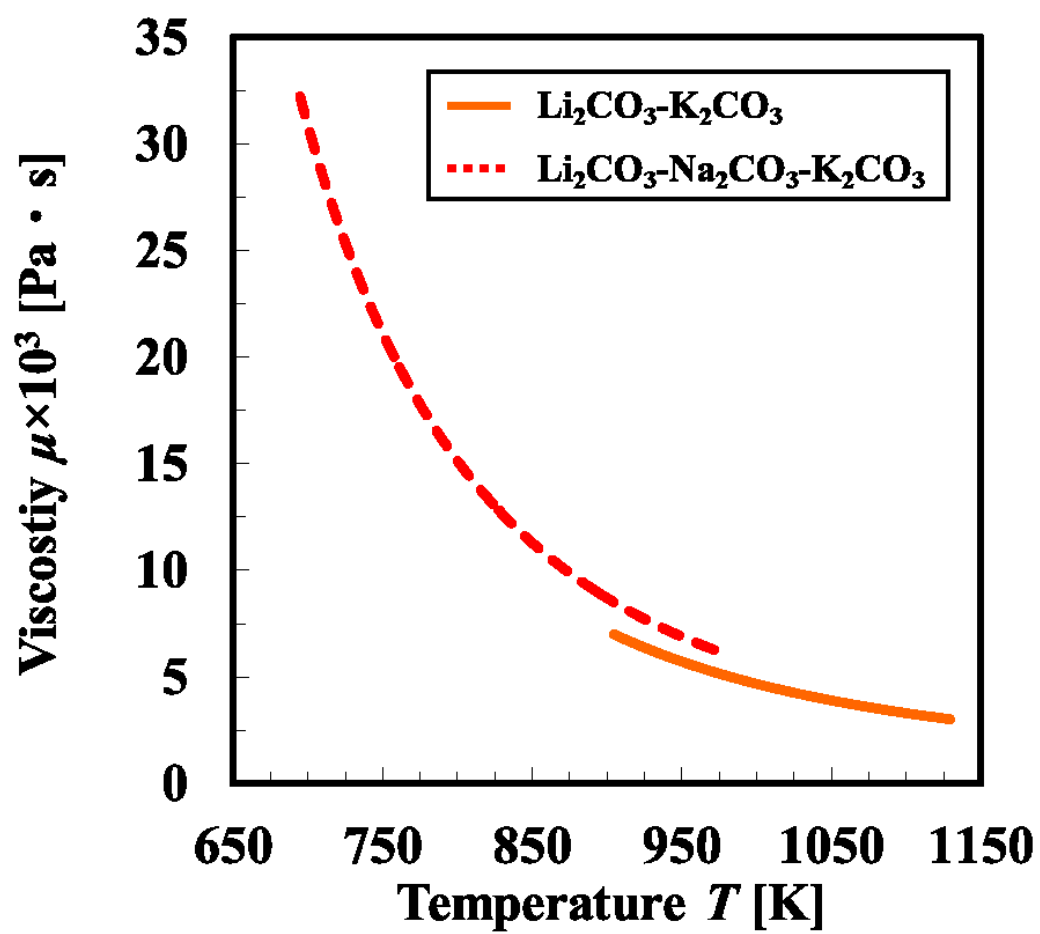


Fig.4.3-3 Variation of viscosity with respect to temperature

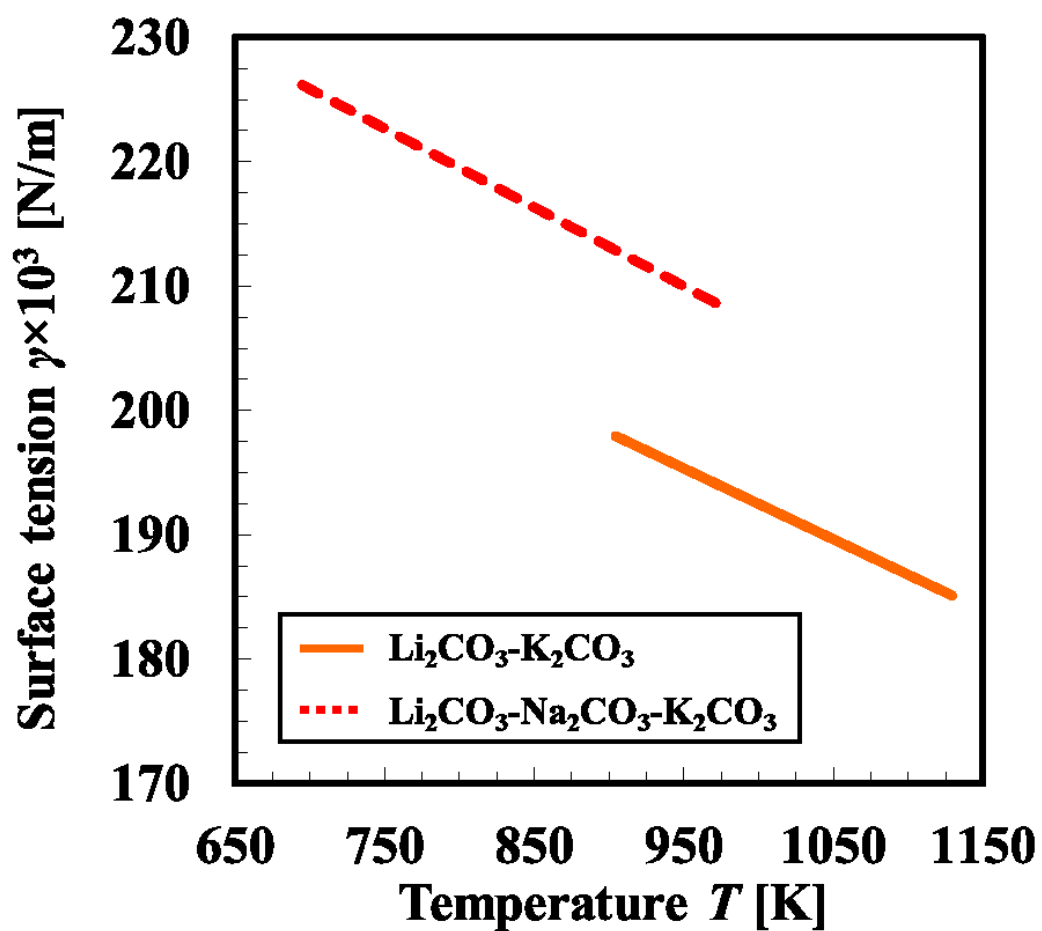


Fig.4.3-4 Variation of surface tension with respect to temperature

4.3.3.2 ガス空塔速度の影響

Fig.4.3-5 に各空塔速度における $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 二元系溶融炭酸塩中および $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 三元系溶融炭酸塩中での CO_2 ガス液側物質移動容量係数 $k_{\text{L}a}$ の値を示した。 $k_{\text{L}a}$ の値はどちらの混合炭酸塩系においても、ガス空塔速度の上昇と共に増加した。同様の傾向が Sada *et al.* (1984)により $\text{CO}_2\text{-NaNO}_3$ 溶融塩気泡塔システムで報告されている。また、ガス空塔速度に対して一定の傾きで直線的に $k_{\text{L}a}$ が増加していることから、Sada *et al.* (1984) の提案した $k_{\text{L}a}$ の無次元推算式が本実験系にも適用可能なことが示唆された。

Fig.4.3-5 は同時に、720°Cと420°Cの系の温度の違いの影響よりも、ガス空塔速度の影響の方が支配的なことを示している。空塔速度が小さな領域では温度の $k_{\text{L}a}$ への影響は見て取れるが、ガス空塔速度の大きな領域では温度の違いおよびそれにもなう粘度や界面張力の違いにかかわらず、 $k_{\text{L}a}$ はガス空塔速度によってのみ決まっている。

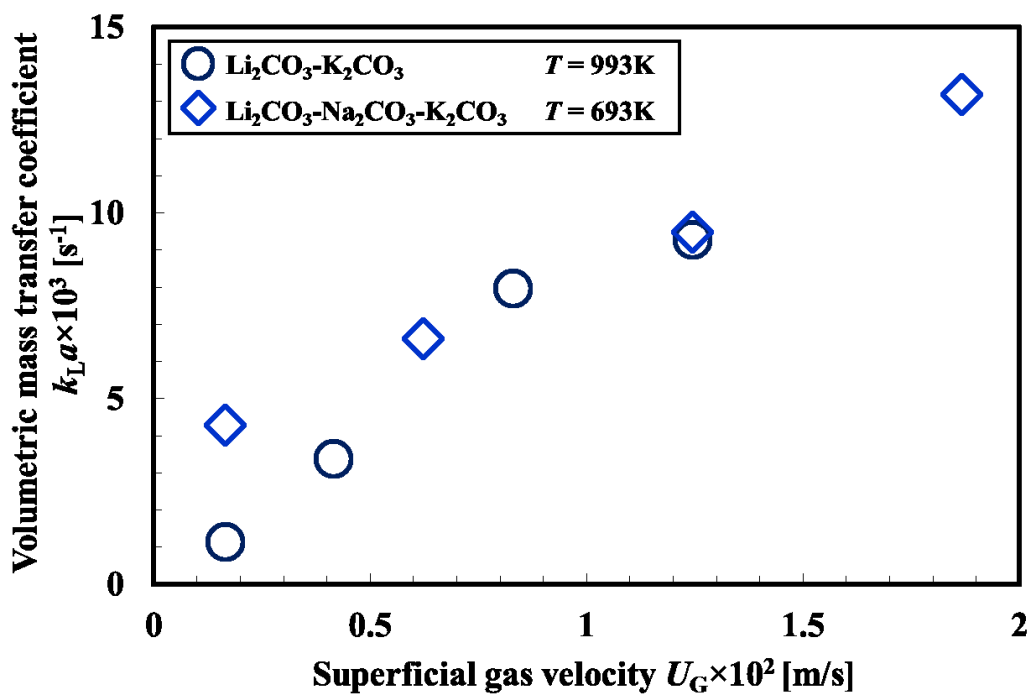


Fig.4.3-5 Variation of $k_L a$ with respect to superficial gas velocity

4.4 結言

400°C~900°Cの広い温度帯における混合炭酸塩中でのCO₂溶解度を決定した。また化学溶解の存在により、CO₂は一部炭酸塩中でCO₃²⁻の状態が存在すると推測した。また炭酸塩昇温加熱中の炭酸リチウム成分の熱分解の存在も溶解度の値に影響を及ぼしており、高温熔融炭酸塩の溶解度は界面張力に依存する熔融塩中独特の物理溶解現象だけでなく、化学溶解の影響、炭酸リチウムの熱分解の影響および高温状態でのO²⁻の存在などの影響を受けている。

また、既往研究の殆ど存在しない高温熔融系においてCO₂の k_{La} を600Kから1200Kの広い温度域で測定した。これにより、考察が進んでいなかった k_{La} に及ぼす温度の影響を明らかにした。すなわち、CO₂の k_{La} は温度の上昇と共に減少した。

第5章 結論

本論文では、リチウムシリケート懸濁溶融塩スラリー気泡塔による CO_2 ガス吸収メカニズムを解明し、操作条件の最適化を行った。また、高温溶融塩スラリー気泡塔の設計に不可欠な物質移動挙動に関する知見を得るため、 CO_2 の高温炭酸塩中への溶解度及び物質移動係数を測定し、以下の成果を得た。

5.1 リチウムシリケート懸濁溶融塩スラリーによる高温 CO_2 回収

5.1.1 CO_2 ガス吸収メカニズムの解明

Li_4SiO_4 溶融塩スラリーへのガス吸収実験により、 CO_2 と Li_4SiO_4 の反応温度における 700°C において二酸化炭素の吸収が見られ、 850°C で放散が観察された。これらの温度間スイングにより 5 周期にわたり連続的に CO_2 脱吸収反応が進行し、連続的な CO_2 脱吸収が温度スイングにより可能であることを確認した。

また、同条件で行った物理吸収実験結果との比較により、総括の吸収反応に占める物理吸収の影響は 10% 程度であり、溶融塩中に懸濁させたとの反応により、ガス吸収が促進されていることが確認された。

本プロセスの CO_2 吸収速度及び吸収量は、供給ガス流量に比例し装置内の流動状態の変化の影響を大きく受けた。従って、本吸収プロセスは物質移動律速と推定した。

また総括のプロセスにおいて、 CO_2 の溶融塩中への液側物質移動容量係数 $k_L a$ および溶融塩中での CO_2 と Li_4SiO_4 との反応の見かけの反応速度定数 k を算出

した。

$k_L a$ は温度の上昇と共に減少した。また 700°C におけるの値は $7.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ となり本研究で得られた $k_L a$ の値は、同気泡塔型反応器で液相に水およびその他の熔融塩を使用した実験と比べて、優れた物質移動特性を示した。

アレニウスプロットにより本反応の活性化エネルギー $E_a = 580 \text{ kJ/mol}$ を得た。また、 CO_2 吸収温度である 700°C における反応速度定数 k は $1.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と導出された。

5.1.2 操作条件の最適化

気泡塔の重要な操作条件であるガス空塔速度 U_G およびスラリー濃度 C_{Ls} の影響を検討した。

すべてのスラリー濃度条件下および、スラリー液高条件下で、 CO_2 吸収量は U_G に比例して増加した。ガス空塔速度の増加により、塔内の流動が促進され、気液間の境界膜厚さが減少したことにより、液側物質移動係数 k_L が増加し、これが $k_L a$ の増加につながり、総括の CO_2 吸収速度が増加したと考察された。気泡塔におけるガス空塔速度の増加に伴う $k_L a$ の増加は、常温の水-空気系の気泡塔の多くの研究で報告されており、本研究の高温熔融塩スラリー気泡塔においてもそれらの既往の実験式が適用される可能性が示唆された。

低スラリー濃度領域では、スラリー濃度の増加に伴う CO_2 吸収量の増加が観察された。これはスラリー濃度の増加に伴い、吸収材である Li_4SiO_4 の量が増加したためである。 $C_{Ls} = 5\text{wt}\%$ 付近で、 CO_2 吸収量は最大値をとり、 $5\text{wt}\% < C_{Ls} < 10\text{wt}\%$ の間で CO_2 吸収量に大きな変化は観察されなかった。これは吸収反応に利用できる Li_4SiO_4 の量が飽和したからである。その後、スラリー濃度の増加とともに、 CO_2 吸収量は減少に転じた。これはスラリー濃度の増加とともに、スラリーのみかけの粘度が増加し、 $k_L a$ が減少したためだと考察された。従って、本研究の熔融塩スラリー気泡塔の設計のためには、最適なスラリー濃度の決定が重要であることが確認された。

低スラリー液高ではガス吹き込みにおける入口効果が観察された。また、スラリー液高が増加するにつれ、 CO_2 回収率は増加した。これはスラリー液高の増加とともに CO_2 ガス滞留時間が増加したためだと考察された。従って、本研究の熔融塩スラリー気泡塔の設計のためには、 CO_2 を完全に吸収できるだけのガス滞留時間を確保できるスラリー液高の決定が重要であることが確認された。

5.2 高温炭酸塩中への CO₂ 物質移動

5.2.1 高温炭酸塩中への CO₂ 溶解度

Li₂CO₃-K₂CO₃ 中および Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ 中での 1.01×10⁵ Pa での CO₂ 溶解度を 600°C~900°C の広い温度域で測定した。この温度域ではどちらの混合炭酸塩中でも、溶解度は温度の上昇と共に増加した。またその温度に伴う増加量の傾きは、混合炭酸塩の種類によらずほぼ一定になった。

本実験における CO₂ 溶解度の値は 800°C の Li₂CO₃-K₂CO₃ 系で 212 mol/m³、700°C の Li₂CO₃-K₂CO₃ 系で 202 mol/m³ になった。これらの値はハロゲン化金属塩中および熔融硝酸塩中での CO₂ 溶解度より 100 倍大きい値となった。一方、800°C での Na₂CO₃-K₂CO₃ (58 : 42 mol%) 系中および 700°C での Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5 : 31.5 : 25 mol%) 系中で CO₂ 溶解度の値とほぼ同様の値となった。これは CO₂ が C₂O₅²⁻ の形で炭酸塩の混合共融塩中に化学溶解することによるものであると考察された。本実験では 400°C~900°C の広い温度幅で化学溶解を示すような大きな CO₂ ガス溶解度の値を得ることができた。

二元系と三元系混合炭酸塩の間には、幾らかの物性の違いが存在している。にも関わらず、両者のプロットは同じ直線によって整理された。これは界面張力などの物性の違いが CO₂ の炭酸塩中への溶解度に影響を及ぼさず、総括のガス溶解量が化学溶解によって支配されていることを示している。

また高温熔融炭酸塩の溶解度は、界面張力に依存する熔融塩中独特の物理溶解現象だけでなく、化学溶解の影響、炭酸リチウムの熱分解の影響および高温状態での O²⁻ の存在などの影響を受けることが示唆された。

5.2.2 高温炭酸塩中への CO₂ 物質移動

各温度における Li₂CO₃-K₂CO₃ 二元系熔融炭酸塩中および Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ 三元系熔融炭酸塩中での CO₂ ガス液側物質移動容量係数 $k_L a$ の値を測定した。 $k_L a$ の値はどちらの混合炭酸塩系においても、温度の上昇と共に減少した。温度の及ぼす影響は、高ガス流量においてもより強調された。

これは、高温での界面張力の減少が上昇気泡の液流を減少させることで、気泡の上昇速度はが減少し、気液間の接触時間が長くなるため、温度の上昇と共に k_L は減少が減少したためであると考察した。温度の上昇と共に物性の変化の

影響を受け、比界面積 a は増加するが k_L の減少が a の増加よりも強い影響を持っているため結果的に温度の上昇と共に $k_L a$ は減少したと考察された。

また、各空塔速度における $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 二元系溶融炭酸塩中および $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 三元系溶融炭酸塩中での CO_2 ガス液側物質移動容量係数 $k_L a$ の値も測定した。 $k_L a$ の値はどちらの混合炭酸塩系においても、ガス空塔速度の上昇と共に増加した。同様の傾向が Sada *et al.* (1984) により $\text{CO}_2\text{-NaNO}_3$ 溶融塩気泡塔システムで報告されており、また、ガス空塔速度に対して一定の傾きで直線的に $k_L a$ が増加していることから、Sada *et al.* (1984) の提案した $k_L a$ の無次元推算式が本実験系にも適用可能なことが示唆された。

同時に、 720°C と 420°C の系の温度の違いの影響よりも、ガス空塔速度の影響の方が支配的なことを示された。空塔速度が小さな領域では温度の $k_L a$ への影響は見て取れるが、ガス空塔速度の大きな領域では温度の違いおよびそれともなう粘度や界面張力の違いにかかわらず、 $k_L a$ はガス空塔速度によって決定された。

以上により、気泡塔を用いた吸収剤懸濁溶融塩による高温 CO_2 回収システムを開発することができ、高温プロセス中での CO_2 ガス回収技術として期待できる。また、高温液相である溶融塩を用いた気泡塔内での物質移動挙動について解明したことで、燃焼や気液反応装置として新たな応用が期待される高温溶融塩気泡塔の実用化に寄与することが期待できる。

謝辞

本研究を行うにあたり、慶應義塾大学理工学部応用化学科教授寺坂宏一先生には、学部4年次の研究室配属以来7年間ご指導を賜り、学問、研究に関わるだけでなく、物の見方や考え方も含め、非常に多くの物事を勉強させていただきました。お忙しいにも関わらず、日々コミュニケーションをとらせて頂けたことで、一人間として成長することができ、これまでの人生において代えがたい時間を過ごすことが出来ました。ここに厚く御礼申し上げます。

また、本論文の審査を快く引き受けていただき数々のご指摘やご鞭撻を賜りました慶應義塾大学理工学部機械工学科准教授横森剛先生、同じく応用化学科准教授片山靖先生、応用化学科専任講師奥田知明先生に深く感謝申し上げます。

慶應義塾大学理工学部応用化学科助教藤岡沙都子先生には、研究や勉強会を通して様々のご意見を頂きました。日頃の研究室生活において研究面以外においてもアドバイスを頂いたことは貴重な経験であったと感じております。感謝の意を示したいと思えます。

また、共同研究者として協力して実験を進め、日夜議論し、時にはアドバイスを貰いながら共に汗を流した当研究室のOBである尾崎裕太君、稲沢秀明君、諏訪部巨斗君には、筆舌に尽くしがたい感謝を示したいと思えます。

最後に、長い学生生活に理解を示し、支援してくれた両親に深く感謝いたします。フランスへの留学生活を含め、合計10年間の学生生活を送ることになったにも関わらず、就学を認めてくれたおかげでここに至ることができました。本当にありがとうございました。

2013年12月25日

参考文献

1. Alper, E., B. Wichtendahl and W. D. Deckwer; "Gas Absorption Mechanism in Catalytic Slurry Reactors," *Chemical Engineering Science*, **35**, 217-222 (1980)
2. Akita, K. and F. Yoshida; "Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass-Transfer Coefficient in Bubble Columns," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **13**, 84-91 (1974)
3. Barin, I.; Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd ed., VCH, New York, U.S.A. (1995)
4. Blander, M., W.R. Grimes, N. V. Smith and G. M. Watson; "Solubility of Noble Gases in Molten Fluorides. 2. in the LiF-NaF-KF Eutectic Mixture," *The Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1164-1167 (1959)
5. Borodzinski, A., A. Sokolowski, L. Suski; "Solubility of Carbon Dioxide, Nitrogen, and Argon in Molten Zinc Chloride," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **7**, 655-660 (1975)
6. Bosch, H., G. F. Versteeg and W. P. M. V. Swaaij; "Gas-Liquid Mass Transfer with Parallel Reversible Reactions-1. Absorption of CO₂ into Solutions of Sterically Hindered Amines," *Chemical Engineering Science*, **44**, 2723-2734 (1989)
7. Chang, M. Y. and B. I. Morsi; "Mass Transfer in a Three-Phase Reactor Operating at Elevated Pressures and Temperatures," *Chemical Engineering Science*, **47**, 1779-1790 (1992)
8. Cho, Y.Z., H. C. Yang and Y. Kang; "Two Phase (Air-Molten Carbonate Salt) Flow Characteristics in a Molten Salt Oxidation Reactor," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26**, 828-832 (2009)
9. Claes, P., B. Thirion and J. Glibert; "Solubility of CO₂ in the Molten

- $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (42 mol %) Eutectic Mixture at 800 °C,” *Electrochimica Acta*, **41**, 141-146 (1996)
10. Claes, P., D. Moyaux and D. Peeters; “Solubility and Salvation of Carbon Dioxide in the Molten $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25.0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K 1. Experimental Part,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, **4**, 583-588 (1999)
 11. Damen, K., A. Faaij, W. Turkenburg; “Health, Safety and Environmental Risks of Underground CO_2 Storage-Overview of Mechanisms and Current Knowledge,” *Climatic Change*, **74**, 289-318 (2006)
 12. Deckwer, W. D., R. Burckhart, and G. Zoll; “Mixing and Mass Transfer in Tall Bubble Columns,” *Chemical Engineering Science*, **29**, 2177-2188 (1974)
 13. Deckwer, W. D., Y. Loulsi, A. Zaldi and M. Ralek; “ Hydrodynamic Properties of the Fisher-Tropsch Slurry Process,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **19**, 699-708 (1980)
 14. Ejima, T., Y. Sato, T. Yamura, K. Tamai and M. Hasebe; “Viscosity of the Eutectic $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ Melt,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, **32**, 180-182 (1987)
 15. Essaki, K. and M. Kato; “Influence of Temperature and CO_2 Concentration on the CO_2 Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets,” *Journal of Materials Science*, **40**, 5017-5019 (2005)
 16. Essaki, K., M. Kato and K. Nakagawa; “ CO_2 Removal at High Temperature Using Packed Bed of Lithium Silicate Pellets,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **114**, 739-742 (2006)
 17. Fan, L. S., R. H. Jean and K. Kitano; “On the Operating Regimes of Concurrent Upward Gas-Liquid-Solid Systems with Liquid as the Continuous Phase,” *Chemical Engineering Science*, **42**, 1853-1855 (1987)
 18. 府川 伊三郎; “プラスチックでできた光記録媒体—旭化成非ホスゲン法ポリカーボネート(PC)製造法,” *化学と教育*, **54**, 39-42 (2006)
 19. 福岡 伸典; “ CO_2 を原料とする非ホスゲン法ポリカーボネート製造プロセス,” *触媒*, **51**, 336-341 (2009)
 20. Flengas, S.N. and A. Block-Bolten; “Solubilities of Reactive Gases in Molten Salts,” *Advances in Molten Salt Chemistry*, **2**, 27-81 (1973)
 21. Guha, A. K., S. Majumdar and K. K. Sirkar; “A Larger-Scale Study of Gas Separation by Hollow-Fiber-Contained Liquid Membrane Permeator,”

- Journal of Membrane Science*, **62**, 293-307 (1991)
22. Higbie, R.; "The Rate of Absorption of Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure," *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, **31**, 365-389 (1935)
 23. Hutson, N. D.; "Structural Effects on the High Temperature Adsorption of CO₂ on Synthetic Hydrotalcite," *Chemistry of Materials*, **16**, 4135-4143 (2004)
 24. Ida, J. and Y. S. Lin; "Mechanism of High Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environmental Science and Technology*, **37**, 1999-2004 (2003)
 25. Igarashi, K., K. Tajiri, T. Asahina and M. Kosaka; "Surface Tension around Eutectic Compositions of Molten Alkali Carbonate Mixtures," *Zeitschrift fur Naturforschung*, **47a**, 675-677 (1992)
 26. Ingram, M. D., B. Baron and G. J. Janz; "The electrolytic deposition of carbon from fused carbonates," *Electrochimica Acta*, **11**, 1629-1639 (1966)
 27. Inomata, M., A. Miyamoto, T. Ui, K. Kobayashi and Y. Murakami; "Activities of V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/Al₂O₃ Catalysis for the Reaction of NO and NH₃ in the Presence of O₂," *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, **21**, 424-428 (1982)
 28. IPCC; "Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", *Cambridge University Press* (2007)
 29. IPCC; "Climate Change 2007: Mitigation, Contribution of Working Group 3 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", *Cambridge University Press* (2007)
 30. IPCC; "IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage," *Cambridge University Press* (2005)
 31. Janz, G. J. and M. R. Lorenz; "Equilibrium Dissociation Pressures of Molten Lithium Carbonate," *Journal of Chemical and Engineering Data*, **9**, 94-95 (1964)
 32. Jordan, U. and A. Schumpe; "The Gas Density Effect on Mass Transfer in Bubble Columns with Organic Liquids," *Chemical Engineering Science*, **56**, 6267-6272 (2001)
 33. Kastanek, F; "The Volume Mass Transfer Coefficient in a Bubble Bed Column," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **42**,

- 2491-2497 (1977)
34. Kastanek, F., J. Kratochivil and M. Rylek; "Mass Transfer in Bubble Type Reactors Without Mechanical Mixing," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **42**, 3549-3554 (1977)
 35. Kato, M. and K. Nakagawa; "New Series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates for Application as a High Temperature CO₂ absorbent," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**, 911-914 (2001)
 36. Kato, M., S. Yoshikawa, K. Nakagawa; "Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentration," *Journal of Materials Science*, **21**, 485-487 (2002)
 37. 経済産業省 ; "Cool Earth—エネルギー革新技術計画," (2008)
 38. Kim, J. W, and H. G. Lee; "Thermal and Carbothermic Decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃," *Metallurgical and materials transactions B*, **32B**, 17-24 (2001)
 39. Kojima, T., Y. Miyazaki, K. Nomura and K. Tanimoto; "Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ and Method for their Estimation," *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, F150-F156 (2008)
 40. Krishna, R.; "A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fisher-Tropsch Synthesis," *Oil & Gas Science and Technology*, **55**, 359-393 (2000)
 41. Lau, R., W. Peng, L. G. Velazquez-Vargas, G. Q. Yang and L. S. Fan; "Gas-Liquid Mass Transfer in High-Pressure Bubble Columns," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **43**, 1302-1311 (2004)
 42. Lemoine, R., A. Behkish, L. Sehabiagne, Y. J. Heintz, R. Oukaci and B. I. Morsi; "An Algorithm for Predicting the Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Bubble Column and Slurry Bubble Column Reactors," *Fuel Processing Technology*, **89**, 322-343 (2008)
 43. Levin, E. M., C. R. Robbins and H. F. McMurdie; *Phase Diagrams for Ceramists*, v.1, American Ceramic Society, Columbus, U.S.A. (1964)
 44. Mosqueda, H. A., C. Vazquez, P. Bosch and H. Pfeiffer; "Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O)," *Chemistry of Materials*, **18**, 2307-2310 (2006)
 45. Nakagawa, K., T. Ohashi; "A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases," *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1344-1346 (1998)

46. Nedeltchev, S., U. Jordan and A. Schumpe; "A New Correction Factor for Theoretical Prediction of Mass Transfer Coefficients in Bubble Columns," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **39**, 1237-1242 (2006a)
47. Nedeltchev, S., U. Jordan and A. Schumpe; "Correction of the Penetration Theory Applied to the Prediction of $k_L a$ in a Bubble Column with Organic Liquids," *Chemical Engineering & Technology*, **29**, 1113-1117 (2006b)
48. Nedeltchev, S., U. Jordan and A. Schumpe; "Correction of the Penetration Theory Based on Mass-Transfer Data from Bubble Columns Operated in the Homogeneous Regime under High Pressure," *Chemical Engineering Science*, **62**, 6263-6273 (2007)
49. Nedeltchev, S., U. Jordan and A. Schumpe; "Semi-Theoretical Prediction of Volumetric Mass Transfer Coefficients in Bubble Columns with Organic Liquids at Ambient and Elevated Temperature," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **88**, 523-532 (2010)
50. Nguyen-tien, K., A. N. Patwari, A. Schumpe and W. D. Deckwer; "Gas-Liquid Mass Transfer in Fluidized Particle Beds," *AIChE Journal*, **31**, 194-201 (1985)
51. Okumura, T., Y. Matsukura, K. Gotou and K. Ohishi; "Particle Size Dependence of CO₂ Absorption Rate of Powdered Li₄SiO₄ with Different Particle Size," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **116**, 1283-1288 (2008)
52. Ozaki, Y., Y. Kanai, K. Terasaka and D. Kobayashi; "Hot CO₂ Recovery using Lithium Silicate Suspended in Molten Salt," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **43**, 546-552 (2010)
53. Pacala, S. and R. Socolow; "Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies," *Science*, **305**, 5686-5695 (2004)
54. Parson, E. A., D. W. Keith; "Fossil Fuels without CO₂ Emissions," *Science*, **282**, 1053-1058 (1988)
55. Pfeiffer, H. and P. Bosch; "Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)," *Chemistry of Materials*, **17**, 1704-1710 (2005)
56. Quicker, G., A. Schumpe and W. D. Deckwer; "Gas-Liquid Interfacial Areas in a Bubble Column with Suspended Solids," *Chemical Engineering Science*, **39**, 179-183 (1984)

57. Sada, E., S. Katoh, H. Beniko, H. Yoshii and M. Kayano; "Solubility of Carbon Dioxide in Molten Salts," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **25**, 45-47 (1980a)
58. Sada, E., S. Katoh, H. Yoshii and K. Yasuda; "Diffusivity of Carbon Dioxide in Molten Salts," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **25**, 341-343 (1980b)
59. Sada, E., S. Katoh, H. Yoshii, I. Takemoto and N. Shiomi; "Solubility of Carbon Dioxide in Molten Alkali Halides and Nitrates and their Binary Mixtures." *Journal of Chemical & Engineering Data*, **26**, 279-281 (1981)
60. Sada, E., S. Katoh, H. Yoshii, T. Yamanishi and A. Nakanishi; "Performance of the Gas Bubble Column in Molten Salt Systems," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **23**, 151-154 (1984)
61. Sada, E., H. Kumazawa and C. H. Lee; "Chemical Absorption in a Bubble Column Loading Concentrated Slurry," *Chemical Engineering Science*, **38**, 2047-2051 (1983)
62. Sato, Y., T. Yamazaki, H. Kato, H. Zhu, M. Hoshi and T. Yamamura; "Viscosities of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ Binary Melts," *Netsu Bussei*, **13**, 162-167 (1999)
63. Shah, Y.T., G. J. Stiegel and M. M. Sharma; "Backmixing in Gas-Liquid Reactors," *AIChE Journal*, **24**, 369-400 (1978)
64. Shah, Y. T., B. G. Kelker, S. P. Godbole and W. D. Deckwer; "Design Parameter Estimation for Bubble Column Reactors," *AIChE Journal*, **28**, 353-379 (1982)
65. Shikada, T., T. Oba, K. Fujimoto and H. Tominaga; "Cleaning of Flue Gas by Use of Molten Salts. 1. Simultaneous Reduction of SO_x and NO_x with V_2O_5 Catalyst," *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, **23**, 417-421 (1984)
66. Schumpe, A., A. K. Saxena and L. K. Fang; "Gas/Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column," *Chemical Engineering Science*, **42**, 1787-1796 (1987)
67. 寺坂宏一; "炭酸ガス吸収・脱離ベッド", 特許公開 2006-205023 (2006)
68. Terasaka, K., Y. Suyama, K. Nakagawa, M. Kato and K. Essaki; "Absorption and Stripping of CO_2 with a Molten Salt Slurry in a Bubble Column at High Temperature," *Chemical Engineering and Technology*, **29**, 1118-1121 (2006)

69. Venegas, M. J., E. Fregoso-Israel, R. Escamilla and H. Pfeiffer; "Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 2407-2412 (2007)
70. Xiong, R., J. Ida and Y. S. Lin; "Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate," *Chemical Engineering Science*, **58**, 4377-4385 (2003)
71. Yamada, K., T. Nishina, I. Uchida and J. R. Selman; "Kinetic Study of Oxygen Reduction in Molten Li₂CO₃-K₂CO₃ under Pressurized Conditions," *Electrochimica Acta*, **38**, 2405-2411 (1993)
72. Yokokawa, T.; "Gas Solubilities in Molten Salts and Silicate," *Pure and Applied Chemistry*, **58**, 1547-1552 (1986)
73. Yong, Z., V. Mata and A. E. Rodrigues; "Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature-A Review," *Separation and Purification Technology*, **26**, 195-205 (2002)
74. Wilkinson, P. M., A. P. Spek and L. K. Van Dierendinck; "Design Parameters Estimation for Scale-up of High-Pressure Bubble Columns," *AIChE Journal*, **38**, 544-554 (1992)
75. Zukoski, E. E; "Influence of Viscosity, Surface Tension, and Inclination Angle of Motion of Long Bubbles in Closed Tubes," *J. Fluid Mech.* **25**, 821-837 (1966)