

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

2019 年度

修士論文

二酸化炭素回収・転換に向けた
炭酸塩ループ法の
カリウム系キャリア粒子開発

2020 年 2 月 26 日提出

指導教員 大友 順一郎 准教授

七瀬 浩希

1.	緒言	4
1.1.	研究背景	4
1.1.1.	化学吸収法	6
1.1.2.	膜分離法	8
1.1.3.	物理吸収法	9
1.1.4.	物理吸着法	10
1.1.5.	ケミカルループ燃焼法	11
1.2.	炭酸塩を用いた二酸化炭素回収・貯留技術	13
1.2.1.	炭酸塩ループ法	13
1.2.2.	カルシウムループ法	15
1.2.3.	カリウムを用いた炭酸塩ループ法	17
1.3.	直接空気回収 (Direct Air Capture, DAC)	19
1.4.	二酸化炭素の利用	20
1.4.1.	炭酸塩を用いた二酸化炭素吸収・転換キャリア	21
1.4.2.	炭酸塩を用いた二酸化炭素吸収・転換キャリアの研究動向	22
2.	目的	25
3.	研究方針	26
4.	実験方法	27
4.1.	試料の調製	28
4.1.1.	二酸化炭素吸収キャリア粒子の調製	28
4.1.2.	二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子の調製	29
4.1.3.	$K_4Zr_5O_{12}$ の調製	30
4.2.	試料のキャラクタリゼーション	31
4.2.1.	粉末 X 線回折(XRD)	31
4.2.2.	走査型電子顕微鏡(SEM)	32
4.3.	熱重量分析(TG)	33
4.3.1.	二酸化炭素雰囲気下における昇温中の重量変化観察	34
4.4.	反応生成物分析	34
4.4.1.	二酸化炭素メタン化反応におけるガス分析	35
5.	試料のキャラクタリゼーション	39
5.1.	XRD による試料組成の評価	39
5.1.1.	MgO 担体を用いたキャリア粒子	39
5.1.2.	ZrO ₂ 担体を用いたキャリア粒子	40
5.1.3.	$K_4Zr_5O_{12}$	42
5.2.	SEM によるキャリア粒子の構造観察	43
5.2.1.	MgO を担体としたキャリア粒子	43

5.2.2.	ZrO ₂ を担体としたキャリア粒子.....	47
5.2.3.	K ₄ Zr ₅ O ₁₂	50
5.3.	本章のまとめ.....	51
6.	熱重量分析.....	52
6.1.	炭酸塩吸収剤.....	52
6.1.1.	K ₂ CO ₃	52
6.1.2.	MgO.....	53
6.2.	二酸化炭素吸収キャリア粒子.....	54
6.2.1.	K ₂ CO ₃ /MgO.....	54
6.2.2.	K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	55
6.3.	二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子.....	56
6.3.1.	Ni/K ₂ CO ₃ /MgO.....	56
6.3.2.	Ni/K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	57
6.3.3.	3%H ₂ 雰囲気昇温条件下におけるキャリア粒子の還元反応挙動.....	59
6.4.	本章のまとめ.....	60
7.	反応生成物分析.....	61
7.1.	二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子を用いたメタン化反応.....	61
7.1.1.	Ni/K ₂ CO ₃ /MgO.....	61
7.1.2.	Ni/K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	64
7.2.	反応生成物分析の結果の総括.....	67
7.3.	考察.....	68
7.3.1.	Ni/K ₂ CO ₃ /MgOにおける反応機構.....	69
7.3.2.	Ni/K ₂ CO ₃ /ZrO ₂ における反応機構.....	69
7.4.	本章のまとめ.....	71
8.	結言.....	72
8.1.	まとめ.....	72
8.2.	今後の展望.....	72
	参考文献.....	73
	謝辞.....	81

1. 緒言

1.1. 研究背景

大気中の CO₂ は地表からの輻射赤外線を吸収するため温室効果をもたらすことが知られており、産業革命以降から現在に至る数百年間の化石燃料燃焼に伴い CO₂ 排出量の増加が問題となっている。増大した CO₂ 排出量により、大気循環における CO₂ のサイクルのバランスが取れなくなり、大気中の CO₂ 濃度が上昇しつつあることから、地球温暖化対策は長期的な課題として対策が必要不可欠となってきた。2015 年に採択されたパリ協定において、①世界の平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2°C より十分低く保ち、1.5°C に抑える努力をする(2°C シナリオ)、②できる限り早く世界の温室効果ガス排出量をピークアウトし、21 世紀後半には、温室効果ガス排出量と吸収量のバランスをとるという世界共通の目標を掲げている。日本は 2030 年度の温室効果ガスの排出を 2013 年度比で 26% 削減することを目標としており、今後の生産活動を行う上で CO₂ 削減は無視できない問題となっている。しかし、令和元年度において、以上の目標・施策にさらなる検討が必要であり、場合によっては計画の見直しが必要となるといわれている¹。そこで、2019 年 4 月 2 日に低炭素化に向けた発展的な戦略として提言が取りまとめられた。その内容として、①今世紀後半のできるだけ早期に「脱炭素社会」の実現を目指し、2050 年までは 2050 年までに 80% の温室効果ガス排出削減に大胆に取り組む、②1.5°C の努力目標を含む、パリ協定の長期目標の実現に向けた日本の貢献を示す、③気候変動問題の解決には、世界全体での取り組みと非連続的なイノベーションが不可欠であり、ビジネス主導の環境と成長の好循環を実現する長期戦略を策定すべき、といった方向性を示した。

現在、CO₂ 回収・分離技術(CCS, Carbon dioxide capture and storage)で 2015~2050 年の間に回収される CO₂ のうち 45% が産業分野からの排出であるとされており、世界全体での CO₂ の削減には産業分野への CCS の適用が必要不可欠である²。排出される CO₂ は 2015 年において約 320 億 t が実測されており、今後拡大していき 2040 年には 350 億 t まで増加すると見られている³。そのため CO₂ 排出の削減は急務であり、化石燃料に代わる新エネルギー技術の開発や、省エネルギーによって CO₂ の排出そのものを減少させる動きがある。しかし、それだけでなく、大気や排気ガス中から CO₂ を直接的に分離・回収する技術の必要性が高まっている。その CO₂ 削減に大きく貢献する技術として、原子力発電、風力発電そして CCS 技術が挙げられており、CCS に関しては 71 億 t/年の CO₂ 削減が可能になると見込まれてお

り、さらなる技術開発が期待されている³ (図 1-1)。

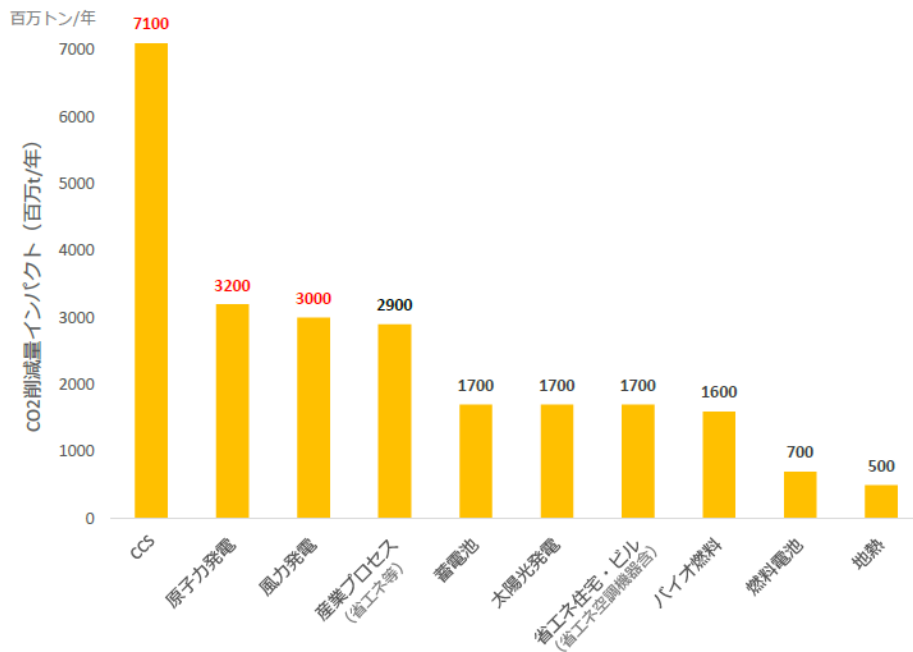


図 1-1. 2050 年度 2°Cシナリオ実現に向けた各 CCS 技術の削減インパクト³

CCS 技術として、化学吸収法、膜分離法、物理吸収法、物理吸着法、ケミカルループ燃焼法はよく知られている。これらは、その作動原理から適応できる排出ガスの条件が異なるため、排出源によって使い分けられており、それぞれに未だ課題が残されているため、技術改良が進められている。次節では CCS 技術の詳細を述べる。

1.1.1. 化学吸収法

化学吸収法は温度変化によるCO₂と塩基性水溶液の反応性の違いを利用した技術である。化学吸収法はアミン吸収液を用いたCO₂吸収方法であり、最も成熟した技術として知られている。化学吸収法では低CO₂分圧においてもCO₂の溶解度は大きいことから、CO₂分圧を増大させても溶解度はそれほど変化しないため、温度による溶解度の違いを利用して分離を行う点が物理吸収とは異なる点である。

化学吸収法におけるCO₂吸収液の主剤として、モノエタノールアミン(MEA)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ピペラジン(PZ/PIPA)がよく用いられている。特に、研究開発においてはベンチマークとしてモノエタノールアミン(MEA)が使用されることが多い。

図1-2に化学吸収法の概略図を示す。吸収塔においてアミン溶液と常温の排気ガスが反応しCO₂のみを吸収する。CO₂を吸収したアミン溶液はCO₂放出塔へ送り込まれ、リボイラーへの蒸気流入を用いて120°C程度に再加熱することでCO₂放出反応が生じ、CO₂を選択的に分離し溶液は再生される。そしてCO₂を放出したアミン溶液は熱交換によって低温化されCO₂吸収塔へ再び送り込まれる。以上の過程を繰り返すことで定常的にCO₂吸収を行う。アミン法ではCO₂吸収は常温・常圧で行うことができるという利点があるが一方でCO₂分離には大量の熱エネルギーの投入が必要であり、長期間運転を想定した際のシステム的な課題となっている。

また、本方法の最大の問題点として、アミン類の分解・劣化が排出ガス中のCO₂、酸素、NO_x、SO_x、作動温度や装置を構成する素材によって促進されることが知られており、装置の腐食が生じてしまう他、数多くの副生成物が生じる。アミン類から生じた副生成物であるニトロソアミン類は水生生物等の生態系、人への健康に有害であり、吸収・分離プロセスの過程でアミン吸収剤由来の物質が排出される可能性がある。アミン類、ニトロソアミン類は水溶性が高く⁴、装置からの予期せぬ排出漏洩によって地表、地中への沈着のリスクもある。

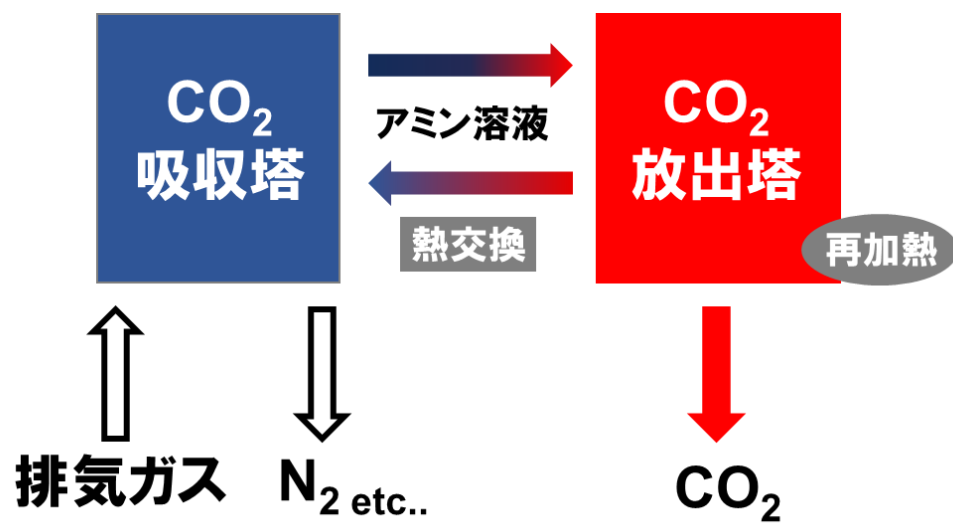


図 1-2. 化学吸収法の概略図

1.1.2. 膜分離法

膜分離法は膜の透過前後におけるガスの圧力差を原動力にして分離を行う方法である⁵。水素分離をはじめとするガス分離に普及しつつあり、排気ガスや天然ガス等からの CO₂ 分離法としても用いられている。天然ガスを対象とした場合、ガスは高圧であり、膜の透過前後の圧力差によって分離が進行するため、それ以外の動力を必要としない。また、天然ガス中の CH₄ は膜の未透過側へ残留するため、分離が容易である。

一方で、排出ガスからの CO₂ 分離に注目すると、ガス圧力はほぼ大気圧であり透過側では低濃度の CO₂ を回収することになる。さらに、一般に CO₂/CH₄ と比較して CO₂/N₂ は膜分離性が 30%前後低いことから他の CCS 技術と比較して優位性が低いといえる。

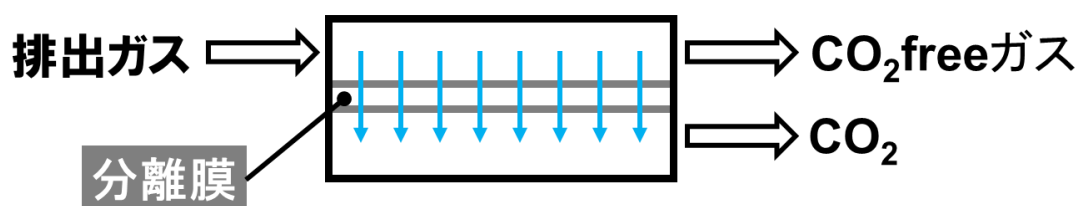


図 1-3. 膜分離法の概略図

1.1.3. 物理吸収法

物理吸収法は、ガス分子が吸収液中に化学変化を伴わない形で物理的に吸収される方式であり、単位吸収液量当たりのガス吸収量(x_B)はヘンリーの法則に従ってガス相の分圧(p_B)に比例する⁶ (1.1)。CO₂は水には溶けにくく、アセトンやアルコールなどの有機溶媒によく溶解する。これらの溶媒へのCO₂の溶解度はCO₂分圧の上昇とともに、ほぼ直線的に増加する。CO₂分圧の違いによるCO₂の溶解度の差を利用して分離を行うのが物理吸収法である。従って、系統圧力が高いほど処理ガス量に対する吸収液量を低減することができ、循環動力や再生エネルギーを削減することができる。また、物理吸収法は吸収液の再生、すなわちCO₂の脱離をフラッシュ（脱圧による放散）により行うため、系統圧力が高いほどフラッシュ時に圧力勾配を取ることができ、再生が容易となる。さらに、本吸収法はガス成分の違いによる吸収液への溶解度差を利用することで、他成分と分離選択した回収が可能である。CSELEXOLは工業的によく用いられる物理吸収液である⁷。

$$p_B = Kx_B \quad (1.1)$$

温度一定の条件下における気体成分(分子) : B

Bにかかる圧力 : p_B

溶液中に溶けている成分 B の物質質量 : x_B

ヘンリー定数(定数温度に依存する定数) : K

1.1.4. 物理吸着法

物理吸着法とは、ガスなどの流体の分子と吸着剤の表面の間に働くファンデルワールス力により CO₂ を選択的に吸着させ、減圧条件下で吸着した CO₂ を脱離させることによって高純度で分離・回収することができる技術である。本方法は非常に簡便なシステムであり圧力の操作を行うだけで CO₂ 分離回収を行うことができるため非常に低エネルギーである。吸着剤にはゼオライト、活性炭、アルミナなどがよく用いられている。方式として PTA 法(減圧脱着)⁸、TSA 法(熱脱着)⁹、PTSA 法(PTA、TSA 法の複合)⁹ に大きく分類される。

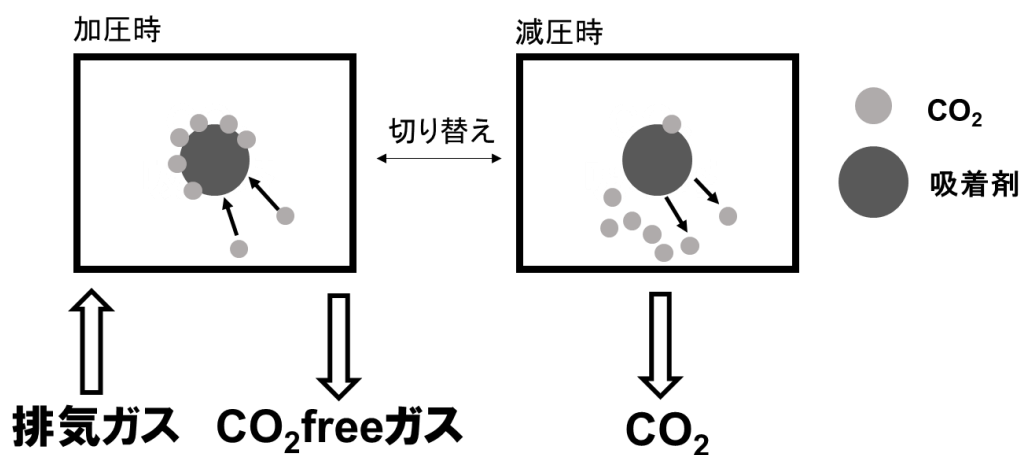


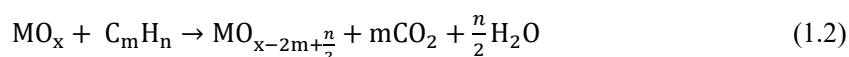
図 1-4. 物理吸着法の概略図

1.1.5. ケミカルループ燃焼法

ケミカルループ燃焼法 (Chemical Looping Combustion, CLC) は、酸素キャリアとして金属酸化物の酸化還元反応を繰り返し行い、キャリア中の酸素を用いて燃料の燃焼を行うエネルギー変換システムである。プロセスの構成によって選択的なガス生成が可能なため、環境負荷の少ない次世代燃焼技術として CCS への応用が期待されている¹⁰。ケミカルループ燃焼法の概略図(図 1-5)に示したように、一般的なケミカルループ燃焼システムは還元塔と酸化塔の二塔で構成されており、金属酸化物が酸素キャリアとして循環し、各反応塔でガスと反応することで酸化反応及び還元反応を行う。

還元塔で用いられる燃料としては天然ガスなどの気体燃料¹¹と、石炭やバイオマスなどの固体燃料^{12,13}があるが、固体燃料を用いる場合はチャー反応塔と呼ばれる反応塔で固体燃料のガス化を行い、燃料塔で利用する。以下に酸化塔、還元塔で起きる反応について述べる。

還元塔での反応を式(1.1)で示す。還元塔において反応は 600-1000°Cが想定されており、投入された燃料は金属酸化物の持つ格子酸素によって酸化されることで燃焼され、金属酸化物は還元される。還元塔での排出ガスは CO₂ と水蒸気のみであるため、冷却することにより蒸気を凝縮させ、容易に CO₂ を分離・回収することができる。



酸化塔での反応を式(1.2)で示す。還元塔において格子酸素を放出し、還元状態となった金属酸化物は、流入する空気と 800~1200°Cで反応することにより再び酸化状態となる。この酸化反応の反応熱によって生じた熱エネルギーを取り出し利用することができる。ここで還元塔の排気ガスは、O₂ と高濃度 N₂ のみであり、CO₂ や有害物質を含まないことからそのまま大気へ放出することが可能である。



以上より、ケミカルループ燃焼法の利点としては選択的なガス生成が可能であり、CO₂ の分

離・回収が容易に行えること、NOx などの環境に有害なガスが発生しないこと、新しい設備設置が不要でありコストが比較的低いことが挙げられる。また、高濃度の CO₂ や窒素の回収が可能のため、これらの商業的・工業的利用の可能性も検討されている。

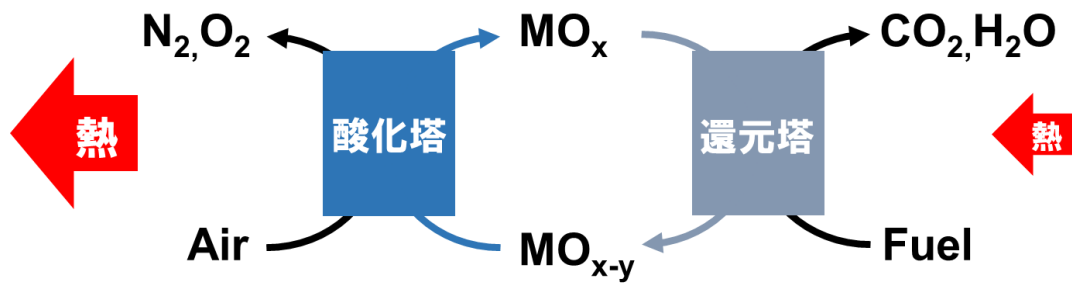
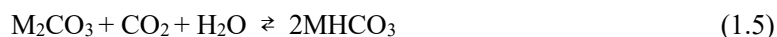


図 1-5. ケミカルループ燃焼法の概略図

1.2. 炭酸塩を用いた二酸化炭素回収・貯留技術

1.2.1. 炭酸塩ループ法

これまで、産業排出ガスの中の CO₂ を選択的に回収する技術として炭酸塩ループ法の技術が研究されてきた。炭酸塩ループ法とは、材料の炭酸塩化反応と逆反応((1.3),(1.4))を利用して排気ガス中から CO₂ を選択的に吸収・分離するシステム(図 1-6)である。それぞれの炭酸塩によって CO₂ の吸収量や吸収・脱離の温度が大きく異なるため¹⁴(表 1)、炭酸塩を目的とする排出源によって使い分けることが材料を最大限生かすために必要不可欠である。



M:アルカリ金属、アルカリ土類金属

表 1. 現在研究が行われている化学吸収剤の一覧

absorbent	reaction for regenerable	ΔH° (kJ/mol CO ₂)	temperature of carbonation (° C)	temperature of decarbonation (° C)	theoretical CO ₂ capacity (mmol of CO ₂ /g of absorbent)
MEA	2MEA + CO ₂ \rightleftharpoons MEACOO ⁻ + MEAH ⁺	-167	40-65	100-150	8.2
K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ + CO ₂ + H ₂ O \rightleftharpoons 2KHCO ₃	-142.8	~50	350-400	7.2
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + CO ₂ + H ₂ O \rightleftharpoons 2NaHCO ₃	-135.5	60-70	100-200	9.4
MgO	MgO + CO ₂ \rightleftharpoons MgCO ₃	-100.9	200-300	500-600	25
NaOH	2NaOH + CO ₂ \rightleftharpoons Na ₂ CO ₃ + H ₂ O	-127.5	315	700	12.5
Li ₂ ZrO ₃	Li ₂ ZrO ₃ + CO ₂ \rightleftharpoons Li ₂ CO ₃ + ZrO ₂	-162.6	600	850	6.5
Li ₄ SiO ₄	Li ₄ SiO ₄ + CO ₂ \rightleftharpoons Li ₂ CO ₃ + Li ₂ SiO ₃	-142	600	850	8.3
CaO	CaO + CO ₂ \rightleftharpoons CaCO ₃	-178.2	600-700	800-900	17.9

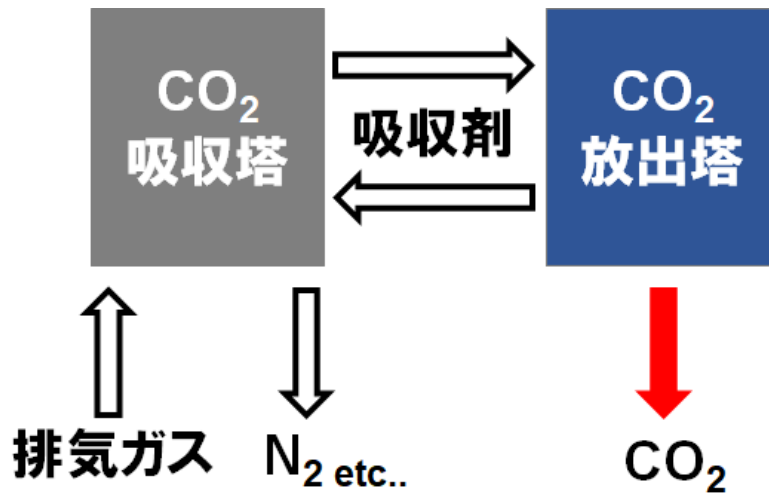


図 1-6. 炭酸塩ループ法の概略図

1.2.2. カルシウムループ法

炭酸カルシウム(CaCO₃)を用いた炭酸塩ループ法は一般にカルシウムループ法と呼ばれる。カルシウムループ法は 1999 年に清水らによって提唱された CCS 技術¹⁵であり、CaCO₃ の熱分解と炭酸塩化の繰り返し反応により CO₂ の吸収・脱離を行う(1.5)。カルシウムループ法は炭酸塩ループ法の中でも特に広く研究され、最も成熟したシステムである。キャリアとして用いられる CaCO₃ は自然界に広く豊富に存在し、安価で安全性が高い。そして、重さ当たりの CO₂ 吸収量が多いことが特徴であり、一般的には 600~700°C で CO₂ を吸収し、800~900°C で脱離を行うことを想定されている。また、CO₂ との反応性だけでなく、排気ガスに含まれる SO_x による副生成物の発生とそれに伴う粒子寿命の低下、CaO による NO_x など実機を想定した研究も進められている^{15,16,25-34,17,35-44,18,45-53,19-24}。材料に関する研究において、純粋な CaCO₃ (CaO)だけでなくそれらが含まれる珪殻⁵⁴、大理石⁵⁵などの廃棄物も注目されており、有効利用のためにそれらを用いた材料開発・改良の研究が行われている^{14,56,57}。また、CCS 技術においてパイオニア的存在である Alstom 社(仏)によって 900°C における工業排ガスの吸収・脱離を行うカルシウムループ法を用いたパイロットスケールにおける技術開発が進められている⁵⁸。

カルシウムループ法のシステムでは、CO₂ の吸収塔、CO₂ 放出塔の 2 塔を想定する。まず、CO₂ 吸収塔(600~700°C)において酸化カルシウム(CaO)が排気ガス中から CO₂ を選択的に吸収し CaCO₃ が生成する。生成した CaCO₃ は CO₂ 放出塔(800~900°C)に送り込まれることによって熱分解し、CO₂ を放出すると同時に CaO が再生する。そして、再生した CaO が再び CO₂ 吸収塔において吸収剤として利用される(図 1-7)。



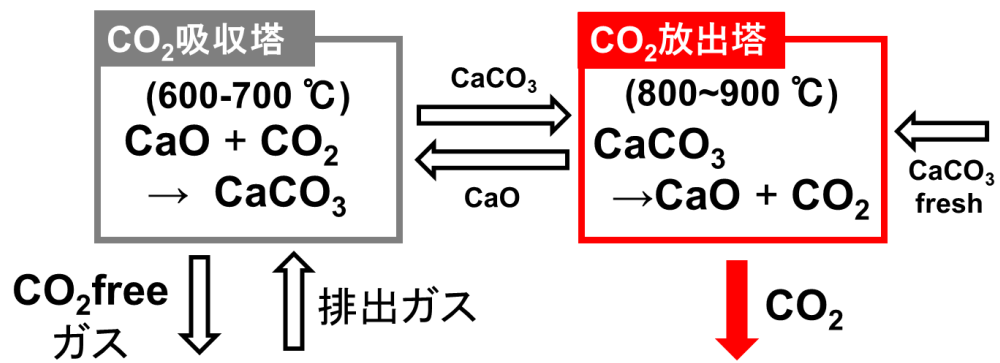
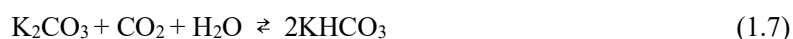


図 1-7. カルシウムループの概略図

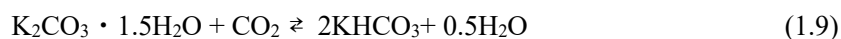
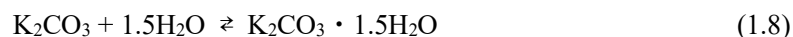
1.2.3. カリウムを用いた炭酸塩ループ法

炭酸カリウム(K_2CO_3)の CO_2 吸収反応を以下に示す。 K_2CO_3 は水蒸気存在下で CO_2 と反応し、炭酸水素カリウム($KHCO_3$)を生成することで CO_2 を吸収する(1.6)。本反応は $50^\circ C$ ~という他の CO_2 吸収剤と比較してもかなりの低温で吸収反応が生じることが知られており、固体系吸収剤の中では最も低温で作動するメリットを有することから、 K_2CO_3 と担体材料を組み合わせた CO_2 吸収キャリア粒子の開発が広く行われている⁵⁹⁻⁶⁶(表 2)。 K_2CO_3 はその反応性の高さから、室温下でも大気中に放置することで徐々に $CO_2 \cdot H_2O$ と反応し $KHCO_3$ を生成する。

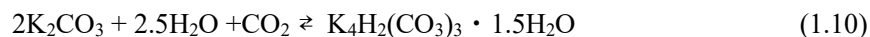


K_2CO_3 から $KHCO_3$ が生成する過程ではその雰囲気条件により異なる中間体を経て反応が生じることが報告されている⁶⁷。

11.8% CO_2 , 12% H_2O , 10% N_2 , 反応温度 $90^\circ C$



15% CO_2 , 15% H_2O , 70% N_2 , 反応温度 $60^\circ C$



以上のように K_2CO_3 は CO_2 、 H_2O 存在下では様々な反応経路をたどり複雑な炭酸塩、水和物を形成するため、反応機構の解明が非常に難しい材料であるといえる。

また、 K_2CO_3 はその反応性の高さから、常温常圧で排気ガスだけでなく大気中の CO_2 も吸収することができ、直接空気回収(Direct Air Capture, DAC)の技術としての応用も期待できる。

表 2. カリウム系二酸化炭素吸収剤の研究例

Adsorbent	Temp _{adsorption} (°C)	Temp _{regeneration} (°C)	Atmosphere	System	Reference
K ₂ CO ₃ /TiO ₂	70	140	14.4vol% CO ₂ , 10vol% H ₂ O, 5.4vol% O ₂ N ₂	TGA	58
K ₂ CO ₃ /Active Carbon	20-60	150	2.3-13.8vol% CO ₂ , 1.7-13.8vol% H ₂ O, He	TGA	59
K ₂ CO ₃ /CaO	50-60	550-650	9-11 vol% CO ₂	Fixed bed	60
K ₂ CO ₃ /MgO/Al ₂ CO ₃	60-90	480	1 vol% CO ₂ , 12vol% H ₂ O, Air	Fluidized bed	61
K ₂ CO ₃ /FeOOH	40-110	125	1vol% CO ₂ , 10% H ₂ O, 89vo% N ₂	Fixed bed	62
K ₂ CO ₃ /MgO	60	400	10vol% CO ₂ ,9vol% H ₂ O, N ₂	Fixed bed	63
K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	60	200	1vol% CO ₂ , 9vol%H ₂ O, N ₂	Fixed bed	64
K ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ CO ₃	60-100	150-300	10vol% CO ₂ , 8-18vol% H ₂ O, N ₂	Fluidized bed	65

1.3. 直接空気回収 (Direct Air Capture, DAC)

直接空気回収とは、吸収剤を用いることによって大気中に存在する CO₂ を直接的に吸収することによって、CO₂ 濃度を減少させる技術である⁶⁸。現在の排気ガス中 CO₂ 回収に関する技術開発は成熟しきっており、ここからの大幅な技術革新には時間を要することから、2030 年度の 2°Cシナリオの達成には新たな技術開発が必要であると考えられる。そこで、排気ガスの CO₂ 吸収だけではなく、大気中の CO₂ 吸収技術である DAC が近年注目されている。一般的に大気中の CO₂ を削減する方策として、バイオマス発電とアミン系吸収液を用いて CO₂ 回収を行う BECCS(Bioenergy Carbon Capture and Sequestration)や植林が挙げられるが、エネルギー作物の栽培と食料生産の土地利用面積の競合や土地利用による生物多様性の喪失により自然環境への影響が問題とされる。一方で、DAC の土地利用面積は BECCS などと比べてわずかで済むメリットがある⁶⁹。

しかし、大気における CO₂ 濃度は排気ガスと比較して非常に低濃度であり、常温・常圧で存在するため、排気ガス中の CO₂ 回収とは必要な作動条件が大きく異なることが課題であり、空気を回収するためには、熱や加圧などのエネルギー消費が必要となることが懸念されている⁷⁰。

1.4. 二酸化炭素の利用

大気中の CO₂ 濃度を低減するためには、CO₂ の発生量を抑制する方法と発生した CO₂ を回収し管理する方法、そして再利用するという策が考えられる。そして、その回収した CO₂ を有用物質へ転換し再資源化するという考え方は二酸化炭素回収・利用(Carbon dioxide Captutre & Utilization, CCU)という概念として広まっている。

CO₂ を炭素源として考えると、様々な有用物質へ派生し利用価値が非常に高いことが分かる。CO₂ を水素で還元することにより、都市ガスの主成分であるメタン(CH₄)、基礎化学品としてメタノール、プラスチックなどの分子量が大きい有機物を製造することが可能である。CO₂ は商業的にも売買され、我々の生活に深く根差しており、大量の CO₂ が様々な分野で幅広く用いられている。例えば、溶媒として超臨界 CO₂ が知られており、コーヒーからカフェインの抽出や、炭酸飲料の製造にも用いられている。

CO₂ は反応性が低く安定であり、その化学結合を開裂するためには大きなエネルギーを必要とする。そのため、CO₂ を他の物質に変換するためには触媒反応を用いることが有用であり、活発に研究が行われている分野である。

1.4.1. 炭酸塩を用いた二酸化炭素吸収・転換キャリア

CCS によって回収・分離した CO₂ の貯留は地下などに運搬する必要があることから、今後は物理的に困難な場面が想定されるため、CO₂ の利用を考えた二酸化炭素回収・利用・貯留技術 (Carbon dioxide capture, utilization and storage, CCUS) が求められる。そこで、新たな CO₂ 吸収・転換材料が注目されており、一つの材料で CO₂ 吸収と有用物質への転換を行うことができる。

これまで、産業排出ガスの中の CO₂ を選択的に回収する技術として炭酸塩ループ法の技術が研究されてきた。炭酸塩ループ法は、材料の炭酸塩化反応と逆反応(1.3, 1.4)を利用して排気ガス中から CO₂ を選択的に吸収・分離するシステムである。そのシステムに先述の CO₂ 吸着・転換材料を用いることで、CO₂ 吸着と CH₄ への転換反応として著名なサバチエ反応(1.11)をはじめとした反応を繰り返し行うことで、CO₂ 吸収・転換システム(図. 1-8)が次世代の CCUS 技術として期待できる。

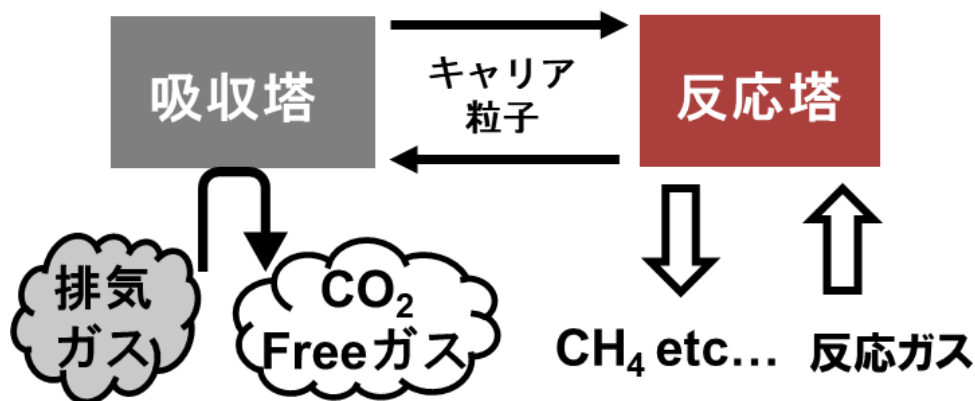


図 1-8. CO₂ 吸着・転換システム概略図

1.4.2. 炭酸塩を用いた二酸化炭素吸収・転換キャリアの研究動向

CO₂吸収・転換反応剤キャリアとして報告されている例^{71,72,73,74}を表3に示す。

本キャリアはFarrautoらによって開拓された材料であり⁷¹、CO₂の吸収とCH₄への転換を可能にする。作動条件はCO₂吸収反応、転換反応ともに320°C、大気圧で設定している。キャリア粒子の組み合わせとして、触媒にRu、吸収剤にCaO、担体にγ-Al₂O₃を用いた研究が多くなされており、それに付随してNa₂CO₃、K₂CO₃、MgOを吸収剤とした材料開発が進められている。その理由として、FarrautoらがCO₂メタン化反応に用いる触媒・担体の組み合わせをスクリーニングした結果⁷²、上記に述べた作動条件において10%Ru/γ-Al₂O₃が最も活性を示したためである。10%Rh/γ-Al₂O₃も高い活性を示したがコストが非常に高いため、実用化に向けた材料選定としてRuが適当であった。

材料開発が進む中で2016年にZhengらによって5%Ru/10%CaO/γ-Al₂O₃を用いたCO₂吸着・転換反応において以下のような反応機構が提案された⁷⁵。CO₂流入と同時に吸収剤であるCaO粒子にCO₂が吸着し、O₂によってRu触媒が酸化されRuOが生じる。続いて、水素などの反応ガスを流入させると、RuOの還元が生じRuが生成されると同時に吸着CO₂は吸着剤から触媒上へ移動し活性化する。最後に反応ガスであるH₂とCO₂が反応することで生成物を生じ、触媒上から解離していく(図1-9)。しかしこの当時、Ru上における反応メカニズムについての合意は得られておらず、CO₂に関して様々な化学種を経て活性化される反応機構が提案されてきた。そして2019年、Proanoらは5%Ru-6.1%Na₂O/Al₂O₃を用いて、CO₂がRuの活性サイトとAl₂O₃表面の両方に吸着していることを明らかにした⁷⁶。ここでは、キャリア上におけるCO₂吸収とCO₂のメタン化反応についてフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて分子の結合状態の観測を行うことにより反応機構の解明を行った(図1-10)。まず、CO₂吸収において、CO₂はNa₂Oが形成する吸着サイト(Al-O-Na⁺)にCO₃²⁻の形で強く吸着する。そしてRuによって活性化されたHがCO₃²⁻のO原子と結合しCOOHを形成する。続いてRu上のH原子はCOOHの中心炭素に結合しCH₂OをRu上に生成した後、H₂による還元を繰り返し、最後にCH₄を生じる。以上のように、CO₂が吸収剤表面からRu-担体間の界面へ移動し、CO₂由来の中間体を形成しながら活性化されることでメタン化が生じるのである。

表 3. 二酸化炭素吸収・転換キヤリア粒子の研究例

Sample	Operation Condition		System	CO ₂ adsorption (mol/kg-carrier)	CH ₄ production (mol/kg-carrier)	Conversion efficiency(%)	Reference
	Temp _{adsorption} (°C)	Temp _{methanation} (°C)					
10%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.30		
1.1%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.27		
2%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃		320°C	Fixed bed in microreactor	Not reported	0.35	Not reported	70
5%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃	320°C (10%CO ₂ /N ₂)	320°C (4%H ₂ /N ₂ or 5%H ₂ /N ₂)			0.50		
6.8%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.44		
10.6%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.46		
10%Rh-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.90		
5%Rh-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.70		
1%Rh-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.70		
0.1%Rh-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃					0.40	Not reported	71
5%Ru-10%CaO/Y-Al ₂ O ₃	320°C (10%CO ₂ /N ₂)	320°C (4%H ₂ /N ₂)	Fixed bed in microreactor	Not reported	0.50		
5%Ru-10%K ₂ CO ₃ /Y-Al ₂ O ₃					0.91		
5%Ru-10%Na ₂ CO ₃ /Y-Al ₂ O ₃					1.05		
5%Ru-6.1%Na ₂ O/Y-Al ₂ O ₃				0.65	0.61	96	
5%Ru-7.01%K ₂ O/Y-Al ₂ O ₃	320°C (6.6%CO ₂ /N ₂)	320°C (13.26%H ₂ /N ₂)	TGA	0.50	0.47	96	
5%Ru-10%MgO/Y-Al ₂ O ₃				0.24	0.21	91	
5%Ru-6.1%Na ₂ O/Y-Al ₂ O ₃	320°C (7.5%CO ₂ , 4.5%O ₂ , 15%H ₂ O, balance N ₂)			0.39	0.29	75	72
10%Ni-6.1%Na ₂ O/Y-Al ₂ O ₃	320°C (7.5%CO ₂ /N ₂)	320°C (15%H ₂ /N ₂)	Fixed bed reactor	0.40	0.28	71	
10%Ni-6.1%Na ₂ O/Y-Al ₂ O ₃	320°C (7.5%CO ₂ , 4.5%O ₂ , 15%H ₂ O, balance N ₂)			0.11	0.00	0	
15%Ni-5%K ₂ ZrO ₂	250-450°C	250-450°C (Pure H ₂)	Fixed bed reactor	Not reported	Not reported	Not reported	73
15%Ni-5%La ₂ ZrO ₂	(4.7%CO ₂ /He)						

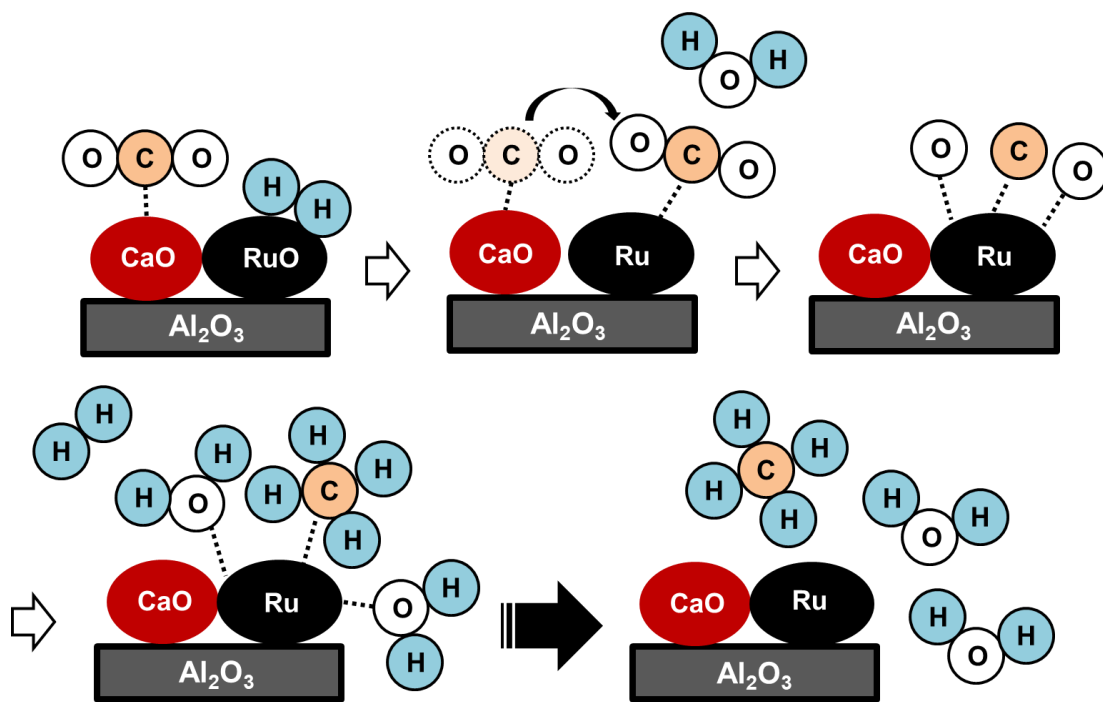


図 1-9. 2016 年に提唱された CO_2 吸収・転換キャリアにおける反応メカニズムの概要図

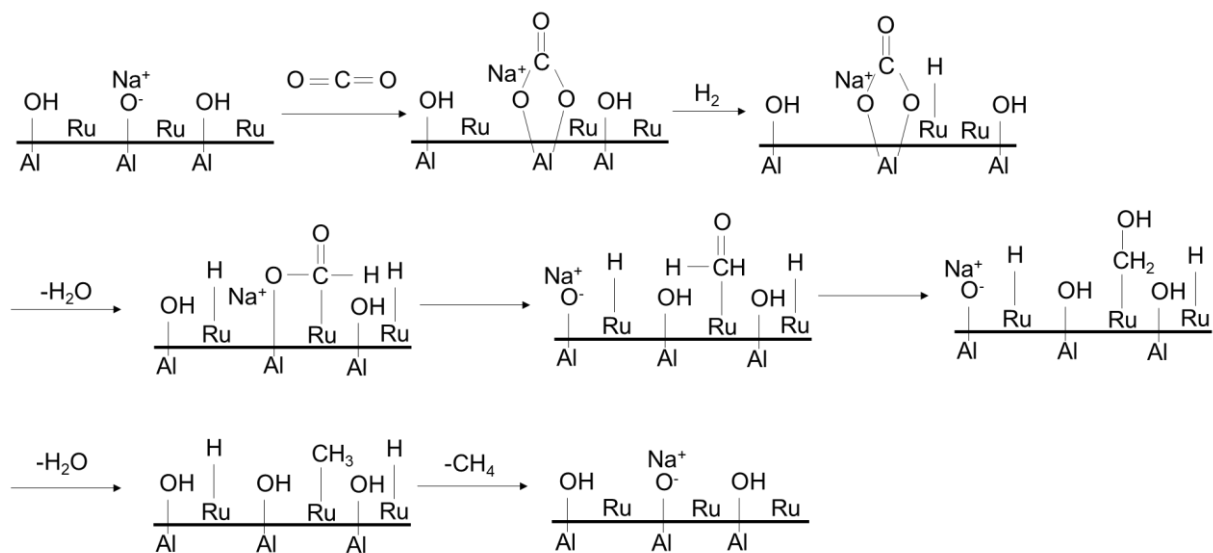


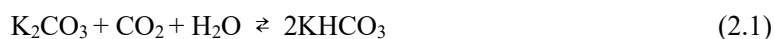
図 1-10. 2019 年に提唱された $5\%\text{Ru}-6.1\%\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ における CO_2 メタン化反応のメカニズム

2. 目的

本研究では、炭酸塩ループ法に用いる材料として、吸収した CO₂ を直接的に有用物質への転換を可能にする機能を持たせたカリウム系材料の開発を目的とする。

以下に、CO₂ 吸収・転換キャリア粒子と反応概略図を示す(図. 2-1)。本材料において吸着 CO₂ の転換を可能としている因子は、担体上において CO₂ 吸収剤、CO₂ 転換触媒が隣り合っていることにある。

本研究で注目するカリウム系吸収剤は、同じく炭酸塩ループ材料として研究されているカルシウム系材料 (作動温度：600~900°C) をはじめとした吸収剤と比べて、CO₂ 吸収温度が 50°C 以下と非常に低温下での利用が可能であり、雰囲気によっては室温に近い温度でも CO₂ の吸脱着反応が進行する(2.1)。



工場排気ガスは主に 200~400°C の温度帯であり、さらに流通、熱回収の過程で温度が低下したガスに対して、吸収塔でさらに加熱することなく CO₂ を回収することができる。また、イオン伝導体を担体として用いることで、CO₂ や H₂O 吸収・脱離、CO₂ 転換時の触媒反応の促進、選択性の向上を期待している。一方で、カリウム系材料は低温で CO₂ を放出するため、ある温度下では触媒反応を起こす前に、CO₂ が脱離してしまうことが懸念される。また、本キャリア粒子において K₂CO₃ を吸収剤として用いた場合、吸着 CO₂ や H₂ などの反応ガスが触媒・担体上でどのような挙動をとるのかは未だ解明されていないため、各材料の CO₂ 吸着・脱離挙動を観察することで CO₂ 吸着サイトを明らかにし CO₂ 放出温度と触媒反応に適した温度のバランスをとり、CO₂ を放出しにくい温度帯での触媒反応を検討する。

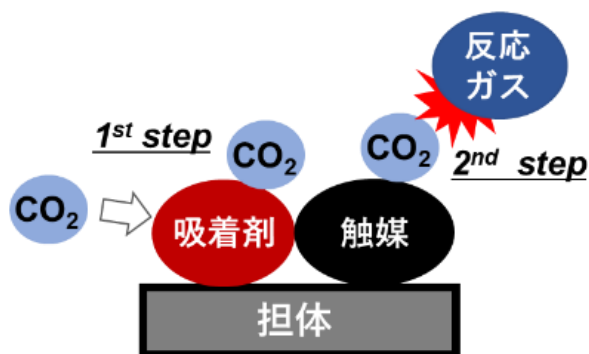
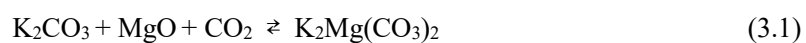


図 2-1. CO₂ 吸着・転換キャリアと反応の概略図

3. 研究方針

本研究において、CO₂ 吸収温度を触媒反応温度に近づけるアプローチとして、吸収剤である K₂CO₃ との相互作用を生じる担体材料の選定を行った。MgO は K₂CO₃ と炭酸塩を形成し K₂Mg(CO₃)₂ を生成する^{62,64,77}(3.1)。その逆反応の CO₂ 脱離反応は、K₂CO₃ と MgO に分解することで生じる⁷⁸。これらの反応は 400°C 程度で生じるため、触媒反応の温度においても CO₂ を保持することができ、触媒反応へ利用することができると考えられるため担体効果をはじめ K₂CO₃ から合成できる新たなキャリア粒子に注目し研究を行った。



4. 実験方法

本章では試料の調製法、キャラクタリゼーション、反応生成物分析について、その方法を述べる。

使用試薬

試薬名	化学式	製造会社	CAS 登録番号
炭酸カリウム(試薬特級)	K_2CO_3	富士フイルム和光純薬	584-08-7
酸化マグネシウム(特級)	MgO	関東化学	1309-48-4
酸化ジルコニウム (IV)(和光特級)	ZrO_2	富士フイルム和光純薬	1314-23-4
硝酸ニッケル六水和物	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	富士フイルム和光純薬	13478-00-7

使用ガスボンベ

ガスボンベ	製造会社
混合ガス(3% H_2/Ar)	エアリキード製
混合ガス(CH_4 , 4510 ppm · CO 4510 ppm · CO_2 , 19.1 vol% · N_2 balanced)	ジャパンファインプロダクツ製
CO_2 (99.99%)	ジャパンファインプロダクツ製
アルゴン(99.99%)	エアリキード製

粉末 X 線回折に用いた参照データ

試料	collection code
ZrO_2	18190
MgO	88058

4.1. 試料の調製

4.1.1. 二酸化炭素吸収キャリア粒子の調製

CO₂吸収キャリア粒子の調製は含浸法で行った。

含浸法は実験室においても、工業的にも最も用いられる触媒調製法である⁷⁹。一般的には、触媒となる金属塩を溶媒に溶解し、ここへ担体材料を加える。その後、溶媒を留去・乾燥し金属塩を分解もしくは還元し、調製する。含浸法は通常法、incipient wetness method、同時含浸法、逐次含浸法に分類される。通常含浸法は、担体の細孔容積を上回る溶媒を用いる。一方、incipient wetness method は、担体の細孔容積と等しい量の溶媒を用いる。複数の成分を担持する場合には、すべての塩を同時に含浸するか(同時含浸法)、もしくは別々に含浸する方法(逐次含浸法)がある。

以下に詳細な調製手順を示す。

調製手順

1. 市販の酸化マグネシウム(MgO)、炭酸カリウム(K₂CO₃)を秤量した
2. 量り取った試料へ、超純水を加え3時間室温で攪拌した
3. 水を蒸発乾固させた後、乾燥機(85°C)で一晩乾燥させた
4. 乾燥させた試料を空気雰囲気 300°C、4時間の条件で焼成し、最終生成物である 20 wt%K₂CO₃/MgO(以後 K₂CO₃/MgO と表記する)を得た。その後、篩を用いて分級した

組成比は、最終生成物の重量に対し、K₂CO₃が20 wt%になるように調製した。また、その他の担体として MgO の代わりに市販の酸化ジルコニウム(ZrO₂)を用いて同様の手法でキャリア粒子合成を行った。

試料の同定は粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。

4.1.2. 二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子の調製

CO₂吸収・転換キャリア粒子は含浸法により合成した。以下に詳細な調製手順を示す。

調製手順

1. 酸化マグネシウム(MgO)、炭酸カリウム(K₂CO₃)を秤量した
2. 量り取った試料へ、超純水を加え3時間室温で攪拌した
3. 水を蒸発乾固させた後、乾燥機(85°C)で一晩乾燥させた
4. 乾燥させた試料を空気雰囲気 300°C、4時間の条件で焼成し中間生成物を得た
5. 合成した中間生成物と硝酸ニッケル六水和物(Ni(NO₃)₂・6H₂O)、超純水を加えて室温 3時間攪拌し、水を蒸発乾固させた後、乾燥機(85°C)で一晩乾燥させた。
6. 乾燥させた試料を空気雰囲気 500°C、5時間の条件で焼成した。
7. 水素雰囲気 450°C、3時間の条件で還元を行い最終生成物である 10wt%Ni/20wt%K₂CO₃/MgO(以後 Ni/K₂CO₃/MgO と表記する)を得た後、篩を用いて分級した。

組成比は、最終生成物の重量に対し Ni が 10 wt%、K₂CO₃ が 20 wt%になるように調製した。また、その他の担体として MgO の代わりに市販の酸化ジルコニウム(ZrO₂)を用いて同様の手法でキャリア粒子合成を行った。

試料の同定は粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。

4.1.3. $K_4Zr_5O_{12}$ の調製

$K_4Zr_5O_{12}$ は固相法⁸⁰により合成した。本反応の化学反応式を以下に示す。原料として K_2CO_3 と ZrO_2 とすることで生成系において目的物質の $K_4Zr_5O_{12}$ と CO_2 を生じる。



固相法は固相反応を用いて合成を行う方法である。一般的に、固体の化合物を合成するために、化合物の成分となる金属イオンの酸化物や塩を混合して高温で反応させる方法が使用される⁸¹。反応系や生成系に気体が関与する場合には以下の式(4.2)により反応が進行する。平衡定数(k_p)は気体 X の分圧のみに依存するので温度(T)と気体分圧によって反応進行が制御される(4.3)。



$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_p \quad (4.3)$$

以下に詳細な調製手順を示す。

調製手順

1. K_2CO_3 と ZrO_2 を量り取り容器(スクリュウ瓶)へ入れた
2. 容器へジルコニアボールを入れ、エタノールで容器内を満たした
3. 容器をボールミルに設置し、18 時間、室温で攪拌した
4. 反応溶液をスターラーを用いて加熱しながら攪拌し、溶媒を蒸発乾固した
5. 得られた粉末をアルミナボートへ移し、空気雰囲気 900°C、10 時間の条件で焼成した
6. 最終生成物を得た後、篩を用いて分級した。

なお焼成時間は 1000°C、1100°C の場合でも行った。

試料の同定は粉末 X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。

4.2. 試料のキャラクタリゼーション

4.2.1. 粉末 X 線回折(XRD)

粉末 X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) は粉末結晶の試料に X 線を照射した際、原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果起こる回折 X 線を検出し、試料の結晶構造に関する情報を得る手法である。X線は、波長 0.01~数十 nm、エネルギー0.1-100 keV の電磁波である。X線の波長は原子半径と同程度であり、試料の結晶構造に規則性があれば弾性散乱された X線は互いに干渉し回折現象を起こす。そのため、回折条件に従って結晶構造により固有の回折パターンが観測されるため、結晶構造の特定や格子定数、結晶子サイズの算出等が可能となる⁸²。

本研究では、XRDにてCO₂吸収キャリア粒子、CO₂吸収・転換キャリア粒子の結晶相の同定を行った。測定用試料はメノウ乳鉢を用いて十分に粉砕した後、分析を行った。結晶構造の同定にはICSDカードを用いた。測定装置は東京大学物性研究所 X線測定室所有の粉末 X線回折装置を使用した。使用した装置詳細と測定条件を以下に示す。

ブラッグの回折条件

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.4)$$

n : 整数

λ : 波長

d : 格子面間隔

θ : 結晶面と X線のなす角度

装置詳細と測定条件

型式: Smartlab (リガク製)

線源: CuK α (波長 : 1.54056 Å)

管電圧: 40 kV

管電流: 30 mA

測定範囲 (2θ) : 10~90 degree

サンプリング幅 : 0.02 degree

スキャン速度 : 3 degree min⁻¹

4.2.2. 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) は電子顕微鏡の一種で、電子線を試料表面上に照射し、試料表面から放出される二次電子や反射電子を検出し、その電気信号をスクリーンに送る。そして試料の表面上を電子ビームで走査することによって、試料表面に関する情報を得る手法である⁸³。光学顕微鏡に比べ焦点深度が深く、高い分解能を持つため、鮮明な像が得られるという特徴がある。

二次電子 (Secondary electron) 像

入射電子によって試料内の電子が励起され放出された電子を指す。エネルギーが小さいため、表面近くで発生したものが試料表面から放出される。試料の表面構造観察に優れる。

測定手順(表面観察用)

1. スライドガラス上にカーボン製両面テープを貼り、その上に試料を貼りつけた
2. 各試料に導電性を持たせるため、イオンコーター (サンヨー電子, SC-701CT) にてカーボン蒸着を行った
3. SEM 装置内のホルダーにセットし、装置内を真空とした後、観察を行った

測定装置は東京大学物性研究所電子顕微鏡室所有の走査型電子顕微鏡を用いた。使用した装置詳細と測定条件を以下に示す。

装置詳細と測定条件

型式 (SEM) : JSM-5600 (JEOL 製)

加速電圧 : 15 kV

4.3. 熱重量分析(TG)

TG は特定雰囲気下で電気炉内の温度をプログラムに従って変化させ、その過程で試料の重量変化を連続的に測定する方法である⁸⁴。予め設定した温度プログラムに従って加熱し、試料の重量が変化すると天秤に傾きが生じる。この傾きを検出して水平に戻すために必要なトルクを電流により制御する。質量変化量はその電流値に比例するため、換算し時間の関数として連続的に記録することで TG 曲線を得ることができる。

本研究では、キャリア粒子の CO₂ の吸収、脱離に伴う重量変化を TG を用いて観測することで、雰囲気下における挙動の観察を行い、CO₂ 吸収・脱離温度を確認することでキャリア粒子として作動する材料の探索と考察を行った。

装置詳細

Thermo plus EVOII TG8120 (リガク製)

Thermo plus EVOII TG8121 (リガク製)

合成したキャリア粒子(150~300 μm)を用いて熱重量分析装置(TG)により、温度変化に伴う重量変化を観察した。TG 測定条件は、測定試料の重量は 10 mg、参照試料はアルミナ、雰囲気は CO₂25%、水蒸気(H₂O)10%、アルゴン(Ar)65%で全流量 300 ml min⁻¹とした。

測定は予め前処理として装置内で Ar 雰囲気下で 400°Cまで昇温レート 20°C min⁻¹で昇温させ 20 分保持し、試料が保管中に吸収した CO₂、H₂O を脱離させた後、目的温度まで 20°C min⁻¹で降温させてから本測定を開始した。

測定手順

1. 粉末試料を約 10 mg 量り取りアルミナパンへ入れ、TG のホルダー に設置した。
2. カーテンガスである Ar を流入した後、任意の温度プログラムを作動した。
3. 目的の温度に達した後、反応ガスを流入させた。

4.3.1. 二酸化炭素雰囲気下における昇温中の重量変化観察

25%CO₂、もしくは25%CO₂、10%H₂O 雰囲気下において、昇温過程におけるCO₂の吸収・脱離反応挙動の観察を行った。Ar 雰囲気下で前処理を行い室温まで降温した後、昇温速度5 °C min⁻¹で昇温させ、重量変化を観察した。

4.4. 反応生成物分析

反応生成物分析は、非分散赤外吸収法(Non Dispersive Infrared、ND-IR)により行った。

非分散赤外吸収法は、分子の赤外吸収を利用する方法であり、赤外分光させることなく光学フィルタなどを使用して測定気体試料の選択性を得る方法である。様々な気体成分の分析に用いられる。中赤外領域の赤外線を対象の気体試料に照射すると、気体分子の振動数と赤外線のエネルギーレベルが一致するスペクトル領域において、赤外線は分子の固有振動数で共振し、分子振動として気体分子に吸収される。気体濃度と赤外線の透過率の関係は、以下のランベルト・ベールの法則(式)に表される。NDIR 式のガスセンサにおいて、対象ガスの吸光度 ε と光路長 d は不変であるため、対象の機体試料の吸収エネルギー(波長)と一致するスペクトル領域で、赤外線の透過率 T を測定することにより、対象ガスの濃度 c を得ることができる。放射光強度 I_0 は赤外線を吸収しないガスを用いてキャリブレーションにより設定し、吸光度 ε は濃度が既知のガスを用いて設定する。

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon cd} \quad (4.5)$$

T = 透過率、 I = 透過光強度、 I_0 = 放射光強度、 ε = 吸光度、 c = ガス濃度 d = 光路長

装置詳細

ポータブルガス分析計 PG-344 (堀場製作所製)

窒素生成装置 (ジーエルサイエンス製)

また、CO₂ 吸収・転換反応は、固定層型反応器(図 4-6)を用いて行った。固定層型反応器は、試料として触媒粒子や不活性固体を管内に充填し、そこへ気体もしくは液体を流通させることによって反応させる反応器である⁸⁵。固定層型反応器の長所として、①軸方向の流体

混合は少なく、押し出し流れに近似できるため、反応収率が高いこと、②反応流体と粒子の接触時間を変化させることが容易であり、様々な速度の反応に適用することができる。一方、欠点として①固定層の伝熱能力が小さく、反応熱の除去が難しいため試料層に温度分布を生じてしまう。また、強度の発熱反応においてはホットスポットが生じることで温度制御が困難になるために反応が暴走する可能性がある。②そして、固定層はその構造からわかるように、試料の交換が容易ではなく、寿命が短く頻繁に再生させなければならない試料を用いる場合には適切ではないと言える。

測定手順

合成した CO₂ 吸収・転換キャリア粒子(150~300 μm)を用いて反応生成物分析を行った。希釈は全て窒素生成装置(ジーエルサイエンス製)より生成した窒素を使用した。また、ND-IR 分析計(堀場製作所製)のキャリブレーションには CH₄(4510 ppm)、CO(4510 ppm)、CO₂(19.1 vol%)の標準ガスを用いた。また、本測定を始める前に、空の反応管を用いて、反応雰囲気ガスを流通させることにより、ブランク測定を行い、本測定におけるガス濃度と比較することで CO₂ 吸収量、その他ガスの生成量等を算出した。

測定は予め前処理として装置内で窒素雰囲気下で 400°Cまで昇温させ試料が保管中に吸収した CO₂、H₂O を脱離させた後 40°C付近まで降温させた後に本測定を開始した。

反応管には石英管を用い、測定試料 0.3 g をイソウール(イソライト製)によって中央に固定した。反応器中の雰囲気は総流量 300 ml min⁻¹ とし、反応管を通過したガスは希釈用 N₂ 300 ml min⁻¹ により 2 倍に希釈し ND-IR 分析計へ流入させガス濃度の検出を行った

4.4.1. 二酸化炭素メタン化反応におけるガス分析

反応管の雰囲気は CO₂ 吸収段階で CO₂25%、水蒸気 10%もしくは CO₂25%とし、CO₂ メタン化反応段階では 3%H₂/Ar とした。前処理後、300°Cに保持し反応管へ 10 分間 CO₂ を流入させた。その後 10 分間窒素をパージした後、反応ガスの 3%H₂/Ar を流入させ、一連の CO₂ 吸収・転換反応過程におけるガス分析を行った。

CO₂ 吸収量等は 25%CO₂ のみを反応器に流通させるブランク実験での濃度と本測定での生成物の濃度差を時間に対して積分し、反応器内の流量をかけ合わせることで算出した。

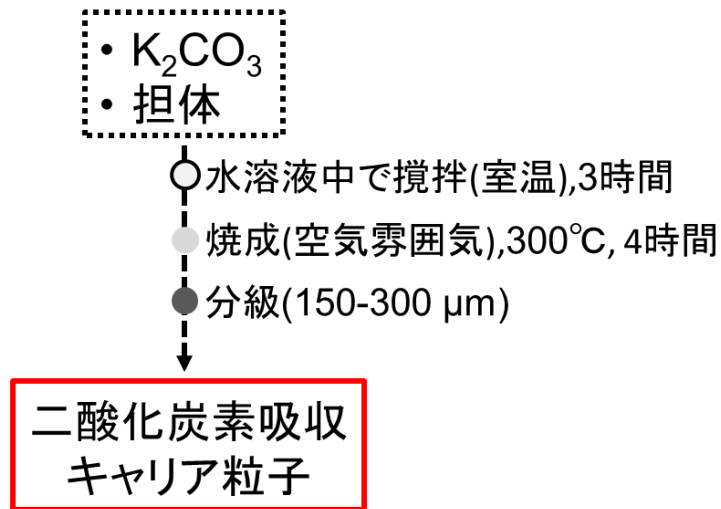


図 4-1. 二酸化炭素吸収キャリア粒子合成のフローチャート

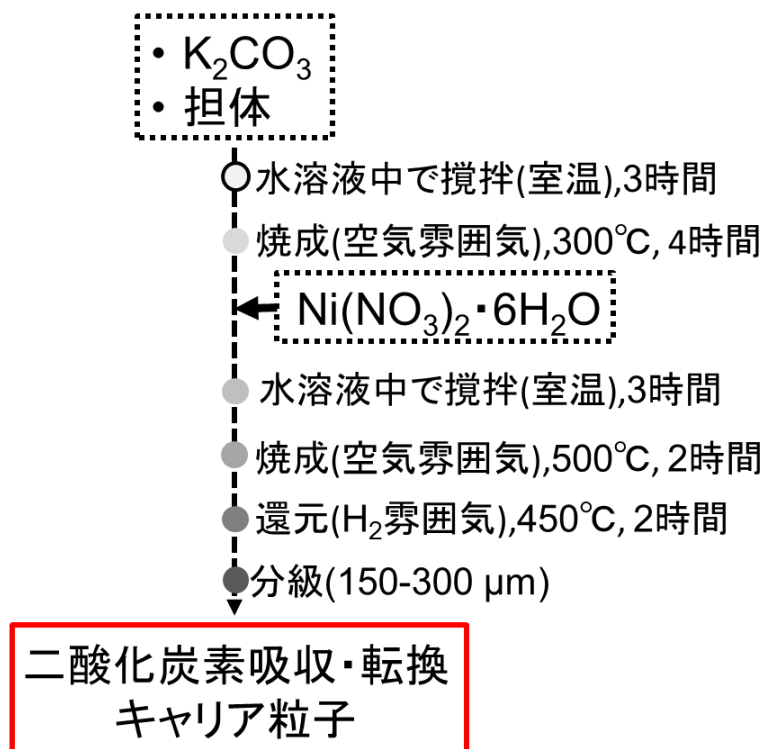


図 4-2. CO_2 吸収・転換キャリア粒子合成のフローチャート

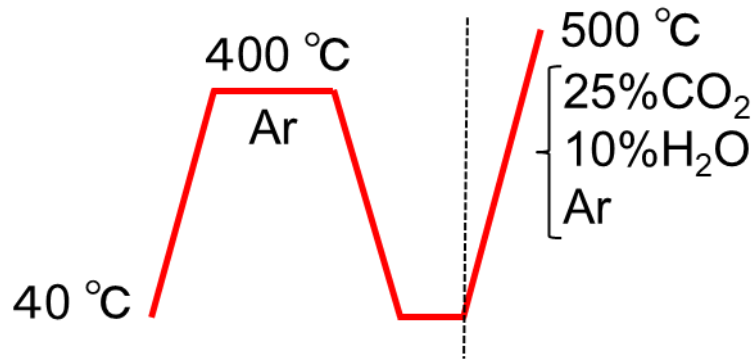


図 4-3. 熱重量分析実験(TPR)の温度プロファイル

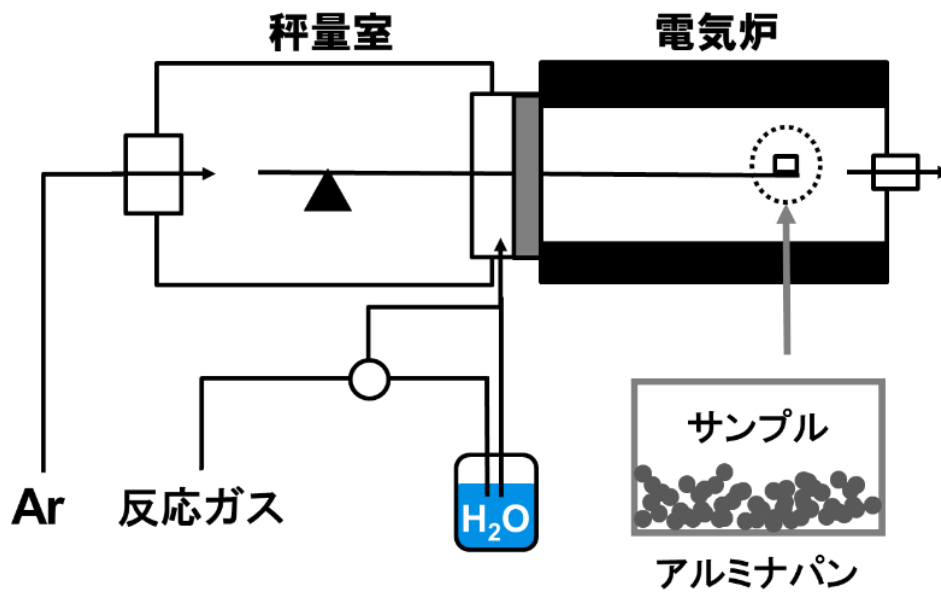


図 4-4. 熱重量分析装置の概略図

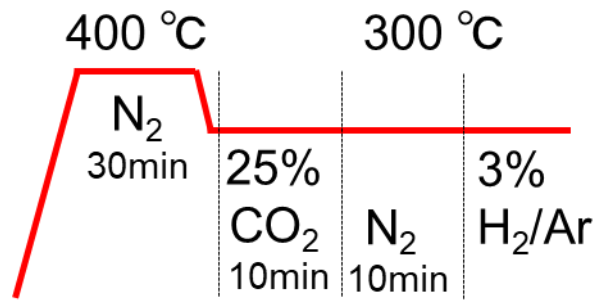


図 4-5. 反応生成物分析実験の温度プロファイル

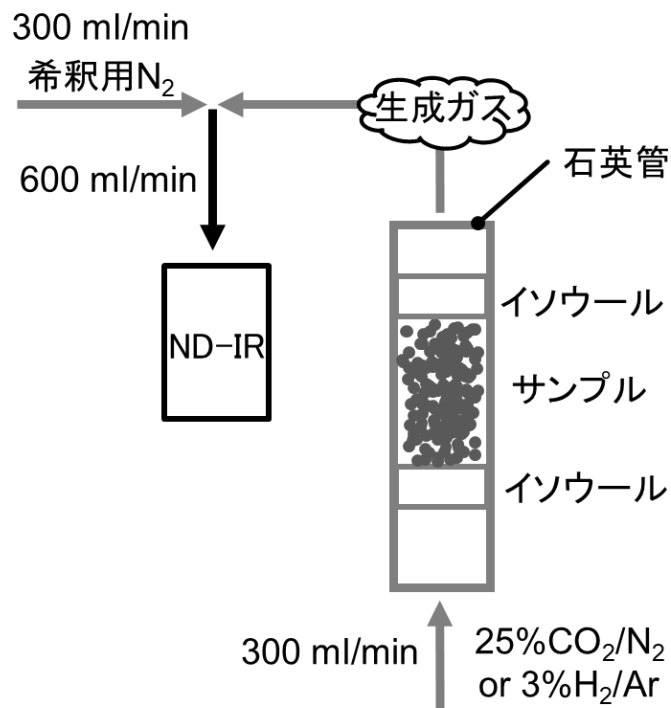


図 4-6. 反応生成物分析装置(固定層)の概略図

5. 試料のキャラクタリゼーション

5.1. XRD による試料組成の評価

粉末 X 線回折を用いて、調製した CO₂ 吸収・転換材料キャリア粒子の試料組成の同定を行った。以下に結果を示す。

5.1.1. MgO 担体を用いたキャリア粒子

Ni/K₂CO₃/MgO の XRD パターンでは、MgO と K₂CO₃ 由来の化合物が観測されたものの、複合型の炭酸塩である K₂Mg(CO₃)₂ のピークは観測されなかった。また、反応生成物分析後の試料において、Ni のピークが反応前より小さくなった。このことから、CO₂ 吸収段階において酸化され NiO が生成したと考えられる。

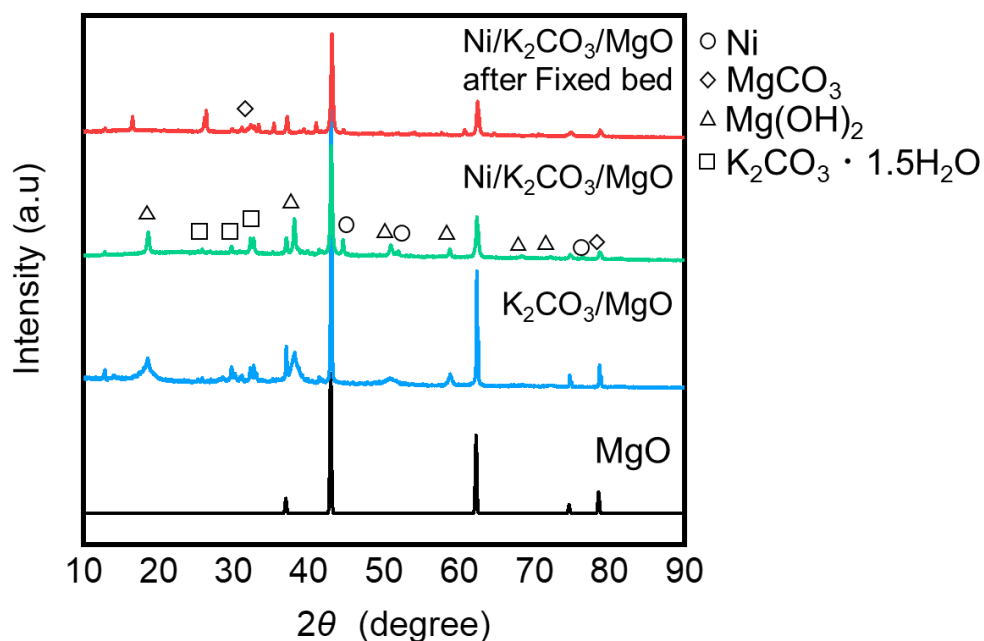


図 5-1. MgO 担体を用いたキャリア粒子の XRD

5.1.2. ZrO₂担体を用いたキャリア粒子

ZrO₂担体を用いたキャリア粒子について XRD の結果を図 5-2 に示す。
CO₂ 吸収キャリア粒子として合成した K₂CO₃/ZrO₂ の XRD では、ZrO₂ のピークが確認された。K₂CO₃ は ZrO₂ 担体上に分散しているためピークとして検出されないと考えられる。
CO₂ 吸収・転換キャリア粒子として合成した Ni/K₂CO₃/ZrO₂ において K₄Zr₅O₁₂ と見られるピークが確認された。本キャリア粒子を反応生成物分析に用いた後の試料では、酸化されることなく残留した Ni が確認された。また、Unknown ピークについては、K₉NiO₂、K₃(NiO₂) の存在が考えられる。K₂CO₃/ZrO₂ において確認されなかった K₄Zr₅O₁₂ が Ni/K₂CO₃/ZrO₂ において生じた理由として、Ni 含浸時の 500°C での焼成により K₂CO₃ と ZrO₂ が反応したためと考えられる。そのため、高温下での CO₂ 吸収に関与している可能性があると考え、K₄Zr₅O₁₂ の単相合成を試みた。

また、Unknown ピークについては、K₉NiO₂、K₃(NiO₂) の存在が考えられる。

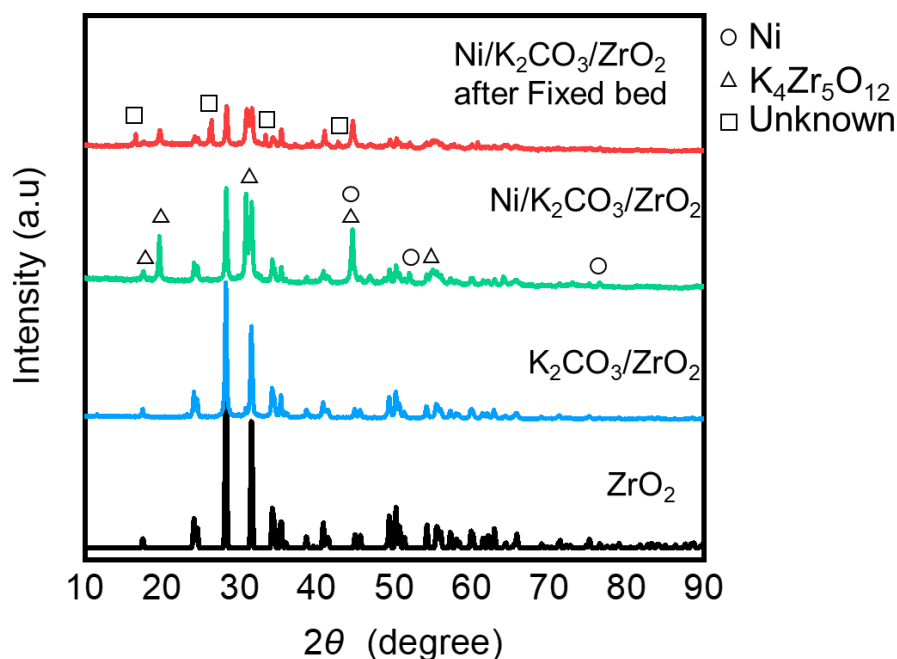


図 5-2. ZrO₂担体を用いたキャリア粒子の XRD

25%CO₂ 吸収後のキャリア粒子

図 5-3 に TG(300°C、25%CO₂ 雰囲気)を用いて CO₂ 吸収反応を行った Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の XRD 結果を示す。TG 測定後の試料は少量であるため、10~30° のピークがブロードしている。

CO₂ 吸収反応前後において 30° 付近(△、左から 3 つ目)のピークの高さの比が変化している。そのため CO₂ 吸収反応後に K₄Zr₅O₁₂ の構造に何らかの変化が生じ、CO₂ 吸収に関与している可能性があるとして唆された。

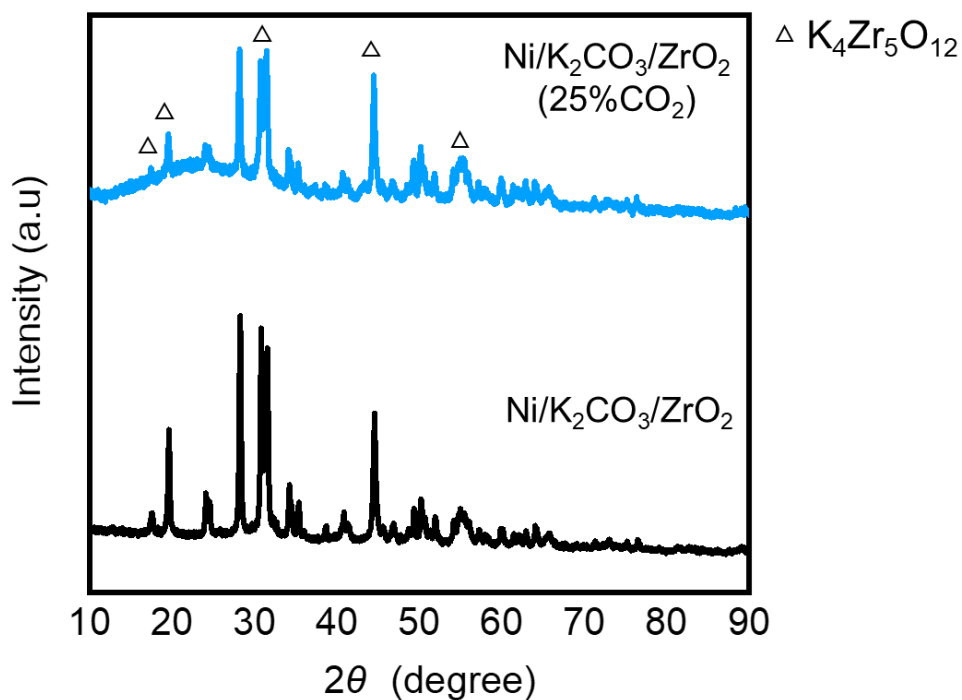


図 5-3. Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の CO₂ 吸収反応前後の XRD

5.1.3. $K_4Zr_5O_{12}$

異なる焼成温度によって合成した $K_4Zr_5O_{12}$ の XRD 結果を図 5-3 に示す。焼成温度を 1000°C 、 1100°C としたものについては、目的物質である $K_4Zr_5O_{12}$ の生成を確認できたが、出発原料である ZrO_2 が未反応で残留していることが分かった。本反応は以下の式で進行するが、焼成温度が、 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ と設定した。しかし、 K_2CO_3 は 900°C 付近から徐々に揮発していくため、揮発量分を考慮し今回の仕込み量では K_2CO_3 を 5 mol%多く加えた。しかし、XRD の結果から、焼成温度を 1000 、 1100°C とした場合には量論比では完全に反応がしなかったため、さらに K_2CO_3 を多く加えることで、全ての ZrO_2 を反応させることができると考えられる。

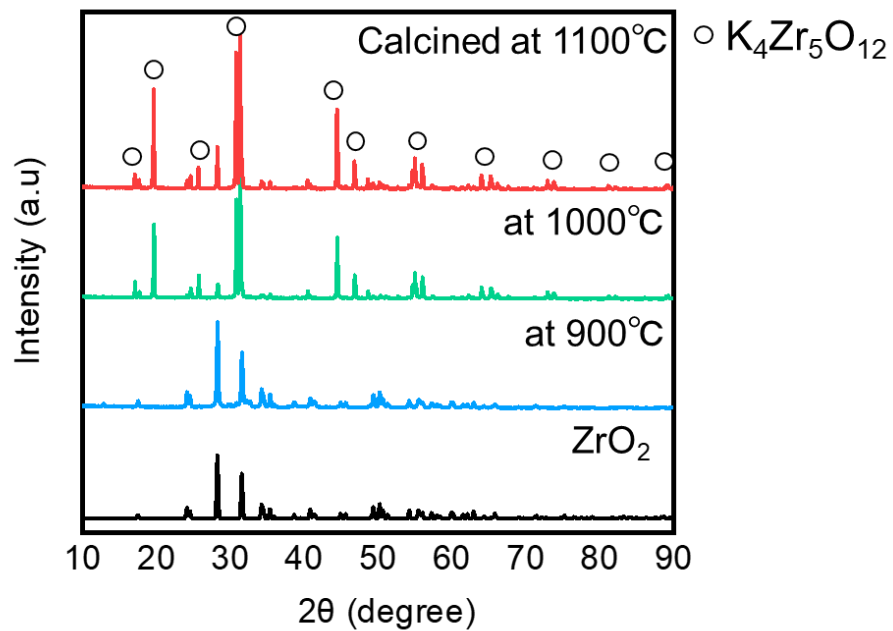
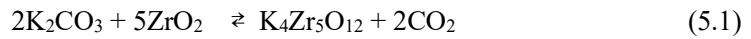


図 5-4. 合成した $K_4Zr_5O_{12}$ の XRD

5.2. SEMによるキャリア粒子の構造観察

キャリア粒子のSEMによる粒子の構造評価を行った。CO₂吸収キャリア粒子のK₂CO₃/MgOとK₂CO₃/ZrO₂、CO₂吸収・転換キャリア粒子のNi/K₂CO₃/MgOとNi/K₂CO₃/ZrO₂、それらの反応生成物分析後のSEM画像を以下に示す。

キャリア粒子は、試料調製後に分級し150~300 μmの粒径に揃えたものを用いた。また、ガス生成分析ではCO₂吸収段階は25%CO₂、転換段階では3%H₂で反応させた後の粒子を用いたため、石英管中の試料固定用に利用したイソウールがSEM画像に確認された。

また、キャリア粒子は導電性が低く、高倍率ではチャージアップを起こし、SEM画像が乱れているものもあった。

5.2.1. MgOを担体としたキャリア粒子

K₂CO₃/MgOでは、柱状の粒子の周りに細かな粒子が存在し、集合してキャリア粒子を構成していることが分かる。また、Ni/K₂CO₃/MgOにおいては柱状の粒子は確認されず、細かな粒子のみが表面に確認された。そして、反応生成物分析において25%CO₂、3%H₂と反応したNi/K₂CO₃/MgOは反応前と比較して表面に存在していたとみられる粒子がほとんど消失しており、滑らかな面が確認された。これは、CO₂雰囲気下において表面に存在するNiが酸化されてしまったためであり、反応生成物分析の反応ガスである3%H₂雰囲気下ではNiの還元反応が進行しないことが示唆された。

また、ガス生成分析後のNi/K₂CO₃/MgOのSEM画像において存在する円柱状の物体は石英管に試料を固定する際に用いたイソウールであると考えられる。

K_2CO_3/MgO

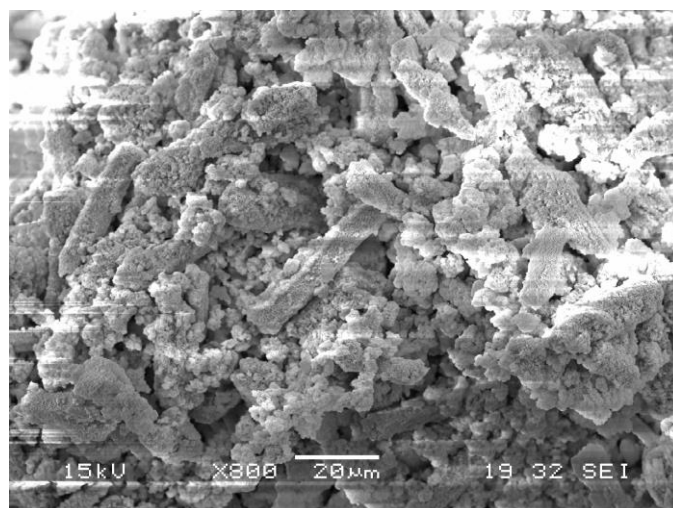
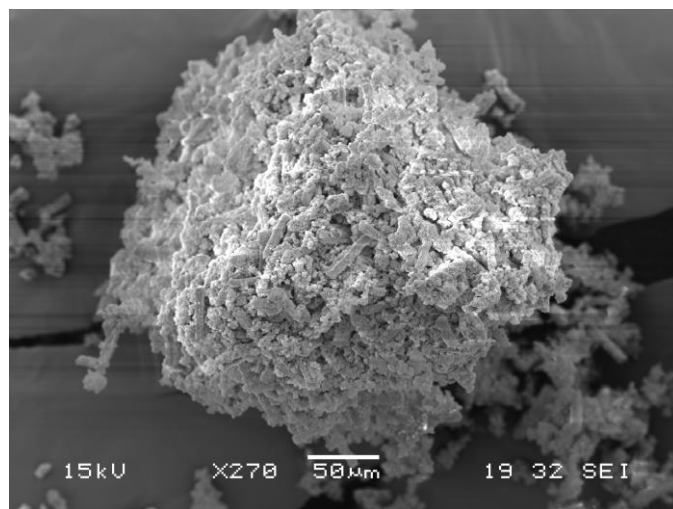


図 5-5. K_2CO_3/MgO の SEM 画像

Ni/K₂CO₃/MgO

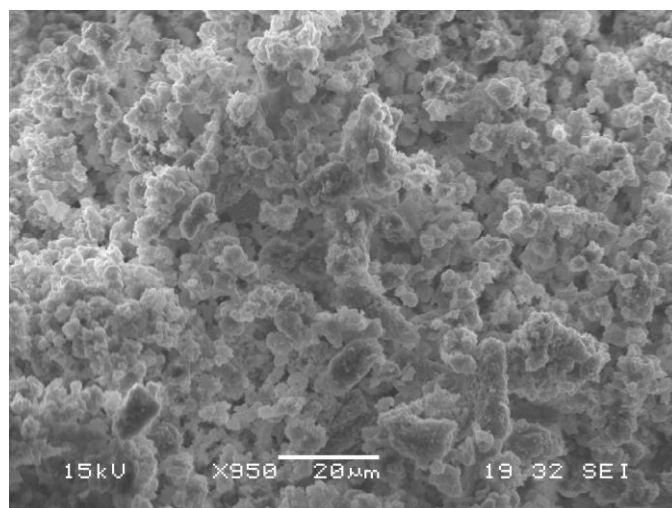
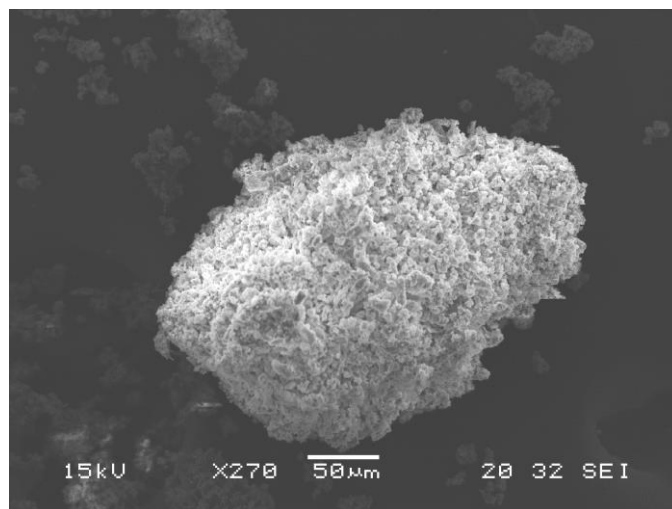


図 5-6. Ni/K₂CO₃/MgO の SEM 画像

反応生成分析後の Ni/K₂CO₃/MgO

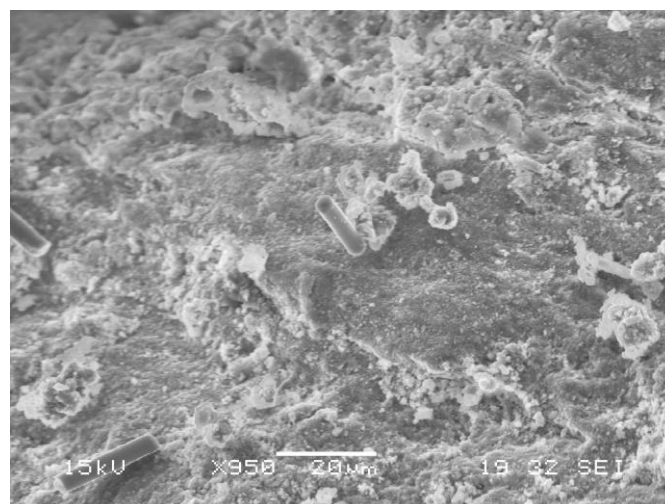
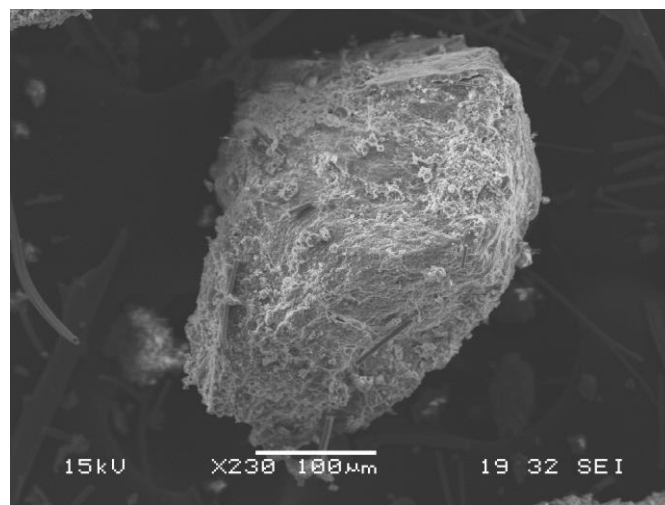


図 5-7. 反応生成物分析後の Ni/K₂CO₃/MgO の SEM 画像

5.2.2. ZrO_2 を担体としたキャリア粒子

ZrO_2 を担体としたキャリア粒子において、大小様々な粒子が集まり偏りなく混合している様子が分かる。また、 K_2CO_3/ZrO_2 、 $Ni/K_2CO_3/ZrO_2$ の SEM 画像において集合した粒子のそれぞれの輪郭が見て取れることから Ni 添加後のキャリア粒子においても Ni が表面を覆うことなく含浸されていると考えられる。

ガス生成分析において 25% CO_2 、3% H_2 と反応した $Ni/K_2CO_3/ZrO_2$ についても表面状態に変化が見られなかったことから、 CO_2 雰囲気下においても Ni が酸化されなかったか、もしくは、3% H_2 雰囲気下で十分に還元されたことが示唆された。

K_2CO_3/ZrO_2

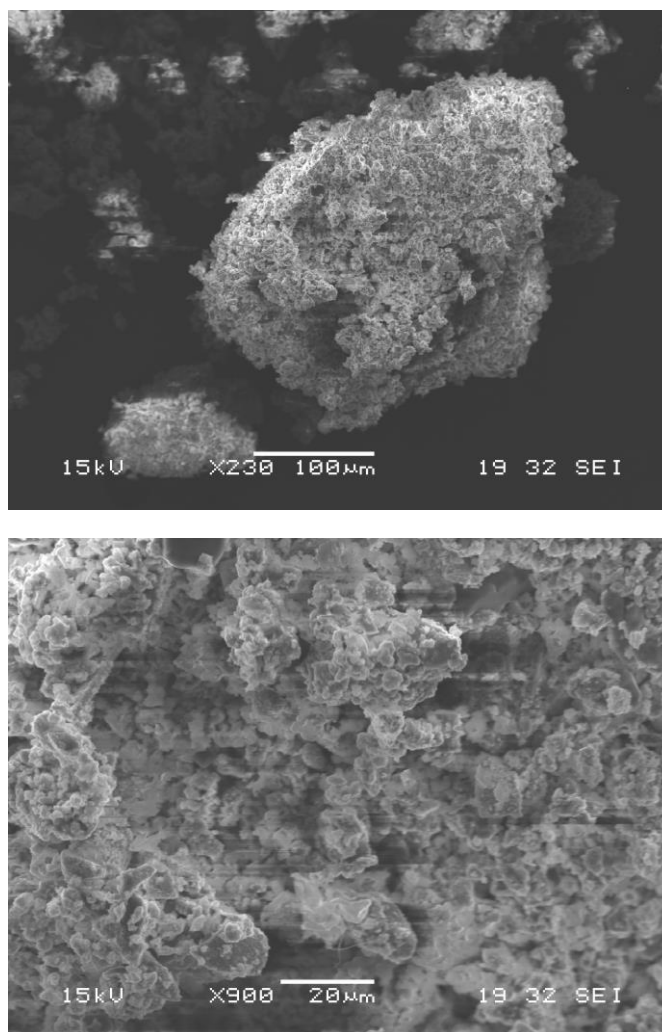


図 5-8. K_2CO_3/ZrO_2 の SEM 画像

Ni/K₂CO₃/ZrO₂

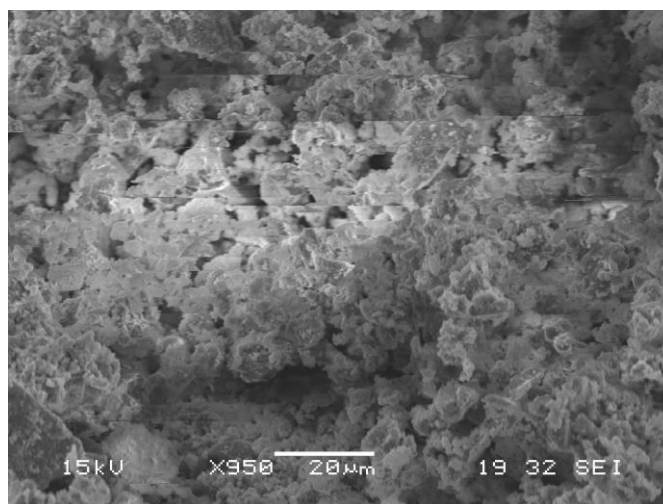
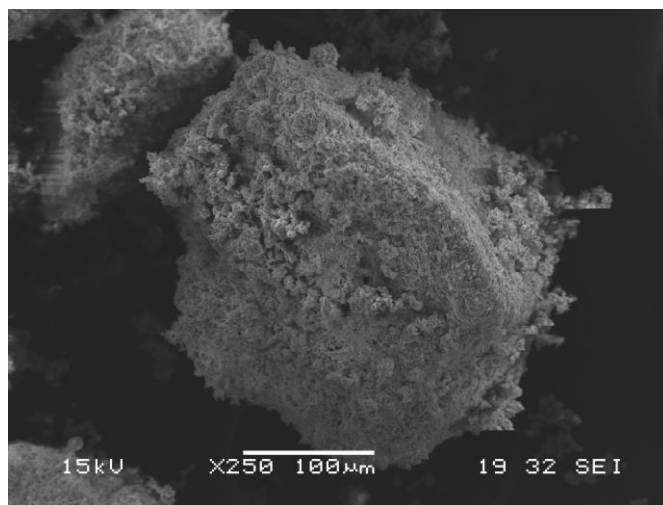


図 5-9. Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の SEM 画像

反応生成物分析後の Ni/K₂CO₃/ZrO₂

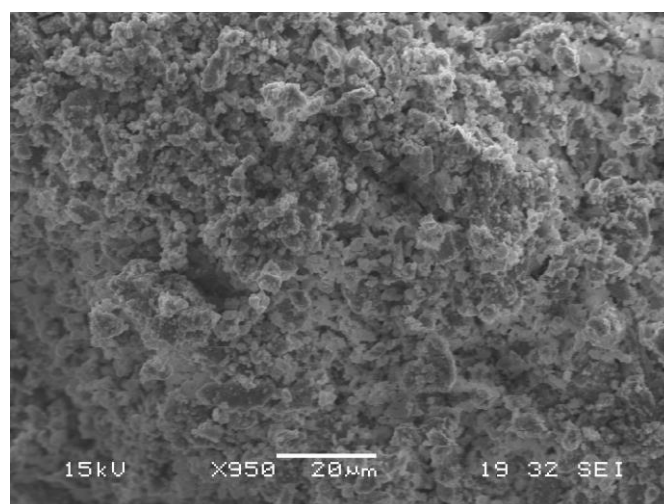
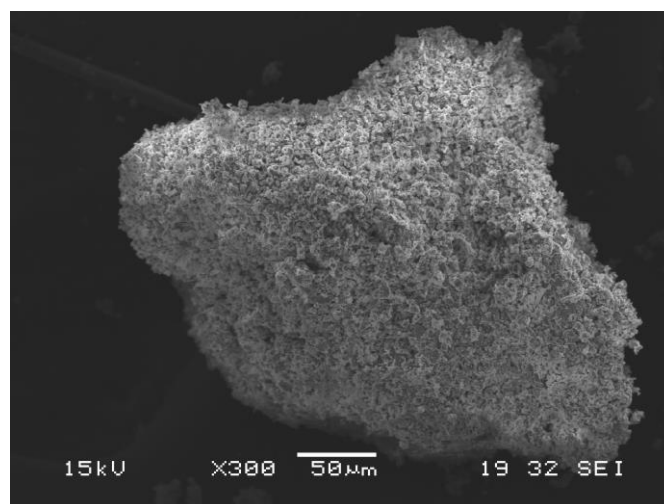


図 5-10. 反応生成物分析後の Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の SEM 画像

5.2.3. $K_4Zr_5O_{12}$

1000°C、1100°Cで焼成し調製した $K_4Zr_5O_{12}$ の SEM 画像を以下に示す。

本試料では、 K_2CO_3 を ZrO_2 に含浸することで調製した K_2CO_3/ZrO_2 と比較して粒子全体の輪郭がはっきりと確認でき、表面では滑らかな面の上に小さな粒子が存在している様子が見える。XRD の結果から、本粒子では、 $K_4Zr_5O_{12}$ と未反応の ZrO_2 の両者のピークが確認されており、本 SEM 画像からもそれらの粒子が共存している様子が確認できた。また、1000°Cで焼成した試料の拡大した SEM 画像では、ほぼ滑らかな面が露出しており、未反応 ZrO_2 と見られる粒子が少ないことから、焼成温度が 1000°C の場合は、1100°C で焼成した試料よりも未反応成分が少なく、より反応が進行し $K_4Zr_5O_{12}$ が生成しやすいと考えられる。

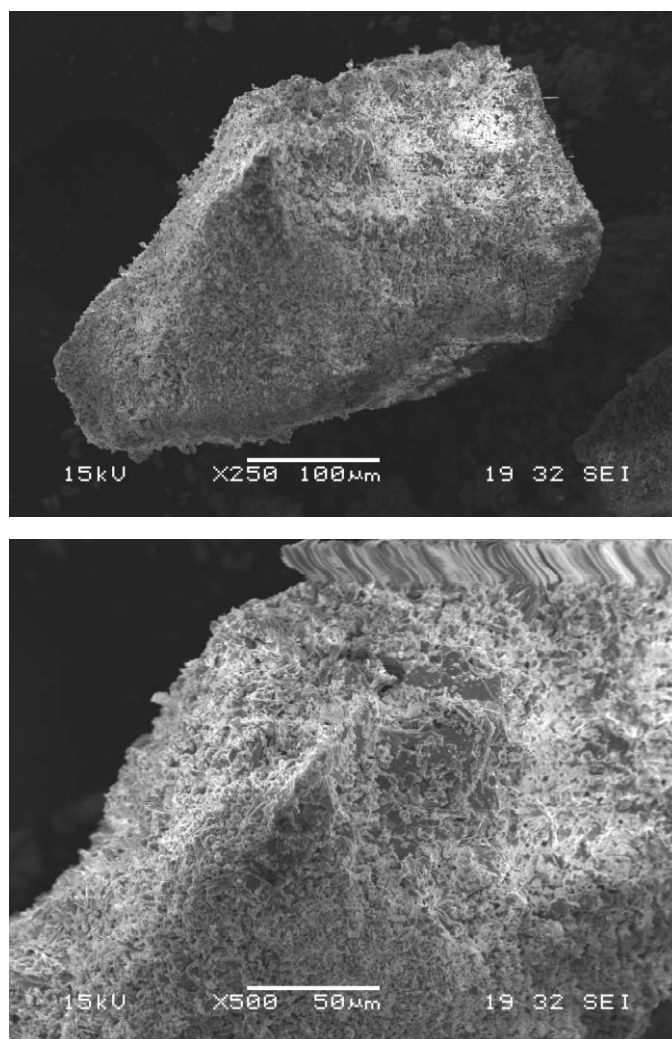


図 5-11. $K_4Zr_5O_{12}$ (焼成温度 1100°C) の SEM 画像

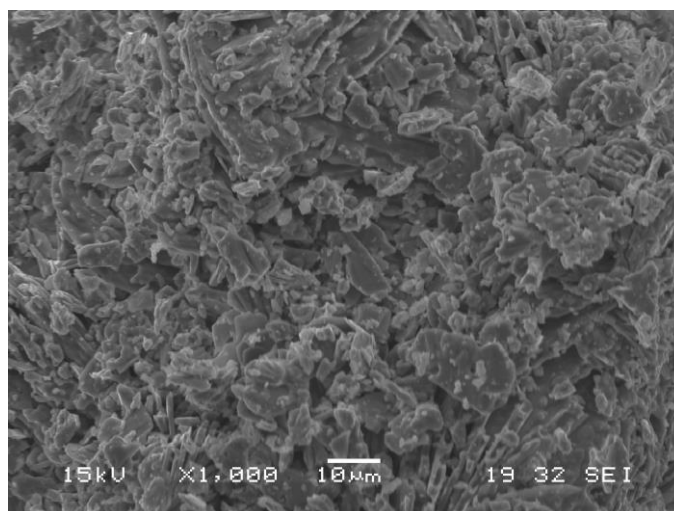


図 5-12. $K_4Zr_5O_{12}$ (焼成温度 1000°C)の SEM 画像

5.3. 本章のまとめ

本章では、調製した CO_2 吸収キャリア粒子(K_2CO_3/MgO 、 K_2CO_3/ZrO_2)と CO_2 吸収・転換キャリア粒子($Ni/K_2CO_3/MgO$ 、 $Ni/K_2CO_3/ZrO_2$)について、XRD と SEM を用いてキャラクターゼーションを行った。

XRD により、 K_2CO_3/MgO 、 K_2CO_3/ZrO_2 では担体である、 MgO 、 ZrO_2 のピークがそれぞれ観測された。また、 $Ni/K_2CO_3/MgO$ について、 MgO 担体のピークは観測できたものの狙いとしていた複合型の炭酸塩の $K_2Mg(CO_3)_2$ のピークは観測できなかった。また、反応生成物分析後の試料のピークから Ni の酸化が示唆された。 $Ni/K_2CO_3/ZrO_2$ については、 $K_4Zr_5O_{12}$ のピークが観測され、 CO_2 吸収に関与している可能性が示唆された。

また、SEM により、粒子表面の観察を行ったところ、 $Ni/K_2CO_3/ZrO_2$ が反応生成物分析後も変化なく形状を保っていることが分かった。 $Ni/K_2CO_3/MgO$ においては反応生成物分析後に表面が滑らかになっており、表面を NiO が覆っていることが示唆された。

6. 熱重量分析

本章では熱重量分析(TG)を用いた昇温条件における反応挙動の観察を行った。

6.1. 炭酸塩吸収剤

6.1.1. K_2CO_3

以下に K_2CO_3 の TG の測定結果を図 6-1 に示す。25% CO_2 と 25% CO_2 +10%H $_2$ O における重量変化の比較を行った。

今回の 10%H $_2$ O 存在下での CO_2 吸収反応において、反応開始時の約 40°Cから重量増加を始め 100°C付近で完全に重量減少が止まった。その後、 $KHCO_3$ の分解により重量減少が生じた。一方で 25% CO_2 雰囲気下では反応開始時から重量増加したもの、10%H $_2$ O 存在下と比較すると吸収はほとんどしていないと言える。 K_2CO_3 は H $_2$ O 存在下で CO_2 と反応することで炭酸水素カリウム($KHCO_3$)を生成する (6.1)。そのため本反応では水蒸気が必要不可欠である。しかし、水蒸気が存在しない 25% CO_2 雰囲気下で少量の重量増加が生じた理由として K_2CO_3 が CO_2 と反応し $K_2C_2O_4$ 、 $K_2C_2O_6$ が生成した可能性が考えられる。

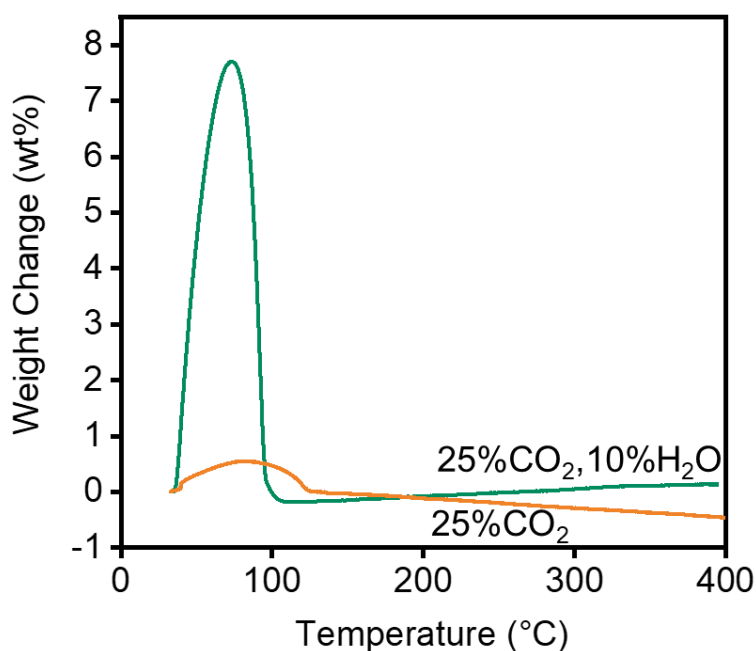


図 6-1. K_2CO_3 の熱重量分析結果

6.1.2. MgO

以下に MgO の TG の測定結果を図 6-2 に示す。MgO は本来 CO₂ と反応することで炭酸マグネシウム(MgCO₃)を生成する。しかし今回の反応条件では 40~800°Cではほぼ重量増加が見られなかったため、炭酸塩化反応は生じていないと考えられる。

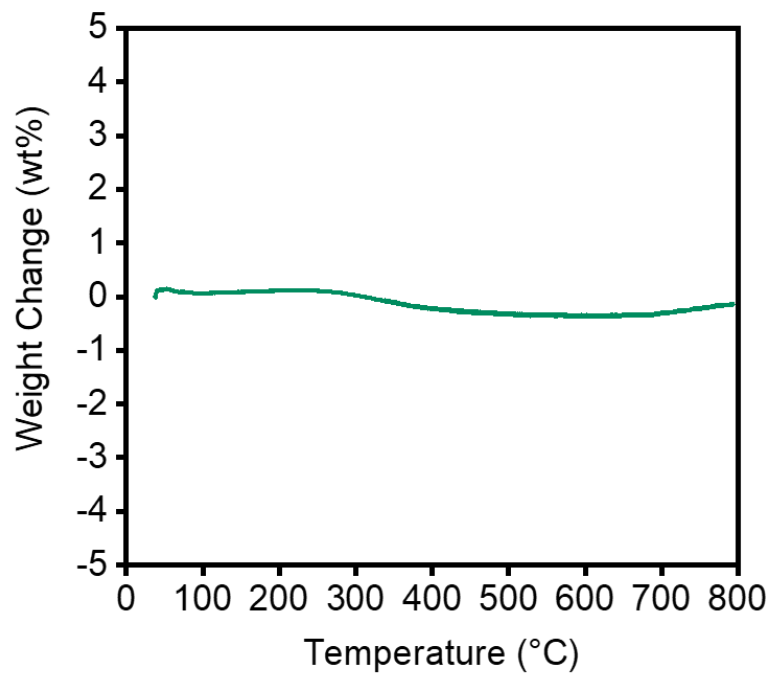


図 6-2. MgO の熱重量分析結果

6.2. 二酸化炭素吸収キャリア粒子

6.2.1. K_2CO_3/MgO

25% CO_2 、25% CO_2 ・10% H_2O 雰囲気における K_2CO_3/MgO の昇温条件下での反応挙動を図 6-3 に示す。

25% CO_2 ・10% H_2O の雰囲気下において反応開始時の 40°C 付近から重量増加が観測された。その後、80°C 付近で重量減少が生じ、500°C 付近ではほぼ重量減少は止まった。 K_2CO_3 のみの測定時と比較して MgO 担持した試料について重量減少の終了温度が大幅に上昇した。また、40-80°C における低温域における重量の増加量が、1.5 wt% 程度向上した。また、 K_2CO_3 が吸収を行わない 200°C 以降の高温域で重量増加分を十分保持している。これは、 K_2CO_3 と MgO が反応し相互作用を及ぼしており、 $K_2Mg(CO_3)_2$ のような複合した炭酸塩を生成している可能性が考えられる。

25% CO_2 雰囲気下において水蒸気ありの条件と同様に重量増加が観測されたが、水蒸気存在下と比較して低温域ではほとんど吸収しなかった。この挙動は、担体なし K_2CO_3 と類似している。一方で、200°C 以降の高温域では、さらに重量増加が観測された。これは、 MgO の吸収であり、 MgO 担体の測定では、重量変化が見られなかったものの、 K_2CO_3 が存在することで CO_2 吸収が促進されたためであると考えられる。

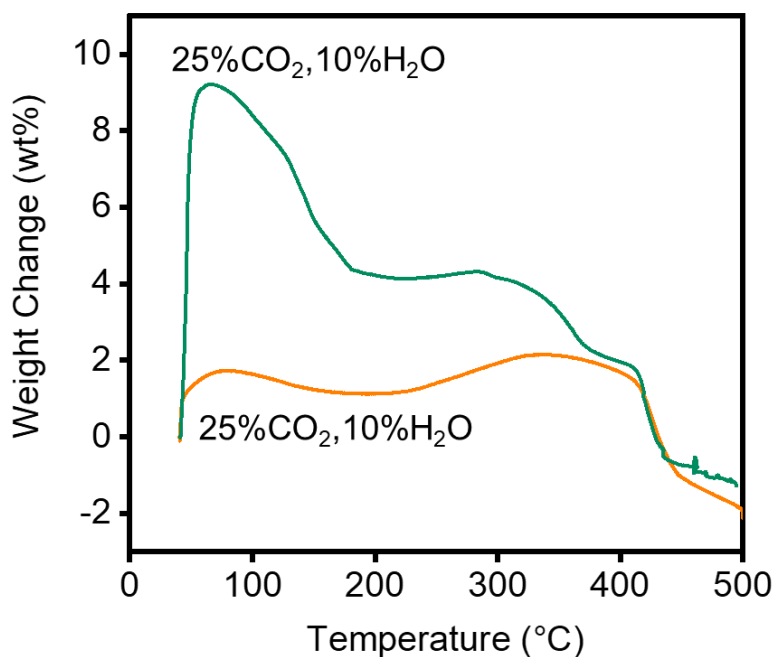


図 6-3. K_2CO_3/MgO の熱重量分析結果

6.2.2. K_2CO_3/ZrO_2

25% CO_2 、25% CO_2 ・10%H $_2O$ 雰囲気における K_2CO_3/ZrO_2 の昇温条件下での反応挙動を図 6-4 に示す。

25% CO_2 ・10%H $_2O$ 雰囲気下において反応開始時の 40°C 付近から重量増加が観測された。その後、80°C 付近で重量減少が生じ、200°C 付近ではほぼ重量減少は止まった。 ZrO_2 担持した試料について重量減少の終了温度が 200°C 付近まで上昇したが、これは K_2CO_3 が担体上で分散しているため、電子状態が担持前と変化し、 CO_2 を吸着し続けることができたためと考えられる。

25% CO_2 雰囲気下において水蒸気ありの条件と同様に重量増加が観測されたが、水蒸気存在下と比較してほとんど吸収しなかった。この挙動は、担体なし K_2CO_3 と類似している。水蒸気存在下では $KHCO_3$ の生成が進むが、 CO_2 のみでは、 $K_2C_2O_4$ 、 $K_2C_2O_6$ が生成される可能性があり、重量増加が少ないと考えられる。

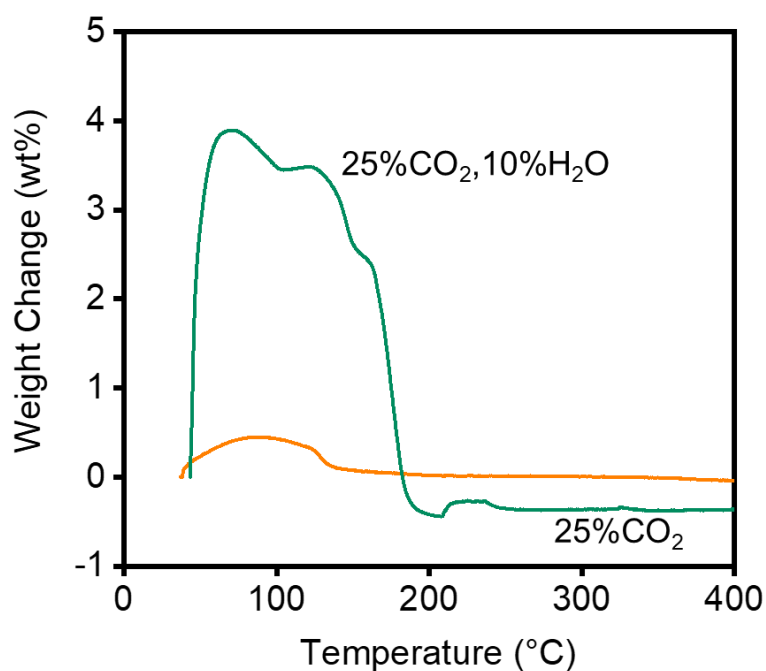


図 6-4. K_2CO_3/ZrO_2 の熱重量分析結果

6.3. 二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子

6.3.1. Ni/K₂CO₃/MgO

25%CO₂、25%CO₂・10%H₂O の雰囲気における Ni/K₂CO₃/MgO の昇温条件下での反応挙動を図 6-5 に示す。

25%CO₂・10%H₂O 雰囲気下において反応開始時の 40°C 付近から重量増加が観測された。その後、80°C 付近で重量減少が生じ、500°C 付近でほぼ重量減少は止まった。また、K₂CO₃ が吸収を行わない 200°C 以降の高温域で重量増加分を十分保持している。Ni 含浸前の K₂CO₃/MgO と同様の挙動である。また、Ni 存在下では、本条件では Ni 添加前と比較して重量増加量が半分以下となった。Ni が水蒸気存在下で酸化されることにより、表面を NiO が覆ってしまうことで吸収サイトを減らしてしまったのではないかと考えられる。25%CO₂ 雰囲気下において水蒸気ありの条件と同様に重量増加が観測されたが、水蒸気存在下と比較して低温域での吸収量は半分程度となったものの、Ni 含浸前の K₂CO₃/MgO と比較して 0.5wt% 程度向上した。微々たる差ではあるが、水蒸気が存在しないことで、Ni の酸化、表面状態に差が生まれ、Ni が CO₂ 吸収を促進した可能性がある。一方で、200°C 以降の高温域では、Ni 含浸前と同様にさらに重量増加が観測された。これは、MgO の吸収であり、K₂CO₃ が存在することで CO₂ 吸収が促進されたためであると考えられる。

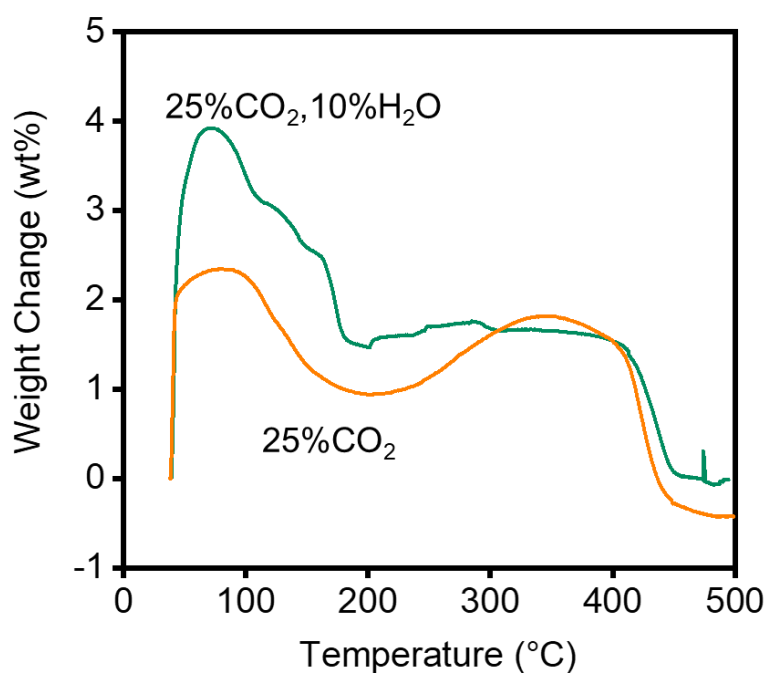


図 6-5. Ni/K₂CO₃/MgO の熱重量分析結果

6.3.2. Ni/K₂CO₃/ZrO₂

25%CO₂、25%CO₂・10%H₂O の雰囲気における Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の昇温条件下での反応挙動を図 6-6 に示す。

25%CO₂・10%H₂O 雰囲気下において反応開始時の 40°C 付近から重量増加が観測された。その後、400°C 付近まで重量減少が続き、Ni 含浸前のキャリア粒子と比較して高温での CO₂ 保持が可能となった。また、その後は少量ではあるが重量増加が始まった。これは触媒である、Ni が酸化されたこと、または XRD 測定において確認された K₄Zr₅O₁₂ が分解つまり CO₂ を吸収した可能性があると考えられる。

25%CO₂ 雰囲気下において水蒸気存在下の条件と同様に重量増加が観測されたが、120°C 付近まで重量増加が続いた。一方で水蒸気存在下と比較して増加量が小さかった。この挙動は、担体なし K₂CO₃ と類似している。水蒸気存在下では KHCO₃ の生成が進むが、CO₂ のみでは、K₂C₂O₄、K₂C₂O₆ が生成される可能性があり、重量増加が少ないと考えられる。

K₄Zr₅O₁₂ は高温で CO₂ 吸収するため、低温下での吸収は K₂CO₃ の働きによるものと考えられるが 300°C 程度では本来 CO₂ を吸収しない。そのため今回の 300°C における吸収は Ni が K₄Zr₅O₁₂ の分解を促進していること、もしくは K₂CO₃ と K₄Zr₅O₁₂ が界面で相互作用し、カリウムの CO₂ を吸収・保持を助けている可能性が考えられる。

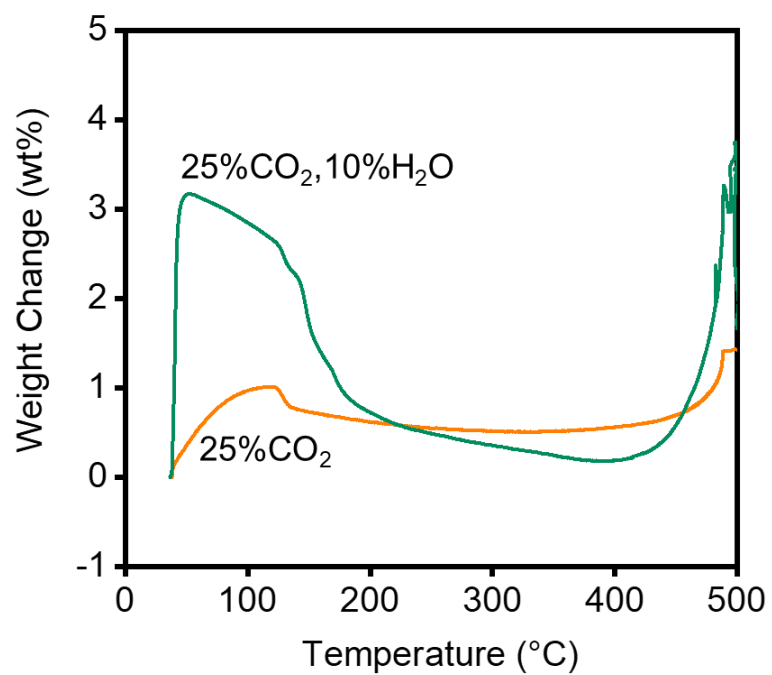


図 6-6. Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の熱重量分析結果

6.3.3. 3% H_2 雰囲気昇温条件下におけるキャリア粒子の還元反応挙動

反応生成物分析の条件において、キャリア粒子の還元状態が CO_2 メタン化反応の進行への寄与が示唆されたことから、調製したキャリア粒子を用いて 3% H_2 雰囲気下における還元反応挙動の観察を行った。

Ni/ K_2CO_3 / MgO について、400°C 付近から急激に還元反応が進行して重量減少した後 450°C 付近で一度反応が鈍化し 600°C 付近で再び促進された。

Ni/ K_2CO_3 / ZrO_2 では、300°C 付近から急激に還元反応が促進し重量減少が生じた後、600~700°C で重量減少が生じなくなった。

H_2 による還元では、Ni 1 mg につき 0.27 mg が除去される。つまり、10 wt%Ni の条件で含浸した本キャリア粒子の最大重量減少率は 27 wt% となる。 MgO 担体としたものは、還元度が粒子中 Ni の割合と還元時の温度によって大きく異なるため⁸⁶、図 6-7 のように段階的に還元反応が促進されたと考えられ、700°C に到達するまでにほぼ還元が終わっていることが観測できた。一方で ZrO_2 担体では、700°C に達するまでに約 15 wt% の減少に留まっており、還元開始温度は低いものの 3% H_2 雰囲気では完全に還元することが難しいことが分かった。

以上より、調製したキャリア粒子について還元反応挙動を比較すると、 CO_2 メタン化反応 (350°C) における条件では、 ZrO_2 担体のキャリア粒子の方が触媒活性を保ちやすいことが示唆された。

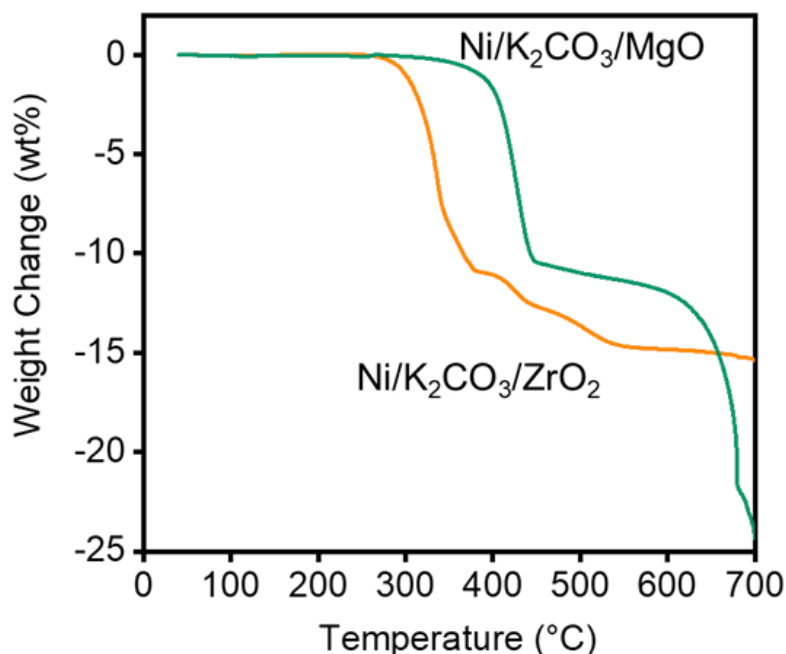


図 6-7. TG を用いたキャリア粒子の還元挙動の測定結果

6.4. 本章のまとめ

本章では、CO₂ 吸収キャリア粒子(K₂CO₃/MgO, K₂CO₃/ZrO₂)と CO₂ 吸収・転換キャリア粒子(Ni/K₂CO₃/MgO, Ni/K₂CO₃/ZrO₂)について、25%CO₂、25%CO₂・10%H₂O の雰囲気において熱重量分析を行い、測定開始温度である 40°Cから一定の昇温レートにおける昇温に伴う各試料の重量変化を観察した。

CO₂ 吸収キャリア粒子(K₂CO₃/MgO, K₂CO₃/ZrO₂)において、どちらの試料においても 25%CO₂・10%H₂O 雰囲気における重量上昇の方が 25%CO₂ と比較して大きかった。これは K₂CO₃ が CO₂、H₂O と反応することで KHCO₃ を生成する反応が進行しているためであると考えられる。また、K₂CO₃/MgO においては 500°C付近まで重量減少が続いたことから、高温域でも吸収した CO₂ を保持している可能性が考えられる。K₂CO₃/ZrO₂ においては、200°C付近で重量減少が終了したため、高温域で CO₂ を保持できないと考えられる。

CO₂ 吸収・転換キャリア粒子(Ni/K₂CO₃/MgO, Ni/K₂CO₃/ZrO₂)においても、CO₂ 吸収キャリア粒子と同様に、どちらの試料においても 25%CO₂・10%H₂O 雰囲気における重量上昇の方が大きかった。また、Ni/K₂CO₃/ZrO₂ について Ni 含浸前の K₂CO₃/ZrO₂ の熱重量分析結果と比較したところ、Ni 含浸後の試料の方が CO₂ を保持できる温度が 400°C付近まで上昇した。

以上の結果より、7 章の反応生成物分析では CO₂ 吸収・転換キャリア粒子 (Ni/K₂CO₃/MgO, Ni/K₂CO₃/ZrO₂)を用いて CO₂ を保持可能な反応温度 300°Cで測定を行った。

7. 反応生成物分析

7.1. 二酸化炭素吸収・転換キャリア粒子を用いたメタン化反応

以下に CO₂ 吸収・転換キャリア粒子を用いた反応生成物分析によって得られた結果を示す。キャリア粒子には Ni/K₂CO₃/MgO、Ni/K₂CO₃/ZrO₂ を用いた。CO₂ 吸収段階、N₂ パージ段階はそれぞれ 10 分間とした。また、CO₂ 転換段階は反応を IR でモニタリングすることで反応時間を設定した。

7.1.1. Ni/K₂CO₃/MgO

Ni/K₂CO₃/MgO の場合、H₂ ガスを流入させると CH₄ 生成は確認されず、CO のみが生成した。反応終了後の試料を確認すると、反応前は黒色粉末であったものが、灰色粉末となり、XRD によるキャラクタリゼーションから触媒である Ni 酸化していたことが確認された。このことから、CO₂ 吸着段階において Ni が酸化され不活性化されたために本条件では CO₂ メタン化反応が生じなかったと考えられる。

また、上下をイソウールで固定していた試料には亀裂が入っていた。これは、キャリア粒子が吸収した CO₂ を放出する際に粒子間にガスが溜まっていき、一気に流出したためであると考えられる。反応生成物分析を行った際に、CO₂ の濃度の乱高下が生じた場面があったがその原因として先述のような現象により流量が瞬間的に上昇したためであると考えられる。

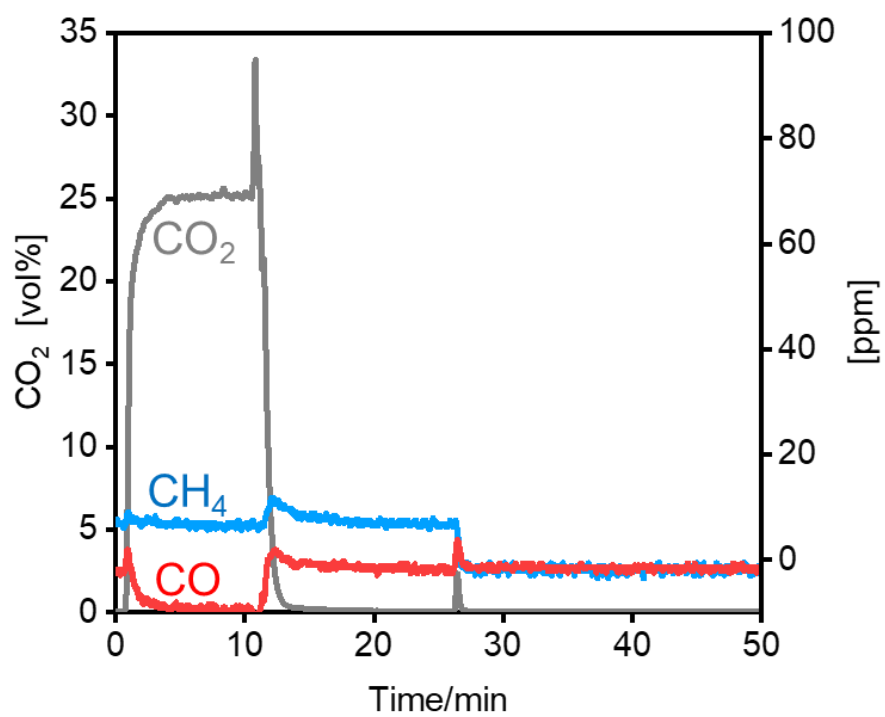
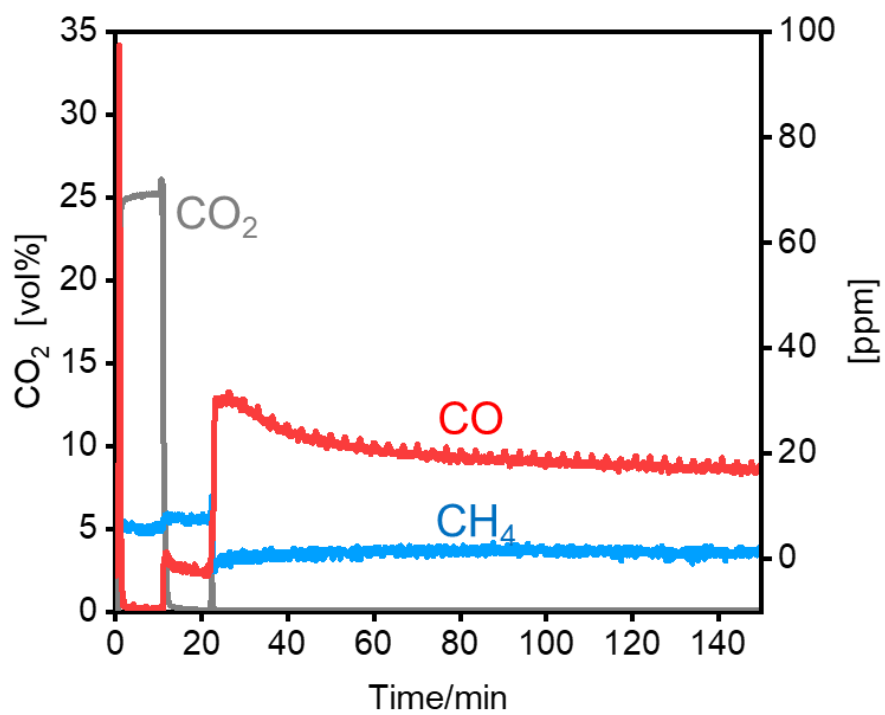


図 7-1. Ni/K₂CO₃/MgO を用いた反応生成物分析結果
 CO₂ 吸収段階の条件は 25%CO₂(上), 25%CO₂・10%H₂O(下)

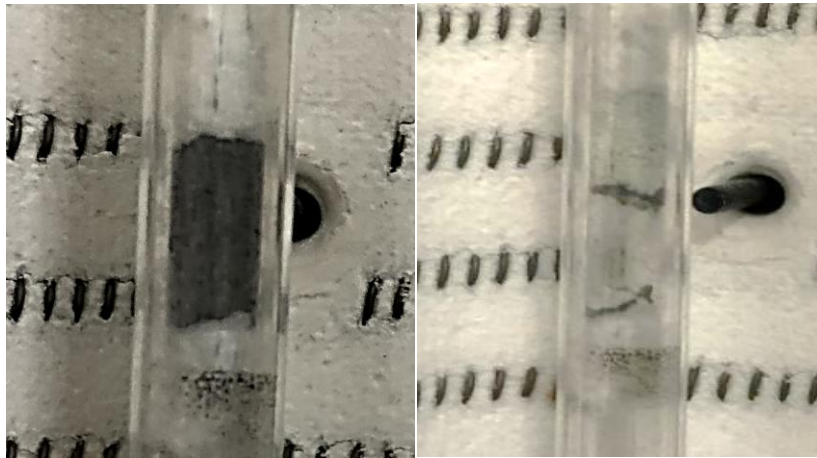


図 7-2. 反応生成物分析前後の $\text{Ni}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ の粒子
反応前(左)、反応後(右)

7.1.2. Ni/K₂CO₃/ZrO₂

Ni/K₂CO₃/ZrO₂はH₂ガスを流入させると同時にCOが生成した。そしてCO濃度が減少していくと同時にCH₄の濃度が上昇し始めた。CO₂からCO、CH₄への転換、CO₂脱離という3種類の挙動から、吸着CO₂にはいくつかの吸着状態があり、それぞれ吸着の強さ、位置の違いから、完全にCH₄まで転換されるもの、触媒上での吸着が弱く部分的に還元されCOとして放出されるもの、そしてCO₂のまま脱離してしまうものが共存していると考えられる。

また、CO₂吸収段階においてH₂Oを共に流入させた場合は、CO₂転換段階でCO₂脱離のみが確認された。H₂Oの存在下ではNi表面上に吸着し、表面が酸化されてしまったことから、H₂流入時のCO₂転換反応が生じなかったのではないかと考えられる⁸⁷。

以上より、本反応において、CO₂を吸着すること、触媒が活性であることの両立がキャリア粒子を作動させるために必要不可欠な要素であることが示唆された。

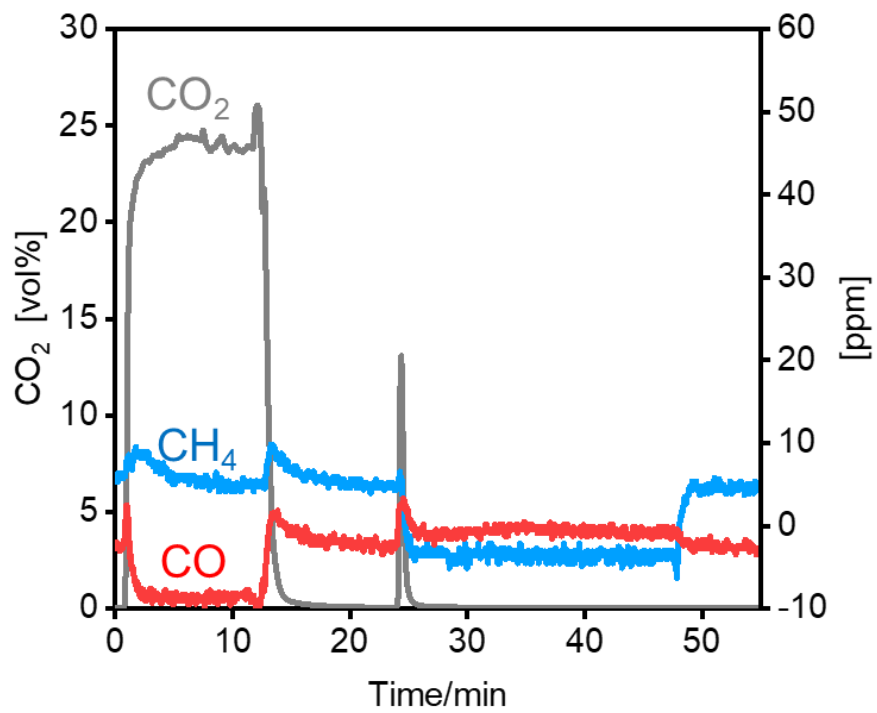
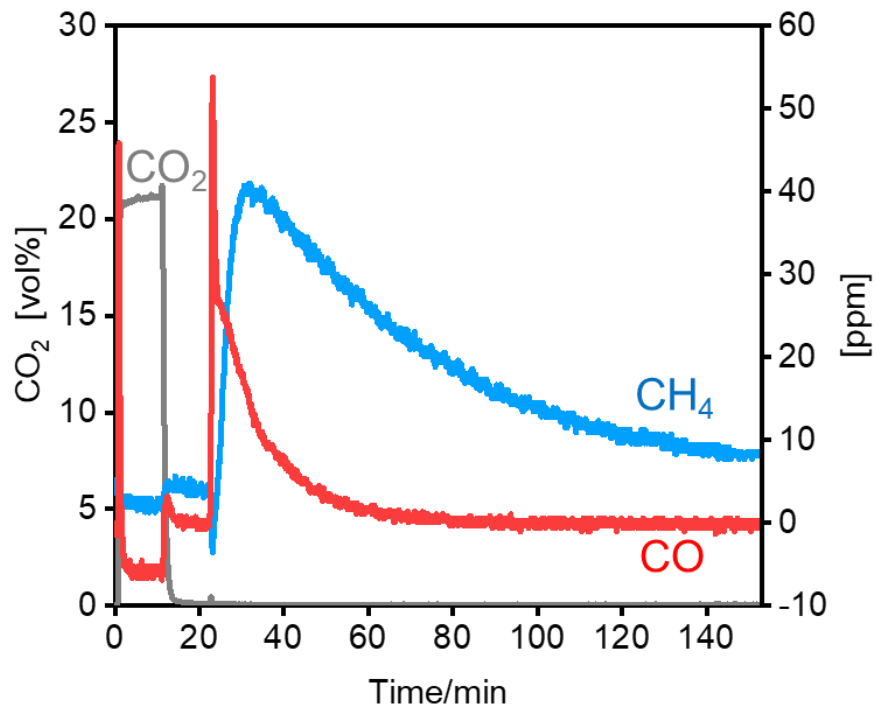


図 7-3. Ni/K₂CO₃/ZrO₂ を用いた反応生成物分析結果
 CO₂ 吸収段階の条件は 25%CO₂(上), 25%CO₂・10%H₂O(下)

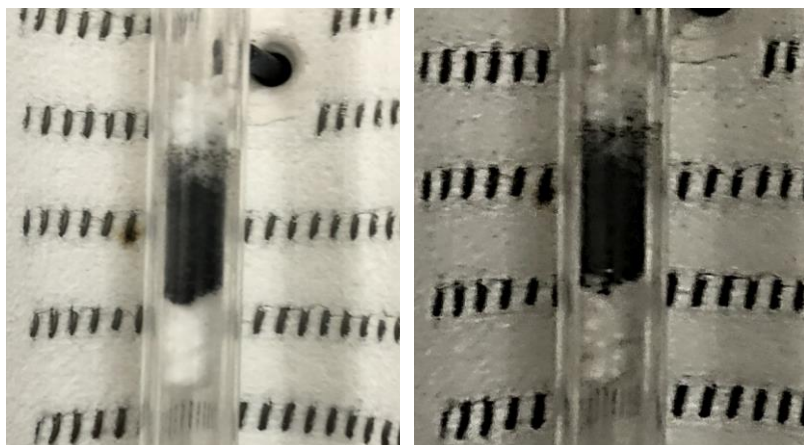


図 7-4. 反応生成物分析前後の $\text{Ni}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ の粒子
反応前(左)、反応後(右)

7.2. 反応生成物分析の結果の総括

反応生成物分析の結果を表 4 にまとめる。試料名のみの表記は 25%CO₂ 雰囲気、wet 表記は 25%CO₂・10%H₂O 雰囲気で測定を行った。

Ni/K₂CO₃/MgO は、25%CO₂ 吸収後の CO₂ 転換段階において CO の生成と CO₂ の放出が観測された。また、水蒸気存在下で CO₂ を吸収した場合は、わずかな CO の生成と CO₂ の放出が観測された。

Ni/K₂CO₃/ZrO₂ において 25%CO₂ 吸収後の CO₂ 転換段階では CO が瞬間的に生成した後、CH₄ が生成し始めた。また水蒸気存在下で CO₂ を吸収した場合は、わずかな CO の生成と CO₂ の放出が観測された。

各キャリア粒子の 25%CO₂(水蒸気なし)の条件における CO₂ 吸収量を比較すると、Ni/K₂CO₃/ZrO₂ の方が Ni/K₂CO₃/MgO よりも高かった。また、水蒸気存在下では Ni/K₂CO₃/ZrO₂ について CO₂ 吸収量が減少したが、その一方で Ni/K₂CO₃/MgO では増加した。

Ni/K₂CO₃/MgO では図 5-6 の SEM 画像より、反応ガス分析後は表面の NiO がキャリア粒子を覆っていることが示唆されている。そのため、CO₂ の吸着サイトが少なくなってしまう、CO₂ 吸収量が Ni/K₂CO₃/ZrO₂ と比較して少ないと考えられる。また、水蒸気存在下では、H₂O により、触媒の Ni が酸化されると同時に、表面に存在する H₂O 分子が CO₂ の吸着を阻害していると考えられる。転換率と CO₂ 放出率の合計が 100%とならないのは、N₂ パージ段階において CO₂ を放出してしまっているためであると考えられる。

表 4. 反応生成物分析の結果

キャリア粒子	CO ₂ 吸収量 (mmol/g-carrier)	CO ₂ 放出率 (%)	CH ₄ 転化率 (%)	CO転化率 (%)
Ni/K ₂ CO ₃ /MgO	0.00074	35.30	0.00	39.80
Ni/K ₂ CO ₃ /MgO (wet)	0.0023	21.00	0.00	1.20
Ni/K ₂ CO ₃ /ZrO ₂	0.019	0.00	31.20	0.10
Ni/K ₂ CO ₃ /ZrO ₂ (wet)	0.0049	49.89	0.00	0.040

7.3. 考察

CO₂ 転換段階において観測された反応生成物から、想定される反応機構を以下に提案する(図 7-5)。測定では、CO が反応生成物として生じたため、それを中間体として経由する反応経路を既往研究⁸⁸より推測した。

まず、H₂ が Ni 上において解離し H_{ads} を生成する(R1)。続いて CO₂ が Ni へ吸着し活性化することで CO_{ads} と O_{ads} に解離する(R2, R3)。その後、C_{ads} が生成するがその経路として CO_{ads} が解離することで C_{ads} と O_{ads} を生じる反応(R4)と 2CO_{ads} から C_{ads} と CO_{2ads} を生じる反応(R7)が考えられる。そして C_{ads} に H_{ads} が逐次的に結合していくことで CH_{4ads} を形成し(R8 ~10)、最後に触媒表面から解離することで CH₄(g)を生成する(R11)。

また、R3 と R4 で生じた O_{ads} は H_{ads} と反応することで H₂O (g)を生成すると考えられる(R12~R14)。CH₄ が生成する場合、R8 において活性化した H_{ads} が C_{ads} と反応することが反応進行のためには必要不可欠な要素である。そのため Ni が R1 において H₂ を活性化することができなければ、R5 や R6 を経て CO 及び CO₂ を生成するに留まり、CH₄ 生成までたどり着かない。以上の反応機構を踏まえて、各キャリア粒子の生成物分析結果の要因を考察する。

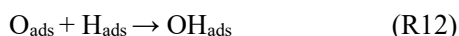
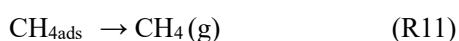
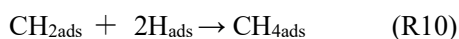
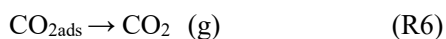
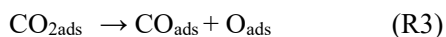


図 7-5. 本キャリア粒子において予想される CO₂ メタン化反応の反応機構

7.3.1. Ni/K₂CO₃/MgO における反応機構

CO₂ 吸着段階 25%CO₂ の条件で Ni/K₂CO₃/MgO を用いた測定では、CO と CO₂ が生成物として観測された。CO と CO₂ が生成される経路として R5 及び R6 を経ることが予想される。その理由として、反応生成物分析後の XRD パターン(図 5-1)と試料の写真(図 7-2)から触媒である Ni の酸化が確認されたことが挙げられる。Ni を担持した MgO(Ni/MgO)において、Ni の担持量が Ni/MgO 上の Ni の還元度に影響を与えることが報告されており⁸⁶、本キャリア粒子の条件では Ni が還元されにくいことが予想される。そのため、NiO が還元されることなく表面上に存在するために、R1 の反応が進行せず H₂ が活性されなかったため CO_{ads} 生成後の R8 の反応が生じず、R5 及び R6 の反応により CO、CO₂ が生成したと考えられる。

7.3.2. Ni/K₂CO₃/ZrO₂ における反応機構

CO₂ 吸着段階 25%CO₂ の条件で Ni/K₂CO₃/ZrO₂ を用いた測定では、CH₄ と CO が生成物として観測された。本キャリア粒子の反応生成物分析後の XRD(図 5-2)と写真(図 7-4)から触媒の Ni が酸化されず還元された状態で存在していることが確認できた。そのため R1 において H₂ が活性化され、R8 以降の反応が進行し、CH₄ が進行したと考えられる。CO₂ 吸収段階で H₂O 存在下の条件で行った測定では、CO と CO₂ 生成が確認された。これは H₂O により Ni が酸化されてしまい失活したためであり、R7 で C_{ads} が生成したが活性な H_{ads} が存在しないため、R5 及び R6 を経て CO と CO₂ が生じたと考えられる。また、Ni/K₂CO₃/ZrO₂ では、CO₂ 吸収段階で酸化され生成した NiO が存在するため、H₂ が流入した瞬間においては R3 の反応により一時的に CO が生成し、その後徐々に還元され活性となった Ni によって R8 以降の反応が生じ CH₄ を生成したと考えられる。CO₂ 吸収段階で H₂O 存在下の条件で行った測定でも、同様の反応経路で CO と CO₂ 生成したと考えられる。

Fierro-Gonzalez らは赤外分光法測定において Ni/ZrO₂ 表面における CO₂、H₂、ホルミル基(R-CHO)、メトキシ基(R-OCH₃)を有する化学種の吸収波長の帰属を行い、各化学種の試料表面における吸着状態から、Ni/ZrO₂ による CO₂ メタン化反応の反応機構を提案した⁸⁹ (図 7-6)。

以上の既往研究から、本研究における Ni/K₂CO₃/ZrO₂ キャリア粒子において CH₄ が生成した機構として、キャリア上に COOH、HCO₂、OCH₂OH、OCH₃ の形成を経た可能性が考えられる。一方で、5%Ru/6.1%Na₂O/γ-Al₂O₃ における IR 測定⁷⁶において吸収された CO₂ は触媒

の Ru に活性化されつつ担体、吸収剤の Na イオンと結合し中間体を結合しながら中間体 CHO_2 を経由していた。このことから、本キャリア粒子においては、 CO_2 は吸収剤中の K イオン、Ni、 ZrO_2 との結合によって形成された中間体を經由し CH_4 を生成したと考えられる。

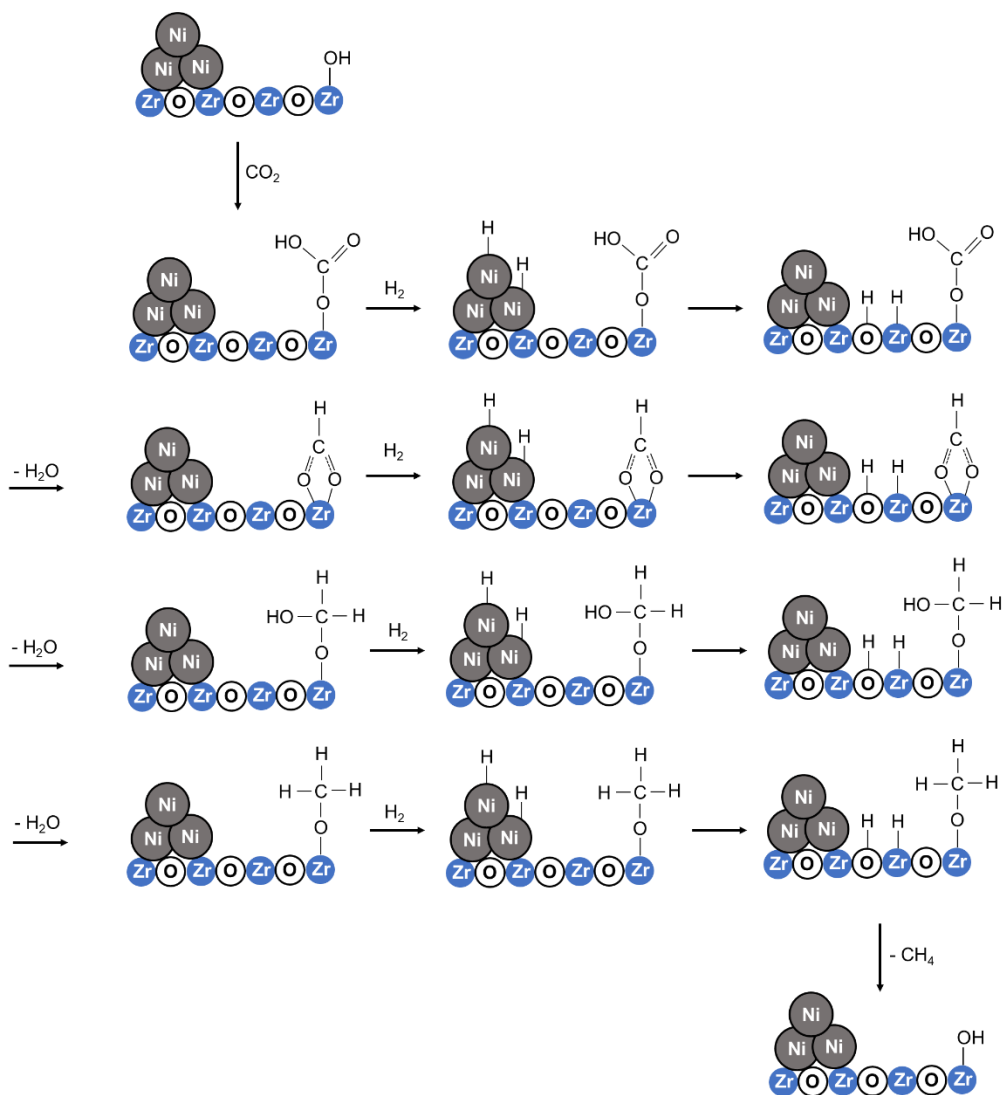


図 7-6. Ni/ZrO₂ における CO_2 メタン化反応の反応機構

7.4. 本章のまとめ

本章では調製した CO₂ 吸収・転換キャリア粒子を用いて CO₂ メタン化反応の反応生成物分析を行った。

Ni/K₂CO₃/MgO キャリア粒子において、CO が生成した理由として Ni が CO₂ に酸化されたまま、還元されなかったため、H₂ を活性化させることができず CO 中間体を形成した後に CO および CO₂ を生成したと考えられる。

Ni/K₂CO₃/ZrO₂ キャリア粒子において CH₄、CO が生成した。その要因として Ni の H₂ による還元が十分に行われていたことから、活性化した吸着 CO₂ が H と反応し CH₄ が生成したと考えられる。また、CO が生成した反応初期では、CO₂ が活性化し CO 中間体を形成したものの Ni 触媒が酸化され不活性であったことから C 種の還元が行われず CO および CO₂ が生成したと考えられる。

また、CO₂ 吸収段階で H₂O 存在下の場合、Ni の酸化と粒子表面の H₂O 分子の阻害により CO₂ 吸収量の減少が生じ、CO₂ 転換は観測されなかった。

8. 結言

8.1. まとめ

本研究において、Ni/K₂CO₃/ZrO₂ キャリア粒子を反応生成物分析に用いたところ、25% CO₂、300°Cの条件で吸収した CO₂ の CH₄ 転換反応が観測された。本キャリア粒子が、本条件で CO₂ 吸収可能となった要因として、キャリア中に存在する K₄Zr₅O₁₂ が分解することで CO₂ 吸収を行っている可能性が示唆された。また、本キャリア粒子は、CO₂ 転換反応後においても Ni 触媒が不活性化せず保たれており、有用な材料であることが示唆された。また本結果と CO₂ メタン化反応の反応機構(図 7-6)より CH₄ 生成の選択率向上のために、Ni の活性を保ち、CO₂ 由来の化学種の還元反応を進行させることが必要不可欠であることが示唆された。

8.2. 今後の展望

今後、本キャリア粒子における詳細な反応機構を調べるため、Ni、K₂CO₃、K₄Zr₅O₁₂ を様々な組み合わせで含浸し、CO₂ や反応ガス存在下での挙動を観察する必要がある。また、既往研究にも用いられている赤外分光法を活用することで、本キャリア粒子における CO₂ の反応挙動をより詳細に知る手段となると考えられる。

より高性能な粒子開発のため、調製方法、新たなカリウム系複合酸化物検討を行うと同時に、反応生成物分析における生成物を増加させる手段として反応器のガス流量を遅くすることで、キャリア粒子表面での反応時間を長くし、転化率等の向上が可能であると考えられる。また、触媒 Ni の活性を保つために、本実験 CO₂ 転換反応の条件である 3%H₂ より高濃度に設定することで CO₂ 吸収時に酸化した Ni を還元することができると考えられる。

本技術は低温での CO₂ 吸収と CO₂ 転換反応を目指しているため、キャリア粒子開発と並行して低温作動もしくは DAC に向けたシステムの提案を行う必要がある。そのため、キャリア粒子の反応速度解析も行うことでシステム設計をする材料としたい。

参考文献

- (1) 環境省. 令和元年度 環境白書. 456頁、453頁、603頁.
- (2) 経済産業省. 平成27年度 地球温暖化問題等対策調査 (二酸化炭素回収・貯留に係る技術動向等調査). **2016**.
- (3) 経済産業省. 平成29年度 エネルギー白書. **2019**.
- (4) Gjernes, E.; Helgesen, L. I.; Maree, Y. Health and Environmental Impact of Amine Based Post Combustion CO₂ Capture. *Energy Procedia* **2013**, *37* (1876), 735–742.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.162>.
- (5) 原谷賢治; 勝中岩; 伊藤直次; 神 沢千代志. 膜分離法による燃焼排ガスからの二酸化炭素分離・除去の経済性考察. 化学工学論文集 **1993**, *19* (5).
- (6) Peter, Atkins . Julio, de, Paula. アトキンス物理化学 (上) 第8版; 2009.
- (7) 山口健一. 石炭ガス化プラントにおけるCO₂ 分離回収技術 (物理吸収法) . 平成25年度火力原子力発電大会論文集 **2013**, 95–100. <https://doi.org/10.13390/j.issn.1672-1861.2019.04.006>.
- (8) 春名一生. 圧力変動吸着法(PSA 法) によるガス分離技術. *J. Vac . Soc. Jpn .* **2000**, *43* (12), 1088–2000.
- (9) Berger, A. H.; Bhowan, A. S. Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for Use Separating CO₂ from Flue Gas Using Temperature Swing Adsorption. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>.
- (10) Adanez, J.; Abad, A.; Garcia-Labiano, F.; Gayan, P.; De Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38* (2), 215–282. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.001>.
- (11) Azis, M. M.; Jerndal, E.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. On the Evaluation of Synthetic and Natural Ilmenite Using Syngas as Fuel in Chemical-Looping Combustion (CLC). *Chem. Eng. Res. Des.* **2010**, *88* (11), 1505–1514. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.03.006>.
- (12) Lyngfelt, A. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels - Status of Development. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1869–1873. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.043>.
- (13) Arjmand, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Investigation of Different Manganese Ores as Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) for Solid Fuels. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1883–1894. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.015>.
- (14) Li, L.; King, D. L.; Nie, Z.; Li, X. S.; Howard, C. MgAl₂O₄ Spinel-Stabilized Calcium Oxide Absorbents with Improved Durability for High-Temperature CO₂ Capture. *Energy and Fuels* **2010**, *24* (6), 3698–3703. <https://doi.org/10.1021/ef100245q>.
- (15) Shimizu, T.; Hiramata, T.; Hosoda, H.; Kitano, K.; Inagaki, M.; Tejima, K. A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. *Chem. Eng. Res. Des.* **1999**, *77* (1), 62–68. <https://doi.org/10.1205/026387699525882>.

- (16) Han, J.; Kim, H.; Minami, W.; Shimizu, T.; Wang, G. The Effect of the Particle Size of Alumina Sand on the Combustion and Emission Behavior of Cedar Pellets in a Fluidized Bed Combustor. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (9), 3782–3786. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.010>.
- (17) Saastamoinen, J. J.; Shimizu, T. Attrition-Enhanced Sulfur Capture by Limestone Particles in Fluidized Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (4), 1079–1090. <https://doi.org/10.1021/ie060570t>.
- (18) Gao, C.; Takahashi, T.; Narisawa, H.; Yoshizawa, A.; Shimizu, T.; Kim, H.; Li, L. Coal Combustion under Calcium Looping Process Conditions. *Fuel* **2014**, *127*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.017>.
- (19) Kim, H. J.; Kasadani, Y.; Li, L.; Shimizu, T.; Kim, L.-H. Combustion and Thermal Decomposition Characteristics of Brown Coal and Biomass. *J. Energy Eng.* **2012**, *21* (4), 373–377. <https://doi.org/10.5855/energy.2012.21.4.373>.
- (20) Saastamoinen, J. J.; Shimizu, T.; Tourunen, A. Effect of Attrition on Particle Size Distribution and SO₂ Capture in Fluidized Bed Combustion under High CO₂ Partial Pressure Conditions. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65* (1), 550–555. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.023>.
- (21) Shimizu, T.; Tachiyama, Y.; Fujita, D.; Kumazawa, K. ichi; Wakayama, O.; Ishizu, K.; Kobayashi, S.; Shikada, S.; Inagaki, M. Effect of SO₂ Removal by Limestone on NO_x and N₂O Emissions from a Circulating Fluidized Bed Combustor. *Energy and Fuels* **1992**, *6* (6), 753–757. <https://doi.org/10.1021/ef00036a008>.
- (22) Shimizu, T.; Hasegawa, M.; Inagaki, M. Effect of Water Vapor on Reaction Rates of Limestone-Catalyzed NH₃ Oxidation and Reduction of N₂O under Fluidized Bed Combustion Conditions. *Energy and Fuels* **2000**, *14* (1), 104–111. <https://doi.org/10.1021/ef990046h>.
- (23) Shimizu, T.; Toyono, M.; Ohsawa, H. Emissions of NO_x and N₂O during Co-Combustion of Dried Sewage Sludge with Coal in a Bubbling Fluidized Bed Combustor. *Fuel* **2007**, *86* (7–8), 957–964. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.001>.
- (24) Matsubara, I.; Funahashi, R.; Takeuchi, T.; Sodeoka, S.; Shimizu, T.; Ueno, K. Fabrication of an All-Oxide Thermoelectric Power Generator. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78* (23), 3627–3629. <https://doi.org/10.1063/1.1376155>.
- (25) Shimizu, T.; Han, J.; Choi, S.; Kim, L.; Kim, H. Fluidized-Bed Combustion Characteristics of Cedar Pellets by Using an Alternative Bed Material. *Energy and Fuels* **2006**, *20* (6), 2737–2742. <https://doi.org/10.1021/ef0601723>.
- (26) Shimizu, T.; Franke, H. J.; Hori, S.; Asazuma, J.; Iwamoto, M.; Shimoda, T.; Ueno, S. Capacitance Effect of Porous Solids: An Approach to Improve Fluidized Bed Conversion Processes of High-Volatile Fuels. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (18–20), 5549–5553. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.015>.
- (27) Han, J.; Kim, H.; Cho, S.; Shimizu, T. Fluidized Bed Combustion of Some Woody Biomass

- Fuels. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2008**, *30* (19), 1820–1829.
<https://doi.org/10.1080/15567030701268500>.
- (28) Shimizu, T.; Yoshizawa, A.; Kim, H.; Li, L. Formation of CO and CO₂ in Carbonator and NO_x in Regenerator under Calcium Looping Process Conditions. *J. Chem. Eng. Japan* **2016**, *49* (3), 280–286. <https://doi.org/10.1252/jcej.14we261>.
- (29) Shimizu, T.; Ishizu, K.; Kobayashi, S.; Kimura, S.; Shimizu, T.; Inagaki, M. Hydrolysis and Oxidation of HCN over Limestone under Fluidized Bed Combustion Conditions. *Energy and Fuels* **1993**, *7* (5), 645–647. <https://doi.org/10.1021/ef00041a013>.
- (30) Shimizu, T.; Fujikawa, T.; Tonsho, M.; Inagaki, M. Effect of Batch Feeding of Limestone on NO_x and SO₂ Emissions during Petroleum Coke Combustion in a Bubbling Fluidized Bed Combustor. *Energy and Fuels* **2001**, *15* (5), 1220–1224. <https://doi.org/10.1021/ef0100653>.
- (31) Shimizu, T.; Tominaga, H. A Model of Char Capture by Molten Slag Surface under High-Temperature Gasification Conditions. *Fuel* **2006**, *85* (2), 170–178.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.033>.
- (32) Winaya, I. N. S.; Shimizu, T.; Nonaka, Y.; Yamagiwa, K. Model of Combustion and Dispersion of Carbon Deposited on Porous Bed Material during Bubbling Fluidized Bed Combustion. *Fuel* **2008**, *87* (10–11), 1974–1981. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.011>.
- (33) Shimizu, T.; Inagaki, M. Decomposition of N₂O over Limestone under Fluidized Bed Combustion Conditions. *Energy and Fuels* **1993**, *7* (5), 648–654.
<https://doi.org/10.1021/ef00041a014>.
- (34) Shimizu, T.; Shimoda, T.; Houshito, R.; Kato, H.; Hara, O.; Li, L. N₂O Reduction and NO_x Adsorption in Carbonator of Calcium Looping CO₂ Capture Process. *J. Japan Inst. Energy* **2017**, *96* (7), 228–238. <https://doi.org/10.3775/jie.96.228>.
- (35) Shimizu, T.; Karahashi, E.; Yamaguchi, T.; Inagaki, M. Decomposition of NH₃ over Calcined and Uncalcined Limestone under Fluidized Bed Combustion Conditions. *Energy and Fuels* **1995**, *9* (6), 962–965. <https://doi.org/10.1021/ef00054a004>.
- (36) Tadaaki, S.; Jun, A.; Masayuki, S.; Sayako, M.; Kazuaki, Y.; Naoki, F. Simultaneous Reduction of NO_x, N₂O, SO₂ Emissions from A. *J. Chem. Eng. Japan*, **2003**, *36* (7), 782–787.
- (37) Shimizu, T.; Ito, K.; Shizuno, S.; Houshito, R.; Shimoda, T.; Tsukuhara, H.; Li, L. Reaction Pathways of NO_x and N₂O over CaO in the Presence of Char under Carbonator Conditions of Calcium-Looping CO₂ Capture Process. *J. Japan Inst. Energy* **2016**, *95* (12), 1115–1124.
<https://doi.org/10.3775/jie.95.1115>.
- (38) Han, J.; Shimizu, T.; Wataru, M.; Kim, H.; Wang, G. Polypropylene Combustion in a Fluidized Bed Combustor. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2010**, *32* (12), 1121–1129.
<https://doi.org/10.1080/15567030802612499>.
- (39) Shimizu, T.; Matsuura, Y.; Yoshizawa, A.; Shimazaki, Y.; Shimoda, T.; Kim, H.; Li, L.

- Reduction of NO_x by Char under Condition for Carbonator of Calcium Looping CO₂ Capture Process. *J. Japan Inst. Energy* **2015**, *94* (8), 841–850. <https://doi.org/10.3775/jie.94.841>.
- (40) Winaya, I. N. S.; Shimizu, T. Reduction of the Volatile Matter Evolution Rate from a Plastic Pellet during Bubbling Fluidized Bed Pyrolysis by Using Porous Bed Material. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30* (8), 1003–1009. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600309>.
- (41) Gao, C.; Higuchi, T.; Yoshizawa, A.; Shimizu, T.; Kim, H.; Li, L. Role of Char in NO_x Formation during Coal Combustion at a Regenerator Temperature of Calcium Looping Process. *Fuel* **2014**, *121* (x), 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.060>.
- (42) Shimizu, T.; Satoh, M.; Sato, K.; Tonsho, M.; Inagaki, M. Reduction of SO₂ and N₂O Emissions without Increasing NO_x Emission from a Fluidized Bed Combustor by Using Fine Limestone Particles. *Energy and Fuels* **2002**, *16* (1), 161–165. <https://doi.org/10.1021/ef010132t>.
- (43) Shimizu, T.; Peglow, M.; Sakuno, S.; Misawa, N.; Suzuki, N.; Ueda, H.; Sasatsu, H.; Gotou, H. Effect of Attrition on SO₂ Capture by Limestone under Pressurized Fluidized Bed Combustion Conditions-Comparison between a Mathematical Model of SO₂ Capture by Single Limestone Particle under Attrition Condition and SO₂ Capture in a Large-Scale PFBC. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (23), 6719–6728. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00298-6).
- (44) Shimizu, T.; Peglow, M.; Yamagiwa, K.; Tanaka, M.; Sakuno, S.; Misawa, N.; Suzuki, N.; Ueda, H.; Sasatsu, H.; Gotou, H. Capture of SO₂ by Limestone in a 71 MWe Pressurized Fluidized Bed Boiler. *Therm. Sci.* **2003**, *7* (1), 17–31. <https://doi.org/10.2298/tsci0301017s>.
- (45) Shimizu, T.; Peglow, M.; Yamagiwa, K.; Tanaka, M.; Sakuno, S.; Misawa, N.; Suzuki, N.; Ueda, H.; Sasatsu, H.; Gotou, H. A Simplified Model of SO₂ Capture by Limestone in 71 MWe Pressurized Fluidized Bed Combustor. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57* (19), 4117–4128. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00357-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00357-3).
- (46) Shimizu, T.; Satoh, M.; Fujikawa, T.; Tonsho, M.; Inagaki, M. Simultaneous Reduction of SO₂, NO_x, and N₂O Emissions from a Two-Stage Bubbling Fluidized Bed Combustor. *Energy and Fuels* **2000**, *14* (4), 862–868. <https://doi.org/10.1021/ef9902202>.
- (47) Shimizu, T.; Peglow, M.; Yamagiwa, K.; Tanaka, M. Comparison among Attrition-Reaction Models of SO₂ Capture by Uncalcined Limestone under Pressurized Fluidized Bed Combustion Conditions. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58* (13), 3053–3057. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00157-X).
- (48) 清水忠明; Mirko, P.; 山際和明; 田中真人. 加圧流動層燃焼条件下での摩耗を伴う 石灰石単一粒子による脱硫のモデル. *日本エネルギー学会誌* **2002**, *81* (3), 206–215.
- (49) 清水忠明; FRANKE, H.-J.; 堀彩統子; 高野康夫; 山際和明; 田中真人. 多孔質粒子流動媒体による気泡流動層焼却炉からのダイオキシン類の排出低減. *日本エネルギー学会誌* **2001**, *80* (11), 1060–1063.
- (50) 清水忠明; Franke, H.-J.; 堀彩統子; 高野康夫; 頓所勝; 稲垣眞; 田中真人. 多孔質粒子流

- 動媒体による気泡流動層焼却炉からの未燃分とNO_xの同時排出低減. 日本エネルギー学会誌 **2001**, *80* (5), 333–342.
- (51) 作野慎一; 三沢信博; 鈴木伸行; 上田八郎; 笹津浩司; 後藤秀樹; 清水忠明. 71MWe加圧流動層燃焼装置における石灰石による脱硫 — Part1.燃焼装置内における石灰石の摩耗と破砕—. 日本エネルギー学会誌 **2001**, *80* (8), 747–757.
- (52) 作野慎一; 三沢信博; 鈴木伸行; 上田八郎; 笹津浩司; 後藤秀樹; 清水忠明. 71MWe加圧流動層燃焼装置における石灰石による脱硫 —Part2.石油コークス・石炭混合燃料燃焼時の供給石灰石粒径分布と脱硫性能の関係—. 日本エネルギー学会誌 **2001**, *80* (8), 758–764.
- (53) 清水忠明; 稲垣眞. 高CO₂分圧下での石灰石を触媒とするN₂Oの分解 (キーワード: 石灰石, 亜酸化窒素, 硫酸化物, 加圧流動層燃焼). 日本エネルギー学会誌 **1993**, *72* (3), 199–201.
- (54) Valverde, J. M. Ca-Based Synthetic Materials with Enhanced CO₂ Capture Efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (3), 447–468. <https://doi.org/10.1039/c2ta00096b>.
- (55) Pinheiro, C. I. C.; Fernandes, A.; Freitas, C.; Santos, E. T.; Ribeiro, M. F. Waste Marble Powders as Promising Inexpensive Natural CaO-Based Sorbents for Post-Combustion CO₂ Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (29), 7860–7872. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04574>.
- (56) Krohn, C. M.; Krohn, C. G. Development of Porous Solid Reactant for Thermal-Energy Storage and Temperature Upgrade Using Carbonation/Decarbonation Reaction. *Appl. Energy* **2001**, *69* (3), 225–238. [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(00\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(00)00072-6).
- (57) Manovic, V.; Anthony, E. J. Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (19), 9105–9110. <https://doi.org/10.1021/ie101352s>.
- (58) Balfe, M. C.; Augustsson, O.; Tahoces-Soto, R.; Bjerger, L. M. H. Alstom’s Regenerative Calcium Cycle - Norcem Derisking Study: Risk Mitigation in the Development of a 2nd Generation CCS Technology. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 6440–6454. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.679>.
- (59) Lee, J. B.; Eom, T. H.; Oh, B. S.; Baek, J. I.; Ryu, J.; Jeon, W. S.; Wi, Y. H.; Ryu, C. K. CO₂ Capture from Flue Gas Using Potassium-Based Dry Regenerable Sorbents. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 1494–1499. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.016>.
- (60) Shinichi, H.; Shigemoto, N.; Yamada, S.; Hayashi, H. Cyclic Fixed-Bed Operations over K₂CO₃-on-Carbon for the Recovery of Carbon Dioxide under Moist Conditions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68* (3), 1030–1035.
- (61) Lee, S. C.; Kim, J. C. Dry Potassium-Based Sorbents for CO₂ Capture. *Catal. Surv. from Asia* **2007**, *11* (4), 171–185. <https://doi.org/10.1007/s10563-007-9035-z>.
- (62) Li, L.; Li, Y.; Wen, X.; Wang, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. CO₂ Capture over K₂CO₃/MgO/Al₂O₃ Dry Sorbent in a Fluidized Bed. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (8), 3835–

3842. <https://doi.org/10.1021/ef200499b>.
- (63) Zhang, B. T.; Fan, M.; Bland, A. E. CO₂ Separation by a New Solid K-Fe Sorbent. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (4), 1919–1925. <https://doi.org/10.1021/ef200005x>.
- (64) Lee, S. C.; Choi, B. Y.; Lee, T. J.; Ryu, C. K.; Ahn, Y. S.; Kim, J. C. CO₂ Absorption and Regeneration of Alkali Metal-Based Solid Sorbents. *Catal. Today* **2006**, *111* (3–4), 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.051>.
- (65) Lee, S. C.; Chae, H. J.; Lee, S. J.; Park, Y. H.; Ryu, C. K.; Yi, C. K.; Kim, J. C. Novel Regenerable Potassium-Based Dry Sorbents for CO₂ Capture at Low Temperatures. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2008.07.007>.
- (66) Ma, J.; Xu, Y.; Wu, Y.; Chen, X.; Cai, T.; Liu, D. Continuous CO₂ Capture Performance of K₂CO₃/Al₂O₃ Sorbents in a Novel Integrated Bubbling-Transport Fluidized Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (43), 19733–19740. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02404>.
- (67) Luo, H.; Chioyama, H.; Thürmer, S.; Ohba, T.; Kanoh, H. Kinetics and Structural Changes in CO₂ Capture of K₂CO₃ under a Moist Condition. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (7), 4472–4478. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00578>.
- (68) Veselovskaya, J. V.; Parunin, P. D.; Netskina, O. V.; Okunev, A. G. A Novel Process for Renewable Methane Production: Combining Direct Air Capture by K₂CO₃/Alumina Sorbent with CO₂ Methanation over Ru/Alumina Catalyst. *Top. Catal.* **2018**, *61* (15–17), 1528–1536. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0997-z>.
- (69) 地球環境産業技術研究機構公益財団法人. 地球温暖化対策技術の分析・評価に関する国際連携事業成果報告書. 平成29年度地球温暖化対策における国際機関等連携事業 **2018**, No. 3, 414–425.
- (70) Lackner, K. S.; Brennan, S.; Matter, J. M.; Park, A. H. A.; Wright, A.; Van Der Zwaan, B. The Urgency of the Development of CO₂ Capture from Ambient Air. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109* (33), 13156–13162. <https://doi.org/10.1073/pnas.1108765109>.
- (71) Duyar, M. S.; Treviño, M. A. A.; Farrauto, R. J. Dual Function Materials for CO₂ Capture and Conversion Using Renewable H₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *168–169*, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.025>.
- (72) Duyar, M. S.; Wang, S.; Arellano-Treviño, M. A.; Farrauto, R. J. CO₂ utilization with a Novel Dual Function Material (DFM) for Capture and Catalytic Conversion to Synthetic Natural Gas: An Update. *J. CO₂ Util.* **2016**, *15*, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.05.003>.
- (73) Arellano-Treviño, M. A.; He, Z.; Libby, M. C.; Farrauto, R. J. Catalysts and Adsorbents for CO₂ Capture and Conversion with Dual Function Materials: Limitations of Ni-Containing DFMs for Flue Gas Applications. *J. CO₂ Util.* **2019**, *31* (January), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.009>.
- (74) Hu, L.; Urakawa, A. Continuous CO₂ Capture and Reduction in One Process: CO₂ Methanation

- over Unpromoted and Promoted Ni/ZrO₂. *J. CO₂ Util.* **2018**, *25*, 323–329.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.013>.
- (75) Zheng, Q.; Farrauto, R.; Chau Nguyen, A. Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (24), 6768–6776. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01275>.
- (76) Proaño, L.; Tello, E.; Arellano-Trevino, M. A.; Wang, S.; Farrauto, R. J.; Cobo, M. In-Situ DRIFTS Study of Two-Step CO₂ Capture and Catalytic Methanation over Ru, “Na₂O”/Al₂O₃ Dual Functional Material. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *479*, 25–30.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.281>.
- (77) Soo, C. L.; Ho, J. C.; Soo, J. L.; Bo, Y. C.; Chang, K. Y.; Joong, B. L.; Chong, K. R.; Jae, C. K. Development of Regenerate MgO-Based Sorbent Promoted with K₂CO₃ for CO₂ Capture at Low Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (8), 2736–2741.
<https://doi.org/10.1021/es702693c>.
- (78) Duan, Y.; Zhang, K.; Li, X. S.; King, D. L.; Li, B.; Zhao, L.; Xiao, Y. Ab Initio Thermodynamic Study of the CO₂ Capture Properties of M₂CO₃ (M = Na, K)- and CaCO₃-Promoted MgO Sorbents towards Forming Double Salts. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14* (2), 470–479.
<https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0178>.
- (79) 山下弘巳・田中庸裕・三宅孝典・西山覚・古波博・八尋秀典・窪田好浩・玉置純. 触媒・光触媒の科学入門; 講談社, 2006.
- (80) Wang, Q.; Sohn, J. H.; Park, S. Y.; Choi, J. S.; Lee, J. Y.; Chung, J. S. Preparation and Catalytic Activity of K₄Zr₅O₁₂ for the Oxidation of Soot from Vehicle Engine Emissions. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16* (1), 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.019>.
- (81) 社団法人日本化学会. 第4版実験化学講座16 無機化合物, 丸善株式会社, 1993.
- (82) 山下弘巳・田中庸裕・三宅孝典・西山覚・古波博・八尋秀典・窪田好浩・玉置純. 触媒・光触媒の科学入門; 講談社, 2006.
- (83) Peter, Atkins . Julio, de, P. アトキンス物理化学 (上) 第8版, 2009.
- (84) 小澤丈夫; 吉田博久. 最新 熱分析; 講談社, 2005.
- (85) 橋本健治; 荻野文丸. 現代化学工学; 2001.
- (86) Parmaliana, A.; Arena, F.; Frusteri, F.; Giordano, N. Temperature-Programmed Reduction Study of NiO-MgO Interactions in Magnesia-Supported Ni Catalysts and NiO-MgO Physical Mixture. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86* (14), 2663–2669.
- (87) Arellano-Treviño, M. A.; He, Z.; Libby, M. C.; Farrauto, R. J. Catalysts and Adsorbents for CO₂ Capture and Conversion with Dual Function Materials: Limitations of Ni-Containing DFMs for Flue Gas Applications. *J. CO₂ Util.* **2019**, *31*, 143–151.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.009>.
- (88) Sang, J. C.; Hae, J. K.; Kim, S. J.; Park, S. B.; Dong, H. P.; Do, S. H. Adsorbed Carbon

Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26 (11), 1682–1688.

<https://doi.org/10.5012/bkcs.2005.26.11.1682>.

- (89) Solis-Garcia, A.; Louvier-Hernandez, J. F.; Almendarez-Camarillo, A.; Fierro-Gonzalez, J. C. Participation of Surface Bicarbonate, Formate and Methoxy Species in the Carbon Dioxide Methanation Catalyzed by ZrO₂-Supported Ni. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 218, 611–620. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.063>.

謝辞

本修士論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻の修士課程において、大友順一郎准教授のご指導の下で行った研究をまとめたものです。本研究を行っていくにあたり、多くの方々のご指導、ご協力をいただきました。感謝申し上げます。

主査である大友順一郎准教授には、熱心にディスカッションをしていただき、その深い知識と洞察力から有益な助言を数多く頂きました。先生のご指導のおかげで入学当初の自分では想像もつかないような研究をまとめることができました。大変感謝しております。ありがとうございます。

副査の布浦鉄兵准教授には、貴重な時間を割いて研究内容について異なる角度からご助言をいただき、より良い研究にすることができました。感謝いたします。

松尾拓紀特任助教には、幅広い知識で専門外のことでもとても有意義な助言をしていただきました。また、研究室全体を広く俯瞰し、マネジメントを行いながらも、日々自身の研究にいそむ姿を見てたくさんの刺激を頂きました。ありがとうございます。

物性研究所 X 線測定室の矢島健助教ならびに電子顕微鏡室の浜根大輔技術職員には、それぞれ XRD および SEM-EDX の測定方法をご指導・ご協力をいただきました。

大友研究室の小川杏奈秘書には研究生活を送る上で様々なサポートをしていただきました。ありがとうございます。

同期の M2 である、今田佳那さん、阪田一真さん、中西泰介さん、那須雄太さん、引間脩さん、村瀬文弥さん、山本和範さんには、時に励ましあい、時に激しいディスカッションを交わしお互いに切磋琢磨しあえる素晴らしい仲間に出会うことができたと感じており、みんなが私の一生の宝物になりました。M1 の皆さんには勇気をもらいました。B4 の皆さんには、柏という慣れない地で新たに研究活動を始めながらも、一生懸命に先生方や先輩に食らいついて日々成長してく姿をみて勇気をもらいました。先輩たちには研究室で様々なサポートをしていただきました。また、同じ部屋で過ごす大島・大友研究室のみなさんと楽しく過ごすことができました。ありがとうございます。

最後に、私をここまで育て、大学院にまで通わせてくれた両親に深く感謝します。

2020 年 2 月 26 日 七瀬浩希