

■ 研究論文 ■

炭酸化・脱炭酸化反応による熱エネルギーの貯蔵・昇温のための固体反応物の開発

Development of Solid Reactant for Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading with Carbonation/Decarbonation Reaction

相原 雅彦*・永井 敏之**・松下 淳朗***

Masahiko Aihara Toshiyuki Nagai Junro Matsushita

根岸 洋一****・大矢 晴彦*****

Yoichi Negishi Haruhiko Ohya

(原稿受付日1998年3月27日, 受理日1999年4月14日)

Abstract

Cyclic reaction performances of solid reactants for the CaO-CO₂ chemical heat pump designed for upgrading and storing high-temperature thermal energy were studied. The solid reactants composed of CaO as a reactant and CaTiO₃ as an inert frame work were prepared by the conventional powder method or the metal alkoxide method. On the experiment of cyclic operation between the carbonation of CaO and the decarbonation of CaCO₃ at 1023K, the reaction reversibility of solid reactants with the inert CaTiO₃ frame work was steady, whereas that of solid reactant without the inert frame work was decreasing with sintering solid particles during cyclic operation. The reaction rates in the first carbonation and the decarbonation of solid reactant prepared by the alkoxide method were accelerated about 1.8 and 2.4 times faster than those by the powder method, respectively, because of the smaller average diameter of reactant particles derived from the alkoxide method.

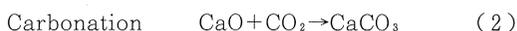
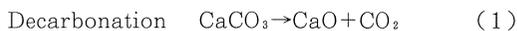
1. 緒言

現在、大規模に消費され続けている民生用または工業用の電気や熱のエネルギーの大部分は、化石資源の燃焼により得られた熱エネルギーとその変換により供給されている。このエネルギー消費量は季節により大きく異なり、また一日の中でも昼と夜の差は無視できない。しかし、このようなエネルギー消費量の格差はピーク時の供給に合わせて設計された発電所に対して効率的な操業に大きな問題となっている。

すでに省エネルギーやコージェネレーションの観点から、未利用エネルギーの活用法として様々な技術が提案され、実用化されてきているが、排熱の貯蔵、効率の高い温度への昇温技術の一つとしてケミカルヒートポンプ (CHP) が挙げられている。CHPの作用温度は使用物質と反応により決定される。温度域は低温

側熱源となる排熱温度により、都市排熱や温排水のもつ100℃程度以下の低温域、一般の化学プラントなどのガス排熱のもつ200~400℃程度の中温域、製鉄関係の500℃程度以上の高温域と分類できる。このうち低温、中温範囲のCHPの研究は多くなされているが、高温熱源が必要な発電所や鉄鋼業などに利用可能な高温域でのCHPは材料などの技術的な問題もあり、研究は多くない。

Barker¹⁾, Kyawら^{2) 3)}, 柴田ら⁴⁾は(1)(2)式に示すような炭酸カルシウムの脱炭酸化と酸化カルシウムの炭酸化の反応を利用し、高温域でも使用可能なCHPを提案した。



このシステムの利点としてはエネルギー密度が3.26 GJ.m⁻³と大きいこと、反応生成物が無害かつ腐食性がないこと、反応物質である炭酸カルシウムが非常に安価であることがあげられる。炭酸カルシウムを用いた気固反応の研究は古くからなされているが、反応の不可逆性について述べられたものがほとんどである。また反応性の向上については炭酸カルシウムの微細化

*横浜国立大学工学部物質工学科講師

** " " 物質工学科

*** " " "

**** " " 技官

***** " " 教授

〒240-8501 横浜市保土谷区常盤台79-3

などの工夫もされているが、本システムのような定常的に可逆反応が必要な場合に関して反応固体に改良を加えた報告はされていない。Barker⁵⁾は高压下で(1)(2)式の反応を可逆的に行くと炭酸カルシウムの一次粒子の成長により反応固体の表面積が減少し可逆性が低下すると述べている。この問題の解決のためにはサイクル反応をしても表面積が減少しないように反応界面を改良する必要がある。筆者はこれまでに熱化学分解法による水素製造プロセスにおいて、金属アルコキシドを原料として固体反応物を調製する方法で、繰り返し操作による構造変化に耐え、繰り返し反応性に優れた反応固体の作製に成功している⁶⁾。この方法で作製された固体反応物は、調製時に形成される複合酸化物が反応に不活性な骨組みとして、体積変化を起こす反応物をその周りの空隙と共に保持することで繰り返し反応の安定性を保たせている⁶⁾。酸化カルシウム・臭化カルシウムの繰り返し反応に安定性を示す本方法により作製された反応固体は酸化カルシウム・炭酸カルシウムの繰り返し反応にも適用可能と考える。

本研究では高温域ケミカルヒートポンプに適した構造を持つ反応固体の作製法を検討し、改良された反応固体について反応解析を行い、その繰り返し反応性を評価する。

2. 実験

2.1 金属アルコキシド法による固体反応物の調製

(Sample A)⁶⁾

Sample Aの調製法を図-1-aに示す。内部をあらかじめ窒素置換したフラスコに金属カルシウム（和光純薬Assay99%）とモル比で10倍量の脱水エタノールを入れ、345Kに加熱し、30分間、環流をしながら攪拌を行い、カルシウムエトキシドを合成する。さらに同量の脱水エタノールを加え溶液を希釈し、1時間攪拌混合した。アルコキシドのみを原料とした場合は非常に緻密で気固反応に適さない反応固体ができるため⁶⁾、作製後の固体反応物に換算して30wt%のグラファイトを開孔剤として加え、さらに1時間環流をしながら攪拌混合する。その後、チタニウムテトライソプロポキシド（純正化学、特級）をモル比で金属カルシウムの2分の1加えて30分間環流をしながら攪拌した。さらに、20vol%水-エタノール溶液を水で換算して金属カルシウムの4倍等量加え、1時間環流と攪拌を行い加水分解した。放冷後、吸引濾過し、泥しょうを約10mmの球形ペレットに成形し、383Kで一昼夜乾燥

した。

2.2 粉末試料による固体反応物の調製

(Sample B and C)

Sample B, Cの調製法を図-1-bに示す。Sample Bは炭酸カルシウム（純正化学・特級）とチタン酸カルシウム（Aldrich製99+%）をモル比1:1でビーカーに入れ脱水エタノールを加え、1時間程度超音波で分散した後、攪拌する。Sample A同様、吸引濾過し、泥しょうを直径約10mmの球状ペレットに成形し、383Kで一昼夜乾燥した。

Sample Cはチタン酸カルシウムを加えず炭酸カルシウムのみで作製した。

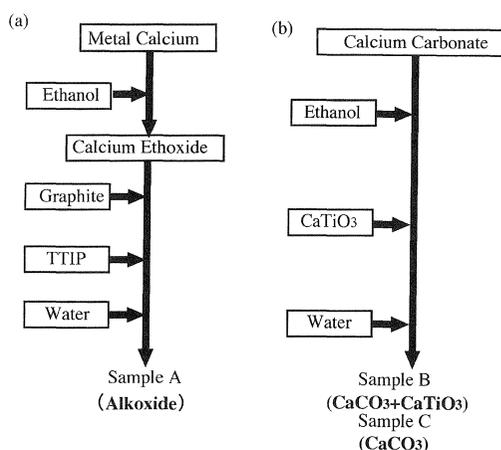


図-1 固体反応物の調製法

2.3 焼成方法

成形、乾燥後の試料を473Kで4時間保持した後、10K/minで1273Kまで昇温し3時間そのまま焼成する。その後、10K/minで773Kまで温度を下げる。焼成後の反応固体を空気中の水分等との反応をさけるため各測定および反応実験の直前まで773Kで保存する。

2.4 実験方法

図-2に熱天秤反応実験装置の概略図を示す。反応管（石英ガラス製、内径25mm、長さ500mm）は温度調節器で所定温度に保たれた電気炉の中に固定されている。試料を白金線で編んだかごに載せ、装置上部にある電子天秤からつり下げ、乾燥窒素と二酸化炭素からなる反応ガスを任意の混合比と流量に調整して、反応管下部から流入した。このときの反応固体の重量変化を電子天秤からコンピュータに取り込み測定した。

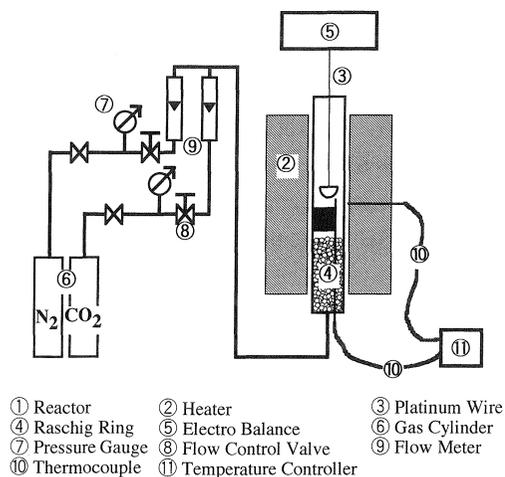


図-2 実験装置概略図

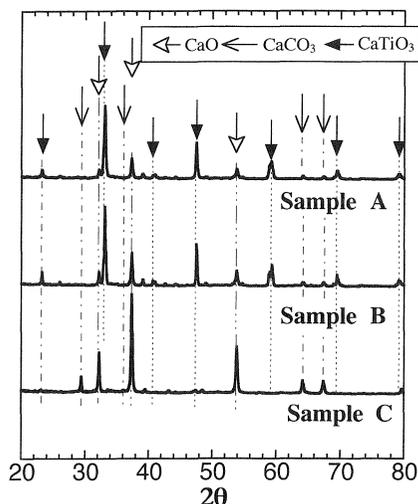


図-3 固体反応物のX線回折パターン

2.5 反応固体の構造分析

反応固体の構造はX線回折装置（理学電気, MJ200 DH), 電子顕微鏡（日本電子, JSM-T100), BET式比表面積測定装置（島津, FlowSorb II 2300), 水銀ポロシメータ（島津, Pore Sizer9310）を用いて測定した。

3. 反応速度式

反応速度の解析には酸化カルシウムの炭酸化反応に多く用いられている(3)式で表すJanderの式を一般化した式を適用した^{7) 8) 9) 10) 11)}。

$$kt = \left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{n}}\right)^n \quad (3)$$

ここで, tは反応時間, kは反応速度定数, Xは反応率を表す。式中のnは反応機構により次の数値をとるとされている。

n = 1 表面反応律速（反応界面での化学反応が律速過程となる。）

n = 2 拡散律速（反応を律速する拡散速度が反応層の厚さのみに比例する。）

4. 結果と考察

4.1 作製した反応固体の同定

図-3に各試料の各試料のX線回折パターンを示す。CaO, CaTiO₃, CaCO₃の特徴的なピークを矢印で示した。すべての試料で酸化カルシウムのピークが確認された。Sample B, Sample C中の酸化カルシウムは調製時に原料であった炭酸カルシウムの熱分解により生成したものと考えられる。Sample Aの主なピー

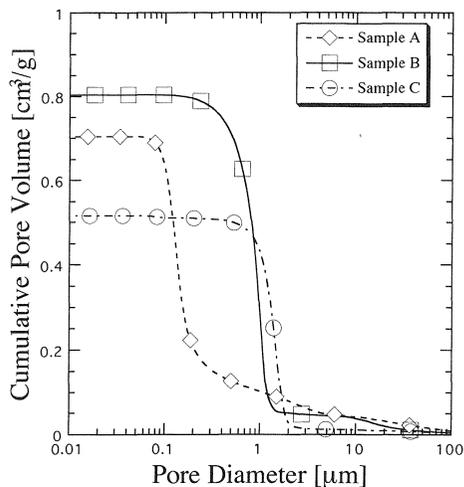


図-4 固体反応物の細孔径分布

クは全てのチタン酸カルシウムと酸化カルシウムのみ帰属でき、アルコキッド法によるチタニウム源は、全てチタン酸カルシウムになったと考えられる。また、Sample A, Bの各ピークの高さの比も同様であることから焼成後の成分比は、原料仕込み比から得られる量論比（酸化カルシウム：チタン酸カルシウム = 1 : 1）に近い値であることが予想される。

水銀ポロシメータで測定した各Sampleの細孔径分布を図-4に示す。アルコキッド法で作製したSample Aでは0.1~0.2 μmの細孔容積が全体の約70%に達していた。Sample Aの0.2 μm以上の比較的大きな細孔はグラファイトを添加することで得られ、焼成時に

炭素のガス化によって形成されたものとする。粉体の炭酸カルシウムを原料とするSample B, Cはそれぞれ0.5~1.5 μm, 0.8~2.0 μmの細孔が全細孔容積の95%程度存在する。これらのSample B, Cの主な細孔の大きさは、電子顕微鏡観察で確認された試薬の粉体間の空隙とほぼ同等であった。このとき同時に混ぜられたチタン酸カルシウムがSample Bの細孔を小さい方にシフトさせているものと考えられる。

4.2 サイクル反応実験

Sample A, B, Cについて炭酸化操作と脱炭酸化操作を1サイクルとし、10サイクルの繰り返し反応を行った。炭酸化から脱炭酸化への移行はガスの切り替えにより行い、いずれの操作時間も1時間とした。温度は1023Kで一定とし、炭酸化操作では濃度20vol%の二酸化炭素を、脱炭酸化操作では乾燥窒素を導入した。各試料の10サイクル繰り返し操作における反応率の経時変化を図-5に示す。反応率Xは(4)式で定義される。

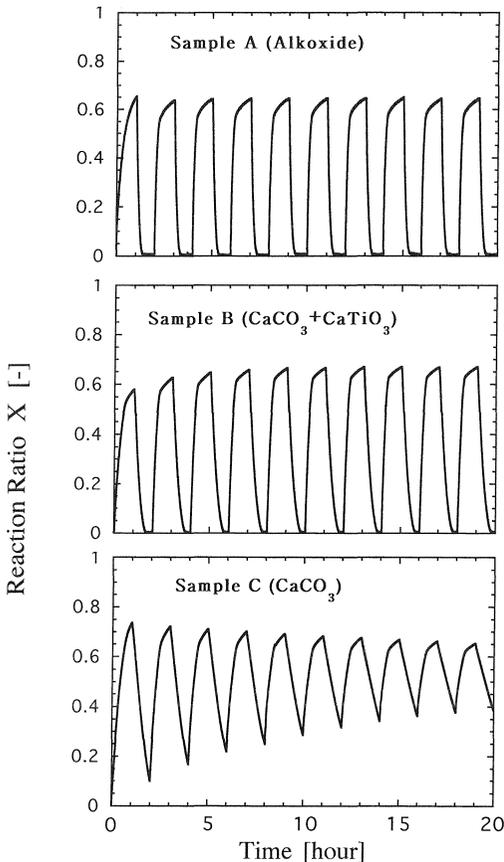


図-5 繰り返し操作中の反応率の経時変化

$$X = \frac{CaCO_3 [mol/m^3]}{C_{CaO} [mol/m^3]} \quad (4)$$

ここでCaCO₃は反応時における反応固体中の炭酸カルシウム濃度、C_{CaO}は反応固体中の酸化カルシウムの初期濃度である。

チタン酸カルシウムが存在するSample A, Bに対しては、ほぼ同じ反応率0.6で繰り返し反応が進むのに対して、Sample Cでは繰り返し操作が進むにつれ反応速度が遅くなり、同時間での切り替え操作においては、炭酸化率、脱炭酸化率が減少していくことが観測された。また、いずれの試料に関しても、2サイクル目以降の炭酸化操作では、反応率0.5程度までの早い反応速度の部分と、反応率0.6程度以上における遅い反応速度の部分が見られた。

図-6に一例としてSample Aの2サイクル目の炭酸化と脱炭酸化の拡大図を示す。炭酸化反応では反応粒子界面での反応が律速過程の急速な反応をする第一次炭酸化過程と、反応ガスが表面にできた生成物層を拡散しながら緩やかに反応する第二次炭酸化過程がある。そこで(3)式を用い、炭酸化の反応率Xについて、第一次炭酸化過程では界面反応が律速のn=1を適用し、第二次炭酸化過程には拡散律速のn=2として速度解析を行った。また、脱炭酸化過程は界面律速の場合のみを考え、n=1とし、逆反応なので脱炭酸化反応率X_dを(1-X)と置き換えて解析した。図-6中に各速度式で得られる曲線であわせて描いた。ここでは切り替え時を各過程でのt=0と調整してある。各過程は速度式とよく一致していることがわかった。また反応率0.5から0.6までを第一次炭酸化過程から第二次炭酸化過程への遷移領域と考えられる。

図-7に各試料のJanderの式から求めた見かけの反

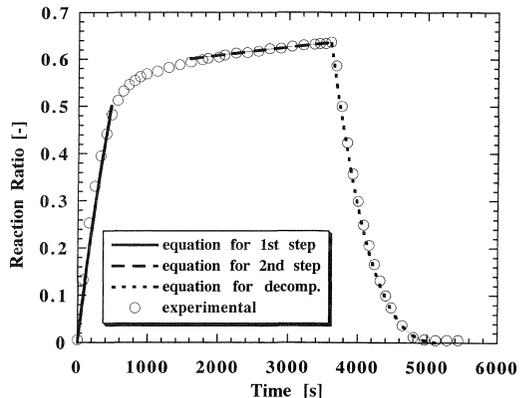


図-6 反応速度解析 (例: Sample A)

応速度定数とサイクル数の関係を示した。 k_{1st} , k_{2nd} , k_d は、それぞれ第一次炭酸化過程、第二次炭酸化過程、脱炭酸化過程の反応速度定数である。第一次炭酸化過程ではSample A, Bの4サイクル目までの速度定数は増加し、その後はほぼ一定の値を示しているのに対し、Sample Cの速度定数は2サイクル目以降は減少する傾向にあることがわかった。次に第二次炭酸化過程では炭酸カルシウムだけからなるSample Cは速度定数が徐々に減少していき、チタン酸カルシウムが存在するSample A, Bは2サイクル目以降の反応速度定数にほとんど変化はなかった。脱炭酸化過程についてはSample A, Bの速度定数は操作の繰り返しに対しほぼ一定の値であるのに対し、Sample Cの速度定数は減少する傾向にあることがわかった。ここで特に第一次炭酸化反応速度はヒートポンプとして使用する際の発熱の出力を決定し、脱炭酸化反応速度は反応固体が完全に再生するまでの最短サイクル時間を決定

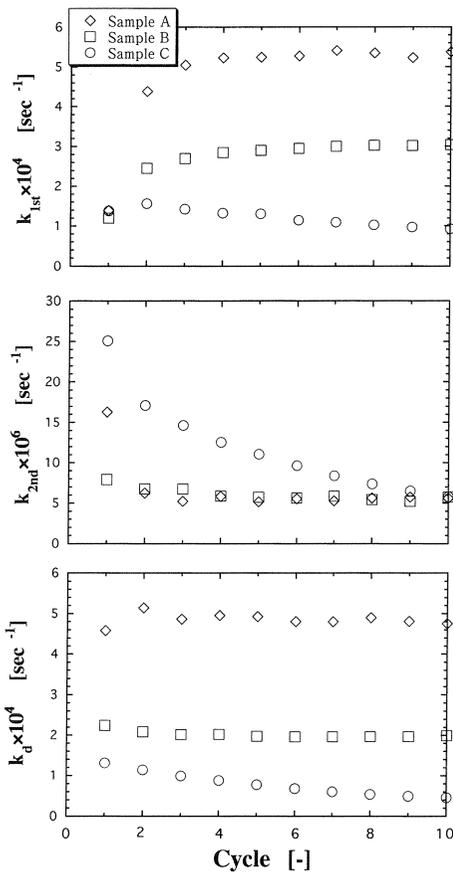


図-7 繰り返し操作の各反応過程における反応速度定数への影響

する。Sample A, Bの繰り返し反応性はいずれもよいが、AはBに比べ第一次炭酸化で1.8倍、脱炭酸化で2.4倍の反応速度を示している。

各試料の繰り返し操作による比表面積の変化を図-8に示した。操作を繰り返すことにより、Sample A, Bでは表面積が2回目まで上昇するが、その後は安定する傾向が見られたのに対し、Sample Cでは表面積が徐々に減少する傾向が見られる。この傾向は、図-7の見かけの反応速度定数の傾向とよく一致している。従って、反応速度の低下が表面積の減少に大きく依存していたことがわかる。

次に、サイクル操作前と10サイクル後の反応固体の電子顕微鏡写真を写1に示す。顕微鏡観察から反応前ではSample Aは0.1 μm 程度以下の微粒子の集合体で、Sample Bは0.5から1 μm 程度の比較的分散した小さな粒子と数 μm 程度の角張った大きな粒子との2種類の粒子から構成されており、またSample Cは約1 μm 程度の粒子が隣同士つながり合うように構成されている構造であることがわかった。一般にアルコキッド法では加水分解時に約0.1 μm 程度以下の微粒子が生成されるが¹²⁾、本研究で用いた作製法では焼成後もあまり緻密になることなく保たれていたことが確認できた。Sample Bの角張った大きな粒子はさらに拡大して観察すると多くの細孔をもつ多孔体であることがわかり、形状とこの特徴から、酸化カルシウムであると判断される。この細孔は炭酸カルシウムの結晶が熱分解するときに結晶形状を保ったまま二酸化炭素が脱離するときに形成される。もう一種類の小さな粒子の方はチタン酸カルシウムとなる。

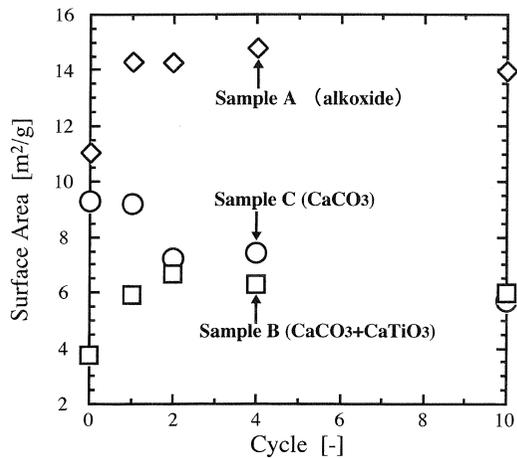
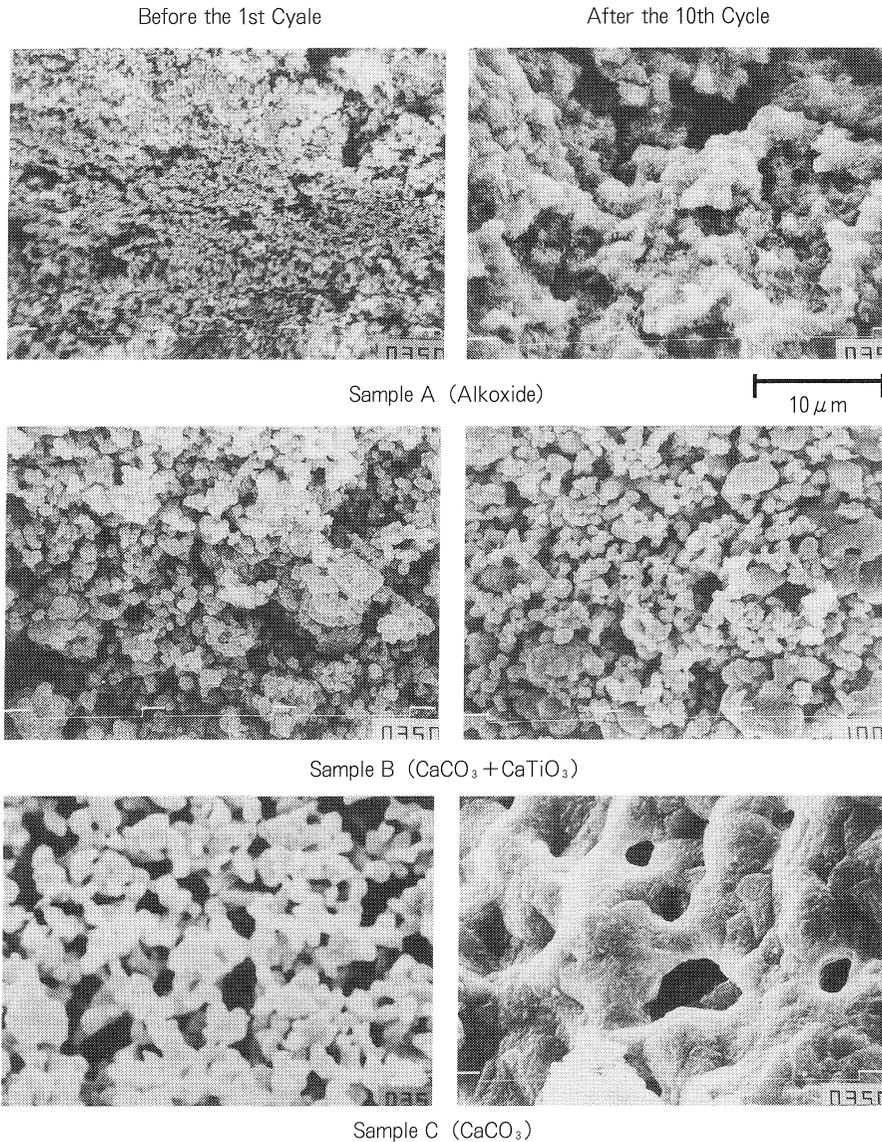


図-8 繰り返し操作の反応固体比表面積への影響



写1 繰り返し操作前後反応固体の断面写真

10サイクル後の試料の電子顕微鏡観察から、Sample Cについては反応前の形状をほとんどどめることなく、構成していた粒子が融合したような構造になっていた。一方Sample Bについては小粒子と大粒子の大きさはほとんど変わることなく保たれている。しかし、顕微鏡で確認できた大粒子の細孔はなくなっていた。Sample Aに関しては全体的に凝集の程度は高くなっているようであるが、構成していた $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の粒子径は保たれているようであった。Sample Cでは炭酸化-脱炭酸化の繰り返し反応中に構成粒子同士の結合が進行していき、界面積が減少して、第一次炭

酸化の反応速度定数を徐々に低下させたものと考えられる。チタン酸カルシウムが添加されたSample Bでは反応成分である酸化カルシウムの大粒子の単位ではSample Cと同様に融けるような変化が起きていたようであるが、まわりを取り囲むように反応固体中に分散しているチタン酸カルシウムが個々の大粒子を結合させることなく保持する枠組みの働きをしていたと考える。Sample Aの場合もさらに小さな単位で同様の現象が起きていたものと予想する。

Glassonら¹³⁾の研究によると焼結の始まる温度は融点の約半分とあるが、チタン酸カルシウムの融点が

2200K程度であるのに対し炭酸カルシウムの融点は1600K程度であるので、焼結開始温度はチタン酸カルシウムでは約1100K、炭酸カルシウムでは約800Kと見積もられ、炭酸カルシウムをみの試料ではサイクル操作温度での焼結開始が十分に考えられる。

本研究の結果から、サイクル操作で反応性を劣化させないために、チタン酸カルシウムのような融点の高い、反応不活性の物質を入れることは非常に有効であると考えられる。

5. 結言

アルコキッド法を用いて反応固体を作ることで、粉体を原材料とする反応固体に比べ反応成分の粒子径を約10分の1程度に小さく制御することができ、反応界面を大きく保つことで、第一次炭酸化過程の反応速度を約1.8倍に脱炭酸化過程の反応速度を約2.4倍にすることができた。

チタン酸カルシウムを添加した反応固体では繰り返し反応中における一次粒子結合による反応固体の構造変化を抑制でき、10サイクルの炭酸化-脱炭酸化の繰り返し操作中において安定した反応性が得られた。

参考文献

- 1) R. Barker ; The Reactivity of Calcium Oxide and Its Use for Energy Storage, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, Vol.24, (1974), 221~227
- 2) K. Kyaw, M. Kanamori, H. Matsuda, M. Hasatani ; Study of Carbonation Reactions of Ca-Mg Oxides for High Temperature Energy Storage and Heat Transformation, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.29, No.1, (1996), 112~118.
- 3) K. Kyaw, H. Matsuda, M. Hasatani ; Applicability

of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.29, No.1, (1996), 119~125.

- 4) T. Shibata, K. Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani ; Study of CO₂ Adsorptivity of Adsorbents under High Temperature and Pressure for Inorganic Oxide-CO₂ Chemical Heat Pump, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.29, No.5, (1996), 830~835.
- 5) R. Barker ; The Reversibility of the Reaction CaCO₃ • CaO+CO₂, *J. appl. Chem. Biotechnol.*, Vol.23, (1973), 733~742.
- 6) M. Aihara, H. Umida, A. Tsutsumi, K. Yoshida ; Kinetic study of UT-3 thermochemical hydrogen production process, *Int. J. Hydrogen Energy*, (1990), Vol.15, No.1, 7~11.
- 7) 浅野駿吉, 杉田達三, 山際康暎, 井上嘉亀 ; 水酸化カルシウムの炭酸化反応, 窯業協会誌, (1971), Vol.79, No. 3, 82~91.
- 8) H. D. Batha, E. D. Whitney ; Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si₃N₄, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.56, (1973), 365~369.
- 9) D. R. Messier, P. Wong ; Kinetics of Nitridation of Si powder Compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.56, (1973), 480~485.
- 10) 山田英夫 ; 水酸化カルシウムの加熱炭酸化, *Gypsum & Lime*, (1982), No.178, 9~16.
- 11) 服部豪夫, 毛利純一 ; 酸化カルシウムの炭酸化反応, 窯業協会誌, Vol.89, No.10, (1981), 568~571.
- 12) 吉村昌弘, 菊川信也, 宗宮重行 ; 水熱酸化法によるAl₂O₃-ZrO₂系混合微粉体の作製, 窯業協会誌, (1983), Vol.91, No.4, 182~188.
- 13) D. R. Glasson ; Reactivity of Lime and Related Oxides. VI. Crystal Changes in Carbonated Lime at Different Temperatures, *J. appl. Chem.*, (1960), Vol.10, No.1, 42~48.
- 14) 化学工学協会編 ; 化学工学便覧 (改訂5版) (1988), 丸善, p.1081.

