

令和元年6月1日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K15012

研究課題名(和文) 温室内外の温度差と湿度差を駆動源とするオンサイト吸着濃縮式二酸化炭素施用プロセス

研究課題名(英文) Enrichment of carbon dioxide by humidity and temperature swing adsorption process for agricultural greenhouses

研究代表者

児玉 昭雄 (Kodama, Akio)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：30274690

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：温室内外の湿度差を推進力とした農業温室への二酸化炭素施用技術を提案し、その要として炭酸水素塩の脱炭酸・脱水反応を利用する二酸化炭素吸着ロータの開発を行った。当初、良好な二酸化炭素吸着濃縮能を確認したものの、経時的に性能低下する現象が観察され、その原因究明が不可欠となった。ロータ基材に含まれる酸化アルミニウムと炭酸水素カリウムが反応して不活性物質が形成されるとの報告もあるが、熱重量分析および顕微鏡観察により温度スイングに伴う結晶形態の変化が二酸化炭素除去能の低下に影響するものと結論付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境負荷の小さいオンサイト型の二酸化炭素施用法を確立し、作物収量の増加によって農業の生産性向上と競争力増強に貢献しようとするものである。燃焼系装置が導入し難い植物工場等への導入も容易である。水蒸気共存下でも二酸化炭素除去能を有し、また安全性の高い炭酸塩の利用が望ましい。本研究では、温度スイング操作における炭酸塩の反応機構と性能低下要因をおおよそ明らかにできた。これは、性能低下を引き起こさないための運転方法およびロータ担体への添着・含浸方法の確立に向けて重要な指針を与えるものである。希薄二酸化炭素の除去濃縮プロセスの実現は、農業だけでなく、空調の省エネルギー化にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：In general, CO₂ adsorption capacity of the thermally regenerative conventional desiccant wheels is normally small or disappeared by adsorbed water vapor. Then, CO₂ absorption ability of KHCO₃ and NaHCO₃ is attractive. Prepared KHCO₃ and NaHCO₃ wheels indicated relatively high CO₂ and H₂O removal performance. However, as time went by, the performance was getting worse. It has been reported that chemical reaction of K₂CO₃ with aluminum produces a substance which has high thermal stability. But, this study concluded that destruction and re-bonding of K₂CO₃ particle during temperature swing was also a reason for the performance decrease, basing on thermogravimetric analysis and microscope observation. For the carbon dioxide supply system for agricultural greenhouses, this gives an important guideline towards establishment of the operating method for not causing performance decrease, and a rotor production method.

研究分野：プロセス工学、吸着応用工学

キーワード：農業工学 二酸化炭素 園芸作物 光合成 吸着 炭酸塩 再生可能エネルギー

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

- (1) 光合成時間帯に温室内を 1000ppm 程度に維持すると果実収量が増加するとの報告がある。CO₂ 施用方法としては、ポンベによるもの他、灯油やプロパンガスを温室内で燃焼する形式が一般的であるが、前者はポンベの運搬が必要であり、後者の環境負荷は決して小さくない。また、植物工場に多用される電気駆動ヒートポンプ暖房からの CO₂ 排出はない。
- (2) 排ガス中 CO₂ の吸着分離に関する研究の過程で、先行吸着している CO₂ は水蒸気の置換吸着によって脱着すること、置換吸着した水蒸気は水蒸気濃度差（湿度差スイング）で脱着できることを見出した。これより、低温低湿な冬季外気から CO₂ を吸着濃縮し、高温高湿な温室内空気中で CO₂ を脱着する「オンサイト型吸着式二酸化炭素濃縮施用プロセス」を着想した。

2. 研究の目的

- (1) 温度湿度同時スイング操作における吸着材ロータの吸脱着挙動を実験により調べ、数値計算を併用しながら吸着材特性や空気条件および装置・操作変数との関連を明らかにする。
 - (2) 小型の実証試験を行い、二酸化炭素濃縮性能を確かめるとともに、簡単構成を大前提として吸着材ロータや装置設計・操作・構成に関する高性能化指針を得る。
- 上記目的を掲げて研究を進めたが、吸着材ロータの吸脱着挙動を調査する中、二酸化炭素除去能が経時的に低下する減少が観察されたため、その原因究明を先行することにした。

3. 研究の方法

- (1) 希薄濃度の二酸化炭素を吸着し、比較的低温度で脱着できるロータ

従来の物理吸着材を比較的低い温度で温度スイング操作した場合、得られる CO₂ 吸着能力は極めて低い。そこで、CO₂ 吸収剤として KHCO₃ と NaHCO₃ を選定した。想定される化学反応式を以下に示す。



K₂CO₃ と Na₂CO₃ は低温で CO₂ と H₂O を同時に吸収し、炭酸水素塩となる。高温にすることで炭酸水素塩は CO₂ と H₂O を脱着し炭酸塩に変化する。すなわち、これらの炭酸塩は H₂O と CO₂ を同時に吸脱着できる。よって、ガラス繊維からなるハニカム基材に炭酸塩を含浸法によって担持させてロータ化した。ロータ直径と厚さは共に 200mm である。

(2) 性能評価実験

図 1 に実験装置概略を示す。実験装置は加湿槽、送風機、熱風発生器、吸着材ロータおよび計測機器で構成した。調湿・調温した空気を吸着材ロータに通過させることで CO₂ と H₂O の吸着と脱着を行う。2 種類の炭酸塩を担持したロータを評価対象とした。空気出入口の CO₂ 濃度は TCD-GC により、H₂O 量は鏡面式露点計によって計測した。実験条件として、吸着・再生側共に面風速を 2 m/s に固定し、導入する H₂O と CO₂ 量を吸着側と再生側で同じ値に設定した。吸着入口空気温度は 25℃ で一定とし、再生空気温度は 80~120℃ の範囲で変化させた。

(2) 熱重量分析

熱重量測定装置を用いた。試料はロータ片ではなく粉末とし CO₂ 濃度を調整したガス（N₂ バランス）を任意の湿度で導入した。温度を上下にスイングさせながら炭酸塩の重量変化を測定した。実際の温度スイング時間は短く、炭酸塩は平衡状態を行き来しないことが予想されるが、ここでは反応機構が明らかになるよう長時間スイング操作を基本とした。

4. 研究成果

(1) ロータの性能評価実験

図 2 は温度スイング操作における炭酸塩ロータの CO₂ 除去量である。これらのロータの二酸化炭素に対する吸収能力は非常に高い。また、この性能は、吸着側空気風量と再生側空気風量が 1 : 1

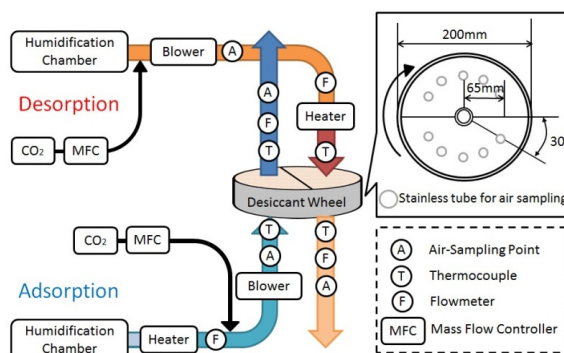


図 1 性能評価実験装置の概略

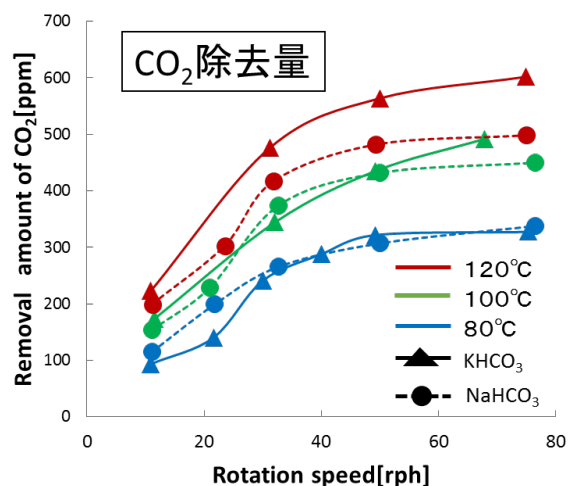


図 2 炭酸塩ロータの CO₂ 除去濃縮能力

で得られた結果であることから、再生空気風量の低減によりさらなる二酸化炭素濃縮を期待した。しかし、図3に示すように数カ月のうちに除去性能が低下し、その原因究明が不可欠となった。炭酸塩から炭酸水素塩に戻らず、空気中の水分と水和して潮解したものと推定し、熱重量分析を試みた。ここで、二つのグラフを比較すると除湿量よりもCO₂除去性能の低下が著しい。また、初期性能を比較してもCO₂とH₂Oのモル除去量は等しくなく、上記の化学反応式と矛盾する。

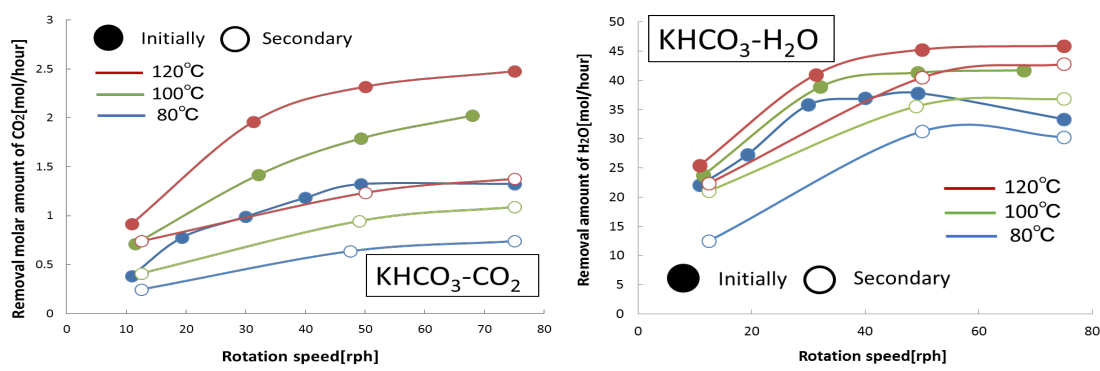
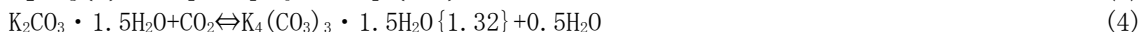


図3 炭酸塩ロータの二酸化炭素（左）・水蒸気（右）除去能力の低下

(2) 熱重量分析による性能低下機構の解明

吸着温度、CO₂濃度、絶対湿度をロータ実験と同じ（25°C、1000ppm、10g/kg）とし、初期重量を1[g/g-start]として実験を行った。また、CO₂濃度20%でも実験を行った。この結果CO₂濃度が1000ppmでは重量は1.19までしか増加しないが、濃度20%では1.41にまで増加した。CO₂濃度によって吸着量(=重量増加量)が異なることがわかった。また、引用文献①より、(1)の化学反応は以下に示す3段階に分かれる。反応物および生成物の相対重量を反応式内に{ }で示す。重量変化より、CO₂濃度1000ppmでの生成物はK₂CO₃・1.5H₂Oであり、濃度20%ではKHCO₃が生成することになる。すなわち、炭酸塩ロータのCO₂除去能力は水和水への溶解によるものとも考えられる。しかしながら、CO₂濃度が低いと(4)式以降の反応が進行せずCO₂除去量が少ない。



次にCO₂濃度と絶対湿度条件を変化させながら、K₂CO₃粉末とKHCO₃粉末を初期試料として再生一吸着の繰り返し実験を行った。吸着温度40°C、再生温度400°C、吸着時間120minで再生時間が30minである。結果を図4に示す。

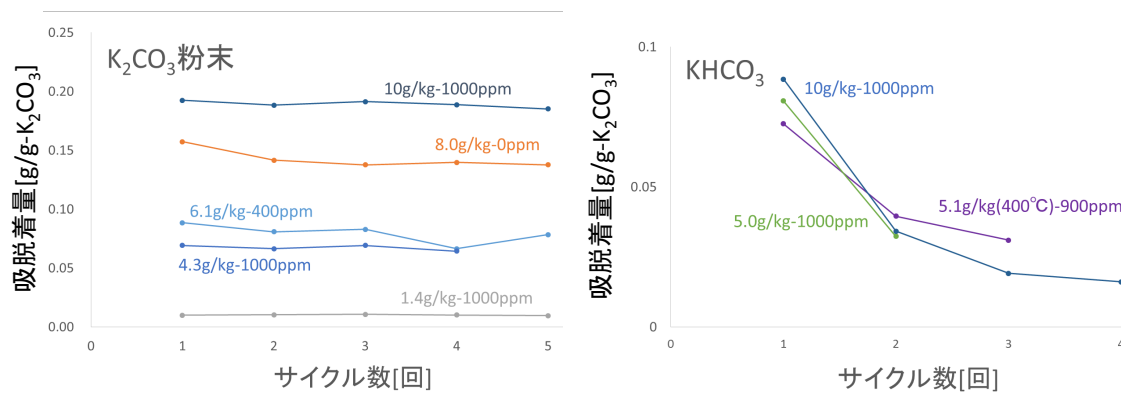


図4 K₂CO₃粉末あるいはKHCO₃粉末を初期試料としたときの繰り返し吸脱着挙動

KHCO₃とK₂CO₃では初期物質が異なっても式(3)から(5)に示した反応を同じように行き来するはずである。しかし初期物質によって吸脱着挙動が異なる。K₂CO₃は吸収量が大きく複数サイクル後も初期性能を保つが、KHCO₃は当初から吸収量が小さく、サイクルの進行に伴って吸収量が小さくなる。この試料を粉碎後、再度同様の実験を行ったところ、一時的に性能が回復した。このことから性能低下の要因は結晶構造によるものと考え、顕微鏡を用いて結晶構造の変化を観察した。K₂CO₃とKHCO₃を脱水・脱炭酸して調製したK₂CO₃を比較するとKHCO₃から調製したものは結晶粒径が小さく、凝集態を形成していることがわかった。

引用文献②では、ロータ材料に含まれる Al と KHCO_3 が反応して生成する不活性物質 $\text{KAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ が性能低下の要因と報告されている。確認のため、 KHCO_3 と Al 粉末の混合物および KHCO_3 粉末単体について、絶対湿度 10g/kg-DA 条件で再生 400℃吸着 40℃でのサイクル実験を行った。表 1 に吸脱着量の変化を示す。

表 1 KHCO_3 の吸脱着量に与える共存 Al の影響

初期状態	1 サイクル目	2 サイクル目	3 サイクル目	4 サイクル目
KHCO_3	0.088	0.034	0.019	0.016
$\text{KHCO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$	0.165	0.154	0.154	0.151

アルミナの存在による性能低下は見られず、むしろ性能が向上した。このことから本研究では、 Al_2O_3 が存在しても性能低下はなく、凝集を抑制する効果があるものと結論付ける。

<引用文献>

- ① Luo, H., Chioyama, H., Thürmer, S., Ohba, T., Kanoh, H., Kinetics and structural changes in CO_2 capture of K_2CO_3 under a moist condition, *Energy and Fuels*, 29(7), 2015, pp. 4472-4478
- ② Guo, Y., Zhao, C., Li, C., Thermogravimetric analysis of carbonation behaviors of several potassium-based sorbents in low concentration CO_2 , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 2015, pp. 441-451

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Tsujiguchi T., Osaka Y., Kumita M., Kodama A., Adsorption-Desorption Behavior of Water Vapor and Heat-Flow Analysis of FAM-Z01-coated Heat Exchanger, *International Journal of Refrigeration*, 査読有, 2019, 印刷中
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.03.011>
- ② Osaka Y., Tsujiguchi T., Kodama A., Experimental investigation on the CO_2 separation performance from humid flue gas by TSA process, *Separation and Purification Technology*, 査読有, Vol.207, 2018, pp.77-82
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.008>
- ③ Tsujiguchi T., Osaka Y., Kodama A., Feasibility Study of Simultaneous Heating and Dehumidification Using an Adsorbent Desiccant Wheel with Humidity Swing, *Applied Thermal Engineering*, 査読有, Vol.117, 2017, pp.437-442
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.067>
- ④ 下茂野香名江, 井上宏志, 岡野浩志, 児玉昭雄, 吸着材ハニカムロータを用いた熱再生型回転式 CO_2 分離回収装置における再生温度および原料条件の影響, *化学工学論文集*, 査読有, Vol.43, No.2, 2017, pp.81-87
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.43.81

[学会発表] (計 7 件)

- ① 児玉昭雄, 吸着を利用した連続分離/エネルギー変換操作, 日本化学会第 98 春季年会, 2018
- ② K. Shimono, H. Okano, A. Kodama, Cyclic sorption / desorption behavior of the low concentration CO_2 in K_2CO_3 / Na_2CO_3 honeycomb, 11 th International Conference on Separation Science and Technology, 2017
- ③ M. Kuida, T. Tsujiguchi, Y. Osaka, A. Kodama, K. Shimono, H. Okano, Development of desiccant wheel with carbon dioxide removal capability, 11 th International Conference on Separation Science and Technology, 2017
- ④ 児玉昭雄, 吸着材ハニカムロータの除湿挙動とデシカント空調システムの高度化, 化学工学会金沢大会 2017, 2017
- ⑤ 下茂野香名江, 岡野浩志, 児玉昭雄, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 担持ハニカムにおける低濃度 CO_2 の吸脱着挙動, 化学工学会東京大会 2017, 2017
- ⑥ Isoda M., Osaka Y., Tsujiguchi T., Kodama A., Biogas separation by temperature and concentration swing adsorption process using carbon molecular sieve, *Innovative Materials for Processes in Energy Systems*, 2016
- ⑦ Nakatsuka H., Zainol N. I. B., Osaka Y., Tsujiguchi T., Kodama A., Influence of water vapor contained in simulated biogas on the separation performance of VSA process employing Carbon Molecular Sieve, *Innovative Materials for Processes in Energy Systems*,

2016

[その他]
ホームページ等

<http://www.me.se.kanazawa-u.ac.jp/gijutsu/index.html>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。