

令和元年6月19日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06638

研究課題名(和文) 低周波数超音波を用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の低温脱離

研究課題名(英文) Desorption of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solution at Low Temperature Using Low Frequency Ultrasound

研究代表者

大川 浩一 (Okawa, Hirokazu)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00375221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂を吸収したモノエタノールアミン(MEA)溶液に超音波を照射することで、低温にてCO₂を脱離することを目的とした。脱離実験は、CO₂を吸収した各濃度のMEA溶液(0.2～5 M)に超音波を照射することで行った。超音波によるMEA溶液からのCO₂脱離は、溶液のpHが大きな影響を及ぼし、溶存CO₂が存在できるpH8.2までは脱離が可能で、それより高いpHでは脱離が不可能であった。pHから、2MまでのMEA溶液に対して、超音波による脱離は有効であった。また、超音波照射による脱離過程において、わずかな量のCaCl₂の添加は、CO₂(気体)脱離量の向上につながることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石炭火力発電所から大気中へ排出される二酸化炭素(CO₂)量を削減するために、CO₂の分離回収および地中貯留(CCS)技術が注目されている。CO₂を排出ガス中からアミンを用いて選択的に回収し、それを脱離することで高純度のCO₂として地中へ貯留する。その際CO₂を低温で脱離することが望まれている。本研究では、超音波によるアミン溶液からのCO₂低温脱離機構について調べ、超音波利用が効果的である溶液条件を明らかにした。また塩化カルシウムと超音波の組み合わせによりCO₂(気体)脱離量が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study investigated an effective method to desorb CO₂ as gas from various concentration (0.2-5.0 mol/L) monoethanolamine (MEA) solutions at low temperature using ultrasound irradiation and calcium chloride (CaCl₂). The pH value of the solution had a large influence on the desorption ratio of CO₂ from MEA solution under ultrasound irradiation. CO₂ was successfully desorbed up to pH8.2, and it was impossible to desorb CO₂ at pH over 8.2. It was clarified that CO₂ desorption by ultrasound irradiation is useful for the concentration of MEA solution of up to 2.0 mol/L, because the pH rises above 8.2 when the concentration of MEA solution is increased to above 2.0 mol/L. It also became evident that the addition of small amount of CaCl₂ further increases the amount of CO₂ desorbed as gas during ultrasound irradiation.

研究分野：資源生産環境学

キーワード：超音波 二酸化炭素 モノエタノールアミン CCS 低温脱離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素増加を抑制するために、石炭火力発電所など一か所から大量に放出される二酸化炭素は分離・回収して地中へ貯留することが期待されている(Carbon dioxide capture and storage, CCS)。ボイラで石炭を燃焼させると、二酸化炭素 (12.5-12.8%)の他に、窒素 (76-77%)、酸素 (<4.4%)、水 (6.2%)、SO_x/NO_x (<0.1%)が生成する¹⁾。この中から二酸化炭素を選択的に回収するために、アミン溶液を用いた化学吸着法が利用されている。アミンは、アミノ基を構造に持つ有機物である。モノエタノールアミンを始め、2-(イソプロピルアミノ)エタノール、2-アミノ 2-メチル 1-プロパノール、ジエタノールアミン、ピリジンなどが存在する。中でもモノエタノールアミン (MEA)は、1 g で 0.36 g の CO₂ を吸着することができ、かつ他の溶液よりも安価なため実用化されている。化学吸着法以外の CO₂ の分離・回収技術としては、固体吸着材を用いた物理吸着法や、膜分離によるメンブレンフィルター法があるが、高温かつ大量の排気ガスを処理するため、化学吸収法が主流である。化学吸収法の大きな課題は、吸収した CO₂ を MEA 溶液から脱離・回収するために溶液を加熱する必要がある点である。MEA 溶液の濃度が 4.9 M (30 wt%)の時には 110 °C 以上の加熱を必要とすることが報告されている²⁾。そのため、MEA 溶液から CO₂ を脱離・回収するためのエネルギー消費は、CCS における総コストの高い割合を占める。そこで、このエネルギー消費の解決方法が模索されている。これまで行われてきたエネルギー消費の対策としては CO₂ を脱離する際の低温度化が検討されてきた。例としては、吸収剤としてヒンダードアミンを使用する、またはモノエタノールアミンとの混合溶媒を使用することでカルバメートイオン (RNHCO₂⁻)の C-N 結合を切断するエネルギーを小さくする方法が報告されている²⁾。このように薬剤を混合することで、CO₂ 脱離を促すことができるが、それでも加熱を必要とする。薬品を添加せずに、かつ室温で MEA 溶液から CO₂ を脱離する研究については報告がない。

本研究では、MEA 溶液からの CO₂ の脱離方法として新たに超音波を利用することを考えた。超音波は、水や水溶液中の溶存ガスを脱気することが知られている。液体中に超音波を照射すると、定常波の腹の位置では音圧が変化し、負圧になると空洞が発生し、液中の溶存ガスを取り込んで気泡となる。この気泡はさらに超音波振動で衝突合体して大きくなり浮上分離する。また、溶液中のカルバメートイオンの一部は水と反応することにより炭酸水素イオン (HCO₃⁻) を放出する。HCO₃⁻からの CO₂ 脱離に注目することで、MEA 溶液から CO₂ を脱離できると考えた。

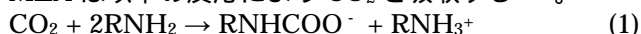
2. 研究の目的

本研究課題は、二酸化炭素を吸収した MEA 溶液に超音波を照射することで、低温にて二酸化炭素を脱離することを目的とした。さらに CO₂ を気体として脱離させるための最適な条件を明らかにすることを目的とした。

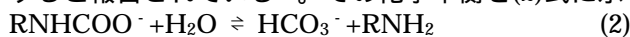
3. 研究の方法

MEA 溶液の濃度を調整し (低濃度～高濃度)、それに二酸化炭素を吹き込むことで二酸化炭素を吸着した MEA 溶液 (MEA-CO₂ 溶液) を作成する。その溶液に高出力 (200 W)、低周波数 (28 kHz) の超音波を照射し、溶液内の圧力を変化させることで二酸化炭素の脱離・脱気の促進を検討した。

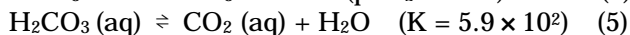
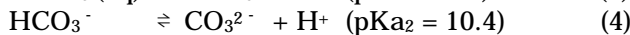
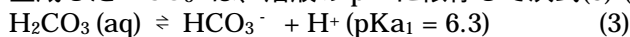
MEA は以下の反応により CO₂ を吸収する^{3, 4)}。



RNH₂ は MEA、RNHCOO⁻ はカルバメートイオンを表している。また、水が存在する場合には、(1)式で生成したカルバメートイオンの一部が加水分解反応により、HCO₃⁻ と MEA を形成すると報告されている⁵⁾。その化学平衡を(2)式に示す。



生成した HCO₃⁻ は、溶液の pH に依存して次式(3)-(5)の平衡を形成する。



このようにカルバメートイオンとして吸収された CO₂ の一部は溶存 CO₂ (CO₂(aq)) やイオンの状態 (HCO₃⁻、CO₃²⁻) で溶液中に存在することがわかる。この CO₂(aq)、HCO₃⁻、CO₃²⁻ を効果的に取り除くことができれば(2)式の平衡反応を、右側に移動できるため、低温にて MEA 溶液から CO₂ を脱離できると考えた。実験方法を下記に示す。

(1) MEA 溶液の調整および CO₂ の吸収

2-アミノエタノール (Wako、試薬特級) とイオン交換水を用いて 0.2 M の MEA 溶液を調製した (pH 11.3)。この溶液 (500 mL) に CO₂ ガス (日本液炭、>99.5%) を 100 mL/min で 30 分間流入することで CO₂ を 0.16 M 吸収した MEA 溶液 (MEA-CO₂ 溶液、pH 7.2) を調製した。

(2) MEA 溶液からの CO₂ 脱離実験

超音波は、出力 200 W の多周波超音波発生装置 (KAIJO 製) と 28 kHz の投げ込み型振動子 (KAIJO 製) を用いて、水槽中に設置した反応容器内の溶液 (60 mL) に、底側から照射した。

図1に超音波照射の模式図を示す。本実験は水槽中の水を介した間接照射で行ったことから、実際に反応容器内に伝わった超音波強度をカロリメトリ法により確認したところ、11.2~11.8 Wであった。超音波を用いたCO₂脱離実験は、25~80°Cに調温したMEA-CO₂溶液(60 mL)に対して5分間照射した。超音波とCaCl₂を用いたCO₂の脱離実験は、MEA-CO₂溶液(30 mL)に0.01、0.05、0.1 MのCaCl₂溶液(30 mL)を添加し、5分間照射した。また、超音波と比較するために攪拌(1500 rpm)を用いて同条件にて実験を行った。CaCl₂の添加により得られた沈殿物は、粉末X線回折(XRD)装置および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて同定および観察を行った。

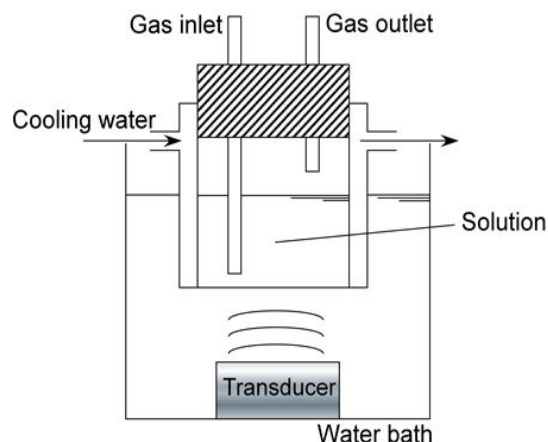
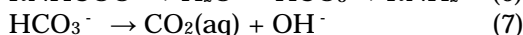
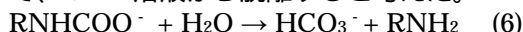


図1 MEA溶液への超音波照射によるCO₂脱離実験装置の概略図

4. 研究成果

(1) 超音波を用いたMEA-CO₂溶液からのCO₂低温脱離

各温度に調整したMEA-CO₂溶液を用いて超音波照射もしくは攪拌によるCO₂脱離実験を行った。結果を図2に示す⁶⁾。CO₂の脱離率は、両方法とも、温度が高いほど、その値は高くなった(80°C、超音波:37.6%、攪拌:42.9%)。これは、溶液が加熱されることで脱離反応((1)式および(2)式の逆反応)が進んだためと考えられる。超音波照射を行った場合、40°C以下の低温条件において攪拌より高いCO₂脱離率を示した(25°C、超音波:16.2%、攪拌:10.1%)。低温条件におけるCO₂脱離は、以下の反応式の進行(式(6) (7) (8))が考えられる。式(8)では、超音波照射により、溶存CO₂が気体として、MEA溶液から脱離すると考えた。



定在波を形成するように、溶液に対して超音波を照射すると、腹の位置では音圧変化が生じる。そのため負圧時に、溶存CO₂(CO₂(aq))が気泡として現れる。音圧変化により気泡が成長する、もしくは他の気泡と合一化し、より大きな浮力が得られるようになると、溶液から放出される。このように超音波はCO₂(aq)の脱離を促進するため(8)式)消費したCO₂(aq)をカルバメートイオンから補うように反応が進み(6) (7)式)その結果、MEA溶液からCO₂が脱離したと考えられる。超音波および攪拌(1500 rpm)を用いてMEA-CO₂溶液(MEA 0.2 M)を25°Cにて60分間処理した場合のCO₂脱離率およびpHの経時変化をそれぞれ図3 a)と図3 b)に示す⁶⁾。超音波照射の場合、照射開始から20分でCO₂脱離率は23.9%、pHは8.2を示し、その後は脱離率に大きな変化が見られなかった。攪拌の場合は、40分で脱離率が23.9%、pHが8.2となり、その後は超音波処理と同様に変化が見られなかった。この結果から、超音波によるCO₂脱離速度は攪拌を用いた場合よりも速いことがわかった。また、両方法ともpHが8.2に到達した時点でCO₂脱離が進まなくなることがわかった。この要因として溶液中のCO₂の形態が関係していると考えられる。水中(25°C)におけるpHに対するCO₂の形態を図4に示す^{6,7)}。攪拌および超音波処理前のMEA-CO₂溶液は、

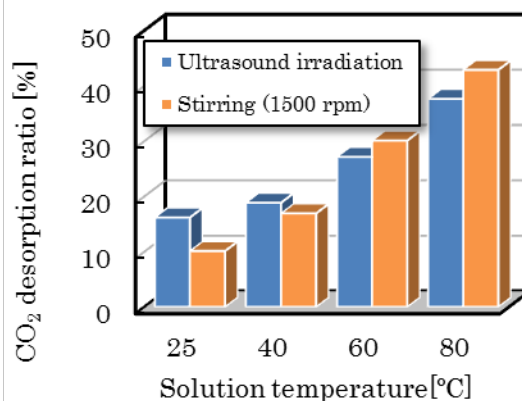


図2 各溶液温度におけるMEA溶液からのCO₂脱離率(超音波もしくは攪拌にて5分間処理)

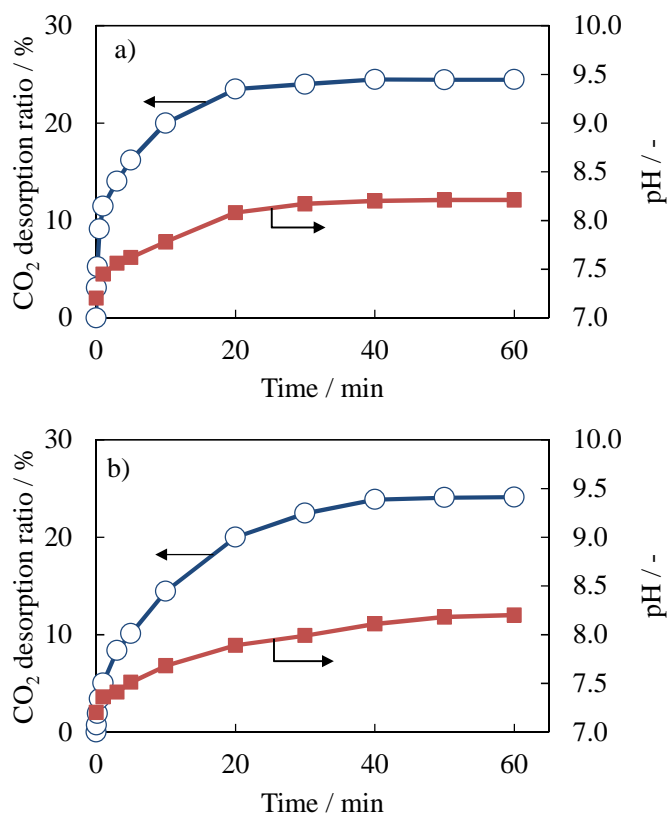


図3 超音波(a)および攪拌(b)を用いたMEA溶液からのCO₂脱離率およびpHの変化(25°C)

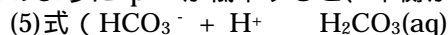
pH が 7.2 であるため、 CO_2 は $\text{CO}_2(\text{aq})$ と HCO_3^- の形態で存在しているが、攪拌および超音波処理後の pH8.2 では、溶液中に $\text{CO}_2(\text{aq})$ がほとんど存在しない。80°C の攪拌および超音波処理後では、溶液の pH は 10 近くまで上昇したが、これは CO_2 の脱離過程が低温の場合と異なり、カルバメートイオンからも脱離し ((1) 式の逆反応)、それに伴い減少した RNH_3^+ を補うために MEA が水中で解離した ($\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$) ためと考えられる。25°C における攪拌もしくは超音波照射による CO_2 脱離は、pH8.2 で一定となり、それ以上高い値を示さなかったことから、両方法における CO_2 の脱離は $\text{CO}_2(\text{aq})$ の形態に対してのみ有効であると考えられる。また、その形態は pH8.2 以下で存在することから、超音波による CO_2 脱離を進行するには、脱離過程における pH の上昇を抑制する必要があることが明らかになった。

(2) 超音波と塩化カルシウムを用いた MEA- CO_2 溶液からの CO_2 低温脱離

超音波によって脱離可能な $\text{CO}_2(\text{aq})$ の形態を溶液中に存在させるためには、pH を 8.2 以下に維持する必要がある。そこで、 CaCl_2 の添加を検討した。低温における MEA 溶液からの CO_2 脱離方法として、 CaCO_3 の合成が報告されている^{7,8)}。 CO_3^{2-} および HCO_3^- を含む溶液に CaCl_2 を添加すると、それぞれ、以下の化学式のように、 CaCO_3 として CO_2 を脱離することができる。



MEA- CO_2 溶液の初期 pH は 7.2 であることから、 CO_2 の形態は HCO_3^- の割合が大きく、 CaCl_2 を添加した場合、反応は主に (10) 式になる^{7,9)}。また、この反応によって、 H^+ が放出されるため、pH が低下する。このように pH が低下すると、平衡が(3)



$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$) と移動し、超音波で脱離可能な $\text{CO}_2(\text{aq})$ 濃度を維持できると考えられる。したがって CaCl_2 の添加により、超音波による CO_2 脱離率の向上が期待できる。そこで 25°C における MEA- CO_2 溶液からの CO_2 脱離に対する超音波照射と CaCl_2 添加の併用効果について調べた。また、超音波の代わりに攪拌 (1500 rpm) を用いた比較実験も行った。図 5 に超音波照射前に CaCl_2 溶液 (0.1 M) を添加した場合としない場合の CO_2 脱離率を示す。 CaCl_2 を添加した場合、 CO_2 は気体 ($\text{CO}_2(\text{g})$) および固体 (CaCO_3) として脱離する。 CaCl_2 を添加することで脱離率が大幅に向上することがわかった (79.6%)。また、興味興味深いことに、 CaCl_2 の添加は、 $\text{CO}_2(\text{g})$ の脱離率を大きく向上させた。これは上述したように、 Ca^{2+} と HCO_3^- が反応し、炭酸カルシウムが生成する際に pH が低下することで $\text{CO}_2(\text{aq})$ 濃度が上昇したことが要因と考えられる。

本研究は CCS への利用を目的としてい

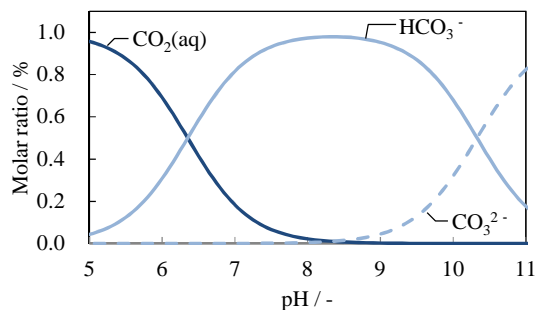


図 4 pH と CO_2 形態の関係

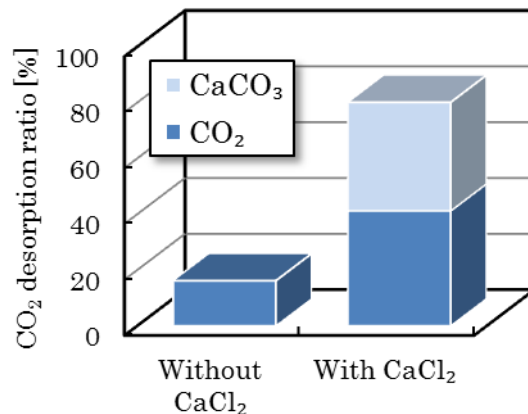


図 5 CaCl_2 溶液 (0.1 M) の添加の有無による MEA- CO_2 溶液からの CO_2 脱離率の比較 (超音波照射 5 分、処理温度 25)

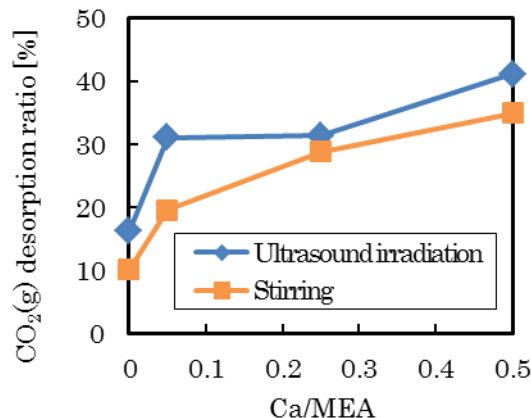


図 6 CaCl_2 の MEA- CO_2 溶液への添加割合 (モル比 Ca/MEA) と $\text{CO}_2(\text{g})$ 脱離率の関係 (超音波もしくは攪拌処理 5 分、処理温度 25)

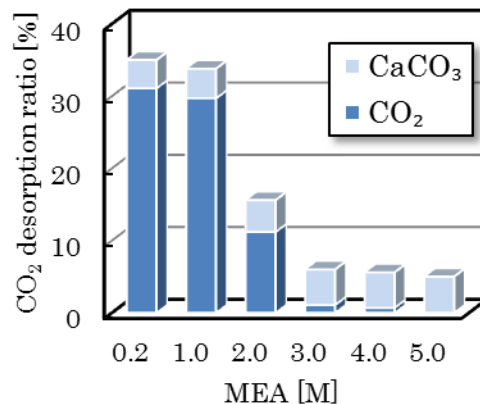
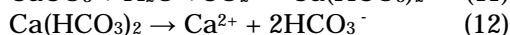
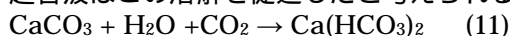


図 7 超音波と CaCl_2 を使用した各 MEA 濃度の溶液からの CO_2 の脱離率 (超音波照射 5 分、処理温度 25、モル比 $\text{Ca}/\text{MEA}=0.05$)

るため、CO₂ を気体として回収し、CaCO₃ の生成量は抑制する必要がある。そこで、添加するカルシウム量の低濃度化を検討した。結果を図 6 に示す⁶⁾。Ca 濃度は、0.2 M の MEA 溶液を基準として、Ca/MEA をモル比で表した。その結果、Ca/MEA を 0.05 まで低下させることで、超音波照射条件では、攪拌と比較して高い CO₂(g) 脱離率を示した。この理由として、Ca/MEA=0.05 では、添加するカルシウム量が少ないため、生成する CaCO₃ 量が少ないことが関係していると考えられる。炭酸カルシウム (CaCO₃) は難溶性の塩であるが、二酸化炭素が過剰に存在する場合 (今回の場合、CaCO₃ に対して溶液中の CO₂ がモル比で 11 倍以上存在) 溶液中で炭酸水素カルシウムを生成して溶解することが知られている ((11)、(12) 式)。また、超音波はこの溶解を促進したと考えられる。



この反応により HCO₃⁻ 量が増加するため、超音波による CO₂ 脱離率が向上したと考えられる。このことから、低濃度の CaCl₂ の添加により CO₂(g) としての脱離率が向上することが明らかになった。

次に、超音波と塩化カルシウムを用いた CO₂ 脱離における MEA 濃度の影響を調べた。MEA 溶液の濃度は、0.2 ~ 5.0 M となるように調整し、それぞれの溶液に CO₂ を 60 分間吸収させたものを用いて実験を行った。各 MEA-CO₂ 溶液を超音波処理することで得られた脱離率を図 7 に示す。また、これら各 MEA-CO₂ 溶液の CO₂ 吸収量、超音波照射による CO₂ 脱離量および CO₂ 吸収後の pH 値を表 1 にまとめた。超音波と塩化カルシウムの添加 (Ca/MEA=0.05) を組み合わせることで、MEA 濃度が 1.0 M 以下の溶液に対して、高い脱離率 (CO₂(g)) が得られた。また、2.0 M までその効果がみられ、3.0 M 以上ではみられなかった。この理由は、高濃度の MEA 溶液では、pH が高くなり、CO₂ は超音波脱離が可能な形態である CO₂(aq) として存在できないためと考えている。

(3) 合成した炭酸カルシウムの観察

図 8 に CO₂ を吸収した 0.2 M の MEA 溶液に CaCl₂ を Ca/MEA モル比が 0.05 となるように添加し、超音波、もしくは攪拌を用いて合成した炭酸カルシウムの SEM 画像を示す。超音波で合成した炭酸カルシウムは菱面体状の粒子が見られ、攪拌で合成した炭酸カルシウムには球状の粒子が多く見られた。これらの粒子を XRD にて結晶構造の同定を行ったところ、超音波では、カルサイトの単一相が合成できることがわかった。一方で、攪拌では、ヴァテライトとカルサイトの二相混合であることがわかった。炭酸カルシウムは、その粒子サイズにより、利用用途が異なる。今回得られた粒子のサイズは、攪拌よりも超音波で合成したものの方が小さく、かつ均一であった (< 4 μm)。この粒子サイズから、火力発電所などにおける排煙脱硫剤としての利用が期待できる。

(4) 今後の展望

本研究では CO₂ を低温脱離するために超音波の脱気作用の利用を検討した。その結果、超音波照射によって脱離が可能な CO₂ の形態は溶存した二酸化炭素 [CO₂(aq)] であることが明らかになった⁶⁾。したがって、超音波を用いて CO₂ を低温脱離するためには、アミン溶液中の CO₂ を CO₂(aq) の形態でより多く存在させることが重要となる。そこで、今後は CO₂ の吸着においてカルバメートイオンを生成しない第三級アミンの利用を検討する。特に CO₂ の形態に影響を与える pH に注目し、pKa の異なる第三級アミンと超音波照射を組み合わせることで、CO₂ 脱離率と第三級アミン溶液の pKa の関係を明らかにすることで、従来法よりも低温かつ効率的に CO₂ を脱離できる条件を見出せると考えている。

< 引用文献 >

- X. Xu, C. Song, R. Wincek, J. M. Andresen, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, Separation of CO₂ from Power Plant Flue Gas Using a Novel CO₂ "Molecular Basket" Adsorbent, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr., 48(1), (2003) 162-163
- W. J. Choi, J. B. Seo, S. Y. Jang, J. H. Jung, and K. J. Oh, Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process, J. Environ. Sci., 21, (2009) 907-913
- M. Caplow, Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown, Journal of the American

表 1 各 MEA 濃度における CO₂ 吸収量と脱離量および CO₂ 吸収後の溶液の pH

MEA [M]	Amount of CO ₂ [M]		Initial pH
	absorption	desorption	
0.2	0.16	0.05	6.9
1.0	0.84	0.25	7.8
2.0	1.20	0.13	8.0
3.0	1.56	0.02	8.1
4.0	1.99	0.01	8.4
5.0	2.41	0.00	8.6

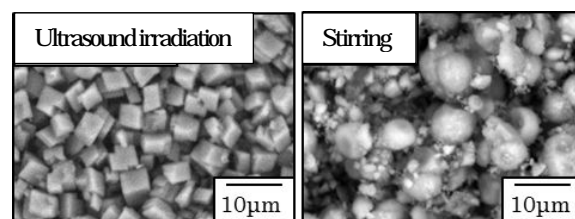


図 8 超音波照射もしくは攪拌処理により生成した CaCO₃ の SEM 画像

Chemical Society, 90, (1968) 6795-6802
P. V. Danckwerts, THE REACTION OF CO₂ WITH ETHANOLAMINES, Chemical Engineering Science, 34, (1979) 443-446
C. Perinu, B. Arstad, A.M. Bouzga, K.J. Jens, NMR-Based Carbamate Decomposition Constants of Linear Primary Alkanolamines for CO₂ Capture, Ind. Eng. Chem. Res., 53(38), (2014) 14571-14578
T. Fujiwara, H. Okawa, T. Kato, K. Sugawara, Desorption of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solution Using Ultrasound and Calcium Chloride, Journal of MMIJ, 135(1), (2019) 1-7
小嶋芳行, 吉武 究, 梅垣哲士, 西宮伸幸, モノエタノールアミンと塩化カルシウムを用いた炭酸カルシウムとしての二酸化炭素の固定, Journal of the Society of Inorganic Materials, 19, (2012) 104-109
M. Vucak, J. Peric, A. Zmikić, M. N. Pons, A study of carbon dioxide absorption into aqueous monoethanolamine solution containing calcium nitrate in the gas-liquid reactive precipitation of calcium carbonate, Chemical Engineering Journal, 87, (2002) 171-179
A. Said, H. P. Mattila, M. Jarvinen, R. Zevenhoven, Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂, Applied Energy, 112, (2013) 765-771

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

FUJIWARA Tatsuo, OKAWA Hirokazu, KATO Takahiro, SUGAWARA Katsuyasu, Desorption of Carbon Dioxide from Monoethanolamine Solution Using Ultrasound and Calcium Chloride, Journal of MMIJ, 査読有, 135 巻, 1 号, 2019, 1 - 7
DOI: <https://doi.org/10.2473/journalofmmij.135.1>
大川浩一, 藤原達央, 田中恒祐, 加藤貴宏, 菅原勝康, 低濃度モノエタノールアミン溶液からの CO₂ 脱離を目的とした超音波照射と塩化カルシウムの利用, 超音波 TECHNO, 査読無, 28 巻, 2016, 61-65
藤原達央, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波と塩化カルシウムを用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の脱離, 石油技術協会誌, 査読有, 81 巻, 2016, 418-419

〔学会発表〕(計 9 件)

伊藤寛泰, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, CCS におけるアミン溶液からの CO₂ 脱離低温化の検討 ~ 第三級アミンの pKa と超音波照射による CO₂ 脱離量の関係 ~, 秋田化学技術協会第 53 回研究技術発表会, 2019 年
伊藤寛泰, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波を用いたアミン溶液からの二酸化炭素の低温脱離, 日本ソノケミストリー学会第 27 回討論会, 2018 年
伊藤寛泰, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, Desorption of carbon dioxide from amine solution using ultrasound irradiation, 平成 30 年度 化学系学協会東北大会, 2018 年
大川浩一, 藤原達央, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波と塩化カルシウムを用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の低温脱離, 資源・素材学会 春季大会, 2017 年
藤原達央, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波と塩化カルシウムを用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の脱離, 石油技術協会 春季講演会, 2016 年
大川浩一, 藤原達央, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波を用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の低温脱離, 資源・素材学会 秋季大会, 2016 年
藤原達央, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波と塩化カルシウムを用いたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素低温脱離, 資源・素材学会 秋季大会, 2016 年
藤原達央, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, 超音波照射と塩化カルシウムを組み合わせたモノエタノールアミン溶液からの二酸化炭素の低温脱離, ソノケミストリー討論会, 2016 年
藤原達央, 大川浩一, 加藤貴宏, 菅原勝康, モノエタノールアミンを用いた炭酸カルシウムの合成における超音波の影響, 無機マテリアル 第 133 回講演会, 2016 年