

「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」
平成12年度採択研究代表者

堤 敦司

(東京大学大学院工学系研究科 助教授)

「コプロダクションによるCO₂フリーな エネルギー・物質生産システムの構築」

1. 研究実施の概要

エネルギーと物質の生産システムを根底から見直し、エネルギーと物質を併産(コプロダクション)するシステムを創出し転換することによって大幅な省エネルギーとエネルギー利用の効率化を達成させるとともに、環境性に優れたエネルギー・物質生産体系を構築することを目的として以下の研究を行った。

(1) バイオマスからの水素とカーボンのコプロダクション

熱天秤反応装置を用いて、バイオマスの熱分解・水蒸気ガス化反応を行い、反応速度データを集積した。その結果、バイオマスの水蒸気雰囲気下で急速昇温することで、冷ガス効率約80%という高効率でバイオマスをガス化させることができた。また、コンベア式連続反応装置およびベンチスケール連続式流動層反応装置を新たに設計・製作した。さらに、反応条件および反応場の対流構造制御可能なサイクロン式ガス化反応器を試作し、未利用有機資源からのガスと炭化物の併産条件の検討を行った。昨年度は予備試験として、炭化水素(メタン)からの炭素析出特性を明らかにした。

(2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

本年度は将来重要になるとと思われる水素製造技術としての、メタンのCO₂リフォーミング触媒反応について研究した。本反応では触媒上の炭素沈着やPt粒子の焼結が触媒寿命に影響を及ぼす。それらに耐える触媒を開発することと、そのために反応機構解明に取り組んだ。2MPaの高圧下で、Pt/ZrO₂にCeO₂を添加すると触媒耐久性が大きく向上することを見出した。この理由が(1)Ptに接する担体酸化物の酸素イオンが動きやすく分解炭素原子が容易に酸化され炭素析出が抑制されるため、および(2)Pt粒子の周囲をCeO₂が取り囲むためPt粒子の焼結が抑制されるためであることを明らかにした。

(3) コプロダクションの方法論・プロセス設計手法・基礎理論の確立

コプロダクションシステムの実現には、それを構成する(システムのコアとなる)要素技術の開発ももちろん不可欠であるが、全体システムの設計、運営、最適

化、評価といったプロセス工学、システム工学の視点からの検討とそのための手法の開発、ツールとなるソフトウェアの開発等が非常に重要となる。本年度は研究の立ち上がり之际して、これらを具現化するための具体的な内容として、プロセス合成に使えるデータベースの構造、エクセルギー等の観点からの最適生産プロセスを考慮できるプロセスシミュレーターについて検討した。

また、熱利用に着目したコプロダクションシステムの具体的な解析のターゲットとして、化学コンビナートシステムの省エネルギー化を目的とした、物質生産、エネルギー供給同時プロセスの検討を開始した。

2. 研究実施内容

(研究目的)

エネルギー・地球環境問題を解決し、人類が持続的発展を遂げるためには、従来の大量生産・大量消費型から、エネルギーと資源の消費をミニマムとする資源循環型へと変えていく必要がある。そこで本研究では、エネルギーと物質の生産システムを根底から見直し、エネルギーと物質を併産(コプロダクション)するシステムを創生し転換することによって大幅な省エネルギーとエネルギー利用の高効率化を達成させるとともに、環境性に優れたエネルギー・物質生産体系を構築することを目的とする。

(方法)

できる限り化石燃料を燃焼させず、加熱に必要な熱エネルギーは物質生産における発熱反応を利用するか、あるいは、一旦、高温で燃焼させて電力生産を行い、排熱で加熱する体系を創造することにより、エネルギー消費を大幅に削減させる(物質生産におけるエネルギーコプロダクション)。また、炭化水素系燃料を直接燃焼させるのではなく、燃焼時におけるエクセルギー損失が最も小さいクリーンエネルギーである水素に変換し、省エネルギー化、クリーン化を図る。また、カーボンをコプロダクションすることにより、CO₂、NO_x、SO_xおよび重金属を排出しないエネルギーシステムの構築を目指す(バイオマスからの水素とカーボンのコプロダクション)。また、コプロダクションの方法論・プロセス設計手法・基礎理論の確立を図る。

(結果および結論)

昨年度の具体的研究実施内容をそれぞれ以下にまとめた。

(1) バイオマスからの水素とカーボンのコプロダクション

まず、熱天秤反応装置を用いて、バイオマスの熱分解・水蒸気ガス化反応を行い、反応速度データを集積した。その結果、バイオマスを水蒸気雰囲気下で急速昇温することで、冷ガス効率約80%という高効率でバイオマスをガス化させることができた。また、バイオマスを熱分解、水蒸気ガス化した際の温度領

域ごと(473~973K)の生成物組成の変化を明らかにした。O/Cの値が小さい試料のほうが水蒸気ガス化の際、高い冷ガス効率が得られることがわかった(Fig.1)。次に、新しいコンセプトに基づいたコンベア式連続反応装置およびベンチスケール連続式流動層反応装置を新たに設計・製作した。

また、新しいアイデアを盛り込んだサイクロン式ガス化反応器も試作した。本装置によるガス化試験の予備試験として単塔式反応器を用いて生成物の1つであるメタンの改質試験を行い、炭化物の生成状況を検討することで水素との併産の可能性について検討を行なった。なお、ニッケルを多孔質シリカゲルに担持した触媒を調整しメタンを送り込んだ際の炭化物の生成について温度と炭化物生成量との関係について検討した。Fig.2はメタンの供給時間と炭素生成量との関係を表している。温度を高くすると炭素生成量が増加し、また、メタン供給量に比例して炭素生成量が多くなることも明らかになった。さらに、使用した多孔質触媒は二酸化炭素あるいはメタンに対して700以下の範囲では吸着性を示していた。その結果、多孔質体を利用することでタールを吸着・炭化し、バイオマスの低温ガス化において予想される反応器内・出口配管におけるタールトラブルを回避できること、炭化促進の可能性が示唆された。さらに、反応装置からの超微粒子回収に関連して遠心流動層を用いた試験を行い、超微粒子回収の可能性について検討した。

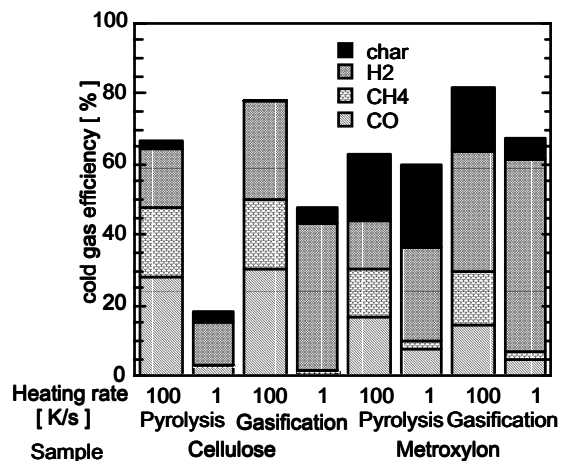


Fig.1 Product distribution of biomass gasification

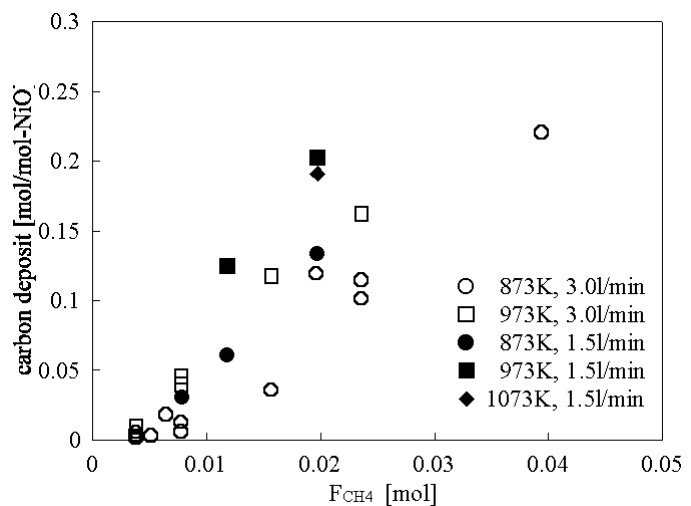


Fig.2 Relationship between carbon deposit and methane supply.

(2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

本年度は将来重要になるとと思われる水素製造技術としての、メタンのCO₂リフォーミング触媒反応について研究した。本反応では触媒上の炭素沈着やPt粒子の焼結が触媒寿命に影響を及ぼす。工業条件である2MPa下でそれらに耐える触媒の開発を目的としPt/ZrO₂にCeO₂を添加し、活性挙動、炭素沈着やPt粒子の焼結に対する添加効果を検討した。

0.5wt%Pt/ZrO₂触媒はH₂PtCl₆・6H₂Oを前駆体とし含浸法により調製した。またCeO₂添加触媒ではCe/Pt = 5 (mol)とし、Pt前駆体およびCeO₂前駆体のZrO₂への添加順序を変えることにより以下の3種類の触媒を調製した。(1) CeO₂/Pt/ZrO₂ : Pt前駆体の後にCeO₂前駆体を添加、(2) Pt/CeO₂/ZrO₂ : CeO₂前駆体の後にPt前駆体を添加、(3) (Pt-CeO₂)/ZrO₂ : Pt前駆体とCeO₂前駆体を同時に添加。反応は固定床流通式反応装置内で行った。まず、0.2gの触媒を用い、1123KでH₂により還元した。次に1023K、2MPaでCH₄/CO₂ = 1 (50ml min⁻¹)の反応ガスを流通し、24hの活性測定を行った。また昇温酸化法による炭素析出量測定およびTEM観察によるPt粒子径測定も行った。

Fig 3に示したようにCeO₂を含む全ての触媒でPt/ZrO₂よりも触媒耐久性が大きくなることが分かった。特にPt/ZrO₂を調製した後にCeO₂を添加したCeO₂/Pt/ZrO₂触媒で触媒耐久性が最大になることを見出した。さらにこの触媒では炭素析出量およびPt粒子の焼結が最も少ないことも分かった。これらがCeO₂添加によりPtに接する担体酸化物の酸素イオンが動きやすくなり分解炭素原子が容易に酸化され炭素析出が抑制されること、およびPt粒子の周囲をCeO₂が取り囲むためPt粒子の焼結が抑制されることによることを明らかにした。

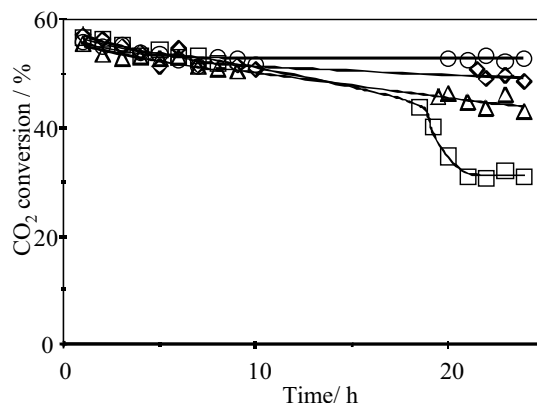


Fig 3 Stability tests for Pt/ZrO₂ with CeO₂ (prepared by different methods) at 1023 K with CH₄/CO₂ = 25/25 ml min⁻¹ under 2 MPa.

:CeO₂/Pt/ZrO₂,
:Pt/CeO₂/ZrO₂,
:(Pt-CeO₂)/ZrO₂,
:Pt/ZrO₂.

(3) コプロダクションの方法論・プロセス設計手法・基礎理論の確立

まず、プラントの反応熱回収と反応熱供給のマッチングのダイナミックシミュレーション等に関する検討を行う。現在生産に使われている化学プロセス

等を種々の熱力学的データをもとにその反応過程におけるエクセルギーロス等の出来るだけ広範囲な反応系について検討を開始した。

またコプロダクションのプロセス設計手法等の確立を目的として、ヒートポンプ機能をもつ熱回収型の化学プロセスの熱回収と物質生産の効率の関係のエクセルギー概念等による解析を行った。具体的には、典型的なエネルギー多消費プロセスである蒸留塔を2つの部分に分割し、それぞれの部分の操作圧に差をつけて再結合させ、熱を自己完結的に有効利用しつつ外部への熱供給を可能とする内部熱交換型蒸留プロセスの、物質生産、エネルギー供給同時プロセスとしての評価を化学コンビナート全体の省エネルギー性を視野に入れて検討し、その省エネルギー特性と操作圧等の外部パラメータとの関係を明らかにした。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

Matsuda, S., H. Hatano, K. Kuramoto and A. Tsutsumi

Fluidization of Ultrafine Particles with High G

J. Chem. Eng. Jpn., 34(2), 121-125 (2001)

Matsuda, S., H. Hatano and A. Tsutsumi

Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NO_x treatment

Chem. Eng. J., 82(1-3), 183-188 (2001)

I. Balint and K. Aika

Temperature-programmed desorption study of water-gas shift and methane steam-reforming reactions over Li/MgO catalyst

Appl. Cat. A: General, 196, 209-215 (2000)

Katsutoshi Nagaoka, Kulathuier Seshan, Johannes A. Lercher and Ken-ichi Aika;

Activation Mechanism of Methane-Derived-Coke (CH_x) by CO₂ during Dry Reforming of Methane - Comparison for Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂

Catal. Lett., 70, 109 (2000)

Katsutoshi Nagaoka, Kulathuier Seshan, Ken-ichi Aika and Johannes A. Lercher ;

Coke Deposition during CH₄/CO₂ Reforming - Comparison between Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂

J.Catal., 197, 34 (2001)

M. Nakaiwa, K. Huang, K. Naito, A. Endo, T. Akiya, T. Nakane, T. Takamatsu

Parameter analysis and optimization of ideal heat integrated distillation columns

Computers and Chemical Engineering, 25, 737-744 (2001)