

「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

(研究のねらい)

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して研究を行った。

(これまでの研究の概要、成果、今後の見通し)

(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

バイオマスの熱分解・水蒸気ガス化反応実験を、熱天秤反応器および小型固定層反応器を用いて行いガス化あるいは炭化の反応機構を解析した。また、急速昇温によりガス化速度が増大するのは多孔質なチャーが生成するためであることを見いだした。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製作・完成させた。平成 14 年度から、本格的に実験を行う予定である。

また、エネルギー再生技術を用いたコプロダクションシステムとして、石炭およびバイオマス IGCC、燃料電池とタービンのコンビネーションなどの概念設計を AspenPlus を用いて行った。その結果、高価なスチームタービンを省略し、ガスタービンの排熱によりスチームを発生させ、これをガス化およびタービン温度制御用に用いるエネルギー再生燃焼が効率の向上に有効であることを示した。

(2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

低温メタンスチーム CO₂ リフォーミング(吸熱)触媒の開発、低温アンモニア分解(吸熱)触媒の開発、メタン酸化カップリング(発熱)触媒とプロセスの開発、耐高温触媒材料の開発、などを行い、将来の化学産業において高温発熱反応(電力併産)、低温吸熱反応(未利用エネルギー有効利用)の可能な組み合わせ検討した。

その結果、まず、メタン CO₂ リフォーミング触媒の開発においては、触媒毒となる炭素沈着の防止が最も重要であるが、従来から優れた特徴が知られている Pt でなく、安価な Co/TiO₂ が処理方法によっては優れた性能を有することを見出した。また、逆ミセル法により油中にナノサイズ水滴を

作り、その中で合成し、水熱合成、高温焼成を経る方法により、1100度においても150m²/gもの高表面積を有するガンマ-アルミナの製法を開発した。

メタン酸化カップリングの新規触媒については来年度検討することとした。

(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

本年度は、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。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ことができる。このような物質生産におけるエネルギーコプロダクションを可能にする基本的な化学反応の装置と触媒の開発を行う。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、カーボンを経由して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)。さらに、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)

(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

昨年に引き続き、熱天秤反応装置を用いて、セルロース、リグニン、サゴヤシ、ココナッツ、バガスの熱分解・水蒸気ガス化反応を行い、重量変化およびガス発生スペクトルから反応解析を行った。その結果、実際のバイオマスの反応を、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの3成分に帰属でき、各成分の速度パラメータを得た。また、昇温途中で急冷し、取り出したチャーを元素分析、SEM 観察を行い、急速昇温により多孔質なチャーが生成するためガス化速度が増大することを見いだし

た。

また、小型固定層反応器を用いて、バイオマスの熱分解／水蒸気ガス化におけるガス化あるいは炭化特性を種々の反応温度の下で検討した。いずれの温度でも炭素全回収率は 90%前後であったが、比較的低温でのバイオマスの効率的なエネルギー転換においてタールの迅速な改質が極めて重要で、生成したタールの反応場における滞留時間制御およびスチームとの接触・混合促進が不可欠であるという結論を得た。

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製作・完成させた。平成 14 年度から、本格的に実験を行う予定である。

本研究で提案したエネルギー再生技術を用いたコプロダクションシステムとして、石炭ガス化複合サイクル発電システム、バイオマス IGCC、バイオマスガス化水素製造μマイクロガスタービン発電システム、燃料電池とタービンのコンビネーションシステムなどの概念設計を汎用プロセスシミュレーションソフト AspenPlus を用いて行った。その結果、高価なスチームタービンを省略し、ガスタービンの排熱によりスチームを発生させ、これをガス化およびタービン温度制御用に用いるエネルギー再生燃焼が効率の向上に有効であることを示した。

(2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

低温(500℃)メタンスチーム CO₂ リフォーミング(吸熱)触媒の開発、低温(300℃)アンモニア分解(吸熱)触媒の開発、メタン酸化カップリング(発熱)触媒とプロセスの開発、耐高温触媒材料の開発、などを行い、将来の化学産業において高温発熱反応(電力併産)、低温吸熱反応(未利用エネルギー有効利用)の可能な組み合わせ検討した。

その結果、まず、メタン CO₂ リフォーミング触媒の開発においては、触媒毒となる炭素沈着の防止が最も重要であるが、従来から優れた特徴が知られている Pt でなく、安価な Co/TiO₂ が処理方法によっては優れた性能を有することを見出した(特許化)。また、メタン酸化カップリングに関するシミュレーションのためには過去の研究成果に頼り、新規触媒については来年度検討することとした。逆ミセル法により油中にナノサイズ水滴を作り、その中で合成し、水熱合成、高温焼成を経る方法により、1100 度においても 150m²/g もの高表面積を有するガンマ-アルミナの製法を開発した。これは優れた高温耐熱触媒の素材として期待できる。

(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

ベンゼン／トルエン を内部熱交換型蒸留プロセスで蒸留分離するとき、外部への熱供給を前提として、塔頂製品ベンゼン温度が 100℃ 150℃の範囲になる運転条件下の省エネルギー性についてシミュレーションによる比較検討を行った。その結果、塔頂製品ベンゼン温度が 106 150℃の間では、必要エネルギーはほぼ一定となることを明らかにした。また、圧縮機の圧縮比及び蒸気流量が大きく変化することがわかった。また、濃縮部塔底の還流比の増大による必要な内部熱交換量の変化や、濃縮部蒸気の体積流量の変化も明らかにした。これらにより、分離装置と熱供給装置という二つの機能を持つ内部熱交換型蒸留プロセスの概念設計に必要な基礎的知見を得た。

また、環境面と経済性に配慮した内部熱交換型蒸留プロセスの重要な応用分野として、共沸系

の蒸留分離において有機溶媒(エントレーナ)を必要としないという特徴を持つ PSD (Pressure Sensitive Distillation)プロセスについて検討した。PSD は二本の蒸留塔から成る。一方は低圧(低温)で、他方はより高圧(高温)で操作される。共沸点の圧力依存性が大きい系では操作圧の差によって共沸点を超えることができ純成分の製品が二塔からそれぞれ得ることができる。しかしながら圧縮により昇温される熱エネルギーを回収しておらず、操作が複雑なこともあり実用化には課題を残している。そこで、共沸混合物の分離に内部熱交換型蒸留プロセスを適用する可能性を検討した。その結果、蒸留塔の熱力学的特徴を解析する手法である T-Q ダイアグラムにより、HIDiC を用いた PSD を設計するための系統的方法を提案し、内部熱交換を利用した PSD は従来法に比較して 30%以上の省エネルギーと有機溶媒の添加を不要とすることを明らかにした。

また、化成品生産反応プロセスとエネルギー生産プロセスとの統合可能性を評価する手法の開発のために、複数の化学種が関与する複数の化学反応により構成される反応ネットワークシステムの熱収支について、スタティック及びダイナミックな解析手法を用いた検討を開始した。

3. 研究実施体制

コプロダクション研究統括グループ

① 研究分担グループ長

堤 敦司(東京大学大学院工学系研究科・助教授)

② 研究項目

- ・ バイオマス・石炭からの H₂ と C コプロダクション基礎反応試験
- ・ コプロダクションによるエネルギー・物質生産プロセスのランドデザイン
- ・ 研究全体を統括する。

物質生産におけるエネルギーコプロダクション研究グループ

① 研究分担グループ長

秋鹿研一(東京工業大学大学院総合理工学研究科・教授)

② 研究項目

- ・ 熱化学反応を利用した熱交換器型反応器と新規触媒開発
- ・ 化学プロセスのコプロダクション化への検討と研究要素抽出

バイオマス・石炭からの H₂ と C コプロダクション研究グループ

① 研究分担グループ長

幡野博之(エネルギー利用部門 クリーン燃料研究グループ・グループ長)

② 研究項目

- ・ 流動層によるバイオマス等からのガスとチャーの併産技術に関する研究
- ・ バイオマス・石炭からの H₂ と C コプロダクションプロセス設計

コプロダクションの方法論研究グループ

① 研究分担グループ長

中岩 勝(環境調和技術研究部門 熱利用化学システムグループ・グループ長)

② 研究項目

- ・ コプロダクションシステムの概念設計
- ・ コプロダクションシステムのダイナミックシミュレーション
- ・ エネルギー変換の最適化を図る手法を開発

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表(公開を考えています。)

○ 伏見千尋、堤 敦司

バイオマスからの水素製造

ケミカルエンジニアリング、**46**(9), 699-704 (2001)

○ 堤 敦司、吉岡 浩

エネルギーシステムにおける燃料電池

化学工学、**65**(10), 524-529 (2001)

○ 堤 敦司

エネルギーと物質のコプロダクションによる革命的省エネルギー技術の理論と展開

金属、**71**(11), 1101-1106 (2001)

○ 堤 敦司、松田聡、幡野博之

ナノ粒子の流動化

混相流、**16**(1), 19-24 (2002)

○ Nagaoka, K., K. Seshan, J. A. Lercher, and K. Aika

“Mechanism of Carbon Deposit/Removal in Methane Dry Reforming on Supported Metal Catalysts”

Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Pub., 129-134 (2001).

○ Nagaoka, K., and K. Aika

“Effect of Additives on the Stability of Pd/Al₂O₃ for Carbon Dioxide Reforming of Methane”

Bull. Chem. Soc. Jpn., **74**(10), 1841-1846 (2001).

○ Nagaoka, K., M. Okamura, and K. Aika

“Titania supported ruthenium as a coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane”

Catalysis Communications, **2**, 255-260 (2001).

○ 倉本浩司、幡野博之

流動層を用いた化学・燃焼プロセスにおける流れ解析の実例

化学工学、**65**(6), 312-314 (2001)

○ Matsuda, S., H. Hatano, T. Muramoto and A. Tsutsumi

Particle and Bubble Behavior in Ultrafine Particle Fluidization with High G

Fluidization X, May 20-25, Beijing, 501-507 (2001)

- Nakaiwa, M., 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)
 - Nakaiwa, M., K. Huang, K. Naito, A. Endo, T. Akiya, T. Nakane, T. Nakanishi, K. Aso, T. Takamatsu, C. Pritchard
 “Adding internal heat integration to pressure–swing distillation (PSD) process”
Proc. of 6th world Congress of Chemical Engineering, CD-ROM (2001)
 - Nakaiwa, M., K. Huang, K. Naito, A. Endo, T. Akiya, T. Nakane, T. Nakanishi, K. Aso, T. Nakamura, T. Takamatsu
 “Effective design of ideal heat integrated distillation columns (HIDiC)”
Proc. of 6th world Congress of Chemical Engineering, CD-ROM (2001)
 - 中西俊成、中岩勝
 “内部熱交換蒸留塔の開発・設計のための支援シミュレーション”
化学装置, **43**(9), 68–72 (2001)
 - Naito, K., K. Huang, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Akiya, H. Yanagishita, T. Nakane
 “New system for electric power generation by wet oxidation of biomass ethaol”
J. Chem. Engineering of Japan, **34**(12), 1545–1548 (2001)
 - 大森隆夫、中岩勝、遠藤明、秋谷鷹二、雨宮隆、山口智彦
 “周期操作法による軽質オレフィン合成反応の効率化”
化学工学論文集, **27**(6), 812–818 (2001)
 - 中岩勝
 “内部熱交換による省エネ型蒸留プロセス(HIDiC)”
化学バイオ・つくば財団ニュース, (50), 2-2 (2002)
- (2) 特許出願