

「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 助教授)

「コプロダクションによるCO<sub>2</sub>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

### 1) 急速昇温熱天秤反応装置による反応実験と反応機構の解析

バイオマスの熱分解・水蒸気ガス化反応の反応機構を解明するために、急速昇温熱天秤反応装置による熱分解・水蒸気ガス化反応実験を行った。セルロース、リグニン、バガスについて、サンプル固体の重量変化および生成ガスの経時変化を測定し、昇温速度などの影響を調べた。その結果、バイオマスの熱分解・水蒸気ガス化挙動は、初期熱分解生成物が主にタールであるセルロースとチャーであるリグニンとは全く異なり、セルロースではタールの生成とその気相二次分解および水蒸気改質反応が支配的であるのに対して、リグニンはタール分が少なく初期熱分解によるチャーの生成とその水蒸気ガス化が支配的であることを明らかにした。

### 2) 連続十字流移動層型微分反応器による反応実験

タール成分を定常的に分画して分析可能な連続十字流移動層型微分反応器を新たに設計・製作し、これを用いてセルロースのガス化実験を行った。その結果、セルロースのガス化で生成するタールはセルロースの重合度が低くなったものであり、重合度が1, 2の割合が大きいことを見いだした。揮発分が放出する前に重量変化を伴わない反応が存在し、それはセルロースの重合度が低下する反応であることを示唆した。

### 3) 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

本研究では、従来のガス化技術の視点を変え、完全ガス化を取って行わず、部分的なガス化により未利用炭化水素系資源から水素と炭化物を併産するプロセスを開発する。水素はエクセルギー損失の少ない燃料として利用でき、一方、炭化物は効率的かつ安定な炭酸

ガス固定化を意味する。更に得られた炭化物は砂漠の緑地化とバイオマスプランテーションを拡大するための土壌改質剤としての利用を考えている。

反応条件の制御が可能で良好な固気接触が得られる循環型流動層ガス化反応器を試作し、これを用いて、特に木質系資源のソーダストからの水素と炭化物の併産について検討を行った。反応温度を変化させ、ガス化・炭化特性を系統的に検討した。また、従来より石炭燃焼の分野などで指摘されているCFBのサイクロン内のガス化特性について検討を行った。

#### (2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

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開発を目的とする。低温(500°C)メタンスチームリフォーミング(吸熱)触媒の開発、低温(300°C)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触媒とプロセスの開発、耐高温触媒材料の開発、排熱回収貯蔵運搬材料の開発、などを行なう。

本年度は特に排熱回収貯蔵運搬材料の開発を研究した。本研究では前半で5種類の酸化物担体およびACにMgOを担持することによって新規の複合型蓄熱材の調製を行い、後半では低温での脱水が可能である金属硫酸塩の水和物に着目し、高比表面積かつ親水性化するFSM-16を担体として3種類の金属硫酸塩を担持した複合蓄熱材の調製を行った。

その結果、5種類の酸化物担体およびACなどの担体の種類によらずMgOを担持することによって水酸化物由来の高温脱離する種の寄与が大きくなる傾向がみられた。これらはMgOに対する水吸着と担体に対する水吸着の両者の性質を示す結果となり、100°C~350°Cでの脱水が可能であると考えられる。FSM-16を担体として3種類の金属硫酸塩を担持したものは、担体の性質と担持した水和物の性質が混合した形状のプロファイルになった。また、この昇温脱離ピークの幅は担持した金属硫酸塩量に依存していることから、担持することによって水和水由来のより強い吸着種が増加することがわかった。MgO系と比較して、100°C付近での再生率が3倍以上となった

#### (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ダイナミック特性とそれに基づくプロセス設計、操作に関する関係等の解析を行った。熱統合、内部熱交換により蒸留プロセスのダイナミック特性は大きく影響を受ける。言うまでもなく内部熱交換が行われた場合でも、プロセスの安定性(開ループ安定性)は通常塔の場合と同じく維持される必要がある。濃縮部と回収部の圧力差と原料流の熱的条件(q値)の変化に対する製品組成の変化等を検討し、実プロセスとして必要な操作の安定性や外乱に対する適応性を解析した。

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、反応蒸留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行った。

#### (4) コプロダクションのグランドデザインの確立

プロセスシミュレータを利用し、コプロダクションプロセスの検索、設計を行うことを目的として、平成14年度から新たなタスクとして研究を開始した。設計したプロセスに

ついてシミュレーション、ケーススタディにより、コプロダクションの評価を行う。これらの結果からコプロダクションプロセスのグランドデザインを目指す。

本年度は、エネルギー再生理論に基づき、発電システムの設計を行った。まず、固体電解質形燃料電池とガスタービンとの組み合わせによる発電システムについて、どのようなサイクルをどのようにインテグレーションさせ、どのように運転すればよいのかをAspenPlusシミュレーターにより最適化を行った。さらに、バイオマスガス化-ガスタービンシステムについて、サイクルを計算を行い、熱効率が既存のシステムより高い新しいエネルギー再生型BIG-GTシステムを提案した。

## 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する。

(方法) エネルギー再生技術の確立と体系化を行う。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、カーบอนをコプロダクションすることにより、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>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。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とともに、コプロダクションシステムグランドデザインを行う。

(各タスクの研究実施内容)

### (1) バイオマスからの水素とカーบอนのコプロダクション

#### 1) 急速昇温熱天秤反応装置による反応実験と反応機構の解析

急速昇温熱天秤反応装置を用いてセルロース、リグニン、バガスの熱分解・水蒸気ガス化反応実験を行い、反応機構を明らかにした。

Figs. 1 & 2はセルロースとリグニンの熱分解・水蒸気ガス化の反応機構を模式図を示す。セルロースの初期熱分解生成物が主にタールであり、このためタールの生成とその気相二次分解および水蒸気改質反応が支配的であるのに対して、リグニンはタール分が少なく初期熱分解によるチャーの生成とその水蒸気ガス化が支配的であることを明らかにした。

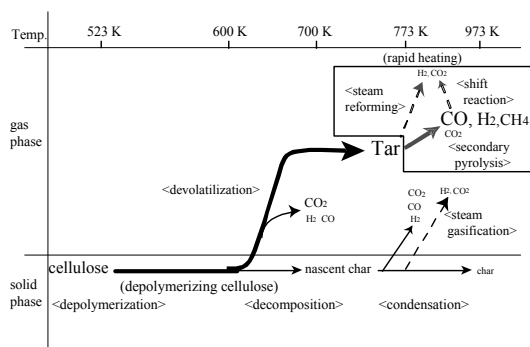


Fig. 1 Reaction mechanism of pyrolysis and steam gasification of cellulose

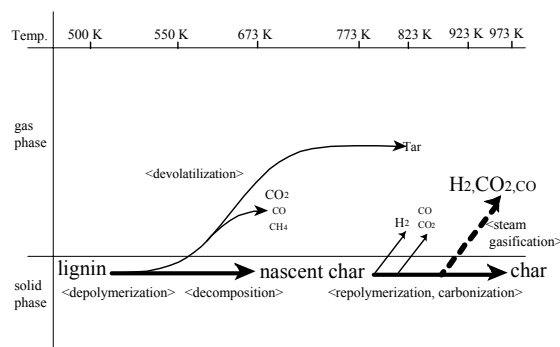


Fig. 2 Reaction mechanism of pyrolysis and steam gasification of lignin

## 2) 連続十字流移動層型微分反応器による反応実験

タール成分を定常的に分画して分析可能な連続十字流移動層型微分反応器を新たに設計・製作し、これを用いてセルロースのガス化実験を行った。セルロースのガス化で生成するタールはセルロースの重合度が低くなったものであり、熱分解初期に揮発分の放出以前にセルロースの重合度が低下することを示した。

## 3) 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

循環型流動層ガス化反応器を試作し、これを用いて、特に木質系資源のソーダストからの水素と炭化物の併産について検討を行った。その結果、サイクロン部は旋回流れによる強乱流場を有しており、サイクロン部でガス化が急激に促進されることを見いだした。

### (2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

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開発を目的とする。本年度は排熱回収貯蔵運搬材料の開発を行った。新規廃熱利用プロセスに用いる水吸着材としてMgOを各種担体に担持したものを調製し、その担持効果の評価を行った。水吸着挙動および昇温脱離挙動を検討した結果、担持によりMgOの単位質量あたりの水吸着量が増加した。水の昇温脱離ピークは非担持のMgOと比較して低温側にシフトし、MgO/Al2O3は473Kで70%、673Kではほぼ100%再生されることが判明した。

### (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ダイナミック特性とそれに基づくプロセス設計、操作に関する関係等の解析を行った。熱統合、内部熱交換により蒸留プロセスのダイナミック特性は大きく影響を受ける。言うまでもなく内部熱交換が行われた場合でも、プロセスの安定性（開ループ安定性）は通常塔の場合と同じく維持される必要がある。濃縮部と回収部の圧力差と原料流の熱的条件（q値）の変化に対する製品組成の変化等を検討し、実プロセスとして必要な操作の安定性や外乱に対する適応性を解析した。

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、反応蒸留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行った。

#### (4) コプロダクションのグランドデザインの確立

コプロダクションプロセスの設計およびの評価を行い、コプロダクションプロセスのグランドデザインを目指す。まず、固体電解質形燃料電池(SOFC)とガスタービンとの組み合わせによる発電システムについて、AspenPlusシミュレーターにより最適化を行った。その結果、HATサイクルとの組み合わせ (Fig. 3) が熱効率および比出力ともに高い性能を示すことがわかった。さらに、バイオマスガス化-ガスタービンシステムについて、サイクルを計算を行い、熱効率が既存のシステムより高い新しいエネルギー再生型BIG-GTシステムを提案した。

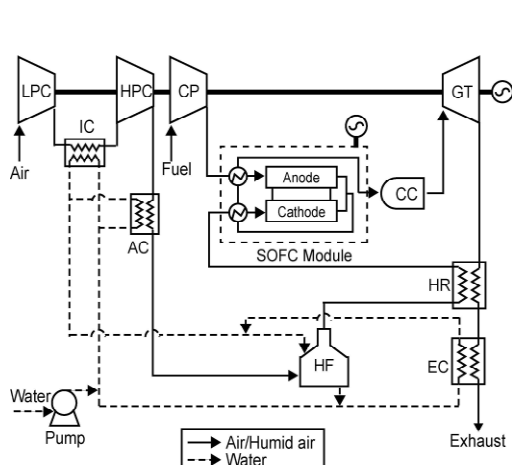


Fig. 3 SOFC-HAT system

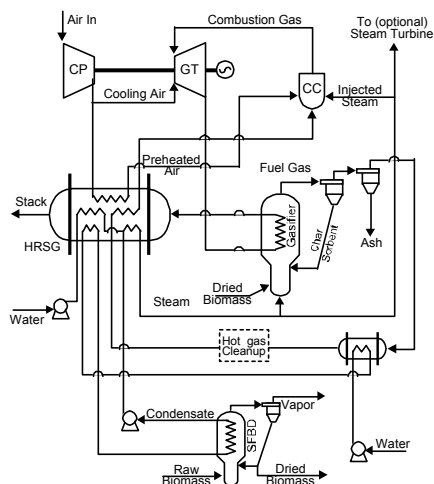


Fig. 4 Energy-recuperative BIG/GT

### 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H<sub>2</sub>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グランドデザイン
- ・ 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

- ・コプロダクションのプロセス設計手法等の確立
- ・エネルギー変換の最適化を図る手法を開発
- コプロダクションのランドデザインの確立

##### ② 研究分担グループ長

桜井 誠（東京農工大学工学部・講師）

##### ② 研究項目

- ・コプロダクションプロセスの設計
- ・コプロダクションプロセスのシミュレーション

#### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

##### （1）論文発表

###### （国内）

##### ○ 堤 敦司

超臨界噴出法による微粒子コーティング

Material Stage, 2(4), 40-43 (2002)

##### ○ 堤 敦司

エネルギー技術戦略としてのコプロダクション

省エネルギー, 54(14), 17 (2002)

##### ○ 堤 敦司

コプロダクションによるエネルギー高度有効利用に向けて

CCT Journal, 5, 23-26 (2003)

###### （海外）

##### ○ Kuchonthara, P., A. Tsutsumi and S. Bhattachary

High-Efficient Power Generation System with Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Combination

J. Power Sources, in press, (2003)

##### ○ Lin, H.Y., W. Chen, and A. Tsutsumi

Long-term Prediction of Nonlinear Hydrodynamics in Bubble Columns by Using Artificial Neural Networks

Chem. Eng. Progress, 42, 611-620 (2003)

- Kuchonthara, P. and A. Tsutsumi  
Energy-Recuperative Biomass Integrated Gasification Power Generation System  
J. Chem. Eng. Japan, in press (2003)
- Furusawa, T., K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, K. Aika  
Selective reduction of NO to N<sub>2</sub> in the presence of oxygen over supported silver catalysts  
Applied Catalysis B, 37, 205-216 (2002).
- Balint, I., A. Miyazaki, K. Aika  
NO reduction by CH<sub>4</sub> over well-structured Pt nanocrystals supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Applied Catalysis B, 37, 217-229 (2002).
- Balint, I., Z. You, and K. Aika  
Morphology and oxide phase control in the microemulsion mediated synthesis of barium stabilized alumina nanoparticles  
Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 2501-2503 (2002).
- Liu, C. Y. and K. Aika  
Absorption and Desorption Behavior of Ammonia with Alkali Earth Halide and Mixed Halide  
Chem. Lett, 798-799 (2002).
- Zeng, H. S., K. Inazu, and K. Aika  
The Working State of the Barium Promoter in Ammonia Synthesis over an Active-Carbon-Supported Ruthenium Catalyst Using Barium Nitrate as the Promoter Precursor  
J. Catal., 211, 33-41 (2002).
- Liu, C. Y. and K. Aika  
Modification of active carbon and zeolite as ammonia separation materials for a new de-NO<sub>x</sub> process with ammonia on-site synthesis  
Res. Chem. Intermed., 28, 409 (2002).
- Kaewpuang-Ngam, S., K. Inazu, and K. Aika  
Selective wet air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over co-precipitated transition metal-aluminium catalysts  
Res. Chem. Intermed., 28, 471 (2002).
- You, Z., I. Balint, and K. Aika  
Synthesis of Thermally Stable Cs-Doped Alumina Nanoparticles by

Microemulsion Method

Chem. Lett., 1090-1091 (2002).

- Balint, I., A. Miyazaki, K. Aika  
Methane Reaction with NO over Alumina-Supported Ru Nanoparticles  
J. Catal., 207, 66-75 (2002).
- Furusawa, T., K. Seshan, L. Lefferts, K. Aika  
Selective reduction of NO with propylene in the presence of oxygen over Co- and Pt-Co promoted HY  
Applied Catalysis B, 39, 233-246 (2002).
- Nakaiwa, M., K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu  
"Internally heat-integrated distillation columns : A review"  
Chemical Engineering Research and Design, 81(A), p.162-177(2003)
- M. Nakaiwa, K. Huang, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu  
"Applying heat-pump principle to distillation columns: the creation of an ideal hidic"  
Proc. of 7th International Energy Agency Heat Pump Conference (7thIEA), 2, p.650-659(2002)
- M. Nakaiwa, K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu  
"Thermodynamic interpretation of the design and operation of an ideal heat integrated distillation column (HIDiC)"  
Proc. of 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2002), , p.C4.4(2002)
- M. Nakaiwa, K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu  
"Researches on heat-integrated distillation columns"  
Proc. of International Conference on Distillation & Absorption, p.3.3(5) (2002)
- M. Nakaiwa, K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu, S. Beggs, C. Pritchard  
"Contributing to reduction of CO2 emissions through development of a heat-integrated distillation column"  
Proc, of Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, p.(2002)

(2) 特許出願

国内2件