

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「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」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

堤 敦司 (東京大学大学院 工学系研究科 助教授)

主たる共同研究者

秋鹿 研一 ((財)理工学振興会 専務理事)

幡野 博之 (産業技術総合研究所 エネルギー利用研究部門 主任研究官)

中岩 勝 (産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門 グループ長)

3. 研究内容及び成果:

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という視点から、エネルギー再生技術の確立と体系化、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進め、また、カーボン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した。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

①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。②連続十字流移動層型微分反応器によりセルロースの熱分解実験を行い、ガス化初期の反応機構を解析した。セルロースの熱分解初期にセルロースの重合度が低下し、その後、逐次的に分子量の小さいものがタールとして揮発するとともに、残りが脱水反応を起こしながらチャーとなるという機構を明らかにした。③連続十字流移動層型微分反応器を用いてバイオマスを水蒸気ガス化し、揮発、生成したガス、タール、チャーを一定の反応時間で分取し分析し、バイオマス成分と生成物と温度の関係を明らかにした。④タール中に含まれ、最も反応性が低いナフタレンをタールのモデル化合物として用いナフタレンの水蒸気改質反応にCoO-MgO固溶体触媒を適用し、高活性・長寿命な触媒系を開発することを目的とした。また、CoO-MgO固溶体触媒とNi/MgO触媒性能を比較した。Co/MgO触媒とNi/MgO触媒のナフタレンの水蒸気改質反応の活性を調べた。12wt%Co/MgO触媒が最も活性が高く、3 h、23%の転化率であった。⑤バイオマス中のアルカリおよびアルカリ土類金属(以下AAEM)が生成ガス中に揮発し、

ガスタービンで燃焼させる際にタービンブレードを腐食させてしまう可能性が指摘されている。文献によれば、24ppbの低濃度でさえ悪影響を及ぼすと言われており[4]、生成ガスからAAEMを効率よく分離・回収する必要がある。本研究ではこのAAEM(特にK、Na、Mg、Ca)の揮発挙動と分離・回収方法に着目する。

バイオマスガス化時に揮発したAAEMを、生成ガスから高効率に分離する技術の確立を目指し、AAEMの揮発挙動に関して研究した。

### (2) 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

バイオマスあるいは低質化石燃料を燃焼によって熱エネルギーに転換して利用するのではなく、廃熱を用いて可燃ガスや化学物質へ転換する要素技術の確立を目的とする。

ガス化に関する視点を変え、完全ガス化は敢えて行わず、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ことを目標としている。

実験には落下型反応装置、サイクロン式ガス化反応装置、再生型循環流動層ガス化装置を用いた。

反応性の高いバイオマスといえども、今回使用した小型反応器のように滞留時間が短い場合は低温では十分な反応率が得られない。より高効率ガス化を進めるためにはガス化を低温側にシフトし、他プロセスの排熱有効利用などを促進する必要がある。ただし、低温ガス化ではタールが大量に発生し運転トラブルを引き起こす。その対策のために多孔質粒子を用いたタール捕集と多孔質粒子再生を再生装置付きの循環流動層ガス化装置を用いて低温ガス化試験をおこない、非常に高いタール捕集効果を示し、また水素収率の増加など多孔質粒子による効果が示された。

600-700°Cという低温でのガス化が行えることは、各種プロセスからの排熱を有効に利用出来ることを示唆しており、コプロダクションのコンセプトを適用出来る重要な要素技術といえる。

### (3) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

①耐熱性アルミナ炭素ナノコンポジット及びそれを原料とする高表面積耐熱性アルミナの製造として 1050°C不活性気体中で安定化された炭素中ガンマ型アルミナを 800°Cまでの空気焼成処理によって炭素を完全に除く新しい製法を見つけた。② 高圧メタンリフォーミング反应用  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3$  触媒の検討では 2.0 MPa 下のメタン  $\text{CO}_2$  リフォーミング反応において  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3$  触媒を用いて検討を行ってきた。  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3$  触媒の炭素析出の機構をより詳細に調べ、炭素析出のない触媒開発を検討した。

③バイオマス利用を目指した含酸素化合物(モデル化合物:酢酸)のスチームリフォーミング反応ではバイオマスから液状転換されたバイオオイルを原料としたスチームリフォーミング反応による水素製造を試みた。バイオオイル中の含酸素化合物として最も多く含まれる化合物の1つである酢酸をモデル化合物とし  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  触媒を用いて反応メカニズムの検討を行った。Bifunctional mechanism すなわち金属上で酢酸、担体上でスチームの活性化が起こり、金属と担体の界面で反応が進行することを提案した。活性低下の原因は単体上で進むオリゴマーの生成であると考察した。高安定性を示す触媒開発には、担体が高いスチーム活性化能を有する一方、活性低下の原因となるオリゴマー生成を抑制することも重要と考察した。

#### (4) 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

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条件等の外部パラメータとの関係を明らかにした。

熱利用に着目したコプロダクションシステムとして、反応蒸留システムの省エネルギー化による、物質生産、エネルギー供給同時プロセスの検討を行った。このプロセスは反応と蒸留という異なるプロセスが一体となってそれぞれに対して相乗効果を発揮し、通常反応と蒸留を組み合わせたシステムよりも高い生産効率が場合によって期待できる。従来からの反応プロセスの評価は反応率に主眼が置かれていた。これを反応熱を内部熱交換の概念により従来よりも効率的にプロセス内部で利用することの効果を検討した。その結果、最新の設計理論による反応蒸留プロセスよりも7%~10%程度のエネルギー消費削減と設備費の同様な削減が可能であることを明らかにした。

以上のような化学反応と生成物の分離を一体化したプロセスの熱回収と物質生産の効率の関係等を解析し、コプロダクションのより一般的な合理的プロセス設計手法を検討した。

#### (5) コプロダクションのグランドデザインの確立

エクセルギー再生型IGCC(石炭ガス化複合サイクル発電)、エチレンプラント省エネルギー化の検討、ガスタービン、燃料電池、ガス化炉のインテグレーションについてその効果を検討した。石油資源の枯渇後、石炭、バイオマス、重質油を利用するには IGCC/IGFC などのガス化が最も有効である。

物質生産に対してエネルギーとして消費する炭素資源は一桁多いため、市場はエネルギー支配となり、化学原料は石炭、バイオマス、重質油をガス化して得られる合成ガス(CO、H<sub>2</sub>)の一部を利用することになる。

合成ガスから、エチレン、プロピレン、BTX を生産し、さらにプラスチックなどの化学品を生産していく。ここで、製品のすべては廃棄物として処理されねばならないが、ガス化プロセスに入れることにより、必要とする原料資源量を大幅に削減することができる。この化学体系をサステナブル・カーボンサイクル化学体系(SC3)と呼ぶ。このように、固体炭素資源をガス化し SC3 による化学品の生産を行う化学体系では、廃棄物をガス化することによって、物質再生が可能となる。また、エネルギー転換においても、一次エネルギーに石炭、バイオマス、重質油を用いて、これらをガス化し燃料電池、ガスタービンで発電するガス化発電が主流になるため、サステナブル・カーボンサイクル化学体系の導入は、エネルギー生産と化学品生産との統合化が可能であることを意味している。

## 4. 事後評価結果

### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

発表論文数は国内21編、海外110編、小計131編、口頭発表数は国内169件、海外79件、小計248件、特許出願件数は国内2件、海外0件。コプロダクションという斬新な視点からの研究の割には、論文数の多さに比して、やや特許が少ないようだが、研究の性格上、工業所有権は生まれにくい面もある。

地球温暖化抑制のための二酸化炭素排出削減は今や至上の命題である。技術的なアプローチとしては高効率エネルギー利用、自然エネルギーの導入促進、水素利用技術の推進、などが図られてきたが、これら従来技術だけでは対応が困難になりつつある。そこで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)するシステムを創成し、産業構造そのものを省エネルギーで、かつ多様な価値を生む体系に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ことが可能というのが本研究推進者らの発想である。テーマは「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」と題する。

エネルギーには熱、動力、電力、化学エネルギーなど様々な形態があり、互いに変換可能であるが、エネルギー量は同じでも形態によって質が異なり有効な仕事として取り出せる割合は異なる。このエネルギーの総量のうち、有効に取り出すことの出来る仕事量をエクセルギーと呼ぶが、その割合をエクセルギー率という。エネルギーは熱力学第1法則により保存されるが、エクセルギーは不可逆な状態変化やエネルギー変換過程で失われ減少する。我が国の1次エネルギーのうち、有効に使われている割合は3割程度に過ぎず6割以上は損失として失われている。このうち大部分はエクセルギー損失であり、主として化学エネルギーを、燃料の燃焼によってエクセルギー率の低い熱エネルギーに変換しているためである。エネルギーを有効に使うためには、エネルギー変換・利用の過程でエクセルギー損失を少なくする工夫をするか、排熱の有効利用ではなく排熱を出さないようにするか、低レベルの熱を燃料の燃焼で作るのではなくヒートポンプやコージェネレーションで作るように努力することがポイントである。

燃焼過程でのエクセルギー損失を低下させる方法は幾つか考えられる。一例はエクセルギー再生燃焼である。これは低レベルの排熱をプロセスの上流へリサイクルして高エクセルギー率のエネルギーと混合し、燃焼させる方法である。物理的混合によるエクセルギー損失は小さいので、変換プロセスの入出力の差が小さくなりエクセルギー損失が低減する。この考えを石炭ガス化複合サイクル発電(IGCC)に適用すると、ガスタービンの排熱の一部を、吸熱反応である水蒸気改質ガス化で利用してエクセルギー再生型とすることにより、通常発電端効率が52%程度のものが59%に上昇する。このような化学反応を含むエクセルギー再生技術は、バイオマスガス化ガスタービンシステムや固体酸化物型燃料電池とガスタービンコンバインドサイクルに適用すると高い発電効率のシステムを実現できよう。更に産業部門のエネルギー有効利用を図るには、化学、鉄鋼など大量のエネルギーを消費している物質生産部門においてエクセルギー再生を図る。多くの分野で化学反応が含まれる例が多いが、反応を進めるために吸熱反応では加熱炉で燃料を燃焼させ、反応熱を供給する。この際、数100℃程度の熱を得るために燃料を燃焼させるのでエクセルギーの大部分が失われる。他方、発熱反応ではプラントのコストを下げるために反応をより低温で行わせ、発生した熱

を冷却水に捨てている例が多い。折角高温の熱が併産されているのに、低い温度で熱をとりだそうとするために、わざわざエクセルギー損失を造っているのである。特に大きな化学反応設備は熱と化学製品のコプロダクションなのに、プラントコストの低減のために反応温度を下げた生産されている例が多い。従って、物質生産過程では、発熱反応と吸熱反応を組み合わせ、前者の熱を後者に与える工夫をするか、発熱反応の熱を熱機関で動力化し、その排熱を吸熱反応に利用するような工夫をすべきである。化学反応プロセスを含む工場生産過程ではまだまだ工夫の余地が多々ある。これがコプロダクションの基本概念である。特に水素はエクセルギー率が83%と低いので物質生産で水素を併産するプロセスは低レベルの熱を有効に利用できる手段である。このように産業部門に投入されたエネルギーの多くは“消費”されるが、一部は素材や製品の中に化学エネルギーとして保存されている。例えばプラスチックは、ほぼ原料と同質のエネルギーを保有しており、投入されたエネルギーの2/3は物質として流通しており、プロセスで消費したエネルギーは僅か1/3にすぎない。と言うことはプロセスで必要とするエネルギーを削減するだけの省エネルギー、及びコプロダクションだけでは大幅なCO<sub>2</sub>削減は期待できない。逆に、エネルギーと物質を併産することによって初めて本質的なCO<sub>2</sub>削減が可能となるのである。バイオマスや石炭等を例に、コプロダクションの多くの事例が、今後展開されることを期待する。

#### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

在来のエネルギーだけの発想では見過ごしがちであったエクセルギーに光をあて、コプロダクションの見直しを提言したことは大きな成果である。特に化学反応を含むプロセスを扱う産業ではエネルギーと物質生産を共に考慮すべきことを提言した功績は大きい。今後は地球温暖化抑制が大きな課題となるだけに、エクセルギー率が低い水素を併産するプロセスが重要となる。全てのプロセスにコプロダクションの概念を取り入れて、全ての産業プロセスで必ず水素が併産され、燃料として安く供給されるようになれば、地球温暖化抑止の大きなパワーとなり得るだろう。

物質とエネルギーを同時に作り出すコプロダクション、あるいは複数のエネルギーを同時に作り出すという発想は、資源制約が厳しく、環境制約が大きい時代の、需要者側の論理に立脚した生産方式である。これからの社会では、前者の生産方式から後者への移行が求められている。こうした時代の要求に応える一助として、本研究が果たす役割は大きい。欧米先進国の方が日本よりも、需要者の論理に立脚した生産方式に理解があると思われる。

いずれにもせよ本研究はエクセルギー再生を含むエネルギーと物質を併産する形でオーバーオールエネルギー効率を向上しようとするもので、在来の省エネルギー技術、コージェネレーション等を一步抜き出した研究と言うことが出来る。実際、石炭及びバイオマスガス化に際してエクセルギー再生型IGCC、及びIGFCを提案したことは産業のエネルギーのあり方にも一石を投じたものと言えよう。物質とエネルギーを併産する技術により、生産方式を根本から変革する可能性があり、エクセルギー型石炭ガス化は国家プロジェクト化された。

#### 4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

研究成果の一部を活用して、「コプロダクション統合ピンチ解析ソフトウェア」(産総研知財管理番号H16PRO-16)を開発した。