

「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) バイオマスのガス化反応機構

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および連続十字流移動層型微分反応器による熱分解・水蒸気ガス化反応実験を行った。セルロース、リグニンについて、サンプル固体の重量変化、生成ガスの経時変化、タールおよびチャーの性状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、セルロースは初期熱分解で主にタール生成するため、急速昇温によって気相二次分解および水蒸気改質反応がおこり水素が多く生成するが水蒸気添加の影響は少ないこと、それに対してリグニンはタール分が少なく初期熱分解によってチャーが主に生成し、これが水蒸気によって水性ガス反応によりCO、H₂となるため水蒸気の添加効果が大きいことを明らかにした。また、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。

さらに、流動層反応器において多孔質粒子を流動媒体とすることによって、タールの生成が大幅に抑えられることを見いだした。

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

出発物質であるバイオマスあるいは未利用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、確保可能な既存の余剰熱エネルギーを用いて可燃ガスや化

学物質へ転換し、その際のエネルギーと物質の流れを、エネルギー高効率利用あるいはエクセルギーロス最小化の観点から、再編成・再構築するタスクである。

既往の炭素系資源のガス化プロセスでは燃料の一部を燃焼させることで、高温場を作り出しながら、燃料（とりわけチャー）のガス化率を向上させている。ガス化率向上の観点からは部分酸化操作は必要不可欠であるが、エクセルギー的な観点から見れば、燃料が本来持っている化学ポテンシャルが燃焼によって失われているという事実が浮かび上がってくる。

我々が現在直面しているエネルギーおよび地球環境問題の解決のためには、エネルギー生産とその利用における個別の技術的問題を解決すると同時に、グローバルスケールでの物質循環を考慮したCO₂フリー型のエネルギー生産・利用システムを構築することが重要である。すなわち、炭化水素系資源を高温・完全ガス化をすることはエクセルギーロス最小、持続可能なエネルギー生産あるいはCO₂排出量低減の観点から必ずしも好ましい方法ではなく、例えば、反応性に富む部分（揮発分）を積極的にクリーンな燃料ガスに転換し、反応性の乏しい残りの部分を炭化物として固定化する方がはるかに合理的である。本タスクでは、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。これまで、サイクロン式反応器を用いて装置によるガス化率向上に取り組んできたが、本年度は、より低温でガス化を行うことでエクセルギー損失を低減させることを目的として、多孔質固体粒子によるタール補足と担持した金属酸化物を利用した低温化の可能性について検討を行った。また、土壌改質剤あるいは簡易的な吸収剤として利用を想定している炭化物の物理的性状と熱分解条件の関係を検討した。

（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。低温（500℃）メタンスチームリフォーミング（吸熱）触媒の開発、低温（300℃）アンモニア分解（吸熱）触媒の開発、中温（700℃）メタン酸化カップリング（吸熱）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、新規アンモニア合成触媒の開発、アンモニア分離材料の開発、フロン分解反応材料の開発などを行なうことを目的として研究を行った。

本年度は特にアンモニア分離材料の開発、排熱回収貯蔵運搬材料の開発、フロン分解反応材料の開発等を行った。アンモニア分離材料については、同グループが既に高効率アンモニア合成触媒を開発しているが、分離材料の開発をもって真の新プロセスが完成することから期待されていた。アルカリハライドが優れた特徴を示すことが昨年度までに分かっている。排熱回収材料については既に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得た新規の複合型蓄熱材、ならびにFSM-16を担体とした3種類の金属硫酸塩に基づく蓄熱材の特性を調べてきた。

研究の成果として、本年度はアンモニア分離材料として、金属ハロゲン化物に着目しアンモニア吸収放出挙動を検討した結果、CaCl₂-CaBr₂からなる複合金属ハロゲン化物が特

異的な圧力依存性を示し、圧カスィング法によるアンモニア分離に有効な材料であることを見出し、その吸収挙動を詳しく調べた。更に蓄熱材（水吸着材）として、金属塩を担持した多孔体を調製し、水吸脱着挙動とその反応熱量を検討した。塩化カルシウム添加活性炭（33.3 wt% CaCl_2/AC ）の水吸着量は15 Torr, 298 Kにおいて 21.9 mmol g^{-1} であり、同条件におけるMS-5A（ 10.3 mmol g^{-1} ）やNa-Yゼオライト（ 12.6 mmol g^{-1} ）よりも多く、473 Kでの加熱再生（脱水）が可能であることを見出した。フロン分解材料についてはCaOとCFC12（ CCl_2F_2 ）の直接反応によりフロンのハロゲンをハロゲン化カルシウムとして固定化する分解法を検討した。CaOはMgOよりもCFC12との反応性は低かったがハロゲンをCaFC1として固定化することで熱力学的に不利な塩素固定化も進行した。また遷移金属酸化物の担持によりCFC12の分解は高いハロゲン固定化能を維持したまま大きく促進されることを見出した。

今後、アンモニア分離材料については実用化のための充填方法、速度論データの集積を必要とする。水吸着剤についてもペレット化の検討、それによる吸脱着速度の集積を必要とする。フロン分離についてはMgOとCaOの機能の違いを利用した、フッ素塩素の全回収プロセス化を検討すべきであろう。

（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

前年度の引き続き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省エネルギー特性とそれに基づくプロセス設計、操作に関する関係等を中心に解析を行った。また、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合理的なプロセス設計手法を検討した。

（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グランドデザインを行うことを目指し、現在の物質生産プロセスの中からコプロダクション化することによって大幅な省エネルギーとなる可能性がある反応系を探索し、その反応プロセスに関してリエンジニアリングを行い、最適プロセスの設計を進めている。今後はさらに、コンプレックス全体をインテグレーションしてコンプレックス全体での究極的な省エネルギー化を目指す。

本年度は、石油化学産業の中心のプロセスであるエチレンプラントに注目し、省エネルギー化の可能性について検討を行った。ナフサ熱分解モデルの検討の結果、省エネルギー化のために分解温度の低減、あるいは発熱プロセスとのマッチングのために、高温作動型ケミカルヒートポンプの導入が有効であることを明らかにした。

また、エクセルギー再生理論を構築していくとともに、理論に基づき、発電システムの設計を行った。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最適インテグレーションやエクセルギー再生型IGCCおよびIGFC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） 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。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

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

その結果、セルロースは初期熱分解で主にタール生成するため、急速昇温によって気相二次分解および水蒸気改質反応がおこり水素が多く生成するが水蒸気添加の影響は少ないこと、それに対してリグニンはタール分が少なく初期熱分解によってチャーが主に生成し、これが水蒸気によって水性ガス反応によりCO、H₂となるため水蒸気の添加効果が大きい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

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。

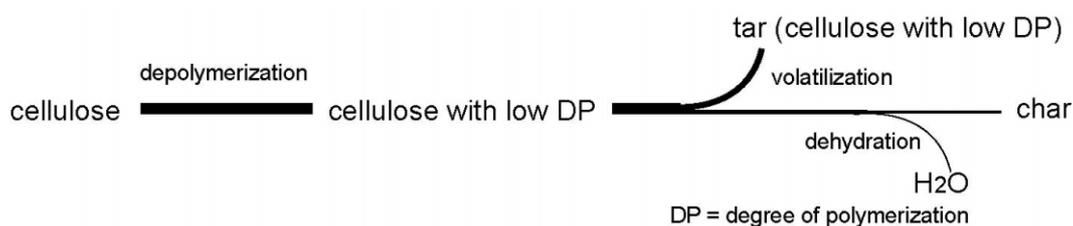


Fig. 1 Reaction mechanism of pyrolysis of cellulose

3) 流動層によるタール生成の低減化

多孔質粒子を流動媒体とする流動層ガス化反応器を用いて、木質系バイオマスのガス化実験を行った。マスバランスについて検討を行った。その結果をFig. 2に示す。ガス化温度の上昇とともにタール、チャーが減り、ガスの生成量が増大することがわかる。また、多

孔質粒子を用いることにより、タールの生成が大幅に抑えられることを見いだした。

4) 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

4-1) 低温ガス化における炭化物の性状に関する研究

迅速昇温下での熱分解挙動を観察するためにバイオマス試料を迅速に加熱できる反応装置を用いた。反応管内の分散板近傍を電気炉によって所定の熱分解温度に昇温、保持し、そこにバイオマス粒子を所定量落下させ、迅速に熱分解（あるいは水蒸気ガス化）し、そのときの生成物（ガス、タールおよびチャー）を回収した。

種々の熱分解温度で赤松のソーダスト（VM:70.9、FC:24.9、Ash:4.2 [dry basis]）を熱分解した時の炭化物中の元素組成変化をFig. 3に示す。図中、 $C[g-Char]/C[g-BM]$ および $C[g]/Char[g]$ はそれぞれ原料BM中炭素の炭化物への分配割合および炭化物中の炭素組成を示している。図より、本実験系では773K以上の迅速熱分解によって酸素および水素が揮発分として放出し、5~6割程度の炭素が炭化物に分配された。また、温度増加に伴ってガス収率が増加し、結果的に炭化物への炭素の転換率が若干減少している。しかし、熱分解温度によって、炭化物中の炭素組成は90%に近い値となっており、より緻密化した炭素が生成していると考えられる。Fig. 4に示すように、迅速熱分解によって生成した炭化物の比表面積は熱分解温度に強く依存した。アカマツにおいては約900K付近で500m²/gに比表面積を持ち、吸収性あるいは吸着性を発揮する可能性がある。

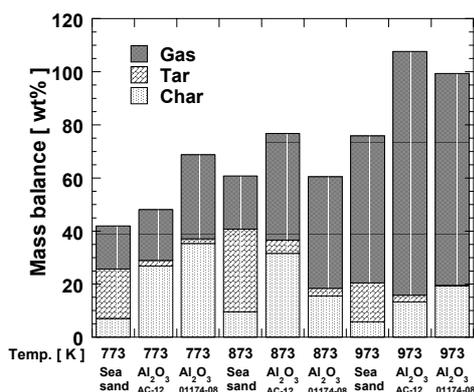


Fig. 2 Mass balance.

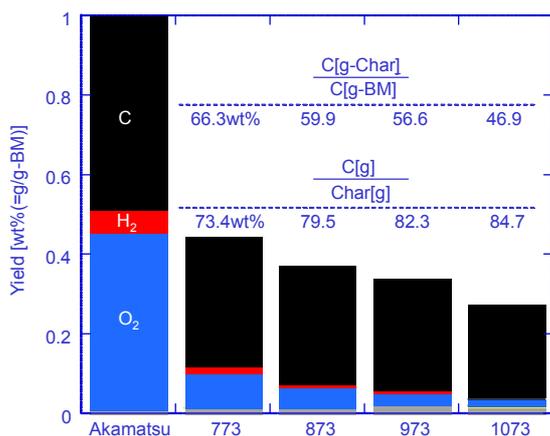


Fig. 3 熱分解温度と炭化物組成の関係

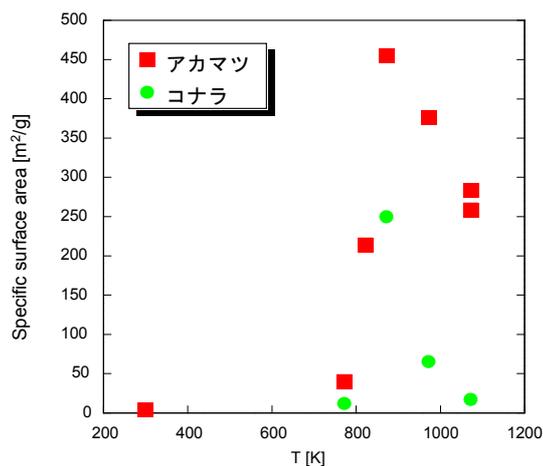


Fig. 4 BM熱分解温度と炭化物比表面積の関係（コナラ、アカマツ）

4-2) 多孔質体と金属酸化物によるガス化温度の低温化

ガス化温度の低温化を図るため多孔質粒子によるタール吸着と同時に担持した金属酸化物によるガス化について検討した。コナラ、スギ、グルコースを使って検討したところ600°C以下でも十分な速度でガス化していた。また、重質タールもほとんど吸着され、低温ガス化の可能性が見出された。

(2) 物質生産におけるエネルギーコプロダクション

1) 複合金属ハロゲン化物の固溶体生成によるアンモニア吸収挙動制御

【緒言】当研究室が先に提案した小規模アンモニア合成を用いた脱硝プロセス⁽¹⁾におけるアンモニア分離材料として、金属ハロゲン化物に着目しアンモニア吸収放出挙動を検討した結果、 $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$ からなる複合金属ハロゲン化物が特異的な圧力依存性を示し、圧力スィング法によるアンモニア分離に有効な材料であることを先に報告した⁽²⁾。本発表では、金属ハロゲン化物の複合によるアンモニア吸収挙動制御について報告する。

【実験】測定試料は、複合させる金属ハロゲン化物水溶液を所定濃度比で混合し、十分に水分を蒸発させ、さらに空气中383Kで乾燥させたものを加圧成形・粉砕することによって測定試料を得た。試料の物性評価は、前処理として523-723Kで排気処理を行った後、アンモニア吸収放出等温線測定・XRD測定を行った。

【結果】 $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$ 複合金属ハロゲン化物のアンモニア吸収等温線を、アンモニア圧に対するアンモニアの Ca^{2+} への配位数で示した (Fig.1)。試料中の Br^- 量の増加に伴い、アンモニア吸収圧が低圧側にシフトした。また、試料のXRDパターン (Fig.2) より、この複合金属ハロゲン化物は全組成範囲でルチル型固溶体を生成していたことから、アンモニア吸収挙動の変化は、ハロゲンの複合によって Ca^{2+} へのアンモニアの配位挙動が変化したためであると考えられる。すなわち、アンモニアが配位する金属イオン近傍のハロゲンを複合させることによって、アンモニア吸収挙動を制御可能であることがわかった。

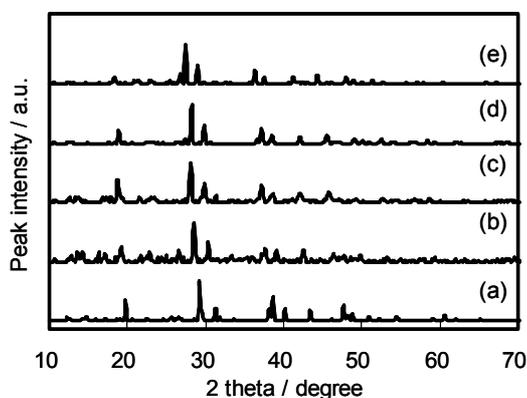


Fig.1 XRD patterns of $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$ mixed halides pretreated at 723 K; (a) CaCl_2 , (b) $\text{CaCl}_{1.33}\text{Br}_{0.67}$, (c) CaClBr , (d) $\text{CaCl}_{0.67}\text{Br}_{1.33}$, and (e) CaBr_2 .

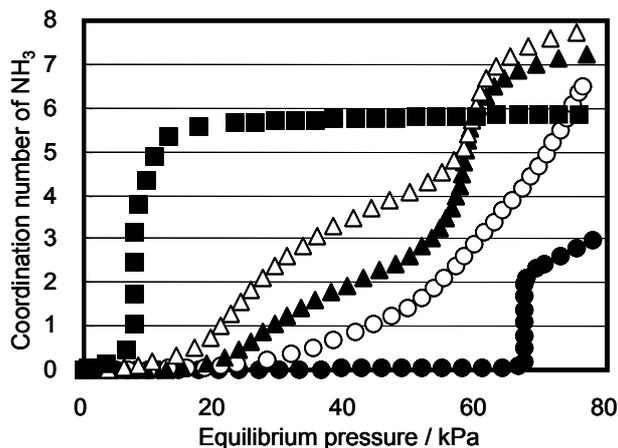


Fig.2 Ammonia absorption isotherm of $\text{CaCl}_2\text{-CaBr}_2$ mixed halides pretreated at 723 K measured at 298 K; (●) CaCl_2 , (○) $\text{CaCl}_{1.33}\text{Br}_{0.67}$, (▲) CaClBr , (△) $\text{CaCl}_{0.67}\text{Br}_{1.33}$, and (■) CaBr_2 .

【参考文献】(1) K. Aika and T. Kakegawa, *Catal. Today*, 10, 73 (1991). (2) C. Y. Liu and K. Aika, *Chem. Lett.*, 798 (2002).

2) 水吸着蓄熱用多孔体への金属塩添加効果

工場等の廃熱を水の吸脱着熱として回収し、民生利用するプロセスを提案している。ここで用いる蓄熱材(水吸着材)として、金属塩を担持した多孔体を調製し、水吸脱着挙動とその反応熱量を検討した。塩化カルシウム添加活性炭(33.3 wt% CaCl₂/AC)の水吸着量は15 Torr, 298 Kにおいて21.9 mmol g⁻¹であり、同条件におけるMS-5A(10.3 mmol g⁻¹)やNa-Yゼオライト(12.6 mmol g⁻¹)よりも多く、473 Kでの加熱再生(脱水)が可能であることを見出した。

水吸着型蓄熱材・金属塩・廃熱利用

【緒言】工場等廃熱を民生利用するため、蓄熱材に水を吸脱着させることによる廃熱オフライン輸送プロセスを提案している[1]。ここでは蓄熱材の性能としてより多くの水を吸着し、その反応熱が大きいこと、工場等からの廃熱(473 K付近)によって再生(脱水)できることが求められる。本研究では、CaCl₂を各種担体に担持した水吸着材を調製し、その水吸脱着特性について検討した。

【実験】担持型試料は、CaCl₂・2H₂Oを前駆体として用い、水溶液中で各種担体(活性炭, FSM16, シリカゲル)に含浸し蒸発乾固させた後に空气中383Kで乾燥することによって得た。また水吸着材として広く用いられているゼオライト系材料としてNa-Yゼオライト(JRC-Y-4.8), MS-5Aを対照試料として用いた。

水吸着等温線測定は、全自動ガス吸着装置(OMNISORP 100CX; Beckman Coulter)を用い、前処理として723 K(シリカゲル系のみ423 K)で2時間の排気処理を行った後、298 Kで測定を行った。水昇温脱離測定(H₂O-TPD)は、吸着等温線測定と同様の前処理を施し、室温にて水吸着(5 Torr)をした後に、昇温速度5K min⁻¹で723 Kまで昇温することによって行った。水吸着熱測定は、マルチマイクロカロリーメーター(MMC-5111; 東京理工)を用い、298 K, 相対湿度100%, 測定時間3時間で行った。

【結果および考察】各試料の298 Kにおける水吸着等温線をFig. 1に示した。各種担体にCaCl₂を担持することによって水吸着量は増大した。これは担体表面への水吸着の他に

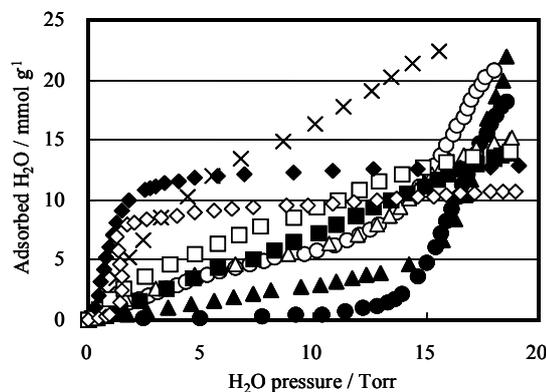


Fig. 1. Water adsorption isotherms at 298 K; (●) AC, (○) 5wt% CaCl₂/AC, (×) 33.3wt% CaCl₂/AC, (▲) FSM16, (△) 5wt% CaCl₂/FSM16, (■) SiO₂gel, (□) 5wt% CaCl₂/SiO₂gel, (◆) Na-Y, and (◇) MS-5A.

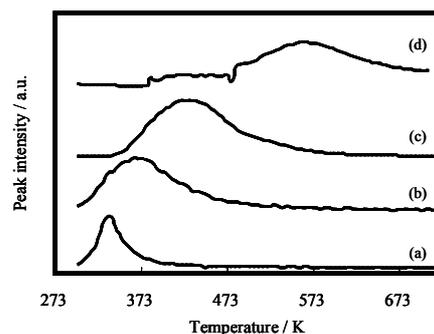


Fig. 2. H₂O-TPD profiles of (a) 5wt% CaCl₂/AC, (b) 33.3wt% CaCl₂/AC, (c) Na-Y, and (d) MS-5A.

Table 1. Water adsorption heat at 298 K.

Sample	ΔH / kJ kg-sample ⁻¹
Na-Y	1133
MS-5A	749
5wt% CaCl ₂ /AC	2360
33.3wt% CaCl ₂ /AC	5906

CaCl₂の水和や担体表面における潮解の寄与があることを示している。CaCl₂の担持量を5wt%とした場合、15 Torr以上ではCaCl₂/ACは、対照試料として用いたNa型Yゼオライト(Na-Y; JRC-Y-4.8)やMS-5Aの水吸着量を上回った。

Fig. 2に、CaCl₂/ACのH₂O-TPDプロファイルを示した。CaCl₂/ACへの吸着水は473 Kまでの加熱によってほぼ完全に脱離するのに対して、Na-YやMS-5Aからの水の脱離には、更に高温を要した。Table 1に、298Kにおける水吸着反応熱を示した。CaCl₂/ACの反応熱は対照試料を大きく上回った。

以上の結果より、CaCl₂/ACが目的とする水吸脱着条件において、水吸着量、再生(脱水)温度、発熱量共に、対照試料を上回る性能を示すことが明らかになった。

[1] 井上・劉・諸藤・秋鹿, 第90回触媒討論会A予稿集, 3E25, 浜松(2002)。

3) フロン分解反応材料の開発

CaOとCFC12 (CCl₂F₂)の直接反応によりフロンハロゲンをハロゲン化カルシウムとして固定化する分解法を検討した。CaOはMgOよりもCFC12との反応性は低かったがハロゲンをCaFC1として固定化することで熱力学的に不利な塩素固定化も進行した。また遷移金属酸化物の担持によりCFC12の分解は高いハロゲン固定化能を維持したまま大きく促進された。

【緒言】より単純でHFやHClといった酸性ガスを生成しないフロン分解プロセスを目指し、CFC12のハロゲンをCaOとの反応でカルシウムのハロゲン化物として直接固定化して分解することを検討した。これまでにMgOを用いるCFC12の分解反応が酸点の導入や、遷移金属酸化物の担持により大きく促進されることを見出してきたが、MgF₂がMgCl₂よりも有利に生成するため塩素の固定化が困難であり、CCl₄が副生しやすいという傾向があった。今回CaOについてCFC12との反応性および、酸点の導入や金属酸化物の担持の効果をMgO系の試料との比較しながら検討した。

【実験】CaOは市販品のCaOを蒸留水に懸濁したのちに乾燥、焼成し、表面積約70m²g⁻¹としたものを用いた。遷移金属酸化物の担持はV, Cu, Feなどアセチルアセトナート錯体を前駆体とした含浸法で行った。CFC12分解反応は常圧流通系反応装置にて1%のCFC12(Heバランス, 30mL/min)を流通下、CaO系試料0.28gを用いて行い、GC-TCDで分析した。キャラクターゼーションとしてBET比表面積測定, XRD, NH₃-TPDによる酸量の測定等を行った。

【結果と考察】まず無修飾のCaOとMgOの反応性を異なる反応温度で比較した(Figure 1)。MgOの場合はいずれの反応温度でも誘導期が観測されたが、773 Kより活性が発現しCFC12

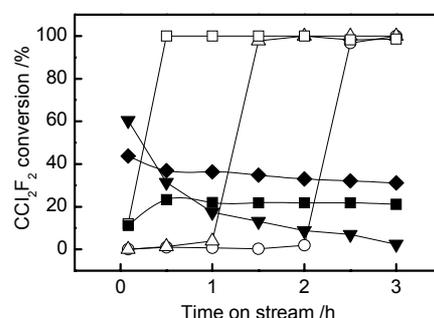


Figure 1. CFC12 decomposition by CaO (closed) and MgO (open) at different temperatures of 773 K (O), 823 K (Δ), 873 K (◻), 923 K (◼), and 973 K (▽). Feed-gas: 1% CFC12 in He, 30 mL/min.

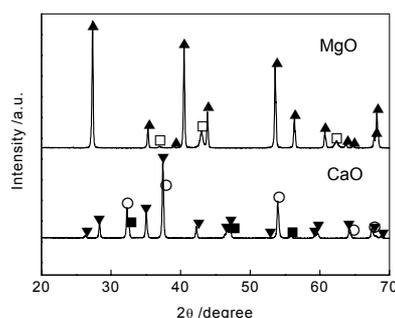


Figure 2. XRD patterns of MgO and CaO after CFC12 decomposition at 873 K for 6 h. MgO(□), MgF₂(▲), CaO(○), CaF₂(■), and CaFC1(▼).

転化率は100%に達した。誘導期は反応温度の上昇とともに短縮された。CaOでは明確な誘導期は観測されず873 K より有意な活性が発現した。923 Kで最大の平均CFC12転化率を示したが973 Kでは失活が見られた。誘導期を経たMgOの反応性が高いのはCFC12分解におけるMgOのフッ化によりルイス酸点が発現し活性点となるからである。一方、CaOの場合にはフッ化されても酸点の有意な発現が起こらないために活性が低いと考えられた。873 Kでの反応後のMgOおよびCaOのXRD測定結果をFigure 2に示す。MgOにおいてはMgF₂が観測されるが塩化物由来の回折パターンは見られなく、選択的にフッ素を吸収していることがわかる。CaOにおいてはCaF₂とCaFC1が観測された。このことはCaOの反応性はMgOに比べると低いものの、CaFC1として塩素を固定化するために塩素の固定化能は高いことを示す。CaFC1生成の反応式は(1)式のように書くことができる。
$$\text{CCl}_2\text{F}_2 + 2\text{CaO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{CaFC1} \quad (1)$$

次にCaOへの遷移金属酸化物担持の効果について検討したところ、酸化銅や酸化鉄、酸化バナジウムの担持によって大きく反応性が向上し、723 KというCaOでは反応が起こらない低い反応温度においてもCFC12の初期転化率は100%に達した。反応後のXRD測定ではCaFC1、CaCO₃が観測された。MgOに遷移金属酸化物を担持した場合においてはCCl₄分解能および塩素固定化能が大きく向上するという理由からバナジウムの担持のみがCFC12完全分解に有効であったが、CaOの場合は、CaFC1という安定な生成物を生じるために、CCl₄などの副生が全く見られないという利点が見られ、金属酸化物の種類によらず高いハロゲン固定化能が得られることが分かった。しかし反応温度が低い場合には炭酸塩生成による失活が見られた。

(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要素技術である基本的な化学反応や熱変換システムの現象論に基づくモデル化を行い、定常基本特性、動的な基本特性等を明らかにした。具体的にはコプロダクションによるエネルギー・物質併産のシナジー効果を定量化するために混合溶液を分離し高濃度製品を生産しつつ高温蒸気を発生させるプロセス (HIDiC) について、石油化学工業の典型的な製品であるベンゼン／トルエン系混合物を例に適切な操作圧力設定により、効率改善が可能であることを示した。HIDiCは、サブシステムに分解して考えるならば溶液分離と昇温による熱供給を同時に行うコプロダクションシステムと考えることができる。その効率は、熱力学の第一法則および第2法則から、2つのサブシステムの統一的な解析により定量化可能である。本研究では、HIDiCのコプロダクションとしての効率をエクセルギーの観点から明らかにした。また従来の蒸留塔に対する比較を行い、その優位性を検討した。

一般的に、与えられたシステムについて、熱力学の第一法則および第2法則によれば、次式が導出される。

$$W_t = T_0\sigma + \Delta B \quad (1)$$

ここで、W_tは、システムを操作するための所要エネルギーである。また、第1項はプロセスの不可逆性に関する部分であり、第2項 ΔBはエネルギー生産(正にも負にもなりうる)である。システム全体の効率を上げるためにはシステム設計の段階からこれら2つの要

素を同時に考慮する必要がある。原料供給位置に関して無限段の条件（ピンチ条件）を考察することでHIDiCのエクセルギー消費が次式で表されることを明らかにした。

$$E_{HIDiC} = \frac{\gamma}{\gamma-1} Z_F \left[1 - \frac{2(1-Z_F)}{(1-\sqrt{1-4Z_F(1-\alpha-Z_F+\alpha Z_F)})} \right] \left[\left(\frac{P_R}{P_S} \right)_{HIDiC}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (2)$$

ここで Z_F は原料組成、 α は溶液の相対揮発度、 γ は比熱比、 P_R/P_S は濃縮部と回収部の圧力比である。

同様にして従来の蒸留塔のエクセルギー消費は次式で表される。

$$E_{CD} = \lambda \left(\frac{1}{\alpha-1} + Z_F \right) \left(1 - \frac{T_O}{T_B + \Delta T_B} \right) \quad (3)$$

ここで T_B は塔底製品の沸点、 λ は溶液の平均蒸発潜熱、 T_O は環境温度である。

HIDiCの構成で、原料流を塔頂蒸気で予熱することを考えると、その昇温のエクセルギー消費は次式となることを明らかにした。

$$E_{HP} = (1-q)\lambda \left[\left(1 - \frac{T_O}{T_1} \right) - \left(1 - \frac{T_O}{T_F + \Delta T_F} \right) \right] \quad (4)$$

ここで T_F は原料流の温度、 T_1 は塔頂製品の温度、 q は原料流の熱的条件、いわゆる q 値である。

これらによりHIDiCが従来塔に比較して分離と昇温の総合的な優位性を保つためには次式を満たす必要がある。

$$E_{HIDiC} + \delta \leq E_{CD} + E_{HP} \quad (5)$$

ここで E_{HIDiC} はプロセスにおけるエクセルギー消費を削減させる目標値となる。

圧力比(P_R/P_S)は、システムの効率に大きな影響を与える。これらのコプロダクションシステムに対するエクセルギー解析からHIDiCが実際に従来の蒸留塔よりどのような条件で高い効率を示すのかを明らかにした。

(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。

1) エチレンプラント省エネルギー化の検討

石油化学産業の中心的プロセスであるエチレンプラントに注目し、ナフサ熱分解工程と生成物分離工程とに大きく分けたプロセスのモデル化を進め、エネルギー大量消費工程であるナフサ熱分解工程について、省エネルギー化の可能性について検討を行った。ナフサ熱分解モデルの検討の結果、省エネルギー化のために分解温度の低減、あるいは発熱プロセスとのマッチングのために、高温作動型ケミカルヒートポンプの導入が有効であることを明らかにした。

2) ガスタービン、燃料電池、ガス化炉のインテグレーション

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とともに、熱再生およびスチーム再生するシステム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。

また、石炭ガス化複合発電IGCCについても検討し、エクセルギー再生型IGCCおよびIGFCを提案し、最大65%と高い効率が期待できることを示した。

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グランドデザインの確立

① 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 (原著論文) 発表

- 伊藤 仁、小川建一郎、堤敦司、福田隆政、横山伸也、稲葉裕俊, 座談会: バイオマスエネルギーを語る, 季報 エネルギー総合工学, **26**(1), 3-22 (2003)
- 堤敦司, 産業分野の地球温暖化対策技術—熱と物質循環システム—, エネルギー・資源, **24**(4), 231-236 (2003)
- Kuchonthara, P., S. Bhattacharya and A. Tsutsumi, Energy recuperation in solid oxide fuel cell (SOFC) and gas turbine (GT) combined system, *J. Power Sources*, **117**, 7-13 (2003)
- Fushimi, C., M. Goto and A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba, Steam Gasification Characteristics of Coal with Rapid Heating, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**, 185-197 (2003)
- Ito, T., A. Tsutsumi, and T. Akiyama, Coproduction of Iron and Hydrogen from Iron Carbide, *J. Chem. Eng. Japan*, **36**(7), 881-886 (2003)
- Kuchonthara, P. and A. Tsutsumi, Energy-Recuperative Biomass Integrated Gasification Power Generation System, *J. Chem. Eng. Japan*, **36**(7) 846-851 (2003)
- Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass: 1. Reactivity of Char, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(17), 3922-3928 (2003)
- Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 2. Thermogravimetric-Mass Spectrometric (TG-MS) Analysis of Gas Evolution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(17), 3929-3936 (2003)
- Kuchonthara, P., S. Bhattacharya, A. Tsutsumi, Combinations of Solid Oxide Fuel Cell and Several Enhanced Gas Turbine Cycles, *J. Power Sources*, **124**, 65-75 (2003)
- Chen, W., T. Hasegawa, A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Generalized dynamic modeling of local heat transfer in bubble columns, *Chem. Eng. J.*, **96**, 37-44 (2003)

- Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Local Bubble Dynamics and Macroscopic Flow Structure in Bubble Columns with Different Scales, *Can. J. Chem. Eng.*, **81**(6), 1139–1148 (2003)
- Tsutsumi, A., M. Ikeda, W. Chen and J. Iwatsuki, A nano-coating process by the rapid expansion of supercritical suspensions in impinging-stream reactors, *Powder Technol.*, **138**, 211–215 (2003)
- Chen, W., A. Tsutsumi, Y. Shigaki and K. Otawara, Nonlinear Dynamic Analysis of the Local Heat Transfer Rate in Three-phase Reactors, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **2**, A8 (2004)
- Takeshi Furusawa, Leon Lefferts, Kulathuier seshanm Ken-ichi Aika, Comparison of Ag/Al₂O₃ and Ag-ZSM5 catalysts for the selective reduction of NO with propylene in the presence of oxygen, *Appl. Catal. B, Environmental* **42**, 25–34 (2003).
- Tsukasa Tamai, Koji Inazu, and Ken-ichi Aika, Decomposition of Dichlorodifluoromethane with Simultaneous Halogen Fixation by Transition Metal Oxides Supported on Magnesium Oxide, *Chem. Lett.*, **32** [5], 436–437 (2003).
- Ryoichi Kojima, Hiroyuki Enomoto, Martin Muhler, and Ken-ichi Aika, Cesium-promoted rhenium catalysts supported on alumina for ammonia synthesis, *Appl. Catal. A*, **246**, 311–322 (2003).
- Zhixiong You, Ioan Balint, and Ken-ichi Aika, Mesostructured Alumina Nanocomposites Synthesized via Reverse Microemulsion Route, *Chem. Lett.*, **32** [7], 630–631 (2003).
- Chun Yi Liu and Ken-ichi Aika, Effect of Surface Oxidation of Active Carbon on Ammonia Adsorption, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1463–1468 (2003).
- S. E. Maisuls, L. Lefferts, K. Seshan, T. Furusawa, K. Aika, B. Mosqueda-Jimenez, M. Smidt, J. A. Lercher, Selective catalytic reduction of Nox with propylene in the presence of oxygen over Co-Pt promoted H-MFI and HY, *Catal. Today*, **84**, 139–147 (2003).
- Chun Yi Liu and Ken-ichi Aika, Ammonia adsorption on ion exchanged y-zeolites as ammonia storage material, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **46** [5], 301–307 (2003).
- Ioan Balint, Akane Miyazaki, and Ken-ichi Aika, Chemical and Morphological Evolution of Supported Ru Nanoparticles during Oxidative Conversion of Methane, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **80** [1], 81–87, (2003).
- Ioan Balint, Akane Miyazaki, and Ken-ichi Aika, The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of

methane, *J. Catal.*, **220**, 74-83 (2003).

- Kohjiro Hara, Takeshi Nishikawa, Kazuhiro Sayama, Kenichi Aika, and Hironori Arakawa, Novel and Efficient Organic Liquid Electrolytes for Dye-sensitized Solar Cells Based on a Ru(II) Terpyridyl Complex Photosensitizer, *Chem. Lett.*, **32** [11], 1014-1015 (2003).
- Katsutoshi Nagaoka, Kazuhiro Takanabe, and Ken-ichi Aika, Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO₂ (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane, *Appl. Catal. A*, **255**, 13-21 (2003).
- Taketoshi Minato, Yasuo Izumi, Ken-ichi Aika, Atsushi Ishiguro, Takayuki Nakajima, Yasuo Wakatsuki, Nitric Oxide Reduction by Carbon Monoxide over Supported Hexaruthenium Cluster Catalysts. 1. The Active Site Structure That Depends on Supporting Metal Oxide and Catalytic Reaction Conditions, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9022 - 9028 (2003).
- Yasuo Izumi, Fumitaka Kiyotaki, Ken-ichi Aika, Hideaki Yoshitake, Tae Sugihara, Takashi Tatsumi, Yasuhiro Tanizawa, Takafumi Shido, Yasuhiro Iwasawa: Structure of Low Concentrations of Vanadium on/in Titanium Oxide Determined by X-ray Absorption Fine Structure Utilizing Fluorescence Spectrometry; *Photon Factory Activity Report 2002*, **20B**, 27 (2003).
- Y. Izumi, F. Kiyotaki, D. Masih, K. Aika, H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi, Y. Tanizawa, T. Shido, Y. Iwasawa, N. Yagi, A. Vlaicu, S. Fukushima: New XAFS Technique Monitoring Weak V K alpha₁ at 4952.2 eV in the Predominant Ti K beta_{1,3} at 4931.8 eV Applied to Industrial V-TiO₂ Catalysts; *Program and Abstracts of XAFS-12*, Malmoe, Sweden, 95 (2003).
- Taketoshi Minato, Yasuo Izumi, Ken-ichi Aika, Atsushi Ishiguro, Takayuki Nakajima, Yasuo Wakatsuki: Nitric Oxide Reduction by Carbon Monoxide over Supported Hexaruthenium Cluster Catalysts. 1. The Active Site Structure That Depends on Supporting Metal Oxide and Catalytic Reaction Conditions; *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9022 - 9028 (2003).
- 大森隆夫、Na-Ranong D.、山本拓司、遠藤明、秋谷鷹二、中岩勝, “軽質オレフィン合成反応プロセスの周期操作とリサイクル操作”, 化学工学論文集, **29**(3), p.374-377 (2003)
- 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”, *Greenhouse Gas Control Technologies*
- 中岩 勝, “自己熱再利用による省エネルギー蒸留分離システム”, 表面技術, **54**(12), p.994-996(2003)

○ M. Nakaiwa, K. Huang A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, T. Akiya, “Exergetic Analysis of a Heat-Integrated Distillation Column: A Co-Production Interpretation” , *Chemical Engineering & Technology*, (web) p.P-7.1-019(2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：2件）