

東京大学大学院工学系研究科 助教授

堤 敦司

「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」

研究期間：平成12年11月～平成18年3月

1 研究実施の概要

1.1 研究構想

京都プロトコルでの約定された地球温暖化ガス排出基準を達成することはかなり困難な状況にある。地球温暖化を食い止めるためには、CO₂ 排出量を6%どころか、2030～2050 年までに1/3あるいは1/4まで削減する必要があると言われている。また、石油価格の高騰、資源の枯渇が現実のものとなりつつあり、2050 年、2090 年で石油および天然ガス(非在来型も含む)の生産量がそれぞれピークアウトを迎えると予測されている。さらに、廃棄物の問題も深刻化しつつある。現在、我が国では年間約 4 億トンの産業廃棄物、0.5 億トンの一般廃棄物が排出されており、その上に、11.2 億トンの資源のストックが発生している。このように、持続可能な循環型社会を実現するためには、1) 資源制約、2) 環境制約(CO₂ 排出量の制約)、3) 廃棄物制約(物質循環の制約)、の3つの制約を突破する必要がある。

これらのエネルギー・環境問題の解決のため、特に CO₂ 排出削減のために、従来、1) 廃熱回収、コージェネレーションなどの省エネルギーによるエネルギー消費量の削減、2) 燃料電池などの高効率エネルギー変換技術によるエネルギー有効利用、3) バイオマス、太陽光など再生可能エネルギーの導入促進、4) 3R(リユーズ、リデュース、リサイクル)の推進が図られてきた。しかし、このような従来技術だけでは対応が困難であることが明らかになりつつある。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)するシステムを創出し、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考え、戦略的基礎研究「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」堤プロジェクトを推進してきた。そのなかで、コプロダクション、エクセルギー再生、物質・エネルギー再生の基本技術概念を構築し、最適エネルギー・物質生産システムのグランドデザインを行うとともに、そのための基礎技術および技術ツールの解析を行ってきた。

1.2. エクセルギーの視点から

エネルギーには、熱エネルギー、電気エネルギー、化学エネルギー、機械エネルギーなど、さまざまな形態があるが、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っている。この、エネルギーの総量のうち有効に取り出しうる仕事量をエクセルギーといい、その割合をエクセルギー率という。エネルギーは放逸がなければ熱力学第一法則により保存されるのに対して、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。我が国の一次エネルギーのうち有効に使われている割合は 3 割弱に過ぎず、6割以上が無駄になっている。このうち大部分はエクセルギー損失であり、主に化学エネルギーをエクセルギー率の低い熱エネルギーに変換(燃焼)したためである。

エクセルギーの観点から、エネルギーを有効に使うためには、

- 1) エネルギー変換・利用の過程でエクセルギー損失が少なくなるように工夫する、
 - 2) 廃熱の有効利用を図るのではなく、廃熱そのものを出さないようにする、
 - 3) 低レベルの熱を燃料の燃焼で得るのではなく、ヒートポンプやコージェネを利用する、
- などが重要となる。

1.3. エクセルギー再生技術

燃焼過程におけるエクセルギー損失を低下させる方法には、燃料電池 3) 以外に、エクセルギー再生燃焼が考えられる。エクセルギー再生燃焼とは、低レベルの排熱をプロセスの上流へリサイクルし、高エクセルギー率のエネルギーと混合し、これを燃焼させる技術である。この場合、エネルギーはもちろんエクセルギーも物理的混合によるエクセルギー損失は小さいためほぼ加成性が成り立つと考えられる。したがって、エネルギー変換プロセスの入出力のエクセルギー率の差が小さくなりエクセルギー損失を低減することができる。

このようなエクセルギー再生として、1) 排熱を吸熱反応により化学エクセルギーに変換してリサイクルする熱化学再生、2) 排熱を熱交換して空気あるいは燃料の予熱に利用する熱再生、3) スチ

ームおよび CO₂ を循環させることによって平衡をずらし燃焼におけるエクセルギー損失を低下させるスチーム再生および CO₂ 再生がある。

このエクセルギー再生技術を、石炭ガス化複合サイクル発電(IGCC)に適用し、エクセルギー再生型次世代 IGCC (A-IGCC)として提案した。エネルギーをカスケード的に利用する既存 IGCC は冷ガス効率が 80%で、残りの 20%はガス化炉からスチームとして回収され、蒸気タービンに送られる。ガスタービンで出力 28%を得た後、排熱回収ボイラーで 40%が回収される。この場合、ガスタービン排熱損失は 12%である。発電端効率は 28+24=52%、送電端効率は酸素の製造動力を考慮すると 48%になる。これに対して、A-IGCC では、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に利用するエクセルギー再生型である。このため、冷ガス効率は 135%にもなり、ガスタービンで47%もの出力が得られる。一方、スチームタービンの出力は半減し、また、排ガス中の水蒸気濃度が増大するためガスタービン排熱損失も増加する。その結果、発電端効率が 47+12=59%となる。また、部分酸化ガス化ではなく水蒸気改質ガス化が主であるため必要とする酸素の製造動力を低減することができ、送電端効率は 57%にもなる。また、同様の概念を IGFC のも適用し、A-IGFC を提案し、発電効率が 65%以上に向上できることを示した。

エクセルギー再生次世代型 IGCC/IGFC と同様に、エクセルギー再生技術をバイオマスガス化-ガスタービンシステム(BIG/GT)に適用し、最適設計を行った。そして、既存のシステムより熱効率が新しいエネルギー再生型 BIG/GT システムを提案した。

さらに、固体電解質形燃料電池とガスタービンの組み合わせに対してエクセルギー再生技術を適用し最適インテグレーション設計を行った。

1. 4. コプロダクション

産業部門におけるエネルギー有効利用が重要である。それでは、如何にエネルギー有効利用を図るのか？産業部門において、最もエネルギーを消費しているのは化学、鉄、など物質生産である。多くは、化学反応が含まれ、反応を進めるために、一般的に、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。たかだか数100°Cの熱を得るのに、燃料を燃焼させるため、エクセルギーの大部分が失われる。一方、発熱反応では、プラントコストを下げるため、反応をより低温で行わせ、さらに発生した熱は冷却水に捨てている。本来より高温の熱エネルギーが併産されるのに、より低い温度で出熱させるため、エクセルギー損失が起こっているのである。特に、大きな発熱反応は、本来、熱と化学品のコプロダクションであるが、プラントコストを低減するため、反応温度を下げて生産されている。ここに大きなエクセルギー損失が発生しているのである。

以上より、物質生産においては、

- (1) 発熱反応と吸熱反応を組み合わせ、発熱反応の熱を吸熱反応に与える、
- (2) 発熱反応の熱を熱機関に与え発電、
- (3) 熱機関の排熱を吸熱反応へ与える

の3つの方法で、エネルギーの有効利用を図ればよい。これが、コプロダクションの考え方である。コプロダクションにより、いままで物質生産において無駄に捨てられていたエネルギーを、有用なエネルギーとして回収する、あるいはエネルギー消費を大幅に削減することができる。

また、水素はエクセルギー率が 83%と小さいため、物質生産で水素を併産する反応システムの導入は、低レベルの熱を有効に利用することになる。

本プロジェクトでは、バイオマスをエクセルギー再生ガス化し、水素と炭素をコプロダクションする基礎研究を行った。バイオマスの熱分解および水蒸気ガス化の反応機構について、新たに開発した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を用いて調べた。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、バイオマスのガス化で問題となるタールについて、その分解触媒を開発し、流動層反応器で実証試験を行った。コプロダクションによるグランドデザインのイメージを Fig. 1 にまとめた。

1. 5. 物質・エネルギー再生

産業部門に投入されたエネルギーは多くは「消費」されるが、一部は素材・製品の物質の中に化学エネルギーとして保存されている。例えば、石油化学産業では、プラスチックはほぼ原料と同質のエネルギーを有しており、投入されたエネルギーの3分の2は物質として流通している、すなわち化学産業プロセスで消費したエネルギーは3分の1にすぎないのである。したがって、プロセスに必要なエネルギーを削減する省エネルギーおよびコプロダクションだけでは、大幅な CO₂ 排出削減は期待できない。

プラスチックの3Rにおいて、リユースは、製品の再利用であり、環境負荷が小さく製品を製造するに必要な資源とエネルギーを直接削減することができる。リサイクルは、モノマーに戻すケミカルリサイクル、素材のまま成型加工し再利用するマテリアルリサイクル、主に燃焼させて熱エネルギーとして回収するサーマルリサイクルがある。ケミカルリサイクルおよびマテリアルリサイクルは、一般には単一素材のみが可能であり、不純物を分離・除去してやる必要がある。しかし、一般に製品は単一素材からなるのではなく、複合化されており、金属、無機添加物や異なるポリマーなどがはじめから製品には混入されており、しかも、使用、廃棄、回収の過程で、さまざまな物質が混入してしまう。不純物を完全に除去するのは困難で、多くのエネルギーとコストを必要とする。このため、PET ボトルなど特殊な例を除いて、リサイクルは困難な場合が多い。

さらに問題なのは、いくらプラスチックをリサイクル、リユースしてもエネルギー・資源の消費量を削減するのは難しい点である。もともと、我が国の化学産業は石油精製の副産物であるナフサを原料としている。さらに、ナフサを熱分解し、エチレン、プロピレン、BTX を生産し、これらの基礎化学品からポリマーなどの化学品、化学素材を合成している。ナフサ成分は原油中の1割程度であり、さらにオレフィンセンターで得られるエチレン、プロピレンの量に対して、個別のプラスチック樹脂の量は多くても2割程度、通常数%に過ぎない。石油製品はすべて連産品であり、そのうちの一部の製品の需要を削減したからといって、ナフサ需要が、さらには原油消費量が削減されるわけではないのである。我が国の原油輸入量が2億7千万トンなのに対して、PET ボトル用樹脂の生産量は年間40数万トンにすぎないことを考えれば、PET ボトルのリサイクルが、廃棄物の最終処分場のキャパシティを延ばすためであり、石油輸入量の削減や CO₂ 排出量の削減に直接繋がるものではないことは理解できる。

また、サーマルリサイクルに関しても、回収できるエネルギーは全てのプラスチックを合わせても日本のエネルギー消費量の3%程度にすぎず、さらに多くの廃棄物発電の効率が 10%程度であることを考えると、プラスチックのリサイクルで CO₂ 削減は期待できないのがわかる。

従来のリサイクルに対して、新しい概念である物質・エネルギー再生を提案した。物質とエネルギーは保存されているが、ともに利用する過程で劣質化する。劣質化した廃棄物を物質再生させるには、不純物の分離・精製およびインバースプロセスに多くのエネルギーを必要とする。できる限り物質再生とそれに必要なエネルギーの低減を図り、原料資源と生産エネルギーの消費を抑制することが重要となる。また、廃棄物は物質の持つエネルギーを回収(エネルギー再生)するとともに、再資源化し、循環型社会を実現させる。

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、H₂)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。

1. 6. まとめ

CO₂ 排出量を削減し、地球温暖化問題を解決するためには、大幅な省エネルギーとエネルギーの有効利用を図る必要があるが、エネルギーと物質を併産(コプロダクション)することによって可能となることを示した。

物質生産においては、発熱反応をできる限り高温で、吸熱反応をできる限り低温で行わせ。物質変換プロセスとエネルギー変換プロセスをエクセルギー損失が低減するように組み合わせることによって大幅なエネルギー有効利用となることを示した。

また、エクセルギー再生理論を構築していくとともに、高効率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石炭およびバイオマスガス化エクセルギー再生型 IGCC および IGFC(A-IGCC/IGFC)を提案した。従来のカスケード利用型に比べて10ポイント近く発電効率が向上することを示した。

また、再生可能エネルギーの大規模導入としてのバイオマsexセルギー再生ガス化発電について、水蒸気改質ガス化の反応機構、タール分解触媒の開発など、研究成果の一部を紹介した。

さらに、従来の3R技術に替わるものとして物質・エネルギー再生の概念を提案した。

以上、エネルギーと物質生産システムそのものを見直し、エクセルギー損失がミニマムになるように、最適エネルギー・物質生産システム(コプロダクション)を設計した。これにより、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が可能であり、大幅な CO₂ 排出量の削減を可能とする。

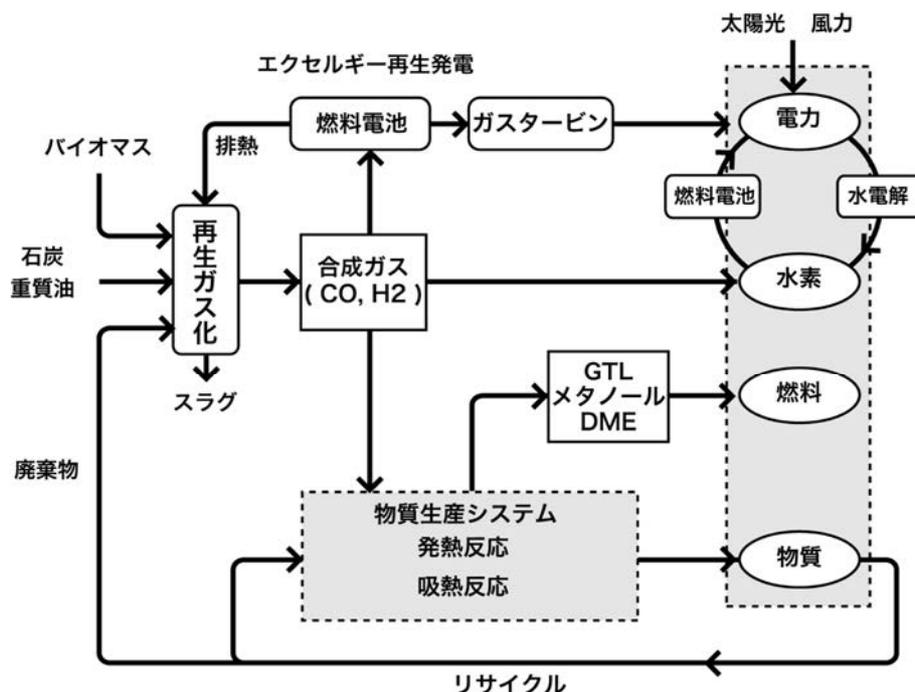


Fig. 1 Coproduction System

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

1. 研究開始時の基本構想・目標

CO₂ の排出を削減し地球温暖化を防止するには、1) 省エネルギー、2) エネルギー利用の高効率化、3) 自然エネルギー、未利用エネルギーの導入促進が重要である。本研究は、エネルギーと物質の生産システム自身を見直すことによって、大幅な省エネルギーを生産システム内で達成することを目指した。

これまで、エネルギー・物質生産プロセスはそのままに、化石エネルギーの燃焼により排出される CO₂、SO_x、NO_x など環境汚染物質を回収・処理する技術開発が行われてきたのに対し、基本的には環境汚染物質を一切排出しないエネルギー・物質生産体系の構築を以下の2点で考えた。

- (1) まず、化石燃料の燃焼そのものを見直す。本来ならば数千℃の熱が得られる化学エネルギーを、たかだか数百℃の熱エネルギーに変換していることが間違っている。加熱用熱源に物質生産における熱化学サイクル反応熱を用いることによってエネルギー消費を大幅に削減させる(物質とエネルギーのコプロダクション)。
- (2) 次に、化石エネルギー資源およびバイオマスは、直接燃焼させるのではなく、H₂ と C に変換し(H₂ と C のコプロダクション)、水素を燃料として利用する。カーボンは土壌改良材、保水剤として砂漠の緑化などに利用するとともに、重金属などはカーボン中に吸着固定化させる。これによって CO₂ のみか NO_x、SO_x および重金属など環境汚染物質を一切排出しないシステムを構築する。

(コンセプト)

現在のエネルギーシステムは化石エネルギーを燃焼させまず熱エネルギーに変換し、それから電力あるいはスチームという二次エネルギーを生産しこの形態で利用する体系となっている。そして、60%以上のエクセルギーが燃焼過程で失われてしまうのである。したがって、できる限り化石エネルギーを燃焼させず、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、大幅なエネルギー消費量の削減となる。

また、炭化水素系エネルギー資源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することによって、省エネルギー化、クリーン化を図る。またこのとき、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する。

(将来展望)

まず、CO₂問題に関して、CO₂排出量削減を10~20年以内を実現するには、カーボンでの固定しかあり得ないと確信する。しかも、バイオマスの大規模な導入が不可欠であり、炭素税の導入した場合、バイオマスからの水素とカーボンのコプロダクションが最もコストの安いプロセスとなろう。さらに、石炭へ展開することによって、環境汚染物質を一切出さないクリーンなエネルギー利用体系が完成する。

産業は、製鉄やセメントなどの本質的にエネルギー多消費部門と、化学、紙・パなど本来わずかなエネルギー消費で成り立ち得る部門に分けられる。前者に対しては、リサイクルが省エネルギーの鍵となる。一方、後者は、生産システムをコプロダクション化することにより、大幅なエネルギー消費の低減化ができる。また、前者においてもコプロダクションの導入により電力あるいは水素としてエネルギー回収できるため、低レベルの未利用排熱の排出を削減でき、大幅な省エネルギー化が実現できるであろう。

2. 研究の内容

研究のアプローチ、主要な研究項目、具体的手法、進め方など

次の3つのタスクを設定した。

(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) 基礎研究として、熱天秤反応装置の他に、新たにコンベア式連続反応装置を開発し、これ

らを用いて、バイオマスの反応速度データを集積し、バイオマスの種類、温度、水蒸気濃度などの影響を明らかにする。

- 2) 次に、基礎反応データを使って H₂-C コプロダクションの最適プロセス設計を行う。
- 3) この結果を基に、ベンチスケール連続式流動層反応装置を製作・運転し、プロセスの実証とスケールアップへの課題を明らかにする。
- 4) コプロダクション型ガス化燃焼複合サイクル発電システム、改質ガス化マイクロガスタービンシステムなどの基本プロセス設計を AspenPlus および HYSYS などのエンジニアリングプロセスシミュレーターを用いて行う

(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の開発を目的とする。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、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、などを行なう。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を検討する。

- 1) 汎用シミュレータである AspenPlus を用いてモデルを作りシステム全体の概念設計を行う。
- 2) シミュレーションモデルより要求される反応性を満たす触媒の探索と合成を行う。
- 3) 代表的化学プロセスに関して、物質合成プロセス全体でエクセルギー損失が最小になるよう化学プラントの最適設計を行う。各プラントのモジュールを用いて、電力・水素・熱エネルギーのコプロダクションの可能性を検討する。

(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:

エネルギーをエンタルピーとエクセルギーからなるベクトル量としてとらえ、エネルギー変換を線形代数で記述する。これによりエネルギー変換の最適化を図る手法を開発する。

3. 研究の実施体制 (研究開始時)

●東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻(堤 敦司(助教授))

[研究統括]

- ・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グランドデザイン
- ・研究全体を統括する。

●東京工業大学大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻(秋鹿研一(教授))

[タスク:物質生産におけるエネルギーコプロダクションのリーダー]

- ・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

●資源環境技術総合研究所 熱エネルギー利用技術部(幡野博之(室長))

[タスク:バイオマス・石炭からの H₂ と C コプロダクションのリーダー]

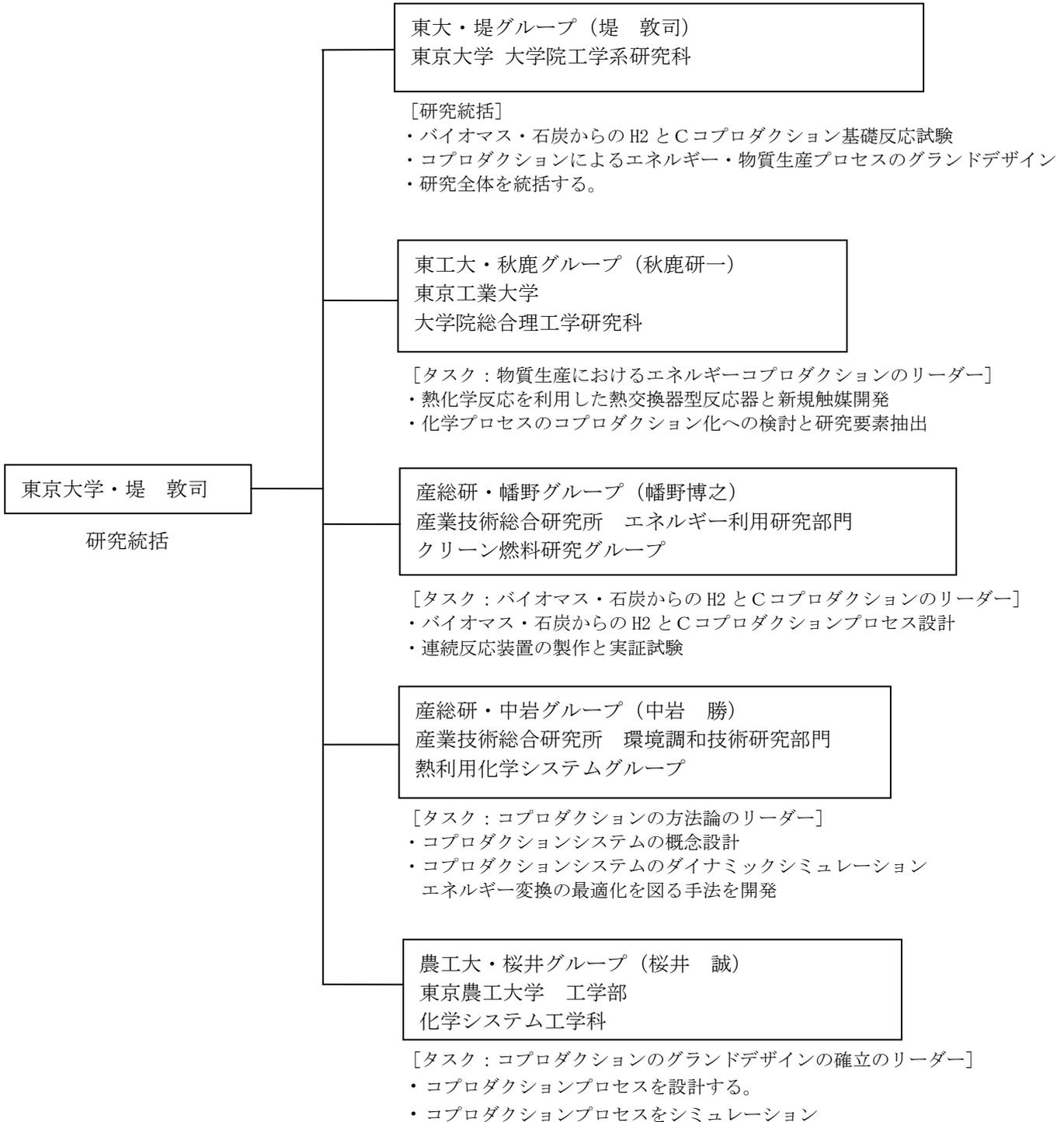
- ・バイオマス・石炭からの H₂ と C コプロダクションプロセス設計
- ・連続反応装置の製作と実証試験

●物質工学工業技術研究所 化学システム部(中岩 勝(主任研究官))

[タスク:コプロダクションの方法論のリーダー]

- ・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

(2) 実施体制



3 研究実施内容及び成果

(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、カーボンの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。

3.1 バイオマスからの水素とカーボンのコプロダクション(東京大学 堤グループ)

(1)研究実施内容及び成果

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。

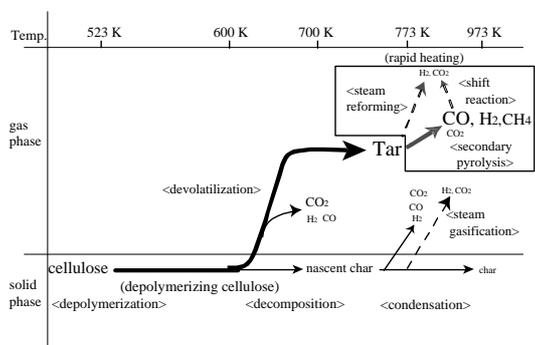


Fig. 1 Reaction mechanism of pyrolysis and steam gasification of cellulose

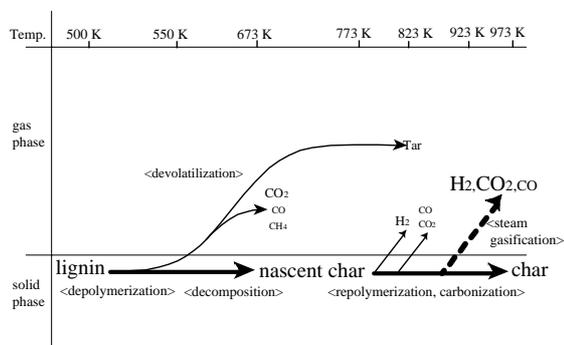


Fig. 2 Reaction mechanism of pyrolysis and steam gasification of lignin

2) 連続十字流移動層型微分反応器による反応実験

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) バイオマス水蒸気改質ガス化におけるタール発生挙動

(研究目的)

バイオマスガス化の際、タールは流路内に凝縮し配管を閉塞させるなどの問題を引き起こす。本研究では、開発した連続十字流移動層型微分反応器を用いて、バイオマスの主成

分であるセルロースやリグニン、そして実際のバイオマスをガス化し、その生成物を分析し、タールの発生機構を検討した。

(実験方法)

ガスの流れが独立した6個のコンパートメントによって構成された連続十字流移動層型微分反応器を用いて、試料をベルトコンベアによって加熱した反応器内に連続的に供給し、各コンパートメントで各反応時間に対応する生成ガスと生成タールを分離回収するとともに、反応後のチャーを回収し性状を分析した。

試料にはセルロース、リグニン、ヘミセルロースとしてキシラン及びバイオマスとしてチリ産のユーカリを用い、673Kにおいて水蒸気ガス化をおこなった。発生ガスはMicro-GCにより組成を分析した。タールは冷却トラップによって円筒ろ紙に捕集するとともに、経路に付着したタールを水およびアセトンで洗浄し、溶媒を蒸発させて乾燥重量を測定した後、FT-IRを用いてIRスペクトルを調べ、またHPLCを用いて糖分析及び分子量分布測定を行った。チャーは反応器のベルト出口付近から固体サンプラーによって捕集し、IRスペクトルの測定及びCHNS元素分析装置によって元素分析を行った。

(結果と考察)

Fig. 3 にチリ産ユーカリをガス化したときのガス及びタール発生速度を示す。反応初期及び30 s付近でガスの発生にピークがみられる。この試料に含まれる各成分の割合をセルロース 50%、ヘミセルロース 23%、リグニン 27%と見積もった場合に三成分合計したガス及びタールの発生速度の傾向をFig. 4に示す。ガスの発生に関する傾向に関してはFig. 1とほぼ一致するが、タールの発生に関しては傾向が異なり、実バイオマスは反応初期に多くのタールが発生していることがわかる。生成したタールを水溶性タール(WS)とアセトン可溶性タール(AS)に分画し、IRスペクトル、分子量分布を分析した結果、リグニンやキシランのタール発生量は非常に少なく、大部分はセルロースに由来するものであること、実際のバイオマスでは、反応初期に生成したタール中には、リグニン由来のアセトン可溶性タール(AS)も多く含まれていることがわかった。

Fig. 5 にバイオマス水蒸気ガス化反応機構についてまとめた。バイオマスのガス化反応においては初期にヘミセルロースとセルロース由来の水溶性タールとリグニン由来の非水溶性タールが生成し、反応後期にはタールの主成分はセルロース由来の水溶性タールとなる。セルロースは単独でガス化した場合反応開始後20 sでタールの発生ピークを迎え、30 s付近でガスの発生ピークを迎える。バイオマスのガス化の際には水溶性タールの発生ピークが反応初期に現れることから、バイオマス中のセルロース成分は単独でガス化されるよりも揮発分としての放出が早まっているといえる。リグニンは反応初期に著しくガスを放出する。タールの発生はごくわずかで、大部分はチャーに転化する。バイオマスのガス化の際には反応初期に非水溶性タールの発生がリグニン単独のガス化から予想されるより

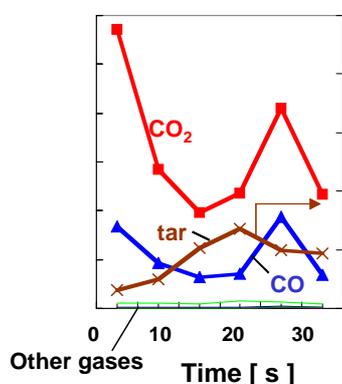


Fig. 3 Gas and tar evolution rates of biomass steam gasification

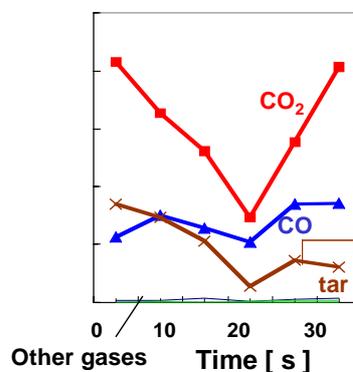


Fig. 4 Gas and tar evolution rates estimated from evolution rates of each component

もはるかに多くみられ、それらは芳香族環を持ちリグニン由来の成分であったことから、バイオマス中のリグニン成分は単独でガス化されるときよりも揮発分としてのタール放出量が増大していると言える。ヘミセルロースの代表物質であるキシランは反応初期と反応開始後 30 s にガス発生ピークを持ち、タールの放出は反応初期に起こる。タールの量はリグニンに比べれば多いがセルロースに比べるとはるかに少ない。

リグニン単独のガス化ではタールとして放出されにくいものがバイオマスのガス化初期において放出されることや水溶性のタールも初期の揮発量が多くなることの原因としては、木材ではリグニン単独の場合に比べて縮合がしにくくチャー化が抑制されること、また初期にバイオマス内部のヘミセルロースがタールとして揮発することによって、それとともにセルロースやリグニン由来の成分も揮発していくといった可能性が考えられる。

(まとめ)

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た。それにより、以下の知見を得た。

673 K においては、セルロースの水蒸気ガス化と熱分解の反応に大きな違いは見られない。

673 K におけるバイオマスの水蒸気ガス化において、ガスの発生傾向は各成分における発生傾向に沿った傾向を示す。

タールの組成は反応時間によって変化し、初期はヘミセルロースとセルロース由来の水溶性成分とリグニン由来の非水溶性成分がともに含まれ、非水溶性成分はリグニン単独でガス化を行った場合よりも多く揮発すること、水溶性成分もセルロース単独の場合に比べて早く放出される。

反応開始後 30 s 付近のタールはセルロース由来の親水性成分が主成分である。

以上のことから、バイオマスのガス化の際、初期に揮発するヘミセルロースが他の成分の揮発に影響を与えていることが示唆された。

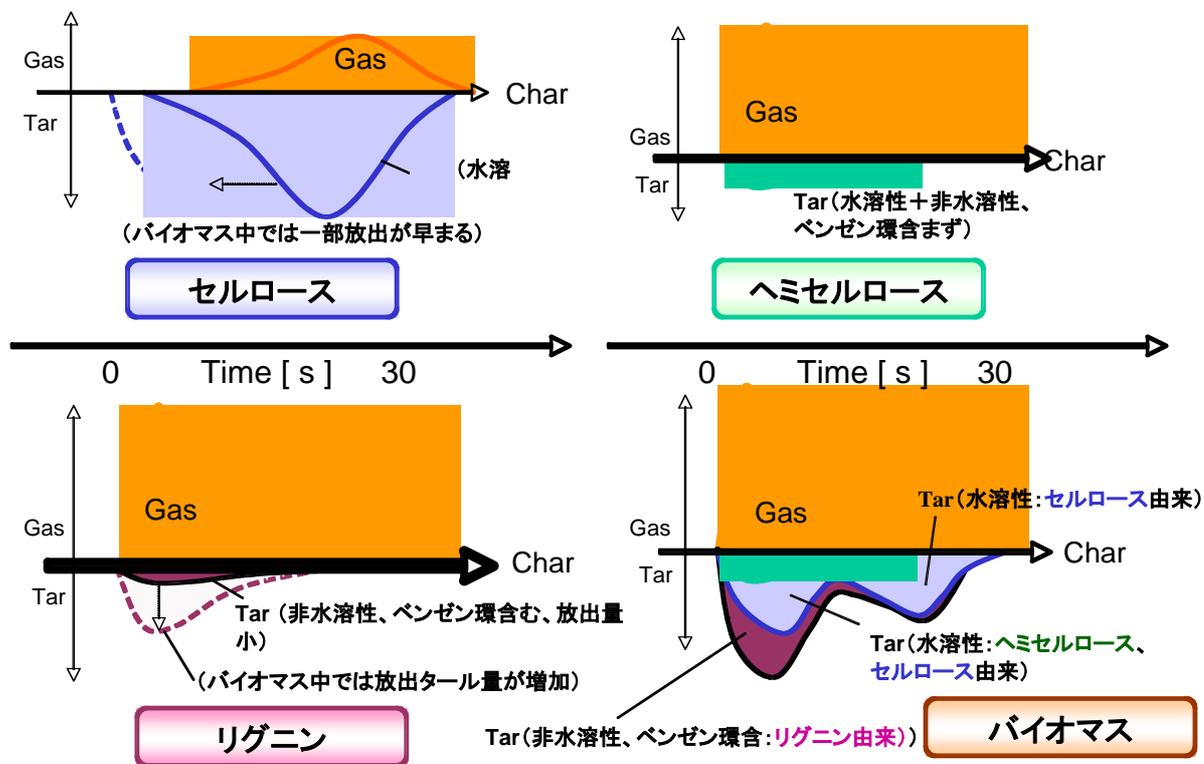


Fig. 5 Evolution behavior of gas and tar

4) バイオマス由来タール分解触媒の開発

(目的)

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。

(実験)

Co-MgO 触媒は、様々な Co 担持量 (0.5 ~ 36 wt%) を MgO (JRC-MGO-3) に含浸し加熱攪拌後、乾燥 (383 K, 12 hr) して調製した。乾燥後、様々な焼成温度 (873 ~ 1273 K) で Air 中焼成した。調製した触媒のキャラクタリゼーションは、TPReduction, CO 化学吸着量測定, CO-TPD, TPOxidation を ALTAMIRA AMI-200 を用いて行った。また、XRD 測定も行った。

ナフタレンの水蒸気改質反応活性測定は、常圧固定床流通系を用いて行った。Co-MgO 触媒を反応器内に 1 g 充填し、50% H₂+Ar (40 ml.min⁻¹) 流通下、1173 K で前処理を行い、Ar 気流下で 1173 K で保温し、反応ガス (C₁₀H₈ / H₂O / N₂ / Ar) に切り換え、空間速度 6000 h⁻¹ で 2 ~ 8 時間反応を行った。未反応ナフタレンは Tar trap 内の cotton filter で回収し 1 hr ごとに重量を測定する。生成ガス (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) は、GC-TCD (HP6890N) で分析した。

(結果と考察)

まず、様々な Co 担持量の Co-MgO 触媒を調製後、TPR, CO 化学吸着量, CO-TPD, XRD 測定を行った結果、Co 担持量が多く (> 4wt%)、焼成温度が低い (< 973 K) 場合、含浸した Co は Co₃O₄, MgCo₂O₄ を形成し、H₂ 還元によって、粒径の大きな Co 金属粒子を形成する。一方、CoO-MgO 固溶相を有するサンプルを H₂ 還元すると、Co 金属粒子の sintering を抑制し、粒径の小さい Co 金属粒子を形成できることが分かった。また、最適反応条件を用いて、様々な担持量の Co 触媒による水蒸気改質反応活性測定を行った結果、873 K で焼成した 12wt% Co/MgO 触媒が高活性 (23%) を示した。これらの結果から、金属 Co 表面積が活性の向上に寄与することを示唆した。

Ni/MgO 触媒 (873 K, 1173 K で焼成) と 12wt%Co/MgO 触媒 (873 K で焼成) との 1173 K におけるナフタレンの水蒸気改質の比較を Fig. 1 と Table 1 に示す。4wt%Ni/MgO 触媒は、金属 Ni がほとんどなく、活性はすぐに低下したが、12wt%Co/MgO 触媒と 12-36wt%Ni/MgO 触媒は触媒性能の劣化は 3 h 見られなかった。

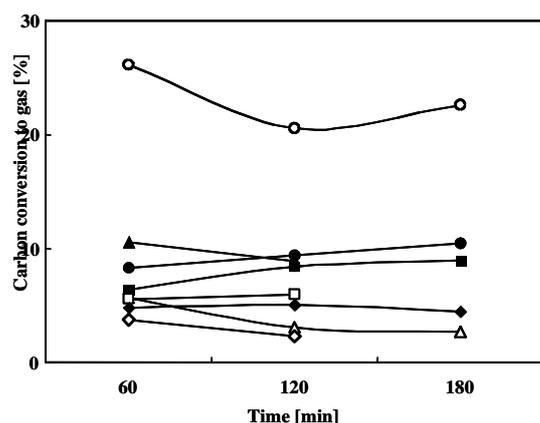


Fig. 6 Catalytic performances of various Ni loading amounts of Ni/MgO catalysts pre-calcined at 873, and 1173 K followed by reduction at 1173 K as a function of times-on stream under the flow of C₁₀H₈ (3.5 mol%), H₂O (21 mol%), N₂ (20 mol%) and Ar (balance) with SV=3000 h⁻¹ at T=1173 K; ○ 12 wt% Co/MgO (873 K), ▲ 12 wt% Ni/MgO (873 K), ● 12 wt% Ni/MgO (1173 K), □ 36 wt% Ni/MgO (873 K), ◆ 36 wt% Ni/MgO (1173 K), Δ 4 wt% Ni/MgO (873 K), ◇ 4 wt% Ni/MgO (1173 K).

Table 1 Conversion, product composition, and the percentage of reacted H₂O^(a) over all Ni loaded catalysts (873 K, 1173 K), and 12 wt% Co/MgO

Ni loading [wt%]	Carbon conversion to gas [%]	H ₂ [mol%]	CO ₂ [mol%]	CO [mol%]	CH ₄ [mol%]	C ₂ H ₄ [mol%]	Reacted H ₂ O [%]
0	3.7	62.5	26.7	7.0	3.0	0.8	9.3
4	4.3	64.8	26.2	3.8	4.5	0.7	11.4
4 ^(b)	3.0	66.7	23.8	4.9	3.9	0.7	10.0
12	7.9	77.2	19.9	2.9	0	0	39.3
12 ^(b)	9.4	76.7	19.4	3.9	0	0	41.5
12 ^(c)	23.3	70.0	27.5	2.4	0.1	0	57.6
36	5.7	75.9	21.6	2.5	0	0	26.1
36 ^(b)	4.9	74.8	22.7	2.5	0	0	20.3

(a) Reaction conditions; Steam/Carbon=0.6, T=1173 K, SV=3000 h⁻¹, τ=2 s, reaction time 2 hr

(b) Catalysts pre-calcined at 1173 K

(c) 12 wt% Co/MgO (873 K) catalyst

(結論)

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 AAEM の揮発挙動

(緒言)

バイオマス中にはアルカリおよびアルカリ土類金属(以下 AAEM)が多く含まれており、ガス化反応において生成ガス中に揮発することがわかっている。生成ガス中に AAEM が含まれていると、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。

(目的)

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。

(実験装置及び方法)

ステンレス製反応器を電気炉で予熱し、水蒸気を流し、あらかじめ石英製試料セルに入れておいたバイオマス試料(チリ産広葉樹)約2gを、反応器がガス化温度で安定した時点で上から挿入して急速に昇温させ、ガス化させる。このとき、ガス化部に直結させた回収部の温度をガス化部よりも低温に保ち、AAEMの一部を凝縮させる(凝縮 AAEM)。凝縮せずに回収部を抜けた AAEM は、タールと共に氷浴トラップで湿式洗浄し、凝縮させる。このとき AAEM は水相に溶解するもの(水溶性 AAEM)と水に溶けずタールとともに析出するもの(非水溶性タール中 AAEM)に分画できる。タールの重量を測定した後、非水溶性タールを濃硝酸を用いて分解、蒸発乾固後、残渣を濃硝酸に完全に溶解させる。これらをそれぞれ、ICP 及び原子吸光分析で分析、定量する。回収部におけるタールの凝縮及び二次分解によるコーク析出を防ぐため、回収部温度は 400°C から 550°C の間で変化させる。また、回収部充填剤に多孔質粒子を用いた場合、タールの分解によるコークが析出してしまったため、耐熱性やガスとの接触といった条件も加味した上で、回収部充填剤には石英ウールを用いる。

(結果)

以下の点が明らかになった。

- ・AAEM には、タールとともに揮発するものとそうでないものがある。AAEM の沸点よりもはるかに低い温度である 400°C でも、凝縮する量は 50% 程度であり、このことからタールとともに揮発していない AAEM は、この温度で気相金属の他に、無機塩および金属微粒子などの形態で飛び出していると考えられる。
- ・非水溶性タールとともに揮発する AAEM は、一定の非水溶性タール量に対して一定の割合で含まれている。また、非水溶性タール中に AAEM が含まれていたことから、水溶性タールとともに揮発し、水溶性タール中に含まれている AAEM も存在すると考えられる

(2) 研究成果の今後期待される効果

バイオマスガス化に関してはその反応機構は、実バイオマスを除いて、ほぼ把握することができた。今後は実バイオマスの反応速度データを詳細に集積していくことが必要である。

また、バイオマスエネルギー利用においては、小規模分散型ガス化発電が最も有望であるが、そのとき、タールと AAEM を簡便に処理する技術が必要となる。本研究では有望なタール分解触媒を見いだした。

3. 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

(産業技術総合研究所 幡野グループ)

(1)研究実施内容及び成果

(研究実施概要)

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(部分酸化)させ、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。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ミニマム、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あるいは反応の熱源と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。

(実施内容・成果)

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。以下に、各試験装置で得られた結果をまとめる。

落下型反応装置: 基礎的な反応特性の検討に使用した落下型反応装置の概要を Fig. 3.2.1 に示す。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。タールは円筒フィルターおよびタールトラップにより捕集し、フィルターの重量変化およびトラップ内に凝縮した有機質をTHFによって洗浄・回収することで生成量を見積もった。生成したガスはすべてガスバックに捕集し、生成ガス体積とガス組成から気相に放出されたガスの収率を見積もった。分散板上に堆積した炭化物は回収し、真空乾燥後、秤量・元素分析を行って、原料中炭素の炭化物への分配量を見積もった。

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. 3.2.2 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. 3.2.3 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。今後、熱分解条件と細孔容積や細孔径分布の変化の

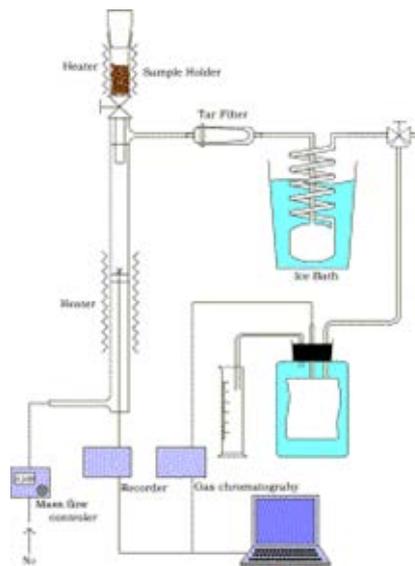


Fig. 3.2.1 落下型反応装置の概要

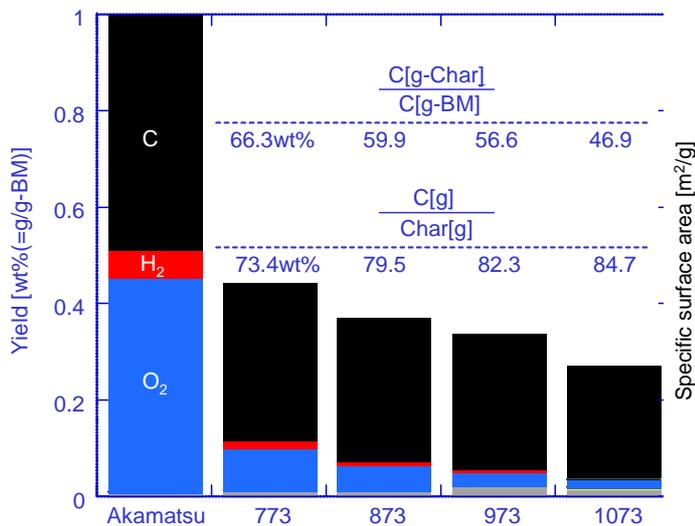


Fig. 3.2.2 熱分解温度と炭化物組成の関係

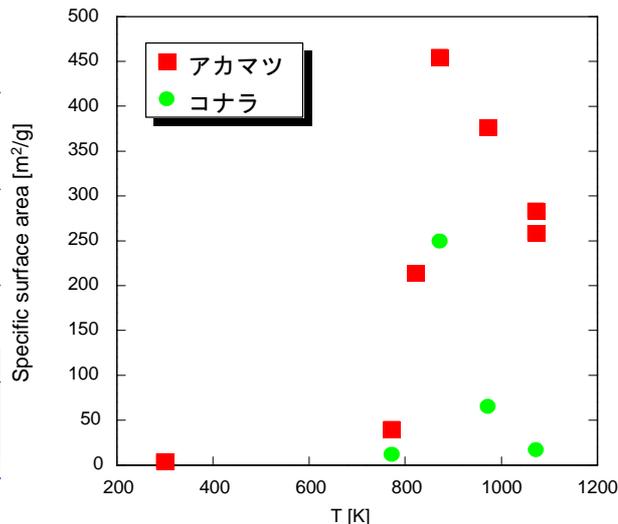


Fig. 3.2.3 BM熱分解温度と炭化物比表面積の関係 (コナラ、アカマツ)

関係を系統的に調査していく必要がある。

サイクロン式ガス化反応装置:サイクロンでは反応性が高くなることをガス化反応に利用するためのサイクロン式ガス化反応装置の概略図を Fig. 3.2.4 に示す。

本ガス化装置は石英ガラス製のライザー(高さ1500mm、外径30mm)、ダウナー(高さ740mm、外径60mm)、サイクロンからなる循環流動層タイプである。ライザーおよびダウナー部は電気炉で所定の温度に加熱・保持し、それ以外の部分は断熱材を用いて放熱を抑制した。バイオマス試料はスクリーフィーダーにより、所定流量に調節した流動化ガス(N₂)と水蒸気に同伴させて、ライザー底部に供給した。流動媒体には JIS6 号ケイ砂を用いた。流動媒体を循環しながら昇温し、水蒸気およびバイオマス試料の供給を開始した。ライザーおよびサイクロンを通過する間にバイオマスの熱分解あるいは水蒸気ガス化が進行する。固体成分(流動媒体、チャー)とガス成分(流動化ガス、水蒸気、生成ガス)はサイクロンにおいて分離され、固体成分はダウナーへ戻され、気体成分は系外へと排出される。トラップにより微粉を取り除いた気体成分の一部はリービヒ冷却管および円筒ろ紙により、それぞれ水分とタールを

除去し、マイクロガスクロマトグラフに導入し、化学組成を定量した。ライザー部には縦方向にサンプリングポートを設け、ここで採取したガス成分も分析した。

所定の時間に到達したところで反応試料の供給を停止し、排ガス中に反応による生成ガスが含まれないことを確認した後、実験を終了した。本実験ではバイオマス試料としてカシを粉砕したもの(0.25~0.50mm)を用いた。カシの性状を Table 3.2.1 (C, H, N, ash は重量割合) に示す。

Fig. 3.2.5 に本実験における生成ガスへの炭素転換率の経時変化を示す。図より、いずれの場合にも実験開始と同時に急激にガス化反応が進行し、約 15 分程度でガスへの転換率が定常状態に到達していることがわかる。循環流動層を用いた連続実験の場合、未反応試料や生成したチャーが装置内に増加するが、実験開始後早い段階(15 分)で定常状態に到達していることから、反応性の高い揮発成分は素早くガスに変換され、残存した循環チャーのガス化反応の寄与は小さいも

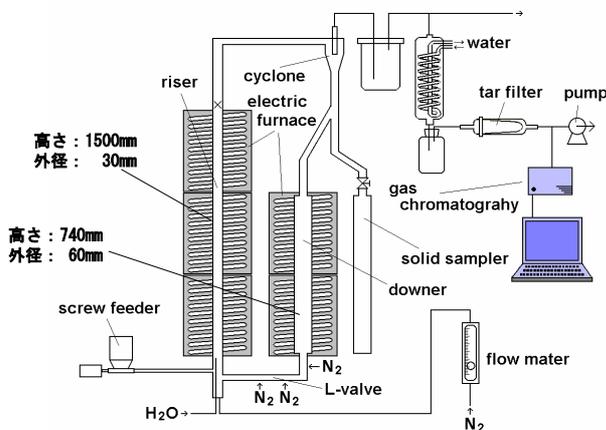


Fig. 3.2.4 サイクロン式ガス化反応装置の概要

Table 3.2.1 燃料性状(カシのソーダスト)

C	H	O	Ash	LHV [kJ/g-BM]	dp [mm]
0.442	0.058	0.494	0.006	13.12	0.25-0.50

のと推測される。Fig. 3.2.6 に反応温度 1073K、水蒸気分圧 0.5 における生成ガス組成の経時変化を示す。本条件での生成ガスの主成分が CO であり、全生成ガス量の 46.9%であった。また、H₂は 28.1%で、CO と H₂ で全体の 75%を占めた。定常状態での可燃性ガスの持つ平均熱量は 15.2kJ/g-BM であり、バイオマス(カシ)の持つ低位発熱量の 1.16 倍に相当する化学エネルギーを生産していることになる。反応温度 1073K、水蒸気分圧 0.3 の実験および反応温度 973K、水蒸気分圧 0.5 の実験の場合、ガス生成量は減少したが、生成ガス組成は本図と同様な傾向が見られ、CO と H₂ が全生成ガス量の約 75%を占めた。Fig. 3.2.7 に水蒸気分圧 0.5 で、温度を変化させた場合の定常運転時における平均生成ガス組成および燃料のガスへの炭素転換率を示す(帯の上部に記した数字は炭素転換率)。本図から 1073K の方が炭素転換率は大きく、生成ガス量が増加していることがわかる。いずれの場合も生成ガスの主成分は CO であった。ただし、反応温度が 973K から 1073K に増加すると CO の占める割合が 52.4%から 46.9%に減少し、H₂ の割合が 23.3%から 28.1%に増加した。これは高温になることでシフト反応が進行したためと考えられる。

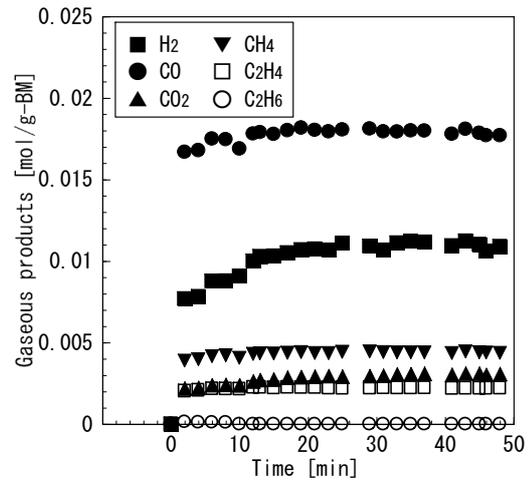


Fig. 3.2.6 連続ガス化時のガス組成変化(反応温度 1073K、水蒸気分圧 0.5)

Temperature [K]	973K		1073K	
P _{H₂O} /P [-]	0.5	0.3	0.5	0.5
BM rate [g/min]	2.13	2.08	2.06	2.06
H ₂ O/C [mol/mol]	6.82	3.84	7.06	7.06

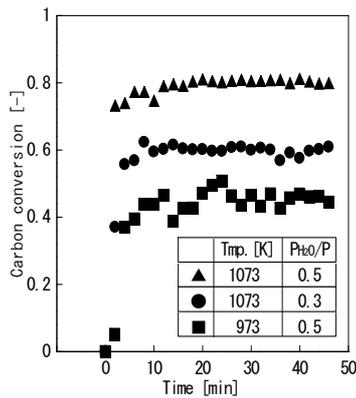


Fig. 3.2.5 連続ガス化実験時の炭素転換率変化

Temperature [K]	973	1073
P _{H₂O} /P [-]	0.5	0.5
BM rate [g/min]	2.13	2.06
H ₂ O/C [mol/mol]	6.82	7.06

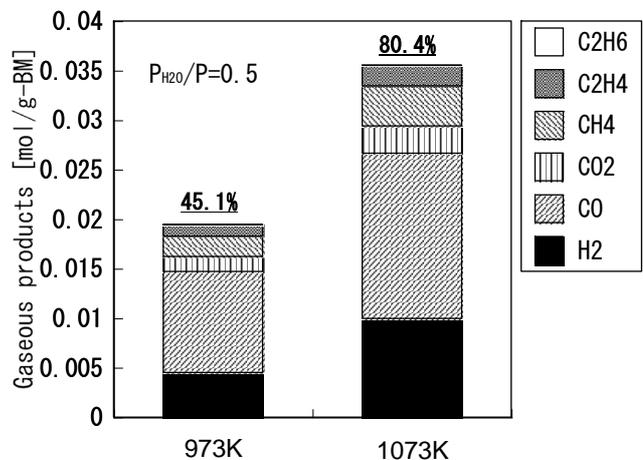


Fig. 3.2.7 連続ガス化実験時のガス組成および炭素転換率に対するガス化温度の影響

Temperature [K]	1073K			
P_{H_2O}/P [-]	0	0.1	0.3	0.5
BM rate [g/min]	2.23	2.23	1.97	2.06
H_2O/C [mol/mol]	0	1.30	4.07	7.06

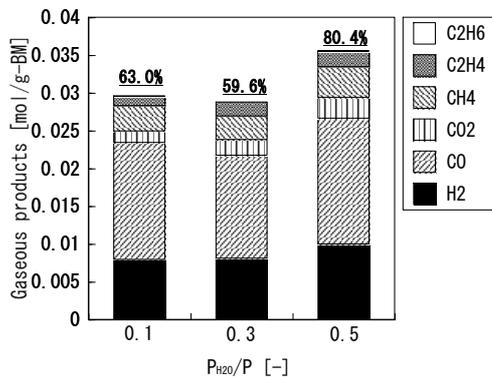


Fig. 3.2.8 連続ガス化実験時のガス組成および炭素転換率に対するスチーム分圧の影響

Temperature [K]	1073K			
P_{H_2O}/P [-]	0	0.1	0.3	0.5
BM rate [g/min]	2.23	2.23	1.97	2.06
H_2O/C [mol/mol]	0	1.30	4.07	7.06

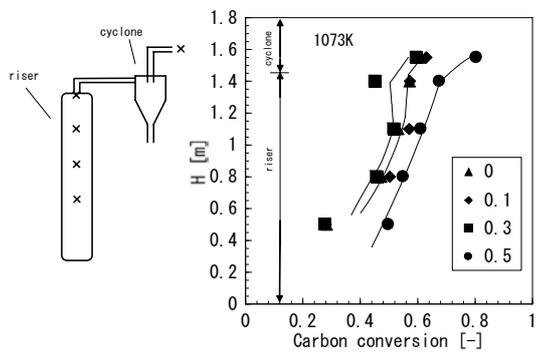


Fig. 3.2.9 CFB 連続ガス化実験におけるライザーおよびサイクロン内の炭素転換率の変化

Fig. 3.2.8 に同じ温度条件下で供給水蒸気分圧を変えた場合の定常運転時の生成ガス組成およびガスへの炭素転換率を示す。分圧が 0.3 および 0.5 の場合、炭素転換率に大きな違いは見られず 60%前後であったが、0.8 の場合は大幅に向上して 80%を超える値が得られた。またガス組成は水蒸気分圧が高くなるに連れて H_2 が増加する傾向が見られた。これは水蒸気分圧が高くなることでシフト反応が進行したためと考えられる。サイクロン部は旋回流れによる強乱流場を有しており、ガス化反応促進の可能性がある。Fig. 3.2.9 に反応温度 1073K の場合において、水蒸気分圧を変化させた時の生成ガスへの炭素転換率のライザー縦方向の変化を示す。ライザー上部からサイクロン部までの距離は、ライザー上部からサイクロン部までの流路の体積をライザー面積で割った値で示している。本図から分圧の違いに関係なくライザー部において 50%の炭素転換率が得られていることがわかる。サイクロン部においてはさらにガス化が急激に促進され、炭素転換率が約 15% 増加していることが確認できる。本実験ではサイクロンは一段であったが、多段のサイクロンネットワークを組むことで更なる反応促進が期待できる。また低温度、低水蒸気分圧等の比較的反応の悪い条件でもガス化率を向上させる可能性がある。

再生型循環流動層ガス化装置: 本実験装置の概要を Fig. 3.2.10 に示す。本体は全て石英ガラス製で、高さ 2500mm・内径 23mm のライザー、サイクロン、ループシール、燃焼再生炉、ダウンカマーで構成されている。バイオマス試料はスクリーフィーダーでライザー最下部に連続供給し、流動化ガスによりライザー最下部へ搬送した。生成ガスからサイクロンにより分離された、タールを吸着した粒子及び未反応のチャー粒子は、燃焼再生炉へ送られ、燃焼再生される。実験試料としては杉の心材チップを用い、これを 2mm 以下に粉碎し、110°C で十分に乾燥させたものを用いた。分析値を Table 3.2.2 に示す。また、流動媒体としては、活性アルミナ粒子、ゼオライト粒子を用いた。ガス組成は生成ガスを直接小型ガスクロマトグラフに導入し 5 分ごとに分析した。タールについては、SPA カラム法によりその濃度を測定した。

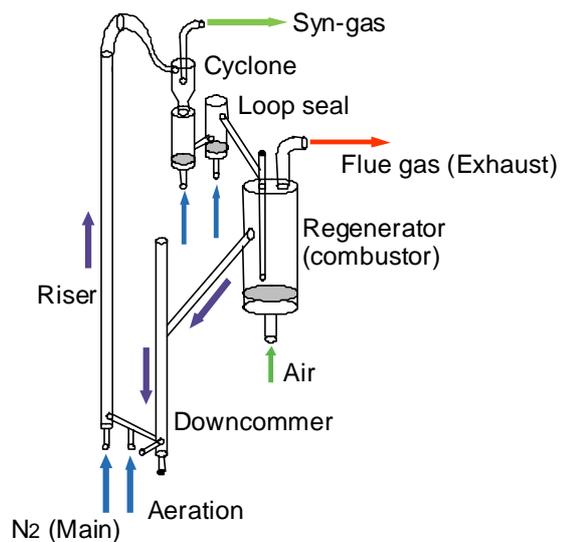


Fig. 3.2.10 再生型循環流動層式ガス化装置

本実験装置の連続運転における装置および生成ガスの安定性を確認するため、873Kにおいて2時間の連続運転を行った。そこで得られた生成ガス中の主要成分の生成量を Fig. 3.2.11 に示す。横軸はバイオマス供給開始からの時間を示している。これより、各成分ともバイオマス供給開始から10分程度の間は徐々に上昇し、それ以降はほぼ安定したガス生成となっていることが確認できる。また、生成ガスに加え燃焼再生炉からの排ガス中のCO₂、COを測定することで炭素に関する物質収支をとったところ、捕捉した炭素は供給したバイオマス中の炭素の100%に近い値を示した。このことから本実験装置による運転が安定で定常状態を達成できること、および燃焼再生炉でタールを捕獲した媒体粒子はほぼ完全に再生が行なわれていることを確認した。Fig. 3.2.12 に冷ガス効率と総ガス生成量の温度による変化を示したが、温度の上昇とともに冷ガス効率、総ガス生成量ともに上昇することを確認した。

Table 3.2.2 使用した杉の分析値

項目	単位	基準	値	
全水分	wt.%	a.r.	4.9	
発熱量	kcal/kg	a.d.	4520	
工業分析	水分	wt.%	a.d.	4.9
	灰分	wt.%	a.d.	0.4
	揮発分	wt.%	a.d.	79.0
	固定炭素	wt.%	a.d.	15.7
元素分析	炭素	wt.%	d.a.f.	51.43
	水素	wt.%	d.a.f.	6.10
	窒素	wt.%	d.a.f.	0.02
	燃焼性硫黄	wt.%	d.a.f.	0.00
	酸素	wt.%	d.a.f.	42.45
全硫黄	wt.%	d.b.	0.01	

SPA カラム法によるタール生成量は、アルミナ粒子を用いた場合排気ガススペースで0.4g/m³、生成ガススペースでは、8~12g/m³であった。しかしながら、アルミナ粒子を使用しないガス化条件では200~300 g/m³(生成ガススペース)の濃度のタールが発生するが、これと比較するとタールは大幅に減少していることが確認できた。このことから、循環流動層という希薄な場においても、これまで報告された固定層と同様に、さらにライザー内における短い滞留時間(2~3秒程度)であっても多孔質粒子によるタールの捕獲は十分に行われていることを確認した。流動媒体を活性アルミナからゼオライトへ変え、他の条件は同一にして熱分解ガス化実験を行った。冷ガス効率、炭素転換率、生成ガス発熱量を Table 3.2.3 に示す。ゼオライトを用いた場合も活性アルミナのときと同様にガス化温度の上昇にともない冷ガス効率は上昇した。また、炭素転換率についてもどちらの粒子を用いた場合もガス化温度の上昇に伴って増加した。冷ガス効率、炭素転換率についてはガス化温度に対して同一の傾向が見られただけでなく、ほぼ等しい値を示すことが確認できた。しかし、発熱量につ

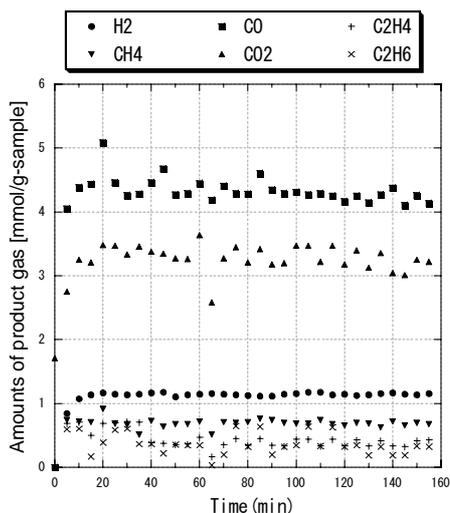


Fig. 2 Amounts of product gas at 873K under N2 condition with the CFBG

Fig.3.2.11 生成ガス収率の変化
873K, 熱分解条件

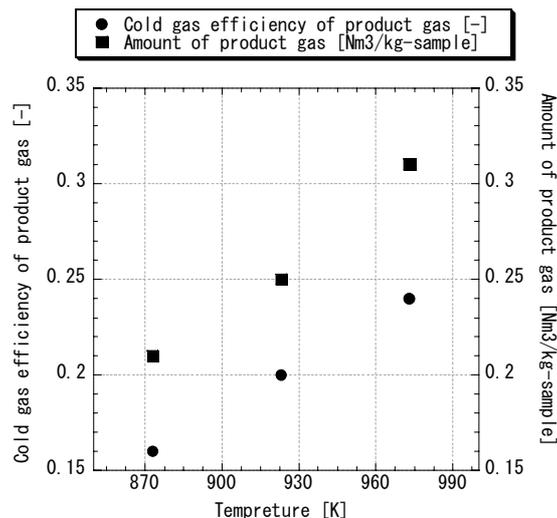


Fig. X Cold gas efficiency and Amount of product gas at 873K, 923K, 973K under N2 condition

Fig.3.2.12 冷ガス効率と生成ガス収率の温度依存性

いては、活性アルミナにおいてはガス化温度が上昇してもさほど変化が見られなかったのに対して、ゼオライトの場合は増加した。この理由として生成ガスの組成が変化したことが挙げられる。Fig. 3.2.13 に熱分解実験における各粒子、温度条件による生成ガス量を示した。各ガス化温度により比較すると、活性アルミナの結果に比べゼオライトでは総ガス生成量が減少し、組成は H₂、CO₂ が減少し、CO が大きく増加している。総ガス生成量に対する可燃性ガスの割合が増えており、その結果、単位体積あたりの発熱量が上昇したことが分かる。

Table 3.2.3 冷ガス効率, 炭素転換率, 生成ガスカロリー

	Temperature [K]	activated alumina	zeolite
Cold gas efficiency [-]	873	0.16	0.15
	923	0.20	0.19
	973	0.24	0.24
Carbon conversion [%]	873	21.00	20.67
	923	25.80	24.31
	973	30.00	27.78
Calorific value [Kcal/Nm ³]	873	3538	3610
	923	3660	3912
	973	3510	4088

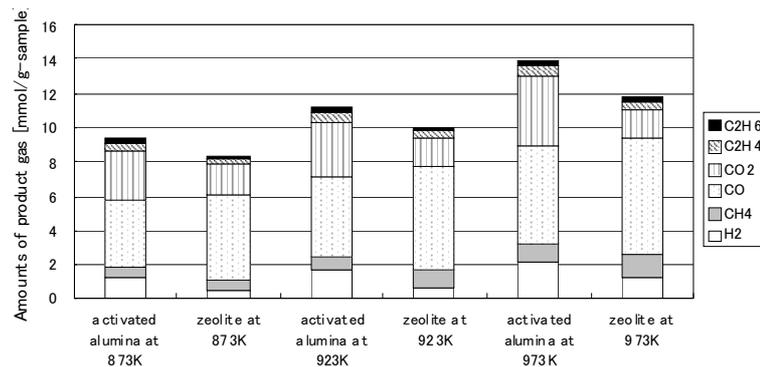


Fig.X Amounts of product gas under different condition.

Fig. 3.2.13 活性アルミナとゼオライトによる生成ガス収率の相異

媒体粒子をゼオライトに変更した場合も配管へのタールの付着はわずかに確認された程度であり、炭素の物質収支についても生成ガスと燃焼排ガスとの合計で 100%に近い値を示したことからタールの捕獲および燃焼再生が十分に行われていることを確認した。この結果、タールの捕獲に関しては活性アルミナとゼオライトではほぼ同等の能力であることが確認できた。ゼオライトはアルミナに比べ安価であり、タール捕集効果、ガス化特性もアルミナと同等であることから、ゼオライトが優れていると評価できる。

本タスクではバイオマスから高効率にガスとチャーを回収することを目的として熱分解、水性ガス化反応試験を落下型反応器、今回新たに開発したサイクロン式反応器で実施した。バイオマス種類などに依存するが熱分解のみでも炭化物の比表面積を制御出来ることがわかった。これまで、サイクロン部分では脱硝率が上がることが経験的に知られていたが、ガス化反応においても反応が加速されることを見出されたことは新たな高効率反応システムへの応用が期待出来る成果である。

反応性の高いバイオマスといえども、本タスクで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行った。固定層などを使って高いタール捕集効果を示している研究はあるが、気泡流動層となると捕集効率が低くなっていた。しかし、本タスクで行った循環流動層ガス化試験では非常に高いタール捕集効果を示し、また、1 秒程度の短時間ガス化ではあるが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℃という低温でのガス化が行えることは、時間的・空間的に排熱が発生されることが多い、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。

(2)研究成果の今後期待される効果

種々の排熱利用というコンセプトを実現可能なガス化温度 600℃が達成出来る見込みが得られた。そのため、低温ガス化を中核としたガス化プロセスのシステム構成を具体的に検討出来るようになった。これらが促進されることにより、本戦略基礎研究の当初からのコンセプトである、排熱や生成したガス、炭化物を異種産業で有効に利用する全く新しい産業の成立に寄与出来ると考えられる。

3.3 物質生産におけるエネルギーコプロダクション(東京工業大学 秋鹿グループ)

(1)研究実施内容及び成果

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

(緒言)

多くの触媒プロセスで問題となるのは高温下(800℃以上)でのアルミナのシンタリングである。いかに表面積の大きなガンマ型アルミナであっても、昇温の途中、アルファ型に転換する時に表面が潰れ、表面積は通常 $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 程度に低下する。もし熱安定な高表面積のアルミナが調製できれば、実用面での波及効果は大きい。酸化物のシンタリングは粒子同士の接触により起こる。酸化物(アルミナ)ナノ粒子が熱的に安定な媒体に包接されていればこれを防ぐことができ、元の形態(粒子径や形)を保護できるであろう。これが本研究の動機である。炭素は非常に高い温度まで安定であり、調製時に残っている有機物質を不活性気体中で加熱し、1050-1350℃で炭化することによりアルミナ前駆体を炭素でおおい、アルミナをガンマ型のままの微結晶に留めることができるであろう。

(実験)

・含炭素高比表面積ガンマ型アルミナ製造方法

高比表面積の含炭素アルミナは以下の複数のプロセスを経て製造された。(A)逆ミセル(油中水滴)相の調製、(B)アルミニウムアルコキシドを油相から水ナノエマルジョンに移し加水分解させる、(C)更に水熱合成条件下で加水分解を進める、(D)油相除去、(E)不活性気体中での低温(250℃)加熱、(F)同条件での高温(600-1340℃)加熱、(G)得られる含炭素アルミナを空気又は水蒸気焼成し炭素制御する。(A)から(F)までは含炭素アルミナの製法であり、(G)を加えることにより含炭素量を制御することができる。

(A)~(F)の操作の1例は以下の通りである。(A)油相としてのイソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)140mlに界面活性剤としてポリエチレングリコール200(PEG200)20mlと安定剤としてn-プロパノール270mlを添加し、混合物が均一になるまで数分間攪拌した。得られた油相—界面活性剤—アルコールの混合物に、脱イオン水(50ml)を滴下すると、ナノサイズの水滴が油相中に形成された。こうして得たエマルジョンは透明であり、水滴の寸法は3から10nm程度であると推察された。

(B)キレート剤3-オキソブタン酸エチル(Etyl acetoacetate, EAA)(20ml)にアルミニウムプロポキシド(1.836g)を攪拌しながら加え70℃に上げて約2時間保った後にイソオクタン20mlを添加して更に1時間攪拌し、完全に溶解させた溶液を準備した。これを濾紙で濾過しながら上記エマルジョンに加えた。その後、室温で17時間保った。この間沈殿物等は生じなかった。この間アルミニウムイソプロポキシドがナノサイズの水滴中に移り、加水分解を続ける。

(C)容器をオートクレーブに入れて150℃(15atm)20時間処理して水相中で加水分解し、形成された水酸化物(結晶)を熟成させた。容器底に白色粉末(ベーマイト)が得られた。

(D)得られたエマルジョンを80℃でロータリーエバポレータにより溶媒(イソオクタン、プロパノール)を除去して、ナノサイズの水酸化物粒子をエマルジョンから分離した。分離したナノサイズの水酸化物粒子は不揮発性の水、EAA、PEG-200を含む高粘度液体中に存在する。

(E) 得られた試料をアルゴン気中 250°C で 12 時間焼成した。

(F) 次に 600°C で 1 時間、または 1050°C で 24 時間、または 1340°C で 0.5 時間アルゴン中にて焼成した。

・含炭素アルミナのキャラクタリゼーション法

XRD 測定 (Rigaku Geigerflex RAD-1VB)、窒素による BET 測定 (BEL SORB 28SA) を行った。形態変化を調べるため TG-DTA (Seiko Instruments 3200 U)、さらに、炭素含量を調べるため昇温 TPO 測定を TCD 付の Chembet 3000-Quantachrome Instruments apparatus を用い、3% O₂ in He (流量 70 ml min⁻¹)、昇温速度 10 °C min⁻¹ にて行った。代表的な資料は TEM (Philips CM 20) 測定を行った。

(結果と考察)

・含炭素アルミナ生成物のキャラクタリゼーション

得られた試料をアルゴン気中 250°C で 12 時間焼成した後 (プロセス E) のもの、さらに 600°C で 1 時間、または 1050°C で 24 時間、または 1340°C で 0.5 時間、アルゴン中で焼成を行った (プロセス F) もの XRD, BET 測定を行い、整理し、Table 1 に示す。

Table 1 Characterization data of the carbon-alumina composite materials after calcination in Ar at different temperatures.

Ar Treatment	SBET m ² g ⁻¹	Pore-size nm	Pore-vol cm ³ g ⁻¹	d _{XRD} nm	S _{XRD} m ² g ⁻¹	Main Phase
250°C, 12h	0.1	---	---	6	270	Boemite
600°C, 1h	90	<1	0.29	4	405	γ (+B)
1050°C, 24h	35	<1	0.12	4	405	γ
1340°C, 0.5h	20	<1	0.08	5	324	γ

Table 1 には XRD から得られる結晶子径、主相、および BET から得られる比表面積 (S_{BET})、細孔径、空げき率を示す。更に結晶子径から計算される粒子の比表面積 (S_{XRD}) も示した。

250°C 焼成後はベーマイト AlO(OH) でありその結晶子は 6nm と小さく、比表面積 (S_{XRD}) は 270 m²g⁻¹ と計算される。実際の比表面積 (S_{BET}) が 0.1 m²g⁻¹ と小さいのは未分解炭化水素に包み込まれているためである。

600°C 焼成後ベーマイトを一部残し、主相はガンマアルミナとなる。1050°C、1 時間焼成でもほぼ同じである。この時の結晶子径 4nm は 405 m²g⁻¹ の表面積 (S_{XRD}) に相当するが、実際 (S_{BET}) は 90 m²g⁻¹ であり、分解した炭素に覆われていると考えられる。1050°C で 24 時間焼成後ベーマイトは消失しガンマ相のみとなり、結晶子径は変わらない。実際の比表面積 (S_{BET}) が 35 m²g⁻¹ に低下したのは炭素が細孔を更に覆ったためと考えられる。1340°C、1 時間焼成で粒子径が若干増大するが、ガンマ相のままでありアルファ型アルミナは観測されなかった。この温度でガンマ相が保たれている知見は初めてである。

・空気処理による含炭素量制御アルミナ生成物のキャラクタリゼーション

不活性気流下 1050°C 処理 (最終プロセス F) をして炭素マトリックス中にガンマ型で存

在するアルミナ試料を空气中 800°C5 時間、または 900°C5 時間、または 1050°C24 時間、または 1340°C10 分焼成（プロセスG）した試料の XRD チャート（800°Cを除く）を Fig. 1 に、その結果を整理したものに BET 測定の結果を加えたものを Table 2 に示す。

Table 2 Characterization of the alumina nanoparticles obtained after the removal of carbon matrix at different temperatures.

Air Treatment	SBET m ² g ⁻¹	Pore-size nm	Pore-vol cm ³ g ⁻¹	d _{XRD} nm	S _{XRD} m ² g ⁻¹	Main Phase
800°C, 5h	320	3.1	0.75	5	324	γ
900°C, 5h	142	8.1	0.57	6	270	γ
1050°C, 24h	75	6.8	0.39	----	----	γ, α
1340°C, 10min	14	<1	----	30	50	α

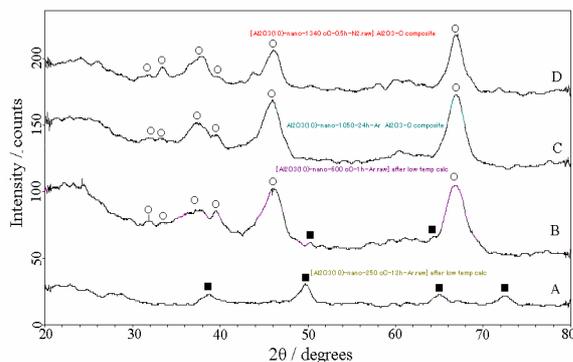


Fig.1 Effect of the recovery temperature on the phase composition of the alumina nanoparticles derived from composite material. A, γ -Al₂O₃ obtained by calcination at 900 °C for 5 h in air; B, alumina recovered by calcination at 1050 °C for 24 h in air; C, η -Al₂O₃ resulted after calcination at 1340 °C for 10 min in air. ○, γ -Al₂O₃; ◇, η -Al₂O₃; □, δ -Al₂O₃; ▲, α -Al₂O₃.

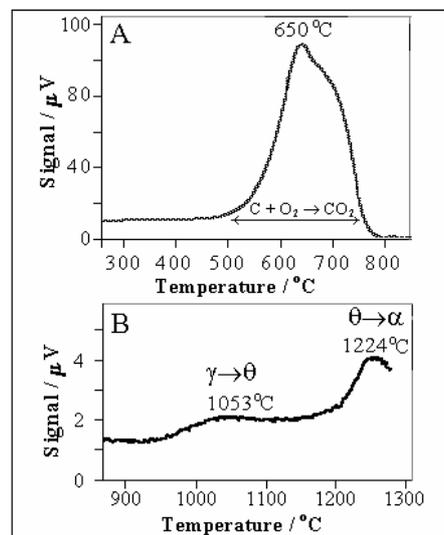


Fig. 2. DTA profiles associated with carbon matrix removal as CO₂ (A) and with the $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ transitions (B). TG-DTA experiment was carried out in air stream.

600~800°C焼成したものはほぼ 1050°C不活性気体焼成のものと同じアルミナの形状を示している。即ちガンマ型、結晶子径 5nm（理論比表面積（S_{XRD}）324 m²g⁻¹）である。異なるのは実際の比表面積（S_{BET}）300±20 m²g⁻¹が理論値（S_{XRD}）とほぼ一致する点である。これは包み込んでいた炭素が全て分解したためである。この試料は 900°C（5 時間）焼成してもほとんど変わらずガンマ型であり、わずかに結晶子が増大し、6nm（理論値（S_{XRD}）270 m²g⁻¹）となり、実際の比表面積（S_{BET}）は 142 m²g⁻¹となった。TEM 測定によるとクラスター化した 3~9nm の結晶が分布していること、空げき率 V_p が小さくなった（Table 2）ことなどで理論値より小さい比表面積を与えていると考えられる。

前述した通り、ガンマアルミナ表面の OH 同士が接し、脱水してシタリングにより粒子径が増大する可能性があるが、 $125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上の高比表面積のガンマ型である限り表面エネルギーの観点からその進行は遅い。しかし 1050°C 24 時間空気焼成によるとガンマ型は部分的にアルファ型に転じ、比表面積も $75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ となる。更に 1340°C 焼成では全てがアルファ型となり比表面積も $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ に低下する。

この結果から明らかなように 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は 800°C までの空気焼成処理によって炭素を完全に除くことができ、アルミナの形態をそのままに保つことに成功した。 800°C で安定な高比表面積 ($300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ガンマアルミナの新しい製法として提案するものである。

アルゴン下 1050°C 24h 焼成試料 (プロセス F) を空气中、一定速度で昇温したことによる重量変化 (TG)、及び熱変化 (DTA) を調べ、プロセス G における変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。A は重量変化の微分曲線であり、炭素の分解が 500°C で始まり 750°C で終了することを示している。又この時の重量分析から出発試料 (1050°C Ar 処理) は炭素 55 重量%、アルミナ 45 重量%を含むことが分かった。

B は熱分析結果であり、 1053°C でガンマからシータ相へ、 1224°C でシータからアルファ相へ変化したことを示している。XRD の結果とよく対応している。

・水蒸気処理による含炭素量制御アルミナ生成物のキャラクタリゼーション

アルゴン下 1050°C 24h 焼成した試料 (プロセス A~F) を水蒸気 (23 Torr) を含むアルゴン気流下 900°C 10 h 処理した結果 (プロセス G) を示す。

比表面積は 90 から $284 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ へ、空げき率は 0.29 から $0.47 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ へ増加した。おそらくアルミナを包接している炭素は水との反応により CO と水素に分解され空げき率と比表面積が増加したと考えられる。比表面積の値が 800°C 空気処理のもの (表 2) とほとんど変わらないことからもうなづける。この試料の示差熱分析、XRD 測定の数値がないため推定でしかないが、水蒸気処理によってもガンマアルミナの相、結晶子径は変わらず、炭素を除去できることを見出した。

・ガンマ型が安定である理由、形態変化機構

(F) に於いて、高温 ($600\text{--}1340^\circ\text{C}$)、不活性気体下で加熱することにより界面活性剤を炭化させ、ペーナイトがガンマ型アルミナに変わった。この操作中である限り、 1340°C の高温にあってもアルミナはガンマ型で留まり、アルファ型に転ずることは無い。これは炭素中に保たれているためと考えられる。一般にアルミナは高温でバルクの相としてはガンマ型よりアルファ型が安定であるが、表面エネルギー的にはアルファ型 2.64 Jm^{-2} 、ガンマ型 1.64 Jm^{-2} とガンマ型のほうが安定である。従ってアルミナが高温でも高表面積 (例えば $125 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上) に保つことができればガンマ型が安定に存在できる。 900°C で $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のガンマ型であれば安定であるが、 $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以下ではアルファ型へ転じてしまうであろう。

これらの形態変化機構を図 3 に示す。

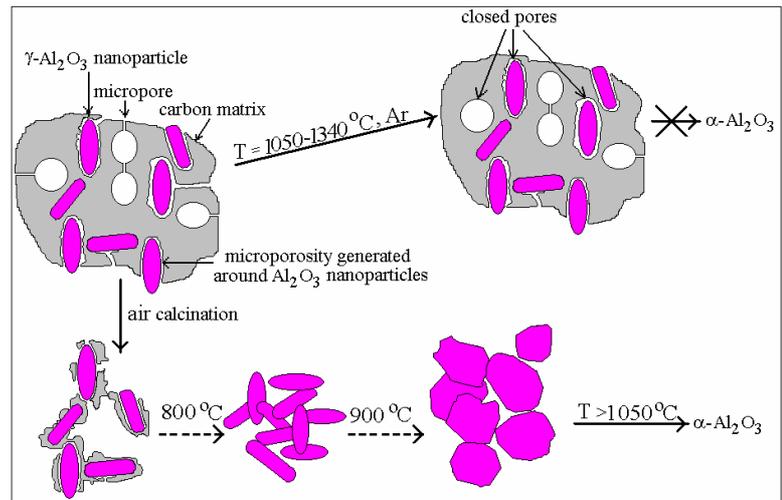


Fig. 3. Synthetic model describing the composite material and carbon-free nanoalumina particles.

2) 高压メタンリフォーミング反応用 Co/SrTiO₃ 触媒の検討

(緒言) メタンの CO₂ リフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) に関する研究の多くは常圧下で行われているが、GTL プロセスにおける合成ガス製造の視点から工業的には 2.0 MPa 以上で行われる必要がある。これは天然ガス田から CH₄ や CO₂ が高压で得られること、リフォーミング反応の生成物である合成ガスからの液体燃料合成も高压下で行われること、高压系装置がコンパクトになることなどによる。この反応用の触媒開発上の問題点は触媒上に起こる炭素析出である。炭素析出反応はメタン分解反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) および CO の不均化反応 ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) により起こると考えられている。高压下では常圧下 비해炭素析出反応がより起こることが知られており、触媒安定性は高压下の反応において議論すべきである。

当研究室では、2.0 MPa 下のメタン CO₂ リフォーミング反応において Co/SrTiO₃ 触媒を用いて検討を行ってきた。この触媒は比較的低転化率の条件では炭素析出が少ないが、平衡転化率に近い高転化率の条件では炭素析出が増大していた。1) 今回の報告では、Co/SrTiO₃ 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。

(実験) Co/SrTiO₃ 触媒は Co(NO₃)₂ · 6H₂O, SrCO₃, Ti(O-i-C₃H₇)₄ と過剰量のエチレンジリコール・クエン酸を混合し錯体重合法により調製した。固定床高压流通系装置を用い、0.5 g の触媒を H₂ 前処理 (常圧, 1173 K, 1 h) 後、He 中で反応温度 (1023 K) まで降温し 2.0 MPa まで昇圧、反応ガス (CH₄/CO₂ = 1) に切り替えて反応を行なった。分析には GC-TCD を用いた。炭素析出量は Temperature-programmed oxidation (TPO) により測定した。反応後の触媒の状態を、SEM を用いて観察した。

(結果および考察) 触媒層を石英ウールで 4 層に分けて活性測定を行った。Fig. 1 に 1wt% Co/SrTiO₃ 触媒の CH₄ 転化率の経時変化を、Fig. 2 に反応管のモデル図を示す。活性挙動は反応初期に活性が増加し、反応 10 時間で最高活性を示した後、比較的安定した活性を示した。Table 1 に反応終了後各層の炭素析出量を示す。触媒層の前段 (1/4) にはほとんど炭素析出していない (0.15 wt%) が、触媒層の後段に行くほど、炭素析出量が増加していた。炭素析出の主な原因が反応生成物である CO 由来 (CO の不均化反応: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) であると推察した。Fig. 3 に析出した炭素の SEM 像を示す。析出炭素は whisker carbon を形成していることが分かった。今後は CO 不均化を抑制する改良が必要である。

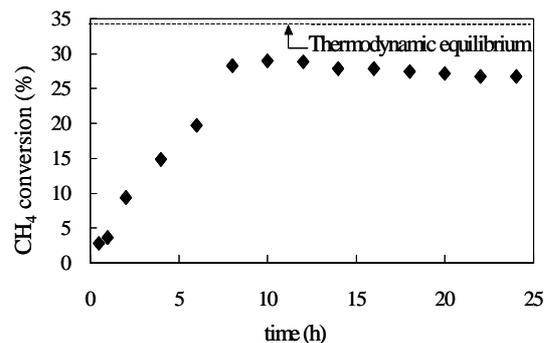


Fig. 1. Time on stream of CH₄ conversion over 1wt% Co/SrTiO₃ catalyst. Reaction condition: 2.0 MPa, 1023K, GHSV = 6,000 h⁻¹.



Fig 2. Flow system of the reactor.

Product gas
CO, H₂, H₂O

Table 1 Coke amounts of catalyst with different catalyst position.

1wt% Co/SrTiO ₃	Coke amount (wt%)
3/4 - 4/4 (Outlet)	29.2%
2/4 - 3/4	24.5%
1/4 - 2/4	17.0%
0/4 - 1/4 (Inlet)	0.15%

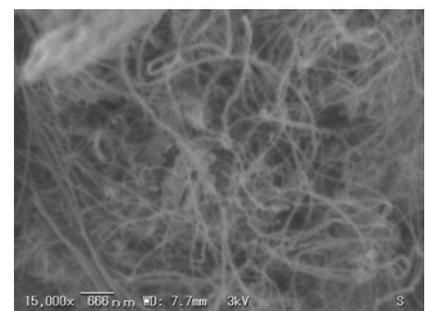


Fig. 3. SEM image of deposit carbon on 1wt% Co/SrTiO₃ catalyst

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

「要旨」

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 Pt/ZrO₂ 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。

「緒言」

燃料電池技術の進展に伴い、水素をクリーン燃料として用いることが注目されている。水素を再生可能な資源から作ることは持続性可能な社会の構築上重要である。再生可能な水素源としてバイオマスは現実的である。確立した技術である (短接触時間) 熱分解によりバイオマスを高効率で液状バイオオイルに転換することができる (J. Piskorz, D. S. Scott, D. Radlein, in: E. J. Soltes, T. A. Milne (Eds.), *Pyrolysis Oils from Biomass*, American Chemical Society, Washington, DC, 1988, pp. 167-178.)。この技術によりバイオマスの取り扱いや輸送が容易となる。この研究は様々な脂肪族・芳香族含酸素化合物を含む (T. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson, in: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackie, London, 1997, pp. 409-424) バイオオイルからの水素製造を目的としている。バイオオイルからの水素生成はスチームリフォーミング (式 1) と水性ガスシフト反応 (式 2) の組み合わせで最大収率が得られる。



現在、この方法は触媒上に生成するコーク・オリゴマー種の活性点阻害による触媒の活性低下が問題とされている。本方法の反応及び活性低下メカニズムを明らかにすることは触媒開発を行う上で非常に重要である。バイオオイルは様々な含酸素化合物の混合物であるため、モデル化合物を用いた反応がメカニズムを知る上で必要となる。酢酸はバイオオイルに最も多く含まれる化合物の1つであるため、これをモデル化合物とした。Pt/ZrO₂ 触媒は、メタンの CO₂ リフォーミング反応に優れた触媒活性と安定性を示すことが知られており (J. H. Bitter, K. Seshan, J. A. Lercher, *J. Catal.*, 176, 93 (1998))、スチームリフォーミング反応でも同様のメカニズムを持つと考えられている。当研究グループではこの触媒を用いて酢酸のスチームリフォーミング反応を検討している (K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.*, 227, 101 (2004).)。本発表ではそれに基づき、更に反応メカニズムの詳細な議論と、そのメカニズムから理解した安定な触媒の開発に向けての提言を行う。

「実験」

触媒調製

Pt/ZrO₂ 触媒は H₂PtCl₆・6H₂O 前駆体水溶液 (0.01 g Pt/ml) とあらかじめ 1125 K で焼成した ZrO₂ (第一希元素化学工業, RC100) を用い含浸法により調製した。触媒は 323 K でロータリーエバポレータを用いて乾燥したのち 395 K で一晚、最終的に 925, 975 または 1025 K で 15 h 焼成した。粒径は 300-600 nm に揃えた。

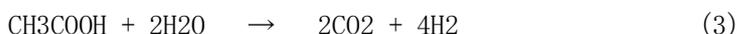
触媒のキャラクタリゼーション

H₂ 化学吸着量測定はおおよそ 1 g の Pt/ZrO₂ 触媒を用いて真空下閉鎖系装置で行った。触媒を 925 K で 1 h 装置内で還元し、その温度で排気 (10⁻⁶ mbar) した後、室温 (293 K)

に下げ吸着等温線を測定し、金属の分散度を算出した。赤外スペクトル測定は真空下、MCT 検出器を搭載した透過型スペクトル装置 (Bruker, Vector 22) を用いて行った。触媒は 925 K で ex situ 還元し、ペレットに成型した後、in situ で再度 725 K においてスチーム/カーボン比 5 のガスを 0.1 mbar 導入しスペクトルを測定した。更なる実験手順については結果と考察の項に述べる。

スチームリフォーミング反応

活性測定は 50-200 mg の触媒を充填した固定床流通式装置を用いて行った。酢酸はマイクロフィーダ (KD Scientific) とシリンジを用いて導入した。酢酸の分圧は 2.53 kPa、全ガス流速は 4.0×10^4 - 1.6×10^6 h⁻¹ とした。触媒の還元は反応温度より 50 K 高い温度で 1 h 行い、その後 Ar 気流下反応温度 (725 K または 875 K) に下げ、反応ガスに切り替えた。パルス反応では 20 mg の触媒を還元し、水/カーボン比 5 に調製した酢酸 (や含酸素化合物、後述) 水溶液を 0.61 ml ずつ Ar の気流中 (37.5 ml min⁻¹) に導入した。生成ガスの検出には Carbosieve カラムと熱伝導検出器、Haysep Q カラムと水素炎イオン検出器を有するガスクロマトグラフ (Varian3400) を用いて行った。水素の収率は以下の式 3 の反応を基準に計算した。



石英チップを用いたブランク活性試験により、無触媒における反応は極微量であり無視できることが分かった。

「結果と考察」

リフォーミング反応

Fig. 1 に示されるとおり 0.5wt%Pt/ZrO₂ 触媒は酢酸のスチームリフォーミング反応に高い活性を示した。用いた触媒の Pt 分散度は 0.84 であり、反応温度は 875K で行った。観測された生成物は H₂, CO₂, CO であった。水素の収率 (87.0%) は熱力学的平衡値 (91.3%) に近い値であった。しかし一定時間が経過すると触媒は急激に失活した。活性低下と同時に少量のアセトンが観測された。

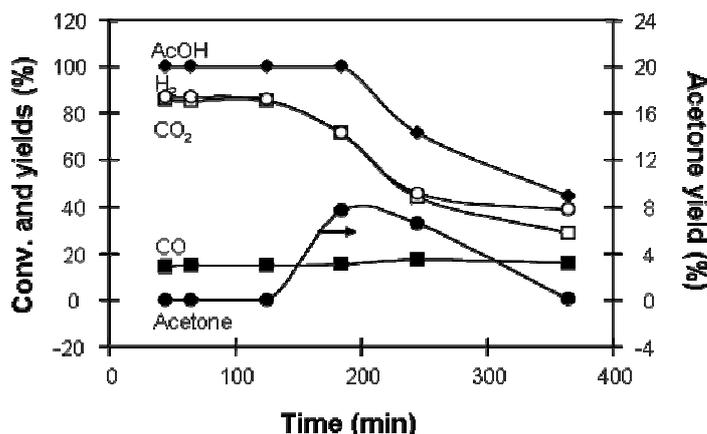


Fig. 1. Steam reforming of acetic acid over 0.5wt%Pt/ZrO₂. (875 K, H₂O/C = 5, GHSV = 40000 h⁻¹)

続いて 725 K における 0.5wt%Pt/ZrO₂ 触媒と ZrO₂ 触媒によるパルス反応結果を Table 1 に示す。Pt/ZrO₂ 触媒を用いるとリフォーミング反応の生成物（すなわち H₂, CO, CO₂）が得られた。一方 ZrO₂ 上ではアセトンと CO₂ が主生成物として得られ、水素はほとんど生成しなかった。この場合以下の反応（式 4）が主と考えられる

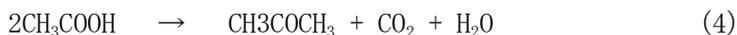


Table 1 Steam reforming of acetic acid (725 K, H₂O/C= 5, 0.6l ml-acetic acid/H₂O pulse)

Catalyst	Conv. (%)	Yield (%)		Selectivity (mol%)		
		Acetic acid	H ₂	CO _x	CH ₄	Acetone
Pt/ZrO ₂	98.2	60		89.9	9.8	0.4
ZrO ₂	97.1	0.9	46.1	12.8	37.8	

また Pt black を用いると反応は直ちに失活する。担体 ZrO₂ は触媒の長寿命化にも必要であることが分かった。本反応には Pt と ZrO₂ の双方が必要であることが示唆された。担体 ZrO₂ 上でアセトンが生成されることが分かったが、Fig. 2 には酢酸とアセトンを用いたリフォーミング反応の経時変化を転化率と水素収率について示す。反応温度は 875 K である。比較のためカーボンと全ガスの流量、および H₂O/C 比を同じ値に合わせた。アセトンのリフォーミング（理論）式は以下のとおりである。

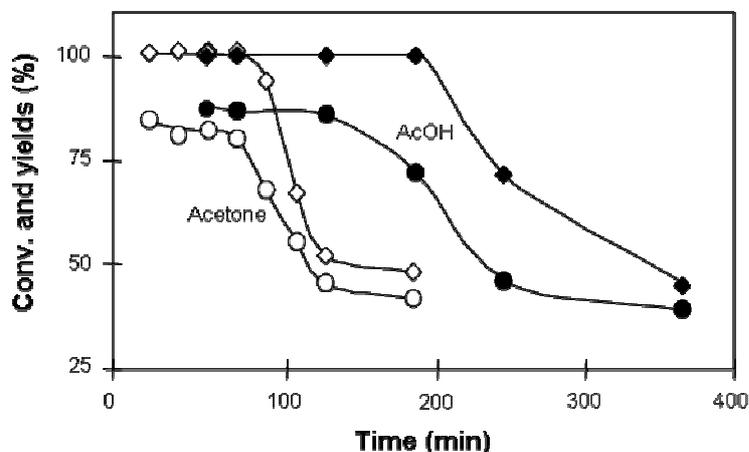


Fig. 2. Comparison of conversion and H₂ yield between steam reforming of acetic acid and acetone over 0.5wt%Pt/ZrO₂ catalyst. (875 K, S/C = 5, GHSV = 40000 h⁻¹) (◆, ◇) Conversion, (●, ○) H₂ yield, closed symbols for reforming of acetic acid, open symbols for reforming of acetone.

Fig. 2 から明らかなように、触媒は酢酸のみでなくアセトンも改質することができるが、アセトンを用いた反応では触媒はより早く活性低下することが分かった。ZrO₂ 上ではアルドール縮合反応（例：式 6）が進行することが確認され、これによりオリゴマー種が生成し、触媒の活性が低下すると考察した。

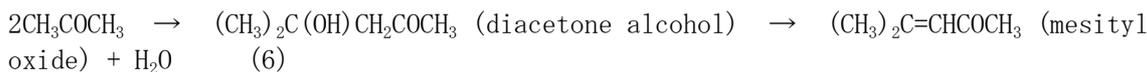


Table 2: Comparison of acetic acid conversion and H₂ yield between fresh Pt/ZrO₂ and mesityl oxide (MO)-treated Pt/ZrO₂

Catalyst(0.5wt%Pt/ZrO ₂)	Acetic acid conversion(%)	H ₂ yield (%)
Fresh	98.2	60.0
MO treated	82.4	29.1

アセトンからの縮合化合物であるメシチルオキシド (MO) による処理を行った Pt/ZrO₂ 触媒を用い再度酢酸と反応させて、処理前の触媒と水素収率について比較した。MO 処理は H₂O/C = 5 で酢酸とカーボンの各パルスに含まれるモル数が同じになるように導入した。Table 2 がその結果である。MO 処理により水素収率、すなわちリフォーミング活性が大幅に減少することが確認された。

In-situ 赤外スペクトル

反応の詳細な機構を明らかにするために In situ 赤外スペクトルによる反応挙動の追跡を行った (Fig. 3)。Fig. 3a に酢酸と水が共存する雰囲気下での Pt/ZrO₂ のスペクトルを示す。Pt-CO 結合が 2060 cm⁻¹ に、バイデンテートアセテート及びカーボネート種のややブロードなピークが 1300-1600 cm⁻¹ 付近に観測された。次に MO 処理・排気後酢酸と水のガスを導入したところ、触媒はリフォーミングに対する活性低下が進み CO 生成量が減少している (Fig. 3b) が、CO ガスが気相に導入されると Pt-CO ピークが増加する (Fig. 3c)。このことは全ての Pt サイトがリフォーミングに使用されていないことも示している。Pt と ZrO₂ 双方が反応に必要なことから Pt 粒子と担体の界面でリフォーミング反応が進行すると考察した。

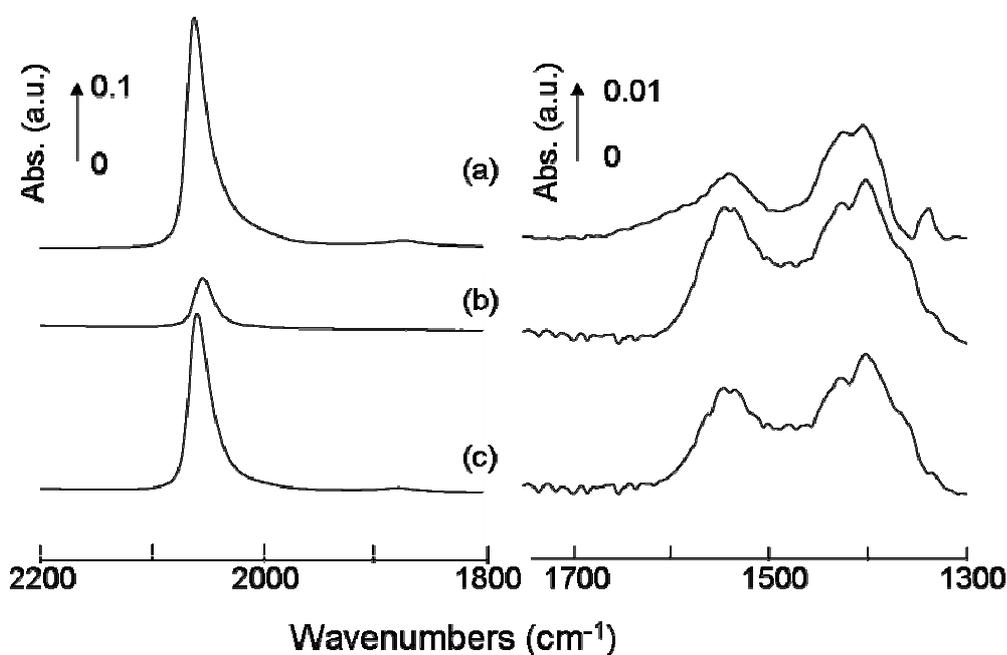


Fig. 3. In situ IR spectra over 0.5wt%Pt/ZrO₂ at 725 K. (a) acetic acid/water, (b) acetic acid/water after mesityl oxide/water treatment, (c) CO (after (b) without evacuation).

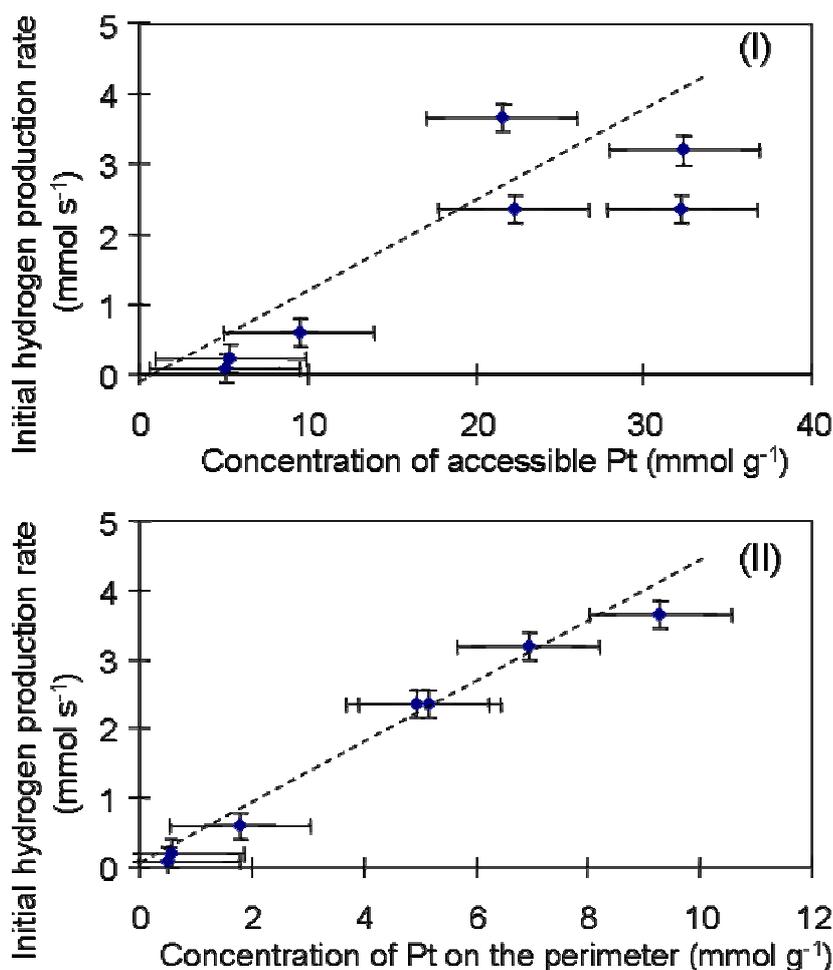


Fig. 4. Initial rates of hydrogen formation vs. concentration of (I) accessible Pt atoms and (II) Pt only on the perimeter.

「Bifunctional mechanism の提案」

酢酸のリフォーミング反応が Bifunctional mechanism で進行すると考察した。これはメタンの反応で提案されているメカニズム 3)と同様に、金属上でのコーク種の生成と担体上で活性化された H₂O (や CO₂) によるその除去、金属と担体の界面において反応が進行する機構である。この機構を検討するため以下のような実験を行った。

Pt/ZrO₂ 触媒において担持量、および焼成温度を変えることにより触媒上で吸着可能な金属量を変化させ、それぞれの触媒で初期水素生成活性を測定した。初期水素生成速度に対し、Fig. 4 上図では吸着可能な Pt 濃度を、同下図では金属粒子の界面にある Pt 濃度をプロットした。界面の Pt は Pt 粒子を半球と仮定して水素吸着量から計算した。なお初期水素生成活性は活性低下の寄与を除くため初期数分間の値をゼロに外挿することで求めた。吸着可能な Pt 量全てに対して (Fig. 4 上図) の相関は悪いが、Fig. 4 下図に示されたように金属担体界面に存在する Pt の量とリフォーミング活性に直線的な相関があることが見出された。このことから金属担体界面がリフォーミングの活性点であることを強く示唆すると考察した。

Fig. 5 に Pt/ZrO₂ 上における反応のモデル図を示す。Pt 上ではリフォーミング反応に必要な C-C 結合の解離が行われ、一方水は担体上で活性化され、リフォーミング反応を維持

するために Pt 上に残存しているコーク種 (CH_x) を除去しなければならない。この反応は主に金属と担体の界面で進行する。メタンの CO₂ リフォーミングに優れた活性・安定性を示す Pt/ZrO₂ がこの反応において急激に失活する原因は、ZrO₂ 上で進行するオリゴマー生成反応が活性点である金属-担体界面にまで及び、そこを塞ぐことによると考えられる。この反応性は酸化物表面の酸・塩基性に大きく依存する 5) ことから担体の適切な選択や修飾が必要であろう。バイオオイルのリフォーミング反応に活性、寿命の両面で優れた触媒は、担体が 1) スチームの活性化能に優れる、2) 担体上で起こるオリゴマー生成を抑制する、2つの特性を有することが求められる。

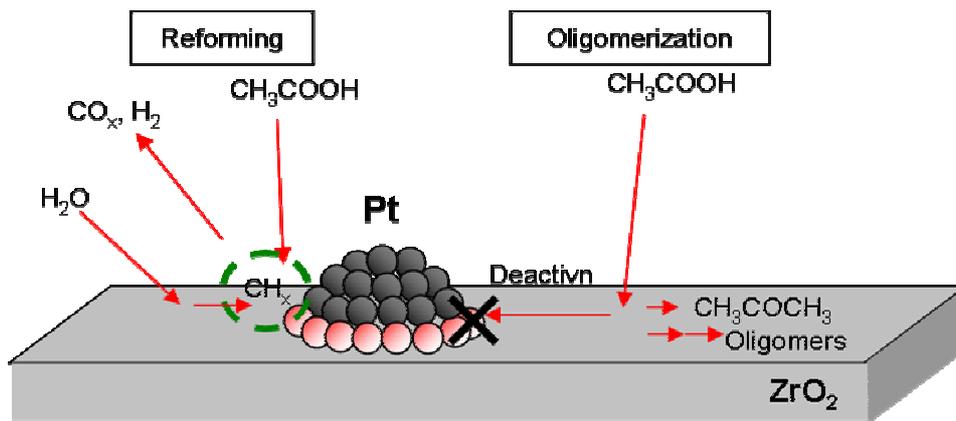


Fig. 5. Proposed mechanism for steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂ catalysts.

3.4 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(産総研中岩グループ)

(1)研究実施内容及び成果

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。本研究では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、まずヒートポンプ機能をもつ熱回収型の化学プロセスにおける熱回収と物質生産の効率の関係の解析を行った。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条件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。

ベンゼン/トルエンを溶液分離と製品流の昇温を同時に行う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。検討条件として、濃縮部・回収部間の温度差、圧縮機での蒸気流量、供給原料の熱的条件、製品の系外へ持ち出す液エンタルピーの取り扱い、塔頂製品ベンゼン蒸気の持つ蒸発潜熱の取り扱い、等を考慮した。これらの条件により、塔頂製品ベンゼン温度が100℃～150℃のシミュレーションを行い、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(体積流量 m³/h で比較すると150℃では106℃の半分以下である)ことがわかった。塔頂製品蒸気の持つエネルギーを外部供給する場合、外部供給エネルギーは、塔頂製品ベンゼン温度を高くすると漸減するが、供給熱の価値(温度レベル、圧力)は高くなる。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(伝熱面積の設定に必要)や、濃縮部蒸気の体積流量(断面積の設定に必要)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。

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、内部熱交換型蒸留プロセスを用いた 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。

上記のような、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において、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。具体的には、蒸留への内部熱交換の適用について、ベンゼン/トルエン系の等モル混合物の分離を対象として、モル蒸発潜熱、相対揮発

度、各段における伝熱量(総括伝熱係数と伝熱面積の積)は一定の場合の動特性モデルを構築した。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。濃縮部と回収部の圧力差と原料流の熱的条件(q値)をそれぞれ1%ステップ状に変化させた場合の塔頂組成、塔底組成の応答を検討し、q値による変化は相対的に圧力差による変化よりも大きくなることを見いだした。また、応答の時定数は圧力差によるものがq値のそれよりも小さい。圧力差については、差が小さくなるほど応答は遅くなる傾向がある。q値の変動の影響は圧力差の変動の影響に比較して小さくないと考えられる。他の外乱要因として原料流量、原料組成等が挙げられるが、相対的には原料組成変動による影響が原料流の変動に比較して大きい。これは内部熱交換により組成変動が温度差、交換熱量に影響するためと考えられる。仕様としての製品純度が高くなると、統合された蒸留塔内の温度分布が塔上部と下部で大きく異なってくる場合が生じ、これによりダイナミクスも変化する可能性があることを見いだした。

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、新たに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。コプロダクションシステムの設計は一般のプロセス開発に効率的なガイドラインを提供する。それは物質生産とエネルギー生産のトレードオフを通じて全体的に検討することが可能となる。このコプロダクション設計は2個の一般的な手法に分類される。それは grand コプロダクションと minor コプロダクションであるが、この両者ともプロセス産業では幅広い応用が期待できる。本研究ではこれに関して、物質生産(分離)と熱の有効利用の典型的なマッチングプロセスとしての反応蒸留分離を検討の対象とした。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。このプロセスは minor コプロダクションと位置づけられる。そしてそのメリットは省エネルギー(および運転コスト削減)だけでなく、設備費削減の可能性を持っている。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。本研究では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。

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から出発して、定常基本特性、動的な基本特性等を明らかにする手法を検討した。具体的には上記の内部熱交換により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を、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プロセスと位置づけ、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等のパラメータ設定により、効率改善が可能であることを示した。内部熱交換型蒸留プロセスは、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ので、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、このシステム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)を考察することで内部熱交換型蒸留プロセ

ス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 ZF は原料組成、 α は溶液の相対揮発度、 γ は比熱比、PR/PS は濃縮部と回収部の圧力比である。

同様に従来蒸留塔のエクセルギー消費は次式で表される。

$$E_{CD} = \lambda \left(\frac{1}{\alpha-1} + Z_F \right) \left(1 - \frac{T_0}{T_B + \Delta T_B} \right) \quad (3)$$

ここで TB は塔底製品の沸点、 λ は溶液の平均蒸発潜熱、T0 は環境温度である。

内部熱交換型蒸留プロセスの構成で、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。

$$E_{HP} = (1-q)\lambda \left[\left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_F + \Delta T_F} \right) \right] \quad (4)$$

ここで TF は原料流の温度、T1 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 Where, δ 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(PR/PS)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内部熱交換型蒸留プロセスが実際に従来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。

上記を一般化し、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により化成品生産反応プロセスと分離プロセスとの統合可能性を評価する手法を検討し、コプロダクションシステムによるエネルギー・物質併産のシナジー効果を明らかにするとともに、省エネルギー性、運転操作性、設備費の観点からの評価手法を導出した。その有効性をいくつかの典型的な化学プロセスシステムのパターンについて検討しコプロダクションによるシナジー効果を明らかにした。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、これまでに検討してきた反応操作と分離操作が統合された代表的なプロセスである反応蒸留プロセス(図1)において塔の熱効率、反応操作および分離操作を内部熱統合することにより本質的に改善される可能性があることに着目した。塔内の反応セクション(発熱および吸熱)の配置および原料供給の位置により、内部熱統合を効果的に行うことができる。発熱を伴う反応を回収部(原料供給より下部)に、吸熱を伴う反応を濃縮部(原料供給より上部)に適切に配置することにより、反応および分離操作の間で内部熱統合の効果を最大化することが可能なが示された。そのために大きな発熱または吸熱を伴う反応それぞれに関する反応蒸留プロセスを例示提案し、設計手法を評価した。また、得られた結果についてその実現可能性と有効性をシミュレーションにより確認した。さらに、使用される触媒の量、混合溶液の相対揮発度および原料の熱的条件に関して感度分析によりその影響を定量的に検討した。

分離操作へ反応プロセスの熱を統合し、有効利用する方法論で反応蒸留プロセスは、熱力学の第2法則の観点からは一般に相乗効果による高い効率を望めない。しかしながら上記のように反応操作および分離操作の間のさらに内部熱統合を求めることによって、初期投資コストの縮小が可能となる場合があることが示された。一方、動特性、操作・制御性へのその影響は重要な問題である。反応操作および分離操作のコンビネーションが通常の蒸留塔よりも反応蒸留塔の制御をより困難にするとともに、さらに内部熱統合を求めることにより、複雑な制御システムの必要性を高める可能性がある。従って今後は、反応操作と分離操作の間の内部熱統合に対する動特性と制御性を、シナジー効果と合わせての検討していく必要がある。

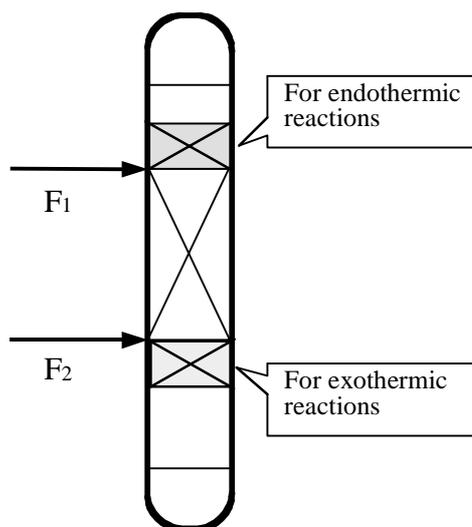


図1 反応操作と分離操作が統合されたプロセス

(2)研究成果の今後期待される効果

化学産業は産業分野の全エネルギーの15%を使用しており、鉄鋼業、製紙業、セメント業と並んでコプロダクションプロセスの大きなターゲットであるが、化学産業の全熱使用量の約40%を蒸留プロセスが消費している。これに対してオランダでは内部熱交換型蒸留プロセスの実用化研究が2002年1月より4年間の計画で開始されている。このプロジェクト(EETプロジェクト)はデルフト工科大学、ECN 国立研究所を中心に Sulzer, ABB-Lummus, AKZO-Nobel, BP/Amoco, DSM, SHELL 等の有力化学関連企業が参画している。このプロジェクトは2006年から4年計画で第2期が現在検討されている。また台湾工業技術研究院でも同様な研究課題に対して2006年からの国家プロジェクト化が検討されている。

我が国では経済産業省により、革新的温暖化対策技術プログラム／内部熱交換による省エネ蒸留技術開発プロジェクトが2005年度末までの商業化技術の確立と2007年度からの普及を目指して我が国の企業5社が参画し2002年9月より開始されている。このプロジェクトは装置開発とパイロットプラントによる実証を主目的にしたものであるが、理論的検討は経済産業省プロジェクトに2年間先行した本研究の基礎的成果が背景となっている。また反応蒸留、共沸蒸留等、経済産業省プロジェクト終了後に大きな波及効果が見込めるが技術的に困難なプロセスについて、本研究ではコプロダクションの視点からその実用化に不可欠な基礎的知見を明らかにしている。

3.5 コプロダクションのグランドデザインの確立(農工大 桜井グループ)

(1)研究実施内容及び成果

(エクセルギーの観点から)

エネルギーには、熱エネルギー、電気エネルギー、化学エネルギー、機械エネルギーなど、さまざまな形態があるが、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っている。この、エネルギーの総量のうち有効に取り出しうる仕事量をエクセルギーといい、その割合をエクセルギー率という。エネルギーは放逸がなければ熱力学第一法則により保存されるのに対して、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。我が国の一次エネルギーのうち有効に使われている割合は 3 割弱に過ぎず、6割以上が無駄になっている。このうち大部分はエクセルギー損失であり、主に化学エネルギーをエクセルギー率の低い熱エネルギーに変換(燃焼)したためである。

エクセルギーの観点から、エネルギーを有効に使うためには、

- 1) エネルギー変換・利用の過程でエクセルギー損失が少なくなるように工夫する、
- 2) 廃熱の有効利用を図るのではなく、廃熱そのものを出さないようにする、
- 3) 低レベルの熱を燃料の燃焼で得るのではなく、ヒートポンプやコージェネを利用する、などが重要となる。

産業部門におけるエネルギー有効利用が重要である。それでは、如何にエネルギー有効利用を図るのか？産業部門において、最もエネルギーを消費しているのは化学、鉄、など物質生産である。多くは、化学反応が含まれ、反応を進めるために、一般的に、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。たかだか数100℃の熱を得るのに、燃料を燃焼させるため、エクセルギーの大部分が失われる。一方、発熱反応では、プラントコストを下げるため、反応をより低温で行わせ、さらに発生した熱は冷却水に捨てている。本来より高温の熱エネルギーが併産されるのに、より低い温度で出熱させるため、エクセルギー損失が起こっているのである。特に、大きな発熱反応は、本来、熱と化学品のコプロダクションであるが、プラントコストを低減するため、反応温度を下げて生産されている。ここに大きなエクセルギー損失が発生しているのである。

以上より、物質生産においては、

- (1) 発熱反応と吸熱反応を組み合わせ、発熱反応の熱を吸熱反応に与える、
- (2) 発熱反応の熱を熱機関に与え発電、
- (3) 熱機関の排熱を吸熱反応へ与える

の3つの方法で、エネルギーの有効利用を図ればよい(Fig. 1)。これが、コプロダクションの考え方である。コプロダクションにより、いままで物質生産において無駄に捨てられていたエネルギーを、有用なエネルギーとして回収する、あるいはエネルギー消費を大幅に削減することができる。

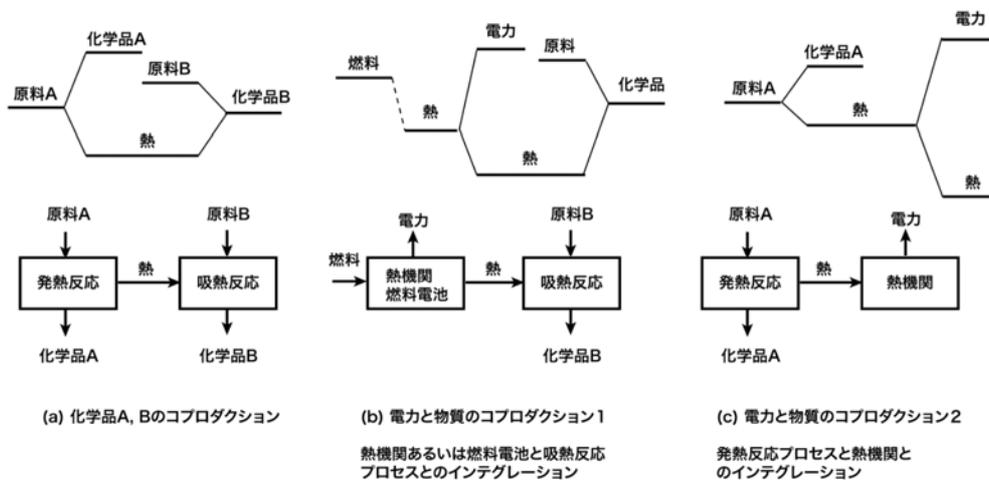


Fig. 1 コプロダクションの原理

(エクセルギー再生技術)

燃焼過程におけるエクセルギー損失を低下させる方法には、燃料電池以外に、クセルギー再生燃焼が考えられる。エクセルギー再生燃焼とは、低レベルの排熱をプロセスの上流へリサイクルし、高エクセルギー率のエネルギーと混合し、これを燃焼させる技術である。この場合、エネルギーはもちろんエクセルギーも物理的混合によるエクセルギー損失は小さいためほぼ加成性が成り立つと考えられる。したがって、エネルギー変換プロセスの入出力のエクセルギー率の差が小さくなりエクセルギー損失を低減することができる。

このようなエクセルギー再生として、1) 排熱を吸熱反応により化学エクセルギーに変換してリサイクルする熱化学再生、2) 排熱を熱交換して空気あるいは燃料の予熱に利用する熱再生、3) スチームおよびCO₂を循環させることによって平衡をずらし燃焼におけるエクセルギー損失を低下させるスチーム再生およびCO₂再生がある。

このエクセルギー再生技術を、石炭ガス化複合サイクル発電 (IGCC) に適用し、エクセルギー再生型次世代 IGCC (A-IGCC) として提案した。Fig.2 に既存の IGCC との比較をエネルギーフローで示す。この図で線の太さはエンタルピー量に対応しており、位置はエネルギーの質、すなわちエクセルギー率に対応している。エネルギーをカスケード的に利用する既存 IGCC は冷ガス効率が 80% で、残りの 20% はガス化炉からスチームとして回収され、蒸気タービンに送られる。ガスタービンで出力 28% を得た後、排熱回収ボイラーで 40% が回収される。この場合、ガスタービン排熱損失は 12% である。発電端効率は 28+24=52%、送電端効率は酸素の製造動力を考慮すると 48% になる。これに対して、A-IGCC では、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に利用するエクセルギー再生型である。このため、図のように、冷ガス効率は 135% にもなり、ガスタービンで 47% もの出力が得られる。一方、スチームタービンの出力は半減し、また、排ガス中の水蒸気濃度が増大するためガスタービン排熱損失も増加する。その結果、発電端効率が 47+12=59% となる。また、部分酸化ガス化ではなく水蒸気改質ガス化が主であるため必要とする酸素の製造動力を低減することができ、送電端効率では 57% にもなる。また、同様の概念を IGFC のも適用し、A-IGFC を提案し、発電効率が 65% 以上に向上できることを示した。

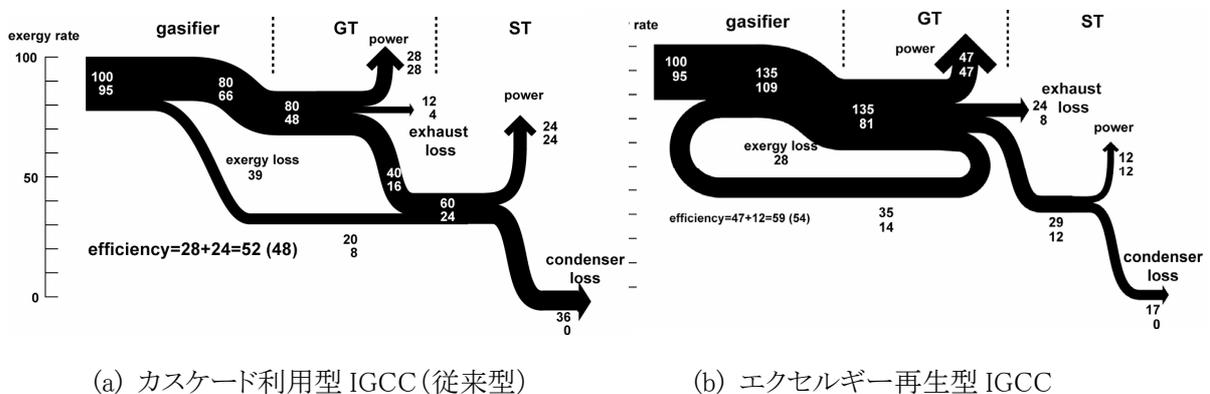


Fig. 2 IGCC のエネルギーフロー図

(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。

(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。

(物質・エネルギー再生)

産業部門に投入されたエネルギーは多くは「消費」されるが、一部は素材・製品の物質の中に化学エネルギーとして保存されている。例えば、石油化学産業では、プラスチックはほぼ原料と同質のエネルギーを有しており、投入されたエネルギーの3分の2は物質として流通している、すなわち化学産業プロセスで消費したエネルギーは3分の1にすぎないのである。したがって、プロセスに必要なエネルギーを削減する省エネルギーおよびコプロダクションだけでは、大幅な CO2 排出削減は期待できない。

Fig. 3 はプラスチックの3Rの方法をまとめたものである。リユースは、製品の再利用であり、環境負荷が小さく製品を製造するために必要な資源とエネルギーを直接削減することができる。リサイクルは、モノマーに戻すケミカルリサイクル、素材のまま成型加工し再利用するマテリアルリサイクル、主に燃焼させて熱エネルギーとして回収するサーマルリサイクルがある。ケミカルリサイクルおよびマテリアルリサイクルは、一般には単一素材のみが可能であり、不純物を分離・除去してやる必要がある。しかし、一般に製品は単一素材からなるのではなく、複合化されており、金属、無機添加物や異なるポリマーなどがはじめから製品には混入されており、しかも、使用、廃棄、回収の過程で、さまざまな物質が混入してしまう。不純物を完全に除去するのは困難で、多くのエネルギーとコストを必要とする。このため、PET ボトルなど特殊な例を除いて、リサイクルは困難な場合が多い。

さらに問題なのは、いくらプラスチックをリサイクル、リユースしてもエネルギー・資源の消費量を削減するのは難しい点である。もともと、我が国の化学産業は石油精製の副産物であるナフサを原料としている。さらに、ナフサを熱分解し、エチレン、プロピレン、BTX を生産し、これらの基礎化学品からポリマーなどの化学品、化学素材を合成している。ナフサ成分は原油中の1割程度であり、さらにオレフィンセンターで得られるエチレン、プロピレンの量に対して、個別のプラスチック樹脂の量は多くても2割程度、通常数%に過ぎない。石油製品はすべて連産品であり、そのうちの一部の製品の需要を削減したからといって、ナフサ需要が、さらには原油消費量が削減されるわけではないのである。我が国の原油輸入量が2億7千万トンなのに対して、PET ボトル用樹脂の生産量は年間40数万トンにすぎないことを考えれば、PET ボトルのリサイクルが、廃棄物の最終処分場のキャパシティを延ばすためであり、石油輸入量の削減や CO2 排出量の削減に直接繋がるものではないことは理解できる。

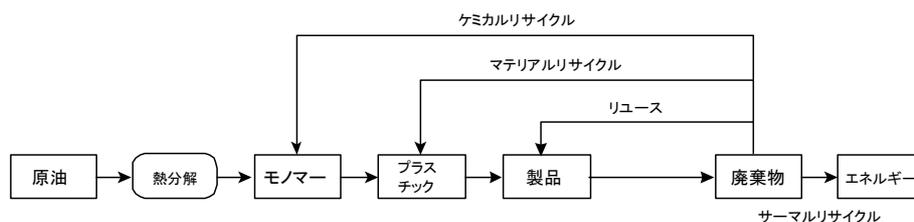


Fig. 3 プラスチックの3R

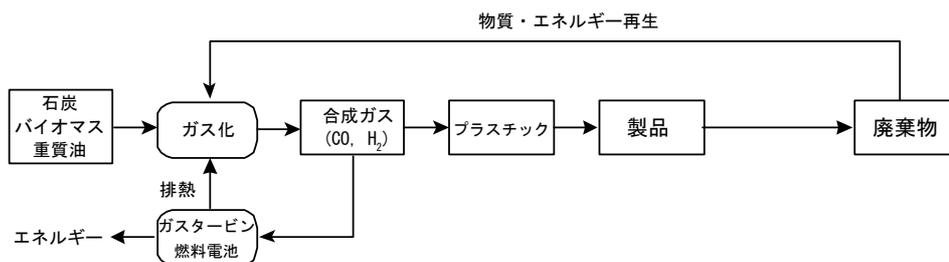


Fig. 4 SC3 による物質エネルギー再生

また、サーマルリサイクルに関しても、回収できるエネルギーは全てのプラスチックを合わせても日本のエネルギー消費量の3%程度にすぎず、さらに多くの廃棄物発電の効率が10%程度であることを考えると、プラスチックのリサイクルでCO₂削減は期待できないのがわかる。

従来のリサイクルに対して、新しい概念である物質・エネルギー再生を提案した(16)。物質とエネルギーは保存されているが、ともに利用する過程で劣質化する。劣質化した廃棄物を物質再生させるには、不純物の分離・精製およびインバースプロセスに多くのエネルギーを必要とする。できる限り物質再生とそれに必要なエネルギーの低減を図り、原料資源と生産エネルギーの消費を抑制することが重要となる。また、廃棄物は物質の持つエネルギーを回収(エネルギー再生)するとともに、再資源化し、循環型社会を実現させる。

プラスチック、化学産業に対して、物質・エネルギー再生の概念を適用した例を Fig. 4 に示す。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、H₂)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イナブル・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、サステイナブル・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 研究参加者

①東大・堤グループ(バイオマスからの水素と炭素のコプロダクションの研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
堤 敦司	東京大学大学院 工学系研究科	助教授	総括	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
陳 衛	同上	元 CREST 研究員	反応器設計・開発	平成 12 年 11 月～ 平成 17 年 5 月
T. Klicpera	同上	元客員研究員	反応解析	平成 12 年 11 月～ 平成 14 年 10 月
池田雅弘	同上	元 CREST 研究員	反応実験	平成 13 年 10 月～ 平成 16 年 9 月
古澤 毅	同上	元 CREST 研究員	反応実験	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
金 俊植	同上	CREST 研究員	反応実験	平成 17 年 9 月～ 平成 18 年 3 月
伏見千尋	同上	元大学院生	H ₂ と C のコプロ実験	平成 12 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
P. Kuchonthara	同上	元大学院生	シミュレーション	平成 13 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
林 海燕	同上	大学院生	システム設計・計算	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
氏峰 潔	同上	大学院生	反応実験・解析	平成 15 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
伊藤貴輝	同上	元大学院生	微量金属解析	平成 13 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
山口洋介	同上	元大学院生	反応実験・解析	平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 3 月
H. Gunawan	同上	大学院生	反応実験・解析	平成 14 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
志岐直哉	同上	元大学院生	微量金属解析	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
旗田 進	同上	元大学院生	システム設計・計算	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
鈴木政洋	同上	元大学院生	反応実験・解析	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
田川澄子	同上	元大学院生	システム設計・計算	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
市毛伸明	同上	大学院生	反応実験・解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
飯塚昌宏	同上	大学院生	反応実験・解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
田坂和彦	同上	大学院生	反応実験・解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

佐久間貴美	同上	元 CREST 研究補助員	文献収集・データ整理	平成 14 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
田中千絵	同上	CREST チーム事務員	チーム事務	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月

②東工大・秋鹿グループ(物質生産におけるエネルギーコプロダクションの研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
秋鹿研一	(財)理工学振興会	専務理事	コプロ用反応設計 バイオマス改質プロセス 耐熱材料開発 分解プロセス	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
馬場俊英	東京工業大学 大学院総合理工学研究科	教授	バイオマス由来プロピレン合成触媒開発	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
小林孝彰	同上	助教授	材料分析法開発	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
泉 康雄	同上	講師	触媒活性構造解析	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
稲津晃司	東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター	助手	分解プロセス	平成 14 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
劉 醇一	東京工業大学 大学院総合理工学研究科	元 CREST 研究員	排熱利用材料開発	平成 12 年 11 月～ 平成 16 年 3 月
玉井 司	同上	元研究員	フロン分解反応	平成 16 年 7 月～ 平成 17 年 3 月
三上仁志	同上	元大学院生	メタン転換反応	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
諸藤健太郎	同上	元大学院生	排熱利用材料開発	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 3 月
永井恒輝	同上	元大学院生	排熱利用材料開発	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
成相健太郎	同上	元大学院生	メタン改質反応	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
高鍋和広	同上	大学院生	バイオマス改質プロセス	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
安里隆寛	同上	大学院生	フロン分解反応	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
小林弦太	同上	大学院生	触媒活性構造解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
塚原正泰	同上	大学院生	メタン転換反応	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

朴 重翰	同上	大学院生	バイオマス改質プロセス	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
L. M. Fernanda	同上	大学院生	材料分析法開発	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
D. Masih	同上	大学院生	触媒活性構造解析	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
Vu Duc Nam	同上	大学院生	バイオマス改質プロセス	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
中山由美子	同上	元 CREST 研究補助員	文献収集、データ整理	平成 14 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
今井千里	同上	CREST 研究補助員	文献収集、データ整理	平成 17 年 4 月～ 平成 18 年 3 月

③産総研・幡野グループ(循環流動層型ガス化によるバイオマスコプロダクションの研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
幡野 博之	産業技術総合研究所エネルギー利用研究部門	主任研究員	総括 ガス化装置の研究	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
鈴木 善三	同上	グループ長	ガス化反応の研究	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
倉本 浩司	同上	研究員	ガス化反応の研究	平成 12 年 11 月～ 平成 18 年 3 月
武内 洋	同上	副部門長	ガス化装置の研究	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
永石 博志	同上	グループ長	ガス化装置の研究	平成 13 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
藤本 真司	同上	元 CREST 研究員	ガス化反応の研究	平成 13 年 7 月～ 平成 15 年 3 月
柴野紗綾夏	同上	元 CREST 研究補助員	ガス化反応の研究	平成 15 年 4 月～ 平成 16 年 12 月
森田篤子	同上	産総研非常勤職員	ガス化反応の研究	平成 13 年 7 月～ 平成 18 年 3 月

④中岩グループ(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)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中岩 勝	産業技術総合 研究所環境化 学技術研究部 門	グループ長	コプロプロセス解析	平成12年11月～ 平成18年3月
大森隆夫	同上	主任研究員	プロセスモデリング	平成12年11月～ 平成18年3月
遠藤 明	同上	研究員	反応機構等の解析	平成12年11月～ 平成18年3月
黄 克謹	同上	元CREST研究員	最適操作条件等の探 索	平成12年11月～ 平成17年10月

⑤農工大・桜井グループ(コプロダクションのグランドデザイン)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
桜井 誠	東京農工大学 工学部	助教授	コプロダクションの グランドデザイン ヒートトランスフォ ーマ検討	平成14年8月～ 平成18年3月
亀山秀雄	同上	教授	プロセス設計 ヒートトランスフォ ーマ検討	平成14年8月～ 平成18年3月
北島禎二	同上	助手	シミュレーション	平成15年4月～ 平成17年10月
山本泰宏	同上	大学院生	シミュレーション	平成14年8月～ 平成15年3月
松尾憲吾	同上	大学院生	シミュレーション ヒートトランスフォ ーマ検討	平成14年8月～ 平成16年3月
関口 隼	同上	大学院生	プロセス検索	平成15年4月～ 平成17年3月
市川幾雄	同上	大学院生	プロセス検索 ヒートトランスフォ ーマ検討	平成16年4月～ 平成18年3月
田代さとみ	同上	大学院生	プロセス評価	平成17年4月～ 平成18年3月

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 21 件、海外 110 件)

(平成12年度)

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)

(平成13年度)

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)

(平成 14 年度)

(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)

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)

Furusawa, T., K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, K. Aika, Selective reduction of NO to N₂ 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 CH₄ over well-structured Pt nanocrystals supported on γ -Al₂O₃, *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_x 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.H3.4 (2002)

(平成15年度)

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 γ -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*, Vol.2, p.975-980 (2003)

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)

堤 敦司、最新の化学工学 55、21世紀の循環型社会を支えるエネルギー化学工学（化学工学会編）、化学工業社、(2003)（共著）

(平成 16 年度)

Akiyama, T., A. Miyazaki, H. Nakanishi, M. Hisa and A. Tsutsumi, Thermal and gas analyses of the reaction between iron carbide and steam with hydrogen generation at 573 K, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**(7), 721-724 (2004)

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)

Matsuda, S., H. Hatano, T. Muramoto and A. Tsutsumi, Modeling for Size Reduction of Agglomerates in Nanoparticle Fluidization, *AIChE Journal*, 50(11), 2763-2771 (2004)

Hisa, M., A. Tsutsumi and T. Akiyama, Reduction of Iron Oxides by Nano-Sized Graphite Particles Observed in Pre-Oxidized Iron Carbide at Temperatures around 873 K, *Mater. Trans.*, 45(6), 1907-1910 (2004)

Hisa, M., A. Tsutsumi and T. Akiyama, Materialographic Investigation on the Mechanism of Hydrogen Production through the Reaction between Iron Carbide and Steam at a Temperature of 673 K, *Mater. Trans.*, 45(6), 1911-1914 (2004)

Hisa, M., A. Tsutsumi and T. Akiyama, Microstructure Evolution of Iron Carbide during Reaction with Steam at Elevated Temperatures, *ISIJ international*, 44(10), 1748-1752 (2004)

Furusawa, T., and A. Tsutsumi, Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification, *Applied Catalysis A: General*, 278, 207-212 (2005)

Furusawa, T. and A. Tsutsumi, Development of Cobalt Catalysts for the Steam Reforming of Naphthalene as a Model Compound of Tar derived from Biomass Gasification, *Applied Catalysis A: General*, 278, 195-205 (2005)

Kuchonthara, P., S. Bhattacharya, A. Tsutsumi, Combination of thermochemical recuperative coal gasification cycle and fuel cell for power generation, *Fuel*, 84, 1019-1021 (2005)

堤 敦司、エクセルギー再生技術による次世代 IGCC/IGFC, CCT ジャーナル, 11, 17-22 (2004)

堤 敦司, 燃料電池技術の市場導入に向けた水素製造・利用技術の開発, *工業材料*, 53(1), 32-36 (2005)

堤 敦司, 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, *エネルギー・資源*, 26(2), 122-126 (2005)

S. Bhattacharya, A. Tsutsumi, *Advances in the Science of VICTORIAN BROWN COAL* (edited by Chun-Zhu Li), ISBN: 0-08-0442692, Elsevier, (2004)

OTOMO, 温 慶如, H.TAKAHASHI, K.KURAMOTO, H.HATANO, S-Y.LIN, "Effect of carbon dioxide absorbent on initial hydrogen production from epoxy resin under high-temperature and -pressure steam conditions", *Chemical Engineering Journal*, 99-2, pp.125-129, 2004/6

倉本浩司、大友克之、鈴木康一、藤本真司、柴野紗綾夏、松岡浩一、鈴木善三、幡野博之、山田理、林石英、原田道昭、森下佳代子、宝田恭之, "Localized Interaction between Coal-Included Minerals and Ca-Based CO₂ Sorbents during the High-Pressure Steam Coal Gasification (HyPr-RING) Process", *Industrial & Engineering Chemistry Research* Vol.43 No.25 pp.7989-7995, 2004/11

倉本浩司、柴野紗綾夏、松岡浩一、鈴木善三、幡野博之、林石英、原田道昭、宝田恭之, "Behavior of Minerals Included in Coal during CO₂-Sorption-Enhanced High-Pressure Steam Gasification of Coal (HyPr-RING)", 10th The APChE Congress conference proceedings, 2004/10

Chun Yi Liu and Ken-ichi Aika, "Ammonia Adsorption on Alkaline Earth Halides as Ammonia Separation and Storage Procedure", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 123-131 (2004).

Sutasinee Kaewpuang-Ngam, Koji Inazu, Takaaki Kobayashi, and Ken-ichi Aika, "Selective wet-air oxidation of diluted aqueous ammonia solutions over supported Ni catalysts", *Water Research*, 38, 778-782 (2004).

Chun Yi Liu, Kentaro Morofuji, Kenji Tamura, and Ken-ichi Aika, "Water Sorption of CaCl₂-Containing Materials as Heat Storage Media", *Chem. Lett.*, 33, No.3, 292-293 (2004).

Ioan Balint, Akane Miyazaki, and Ken-ichi Aika, "Effect of platinum morphology on lean reduction of NO with C₃H₆", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2000-2002 (2004).

Tsukasa Tamai, Koji Inazu, and Ken-ichi Aika, "Enhanced Dichlorodifluoromethane Decomposition with Selective Fluorine Absorption by Acidic Fluorinated Magnesium Oxide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77[6], 1239-1247 (2004).

Katsutoshi Nagaoka, Kazuhiro Takanabe, and Ken-ichi Aika, "Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2MPa by Pt, Ru or Ni", *Appl. Catal. A: General*, 268, 151-158 (2004).

Ken-ichi Aika, Hidenobu Kobayashi, Kenji Harada, and Koji Inazu, "Novel Anion Exchange Resin-based Catalyst for Liquid-phase Methanol Synthesis at 373-393K", *Chem. Lett.*, 33 [10], 1252-1253 (2004).

Koji Inazu, Mai Kitahara, Ken-ichi Aika, "Decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution using supported platinum catalysts", *Catalysis Today*, 93-95, 263-271 (2004).

Zhixiong You, Ioan Balint, and Ken-ichi Aika, "Catalytic combustion of methane over microemulsion-derived MnO_x-Cs₂O-Al₂O₃ nanocomposites", *Appl. Catal. B Environmental*, 53, 233-244 (2004).

Taketoshi Minato, Tomofumi Susaki, Susumu Shiraki, Hiroyuki S. Kato, Maki Kawai, Ken-ichi Aika, "Investigation of the electronic interaction between TiO₂(110) surfaces and Au clusters by PES and STM", *Surface Science*, 566-568, 1012-1017 (2004).

M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, "Seeking Synergy in Process Intensification: The key Issue in Process Design and Operation", *Proc. of 17th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems (ECOS2004)*, Vol.3, No.16, P.1355-1362, (2004)

A. Rosjorde, M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, S. Kjelstrup, "Second Law Analysis of an Internal Heat Integrated Distillation Column", *Proc. of 17th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems (ECOS2004)*, Vol.1, No.16, P.107-115, (2004)

K. Iwakabe, M. Nakaiwa, K. Huang, Y. Zhu, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, "Multicomponent Separation by Heat-Integrated Distillation Column (HIDiC)", *Proc. of 16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*, Vol.(CD), p.H5.1, (2004)

K. Iwakabe, M. Nakaiwa, T. Nakanishi, K. Huang, Y. Zhu, A. Røsjorde, "Analysis of the Energy Savings by HIDiC for the Multicomponent Separation", *Proc. of 10th The APCCHE Congress*, (CD), p.4F-06, (2004)

H.Noda, N. Kuratani, T. Mukaida, M.Kaneda, K. Kataoka, H. Yamaji, M. Nakaiwa, "Plate

Efficiency and Heat Transfer Characteristics in Heat-Integrated Distillation” , *Proc. of 10th The APCCHE Congress*, (CD), p.3P-12-077, (2004)

K. Iwakabe, M. Nakaiwa , K. Huang , T. Nakanishi, T. Ohmori , A. Endo , T. Yamamoto, “Recent advances in the internally heat-integrated distillation columns (HIDiC)” , *Proc. of AIChE 2004 annual meeting*, (CD), p.227f, (2004)

中岩勝, “エネルギー・物質併産 (コプロダクション) システムにおける評価解析” , 省エネルギー, No.57,P34-37(2005)

(平成 17 年度)

Chen, Wei, A. Tsutsumi, HaiYan Lin and Kentaro Otawara, Modeling Nonlinear Dynamics of Circulating Fluidized Beds Using Neural Networks, *China Particuology*, **3**(1-2), 84-89 (2005)

Kejin Huang, Koichi Iwakabe, Masaru Nakaiwa, Atsushi Tsutsumi, Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns—part I: The design principle, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4901-4914 (2005)

堤敦司、物質・エネルギー再生, 金属, **75**(9), 895-900 (2005)

Katsutoshi Nagaoka, Kulathuier Seshan, Kazuhiro Takanabe, and Ken-ichi Aika “Improvement of Pt/ZrO₂ by CeO₂ for high pressure CH₄/CO₂ reforming”, *Catal. Lett.*, **99** [1-2], 97-100 (2005).

Kazuhiro Takanabe, Katsutoshi Nagaoka, Kentaro Nariai, and Ken-ichi Aika, “Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO₂ catalysts for CH₄/CO₂ reforming and its relation with titania bulk crystal structure”, *J. Catal.*, **230** [1], 75-85 (2005).

Balint Ioan, Akane Miyazaki, Ken-ichi Aika, “On the kinetic and structure sensitivity of lean reduction of NO with C₃H₆ over nanodispersed Pt crystals”, *Appl. Catal. B Environmental*, **59**, 72-81 (2005).

Zhixiong You, Koji Inazu and Ken-ichi Aika, “Barium Hexaaluminate as a Novel Promising Support for Ruthenium-based Ammonia Synthesis Catalysts”, *Chem. Lett.*, **34** [5], 692-693 (2005).

Kazuhiro Takanabe, Katsutoshi Nagaoka, Kentaro Nariai, and Ken-ichi Aika, “Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane”, *J. Catal.*, **232** [1], 268-275 (2005).

Tsukasa Tamai, Koji Inazu, and Ken-ichi Aika, “Decomposition of Dichlorodifluoromethane with Simultaneous Halogen Fixation by Vanadium Oxide Supported on Magnesium Oxide”, *Chem. Lett.*, **78** [8], 1565-1574 (2005).

K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Aika, "Improved resistance against coke deposition of titania supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane", *Catal. Lett.*, **102**, 153-157 (2005)

I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, "Kinetic aspects associated with the lean reduction of No with C₃H₆ over well-structured Pt nanocrystals" *React. Kinet. Catal. Lett.* **85**, 189-196 (2005)

T. Baba, A. Kobayashi, Y. Kawanami, K. Inazu, A. Ishikawa, T. Echizen, K. Murai, S. Aso, M. Inomata, "Characteristics of methoxycarbonylation of aromatic diamine with dimethyl carbonate to dicarbamate using a zinc acetate catalyst", *Green Chem.* **7**, 159-165 (2005)

- T. Baba, Y. Abe, K. Nomoto, K. Inazu, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, "Catalytic transformation of methane over In-loaded ZSM-5 zeolite in the presence of ethene", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4263-4268 (2005)
- T. Yoshida, M. Sasaki, F. Hirata, Y. Kawanami, K. Inazu, A. Ishikawa, K. Murai, T. Echizen, T. Baba, "Highly selective methoxycarbonylation of aliphatic diamines with methyl phenyl carbonate to the corresponding methyl N-alkyl dicarbamates", *Appl. Catal. A.*, **289**, 174-178 (2005)
- T. Ebiura, T. Echizen, A. Ishikawa, K. Murai, T. Baba, "Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst", *Appl. Catal. A.*, **283**, 111-116 (2005)
- T. Kameda, K. Asano, K. Inazu, Y. Hisamatsu, N. Takenaka, H. Bandow, "A novel technique to determine the rate constants for the gas-phase reactions of low-volatile compounds with OH radical using a relative-rate method in CCl₄ liquid phase-system", *Chem. Lett.*, **34**, 758-759 (2005)
- K. Huang, K. Iwakabe, M. Nakaiwa, A. Tsutsumi, "Towards further internal heat integration in design of reactive distillation columns-part I: The design principle", *Chemical Engineering Science*, Vol.**60**, p.4901-4914 (2005)
- T. Ohmori, Y. Weifang, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Amemiya, T. Yamaguchi, "On enzymatic pH oscillations in CSTR", *Chemical Physics Letters*, Vol.**407**(1-3), p.48-52 (2005)
- M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, "External heat integration for ternary mixture separation", *Proc. of 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS2005)*, Vol.III, p.1279-1286 (2005)
- M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, "External heat integration between distillation columns ", *Proc. of 7th World Congress of Chemical Engineering*, (CD), p.P1-003 (2005)
- K. Kataoka, H. Noda, T. Mukaida, M. Kaneda, N. Kuratani, H. Yamaji, M. Nakaiwa, A. De Rijke, "Non-equilibrium model of vapor condensation in a heat transfer tube for heat integrated distillation", *Proc. of 7th World Congress of Chemical Engineering*, (CD), p.P1-001 (2005)
- K. Horiuchi, Y. Shibata, K. Yanagimoto, K. Kataoka, M. Nakaiwa, T. Nakamura, A. De Rijke, "Computational energy-saving analysis of multi-component petroleum distillation in a commercial-scale heat integrated distillation column", *Proc. of 7th World Congress of Chemical Engineering*, (CD), p.P1-002 (2005)
- Y. Weifang, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Hayakawa, N. Ito, "Simulation of a Porous Ceramic Membrane Reactor for Hydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.30, No.10, p.1071-1079 (2005)
- K. Horiuchi, M. Yamamoto, K. Yanagimoto, K. Kataoka, M. Nakaiwa, "A Pilot Plant of Heat Integrated Distillation Column for Multi-Component Petroleum Distillation", *Proc. of the 7th International Conference on Separation Science and Technology -Between Korea and Japan-*, (CD), p.DL111 (2005)
- T. Mukaida, H. Noda, H. Yamaji, K. Kataoka, M. Nakaiwa, "Development of Heat Transfer Interface for Plate-Column-Type HiDiC Systems", *Proc. of the 7th International Conference on Separation Science and Technology -Between Korea and Japan-*, (CD), p.DL02 (2005)

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

①招待、口頭講演 (国内 169 件、海外 79 件)

(平成12年度)

Tsutsumi, A., Hydrogen Production from Hydrocarbon Resources by Thermochemical Recuperative Energy Conversion(Invited), *International Symposium on Chemical Engineering*, February 8-10, 2001, Cheju Island, Korea, (2001)

高谷勇次郎・安藤 功・川口麻衣子・川村広人・皆川尚久・堤 敦司, バイオマス炭化によるCO₂ 固定及びバイオマスエネルギー導入のシナリオ, 化学工学会第 66 年会、広島、2001 年4月2日

山口洋介・伏見千尋・堤 敦司, バイオマスの熱化学再生改質ガス化による水素製造, 化学工学会第 66 年会、広島、2001 年4月2日

伏見千尋・山口洋介・笹田慎太郎、堤 敦司, 熱化学再生ガス化による高効率水素製造, 第 20 回水素エネルギーシステム研究発表会、77-81、横浜、2000 年12月8日

堤 敦司, 炭素系資源からの水素製造の原理とその意義(招待講演), 日本学術振興会石炭利用技術第 148 委員会第 79 回研究会資料、11-18、東京、2001 年2月6日

堤 敦司、松田聡、幡野博之, 遠心流動層による超微粒子の流動化とその応用技術の展開(招待講演), 第6回流動層シンポジウム、313-320、前橋、2000 年12月7日

松田聡、幡野博之、村本知哉、堤 敦司, 遠心流動層によるナノパーティクルの高分散化, 化学工学会第 66 年会、広島、2001 年4月3日

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)

永岡 勝俊・岡村 雅人・高鍋 和広・秋鹿 研一, 高压メタン CO₂ リフォーミング反応におけるRu 触媒の担体効果(2), 第86回触媒討論会、鳥取大学、9月21日

清野健・秋鹿研一, 低温液相メタノール合成用ニッケル-ナトリウムメキシド複合触媒系の機能分離, 第86回触媒討論会A、鳥取大学、9月19日

永岡 勝俊・Kulathuier Seshan・秋鹿 研一, Pt 系触媒を用いたメタンからの合成ガス製造に関する研究, 第30回石油・石油化学討論会、東京ファッションタウンビル、11 月6日

清野 健・小林 英宣・秋鹿 研一, ニッケル-メキシド複合触媒系を用いた低温液層メタノール合成反応, 第30回石油・石油化学討論会、東京ファッションタウンビル、11 月6日

(平成13年度)

Fushimi, C., M. Goto, A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba, Hydrogen Production by Thermochemical Recuperative Energy Conversion of Coal, *7th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry*, May 13-16, 2001, Haikou, Hainan, China, 219-222 (2001)

Yamaguchi, Y., C. Fushimi and A. Tsutsumi, Hydrogen production by thermochemical recuperative energy conversion of biomass, *6th Japan-Korea Joint Symposium '01 on Hydrogen Energy*, October 18, 2001, Hiratsuka, Japan, 61-68 (2001)

Kuchonthara, P, S. Bhattacharya and A. Tsutsumi, Thermodynamic Analysis of High-Efficiency Fuel Cell and Gas Turbine Combination, *6th Japan-Korea Joint Symposium '01 on Hydrogen Energy*, October 18, 2001, Hiratsuka, Japan, 289-295 (2001)

Chen, W., H. Lin, A. Tsutsumi and K. Otawara, Influence of Column Scale on the Local Bubble Behavior in Bubble Column Reactors, *2001 AIChE Annual Meeting*, November 4-9, 2000, Reno, Nevada, (2001)

Lin, H., W. Chen, A. Tsutsumi and K. Otawara, Nonlinear Hydrodynamic Modeling of Multiphase Reactors by an Artificial Neural Network, *2001 AIChE Annual Meeting*, November 4-9, 2000, Reno, Nevada, (2001)

Fushimi, C., A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba, Low Temperature Rapid Heating Steam Gasification of Brown Coal, *18th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Newcastle, Australia, CD-ROM, ISBN 1-89077-18, December 3-7, 2001, 16-5 (2001)

Tsutsumi, A., *Frontiers of Energy Technology: Cogeneration and Coproduction (Invited)*, 3rd International Symposium of the Korean Institute of Gas, March 6, 2002, Seoul, Korea, 3-17 (2002)

伏見千尋、堤 敦司、林潤一郎、千葉忠俊、熱化学再生水蒸気ガス化による高効率水素製造 (1) 石炭, 化学工学会第 34 回秋季大会エネルギー部会シンポジウム、平成 13 年 9 月 28 日～30 日、札幌、1(1), 191-194 (2001)

山口洋介、伏見千尋、堤 敦司、熱化学再生水蒸気ガス化による高効率水素製造 (2) バイオマス, 化学工学会第 34 回秋季大会エネルギー部会シンポジウム、平成 13 年 9 月 28 日～30 日、札幌、1(1), 195-198 (2001)

伏見千尋、堤 敦司、林潤一郎、千葉忠俊、急速昇温石炭水蒸気ガス化機構の解明, 第 38 回石炭科学会議、平成 13 年 11 月 13 日～14 日、仙台、179-182 (2001)

林海燕、陳衛、堤 敦司、ニューラルネットワークを用いた多相系反応器の非線形流動モデル, 第7回流動層シンポジウム、平成 13 年 12 月 4 日～5 日、淡路、587-592 (2001)

堤 敦司、水素の物質的および化学熱力学的特徴の本質的理解とこれを活用した新しい利用形態の可能性」(招待講演), 機械学会 RC166 部会、平成 13 年 6 月 15 日、東京ガス(東京)

堤 敦司、エネルギーと物質のコプロダクションによる省エネルギー技術」(招待講演), 粉体工学会東京談話会平成13年度第1回(通算120回)見学講演会、平成 13 年 5 月 15 日、三菱重工横浜研究所(横浜)

堤 敦司、チャー併産ガス化: エネルギーと物質のコプロダクション」(招待講演), 日本エネルギー学会ガス化部会、平成 13 年 7 月 11 日、日本エネルギー学会会議室(東京)

堤 敦司、深夜余剰エネルギーの化学エネルギーへのシフト: コプロダクションによる革命的省エネルギー技術」(招待講演), 化学工学北海道懇話会、平成 13 年 9 月 5 日、ホテルモントレー札幌エーデルホフ(札幌)

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 (招待講演), 第10回東北大学素材工学懇談会、平成 13 年 11 月 29 日～30 日、東北大学多元物質科学研究, (仙台)

堤 敦司, バイオマス利用による循環型社会の構築に向けて」(招待講演), バイオマス関連部会・研究会合同交流会、平成 14 年 2 月 1 日、京都リサーチパーク(京都)

堤 敦司, エネルギーと物質のコプロダクション, INCHEM TOKYO 2001, 平成 13 年 11 月 27 日、東京

永岡 勝俊, K. Seshan, J. A. Lercher, 秋鹿 研一, Carbon Deposition on Supported Noble Metal Catalysts During Carbon Dioxide Reforming of Methane, 日韓触媒シンポジウム Young Scientists Poster Session, 予稿集, 209-212 (2001)

高鍋 和広, 永岡 勝俊, 秋鹿 研一, 高圧メタン CO₂ リフォーミング反応用 Co/TiO₂ 触媒の開発, 第 88 回触媒討論会, 4E25, 討論会 A 予稿集, 360 (2001)

高鍋 和広, 永岡 勝俊, 秋鹿 研一, メタン CO₂ リフォーミング反応用 Co/TiO₂ 触媒における反応圧の影響, 第 31 回石油・石油化学討論会, B42, 予稿集, 79-80 (2001)

藤本 真司, 格子酸素不足条件下での炭素析出特性, 化学工学会第 67 年会、平成 14 年 3 月 28 日、福岡

幡野博之, 固気系流動層における粒子飛び出し及ぼす気泡会合挙動, 混相流シンポジウム 2001, 平成 13 年 7 月 13 日、北九州

倉本 浩司, カルシウム CO₂ 吸収剤の熱分解-高圧炭酸化繰り返し反応に関する実験的検討, 化学工学会第 67 年会、平成 14 年 3 月 29 日、福岡

藤本真司, 流動層によりバイオマス等からのガス(H)とチャー(C)の併産技術に関する研究, 第 1 回コプロワークショップ、平成 13 年 12 月 14 日、学士会館本館

藤本 真司, 金属複合化粒子を用いた媒体循環反応特性, 化学工学会 第 34 回秋季大会、平成 13 年 9 月 30 日、札幌

○中岩勝, 内部熱交換型蒸留塔による省エネルギー, 化学工学会第 66 年会, 広島大学(東広島市), (2001/4/2)

中岩勝, 内部熱交換型蒸留塔 (HIDiC) の開発, 日本学術振興会 プロセスシステム工学第 143 委員会講演会、平成 13 年 5 月 11 日、静岡大(浜松市)

高松武一郎、中岩勝, HIDiC の省エネルギー性に関する一考察, 化学工学会第 34 回秋季大会、平成 13 年 9 月 28 日、北大(札幌市)

○中岩勝, 内部熱交換型蒸留塔 (HIDiC) の開発, 日本学術振興会 プロセスシステム工学第 143 委員会講演会, 静岡大(浜松市), (2001/5/11)

○高松武一郎、中岩勝, HIDiC の省エネルギー性に関する一考察, 化学工学会第 34 回秋季大会, 北大(札幌市), (2001/9/28)

○中岩勝, 内部熱交換型革新的蒸留塔 (HIDiC), 国際新技術フェア 2001, 東京, (2001/11/13)

- 中岩勝, 内部熱交換型蒸留塔 (HIDiC) の開発, INCHEM TOKYO 2001, 東京, (2001/11/27)
- 中岩勝, コプロダクションエネルギー解析システム, 第1回コプロワークショッ「コプロダクションによる革新的省エネルギーと新産業創生」, 学士会館(東京), (2001/12/14)
- 黄克謹、遠藤明、大森隆夫、秋谷鷹二、中岩勝, 動特性が非対称なプロセスのモデリング, 第 51 回理論応用力学講演会, 日本学術会議(東京), (2002/1/23)
- 大森隆夫、遠藤明、秋谷鷹二、中岩勝, 温度変動操作条件下における固定層触媒反応器の動的挙動, 第 51 回理論応用力学講演会, 日本学術会議(東京), (2002/1/23)
- 中岩勝, エネルギー・物質併産プロセス評価解析システムの開発状況, 第2回エネルギー・物質併産プロセス評価解析システム開発に係るシステム検討委員会, (財)省エネルギーセンター(東京), (2002/3/12)
- 中岩勝、阿曾一正、中西俊成、野田秀夫、松原五作、中村隆夫、高松武一郎, 内部熱交換型蒸留塔(HIDiC)技術の実用化開発, 化学工学会 第 67 年会, 福岡工業大学(福岡), (2002/3/27)
- 大森隆夫、遠藤明、秋谷鷹二、中岩勝, 反応器ネットワークシステムの動的挙動, 化学工学会 第 67 年会, 福岡工業大学(福岡), (2002/3/29)

(平成 14 年度)

- 堤 敦司、コプロダクションによる新エネルギー産業創出の可能性、FCH 技術懇談会、平成 14 年 6 月 24 日 (月)、関西電力総合技術研究所 (大阪)
- 堤 敦司、石炭利用コプロダクションの展開、第 35 回クリーン・コール・セミナー：(財)石炭利用総合センター、平成 15 年 2 月 19 日 (水)、四谷主婦会館プラザエフ
- 池田雅広、志岐直哉、陳 衛、堤 敦司、超臨界サスペンション噴出法によるサブミクロン粒子のコーティング、2002 年粉体工学会度秋期研究発表会、11 月 14 日～15 日、幕張メッセ国際会議場, 146-147 (2002)
- 林海燕、陳衛、堤 敦司、ニューラルネットワークを用いた循環流動層の流動モデル 第 8 回流動層シンポジウム、小倉、12 月 5-6 日、2002 年、344-349 (2002)
- 伏見千尋、荒木健一、山口洋介、堤敦司、熱天秤を用いたバイオマスの急速昇温水蒸気ガス化の検討、日本エネルギー学会 80 回記念大会 2002 年 8 月 1-2 日 (東京)
- 山口洋介、伏見千尋、堤 敦司、ベルトコンベア型ガス化装置を用いたバイオマス水蒸気ガス化機構の解析、第 35 回化学工学会秋季大会 2002 年 9 月 18-20 日 (神戸)
- Kuchonthara, P. and A. Tsutsumi, Integration and Design of SOFC-GT Combined Systems with Energy Recuperation, 第 22 回水素エネルギー協会大会、東京、2002 年 12 月 11-12 日、227-230 (2002)
- 藤田 敬祐・永岡 勝俊・秋鹿 研一、プロパンスチームリフォーミング反应用遷移金属系触媒の開発、日本化学会第 81 春季年会, 1C1-25, 講演予稿集 I p104, 2002

北原 麻衣・稲津 晃司・秋鹿 研一、担持白金触媒上でのアンモニアイオンと硝酸イオンの同時湿式分解、日本化学会第 81 春季年会, 1C5-27, 講演予稿集 I p151, 2002

松土 直子・古澤 毅・小淵 存・秋鹿 研一、NO_x とパーティキュレート同時除去用 Pt 触媒の基礎研究、日本化学会第 81 春季年会, 2C5-29, 講演予稿集 I p155, 2002

高鍋 和広・永岡 勝俊・秋鹿 研一、メタンのドライリフォーミング反应用チタニア担持コバルト触媒における遷移金属添加効果、日本化学会第 81 春季年会, 2PA-014, 講演予稿集 I p578, 2002

游 志雄・バリント イアン・秋鹿 研一、逆ミセル法による耐熱性アルミナナノ粒子の合成：Ba の添加効果、日本化学会第 81 春季年会, 3C5-50, 講演予稿集 I p170, 2002

Ioan Balint・游 志雄・秋鹿 研一、乳化逆ミセル法を介した耐熱高表面積アルミナの調製：バリウム添加効果、89 回触媒討論会, 2B12(B1), 触媒 Vol.44 No.2 p149-151, 2002

永岡 勝俊・高鍋 和広・秋鹿 研一、高圧メタン CO₂ リフォーミング反应用 Co/TiO₂ 触媒の調整および活性化：第三成分添加効果, 第 89 回触媒討論会, 1P21, 討論会 A 予稿集 p20, 2002

玉井 司・稲津 晃司・秋鹿 研一、修飾した MgO による CFC12 のハロゲン吸収分解反応、第 89 回触媒討論会, 2P31, 討論会 A 予稿集 p82, 2002

玉井 司・稲津 晃司・秋鹿 研一、MgO を用いたフロンハロゲン吸収分解材料の開発、第 90 回触媒討論会, 1B06, 触媒 Vol.44 No.6 p453-455, 2002

小林 英宣・平本 大輔・秋鹿 研一、液相低温メタノール合成用触媒の不均一化、第 90 回触媒討論会, 1P03, 討論会 A 予稿集 p3, 2002

藤田 敬祐・永岡 勝俊・秋鹿 研一、プロパンスチームリフォーミング反应用触媒の開発、第 90 回触媒討論会, 1P14, 討論会 A 予稿集 p13, 2002

Zhixiong You, Ioan Balint, and Ken-ichi Aika, Synthesis of thermally stable nanostructured alumina composites and their application for catalytic combustion of methane, 第 90 回触媒討論会, 2P25, 討論会 A 予稿集 p47, 2002

鈴木 博宗・Ioan Balint・稲津 晃司・秋鹿 研一、バリウム添加ナノ α -アルミナに担持したルテニウム触媒によるアンモニア合成、第 90 回触媒討論会, 3E04, 討論会 A 予稿集 p150, 2002

東原 豪・稲津 晃司・秋鹿 研一、高比表面積希土類酸化物担持ルテニウム触媒でのアンモニア合成の研究、第 90 回触媒討論会, 3E05, 討論会 A 予稿集 p151, 2002

井上 由美子・劉 醇一・諸藤 健太郎・秋鹿 研一、金属酸化物への水吸着を用いた低温廃熱利用、第 90 回触媒討論会, 3E25, 討論会 A 予稿集 p171, 2002

松土 直子・古澤 毅・稲津 晃司・小淵 存・秋鹿 研一、NO_x とパーティキュレート (PM)同時除去用 Pt 触媒の基礎研究(2)-Pt と PM の接触効率の影響-、第 90 回触媒討論会, 3G16, 討論会 A 予稿集 p250, 2002

劉 醇一・秋鹿 研一、アンモニア吸蔵における金属ハロゲン化物の複合効果、第 90 回

触媒討論会、3G28、討論会 A 予稿集 p260、2002

高鍋 和広・永岡 勝俊・秋鹿 研一、メタンの CO₂ リフォーミング反应用 CoNi/TiO₂ 触媒の特性とキャラクター化、第 90 回触媒討論会、4G21、討論会 A 予稿集 p276、2002

藤田 敬祐・永岡 勝俊・秋鹿 研一、プロパンスチームリフォーミング反应用モリブデン炭化物触媒の開発、第 32 回石油・石油化学討論会、C33、p209-210、2002

秋鹿 研一・平本 大輔、Raney Cu-NaOCH₃ 複合触媒を用いた低温液相 CH₃OH 合成、第 32 回石油・石油化学討論会、C43、p223、2002

玉井 司、稲津 晃司、秋鹿 研一、フロンのハロゲン吸収分解用 MgO 系材料の開発、第 12 回ハロゲン関連物質触媒討論会予稿集；J. Ecotechnol. Res., 8, 294, 2002

○中岩勝，“Design of separation and reaction co-production systems”，第 2 回「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」研究領域シンポジウム，東京（2002/9/30）

○中岩勝、黄克謹、大森隆夫，“（展望講演）熱統合型蒸留プロセスのダイナミック特性”，化学工学会 第 35 回秋季大会，神戸市（2002/9/18）

○巽浩之、R. Tainsh、中岩勝，“エネルギー・物質併産プロセスの統合ピンチ解析手法の開発”，化学工学会 第 68 回年会，東京（2003/3/23）

○中岩勝、大関彰一郎、大谷繁、吉川朝郁，“エネルギー・物質併産プロセスの評価解析システムの開発”，化学工学会 第 68 回年会，東京（2003/3/23）

（海外）

Tsutsumi, A., Co-production of Energy and Materials from Biomass Resources (Invited), *German-Japanese Symposium on Transdisciplinarity- a new philosophical approach for balancing production consumption an environment*, October 25, 2002, Cottbus, Germany, (2002)

Fushimi, C., K. Araki, Y. Yamaguchi and A. Tsutsumi, Hydrogen Production from Biomass by Thermochemical Recuperative Energy Conversion, *14th World Hydrogen Energy Conf.*, Montreal, Canada, June, 9-13, 2002, CD-ROM, ISBN 2-9214505-60-1, C2.4d, (2002)

Iwatsuki, J., M. Ikeda, W. Chen and A. Tsutsumi, A NANO-COATING PROCESS BY THE RAPID EXPANSION OF SUPERCRITICAL SUSPENSIONS IN IMPINGING-STREAM REACTORS, *World Congress on Particle Technology 4*, Sydney, Australia, July 21-25, 2002, CD-ROM, ISBN 085 825 7947, Paper No. 704 (2002)

Kuchonthara P., A. Tsutsumi and S. Bhattacharya, High-Efficient Power Generation System with Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Combination: Comparison of the Combined System with Various Enhanced Gas Turbine Cycles, *19th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, CD-ROM, ISBN 1-89077-19-S, September 23-27, 2002, 34-1 (2002)

Fushimi, C., A. Tsutsumi, J.-i. Hayashi and T. Chiba, Steam Gasification Characteristics of Coal with Rapid Heating using a Thermogravimetric Reactor, *19th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, USA, CD-ROM, ISBN 1-89077-19-S, September 23-27, 2002, 50-4 (2002)

Tsutsumi, A., Nanocoating by using Supercritical Fluid Technology, *Nano-Materials Workshop for Energy and Environmental Applications*, February 3, 2003, Brisbane, Australia (2003)

I. Balint, A. Miyazaki, and K. Aika, No Reduction by CH₄ over Well-Structured Pt Nanocrystals Supported on γ -Al₂O₃, *Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4) Program and Abstracts*, O-B6, p21, 2002

T. Furusawa, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, and K. Aika, Selective Reduction of NO to N₂ in the Presence of Oxygen over Supported Silver Catalysts, *Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4) Program and Abstracts*, P-157, p245, 2002

K. Aika, Z. You, and I. Balint, Novel Synthesis Method of Thermally Stable Nanostructured Alumina Using Reverse Microemulsion Technique, *Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4) Program and Abstracts*, P-305, p271, 2002

K. Nagaoka, K. Takanabe, K. Fujita, and K. Aika, Co/TiO₂ Catalysts for the Dry Reforming of Methane, *Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT 4) Program and Abstracts*, P-339, p305, 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)”, 15th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2000), Praha, Czech Republic (2002/8/27)

M. Nakaiwa, ○K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu, “Researches on heat-integrated distillation columns”, International Conference on Distillation & Absorption, Baden-Baden, Germany (2002/10/1)

○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”, Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 京都市 (2002/10/3)

○S. Ohzeki, S. Ohtani, T. Yoshikawa, M. Nakaiwa, “Development of evaluation system for co-production processes”, The Fifth International Conference on EcoBalance, つくば市 (2002/11/7)

○M. Nakaiwa, K. Huang, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Takamatsu, “Applying heat-pump principle to distillation columns: the creation of an ideal HIDiC”, 7th International Energy Agency Heat Pump Conference, 北京 (2002/5/21)

(平成15年度)

堤 敦司、原子力高度技術研究会「原子力将来技術に関する研究」
「熱化学水素製造技術の原理と展望」

平成15年3月17日(月)、産業創造研究所

池田 雅弘、志岐 直哉、陳 衛、堤 敦司、超臨界サスペンション噴出法によるナノ粒子のコーティング、化学工学会第68年会、2003年3月23日(日)～25日(火)(東京)、B117 (2003)

古澤 毅、堤 敦司、Co-MgO固溶体触媒によるナフタレンのスチームリフォーミン

グに関する研究, 化学工学会第68年会、2003年3月23日(日)~25日(火)(東京)、E317、(2003)

石原大地、氏峰 潔、古澤 毅、堤 敦司、三次元電極における水素吸蔵合金の水素吸蔵特性に関する研究, 化学工学会第68年会、2003年3月23日(日)~25日(火)(東京)、E318 (2003)

堤 敦司、特別講演「21世紀エネルギー技術の新展開 —コプロダクションによる新産業創生—」、火薬学会2003年度年会、平成15年5月16日(木)、学術総合センター一橋記念講堂

堤 敦司、エネルギーと物質の循環操作に基づく省エネルギー型プロセス設計【展望講演】、化学工学会第36回秋季大会、仙台、平成15年9月12日(金)~14日(日)、J2A07 (2003)

松田聡、堤敦司、ナノ粒子流動層【展望講演】、化学工学会第36回秋季大会、仙台、平成15年9月12日(金)~14日(日)、R3A05 (2003)

氏峰 潔、堤 敦司、炭化鉄電池の三次元電極構造と電気化学特性, 化学工学会第36回秋季大会、仙台、平成15年9月12日(金)~14日(日)、B2A07 (2003)

池田雅弘、志岐直哉、陳 衛、堤 敦司、超臨界サスペンション噴出法によるナノ粒子のコーティング, 化学工学会第36回秋季大会、仙台、平成15年9月12日(金)~14日(日)、, R3P04-(2003)

堤 敦司、「バイオエネルギー利用による循環型社会の構築に向けて」、先端技術講演会、平成15年9月18日(金)、広島市産業技術センター

堤 敦司、「コプロダクションと地球温暖化対策」、第37回日本芳香族工業会大会、平成15年10月23日(木)、金沢、ホテル六華苑

池田雅弘、志岐直哉、陳 衛、堤 敦司、超臨界サスペンション噴出法によるナノ粒子のコーティング, 2003年度粉体工学会秋期研究発表会、10月21日(火)~22日(水)、大阪、コスモスクエア国際交流センター、A-3、(2003)

堤 敦司、「燃料電池技術の進展と未来社会での位置付け」、INCHEM TOKYO 2003 技術会議、平成15年11月6日(木)、東京、東京ビッグサイト

堤 敦司、「石炭からの水素製造技術の新展開」, 「最近の化学工学 55」講習会: 21世紀の循環型社会を支えるエネルギー化学工学、平成15年12月12日(金)、東京、東京農工大学工学部

A. Tsutsumi, Applications of RESS Technique for Particulate, *Particle Technology Seminar at Chulalongkorn University*, Bangkok, Thailand, December 23 2003, (2003)

Tsutsumi, A., Nanocoating by using Supercritical Fluid Technology, *Nano-Materials Workshop for Energy and Environmental Applications*, February 3, 2003, Brisbane, Australia (2003)

Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Nonlinear Dynamic Analysis of the Local Heat Transfer Behaviour in Three-phase Reactors, *Chemical Reactor Engineering: Meeting the Challenges for New Technology*, Quebec City, Canada, June 29-July 4, 2003 (2003)

Chen, Wei, MinHan Han, Zhe Cui, Yong Jin and Atsushi Tsutsumi, Liquid Phase Alkylation of Benzene with Long-chain Olefin over Zeolite Catalyst: Deactivation and Regeneration, *Chemical Reactor Engineering: Meeting the Challenges for New Technology*, Quebec City, Canada, June 29-July 4, 2003 (2003)

Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Local Bubble Dynamics and Macroscopic Flow Structure in Bubble Columns with Different Scales, *6th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering*, Vancouver, B.C., Canada, August 17-20, 2003 (2003)

Yamaguchi, Y., C. Fushimi, T. Furusawa and A. Tsutsumi, Steam Gasification of Cellulose by Continuous Cross-Flow Moving Bed Type Differential Reactor, *226th ACS National Meeting*, New York, NY, September 7-11, 2003, 48(2), 596-597 (2003)

Furusawa, T. and A. Tsutsumi, Development of Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Naphthalene Derived from Biomass Gasification, *3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis*, October 12-15, 2003, Dalian, China, Vol. I, 100-101 (2003)

Chen, W. and A. Tsutsumi, Wavelet and chaos analyses of dynamic flow pattern in bubble columns, *6th Japanese/German Symposium on Bubble Columns*, November 11-14, 2003, Nara, Japan, pp.73-77 (2003)

Shiki, Naoya, Masahiro Ikeda, Wei Chen, and Atsushi Tsutsumi, Nanocoating by using Supercritical Fluid Technology, *AIChE 2003 Annual Meeting*, November 16-21, 2003, San Francisco, CA, 3d, (2003)

Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Analysis of Coherent Flow Structures in Bubble Column Reactors Based on Local Bubble Dynamics, *AIChE 2003 Annual Meeting*, November 16-21, 2003, San Francisco, CA, 519f, (2003)

Matsuda, S. and A. Tsutsumi, Reactivity of Nanoparticle Agglomerates in Fluidized Beds, *AIChE 2003 Annual Meeting*, November 16-21, 2003, San Francisco, CA, 42b, (2003)

Kuchonthara, P. and A. Tsutsumi, Energy-recuperative integrated gasification and gas turbine combined power generation system using biomass, *8th Japan-China Symposium on Coal and CI Chemistry*, December 8-11, 2003, Kitakyushu, Fukuoka, pp. 131-132 (2003)

Shiki, N., M. Ikeda, W. Chen and A. Tsutsumi, Nanocoating by Using Supercritical Fluid Technology, *2nd Asian Particle Technology Symposium (APT2003)*, Penang, Malaysia, December 17-19, 2003, Vol. 1, 207-211 (2003)

K. Inazu, N.D. Vu, K. Aika, Y. Hisamatsu, High-performance liquid chromatography with on-line reduction and fluorescence detection for determination of nitrated polycyclic aromatic compounds in airborne particles, *Abstract of Papers 19th Intl. Symp. Polycycl. Aromat. Compound.*, 55 (2003).

I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, NO/CH₄ reaction over nano-dispersed Pt particles, *Sixth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control*, Brussels, Belgium, Nov., (2003).

K. Aika, H. Kobayashi, Low temperature liquid phase methanol synthesis: comparison of nickel-sodium methoxide system with copper-ion exchanging resin system, *Gratama Workshop 2003*, Utrecht, The Netherlands, May 12-15, 2003, Chemistry and Chemical Technology for a Sustainable Society.

K. Takanabe, K. Seshan, L. Lefferts, K.Aika, Catalytic steam reforming of model oxygenate

compounds present in bio-oil to hydrogen, *Gratama Workshop 2003*, Utrecht, The Netherlands, May 12-15, 2003, Chemistry and Chemical Technology for a Sustainable Society.

I. Balint, K. Aika, The chemical state of the Ru nanoparticles during partial oxidation of methane, *ROMPHYSICHEM 11 (11th Physical Chemistry Conference with International Participation)*, Sep. 2-5, 2003, Romania.

成相健太郎・高鍋和広・永岡勝俊・秋鹿研一, カーボンフリーメタンリフォーミング用 Co-Ni/TiO₂ 触媒を用いたスチームと CO₂ の反応性の比較・検討 (ポスター発表), 第 91 回触媒討論会, 1P20, 第 91 回触媒討論会討論会 A 予稿集 p20, 2003/3/26,27, 横浜国立大学.

成相健太郎・高鍋和広・秋鹿研一, 高圧メタンリフォーミング反応用 Co-Ni/TiO₂ 触媒の調製法の検討 (口頭発表 A), 第 92 回触媒討論会, 4H07, 第 92 回触媒討論会討論会 A 予稿集 p359, 2003/9/18-21, 徳島県郷土文化会館・徳島大学工学部.

根本麻美, 稲津晃司, 秋鹿研一, 倉重充彦, 荒川裕則, チタニアナノチューブを用いた色素増感型太陽電池の研究, 第 12 回日本エネルギー学会大会, 2003/7/30, 北海道大学.

三上仁志, 稲津晃司, 秋鹿研一, Ahmadi Reza, Zekordi Seyed Madjid, Sadeghzadeh Ahari Jafar, 鈴木信一, 反応速度解析によるメタン酸化カップリング用酸化触媒の反応性予測と評価, 第 92 回触媒討論会, 4H21, 第 92 回触媒討論会討論会 A 予稿集, p370, 2003/9/18-21, 徳島県郷土文化会館・徳島大学工学部.

玉井司, 稲津晃司, 秋鹿研一, CaO 系材料を用いたフロン 12 のハロゲン吸収分解反応, 第 92 回触媒討論会, 3K26, 第 92 回触媒討論会討論会 A 予稿集 p482, 2003/9/18-21, 徳島県郷土文化会館・徳島大学工学部.

玉井司・稲津晃司・秋鹿研一, MgO を用いたフロン 12 のハロゲン吸収分解材料の開発, 日本化学会第 83 回春季年会, 2E313, 講演予稿集 I P194, 2003/03/18-21, 早稲田大学.

玉井司・稲津晃司・秋鹿研一, An FT-IR study of CFC12 decomposition with simultaneous halogen fixation by vanadium oxides supported on magnesium oxide and partially fluorinated magnesium oxides, 第 9 回日韓触媒シンポジウム, P-139, 講演予稿集 P395-396, 2003/05/14-17, Pohang, Korea.

Zhixiong You, Ioan Balint, and Ken-ichi Aika, Synthesis of Thermally stable Mesostructured Alumina Nanocomposites by Reverse Microemulsion Route (Oral and poster presentation), *The 9th Korean-Japan Symposium on Catalysis*, SO-4 & P-145, Extended Abstracts, p33, 2003/5/14-17, Pohang, Korea.

游志雄・Ioan Balint・秋鹿研一, Mesostructured Cs₂₀-MnO_x-Al₂O₃ nanocomposites synthesized with microemulsion method and their application for catalytic combustion of methane (ポスター発表), 第 91 回触媒討論会, 1, P17, 討論会 A 予稿集 p 17, 2003/3/26-27, 横浜国立大学.

游志雄・Ioan Balint・秋鹿研一: Synthesis of thermally stable mesostructured alumina nanocomposites and their applications to catalytic combustion of methane (B 発表), 第 92 回触媒討論会 2B13, 触媒, P545, 2003/9/18-21, 徳島大学.

松永有樹, 揖斐直子, 宮下芳太郎, 泉 康雄, 秋鹿研一, 藤澤清史, 岡本健一: かさ高い

アルキルチオール配位子を用いた亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体の構造と性質; 第 13 回金属の関与する生体関連反応シンポジウム講演予稿集, 70 - 71 (2003).

Dilshad Masih, 秋鹿研一, 泉 康雄, 清田佳美: 微量ヒ素吸着用鉄-モンモリロナイトの開発とサイト構造の研究; 日本化学会第 83 春季年会講演予稿集, <I>, 367 (2003).

齋藤哲宏・稲津晃司・秋鹿研一・久松由東, ニトロアレーンの捕集方法についての検討: ハイボリュームエアサンプラーによる捕集(口頭発表), 日本化学会第 83 春季年会, 1F1-33, 予稿集 I p204, 2003/3/18-21, 早稲田大学, 西早稲田キャンパス).

齋藤哲宏・稲津晃司・秋鹿研一・久松由東, 強直接変異原性 3-ニトロベンズアントロンの大気浮遊粒子中濃度と直接変異原性への寄与(口頭発表)第 44 回大気環境学会年会, 3L0945, 予稿集 p670,2003/9/24-26, 京都大学総合人間学部).

諸藤 健太郎・劉 醇一・井上 美子・秋鹿 研一, 金属塩添加水吸着型蓄熱材の水吸着挙動 (口頭発表), 日本化学会第 83 春季年会, 4H1-44, 講演予稿集 I p 367, (2003).

諸藤 健太郎・劉 醇一・井上 由美子・永井 恒輝・秋鹿 研一, 金属塩添加多孔体を用いた廃熱オフライン輸送用水吸着型蓄熱材の開発 (ポスター発表), 第 17 回日本吸着学会研究発表会, P-09, 講演要旨集 p57, (2003).

諸藤 健太郎・劉 醇一・井上 由美子・永井 恒輝・秋鹿 研一, 廃熱オフライン輸送用水吸着型蓄熱材の開発 (口頭発表), 第 33 回石油・石油化学討論会, B02, 講演要旨 p 15, (2003).

劉 醇一, 秋鹿 研一, 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, 日本化学会第 83 春季年会, 3B316, 東京 (2003).

劉 醇一, 井上由美子, 諸藤健太郎, 永井 恒輝, 秋鹿 研一, 水吸着蓄熱用多孔体への金属塩添加効果, 第 92 回触媒討論会 A, 2P29, 徳島 (2003).

劉 醇一, 井上由美子, 諸藤健太郎, 永井 恒輝, 秋鹿 研一, 廃熱オフライン輸送用水吸着型蓄熱材の開発 (1) 金属酸化物系材料の水吸脱着挙動, 第 33 回石油・石油化学討論会, B01, 大阪 (2003).

C. Y. Liu, K. Morofuji, Y. Inoue, and K. Aika, Water Sorption on Metal Salt Containing Material as a Waste Heat Transfer Mediator, *The 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-3)*, P-039, Dalian (2003).

湊 丈俊・須崎友文・白木 將・加藤浩之・川合真紀・秋鹿研一, 光電子分光法と STM を用いた Au/TiO₂(110)モデル触媒の電子状態の研究(口頭発表), 日本化学会第 83 春季年会, 1J4-31, 講演予稿集 I p439, (2003).

Taketoshi Minato, Tomofumi Susaki, Susumu Shiraki, Hiroyuki S. Kato, Maki Kawai, Ken-ichi Aika, Electronic interaction between TiO₂(110) surfaces and Au clusters investigated by PES and STM (Poster Session), *ECOSS 22*, 17208, Book of abstracts, p110, (2003).

湊 丈俊, 須崎友文, 白木 將, 道祖尾恭之, 金 有洙, 加藤浩之, 川合真紀, 秋鹿研一, Au/TiO₂(110)の電子状態: TiO₂(110)上酸素欠損と Au クラスターの電子的相互作用 (ポスター発表), 分子構造総合討論会 2003, 1Pa108, 講演予稿集なし (CD-ROM のみ) .

秋鹿研一, 李恩淑, 西窪誠, 清野健, 小林英宣, 平本大輔, 稲津晃司, 低温液相メタノール合成用触媒の設計: ニッケル (又は銅) -メトキシド系複合触媒の作用, 第 91 回触媒討論会 B, 2A04(TB2), 講演予稿集 p126-128, 2003/3/26-27, 横浜国立大学.

○K. Huang, T. Miyata, M. Nakaiwa, A. Endo, T. Ohmori, T. Akiya, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, “Effectively Conducting Process Design for Reactive Distillations”, 分離技術年会 2003, 日大理工学部船橋校舎 (船橋市) (2003/6/6)

○中西俊成、阿曾一正、高松武一郎、中岩勝、黄克謹, “shell&tube 熱交縦型の濡れ壁塔式 HIDiC の実験的・シミュレーション的検討”, 分離技術年会 2003, 日大理工学部船橋校舎 (船橋市) (2003/6/6)

○中岩勝, “温暖化対策技術としての内部熱交換型蒸留塔(HIDiC)開発”, 化学工学会 第 36 回秋季大会, 仙台市 (2003/9/12)

○大森隆夫, 中岩勝, 早川孝, 伊藤直次, “膜反応器による水素製造プロセスのシミュレーション”, 化学工学会 第 36 回秋季大会, 仙台市 (2003/9/12)

○Yu Weifang, Hidajat Kus, Ray Ajay, T. Ohmori, “Optimal Design of Reactive Simulated Moving Bed and Varicol Processes”, 化学工学会 第 36 回秋季大会, 仙台市 (2003/9/13)
中岩勝, 〇巽浩之, Tainsh Richard, “エネルギー・物質併産プロセスの統合ピンチ解析ツールの開発”, 化学工学会 第 36 回秋季大会, 仙台市 (2003/9/13)

○Yu Weifang, T. Ohmori, M. Nakaiwa, T. Hayakawa, N. Itoh, “Simulation of Membrane Reactor for Hydrogen Production”, IUMRS-ICAM2003, 横浜市 (2003/10/13)

○中岩勝, “コプロダクションによる高効率システムの構築と評価”, 第 3 回コプロワークショップ「コプロダクションによる革新的省エネルギーと新産業創世」, 東京 (2003/11/5)

○大関彰一郎、中岩勝、大谷 繁、吉川朝郁、松野泰也、巽 浩之, “エネルギー・物質併産プロセス評価解析システムの開発”, 第 33 回石油・石油化学討論会, 大阪 (2003/11/17)

○巽 浩之、中岩勝、Richard Tainsh, “エネルギー系と物質系の統合ピンチ解析手法の開発”, 第 33 回石油・石油化学討論会, 大阪 (2003/11/17)

○中岩勝, “産業間に連携における効果の評価ツールについて”, 産業間連携のあり方に関する調査研究委員会, 東京 (2003/12/10)

○中岩勝、秋谷鷹二、遠藤明、大森隆夫、山本拓司、黄克謹, “内部熱交換型蒸留塔(HIDiC)の開発”, 分離技術年会 2003, 日大理工学部船橋校舎 (船橋市) (2003/6/7)

○M. Nakaiwa, K. Huang A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, T. Akiya, “Exergetic Analysis of a Heat-Integrated Distillation Column: A Co-Production Interpretation”, 4th. European Congress of Chemical Engineering (ECCE-4), Granada, Spain (2003/9/22)

○中岩勝, “コプロダクションプロセスの統合ピンチ解析”, 第 2 回環境調和技術研究部門研究発表会, 東京 (2003/11/4)

(平成 16 年度)

W. Chen, A. Tsutsumi, H. Lin, K. Otawara, Neural Network Approach to the Prediction of Nonlinear Dynamics in a Circulating Fluidized Bed, International Conference on Multiphase Flow (ICMF-2004), May 30 - June 4, 2004, Yokohama Pacifico Conference Center, JAPAN, (2004)

Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Influence of scale on fluid dynamic behaviour in bubble column reactors, 18th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, June 6-9, 2004, Chicago, Illinois, (2004)

Tsutsumi, A., Hydrogen as Exergy Carrier (Keynote Lecture), 15th World Hydrogen Energy Conf., June 27-July 2, 2004, Yokohama, Japan, (2004)

Ujimine, K., and A. Tsutsumi, Electrochemical hydrogen storage of aligned carbon nanotubes synthesized with thermal-CVD method, 15th World Hydrogen Energy Conf., June 27-July 2, 2004, Yokohama, Japan, (2004)

Nakanishi, H., M. Hisa, A. Tsutsumi and T. Akiyama, Coproduction of Hydrogen and Iron at Low Temperatures (573 K) Using Iron Carbide, 15th World Hydrogen Energy Conf., June 27-July 2, 2004, Yokohama, Japan, (2004)

Furusawa, Takeshi, and Atsushi Tsutsumi, Development of Cobalt Catalysts for Steam Reforming of Naphthalene derived from Biomass Gasification, 15th World Hydrogen Energy Conf., June 27-July 2, 2004, Yokohama, Japan, (2004)

Tsutsumi, A., Advanced IGCC/IGFC Using Exergy Recuperation Technology, Advanced Clean Coal Technology International Symposium 2004, September 2, 2004, Tokyo, Japan, II-1-26 (2004)

Suzuki, M., T. Furusawa, A. Tsutsumi, Y. Yamaguchi and C. Fushimi, Tar Evolution in Steam Gasification of Biomass, 21th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, Japan, CD-ROM, ISBN 1-89077-21-7, September 13-17, 2004, 14-5 (2004)

Nijubu, A., T. Shimada¹, N. Sonoyama¹, H. Nishikawa¹, H. Yanase¹, J.-i. Hayashi, T. Chiba¹ and A. Tsutsumi, Tar Evolution in Steam Gasification of Biomass, 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, October 17-21, 2004, 1P02-003 (2004)

Kuchonthara, P. and A. Tsutsumi, Energy-Recuperative Coal-Integrated Gasification/Gas Turbine Power Generation System, 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, October 17-21, 2004, 1P02-029 (2004)

Suzuki, M., Y. Yamaguchi, C. Fushimi, T. Furusawa and A. Tsutsumi, Tar evolution in Steam Gasification of Biomass, 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, October 17-21, 2004, 1P02-045 (2004)

Matsuda, S., H. Hatano, H. Lin, and A. Tsutsumi, Fluidization Characteristics of Nanoparticles, 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, October 17-21, 2004, 3A-07 (2004)

Ujimine, K., and A. Tsutsumi, Application of iron carbide for active material of alkaline battery with three-dimensional electrode, 10th APCCHE Congress, Kitakyushu, Japan, October 17-21, 2004, 4G-01 (2004)

Tsutsumi, A., Modeling of nonlinear dynamics in a circulating fluidized bed by using artificial neural networks (invited), Sino-German Workshop on Chemical and Physical Interactions between Particles and Fluids, Beijing, October 24-31, 2004, (2004)

Chen, W., A. Tsutsumi, H. Lin and K. Otawara, Modeling of the nonlinear dynamics in a circulating fluidized bed by using artificial neural networks, AIChE 2004 Annual Meeting, November 7-12, 2004, Austin, Texas, 275g, (2004)

Ikeda, M., N. Shiki, W. Chen and A. Tsutsumi, Film coating of submicron particles by using supercritical processing, AIChE 2004 Annual Meeting, November 7-12, 2004, Austin, Texas, 269g, (2004)

Chen, W., A. Tsutsumi, K. Otawara and Y. Shigaki, Characterizing the Hydrodynamics of Three-phase Reactors with Local Measurements, 9th Asian Conference on Fluidized-Bed and Three Phase Reactors, Pacific Green Bay, Wanli, Taiwan, November 21-24, 2004, 211-216 (2004)

川原義隆、氏峰 潔、堤 敦司、カーボンナノチューブの電気化学的水素吸蔵特性, 化学工学会第69年会、2004年4月2日(金)～4日(日)(堺), E104 (2004)

田坂和彦、伏見千尋、堤 敦司、バイオマスのガス化におけるアルカリの回収と利用に関する研究, 化学工学会第69年会、2004年4月2日(金)～4日(日)(堺), D304 (2004)

堤 敦司、ガス化液化など変換技術の動向でできていることとできていないこと, 第115回日本林学会大会木質バイオマス利用研究会、2004年4月4日(日)、東京、(2004)

鈴木政洋、山口 洋介、伏見 千尋、古澤 毅、堤 敦司、バイオマスの水蒸気ガス化におけるタール生成機構に関する研究, 第13回日本エネルギー学会大会、2004(平成16)年7月29日(木)～7月30日(金)、工学院大学、新宿、146-147 (2004)

田川澄子、堤 敦司、ピンチ解析を用いた工場地域のエネルギー利用の最適化に関する研究, 第13回日本エネルギー学会大会、2004(平成16)年7月29日(木)～7月30日(金)、工学院大学、新宿 282-283 (2004)

堤 敦司、完全循環型製鉄法, 日本鉄鋼協会 環境・エネルギー工学部会 シンポジウム「持続的社会へ向けての産業間連携へ」、2004年(平成16年)9月28日(火)、秋田大学 手形キャンパス、(2004)

田坂和彦、古澤 毅、堤 敦司、Co-MgO 固溶体触媒によるバイオマス由来タールの分解, 第94回触媒討論会、平成16年9月29日(水)～30日(木)、東北大学川内キャンパス 3K24 (2004)

堤 敦司、熱・物質の総合評価, 金属学会・鉄鋼協会共同シンポジウム「材料の資源生産性の評価手法の前進」、2005年(平成17年)3月31日(木)、横浜国立大学常盤台キャンパス、(2005)

池田雅弘、志岐直哉、陳 衛、堤 敦司、臨界流体を用いたサブミクロン・ナノ粒子コーティング, 化学工学会第70年会、2004年3月22日(火)～24日(木)(名古屋), L115 (2005)

片山新悟、堤 敦司、エクセルギー再生によるA-IGCCの設計, 化学工学会第70年会、2004年3月22日(火)～24日(木)(名古屋), P306 (2005)

若林智紀、田坂和彦、堤 敦司、バイオマスのガス化におけるアルカリの分離に関する研究, 化学工学会第70年会、2004年3月22日(火)～24日(木)(名古屋), O317 (2005)

田坂和彦、堤 敦司、古澤 毅、Co/MgO 触媒によるセルロース由来タールの分解, 化学

工学会第70年会、2004年3月22日(火)～24日(木) (名古屋), O318 (2005)

泉康雄, Masih Dilshad, 秋鹿研一, “蛍光分光 XAFS (X線吸収微細構造) による微量吸着ヒ素サイトおよび層間ナノ FeO(OH) サイト構造の研究”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P22, 2A2-28 (2004).

永井恒輝, 劉醇一, 諸藤健太郎, 井上由美子, 秋鹿研一, “金属酸化物系吸着型蓄熱材の水吸脱着挙動”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P310, 3C3-36 (2004).

稲津晃司, 斎藤哲宏, Vu Duc Nam, 秋鹿研一, 久松由東, “大気中直接変異原性ニトロアレーンの高時間分解観測”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P319, 2C4-26 (2004).

原田健二, 小林英宣, 稲津晃司, 秋鹿研一, “銅一陰イオン交換樹脂系メタノール合成触媒の開発”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P463, 1L2-49 (2004).

山下弘樹, 玉井司, 秋鹿研一, “MgO系材料による CFC12 の分解反応における共存酸素と水の影響”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P464, 2L2-25 (2004).

藤田憲俊, 稲津晃司, 北原麻衣, 秋鹿研一, “活性炭担持白金触媒によるアンモニウムイオンと硝酸イオンの同時湿式分解”, 日本化学会第84春季年会2004年講演予稿集 I, P466, 2L2-32 (2004).

○岩壁幸市, 中岩勝, 黄克謹, 朱玉山, Audun Rosjorde, 大森隆夫, 遠藤明, 山本拓司, “内部熱交換型蒸留塔(HIDiC)による3成分系混合物の分離”, 化学工学会 第69年会 (堺市), (2004/4/2)

○中岩勝, “エネルギー・物質併産プロセス評価解析システムの開発 -統合解析システム-”, ピンチテクノロジー及びユーティリティの最適化によるプラントエネルギー効率の改善 (横浜市), (2004/5/20)

○A. Rosjorde, M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, S. Kjelstrup, “Second Law Analysis of an Internal Heat Integrated Distillation Column”, 17th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems (ECOS2004) (Guanajuato, Mexico), (2004/7/7)

○M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, “Seeking Synergy in Process Intensification: The key Issue in Process Design and Operation”, 17th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy and Process Systems (ECOS2004) (Guanajuato, Mexico), (2004/7/8)

○K. Iwakabe, M. Nakaiwa, K. Huang, Y. Zhu, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, “Multicomponent Separation by Heat-Integrated Distillation Column (HIDiC)”, 16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004) (Praha, Czech Republic), (2004/8/25)

○中岩勝, “コプロダクションによる産業間連携の可能性”, 第4回コプロワークショップ「コプロダクションによる革新的省エネルギーと新産業創生」 (東京), (2004/10/13)

○K. Iwakabe, M. Nakaiwa, T. Nakanishi, K. Huang, Y. Zhu, A. Røsjorde, “Analysis of the Energy Savings by HIDiC for the Multicomponent Separation”, 10th The APCChE Congress

(Kitakyushu, Japan) , (2004/10/21)

○中岩勝, “産業プロセスへのヒートポンプの応用とピンチテクノロジーについて”, ヒートポンプ応用研究会 第2回研究会 (東京) , (2004/10/29)

○K. Iwakabe, M.Nakaiwa , K. Huang , T. Nakanishi, T. Ohmori , A. Endo , T. Yamamoto, “Recent advances in the internally heat-integrated distillation columns (HIDiC)”, AIChE 2004 annual meeting (Austin, U.S.A.) , (2004/11/9)

○中岩勝, “HIDiC による省エネ蒸留技術開発について”, 第2回内部熱交換型蒸留塔 (HIDiC) シンポジウム (市原市, 2005/1/20)

H Noda, N. Kuratani, T. Mukaida, M. Kaneda, ○K. Kataoka, H. Yamaji, M. Nakaiwa, “Plate Efficiency and Heat Transfer Characteristics in Heat-Integrated Distillation”, 10th The APCCHE Congress (Kitakyushu, Japan) , (2004/10/20)

○大森隆夫、Yu Weifang、遠藤明、山本拓司、中岩勝、伊藤直次, “省エネ水素製造のための多孔質無機膜反応器”, 平成16年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ2 (東京, 2005/2/18)

Makoto Sakurai, Hiroko Honda, Teiji Kitajima, Hideo Kameyama, Experimental Study of a Non-steady Operation for Iso-propanol De-hydrogenation, *15th World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, June 29, 2004

(平成17年度)

堤 敦司, 「持続可能なカーボンサイクルとしての化学産業構築へ向けて-超長期エネルギー戦略に基づく化学産業の再構築」、日本化学事業開発協会・第7回セミナー「日本の石油化学産業の現状と未来」、2005年(平成17年)9月12日(月)、機械振興会館(東京都港区)

Chen, W., and A. Tsutsumi, Modeling of Nonlinear Dynamics in Circulating Fluidized Beds Using Neural Networks, *4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium*, June 12-15, 2005, Gyeongju, Korea, MSC07, (2005)

Tasaka, K., T. Furusawa and A. Tsutsumi, Development of Cobalt Catalysts for the Steam Reforming of Tar Derived from Biomass Gasification, *4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium*, June 12-15, 2005, Gyeongju, Korea, FBM36, (2005)

Suzuki, M., Y. Yamaguchi, C. Fushimi, T. Furusawa, S. Katayama and A. Tsutsumi, Tar Evolution in Steam Gasification of Biomass, *4th Asia-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium*, June 12-15, 2005, Gyeongju, Korea, FBM37, (2005)

Ujimine, K., Y. Kawahara and A. Tsutsumi, Electrochemical Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes, *7th World Congress of Chemical Engineering*, July 10-14, 2005, Glasgow, Scotland, (2005)

Furusawa, T., K. Tasaka, and A. Tsutsumi, Development of Cobalt Catalysts for the Steam Reforming of Tar Derived from Biomass Gasification, *7th World Congress of Chemical Engineering*, July 10-14, 2005, Glasgow, Scotland, (2005)

片山新悟、鈴木政洋、田坂和彦、堤 敦司、バイオマス水蒸気ガス化機構の解析、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、N114-(2005)

堤 敦司、古谷博秀、松田 聡、幸田栄一、白井裕三、藤森俊郎、松澤克明、秋本明光、原田道昭、エクセルギー再生技術によるA-IGCC/IGFCの開発、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、N205-(2005)

古谷博秀、堤 敦司、幸田栄一、藤森俊郎、原田道昭、秋本明光、エクセルギー再生技術によるA-IGCCの概念設計、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、N206-(2005)

幸田栄一、古谷博秀、堤 敦司、藤森俊郎、原田道昭、秋本明光、A-IGFCシステムの概念設計、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、N207-(2005)

田坂和彦、堤 敦司、古澤 毅、Co/MgO触媒によるバイオマス由来タールの分解-流動層への適用、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、O122-(2005)

市毛伸明、堤 敦司、鉄スクラップからのエネルギー回収、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、O221-(2005)

氏峰 潔、堤 敦司、水素吸蔵合金を負極に用いたアルカリ性ゲル電解質燃料電池の開発、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、G213-(2005)

飯塚昌宏、堤 敦司、ニッケル水素二次電池のカソードへのアルミニウム添加による電池性能の向上、化学工学会第37回秋季大会、岡山、平成17年9月15日(木)～17日(土)、G218-(2005)

○高鍋 和広、K. Seshan、Leon Lefferts、秋鹿 研一、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、第95回触媒討論会(2005)

Balint, Ioan、○秋鹿 研一、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、第95回触媒討論会(2005)

○稲津 晃司、藤田 憲俊、馬場 俊秀、秋鹿 研一、担持白金触媒による硝酸とアンモニアの同時湿式分解、第95回触媒討論会(2005)

Kazuhito Murai, Ko-ji Inazu and Toshihide Baba, "Conversion of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene", 第10回日韓触媒シンポジウム(2005)

○稲津 晃司、斎藤 哲宏、Vu Duc Nam、秋鹿 研一、馬場 俊秀、久松 由東、「大気浮遊粒子中ニトロ PAH の高時間分解観測:起源による日内変動の差異」、第11回大気化学討論会(2005)

Toshihide Baba, Koji Inadu and Kazuhito Murai, "Catalytic Transformation of Methane over In-loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene", 5th International Symposium on Acid-Base Catalysis(2005)

稲津 晃司、○Vu Duc Nam、大河 内博、亀田 貴之、安里 隆寛、久松 由東、馬場 俊秀、「東京都心部における大気浮遊粒子中のニトロベンズアントロンの分析」、第 46 回大気環境学会(2005)

○塚原 正泰、泉 康雄、秋鹿 研一、馬場 俊秀、「FSM-16 への高担持率を実現するロジウムヘテロポリ酸アンカー法の確立と選択水素化反応への応用」、第 96 回触媒討論会(2005)

野田秀夫、向田忠弘、山路寛司、○倉谷伸行、片岡邦夫、中岩勝，“棚段式HIDiC蒸留塔の伝熱工学的研究”，分離技術年会 2005 (大阪市, 2005/6/4)

○M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, “External heat integration for ternary mixture separation”, 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization (ECOS2005) (Trondheim, Norway, 2005/6/20)

○中岩勝，“熱・物質同時移動現象を伴う高効率蒸留分離システムの開発”，熊本大学 COE セミナー (熊本市, 2005/7/4)

T. Mukaida, H. Noda, H. Yamaji, ○K. Kataoka, M. Nakaiwa, “Development of Heat Transfer Interface for Plate-Column-Type HIDiC Systems”, The 7th International Conference on Separation Science and Technology -Between Korea and Japan- (Yeongju, Korea, 2005/8/19)

○M. Nakaiwa, “Development of Heat-Integrated Distillation column (HIDiC) and its applicability to Chemical and Petrochemical Industries”, 化学工業産業のCO₂減量と省エネルギー技術研究討論会 (台北市、台湾, 2005/8/24)

○中岩勝、巽浩之，“[展望講演]コプロダクション評価技術の産業間連携への展開”，化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/15)

M. Nakaiwa, ○K. Huang, T. Ohmori, T. Yamamoto, “Process intensification versus process dynamics: a case study of ternary mixture separation”, 化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/15)

○Y. Weifang, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, N. Ito, “Two-dimensional simulation of methane steam reforming in a porous membrane reactor”, 化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/16)

○大森隆夫、Yu Weifang、山本拓司、遠藤明、中岩勝、伊藤直次，“水素製造膜反応器の周期操作”，化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/16)

○中岩勝、黄克謹、岩壁幸市、大森隆夫、遠藤明、山本拓司，“内部熱交換型蒸留塔システムによる3成分分離”，化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/16)

○片岡邦夫、野田秀夫、倉谷伸行、山路寛司、向田忠弘、金田万平、中岩勝，“二重管棚段式HIDiC蒸留塔の伝熱特性”，化学工学会 第 37 回秋季大会 (岡山市, 2005/9/16)

○中岩勝，“内部熱交換型蒸留塔(HIDiC)開発と今後の展開”，分離技術年会 2005 (大阪市, 2005/6/3)

○K Horiuchi, Y Shibata, K Yanagimoto, K Kataoka, M Nakaiwa, T Nakamura, A De Rijke, “Computational energy-saving analysis of multi-component petroleum distillation in a commercial-scale heat integrated distillation column”, The 7th World Congress of Chemical Engineering (Glasgow, UK, 2005/7/11)

○M. Nakaiwa, K. Huang, K. Iwakabe, A. Endo, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Tsutsumi, “External heat integration between distillation columns”, 7th World Congress of Chemical Engineering (Glasgow, 2005/7/14)

K Kataoka, H Noda, T Mukaida, M Kaneda, N Kuratani, H Yamaji, M Nakaiwa, A De Rikje, “Non-equilibrium model of vapor condensation in a heat transfer tube for heat integrated distillation”, 7th World Congress of Chemical Engineering (Glasgow, UK, 2005/7/14)

○K Horiuchi, M. Yamamoto, K. Yanagimoto, K. Kataoka, M. Nakaiwa, “A Pilot Plant of Heat Integrated Distillation Column for Multi-Component Petroleum Distillation”, The 7th International Conference on Separation Science and Technology -Between Korea and Japan- (Yeongju, Korea, 2005/8/19)

(3)特許出願

①国内出願 (3件)

1.

発明の名称 合成ガス製造反応用触媒
発明者 秋鹿研一, 永岡勝俊, 高鍋和広
出願人 科学技術振興事業団
出願日 平成 14 年 3 月 5 日
出願番号 特願 2002-058458

2.

発明の名称 微分反応装置
発明者 堤 敦司, 伏見千尋, 山口洋介, 相良 宏
出願人 科学技術振興事業団、アルバック理工
出願日 平成 15 年 2 月 18 日
出願番号 特願 2003-040147 号

②海外出願 (0件)

(4)受賞等

①受賞

②新聞報道

③その他

(5)その他特記事項

産総研・中岩グループ

本研究成果の一部を活用し「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 H16PR0-16) を開発した。これに関して民間企業と情報開示契約および不実施補償契約を締結した。

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H12. 12. 28	チームメンバー会議	東京大学 工5号館	9人	スタータッフミーティング
H12. 3. 6	チームメンバー会議	東京大学 工14号館	12人	研究状況報告 今後の研究方針を討議 コプロ概念に関して討議
H13. 6. 14	チームメンバー会議	東京大学 工14号館	8人	スタータッフミーティング
H13. 10. 22	チームメンバー会議	東京大学 工5号館	9人	研究状況報告
H13. 12. 14	ワークショップ	学士会館 本館	71人	今後の研究方針を討議 コプロ概念に関して討議
H14. 3. 25	チームメンバー会議	東京大学 工5号館	9人	平成13年度研究成果報告
H14. 7. 8	チームメンバー会議	東京工業大学 百年記念館	17人	スタータッフミーティング
H14. 7. 31	サイトビジット	東京大学 工5号館	14人	研究状況報告
H14. 10. 1	ワークショップ	学士会館 本館	64人	コプロ概念に関して討議
H14. 11. 11	チームメンバー会議	東京大学 工5号館	8人	今後の研究方針を討議
H15. 3. 4	チームメンバー会議	東京大学 工5号館	11人	平成14年度研究成果報告
H15. 7. 8	チームメンバー会議	東京大学 工学部5号館	12人	スタータッフミーティング
H15. 11. 5	ワークショップ	学士会館 本館	75人	コプロ概念に関して討議
H16. 3. 22	チームメンバー会議	東京大学 工学部5号館	10人	平成15年度研究成果報告
H16. 7. 26 -7. 27	チームメンバー会議	産業技術総合 研究所つくば 中央第5事業 所	10人	10月開催のワークショップのための打ち合わせ
H16. 10. 13	ワークショップ	東京大学 山上会館	96人	コプロ概念に関して討議
H17. 7. 22	チームメンバー会議	東京大学 工学部5号館	10人	スタータッフミーティング
H17. 9. 8	サイトビジット	東京大学 工学部5号館	10人	研究状況報告
H17. 10. 17	ワークショップ (予定)	東京大学 山上会館		コプロ概念に関して討議

(2)招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Ulrich Buenger システムテック社	研究題目について 討議 東京国際水素会議 に出席	東京大学 日経ホール	H13. 11. 24 - H13. 12. 1
Prapan Kuchonthara	バイオマスガス化 におけるアルカリ 触媒のメカニズム を検討する。	東京大学	H17. 2. 20 - H17. 4. 8
Prapan Kuchonthara	バイオマスガス化 における K ₂ CO ₃ アル カリ触媒および 水素の生成を促進 するメカニズムを 検討する。	東京大学	H17. 9. 10 - H17. 10. 22

7 結び

本プロジェクトでコプロダクションという概念を初めて提唱し、以後、コプロダクションの考え方が広まり、多くのコプロ関連の研究、プロジェクトがスタートした。また、コプロダクションがエネルギー・環境分野の産業部門における最重要技術として、技術戦略の中に特記された。また、クリーンコールテクノロジーにおいて、エクセルギー再生型IGCC/IGFCを提唱し、石炭基本政策であるC3イニシアチブに開発すべき課題として明記された。これらは本プロジェクトの大きな成果であり、まさしく戦略的創造研究を推進できたと自負している。特化した狭い分野で、多くの論文を書き、学術的業績を残すということではなかったが、エネルギーと物質生産システム全体のグランドデザインを行うという、大きな仕事ができただことは誇りに思います。

本CREST事業により、この5年間の研究を思う存分進められ、感謝しています。このような制度を、次の世代の人たちにも、残し、支えてあげられることを切に望みます。



堤研究室メンバー