

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H06225

研究課題名(和文)ギガトン・スケール二酸化炭素排出削減のための新炭素資源転換学

研究課題名(英文)A New Principle of Carbon Resource Conversion for Reduction of Carbon Dioxide Emission by a Large Scale

研究代表者

林 潤一郎(Hayashi, Jun-ichiro)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：60218576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,600,000円

研究成果の概要(和文)：炭素資源を入力、電力と有機物(二次炭素資源；SCR)を出力とするコプロダクションを提案した。CO₂あるいは水蒸気を改質剤とする吸熱的改質、純水素を燃料とする高温作動燃料電池、シフト反応、ガス分離、合成ガス転換から成るシステムのシミュレーションを行い、その結果、SCRの炭素量が原料の炭素量を上回る、カーボンネガティブ電力・SCRコプロダクションが、化石資源を原料としても可能であることを示した。さらなるこの成果を踏まえ、大気からのCO₂化学吸収、シュウ酸をSCRとするコプロダクションおよびシュウ酸を還元剤とする製鉄を複合化したシステムを設計し、CO₂を300億トン/年削減できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

300億トンを超える化石資源由来のCO₂が毎年排出されている現在から2050～2060年に実現できるかもしれない炭素循環社会(化石資源由来CO₂の発生ゼロ)に至るまでの遷移期間を我々が乗り切るには、世界に普及可能で、かつ300億トン規模のCO₂排出削減を可能とするシステムを開発、実装する必要がある。本研究は、「電力としてそのまま使うべき自然エネルギー由来電力」に一切依存することなくバイオマスと天然ガスを使って上記を達成するポテンシャルを持つカーボンネガティブ電力・二次炭素資源・鉄コプロダクションシステムを提案し、その基本性能をシミュレーションによって示した。

研究成果の概要(英文)：We proposed a novel system that produces electric power and organic compound (secondary carbon resource; SCR) from fossil fuel or biomass accepting external CO₂, i.e., a carbon negative coproduction system. We numerically simulated the coproduction of that system consisted mainly of steam/CO₂ reforming (or gasification), fuel cell power generation at high temperature, water-gas-shift reaction, membrane gas separation, and syngas conversion to SCR, and demonstrated that coproduction of power and formic acid or oxalic acid is carbon-negative regardless of the fuel input. For example, the coproduction accepts CH₄ and CO₂ with 1:1.9 molar ratio, and produce oxalic acid (2.9) and power at 46%-LHV efficiency. We extended the coproduction to a system produces while produces power, oxalic acid and iron from that accepts air CO₂, biomass, natural gas and iron. This system can potentially reduce CO₂ emission by 30 billion tons per year, if installed over the world.

研究分野：反応工学

キーワード：CO₂排出削減 脱燃焼 コプロダクション 燃料電池 ガス化・改質 合成ガス シュウ酸 炭素循環

1. 研究開始当初の背景

CO₂排出量を2050年までに80%削減し、さらにその先の炭素循環社会に移行することが求められている。当面は依存せざるを得ない化石資源を使いながらCO₂排出量を大幅に低減する方法として、CCS(Carbon Capture and Storage)が開発途上にあるが、CO₂排出削減をCCSのみに依存することの技術的・地政学的リスクが指摘されている。このことを踏まえるならば、炭素資源転換の原理に立ち返って革新的技術を開発し、炭素資源利用の目的によらずCO₂排出原単位を大幅に低減ないしゼロにする必要がある。CO₂削減の本質は、燃焼からの脱却にあり、CO₂原料利用の意義は、これが正味でカーボンニュートラルあるいはネガティブ実現につながることにある。我々は、化学エネルギー損失が著しい燃焼や部分燃焼に一切依らずに化石資源やバイオマスから化成品と電力を生産するコプロダクションシステムの概念(図1)を提案する。コプロダクションによってCO₂低排出型、カーボンニュートラル型あるいはカーボンネガティブ型の化成品(二次炭素資源; SCR)と電力の併産が成立する可能性を見出し、本研究を実施するに至った。

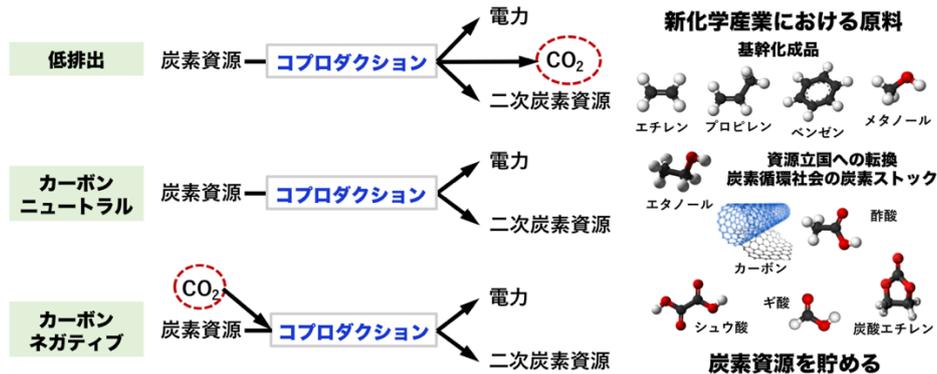


図1. 電力・SCRコプロダクションの概念図。

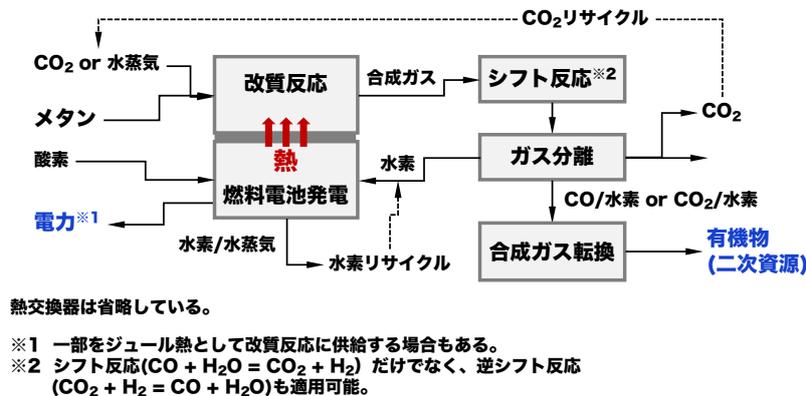


図2. コプロダクションシステムの構成例。コプロダクションは、改質反応器(ガス化反応器)、燃料電池、CO変性(シフト)反応器、ガス分離器、合成ガス転換反応系および個々の反応系で熱を交換・再生する設備から構成される。

コプロダクションシステム(図2)は、高温作動燃料電池(FC)、改質反応器(改質剤:CO₂、水蒸気)、シフト反応器(あるいは逆シフト反応器)、ガス分離器、合成ガス(CO/H₂)転換反応器および熱交換器等から構成される。改質反応は酸素や空気を一切使用せず、FCからの高温排熱によって駆動する吸熱反応である(FC→改質反応器の直接伝熱)。合成ガスはシフト反応、膜分離等を経てFCに供給する水素とSCR原料(CO/H₂、CO₂/H₂)に変換、分離する。メタンの吸熱的改質による化学エネルギー(LHV)の増幅率は31%(CO₂改質)あるいは26%(水蒸気改質)である。改質反応に必要な熱量を供給するのに必要な水素(SOFC燃料)は合成ガスの一部を使って賄えるので、余剰分の水素とCO(あるいはCO₂)をSCR製造にまわし、電力と化成品を併産する。

2. 研究の目的

- (1)コプロダクションの数値シミュレーションを実施し、コプロダクションの性能や特性を第三者が検証・解析が可能なかたちで示す。
- (2)コプロダクションの社会・産業への導入がCO₂排出削減に与えるインパクトを、種々の因子(社

会、産業の因子を含む)を変数として定量化するツールを開発し、公開する。

(3) コプロダクションに期待されるCO₂排出削減を実現するための要件(範囲:要素プロセスのスペック~社会・産業システム)を示し、国レベルあるいは国際的取り組みが必要な技術課題を抽出、提示する。

3. 研究の方法

コプロダクションシステムの性能と特性を定量的に把握、評価するため、システムの数値シミュレーションを実施した。詳細は紙面の制限により割愛する。

4. 研究成果

図3にメタン(CH₄)およびオレフィン(CH₂)をそれぞれ原料およびSCRとするコプロダクションの特性を示す。オレフィンの収率は、CO₂、水蒸気のいずれ改質剤の場合も発電量(図には投入メタンのLHVで正規化した発電効率として表示)とトレードオフ関係になる。つまり、発電量を増せば(その分発電に消費するH₂が増えるため)SCR量が減少する。図中の電力最大モード1(右端のプロット)は、発電量がある量を超えると、改質反応駆動に必要な量に対してFC排熱が過剰となる(無駄な熱を放出せざるを得なくなる)ことを示す。

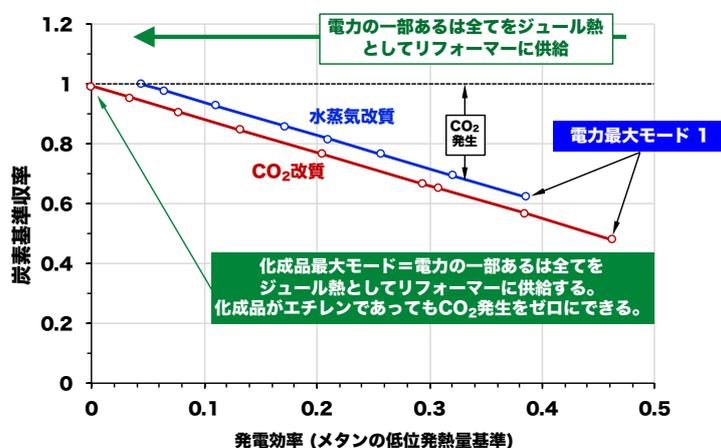


図3. メタンおよびオレフィンをそれぞれ原料およびSCRとするコプロダクションの特性. 縦軸の炭素基準収率は、メタンの炭素投入量に対するオレフィンの炭素量の比である.横軸の発電効率は発電端効率に相当する。

一方、電力最大モードよりも発電効率が小さい領域では、電力の一部~全量をジュール熱として改質反応に供給する場合である。いったん発生した電力を使うことに是非はあるが、図示したように、電力の外部への供給が不要であれば、投入したメタン炭素の全量をオレフィンに転換する、carbon neutral オレフィン製造が可能になる。また、オレフィンあるいは電力の需要に応じてそれらの出力比を変更できる。CO₂を改質剤とする場合、水蒸気に比べて発電効率は高いがオレフィンの収率は低くなる。これはメタンの水蒸気改質よりもCO₂改質(ドライリフォーミング)のほうがメタン1 molあたりの吸熱量が大きいためである。なお、水蒸気改質の場合、オレフィン収率の最大値=1であるが、外部からのCO₂供給があれば、1を上回る収率が可能になる。

表1は、製造するSCRと電力最大モード1における同資源の収率の関係をまとめたものである。いうまでもないが、発電効率が同じであれば、二次炭素資源の収率はその資源のH/C比が低いほど、また、O/C比が高いほど大きくなる。注目すべきは、ギ酸とシュウ酸の場合である。これらの有機酸の収率はいずれも100%を超えており、carbon negative 発電が可能であることがわかる。コプロダクションを社会実装しようとするれば、大量に生成するSCRの利用と貯留(貯蔵、備蓄)の課題が付随するが、それを考慮せずに言えば、酸素リッチ・水素プアな有機酸を電力と併産するコプロダクションは、高い発電効率とcarbon negativityを両立する、と結論できる。この特質は、プロセスに「大きな化学エクセルギー損失をもたらす」発熱反応、すなわち燃焼や部分燃焼が含まれないことに由来しており、脱燃焼の重要性を指摘できる。表2に示したように、電力最大モード1におい

て、化学エネルギー転換分を分母、電力を分子とする発電効率 (EE2) は、SCR によらず 70% を超えており、また、総括のエネルギー回収率は 82 – 86% の範囲にあり、いずれも極めて高い。

表 1. 電力最大モード 1 における SCR 収率.

Product	Formula	Yield@power-maximum mode, per LHV-CH ₄	
		CO ₂ reforming	Steam reforming
Olefin	CH ₂	48%	62%
Methanol	CH ₄ O	48%	62%
Ethanol	CH ₂ O	58%	62%
Benzene	CH	58%	75%
Ethylencarbonate	CH _{4/3} O	72%	93%
Acetic acid	CH ₂ O	72%	93%
Formic acid	CH ₂ O ₂	144%	187%
Oxalic acid	CHO ₂	289%	374%

Electrical efficiency@power-maximum mode: 46.2% (CO₂ reforming), 38.5% (steam reforming)

表 2. メタンを原料とするコプロダクションの各種効率 (ただし、電力最大モード 1).

	Olefin	Benzene	Acetic acid	Formic acid	Oxalic acid
Electrical efficiency 1	0.462	0.462	0.462	0.462	0.462
Total energy recovery	0.858	0.838	0.816	0.841	0.822
Electrical efficiency 2	0.766	0.741	0.716	0.744	0.722

EE1 = (power)/(LHV of CH₄)
 EE2 = (power)/{(LHV of CH₄) - (LHV of secondary resource)}
 Total energy recovery = (LHV of secondary resource + power)/(LHV of CH₄)

シミュレーションは、メタンだけでなく、石油、石炭 (ただし褐炭) およびバイオマスについても行った。そのオレフィン、ギ酸およびシュウ酸を SCR とした場合のシミュレーション結果を図 4 に示す。

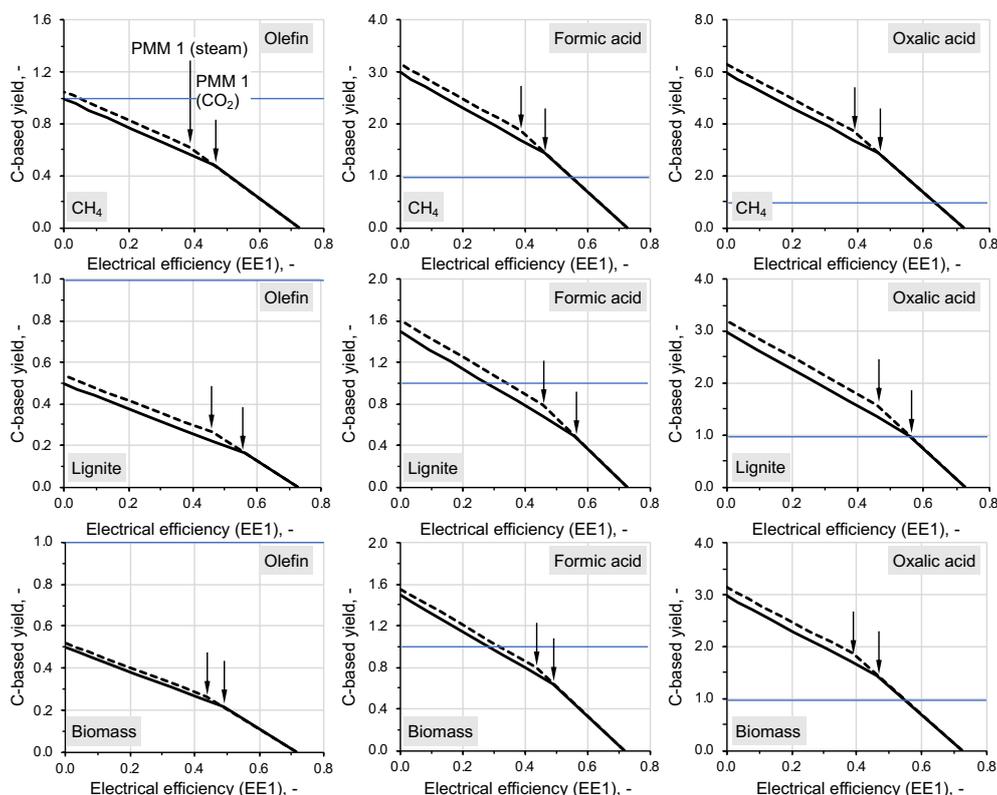


図 4. メタン、褐炭、バイオマスを原料とするコプロダクションにおける SCR 収率と発電効率の関係。黒実線; CO₂ 改質、破線; 水蒸気改質、青実線; SCR 収率 (原料炭素基準) = 1。メタン、褐炭の場合は、収率 = 1 で carbon neutral、>1 で carbon negative であるが、バイオマスの場合は、収率 > 0 で carbon negative である。各グラフの ↓ のうち、左側は水蒸気改質、右側は CO₂ 改質の場合の電力最大モードである。↓ よりも右側の領域は FC 排熱が改質・ガス化に必要な熱に対して過剰なため抜熱したと仮定した場合であり、横軸切片は SCR を生成せずに専ら発電を行なった場合の発電効率である。

表 3. 電力最大モードにおける発電効率および SCR (オレフィン、ギ酸、シュウ酸) 収率.

Product	Olefin production			Formic acid production			Oxalic acid production		
	Methane	Lignite	Biomass	Methane	Lignite	Biomass	Methane	Lignite	Biomass
Feedstock/fuel									
Formula	CH ₄	CH _{0.90} O _{0.30}	CH _{1.38} O _{0.62}	CH ₄	CH _{0.90} O _{0.30}	CH _{1.38} O _{0.62}	CH ₄	CH _{0.90} O _{0.30}	CH _{1.38} O _{0.62}
Steam reforming									
Electrical efficiency	0.385	0.458	0.490	0.385	0.458	0.490	0.385	0.458	0.469
C-based yield	0.623	0.264	0.268	1.44	0.792	0.803	3.74	1.58	1.61
CO ₂ reforming									
Electrical efficiency	0.462	0.559	0.436	0.462	0.559	0.436	0.462	0.559	0.436
C-based yield	0.481	0.164	0.216	1.87	0.494	0.647	2.89	0.989	1.37

褐炭およびバイオマスは、メタンに対して水素プア・酸素リッチであるため、発電効率によらず SCR の収率はいずれもメタンの場合より低い。たとえば、オレフィンを生産する場合、その収率はせいぜい 0.26~0.27 である。しかしながら、発電効率はメタンの場合よりも高い。これは、褐炭およびバイオマスの吸熱的ガス化による化学エネルギーの増幅率がメタンより大きいことに由来する。つまり、FC 排熱利用による熱化学再生は褐炭およびバイオマスのほうがメタンよりも顕著なためである。Carbon negativity の観点では、バイオマスを原料とするコプロダクションのインパクトはメタンよりも大きい。それは、SCR 収率が carbon negativity に線形に対応するためである。例えば、バイオマスと CO₂ ガス化の組合せによるオレフィン収率は 0.22 だが、これは carbon negativity で言えばメタンの場合の 1.22(=0.22 + 1)に相当する。しかも発電効率はメタンの場合よりも約 10 ポイント高い。シュウ酸を SCR とするコプロダクションは、褐炭・CO₂ ガス化の組み合わせを除けば全ての場合で収率が 1 を超える。とくに、メタン。水蒸気の組み合わせでは 3.74 であり、すなわち投入するメタンの 2.74 倍量の CO₂ を外部から供給することによって極めて高い収率が得られる。図や表に示していないが、石油(組成=CH_{1.78})を原料とするコプロダクションも検討し、電力最大モードにおける発電効率はメタンの場合と同程度であり、SCR 収率は概ねメタンと褐炭の間であった。

5. 研究成果のまとめ

本研究は、脱燃焼の基本概念に基づき、炭素資源を入力、電力および SCR を出力とするコプロダクションを提案した。コプロダクションは、CO₂ あるいは水蒸気を改質材(ガス化材)とする吸熱的改質(ガス化)、純 H₂ を燃料とする高温作動型燃料電池、合成ガス組成調整のためのシフト反応、ガス分離および合成ガスの有機物への転換の五つのプロセスから成るシステムである。まず、理想的な反応進行を仮定したプロセスシミュレーションによって天然ガス、石油、石炭(褐炭)およびバイオマス(木質系)を原料とするコプロダクションの性能、特性を把握した。SCR 収率は、原料と SCR の元素組成と熱力学物性に強く依存した。燃料電池排熱量が改質(ガス化)の吸熱量とバランスする(過剰にならない)範囲内で最も発電端効率が高くなるモードにおいて二次炭素資源をギ酸とした場合の一部の条件、シュウ酸とした場合のすべての条件で、SCR の炭素量が原料の炭素量を上回るカーボンネガティブコプロダクションが可能であることを見出した。同モードに発電端効率は原料と酸化剤の組み合わせに依存したが、39~56%(LHV 基準)であった。このように、外部からネットで CO₂ を取り込み有機物に変換しつつ発電を行うことが可能であることを示した。反応の化学平衡、プロセス間の熱交換・再生、ガス分離に必要な動力を考慮したプロセスシミュレーションでは、プロセス最適化によって理想的な仮定をおいたシミュレーションよりもわずかに低い SCR 収率あるいは発電効率が得られることも明らかにした。基幹化学品であるオレフィンを二次炭素資源とした場合、その収率はメタンで 48~62%、褐炭、バイオマスで 16~27%に留まった。しかしながら、燃料電池による電力をジュール熱として改質(ガス化)反応器に供給することによって、オレフィン収率はそれぞれ~100%および~50%に引き上げられることがわかった。一方、燃料電池からの過剰な熱を抜熱し、H₂ の全量を発電に使うことによって 70%超の発電端効率が得られることも示した。

本報告書には詳細を述べていないが、シュウ酸と電力を生産するコプロダクションを大気からの CO₂ 化学吸収と組み合わせ、シュウ酸を還元剤とするとして製鉄を行うシステムを新たに提案し、世界のバイオマスの利用可能量の 1/5、天然ガス消費量の 1/3 を投入することによって年間 300 億トンの CO₂ 削減(CO₂ 固定化効果+CO₂ 発生抑制効果)を実現できる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Chen, Rei Nakamoto, Shinji Kudo, Shusaku Asano, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Biochar-Assisted Water Electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 11246-11252
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b02925	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nurulhuda Halim, Akira Tajima, Shusaku Asano, Shinji Kudo, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Change in Catalytic Activity of Potassium during CO ₂ Gasification of Char	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 225 - 234
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b03630	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shusaku Asano, Cheolyong Choi, Kentaro Ishiyama, Shinji Kudo, Xiangpeng Gao, Jun-ichiro Hayashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Re-examination of Thermogravimetric Kinetic Analysis of Lignite Char Gasification	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 10913-10922
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b02946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 7件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 林潤一郎、前一廣
2. 発表標題 炭素循環社会における炭素資源利用と化学生産
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林潤一郎
2. 発表標題 化学産業における新時代の炭素循環構築に貢献するプロセスシステム化技術
3. 学会等名 NEDOワークショップ「新時代の炭素循環」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林潤一郎, 工藤真二, 前一廣
2. 発表標題 カーボンニュートラル電力・化学品・鉄コプロダクション
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林潤一郎
2. 発表標題 カーボンニュートラル/ネガティブ炭素資源変換
3. 学会等名 日本学術振興会第148委員会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林潤一郎
2. 発表標題 炭素循環社会に向けた革新的な化学・製鉄・電力技術の検討
3. 学会等名 化学工学会・日本鉄鋼協会 講演会・情報交換会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun-ichiro Hayashi
2. 発表標題 Grand design of coal/biomass conversion into power and chemicals with carbon-neutral/negative nature
3. 学会等名 9th International Symposium on Coal Combustion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Biochar-Assisted Water Electrolysis
2. 発表標題 Li Chen, Rei Nakamoto, Shinji Kudo, Shusaku Asano, Jun-ichiro Hayashi
3. 学会等名 7th Sino-Australian Symposium on Advanced Coal and Biomass Utilisation Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	前 一廣 (Mae Kazuhiro) (70192325)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	