

氏名(本籍)	くまひろし 久間 浩(神奈川県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第2999号
学位授与年月日	平成14年7月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	蟻酸メチル分解反応とその熱回収システムへの応用に関する研究
主査	筑波大学教授(併) 工学博士 矢部 彰
副査	筑波大学名誉教授 工学博士 成合 英樹
副査	筑波大学教授 工学博士 村上 正秀
副査	筑波大学助教授 博士(工学) 石田 政義
副査	筑波大学助教授 博士(工学) 西岡 牧人

## 論文の内容の要旨

省エネルギーを推進する為には、工場や発電所から排出される比較的低温の温排水の有効活用が重要な課題である。特に現在まで有効利用されていない工業地帯等で発生する373K(100℃)程度以下の大量の排熱を熱回収し、暖房給湯需要などの比較的低温の熱需要のある場所に輸送し、民生用熱需要に有効利用する方法を確立することが地球温暖化防止の観点から重要である。これを実現する化学反応として、蟻酸メチルの分解反応を取り上げ、基礎的検討を加えると共に、オープンサイクルシステムとしての検討を行った。蟻酸メチル分解反応を取り上げた理由は以下の2点である。

(1) 蟻酸メチル分解反応は、化学平衡の観点からは常温近傍(25℃程度)でも反応する可能性がある為、温排水からの排熱利用の可能性の検討も含めて取り上げた。(2) 蟻酸メチル分解反応に有効な触媒として陰イオン交換樹脂触媒が研究開発されたこと、また選択率がほぼ100%で、他の副反応が生じないためである。蟻酸メチルの分解反応  $\text{HCOOCH}_3(\text{液}) + 38.6\text{kJ/mol}(343\text{K}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{液}) + \text{CO}(\text{気})$  を活用するオープンサイクルシステムでは、常温近傍の比較的低温の排熱を回収でき、得られた熱エネルギーは化学エネルギーの形で輸送することが出来る。

本研究では、蟻酸メチル分解・合成反応の気液平衡及び化学平衡を考慮した理論式から算出した計算値と実験値との比較検討から、化学平衡がどの程度実現されているかを検討した。また、蟻酸メチルの分解反応を用いて、発電所温排水から熱回収するシステムを提案し、検討した。このシステムは、天然ガスをメタノール、さらに蟻酸メチルの形で輸送し、発電所温排水からの熱回収により熱エネルギーを化学エネルギーの形に変換し、メタノールと一酸化炭素として輸送し、燃料電池用水素供給や、燃烧用エネルギー源として使用する方式であり、このオープンサイクルについてエネルギーフロー、流量バランスを求めた。

第2章では、液体蟻酸メチル中への一酸化炭素溶解過程測定結果から、分圧を考慮した気体の溶解度式、全圧を考慮した気体の溶解度式を導出し、0.5MPa～2.2MPa、温度303K～373K(30℃～100℃)の範囲で、Wilson式の活量係数を算出した。この測定結果を使い、第3章では、気液平衡と化学平衡が同時に成り立っている場合の平衡条件について検討した。蟻酸メチル/メタノール/一酸化炭素の3成分系における気液平衡及び化学平衡をギブスの自由エネルギーから導出し、実在気体、実在液体に対してギブスの自由エネルギーの変化分を、フガシティを用いて表し、フガシティ係数、活量係数、Wilsonの式、ヘンリー定数を活用し、蟻酸メチル分解・合成反応の

温度、圧力依存性についての理論計算を行い、実験条件より、温度、圧力を与え、気液平衡及び化学平衡の条件式を解くことにより、すべての組成比を決定した。実験値と化学平衡及び気液平衡の理論値を比較した結果、圧力 0.6MPa における蟻酸メチル分解反応では、323K(50℃) 程度以上で平衡組成に近づくこと、また圧力 5.0MPa における蟻酸メチル合成反応では、363K(90℃) 程度以上で平衡組成と同様の温度依存性を示すことを明らかにした。また、第 4 章では、圧力 0.1MPa の条件下で、常温近傍の 291K(18℃) ~ 303K(30℃) で、蟻酸メチル分解反応の化学平衡測定を行い、平衡値付近まで、分解反応が進行することを実験的に明らかにした。また、イオン交換樹脂触媒とモレキュラーシーブを併用することにより、反応速度を数百時間維持できることを実験的に実証し、水分除去の有効性を明らかにした。さらに、蟻酸メチルを反応させることにより保冷剤として活用でき、15℃程度に維持できることを明らかにした。このことから、蟻酸メチル分解反応が温排水からのオープンサイクル熱回収システムに有効であることを明らかにした。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、気液平衡と化学平衡が同時に生じている気液両相を含む化学反応系に対する平衡解析を実現した点、また、蟻酸メチルの分解反応を発電所温排水からの熱回収システムに活用することを提案した点、極めて高く評価される。さらに、常温近傍で生じる数少ない化学反応である蟻酸メチル分解反応の基礎実験に対して、触媒性能を長時間保持する方法を考案した点、また、保冷剤として活用できることを明らかにした点、新規性の観点からも高く評価される。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。