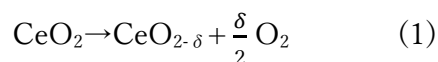


問題1. 太陽から燃料を作る計画

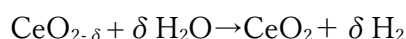
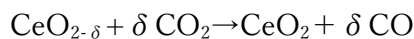
CO₂を合成ガスや高次の燃料に変換することは、人為的な炭素サイクルの形成となるので、多くの手法が研究されている。ETHZのA.Steinfeld教授が開発した有望な「太陽から燃料を作る」手法は、二酸化セリウムと太陽光の照射を利用して、工業規模で合成ガス（H₂、CO、CO₂の混合ガス）を生成するものである。CO₂は直接的な空気捕集（DAC）によって得ることができる。この手法は全部で3つの重要な部分である、DAC、不定比なCeO₂を用いた太陽光酸化還元装置、合成ガス組成に応じてメタノールや石油を生産するGTL（Gas To Liquid）装置からなる。

太陽光酸化還元装置では、2段階の触媒サイクルに依存している。第1段階では、太陽光のエネルギーによって、CeO₂が非化学量論的に還元されて酸素を失う。第2段階では、還元工程よりもはるかに低い温度で、CO₂による再酸化によってCOが、あるいはH₂Oによる再酸化によってH₂が生成する。還元後の不定比量は δ で表され、CeO₂の酸素交換能力に寄与する。

この過程は、CeO₂の非化学量論的還元とCO₂またはH₂Oによる再酸化によって起こり、次の式で表される。



CO₂またはH₂Oによる再酸化は次の式で表される。



最初の実験では、CO₂とH₂Oを注入した後の、O₂発生量と合成ガス生成量を測定し、以下のデータが得られた（約15%の誤差あり）。

総O ₂ 発生量	1.52 mL g ⁻¹ _{CeO₂}
総合成ガス生成量	3.15 mL g ⁻¹ _{CeO₂}
総H ₂ 生成量	2.21 mL g ⁻¹ _{CeO₂}
総CO ₂ 生成量	0.94 mL g ⁻¹ _{CeO₂}

問題1. 太陽から燃料を作る計画

1.1 式(1)の δ を計算せよ。(この問題を通して、気体のモル体積は22.4 Lだとしてよい。)

その後、循環過程で完全な再酸化が達成できないことが明らかになった。そのため、還元の様式は以下のように書き直される。



ここで、 δ_{ox} は還元反応後の不定比量、 δ_{red} は再酸化反応後の不定比量である。

α は、 CeO_2 の酸素交換容量を意味するので、1サイクルあたりの燃料生産量となる。

1.2 i) $\text{CeO}_{2-\delta_{ox}}$ から $\text{CeO}_{2-\delta_{red}}$ への還元により、ちょうど1 molの酸素原子が生成し、ii) CO_2 と iii) H_2O によって、 $\text{CeO}_{2-\delta_{ox}}$ へ再酸化される式をそれぞれ書け。

α は温度と O_2 分圧に依存する。還元過程の $\Delta_R H$ は1 molの O_2 生成につき950 kJである。

1.3 還元過程に最も適切な条件を選べ

- 低 O_2 分圧と低温
- 低 O_2 分圧と高温
- 高 O_2 分圧と低温
- 高 O_2 分圧と高温

熱力学的データを用いると、 α は異なる温度での O_2 分圧の関数として計算することができる。関連する方程式は以下の通りである。

$$\log_2 \alpha_{1673\text{K}} = -(0.2105 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.613)$$

$$\log_2 \alpha_{1723\text{K}} = -(0.2168 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.4585)$$

$$\log_2 \alpha_{1673\text{K}} = -(0.2231 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.3040)$$

1.4 1500 °C、 $p_{\text{O}_2}=0.1$ mbarの系における α を計算せよ。また、その酸素交換能力が問1の系よりも大きいことを示せ。

問題1. 太陽から燃料を作る計画

- 1.5 1500 °Cの代わりに 1400 °Cで還元を行った場合の α の低下率を求めよ。ただし、どちらの温度でも、 $p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ mbar}$ であると仮定する。

H_2O と CO_2 を同時に使用して再酸化をおこなった典型的な例として、同条件(1500°C、 $p(\text{O}_2)=0.1 \text{ mbar}$)で20分と8分の運転をしたところ、以下のデータが得られた。

循環時間	20.0 分	8.0 分
回収されたガス	18.5 L	9.4 L
ガスの組成	40.7% H_2O 、4.3% CO 、 22.4% CO_2 、32.6% Ar	59.9% H_2O 、6.0% CO 、 17.2% CO_2 、16.9% Ar

アルゴン、Arによって太陽光酸化還元装置を1 barに再加圧する。

- 1.6 20 分の運転において $\text{H}_2 : \text{CO}_x$ 比を計算せよ。ここで、 $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$ である。
- 1.7 20 分の運転における CO_2 から CO への変換収率を計算せよ。
- 1.8 反応の終了するタイミングによって、異なる組成が得られる。8分の運転において、問6, 7の計算を再度せよ。

最終段階 (Gas to Liquid : GTL) は、フィッシャー・トロプシュ (FT) 法によるメタノールまたは液体アルカンの合成である。FT法は CO と H_2 を用いるが、メタノール合成には CO_2 も用いることができる。

- 1.9 合成ガスからアルカンとアルケンが製造される一般的な反応式を書け。メタノールを製造する過程は、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ と $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ の両方で進む。
- 1.10 両方の基質混合物の反応式を書け。

問題1. 太陽から燃料を作る計画

1.11 20.0分と8.0分の運転を比較して、どちらがメタノール合成に適しているか、また、どちらがFT法に適しているかを決めよ。

典型的な長時間運転では、96.2 Lの合成ガスが回収された。その組成は、 H_2 が59.5%、COが4.6%、残りは CO_2 とArであった。 H_2 と CO_x の比率は2.69であった。太陽から燃料を合成する過程の最終段階では、上記で考えた過程によってメタノールを合成することができる。

1.12 メタノールの収率が85%である。何グラムのメタノールが製造されたか計算せよ。