

水素発生反応性セラミックを用いる廃熱有効利用技術

東京工業大学

炭素循環素材研究センター

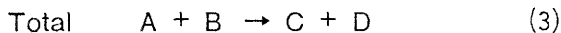
玉浦 裕

はじめに

CO₂による地球温暖化を回避する上で、原子力・太陽エネルギー等を利用した水素製造法が期待されるが、化石燃料の代替エネルギーという面からは困難な問題が多い。当分の間は化石燃料を使用し続けることになるものと思われる。また、石炭の利便性とエネルギー資源としての富裕性を考慮すると、石炭エネルギー資源の将来的な利用法を検討することも必要である。このような背景から、化石燃料の高効率利用技術が期待されるとともに、廃熱や太陽エネルギー等の未利用熱エネルギーの有効利用を図るための水素発生反応の研究が重要になりつつある。本稿ではこれらの反応による水素製造をCO₂の実質的な排出抑制につなげるために、将来のエネルギー資源や再生エネルギーの利用技術のあり方を考察し、さらに、水素発生反応性を有するセラミック(フェライト等)を用いる300-2000°Cでの水素発生反応、及びその反応を利用して、太陽エネルギー等の熱を水素に転換する最近の研究について紹介する。

1 水素発生反応性セラミック

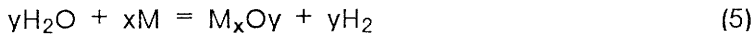
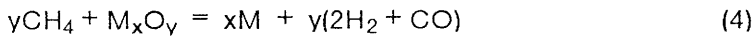
反応性セラミック(RC)はセラミック自体が反応に与るもので、反応は次式で示される。



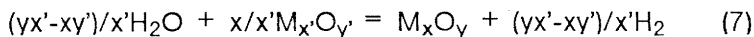
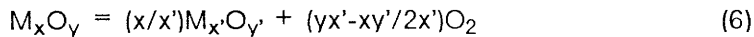
RCは活性な反応性セラミック(RC*)となって反応し、再び元の反応性セラミック(RC)に戻る。この過程により目的とする反応が進行し生成物が得られるが、反応性セラミックスを介した二段階反応となる。マグネタイト(Fe₃O₄)を酸素欠陥マグネタイトに活性化し、CO₂を炭素にまで分解させる反応はその一例である(1,2)。金属鉄にまで活性化してCO₂を分解させる場合とは異なり、非常に高い反応性がみられる。これは、反応にともなう相変化過程や速度が違うことによる。この例のように金属酸化物(あるいは類似のセラミック)が一定の反応環境で発現する特異な反応性(活性反応)を利用することにより、種々の反応を二段階で進行させることが可能となる。これにより、一段階反応では達成できないプロセスを実現させることも可能となる。さらに、一段階反応を分割することにより各段階の活性化エネルギーがともに下がる場合には、理論上反応温度を低下させることもできる。先のCO₂の分解反応は低温化が可能となる例であり300°Cで高効率で反応が進行する。また、一段階で達成できない代表的な反応例として水の熱分解がある。水素と酸素とが同時に発生するために水素発生過程と酸素発生過程とに分割する必要があり、反応性セラミックを用いる水の熱分解二段階プロセスの検討は意味がある。次節(2)で、この観点からの水素発生反応性セラミックについて述べる。

活性化過程は酸化物の還元過程であり二通りの方法がある。一つは還元性を有する反応物を用いるものでメタン等の還元性ガスとの反応が考えられる (A活性化法)。他の一つはセラミックが酸素を遊離する条件下に反応環境を整える方法である(B活性化法)。いずれを用いるかは、目的とする反応を二段階進行させる一段階目をどう選択するかにより決められる。水の熱分解反応を進行させるにはB活性化法を用いる。また、熱を化学エネルギーに転換させるには、一段階目の吸熱反応を用いる。いずれの活性化法においても吸熱の大きさはセラミックの還元反応に特有な値となる。A活性化法を用いるメタンによる M_xO_y の活性化反応、およびB活性化法を用いる水の分解反応はそれぞれ次式のように表される。

A活性化法/ H_2O 分解



B活性化法/ H_2O 分解



2. 水素発生反応性セラミック(熱/水素エネルギー転換システム)

B活性化法の例として、マグネタイト(Fe_3O_4)が2000°C付近で酸素を遊離し、ウスタイト(FeO)に変化する系(Fe_3O_4/FeO 系)が研究されている(3)。また、MnNi-ferriteが、900°C付近で無酸素ガス雰囲気中で早い速度で一部の酸素を放出し、酸素欠陥フェライトとなる系(MnNi-F/MnNi-F*系)(4)、および、炭素析出ニッケルフェライト(CBNF)が300°C付近で 無酸素ガス雰囲気中で活性化される系(CBNF/CBNF*系)が見出されている(5-7)。このようにB法によりセラミックを活性化する反応が300-2000°Cの温度範囲で研究されているが、このうち Fe_3O_4/FeO 系、MnNi-F/MnNi-F*系は太陽光を集熱し、高温で反応を進行させ、太陽/水素エネルギー変換プロセスの開発を目的として研究が進められている。CBNF/CBNF*系は300°C付近の廃熱利用プロセスとして研究されている(5-7)。いずれも水素発生反応性セラミックによる熱/水素エネルギー転換システムを構築するねらいで進められている。

Fe_3O_4/FeO 系は2000°Cという高温を必要とするために、特殊な反応炉と反応システム(Particle Cloud 法)の開発が行われている(3)。Particle Cloud 法は空気をキャリアーガスとしてマグネタイト粉体をCloud状にして反応炉に導入し、高温の太陽光を照射する方法である(図1)。太陽光エネルギーの一部が粉体の還元反応に吸収される。この方式は反応炉が高温で溶解するのを避けると同時に、太陽光エネルギーを効率的に反応性セラミックに転換する技術として重要である。基礎研究段階であるが、現在、1200°C付近での太陽炉を用いた実験に成功している。

MnNi-F/MnNi-F*系の研究は、フェライトの酸素欠陥を1000°C付近で効率よく形成させ、 Fe_3O_4/FeO 系よりもシステムを低温化することを目的としている。 $NiFe_2O_4$ に比べ、酸素放出反応が低温側で進行し、また放出酸素ガス濃度も高くなる。この反応にともなう酸素欠損量はわずか0.4%程度にすぎないが、1000°C付近の温度で効率的に活性化されるセラミックとして注目される。実際に太陽炉を用いて酸素放出過程と水素発生過程をMnNi-F/MnNi-F*系によって作動させると、1100°C

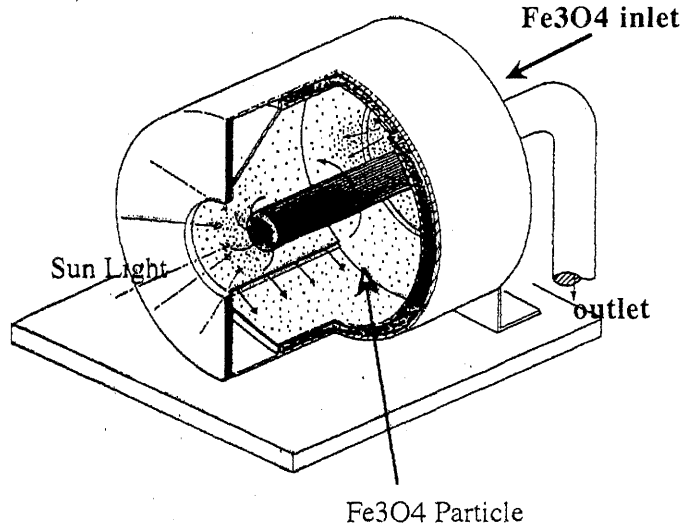


図1 Particle Cloud 法による太陽反応炉 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 系)

で付近で酸素の発生がみられ、700℃付近で水の分解反応による水素発生が確認された(4)。

CBNF/CBNF*系は300℃付近での無酸素ガス通気によるB活性化過程と水の分解反応による水素発生過程からなる(5-7)。図2に実験装置の概略を示す。CBNFはNi-ferrite ($\text{Ni}/\text{Fe}_{\text{total}}=0.15$)を300℃で水素還元し、 CO_2 の分解反応を行わせ、表面に炭素を析出させるプロセスを3回繰り返して合成したものである。この合成CBNFはX線回折図形が典型的なスピネル型であることから、固相バルクはスピネル型フェライトを形成しており、化学分析、および格子定数測定($a_0=0.8381\text{nm}$)の結果から、その組成は $(\text{Ni}_{0.28}\text{Fe}_{2.72}\text{O}_4)_{1-\delta}[\text{Ni}^{2+}_{0.69}\text{Fe}^{2+}_{2.31}\text{O}_3]_{\delta}\text{C}_{\tau}$ | ClO layer ($\delta=0.27, \tau=0.17$)と推定される。CBNFを図2の反応セルに充填し、無酸素アルゴンを通気し、一定時間ごとに水蒸気発生装置に水をマイクロシリンジで注入しアルゴンキャリアガス中

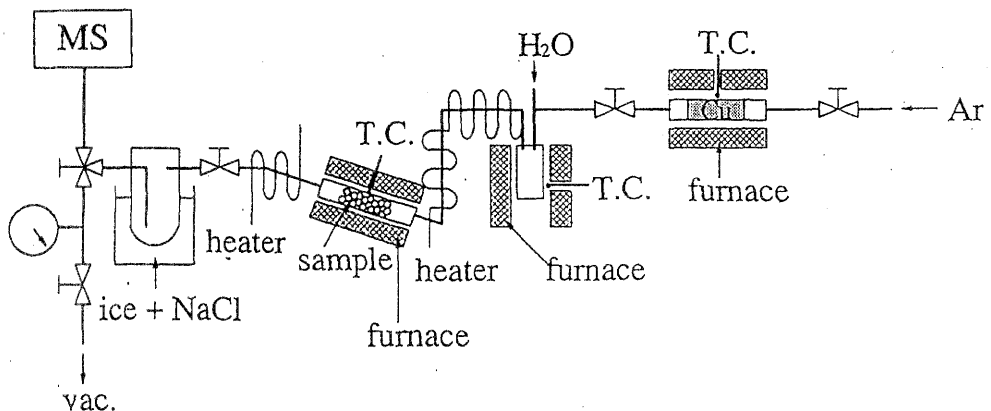


図2 CBNF(炭素析出Ni-Ferrite)/CBNF*系の実験装置概略図

に水蒸気を導入させる。最初の数回の水との反応による水素生成はCO₂の発生を伴うが、これはCBNFの合成の際に、表面に一部カーバイドが形成されていることによるものと思われる。しかし、その後、ほとんどCO₂発生を伴わない水素発生反応が見られるようになり、また、無酸素ガスを通気する間に、低酸素分圧ではあるが酸素の放出が確認され、カーバイドとは無関係の反応が進行する状態となる。このような状態で、無酸素ガス通気後、水蒸気と反応させると、水素の発生量が増大し、この過程が繰り返される。このような繰り返し状態となったところをCBNF/CBNF*系と呼ぶ。図3にCBNF/CBNF*系実験結果の一例を示す。この反応を用いて、300℃付近の廃熱を利用できる可能性があり、現在、実験室レベルでの試作機により、システム、および熱効率などを検討している。

A活性化法の例として、ZnOをメタンを用いて活性化し(ZnO/メタン系)、太陽エネルギーを化学エネルギーに転換する研究を進めている。この反応では、化学エネルギーとして水素のほかにCOおよび金属亜鉛を得ることができる。実際に太陽炉を用いた実験で1000℃付近でメタンが分解し、H₂とCOが生成することが実証されている(8)。先に述べたように反応性セラミックというtermはセラミックの活性反応に対して用いるが、このZnO/メタン系ではZnOが1000℃付近でメタンに対して反応性を発現するようになる。この例ではZnOを反応性セラミックと考えることができる。このプロセスは平成8年度からオーストラリアで100kWの太陽炉で実証試験を行うことを計画中である(8)。

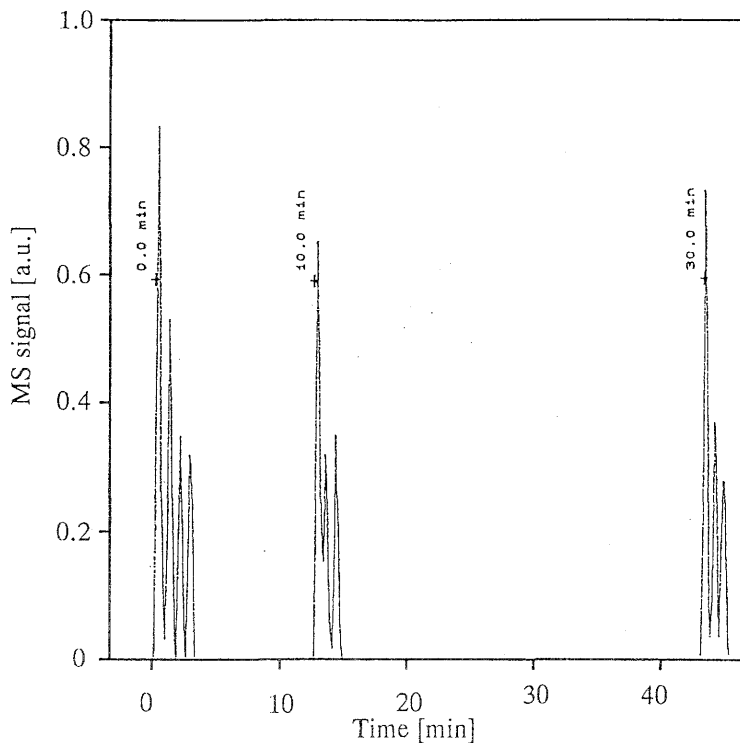


図3 CBNF(炭素析出Ni-Ferrite)/CBNF*系による水素発生

3. 太陽/水素エネルギーと石炭利用

太陽エネルギーから大量の水素を得るために、砂漠地帯で得られる水素をCO₂と反応させてメタノールに転換して消費地に運ぶことが検討されている。CO₂は回収され砂漠地帯に運ばれ、水素のエネルギーキャリアーとして利用される。さらに、朴によりエネルギー資源の枯渇と回収CO₂の処理の両問題を解決する持続可能なエネルギーシステムが提案されている(図4)(9)。砂漠地帯で水素と石炭とで液化油(石炭液化)を合成し、残渣はコークスにし、液化油とともに消費地に運ぶ。コークスは純酸素燃焼により利用しCO₂回収を行う。回収CO₂は上述のCO₂リサイクルシステムに組み入れ、メタノールとして利用する。このシステムでは石炭保有の25%ほどの太陽エネルギーが利用できるものと推定されている。

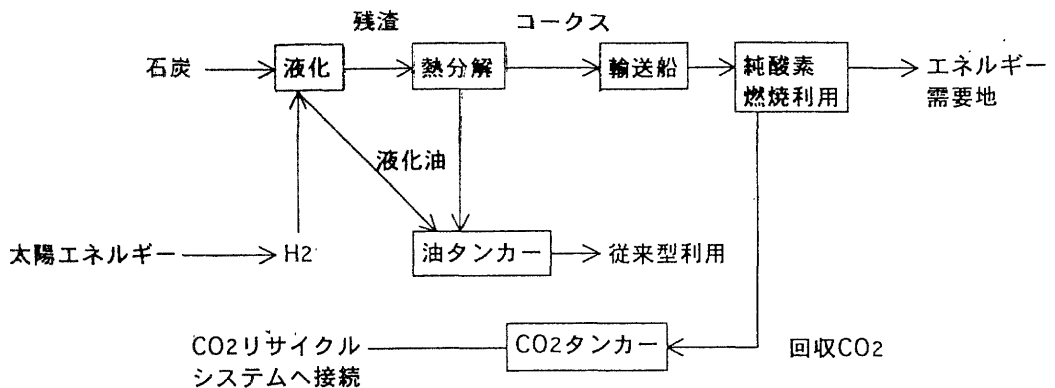


図4 石炭資源の利用とCO₂グローバル
リサイクルエネルギーシステム⁽⁹⁾

石炭の埋蔵量は400年近くあり、他のエネルギー資源が60-80年しかないことを考えると将来的に石炭を利用することを前提とした総合的なエネルギー資源利用戦略を検討する必要がある。石炭を太陽エネルギーの水素により硫黄分の低い液化油にして石炭と太陽エネルギーをミックスして利用するシステムは有望である。CO₂の100%削減はほとんど不可能な課題であり、化石燃料を使用しながら太陽エネルギー等の再生可能エネルギーをいかに効率的、経済的に導入するかを検討することが重要と思われる。

A活性化法は天然ガスを用いて太陽エネルギーを化学エネルギーに転換するもので、天然ガスを太陽エネルギーとミックスさせるエネルギー変換技術として有望である。このA活性化法は太陽エネルギーを導入する技術として位置づけられ、この観点から天然ガスは貴重である。太陽エネルギー導入のためのエネルギー資源として天然ガスを利用する長期戦略を検討する必要があると思われる。

原子力エネルギーも高効率で水素エネルギーに転換することができれば石炭の液化、クリーン化に利用できるエネルギーとして期待できる。この観点からの原子力エネルギーの利用戦略を検討することも必要であろう。

4. 熱/水素エネルギー転換効率

太陽エネルギーや原子力エネルギーを水素エネルギーに転換するにはいまのところ電気化学的手段に頼らざるを得ないが、効率の面で問題がある。反応性セラミックを用いる熱/水素化学エネルギー転換システムについては、熱的データを得るための実験室レベルでの装置が試作され測定が始められているところである。太陽熱/化学エネルギー変換における効率と温度との関係はカルノー効率と輻射熱損失との積で決定され、高温になるほどカルノー効率は高くなるが、輻射による熱損失が大きくなるので、変換効率は1000°C付近で最大となる(10)。600-1000°C付近の高温で、吸熱反応を利用して効率的に熱/化学エネルギー変換を行わせるには300°C付近の低温を含む広い温度範囲でいくつかの反応を作動させ、できるだけ廃熱損失を防ぎ、化学エネルギーに転換する必要がある。また、キャリアーガスによって失われるエネルギー損失をいかに低くできるかが課題となっており、その解決のための新しいシステムの開発研究も始められている。特にB活性化法による水素発生反応は、A活性化法とは異なりCO₂発生がゼロであり、熱変換効率が15%以上にできれば太陽電池システムに代わる技術として利用できる可能性があり、熱変換効率を向上させる今後の研究成果が期待される。

5. 参考文献

- 1 Y. Tamaura and M. Tabata, *Nature* **346**, 255(1990).
- 2 T. Kodama, H. Kato, S.G. Chang, N. Hasegawa, M. Tuji, and Y. Tamaura, *J. Mater. Res.*, **9**, 462(1994).
- 3 J. Ganz, P. Haueter, A. Steinfeld, D. Willemin, *PSI Newslett.*, Annual report, 22 (1993).
- 4 Y. Tamaura, A. Steinfeld, P. Kuhn, and K. Ehrensberger, submitted to *J. Energy*.
- 5 Y. Tamaura and M. Tuji, *Proc. of The Int. Sym. on "CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy"*, 171 (Tokyo), 1993.
- 6 Y. Tamaura and K. Akanuma, to be published in *J. Mat. Science*.
- 7 N. Hasegawa, K. Akanuma, M. Tuji, Y. Tamaura, to be published in *Proc. of MRS Spring Meeting*, (San Francisco), (1994).
- 8 A. Steinfeld, P. Kuhn, Y. Tamaura, A. Reller, K. Lovegrove, R. Palumbo, A Research Proposal of "Solar Thermal Production of Zinc and Synthesis Gas via Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reformation Processes"; *PSI* (1994)
- 9 S. Paku, *Shigen Enerugi (資源・エネルギー)* (Jpn), **15**, 170 (1994).
- 10 A. Steinfeld and M. Schubnell, *Solar Energy* **50**, 19(1993).