

太陽熱利用による化石燃料改質

佐野 寛

地球エネルギーシステム研究所

562-0004 箕面市牧落 5-8-2-106

Hydrogen from Reformation reaction of Fossil fuels using by Solar heat

Hiroshi SANO

Laboratory office of Global Energy System

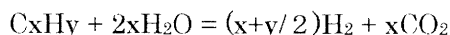
5-8-2-106Makioti, Minoo, 562-0004

Hydrogen is commonly produced from fossil fuel with large energy loss, inevitably accompanied by an endothermic reaction in very high temperature. Solar heat is one of the most hopeful energy source which makes up for the lost. The final hydrogen energy in this process can overcome the original fossil fuel energy. The resulted hydrogen energy consists of fossil energy mainly, but of solar energy partly.

Key words : endothermic reaction, solar heat, solar fuel.

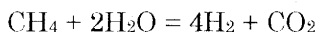
1. 化学量論からの水素収率限界

C_xH_y 組成の化石燃料からの水蒸気ガス化（あるいは改質）による水素生成反応は、

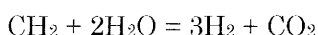


として表される。ただし反応の進行のために不可欠な高温の外熱供給が無制限にある、と仮定している。化石燃料のCH組成は様々なので、各種の化石燃料ごとに、水素収率は変化する。水素収率を、原料 C に対する生成水素比(H_2/C)で表せば、次のように 4~2 の間を変動している。それは原料化石資源に含有されていた水素が介入するためであって、当然、高炭素原料ほど、生成水素比は低くなる。

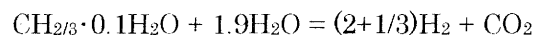
天然ガス。組成を近似的に CH_4 とすると、化石の中で最も高収率($H_2/C=4$)の水素原料となる。



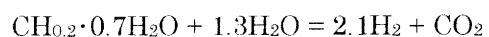
石油。組成は、天然ガスと石炭の中間値で、 $CH_{1.5}$ ~ CH_2 に分布する。 CH_2 とすれば、水素収率は($H_2/C=3$)となる。



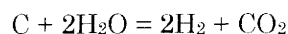
石炭。標準組成 [$CH_{0.87}O_{0.1}$] を、化合物を括り出して整理すると [$CH_{2/3} \cdot 0.1H_2O$] となるから、($H_2/C=2.33$)となる。



バイオマス(参考値) 標準組成は [$CH_{1.6} \cdot O_{0.7}$] であるから、化合物を括り出して整理すると [$CH_{0.2} \cdot 0.7H_2O$] となる。意外に高炭素原料であることが判る。



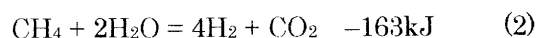
純炭素。コークス [$CH_{0.03}$] がそれに近い。生成水素が最も低収率になり、($H_2/C=2$)となる。

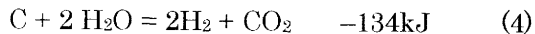


しかし、現実には化石燃料単独では上記の水素収率には到達できない。それは次の節に述べるように、水蒸気改質あるいは水蒸気ガス化反応が、常に激しい吸熱であり、それを補給する大量の安価な外熱が、普通には得られないからである。

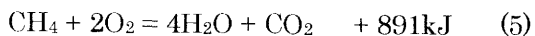
2. 化石燃料から水素生成反応の吸熱

メタンの水性改質反応、及び炭素の水性ガス化反応は、最も大きな吸熱反応として知られている。反応式は、





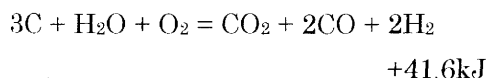
ガス化反応が活発に起こる温度は 800~1300°Cで、反応式(1)(2)が進行する。反応式(2)(4)が起こるのは低温であり、しかも吸熱量が小さいので非常に良さそうに見えるが、実際には反応速度が遅過ぎて工業的には全く利用不可能である。この吸熱量は、恐るべきもので、メタンや炭素の持っているエネルギーの数十%を消費する。すなわち、燃焼の典型反応式は次の通りであって、これと比較すると、



メタンの水性改質反応の吸熱は、メタンの燃焼熱の23%、炭素の水性ガス化反応の吸熱は、炭素の燃焼熱の実に45%を食いつぶすことになる。

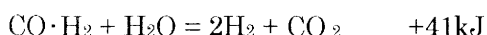
実際には、給水を回収廃熱により水蒸気として供給する努力を行っている。その結果、水の昇温・蒸発熱、約42kJが省エネできるので、(1)(2)の吸熱は、それぞれ、-164kJ、-134kJとなり、熱損失率は、各18%、34%まで減少できるわけであるが、それでも大きな吸熱である。

さらに実際には、高温ガス化時に炭化物が析出し易いのを防ぐために、理論値よりも過剰の水を共存させることが不可欠である。そのため、余分な熱供給を求められる。また、大量の供給熱を外部から伝達させることは困難なので、原料化石を部分燃焼させ、その発熱で吸熱を補うのが一般的な手法である。炭素の水性ガス化式(3)と燃焼式(6)とを組み合わせて、発熱量がゼロを越すためには、(3)と(6)が2:1、つまり約1/3を燃やす必要がある。吸熱補填だけでなく、炉温を1200°C以上に維持する熱も必要[1]なので、これでもかなり苦しい。



実際に石炭のガス化では、あらゆる熱回収・熱交換の合理化を行い、漸く未燃炭分4%以下、冷ガス効率75%に到達[2]する。

なお、純水素を得るためにはCOをシフト反応によって転化することが必要である。これは若干の発熱反応であるが、



このシフト反応発熱は、ガス化温度などからはるか

に低温(200°C前後)で発生するため、回収・高級利用が困難である。

3. 太陽熱の獲得技術

太陽熱の利用は、古くから行われているが、それは大別して3種類あり、今回に利用できるのはそのうち(c)である。

(a) 温水器 (30-100°C) : 暖房・給湯・厨房用

(b) 桶型トラフ反射集光器 (350-500°C) 熱発電用

(c) 太陽炉 (800-1500°C) 熱化学反応用

太陽熱発電は、既に実用レベルにあつて、モハベ砂漠ではSEGSというシステムで80MW級の発電が行われ、150km西のロスアンジェルズへ商業送電(7~8c/kWh)している。反射鏡の焦点(正確には焦線)に熱油パイプを通し、300~400°Cの熱を回収して水蒸気(350°C・46atm)を作り、ボイラ発電に供する。太陽光受光エネルギーに対する発電効率は、公称33%だが、年間平均で17%ほどである(それでも太陽電池10~15%より高い)。サンベルト(緯度15~35度)付近の途上国に普及の可能性がある[3]。電解水素に誘導するとすれば、1割引で15%ほどの水素獲得効率になる。なお450°Cで熱媒油が分解始めるので、ガス化用の給熱(800°C以上)には転用できない。

太陽炉は、原理的に反射鏡集光により容易に1000°C級の高温が得られるので、ガス化用の高温給熱には本質的に向いている。IEAの研究プロジェクトSolar PACES Task IIでは、集光後の高熱を利用する高温ソーラ化学反応による太陽熱の化学変換研究[4]を、主たるターゲットにしている。

集光システムには、単一の放物面鏡で焦点に炉を置く皿(ディッシュ)型が小型向きに使われる。一方、多数の平面鏡群(ヘリオスタット)からタワーへ集光して塔頂あるいは反射して塔底に炉を設定するタワー型がある。ヘリオスタット群は安価で、1~2kmの範囲に拡張することができるので大規模向きである[5]。光路は開放空気であり、かなり長距離になっても、熱媒体パイプのように輸送熱の減衰の恐れはない。

タワー集光部では、800°C以上の高温を確保するために、1000SUN(1SUNは直射光1kW/m²)程度の光濃縮が望ましい。高温になると熱輻射損失が急増するので、巧みに入射熱を収容する炉の設計が、最大

の技術的課題になる。開発されている炉型は、いずれも開口部を制限して吸熱反応容器内に熱を閉じこめるキャビティ[5a]を持ち、次のように逐次、進化しつつある：

(A) チューブラー型レシーバ → (B) SCR 炉
→ (C) DIAPR 炉

(A) チューブラー型レシーバは間接照射システムであって、水蒸気と混和した化石燃料ガスがフィード管の中を通過し、フィード管は外部から濃縮光で加熱される。入射光漏れを抑制するためには、CPC（複合放物面集光器）が塔入口に付設される。集光度は 0.3MW/m^2 まで高まる。

(B) SCR 炉は管隔壁がなく、直接照射受光器である。焦点の空間に吸熱反応物質が到達する。焦点付近の集光度は 2MW/m^2 に達する。容器外界とは耐圧性のドーム型石英ウィンドウで隔てられる。反応による窓の汚染防止などが課題である。

(C) DIAPR 炉の出現により初めてガス温度 1300°C 、 30 気圧運転が可能になった。特徴は入射光を受け止める針状熱吸収器が、反応器に内蔵されていること、及び、円錐状石英ウィンドウである。光吸収率の低い反応ガスに熱伝達を促進すること、および反応ガス吹付けによりウィンドウをやや低温に保つことが工夫されている。

上記は天然ガス改質反応器を意識した開発技術であるが、石炭のガス化では、より高温要求・固相混合などにより複雑な問題が起こる。

4. 「太陽水素」率としての評価

現在はエネルギー価格において、まだ化石燃料が最も安価なので、水素製造においても自己燃料燃焼をガス化吸熱に当て込むことが最も経済的に有利である。しかし、全燃料生産の立場から見れば、燃料浪費・ CO_2 増発[5b]のそしりを免れない。さらに生産物を水素に特定する場合には、化石燃料よりも輸送性・貯蔵性が劣化するので、それを上回る水素メリットが期待できる場合に限定される。したがって、化石燃料への太陽エネルギー取込み評価の多くは、水素お終点とせず、より付加価値の高い合成燃料（メタノール等）を目指した試算、例えばオーストラリア炭、天然ガスを原料としたソーラファーム合成燃料の試

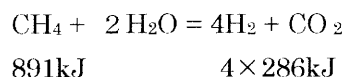
算[6]などが行われている。

この水素の評価としては、[化石燃料プラス太陽エネルギー]としてのイメージから、太陽介入製造水素のエネルギーが、もと化石燃料より増大していることを期待する向きが多いが、ことはそれほど単純ではない。

出発する化石燃料のエネルギーを E_f 、得られた水素エネルギーを E_h とすると、化石単独生成水素の場合、自己熱源確保のための消費が大きいので、必ず $E_f > E_h$ である。石炭のように完全ガス化が困難なものでは、 $E_h = 0.7E_f \sim 0.6E_f$ 、最も容易な天然ガスでも、 $E_h = 0.8E_f \sim 0.75E_f$ 程度である。吸熱補填用の燃料を太陽熱供給によって節約すれば、その増加分を「太陽水素」として認知される保証は特になが、省エネ並みの評価は得られるものと思われる。

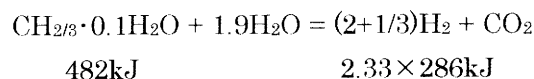
外熱が制限なく使えて、第1節で述べた化学量論値（化石燃料から得られる水素の上限値）の水素製造ができた場合には、同じ化学当量でも水素の方が発熱量が大きい効果[7]が表面化して、いくらかのエネルギー増分が得られる。下式に、各燃焼熱（第2節から引用）を記入すると、

天然ガス



約 28%の燃焼熱増大になる。すなわち、生成水素のうち、増加した 28%分を「太陽エネルギー水素」と認知することができる。石炭については、発熱量が厳格に一定しないので概算値で示すと、

石炭



約 38%の燃焼熱増大になる。増加した 38%分を「太陽水素」と唱えてもよい。この数字ならば太陽増熱による水素製造の効果は大きい。

しかし、これらの考察には次の三つの問題点があり、楽観的に過ぎると考えられる。

第1は太陽受光エネルギーから、吸熱反応に有効にどれだけ使われたか、その効率が入っていない。第2節に触れたように、石炭の完全ガス化には大過剰の水蒸気を入れなければならず、それを回避するには部分燃焼を補助に取込まねばならないのが現状である。太陽熱のもとが無料であるとはいえ、獲得太陽高

温熱には大きな設備資本が投入されており、LCA 的にエネルギー収支を計算すると楽観できない。

第 2 には、上記の発熱量は高発熱量(燃焼排煙の水蒸気が常温まで熱回収される前提)であって、商業的に有用な低発熱量に直すと、水素の発熱量は 16%ほど減少する。例えば、石炭水素のエネルギー増分 38%は、22%に低下してしまうことになる。

第 3 に重要なことは、水素が輸送性・貯蔵性に弱い燃料である点である。太陽エネルギーの大量取込が期待できるサンベルトは、一般にエネルギー大需要地が近傍に存在せず、「太陽水素」を結局輸送しやすい合成燃料へ再転換して世界市場へ出す必要に迫られる可能性がある。

文 献

- 1) 佐野寛,丸山忠,"エネルギー変換から見た CO₂回収技術の最適化",15 回エネ資学会, 9-5 (1996) 185-190 ; NEDO-GET-9527,"「地球再生計画」の実施計画作成調査事業", (1996) 109-111; 227-228.
- 2) 宮寺博ら 6 名,"石炭利用水素製造 HYCOL の開発",日エネ誌,74-7(1995)691 ; 上田史麟,"HYCOL パイロット",日エネ誌, 74-8 (1995) 731.
- 3) 蒲谷昌生,"パラボラトラフ型集熱器による太陽熱発電" 太陽エネルギー ; 25-3 (1999)5 ; 鈴木研夫,"途上国における太陽熱発電導入可能性",太陽エネルギー ; 25-3 (1999)29.
- 4) 玉浦裕,"高温ソーラケミストリー",太陽エネルギー, 25-3 (1999)19-28.
- 5) NEDO-GET-9905,"CO₂含有天然ガス田活用による有用化学物質製造システム可能性調査", (2000) 37-53 ; 5a) 同誌, 54-77 ; 5b) 同誌,78-96.
- 6) 玉浦裕,錦織ら 6 名,"ソーラ hybrid メタノール生産の CO₂削減効果と経済評価",16 回エネルギー経済コンファレンス, 4-2 (2000) 141-146.
- 7) 佐野寛,本庄孝子,"太陽エネルギー-hybrid 燃料への各種炭素資源評価",16 回エネルギー経済コンファレンス, 4-3 (2000) 147-152.