

水熱反応を用いる水素製造・水素利用技術の開発

松村幸彦

東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 環境安全管理研究室

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Development of Hydrogen related Technologies using Hydrothermal Reactions

Yukihiko MATSUMURA

Environmental Science Center

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

The Environmental Science Laboratory In the department of chemical system engineering, University of Tokyo is studying new technologies for hydrogen production and utilization using hydrothermal reactions. Activities in the laboratory including coal-biomass co-liquefaction and biomass driven fuel cell are over viewed briefly.

1. はじめに

環境安全管理研究室は、東京大学大学院工学系研究科の化学システム工学専攻に属する研究室であるが、場所的には東京大学環境安全センター内に位置している。同センターは東大全体における実験廃棄物の処理、安全に関する指導・助言などを行う部局であり、本郷キャンパスではあるが工学部 5 号館からは歩いて 5 分程度の第 2 食堂のそばにある。筆者が赴任し

たのは昨年 4 月で、学生が配属になったのが本年の 4 月という新しい研究室である。研究室のスタッフは筆者のみであり、学生は修士課程 1 年、2 年各 1 名と研究生が 1 名の 3 名で、合計 4 名という小所帯ではあるが、人数が少ないなりに“Good People, Hard Work”を目指して、効率よく研究成果を上げるよう努力している。研究の基本的な方向性は、水熱反応を用いて水素の製造・有効利用を行う技術開発を進めることにある。水熱反応場では水素に関与した多くの興味深い反応が知られており、新しい水素技術への応用が期待されている。ここでは、水熱反応場とそこにおける水素の挙動について述べ、次いで我々の研究室における研究状況を概説する。

2. 水熱反応とは

図 1 に水の状態図を示す。横軸に温度、縦軸に圧力を取っており、0.01°C、611.7 Pa の 3 重点から気固・気液・液固の共存線が延びている。この中の気液共存線は、水の各温度における水蒸気圧を示すものであり、この曲線より上の部分が液体、下の部分が気体の状態に対応する。温度または圧力を変化させてこの曲線を横切る時には、密度の不連続な変化(沸騰または凝縮)が起こって液体から気体または気体から液体への相変化が起こる。ところが、温度と圧力が高くなるにつれて相変化の前後の液体と気体の密度は互いに近づき、ある点で一致する。この点は臨界点と呼ばれ、水

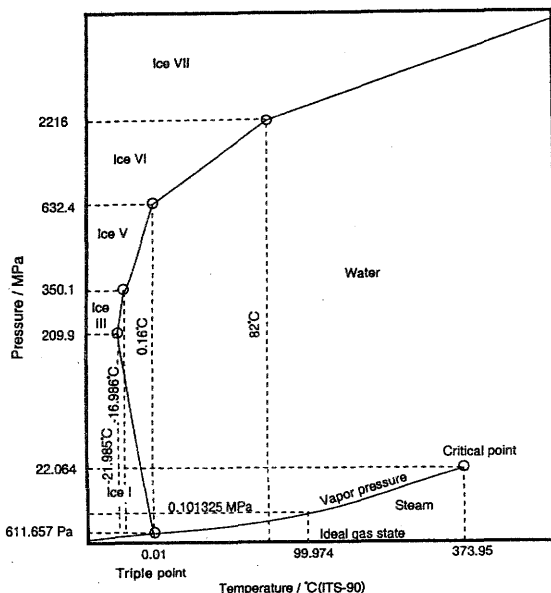


図 1 水の状態図 (山崎ら「水熱科学ハンドブック」技報堂出版、p649)

の場合この点の温度、圧力はそれぞれ 373.95°C、22.064MPa である。この温度、圧力を越えると、密度の差がなくなるために水の液体と気体との区別が付かなくなる。そして、水は液体と気体の中間の性質を持つようになり、通常の水とは溶けあわない有機溶媒とも完全に混合し、わずかな圧力変化で相変化を経ずに急激な密度の変化(従って溶解度の変化)が得られる。また、向温高圧であるために反応場としても有効である。

このような臨界点以上の温度圧力における水を超臨界水と呼ぶ。また臨界点よりも低い温度圧力(亜臨界)であっても類似の効果が見られ、臨界点近傍における水を用いた反応をまとめて水熱反応と呼ぶ。水熱反応においては、有機物および酸素の溶解性が高く取れるために均一相における有害有機物の酸化反応や、有機物の高速加水分解反応、チャーの生成を抑制した熱分解反応などを進行させることができる。水素の関係した反応の例を挙げると、水熱反応場では水性ガスシフト反応の活性化エネルギーが低下するという報告、バイオマスは 600°C、34.5MPa では完全にガス化して水素を多く含むガスを得ることができるという報告、より低温の 350°C で窒素を用いて全圧を 18 MPa 程度ではニッケル触媒を用いて効率よく水素が得られるという報告などがある。本研究室では、水熱反応場のこれらの性質を利用して新規な水素製造・利用技術の開発を進めている。

3. 研究開発状況

(1) 石炭・バイオマス水熱共液化プロセス

石炭液化においては水素を添加する必要があるのに対してバイオマスの超臨界水処理では水素が得られることが知られている。そこで、バイオマスと石炭とを同時に超臨界水処理すればバイオマスから発生する水素が石炭に供与され、効率的に液化が進行する可能性がある。この場合、バイオマスには厨芥ゴミや下水汚泥のような現在エネルギー源として利用できない含水性有機廃棄物が利用できるため、新たなエネルギー源の利用が可能となる。

現在までに石炭とバイオマスのモデル化合物であるセルロースの共液化を半流通式の反応器で行い、400°C、24.5 MPa で水溶性の液化物の収率が増加す

ることを確認している。反応は開始後 10 分以内にはほぼ完結した。元素分析によって水溶性液化物の水素と酸素の重量分率の増加が確認され、その量論比からセルロースが分解して生成した CH_2O の組成の化合物が石炭の分解生成物と反応したことが推測された。ニッケル触媒を添加したところ、セルロースのみからは水素の発生が確認されたが、石炭とセルロースとの共液化では水素のみの添加は確認されていない。現在、アルカリ触媒の利用やナフタレンを添加してセルロースから生成する水素を石炭へ輸送することを検討している。

(2) バイオマスを用いた水熱燃料電池

バイオマスは利用しやすいエネルギー形態への変換が容易ではなく、そのことがバイオマス資源の利用拡大の問題となっている。ここでは、水熱反応場が条件によってイオン反応場とラジカル反応場の両方の特性を持つことを利用し、バイオマスの分解による水素製造と、水素の電気化学反応である燃料電池反応を連続して進行させることを検討する。バイオマスの分解によって生成する水素が燃料電池反応で消費されることに代って、反応平衡がずれるため、水素生成に有利な反応条件の実現が期待される。また、システム全体としては、バイオマスから直接電気エネルギーを取り出せるシステムが構築できる。

本研究はこの 4 月に開始されたばかりであり、リン酸添加水熱反応場における水素生成特性などの基礎的な性質を調べようとしている段階である。

4. おわりに

水熱反応場においては、有機物は容易に分解されて水素を生成する、水性ガスシフト反応が迅速に進行する、水が大量に存在する条件なので同反 L 上の反応平衡が水素の生成に大きく偏っている、ラジカル反応とイオン反応の両方を進行させられる、などの興味深い水素の挙動が認められており、これらを利用して水素生成および利用を行う新規技術開発の大きな可能性がある。水熱反応技術そのものも超臨界水酸化プロセスの実用化に伴って完成に近づいており、時宜を得た研究テーマとして水素エネルギーシステムの構築へ向けて貢献できるよう研究を進めたい。