

## ■ 展望・解説 ■

## 水素エネルギーの将来

## Future of Hydrogen Energy

吉 田 邦 夫\*

Kunio Yoshida



## 1. まえがき

一杯に降り注ぐ太陽エネルギーを集熱器で集めて得た熱を用いて熱化学分解プラントを動かす。風力や海洋温度差を用いて電力を得て電解プラントを動かす。こうして水から得た水素を自動車や船舶のエネルギー源、厨房の熱源とし、さらには魚油の水添など化学工場に用いる。図-1は、このような一連の水素を用いた活動を模式的に示している。

水素をこの図のようにエネルギー媒体として用いることができれば、媒塵や亜硫酸ガスを排出することもなく、また最も難問とされる炭酸ガスの排出もない真のクリーンエネルギーシステムが成立することになる。水から水素が得られるならば、燃焼によって水に戻るわけだから非枯渇のエネルギー源でもある。石油危機が世界を揺り動かしたとき、水素は更新性のクリーンエネルギー源の1つとして注目され、通産省のサンシ

ャイン計画にも取り上げられた。また文部省のエネルギー研究にも取り上げられ、重点課題として研究が推進されてきた。

石油需給関係の逼迫感が薄らぐ一方で、地球規模での環境問題が急浮上したため、水素エネルギーは究極的な解決策を与えるものとして特別な関心をよぼうとしている。先に示した水素アイランド構想も真剣に考慮されようとしている。そこで、熱化学分解法による水素製造の現状と将来を見てみることにしよう。

## 2. 水素エネルギーシステム

既に多くの人々によって書かれていることではあるが、初めての方のために水素エネルギーシステムの考え方と、熱化学分解法の意義について簡単に述べておく。

現在のエネルギーシステムは、図-2(a)のように一次燃料として化石燃料があり、電力とガソリンや都市ガ

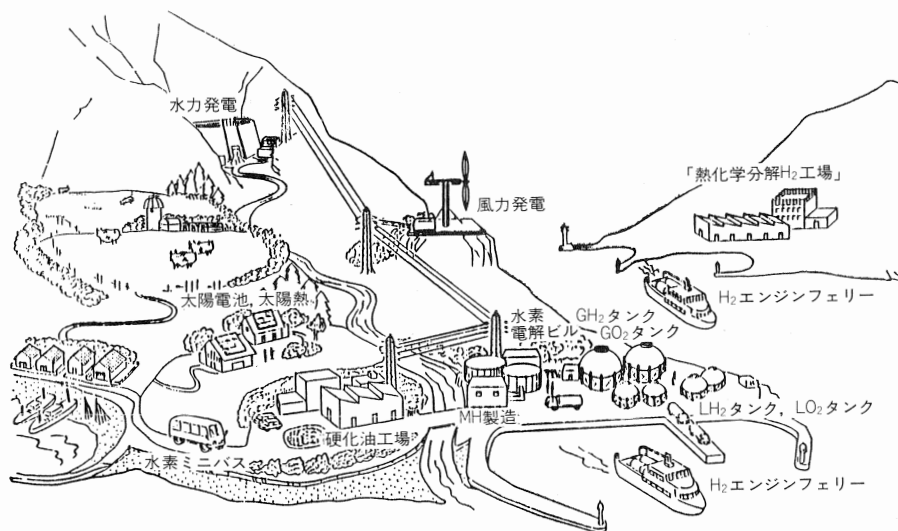
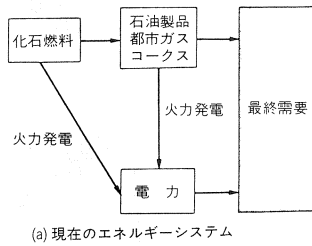


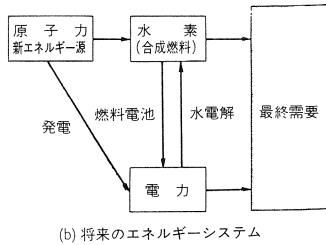
図-1 水素アイランド構想図

\* 東京大学工学部化学工学科教授

〒113 東京都文京区本郷7-3-1



(a) 現在のエネルギーシステム



(b) 将来のエネルギーシステム

図-2 現在および将来のエネルギーシステム

スに変換されて消費されている。この化石燃料がやがて原子力や太陽エネルギーなどの新エネルギーに置換されていったとき、電力を得る道筋は依然として存在するが、今迄のガソリンや都市ガスに相当する燃料をどうするかは問題である。ここに水素を入れて考えると図-2(b)が成立して、電気エネルギーとの間に燃料電池と電解を入れて相互変換も可能な柔軟なエネルギーシステムを期待できる。このように化学燃料の中心として水素を考えて、家庭燃料や自動車などの動力用燃料にも用いようとするのが水素エネルギーシステムである。

そのためには、しかし原子力や太陽エネルギーの熱を利用して水から水素を得る方法がなければならない。水を直接に熱分解するには、ギブス自由エネルギー変化が零になる温度4100K近傍の熱源を必要とし、しかも解離して水素と酸素を閉じ込め分離する手段や材料を必要とするため実現には相当の時間を要する。そこで他の解決法として示されたのが、ヨーロッパ協同体のイスプラ研究所から提出されたマーク I と称する熱化学分解法であった。これは1000°C以下の温度で進行する4つの熱化学反応を組み合わせて全体として水から水素と酸素を得る閉サイクルになっているものであった。このサイクルは方程式通りには進行しないこともあって研究は打ち切られたが、ギブス自由エネルギー変化が負である数種の化学反応を組み合わせて、水が分解できる可能性を示唆することとなった。以来、イ

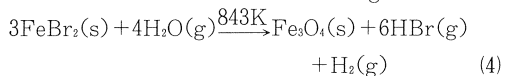
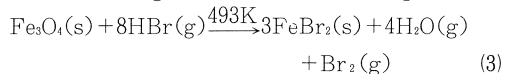
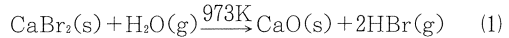
スプラ研のマークシリーズをはじめ、アメリカ、西ドイツ、日本を中心として150以上のサイクルが提出されてきた。

熱源としては、通常、多目的高温ガス炉から排出される1000°C以下の熱エネルギーが考えられている。アメリカでは、しかし原子力に対する研究助成が厳しいこともあって太陽炉と結びつけた方向の研究が多い。水素がクリーンなエネルギーとして、また更新性のエネルギーとしてのイメージを高めるためにも、太陽エネルギー、あるいは溶鉱炉など化学プロセスの高温排熱を利用できることが望ましい。

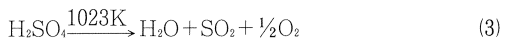
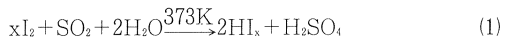
### 3. 実証中の熱化学分解サイクル

前述したように、優に100を越えるサイクルが提出されたにも拘らず実験的検討で殆どのサイクルが振り落され、現在も実験が続いていると言えるのは次の2つだけである。

(i) 東京大学工学部 (UT-3 サイクル)



(ii) 日本原子力研究所 (IS サイクル)



いずれもサイクルを構成する反応式を足し算すると、水が水素と酸素に分解する式のみが残り、他の化合物はサイクル中を循環していることが理解できよう。

原研のサイクルは、方程式としてはアメリカのゼネラル・アトミック社と同様であるが、分離方法などに新たな工夫を加えて連続製造実験に向けて研究開発が続けられている。

我々のサイクル、UT-3 は反応式が示すように気固反応のみから成り立ち、上の2つはカルシウムの化合物のみ、下の2つは鉄の化合物のみから成ることを特徴としている。そして、それぞれが臭化物と酸化物の間を往復して、カルシウム側から酸素を、鉄側から水素を出す。前者では、水蒸気と臭素という気体反応物を、後者では、水蒸気と臭素という気体反応物を切り換えることによって、それぞれの往復反応が進行するので固体反応物を全く移動させる必要がない。

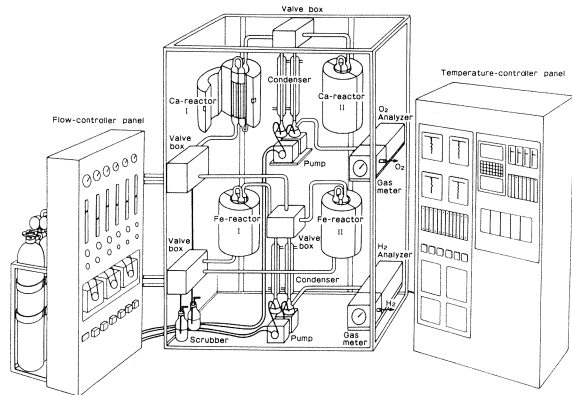


図-3 MASCOTプラント

このような原理を実証するために図-3に示すようなベンチスケールのプラントを作り、世界で初めて熱化学分解法による水素の連続製造に成功することができた。プラントは愛称をMASCOTと称するが、これは Model Apparatus for Studying Cyclic Operation in Tokyoの頭文字からきている。設計容量は水素発生が毎時3リットルである<sup>1)</sup>。

装置主要部は石英ガラス製で、テフロン管と同じくテフロン製の電磁バルブで、それぞれ2基のカルシウム側と鉄側の反応器が連結された。反応管は石英ガラスのU字管で、固体反応物を約4mm直径の球状粒子に成型して充填している。U字管としたのは、温度分布均一で縦に長い電気炉を作るのが大変なため、途中で磁製体をつめて折り曲げて充填長さを各30cmで済むようにしたからである。

プラントは温度制御やバルブ開閉による気体反応物の切り換えなどの操作全てを、小型コンピューターで自動的に行えるようになっていて、発生する水素や酸素濃度や主要部の温度が連続的に表示記録される。

#### 4. UT-3サイクルの基礎研究

本サイクルでは、反応固体が数百回数千回に及ぶ繰り返し反応を経験することになる。それでも固体反応物の反応性・選択性が低下しないことが必要である。しかし、酸化物と臭化物間を往復するので、結晶構造や分子体積が異なる結果として純物質のみで成型すれば粉化してしまう。そこで基本構造を鉄では酸化ケイ素で、カルシウムでは酸化チタンで作り、その有する細孔内部表面に反応物質が分散露出する形をつくるべく努力している。ケイ素はゲル状で入手できるため混合して成型することが容易である。しかし、残念な

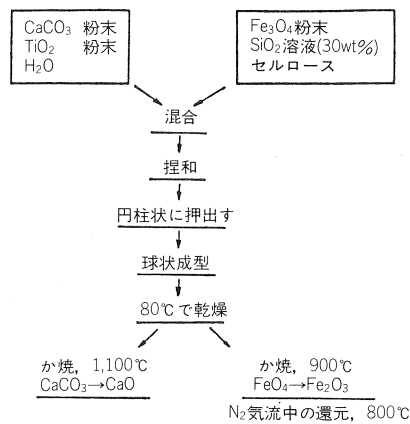


図-4 固体反応物製造工程

がらCaBr<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>間で固溶体を作るため、細孔が閉塞して反応の進行が妨げられるため、カルシウムには使えない。

図-4に固体反応物の製造工程を示す。不活性物質と反応物質を混ぜて円柱状に押し出し、適当な長さに切断してペレタイザー内で相互に衝突して球状になるまで回転させる。そして乾燥し、高温下でか焼して所定の化合物とする。この混合過程でセルロースまたはグラファイト粉末を混ぜるのは、焼成行程で焼き飛ばして多孔性構造を促進させるためであるが、目下のところグラファイトの方が反応性に優れたものができている<sup>2)</sup>。

最適な不活性物質の探索、反応物質との混合比、グラファイトの添加量の発見、繰り返し反応による反応性の変化などを調べる実験は図-5に示す熱天秤を用いて行われている。反応管は内径30mmの石英管で窒素をキャリアとして反応気体を流す中に、白金線が編んだ籠で反応固体を石英スプリングに吊す。伸びの変化を差動トランスで読み取って重量変化を知る仕組みとなっている。

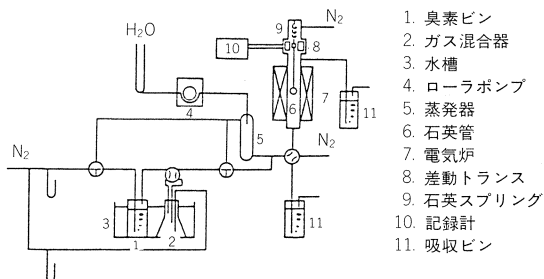


図-5 単一球熱天秤実験装置

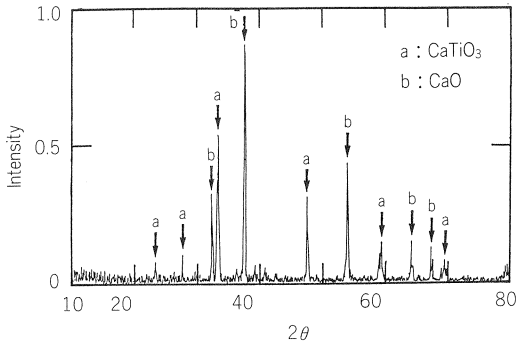


図-6 CaペレットのX線回折図

図-6に酸化カルシウムと酸化チタンのモル比が3 : 1になるよう調整して焼成したペレットのX線回折図を示す. おもなピークは全て酸化カルシウムと三酸化チタンカルシウムに帰属できて, 酸化チタンのピークは見られない. 同じペレットを一度臭素化し, つづけて加水分解させて戻してもX線回折図は図-6とピークが重なり, 安定した再生が行われていることがわかる. またペレット中の酸化カルシウム量を定量分析した結果からも, バインダーとして加えた酸化チタンは全て焼成過程で当量の酸化カルシウムと反応して三酸化チタンカルシウムとなっているといえる. この三酸化チタンカルシウムは加水分解に対して不活性であり, くり返し反応に安定な構造体となっている.

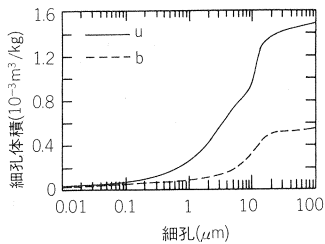


図-7 未反応(a)および臭素化(b)ペレットの細孔分布

図-7に未反応, および臭素化反応後のペレット内細孔分布を示す. 臭化カルシウムが酸化カルシウムより, 3.58倍も分子体積が大きいので, 臭素化後に細子体積の急激な減少をきたし, くり返し反応に対して反応率を著しく低下させる. そこでファインセラミック製造分野で広く用いられるようになってきたアルコキンド法を導入して, 細孔率と気固界面を増加させ, また閉塞が生じ難いペレットを作り出すことが試みられた.

一連のプロセスを図-8に示す<sup>3)</sup>.

アルコキンド法によるペレットの細孔分布は, 図-9

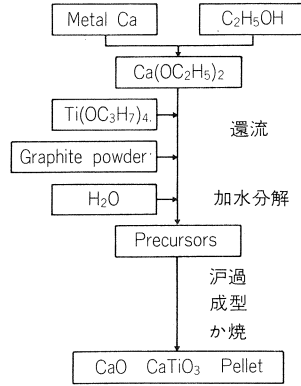


図-8 アルコキンド法によるCaペレットの製造行程

に示すように臭素化後もほぼ未反応時と同様の細孔分布を保つ. またSEMによる断面写真でも従来の単純な混合法に比較して, 酸化カルシウムがペレット内にはるかに均一に分布していることが見出される. この結果として, 図-10, 11に示すように繰り返し反応に対しても, 点線で示す従来の結果よりはるかに迅速でまた安定した転化率が得られるようになっている. ここで転化率が1に達していないのは, 加えた反応物の一部が前述のように三酸化チタンカルシウムとなって安定化しているためであり, 反応できるものは全て

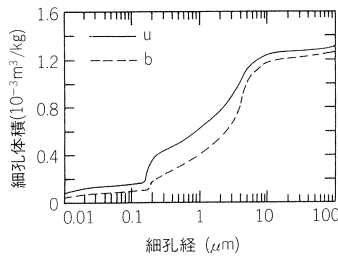


図-9 未反応(a)および臭素化(b)ペレットの細孔分布

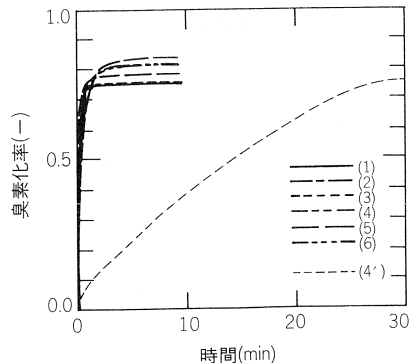


図-10 繰り返し反応時の臭素化転化率 ( )内は繰り返し回数

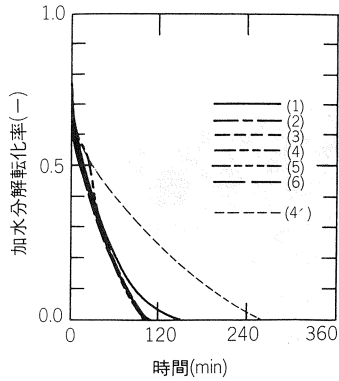


図-11 繰り返し反応時の加水分解転化率  
( )内は繰り返し回数

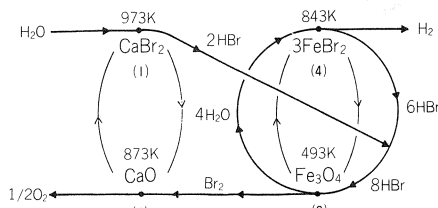


図-12 UT-3 サイクルのマスフロー

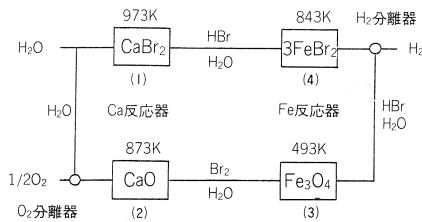


図-13 UT-3 サイクルの構成 (1 pass flow)

転換されている。

MASCOTによる連続製造実験において、初めはカルシウムおよび鉄の化合物を充填した反応器のそれぞれにおいて反応ガスを反応終了時に窒素でパージ後に切り換えていた。しかし、図-12に示すような本サイクルのガス(太線)と固体(細線)の流れを考えると、水蒸気をキャリアとして図-13のような連結方式が可能であることが見い出された。流路が1本であることから1 pass-flow plantと呼んでいる。なお、2つの図でかっこで示す番号はサイクルの反応式(3.に記載)に対応している。

本方式では流路を単純化し、分離操作も簡単に行っているため、未分離の生成ガス混入やキャリアとして過剰に含まれる水蒸気の影響などを調べていかなければ

ならない。既実験によって水素と酸素の発生が5サイクルにわたって確認されているが、操作条件や分離方法の改良をしていくことが今後の課題である。

### 5. 共同研究態勢

数多くの熱化学分解サイクルが提出されたにも拘らず、今日まで容易に工業化の見通しが得られなかった原因としては、反応の難しさもあるが、サイクルの殆どが腐食性に富むハロゲンガスを含むことが大きい。一般のステンレス鋼では長時間の使用に耐えられないため、反応器や導管の構造材料をどうするかが難問であった。

幸いに文部省科研費による共同研究が可能となった結果、齋藤(東工大)・杉山(名大)・平井(東北大)という材料分野の権威である3教授の参加を得て、ハロゲン雰囲気中での金属腐食機構と、その耐食法が研究されてきた。中でも、金属表面にCVD法を用いて炭化チタン被膜をつくることによって優れた耐食性が得られること、さらに炭化チタン/炭化けい素の多層被膜を作ると熱応力にも対応できる高温耐食性が得られることが実験で確認され、工業化へ明るい見通しが得られることとなった。今後は反応器内部表面の炭化けい素から外部表面のステンレス鋼まで分子層厚さで組成を変えていく傾斜機能膜の作製を目指して研究が続けられる。

UTサイクルでは、ガス分離は生成ガスを常温にまで冷却して水蒸気や臭素を凝縮させることで容易にできる。しかし、高温で排出するガスを冷却することなく分離できれば熱効率は一層向上する。そこで装置材料の研究と並んで、高温膜分離技術の開発が同じく文部省共同研究の中で実施されている。大矢(横国大)、都田(山形大)教授らによって既に分離実験が行われているが、十分な流速の分離ガスを得るにはまだ相当の研究が必要である<sup>4)</sup>。

### 6. 工業プラントの設計と経済評価

熱化学法による水素の工業化の可否は、最終的には水素製造コストの経済性によって決まる。そこで、このUT-3サイクルに関して今迄に得られている実験結果に基づき工業プラントを概念設計して、熱効率と水素製造コストを評価することが試みられた<sup>5)</sup>。

図-14に描かれているのは、工業プラントの鳥瞰図である。容量は毎時2万立方メートルの水素発生量で、標準的な規模であり、中央に熱源として高温ガス炉が据え

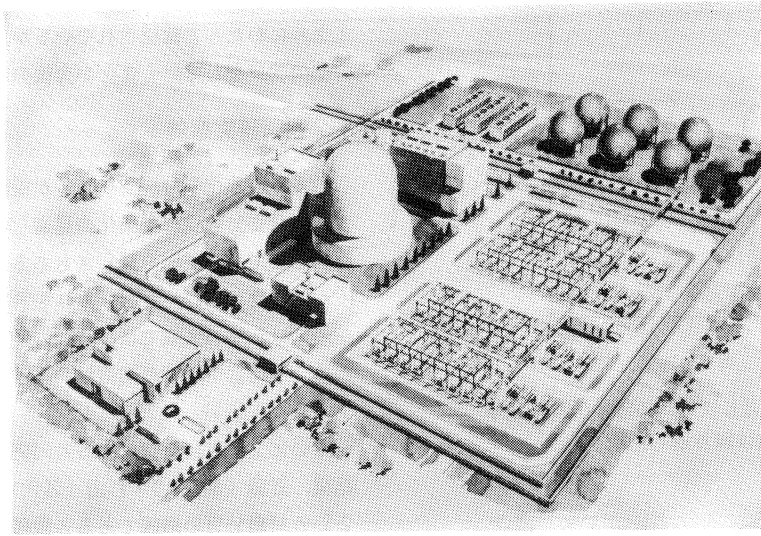


図-14 工業プラント鳥瞰図

られている。

熱効率はプラントの排熱を蒸気で得て、その一部を所内動力として回収するとして、回収率30%と仮定し、分子を水素の発熱量と回収蒸気の熱量とするとき46%となる。また競合プロセスと水素製造コストを比較すると表1のようになる。改良電解法は、サンシャイン計画で実験された高温高圧水電解法である。水蒸気による天然ガス改質が、今日最も普遍的水素製造技術であるが、UT-3サイクルによる製造法は十分に匹敵し得る結果となっている。将来、天然ガスの価格が上昇することを考慮すると、2005年には熱化学法が凌駕するとされているが、前述したように装置材料や分離

技術の進歩によって経済性の成立時期が早まることが期待できよう。

経済性の検討には、高温ガス炉のヘリウムが持つ熱エネルギーコストが必要であるが、1000キロカロリー当り3.8円と仮定されている。図-15はヘリウムの熱エネルギーコストに対する水素コストの依存性を示したものである。

## 7. 将来展望

水素は、エネルギーとしての用途に加えて化学原料としても広い用途を持っている。また水を分解して得るときには酸素が副生する。酸素もまた環境浄化や燃

表1 競合プロセスとの水素製造コスト比較表

項目	プラント	UT-3 プロセス	改良電解法	天然ガス水蒸気改質法
プラント建設費		120億円	109億円	33億円
資本費		1,816 百万円	1,660 百万円	495 百万円
運転費		3,851 百万円	7,843 百万円	3,750 百万円
管理費		熱コスト 3.8円/千kcal 567 百万円	電力コスト 11.5円/kWh 950 百万円	天然ガスコスト 6円/千kcal 425 百万円
合計		6,234 百万円	10,453 百万円	4,670 百万円
製品量		$1.44 \times 10^8 \text{ Nm}^3 / \text{年}$	$1.44 \times 10^8 \text{ Nm}^3 / \text{年}$	$1.44 \times 10^8 \text{ Nm}^3 / \text{年}$
製品単位量当りコスト		43円/Nm <sup>3</sup>	73円/Nm <sup>3</sup>	32円/Nm <sup>3</sup>
2005年における コスト予想		50円/Nm <sup>3</sup> 熱コスト 3.8円/千kcal	—	51円/Nm <sup>3</sup> 天然ガスコスト 6円/千kcal

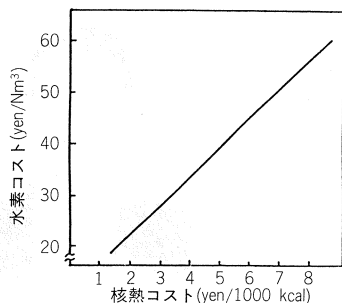


図-15 水素コストの核熱コストへの依存性

焼効率の上昇のために重用されている。ロケットや半導体工業など、水素を必要とする分野はこれからの拡大が間違いないところである。

水素が遠い将来にエネルギーシステムの中で重要な役割を果たすことは確かなことであろう。しかし、水素は現在でも多量に使われている。さらにエネルギー需要の一層増大する中で石油や石炭から発生する亜硫酸ガスや炭酸ガスによる酸性雨と温室効果という大規模な地球破壊が無視し得なくなりつつある。技術的能力の低い発展途上国に使い易い化石燃料を優先的にまわし、先進国は新しいクリーンエネルギーへとエネルギーシステムを移行させていく努力が必要である。

多目的高温ガス炉は、わが国において試験炉としての建設が認められ、現在は安全審査中である。ヘリウムの排熱温度は当面800°C、いずれは950°Cを目指すといわれている。我々のUT-3サイクルとしては、最高700°Cの温度を必要とするだけであり、800°Cの排熱温度で十分である。一日も早く試験炉の建設が実現することを望みたい。

鉄鋼業は炭酸ガスの大量排出源の1つである。一方で水素も酸素も必要とする工業である。熱化学分解による水素と酸素を得て、水素による鉄鉱石の還元プロセスを実現させることは是非とも考えてみるべきものである。

ハワイ諸島は、エネルギーをアメリカ本土に全面的に依存している。しかし、南国の島として太陽エネル

ギー、風力、海洋温度差、そして地熱エネルギーに恵まれており、その有効利用によって相当程度のエネルギーがまかなえる筈である。得られるものは、ただし電力のみで季節や時間によって変動するものが大部分である。そこで燃料として水素を得て車や船の動力源とすると同時に電力エネルギーの貯蔵にも用いることが考えられる。

自然エネルギーの開発に中心的な役割を果たしているハワイ大学自然エネルギー研究所と共同で、冒頭に記した太陽炉による水素アイランドの構想の可能性検討をしたいと準備を進めている。太陽熱が得られるときに加水分解の吸熱反応を進め、夜間に残りの発熱反応を進めること、また不足する熱量および低温排熱の有効利用にケミカルヒートポンプを組み入れることの可能性を技術的見地から考えてみたいと思っている<sup>6)</sup>。

水素エネルギーシステムにとって一番の難問は、人々が抱く恐怖である。この恐怖感を除くためにも、小規模にせよ、熱化学プラントを建設して水素を得て、閉ざされた空間である島内で使用する中で、具体的に問題点を把握し解決していくことが大切であると考えている。そして来たるべき大量消費時代に十分な信頼感を得られるような技術的習熟を達成することが、水素の将来にとって必要と考えている。

#### 参 考 文 献

1. Yoshioka, H. et al.; Int. J. Hydrogen Energy, MASCO-T-a Bench-Scale Plant for Producing Hydrogen by the UT-3 Thermochemical Decomposition Cycle, Vol. 9, No. 3 (1984), 187-190.
2. 相原雅彦ほか4名; 日本化学会誌, カルシウム系固体反応物の設計と反応解析, Vol. 1988, No. 12 (1988), 2031~36.
3. Aihara, M. et al.; Int. J. Hydrogen Energy, Kinetic Study of UT-3 Thermochemical Hydrogen Production Process, Vol. 15, No. 1 (1990), 7~11.
4. 松尾 拓; エネルギーの変換技術, 文部省重点領域研究, 研究成果報告書 (1988) 及び (1989).
5. 東洋エンジニアリング; 熱利用系技術の高度化と総合評価 (1988), 日本原子力研究所.
6. 亀山秀雄他2名; 化学装置 No. 5 (1989), 167-173.