

エネルギー変換における熱化学サイクルと水素エネルギー

Thermochemical Cycles and Hydrogen Energy in Energy Conversion

堤 敦 司*

Atsushi Tsutsumi

1. エネルギー変換プロセス

エネルギー変換プロセスを評価する場合、エネルギーは常に保存されるのであるから、入力されたエネルギーのうち何割が利用したい形態で取り出されたかというように定義されたエネルギー効率は、エネルギー有効利用の可能性を追求する場合、あまり本質的ではない。むしろ、どこでエクセルギー損失が起こるのかを考えるのが大切である。

エネルギー変換プロセスのエネルギー有効利用の程度を判断するのに、図-1のようなエネルギー量とエクセルギー量をエクセルギー率（全エネルギーのうち有効に使えるエネルギー量の割合）を指標に用いて表わしたエネルギー変換ダイアグラムを用いると理解しやすい。まず、熱エネルギーを仕事（ここでは電気エネルギーとする）に変換する熱機関を考えてみよう。いま、1200℃の熱エネルギーがあるとすると、この温度でのエクセルギー率はほぼ60%であるから、発電効率は60%を越えないことがわかる。理想的熱機関を仮定すると、エネルギーとして100kJ（エクセルギーとして60kJ）の熱エネルギーからまず電気エネルギー60kJ（エクセルギー60kJ）を得る。残りはエクセルギー率が0の熱エネルギー40kJ、すなわち環境温度の熱エネルギーとして系外に捨てる。エクセルギー率60%のエネルギーをエクセルギー率100%のエネルギーに変換するためには、エネルギーの一部をエクセルギー率が60%より低いより低品位のエネルギーとして捨てなければならないのである。ここで理想的熱機関においてはエネルギーはもちろんエクセルギーも保存されていることに注目して欲しい。

次に、電気エネルギー100kJを熱エネルギーに変換する場合、例えば電熱器で水を44℃まで加熱する場

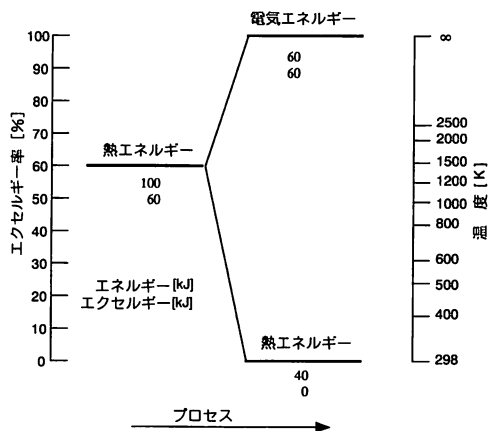


図-1 熱機関のエネルギー変換ダイアグラム

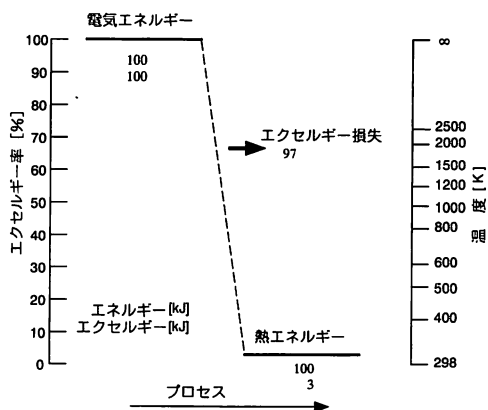


図-2 電熱器のエネルギー変換ダイアグラム

合を考える（図-2）。電気エネルギーはエクセルギー率が100%なのに、44℃の熱エネルギーのエクセルギー率は3%である。したがって電気エネルギーの持っていたエクセルギー100kJのうち3kJしか有効に使えず、97kJものエクセルギーが失われたことになる。エクセルギー率が小さくなる方向のエネルギー変換は必ずエクセルギー損失が発生する。図-2ではエクセルギー損失が発生するエネルギー変換を点線で示してある。

* 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻助教授
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

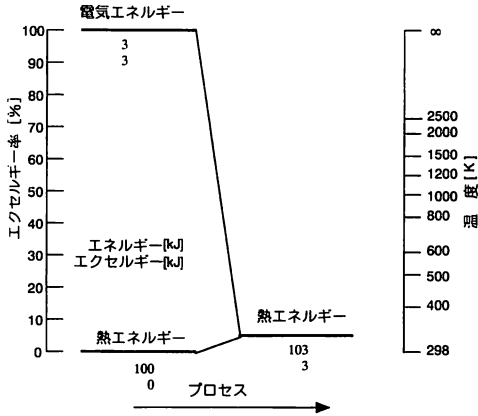


図-3 ヒートポンプのエネルギー変換ダイアグラム

これに対してヒートポンプを使って、環境温度 (25℃) の熱を44℃に汲み上げるならば (図-3)、原理的にはわずか 3 kJ の電気エネルギーで 103 kJ の熱エネルギーが得られるのである。これは 100 kJ のエネルギーのエクセルギー率を 0 % から 3 % に引き上げるには、わずかに 3 kJ のエクセルギーでよいことを意味しており、電熱器を使う場合に比べて 33 分の 1 のエネルギーですむことになる。

このようにエクセルギーの観点からエネルギー変換を考えることは大切である。ここでは、マルチエネルギー変換である化学反応プロセスをエクセルギーの観点から再検討し、化学反応によるエネルギー変換において熱化学サイクル (化学反応の組み合わせ) の役割とエネルギー変換における水素エネルギーの重要性について述べる。

2. 化学反応によるエネルギー変換

化学反応には、化学エネルギーはもちろんさまざまなエネルギーが関与する。例えば吸熱反応、発熱反応ならば、化学エネルギーと熱エネルギーの変換であり、電気分解や燃料電池反応では電気エネルギーの反応系からの出入りがある。化学反応プロセスは図-4に示すように、さまざまなエネルギー形態の間のエネルギー変換ととらえることができる。このとき、化学反応により原料から生成物が生成する場合、反応系と外界との間で仕事と熱のやりとりがなされる (図-5)。吸熱反応では、全エネルギーとして反応のエンタルピー変化 $\Delta H = H_2 - H_1$ に相当するエネルギーが取り込まれるが、このうち反応の自由エネルギー変化 ΔG は仕事として加えてやる必要がある。逆に、発熱反応では取り出される全エネルギーは $-\Delta H$ で、このうち $-\Delta G$



図-4 化学反応によるエネルギー変換

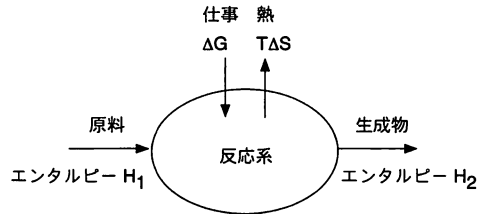


図-5 化学反応における物質とエネルギーの流れ

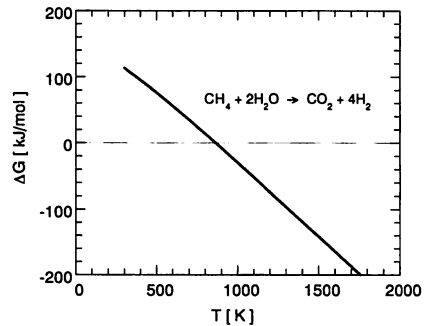
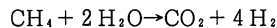


図-6 メタン改質反応の ΔG -T 線図

は仕事として、 $T\Delta S$ は熱エネルギーとして取り出される。 $-\Delta G$ は、仕事として取り出さなければ熱となり、結局、全エネルギー $-\Delta H$ をすべて熱として取り出すことになる。

いま化学反応の例としてメタンの改質反応を考えてみよう。



この反応の ΔG を温度 T に対してプロットした ΔG - T 線図を図-6に示す。 ΔH が正でこの反応は吸熱反応である。化学反応の平衡定数 K は、反応の自由エネルギー変化 ΔG との間には以下のような関係があり、

$$\Delta G = -RT \ln K$$

ΔG が小さいほど K は大きくなり、化学反応が進行する可能性が大きくなる。特に ΔG が 0 のときは $K = 1$ となり、平衡がほぼ生成系と原系の間になる。さらに $\Delta G < 0$ になると、平衡は生成系側に偏っており、系に仕事を加えることなく反応が進行する可能性が大きい。図-6より、温度が 900 K 付近で ΔG が 0 になり、平衡がほぼ生成系と原系の間 ($K = 1$) となる。こ

の温度を転換温度という。メタン、水素のエクセルギー率はそれぞれ92%, 83%である。可逆的に反応を行わすことができれば、エネルギーが890kJ, エクセルギーが818kJであるメタン1 molから水素4 mol (エネルギー1143kJ, エクセルギー949kJ) を製造するには、エネルギー253kJ, エクセルギー131kJの熱エネルギーを供給すればよいことがわかる。これはエクセルギー率が約52%であり、800°C程度の熱である。この場合のエネルギー変換ダイアグラムを図-7に示した。メタンの改質反応が、メタンの化学エネルギーと熱エネルギーを水素という化学エネルギーに変換するプロセスであることが容易に理解できる。

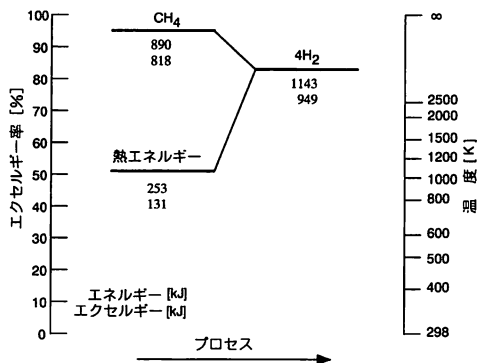


図-7 メタン改質のエネルギー変換ダイアグラム

3. 燃焼反応におけるエクセルギー損失

図-8に主な燃料の燃焼反応の $\Delta G-T$ 線図を示す。燃料と酸素の反応はいずれの燃料でも反応の自由エネルギー変化 ($-\Delta G$) が大きいことがわかる。すなわち燃料と酸素の反応は平衡が圧倒的に生成系に片寄っている。このような系に燃料と酸素を供給して混合し、火炎という局所的に高温の場が発生し、低温部に大きな伝熱が起こるのであるから不可逆性が大きい。このため燃焼においては大きなエクセルギー損失が発生する。燃焼反応も本来その化学反応によって生じさせ得る温度 (転換温度) で可逆的に反応を行わせればエクセルギー損失は起こらない。しかし、実際に燃焼器で燃焼させ得る温度がせいぜい2000°Cとはるかに低いため、平衡からはるかにずれたところで反応させていることになり、大きなエクセルギー損失が発生する。燃焼反応は生成物の化学エクセルギーがほぼ0であるため、燃料のもつエクセルギーはほとんどが熱エネルギーに変換されることになる。したがって、燃焼は化学エ

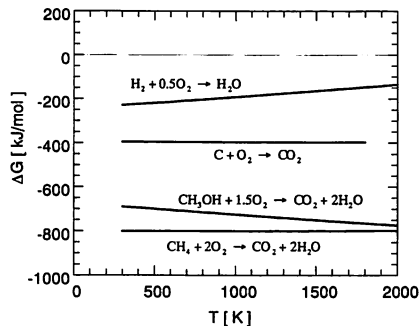


図-8 主な燃料の燃焼反応の $\Delta G-T$ 線図

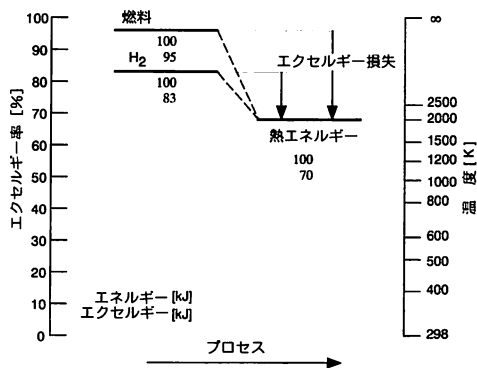


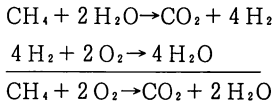
図-9 燃焼におけるエクセルギー損失

ネルギーを熱エネルギーに変換するプロセスと考えられ、化学エネルギーの持つエクセルギー率より小さなエクセルギー率の熱エネルギーに変換するのであるからそこで大きなエクセルギー損失となる。

図-8より、水素は他の燃料と違って、反応のエントロピー変化 ($-\Delta S$) が比較的大きい。これは水素と酸素の燃焼がmol数が減少する反応であるためである。これが水素の燃料としての大きな特徴で、水素は他の燃料と比較してより平衡に近い状態で燃料のもつエネルギーを熱エネルギーに変換することができる。すなわち燃焼反応による不可逆性に起因するエクセルギー損失を小さくすることが可能である。気体燃料のエクセルギー率は約95%であるのに対して水素は83%という小さなエクセルギー率である。燃焼温度の上限の2000°Cの空気のエクセルギー率は約70%であるから、気体燃料を燃焼させて熱エネルギーに変換した場合、エクセルギーは95%から70%、すなわち25%が燃焼過程で失われるが、水素の場合はこれが13%とほぼ半分ですむことになる (図-9)。

4. 改質燃焼—熱化学サイクルを用いた燃焼

水素が燃焼過程で最もエクセルギー損失が少ないことを利用して、燃料を直接燃焼させるのではなく、反応を改質反応と水素の燃焼反応とに分割して、燃料を水素に一旦変換しこれを燃焼させるのが改質燃焼である。メタンを例にとると



のように直接燃焼反応を2つの反応に分割する。これは熱化学サイクルを構成しており、最終生成物の1つであるH₂Oをサイクル物質としているため、開サイクルと言ってよい。この改質燃焼のエネルギー変換ダイアグラムは図-10のようになり、プロセス全体のエクセルギー損失は149kJで、メタンを直燃焼させた場合より46kJ少ないことがわかる。これは熱に注目すれば、せいぜい800℃程度の低レベルの熱エネルギーを、メタンの持つエクセルギーを使ってより高レベルの熱エネルギーにヒートポンプしていることになる。いってみれば、熱化学サイクルを用いた化学ヒートポ

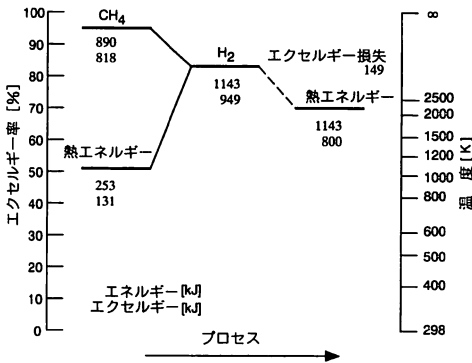


図-10 メタン改質燃焼のエネルギー変換ダイアグラム

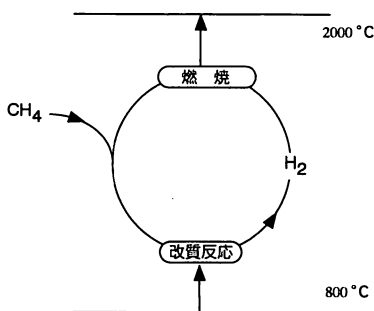
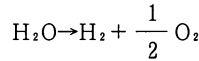


図-11 メタン改質燃焼による化学ヒートポンプ

ンプとなっている (図-11)。

5. 熱化学サイクルによる水素製造

水素はエクセルギーの観点から最も優れた燃料であり、水素はエネルギーキャリアとしても優れているため、改質燃焼で見たように、さまざまなエネルギー変換の中で水素を介させることはエネルギー有効利用にとって重要である。水素は一般に水の分解によって得られる。



この反応の標準自由エネルギー変化 ΔG は大きな正の値をとるため、常温でこの反応が進行する可能性は非常に低い。反応のエンタルピー変化 ΔH が正で、水を水素と酸素に分解するにはこれだけのエネルギーを外部から供給してやる必要がある。この反応によって、系に供給されたエネルギーが化学エネルギーに変換されることになる。このとき $T\Delta S$ 項に相当するエネルギーは熱エネルギーとして、反応の自由エネルギー変化 ΔG に相当するエネルギーは仕事として供給する必要がある。したがって熱エネルギーのみでこの反応を進行させるにはエクセルギー率が $\Delta G / \Delta H = 0.83$ 以上であることが必要である。これは、温度が4000~5000℃に相当するため、熱エネルギーのみで水を水素と酸素に分解するのは現実的には不可能である。

水の電気分解は、反応を、アノード反応、カソード反応の2つの電気化学反応に分割し、仕事 ΔG を電気エネルギーとして加えることによって分解反応を進行させる。このとき ($T\Delta S$) 項は熱として供給されなければならない、外部から熱を吸収することになる。供給すべき熱源がない場合は、($\Delta G + T\Delta S$) すなわち反応に必要な全エネルギー ΔH を電気で供給することになる。しかし、この場合 $T\Delta S$ 分は電気エネルギーから熱エネルギーに変換されて吸熱され化学エネルギーになるため、エクセルギーとしてはそのまま損失となる。

温度が高くなるにつれ、 ΔG が低下し、平衡において水素が僅かでも生成するようになる。これに ΔG として仕事を加えることによって水素を分離して平衡をずらせ、反応を進ませるのが、水の直接熱分解である。高温になるほど必要なエクセルギー量は少なくてすむが、現実的に水を直接熱分解するには少なくとも2500~3000℃以上の温度が必要である。

これらに対して反応を一段で行わせるのではなく、

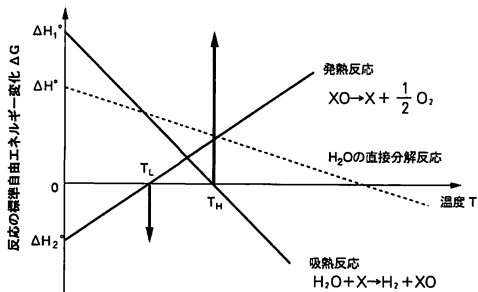
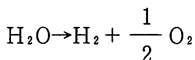
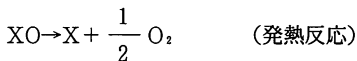
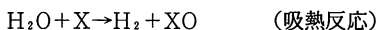


図-12 水の熱化学分解サイクル

数段の化学反応に分割させた熱化学サイクルを用いるのが熱化学分解法である。反応が進みにくかった原因である大きな水の分解反応の自由エネルギー変化 ΔG をいくつかの反応で分担させるのである。

反応分割による熱化学サイクルの原理を図-12に示す。水の分解反応を図のような $\Delta G-T$ 特性をもつ吸熱反応と発熱反応に分割できたとする。



原理的には、吸熱反応は温度 T_H 以上の高温で、発熱反応は温度 T_L 以下の低温で進行させることができる。したがって、このような熱化学サイクルを見つかることができれば、元の反応を一段で進行させる場合に比べて低い温度で、水を水素と酸素に分解できることを意味する。ここで X はサイクル物質と呼ばれ、系内を循環する。吸熱反応で利用する熱エネルギーのエクセルギー率は水素のそれより小さいので、熱エネルギーの持つ一部のエクセルギーを利用してやる必要がある、すなわち熱エネルギーの一部をより低いエクセルギー率の熱として捨てる必要がある（低温での発熱反応）。この熱化学サイクルによる水素製造プロセスをエネルギー変換ダイアグラムで表したものが図-13である。この熱化学水分解は、熱エネルギーをよりエクセルギー率が高い水素エネルギーとエクセルギー率が低い熱エネルギーとに分けているのである。したがってエネルギー変換としては熱機関と同じ機能を果たしており、熱化学水分解は熱エネルギーを用いて水を水素に分解するという仕事を行う化学熱機関というべきものである（図-14）。ここで熱機関と違うのは、熱機関が作動流体を使って温度の違いによる圧力や相変化などの物理的变化を利用して熱エネルギーをエクセルギー率が

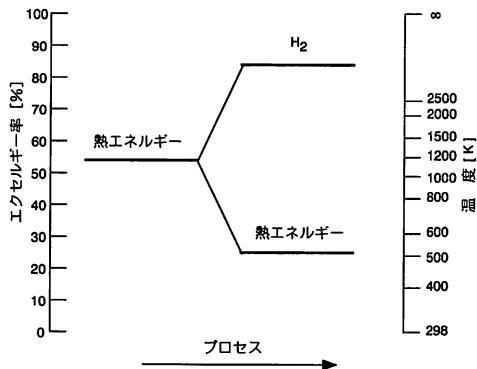


図-13 熱化学水分解法のエネルギー変換ダイアグラム

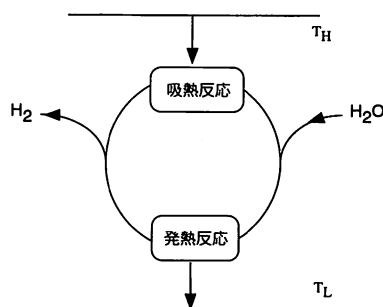


図-14 化学熱機関としての熱化学水分解

100%の仕事に変換するのに対して、化学熱機関は化学サイクル物質を使って温度の違いによる反応性（より正確には化学ポテンシャル）という化学的变化を利用して吸熱・発熱反応を行わせ、エクセルギー率が83%の水素（化学エネルギー）に変換していることである。

6. 高温排熱有効利用プロセスとしての熱化学水素製造

800~1000℃の熱を利用する水の熱化学分解水素製造法は、エクセルギー率が51~56%程度の熱エネルギーをエクセルギー率が83%の水素エネルギーに変換する化学熱機関である。熱機関がエクセルギー率100%の電気エネルギーに変換するのに対し、熱化学水素製造はエクセルギー率83%の水素エネルギーへとエクセルギー的には少し劣ったエネルギーに変換していることになる。したがって、原理的には熱機関の熱効率を上回る効率が期待できる。また、水素エネルギーは化学エネルギーであり、熱エネルギーを水素に変換することによってエネルギーの貯蔵・輸送が可能となる。したがって、熱化学分解による水素製造は、使いにくい800~1000℃程度の高温排熱を有効に利用することを

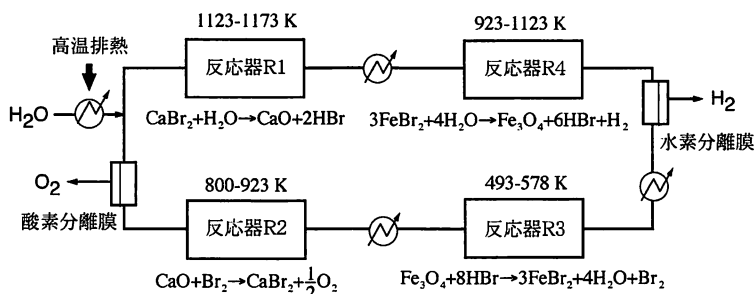


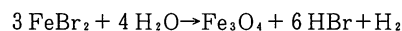
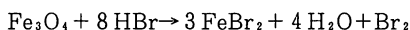
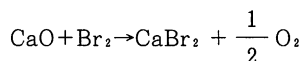
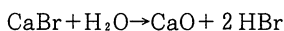
図-15 UT-3サイクルのプロセスフロー

可能とするエネルギー変換プロセスといえる。

水の熱化学分解サイクルとして、2反応サイクルでは、大きな水の分解反応の ΔG を分担させるのは容易ではないため、3反応サイクルや4反応サイクルが考えられている。

実際の熱化学水分解サイクルとしては、1964年にFunkとReinstrom¹⁾によって熱化学分解法の概念が提出されて以来、100以上のサイクルが提案されている。しかし、その大部分は反応性の問題から淘汰されてしまい、サイクルが実証され現在も研究が続けられているのは、東京大学のUT-3サイクル^{2~4)}や日本原子力研究所のISサイクル⁵⁾など、僅かである。

UT-3プロセス



ISプロセス

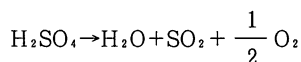
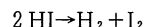
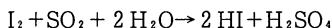


図-15にUT-3サイクルのプロセスフローを示す。

UT-3サイクルは4つの気固反応で構成され、図のように各反応に対応した4つの断熱型充填層反応器を連結し、水蒸気をキャリアおよび熱媒体としてガス反応物を流し、各反応を進行させる。生成した水素と酸素は分離膜で分離され、反応終了後、流路を切り替えることによって連続的に水素を製造することができる。反応(1)と(4)が吸熱反応で、この反応温度の熱エネルギーを、一部低温の発熱反応で捨てることによって化学熱機関を構成し、水素エネルギーに交換している。温度がせいぜい900℃と低く、太陽熱や核熱など

を熱源として利用することができる。これまで、カルシウム系固体反応物を中心にその調製法の確立⁶⁾、反応機構の解明³⁾などが行われている。また、太陽炉と組み合わせたUT-3プロセスのASPEN-PLUSによるシミュレーションの結果、エネルギー効率49.5%、エクセルギー効率52.9%と高いエネルギー利用率が得られることが報告されている⁷⁾。

7. おわりに

化学反応は単に物質変換だけでなくエネルギー変換プロセスでもある。この化学反応を組み合わせた熱化学サイクルによって、熱エネルギーを水素エネルギーに変換したり熱をヒートポンプする化学熱機関や化学ヒートポンプを構成することができる。これをプロセスの中でうまく使っていくことにより、エネルギーの高度有効利用が期待できる。特に、熱化学水分解法は高温排熱の有効利用法として、エクセルギーの観点から見て優れたエネルギー変換プロセスであるといえる。今後の化学反応を利用したエネルギー変換プロセスの技術展開に大いに期待したい。

引用文献

- 1) Funk, J. E., R. M. Reistrom, *Suppl. A of G.M. Report TID 20441*, Washington D. C., June (1994)
- 2) Kameyama, H., Yoshida, K., *Proc. 2nd World Hydrogen Conf.*, Zurich, (1978), 829-850
- 3) Sakurai, M., Miyake, N., Tsutsumi, A., Yoshida, K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (10), (1996), 871-875
- 4) Sakurai, M., Tsutsumi, A., Yoshida, K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (4), (1995), 297-301
- 5) Onuki, K., et al., *Proc. NURETH-8*, vol. 3, (1997), 1803
- 6) Sato, T., Sakurai, M., Matsumura, Y., Tsutsumi, A., Yoshida, K., *Proc. XII World Hydrogen Energy Conf.*, Buenos Aires, 1, (1998), 581-588
- 7) Sakurai, M., Bilgen, E., Tautsmi, A., Yoshida, K., *Solar Energy*, 57 (1), (1996), 51-58