

# 化学ループプロセスを用いた水素製造 Study on Chemical Looping Hydrogen Production System

都市人間環境学専攻 張 健

Civil, Human and Environmental Science and Engineering Course Jian ZHANG

**Key Words :** chemical looping system, hydrogen, oxygen carriers

## 1. はじめに

地球を取り巻く環境は年々変化しており、近年では地球温暖化が世界的な問題となっている。人類の活動は20世紀半ば以降に観測された温暖化の支配的な要因として考えられ、その可能性は2007年のIPCC第4次評価報告書<sup>1)</sup>では「非常に高い(90%以上)」、2013年のIPCC第5次評価報告書<sup>2)</sup>では「極めて高い(95%以上)」と評価された。人類が引き起こす気候変動を抑制するには、温室効果ガス排出量の抜本的かつ持続的な削減が必要である<sup>3)</sup>。Fig. 1を基には、人間の活動によって発生した温室効果ガス総排出量に占めるガスの割合(ここではCO<sub>2</sub>換算量での数値)を円グラフにしたものである<sup>2)</sup>。このように、温室効果ガス全体(化石燃料起源のCO<sub>2</sub>と森林破壊や森林劣化山火事などによるCO<sub>2</sub>を含む)の約76%をCO<sub>2</sub>が占めていることから、CO<sub>2</sub>の温室効果への影響は甚大であり、CO<sub>2</sub>の排出量を減らすことで温室効果の拡大を大きく抑制できることがわかる。そのため、CO<sub>2</sub>が地球温暖化に与える影響が一番大きく、CO<sub>2</sub>の排出削減が世界的な課題となっている。その方法の一つとして水素社会の実現が考えられる。水素は利用時にCO<sub>2</sub>を発生させないため、温暖化対策に大きく貢献でき、多様なエネルギー源からの製造・貯蔵・運搬が可能なことによる、調達・供給リスクの低減が期待できる<sup>4)</sup>。一方でそれらの供給インフラ整備や製造システムの構築が未完成であることから、その実現のための取り組みは喫緊の課題である。

CO<sub>2</sub>排出の根本的な解決までのつなぎの技術として、二酸化炭素回収貯留技術(CCS: Carbon dioxide Capture and Storage)がある。これは燃焼プロセスの排ガスからCO<sub>2</sub>を分離・回収して地中や深海底に貯留する技術である。しかし、コストが非常に高いという課題を抱えている<sup>5)</sup>。

別の方法として、化学ループプロセス(Chemical Looping Process)がある。Fig. 2に示すように、酸化塔と還元塔の二つの反応塔を循環させながら繰り返し、格子酸素キャリアとしての金属/金属酸化物を酸化・還元する方法である。酸化時に出てくる熱を利用してエネルギーを得ることも可能であるが、水素製造に利用することも可能である。その場合、還元された格子酸素キャ

リアと水蒸気と反応させることで酸化金属と水素を製造する。酸化された格子酸素キャリアは還元塔において炭化水素によって還元される。ここでの排ガスはCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oのみとなるため、冷却することで容易にCO<sub>2</sub>を分離・回収することが可能である<sup>5,6)</sup>。

水素の大量製造については当面化石燃料に頼らざるを得ないと考えられるため、二酸化炭素を回収しながら水素製造が可能な化学ループシステムを用いた水素製造法は重要である。

本研究では、化学ループシステムを用いた水素生成量を基にした人工格子酸素キャリアの担持率及び鉍石の水蒸気酸化時の水蒸気濃度、反応温度などの影響を明らかにすることを目的とした。

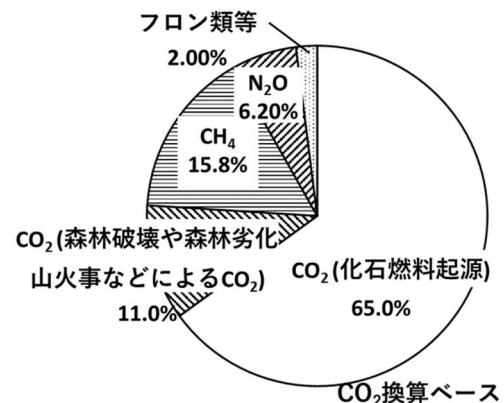


Fig. 1 人為起源温室効果ガスの濃度の割合<sup>2)</sup>

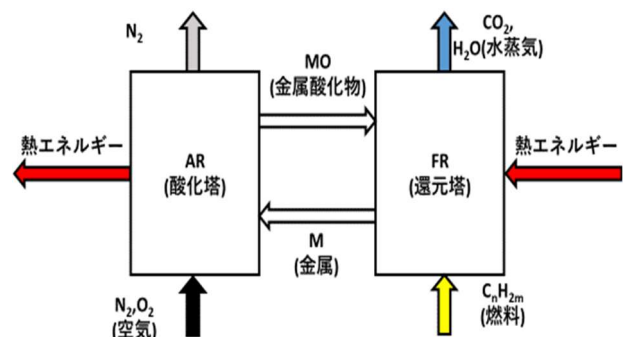


Fig. 2 化学ループプロセスの概略図<sup>4)</sup>

## 2. 実験

### (1) 実験装置

本実験システムの概略図を Fig. 3 に示す。実験装置本体は石英製反応管で内径 35 mm、高さ 500 mm であり、内部には多孔質分散板がある。反応管上部から熱電対と圧力プローブを設置し、反応管下部から H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> ガスの供給と蒸留水による水蒸気の供給を行う。また、四方弁を用いて上昇流と下降流の切りかえを行い、流動層と固定層で実験ができる。還元率の計算を行うために排出された H<sub>2</sub> ガスを水素検知器で分析した。

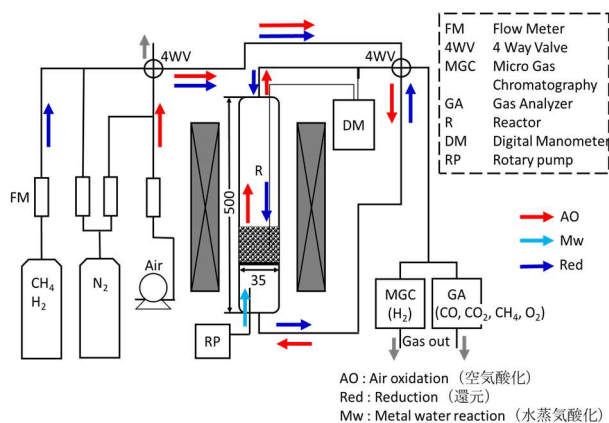


Fig. 3 実験装置概略図

### (2) 使用試料

本研究では、主としてゲーサイト鉱石 (Fe(OH)<sub>2</sub>) を格子酸素キャリアとして用い、人工合成した試料についても検討した。ゲーサイトの化学組成を Table 1 に示す。粒径は 53-100 μm、かさ密度は約 3000 kg/m<sup>3</sup> 程度である。

Table 1 鉄鉱石試料の化学組成

	T.Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CW
FeOOH	55.2	0.26	0.33	6.77	3.48	8.80

### (3) 実験方法

30 g のゲーサイトを反応管に充填し、空気を反応管の下から供給しながら 400 °C まで 30 min 昇温し、試料を脱水して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とする。次に、窒素ガスを下方から供給し流動化しながら所定の温度に昇温する。還元は下方から H<sub>2</sub> を還元がほぼ終了するまで供給し、生成ガス組成を分析した。窒素パージを行った後に、反応管内にロータリーポンプを用いて蒸留水を供給し、水蒸気酸化を行った。

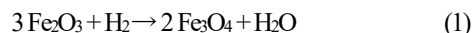
## 3. 実験結果と考察

### (1) 実験結果

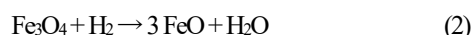
実験結果の一例を Fig. 4 に示す。これは、粒径 53-100 μm のゲーサイトを用いて、還元時間 60 分、温度 900 °C、

水素濃度 90 % で還元反応 (Red : Reduction) を行った。水蒸気酸化反応 (Mw : Metal Water Reaction) は水蒸気酸化時の水蒸気濃度は 74 %、温度 900 °C で水素排出速度の時間変化を示す。左の縦軸は水素ガスの排出速度、横軸は時間である。

Fig. 4 においては、反応開始から約 10 分で水素の排出速度は約 0.19 mmol/s であり、この時点で式 (1) の反応が起こっていると考えられる。



また、30 分間の反応で水素の排出速度は 0.19 mmol/s である。この時点では、式 (2) の反応が起こっていると考えられる。



その後、水素排出速度は急速に上昇し、約 60 分で約 0.25 mmol/s のピークを迎えた。この時点では、式 (3) の反応が起こっていると考えられる。



その後、パージを行い、水蒸気を 60 分間通過させたところ、水素生成速度は約 0.23 mmol/s のピークに達し、ゆっくり下がった。これは、式 (2) 及び式 (3) の反応により生成した FeO と Fe の酸化であり、式 (4) と (5) の反応が起こっていると考えられる。

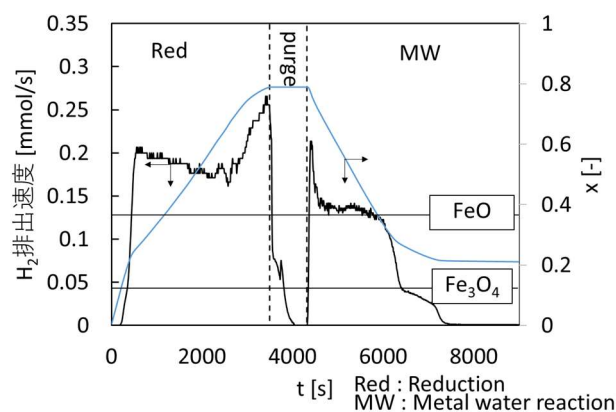
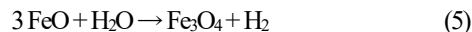


Fig. 4 ゲーサイトの還元、水蒸気酸化時の水素排出速度及び反応率変化 (CH<sub>2</sub>O-MW = 74 %)

### (2) 還元率

Reduction

$$x = \frac{n_{\text{H}_2, \text{in}} - n_{\text{H}_2, \text{out}}}{1.5 \times n_{\text{FeOOH}}} \quad (6)$$

## H<sub>2</sub> generation

$$x = \frac{n_{H_2, out}}{1.5 \times n_{FeOOH}} \quad (7)$$

ここで、 $x=0.11, 0.25, 0.33$ はそれぞれ $Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, Fe$ の遷移状態の境界に相当する。

還元と酸化を $N_2$ ガスによるパージをはさみながら2回繰り返し、水素の生成量を確認した。

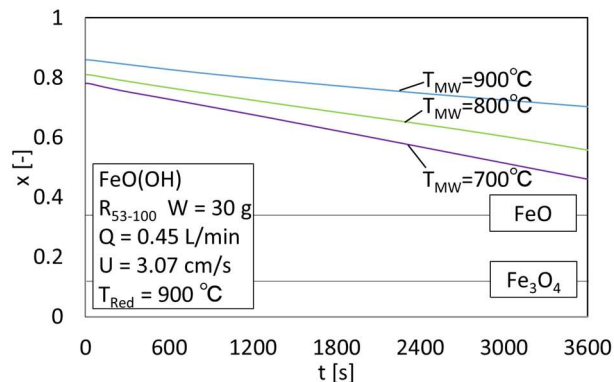


Fig. 5 各温度における水蒸気酸化時の還元率の時間変化 (ゲーサイト  $C_{H_2O}=20\%$ )

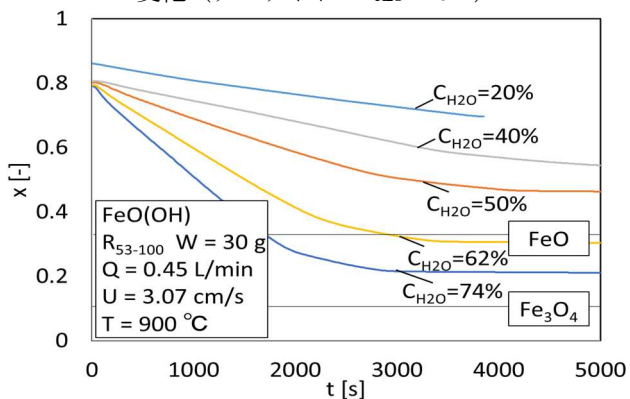


Fig. 6 各水蒸気濃度における水蒸気酸化時の還元率の時間変化 (900°C)

Fig. 5において、試料は水蒸気酸化反応に入り、酸化反応が進むにつれて還元率が低下し、水蒸気酸化に入る時の還元率がいずれも約0.80となる。900°Cでは酸化が60 minまで進んだときの還元率は約0.69であり、800°Cと700°Cでは60 minでそれぞれ0.56と0.46の還元率が得られることから、水蒸気酸化反応の温度が低いほど反応が進行しやすく、材料の酸化度が高いことがわかる。ギブス自由エネルギーの観点からは、反応式(4)の $\Delta G$ は700、800、900°Cで負であり、温度が低いほど自発的に反応が進行しやすい。

Fig. 6において、酸化反応に入る時点での還元率はいずれも約0.80であり、図から、水蒸気濃度が20%で反応が約5000 sまで進行した場合の還元率は約0.70であり、水

蒸気濃度がそれぞれ40%、50%、62%、74%の場合、5000 sでの対応する還元率は、それぞれ0.54、0.46、0.31、0.21であることがわかる。したがって、水蒸気濃度が高くなるほど還元率が大きく低下することがわかる。

### (3) 水素生成比

水素積算量の実測値を理論値で割って算出した水素生成比を用いて、実測値と理論値を比較し、ゲーサイトを用いて、水蒸気酸化反応の温度における水素生成比の影響をFig.5に、水蒸気酸化反応の水蒸気濃度における水素生成比の影響をFig.6に示す。実測値と理論値、水素生成比は以下の計算式を用いた。

$$r_{H_2} = \frac{n_{H_2 \text{ 実測値}}}{n_{H_2 \text{ 理論値}}} = \frac{(\text{水素のmol量}) [\text{mmol}]}{(\text{試料のmol量} \times (x - 0.11) \times \frac{1}{3}) [\text{mmol}]} \quad (8)$$

実測値は測定時の水素生成量が測定スパンの間発生していたと仮定した上で計算を行い、理論値はFeOが生成され始める $x=0.11$ を基準とし、還元後の還元率と基準値の差から求めた。

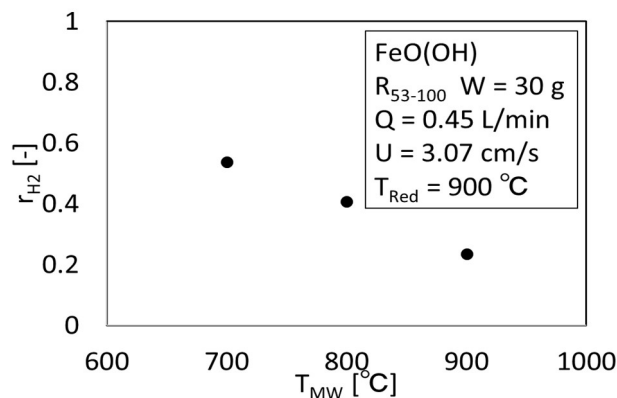


Fig. 7 各温度における実測値と理論値の水素生成比

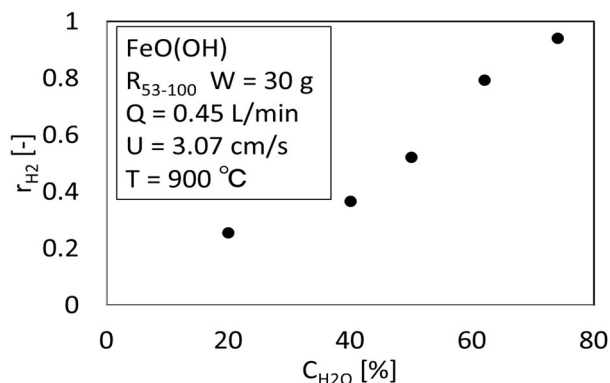


Fig. 8 各水蒸気濃度における実測値と理論値の水素生成比

Fig. 7に示すように、酸化時の温度が高くなるほど水素生成比が低下しており、温度が低いほど試料が酸化されやすくなっていると考えられる。

Fig. 8に示すように、水蒸気酸化時に水蒸気濃度が高

くなると水素生成比が上昇することがわかるが、これは水蒸気濃度が高いほど試料が酸化されやすくなるためと考えられる。

#### (4) 水蒸気利用率

化学ループ法を用いた水素を製造する工程では、水蒸気を反応管内に通し、(4)、(5)式の反応により、金属Feまたは酸化金属FeOと反応させて水素を製造する。水蒸気酸化反応時に、格子酸素キャリアと反応させるためには、液体の水を水蒸気に変換する必要があるため、液体の水が水蒸気に変換する際に大きなエネルギーを吸収する必要がある。そのため、水蒸気利用率が低ければ、不必要なエネルギー損失を多くなる。実際の製造工程では、熱損失はさらに大きくなる。水蒸気の利用率は、次の(9)式で求められる。

$$r_{\text{steam}} = \frac{H_2 \text{ 生成速度 [mmol/s]}}{\text{Steam 速度 [mmol/s]}} \quad (9)$$

$r_{\text{steam}}$ は水蒸気利用率である。

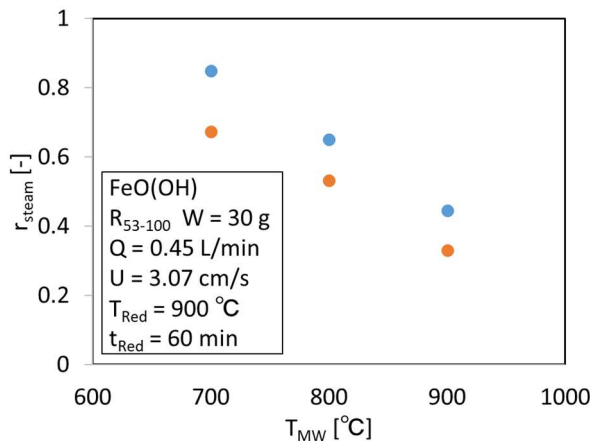


Fig. 9 水蒸気酸化反応時の水蒸気利用率  
( $C_{H_2O} = 20\%$ )

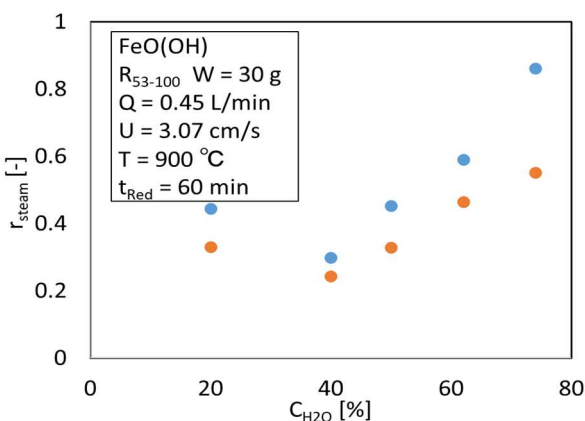


Fig. 10 水蒸気酸化反応時の水蒸気利用率  
( $T = 900^\circ\text{C}$ )

Fig. 9において、水蒸気酸化反応の温度が高くなるほど水蒸気利用率が低下しており、酸化反応の温度が低いほど酸化反応が進みやすく、水蒸気利用率が高いこ

とが推測できる。

Fig. 10において、水蒸気酸化反応の水蒸気濃度が高くなるに従って水蒸気利用率も高くなる。平衡の観点から水蒸気濃度が高いほど水素生成量が増加することに対応している。この他、流動層を使っていることから気泡-エマルジョン相間や金属内の物質移動に依存している可能性も考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、化学ループシステムを用いた水素生成量を基にした格子酸素キャリアの担持率及び水蒸気酸化時の水蒸気濃度などの影響を明らかにすることを目的とし、格子酸素キャリア(ゲーサイト鉱石)を試料として水素製造実験を行い、以下のことを明らかにした。

- (1) 実測値と理論値の水素生成比の比較から、700 - 900 °Cの範囲では、水蒸気酸化時の温度が低いほど試料が酸化しやすいことが分かった。これは $\Delta G$ の値に依存する。また、水蒸気酸化時に水蒸気濃度が高くなると水素生成比が上昇することがわかった。
- (2) ゲーサイト鉱石を用いた場合、試料を再利用した2回目になると水素生成量が減少した。水素製造には活性維持が可能な還元率や酸化還元回数について検討することが必要である。

#### 記号

- $C_{H_2O}$  : Concentration of steam during steam oxidation reaction [%]  
 $n_{FeOOH}$  : Integral value of molar amount of FeOOH [mol]  
 $n_{H_2}$  : Integral value of molar amount of  $H_2$  [mol]  
 $n_{H_2in}$  : Integral value of molar amount of  $H_2$  [mol]  
 $n_{H_2out}$  : Integral value of molar amount of Exhausted  $H_2$  [mol]  
 $Q$  : Volume Flow rate of gas [L/min]  
 $r_{H_2}$  : Hydrogen production ratio [-]  
 $r_{\text{steam}}$  : Steam utilization rate [-]  
 $T_{Red}$  : Temperature of reduction reaction [°C]  
 $T_{MW}$  : Temperature of steam oxidation reaction [°C]  
 $U$  : Flow Velocity of gas [cm/s]  
 $w$  : Weight of the sample [g]  
 $x$  : Reaction ratio [-]

#### 参考文献

- 1) IPPC 第4次評価報告書(2007)
- 2) IPPC 第5次評価報告書(2013)
- 3) 水素基本戦略, 資源エネルギー庁(2017)
- 4) 経済産業省 水素・燃料電池技術開発戦略(2019)
- 5) Ishida, M., et. al. ; 4th International Conference on Chemical Looping, 147(1987)
- 6) 林石英ら; 化学工学論文集, 25, 498-500(1999)
- 7) 石炭利用 CO2 回収型水素製造技術プロジェクト評価(事後)報告書, (2009)産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会