

非平衡改質によるエタノールからの水素製造技術

バイオマス由来の原料から作り出すクリーンなエネルギー

近年、様々な原料から製造できるクリーンな水素エネルギーへの期待が高まっています。しかし従来、水素の原料は化石資源由来のものがほとんどで、その特長を活用できていません。一方、水素の新たな原料として最近注目されているバイオマス由来のエタノールは植物から作られます。産地は世界中に分布し、また、水素製造時に発生する炭酸ガスはゼロカウントであり、地球温暖化対策に役立ちます。

東芝は独自の技術により、99体積%（以下、%と略記）を超える高濃度水素の生成に成功し、不純物の一酸化炭素もほぼ完全に除去できました。燃料電池との組合せも可能なことから、バイオマス起源の水素の普及によるエネルギー・環境問題の解決を図っています。

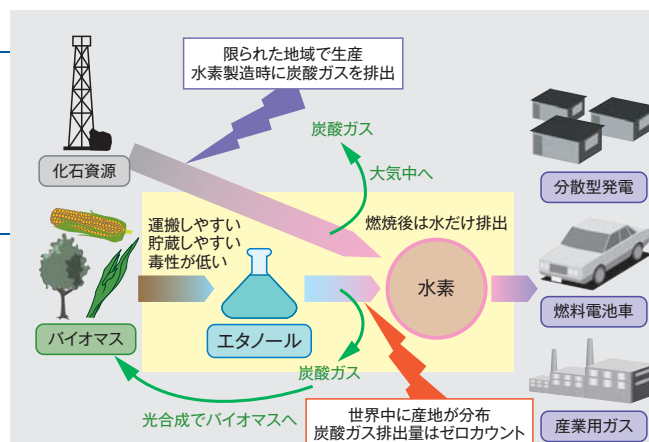


図1. バイオマス由来のエタノールから製造した水素 — 運搬や貯蔵はエタノールで行い、使用する直前に水素にします。このシステムにより、バイオマス起源のクリーンな水素の普及を目指しています。

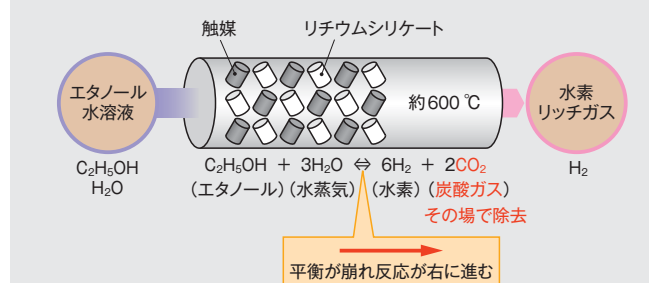


図2. 非平衡改質技術 — 炭酸ガス吸収材のリチウムシリケートを用い、水素が生成する反応を進めます。



図3. リチウムシリケート — 主に使用している5 mmの球状ペレットです。必要に応じ、様々な形状で作ることができます。

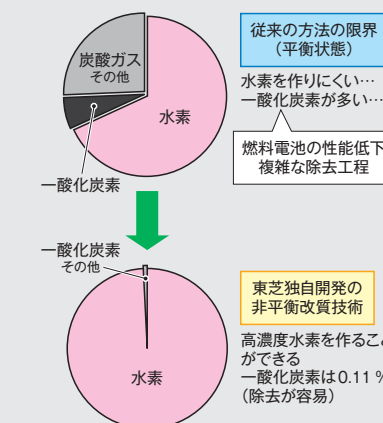
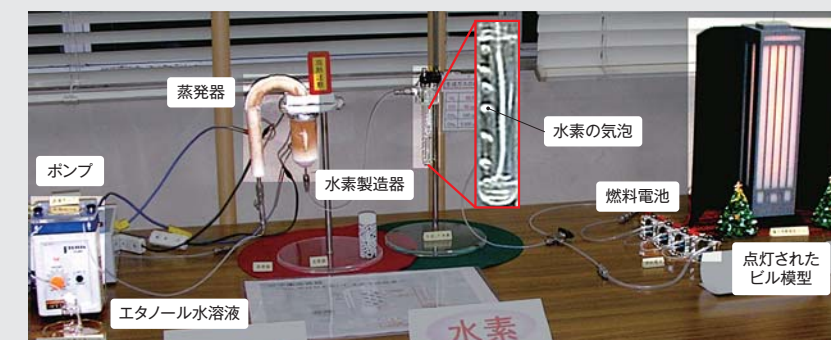
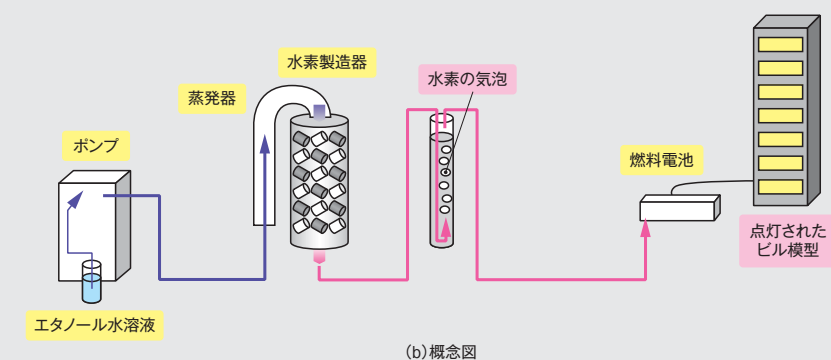


図4. 非平衡改質の効果 — 炭酸ガス吸収材のリチウムシリケートを用い、水素が生成する反応を進めます。また、同時に、不純物である一酸化炭素の濃度も低減されます。



(a) 試験装置



(b) 概念図

図5. エタノールから製造した水素を用いた発電試験 — 非平衡改質技術を用いることで、シンプルな装置でも燃料電池で使用できるレベルの水素を製造することができます。水素製造器は、改質と一酸化炭素除去の二つの機能を兼ねています。

バイオマス由来のエタノールからの水素製造

エネルギー・環境問題への関心が高まるなか、クリーンな水素エネルギーへの期待が高まっています。水素は、従来の化石資源(石油、天然ガス、石炭など)に限らず、様々な原料から製造できます。例えば、水を原料とし、原子力発電の排熱を利用する製造法も開発されています。ただし、今のところ水素製造装置で用いられる原料のほとんどが化石資源由来であり、原料を多様化できるという水素エネルギーの特長を活用できていません。

そこで近年、植物から作られるバイオマス由来のエタノールが原料として注目されています。植物は、日本を含め世界中に産地が分布しています。ま

た、光合成により炭酸ガスを取り込むため、バイオマス由来のエタノールからの水素製造で発生する炭酸ガスはゼロカウントとされ、地球温暖化対策に役立ちます。一方、植物は腐敗しやすく密度が低いことが問題ですが、酒として身近なエタノールに変えれば、低毒性な液体であるため運搬や貯蔵も容易となります。世界では近年、自動車用燃料としてエタノールの普及が進んでおり、今後も生産量が伸びると予想されます。

エタノールから効率よく水素を製造できれば、燃料電池を使う分散型発電及び自動車、あるいは産業用ガスといった様々な用途でバイオマスを利用するシステムを構築できると考えています(図1)。

炭酸ガス吸収材を用いた非平衡改質技術

エタノールからの水素製造については従来、触媒によるエタノールと水蒸気の反応(改質)を用いるものがほとんどです。しかし、これは中間生成物が絡み進みにくい反応です。

それに対し、温度や圧力で決まる限界(平衡状態)を超えた非平衡状態を作り出して反応を進めるのが有効だという考えがあります。東芝は、炭酸ガス吸収材であるリチウムシリケートを触媒に混ぜ、副生する炭酸ガスをその場で除去する非平衡改質技術を開発しています(図2)。これは、物質のバランスを強制的に変えることにより平衡を崩し、反応を促進する方法です。

リチウムシリケート(図3)は当社

オリジナルの吸収材であり、600℃程度の高温でも機能し、自分の体積の400倍の炭酸ガスを吸収できます。また、吸収した炭酸ガスを放出させる再生の温度が、よく知られる高温用吸収材の酸化カルシウムと比べ200℃ほど低いことも大きな特長です。更に、以前から都市ガスを原料とした非平衡改質技術を開発しており、触媒との組合せや反応に適した条件についての知見も蓄積しています。このように、材料とプロセスの両面で独自性を持つのが当社の非平衡改質技術で、都市ガスに代わる水素製造原料の一つとしてエタノールも検討してきました。

得られるガスへの効果

これまで研究の第一段階として、バイオマス特有の不純物の影響を無視で

きるよう、高純度の試薬エタノールに水を混合し、アルコール度を36度とした水溶液を用いています。非平衡改質試験の結果、99.3%という高濃度水素の生成に成功すると同時に、反応の中間生成物である一酸化炭素の濃度を0.11%と低減できることも確認しました(図4)。将来水素の主な用途になると考えられる燃料電池は、一酸化炭素により性能が低下します。一酸化炭素をほぼ完全に除去するためには複雑な仕組みが必要になりますが、非平衡改質を用いれば、改質の後、容易に除去できます。そのため、改質器と一酸化炭素除去器を一体化したシンプルな水素製造器を作ることができました。

このような水素製造器と燃料電池を接続し、エタノールを燃料とする発電試験を行いました(図5)。分散型発電を

想定し、発電した電気をビル模型の発光ダイオード(LED)に流し続けたところ、一酸化炭素の影響は見られず、7時間にわたり安定して点灯し続けました。

今後の展望

今後は、バイオマス由来のエタノールを直接用いて水素製造の実験を行うことを考えています。それとともに、バイオマス由来のエタノールから作られた水素の用途も含めて開発を進め、エネルギー・環境問題の解決に寄与していくことを目指します。

越崎 健司

研究開発センター
環境技術ラボラトリー
研究主務