

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 20 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2012

課題番号：20560199

研究課題名（和文） 水素生成のための尿素エネルギーシステムに関する研究

研究課題名（英文） Study of Urea Energy System for Hydrogen Generation

研究代表者

雑賀 高 (SAIKA TAKASHI)

工学院大学・グローバルエンジニアリング学部・教授

研究者番号：20146731

研究成果の概要（和文）：本研究では、低エネルギーで尿素からアンモニアへ分解可能な、酵素触媒であるウレアーゼを使用した尿素加水分解実験結果から、アンモニア発生量および発生速度を検証した。尿素種類や濃度、ウレアーゼ触媒量の違いにより、生成物であり、かつ酵素反応の阻害剤であるアンモニアの各最大反応速度やミカエリス定数を、ラインウィーバー・バークプロット等により算出した。それらより、アンモニア発生量予測のみならず、震災等でライフラインがストップした際、燃料電池システムとの組み合わせによる緊急用発電システムへの適用可能性も示唆した。

研究成果の概要（英文）：Ammonia (NH₃) has advantages in high density of hydrogen fuel, but the high production energy cost, the derivation from fossil fuels and the toxicity are concerned. For the solutions, recycled urea from variety materials can be easily changed into NH₃ with a bioreactor. In this paper, NH₃ formation rates by urease catalyst are investigated for the feasibility of NH₃ bioreactor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：エネルギー工学

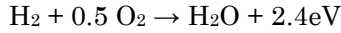
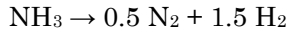
1. 研究開始当初の背景

筆者は、将来枯渇のない代替エネルギーおよび再生可能エネルギー資源として、化石燃料に頼らないアンモニアを水素キャリアとする燃料電池発電システムを開発した。しかし、現状のアンモニアは化石燃料由来の原料や高エネルギーを要する生産手法、安全性の懸念等が問題になっている。それらを解消するために、様々な物質から回収および再生エ

ネルギーとして使用可能、安全性および使用実績が豊富な“尿素”を原料とするアンモニア燃料・水素エネルギーシステムについて新たに研究を進めている。

2. 研究の目的

筆者は、次式に示すような化石燃料に頼らないアンモニア(NH₃)を水素(H₂)キャリアとする燃料電池発電システムを開発してきた。



しかし、アンモニアが化石燃料由来であること、生産に大きなエネルギーを使うこと、安全性等が問題である。それらを解消するために、様々な物質から回収でき、安全性および使用実績が豊富な再生エネルギーである“尿素”を原料とする NH_3 燃料・ H_2 エネルギーシステムについて新たに研究を進めている。

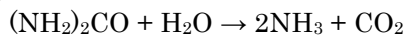
本研究では、より小さいエネルギーで尿素を NH_3 へ分解可能な酵素触媒であるウレアーゼを使用した尿素加水分解実験により、 NH_3 生成速度について検証した。

Lineweaver-Burk プロット等により、尿素濃度に対する最大反応速度やミカエリス定数を算出し、阻害剤ありなしによる NH_3 発生量計算を可能にした。また燃料電池による緊急発電システムへの適用可能性も示した。

3. 研究の方法

現在、代替燃料として考えられる H_2 は質量あたりでのエネルギー密度は高いが、体積あたりのエネルギー密度では不利であり、液化するために -253°C まで冷却する必要がある。それに対し、 NH_3 はわずか -33°C で冷却するか、LPG 自動車の燃料タンクと同等の約 8 気圧まで圧縮すれば液化が可能になる。また、メタノールとの比較では質量および体積あたりのエネルギー密度はほぼ同じである。実際に 1940 年代にはガソリンの不足により、 NH_3 を燃料とするバスが北欧の交通機関として運行されていたこともある。

しかし、 NH_3 の有毒性、製造時の大きいエネルギー消費および化石燃料由来の炭化水素系原料の使用等について懸念が残る。そのため、 NH_3 分子を含有し、様々な物質より回収可能、安全性および一般への使用実績が豊富な“尿素 (Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)”を次式のように NH_3 のキャリア燃料として検討している。



尿素は質量あたりのエネルギー密度は NH_3 より劣るが、常温では固体のため、体積あたりのエネルギー密度は NH_3 と同等である。さらに、尿素水生成時の潜熱も冷却エネルギーとして利用可能で、安全安価に長期間の在庫も可能なため、より小さいエネルギーによる NH_3 への変換が可能な場合、有望な代替エネルギーとしての可能性がある。

仮に NH_3 から H_2 → 燃料電池 → 発電の検討結果の上流に、回収尿素を酵素触媒のウレアーゼによって NH_3 へ加水分解をした場合の Well to Wheel の計算結果を Fig. 1 に示す。この結果より、理論上では燃料電池による高いエネルギー効率が得られる。

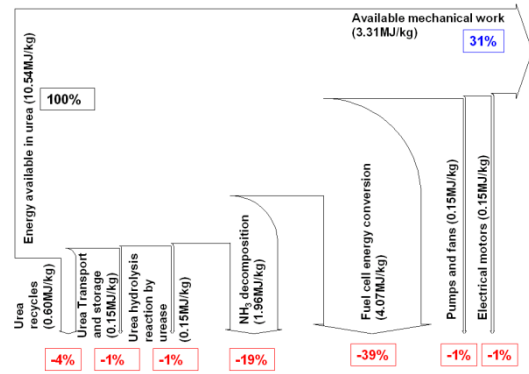


Fig. 1 From well to wheel of urea/ NH_3 fuel

4. 研究成果

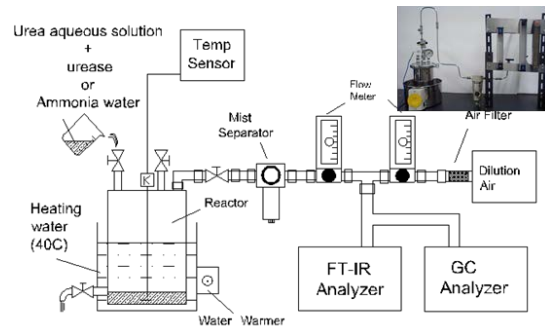


Fig. 2 Experimental apparatus

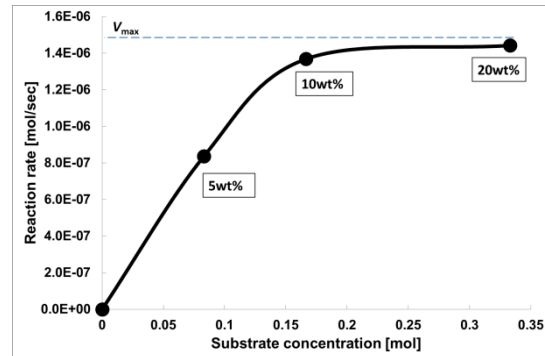


Fig. 3 Reaction rates of each urea hydrolysis by urease

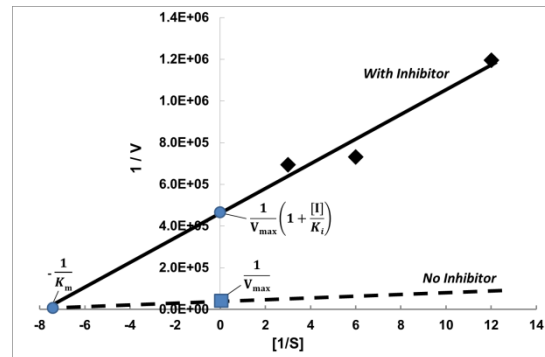


Fig. 4 K_m calculation result by Lineweaver-Burk plot

Fig. 2 に示した実験装置による、ウレアーゼ触媒での尿素加水分解による NH₃ 生成最適条件は、これまでの実験結果より尿素水濃度 10wt%, 尿素水温度 40℃以下, 尿素水 pH6.4~7.4(使用ウレアーゼ最適 pH)である。しかし、酵素触媒は様々な物質により反応速度が低下し、NH₃がウレアーゼの阻害剤になる報告もある。それらの確認のため、尿素のモル濃度を変化(5~20wt%)させた尿素水溶液 100g を S(基質)とし、ウレアーゼ触媒 20,000Unit (理論上 0.02mol/min の NH₃ 発生可能)にて NH₃ 発生反応速度を検証した。

Fig. 3 に NH₃ への各尿素水濃度での最大反応速度の実測結果を示す。5wt%までは反応速度に大きな差が認められるが、10wt%以上の尿素濃度では差がほぼなく、最大反応速度 V_{max}=1.44×10⁻⁶mol/sec になることが確認された。しかし、理論上のウレアーゼ触媒の最大反応速度は 3.33×10⁻⁴mol/sec であり、実際には理論上の約 0.5%の反応速度に留まっていることが判明した。

次に、ミカエリス定数 K_mを算出するために、Lineweaver-Burk プロットを作成し、理論上のウレアーゼ触媒反応速度(阻害剤なし)との比較も行った結果を Fig. 4 に示す。プロットの形状比較およびウレアーゼの活性中心に重金属の Ni を含んでいることを考慮すると、非拮抗阻害のタイプと推測される。そのため、E(酵素)+I(阻害剤)→EIの平衡定数を K_Iとした場合、阻害剤の NH₃ 存在下の反応速度 v_Iは、次式となる。

$$v_I = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \times \frac{1}{K_I + [I]}$$

これより、NH₃ 生成速度や量の推測が可能になり、緊急時に長期保管してある尿素と水を加水分解し、発生した NH₃ にてアルカリ型燃料電池(AFC)を駆動させる非常用電力システムの可能性も考えられる。また、非拮抗阻害のタイプでは E, ES(酵素-基質複合体)に結合して阻害するため、結合後の解離(E との解放)が起きるような処理をすることにより、NH₃ 反応速度効率のさらなる向上が考えられる。本研究で得られた結論をまとめると、以下ようになる。

(1) Lineweaver-Burk プロットにて、ウレアーゼ触媒による実験結果より、最大反応速度およびミカエリス定数を算出し、生成物である NH₃ によるウレアーゼへの非拮抗阻害の可能性を示した。

(2) NH₃ 生成速度の推測より、AFC による緊急用発電システムの適用可能性を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① 雑賀 高, 「ウレアーゼ」新しいバイオ燃料変換マテリアルとしての可能性, マテリアルステージ, 2011, Vol.11, No.9, pp.9-11
- ② 野原徹雄, 雑賀 高, 尿素を原料とするアンモニア燃料水素エネルギーシステムの研究(続報)—酵素触媒による尿素加水分解およびアンモニア分解による水素生成—, 日本エネルギー学会誌, 査読有, 2011, Vol.90, No.9, pp.895-904,
- ③ 野原徹雄, 雑賀 高, 石見聖人, 齊藤洋輔, 尿素を原料とするアンモニア燃料水素エネルギーシステムの研究, 日本エネルギー学会誌, 査読有, 89(10), 2010, pp.996-1005
- ④ 雑賀 高, 液体アンモニアを燃料とする新しい水素生成装置の開発, 燃料電池(秋号), 2010, 10(2), pp.87-91
- ⑤ 雑賀 高, 自動車のエクセルギー解析, 自動車技術, 2010, 64(4), pp.10-15

〔学会発表〕(計 17 件)

- ① 長澤 拓, 鈴木健太, 黒沢高史, 雑賀 高, アンモニア燃料電池車両の研究開発, 熱工学コンファレンス 2012, 2012 年 11 月.
- ② Taku Nagasawa, Kenta Suzuki, Takashi Saika, Research and Development of an Ammonia Fueled Fuel Cell Vehicle, 5th Pacific Asia Conference on Mechanical Engineering, 2012
- ③ Taku Nagasawa, Takafumi Kurosawa, Takuro Ogata, Takafumi Kido, Takashi Saika, Research and Development of an Ammonia Fueled Fuel Cell Vehicle, The 11th International Symposium on Advanced Technology, 2012
- ④ Takafumi Kurosawa, Taku Nagasawa, Haruka Huruse, Kenta Kanbayashi, Takashi Saika, DME Fuel-Cell Hybrid System Combined with Diesel Engine for Commercial Vehicles, The 11th International Symposium on Advanced Technology, 2012
- ⑤ 黒沢高史, 長澤 拓, 矢川一輝, 雑賀 高, 商用車用 DME ハイブリッドシステムの研究, 熱工学コンファレンス 2012, 2012 年 11 月.
- ⑥ 長澤 拓, 鈴木 健太, 雑賀 高, アンモニア燃料電池車両の開発設計, 第 21 回 日本エネルギー学会大会, 2012 年 8 月 7 日
- ⑦ 野原徹雄, 浜野友紀, 雑賀 高, 尿素を原料とするアンモニア燃料・水素エネル

ギーシステムの研究—酵素触媒および尿素濃度によるアンモニア生成速度の検証—, 第 21 回 日本エネルギー学会大会, 2012 年 8 月 7 日

- ⑧ 浜野友紀, 野原徹雄, 雑賀 高, 尿素を燃料とする水素エネルギーシステム(第 3 報), 第 20 回日本エネルギー学会大会, 2011 年 8 月.
- ⑨ 鈴木健太, 大久保 裕, 浜野友紀, 雑賀 高, アンモニア燃料・燃料電池自動車の開発設計, 第 20 回日本エネルギー学会大会, 2011 年 8 月.
- ⑩ 矢川一輝, 平野貴之, 雑賀 高, CO₂回収 DME ハイブリッドシステムの研究, 第 20 回日本エネルギー学会大会, 2011 年 8 月.
- ⑪ 新井章仁, 雑賀 高, アンモニアを燃料とする燃料電池における電気化学的アンモニア除去に関する基礎的研究, 第 55 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部, 2010 年 11 月 25 日
- ⑫ 浜野友紀, 野原徹雄, 雑賀 高, 尿素エネルギーシステムにおけるアンモニア生成, 第 55 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部, 2010 年 11 月 25 日
- ⑬ 仁ノ平拓也, 雑賀 高, 長本英俊, 酒井裕司, 尾嶋 桂, 小屋敏行, バイオマスガスによるディーゼルエンジン運転特性, 第 55 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部, 2010 年 11 月 25 日
- ⑭ 平野貴之, 矢川一輝, 雑賀 高, 野原徹雄, 商用車用 DME ハイブリッドシステムの CO₂ 回収システム, 第 55 回研究発表会, 日本エネルギー学会関西支部, 2010 年 11 月 25 日
- ⑮ 野原徹雄, 石見聖人, 齊藤洋輔, 雑賀 高, 尿素を燃料とする水素エネルギーシステム (第二報), 日本エネルギー学会年次大会, 工学院大学, 2010 年 8 月 3 日
- ⑯ Hirano, T., Nohara, T., Saika, T., DME Hybrid Power System with CO₂ Recycling for Commercial Vehicles, SAR Paper 2010-01-1789, SAE Power Systems Conference, Ft. Worth, Texas, USA, November 3, 2010
- ⑰ Arai, A., Kanzaki, Y., Saito, Y., Nohara, T., Saika, T., A Fuel-Cell Electric Vehicle with Cracking and Electrolysis of Ammonia, SAE Paper 2010-01-1791 SAE Power Systems Conference, Ft. Worth, Texas, USA, November 3, 2010

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 水素生成装置

発明者: 雑賀 高

権利者: 雑賀 高

種類: 特許

番号: 特願 2009-043915

出願年月日: 2009 年 2 月 26 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雑賀 高 (SAIKA TAKASHI)

工学院大学・グローバルエンジニアリング

学部・教授

研究者番号: 20146731

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: