

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656556
 研究課題名（和文） 硫黄の水熱反応における水素生成機構の解明と地熱を利用した持続的水素製造への応用
 研究課題名（英文） Mechanisms of hydrogen production in hydrothermal reactions of sulfur and its application to a sustainable hydrogen production using geothermal energy
 研究代表者
 渡邊 則昭（WATANABE NORIAKI）
 東北大学・大学院環境科学研究科・助教
 研究者番号：60466539

研究成果の概要（和文）：

硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造方法を提案した。本方法は、 HS^- や S^{2-} （以降まとめて S^{2-} ）で熱水を還元し水素を製造する工程と、 S^{2-} の酸化によって生じる S_n^{2-} や $\text{S}_x\text{O}_y^{2-}$ をバイオマス由来の有機物で還元して S^{2-} を再生する工程からなる。実験により、pH9～13 および $280^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$ での水素生成を実証し、反応機構を明らかにするとともに、グルコースを用いれば 60°C 以上で S^{2-} を再生できることも実証した。

研究成果の概要（英文）：

A new method of hydrogen (H_2) production was proposed. This method consists of H_2 production from water, with sulfide as a reducing agent of water, and sulfide regeneration, with biomass (e.g., glucose) as a reducing agent of S_n^{2-} and $\text{S}_x\text{O}_y^{2-}$. Laboratory experiments revealed H_2 production at pH 9-13 and $280\text{--}320^\circ\text{C}$, and sulfide regeneration at $\geq 60^\circ\text{C}$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：再生可能資源・エネルギー、硫黄、水熱反応、水素、地熱

1. 研究開始当初の背景

研究代表者が以前所属していた研究室では、光触媒を用いた硫化水素イオン (HS^-)からの水素製造に関連して、原料の硫化水素イオンを硫黄の水熱反応により製造する方法について検討していた。

この過程において、硫黄化学種を含有するアルカリ性水溶液 (pH8 以上) を 250°C 程度に加熱すると水素が生成することが確認されていたが、当時は硫化水素イオンを得ることが目的であったため、この水素生成機構に関する検討は実施されなかった。しかし、 250°C という低温で熱化学的に水から水素が生成することが示唆される現象は学術的に興味深いものであった。

そこで研究代表者は、硫化水素イオンあるいは硫化物イオン (S^{2-} 、高 pH 下で存在) は、硫黄の最低酸化数-2 をもつため強い還元性を有しており、熱水中で水を還元して水素が生成するという仮説を立てた。加えて、本水素生成機構を核とし、石油精製で生じる余剰硫黄とバイオマスを原料に工場排熱や地熱を利用した、全く新しい水素製造法を着想した。

すなわち本水素製造方法は、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンで亜臨界水を還元し水素を製造する一つのハーフサイクルと、水素生成にともない硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの酸化によって生じる多硫化物イオンや硫黄のオキソ酸イオンをバ

バイオマス由来の有機物（たとえばグルコース）で還元して硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを再生する二つ目のハーフサイクルを組み合わせた、硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造方法である。

2. 研究の目的

水熱反応実験を通じて、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを含有する亜臨界水からの水素生成機構を解明し、さらにバイオマス由来の還元性物質を用いた硫黄還元の可能性を検討し、加えて、硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造の実現可能性を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 硫黄含有亜臨界水からの水素生成機構の解明

所定の pH (9~13) に調整した硫化ナトリウム (Na_2S) 水溶液 (pH に依存した量の硫化水素イオンと硫化物イオンを含有) を反応容器に仕込み、所定の温度 ($280^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$ 、飽和蒸気圧下) で 60 分間加熱し、得られたガスおよび液体サンプルを分析し、水素生成量と、硫黄化学種濃度の変化を明らかにする。

反応容器には、独自に開発した攪拌および急速昇温・冷却機能付 Hastelloy 製 200cc オートクレーブを使用し、ガスサンプルの分析にはガスクロマトグラフシステム (GC-TCD) を使用し、また、液体サンプルの分析にはキャピラリー電気泳動システム (CE) を使用する。

(2) バイオマス由来の還元性物質 (グルコース) による硫黄還元の可能性の検討

水素生成実験後の水溶液にグルコース粉末を加え、所定の温度 (概ね 100°C 以下) で 10 分間程度加熱し、得られた液体サンプルを分析し、硫黄化学種濃度の変化を明らかにする。

反応容器には、ガラスビーカーを使用し、液体サンプルの分析にはキャピラリー電気泳動システム (CE) を使用する。

(3) 硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造の実現可能性の検討

上記の水素生成実験と硫黄還元実験を組み合わせた実験を実施する。

4. 研究成果

(1) 硫黄含有亜臨界水からの水素生成機構の解明

硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを含有する水を 60 分間加熱した場合、pH9~13 および $280^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$ (飽和蒸気圧下) の条件下で水素が発生した (図 1 および図 2)。加えて、水素生成量は pH および温度の増加にと

もない増加するが、特に温度の影響が大きいことがわかった。

すなわち水素生成量は、温度の増大にともない指数関数的に増加するが、pH の増大に対しては緩やかにしか増加しないことが明らかになった。

水素生成にともない硫化水素イオンあるいは硫化物イオンが消費された (図 3 および図 4)。硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの消費量は、pH の増加ではほとんど変化しないが、温度の増加にともなって大きくなることがわかった。

水素の生成量と、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの消費量のモル比は、0.5~4 の間であり、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンと水が反応し、多硫化物イオンあるいは硫黄のオキソ酸イオンと水素が生成することが明らかになった (図 5)。また、水素の生成量と、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの消費量のモル比は、温度と pH の増加にともなって大きくなること、言い換えれば、より硫黄の酸化が進行 (酸化数が大きくなる) することがわかった。

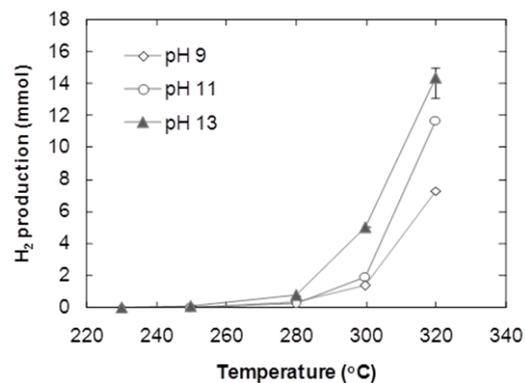


図 1. 水素生成量の温度依存性 (pH 条件: 9~13)

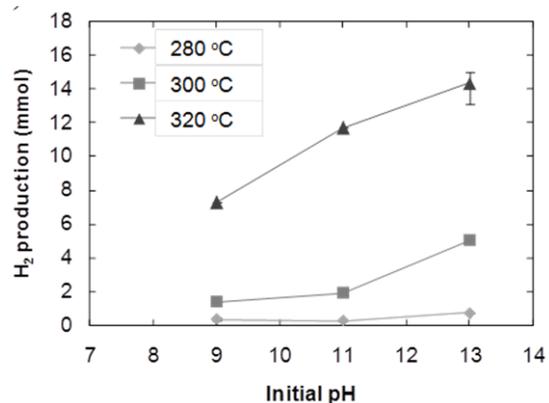


図 2. 水素生成量の pH 依存性 (温度条件: $280^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$)

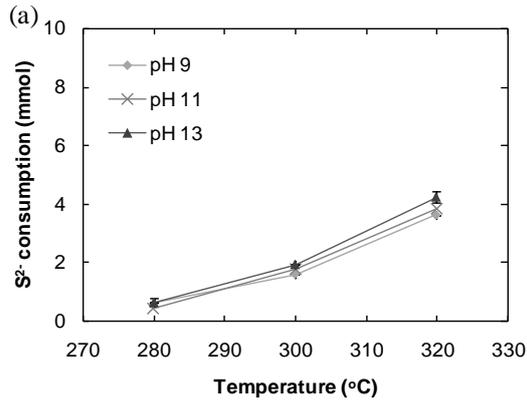


図 3. 硫化水素イオンあるいは硫化物イオン消費量の温度依存性 (pH 条件: 9~13)

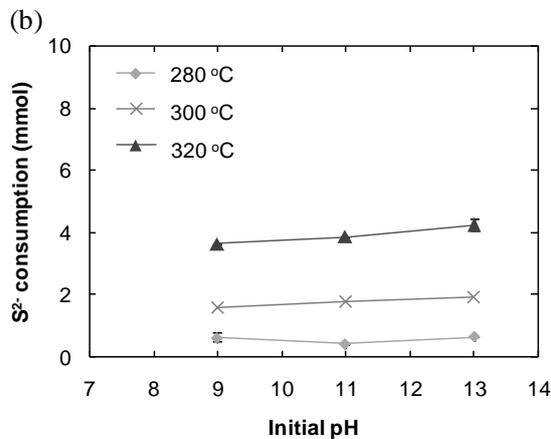


図 4. 硫化水素イオンあるいは硫化物イオン消費量の pH 依存性 (温度条件: 280°C~320°C)

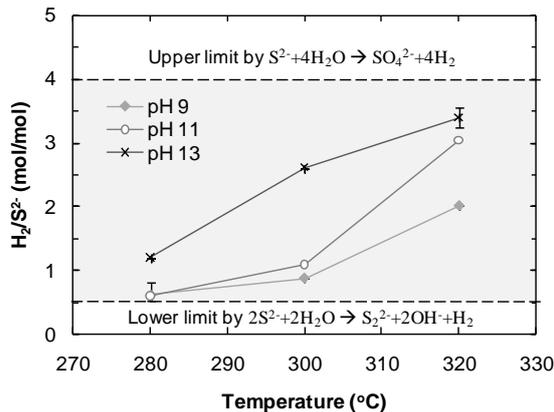


図 5. 様々な pH と温度の組み合わせにおける水素の生成量と、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの消費量のモル比

以上より、pH9~13 の硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを含有する水を 280°C~320°C で加熱すると、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンと水が反応することで、多硫

化物イオンあるいは硫黄のオキシ酸イオンと水素が生成し、水素の生成量に関しては、温度および pH の増加にともなう硫黄の酸化の進行で増加するが、温度の増加では反応速度の増加も生じるため、温度依存性が大きいことが明らかになった。

(2) バイオマス由来の還元性物質 (グルコース) による硫黄還元の可能性の検討

pH13 および 300°C の条件における水素生成実験後に得られた水溶液にグルコース粉末を加え、10 分間加熱した場合、60°C 以上で硫化水素イオンあるいは硫化物イオンが再生することがわかった (図 6)。また、温度の増加にともない硫化水素イオンあるいは硫化物イオン再生量は増加し、約 100°C で水素生成反応により消費された硫化水素イオンあるいは硫化物イオンをほぼ全量再生できることがわかった。

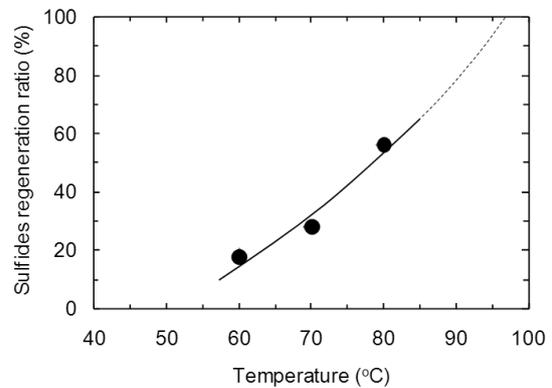


図 6. グルコースによる硫黄還元における硫化水素イオンあるいは硫化物イオン再生率の温度依存性 (pH 条件: 13)

(3) 硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造の実現可能性の検討

そこで、pH13 および 300°C の条件における水素生成実験後に得られた水溶液にグルコース粉末を加え、105°C で硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを再生し、これにより得られた水溶液を用いて再び、pH13 および 300°C の条件において水素生成実験を実施した。

その結果、1 回目の水素生成実験で消費された硫化水素イオンあるいは硫化物イオンをほぼ完全に再生し、しかも 1 回目の水素生成実験において得られた結果とほぼ同じ結果が 2 回目の水素生成実験においても得られた。さらに、グルコース 1 mol 当たりの水素生成量は、触媒を用いた 500°C の水熱ガス化法よりも大きかった。

以上より、pH9~13 の硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを含有する水を 280°C~

320°Cで加熱することにより、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンと水を反応させ水素を製造することができ、副産物である多硫化物イオンあるいは硫黄のオキシ酸イオンは、バイオマス由来のグルコースを用いて約100°C以下で還元できるため、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの再生が可能である。

硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造が可能であることが明らかになった(図7)。すなわち、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンは、硫黄の最低酸化数-2をもつため強い還元性を有しており、熱水中で水を還元して水素が生成、本水素生成機構を利用すると、石油精製で生じる余剰硫黄とバイオマスを原料に工場排熱や地熱を利用した、全く新しい水素製造法が実現可能である。

つまり、本水素製造方法は、硫化水素イオンあるいは硫化物イオンで亜臨界水を還元し水素を製造する一つ目のハーフサイクルと、水素生成にともない硫化水素イオンあるいは硫化物イオンの酸化によって生じる多硫化物イオンや硫黄のオキシ酸イオンをグルコースで還元して硫化水素イオンあるいは硫化物イオンを再生する二つ目のハーフサイクルを組み合わせた、硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造が実現可能である。

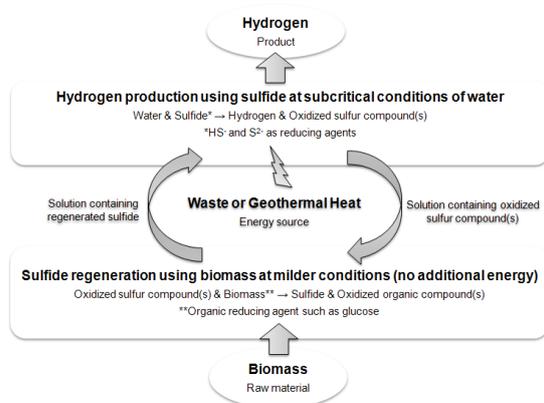


図7. 硫黄含有熱水からの水素生成機構を核とした硫黄の酸化還元サイクルを通じたバイオマスからの水素製造

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3件)

- ① P. Setiani, N. Watanabe, A. Kishita, N. Tsuchiya, Temperature- and pH-dependent mechanism of hydrogen production from hydrothermal reactions of sulfide, International

Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 37(24), 2012, 18679-18687, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.013

- ② P. Setiani, J. Vilcaez, N. Watanabe, A. Kishita, N. Tsuchiya, Enhanced hydrogen production from biomass via the sulfur redox cycle under hydrothermal conditions, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, 36(17), 2011, 10674-10682, DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.06.012
- ③ P. Setiani, J. Vilcaez, N. Watanabe, A. Kishita, N. Tsuchiya, Sustainable and enhanced hydrogen production from biomass through sulfur redox cycle using georeactor, Geothermal Resources Council Transactions, 査読有, 35, 2011, 135-138, URL: <https://www.geothermal-library.org/index.php?mode=pubs&action=view&record=1029227>

[学会発表] (計4件)

- ① P. Setiani, N. Watanabe, N. Tsuchiya, Mathematical model of hydrogen production from water-sulfide reactions under hydrothermal conditions, 10th International Workshop on WATER DYNAMICS & ICDP Japan Beyond-Brittle Project, 2013年3月12日, 仙台
- ② P. Setiani, N. Watanabe, N. Tsuchiya, Predictive model of hydrogen production from hydrothermal reactions of sulfide, G-COE symposium 2012, 2012年9月26日, 仙台
- ③ セティアニ プトリ、渡邊 則昭、木下 睦、土屋 範芳、硫黄の水熱反応における水素生成に及ぼす温度と pH の影響、日本地熱学会平成23年学術講演会、2011年11月9日、指宿
- ④ P. Setiani, J. Vilcaez, N. Watanabe, A. Kishita, N. Tsuchiya, Sustainable and enhanced hydrogen production from biomass through sulfur redox cycle using georeactor, Geothermal Resources Council 35th Annual Meeting, 2011年10月25日, サンディエゴ, 米国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 則昭 (WATANABE NORIAKI)
 東北大学・大学院環境科学研究科・助教
 研究者番号: 60466539

(2)研究分担者
該当無し ()
研究者番号：

(3)連携研究者
該当無し ()
研究者番号：