

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630411

研究課題名(和文)メカノケミカル処理を用いた精密微細混合によるバイオマスからの水素生成反応の低温化

研究課題名(英文)Hydrogen generation at lower temperature from biomass by thorough mixing using mechanochemical processing

研究代表者

加納 純也(KANO, JUNYA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40271978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマス由来の炭材を原料とする水素のこれまでの製造方法においては、20気圧以上の高圧、1000℃以上の高温、高価な触媒が必要であり、常圧下、低温化、廉価な触媒の探索が望まれている。そこで本研究では、微細化と綿密混合を同時に達成できるメカノケミカル法により、炭材に水酸化カルシウムと水酸化ニッケルを混合した試料を作製し、その試料を水蒸気雰囲気加熱した。その結果、比較的廉価な水酸化物をガス化剤と触媒を用いて、かつ常圧下で水素を製造する方法に成功した。また、その時の反応温度は従来より400℃以上低い、600℃と大幅に低減することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the production method of hydrogen gas from biomass-derived carbonaceous material as a raw material, 20 atm or more of the high-pressure, 1000℃ or more of the high temperature and an expensive catalyst must be needed. Then, the development of a new production method under normal pressure, low temperature, and using inexpensive catalyst is desired. In this work, the mechanochemical method, which can achieve thorough mixing and size reduction of powder materials simultaneously, was applied to the pretreatment for production of hydrogen.

The calcium hydroxide and nickel hydroxide mixed with carbonaceous material by the mechanochemical method, and the mixture was heated in a water vapor atmosphere. As a result, producing hydrogen at atmospheric pressure using inexpensive hydroxide as a gasifying agent and a catalyst has succeeded. In addition, the reaction temperature of producing hydrogen is reduced to 600℃ from 1000℃ or more.

研究分野：粉体工学

キーワード：水素 炭材 粉碎 水酸化ニッケル 水酸化カルシウム

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により短期的な化石燃料あるいは長期にわたる電力の供給不足が発生し、日本全国で節電を余儀なくされ、社会的にも経済的にも大きな打撃を受け、安全で安定供給が可能なエネルギーの確保が迫られている。一方、環境保全の観点から地球温暖化を抑制するために炭素を含有する物質、石油、石炭、天然ガスの使用量を減らして低炭素社会の構築へ向けた動きも活発化し、その構築が強く望まれている。その中で、太陽光発電、太陽熱発電、風力発電などの自然エネルギーが注目されているが、電力の安定的供給の面で問題がある。

そこで注目されているのが水素エネルギーである。水素は、燃料電池により電気への変換が容易で、重量当たりのエネルギー密度が高いこと、保管が可能なことから、エネルギーキャリアとして有望である。燃料として使用しても、その場では水を発生するのみである。

現状での製造方法は、主に天然ガスを利用する水蒸気ガス化反応と炭材を利用する炭素ガス化反応である。化石燃料の利用は低炭素社会の構築に反する方向にあるが、炭材にカーボンニュートラルであるバイオマス由来のものをを用いれば、低炭素社会の構築に向けて一歩前進する。しかしながら、炭材と水を使用して水素を製造する方法は、一般に高価な触媒と 1000 以上の高温、さらに 20 気圧以上の高圧が必須条件であり、それが本法の問題点である。その問題を解決するには、炭材と触媒が緊密に接触していることが鍵であり、両者の粒子径を小さくして接触面積を増加させ、かつ均一に混合することが肝要であると考えられる。それを可能にする方法としてメカノケミカル法が考えられ、これを適用すると常圧で 600 程度の低温域でも水素が製造できることを見出した。

本研究では、水素製造におよぼすバイオマス由来の炭材種、触媒の種類、メカノケミカル処理条件を明確にし、高効率で高純度の水素を低温で製造する技術の開発にチャレンジした。

2. 研究の目的

予備的試験として、メカノケミカル法で処理した試料(炭材と水酸化ニッケル、水酸化

カルシウム)に水を滴下しながら常圧で 600 で反応させた結果、最大で約 80%の水素を含むガスを得ることに成功している。(同じ条件でメカノケミカル処理を行わない場合は、10%未満の水素生成量であり、水酸化ニッケル、水酸化カルシウムを使用しないと水素は生成しない。)メカノケミカル法が水素発生温度を低下させるメカニズムを詳細に解明し、熱力学的解析をベースにして、さらなる水素濃度の向上を図る。より安価な触媒や高効率化するためのメカノケミカル処理条件の探索を行い、より安価に水素を製造する技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 炭材、ガス化剤、触媒試料

炭材として、木炭、備長炭、活性炭、グラファイト、カーボンの 5 種類を準備した。

ガス化剤として、水酸化カルシウム、水酸化ランタン、水酸化マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用した。

触媒として、水酸化ニッケルの他、水酸化アルミニウム、水酸化銅、水酸化マグネシウムを使用した。

(2) 実験方法

メカノケミカル効果を定量的に把握するために、遊星ミルにより炭材とガス化剤と触媒を綿密微細混合した試料と、乳鉢で混合した試料の 2 種類を用意した。その後、非酸素雰囲気にて加熱し、その時に発生する水素量とその濃度を測定した。図 1 に試料を加熱するために製作した実験装置の概略を示す。基本的には、石英管、電気炉、水素回収シリンダから構成され、キャリアガスとしてアルゴンを使用した。加熱中に水を滴下して水蒸気雰囲気になるようにした。

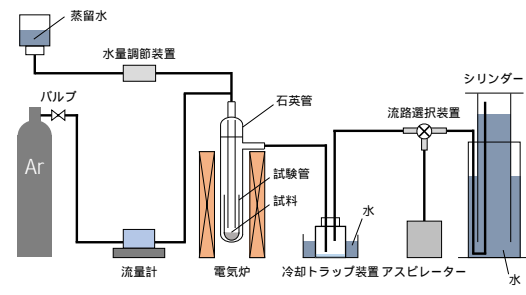


図 1 実験装置の概略

4. 研究成果

(1) メカノケミカル効果が水素生成に及ぼす影響

炭材からの水素生成に及ぼす炭材種ならびに混合方法の影響を検討した。炭材として、木炭、備長炭、活性炭、グラファイト、カーボンの5種類を準備し、水素生成実験に使用した。炭材はすべて炭素からできているものと仮定して、まず、炭材 7mol、水酸化カルシウム 6mol、水酸化ニッケル 1mol の組成になるように混合した。つづいて、その混合試料を水蒸気雰囲気下にて 600 で加熱し、水素生成を試みた。なお、混合は乳鉢と遊星ミルを用いて混合し、その混合方法が、水素生成に及ぼす影響を検討した。

乳鉢を用いて混合した場合、木炭、グラファイト、備長炭、カーボン、活性炭の順に、使用した炭材 1 kg あたりで生成した水素が 12.3g、10.5 g、10.1 g、9.0 g、8.7 gであった。乳鉢を用いて混合した場合は、水素の生成が 10g 前後であり、それほど炭材種による影響は顕著ではないことがわかった。

遊星ミルを使用して混合を行った場合は、木炭、カーボン、活性炭、備長炭、グラファイトの順に、使用した炭材 1 kg あたりで生成した水素が 112.3g、59.5 g、43.3 g、30.0 g、9.1 gであった。

グラファイトの場合を除いて、乳鉢で混合するよりも遊星ミルで混合した方が、水素の生成量が飛躍的に増加し、木炭の場合で約9倍、備長炭で約3倍、活性炭で約5倍、カーボンで約6倍増加した。これらの原因を探索するために、それぞれの炭材について空気雰囲気と窒素雰囲気にて熱分析を行った。遊星ミルで混合した場合の試料を窒素雰囲気にて熱分析を行ったところ、いずれの試料でも 600 付近で鋭い発熱ピークが検出されたが、乳鉢の混合では、それに相当する発熱ピークは観察されなかった。この発熱ピークが、水素生成と大きく関係しているものと考えられる。

(2) 混合するガス化剤ならびに触媒が水素生成に及ぼす影響

炭材に混合する水酸化物の種類が水素生成に及ぼす影響を検討した。ガス化剤として水酸化カルシウムの他、水酸化ランタン、水酸化マグネシウム、水酸化リチウム、水酸化

ナトリウム、水酸化カリウムを使用した。一方、触媒としては水酸化ニッケルの他、水酸化アルミニウム、水酸化銅、水酸化マグネシウムを使用した。

ガス化剤として水酸化ランタンや水酸化マグネシウムを混合した場合は、水素の発生量が水酸化カルシウムに比べ半分程度に減少した。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用した場合は、水酸化カルシウムの場合に比べ水素の発生量が増加し、特に水酸化ナトリウムを使用すると 1.5 倍ほど増加した。一方、触媒として水酸化ニッケルの代わりに用いた水酸化銅、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムでは、水酸化ニッケルを使用した場合の発生量を上回るほどの水素が発生することはなく、水酸化銅では水素の発生量が約半分、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムの場合では、水酸化ニッケルを入れない場合とほぼ同じであった。それぞれを用いた場合の水素の製造コストを計算すると、水酸化ニッケルが最も低くなることが判明した。

(3) 触媒の探索と反応メカニズム

反応メカニズムをより明確にするために、炭材に混合する物質を一種類にし、水素の生成実験を行った。炭材に混合する物質として酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅、水酸化ニッケルを使用した。水酸化ニッケル以外の物質を混合して加熱しても水素の生成量はごくわずかであり、水酸化ニッケルを使用すると飛躍的に生成量が増大することがわかった。

そこで、炭材にそれぞれニッケルメタル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルを混合した場合は、水酸化ニッケル生成を使用した場合が他のものに比べ、非常に水素の生成量が多いことがわかった。水酸化ニッケルを使用した場合、加熱過程で脱水し、比表面積が増え、反応性が向上し、それが炭材ならびに生成した水素によって還元されたニッケルが触媒として機能したものと考えられる。実際に比表面積を測定すると、試薬で使用した酸化ニッケルよりも、水酸化ニッケルが脱水して生成した酸化ニッケルの比表面積は約 100 倍、その面積が大きい。この比表面積の違いが水素生成に大きく寄与しているものと推察される。

(4) 操作条件が水素生成に及ぼす影響

粉碎時間が長いほど、加熱温度が高いほど、水素の生成量が増大することがわかった。粉碎を行うと、加熱温度は 400 以上の低下が可能であり、水素生成温度を大幅に低下させることに成功した。

5. 主な発表論文等

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：水素ガスの製造方法および水素ガスの製造装置

発明者：加納純也，渡邊千香，木村里香

権利者：東北大学

種類：特許

番号：特願 2016-091491

出願年月日：平成 28 年 4 月 28 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加納純也 (Kano Junya)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40271978

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし