K2-35

太陽熱エネルギーと亜鉛及び水蒸気を利用した水素生成

The hydrogen generated by solar thermal energy using Zn and hydrothermal decomposition reaction

○野口将孝[1]，　秋元雅翔[2]，木村元昭[2]
*Masataka Noguchi[1]，Masato Akimoto[2]，　Motoaki Kimura[2]

Abstract: This experiment is preparation one to use solar thermal energy. This experiment with a new condition to make hydrogen more efficiency was carried out. Difference between last year, we heated Zn higher than boiling point, send super heated water instead of nitrogen gas as not only carrier gas but also reaction one, and changed interval to input super heated water longer than last year. And the experiment successed to improve the efficient of making hydrogen!

1. はじめに

2008 年から 2035 年における世界の一次エネルギー消費量・CO_2 排出量は特にアジア地域を筆頭に急激に増大すると予想される[1]．そこで，我々は環境への負荷や影響が小さい太陽熱エネルギーに注目し，太陽熱収集器を作成した．高温の太陽熱を得るために，フレネルレンズを用い，それによって太陽光を一点に収束させ，その熱で亜鉛を蒸発させた後，過熱蒸気を注入し急速冷却(クエンチ)させ, 亜鉛蒸気を反応媒体として化学反応させる．そして，水素を生成および収集することを目的とする．前年度の実験では，亜鉛を加熱炉を用いて 770℃の亜鉛蒸気にした上で過熱蒸気を注入し化学反応させた結果，水素生成量は約 13%まで上昇した[2]．本年度はその水素生成量のさらなる向上を図るため，いくつかの改良を施して実験を行った．

2. 金属酸化プロセスと水素発生装置

水素の生成方法の一つとして，現在金属酸化物サイクルの開発が進められており，その一つに亜鉛プロセスがある[3]．亜鉛を反応媒体として使用する時の水熱分解反応を次に示す．

$$Zn + H_2O \rightarrow ZnO + H_2 \qquad (1)$$

また，酸化亜鉛を反応媒体とする熱還元反応を示す．

$$ZnO \rightarrow Zn + 1/2O_2 \qquad (2)$$

亜鉛の特性を表 1 に示す[4]．図 1 に実験装置の概念図を示す．装置内は亜鉛の反応温度を下げ，空気中の酸素との酸化を防ぐため真空ポンプで 10Pa 程度の中真空にして，過熱蒸気で置換する.亜鉛粒子の移送は過熱蒸気を用い，反応と同時並行で行う．この装置は水熱分解反応を利用して水素を生成する．

3. 実験装置

水素発生装置を図 2 に示す．前年度からの改善点とは，それまで窒素ガスを用いて亜鉛蒸気及び過熱蒸気を送っていたのに対し，本年度は過熱蒸気生成器を用いて生成した過熱蒸気をもって亜鉛蒸気を送ることにした．そのため，前年度は過熱蒸気生成器を電気炉の後に設置し，そこから窒素ガスにより送られてきた亜鉛蒸気と反応させていたが，本年度は過熱蒸気生成器を電気炉の前に設置し，移送の途中で過熱蒸気の温度が低下しないよう，ヒーターを設置した．500W，最高温度 900℃の小型加熱炉の中央に穴をあけ，そこに長さ 57.5cm，内径 27.5mm，SUS304 の反応管を貫通して設置する．反応管の上流部には，過熱蒸気生成器が接続されており，下流部には ZnO 回収のためのフィルター，真空計，そして排気速度 167L / min の真空ポンプが接続されている．さらに真空ポンプ排気部には反応管内で生成された気体の回収ポートがあり，ここにサンプリングパックを接続する．

Table 1. Thermophysical Properties Zn

融点	692.8K, 419.7℃
沸点	1180K，907℃
密度(室温付近)	7.14g / cm^3
融解熱	113.0kJ/kg
蒸発熱	1764kJ/kg

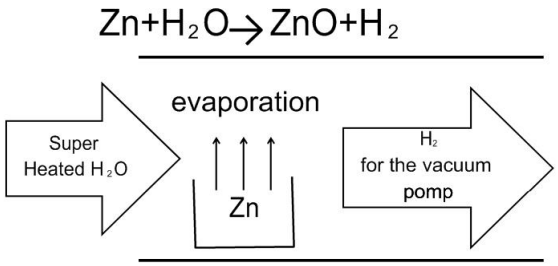

Figure 1. Conceptual diagram

1：日大理工・学部・機械．2：日大理工・教員・機械．

Table2. H_2 production rate

	加熱温度	電磁弁開/閉時間	過熱蒸気量	水素生成率
前年度	770℃	60s/0.5s	6mL/min	13%
実験 1	900℃	60s/0.5s	6mL/min	17%
実験 2	900℃	90s/0.5s	4mL/min	21%

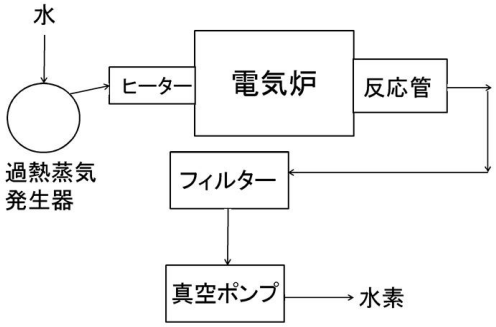

Figure 2. Experimental apparatus

4. 実験方法・条件

4-1 実験 1

反応管内を真空ポンプで中真空（11.1Pa）にし，加熱炉で亜鉛（5.0g）を約 900℃に加熱し亜鉛蒸気とする．ここに電磁弁を使用し 60s ごとに 0.5s の割合で水を過熱蒸気生成器に入れ生成した過熱蒸気（6mL / min）を投入し亜鉛蒸気と過熱蒸気を化学反応させる（反応管内の圧力変化 : $5.03\times10^2\rightarrow3.36\times10^2$Pa）．発生した酸化亜鉛は高温であるため放熱フィンを通過させ冷却後，フィルターを通過させ除去する．化学反応によって得られた水素は，ガス分析ユニットで回収，分析する．その後，水素検知管により水素の有無を測定する．

4-2 実験 2

基本的な手順は実験 1 と同様だが、生成した過熱蒸気（4mL / min）を投入するタイミングを 90s ごとに 0.5s に変更して実験を行う。

5. 実験結果

検知管を用いて双方水素生成量が 2%を超えていることを確認した後，物質応用化学科に TCD（熱伝導度検出器）を用いてサンプリングパックの分析を依頼した. その結果, 実験 1 では水素生成量が約 17%（図 3），実験 2 では約 21%まで上昇していることが判明した（図 4，表 2）.

6. 今後の方針

この実験により，反応させる亜鉛蒸気の温度が高いほど，また，過熱蒸気を入れる間隔が長いほど水素生成効率がいいということがわかった．これは，温度が高い方が亜鉛原子の移動速度が速いこと，また，過熱蒸気を投入する間隔が長いほど，亜鉛蒸気と過熱蒸気の反応時間が長いことにより，反応効率が上昇したと考えられる．そこで，次回は太陽光を用いた実験装置で同様の条件を用いて実験を行ったとき，実験室での実験と同じ結果になるかどうか調べてみたいと思う．

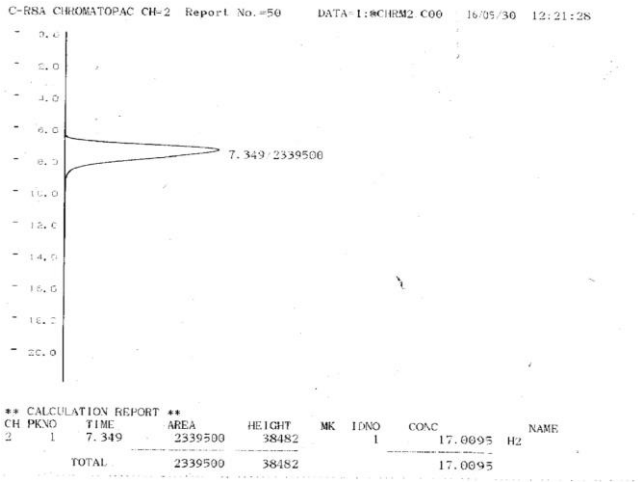

Figure 3. Emissions of hydrogen(4-1)

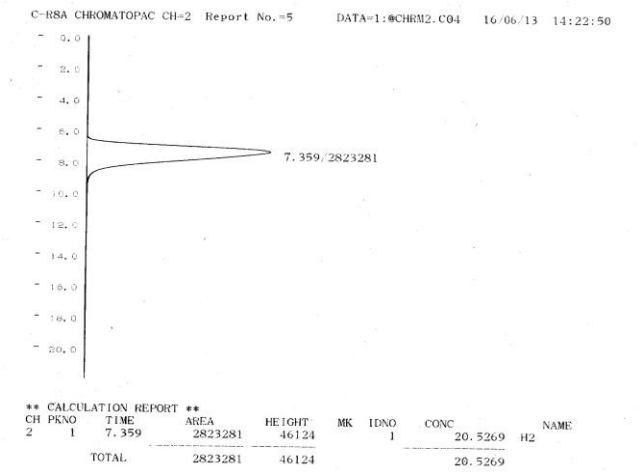

Figure 4. Emissions of hydrogen(4-2)

7. 参考文献

[1] 松尾雄司他 13 名 : 2035 年までのアジア・世界エネルギー需給見通し，日本エネルギー経済研究所研究レポート，2011.

[2] 榎本毅，王明東 : Zn と加熱蒸気の水熱分解反応を用いた太陽エネルギーによる水素生成，平成 27 年度卒業研究報告書，pp91，2016.

[3] 郷右近展之，児玉竜也 : 高温太陽集熱による化学燃料製造技術，Journal of the Japan Institute of Energy，90，pp343，2011.

[4] 日本機械学会 : 流体の熱物性値集，pp10-11，1983.