

亜鉛及び水蒸気を利用した太陽エネルギーによる水素生成

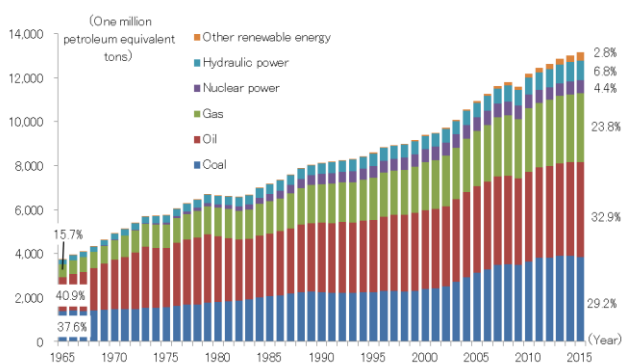
The hydrogen production by solar thermal energy using Zn and superheated steam

江川航平¹,小田切聖弥¹,○菊池隆介¹,上田辰²,秋元雅翔³,木村元昭³Ryusuke Kikuchi¹,Seiya Otagiri¹,Kohei Egawa¹,Shin Ueda², Masato Akimoto³,Motoaki Kimura³

Abstract: In this study, sunlight is converted into thermal energy by converging sunlight to one point by using Fresnel lens. The heat is used to evaporate Zn, superheated steam is injected and rapidly cooled, Zn steam is used as a reaction medium perform oxidation reaction by doing so, we aim to "generate and collect hydrogen" and "evaluate the efficiency of the system from the reaction kinetics of reaction".

1. はじめに

世界のエネルギー消費量（一次エネルギー）は経済成長とともに増加を続けており、石油換算で 1965 年の 37 億トンから年平均 2.6%で増加を続け、2015 年には 131 億トンに達している。一般的に経済成長とともにエネルギー消費が増加するため、今後途上国の経済が成長することでエネルギー消費も増えていくと予想される^[1]。図 1 は世界のエネルギー消費量の推移を示した図になっている。

Figure 1. Changes in energy consumption of the world^[1]

そこで、我々は今後拡大していくであろう、再生可能エネルギーである太陽光エネルギーに注目をした。現在、水素燃料の需要は高まっている。太陽光を用いた水素生成は現在、太陽光パネルを用いて電気エネルギーに変換し水素生成を行う方法が効率が良いとされている^[2]。しかし太陽光を電気エネルギーに変換を行う際の効率は 31%^[2]と芳しくないため、本研究では太陽光をフレネルレンズを用いて、一点に収束させることにより、熱エネルギーに変換し、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させ、亜鉛蒸気を反応媒体として酸化反応させる。それにより”水素の生成、収集”と”反応速度論から装置の効率の評価”を行うことを目的とする。

2. 金属酸化プロセスとアレニウスの式

高温集光熱による化学燃料製造における、水素の生成方法の主なプロセスとして、水の熱分解を用いた、鉄酸化物プロセスなどの金属酸化物による二段階水熱分解サイクル^[3]があり、その一つに亜鉛プロセスがある。

亜鉛プロセスもまた、鉄酸化物プロセスと共に二段階水熱分解サイクルの有力候補として、研究が進められている^[3]。また亜鉛は、アルカリ金属やアルカリ土類金属の単体とは異なり、イオン化傾向が極端には大きくないので、常温の水とは反応しないが、高温の水蒸気とは反応する。亜鉛プロセスのサイクル反応は(1)式のように示す。



また、酸化亜鉛を反応媒体とする熱還元反応を示す

$$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn} + 1/2\text{O}_2 \quad (2)$$

化学反応の速度は温度が高いほど大きくなる。一般に温度が10°C上がるごとに速度は2-3倍になると言われている^[4]。亜鉛と水蒸気の反応速度式を(3)式に示す。

$$v = k [\text{Zn}][\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

ここで、 v は反応速度であり、 $[\text{Zn}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ はそれぞれのモル濃度で、比例定数 k は速度定数と呼ばれる。速度定数の温度依存性はアレニウスの式として有名であり、(4)式に示す^[4]。

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (4)$$

この式で、 A は頻度因子または前指数因子と呼ばれ、 E_a は活性化エネルギーと呼ばれる。これは分子が反応を起こすのに十分なエネルギー状態（活性化状態または活性錯体）に至るために必要なエネルギーである。また、(4)式の $\exp(-E_a/RT)$ はボルツマン因子と呼ばれ反応に必要なエネルギーを得ることのできる分子の全体に対する割合を示している。(4)式は E_a が大きくなるほど k が小さくなることを意味する。 E_a が大きいと反応すべき分子のうち活性化状態に行く割合が小さくなるからである^[4]。また、表 1 に亜鉛の標準大気圧下での

特性を示す^[5].

Table.1 Thermophysical Properties Zn (at 101.3kPa)

Melting point	692.8K ,419.7°C
Boiling point	1180K ,907°C
Density(at 25 °C)	7.14g/cm ³
Heat of fusion	113.0kJ/kg
Heat of vaporization	1764kJ/kg

3. 実験装置

水素発生装置の概略図を図 3 に示す. 過熱蒸気生成器を用いて生成した過熱蒸気を反応管に送る. 反応管にて過熱蒸気と亜鉛を酸化反応させる. その際に用いられる熱エネルギーは太陽光をフレネルレンズ(1.4×1.05m, 透過率 85%, 焦点距離 1200mm)で収集し, 反応管に照射させる. 昨年度はフレネルレンズから集光部までの距離を焦点距離に設定したが, 集光部が焦点温度に耐え切れず, 集光部に用いた真鍮が溶けて変形してしまった. そこで本年度はフレネルレンズから集光部までの距離を焦点距離からオフセットすることにより焦点温度を下げて実験を行う. 反応管は長さ 400mm, 内径 20mm, SUS304 のものを用いる. 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 のロータリー型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して水素を回収する.

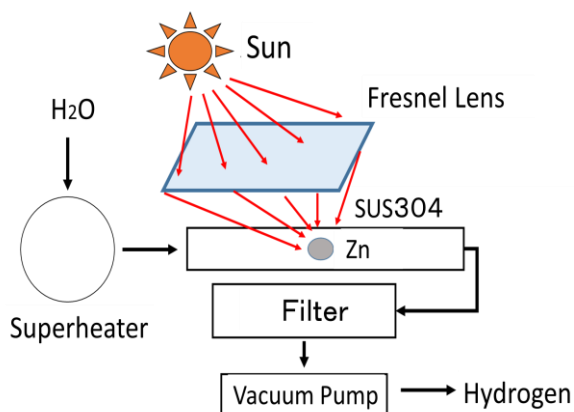


Figure3. Experimental apparatus

4. 実験方法・条件

4-1 実験 1

フレネルレンズで太陽光を集光する際, 焦点と集光部の距離の変化における, 集光部の温度を測定する. 集光部のジャッキを一定量ずつ変化させることで焦点からの距離を変化させ, 反応管側方から挿入した熱伝対を集光部まで伸ばし, 集光部の温度変化を測定する.

4-2 実験 2

実験 1 で温度を変化させて反応させた後, 反応における Zn の蒸発量を測定する. 集光部の温度が所定温度に達した後, 所定時間 Zn を蒸発させる. 亜鉛の質量変化から Zn の蒸発量を求め, 単位時間当たりの平均の蒸発量ならびに Zn 蒸気濃度を求める.

5. 今後の方針

実験 1, 実験 2 の実験結果からアレニウスの式を用いて解析を行い, 化学反応の速度から, 今回の実験装置を評価する. また, 実験と同時に, 酸化亜鉛から再び亜鉛へと還元する方法, 水素生成と亜鉛への還元のサイクルなどを考案する.

6. 謝辞

本研究は平成 28 年度理工学部プロジェクト研究助成金の支援を得て進められたことを記す.

7. 参考文献

- [1] 経済産業省 資産エネルギー庁
<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2017html/2-2-1.html>
- [2] 宮崎大学・東京大学
http://www.t.u-tokyo.ac.jp/shared/press//data/20150917_sugiyama.pdf
- [3] 郷右近展之他:「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, p339-350, 2011
- [4] 橋本修一:「反応速度ははじめの一步ー化学反応の速度とはなにか」
<http://www.opt.tokushima-u.ac.jp/lab/a-3/hashimoto/doc/IntroReactionKinetics.pdf>
- [5] 日本機械工学会: 流体の熱物性値集, p10-11, 1983