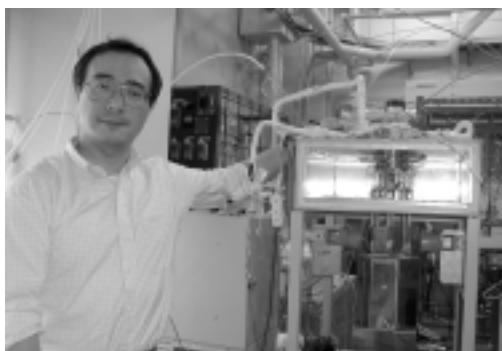


「非定常」が重要なキーワード

相田 隆司 研究室～化学工学専攻



相田 隆司 准教授

化石燃料の枯渇、環境汚染などの諸問題により新たなエネルギー供給源として燃料電池が近年大変注目を浴びている。しかし、その燃料となる不純物の少ない純粋な水素は自然界にはほとんど存在しない。そこで、人工的な水素の製造、精製の研究が必要となる。多くの研究者が定常的な触媒による水素精製の研究を行っている。一方、今回訪れた相田研究室では非定常操作という日本では珍しい独自の研究をしている。数ある研究の中で擬似移動層反応器を用いた水素精製について話を伺った。

NO 非定常操作における化学反応

触媒反応と聞いてどのような反応を思い浮かべるだろうか。特に有名なのが過酸化水素の分解反応だろう。これは触媒である二酸化マンガンをフラスコの中に入れておき、過酸化水素を注ぐと分解されて酸素が出るという反応である。この反応では、フラスコの中に反応物を流し込めば反応はただちに開始され、すみやかに進行する。だが、全ての触媒反応がこのように上手くいくわけではなく、触媒が効率よく働くようにするためには、外部からの操作により反応物濃度や温度等を変化

させ、反応の環境を整える必要がある。現在様々な定常操作方法が研究されているが、それに対して上記のような反応に起因する要素を時間に応じて変化させる非定常操作というものがある。非定常操作は反応プロセスが複雑になり、制御が困難になるという理由により工業的には避けられてきたが、特定の条件においては反応成績に大きく貢献するということが古くから知られていた。近年の技術の進歩に伴って制御技術も発展し、より複雑な反応系も再現することが可能になってきた

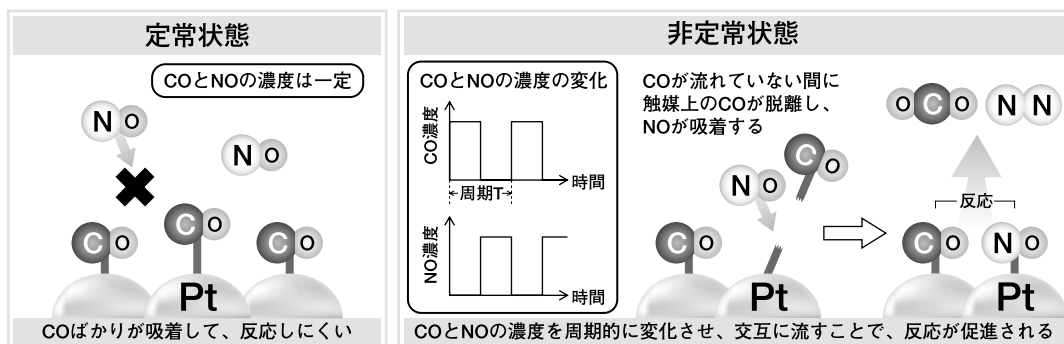
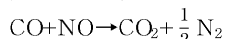


図1 NOとCOの浄化反応

め、非定常操作が再注目されつつある。このような背景の中で、現在相田研究室では非定常操作に関する研究を行っている。

非定常操作の特徴を理解する上で好例なのが自動車触媒である。自動車の排気ガス中にはCOやNOなどの有害な物質も混じってしまう。それらの有害物質をCO₂やN₂などのより安全な物質へと変化させる触媒のことを自動車触媒と言い、白金を主として構成されている。そして、この触媒によって次のような反応が促進される。



この反応は白金上にNOとCOが同時に吸着することで起こっている。通常反応条件において、COは白金に強く吸着する性質があるため、COとNOを同時に流してしまうと触媒表面がCOのみで埋め尽くされ、NOが吸着できなくなり、反応が止まってしまう(図1左)。この問題点を解決するため、COとNOをある周期で交互に流すという非定常操作を行う。COが流れない期間が適度にあると、図1右のように白金上についたCOは白金から脱離し、そこにNOが吸着できるのだ。

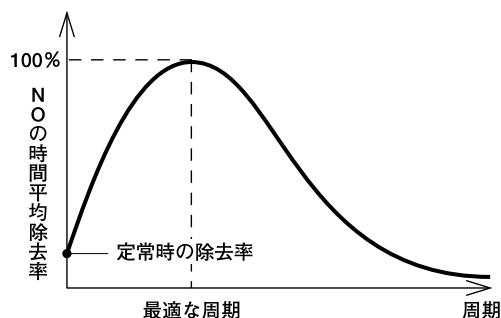


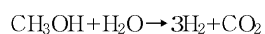
図2 NOの時間平均除去率

そして、白金に吸着したNOとCOが反応する。

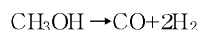
また、NOとCOの除去率は周期に応じて図2のように変化し、定常状態では10~20%の除去率が、非定常操作を行うと最大で100%近くにもなる。このように非定常操作は反応に大きく影響し、上手く条件を指定してやれば定常状態での反応とは比べ物にならないほど効率がよくなるのだ。そして相田先生は現在、非定常操作を利用して、水素の精製過程で混入してしまうCOを効率的に取り除くための研究を行っている。

Co 擬似移動層反応器による水素精製

燃料電池は携帯電話などに使われている充電電池と比較すると、同じ大きさで3倍近い容量を持っており、充電電池に代わる新たなエネルギー源として近年大変注目を浴びている。これはH₂とO₂を反応させて電気エネルギーを得る装置であり、電極には反応を促進させるための触媒として白金が使われている。また、燃料であるH₂は、メタノールなどに高温の水蒸気を反応させることで得ており、この方法は水蒸気改質と呼ばれている。水蒸気改質では



という反応と同時に、メタノールの分解反応



が起こっており、燃料中に数十%のCOが混ざってしまう。先述のとおりCOは白金に吸着しやすいため、このままの燃料を使うとCOが白金電極の表面を覆ってしまい、反応が阻害されてしまうのだ。

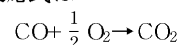
燃料電池を満身に稼働させるためには、燃料中のCO濃度を10ppm(0.001%)以下にする必要が

あるので、COを取り除く技術が必要となる。そこで、次のようなシフト反応を利用する。



ただし、この反応は可逆反応であり、ある濃度で平衡状態になってしまうので限られた理論値の濃度までしかCOを除去出来ず、また大量の触媒を使用しないと理論値に近付けることは出来ない。さらに、反応を右にシフトさせ、なるべく多くのCOを除去するためにはH₂Oを多く流す必要があるが、あまり多すぎると今度は精製後のH₂の中に大量のH₂Oが混ざってしまい燃料電池の稼働に支障が出てしまう。このような理由により、シフト反応だけではCO濃度を約10000ppm(1%)までしか下げられないため、別にCOを取り除く技術が必要になる。

そこで、数多くの研究者が、大量のH₂の中にある微量のCOのみを選択的に酸化する手法を研究している。反応式は



である。しかし、この反応には三つの問題点が存

在する。一つ目の問題点は、 H_2 が非常に酸化されやすいため、 CO を酸化しようとするとき H_2 も酸化され大幅に減ってしまうこと。二つ目の問題点は、反応が進むにつれて CO 濃度も O_2 濃度もともに減少し反応速度が下がってしまうため、多量の触媒を用いないと反応速度が上がらないということである。三つ目の問題点は H_2 に CO_2 が混ざっているため、シフト反応の逆反応が起こり CO_2 が CO に戻ってしまうことだ。このように定常反応では、混合物から特定の物質の濃度を効率よくかつ極端に低くすることが難しいのである。

一方、相田研究室で行っている研究は、 CO が白金電極に吸着するという問題を逆手にとり、白金触媒を用いて CO を吸着させ分離しようという逆転の発想から始まっている。この発想のもと、相田先生は非定常操作の手法の一つである擬似移

動層反応器を自ら大幅にアレンジして、初めて水素の精製に用いた。これにより、 CO を粗製水素から分離させ、選択的に反応除去させることが可能となった。

それでは、擬似移動層反応器における水素精製の過程を見てみよう。装置は図3のように4つのセクションによって構成されるサークル状になっており、各セクションの中には白金を用いた触媒で満たされている。ガス进出口の穴は固定されているが、サークルを回すことにより開いたり、閉じたりして入口と出口の位置を変化させることができる。その変化は次のようになる。左下に CO と H_2 の入口と O_2 と CO_2 の出口、左上に連結通路、右上に H_2 の出口と O_2 の入口、右下に連結通路があると上でも述べたが CO は白金に対して強い吸

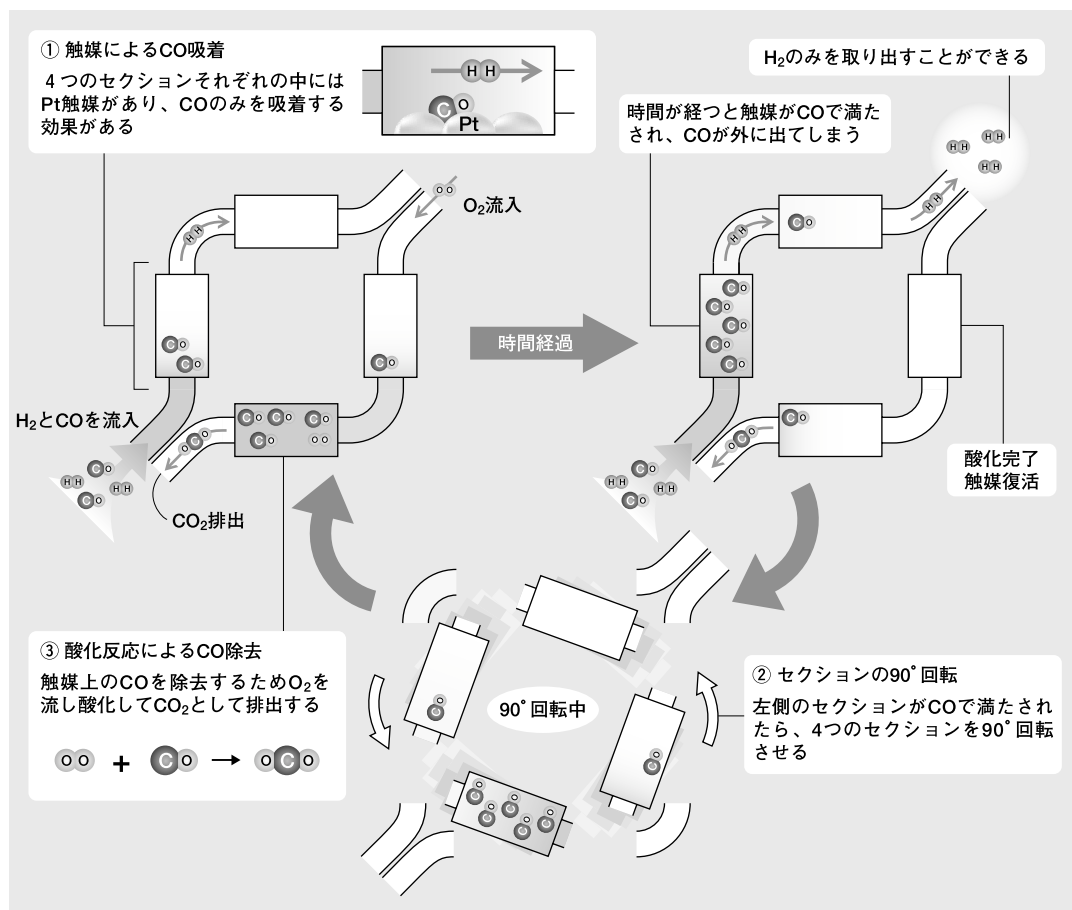


図3 擬似移動層反応器

着力を示すためCOは白金上に吸着し、H₂はそのまま流れていきCOとH₂が分離される。結果、先にH₂だけが右上の出口から出てくる。しばらくすると、左のセクションの白金上がCOで満たされ、吸着する場所がなくなってしまうので、通路を外し、サークルを反時計回りに90°回転させる。そして、再び通路をつなげて、ガスを流してやれば、H₂のみを取り出すことができる。一方、COで満たされたセクションの方は右上の入口から入ったO₂によって酸化されるので、白金上のCOは除去され、再びCOを吸着させることが可能になる。

そして、また左のセクションの白金上がCOで満たされたら、サークルを回転させれば良い。つまり、左と上のセクションにおいてCOとH₂の分離を行い、右と下のセクションでCOの酸化を行っているのだ。このようにセクションを回転させ、COとH₂を分離してからCOのみを酸化するという仕組みで擬似移動層反応器による水素精製は行われている。

この擬似移動層反応器による水素精製は上記の触媒反応においての三つの問題点を解決している点の特徴である。COを酸化する前にCOとH₂を分離しているためH₂が酸化されることはなく、H₂が減ることはない。そして、CO濃度が薄い右側のセクションの方向から酸素を流すことにより、COが薄い所では酸素が濃くなる。その結果、COが薄い部分でも反応が進みやすくなり多量の触媒を必要としない。さらに、COを酸化する前に分離しているためH₂にCO₂が混じることもない。

この擬似移動層反応器を用いることにより、幾

つかの非理想条件がある中でもCOを5ppm(0.0005%)以下まで減らすことが可能となった。この結果は燃料電池の要求を十分に満たすものである。

以上の話をまとめると、まずメタノールの水蒸気改質、次にシフト反応、最後に擬似移動層反応器によるCO酸化という三つのプロセスを経て水素の精製が行われている。相田先生は今の擬似移動層反応器に更なる改良を加え、最終的にこれら三つの反応を一つにまとめて行えるようにしたいと考えている。この装置を小型化し、燃料電池と組み合わせることで、液体であるメタノールと水から電気エネルギーを取り出すことができ、ノートパソコン等のモバイル機器の電源として使用することが可能となるだろう。

これは一見ダイレクトメタノール型燃料電池に類似している。このタイプの燃料電池は、燃料に水素ではなくメタノールを用いるタイプの燃料電池であるが、耐久性が良くないなどの問題点を抱えている。一方、相田先生の提案する擬似移動層を用いたものは、燃料電池自体には純度の高い水素が供給できるため、耐久性の問題を克服することができるのだ。

この水蒸気改質、シフト反応、CO酸化の3つの反応を一度に行えるような擬似移動層反応器を開発するには、各反応における温度の違いなどを考慮しなければならず、まだまだ解決しなければならない問題も多い。相田先生はこうした困難を乗り越えるために、日々研究を行っている。

今回の取材では本文において紹介した擬似移動層反応器とそれに関する非正常操作の他に、火力発電所等から排出されるガス中のSO₂を分離するという研究についても伺いました。この研究は相田研究室において過去に行った研究であり、銅の複合酸化物を触媒として用いることで排気ガス中に含まれるSO₂を吸着し還元、分離するというものです。この研究において、相田研究室ではその触媒に対し特許を取得しています。

本文の構成、字数の制限等の事情より、この研究に関して本文中において触れることが出来ず、この場で表面的に触れるのみに留まってしまった

ことを深くお詫び申し上げます。

我々には馴染みの少ない触媒反応工学という分野に対して、実験器具を用いてデモンストレーションをしていただきました。また、実験室や実験装置も実際に見せていただき、研究の現場を肌で感じることができました。

最後になりましたが、ご多忙なスケジュールの中で、度重なる研究室訪問や質問に対し快く応じていただいた相田先生に厚くお礼申し上げます。相田先生及び研究室の方々のより一層のご活躍を心よりお祈り申し上げます。

(住田 崇史)