Short Paper

Hydrogen Production from Ethanol by Equilibrium Shifting Using Lithium Silicate Pellet as CO₂ Absorbent

Kenji ESSAKI, Takehiko MURAMATSU, and Masahiro KATO

(Received April 18, 2007)

リチウムシリケートペレットを用いたCO₂吸収型非平衡改質によるエタノールからの水素製造
越崎健司, 村松武彦, 加藤雅礼

Equilibrium shifting is considered to be effective for promoting H₂ production by ethanol (C₂H₅OH) steam reforming. In this study, a packed bed reactor with a mixture of reforming catalyst and CO₂ absorbent was used. Lithium silicate (Li₄SiO₄) was applied as the absorbent, which Toshiba has developed. In the case of Li₄SiO₄, CO₂ emission occurs at considerably lower temperature than in the case of the well-known calcium oxide (CaO) and the reaction between Li₄SiO₄ and CO₂ is highly reversible.

This is a report of the equilibrium-shift effect on steam reforming of C₂H₅OH, which was obtained by using Li₄SiO₄ pellet (ca. 5 mm). Experiments showed obvious effect, which resulted in keeping not only the concentration of H₂ at 99.3 dry vol% but also that of CO at 0.11 dry vol% for 0.5 hour. This result indicates the possibility of dispensing with a CO-shift reactor and simplifying either CO removal reactor or purification apparatus, in the case of a reformer using a packed bed of pellets. We believe that it would improve the conventional H₂ production system.

Key Words

Hydrogen, Ethanol steam reforming, Equilibrium-shift, CO₂ absorbent, Lithium silicate pellet

1. 緒言

様々な原料から製造できる水素 (H₂) に対する期待が高まっており, 各家庭や事業所に燃料電池を設置する分散型発電, および水素ステーションで水素を製造し供給する燃料電池車の実証試験が進められている。ただし, 今のところH₂製造で用いられる原料のほとんどが化石燃料 (主に天然ガス)¹⁾ 由来の都市ガスおよびメタノールであり²⁾, 原料を多様化できるという特長を活用できていない。

将来の原料の一つとして, 産地が世界中に広く分布し, 炭酸ガス (CO₂) 排出量を削減する効果もあるバイオマスが考えられている。ただし, バイオマスは腐敗しやすく密度が低いので運搬・貯蔵に課題がある。そこで近年, バイオマスから製造されるエタノール (C₂H₅OH) が新たな原料として注目されている。エタノールは低毒性な液体であり, 運搬・貯蔵に適する。また, すでに世界で年間約 4,500 万 kl (2005 年) という大規模な生産が行われている³⁾。エタノールからのH₂製

造としては(1)式⁴⁾に示す水蒸気改質がよく知られるが⁵⁾, この反応は反応中間物が絡む複雑な反応であり, 副生成物としてメタン (CH₄) や一酸化炭素 (CO) が生成すること, および反応が進みにくいことにより高濃度のH₂を得るのが困難であった⁵⁾。

それに対し, 当グループではCO₂吸収型非平衡改質技術の適用が有効だと考えている。これは, 独自に開発したCO₂吸収材であるリチウムシリケート (Li₄SiO₄) を改質触媒に混合し, 副生するCO₂をその場で除去することで平衡をシフトさせ, 反応を進める技術である。Li₄SiO₄は高温で機能し⁶⁾⁷⁾, (2)式⁴⁾に示すように可逆的にCO₂吸収・放出を行えるため, 再生が可能である^{8)~11)}。

また, 非平衡改質においてこれら両反応を同時に進めた場合, 反応全体では(3)式に示すように小さな発熱となる。そのため

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation
1, Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa
212-8582, Japan

(株)東芝 研究開発センター
〒212-8582 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1

改質器内の温度制御が容易になることが期待される。

Li_4SiO_4 は従来高温でよく用いられる酸化カルシウム (CaO) と比較して再生温度が低く、熱力学データ⁴⁾を元に算出される平衡温度 ((2)式における ΔG がゼロとなる温度) は CO_2 分圧 101 kPa の条件下で 993 K となり、 CaO の 1173 K と比較して 200 K 程度低い。また、窒素 (N_2) や空気のような CO_2 がほとんど含まれない雰囲気下では再生温度をさらに下げることが可能である。 N_2 を流通させて再生を行った結果、吸収容量まで吸収を行わせた後でも 923 K に加熱すれば 0.5 時間で再生が完了することを確認している¹²⁾。

Li_4SiO_4 を用いる非平衡改質については、 CH_4 を原料とする場合、通常の水蒸気改質で 67 dry vol% であった H_2 濃度が Li_4SiO_4 ペレット (約 5 mm) を用いることで 94 dry vol% に増大した^{13) 14)}。さらに $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を原料とする場合、通常の水蒸気改質で 72 dry vol% であった H_2 濃度が Li_4SiO_4 顆粒 (平均約 0.7 mm) を用いることで 96 dry vol% に増大したことも報告されている^{15) 16)}。これらの実験では、 H_2 濃度増大と同時に CO が低濃度に下がる効果も示された。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の非平衡改質に関し、数 100 kW レベルの分散型発電や水素ステーションでの使用を考えた場合、改質器内での圧損を考慮し、数 mm 以上のサイズのペレットの使用が望まれる。そこで、 Li_4SiO_4 ペレットを用いた非平衡改質試験を行い、その効果を調べたので報告する。

2. 実験

実験は実機を想定し、(1)市販されている触媒に近いサイズのペレット (触媒: 3 mm, 吸収材: 5 mm) を使用、(2)水蒸気/エタノール比 (mol) を 6 に設定、(3)改質時に使用する窒素 (N_2) を 5 vol% という少量に制限、という条件で行った。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。エタノール水溶液は試薬エタノール (試薬特級, 99.5 vol%) と蒸留水を水/エタノール

Fig. 1 Apparatus for steam reforming experiment

Reforming and regeneration are changed every 0.5 hours

Fig. 2 Schematic drawing on the continuous H_2 production system

ル比 (モル比) が 6 となるよう混合して作製し、水溶液濃度は 36 vol% である。内径 21 mm の金属製反応管に、 Li_4SiO_4 を主成分とする直径約 5 mm の球状吸収材 (LS-HE906, 東芝セラミックス (株)) 60 g および Al_2O_3 に Ni を担持させた $\phi 3 \text{ mm} \times \text{L } 3 \text{ mm}$ の円柱状触媒 (Ni 含有量 58 wt%, N186 (3), 日揮化学 (株)) 10 g を混合充填した。充填層の高さは約 320 mm であり、比較のために行った触媒単独の実験では、吸収材の代わりに反応に不活性なアルミナボール ($\phi 5 \text{ mm}$) を用いることにより充填層高さを合わせた。これらの実験においては、改質を開始する前に H_2/N_2 混合ガス (94/6 vol%) を用いて触媒を還元した。また、このような充填層の上下には、ガスの均一な流れおよび均熱帯を確保することを目的とし、アルミナボールを約 100 mm ずつ充填した。触媒に対する流通ガスの空間速度 (SV) は 2000 h^{-1} とし、得られたガス組成の経時変化は、氷浴による冷却で液体となる成分を凝縮・除去した後、マイクロ GC (CP4900, ジェールサイエンス (株)) を用いて 2.3 分ごとに測定した。また、平衡組成をプロセスシミュレータ HYSYS (Aspen Technology, Inc.) を用いて計算した。計算においては、実験同様 5 vol% の N_2 を反応ガス中に混合した設定とした。実験および計算の結果については、各ガスの濃度から N_2 分を差し引いた値を用いた。

H_2 を連続的に製造する実機では、Fig. 2 に示すように非平衡改質器を 2 つ準備し、吸収材再生に費やす 0.5 時間ごとに改質・再生を切替えることを考えている。そのため、本実験における改質時間は 0.5 時間とした。また、圧力は大気圧とし、温度は Li_4SiO_4 ペレットが機能しやすい温度として 850 K を選択した⁶⁾。

3. 結果および考察

従来 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の水蒸気改質に関する報告では、 N_2 やアルゴン (Ar) のような不活性ガスをキャリアガスとし、反応ガスの数 10 vol% 以上という大きな割合で混合していることが多い^{15) 16)}。しかし、反応に不活性なガスであっても反応ガスに混合させれば平衡上反応を進める効果がある。そのため、このような実験において生成する H_2 の実濃度を高めるため N_2 を減らす場合、同様の結果が得られるかは不明である。それ

に対し、本測定では装置の安全上N₂を用いるものの反応ガスに対する割合が5 vol%と小さい。予備実験と平衡計算によりその影響を調べた結果、キャリアガスをを用いない場合とほぼ同じ結果が得られることを確認した。

H₂濃度の経時変化をFig. 3に示す。触媒・吸収材の混合充填による非平衡改質と触媒単独の通常改質を比較した。通常改質では平衡におけるH₂濃度(68.2 dry vol%)と同様の値であったのに対し、非平衡改質では99.3 dry vol%という非常に高い値が約0.5時間維持された。

CO濃度の経時変化をFig. 4に示す。通常改質では平衡におけるCO濃度(6.63 dry vol%)と同様の値であったのに対し、非平衡改質では0.11 dry vol%未満という低濃度の状態が約0.5時間維持された。

通常のH₂製造では改質器の後段にCO変成器を接続し、ガス中のCO濃度を0.5～1 vol%程度に下げってからCO除去装置(選択酸化器)あるいはガス精製装置(PSA装置)に接続する。それに対し、本結果では改質器出口のCO濃度が0.5 vol%より低いため、CO変成器が不要となることが示された。さらに、CO除去装置あるいはガス精製装置に供給されるガスは、従来のCO変成器後のガスと比較し、CO濃度が低くH₂濃度が高い。そのため、これらの装置が簡略化されることが考えられる。

C₂H₅OHの水蒸気改質においてH₂およびCO以外に生成するガスは、主にCH₄およびCO₂である。通常改質の場合、CH₄は2.70 dry vol%, CO₂は21.4 dry vol%であったのに対し、非平衡改質ではCH₄は0.56 dry vol%, CO₂は0.08 vol%へと減

Fig. 3 Effect of equilibrium-shift on H₂ concentration

Fig. 4 Effect of equilibrium-shift on CO concentration

Fig. 5 Comparison of three kinds of reactors

少した(濃度はすべて改質開始約0.5時間後における実験値。平衡組成ではCH₄が5.14 dry vol%, CO₂は20.1 dry vol%)。したがって、上記のようにH₂濃度増大とCO濃度低減の効果が得られたのは、吸収材によるCO₂吸収により以下の(4)式右向きで表される水性ガスシフト反応が促進されCO濃度が低下したこと、さらにそれにより(5)式右向きで表されるメタン水蒸気改質反応が促進されたことによると考えられる。

Fig. 5に、触媒単独による通常改質実験の結果(実験値)、通常改質実験の生成ガスからCO₂だけを完全に除去した結果(計算値)、および触媒・吸収材を混合した非平衡改質実験の結果(実験値)をガス組成で比較した。反応の促進により、非平衡改質では単にCO₂を除去した場合よりH₂濃度が高まり、またCO濃度を下げる効果が新たに得られることが明確になった。

4. まとめ

エタノールからの水素製造に関し、CO₂吸収材としてリチウムシリケートペレット(約5 mm)を用いた非平衡改質実験を行った。反応器に改質触媒と吸収材を混合充填し、大気圧下で改質温度を850 Kとしたところ、改質開始約0.5時間後まで水素濃度99.3 vol%以上、一酸化炭素濃度0.11 vol%未満という値が維持されることがわかり、ペレットの使用が可能であることが示された。今後は材料開発および改質条件の最適化を進めていく。

文 献: References

- 1) BP Statistical Review of World Energy 2005(2005)
- 2) 矢野経済研究所, 2005年度版水素エネルギーシステム市場の徹底研究, p. 34(2005): Yano Research Institute Ltd, 2005 Nendoban Suiso Enerugi Shisutemu Shijo no Tettei Kenkyu, p. 34(2005)
- 3) Licht, F. O., World Ethanol Markets the Outlook to 2015, p.

- S-1 (2006)
- 4) Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances (VCH Verlagsgesellschaft), (1989)
 - 5) Vaidya, P. D., Rodrigues, A. E., *Chem. Eng. J.*, **117**, 39 (2006)
 - 6) Essaki, K., Kato, M., Uemoto, H., *J. Mater. Sci.*, **21**, 5017 (2005)
 - 7) Essaki, K., Kato, M., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 739 (2006)
 - 8) 加藤雅礼, 日エネ誌, **80**, 781 (2001) : Kato, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **80**, 781 (2001)
 - 9) Kato, M., Nakagawa, K., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 911 (2001)
 - 10) Kato, M., Essaki, K., Yoshikawa, S., Nakagawa, K., Uemoto, H., *J. Ceram. Soc. of Jpn.*, Supplement, **112**, S1338 (2004)
 - 11) Essaki, K., Imada, T., Kato, Y., Maezawa, Y., Kato, M., Proceedings of Twenty-Second Annual International Pittsburgh Coal Conference (CD-ROM), Session 28 (2005)
 - 12) Essaki, K., Kato, M., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 1161 (2006)
 - 13) 越崎健司, 村松武彦, 加藤雅礼, 化学工学会第71年会研究発表講演要旨集, 534 (2006) : Essaki, K., Muramatsu, T., Kato, M., SCEJ 71st Annual Meeting, 534 (2006)
 - 14) Essaki, K., Muramatsu, T., Kato, M., Proceedings of 16th World Hydrogen Energy Conference (CD-ROM), S06-593 (2006)
 - 15) Iwasaki, Y., Suzuki, Y., Kitajima, T., Sakurai, M., Kameyama, H., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 513 (2006)
 - 16) Iwasaki, Y., Suzuki, Y., Kitajima, T., Sakurai, M., Kameyama, H., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**, 178 (2007)
-