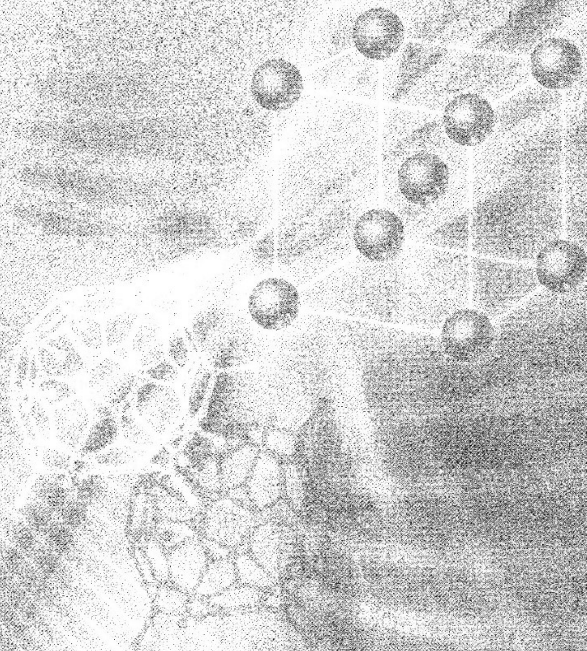


# 水素・燃料電池 ハンドブック

水素・燃料電池ハンドブック

編集委員会 編



  
Ohmsha

表 14.1.15 製油所における高純度水素製造コストの試算例

既存精油所が保有する水素プラントの改造 (PSA を追加回収し, 99.999%純度の水素を生産する)

前提							
装置能力	1 000 000 Nm <sup>3</sup> /日	年間稼働時間	8 280 時間/年	残存評価率	26.5%	PSA 追加改造費	1 021 百万円
水素純度	99.999%	水素プラント総建設費	4 741 百万円	残存取得価格	1 256 百万円	総改修費	2 277 百万円
	原単位	単価	円/h	円/Nm <sup>3</sup>	百万円/年	原価構成割合	
製造原価	原材料および用役						
	原料ナフサ	9 784 kg/h	18.2 円/kg	178 069	4.27	1 474	38.5%
	燃料	90.2 × 10 <sup>6</sup> kcal/h	1 880 円/MMkcal	169 576	4.07	1 404	36.7%
	電力 電力量料金	1 779 kW·h/h	9.2 円/kW·h	16 349	0.39	135	3.5%
	基本料金	1	4 304 円/h	4 304	0.10	36	0.9%
	蒸気発生 (中圧)	8.76 t/h	992 円/t	-8 690	-0.21	-72	-1.9%
	冷却水損失	2.06 t/h	40 円/t	82	0.00	1	0.0%
	ボイラ給水	59.8 t/h	200 円/t	11 960	0.29	99	2.6%
	触媒	1 式	5 415 円/h	5 415	0.13	45	1.2%
	薬品など	1 式	1 308 円/h	1 308	0.03	11	0.3%
	計			378 374	9.08	3 133	81.8%
	運転要員	1 名/直	3 600 円/h	3 600	0.09	30	0.8%
	保険費	1 式(0.35%/総建設費)	2 004 円/h	2 004	0.05	17	0.4%
保守費	1 式(2.5%/総建設費)	14 315 円/h	14 315	0.34	119	3.1%	
間接費	1 式(2.0%/経費*)	15 333 円/h	15 533	0.37	129	3.4%	
資本費	1 式	48 683 円/h	48 683	1.17	403	10.5%	
対建設費率	17.7%/総改修費						
期待利益率	12%						
償還年数	10 年						
資本回収係数	0.177						
製品水素	99.999%		462 508	11.10	3 830	100%	
純水素換算	100%			11.10			

\* 経費 = 原材料および用役 + 運転要員 + 保険費 + 保守費

[注] 原材料および用役と運転員のデータはプロセスハンドブック, それ以外は価値総研が推計.

#### 14.1.6 生物学的水素製造技術

多くの微生物が非常に容易に水素を生成している。光合成で水から酸素が生成されることはよく知られていることであるが, 条件を整えば同時に水素を生成する。また, 多くの細菌は, グルコースなど有機物から, 生育環境に応じてゆっくりまたは活発に発酵水素が発生する。

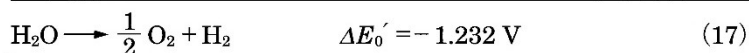
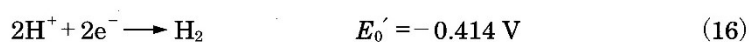
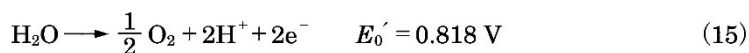
光合成で水素生成する微生物には, 水を基質にするものと有機物を基質にするものがある。水から生産する微生物には, クロレラ (*Chlorella*) などの緑藻

類 (Green algae) やアナバエナ (*Anabaena*), オシラトリア (*Oscillatoria*) などの藍藻類 (Cyanobacteria), 有機物から生産する微生物にはロードバクター (*Rhodobacter*) やロードシュードモナス (*Rhodospseudomonas*) などの光合成バクテリア (Phototrophic bacteria) がある。また, 発酵で水素生成する微生物には, クロストリディウム (*Clostridium*) など酸素の存在を嫌う絶対嫌気性細菌 (Strict anaerobe) やエンテロバクター (*Enterobacter*), 大腸菌 (*Escherichia*) など酸素があれば酸素を, 酸素がなければ発酵で生育する通性嫌気性細菌 (Facultative anaerobe) がある。ただし, これらの光合成, 発酵のいずれにおいても, 微生物にとって水素生産は主目的ではなく, 生育に必要なエネルギー源の ATP 生産活動や栄養源の生産活動に伴って生じる副反応である。

これらの微生物を水素エネルギー時代の水素生産方法として利用するために, バイオ水素発生の原理や問題点を以下にまとめた。

#### [1] 光合成水素生産の原理

(a) 水を分解して水素発生する微生物 植物の光合成は, 光エネルギーで励起した電子で NADP (Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate) を還元し, デンプンを合成したりエネルギー物質の ATP (Adenosine Triphosphate) を生成しているが, 水素を生成する微生物は, この還元力でプロトン ( $H^+$ ) を水素に還元する。電子を水から得てプロトンを還元するには, 水と水素との標準酸化還元電位差 ( $\Delta E_0'$ ) が非常に大きな負の値であるので, 一度の励起では電子のエネルギーが足りず, 図 14.1.26(a) に示すように, 二度励起しなければならない。そのため, 水から水素を生成する微生物は, 利用波長の異なる光システム I (PS I) と光システム II (PS II) を持っている。



このように, 光システムを二つ持ち水から水素生成する微生物が, 緑藻や藍藻である。緑藻は真核生物で植物に属すが, 藍藻は原核生物でバクテリアに属し, 藻とはいってもまったく異なった細胞構造をしている。この違いは水素生成に関与する酵素にも現れる。緑藻類はヒドロゲナーゼという酵素で水素を生成するが(式(18)), 藍藻類はニトロゲナーゼで水素発生する。ニトロゲナーゼは窒素か

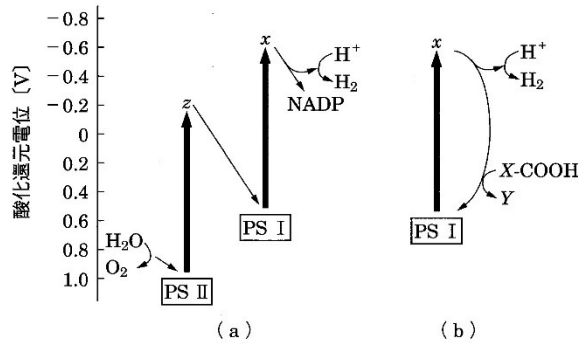


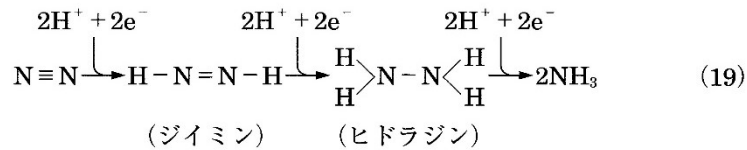
図 14.1.26 光合成の光システムにおける電子の励起

らアンモニアを合成する酵素で、その合成過程で、過剰の還元力を持って余すかのように、一度作ったジイミンを元の窒素に戻して水素を生成する (式(20))。しかも、この酵素反応を進めるには 16 モルの ATP を必要とするので、非常に多量のエネルギーを消費する生成反応でもある。

ヒドロゲナーゼの反応



ニトロゲナーゼの反応



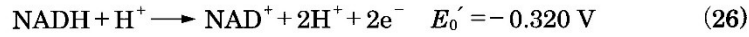
すなわち、



(b) 有機物を分解して水素発生する微生物 *Rhodobacter* や *Rhodospseudomonas* など藍藻を除く光合成バクテリアは、図 14.1.26(b) に示すように光システムを一つしか持っておらず、水を分解して NADP などを還元することはできない。そのため、有機物から得た電子を光励起して ATP の生成に必要なエネルギーを獲得し、ニトロゲナーゼで窒素を固定している。この ATP とニトロゲナーゼの働きで藍藻と同様に水素を発生しているが、窒素がない雰囲気下で照射すると、このエネルギーは水素生成に使用される。例えば、乳酸は光合成水素



ようになる (NADH 経路).



NADH 経路の水素発生については, Tanisho らがメカニズムを明らかにしており, 膜結合ヒドロゲナーゼにより細胞内の NADH から細胞外のプロトンに電子が渡され水素が生成することが知られている<sup>[79]</sup>. 式 (27) の酸化還元電位差は培地の pH に依存して変化すると同時に, バクテリアの成長速度も培地 pH の影響を受けるので, 水素発生速度は図 14.1.28 のように変化する. 多くのバクテリアは pH5.5 から 6.0 あたりで最大発生速度を示す.

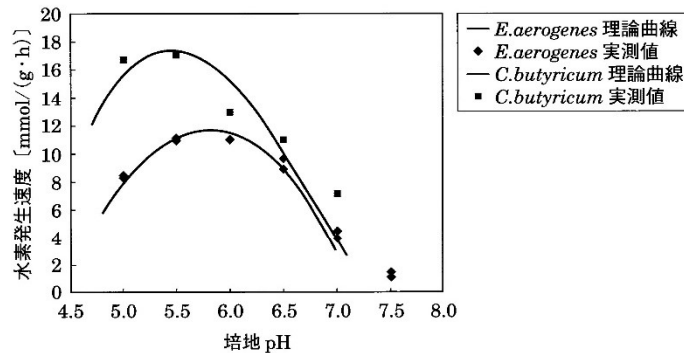
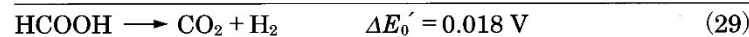
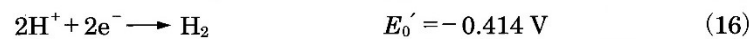
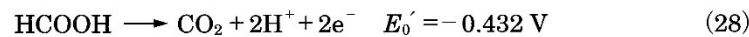


図 14.1.28 発酵水素発生速度と培地 pH の関係

また, 大腸菌類は培地の pH が 7 前後ではギ酸を多く代謝生成している. しかし, 培地の pH が低くなるにつれ, 式 (29) のように代謝生成したギ酸を分解して水素を発生する (ギ酸経路).



したがって, 発酵水素生産は特殊な場合を除いて弱酸性下で行う. これらの理論は, 水素エネルギー協会会誌で詳しく説明されている<sup>[80]</sup>.

### 〔3〕 生物利用水素生産の技術と課題

(a) 光合成水素発生エネルギー変換効率と水素収率 植物は, 光エネルギーを効果的に利用するため, 約 300 個のクロロフィルをパラボランテナの

ように配置し、励起した電子を光システム (PS I, PS II) に集めて反応を進めている。そのため、光量子の利用率は100%に近いが、エネルギーとしては赤色波長の一番低い励起準位のエネルギーで利用されるので、変換効率はあまり高くはならない。水から水素生産する場合、理論的には20%程度、実験室条件で10%程度、太陽光利用では1%前後といわれている<sup>[81]</sup>。アメリカのエネルギー省 (DOE) プロジェクトでは、遺伝子操作でアンテナクロロフィルの個数を半分程度に減らし、10%達成を目指している。

一方、有機酸を光で完全分解して水素生産すると、式 (24) に見られるように、1モルの基質から生成する水素の理論モル数が求まる。実際に発生した水素のモル数の理論モル数に対する割合を光合成水素生産の水素収率とすれば、70～90%の収率になるようである。100%なら有機酸が完全に分解されてきれいな排水になるが、光合成バクテリアを使用しても廃液は発生することになる。

これらのことを考慮すると、光合成水素生産は、太陽エネルギーからの変換効率と利便性の両面から、太陽電池による電解水素生産と比較されることになり、きびしい技術開発が要求される。ちなみに、図 14.1.27 で示した DOE から IPHE (International Partnership for Hydrogen Economy) の Renewable Hydrogen Workshop<sup>[82]</sup> で提案された国際協力案では、発酵水素生産と2種類の光合成水素生産を組み合わせ、発酵廃液中の有機酸を分解して廃液の発生を少なくする案が検討されている。

(b) 発酵水素発生のエネルギー変換効率と水素収率 発酵水素生成の理論最大水素収率は、式 (30) に見られるように、1モルのグルコース当たり4モルである。



グルコースの高位発熱量は2810 kJ/mol、水素のそれは285.8 kJ/molであるから、発酵水素生産の理論エンタルピー回収率は最大で40%にもなる。エネルギー変換としての40%はかなり高い変換効率であるが、グルコースへの太陽エネルギーの変換効率がわずか1～2%程度であることから、発酵法では高い収率が要求されている。実際の収率は、表 14.1.16 のように高温発酵菌で3～4モルが得られるが、生産速度が非常に遅いので現時点では実用性に欠けている。一方、中温発酵菌では1lの培養液当たり3.3 l/hの速さで発生した例 (HN001株) があり<sup>[83]</sup>、この菌1g当たりの発生速度では1.0 l/h (未発表データ) にもなる。例えば、エタノール発酵では固定化などで菌体濃度を10～100 g/lに高め、生産速度を極めて速くしているため、発酵水素生産でも菌体濃度を10 g/l以上に

表 14.1.16 文献に見られる微生物による水素収率と水素発生速度<sup>[100]</sup>

絶対嫌気性細菌	培養法 <sup>*1</sup>	pH	温度 (°C)	基質	収率 <sup>*2</sup> (mol/mol)	発生速度 (mmol/l·h)	文献	著者
<i>Clostridium</i> sp. No 2	B	6.0	36	glucose	2.0	24	[86]	1994 Taguchi, et al.
<i>C. paraputrificum</i> M-21	B	—	37	GlcNAc	2.5	31	[87]	2000 Evvyernie, et al.
<i>C. butyricum</i> LMG1213d	C	5.8	36	glucose	1.5	22	[88]	1986 Heyndrickx, et al.
<i>Clostridium</i> sp. No 2	C	6.0	36	glucose	2.4	21	[89]	1995 Taguchi, et al.
Mesophile bacterium HN001	B	6.0	47	glucose	2.3	147	[83]	2004 Nishiyama, et al.
高温細菌								
<i>Thermotoga maritima</i>	B	—	80	glucose	4.0	10	[90]	1994 Schroder, et al.
<i>Thermotoga elfii</i>	B	7.4	65	glucose	3.3	3	[91]	2002 van Niel, et al.
<i>Caldivulococcus saccharovorans</i>	B	7.0	70	sucrose	3.3	8	[91]	ibid.
通性嫌気性細菌								
<i>Enterobacter aerogenes</i> E.92005	B	6.0	38	glucose	1.0	21	[92]	1987 Tanisho, et al.
<i>E. cloacae</i> HT-BT 08 wt	B	—	36	sucrose	3.0	35	[93]	2000 Kumar, et al.
<i>E. aerogenes</i> E.2005	C	6.0	38	molasses	0.7	36	[94]	1994 Tanisho, et al.
<i>E. aerogenes</i> HU-101 m AY-2	C	—	37	glucose	1.1	58	[95]	1998 Rachman, et al.
複合培養								
<i>C. butyricum</i> IFO13949 + <i>E. aerogenes</i> HO-39	C	5.2	36	starch	2.6	53	[96]	1998 Yokoi, et al.
-sludge compost	C	6.8	60	waste water	2.5	8	[97]	1996 Ueno, et al.
-sewage sludge	C	5.7	35	glucose	1.7	30	[98]	1999 Lin, et al.
-fermented soybean meal	C	6.0	35	glucose	1.4	8	[99]	2000 Mizuno, et al.

\*1 B : batch, C : continuous

\*2 [mol/mol-monosacch.]

高めることができれば、 $10\text{ l}/(\text{l}\cdot\text{h})$  の発生速度を得ることも可能である。ただし、発酵水素生産速度は極めて速くなるが収率が2.3～2.6モル程度しかないために、現在は、高温発酵菌の水素発生速度か中温発酵菌の収率を改善することが課題となっている。同時に、発酵法ではなく、遺伝子操作、酵素系の人工構築などにより、グルコース1モルから収率を10モル<sup>[84]</sup> または12モル<sup>[85]</sup> に改善する案も提案されている。

また、発酵法では代謝産物が廃液として発生するので、廃液の処理が必要になる。メタン発酵槽に廃液を導き二段発酵で処理する方法が研究されているが、メタン発酵でも最終廃液処理を含めた経済性は悲観的であるから、エネルギー生産



として水素発酵が行われるなら、廃液の減量化が今後最も重要な課題になるであろう。

#### 14.1.7 水の光分解ガス化技術

現代の人類の高度で文化的な生活は、化石資源を主とする大量のエネルギーを消費し続けることで成り立ってきた。しかしその結果、1980年代ころからエネルギー資源の枯渇や地球温暖化といった環境問題が表面化し、その状況は年々悪化の一途をたどっている。いま、その解決のための取組みが全世界的になされており、化石燃料に代わる新たなエネルギー源の開発に向けた研究が精力的に行われている。その中で有望視されているものの一つとして、ここでは、光触媒を用いた水の光分解による水素の製造について述べる。

光触媒を用いた水の分解反応では、光触媒に光を照射することによって水が水素と酸素に分解される。このとき光源として太陽光を用いると、太陽エネルギーが水素エネルギーに変換されることになる。この反応を利用して、無尽蔵な太陽エネルギーから効率良く水素を製造することができれば、現在我々が直面しているエネルギー問題の有力な解決策となる。光触媒は原理が単純であり、また複雑な装置を必要としないため、大規模に展開できるという利点がある。日射量の多い砂漠などで大量生産を行えば、クリーンかつ枯渇のおそれのない理想的なエネルギー供給源となる。現状では光触媒のエネルギー変換効率は低いため、今後いかにして高効率の触媒を開発するかが、実用化に向けての大きな課題となる。

##### 〔1〕水の光分解反応の原理

半導体光触媒による水分解の研究は、1972年の本多、藤嶋によるTiO<sub>2</sub>光電極反応<sup>[101]</sup>に始まり、その発見以来、水分解反応に対して光触媒活性を持つ半導体が多数報告されてきた。半導体のバンド構造と水の酸化還元電位の関係を図14.1.29に図示する。半導体は、価電子帯と伝導帯との間に数eV程度の幅の禁制帯（バンドギャップ）が存在する。ここにバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が照射されると、価電子帯の電子が伝導帯へ励起され、価電子帯には正孔が生じる。このとき、伝導帯の下端がプロトンの還元電位（H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, 0 V vs. NHE at pH=0）よりも負側にあれば、伝導帯の電子がプロトンを還元して水素が生成する。同様に、価電子帯の上端が水の酸化電位（O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, +1.23 V vs. NHE at pH=0）よりも正側にあれば、価電子帯の正孔が水を酸化して酸素が生成する。この二つの反応が同時に起これば、全体としては、