

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656579

研究課題名(和文) マイクロ波利用CO<sub>2</sub>非排出水素発生装置の試作研究課題名(英文) Development of continuous hydrogen production reactor without CO<sub>2</sub> emission by microwave applied heating

研究代表者

滝沢 辰洋 (Takizawa, Tokihiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・助教

研究者番号：60188117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新エネルギー資源として注目されている水素は生成時に同時に二酸化炭素も発生する方法が主流である。本研究では水素の製造方法としてメタンガスの熱分解に際して、二酸化炭素を発生することのない水素の発生を目指し、特にマイクロ波照射による物質の加熱に着目した反応器を開発した。メタンはマイクロ波を吸収しないので、活性炭にマイクロ波を吸収させることで高温の反応器を作り、ここにメタンを接触して熱分解させた。本装置にて500 ml のメタンを900 で計6分間のガス循環と加熱分解を試みたところ、45%のメタンが分解された。さらに、反応時間の経過とともに水素転化率も上昇していることもわかった

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to make a hydrogen production system without carbon dioxide emission. Recently, hydrogen is gathering attention as a new energy source. The most popular method for hydrogen generation is steam reforming of natural gas. However, this process evolves carbon dioxide with hydrogen generation. In this study, we have developed a reactor with the aim for hydrogen generation without emission of carbon dioxide by thermal decomposition of methane during thermal decomposition of methane. And we have focused on the microwave irradiated heating as a heating method. To make the reaction field with high temperature, we have used activated carbon as a microwave absorber which easily heated up to over 1000 within a few minutes and pyrolyzed in contact with methane. On the reaction temperature at 900 on the activated carbon and the reactor allowed to react for 6 minutes while circulating the 500 ml of methane, about 45 % of methane have been converted to hydrogen.

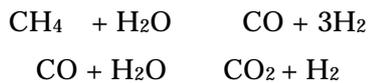
研究分野：応用物理

キーワード：マイクロ波 水素生成

### 1. 研究開始当初の背景

(1)近年、二酸化炭素を発生させない発電方法として水素をエネルギーとして活用することが注目されている。

(2)天然ガスの主成分は主にメタンである。現在考えられている改質方法の一つ、天然ガスの水蒸気改質ではメタンを高温水蒸気と完全に反応させた際、



という反応が起こる。しかし、この反応の様に天然ガスの水蒸気改質では副生成物として二酸化炭素が発生することが課題となっている。そこで、二酸化炭素を発生することなく水素を生成できる方法として注目されているのがメタンの熱分解である。メタンの熱分解反応は、



であり、副生成物は炭素のみである。メタンの熱分解反応では、900 以上の高温を必要とし、電気炉的加熱手法では炉内全てを昇温しなくてはならず、900 以上の温度を保つためには多くのエネルギーを必要とする。そのためエネルギー効率が悪く、実用上の問題となっている。

### 2. 研究の目的

(1)マイクロ波照射によって電磁波エネルギーを熱に変換し、その熱を利用してメタンを分解することになるが、メタン自体はマイクロ波をほとんど吸収しないため、広い表面積を有する活性炭をマイクロ波吸収体として使用し、活性炭表面での気固反応によりメタンの熱分解を試みた。このマイクロ波応用加熱を利用してメタン 水素分解反応を行う実験室規模での反応器の設計と、その有効性を検証することが本研究の主たる目的である。

### 3. 研究の方法

(1)研究室に既設のマグネトロン発振型マイクロ波発生装置を使用し、活性炭に代表される安価で入手しやすい材料が短時間の

うちに 800 以上に加熱することは確認済みである。

(2)ここにメタンを接触させ分解するが、この過程での熱収支および水素転化率を調べるため、マイクロ波照射中の活性炭表面温度を熱電対によって、また生成ガスの組成をガスクロマトグラフィーによって調べる。

(3)これらの条件を可変しながらマイクロ波照射によるメタン 水素転換反応の有用性を定量的に議論する。それぞれ連続的マイクロ波加熱を利用することにより、従来の熱伝導による電気炉使用に代表される外部加熱手法と比べ、マイクロ波加熱では炉内を加熱することが無く活性炭のみを加熱できるため、結果としてより少ないエネルギーで反応を起こすことが可能である。また、活性炭は非常にマイクロ波吸収能が高く、急速加熱が可能であることがわかった。

### 4. 研究成果

(1)図 1 にメタンのマイクロ波による熱接触分解を行う反応器の模式図を示す。マイクロ波発振源にはマグネトロンを用いて周波数 2.45 GHz、最大出力 1500 W のマイクロ波を反応器側面に連続的に照射することができる。マイクロ波は TE<sub>01</sub> モード導波管で反応器に導入されるが、本反応器は導波管自体を反応器の一部として使用する構造とした。

(2)反応部に使用されている活性炭の温度は上部より挿入された熱電対で測定することができ、温度を測定しながらマイクロ波出力を制御することができる。

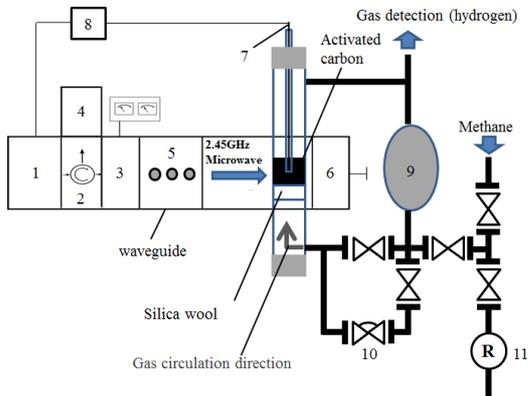


図 1

導波管部分を除いた反応器の寸法は、縦 40 cm × 横 40 cm × 奥行 10cm であり、反応加熱部には石英管を用いている。この反応加熱部の大きさはマイクロ波の有効照射面積に対応しているが、その大きさは数 cm<sup>2</sup> である。ガスリザーバーの容量は最大 1 L である。この反応ではメタンの分解ではメタン 1 に対して水素 2 当量が発生するため、この反応器でのメタンの初期充填容量は 500 mL とした。すなわちこの反応装置を用いると一定量のメタンを熱分解して水素への転化率を調べることが可能である。

(3) 反応効率を高めるためには、マイクロ波照射中に内部ガスを循環させながら加熱、及び熱分解を行うことが好ましいが、反応器の設計上の制約から加熱中はガスの循環を行わず、マイクロ波の照射停止後に反応器を常温まで冷却してからガスの循環を行い、装置内部のガス濃度を均一にした後に残留している内部ガスの分析を行った。実験を通じてマイクロ波吸収体である活性炭は 2 g を充填した。反応温度 750 , 800 , 850 , 900 のそれぞれの温度で反応させ水素転化率を調べた。

(4) 図 2 にマイクロ波照射時の反応器内の活性炭周囲の温度変化を示す。

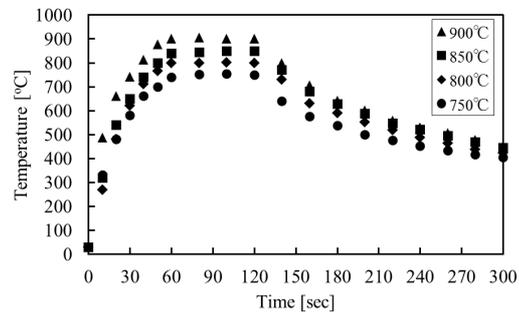


図 2

いずれの場合でも、目的温度まで約 1 分間で昇温させ、さらに 1 分間その温度を保持し、メタンの分解反応を行った。この反応器では、反応部以外の周辺部が加熱されないため、電気炉に代表されるような外部加熱法に比べ反応に要するエネルギーは少ないことが予想されるが 750 から 900 のいずれの目的温度でも投入したマイクロ波のエネルギーに大きな違いはなく約 50W と低エネルギーであった。

(5) 図 3 にはマイクロ波照射による活性炭の加熱回数とメタンの水素への転化率を示す。

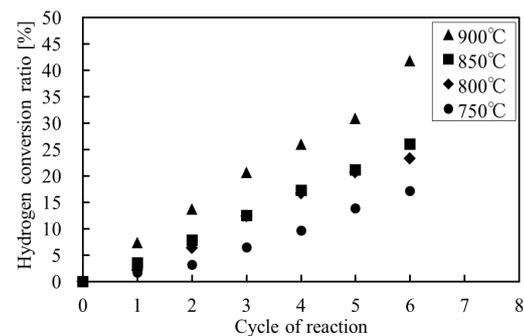


図 3

反応回数は同一の活性炭を使つての加熱の試行回数である。ここでは各温度に対して計 6 回ずつの加熱を行い、それぞれの水素転化率を測定した。反応温度 750 で、既に水素が発生することが分かるが 900 まで上昇させると急速に水素への転化率が高くなることが分かった。これらの結果は外部加熱によるメタンの熱分解の際の傾向とよく似ている。

(6) 連続して反応させた後の活性炭の状態

を調べるため、反応前後での活性炭表面を SEM によって観察したが、いずれの場合も反応前後の活性炭表面形状に変化は見られなかった。また繰り返し反応前後の活性炭の質量を測ったところ、反応前は 2.0 g であったものが反応後は 2.1 g と約 5% の重量増加がみられた。これは、反応によって生じる炭素が付着したためと考えられる。(7)反応前後での活性炭の有効反応表面積を評価するために未加熱の活性炭と 900 で 6 回加熱反応後の活性炭の細孔比表面積測定を行った。その結果、未加熱の活性炭、加熱後の活性炭どちらも 1500cm<sup>2</sup>/g から 1550 cm<sup>2</sup>/g の表面積を保っており反応前後で、その表面積にほとんど変化はなく、しかし質量は増加していたことから反応によって生成された炭素は活性炭表面の細孔表面に沿って堆積しており、細孔の閉塞を招かずに安定した反応場を提供していると思われる。

#### <引用文献>

R. M. Navarro, M. A. Pena, and J. L. G. Fierro, Chem. Rev, 107, 3952-3991, 2007.

N. Z. Muradov, Int. J. Hydrogen Energy, 18, 3, 211-215, 1993.

Kang Kyu Lee, Gui Young Han, Ki June Yoon, Byung Kwon Lee, Catal. Today, 93-95, 81-86, 2004.

T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. Klinghoffer, and D. W. Goodman, J. Catal, 199, 9-18, 2001.

A. Dominguez, B. Fidalgo, Y. Fernandez, J.J. Pis, J.A. Menendez, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 4792 - 4799, 2007.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計3件)

若林貴宏、滝沢辰洋

「マイクロ波応用加熱によるメタン熱接触分解型水素発生装置の開発」、第8回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、高知会館(高知市)、2014年11月17日~18日.

若林貴宏、滝沢辰洋

「マイクロ波応用加熱によるメタン熱接触分解型水素発生装置の開発」、応用物理学会北信越支部第2回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム、信州大工学部(長野市)、2014年7月10日~11日.

若林貴宏、山本竜史、滝沢辰洋、藤松仁  
「マイクロ波応用加熱による二酸化炭素非排水素発生装置の開発」、第7回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、東工大(東京都)、2013年9月5日~6日.

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

滝沢 辰洋 (TAKIZAWA, Tokihiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・助教

研究者番号：60188117