

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008 年度～2009 年度

課題番号：20760603

研究課題名（和文） 高温太陽熱/水素燃料転換のための内循環流動層反応器の開発

研究課題名（英文） Development of internally-circulating fluidized bed reactor for conversion of High-temperature solar heat into hydrogen

研究代表者 郷右近 展之

（新潟大学・超域研究機構・准教授）

研究者番号：20361793

研究成果の概要（和文）：

高温の太陽集熱（～1500℃程度）を水素に転換する「二段階熱化学サイクル」に関して、太陽集光照射を得ながら2段階反応で、水を熱分解する内循環流動層反応器の開発を行った。石英窓付きの内循環流動層反応器を製作し、太陽炉シミュレーターによる疑似太陽光照射により、2段階反応試験を実施した。反応器による熱還元-水分解の連続反応に成功し、流通ガスの切り替え（不活性ガス⇄水蒸気）により水素生成が認められ、ジルコニア担持および非担持の反応粒子どちらにおいても同程度の水素生成速度を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

A windowed internally circulating fluidized bed reactor was developed for solar thermochemical two-step water splitting to produce hydrogen from water, and tested using reactive ceramic of zirconia-supported iron-based particles as highly-active redox material by solar-simulated Xe light radiation through a transparent quartz window mounted on top of the reactor. The feasibility of successive two-step water splitting using the fluidized bed reactor was examined by switching from Nitrogen gas flow in the thermal reduction step to a steam/Nitrogen gas mixture in the water decomposition step. It was confirmed that hydrogen production takes place in the single fluidized bed reactor by successive two-step water splitting.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000 円	690,000 円	2,990,000 円
2009 年度	1,000,000 円	300,000 円	1,300,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000 円	990,000 円	4,290,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：(1)水素, (2)再生可能エネルギー, (3)フェライト, (4)高温太陽熱, (5)流動層, (6)水熱分解サイクル, (7)湿式酸化法, (8)反応器

1. 研究開始当初の背景

近年では、大型太陽集光器により、世界の日

照条件の良いサンベルト地域(米国南西部、南欧州、中東、豪州等)で高温太陽熱が得ら

れるようになっている。さらに水素エネルギーの必要性が議論され、再生可能エネルギーである高温太陽熱の水素エネルギー転換に関する研究開発が、欧米諸国を中心に注目を集めている。特に、水の熱分解法は反応により二酸化炭素を排出しないことから、欧米で多段階水熱分解サイクルの研究開発が進んでいる。その中で反応性セラミックによる2段階水熱分解サイクルに、高温太陽熱による水素転換技術の実用化の期待が寄せられている。

2. 研究の目的

本研究では、2段階水熱分解サイクルを流通ガスの切り替え（不活性ガス⇄水蒸気）で行う反応性セラミックの内循環流動層反応器を開発する。これにより、一つの反応器で水蒸気の流通・停止により、酸素放出と水素生成のサイクル反応が期待できる。本研究室では室内最大規模の太陽炉シミュレーターを新たに導入しており、開発した反応器の照射試験を行い、反応率・エネルギー効率を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高活性水分解性セラミックの開発

内循環流動層反応器に用いる反応媒体として、フェライト/ジルコニアによる高活性反応性セラミックを開発し、熱還元反応温度と水熱分解活性および反応性について検討を行った。

(2) 内循環流動層反応器の設計・製作

一つの反応器で水蒸気の流通・停止により酸素・水素発生を二段階反応を行なえるソーラー反応器とするため、内管・外管それぞれに流通ガスを流すよう設計した。

(3) 太陽炉シミュレーターによる内循環流動層反応器の反応試験

本研究室では室内最大規模の太陽炉シミュレーターを新たに導入しており、サンベルトにおける太陽集光のエネルギー密度を再現できる。この太陽炉シミュレーターにより、集光照射による反応試験を実施できる。これにより、反応器のエネルギー効率を見積もった。入射エネルギー量はゴードン放射計で測定し、生成ガスはマスフィルタ型ガス質量分析計とTCDガスクロマトグラフで分析した。

(4) 内循環流動層反応器の改良と反応試験・速度論解析

製作した石英窓付きの内循環流動層反応器を用い、太陽炉シミュレーターによる2段階

反応試験を実施し、水素生成速度・反応固相のエクス線解析・内管/外管の温度分布計測を行った。その結果に基づき、反応器の性能評価・改良を行なった。生成ガスはTCDガスクロマトグラフとガス質量分析計で分析した。反応・エネルギー効率の算定を行った。

4. 研究成果

(1) 高活性水分解性セラミックの開発

熱還元反応温度の増加に伴い、水素発生量・フェライトの反応寄与率が向上することを見出した。特に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{YSZ}$ 系反応性セラミックでは、熱還元反応温度 1500°C で試料 1g あたりの水素発生量が 9.2cm^3 に達した。この結果は、米国・サンディア(SNL)国立研究所が開発している、ソーラー水素反応器”CR5”の反応率や水素生成速度の算出に用いることが期待できる。この結果に基づき、さらに高活性の反応性セラミック開発を行う国際共同研究をSNLと開始した。

(2) 内循環流動層反応器の設計・製作

「総ガス流量」「内管/外管流量比」をパラメータとし、反応器内の流動層温度分布を熱電対で計測し、光照射下における反応性セラミックの高温反応特性を評価した。

(3) 太陽炉シミュレーターによる内循環流動層反応器の熱還元反応試験

太陽炉シミュレーターによる集光照射下（補助加熱 800°C ）、流動層表面部では 1500°C に達していた。熱還元反応が十分進行する温度であることから、集光照射下で内循環流動層反応器による熱還元反応を実施した。その結果、集光照射15分でフェライト反応率が28%に達することを見出した。反応性セラミックは、反応後においても粉末状の形態を維持しており、次の水分解反応が連続して進行しうることを示唆していた。

(4) 内循環流動層反応器の改良と熱還元-水分解反応試験・速度論解析

太陽炉シミュレーターによる疑似太陽光照射により、2段階連続反応試験を実施した。反応器による熱還元-水分解の連続反応に成功し、流通ガスの切り替え（不活性ガス⇄水蒸気）により水素生成が認められ、ジルコニア担持フェライトおよび非担持フェライトのどちらの反応粒子においても同程度の水素生成速度を得ることに成功した。また、総水素発生量は約 1000cm^3 程度であり、フェライト反応率は約35%と見積もられた。この結果は、2009年のSolarPACES国際会議で発表

し、今後更なるスケールアップが期待される将来有望なソーラー反応器としてドイツ・DLRのDr. Christian Sattlerによる基調講演で紹介され、国外のソーラー水素関連研究者から大きな注目を集めた。

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 10 件)

- (1) Nobuyuki Gokon, Hiroki Yamamoto, Nobuyuki Kondo and Tatsuya Kodama, Internally circulating fluidized bed reactor using m-ZrO₂ supported NiFe₂O₄ particles for thermochemical two-step water-splitting, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 132[2] (2010) 021102-0-0231102-10. 査読有
- (2) Nobuyuki Gokon, Yusuke Osawa, Daisuke Nakazawa and Tatsuya Kodama, Kinetics of CO₂ reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors, International Journal of Hydrogen Energy, 34[4] (2009) 1787-1800. 査読有
- (3) Nobuyuki Gokon, Shin-ichi Inuta, Shingo Yamashita, Tsuyoshi Hatamachi, and Tatsuya Kodama, Double-walled reformer tubes with molten salt thermal storage for solar cavity-type reformer tubes, International Journal of Hydrogen Energy, 34[17] (2009) 7143-7154. 査読有
- (4) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Shin-ichi Inuta, Shingo Yamashita and Taebeom Seo, Molten-Salt Tubular Absorber/Reformer (MoSTAR) Project: the thermal storage media of Na₂CO₃-MgO composite materials, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 131[4] (2009) 041013-1-8. 査読有
- (5) 児玉竜也, 郷右近展之, 高温太陽熱を利用したソーラー水素の製造, 太陽エネルギー, 35[5] (2009) 3-14. 査読有
- (6) Tatsuya Kodama, Tomoki Hasegawa, Ayumi Nagasaki and Nobuyuki Gokon, Reactive Fe-YSZ coated foam devices for solar two-step water splitting, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 131[2] (2009) 021008-021008-7.
- (7) Nobuyuki Gokon, Hiroko Murayama, Jun Umeda, Tsuyoshi Hatamachi and Tatsuya Kodama, Monoclinic Zirconia supported Fe₃O₄ for two-step water-splitting thermochemical cycle at thermal reduction temperatures of 1400-1600°C, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 1208-1217. 査読有

- (8) N. Gokon, H. Murayama, A. Nagasaki, and T. Kodama, Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO₂-supported NiFe₂O₄ and Fe₃O₄ powders and ceramic foam devices, Solar Energy, (2009) 83[4] (2009) 527-537. 査読有
- (9) Nobuyuki Gokon, Shingo Takahashi, Hiroki Yamamoto and Tatsuya Kodama, New solar water-splitting reactor with ferrite particles in an internally circulating fluidized bed, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 131 (2009) 011007-1-011007-9. 査読有
- (10) N. Gokon, T. Hasegawa, S. Takahashi and T. Kodama, Thermochemical two-step water splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device, Energy, 33[9] (2008) 1407-1416. 査読有

[学会発表] (計 30 件)

- (1) Nobuyuki Gokon, Nobuyuki Kondo, Tetsuro Mataga and Tatsuya Kodama, Internally circulating fluidized bed reactor with NiFe₂O₄ particles for thermochemical water-splitting, SolarPACES2009, Berlin, Germany, September 15-18 2009. 査読有
- (2) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Jun Umeda, Kouichi Sakai, and Taebeom Seo, Thermochemical Two-Step Water Splitting by Zirconia-Supported Ferrites and Its foam Device for Solar Demonstration, SolarPACES2009, Berlin, Germany, September 15-18 2009. 査読有
- (3) Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Ayumi Nagasaki, Ko-ichi Sakai, Tsuyoshi Hatamachi, Ferrite-loaded ceramic foam devices prepared by spin-coating method for a Solar Two-Step thermochemical cycle, ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability (ES2009), San Francisco, California, USA, July 19-23, 2009. 査読有
- (4) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Shin-ichi Inuta, Shin-go Yamashita, Tsuyoshi Hatamachi and Taebeom Seo, Molten-salt tubular absorber/reformer (MoSTAR) project: Metal-plate-bridged double tube reactor, ASME 2009 3rd International Conference of Energy Sustainability (ES2009), San Francisco, California, USA, July 19-23, 2009. 査読有
- (5) Nobuyuki Gokon, Shin-ichi Inuta, Shingo Yamashita, Tsuyoshi Hatamachi, Tatsuya Kodama, CO₂ reforming of CH₄ using molten salt/MgO composite thermal storages for solar hydrogen production, International Symposium on Fusion Tech 2009 at Incheon, Incheon, Korea, January 13-15, 2009. 査読有
- (6) Ayumi Nagasaki, Tsuyoshi Hatamachi, Nobuyuki Gokon and Tatsuya Kodama,

Reactive ferrite-coated ceramic foam device for a solar thermochemical hydrogen production, International Symposium on Fusion Tech 2009 at Incheon, Incheon, Korea, January 13-15, 2009. 査読有

(7) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Ayumi Nagasaki and Taebeom Seo, Solar thermochemical hydrogen production research in Inha and Niigata Universities collaboration, International Symposium on Fusion Tech 2009 at Incheon, Incheon, Korea, January 13-15, 2009. 査読有

(8) Nobuyuki Gokon, Yusuke Osawa, Daisuke Nakazawa, Tsuyoshi Hatamachi and Tatsuya Kodama, Kinetics of CO₂ reforming of methane by catalytically-activated metallic foam absorber for solar receiver-reactor, Energy Sustainability 2008, Jacksonville, Florida, USA, August 10-14, 2008. 査読有

(9) Tatsuya Kodama, Eiji Hiraiwa and Nobuyuki Gokon, Reactivity of iron-containing YSZ for a two-step thermochemical water-splitting using thermal reduction temperatures of 1400-1500°C, Energy Sustainability 2008, Jacksonville, Florida, USA, August 10-14, 2008. 査読有

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：水熱分解による水素製造法及び水素製造装置

発明者：児玉 竜也, 郷右近 展之

権利者：新潟大学

種類：特許

番号：特願 2009-275837

出願年月日：2009 年 12 月 3 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.niigata-u.ac.jp/department/che/cla>

ss.html

<http://www.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 郷右近 展之
(新潟大学・超域研究機構・准教授)

研究者番号：20361793

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
()

研究者番号：