

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 年度～2011 年度

課題番号：22760689

研究課題名（和文） ソーラー水素製造のためのプロトタイプ流動層反応器の開発

研究課題名（英文） Development of prototype fluidized bed reactor for solar hydrogen production

研究代表者 郷右近 展之（GOKON NOBUYUKI）

新潟大学・研究推進機構超域学術院・准教授

研究者番号：20361793

研究成果の概要（和文）：

反応性セラミックを反応媒体として用いる 2 段階水熱分解サイクルによる水素製造について、2 段階反応により水を熱分解するプロトタイプ流動層反応器の開発を行った。この反応器は内部で酸素と水素を分離生成可能であり、二段階反応を一段階システム化することができる。5 kW 太陽炉シミュレーターによる照射試験により、本反応器による酸素と水素の同時生成・分離を実証した。この成果に基づき、この反応器システムによる水熱分解法及び装置に関して国内特許を出願した。

研究成果の概要（英文）：

With regards to solar thermochemical two-step water splitting cycle using reactive ceramic as a highly-active redox material for producing hydrogen from water, prototype fluidized bed reactor was developed and tested for hydrogen production from water using high-temperature solar heat. This reactor allows that oxygen and hydrogen are simultaneously produced and separated inside the reactor. Thus, the reactor can realize a single-process of successive two-step reactions in a single fluidized bed reactor. An irradiation test by 5kW sun-simulator showed that oxygen and hydrogen were simultaneously produced in the single-process. I did an application for a domestic patent for method and device using this reaction system for solar thermochemical water splitting to produce hydrogen.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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急速に高まり、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、水の熱分解法による水素製造は反応プロセスに化石燃料を使用しないことから、CO₂フリーの水素製造法として研究開発が進んでいる。反応温度の低温化には反応プロセスの多段階化が有効であり、特に反応性セラミックを反応媒体として用いる二段階水分解サイクルは変動する太陽熱への追随性に優れることから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、800～1400℃の高温太陽集光照射下で高い水熱分解活性を有する反応性セラミック粉体を流動層反応器用に製作した。また、水熱分解サイクルによってソーラー水素製造を行う反応性セラミック流動層によるプロトタイプ反応器を3～5 kW級で製作した。本研究用に導入した大型5 kW太陽炉シミュレーター(出力7 kW×3灯)を使用して、プロトタイプ反応器の反応試験と速度論解析を行い、生成する酸素と水素濃度の経時変化を計測し、この結果に基づき反応器の反応・エネルギー効率を算出することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 高温流動性に優れた高活性反応性セラミックの開発

水の二段階熱分解により水素を生成するための反応媒体として、新規反応性セラミックNiドープFe-YSZ系の水熱分解性セラミックを開発し、活性・サイクル反応性を二段階水熱分解試験により調査した。

(2) 反応性セラミック流動層の5 kWプロトタイプ反応器の開発

直径85mm、試料充填量約800gの反応性セラミックを充填した内循環流動層反応器を5kW級で設計製作した。

(3) 5 kW太陽炉シミュレーターによるプロトタイプ反応器の反応試験と速度論的解析
大型5 kW太陽炉シミュレーター(出力7 kW×3灯)による照射試験を行い、反応器から生成する水素濃度をTCDガスクロマトグラフで測定・分析した。

(4) ビームダウン集光システムによるプロトタイプ反応器の照射試験

生成する酸素と水素を反応器内部で分離可能なプロトタイプ内循環流動層ソーラー反応器を開発した。この反応器構造により反応粒子が内循環流動するため二段階反応を一段階システム化することが可能となり、各反応室で生成する酸素と水素を分離できる設計とした。

4. 研究成果

(1) 高温流動性に優れた高活性反応性セラミックの開発

二段階熱化学サイクルによりNiとFeがYSZ粒子に高温で固溶し、Ni-Fe-YSZ粒子が形成される。粒子内部で鉄イオンの価数変化が生じることをX線回折と化学分析で確認した。

(2) 反応性セラミック流動層の5 kWプロトタイプ反応器の開発

反応器はステンレスで作製され、高温となる流動層部にはインコネル合金を採用した。反応器上部には太陽集光照射用に石英窓を設置し、流動層の反応粒子が直接加熱できるように設計した。

(3) 5 kW太陽炉シミュレーターによるプロトタイプ反応器の反応試験と速度論的解析
水素生成速度は反応時間の経過により低下せず、ほぼ一定の生成速度が得られる反応器条件を見出した。また、照射条件および反応条件の検討した結果、最大で約5Lの水素生成を実現した。

(4) ビームダウン集光システムによるプロトタイプ反応器の照射試験

5 kW太陽炉シミュレーター(出力7 kW×3灯)による照射試験で実証した。照射条件および反応条件の検討した結果、本反応器により標準状態で酸素と水素の同時生成を実証した。この成果に基づき、この反応器システムによる水熱分解法及び装置に関して国内特許を出願した。

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8件)

(1) 郷右近展之, 児玉竜也, “高温太陽集熱によるソーラー水素製造技術”, 日本エネルギー学会誌, 90, (2011) 339-350. 査読有

(2) Nobuyuki Gokon, Tetsuro Mataga, Nobuyuki Kondo and Tatsuya Kodama, “Thermochemical two-step water splitting by internally circulating fluidized bed of NiFe₂O₄ particles: Successive reaction of thermal-reduction and water-decomposition steps”, International Journal of Hydrogen Energy, 36[8] (2011)4757-4767. 査読有

(3) Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Nobuyuki Imaizumi, Jun Umeda, Taebeom Seo”, Ferrite/Zirconia coated foam device prepared by spin coating for a solar demonstration of thermochemical water-splitting”, International Journal of Hydrogen Energy, 36[3] (2011) 2014-2028. 査読有

- (4) Nobuyuki Gokon, Yuhei Yamawaki, Nakazawa Daisuke and Tatsuya Kodama, “Kinetics of methane reforming over Ru/□-Al₂O₃ catalyzed metallic foam at 650-900°C for solar receiver-absorbers”, International Journal of Hydrogen Energy, 36[1] (2011) 203-215. 査読有
- (5) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, “Two-Step Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production”, Advances in Science and Technology, 72 (2010) 119-128. 査読有
- (6) Fernando Fresno, Tomoaki Yoshida, Nobuyuki Gokon, Rocio Fernández-Saavedra and Tatsuya Kodama, “Comparative study of the activity of nickel ferrites for solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles”, International Journal of Hydrogen Energy, 35[16] (2010) 8503-8510. 査読有
- (7) Tatsuya Kodama, Nobuyuki Gokon, Shu-ich Enomoto, Shouta Itoh, Tsuyoshi Hatamachi, “Coal Coke gasification in a windowed solar chemical reactor for beam-down optics”, ASME Journal of Solar Energy Engineering, 132[4], (2010) 041004-1-6. 査読有
- (8) Nobuyuki Gokon, Yuhei Yamawaki, Nakazawa Daisuke and Tatsuya Kodama, “Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni-Mg-O catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane”, International Journal of Hydrogen Energy, 35[14] (2010) 7441-7453. 査読有

[学会発表] (計 24 件)

- (1) Nobuyuki Gokon, Ryuta Ono, Tsuyoshi Hatamachi, Li Liyun, Hee Joon Kim, Atsushi Sakurai, Koji Matsubara, Tatsuya Kodama, “3kW_{th} Internally circulating fluidized bed reactor for solar gasification of coal cokes”, SolarPACES 2011, Granada, Spain, 20-23 September, 2011. 査読有
- (2) Tatsuya Kodama, Tetsuro Mataga, Nobuki Imaizumi, Tsuyoshi Hatamachi and Nobuyuki Gokon, “Continuous hydrogen production by an internally-circulating fluidized particle bed reactor for thermochemical water splitting”, SolarPACES 2011, Granada, Spain, 20-23 September, 2011. 査読有
- (3) Nobuki Imaizumi, Naoki Sato, Tsuyoshi Hatamachi, Taebeom Seo, Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, “Activity test of a ferrite foam device reactor for solar thermochemical two-step water-splitting”, SolarPACES 2011, Granada, Spain, 20-23 September, 2011. 査読有
- (4) Atsushi Sakurai, So Sakuma, Nobuyuki

- Gokon, Koji Matsubara, and Tatsuya Kodama, “FUNDAMENTAL STUDY OF RADIATIVE TRANSFER ANALYSIS OF INTERNALLY CIRCULATING FLUIDIZED BED SOLAR REACTOR”, SolarPACES 2011, Granada, Spain, 20-23 September, 2011. 査読有
- (5) Tatsuya Kodama, Nobuki Imaizumi, Nobuyuki Gokon, Tsuyoshi Hatamachi, Daiki Aoyagi, Ken Kondo, “Comparison Studies of reactivity on nickel-ferrite and cerium-oxide redox materials for two-step thermochemical water splitting below 1400°C”, 2011 Energy Sustainability Conference & Fuel Cell Conference, Washington DC, USA, August 7-10, 2011. 査読有
- (6) Nobuyuki Gokon, Shingo Yamashita, Shogo Takahashi, Tatsuya Kodama and Taebeom Seo, “Molten-salt tubular absorber/reformer (MoSTAR) project: NaCl/MgO composite thermal storage for double-walled reactor tubes”, SolarPACES2010, Perpignan, France, September 21-25 2010. 査読有
- (7) Tatsuya Kodama, Taebeom Seo, Nobuyuki Gokon, Ju Han Lee, Sang Joon Oh, Koichi Sakai, Nobuki Imaizumi, “5kW_{th}-solar demonstration of a ferrite foam device reactor for thermochemical two-step water-splitting”, SolarPACES2010, Perpignan, France, September 21-25 2010. 査読有
- (8) Nobuyuki Gokon, Tatsuya Kodama, Shingo Yamashita, Tsuyoshi Hatamachi and Taebeom Seo, “Molten-salt tubular absorber/reformer (MoSTAR) project: Reforming performance of reactor tubes during intermittent heating”, ASME 2010 4th International Conference of Energy Sustainability (ES2010), Phoenix, Arizona, USA, May 18-22, 2010. 査読有
- (9) Tatsuya Kodama and Nobuyuki Gokon, “Two-Step Thermochemical Cycles for High-Temperature Solar Hydrogen Production”, CIMTEC2010 12th International ceramic congress, Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 6-11, 2010. 査読有

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：内循環流動層を用いた水熱分解装置及び水熱分解法
 発明者：児玉竜也，郷右近展之，櫻井篤，松原幸治
 権利者：新潟大学
 種類：特許

番号：特願 2012-018199
出願年月日：2012 年 1 月 31 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/cls.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 (GOKON NOBUYUKI)
新潟大学・研究推進機構超域学術院・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：