マイクロ波を利用した固体カーボンからの
新たな水素・CO製造技術の開発*稲毛 真一^{*1}, 大川 令^{*2}, 久我 真澄^{*3}
小黒 友勝^{*3}, 小倉 利夫^{*3}Development of a New Technique of Hydrogen and Carbon
Monoxide Production from Solid Carbon Using MicrowaveShin-ichi INAGE^{*4}, Tsukasa OKAWA, Masumi KUGA,
Tomokatsu OGURO and Toshio OGURA^{*4} Hitachi, Ltd. Energy and Environmental Systems Laboratory,
832-2 Horiguchi, Hitachinaka-shi Ibaraki, 312-0034 Japan

A new technique of hydrogen and carbon monoxide production from solid carbon using microwave was developed. By dielectric heat effects due to the irradiation of microwave, the solid carbon is heated to above 1000°C. Under the conditions, it is expected that the solid carbon reacts with steam, and produces hydrogen and carbon monoxide. To confirm this concept, a fundamental test was performed. As a result, hydrogen and carbon monoxide production rate was proportional to the power of microwave and was influenced by heat loss to the environment.

Key Words: Microwave, Magnetron, Hydrogen, Carbon Monoxide, Reactor

1. 緒 言

バイオマス由来の水素或いは石油代替エネルギーの製造は、今後の地球温暖化対策の一つの柱として今後益々重要になるものと考えられる。現状で、最も工業化の進んだプロセスは、発酵を用いたエタノール製造である⁽¹⁾。しかし、その原料が主として穀物である事、エタノール生成の反応プロセスに時間が掛かるなどの点で、今後更なる大規模な工業化には課題が残る。本研究は、それに代わる手段の一つとして、マイクロ波を利用して、バイオ由来の炭から水素及び一酸化炭素の生成を試みたものである。固形炭素は、マイクロ波を吸収すると、水同様に分子励起により加熱される。固体であるが故に、容易に

1000°Cを超える温度に加熱が可能である。1000°C雰囲気では、カーボンは水蒸気と反応し、水素とCOを生成する。本研究は、このプロセスを反応装置として具体化し、その基本特性を調べたものである。この方法によれば、固形カーボンと水蒸気の反応であるため、炭生成時の原料の種類を問わないこと、さらに、熱伝導、熱伝達による加熱とは異なり、局所誘導加熱による急速な加熱・反応プロセスが期待できる。本研究では、基本的な概念を確認するために、純粋なカーボンを試料に用いて、マイクロ波照射によるカーボンの昇温、蒸気添加による水素・CO等のガス生成の確認を目的に、基礎試験を実施した。

2. 記号及び略号

C	: カーボン	[—]
CH ₄	: メタン	[—]
CO	: 一酸化炭素	[—]
E	: 電界強度	[V/m]
f	: マイクロ波の周波数	[Hz]
H	: 水素	[—]
k	: 反応速度	[1/s]

* 原稿受付 2008年8月28日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所、エネルギー・環境システム研究所
(〒312-0034 ひたちなか市堀口832-2)。^{*2} 正員、早稲田大学、環境総合研究センター(☎169-8555 東京都新宿区早稲田鶴巻町513)。^{*3} 日立協和エンジニアリング(株)、マグネトロン部(☎297-8622 茨城県早野3300)。

E-mail: shinichi.inage.wk@hitachi.com

Q	: 単位体積当りの発熱量	[W/m ³]
R	: 気体定数	[J/(molK)]
T	: 温度	[K]
δ	: 誘電正接の角度	[rad]
ε ₀	: 真空の誘電率	[F/m]
ε _r	: 比誘電率	[—]

3. マイクロ波利用による水素・COの生成基本概念

3・1 基本概念 一般に誘電体がマイクロ波電磁場中に置かれると、誘電体を構成している双極子が電界の極性変化により、激しく振動する。この際に、前記双極子振動が外部電界に追従できなくなると熱が発生し、誘電体の温度を上昇させる。単位体積あたりの誘電体の発熱量 Q (W/m³) は以下式となる^{(2)~(4)}。

$$Q = 2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon_r \cdot \tan \delta \quad (1)$$

ここに、 f はマイクロ波周波数 (Hz)、 E は電界強度、 ϵ_r は比誘電率、 $\tan \delta$ は誘電正接である。特に、 $\epsilon_r \times \tan \delta$ を誘電損失と呼ぶ。カーボンの場合、常温時 $\epsilon_r = 2.5$ 、 $\tan \delta = 0.07$ 程度である。マイクロ波は、マグネトロンにより発生させることができる。誘電加熱は、通常対流・伝導に依存する加熱方式と異なり、加熱したい物質のみを局所的に加熱できる事が大きな特徴である。マグネトロンは、陰極と陽極間に印加する高電圧を発生させる高電圧・直流電源、電子を放出させるフィラメントを加熱するヒータ電源、マグネトロンからマイクロ波を取り出すための高周波結合器及びそれらの制御回路等で構成される。マグネトロンでは、内部の陰極のフィラメントから放出された電子が作用空間内で運動し、その間に電子が持っているエネルギーが陽極の空洞共振器にマイクロ波エネルギーとして誘導される。更に、誘導されたマイクロ波電力はアンテナから放射される。発振効率は 70 % 程度である。

また、1000℃条件下において炭素と蒸気は以下のよう反応し、水素及び一酸化炭素、或いはメタンを発生する⁽⁵⁾。

・カーボンと蒸気の反応:

$$k_1 = 1.0 \times 10^5 \exp\left(-\frac{65000}{RT}\right) \cdot [H_2O] \quad (3)$$

・カーボンと水素の反応:

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Overview of the experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

Case	Carbon Weights (g)	Cross Sectional Shape of Pot	Steam Temperature (°C)	Steam Flow Rate (g/min)	Microwave Power (kW)	Reactor Temperature (°C)
1	4	Rectangle Type (30×50)	150	10	2.0	280
2	"	"	"	"	1.5	320
3	"	"	"	"	1.75	250
4	"	"	"	"	1.5	340
5	2	"	"	"	1.5	308
6	"	Circular Type (φ 30)	"	"	1.5	275
7	4	Rectangle Type (30×50)	"	"	1.75	324

$$k_2 = 1.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{35760}{RT}\right) \cdot [H_2] \quad (5)$$

(T < 1460K)

$$k_2 = 9.7 \times 10^3 \exp\left(-\frac{11360}{RT}\right) \cdot [H_2] \quad (6)$$

(T > 1460K)

上記は非常にシンプルな反応系であり、反応速度における頻度因子や活性化エネルギーも上述のように明らかにされており、固形炭素分を大量に含有する石炭ガス化においても利用される反応である。石炭ガス化では、その一部を燃焼させ、その熱を用いて反応させるが、本研究ではその熱源として局所加熱が可能なマイクロ波誘導加熱を求めるものである。以下、その具体的な装置について説明する。

3・2 試験装置及び条件 試験装置の概略を図1に示す。マイクロ波は図中のマグネトロンにより発生させる。マグネトロンは、日立協和製 2M252(マイクロ波出力:2kW, 動作周波数2,450(MHz))である。マイクロ波は、導波管を通じて反応器へ搬送され、導波管途中に設置したセラミック製のルツボに保持したカーボンに吸収される。反応器周囲にはヒーターが設置され、反応器温度を所定温度に制御している。更に、反応器上流にはボイラーを設置し、一定温度の蒸気を反応器、特にルツボに保持されたカーボン近傍に供給する。反応により生成したガスは、クーラーを通じて冷却、余分な蒸気を水として回収した後、ガス流量計にて流通量を計測される。以上のように、カーボンは初期に与えた量のみで供給せず、蒸気のみを流通するセミバッチ式装置である。試験装置の概観を図2に示す。マイクロ波を反応器に搬送する導波管方式として、

(a) 発振源—アイソレーター—反応炉部分—金属反射板
(b) 発振源—アイソレーター—反応炉部分—ダミーロードの二通りが考えられる。(a)では、反射板でマイクロ波が折り返すので、定在波が生じて強い電界が得られるが、場所による電界の変化が増大する。(b)では、カーボンに吸収されなかったマイクロ波をすべてダミーロードに吸収させるために定在波が生じず、負荷を置く場所の影響がなくなるため、扱い易い特徴を持つ。本研究では(b)の方式を採用した。

試験では、ガス生成反応に影響を与えるパラメータとして、カーボン量、ルツボのカーボン保持部形状、マイクロ波の出力を選択し、表1のように設定した。蒸気条件は温度:150℃, 供給量:10g/分で、各Case共通で、一定値とした。蒸気温度は、図1中のボイラー直後での配管中心部に熱電対先端を設置し、計測した。また、反応器の温度は、250-340℃の間に設定した。反応器温度の維持は、あくまで蒸気温度の低下を目的としたもので、反応器壁面から離れた位置での反応

Fig. 3 Cross section types of pot (Base material : 50×75×20)

Fig. 4 Irradiation test without steam

Fig. 5 Results of Case-1 (Microwave Power: 2kW)

には寄与しないものとする。反応器温度の制御は反応器軸方向の中心位置における内壁温度を計測して行った。また、試験に用いたルツボ形状を図3に示す。本試験では、ルツボ断面に矩形及び円形状を用いた。断面積比は、底面積比では矩形：円形＝1：0.4、(底面積+側面積)比では1：0.5である。

4. 試験結果

本装置を用いて、表1に示す実験条件にて水素・CO生成試験を実施し、各パラメータの影響を評価した。カーボンは純度99.999% 粒度:325MSの市販パウダー(新日本テクノカーボン, 型番:GA-50)を用いた。まず、蒸気添加無しでカーボン単独のマイクロ波照射試験結果を図4に示す。マイクロ波の出力は1kW, カーボン量は10gである。温度は反応器上部に設けた観察窓から輻射式温度計を用いて計測した。図より、秒オーダーで最大1400℃程度に達する事がわかる。図中に示す観察窓からの目視結果でも、カーボンが赤熱し、加熱されている様子がわかる。以下の反応試験では、本条件でカーボン・蒸気の反応に適する1000℃以上に加熱できていることから、マイクロ波はより高出力(1.5-2kW), カーボン量はより少量(2-4g)にて試験した。

次に、表1の試験条件を元に、Case-1～4及びCase-7における試験結果を図5～7に示す。試験時間は各ケースとも40分である。試験は、まず反応器を窒素雰囲気中で加熱した。その後、蒸気を供給し、ガス流量計がゼロ値になる(蒸気は冷却されるため水になるため、ガス流量計はゼロとなる)まで、窒素を置換する。窒素流量がゼロになってから1.5(Case-2, Case-4), 又は3分間放置、そのマイクロ波を投入し、ガス流量計を実施する。各グラフの原点は、窒素流量がゼロになった時刻を示している。各図で上はガス生成量の時間変化、下は試験中の蒸気温度及び反応器温度の時間変化をそれぞれ示す。なお、図6, 7では、それぞれ、参考としてCase-3及びCase-2についてのみ、蒸気温度及び反応器温度の時間変化を示した。Case-7, Case-4においても蒸気温度は150℃を維持していることを確認している。

各図のガス生成量の時間変化より、原点からマイクロ波投入までの時間でのガス量はゼロになっていることが確認できる。そのガス生成が行われ、各Caseとも約10分程度にてガス生成はピークに達し、ガス生成量が時間と共に低下して行く様子がわかる。この傾向は、カーボン加熱による温度上昇、反応によるカーボン重量の低下、それに伴う周囲ルツボへの相対的な熱損失の増加、カーボン温度の低減というプロセスにより、説明できると考える。また、各図の蒸気温度の時間変化より、実験中の蒸気温度はほぼ一定の150℃に制御できていることがわかる。また、各図中に

×で示した反応器温度は、カーボン加熱、反応に伴い緩やかに上昇する傾向にある。特に、マイクロ波の出力が大き

Fig. 6 Results of Case-3 and 7 (Microwave Power: 1.75kW)

Fig. 7 Results of Case-2 and 4 (Microwave Power: 1.5kW)

いほど、温度上昇率は高い。図6中には、目視の観察結果を示すが、蒸気流通無しの時と同様に、カーボンが加熱により、赤熱している様子が伺える。図6でCase-3とCase-7、図7でCase-2とCase-4は、それぞれ同一条件での試験であり、ガス生成量の再現性は比較的良好と考える。ガス生成量の経時変化とマイクロ波の出力の関係を図8に示す。図より、マイクロ波の出力が大きいほど、単位時間当たりのガス生成量が増大する。これは、マイクロ波の出力に応じてカーボンの温度が高いためと考える。カーボン温度に関しては、カーボン単体試験時と同様に、観察窓からの輻射温度計での温度計測を試みたが、蒸気が観察窓にて水滴化するため、十分な精度での温度計測ができなかった。但し、図6中の目視結果では、図4同様にカーボンが赤熱している様子が確認できており、カーボン・蒸気が反応する温度に十分に達しているものとする。各Caseで評価した全ガス生成量(試験時間内の積算量)とマイクロ波出力の関係、及び試験時間後のカーボン残量(反応に寄与せずに残った量)とマイクロ波の出力の関係を図9に示す。上が全ガス生成量、下がカーボン残量である。図より、ガス生成量はマイクロ波の出力と線形で増加することがわかる。また、カーボン残量もマイクロ波の出力と線形で低下することがわかる。仮に式(2)の反応のみを考え、カーボン残量から評価した反応前後のマテリアルバランスの差異は、各Caseとも5%以下であった。

次にカーボンの重量の影響を評価するために、4gで試験したCase-2とCase-4の平均ガス生成量と2gで試験したCase-5のガス生成量の経時変化の比較を図10に示す。図より、他のパラメータが同一であるに係わらず、カーボン重量の低下に伴い、単位時間当たりのガス生成量の低下が認められた。これは、カーボン重量が少ない場合、ルツボへの熱伝導、或いは周囲輻射に伴う熱ロスが増大し、カーボン温度が低下することにより、反応量が低減したものとする。これを検証する目的で、Case-6として断面積(カーボンとルツボの接触面積)が、矩形断面積の約0.4の円形断面のルツボに2gのカーボンを保持して試験した。ルツボ形状のみ異なるCase-5, 6のガス生成量の経時変化の比較を図11に示す。図より、同一のカーボン2g条件でも、単位時間のガス生成量が増大する傾向となった。これより、カーボン・蒸気の反応はマイクロ波の出力に線形に変化すること、またカーボン発熱量と周囲ルツボへの熱伝導、或いは周囲輻射に伴う熱ロスにより決定される知見を確認できたものとする。生成したガス組成の分析結果を図12に示す。図より、想定通りに水素、COが生成されていることがわかる。メタンもモル分率で0.08%と微量ながら検出された。なお、分析はオンラインではなく、アルミパックにて採取後、分析したので、分子量の小さい水素に関しては、アルミパッ

Fig. 8 Comparison of Gas Production rate

Fig. 9 Effects of microwave power

Fig. 10 Effect of carbon weight on gas production

クからの逃げ等による誤差を含む可能性がある。反応雰囲気では、下記のシフト反応によりCOの一部は、二酸化炭素に転換すると考える。

成分に、二酸化炭素が存在することからも、それが裏付けられると考える。以上から、マイクロ波によるカーボンの直接加熱、蒸気添加による水素及びCOの生成の基本原理が確認できたものとする。

最後に、本研究でのカーボンへのマイクロ波の吸収効率について検討する。3章にて述べたように、本研究では導波管の端面をダミーロードとしており、カーボンに吸収されなかったマイクロ波はダミーロードに吸収されるため、吸収電力を計測することにより、間接的にカーボンへの吸収効率を評価できる。反応装置の効率は、反応装置への入射波電力P1から反射波電力P2及び無反射終端負荷に向かったP3を差し引けば反応器内で費やされた電力P4が算定できる。今回の実験においては、例えばマグネトロンP1=1kw 時に対してP4=30~50W程度であり、電力測定機器の誤差範囲であった。今回の実験条件(最大カーボン量:4g)に対しては、マイクロ波の吸収効率を評価するにはオーバースペックであったと言える。マイクロ波の吸収効率は、システムとして重要な評価指標であるので、今後カーボン量を増大させた実験により正確な評価が必要である。

5. 今後の展開

今回の要素試験にて、水素及びCOの生成を確認できたが、生成ガスの温度は要素試験装置のレベルで、熱ロス等が多く、正確に計測できなかった。しかし、適切な装置の設計、流通蒸気条件の設定により、生成ガスの温度を300℃以上にすることは比較的容易と考える。300℃条件下で、鉄或いはコバルト系の触媒を用いることにより、水素及びCOから、以下の反応によりガソリンの最小単位であるオレフィンを生成できる。

これは、一般にFischer-Tropsch (F)プロセスとして良く知られた反応であり、既に確立された技術であり、GTL (Gas To Liquid)等で工業規模への適用もなされている。適切なシステムの構築により、バイオ由来のカーボンより、マイクロ波を用いることにより、水素・COの生成、オレフィンの生成を一つのシステム内で実現できる可能性があるものとする。システムのことは、マイクロ波照射を停止すれば、カーボンの温度も急減し低下し、反応が自動的に停止するので、システムとしても固有の安全性を有するもの

Fig. 11 Effect of cross section of pots

Fig. 12 Gas components

と考える。直接的な利用法としては、水素及びCOを燃料として利用できるMCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)やSOFC (Solid Oxide Fuel Cell)の燃料電池の改質装置としての適用が期待される。

本技術の特徴として、通常の伝熱や対流による加熱方式と異なり、カーボンそのものが誘導加熱されるために、小型のシステムでは体積に対する表面積の比率が大きい場合にでも、影響を受け難いものとする。図10及び11で議論したように、ルツボへの熱損失は、反応に不利に作用する。これを抑制するには、反応器を、蒸気を作動流体とするサイクロン形状とし、粒状のカーボンを浮遊させながら、マイクロ波を照射し、反応させる方式が望ましいと考える。一方、本方式ではマイクロ波生成のために電力を必要とする。3章で述べたように、マグネトロンの発振効率は70%程度である。今回の実験では試料の置き場所の影響を無くするためにダミーロードを用いた方式とした関係で、少量のカーボンへのマイクロ波吸収効率の確認については困難になった。3.2章で述べたように、本研究では、本概念の基本特性を評価するために、導波管端面をダミーロードとしている。反応の効率化には、より効率的にマイクロ波をカー

ボンに吸収させることが不可欠である。そのためには、現状のダミーロードから金属の反射板方式に変更し、定在波を形成する、あるいは共振器を形成する構造にすれば吸収率を100%に近づけることが可能と考えるが、更なる検討が必要である。

6. 結 語

マイクロ波を活用した、バイオマス由来の水素及びCO生成の可能性を確かめる目的で、実験的な基礎研究を実施した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) ガス生成速度に対するマイクロ波の出力の影響として、マイクロ波の出力が増大するほど、最大ガス生成速度及び生成するガス総量が線形で増加することを確認した。
- (2) 出力が低いとガス生成量が減少、未反応カーボン分が増加した。これは、反応によりカーボン量が減ると、周囲への熱ロスがカーボン発熱よりも増加するためと推測する。
- (3) カーボン量及びルツボ形状の影響として、カーボン発熱と熱ロスの関係を明らかにするために、カーボン量を4g→2g（ルツボは矩形）で実施したところ、他条件は同一にも係わらず、ガス生成量が著しく低下した。さらに、上記と同一の2gカーボンを円形ルツボ（矩形との底面積比：0.4）にした

ところ、ガス生成量は上昇した。これより、反応はカーボン発熱量と周囲への熱ロスのバランスにより決定されると推測する。

- (4) ガス性状としてCOと水素が主成分であることを確認した。メタンの生成は0.08%程度であった。

以上から、マイクロ波を用いて炭素を加熱し、蒸気反応させることで水素と一酸化炭素を製造出来る可能性を示唆できた。今後は、より最適な反応プロセスの実現を目指して、より定量的なパラメータサーベイを行い、反応器温度や蒸気温度の最適化等を検討していく。また、最適なマグネトロン出力と反応効率の関係、カーボンへのマイクロ波吸収効率の向上の為の導波管の最適化等も合わせて実施予定である。

文 献

- (1) Processing Technology of Bio Ethanol, Edited by Japan Alcohol Association, 2007, first edition
- (2) Hideoki Fukushima, New Ceramics, No. 6, 440-444, (1997)
- (3) Masao Matsui, New Ceramics, No. 11, 37-40, (1993)
- (4) Tsutomu Kadooka, New Ceramics, No. 11, 41-45, (1993)
- (5) Kazuyuki Takase et al., Proc. 17th CFD Symp, B2-2, (2002)