

マイクロ波を利用した低級炭化水素源からの高純度水素製造プロセスの開発

高純度水素

機能性炭素

10 nm



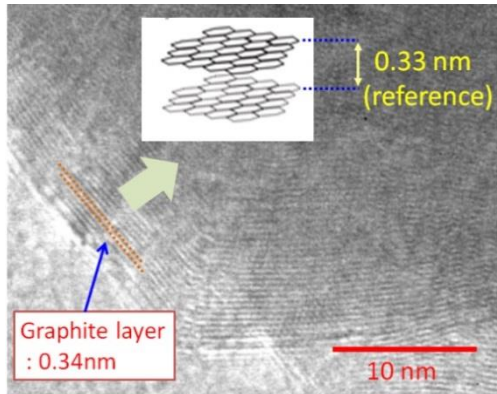
旭川工業高等専門学校
宮越昭彦

本技術の概要 (マイクロ波加熱反応器と触媒)

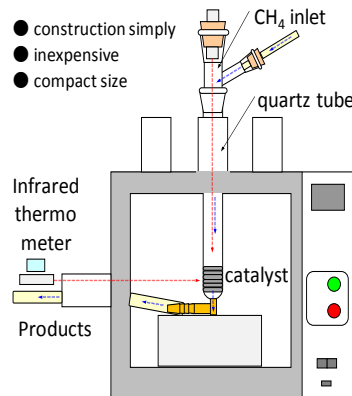


microwave heating + catalyst

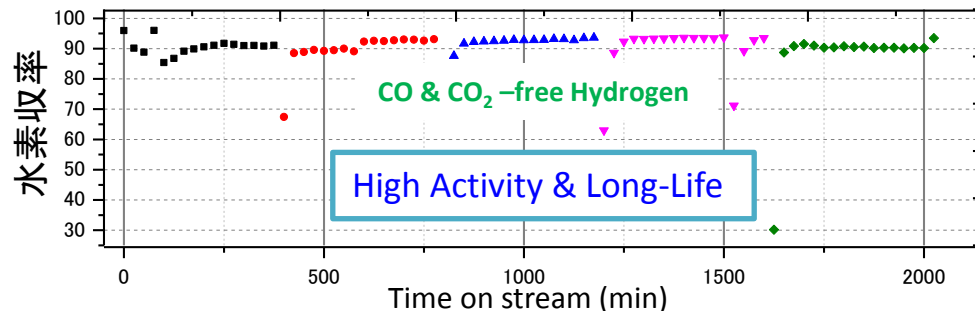
メタン直接分解反応



メタン分解炭素のTEMイメージ



マルチモード式
マイクロ波加熱反応器



メタン分解活性(水素収率)

1. 本技術はマイクロ波加熱装置と触媒を組み合わせた反応プロセスを用いて、低炭素資源(特にメタン)から高い収率で高純度水素製造を実現します. CO や CO₂ はほとんど副生しません.
2. メタン分解による副生炭素は、触媒反応の進行に伴い固定化され、金属粒子を核とした多層グラフェン構造を形成します. この場合でも、メタン分解反応は低下することなく継続的に進行します.
3. メタン分解反応は、触媒組成や触媒を構成している化学種の影響を受けるほか、触媒の充填方法や触媒層温度の検出位置などの実験操作条件によって大きく影響を受けます. その代り、従来の手法では得られない新規な化学反応や特異な構造をもつ化学種を見出せる可能性を秘めています.

本スライドは「6次産業化と明日へのものづくり 新技術説明会」(H26.8.20)のスライドをもとに作成したものです.

多様な炭素資源の活用

- ・天然ガス、・バイオガス、・メタンハイドレート
- ・シェールガス などメタンを含む低炭素物質を原料とするクリーンエネルギー(H₂)への転換

低炭素社会の発展を推進

温室効果ガスの排出抑制

【温室効果ガス】

- ・メタンガス

機能性炭素として
固定化

- ・CO₂ や CO は、ほとんど発生しない

住みよい地球環境を守る

中・小規模コミュニティ向け エネルギー供給システムの構築

燃料電池システムに組み込むことでより完成度の高いエネルギー供給システムに発展させ、発電所に頼らず個人やコミュニティレベルによるライフラインを構築

政府の“ベストミックス策”に対応

本 研 究 技 術

(低級炭素化合物からの高純度水素の製造)

「マイクロ波加熱」+「触媒機能」を融合した
革新的水素製造技術(プロセス開発)

「副生する炭素」も機能性材料として活用
・高い導電性、・電磁シールド性、・化学吸着特性

本技術は「エネルギー」-「環境」-「新素材」-
「ライフライン」-「新産業の創出」といった日本
が直面するキーワードと直接連動する関係にある。

新たな産業基盤の確立

日本が誇る
電器製造技術と触媒・環境技術を
結んで、エネルギー生産機器と
してのマイクロ波加熱システムを
確立し、新規エネルギー産業の
基盤を興す。

- ・エネルギー産業
- ・電気機器メーカー
- ・自動車メーカー
- ・触媒化学メーカー
- ・電装システムメーカー 等

国内産業の活性化に貢献

新規な機能性材料や環境材料の提供

グラフェン様炭素の性質を応用して

- ・エレクトロデバイス材料
- ・電極材、水素吸蔵炭素材
- ・電磁シールド材
- ・水圏や大気圏の環境浄化(吸着)材

安価で高品位な機能性炭素を供給

炭化水素(固定化) → H₂(高純度化) + C(高機能化)

水素社会実現へのシナリオ（政府指針より）

2020年オリンピック・パラリンピック東京大会に向けた科学技術・イノベーションの取組に関するタスクフォース 第1回会合（8/5開催）での議論まとめ

資料3

基本的理念の整理に活用

付加価値を高めるためのアドバイス

上記アドバイスを各WGに割り振り、プロジェクトを形成する上での活用を検討

I. 競技や観戦、観光を快適に楽しむためのサポート

- ① パーチャルリアリティ技術により観客が臨場感ある競技を楽しむ技術（Tシャツでの心拍数把握、小型ヘリによる中継等）
- ② 会場やその周辺の混雑対策（人、車について）
- ③ 羽田～成田空港間のアクセス改善等の総合交通対策
- ④ プロジェクションマッピング技術等による迫力ある映像等の提供
- ⑤ Suica等の電子カードへの電子ペーパー技術による大会観戦の記念

II. 環境への負荷を軽減したクリーンな大会の実現

- ① 水素バスによる無料の輸送サービス
- ② 水素エネルギー等の最新省エネ技術、燃料電池技術等を会場や選手村等のエネルギーに実験的に活用

III. 選手・観客・来訪者の安全性の確保

- ① 会場だけでなく移動の動線全体を見据えたバリアフリー対策
- ② 生体チップ等の活用によるピンポイントでの位置把握
- ③ 高温多湿な日本の暑さへの対策
- ④ 会場やその周辺の混雑対策（人、車について）＜再掲＞
- ⑤ M2Mで車間距離を自動的に調整する技術
- ⑥ サイバーセキュリティの強化

■ ロボット技術によるサービス提供、おもてなし（空港での出迎え、癒しの提供、パラリンピアンとの融合、聖火ランナーへの利用等）

■ 情報網整備、情報発信：

- Wi-Fiの整備、無料化
- 情報を一元的に集積・発信し、人々が集い交流する場の整備
- クールジャパンと科学技術を融合した発信拠点の整備

■ サイバーフィジカルシステムによる様々なプロジェクトの一体的な取組

WG1 ■
意思・情報伝達サポートの実現
○ 総務、経産、国交、△ 厚労

WG2 ■
感染症サーベイランスの強化
○ 厚労

WG3 ■
最先端ヘルスケアシステムの実用化
○ 厚労、経産

WG4 ■
公共道路交通システム、交通弱者の歩行・移動支援システムの実用化
○ 内閣科技、警察、総務、経産、国交

WG5 ■
水素またはエネルギーキャリアを用いた水素社会実現への貢献
○ 内閣科技、総務、経産、△ 環境

WG6 ■
突発的自然災害の予測技術向上と確実な情報伝達
○ 内閣科技、総務、文科、国交、△ 内閣防災、△ 厚労

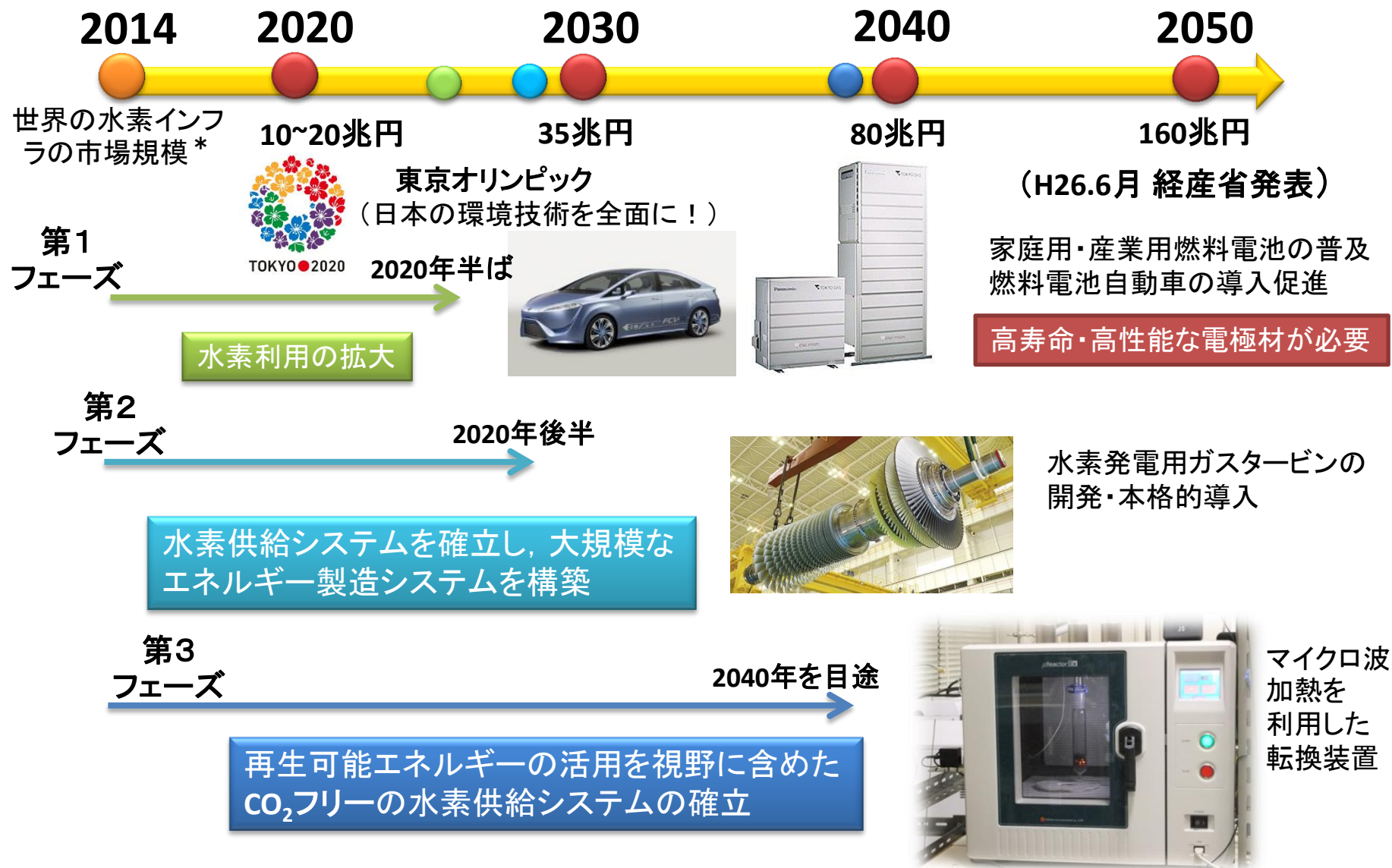
WG7 ■
カメラ・センサーデータ等による犯罪・テロ対策
警察、総務、文科、経産、△ 厚労

WG8 ■
超臨場感技術の研究開発
○ 総務

WG9 ■
花きの生産安定技術
○ 農水

プロジェクトの連携による相乗効果を検討 ■

水素社会実現へのシナリオ (政府指針より)



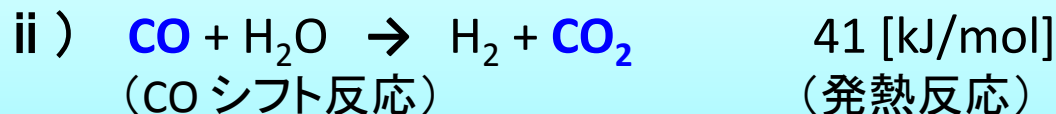
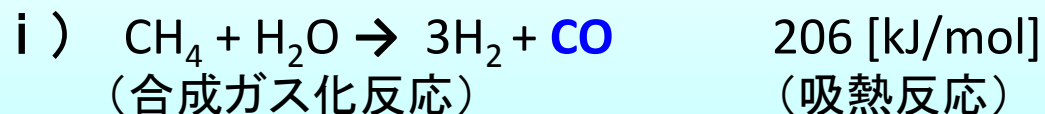
* 出典) 世界水素インフラプロジェクト総覧 (2013年10月)より

過去にない新しい水素製造技術が必要

炭化水素を原料とする水素製造

【現在の主力反応】

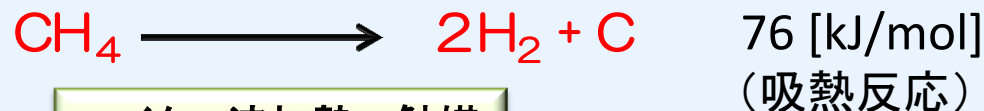
【水蒸気改質 (Indirect Conversion)】



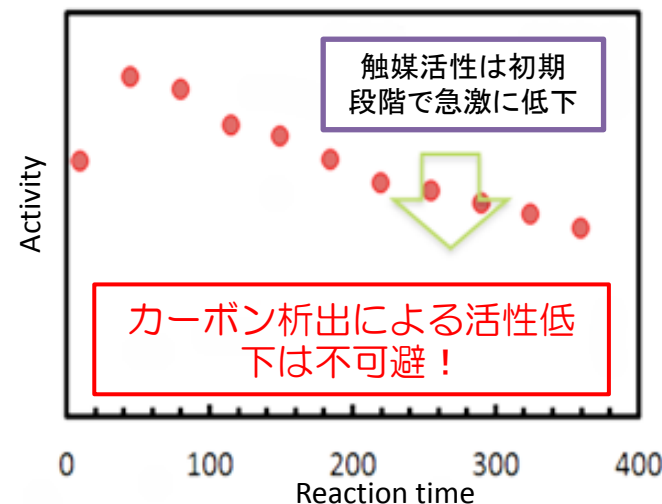
水素ステーション

【本技術】 原理的にCOやCO₂が生成しない

【メタンの直接分解反応 (Direct Conversion)】

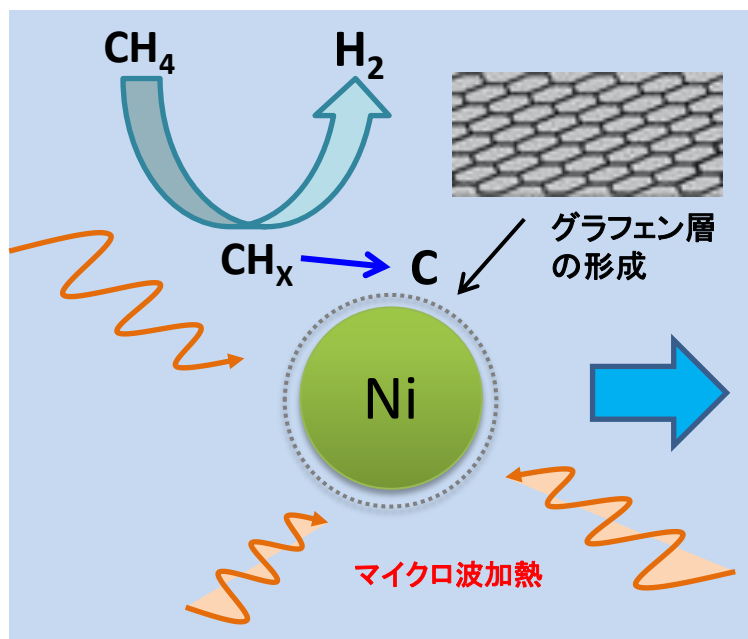


マイクロ波加熱 + 触媒



本技術の革新性

(特殊な触媒構造 — **コーク劣化を生じない**)



メタン分解炭素が触媒反応を促進する

触媒 : Ni – HZSM-5 – Mo₂C + SiC

CH₄

M.W.

Ni 包含多層グラフェン構造



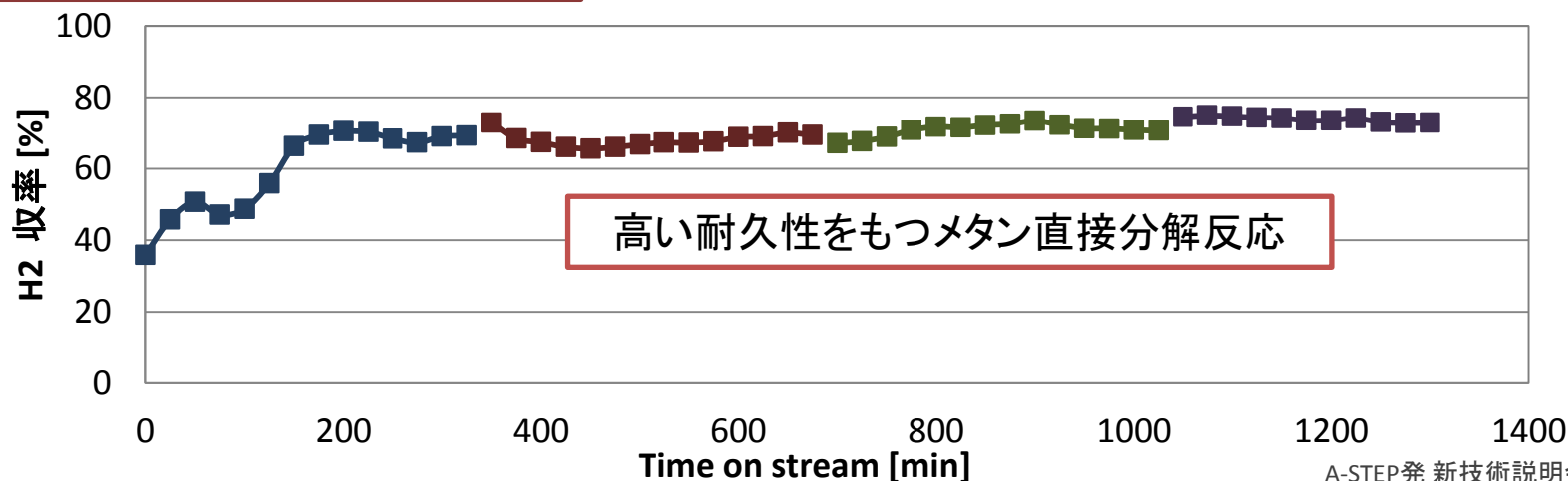
多層グラフェン層の成長

(高い電子伝導性)



Niの触媒機能を保持

マイクロ波の吸収性向上により
発熱度合が増してメタン分解性が安定

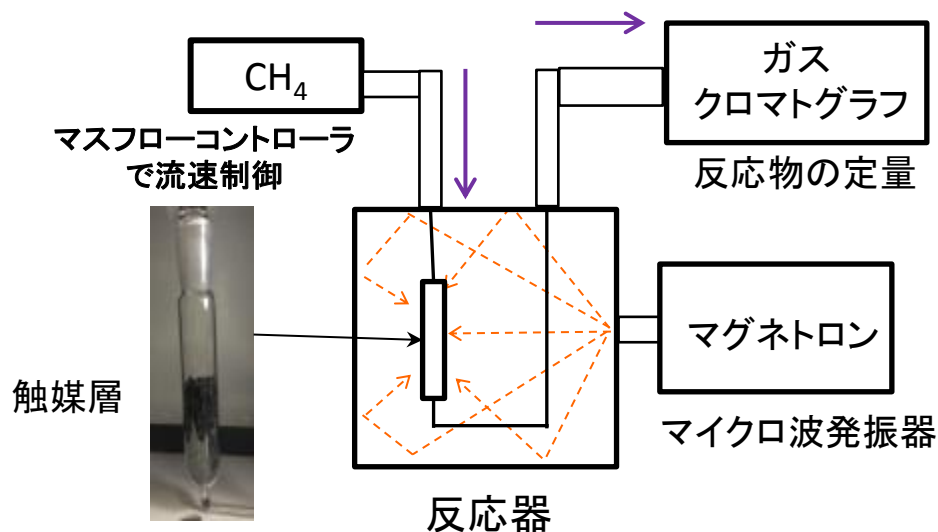


マイクロ波加熱触媒反応の 特徴と触媒性能

- 触媒反応器と触媒組成の概要
- 従来法（電気炉加熱など）との違い
- メタン分解反応の能力

マイクロ波加熱反応器の構成と触媒

● 低級炭素(メタン)直接分解反応装置



マルチモード型反応器の構成

－ 反応条件 －

CH ₄ 流速	: 10~50 [ml / min]
反応温度	: 550~650 °C (赤外線検出による放射温度計を使用)
触媒充填量	: 5.0~10.0 g
マイクロ波出力	: 1000W (最大出力値)
マイクロ波波長	: 2.45 GHz

－ 分析装置 －

ガスクロマトグラフ装置	: シマヅ GC-8A(2台)
【TCD 検出器】	カラム : SHINCARBON ST (H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂)
【FID 検出器】	カラム : Porapak P (CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ 's)

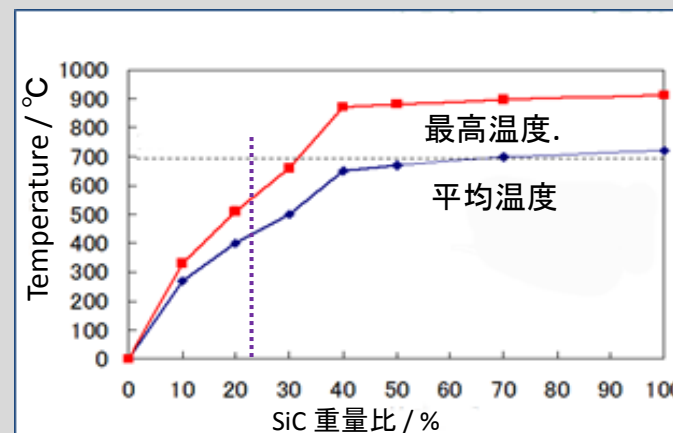
● 触媒調製 (触媒原料粉末を物理混合して調製)

触媒 : **Ni – HZSM-5 – Mo₂C + SiC**

メタン分解触媒成分

M.W. 吸収－発熱体 (サセプター)

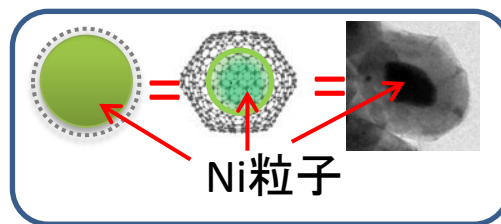
70 : 30 / 重量比



マイクロ波加熱と電気炉加熱での比較

新規なNi-炭素の
複合結晶体を形成

Ni 包含
グラフェン



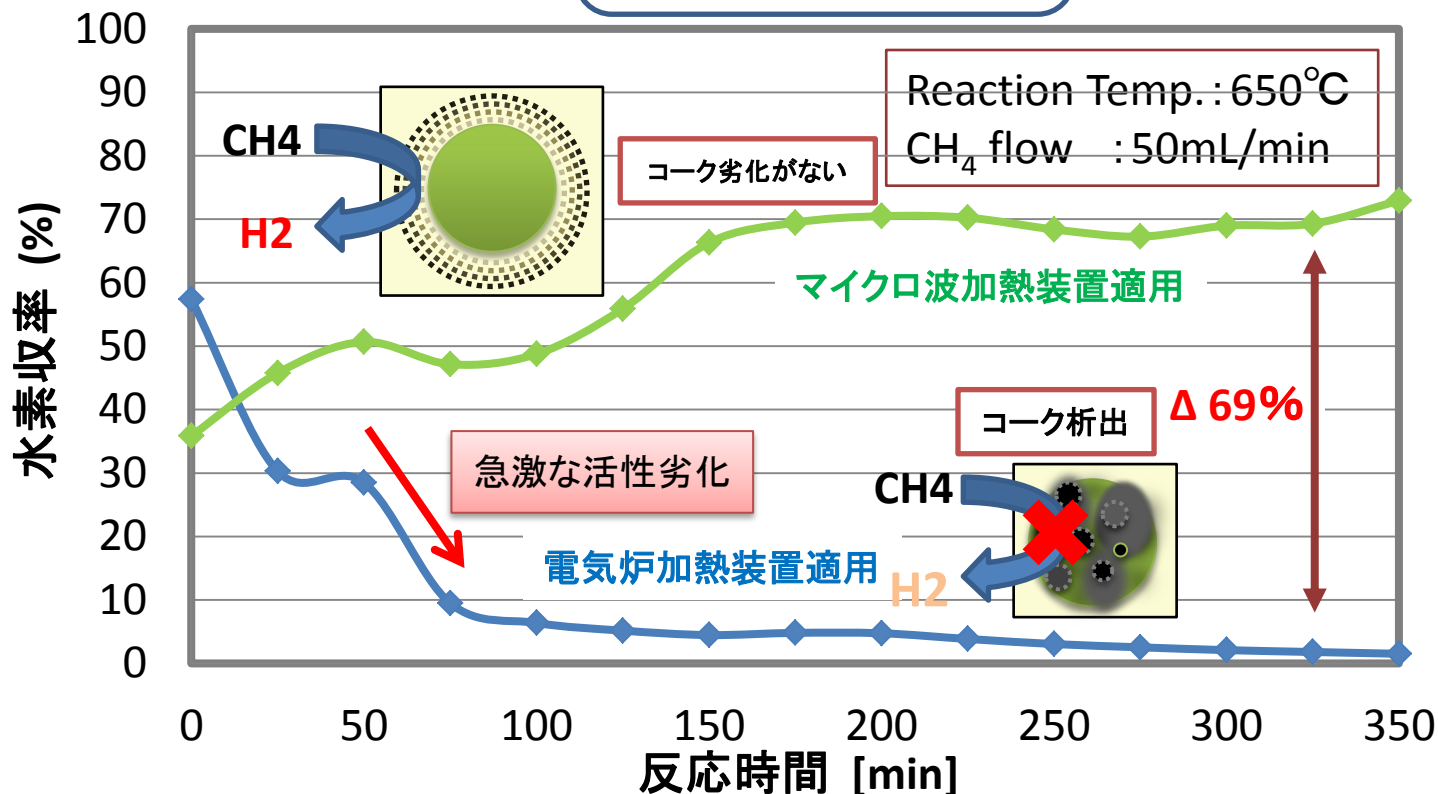
触媒活性相



マイクロ波加熱装置



電気炉加熱装置
(反応管: 石英)



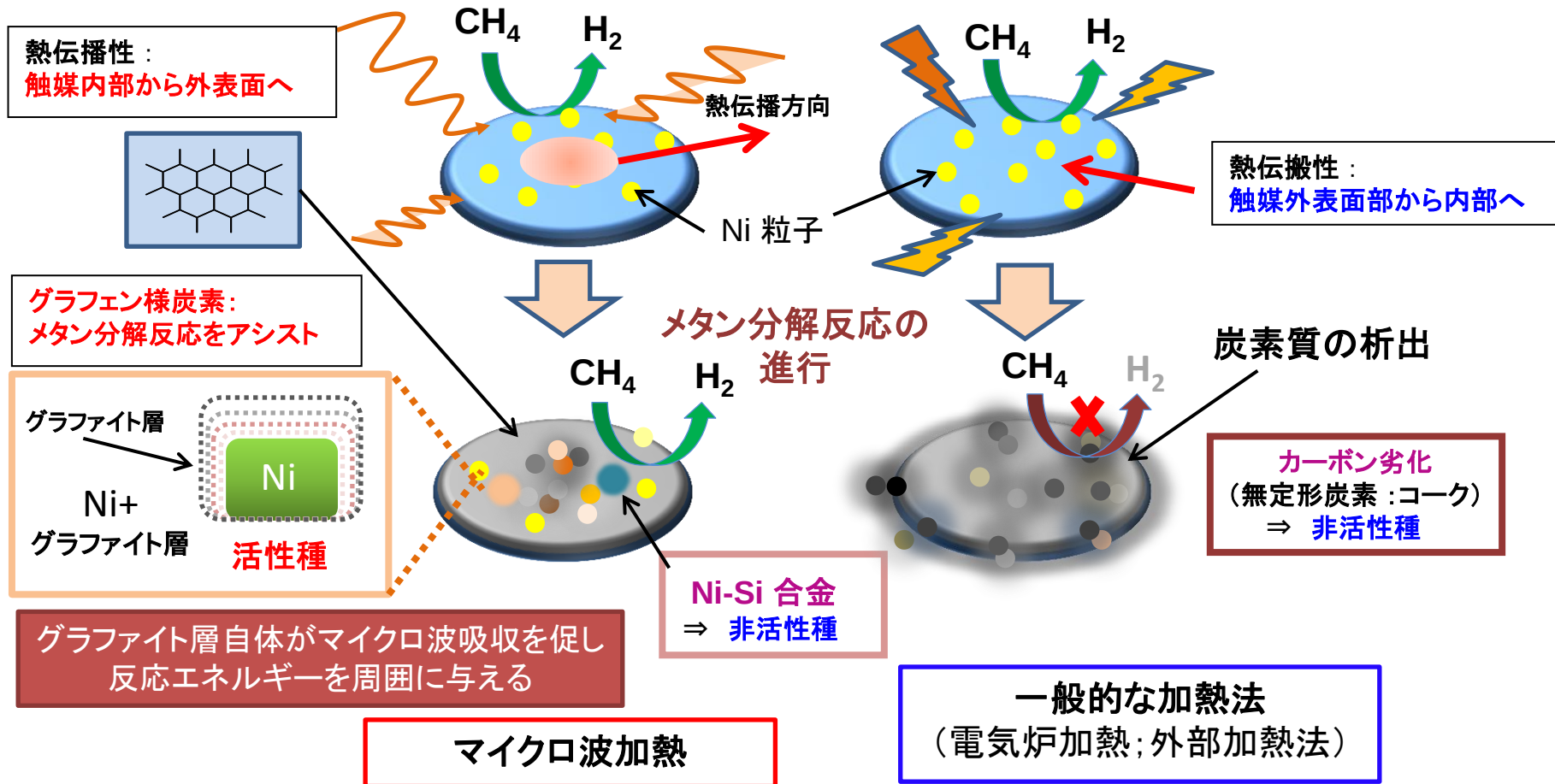
Ni-HZSM-5-Mo₂C-SiC 触媒におけるマイクロ波加熱反応と電気炉加熱反応の活性比較

Ni粒子へのメタン分解炭素の振舞いはマイクロ波加熱と電気炉加熱とで、全く異なる。

触媒表面近傍での炭素析出挙動

マイクロ波加熱：選択加熱特性、内部加熱特性、急速加熱特性

電気炉加熱：外部加熱特性（触媒全体を加熱）



【メタン転換反応 と カーボンの固定化】
Ni / HZSM-5 / Mo_2C

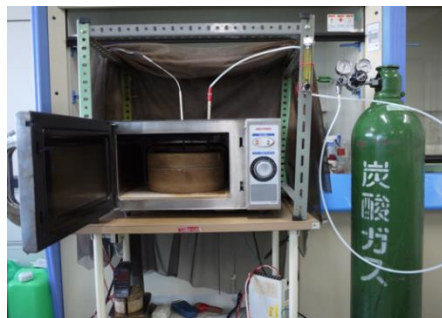
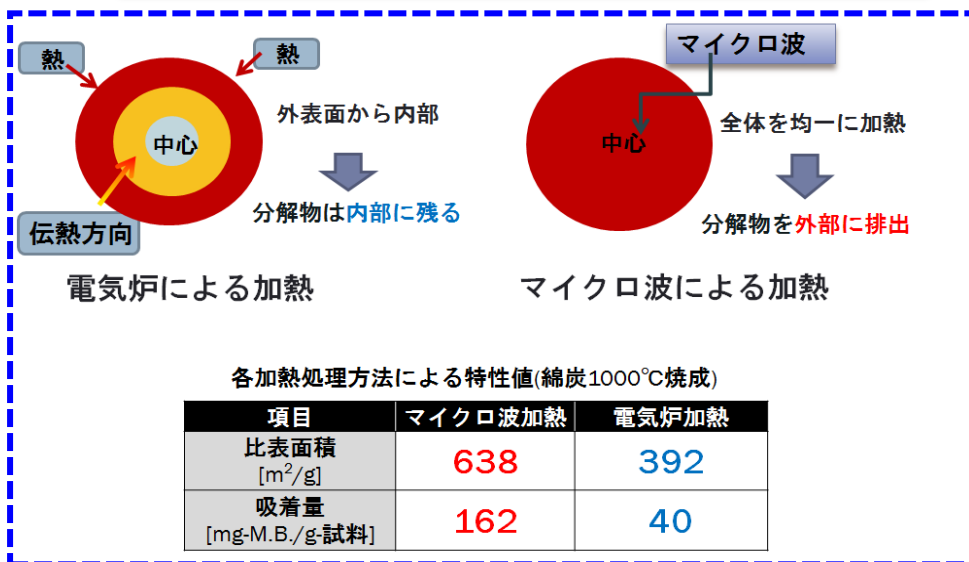
+

【反応温度のコントロール】
SiC / メタン分解反応で生成した炭素成分

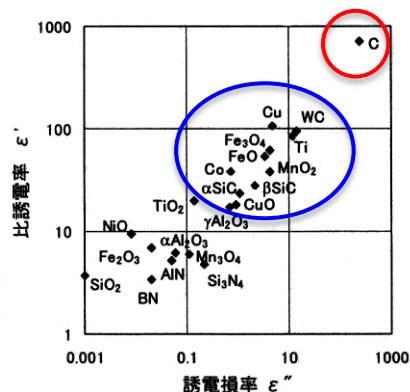
マイクロ波加熱の特性 (炭素系物質に応用しやすい)

マイクロ波加熱特性

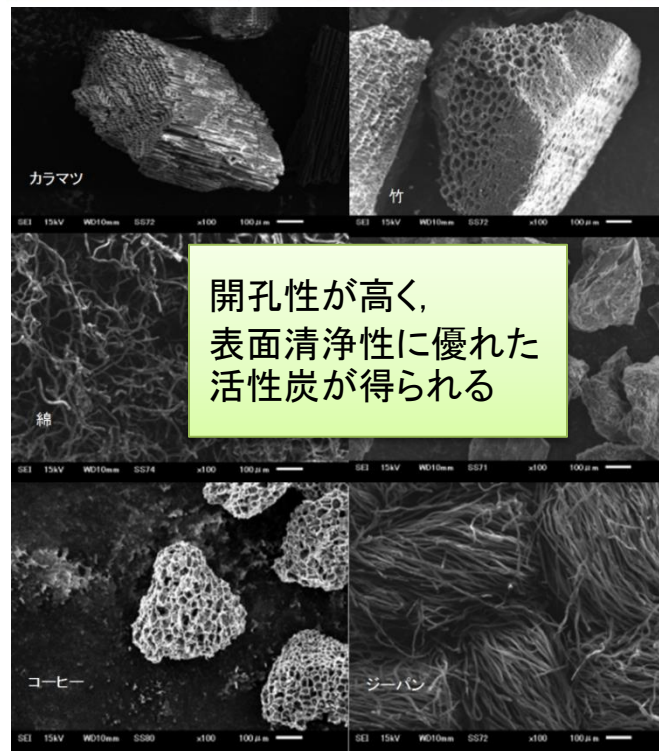
- 内部加熱, ● 選択加熱, ● 急速加熱



低酸素条件で良質な活性炭を作成



炭素や炭化物はマイクロ波
吸収能が高い



高活性—高選択性—高耐久性の触媒開発

第3フェーズ目標のCO₂フリーなH₂供給法に対応！

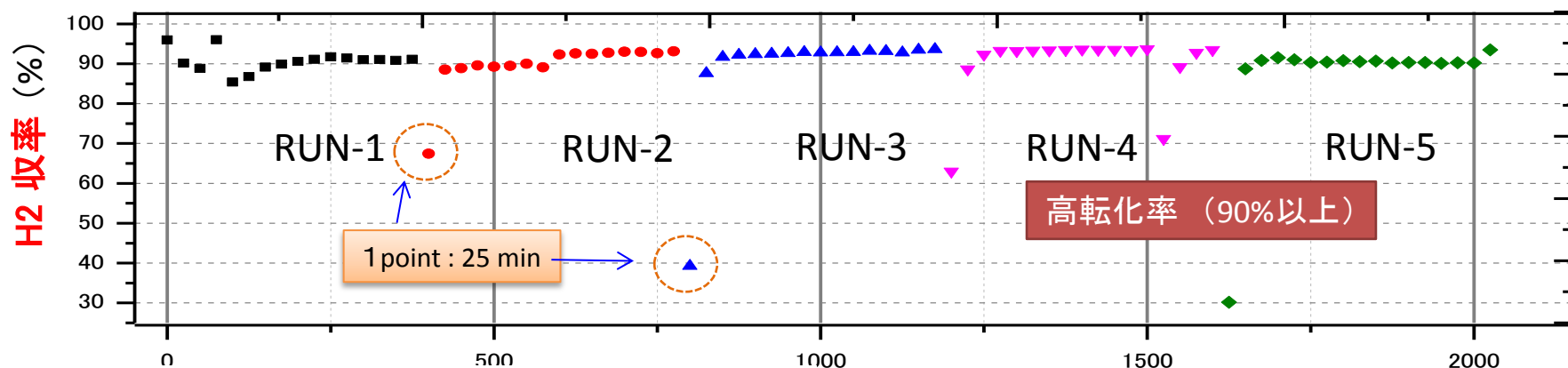
反応温度：650℃

CH₄ 流速：10mL/min

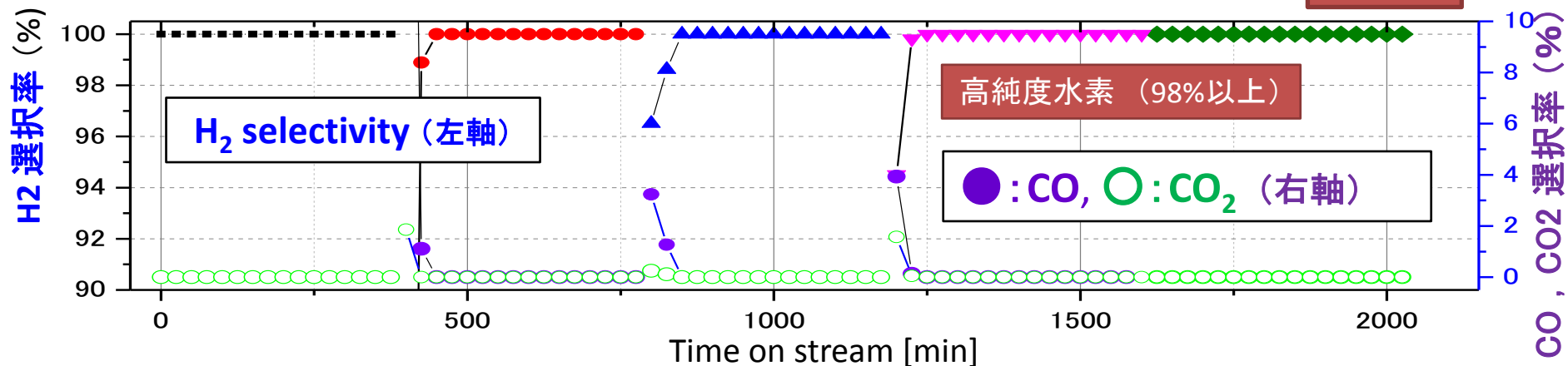
Ni-HZSM-5-Mo₂C-SiC 触媒

H₂ 収率 (CH₄ → 2H₂ + C)

6時間の連続反応試験の実施後、半日休止させ
再度反応試験を行う (5回繰り返し実験)



生成ガスの選択率 (H₂, CO, CO₂)



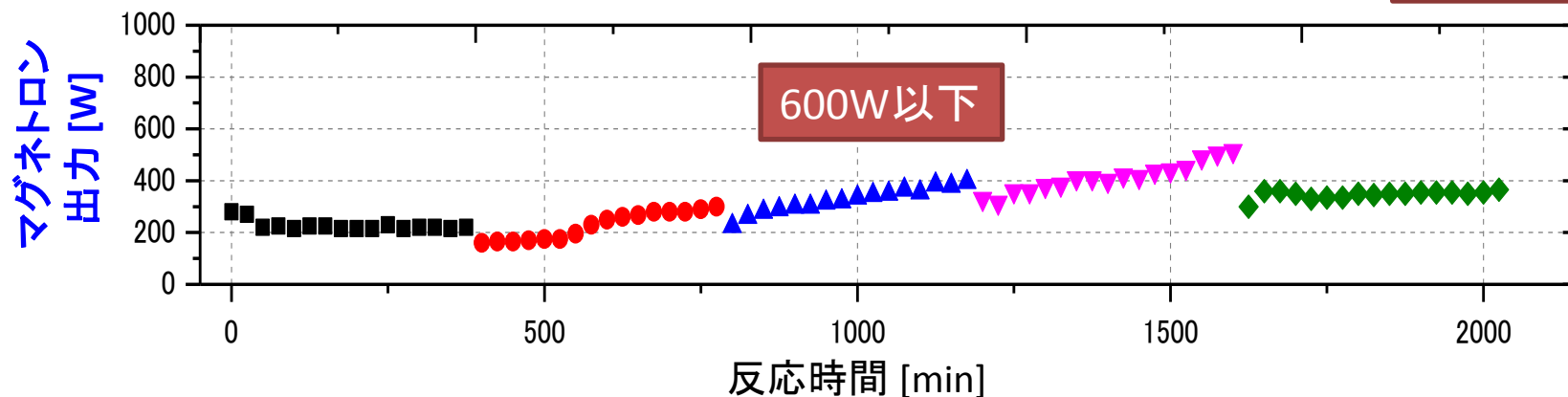
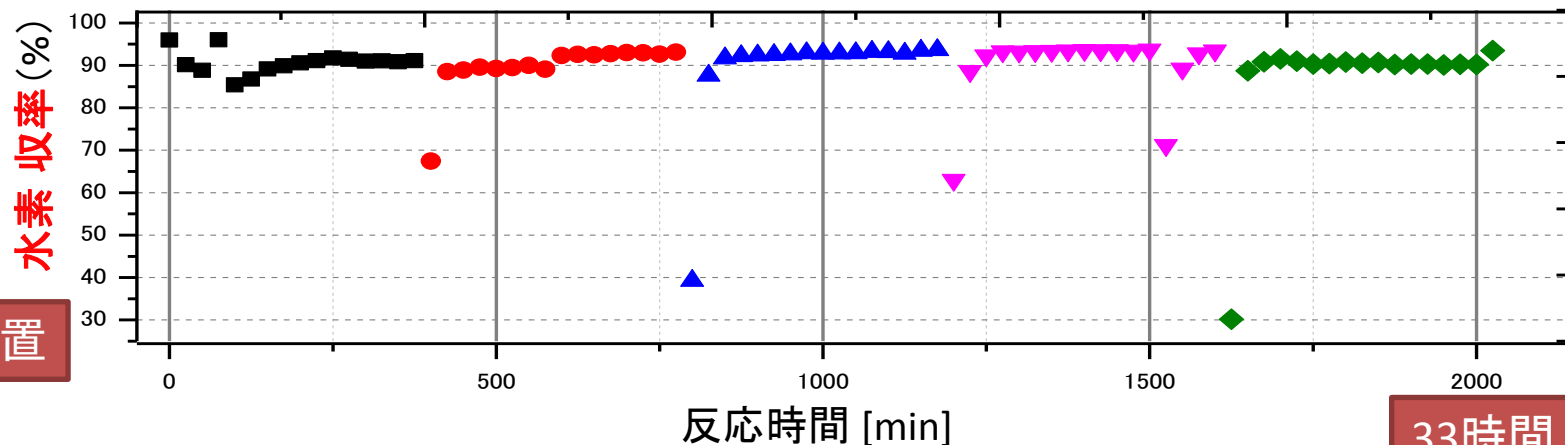
触媒反応に要するエネルギー



積層型配置

SiC
Ni+HZSM-5+Mo₂C
SiC と Ni を区分

Reaction Temp. : 650°C
CH₄ flow : 10mL/min



マイクロ波吸収－発熱性の高い物質を開発できれば、反応にかかる電気エネルギーを低減できる。(実用化の鍵)

触媒の性能 (マイクロ波加熱反応での比較; 本触媒の優位性)

これまでに公表されたマイクロ波加熱ーメタン直接分解の性能

reference	catalyst	Temperature range (°C)	VHSV [L/g h]	CH ₄ conversion [mol%]	
				5 min*	90 min*
This work	Ni+HZSM-5+ Mo ₂ C+SiC	550 (800)	0.18	75	75
Menéndez et al	Activated carbon	800	0.16–0.72	100–49	29–7
Kim et al	Activated carbon	750–900	15	14–2	3–0
Bai et al	Activated carbon	750–900	3	35–5	9–2.5
Muradov et al	Activated carbon	850	10	27–21	2–0.5
	Carbon black			6–1	3.5–0.5
Lee et al	Carbon black	750–1050	15	50–0	60–2
Bai et al	Carbon black	750–900	3	34–5	6–0

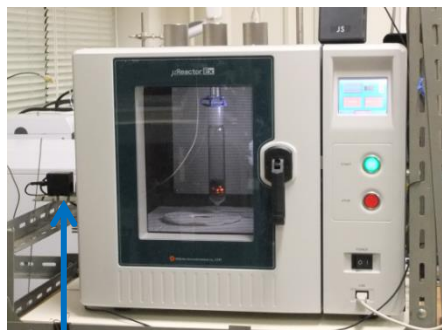
引用文献) J.A. Menéndez et al ,International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007)

マイクロ波加熱を適用しても触媒によっては早期に活性劣化が生じる。

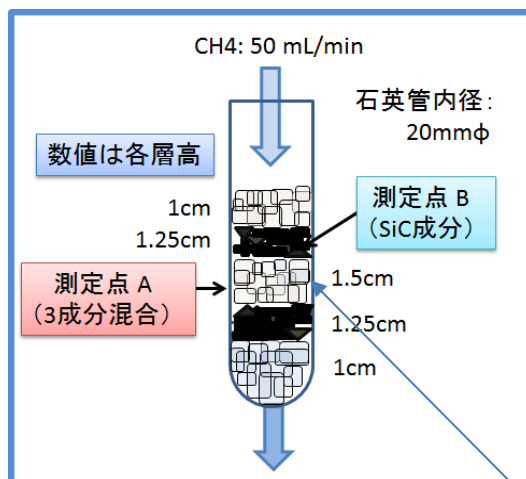
マイクロ波加熱－触媒反応 におけるハンドリングの問題

- メタン分解反応にかかるエネルギー
- メタン分解反応の活性劣化因子の制御

触媒温度計測点の影響 (水素収率への影響)



放射温度計(電力調整用)

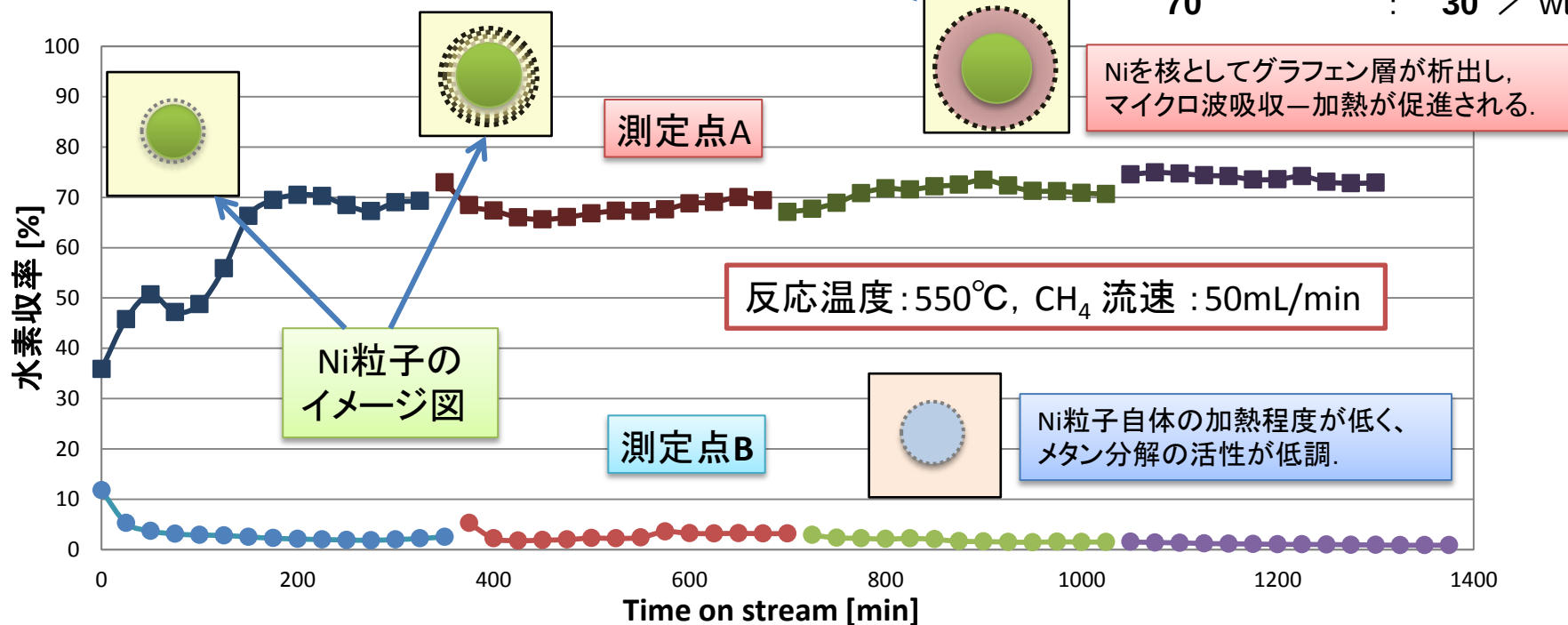


- 反応条件 —
- ・層高: 計6cm (各層高は左図に記載)
 - ・反応温度: 550°C
 - ・SV : 110.7 hr⁻¹
 - ・触媒重量 : 17.7 g

触媒: **Ni – HZSM-5 – Mo₂C** + **SiC**

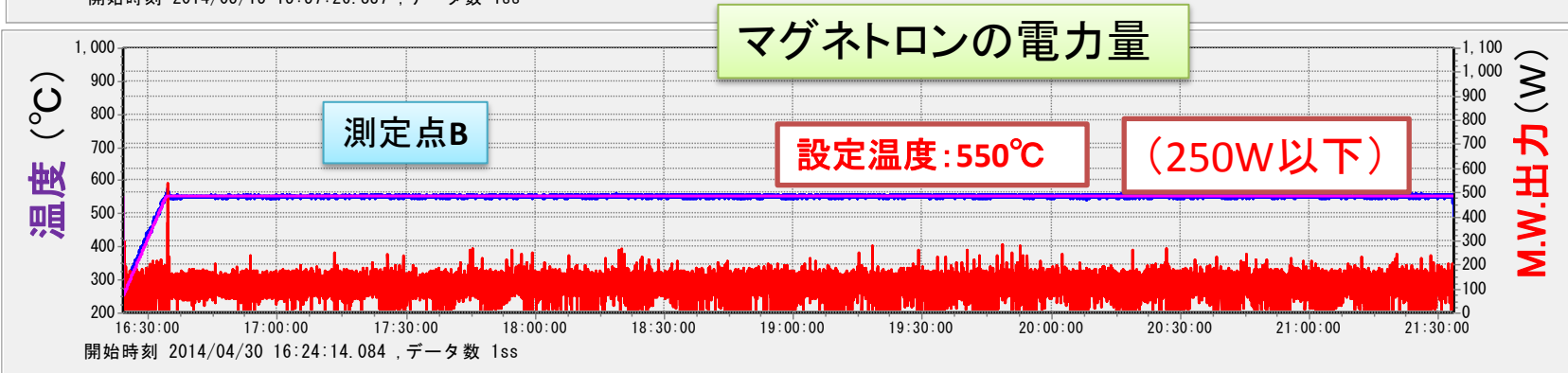
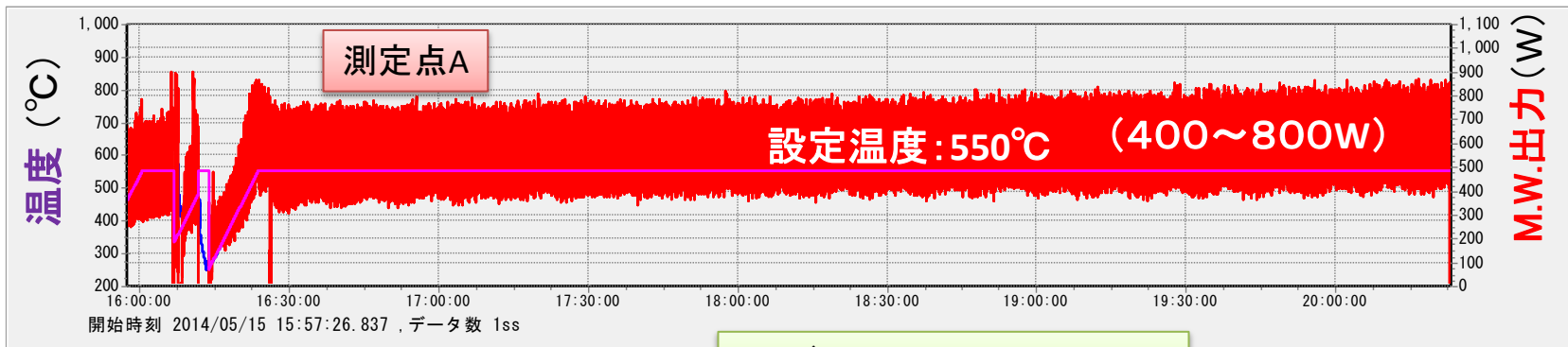
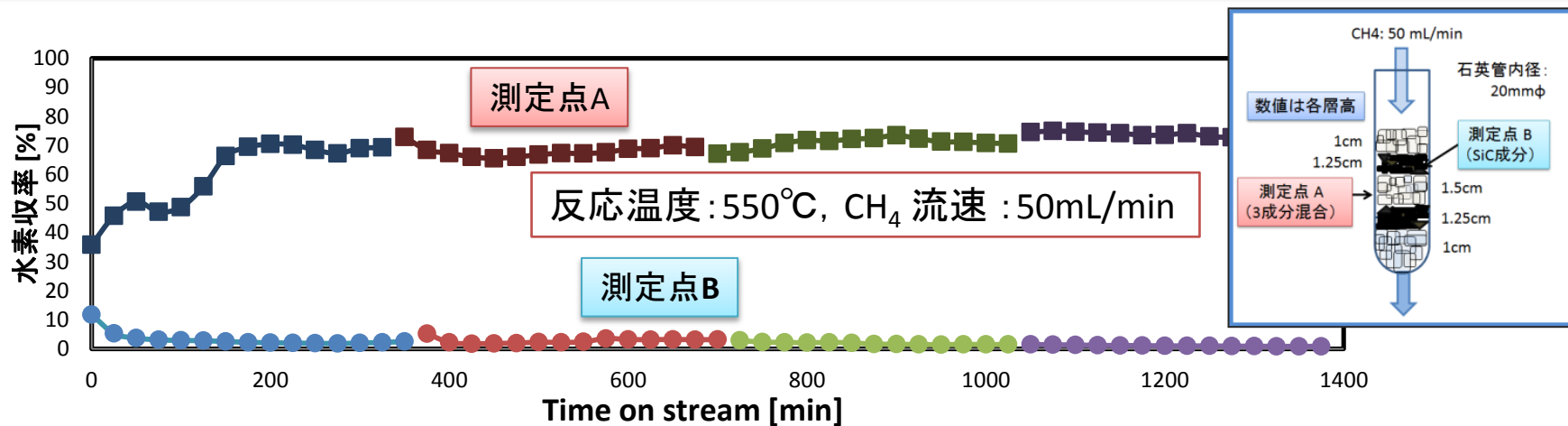
メタン分解成分 : サセプタ

70 : 30 / wt.比

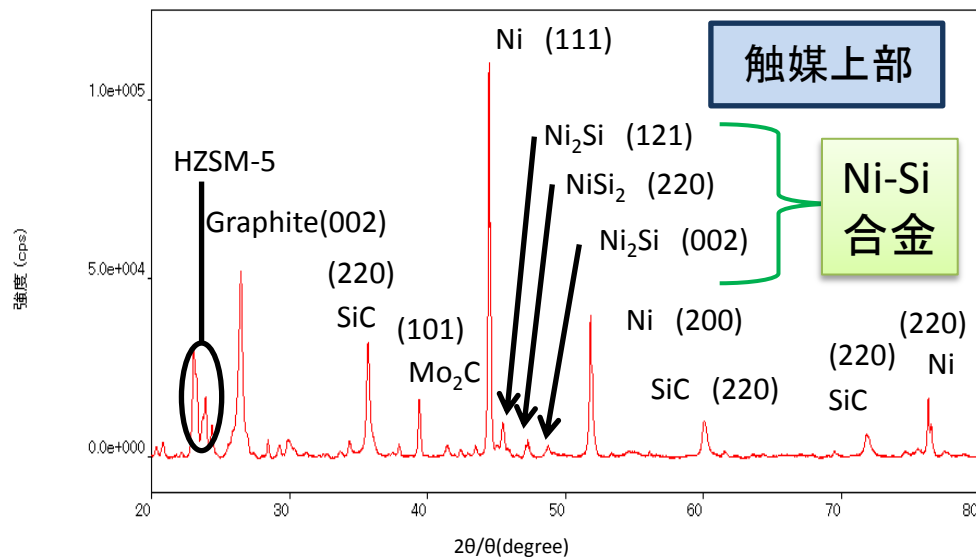
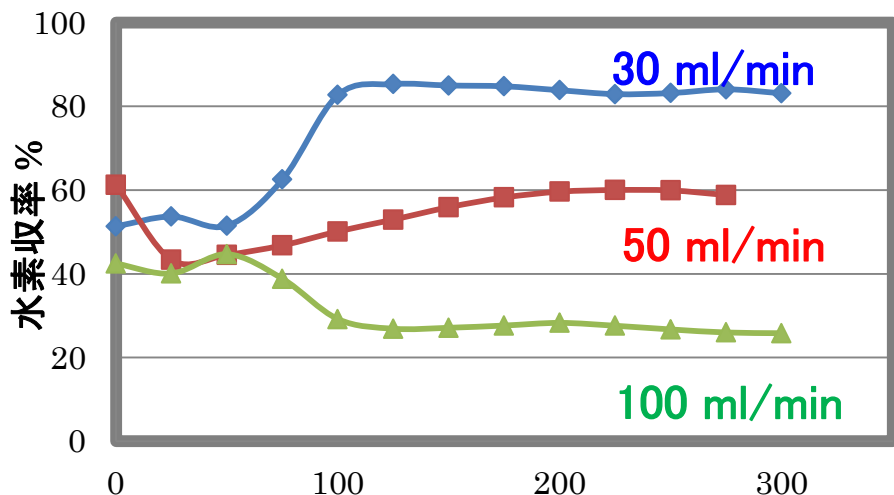


温度測定部位における水素収率の違い

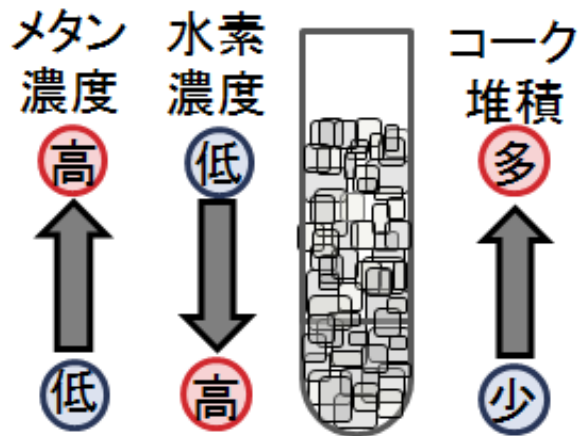
触媒温度計測位置の影響 (マグネトロン出力)



メタン流速の影響 (活性劣化因子の制御)



原料ガス(メタン)流量に対する水素収率 (反応温度: 550°C, 空間速度SV: 91.2~304.2)



マイクロ波吸収を妨害

流速 [ml/min]	合金形成	コーク析出
30	下部が顕著	上部と下部は同等
50	下部が顕著	上部が顕著
100	上部が顕著	上部が顕著

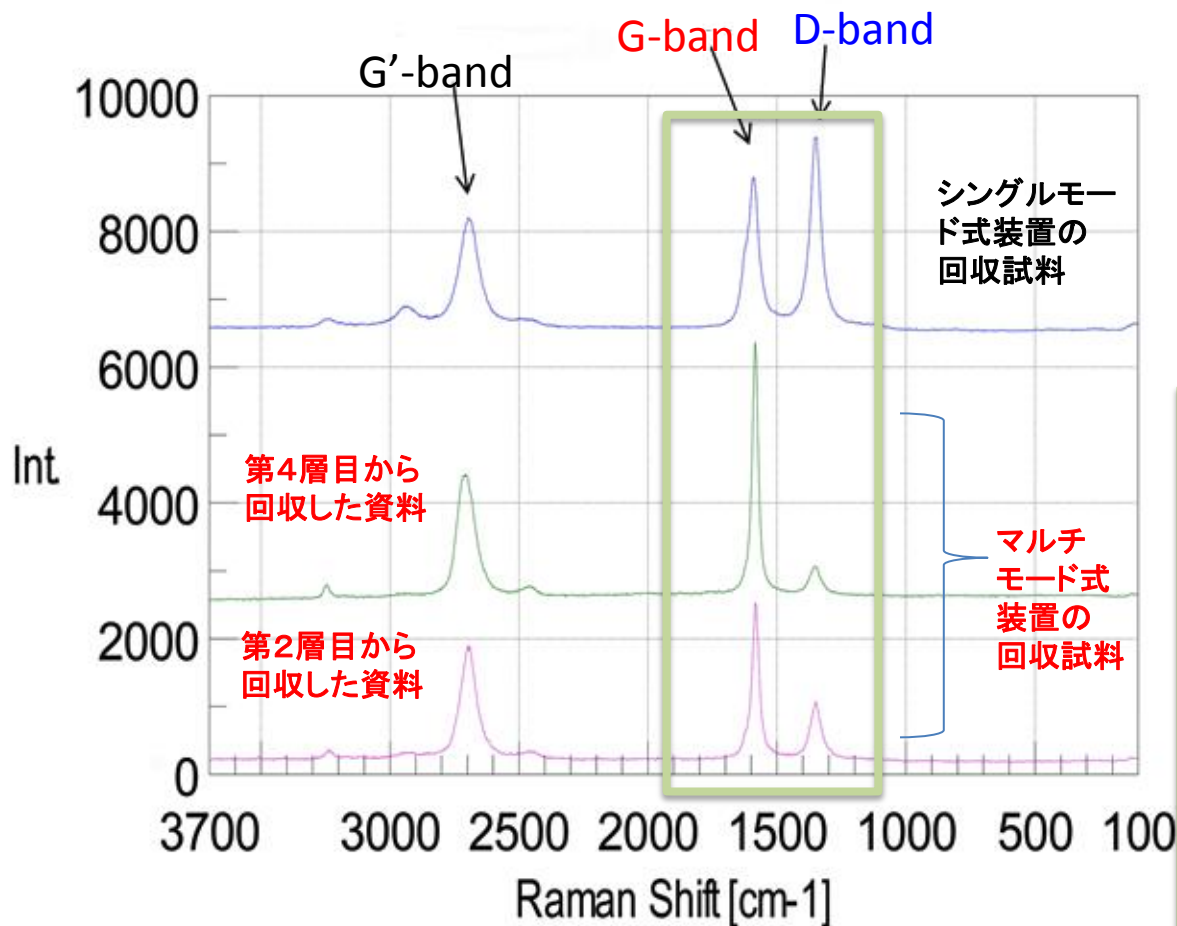
炭化水素(メタン)の流速や触媒との接触状況により、触媒の耐久性は左右される。

メタン副生炭素のクオリティと その応用

- メタン分解炭素のクオリティ
- メタン分解反応の活性劣化因子の制御

メタン分解炭素のクオリティ (ラマン分光分析)

G/D バンド比 : カーボン素材品質の目安

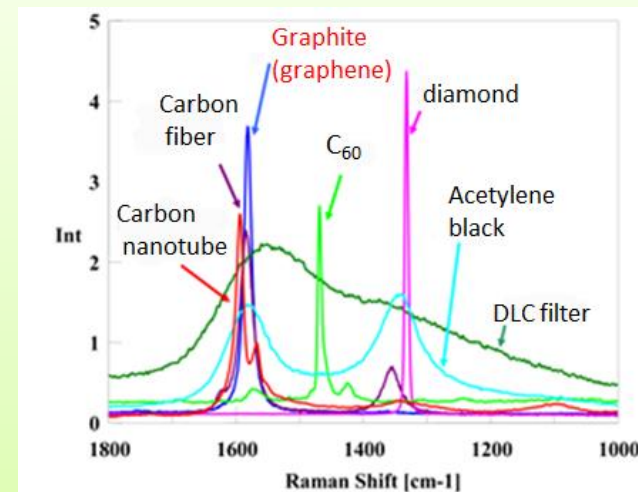


G/D比が高く, 高品位な炭素が得られる



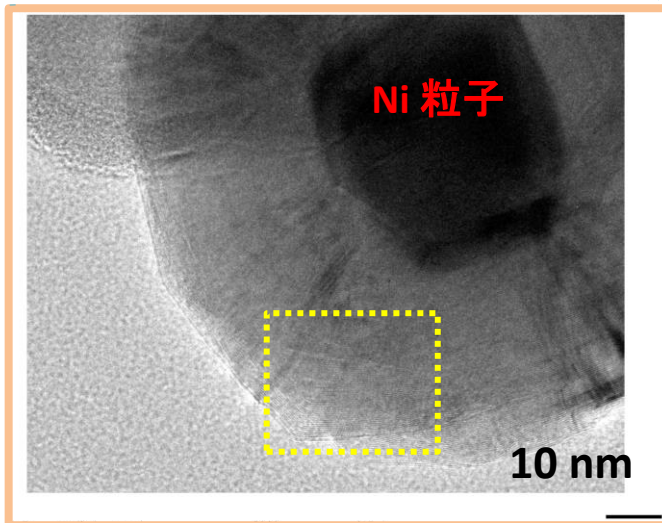
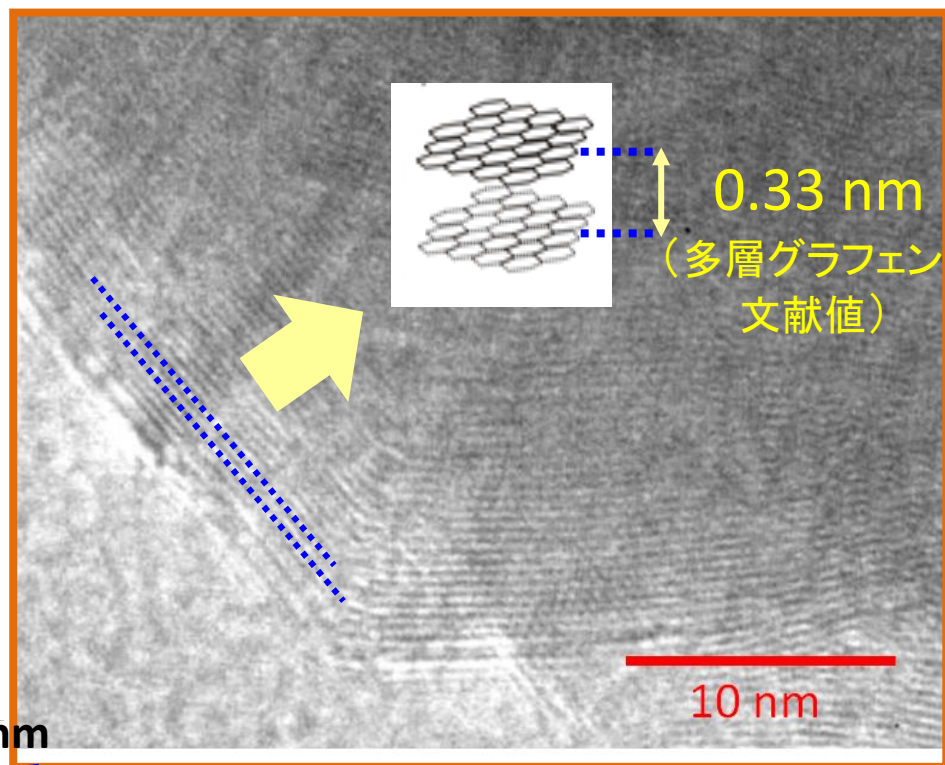
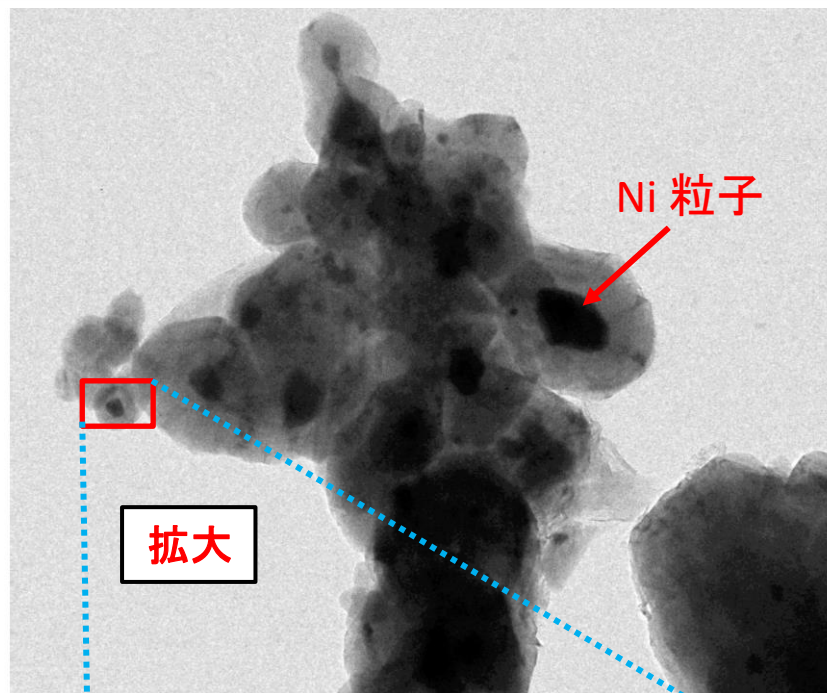
- 第1層 (SiC)
- 第2層 (HZSM-5 + Mo₂C + Ni)
- 第3層 (SiC)
- 第4層 (HZSM-5 + Mo₂C + Ni)
- 第5層 (SiC)

触媒充填の様子
(fresh catalyst)



種々のカーボン材料のラマンスペクトル

透過型電子顕微鏡(TEM)によるイメージ

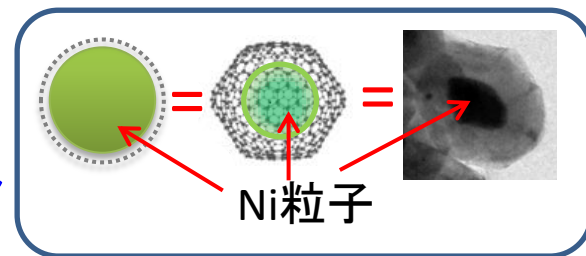


200 nm

グラファイト層 (層間) : 0.34 nm

カーボン層が成長

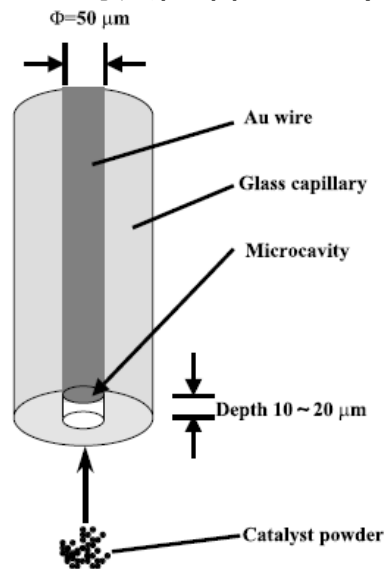
Ni 包含多層グラフェン



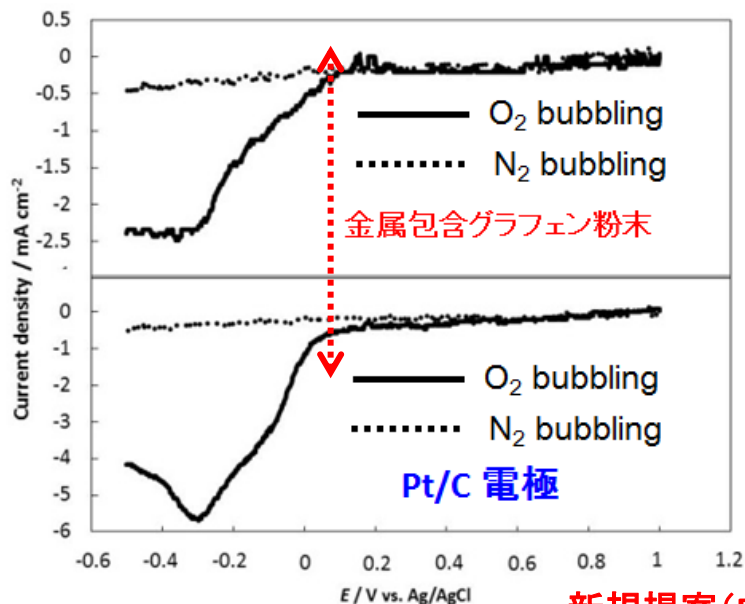
メタン分解炭素の応用 (白金代替電極材としての可能性)

【電気化学的計測】

試料(メタン分解炭素)をマイクロ電極に充填し、電位掃引法により酸素還元反応波形(電流-電位曲線)を計測した。対照試料として市販のPt/C(Pt=45.7wt%)でも同様に試験した。



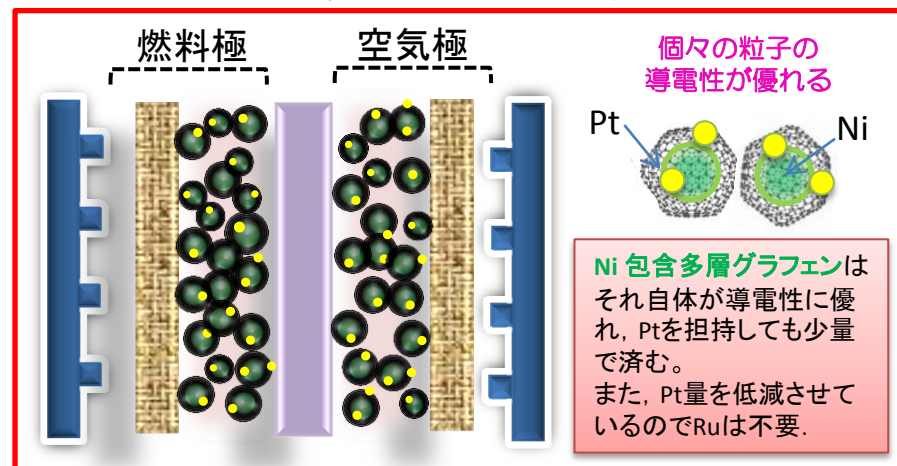
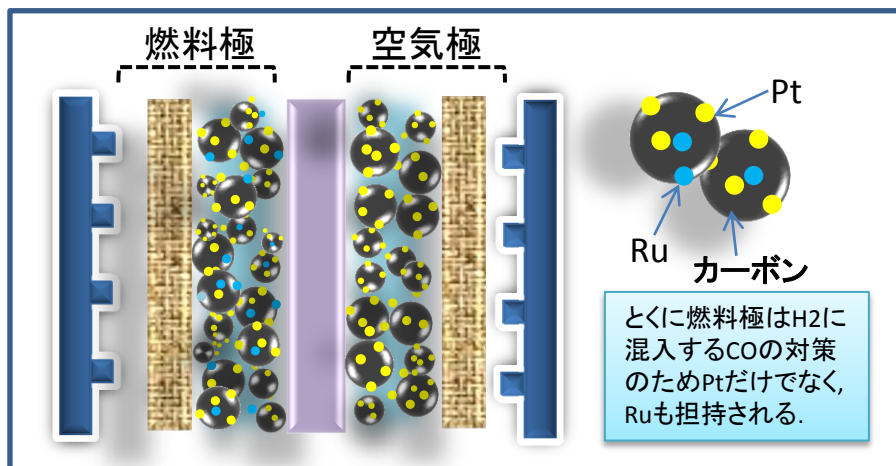
従来の燃料電池



Pt/Cと金属包含グラフェン試料は、ほぼ同じ電位で酸化還元反応が起ることを確認



新規提案(Pt量低減)燃料電池



企業様へのPRと期待すること（本技術の課題と特徴）

1. メタンの直接分解反応について、反応条件（メタン導入量・触媒の充填方法・触媒層温度の検出位置等）を変えて検討した結果、活性劣化因子の把握や対策ができつつあります。また、さまざまに条件を変えた場合でも、①COやCO₂はほとんど副生しない。②メタン分解で生じた炭素は触媒活性を妨げることはない。これらは一貫性があり、本技術最大の特長と言えます。（原理的には第3フェーズに相当する進度）
今後、実用化するためには、①単位時間当たりの炭化水素（メタンなど）の処理量を多くする。②反応コストを低減させるために、SiCよりもマイクロ波吸収や発熱性に優れたサセプター素材を開発する。③実際に天然ガスを供給し、本技術で得た水素を燃料電池に接続させて評価を行う、ことが必要です。
2. メタン分解による炭素は触媒に固定化され、とくに金属を核とした多層グラフェンを形成することが確認されました。この金属包含多層グラフェン自体も新規な炭素材として電極材、環境浄化材など様々な応用が期待できます。
3. マイクロ波加熱反応は、従来の触媒研究手法に加えてマイクロ波の特性（内部加熱特性、部分加熱特性、急速加熱特性等）を考慮する必要がありますが、既存反応には無い反応形態や新規構造体を見出せる可能性があります。特に炭素が関与する反応には有効と思われます。

本技術に関する知的財産権・連絡先

【触媒組成に関する特許】

- ・ 発明の名称： 水素製造装置および水素製造方法, 特願2013-150118 (出願日:2013年7月19日)
- ・ 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
- ・ 発明者 : 宮越 昭彦, 秋永 祐隆

【反応装置と触媒配置に関する特許】

- ・ 発明の名称： 水素製造装置および水素製造方法, 特願2013-175945 (出願日:2013年8月27日)
- ・ 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
- ・ 発明者 : 宮越 昭彦

【グラフェン製造装置に関する特許】

- ・ 発明の名称： グラフェン製造装置およびグラフェン製造方法, 特願2014-106497 (出願日:2014年5月22日)
- ・ 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
- ・ 発明者 : 宮越 昭彦

【グラフェン材料の電極材料としての応用に関する特許】

- ・ 発明の名称： グラフェンを含む複合構造体、および当該複合構造体を含む電極触媒, 特願2014-195207
- ・ 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構 (出願日:2014年9月26日)
- ・ 発明者 : 宮越 昭彦, 小寺 史浩

【水素製造装置および水素製造に関するPCT特許】

- ・ 発明の名称： 水素製造装置および水素製造方法, PCT/JP2014/004241 (出願日:2014年8月20日)
- ・ 出願人 : 独立行政法人国立高等専門学校機構
- ・ 発明者 : 宮越 昭彦

【お問い合わせ先】

- ・ 苫小牧工業高等専門学校 地域共同研究センター, 北海道地区産学官連携コーディネーター
土田 義之 TEL: 0144-67-8950, FAX: 0144-67-0814,
E-mail: tsuchida@office.tomakomai-ct.ac.jp