

## 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15日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560204

研究課題名（和文）多孔質の機能を活用した液体燃料からの水素のパッシブ生成

研究課題名（英文）Passive production of hydrogen from liquid fuel  
utilizing functions of porous material

研究代表者

奥山 邦人（OKUYAMA KUNITO）

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60204153

研究成果の概要（和文）：多孔質のもつ多様な機能(毛管給液機能、マイクロチャネル熱伝達機能、触媒担持機能)を利用して、一つの熱源からの熱のみにより液体燃料から水素を迅速に生成する方法を提案し、メタノールの分解反応系を例に、同方法が有効であることを実験により確認した。反応収率は多孔質内の反応を伴う熱・物質移動のモデル解析と一致した。実験と解析結果に基づき、反応収率と熱利用率を向上させるための指針を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：A novel method to produce hydrogen from liquid fuel using a porous material subjected to high rate heating from a single heat source has been proposed. Various functions of a porous material including liquid supply due to capillary suction, micro-channel heat transfer, and catalyst-supporting with a large surface area resulting from the micro-porous structure have been shown to be effective for the passive production of hydrogen from the decomposition reaction of methanol. Yield of the reaction agreed with the analytical prediction for the reaction process in the porous material. The parameters to dominate the yield and heat utilization efficiency have been revealed.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 2010年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 2011年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：液体燃料、水素生成、多孔質体、パッシブ法

## 1. 研究開始当初の背景

メタノールなどの液体燃料から300℃以下の比較的低い温度で水素を得るプロセスは、燃料電池のFuel Conditionerをはじめ、エネルギー変換システムの効率向上、廃熱回収などの観点から多くの研究がなされている。このプロセスには、通常、液体供給ポンプ、蒸発器、触媒反応器といった複数の機器が必要と

なるため、水素を迅速かつ安定して生成するための流量や加熱量の制御が複雑となり、また携帯機器用電源としての燃料電池に求められるような小型化が困難といった問題がある。従来の概念を排し、これらの機器の機能を簡単な構造体に一体化して、単純な制御により水素を効率よく迅速に発生させることのできる方法が望まれている。

本研究代表者らはこれまで、Waynerらが1973年に提案した多孔質体を利用した高性能冷却技術「Inverted meniscus type evaporator」[参考文献1]の着眼点を変え、加熱に対するメニスカス部の高速蒸発応答性、並びにメニスカスの後退により形成する乾燥部内の良好なマイクロチャンネル熱伝達を利用して、室温の水から数百℃の水蒸気を僅か数秒で安定して生成できることを実証し、単一多孔質体という簡単な構造で、90%以上の熱利用効率を得られるパッシブ型の過熱水蒸気生成装置を実現した。[参考文献2, 3]

上述の系をさらに発展させ、触媒を担持させた多孔質体に液体燃料を含ませ表面を加熱すれば、燃料は直ちに気化し、乾燥部で反応温度まで速やかに過熱され、分解反応を生じて水素を含むガスを生じるものと考えられる。蒸発・反応により消費された分の液体燃料は加熱面とは反対側から毛管力で補給されるためポンプは不要で、装置は構造が簡単、かつ多孔質内に拡散した熱は加熱面まで供給される液の予熱に利用され、過熱水蒸気の場合と同様、熱利用効率の高いパッシブな水素発生装置が構成できる可能性がある。

予備実験として、一辺50mmの市販の断熱煉瓦の中央に直径約10mmの穴を設け、触媒(白金)を担持させてニクロム線のコイルを穴の内面に接するよう配置し、多孔体にメタノールを含浸させてからコイルを通電加熱したところ、分解反応により約300℃の水素と一酸化炭素の混合ガスが約60%の熱利用効率で発生することを確認した。[参考文献4]

なお、液体燃料からの水素発生装置については、携帯用機器電源としての燃料電池用など小型化の技術が、近年、多数開発・提案されている。しかしこれらは、積層型などによりコンパクト化し、熱利用効率も向上させようとしているものの、給液ポンプ、蒸発器、反応器を順に接続してシステムを構成する(動力の必要なアクティブ型)という点で、従来の化学プラントのそれと基本的に変わりはない。小型化、高効率化、省エネルギー化のいずれも、技術のブレークスルーのポイントは、単純な構造・材料の装置で、如何に熱流体の本来持っている高い機能を引き出し、それを活用するかということと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、液体燃料を含浸させた触媒担持多孔質体を表面から加熱し、内部に形成する気相部と液相部それぞれに誘起される熱流とこれに対向する物質流れを利用して、水素

を発生させるパッシブ生成法を提案し、その有効性を明らかにしようとするもので、具体的には多孔質の特性から発現する、

- ① 毛管力による自動給液
- ② 細孔内流れのマイクロチャンネル熱伝達による液体の高効率予熱
- ③ 細孔内の膨大な数のメニスカス部の液膜蒸発による迅速な気化
- ④ 細孔内流れのマイクロチャンネル熱伝達による蒸気の高効率過熱
- ⑤ 細孔に担持した触媒の膨大な表面積と細孔内流れによる高効率触媒反応
- ⑥ 放熱が最小に抑制されながら①～⑤がパッシブに進行するプロセス

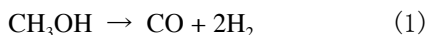
といった熱流体機能を利用して液体燃料から水素を効率よく発生させようとするものである。

この水素生成法では、液体の供給、予熱、蒸発、過熱、反応といった性質の異なるプロセスを一個の熱源からの熱のみによりすべて多孔質体内で行うため、反応収率、熱利用効率及び迅速性は、多孔質材の特性(材質、平均細孔径、気孔率、細孔径分布などのマイクロ構造)だけでなく、多孔質体のマクロな構造に依るところが大きいことが容易に想像される。本研究では、これらの影響について、メタノールの分解反応系を例として、実験及び反応プロセスのモデル解析により検討し、高い反応収率、熱利用効率、及び迅速な起動・停止応答性を有する高性能な水素生成法を実現するための学術的な指針を得ることを目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

図1に実験装置の概略を示す。一辺50mmの耐火断熱煉瓦ブロック(日本工業規格C1, 主成分SiO<sub>2</sub>:55%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:41%, 平均細孔径49 μm, モード径18 μm, 気孔率55.6%, 熱伝導率0.44W/(m・K))の中央に設けた直径20mmの貫通孔に、内径8mm、肉厚2mm、長さ45mmのC1製多孔質円管(触媒反応部)が同一軸上に配置されている。円管の一端はステンレス鋼(SUS)製ノズルプレートの背面にノズルと同一軸となるようにセラミック系接着剤で固定され、他端は同接着剤により漏れが生じないよう閉じられる。さらにブロックのノズルプレートと反対側の孔出口には漏れが生じないよう平面プレート(SUS)が接着されている。多孔質円管には触媒である白金(0.1g)が一様に担持され、管内面に接するようコイルヒータ(カンタル線, 直径0.5mm, 長さ1m)が設置されている。皿に注いだ室温の試

験液(メタノール)にガーゼで巻いたC1ブロックの底部を浸して液をブロック全体に十分含浸させた後、コイルを通电発熱させることにより円管を加熱した。メタノールは、円管から隙間を介して多孔質ブロックに達した熱により蒸発し、管外面から円管内に流入する。メタノール蒸気は多孔質管の細孔部を流れながら加熱され、触媒により式(1)の反応を生じて水素と一酸化炭素に分解する。



これらの気体は円管内面から管内に流出し、さらにノズルから系外に流出する。ヒータによる加熱量はコイル両端間電位差と電流から求められる。発生した気体の温度 $T_v$ の時間変化をノズル出口に設置した直径0.1mmのクロメル-アルメル素線熱電対を用いて測定し、また多孔質円管温度 $T_1$ 及びブロックの孔内面から深さ3mmの位置の温度 $T_2$ を熱電対によりそれぞれ測定する。生成気体は、凝縮器により未反応分のメタノールを除去した後、非凝縮性成分のみの生成速度を浮子式流量計により測定し、組成はTCD型ガスクロマトグラフにより分析する。

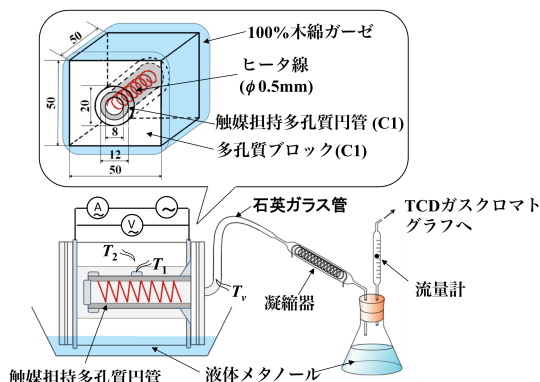


図1 実験装置

#### 4. 研究成果

図2は、加熱量100Wにおける、加熱開始後の多孔質円管(触媒反応部)と多孔質ブロック(液供給部)の各温度並びに非凝縮性気体の生成速度の時間変化を示す。触媒反応部の温度は、加熱開始後、メタノールの飽和温度(63.5°C)に達した後、490°Cまで一気に上昇し、ガスの生成速度は加熱開始後1分で約1200ml/minに達した。その後生成速度はやや減少するが、15分後においても900ml/minのガス生成が続いた。非凝縮性気体の成分は、ほぼ式(1)の化学量論比の水素と一酸化炭素

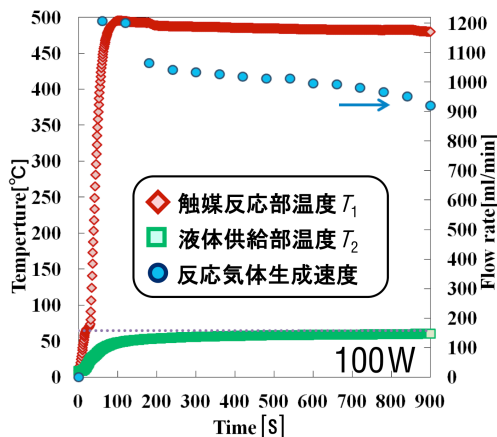


図2 加熱開始後の反応ガスの生成速度と反応器内の温度変化(加熱量100W)

であった。一方、液供給部の温度は、加熱開始後緩やかに上昇するものの、メタノールの飽和温度以上には上昇しなかった。生成したメタノール蒸気のうち式(1)の反応を生じた分への熱利用効率は67%、また転化率は44%であった。迅速な応答性は、触媒反応部が加熱前から液を含んでおらず、乾燥していて熱容量が小さいこと、触媒反応部(多孔質円管)外面から隙間を介して液供給部(多孔質ブロック)に達した熱により蒸気が速やかに生成し、温度の上昇した反応部に流入したことによるものと考えられる。

触媒反応部における反応過程を理論モデルにより解析した。図3に示すように、メタノール蒸気は厚さ $L$ の触媒層左面(多孔質管外面面、面積 $A$ )から流入し、右面(多孔質管内面)から流入する熱量 $Q$ により加熱されながら触媒により分解反応を生じつつ右面から生成ガスとともに流出する。定常状態、熱・物質の流れは管壁厚さ方向一次元と仮定すると、多孔質固体の熱収支式、細孔を流れる流体の熱収支式、メタノールの物質収支式は、それぞれ以下のように表される。

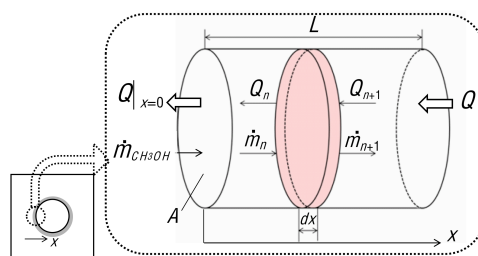


図3 触媒反応部(多孔質体)における反応・熱・物質移動過程のモデル

$$-A \frac{d}{dx} \left( -k_s \frac{dT_s}{dx} \right) = A \cdot r \cdot \Delta H_r + \frac{dA_p}{dx} \bar{h} (T_s(x) - T_v(x)) \quad (2)$$

$$\frac{dA_p}{dx} \bar{h} (T_s(x) - T_v(x)) = c_p \dot{m} \frac{dT_v}{dx} \quad (3)$$

$$\frac{d\dot{m}_{CH_3OH}}{dx} = -A \cdot r \cdot M_{CH_3OH} \quad (4)$$

ここで、 $A$ :触媒層流路の断面積、 $x$ :メタノールの流れ方向にとった座標、 $k_s$ :固体の熱伝導率、 $T_s(x)$ :固体の温度、 $\Delta H_r$ :反応熱、 $A_p$ :多孔質体の細孔面積、 $\bar{h}$ :細孔内平均熱伝達率、 $T_v(x)$ :蒸気温度、 $c_p$ :混合ガスの定圧比熱、 $\dot{m}$ :混合ガスの質量流量、 $M$ :分子量である。反応速度 $r$ はアレニウスの式  $r(\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})) = a \cdot \exp(-E/(RT))$  で表されるものとする。細孔内のマイクロチャンネル熱伝達率は非常に大きいことから、位置 $x$ における多孔質温度 $T_s(x)$ と蒸気温度 $T_v(x)$ は等しいと見なせるとし、また多孔質管外表面に達する熱量( $Q(x=0)$ )は液体メタノールからの蒸気の生成に消費される(その蒸気はすべて触媒層に流入する)ものとする、触媒層入口( $x=0$ )におけるメタノール蒸気温度 $T_{v0}$ 及びヒータによる加熱量 $Q_{(x=L)}$ の条件を与えることにより、触媒層内の温度及びメタノール転化率の分布を計算から求めることができる。なお、触媒活性のデータ(頻度因子 $a$ と活性化エネルギー $E$ )については、市販の粒状触媒の計測値に等しい(単位幾何学表面積当たり)ものと仮定した。

図4は、解析モデルによる触媒層内の温度及びメタノール転化率の計算例(加熱量50W

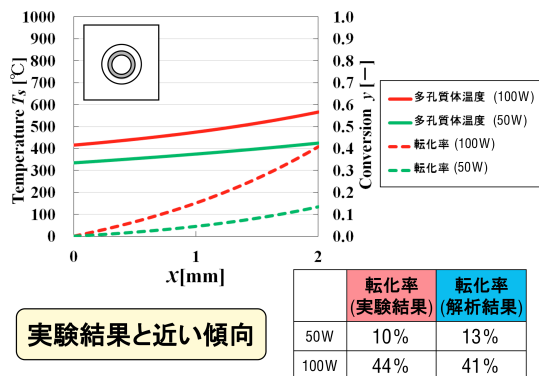


図4 解析モデルによる計算結果

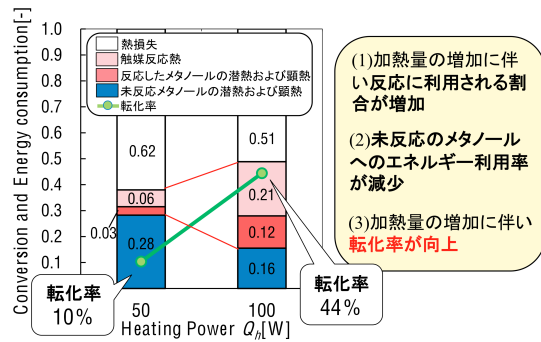


図5 加熱量に対する熱の利用割合 (実験結果)

と100W)を示す。計算では、まず、メタノール蒸気の入口( $x=0$ )温度(=多孔質温度)を適当な値に仮定して式(2)~(4)を解き、触媒層の平均温度が実験における計測値に等しくなるまで繰り返し計算した。加熱量が100Wの場合、触媒層の平均温度を490℃とし、出口( $L=2\text{mm}$ )における転化率は41%となって実験に近い値が得られた。

図5は、実験における加熱量に対する熱の利用割合を示す。ヒータで加えた熱量は、①液体を飽和温度まで加熱するための顕熱、②飽和液を蒸気にするための潜熱、③蒸気を反応温度まで昇温するための顕熱、さらに反応した分については④反応熱、そして⑤系外に漏れ出て熱損失となる分に分配される。①~③については、反応したメタノール分と未反応のまま系外に流出するメタノール蒸気分に分けられる。加熱量を増加させると反応収率が顕著に増加することが図4からわかるが、図5から、反応に利用される熱量の割合も顕著に増加し、未反応分のメタノールに消費される熱の割合が大幅に減少すること、さらに熱損失も減少することがわかる。

以上の結果から、さらに大きな反応収率を得るには、例えば触媒層厚さを大きくすることなどが考えられるが、その場合、多孔質円管を通過するガスの圧力損失と多孔質ブロックに液体を供給する毛管圧力のバランスについても考慮する必要がある。いずれにしても、このようなモデルを指針(出発点)として、より合理的な装置の設計が可能になるものと考えられる。

なお、上述の方法は、メタノールの分解反応だけでなく、化学量論的に水素収率のより高い水蒸気改質反応にも適用できるものであり、さらに様々な液体原料からガス生成物を得ようとする多くの反応系に適用

可能と考えられる。また、熱の供給方法についても、リブ付き伝熱管を多孔質体の孔に挿入してリブが孔内面に接触するように配置し、工場廃液、排ガスなどを管内に流すことで、これらを熱源として水素のような付加価値の高い物質を無動力で生産できる技術への応用も可能と考えられる。それらの意味において、超小型反応器や省エネルギーシステムへの応用展開が期待できる。

#### 参考文献

- [1] R.J. Raiff and P.C. Wayner, Jr., Evaporation from a porous flow control element on a porous heat source, Int.J. Heat Mass Transfer, Vol. 16, (1973), pp. 1919-1929.
- [2] 奥山邦人, 森昌司, 水蒸気発生装置及び水蒸気発生方法, 特願 2006-037299.
- [3] 森昌司, 奥山邦人, 含水多孔質を用いた過熱水蒸気の急速生成, Thermal Science and Engineering, Vol.15, (2007), pp.39-42.
- [4] 奥山邦人, 森昌司, 田中美香子, 水素生成装置及び水素生成方法, 特願 2008-208075.

#### 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)

[学会発表] (計2件)

- ① 奥山邦人, 多孔質の機能を活用した液体メタノールからの水素の迅速生成, 化学工学会第77年会講演会, 2012年3月15日, 工学院大学.
- ② 奥山邦人, 多孔質の機能を活用した液体メタノールからの水素のパッシブ生成, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2011, 2011年10月30日, 静岡大学.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 水素生成装置及び水素生成方法  
発明者: 奥山邦人, 森昌司, 田中美香子,  
辻文雄  
権利者: 横浜国立大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2012-28411  
出願年月日: 24年2月13日  
国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥山 邦人 (OKUYAMA KUNITO)  
横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号: 60204153

- (2) 研究分担者  
なし
- (3) 連携研究者  
なし