

マイクロ構造化触媒反応器による水素製造に関する研究

鎌 田 佳 之

要 旨

マイクロリアクターの水素製造システムを搭載した小型燃料電池は、将来のモバイル機器用電源としても大いに期待されている。そのため、最近の多様化するノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器の普及を考えると、燃料電池本体と同時に高性能な改質器の研究開発は是非とも必要である。本論文では、小型燃料電池のための改質システムをマイクロリアクターで構築することで、高性能な水素製造システムの開発を目指した。具体的には、マイクロリアクターの母材に微小な内径をもつチューブ状 Al 管を採用し、その内壁面上に簡便な操作で均一な成分の付着が可能な無電解めっき法を用いて銅や Pd 成分を付着させたマイクロ構造化触媒の創出を試みた。そして調製した触媒の SEM や EDX などによる触媒層の物性測定や、メタノールの水蒸気改質反応の性能評価について検討した。その際に反応前の前処理条件や調製条件の変化、あるいはチャンネル長さを変化させたときの水蒸気改質特性について詳しく調査した。メタノールの水蒸気改質反応は、大きな吸熱を伴う反応である。この反応熱を補うために、調製した触媒の外壁面上に燃焼反応用の白金系の触媒成分を付着させ、伝導伝熱による外部加熱を組み合わせた燃焼加熱型マイクロ改質器の製作も行なった。そして製作したマイクロ改質器の水素製造特性について詳細な検討を加えた。以下に各章の概略を示す。

第 1 章では、緒論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、微小な内径をもつチューブ状 Al 管の内壁面上に無電解めっきによってマイクロ構造化銅系触媒を創出した。そして調製した触媒の物性測定や、種々の反応条件によるメタノール改質特性の性能評価を行なった。調製したマイクロ構造化銅系触媒の内壁面上には、膜厚約 100 μm で起伏に富んだ表面と良好な密着性をもつ触媒層が形成した。調製した触媒のメタノールの水蒸気改質特性は、反応前に触媒を酸化処理することで、また亜鉛置換のめっき浴温度を高くすることやチャンネル長さを長くすることで改質特性が向上した。経時変化特性の結果から、触媒劣化後に酸化処理を施すことで初期活性に回復し、さらにこの酸化処理による活性の回復は繰り返して起こることも明らかになった。

第 3 章では、第 2 章で調製したマイクロ構造化銅系触媒の外壁面上に燃焼反応用の触媒成分を付着させ、燃焼反応と組み合わせた燃焼加熱型の銅系マイクロ改質器を製作した。そして、そのメタノール改質特性や経時変化特性を検討した。製作した銅系マイクロ改質器は、外管側からの燃焼エネルギーによって内管側の改質反応のための十分な熱エネルギーが得られた。またメタノール供給量を増やすことで、燃焼反応で使用した水素量 (40 ml/min) 以上の水素 (最大約 110 ml/min) を生成した。しかし、外管側からの過剰な燃焼エネルギーの供給は、内管側の銅系触媒の劣化を促進した。

学位記番号と学位：博第 39 号，博士（工学）

授与年月日：平成 20 年 3 月 20 日

授与時の所属：大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程

第 4 章では、第 3 章で製作した改質器の耐久性をさらに向上させることを目的に、Al 管の内壁面上に無電解めっきによってマイクロ構造化 Pd-Zn 系触媒を創出した。そして調製した触媒の物性測定や、種々の反応条件によるメタノール改質特性の性能評価について行なった。調製したマイクロ構造化銅系触媒の内壁面上には、膜厚約 150 μm で起伏に富んだ表面と良好な密着性をもつ触媒層が形成した。反応試験の結果から、亜鉛のめっき時間を長くすることで活性が向上し、改質反応の選択性も向上した。前処理条件の変化が改質特性に大きく影響し、還元処理と酸化処理を連続で施すことで触媒の改質特性は高い値を示した。さらに経時変化の結果から、7,200 分経過後も触媒の劣化が小さく、良好な耐久性を有していることが明らかとなった。

第 5 章では、第 4 章で調製したマイクロ構造化 Pd-Zn 系触媒の外壁面上に燃焼反応用の触媒成分を付着させ、燃焼加熱型の Pd-Zn 系マイクロ改質器を製作した。そして、そのメタノール改質特性や、経時変化特性について検討した。またリフォーマーの伝熱特性についての検討も加えた。製作した燃焼加熱タイプの Pd-Zn 系マイクロ改質器は、外管側の燃焼反応用の水素量を増やすことで、内管側の改質反応のための十分な熱エネルギーが得られた。そして、燃焼反応と組み合わせることで転化率が大きく向上し、メタノール供給量を調整することで燃焼反応に使用した水素量を上回る水素量が得られた。伝熱特性の評価から、この改質器は外管側からの燃焼エネルギーを内管側の改質反応場に効率的に供給していることが示唆された。さらにこの改質器の経時変化特性は、燃焼反応と組み合わせても急激な活性の低下がなく、比較的良好な耐久性を示した。また触媒が劣化しても酸化処理を施すことで活性が向上することも明らかとなった。このような結果は、製作した燃焼加熱タイプの Pd-Zn 系マイクロ改質器が小型燃料電池のための水素製造用改質器として十分に成り得ることを示唆している。

第 6 章は、本論文の総括である。

主指導教員 野田英彦

A study on hydrogen production system constructed by microstructured catalytic reactor Doctor Course in Mechanical Engineering Systems

Yoshiyuki KAMATA

Abstract

A compact fuel cell power generation system equipped with a micro hydrogen production system is expected to be used as a power source for a wide variety of electronic devices. It is a typical example to apply such a system to some mobile machines, such as a laptop computer and a portable telephone. To this end, there is an urgent need to develop high performance micro-type reformers and CO shift converters. The purpose of this study is to develop a high performance hydrogen production system for a compact fuel cell with the concept of microreactor. Assuming an aluminum tube with an inner diameter of micrometer order to be a microchannel, a copper-based and Pd-Zn based catalytic layers were prepared on the inside wall of aluminum tube by electroless plating. The physicochemical properties of the catalytic channel prepared were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD), and its catalytic properties for methanol steam reforming were also examined. In addition, the effects of changes in the physicochemical properties of the plated layer on reforming performance were examined as well as durability change with time. The reforming involves a relatively large amount of endothermic energy. So as to enhance the reaction efficiency and the application of this reformer, the combination system, in which reforming and combustion reactions were simultaneously conducted through the channel wall, was designed and constructed by using the electroless plating. And then, its reforming performance was investigated from a viewpoint of hydrogen fuel cells. The following present the summary of each chapter of this thesis.

Chapter 1 described the introduction and a brief summary of this thesis.

The purpose of Chapter 2 was to prepare the microstructured copper-based catalyst on the inner wall of the aluminum tube using an electroless plating technique for steam reforming of methanol. The catalyst included copper-based component was prepared on the inner wall of aluminum tube with micron-order diameter by electroless plating. The undulating porous deposits were formed evenly all over the inner surface and were formed in tight contact with the inner surface, which was about 100 μm thick. The methanol reforming characteristics of the prepared microstructured catalyst, which was oxidized in an air stream prior to the reaction, exhibited high catalytic activity. The reforming performance of the prepared catalyst considerably varied by channel length. These results indicated that the prepared catalyst

is still more suitable for practical use. The degree of deterioration of the oxidized catalyst was smaller than a normal copper-based catalyst, besides the catalyst restored its initial activity by reoxidation after it deteriorated. The restoration to the initial activity by oxidation occurred many times.

The purpose of Chapter 3 was to construct a microtube-type copper-based reformer combined with a combustion system was constructed by electroless plating, in which methanol reforming took place inside of the wall and hydrogen combustion outside. Its reforming performance was made much progress for supplying the sufficient reforming energy from the combustion side. The produced hydrogen (maximum about 110 ml/min) was exceeded the amount of hydrogen consumed in the combustion (40 ml/min). But the excessive combustion energy caused a quickly deterioration of reforming catalyst on the inside wall.

The purpose of Chapter 4 was to prepare the microstructured Pd-Zn based catalyst on the inner wall of the aluminum tube using electroless plating for steam reforming of methanol. The catalyst included Pd-Zn based components was prepared on the inner wall of aluminum tube with micron-order diameter. The undulating porous deposits were formed evenly all over the inner surface and were formed in tight contact with the inner surface, of which thickness was about 150 μm . The reforming performance of the prepared catalyst considerably varied by the zinc plating condition. When the catalyst was reduced and subsequently oxidized prior to the reaction, its reforming property exhibited high activity and high selectivity. In addition, the degree of deterioration of the catalyst was small even after 7,200 min.

The purpose of Chapter 5 was to construct a microtube-type Pd-Zn based reformer combined with a combustion system was constructed, in which methanol reforming took place inside of the wall and hydrogen combustion outside. Its reforming performance was made much progress for supplying the sufficient reforming energy from the combustion side. The produced hydrogen was exceeded the amount of hydrogen consumed in the combustion side. From a result of measurement of heat transfer characteristic, the constructed system was thought that the exothermic energy from the combustion side was effectively supplied to the reforming side by conductional heat transfer through the tube wall. In addition, the degree of deterioration of the prepared catalyst was small, besides the catalyst restored its initial activity by reoxidation after it deteriorated. The constructed reforming system had an advantage for practical applying in a reformer for producing hydrogen for some compact fuel cells.

Chapter 6 summarized the conclusion of this thesis.

Professor (Chairperson) Hidehiko NODA