

マイクロ波加熱によるエタノール水溶液からの水素発生装置の試作

Prototype Production of Hydrogen Generator from Ethanol Aqueous Solution Using Microwave Heating

浦山 健一朗 佐藤 治 大西 喬之
Kenichiro Urayama Osamu Sato Takayuki Onishi

要 旨

当社は、バイオマス燃料として社会に広く普及しているエタノール水溶液を水蒸気改質¹することにより、水素ガスを発生させる装置の試作および運転検証を行った。水素の発生過程における省エネルギー効果を高めるため、エネルギー消費量の高い水蒸気改質工程にはマイクロ波加熱方式を採用した。エタノール水溶液から水素を発生させる過程において、水素と同時に一酸化炭素が発生することが避けられず、これは固体高分子燃料電池（以下PEFC²）の著しい性能低下を引き起こすため、本装置の実用化に向けて一酸化炭素濃度の低減が必須であった。また装置における化学反応の効率向上や装置の起動の高速化を始めとする様々な課題が存在していた。当社は、これらの課題を解決するための装置を試作し、最適化することにより課題解決を図った。試作した水素発生装置には水素精製器を統合させてシステム化を図り、精製された水素の量および装置の運転に係る消費電力を可視化した。当社が実施した本装置の試作および評価の内容について以下に紹介する。

Abstract

JRC has developed a prototype hydrogen gas generator by steam reforming an ethanol aqueous solution, which is widely used in society as a biomass fuel, and verified its operation. To increase the energy-saving effect during the hydrogen generation process, a microwave heating method was adopted for the steam reforming process, which consumes a lot of energy. In the process of generating hydrogen from an ethanol aqueous solution, it is unavoidable that carbon monoxide is generated at the same time as hydrogen, which causes a significant decrease in the performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC, hereafter), so it was essential to reduce the carbon monoxide concentration for the practical application of this device. Moreover, there were various issues to be addressed, including improving the efficiency of chemical reactions in the device and speeding up the start-up of the device. JRC has attempted to solve these issues by prototyping and optimizing devices to solve these issues. The prototype hydrogen generator was integrated with a hydrogen purifier to create a system, and the amount of purified hydrogen and power consumption for the operation of the device were visualized. The following is a description of the prototype and evaluation of this device conducted by JRC.

1. まえがき

国連気候変動枠組み条約第26回締約国会議（COP26）にて、国際計画が発表されたグラスゴブレイクスルー⁽¹⁾の五つの目標のうち、水素に関して「2030年までに再生可能で低炭素かつ安価な水素が世界的に入手可能となる」という目標が掲げられたことなどを契機に世界各国で水素戦略が策定されている。

その中で世界に先んじて水素戦略を策定し推進してきた日本では温室効果ガスの排出を実質ゼロにするカーボンニュートラルを2050年までに目指す目標を政府が宣言して以来、目標達成に向けて、あらゆる業界で取り組みが本格化している⁽²⁾。中でも2023年6月に改訂された水素基本戦略⁽³⁾では、官民により今後15年間に15兆円を超える投資を計画しており、水素をエネルギーとして活用する水素社会の実現に向けた動きが活発化している。しかし、輸送時および貯蔵時の形態として検討されている液化水素、メチル

シクロヘキサン、アンモニアは、それぞれに長所と克服すべき課題を有し、優位性の判断が困難であること、産業、運輸、発電といった利用形態に応じて選択される可能性があること⁽³⁾などにより普及が進んでいない。

そこで、カーボンニュートラルに資する再生可能な資源であるバイオエタノールを使った水素製造、および「いつでもどこでも誰でも水素を利用できる環境構築」の提案として、既に社会に広く普及しているエタノール水溶液を加熱効率が高いマイクロ波により加熱した触媒³の中へ流通させ、水蒸気改質により水素を製造する方法が検討されているが、改質器の評価段階で留まっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。当社は、PEFCへの使用を可能とする水素ガスの発生装置としてマイクロ波加熱を応用した水蒸気改質器をキーコンポーネントとし水素精製器と統合してシステム化したエタノール水蒸気改質型水素発生装置を試作したので、その概要および要素技術の例について以下に述べる。

¹ 水蒸気改質：熱や触媒を使って炭化水素および水蒸気を水素や一酸化炭素などの低分子量の物質へ変化させる化学反応

² PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)：固体高分子燃料電池

³ 触媒：自身の変化を伴わずに特定の化学反応を加速させる物質

2. 試作装置の概要

エタノール水溶液から水素を発生させる過程において、水素と同時に一酸化炭素や二酸化炭素も発生する。改質ガスに含まれる一酸化炭素はPEFCの燃料極触媒を被毒し不可逆な性能低下を生じるため、おおむね10 ppm以下としなければならない。本項で述べるエタノール水蒸気改質型水素発生装置は、エタノール水溶液を燃料とし、市販のPEFCを動作させる水素ガスを製造する。本装置は、水蒸気改質器および改質ガスに含まれる一酸化炭素濃度を減少させる精製器により構成される（図1および図2）。

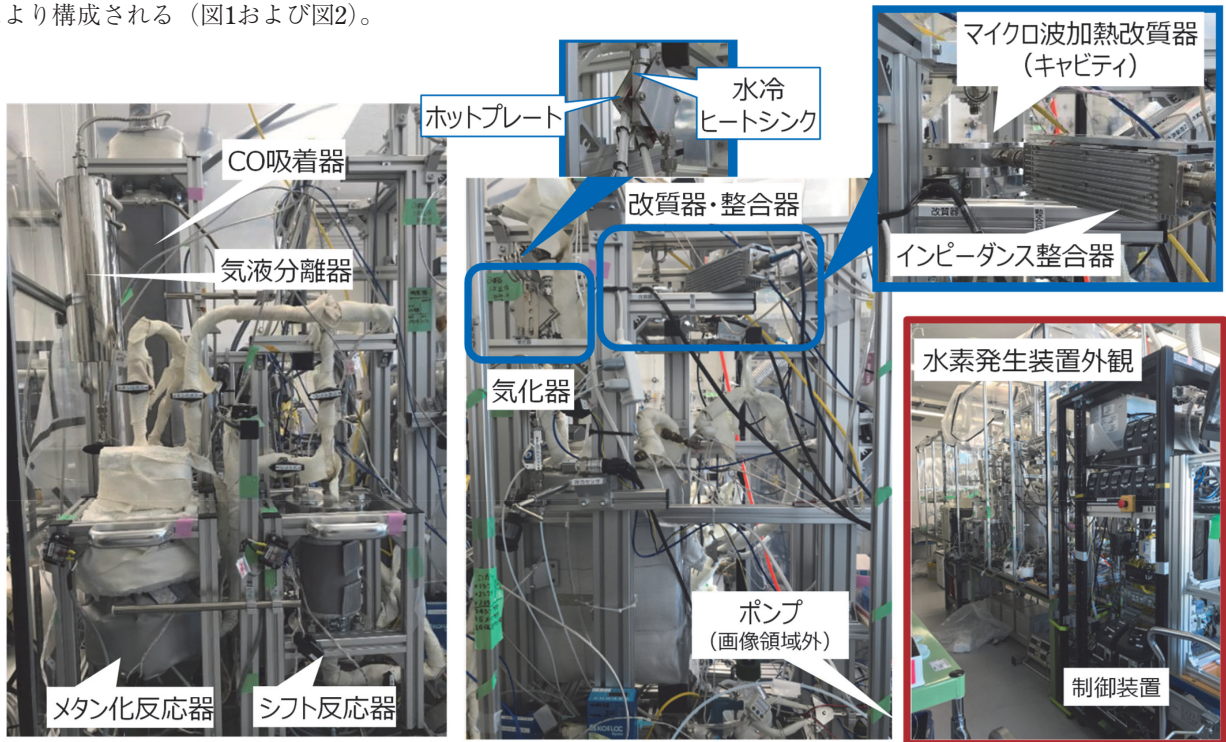


図1 エタノール水蒸気改質型水素発生装置

Fig.1 Ethanol steam reforming type hydrogen generator

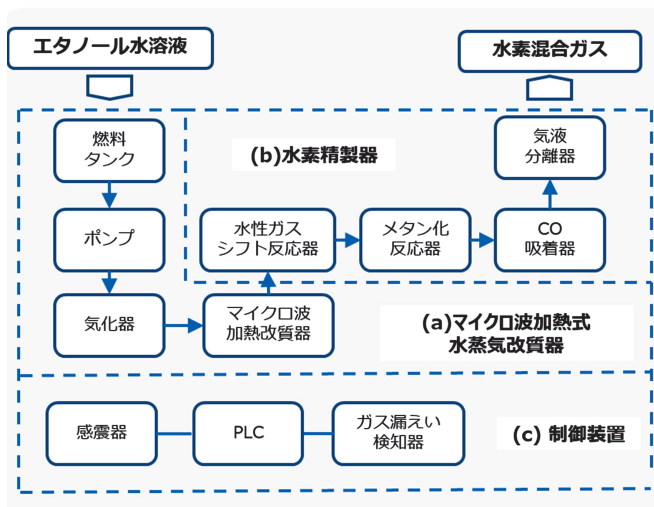


図2 水素発生装置ブロック図

Fig.2 Hydrogen generator block diagram

本装置の試作は以下の手順により実施し、これらの手順を繰り返すことにより最適化を図った。

1. 要素開発した触媒を充填したラボスケール反応器で水溶液の流量および触媒温度を変え、反応生成物の定性データおよび定量データを取得する。
2. COMSOL Multiphysics® シミュレーションソフトウェアを用い、取得したデータにソフトウェアのパラメータフィッティングを適用して化学反応器のモデルを構築し、続いてサイズ、反応温度を最適化したスケールアップ反応器モデルを再構築し、化学反応後の物質組成および物質量を算出する。
3. 物質収支を定量的に示したマテリアルバランスシートを作成してシステム全体を可視化する。

シートに記載する情報は以下のとおりである。

行：水素発生装置の構成要素（ポンプ、気化器、マイクロ波加熱改質器および水性ガスシフト反応器など。操作工程順に記載）

列：物質量、物質種、操作圧力、操作温度および操作工程における入出力熱量

4. マテリアルバランスシートを元にして、反応器、配管および計装機器の装着位置を示す配管計装図 (P&ID⁴) を作成する。
5. P&IDを元に3次元CADを用いて反応器および計装機器を配置し、それらを接続する配管の位置、向き、継手、口径および長さを決める。
6. 反応システムを製作し評価することにより、エタノール水蒸気改質器の起動後における反応生成物の定性データおよび定量データを取得する。

本システムの構成要素および各々の概要は以下のとおりである。

- ・マイクロ波加熱式水蒸気改質器：小型で起動が高速、高い反応効率
 - ・水素精製器：改質ガス中の一酸化炭素濃度を10 ppm以下まで低減
 - ・制御装置：電磁弁の開閉制御、および異常時（配管内圧上昇時、ガス漏えい時および地震発生時）の装置の安全な停止（インタロック機能）
- 各々の構成要素について以下に詳述する。

2.1 マイクロ波加熱式水蒸気改質器

エタノール水溶液を水蒸気改質して水素ガスを製造する際の総括的な化学反応は式 (1) で表される。これは、外部から熱を吸収することにより進行する吸熱反応である。



この吸熱反応熱を反応容器に高効率かつ均質に供給する加熱方法として、物質を選択的に加熱することが可能で省エネルギー性に優れたマイクロ波加熱方式を採用した。本方式は、産業技術総合研究所が開発した周波数同期マイクロ波照射技術に基づく2.45 GHz流通型マイクロ波加熱装置（以下、改質器）⁶を用いたもので、エタノール水溶液の水蒸気改質により水素ガスを製造するものである。

改質器の単体評価を目的として構築した気化・マイクロ波加熱改質評価系統の概念を図3に示す。図中の気化器から改質器までの構成は実際の水素発生装置に採用したものと同一である。

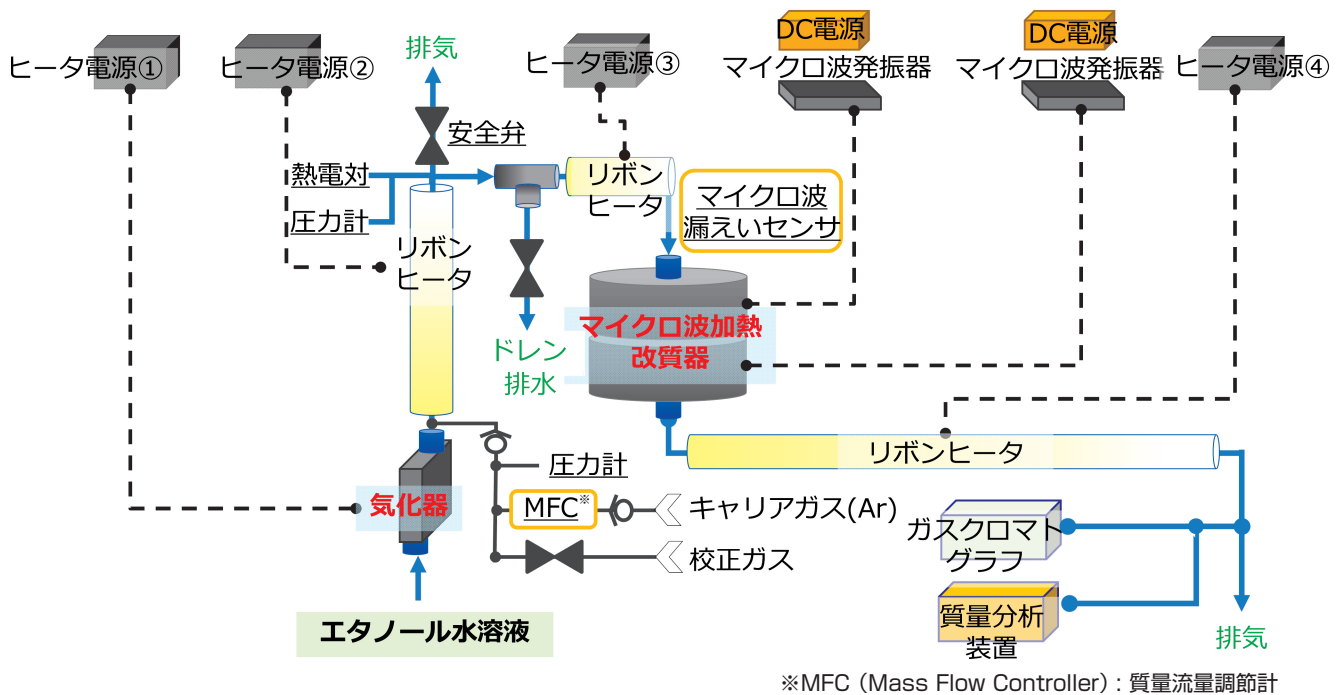


図3 気化・マイクロ波加熱改質評価系統

Fig.3 Vaporization and microwave heating reforming evaluation system

⁴ P&ID (Piping and Instrumentation Diagram) : 配管計装図

次に、評価システムの概要および動作について図3を用いて説明する。ポンプにより設定流量に調整されたエタノール水溶液が170℃に加熱された気化器に流入し、気化器で蒸発させたエタノールと水は、キャリアガス (Ar) 導入ラインから供給されるアルゴンガスと合流し、気化器から改質器へ接続する配管へ流入する。

その配管内でエタノールガスおよび水蒸気の再凝縮を防止するために配管を加熱する。加熱箇所は気化器後段および改質器前段で、加熱温度は前者が150℃、後者が165℃である。2箇所の配管 (リボンヒータを巻付) の間には、内部にステンレスメッシュを充填し気液分離機能を持つ「ワイヤメッシュデミスタ」を組み込み、さらに改質器に対してデミスタ周辺配管を下り勾配とすることで、デミスタ内における蒸気の凝縮により生成された水は改質器に流入することなく、ドレンに排水される。

エタノールおよび水の蒸気は改質器に流入し、400℃から600℃に加熱された改質触媒を通過する間に、水蒸気改質反応により水素混合ガスに転換される。

改質器から流出する水素混合ガスは、リボンヒータで加熱した配管を通過してガスクロマトグラフ⁵および質量分析装置⁶により定量分析および定性分析を行う。配管を加熱することにより分析装置の微細な流路を塞ぐことを防ぐためである。

なお、測定開始前にはガスクロマトグラフおよび質量分析装置の校正のため、システムに校正ガス (実験に合わせて水素や一酸化炭素など複数のガスを予め定めた割合で混合し、高圧ガスボンベで供給される) を流通させる。

試作機の評価実験を安全に遂行するため、ソフトウェアおよびハードウェアにより以下の安全措置を講じた。

- 1) 配管内圧が0.2 MPaG以上になったことを気化器後段の圧力計が検出した場合、制御装置によりポンプを停止してエタノール水溶液が気化器に流入することを防ぐソフトウェア対策
- 2) 気化器と改質器の間に安全弁 (作動圧0.2 MPaG) を入れ、配管内圧が設計値以下の値を維持するハードウェア対策
- 3) 改質器のマイクロ波キャビティ近辺にマイクロ波漏えいセンサを設置し、漏えい量をリアルタイムで計測

本システムにより評価を実施した例として、カーボンアロイ触媒 (日清紡ホールディングス株式会社新規事業開発本部が本共同研究において開発) を改質触媒とした結果を以下に紹介する。これは、水素の製造を目的として設計した材料に対し、電磁界解析、Sパラメータ評価および改質実験を通じて2.45 GHzマイクロ波加熱用に粒径および誘電特性を調整したものである。

エタノール水溶液 (S/C⁷=1.5) の流量を毎分0.4 mLから約20分ごとに0.2 mLステップで毎分2.0 mLまで流量を増加し

たスケールアップ評価において、ガスクロマトグラフにて計測した各生成物の生成速度を図4に、装置起動後の経過時間と質量分析装置にて計測した生成物質の検出強度 (イオン電流値) の関係を図5に示す。なお、本評価は改質後にエタノールが残存しないよう触媒温度を400℃から600℃までの範囲で調整している。

図4において、エタノール水溶液の流量が毎分0.4 mLから1.8 mLまでの領域では、原料流量の増加にともない水素生成速度が上昇しているが、毎分2.0 mLに達すると水素生成速度の上昇が止まっている。これは、システム内のマイクロ波発振器の出力が上限に達し、触媒の設定温度が維持できなくなることによるものである。この結果により、流量が毎分2.0 mL以上のエタノール水溶液の反応処理を行うためには、マイクロ波発振器の出力を増強する必要があることを検証した。

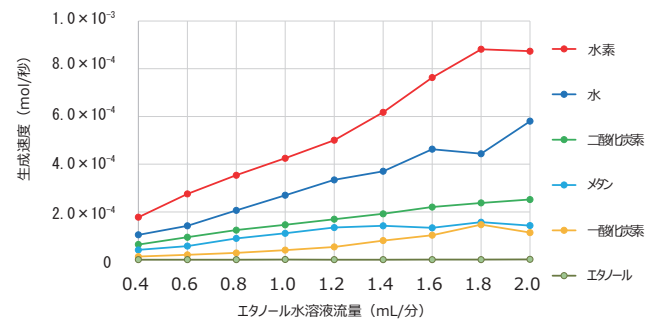


図4 エタノール水溶液流量と各生成物の生成速度の関係
Fig.4 Relationship between the flow rate of ethanol aqueous solution and the formation rate of each product

図5において、装置起動後1~2分の間に水素が発生し、約6分後に生成が安定することが示されている。またガスクロマトグラフにおけるサンプル吸引の影響により定期的に生じるイオン電流のノッチ (急峻な落ち込み) が速やかに安定化しており、エタノール水溶液の流量に関わらず安定な水素生成を維持できていることが示されている。

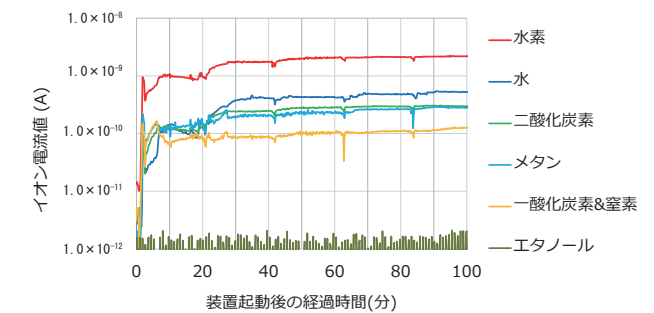


図5 装置起動後の経過時間と生成物質の検出強度 (イオン電流値) の関係
Fig.5 Relationship between elapsed time after device start-up and detection intensity (ion current value) of product substances

⁵ ガスクロマトグラフ: 気体および気化しやすい液体混合試料を固定相を通して吸着時間差から物質を分離し、混合物の同定および定量をする装置
⁶ 質量分析装置: イオン化させた試料を質量分離部に導入し、そこを通過した特定質量のイオンを検出することにより物質を同定する装置
⁷ S/C (Steam to Carbon): 炭素に対する水蒸気の比率

以上の結果により、上市されているメタノール改質水素発生装置が50分から90分の装置起動時間を必要とする⁽⁷⁾のに対し、当社が試作したマイクロ波加熱式水蒸気改質器は数分程度の時間で高速に起動することができ、かつ水素の流量変化が生じていても安定した運転状態を維持できることが証明できた。

2.2 水素精製器

改質ガスをPEFCの水素燃料として使用するためには一酸化炭素濃度を10 ppm未満とする必要がある。水素精製器はこの要件を満たすよう一酸化炭素濃度を減少させる。水素精製器は3段で構成され、初段の水性ガスシフト反応器は、一般的な銅/亜鉛/アルミニウム系触媒を使い、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反応により一酸化炭素を二酸化炭素に変換し、改質ガス中の一酸化炭素濃度(約5%)を約1%から2%まで低減させる。次段のメタン化反応器は、新規に開発した触媒を用い、 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ の反応により、一酸化炭素濃度を50 ppm程度まで減少させる。最終段の一酸化炭素吸着器は、水素の妨害を受けず、一酸化炭素を選択的に吸着し二酸化炭素を通過させる機能を持つ吸着剤(新規開発)により、一酸化炭素濃度を10 ppm未満に減少させる。各々の反応器および吸着器を加熱し、流出するガス成分を質量分析装置によりリアルタイムで分析し、反応器および吸着器の温度を最適化した。なお、水素精製器に充填した触媒は、いずれも産業技術総合研究所により開発されたものである。

2.3 制御装置

制御装置は、水素発生装置の起動シーケンスを自動化し、装置を安全に運転するための各種制御を行う。

制御装置に組み込んだ下記の安全対策機能により、水素発生装置の運転時の安全性を高めている。

- 1) 水素または一酸化炭素の漏えい、地震、圧力異常時の電源系およびマイクロ波発生装置のインタロック
- 2) リボンヒータ漏電時における建物分電盤からの絶縁

なお、制御プロセスを最適化する過程においてハードウェアの柔軟な変更、拡張およびソフトウェアの書換えを可能とするため、産業機器の制御装置としての実績を有し、信頼性の高いPLC⁸を選定した。

制御装置に組み込んだ安全対策システムの概要を図6に示す。

3. 開発した要素技術の例

本装置の開発過程において当社が要素開発した技術のうち、プレート気化器および自動整合器について以下に述べる。

3.1 プレート気化器

本装置には、エタノール水溶液を安定に気化させるプレート気化器を実装する。プレート気化器は、圧接されたヒータプレートと水冷ヒートシンクにより構成され、水冷ヒートシンクはハイパワーアンプの冷却効率が高い点を特長とする。ポンプから圧送されたエタノール水溶液が水冷ヒートシンクに流入する際、ヒータで生じたジュール熱が熱伝導率の高いヒータブロックを介して圧接した水冷ヒートシンクを加熱し、流路を通過する間に熱交換によりエタノール水溶液に伝熱し、エタノールおよび水が気化する。

本気化器により最大で毎分5 mLまでのエタノール水溶液を脈動なく、かつ組成比を維持して安定に気化させられることを実験により確認した。本装置に実装したプレート気化器の外観を図7に示す。

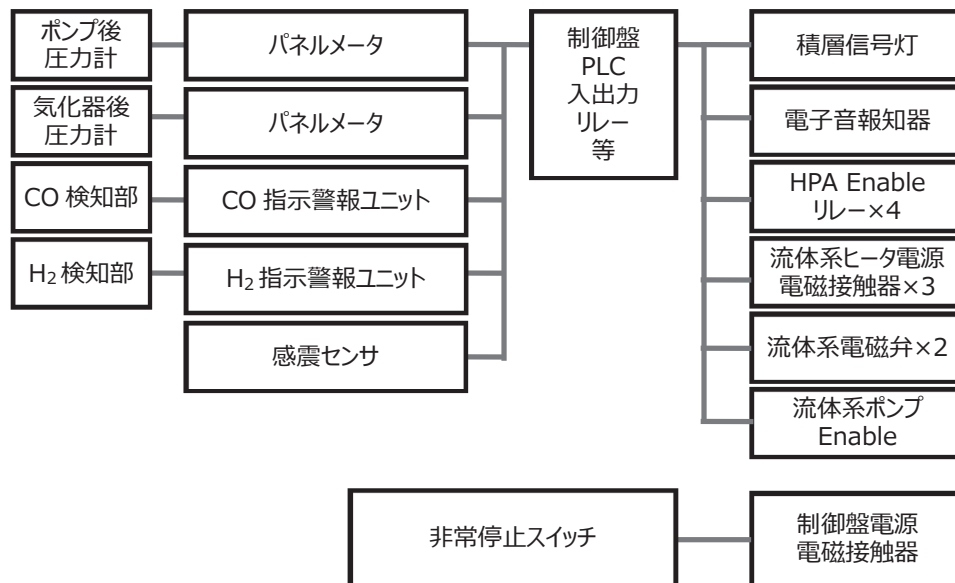


図6 安全対策システムの概要

Fig.6 Outline of safety measures system

⁸ PLC (Programmable Logic Controller) : プログラム化したシーケンス制御を実行する装置



図7 プレート気化器の外観

Fig.7 Appearance of plate vaporizer

3.2 自動整合器

温度により誘電特性が変動する物質に対し、マイクロ波加熱効率を高い状態で維持するためには、マイクロ波伝送路とマイクロ波加熱容器とのインピーダンスを継続的に整合させることが重要である。今回、マイクロ波加熱の更なる効率改善およびシステムの小型化に資する要素技術として、新方式のインピーダンス自動整合システムを試作した。自動整合システムを組み込んだマイクロ波加熱実験装置の外観を図8に示す。

新方式のインピーダンス整合システムは、共振器内に発生する磁界の方向に対し、アンテナの傾斜角度を調整することにより、加熱対象物を格納した共振器の入力インピーダンスをマイクロ波発生器の出力インピーダンスと整合することを原理とする。アンテナにはサーボモータが接続され、回転角の制御を可能とする。

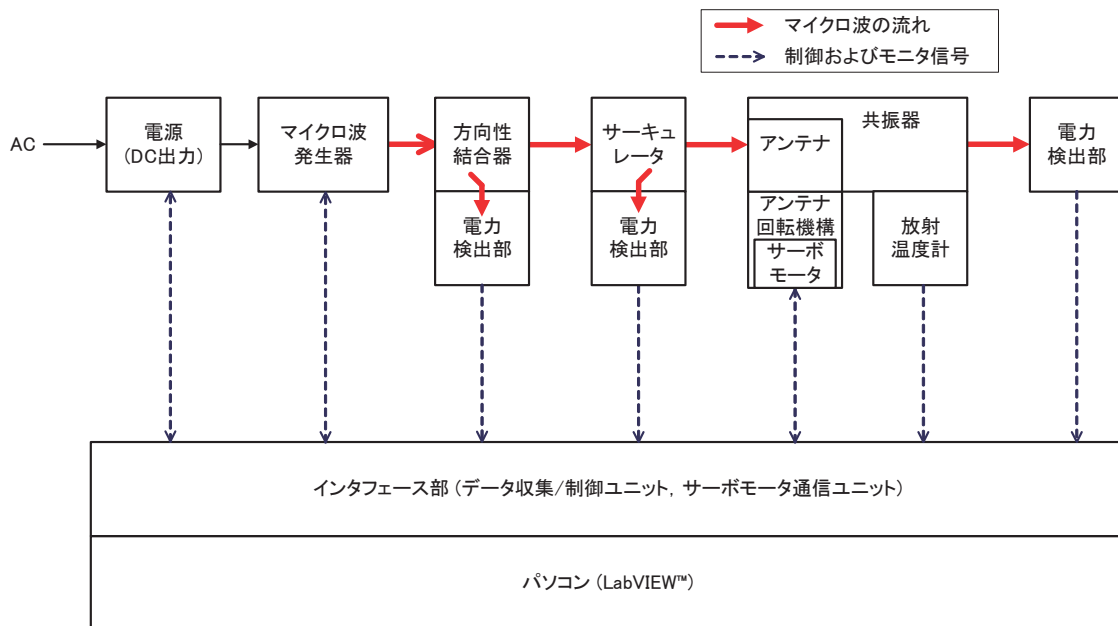
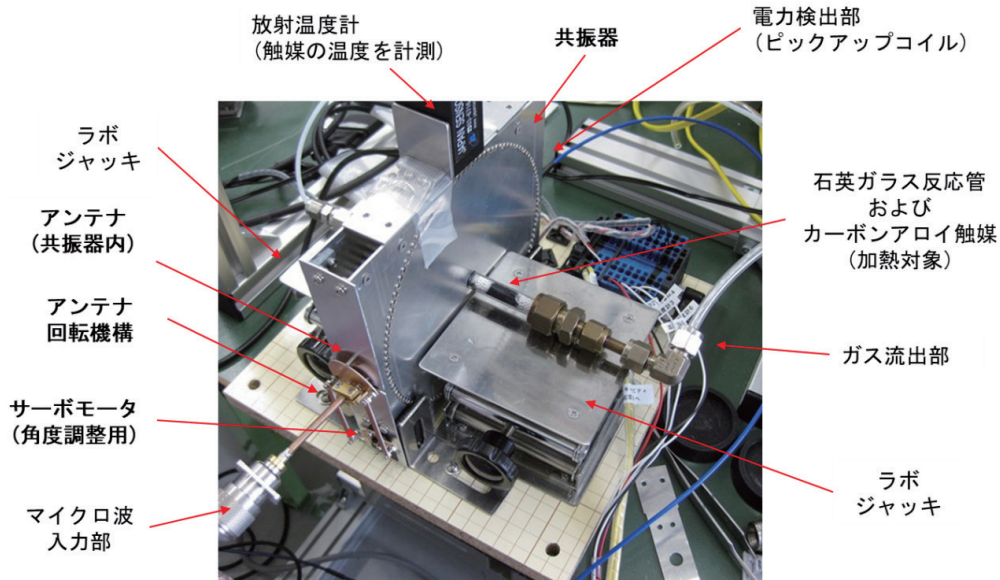


図8 インピーダンス自動整合器を組み込んだマイクロ波加熱装置の外観および構成図

Fig.8 Appearance and configuration diagram of a microwave heating device incorporating an automatic impedance matching box

自動整合システムは、National Instruments LabVIEW™ソフトウェアを用いて開発したプログラムにより制御され、簡便な使用を可能とする。マイクロ波による加熱中は、共振器内部に実装したアンテナと電力検出部との間のマイクロ波電力の通過特性を監視し、検出電力が最大となるアンテナの回転角を一定時間ごとに探索・設定することによりインピーダンスを自動整合する。この自動整合システムを採用することにより、加熱中に生じる被加熱物質の誘電特性変化や突発的な放電による装置入力インピーダンス変動に高速追従する。

4. 試作装置による水素生成の評価

装置の運転条件は、S/C=3に調整したエタノール水溶液を毎分1 mLで供給し、改質触媒は2.45 GHzマイクロ波加熱用に最適化したPt/Al₂O₃系触媒（産業技術総合研究所が本共同研究において開発）を使用し、改質触媒の温度を500℃から600℃の範囲で調整した。以上の条件下で、出口ガス組成について気化器から一酸化炭素吸着器までの5段のコンポーネントの各段において測定および評価を行った。

水素発生装置における反応工程ごとの出口ガス組成の測定結果を図9に示す。図9に示すとおり、工程（気化⇒改質⇒シフト⇒メタン化⇒一酸化炭素吸着）を経るごとに一酸化炭素（赤色の点線で表示）の濃度が減少している。一酸化炭素吸着器の出口における各々のガスの濃度は、水素74.4 vol%、二酸化炭素24.6 vol%、メタン1.1 vol%であり、一酸化

炭素の濃度はガスクロマトグラフの検出限界以下であった。上記の測定結果から、当社が目標とした反応式のガス組成の理想値である水素75 vol%、二酸化炭素25 vol%に対し、各工程がおおむね設計どおりに機能し、目標とする一酸化炭素濃度の低減効果を得ていることを確認した。また、この時の水素発生量は毎秒 5.74×10^{-4} molであった。

さらに、装置終段の気液分離器の出口における一酸化炭素濃度を微量ガス分析装置で測定した結果、目標とした10 ppm未満を達成していることが確認された。

以上により、エタノール水溶液を用いて製造した水素混合ガスにおける一酸化炭素を減少させ、PEFCの燃料として使用可能なグレードの水素を得るための水素精製触媒量および装置運転条件の基礎データを取得し、水素発生装置の基本機構を確立したことが示された。

また、メタン生成量の実測値が設計値と比べ小さいことから、シミュレーションモデルの更なるチューニングが必要であることも判明した。

システム構成要素の個々の消費電力を実測し積算した結果、水素発生装置トータルの消費電力は536 Wであり、この条件下における水素製造原単位は前述の水素発生量から12 kWh/Nm³と計算される。世界各国で導入が進んでいる水電解装置⁽⁸⁾の新規プロジェクトの目標性能は4.3 kWh/Nm³⁽⁹⁾であり、試算によれば、当社が試作した水素発生装置の規模を8倍とすることで、同技術の目標性能を上回る水素製造原単位が期待できる。

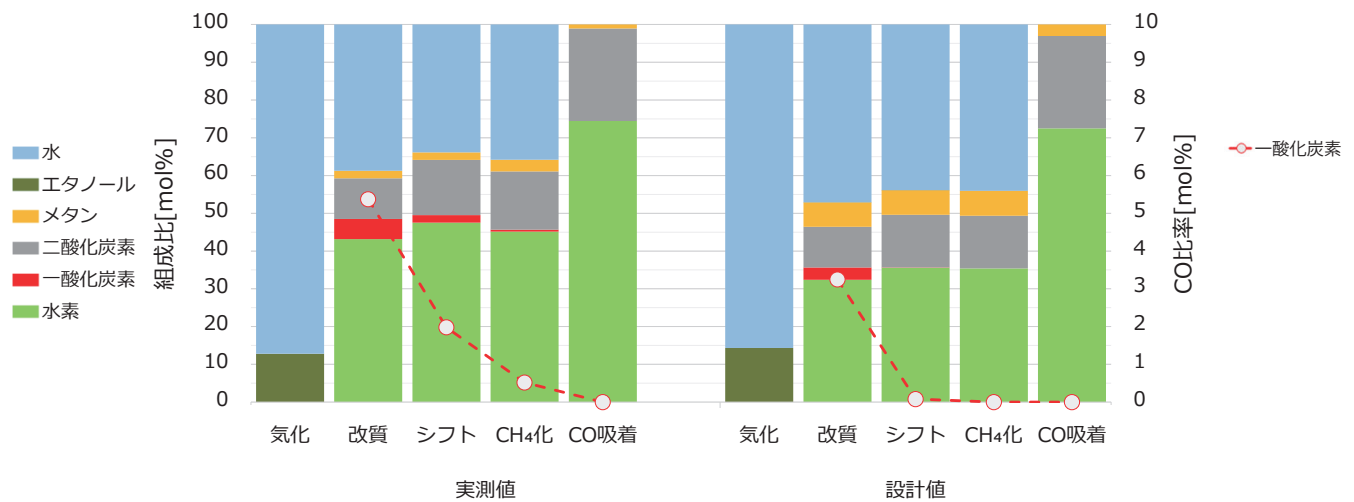


図9 水素発生装置における反応工程ごとの出口ガス組成測定結果

Fig.9 Measurement results of output gas composition for each reaction process in a hydrogen generator

5. あとがき

本稿では、マイクロ波加熱に基づく水蒸気改質器をキーコンポーネントとしてエタノール水溶液から水素ガスを製造する装置の試作および運転検証により、PEFCへの導入を可能とする水素発生装置の基本機構を確立し、シミュレーション結果と実測値との整合性、試作機により製造した水素量、および装置における消費電力の計測値から水素の発生効率を明確化した経緯とその成果について述べた。以上の取り組みにより、再生可能エネルギーであるバイオエタノールを用いることにより手軽に水素を製造する装置を実現した。本装置は、2050年までに達成が目標とされるカーボンニュートラルの達成に大きく寄与する。

本装置の実用化に向けては、装置の動作安定性を担保するための耐久性および形状維持性能を備えた改質触媒の検証、および触媒変更に伴う改質反応への影響についての検証が必要である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、共同研究パートナーである元産業技術総合研究所の西岡将輝様、産業技術総合研究所の佐藤剛一様、日吉範人様、三村直樹様、福田貴史様および日清紡ホールディングス株式会社新規事業開発本部の皆様に多大なるご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- (4) 阿部, 西岡, 葛西, 佐藤, 鳴海, 坂本, 栗原 “マイクロ波加熱によるエタノール改質反応の促進”, 化学工学会第75年会講演要旨集, p.213 (2010)
<http://www3.scej.org/meeting/75a/abst/P213.pdf>
- (5) Fukushima, “Hydrogen Production by Microwave Steam Reforming”, J. Jpn. Petrol. Inst., Vol 61, No.2(2018)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpi/61/2/61_106/_pdf/-char/ja
- (6) 宮川, 甲田, 渡辺, 日吉, 国上, 国上, 宮沢, 西岡, “周波数同期マイクロ波リアクター (Symwave リアクター) を用いたカーボン担持Pd@Pt コアシェル粒子の連続合成”, JEMEA Journal, Vol.2 (2018)

関連情報

- (1) gov.uk, “COP26 WORLD LEADERS SUMMIT-STATEMENT ON THE BREAKTHROUGH AGENDA”, (2021)
<https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/ukgwa/20230311221206/https://ukcop26.org/cop26-world-leaders-summit-statement-on-the-breakthrough-agenda/>
- (2) 経済産業省ウェブサイト, “2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略”, (2021)
https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html
- (3) 経済産業省ウェブサイト, “水素基本戦略”, (2023)
https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/saisei_energy/pdf/hydrogen_basic_strategy_kaitei.pdf

- (7) 株式会社エノア, “メタノール改質水素発生機”,
<https://www.enoah.co.jp/メタノール改質水素発生装置-fc/>
- (8) 経済産業省ウェブサイト, “水素を取り巻く国内外情勢と水素政策の現状について”, (2022)
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/energy_structure/pdf/009_04_00.pdf
- (9) みずほリサーチ&テクノロジーズ, “水素・燃料電池・水電解－世界の政策とR&Dの動向－”, (2023)
<https://fc-cubic-event.jp/wp-sympo/wp-content/uploads/2023/04/d300ea450064504e2e031296d017ac57.pdf>