

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：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360096

研究課題名（和文）DME改質における段階的逐次反応の実現とマイクロノズル中の
圧力勾配下での反応促進研究課題名（英文）Control and Enhancement of Successive Reaction of Steam Reforming
of Dimethyl Ether in a Pressure Gradient in Micro Nozzle

研究代表者

吉田 英生 (YOSHIDA HIDEO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50166964

研究成果の概要（和文）：燃料電池への期待が高まるなか、水素が自然エネルギーを利用して安価に供給できるような時代が到来するまでは、化石燃料の改質反応から水素を製造することが中心となる。本研究ではジメチルエーテルの水蒸気改質を研究対象とし、その逐次反応を段階的に生じさせて反応速度という観点からそのメカニズムを考察するとともに、反応に影響を与える諸条件を制御して最適化するという基礎研究を行った。

研究成果の概要（英文）：These days, fuel cell systems, which prefer hydrogen rather than other species as a fuel, has attracted much attention. Although the hydrogen may be produced using natural energy in future, the reforming of fossil fuel continues to be the major method for production of hydrogen for a while. One of the candidates is the steam reforming of dimethyl ether which consists of two consecutive steps. In this research, we separated the reactions to comprehend the mechanism with experiment in which the rate equations were obtained. Moreover, those reaction rates were utilized for the control and optimization in a reformer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：燃料改質，ジメチルエーテル，マイクロノズル，段階的逐次反応，反応速度

1. 研究開始当初の背景

PEFC や SOFC といった燃料電池への期待が高まるなか、二次エネルギーとしての水素が自然エネルギーを利用して安価に供給できるような時代が到来するまでは、化石燃料の改質反応から水素を製造することが中心となる。とりわけ、SOFC にくらべて低温で作動する PEFC の場合には、システム内部で

の改質反応は不可能であるので、外部での改質反応であらかじめ水素を準備しておくことが不可欠である。

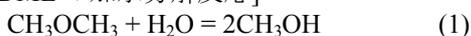
一方、ジメチルエーテル (dimethyl ether, DME) は、

- ・エーテルの中では炭素数がいちばん少ない
- ・改質温度が比較的低い

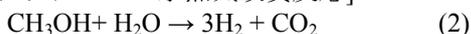
- ・常温にて6気圧程度で液化する
- ・メタノールと比較して毒性や腐食性が低い

などの特徴から、大小を問わず各種の改質器における反応原料としてのポテンシャルは高い。しかしながら、

[DMEの加水分解反応]



[メタノールの水蒸気改質反応]



という2段階の吸熱反応を対象とし、さらにはそれらの特性を活かした高効率な改質を目的とした研究は皆無であった。

2. 研究の目的

研究代表者らはこれまで、小領域にてDMEを水蒸気改質して水素を生成することを目的として改質器を製作し、実験を行ってきた。実験装置は二重管からなり外側流路にてDMEの水蒸気改質を、その熱源として内側流路にて触媒燃焼を行う。その結果、触媒燃焼側の条件を変えることにより、温度が高くなるにつれDMEが他の物質に転化される割合は大きくなり、十分に高い温度域においては完全に改質することもできた。一方で、過度に高温である場合においては一酸化炭素やメタンといった望ましくない副生成物が多くなるという結果を得た。今後、改質器の実用化を目指すうえで、適切な温度に制御する技術や数値計算による最適設計は欠かせないと考えられる。言い換えると、局所における反応の微分的な情報を調べた上で、それを積分することにより大きな系に適用するということである。

本研究では、触媒を用いることにより比較的低温の条件下で、DME水蒸気改質の逐次反応を段階的に生じさせて反応速度という観点からそのメカニズムを考察するとともに、反応に影響を与える諸条件を制御して最適化を試みた。

(1) DME水蒸気改質の総括反応および逐次反応の反応速度の算出

(2) 触媒を分離分割配置した上での温度制御の有効性の確認

(3) 実験により算出した反応速度を用いた数値計算による分布を考慮した改質器の模擬

以上の3点について報告する。

3. 研究の方法

上記の(1)から(3)についてそれぞれ述べる。

(1) DME水蒸気改質の反応速度の算出

DME水蒸気改質の総括反応やそれを構成

する逐次反応における反応速度が、アレニウス型の温度依存項と反応物の分圧のべき乗との積として表現すべく、反応物の濃度および触媒温度を実験のパラメータとする。実験装置の概略図を図1に示す。

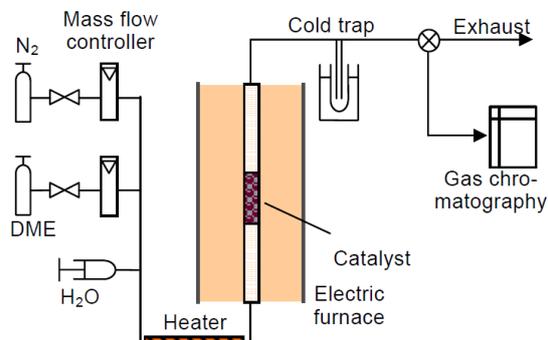


図1 反応量測定ための実験装置概略図

DMEと流量調節用の窒素はボンベより供給され、マスフローコントローラーにより所定の流量にされた後、水蒸気と混合される。また、触媒の温度制御には管状電気炉を用いている。なお、ここで言う温度とは触媒内に挿入している素線熱電対(φ0.1mm)で測定した値である。触媒により改質されたガスをコールドトラップにより水分を除去してからガスクロマトグラフで成分分析する。なお、比較のためにメタノール水蒸気改質実験も行うが、その場合は、図1のDME供給部分のみがメタノールの送液ポンプとその蒸発のための加熱部で置き換えられた格好となる。

DME水蒸気改質にはCu-Feスピネル酸化物とアルミナの混合物からなる触媒を加圧後に、砕いてふるいにかけて、粒径が0.5mm程度の大きさに揃えたものを用いた。上流・下流の両側から石英ウールを詰めて粒が流出しないようにした上で、内径6.5mmの石英管に充填している。また、メタノール水蒸気改質には加水分解がないことからアルミナが触媒として作用しないため、Cu-Feスピネル酸化物のみからなる触媒を用いた。なお、本実験においては反応速度の算出のために、改質触媒の量を0.2gと少なめに設定している。

図2に触媒温度を350℃に固定した条件下での投入ガスにおけるDMEのモル分率を変化させた場合のDMEが消費される速度を示す。なお、これら一連の実験においては、総流量を80 ml/minに統一するために窒素でバランスを取っている。また、図中のドットは複数回の実験データの平均値である。この図からDMEの投入量を大きくするにつれ、DME消費速度も大きくなるが見て取れる。

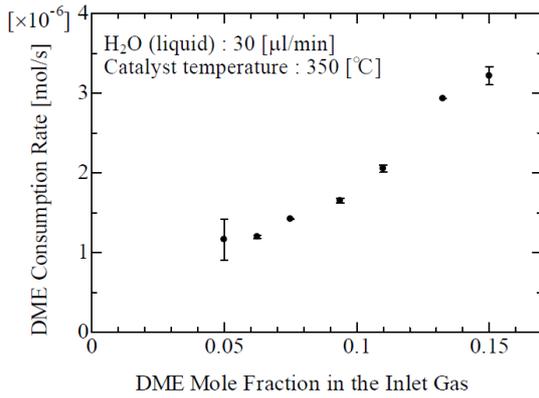


図2 DME モル分率が改質率に与える影響

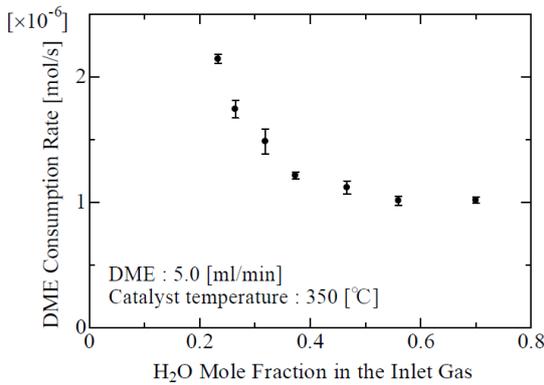


図3 水蒸気モル分率が改質率に与える影響

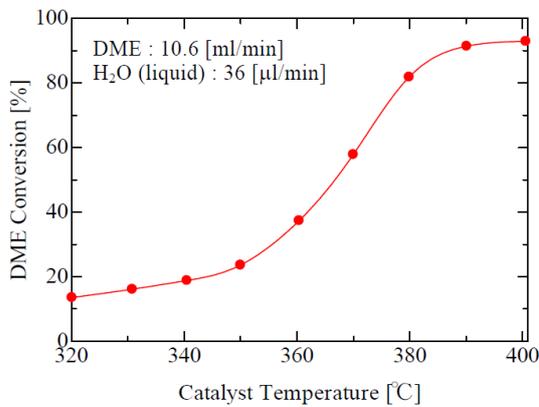


図4 温度が改質率に与える影響

図2と同様に触媒温度と総流量を固定して、水蒸気のモル分率を変化させた場合のDME消費速度を図3に示す。こちらからは、水蒸気量を多くするとDME消費速度が減少することがわかる。以上のように反応量は反応物のモル分率によって影響を受けることがわかる。

投入したDMEが反応により他の物質に変化した割合をDME転化率と定義し、温度による影響を図4に示す。温度上昇とともにDME転化率が上昇し、図に示す範囲においては10°C程度の温度変化でも改質特性に少

なからぬ影響を与えることがわかる。380°C以上になるとDME転化率が頭打ちとなる傾向が見られるが、これは本実験で設定した少ない触媒量において処理するDMEの量が飽和に近いことを示している。よって、次節の反応速度の算出においては380°C以下のデータのみを用いることとした。

図5に温度によるC1選択率の変化を示す。ここでC1選択率とは改質ガス中におけるCO₂、CO、CH₄の総量におけるそれぞれの割合のことである。ちなみに、ガスクロマトグラフによる成分分析の結果から、反応物中にはその他のCを含む化学種が検出されなかったためこのように定義している。温度が高くなるにつれ、式(1)の総括反応における生成物であるCO₂が減少し、COやCH₄が増える。これは、総括反応と並行して、逆シフト反応やメタンへの直接分解が生じているということを示している。

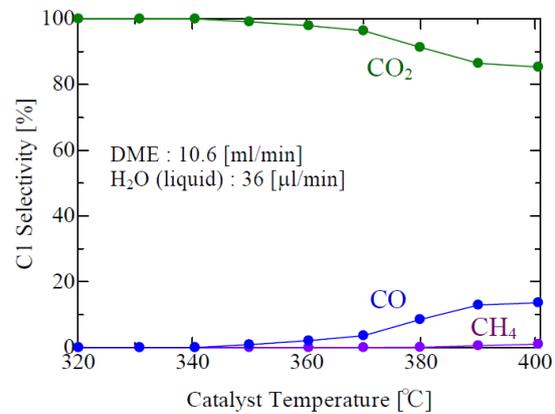


図5 温度によるC1化学種の選択率の変化

以上のような実験結果から求めたDME水蒸気改質の反応速度を以下に示す。ただし、350°Cを境に温度の傾向が異なるため、それより低温側と高温側でそれぞれ別に記述することとした。

$$r_{\text{DME}} = 5.10 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{6.13 \times 10^4}{RT}\right) \cdot (p_{\text{DME}})^{1.19} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.73} \quad (T < 350 \text{ [}^\circ\text{C]})$$

$$r_{\text{DME}} = 1.46 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{1.98 \times 10^5}{RT}\right) \cdot (p_{\text{DME}})^{1.19} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.73} \quad (T \geq 350 \text{ [}^\circ\text{C]})$$

また、同様の方法で行ったメタノール水蒸気改質の実験から得た反応速度式を以下に示す。

$$r_{\text{MeOH}} = 7.285 \times 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{7.974 \times 10^4}{RT}\right) \cdot (p_{\text{MeOH}})^{0.11} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.17}$$

これらの式を用いて見積もった水蒸気改質による水素の生成量の比較を図6に示す。なお、図中の実線部分は反応速度式の算出のために実験の行った領域を示している。DME水蒸気改質はメタノール水蒸気改質と比較して遅いことがわかる。これはDME水蒸気改質が逐次反応により構成されるからであると推察され、よって、低温で進行させるためには、DME加水分解用の触媒の性能向上が必要となる。

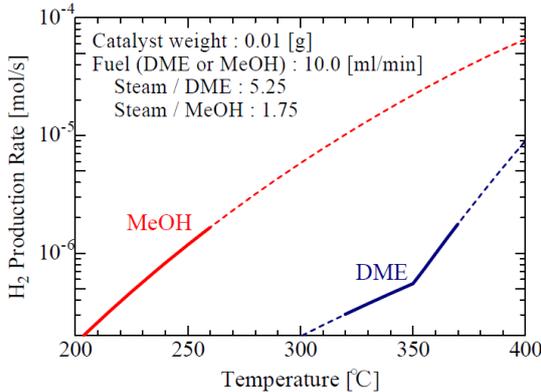


図6 DME水蒸気改質とメタノール水蒸気改質の反応速度の比較

(2) 触媒の分離分割配置による個別温度制御

前節で述べたようにDME水蒸気改質を決めているのはDME加水分解であると言える。近年になりゼオライトがDME加水分解用の触媒として有効であることが知られるようになった。前節と同様の手法で求めたゼオライト触媒によるDME加水分解の反応速度とメタノール水蒸気改質の反応速度の比較を図7に示す。

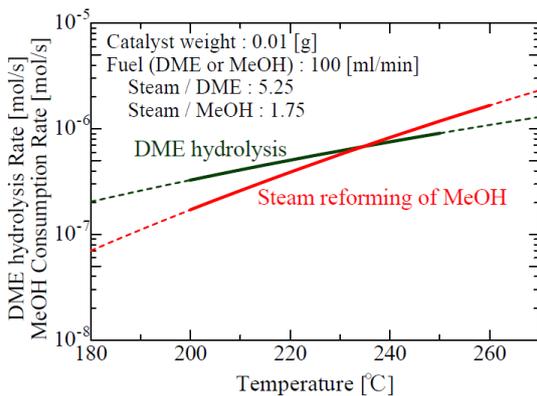


図7 DME加水分解とメタノール水蒸気改質の反応速度の比較

このように、ゼオライト触媒を用いるとメタノール水蒸気改質と同程度の温度で反応を進行させることができ、結果としてDME水蒸気改質を低温化が期待される。図8に

DME水蒸気改質実験で用いてきたCu-Feスピネル酸化物とアルミナの混合物にさらにゼオライトを物理混合した場合のDME転化率を調べた。

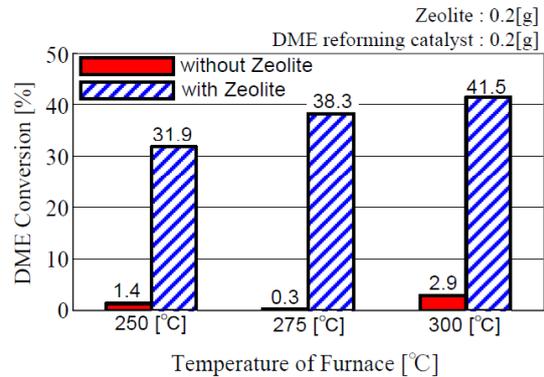


図8 DME加水分解用の触媒としてゼオライト触媒を用いた場合の転化率

ゼオライトを用いることにより、それまでほとんど反応が進行しなかった温度においても改質を行うことができることが確認された。しかしながら、ゼオライトは250°C程度から劣化が始まるという報告もあり、改質器で利用する場合は温度制御の技術がより重要となる。

そこで、DME加水分解用の触媒と、メタノール水蒸気改質用の触媒を分割して配置することが考えられる。しかしながら、式(1)で表されるDME加水分解は平衡反応であるため、もし、図9(a)のように単純に分割して配置した場合は、メタノールの生成量は平衡値を超えることはない。そこで、一般的に両触媒は物理混合した上で用いられる。

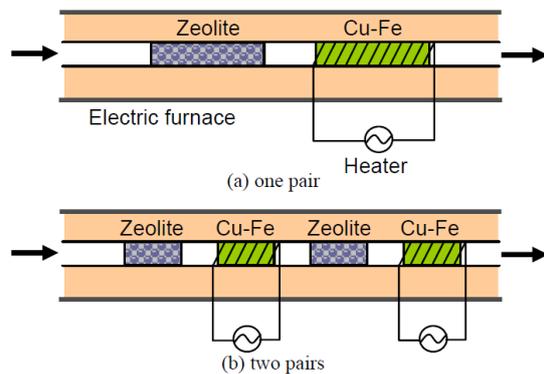


図9 触媒分割配置の概念図

そこで、図9(b)のように触媒を多段にすることで、それぞれの触媒に温度制御を施しつつ、改質率を向上させることを考えた。

DME加水分解触媒(0.2g)の温度を200°Cに、メタノール水蒸気改質触媒(0.4g)の温度を250°Cにして実験を行った結果、単段では20.6%であったDME転化率が、二段の場合は25.1%に向上した。その値は200°Cにおける

DME 加水分解の平衡値を超えており、複数段にすることの有用性が確認された。

(3) 反応速度を用いた数値計算

(1)で実験的に求めた反応速度を用いて、触媒を充填した管内における DME 水蒸気改質の数値計算を行う。現象は定常次元、物質拡散はないとした上で、エネルギー式と化学種の保存式を解く。反応については、図 6 に示すとおり 350°C を境に傾向が異なるため、それぞれの温度領域には別の反応速度式を適用している。また、逆シフト反応は即座に起こる平衡であるとして化学種の濃度変化の生成(消滅)項の計算に含める。それら反応に応じた吸熱量と外部からの熱源の流入がエネルギー式における生成項となる。

本計算では外部からの熱流束の分布を任意に設定することが可能である。その分布を図 10 に示す。また、その熱流束分布に応じた温度分布、および、DME 転化率をそれぞれ図 11, 12 に示す。いずれも、流入量を DME

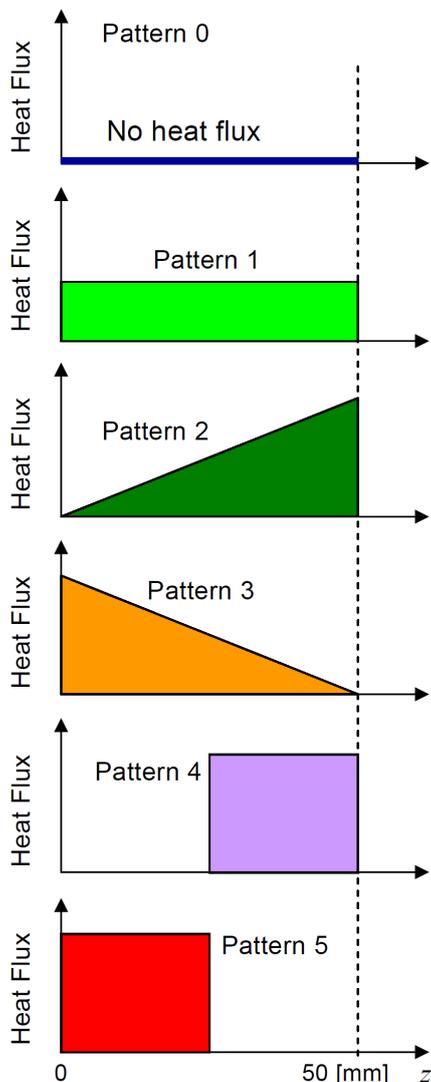


図 10 改質器への熱入力分布パターン

80ml/min, 水蒸気 400ml/min, 温度 350°C の混合気を、充填長さ 50mm の触媒に投入した場合の計算結果である。

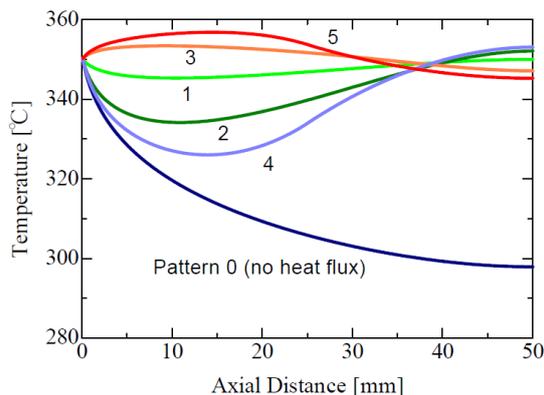


図 11 熱流束パターンによる温度分布

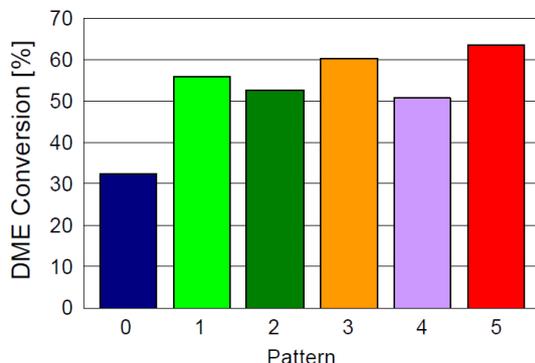


図 12 熱流束パターンによる改質率の違い

① 断熱の場合 (パターン 0)

この条件における各化学種のモル分率の変化を図 13 に示す。

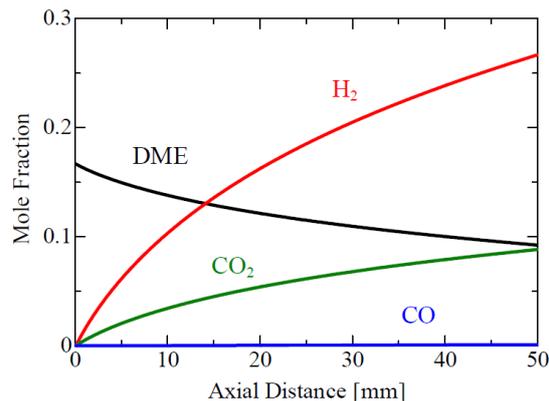


図 13 断熱条件 (パターン 0) における濃度変化

DME が消費され H₂ および CO₂ が生成するが、外部から熱の流入がないために、吸熱反応が進むにつれて温度が低下する。その結果、改質率は約 32% 程度に留まる。この断熱の結果に限らず、今回計算した温度域では逆シフ

ト反応の寄与は小さく、生成した CO は微量であった。

② 熱流束一定の場合 (パターン 1)

パターン 1 は、出口温度が入口温度と等しくなるように充填している触媒全体に対して均一の熱流束を与えた場合である。すなわち、DME 水蒸気改質による吸熱量をちょうど補うだけの熱を投入していることに相当する。

温度分布は流路全体でなだらかであり、反応量もほぼ一定になっている。断熱の場合と比較すると反応場の温度が流路全体で高いため、改質率は大幅に向上している。

③ 熱流束に分布をつけた場合

(パターン 2~5)

パターン 2 から 5 は熱流束に分布を与えた場合である。なお、投入した熱の総量はパターン 1 のものと等しくなるようにしている。

パターン 2 や 4 のような上流側で投入熱量を小さくしている場合は、改質により温度が下がってしまい、そのことが結果的に DME 転化率を低くする要因となっている。出口温度が入口温度よりも高くなっていることから、投入した熱を有効に使っているとは言い難い。

パターン 3 や 5 のように上流側を重点的に加熱した場合は、温度が高くなる領域が存在するため、均一に熱を投入した場合と比較して DME 転化率も高い。

これらの結果から、温度が低い領域が生じないよう、外部からの熱は反応量が多い触媒入口付近から積極的に投入する方がよいと言える。

以上のように、熱流束分布は改質量に影響を与えるということが明らかとなった。今回の計算では、局所的に温度を高くする方が DME 転化率は大きくなるという結果であったが、実際にはやみくもに高温にするわけではなく、付随する反応による副生成物の生成や触媒の劣化を考慮して設計をする必要がある。

4. 研究成果

DME 水蒸気改質の局所的な条件に基づく反応速度を求め、また、それらを用いて数値計算により、反応に影響を与える諸条件の制御を行うという目的は達せられた。また、分離分割触媒により、DME 水蒸気改質の逐次反応のそれぞれに温度制御を行うことの有効性の一端を示すことができた。一方で、壁面担持型触媒を用いた反応に対する流動条件が及ぼす影響について実験も行い、ある程度の知見は得たものの、圧力低下が起こるほどの高速流であるマイクルノズル内で改質実験を行うまでには至らなかった。

本研究課題は本年度で終了となるが、得られた知見は研究代表者と研究分担者のこれからの研究に活用される。研究は一定の成果を収めたとは考えているが、反応を意のままに制御するという点からは理想に届いてるとは言えない状況である。そこで、反応ガスの温度を直接制御し触媒反応を完全に独立分離する系を創出し、いわば「反応シミュレータ」を数値計算を援用しつつ、実験レベルで構築することを考えている。

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 4 件)

① 分割触媒による逐次反応制御を利用したジメチルエーテル水蒸気改質, 齋藤元浩, 余田拓矢, 寺本勝行, 岩井裕, 吉田英生, 第 49 回燃焼シンポジウム, pp.324-325, 2011 年 12 月 6 日, 横浜.

② ジメチルエーテルおよびメタノール水蒸気改質反応速度の実験による算出と数値計算への適用, 齋藤元浩, 寺本勝行, 余田拓矢, 岩井裕, 吉田英生, 日本機械学会 第 16 回動力・エネルギー技術シンポジウム, pp.175-178, 2011 年 6 月 23 日, 大阪.

③ 逐次反応であることを積極的に利用したジメチルエーテルの水蒸気改質, 齋藤元浩, 寺本勝行, 西川泰隆, 米倉悦子, 岩井裕, 吉田英生, 第 48 回燃焼シンポジウム, pp.184-185, 2010 年 12 月 2 日, 福岡.

④ 温度分布を制御した触媒燃焼を熱源とする細管型ジメチルエーテル改質器に関する研究, 齋藤元浩, 久保直大, 片岡祐太, 李勇哲, 寺本勝行, 岩井裕, 吉田英生, 第 47 回燃焼シンポジウム, pp.314-315, 2009 年 12 月 3 日, 札幌.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 英生 (YOSHIDA HIDEO)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50166964

(2) 研究分担者

岩井 裕 (IWAI HIROSHI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00314229

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90314236

(3) 連携研究者

()