

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760186

研究課題名（和文）水素生成を目的とした小型水蒸気改質器における総合技術

 研究課題名（英文）General Technology in a Small Scale Reactor with Steam Reforming
Aiming at Hydrogen Generation

研究代表者

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90314236

研究成果の概要（和文）：小型の水蒸気改質器においては、温度コントロールが困難である上に熱損失も大きく、「熱管理」という課題をクリアできなければ、実機として完成させることはできない。本研究では、機械工学や熱工学から使える技術を動員して、その実用化を一步進めることを目的とする。改質器の設計に利用できる反応速度を、水素を生成する水蒸気改質反応およびその熱源となる触媒反応について実験を通じてそれぞれ求めた。

研究成果の概要（英文）：In order to realize the small reactor with steam reforming in actual use, the thermal management is one of the key issues because temperature control is difficult and heat loss is relatively large. This research aims at developing a small scale reformer with using the knowledge of thermal engineering. The reaction rates, which can be utilized in designing the reactor, were obtained in both channels of steam reforming and catalytic combustion through experiment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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，触媒燃焼，水素生成，熱管理

1. 研究開始当初の背景

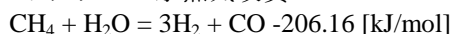
■水素製造のための水蒸気改質

近年、燃料としての水素利用が注目が集めている。特に、燃料電池は熱機関による発電と異なり小型化してもある程度の発電効率を維持できると見込まれており、携帯電話やノートパソコンや携帯電話への応用が期待されている。しかしながら、水素は常温では液化せず、一方、気体では単位体積あたりのエネルギー密度が低く、水素そのものを運搬して利用することは現実的ではない。そこで、水素を含む物質から化学反応により水素を取り出す、すなわち改質が有効な方法となる。

■小型水蒸気改質器に適した燃料

改質される元の物質としては、よく研究されているものは、メタン、メタノール、そしてジメチルエーテル（DME）である。以下、それぞれの改質特性について述べる。

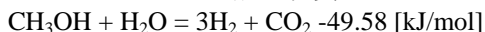
A. メタンの水蒸気改質



水素製造の主流の反応。しかしながら、反応を進めるためには少なくとも 600°C 以上にする必要がある、小型改質器には不向きである。また、メタンは常温ではいくら圧力をかけても液化しないため、携帯して持ち運ぶ場合はエネルギー密度が低く不利である。さらには、生成ガスに一酸化炭素が多量に含まれることも安全性の面で問題となりうる。小型

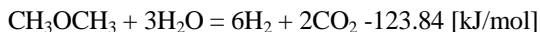
改質器には適さない。

B. メタノールの水蒸気改質



改質温度は 200℃程度と低い。また、メタノールは常温・常圧で液体なので運搬が容易であり小型改質器の燃料に適する。反面、毒性や腐食性が高く、取り扱いに注意を要する。

C. DME の水蒸気改質



DME 自体は常温で 6 気圧程度で液化するため運搬はしやすい。また、沸点が-25.1℃であるため、気体として反応器に供給することも可能である。また、毒性や腐食性が極めて低いところはメタノールに対する明らかな長所である。

ただし、DME の水蒸気改質は DME の加水分解 ($\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH} -24.68 \text{ [kJ/mol]}$) と、それに引き続いて起こる上で示した C. メタノール水蒸気改質からなる逐次反応であり、加水分解がある分だけメタノールよりは若干、改質しにくい。

■ 温度制御の重要性

前述したとおり、小型改質器においては、メタノールか DME が有力な改質源である。図 1 に起こりうる反応の温度レベルを示す。メタノール、DME を完全に改質させようとして、過度に温度を高くすると水素を消費したり、一酸化炭素を生成する望ましくない反応が起こってしまう。すなわち、温度制御が非常に重要となる。

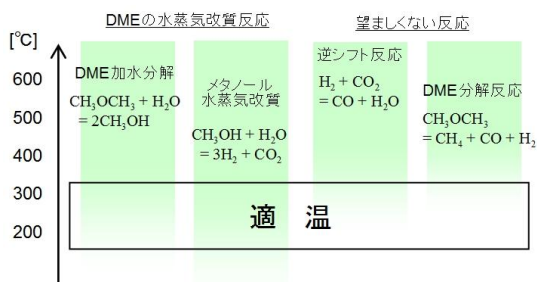


図 1 DME 水蒸気改質の温度レベル

2. 研究の目的

改質反応はいずれも吸熱反応であるため、自立した機械として成立するためには発熱する部位を持たなくてはならない。本研究ではその熱源を触媒燃焼にすることを想定している。小型の改質器、すなわち、流路が狭い場合は気相燃焼を保持することが困難であるのに対し、触媒燃焼においては、比表面積が大きいことによりむしろ発熱密度が大きくなるため利点となる。本研究では、装置の設計に資する反応速度を水蒸気改質側および触媒燃焼側の両方において求める。

3. 研究の方法

(1) DME 水蒸気改質の反応速度

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 2 に示す。

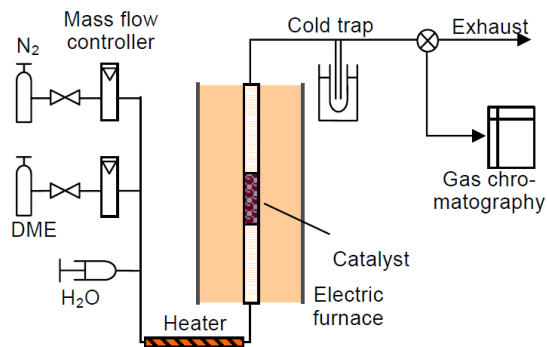


図 2 水蒸気改質実験装置概略図

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 ($\phi 0.1\text{mm}$) 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 2 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。

温度および反応物の濃度を振った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℃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。

$$r_{\text{DME}} = 5.10 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{6.13 \times 10^4}{RT}\right) \cdot (p_{\text{DME}})^{1.19} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.73}$$

($T < 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$)

$$r_{\text{DME}} = 1.46 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{1.98 \times 10^5}{RT}\right) \cdot (p_{\text{DME}})^{1.19} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.73}$$

($T \geq 350$ [°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。

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

反応速度の比較から 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。DME およびメタノールの水蒸気改質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を求めた。

$$r_{\text{Hyd}} = 2.77 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{4.21 \times 10^4}{RT}\right) \cdot (p_{\text{DME}})^{0.64} (p_{\text{H}_2\text{O}})^{0.15}$$

これら比較により、ゼオライトを用いることで、メタノールの水蒸気改質と同程度の温度域でも十分な速度をもって DME 加水分解を行うことができることが明らかとなった。

(2) 水素-空気予混合触媒燃焼の反応速度

触媒燃焼においても基本的な特性である反応速度は反応器の設計のために欠かせない情報である。触媒燃焼に関しては、素反応による精度の高い数値計算も行われているが、一方で、反応速度は触媒の種類、触媒の粒子の大きさ、表面積などによって異なる。また、触媒粒子の大きさや分散性などを触媒作製の際に制御することは困難であり、さらに、そうした指標を観察する手段も確立されていない。そのため、触媒の反応速度は実際に測定してみなければ把握することができない場合が多い。そこで、反応速度を容易に求めるための手法を確立することを目的として単純な系として円管内における触媒燃焼を対象とした実験を行い、主として流速が反応様式に及ぼす影響について考察した。

燃料となる水素、空気および流量調節用の窒素は、マスフローコントローラーによって流量が制御された後に予混合されテストセクションに導かれる。生成物の濃度はコールドトラップにより水蒸気を取り除いた上で、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

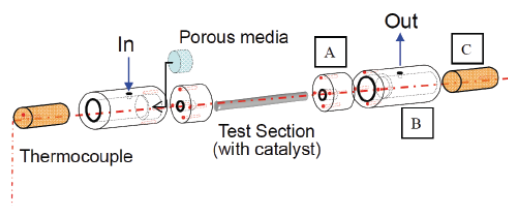


図3 触媒燃焼実験装置概略図

図3に実験装置の構成を示す。触媒を担持しているステンレス管の流路、および、反応物・生成物の流入・流出のヘッダを兼ねた熱電対トラバース装置からなる。流路入口には整流のための多孔体を設置した。

触媒燃焼用の白金触媒は、多孔質アルミナに含浸させ、内径11mm、外径12mm、長さ160mmステンレス管(SUS304)に担持している。白金量が0.5wt%(Pt/Al₂O₃)の場合、まず、Al₂O₃(AKP-G015,住友化学株式会社)24.9gを蒸留水60gに溶かした。これにジニトロジアンミン白金硝酸溶液(白金濃度8.497wt%,田中貴金属工業株式会社)を1.47g滴下した。得られた溶液をホットスターラー上で120°Cで攪拌しながら乾燥させた。乾燥させて得られた物質とエチレングリコールを重量比1:2で混合し、乳鉢ですり潰す。以上の操作により得られた溶液を満たした容器にステンレス管を垂直に浸し、一定の速度で引き上げ塗布する。余分な部分の触媒を取り除いた上で、管を500°Cで3時間焼成させた。

トラバース装置は、上流部と下流部のパーツが同じもので構成され、基本的な構造は図3中の部品A、B、Cからなる。部品Aには流路管を挿入するねじ穴が開いており、その中心は円柱の中心から5.5mmずれている。部品C(外径36mm)には、円柱の中心から5.5mm離れたところに熱電対を通すための直径0.5mmの穴を貫通させている。ガスが漏れないよう、耐熱グリスを隙間に塗りこんで部品B内に部品Cが挿入される。上流部と下流部の部品はハンドルで結合されており、同時に動かすことにより、図4のように半径方向(r方向)や軸方向(z方向)への移動が可能となる。

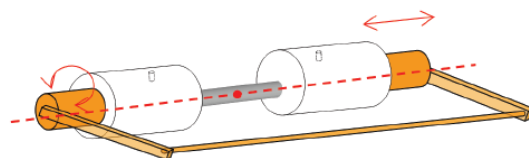


図4 熱電対トラバース機構

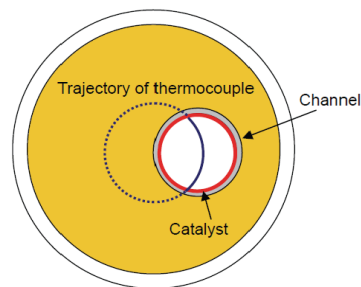


図5 熱電対の軌跡

図5に熱電対の半径方向の軌跡を示す。このトラバース装置により、1本の熱電対で二次元の温度計測が可能となる。なお、触媒が塗布されている部分の外壁に貼り付けた熱電対で測定した温度を触媒温度とした。また、実験装置全体は石英ウールで断熱しているが、触媒部には温度制御のためのコードヒータを巻きつけている。

以下、実験結果を示す。

白金触媒を流路長さ100mm全体に担持した場合の温度分布を図6に示す。空気と水素の予混合気の総流量は1000ml/minで、うち水素のモル数が全体の6%としたときの結果である。なお、ヒータ加熱による温度制御は行っていない。測定点は流れ方向(z方向)に11点、半径方向(r方向)に13点である。温度分布は半径方向に対象であり、均一な触媒の塗布や、トラバースによる温度制御の正確性が確認された。

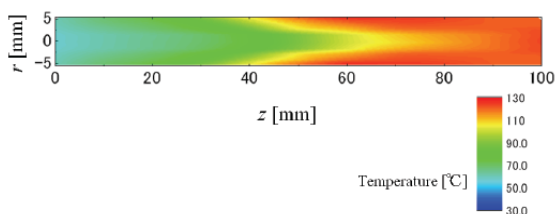


図6 触媒燃焼流路における温度分布

図6で示した結果のように、触媒を管長の全てに担持すると出口において完全に水素が消費されるため、反応速度の算出には適さない。そこで、以降は触媒長さを10mmとして実験を行った。

図7に触媒温度を85°Cに設定した場合における触媒の下流側の端の断面における温度分布を示す。なお、予混合気の内容は図4と同一である。また、壁面温度がステップ状に85°Cとなった場合、すなわち Graetz-Nusselt 問題の解析解を実線で示している。

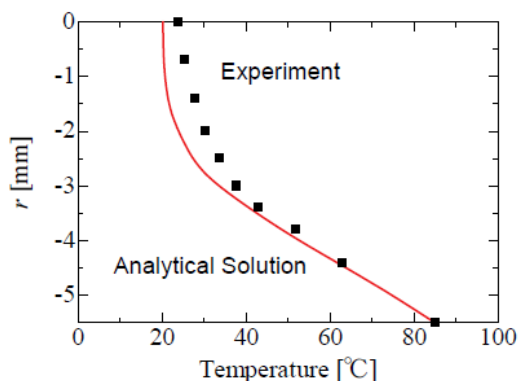


図7 触媒下端における温度分布

実験においては、流路壁の熱伝導により上流側からも加熱が開始されることは避けら

れないため、特に流路の中心部において実験結果の温度が若干高くなっているものの、実験結果と解析解の分布はよく一致している。この結果から、気相燃焼は起こっておらず、また、濃度に関しても相似の分布になっていると推察される。

燃料中の水素の濃度が4%、6%、8%である場合の水素転化率のグラフを図8に示す。なお、触媒温度は85°Cに固定している。

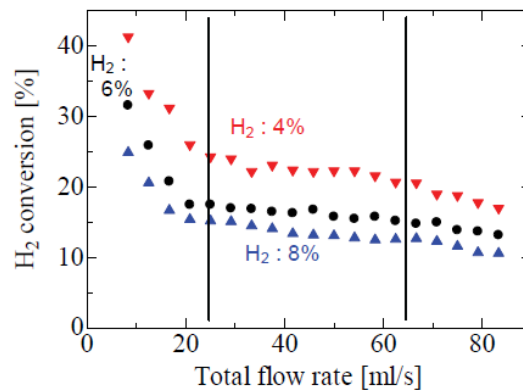


図8 流速による水素転化率

流量を増やすにつれ水素転化率が低下することは予想された結果であるが、いずれの水素濃度の場合も、その低下のモードが3つに分類された。まず、25ml/s程度までは流量を大きくするにつれ転化率は低下する。その後、流量によらず転化率が変化しないモードが出現し、さらに流量を大きくすると65ml/s程度から再び低下に転ずる。

それぞれのモードで起きている現象を考察するために、縦軸を水素の反応(消費)速度とした両対数グラフを図9に示す。

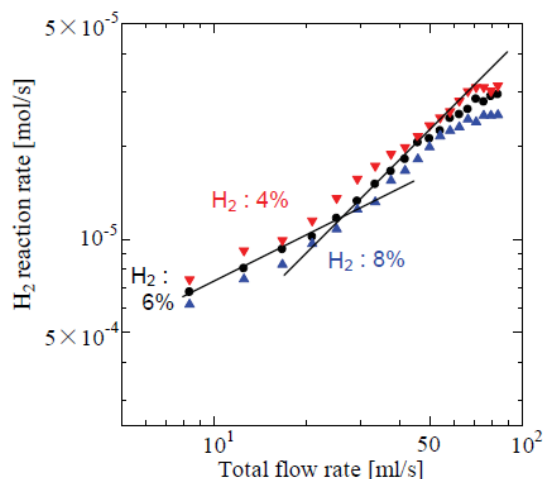


図9 流速による水素反応量

流量が65ml/sの領域では反応速度がほぼ一定となり、反応律速であると考えられる。それ

より低流量においては、流量につれて反応速度も大きくなる。ただし、流量が 25ml/s 以下の領域では流量の 2 分の 1 乗に比例し、一方、25ml/s から 65ml/s までの領域では流量に比例して、それぞれ反応速度が増加する。解析的には物質伝達量は流速の 2 分の 1 乗に比例することから、反応速度も流速の 2 分の 1 乗に比例にすることは説明がつく。しかしながら、反応速度が流速に比例することに関しては現時点では説明できていない。今後、素反応計算を実施して、そのメカニズムを明らかにする予定である。なお、同様の実験を触媒温度を 300°C に固定して行ったところ、流速に比例する領域は見られず、流速の 2 分の 1 乗に比例する拡散律速領域と、反応律速領域のみが現れた。

反応のモードが変わる 25ml/s において反応速度を求めた。反応速度式は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ると、反応物の濃度および触媒温度を変化させて実験を行った。得られた反応速度式を以下に示す。

$$R_{cat} = 3.1 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{7.4 \times 10^3}{RT}\right) (p_{H_2})^{0.16} (p_{O_2})^{0.12}$$

4. 研究成果

触媒反応においては、触媒の材質はもちろん、その配置方法により反応速度が異なるために、ユニバーサルな反応速度というもの存在せず、よって簡便な実験により実用に近い条件で求めることが望ましいと考え、それぞれの反応に対してその導出の手法の構築を目指した。研究計画の段階においては触媒燃焼側では素反応計算もする予定であったが、反応機構が大きく異なり同じコード上で並行して計算することは困難であるため、触媒燃焼側においても実験により触媒単位量当たりの反応速度を求めることとした。

本研究においては、DME 水蒸気改質側は流路に充填されているのに対し、触媒燃焼側は壁面に担持されている。バルクで見た場合、均一に近い現象が起こっていると捉えることが可能である充填型に対し、壁面担持型は対流の影響もあり、触媒温度だけではなく、気相の濃度分布や温度分布を考慮に入れる必要がある。今回は、実機に近い系を創り出した上で簡便な実験により反応速度を求める手法を探ったことになるが、一方で、流速や触媒厚さを情報として含む反応速度を解析的にモデル化することも可能であるのではないかと考えている。

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 3 件)

①白金を担持した円管内における水素-空
気触媒燃焼実験と律速過程を考慮に入れた
反応速度導出, 上山敦士, 嶋田康章, 齋藤元
浩, 岩井裕, 吉田英生, 第 50 回燃焼シンポ
ジウム, pp. 179-180, 2012 年 12 月 7 日, 名
古屋.

②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.

③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.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 90314236

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし