

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760132
 研究課題名 (和文) 発熱分布を制御した触媒燃焼の利用によるジメチルエーテルの
 マイクロ改質
 研究課題名 (英文) Steam reforming of dimethyl ether with temperature-controlled
 catalytic combustion in a small volume
 研究代表者
 齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)
 京都大学・工学研究科・助教
 研究者番号：90314236

研究成果の概要 (和文)：近年、燃料としての水素利用に注目が集まっており、その供給方法として可搬性に優れる液体の燃料の改質による水素生成が候補の 1 つとして考えられている。本研究は小領域にてジメチルエーテル (DME) を改質して水素を生成することを目的とし実験を行った。DME の水蒸気改質反応を進行させるために外部から熱を投入する必要がある、その熱源として触媒燃焼を用いる。その結果、一酸化炭素といった望ましくない物質の生成を抑えつつ、DME をほぼ完全に改質することができた。

研究成果の概要 (英文)：Recently, hydrogen has attracted much attention as a fuel, particularly for fuel cells. If small equipment that can supply hydrogen is realized, its applications can be greatly extended. The steam reforming of dimethyl ether (DME) is expected to be used for the production of hydrogen. In this study, we fabricated a small DME reformer. Catalytic combustion is used as a heat source because the steam reforming of DME is an endothermic reaction. The reformer has the structure of a double tube, in which steam reforming of DME occurs in the outer channel, and the catalytic combustion occurs in the inner channel. At a sufficiently high temperature, DME was almost completely reformed. However, it is necessary to avoid an excessively high temperature because the formation of CO and CH₄ increases. Thus, temperature control is important for the steam reforming of DME.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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, 触媒燃焼, ジメチルエーテル, 水素生成, 熱収支

1. 研究開始当初の背景

近年、燃料としての水素利用に注目が集まっている。その代表例が高効率発電システムである燃料電池が挙げられる。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考えられており、ノートパソコンや携帯電話への応用が期待されている。一方で、燃料として水素そのものを運搬して使うことは現実的ではない。そこで炭化水素などを化学反応により水素に変換する改質が有効な方法である。改質される燃料としてメタノールがよく研究されているが、本研究ではメタノールと比較して毒性や腐食性が極めて低く、民生用として扱いやすいジメチルエーテル (DME) を用いる。

2. 研究の目的

ジメチルエーテルの水蒸気改質反応は、「①ジメチルエーテルの加水分解」とそれにより生成された「②メタノールの水蒸気改質反応」の逐次反応からなる。いずれも吸熱反応であるが、その適する温度レベルはそれぞれ異なる。さらに、あまりに高温にすると水素を消費して一酸化炭素を生成する好ましくない「③逆シフト反応」が起こってしまう。すなわち、それぞれの反応に適した温度環境をいかに作ってやれるかが重要であり、その点で発熱分布を制御した触媒燃焼との組み合わせが有効であると考えた。触媒燃焼のメリットとして挙げられることはあまりないが、触媒の担持量や流動様式を変えることにより発熱密度をコントロールすることが可能である。

小領域における炭化水素系燃料の改質の熱源として触媒燃焼を用いるという試みは、それほど珍しいものではない。その中で本研究の特色は、ジメチルエーテル改質用の触媒にせよ、熱供給のための燃焼用白金触媒にせよ「必要な量だけ、適切な場所に」という考えに基づいていることである。この発想を実現する装置を作り上げることができれば「省スペース」「(熱損失の低減による)省エネ」「(触媒用金属を極力少なくして)省資源」と実用的な面において効果は大きい。

触媒燃焼はその有用性は知られているが、「固体表面で起こる反応であるため発熱密度が低い」「触媒の耐久性の問題により温度の上限が高くない」といった問題があり、その適用範囲は限られるというのが現状である。本研究はその触媒燃焼の「希薄燃焼とは異なるマイルドな発熱」を長所であると捉え、発熱分布の制御という方法で積極的に活用するという点において新規性を発揮できると考えた。

3. 研究の方法

本研究では触媒燃焼を熱源とした DME 水蒸気改質器を試作し実験を行った。概念図を図 1 に示す。装置は二重円管からなり、外管と内管の間の流路でジメチルエーテルを改質する。その反応は吸熱反応であり、そのため熱を内管の内側で行う触媒燃焼により供給する。

ジメチルエーテルの改質にとって触媒が必須であるわけではないが、触媒を用いない場合はかなり高温にする必要があり、逆シフト反応による水素消費および一酸化炭素の生成が問題となる。よって、ジメチルエーテル改質用の触媒の粒を自作し流路に充填した。

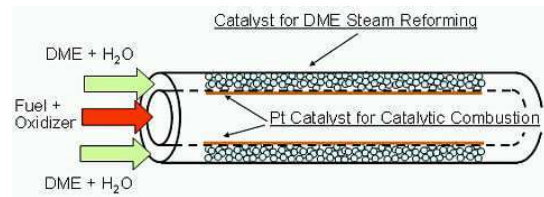


図 1 触媒燃焼による加熱による DME 水蒸気改質

実験では、ガスクロマトグラフを用いて流路出口における化学種成分の濃度を測定し、各条件におけるジメチルエーテルの転換率を求めた。また、熱電対を数本挿入し、触媒の温度も測定した。

4. 研究成果

2008 年度は図 2 に示すような外管 8 mm、内管 4 mm、長さ 100 mm の二重管型において実験を行った。

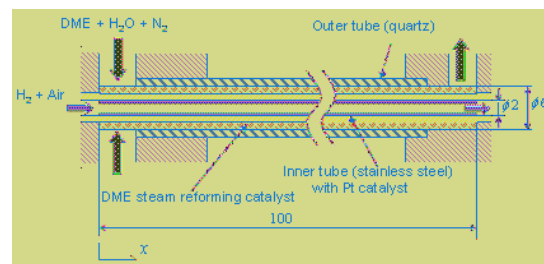


図 2 二重細管型改質器の概略図

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 転換率を向上させることができました。一方で、過度に高温になる場合においては、一酸化炭素やメタンが生じるため、適度な温度領域を作るべく触媒燃焼の制御が必要であるという知見を得た。

内外側流路における温度分布は山型をし

ており、流路入口からまもなく触媒燃焼は完了していると推察される。つまり、長さ100mmはいささか過剰であった。また、流路が過剰に長いことは熱損失の増大を招き、触媒燃焼を維持するために最高温度を高くせざるをえない原因となるため、できるだけ短くすることが望ましい。

そこで、2009年度はまず有効な反応長さを求めるべく、改質用触媒を充填する量を変化させて実験を行った。その結果、50mmが最適であるという結果を得た。(図3)

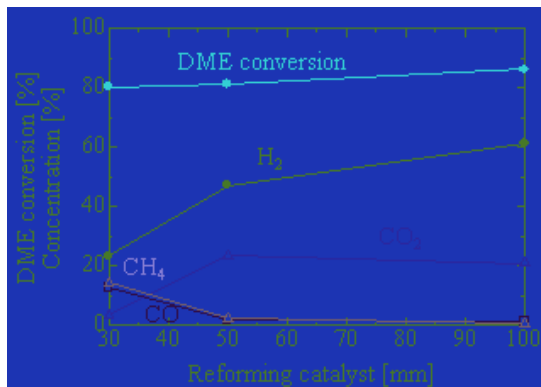


図3 触媒長さによる改質性能の違い

次に温度分布の制御ができるように改質器の構造を変更した。これまでは内側流路の内管に触媒燃焼を担持していたがその方法では担持領域に濃淡を付けることが困難であるため、温度分布を変えることができるパラメータは混合気の流量と濃度のみであった。そこで図4に示す新しい装置においては外側に触媒が担持された棒を挿入する構造にした。4パターンの触媒担持棒を交換して挿入し実験を行うことにより異なる発熱分布を試すことができる。

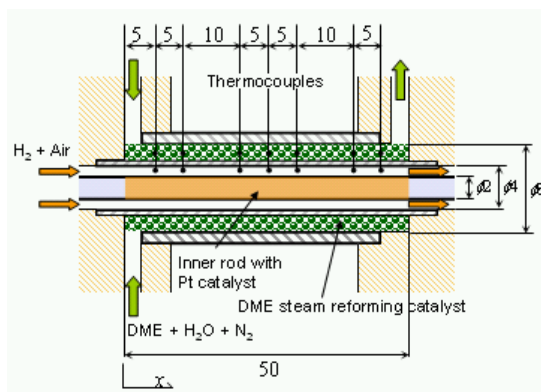


図4 触媒担持棒を用いた改質器

その結果、適度な温度分布を実現し一酸化炭素やメタンの生成を抑制しながらも高いDME転化率を達成することに成功した。その結果の例を図5に示す。

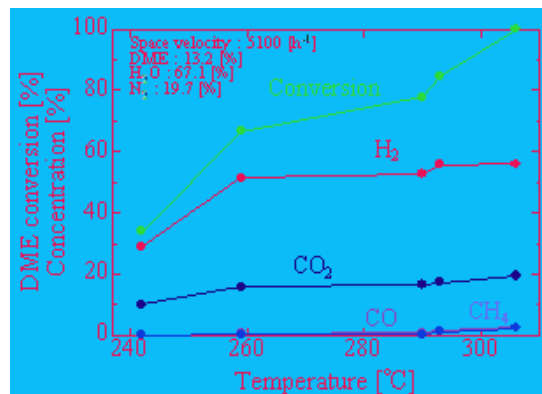


図5 温度によるDME転換率と各種濃度

今回の実験においては、改質されるDMEと熱源として触媒燃焼で反応する水素はそれぞれ独立して供給した。しかしながら、この改質器を単体で作動させることを想定すると、改質により収集した水素の一部を取り出して触媒燃焼側に供給するのではなくはシステムとして成立しない。すなわち、改質により収集した水素の流量が触媒燃焼に供給した水素の流量よりも多い必要がある。そこで、それらの比と、改質されるDMEの流量との関係を図6に示す。

改質されるDMEの流量が少ない場合は生成する水素も少ないため触媒燃焼で反応する分を賄うことができないが、流量によらずDME転化率は維持できるため、DMEの投入量を多くすれば触媒燃焼に供給するよりも多い水素が得られた。実験の範囲における水素生成比は最大で約350%であり、言い換えると改質により得られた水素の28.4%を触媒燃焼に回すことにより自立運転が可能となる。

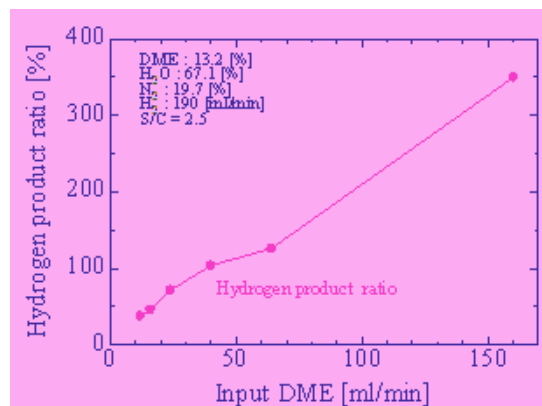


図6 DME水蒸気改質により得られた水素量と触媒燃焼に投入した水素量の比

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.
- ② Experimental and Numerical Study of Catalytic Combustion using Heat Recirculation in a Double Tube, M. Saito, N. Kubo, Y. Kataoka, Y. Lee, K. Teramoto, H. Iwai, H. Yoshida, Proceedings of 7th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, pp.307-314, 2009.
- ③触媒燃焼を熱源とした二重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, 岩井裕, 吉田英生, 第 46 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.174-175, 2008.

[その他]

ホームページ等

<http://te.kuaero.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：90314236

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し