

2. 実験方法

図2に実験装置の概略図を示す。電気炉により入口温度を制御した触媒反応管にメタノールを導き改質実験を行った。使用した触媒は γ - Al_2O_3 、Pt、Ru、NiOの4種類であり、アルミナを担体とした。反応管の内径は $\phi 11.7\text{mm}$ 、触媒層体積は 10cm^3 であり、反応管中心部に挿入した熱電対により触媒層温度を計測した。メタノールは、メタノール添加装置に供給した窒素により反応ガス中に添加し、更に窒素で希釈を行うことにより、体積割合を3%にして供給した。また、加圧実験に際しては、出口にニードルバルブを設置して出口を絞り、混合ガス全体の流量を調節することにより加圧を行った。空間速度は全ての実験において 10000h^{-1} とした。

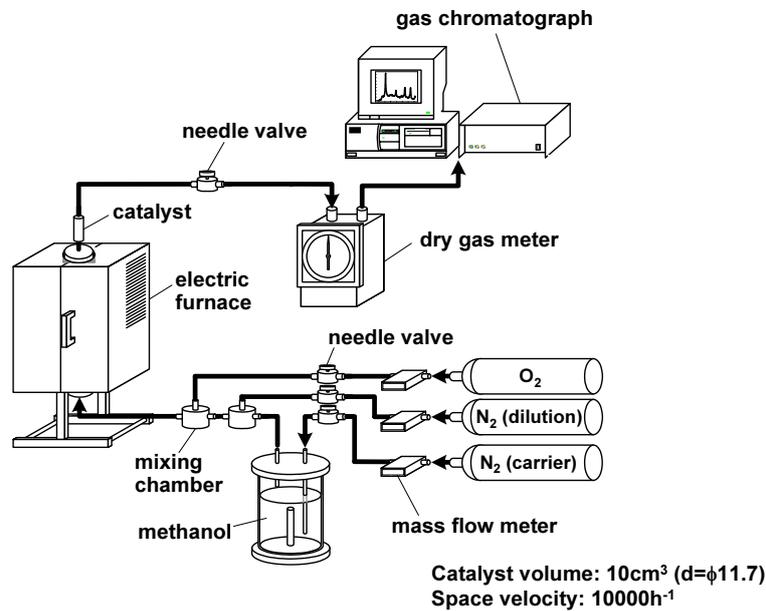


Fig. 2 Experimental setup

3. 実験結果および考察

3.1 脱水反応

以下の脱水反応により1molのメタノールから0.5molのDMEを生成することができる。



図3は、メタノールの脱水によるDME生成を目的とした実験結果である。実験では、触媒として γ - Al_2O_3 およびPtを使用し、触媒層入口温度を373Kから673Kまで50K刻みに設定した。何れの触媒を用いた場合にも、473Kの条件から反応が開始し、600K程度以上では比較的高いメタノール転換率が得られている。この際、 γ - Al_2O_3 触媒を使用した場合には、Pt触媒使用時に比べてDMEの収率が高く、523Kから623Kの条件でとくに多くのDMEが生成する。しかし、673Kでは CH_4 、 CO 、 H_2 の生成量が増加し、DMEの生成量は減少する傾向がある。一方、Pt触媒使用時にはDMEよりも H_2 、 CO の生成が多く、とくに H_2 の収率が高い。

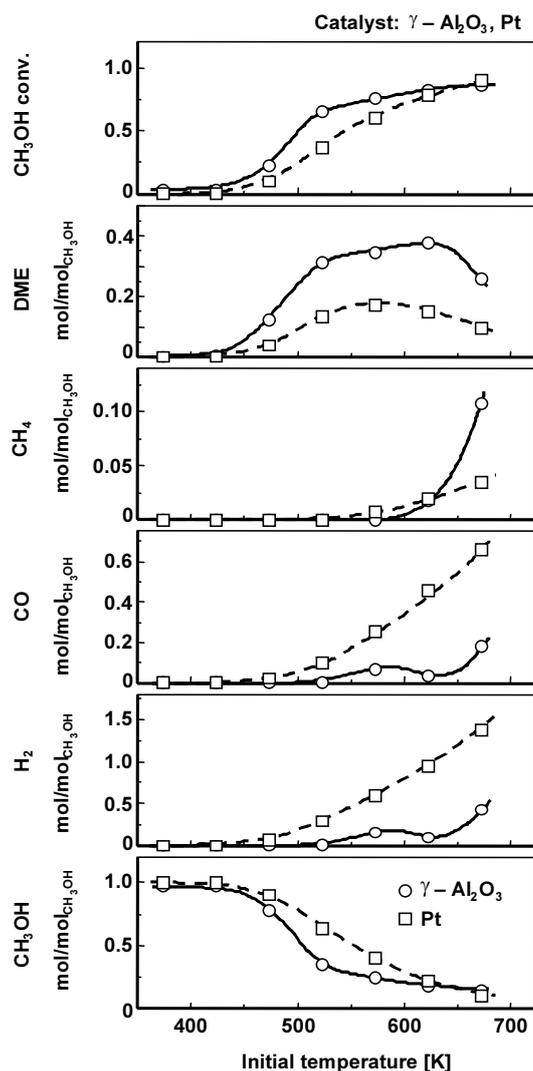


Fig. 3 Dehydration of methanol

図4は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を使用したメタノール改質における圧力の影響を調べた結果である。設定した圧力は大気圧およびゲージ圧で0.1MPaである。圧力の増加により、 H_2 と CO の生成量が若干減少し、DMEの生成量が増加することが分かる。

以上、メタノールの脱水によるDME生成においては、Pt触媒よりもアルミナ触媒が適しており、加圧することでさらに反応を促進することが可能である。

3.2 熱分解反応

以下に示すメタノールの熱分解反応は1molのメタノールから2molの水素と1molの一酸化炭素を生成するものである。



この反応はメタノール改質反応の中で吸熱量が最も大きいいためエンジンからの排熱を回収する上で好都合である。図5は、メタノールの熱分解における触媒の性能を比較した結果である。触媒にはPt, Ru, NiOを使用し、触媒層入口温度を373Kから873Kまで50K刻みに設定した。Pt触媒を使用した場

合に最も低い温度から改質反応が開始しており、最も多くの水素を生成することが分かる。この際、700K程度以上では非常に高いメタノール転換率がPt触媒の利用により得られる。初期温度750K程度の条件で最も多くの水素とCOが生成しており、1molのメタノールから1.7mol程度の水素と0.8mol程度のCOが得られる。しかし、さらに温度を上昇させた場合には、メタンおよびCO₂の生成量が増えはじめるため水素収率は低下する。

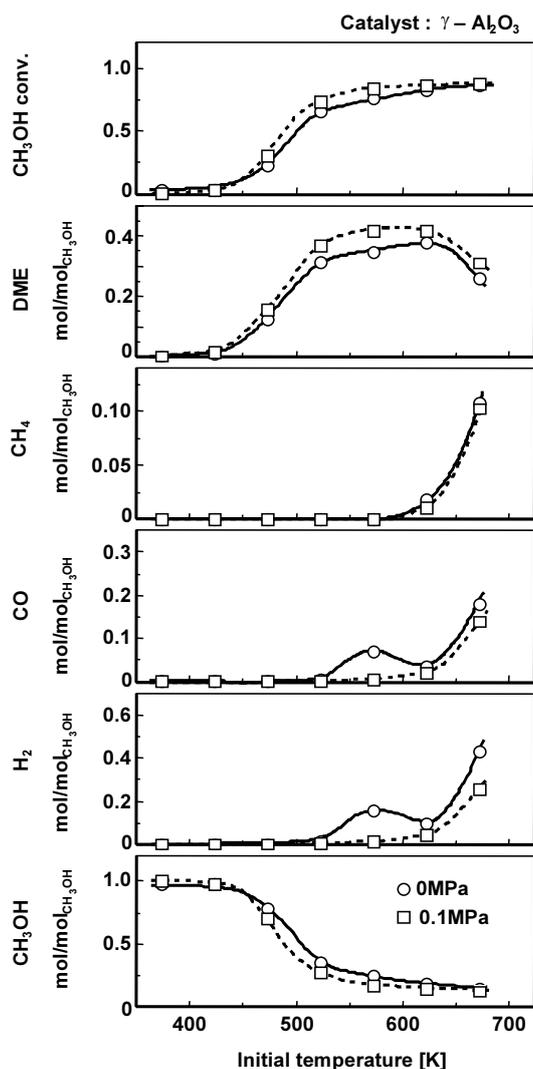


Fig. 4 Influence of pressure on methanol dehydration

以上、メタノールの熱分解による水素生成には白金触媒が適しており、十分な温度条件では非常に高いメタノール転換率が得られ、750K程度の初期温度条件において水素とCOの収率が最大となる。

3.3 部分酸化反応

前節より、Pt触媒上でメタノールを750K程度の温度で熱分解することで多くの水素とCOを生成できることが分かるが、エンジンの排気熱を利用したメタノール改質においては、初期温度がこれよ

りも低い条件も想定される。以下のメタノール部分酸化反応は吸熱反応であり、より低い初期温度から水素生成が可能である。

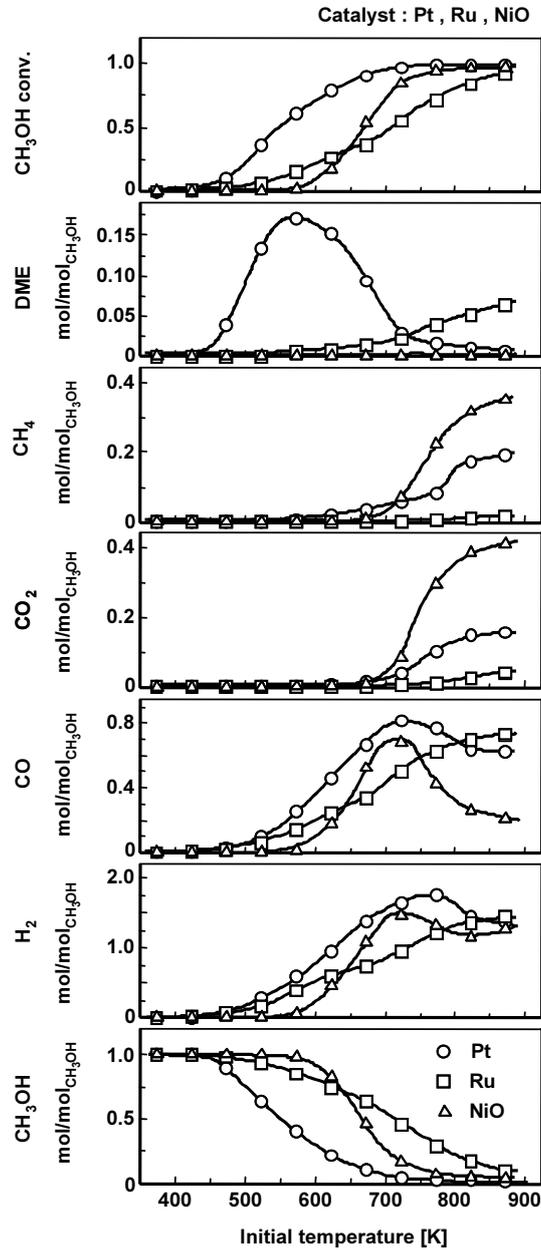


Fig. 5 Thermal decomposition of methanol

図6は、Pt触媒を使用して部分酸化（POX）反応を想定して行った実験の結果である。初期酸素濃度の影響を確認するために酸素濃度を反応(3)の半分にした条件(図中0.5POX)および酸素濃度を0とした条件(図中TD, 熱分解反応)の実験結果を併せて示している。酸素濃度が高い条件ほど低い初期温

度から水素生成が可能であり、673K以下の条件では部分酸化(POX)による水素生成量は熱分解(TD)よりも多いことが分かる。この際、573Kから673Kの温度範囲ではPOXと0.5POXの水素生成量は同等であり、CO₂生成量の少ない0.5POXの方が発熱量増加割合 η_r の点で有利であることが分かる。なお、図中の発熱量増加割合は改質前後の燃料の低位発熱量から求めた⁽¹⁾。

以上、メタノール改質において、部分酸化反応を利用することでより低温から水素生成が可能となるため、エンジン排気温度が低い条件におけるオンボード改質では酸素の供給が有効である。しかし、部分酸化は発熱量増加割合の低下を招くため、酸素の供給量は最小限に止めるのが総合システム効率確保の点から望ましい。

4. 結言

- (1) メタノールの脱水による DME 生成においては、Pt 触媒よりもアルミナ触媒が適しており、加圧することでさらに反応を促進することが可能である。
- (2) メタノールの熱分解による水素生成には白金触媒が適しており、十分な温度条件では非常に高いメタノール転換率が得られ、750K 程度の初期温度条件において水素と CO の収率が最大となる。
- (3) メタノール改質において、部分酸化反応を利用することでより低温から水素生成が可能となるため、エンジン排気温度が低い条件におけるオンボード改質では酸素の供給が有効である。しかし、部分酸化は発熱量増加割合の低下を招くため、酸素の供給量は最小限に止めるのが総合システム効率確保の点から望ましい。

文献

- (1) T. Shudo, Y. Ono, HCCI Combustion of Hydrogen, Carbon Monoxide and Dimethyl Ether, *SAE Transactions Journal of Engines*, Vol.111, Section 3, pp.459-464, (2002).
- (2) T. Shudo, Y. Ono, T. Takahashi, Influence of Hydrogen and Carbon Monoxide on HCCI Combustion of Dimethyl Ether, *SAE Transactions Journal of Fuels & Lubricants*, Vol.111, Section 4, pp.1784-1793, (2002).
- (3) T. Shudo, H. Yamada, Hydrogen as an ignition controlling agent for HCCI combustion engine by suppressing the low-temperature oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.32, pp.3066-3072, (2007).
- (4) T. Shudo, Y. Ono, T. Takahashi, Ignition Control by DME-Reformed Gas in HCCI Combustion of DME, *SAE Transactions Journal of Fuels & Lubricants*, Vol.112, Section 4, pp.1195-1202, (2003).
- (5) T. Shudo, K. Tsuga, Y. Nakajima, Combustion Characteristics of H₂-CO-CO₂ Mixture in an IC Engine, *SAE Transactions Journal of Engines*, Vol.110, Section 3, pp.199-206, (2001).
- (6) T. Shudo, T. Takahashi, Influence of Gas Composition on HCCI Combustion of Methanol-Reformed Gases, SAE 2004 International Fuels & Lubricants Meeting, SAE Technical Paper, No.2004-01-1908, pp.1-7, Toulouse France (2004).
- (7) T. Shudo, S. Kitahara, H. Ogawa, Influence of Carbon Dioxide on Combustion in an HCCI Engine with Ignition Control by Hydrogen, SAE 2006 Powertrain & Fluid Systems Conference, SAE Technical Paper, No.2006-01-3248, pp.1-8, Toronto Canada (2006).
- (8) T. Shudo, An HCCI Combustion Engine System Using Onboard Reformed Gases of Methanol With Waste Heat Recovery-Ignition Control by Hydrogen, *International Journal of Vehicle Design*, Vol.41, pp.206-226, (2006).

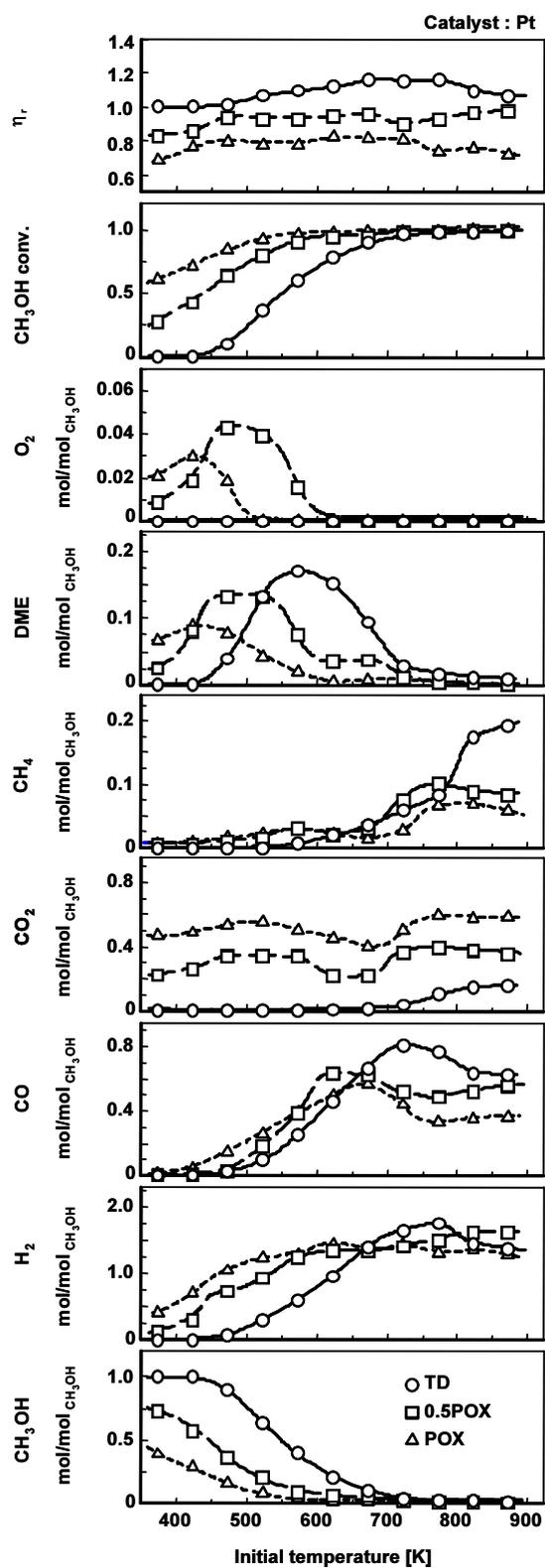


Fig. 6 Partial oxidation of methanol