

DME を媒体とするエネルギー循環社会を目指した触媒燃焼技術の開発

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 教授 藤田 修

1. 緒言

ジメチルエーテル(以下DME)は、そのクリーンな燃焼性と燃料の持つ物性が既存のエネルギー流通システムに適合しやすいなどの理由から、極めて有望な代替燃料と考えられる。とくに、近年開発が積極的に進められている天然ガスの産出量が今後増大した場合、天然ガスからDMEを製造することで、DMEを媒体としたエネルギー循環社会が実現する可能性がある。なかでも、天然ガスを輸送するインフラが十分整っていない地域やエネルギー機器の規模が小さくガスによるエネルギー供給が難しいような場合は、DMEへ変換しエネルギーを分配することは極めて合理的である。

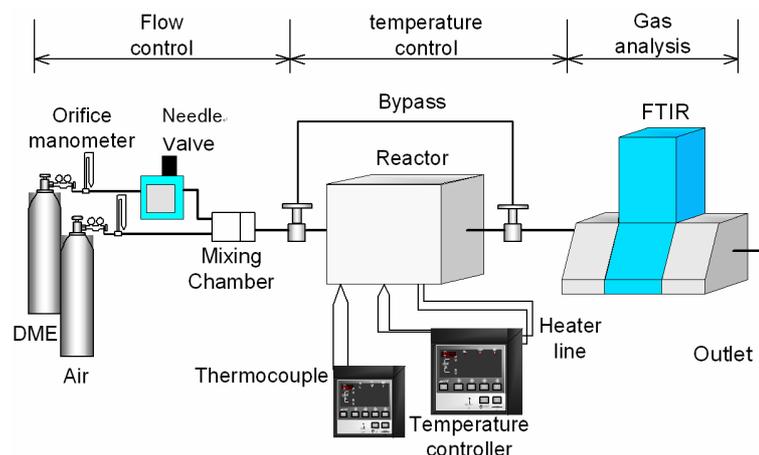
小規模のエネルギー機器の代表的なものと考えられるのが、民生用の小型熱源である。小型のボイラーや室内の暖房装置、調理器、温風発生器など種々のものが考えられる。このような小型熱源を実現するうえでの有望な技術として触媒燃焼技術がある。触媒燃焼は、比較的低温でも安定した燃焼が可能であり、また設備の規模が小さくても必要な負荷に応じた燃焼を実現できる。しかし、これまでDMEを燃料とする触媒燃焼技術に関する研究は極めて限られている。本研究では、触媒燃焼技術が、DMEを小型民生向けのエネルギーとして導入していく際の重要な基盤技術ととらえ、DME触媒燃焼の基本的な性質を明らかにしていこうとするものである。

2. 実験装置

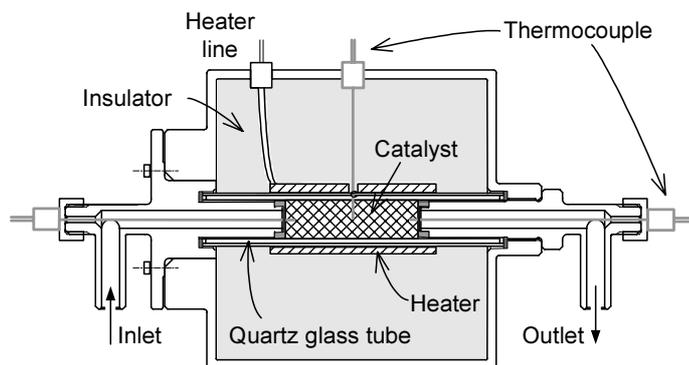
図1(a)はDME触媒燃焼器の基本的な特性を調べるために用いた実験システムの概略である。本実験装置は大きく分けて流量制御部、触媒反応器および温度制御部、ガス分析部からなりそれぞれが配管で連結されている。流量制御部では、DMEおよび空気の流量をマスフローメータで測定した後混合することで、任意のDME濃度を有する予混合気を触媒反応部へ供給することができる。触媒反応部は、図1(b)に示すように W94mm×D94mm×H94mm のステンレス容器内部に石英製の触媒反応管が収納された構造となっている。反応管の内径は 16mm、触媒層の有効長さは 60mm である。石英ガラス管周囲にはシーヒーターをらせん状に巻きつけることで触媒の加熱を行っている。またヒーター周囲をリボン状のガラス繊維で覆い、さらにステンレス容器内部の空間にも断熱材を充填することで熱損失を抑制し触媒層温度を任意に制御できるようにしてある。石英ガラス管側面に K 型熱電対を固定し、これを温度コントローラーと接続することで触媒を一定温度に保持した。また触媒層内部にも熱電対を挿入し温度測定を行っている。本実験で用いた触媒は、長さ 3.5mm、直径 3.5mm の円柱ペレット状のアルミナ(γ -Al₂O₃)に、各種触媒金属を 0.5wt%担持してある。実験で選択した触媒は、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru の5種類の貴金属である。触媒反応部を通過したガスはガス分析部に流入し、FTIR

により各成分の同時測定が行われる。

触媒燃焼器の熱負荷は、混合ガス中の DME 濃度および流量で決まる。参考のために、混合気の基準流量、DME 濃度における熱負荷および使用した触媒体積に対する空間速度の関係を表1に示す。この基準値に対し、流量が2倍であれば熱負荷も2倍ということになる。



(a) DME 触媒燃焼実験系統図



(b) 触媒反応部詳細

Fig. 1 触媒燃焼実験装置概要

表1 標準的な混合気流量、SV 値(流量/触媒体積)および DME 濃度に対する熱負荷

Flow rate	DME concentration	Heat load	Space Velocity
1.0[l/min]	1.0[%]	9.86 [W]	5000[1/h]

なお、本研究では触媒の反応特性を評価する値として以下に示すDME転化率を用いた。

$$DMEConversion = \frac{[DME]_i - [DME]}{[DME]_i}$$

($[DME]_i$:初期 DME 濃度, $[DME]$:DME 濃度)

3. 貴金属触媒による定常燃焼特性

3.1 触媒種による反応特性

最初に DME 触媒燃焼に最も適した触媒を探るため複数の貴金属系触媒を用いて、その活性比較を行った。図2は触媒の保持温度を変化させた場合の DME 転化率を各触媒に対して比較した結果である。なお、実際の実験では貴金属を担持していない γ - Al_2O_3 のみによるデータも取得したが、この場合は貴金属を担持した触媒に比べ転化率ははるかに劣っていることを確認している。この結果をみると、Pt触媒以外は全般的に150°C以下では転化率はほぼ0で、150~350°Cにかけて急激に上昇し、350°Cを超える条件ではその温度依存性は小さくなる。

触媒ごとの比較を行うと、300°C以上の高温域ではPt, Pd, Ru, Rhがほぼ同程度の高い転化率を示している。Irは他の触媒に比べ反応開始温度も高く、温度の上昇した後の転化率の値も他の触媒より劣っている。

250°C以下の中低温域では、Ptは、他の触媒が200°C以上から転化率が増加し始めるのに対し、約50°C低い150°C程度からすでに1~2割のDME転化がみられ、その優位性が確認できる。PdはRu, Rhと同様に200°Cで転化率が上昇を始めるが250°CまではRu, Rhが相対的に高い転化率を示している。Irは中低温域でも全ての触媒の中で最も活性が低く、DMEの燃焼用触媒としては適しているとは言えない。したがって、中低温域での触媒活性序列はおおよそPt \gg Ru \approx Rh $>$ Pd $>$ Irのようになると考えられる。SolymosiらはDMEの転化率と温度の関係を担持量1wt%の貴金属系触媒で比較しており、混合気の流れ条件が異なることもあり厳密な比較はできないが、ここで得られた結果と類似の傾向を報告している^[1]。このことからDMEの触媒燃焼にはPt触媒を選択することが有利で、その反応開始温度は150°C付近であると考えられる。

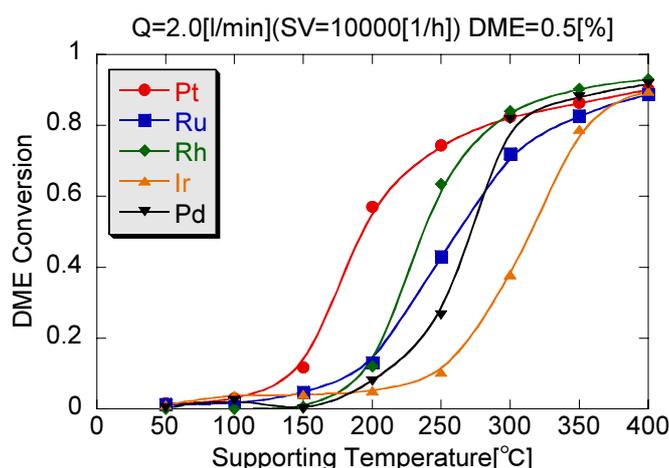


図2 触媒金属の違いによる定常反応特性の比較

3.2 燃料流量(SV値)の影響

つぎに、DME触媒反応で最も高い活性を示したPt触媒を用いて、混合気流量が反応特性に

与える影響について調査した。図3は Pt 触媒の保持温度を変化させた場合の DME 転化率を流量をパラメーターとして比較した図である。どの流量においても 100℃以下で転化率はほぼ 0 であるが、100～300℃にかけて急激に上昇し 300℃からは緩やかに増加する傾向が見られる。このことから Pt 触媒による DME の触媒燃焼は流量によらず 100～150℃にかけて開始すると考えられる。

流量が増加すると図3にも見られるように、一般的に転化率は低下する。これは流量増加によりガスの滞留時間が短くなることが原因と考えられる。化学反応は有限の速度で進行するため、燃料が反応を開始するのににも有限の時間を要する。それに対してガスの触媒層内に滞留する時間が短くなるとDME転化率は減少する。

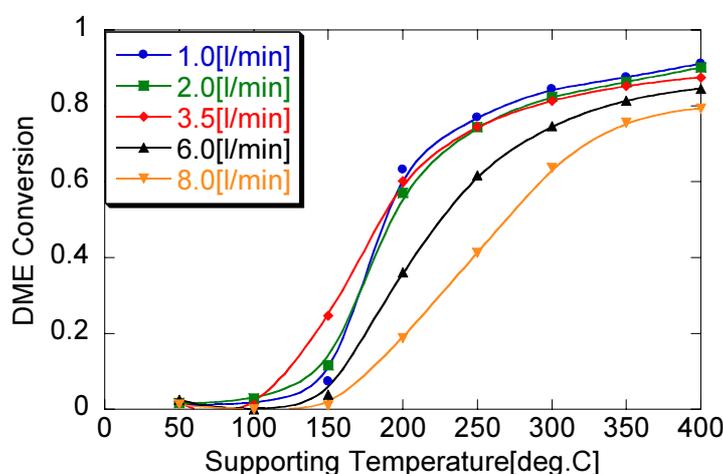


図3 混合気流量の違いによる定常反応特性の比較 (DME=0.5%)

しかし、保持温度が 150℃といった比較的低温においては、低流量域の 1 L/min, 2 L/min よりも中流量の 3.5 L/min の方が高い転化率を示すという興味深い結果となっている。一般に、流速が低いと反応時間は長くなることから、転化率が上昇して良いはずである。したがって、低流量域では滞留時間とは別の要因が DME 転化に寄与していると考えられる。

この要因を探るため、流量条件が触媒層内温度に与える影響を調べた。図4は 150℃に保持した触媒層に DME0.5%の混合気を流した場合の温度分布を触媒層入口からの各距離で測定した結果である。いずれの流量条件でも、下流側に進むほど温度が高くなっていることがわかる。各流量で比較すると 6.0 L/min 以上では触媒温度は保持温度を下回っており、十分な反応が起こっていないものと考えられる。流量が減少するほど温度上昇は前方で起こるようになり 1.0 L/min では、45mm をピークに出口で温度は減少している。そして、流量 3.5L/min においては下流で急激に温度が上昇しており、触媒最高温度も 200℃を超え最も高い値を示している。3.5L/min の結果を 2L/min の温度分布と比較すると 45mm で温度が逆転しており、

1L/min とは約 50 mm で逆転している。

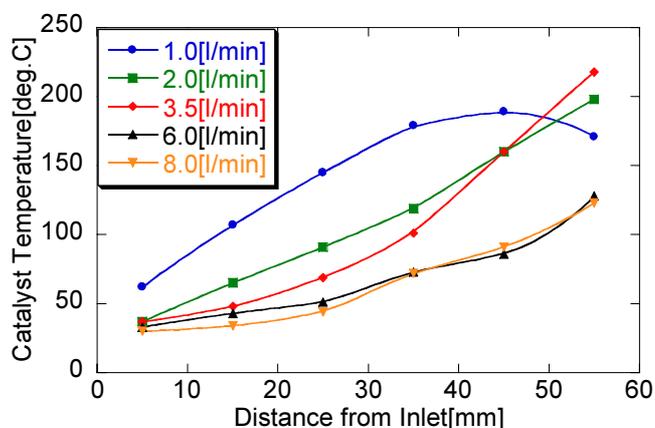


図4 混合気流量の違いによる触媒層内温度分布の変化 ($T_{in}=150^{\circ}\text{C}$, $\text{DME}=0.5\%$)

このことから、低温域で転化率が特定の流量で大きくなる原因は触媒温度上昇の程度の違いによるものと考えられる。混合気がつ熱量は流量に比例するので、低流量条件では熱負荷そのものが低下していることになる。特に、低温域においては外部への熱損失が大きいために、流量が減少して熱負荷が減少すると、触媒温度が低下し結果的に DME 転化率は減少すると考えられる。逆に過度に流量が増加すると滞留時間の減少のためにやはり DME 転化率は減少し、これによって DME 転化率が流量条件に対して最適値をもつものと考えられる。

4. 非定常触媒燃焼特性

4.1 触媒燃焼の始動特性

これまでの実験結果は、DME濃度を低く保ち(0.5%)反応による温度上昇を抑え、触媒層中心位置での温度を可能な限り一定に維持することで定常的なデータを取得しようとした。しかし、実際の触媒燃焼器では、周囲からの加熱が継続的に行われることはなく、燃焼による発熱で燃焼器そのものの温度を維持する必要がある。

図5は、触媒層を 150°C に初期加熱し、そこへ $\text{DME}=3\%$ 、 $\text{SV}=10000$ ($Q=2\text{L}/\text{min}$) の条件で混合気を供給し、同時にヒーター加熱を停止した際の、触媒入口から、5、30、55mm の各位置における温度の時間変化を取得した結果である。ヒーターを停止しているにも拘わらず、各位置において温度は時間とともに上昇し、定常的燃焼に至る。図2では、温度が 150°C の時には Pt 触媒を用いても DME の転化率は 15%程度であったが、この結果は、部分的に反応した DME の発熱が触媒層の温度上昇を引き起こし、定常的な反応を維持できる条件になったものと考えられる。

次に、小規模エネルギーシステムの熱源としての利用可能性を知るため、種々の運転条件を

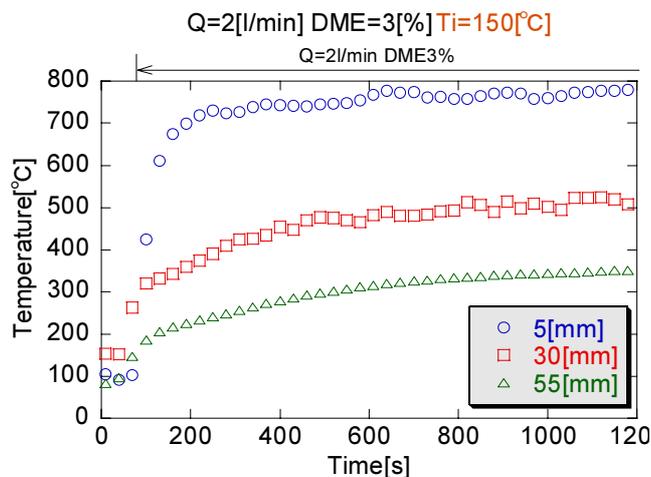


図5 周囲加熱停止後の定常燃焼の実現

想定して比較的低温から触媒燃焼を始動させ、さらに外部からの補助加熱なしに DME 触媒燃焼を維持できるか否かを確認した。図6は 150°Cに予熱された触媒層に時刻 30s から混合気を流し始め、それと同時に外部ヒーター加熱を停止して、その後の触媒層内部の温度履歴を入口からの距離 30mm、55mm で測定した結果である。DME 濃度 0.5%の場合は、反応熱が小さくヒーター停止後は燃焼が維持できなかったため、ここでは 1.0%のデータを掲載した。ここで設定した流量及び DME 濃度の条件はそれぞれ以下の4パターンである。①、②は、一定条件での混合気供給、③、④は、120秒以降に流量あるいはDME濃度を変化させる実験となっている。

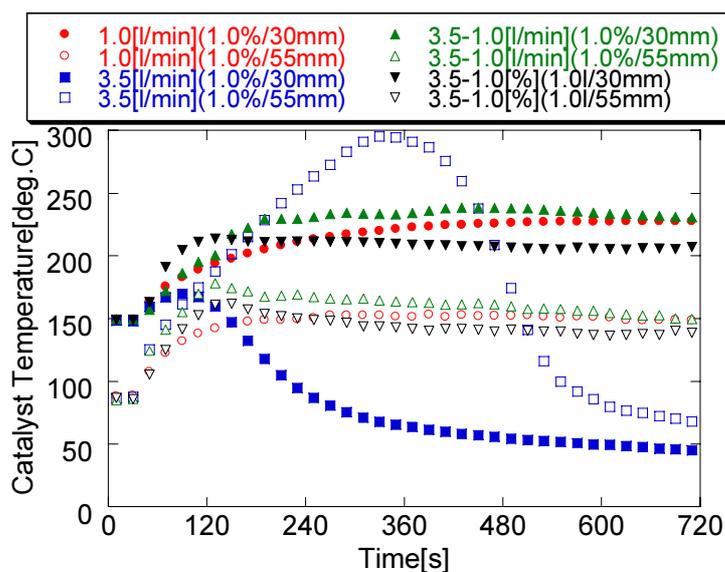


図6 種々の混合気流量／燃料濃度条件における触媒燃焼始動特性
(初期触媒温度 150°C、測定位置 入口から 30mm(open symbol)) および 55mm(solid symbol))

- ① 1.0[L/min]/1.0[%]
- ② 3.5[L/min]/1.0[%]
- ③ 3.5[L/min](0~120[s]) 1.0[L/min](120~720[s])/1.0[%]
- ④ 1.0[L/min]/3.5[%](0~120[s]) 1.0[%](120~720[s])

この結果を見ると、②の条件において下流側で反応が活発に起こり一時的に出口温度が300℃近くまで達しているものの、その後触媒中央部、下流側ともに温度が低下し、燃焼を維持できないことがわかる。しかし、それ以外の条件では触媒中央部で約220℃、触媒出口で約150℃に触媒温度が収束し、外部からの加熱なしでも触媒燃焼の維持が可能であることがわかる。さらに温度の過渡応答性を見ると、①の条件では触媒中央部温度が定常になるまではおよそ360s要するのに対し、③の条件では約200sで、④の条件ではDME濃度を切り替えた直後にほぼ温度が一定に落ち着いている。実システムにおいては低温運転始動や温度応答性、さらには安定した定常燃焼特性が求められることから、例えば始動時の燃料濃度を高く保ちその後低負荷な燃焼に切り替えるなどの方法が有力な制御法であることが理解できる。

4.2 安定燃焼範囲

混合気供給前にヒーターによる予熱で触媒層を一定温度に保ち、その後ヒーターを停止した直後に混合気を流通させる実験を数多く実施した。これにより、各混合気組成および流量に対し、自立的に安定燃焼を維持できるか否かを広範囲にわたって調べた。すべての実験条件で触媒の初期状態を共通とするために、各実験前にはN₂ガスを流通させながら触媒を400℃で約10分間焼成した。

図7は触媒初期温度を150℃に予熱した場合の安定範囲を示しており、横軸に混合気流量を触媒体積で割ったSV値、縦軸にDME濃度をとってまとめている。○印のプロットは自立的な燃焼を維持できる条件、△印はいったん燃焼を始めるが、その後自立的燃焼に移行できない条件(活性低下型消炎現象)、そして150℃の結果には存在しないが□印が燃焼を全く開始できない条件である。

150℃の条件で燃焼開始時の反応挙動は完全に自立燃焼に至る場合と活性低下型の消炎現象の2つのみに区分できる。そして両者の境界である「活性低下型安定限界」はおおよそ図の実線で区切ることができ、その傾きはSV値に対して若干右上がりとなっている。活性低下型の消炎では、触媒層内の温度は一時的に400℃近くまで達する条件も確認しているが、その燃焼領域は最初に下流側で発生し、その後、その領域を上流側へ移動させることができず一定時間経過後に反応は停止する。

境界線を安定側から不安定側へ越えることで、触媒燃焼はいったん開始するもののやがては消炎に至る。例えば、SV値一定の下で安定限界を越える場合、不安定燃焼を引き起こすのは発熱量の減少とそれにとまらぬ反応速度の低下である。燃料濃度が減少することで熱負荷も低下した結果、相対的に熱損失の割合が大きくなり触媒温度が低下し反応速度の低下を

招き消炎に至る。

一方, DME 濃度一定の下で SV 値を増大させると、不安定現象に支配的に作用するのは滞留時間の減少である。SV 値の増加により熱負荷は増えるものの、絶対的な滞留時間の不足のために反応の進行度が下がり、十分な発熱量が得られない結果触媒温度が低下して消炎する。

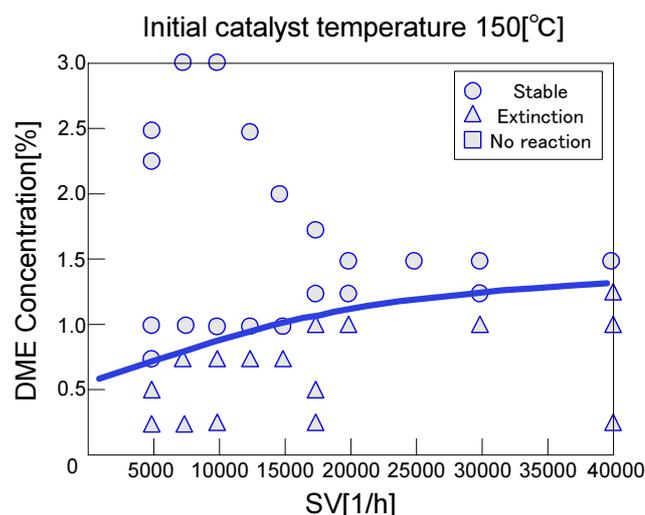


図7 触媒初期温度 150°Cにおける安定燃焼条件

図8は触媒初期温度を 100°Cに予熱した場合の触媒燃焼開始および自立燃焼の安定範囲を示している。この結果には触媒燃焼を開始できない条件(□印)が含まれており、活性低下型消炎領域との境界はおおよそ破線のようにになると考えられる。また、安定燃焼領域と活性低下型消炎領域との境界は実線で示している。

予熱温度 100°Cの安定範囲の大きな特徴は安定限界がU字型の変化を示していることである。すなわち、150°C以上の条件では濃度固定のもと流速を変化させた場合の不安定化メカニズムは、流速増加による滞留時間の減少のみであるのに対し、100°Cの条件ではこれに加えて、流速の減少した際に生じる不安定メカニズムも存在している。

またもう一つの特徴として、150°C以上の条件では、流速増加による活性低下型消炎限界の傾きが非常に緩やかな勾配であるのに対し、100°Cの条件ではその傾きは非常に急勾配になっており、不安定領域が高濃度側に大きく広がっていることがわかる。また 150°C以上では不燃領域は図の中には現れていないのに対し、100°Cの条件では不燃領域が活性低下型消炎限界の近傍に位置している。

まず、SV 値の低い側に消炎限界が生じた原因について考察する。DME 濃度一定のもとで流量を減少させていくと、滞留時間は増加するが混合気を持っている絶対的な熱負荷の量は減少することになる。この混合気を触媒層に送り込むと、DME は触媒表面上に吸着し直ちに O₂ と反応して発熱する。しかし、混合気中に含まれる DME の絶対量が少なく、発熱量も小さ

い。さらに、初期温度が 100°Cと低温な状態であるため、外部への熱損失が大きく、発熱量に占める熱損失の割合も大きくなるため触媒温度が上昇せず消炎すると考えられる。このように、触媒初期温度 100°Cの場合、低 SV 条件では、熱損失型の不安定メカニズムが現れる。

次に高流速側で起きる消炎現象について考察する。SV 値一定の下では滞留時間は等しいが、触媒の初期温度 100°Cの条件は 150°Cに比べ触媒初期温度が低いため反応速度も小さい。この条件で混合気を高流速で触媒に流すと、十分な発熱反応が起こる前に混合気は触媒層を通過することになり、むしろ触媒がはじめに持っていた熱量を対流伝熱で持ち去ることになる。したがって、いったん触媒燃焼が開始したとしても、自立燃焼が可能な状態にまで移行できずに触媒反応は停止することになると考えられる。これは、反応速度と滞留時間の比に支配される現象であり、いわゆるダムケラー数(流体特性時間/反応特性時間)が小さくなることによる消炎現象と言える。

図8で観察された結果は、熱損失のある系におかれた火炎に対し、火炎伸張率を順次変化させたときに現れるCカーブ^[2,3]と類似の物理的意味を持っており、燃焼学的にも極めて興味深い結果である。

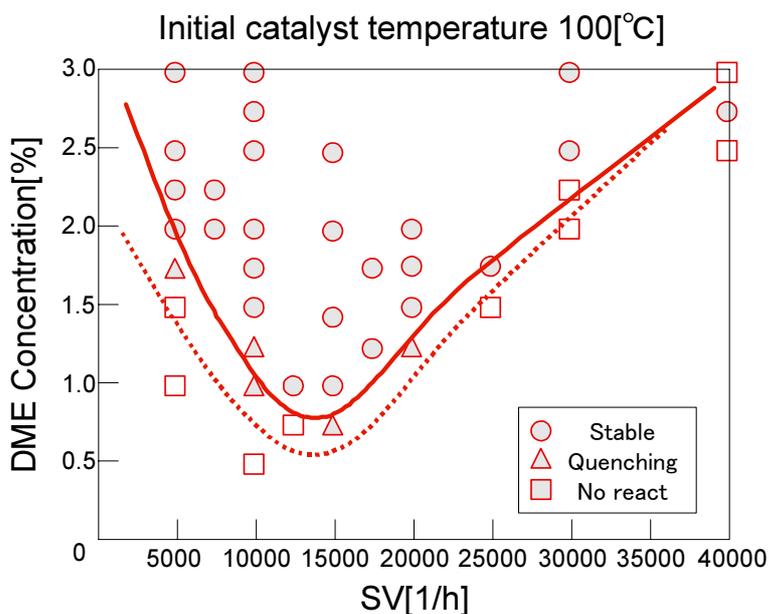


図8 触媒初期温度 100°Cにおける安定燃焼条件

5. まとめ

触媒燃焼技術が、DMEを小型民生向けのエネルギーとして導入していく際の重要な基盤技術ととらえ、その基本的性質を捉えることを目的として研究を進めた。本研究で得られた主な成果をまとめると以下のようになる。

- (1) 種々の貴金属触媒に対し、DME触媒燃焼を試みたところ、Pt触媒が最も優れた反応特性を示した。反応開始温度は100–150°C程度であるが、その反応開始特性は、混合気流速に大きく依存する。
- (2) DME触媒燃焼器の始動特性を観察したところ、事前に触媒を予熱することで、自立的に燃焼が開始し、その後の定常的に燃焼を維持できる条件の存在していることがわかった。また、始動時間を短縮するには、初期段階でDME濃度を高くするなど段階的な制御が有効であることも示唆された。
- (3) DME触媒燃焼の安定範囲を観察したところ、予熱温度が十分に高い場合は、流速の増加と共に安定範囲が単調に狭くなる一般的な挙動を示すが、予熱温度が100°C程度と低くなると、低流速側および高流速側の両方で安定限界の現れるU字型の安定範囲を示す。これは、低流速側では熱損失支配、高流速側ではダムケラー数支配による安定限界が現れた結果である。

参考文献

- [1]例えば、F.Solymosi, J.Cserenyi and L. Ovari, *Catalysis Letters* 44(1997) pp.89-93
- [2]Maruta, K. et al., *Proc. Combust. Inst.*, 29:, 957-963 (2002).
- [3]Guo, H., et al., *Combust. Flame*, 109: 639-646 (1997).