

DME(ジメチルエーテル)と廃熱の組み合わせによる触媒に依存しない新規水素改質システムの開発

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 准教授 中村祐二

1. 緒言

1.1 研究背景

CO₂ 削減計画の一環として、経済産業省が掲げる省エネルギー対策に「廃熱利用」がある。特に日本におけるCO₂排出には民生固定設備(工場など)からの寄与が移動排出源(自動車など)に匹敵することが環境白書などでも報告されており、その両輪でCO₂削減努力をしている。固定排出源のうち鉄鋼業が締める割合は無視できず、これらから「捨て」られる廃熱をどのように利用するかが現在抱える大きな課題の一つといってもよい。本研究課題は、従来法から脱却した新しい手法によりその問題に直接寄与しようとするものである。

従来の廃熱有効利用技術といえば、まず第一に挙がるのが「熱電発電」である。この技術は極めて有望であり国策として力を入れているにも関わらず、高効率にエネルギー回収できる材料開発は困難を極めている。現在最も有望な技術でさえ、製造コストや材料コストが跳ね上がり、実用的ではない。省エネルギー対策は時間との戦いでもあるため、長期的に考えるもの以外に、短期的に対処できる技術も不可欠である。後者に対して熱電素子の開発は望めない。本提案はこの領域をカバーする目的で考案されたものである。

1.2 現状の問題に対する課題と対策

既存のインフラを使って水素へと改質するシステムとしては、触媒を用いたものが主である。しかしながら、触媒特有の問題(触媒被毒を避けるための前処理が極めて重要。メンテナンスが必要。レアメタルのコスト高の影響を直接受ける。燃料を選ぶ。耐久性に疑問点がある など)は、触媒材料開発が進む今日であっても完全に払拭できない。触媒ではなく、直接燃焼法により部分酸化反応を利用して炭化水素から水素のみを引き出す試みもあるが、中温場(500-600℃)での反応制御が不可欠であり、その正確な温度制御は難しい。

我々の提案する手法は、200 度程度の低温のみを使って「触媒なしで」DME を CO に高効率で変換し、ガスシフト反応によりCOを水素に変換するというものであり、全工程において「触媒を必要としない」気相反応のみで完結する。この実現のため、特に前者の工程(DME→CO)において申請者らの開発した「低温着火反応領域を利用した燃料改質」手法を用いる。これは 210℃付近にて、ある特定の混合条件では周期的な低温酸化反応が常圧下で起きるといふ DME の新しい特性を活用したものであり、この反応経路の存在は申請者らの最新の研究によって見出されたものである。なお、触媒を用いたとしても 200 度付近で触媒活性があるものは少なく、一般的には収率が低くて使い物にならない(=触媒のサイトが別の不活性の分子により占拠されてしまい作動しない。そのため触媒反応とはいえ、それらを脱離させるための予

熱温度が必要). この温度の有効利用には前述の熱電素子が既存技術として知られるが, 前述の通り熱電変換効率は低く, 本手法とは比べものにならない. すなわち 200 度程度で改質を行うシステムとしては他に対比するものがない.

1. 3 本研究で目指すこと

上記の改質システムを確実にする上で, 我々が発見した「DME から CO への気相での燃焼反応を利用した低温改質過程」のメカニズムを把握することは, システムの安定性や適用性を調べる上で極めて重要な課題である. CO 以降の水素生成および発電については水蒸気改質および燃料電池などといった既存記述を適用することで対応可能であるため, 本システムの特徴は「どのようにして CO 生成過程を緻密に制御できるのか」というところに尽きるからである. 加えて, 新燃料との位置づけである DME の低温酸化反応に関して詳細はほとんど知られていない. 開発項目としてあげた「システム安定性」「水素純度の向上」「発電効果」の根幹は純度の高い CO を生産性よく生成可能であるかという問題に置き換わる. 以上より, 本年度はプロトタイプ作成の前段階である「DME 低温酸化反応による CO 生成」に関する知見を深めることを目標に, 主に反応経路の解明を目指した基礎研究を行った. その結果の一部について報告したい.

2. 実験装置(概略説明)

実験装置の概要を Fig.1 に示す. DME の酸化反応は U 字型の反応管(内径 12mm, 流路長 1500mm)で進行させる. 管入口から 500mm で K 型熱電対による温度測定 (Hakko HTK0219, 接合部直径約 1.0 mm) を, 500mm と 1000mm の両地点でマイクロシリンジによるガス採取を行った. 採取されたガスは TCD 型ガスクロマトグラフにより分析した. 水素測定には日立 023 型(カラム充填剤:Molecular Sieve 5A, キャリアガス:N₂)を, 水素以外の成分の測定には島津 GC-14B(カラム充填剤:Molecular Sieve 5A 及び Porapak T, キャリアガス:He)を使用した. ガス分析の誤差は 5%程度であった. 検出可能なガス種は以下のとおりである.

GC-14B : DME (CH₃OCH₃), formic acid (HCOOH), methyl formate (CH₃OCHO), CO, CO₂,
HCHO, CH₄, CH₃OH, H₂O, O₂, N₂

日立 023: Hydrogen (H₂)

DME 空気混合気の流量は流量制御システム(Kofloc model-5100)により常温で 44.2mL/min, 当量比は 1.5 として定め, 実験中は変化しないものとして扱う. 反応管設定温度は 200~240℃とした. 今回の実験条件を過去に調査した”Stable”(未着火条件)及び”Unstable”(着火条件)領域¹⁾に示したものが Fig.2 である. ガスの管内滞留時間は, 設定温度 227℃(500K)で約 138 秒となる.

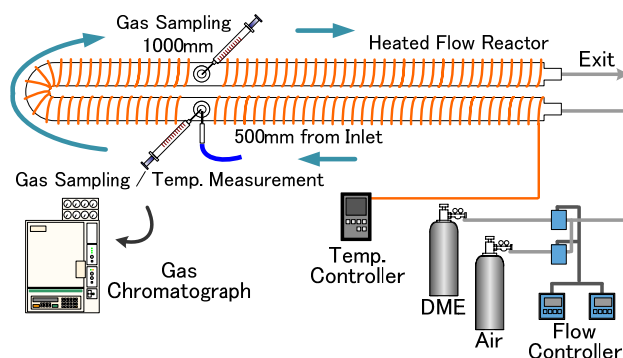


Fig.1 Schematic of experimental apparatus

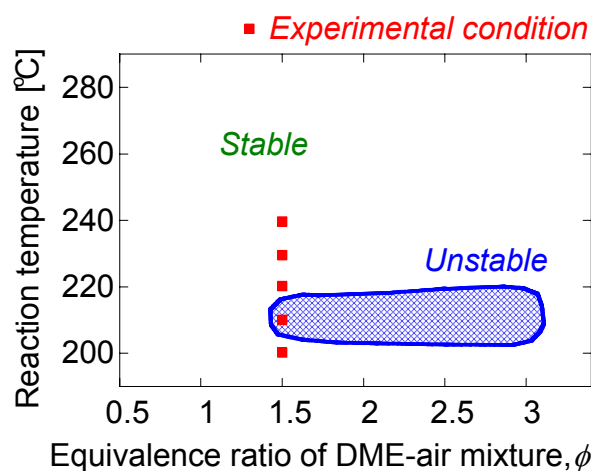


Fig.2 Experimental conditions in this research

3. 実験結果

3. 1 成分分析結果

DME 混合気が着火せず、酸化反応が時間的に安定して進行する“Stable”条件での生成物を、Fig.3(窒素を除く体積割合)に示す。ガスサンプリング位置は 1000mm である。設定温度が高いほど、DME 混合気の消費割合、及び反応生成物の割合が増加した。一方で Fig.4 は “Unstable”条件での反応器内ガスの時間変化である。このときの着火周期は約 140 秒である。着火直後には水や CO 等の反応生成物が管内を占める。しかし時間経過に伴い、これら生成物は流入する DME 混合気により押し出される。その結果、管入口から 500mm では、着火 120 秒後には DME 混合気が多くを占める。しかし 1000mm では、DME 混合気の割合は 4 割強であり、生成物の割合が多い。以上から、条件を問わず、反応管内には DME 混合気と、着火もしくは酸化による反応生成物が共存する領域が存在することがわかる。

“Stable”と“Unstable”(着火 120 秒後)の各条件でガス成分を比較すると、“Stable”と比べて “Unstable”では、特にギ酸の占める割合が多い。また、両条件を通して、温度の上昇に従いホルムアルデヒドの生成量が増加することもわかる。これは低温酸化により有害生成物が

発生することを意味しており，DME の利用性という良い面だけでなく，DME の安全性（危険性）についてより緻密に考えなければならないことを示しており，安全工学の立場で有益な知見を与えている．

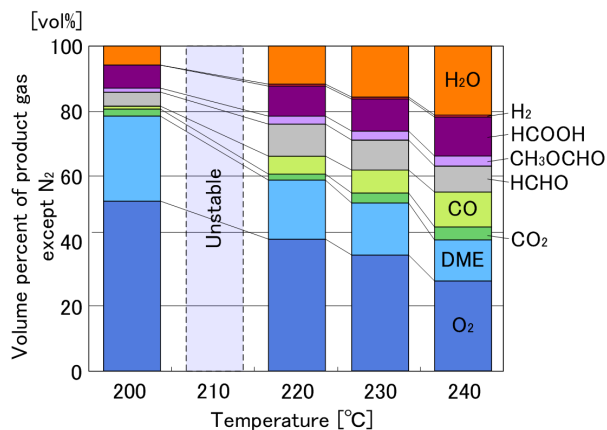


Fig.3 Gas concentration (vol%) at “Stable” in various temperature conditions
(Equivalence Ratio : 1.5, Sampling Point:1000mm from inlet)

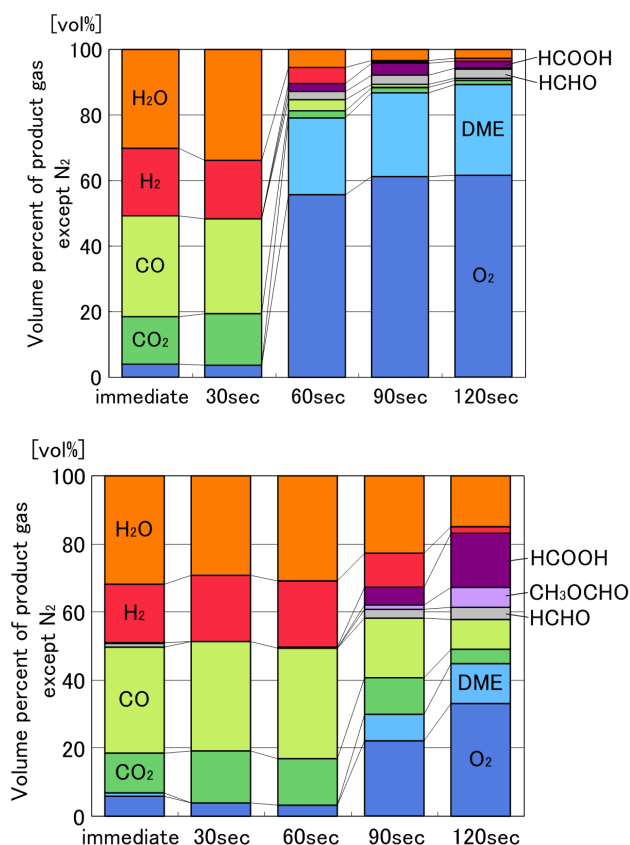


Fig.4 The change of gas concentration after ignition at “Unstable” (Temp.:205°C, Equivalence Ratio:1.5, Interval between Ignition:140sec) Upper:500mm from inlet, Lower:1000mm from inlet

3. 2 低温着火のメカニズムに関する一考

上記の結果によれば, DME と燃焼生成物が混在することで低温着火が達成しやすい状況が発生していることがわかる. 低温着火がどのようにしてひきおこされるのかを探るため, ここでは強制的に入口より生成物の主成分を混ぜて低温着火特性がどのように変化するかを調べることにした. いわば「実験的な感度解析」をすることに他ならない. 生成物のうち主なものはホルムアルデヒドおよびギ酸, 水であるが, ホルムアルデヒドについては DME 低温酸化反応過程において反応促進をさせるのに重要な OH ラジカルを消費して DME 分解を妨げる方向に働くことが知られている²⁾. ギ酸についても同様に OH を消費する経路が主とされているが, 消費された OH ラジカルは HO2 ラジカルへと形を変え, それが H を取り込むことで H2O2 となり, 2OH へと爆発的な OH ラジカル増加をもたらすという可能性もある. 従って, ここではギ酸の影響に着目して低温着火特性がどのように応答するのかを調べる.

ギ酸はバブリングによりギ酸水溶液として入口側より添加する. 装置にその部分を追加してこれを実現する (Fig.5 参照). 添加条件を Table1 にまとめる.

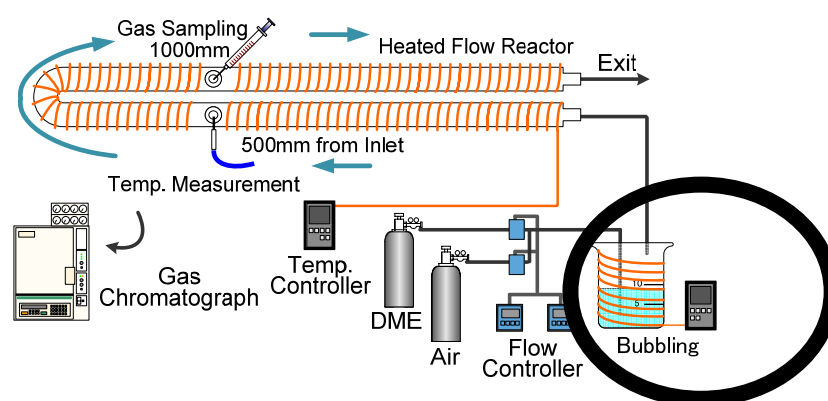


Fig.5 revised experimental setup

Table1 Amount of additives under each condition (Unit : vol.%)

Condition		WF1	WF2	WF3	WF4	WF5
Water Solution of Formic Acid	Water	1.72	2.21	3.24	4.69	6.74
	Formic Acid	1.42	1.82	2.15	2.80	3.15

Fig.6 に, ギ酸水溶液の添加量に対する着火の可否を示す. ○では周期的な着火がみられた. △では周期的な着火は見られず, 着火が散発的に生じた. Fig.7 に, ギ酸水溶液添加時における低温自己着火温度の最大値と最小値を示す. WF5 の条件を除き, 添加量の増加により最小値は上昇, 最大値は横ばいとなる. ギ酸水溶液の添加量を増加させると, 着火可能な温度範囲が狭くなることから, 自己着火が妨げられる傾向にあると言える. 一方, WF5 条件では, 着火温度の下限値が低下し, 着火温度域の拡大が見られた. これは, 自己着火が促進されているものと考えられる. また, 同条件では, 着火に因る急激な温度上昇の直前に,

1℃前後の温度上昇が多数見られた．この時の温度履歴を Fig.8 に示す．これは，管内の反応の状況がある程度不安定な，もしくは反応性の高い状態にあるためと思われる．

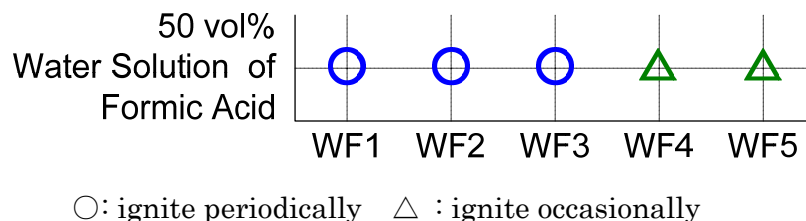


Fig.6 Low-temperature autoignition map with addition of water and water solution of formic acid

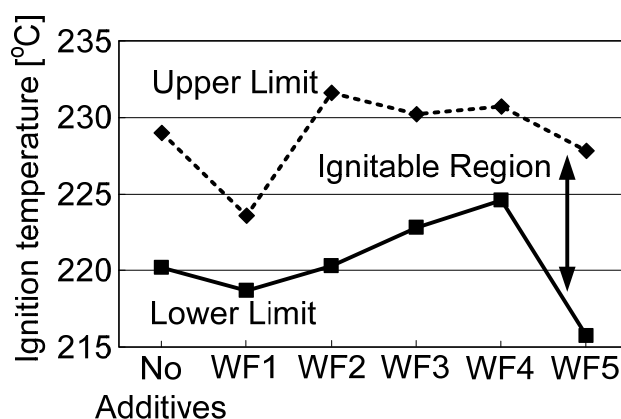


Fig.7 Ignitable temperature region with addition of water solution of formic acid

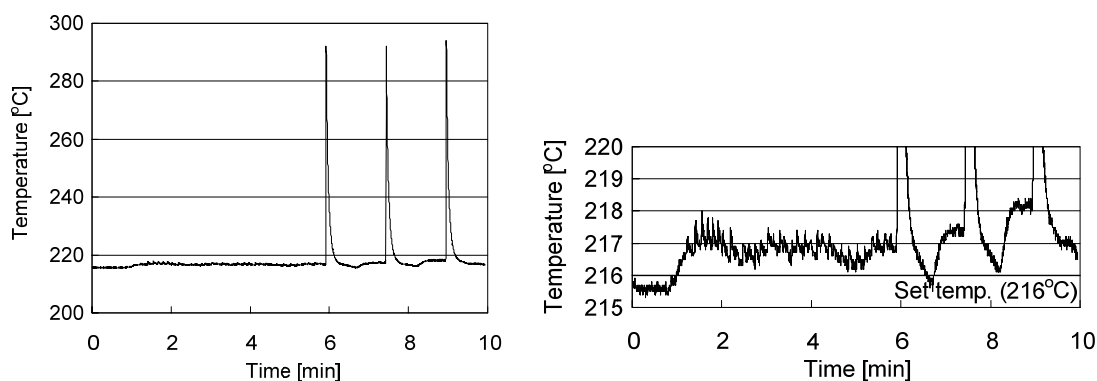


Fig.8 Time-sequence of temperature in reactor (right figure is magnified the left one); set temp.: 216°C, mixture: WF5 (for detail of WF5, see Table 1)

Fig.9 に着火直前での管内ガスの分析結果を示す．着火が周期的に起きる WF1 条件よりも，散発的な着火の起きる WF4 条件の方が水素，ギ酸，ギ酸メチルといった成分が少ない．これより，WF4 条件では酸化反応があまり進行していないと考えられる．しかしながら，WF5 条件で

は一転して、水素や一酸化炭素の生成量が増加する。また WF5 条件でのみ、微量ながらメタンの生成が確認された。著者らの過去の実験では、メタンはほとんど生成しておらず、この条件に特有のものと考えられる。

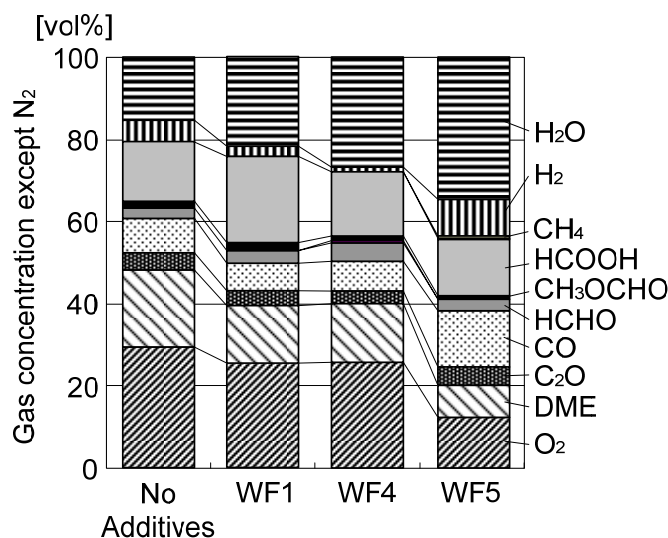
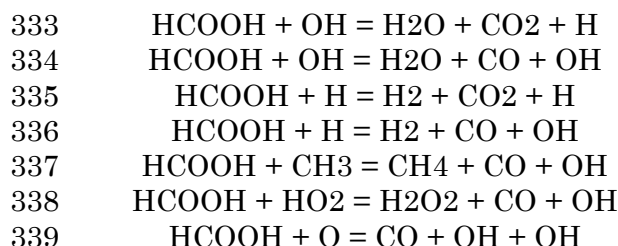


Fig.9 Gas concentration before ignition with addition of water solution of formic acid at the lowest temperature of ignitable region

4. 低温着火メカニズムに関する考察および今後の課題

以上の結果を元に、低温酸化メカニズム、主に低温での自発着火へ至る経路について考察を加える。明らかにギ酸による影響は無視できず、これが低温酸化反応の加速を促しえるという視点で考えると、以下のような考察が可能であろう。なお、Curran らによる Dimethyl Ether 2000(DME-2000)³⁾は、DME 酸化反応の素反応モデルの一つであり、信頼性の高いモデルとして考えられている。しかし、DME-2000 の適合条件は、本実験条件よりも高温である。そこで参考までに、高温酸化反応場におけるギ酸の働きを調べる。

DME-2000 では、ギ酸が関係する素反応式は 16 本ある。そのうち、速度定数が大きくラジカル生成に寄与するものは次の 7 本と考えられる。式の前の数字は DME-2000 で使われている反応式の番号に相当する。



特に 339 式は、ラジカル生成に大きな役割を果たすものと思われる。また、337 式によりメタンが生成されること、及び他の式から水素や一酸化炭素が生成することがわかる。よって、ギ酸の添加によりラジカルが生成されると共に、これらの生成物が生じるものと考えられる。一方、ギ酸がラジカル消費に関わる素反応式は次式である。



この 308 式は、トータルでは逆反応が進むものの、順方向の反応速度定数も大きいため、ラジカル消費に対する寄与度は小さい。以上から、ギ酸の添加がラジカル供給に寄与していると考えることができる。もし、これらの反応の速度定数が低温場でも適用できるならば、ギ酸の添加が着火温度の下限値の低下につながっていると考えることができる。よって、今後はこの仮定についての検証が必要である。

一方で着火に対する水の化学的効果については、Seiser らにより研究がなされており⁴⁾、これによると、水の第三体としての効果により着火しにくくなるとされる。また、水素、一酸化炭素⁵⁾およびメタノール⁶⁾の添加は、DME の着火に対して抑制する働きがある。以上のことから、WF5 条件での着火温度域の拡大は、ギ酸の効果による可能性がある。

ギ酸が低温酸化反応で重要であることは、Curran らの DME-2000 を出版するときに認識されており、従来はギ酸の関係する反応式がなかったものをわざわざ追加して実験値にフィットさせるよう反応モデルセットを再度調整しなおしたという経緯がある。しかしながら、後の研究により、この修正を加えると HO₂ の濃度が合致しない（過小評価する）との報告があり、HO₂ 経路について別経路を考えなければならないとの結果が出されている。これを考慮すると、DME-2000 で考慮されているギ酸酸化反応モデル精度が悪く、これが多くの HO₂ をもたらすように改善をすれば、全ての問題が解決するようにも見える。もちろん事はこれほど単純ではなかろうが、本実験成果は既存の反応モデルの不足分がどこなのかを指摘する有益な知見として評価できよう。今後はこの部分について反応論的立場を考慮してつめてゆきたい。

本研究成果は国内外の学会で発表しているが、各関連研究者からは一定の信頼を得て評価されている。化学反応の専門家との意見交換も頻繁にしており、その中から反応経路の解明に関する有益なアドバイスを得ることもできた。具体的には、あと必要となる確証実験については、GC のような手法ではなく中間生成物を採取できる in-situ の計測法を導入することを勧められている。現在、そのような装置を多く所有する Purdue 大学（米国）のゴア教授、着火以降の現象解明（主にホルムアルデヒドの生成過程の解明）について中国科学院の趙教授との共同研究として推進することが個人レベルで合意を得ており、今後の研究の発展を国外にも広げて展開してゆきたい。特にゴア教授から

は DME から水素を取り出すシステムに関する協力を得ることも決まっているため、今後のプロトタイプの作成、性能評価などの具体的な開発研究についても進めてゆきたい。

筆末となりましたが、本研究の遂行に支援いただきました JFE21 世紀財団に改めて感謝申し上げます。

発表実績一覧

- 塚中大介, 中村祐二, 伊東弘行, "DME 空気混合気の低温着火に対する添加物の影響 (Influence of Additive Species for Autoignition of DME-Air mixture at Low-Temperature)", **第 47 回燃焼シンポジウム講演論文集**, 札幌 (2009.12).
- Nakamura, Y., Tsukanaka, D., Ito, H., and Sagawa, S., "Autoignition Mechanism of DME-Air Mixture at Low Temperature (<500K) under Atmospheric Pressure", **Proc. 6th Asian DME Conference**, Seoul, Korea (2009.9), pp.347-357
- 塚中大介, 中村祐二, 伊東弘行, "DME の低温着火メカニズムに関する実験的検討", **第 18 回日本エネルギー学会全国大会講演論文集**, 札幌 (2009.7), pp.324-325.

参考文献

- 1) 佐川瞬大, 中村祐二, 伊東弘行, 第 45 回燃焼シンポジウム講演論文集, 334-335 (2007).
- 2) 三木健太郎, 米山佳之, 金野満, 日本機械学会 2004 年度年次大会講演論文集, 2004(7), 203-204 (2004).
- 3) S.L. Fischer, F.L. Dryer, H.J. Curran, Int. J. Chem. Kinet. 32: 713-740 (2000).
- 4) R. Seiser, K. Seshadri, Proc. Combust. Inst. 30: 407-414 (2005).
- 5) T. Shudo, H. Yamada, International Journal of Hydrogen Energy 32: 3066-3072 (2007).
- 6) 山田裕之, 東野学, 手崎衆, 機論 70(697)B: 2455-2461(2004)