

## エタン水蒸気改質の Ni 触媒反応シミュレーション解析

○宇根 裕一<sup>1</sup>、小倉 鉄平<sup>2</sup>、月川 久義<sup>1</sup>、田島 正喜<sup>1</sup>

<sup>1</sup>九州大学工学部水素エネルギー専攻(〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

<sup>2</sup>九州大学水素エネルギー国際研究センター(同上)

### 【諸言】

地球温暖化、化石燃料枯渇問題から、水素エネルギーは、次世代エネルギーの一つとして期待されている。再生可能エネルギーであるバイオマスからの水素製造は化石燃料枯渇問題を解決する手段の一つとして考えられている。バイオガスを原料とした Ni 触媒でのメタン水蒸気改質による水素製造の際、高沸点炭化水素等などが水蒸気改質プロセスに炭素析出などの影響を与えることが考えられる。そこで、本研究では高沸点炭化水素の水蒸気改質への影響を調べる事を最終的な目標とし、その第一段階として C-C 結合を持つ最少の炭化水素であるエタンの水蒸気改質シミュレーション解析を行った。

### 【方法】

表面反応シミュレーションは連続槽型反応器モデルを仮定し、MATLAB の ODE15s ソルバーを用いて平衡状態での出口ガス組成及び気相及び表面化学種濃度の時間変化を計算した。詳細反応機構は、密度汎関数法(DFT)計算に基づき計算された Ni(111)面におけるメタン水蒸気改質反応機構<sup>1)</sup>を元に、エタン解離吸着からの表面分解経路の素反応(アセチレン、エチレンの吸着脱離反応も含む)を追加する事で構築した。追加した反応のエンタルピーは当研究室で得られた DFT 計算結果<sup>2)</sup>を利用し、活性化エネルギーは Evans-Polani 則による推測もしくは文献値<sup>3)</sup>を使用した。A 因子及び表面反応のエントロピーについては反応によらず一定の値を与えているが、重要な反応に関しては DFT 計算で精度の高い値に更新していく予定である。

### 【結果】

構築した反応機構の信頼性を確認するため、800℃、1atm の条件下で S/C 比を変化させて反応シミュレーションを行った結果、定常状態における主な出口ガス流量は図 1 のようになった。エタンはエチレンと水素に分解しており、水蒸気が反応にほとんど寄与していない事が見て取れる。これより現在の反応機構ではエチレンの脱離反応の速度定数を過大評価しており、改良が必要である事が分かった。他の実験結果との比較検討に基づく熱力学及び速度データの高精度化の詳細については当日報告する。

### 参考文献

- 1) D. W. Blaylock et al, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4898 (2009).
- 2) 濱田ら, コンピュータ化学会2013秋季大会要旨集, 講演番号1P020.
- 3) I.V.Kuz'min and A.V.Zeigarnik, *Kinet. Catal.*, **45**, 561 (2004).

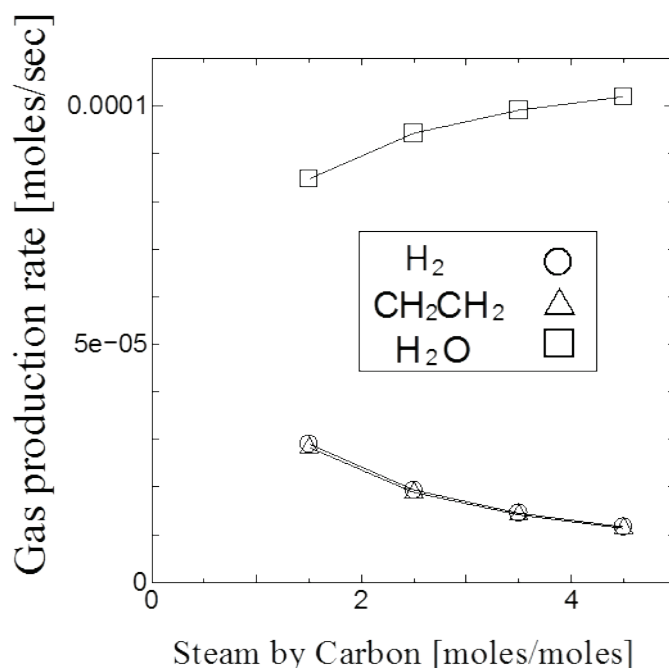


図 1 エタン水蒸気改質時の出口ガス流量の S/C 比依存性