C222 Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒を用いたエタノール水蒸気改質における効率計算Reforming Efficiency by Ethanol-Steam Reforming using Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst

○学 片桐 康誌 (同志社)
 正 篠木 俊雄 (三菱電機)
 正 平田 勝哉 (同志社)

学 前田 毅 (同志社)
 フ 舟木 治郎 (同志社)

Koshi Katagiri, Tsuyoshi Maeda, Jiro Funaki and Katsuya Hirata, Doshisha University, Kyoto
 Toshio Shinoki, Mitsubishi Electric Corporation, Amagasaki

Hydrogen H₂ for fuel-cell power plants is commonly manufactured from hydrogen-rich materials such as hydrocarbons C_nH_m and alcohols C_nH_p(OH)_q, using steam-reforming methods with catalysts. Recently, the authors have investigated the optimum conditions for efficient and durable steam reforming (Shinoki et al [2011]). In the present study, the authors investigate the optimum conditions as well as Shinoki et al. [2011], especially focusing on both the influences of liquid-hourly space velocity *LHSV* upon concentrations such as C_{H2}, C_{CO2}, C_{CO} and C_{CH4} and the influence of *LHSV*. As a result, all the concentrations are close to the theory of Shinoki et al [2011] except for the case at low *T_R* and high *LHSV*. To settle the inconsistency of this exceptional case, the authors propose a new theory using some chemical reactions related with acetaldehyde CH₃CHO. Furthermore, the authors discuss the influences of *T_R* in addition to *LHSV*.

Key Words: Steam Reforming, Ethanol, Fuel Cell, Hydrogen, Biomass

1. 諸言

地球規模の環境問題の背景のもとで、クリーンなエネルギー源として、水素燃料が注目を集めている。例えば、エネルギー変換装置として、燃料電池の注目度も高まっている。水素 (H₂) を生成するためには、化石燃料を構成する炭化水素 (C_nH_m) やアルコール類 (C_nH_p(OH)_q) とスチーム (H₂O) とを、触媒を用いて水蒸気改質反応させる方法が、一般的である。

水素製造のための C_nH_m や C_nH_p(OH)_q には、メタノール (CH₃OH あるいは MtOH) やエタノール (C₂H₅OH あるいは EtOH)、天然ガス、ガソリンなど、さまざまなものがある。その中で、天然ガスとガソリンは、供給インフラが整備されており、技術的にも経済的にも有利な点が多くあげられる。一方、C₂H₅OH は、既存の供給インフラは存在しないが、CH₃OH と比べて毒性が低く、また、液体であることもあり、貯蔵や取り扱いが容易である。さらに、C₂H₅OH は、サトウキビなどのバイオマスからも製造でき、地球温暖化問題の観点からも有効である⁽¹⁾。

エタノール水蒸気改質反応は、用いる触媒により異なるが、420 - 1270 K 程度の温度範囲で行われる⁽²⁾。もちろん、熱効率などの観点からは、より低い反応温度で効率的に改質することが望まれる。C₂H₅OH の改質に関する過去の研究としては、改質触媒自体の化学的研究および理想状態での理論シミュレーションによる評価が主で、実験については改質器内径 4 - 10 mm 程度の小規模なもののみである⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。一方、実用改質器設計の際に必要な実機スケールの改質器については、あまり詳細に調べられていない。

本報では、前報⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾に引き続き、実機での設計規範確立の為に基礎研究を実施する。すなわち、前報と同様、実用的大きさを有する改質器を用い、効率的改質の為に種々の改質器特性を調べ、効率的な改質の為に最適反応条件を明らかにする。具体的には、液空間速度 *LHSV* と反応温度 *T_R* が、改質特性、すなわち、改質ガスの組成濃度と改質効率に及ぼす影響を明らかにする。特に、高 *LHSV* かつ低 *T_R* での改質ガスの組成濃度と改質効率の特異性について議論す

る。(なお、本報の一部は、速報⁽¹³⁾として公表している。)

2. 実験方法

実験装置の概略を図 1 に示す。実験に入る前に、窒素ガス(1)と水素ガス(2)を用いて、触媒の前処理を行う。供給する C₂H₅OH は、予め想定したスチーム・カーボン比 *S/C* になるよう、水と混合しておく(3)。その混合燃料は、流量制御が可能なポンプ(4)から供給する。燃料を気化器(5)で完全に気化する。その後、改質触媒を充填した改質器(6)内で、改質反応を進める。この時、熱源には、気化器(5)の外側に巻いたヒータと、改質器(6)の外側に巻いた 3 本のヒータを用いる。温度計測は、K 型熱電対(7)による。また、触媒上にカーボンが生成すると、目詰まりが生じ、圧力損失が大きくなる。そこで、改質器(6)には、触媒層の入口と出口の圧力差をマノメーター(8)で監視する。改質器から出たガスを分析計で測定する際には、ドライガスにする必要がある。そのため、改質器から出たガス中の、未反応液体成分 (H₂O と C₂H₅OH) を、水上置換法を用いてコンデンサー(9)にて除去する。次に、含まれる水蒸気をシリカゲルが入った脱水装置(10)に通し、改質ガスに含まれる水分を完全に除去する。改質ガスの流量を流量計(11)で計測の後、分析をガスクロマトグラフ(12)で行う。

使用した触媒は、Cu/ZnO/Al₂O₃ である。形状はタブレット状で、その寸法は、3.2 × 3.2 mm である。改質器の形状は、内径 23.5 mm、全長 700 mm の直管である。改質器の下流端から 100 mm 上流までの範囲にアルミナボール (直径 2.5 mm) を充填し、さらにその上流 100 mm の範囲に触媒を充填し触媒層とする。改質器内の温度計測の為に、K 型シース熱電対を 50 mm 間隔で 14 点設置する。熱電対は改質器壁面に垂直に外部から挿入し、その先端が改質器中心軸上になるよう固定する。なお、改質器内部温度分布はほぼ一様となる様に制御する。

3. 理論

3.1 改質反応式

エタノール (C_2H_5OH) をスチーム (H_2O) と反応させ、水素 (H_2) を製造する。この水蒸気改質反応は理想的には次式となる。

しかし、実際には多くの化学反応が同時に起こる。次の三種類は、そのうちでも主要なものである⁽¹⁴⁾。

式(2)と式(3)、式(4)は、それぞれ、エタノール水蒸気改質反応と CO シフト反応、メタネーション反応である。ただし、Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒ではメタネーション反応は支配的ではない⁽⁷⁾。式(2)は吸熱反応であり、式(3)は発熱反応である。全体的には式(2)が支配的であるため、吸熱反応となる。なお、熱量については、常温 298 K で C_2H_5OH と H_2O を液層とした値である。

3.2 反応温度 T_R

実験では触媒層出口での温度を、反応温度 T_R とみなす。

3.3 スチーム・カーボン比 S/C

改質反応で使用するスチーム (H_2O) の mol 量と原料を構成する炭素 (C) の mol 量の比をスチーム・カーボン比 S/C と呼ぶ。高い S/C ほど、導入するスチーム量の割合が大きいことを示す。式(1)だけを考えると、原料の C_2H_5OH をすべて H_2 と CO_2 に変換するのに必要な理論上の S/C は 1.5 である。実際には、カーボン生成をさけるため、 $S/C = 3$ として実験を行う。

3.4 液空間速度 $LHSV$

触媒層容積 V に対する供給燃料容積流量 Q の割合を、空間速度と呼ぶ⁽¹⁵⁾。特に、燃料が液体で供給される場合は、たとえ反応時が気体になっても、液体の容積を用いた空間速度を用いる。この場合を、液空間速度 (以後 $LHSV$) と呼ぶ。なお、単位は h^{-1} である。

3.5 転化率 X

C_2H_5OH の転化率 $X_{C_2H_5OH}$ を以下に定義する。 $X_{C_2H_5OH}$ とは、投入した C_2H_5OH が改質器内でどれだけ分解したかを表す指標である。一般に、単位時間に投入した C_2H_5OH のモル量 $[F_{C_2H_5OH}]_{in}$ に対して改質器出口より出てきた C_2H_5OH のモル量 $[F_{C_2H_5OH}]_{out}$ を用いて、式(5)により計算する⁽¹⁶⁾。しかし本実験では、改質器出口での C_2H_5OH のモル流量の測定が困難なため、投入した C のモル流量と改質ガス中に含まれる C を含む成分 (CO と CO_2 , CH_4) の合計モル流量を求め式(6)により C の収支を計算し算出する。なお、 $F_{C_2H_5OH}$ は C_2H_5OH のモル流量[mol/min]を表す。 F_{CO} と F_{CO_2} , F_{CH_4} はそれぞれ、C を含む生成物 (CO と CO_2 , CH_4) のモル流量[mol/min]を表す。

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{[F_{C_2H_5OH}]_{in} - [F_{C_2H_5OH}]_{out}}{[F_{C_2H_5OH}]_{in}} \times 100[\%] \quad (5)$$

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{2 \times F_{C_2H_5OH}} \times 100[\%] \quad (6)$$

3.6 化学平衡達成率 β

反応によって生成した各成分の濃度が、その反応の化学平衡状態に達している度合いを示す指標として β を定義する。すなわち、 $\beta = 100\%$ は化学平衡状態を示し、 $\beta = 0\%$ はその反応自体が起こっていないことを示す。

4. 結果と考察

4.1 アセトアルデヒドの生成

以前の研究⁽¹²⁾に引き続き、図 2 に示すように、 $T_R = 520$ K での $LHSV$ が各成分濃度 C_{H_2} と C_{CO_2} , C_{CO} , C_{CH_4} に及ぼす影響を明らかにしている。更に、それらの値は式(2)と式(3)に基づき計算された理論 (図中破線) と $LHSV$ が小さい時によく一致する。一方、図 2 からは、 $LHSV$ の増加に伴い、 C_{CO_2} が約 0 % に近づくこと、 C_{CO} が約 25 % に近づくことが確認できる。

上の二つの $LHSV$ 効果は、一見、 $LHSV$ の増加に伴い CO シフト反応(式(3))が抑制される為と解釈されるかもしれない。しかし、この二つの $LHSV$ 効果は式(2)と式(3)だけでは説明できない。なぜなら、 $T_R = 520$ K のような低温度では、反 CO シフト反応の促進は考えにくい為である⁽¹⁰⁾。

この二つの $LHSV$ 効果を説明するためには、式(2)と式(3)以外の反応を考える必要がある。そこで、 C_2H_5OH の分解過程での可能な副生成物として、アセトアルデヒド (CH_3CHO) を考える。Sau et al⁽¹⁷⁾は、エタノール水蒸気改質に CH_3CHO が関与することを示唆している。そこで、式(2)と式(3)に加えて、新たに以下の二つの反応も支配的と見なす。

式(7)と式(8)は、それぞれ、酸化反応とアセトアルデヒドの熱分解反応と呼ばれる。実際、Sau et al⁽¹⁷⁾は、この 2 式が、 C_2H_5OH の水蒸気改質に関与すると報告している。更に、式(2)のエタノール水蒸気改質反応において、CO 生成を伴う式(9)を考える。

ここで、2 種類のエタノール分解反応(式(3)と(5))間の反応比率 α なる指標を導入すると、式(10)–(12)は次の様になる。

$$(1 - \alpha) \{ C_2H_5OH + \frac{3}{4} H_2O \} = (1 - \alpha) \{ \frac{3}{4} CH_4 + \frac{5}{4} CO + \frac{9}{4} H_2 \}.$$

以上、式(3)と式(10)–(12)に基づき理論計算を行う。その際、式(3)については、その進捗の程度を表す為、化学平衡達成率 β を導入する。更に、 α と β は $LHSV$ の関数と仮定し、 $LHSV$ の極限状態並びに実験結果 (図 2) を考慮して、以下のように定める。

$$\alpha = 1 - \exp(-1.8 LHSV^{0.8}). \quad (13)$$

$$\beta = \exp(-1.8 LHSV^{1.5}). \quad (14)$$

図 4 に実験結果と式(3)と式(10)–(14)に基づき理論計算した成分濃度を示す。4 つの成分濃度とも実験値とよく一致し、本理論の有効性が確認できる。 α が $LHSV$ の増加に伴い 0 % から 100 % へ単調増加することは、 CH_3CHO の製造が、 $LHSV$ の増加によって促進され得ることを示している。 β が $LHSV$ の増加に伴い 100 % から 0 % へ単調減少することは、CO シフト反応式の平衡は、 $LHSV$ の増加によって防止されることを示唆している可能性がある。これらの

現象は、 $LHSV$ の増加により触媒の改質性能以上の原料が流入しているためと考えられる。

4.2 温度変化による影響

4.1 と同様に、 $S/C = 3$ かつ $T_R = 570\text{ K}$ での $LHSV$ が各成分濃度 C_{H_2} と C_{CO_2} , C_{CO} , C_{CH_4} に及ぼす影響について考える。式(3)と式(10)–(12)に基づき理論計算を行う。更に、 α と β は $LHSV$ の関数と仮定し、 $LHSV$ の極限状態並びに実験結果 (図 4) を考慮して、以下のように定める。

$$\alpha = 1 - \exp(-0.05LHSV^{10}). \quad (15)$$

$$\beta = \exp(-0.05LHSV^8). \quad (16)$$

図 4 に実験結果と式(3)と式(10)–(14)に基づき理論計算した成分濃度を示す。4 つの成分濃度とも実験値とよく一致し、本理論の有効性が確認できる。 $LHSV \leq 1.0\text{ h}^{-1}$ では $\alpha = 0$ と $\beta = 100\%$ に近い値を維持し、その後、 520 K と同様に、 α が $LHSV$ の増加に伴い単調増加し、 β が $LHSV$ の増加に伴い単調減少している。この結果、より高い反応温度では触媒性能が上昇し、 520 K と比べ高い $LHSV$ であっても活発にしたと考えられる。また、転化率から見ても妥当であろうと考えられる。

4.3 改質効率

図 5 と 6 はそれぞれ $T_R = 520\text{ K}$ と 570 K での $LHSV$ に対する改質効率 η を示す。プロットは実験値を示し、実線は 4.1 と 4.2 で得られた理論値より計算した値を示す。また、参考の為、転化率 $X_{C_2H_5OH}$ も示す。

まず、図 5 に着目する。 η は $20\% - 30\%$ 程度の値となる。また、実験値と計算結果はよく一致する。より正確には η は $LHSV$ の増加に伴い減少傾向を示す。この原因としては、 $LHSV$ の増加に伴い C_{H_2} が減少することが挙げられる。

次に、図 6 に着目する。 η は $20\% - 40\%$ 程度の値となる。また、実験値と計算結果はよく一致する。より正確には、 η は $LHSV \leq 0.8\text{ h}^{-1}$ では約 40% の値を維持し、 $LHSV \geq 0.8\text{ h}^{-1}$ では $LHSV$ の増加に伴い減少傾向を示す。この原因としては、 $LHSV \leq 0.8\text{ h}^{-1}$ では $X_{C_2H_5OH}$ がほぼ 100% を維持し、 $LHSV \geq 0.8\text{ h}^{-1}$ では $LHSV$ の増加に伴い減少傾向を示すことが挙げられる。

図 7 は、エネルギー・ロス $\Delta E = 50, 100, 150\text{ J/s}$ かつ $T_R = 570\text{ K}$ での $LHSV$ に対する改質効率 η_{FCS} を示す。プロットは実験値を示し、実線は 4.2 で得られた理論値より計算した値を示す。また、参考の為、転化率 $X_{C_2H_5OH}$ も示す。

図 7 では、 η_{FCS} は $15\% - 52\%$ 程度の値となる。また、例えば、 $\Delta E = 50\text{ J/s}$ についてさらに詳しく見ると、 η_{FCS} は $LHSV \leq 0.8\text{ h}^{-1}$ では $LHSV$ の増加に伴い増加傾向を示す。 $LHSV \geq 0.8\text{ h}^{-1}$ では $LHSV$ の増加に伴い減少傾向を示す。よって、 $LHSV \approx 0.8\text{ h}^{-1}$ で最大値となり、 $\Delta E = 50\text{ J/s}$ であれば、 $\eta_{FCS} = 52\%$ となる。この傾向は $\Delta E = 100\text{ J/s}$ でも 150 J/s でも同様である。当然のことながら、 ΔE の減少に伴い η_{FCS} は単調増加する。実験値と計算結果はよく一致する。 $LHSV \leq 0.8\text{ h}^{-1}$ での傾向の原因としては、 $LHSV$ の増加に伴い ΔE の影響が相対的に小さくなること、また、 C_{CO} の増加により、改質ガスの燃焼熱が増加することが考えられる。 $LHSV \geq 0.8\text{ h}^{-1}$ での傾向の原因としては、 $LHSV$ の増加に伴い $X_{C_2H_5OH}$ と C_{H_2} が減少傾向を示すことが挙げられる。

5. 結言

エタノール水蒸気改質器のための基礎研究を、実機での設計規範の確立を目的として実施し、改質反応の解明と効率的改質のための最適条件を明らかにした。以下に、結果をまとめる。

- (1) アセトアルデヒドの生成と平衡達成度を考慮し、式(3)と式(10)–(16)により、高 $LHSV$ での特異な改質反応特性を説明することに成功した。ただし、式(13)–(16)のように指標 α と β は反応温度によって係数が異なるため、他の温度での反応は分からない。そこで、指標 α と β の係数の温度依存性の解明は本手法の適用可能性を拡大すると思われる。
- (2) 改質効率の計算を行った。改質器のみの効率 η は 570 K かつ $LHSV = 0.8\text{ h}^{-1}$ で最大の 42% となり、燃料電池システム全体を考慮した効率 η_{FCS} は 570 K かつ $LHSV = 0.8\text{ h}^{-1}$ で最大 52% となった。

参考文献

- (1) Bentio, M. et al., *Journal of Power Sources*, 151 (2005).
- (2) Vaidya, P. and Rodrigues, A., *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006).
- (3) Cavallaro, S., *Energy & Fuels* 2000, 14 (2010).
- (4) Homs, N. et al., *Catalysis Today*, 116 (2006).
- (5) Erdohelyi, A. et al., *Catalysis Today*, 116 (2006).
- (6) Mas, V. et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006).
- (7) Shinoki, T. et al., *Journal of Power and Energy Systems*, 5 (2011).
- (8) 平田他, 機論 (B 編), 76-763 (2010).
- (9) 奥東他, 第 15 回動エネシンポ, (2010).
- (10) 篠木他, 機論 (B 編), 78-787 (2012).
- (11) 前田他, 第 17 回動エネシンポ, (2012).
- (12) 片桐他, 第 18 回動エネシンポ, (2013).
- (13) 平田他, 機論 (B 編), 79-802 (2013).
- (14) 亀山, 水素利用技術集成, 3 (2007).
- (15) 久保他, 理化学辞典, (1987).
- (16) Valant, A. et al., *Catalysis Today*, 138 (2008).
- (17) Sau, G. S. et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010).

Fig. 1 Experimental apparatus. (1) N_2 gas, (2) H_2 gas, (3) $H_2O/EtOH$, (4) pump, (5) vaporiser, (6) reaction cylinder, (7) thermocouples, (8) manometer, (9) cold trap, (10) dehydrator, (11) flowmeter, (12) gas chromatograph and H_2 gas analyser.

Fig. 2 Concentrations C_{H_2} , C_{CO_2} , C_{CO} and C_{CH_4} against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $S/C = 3$ and $T_R = 520$ K) (Shinoki et al. [2012]). Dashed lines denote the chemical-equilibrium theory based on Eqs. (2) & (3) at $T_R = 520$ K.

Fig. 3 Ethanol-decompose-reaction ratio α and chemical-equilibrium performance measure β against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $T_R = 520$ K), together with concentrations C_{H_2} , C_{CO_2} , C_{CO} and C_{CH_4} . Four broken lines denote the theoretical concentrations based on Eq. (3) with β and Eqs. (10) — (12) using α where α and β are determined by empirical formulae (solid lines). Symbols denote the experimental concentrations in Fig.2.

Fig. 4 Ethanol-decompose-reaction ratio α and chemical-equilibrium performance measure β against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $T_R = 570$ K), together with concentrations C_{H_2} , C_{CO_2} , C_{CO} and C_{CH_4} . Four broken lines denote the theoretical concentrations based on Eq. (3) with β and Eqs. (10) — (12) using α where α and β are determined by empirical formulae (solid lines). Symbols denote the experimental concentrations.

Fig. 5 Hydrogen-production efficiency η against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $T_R = 520$ K), together with ethanol conversion $X_{C_2H_5OH}$. Symbols denote experiments. A solid line denotes the calculated η using the theoretical hydrogen concentration C_{H_2} in Fig. 3. A dashed line denotes the empirical formula of $X_{C_2H_5OH}$.

Fig. 6 Hydrogen-production efficiency η against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $T_R = 570$ K), together with ethanol conversion $X_{C_2H_5OH}$. Symbols denote experiments. A solid line denotes the calculated η using the theoretical hydrogen concentration C_{H_2} in Fig. 4. A dashed line denotes the empirical formula of $X_{C_2H_5OH}$.

Fig. 7 System efficiency η_{FCS} of a supposed fuel-cell system with a total energy loss ΔE against liquid-hourly space velocity $LHSV$ (at $T_R = 570$ K), together with ethanol conversion $X_{C_2H_5OH}$. Symbols denote experiments. Three solid lines denote the calculated η using the theoretical concentrations C_{H_2} , C_{CO} and C_{CH_4} in Fig. 4 and using the empirical formula of $X_{C_2H_5OH}$ (a dashed line).