充てん層内における水素希薄混合気の触媒燃焼* (数値計算)

池田 英人*¹, 平田 哲也*¹, 宮内 敏雄*²

Catalytic Combustion of Lean Hydrogen, Carbon Dioxide and Air Mixture in a Packed Bed

Hideto IKEDA, Tetsuya HIRATA and Toshio MIYAUCHI

The aim of this study is to simulate the combustion behavior in a packed bed filled with catalytic balls. The burning of the low-calorific gas composed of hydrogen, carbon dioxide and air was simulated, and the temperature of the catalytic ball and the hydrogen burnout were predicted. From these studies, the following conclusions were obtained. (1) On the catalyst in the combustor, there are a H₂-rich region and an O₂-rich region. (2) With the increase of the excess air ratio, the maximum catalyst temperature increases and the length necessary for complete combustion decreases. (3) With the increase of the velocity, the catalyst temperature is kept constant but the length necessary for complete combustion increases.

Key Words: Combustion, Catalyst, Numerical Analysis, Heat Transfer, Mass Transfer

1. 緒 論

溶隔炭酸塩形燃料電池システムでは、アノードから排出される H₂, H₂O, CO₂ を主成分とする可燃性ガスを除湿後リフォーマに戻して燃焼させ、その熱を改質反応に有効利用している⁽¹⁾。このガスは総発熱量が 1 500 kJ/(N・m³) 程度でバーナによる燃焼が困難である。そこでこのようなガスからエネルギーを有効に取り出す方法の一つとして触媒燃焼が注目されている。触媒燃焼については今まで数多くの研究が行われており、そのうち H₂ を燃料としたものもいくつかある。著者らはすでに H₂ を燃料として直径の異なる白金細線および円筒を用いた実験的、理論的研究を行い、触媒表面温度が空気過剰率に比例する領域と温度が空気過剰率によらずほぼ一定となる領域があること、また反応が拡散律速であることを明らかにした^{(2)~(4)}。また、燃料電池リフォーマ用の燃焼器を想定し、二次元平行吸熱面間に白金触媒平板を置いた燃焼器を対象として H₂

と CO₂ を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行い、燃焼器の設計に必要な触媒平板温度、H₂ 燃焼率について検討を行った⁽⁵⁾。

本研究では、触媒球を充てんした燃焼器を対象として、H₂ と CO₂ を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行い、触媒球温度、H₂ 燃焼率について検討を行った。

2. 記 号

c_p : 定圧比熱
 d : 触媒径
 D : 拡散係数
 h : エンタルピー
 M : 分子量
 Nu : ヌッセルト数
 P : 圧力
 Pr : プラントル数
 R : 一般気体定数
 Re : レイノルズ数
 Sc : シュミット数
 Sh : シャーウッド数
 T : 温度
 u : 速度

* 平成 2 年 5 月 31 日 第 27 回日本伝熱シンポジウムにおいて講演。原稿受付 平成 2 年 8 月 10 日。

*¹ 正員、石川島播磨重工業(株) (〒135 東京都江東区豊州 3-1-15)。

*² 正員、東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。

U : 流入速度
 x : 流れ方向の座標
 X : モル分率
 Y : 質量分率
 α : 熱伝達率
 α_D : 物質伝達率
 β : 触媒球の占める割合
 ε : 空けき率
 κ : 熱伝導率
 λ : 空気過剰率
 ξ_p : 単位体積当たりの充てん球の表面積
 ρ : 密度
 添 字
 b : 燃焼率 99.5 %
 c : 触媒球表面
 i : 化学種
 r : H_2 過剰から O_2 過剰への遷移点

3. 基礎方程式および計算方法

3・1 計算対象 本研究では、図 1 に示すように長さ 250 mm、高さ 30 mm の流路に直径 d の球を空けき率 ε で充てんした燃焼器を対象とする。ここで球全体のうちの触媒球の占める割合を β とする。入口より H_2/CO_2 混合気 (H_2 12.5 mol%, CO_2 87.5 mol%) が空気と予混合されて平均流速 U で流入する。 H_2 は触媒球表面上で燃焼し、燃焼熱は対流により気相へ伝熱される。なお、本研究では $d=6$ mm, $\beta=0.25$, $\varepsilon=0.5$ として計算を行った。

3・2 基礎方程式 基礎方程式を導くにあたり次のような仮定をおく。(1) 流れは一次元定常である。(2) 混合気は理想気体である。(3) 触媒燃焼は拡散律速である。(4) 気相燃焼は生じない。(5) 上下壁は断熱である。(6) ふく射伝熱は無視しうる。(7) 熱伝達と物質伝達のアナロジーが成立する。

このような仮定のもとで、気相と触媒球の間の熱伝達率と物質伝達率を用いることにより、基礎方程式は以下になる。

連続の式

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

エネルギー保存式(気相)

$$\rho c_p u \frac{dT}{dx} = \xi_p \beta \alpha (T_c - T) \quad \dots\dots\dots (2)$$

エネルギー保存式(触媒球)

$$\alpha (T - T_c) + \rho \sum_i \alpha_{D,i} h_i (Y_i - Y_{i,c}) = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

化学種保存式

$$\rho u \frac{dY_i}{dx} = \xi_p \beta \rho \alpha_{D,i} (Y_{i,c} - Y_i) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで ξ_p は単位体積当たりの充てん球の表面積, β は触媒球の占める割合, 添字 i は H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , N_2 を表している。

上式のほかに補助方程式として次の状態方程式を用いた。

$$P = \rho \sum_i \frac{Y_i}{M_i} RT \quad \dots\dots\dots (5)$$

式(2)の熱伝達率は $\alpha = Nu \cdot \kappa / d$ であり、充てん層の Nu 数としては次式を用いた⁽⁶⁾。

$$\varepsilon Nu = 2 + 0.75 Pr^{0.33} Re^{0.5} \quad \dots\dots\dots (6)$$

一方、式(3)、(4)の物質伝達率は $\alpha_{D,i} = Sh_i \cdot D_i / d$ で、物質伝達と熱伝達のアナロジーを仮定すると Sh_i 数は次式で与えられる。

$$\varepsilon Sh_i = 2 + 0.75 Sc_i^{0.33} Re^{0.5} \quad \dots\dots\dots (7)$$

流入境界条件としては入口において温度 300 K、空気過剰率 λ の H_2/CO_2 混合気と予混合されて平均流速 U で流入するものとした。また、触媒燃焼が拡散律速であることから、触媒球表面上で $X_{H_2} = 0$ mol%, または $X_{O_2} = 0$ mol% とした。

3・3 計算方法 3・2 節で述べた基礎方程式は差分化して数値計算を行った。計算にあたり、流れ方向に 5 000 分割し、前進差分を用いて計算を行った。各流れ方向位置ごとに繰返し計算を行い、密度 ρ 、ガス温度 T 、触媒温度 T_c の変化量の相対値が 10^{-6} 以下になったときそれを解とした。なお、計算に際し、各ガス組成とも物性値は温度の関数で表し、それをもとに混合気の物性値を計算した⁽⁷⁾。

図 1 計算対象

4. 計算結果

$U=1.0$ m/s, $\lambda=1.05$ の場合のガスと触媒球の温度分布を図2に示す。入口近傍で H_2 の触媒燃焼により触媒球の温度は上昇し、対流によってガスに熱伝達され、 $x=21$ cm で両者の温度は平衡値に達している。また、 $x=14$ cm で触媒温度のこう配が不連続的に変化しているが、これは触媒燃焼が O_2 拡散律速から H_2 拡散律速へ遷移しているためである。このことを明らかにするため図3に触媒球表面における H_2 と O_2 のモル分率を示す。 $x<14$ cm では触媒表面上で $X_{O_2,c}=0$ mol% となっており H_2 過濃であるのに対して、 $x>14$ cm では触媒表面上で $X_{H_2,c}=0$ mol% となっており O_2 過濃である。このように、 $\lambda=1.05$ であるにもかかわらず触媒球表面上で H_2 過濃領域が存在するのは、 H_2 の拡散係数が O_2 の拡散係数に比べて約3.7倍大きいためである。図4に H_2 の燃焼率分布を示す。この図4から $x=17$ cm で H_2 は完全燃焼していることがわかる。

$U=1.0$ m/s の条件のもとで λ を変化させた場合の H_2 燃焼率が99.5%に達する位置 x_B と触媒球表面上で H_2 過濃から O_2 過濃へ遷移する位置 x_T を図5に示

図2 温度分布

図3 触媒球表面の濃度分布

す。図5より、 λ が大きくなるに従って、 x_B , x_T ともに小さくなることがわかる。図6にはそのときの触媒球の最高温度と最低温度を示す。図6より、最低温度は λ の増加とともに小さくなるが、これは、 U を一定としているため λ の増加とともに反応する H_2 の量が減少し、平衡温度が低くなるためである。一方、最高温度は λ の増加とともに大きくなる。これは、最高温度となる燃焼器入口近傍の触媒球表面では H_2 過濃なため、気相の O_2 濃度が高いほど、すなわち、 λ が大きいほど酸素の拡散量が増え、燃焼量が増加する

 図4 H_2 燃焼率分布

 図5 x_T と x_B におよぼす空気過剰率の影響

図6 触媒球温度に対する空気過剰率の影響

図 7 x_T と x_B におよぼす流入速度の影響

図 8 触媒球温度に対する流入速度の影響

ためである。

$\lambda=1.05$ の条件のもとで U を変化させた場合の H_2 燃焼率が 99.5% に達する位置 x_B と触媒球表面上で H_2 過濃から O_2 過濃へ遷移する位置 x_T を図 7 に示す。図 7 より、 U が大きくなるに従って、 x_B , x_T ともに大きくなることがわかる。図 8 にはそのときの触媒球の最高温度と最低温度を示す。最低温度、最高温度ともに U にかかわらず一定になることがわかる。これは、最高温度、最低温度ともに入口近傍の空気過剰率で決まるためである。

5. 結 論

触媒球を充てんした燃焼器を対象に、 H_2 と CO_2 を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行い、触媒球温度、 H_2 燃焼率について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 燃焼室内に触媒球表面上が H_2 過濃な領域と、 O_2 過濃な領域が存在する。
- (2) 空気過剰率が大きくなると、触媒球最高温度は高くなり、 H_2 の燃焼が完結する距離は短くなる。
- (3) 流入速度が大きくなると、触媒球最高温度は一定で、 H_2 の燃焼が完結する距離は長くなる。

文 献

- (1) 渡部・ほか 4 名, 石川島播磨技報, 28-3(1988), 133.
- (2) 平田・池田・宮内, 第 26 回伝熱シンポジウム前刷集, (1989), 830.
- (3) 平田・池田・宮内, 第 27 回燃焼シンポジウム前刷集, (1989), 162.
- (4) 池田・平田・宮内, 第 27 回燃焼シンポジウム前刷集, (1989), 165.
- (5) 池田・平田・宮内, 熱工学講演会概要集, (1989), 159.
- (6) 化学工学便覧, (1958), 171, 丸善.
- (7) 日本機械学会編, 伝熱工学資料, 第 3 版, (1975), 301.