多孔質ふく射変換体を用いたメタノール-水蒸気改質に関する研究*

花村 克悟^{*1}, 斉木 直人^{*2}
林 哲也^{*3}, 越後 亮三^{*4}New Methanol-Steam Reformer
with Porous Radiative ConvertersKatsunori HANAMURA, Naoto SAIKI,
Tetsuya HAYASHI and Ryoza ECHIGO

A new methanol-steam reformer has been developed on the basis of the effective energy conversion method between flowing gas enthalpy and thermal radiation. The basic concept consists of a porous medium (heating side) and a porous catalyst (heated side), which are separated by a solid wall. The combustion gas is used to heat the system, and a methanol-water solution is supplied to the heated side. The evaporation rate of the solution is controlled by the radiant energy. The radiant energy is effectively converted into the endothermic reaction heat for the hydrogen production and the enthalpy increase in the flowing methanol-steam mixture in the porous catalyst.

Key Words: Thermal Radiation, Porous Medium, Porous Catalyst, Energy Conversion, Methanol-Steam Reformer, Endothermic Reaction, Hydrogen

1. 緒 言

水素が将来のエネルギーシステムにおける燃料として重要な役割を果たすことへの期待から、最近その製造法に関する新技術⁽¹⁾に関心が向けられている。現在の実用的な水素製造法は、天然ガス、LPG、ナフサなどを原料とする炭化水素の水蒸気改質である。しかし、水素の利用法が多様化してきている今日ではそれぞれの立場でより合理的、かつ効果的な製造法が要求されている。そこで、メタノールが窒素や硫黄を含まないうえに、常圧で液体であるため輸送や貯蔵の際取扱いが容易であることから、離島用の燃料電池用水素や自動車燃料用水素などの製造法の一つとして、最近、このメタノールの水蒸気改質が注目されている⁽²⁾。この改質反応(吸熱反応)を速やかに進行させるためには、メタノールと水蒸気の混合気に反応温度までの顕熱と反応熱を効率よく供給する必要がある。

一方、著者らは多孔質ふく射変換体の有する気体顕熱・ふく射エネルギー間の効果的変換法⁽³⁾に基づいたメタン・水蒸気改質反応器を提案し、その優れた反応特性を示してきた^{(4)~(6)}。本研究ではこの改質反応器にメタノール水溶液を直接供給し、蒸発熱や改質反応熱がふく射エネルギーによりまかなわれる伝熱・反応系について、その伝熱特性や反応特性などを実験的ならびに理論的に明らかにしたので報告する。

記 号

A_{ef} : 反応速度定数の有効前指数因子 s^{-1}
 C_p : 混合気の定圧比熱 $kJ/(kg \cdot K)$
 C : メタノール水溶液の比熱 $kJ/(kg \cdot K)$
 E : 活性化エネルギー kJ/mol
 $\dot{G}$: メタノールの質量流束 $kg/(m^2 \cdot h)$
 h_m : 固気両相間熱伝達率 $W/(m^2 \cdot K)$
 $-\Delta H$: 反応熱 kJ/mol
 J : 入射ふく射 W/m^2
 K_p : 平衡定数 Pa^2 (反応 I), Pa^0 (反応 II)
 k : 熱伝導率 $W/(m \cdot K)$
 L : 蒸発潜熱 kJ/kg
 q_r : ふく射熱流束 W/m^2
 R : 一般ガス定数 $J/(mol \cdot K)$

* 平成2年5月30日 第27回日本伝熱シンポジウムおよび
平成3年5月30日 第28回日本伝熱シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 平成4年8月5日。

^{*1} 正員, 岐阜大学工学部 (〒501-11 岐阜市柳戸1-1)。

^{*2} 准員, 東京工業大学大学院 [現: 東京ガス(株)]。

^{*3} 学生員, 東京工業大学大学院。

^{*4} 正員, 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

r : 反応速度 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$

S_s : ふく射変換体の比表面積 m^2/m^3

T : 温度 $\text{K}, ^\circ\text{C}$

u_m : 混合気の流速 m/s

Y : 化学種のモル分率

x : 幾何学的距離 m

(): 化学種のモル濃度 mol/m^3

ギリシャ文字

α : 吸収係数 m^{-1}

$\tilde{\mu}$: 方向余弦

ρ : 密度 kg/m^3

σ : ステファン・ボルツマン定数

$(=5.67 \times 10^{-8}) \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$

τ : 光学距離

S/C : 水蒸気とメタノールのモル比

添字

O, e : 座標系

eq: 化学平衡

m : 気相

p : 固相

s : 飽和状態, 座標系

w : 隔壁

I: 反応 I

II: 反応 II

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置の概略 装置の基本的な構成は、従来^{(4)~(7)}と同様図1に示すように、肉厚4mmのステンレス製隔壁を境として、上方の加熱側、下方の被加熱側からなる。加熱側のふく射変換体としては20メッシュで直径150mm、幾何学厚さ40mmのセラミック多孔性固体を用いた。この多孔性固体と隔壁との間が燃焼室となっており、ラインバーナおよび点火装置

図1 実験装置の概略

が設置されている。生成された燃焼ガスは多孔性固体を通過した後、装置外へ排出される。一方、被加熱側には6メッシュで幾何学厚さ65mmのセラミック多孔性固体に銅亜鉛系の触媒を担持したものをを用いた。その構造は海綿状であり、その平均孔径は約4mm、骨格の平均径は約1mm、空げき率は87.5%である。なお、装置側壁の熱伝導による水溶液への入熱防止のため、水冷ジャケットを設けた。隔壁温度を一定とし、メタノール水溶液を装置下部から供給すると、液面まで達したふく射エネルギーによる蒸発量と、この供給量とがバランスする位置に液面が安定化される。この液面位置は水位ゲージにより表示される。他方、ふく射エネルギーが到達できない程度に液面位置を上流側に固定し、電気ヒータで強制的に混合気を蒸発させる実験も同時に行った。この場合、水溶液の加熱がふく射加熱と独立に行われるので、側壁の冷却を行う必要はない。ここで蒸発したメタノールと水蒸気の混合気は、この多孔性触媒を通過する際、反応し、水素成分に富むガスに転化される。このとき必要な反応熱は本システムの加熱側からふく射により供給される。

2.2 実験方法 図2に改質反応器と周辺機器の配管図を示す。装置ならびに配管系の昇温の際には、まず被加熱側に純水のみを供給し、加熱側に点火する。このとき、触媒温度が高くなりすぎないように装置下部の電気ヒータで蒸発量を制御する。ある程度温度が上昇した後、徐々にメタノール水溶液に切替える。一方、生成ガスは凝縮器および気水分離器を通過間に水蒸気とメタノールが取り除かれた後、焼却炉で焼却され大気へ排出される。生成ガスのサンプリングは装置出口と気水分離器出口の2点でシリンジにより行われ、成分分析はTCD方式のガスクロマトグラフにて行われる。この場合、凝縮成分のサンプリングには保温材を巻き、恒温槽で150°Cに加熱したシリンジ

図2 配管図

を用いた。凝縮成分であるメタノールと水蒸気を含む生成ガス（装置出口）の分離には吸着剤としてポラパックNを用い、キャリアガスにヘリウムを使用した。これにより、メタノール、 H_2O 、 CO_2 とその他が分離できる。一方、非凝縮成分 H_2 、 CO_2 、 CO （気水分離器出口）の分離には活性炭を用い、キャリアガスとしてアルゴンを使用した。多孔性触媒内部中心軸上の温度分布測定には外径1 mmのKタイプシース熱電対を用い、隔壁の温度測定には、外径1 mmのKタイプ裸熱電対を半径方向に4点溶接した。隔壁が被加熱側と一体構造であるため、側壁を冷却した場合、隔壁の中心と周囲（半径75 mmの位置）では最大70 Kの温度差が生じた。そのため、4点の温度を用いて計算されるふく射エネルギーと同じ量を射出する一定温度 T_w の面を考え、これを隔壁温度とした。予備実験において水蒸気とメタノールのモル比を量論比 $S/C=1$ とすると触媒上に炭素が析出することが明らかとなったので、ここでは $S/C=1.5, 2$ について行った。

2・3 改質用メタノール水溶液 メタノール-水系の気液平衡を図3に示す。図3は圧力一定の条件で液相と気相におけるメタノールのモル分率と飽和温度 T_s を与える。たとえば、水蒸気とメタノール蒸気の比 S/C が2（メタノールのモル分率0.33）の条件では、飽和温度 T_s が90.7°Cとなり、この温度における液相のモル分率は0.08となる。したがって、電気ヒータで加熱する場合、液相が十分かくはんされるので、連続精留の極限に近い状態が成立し、液相内はモル分率0.08、温度90.7°Cに保たれていると考えられる。一方、液面からふく射加熱される場合、液相の流速が数mm/sと遅いことから、液相内は飽和液（モル分率0.33、温度77°C）に近い状態が液面の極近傍まで維持された後、液面近傍でメタノールの蒸発が生じ、モル分率0.08、温度90.7°Cに達するものと考えられる。いずれの場合も蒸気組成は液面極近傍を除き、 $S/C=2$

図3 メタノール水溶液の気液平衡線図

（モル分率0.33）に保たれる。なお、この蒸気組成は改質後のガス分析による質量バランスからも確認されている。

3. 理論解析モデルおよび計算方法

3・1 解析モデル 実験に対応させた理論解析モデルを図4に示す。本来、加熱側も含めた理論解析を行うべきであるが、このような熱交換システムの優れた伝熱特性がすでに詳細に明らかにされている⁽⁷⁾こと、ならびに実験において隔壁温度が測定されていることから、ここでは被加熱側のみ解くものとする。したがって、飽和温度 T_s の液面から蒸発した混合気（密度 ρ_m 、流速 u_m ）が、隔壁温度 T_w の黒体面から入射するふく射エネルギー J_w により、多孔性触媒内部で温度上昇と反応を伴いながら流れる一次元系を考える。この場合、蒸発量は液面に達するふく射エネルギーにより決定される。また、ふく射に関して液面は飽和温度の黒体面であるとした。その他計算に用いた仮定は以下のとおりである。（1）作動ガスは非ふく射性である。（2）多孔性触媒は均質に分散した微小粒子群である。（3）多孔性触媒のふく射に関する性質は吸収と射出を考慮する。（4）ふく射輸送は流れ方向一次元で近似する。（5）諸物性値は温度、組成によらず一定である。（6）反応によるモル数の変化は無視する。これらの仮定は従来の研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾⁽⁷⁾において十分妥当性が示されている。

3・2 反応モデル ここで生ずる反応は触媒上における反応Iと気相中における反応IIである。

図4 理論解析モデル

ここで反応 I ではアレニウスの反応速度則に従い、メタノール濃度の 1 次比例すると仮定した。さらに、逆反応を近似的に表す項を加えることにより反応速度は次式のように記述される。

$$r_1 = A_{ef} \left\{ (\text{CH}_3\text{OH}) - \frac{(\text{CH}_3\text{OH})_{eq}}{(\text{CO}_2)_{eq}} (\text{CO}_2) \right\} \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad (1)$$

一方、反応 II では正反応、逆反応ともに反応 I に比べて十分速いので気相中で化学平衡にあるものと仮定する。このとき、化学種 CO が反応 I に関与しないので、その反応速度は CO のモル濃度を用いて式 (3) のように記述される。

$$K_{pII} = \frac{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{CO}_2)(\text{H}_2)} \quad (2)$$

$$r_{II} = u_m \frac{d(\text{CO})}{dx} \quad (3)$$

3.3 基礎方程式 以上の解析モデルおよび反応モデルに基づけば、基礎方程式は以下のように記述できる。

$$\rho_m C_p u_m \frac{dT_m}{dx} = k_m \frac{d^2 T_m}{dx^2} - h_m S_s (T_m - T_p) + r_{II} (-\Delta H_2) \quad (4)$$

$$0 = k_p \frac{d^2 T_p}{dx^2} + h_m S_s (T_m - T_p) - \frac{dq_r}{dx} + r_1 (-\Delta H_1) \quad (5)$$

$$u_m \frac{d(\text{CH}_3\text{OH})}{dx} = -r_1 \quad (6)$$

$$u_m \frac{d(\text{CO}_2)}{dx} = r_1 - r_{II} \quad (7)$$

$$u_m \frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dx} = -r_1 + r_{II} \quad (8)$$

$$(\text{H}_2) = 3(\text{CO}_2) + 2(\text{CO}) \quad (9)$$

$$q_r(\tau) = 2\pi \{ J_s E_3(\tau - \tau_s) - J_w E_3(-\tau) + \int_{\tau_s}^{\tau} I_b(t) E_2(\tau - t) dt - \int_{\tau}^0 I_b(t) E_2(t - \tau) dt \} \quad (10)$$

$$I_b(t) = \frac{\sigma T_p^4(t)}{\pi} \quad (11)$$

$$E_n(|\tau|) = \int_0^1 \tilde{\mu}^{n-2} \exp(-|\tau|/\tilde{\mu}) d\tilde{\mu} \quad (12)$$

ここで、質量流束 $\rho_m u_m$ はふく射に加えて気相と固相(触媒相)の熱伝導による入熱が、混合液の顕熱上昇ならびに蒸発熱とバランスするとして次式から決定される。

$$\rho_m u_m \{ L + C(T_s - T_0) \} = -q_r(x_s) + k_m \frac{dT_m}{dx} \Big|_{x_s} + k_p \frac{dT_p}{dx} \Big|_{x_s} \quad (13)$$

3.4 計算方法 実験では液面位置が系のエネル

ギーバランスにより決定されるが、理論解析でこれを再現しようとする、境界面が移動する厄介な問題となる。そこで、ここでは隔壁温度 T_w と液面位置をあらかじめ設定し、その液面への入熱とバランスする蒸発量 $\rho_m u_m$ を式 (13) から求める方法を用いる。一方、蒸発熱がふく射加熱によらず電気ヒータによる場合には、隔壁温度 T_w と混合気の質量流束 $\rho_m u_m$ があらかじめ与えられる。このとき、便宜上、液面の境界条件を $X = -\infty$ とし、 $X = -1$ までの気相中も対流項と熱伝導項が釣合うとして同時に解いた。なお、活性化エネルギー E は測定された多孔性触媒下流端温度(最高温度)代表温度としたアレニウスプロットにより決定され、その値は 76 kJ/mol である。この値は従来積分反応器(触媒相内一様温度条件)で得られた値 70~80 kJ/mol⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ とほぼ等しい。一方、有効前指数因子 A_{ef} は、代表的な流量条件において計算されたメタノール転化率が実測値と一致するときの値を採用し、その値は $A_{ef} = 3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ である。また、多孔性触媒の吸収係数は等価粒子モデル⁽³⁾ から求め、その値は 170 m^{-1} である。

(a) 温度分布

(b) ふく射熱流束分布

図 5 多孔性触媒内部の温度、ふく射熱流束分布

4. 実験結果および計算結果

4.1 温度分布およびふく射熱流束分布 図5 (a), (b)に水蒸気-メタノール比 $S/C=2$, 隔壁温度 $T_w=650^\circ\text{C}$, メタノールの質量流束 $\dot{G}=21.7 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ および $8.7 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ における触媒層内部の温度分布および正味のふく射熱流束分布を示す. 図5(a)において, シンボルは熱電対による測定値であり, 実線は触媒相温度の計算値である. 横軸は触媒層下流端を原点としその厚さ (65 mm) で無次元化されている. なお, 破線矢印は水位ゲージによる液面位置であり, 一点鎖線の液面位置 X_s は, 実験で設定された流量と同じ流量となるような理論解析から得られた位置である. 図5(a)に示されるように液面から蒸発した混合気は, 多孔性触媒の顕熱・熱ふく射間の効果的な変換により, 温度上昇を伴いつつ下流端に達している. この場合の正味ふく射熱流束分布 [図5(b)] より, 隔壁から射出されたふく射エネルギーは, 多孔性触媒による吸収のため減衰されるが, 一部液面まで達し, 水溶液の蒸発熱に供されていることがわかる. この液面位置の実験値 (破線矢印) と計算値 (一点鎖

線) の差は, 実験においてセラミックスの有する吸水性により, 水位ゲージで表示される液面から, その骨格内部に水溶液が吸上げられ, そこから蒸発しているためと考えられる. この場合, 液面から隔壁方向に保水率が低下しており, その保水率こう配による吸水量と蒸発量がバランスする. そして, 水位の上昇 (蒸発量の増大) とともに, そのこう配を大きくするため, 実際に蒸発が生じている (理論解析から得られる) 位置が液面に近づくものと考えられる. なお, 水位の上昇につれ, 水位ゲージで表示される液面からも蒸発が生ずるものと思われる. 一方, 図6(a), (b)に液面を多孔性触媒の上流側に固定し, 強制的にメタノールの蒸発量を $18.7, 37.4 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ とした場合の温度分布とふく射熱流束分布を示す. 図6のいずれのメタノール質量流束条件においても, ふく射エネルギーは, 液面に達することはなく, 顕熱上昇と改質反応熱に変換されていることがわかる.

4.2 メタノール転化率と化学種のモル分率 図7に触媒相内におけるメタノール転化率と各化学種のモル分率を示す. メタノール質量流束条件は図5の $\dot{G}=8.7 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ である. ここでメタノール転化率は以下のように定義される.

$$\text{Conversion} = \frac{Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2}}{Y_{\text{CH}_3\text{OH}} + Y_{\text{CO}} + Y_{\text{CO}_2}} \dots (14)$$

図5の温度分布と比較すると, 温度の上昇とともに 300°C ($X/X_e = -0.35$) あたりから反応Iが顕著となり, H_2 や CO_2 が生成される. さらに下流端近傍では H_2 や CO_2 の濃度増加に加え温度が高いために反応IIが進行し, CO が生成されている. このとき多孔性触媒出口におけるメタノール転化率は96%である.

4.3 局所エネルギーバランス 隔壁から入射されたふく射エネルギーが多孔性触媒内部でどのように変換されるかを調べるため, 図5の温度分布における無次元局所エネルギーバランスを図8に示す. ここで,

(a) 温度分布

(b) ふく射熱流束分布

図6 多孔性触媒内部の温度, ふく射熱流束分布

図7 メタノール転化率と化学種のモル分率

各エネルギー項は $X=0$ におけるふく射エネルギーで無次元化されている。図 8 より液面から $X/X_e = -0.25$ の間において、固相中 [図 8 (a)] でおもにふく射項と固気間熱伝達項が釣合い、この固気間熱伝達項と対流項が気相中 [図 8 (b)] で釣合っていることから、ふく射エネルギーが気体の顕熱上昇に効果的に変換されていることがわかる。一方、温度の高い下流端近傍では反応が顕著となり、ふく射項が反応項と対流項の和と釣合っている。したがって、効果的に混合気の前熱および反応熱の供給がふく射により行われていることがわかる。

4.4 系全体のエネルギーバランス メタノール水溶液の蒸発、混合気の顕熱上昇ならびに改質反応すべてが隔壁からの入射ふく射でまかなわれる場合について、系全体のエネルギーバランスを図 9 に示す。隔壁から入射するふく射エネルギーは、混合液の蒸発に 50% 以上が費やされることがわかる。一方、メタノールの水蒸気改質は 1 mol 当たりの反応熱が小さいので、それに費やされる割合は比較的小さい。さらに液面での蒸発に寄与する伝熱形態の内訳を図 10 に示す。図 10 より直接液面に達するふく射による割合は 20

～40% 程度であり、ふく射エネルギーが、いったん固相に吸収され、その熱伝導による割合は 55～65% と比較的高いことがわかる。

4.5 反応特性 本システムの反応特性を調べる

図 9 系全体のエネルギーバランス

図 10 液面での蒸発に寄与する各伝熱形態の割合

(a) 固相

(b) 気相

図 8 局所エネルギーバランス

図 11 メタノール転化率 ($S/C=2$)

図 12 メタノール転化率 ($S/C=1.5$)

図 13 メタノール転化率
(蒸発熱が電気ヒータによる場合, $S/C=2$)

ため、触媒出口におけるメタノールの転化率を図 11 と 12 に、それぞれ $S/C=2.0$ と 1.5 について示す。さらに、図 13 には蒸発が電気ヒータによる場合のメタノール転化率を示す。横軸はメタノールの質量流束 $\dot{G}$ である。図 11, 12 をみると、メタノールの質量流束が少ない領域では反応が多孔性触媒内部で完結している。そしてこの質量流束の増大とともに、それによる触媒層の温度低下と、液面上昇に伴い反応物の滞留時間が短くなることにより、メタノール転化率は低下する。図 11 と図 12 を比較すると、同じメタノールの質量流束 $\dot{G}$ に対して水蒸気量が少ない $S/C=1.5$ (図 12) のほうが触媒層の温度が上昇するため転化率が高くなっている。また、図 11 と図 13 を比較すると、液面が多孔性触媒の上流側に固定され、電気ヒータで水溶液が加熱されている場合 (図 13) のほうが、ふく射エネルギーが顕熱上昇と反応熱にのみ使われ、反応物の滞留時間も長いことから、メタノール転化率が高い。いずれの場合にもメタノール転化率が 80~90% において、液体ベースの空間速度 (LHSV), すなわちメタノール水溶液の体積流量を触媒容積で割った値は 0.71 h^{-1} と通常の 0.5 h^{-1} に比べて高く、単位触媒層体積当たりの反応量が大きいことがわかる。なお、理論解析で用いた有効前指数因子は、メタノールの質量流束 $\dot{G}$

が $28 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の条件 (図 13) の実験に基づいて決定されたが、他の条件においても比較的良好に一致していることから、本解析モデルで本改質システムの反応特性を十分把握できることがわかる。ここで、図 11 の $T_w=700^\circ\text{C}$ の条件では両者の値の差が大きくなっているが、これは中心と周囲での隔壁温度の差が大きくなり、特に周囲近傍での転化率が隔壁温度一定と仮定した理論解析のそれに比べて小さくなるためと考えられる。一方、図 13 に示されるように、水溶液の蒸発が電気ヒータによる場合、側壁の冷却が行われていないので、高い隔壁温度においても実験値と計算値はよく一致している。

5. 結 言

多孔質ふく射変換体を用いたメタノール・水蒸気改質法について、多孔性触媒内部の温度分布やエネルギーバランス、各化学種の濃度分布を実験的ならびに理論的に明らかにし、多孔性触媒に入射したふく射エネルギーが、メタノール水溶液の蒸発熱、混合気の顕熱上昇、改質反応熱に効果的に変換されることを明らかにした。

本研究の遂行にあたり、実験に用いた触媒は三菱油化エンジニアリング(株)から提供された。ここに記して謝意を表す。本研究は一部文部省科学研究費補助金、重点領域研究(02203107)により行われたものである。

文 献

- (1) 斎藤・上原, エネルギー・資源, 5-4(1984), 316.
- (2) 村岡・浅見, 化学経済, 30-12(1983), 70.
- (3) 越後, 機論, 48-435, B(1982), 2315.
- (4) 吉澤・林・越後, 機論, 54-504, B(1988), 2192.
- (5) 吉澤・小澤・越後, 機論, 55-514, B(1989), 1713.
- (6) 越後・吉澤・花村・小澤, 機論, 57-533, B(1991), 309.
- (7) 谷川・花村・越後・富村, 文献(6)の 302 ページ.
- (8) 吉澤・中嶋・越後, 機論, 55-519, B(1989), 3523.
- (9) 竹沢・小林, 表面, 20-10(1982), 555.
- (10) 藤本・石原・鶴野, 機論, 53-488, B(1987), 1452.