高温触媒燃焼の検討*

(第2報, 触媒燃焼に及ぼす物質伝達の影響)

萬代重実^{*1}, 五良哲雄^{*1}

Study on High-Temperature Catalytic Combustion

(2nd Report, Mass Transfer Effect on Catalytic Combustion)

Shigemi MANDAI^{*2} and Tetsuo GORA

^{*2} Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Takasago R&D Center,
2-1-1, Arai-cho, Takasago, Hyogo, 676-8686 Japan

Catalytic combustion is considered to be the best combustion method to achieve lower NO_x levels. And many devices having catalytic combustion have been developed and are under development. For the application under high pressure condition like a gas turbine combustor, a catalyst performance and a catalyst temperature under a high pressure condition must be expected on the data under atmospheric combustion test. The heat and mass transfer effects on a catalytic reaction were studied theoretically, and the results showed good agreement with the experimental results. It is clarified that the mass transfer is dominant in catalytic reaction, the conversion rate is decreased with pressure, and therefore, the catalyst length used under high pressure should be designed longer than that under atmospheric pressure condition.

Key Words: Catalyzer, Mass Transfer, Premixed Combustion, Gas Turbine

1. 緒 言

ガスタービンの究極の低NO_x燃焼法として触媒燃焼があり, 研究開発が盛んに行われている。しかし, 触媒燃焼を1600Kクラスの高温ガスタービンに実用するためには, 触媒の耐熱性, 圧力損失, 機械的強度など多くの課題があり, これらを克服する工夫が必要である。著者らは, 触媒の耐熱性に対しては希薄可燃予混合気を触媒で発火温度まで燃焼させ, その後流で通常の有炎燃焼を行わせる「触媒着火予混合燃焼法」を考案した⁽¹⁾。また, 触媒の機械的強度, および燃焼器の圧力損失を増大させないために, 触媒燃焼で生成した高温ガスを火種として, 周囲から供給した希薄予混合気を燃焼させる「触媒パイロット方式超低NO_x燃焼法」を考案し⁽²⁾, 実機適用の目途を得ている。

そして, このような触媒燃焼を実用するに当たって

は, 触媒層の最適設計をする必要があるが, 従来, 触媒の設計, 特に, 高圧下における性能設計を行った例は見当たらない。そこで, 本報では触媒燃焼に及ぼす物質伝達の影響に関して基礎的検討を行うとともに, 実験結果と対比することにより, その妥当性について検証し, 本手法により燃焼触媒の設計が可能であることを示した。

2. 記 号

A_0	: 頻度係数	—
C_f	: 燃料濃度	mol/m ³
C_f^*	: 触媒表面の燃料濃度	mol/m ³
C_g	: ガスの比熱	J/kg K
D	: 空気中の燃料拡散係数	m ² /s
d	: モノリス触媒層の相当直径	m
E	: 活性化エネルギー	J/mol
g	: 重力加速度	m/s ²
ΔH	: 反応熱	J/mol
h_f	: 熱伝達率	W/m ² K

* 原稿受付 1999年8月23日。

^{*1} 正員, 三菱重工業(株)高砂研究所 (〒676-8686 高砂市荒井町新浜2-1-1)。

E-mail: mandai@wb.trdc.mhi.co.jp

K_f : 物質伝達率	m/s
k_p : 圧力損失の補正係数	—
l : 触媒層長さ	m
Nu : ヌッセルト数	—
ΔP : 圧力損失	MPa
Pr : プラントル数	—
R : 一般ガス定数	J/mol K
Re : レイノルズ数	—
r_i : 転換率	mol/m ³ s
S_f : 比表面積	m ² /m ³
S_h : シャーウッド数	—
S_c : シュミット数	—
T_f : ガス温度	K
T_c : 触媒温度	K
W_f : ガス流速	m/s
X : 軸方向距離	m
X_e : 入口助走区間長	m
ρ : ガス密度	kg/m ³
λ : ガス熱伝導率	W/mK
ζ : 圧力損失係数	—

添字

∞ : 発達領域
in : 入口
out : 出口

3. 基礎式

計算に際しては、以下の様な仮定を設けることとした。

- 1) 定常状態の計算とする。
- 2) 多数の小さい正方形断面流路からなるモノリスの一流路を計算対象とする。
- 3) 触媒層内の温度勾配が小さく、触媒層の熱伝導率も小さいので、触媒層内の熱伝導は考慮しない。
- 4) 触媒層内の温度勾配が小さく、モノリスの寸法も小さいので、輻射の影響は小さいと考えられる。したがって、本計算では触媒層内の輻射は考慮しない。
- 5) 触媒表面での化学反応は総括一段反応とする。
- 6) 今回の計算対象は希薄可燃限界以下の温度であるため、気相反応は考慮しない。

3.1 基礎式 計算モデルの概念を図1に示す⁽³⁾。基礎式は以下のように表わされる。

ガス層の燃料バランス

$$\frac{d(C_f W_f)}{dx} + S_f K_f (C_f - C_f^*) = 0 \quad (1)$$

Fig.1 Calculation model

ガス層のエネルギーバランス

$$\frac{dT_f}{dx} - \frac{S_f h_f}{W_f \rho C_g} (T_c - T_f) = 0 \quad (2)$$

反応面のエネルギーバランス

$$S_f h_f (T_c - T_f) - S_f K_f (C_f - C_f^*) \Delta H = 0 \quad (3)$$

総括転換率

$$r_i = S_f K_f (C_f - C_f^*) \\ = \frac{1}{\frac{1}{S_f K_f} + \frac{1}{A_0 \exp(-E_0 / RT_c)}} C_f \quad (4)$$

3.2 物質伝達率 壁面での物質伝達量が小さく、物質伝達率と熱伝達との間にアナロジーが成立すると考えられる。この仮定のもとに助走区間長、物質伝達率は次式で計算される⁽⁴⁾。

層流、発達領域の物質伝達率

$$K_f = 4.36 \frac{D}{d} \quad (5)$$

層流、入口助走区間長

$$X_e = 0.05 R_e \cdot d \quad (6)$$

層流、入口助走区間の物質伝達率

$$K_f = \frac{D}{X} S_h \quad (7)$$

$$S_h = 5.364 \left\{ 1 + \left(220 X^+ / \pi \right)^{-10/9} \right\}^{3/10} - 1.0 \quad (8)$$

$$X^+ = \frac{(x/d)}{(R_e \cdot S_c)} \quad (9)$$

乱流、発達領域の物質伝達率

$$K_f = \frac{D}{d} S_h \quad (10)$$

$$S_h = 0.022 R_e^{0.8} S_c^{0.5} \quad (11)$$

乱流、入口助走区間長

$$X_e = (10 \sim 20) d \quad (12)$$

乱流, 入口助走区間の物質伝達率

$$K_f = \frac{D}{d} S_h \dots\dots\dots (13)$$

$$S_h = S_{h\infty} \cdot \left\{ 1 + \frac{C}{X/d} \right\} \dots\dots\dots (14)$$

$$C = 0.8 \left\{ 1 + \left(\frac{Re}{1700} \right)^{-1.5} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

なお, 層流から乱流への遷移がおこる臨界レイノルズ数は2300とした。

3.3 熱伝達率 助走区間長, 熱伝達率は次式で計算される⁽⁴⁾。

層流, 発達領域の熱伝達率

$$h_f = 4.36 \frac{\lambda}{d} \dots\dots\dots (16)$$

層流, 入口助走区間長

$$X_e = 0.05 R_e \cdot d \dots\dots\dots (17)$$

層流, 入口助走区間の熱伝達率

$$h_f = \frac{\lambda}{X} Nu \dots\dots\dots (18)$$

$$Nu = 5.364 \left\{ 1 + (220 X^+ / \pi)^{-10/9} \right\}^{3/10} - 1.0 \dots\dots (19)$$

$$X^+ = \frac{(x/d)}{(R_e \cdot P_r)} \dots\dots\dots (20)$$

乱流, 発達領域の熱伝達率

$$h_f = \frac{\lambda}{d} Nu \dots\dots\dots (21)$$

$$Nu = 0.022 R_e^{0.8} P_r^{0.5} \dots\dots\dots (22)$$

乱流, 入口助走区間長

$$X_e = (10 \sim 20) d \dots\dots\dots (23)$$

乱流, 入口助走区間の熱伝達率

$$h_f = \frac{\lambda}{d} Nu \dots\dots\dots (24)$$

$$Nu = Nu_{\infty} \cdot \left\{ 1 + \frac{C}{X/d} \right\} \dots\dots\dots (25)$$

$$C = 0.8 \left\{ 1 + \left(\frac{R_e}{1700} \right)^{-1.5} \right\} \dots\dots\dots (26)$$

3.4 圧力損失 触媒設計に際して, 圧力損失も重要な検討項目である。触媒流路は細長いために, 管摩擦損失が大きく出入口損失は無視できる。また, 触媒壁面摩擦係数は補正係数で, 実験結果に合わせるよう

に調整している。

壁面摩擦による圧力損失

$$\Delta P = \zeta \frac{l}{d} \frac{\rho W_f^2}{2g} \dots\dots\dots (27)$$

層流の圧力損失係数

$$\zeta = k_p \frac{64}{Re} \dots\dots\dots (28)$$

乱流の圧力損失係数

$$\zeta = 0.3164 k_p Re^{-1/4} \dots\dots\dots (29)$$

燃焼による圧力損失

$$\Delta P = \left(\frac{T_{fout}}{T_{fin}} - 1 \right) \frac{\rho W_f^2}{2g} \dots\dots\dots (30)$$

全圧力損失

$$\Delta P = \left(\zeta \frac{l}{d} + \frac{T_{fout}}{T_{fin}} - 1 \right) \frac{\rho W_f^2}{2g} \dots\dots\dots (31)$$

4. 試 験

4.1 試験装置概要 試験装置系統線図を図2に示す。圧縮機を出た空気は, 排ガスを高温熱源とする熱交換器で所定温度に昇温したのち, 混合器で燃料と混合して予混合気を形成し, 供試触媒に供給される。そして, 触媒層を出た燃焼ガスは水スプレーで減温したのち, 熱交換器, 圧力調整弁を経て, 煙突から排出される。ここで, 試験開始時にはプリバーナで高温ガスを生成している。

なお, 高圧試験の一部は(財)電力中央研究所で実施して頂いたが, 試験装置, ガス分析法とも同様であるので詳細は省略する。

Fig.2 Flow chart of test rig

4.2 供試触媒と試験条件 供試触媒はコーゼライト基材の上に, Pd触媒をコートしたものである。触媒層モノリスの寸法および代表的試験条件をTable 1に示す。

Table 1 Test condition

Item	Condition
Inlet temperature	673K
Inlet velocity	14m/s
Pressure	0.1~0.9MPa
Methane concentration	2.5~3.5mol%
Catalyst dimension	200cpi×25mm ϕ ×50ℓ

4.3 計測 触媒層入口予混合気温度はシース径 ϕ 1.6の、触媒層温度はシース径 ϕ 0.5のクロメルアルメル熱電対で、触媒層出口ガス温度はシース径 ϕ 1.6のPt-Pt Rh 13%熱電対で計測した。

なお、触媒層温度の計測は、上記熱電対を図3に示すような位置に装着するとともに、熱電対を装着したセルを耐熱セメントで固めることにより、このセルには予混合気流れないようにして断熱条件を形成し、触媒層温度を計測した。

Fig.3 Location of catalyst temperature measurement

また、触媒層出入口で、表2に示すようなガス成分を分析して触媒層での転換率を算出している。

Table 2 Gas analysis

Gas constituent	Analyzer
CO	Nondispersive infrared method
CO ₂	Nondispersive infrared method
UHC	Flame ionization detector
NOx	Chemiluminescence method
NO	Chemiluminescence method
O ₂	Paramagnetic assembly method

5. 計測結果と実験による検証

触媒燃焼に及ぼす物質伝達の影響を調べるために理論計算を行うとともに、実験結果と比較することによりその結果の妥当性を検証した。

5.1 律速因子 触媒反応は気相から触媒表面への物質伝達と、触媒表面での化学反応から成り立つ。ここで、化学反応はアレニウス式で表わされ、温度上昇

とともに反応速度は指数関数的に上昇し、反応率100%達成も困難ではない。しかし、今回対象とした希薄可燃限界以下の条件では実際には温度を高くしても転換率の上昇は顕著ではなく、メタン濃度3mol%、入口温度350℃、450℃の実験の転換率は双方とも約20%であった。すなわち、触媒反応においては物質伝達が律速因子であることを示唆していると考えられる。

5.2 流れ条件と物質伝達率、圧力損失 触媒セルの流路相当直径は小さいので、大気圧条件下では層流である。しかし、ガスタービンのような高圧下では流路相当直径が小さくても乱流となる。

いま、流速一定条件下で、圧力に対する物質伝達率を計算すると図4のようになる。すなわち、例えば流速30m/sのときについて調べると、大気圧下では層流で物質伝達率は0.35m/sであるが、拡散速度が圧力に反比例して低下するため、圧力上昇とともに物質伝達率は低下する。そして、0.34MPaで乱流に移り、ガスタービン作動圧力1.5MPaでは物質伝達率は0.14m/sと大気圧下の40%に低下する。したがって、大気圧条件下に較べて、高圧下では触媒の転換率は低くなり、より長い触媒が必要であることを示唆している。

Fig.4 Pressure effect on mass transfer coefficient

つぎに、圧力損失の計算結果を図5に示す。層流条件下では、流速が一定であれば圧力損失の絶対値が一定であるため、圧力損失比率は圧力上昇とともに低下することとなる。乱流条件下では、圧力損失の絶対値は(27), (29)式から圧力の0.75乗で増大するため、圧力損失比率とすると圧力上昇とともに僅かに低下する。

このように、圧力上昇とともに物質伝達率および触媒転換率が低下するため、所定の転換率を得るためには触媒層を長くする必要があるが、このとき圧力損失

比率は燃焼器を想定して触媒層を 200mm, 流速を 14m/s としても 1%以下に押さえられることが分かる。

Fig.5 Pressure effect on pressure drop

5.3 入口助走区間の影響 発達領域に対する物質伝達率の式で計算すると, 触媒入口部で急激に温度が上昇するという実験結果を説明できない。そこで, 入口助走区間の影響を考慮することとした。発達領域に対する入口助走区間の物質伝達率の比を図6に示す。概ね入口から 30mm の間で物質伝達率が高く, 層流でレイノルズ数が低いときに, その影響が特に大きいと言える。

Fig.6 Mass transfer ratio for hydrodynamic entrance region

5.4 転換率に及ぼす圧力の影響 以上に述べたように物質伝達率に及ぼす圧力の影響, および, 入口助走区間の影響を考慮した計算結果と実験結果を比較した。なお, アレニウス式中の頻度係数については, 大気圧条件下の実験との対比から推定した。計算に使用

した頻度係数は 1×10^{10} , 活性化エネルギーは 25J/mol である。

転換率に及ぼす圧力の影響についての計算結果と実験結果との比較を図7に示す。これより, 両者の結果は良く一致していることが分る。そして, 転換率は圧力上昇とともに低下し, 大気圧 0.1MPa 条件下で約 70% であったものが, 0.9MPa 条件下では約 30% まで低下しており, 高圧下で高い転換率を得るためには触媒層を長くする必要のあることが分る。

また, 化学反応律速であれば, 圧力上昇とともに転換率は高くなる筈であるから, この結果は触媒反応が物質伝達律速であることも裏づけていると言える。

Fig.7 Pressure effect on conversion efficiency

5.5 触媒層温度と触媒層出口ガス温度 予混合気中メタン濃度に対する触媒層最高温度と触媒層出口ガス温度を図8に示す。

これより, メタン濃度の上昇とともに, 触媒層温度,

Fig.8 Catalyst temperature and gas temperatures for fuel concentration

出口ガス温度とも高くなること、触媒層最高温度は触媒層出口ガス温度より高くなることが分る。これは触媒表面で反応がおこり触媒層温度が高くなる、そして、触媒層からの対流伝熱によりガス温度が高くなることを考えれば当然であり、転換率が100%の時のみ、両者の温度が等しくなることになる。また、計算結果と実験結果は概ね一致しているが、実験結果の方が少し高めとなっている。

6. 結 言

ガスタービンのような高压下で触媒燃焼を適用するに当っては、触媒燃焼に及ぼす圧力の影響を明確にするとともに、触媒の設計手法を確立しておく必要がある。

本報では、触媒燃焼に及ぼす物質伝達の影響に着目して、理論計算を行うとともに実験結果と対比し、その妥当性を検証した。そして、以下の結果を得た。

- (1) 触媒反応は物質伝達が律速である。
- (2) 圧力上昇とともに転換率は低下するが、その主因は拡散係数が圧力上昇とともに低下することにある。したがって、同じ転換率を得るためには高压下では大気圧条件下より触媒層を長くする必要がある。

- (3) 入口助走区間で物質伝達率は高くなるため、この影響を計算には考慮すべきである。
- (4) 触媒層最高温度は触媒層出口ガス温度より高くなる。
- (5) 理論計算結果は実験結果と概ね一致し、触媒層の設計手法として適用し得る。

謝 辞

本研究に際し、供試触媒については三菱重工(株)広島研究所で調整して頂くとともに、高压燃焼実験データの一部は(財)電力中央研究所での実験結果を採用させて頂いた。三菱重工(株)飯田耕三、今井哲也、安武聡信、(財)電力中央研究所 佐藤幹夫、小沢 靖、また、関西電力(株)堀田善次、米田吉輝、平野純司ほか関係各位の多大な御支援、御協力を頂いた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- (1) 萬代・ほか3名, 機論, 56-530, (1990), 3128-3133。
- (2) 堀田・ほか3名, エネルギー学会誌, 76-844, (1997), 798-806。
- (3) Mandai, S., Catalysis series, 12, (1996), 319-337, The Royal Society of Chemistry
- (4) 機械学会編, 伝熱工学資料 (1986)