改質触媒層における熱および物質移動*
(実験による支配因子の定量化)宇佐美 優^{*1}, 福迫 尚一郎^{*2}, 山田 雅彦^{*2}Heat and Mass Transfer in a Reforming Catalyst Bed
(Quantitative Evaluation of the Controlling Factor by Experiment)Yutaka USAMI^{*3}, Shoichiro FUKUSAKO and Masahiko YAMADA^{*3} Energy and Environment R & D Center, The Tokyo Electric Power Company Inc.,
4-1 Egasaki-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 230-8510 Japan

Heat and mass transfer characteristics in a reforming catalyst bed have been experimentally investigated. Experiments were carried out with a single bench-scaled reforming tube, which was filled with reforming catalyst. The tube wall was uniformly heated, and a mixture between steam and methane or propane was reformed through the catalyst bed. Most part of the reaction was completed in the upper part of the tube. The effects of space velocity, steam carbon molar ratio, wall temperature, bed temperature, and catalyst particle diameter on the transport phenomena with chemical reactions were determined. A correlation for heat transfer coefficient was determined by Nu , Re_p , Pr , d_p/d_i , and Da . The prediction of overall methane conversion rate was also presented.

Key Words: Packed Bed, Catalyst Bed, Chemical Reactions, Steam Reforming, Fuel Cell

1. 緒 論

クリーンで再生可能なエネルギーとしての水素利用が注目される中、種々の水素エネルギーシステムが検討されている。工業的に多量の水素を供給するシステムとして、現在、化石燃料の水蒸気改質が最も広く用いられている。

燃料電池プラントにおいても、燃料となる水素を生成するための処理として天然ガス等の水蒸気改質が行われており、管式改質器をはじめ、多くの形式の改質器が考案・実用化されている^{(1)~(3)}。また、改質器における伝熱促進方式に関しては、ふく射変換体を利用する方法⁽⁴⁾、メタル担体加熱による方式⁽⁵⁾、あるいは超断熱燃焼による直接改質法⁽⁶⁾等が提案され、研究が行われている。

現在運用されている燃料電池発電プラントにおいては、従来より管式改質器が広く使用されている。これまで、改質触媒層内の反応を伴う熱伝達に関しては、

著者ら⁽⁷⁾が、管式改質器内の反応を伴う熱伝達について数値解析を行い、改質触媒を充てんした改質管内壁面における熱伝達率が、非反応系の数倍の値となることを明らかにしているほかには、層内の熱伝達を均一的に扱い、熱伝達率を非反応系の場合と同一とみなしている解析的研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾がいくつか報告されているのみである。

一方、改質触媒層内における反応を伴う熱伝達に及ぼすさまざまな支配因子の影響に関しては、実験による定量的検討は十分にはなされていない。このことは、改質器の最適設計を行う際の支障となるのみならず、改質器の適切な性能評価方法を確立できない要因の一つとなっている。その結果、プラントなどの実機における設計や運用に際しても、適切な仕様や運転状態を決定できず、過度の余裕をもった仕様と運転状態になっているのが現状である。

そこで、本研究では、Ni-Al₂O₃系の改質触媒を充てんした実スケールの改質管を用い、メタンおよびプロパンの水蒸気改質実験を行い、従来明確にされていなかった定常状態における反応を伴う熱および物質移動に対する支配因子の効果を定量的に把握し、改質器の最適設計や性能評価に寄与する熱伝達整理式やメタン転換率の予測式を提示することを試みたものである。

* 原稿受付 2000年6月26日。

^{*1} 正員、東京電力(株)エネルギー・環境研究所(〒230-8510 横浜 市鶴見区江ヶ崎町4-1)。^{*2} 正員、北海道大学大学院工学研究科(〒060-8628 札幌市北区北13条西8)。

E-mail: usami.yu@tepco.co.jp

記 号

- C : 比熱 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
 Da : 修正ダムケラー数
 d_i : 改質管内径 m
 d_o : 改質管外径 m
 d_p : 触媒粒子平均径 m
 G : 質量流量 kg/s
 H : 反応熱 kJ/kmol
 h : 熱伝達率 $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
 M : 分子量
 Nu : ヌセルト数
 Pr : プラントル数
 q : 熱流束 W/m^2
 r_i : 反応速度 $= G\Delta w_i/(M_i V_0)$ $\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$
 Re_p : 粒子径を代表長さとするレイノルズ数
 S/C : スチーム・カーボンモル比
 SV : プロセスガス流量と触媒量の比 h^{-1}
 T : 温度 $^{\circ}\text{C}$
 T_f : 層内半径方向平均温度 $^{\circ}\text{C}$
 T_{in} : 触媒層入口プロセスガス温度 $^{\circ}\text{C}$
 T_r : 無次元温度
 T_w : 改質管外壁温度 $^{\circ}\text{C}$
 T_{w1} : 改質管内壁温度 $^{\circ}\text{C}$
 u : 流速 (空塔速度) m/s
 V_0 : 分割した触媒の体積 m^3
 x : 試験部入口よりの軸方向距離 m
 Δw : 質量濃度差 kg/kg
 η_{mc} : メタン転換率 $= (\text{CO}_2 + \text{CO})$ のモル数/
 $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})$ のモル数
 η_{mco} : 触媒層出口メタン転換率
 λ : 熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
 ν : 動粘性係数 m^2/s
 ρ : 密度 kg/m^3

添 字

- f : 流体
 i : プロセスガス各成分
 o : 触媒層出口部
 r : 改質反応
 s : シフト反応
 t : 改質管

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置 本研究に用いた実験装置の系統図を図1に示す。原燃料ガス(メタンまたはプロパン)とスチームを混合したプロセスガスを熱交換器で予熱

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

し、供試改質管の上部から流入させる。供試改質管は、外径 60.5 mm、肉厚 2.8 mm、長さ(=触媒層高)1 000 mm のステンレス単管であり、メインヒータをプロセスガスの流れ方向に 10 分割して設け、さらに、その外側に熱損失補償のためのガードヒータを設けてある。管内には、Ni-Al₂O₃ 系の球状改質触媒粒子(平均粒径 5.0 mm または 3.0 mm)を充てんした。触媒層の入口出口および各分割ヒータの間 9 箇所に、層内温度測定用シース熱電対(ϕ 3.2 mm, C-A)および管外壁面温度測定用熱電対(ϕ 0.3 mm, C-A)を設置してある。また、プロセスガスのサンプリング管を、熱電対と同一平面上の壁面部と中心部にそれぞれ設けてある。

2.2 実験方法 改質触媒の酸化を防止するため、スチームに微量の水素を混合したガスを流入しながら、メインヒータに通電して供試改質管および高温配管部の予熱を行った。層内温度が所定の値に上昇した時点で水素の供給を停止し、スチームに原燃料ガスを所定のスチーム・カーボンモル比にて混合し、所定の SV 値に対応した流量のプロセスガスを触媒層に流入させて改質実験を行った。

実験は、すべて改質管外壁温度を等温条件のもとで行った。改質開始後、メインヒータにて壁温を調節し、さらに、ガードヒータとメインヒータとの間の半径方向 2 点間の温度差がなくなるようガードヒータの入力を調整した。定常状態において、各部の温度、圧力、流量、ガス組成、および供給熱量を計測した。なお、ガス組成については、同一平面の中心部と壁面部から所定量のガスを採取し、面内の平均濃度で整理した。

本研究の実験条件を表 1 に記す。

2.3 熱伝達率の算定 熱伝達率は、改質管内外

Table 1 Experimental conditions

Tube wall temperature T_w	500~ 700°C
Inlet gas temperature T_{in}	300~ 500°C
Inlet space velocity SV	1000~15000h ⁻¹
Inlet S/C	3~ 15
Particle mean diameter d_p	3~ 5mm

面の温度差を考慮して、式(1)および式(2)により算出した。ガスの物性値は、分割した各触媒層における平均温度(流体温度と粒子温度は同一とみなす)、ガス組成、および圧力(=0.1 MPa)における値を用いた。

レイノルズ数およびヌセルト数はおのの式(3)および式(4)にて定義した。代表長さは触媒平均粒子径とした。

$$h = q / (T_{w1} - T_f) \quad (1)$$

$$T_{w1} = T_w - q \frac{d_i}{2\lambda_t} \ln \frac{d_o}{d_i} \quad (2)$$

$$Re_p = u \cdot d_p / \nu \quad (3)$$

$$Nu = h \cdot d_p / \lambda_f \quad (4)$$

また、改質触媒層内で進行する反応は、以下に示す改質反応(吸熱)とシフト反応(発熱)の複合反応を考慮した。

3. 実験結果および考察

3.1 改質触媒層内温度およびガス組成 図2および図3に、定常状態における改質触媒層中心部の温度およびガス組成の典型的な分布をおのの示す。図2, 3より明らかなように、触媒層の上流において改質反応の進行が著しく、また、層内温度も急上昇している。一方、下流に行くに従って、次第に反応、温度上昇ともに緩慢になっていることがわかる。

この傾向は、プロセスガス流量が少ないほど顕著であり、SV値が1000 h⁻¹の場合には、改質管のほぼ中央の位置において、大部分の改質反応が完了している。プロセスガス流量が増加すると、触媒層の下流においても反応が進行し、層内温度上昇も全体的に緩慢となり、改質管出口部においても、温度上昇が認められた。

3.2 熱伝達挙動 改質管壁における熱流束分布および熱伝達率分布の一例を、図4に示す。熱流束は、

Fig. 2 Temperature distributions

Fig. 3 Composition distributions

Fig. 4 Distributions of heat flux and heat transfer coefficient

改質管の上流部において高く、下流に行くに従って低下している。この傾向は、触媒層における改質反応の大半が上流部でなされていることを裏付けている。一方、熱伝達率は、熱流束と同様の傾向にあって、上流部において高く、下流に行くに従って徐々に低下している。ただし、下流部においては、壁温と層内温度の差が減少することによって熱流束は低下するが、反応の進行によってガスの熱伝導率が増加するため、熱伝達率の低下は顕著ではない。

3.3 反応挙動 改質反応速度 r_r は、一般にガス温度およびメタンの実分圧と平衡分圧の差によって支配されることが知られている⁽¹⁰⁾。実際の反応速度は図5に示すように、触媒層上流部にピークを有し、下流に行くに従って、急激に低下している。この傾向は、改質管外壁温度 T_w が高いほど顕著になる。

本研究では、より実用的な観点に立って、反応挙動を触媒層におけるメタン転換率 η_{mc} で代表させて比較検討した。図5と同一条件における触媒層内メタン転

換率分布を、図6に示す。メタン転換率に及ぼす T_w の影響は大きく、 $T_w=700^\circ\text{C}$ では、触媒層出口のメタン転換率はほとんど1.0に近いが、 $T_w=500^\circ\text{C}$ では、0.6程度にとどまっている。以下においては、熱伝達率およびメタン転換率に影響する諸因子の効果について検討する。

3.4 流速の影響 図7に、 $T_w=600^\circ\text{C}$ 、触媒層入口プロセスガス温度 $T_{in}=400^\circ\text{C}$ 、入口スチーム・カーボンモル比 $S/C=5.0$ の条件下で、 SV 値を1000~8000 h^{-1} まで変化させた場合の流速に対する熱伝達率の挙動を示す。改質反応を伴う場合の熱伝達率は、スチームのみの非反応系の場合と比較して、数倍高い値を示している。両者の差は、低流速域で特に顕著である。図7中、改質反応を伴う熱伝達率の値にややばらつきがあるのは、主として、触媒層の流れ方向の反応進行度(ガス組成)および層内温度が異なることによるプロセスガスの熱伝導率の差異に起因しているものと考え

Fig. 5 Distributions of reaction rate

Fig. 7 Effect of velocity on heat transfer coefficient

Fig. 6 Distributions of methane conversion rate

Fig. 8 Effect of velocity on methane conversion rate

られる。反応の有無にかかわらず、温度条件や S/C 値を一定とした場合、流速の変化に対する熱伝達率の挙動はほぼ単調な増加傾向を示している。

触媒層出口部の流速変化に対するメタン転換率の挙動を図8に示す。図8より明らかなように、流速が高くなると、熱伝達の増加よりも改質メタンの絶対量の増加が大きく、未改質の残留メタンが多くなる傾向を示している。

3.5 S/C 値の影響 図9に、プロセスガスの触媒層における S/C 値が熱伝達率に及ぼす効果を示す。温度条件を図7の条件と同一とし、 SV 値は 2000 h^{-1} である。同一 SV 値にて S/C 値を増加させると、プロセスガス中のメタンの実流量が低下し、改質反応において消費される熱量が低下するため、熱伝達率は低下する傾向にあると考えられる。

SV 値一定の条件にて、 S/C 値を変化させた場合の触媒層出口におけるメタン転換率の変化を図10に示

Fig. 9 Effect of S/C on heat transfer coefficient

Fig. 10 Effect of S/C on methane conversion rate

す。

S/C 値が高くなると、メタン転換率は徐々に増加している。これは、 S/C 値の上昇に伴いメタンの平衡分圧が相対的に低下し、メタンの実分圧と平衡分圧との差が増大し、反応速度が増加するため、改質反応が促進されることに起因している⁽⁷⁾。

3.6 壁面温度の影響 図11に、 $T_{in}=400^\circ\text{C}$ 、 $S/C=3.0$ 、 $SV=2000\text{ h}^{-1}$ として、 T_w を $500\sim 700^\circ\text{C}$ まで変化させた場合の触媒層入口近傍における代表的な熱伝達率挙動を示す。外壁温度を上昇させると、内壁温度と層内温度の差(=熱伝達促進温度差)が増加し、熱流束が増大するとともに、層内温度の副次的な上昇に伴い改質反応が促進されるため、吸熱反応下において、多量の熱が消費されることになる。この結果、外壁温度の上昇に従って、熱伝達率は著しく増加する

Fig. 11 Effect of wall temperature on heat transfer coefficient

Fig. 12 Effect of wall temperature on methane conversion rate

傾向を示す。

同一の条件にて、外壁温度が触媒層出口メタン転換率に及ぼす影響を図12に示す。改質反応の促進に対する外壁温度の寄与は大きい。このことは、反応速度の温度依存性が大きいことから容易に推測することができる。

3・7 層内温度の影響 図13に、 $T_w=600^\circ\text{C}$ 、 $SV=2000\text{h}^{-1}$ 、 $S/C=3.0$ の条件下で、 T_{in} を300～500℃まで変化させた場合の層内温度に対する熱伝達率の挙動を示す。層内温度が上昇すると、改質反応の平衡定数が増大し、メタンの平衡分圧は減少する⁽¹¹⁾。そのため、改質反応が急速に進行し、多量の反応熱を消費する。特に、層内温度が500℃以上になると反応の進行が著しく、熱伝達率も並行して増加するものと考えられる。また、温度上昇によるプロセスガ

スの物性値(熱伝導率および粘性係数)の変化が熱伝達の増大を促進している。

一方、同一条件下におけるメタン転換率への層内温度の影響を図14に示す。図14より、層内温度とメタン転換率はほぼ直線的な相関を与えており、層内温度によって改質反応が大きく支配されることを裏付けている。

3・8 触媒粒子径の影響 同一温度、流量の実験条件にて球状改質触媒の粒子径のみを変化させて熱伝達挙動の差異を比較した結果、触媒層入口近傍における代表的なデータとして、図15に示すように、粒子径が大きいほうが熱伝達率が増大する傾向が得られた。粒子径が大きくなると壁近傍の温度こう配はやや低下するが、有効熱伝導率が増加するため⁽¹²⁾、総合的には、若干熱伝達率が増加する傾向を示していると考えられる。

Fig. 13 Effect of bed temperature on heat transfer coefficient

Fig. 15 Effect of particle diameter on heat transfer coefficient

Fig. 14 Effect of bed temperature on methane conversion rate

Fig. 16 Effect of particle diameter on methane conversion rate

また、図 16 に示すように、触媒層出口におけるメタン転換率についても同様の傾向が見いだされた。触媒粒子径が大きくなると、単位体積当たりの熱伝達量が増大し、その分改質反応が促進されると考えられる。

図 15 および図 16 に示すように、触媒粒子径の増大によって、熱伝達および反応の進行が助長されることが明らかとなったが、本研究においては、供試した触媒の粒子径は、従来、燃料電池用改質器等に使用されてきた範囲に限定されており、最適な粒子径については、今後の検討課題と考えられる。

4. 熱伝達および反応整理式の提案

4.1 熱伝達整理式 これまでに示したように改質反応を伴う熱伝達率は、反応のない場合に比べて著しく増大する。図 17 に、ヌセルト数 Nu とペクレ数 $Re_p Pr$ の関係を示してある。図 17 より、スチームのみによる非反応系および反応の寄与が小さい場合に限って、 Nu は八木らの提唱値⁽¹²⁾、もしくは Chu ら⁽¹³⁾の結果とほぼ一致しているが、反応の度合いが増すとともに、反応熱が顕熱変化を上回ることによって、 Nu は増大し、従来の非反応系の整理式から大きく外れることが示される。

反応熱による熱伝達率の増大は反応の進行度と直接的な関係にあると考えられ、両者の関係を定量的に検討することを試みる。ここでは、数値解析の過程⁽⁹⁾において見いだされた以下の無次元数を導入することによって、熱伝達の整理を試みた。

$$Da = -(H_r \cdot r_r + H_s \cdot r_s) \cdot d_p / (\rho_f \cdot u \cdot C_f \cdot T_f) \quad \dots\dots\dots (7)$$

本無次元数は、反応による熱流束と流体輸送による顕熱移動量の比である。化学反応を伴う系の相似則に

ついて、Damköhler の提唱した無次元数の中に、熱発生と流れによる熱移動の比で表される無次元数が記述されている⁽¹⁴⁾。ここでは、本無次元数を修正ダムケラー数と定義する。なお、燃焼工学等では、流れの特性時間と反応の特性時間の比 $[=M \cdot r \cdot d_p / (\rho \cdot u)]$ を第 1 ダムケラー数、発熱量と顕熱の比 $[=H / (M \cdot C \cdot T)]$ を第 2 ダムケラー数と呼んでいる⁽¹⁵⁾。したがって、式 (7) で表される無次元数は、両ダムケラー数の積に相当する。

各反応速度は、ガス温度、圧力、各成分の分圧、触媒の固有差等に対する依存性を示すが⁽¹⁰⁾、本研究においては、ガス組成の実測データより、分割した各触媒層における反応量を、各触媒層の体積で除することによって算出した。なお、プロセスガスのプラントル数は温度依存性を考慮して、混合ガスの粘性係数と熱伝導率の推算式によって算出した⁽¹⁶⁾。

修正ダムケラー数を用いることによって、改質触媒層における熱伝達の整理式は、以下ようになる。

$$Nu = 9.49(Re_p Pr)^{0.516}(d_p/d_i)^{1.43} + 27.2Da^{0.325} \quad \dots\dots\dots (8)$$

上式より、 Nu は対流項と反応項の和によって整理される。

図 18 は、 Nu と $Re_p Pr$ 、 d_p/d_i 、 Da の関係を示す。式 (8) に対して、実験データは、おおむね $\pm 30\%$ の範囲に収まっている。

本整理式を使用する際には、あらかじめ触媒層の反応速度(温度および分圧に対する依存性ならびに使用環境による経年的な変化)を求めておく必要がある。さらに、改質器の設計や性能評価を行う場合は、既知の初期条件のみでは熱伝達率を確定することはできないため、触媒層を流れ方向に適宜分割し、各分割層内

Fig. 17 Relation between Nu versus $Re_p Pr$

Fig. 18 Relation between Nu versus $Re_p Pr$, d_p/d_i , Da

Fig. 19 Non-dimensional arrangement of methane conversion rate

の平均層内温度とガス組成を仮定し、本整理式による熱伝達率を用い、一次元の繰返し計算を行い、層内温度とガス組成および熱バランスが所定の誤差範囲で一致する解を求めることになる⁽⁷⁾。このような手法によって、本整理式は、従来見られた触媒量の過度の余裕を回避し、改質器の最適設計や性能評価に有効な手段を提供できるものと考えられる。なお、改質器の性能評価などにおいて、概略の検討をする場合は、図17に示される実験データから熱伝達率の概略値を見積もることによって、一次元の繰返し計算を省略することも可能と考えられる。

4・2 反応整理式 3章では、改質反応を触媒層出口メタン転換率で代表させて、各種の影響因子について論じた。ここでは、図6から明らかなように、全触媒層にわたってのメタン転換率がガスの流れ方向に対して、ほぼ相似形であることに注目して、実験範囲内のメタン転換率の整理式を提案する。3章で述べた流速を Re_p に置き換え、無次元温度 Tr 、 S/C 値、 d_p および流れ方向の距離 x を考慮して、相関式(9)を導出した。図19に示されるように、式(9)によって、本実験範囲のデータがおおむね±30%の範囲で整理される。

$$\eta_{mc} = 0.853 Tr^{0.336} (S/C)^{0.068} (x/d_i)^{0.424} \times (d_p/d_i)^{0.416} Re_p^{-0.043} \quad (9)$$

$$Tr = (T_f - T_{in}) / (T_w - T_{in}) \quad (10)$$

5. 結 論

ベンチスケールのメタンおよびプロパンの水蒸気改

質実験を行い、改質管内壁近傍における熱および物質移動現象について実験的に検討を行った結果、本実験の範囲内で以下の事項が明らかになった。

(1) 改質反応の大部分は、触媒層の上流において進行し、プロセスガスの温度上昇も同時に進行する。この傾向は、プロセスガス流量が少ないほど顕著である。

(2) 改質触媒層内の熱伝達率は、流速、壁面温度、層内温度および触媒粒子径の増加とともに増加し、 S/C 値の増加によって減少する。また、改質反応を促進させる因子は、 S/C 値、壁面温度、層内温度および触媒粒子径であり、流速は反応を抑制する。

(3) 改質反応を伴う充てん層に接する壁面の熱伝達率は、反応のない場合に比べて著しく大きい。

(4) 改質触媒層内の熱伝達は、流速、修正ダムケラー数および触媒粒子径に支配され、本実測値は

$$Nu = 9.49 (Re_p Pr)^{0.516} (d_p/d_i)^{1.43} + 27.2 Da^{0.325}$$

により±30%内で整理される。また、メタン転換率は、流れ方向にほぼ相似形になり、層内温度、 S/C 値および触媒粒子径に依存し、本実測値は

$$\eta_{mc} = 0.853 Tr^{0.336} (S/C)^{0.068} (x/d_i)^{0.424} \times (d_p/d_i)^{0.416} Re_p^{-0.043}$$

$$Tr = (T_f - T_{in}) / (T_w - T_{in})$$

により±30%内で整理できる。

文 献

- (1) 燃料電池発電システム, (1992), 14, 58, オーム社。
- (2) 池田英人・ほか2名, 第30回伝熱シンポジウム講演論文集, (1993), 934-936。
- (3) 梅本真鶴・ほか2名, 化学工学, **53**-11 (1989), 836-838。
- (4) 越後亮三・ほか7名, 機論, **57**-593, B (1991), 2329-2335。
- (5) 長野進・ほか3名, 第9回熱工学シンポジウム講演論文集, (1996), 61-62。
- (6) 花村克悟・ほか2名, 機論, **65**-632, B (1999), 1432-1437。
- (7) 宇佐美優・ほか3名, 機論, **58**-549, B (1992), 1630-1635。
- (8) 小山由夫・ほか2名, 第29回伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 248-249。
- (9) 福原長寿・五十嵐哲, 化工論, **19**-2 (1993), 295-302。
- (10) Numaguchi, T., ほか8名, *Catalytic Science and Technology*, **1** (1991), 313-316, Kodansha。
- (11) Rostrup-Nielsen, J. R., *Catalytic Steam Reforming*, (1984), 4, Springer。
- (12) Yagi, S. and Kunii, D., *Int. Dev. Heat Transf.*, ASME, IME, (1961), 750-759。
- (13) Chu, Y. C. and Starrow, J. A., *Chem. Eng. Sci.*, **1** (1952), 230-235。
- (14) 飯沼一男, 燃焼の空気力学, (1976), 192, 省エネルギーセンター。
- (15) 大竹一友・藤原俊隆, 燃焼工学, (1985), 20, コロナ。
- (16) 伝熱工学資料, 4版, (1986), 360。