銅亜鉛系触媒を用いたエタノール水蒸気改質法による水素製造*

平田 勝哉^{*1}, 宗野 裕一^{*2}, 奥東 祐樹^{*2}
篠木 俊雄^{*3}, 舟木 治郎^{*1}Hydrogen Production from Ethanol by Steam Reforming
with Cu/ZnO/Al₂O₃Katsuya HIRATA^{*4}, Yuichi SONO, Yuki OKUHIGASHI,
Toshio SHINOKI and Jiro FUNAKI^{*4} Department of Mechanical Engineering, Doshisha University,
Kyotanabe-shi, Kyoto, 610-0321 Japan

In the present study, we reveal the dominant chemical reactions and the optimum conditions, supposing the design of ethanol steam-reforming reactors. Experiments are conducted for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. Using a household-use-scale reactor with well-controlled temperature distributions, we specify the effect of liquid-hourly space velocity *LHSV* upon the ethanol conversion $X_{C_2H_5OH}$ in the range of *LHSV* from 0.05 to 1.40 h⁻¹ at steam-to-carbon ratio *S/C*=3.0 and reaction temperature *T*=420, 470, 520 K, and the effect of *LHSV* upon concentrations such as *C*_{H₂}, *C*_{CO₂}, *C*_{CO} and *C*_{CH₄} at *T*=470 K. Furthermore, we compare experimental results with chemical-equilibrium theories. As a result, the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst shows rather high performance at low values of *T* for the ethanol steam reforming, from a viewpoint concerning $X_{C_2H_5OH}$. Furthermore, the obtained concentrations suggest that the dominant chemical reactions at *LHSV*<0.2 h⁻¹ are different from those at *LHSV* ≥0.2 h⁻¹.

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

1. 緒言

現在, 化石燃料の大量消費に対する環境保全策は, NO_xやSO_xなどによる大気汚染防止から, 地球温暖化防止に向けたCO₂排出削減へと, 広がりをみせている. この背景のもとで, エネルギー源として, 水素燃料が注目を集めている. 水素は, 更に, エネルギー媒体としても, 最近, 注目されている. 水素を生成する方法として, 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. 水素製造のための炭化水素には, メタノール, エタノール, 天然ガス, ガソリン, メタン, ジメチルエーテル, 灯油, 軽油など, さまざまなものがある. その中で, エタノールは, 地球温暖化問題の観点からも有効である⁽¹⁾.

エタノール改質反応は, 用いる触媒により異なるが, 423-1273K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. エタノール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 4-10mm 程度の小規模なもののみである⁽¹⁾⁽⁶⁾. しかし, 実用改質器設計では, 水素燃焼熱換算で数 kW 以上のものが一般的である. その際に必要となる実機スケールの改質器, すなわち, 1 オーダー程度大きな断面積を有する改質器については, 詳細に調べられていない. この様な実用的大きさを有する改質器では, 温度勾配などの様々なスケール効果が無視できない.

そこで, 著者らは, 前報⁽⁷⁾に引き続き, 設計規範確立の為に基礎研究を実施する. すなわち, 前報と同様に, 実用的大きさを有する改質器を用い, エタノール改質実験を行い, 効率的改質のための種々の最適反応条件を調べる. 改質触媒としては, Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒を取り扱う. また, 基礎的所見を得る為, 今回はまず, 触媒層内の温度分布はほぼ均一となる様に管理する. 種々の条件, すなわち, 様々な液時空間速度 *LHSV* と反応温度 *T* に関して, ガス・クロマトグラフによる各組成の濃度やエタノール転化率を明らかにする.

2. 実験方法

2・1 実験装置 実験装置は, 前報⁽⁷⁾とほぼ同様であり, その詳細については文献⁽⁷⁾を参照されたい. 使用した触媒は, Cu/ZnO/Al₂O₃(SUD-CHEMIE 社 MDC-3)であり, 形状はタブレット状で, その寸法は 3.2×3.2mm である.

* 原稿受付 2009年8月21日.

^{*1} 正員, 同志社大学理工学部(〒610-0321 京田辺市).^{*2} 学生員, 同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻.^{*3} 正員, 三菱電機(株)(〒661-8661 尼崎市塚口本町).

E-mail: khirata@mail.doshisha.ac.jp

なお、改質器内の温度計測、ガス・クロマトグラフによる各成分の濃度分析方法、触媒の前処理についても、その詳細は前報と同様である。

ある程度の大きさを有する改質器内部での改質反応には、特に温度管理が重要であるので、細かい温度計測を実施し、改質器温度分布を明らかにした⁽⁷⁾。触媒層内の温度分布は、燃料投入前後でほぼ同様であり、かつ、ほぼフラットであり、望ましい温度環境の実現に成功している。(実機では避けられない温度勾配による温度不均一の緒特性への影響の解明は、今後の課題である。)

2・2 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。以下は主要なものである。

ここで、式(2)を、エタノール水蒸気改質反応と呼ぶ。式(3)はCOシフト反応、式(4)はメタネーション反応である。

式(2)と(3)または式(2)-(4)の化学平衡を求めることによって、理論的な改質ガス組成を算出できる(文献⁽⁷⁾を参照)。

2・3 転化率 X エタノールの転化率を、 $X_{C_2H_5OH}$ と定義する。転化率とは、投入したエタノールが改質器内でどれだけ分解したかを表す指標である。一般的には、投入したエタノールのモル量 $[F_{C_2H_5OH}]_{in}$ に対して改質器出口より出てきたエタノールモル量 $[F_{C_2H_5OH}]_{out}$ を用いて、式(5)で計算する⁽⁸⁾。しかし本実験では、改質器出口のエタノール流量の測定が困難なため、投入した炭素Cのモル流量と改質ガス中に含まれる炭素Cを含む成分(CO , CO_2 , CH_4)の合計モル流量を求め、式(6)によりCの収支を算出する。なお、 $F_{C_2H_5OH}$ はエタノールの流量[mol/min]を表す。 F_{CO} , F_{CO_2} , F_{CH_4} はそれぞれ、炭素Cを含む生成物(CO , CO_2 , CH_4)の流量[mol/min]を表す。

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

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

3. 結果と考察

3・1 $LHSV$ の X への影響 図1に、スチーム・カーボン比 $S/C=3$ 、反応温度 $T_{z1050}=420K$, $470K$, $520K$ のときの、エタノール転化率 $X_{C_2H_5OH}$ への液時空間速度 $LHSV$ の影響を示す。同図には、比較のために、同じ条件($T_{z1050}=520K$, $S/C=3$)のメタノールについて行った水蒸気改質実験の結果 X_{CH_3OH} も示す。

最初に、 $LHSV=0.20h^{-1}$ で、 $X_{C_2H_5OH}$ への T_{z1050} の影響を見る。 $T_{z1050}=420K$ では、 $X_{C_2H_5OH}$ はほぼ0となる。一方、 $T_{z1050} \geq 470K$ では、 $X_{C_2H_5OH}$ は90%を超える。

次に、 $T_{z1050}=520K$ の結果に注目して、 $X_{C_2H_5OH}$ への $LHSV$ の影響を見る。 $LHSV$ をゼロから増した時、 $X_{C_2H_5OH}$ は、約100%から徐々に減少する傾向を示す。また、 $LHSV \leq 1.0h^{-1}$ では、 $X_{C_2H_5OH}$ はほぼ90%を超える。尚、更に大きな $LHSV$ ($\geq 1.2h^{-1}$)では、 $X_{C_2H_5OH}$ は急激に低下する。この特徴は、 $T_{z1050}=470K$ でも、全く同様である。この原因として、 $LHSV \geq 1.2h^{-1}$ での、不十分な投入燃料の気化が考えられ、より完全な気化を実現することにより、更に高い $LHSV$ まで高 $X_{C_2H_5OH}$ を維持することが可能となると思われる。

これらの結果をまとめると、Cu/ZnO/Al₂O₃触媒を用いたエタノールの水蒸気改質は、 $T_{z1050} \geq 470K$ で転化率が高い。水蒸気改質器の小型化と効率化を考える場合、その限界($T_{z1050}=470K$)近くで運転することが望ましい。 $LHSV$ の上限については、今後の更なる研究が望まれる。

ちなみに、メタノールについて見ると、エタノールと同様、 $LHSV$ をゼロから増した時、 X_{CH_3OH} は約100%から徐々に減少傾向が見られるが、

Fig. 1 Ethanol conversion $X_{C_2H_5OH}$ and methanol conversion X_{CH_3OH} against liquid-hourly space velocity $LHSV$ at some values of reaction temperature T_{z1050} ($S/C=3$). $\bigcirc$, C_2H_5OH , $T_{z1050}=420K$; $\square$, C_2H_5OH , $T_{z1050}=470K$; $\triangle$, C_2H_5OH , $T_{z1050}=520K$; $\blacktriangle$, CH_3OH , $T_{z1050}=520K$.

$LHSV = 1.6 \text{ h}^{-1}$ でも、 $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ はほぼ80%である。

以上の結果から、 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、メタノール改質に適していることが確認できるが、転化率の観点からも、エタノールを充分改質できることが分かる。

3・2 $LHSV$ の C_{H_2} 、 C_{CO_2} 、 C_{CO} 、 C_{CH_4} への影響 転化率は、巨視的な改質効率の把握に適した指標である。次に、我々は、転化率の代わりに、より微視的指標である各成分濃度を考える。

図2は、生成された各成分の濃度 C_{H_2} 、 C_{CO_2} 、 C_{CO} 、 C_{CH_4} への $LHSV$ の影響を示す。ここでは、スチーム・カーボン比 $S/C = 3$ 、反応温度 $T_{21050} = 470\text{K}$ に固定している。また点線は、式(2)-(3)を用いて計算した化学平衡理論による各成分濃度を示す。補足すると、著者らは、ガス・クロマトグラフによる計測結果を、式(2)と(3)を用いた計算結果や式(2)-(4)を用いた計算結果と比較した⁷⁾。その結果、実験値と式(2)と(3)を用いた計算値とは良い一致を示す。一方、式(2)-(4)を用いた計算値と実験値との間には、かなり大きな差異が生じる。すなわち、 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、低い反応温度でかなり高い改質性能を示す。このことは、 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒が、エタノール水蒸気改質反応とCOシフト反応を促進し、メタネーション反応を促進しないことを示唆する。

まず、 C_{H_2} に注目する。 C_{H_2} は、 $LHSV$ によらず、ほぼ一定値(約50%)をとる。その値は、化学平衡理論と、ほぼ一致する。厳密には、 $LHSV$ の増加につれて、 C_{H_2} はわずかに減少する。

次に、 C_{CH_4} に注目すると、 C_{H_2} とよく似た傾向を示すことがわかる。すなわち、 C_{CH_4} も $LHSV$ によらずほぼ一定値(約25%)をとる。この値は、化学平衡理論とも、ほぼ一致する。

C_{CO_2} に注目すると、 $LHSV < 0.2 \text{ h}^{-1}$ で、 C_{CO_2} は、 $LHSV$ によらずほぼ一定値(約25%)をとる。この値は、化学

Fig. 2 Concentrations C_{H_2} , C_{CO_2} , C_{CO} and C_{CH_4} , as functions of $LHSV$ ($T_{21050} = 470\text{K}$, $S/C = 3$). $\circ$, H_2 ; $\triangle$, CO_2 ; $\square$, CO ; $\diamond$, CH_4 . Dotted lines denote the theory based on Eqs. (2) and (3).

平衡理論とも、ほぼ一致する。しかし、 $LHSV \geq 0.2 \text{ h}^{-1}$ で、 C_{CO_2} は $LHSV$ の増加につれて減少を始め、約0%へと漸近する。

最後に、 C_{CO} に注目する。 C_{CO} は、 C_{CO_2} と対照的傾向を示す。すなわち、 $LHSV < 0.2 \text{ h}^{-1}$ で、 C_{CO_2} は $LHSV$ によらずほぼ一定値(約0%)をとる。この値は、化学平衡理論とも、ほぼ一致する。しかし、 $LHSV \geq 0.2 \text{ h}^{-1}$ で、 C_{CO} は、 $LHSV$ の増加につれて、増加を始め、約25%へと漸近する。

以上をまとめる。転化率に注目すると、 $LHSV$ が著しく大きくなければ、望ましい水蒸気改質が達成できる。微視的指標である各成分濃度を見ても C_{H_2} は常に50%程度であり、転化率の結果とも合わせて、水素製造効率は充分高いとみなせよう。

更に、詳細に分析する。 C_{H_2} に加えて、 C_{CO_2} や C_{CO} 、 C_{CH_4} の値も考慮すると、 $LHSV < 0.2 \text{ h}^{-1}$ での化学反応は、 $LHSV \geq 0.2 \text{ h}^{-1}$ での反応とは異なることがわかる。すなわち、 $LHSV$ が大きくなると、燃料に対する触媒の量が少なくなる。この時、COシフト反応(式(3))が促進されなくなり、 C_{CO} が増加すると考えられる。水素の製造効率の観点からは、 $LHSV < 0.2 \text{ h}^{-1}$ でも、 $LHSV = 0.2 - 1.0 \text{ h}^{-1}$ でも($LHSV$ の上限については今後の検討が望まれる)、 $C_{\text{H}_2} \sim 50\%$ かつ $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \sim 100\%$ であるので、差異がなさそうに見える。しかし、詳細に各成分濃度をみると、後者の $LHSV$ 領域での改質の方が、はるかに大きい C_{CO} を示し、もしCO除去負担を低減したい時には、前者の $LHSV$ 領域の上限値近くに、若干、実用上の利点がある。

参考文献

- (1) M. Benito, J. L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona & L. Daza, *J. Power Sources*, **151**, 11-17 (2005).
- (2) P. Vaidya & A. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, **117**, 39-49 (2006).
- (3) S. Cavallaro, *Energy & Fuels* **2000**, **14**, 1195-1199 (2000).
- (4) N. Homs, J. Llorca & P. Piscina, *Catalysis Today*, **116**, 361-366 (2006).
- (5) A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M. Domok & K. Baan, *Catalysis Today*, **116**, 367-376 (2006).
- (6) V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo & M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 21-28 (2006).
- (7) T. Shinoki, K. Ota, Y. Sono, Y. Okuhigashi, J. Funaki & K. Hirata, *JSME J. P. E. S.* (under submission).
- (8) A. Valant, A. Garron, N. Bion, F. Epron & D. Duprez, *Catalysis Today*, **138**, 169-174 (2008).