

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360079

研究課題名(和文) 触媒反応の進行を理想化する入出熱過程と反応過程の独立制御とその改質器への応用

研究課題名(英文) Independent control of thermal and reaction process in catalytic reaction and its application for a reformer

研究代表者

吉田 英生 (YOSHIDA, HIDEO)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50166964

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：反応器においては触媒を流路に充填して反応を促進することが一般的であるが、触媒が流れ方向に連続的に存在しているため、触媒反応と気相反応が不可分である。また、それぞれ局所における温度が把握しにくいことから、流路出口における最終的なガス濃度が何に起因するものが判別することが困難である。本研究では水素生成の手法のひとつであるメタン水蒸気改質において触媒温度と気相温度を個別に操作し、触媒反応と気相で生じる随伴反応の分離を試みた。

研究成果の概要(英文)：In a reactor which is packed with catalyst particles, it is difficult to separate and control a catalytic reaction from a gas-phase reaction. In addition, the local temperature of catalyst and bulk gas flow cannot be measured. Therefore, the concentration change of the gas stream indicates the overall results throughout the channel. The objective of this research is to separate the catalytic reaction of steam methane reforming from the water-gas-shift reaction which occurs mainly in the gas phase by controlling the temperature fields.

研究分野：熱工学

キーワード：改質反応 触媒反応 熱制御 メタン水蒸気改質

### 1. 研究開始当初の背景

燃料電池の高性能化と普及に伴い、二次エネルギーとしての水素の重要性が高まっている。一方、とりわけ航空機のようにエネルギー密度が高く搬送しやすい燃料が必須の分野では、液体燃料が将来的にも長期にわたって首座を占めることは確実で、石油の有限性が問題とされる近未来には天然ガス等からの液体燃料の高効率・経済的な合成が重要となる。また、たとえ石油の有限性が幸いに杞憂であった場合も、液体燃料合成は油田で発生する随伴メタンガスの有効利用の点から重要であり、このような液体燃料合成の(中間)原料としても水素は重要である。したがって、化石燃料を出発点とする限り、水素を改質反応により生成することは今後もエネルギー利用の根幹にある重要課題の一つであり続ける。

工業的には多くの場合、触媒を流路内に詰め込んだ、触媒充填型の反応器で改質がおこなわれている。触媒充填型の反応器では、少ない体積で触媒表面積を多く取れるという利点を有する一方で、触媒が流れ方向に連続的に存在しているため、触媒反応である水蒸気改質反応と気相反応である水性ガスシフト反応が不可分である。ところが、この点に注目した研究はほとんどなされておらず、温度制御に注目した研究は存在するものの、多くの場合には、反応を記述する際に触媒反応と気相反応の両方の影響を含んだ形になっている。

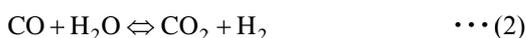
### 2. 研究の目的

改質を効果的に行う手法の一つである触媒反応を、その原理に立ち返って解明するとともに、究極の形態で実現することを本研究では目標とする。改質反応は、反応に必要な熱を比較的高温条件(メタンの場合 500 °C 以上)で十分に供給すればそれなりの収量が見られることもあり、反応系(反応器の構造と熱的な境界条件)自体は従来から比較的大味といっても過言ではない方法で行われてきた。言い換えると、通気性のあるバルクな触媒を一様な温度に保ったところに反応ガスを供給し下流側に平衡状態にある生成物の収量を見る、あるいは触媒を担持した管内壁や平板上に反応ガスを供給して最終的な収量を見るといったものである。

本研究では、触媒温度と気相温度を個別に操作することで両反応の分離を試みる。また、反応により生じる熱を、触媒と気相間の伝熱や外部への熱損失と切り分けることにより、それぞれの過程に起因する要素を抽出する。

### 3. 研究の方法

対象とする反応は、工業的にも学術的にもよく扱われるメタンの水蒸気改質および水性ガスシフト反応である。



前者は触媒上で進行するのに対し、後者は主として気相において起こると考えられている。一般的な反応器における充填した触媒を、複数の薄板状触媒の集合体と見なし、薄板状の触媒を複数段用いて反応の様子を調べることが理想ではあるが、比較的簡単に実装できる1段および2段に焦点を絞って実験を行った。

実験装置の概略を図1に示す。燃料ガスであるメタンと流量調整用ガスであるアルゴンはボンベから送り、マスフローコントローラで流量調整する。水蒸気はポンプから所定の流量の水を送り、予熱区間で蒸発させることで得る。

テストセクションの流路は図2に示すように内径 10 mm の石英ガラス管からなる。その内部に、直径 9.9 mm、厚さ 2 mm の穴が多数開いたアルミナ平板(図3)に Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を焼成したものを触媒板として設置する。気相温度、触媒温度それぞれの計測にはテストセクション下流から挿入した熱電対を用いる。気相温度を計測する熱電対は、必要に応じてアルミナ平板開口部を通じて、トラバースできるようになっている。触媒温度を計測する熱電対は触媒面に埋め込まれている。触媒の加熱は外部からの熱伝導により行った。以下、流れ方向座標  $x$  として、1枚目の触媒の位置を 0 mm と定義する。反応後のガスは、コールドトラップを通過後、ガスクロマトグラフに導入され、組成が分析される。

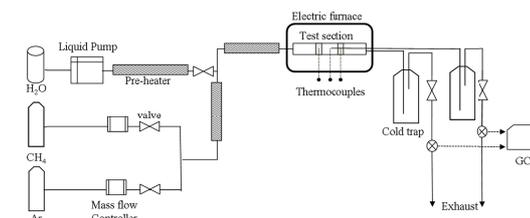


図1 実験装置概略図

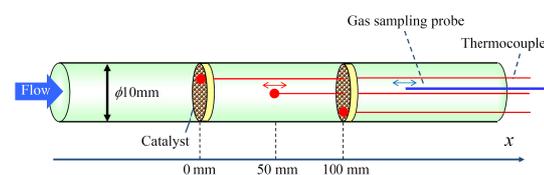


図2 テストセクションの形状

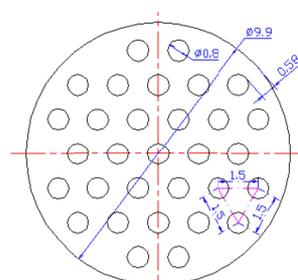


図3 触媒保持板

#### 4. 研究成果

##### (1) 単段触媒における改質実験

図4に触媒単段の場合における改質時の流れ方向の温度分布を示す。x = -30 mm (すなわち触媒上流 30 mm) における気相温度を470 °Cに固定し、x = 0 mm に置かれた触媒の温度を振っている。気相温度は熱伝導によって投入温度から触媒温度に近づき、触媒通過後、周囲への放熱により低下する。

総流量 380 ml/min, 水蒸気とメタンのモル比が3~4, 触媒温度 470 °C ~ 530 °C の条件下において複数回の実験から、メタン分圧  $p_{\text{CH}_4}$  と水蒸気分圧  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  で表される Power-law 型の反応速度式として以下を求めた。

$$r = 9.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{6.8 \times 10^4}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{0.66} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.12} \dots (3)$$

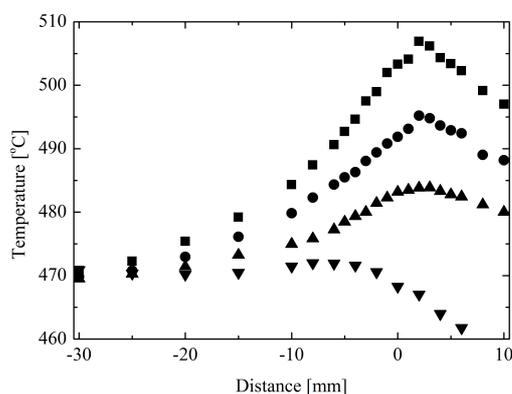


図4 流れ方向ガス温度分布

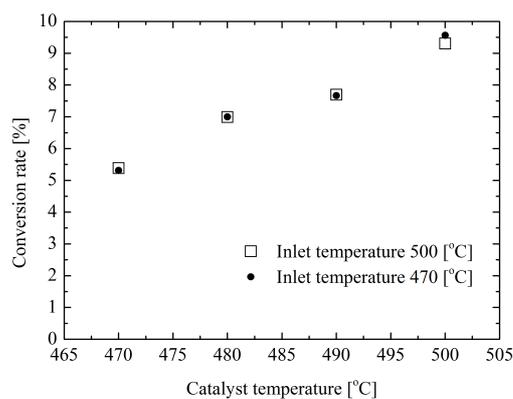


図5 触媒温度によるメタン転化率

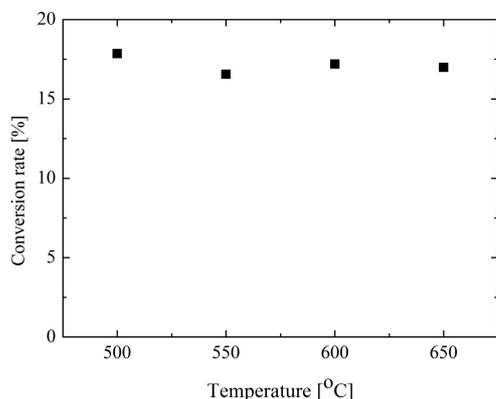


図6 中間ガス温度による転化率の変化

図5に  $x = -30$  mm における温度が470 °C, 500 °C のそれぞれの場合について触媒温度がメタン転化率に及ぼす影響を示す。投入ガスの温度が異なる場合でも、触媒温度が等しければ、転化率は変化しない、すなわち、反応前の温度履歴に関係なく触媒温度のみによって反応量が決定されることが明らかとなった。

##### (2) 複数段触媒における改質実験

次に触媒を2段にした際の結果について述べる。図6は、1段目 ( $x = 0$  mm) および2段目 ( $x = 100$  mm) の触媒温度を500 °Cに固定して、 $x = 50$  mm におけるガス温度を変化させた際のメタン転化率である。この結果からも、反応量は触媒温度によって決定されることが示された。ただし、図5および図6の結果から、メタン転化率は触媒温度により決定されるので触媒の分割の実験に意味がないと解釈するのは早計である。

図7に、1段目と2段目のそれぞれの触媒温度を470 °C, 500 °C, 530 °C の各温度に設定した際の2段目の触媒による転化率を示す。なお、この転化率は図2に示したようにガスサンプリングのプロープをトラバースし、それぞれの触媒の下流で採取した結果から算出したものである。各線で結んでいるように1段目の温度を固定した場合、2段目におけるメタン転化率が温度に連れて高くなるのは予想通りである。一方、2段目の触媒温度が等しい条件に注目すると、1段目の触媒温度が高いほど2段目の触媒での転化率は低下した。このように、各触媒における転化量はその触媒温度のみによって、決まるわけではないという結果を得た。

以下、その理由について考察する。まず考えられることは、1段目の触媒反応により消費されなかった残留反応物の濃度が2段目の触媒に与える影響である。式(3)で表したように、反応速度は反応物の分圧で表現されるため、これは当然起こりうるが、本実験においては1段におけるメタン転化率は6%から12%程度であるため、2段目に到達するメタンおよび水蒸気の差は比較的小さく、式(3)における分圧の指数も小さいことから図7に示されたような2段目における転化量の差異の全てを説明できるほどではない。

他の要因の考察のために、図8に水蒸気とメタンのモル比が3の場合における平衡状態に達した際のメタン転化率を示す。500 °Cでのメタン水蒸気改質反応の平衡転化率は約44%であるため、この付近の温度域では、式(1)の反応が完全に左向きの単方向であるとは言えない。そのため、反応を扱う際には反応物だけではなく、生成物についても考慮する必要がある。また、メタン水蒸気改質反応は増モル反応であり、式(2)で表される水性ガスシフト反応も対象としている温度域では水素が生成する生成物側に寄っている。これらのことから、2段目の触媒では、1段目の

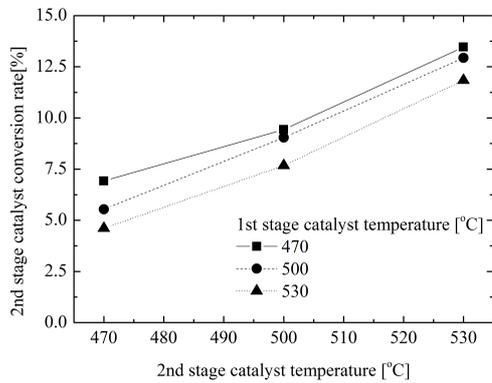


図7 2段目の触媒におけるメタン転化率

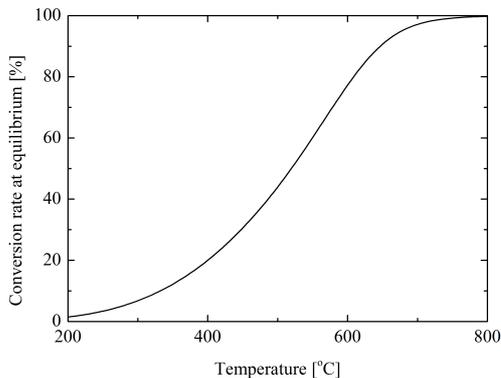


図8 メタン水蒸気改質の平衡転化率

触媒において生成した水素の影響を考慮する必要が考えられる。そこで、水素分圧の影響について調べた。

### (3) 生成物の影響

触媒板を1段にして、メタン転化率から触媒単位質量あたりのメタン分圧と水素分圧で表される Power-law 型の反応速度式を導出する。ただし、式(3)において、水蒸気分圧の指数が 0.12 と小さいため、この項を一定とし、代わりに水素分圧のべき乗項を用いて表すこととする。実験においては図1のガス供給経路に水素を添加できるようにし、触媒温度 450°C ~ 500°C、総流量 380 ml/min、水蒸気とメタンのモル比を 3、水素とメタンのモル比を 0 ~ 0.165 の条件下で実験を行い、以下のような式を得た。

$$r = 4.9 \exp\left(-\frac{9.1 \times 10^4}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{0.71} p_{\text{H}_2}^{-0.27} \dots (4)$$

メタン分圧の指数は式(3)におけるそれとさほど差がない一方で、水素分圧の指数は負である。反応が進行し、水素が増えるにしたがって反応速度が、ひいては転化量が低下していくことがわかる。以上のことから、反応を記述する際には、触媒反応の生成物の分圧をも考慮することが必要であると言える。反応器の最適化を図る上で、触媒温度と気相反応が同程度の反応速度を有する場合は特に、それぞれの反応に温度制御を施すことが有効となることが示唆された。

### (4) 触媒と気相の独立温度制御技術

前節までの結果は、触媒反応と気相反応を切り分けるためにそれぞれの温度の個別制御を施したものである。触媒反応を考える上において、一般的には充填型の触媒で反応が連続的、かつ、触媒反応と気相反応が不可分であったが、実際は単純に投入した反応物の濃度だけを考慮するだけでは不十分であるという知見を得たと言える。

一方で、実験系においては触媒の温度と気相の温度の完全な独立制御を実現できていたわけではない。その理由のひとつとして、触媒のみを加熱しているつもりでも触媒から流路壁への熱伝導があり、さらに流路壁が気相や別の触媒を加熱することである。その解決策として、2種類の試みを行った。

#### 誘導加熱による触媒の温度制御

もし、触媒を非接触で加熱することができれば、導線の取り回しが不要で、かつ、面内を均一に加熱できる可能性があると考え、誘導加熱による触媒の直接加熱を試みた。その際、これまで触媒として扱ってきたルテニウムよりも抵抗率が大きい誘導電流による大きな温度上昇が見込まれるニッケルを触媒とした。

まず、先の実験でも用いた穴開きアルミナ板(図3)に、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を塗布して焼成したものを交流電圧を印加したコイルの中心に置いて熱電対で温度を計測したものの、図9に示すように十分な温度上昇を得ることができなかった。その理由を探るべく走査型電子顕微鏡を用いて観察をしたところ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の表面に、1 μm 以下の Ni 粒子が連結せず高分散しており、結果的に十分な誘導電流が流れなかったと考えられる。そこで、担体を YSZ (イットリア安定化ジルコニア) に変更し、Ni 連結性のよい触媒を作製して同様の実験を行ったところ印加電力に応じた温度上昇が確認できた。以降は加熱が成功した Ni-YSZ を触媒として用いた。

誘導加熱された触媒温度とメタン転化率の関係を図10に示す。誘導加熱はメタン水蒸気改質触媒の温度制御に有効であることが示された。なお、加熱の一様性は赤外線カメラでの観察により確認した。

#### 流路壁と非接触型の触媒配置

誘導加熱をすることで非接触で面の一様加熱を行うことは可能となったが、流路壁への熱伝導の問題が解消されたわけではない。図11に不活性ガスを流しながら触媒板温度を 230°C にしたときの流路中心における上流方向への温度分布の測定結果である。図中

印が誘導加熱をした場合、印が管の外から電熱線を巻いて加熱した場合である。また、実線は熱伝導と対流が流れ方向の一次元であると仮定した条件における解析解である。外部加熱と比較すると誘導加熱をした系では上流側での温度上昇は小さいものの、やは

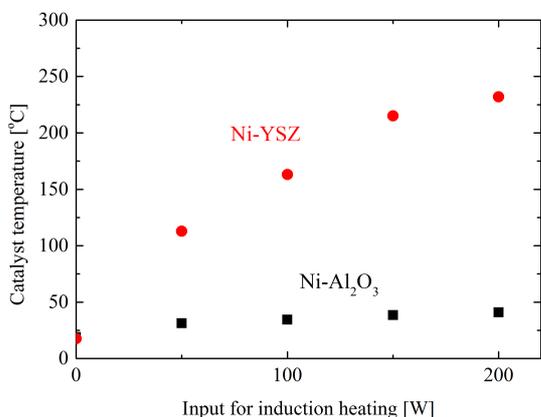


図9 誘導加熱の印加電力と触媒温度

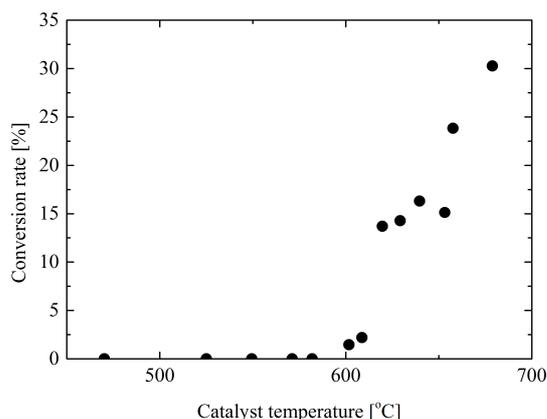


図10 誘導加熱による触媒温度と転化率

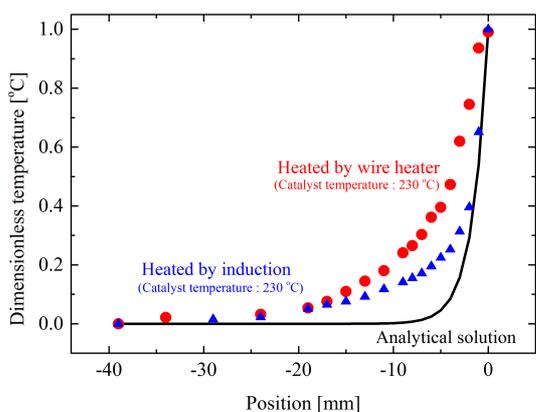


図11 流路中心温度分布

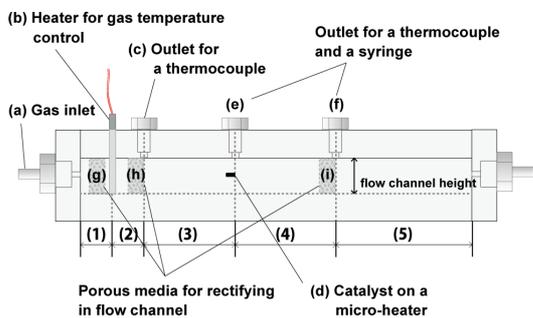


図12 流路中心温度分布

り加熱対象である触媒板と流路壁が接触しているため伝熱は避けられない。

そこで発想を変換して触媒と流路壁が接触しない系を創出することとした。以下、そ

の要点を述べる。まず、実験室レベルの反応器の流路壁として一般的に用いられる石英では壁に沿う方向の熱伝導を抑えることが難しいため、流路そのものを断熱の高い部材によって形成する。そして前述したように触媒と流路壁を直接は接触させない。また、触媒の温度が気相のバルク温度に与える影響を小さくするため、長さ5 mmの触媒を流れ方向に水平に置くこととした。その結果、図12に示すような二次元の流路を考えた。触媒により形成される境界層が上下壁に接触しないよう流路高さは15 mmとしている。反応ガスは、250 °Cほどに予加熱され、整流された後、気相温度制御ヒータにより目的のバルク温度に設定される。なお、触媒は厚さ1 mmほどのマイクロヒータの両面に直接担持した。その温度測定は、四端子法を用い、電気抵抗値から算出する。3年間の研究期間は終了したものの、本実験は鋭意継続中で近く実験結果を取得する見込みである。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

The limiting process in steam methane reforming with gas diffusion into a porous catalytic wall in a flow reactor, Motohiro Saito, Junichi Kojima, Hiroshi Iwai, Hideo Yoshida, International Journal of Hydrogen Energy (2015). (accepted)

[学会発表](計2件)

壁面担持型多孔質触媒における内部拡散を考慮した水蒸気改質の反応現象定式化, 齋藤元浩, 小島淳一, 岩井裕, 吉田英生, 第51回日本伝熱シンポジウム, C235, 2014年5月21日, 浜松.

壁面担持型触媒における内部拡散を考慮したメタン水蒸気改質の反応速度モデル, 齋藤元浩, 小島淳一, 岩井裕, 吉田英生, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2013, pp.273-274, 2013年10月19日, 弘前.

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 英生 (YOSHIDA HIDEO)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 50166964

(2)研究分担者

岩井 裕 (IWAI HIROSHI)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 00314229

齋藤 元浩 (SAITO MOTOHIRO)

京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 90314236