

0115 オートサーマル改質反応器における改質特性に対するメタノール流量の影響

(慶應大理工)○(学)加藤 直

(慶應大理工)(正)藤岡 沙都子・横森 剛・大村 亮・(正)植田 利久*

1. 序論

燃料電池に水素を供給する方法の一つとして炭化水素系燃料を改質して水素を生成する方法が注目されている。本研究では、燃料としてメタノールを採用し、水蒸気改質(STR: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2 - 49.5$ [kJ/mol])と部分酸化改質(POX: $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}_2 + 189.5$ [kJ/mol])を併せたオートサーマル改質反応(ATR)に着目した。前報¹⁾では、POXの発熱を蒸発過程にも利用した完全に自立したATRが可能であることを示した。そこで、本報では、自立型ATR装置を用いて、メタノール流量の変化が改質特性に及ぼす影響について検討を加える。

2. 実験装置および方法

Figure 1 に実験装置の概略図を示す。実験装置周囲に巻いたりボンヒーターによって、蒸発部温度が $150\sim 160^\circ\text{C}$ に達したところでメタノールと Air を供給し、蒸発部で蒸発、混合させる。そして、触媒により POX だけが行われる。次に触媒温度が約 $300\sim 400^\circ\text{C}$ に達したときに、 H_2O を供給することで、STR を開始し、ATR を行う。十分に POX が進行したらヒーターを切り、POX の発熱のみの自立運転に切り換える。実験装置上部と側部から熱電対を挿入し、触媒温度と蒸発部温度を測定する。また、ガスクロマトグラフによって、改質ガス成分のモル濃度を測定する。今回は、POX, STR に必要な Air, H_2O と触媒量を一定にし、メタノール流量を $1.0\sim 1.7$ mol/h に変化させて ATR 実験を行った。実験条件として、触媒量および Air, H_2O 流量は、メタノール流量 1.5 mol/h のときの POX/STR 比 $r=7$, $GHSV_{\text{POX}}=32.4$ l/hg, $GHSV_{\text{STR}}=4.97$ l/hg とした。それぞれの定義は文献[1]と同じである。また、それぞれの反応における反応物 Air 及び H_2O の流量はメタノール流量 1.5 mol/h のときに理論混合比になるようにした。

3. 実験結果および考察

水素転化率および水素流量とメタノール流量の関係を示す Figure 2 に示す。Figure 2 より、メタノール流量が 1.5 mol/h より少ない条件(メタノール希薄条件)において、メタノール流量を 1.5 mol/h から $1.3, 1.0$ mol/h に減らすと水素転化率は少しずつ減少した。また、水素流量もメタノール流量に伴って減少し、水素流量とメタノール流量は比例関係にあった。このとき、 O_2 は、全て反応していた。これは、POX の反応速度が STR に対して速いため、 O_2 は STR 分のメタノールとも反応したと考えられる。これにより、STR の割合が減少し、その結果 $1.3, 1.0$ mol/h のときにおいて水素転化率が減少したと考えられる。

次に、メタノール流量が 1.5 mol/h よりも多い条件(メ

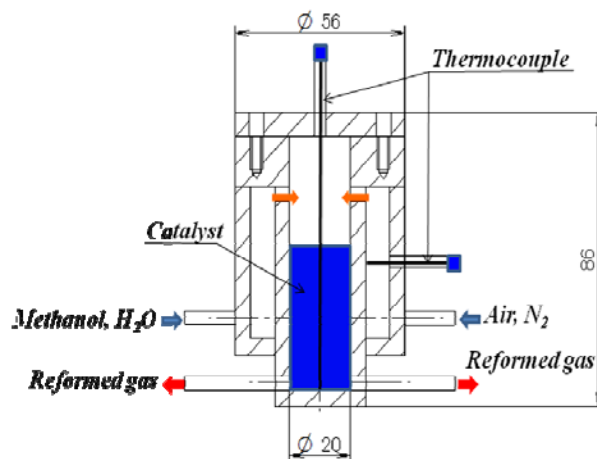
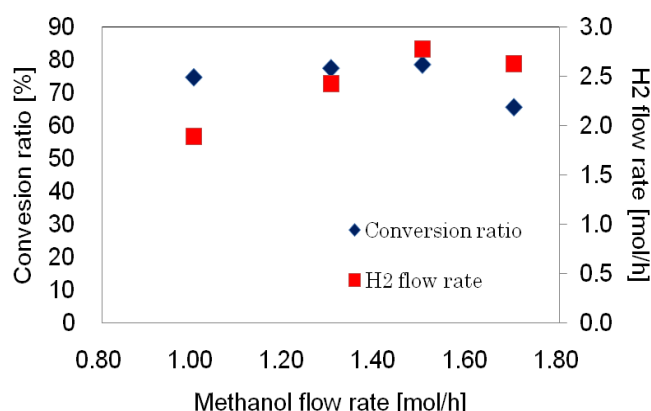


Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Figure 2 Conversion ratio and H_2 flow rate

タノール過濃条件)である 1.7 mol/h では、水素転化率、水素流量ともに減少した。また、POX のメタノールに対して不足している O_2 は残存していた。これは、メタノール流量が増えたことで、流速が増加し、触媒部における滞留時間が短くなったことで O_2 が反応しきれなくなり、水素転化率も水素流量も減少したと考えられる。

4. 結論

メタノール流量が基準量より少ない場合(メタノール希薄条件)、POX の割合が増えて、水素転化率が低下する。また、メタノール流量が多い場合(メタノール過濃条件)、触媒部における滞留時間が短くなることで POX の反応が不十分となり、水素転化率が低下する。

【謝辞】本研究の一部は文部科学省 G-COE「環境共生・安全システムデザイン」の先導拠点に依る。ここに謝意を示す。

【参考文献】[1]加藤直ら, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 2009 植田利久* E-mail: ueda@mech.keio.ac.jp