

## P215

リチウムシリケートを用いた  
メタン非平衡改質の繰返し特性

(東芝) 加藤康博、(正)村松武彦、(正)今田敏弘、(正)越崎健司

## 1. 緒言

当グループでは、炭化水素の水蒸気改質による水素( $H_2$ )製造方法において、得られる $H_2$ 濃度と製造効率の観点から、副生する二酸化炭素( $CO_2$ )を $CO_2$ 吸収材によりその場で除去し反応を促進させる非平衡改質の研究を行っている。

$CO_2$ 吸収材として当グループではリチウムシリケート( $Li_4SiO_4$ )を検討している。 $Li_4SiO_4$ は600程度の高温でも $CO_2$ 吸収反応が起こる固体 $CO_2$ 吸収材である。また、 $CO_2$ の吸収・放出を可逆的に行うことができ、吸収した $CO_2$ を放出させる再生操作は650~700程度で可能であり、吸収/放出の温度域がメタン( $CH_4$ )やエタノールの改質温度と同程度であるという特長を有する。

現在、 $H_2$ の製造方法としては $CH_4$ が主成分である天然ガスの水蒸気改質が一般的である。 $Li_4SiO_4$ と改質触媒を混合充填した非平衡改質器を用いた $CH_4$ 水蒸気改質の試験を行ったところ、 $CH_4$ 転化率の向上・生成ガスの $H_2$ 濃度の増加効果があることを既に確認している<sup>1)</sup>。また、同時に一酸化炭素( $CO$ )を低減させる効果も明らかとなっている。さらに、これらの試験結果を基に、プロセスシミュレーターを用いて非平衡改質器を含む装置全体の水素製造効率を算出したところ、ベースモデルとした従来型の水蒸気改質の水素製造効率が57%であったのに対し、 $Li_4SiO_4$ を用いた非平衡型水蒸気改質は76%と、効率の面で従来型を上回ることが明らかとなっている<sup>2)</sup>。

一方、 $CH_4$ を原料とした非平衡改質について、一定時間改質だけを行う試験しかこれまで評価していない。実際の装置では改質( $CO_2$ 吸収)と再生( $CO_2$ 放出)を繰返し行う必要があり、性能を維持できる能力(繰返し性能)が重要となる。 $CO_2$ 吸収材として知られている $CaO$ の場合、5回程度の繰返し使用でも性能が初期の半分程度に低下したという報告もある<sup>3)</sup>。そこで、 $CO_2$ 吸収材として $Li_4SiO_4$ を用いた $CH_4$ 非平衡改質の繰返し特性を評価した。

## 2. 実験

実験装置の概略図を図1に示す。内径43mmのSUS製反応管に、 $Li_4SiO_4$ を主成分とする直径5mmの $CO_2$ 吸収材及び直径3mmの $Ni/Al_2O_3$ 触媒を充填した。 $CH_4$ 及び $H_2O$ を蒸発器内で混合し、混合ガスをダウンフローで反応管に流通させた。得られたガス組成は、氷浴による冷却で液体となる成分を凝縮・除去した後、マイクロGC(3000A、アジレント・テクノロジー(株))を用い2.5分毎に測定した。650、530kPaで改質を30分間行った後、反応管に $N_2$ を流通さ

せることによって $CO_2$ を放出させ、吸収材を再生した。この改質と再生を繰返しした際のガス組成を評価した。

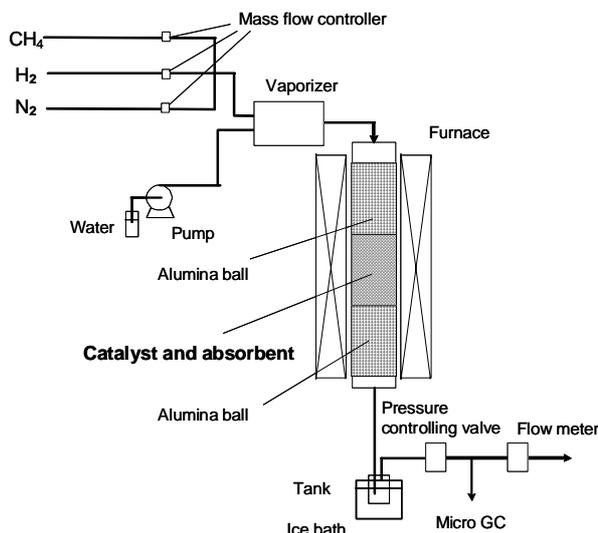
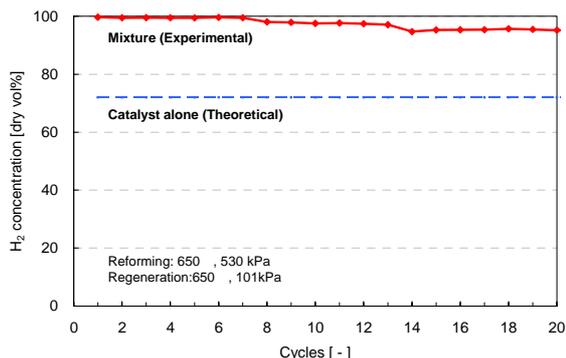


図1 装置概略図

## 3. 結果

図2に繰返し試験の結果を示す。改質開始30分後の $H_2$ 濃度は20回目まで90vol%以上を維持し、改質・再生の繰返し後も平衡値と比較して大きくなった。この結果から、繰返し使用においても、非平衡改質効果が得られることが明らかとなった。

図2 繰返しにおける濃度変化( $H_2$ )

参考:

- 1) 村松ら, 化学工学会第38回秋季大会, P320 (2006).
- 2) 村松ら, 化学工学会第72回春季大会, D208 (2007).
- 3) 倉本ら, 第41回石炭科学会議発表論文集, 69 (2004).

\*TEL : 044-549-2177, FAX : 044-520-1307  
e-mail : yasuihiro9.kato@toshiba.co.jp