

水素製造プロセスに用いる耐熱アルマイト触媒 熱交換型反応器の検討

平井嵩之、桜井誠、亀山秀雄

東京農工大学 工学部

184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Investigation of heat exchanging reactor with heat-resistant anodized aluminum catalyst for hydrogen production process

Takayuki Hirai, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama

Faculty of engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

Simulation study was conducted for a catalytic reaction using a high temperature heat exchanging type reactor with the heat-resistant anodized aluminum catalyst. SO_3 decomposition reaction in the Iodine-Sulfur thermochemical hydrogen production process was adopted as a model reaction. Effect of catalyst shape on the heat exchanging performance was estimated. The shape of a catalyst was good in heat exchanging performance by order of a serrated fin type, a fin type, a plate type and a packed bed type reactor. In comparison with the packed bed type reactor, the reactor volume of serrated fin type reactor to be necessary for the decomposition reaction decreased to 35%. In addition, the exergy losses caused by a heat exchanging operation decreased to 64.2%.

Keywords: Heat-resistant anodized aluminum catalyst, Heat exchanging reactor, IS process, Exergy analysis

1. 緒言

地球規模での環境問題、エネルギー問題が懸念される中、地球温暖化防止のための京都議定書が発効され、日本は 1990 年基準で 6%の温室効果ガス削減を目標としている。1990 年からもエネルギー消費は増大し続け、実際は 1990 年基準で 23%程度の削減が必要であり、国家をあげて本格的な対策を展開しなければ、目標を達成することはできないであろう。

地球温暖化ガス排出は、化石燃料の燃焼にともなう CO_2 の発生が主な要因であるため、化石燃料の使用を抑える省エネルギー対策が当面の有効な手段である。産業部門の二酸化炭素排出量は全体の 4 割を超え、製造プロセスでの省エネルギー対策が強く求められている。

特に化学反応を用いた種々のプロセスでは、プロセスへの熱供給工程にエネルギーの無駄が多く、プロセスやプラント全体の効率への影響も大きい。今後、さらにプロセスの省エネルギー化を目指すためには、プロセス内の発熱工程と吸熱工程をうまく結び付け、それらの間の熱のやりとりを充分に行うことが必要となる。

そこで本研究では、このヒートマッチングを行う上での基礎的な検討として、プロセス内における熱エネルギーの有効利用(熱損失低減、熱回収等)について着目し、プロセスの省エネルギー化、低エクセルギー損失化に資するために、熱交換型触媒反応器について、触媒形状の観点からの検討を行った。具体的には、伝熱性や成形性の良い耐熱アルマイト触媒を用いた熱交換型反応器を想定し、触媒構造による省エネルギー性、省スペース性に

ついてシミュレーションによる検討を行なった。

耐熱アルマイト触媒熱交換型反応器を検討する上で、本検討では、プロセスそのものの環境性、熱利用の重要度や熱効率向上による寄与の大きさ等から、熱化学水素製造法の一つである IS プロセス（ヨウ素-硫黄系プロセス）を選択した。この IS プロセス中の気相触媒反応である、SO₃分解を具体例として、高温ヘリウムガスとの熱交換をさせながらの反応について検討を行った。実際には実験データ等にもとづき、プロセスシミュレータである Aspen plus を用いて、熱交換型反応器として、シミュレーションを行い、触媒形状による、反応器のサイズやエクセルギー損失量についての影響を考察した。

2. 熱化学水素製造 IS プロセス

水素製造法には、電気分解法、熱化学分解法、直接熱分解法などがある。直接熱分解法では、3000℃程度にしないとある程度の反応率が得られない。現在の技術では水の電気分解が最も確実な方法ではあるが、発電効率に水素製造効率が制限されてしまう。しかし、熱化学分解による水素製造法では、それほど高温ではない熱源（800℃程度）で操作でき、電気を介さないため発電効率を考えなくてもよく、熱源として高温核熱、太陽熱、製鉄排熱等の利用が可能である。熱化学分解水素製造法は長い間に淘汰され、現在実験的検討が行われているのは、IS プロセスと UT-3 サイクルの 2 つだけである。

IS (Iodine-Sulfur) プロセスとは米国 GA 社によって提案されたヨウ素-硫黄系プロセスの一種である。現在、IS プロセスの研究開発は、熱源として高温核熱を想定[1]し、日本原子力研究所（現 独）日本原子力研究開発機構）によって進められている[2,3,4]。IS プロセスは次の 3 つの化学反応で構成されており[5,6]、この 3 つの反応の繰り返しによって H₂O を H₂ と O₂ に分解する。

- ・ ブンゼン反応

$$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HI}(\text{aq})$$
- ・ 硫酸分解反応

$$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$$
- ・ HI 分解反応

$$2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$$

IS プロセスの概念図を図 1 に示す。IS プロセスは、ブンゼン反応工程、硫酸処理工程、HI_x 処理工程の

3 工程に分割することができる。

ブンゼン反応工程では、ブンゼン反応を行ない、得られた H₂SO₄ と HI_x の混合溶液を得る。混合溶液は過剰 I₂ の共存下、混酸分離器において H₂SO₄ 相 (H₂SO₄ が主成分の溶液) と HI_x 相 (HI-I₂-H₂O 溶液) に分離する。

H₂SO₄ 処理工程では、H₂SO₄ 相中に混入している未分離の HI、I₂ を除去し、H₂SO₄ の濃縮を行なう。その後、H₂SO₄ 分解反応により O₂ と SO₂ 及び H₂O を生成する。

HI_x 処理工程では、HI_x 相に混入している未分離の H₂SO₄ を除去した後、HI を蒸留で過剰 I₂ から分離させる。ついで HI を気相分解し、H₂ と I₂ を生成する。

H₂SO₄ 処理工程より循環してきた SO₂、HI_x 処理工程より循環してきた I₂、ならびに、原料水及び循環水はブンゼン反応工程の原料となる。

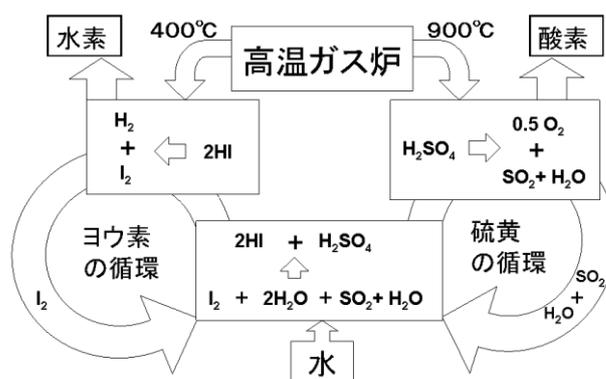


図 1. IS プロセス概念図

H₂SO₄ 分解工程概念図を図 2 に示す。H₂SO₄ 分解工程では H₂SO₄ の濃縮が行われた後、濃硫酸を加熱気化して SO₃ 蒸気を発生させ、気相接触分解反応により SO₃ を分

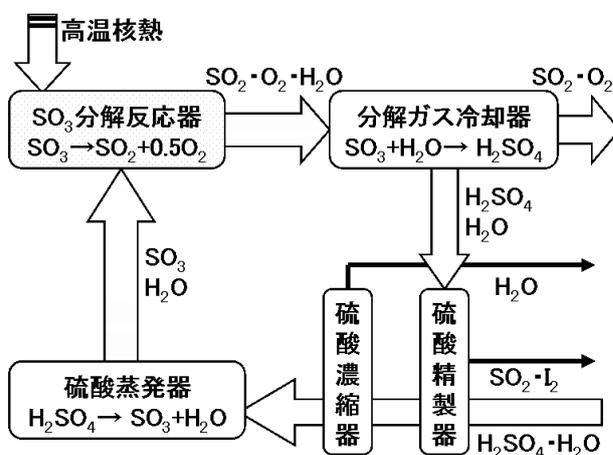


図 2. H₂SO₄ 分解工程概念図

解して SO₂ と O₂ が生成される。この SO₃ 分解反応器が本研究で想定する熱交換型反応器であり、IS プロセス中で最高温度の反応器である。原子炉からの熱が最初に供給される核熱利用機器でもあり、反応器の効率が以下のプロセスにまで影響するため、コンパクトで熱効率の良い、高性能な反応器設計が望まれている。

3. SO₃ 分解反応器のシミュレーション

SO₃ 分解反応器のモデル設計と計算には、米国 Aspen Technology, Inc. のプロセスシミュレータ Aspen plus を用いた。Aspen plus はプロセスシミュレーションモデル開発ソフトであり、物質収支 - エネルギー収支、相平衡や化学平衡等から、プロセスの挙動を予測することができる。信頼性のある熱力学データ、実際の運転条件、厳密な機器モデルがあればプラントの挙動をシミュレートでき、感度解析や最適化も実行することができる。

3.1 SO₃ 分解反応器標準仕様条件

想定した IS プロセスによる水素製造量は 26400 Nm³/h である。原子炉からの熱(He ガス, 900°C)は、まず始めに SO₃ 分解反応器に供給され、IS プロセス中最高温度の反応である SO₃ 分解反応に利用される。その排熱(650°C)は次に硫酸蒸留塔に供給され、プロセスを循環する。

SO₃ 分解反応器では、硫酸蒸留塔からの SO₃ プロセスガス(入口 530°C、出口 850°C)は、原子炉からの高温核熱(入口 900°C、出口 650°C)と熱交換しながら分解(吸熱反応)され、20 atm 下、分解率 50% で 13200 Nm³/h の O₂ を生成する。

3.2 耐熱アルマイト触媒

本研究室で開発された耐熱アルマイト触媒担体[7]は、異種金属の板にアルミニウム板を圧着させ、アルミニウム部分を全て陽極酸化したもので、通常のアルマイト担体に比べて著しく高い耐熱性を持っている。低コスト、高成形性を維持しながら、アルミニウム融点以上における耐熱性が実現されているので、800°C 以上の SO₃ 分解反応にも適用できる。

3.3 反応器モデル設計

反応器のメンテナンス性を考え、積層型反応器を想定した。想定した反応器では、He ガスとプロセスガスがそれぞれ高さ 0.02 m × 幅 1 m × 長さ 20 m の層(合わせると高さ 0.04 m)を流れる。図3のように、これを 1 unit として、30 unit 積層したものを想定することとした。全

体で高さ 1.2 m × 幅 1 m × 長さ 20 m (体積 24 m³) のサイズになる。

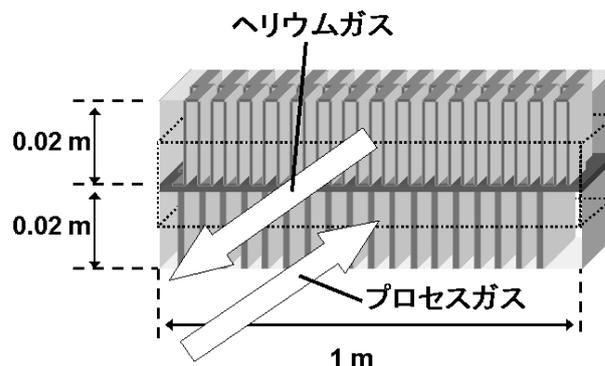


図3. SO₃ 分解反応器の 1 unit 模式図 (上:セルト, 下:フィン)

Aspen plus では、先に定義した 2 層の中心から半分(図3中の点線部分)を考える。これを長さ方向に 50 cm ごとに 40 分割し、熱交換器と管型反応器を組み合わせて、熱交換と反応が同時に行われる状態を表現した。

また、SO₃ 分解反応の反応進行は化学平衡により支配されるが、本シミュレーションでは、逆反応を導入することで、平衡転化率で反応が停止する挙動を表現した。

3.4 各種触媒形状の定義と計算条件

プロセスガス側の触媒形状による伝熱面積と総括伝熱係数の違いを、粒状、プレート状、フィン状、セレートフィン状触媒を仮定してそれぞれ計算し、モデルへの入力条件とした。なお、加熱ガス(He)層側は、全ての触媒形状の場合で、銅製のセレートフィン(厚さ 0.5 mm、高さ 19.5 mm のフィンが 2 mm 間隔で折り返したもので、奥行きは 4 mm である。これが反応器長さ方向に互い違いに隙間無く並んでいる)とした。

粒状触媒は、アルマイト粒状触媒を六方最密構造になるように充填した(充填率 0.7405)充填層型反応器を想定した。熱伝導度は、以下に示した粉末質材料の熱伝導度の式(1) [8]より算出した。

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1-f^{1/3}}{\lambda_g} + \frac{f^{1/3}}{(1-f^{2/3})\lambda_g + f^{2/3}\lambda_s}} \dots (1)$$

この式中の λ_g、λ_s はガス体および固体の熱伝導度、f は単位体積中に占める個体の容積比である。λ_g は 700°C、20 atm の空気の熱伝導度、λ_s はアルマイトの熱伝導度を用いて計算した。

プレート状の場合では、加熱ガス層とプロセスガス層

間の壁面が、厚さ 0.157 mm の耐熱アルマイト触媒であるとした。

フィン状の場合では、厚さ 0.157 mm、長さ 50 mm × 高さ 20 mm の耐熱アルマイト製のフィンが 5 mm 間隔で並んでいるものとした。フィンの模式図を以下の図 4 に示す。

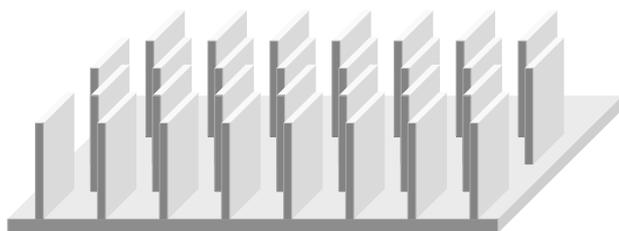


図 4. フィン状触媒の模式図

セレート状の場合では、加熱ガス側の銅製セレートフィンと同じ形状に耐熱アルマイト材を加工(厚さ 0.157 mm、高さ 19.5 mm のフィンが 2 mm 間隔で折り返したもので、奥行は 4 mm)したと仮定した。セレートフィンの模式図を以下の図 5 に示す。

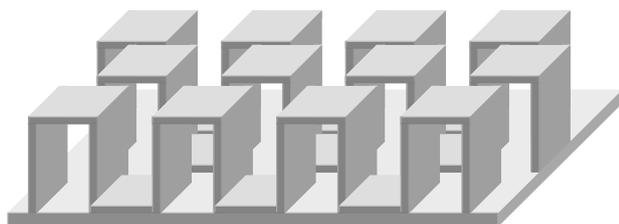


図 5. セレートフィン状触媒の模式図

これら各触媒形状について、実験結果も利用するなどして、二層間の総括伝熱係数等の算出をした。伝熱係数等の計算結果を表 1 に示した。

表 1. 各触媒形状の伝熱係数

触媒形状	He 層	SO ₃ 層			
	セレート状	粒状	プレート状	フィン状	セレート状
材料熱伝導度 [W/(m·K)]	393.3	0.560	1.63	1.63	1.63
単位層境界面積あたり伝熱面積 [m ² /m ²]	—	11.07	11.07	11.31	11.53
総括伝熱係数 U [W/(m ² ·K)]	—	26.46	43.31	58.62	150.17

加熱ガスは 900°C, 20 atm, 1000 kmol/hr で供給され、SO₃ ガスは 530°C, 20 atm, 39.29 kmol/hr で供給される。SO₃ 分解反応の次数は SO₃ に 1 次とし、日本原子力研究所(現 独)日本原子力研究開発機構)で得られた 1wt% Pt/Al₂O₃ 触媒による知見を用いた[9]。また、前述のように逆反応を条件に入れて、反応中常に平衡を考慮できるモデルにした。このモデルを用いて計算を行ない、各触媒形状による必要体積とエクセルギー損失への影響を見た。

4. 結果及び考察

各触媒形状について計算した結果から、反応器内部位置におけるプロセスガスおよび加熱ガスの温度変化を以下の図 6~9 にそれぞれ示した。

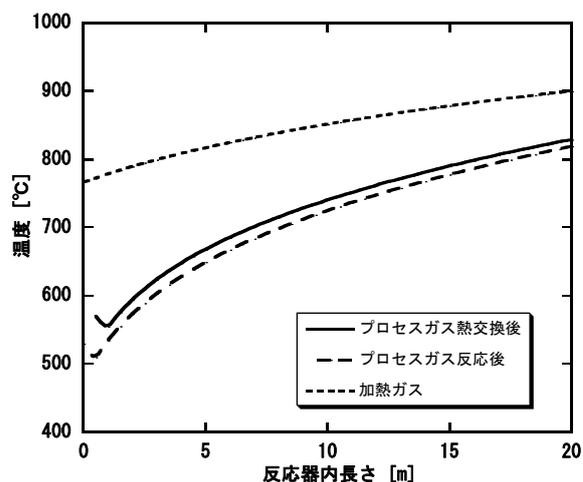


図 6. 各ガスの温度変化(粒状触媒充填層)

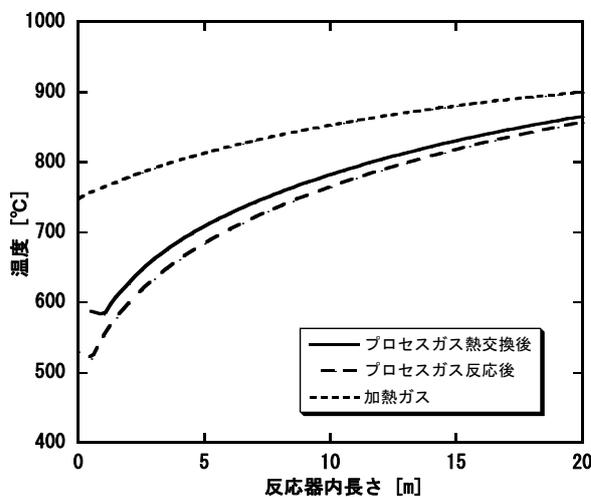


図 7. 各ガスの温度変化(プレート状触媒)

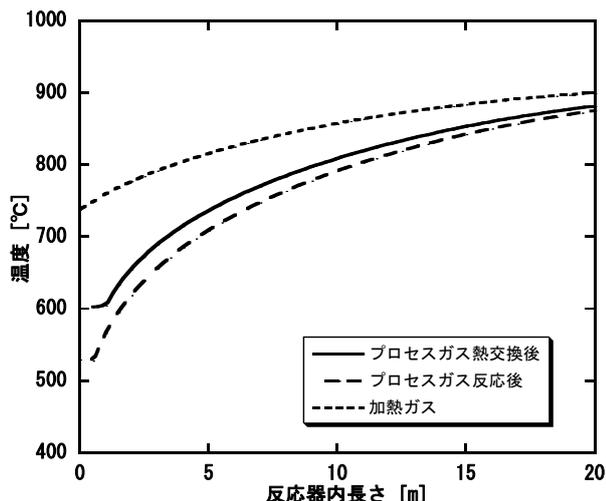


図 8. 各ガスの温度変化(フィン状触媒)

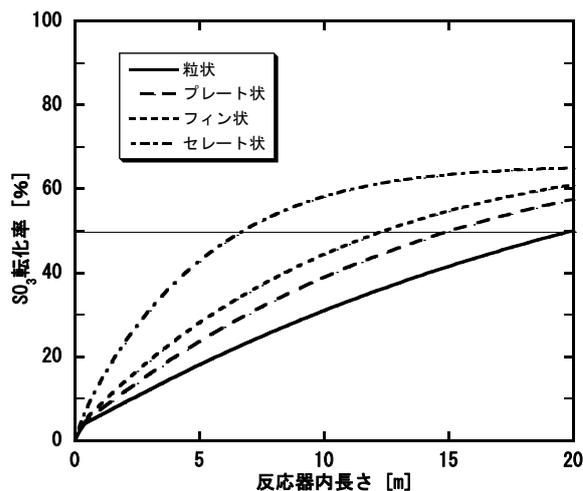


図 10. 各触媒形状による転化率変化

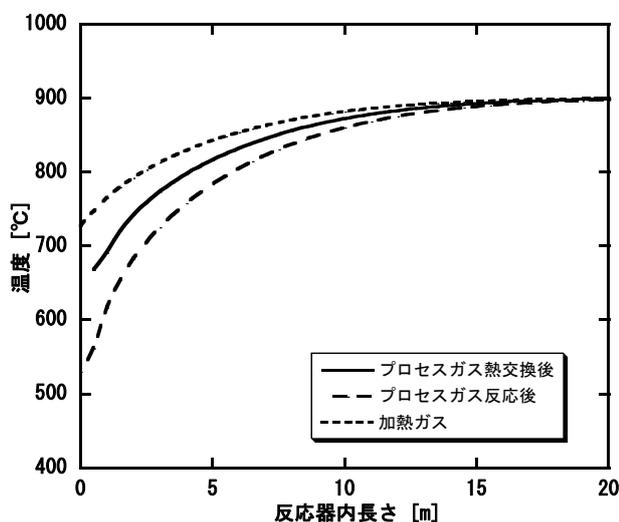


図 9. 各ガスの温度変化(セレート状触媒)

図 6~9 より、粒状触媒充填層→プレート状→フィン状→セレート状になるにつれて加熱ガス、プロセスガス両層の温度が接近し、熱交換がよく行われていることがわかる。

各触媒形状で転化率 50%を得るまでに必要な体積の比較検討がしやすいように、各触媒形状での反応器内長さにおける転化率変化を図 10 にまとめて示した。図中の横線は反応器の使用条件での転化率(50%)を示している。

さらに、各触媒形状を用いた場合に転化率 50%を得るまでのエクセルギー損失を求めた。これらの結果から、触媒形状による体積とエクセルギー損失量、およびそれらの減少率(粒状触媒を 100%とする)を表 2 に示した。

表 2. 各触媒形状の伝熱係数

触媒形状	必要体積 [m ³]	体積割合 [%]	エクセルギー損失 [kW/h]	損失割合 [%]
粒状	24	100	2005.68	100
プレート状	19.2	80.0	1794.42	89.5
フィン状	15	62.5	1624.20	81.0
セレート状	8.4	35.0	1287.78	64.2

図 10 より、粒状触媒充填層→プレート状→フィン状→セレート状になるにつれて転化率 50%を得るまでの体積が小さくなるのがわかる。表 2 より、耐熱アルマイト触媒をセレート状にして熱交換型反応器を作製した場合、充填層型反応器に比べて必要な体積が 35%に抑えられた。また、伝熱係数が向上したことから、熱交換効率が向上し、エクセルギー損失も 64.2%に抑えることができた。これらの結果から、セレート状耐熱アルマイト触媒を用いることにより、従来よりもコンパクトかつ高効率な熱交換型反応器を設計できることが明らかとなった。

5. 結 言

耐熱アルマイト触媒の熱交換型反応器を用いた高温での触媒反応について、シミュレーションによる検討を行なった。反応中どの温度域でも理論平衡転化率を満たしながら反応を表現できる、実際の反応器と同じような挙動を示す熱交換型反応器モデルを設計した。触媒形状に

よる効率の比較検討を行なったところ、触媒形状は粒状触媒充填層→プレート状→フィン状→セレート状になるにつれて熱交換がよく行われた。耐熱アルマイト触媒担体をセレート状にして熱交換型反応器を作った場合、充填層型反応器に比べて必要な体積が35%に抑えられた。また、エクセルギー損失も64.2%に抑えることができ、従来よりもコンパクトかつ高効率な熱交換型反応器の概念を設計することができた。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術振興機構「戦略的創造研究推進事業」の助成により行われた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1.大橋弘史・稲垣嘉之・林光二・武田哲明・西原哲夫・稲葉良知; 第68回化学工学会年会 講演要旨 E309, 東京 (2003)
- 2.野村幹弘・池野谷和彦・久保真治・笠原清司・小貫薫; 第68回化学工学会年会 講演要旨 E306, 東京 (2003)
- 3.笠原清司・野村幹弘・小貫薫; 第68回化学工学会年会 講演要旨 E307, 東京 (2003)
- 4.久保真治・東俊一・中島隼人・真崎知郎・小貫 薫・清水三郎; 第68回化学工学会年会 講演要旨 E308, 東京 (2003)
- 5.日本原子力研究所, JAERI-Review 2001-006
- 6.中島隼人・池野谷和彦・小貫薫・清水三郎; 化学工学論文集 Vol.24(2), 352-355 (1998)
- 7.古山将太・北島貞二・桜井誠・亀山秀雄・高橋浩・川手修一・Tran Thanh Phong; 第68回化学工学会年会 講演要旨 E320, 東京 (2003)
- 8.化学工学協会編, 化学装置便覧 改訂二版, p.331, 丸善, (1989)
9. 日本原子力研究所 Private communication