研究論文

炭化水素系冷媒イソブタンの触媒酸化処理

Catalytic Oxidation System of Hydrocarbon Refrigerant Isobutane

藤 稔*

Minoru Sato

(原稿受付日2007年1月15日,受理日2007年4月20日)

佐

Abstract

Hydrocarbon refrigerant isobutane (R600a) began to be carried in household refrigerator. The proper processing technology of isobutane is required to prepare for recycling of the refrigerator. Isobutane below the inflammable range is oxidized to CO_2 and H_2O by using a palladium catalyst. The catalyst temperature conditions for isobutane completely oxidation were clarified by the basic characteristic experiment. After the oxidation reaction starts at the catalyst temperature of about 300°C, complete oxidation is achieved for the steady state. The temperature distribution of catalyst showed that 60% or more of isobutane had oxidized near the catalyst inlet. In order to maintain the highly catalytic conversion efficiency at the prototype isobutane oxidation system, it is required to keep the catalyst inlet gas temperature more than 350°C at 2200ppm isobutene concentration. Exhaust gas recirculation is effective for preheating of gas temperature at the prototype system.

1. はじめに

大気中へのフロン放出はオゾン層破壊や地球温暖化など に影響するため、冷蔵庫などの冷媒に使用されてきた特定 フロン(CFC-12など)の全廃、代替フロン(HFC-134aな ど)の規制などが進められてきた.このような背景から、 現在は炭化水素系冷媒のイソブタン(i-C₄H₁₀:R600a)を 使った冷却技術が開発されて2002年から「ノンフロン冷蔵 庫」として国内市場で販売されている.

これまで冷蔵庫に使用されてきたフロンは家電リサイク ル法に従い,冷蔵庫の回収過程で適切に処理されている¹⁾. 将来的にはイソブタン冷媒の製品も現行冷蔵庫と同様に家 電リサイクル法により回収される.ノンフロン冷蔵庫の回 収台数予測が図1である.2010年に総生産台数の90%がノ ンフロン型になり冷蔵庫の平均使用年数は12年と想定し²⁾, 冷蔵庫にシクロペンタン断熱材が導入された際の予測³⁾を 参考にして推定した.イソブタン冷媒冷蔵庫の回収割合が 5割を超えるのは2015年頃と推定される.従来のフロン処 理技術としては燃焼⁴⁾,プラズマ⁵⁾, 触媒⁶⁾などを利用す る方法が検討されてきた.しかしながら,イソブタンの処 理技術に関してはこれまで報告された例はない.フロンが 不燃性なのに対してイソブタンは可燃性であるため,リサ イクル回収システムにおいては安全性を確保した適切な処

*三菱電機㈱ 先端技術総合研究所 主席研究員 〒661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町8-1-1 E-mail:Sato.Minoru@cb.MitsubishiElectric.co.jp



理技術が必要となる.

そこでイソブタンの処理方法として,触媒を利用した酸 化処理に着目した.これは,イソブタンを爆発限界(可燃 範囲)以下の濃度に希釈して,触媒上で二酸化炭素(CO₂) と水蒸気(H₂O)にする方法である.イソブタンの地球温 暖化係数は3であり,イソブタン1kgを酸化処理した場合 には3.03kgのCO₂が発生するため,地球温暖化の観点から はイソブタンの酸化処理により環境負荷が増加することは ほとんどない.また,触媒酸化は火炎燃焼に比較して低温 で進行して火を使わないメリットもある.

本研究では、イソブタン触媒酸化の基本特性をミニスケ ール実験で明らかにした後に、プロトタイプ装置を製作し て酸化反応特性などに加えて省エネ運転などの方策につい ても検討した.

2. イソブタン触媒酸化の基本特性

2.1 実験装置および方法

実験装置の概略を図2に示す.イソブタン触媒酸化の温 度特性について測定することを目的に,実験装置は主に空 気予熱部,混合部,触媒部,ガスサンプリング部から構成 した.所定の流量に調節した空気を電気ヒータで加熱して 昇温した後に計量したイソブタンを添加する.触媒の入口 と出口のガスの一部をサンプリングし,THC(全炭化水 素),CO,CO2の濃度を測定し,入口と出口のTHC濃度か らイソブタンの反応率を求めた.THC濃度は水素炎イオ ン化法を採用した堀場製作所製FIA-510を,CO及びCO2濃 度は赤外線吸収法を採用した堀場製作所製VIA-510を使用 して測定した.ここではガス流量の指標には空間速度SV (1時間に触媒体積の何倍の流量が流れたかの指標)を用 いた.

触媒はハニカムタイプであり、ステンレスの触媒基材に アルミナをウォッシュコートし、炭化水素に対して酸化活 性の高いパラジウム (Pd)を4.0g/Lの割合で担持した. 触媒の外径は ϕ 40mm、長さは25と50mmの2種類、セル密度 は150cells/in²と300cells/in²の2種類である.セル形状は 三角形であり、セル密度が150cells/in²の触媒は三角形流 路の一辺が3.2mm、300cells/in²の触媒は一辺が2.2mmである. 触媒やガスの温度は線径1mmのシース形CA熱電対で測定 した.触媒温度の測定位置は中心軸上の4~5点と入口外 周部の1点である.中心軸上の測定点は、長さ50mmの触媒 で入口から5,10,25,40,45mmの5点、長さ25mmの触媒で 5,10,15,20mmの4点である.さらに、触媒から5mm離した



図2 基本特性実験装置

位置に熱電対を設置して入口と出口のガス温度の測定を行った. 触媒部の外周方向への熱損失を防止するために外側には断熱材を厚さ20mmで取り付けた.

2.2 イソブタン反応率の温度依存性

イソブタンの可燃範囲と断熱火炎温度を図3に示す.断 熱火炎温度は混合気温度300℃の条件での計算値である. イソブタンの可燃範囲下限は1.8%であり,基本的にはこの 濃度以下の条件を選択する.さらに触媒の耐熱性の面から は,混合気温度を300℃にした場合に触媒耐熱温度950℃に 達するイソブタン濃度の計算値は約8000ppmであり,触 媒寿命の観点からはこれ以下に混合気濃度を抑える必要が ある.

混合気を触媒に供給しながら温度を徐々に上げていくと 触媒入口部でイソブタン酸化反応が始まり発熱で入口近傍 の温度が上昇し始める.その発熱により触媒の温度が上昇 して触媒下流部も含めた全体の温度が上昇する.定常状態 に達するとイソブタンは全量がCO₂とH₂Oへ酸化され, COは排出されない.

定常反応時の触媒内部温度分布が図4である。空間速度 が小さなSV=10000~2000h⁻¹の条件では触媒入口部が最 高温度になる分布であり、空間速度が大きくなると触媒中 央部の10~40mmの領域ではほぼ平坦な分布を示す.これは



図3 イソブタンの可燃範囲と断熱火炎温度





図8 触媒内部の流れ方向温度分布

入口からの流れ方向距離 (mm)

供給する混合気流量が少ない条件では触媒入口部でほとん どの反応が終了し、流量が多くなると入口部で未反応のイ ソブタンが下流側でも反応するためである.空間速度が大 きな条件では、定常状態では触媒出口部が入口部より高温 になる触媒温度分布を示す.触媒周方向の温度分布は外周 断熱材の効果でほぼ均一である.

図4の温度測定データを利用して触媒内の発熱状態を計 算し、それを模式化したものが図5である.ここには、代 表例として空間速度SV=60000h⁻¹の結果を示す.定常反応 時の温度分布であるため、ここでは触媒の熱容量は考慮し ていない.図5より、触媒入口5mmの部分で温度が346→ 599℃に上昇していることから387J/sの発熱が生じており、 これは全体の65%に相当する.残りの35%は触媒温度が最 高値になる25mmまでの間に反応している.触媒最高温度 727℃が断熱火炎温度761℃より低いことから、輻射などに よる熱損失が5%程度生じている.

イソブタンの反応率変化を触媒温度に対して示したもの が図6である.イソブタン反応率を求めるためのガス濃度 測定は触媒全体を通過したガスをまとめて平均するかたち でサンプリングを行った.したがって,触媒の代表温度と しては中心入口と中心出口および外周入口の3点の算術平 均温度を用いた.図6の触媒温度が低い条件の反応速度は 表面化学反応律速であり⁷⁾,反応率は初期には指数関数的 に増加し(図6の5000ppmのデータでは250~350℃程度), その後の温度上昇にともない反応率が直線的に増加する (図6の5000ppmデータの350~480℃程度).高温域では 表面化学反応速度は非常に速くなり,反応率は触媒への反 応物の移動が律速となる⁷⁾.物質移動は温度によって大き く変化しないので,反応率の温度依存性は小さくなる(図 6の5000ppmデータの480℃程度以上).

イソブタン濃度は反応開始温度(例えば反応率が0.05に なる温度)には影響せず、反応完結温度(例えば反応率が 0.95になる温度)に影響する.これは、濃度が高いと発熱 量も増加して断熱火炎温度が高くなり、触媒温度も高くな るためである.反応率を入口混合気温度に対してプロット すると図7のようになる.濃度が高いと混合気温度が低く ても反応熱による触媒温度上昇が大きいため、触媒全体の 温度が高くなり反応率は向上する.濃度2000ppm、空間 速度60000h⁻¹では入口混合気温度を360℃程度以上に保つ と高反応率を維持できる.この条件は後述するプロトタイ プ装置の標準運転条件に近いものである.

2.3 触媒長さとセル密度の影響

長さ50mmと25mmの触媒の流れ方向温度分布を図8に示 す. 触媒の入口部で大部分の反応が生じるため、触媒長さ によらず入口10mmの部分の温度分布はほぼ同じである. 触 媒長さ50mmと25mmのイソブタン反応率を図9に比較する.



図10 イソブタン反応率への触媒セル密度の影響

触媒長さ50mmと25mmは,主反応に必要な長さ10mmに比較し て長いため,反応率温度依存性は**図9**のように触媒長さに よらずほぼ同じである.空間速度が同一の場合は混合気の 触媒接触時間も同一であり,反応率に与える触媒長さの影 響は小さなものである.これらのことから,プロトタイプ 装置では触媒反応に必要な長さに比較して十分な触媒長さ を確保すればよい.

触媒のセル密度を変えて反応率の温度依存性を空間速度 12000h⁻¹,イソブタン5000ppmの条件で比較した結果が **図10**である.このような空間速度が大きな条件では,150 cells/in²の触媒は温度を上げても最大の反応率が0.8程度で あり,反応が完結しないままである.イソブタンの酸化反 応がセル壁面への拡散に影響される高温域では,セル中心 から壁面の距離が大きい程,すなわちセル密度が小さい程, 拡散に要する時間が長く,空間速度が大きな場合には未反 応のまま触媒を通過するために反応率は低下すると考えら れる.したがって,プロトタイプ装置では300cells/in²に 近い260cells/in²のセル密度を選択した.

3. プロトタイプ装置

3.1 装置概要

プロトタイプ装置を設計するにあたり、1時間あたりの

イソブタン処理量を0.86kgと設定した.これは冷蔵庫台数 に換算すると1日に約140台相当の処理能力であり,想定 する実プラントのおよそ1/10程度のスケールである.

プロトタイプ装置のシステムフローを図11に、構造概略 を図12に示す、本機の特徴は、排気の一部を取込側に還流 させる排気再循環(EGR: Exhaust Gas Recirculation)運 転が可能な点である.省エネ運転を目的としたEGR運転 を行うために外気供給ダンパーと排気循環ダンパーの2つ のダンパーを備え、これらの開度調節で排気再循環率を調 整する. EGR運転を行うと排気を取り込んだ排気混入空 気温度が高くなり、電気ヒータの消費電力を節約できる. この排気混入空気にイソブタンを添加した混合気を触媒に 供給して酸化処理を行う.ただし,始動時は触媒入口部の 空気が所定の温度に達するまではイソブタンを導入しな い. 触媒入口ガス温度を昇温するために本機では排気混入 空気と排気の熱交換器を設置し、不足する熱量を電気ヒー タで補う構成とした.図12中の①~④は温度の測定位置で あり,順に①排気混入空気温度,②触媒入口ガス温度,③ 触媒出口ガス温度,④排気温度である.

装置に搭載した触媒はセル密度260cells/in²のハニカム にパラジウム (Pd) を4.0g/Lの割合で担持したものであ る. 矩形 (□150mm, t 50mm)の触媒を3段重ねて装着し た. 触媒長さは150mmであり,主反応長さ10mmに比較して



図11 プロトタイプ装置のシステムフロー



図12 プロトタイプ装置の構造概略

十分長くしている.供給する空気流量は触媒の空間速度を 一般的条件の50000~60000h⁻¹程度以下に抑えるために 2.5Nm³/minとした.この場合の空間速度は44600h⁻¹であ る.イソブタン供給量は装置の耐熱性を考慮して決定した. ここでは熱交換器の耐熱性を考慮して触媒通過後のガス温 度を定常的に550℃以下に抑えるためにイソブタン濃度は 2200ppmとした.この値は混合気温度が350℃(後述する 混合気温度の保持条件)の場合の断熱火炎温度計算値を基 に、反応後のガス温度が550℃になる濃度を求めたもので ある.そのためイソブタン流量は5.5×10⁻³ Nm³/min(気 体)を標準とした.

3.2 イソブタン反応率に与える混合気温度の影響

入口混合気温度を変化させてイソブタンの反応率を測定 した結果が図13である.混合気温度が350℃を下回ると未 浄化イソブタンが微量排出されて徐々に反応率が悪化す る.反応率を低下させないためには混合気温度を高くする 必要がある.350℃は基本特性実験で確認した360℃に近い 温度であり、プロトタイプ装置でも同様の特性を実現でき ていると考えられる.混合気温度を高くする効果は始動時 も同様である.混合気温度が340℃でイソブタン供給を始 めると、未反応のTHCが短時間ではあるが約500ppmC排 出される.予熱時間は多少長くなるものの、混合気温度が 360℃まで高くなった時点でブタンを導入すると、始動時 の未反応THCは80ppmCまで減少する.

3.3 排気再循環の影響

触媒反応後の出口ガスは酸化反応による発熱のために高 温となり、熱交換器を通過した後の排気温度も280℃程度 の温度を有している.この排気を吸い込み側に還流させて 室温空気と混合するEGR運転を行うと排気混入空気温度 が上昇する省エネ運転を行うことができる. 外気供給ダン パーと排気循環ダンパーの2つのダンパーによりEGR率 を変化させて排気混入空気温度を測定した結果が図14であ る. EGR率に伴い排気混入空気温度は上昇する. 実際に 測定した排気混入空気温度は排気温度とEGR率から算出 した計算値より多少低くなっており、ダンパー部などで熱 損失があることがわかる. EGR率を大きくすると熱回収 が促進されるものの、極端に増加させると図15のように酸 素濃度が低下して酸欠状態になる.標準条件のイソブタン 濃度は2200ppmと希薄であるため排気中の不活性成分で あるCO₂やH₂Oも少なく,EGR率が70%程度以下では取込 空気中のCO2とH2Oはそれぞれ2.0%, 2.5%以下であり, 酸 素濃度も17.5%以上に保つことができる. このような酸素 濃度が極端に下がらない条件ではイソブタン反応率が低下 することはない.

3.4 イソブタン濃度と処理ガス量の影響

触媒に導入する混合気のイソブタン濃度や流量が異なっ



た場合のプロトタイプ装置の特性を検討した.濃度を変更





図18 プロトタイプ装置の熱収支

する際は空気流量一定でイソブタン流量のみを変化させ, 混合気流量を変更する際は取込空気とイソブタンの流量を 比例的に変化させた(濃度一定). EGR用のダンパー開度 は一定である.

イソブタン濃度を変えた結果が図16である. EGR率は 約50%一定である. イソブタン濃度が大きくなると反応熱 量が増加して断熱火炎温度も高くなるため触媒出口ガス濃 度が上昇する. イソブタン濃度を2200ppm一定にして混 合気流量を変更した結果が図17である. 濃度が同じである ため断熱火炎温度も同じであり, 触媒出口ガス温度も流量 によらずほぼ一定である. 本機では, ダンパー開度が一定 であっても混合気流量が大きくなるとEGR率は大きくな る. そのため,取込空気温度は流量に伴い上昇する. 図16 および図17の範囲では,混合気温度は350℃以上に保たれ ているため,イソブタンの反応率は99%以上を確保できる.

3.5 濃度変更時の過渡特性

イソブタン濃度変化時の過渡特性について,濃度変化を イソブタン流量変化で与えた場合や,空気流量変化で与え た場合について検討した.いずれもイソブタン濃度が増加 する場合は触媒出口ガス温度も上昇するため,排気を還流 した混合気温度が350℃以下には低下しない.そのためイ ソブタン反応率も高く保て,未反応イソブタンが排出され ることはない.イソブタン濃度が減少する場合は排気温度 も下がるため,ヒータ制御が追随せずに混合気温度が 350℃を下回り未反応イソブタンが排出される場合がある. 特に,標準条件の2200ppmを下回る濃度低下が生じる場 合は混合気温度の低下が顕著になり,電気ヒータ制御によ り再昇温する場合の時間遅れが大きくなるため注意を要す る.

3.6 プロトタイプ装置の熱収支

プロトタイプ装置の標準条件における熱収支を計算した 結果が図18である. EGR運転を行うことで全体の2割近 い熱量を回収する省エネ運転となっており, EGR運転を 実施しない場合にはこの熱量を電気ヒータで補わなければ ならない.実際にはヒータ電力をゼロにした運転も可能で あるが, EGRによる熱回収が過剰になった場合には熱暴 走の危険性があるために,熱量が若干不足する条件で電気 ヒータを制御しながら補う運転が好ましい.

4. おわりに

炭化水素系冷媒イソブタンの触媒酸化処理について,基本特性に基づいたプロトタイプ装置を製作した.実プラントの1/10スケールのプロトタイプ装置を評価した結果,以下が明らかになった.

(1) 触媒耐熱温度の観点からはイソブタン濃度上限は 8000ppm, 熱交換器などの部品耐熱性の面からの上限は 2200ppmとした.

(2)基本特性実験からは入口混合気温度が300℃前後で触 媒酸化反応が始まることが確認されたが、プロトタイプ装 置では混合気温度を350℃以上に保つことで定常的に反応 率を99%以上に維持できる.

(3) ガス温度の予熱には排気再循環が効果的であり,循環 率70%以下では酸欠による反応率の悪化をまねくことな く,循環率に比例した取込空気温度の上昇が可能である.

参考文献

- 1) 松村恒男, 藪重洋, 井関康人; 東浜リサイクルセンターにおける電気製品の高度マテリアルリサイクル, 三菱電機技報, 75-5 (2001), 6-9.
- 2)環境省中央環境審議会地球環境部会:代替フロン等3ガス排 出量推計方法について,第24回会合資料3,(2004).
- 3)新エネルギー・産業技術総合開発機構;シクロペンタン断熱 材からのシクロペンタン回収技術開発,平成11年成果報告書, (1999).
- 4) 竹内正雄, 今川隆, 宮崎章, 田中敏之; クロロフルオロカー ボン-CFC-113-の酸化熱分解特性, 公害, 25-2 (1990), 35-42.
- 5) 梶家治; 高周波プラズマでフロンを分解する, 電気学会誌, 114-11 (1994), 719-722.
- 6) S. Tashiro, H. Nagata, et al.; Oxidative Decomposition of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) in the Presence of Butane over Tungsten (VI) Oxide Catalysts Supported on Alumina-Zirconia, Catalysis Today, 45 (1998), 185-190.
- 7)荒井弘通,町田正人;高温燃焼におけるNOx低減と触媒燃焼, 触媒,33-5 (1991),328-334.