

メタノール水蒸気改質反応用触媒に関する基礎研究

上村 芳三・中禮 誠也・岩間 道夫・幡手 泰雄
(受理 平成2年5月31日)

A FUNDAMENTAL STUDY ON CATALYSTS FOR METHANOL STEAM REFORMING

Yoshimitsu UEMURA, Seiya CHUREI, Michio IWAMA and Yasuo HATATE

The catalytic decomposition of methanol in the presence of steam has been studied using impregnated copper-nickel catalysts and copper or nickel catalysts prepared by the gas phase method. For the impregnated catalysts, characteristics of nickel strongly appeared. For the gas phase method catalysts, the products distribution and the reaction activity were similar to those of impregnated catalysts.

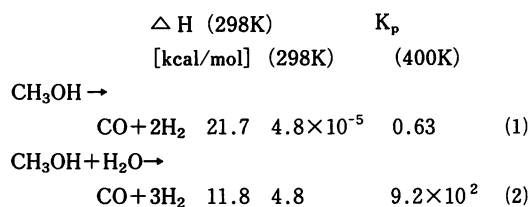
緒 言

1973年の石油危機以来、エネルギー源は石油、基幹原料はエチレンという構図は、僅かずつではあるが、着実に変化しつつある。エチレンに代わりうる基幹原料として注目されているものの一つにメタノールがある。その理由として、以下のような点が挙げられる^{2,10)}。

- (1)メタノールを大量生産する技術が確立している。
- (2)大量輸送が容易である。
- (3)種々の中間原料への変換が容易と考えられる。

(主な、一次誘導体として、メチル-tert-ブチルエーテル、ホルムアルデヒド、蟻酸、蟻酸メチル、酢酸が挙げられる。)

メタノールを原料とする反応としては、また、下記のような直接分解(式(1))あるいは水蒸気改質反応(式(2))もよく知られている。普通、両者を総称してメタノールの改質反応と呼ぶ。



直接分解及び水蒸気改質反応のスキームとして、現在のところ最も確かと考えられているのは、竹澤、小林によるもの (Fig. 1⁹⁾) であり、第1段の脱水素によるアルデヒドの生成が律速であるとされている。これらの反応は、近年、簡便な高純度水素製造用、小規模オンサイト水素製造プロセス用あるいは排熱回収用の反応として注目されている^{5,7)}。いずれの反応を選択するかは、反応原料、エンタルピー変化、平衡、副生成ガスの種類によるであろう。排熱回収用の代表的な例として、メタノール改質ガスタービン発電システムがあり、中規模の高効率火力発電システム (1-100MW) として脚光を浴びつつある^{1,8)}。このシステムにおいて、メタノールは、ガスタービン排熱により、式(2)に従って二酸化炭素と水素に変換され、ガスタービン用燃料となる。メタノールは、エネルギー源であると同時に、排熱エネルギーの回収システムを構成する反応原料でもある。メタノールが選択された理由は、

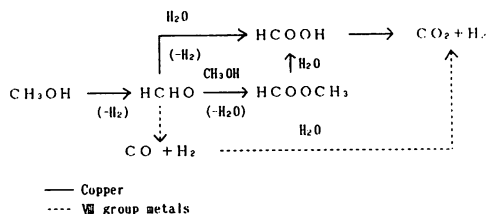


Fig. 1 Reaction scheme of methanol reforming.

メタノールのスチームリフォーミングは、適当な触媒の存在下、比較的低温(300℃前後)で進行し、ガスタービン排熱(500℃)を回収するのに適しているからである。(ブタン等のパラフィン類のスチームリフォーミングは700-800℃といった高温でしか進行しない⁶⁾。)メタノール改質ガスタービン発電システム用触媒に限らず、排熱回収用反応の触媒に要求される性能として、次のようなものが挙げられる。

- (1)高活性であること。
- (2)経時劣化及び選択性の経時変化が無いこと。
- (3)負荷変動に対しタフであること。
- (4)低温活性を持つこと。

このような条件をある程度満たす触媒系として、銅-亜鉛系、銅-クロム系が知られている⁵⁾。メタノール改質ガスタービン発電システムに対しては、現時点では銅-亜鉛系触媒の使用が予定されている。この触媒系は、活性の点ではかなりの水準に達しているが、経時劣化について改善の余地がある。負荷変動に対するタフネスについては、未知数であるが、主成分である銅のシタリングが原因と考えられる経時劣化を起

すことから見通しはさほど明るくない。銅触媒の径時劣化は、ニッケルの添加により、大幅に改善されるという結果が報告されている⁸⁾。ただし、その際、 $CO_2/(CO_2 + CO)$ の選択性が経時的に変化するという好ましくない事実も報告されている。

本研究においては、以上の認識に基づいて、優れた特性を持つ排熱回収用水蒸気改質反応触媒に関する基礎的検討を行った。具体的には、耐熱触媒として銅-ニッケル系触媒を選び、(1)銅/ニッケル原子比(1/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/1)及び(2)含浸順序(銅→ニッケル, ニッケル→銅, 銅とニッケル同時)が反応挙動を及ぼす影響を検討した。また、低温活性の可能性を持つ触媒として気相法銅及びニッケル触媒を選び、担体の種類が反応挙動に及ぼす影響を検討した。担体としては、触媒学会参照触媒 ALO-3, ALO-4, SIO-1, SIO-5 を使用した。

1. 実 験

1.1 触媒調製

本研究においては、含浸法により、銅-ニッケル系

Table 1 Physical properties of supports^{1,2)}

Code	JRC-ALO-3* ¹	JRC-ALO-4* ²	JRC-SIO-1	JRC-SIO-5
Material	alumina		Silica	
Form	Spherical (3mm φ)	Rod (1.5mm φ × 10mmH)	Tablet (6mm φ × 6mmH)	Spherical (3mm φ)
Fe ₂ O ₃	0.01%	0.01%	0.05%	Fe 57ppm
CaO			1.73%	Ca 40ppm
Na ₂ O	0.3 %	0.01%	0.03%	
Na				134ppm
Mg				100ppm
TiO ₂	0.01%			
Al ₂ O ₃			1.31%	Al 122ppm
SiO ₂	0.01%	0.01%	91.1 %	
S			SO ₃ 0.29%	
Bulk density	0.68g/cc	0.55g/cc		
App. density			0.55g/cc	
Pore volume	0.51ml/g	0.66ml/g	0.58ml/g	1.00cc/g
Pore size	10.0nm	12.0nm		15.6nm
Surface area	123m ² /g	177m ² /g	166m ² /g	192m ² /g
*1 : Prepared by tableting and calcinating powders of gibbsite and χ , ρ -aluminas to form γ -alumina and by calcinating again at 973K.				
*2 : Prepared by tableting and calcinating boemite powders to form γ -alumina and by calcinating again at 973K.				

触媒を、気増法により、銅触媒及びニッケル系触媒を調製した。担体としては、Table 1 に示すようなアルミナ及びシリカを使用した。

1. 1. 1 含浸法触媒の調製

含浸法銅-ニッケル系触媒を以下のようにして調製した。10 wt% 硝酸銅(II)水溶液及び10 wt% 硝酸ニッケル(II)水溶液をそれぞれ所定量混合した含浸液に8.5 g の ALO-4 を室温で3時間含浸させた。含浸終了後、含浸試料を含浸液を伴ったままロータリーエバポレータで乾燥させた。まず、室温で外部含浸液が無くなるまで乾燥させ、その後、373 K で3時間乾燥させた。乾燥が終了した試料を空気気流下623 K で3時間焼成し、反应用試料としてデシケータ中に保存した。含浸順序を変えた実験においては、まずどちらか一成分の触媒成分を使用して、焼成処理までを行い、その後、もう片方の触媒成分について同様の処理を行った。以上の方法により、Table 2 に示すような触媒を得た。

気相法触媒との比較のため塩化銅(I)を使用した含浸触媒も調製した。調製法は、次の3点が前述の方法と異なる。

- (1) 塩化銅(I)は、蒸留水には溶解しなかったため、4.5N HCl を溶媒とした。
- (2) 乾燥後は、窒素気流下で焼成し、さらに、水素気流下723 K で3時間還元した。
- (3) 粒子形状の異なる各種担体を使用したため、調製後の触媒をメノウ乳鉢で粉碎、ペレット化後、20/28mesh (平均径715 μ m) に粒子径を揃えた。

1. 1. 2 気相法触媒の調製

担体としては、触媒学会参照触媒 ALO-3, ALO-4,

SIO-1 及び SIO-5 を用いた。原料塩としては、無水塩化ニッケル(II)及び塩化銅(I)を用いた。塩化ニッケル(II)は、ペレット(直径8 mm, 高さ約8 mm, 約0.5 g)に成形し、塩化銅(I)は、試薬ビンからとりだした粉末のまま用いた。塩化銅(I)をペレット化しなかったのは、この物質の融点が422 $^{\circ}$ C (塩化ニッケル(II)は、1001 $^{\circ}$ C)で、昇温中に融解することが予想されたからである。

気相法による触媒調製装置を Fig.2 に示す。担持用反応器本体は、内径35mm, 外径42mm, 長さ1 m のムライト管で、底部にキャリアアルゴンガス導入口、中央部にアルゴンガス(あるいは水素)導入口、頂部にガス出口を取り付けたものである。反応器下部は、塩化ニッケル(II)及び塩化銅(I)の蒸発部となっており、塩化ニッケル(II)ペレットに対してはニッケル網(20 mesh)で作成したホルダーを、塩化銅(I)粉末に対しては下が閉じたムライト管(外径12mm, 内径9 mm, 長さ30mm, 2本)を取り付けた。上部は、担持部でアルミナリング(外径32mm, 内径29mm, 長さ30mm)に20mesh のニッケル網(ニッケル塩使用時)もしくは、16 mesh の銅網(銅塩使用時)で底を作り、担体用ホルダーとして用いた。このホルダーは、上側の熱電対挿入管に固定した。加熱は、ムライト管の外側に巻付けた径1 mm のカンタル A 1 線ヒーターにより行なった。保温のため、外側に耐火れんがを配置し、更にその外側には、セラミックウールを巻いた。内部温度は、管の上下より挿入した白金-ロジウム熱電対により測定した。

調製手順を以下に記述する。約3 g の塩化ニッケル(II)ペレットまたは塩化銅(I)粉末をホルダー(9)に、約3 g の担体をホルダー(8)にセットし、反応管底部か

Table 2 Catalysts prepared by impregnation

Metal content [wt%]		Atomic ratio of Cu/Ni	Order of impregnation
Copper	Nickel		
15.0	0	10/0	at the same time
12.0	2.8	8/2	
9.0	5.6	6/4	
6.0	8.4	4/6	
3.0	11.2	2/8	
0	14.0	0/10	
12.0	2.8	8/2	Cu→Ni
12.0	2.8	8/2	Ni→Cu

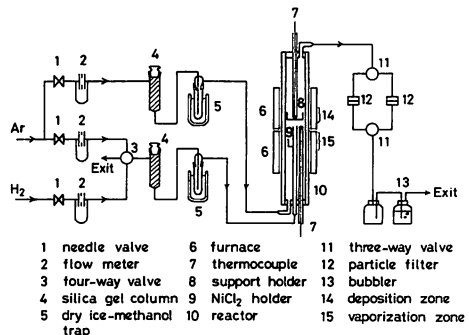


Fig. 2 Experimental apparatus to prepare catalysts by gas phase method.

らアルゴン（蒸発部で発生する蒸気を担持部に移動させるキャリアガス）を200cm³/min、中央部からはアルゴンを100cm³/minで導入した、外部に巻き付けたヒーターにより蒸発部及び担持部の昇温を開始した。蒸発部、担持部ともに目標温度は1073K、目標温度までの平均昇温速度は、4.3±0.5 deg/minであった。担持部が1073K達した後、1073±5 Kで90分間保持し、その後放冷した。サンプルは上層、下層に分け、下層のみを水素100cm³/min下723Kで3時間還元して触媒を得た。Table 3に気相法で調製した触媒の一覧を示す。反应用試料としては、調製後の触媒をメノウ乳体で粉碎、ペレット化後、20/28 mesh（平均径715μm）に粒子径を揃えたものを用いた。

Table 3 Catalysts prepared by gas phase method

Metal	Support	Metal content [wt%]
Cu	ALO-3	5.6
Cu	ALO-4	8.0
Cu	SIO-1	0.31
Cu	SIO-5	2.2
Ni	ALO-3	1.5
Ni	ALO-4	1.1
Ni	SIO-1	0.45
Ni	SIO-5	1.9

1. 2 反応実験

水蒸気改質反応実験は、Fig.3に示すような常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。

約0.1gの触媒を精秤し、反応管(10)に充填した。10 mol% H₂ (N₂バランス、総流量100cm³/min) 流通下、623Kで1時間前処理した。反応温度まで放冷した後、四方コック(9)を切り替えることにより、反応管に流入するガスを前処理用10mol% 水素から反応ガスに切り替えて、反応開始とした。反応ガス（メタノール、水蒸気、窒素混合ガス）は、触媒を前処理及び放冷している間、バイパス側のラインに流通させ、流量及び組成を調整しておいた。水及びメタノールの供給は、マイクロフィーダー(5)により行った。50mol% メタノール水溶液を使用し、送り速度1.838×10⁻² cm³-液/minで蒸発管(6)に送入した。

反応特性の経時変化を測定する実験では、30分おき

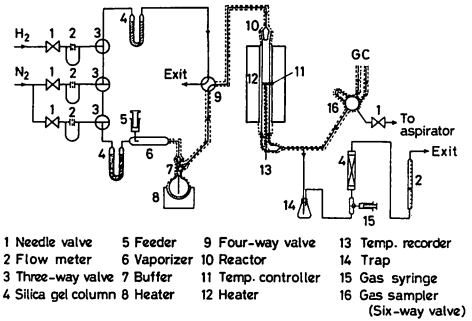


Fig. 3 Experimental apparatus for reaction.

にガスを分析し、反応開始後3.5時間まで実験を行った。反応特性の温度依存性を測定する実験においては、反応時間後、1回目のガス分析（約30分後）までは、反応温度を最高温度(573K)に保った。その後、反応温度を所定の温度まで下げ、温度が安定したら、出口ガスの分析を行った。この操作を転化率がほとんど0になる温度まで繰り返した。

出口ガスの分析は、出口ガスをガスサンプラー及びガスタイトシリンジによりサンプリングし、TCD型ガスクロマトグラフにより行った。窒素、二酸化炭素、水、メタノール及びジメチルエーテルの分析には、ポラパック QS（内径3mm×長さ6mカラム、423K）を、窒素、水素、一酸化炭素及びメタンの分析にはモレキュラシーブ 5A（内径3mm×長さ3mカラム、333K）を使用した。キャリアガスとしては、何れもヘリウム（45cm³/min）を用いた。

実験結果の比較は、メタノール転化率及び生成物収率により行った。水素収率は、式(2)に従う量論により算出した。

2. 結果と考察

2. 1 含浸法銅-ニッケル系触媒

Fig.4に、メタノール転化率及び各種生成物収率の経時変化を示す。今回の実験においては、一般に、水素、二酸化炭素、一酸化炭素及びジメチルエーテルが生成した。水素、二酸化炭素及び一酸化炭素は、式(1)及び(2)の反応に従い生成したものと考えられる。ジメチルエーテルは、メタノールが担体アルナミ上で分子間脱水を起こしたことにより生成したものと考えられる。メタンは、ニッケル触媒においてのみ僅かに生成が見られ、ニッケル上での一酸化炭素のメタン化により生成したものと考えられる。この例に示すように、

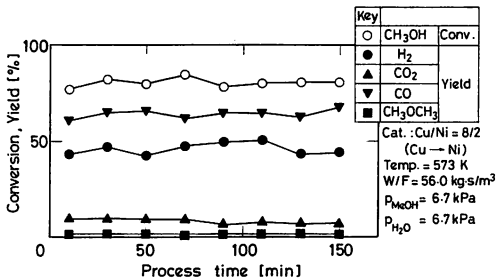


Fig. 4 Typical result of conversion and yield as a function of process time.

転化率及び収率は、実験を行った150分の間安定した値を示した。なお、キーはすべて以後の図と共通である。

2. 1. 1 水素前処理の効果

銅触媒により水素前処理 (623 K, 1 時間) の効果を実験的に検討した結果を Fig.5 の左端に示す。水素前処理の有無によらず、反応結果には差が無いことが

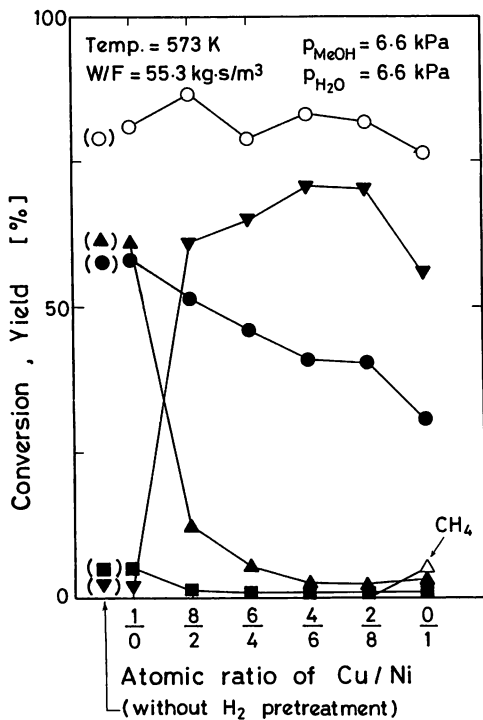


Fig. 5 Effect of Cu/Ni ratio on reaction behavior. (Keys are the same as in Fig.4.)

わかる。この理由としては、水素前処理が無くとも反応物質のメタノールあるいは生成した水素により酸化状態の銅が還元されて、触媒能が発現したためと考えられる。しかしメタノールの分圧等の条件が変わると還元特性に変化が生じる恐れがあると判断し、これ以降は必ず水素前処理を行うことにした。

2. 1. 2 銅/ニッケル比が転化率及び収率に及ぼす影響

銅/ニッケル原子比を 1/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/1 と変化させた触媒に関する実験結果を Fig.5 に示す。銅の比率が大きくなるほど、メタノール転化率は僅かではあるが大きくなっている。生成物の選択性については、ニッケルが少しでも含まれるとニッケル触媒としての特徴を強く示すようになることがわかる。即ち、銅/ニッケル原子比が 1/0 から 8/2 となるだけで、二酸化炭素収率は激減し、代わってニッケルによる直接分解生成物と考えられる一酸化炭素が生成している。

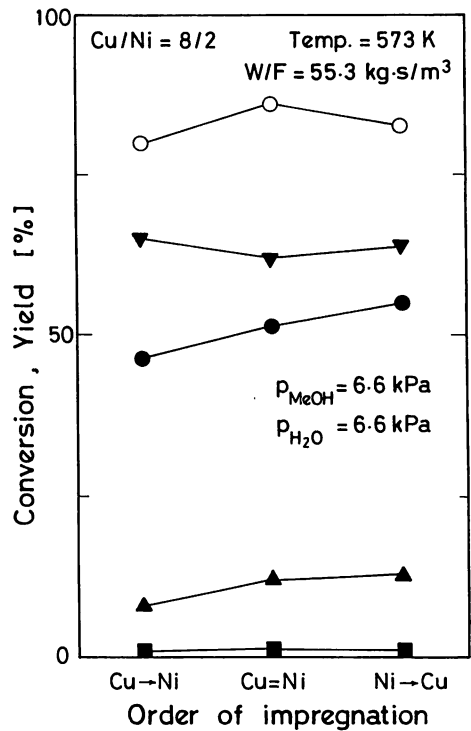


Fig. 6 Effect of impregnation order on reaction behavior. (Keys are the same as in Fig.4.)

2. 1. 3 含浸順序が転化率及び収率に及ぼす影響

銅/ニッケル原子比=8/2で、硝酸銅と硝酸ニッケルの含浸順序を変えて調製した触媒についての実験結果を Fig.6 に示す。全体的に大きな変化は見られないが、強いて言えば水素及び二酸化炭素収率が銅を後から含浸したほうが僅かではあるが増加している。即ち、後から含浸した金属の影響力が強いと言える。

2. 1. 4 反応の温度依存性

Fig.7 に銅触媒及びニッケル触媒の反応挙動の温度依存性を示す。すべての温度において銅触媒の方がニッケル触媒よりも大きなメタノール転化率を示している。

2. 2 気相法銅及びニッケル触媒

気相法により調製した銅触媒及びニッケル触媒に関する結果を、それぞれ Figs.8 及び 9 に示す。担体として SIO-1 を使用した触媒についても実験を行った

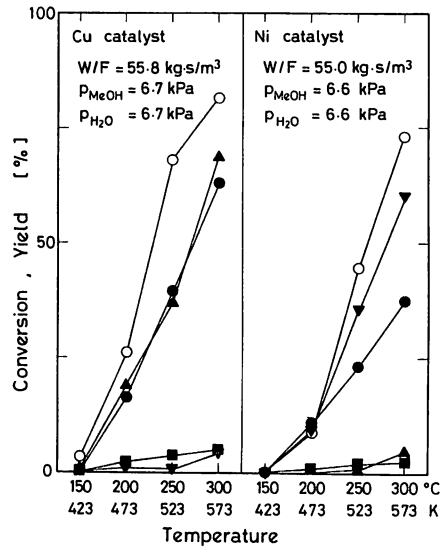


Fig. 7 Effect of temperature on reaction behavior. (Keys are the same as in Fig.4.)

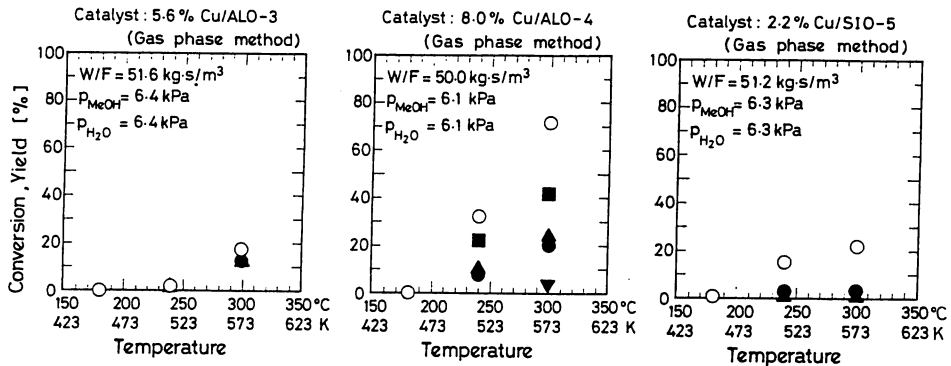


Fig. 8 Results for Cu catalysts prepared by gas phase method. (Keys are the same as in Fig.4.)

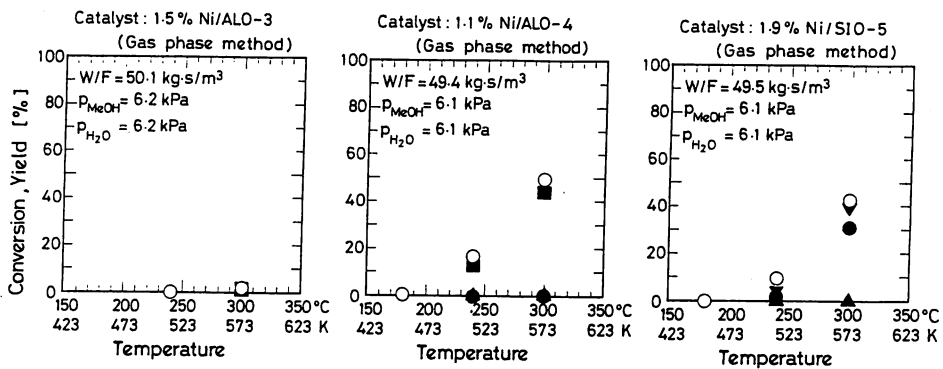


Fig. 9 Results for Ni catalysts prepared by gas phase method. (Keys are the same as in Fig.4.)

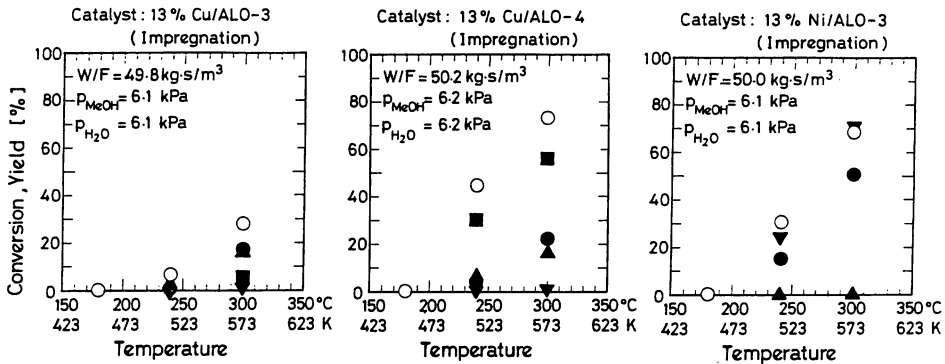


Fig. 10 Results for Cu and Ni catalysts prepared by impregnation.
(Keys are the same as in Fig.4.)

が、今回の実験条件では反応が観察されなかった。これは、銅/SIO-1 及びニッケル/SIO-1 の担持量が少なかったこと (Table 3) 及び SIO-1 に含まれる硫黄 (Table 1) がメタノール改質反応に悪影響を及ぼしたことが原因と考えられる。また、比較のため含浸法により調製した銅触媒及びニッケル触媒に関する結果を Fig.10 に示す。

気相法銅触媒 (Fig.8) を使用した場合、主として二酸化炭素が、気相法ニッケル触媒 (Fig.9) の場合、主として一酸化炭素が生成している。これは、含浸法によって調製した通常の銅触媒及びニッケル触媒の挙動 (2. 1. 2) と同様である。担体として ALO-4 を用いた場合、分子間脱水によるジメチルエーテルが主生成物となっている。このような担体による影響は、含浸法銅触媒あるいはニッケル触媒の場合 (Fig.10) とよく似かよっている。以上の結果より、気相法触媒においては、金属成分の特性及び担体の影響が含浸法と同様に発現することがわかる。また、気相法触媒と含浸法触媒の活性については、担持量がかなり異なるので厳密な比較は困難であるが、ほぼ同等であると言える。

結 言

含浸法及び気相法により銅及びニッケルを触媒成分とする各種担持金属触媒を調製し、メタノールの水蒸気改質反応を行った結果、以下のような結論を得た。

含浸法銅-ニッケル系触媒

(1) 銅-ニッケル系触媒においては、ニッケルの反応特性 (収率) がより強く発現した。

(2) 含浸順序を変えた実験より、後から含浸した金属成分の特徴がやや強く発現することがわかった。

(3) 銅の比率が大きいほど、メタノール転化率は僅かではあるが大きくなった。

気相法銅及びニッケル系触媒

(1) 気相法によって、含浸法と反応特性及び活性が同等の触媒が得られることがわかった。

Nomenclature

F	= total flow rate of feed gas	[$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	= partial pressure of steam	[kPa]
P_{MeOH}	= partial pressure of methanol	[kPa]
W	= catalyst weight	[kg]

Literature cited

- 1) Baba, S.: Proc. for 8th meeting of NEDO, 436 (1988).
- 2) Catalysis Society of Japan: "Shokubai Kohza 9, Kogyo Shokubai Han-nou II", "Kodansha, p.130 (1985).
- 3) Committee on Reference Catalyst: Shokubai (Catalyst), 22, 115 (1980).
- 4) Committee on Reference Catalyst: Shokubai (Catalyst), 24, 9 (1980).
- 5) Imai, T.: Shokubai (Catalyst), 28, 195 (1986).
- 6) Kikuchi, E.: Shokubai (Catalyst), 28, 184 (1986).
- 7) Muraoka, S.: Kagaku Sochi, No.7, 39 (1984).
- 8) Nagaya, K.: Proc. for 7th meeting of NEDO, 460 (1987).
- 9) Takahashi, K., H. Takahashi, T. Akazawa, N. Takezawa and H. Kobayashi: Shokubai (Catalyst), 26, 318 (1984).
- 10) Tominaga, H.: Sekiyu Gakkaishi, 20, 109 (1977).