

プレートタイプ触媒を用いたメタノール改質反応器

亀山 秀雄

東京農工大学工学部

184-8588 小金井市中町 2-24-16

Methanol Reformer by Plate-Type Catalyst

Hideo Kameyama

Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16 Nakamachi, Koganeishi, Tokyo 184-8588

Methanol reformers for portable and automobile fuel-cell systems need to be improved to achieve a shorter start-up time and smaller size. An effective way to do this is to use plate-type catalysts in the reformers. This study is related with the methanol steam reforming on plate type Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst prepared applying the anodic oxidation. This catalyst has high catalytic activity and a much lower catalytic-activity deterioration rate than the commercial CuO-ZnO catalyst. The start-up time of the plate-fin-type methanol reformer can be significantly shorter than that of a conventional fixed-bed-type one because of its high heat-transfer performance. Its size should also be significantly smaller because of its high heat transfer performance and smaller of loaded-catalyst volume.

Key word: methanol reforming, plat-type catalyst, anodic oxidation of Al, catalytic activity

1. 緒言

近年、石油など地下資源の枯渇問題や大気汚染などの諸問題が社会的にクローズアップされ、風力、太陽発電などのようなクリーンエネルギーが注目されている。そのなかのひとつに燃料電池による発電がある。燃料電池は電気化学反応による発電方法で、高効率と優れた環境特性を有している。燃料電池の原料である水素を得る方法のひとつとしてメタノール水蒸気改質反応がある。

本研究は、陽極酸化アルミナを基盤として調製したプレート状 Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒上で、メタノール水蒸気改質反応を行い、メタノール水蒸気改質器の設計を行うための知見を得る事を目的としている。プレート状 Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒は高い伝熱特性を持ち、粒状触媒を用いたものより熱供給が容易であるため、吸熱反応であるメタノール水蒸気改質反応に適した触媒であると思われる[1-2]。また、副生成物である CO が燃料電池本体の白金電極を被毒させてしまうが、本研究で用いたプレート

状 Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒は副反応も起き難く CO₂ への選択性も高いため、メタノール水蒸気改質用触媒として非常に期待が持てる。

2. プレート状 Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒調製法

触媒調製手順を Fig. 1 に示す。前処理 (20wt.% -NaOH 水溶液中で脱脂後、30wt.% -HNO₃ 水溶液による洗浄) の後、20wt.% -シュウ酸水溶液中にて 293K、電流密度 50A/m²、16hr の条件で陽極酸化を行った。そして熱水処理、Pore Widening 処理を施し多孔質化させた後、銅、亜鉛の担持を含浸法により行い、773K で 3hr 焼成したものをプレート状 Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒とした。熱水処理は、アルミナを水和させ豊潤させその後焼成することで水分を除去し多孔質化させるものである。また、Pore Widening 処理は 4wt.% -シュウ酸水溶液中に室温程度の温度で、数時間浸漬させることでアルミナ層を若干溶解させ多孔質化させる手法である。担持金属種である銅、

亜鉛の出発原料には硝酸塩を用いた。担持はそれぞれの含浸溶液に別々に浸漬させる別途担持法を用いた。含浸溶液に浸漬後はその都度、623Kで1hrの焼成処理を施した。

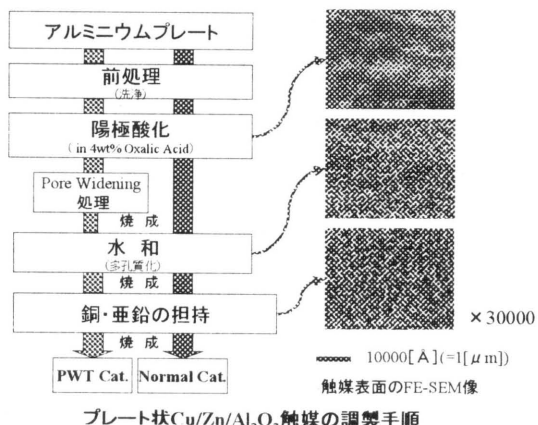


Fig. 1 The Preparation method of the plate type catalyst

3. 活性試験装置

Fig. 2に反応試験装置を示した。N₂をキャリアとして、マイクロポンプによりあらかじめ所定の割合に調整しておいたメタノール/水混合液を気化器へ送り込み、そこで気化させた後、反応管へ送り込んだ。反応管は外側の電気炉により加熱され、反応ガスの温度は反応管内部に設置した熱電対により測定した。反応管外部に設置した熱電対で反応炉の制御を行った。反応ガスは一定量オートサンプラーを用いて採取し、ガスクロマトグラフにより分析を行った。Table 1に分析に用いたカラムの仕様を示した。

4. 実験結果および考察

4-1 Cu/Zn比とメタノール転化率の関係

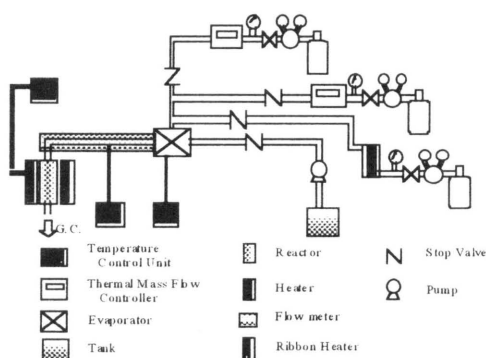


Fig. 2 Experimental apparatus

銅・亜鉛の担持比（触媒単位面積あたりの重量比）がプレート状Cu/Zn/Al₂O₃触媒上におけるメタノール水蒸気改質反応において、どのような影響を与えるか調査した。各触媒の物性はTable 2に示した通りである。銅・亜鉛それぞれの担持比率は、担持溶液中の銅と亜鉛の濃度比を変化させることにより制御した。

Fig. 3に示したように銅・亜鉛の担持比が1以上で銅の割合が亜鉛に対して多いとき(Normal Cat. A,B)、その触媒のもつメタノール水蒸気改質に対する触媒初期活性はほぼ同じであった。しかし、銅の担持割合が大きいくほど触媒劣化のスピードが緩やかであることがわかる。また、銅の担持割合が低い場合(Normal Cat. C,D)には、初期活性も低く劣化も大きい。

Table 1 Conditions of Gas chromatographic analysis

	Shin Carbon T (for gaseous products)	Green Sorb F (for liquid products)
Column diameter×length [mm × m]	φ3 × 3	φ3 × 3
Flow rate [ml·min ⁻¹]	40	40
Bridge current [mA]	60	60
Column temp. [K]	393.2	393.2
Detector temp. [K]	403.2	403.2
Carrier gas	Ar	Ar

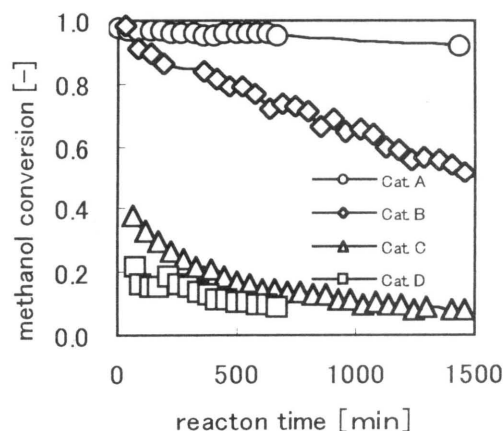


Fig.3 Changes of catalytic reactivit

Table 2 Catalytic Properties

	Cu[g/m ²]	Zn[g/m ²]	Cu/Zn	BET[m ² /g]	RF[-]
Normal Cat. A	13.1	3.8	3.4	170	22000
Normal Cat. B	6.3	3.8	1.6	170	22000
Normal Cat. C	4.3	6.3	0.7	175	22500
Normal Cat. D	3	6.1	0.5	175	22500

4-2 Pore Widening 処理の効果

シュウ酸浴中での陽極酸化により形成される多孔質なアルミナ皮膜をさらに多孔質化させる方法のひとつとして Pore Widening 処理がある。Pore Widening 処理とは、酸（今回は、陽極酸化に用いた酸と同様 4wt% シュウ酸を用いた）に陽極酸化後の基盤を任意の温度、任意の時間浸漬することである。この操作によって、アルミナ皮膜の細孔壁を溶解するため、空隙率を大きくすることができる。そのため、Pore Widening 処理を施した触媒と比較して、水和後の BET 比表面積が大きくなる。従来法で調製した Normal Cat. と Pore Widening 処理を施した PWT Cat. 上での、メタノール水蒸気改質反応の昇温活性試験を行った。両触媒とも反応温度とメタノール転化率の関係を表した曲線はほぼ一致し、初期活性に差異がないことが示された (Fig. 4)。

しかし、これらの触媒をそれぞれ反応温度 300°C とし、メタノール水蒸気改質反応における触媒活性の経時変化を見たところ、反応初期における活性はほぼ同じであるが、時間の経過とともに両者の性能に差が出てきた (Fig. 5)。Normal Cat. では、約 10000 分経過後メタノール転化率は 0.4 程度にまで低下したが、PWT Cat. では劣化の挙動が緩やかに進行し、約 10000 分経過後でも 0.8 程度のメタノール転化率を示した。

劣化の原因は、(1)原料として供給している水蒸気によって触媒担体であるアルミナ皮膜が水和され、銅がアルミナ中に埋れてしまう、もしくは(2)触媒表面からの銅の脱落によるものではないかと推測される。前者の考え方では、PWT Cat. も Normal Cat. と同じような劣化を示すと思われるので、後者の理由が劣化の主な原因ではないかと考えられる。

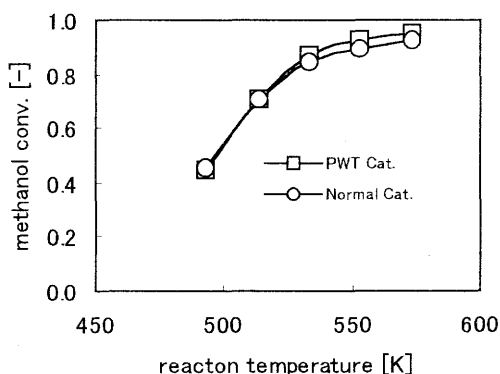


Fig. 4 Initial reactivity of catalyst

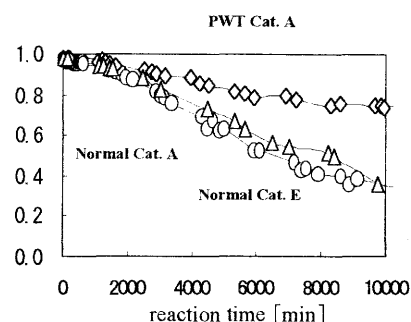


Fig. 5 Changes of catalyst's reactivity

Table 3 Catalytic Properties

	Cu[g/m ²]	Zn[g/m ²]	Cu/Zn	BET[m ² /g]	RF[-]
Normal Cat. E	6.4	3.1	2.1	100	18000
PWT Cat. A	5.4	1.7	3.1	200	25500

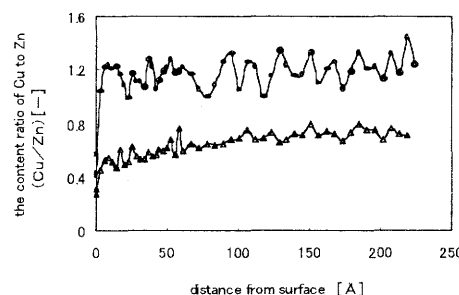


Fig. 6 The content ratio of Cu to Zn (Cu/Zn) [-]

Cat. A の反応前後 XPS による表面組成分析結果から計算した Cu/Zn/Al₂O₃ 触媒の深さ方向の銅・亜鉛の担持比率 (Cu/Zn) を Fig. 6 に示す。触媒表面における銅/亜鉛担持比は、活性試験前では 1.2 であるのに対し、試験後では 0.6 程度であった。原子吸光光度計による銅の担持量は 13.1[g/m²]→9.1[g/m²]、亜鉛の担持量は 3.8[g/m²]→3.5[g/m²]であり、銅が触媒表面上から選択的に脱落していることが示唆された。

また、活性試験前後の触媒表面の SEM 像を見てみると、Normal Cat. では表面に銅あるいは亜鉛と思われる団子状の塊が付着していることが確認できた。PWT Cat. は Pore Widening 処理による細孔径の拡大により、多孔質化したアルミナ皮膜内部にまで銅溶液、亜鉛溶液が浸透しやすくなり、高分散担持されたため凝集されにくく、銅が脱落しづらかったため、劣化の進行が抑制されたものと推測される。

5. 反応速度解析

各種の粒状触媒を用いたメタノールの水蒸気改質反応に関するこれまでの報告例から、その改質反応機構は、Fig. 7 に示したように Langmuir-Hinshelwood 機構に基づき進行するものと考えられている。また、この反応においてメタノールからのアルデヒド基の生成が律速段階であるといわれています。生成物である水素と二酸化炭素の生成量が無視できるほど少ない反応初期、低転化率である場合、反応速度式を Langmuir-Hinshelwood 型の反応速度式として簡略にまとめると(1)式のように表すことが出来る。

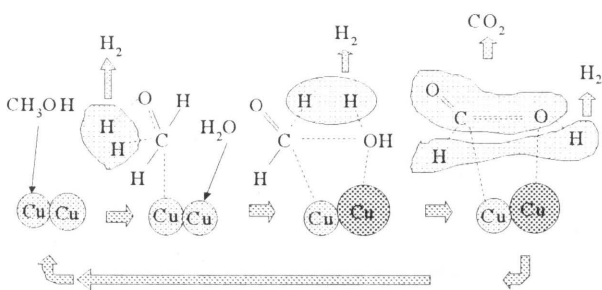


Fig. 7 Mechanism of methanol steam reforming

$$r \doteq \frac{K_1 k_2 p_A}{K_1 p_A + K_3 p_B + 1} \tag{1}$$

微分反応器として実験を行い、各温度における K1、k2、K3 の値を算出し、さらにそれぞれの温度依存性を調べた。アレニウスプロットの結果からメタノールとスチームの吸着平衡定数をあらわす K1、K3、反応速度定数を表す k2 は、それぞれ次のようになった。

$$\left[\begin{array}{l} K_1 = (2.39 \times 10^{-3}) \times \text{EXP} (4.00 \times 10^3 / RT) \\ k_2 = (2.10 \times 10^9) \times \text{EXP} (-4.72 \times 10^4 / RT) \\ K_3 = (4.21 \times 10^{-3}) \times \text{EXP} (2.90 \times 10^3 / RT) \end{array} \right] \tag{2}$$

K₁:メタノール吸着平衡定数 メタノール吸着熱=4.00kJ/mol

k₂:反応速度定数 活性化エネルギー=47.2kJ/mol

K₃:スチーム吸着平衡定数 スチーム吸着熱=2.90kJ/mol

6. 反応器シミュレーション

メタノール水蒸気改質反応を粒状触媒充填型反応器、セレート状管壁型反応器を用いて行ったとき、それぞれに必要な相対的な反応器体積の比較を Aspen Plus((米)Aspen Tech.ver. 10.1)を用いた計算により求めた。粒状触媒充填型反応器の総括伝熱係数 U は 10 [kcal/(hr・m²・K)] であるとし、管壁型反応器ではその構造により異なるが総括伝熱係数 U はプレート状のものからフィン効果をもつ伝熱に有利なセレート構造(セレート状触媒:Fig.8)であるものを考慮し 50~500 [kcal/(hr・m²・K)] とし、計算を行った。U=10, 50, 250 とした時の結果を Fig. 9, 10, 11 に示した。

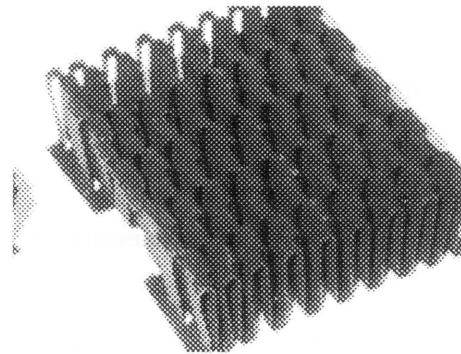


Fig. 8 Serrate type catalyst

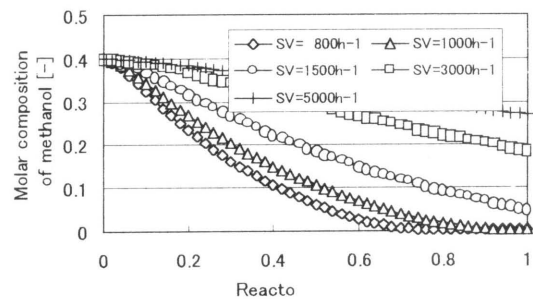


Fig. 9 Simulation results (1)

U=10[kcal/(hr・m²・K)]

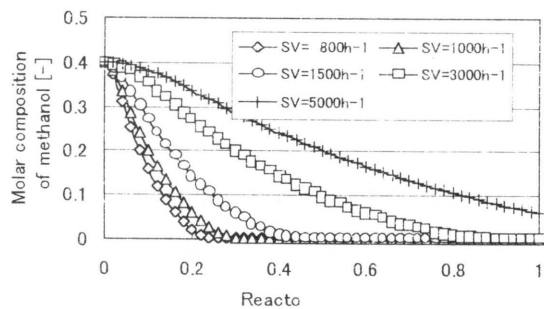


Fig. 10 Simulation results (2)

$$U=50[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$$

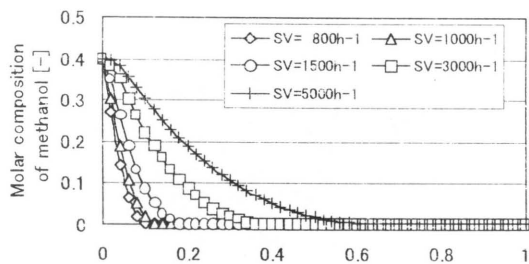


Fig. 11 Simulation results (3)

$$U=250[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$$

それぞれの反応器軸方向における温度分布をみると、粒状触媒充填型反応器($U=10[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$)ではメタノール水蒸気改質反応の特徴でもある大きな吸熱のため反応器入り口において、触媒部の温度が下がってしまうのに対し、セレート状管壁型反応器($U=250[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$)では十分な熱供給がなされ反応が進むことが示唆された。そのため粒状触媒充填型反応器($U=10[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$)では、ある量のメタノールを水蒸気改質によりすべて水素と二酸化炭素に改質するために 1.0m 必要であるのに対し、軸方向と垂直な断面積が同じである場合、(フィンを持たない)プレート状管壁型反応器($U=50[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$)では 0.3m、より複雑な構造を持ち伝熱性の高いセレート状管壁型反応器($U=250[\text{kcal}/(\text{hr}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})]$)ではわずか 0.1m の長さで十分

に改質できるとの計算結果が得られた。

これらの結果から、大きな吸熱を伴うメタノール水蒸気改質反応では、伝熱性の優れたセレート状 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることで粒状触媒を用いた反応器の 1/10 の体積のメタノール改質器が設計できることが示唆された。

7. プレートタイプ触媒改質装置の試作

(株)アルミ表面技術研究所に依頼して Fig. 12 に示すような 2 枚の熱交換型触媒体を重ねて内蔵したメタノール改質反応器を NTT と共同で開発した[2]。

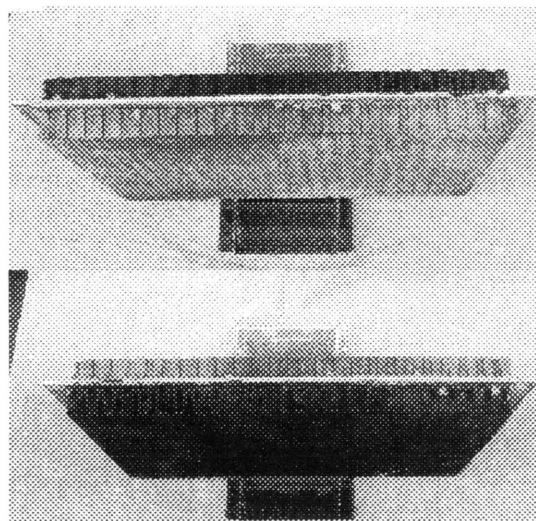


Fig. 12 Heat exchange Type catalysts

触媒の内側の面は $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が担持しており、メタノールの吸熱水蒸気改質反応が起き、外側の触媒面には $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒が担持されており、水素の発熱燃焼反応が進行する。

試作した熱交換型改質器の概観を Fig. 13 に示す。この反応器を使用して、伝熱性能と触媒活性を調べている。今のところ、充填層型改質反応器に比較して、総括伝熱係数で 13.5 倍の値、装置サイズで 1/10 になる見込みのデータが得られており、プレート型触媒反応器の伝熱性の良さやコンパクト性が実証されている。今後、より小型化と高性能化の努力とともに量産化の検討を行う予定である。

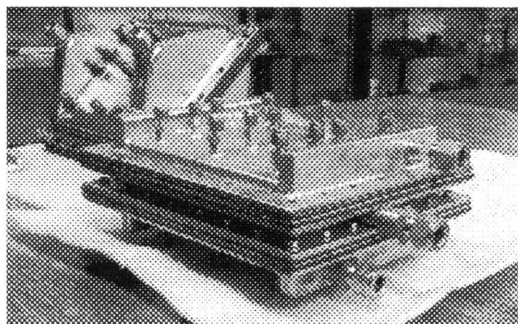


Fig. 13 Developed reformer with plat-type catalysts.

8. まとめ

- 1) 銅担持量がある一定量より少ない触媒は初期活性が低だけでなく、また劣化もしやすい事がわかった。
- 2) 多孔質化した担体の孔壁を酸により溶解させる Pore Widening 処理を施し、触媒を調製することで触媒劣化を抑制することができた。
- 3) プレート状 Cu/Zn/Al₂O₃触媒上におけるメタノール水蒸気改質反応は、Langmuir-Hinshelwood 機構に従うとして反応速度式を求めた
- 4) 反応器ミュレーションによりプレート状管壁型反応器は粒状触媒充填型反応器の 1/10 の体積とすることができ、非常にコンパクトな反応器を設計することができることが示唆された。
- 5) プレート熱交換型触媒を内蔵したメタノールの改質反応装置を試作し、従来の充填層反応器の 13.5 倍の総括伝熱係数を有することが示された。

参考文献

1. 亀山, 水素エネルギーシステム, 20, 1-2 (1995)
2. T.Take, M.Tomura, T.Yachi, C.Kiyohara, T.Ishino and H.Kameyama: "Cu-Zn/Al₂O₃/Al-Plate Catalyst for a Methanol Reformer," 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, Portland, U.S.A., pp.413-416,2000.