

# 膜型反応器を用いるCH<sub>4</sub>からの新しいH<sub>2</sub>製造改質プロセス

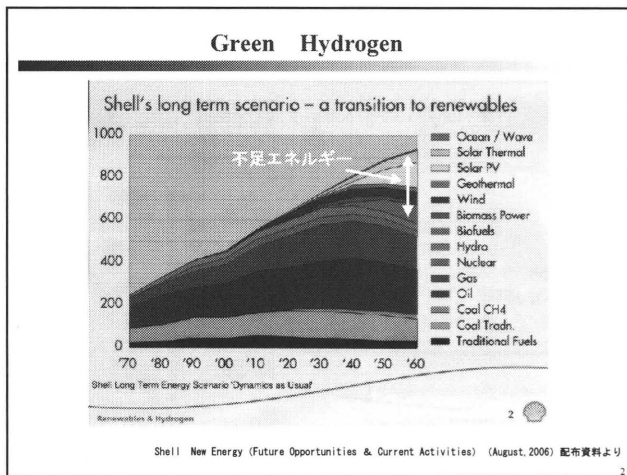
石原達己

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

E-mail:ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp  
 URL:http://post.cstf.kyushu-u.ac.jp/~ishihara-lab/



1



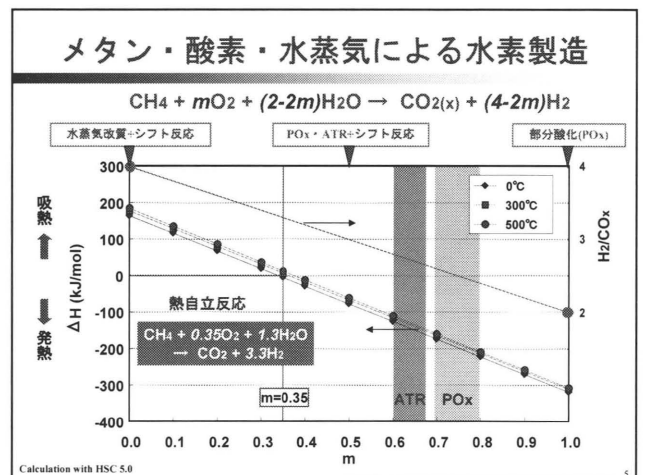
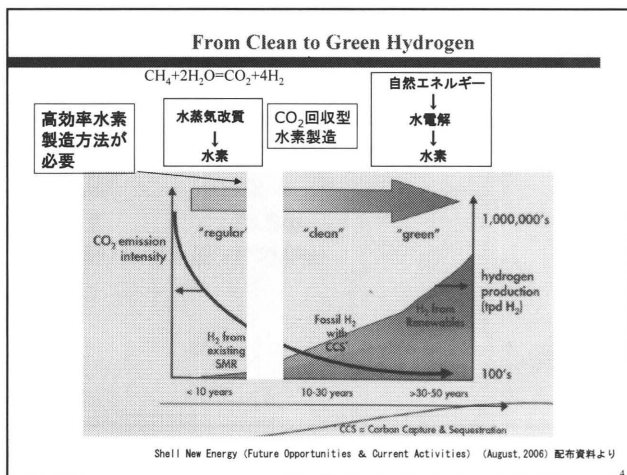
### 研究の背景

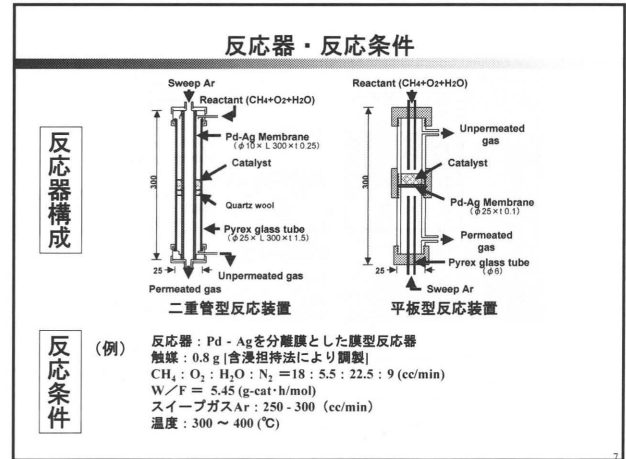
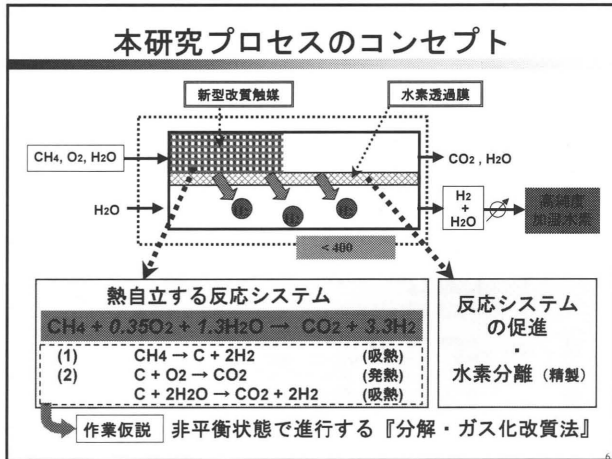
PEFC要求 → 高純度・加湿水素

省エネ要求 → 少ないエネルギー消費での水素製造

廃熱の有効活用 (低温域作動)

部分酸化法 (POx), 自己熱改質法 (ATR), メンブレン反応器による水蒸気改質法などの様々な検討がなされている



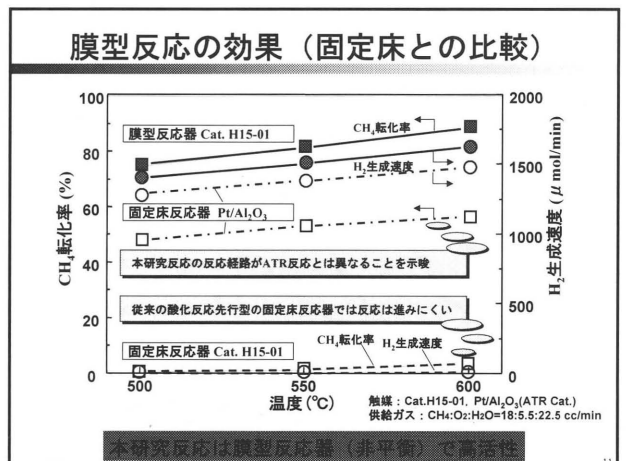
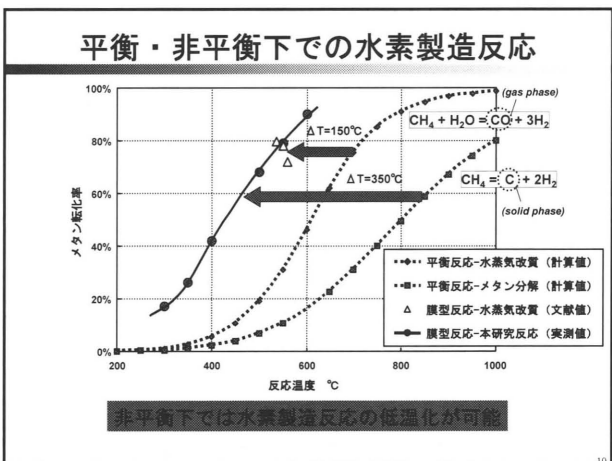
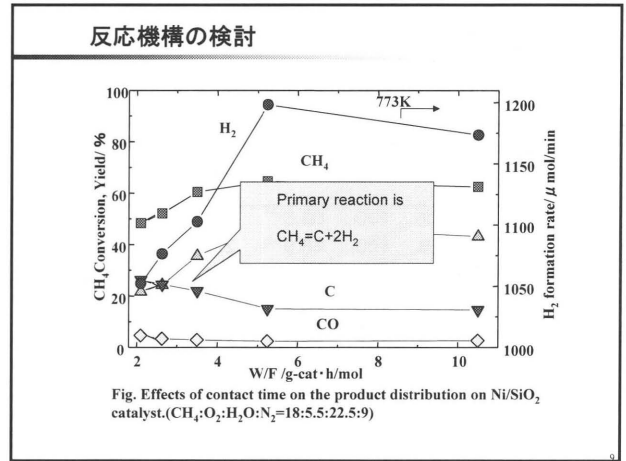


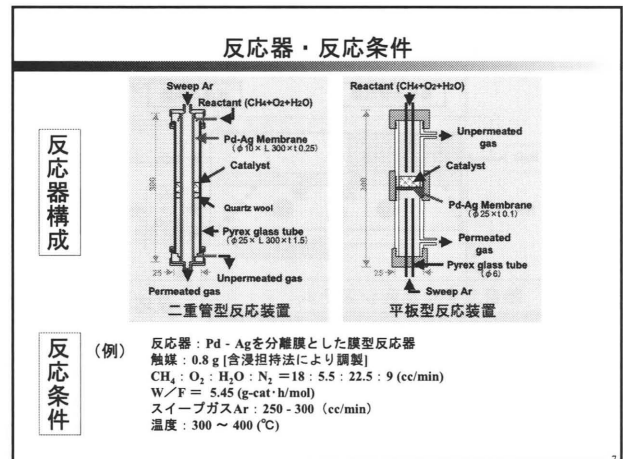
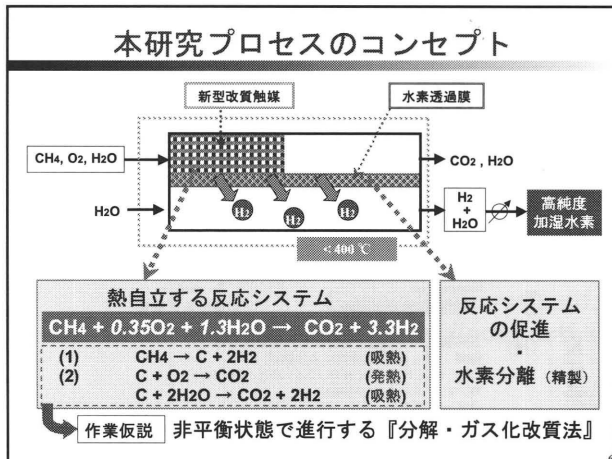
### 種々のNi系触媒によるCH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O反応

Table CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reaction on various oxides supported Ni catalyst at 773 K.

Catalyst	Conversion/%			Yield/%			H <sub>2</sub> formation rate / μmol/min
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C		
Ni/SiO <sub>2</sub>	60.2	100	50.8	2.3	7.1	1298.9	
Ni/SiO <sub>2</sub> *	56.9	100	46.9	2.4	7.6	1210.8	
Ni/SiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	54.3	100	44.4	2.4	7.5	1225.7	
Ni/TiO <sub>2</sub>	43.4	100	26.6	2.5	14.3	1175.0	
Ni/MnO <sub>2</sub>	42.3	100	22.4	3.6	16.3	1138.1	
Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	37.5	100	21.3	2.8	13.4	1205.7	
Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.5	100	15.2	2.5	12.8	1028.4	
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.6	100	11.3	4.6	11.7	571.8	

\* High Surface area



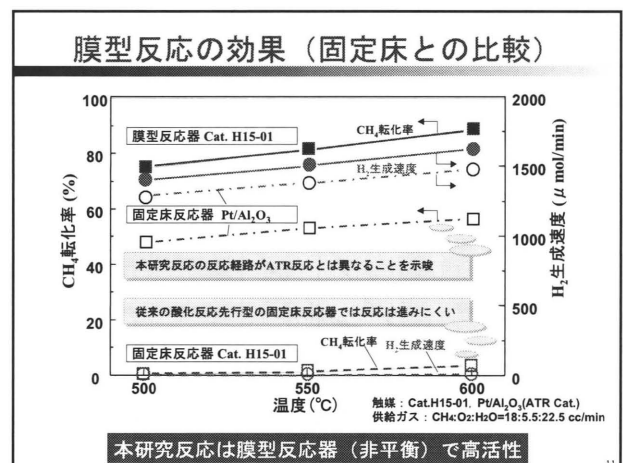
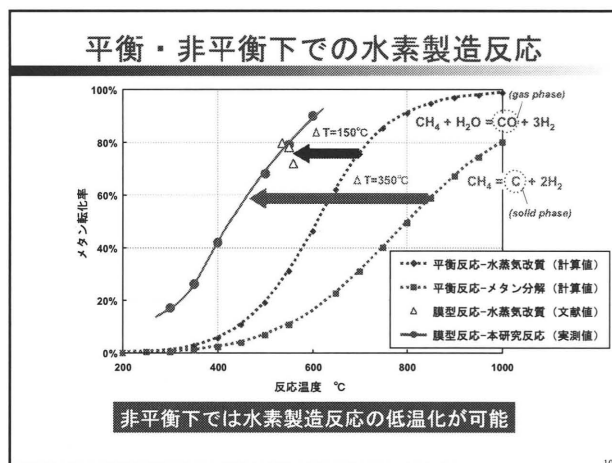
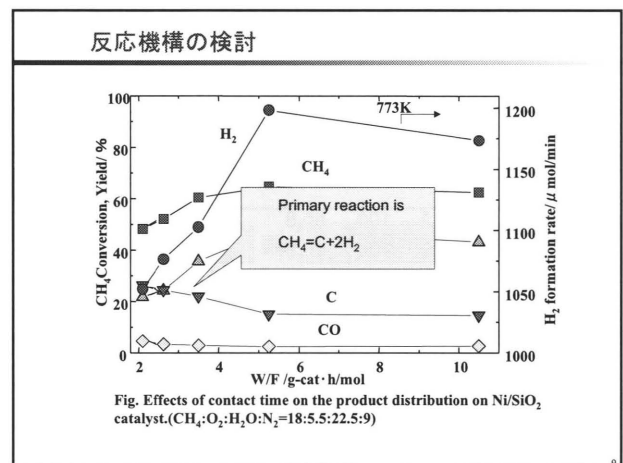


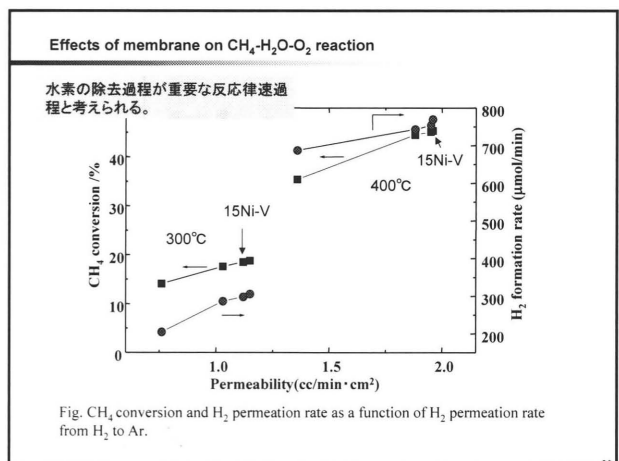
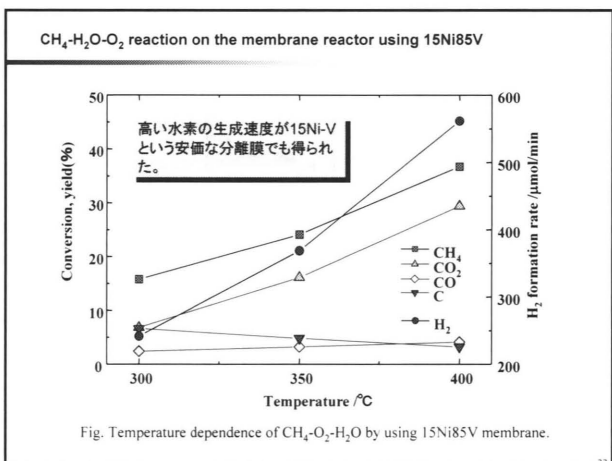
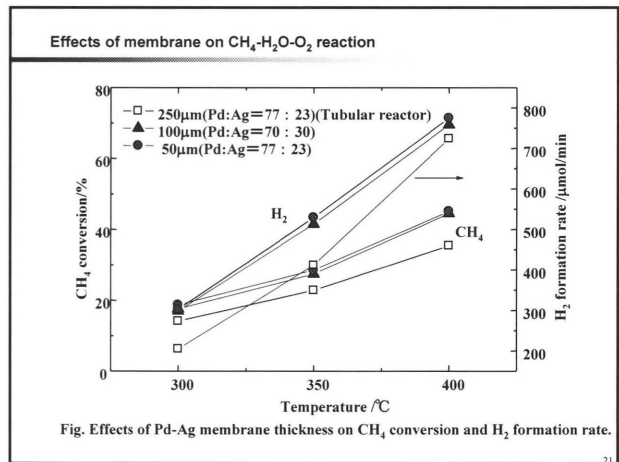
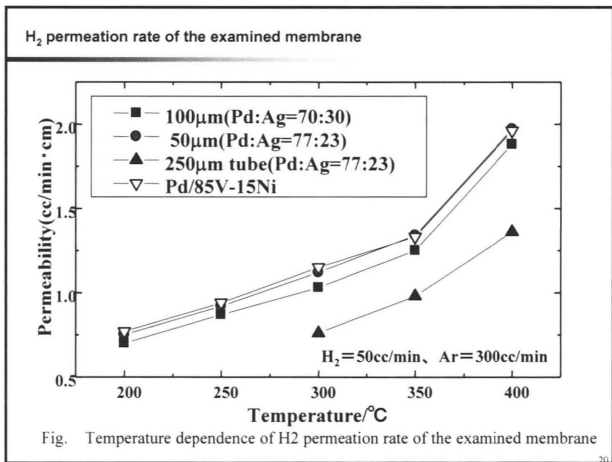
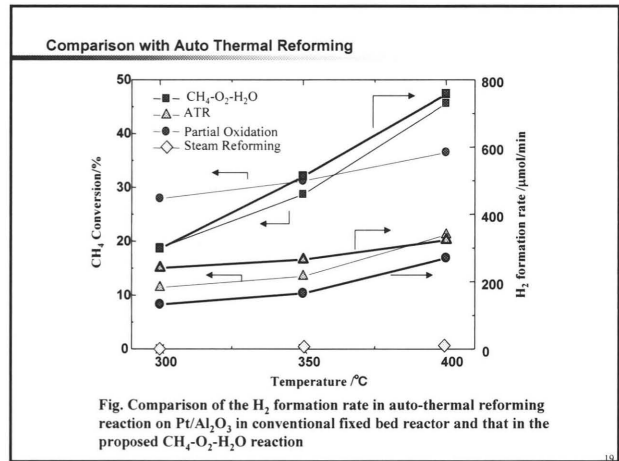
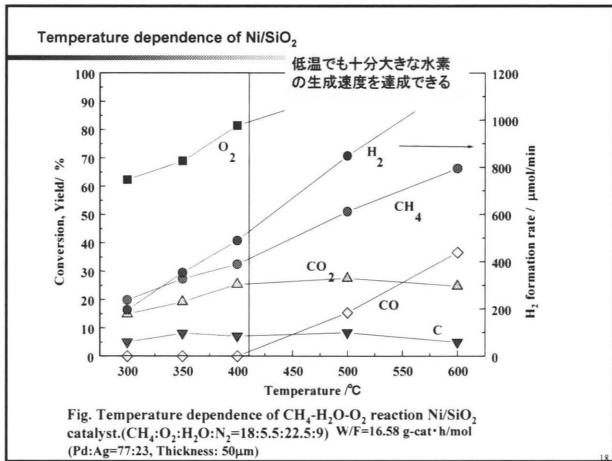
### 種々のNi系触媒によるCH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O反応

Table CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reaction on various oxides supported Ni catalyst at 773 K.

Catalyst	Conversion/%		Yield /%			H <sub>2</sub> formation rate mol/min
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C	
Ni/SiO <sub>2</sub>	60.2	100	50.8	2.3	7.1	1298.9
Ni/SiO <sub>2</sub> *	56.9	100	46.9	2.4	7.6	1210.8
Ni/SiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	54.3	100	44.4	2.4	7.5	1225.7
Ni/TiO <sub>2</sub>	43.4	100	26.6	2.5	14.3	1175.0
Ni/MnO <sub>2</sub>	42.3	100	22.4	3.6	16.3	1138.1
Ni/SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	37.5	100	21.3	2.8	13.4	1205.7
Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30.5	100	15.2	2.5	12.8	1028.4
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.6	100	11.3	4.6	11.7	571.8

\* High Surface area



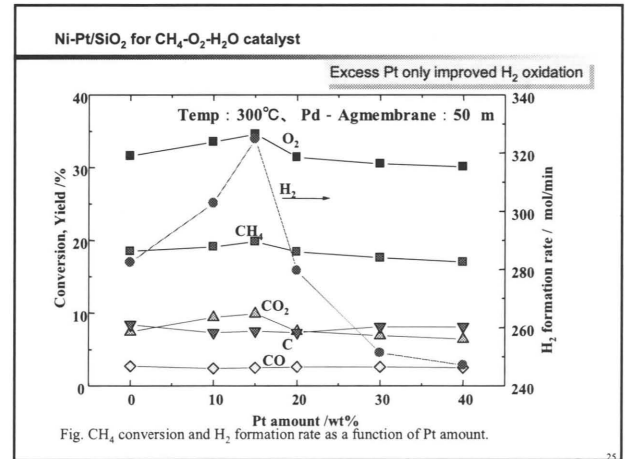


**Effects of additives on the H<sub>2</sub> formation rate**

Table Effects of additives on the CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reaction at 400°C.

Catalyst	CH <sub>4</sub> Conv. (%)	O <sub>2</sub> Conv. (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	C (%)	H <sub>2</sub> formation (mol/min)
Ni/SiO <sub>2</sub>	44.5	50.1	36.1	4.5	3.9	742.8
Ni-Pt/SiO <sub>2</sub>	45.6	50.8	37.6	4.2	3.6	758.1
Ni-Pd/SiO <sub>2</sub>	45.3	49.7	37.4	4.3	3.6	752.1
Ni-Ru/SiO <sub>2</sub>	41.3	46.5	33.4	4.2	3.7	711.5
Ni-Fe/SiO <sub>2</sub>	38.6	43.8	31.2	4.6	2.8	705.7
Ni-Ir/SiO <sub>2</sub>	38.2	43.4	29.9	4.3	4.0	694.7
Ni-Rh/SiO <sub>2</sub>	36.3	41.2	28.6	4.1	3.6	683.5
Ni-Co/SiO <sub>2</sub>	35.7	40.6	27.5	4.2	3.8	667.9
Ni-Cu/SiO <sub>2</sub>	35.2	39.8	27.2	4.1	3.9	661.2
Fe-Pd/SiO <sub>2</sub>	21.9	25.7	18.4	1.4	2.1	327.6
Fe-Co/SiO <sub>2</sub>	18.7	21.6	15.3	1.3	2.2	276.4
Ni/SiO <sub>2</sub> (High BET area)	43.5	47.4	35.5	4.4	3.6	724.7
Ni/ZSM-5	24.6	29.8	18.4	2.3	3.9	352.8
Ni-Pt-Fe/SiO <sub>2</sub>	39.8	44.3	33.3	4.1	2.4	709.5

Additives : 10wt%, Catalyst=1.5 g Pd-Agmembrane : 50 m

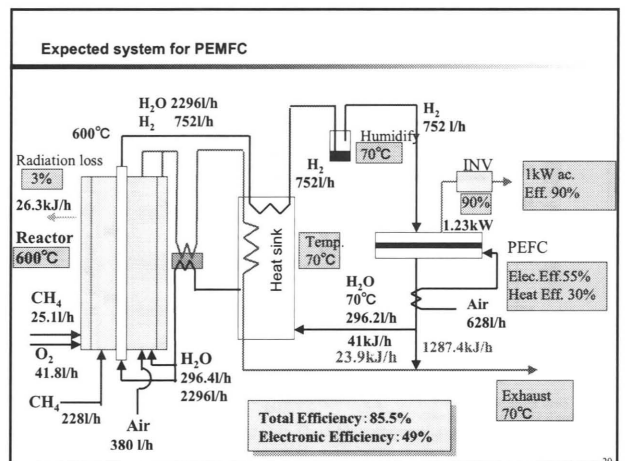
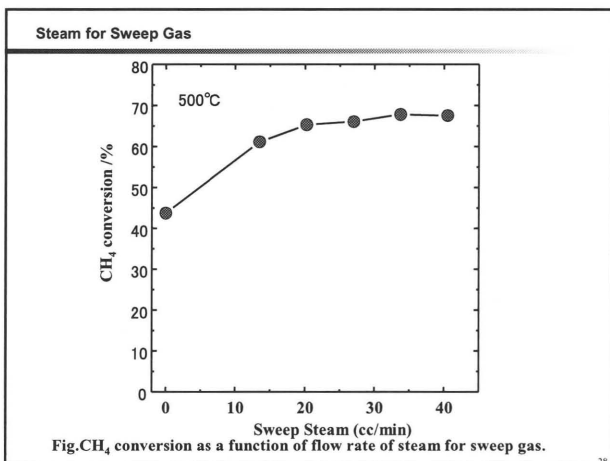
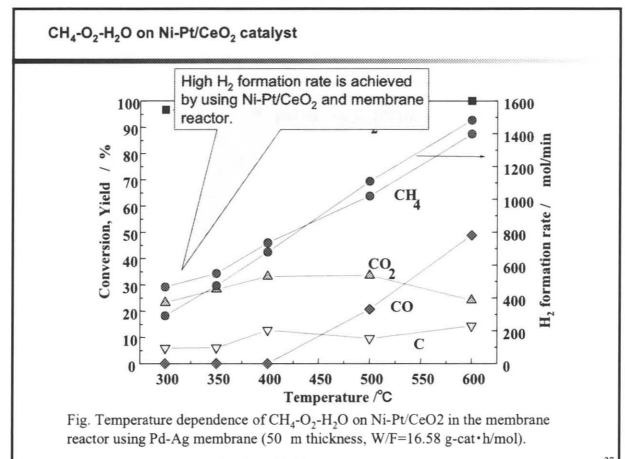


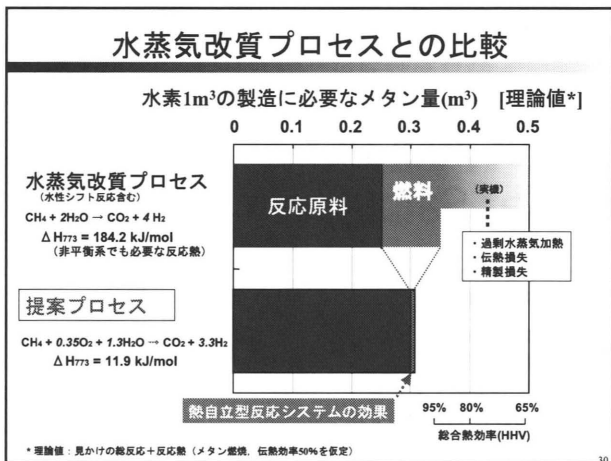
**Effects of Support Oxide on CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Table effects of support oxide on CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reaction at 400°C.

Catalyst	CH <sub>4</sub> Conv. (%)	O <sub>2</sub> Conv. (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO (%)	C (%)	H <sub>2</sub> formation (mol/min)
Ni/CeO <sub>2</sub>	46.1	51.7	37.4	4.4	4.3	762.4
Ni/SiO <sub>2</sub>	44.5	50.1	36.1	4.5	3.9	742.8
Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	44.2	49.3	35.9	4.3	4.0	710.3
Ni/SiO <sub>2</sub> (High BET area)	43.5	47.2	35.5	4.4	3.6	724.8
Ni/CeO <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.8	45.8	34.9	4.0	3.9	721.5
Ni/ZSM-5	24.6	27.6	18.4	2.3	3.9	352.8

Pd-Ag membrane : 50 m





- ### まとめ
- 1) 水素社会のためには少ないエネルギーで水素を得ることが可能なプロセスの開発は重要であり、究極のグリーン水素製造までの中間プロセスとして、CH<sub>4</sub>分解から反応を開始する反応が注目される。  
 $CH_4 + 0.35O_2 + 1.3H_2O \rightarrow CO_2 + 3.3H_2$   
 最適化された反応条件は  $P_{CH_4} = 0.33 \text{ atm}$ ,  $P_{H_2O} = 0.44 \text{ atm}$ ,  $P_{O_2} = 0.15 \text{ atm}$  であった。
  - 2) 膜型反応器を用いることで、水素の分離も自動的に達成でき、水素の製造方法として、興味あるプロセスとなることがわかった。
  - 3) 本研究で、Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒がCH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 反応に高活性であり、300°Cという温和な条件でも水素を合成可能である。
  - 4) 反応は水素の引き抜き反応が律速であり、低温での水素引き抜き能の向上により、さらに活性の向上が期待できる。
  - 5) 反応素過程を制御することで、従来に無く高効率な反応を進行することが可能である。