

特別寄稿 3

炭化水素改質用のメタルハニカム型構造体触媒の開発と次世代型コンパクト水素製造器への適用

静岡大学 工学部 物質工学科 教授 福原 長寿



1. はじめに

現在水素は、工業的には固体触媒充填型反応システムを採用した炭化水素(メタンやナフサ)の水蒸気改質プロセスで主に製造されているが、この改質反応が比較的大きな吸熱を伴う反応(メタン原料の場合 $\Delta H_{298.2}^{\theta} = 205.8$ kJ/mol)であることから、800~950℃の多大な熱エネルギーの供給と消費、そして大量のCO₂排出を伴って運転されている。そのため、環境に対する負荷の低減はもとより、将来の水素化社会の到来を見据えた水素需要量の増大やオンサイト型やオンボード型の水素供給システムに対応するためには、製造プロセスの大幅なシステム改善が必要となる。具体的には、(1)改質反応場への効率的な熱エネルギーの供給、(2)CO₂排出量の削減、(3)装置のコンパクト化、(4)運転条件の変化に対する迅速な応答性、(5)装置のスタートアップの迅速化などの実現である。しかし、現行の水蒸気改質システムが触媒充填型反応システムを採用している限り、これらの要望に応えることは難しい。それは、図1(a)に示すように、触媒充填型反応システムの場合は反応器壁面上の境界膜内における伝熱抵抗が大きく、かつ触媒層内の伝熱形態が流体間の対流伝熱のために熱効率が悪く、また触媒層内の圧力損失も大きく、負荷変動時やスタートアップ時の応答性が鈍いためである。また、熱効率の悪さは装置の加熱部スペース(バーナー火炎や電気炉)の十分な確保を要求し、装置のコンパクト化を妨げ、オンサイト化やオンボード化への制限をもたらす。

先の要望に応える水素製造プロセスを開発するためには、反応システムを根本的に刷新した新しい改質器の開発が望まれる。

充填型反応システムのこのような問題を解決する触媒反応システムとして、反応場と伝熱面を一体化した構造体触媒反応システムがある。この反応システムは、図1(b)にその概略を示すように、反応器壁面などの金属面上にプレート状の構造体触媒層を創製することで境界膜内の伝熱抵抗を回避しつつ、熱効率性の高い伝導伝熱によって熱エネルギーの交換を効率的に行なうものである。しかも、反応器内には触媒を充填しないために内部の熱容量や圧力損失は充填型反応器よりもはるかに小さく、スタートアップ時や運転操作時の負荷変動に対して迅速な応答性を示

すことが期待できる。装置のコンパクト化も可能であり、オンサイト化やオンボード化にも対応できる。先の要望に充分に応える触媒反応システムである。

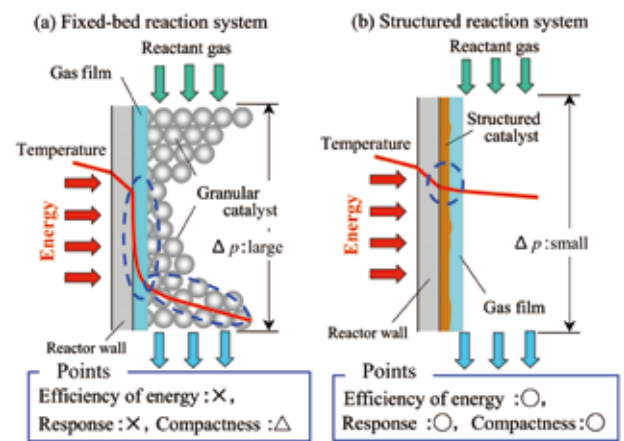


図1 System feature comparison between (a) fixed-bed reaction system and (b) structured reaction system. (Endothermic reaction)

本稿では、このような利点を有する構造体触媒反応システムで炭化水素の水蒸気改質器を構築することに関した著者の研究成果を中心に紹介する。具体的には、構造体触媒改質器用の構造体触媒の創製とその炭化水素(メタン)の改質特性、オンサイト・オンボード型を想定した構造体触媒改質器の数値シミュレーションによる特性評価、そしてこの構造体触媒改質器の応用・展開を意図した触媒燃焼加熱型改質システムを取り上げる。

2. メタン改質用構造体触媒の創製とその改質特性

構造体触媒反応システムの構築における一つのポイントは、金属面上にプレート状の触媒成分をどのようにして創出するかである。これまでに Wash coat 法やディップ法、圧着法、溶射法などが試みられている。いずれの方法でも、触媒性能を十分に発揮させるために付着表面積を大きくすることや、活性を高める触媒化学的な工夫、そして強い付着強度が求められるので、最適な調製条件の探索が必要である。ここでは、著者がプレート型触媒の創製に関するこれまでの知見を生かして開発した新しい触媒調製法、具

体的には無電解めっき技術^{1,5)}とゾル-ゲル法とを組み合わせた調製法について紹介する。

手順は次の通りである。基材として図2に示すようなステンレス製メタルハニカム材(20Cr-5Al系ステンレス材、セル密度100cps、フィン厚み100 μ m、外径20mm ϕ 、長さ45mm、見かけ表面積180cm²)を用い、初めに塩酸水溶液で基材表面を活性化処理した後、この基材上にアルミニウムゾルを塗布して乾燥と焼成処理を施す。この工程を三回繰り返すことでAl₂O₃層を基材上に形成した。次に、パラジウムの感応化処理を行なった後、ニッケルの無電解めっきを行ない、基材上にNi成分を析出してNi/Al₂O₃系構造体触媒を調製した。なお、ニッケルめっき浴中に加える還元剤には、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)やトリメチルアミンボラン((CH₃)₂NBH₃)、次亜リン酸ナトリウム(NaPH₂O₂·H₂O)などを用いた。



図2 Metal honeycomb substrate for the structured catalyst.

図3は、この方法で調製した構造体触媒(還元剤:トリメチルアミンボラン)のハニカムフィン部分の断面SEM写真と、SEM写真中の白線で囲んだ部分をEDX分析装置によって元素分析した結果である。図から、ステンレスフィン基材上に密着性よく触媒成分が2~3 μ mの厚みで付着しており、それがアルミニウム成分とニッケル成分で構成されていることがわかる。開発した触媒調製法によってハニカム型ステンレス基材上にNi/Al系の構造体触媒が創出できたことがわかる。なお、この触媒成分は改質反応後も安定して基材上に固定されたままであり、強固な付着強度を保持することを確認している。

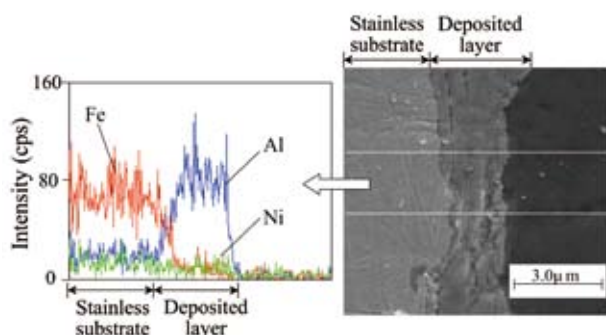


図3 SEM photograph and elemental profile of a cross-section of the prepared catalyst.

図4は、調製したNi系構造体触媒のメタンの水蒸気改質特性について、ニッケルめっき時に使用する還元剤の種類の違いによって示したものである。ここで、調製したハニカム型触媒の改質性能は常圧流通式反応装置を用いて評価しており、反応前の水素還元処理(100ml/min, 600 $^{\circ}$ C, 1h)後に、メタンの供給量: 1.7×10^{-3} mol/min, S/C(水蒸気/炭素)比: 2、原料(メタン+水蒸気)分圧0.8atm(N₂バランス)の反応条件とした。転化率の図をみると、使用する還元剤によってメタン活性に違いはあるものの、今回調製したハニカム型構造体触媒はいずれも高い改質活性を示すことがわかる。特に、水素化ホウ素ナトリウムを用いて調製した触媒は平衡転化率に達する活性を低温側から示しており、水素生成量も650 $^{\circ}$ Cで120ml/minを超える値である。生成物の選択率も、平衡組成にほぼ沿ったCOとCO₂生成を示しており、かなり高性能なメタン改質触媒であることが判断される。

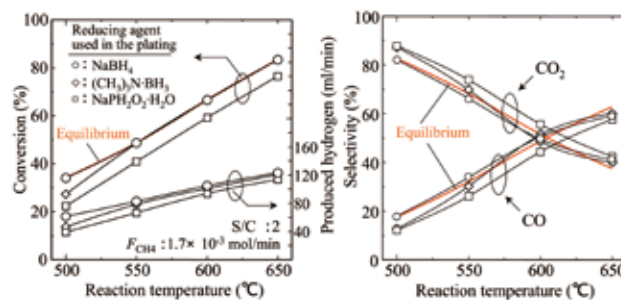


図4 Methane reforming property of the structured catalyst prepared by sol-gel method combined with electroless plating using various reducing agents.

めっき時に使用する還元剤の違いによって図4に示すような活性の違いが生じた理由としては、還元剤のアノード酸化時に放出する電子の状態が各還元剤によって異なり⁶⁾、そのためニッケルイオンのカソード還元析出の状態が異なり、基材表面上に形成するめっき物の組成や構造状態が変化したことが一つの要因として考えられる。表1は、EDX分析で求めた各構造体触媒表面の元素分析の結果である。表から、還元剤の違いによって析出物表層の組成分布が大きく異なっていることがわかる。すなわち、次亜リン酸ナトリウムを用いて調製した場合はNi成分がかなり多く、Al成分やO成分は比較的少ない。一方、トリメチルアミンボランを用いて調製した場合は、逆にNi成分は少なく、Al成分やO成分が多い。そして、水素化ホウ素ナトリウムを用いて調製した場合は、いずれの成分もその中間的な存在割合であり、Ni, Al, O成分がそれぞれ約20~55wt%で存在している。金属担持酸化物触媒上でのメタンの水蒸気改質反応は、一般的には金属上に吸着したメタンと酸化物上で生成した表面ヒドロキシル基によるLangmuir-Hinshelwood(L-H)機構で進行することが報告されている^{7,8)}。水素化ホウ素ナトリウムで調製した触媒は、Ni, Al, Oのいずれかの成分が偏って存在すること

がないために、L-H 機構による改質反応が効率的に進行することが推論される。今後、めっき層の成分組成とメタン活性や選択性との相関性についてさらに詳しく検討する必要がある。

表 1 EDX analyses on surface of various structured catalyst prepared by electroless plating.

Reducing agent used in nickel plating bath	Mass concentration (wt%)			
	Ni	Al	O	Others
NaBH ₄	23.2	19.2	54.7	2.9
(CH ₃) ₃ N·BH ₃	2.2	27.8	64.8	5.2
NaPH ₂ O ₂	86.5	0.3	0.8	12.4

図 5 は、水素化ホウ素ナトリウムを用いて調製した Ni 系構造体触媒によるメタンの水蒸気改質において、メタン供給量の変化が改質特性に及ぼす影響を示したものである。図をみると、メタン供給量が 3.7×10^{-3} と 5.4×10^{-3} mol/min では低温側で転化率が若干低下するものの、それ以外の反応温度においては転化率と生成物組成はほぼ平衡値に沿った値となっている。調製した触媒はかなりのメタン処理能力を有し、水素生成量も十分に多いことがわかる。さすがに 7.5×10^{-3} mol/min のメタン供給量の場合には転化率が平衡値をかなり下回るが、この時の原料供給の線速度が約 3.3cm/s であることを考えると、この場合は物質拡散の影響が表れているものと考えられる。むしろ線速度が約 2.4cm/s である供給量 5.4×10^{-3} mol/min の場合でも平衡転化率に近い性能を示したことは、今回調製した Ni 系構造体触媒のメタン改質機能の高さを判断させる。

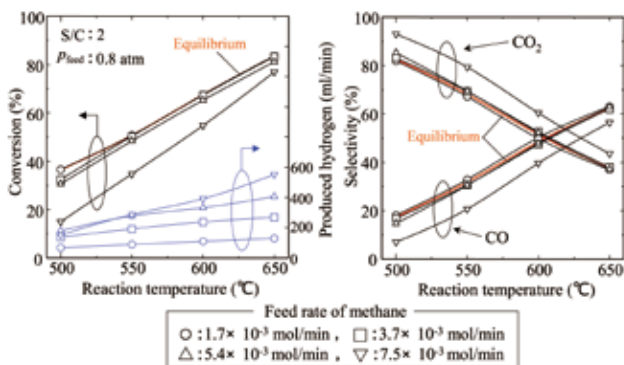


図 5 Effect of methane feed rate on reforming performance of the structured catalyst.

図 6 は、調製した Ni 系構造体触媒（還元剤：水素化ホウ素ナトリウム）によるメタンの水蒸気改質活性の経時変化を調べたものである。反応温度は 650°C、S/C:2 である。図から、反応開始後 120h 経過したあともメタン転化率や水素生成量、CO と CO₂ 生成の選択率には大きな変化が見られない。120h 後に一度反応を停止し、その後再び装置を立ち上げ触媒の還元処理を施した後、今度は S/C:

1 で経時変化を調べた。より厳しい S/C 下であるにもかかわらず、24h 経過しても触媒の性能劣化は見られない。通常の Ni/Al₂O₃ 系粒状触媒上でのメタンの改質反応では炭素析出による活性劣化が激しく、S/C:1 の場合はわずか数時間で触媒が失活することが報告されている⁹⁾。同じ触媒成分を有するこの Ni 系構造体触媒が、約 140h の短い耐久試験ではあるが、高い活性を維持したままこのように安定した特性を示したことは触媒化学的に興味深い。現時点ではこの理由について検討中であるが、無電解めっき法とゾルゲル法の組み合わせ技術が関係していることが推定されている。

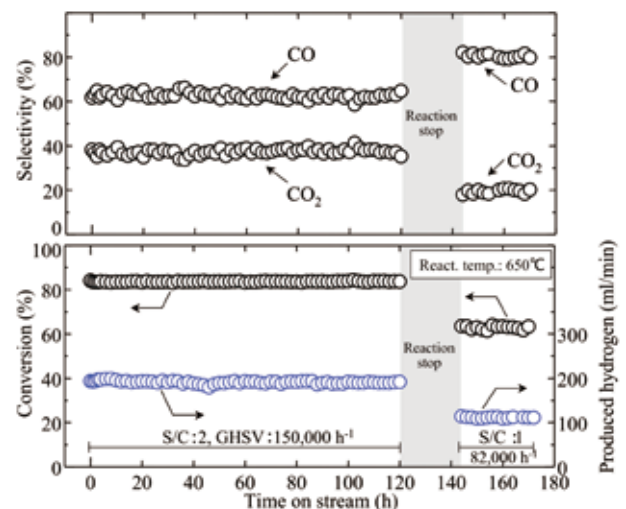


図 6 Durability performance of the prepared honeycomb catalyst.

3. 構造体触媒反応システムのシミュレーション解析

前節で示したように、ゾルゲル法と無電解めっき法との組み合わせは、メタンの水蒸気改質反応に対して高性能な Ni 系構造体触媒を調製することを可能にする。今回開発したこの方法は、ゾルゲル法ではアルコキド溶液の金属種を変えることで、そして無電解めっき法ではめっき液中の金属イオンと還元剤の種類を変えることで、他の炭化水素種を原料とする改質反応に活性な構造体触媒を提供する。そこで次に、そのような改質活性な触媒を装備した構造体型改質器を想定し、改質反応に対する反応器の動作特性を数値シミュレーションで理論的に評価し¹¹⁾、オンボード・オンサイト型改質器の設計指針を図った。

図 7 は、解析した構造体型改質反応器の基本構造を示したものである。改質器は、内部金属面が触媒化された矩形流路（長さ:0.1m、幅:0.1m、流路高さ δ :5mm）内を原料ガスが流れ、壁面を隔ててその流路を両側から挟んだ同形状の通路内を熱媒体が流れることで、反応側の触媒壁面上で反応が進行するシステムである。このシステムに対して、現象の本質を損なわない程度の簡単な仮定をおき、反応側流路内の物質収支式と熱収支式、そして反応器の入口初期条件と境界条件をもとに、同時反復法によって転化率と反応温度に関する数値解を求めた。ま

た、構造体型改質反応器との比較のために触媒充填型反応器に関する解析も行なったが、円筒形の反応管(長さ: 0.1m、直径: 20mm)を想定し、2次元の均一層モデルから導出された一般的な式と通常の境界条件¹⁰⁾を用い、構造体型改質反応器と同様の計算手段で数値解を求めた。反応は、メタンの水蒸気改質反応($\Delta H_{973} = 224.6$ kJ/mol)である。原料ガスの組成は、 $p_{\text{CH}_4} = 0.49$ atm、 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.49$ atm、 $p_{\text{H}_2} = 0.02$ atmである。なお、メタン改質反応の速度式は文献記載のもの¹²⁾であるが、構造体型改質器の解析では文献に記載されているデータをもとに、反応速度式を触媒面積基準に換算している。

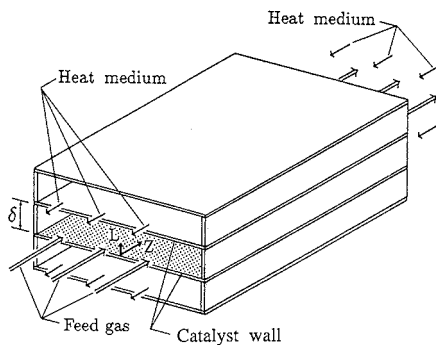


図7 Schematic diagram of the analyzed structured methane-reformer.

図8は、メタンの水蒸気改質反応において、構造体型改質器と触媒充填型改質器に同じ供給量で原料ガスを送入したときの定常状態における反応器内のメタン転化率と温度分布の断面平均である。いずれの改質器も、原料供給速度は 1.0×10^{-2} mol/min、設定反応温度は 973.2K である。図をみると、メタンの水蒸気改質反応が大きな吸熱を伴う反応であることから、充填型改質器では入口付近で反応器内温度が大きく減少しており、出口においても設定温度の 973K まで回復しておらず、触媒層への熱エネルギーの供給が不足している。一方、構造体型改質器では充填層改質器のような温度低下はみられず、全体的にほぼ設定温度に近い分布となっている。すなわち、構造体型改質器がきわめて効率的に反応場に熱エネルギーを供給している。そのため、少ない触媒量であるにもかかわらず、反応器出口の転化率は充填型反応器とほぼ同じ値となっている。このときの両改質器内の温度分布を断面方向の等高線図で表わしたものが図9である。充填型改質器では全体的に改質器壁面から中心に向けて温度は減少しており、特に入口からの距離約 10% における改質器の中心部分が最も低く、管内は伝熱律速の状態である。一方、構造体型改質器は、流路高さ方向に対してほぼ均一な温度分布であり、温度の減少幅も全体的に小さく、反応器内は安定した温度分布を示している。構造体型改質器のこのような分布は、反応場である壁面触媒層への熱エネルギーの供給が伝導伝熱によって速やかに行なわれ、そのために構造体型改質器は熱的な優位性を確実に保持することを示している。

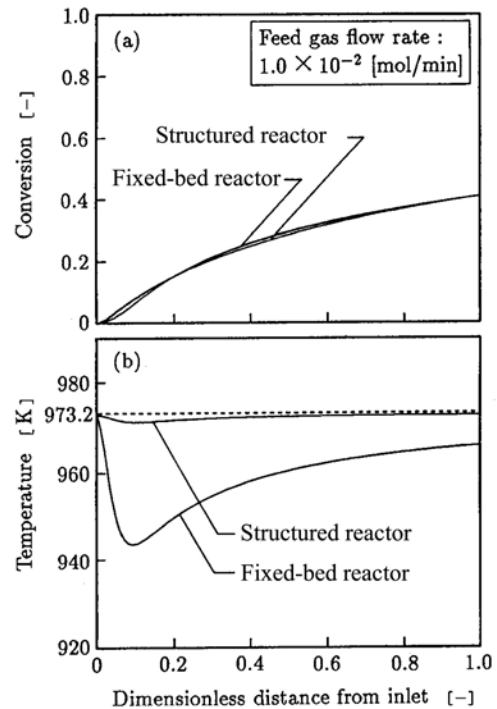


図8 Profiles of (a) conversion and (b) temperature of the structured reactor and a fixed-bed reactor.

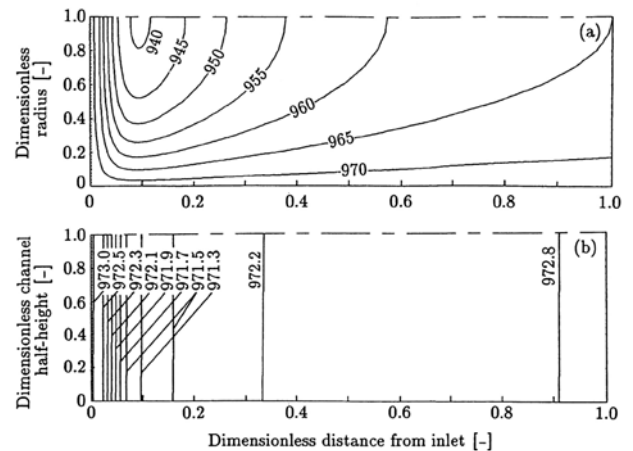


図9 Contour profiles of temperature in (a) a fixed-bed reactor and (b) the structured reactor. The numbers in figure show temperature K.

反応原料の供給量の急激な変化に対するそれぞれの改質器の応答特性について検討した結果が図10と図11である。図10は充填型改質器による、また図11は構造体型改質器によるメタンの水蒸気改質反応において、ともに原料ガスの供給量を 1.0×10^{-2} mol/min から 5.0×10^{-2} mol/min へ瞬間的に5倍に増加させたときの転化率と器内温度の断面平均の経時変化である。設定の反応温度は 973.2K である。図をみると、充填型改質器では転化率が流量変化の瞬間から1秒後までに大きく変化しているが、改質器内の温度分布はゆっくり変化しており、480秒後ようやく定常状態に達している。一方、構造体型改質器では原料供給量の変化から0.8秒後には器内の温度が定常

状態に達している。転化率分布の経時変化も温度分布と対応して 0.8 秒後には定常状態に達しており、構造体改質器は非常に応答性のよい改質器であることがわかる。さらに、このような構造体改質器の迅速な応答性は、反応原料の供給量の変化だけではなく、改質器の立ち上げに関するシミュレーションにおいてもみられた。構造体改質器の採用は、反応システム的大幅な省エネルギー化と容易で安定した運転操作性をもたらすことや、オンボード型やオンサイト型水素製造器としての有効性がこれらの結果から判断される。

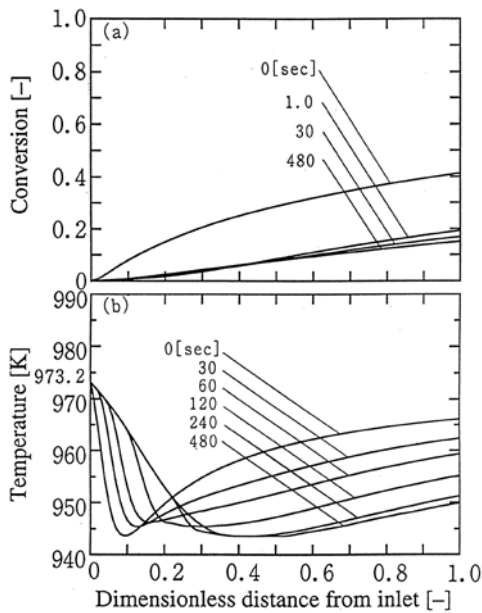


図 10 Dynamic profiles of (a) conversion and (b) temperature in a fixed-bed reactor.

The numbers in figure show transition time.

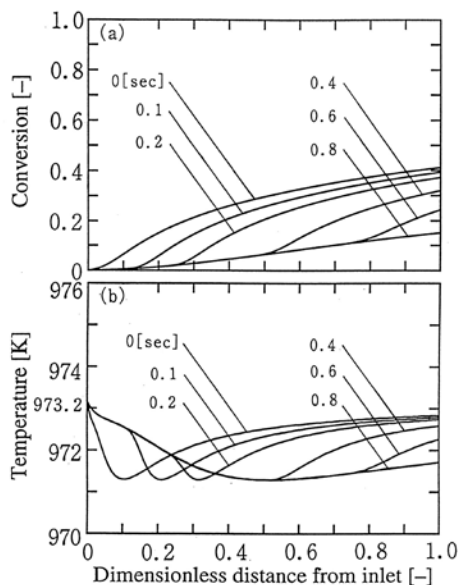


図 11 Dynamic profiles of (a) conversion and (b) temperature in the structured reactor.

The numbers in figure show transition time.

4. 触媒燃焼を改質場に組み込んだコンパクト型改質器

伝導伝熱による高い熱交換性をもった構造体触媒反応システムの特徴をさらに生かし、例えば図 12 のように、改質のための熱エネルギーを壁を隔てて反対側から触媒燃焼反応によって供給することで、加熱部スペースの小さなコンパクト型改質器になる。加えて、この方式は迅速な反応場の昇温や温度変動への素早い追従性を実現し、オンサイト化やオンボード化に向けて一層の利点を改質器に提供する。構築のポイントは、壁を隔ててそれぞれの反応場に活性化触媒成分を創製することである。第 2 章で紹介したゾルーゲル法と無電解めっき法の組み合わせによる触媒調製はこのことを可能にする。

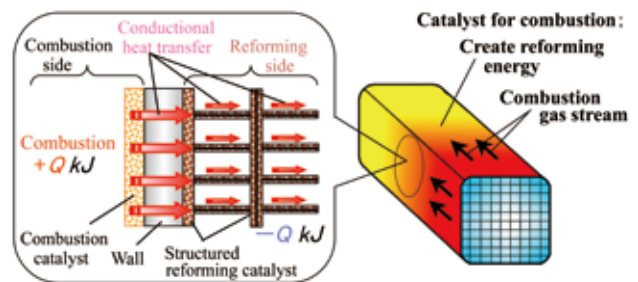


図 12 Conception of a structured reformer combined with combustion for reforming energy.

図 13 は、このようなコンセプトのもとに構築した触媒燃焼場と改質反応場を壁を隔てて組み合わせた改質システムの性能評価の結果である。構築したシステムは、円筒形二重管構造のステンレス管からなり、内管側ステンレス管の内壁面 (20 φ) 上にメタン燃焼反応用の Pd/Al₂O₃ 系触媒 (50mm 長) が付着しており、外壁面 (21 φ) 側にメタン改質用 Ni/Al₂O₃ 系フィン型触媒 (45mm 長) が装備されている。この二重管型改質器は外部からも電気炉で加熱し、電気炉の設定温度を反応温度と定義した。図は、改質側のメタン供給量を 7.5×10^{-3} mol/min と固定し、並流方向に流す燃焼側のメタン供給量を種々変化させたときの結果である。図から、燃焼反応なしでは平衡転化率 (各設定温度で算出した値) よりもいくぶん低い改質活性が、燃焼反応を併発させることで向上しており、燃焼メタンの供給量: 3.3×10^{-3} mol/min の場合には、いずれの設定温度においても平衡値をこえ、水素の製造量が增大している。

このときの設定温度 450℃における円筒形二重管の内管側 (燃焼側) の中心部温度を入口から出口にわたって測定した結果が図 14 である。図から、燃焼反応を伴わない場合は設定温度よりやや下側の温度分布を示すが、燃焼反応を伴うことで温度分布は設定温度を大きく上回っている。そして、燃焼メタンの供給量の増加に伴ってその温度上昇の幅は大きくなり、入口距離 10mm では最大で約 160℃も上昇している。燃焼反応からのこのような発熱エネルギーの供給が、改質反応の活性を高めていることは容易に推論できる。

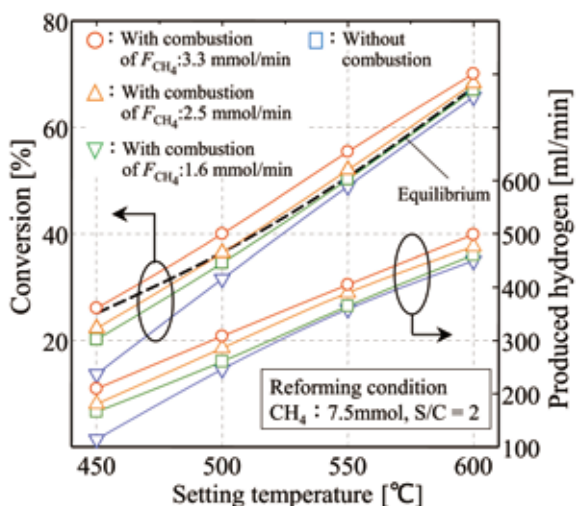


図13 Methane reforming activity of the structured reformer combined with methane combustion.

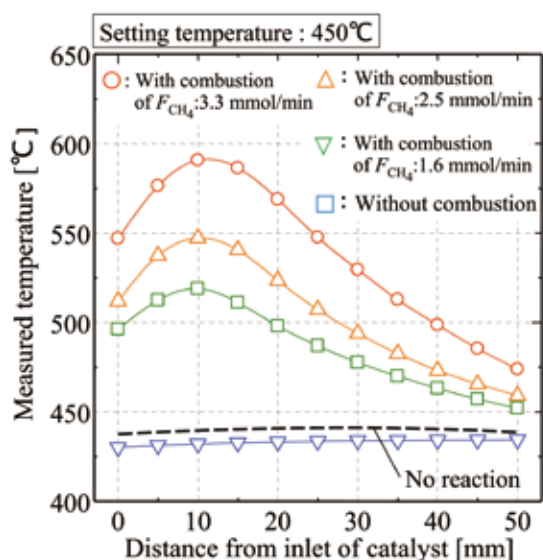


図14 Temperature profiles of inner side in the structured reformer combined with combustion.

また図15は、図13の実験において電気炉から改質器へ供給される電気エネルギーの出力変化を示したものである。いずれの設定温度においても燃焼反応を伴うことで電気炉からの供給エネルギー量は削減している。特に、燃焼反応なしと燃焼メタン供給： $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ とで比較すると、30～40%の電気エネルギー量が削減されていることがわかる。現行の改質器加熱方式と比較するためには、燃焼条件や燃焼触媒の最適化などのさらなるデータ集積の必要性はあるが、少なくとも本加熱システムはコンパクトで効率的な熱エネルギー供給を実現することが得られた結果より判断される。

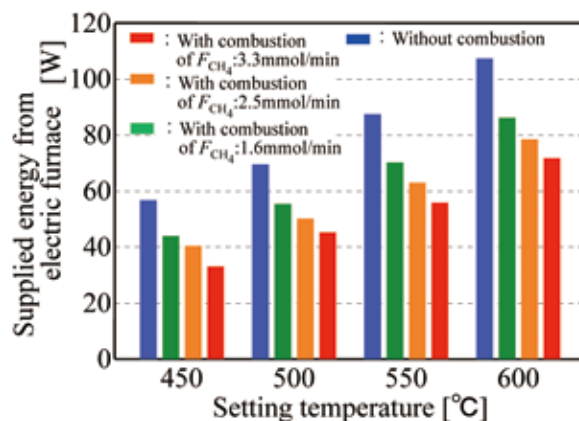


図15 Reduction degree profiles of the structured reformer combined with combustion.

5. おわりに

20世紀初頭に開発されたアンモニア合成プロセスは、人口増加によって危機的な状況が予測された食料需給の問題解決を人類にもたらした。周知のように、この反応は空気中の窒素を固定化する反応として有名であるが、固定化するために改質反応や水電解で製造される水素が使われる。その意味では、水素は空気中の窒素とともに一度人類を救った物質である。そして再び、エネルギー問題や環境保全の問題が社会的な関心事としてクローズアップされてきた現在、水素を新しいエネルギー資源として利用することで、人類が抱える新たな問題解決を図る機運が高まっている。

今回紹介した構造体型水蒸気改質システムは、このような水素の今後の需要増大と適用範囲の拡大性に貢献する技術を含んだ反応システムである。紹介した内容が今後のエネルギー事情の改善に向けた一助となれば、まことに幸いである。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の2009年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

— 参考文献 —

- 1) C. Fukuhara and A. Igarashi, J. Chem. Eng. Jpn., 35 (12), 1322-1329 (2002).
- 2) C. Fukuhara and A. Igarashi, J. Chem. Eng. Jpn., 37 (1), 23-30 (2004).
- 3) C. Fukuhara, H. Ohkura, Y. Kamata, Y. Murakami and A. Igarashi, Appl. Catal. A:Gen., 273, 125-132 (2004).
- 4) C. Fukuhara, H. Ohkura, K. Gonohe and A. Igarashi, Appl. Catal. A:Gen., 273, 125-132 (2004).

- 5) C. Fukuhara, Y. Kamata and A. Igarashi, *Appl. Catal. A:Gen.*, 330, 108-116 (2007).
- 6) 電気鍍金研究会編：無電解めっき－基礎と応用，日刊工業新聞社 (1994) .
- 7) A. Igarashi, T. Ohtaka and S. Motoki, *Catal. Lett.*, 13, 189-194 (1991).
- 8) A. Igarashi, T. Ohtaka, T. Honma and C. Fukuhara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 2083-2086 (1992).
- 9) J. R. Rostrup-Nielsen, J.-H. B. Hansen and L. M. Aparicio, *Sekiyu Gakkaishi*, 40 (5), 366-377 (1997).
- 10) 橋本，触媒学会編：触媒講座第6巻 触媒反応装置とその設計，講談社， p.113 (1985).
- 11) 福原，小林，五十嵐，“プレート式管壁型反応器の動特性の推算”，石油学会誌，38 (2), 88 (1995).
- 12) M. E. Agnelli, E. N. Pnzi and A. A. Yeramian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1707 (1987).