

メタンの低温水蒸気改質に関する研究

A study on steam reforming of methane at low temperatures

北川聖*, 齊藤純**, 高橋克巳**, Gregory A. Buck**,***, 小原宏之*,**
Sho Kitagawa*, Jun Saitoh**, Katsumi Takahashi**,
Gregory A. Buck**,***, Hiroyuki Obara *,**

*玉川大学大学院工学研究科機械工学専攻,

**玉川大学学術研究所TSCP, 194-8610 東京都町田市玉川学園6-1-1

***南ダコタ鉱山工業大学, 501E.St.Joseph Street, Rapid City, SD57701

* Graduate School of Engineering, Tamagawa University,

** TSCP, Research Institute, Tamagawa University, 6-1-1 Tamagawagakuen Machida-shi Tokyo 194-8610

*** South Dakota School of Mines and Technology, 501E.St.Joseph Street, Rapid City, SD57701

Abstract

Steam reforming of methane for potential use in vehicle applications has been studied. Experiments were conducted using various catalysts in the steam reforming process. It has been shown that CO/CO₂ ratios can be lowered to 1/33 through the use of Ru/Al₂O₃ and Cu/ZnO.

Keywords: steam reforming, hydrogen, methane, catalyst

1. 緒言

2014 年末, 水素自動車の一般販売が開始され, 現在, 日本では水素社会に向けて技術開発が進められている. しかし, 水素の輸送・貯蔵に関して多くの課題があり, 水素社会への道のりは長い.

日本の海底下には多くのメタンハイドレートが埋蔵されている. メタンは地球温暖化ガスであり, 二酸化炭素より 23 倍の温室効果があると言われている. メタンハイドレートを水素に変えて利用することで, 眠る資源の有効活用, 地球環境の負荷を軽減することができる.

我々 TSCP (Tamagawa Solar Challenge Project) は, 水素運用の問題に影響されない持続可能な水

素自動車の研究・製作を行っている. 現在は, メタンを燃料として利用することに着目し, 水素自動車上で水素に改質する可能性を探っている.

2. 目的

TSCP の水素自動車は自動車用として多く使われる固体高分子形燃料電池を搭載している. このタイプの燃料電池は, 水素と空気中に含まれる酸素を燃料とし, 電解質に高分子膜を使用するため作動温度が低温 (80~200°C) であるという特徴を持っている.

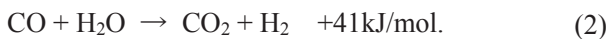
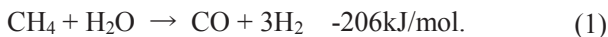
水素製造のための水蒸気改質は高温 (700~1000°C) で行われる. しかし, 車上では燃料電池

の作動温度に合わせて低温で改質する方がエネルギー消費量を少なくできる。また、改質後のガスに 50ppm 以上の CO が含まれていると燃料電池内の触媒を被毒してしまう。

本実験では車載改質の改善を図り、通常の水蒸気改質より低温度且つ低 CO 化を目的とする。

3. 水蒸気改質

水蒸気改質とは、水蒸気を用いて炭化水素から水素を生成することである。水蒸気改質は(1)式の酸化反応に付随して(2)式のシフト反応も起こる為、水蒸気改質の反応は(3)式ようになる。酸化反応は CH₄ が酸化されて CO と水素を生成する吸熱反応、シフト反応は CO が CO₂ にシフトする発熱反応である。総合的に吸熱反応となる。



4. 実験 I

4.1. 実験方法

本実験で使用した改質触媒を表 1 に示す。改質触媒 A, B は市販の同じ工業触媒を使用し、改質触媒 B は球状の改質触媒 A を分級し粒度を揃えた。改質触媒 C, D は共沈法により調製した。内径 6mm のステンレス製の触媒管に表 1 に示した改質触媒を 1.00g 充填した。

表 1 改質触媒一覧

サンプル名	使用触媒	粒度
改質触媒 A	Ni/Al ₂ O ₃	直径 3mm の球状
改質触媒 B	Ni/Al ₂ O ₃	30~60 mesh
改質触媒 C	Ru/Al ₂ O ₃	30~60 mesh
改質触媒 D	Ru-Co/Al ₂ O ₃	30~60 mesh

実験装置の概略図を図 1 に示す。内標準物質として N₂ を流量 65ml/min, 反応ガスとして CH₄ を流量 15ml/min で送入した。蒸留水を流量

0.04ml/min (S/C=3, Steam/Carbon (Methane))で、120°C に加熱した蒸発部に送入、気化させた。触媒管を低い温度範囲 (300~600°C) で加熱した。反応ガスを各反応温度につき 2 回採取し、ガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-8A) を用いてガス組成を分析した。

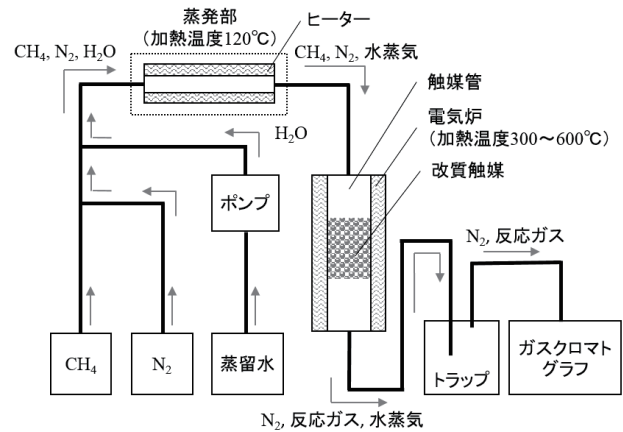


図 1 改質装置 I 概略図

4.2. 実験結果

触媒活性 (転化率) は図 2 に示すように、450°C 以上において改質触媒 C > 改質触媒 D > 改質触媒 A > 改質触媒 B の順で高い傾向が見られた。CO/CO₂ 比は、図 3 に示すように、改質触媒 C > 触媒改質 D ≒ 改質触媒 A ≧ 改質触媒 B の序列になった。活性の高い改質触媒 C が CO の生成比が最も高いが、改質触媒 D は、改質触媒 C より活性は少し下がるが、CO/CO₂ 比が改善されている。

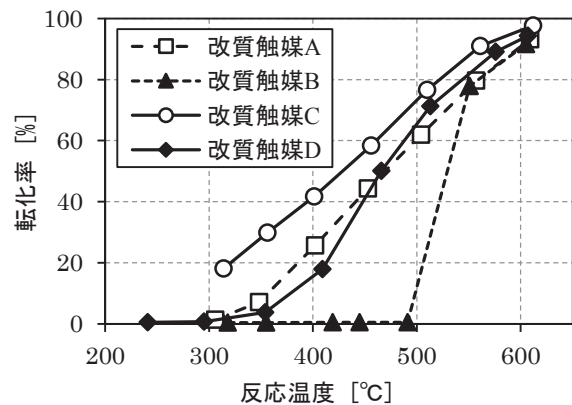


図 2 触媒活性の反応温度依存性 (実験 I)

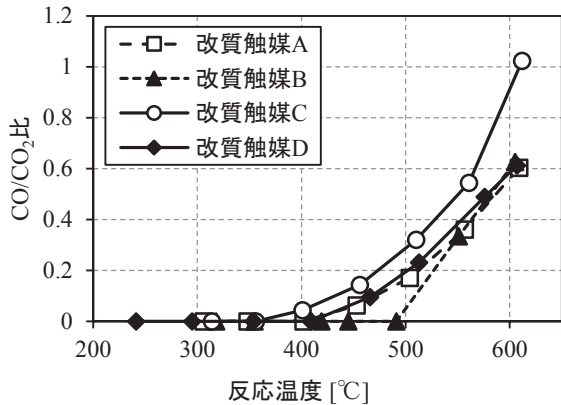


図3 CO/CO₂比に及ぼす反応温度の影響 (実験 I)

CH₄の水蒸気改質は、通常 Ni/Al₂O₃ 触媒であるが、Co を 3%添加することにより、Ru 系触媒の欠点を改善し、市販の工業触媒より活性を高く、CO 発生を同等レベルにすることができた。

4.3. 結晶子径と活性の関係

結晶子は物質を構成する単結晶のことである (図 4)。

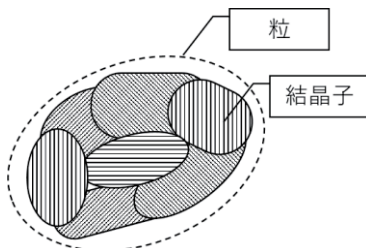


図4 結晶子と粒の関係

結晶子径を X 線回折で測定した (表 2)。結晶子径が小さいほど、低温時の転化率が高いことが見受けられた。

表 2 X 線回折結果

	改質触媒 A	改質触媒 C	改質触媒 D
結晶子径 [Å]	529	183	334

4.4. 平衡計算値との関係

Thermo-Calc Software AB 社の Thermo-Calc を用と平衡計算値の関係を図 5~8 に示す。どのガスにおいても、平衡計算では温度の高い領域ではほぼ平衡となった。

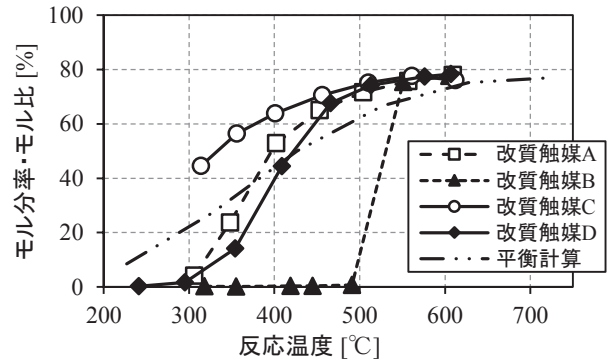


図5 H₂組成と平衡計算値の比較

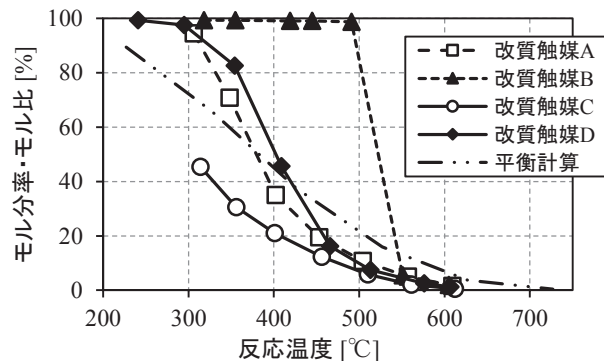


図6 CH₄組成と平衡計算値の比較

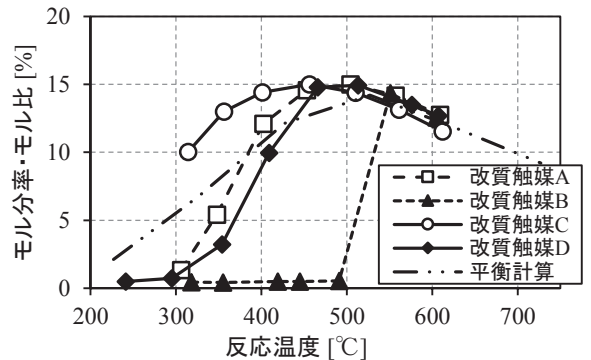


図7 CO₂組成と平衡計算値の比較

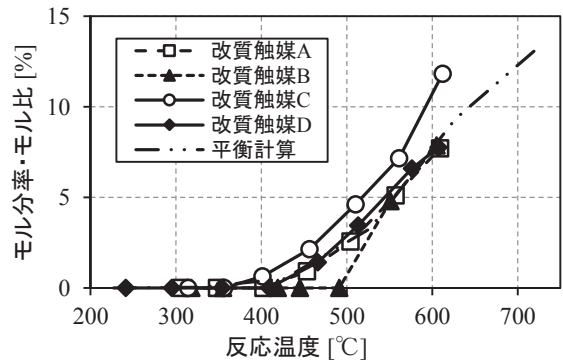


図8 CO組成と平衡計算値の比較

5. 実験 II

実験 I より CO 発生量の低化を狙い、低温での改質性能が高い改質触媒 C と CO シフト反応用の触媒を組み合わせる。

5.1. 実験装置の改良

実験 I で使用した実験装置に、触媒管内の改質触媒の下にシフト触媒を充填し、シフト触媒領域を改質触媒領域とは異なる温度 (300°C) で加熱できるように改良を施した (図 9 参照)。

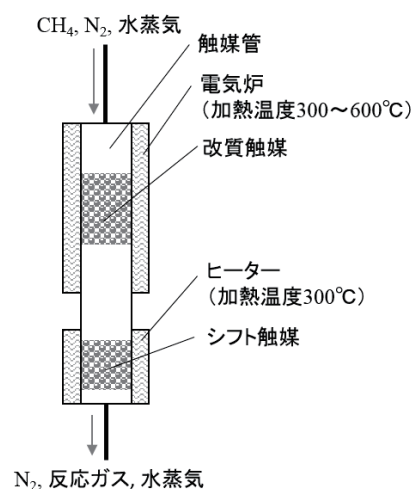


図 9 改質装置 II 改良点概略図

5.2. 温度分布の測定

シフト触媒を適正温度で使用する為、触媒管の温度分布を測定した。温度分布図を図 10 に示す。

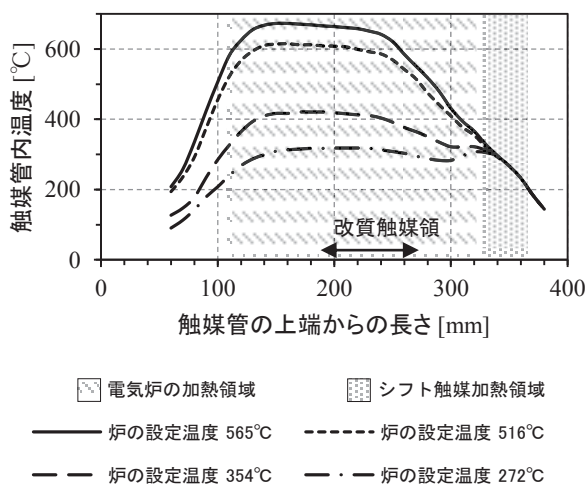


図 10 触媒管の温度分布図

メタン転化率が 90%, 70%, 50%, 20%の時の電気炉内部の熱電対の値 (565°C, 516°C, 354°C, 272°C) で改質触媒領域を加熱した。また、シフト触媒領域は 300°C 固定で加熱した。

触媒管の全長は 393mm で、電気炉の加熱領域は 205mm の区間を加熱できるように設置している。使用するシフト触媒の適正加熱温度 (200~300°C), 改質触媒の下に充填することを考慮した結果、シフト触媒領域は図 10 に示す領域とした。

5.3. 実験方法

使用したシフト触媒を表 3 に示す。シフト触媒 A は市販の工業触媒, B は共沈法で調製, C は試作段階のものを購入した。図 10 のシフト触媒領域を満たすシフト触媒 C の量 1.22g を各シフト触媒の充填量の基準とした。

表 3 シフト触媒一覧

サンプル名	使用触媒	粒度
シフト触媒 A	Cu/ZnO	30~60mesh
シフト触媒 B	Pd/ZnO	60~100mesh
シフト触媒 C	Pd/MnO ₂	30~60mesh

シフト触媒領域を 300°C で加熱する事以外は、全て実験 I と同様の手順・条件 (ガス流量, S/C, 電気炉・蒸発部の加熱温度) で実験を行った。

5.4. 実験結果

CO/CO₂ 比は図 11 に示すようにシフト触媒 A (Cu/ZnO) > シフト触媒 B (Pd/ZnO) > シフト触媒 C (Pd/MnO₂) > 改質触媒 C (Ru/Al₂O₃) の序列のシフト反応活性を示した。活性金属は Pd より Cu の方が活性が高く、担体は MnO₂ より ZnO の方が CO₂ の選択性を高くすることが分かった。

改質触媒 C とシフト触媒 A の組み合わせは、図 11 に示すように CO/CO₂ 比が 600°C 付近で改質触媒 C の 1.024 に対して 0.030 と最も低くなった。図 12 に示すようにメタン活性が 400°C~600°C の

温度範囲でどの触媒よりも高く、また、図 13 に示すように 400°C~600°Cの温度範囲で水素の発生量も一番多かった。

改質触媒 C とシフト触媒 B の組み合わせは、図 11 に示すように CO/CO₂ 比が 600°C 付近で改質触媒 C の 1.024 に対して 0.297 と比較的 low かった。

改質触媒 C とシフト触媒 C の組み合わせは、図 11 に示すように CO/CO₂ 比が 600°C 付近で改質触媒 C の 1.024 に対して 0.53 とあまり低くなかった。

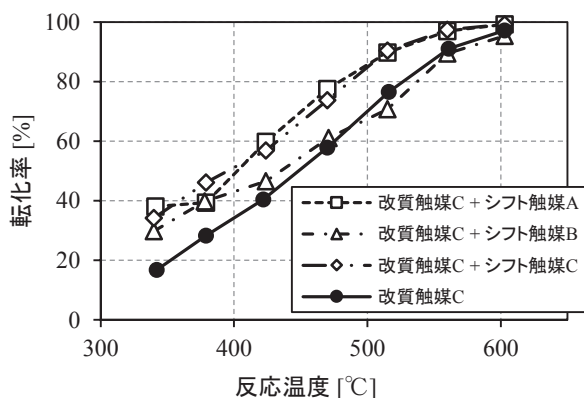


図 11 CO/CO₂ 比に及ぼす反応温度の影響 (実験 II)

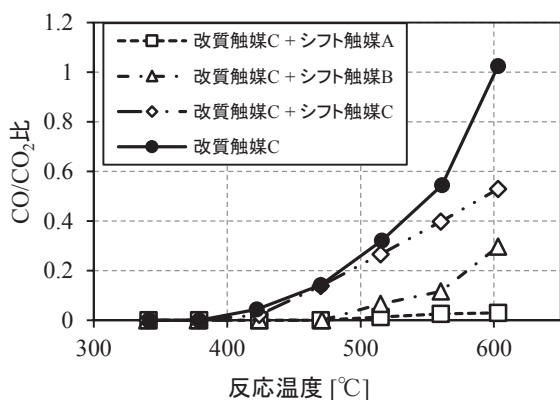


図 12 触媒活性の反応温度依存性 (実験 II)

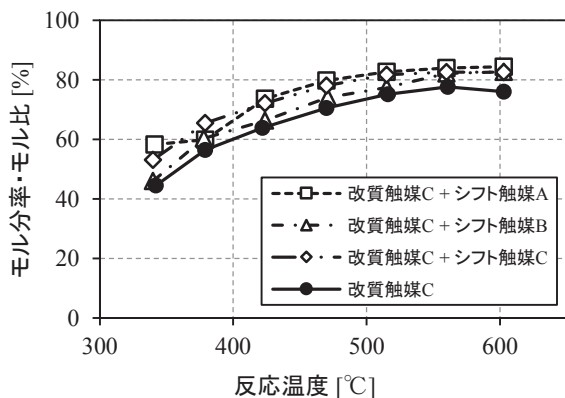


図 13 H₂ 組成と反応温度の関係

6. 総括・今後の展望

改質触媒 C とシフト触媒 A を組み合わせることで CO/CO₂ 比を 1/33 まで下げることができた。だが、低温時の活性に欠けている。触媒に電場を印加すると、低温でも高活性化することが知られている⁴⁾。今までの改質器と条件が同じになるように電場印加型改質器 (図 14 参照) の設計・製作を行っている。

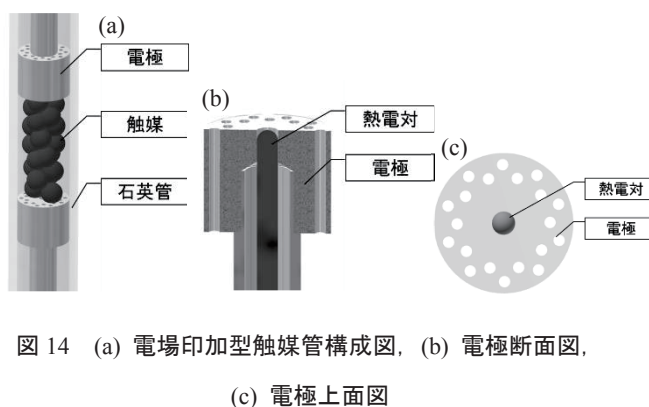


図 14 (a) 電場印加型触媒管構成図, (b) 電極断面図,

(c) 電極上面図

今後は実際に触媒に電場を印加し、触媒活性と印加電圧の関係、活性金属と電場の関係等を検討していきたい。更なる低温時の高活性化、200°C までの低温化、低 CO 化を狙う。

参考文献

- 1) 北川, 高橋, 小原, 「メタンの低温水蒸気改質の実験的研究」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 講演予稿集 (2015 春), 11a-P1-14.
- 2) 北川, 高橋, 小原, 「メタンの低温水蒸気改質の実験的研究 続(1)」, 第76回応用物理学会春季学術講演会, 講演予稿集 (2015 秋), 15a-PA2-1.
- 3) 北川, 高橋, 小原, 「メタンの低温水蒸気改質の実験的研究 続(2)」, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 講演予稿集 (2016 春), 22a-P1-7.
- 4) 関根, 富岡, 原口, 松方, 菊地: 電場触媒反応による低温でのメタンおよびエタノールの水蒸気改質, 第104回触媒討論会, 1B01 (2012).

2016年3月23日原稿受付, 2016年3月30日採録決定
Received, March 23, 2016; accepted, March 30, 2016