

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

触媒燃焼による燃料改質ガス由来排気中残存メタンの効率的除去に関する研究

Study on Effective Removal of Residual Methane in Wasted Gas originated from the Fuel Reforming Gas by Catalytic Combustion

赤間 弘*

AKAMA, Hiroshi*

日産自動車株式会社 総合研究所 社会・フロンティア研究室 〒237-8523 神奈川県横須賀市夏島町1番地
Society and Frontier Laboratory, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., LTD., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa, 237-8523, Japan

2009年5月27日受付; 2009年9月7日受理/Received 27 May, 2009; Accepted 7 September, 2009

Abstract : Catalytic combustion method was studied to remove CH₄ efficiently in the off-gas from fuel reforming type FC system. The higher temperature was necessary to remove CH₄ by using the combustion catalysts so that the off-gas contained relatively high degree of moisture. The effective removal of CH₄ under the condition of lower temperature was possible according to the O₂ control method which adjusted O₂ amount to lower than the stoichiometry of CH₄ oxidation. In this case, H₂ and CO were detected in the catalyst outlet gas, so it has been understood that the partial oxidation reaction has occurred. The catalyst surface was thought to adsorb O₂ easily than CH₄, and the O₂ covered the catalyst surface, therefore the CH₄ combustion was inhibited when the amount of O₂ increased. The O₂ control method was thought to be effective to exclude the inhibition. Coexisting H₂ in the off-gas raised the catalyst bed temperature by the H₂ oxidation so that it promoted the CH₄ conversion. The influence of CH₄ concentration was also discussed. The comparison was made with data for Pd and Pt catalyst performance. The effects of loading amount of Pd on the catalyst performance were discussed, and it was suggested that the H₂ and CO oxidation, CO shift reaction and steam reforming could be occurred following the partial oxidation of CH₄. So it is important to promote the series of these reactions for the efficient removal of residual CH₄ in the wasted gas.

Key Words : Catalytic Combustion, Methane, Fuel Reforming, Hydrogen, Carbon monoxide, Partial Oxidation

1. 緒言

燃料改質型燃料電池システムにおいては、燃料改質器から得られる H₂ リッチガスにより燃料電池 (FC) スタック運転を行う。この H₂ リッチガスは、Fig.1 のように、燃料改質触媒、CO シフト触媒 (高温型+低温型) および CO 選択酸化触媒 (PROX 触媒) を経由して生成されるのが一般的である。改質触媒出口ガスには、主成分である H₂ に加え、CO₂、H₂O、さらに CO および CH₄ が含有される。このガス組成は、平衡的に、反応温度が低いと CH₄ 濃度が高くなり、逆に、高温ほど CO 濃度は高くなる。低温で改質ができれば、改質器の起動性の面からは有利になるが、CH₄ 生成が優勢になって H₂ の生成効率が低下する。CH₄ 生成を抑制し、99% 以上の燃料転化率を得るには、現状の高性能触媒を用いても 650 °C 以上の高温を要する。よって、CO の生成が優勢になるが、CO は電極触媒を被毒して性能低

下を招く。FC スタック入口における要求 CO 濃度は 10 ppm 以下とされており、これを CO シフト触媒と PROX 触媒で実現する。改質触媒出口ガスの CO 濃度が高く設定されると、CO シフト触媒の容量増加が必要になり、効率・コスト面で不利となるため、% レベルの CH₄ 生成を許容することになる。さらに、PROX 触媒にも高い CO 除去性能が求められ、ここでも CH₄ が生成される[1]。この CH₄ は、FC スタックを通過して最終的には数千 ppm 程度の濃度で排出される可能性がある。CH₄ は FC スタックには影響を与えない反面、温暖化係数が高く (Table.1)、CO₂ に対して、100 年基準で 21 倍、20 年基準では 56 倍もの値をとる[2]。たとえば、FC スタックオフガス中の CO₂ 濃度を 25% とし、仮に 1000 ppm の CH₄ が排出されると、100 年基準の温暖化係数では CO₂ 濃度換算で約 8%、同じく 20 年基準では約 22% の増加に相当することになり、その排出量は必ずしも無視できなくなる。また、FC スタックオフガス中には、数% の水素も含むため、たとえば、燃料改質反応器に触媒燃焼器を併設し、燃料改質反応の熱源として回

* Corresponding author. E-mail: a-hiroshi@mail.nissan.co.jp

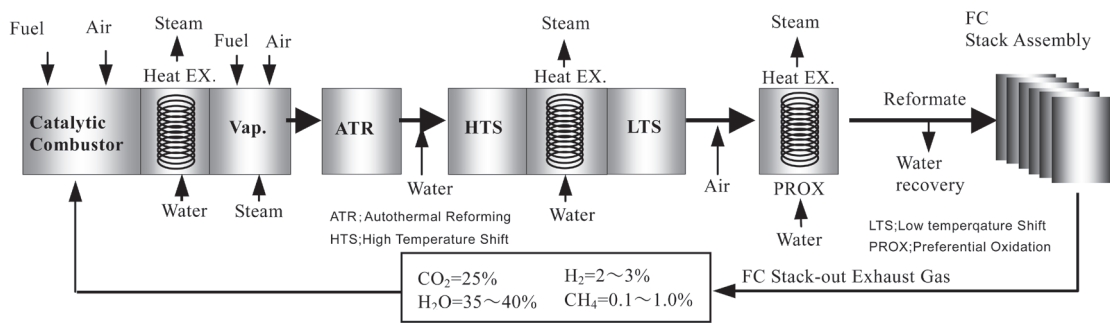


Fig.1(a) Schematic of the Fuel Processor System

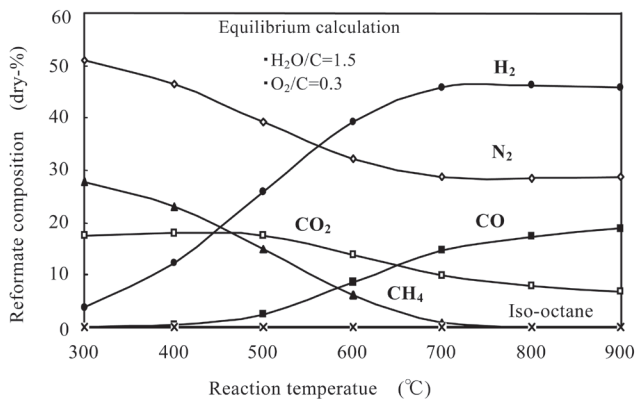


Fig.1(b) Reformate gas composition by Equilibrium calculation

Table 1 Numerical Estimates of Global Warming Potentials Compared With Carbon Dioxide (Kilogram of Gas per Kilogram of Carbon Dioxide)

Gas	Life time (Years)	Direct Effect for Time Horizons of		
		20	100	200
CO ₂	Variable	1	1	1
CH ₄	12±3	56	21	?

Note: The typical uncertainty for global warming potentials is estimated by the Intergovernmental Panel on Climatic Change at ±35 percent. Source: Intergovernmental Panel on Climatic Change, Climate Change 1995: The Science of Climate Change (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996), p.121.

取するのが合理的である。ところが、このオフガスは 35 ~ 40 % もの多量の水分を含み、CH₄ の触媒燃焼に悪影響を及ぼすと予想される。触媒燃焼法による低濃度 CH₄ 除去に関する研究例は多く [3-5]、300 °C 以下の低温でも燃焼可能との報告もあるが [6]、多くは水分の影響が考慮されていない。水の影響を考慮した研究では、水分が CH₄ の燃焼を阻害することが報告されている [7]。CNG 車の排気浄化を狙った三元触媒法に関する研究でも、CH₄ 除去に対する水分の著しい阻害効果が報告されている [8]。しかし、多量の水分、水素を含む FC スタックオフガス中での CH₄ 燃焼を検討した報告例は少ない。本研究では、上記オフガス中の残留 CH₄ を触媒燃焼法により効率的に除去することを目的として、O₂ 濃度、共存ガスなどの反応条件について、また、触媒種および触媒担持量の影響についても検討した。

2. 実験装置および実験方法

触媒評価に用いた常圧固定床流通式反応装置を Fig.2 に示す。触媒は SUS316 製の反応管内に設置した。触媒位置は、実際の反応器を想定し、予熱反応ガスにより触媒が加熱されるよう、電気炉による直接加熱を避けて電気炉下端に合わせた。触媒保温のために、触媒が設置された反応管部分には断熱材を巻きつけた。触媒上端から 50 mm 上流位置および触媒層内に熱電対を設置し、反応中の触媒入口ガ

ス温度および触媒層内温度を測定した。反応ガス組成は、FC スタックオフガスの組成を模擬して、CO₂ = 25 %、H₂O = 35 - 40 %、CH₄ および O₂ = variable、H₂ = 0 - 3 %、N₂ = balance とした。総ガス流量は 32 L/min、したがって、触媒容量 30 cc 基準で GHSV = 64,000 h⁻¹ となる。触媒出口ガス組成は、TCD- ガスクロマトグラフを用いてオンラインで分析した。

触媒調製は以下のように行った。硝酸パラジウム又はジニトロジアンミン白金水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 200 m²/g の γ-Al₂O₃ 粉末に Pd 又は Pt を 5wt% 乃至 1wt% 担持して粉末触媒を得た。これをボールミルを用いた湿式粉碎でスラリー化し、400 cell/inch²-6mil のコーゼライトハニカムに 200 g/L コーティングしてハニカム型触媒を得た。触媒評価にあたっては、上記ハニカム型触媒を φ36×L30 mm (30 cc) に成形した。

3. 実験結果および考察

3.1. CH₄ の触媒燃焼に対する O₂ 濃度の影響

触媒を用いる CH₄ 燃焼除去法としては、O₂ 過剰条件でのリーン燃焼法 [3-7] と CNG 車の排気浄化に適用される三元触媒法 [8-9] が挙げられよう。前者は、いわゆる一般的な触媒燃焼法である。後者は、CH₄ と同時に CO および NO_x の浄化も必要のため、O₂ 量を絞って排気をストイキ条件に

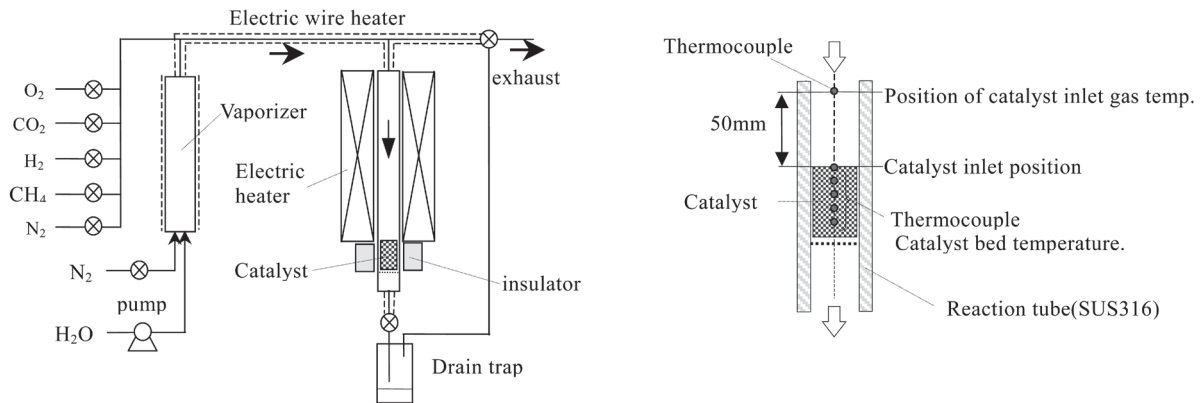


Fig.2 Schematic of the labo-scale catalyst reactor

制御するものであり、比較的低温条件で高い浄化性能が得られている[8]. そこで、本研究の CH₄ 燃焼除去法として、どの方法が有効かを判断するため、O₂ 濃度の効果を調べた. Fig.3 には、H₂O 濃度 35% の条件下で、O₂ 濃度が高い条件 (5.3%) と、低い条件 (0.1%) での Pd/Al₂O₃ 触媒による CH₄ 転化率 (η_{CH_4}) を比較した. FC オフガスには O₂ を含まないため、CH₄ を燃焼除去するには二次空気を要するが、エネルギー損失および触媒の処理ガス量を考慮すると、二次空気は少ない方が好ましい. 本条件では、実用的二次空気をオフガス量の 30% 程度までと想定し、そのときの O₂ 濃度が 5% 程度となることから、高 O₂ 濃度の条件を設定した.

Fig.3 から、高 O₂ 濃度条件では、80% 以上の η_{CH_4} を得るのに 550 °C を超える温度を要したが、低 O₂ 濃度条件では 420 °C で 80%、460 °C で 98% 以上の η_{CH_4} を示した. すなわち、O₂ 過剰のリーン条件より、低 O₂ 濃度条件の方が、より低温から高 η_{CH_4} を示すことが確認された.

このときの、反応中の触媒入口ガス温度と触媒層内の温度分布も Fig.3 に示した. 触媒の長さは 30 mm であり、触媒入口位置 (0 mm) を起点に 5 mm 間隔に熱電対を設置して触媒層内の温度を計測した. 触媒入口から上流に 50 mm 位

置のガス温度を触媒入口ガス温度とした. 高 O₂ 濃度条件の場合の温度プロファイルは、触媒の入口から出口に向かって温度が上昇しており、累積的な燃焼反応が示唆される. 一方、低 O₂ 濃度条件の場合には、触媒層内での温度変化が小さく、燃焼反応に加えて吸熱反応の併発も考えられる. この場合、入口ガス温度に対して触媒入口温度が低く

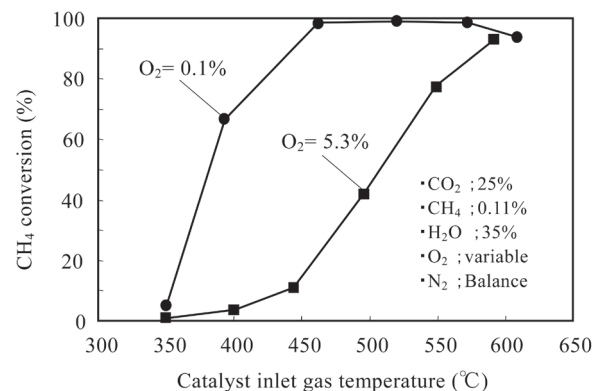


Fig.3(a) CH₄ combustion over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the two different O₂ concentrations as a function of catalyst inlet gas temperature

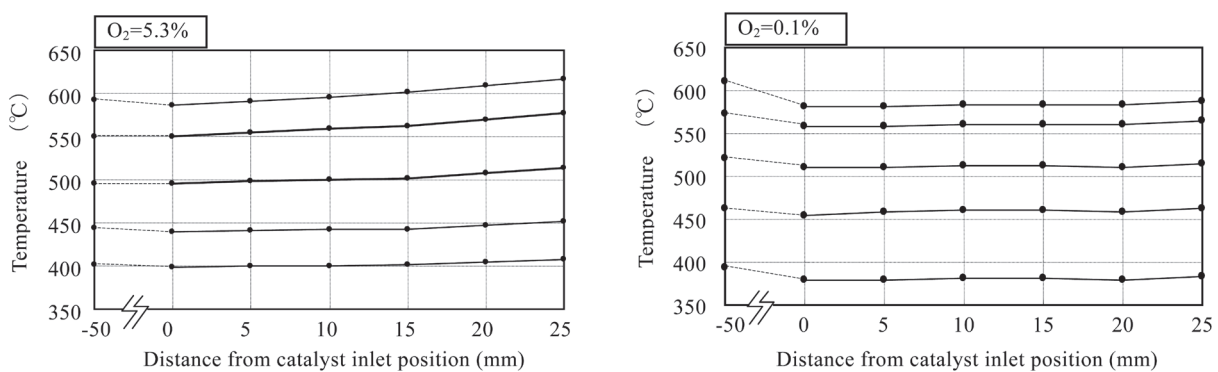


Fig.3(b) Temperature profile in the catalyst during the reaction over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the two different O₂ concentrations

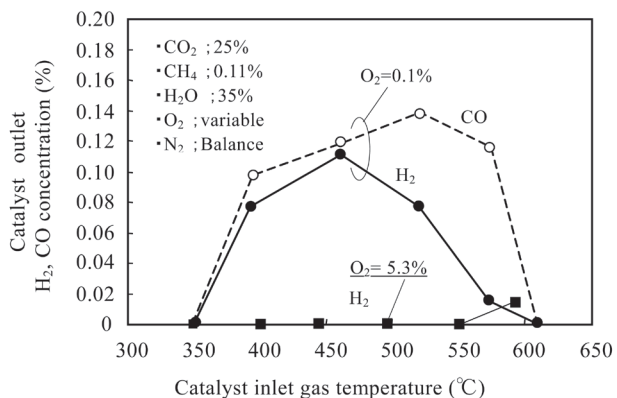


Fig.4 Catalyst outlet H₂ and CO concentration during the reaction over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the two different O₂ concentrations

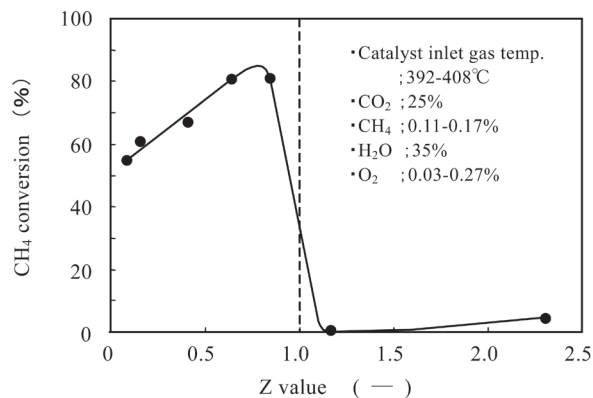


Fig.5 Relationship between Z value and CH₄ conversion over the 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the several CH₄ and O₂ concentrations

なっているのは、吸熱反応の寄与を示唆するものである。

触媒出口における H₂ および CO の分析結果を Fig.4 に示した。低 O₂ 濃度条件の場合には H₂ および CO が検出された。このことは、部分酸化反応 (CH₄ + 1/2O₂ → CO + 2H₂) の寄与を示唆するものである。この反応によると、CO に対して倍量の H₂ が生成する。本反応条件の場合、最大 0.28 % の H₂ 濃度が期待されるが、実験ではその約 1/2 程度、CO と同程度の H₂ 濃度であった。これは、部分酸化反応で一旦生成した H₂ が、残留 O₂ により酸化除去されたためと考えられる。また、触媒入口ガス温度 610 °C の点では η_{CH₄} が低下した。この温度条件では、触媒出口において H₂ および CO が検出されなかったことから、メタン生成反応 (CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O) の寄与が示唆された。一方、高 O₂ 濃度条件の場合、600 °C において僅かに H₂ 生成がみられたが、CO は検出されなかった。したがって、この場合は完全燃焼反応が主体と考えられる。高温での僅かな H₂ 生成は CH₄ の水蒸気改質反応によるものであろう。

次に、低 O₂ 濃度条件における η_{CH₄} の O₂ 濃度特性を調べた。ここで、O₂ 濃度に関して、CH₄ の燃焼反応 (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O) を考慮して、次式で定義した O₂ 過剰率、Z を導入した。

$$Z = [O_2] / ([CH_4] \times 2) \quad (1)$$

幾つかの反応条件で CH₄ 燃焼反応を行い、触媒入口ガス温度 400 °C 付近における η_{CH₄} を Z 値に対しプロットした。Fig.5 からわかるように、Z の当量値 (= 1.0) を境に、η_{CH₄} が顕著に変化した。Z < 1.0 (当量値未満) では CH₄ は転化されるが、当量値を超えるとほとんど反応しなかった。Z < 1.0 の条件において、触媒出口のガス成分を分析したところ、H₂ の生成が確認された。

Fig.6 には、CH₄ 濃度が比較的低い 0.11 ~ 0.12 % の条件で Z 値に対する H₂ 生成特性を示した。H₂ 濃度は、Z < 1.0 の領域で増加しており、Z 値 0.4 付近では CO も検出された。既述のように、これは部分酸化反応によるものと考え

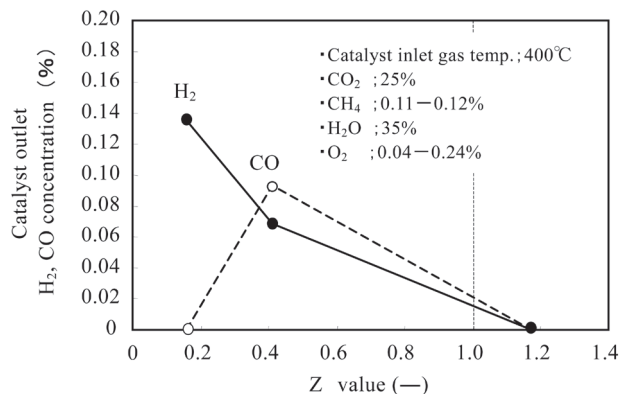


Fig.6 Catalyst outlet H₂ and CO concentration as a function of Z value over the 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the two different CH₄ concentrations

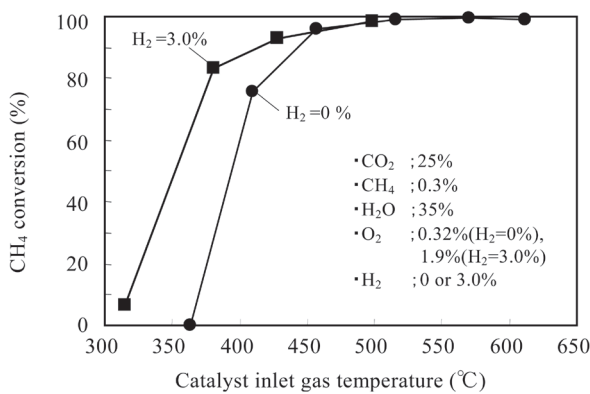
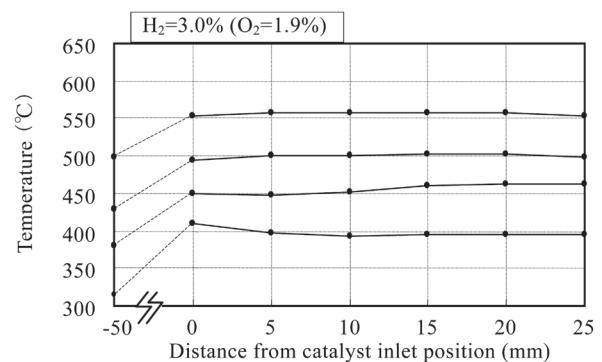
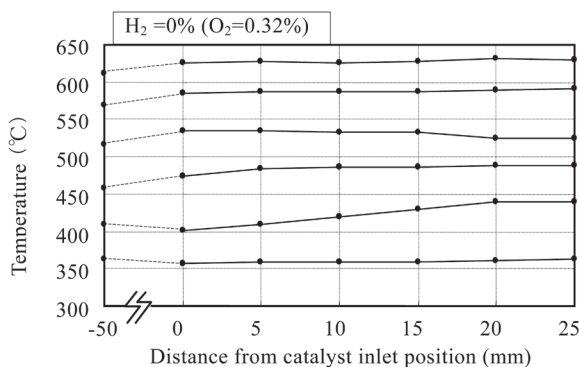
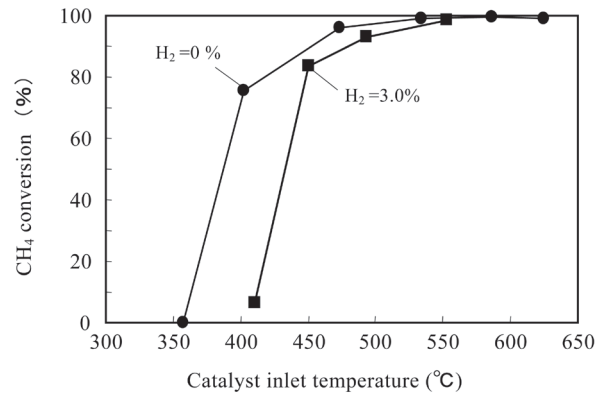
られるが、Z < 0.4 の低 O₂ 濃度範囲では、H₂ は増えても CO は検出されなかった。これは、O₂ 濃度が低い条件では、触媒表面へ CO が優先的に吸着することで、H₂ 酸化よりも CO 酸化が優先的に起る「CO 選択酸化反応」のためとも考えられる[1]。さらに、O₂ が消費された条件になると CO シフト反応が起こることが予想される。

このように、本研究においては、O₂ 量を燃焼反応の当量未満に抑えることによる反応の促進法を検討する。この場合、上記のように各種の反応が併発するので、「CH₄ 燃焼」よりも「CH₄ 転化」という表現が適切と考え、以下、後者の表現を用いることにする。

3.2. CH₄ 燃焼に対する共存 H₂ の効果

H₂ 共存の効果を知るため、H₂ 有 (3 %) および無 (0 %) の条件で η_{CH₄} の温度特性を比較した。Fig.7 に、Pd 触媒による η_{CH₄} 温度特性を触媒入口ガス温度および入口温度を基準として示した。

H₂ 無条件では、触媒入口ガス温度基準と触媒入口温度基準の η_{CH₄} 特性は同等であった。それに対して、H₂ 有条件での η_{CH₄} 特性は、触媒入口ガス温度を基準とすると、H₂

Fig.7(a) CH₄ conversion over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the H₂ co-existing and H₂ free conditionFig.7(b) Temperature profile in the catalyst during the reaction over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the H₂ co-existing and H₂ free condition

無条件に比べて、約 50 °C も低温から立ち上がったが、触媒入口温度を基準とした比較では、むしろ H₂ 無条件よりも 50 °C 高温側に移行した。

Fig.7 には、触媒層内の温度分布も示したが、H₂ 有条件の場合には、触媒入口ガス温度(触媒入口位置から 50 mm 上流位置での温度)に比べて触媒層温度が 100 °C 程度高くなり、 η_{CH_4} 特性に対する触媒層内での H₂ 酸化熱の影響は明白である。つまり、共存 H₂ は、その酸化熱により触媒層内温度を上昇させることで、CH₄ の転化反応を促進したことがわかる。一方、H₂ 有条件において、反応場の温度として触媒入口温度を基準として η_{CH_4} 特性をみると、特性が高温側に移行した。このことは触媒活性の低下を意味するので、H₂ 共存の条件では反応が阻害されていると解釈される。ここで、反応場温度として触媒入口温度を基準としたが、本条件では触媒層内温度は触媒入口部を含めて比較的平準であり、触媒層内のどの点の温度を基準にしても結果に大差は生じない。

共存 H₂ の影響に関して、Waterman [10] らは、Pd 触媒の酸化活性は、PdO の形態で活性であり、還元されて金属状態になると著しい活性低下を起こすと報告している。共存 H₂ による触媒還元が上記活性低下の原因となっている可能性も考えられる。

しかし、ここで、Z 値の影響および触媒層内における共

存 H₂ の酸化挙動を考慮する必要がある。

H₂ 有条件においては、共存 H₂ 分に応じて O₂ 量を増やした。このときの共存 H₂ の酸化反応 ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) により消費される O₂ 量を除いた Z 値は 0.67 であり、H₂ 無条件の Z 値は 0.58 であるので、Fig.5 の特性により、この場合はむしろ H₂ 有条件の方が CH₄ の転化除去に有利となるはずである。

一方、共存 H₂ は、その高い反応性から、触媒入口部で完全に酸化されることが予想され、入口部以外の触媒層には H₂ が存在しないとすると、触媒性能に対する H₂ の直接的影響は考え難くなる。この場合、触媒入口部分が H₂ の急激な酸化熱で局部的に高温になる、いわゆるホットスポットと呼ばれる現象が生じることがある。Fig.7(b) の H₂ 有条件における触媒入口ガス温度 315 °C の条件では、触媒入口部の温度が、他の触媒層各点に比べて若干高くなっており、明確ではないが、ホットスポットの傾向がみられた。

Fig.8 には、同実験における触媒出口の H₂ および CO 濃度を触媒入口ガス温度および入口温度に対してプロットしたが、H₂ 有条件の触媒入口ガス温度 315 °C での触媒出口において H₂ は検出されなかったことから、共存 H₂ は、CH₄ の転化反応が開始する前の低温条件で完全に酸化除去されることが確認された。

以上から、CH₄ の転化反応が進む温度条件では、共存 H₂

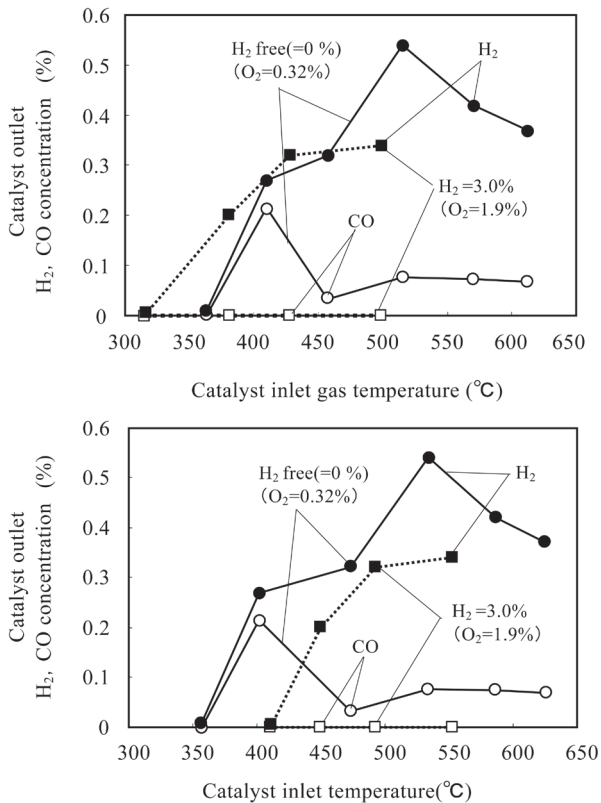


Fig.8 Catalyst outlet H₂ and CO concentration during the reactions over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the H₂ co-existing and H₂ free condition

は触媒層の入口部で酸化除去されている可能性があり、その場合は、共存 H₂ が触媒層の比較的広範な部分に影響（還元効果）をおよぼすとは考え難い。

ここで、Fig.7 に示した H₂ 有条件の触媒層内の温度分布をみると、CH₄ の転化反応が進む触媒入口ガス温度 380 °C の条件では、触媒入口点より 15 mm 後方で温度上昇がみられ、さらに高温条件になると触媒入口も含め触媒層内における温度分布は平準となり、ホットスポットは確認されなかった。共存 H₂ が比較的低温かつ触媒層入口部分で酸化除去されるとすれば、CH₄ が転化反応を起こす高温条件においては、H₂ の酸化熱を打ち消す吸熱反応が併発していると考えるのが妥当であろう。本条件では、オフガス中に多量の水分が存在していることから、吸熱反応である水蒸気改質反応の併発により、触媒層内の温度分布を平準化している可能性が高いと考えられる。

Fig.8 に示した触媒出口の H₂ 濃度挙動によると、触媒入口ガス温度の上昇に伴い、CH₄ の転化反応が始まり、触媒出口での H₂ 濃度が上昇した。この挙動は、H₂ の有無に依らず同様であった。さらに温度が上昇し、触媒入口ガス温度が 500 °C (触媒入口温度で 450 °C) を超えると、H₂ 無条件の場合には触媒出口 H₂ 濃度が 0.55 % まで上昇したのに対し、H₂ 有条件の場合は H₂ 濃度が 0.33 % で飽和した。H₂ 無条件における最大 0.55 % の H₂ 濃度は、部分酸化反応に帰着させると、CH₄ からの理論 H₂ 生成量の 90 % にも相当す

る。しかし、触媒入口温度 450 °C を超えた温度条件での急激な H₂ 濃度の増加は、部分酸化以外の反応の寄与を考慮するのが妥当であり、やはり、水蒸気改質反応が考えられる。

一方、H₂ 有条件では、触媒入口温度 450 °C 以上で H₂ が検出されたが、H₂ 濃度のレベルは低かった。この場合、H₂ 生成温度が高く、部分酸化反応の寄与とは考え難い。この H₂ 生成は、やはり水蒸気改質反応によるものと理解される。これは、上記触媒層内の温度分布挙動とも一致する結果であり、換言すると、H₂ 共存条件では、部分酸化反応が抑制されていることになる。

触媒出口 CO についても、H₂ 有条件の場合には検出されず、この条件での部分酸化反応抑制説を支持する。一方、H₂ 無条件の場合には、触媒入口温度 400 °C で H₂ と同レベル濃度の CO が検出されたことから部分酸化反応の寄与は支持される。この場合、450 °C 以上の高温域では、さらに H₂ 濃度が増加したのに対して、CO 濃度は低下した。これは CO の酸化やシフト反応などの寄与を示すものであろう。

既述のように、共存 H₂ は、触媒層の入口部で酸化除去されている可能性が高く、触媒層全体に影響をおよぼしているとは考え難い。共存 H₂ の触媒層への作用の仕方は明確ではないが、H₂ 共存条件では、CH₄ の部分酸化が抑制されて、水蒸気改質反応が主反応になると考えると現象が比較的矛盾なく説明される。

以上から、Pd 触媒における共存 H₂ の影響を整理すると、触媒入口ガス温度基準でみた場合、共存 H₂ はその酸化熱により触媒層内温度を高めることで CH₄ の転化除去を促進する。一方、触媒入口温度基準でみた場合、H₂ 共存条件での η_{CH₄} 特性は高温側に移行したが、これは部分酸化反応が抑制され、水蒸気改質反応が主反応になったためと推定された。

3.3. CH₄ 燃焼に対する CH₄ 濃度の影響

Fig.9 には 3 水準の CH₄ 濃度条件での η_{CH₄} を、触媒入口ガス温度基準で比較した。CH₄ 濃度は 0.11 % から 0.5 % まで変えたが、Z 値は 0.51 から 0.53 の範囲に保持した。こ

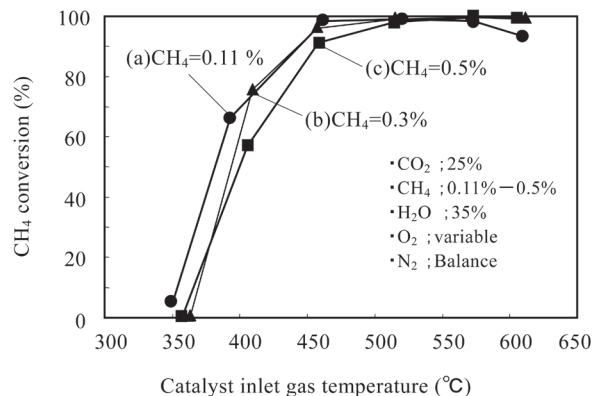


Fig.9 CH₄ conversion over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the different CH₄ concentrations

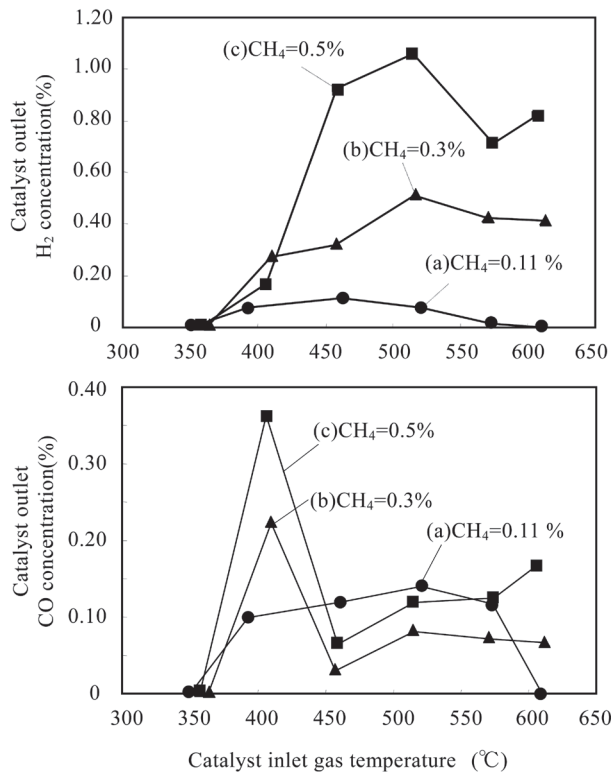


Fig.10 Catalyst outlet H₂ and CO concentration during the reaction over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the different CH₄ concentrations

ここでは、入口ガスに H₂ が共存していない条件で反応を行った。CH₄ 濃度が変わっても CH₄ の転化反応開始温度の変化は大きくなかった。しかし、濃度が高いほど η_{CH_4} 特性が高温側に移行する傾向がみられた。

Fig.10 には触媒出口における H₂ および CO 濃度を示した。H₂ が共存しない条件での反応であり、H₂ および CO 生成と CH₄ の転化開始温度が一致し、部分酸化反応の寄与が考えられる。CH₄ 濃度が高いほど、H₂ および CO 濃度も高くなったが、H₂ および CO の生成開始温度の差は明確ではなかった。

Fig.11 に示した触媒層内の温度分布によると、CH₄ 濃度が高い条件では、 η_{CH_4} が立ち上がる触媒入口温度 400 °C の条件において触媒層内温度が上昇した。この場合、CH₄ 濃度が高いほど触媒層内の温度上昇開始位置がより後方出口側に移行し、生成した H₂ による部分酸化反応抑制の影響が現れている可能性も考えられる。

以上から、CH₄ 濃度は CH₄ 転化反応開始温度には影響しないが、濃度が高くなるほど、単純に触媒単位体積当たりの CH₄ 処理量が多くなるために、CH₄ 転化率が低下し、 η_{CH_4} 特性が高温側に寄るものと考えられる。

3.4. CH₄ 燃焼に対する Pd 触媒と Pt 触媒の特性比較

CH₄ の燃焼に対しては、Pt に比べて Pd 触媒の方が高活性であるとされている[4]。本研究における CH₄ 燃焼条件での Pd 触媒の優位性を確認すべく、触媒性能の比較を行っ

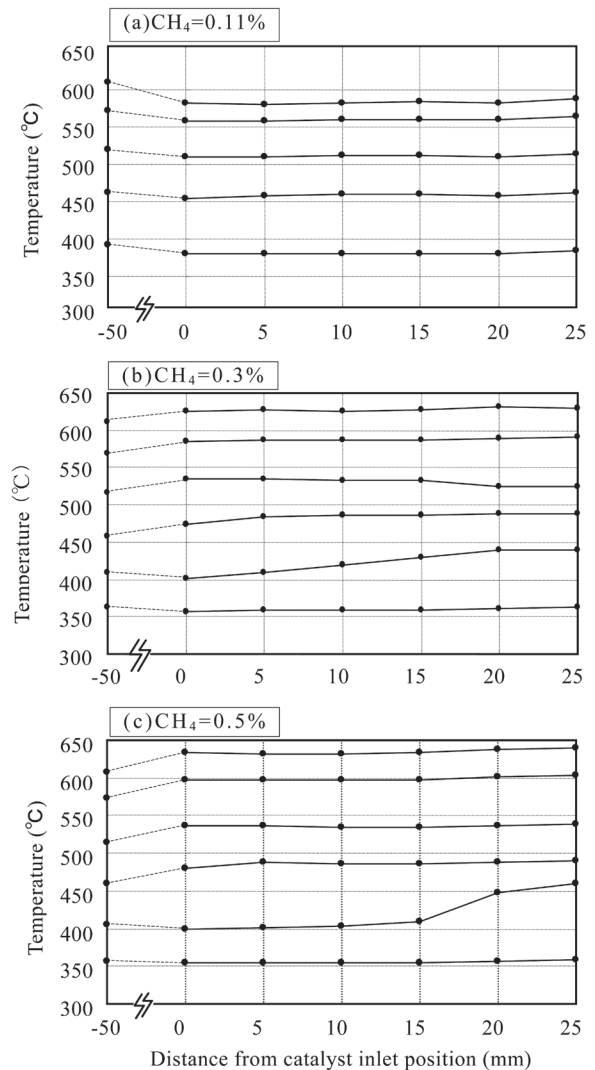


Fig.11 Temperature profile in the catalyst during the reaction over 5%Pd/Al₂O₃ catalyst under the different CH₄ concentrations

た。反応条件は、H₂ 共存 (3%) とし、H₂ 燃焼分の O₂ を除いた Z 値は 0.67 とした。

この条件での Pd と Pt 触媒の η_{CH_4} 特性を Fig.12 に示した。触媒入口ガス温度基準で η_{CH_4} 特性を比較すると、Pd 触媒が低温側、Pt 触媒は高温側の特性に優れることがわかる。一方、触媒入口温度基準で比較すると、低温側の性能も Pt 触媒の方が優れる結果となった。既述のように、基準温度を変えることで、Pd 触媒の η_{CH_4} 特性は高温側に約 100 °C も移行したのに対し、Pt 触媒は基準温度が変わっても特性の変化は小さく、共存 H₂ の影響を受け難いことがわかる。Pt は金属に近い状態で担持されるといわれており、酸化物の形態で担持される Pd 触媒との違いが現れたといえる。

Fig.13 には、触媒入口ガス温度および入口温度を基準とした触媒出口における H₂ 濃度の特性を示した。

H₂ 濃度の温度特性は、 η_{CH_4} 特性と同調したものとなっている。Pt 触媒は、触媒入口温度 430 °C 以上で高い η_{CH_4}

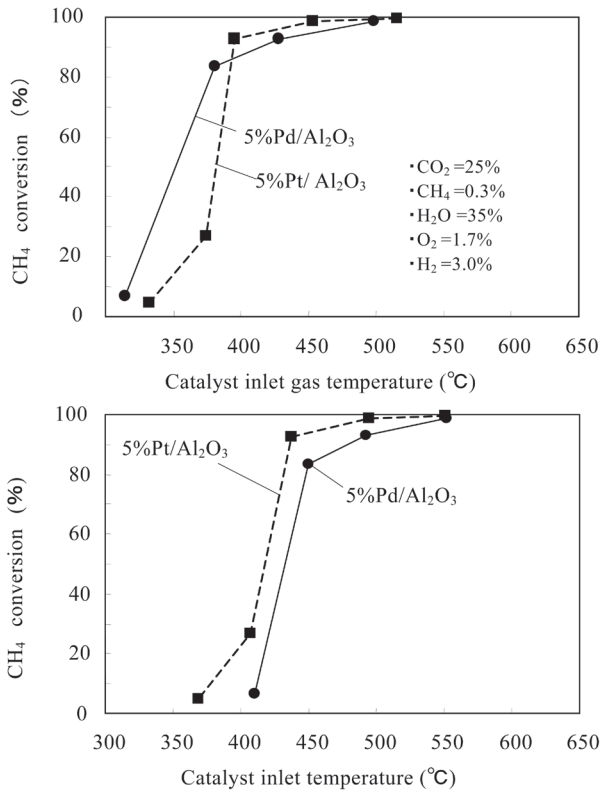


Fig.12 CH₄ conversion over the Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalyst

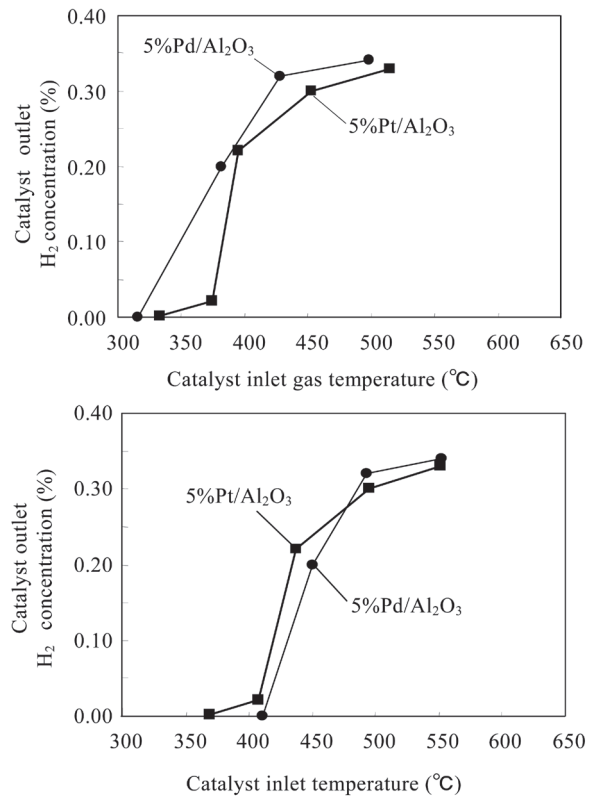


Fig.13 Catalyst outlet H₂ concentration during the reaction over the Pd catalyst and Pt catalyst

値を示したが、触媒出口 H₂ 濃度はむしろ Pd 触媒のそれよりもやや低くなった。これは、生成 H₂ がより効率的に酸化されていることを示す。

一方、CO 濃度に関しては、どちらの触媒出口においても CO は検出されなかった。既述のように、H₂ 共存条件では、部分酸化反応が抑制されて水蒸気改質反応が主反応となった可能性がある。

Fig.14 には触媒層内の温度分布を示した。Pt 触媒においても触媒入口ガス温度 340 °C および 380 °C の条件において、触媒入口部の温度が高くなり、ホットスポットが現われた。このことから、触媒入口部で速い H₂ 酸化反応が起きていることがわかる。しかし、Pt 触媒層全体の温度上昇は、Pd 触媒のそれに比べて少なく、共存 H₂ の酸化による効果的な触媒昇温の点では Pd 触媒の方が勝っている。さらに、触媒入口ガス温度が高くなると、ホットスポットは消失し、むしろ触媒層内部に比べて入口部の温度の方が低くなった。この挙動は Pt, Pd 触媒共に同様であり、これからの吸熱反応である CH₄ の水蒸気改質反応の寄与が示唆される。

ここでは、H₂ 有条件で触媒特性を比較したが、Pt 触媒も Pd 触媒に匹敵する CH₄ 転化除去特性を發揮できることがわかった。

3.5. CH₄ 燃焼に対する触媒担持量の効果

Pd 触媒について、Pd 担持量 1 wt% および 5 wt% の触媒

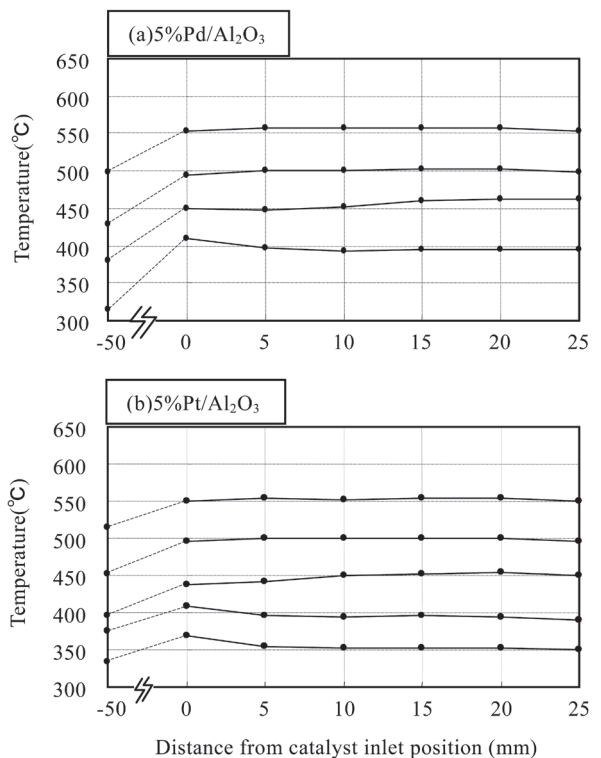
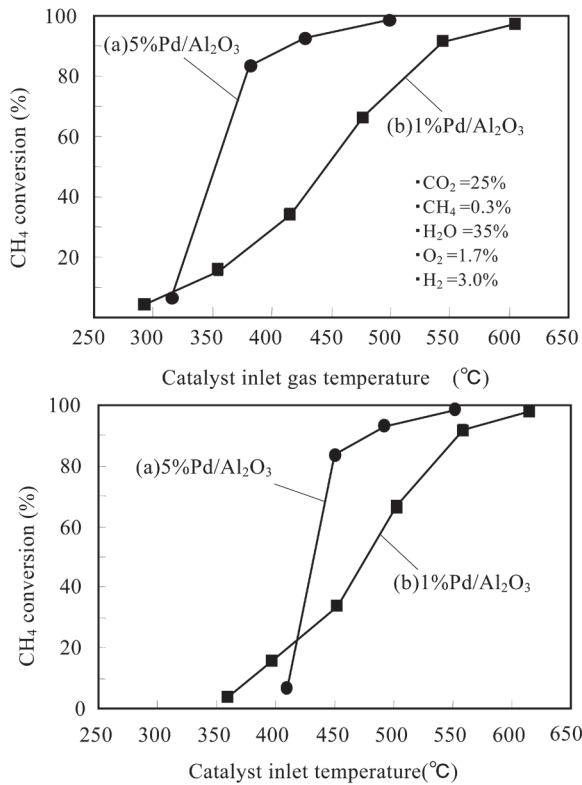


Fig.14 Temperature profile in the catalyst during the reaction over the Pd/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalyst

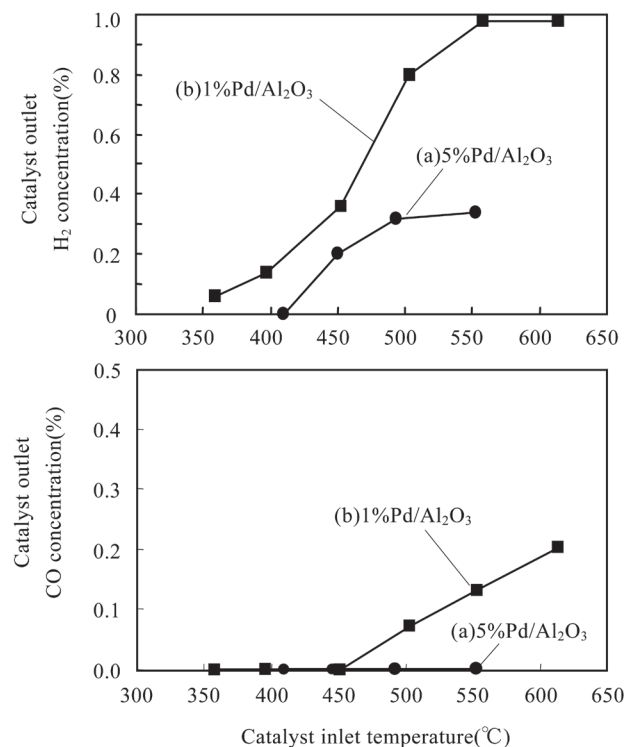
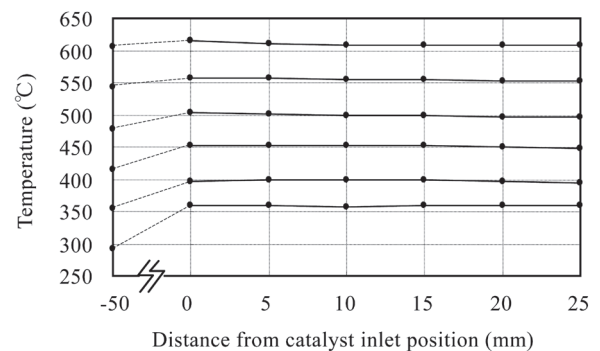
Fig.15 CH₄ conversion of the supported 5%Pd and 1%Pd catalyst

の温度特性を Fig.15 に比較して示した。まず、触媒入口ガス温度基準で比較すると、1 wt%Pd 低担持触媒と 5 wt%Pd 高担持触媒の反応開始温度は同等であった。しかし、高担持触媒では温度上昇に伴い η_{CH_4} が急激に立ち上がり、350°C で η_{CH_4} が 80% を超えたのに対し、低担持触媒では η_{CH_4} 特性の立ち上がりは緩やかであり、80% を超えるには 500°C の温度を要した。一方、触媒入口温度基準での比較では、むしろ低担持触媒の方が、より低温から反応開始する傾向がみられた。これは、高担持触媒が、基準温度を変えることで η_{CH_4} 特性が大きく変化するの比べ、低担持触媒は基準温度が変わっても特性変化が小さく、H₂ 共存条件の影響を受け難いことを示している。

一般に、低担持ほど触媒成分 (Pd) の担持密度は低くなり、高分散状態をとり易くなる。その結果、担持 Pd (PdO) 粒子サイズが小さくなり、担体である Al₂O₃ 表面との相互作用が強くなってより難還元状態になる。低担持触媒が、H₂ 共存条件の影響を受け難いのは、このためであろう。

Fig.16 には、触媒入口温度を基準とした触媒出口 H₂ および CO 濃度を示した。低担持触媒においても、触媒入口温度 300°C では、触媒出口において H₂ が検出されず、低温で共存 H₂ が完全酸化されていることを確認した。したがって、この場合も H₂ は触媒入口部でほとんど酸化消費されていることが想定される。

低担持触媒においては、触媒入口温度が上昇して 350°C を超えると H₂ が生成し、さらに 500°C 以上では CO が

Fig.16 H₂ and CO concentration at the catalyst outlet during the reaction over the supported 5%Pd and 1%Pd catalystFig.17 Temperature profile in the catalyst during the reaction over 1%Pd/Al₂O₃ catalyst in the presence of 3.0% H₂

検出された。このとき、H₂ と CO の生成は同調してはいないが、低担持触媒では、H₂ 共存条件にあっても部分酸化反応が寄与している可能性を示唆する。さらに、低担持触媒における触媒出口の H₂ 濃度に着目すると、触媒入口温度 480°C 以上では、CH₄ の部分酸化反応から得られる H₂ 濃度 (0.6%) を超えており、水蒸気改質反応の寄与も想定される。

次に、高担持および低担持触媒の、それぞれの触媒内温度分布から反応特性を考えるために、Fig.14(a) と Fig.17 とを比較した。高担持触媒、低担持触媒共に、共存 H₂ の酸化による触媒入口および触媒層の温度上昇がみられた。しかし、低担持触媒では、高担持触媒ほど顕著な温度上昇ではなく、触媒入口部でのホットスポットも現れなかった。触媒層内の温度分布は平準であった。

低担持触媒の酸化活性は穏和であり, 共存 H₂ は触媒入口部から触媒層内部の比較的広範囲で酸化されている可能性がある。また, 酸化反応の発熱を補償する吸熱反応として水蒸気改質反応が併発していることが想定される。

一方, 高担持触媒では, 低温条件で触媒入口部にホットスポットの傾向がみられ, 主に水蒸気改質反応が進むと推定されるが, 触媒出口の H₂ 濃度は, CH₄ の水蒸気改質反応から生ずる H₂ 濃度の 1/4 程度となっている。これは, 強い酸化力による H₂ の酸化反応が併発するためと考えられる。

以上から, 本研究条件においては, 以下の各種反応を活用していると考えられる。低温条件で有効なのは部分酸化反応 (a) であるが, より高温側の条件では CO シフト反応 (b) および水蒸気改質反応 (c) も起こる。H₂ 共存条件では, 部分酸化が抑制されて, 水蒸気改質反応が優勢になると推定された。酸化活性に優れる高担持触媒では, さらに酸化反応 (d), (e) を活用して CH₄ 転化除去を促進すると考えられる。



本研究における Z 値を制御する CH₄ 転化除去法は, O₂ 量を CH₄ 燃焼反応の当量未満に抑えることで, 部分酸化反応を促進し, 低温からの CH₄ 転化除去を可能にする方法といえる。触媒表面と反応分子との相互作用を考えると, CH₄ に比べて吸着力が強い O₂ が優先的に触媒表面に接近かつ吸着し, CH₄ の接近を妨げる「O₂ 被毒」現象が起こり得るだろう。別の反応系ではあるが, 同様の「O₂ 被毒」現象が, Deutshmann ら[11]や Fujita ら[12]によっても指摘されている。すなわち, 換言すると, 本研究の Z 値制御法は, O₂ 量制御により触媒表面への CH₄ 接近を促し, 反応し得る“場”を提供するものと理解される。このとき, 上記のように複数の反応が併発し, 触媒担持状態によっても反応選択性が変わる。多量の水分, H₂ も含むオフガス中の CH₄ を効率的に転化除去するには, 触媒担持状態の制御も重要である。

4. 結言

多量の水分を含む燃料改質型燃料電池システムからのオフガス中の CH₄ を触媒を用いて効率的に除去することを目的として, O₂ 濃度, 共存ガスなどの反応条件, さらに, 触媒種および触媒担持量の影響に関して検討を行い, 以下の知見を得た。

(1) CH₄ 濃度に対して O₂ 濃度を制御することにより, CH₄ 転化除去の低温化を図ることができた。

- (2) オフガス中に H₂ が共存すると, 酸化熱により触媒層温度が上昇し, CH₄ 転化除去を促進する。
- (3) Pd は低温反応特性, Pt は高温側の完全転化除去性能に優れ, Pt 触媒も Pd 触媒に匹敵する CH₄ 転化除去性能を有する。
- (4) 触媒担持量および状態により反応特性が変化する。多量の水分および H₂ を含有するオフガス中では, 水蒸気改質や CO シフト反応が起こり得るので, 水分はそれらの反応促進に活用できることがわかった。
- (5) 本技術におけるキー反応は, 部分酸化反応であり, 生成する H₂ および CO の酸化反応の促進が CH₄ 転化除去の促進に有効である。

References

1. Echigo, M., Tabata, T., *Appl. Catal. A. Gen.*, 251, 157-166 (2003)
2. IPCC (Intergovernmental Panel on Climatic Change), Second Assesment: Climate Change 1995: The Science of Climate Change (WG I) (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996), p121.
3. Aimoto, K., Tatsumi, T., Tominaga, H., *62th CATS Meeting (A) Abstracts* (in Japanese), 3B224 50-51 (1988)
4. Hardiyanto, W., Sekizawa, K., Eguchi, K., *Shokubai* (in Japanese), 40, 466-469 (1998)
5. Takeguchi, T., Furukawa, S., Inoue, M., Eguchi, K., *Shokubai* (in Japanese), 43, 96-98 (2001)
6. Igarashi, A., Sakurai, T., *Shokubai* (in Japanese), 31, 329-332 (1989)
7. Fujimoto, K., Ribeiro, F.H., Avalos-Boria, M., Iglesia, E., *J. Catal.*, 179, 431-442 (1998)
8. Hanaki, Y., Sekiba, T., Ishii, M., Okada, A. and Ishizawa, S., *Jidousya-gijutsukai Ronbunshyu.* (in Japanese) 51: 1646-1651 (1985)
9. Siewert, R.M., *J. Catal.*, 132, 287-301 (1991)
10. Ferrauto, R.J., Hobson, M.C., Kennelly, T., Waterman, E.M., *Appl. Catal. A Gen.*, 81, 227-237 (1992)
11. Deutshmann, O., Schmidt, R., Behrendt, F., Warnats, J., *Combust. Inst.*, 26, 1747-1754 (1996)
12. Tameda, K., Fujita, O., *Proc. 46th Symp. (Jpn.) Combust.* (in Japanese), E114, 112-113 (2008)