

■原著論文/ORIGINAL PAPER■

オフガス中メタンの高効率処理のための触媒反応に関する一考察

Consideration on the Catalytic Reactions for Effective Treatment of Residual Methane in Off-gas

赤間 弘*

AKAMA, Hiroshi*

日産自動車株式会社 総合研究所 先端材料研究所 〒237-8523 神奈川県横須賀市夏島町1番地
Advanced Material Laboratory, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., LTD., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa, 237-8523, Japan

2011年5月24日受付; 2012年5月10日受理/Received 24 May, 2011; Accepted 10 May, 2012

Abstract : Catalytic reactions have been investigated to remove CH₄ efficiently from the off-gas containing moisture of relatively high concentration. While the high temperature above 600 degree C was needed to remove CH₄ by 90% conversion by means of catalytic combustion method using precious metal catalysts, the O₂ control method could be applied to remove CH₄ with high conversion above 90% at 450 degree C under the high moisture condition. The elemental catalytic reactions for the CH₄ conversion were studied under the O₂-H₂O co-existing condition in comparison with the reactions under the H₂O non-existing condition. The oxidation reaction of CH₄ was strongly inhibited below 350 degree C by the presence of H₂O. On the other hand, the steam reforming reaction was occurred so that the CH₄ reacted with H₂O more preferentially than O₂ above 350 degree C. And the CH₄ removal was promoted by the oxidation of H₂ which resulted of the steam reforming reaction. Oxygen inhibited the steam reforming reaction when the O₂ concentration amounted to or exceeded the stoichiometry under the O₂-H₂O co-existing condition. The cause was considered that oxygen was strongly adsorbed on the catalyst surface when the H₂O co-existed.

Key Words : Catalyst, Methane, Steam reforming, Partial oxidation, Water gas shift, Hydrogen, Fuel cell, Off-gas

1. 緒言

エネルギーの効率的利用方法として、燃料の酸化反応を活用して、その化学エネルギーを電気エネルギーに高い効率で直接変換できる燃料電池(FC)は有望視されており、固体高分子型、固体酸化物型など各種の燃料電池デバイスの開発が進められている。ここで、高効率化を図るには、FCオフガスの活用も重要になる。オフガス中には、使い切れずに残ったH₂に加え、CH₄も残存する可能性がある。FCオフガス中のCH₄を90%以上の転化率で除去するには、Pd系、Pt系触媒による触媒燃焼法では600℃以上の高温を要する。オフガス中には比較的水分を多く含み、水分共存条件下ではO₂の触媒表面への吸着被毒によりCH₄の拡散が阻害されることが推定された。この吸着被毒の抑制法として、O₂濃度の制御が有効であり、それにより450℃程度の温度でも90%以上のCH₄転化率が得られることを報告した[1]。この方法は、O₂濃度をCH₄の酸化反応の

当量未満に制御するものである。このとき、触媒出口においてはH₂が検出され、CH₄転化量と生成H₂量の関係から、部分酸化反応が起こっていると推定されたが、さらに、水蒸気改質反応などが併発する可能性も示唆された。

ところで、O₂過剰条件下におけるCH₄の触媒燃焼反応に関しては、Fujimotoら[2]やVan Giezenら[3]の速度論的研究がよく知られており、彼らによると、CH₄燃焼の反応速度は、[CH₄]に1次、[O₂]に関しては、0次(Fujimotoら)乃至は0.1次(Van Giezenら)、さらに[H₂O]に関しては、-1次(Fujimotoら)乃至は-0.8次(Van Giezenら)であるとしている。すなわち、O₂過剰条件下においては、O₂は反応促進に作用し、もっぱらH₂Oが反応阻害に作用することが示されている。

これに対し、既報[1]では、H₂Oが過剰に存在する条件下におけるO₂濃度の影響に着目したものであるが、CH₄の酸化反応の当量点近傍のO₂濃度条件においては、O₂がCH₄の転化反応を促進する場合と抑制する場合があること、さらには、上述のように、水蒸気改質反応の併発も示唆されたことから、水(H₂O)も反応促進因子となり得るこ

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

とが推定された。すなわち、上記 CH₄ の酸化反応の当量点近傍の O₂ 濃度条件における CH₄ の転化反応に対しては、O₂ および H₂O の作用は、従来知見とは必ずしも一致しないと考えられた。

以上から、本研究のガス条件での CH₄ の転化反応において推定された CH₄ の部分酸化、水蒸気改質反応、さらには、生成した H₂ の酸化反応など併発する幾つかの反応の関係を明確にすることは、オフガス中の CH₄ を活用する観点から有益である。とくに、これらの反応における H₂O および O₂ 濃度の影響に関する理解を深めることは、さらなる反応の効率化および類似条件において触媒燃焼を扱う場合の重要な指針を与えるものになる。

そこで、本研究では、模擬オフガスを用い、H₂O 共存および非共存条件において、CH₄ 転化反応の温度特性に対する O₂ 濃度の影響を検討した。さらに、その検討を通じて上記の各種要素反応の関係を考察した。

2. 実験装置および実験方法

触媒調製においては、比表面積が約 200 m²/g の γ -Al₂O₃ 粉末担体を用い、硝酸パラジウム水溶液を用いた含浸法によって、Pd が 5 wt% 担持された Pd/Al₂O₃ 粉末触媒を得た。この粉末触媒を、ボールミルを用いた湿式粉碎法によってスラリー化し、400 cell/inch²-6mil のコーゼライト製ハニカムに容量当り 80 g/L をコーティングすることによりハニカム型触媒を得た。触媒の性能評価にあたっては、上記ハニカム型触媒を $\phi 36 \times L30\text{mm}$ (30.5 cc) のサイズに成形した。

上記ハニカム型触媒の反応特性は、Fig.1 に示した常圧固定床流通式反応装置により評価した。触媒の位置は、触媒が電気炉によって直接加熱されることを避けて、触媒を電気炉外の下部に設置した。触媒の位置は、触媒層上端が電気炉下端位置となるようにし、触媒層からの放熱を抑えるため、触媒が設置された反応管部分には保温のための断熱材を巻きつけた。これにより、Blank 触媒としてハニカム

のみを反応管中に設置して窒素気流条件下で触媒層内の温度分布を計測することにより、触媒層内の温度勾配が 5 °C 以内に抑えられることを確認した。触媒上端から 50 mm 上流位置および触媒層内には熱電対を設置し、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。触媒は、SUS316 製の反応管内に設置し、ハニカム型触媒上端から 50 mm 上流位置および触媒入口部、中央部、出口部の 4 箇所に熱電対を設置し、反応中の各点の温度を測定した。

反応ガスの組成は、FC スタックからのオフガスを模擬して設定した。FC スタックオフガスには、本来は CO₂ が含まれるが、CH₄ 転化反応には CO₂ の影響がないことが既に分かっているため[1]、ここでは CO₂ 分はバランスガスである N₂ で置換した。反応ガスの組成は、H₂O = 35 vol.% とし、CH₄ および O₂ 濃度をそれぞれ 0.28 ~ 0.34 vol.% および 0.085 ~ 0.68 vol.% の範囲で調節した。バランスガスである N₂ のガス量を調節することにより総ガス流量を 35 L/min とした。この場合、触媒容量が 30.5 cc であるから GHSV = 約 70,000 h⁻¹ となる。触媒出口ガス組成は、TCD-ガスクロマトグラフ (GC) を用いてオンラインで分析した。触媒の CH₄ 転化反応の温度特性は、低温側から段階的に温度を上げながら測定した。触媒層入口温度が所定温度に到達し、安定したことを確認した後、CH₄ ガスを触媒に供給し、少なくとも 30 分間保持して触媒層内各点の温度が一定になったことを確認した後、GC による分析を開始した。GC 分析の時間は 1 サイクル 10 分であり、GC 分析は各温度条件にて 3 回行い、その平均値を分析値とした。したがって、本検討では各温度条件において反応開始から概ね 30 分 ~ 60 分間の初期反応過程での平均性能を評価していることになる。

なお、CH₄ 転化率 (以下、 η_{CH_4} と略記する) は、次式から求めた。

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{\text{触媒入口 CH}_4 \text{ 濃度 (vol. \%)} - \text{触媒出口 CH}_4 \text{ 濃度 (vol. \%)}}{\text{触媒入口 CH}_4 \text{ 濃度 (vol. \%)}} \times 100 (\%)$$

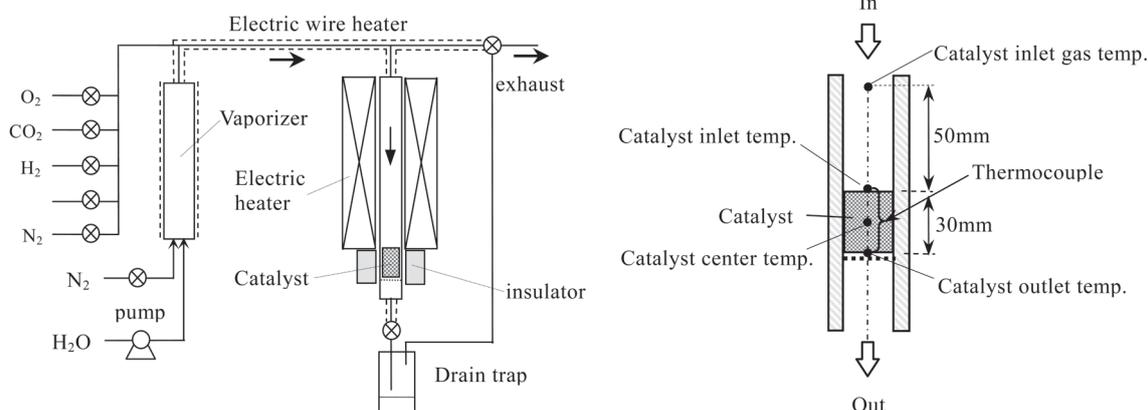


Fig.1 Schematic of the labo-scale catalyst reactor and geometry of catalyst and thermocouple in the reaction tube

3. 実験結果および考察

3.1. O₂-H₂O 共存下での Pd 触媒による CH₄ の転化特性

O₂ 濃度を制御した場合の CH₄ 転化特性を理解するために、H₂O 過剰存在下での η_{CH₄} と触媒出口 CO₂ および H₂ 濃度の温度特性を O₂ および CH₄ の濃度を変えて調べた。ここでも、次式で定義される O₂ 過剰率を Z 値として以下の考察に用いることにする。

$$Z = [O_2]/([CH_4] \times 2) \tag{1}$$

Fig.2 には、Z 値を変えて得られた η_{CH₄}、触媒出口 CO₂ および H₂ 濃度を触媒入口温度に対してプロットした。

Z = 0、すなわち、O₂ 濃度 = 0% (O₂ 無添加) 条件の特性を図中に太実線で示した。この Z 条件での η_{CH₄} の温度特性をみると、触媒入口温度が 300 °C を超えると反応が緩やかに立ち上がり、350 °C からは反応が顕著となる、さらには、500 °C を超える温度では η_{CH₄} は 90% を超えた。この場合には、触媒出口 CO₂ 濃度および H₂ 濃度の温度特性も η_{CH₄}

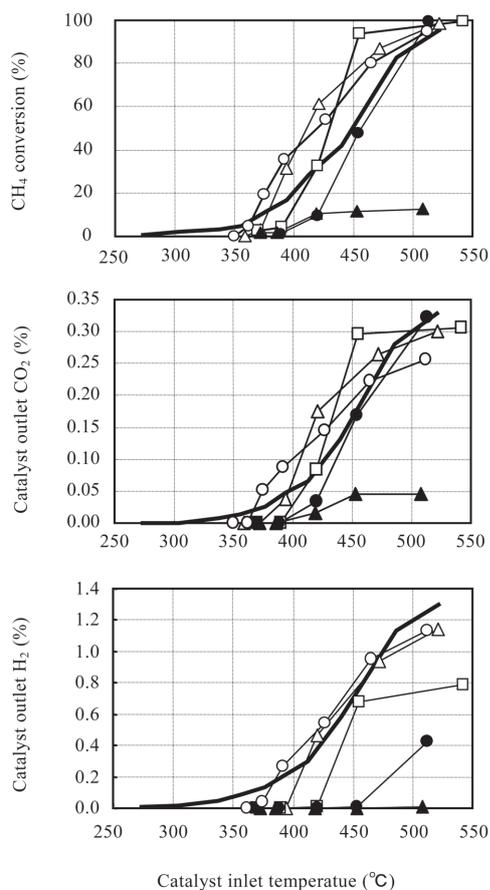


Fig.2 CH₄ conversion and catalyst outlet CO₂ and H₂ concentrations over the Pd/Al₂O₃ catalyst as a function of catalyst inlet temperature with the different Z values under the O₂ free and O₂-H₂O co-existing condition
 Z=0(—), Z=0.16(○), Z=0.38(△), Z=0.67(□),
 Z=0.96(●), Z=1.20(▲)

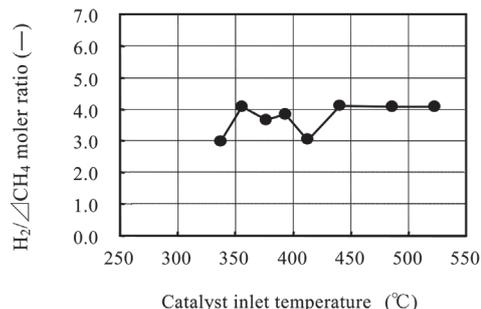


Fig.3 H₂/ΔCH₄ molar ratio as a function of catalyst inlet temperature during the reaction under the condition of Z=0

の温度特性と同調していることがわかる。

Fig.3 には、この Z = 0 の条件における、転化 CH₄ 量 (ΔCH₄) に対する生成 H₂ 量のモル比率を触媒入口温度に対してプロットした。H₂/ΔCH₄ モル比は、主に 4 となっており、この場合は次式 (2) に従った水蒸気改質反応が主反応になっていると考えられる。



ここで、Fig.2 において、O₂ 添加の影響をみると、Z = 0.16, 0.38 および 0.67 条件における η_{CH₄} の温度特性には、Z = 0 の特性に比べて、触媒入口温度 500 °C 未満で η_{CH₄} の値が高くなる温度条件が存在することがわかる。すなわち、O₂ 添加による CH₄ 転化の促進効果がみとめられる。一方、Z = 0.96 および 1.20 の η_{CH₄} 温度特性には、触媒入口温度 500 °C 未満の条件で、η_{CH₄} が Z = 0 のそれよりも低い値をとることから、O₂ 添加は CH₄ の転化反応に対して阻害効果を及ぼすことがわかる。とくに、Z = 1.2 条件の場合には、O₂ 添加による顕著な反応阻害がみられ、500 °C を超えても η_{CH₄} は 13% に止まった。

O₂ を添加した場合においても、触媒出口 CO₂ 濃度の温度特性は η_{CH₄} の温度特性と同調しているが、触媒出口 H₂ 濃度の温度特性は η_{CH₄} の温度特性とは同調していない。この場合、触媒入口温度 500 °C 未満で、Z = 0.16 および 0.38 条件の触媒出口 H₂ 濃度の温度特性は Z = 0 のそれと同レベルであるが、Z = 0.67 および 0.96 条件での触媒出口 H₂ 濃度の温度特性は Z = 0 のそれよりも低くなった。これは、添加した O₂ によって、生成した H₂ が酸化されたためと考えられる。

以上から、O₂-H₂O 共存下での Pd 触媒による CH₄ の転化反応特性を整理すると、少なくとも Z = 0.96 までの条件では、これまでは、部分酸化が主反応であると考えていたが、むしろ水蒸気改質反応が主体的に起こり、さらに O₂ による促進効果が付加されると理解される。この O₂ による反応促進効果の要因が部分酸化反応である可能性は否定できないが、H₂ が水蒸気改質反応のレベルを超えていないこと、および CO が検出されていないことから、部分酸化反応の寄与を明確に肯定することはできない。

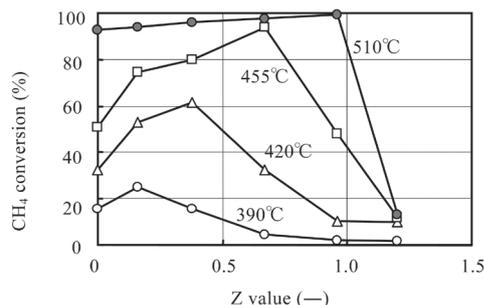


Fig.4 CH₄ conversion as a function of Z value with the different catalyst inlet temperatures under the O₂ free and O₂-H₂O co-existing condition

一方, CH₄ の酸化反応の当量点を越えた Z = 1.2 の条件では, 500 °Cを超えても η_{CH_4} は 13 % と低いレベルであり, その η_{CH_4} の温度特性は触媒出口 CO₂ 濃度の温度特性と同調していること, さらには, 触媒出口において H₂ が検出されおらず, 同様に CO も検出されなかった. このことから, Z = 1.2 条件における CH₄ 転化の主反応は酸化反応となっている可能性がある.

CH₄ の転化反応に対する O₂ 添加の影響をさらに詳しく考察するため, Fig.2 における η_{CH_4} の温度特性を Z 値を基準 (横軸) にして整理し直した結果を Fig.4 に示した. ここでは, 代表的に 4 水準 (390 °C, 420 °C, 455 °C, 510 °C) の温度条件における特性をプロットした. Fig.4 によると, Z = 1.0 未満の条件においては, 触媒入口温度が高くなるほど η_{CH_4} が極大をとる Z 値が高くなった. これは, 添加 O₂ の η_{CH_4} に対する作用が, 触媒入口温度によって変化することを意味する. 触媒入口温度が低い場合, たとえば, 390 °C の温度条件では, Z = 0.16 の条件で η_{CH_4} 値が極大となり, 添加 O₂ は CH₄ 転化反応の促進に作用するが, 逆に, Z = 0.67, 0.96, および 1.2 の条件では Z = 0 条件よりも低い η_{CH_4} 値をとり, 添加 O₂ が CH₄ 転化反応を阻害することがわかる. さらに, 510 °C の温度条件では, Z = 0.16, 0.38, 0.67 および 0.96 の条件で Z = 0 条件よりも高い η_{CH_4} 値を示し, 添加 O₂ が CH₄ 転化反応を促進していることがわかる. この 510 °C の温度条件では, Z = 0.96 の条件で η_{CH_4} 値が極大を示したが, Z = 1.2 の条件になると η_{CH_4} 値は大幅に低下したことから, ここでは添加 O₂ が CH₄ 転化反応を阻害したといえる.

以上から, 本研究のオフガス条件においては, Z 値 (CH₄ に対する O₂ 添加割合) と触媒温度条件によって, Pd 触媒による CH₄ 転化反応に対しての添加 O₂ の影響は変化し, 反応を促進する場合と阻害する場合があることが示された.

ここまで, CH₄ 転化反応に対しての O₂ 添加の影響を整理してきたが, H₂O の影響については, 上記の Fig.2 および Fig.4 からは理解することはできない. 次に, H₂O の影響を排除するため, H₂O を除いた条件での反応を検討した.

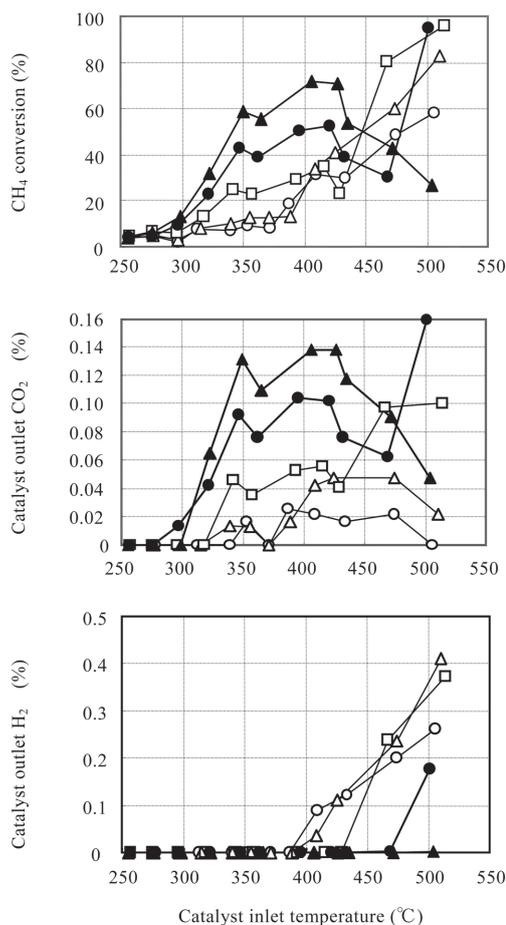


Fig.5 CH₄ conversion and catalyst outlet CO₂ and H₂ concentrations over the Pd/Al₂O₃ catalyst as a function of catalyst inlet temperature with the different Z values under the H₂O free condition
Z=0.16(○), Z=0.28(△), Z=0.56(□), Z=0.83(●), Z=1.20(▲).

3.2. H₂O 非存在下での Pd 触媒による CH₄ の転化特性

H₂O 非存在下において, 同様に Pd 触媒を用いて, η_{CH_4} , 触媒出口の CO₂ および H₂ 濃度の温度特性を Z 値を変えて調べた. ここでの反応条件は, Fig.2 の反応ガス条件において, 35 vol.% H₂O 分をキャリアガスである N₂ で置き換えて, 総ガス流量を 35 L/min に調節した.

Fig.5 に示した H₂O 非存在下における各温度特性 Fig.2 の H₂O 共存条件のそれと比較すると, η_{CH_4} の温度特性に対する Z 値の影響は, H₂O 存在条件と非存在条件とでは, 逆の傾向を示した. すなわち, H₂O が非存在条件の場合には, Z 値が高いほど低温域における η_{CH_4} は高くなった. さらに, この場合の CH₄ の転化開始温度は, 250 ~ 300 °C であり, H₂O 存在条件下の場合と比較して少なくとも 50 °C 以上も低温から反応が開始した. 逆に, O₂-H₂O 共存条件の下では, いずれの Z 値条件でも 350 °C 以下の低温域においては, CH₄ がほとんど転化されなかったことから, H₂O は 350 °C 以下における Pd 触媒の低温活性を阻害することがわかる.

Fig.5 において, Z = 0.56, 0.83 および 1.2 の条件の η_{CH_4}

の温度特性と触媒出口 CO_2 濃度の温度特性を比較すると、挙動が似通っていること、さらには 450°C 以下の温度域までは触媒出口で H_2 が検出されなかったことから、これらの条件においては酸化反応が主反応であると考えられる。ただし、 $Z = 0.56$ および 0.83 の条件については、触媒入口温度 450°C を超えた温度条件において、触媒出口で H_2 が検出されており、酸化反応以外の反応併発も示唆される。

一方、 $Z = 0.16$ および 0.28 の条件に関しては、 η_{CH_4} の温度特性と触媒出口 CO_2 濃度の温度特性は必ずしも一致しない。これらの Z 値条件の触媒出口における CO_2 濃度の温度特性をみると、触媒入口温度 350°C においては CO_2 が検出されるが、 370°C においては CO_2 濃度はゼロとなり、それより高い温度条件では再び CO_2 が検出され、さらに、温度が高くなり 475°C を超えた条件では CO_2 濃度が低下するという複雑な挙動を示した。とくに、 $Z = 0.16$ の条件では、触媒入口 500°C において、触媒出口 CO_2 濃度がゼロとなった。また、これら Z 値条件の触媒出口 H_2 濃度の温度特性をみると、触媒入口温度 400°C 未満の温度条件では H_2 は検出されず、 400°C 以上の温度条件では H_2 が検出された。ゆえに、 $Z = 0.16$ および 0.28 の条件に関しては、酸化反応が主体であるとは言い難く、幾つかの反応の併発、さらには反応生成物による反応阻害効果も示唆される。

Fig.5 の H_2O 非存在条件においては、各 Z における η_{CH_4} の温度特性は、Fig.2 の場合のように、触媒入口温度に対して η_{CH_4} がいわゆる S 字型に単調増加する通常の触媒反応の傾向とは異なる複雑な挙動を示している。たとえば、 $Z = 0.56$ および 0.83 の条件の η_{CH_4} の温度特性をみると、 360°C および 475°C を超えた温度条件で η_{CH_4} 値は一旦低下し、その後は温度上昇と共に再び上昇した。また、 $Z = 1.2$ の条件での η_{CH_4} の温度特性は、やはり 360°C を超えた温度条件で η_{CH_4} 値が一旦低下し、その後の温度上昇と共に再び上昇した、さらには、触媒入口温度 475°C を超えた温度条件では、温度上昇と共に、 500°C までは η_{CH_4} が低下した。ゆえに、この $Z = 1.2$ の条件の場合にも、副反応や反応生成物による反応阻害効果が示唆される。

以上から、 H_2O 非存在下においては、 $Z = 0.56, 0.84$ および 1.2 の条件に関しては、酸化反応が主反応であると考えられるが、さらに他の反応の併発、反応生成物による反応への影響も示唆される。一方、 $Z = 0.16$ および 0.28 の条件に関しては、酸化反応が主反応とは言い難く、複数の反応併発や反応生成物の反応への影響も大きいものと考えられる。

なお、この Fig.5 の反応特性については、上述したように触媒入口温度に対して η_{CH_4} が単調に増加する通常の触媒反応の傾向とは異なる複雑な挙動を示しており、データの信頼性確保のため、再現性も確認済であることを付記しておく。

3.3. CH_4 転化に対する H_2O および O_2 濃度の影響

Pd 触媒の η_{CH_4} の温度特性に対する H_2O および O_2 濃度

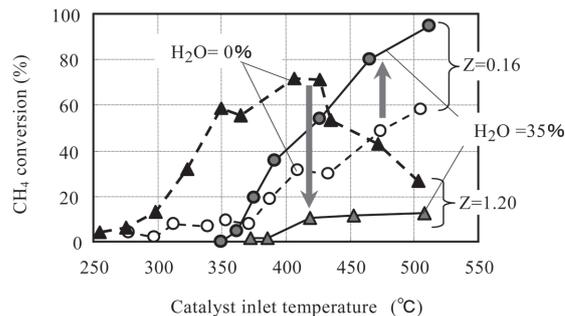


Fig.6 Comparison of the η_{CH_4} property of low Z with that of high Z under the H_2O existed and free condition over the Pd/ Al_2O_3 catalyst

(Z 値) の影響を整理するため、 H_2O 存在および非存在条件における低 Z (0.16) および高 Z (1.20) 条件での η_{CH_4} の温度特性を対比して Fig.6 に示した。

H_2O 非存在条件下では、高低いずれの Z 条件でも、 250°C を超えた温度条件から CH_4 が転化されるのに対し、 O_2 - H_2O 共存条件の下では、同じく高低いずれの Z 条件でも、 350°C を超えないと CH_4 は転化されない。すなわち、 O_2 - H_2O 共存条件の下では、 O_2 濃度条件に関わりなく (高低いずれの Z 条件でも) H_2O が 350°C 以下の Pd 触媒の低温 CH_4 転化反応を阻害することは明白である。

一方、 350°C を超える温度域においては、低 Z ($=0.16$) 条件では、 H_2O 非存在 (O_2 のみ存在) 条件よりも O_2 - H_2O 共存条件で η_{CH_4} 転化が促進され、逆に、高 Z ($=1.2$) 条件では、 O_2 - H_2O 共存条件よりも H_2O 非存在 (O_2 のみ存在) 条件で η_{CH_4} 転化が促進される。これを、 H_2O の有/無の視点からみると、低 Z 条件では H_2O の存在が CH_4 転化を促進することがなる。しかし、これを、逆に Z 値 (O_2 濃度) の視点からみると、 O_2 - H_2O 共存条件において、低 Z 値 (低 O_2 濃度) では CH_4 転化を促進するが、高 Z 値 (高 O_2 濃度) では CH_4 転化は阻害されることになり、 O_2 濃度によって CH_4 転化に対する作用が変化することになる。すなわち、既に 3.1. 節にて述べたように、 Z 値と触媒温度条件によって、Pd 触媒による CH_4 転化反応に対する添加 O_2 の影響は変化し、添加 O_2 量によって、 CH_4 転化の反応を促進する場合と阻害する場合があることが示された。

3.4. 触媒層内の温度分布からの反応考察

O_2 - H_2O 共存条件下では、 CH_4 の水蒸気改質反応が主反応であると考えられるが、この条件における添加 O_2 の寄与としては、 CH_4 の水蒸気改質反応により生成した H_2 の酸化、 CH_4 の部分酸化、その結果として生成した H_2 、 CO の酸化反応などが想定される。また、一旦 CO が生成した場合、 CO は、 O_2 により酸化される場合と、シフト反応を起こして CO_2 になる場合がある。

そこで、ここでは、触媒層内の温度分布を比較すること

によって反応の考察を試みた。

O_2 - H_2O 共存条件での反応 (Fig.2) における触媒入口ガス, 触媒入口, 触媒内部中央および触媒出口の温度変化を Fig.7 に示した。各部位の温度は, Fig.1 に示したように反応管に差し込んだ熱電対によって計測した。Fig.7 における横軸は触媒入口を基準とした距離であり, -50 mm の位置は触媒入口ガス温度の計測位置, 15 mm は触媒内部中央, 30 mm は触媒出口端位置を表わす。参照として, ハニカムのみを Blank 触媒として反応管に設置し, 窒素気流条件下で計測した温度分布も示してある。触媒中央から触媒出口方向には放熱のため僅かな温度低下がみられるが, その温度低下

は 5°C 以下に抑えられており, 触媒層内の温度分布は比較的平坦になっていることを確認した。

$Z = 0$ の条件 (水蒸気改質反応条件) では, 触媒入口から出口方向に触媒内部温度は単調に低下しており, 吸熱反応である水蒸気改質反応の特徴が明らかに現れている。

ここで, O_2 を添加した場合をみると, その O_2 添加量が増しても, $Z = 0.67$ の条件における触媒入口 545°C の温度条件を除いては, 触媒入口ガス温度よりも触媒入口温度が低い状態が維持されている。このことは, 本条件下では吸熱反応である CH_4 の水蒸気改質反応が主反応となっていることを支持する。さらには, $Z = 0$ の条件を除く Z 条件全

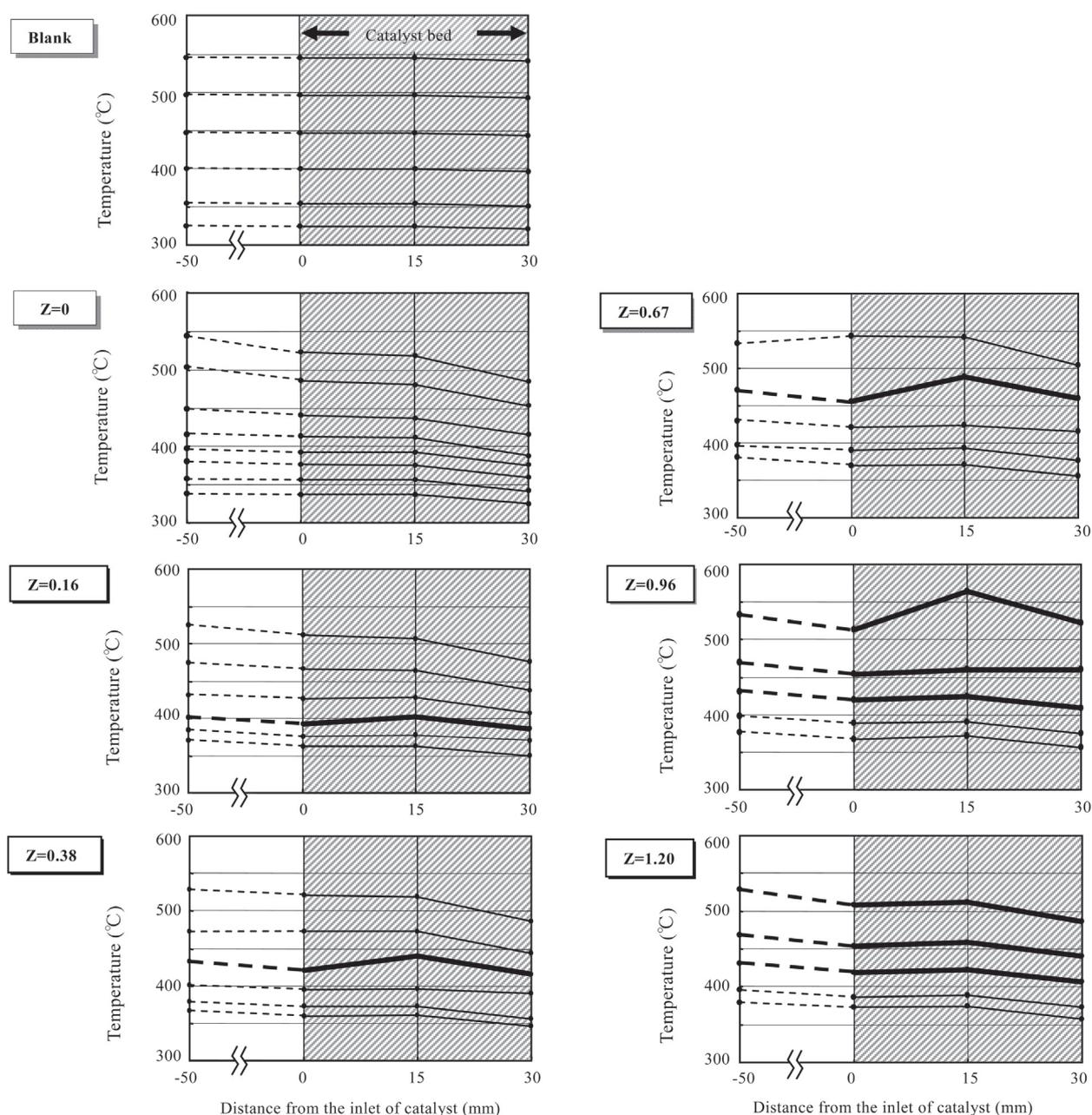


Fig.7 Temperature profiles in the blank and the catalyst bed during the reaction with the conditions of different Z values ($Z=0.16, 0.38, 0.67, 0.96, 1.20$) over the Pd/Al_2O_3 catalyst under the O_2 -free and O_2 - H_2O co-existing condition

てにおいて、図中に太線で示したように、触媒入口よりも触媒層内部中央の温度が高くなる温度条件が存在している。この温度条件における触媒入口と触媒内部の温度差は、高 Z 値条件ほど大きくなるのがわかる。これは、触媒入口部において水蒸気改質反応により生成した H_2 が触媒内部において添加 O_2 により酸化されるためと考えられ、高 Z 条件ほど添加 O_2 量が多いため H_2 酸化による発熱量が増加したと解釈される。確かに、Fig.2 においても高 Z 条件ほど触媒出口 H_2 濃度が低くなっていることがわかる。さらに、どの Z 条件の温度分布についても、触媒内部中央から出口に向かっては再び温度が低下していく傾向がみられる。これは、Blank 触媒においてみられた単純な放熱による温度低下に加え、上述のように、触媒層内部温度の上昇によって促進された水蒸気改質反応による吸熱にもとづく温度低下が加わったためと考えられる。

ここで、 $Z = 1.20$ 条件については、触媒入口よりも触媒内部中央の温度が高くなる温度条件も確かに存在するが、 O_2 量が最も多いにもかかわらず、この温度条件における触媒入口と触媒内部中央の温度差は比較的小さい。この $Z = 1.20$ 条件では、他の Z 条件の場合と同様に、吸熱反応である水蒸気改質反応は起こるが、 O_2 による反応阻害効果が強く作用するため、 η_{CH_4} が抑えられて、 H_2 生成量が少なくなる、その結果、 H_2 の酸化による発熱量も小さくなると解釈される。

以上、 O_2 - H_2O 共存条件下における CH_4 の転化反応について、触媒層の温度分布の面から反応を考察した結果、この条件の場合には、水蒸気改質反応が主反応であり、共存する O_2 は、その水蒸気改質反応によって生成した H_2 を触媒層内部で酸化する。それによって触媒層内部の温度が上昇し、熱が供給されることで再び水蒸気改質反応が促進されるものと考えられる。しかし、 O_2 添加量が増えて、 CH_4 の酸化反応の当量点である $Z = 1.0$ を超えると O_2 によって水蒸気改質反応自体が阻害される、その結果、 CH_4 の転化反応も阻害されるものと考えられる。

次に、 H_2O の影響を触媒層内の温度分布の視点から比較検討するため、 O_2 共存- H_2O 非共存条件での反応 (Fig.5) における触媒層内の温度分布を同様に Fig.8 に整理した。

Fig.5 によると、この条件下では、触媒入口温度が 250°C を超える温度域で CH_4 の転化反応が始まることがわかっている。

Fig.8 において、 $Z = 0.16$ および 0.28 の条件では、触媒入口ガス温度が 250°C から 350°C までの温度範囲で、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が若干高くなるのに対し、触媒入口ガス温度が 350°C 以上では、逆に、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が低くなった。また、 $Z = 0.56$ および 0.83 の条件では、触媒入口ガス温度が 250°C から 420°C の温度範囲で触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が高くなるのに対し、触媒入口ガス温度が 430°C 以上では、逆に、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が低くなるのがわかる。さらに、 $Z = 1.20$ の条件については、

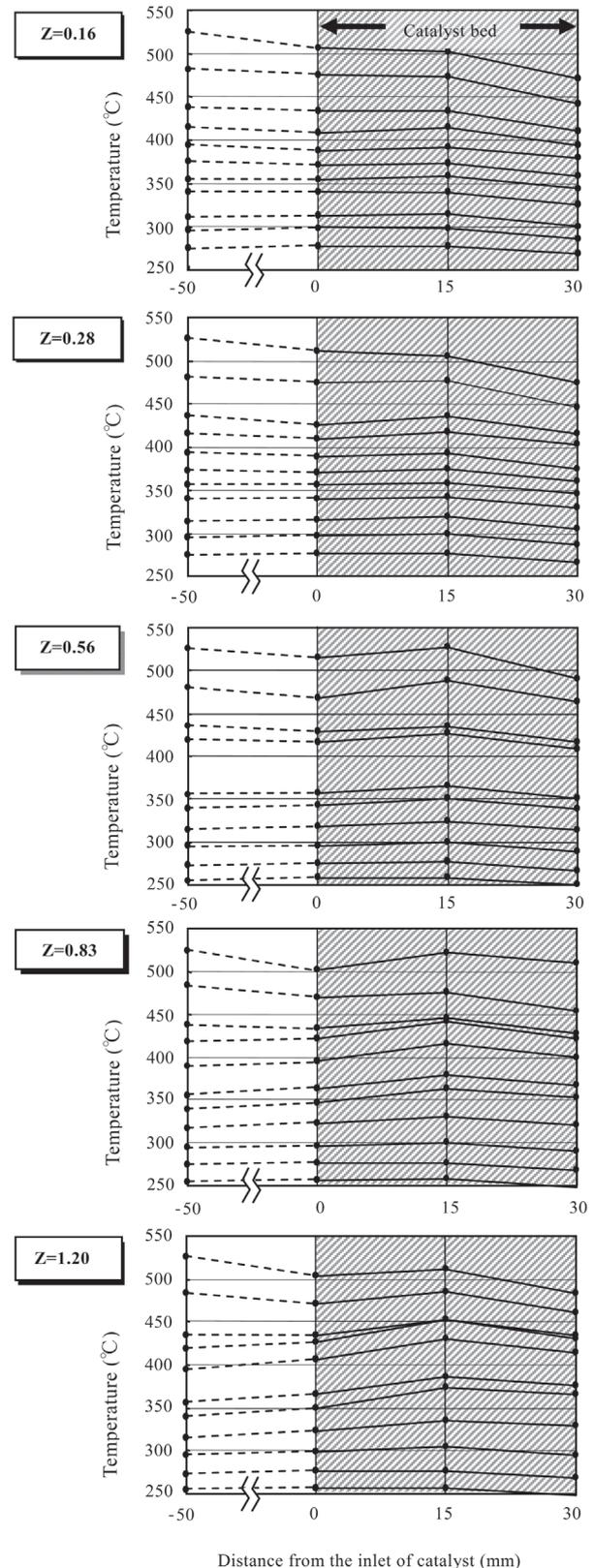


Fig.8 Temperature profiles in the catalyst bed during the reaction with the conditions of different Z values ($Z=0.16, 0.28, 0.56, 0.83, 1.20$) over the Pd/Al_2O_3 catalyst under the H_2O free condition

触媒入口ガス温度が 250 °C から 450 °C の温度範囲で触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が高くなるのに対し、触媒入口ガス温度が 450 °C を超えると、逆に、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が低くなった。つまり、触媒入口ガス温度が低い場合には、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が高くなり、触媒入口ガス温度が高くなると、逆に、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が低くなるという現象がみられる。そして、この触媒入口ガス温度に対する触媒入口温度の上下関係が逆転する温度条件は、Z 値が高くなるほど高くなることがわかる。

上記触媒入口ガス温度が比較的低い温度範囲で、触媒入口ガス温度に対して触媒入口温度が高くなることは、Fig.5 において η_{CH_4} と触媒出口 CO_2 濃度の温度特性が似通っていることも考え合わせると、この O_2 共存- H_2O 非共存条件では、酸化反応が主反応であることを支持するものである。

一方、この Fig.8 における触媒の温度分布の特徴として注目されることは、触媒入口ガス温度が比較的高い温度範囲では、触媒入口ガス温度よりも触媒入口温度が低くなっていることである。この特徴は、Fig.7 の場合と同様に、触媒入口部で吸熱反応が起こっていることを示唆するが、この条件では H_2O は供給されていないので、水蒸気改質以外の吸熱反応が想定される。Oh ら[4]は、空気過剰条件下での Pd 触媒表面での CH_4 燃焼の反応機構として、Fig.9 に示したような脱水素反応を反応開始段階とするスキームを提案している。本反応条件に対しても同様の機構を想定できる。すなわち、比較的高い温度条件では、触媒入口部において、 CH_4 が吸熱反応である脱水素反応を起こし、そこで生成した H_2 が触媒内部で酸化、発熱したと考えることができる。この過程で触媒内部に生成した H_2O が触媒出口部において未反応の CH_4 と水蒸気改質反応を引き起こして再び H_2 を生成するものと考えると触媒出口に向かって触媒層内温度が低下する挙動を説明できる。さらには、比較的低温条件で主反応と考えられる CH_4 の酸化反応によっても同様に H_2O が生成するので、Fig.2 の反応特性から、触媒入口が 350 °C 以上の温度条件では、この生成 H_2O が触媒層内部において未反応 CH_4 と水蒸気改質反応を引き起こすことも考えられる。

ここでは、 O_2 - H_2O 共存条件における触媒反応特性を理解するために、より単純な反応参照系として、 O_2 存在-

H_2O 非存在条件における反応を比較対象としたが、Fig.5 からわかるように、むしろこの O_2 存在- H_2O 非存在条件においては、脱水素反応や CH_4 の酸化反応によって生成する H_2O に起因した水蒸気改質反応などが併発し、複雑な挙動を示したものと推定される。

O_2 - H_2O 共存条件では、Pd 触媒の低温域における酸化活性が H_2O により阻害されるために、むしろ単純な挙動になったと考えられる。

3.5. O_2 - H_2O 共存条件下での O_2 による反応阻害効果

以上、 O_2 - H_2O 共存条件での CH_4 転化において起こる要素反応を、 H_2O 非共存条件での反応と比較しながら考察してきた。

H_2O が存在すると、触媒入口温度 350 °C 以下では CH_4 の酸化反応が阻害されるが、350 °C を超える温度条件では、 CH_4 は H_2O と水蒸気改質反応を引き起こして H_2 を生成する。 O_2 を添加すると、その生成 H_2 が酸化されることにより CH_4 転化を促進するが、 O_2 添加量が CH_4 の酸化反応の当量を超えた条件になると、 O_2 が水蒸気改質反応に対して強い阻害効果を及ぼすことが示唆された。

そこで、この O_2 による反応阻害効果について考察を行うために、反応成分および生成ガス成分の定量化を試みた。

Fig.10 には、 O_2 - H_2O 共存条件での反応において、 CH_4 の転化量に対する CO_2 および H_2 の生成量のモル比率 ($\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比, $\Delta H_2 / \Delta CH_4$ 比)、並びに CH_4 の転化量に対する O_2 の消費量の比率 ($\Delta O_2 / \Delta CH_4$ 比) を触媒入口温度に対してプロットした。この場合、全ての反応条件において CO は検出されなかったため、 $\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比はカーボンバランスを反映する指標になる。Z = 0.16, 0.38 および 0.67 の条件では、 $\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比が 1.0 未満となっていることから、消費される CH_4 量に比べて、生成する CO_2 量が少ないことを意味する。すなわち、これは、カーボン成分が何処かに消失することを意味し、触媒上へのカーボン析出が示唆される。Z = 0.96 の条件では、触媒入口温度 420 °C で一旦 $\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比は 1.0 となるが、触媒入口温度が 450 °C 以上になると再び $\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比は 1.0 未満となり、ここで、カーボン析出が示唆される。しかしながら、Z = 1.20 の条件では、触媒入口温度 450 °C 以上で $\Delta CO_2 / \Delta CH_4$ 比は 1.0 となり、消費された CH_4 量と生成した CO_2 量のバランスがとれている、したがって、この条件では触媒表面へのカーボン析出

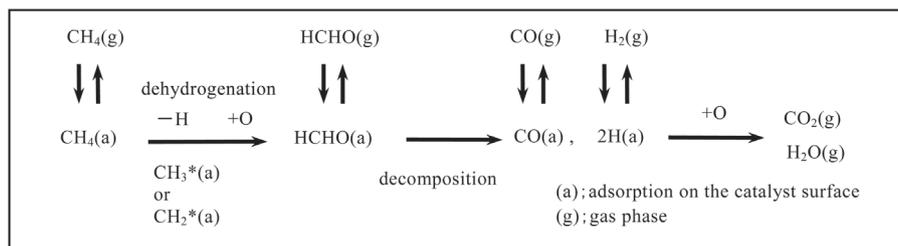


Fig.9 Scheme of Methane combustion [4]

は起こらないことを示す。

$\Delta H_2/\Delta CH_4$ 比は、既に Fig.3 に示したように $Z=0$ の条件では概ね 4.0 であったが、 $Z=0.16$ および 0.38 の条件では触媒入口温度 500°C 以上で 3.0 となり、 $Z=0.67$ の条件では 2.0、 $Z=0.96$ および 1.20 の条件ではそれぞれ 1.2 および 0.3 となった。つまり、 $\Delta H_2/\Delta CH_4$ 比は、 O_2 添加量の増加にともなって低下しており、これは生成した H_2 の酸化が進んだことを示す。

一方、 $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は、いずれの Z 条件においても触媒入口温度 450°C までは Z 相当値よりも大きな値を示した。とくに、比較的高い Z 条件である $Z=0.67$ 、 0.96 および 1.2 の条件での $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は、反応開始直後の温度条件で、それぞれ 4.4、8.0 および 11.3 と非常に高い値を示しており、これは触媒表面に O_2 が吸着されたためと推定される。この $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は、触媒入口温度の上昇に伴って低下し、 Z 相当値に近づいていくことがわかる。しかしながら、 $Z=1.2$ の条件では、触媒入口温度が 500°C を超えても $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は 4.2 と高い値を維持しており、比較的高い温度条件でも触媒表面上に O_2 が吸着することが示唆される。

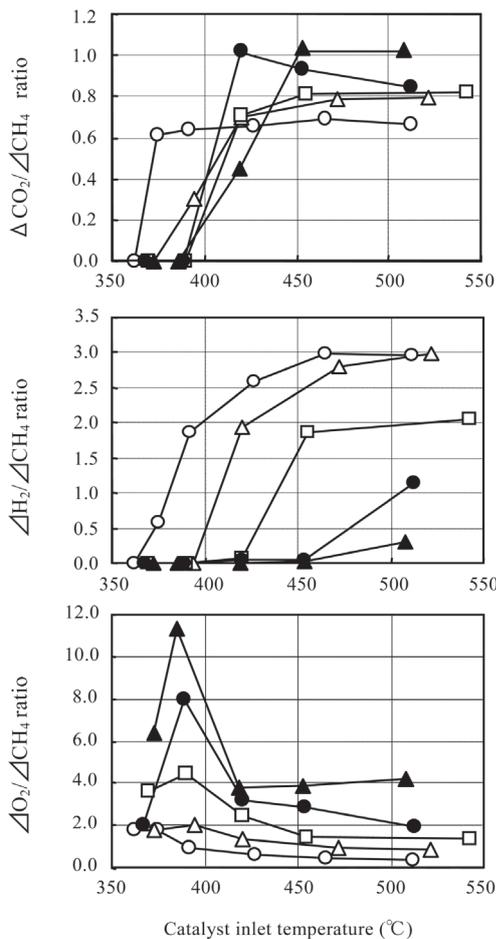


Fig.10 $\Delta\text{Reactant}/\Delta\text{Productant}$ and $\Delta\text{Reactant}/\Delta\text{Reactant}$ molar ratio during the reaction under the O_2 - H_2O co-existing condition with the different Z values
 $Z=0.16(\bigcirc)$, $Z=0.38(\triangle)$, $Z=0.67(\square)$, $Z=0.96(\bullet)$, $Z=1.20(\blacktriangle)$

Fig.11 には、Fig.10 との比較のために、 H_2O 非共存条件における反応について、同様に $\Delta CO_2/\Delta CH_4$ 、 $\Delta H_2/\Delta CH_4$ 比および $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比を、触媒入口温度に対してプロットした。

Fig.11 においては、 $\Delta CO_2/\Delta CH_4$ 比は、最大でも 0.8 に達せず、低 Z 値条件ほど低くなった。この場合にも触媒入口温度 500°C 以下で CO が検出されておらず、 $\Delta CO_2/\Delta CH_4$ 比がカーボンバランスを反映する指標となり得るので、全ての Z 条件においてカーボン析出が起こることが示された。

Fig.11 と Fig.10 の $\Delta CO_2/\Delta CH_4$ 比の特性を比較すると、 H_2O 共存条件である Fig.10 の方が概して $\Delta CO_2/\Delta CH_4$ 比が大きいことから、よりカーボン析出が抑制される傾向が伺える。

一方、 $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は、 Z 値条件によらず触媒入口温度 340°C では 2.2~2.5 となり、酸化反応の当量比である 2.0 に近い値をとっていることから、 H_2O 非共存条件では酸化反応が主反応であることを支持する。しかしながら、触媒入口温度が上昇すると、 $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比が低下していくことから、既述のように O_2 の消費を伴わない酸化以外の反応、

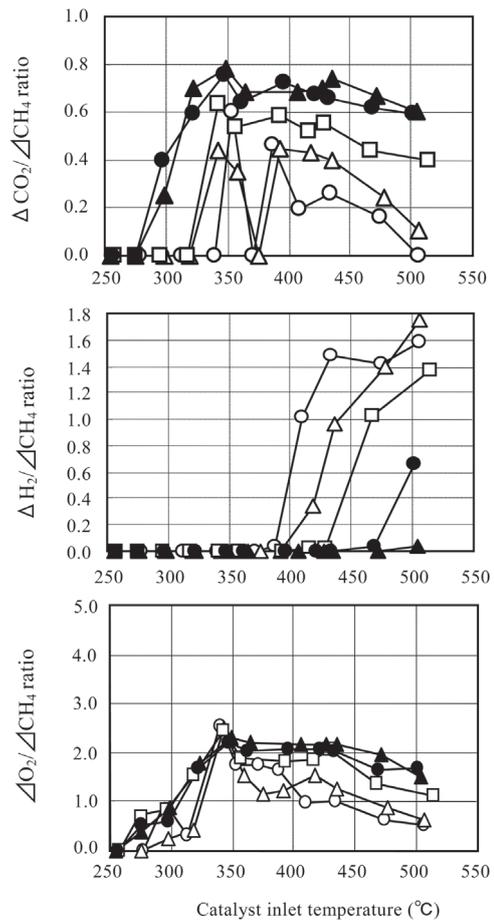


Fig.11 $\Delta\text{Reactant}/\Delta\text{Productant}$ and $\Delta\text{Reactant}/\Delta\text{Reactant}$ molar ratio during the reaction under the H_2O free condition with the different Z values
 $Z=0.16(\bigcirc)$, $Z=0.28(\triangle)$, $Z=0.56(\square)$, $Z=0.83(\bullet)$, $Z=1.20(\blacktriangle)$

具体的には脱水素反応の関与が示唆される。

この H₂O 非共存条件においては、 $\Delta O_2/\Delta CH_4$ 比は最大でも 2.5 程度であり、O₂-H₂O 共存条件 (Fig.10) の場合に推定された触媒上への顕著な O₂ 吸着現象は起こっていないと考えられる。この O₂ 吸着現象は、O₂-H₂O 共存条件における特異的現象であり、これが CH₄ 転化反応に対する阻害の原因であると考えられる。

4. 結言

水分を比較的多く含有するオフガス中の CH₄ を高効率転化するための触媒反応に関して、H₂O 非共存条件での触媒反応と比較しながら、要素反応および O₂ の添加効果について考察し、以下の知見を得た。

- (1) O₂-H₂O 共存条件下において、H₂O は触媒入口温度 350 °C 以下での CH₄ の酸化反応を阻害するが、350 °C を超える温度条件では CH₄ は H₂O と水蒸気改質反応を引き起こす。すなわち、O₂-H₂O 共存条件における主反応は、水蒸気改質反応である。
- (2) 上記水蒸気改質反応によって生成した H₂ は、添加した

O₂ により、触媒層内で酸化されて発熱することにより CH₄ の転化反応を促進する。

- (3) 上記 O₂-H₂O 共存下において、O₂ 添加量が、CH₄ の酸化反応の当量点を越えた条件になると、添加 O₂ によって水蒸気改質反応が強く阻害される。これは、O₂-H₂O 共存条件においては、触媒表面への顕著な O₂ 吸着現象が起こり、これが反応を阻害するためと考えられる。

References

1. Akama, H., *Journal of the Combustion Society of Japan* (in Japanese) 52(159): 76-85 (2010)
2. Fujimoto, K., Ribeiro, F.H., Avalos-Borja, M., Iglesia, E., *J. Catal.*, 179(2), 431-442 (1998)
3. Van Giezen, J.C., van den Berg, F.R., Kleinen, J.L., van Dillen, A.J., Geus, J.W., *Catal. Today*, 47(1/4), 287-293 (1999)
4. Oh, S.H., Mitchell, P.J., Siewert, R.M., *ACS Symposium Series*, 495, 12-25 (1991)