

マイクロチャンネルを利用した天然ガス水蒸気改質器向け 構造触媒の開発

Development of a Structured Catalyst for Microchannel Natural-Gas Steam Reformers

鎌田 博之 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部 主幹 博士(工学)
吉野谷 拓哉 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部
橋本 卓也 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部
濱田 行貴 技術開発本部総合開発センター化学システム開発部 部長
矢野 明久 資源・エネルギー・環境事業領域プロセスプラント SBU プロジェクト企画部 課長

マイクロチャンネルの効果を利用した小型、高効率な天然ガスの水蒸気改質器に適用可能な低圧損、高性能な構造触媒を開発した。開発した Rh 構造触媒を用いることで、従来型の改質器に比べて高い空間速度 $30\,000\text{ h}^{-1}$ においても、非常に小さな圧力損失 ($< 15\text{ kPa}$) でメタンの水蒸気改質が可能である。約 $1\,000\text{ h}$ の連続試験の結果、触媒は化学的、物理的ともに安定であることが確認された。ダムコーラー数を計算した結果、開発した触媒を用いた水蒸気改質器では、反応器全体にわたりガス中の物質拡散を促進でき、触媒を有効に活用できる。

A high-performance structured Rh catalyst with an applicable low-pressure drop was developed for use with compact high-efficiency microchannel natural-gas steam reformers. When this structured Rh catalyst is used, it is possible to steam-reform methane with a very low-pressure drop ($< 15\text{ kPa}$) even at a higher space velocity ($30\,000\text{ h}^{-1}$) than that used with conventional reformers. The catalyst was confirmed to be chemically and physically stable throughout the course of a continuous test that was conducted for approximately $1\,000\text{ h}$. The Damkohler number (Da) was calculated to predict the performance characteristics that would be obtained in commercial steam reformers. It was found that the catalyst could be operated without a gas diffusion limitation across the entire reactor.

1. 緒 言

天然ガスを改質して製造される水素や一酸化炭素を主成分とする合成ガスは、メタノールやアンモニア、オキソアルコールなどさまざまな化学物質の原料として広く利用される^{(1),(2)}。近年では、世界的にメタノールやアンモニアなどの需要が増加していることから、今後、合成ガス製造設備についても新設や増設の計画が増加すると予想されている。

一方で、シェールガスなど安価なガスを利用した化学プラントやシェールオイルを原料とした中小規模の石油化学プラントの新増設の機運も北米を中心に高まっており、比較的小型の合成ガス製造設備にも注目が集まっている。また、天然ガス採掘時の随伴ガスであるフレアガスに対する規制も強まりつつあり⁽³⁾、小規模でも経済的に随伴ガスを処理できる水蒸気改質設備のニーズもいっそう高まっている。

天然ガスの水蒸気改質反応は、主成分であるメタンを用いて以下の(1)式で示される。触媒には一般に Ni (ニッケル) 系の触媒が使用されるが、Ni のほかにも Pt (白

金) をはじめとする白金族元素も反応に活性を示す⁽⁴⁾。



…………… (1)

メタンの水蒸気改質は吸熱反応であるため、反応の進行には反応熱を外部から供給する必要がある。一般的な水蒸気改質器は、多管式のチューブ型反応管である。直径が $100 \sim 200\text{ mm}$ 、長さが $10 \sim 13\text{ m}$ のチューブを縦に配置するため、設備にはチューブ長さ以上の高さが必要となる。また、反応に必要な反応熱は、反応管の周囲に設置されたバーナによる加熱によって供給されるため、設備を保護するための耐火材の設置などが必要であり、設備のサイズを大きくする要因となっている。

一方、近年では、微小流路を反応場を利用したマイクロチャンネル型のリアクターによって、反応器の小型化や制御性を格段に向上させる技術が注目を集めている⁽⁵⁾。マイクロチャンネルとは流路幅が数十 μm ~ 数 mm の微小な反応流路であり、これを利用した反応器では内部を流れる流体は一般に層流状態にある。固体触媒を利用する反応を考えると、反応は流体と接触する触媒表面で進むことから、反応器内部の流路に高い表面積が得られることが望ま

しい。反応が進行する流路の特性長さを L としたとき、表面積は L^2 、体積は L^3 となることから、単位体積当たりの表面積は L^{-1} で表される。特性長さ 1 m を基準とすると、単位体積当たりの表面積は、特性長さが 1 μm のときに 10^6 、1 mm においても 10^3 という高い値が得られる。すなわち、流路の微小化を図ることで、同じ反応器体積においても触媒反応に必要な高い内部表面積を得ることが可能である。言い換えると、反応に必要な表面積をより小さなサイズの反応器で得ることができるため、反応器の大幅な小型化が可能である。

当社では、このようなマイクロチャンネルによる効果を利用して、天然ガスの水蒸気改質による合成ガス製造プロセスのほか、石油化学向けの各種化成品合成プロセスにも適用できるコンパクトリアクターの開発を進めている⁽⁶⁾。コンパクトリアクターでは、微小流路内に設置、取り外しが可能な耐熱金属箔で形成された部材表面に多孔質触媒を均一にコーティングした構造触媒を用いることで、触媒反応と物質、熱の拡散を促進することが可能である。

本稿では、水蒸気改質反応向けに開発した構造触媒の性能および耐久性について報告する。併せて、開発した構造触媒を実際の改質器に適用した際の触媒特性についても述べる。

2. 試験方法

触媒性能は、当社で開発した構造触媒を用いて評価した。まず、触媒組成を粉末状の触媒サンプルを用いた活性試験によって決定した。特に、活性金属の種類、担持方法、担持量および担体の種類に着目して最適な触媒組成を決定した。検討の結果、活性金属としては Rh (ロジウム) が望ましいことが確認されたので、その後、抽出された最適組成を有する触媒粉末を金属箔上にコーティングした構造触媒を試作し、初期性能および長期安定性を評価した。

触媒性能は、調製した粉末状の Rh 触媒および触媒粉末を金属箔上にコーティングした構造触媒の両方について評価した。第 1 表に触媒性能試験条件を示す。粉末状の触媒は、内径約 4 mm の石英ガラス管中に充填して評価を行った。一方で、構造触媒は、金属箔上にコーティングしたサンプルを、開口部が 4 × 10 mm の矩形型の流路に挿入して評価を行った。

粉末状触媒、構造触媒ともに、触媒層前後に熱電対を挿入して温度を測定した。触媒層出口のガスをサンプリング

第 1 表 触媒性能試験条件

Table 1 Reaction conditions for the catalyst performance test

項目	単位	粉末状触媒	構造触媒
温度	℃	800	500 ~ 800
圧力	-	大気圧	大気圧
原料		CH ₄	CH ₄
S/C^{*1}	-	3.0	3.0
W/F^{*2}	g/s/mol	320 ~ 960	-
空間速度 (SV) ^{*3}	h ⁻¹	-	15 000 ~ 45 000

(注) *1: 水蒸気モル流速/カーボンモル流速
*2: 触媒の重さ/原料のガス流量
*3: 原料流量 (Nm³/h) / 反応器容積 (m³)

し、余分な水分を除去した後、ガスクロマトグラフィーで H₂、CO、CO₂、CH₄ および分析用に微量添加している N₂ の濃度を分析した。メタン (CH₄) 改質率 (CH₄ conversion) は次に示す (2) 式で定義した。

$$\text{CH}_4 \text{ conversion} = [F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}] / F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \times 100 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで $F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}$ および $F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ は触媒層入口および出口のメタンのモル流量を示す。

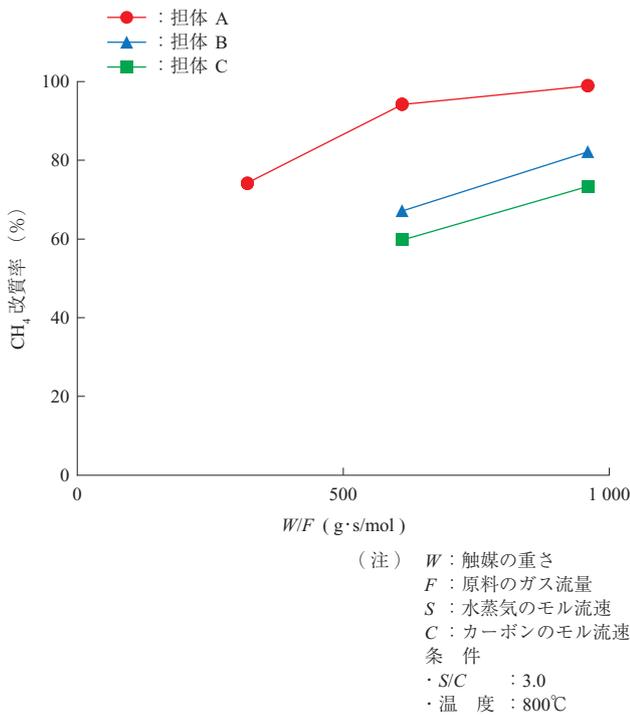
触媒をコーティングした構造触媒について、界面の状態を SEM (Scanning Electron Microscope) で観察した。また、コーティングした触媒層と金属箔の密着性を評価するために次のような密着性確認試験を行った。石油エーテル中に構造触媒のサンプルを浸せきさせた状態で超音波振動による処理 (0.5 h) を行い、その後、サンプルをエーテル中から取り出し、乾燥させてから質量測定を行った。密着率は、超音波による処理前後のサンプルの質量変化から評価した。

3. 結果

3.1 触媒活性評価

第 1 図に、粉末状触媒の CH₄ 改質率と W/F (W : 触媒の重さ、 F : 原料のガス流量) の関係を示す。触媒は、活性金属である Rh を異なる酸化物担体 A, B, C に 1 wt% 担持したものである。すべてのサンプルで W/F が大きくなると改質率が上がる傾向にある。最も活性の高い担体 A においては、 $W/F = 600$ において CH₄ 改質率 95% が得られた。

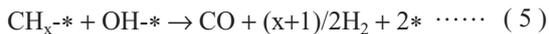
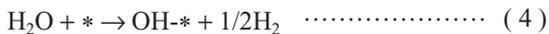
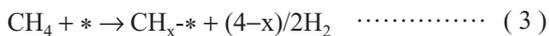
一方、担体 B および C では、CH₄ 改質率はそれぞれ 66%、60% であった。担体の比表面積は、担体 A, B, C の順にそれぞれ 130, 176, 72 m²/g である。一般に、担体の比表面積が高い方が、担持した Rh の分散度が向上し、高い触媒活性が期待される。しかし、本結果では改質率と担体の比表面積には相関がないため、本触媒の活性は



第 1 図 粉末状触媒の CH₄ 改質率と W/F の関係

Fig. 1 Relationship between CH₄ conversion and W/F for powder catalysts

担持した Rh の分散度でなく、担体による化学的な作用が影響していることが推察される。CH₄ 水蒸気改質反応は、以下に示す (3) ~ (5) 式のように、吸着したメタン種と触媒表面で活性化された水酸化物 (OH) 基によって進行する⁽⁷⁾。



ここで、* は触媒表面の活性点を示す。すなわち、触媒の活性点に CH₄ が吸着し活性化され、その後、別の活性点に吸着し活性化された OH 基との間で反応が進行する。しばしば水蒸気の活性化は、CH₄ の吸着点とは異なり担体表面で進む⁽⁷⁾ と考えられることから、担体 A, B, C では水蒸気の活性化に差異があると考えられる。すなわち、担体 A 表面では担体 B, C に比べて容易に OH 基の活性化が進むものと推察される。以上の結果から、水蒸気活性化に最も高い活性を示す担体 A と Rh の組み合わせによって、最も高いメタン改質性能を達成できることが分かった。

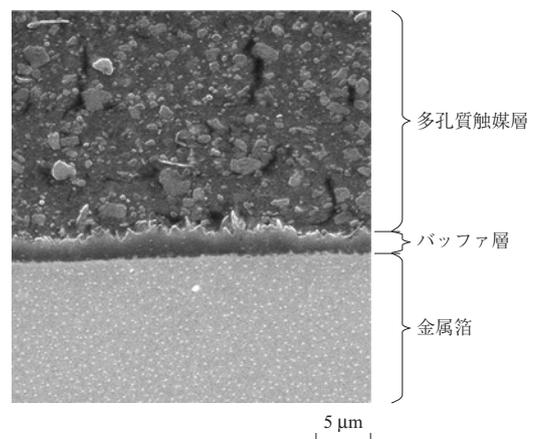
3.2 Rh 構造触媒の性能評価

水蒸気改質反応において触媒は最高で 800℃ 以上の高温で使用され、またプラントの起動停止ごとに低温から高温までの広い温度域にさらされる。触媒担体は酸化物をベースにした材料を使用しているため熱膨張係数は、10⁻⁶ K⁻¹

のオーダーである。一方で、基材とした金属箔の熱膨張係数は、一般的には触媒で使用される酸化物よりも大きく、10⁻⁵ K⁻¹ 程度の値を示す。そのためプラントの起動停止や運転中に、触媒と金属箔界面に発生する熱ストレスによってコーティングした触媒層が剥離しないような強固な界面構造が必要である。

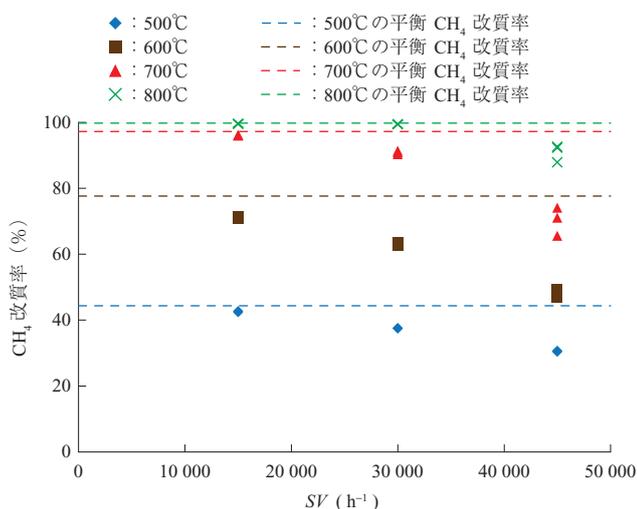
第 2 図に、開発した Rh 構造触媒における金属箔と多孔質触媒層の界面の SEM 画像を示す。金属箔の表面に多孔質な触媒層が形成されていることが分かる。また、金属箔と多孔質触媒層の間には、触媒層の密着性を向上させるためのバッファ層が形成されている。触媒の密着性を評価した結果、超音波による激しい振動にもかかわらず 98% 以上という高い密着性が確認された。金属箔、触媒層両方に親和性の高いバッファ層によって異なる熱膨張係数を示す異種物質同士の密着性が向上しているものと考えられる。バッファ層を設けることで、プラントの起動停止による熱ストレスにも耐える界面構造を有する構造触媒を得ることが可能である。

第 3 図に、Rh 構造触媒の CH₄ 改質率と空間速度 (SV) の関係を示す。反応温度が高くなると平衡改質率の増加とともに、改質率は高くなる。一方、SV が高くなると改質率がやや低下する傾向にあるが、SV 30 000 h⁻¹ においてもほぼ平衡値に近い改質率が得られていることが分かる。SV 30 000 h⁻¹ における、圧力損失は 15 kPa 以下であり、高流速で原料ガスを供給していることを考えると非常に低い値であった。また、従来の多管式水蒸気改質プラントにおける運用 SV が数千 h⁻¹ であることを考えると、構造触媒を用いた場合は非常に高い SV での運用が可能であるこ



第 2 図 開発した Rh 構造触媒における金属箔と多孔質触媒層の界面の SEM 画像

Fig. 2 SEM image of the interface between the porous catalyst layer and the metal foil in the Rh structured catalyst



第3図 Rh 構造触媒の CH₄ 改質率と空間速度 (SV) の関係
 Fig. 3 Relationship between CH₄ conversion and space velocity (SV) at different temperatures

とを示唆している。以上の結果から、開発した Rh 構造触媒は、高 SV、低圧損での運用が可能であり、本触媒を用いることで、水蒸気改質器の大幅な小型化が可能であることが確認された。

第4図に、Rh 構造触媒の寿命試験結果を示す。CH₄ 改質率は約 1 000 h にわたり安定した値を示した。従来の Ni 触媒の課題であった炭素析出やシンタリング⁽⁸⁾ することなく反応条件下で安定であるほか、構造的にも剥離などによる触媒の脱離などが起こっていないことが確認された。

3.3 水蒸気改質器への適用

開発した Rh 構造触媒を実際の水蒸気改質器に適用した場合の特性について評価した。反応流路内でのメタン水蒸気改質反応は、触媒表面での反応速度および反応分子であるメタンの触媒表面への拡散速度によって支配される。ダムケラー数 Da は、以下に示す (6) 式で定義される無

次元数であり、触媒表面での反応速度と反応物質の拡散速度（ここではメタン）の比で表される。ダムケラー数が 1 より小さければ物質の拡散は十分に早く、触媒表面での反応が律速となる。他方、ダムケラー数が 1 より大きいときは、物質拡散が表面反応よりも遅いため、反応分子の拡散が改質反応の律速となる。

$$Da = \frac{r_{SMR}}{N_{CH_4}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 r_{SMR} は触媒表面での反応速度、 N_{CH_4} は気相中のメタンの拡散速度を示す。また、構造触媒の見かけ上の反応速度式は、以下の (7) 式で表されることが実験的に確認されている。

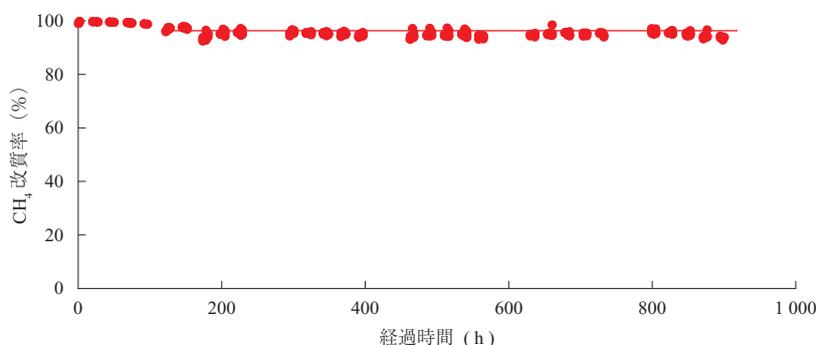
$$r_{SMR} = \alpha P_t^{-2} \exp(-\beta / RT) P_{CH_4} P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq} P_{CH_4} P_{H_2O}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 P は各成分の分圧、 K_{eq} は水蒸気改質反応の平衡定数、 P_t は全圧、 R は気体定数、 T は温度である。また、 α 、 β は、試験に使用した Rh 構造触媒に特有の値である。第2表に、ダムケラー数計算に使用した改質器反応条件を示す。実際の改質器では、原料ガスは、低温で導入された後、外部から供給された熱により徐々に温度が上昇し、高温で改質されて改質器の系外へ放出される。ここでは改質器の入口温度を 490°C、出口温度を 850°C と仮定

第2表 ダムケラー数計算に使用した改質器反応条件
 Table 2 Reactor conditions for calculating the Damkohler number

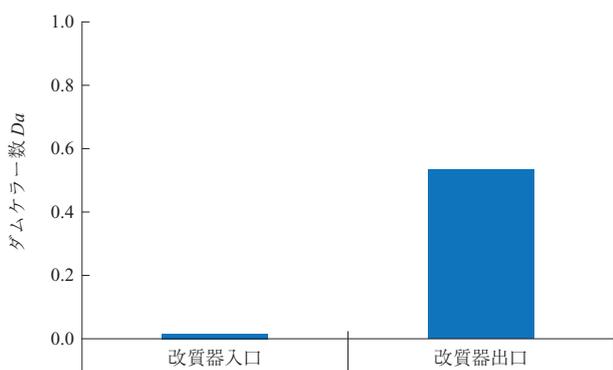
項目	単位	改質器入口	改質器出口
温度	°C	490	850
圧力	MPa	1.9	1.9
空間速度 (SV)*1	h ⁻¹	30 000	30 000

(注) *1: 原料流量 (Nm³/h) / 反応器容積 (m³)



(注) 条件
 ・ S/C : 3.0
 ・ 温度 : 800°C

第4図 Rh 構造触媒の寿命試験結果
 Fig. 4 Results of the life test conducted for the Rh structured catalyst



第 5 図 水蒸気改質器条件におけるダムケラー数
Fig. 5 Damkohler number for the steam reformer

した。改質器の入口と出口ではガス組成が異なるため、改質器の入口条件および出口条件のそれぞれでダムケラー数を計算した。また計算に当たっては、金属箔で形成された構造触媒中でのガスの拡散距離を考慮に入れて計算した。結果を第 5 図に示す。改質器入口ではダムケラー数は 0.016 と小さく、ガス拡散が反応速度に比べて十分に速いことが分かる。

一方で、改質器出口では Da は 0.54 であり、改質器入口に比べると拡散の影響が大きくなっているものの、物質拡散は反応速度よりも速い結果となった。すなわち、改質器全体にわたり、触媒表面での反応が律速となっており、物質拡散が阻害されることなく高活性な構造触媒が十分に利用されていることが分かった。以上の結果から、開発した Rh 構造触媒を用いることで、小型かつ低圧損で運用が可能な水蒸気改質器を実現できる。

4. 結 言

マイクロチャンネルの効果を利用した天然ガスの水蒸気改質器に適用可能な低圧損、高性能な構造触媒を開発した。開発した Rh 構造触媒を用いることで、従来型の改質器に比べて高い空間速度 (SV) においても、非常に小さな圧力損失でメタンの水蒸気改質が可能である。約 1 000 h の連続試験の結果、触媒には化学的、物理的ともに安定であることが確認された。

実際の水蒸気改質器の運用に当てはめて、ダムケラー数を計算した結果、開発した触媒を用いた水蒸気改質器では、反応器全体にわたりガス中の物質拡散を促進でき、触媒を有効に活用できることが分かった。

今後、本触媒を用いたコンパクトリアクター型の高効率

な水蒸気改質器の開発を進めるとともに、種々の化学合成プロセスへの適用についても検討を行う。

— 謝 辞 —

本研究を進めるに当たり、京都大学大学院 前一廣教授には多大なご助言、ご指導をいただきました。ここに記して深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) J. Rostrup-Nielsen : Manufacture of hydrogen Catalysis Today Vol. 106 Issues 1-4 (2005. 10) pp. 293 - 296
- (2) J. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen : Concepts in Syngas Manufacture Imperial College Press (2011. 7) pp. 73 - 142
- (3) United States Environmental Protection Agency : Enforcement Alert - EPA Enforcement Targets Flaring Efficiency Violations Vol. 10 No. 5 (2012. 8) pp. 1 - 4 (オンライン入手先) < <https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/flaringviolations.pdf> > (参照 2017.11.14)
- (4) Glenn Jones et al. : First Principles Calculations and Experimental Insight into Methane Steam Reforming over Transition Metal Catalysts Journal of Catalysis Vol. 259 No. 1 (2008. 10) pp. 147 - 160
- (5) K. Mae : Advanced Chemical Processing Using Microspace Chemical Engineering Science Vol. 62 No. 18 - 20 (2007. 9 - 10) pp. 4 842 - 4 851
- (6) コンパクトリアクターで化学プラントの常識をくつがえす IHI 技報 第 55 巻 第 4 号 2015 年 12 月 pp. 40 - 41
- (7) S. D. Angeli et al. : State-of-the-art Catalysts for CH_4 Steam Reforming at Low Temperature International Journal of Hydrogen Energy Vol. 39 Issue 5 (2014. 2) pp. 1 979 - 1 997
- (8) J. Sehested : Four Challenges for Nickel Steam-reforming Catalysts Catalysis Today Vol. 111 No. 1 - 2 (2006. 1) pp. 103 - 110