

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 陳 新 印 / 署名

2. 養成カリキュラム名：メタンの直接改質法による水素等の製造技術開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

カリキュラムに沿って計画通りに研究を進めており、且つ多くの成果を得た。マイクロ固定床反応器を用いた各種触媒の活性試験を精力的に進め、流動層用バインダーレスモリブデン担持ゼオライトの製造方法（現在特許申請準備中）を確立した。本新規触媒製造法により調製した触媒を用い、メタン直接改質反応の単塔流動層試験を系統的に行い、触媒の連続再生を含めた二塔流動層反応装置の最適操作条件を明らかにした。メタンの改質と触媒の水素による再生を同時に行う連続試験に成功した。現在、反応条件等によるメタン転換率及び生成物収率への影響を解明するための試験後触媒の化学及び物理的な変化に関する評価を行なっている。同時に、析出炭素による触媒活性の劣化機構の解明及び新規析出炭素除去法の開発を目的とした固定層と流動層反応器によるメタンの二酸化炭素改質研究も進めた。その結果、流動層では触媒上の析出コーク量は少なくメタンの転換率が高いことがわかった。これは触媒粒子の循環流動により、触媒層内の温度や濃度分布が均一になったためと思われる。さらに、固定層では反応により触媒層内で形成された温度分布や濃度勾配などが改質中のコークの生成をどう影響するかを調べるため、プラジナメッシュで触媒層を上中下三層と内外層二層に区分けた改質反応を行なった。改質反応後、各部分の触媒を別々に回収し、昇温酸化法（TPO）で析出炭素の量を調べた。その結果、触媒層内の炭素析出は一樣ではなく場所によって大きく変化していることがわかった。

4. 成果

天然ガスの有効利用の観点から、メタンの変換反応は注目されている。中にはメタンの直接改質法による水素や芳香族化合物などを同時に製造でき、また二酸化炭素を放出しないため、その研究は近年間盛んになっている。現在、反応中のコーク生成による触媒の失活の大きな問題が存在している。本カリキュラムはモリブデン担持型ゼオライト触媒を用いてメタンから直接水素とベンゼン等芳香族化合物を製造する新規転換反応のプロセスの開発を目的に、触媒再生方法、流動層反応器の適用、また流動層用触媒の製造方法などを考案して研究してきた。

まず、水素の循環導入で触媒再生方法を考案した。マイクロ固定層反応器を用いた各種触媒の活性試験を調べるとともに、反応ガスであるメタン（ $\text{CH}_4$ ）と再生用水素（ $\text{H}_2$ ）を数分～数十分の比較的短い周期で交互に切り替えて触媒に供給することで、反応中に触媒上に析出したコークが水素化により繰り返し取り除かれ、触媒の長期安定化を実現した。代表的な結果をFig. 1に示す。

また、流動層用バインダーレスモリブデン担持ゼオライトの製造方法（現在特許申請準備中）も確立した。本新規触媒製造法により調製した触媒を用い、メタン直接改質反応の単塔流動層試験を系統的に行い、ベンゼン生成速度の最大値は基本的にはSVによって決まるが、高SV領域においては反応ガスの吹き抜けによる転化率およびベンゼン生成速度の低下が見られ（Fig. 2）反応器に対して最適なガス流量および触媒量（層高）が存在することを明らかにした。

さらに、二塔式循環流動層反応器による連続反応 - 再生試験法を提案した。この方法では反応中に連続的な劣化触媒の抜き出し・再生が可能になる他、反応及び再生の温度・時間を個別に設定できる利点もある。この触媒の連続再生を含めた二塔流動層反応装置の最適操作条件を検討した上、メタンの改質と劣化触媒の水素による再生操作を連続に行うことを実現した。

以上、固定層や循環流動層反応器などの手段による反応特性の解明や反応条件の最適化試験で、炭素析出による触媒活性の低下およびその再活性化に及ぼす影響因子の解明、さらにはプロセス開発研究に大きく貢献した。

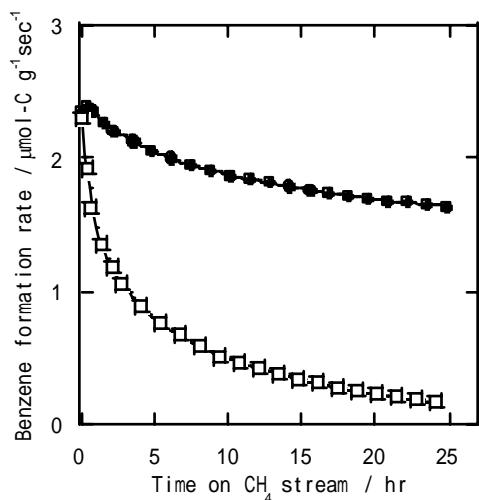


Fig. 1 Effect of periodic CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> switching operation on benzene formation in CH<sub>4</sub> aromatization at 973 K.

●: Periodic flow (CH<sub>4</sub> 5 min-H<sub>2</sub> 5 min), □: Continuous flow (CH<sub>4</sub> alone).

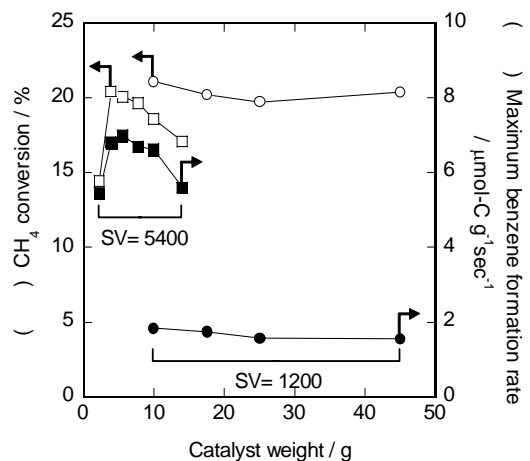


Fig. 2 Space velocity versus benzene formation rate.

SV=1,200, SV=5,400 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

また、流動層気 固反応特性と炭素析出の評価、解析方法を確立するため、固定層および流動層を用いた二酸化炭素によるメタンの改質反応を検討した。同一石英反応管の流動層及び固定層によるメタンの二酸化炭素改質反応の比較実験を系統的に行い、固定層の場合に比べ、流動層のほうが常に高い反応率及び低い炭素析出量を与えることを見出した。さらに、流動層の炭素析出に対する抑制効果のメカニズムを解明するため、一連の固定層 - 流動層 - 固定層 - 流動層のモード切り換え実験を設計し、メタンの二酸化炭素改質反応 (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>改) を行った。各モードの途中で反応を中断させ、触媒上の析出炭素量及びニッケル触媒の還元状態を調べた。固定層から流動層に切り換えることで炭素の析出が減少だけではなく、流動層操作によって触媒の活性化も進んでいることを明らかにした。

## 5 . 成果の対外的発表等

### ( 1 ) 論文発表 ( 論文掲載済、または査読済を対象。 )

- 1 . Process development of hydrogenous production for PEEC from biogas  
Zhan-Guo Zhang, Guangwen Xu, Xin Chen, Kazunori Honda and Tadashi Yoshida  
*Fuel Process Technol, in press, (2004.)*
- 2 . Producing Hydrogen-Rich Gas from Simulated Biogas and Applying the Gas to a 50-Watt Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack  
Guangwen Xu, Xin Chen, Kazuroni Honda, and Zhan-Guo Zhang,  
*AIChE Journal , in press, (2004)*
- 3 . CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fixed-fluidized bed switching mode  
Xin Chen, Kazunori Honda, Zhan-Guo Zhang.  
*Catal. Today, accedted, ( in March, 2004.)*
4. Identification of the coke accumulation and deactivation sites of Mo<sub>2</sub>C/H-ZSM-5 catalyst in CH<sub>4</sub> dehydroaromatization  
*Submitted to Catal. Commu. (in Dec., 2003)*

### ( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。 )

1. CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>改質反応における流動層の炭素析出抑制効果  
陳新、本田 一規、張 戦国  
第 12 回日本エネルギー学会大会 2003 , 7 札幌
- 2 . Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas -Establishing of operating conditions with simulated biogas-  
Z.-G. Zhang\*, G. Xu, X. Chen and K. Honda  
第 12 回日本エネルギー学会大会 2003 , 7 札幌
- 3 . Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas -Demonstration of producing hydrogen powering a 50W class PEFC stack-  
Z.-G. Zhang, G. Xu, X. Chen, K. Honda, Y. Maekawa, Y. Mitarai and M. Okamoto  
第 12 回日本エネルギー学会大会 2003 , 7 札幌
- 4 . 流動層反応器を使用したメタン芳香族化反応  
本田 一規、細田 英雄、平間 利昌、山本 光義、陳新、張 戦国  
第 12 回日本エネルギー学会大会 2003 , 7 札幌
- 5 . 固定層及び流動層反応器を用いたCH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>リフォーミング中の析出炭素  
陳新、本田 一規、張 戦国  
第 92 回日本触媒討論会 , 2003 , 9 徳島
- 6 . Laboratory-scale 流動層反応器によるメタンの脱水素芳香族化反応  
本田 一規、陳新、細田 英雄、平間 利昌、山本 光義、張 戦国  
第 92 回日本触媒討論会 , 2003 , 9 徳島
- 7 . 50W級高分子型燃料電池を用いるバイオガスからの水素製造技術の開発  
張 戦国、許 光文、本田 一規、陳新、山本 光義、前河 涌典 御手洗 岡本 全 弘  
第 92 回日本触媒討論会 , 2003 , 9 徳島
- 8 . CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fixed-fluidized bed switching mode  
Xin Chen, Kazunori Honda, Zhan-Guo Zhang.  
*3<sup>rd</sup> Asia-Pacific Congress on Catalysis, 2003, 10, Dalian, China*

### ( 3 ) 特許等 ( 出願番号を記載 )