

養成技術者の研究・研修成果等

1．養成技術者氏名：王 林勝

2．養成カリキュラム名：ガソリン改質による水素製造用耐硫黄性ゼオライト系触媒の開発

3．養成カリキュラムの達成状況

H14年6月より研究を開始し、まず固定床流通式反応装置や分析装置等の設営と動作確認を行った。その後、ゼオライトやアルミナ等の担体にレニウム等の活性金属を担持した触媒の調製を行い、これらを用いてナフテン類の一種であるメチルシクロヘキサン(MCH)のCO₂及び水蒸気改質を行った。H15年4月より活性金属の複合化、ゼオライト担体の探索、炭化水素性状の影響、低温化の検討を行った。その後、酸素共存条件下でのRe含有系触媒とゼオライト触媒の耐硫黄性、耐コーキング性、耐水熱性と改質特性との関係、長寿命化の検討を行った。これまでの成果として、Re含有系触媒とゼオライト系触媒がガソリンモデル物質であるメチルシクロヘキサン(MCH)または(MCH+トルエン)混合物の改質に有効であることや、微量の硫黄共存下でも有効なNi-Re/Al₂O₃系触媒を見いだした。また当該触媒の耐硫黄性は、より少量のZSM-5の添加で改良された。ZSM-5の役割は有機イオウ化合物が構造のチャンネルに吸着することにより、無機の硫黄への分解が促進されることであると推定した。また脱硫併発型COシフト触媒技術を研究した。さらに、ガソリン改質とCOシフト反応の複合化による水素製造するための多元機能ゼオライト触媒を研究した。水素は多機能ゼオライト触媒で、ワンステップで液体炭化水素燃料から水蒸気改質とCOシフト反応の複合によって生産されることを確認した。分子酸素の添加は、炭化水素の変換を促進し、触媒上のコーク生成を抑えるのに有効です。2個の異なった温度の触媒床における水蒸気改質とCOシフト反応の組み合わせは1つの触媒床のそれより効率的であることが分かった。得たデータを積極的に論文・口頭発表・特許出願の形で発表した。

4．成果（A4版1 - 2枚程度）

ガソリン改質による水素製造用耐硫黄性ゼオライト系触媒の開発

研究内容の目的：

小型燃料電池等に用いる水素を供給する技術の開発は世界的な競争段階にあり、とりわけメタノールやガソリンなどの液体炭化水素をオンサイトで改質する方法がこれまでのインフラを活用するという点からも注目を集めている。国内を問わず電力、ガス、自動車、石油等の企業が分散型電源システムの開発を精力的に行っている。とりわけガソリン改質については、1)難改質性のナフテン/芳香族類を含むパラフィン類を一段で

効率よく改質する技術、2)燃料電池の電極の性能を低下させる生成ガス中のCOやイオウ分をppbレベルまで除去するための極深度脱硫技術/高効率・小型COシフト反応技術、などが鍵となっている。本研究では、最終的に高分子型燃料電池に導入可能な品位の水素をガソリンから製造するための触媒開発を目的として、改質用の改良型ゼオライト系触媒とシフト反応の貴金属系触媒とのハイリッド化により、ガソリンの一段改質技術及びCOシフト/脱硫技術の開発を目指す。

研究内容の概要：

燃料としてガソリンに基づくPEM燃料電池推進システムがある車のエネルギー効率は内燃機関がある車の効率よりさらに高くなるでしょう。また、燃料電池に関連している電動機への内燃機関の交換は内燃機関からの放出の除去のための、より魅力的な代替手段の1つになるでしょう。リフォーミング・プロセスが比較的低温で非常に活性の触媒に実行されるならば、窒素酸化物などの汚染物質を避けることができます。燃料電池用の水素を製造するための炭化水素の水蒸気改質は、産業応用のための好みの金属としてニッケル等のGroup VIII金属によって促進されます。Ni/Al₂O₃とNi/MgOなどのNiベースの触媒を用いるメタンの水蒸気改質は、最大およそ1200Kの高い反応温度で行われています。産業で使われる現在のニッケル触媒のための重大な問題は、コークス構成と硫黄の被毒です。本研究では、燃料電池用の水素製造として、液体炭化水素の水蒸気改質を比較的温和な反応温度で行うためのゼオライトを含む耐硫黄性高活性触媒の開発を目的としている。

H15年度は、まず活性金属の複合化、ゼオライト担体の探索、炭化水素性状の影響、低温化の検討を行った。その後、酸素共存条件下でのRe含有系触媒とゼオライト触媒の耐硫黄性、耐コーキング性、耐水熱性と改質特性との関係、長寿命化の検討を行った。これまでの成果として、Re含有系触媒とゼオライト系触媒がガソリンモデル物質であるメチルシクロヘキサン(MCH)または(MCH+トルエン)混合物の改質に有効であることや、微量の硫黄共存下でも有効なRe含有系触媒を見いだした。硫黄を含んでいるガソリンの水蒸気改質のためのNi-Re/Al₂O₃の耐硫黄性は、より少量のZSM-5の添加で改良した。ZSM-5の役割は有機イオウ被毒剤の無機の硫黄への分解を促進することです。さらに、硫黄は、ZSM-5のチャンネルで部分的に吸着されて、触媒の外部の表面から取り除かれます。脱硫併発型COシフト触媒技術を研究した。さらに、ガソリン改質とCOシフト反応の複合化による水素製造するための多元機能ゼオライト触媒を研究した。多機能ゼオライト触媒で液体炭化水素燃料からの水蒸気改質とCOシフト反応が一段で起こりうることを確認しました。分子酸素の追加は、炭化水素の変換を促進し、触媒に関するコークス生成を抑え、熱エネルギーのバランスに寄与しているのが有効です。2個の異なった温度の触媒床における水蒸気改質とCOシフト反応の組み合わせは1つの触媒床のそれより効率的です。

研究内容の成果：

1 触媒の耐硫黄性と活性の増進

ZSM-5ゼオライト、バイメタルのNi-Re/Al₂O₃、およびNi/Al₂O₃触媒の活性は研究されました。純粋なMCHと硫黄を含んでいるMCHをモデルガソリンとして使用しました。Ni/CeZSM-5の活性と耐硫黄性は

Ni/Al₂O₃ 触媒の値よりはるかに良いです。伝統的な Ni/Al₂O₃ 触媒の活性は硫黄に非常に敏感です。そして、その活性は硫黄によって著しく抑えました。しかしながら、Ni/CeZSM-5 触媒は Ni/Al₂O₃ 触媒より良い耐硫黄性を示します。さらに、バイメタルの Ni-Re/Al₂O₃ 触媒は硫黄を含んでいるガソリンの水蒸気改質に高い活性を示します。触媒の活性と耐硫黄性は Ni-Re/Al₂O₃ > Ni/CeZSM-5 > Ni/HZSM-5 > Ni/Al₂O₃ です。新しいバイメタルの Ni-Re 触媒の活性はかなり安定しています、そして、高い活性は 300h の後によく維持されます。我々は Ni-Re 触媒でレニウムの役割を提案しました。Ni-Re 触媒におけるレニウムの役割が、バイメタルの Ni-Re サイトを形成するためにニッケルでレニウムを合金化することです。

2 硫黄を含んでいる炭化水素燃料の水蒸気改質のための触媒長寿命化対策技術

Ni-Re/Al₂O₃ 触媒は伝統的な Ni/Al₂O₃ 触媒よりはるかに良い耐硫黄性を示します。Ni-Re/Al₂O₃ 触媒の高い耐硫黄性が、バイメタルの Ni-Re サイトを形成するためにニッケルでレニウムを合金化したためです。さらに、Ni-Re/Al₂O₃ の耐硫黄性は少量の Ni/CeZSM-5 ゼオライトの添加で改良されました。ZSM-5 の役割は有機イオウ中毒剤を無機の硫黄に分解することを促進することです。さらに、硫黄は、ZSM-5 のチャンネルで部分的に吸着されて、触媒の外部の表面から取り除かれます。

3 改質 / CO シフト / 脱硫反応の複合化による水素製造

Ni/CeZSM-5 はガソリンの水蒸気改質と CO シフト反応のための多機能触媒です。ガソリンの水蒸気改質と CO シフト反応は Ni/CeZSM-5 で効率的に結合されます。さらに、Ni/CeZSM-5 は、脱硫を促進するのに有効です。主生成物としての H₂ と CO₂ は、液体炭化水素燃料から Ni/CeZSM-5 の多機能触媒で改質 / CO シフト / 脱硫反応の複合化により生産されます。分子酸素の追加は、炭化水素の変換を促進し、触媒上のコーク生成を抑えるのに有効です。さらに、H₂ と CO₂ への液体炭化水素燃料の変換は 2 個の異なる温度触媒床の上に使用するによって、機能アップされます。CO₂/(CO+CO₂) の比率は Ni/CeZSM-5 と SHT-4 の 2 個触媒床において 88% です。CO₂/(CO+CO₂) 比は Ni/CeZSM-5 と MDC-7 において、95% に増加します。

結論として、Ni-Re/Al₂O₃ と Ni/CeZSM-5 はガソリン改質のために高い活性と耐硫黄性を示します。さらに、これらの触媒は同時に、水蒸気改質と CO シフト反応のために多機能活性を示します。分子酸素の追加は、炭化水素の変換を促進して、コークス構成を抑制するのに有効です。

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. Linsheng Wang, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, Control of the product ratio of CO₂/(CO+CO₂) and inhibition of Catalyst deactivation for steam reforming of gasoline to produce hydrogen, **Applied Catalysis B: Environmental**, 48 (2004) 243-248.
2. Linsheng Wang, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, Development of novel highly active and sulphur-tolerant catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons to produce hydrogen, **Applied Catalysis A: General**, 257 (2004) 43-47.
3. Linsheng Wang, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, Production of pure hydrogen and more valuable hydrocarbons from ethane on a novel highly active catalyst system with a Pd-based membrane reactor, **Catalysis Today**, 82 (2003) 99-104
4. Linsheng Wang, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, A Novel Highly Active Catalyst System for CO₂ Reforming

of Methane and Higher Hydrocarbons, **Catalysis Communications**, 4 (2003) 147-151

5. Linsheng Wang, Kazuhisa Murata, Megumu Inaba, Novel Highly Active Reforming Catalyst System and Production of Pure H₂ from CH₄ and CO₂ with Pd-Ag Membrane Reactor, **ACS Series Books**, No. 852, **Utilization of Greenhouse Gases**, 57-68, 2003

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

「 1 」日本触媒学会第 92 回触媒討論会 討論会 A 予稿集, 2003 年 9 月, 徳島

「 2 」3 r d Asia - Pacific Congress on Catalysis, October 2003, Dalian

「 3 」環境調和技術研究部門研究発表会予稿集、2003 年 11 月

「 4 」日本化学会第 8 4 春季年会予稿集、西宮市、2004 年 3 月

(3) 特許等 (出願番号を記載)

1 件
