

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560781

研究課題名 (和文) Pd 合金触媒を用いたジメチルエーテルからの高純度水素製造プロセスの技術開発

研究課題名 (英文) Development of hydrogen production process from dimethyl ether over Pd alloy catalysts

研究代表者

岩佐 信弘 (IWASA NOBUHIRO)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30223374

研究成果の概要 (和文)：ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を製造する触媒プロセスの開発を行った。その結果、共沈法により調製した PdZn 合金と Al₂O₃ を混合した触媒が高い活性選択性および安定性を示すことを明らかにした。改質ガスに含まれる一酸化炭素を選択的に除去する方法として酸化法について検討し、PdZn 合金に Rb や Cs などのアルカリ金属を添加することにより、一酸化炭素の酸化活性が向上するばかりでなく、共存する水素の酸化が抑制できることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：Hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether was investigated with Pd-based catalysts. PdZn alloy prepared by co-precipitation method mixed with Al₂O₃ exhibits high catalytic activity, selectivity and stability for the steam reforming reaction. Removal of carbon monoxide in the reformed gas by selective oxidation was also examined with PdZn alloy catalyst. The activity of the PdZn alloy catalyst can be significantly improved by the addition of alkali metal compounds, such as Cs and Rb. These additives were shown to enhance the CO oxidation but suppress the undesired H₂ oxidation.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2008 年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2009 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2010 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：水素，ジメチルエーテル，水蒸気改質，燃料電池，CO 選択的酸化除去，PdZn 合金，

1. 研究開始当初の背景

(1) 燃料電池の燃料である水素は、気体の状態では輸送や貯蔵に適さないために、水素をアルコール、炭化水素やジメチルエーテルなどの液体燃料や天然ガスなどの取扱いが容易な媒体で貯蔵・運搬し、必要とする場所で化学反応により水素に変換する方法（以降、化学反応より水素に変換するプロセスを改

質と記す）が検討されている。

(2) 天然ガス（都市ガス）を水素に変換するプロセスは、付臭剤として添加されている硫黄分の除去や改質ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度を低減させるための CO 変成器や CO 除去器が必要となり、プロセス全体が複雑なものとなっている。一方、メタノールの

改質プロセスは、硫黄分の除去や CO 変成器が不要であるが、メタノールは毒性やポリマーの腐食性が高いなどの問題を抱えている。

(3) ジメチルエーテルの改質プロセスもメタノール改質と同様に脱硫や CO 変成器が不要である。また、ジメチルエーテルは、常温常圧で気体であるが、600 kPa 程度の圧力をかけると容易に液化するために液体の状態での貯蔵や運搬が可能である。さらに、メタノールよりも毒性が著しく低いことから、携帯端用の燃料電池への利用が期待されている。しかし、ジメチルエーテルの改質による水素製造に関する研究報告は少なく、未だに満足する性能を示す触媒の開発には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では、ジメチルエーテルを原料として高純度水素を製造する触媒プロセスを開発することを目的に、ジメチルエーテルの水蒸気改質に高い活性および選択性を有する触媒を調製するとともに改質ガス中に含まれる微量の CO を除去する技術の開発を行う。また、他の液体燃料からの水素製造プロセスとの比較を行い、ジメチルエーテルを原料に用いる水素製造プロセスの優位性について検討する。

3. 研究の方法

(1) ジメチルエーテルの改質による水素製造は、エーテルの加水分解によるメタノールの生成とメタノールの水蒸気改質がカップリングした機構で進行する。加水分解は酸触媒で進行することが報告されているので、酸点を有するアルミナやゼオライトなどの加水分解に対する特性評価を行うとともにこれらの物質の表面積、細孔径分布、酸性質を検討することにより、エーテルの加水分解に適した担体の要件を明らかにする。

(2) 上記で明らかになった担体と PdZn 合金を組み合わせた触媒を調製して、ジメチルエーテルの水蒸気改質に対する特性評価を行う。触媒の調製方法や反応条件の影響を詳細に検討することにより、プロセスの最適化を図る。

(3) 他の液体燃料を用いた水素製造法として酢酸の水蒸気改質を行い、ジメチルエーテルの水蒸気改質の優位性について検討する。

(4) 水蒸気改質により得られた水素を燃料電池に利用する場合、改質ガス中に含まれる微量の CO による電池の Pt 電極の被毒が問題となるので、改質ガスから CO を酸化により選択的に除去する方法について検討する。こ

の場合、CO の酸化活性が高いのはもちろんのこと共存する水素の酸化を抑える触媒の開発が重要となる。

4. 研究成果

(1) ジメチルエーテルの改質を構成する反応の一つであるエーテルの加水分解によるメタノールの生成に有効な触媒の探索を行い、 Al_2O_3 が高い活性および選択性を示すこと、その特性は表面積や表面酸量、酸強度の影響を強く受けることを明らかにした。

(2) 上記の Al_2O_3 に Pd のみを担持した触媒は、ジメチルエーテルの水蒸気改質に対して高い活性を示すが副生成物として多量の CO が生成する。一方、Pd と Zn を Al_2O_3 に担持した触媒上では、Pd の一部が Zn と合金化することにより、CO の生成が抑制され水蒸気改質の選択率が向上することを明らかにした。

(3) 触媒の調製方法を検討し触媒性能の改良を図った。その結果、硝酸パラジウムと硝酸亜鉛を原料として共沈法により調製した PdZn 合金を Al_2O_3 の含有量が 90wt% となるように混合した触媒が、最も高い活性および選択性を示すことを明らかにした。さらに、PdZn 合金の調製方法や Al_2O_3 の添加方法について検討し、触媒の最適化を図った。

(4) 最も高い活性を示した触媒を用いて反応温度の影響について検討した結果、図 1 に示すように反応温度を上げると転化率が増加するだけでなく、水蒸気改質の選択率が向上することを明らかにした。反応温度 400°C では、転化率 100%、選択率も 95% 以上の値が得られ、水素が高効率で製造出来ることが分かった。

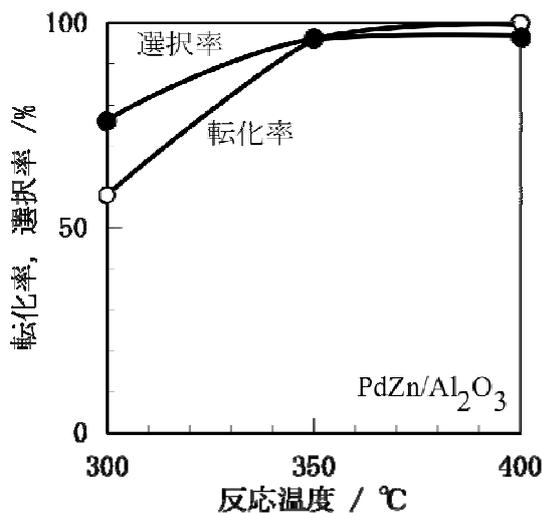


図 1 ジメチルエーテル水蒸気改質における反応温度の影響

(5) PdZn 合金触媒とエーテルの水蒸気改質に有効であるとされている Cu 系触媒との性能の比較を行った(図2)。PdZn 合金触媒は、400°Cにおいても安定した活性を示し、上述のように高い転化率および選択率を与える。一方、Cu 系触媒は、初期活性は PdZn 触媒よりも高いものの時間とともに活性が低下し、反応開始後 80 分以降は転化率、生成する水素の濃度ともに PdZn 合金触媒よりも低い値となる。また水蒸気改質の選択率も低く、副反応により CO やメタノールが生成することから、本研究で開発した PdZn 合金触媒の優位性が確認された。

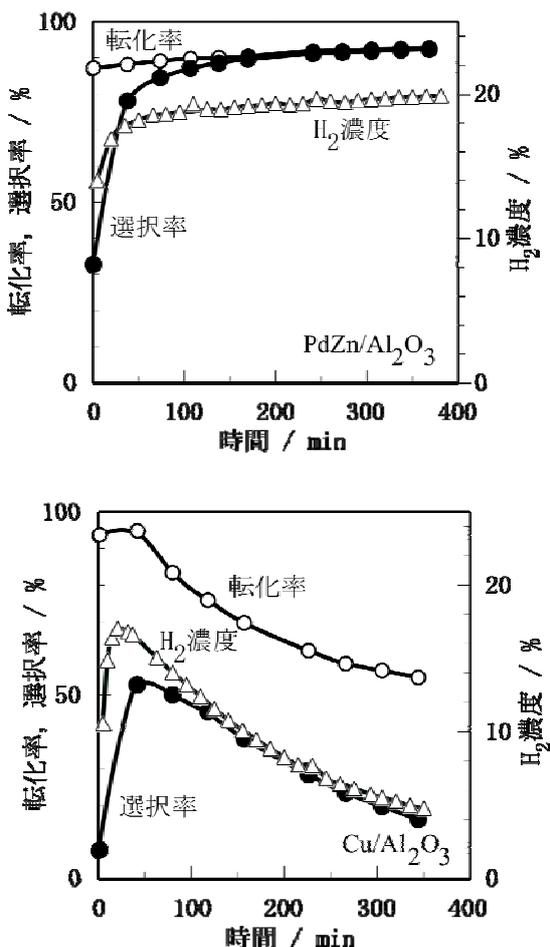


図2 ジメチルエーテル水蒸気改質の PdZn 合金触媒と Cu 触媒における経時変化 反応温度 400°C

(6) 触媒の前処理条件の影響について調べた結果、反応に用いた PdZn 合金触媒を酸素気流中 400°C で処理した後に再び反応を行うと、活性および選択率が酸素処理を行わずに水素還元処理のみを施した触媒よりも向上することを見出した。酸素処理後においても PdZn の合金構造は保持されていることから、この触媒が酸素に対して高い耐性を有していることが分かった。このことは、本反応に

よる水素製造を燃料電池へ利用する場合に、改質器の起動/停止時に触媒が空気にさらされても改質性能が損なわれないことを示す。

(7) 他の液体燃料を原料とする改質として酢酸の水蒸気改質について検討した結果、Ni を含む触媒が高い活性を与えるが、触媒表面に炭素種が析出することにより、活性は時間とともに図3に示すように低下する。触媒に K, Na, Cs などのアルカリ金属を添加すると、初期活性は向上するが、活性の劣化を抑制することは出来なかった。また、反応条件(原料組成、反応温度)の影響について検討した結果、反応温度 700°C では比較的安定した活性を示すことが明らかになったが、この温度では副生成物の CO の濃度が増加する。ジメチルエーテルの水蒸気改質では、300°C から 400°C 程度の温度でも優れた活性、選択性、安定性を示すことから、本反応の優位性が確認された。

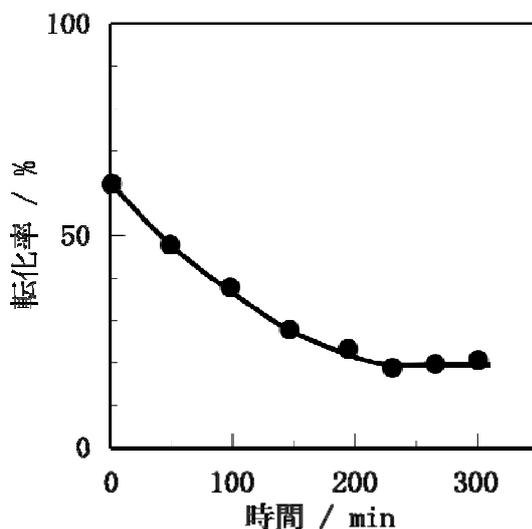


図3 酢酸の水蒸気改質の Ni 系触媒における経時変化 反応温度 450°C

(7) 改質ガスに含まれる CO の除去法として CO の選択的酸化について検討した結果、PdZn 合金のみの活性は他の担持 Pd 触媒よりも高いものの CO の濃度を満足すべき値まで低減することは出来なかった。しかし、PdZn 合金に Rb や Cs などのアルカリ金属を添加することにより、CO 酸化活性が著しく向上するばかりでなく、水素の酸化を抑制出来ることを見出した。特に Cs の添加が効果的であり、PdZn 合金に Cs を Pd/Cs=3 のモル比となるように添加した触媒では、改質ガスに含まれる 1% の濃度の CO を 40 ppm 以下に低減することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① N. Iwasa, T. Yamane, M. Arai, "Influence of alkali metal modification and reaction conditions on the catalytic activity and stability of Ni containing smectite-type material for steam reforming of acetic acid", International Journal of Hydrogen Energy, 36, 5904-5911 (2011). 査読有り

② N. Iwasa, T. Yamane, M. Takei, J. Ozaki, M. Arai, "Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous smectite-like catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, 35, 110-117 (2010). 査読有り

③ N. Iwasa, S. Arai, M. Arai, "Selective oxidation of CO with modified Pd/ZnO catalysts in the presence of H₂: Effects of additives and preparation variables", Applied Catalysis B; Environmental, 79, 132-141 (2008). 査読有り

[学会発表] (計3件)

① 岩佐信弘, Al₂O₃ と混練した PdZn 合金を用いたジメチルエーテル水蒸気改質, 第106回触媒討論会, 2010年9月17日, 山梨大学, 甲府

② 岩佐信弘, 担持 Pd 触媒を用いたジメチルエーテルの水蒸気改質による水素製造, 第104回触媒討論会, 2009年9月29日, 宮崎大学, 宮崎

③ 岩佐信弘, 酢酸の水蒸気改質による水素製造, 第38回石油・石油化学討論会, 2008年11月5日, 国立オリンピック記念青少年総合センター, 東京

[図書] (計1件)

① 岩本正和 (監修), 岩佐信弘 (分担), エヌ・ティー・エス, 触媒調製ハンドブック, (2011), 24-25

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩佐 信弘 (IWASA NOBUHIRO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30223374

(2)研究分担者

下川部 雅英 (SHIMOKAWABE MASAHIDE)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 40125323