

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560722

研究課題名(和文)

空気を酸化剤とするメタンの部分酸化による窒素を含まない水素・合成ガスの製造

研究課題名(英文) Production of Nitrogen Free Hydrogen or Synthesis Gas from Methane Using Lattice Oxygen of Complex Oxide and Air

研究代表者 鈴木 俊光 (SUZUKI TOSHIMITSU)

関西大学・付置研究所・研究員

研究者番号：70026045

研究成果の概要(和文)：メタンの部分酸化による水素あるいは合成ガスの製造は発熱反応でエネルギー的に有利な反応であるが、酸化剤として純酸素を用いる必要があり、大型装置以外に適用できない。本研究では金属酸化物の格子酸素を酸化剤に用いることにより、この点を克服し、高いメタンの転化率と、水素あるいは合成ガスの選択性を得ることに成功した。金属酸化物としては、酸化ニッケルまたは酸化鉄が優れた性能を示し、いずれの金属にも酸化クロムおよび酸化マグネシウムを複合させることが適していることを明らかにした。酸化反応後に金属酸化物は酸素を失い低原子価の酸化物に還元されるが、空気をを用いて酸化し、初期の状態に戻すことができ、メタンとの反応と反応後の酸化物の空気による再生を繰り返すことにより連続的に水素または合成ガスを得ることができる。

研究成果の概要(英文)：Partial oxidation of methane to give hydrogen or synthesis gas is a superior route in view of an energy saving process. However, pure oxygen is required as an oxidant and this limits the process to a large scale production on account of a costly oxygen plant. The objective of this research is to overcome such drawbacks, and we employed lattice oxygen of metal oxides as our oxygen sources. Using nickel oxide or iron oxide combined with chromium oxide and magnesium oxide, we could obtain synthesis gas with a high methane conversion and a high selectivity. After the reaction of mixed oxides with methane, oxidation state of nickel or iron decreased to lower valence oxides. Reduced oxides could be oxidized to their original state by oxidation with air. The reaction of methane and oxides and oxidation of reduced oxides with air could successfully be repeated. Thus, we could obtain synthesis gas continuously free from nitrogen.

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：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：メタン, 酸化鉄, 酸化ニッケル, 格子酸素, 酸化クロム, 酸化マグネシウム, 部分酸化, 合成ガス

1. 研究開始当初の背景
エネルギーのクリーンで効率的な利用のため

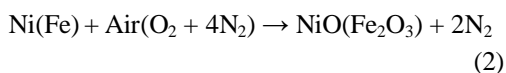
めに、燃料電池が注目を集めているが、その燃料の水素は天然資源ではないので、何らか

の方法で、化石資源を転換して製造する必要がある。このために、現在はメタンなどの炭化水素の水蒸気改質が広く用いられているが、この技術は高温を必要とするために、大規模な設備で行わないとエネルギーの損失が増大する。これに代わる、部分酸化反応は、高速で小型反応器で行える利点があるが、酸化剤に純酸素を用いる必要があり、高コストの酸素製造設備が必要となる。空気を用いるメタンの部分酸化により純水素または合成ガスが得られれば、画期的な技術となる。

2. 研究の目的

水素のクリーンエネルギーとしての役割が重視されており、燃料電池用をはじめとして水素エネルギーの重要性は高くなって来た。水素源としては、当面炭化水素を主とせざるを得ない。炭化水素から水素を得る方法としては水蒸気改質(SR)、部分酸化(POX)、熱分解(TC)の3つの方法がある。現在はSRにより工業的に製造されている。POXは比較的低温で行う事ができるが、純酸素を用いる必要があり、SRとの優劣には未だ結論が得られていない。TCは副生する炭素の利用法が問題となる。

本研究は、空気を酸化剤に用いるPOXにおいて、空気中のN₂が生成物に混合しないプロセスの開発に関するものである。すなわち、金属酸化物の格子酸素とメタンの反応によりメタンの部分酸化を行い(1)、格子酸素を失った金属酸化物を空気により再酸化し(2)、この過程を交互に繰り返し行い、CO+H₂を連続的に得る可能性を検討した。



3. 研究の方法

鉄、またはニッケルの酸化物を種々の担体に担持した複合酸化物を調製し、固定床流通反応装置に充填した。メタンを所定の流速で、所定の温度に保った上記酸化物上に供給し、出口ガスの組成をオンラインで質量分析装置を用いて分析した。触媒の挙動はXRD、XPSなどの機器分析により解析し、触媒の最適化の指針を得た。

4. 研究成果

4-1. 酸化ニッケル触媒の検討

4-1.1 金属酸化物のメタンによる還元性の検討

Table 1に反応温度973 KにおけるCH₄の部分酸化反応に対するNi触媒の調製法の影響を示す。含浸法により調製したNi/MgO触媒は、H₂選択率は97.6%と高い値を示したが、

CO選択率が30.1%と低く(Entry 1)、Cr₂O₃をNiOとともにMgO上に共浸させたNiO-Cr₂O₃/MgO触媒は高いメタン転化率およびH₂、CO選択率を示し、Cr₂O₃を添加するとCO、CO₂の選択率が上がったことから、NiOの格子酸素が消費され、(1)式の反応が進行したと推察される(Entry 2)。触媒を蒸発乾固法により調製し用いたところ、H₂選択率74.6%、CO選択率64.4%と最も高い値を示し、炭素析出量も0.19 mmolと低い値となった(Entry 3)。この触媒をXRDにより分析したところ、NiとMgの複合酸化物のピークが観察され、Niを複合酸化物の状態にすることで合成ガス選択率を上昇させることができると考えられた。

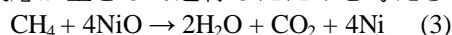
Table 1 Activities of Ni-loaded catalysts for partial oxidation of methane

Entry	Catalyst	CH ₄ Conv. (%)	Selectivity(%)			Carbon (mmol)
			H ₂	CO	CO ₂	
1	NiO(16)/MgO	77.7	97.6	30.1	5.2	1.04
2	NiO(16)-Cr ₂ O ₃ (4)/MgO	97.6	70.7	43.4	36.7	0.40
3	NiO(16)-Cr ₂ O ₃ (4)-MgO	92.7	74.6	64.4	24.7	0.19

Catalyst: 0.5 g, Reaction temperature: 700 °C, Reaction time: 10min, Ar / CH₄ or O₂ = 20 / 5 (mL/min), Mole ratio; Ni : Cr : Mg = 16 : 4 : 25

4-1.2. NiO-MgO 触媒に対する添加物の効果

Table 2にNiO-MgO触媒に対する添加物の探索を行なった結果を示す。Cr₂O₃を添加したときに最も高いメタンおよび格子酸素転化率、CO選択率を示し、炭素析出量は低い値となった(Entry 6)。Fe₂O₃を添加した触媒は格子酸素消費率は68.7%と高い値を示したが、H₂及びCO選択率がそれぞれ56.8%、34.3%と低い値しか示さなかった(Entry 7)。このときCO₂選択率が高く、(3)式の完全酸化反応が主として進行したためと考えられる。



Cr₂O₃およびFe₂O₃以外の添加物を用いたとき、高いH₂選択率を示したが、格子酸素転化率が低く、多量の炭素が析出した(Entries 4-10)。これはメタンの分解反応が進行したためと考えられる。

以上のことからCr₂O₃を最適添加物と選び、以下の検討を行った。

Table 2 Effect of additions to NiO-MgO catalyst on the partial oxidation of methane

Entry	Additive	Conv.(%)		Selectivity(%)			Carbon (mmol)	H ₂ /CO
		CH ₄	Lattice O	H ₂	CO	CO ₂		
4	Al ₂ O ₃	75.5	27.7	98.2	47.0	2.0	0.87	3.5
5	CaO	83.5	29.1	96.6	37.5	3.8	1.12	4.1
6	Cr ₂ O ₃	92.7	91.5	74.6	64.4	24.7	0.19	2.4
7	Fe ₂ O ₃	55.2	68.7	56.8	34.3	41.5	0.28	2.9
8	Co ₃ O ₄	74.4	19.6	98.0	28.1	3.0	1.14	5.8
9	Nd ₂ O ₃	78.2	42.7	94.9	46.5	5.1	0.88	3.5
10	None	82.2	27.9	95.5	34.0	6.2	1.10	5.5

Catalyst: 0.5 g, Reaction temperature: 700 °C, Reaction time: 10min, Ar / CH₄ or O₂ = 20 / 5 (mL/min), Mole ratio; Ni : additive : Mg = 16 : 4 : 25

4-1.3. NiO-Cr₂O₃-MgO 触媒上での反応時間が生成物分布に及ぼす影響

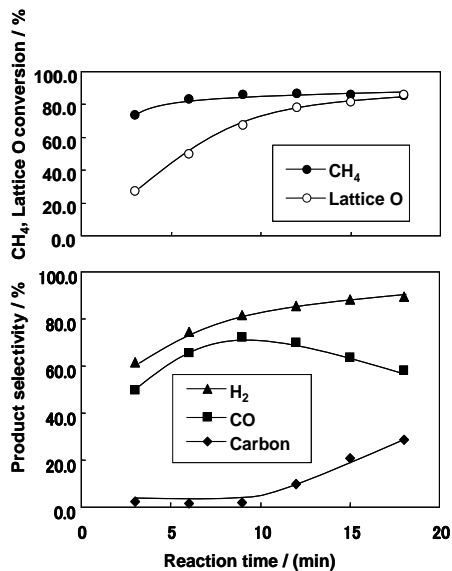


Fig. 1 Effect of reaction time for NiO(32)-Cr₂O₃(8)-MgO catalyst on the partial oxidation of methane. Catalyst: 0.5 g, Reaction temperature: 700 °C, Re-oxidation temperature : 700 °C, Reaction time = Re-oxidation time, Ar / CH₄ or O₂ = 20 / 5 (mL/min),

NiO-Cr₂O₃-MgO 触媒に対する反応時間の影響について検討した結果を Fig. 1 に示す。反応時間とともに、メタンおよび格子酸素転化率、H₂ 選択率は上昇した。反応時間 9 min までは CO 選択率は上昇し、炭素析出は起こらなかった。それ以降は CO 選択率が低下し、炭素析出が起こった。これは(1)式の反応に寄与する格子酸素の量が減少し、メタンの分解反応が進行したためと考えられる。

4-1.4. 金属酸化物の還元と酸化の繰り返し反応

NiO-Cr₂O₃-MgO 触媒を用いてメタンの酸化による合成ガス生成と触媒の酸化を行なった結果を Fig. 2 に示す。最初にメタンのみを供給し、金属酸化物の格子酸素とメタンの反応によりメタンの部分酸化を行なった。次にメタンを止め O₂ のみを供給し、格子酸素を失った金属酸化物を再酸化した。この過程を交互に繰り返し行い、CO + H₂ の生成を行なった。

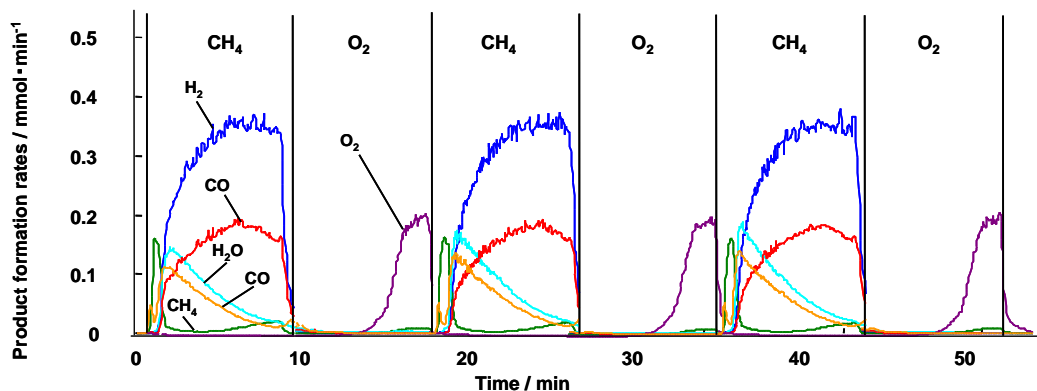


Fig. 2 Change in products formation rates over NiO(32)-Cr₂O₃(8)/MgO. Catalyst: 0.5 g, Reaction temp: 700 °C, Reaction time: 8 min, Reoxidation temp: 700 °C, Reoxidation time: 8 min Ar / CH₄ or O₂ = 20 / 5 (mL/min),

メタンを供給した場合、反応初期に H₂O と CO₂ が多く生成したが、時間の経過とともに H₂O と CO₂ は減少し、H₂ と CO の生成量が増加した。

O₂ を供給すると、O₂ が金属から金属酸化物への再酸化で消費され、出口ガス中に酸素が検出されない期間が続いた。約 5 min 経過後、金属酸化物への再酸化が終了し酸素が検出された。この操作を繰り返し行ったが、2, 3 回目共に 1 回目と同じ形状の応答認められた。

このような金属酸化物の還元と酸化の操作を 10 回繰り返したが、メタン転化率は高い値を示し、炭素析出量も少なく、繰り返し反応と再生が可能であることが確認された。

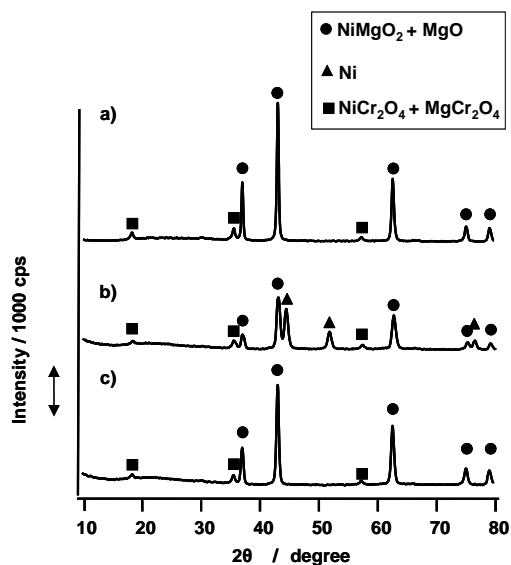


Fig. 3 XRD patterns of NiO-Cr₂O₃-MgO catalyst.

a) Fresh, b) After CH₄ flow 10 min at 700 °C, c) Catalyst after the 10th re-oxidation

4-1.5. 反応前後の触媒の状態

NiO-Cr₂O₃-MgO 触媒の形態を XRD により分析した結果を Fig. 3 に示す。Fresh 触媒では NiMgO₂ と微量の NiCr₂O₄ または

MgCr₂O₄が確認された(a)。メタンと8 min 反応させた後ではNiMgO₂のピークが減少し金属Niのピークが確認され、反応でNiMgO₂の格子酸素が消費されたことが明らかとなった(b)。メタンとの反応と空気による再生を10回繰返した後(c)のXRDは(a)の新たに調製したものと同一回析パターンを示し、この触媒は当初の目的を達成できることが明らかになった。

4-2 酸化鉄系触媒の開発

4-2.1. 複合酸化物の探索

NiOを活性金属として用いCr₂O₃-MgOと複合化させることにより、メタンの部分酸化反応を、高い収率と水素選択性で行えることを見いだした。しかし、複合酸化物は触媒であると同時に、酸素供給の反応剤でもあるために、活性金属あたり格子酸素を多く含む金属酸化物を用いることが望ましく、NiOよりもFe₂O₃の方が有望である。Fe₂O₃を用いるためにRh₂O₃のような貴金属が必要であったが、Cr₂O₃を用いてFe₂O₃の活性化の可能性を検討した。結果をTable 3に示す。Entry16に示

Table 3 Reaction and reoxidation cycles of various catalysts

Entry	Catalyst	Lattice O (mmol)	Conv.(%)		Selectivity(%)			carbon mmol
			CH ₄	Lattice O	H ₂	CO	CO ₂	
11	Fe ₂ O ₃	9.39	27.1	12.4	9.1	15.0	82.0	0.01
12	Cr ₂ O ₃	9.87	22.7	1.76	98.7	35.4	0.7	0.70
13	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	4.60	64.0	30.5	78.4	37.5	20.6	0.51
14	Fe ₂ O ₃ -NiO	4.60	69.5	111.3	6.3	10.4	87.5	0.03
15	Fe ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄	4.60	37.1	54.7	6.5	9.6	87.7	0.02
16	Fe ₂ O ₃ -MgO	4.25	74.1	38.6	87.5	63.6	15.0	0.29
17	Fe ₂ O ₃ -CaO	4.12	42.1	52.4	35.7	25.9	68.0	0.05
18	Fe ₂ O ₃ -SrO	3.79	31.2	39.9	25.2	24.7	47.2	0.18
19	Fe ₂ O ₃ -Rh ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	5.35	75.0	62.1	61.0	58.0	37.0	0.08

Catalyst 0.5 g, Reaction temperature:800 °C, Reaction time:10 min,

すように、Fe₂O₃とMgOおよびCr₂O₃を複合化させた触媒を用いると、既に報告した、Fe₂O₃-Rh₂O₃-Y₂O₃系(entry16)の複合酸化物よ

り高い格子酸素転化率、H₂選択性を得ることが分かった。

4-2.2. Fe₂O₃-MgO-Cr₂O₃ 触媒とメタンの反応と空気による触媒の再生

Fe₂O₃-MgO-Cr₂O₃ 触媒上でメタンから高い選択性でH₂,COが生成することが分かったので、この触媒が空気による再生により繰り返して使用可能かを検討した。結果をFig.4に示す。調製した触媒上にメタンを供給しH₂,COを生成させ、反応後、系をArでパージし、酸素-Ar混合ガスを供給し(2)式により格子酸素を失ったFe(O)_xの再生が可能かをマスペクトルにより検証した。図から明らかのように、メタンを供給するとCO₂,H₂Oが初期に生成し、H₂,COが生成するのが見られ、この挙動はFig.2に示したNiOを用いたときと同様であるが、CO₂,H₂Oの生成が初期にほぼ終了し、Fe₂O₃を用いたときの方が効率よく水素が製造可能なが分かった。

再生については、酸素の供給と同時にCOの応答が見られ、触媒表面に析出した炭素が酸素と反応除去されるが、6min後まで酸素の応答が見られないことから、酸素は失われた低原子価の鉄酸化物の酸化に利用されていることが明らかである。同じ操作を2,3回繰り返して行ったときにも最初と同じ応答が見られた。

触媒の再生が起こっているか否かを、XRDを用いて検討したところ、Fe₂O₃はMgO, Cr₂O₃と複合酸化物を形成して存在するが、メタンとの反応により金属鉄に還元されることが明らかになり、反応後の酸化によって元の複合酸化物に戻ることが示された。

結論

NiO, Fe₂O₃などの酸化物を、Cr₂O₃およびMgOと複合化しメタンと反応させると、NiO

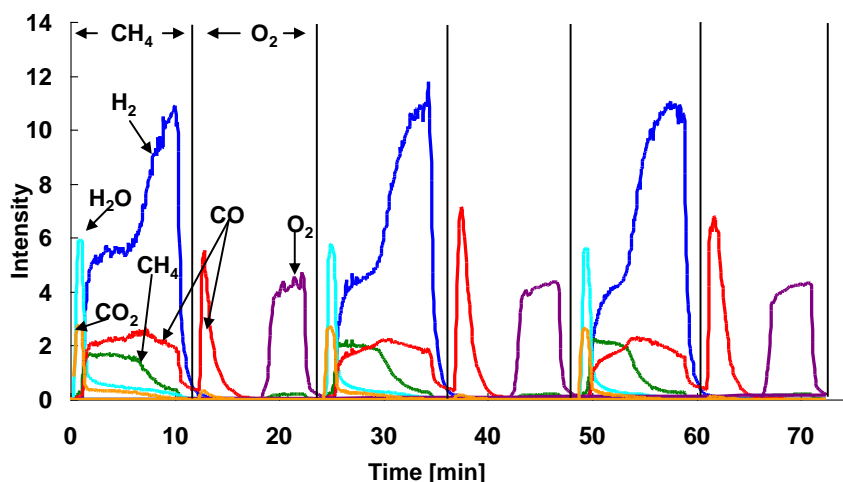


Fig. 1 Change in products formation rates over Fe₂O₃(12)-MgO(4)-Cr₂O₃
Reaction and reoxidation temperature:800 °C, Reaction and reoxidation time:10 min
Ar/CH₄ or O₂=20/5

または Fe_2O_3 の格子酸素の高い転化率、と H_2 と CO を高い選択性で得ることに成功し、反応後の触媒を空気で再酸化し、繰り返し使用できることを明らかにした。

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 2 件)

Nakayama, O., Ikenaga, N., Miyake, T., Yagasaki, E., Suzuki, T.

Production of Synthesis Gas from Methane Using Lattice Oxygen of $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Complex Oxide (査読有り)

Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 526-534, 2010

Nakayama, O., Ikenaga, N. O., Miyake, T., Yagasaki, E., Suzuki, T.

Partial oxidation of CH_4 with air to produce pure hydrogen and syngas (査読有り)

Catalysis Today 2008, 138, 141-146

[学会発表] (計 3 件)

岡本直也、池永直樹、三宅孝典、鈴木俊光 : Fe-Cr 複合酸化物の格子酸素を用いる CH_4 からの合成ガス製造、日本化学会第 90 春季年会講演予稿集、2D2-03 (2010)

N. Okamoto, O. Nakayama, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki: Production of syngas or hydrogen from CH_4 using lattice oxygen of Fe-Cr complex oxide, EuropaCat IX, P8-56, Salamanca (Spain) (2009)

岡本直也、池永直樹、三宅孝典、鈴木俊光 : Fe-Cr 複合酸化物の格子酸素を用いる CH_4 からの合成ガス・水素製造、日本化学会第 89 春季年会講演予稿集、2A2-08 (2009)

○出願状況 (計 1 件)

名称 : 炭化水素の部分酸化触媒、それを用いた水素含有ガスの製造方法及び装置

発明者 : 矢ヶ崎えり子、鈴木俊光、岡本直也
権利者 : 関西電力+関西大学

種類 :

番号 : 特願 2009-58540

出願年月日 : 平成 21 年 3 月 11 日

国内外の別 : 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木俊光 (SUZUKI TOSHIMITSU)

関西大学 付置研究所 研究員

研究者番号 : 70226045

(2) 研究分担者

三宅孝典 (MIYAKE TAKANORI)

研究者番号 : 00351495

(2) 研究分担者

池永直樹 (IKENAGA NA-OKI)

研究者番号 : 20232209

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :