VIII族元素のアルミナ担持触媒上のメタノールの分解およびスチームリフォーミング

—1979. 5. 28 受理—

岡山大学* 笠岡 成光, 白神 隆

1. 緒 言

さきに石油代替資源・エネルギーの一つとしての天然ガス利用の見直しとして、著者らはメタン (CH_4) の水蒸気、二酸化炭素、酸素の各単独ガスおよびこれらの混合ガスによる接触リフォーミングについて、周期律表VIII族金属の Al_2O_3 担持触媒の調製法と併せて基礎的な検討を行ない、適当な反応系ガス組成および温度で、CO と H_2 からなる合成ガスの得られること、また Ni や Ru 系の触媒がとくに有効であることなどの有意な結果・知見を報告した¹⁾。しかし、液化天然ガス (主成分 CH_4) は、メタノール (CH_3OH) と比べると、安全運搬や備蓄に、かなりの設備と経費を必要とする。とくに将来の輸入天然ガスの生産地が遠隔地であるような場合には、なおさら問題が生じてくる。そこで生産地で、天然ガスのリフォーミングによる合成ガスから CH_3OH を合成し (将来は、 CH_4 の直接酸化による合成が切望される)、消費地で、ふたたび CH_3OH を合成ガスあるいは H_2 に変換して用いることも起こってくるものと思われる。

CH_3OH の分解については、Fort ら²⁾は MgO 上で検討し、 CH_4 の副生等の生成ガス組成に関して報告している。また、 CH_3OH のスチームリフォーミングについては、Kobayashi ら³⁾は Cu を含む二成分系共沈触媒で検討し、Cu- Al_2O_3 触媒が活性であること、また、この反応は HCHO , HCOOCH_3 等を経て進行することなどを報告している。

著者らは、 CH_4 の各種ガス (上記) によるリフォーミング¹⁾に対して検討したVIII族金属 (Ni, Co, Fe, Ru, Rh, Pt, Pd) の Al_2O_3 担持触媒を用いて、 CH_3OH の接触分解 ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) およびスチームリフォーミング ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) を試み、 CH_4 のリフォーミングに高い活性・選択性を示した Ru や Ni とは異なっており、とくに Pt が、 CH_3OH の分解とスチームリフォーミングの両反応に対して、 CH_4 を副生

せず、活性・選択性ともにきわめて高い触媒であること、また Co は CH_3OH の分解に対しては活性はそう高くはないが、スチームリフォーミングでは、 H_2 生成量も多く、有効な触媒であることなど有意な結果・知見を得たので報告する。

2. 反応の平衡論的考察

CH_3OH の分解およびスチームリフォーミング反応ならびにこれらの反応に関連して予測される副反応などの主な見かけの反応式と、その反応熱および常圧平衡定数を熱力学的数値 (各成分ガス等の標準生成熱、エントロピーおよび定圧比熱の温度依存式) から厳密に推算した値の一例を Table 1 に総括して示した。すなわち、No. 1 と No. 3 は目的とする反応であり、No. 2 は CO の転化反応、No. 4 と No. 5 は CH_3OH の分解 (No. 1) が HCHO を経て進行すると仮想して、ちなみに示したものであり、No. 6 ~ No. 8 は CO と CO_2 のメタネーション反応、No. 9 と No. 10 は CH_3OH の副反応、また No. 11 ~ No. 13 は CH_3OH および CO の分解による炭素析出反応である。

つぎに、Fig. 1 にこれらの反応の常圧下の平衡変換率の一例 (CH_3OH 等の入口分圧が 0.1 atm の場合) を示した。Table 1 の反応と併せて考察してみると、No. 3 の CH_3OH のスチームリフォーミングは、Fig. 1 の平衡変換率の数値からは、100% 変換の可能性は考えられるが、この反応は No. 1 の CH_3OH の分解 (吸熱反応; 高温ほど有利) と No. 2 の CO の転化反応 (発熱反応; 低温ほど有利) の組合わせ (逐次反応) と考えられるので、Fig. 2 に CO の転化反応の平衡変換率の計算値を示した。すなわち、生成 CO を 100% 近く変換させるためには、たとえば 400°C 付近以上ではスチームモル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ すなわち $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) を 4.0 付近以上にしなければならないことが知られる。また、No. 6 ~ No. 8 のメタネーション反応の平衡値 (Fig. 1) からわかるように、触媒によっては、 CH_4 生成の可能性がある。なお、触媒劣化の要因の一つである炭素

* 工学部合成化学教室 岡山市津島中3-1-1

Table 1 Estimated values of heat of reaction, ΔH and equilibrium constant, K at cracking of methanol and reaction of methane with steam, etc.

No.	Apparent reaction equation	ΔH (Kcal/mol)		K			
		25°C	800°C	25°C	600°C	800°C	1,000°C
1	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	21.7	24.0	4.85×10^{-5}	4.26×10^3	9.74×10^4	1.03×10^6
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-9.8	-9.3	9.75×10^4	3.81×10	1.13×10	4.72
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	11.8	14.7	4.75	1.63×10^5	1.11×10^6	4.90×10^6
4	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$	20.4	21.4	7.78×10^{-10}	1.60×10^{-2}	2.62×10^{-1}	2.12
5	$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	1.3	2.6	6.25×10^4	2.66×10^5	3.72×10^5	4.87×10^5
6	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-49.3	-52.2	7.90×10^{24}	1.56×10^7	1.73×10^4	1.06×10^3
7	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-39.4	-42.9	8.10×10^{19}	4.08×10^5	1.53×10^3	2.23×10
8	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	-29.6	-30.8	8.85×10^{14}	2.44×10^4	4.45×10^3	2.24×10
9	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-27.6	-28.2	3.86×10^{20}	6.66×10^{10}	1.69×10^9	1.09×10^8
10	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-37.4	-37.4	3.80×10^{25}	2.55×10^{12}	1.93×10	5.18×10^8
11	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-9.7	-8.2	4.88×10^{11}	3.01×10^8	1.03×10^8	4.81×10^7
12	$\text{CO} \rightarrow \frac{1}{2}\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	-20.6	-20.7	3.15×10^{10}	1.64×10^8	1.10×10^8	1.49×10
13	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \frac{1}{2}\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	1.1	3.3	1.53×10^6	7.01×10^6	1.07×10^7	1.54×10^7

Estimation conditions :

Total pressure : latm, Partial pressure :
0.1atm for CH_3OH , CO , CO_2 or HCHO , and stoichiometric ratio for other reactions (Table 1);
balanced with N_2

Fig. 1 Estimated values of equilibrium conversion of various reaction on reforming of CH_3OH shown in Table 1

析出は, No.12のCOの分解(発熱反応)および CH_3OH の分解によるNo.11(発熱反応)やNo.13(吸熱反応)も平衡論的には大いに考えられるが, CH_3OH の分解によって生成したCOの分解が主であろうと考えられ

Fig. 2 Estimated values of equilibrium conversion of CO in reaction of $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

る。

3. 触 媒

用いた触媒はTable 2に示したVIII族元素(Co, Ni, Fe, Pt, Rh, Ru, Pd)の Al_2O_3 担持物であり, 前報¹⁾の CH_4 のリフォーミングで検討した至適な条件で調製したものである。担体 Al_2O_3 は水沢化学工業㈱の Neo-bead CB5Sを破碎・ふるい別けし, -14/+28メッシュ(平均粒径0.9mm)のものを精製空気流中, 1,100°Cで3時間, 前焼成した。この担体を所定量の触媒原料塩溶液(Table 2)中に室温下, 25時間, 浸漬し, 蒸発乾固後のものを実験にさきだち, H_2 流中, 室温から550°Cまで昇温(10°C/min)し, 550°Cで約1時間(昇温開始からの時間を合わせて2時間), 還元した。

Table 2 Raw material salts of catalysts employed

Catalyst (wt %)	Raw salt (solution)	Concentration of solution			Surface area (m ² /g)
		wt% of salt (anhydride)	g (metal)/ml	pH	
10%Co-Al ₂ O ₃	Co (NO ₃) ₂ aq.	12.2	5.06×10^{-2}	4	46
10%Ni-Al ₂ O ₃	Ni (NO ₃) ₂ aq.	12.6	5.50×10^{-2}	4	50
10%Fe-Al ₂ O ₃	Fe (NO ₃) ₂ aq.	15.9	4.97×10^{-2}	1	47
0.3%Pt-Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆ aq.	0.23	1.12×10^{-3}	9	45
0.3%Rh-Al ₂ O ₃	RhCl ₃ aq.	0.32	1.56×10^{-3}	3	56
0.3%Ru-Al ₂ O ₃	RuCl ₃ -NH ₃ complex ap.	0.46	4.81×10^{-4}	11	45
0.3%Pd-Al ₂ O ₃	Pd-HCl (0.1N) aq.	0.26	1.54×10^{-3}	2	51

Al₂O₃ was pre-calcined at 1,100°C for 3 hrs. After impregnation and drying, each catalyst was reduced with flowing H₂ increasing (10°C/min) from room temperature to 550°C for ca. 1 hr, and then at 550°C for ca. 1 hr

4. 実験方法

実験装置は前報¹⁾と同じものである。すなわち、石英製管型反応器 (内径12mm) の中央部に触媒を充てん固定し、常圧流通系で行なった。触媒は含浸・乾燥後のもの (1ml; 0.90~1.10 g) を充てんし、系内を N₂ (300Ncm³/min) で置換し、その後 H₂ (50Ncm³/min) 流中で室温から 550°C まで昇温 (10°C/min) し、550°C で約 1 時間 (昇温開始から合わせて 2 時間)、還元し、ふたたび N₂ で系内を置換しながら所定の反応温度に調節した。入口ガス組成は 10%CH₃OH-N₂ および 10%CH₃OH-40%H₂O-N₂ で全流速は 500 Ncm³/min (空周速度 SV: $3.0 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$) で行なった。

さて、反応管出口ガスの定量法も前報¹⁾と同じで凝縮器、アイストラップ、塩化カルシウム・過塩素酸マグネシウムの充てん層を通して、H₂O および CH₃OH を除去したのちガスクロマトグラフィーで定量した。すなわち、H₂ はモレキュラーシーブ 5 A, 3 m (分離カラム I), モレキュラーシーブ 5 A, 2 m (分離カラム II; O₂, N₂, CH₄, CO 分離), キャリヤガス He, TCD 温度 100°C, カラム温度 70°C で測定した。

5. 実験結果ならびに考察

CH₃OH の分解では、10%CH₃OH-N₂ を 500 Ncm³/min で供給しているので、CH₃OH → CO + 2H₂ (Table 1 の No. 1) の反応による CO および H₂ の最大生成速度は、それぞれ 50 Ncm³/min および 100 Ncm³/min となり、また、CH₃OH のスチームリフォーミングでは、10%CH₃OH-40%H₂O-N₂ を 500 Ncm³/min で供給しているので、CH₃OH + H₂O → CO₂ + 3H₂ (Table 1 の No. 3) の反応による CO₂ および H₂ の最大生成速度は、それぞれ 50 Ncm³/min および 150 Ncm³/min と

なることになる。なお、CH₃OH のスチームリフォーミングで、H₂O/CH₃OH モル比を 4.0 と高くしたのは、平衡論的考察⁽²⁾で述べたように、高変換率を得るためである。

5.1 無触媒下における CH₃OH の分解

まず、無触媒下における CH₃OH 分解の開始温度と分解生成ガスを検討し、結果を Fig. 3 に示した。すなわち、CH₃OH の分解反応は無触媒下 (ブランク実験) では、750~800°C から急激に起こりはじめ、生成 H₂/CO のモル比は 2.0 となり、850°C 付近以上で、CH₄ の生成が、ごくわずかに認められるだけで、ほとんど CO

Fig. 3 Non-catalytic cracking of CH₃OH
—Blank test—

と H_2 のみに分解される。

5.2 CH_3OH の分解およびスチームリフォーミングに対する各種触媒の活性と選択性

CH_3OH の分解およびスチームリフォーミングに対するそれぞれの触媒の H_2 生成への活性・選択性に対

Fig. 4 Formation rate of H_2 in cracking of CH_3OH over various Al_2O_3 -supported metal catalysts

Fig. 5 Formation rate of H_2 and CH_4 in reforming of CH_3OH with steam over various Al_2O_3 -supported metal catalysts

比した結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。すなわち CH_3OH の分解 (Fig. 4) では、無触媒下の場合と比べると、かなり低温化され触媒によっては 300°C 付近以下でも進行する。とくに Ru と Fe は低活性であるが、Pt, Pd, Rh は高活性で Co, Ni はこれらにつぐ。なお、 H_2 の生成速度は、Ni では 400°C 付近で最小となり、Rh では 400°C 付近をこえると急激に低下した。また、 CH_3OH のスチームリフォーミング (Fig. 5) では、Ru と Fe は、ほとんど活性を示さず、とくに Co が低温で活性で、Pt, Pd, Rh は活性である。また Ni は CH_3OH の分解の場合と同様に 400°C 付近で、 H_2 生成速度が最小になる。これらの理由については、あとで、生成 CO や CO_2 の生成 H_2 によるメタネーションの副反応の影響と関連して述べる。

なお、Table 1 の No. 4 の反応が起ると、 $HCHO$ が生成するので、この $HCHO$ の生成の有無を知るために、出口ガスを直接採取し、ガスクロマトグラフで分析 (Porapak Q: 3m, 70°~180°C まで 6°C/min で昇温, T.C.D.インジェクション温度 200°C, 70mA) したところ、Ni および Pd では、500°C 付近の高温で、 $HCHO$ の生成がわずかに認められたが、それ以下の温度では、また他の触媒では $HCHO$ の生成は確認できなかった。

5.3 Pt- Al_2O_3 触媒上の CH_3OH の分解およびスチームリフォーミング

Fig. 6 Formation rate of CO, H_2 , CO_2 , and CH_4 in cracking of CH_3OH and reforming of CH_3OH with steam over 0.3% Pt- Al_2O_3 catalyst

Pt が両反応系に対して、ともに最も活性であることは、すでに述べたが、Fig. 6 に示したように CH_3OH の分解では CO_2 や CH_4 の副生はほとんどなく、選択性はきわめて高い。しかし、 CH_3OH のスチームリフォーミングでは、 CH_4 は、ほとんど副生しないが、400～450℃ 付近をこえると、急激に CO の生成が低下するとともに CO_2 の生成が増大した。これは、 CO の転化反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; No. 2) によるものであり、Pt は 400℃ 付近以上では CO の転化反応に対しても高い活性を示す。このことは、本実験条件 ($\text{SV} : 3.0 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$) 下の 450℃ 付近以上における CH_3OH の分解では、 CH_3OH の変換率は 100% 近くに達し、 H_2 生成速度は No. 1 の反応量論量の $100 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ に達するのに対し、スチームリフォーミングでは、 H_2 の生成速度も増大して $125 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ に達していることから肯かれる。

5.4 Rh- Al_2O_3 触媒上の CH_3OH の分解およびスチームリフォーミング

Fig. 7 に Rh の場合の結果を示したように、 CH_3OH の分解では、400℃ 付近以下では、 CO と H_2 に分解し、400℃ 付近以上になると、 $\text{SV} = 3.0 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ では CH_3OH の変換率はほぼ 100% に達するが、急激に CO と H_2 の生成は減少し、これに伴って CH_4 の生成が増大する。これは分解生成した CO と H_2 が、No. 6～No. 8 のメタネーションを起こすからである。また、メタ

Fig. 7 Formation rate of CO , H_2 , CO_2 and CH_4 in cracking of CH_3OH and reforming of CH_3OH with steam over 0.3% Rh- Al_2O_3 catalyst

ネーションで生成した H_2O と CO の反応 (CO の転化; No. 2) によって CO_2 の生成も起こるようになる。しかし、スチームリフォーミングでは、 CH_4 の生成は極度に抑制され、Pt の場合と同じように、400℃ 付近をこえると、 CO の転化反応 (No. 2) が急激に起こりはじめ、 CO のいちじるしい減少に伴って H_2 と CO_2 の生成がいちじるしく増大する。

5.5 Pd- Al_2O_3 触媒上の CH_3OH の分解およびスチームリフォーミング

Fig. 8 に Pd の場合の結果を示したように、 CH_3OH の分解では、 $\text{SV} = 3.0 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ 下の 400～450℃ で H_2 と CO の生成量が最大に達し、それ以下の温度では H_2 と CO のみが生成するが、それ以上の温度でも、Rh の場合にみられた CO_2 や CH_4 の副生は無視しうる程度であった。しかし、 H_2 に比べて CO の方が減少速度が大きくなっているのは、既述のように HCHO の副生 (No. 4 の反応) が考えられるが、理由は、目下、明らかでない。他方、スチームリフォーミングでは、Pt や Rh の場合と比べると、 CO の転化 (No. 2 の反応) に対する活性は、きわめて低く、500℃ 付近で、ある程度、認められたにすぎない。

Fig. 8 Formation rate of CO , H_2 , CO_2 and CH_4 in cracking of CH_3OH over 0.3% Pd- Al_2O_3 catalyst

5.6 Co- Al_2O_3 触媒上の CH_3OH の分解およびスチームリフォーミング

Co の場合の結果を Fig. 9 に示したが、他の触媒とは、かなり様相を異にした結果が得られた。すなわち、その一つは、 CH_3OH の分解で CH_4 と CO_2 が 400℃ 付

Fig. 9 Formation rate of CO, H₂, CO₂ and CH₄ in cracking of CH₃OH and reforming of CH₃OH with steam over 10% Co-Al₂O₃ catalyst

近以上で、絶えず等モル生成したことである。これは生成したCOとH₂が、No. 8のCO+H₂→ $\frac{1}{2}$ CH₄+ $\frac{1}{2}$ CO₂の反応（これはNo. 6のメタネーションとこの反応によって生成したH₂OによるNo. 2のCOの転化反応の組合わせであると考えられる）を起こしたものであると思われる。もう一つは、スチームリフォーミングの場合、350℃付近の低温域でも、CH₃OH分解に対するよりも、H₂の生成に対してかなり高い活性を示したことである。これは、低温域でCOの転化（No. 2の反応）に対して高い活性を示すことによるものであるが、この場合、共存H₂OによってCoが酸化され酸化物に変化し、これが触媒作用を示したものであると思われるが、酸化コバルトの生成はX線回折では確認できなかった。以上の現象については、今後、さらに検討を要するものと考えている。

5.7 Ni-Al₂O₃ 触媒上の CH₃OH の分解およびスチームリフォーミング

Niの場合の結果をFig. 10に示したが、Niは、周知のようにCOやCO₂のメタネーション触媒（さらに高温域では、メタネーションの逆反応すなわちCH₄のスチームリフォーミングの触媒でもある¹⁾）であるので、CH₃OHの分解においても生成COの生成H₂によるメタネーションが起こり（もっとも本データでは、300℃付近以下では、H₂とCOのみに分解する）、400℃付近でH₂とCOの生成が最小となるとともにCH₄

Fig. 10 Formation rate of CO, H₂, CO₂ and CH₄ in cracking of CH₃OH and reforming of CH₃OH with steam over 10% Ni-Al₂O₃ catalyst

の生成は最大を示す。また、スチームリフォーミングにおいても、かなりのCH₄を副生し、H₂の生成は、やはり400℃付近で最小となり、これ以上の温度になると、COの転化（No. 2の反応）によってCOの生成はいちじるしく減少し、H₂とCO₂の生成は急激に増大するなど、生成ガス組成は反応温度領域によっていちじるしく変動するので、とくにNi触媒上のCH₃OHの分解やスチームリフォーミングで、COとH₂の合成ガスを得ようとする場合には、CH₄の副生を伴わない300℃付近以下で行う必要がある。

5.8 その他

活性の経時変化を短時間（約8時間）ではあるが検討したところ、貴金属触媒では、反応初期から、鉄族触媒では10～30分後から、ほとんど定常活性を示した。また、鉄族触媒とくにNiでは、主としてCOの分解（No. 12の反応）による炭素析出反応が認められた¹⁾。

6. 結 言

常圧下でのCH₃OHの分解反応およびスチームリフォーミング反応をVIII族元素(Pt, Rh, Pd, Ru, Co, Ni, Fe)のAl₂O₃担持触媒¹⁾（平均粒径：0.9mm）を用いて、空間速度をSV=3.0×10⁴hr⁻¹と一定にして検討し、つぎのような結果・知見を得た。

1) CH₃OHの分解は無触媒下では、700℃付近以上の高温を必要とし、CH₃OH→CO+2H₂の反応量論式にしたがってH₂とCOを生成する。しかし、触媒を

いる用と、Ru と Fe 以外は 300℃ 付近以下の低温でも活性を示し、 H_2 と CO に分解する。しかし、Fe は 400℃ 付近以上では、ある程度の活性を示すようになる。また、一般に多かれ少かれ CH_4 を副生する。

2) CH_3OH のスチームリフォーミングは、 CH_3OH の分解に続いて、生成 CO の転化反応 ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) が、どの程度、起こるかということによって意義づけられ、Ru と Fe は H_2O が共存すると、ほとんど活性を示さなくなる。また、一般に、 H_2O の共存によって CH_4 の副生は抑制される。

3) Pt- Al_2O_3 触媒は両反応に対して最も活性で、 CH_3OH 分解では H_2 と CO のみを生成し、スチームリフォーミングでも CH_4 をほとんど副生せず、選択性も最も優れている。スチームリフォーミングで、400～450℃ 以上になると、生成 CO の転化反応に対しても高い活性を示すようになる。したがって、入口 H_2O/CH_3OH モル比を 4.0 以上にし、空間速度を小さくすれば、 H_2 のみの製造も可能になる。

4) Rh- Al_2O_3 触媒は、400℃ 付近以下の CH_3OH 分解では H_2 と CO のみを生成するが、それ以上の温度になると、メタネーション反応も優勢になり、かなりの CH_4 を副生する。スチームリフォーミングでは、400℃ 付近をこえと、Pt の場合と同じように、CO の転化反応に対して高い活性を示すようになり、他方、 CH_4 の副生は H_2O の共存でかなり抑制される。

5) Pd- Al_2O_3 触媒は、400～450℃ 以下の CH_3OH 分解では、 H_2 と CO のみを生成し、それ以上の温度でも CO_2 や CH_4 の副生は無視しうる程度であり、Pt と同様に選択性は高い。スチームリフォーミングでは、CO の転化反応に対する活性はきわめて低く、 H_2 のみの製造には不適である。

6) Co- Al_2O_3 触媒は、他の触媒とかなり異なった挙動を示す。すなわち、400℃ 付近以上の CH_3OH 分解で H_2 と CO のほかに、等モルの CH_4 と CO_2 を生成した。また、スチームリフォーミングでは、300℃ 付近以下でも CO の転化反応に対して高い活性を示し、低温域では、Pt の場合と同じように、 H_2 のみの製造の可能性が示唆された。

7) Ni- Al_2O_3 触媒は、両反応系の 300℃ 付近以下では、 H_2 と CO のみの製造は可能のようであるが、温度が高くなると、他の触媒に比べて、メタネーション反応に対する活性がいちじるしく高く、 CH_3OH 分解においても、400℃ 付近で CH_4 の生成が最大 (H_2 の生成は最小) となる。しかし、 CH_3OH のみから CH_4 のみを製造することは、量論関係からわかるように不能である。また、スチームリフォーミングでもかなりの CH_4 を副生し、やはり 400℃ 付近で CH_4 の生成は最大となる。しかし、これ以上の温度になると、CO の転化反応も優勢になり、 H_2 濃度の高いガスは生成されるが、主として CO の分解による炭素析出が問題である。

8) 今後は、酸化性ガスであるスチーム共存下のリフォーミングにおける触媒の作用状態を解明し、複合触媒、たとえば Pt-Co 系触媒などの検討を推進させたい。

文 献

- 1) 笠岡成光, 白神隆, 宮崎宏, 燃協誌, **59**, 25 (1980)
- 2) D. C. Fort, J. M. White, *J. Catal.*, **42**, 260 (1977)
- 3) H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, *Chem. Lett.*, 1347 (1976)

Catalytic Thermal Decomposition and Steam Reforming of Methanol over Alumina Supported Metal of VIII group

Shigeaki KASAOKA and Takashi SHIRAGA

(School of Engineering, Okayama University)

SYNOPSIS:—For the purpose of exploring the process to prepare synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) or H_2 from methanol, thermal decomposition ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) and steam reforming ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) were investigated on Al_2O_3 supported metal (Pt, Pd, Ru, Rh, Co, Ni, Fe) catalysts.

The experiment was carried out by using a flow fixed bed reactor under an atmospheric pressure and at $300^\circ\sim 550^\circ\text{C}$. The inlet gases were 10% $\text{CH}_3\text{OH}-\text{N}_2$ and 10% $\text{CH}_3\text{OH}-40\%\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$, and the total feed rate was $500\text{ Ncm}^3/\text{min}$ per 1 ml of each catalyst of average diameter 0.9 mm (space velocity: $3.0 \times 10^4\text{ hr}^{-1}$).

The following informations were obtained:

- 1) Decomposition of CH_3OH under the absence of catalyst occurred at above ca. 700°C according to $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, but the decomposition under the presence of catalysts except Ru and Fe occurred at low temperatures below 300°C .
  - 2) Catalytic steam reforming was considered to be the consecutive reactions of $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ and $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Ru and Fe gave a little activity.
  - 3) Pt was the most active for both reactions, and gave no formation of CH_4 .
  - 4) Pd was very high active for decomposition of CH_3OH , but low active for shift reaction of CO.
  - 5) Rh was active for both reactions, but accompanied the formation of a considerable amount of CH_4 .
  - 6) Co gave the formation of equimolar CH_4 and CO_2 besides CO and H_2 at decomposition of CH_3OH , and was very high active for shift reaction of CO as well as Pt.
  - 7) Ni promoted considerably the methanation reactions in both reaction systems.
-