水素ガス中の微量酸素の完全除去

—1982. 10. 27 受理—

京都大学 乾 智行, 宮本 芳明, 武上 善信

1. 結 言

C₁ 化学の進展や油脂化学工業などに関連して、高純度水素の製造が重要性を増している。近年、都市ガスは発熱量が低い石炭乾留ガス (COG) から発熱量が高い天然ガスへの切替えが進められており、この切替えによって、コークス製造に伴って多量に生成している COG の新たな有効利用が緊要の課題となってきた。COG には 50% を越す水素が含まれるので、これから水素を製造することも有効利用のひとつの方法と考えられている¹⁾。現在 COG 中の水素の製精のためには、COG に含まれるメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素、および CO、CO₂、N₂ などについては、モレキュラーシーブなどを用いる吸着分離法 (PSA ; Pressure Swing Adsorption Process) が有効であるが、COG 中に含まれる微量の O₂ は、吸着剤の吸着容量が低いいため、その除去が最も問題となっている¹⁾。そこで本研究では、酸素以外の成分と一部の酸素を吸着分離した後の、水素と微量の酸素を含むガスから酸素を効率よく除去することを目的として、燃焼触媒を適用した。

低濃度の酸素を含んだ大量の水素ガスから効率よく酸素を除去するためには、大きなガス空間速度でも背圧が少なく、しかも反応速度が大きくなければならない。著者らがすでに検討した一酸化炭素、プロパンの燃焼²⁾、都市ガスの燃焼^{3,4)} のためのセラミック繊維担体触媒は、空孔率が 90% 近く背圧が少なくきわめて高い反応速度が達せられているので、とくに耐熱性にも優れている。Ni-La₂O₃-Rh などの鉄族金属を主成分とし、少量の酸化ランタンと微量の白金族金属を助触媒とする三元複合触媒系^{4,5)} を中心に、水素の燃焼による O₂ 除去の性能を調べた。三元系触媒の成分を種々に変えて調製した触媒について反応ガスの供給速度、O₂ 濃度、温度などの条件を変えて性能を比較し、最高活性の触媒については、触媒成分の組み合わせによる複合効果についても検討した。

2. 実 験

2.1 触 媒

担体基材として厚さ 1mm の板状に成型された Carborundum 社製の耐熱性繊維材である ファイバーフラックスを用いた。これに触媒担持のための助剤としてコロイド状のシリカを含浸乾燥させてシリカ 17.8 wt% を担持した^{2,3)}。空隙率は 88.3% であった。つぎに白金族元素の水溶液を含浸させて、風乾、焼成、水素還元を行った。これに残りの触媒成分の硝酸塩水溶液を含浸させ、風乾、焼成、水素還元を行う二段担持の方法⁵⁾ で調製した。白金族元素を含む二元触媒も同様に二段担持で調製したが、他の二元、単元触媒は一段担持で調製した。使用した触媒の組成と担持濃度を Table 1 に示す。

2.2 装置および方法

通常の常圧流通反応装置を用いた。装置の概略を Fig. 1 に示す。二本のガスボンベにはおのおの反応ガ

Table 1 Composition of catalysts

Catalyst	Catalyst composition
1	13.9%Ni-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Rh
2	13.9%Ni-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Pt
3	13.9%Ni-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Pd
4	13.9%Ni-3.4%Ce ₂ O ₃ -0.4%Rh
5	13.9%Ni-3.4%Ce ₂ O ₃ -0.4%Pt
6	13.9%Co-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Pt
7	13.9%Co-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Ru
8	13.9%Co-3.4%La ₂ O ₃ -0.4%Rh
9	14.6%Ni
10	4.0%La ₂ O ₃
11	4.0%Ce ₂ O ₃
12	0.5%Pt
13	14.1%Ni-3.4%La ₂ O ₃
14	14.1%Ni-3.4%Ce ₂ O ₃
15	14.5%Ni-0.4%Pt
16	4.0%La ₂ O ₃ -0.5%Pt
17	4.0%Ce ₂ O ₃ -0.5%Pt

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

スである高純度水素と空気が封入されている。反応ガスの流量と各ガス成分の濃度は浮子式微量ガス流量調節計で計測しながら精密流量調節バルブによって設定したが、精密な O_2 濃度の決定はガスクロマトグラフィーによった。ガスクロマトグラフィー分析は空気の混入を避けるために、ガス試料管 (1.96ml) を装置流路に組みこんで行った。この方法による O_2 の分析限界は 0.5ppm である。この流路の途中に置いた脱酸素素塔は、MS-5A をカラムとするガスクロマトグラフィー分析において、 O_2 と Ar のピークが重なるため、脱酸素して適宜反応ガス中の Ar の濃度を求めるため

のものである。

触媒充填の様子を Fig.2 に示す。板状の触媒を直径 10mm の円板に打ちぬき、通常 2 枚を肉厚 1mm、内径 10mm の透明石英製の反応管にガス流れに対して垂直に充填し、二枚の触媒の間に 40 メッシュステンレス鋼網を置いた。触媒の支持のためにも同じステンレス鋼網を用いた。触媒充填部分の管壁の電熱は行わず、外気の対流の影響を避けるため厚さ 1mm、内径 13mm の石英管で覆った。

触媒層温度は熱電対をガス入口側の触媒の中央に接するように固定した。この実験の反応系では、反応ガスと熱電対あるいはステンレス鋼網の接触による反応結果への影響は無視できることをあらかじめ確かめた。

2.3 実験条件

反応の直前に、触媒の基準化として、反応管内で水素を流通しながら室温から 400℃ まで、6.3℃/min の定速で昇温する還元処理を行った。通常、室温で反応ガスを流通した。 O_2 濃度を 1.3~3.5% (通常 1.3%)、SV を $3.3 \times 10^4 \sim 49 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ の範囲に変えて、各触媒の O_2 転化性能を比較した。

室温で O_2 が 100% 転化しない場合には、反応ガスを触媒層前方においた管状電気炉で予熱した。

3. 結果と考察

3.1 各種触媒の O_2 転化性能の比較

各種の Ni 系三元複合触媒に対して、室温で O_2 濃

Fig. 2 State of catalyst packing

Fig. 3 Effect of space velocity on O_2 conversion for various Ni-based composite catalysts

度を一定 (1.3%) として SV を変えて反応ガスを流通させたときの O_2 転化率を Fig. 3 に示す。Ni-La $_2$ O $_3$ -Pt 触媒(2), Ni-La $_2$ O $_3$ -Rh 触媒(1), および Ni-Ce $_2$ O $_3$ -Rh 触媒(4)は SV を約 $20 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ まで増しても O_2 100% 転化率を保ったが、それ以上 SV を増すと O_2 転化率は急激に低下する傾向を示した。さらに、Ni-Ce $_2$ O $_3$ -Pt 触媒(5)では SV を $41 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ まで増しても O_2 は完全に転化され、 $48 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ まで増して初めてやや O_2 転化率が低下した。これらに対して、Ni-La $_2$ O $_3$ -Pd 触媒(3)による O_2 転化率は、SV が $5 \sim 10 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ 程度に遅くても高々 70% 程度にとどまり、それ以上の SV では急激に低下した。

Co 系触媒については Fig. 4 に示すように Co-La $_2$ O $_3$ -Rh (8) の性能が比較的良好であったが、SV を約 $10 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ 以上にすれば反応は急激に停止した。また、

Fig. 4 Effect of space velocity on O_2 conversion for various Co-based composite catalysts

Co-La $_2$ O $_3$ -Ru 触媒(7)は試験した $5 \sim 18 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ の SV の範囲で反応は起こらなかった。

このように三成分の組み合わせにより O_2 転化性能には顕著な差異が認められ、試験した 8 種類の三元複合触媒のうち Ni-Ce $_2$ O $_3$ -Pt 触媒(5)が最も性能が高かった。室温で流通しても O_2 の 100% 転化が得られない触媒についても反応ガスの予熱を行えば、100% 転化が得られ、そのための予熱温度は、触媒の種類、SV によって変った。Fig. 5, 6 に示す破線部分がそれぞれ Ni 系触媒、および Co 系触媒について室温では O_2 が 100

Fig. 5 Catalyst temperature required to achieve 100% O_2 -conversion on the Ni-based composite catalysts

Fig. 6 Catalyst temperature required to achieve 100% O₂-conversion on Co-based composite catalysts

Fig. 7 Relation between space velocity and O₂ conversion

%転化しないが、加熱によって 100% 転化となる温度である。これらの図からわかる通り SV $20 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ 以下であれば Ni 系では 150°C 以下, Co 系では 270°C 以下の加熱で O₂ は完全転化した。

3.2 空間速度と転化率の関係

O₂ 転化率の高かった Ni-La₂O₃-Pt 触媒(2)と比較的転化率の低かった Co-La₂O₃-Pt 触媒(6)を用いて室温下、一定の流速 $10\ell/\text{hr}$ で、触媒の枚数を変える方法によって SV を変更したときの O₂ 転化率を Fig. 7 に示す。Co-La₂O₃-Pt 触媒(6)では枚数に比例的に転化率が増加し、3 枚とすれば O₂ 100% 転化率が得られ

た。Ni-La₂O₃-Pt 触媒(2)は 2 枚で O₂ は完全に転化した。1 枚では転化率は約 85% に減少した。この 1 枚のときの SV は $10 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ に相当するが、Fig. 3 に示すように触媒枚数が 2 枚で SV が $10 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ のときは、O₂ 転化率は 100% である。したがって 1 枚では反応ガスの吹きぬけ部分が生じて転化率が減少したと考えられる。

3.3 O₂ 濃度と触媒層温度の関係

活性の高い Ni-La₂O₃-Pt 触媒(2)を用い、室温下一定の流速条件 $10\ell/\text{hr}$ (SV $5 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$) で、O₂ 濃度を 0.4~3.4% の範囲に変えて、O₂ 転化率の O₂ 濃度依

Fig. 8 Change in catalyst temperature with time on stream for each inlet O₂-concentration

Catalyst : 2, O₂ conversion : 100%

Fig. 9 Relation between O₂ concentration and the catalyst temperature of steady state

存性を調べた。その結果、いずれも O_2 は完全に転化し、反応ガスの流通開始後約15分で触媒層はそれぞれ定常温度に達した。Fig.8に各 O_2 濃度の反応ガスについての測定時間と触媒層温度の関係を示す。この触媒層の定常温度を O_2 濃度に対して両対数プロットするとFig.9のように直線関係が得られる。これより、 O_2 濃度の増加に対応して100% 転化を維持しながら触媒層温度はほぼ式 $t(^{\circ}C) = 10^{1.81} \times Co_2^{0.547}$ の関係にしたがって高くなる。

このように常温で100% O_2 転化が得られるような活性の高い触媒については、 O_2 濃度を高くしても触媒層温度は自動的に上昇して完全転化する。そこでこのことを、室温では O_2 完全転化しない活性の比較的

低い Co 系触媒についても試してみた。Co- La_2O_3 -Rh 触媒(8)および Co- La_2O_3 -Pt 触媒(6)について O_2 濃度を高くしてみた結果を Table 2 に示す。常温の流速で SV 約 $20 \times 10^4 hr^{-1}$ 以上では反応が急激に停止する Co- La_2O_3 -Rh 触媒(8)の場合 (Fig.4), O_2 濃度を3.1%まで高くしてもやはり反応は起こらなかった。また、常温で SV $25 \times 10^4 hr^{-1}$ でも75% O_2 転化が得られる Co- La_2O_3 -Pt 触媒(6)についても、わずかに転化率の増加がみられたがやはり完全転化には達しなかった。これらのことから、 O_2 完全転化性能の支配因子は、 O_2 濃度などの速度論的条件よりも作動中の触媒表面の状態が決定的に重要であることがわかる。

3.4 触媒成分の複合効果

最も活性の高かった Ni- Ce_2O_3 -Pt 触媒(5)について、その高活性の原因を理解するため、構成触媒成分の二元、単元の触媒の性能を三元触媒と比較した。 O_2 1.3%を含む水素ガスを室温で SV を変えて流通したときの O_2 転化率を Fig.10 に示す。SV 約 $5 \times 10^4 hr^{-1}$ において、Ni, Ce_2O_3 , および Ni- Ce_2O_3 ではまったく O_2 の消費は起こらず、Pt, Ni-Pt, Ce_2O_3 -Pt ではそれぞれ、 O_2 は96.6, 98.3, 99.1%転化したが100%には達しなかった。これに対し、Ni- Ce_2O_3 -Pt は先にも述べた通り、SV $40 \times 10^4 hr^{-1}$ まで完全転化が達せられる。Ni- La_2O_3 -Pt 触媒

Table 2 Effect of O_2 concentration on O_2 conversion for moderately active catalysts

Catalysts	Flow rate (1/hr)	O_2 Conc. (%)	O_2 Conv. (%)	STC (mol/l. hr)
8	10.0	1.3	100	36.9
	17.6	1.3	100	65.0
	28.5	1.3	0	0
	30.0	2.0	0	0
	29.8	3.1	0	0
6	9.0	1.3	86.0	28.6
	21.0	1.3	91.0	70.6
	18.9	2.0	97.0	104
	19.8	3.5	96.6	190
	9.3	2.2	96.8	56.3

O_2 inlet concentration : 1.3%, Inlet temperature : 20°C

Fig. 10 Catalytic performance of various catalysts of Ni- CeO_2 -Pt system

(2)についても同様の結果が得られた。SV 約 $5 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ における比較を Table 3 にまとめた。これらの結果からつぎのような複合効果が考えられる。室温における本反応は、Pt, Rh などの白金族金属上で起こるが、その反応熱によって触媒温度が自動的に上昇すると、三元触媒では、室温では反応に関与し得なかった Ni, や希土類酸化物部分も反応に寄与するようになり、Fig.10のPtとNi-Ce₂O₃-Ptの比較にみられるように、Ptの性能をはるかに越える著しい活性増加が生じる。しかし、活性があまり高くない触媒についてはすでに Fig.4, 5 でみた通り、とくに SV $20 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$ 以上の流速条件では、加熱を著しく増さなければ 100% O₂ 転化を維持できないことから、Ni-Ce₂O₃-Pt にみられるような著しい活性

増加は単に触媒構成各成分の活性の加成性では説明がつかない。

一方、Fig.3, 4 でみた通り、活性があまり高くない触媒については、SV を増加させると O₂ 転化率が 100% であったものがある SV 以上で急に 0% まで落ちてしまい、ひとたびこのような状態となった触媒は、水素還元を経なければ元の活性が発現しないことから、触媒金属の酸化の進行にともない失活が起きたと考えられる。

以上のことを総合すると、Ni-Ce₂O₃-Pt のような高活性触媒では、定常反応中 Ni 酸化物部分は、Pt を組み合わせない場合に比べてかなり還元的な状態にあると考えられる。このことは、定常反応中の酸化状態の測定研究⁶⁾により支持された。これは、Ni-La₂O₃-Ru 系複合触媒による CO, CO₂⁵⁾⁷⁾, C⁸⁾の水素化によるメタン合成、Cu-Rh 触媒による都市ガスの燃焼⁹⁾の場合と同様に、Pt 部分を取込口とし Ni-Ce₂O₃ 部分を受容部分とする水素スปีルオーバーの機構⁹⁾で説明される。

3.5 既往の脱酸素触媒との性能の比較

市販の脱酸素触媒の性能と本研究の触媒の性能の比較を行った。H₂ 57.2%, CO 7.2%, CO₂ 2.1%, O₂ 0.4%, N₂ 3.0%, CH₄ 26.8%, C₂H₄ 2.5%, C₂H₆ 0.8% からなる COG を触媒 1 (13.9%Ni-3.4%La₂O₃-0.4%Rh) に 310℃ で SV 150,000hr⁻¹ で通じた結果、O₂ は 0.5ppm 以下に除去された。このときの酸素空時変化量 (O₂STC) は 26.8mol/l・hr となる。これに

Table 3 Synergistic effect of composite catalysts on O₂ conversion

Catalyst	SV × 10 ⁻⁴ (hr ⁻¹)	O ₂ conversion ^a (%)	Temperature ^b (°C)
5	~41	100	—
2	~20	100	—
9	4.6	0	130
10	4.7	0	280
11	4.6	0	250
12	4.7	96.6	—
13	4.6	0	170
14	4.7	0	160
15	4.8	98.3	—
16	4.9	87.5	—
17	4.4	99.1	—

a) at room temperature

b) the temperature required to achieve 100% O₂-conversion

対し、同じ COG を市販の脱酸素用混合酸化物系触媒 (3%Ni-10% MoO₃ 担持成型触媒) に通じると、310℃ では O₂ が 0.5ppm 以下に除去される上限の SV は 700hr⁻¹, 400℃ では 5,000hr⁻¹ であり、O₂STC はそれぞれ 0.125, および 0.898mol/l・hr であった。すなわち、310℃ の比較から、本研究の触媒 1の方が200倍以上の酸素除去性能を持つ¹⁰⁾。

また、球状に成型された市販のシリカ担体に、触媒 1と同様の方法で担持調製した 5.5%Ni-1.6%La₂O₃-0.15% Rh 触媒を用い、O₂1,000ppm を含有する水素ガスを室温で SV 40,000hr⁻¹ で流通した結果、出口の O₂ 濃度は 0.6ppm となった。これに対し、水素中の酸素除去のための市販の触媒である、球状担体に担持された 0.5% Pd 触媒を同条件で用いると、出口の O₂ 濃度は 5ppm となった¹¹⁾。本研究の三元系触媒を球状シリカ担体に担持した触媒はセラミックファイバーに担持した触媒に比べると、ガス流量処理能力は数分の一以下となるが、市販品に比べるとなお脱酸素能力は相当に高い。

これらの比較からも、本研究の触媒の特徴は、三元系触媒による活性の複合効果の発現と、担体の材料と通気性構造にあることがわかる。本触媒の担体は 5~10μ 径の耐熱性セラミック繊維が不織布構造に配置されたもので、その空隙率は 90% 近くにも及び、通気抵抗が少ないため、大流速の条件下にも圧損失少なくガスを流通させることができています。さらに、微粒子を成型した触媒に比べ、細孔内拡散抵抗も著しく小さく

なるため、微少濃度の成分を高い反応速度で除去することが達せられている。また、常温で触媒に反応ガスを送っても、比熱が小さいため容易に定常反応温度に達し、安定な反応操作が実現できる。

文 献

- 1) 武内正己, 谷端律男, 西田清二, 燃料協会創立60周年記念講演会, 研究発表前刷集, p. 55 (1982)
- 2) 新宮春男, 乾 智行, 第5回石油化学討論会講演予稿集, p. 37 (1974)
- 3) 乾 智行, 三橋一夫, 日化, 1311 (1977)
- 4) 乾 智行, 末広雅利, 石井 成, 船曳正起, 岩名利憲, 武上善信, 第43回触媒討論会(A)予稿集, p. 148 (1978)
- 5) Inui, T., Funabiki, M., Suehiro, M. and Sezume, T., *J. Chem. Soc. Faraday I*, **75**, 787 (1979)
- 6) Inui, T., Miyamoto, Y. and Takegami, Y., Intern. Symposium on Spillover of adsorbed Species, Lyon-Villeurbanne Sept. 1983. accepted.
- 7) 乾 智行, 船曳正起, 武上善信, 燃協誌, **58**, 765 (1979)
- 8) Inui, T., Ueno, K., Funabiki, M., Suehiro, M., Sezume, T. and Takegami, Y., *J. C. S. Faraday I*, **75**, 1495 (1979)
- 9) Sermon, P. A. and Bond, G. C., *Catalysis Rev.*, **8**, 211 (1973)
- 10) 武上善信, 乾 智行, 特公開, 昭58-3640
- 11) 武上善信, 乾 智行, 稲川秀司, 武内正己, 特許願, 昭57年4月

Complete Removal of Low Concentrated Oxygen in Hydrogen

Tomoyuki INUI, Yoshiaki MIYAMOTO, and Yoshinobu TAKEGAMI

(Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University)

SYNOPSIS: —In relation to the development of C_1 chemistry, production of high purity hydrogen has been important. The objective of this study is complete removal of a small amount of oxygen in hydrogen by using three-component composite catalysts. Using heat-resistant Fiberfrax formed in a plate-shape as support, the catalysts were prepared by the two-step impregnation method. The catalyst was composed of Ni or Co, a small amount of a rare earth oxide and a platinum group metal. O_2 conversion efficiency depended upon mainly the catalyst composition. Using the best catalyst (Ni-Ce $_2$ O $_3$ -Pt.), hydrogen combustion occurred at room temperature and 1.3% O_2 in H_2 was perfectly eliminated even with a gas hourly space velocity of 410,000. 3.4% O_2 was perfectly eliminated by this catalyst at a SV of 50,000 hr $^{-1}$. With low efficient catalysts, complete conversion of O_2 was achieved by heating the reaction gas or increasing in the catalyst volume. On the basis of the comparison among the activities of three-, two-, and mono-component catalysts, the synergistic effect in the three-component catalyst was confirmed.

Key Words

Hydrogen purification, Catalytic combustion, Oxygen removal,
Three-component catalyst, Composite catalyst