炭化水素-水蒸気系反応の研究 (第5報)

カルシウム・アルミネート触媒による
メタンの水蒸気改質反応富田 忠義*, 森谷 篤*, 新庄 敏男*
菊地 克俊*, 坂本 隆幸*

カルシウム・アルミネート触媒 T-12 上でメタンと水蒸気を反応温度 750~950°C で反応させる実験を行った。主として $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ の反応が進行し、メタンの減少速度はメタンについて 1 次、水蒸気について -1 次で活性化エネルギーは 12.8 kcal/mol と求められた。一方触媒表面の諸反応を考え、Langmuir-Hinshelwood の取扱により、触媒表面反応律速と仮定すると、触媒表面の水蒸気の吸着能が大きい場合、この反応速度式において反応次数がメタンについて 1 次、水蒸気について -1 次となり実験結果と近似的に一致した。

1. 緒 言

著者らは既報^{1),2)}で空筒内の水蒸気改質反応について報告し、炭化水素が高温において分解し、水蒸気と反応する機構を提案した。そして、1,100°C 以下の温度領域では、炭素質物質の生成率が高いことが解った。一方、流通式反応器に各種の耐火物を充てんして、石油留分の水蒸気改質実験³⁾、およびパルス式反応器を用いて、アルカリ土類系塩基性物質を中心にした触媒探索実験⁴⁾を行い、CaO-Al₂O₃ 系物質は炭素質物質の生成を抑え水蒸気改質反応を促進する触媒として有効であることが判明した。この知見をもとに SiO₂ を含まない CaO-Al₂O₃ 系の実用的強度をもつ固体物質の製造法を確立すると共に⁵⁾、新しい炭化水素の水蒸気改質プロセスを開発した^{6),7)}。ここで開発された CaO-Al₂O₃ 系触媒 (T-12 と呼ぶ) は、旧来の Ni 系の水蒸気改質触媒、その他の金属酸化物触媒に比し、炭素析出抑止能にすぐれ、石油留分のみならず、原油を連続的に水蒸気改質できることが実験的に確かめられた。さらにベンチスケールテスト、パイロットスケールのテストを実施し、原油、常圧残油、減圧残油を連続的に水蒸気改質する THR プロセスが開発された⁷⁾。

本研究では、触媒 T-12 の水蒸気改質触媒としての基礎的特性を明らかにするために、最も単純な炭化水素であるメタンを用い、水蒸気改質実験を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験装置および方法

本実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示した。水はミニポンプによって定量的に送られ、エバポレーターで加熱され水蒸気となる。発生した水蒸気は流量計を経たポンペメタンとともにスーパーヒーターで 300°C に加熱され反応管に入る。反応後、未反応水蒸気は冷却器で凝縮され生成ガスと分離される。生成ガス流量は湿式ガスメーターにより測定される。また生成ガスの成分は同時にサンプリングした生成ガスを、下に示した

Fig. 1 Experimental Apparatus

2 台のガスクロマトグラフで、それぞれ絶対検量線法によって分析した。

(1) ガス種	H ₂ , CO, CH ₄
充てん剤	モレキュラーシーブ 5A
キャリアーガス	アルゴン
カラム温度, 長さ	105°C, 3m
(2) ガス種	CO ₂
充てん剤	ボラパック Q
キャリアーガス	ヘリウム
カラム温度, 長さ	80°C, 3m

本実験に使用した反応管は SUS 310 製で内径 10.9 mm, 長さ 490 mm である。中に外径 4 mm の SUS 304 製保護管を入れ、白金-ロジウム熱電対を用いて反応管内の温度分布を測定した。円筒型の電気炉の中に反応管を入れたため、上下両端での熱損失が中間部に比して多く、反応管内に Fig. 2 に示したような温度分布があった。温度分布曲線の中心が加熱部の中心より入口側に片よっているのは加熱部の直後にとりつけた冷却器により出口側の熱が奪われているためである。温度が急低下する反応管下部に外径 8 mm, 内径 6.5 mm のステンレス管を入れ、デッドスペースを少なくした。

反応条件は次のとおりである。

反応温度	750~950°C
反応圧力	1 atm

昭和 54 年 3 月 22 日受理

* 東洋エンジニアリング株式会社 (100 東京都千代田区霞が関 3-2-5)

H₂O/C 1.5~4.0 mol/g-atom
接触時間 0.1~2.0 sec

使用した触媒 T-12 の物理的、化学的性質を Table 1 に示した。

Fig. 2 Reactor and Temperature Profile

Table 1 Properties of Catalyst T-12

Size	9~12 mesh	
Surface Area (m ² /g)	1.3 (BET method)	
Apparent Specific Gravity (g/m ³)	4	
Bulk Density (g/cm ³)	1.3	
Chemical Composition (wt%)	CaO	51.46
	Al ₂ O ₃	47.37
	SiO ₂	0.06
	Fe ₂ O ₃	0.18
	MgO	0.25
	Na ₂ O and K ₂ O	0.3
Chemical Constituents of Crystalline Part	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	
	Ca ₃ Al ₂ O ₆	

3. 実験結果

実験結果を Table 2 に示した。炭素析出は長時間運転後に触媒受皿に僅かに認められる程度であったのでメタンの供給量は、生成ガスの分析結果より次式により算出した。

$$[CH_4]_{Feed} = Q \times \frac{(C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2})}{100} \tag{1}$$

従って Table 1 中の反応率 x は次式により求められる。

$$x = \frac{\text{反応 } CH_4 \text{ 量}}{[CH_4]_{Feed}} \times 100 = \frac{C_{CO} + C_{CO_2}}{C_{CH_4} + C_{CO} + C_{CO_2}} \times 100 \tag{2}$$

4. 考 察

4.1 CO/CO₂ と反応条件

メタン-水蒸気反応をニッケル触媒上で行った研究結果は多く報告されている^{8)~11)}。メタンと水蒸気の反応 $CH_4 \xrightarrow{H_2O} H_2 + CO + CO_2$ では次の四つの可逆反応の中の二つ以上の反応

Fig. 3 P_{CO}/P_{CO₂} vs. Contact Time

Table 2 Experimental Results

Run No.	Temp. (°C)	Contact Time (sec)	H ₂ O/C mole ratio	Conversion (%)	Product Gas Composition (vol%)			
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
1	750	0.11	2.89	2.1	8.9	—	1.9	88.5
2		0.54	2.71	3.6	14.4	—	3.1	82.6
3		1.06	2.53	12.3	33.9	0.6	7.5	58.0
4		1.57	2.40	17.2	44.3	0.7	8.9	46.1
9		0.52	2.61	9.7	31.2	0.4	6.2	62.1
10	850	1.05	2.81	6.9	24.5	0.2	5.0	70.3
11		1.61	1.71	32.3	57.8	7.1	6.5	28.6
12		0.92	2.57	11.4	35.5	0.7	6.6	57.2
13		0.50	2.50	5.6	20.4	0.1	4.2	75.1
14		0.10	1.89	2.0	8.1	—	1.7	90.0
15	950	0.11	1.50	2.5	10.2	—	2.1	87.4
16		0.53	1.49	13.6	37.3	1.5	7.0	54.2
17		0.94	1.53	28.8	51.6	5.7	8.3	34.4
18		1.66	1.48	40.6	58.9	8.3	8.4	24.5
19		1.11	1.60	15.5	39.5	1.9	7.5	51.2
20	850	2.06	1.54	26.8	51.3	4.9	8.4	36.2
21		0.11	1.37	6.8	22.6	0.5	4.1	71.2
22		0.51	1.53	17.3	42.5	2.5	7.5	47.7
23		0.97	1.53	35.8	56.5	8.9	6.7	27.9
24		1.82	1.54	60.0	65.2	15.8	5.2	13.9
26	850	0.96	2.22	25.7	52.4	2.8	9.5	35.4
33		1.04	4.11	10.2	30.0	0.2	6.9	62.8
34		2.01	3.50	19.7	45.8	1.4	9.3	43.5

Fig. 4 P_{CO}/P_{CO_2} vs. H_2O/C Fig. 5 P_{CO}/P_{CO_2} vs. Reaction Temperature

が同時に進行していると考えられる。

通常、反応 (3) と (5) の組合せで、反応 (5) は平衡に達していると仮定することが多い⁹⁾。Akers ら⁹⁾ は、反応 (3)、(4) が同時に進行するが二酸化炭素の初期生成速度は一酸化炭素のその 2~9 倍に達し、反応 (5) は非常に遅く、反応 (6) は反応 (4)、(5) に続く 2 次的な反応であると報告している。本実験では **Fig. 3** に示すように、接触時間が長くなるに従い CO/CO_2 比は増大するが、反応 (5) の平衡には達していない。

H_2O/C 比および反応温度と生成ガス中の CO/CO_2 比との関係を **Figs. 4, 5** に示した。結果は反応 (4)、(5) の平衡関係から予想される通り、反応温度の上昇、 H_2O/C 比の減少により CO/CO_2 比は増大した。また **Fig. 6** に示したように、反応時間が長くなるほど $P_{CO} \cdot P_{H_2O}/P_{CO_2} P_{H_2}$ が平衡値に近づいている。これらの実験結果より、本実験の条件下でも、Akers ら⁹⁾ と同様に反応 (4) が主におこり、反応 (5) は非常に遅い反応速度でおこっているものと考えられる。

4.2 動力学的検討

4.2.1 反応速度式の決定

本実験のように、反応器内かなりの温度分布が存在し均一温度とみなせない場合、反応速度式を求めるためには次のいずれかの手段が考えられる¹²⁾。

Fig. 6 K_p for CO_2 Shift Reaction vs. Contact Time

1) 温度以外の条件がすべて同一であり、温度変化を伴う反応器と同一反応量を与える有効平均温度を求める。

2) 均一基準温度を考え、その温度において温度変化を伴う反応器と同一反応量を与える相当反応容積を求める。本報では、反応速度式を算出するのに容易な 2) の方法を用いることとする。また、この方法で求めた相当反応容積が実反応容積とほぼ等しくなるような温度を均一基準温度とした。本実験で使用了反応管は非常に細いため、半径方向の温度分布は無視できるものとする¹²⁾ の次式が使用できる。

$$Ve = \frac{S \cdot Z}{n} \sum_{n=1}^n \exp \left\{ \frac{-E}{R} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_e} \right) \right\} \quad (7)$$

Eq. (7) を使用する場合 E の値が既知でなければならないが、一般的には E は未知である場合が多い。従って Eq. (7) を使用して反応速度式を求めるには次の手順を踏む必要がある。

① E の値を仮定し、Eq. (7) より Ve を算出する。

② 求めた Ve より反応時間を算出し、然るべき反応率関数とのプロットより、反応速度定数を求める。

③ 求めた反応速度定数を使用しアレニウスプロットし、 E を求める。

④ ③で求めた E と①で仮定した E が一致するまで①から③の手順を繰り返す。

本実験範囲 (反応温度 $750^\circ C \sim 950^\circ C$ 、メタンの最大転化率 60%) では逆反応は 4.2.2 の①で述べる理由から無視できるのでメタンのスチームリフォーミングの速度式として次の式を仮定した。

$$\frac{dx}{dt} = k P_{CH_4}^m P_{H_2O}^n \quad (8)$$

ここで、メタン分圧 P_{CH_4} と水蒸気分圧 P_{H_2O} は次のように計算できる。 $H_2O/C=A$ 、反応率 x 、 $CO/CO_2=B$ とすると反応 (4)、(5) よりメタン 1 mol 当り

CH_4	H_2O	CO_2	CO	H_2
反応前				
1	A	0	0	0
反応後				
$1-x$	$A - \frac{x}{1+B}(2+B)$	$\frac{x}{1+B}$	$\frac{Bx}{1+B}$	$4x - \frac{B}{1+B}x$

となり P_{CH_4} 、 P_{H_2O} は次式のようにになる。

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{1-x}{(1-x) + \left\{ A - \frac{x}{1+B} (2+B) \right\} + \frac{x}{1+B} + \frac{Bx}{1+B} + \left(4x - \frac{Bx}{1+B} \right)} \times \pi = \frac{1-x}{1+A+2x} \pi \quad (9)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{A - \frac{x}{1+B} (2+B)}{(1-x) + \left\{ A - \frac{x}{1+B} (2+B) \right\} + \frac{x}{1+B} + \frac{Bx}{1+B} + \left(4x - \frac{Bx}{1+B} \right)} \times \pi = \frac{A - \frac{x}{1+B} (2+B)}{1+A+2x} \times \pi \quad (10)$$

本実験では全圧 π は 1 atm であるので反応速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{1-x}{1+A+2x} \right)^m \left(\frac{A - \frac{x}{1+B} (2+B)}{1+A+2x} \right)^n \quad (11)$$

となる。これを变形して

$$\int (1+A+2x)^{m+n} (1-x)^{-m} \left\{ A - \frac{x}{1+B} (2+B) \right\}^{-n} dx = k \int dt \quad (12)$$

反応次数 m , n はそれぞれ独立な定数であるから、次の方法により m , n を求めた。

$m=0.5, 1, 1.5, 2, n=0$ の場合を仮定し、それぞれについて積分を行い、プロットしてその直線性を吟味した。**Fig. 7** に最も直線性のあった $m=1, n=0$ の例をプロットした。Eq. (12) の左辺は $\int (1+A+2x) (1-x)^{-1} dx = -2x - (3+A) \ln(1-x)$ となるので t 対 $-2x - (3+A) \ln(1-x)$ をプロットした。図より各温度において、多少のばらつきは見られるが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ が高い程 $\int (1+A+2x) (1-x)^{-1} dx$ 値が小さくなっていることがわかる。このことは Eq. (11) 中の n は負であることを示している。次に $m=1, n=-0.5, -1$ を仮定した。**Fig. 8** に示したように $m=1, n=-1$ の場合が最もよい直線性を示し、かつ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ に依らず各温度毎に 1 本の直線で表すことができた。従って反応速度式は

$$r = k P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (13)$$

となる。前で述べた手順に従って、試行錯誤法により、活性化エネルギーを求めた。**Fig. 9** にはその際のアレニウスプロットを示した。これにより $E=12.8 \text{ kcal/mol}$ と求められた。

4.2.2 反応速度式の誘導

以上に述べたように本実験条件の範囲では、Akers⁹⁾ らの研

Fig. 7 A Plot of the Integration $(- [2x + (3+A) \ln(1-x)])$ as a Function of Contact Time (t) for the Case of $m=1$ and $n=0$

Fig. 8 A Plot of the Integration $\left(\int \frac{A - \frac{2+B}{1+B} x}{1-x} dx \right)$ as a Function of Contact Time (t) for the Case of $m=1$ and $n=-1$

Fig. 9 The Arrhenius Plot

究と同様に反応 (3), (4) が同時に進行するが 4.1 で述べたように一酸化炭素の生成速度より、二酸化炭素の生成速度が非常に速いので反応 (4) が主として進行していると考えられる。また、 CO/CO_2 比が平衡から大きくずれていることから、反応 (5) の反応速度は遅いと考えられる。Rostrup-Nielsen¹³⁾ によれば、ニッケル触媒を用いた場合のスチームリフォーミングでは水蒸気の反応次数は、触媒担体がシリカ-アルミナ、酸化タングステンの場合には正であり、マグネシア、マグネシア-アルミナの場合およびカリウムが添加された場合は負となっている。担体が塩基性と考えられる場合水蒸気の反応次数は負となっており、これは塩基性物質の水蒸気吸着能が大きいことと密接な関連があると考えられる。本実験においても、メタンについて 1 次、水蒸気については -1 次と整理され触媒の水蒸気吸着能が大きいことが示唆された。

Allen ら⁸⁾ はメタンのスチームリフォーミングについて次のような機構を提出している。

これらを考慮して触媒上の表面反応機構について検討する。

触媒表面の反応 (14)～(19) において、反応 (16) を律速と考えると Langmuir-Hinshelwood の取扱いに

$$r = \frac{k(P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2^3}/K)}{(1 + K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}})^2} \quad (20)$$

ここで $K = K_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}K_{(16)}/K_{\text{CO}} = P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2^3}/P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}$ であるから K は反応 (3) の平衡定数である。次に Eq. (20) について検討する。

① $P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}$ と $P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2^3}$ の値について、得られたデータの中で最も反応率が高く $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ が低い場合 (Run 24), つまり $P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}$ が最も小さい場合の値を使用し計算すると次のようになる。 $P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.63 \times 10^{-2}$, $P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2^3} = 4.38 \times 10^{-2}$. K は 950°C で約 4,000 であるので $P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2^3}/K \approx P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}$ がいえる。

② 吸着平衡定数と分圧の積 $K_A P_A$ は何も吸着していない活性点の数を 1 としたときに A 種が活性点に吸着している割合を表している。触媒の活性点の大部分に水が吸着していると仮定すると $K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} \gg 1 + K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}}$ がいえる。

従って Eq. (20) は次式のように近似され、実験結果より得られた Eq. (13) 式と一致する。

$$r \approx \frac{k(P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}})}{(K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}})^2} = k'P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (21)$$

このことは、反応 (14)～(19) が本実験条件下の表面反応を近似的に示しており、②の仮定も妥当であると考えられる。以上述べたように、実験結果より得られた Eq. (13) の水蒸気の反応次数が負であることは、触媒の活性点の多くが水蒸気に吸着されているためと考えられ、これは、触媒の主成分であるカルシウム・アルミネートの水蒸気吸着能と密接な関連を有するものと考えられる。

5. 結 論

カルシウム・アルミネート触媒 T-12 上で、メタンと水蒸気を反応温度 $750 \sim 950^\circ\text{C}$ で反応させる実験を行い次の事が明らかになった。

1. 本実験の条件下では、反応 (3), (4) が同時に進行するが反応 (3) の反応速度は遅く主に反応 (4) が進行していると考えられる。

2. 反応の動力学的解析では、均一基準温度を用い相当反応容積を求めて反応速度式 (13) を得た。メタンの反応速度はメタンについて 1 次、水蒸気について -1 次で、活性化エネルギー

は 12.8 kcal/mol と求められた。

3. 触媒表面反応 (14)～(19) を考え、反応 (16) を律速と仮定すると、Langmuir-Hinshelwood の取扱いに、触媒表面の水蒸気の吸着能が大きい場合、メタンの反応速度式においてメタンおよび水蒸気の反応次数が夫々 1 次および -1 次となり、2. の結果と近似的に一致した。

記 号

A : $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (モル比)

B : CO/CO_2 (モル比)

C : 生成ガス中の濃度 (mol%)

E : 活性化エネルギー (kcal/mol)

K : 平衡定数 (-)

k : 反応速度定数

n : 温度測定区間数

P : 分圧 (atm)

Q : 生成ガス流量 (mol/sec)

R : 気体定数

r : 反応速度

S : 反応器断面積

T_e : 均一基準温度 ($^\circ\text{K}$)

T_n : 測定温度 ($^\circ\text{K}$)

V_e : 相当反応容積

x : 反応率

z : 全反応区間長 (cm)

π : 全圧 (atm)

References

- Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., Ishida, T., *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, (1), 10 (1978).
- Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Yaginuma, K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, (6), 365 (1978).
- Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., Ishida, T., *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, (5), 303 (1979).
- Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, (5), 311 (1979).
- Japan. 832, 553
- Japan. 906, 796
- Tomita, T., *Chem. Ing.-Tech.*, **49**, (6), 469 (1977).
- Allen, D. W., Garhard, E. R., *I. E. C. Process Des. Dev.*, **14**, (3), 256 (1975).
- Akers, W. W., Camp, D. P., *A I Ch E J.*, **1**, (4), 471 (1955).
- Karzhavin, W. A., *I & EC*, **28**, (9), 1042 (1936).
- Allen, D. W., *Brit. Chem. Eng. & Proc. Tech.*, **17**, (7/8) 605 (1972).
- Otake, T., *Kagaku Kogaku*, **18**, (9), 413 (1954).
- Rostrup-Nielsen, J. R., "Steam Reforming Catalysts" (Teknisk Forlag A/S) (1975).

Summary

Study on Hydrocarbon-Steam Reaction (Part 5)

Steam Reforming of Methane with Calcium Aluminate Catalyst

Tadayoshi TOMITA*, Atsushi MORIYA*, Toshio SHINJO*

Katsutoshi KIKUCHI* and Takayuki SAKAMOTO*

Methane-Steam Reactions have been carried out over the calcium aluminate catalyst T-12 in the temperature range 750 to 950°C.

Similar to the results of Akers's⁹⁾, with longer contact time the ratio CO/CO_2 is higher (**Fig. 3**) suggesting that reaction (4) occurs primarily with high reaction rate and it is then followed by reaction (5) with low reaction rate.

The rate Eq. (13) for steam reforming of methane was obtained with the activation energy of 12.8 kcal/mol.

$$r = kP_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad (13)$$

The reaction order for steam was negative. The result of Rostrup-Nielsen's research suggests that basic catalysts including alkalis and/or alkaline earths introduce a negative reaction order for steam. On the other hand, acidic catalysts introduce a positive reaction order for steam. It is believed that above order is dependent on the water adsorption capabilities of the

catalysts.

Reactions (14)~(19) on the surface of the catalyst are assumed as follows:

If surface reaction (16) is the determining step, the reaction rate Eq. (20) can be obtained by using the Langumir-Hinshelwood method.

$$r = \frac{k(P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}^3/K)}{(1 + K_{\text{CH}_4}P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}}P_{\text{CO}})^2} \quad (20)$$

Because the partial pressure of carbon monoxide is low, it is believed that the amount of carbon monoxide adsorbed on the catalyst surface is also small.

If steam is adsorbed on the greater part of the catalyst surface, the equation resembles the experimental Eq. (13), because the partial pressure of carbon monoxide is low.

* Toyo Engineering Co., Ltd. (3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100)

Keywords

Calcium-aluminate catalyst, Methane, Reaction mechanism, Steam reforming