[レター]

Rh/ZrO₂触媒を用いたn-ブタンの低温水蒸気改質反応
—— Y₂O₃, CeO₂, ThO₂, および MgO の性能促進効果

五十嵐 哲*, 坂田忠之, 松沢昌樹, 福原長寿

工学院大学工学部化学工学科

192 八王子市中野町2665-1

Low-temperature Steam Reforming of n-Butane over Rh/ZrO₂ Catalyst
— Promoting Effects of Y₂O₃, CeO₂, ThO₂, and MgO

Akira Igarashi*, Tadayuki Sakata, Masaki Matsuzawa, and Chouji Fukuhara
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kogakuin University,
2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192, Japan

(平成4年6月24日受理)

Addition of some kind of oxides, such as Y₂O₃, CeO₂, ThO₂, or MgO, on Rh/ZrO₂ catalyst remarkably promotes the catalytic activity for low-temperature steam reforming of n-butane. Superior performance of the Rh/ZrO₂ catalysts added by Y₂O₃, CeO₂, or ThO₂ would be explained by the increased ability to activate steam.

1. 緒言

現在、水素や合成ガス製造のための炭化水素の水蒸気改質反応は、Ni-Al₂O₃系触媒を用いて広く実施されているが、吸熱反応であることから、炭化水素原料の一部を燃焼させて反応熱を供給し、800～900℃の高温操作が行われており、大量の二酸化炭素を放出するエネルギー消費型プロセスである¹⁾。そして、将来、燃料電池や化学原料としての水素の需要は益々増加することが予想されているが、著者らは、水蒸気改質反応において、現行プロセスよりも200～300℃低温の600℃以下で機能する触媒の開発の重要性に着目し、RhやRuをZrO₂に担持した触媒がn-ブタンの低温水蒸気改質反応にきわめて有効であることを見出した²⁾。そして、工業的に重要な脱硫ライトナフサの水蒸気改質反応においても、当研究室で開発されたRu/ZrO₂触媒が低いスチーム/カーボン比ですぐれた活性と寿命をもつことが確認されている³⁾。また、著者らは、種々の物性測定結果から、これらの触媒のすぐれた性能の原因として、担体ZrO₂の水分子の活性化に果たす積極的な役割を推論している⁴⁾。

本論文では、Rh/ZrO₂触媒に種々のプロモーターを添加した触媒が、n-ブタン-水蒸気反応のためにRh/ZrO₂触媒以上の高い性能をもつことを報告する。

2. 実 験

触媒は、市販の水酸化ジルコニウムを熱分解・焼成して得られた ZrO_2 を担体とし、ロジウム源である塩化ロジウム水溶液と、添加物(Mg, Ca, Y, Cr, Th, U, Ce, Pr, Nd, およびSm)の硝酸塩水溶液を共含浸することにより調製した。Rh濃度は0.5wt%であり、添加物濃度は元素基準で1.0wt%である。なお、添加物として Y_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , および MgOを用いたときには、添加物濃度が0.5, 3.0, 5.0wt%の触媒をも調製した。触媒の焼成, 成型, および還元方法は前報²⁾と同様である。炭化水素原料としてはn-ブタンを使用し, 反応条件は, 反応温度 = 450℃, 全空間速度 (S.V.) = 40,000 h⁻¹, 原料混合比 (H_2O -mol/n- C_4H_{10} -mol) = 12, スチーム/カーボン比 (mol/atom) = 3 とした。さらに, 反応後の触媒の BET比表面積とロジウム表面積を算出した。ロジウム表面積は定圧型吸着量測定装置を用いて, 水素の化学吸着法により求めた。まず, 触媒試料を水素気流中, 450℃で1時間処理し, 同温度で1時間排気した後, 室温で100mmHgまでの吸着等温線を得た。その後, 10分間室温排気を行い, 再度吸着等温線を測定した。1回目と2回目の吸着等温線を零圧に外挿し, 切片を差し引くことによって単分子吸着量を求めた⁵⁾。

3. 結果と考察

Table 1 は, 反応開始5時間後における各触媒の定常性能値, すなわちn-ブタンの転化率と生成ガス組成をまとめたものである。表から, わずかのプロモーターを添加した触媒のすべてが Rh/ ZrO_2 触媒よりも高い活性を示していることが明らかである。

Table 1 Catalytic activities and gas product compositions of promoted Rh/ ZrO_2 catalysts^{a)}

Additive (1.0wt%)	Conversion of n-Butane (%)	Gas Product Composition (%)			
		CO	CH ₄	CO ₂	H ₂
None	50.6	2.1	12.3	19.2	66.4
U	75.1	1.9	20.5	20.0	57.8
Y	71.2	2.0	17.4	20.4	60.1
Mg	69.9	1.9	17.5	20.4	60.1
Nd	68.3	2.5	16.1	19.7	61.8
Th	68.2	2.1	13.9	20.2	63.8
Ce	62.6	2.1	13.7	20.0	64.4
Cr	61.3	1.9	17.2	20.1	60.9
Ca	59.1	1.9	13.7	20.0	64.4
Sm	58.2	1.9	13.2	20.8	64.1
Pr	57.6	2.2	15.1	20.2	62.5

a) Temperature=450℃, S.V.=40,000h⁻¹, H_2O/C ratio=3, and reaction time=5h.

Fig. 1～4 は, 代表的な添加物の濃度を変化させたときの各触媒の定常活性値とロジウム表面積, ならびに BET比表面積の関係を示したものである。図は, いずれの酸化物を添加したときにも添加量が1.0wt%で活性はほぼ一定となっていることを示している。さらに, 各触媒のロジウム表面積はいずれの酸化物を添加物としても, 添加量によって大きくは変化しないが, BET比表面積については違いが認められる。

Fig. 1～3 に示したように, Y_2O_3 , CeO_2 , または ThO_2 を添加した触媒では, 添加量の増加によ

る BET比表面積の増加と活性の向上がよく対応しているようにみえる。従来、低温での炭化水素－水蒸気反応では、金属上に炭化水素が活性化吸着し、担体酸化物上に水蒸気が活性化吸着して反応が進行するといわれている^{1), 4)}。

Rh/ZrO₂ 触媒へのY₂O₃, CeO₂, およびThO₂の添加による活性の向上は、それらの添加によってロジウム表面積の増加が認められないことから、それらの添加物が BET比表面積の増加に伴う担体上の表面ヒドロキシル基の増加、またはその酸化能力の増大という形で、ZrO₂の水蒸気活性化能力を助長したことによるものと考えられる。

一方、Fig.4 に示したように、MgOを添加した触媒では MgOの添加量が0.5wt%で BET比表面積は最大となり、それ以上の添加はかえって比表面積の減少を招き、活性との対応は必ずしも得られていない。MgOを添加した触媒の活性向上については、アルカリ土類酸化物である MgOの添加によるRhへの担体からの電子供与能の増大が寄与しているとも考えられるが、詳細は不明である。

以上に述べたように、高価な貴金属の担持量を増やすことなく活性の大幅な向上が得られたことは、工業的に大きな意味をもつと考えられる。

References

- 1) Igarashi, A., Kagaku Keizai, 39, (5), 68 (1992).
- 2) Igarashi, A., Ohtaka, T., Fukuh-

Fig.1 Effect of Y on Catalyst Performance

●: n-Butane Conversion, ○: BET Surface Area, △: Rh Surface Area.

Fig.2 Effect of Ce on Catalyst Performance

The symbols are same as for Fig.1.

Fig.3 Effect of Th on Catalyst Performance

The symbols are same as for Fig.1.

ara, C., Rep. Asahi Glass Found.,
57, 355 (1990), Igarashi, A., Oht-
aka, T., Motoki, S., Catal. Lett.,
13, 189 (1992).

3) Matsumoto, H., Hayasaka, T.,
Yanagino, T., Uchiyama, S.,
Shokubai, 33, 190 (1991).

4) Igarashi, A., Ohtaka, T., Honn-
ma, T., Fukuhara, C., Preprint of
10th Intern. Congr. Catal.,
P156, Budapest (1992).

5) Anderson, J. R., "Structure of
Metallic Catalyst", Academic
Press New York (1975), p. 296.

Fig. 4 Effect of Mg on Catalyst Performance
The symbols are same as for Fig. 1.

Keywords

Hydrogen, Low-temperature steam reforming, Rhodium catalyst, Zirconia support,
Additive, Promoting effect