炭酸塩液相汚染による DIR-MCFC 用改質触媒の活性劣化[†]

杉浦公彦

大阪府立工業高等専門学校 システム制御工学科^{††}

大竹一友

豊橋技術科学大学 エコロジー工学系^{†††}

DIR-MCFC における改質触媒の炭酸塩液相汚染に着目し、汚染量の生成水素量への影響について積分型反応装置を用いて実験を行った結果、汚染量の増加と共に、生成水素量は指数関数的に減少した。その要因として、①反応場の拡散律速への移行、②触媒活性表面積の減少、③触媒活性を示す Ni の化合物化の 3 つを考え、これらの要因について反応速度論的アプローチと触媒表面分析を行った。その結果、触媒有効係数はほとんど 1 となり、また、気相バルクと触媒表面とのメタン分圧降下率は 2 ~ 3 % 程度であるため、反応場は十分反応律速場に保たれていることがわかった。また、EPMA, X 線構造分析から、触媒中の Ni は金属 Ni であり化合物化されてはいないが、その触媒表面上の濃度は、汚染量が増加すると共に減少していることがわかった。これらの結果より炭酸塩液相汚染機構は、炭酸塩が触媒中の Ni に物理吸着することによる触媒活性表面積の減少のためであることがわかった。

また、DIR-MCFC 運転時における最大許容汚染量について検討した結果、約 2 mass% を越えると運転不可能となることがわかった。

緒 言

溶融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cells: MCFC) の燃料ガスとして一般的に用いられるのは天然ガスであり、通常、改質器中で水蒸気改質反応によって水素を主成分とするガスに変換され、電池に供給される。この改質反応は吸熱反応であり、一方、電池反応は発熱反応である。この点に着目し、従来、電池とは独立していた触媒による改質反応を電池内部に組み込むことによって、電池温度の均一化、発電効率の向上を図ることが試みられている。この方式を用いた電池を内部改質式溶融炭酸塩型燃料電池 (Internal Reforming-MCFC: IR-MCFC) と呼ぶ。

IR-MCFC には Fig. 1 に示すように、その構造から 2 種類の方式がある。一方は、Fig. 1 (a) に示す直接内部改質式溶融炭酸塩型燃料電池 (Direct IR-MCFC:

DIR-MCFC) であり、他方は、Fig. 1 (b) の間接内部改質式溶融炭酸塩型燃料電池 (Indirect IR-MCFC: IIR-MCFC) である⁵⁾。

DIR-MCFC の特徴は、改質用触媒を電極下のガス通路に設置することにより、電極反応により水素が消費されることを利用し、触媒による改質反応に関し化学平衡よりも改質率を向上させることができ、ひいては、電池発電効率の向上を図ることができることにある。

一方 IIR-MCFC は、触媒を充填した改質容器を数枚の電池ごとに挟み込むことにより、電池反応により発生する熱を有効に利用して改質反応を起こさせるものである。

IIR-MCFC では、改質反応で生成された水素が直ちに電池反応で消費されないため、DIR-MCFC に比べて改質能力は低下し、電池反応による生成水蒸気を改質反応に使用できないため、多少水蒸気が多く必要である。

一方 DIR-MCFC では、触媒を電極下のガス通路に設置しているため、溶融炭酸塩が触媒に付着することにより、触媒活性が低下し、電池寿命が短くなる触媒被毒の問題を生ずる。この触媒被毒は、Fig. 2 に示すように炭酸塩の付着の仕方により、

[†] 1995 年 3 月 15 日受理; 化学工学会第 60 年会 (大阪, 1995 年 3 月) にて発表

^{††} 〒 572 寝屋川市幸町 26-12

^{†††} 〒 441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1

(a) Direct Internal Reforming Type

(b) Indirect Internal Reforming Type

Fig. 1 Various constructions of molten carbonate fuel cells

(1) Cathode electrode; (2) Matrix; (3) Anode electrode; (4) Catalyst

- (1) 液状の炭酸塩が電池部材を伝って触媒に付着することにより触媒が被毒する“液相汚染”（ガスシール部に局所的に分布）
- (2) 電池反応による生成水蒸気と共に酸化された炭酸塩が飛散して触媒に付着することにより触媒が被毒する“気相汚染”（電極面全体に分布）

の2つに分けられる。

これまでの報告のほとんどのものは、これら2つの汚染経路を区別せずに炭酸塩による触媒汚染度（被毒触媒中の炭酸塩含有率を示す）とメタン転化率との関係³⁾⁴⁾を示したものに集約されており、触媒活性劣化の原因を反応工学的側面から検討した報告はほとんどない。

そこで本研究ではDIR-MCFC用改質触媒において、被毒触媒中の全汚染度に対して比較的大きな割合をもつ液相汚染に着目し、触媒汚染度と改質能力を示す反応速度定数との関係、生成水素量への影響について積分型反応装置により実験を行うと共に、X線構造分析、EPMA表面分析を行うことにより液相汚染による触媒被毒に伴う活性劣化要因について究明することを目的としている。

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of molten carbonate pollution

(1) Anode electrode; (2) Matrix; (3) Molten carbonate (Liquid phase); (4) Perforated plate; (5) Molten carbonate (Vapor phase); (6) Cell frame; (7) Catalyst; (8) Corrugated current collector

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

(1) CH₄ cylinder; (2) N₂ cylinder; (3) H₂ cylinder; (4) Gas mixer; (5) Water tank; (6) Pump; (7) Vaporizer; (8) Reactor; (9) Electric furnace; (10) Heat exchanger; (11) Gas chromatograph; (12) Drain tank; (13) Cooling water; (14) Ribbon heater

1. 実験方法

1.1 実験装置

Fig. 3に実験装置概略図を示す。CH₄, N₂を、マスフ

Fig. 4 Schematic diagram of the reactor
(1) Alumina layer; (2) Sheath tube; (3) Catalyst layer; (4) To Gaschromatograph; (5) Thermocouple

ローメータにより設定流量に調整した後、気化器に送る。一方、水は、ダブルプランジャース式のマイクロポンプにより気化器に送り、過熱水蒸気に変換し、 CH_4 、 N_2 と混合して反応ガスとした後、リボンヒータで反応温度まで過熱し、反応管へと導く。反応管は、3分割されたヒータにより独立に制御され、反応温度を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内の精度で保つことができる。反応後のガスは、熱交換器を通すことにより脱水し、ガスクロマトグラフへと導き、ガス分析を行う¹²⁾。

1.2 反応管

Fig. 4 に反応管概略図を示す。反応管は内径 21.6 mm、長さ 460 mm のステンレス製で、反応層温度を測定するための K 熱電対 (1 mm ϕ) を装填できる外径 6.35 mm の鞘管を持つ 2 重管構造となっている⁸⁾⁹⁾。

一般的に充填反応層では、流れ方向に濃度分布を持つために、反応速度定数決定上厳密性を欠く。そこで反応層を、触媒粒子 1 層のみの薄層¹⁰⁾にすることにより、濃度勾配による誤差を減少させ、触媒層を不活性アルミナ球層で挟むことにより、触媒層を充填層内部と同じ環境にすると共に、反応による触媒層の温度変化を抑制するようにした。

反応温度の測定は、Fig. 4 に示すように上下アルミナ球層、触媒層の 3 点で行い、ガス分析は、これらの温度の差が $\pm 0.2^\circ\text{C}$ で安定した時点で行った。

Fig. 5 Schematic diagram of the apparatus for preparing the polluted catalyst by molten carbonate
(1) N_2 cylinder; (2) Mass flow meter; (3) Electric furnace; (4) Catalyst; (5) Molten carbonate; (6) Alumina crucible

1.3 触媒およびアルミナ球

使用した触媒は、炭化水素系水蒸気改質用触媒として良く用いられている市販の Ni (25 wt %)/ MgO 触媒 (TOPSOE 社製: TYPE-RKNR) で、1.2 mm ϕ $\times$ 1.4 mmL に加工したものである。アルミナ球は 1.2 mm ϕ を使用し、充填前に還元雰囲気中で十分に脱水を行ったものを使用している。

予備実験として、アルミナ球のみを充填し実験を行い、アルミナ球が完全に不活性であることを確認している。

1.4 炭酸塩液相汚染による被毒触媒の調査

Fig. 5 に炭酸塩液相汚染による被毒触媒作成装置の概略図を示す¹³⁾。触媒と炭酸塩 (62 Li_2CO_3 /38 K_2CO_3) を所望の汚染度 (0, 1, 2, 3, 5, 10, 15 mass %) に合わせて調合したものをアルミナ管のつばに入れ、 N_2 雰囲気下で電気炉により 100 $^\circ\text{C}/\text{h}$ で 550 $^\circ\text{C}$ まで昇温させる。その後、1 時間 40 分保温した後に降温させる。炭酸塩は約 488 $^\circ\text{C}$ で溶融するため、この一連の作業で触媒に炭酸塩を浸透させることができる。

この様にして作成した炭酸塩液相汚染による被毒触媒 (以下“被毒触媒”とは、液相炭酸塩により汚染された触媒のことをいう) の実際の汚染度を調べるために、炎光光度法により分析を行った。その結果を Table 1 に示す。分析結果は、フレッシュ触媒と炭酸塩の質量比で調合した汚染度とほぼ一致しており、被毒触媒の作成方法の妥当性が確立された。

1.5 実験方法

触媒の活性化を行うために、80 N_2 /20 H_2 の還元ガス

Table 1 Mass ratio of molten carbonate is polluted catalyst

Rate of blending molten carbonate [mass%]	Flame spectrochemical analysis [mass%]
1	0.9
2	2.1
3	3.2
5	4.9
5	4.9
10	10.4
15	15.3

Table 2 Reaction conditions

Reaction temperature [K]	1032, 973, 923, 873, 823
Gas composition [%]	12.5CH ₄ /37.5H ₂ O/50N ₂
Steam carbon rate [-]	
Gas flow rate × 10 ⁻³ [m ³ /min]	2.2
Concentration of molten carbonate (liquid-phase) in polluted catalyst [mass%]	0, 1, 2, 3, 5, 10, 15
Packed amount of catalyst [g]	0.3

雰囲気下で 300°C/h で実験温度まで昇温した後、Table 2 に示すような反応条件に変更し、反応層温度が十分安定した後実験を開始した。ガス流量については、著者らによって反応場を化学反応律速場に保つ最低流量であることが明らかにされている⁷⁾。ガス分析にはガスクロマトグラフを用い、H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ 濃度を測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 液相炭酸塩付着による触媒活性への影響

Fig. 6 に被毒触媒の汚染度と生成水素量との関係を示す。生成水素量はどの反応温度においても、触媒が少しでも炭酸塩に汚染されると急激に低下し、汚染度が 5 mass% を越えると減少量は小さくなっている。このことから液相炭酸塩による汚染が、触媒活性に影響を及ぼしていることがわかる。これらのことを反応速度論的に検討するために、反応速度定数を実験的に求めた。ここで、CH₄ の水蒸気改質反応には以下に示す 3 つの反応が考えられるが、N₂ 系の触媒を用いた場合、(R. 1) 反応のみを考えれば良い。

DIR-MCFC の運転条件は、水蒸気/CH₄ = 2.5 ~ 5.0 (モル比) と水蒸気が CH₄ に比べて十分存在している状

Fig. 6 Effect of molten carbonate pollution on catalytic activity

Fig. 7 Effect of molten carbonate pollution on the reaction rate constant

態での改質反応であるため部分平衡が成立し、反応速度式は Eqs. (1), (2) のような、Glover¹¹⁾ の式で表すことができる^{2,14)}。

$$\omega = a_m \cdot C \cdot k \cdot \left(\frac{X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2}^3}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_E} \right) \quad (1)$$

$$F \cdot \frac{dx}{dz} = A \cdot \rho \cdot \omega \quad (2)$$

$$a_m = 4 \frac{(1/2l_c) + (1/d_c)}{\rho} \quad (3)$$

これらの式を用い、温度、メタン流量をパラメーターとし、メタン転化率等を実験的に測定することで反応速度定数を求めることができる。尚、(R. 2) の CO シフト反応については、反応管出口ガス組成から平衡計算を行い、CO、H₂O の減少分と H₂ の増加分を修正している。その結果を Fig. 7 に示す。汚染度が増加するに従い、反応速度定数が減少している。活性化エネルギーについては、汚染度が増加すると一定あるいはやや大きくなっている。液相炭酸塩による触媒汚染に伴う活性劣化は、以下に示す 3 つの要因が推測できる。

- ① 反応場の反応律速から拡散律速への移行
- ② 触媒活性表面積の減少

Fig. 8 Effect of molten carbonate pollution on the external mass transfer resistance

③ 触媒活性を示す N_i の化合物化

これらの推測を明らかにするために、触媒有効係数、EPMA、X線構造解析による検討を行った。

2.2 細孔内拡散、境膜拡散の影響

触媒有効係数とは、触媒活性が完全に発揮されている理想的な状態に比べて、反応分子の細孔内拡散が律速である場合の見掛け活性を示す尺度であり、球形触媒内で1次反応の場合、Eq. (4) で表されることが知られている¹⁴⁾。この値が1に近ければ、表面化学反応に比べて細孔内拡

$$E_f = \frac{3}{\phi_s} \left(\frac{1}{\tan \phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right) \quad (4)$$

$$\phi_s = \frac{V_c}{S_c} \cdot \left(\frac{\rho \cdot k_r}{D_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

散の影響は無視でき、0.1 以下の場合は細孔内拡散が律速となる。尚、球形外の触媒形状を持つ場合、チル数はEq. (5) で表され、触媒質量基準の反応速度定数と有効拡散係数との比で表される。Eq. (1) を用いて触媒質量基準の反応速度定数 k_r に修正し、Eqs. (4), (5) を用いて触媒有効係数を計算した結果、全ての被毒触媒についてほぼ1であり、細孔内拡散の影響がないことがわかる。

次に、境膜拡散の影響を調べるために、気相バルクと触媒表面のメタン分圧について検討を行った¹⁾。両者間のメタン分圧降下率はEq. (6) で表され⁶⁾、その結果をFig. 8に示す。各温度、各汚染度においてメタン分圧降下

$$\frac{\Delta p_{CH_4}}{p_{CH_4}} = \frac{\omega}{k_G \cdot a_m \cdot p_{CH_4}} \quad (6)$$

率は3%以内であり、気相バルクと触媒表面のメタン分圧の差はほとんど無いとみなすことができ、改質反応に対する境膜拡散の影響は無視できる²⁾。また全体的に、汚染度が増加するにつれメタン分圧降下率は若干減

(a) SEM; (b) N_i ; (c) C; (d) K

Fig. 9 SEM photograph of the catalyst surface and N_i , C and K distribution by EPMA

少しているが、これはFig. 6から、汚染度が増加すると改質反応による生成水素量が減少するため、触媒表面からガス本流への水素の拡散流束が減少することにより、境膜内の拡散抵抗が低下するためであると推測できる。

以上のことから、液相炭酸塩により触媒が被毒しても反応場が拡散律速場へ移行することではなく、化学反応律速場に十分保たれており、被毒触媒の劣化要因は上述した①ではないことがわかった。

2.3 被毒触媒分析

被毒触媒中の N_i および炭酸塩の分布、 N_i の表面濃度を調べるために、SEM および EPMA 分析を行った。

Fig. 9に汚染度15 mass%の被毒触媒を周方向に切断した時のSEM写真およびEPMAによる N_i , C, Kの分布を示す。 N_i , C, Kのどの場合についても触媒中に均一に分布しており、偏析はしていないことがわかる。各汚染度の被毒触媒についても同様の結果を得ている。この時の N_i を各汚染度に対して定量分析し、汚染度0 mass%の N_i 濃度を1とした時の各被毒触媒中の N_i 濃度の変化率をFig. 10に示す。汚染度が増加するに従い、 N_i 濃度は低下していることから、液相の炭酸塩が触媒表面に付着することにより N_i を覆うため、触媒表面の N_i 濃度が低下していると考えられる。次に細孔内表面積について検討するため、BET比表面積計により各汚染度についての比表面積を測定した。その結果をFig. 11に示す。汚染度が増加するに従い、比表面積が減少していることから、液相の炭酸塩が細孔内に浸透し、細孔を閉塞することにより比表面積が減少していると思われる。また、汚染度が10 mass%を越えると比表面積が急激に減少しているのは、汚染度10 mass%を境にして閉塞される細孔径が異なっていることが推測される。

Fig. 10 Relation between concentration of molten carbonate and concentration of Ni in the polluted catalyst

Fig. 11 Decrease in the specific surface area (BET) with concentration of molten carbonate in the catalyst

次にNiが化合物化しているか否かの判断を行うため(劣化要因③), 汚染触媒のX線回折を行った。この際、被毒触媒を粉末化して分析を行った。Fig. 12 (a)に汚染度 1 mass%, (b)に 5 mass%, (c)に 15 mass%の分析結果をそれぞれ示す。図中の●は純粋Ni, ▲はMgOのピーク位置を示している。この結果、どの汚染度に対してもX線強度パターンは同様であり、Niのピーク位置に鮮明なピークが出ている一方、NiO等の化合物のピークは検出されなかった。このことから被毒触媒中のNiは化合物化されておらず純粋Niであり、触媒が液相炭酸塩により被毒されてもNiの性状には変化がなかった。

以上の結果から上記で推測した劣化要因③については効果がなく、劣化要因②が優先していることがわかった。液相炭酸塩による触媒活性の劣化要因は、液相炭酸塩が触媒細孔に浸透することにより、触媒細孔を閉塞し細孔体積を減少させると共に触媒表面のNiを覆う。その結果、触媒比表面積が減少し、それに伴い触媒活性表面積汚染による触媒活性表面積の減少率を追加することによ

(a) 1 mass%; (b) 5 mass%; (c) 15 mass%

Fig. 12 XRD patterns for the catalysts polluted by molten carbonate

が減少し、強いては生成水素量の低下を誘うことになることがわかった。

2.4 DIR-MCFC 運転時における触媒の汚染限界

上述より炭酸塩液相汚染は、炭酸塩の付着による触媒活性表面積の減少が汚染要因であることがわかった。そこで、フレッシュ触媒における反応速度式に炭酸塩液相汚染による触媒活性表面積の減少率を追加することにより液相炭酸塩による汚染を加味した反応速度式の導出を行った。

反応速度の劣化が全て触媒活性表面積の減少が原因とすると、Fig. 7において各汚染度の活性化エネルギーは同一とみなすことができ、Eq. (1) から汚染度 0 mass%を基準としたときの a_m の減少率(A_d)が求めることができる。その結果をFig. 13に示す。汚染度が増加すると触媒活性表面積は対数関数的に減少しており、この減少の仕方は、Fig. 6の生成水素量の減少および、Fig. 10の触媒表面のNi濃度の減少に良く似ていることがわかる。この結果から、活性表面積の減少率と汚染度との関係式を求め、Eq. (7)を得た。

$$A_d = -0.17 - 0.26 \cdot \ln(X_{MC} + 0.01) \quad (7)$$

この式を反応速度式に追加すると、Eq. (8)となり、液相炭酸塩による汚染を加味した触媒の反応速度式を得

Fig. 13 Decrease in the active surface area with concentration of molten carbonate in the catalyst

ることができる。

$$\omega = A_d \cdot a_m \cdot C \cdot k \cdot \left(X_{\text{CH}_4} - \frac{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{H}_2}^3}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_E} \right) \quad (8)$$

また、汚染されていない触媒（汚染度 0 mass%）の生成水素量が、DIR-MCFC 定格運転時（ $U_f = 75\%$ ）の水素量と仮定すると、理論的に DIR-MCFC の運転可能な最少水素量は、汚染されていない触媒の生成水素量の 25% 減（ $U_f = 100\%$ ）となる。これを Fig. 6 の 650°C の場合に適用したものを Fig. 14 に示す。図中の破線は、汚染度 0 mass% の時の生成水素量を 25% 減少させた場合の生成水素量に対応しており、破線以下の水素量では理論的にも DIR-MCFC を運転できないことになる。これより DIR-MCFC 運転における汚染限界は、約 2 mass% であることがわかった。

結 言

炭酸塩液相汚染による DIR-MCFC 用改質触媒の活性劣化は、液相炭酸塩が触媒細孔に浸透することにより、触媒細孔を閉塞し細孔体積を減少させると共に触媒表面の Ni を覆う。その結果、活性表面積が減少し、生成水素量が低下することがわかった。

また、DIR-MCFC の定格運転を維持するためには、触媒への液相汚染度を約 2 mass% 以内に抑える必要があることがわかった。

Nomenclature

A	= cross section area of reactor	[m ²]
A_d	= fraction of active surface area	[-]
a_m	= surface area of catalyst	[m ² /kg]
C	= molar density	[mol/m ³]
D_e	= diffusion coefficient	[m ² /s]
d_e	= diameter of catalyst	[m]
E_f	= effectiveness factor	[-]

Fig. 14 Limiting concentration of molten carbonate in the catalyst for running DIR-MCFC

F	= feed gas flow rate of methane	[mol/s]
i	= species of reforming reaction (CH ₄ , H ₂ O, H ₂ , CO)	
k	= reaction rate constant	[m/s]
k_r	= reaction rate constant	[m ³ /(kg·s)]
K_E	= equilibrium constant of the reforming reaction	[-]
k_G	= gas film mass transfer coefficient	[mol/(m ² ·s·Pa)]
l_c	= length of catalyst	[m]
p_{CH_4}	= partial pressure of methane	[Pa]
U_f	= fuel gas utilization ratio : (used gas flow rate of Hydrogen for MCFC)/(feed gas flow rate of Hydrogen)	[%]
x	= conversion rate of methane	[-]
X_i	= molar concentration of i species	[-]
X_{MC}	= mass concentration of molten carbonate	[%]
z	= thickness of catalyst layer	[m]
Δp_{CH_4}	= differential partial pressure of methane	[Pa]
ρ	= reactor catalyst bed density	[kg/m ³]
ϕ_s	= Thiele number	[-]
ω	= reaction rate	[mol/(kg·s)]

Literature cited

- 1) Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot : Transport Phenomena, Wiley International Edition, 496-508 (1960)
- 2) Hashimoto, K. : Hannou Kougaku, Baifuukan, 210-232 (1994)
- 3) Hirai, C., M. Matsumura and T. Tanaka : Studies on Reforming Catalyst for Internal Reforming Molten

- Carbonate Fuel Cell : Conference of Denchi Touron Kai, 79-80 (1988)
- 4) Kikuchi, E., S. Ueyama, A. Koyama, A. Machino and T. Matsuda : Steam Refoming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 8) Steam Reforming of Methane on Supported Ruthenium Catalysts : *Sekiyu Gakkaishi*, **33**, 152-157 (1990)
 - 5) Miyazaki, M., T. Okada, H. Ide, S. Matsumoto, T. Shinoki and J. Ohtsuki : Development of an Indirect Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Stack : Intersoc Energy Convers Eng Conf, 27th, Vol. 3, 3, 293-3, 298 (1992)
 - 6) Morita, T. : Hannou Kougaku Youron, Makishoten, 86-99
 - 7) Murakami, T., K. Sugiura : Perfomance of Reforming Catalysts in DIR-MCFC : Conference of Kikai Gakkai in KOBE, 145 (1994)
 - 8) Nagata, S., K. Hashimoto, N. Taneda, Y. Horiguti, N. Suzuki and T. Akita : Design of Fixed Bed Catalytic Reactors : *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **29**, 597-605 (1965)
 - 9) Nagata, S., K. Hashimoto, I. Taniyama, H. Nishida and S. Iwane : Kinetics of the Hydrogenation of Benzene on a Nickel Catalyst supported on Kieselguhr : *Kagaku Kougaku*, **27**, 558-566 (1963)
 - 10) Okudo, K. and K. Ohtake : Reaction Mechanism of Packed Bed Combustion : Conference of Kagaku Kougaku in GIFU, 188-189 (1988)
 - 11) Shamsheer, S. Glover : Optimize Hydrogen Production by Model : Hydrocarbon Processing, April, 109-111 (1970)
 - 12) Sugiura, K. and K. Ohtake : Deterioration of Catalyst's Activity by Liquid-Phase MC poisoning in DIR-MCFC : Conference of Kagaku Kougaku in OSAKA, 161 (1995)
 - 13) Sugiura, K. and K. Ohtake : Optimize Catalyst's Mass in DIR-MCFC : Conference of Kagaku Kougaku in OSAKA, 160 (1995)
 - 14) Tominaga, H. and K. Kawamoto : Hannou Sokudoron, Shoukoudou, 111-131

Deterioration of a Catalyst's Activity by Liquid-Phase MC Poisoning in DIR-MCFC

Kimihiro Sugiura

Department of System and Controls Engineering, Osaka Prefectural
College of Technology, Neyagawa 572

Kazutomo Ohtake

Department of Ecology Engineering, Toyohashi University of
Technology, Toyohashi 441

Key Words: DIR-MCFC, Catalyst, Liquid Phase MC Poisoning, Reaction Rate Constant, Active Surface Area

The extent to which a polluted reforming catalyst affects the hydrogen generation in a DIR-MCFC has been experimentally studied. It has been found that the amount of generated hydrogen decreased exponentially with increasing pollution.

In order to identify the process by which catalyst pollution can induce hydrogen depletion, we adopted the approach of reaction kinetics and carried out a surface analysis of the catalyst, assuming the following three processes may be the answer. (1) transition from reaction-controlled stage to diffusion-controlled stage, (2) decrease in the active surface of the reforming catalyst, and (3) Ni changed compound. The main results are; (1) reaction stage can be reaction-controlled because Effective factor ≈ 1 and drop ratio of partial pressure of CH_4 both in the bulk and the catalyst surface is 2~3%, (2) from EPMA and XRD, it was found that the Ni in the catalyst was not a compound but pure, and that the Ni concentration on the catalyst's sur-

face decreased with increasing pollution.

Therefore, it can be concluded that the pollution of the catalyst is caused mainly by the decrease of its active surface, due to the physical absorption of molten carbonate by the Ni included in the catalyst.

In addition, we have also studied the upper limit of the pollution in operating a DIR-MCFC and found that a DIR-MCFC cannot be normally operated when the pollution exceeds about 2 cut.