陽極酸化アルミニウムを用いた低温メタノール分解用プレート触媒の選択性向上†

椎崎伸二††・永島郁男・林谷正雄

川崎重工業（株）明石技術研究所，673-8666 明石市川崎町 1-1

200°C 程度の排熱によりメタノールを水素と一酸化炭素に分解し，熱輸送に利用するシステムにおいて，プレート熱交換器型のメタノール分解反応器に用いるプレートフィンの触媒化について検討した．触媒はアルミニウムの陽極酸化により調製した．基板上にメタノール分解触媒として Pd を直接担持した場合は，アルミナの酸点に起因するジメチルエーテルの副生が多い．シリカによる基板のコーティング，アセトン溶液による Pd 担持，あるいはアルカリ金属の添加によりジメチルエーテルの副生を抑制することができ，特に Na の添加効果が最も高かった．アンモニアの昇温脱離によりこの触媒はアルミナの酸点が抑制されていた．また，反応速度は金属表面積に比例し，ターンオーバー頻度は Pd 粒子径には依存しないことが明らかとなった．

諸 言

工場などから排出される 473 K 以下の排熱により，メタノールを水素と一酸化炭素に分解し，これらをパイプラインで輸送し，熱需要地にてメタノールを合成し発生する熱を利用する Fig. 1 のような高効率の熱輸送システムが提案されている (The Energy Conservation Center, 1994)．

一般に，メタノールの分解反応のような大きな吸熱を伴う反応では熱媒からの伝熱が律速となることが多い．そこで，本システムに適用するメタノール分解反応器としては，従来のペレット触媒を用いた充填層型反応器よりも，伝熱性の高いプレート熱交換器型反応器が適していると考えられる．これは，プレートフィンなど，伝熱面の表面を触媒化することにより，伝熱性能に優れた，コンパクトな反応器が設計できる (Murata *et al.*, 1996)．

プレートフィンの触媒化方法としては無電解メッキ法 (Fukuhara *et al.*, 1994)，融着法 (Shimizu *et al.*, 1988) などがあるが，いずれも Ni 系であった．これに対し，アルミニウムの表面を陽極酸化により改質し，多孔質なアルミナ層を形成させ，触媒金属を担持する方法は (Kameyama *et al.*, 1990)，担体の比表面積が大きく高性能が期待でき，また，種々の触媒金属を担持できることから，本用途に最も適していると考えられる．

一方，担持する触媒系自体については，本システムに適用するには 473 K 以下で高活性な触媒が必要であるため，著者らはこれまで粒状触媒を用いて種々スクリーニングを行ってきた．その結果，触媒金属としては Pd が活性が高く，担体としてはシリカが活性，選択率に優れていること，アルミナ担体では酸点に起因するジメチルエーテル (DME) の副生が多いことを見いだした (The Energy Conservation Center, 1994)．したがって，陽極酸化アルミニウム基板へ直接触媒金属を担持した場合は，アルミナの酸点によりジメチルエーテルの副生が多いことが予想される．

そこで本研究ではプレート熱交換器型の反応器のフィン上へメタノール分解触媒を担持するため，アルミニウムの陽極酸化法を

採用することとし，一酸化炭素の選択率の高い陽極酸化アルミニウム基板のプレート触媒を開発するため，アルミナの酸点を抑制することを主眼に，担体であるシリカのコーティング，調製時の溶媒の効果，アルカリ金属の添加等について検討を行った．その結果，酸点の形成が低減されるとともに一酸化炭素の選択率を向上させることができたので報告する．また，Pd 粒子径と活性の関係についても検討したので合わせて報告する．

1. 実 験

1.1 触 媒 調 製

基板調製 厚さ 0.3 mm の Al 板 (JIS-A 1050 P) を 293 K の 4 wt% シュウ酸溶液中で，電流密度 $25 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の直流電流で 16 h 陽極酸化を行ったのち，空気中にて 623 K で 1 h 焼成した．これにより直径 1,000 Å 程度の細孔を有する厚さ 50 μm 程度のアルミナ層が形成される．これを，5×10 cm に切断し，353 K の水中に 1 h 浸漬しアルミナを水和させ，風乾後，673 K にて 3 h 焼成した．水和したアルミナから水を脱離させることにより (Terai *et al.*, 1995)，直径 40 Å 程度の平均細孔径を有し， $15,000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ 程度の高い比表面積をもつ基板を得た．

シリカ担持 基板へのシリカ担持方法については次の 3 種類を比較した．

① 市販コロイダルシリカゾル：コロイダルシリカゾル (日産化学製 ST-40) を蒸留水で 2~40 wt% に希釈し，陽極酸化基板を 30 分間浸漬した後，373 K にて 30 分間乾燥した．この操作を 5 回繰り返した後，673 K にて 3 h 焼成した．

② テトラエトキシシラン (TEOS)：原料モル比を TEOS：エタノール：水 = 1：10：10 としてこれらの試薬を混合し，30 分間攪拌してゾルを調製した．このゾル溶液中に基板を室温にて 30 分間浸漬し，室温にて乾燥した後，373 K で 30 分間乾燥した．この浸漬操作を 5 回繰り返した後，673 K にて 3 h 焼成した．

③ ケイ酸塩水溶液：ケイ酸ナトリウム水溶液またはケイ酸カリウム水溶液を 2 wt% に希釈した．これに基板を室温にて 24 h 浸漬し，673 K にて 3 h 焼成した．

Pd 担持

① 水溶液法：アンモニア水で pH 11.4 に調整した $0.0065 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の塩化パラジウム溶液に，陽極酸化基板またはシリカ担

† 1998 年 3 月 16 日受理

化学工学会第 29 回秋季大会 (京田辺，1996 年 9 月) および化学工学会第 62 回年会 (小金井，1997 年 3 月) にて発表

†† shiizaki@ati.khi.co.jp

Table 1 Contents of metal and activity of methanol decomposition at 473 K

Source of SiO ₂	Pd Content [g·m ⁻²]	Si Content [g·m ⁻²]	Conversion [%]	CO [%]	DME [%]
—	1.2	0.2	0.5	0	100
Commercial colloidal silica	1.9	4.0	1.5	69	30
TEOS	0.94	0.94	1.5	74	25
Sodium Silicate Solution	2.8	0.50	0.77	81	18
Potassium Silicate Solution	—	—	1.4	56	43

Fig. 1 Heat transporting system using decomposition/synthesis of methanol

Fig. 2 EPMA analysis of cross section of catalyst

持基板を 353 K にて 1 h 浸漬した後、673 K にて 3 h 焼成した。

② アセトン法：塩化パラジウムまたは酢酸パラジウム 0.002 mol·l⁻¹ のアセトン溶液に、基板を室温にて 24 h 浸漬した後、風乾し、673 K、3 h 焼成して触媒とした。

アルカリ金属担持 アルカリ金属として、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸セシウムをアセトンに溶解し、Pd を担持した基板を室温にて 24 h 浸漬した後、風乾し、673 K、3 h 焼成した。

1.2 反応試験

触媒の活性は流通式固定層にて行った。触媒 24 cm² を 5 mm 四方に切断し、内径 22 mm の SUS 製反応管に、直径 2 mm のガラスビーズで希釈して高さ 80 mm になるように充填した。前処理として 10% H₂(N₂ バランス) で流量 1,250 ml/min、673 K にて 2 h 水素還元を行った。反応試験は、メタノールを N₂ で希釈し 40% として、ガス流量 250 ml·min⁻¹、全圧を 1.7 atm、反応温度 523 または 473 K とした。配管は 393 K 以上に保温し、生成ガスは全量をオンラインガスクロマトグラフィーに導入して組成を分析した。無機ガスは TCD、有機ガスは FID 検出器を使用した。

反応率、選択率は以下のように定義した。

$$\text{反応率}[\%] = \frac{\text{生成物の全炭素 mol 数}}{\text{供給メタノール mol 数}} \times 100$$

$$\text{選択率}[\%] = \frac{\text{生成物中の炭素 mol 数}}{\text{生成物の全炭素 mol 数}} \times 100$$

1.3 分析

金属担持量は ICP 発光分析にて、BET 比表面積、金属表面積はそれぞれ窒素吸着容量法、水素吸着容量法で測定した。固体酸性度はアンモニアの昇温脱離法により測定した。

Fig. 3 Effect of Pd content on catalytic activity of methanol decomposition

Fig. 4 Effect of Si contents on CO selectivity of methanol decomposition

2. 結果と考察

2.1 シリカ担持基板の効果

シリカ原料として、市販コロイダルシリカ、テトラエトキシシラン、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムを比較した。シリカを担持していない基板、およびそれぞれのシリカ原料を用いてシリカを担持した基板を塩化パラジウム水溶液に浸漬して Pd を担持し、活性並びに選択性を比較した。結果を Table 1 に示す。シリカを担持していないものは、担持したものに比べジメチルエーテルの副生が多く一酸化炭素選択率が低かった。ケイ酸ナトリウムをシリカ源としたものは最も選択性が高いが、Pd 担持量が最も大きいにも関わらず活性が低い。市販コロイダルシリカが最もシリカ担持量が多く、活性も高く、また調製も簡単なことから、市販コロイダルシリカについて引き続き検討を行った。この触媒断面の EPMA 分析結果を Fig. 2 に示す。Si が Pd と同じ様な分布を示していることから、Pd はシリカ上に担持されているものと推測される。

次に、コロイダルシリカの濃度を変え、シリカ担持量と活性、選択性の関係について検討した。活性は Fig. 3 に示すように、は

Table 2 Comparison of Silica coating and non silica coating on Contents of metal and activity of methanol decomposition at 473 K

Pd solution	silica coat	Pd Content [g·m ⁻³]	Si Content [g·m ⁻²]	Conversion [%]	CO [%]	DME [%]
PdCl ₂ water	×	1.2	0.2	0.51	0	100
PdCl ₂ water	○	0.95	4.0	2.5	76	22
PdCl ₂ acetone	×	3.0	—	4.6	86	12
PdCl ₂ acetone	○	0.95	4.3	1.3	83	15
Pd(CH ₃ COO) ₂	×	2.3	—	4.0	85	13

Table 3 Effect of Alkali metals on activity of methanol decomposition at 473 K

additive	Conversion [%]	CO [%]	DME [%]
—	6.4	89	8.6
Na	6.1	98	0.53
K	6.2	97	2.0
Cs	8.0	93	5.7

Fig. 5 TPD profiles of adsorbed NH₃

ばPd担持量に比例するが、一酸化炭素への選択率はFig. 4に示すように、シリカ担持量が大きくなるにつれ向上する。しかし、シリカの担持量を多くしてもジメチルエーテルの生成を完全に抑制することはできなかった。

2.2 アセトンによるPd担持

触媒の酸点は、水溶液を用いてPdを担持し焼成を行う際にも形成される可能性があると考えられる。そこで、水溶液の代わりに有機溶媒を使用して水和が再び起きないようにPdを担持することを検討した。

結果をTable 2に示す。水溶液で担持したものは一酸化炭素選択率が80%以下であるが、アセトン溶液で担持したものは一酸化炭素選択率が80%を越えた。水溶液を用いなかったため、Pd担持時の水和による酸点の形成が抑制されたものと考えられる。

次に、比較のため、基板にシリカを担持せずにアセトン溶液でPdを担持した触媒についても検討を行った。この場合、Table 2に示すように、シリカを担持したものに比べ、Pd担持量が大きく、高い活性が得られ、選択性についてもシリカ担持触媒と同等以上の選択性が得られた。Pd担持量が大きくなった原因については、アルミナの方がシリカよりもPdが吸着しやすいためであると考えられる。また、アセトン溶液の方が水溶液よりもPd担持量が大きくなったのは、アセトンの方が水よりも粘度が小さくアルミナの細孔内に拡散しやすいこと、水溶液の場合はpH 11であるため基板が腐食されるので長時間浸漬できないが、アセトンの場合は浸漬時間を24hと長くできたためであると考えられる。

Fig. 6 Effect of Na content on catalytic activity of methanol decomposition

Fig. 5にアンモニアの昇温脱離(TPD)により酸点の強度を比較した結果を示す。シリカを担持しない基板に水溶液でPdを担持した場合は、Pd担持前の基板に比べてアンモニアの脱離ピークが大きい。シリカを担持した場合は、担持しない場合と比較してアンモニアの脱離ピークが小さいが、やはりPd担持前よりピークは大きい。一方、アセトンを用いてPdを担持した場合は、Pd担持前よりアンモニア脱離ピークが小さい。以上のことから、シリカを担持しなくても選択率が高くなったのは、水溶液を用いた場合は、Pd担持工程でも酸点形成があったが、アセトンを用いた場合は酸点形成がなかったためと推測される。

なお、溶媒にアセトンを用いた場合は、塩化パラジウムはアセトンに溶解しにくく、最大で0.002 mol·l⁻¹しか溶解しないが、酢酸パラジウムはアセトンに溶解しやすくTable 2に示すように活性も塩化パラジウムの場合と大差ないため、以後、酢酸パラジウムを用いて検討した。

2.3 アルカリ金属の添加

シリカを担持しなかった触媒について、さらに一酸化炭素選択率を向上させるため、アルカリ金属の添加により酸点を抑制することを検討した。Pd担持量を大きくして活性を大きくするため、Pd担持操作は2回行った。添加するアルカリ金属種を比較した結果をTable 3に示す。比較した中ではNaが最も一酸化炭素選択率が向上した。次に溶液のNa濃度を1~100 ppmまで変化させ、担持量を調整した。Na担持量と一酸化炭素選択率の関係について検討した結果をFig. 6に示す。Na担持量が大きいほど一酸化炭素選択率は大きく、Na担持量0.6 g·m⁻²では一酸化炭素選択率99%にまで達するが、逆に活性は低下していくことが分かった。また、反応率と選択率を考慮するとNa担持量が0.25 g·m⁻²付近が最も一酸化炭素の生成量が大きいことがわかった。

Fig. 5のTPD結果より、Naを添加したものはアンモニアの脱離ピークがほとんど見られず、酸点の量が非常に少ないと考えられる。したがって酸点の量が少ないほど選択率が大きくなるものが裏付けられたものと考えられる。

Table 4 Effect of number of impregnation of Pd on Pd Contents and activity of methanol decomposition at 473 K

Number of Impregnation	Pd Content [g·m ⁻²]	Conversion [%]	CO [%]	DME [%]	Metal surface area [m ² ·m ⁻²]
1	2.3	4.1	77	13	420
2	7.1	6.5	83	9.5	680
4	15	8.0	83	8.7	900

Fig. 7 Relationship between Pd content and Pd particle size

Fig. 8 Effect of Pd particle size on turn over frequency

2.4 金属表面積と活性の関係

Pd 担持量と活性の関係を明らかにするため、Pd の担持操作回数をパラメータに調製した、Na の添加は行っていない、水素吸着により金属表面積を測定し、Pd 粒子径および 473 K での反応試験の結果からターンオーバー頻度 (Turn over frequency, TOF) を算出した。Table 4 に Pd 担持操作回数と Pd 担持量、反応試験結果を示す。含浸を繰り返すことにより、担持量は増加する。活性は金属表面積に比例することが分かる。

Fig. 7 に Pd 担持量と Pd 粒子径の関係、Fig. 8 に Pd 粒子径と TOF の関係を示す。Ni 系触媒では Ni 粒子径が大きくなるにつれ TOF が大きくなることがこれまで報告されているが (Akiyoshi *et al.*, 1988)、Pd 系触媒については報告例がなかった。Fig. 8 より、TOF は Pd 粒子径によらずほぼ一定であることが明らかとなった。このことから、さらに活性を増大させるには Pd 金属表面積を大きくするような調製法を開発する必要があると考えられる。

結 言

陽極酸化アルミニウム板の表面にメタノール分解触媒を担持することを検討し、Pd/SiO₂ 触媒層を形成させることができた。シリカ、あるいはアルカリ金属の担持により選択率が向上し、特に Na の担持による効果が最も大きく、アルミナの酸点を抑制することにより一酸化炭素の選択率を向上できることが分かった。また水溶液のかわりにアセトン溶液を使用して Pd を担持することによりアルミナの酸点形成を抑制し、一酸化炭素選択率を向上できることが分かり、調製条件を最適化した。また、触媒活性は Pd

金属表面積に比例し、Pd 粒子径には依存しないことが明らかとなった。

【謝 辞】 本研究は通産省工業技術院の広域エネルギー利用ネットワークシステム (エコ・エネルギー都市プロジェクト) の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、(財) 省エネルギーセンターからの再委託研究として実施した。ここに謝意を表する。

Literature cited

- Akiyoshi, M., H. Hattori and K. Tanabe; "Effect of the Method of Preparation of Ni/SiO₂-MgO Catalysts on Decomposition of Methanol," *Sekiyu Gakkaishi*, **31**, 163-171 (1988)
- The Energy Conservation Center; Reports of Eco-Energy City Project, Tokyo, Japan (1994)
- Fukuhara, C., N. Sasahara and A. Igarashi; "Catalytic Properties of Nickel Catalysts, for Methanol Decomposition, on Aluminum Plate Prepared by Electroless Plating," *Sekiyu Gakkaishi*, **37**, 173-178 (1994)
- Kameyama, H., M. Inoue, R. Yamanaka and K. Murata; "Puretojou shokubai zairyo no Kaihatsu," *Kemikaru Enjiniryaringu*, **36**, 42-47 (1991)
- Murata, K., K. Yamamoto and H. Kameyama; "Performance of a Tube-Wall Type Reactor for Transform Heat Energy into Chemical Energy Efficiently," *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 201-205 (1996)
- Shimizu, M., K., Nobori and S. Takeoka; "Methanol Decomposition by an Inner Fin Tube Reactor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 114-117 (1988)
- Terai, S., K. Murata, K. Yamamoto and H. Kameyama; "A Study on Pore Size Control of a Plate-Type Alumina Catalyst," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 1069-1074 (1995)

Improvement of Selectivity of Plate Type Catalyst for Methanol Decomposition at Low Temperature using Anodic Oxidation of Aluminum

SHINJI SHIIZAKI, IKUO NAGASHIMA and MASAO HAYASHITANI

Akashi Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Akashi 673-8666

Key words: chemical reaction, methanol decomposition, plate type catalyst, Pd/Al₂O₃ catalyst, acidity of catalyst.

An energy network system, in which low level waste heat from industry region is recovered by endothermic methanol decomposition into H₂/CO, is proposed.

In this investigation, a plate type catalyst for methanol decomposition applicable to such systems is developed. Plate catalysts were prepared under various conditions by impregnating Pd into porous layer of anodized aluminum plate and activity and selectivity of each catalyst were examined by a labo-scale reactor.

Those catalysts prepared by directly impregnating Pd using aqueous solution formed a large amount of dimethyl ether as by-product. Such inferior selectivity is supposed to originate in the acid sites of Al₂O₃, and therefore silica coating, addition of alkali metals on anodized layer, and/or impregnation of Pd by acetone solution are tested to decrease the formation of by-products by reducing the acidity of the support layer.

Test results show that the catalysts prepared by these procedures have higher selectivity and Pd impregnation by acetone solution, with Na addition into the support layer combined, is most effective to improve the selectivity.

Further, it is found that the activity of the catalyst is dependent on the Pd surface area, and turn over frequency (TOF) is scarcely affected by Pd particle size.

~~~~~