複合酸化物触媒を用いたメタンの高温触媒燃焼

(1988年3月17日受理)

町田正人・川崎秀夫・江口浩一・荒井弘通*

高流速(空間速度 410000 h^{-1}) 条件下における複合酸化物ハニカム触媒のメタン燃焼特性を検討した。コーディエライトハニカムに担持したペロブスカイト系酸化物(LaCoO_3 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) は高い初期活性を有するが、耐熱性が低いため 1000°C 以上の燃焼温度を維持できない。ペロブスカイト粒子は焼結にともなう表面積の低下や、コーディエライト担体との固相反応によって活性劣化を受ける。置換型層状アルミネート($\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-2x}$) 単一相からなるハニカム触媒を用いた場合、熱的な劣化はまったく認められず、安定に 1200°C 以上の高温が得られた。層状アルミネートは 1300°C 焼成後も $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を維持し、耐熱性に優れている。また、単独でハニカム化が可能のため高温下でも触媒相の変質を受けず高い触媒活性を持続した。この結果、気相における希薄燃焼が安定化され、良好な発熱特性を示すと同時に窒素酸化物発生量も低く抑えられた。

1 緒 言

工業用および民生用エネルギーの多くをまかなう各種の燃焼機関は、炭化水素燃料の火炎燃焼を利用している。火炎燃焼法においては燃焼炉のエネルギー効率の向上と排気浄化を同時に達成するのは困難である。たとえば、エネルギー効率の観点から燃焼温度は高い方が望ましいが熱反応によって生成する窒素酸化物(Thermal NO_x) は火炎温度の上昇とともに指数関数的に増加する。このような問題を解消する新しい燃焼法として触媒燃焼法が注目されている^{1)~4)}。触媒燃焼法では触媒表面での酸化反応によって温度が上昇し、気相反応を併発する。触媒表面は反応によって常に高温に保たれるため、火炎燃焼では困難な希薄燃焼が可能となる。安定な希薄燃焼状態では必要以上の高温が生じないため、窒素酸化物の発生は著しく抑えられる。

触媒燃焼炉の実現においてもっとも重要な課題は、耐熱性触媒の開発にある。触媒層の反応温度は 1300°C 以上にも達するため、従来の触媒材料では耐熱性が十分でない。例えば、Pt, Pdなどの貴金属系活性成分は反応雰囲気下で酸化物を形成して揮散しやすくなる。金属酸化物のペロブスカイト化合物は貴金属系触媒に匹敵する酸化活性を示すが^{5)~8)}、高温燃焼触媒としての評価

はまだ議論されていない。また、担体として用いられるアルミナは 1200°C 付近で α 相へ転移するため、表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度にまで低下してしまう⁹⁾。著者らは種々の複合酸化物の高温特性を評価した結果、バリウムヘキサアルミネートを始めとする一連の層状アルミネート化合物が高表面積を有する耐熱性担体として優れていることを見いだした¹⁰⁾¹¹⁾。バリウムヘキサアルミネートは 1300°C 焼成後においてアルミナにくらべ 20 倍も大きい $20\text{ m}^2/\text{g}$ もの表面積を維持する¹²⁾¹³⁾。または、この化合物の Al サイトの一部を Mn に置換した触媒はメタン燃焼活性に対して高い活性を示し¹⁴⁾¹⁵⁾、燃焼触媒として有望である。

ガスタービンなどへの応用を目指した高温燃焼触媒の特性を評価するためには高流速(空間速度 10^5 h^{-1} 以上) 条件下での燃焼による発熱特性を検討する必要がある。本研究では通風抵抗の低いハニカム形状の Mn 置換型層状アルミネート触媒を用いて実用段階に近い条件でメタンの高温燃焼試験を行なった。特に燃焼特性、耐熱性および NO_x 発生量についてペロブスカイト系酸化物と比較検討した。

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園

1) D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, 7, 249(1984).

2) R. Prasad, L. A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.*, 26, 1(1984).

3) 荒井弘通, 表面, 24, 658(1986).

4) L. D. Pfefferle, W. C. Pfefferle, *Catal. Rev.*, 29, 219(1987).

5) W. F. Libby, *Science*, 171, 499(1971).

6) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 272, 3(1976).

7) 中村徳二, 御園生 誠, 内島俊雄, 米田幸夫, 日化, 1980 1679.

8) 寺岡靖剛, 吉松昌裕, 山添 昇, 清山哲郎, 触媒, 26, 106(1984).

9) D. J. Young, P. Udaya, D. L. Trimm, "Catalyst Deactivation", Elsevier, New York (1980) p. 331.

10) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Chem. Lett.*, 1986, 151.

11) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.*, 103, 385(1987).

12) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Chem. Lett.*, 1986, 1993.

13) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3659(1988).

14) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *Chem. Lett.*, 1987, 767.

15) 町田正人, 江口浩一, 荒井弘通, 触媒, 30, 64(1988).

Fig. 1 Shape of monolithic honeycomb catalyst

2 実験

2.1 触媒粉末の調製

層状アルミネート $Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl_{11}O_{19-\alpha}$ は金属アルコキシドの加水分解物を焼成して得た¹⁴⁾。所定量の金属バリウムとアルミニウムイソプロポキシド (キシダ化学製 1 級) を乾燥窒素気流中で 2-プロパノールに溶解し 5 時間還流した。この溶液に硝酸マンガンおよび硝酸カリウム (キシダ化学製特級) の水溶液を滴下してゲル化した。乾燥後, 500°C で熱分解して得られる粉末を空气中, 1300°C で 5 時間焼成して層状アルミネート相を得た。一方, ペロブスカイト系酸化物 ($LaCoO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$) は各金属元素の酢酸塩を用いて調製した。所定量の酢酸塩を含む水溶液を蒸発乾固して得られるカラメル状の混合物を 500°C で熱分解したのち, 空气中 850°C で 5 時間焼成した。X 線回折測定によると生成物はすべてペロブスカイト単一相から構成され, 不純物は認められなかった。粉末試料のメタン酸化活性は通常の流通式反応装置を用い, 反応ガスはメタン 1 vol%, 空気 99 vol%, 空間速度 48000 h^{-1} で供給した。

2.2 ハニカム触媒の調製

2.1 で調製した Mn 置換型層状アルミネート粉末を押し成形によってハニカム化した。ペロブスカイト系酸化物単独のハニカム化は困難であったためコーディエライトハニカム担体上にコーティングした。すなわち, ペロブスカイト系酸化物に 10 wt% の水酸化アルミニウムと蒸留水を加えてスラリー状にし, これにコーディエライトハニカムを浸漬, 引上げたものを乾燥後, 焼成した。X 線回折測定から焼成後のハニカム触媒中にペロブスカイト相が存在することを確認した。 850°C 焼成後においてはコーディエライト, ペロブスカイト, アルミナの各相間の固相反応生成物は認められなかった。しかし, 1200°C 焼成後はペロブスカイト相とコーディエライトもしくはアルミナとの反応によるスピネルなどの生成が認められた。ハニカム触媒の焼成条件および担持量については表 1 に示す。ハニカム触媒は直径 30 mm, 長さ 30 mm の円筒形で 1 平方インチあたり 225 個の正方形セルを有する (図 1)。

2.3 ハニカム触媒のメタン触媒燃焼試験

触媒燃焼特性は図 2 示す非断熱型固定床流通反応装置を用いて試験した。燃料としてメタン (千葉県産天然ガス, 純度 99.5%) 3 vol%, 空気 97 vol% の混合物を用い, 流速は 100 l/min (空間

Fig. 2 Schematic diagram of the combustion reactor

- 1: Air compressor, 2: Methane cylinder,
3: Drain separator, 4: Flow controller,
5: Preheater, 6: Reactor, 7: Cooler

Table 1 Preparation of the honeycomb catalysts

Catalyst	Loading /wt%	Support	Calcination temperature / $^{\circ}\text{C}$
$Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl_{11}O_{19-\alpha}$	100	—	1300
$LaCoO_3$	10	Al_2O_3 /Cordierite	850
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	10	Al_2O_3 /Cordierite	850
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	10	Al_2O_3 /Cordierite	850
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	35	Al_2O_3 /Cordierite	850

速度 $= 410000\text{ h}^{-1}$, 線速 $= 3.4\text{ m/s}$) とした。空気は直列に並べた二つの予熱器 (直径 34 mm, 長さ 380 mm) において加熱したのち, 反応管 (直径 34 mm, 長さ 600 mm) へと供給し, 一方, メタンはガスボンベから反応管で直接空気と混合した。反応管入口におけるガス温度は予熱器によって 650°C にたもたれる。触媒層は強制加熱せず燃焼反応熱によって温度が上昇する。ハニカムの前後端の二箇所に固定した熱電対によって温度を測定した。

2.4 高温触媒燃焼における窒素酸化物発生量の測定

触媒粉末の成形体 (10~20 メッシュ) を用いたメタンの高温触媒燃焼において発生する窒素酸化物濃度を測定した。反応ガスはメタン 2 vol%, 空気 98 vol% の混合物を用いて, 空間速度 $= 48000\text{ h}^{-1}$ で供給した。反応は 2.1 で述べた固定床流通装置を用い, $1000\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で触媒反応を行なった場合に発生する窒素酸化物濃度を化学発光式 NO_x 計 (島津製作所, NOA-305) によって分析した。

2.5 触媒微細構造の観察

走査型電子顕微鏡 (JSM-50 A, JSM-330 T) を用いてハニカム触媒の微細構造を観察した。またエネルギー分散型 X 線分析装置 (セイコー EG & G, SED 882) によって局所組成の分析を行った。

3 結果および考察

3.1 酸化物粉末の触媒特性

表 1 に粉末試料の調製条件, BET 表面積およびメタン酸化活性をまとめて示す。ここで $T_{10\%}$ および $T_{90\%}$ はメタン酸化反応における転化率がそれぞれ 10%, 90% に達する温度を示す。ペロブスカイト系酸化物は高い完全酸化触媒能を有することが知られ

Table 2 Crystal structure, surface area and catalytic activity of oxide powder

Oxide composition	Crystalline phase	Surface area /m ² ·g ⁻¹	T _{10%} ^{a)} /°C	T _{90%} ^{a)} /°C	Calcination temperature/°C
Ba _{0.8} K _{0.2} MnAl ₁₁ O _{19-α}	Hexaaluminate	23.3	505	700	1300
LaCoO ₃	Perovskite	3.0	430	660	850
La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	Perovskite	4.7	420	690	850
La _{0.8} Sr _{0.4} MnO ₃	Perovskite	3.3	390	690	850

a) Temperatures at which conversion of methane is 10% and 90%.

Reaction conditions: CH₄ 1 vol%, air 99 vol%, S. V. = 48000 h⁻¹.

Fig. 3 Temperature at catalyst inlet during combustion

- a) Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl₁₁O_{19-α}
 b) La_{0.8}Sr_{0.4}MnO₃/Cordierite
 c) La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃/Cordierite
 d) LaCoO₃/Cordierite
 Loading of perovskite oxides is 10%

ており^{5)~8)}, 850°C 焼成後に得られたペロブスカイト系触媒のメタン酸化活性は 1 wt% Pt/Al₂O₃ などの貴金属触媒にくらべても十分に高い。ペロブスカイト系酸化物の表面積は 850°C 焼成において 3~5 m²/g 程度であるが, 1000°C 以上の高温で処理すると 1 m²/g 以下にまで低下する。置換型層状アルミネートは 1300°C 焼成後も 20 m²/g 以上の高い表面積を維持する点において特徴的であるが, メタン酸化活性 T_{10%}, T_{90%} はともにペロブスカイト系酸化物にくらべて低い(表 1)。

3.2 複合酸化物ハニカム触媒の高温燃焼特性

メタンの燃焼熱による触媒層温度の上昇によってハニカム触媒の性能を比較した。図 3 におよび 4 に触媒層前後端における温度の経時変化を示す。触媒層の入口温度は 650°C に加熱した反応ガスを導入するとともに急激に上昇した(図 3)。これは反応ガスから触媒への伝熱や触媒表面における燃焼反応の開始にともなう現象である。触媒層の入口温度は高速ガス流による排熱効果や触媒の熱劣化により, その後低下し一定の値となる。3 種のペロブスカイト系触媒における初期到達温度は表 1 に示したメタン酸化活性(T_{10%})の序列に対応している。とくに La_{0.8}Sr_{0.4}MnO₃ は層状アルミネート以上の燃焼活性を示したが, 触媒層が最終的に維持できる温度は約 750°C で層状アルミネートにくらべて 100°C も低い。層状アルミネートにおいて得られる高い触媒温度は後に述べるように気相反応が開始する触媒後部からの伝熱に起因する。

ハニカム触媒の高温燃焼特性の違いは触媒層出口温度の経時変化(図 4)においてより明確となった。層状アルミネート触媒では 1200°C の燃焼温度が一定に保たれ, その後 25 時間の試験

Fig. 4 Temperature at catalyst outlet during combustion

- a) Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl₁₁O_{19-α}
 b) La_{0.8}Sr_{0.4}MnO₃/Cordierite
 c) La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃/Cordierite
 d) LaCoO₃/Cordierite
 Loading of perovskite oxides is 10%

中, 活性劣化はまったく認められなかった。ペロブスカイト系触媒の初期活性は高く, とくに La_{0.8}Sr_{0.4}MnO₃ の温度は 1100°C 以上に達するが, その後触媒層出口温度は急激に低下した。この結果, 最終的に維持される温度は触媒層入口と同様に 750°C にすぎない。ペロブスカイト触媒について担持量を 35% に増加した場合, 触媒層出口温度は 100°C 上昇したが高温耐熱性は改善されなかった。

層状アルミネート触媒では触媒層入口にくらべて, 出口の温度は 350°C も高く, 燃焼触媒として十分な性能が示された。ペロブスカイト系触媒と層状アルミネート触媒との燃焼特性の違いは燃焼機構によると推定される。触媒前部においてはまず始めに表面反応の開始によって温度が上昇する。さらに触媒層中で反応ガス温度は徐々に増加し, やがて気相燃焼を誘発する。本実験条件下では気相反応を開始するには約 900°C 程度の高温が必要となるがこれは触媒表面反応による発熱によって賄われなければならない。一度, 気相反応が開始すれば触媒層の温度はいちじるしく上昇し 1000°C 以上の高温がたもたれる。Pfefferle ら¹⁶⁾¹⁷⁾によって提言されたように触媒表面における燃焼を利用するのみではガスタービンなどの熱機関として実用化するのに十分な性能を得ることができない。触媒の存在によって気相における希薄燃焼を安定に進行させる方法(Catalytically Supported Thermal Combustion)

16) W. C. Pfefferle, ASME Paper, #75-WA/FV-1, (1975).

17) S. M. DeCorso, S. Mumford, R. V. Carruba, R. M. Heck, J. Eng. Power, 99, 159(1973).

Fig. 5 SEM photographs of catalyst surfaces before and after the combustion test

- a) $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$
 b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Cordierite}$

Fig. 6 EDX analysis of fracture surface of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{Cordierite}$ before and after the combustion test

によって初めて優れた発熱特性が発揮される。希薄な気相反応を進行させるためには触媒が高温下で安定に活性を維持する必要がある。ペロブスカイト系触媒は比活性において層状アルミネートに優れるにもかかわらず、高温下で活性劣化を受けるために気相反応の着火源となり得ない。気相反応の存在しない状態では触媒層におけるメタン転化率は10%程度と低く、燃焼熱を利用することは不可能となる。高温触媒燃焼においては触媒の活性と同時に耐熱性が非常に重要な因子となる。

3.3 複合酸化物ハニカム触媒の耐熱性

燃焼試験前後における触媒の微細構造の変化を調べた。図5に担持ペロブスカイト触媒 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) および置換型層状アルミネートのSEM写真を示す。層状アルミネートハニカムの微細構造は燃焼試験前後において違いが認められない。1300°C 焼成後の粒子径は約0.1 μmで粒径分布もきわめて狭く均一な微細

構造を示した。コーディエライトを担持したペロブスカイト型酸化物は調製後は約0.5 μmの微細な粒子からなる。しかし、燃焼試験後には著しい粒子成長および凝集を起こしており、表面積は急激に減少している。著者らが既に報告しているように¹⁸⁾ペロブスカイト系酸化物の高温焼成にともなうメタン燃焼活性の低下は表面積の減少に起因する。反応に関与する吸着酸素量は触媒表面積に依存し、とくに高温域では酸素解離の影響によって活性酸素が不足すると考えられる。

燃焼試験後、担持ペロブスカイト触媒の表面には部分的に変色した領域が認められた。図6に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 系ハニカム触媒の破断面のSEM写真およびMnKα線の線分析結果を示した。調製後の触媒においてはMn成分はコーディエライトハニカム

18) H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Appl. Catal.*, 26, 265(1986).

の表面近傍で多く、また SEM 写真からペロブスカイト微粒子がこの領域に多く担持されていることは明らかである。しかしながら、燃焼試験後の変色領域の表面近傍には独立なペロブスカイト粒子はまったく認められず、 MnK_{α} 線も平坦となる。すなわち、ペロブスカイト相は高温下でコーディエライトハニカムと部分的に固相反応を起こし、安定に存在することができない。ペロブスカイト化合物とコーディエライトとの反応は多くの場合、触媒活性の低い生成物を与える¹⁹⁾。層状アルミネート触媒は単独でハニカム化することが可能で、単一相からなるために固相反応による活性劣化を受けることがない点においても高温燃焼触媒として適している。

3.4 触媒燃焼における窒素酸化物の発生

触媒燃焼法の最大の特徴は窒素酸化物発生量の低減にある。触媒の特性が窒素酸化物の生成におよぼす影響について検討した。触媒としては表 1 に示す層状アルミネートおよびペロブスカイト系酸化物の粉末成形体 (10~20 メッシュ) を用いた。各触媒を用いた場合のメタン燃焼反応における窒素酸化物発生量を図 7 に示した。3.2 で述べた燃焼試験と異なり、ここでは強制加熱した触媒層に反応ガスを供給した。すべての触媒において窒素酸化物は約 1100°C 付近から生成し始め、触媒層の温度上昇とともに著しく増加する。窒素酸化物発生量は触媒の耐熱性に対応しており、ペロブスカイト系酸化物においては層状アルミネートにくらべ 2~3 倍高い発生量が認められる。前に述べたようにペロブスカイト系触媒は安定な希薄燃焼を進行させるには耐熱性が十分でないため局所的な気相反応による過熱状態を生じやすいと推定される。その結果、窒素と酸素の熱反応による窒素酸化物が多く生成される。耐熱性に優れた層状アルミネート触媒を用いた場合、燃焼は均一にかつ安定に進行するため窒素酸化物濃度は低く抑えられる。

4 結 論

触媒燃焼法は触媒表面反応によって安定化された希薄燃焼を利

- 19) Y. Mizuno, H. Fujii, M. Misono, *Chem. Lett.*, 1986, 1333.

Fig. 7 Thermal NO_x formation on the high-temperature catalytic combustion of methane

○ : $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, ◐ : $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$
● : $Ba_{0.8}K_{0.2}MnAl_{11}O_{19-\alpha}$

用する。本研究で示されたように触媒上の各活性点の酸化触媒能が直接、燃焼特性に反映されるとはかぎらず、高温ではむしろ反応表面積を広く維持する耐熱性が最も重要な要素となる。また、従来の担持触媒は固相反応の進行によって活性劣化を起こすことが明らかとなった。このような影響を除くために触媒成形体は均一の物質から構成される方が望ましい。層状アルミネート系触媒は耐熱性に優れ、しかも単独でハニカム化することができるために高温燃焼触媒としてきわめて優れている。しかし、耐熱衝撃性、機械的強度や長時間耐久性などの観点からさらに検討すべき点が多い。

本研究で用いた層状アルミネートハニカム触媒は株式会社東洋シーシーアイにおいて作製された。ハニカム触媒の燃焼試験に関しては株式会社東芝総合研究所の肥塚淳次氏ならびに早田輝信氏に多大なる御協力を頂いた。また、走査型電子顕微鏡は九州大学応用力学研究所ならびに同大学中央分析センターの装置を利用した。ここに記して深く感謝の意を表わします。

Studies of High-temperature Catalytic Combustion over Mixed Metal Oxide Catalysts

Masato MACHIDA, Hideo KAWASAKI, Koichi EGUCHI and Hiromichi ARAI*

*Department of Materials Science and Technology, Graduate
School of Engineering Sciences, Kyushu University;
Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan*

Catalytic combustion of methane was performed over monolithic honeycomb catalysts composed of mixed metal oxides. Since perovskite catalysts were significantly deactivated due to sintering into agglomerates and reaction with cordierite at high temperature (Figs. 5 and 6), the complete combustion was not achieved at a high flow rate. In contrast, a single phase honeycomb composed of Mn-substituted hexaaluminate was successfully demonstrated for the high-efficiency catalytic combustion (Fig. 4). The temperature of the catalyst bed was constantly maintained at 1200°C during the operation. Manganese-substituted hexaaluminate had excellent heat resistance in maintaining the large surface area over 20 m²/g after calcination at 1300°C. The large surface area was very effective in stabilizing and promoting the fuel-lean homogeneous combustion which occurs in a catalyst bed. It also became evident that the formation of thermal NO_x in the combustion process is greatly suppressed by the use of the Mn-substituted hexaaluminate catalysts (Fig. 7).