

炭素担持金属触媒によるメタノール液相分解反応のエネルギー化学的利用

矢田部 有香・田島 弘子・斉藤 泰和

東京理科大学・工学部・工業化学科

162-8601 新宿区神楽坂 1-3

Liquid-phase Decomposition of Methanol for Energy Chemistry with Carbon-supported Metallic Catalysts

Yuka YATABE, Hiroko TAJIMA and Yasukazu SAITO

Dept. of Industrial Chemistry, Fac. of Engineering, Science University of Tokyo
Kagurazaka 1-3, Shinjuku-ku, Tokyo 162 - 8601

Catalytic methanol decomposition proceeds at high conversions with a carbon-supported Pd-Ru catalyst or a Cu catalyst under boiling conditions in the liquid-film state. The best Pd : Ru bimetallic molar ratio was found to be 1 : 8, whereas cupric acetate was recommended as the Cu catalyst precursor. An automobile technology with new on-board upgrading of methanol fuel is proposed here by utilizing waste heats exhausted from the Otto-type internal combustion engine with this endothermic reaction.

Keywords: methanol decomposition, exhaust-heat utilization, metal catalyst

1. 緒言

水素・一酸化炭素混合気体は、天然ガス、バイオマスをはじめ、どのような炭素質からでも製造されるうえ、水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応の組み合わせ方によって、任意の組成比にすることができる。メタノールの大規模工業生産は、 H_2/CO 混合比を 2 に調整したのち、銅-亜鉛-クロマイト系触媒を用いて行われ、石油に依存しないエネルギー源という位置付けから、近い将来、経済安全保証上、日本に重要な意義をもたらすものと予想されている[1]。一方、メタノールはエネルギー余剰地域からの海上大量輸送に適してもいるので、廉価・多量供給の条件さえ整えば、コージェネレーション型発電燃料、溶鉱炉助燃剤、自動車燃料のような潜在需要がある。原油価格の高騰、さらに石油資源涸渇の時を控え、エネルギー媒体として、今後ますます重視せざるを得ないと考えられる。

メタノール燃料自動車は、広域供給のインフラストラクチャ整備が前提となるものの、 CO_2 の排出率がガソリン燃料よりも少なくて済むため、環境対応車 LEV(Low Emission Vehicle)に分類されてい

る[2]。ottoタイプ内燃機関(火花点火)で燃焼させるメタノール車は、石油代替エネルギー利用型自動車として政府助成の対象となっており、車載メタノールを水素・二酸化炭素混合気体に変えてから電気化学的に燃焼させる PEM(Proton Exchange Membrane)燃料電池車は、特に最近 NECAR・(ダイムラー・クライスラー)開発の例にみるように、世界の注目を集めている[3]。

本研究はottoタイプ内燃機関自動車の排熱をメタノールの蒸発と分解に充当し、燃焼熱 18% コロリアップ(図 1)[4]させる目的から、沸騰条件下、

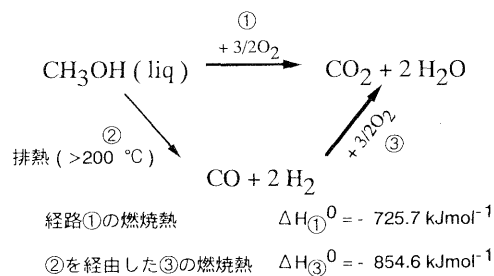


図 1 排熱を用いた液相メタノール分解反応によるエンジン内燃焼熱の向上

メタノール液相分解活性の高い触媒を開発し、エンジン熱効率を向上させようとするものである。

2. 実験

2-1. メタノール液相分解触媒の調製

メタノール液相分解触媒としては、パラジウム-ルテニウム複合触媒と銅触媒を調製し、検討した。

$\text{PdCl}_2 \cdot \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 混合水溶液を炭素担体(関西熱化学製・Amoco 法 KOH 賦活 580A 活性炭・BET 比表面積 $3100 \text{ m}^2/\text{g}$)に 24 時間含浸させたのち NaBH_4 水溶液で還元し、炭素担持 Pd-Ru 複合金属触媒を調製した。炭素担持 Cu 金属触媒の調製には、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前駆体を用いた。その際、担体とする活性炭はあらかじめ塩基前処理[5]を施し、できるだけ小さな金属粒子を炭素顆粒上に一様に分布するようにした。すなわち、 NaOH 水溶液 (pH = 10, 12, 14) に活性炭を加え、24 時間含浸させるという、担体の塩基前処理を行った。

触媒 (金属担持率 10 wt%, 1.0 g) の活性評価は、外部加熱 200°C 、冷却温度 5°C の沸騰還流条件下で生成気体を 15 分毎 2 時間容量追跡によって行い、生成物はガスクロマトグラフ(気相分析: カラム Shincarbon T、インジェクション温度、 70°C カラム温度 50°C 。液相成分: カラム PEG-20M、インジェクション温度 100°C 、カラム温度 80°C) で分析し、オンラインで化学量論関係の確認を行った。また、メタノール分解活性に及ぼす活性炭担体前処理の有無や仕込み金属モル比・調製前駆体の影響を、これらの共含浸法調製炭素担持金属触媒について調べた。

TEM 及び TEM-EDX 分析(JEOL JEM-2010F、加速電圧 200kV 、電子ビーム $1.0 \text{ nm}\phi$)により、金属モル比 Pd-Ru = 1:12 と 1:1 の 2 試料(両試料のメタノール分解転化率は 2 時間で 43%及び 32%)の粒径分布と粒子組成を調べた。その際、粒径分布と平均粒径はそれぞれ TE 写真粒子 200 個から算出した。他方、2 種類の前駆体から得た Cu 触媒については、SEM 分析(日立 S-5000、 $\times 30,000$ 、 20 kV)を行い、金属粒子の外観と粒径の概要を求めた。

XRD 解析(Rigaku RAD-C system、Ni-フィルター-Cu-K α 、Si 内部標準、scan speed $0.5^\circ/\text{min}$)においては Scherrer と Hall の式を用い、XRD による

平均粒径を求めて、他の方法から得てある値と比較した。

2-2. 炭素担持金属触媒を用いたメタノール液相分解反応の解析

メタノール分解活性と触媒/基質液量比の関係をj知るため、触媒 Pd-Ru(N. E. Chemcat 社製、金属モル比 1:1、1.00g)にメタノール液量(0.5、0.6、0.7、0.8、1.0、1.5、2.0mL)を加えて、 200°C 加熱で分解活性を調べた。

ホルムアルデヒドがメタノール液相分解反応中に生成することは、反応器内気相物質中の強烈な刺激臭から明らかである。しかしながら還流冷却器を反応器上部に付けておくと、気相に存在する生成ホルムアルデヒドは凝縮液に溶け触媒層へ戻って分解を受ける。ここで採用した回分型反応器(図 2)の場合は、液相副生成物は還流冷却器を通過できず、外部へ殆ど出て来ない。

回分法反応器で長期間反応を進行させるには、還流メタノールの不足分を適宜シリンジで補給すればよい(回分・補給法)。この方法で、触媒量 1.00g に予め添加しておくメタノール量(0.5、0.8、1.0mL)と定常的に進行する分解反応速度との関係を調べた。

3. 結果及び考察

3-1. 炭素担持金属触媒のメタノール分解活性

メタノール分解活性の高い触媒には、メチン基 C-H 開裂能に優れた Ru/C[6]、脱カルボニル能を持つ Pd/Mg-Cr[7]、Pd/CeO₂[8]等がある。これら能力の発現のため、複合金属触媒の調製を試みた。

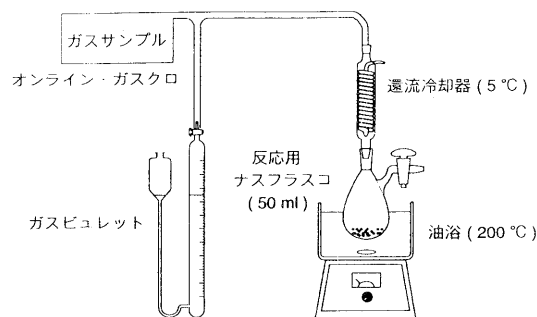


図2 メタノール液相分解のための回分型反応器

複合触媒金属種モル比のメタノール分解活性への影響は、Pd-Ru 複合触媒でみるように極めて顕著で、Pd:Ru = 1:8 のとき転化率は 55% (200°C、2 h) に達した(図 3)。Pd および Ru それぞれ単独の金属触媒活性は複合触媒に及ばないため、これらの結果は金属触媒複合効果発現の一例といえる。

共含浸法調製 Pd-Ru/C 触媒金属粒子の XRD 径と分解活性の関係を求めたところ、金属は小粒径の方がより高活性を示す傾向にあった。金属粒径ないし

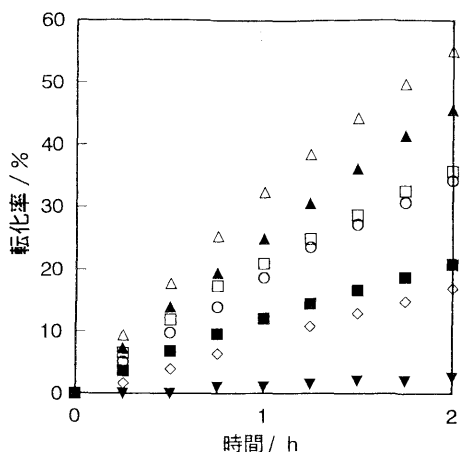


図 3 炭素担持 Pd-Ru 複合金属触媒のメタノール分解反応活性

Pd:Ru モル比 = 1:12 (▲) 1:8 (△) 1:4 (□) 1:1 (○) 4:1 (■) Ru 単独触媒 (◇) Pd 単独触媒 (▼)
 触媒: 1.00 g (10 wt-metal %) 基質液量: 0.8 ml
 反応条件: 200 °C 加熱、5 °C 冷却

金属表面積は、活性発現に重要な役割を果たす要因の一つである(図 4)。

金属モル比 Pd:Ru = 1:12、及び 1:1 試料の EDX 分析結果を表 1 にまとめた。前駆体の塩は全て金属にまで還元されているので、金属組成は触媒全体としては仕込み比通りであるが、粒子レベル組成に関しては、Pt-Ru/C 触媒の場合[9]と同様、大粒径粒子はパラジウムリッチ、小粒径はルテニウムリッチという傾向が認められた。担体炭素顆粒上で還元バラ

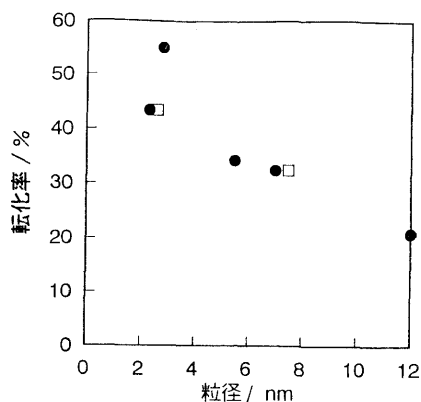


図 4 炭素担持 Pd-Ru 複合金属微粒子の粒径とメタノール分解活性

触媒: Pd-Ru/C 複合金属触媒 (モル比 0.25~12)、
 ● XRD Scherrer 径、□ TEM 平均径、1.00 g
 反応条件: 200 °C 加熱、5 °C 冷却、2 h、基質 0.8 ml

表 1 炭素担持 Pd-Ru 複合金属触媒の金属粒子組成

Pd:Ru モル比=1:1				Pd:Ru モル比=1:12			
No.	粒径[nm]	Pd[wt%]	Ru[wt%]	No.	粒径[nm]	Pd[wt%]	Ru[wt%]
1	10.4	92	8	1	6.8	56	44
2	90	91	9	2	6.6	17	83
3	8.7	90	10	3	3.6	23	77
4	8.3	87	13	4	3.3	6	94
5	6.1	86	14	5	3.2	—	100
6	73	91	9	6	2.8	2	98
7	7.6	64	36	7	2.8	2	98
8	活性炭領域	17	83	8	2.3	5	95
平均	7.5	50	50	9	1.9	4	96
TEM-EDXx 電子ビーム: 1.0nm Φ				10	活性炭領域	—	—
TEM 写真: ×3,000,000				平均	2.6	8	92

ジウム粒子は成長し易く、ルテニウム含有率の低い金属粒子は大きくなると考えられる。金属種が見えない活性炭だけの領域に金属成分は、1:12 触媒試料では存在せず、1:1 触媒試料はルテニウムリッチの金属微粒子が生成していた。

複合金属触媒としての金属粒径が小さく、かつ粒子レベルでよく複合し、高活性を与えたのが Pd:Ru = 1:8 の触媒であった、と考えられる。

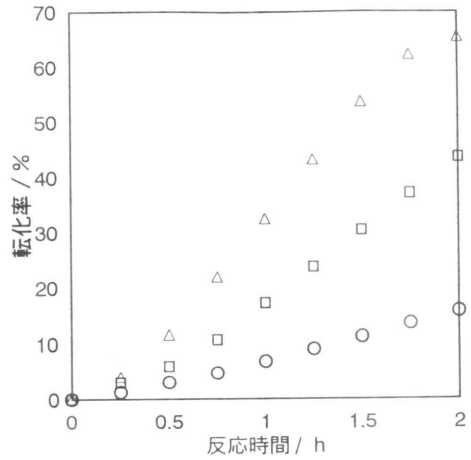
なお、銅触媒では活性炭の塩基前処理効果が発現し、酢酸銅前駆体調製 Cu 触媒 (10 wt%) は最高転化率 65 % (2 h) を実現した (図 5)。前駆体の違いは金属粒径と形状に影響を与える (図 6)。酢酸銅前駆体 (XRD 径 14.7 nm) の方が塩化銅の場合 (同 17.8 nm) よりも高活性を与えたのは、前者のより大きな金属表面積に由来するものと考えられる。

3-2. メタノール液相分解触媒の液膜状態

回分式反応器で触媒量(1.0g)に対する液相メタノールの量比を変化させ、反応転化率がどうなるかを調べた。炭素担持触媒がちょうどメタノール基質に浸った液膜状態になる 0.7~1.0mL のとき、大きな転化率 (5h) を与えた。それに対して基質が 0.5mL 以下と少ない場合は、還流して戻る基質量が少ないため反応初速度は大きいのにおよそ 2h で頭打ち状態となり、他方 1.0mL より多いと懸濁状態になって、活性はかえって低くなることがわかった(図 7)。炭素担持触媒が液膜状態にあるときは、基質は密度の

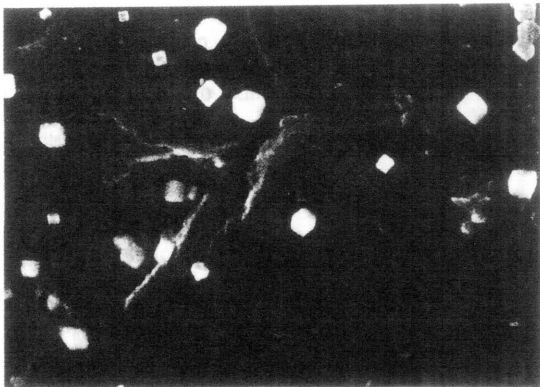
高い液体で供給され、触媒顆粒は過熱 (スーパーヒート) されて、活性サイト温度 (反応温度) が基質沸点よりも高くなる。液膜状態で一般に反応速度定数 k は大きくなり、活性化エネルギーの大きい吸熱反応で特に有利に進行するのは、そのためと考えられる [10]。

さらに触媒層温度が基質沸点よりも高い液膜条件は、触媒表面と溶液間の温度勾配と沸騰に伴うスト

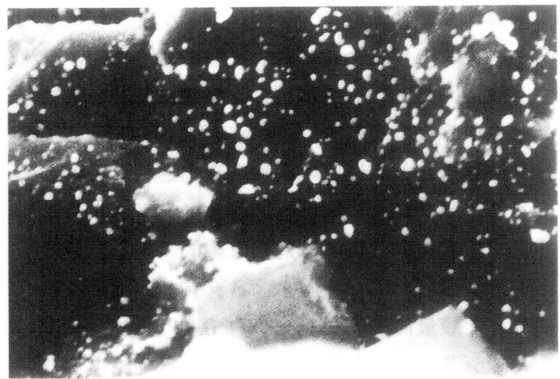


前駆体：□ 酢酸銅 (5wt%)、△ 酢酸銅 (18wt%)、○ 塩化銅 (5wt%)
 反応条件：200°C加熱、5 °C冷却、基質液量 0.9 ml

図5 炭素担持 Cu 触媒メタノール分解活性の調整前駆体依存性



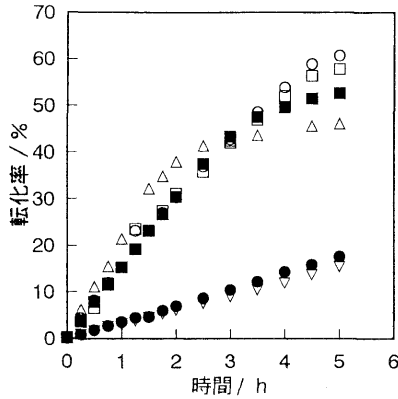
塩化銅前駆体



酢酸銅前駆体

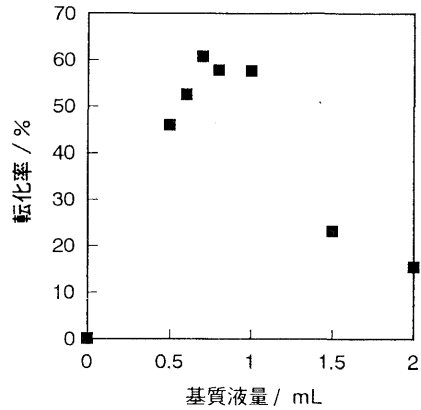
日立 S-5000 : 倍率 30,000 倍

図6 前駆体の違いによる炭素担持銅触媒金属粒状への影響



メタノール基質量：△ 0.5 ml ■ 0.6 ml ○ 0.7 ml
□ 0.8 ml ● 1.5 ml ▽ 2.0 ml
触媒：Pd-Ru/C 1.0 g
反応条件：外部加熱 200 °C、5 °C 冷却

図 7 触媒量/基質量比が炭素担持 Pd-Ru 複合触媒のメタノール分解活性に及ぼす影響

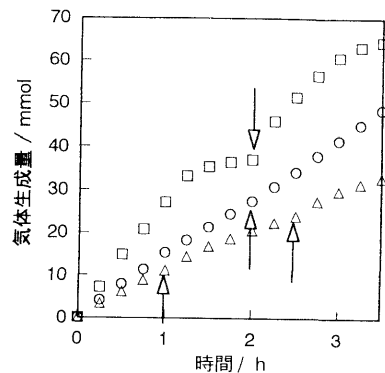


反応条件：200 °C 加熱、5 °C 冷却、5 h 反応
触媒：炭素担持 Pd-Ru 複合金属触媒 1.0 g、
金属モル比 Pd:Ru = 1:1 金属担持率 10 wt-metal %

図 8 炭素担持 Pd-Ru 複合触媒にみられるメタノール分解転化率と触媒/基質量比の関係

リップング効果により活性サイトからの吸着種脱離を促進する。液膜状態をもたらすこのような利点はすでに、2-プロパノール[11]・デカリン[12]・シクロヘキサン[13]脱水素反応について確かめられており、メタノールも同様であった。ただ生成物が全て気体となる分解反応においては、図 8 にみるように、基質量/触媒量比 0.7~1.0 mL/g の範囲で転化率 (5 h) に大差がなかった。このようにメタノールは他の基質に比べ触媒量/基質量比依存性が小さく、反応器内の液量変化に鈍感で、回分法反応器でも十分に高い転化率を得ることが出来る。

沸騰還流条件下、メタノール分解反応が転化率約 60% で頭打ちになったのは、反応の進行に伴い還流する液相メタノールが不足し、触媒に基質が供給されなくなるためである。分解反応生成物の H₂ と CO は反応進行とともに反応系外へ放出され、触媒上に戻ることはない。分解反応速度はメタノールに対し零次で、転化率は時間に対し直線的である。分解反応速度が頭打ちになると、メタノール残量は初めに加えた液量に関係なく一律約 0.34 mL であった。そこでシリンジ針を使い間欠的に基質補給する方法で確かめたところ、反応速度は定常的に維持された (図 9)。触媒活性サイトに吸着するメタノールは、気体供給より液体供給の方がはるかに多いので、液膜状態を維持すれば常に高い転化率を保つことができる。



触媒：Pd-Ru/C (モル比 1:8、金属担持率 10 wt%) 1.0 g
反応条件：200 °C 加熱、5 °C 冷却、メタノール補給 (△)
基質メタノール添加量：□ 0.8 mL + 0.46 mL (2h)
○ 1.0 mL + 0.66 mL (2h)
△ 0.5 mL + 0.16 mL (1h) + (2.5h)

図 9 沸騰還流条件下のメタノール分解触媒反応に及ぼす間欠的基質補給の影響

3-3. メタノール分解によるエンジン燃費向上

昨今、乗用車の駆動技術は、直噴方式など燃焼方法を工夫したガソリンエンジンと減速時の動力回収を含め二次電池とのハイブリッド化という方向にある。メタノール燃料に関しては、車上で水と反応させて水素に変え燃料電池に利用する、燃費・排ガス対策が主流にあると思われる。

1970 年代の 2 回にわたる石油危機を経た 1980 年

代はじめ、自動車燃料は石油系からの代替が真剣に検討され、欧州ではメタノールをガソリンに添加するブレンド法が目された。日本ではメタノールをそのまま内燃機関に供給し燃焼させるニート法と、あらかじめ分解させてから供給するケミカルターボ法に期待が集まり[14]、特に吸熱的なメタノール分解反応を燃費向上にあてる後者[15]は、固気相不均一系触媒反応をよく機能させ、かつ煤の生成を避ける狙いから、燃焼反応を併用しつつ触媒温度を比較的高く保つ方式[16]などが研究された。固体触媒によるメタノールの分解は、最近では250℃で充分進行可能と報告されている[17]。

メタノール分解ガスエンジンの構造は高出力駆動のため液相メタノールの噴射機能を一部残しつつ、メタノールの蒸発熱と分解反応熱をエンジン排熱でまかなうよう、蒸発部を経て反応部に至る、直列配置が採用されている[18]。

前節に述べた沸騰液膜型反応方式は、200℃の排熱でメタノール分解を効率よく進行させるので、新たな可能性として検討に値すると思われる。

4. まとめ

本研究の結果は次のようにまとめられる。

- 1) 200℃以上の排熱をメタノール分解反応に使いエンジン内燃焼熱の向上をはかるには、炭素担持金属触媒を液膜状態に置くことが肝要である。活性サイト温度は懸濁状態よりも高く、しかも基質密度の高い液相を連続供給するため、高活性が定常的に維持されるからである。
- 2) 沸騰還流・液膜状態で使うなら、粒径の小さいPd-Ru複合金属(Ru/Pd モル比 = 8)またはCu微粒子(前駆体：酢酸銅)がメタノール分解反応により成績を与えた。金属表面積ならびに表面複合組成を制御し、炭素担体の役割をよく発揮させることが、触媒調製上、最も重要な課題である。
- 3) 200℃以上のエンジン排熱をできるだけ効率よくメタノール分解に充当するため、貯槽の室温メタノールを過熱触媒層に直接液滴供給する、沸騰液膜型炭素担持金属触媒反応方式を提案した。

参考文献

- 1] 神谷佳男, 高橋洋一, 吉田邦夫, エネルギーの化学, 大日本図書(1988), 224~228頁.
- 2] 岩井信夫, 水素エネルギーシステム, 24, 62(1999).
- 3] A. Kuever, W. Vielstich, J. Power Sources, 74, 211(1998).
- 4] Y. Yatabe, H. Ogino, Y. Saito, Proc. 5th Korea-Japan Joint Sympo. '99 on Hydrogen Energy, 381(1999).
- 5] 浅野真太郎, 斉藤泰和, 触媒, 41, 465(1999).
- 6] N. Meng, T. Yamakawa, S. Shinoda, React. Kinet. Catal. Lett., 58, 341(1996).
- 7] R. Shiozaki, T. Hayakawa, Y. Liu, T. Ishii, M. Kumagai, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Itoh, T. Shishido, K. Takehira, Catal. Lett., 58, 131-140(1999).
- 8] Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, Appl. Catal. A:General, 171, 123(1998).
- 9] 久保野隆志, 村上英之, 坂口麻美子, 斉藤泰和, 触媒, 40, 404(1998).
- 10] 斉藤泰和, 表面, 33, 1(1995); エネルギー・資源, 19, 419(1998).
- 11] 永井直宏, 斉藤泰和, 水素エネルギーシステム, 23, 3(1998).
- 12] 程島真哉, 斉藤泰和, 水素エネルギーシステム, 24, 13(1999).
- 13] N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1997).
- 14] 是松孝治, 化学と工業, 39, 921(1986).
- 15] 広田寿男, 増田剛司, 星野泰成, 燃料協会誌, 65, 1034(1986).
- 16] E. Kikuchi, Y. Kuitomo, Y. Morita, J. Japan Petrol. Inst., 23, 328(1980).
- 17] Y. Matsumura, K. Kagawa, Y. Usami, M. Kawazoe, H. Sakurai, M. Haruta, Chem. Commun., 657(1997).
- 18] 中沢貞春, 町田征義, 広田寿男, 日産技報, 15, 19(1979).