

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

低温水性ガスシフト触媒

低温水性ガスシフト ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) は、天然ガスやナフサの水蒸気改質において副生する CO 濃度を低減するための反応であり、大型プラントにおいては Cu-Zn-Al 系触媒が用いられている。近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のための水素製造に関する研究開発が盛んであるが、各種炭化水素の水蒸気改質の後工程の低温水性ガスシフトに Cu-Zn-Al 系触媒を用いると、電力の需要に合わせた起動停止 (DSS) 運転による温度履歴および停止時のスチームなどの酸化雰囲気によって Cu と ZnO のシタリングが促進され、触媒性能の低下が避けられない。このために、Cu-Zn-Al 系触媒の改良が急がれているが、最近、出光興産の研究グループは、定置用燃料電池に用いる水蒸気改質による水素製造のための低温水性ガスシフト用 Cu-Zn-Al 系触媒の調製法に工夫を施すことによって、耐久性にすぐれた触媒を開発している^{1),2)}。

触媒は、NaOH を沈殿剤として、共沈法によって Cu, Zn, Al の硝酸塩水溶液から調製され、共沈時の pH と Cu, Zn, Al の組成について検討が加えられた。低 pH の沈殿では Cu 分散度の高い触媒が得られなかったが、pH 9 以上の沈殿では Cu 分散度の高い触媒が得られた。XRD プロファイルから、この触媒の前駆体は微粒子の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Spertinite) であり、 NaCO_3 などの沈殿剤で得られる前駆体とは構造が異なっていた。また、焼成後では、CuO のピークが認められるが、ZnO のピークは存在せず、 ZnAl_2O_4 のブロードなピークが認められ、10 nm 程度の CuO 粒子と 3 nm 程度の微細な ZnAl_2O_4 スピネル粒子から構成されている

ことが明らかになった。

市販触媒と開発触媒を用いて、連続運転、スチーム雰囲気 (水が触媒上に凝縮しない) および水凝縮 (水が触媒上に凝縮) の条件で DSS 運転を行なって耐久性の評価を行なったところ、市販触媒は、連続運転では安定した性能を示すものの、スチーム条件 (DSS 950 回) と水凝縮条件 (DSS 500 回) による DSS 運転で触媒活性が大きく劣化した。一方、開発触媒は、連続運転で安定した性能を示し、またスチーム条件 (DSS 1400 回) と水凝縮条件 (DSS 500 回) の DSS 運転のいずれにおいても、きわめて高い耐久性能を示した。

還元状態では、市販触媒は Zn が ZnO 構造をとり、水凝縮 DSS 評価後に ZnO 結晶子径が大きく成長するが、開発触媒は Zn が Al と ZnAl_2O_4 スピネル構造をとり、水凝縮 DSS 評価後に ZnAl_2O_4 結晶子径がほとんど変化していないことから、Zn 構造の安定性の違いが高い耐久性を示す要因であると推論している。

従来、Cu-Zn-Al 系触媒は、メタノール合成およびメタノールの水蒸気改質に汎用されており、通常は沈殿剤として弱アルカリの NaCO_3 が用いられる。沈殿剤として強アルカリである NaOH の使用による ZnAl_2O_4 スピネルの生成が、耐久性にすぐれた触媒をもたらしたと考えられ、触媒調製の観点から興味深い結果である。

- 1) 高津ら, 第 104 回触媒討論会 A, 2P34(2009).
- 2) 梅木ら, 第 17 回燃料電池シンポジウム, B18(2010).

(五十嵐 哲 : igarashi@cc.kogakuin.ac.jp)