

ヘキサアルミネート触媒を用いたメタン燃焼の速度過程

町田, 正人
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

関澤, 好史
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江口, 浩一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17257>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (1), pp. 1-7, 1992-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

ヘキサアルミネート触媒を用いたメタン燃焼の速度過程

町田 正人*・関澤 好史**・江口 浩一*

荒井 弘通*

(平成4年2月29日 受理)

Kinetic Processes of Methane Combustion over Hexaaluminate Catalysts

Masato MACHIDA, Koshi SEKIZAWA, Koichi EGUCHI
and Hiromichi ARAI

Kinetic analysis by direct curve fitting was performed on catalytic combustion of methane over Mn-substituted hexaaluminates. The analysis provided useful information in understanding the complicated interaction among the surface catalyzed reaction, the mass transfer process, and the gas phase reaction. The large surface area catalyst is effective in promoting the combustion reaction under the limitation of mass transfer. At higher temperatures, strong interaction between surface catalyzed and gas phase reactions takes place because the thermal formation of radical species, which are necessary for the initiation of gas phase reactions, is suppressed by the surface catalyzed oxidation.

1. 緒 言

窒素酸化物の発生量を効果的に低減する燃焼法として触媒燃焼が注目されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。触媒燃焼とは固体酸化触媒を燃焼器内に装備し、触媒表面反応と気相反応の併発によって希薄燃焼を行う方法でガスタービン、ボイラおよびジェットエンジンへの応用が試みられている。触媒燃焼では触媒前部において触媒表面反応が開始し、触媒層後部へ向かうに従い、反応の進行とともに気相温度が上昇する。触媒層内の反応温度が断熱火炎温度に達すると気相燃焼反応が併発する。触媒表面反応が熱供給源となるために希薄な燃料濃度においても気相燃料が安定化され、火炎燃焼に比べて燃焼温度は低く(1300℃以下)抑えられる。この結果、触媒燃焼では、熱反応による窒素酸化物はほとんど発生しない。その上、希薄燃焼による二酸化炭素発生量の低減および燃焼効率の向上が期待でき、次世代の高効率無公害燃焼技術として有望である。

ガスタービンなど高負荷燃焼器への応用を目的とし

た触媒燃焼は、従来の触媒反応に比べるとはるかに高温かつ高流速の条件で行われる。このため、耐熱性触媒材料の開発と複雑な反応機構に対応した燃焼制御法の確立が早急の研究課題となっている。われわれはすでにヘキサアルミネート系化合物が1300℃以上の高温下においても焼結せず、大きい反応表面積が維持することに着目し、高い触媒活性と耐熱性を有する燃焼触媒を開発し、実用条件下における性能評価を進めている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

触媒燃焼の実用化する上でのもう一つの課題は反応機構の解明にある。触媒燃焼では異種の反応機構が複雑な相互作用を及ぼし合う¹⁾²⁾。特に、高温になるほど触媒表面反応以外に物質移動過程や気相反応が強く関与するため、触媒燃焼の制御や燃焼触媒の設計においてはこれらの相互作用に関する知見が必要不可欠である。本研究ではヘキサアルミネート系触媒を用いたメタンの燃焼反応を行い、速度論的解析によって表面反応、ガス境界拡散および気相反応の寄与を評価するとともに、高温触媒燃焼反応と触媒特性の関係について基礎的な知見を得ることを目的とした。

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻博士課程

2. 実験

2.1 メタンの触媒燃焼反応

ヘキサアルミニート触媒, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (以下, SLMA) および $\text{BaMn}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19}$ (以下, BMA- x) はいずれも既報⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾に従って調製したアルコキシド加水分解物を空气中, 1300°Cで焼成して得た. 得られたヘキサアルミニート粉末を10~20 meshに加压成形後, 石英製反応管(内径15 mm)に充填した. SLMAを用いた反応では触媒層の全体積を一定に保つように, SLMAと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10~20 mesh, 表面積2 m²/g)とを混合した. また, 活性成分のMnを種々の濃度で含む試料BMA- x による触媒燃焼反応を行い, 反応温度およびガス流速が反応速度に及ぼす影響を調べた. 反応は常圧流通反応装置を用い, メタン1vol%, 空気99vol%, 空間速度48000~196000 h⁻¹の条件で行なった. 生成ガスはガスクロマトグラフィーを用いて分析した.

2.2 反応モデルおよび解析法

Fig. 1に示すように触媒燃焼の全速度は一般的に触媒表面反応, 物質移動過程および気相反応によって律速される. 全反応速度は低温では触媒表面反応によって支配されるが(領域a), 反応温度の上昇とともに境膜拡散律速へ移行し(領域b), さらに高温では触媒表面反応と気相均一反応が併発する(領域c). 各温度における全反応速度(r)は表面反応と気相反応の速度の和と仮定し, 表面反応速度は表面反応自身も

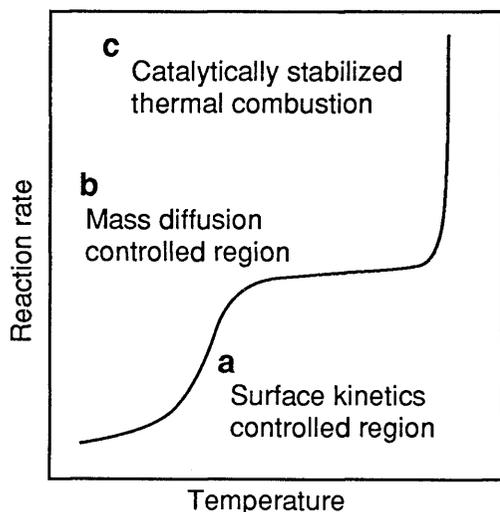


Fig. 1 Kinetic processes in catalytic combustion.

しくは境膜拡散過程によって律速される一次式(1)式)に近似して表わした.

$$r = k \cdot p$$

$$= r_s + r_h = \{k_s \cdot k_g \cdot S / (k_g \cdot S + k_s) + k_h\} p \quad (1)$$

- p : メタンの気相での分圧
- r_s : 表面反応の速度 (mol/g-cat s)
- r_h : 気相反応の速度 (mol/g-cat s)
- S : 触媒外表面積 (cm²/g)
- k : 全反応速度定数 (mol/g-cat s)
- k_s : 表面反応速度定数 (mol/g-cat s)
- k_g : ガス境膜物質移動係数 (mol/g-cat s cm²)
- k_h : 気相反応速度定数 (mol/g-cat s)

表面反応および気相反応の速度定数は(2), (3)式で表される. ここで反応の活性化エネルギー E_s , E_h はSLMAのみおよび $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみを触媒層に充填した場合のメタン燃焼反応を行い, 転化率10%未満に相当する温度領域におけるメタンの燃焼速度の Arrhenius プロットより算出した.

$$k_s = A_s \cdot \exp(-E_s/RT) \quad E_s = 33 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

$$k_h = A_h \cdot \exp(-E_h/RT) \quad E_h = 92 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

ガス境膜拡散係数 k_g は(4)式に示すガス流体の性質との関係から求められる⁹⁾.

$$k_g \cdot p \cdot (\mu / \rho \cdot D)^{2/3} / G_M = 0.84 (d_p \cdot G / \mu)^{-0.51} \quad (4)$$

- p : 全圧 (atm), μ : 流体粘度 (g/s cm),
- ρ : 流体の比重 (g/cm³), D : 分子拡散係数,
- G_M : 流体のモル質量速度 (mol/s cm²),
- d_p : 触媒粒径 (cm), G : 流体の質量速度 (g/s cm)

なお分子拡散係数は Gilliland の式⁹⁾を用いて算出した. メタン触媒燃焼測定結果の解析は触媒表面反応および気相反応の頻度因子 A_s , A_h および触媒外部表面積 S を変数パラメータとして行った. Gauss-Newton 法を用いて(1)式を実験結果にフィッティングし, 各パラメータを決定した. 解析結果をもとに Fig. 1 に示す

3つの反応速度過程の全反応速度に対する寄与を反応温度の関数として算出した。

3. 結果および考察

3.1 ヘキサアルミネートを用いたメタン触媒 燃焼反応の特徴

SLMA と α -Al₂O₃ を種々の体積比で混合した触媒層を用いてメタンの触媒燃焼を行ない、見かけ上、触媒活性と触媒表面積を変化させた場合の触媒燃焼に及ぼす影響を調べた (Fig. 2)。SLMA 80vol%, α -Al₂O₃ 20vol% を混合した触媒層の場合、燃焼反応は500℃以下から開始し、メタン転化率は温度の上昇とともに増加するが、高転化率領域ではプラトー的になる傾向にある。このプラトーの領域は触媒層を占める SLMA の比率が減少するにしたがって低転化率側に移行し、より高温側で転化率が急激に上昇する。このため、100% 近くの転化率で見かけ上、触媒活性の序列が低転化率領域の序列とは逆転する現象が現れた。プラトーの領域の現れる位置は反応ガス流速の増加、もしくは触媒表面積の減少ともない低転化率側にシフトするため、物質移動律速 (Fig. 1 の領域 b) に起因すると考えられる。本実験で用いたヘキサアルミネート触媒では複雑な細孔形状が無視でき、また反応条件が高流速でかつ背圧が低いため、ガス境膜における拡散過程による影響が大きいと考えられる。800℃以上

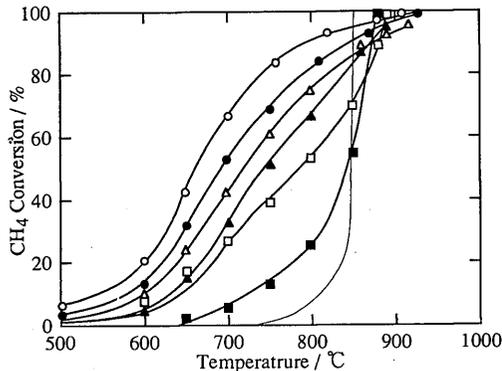


Fig. 2 Catalytic combustion of methane over SLMA/ α -Al₂O₃ mixtures. Volume fraction in a catalyst bed is as follows.

— SLMA 0vol%, ■ SLMA 6vol%,
□ SLMA 17vol%, ▲ SLMA 23vol%,
△ SLMA 35vol%, ● SLMA 50vol%,
○ SLMA 80vol%

Reaction condition: CH₄ 1vol%, air 99vol%,
Space velocity = 48000 h⁻¹.

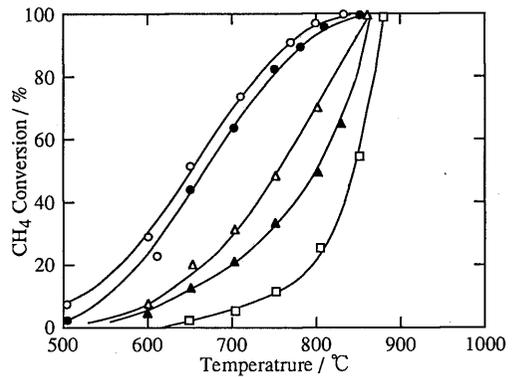


Fig. 3 Catalytic combustion of methane over SLMA/ α -Al₂O₃ mixtures at various space velocities.
○ 4800 h⁻¹, ● 9600 h⁻¹, △ 19200 h⁻¹,
▲ 48000 h⁻¹, □ 96000 h⁻¹
Composition of a catalyst bed: SLMA 6vol%,
 α -Al₂O₃ 94vol%
Reaction condition: CH₄ 1vol%, air 99vol%.

おける転化率の急激な上昇は α -Al₂O₃ のみを反応管に充填した無触媒状態に特徴的に認められるため、気相反応に起因するものと推定される (Fig. 1 の領域 c)。

Fig. 3 は SLMA 6vol%, α -Al₂O₃ 94vol% を混合した触媒層に種々の空間速度で反応ガスを供給した場合の反応結果である。空間速度が小さい場合、燃焼反応は500℃以下から開始し、100% 近くの転化率でプラトー的挙動を示した。空間速度が大きくなるにつれてプラトー的領域は低転化率側にシフトし、800℃以上において転化率の急激な上昇が現れた。以上の結果は Fig. 2 に示した触媒層における SLMA の比率の効果と類似している。Fig. 2, 3 で示したメタン触媒燃焼の生成物は CO₂ および H₂O であるが、 α -Al₂O₃ のみの場合のようにメタン転化率が急激に上昇する反応では例外的に生成ガス中に CO や H₂ が多く含まれていることが確認された。

3.2 メタン燃焼反応の速度解析

Fig. 1 に示した a ~ c の3つの速度過程をもとに (1)式を用いてメタンの触媒燃焼速度の温度依存性を解析した (Fig. 4 ~ 6)。全反応速度定数 k を (1)式に従って、 k_s , $k_g S$ および k_h に分離して示し、それぞれ表面反応速度、ガス境膜拡散速度、および気相反応速度の寄与を評価した。SLMA 80vol%, α -Al₂O₃ 20vol% の場合 (Fig. 4)、測定した温度域においては表面反応が支配的であり、気相反応は950℃以下では

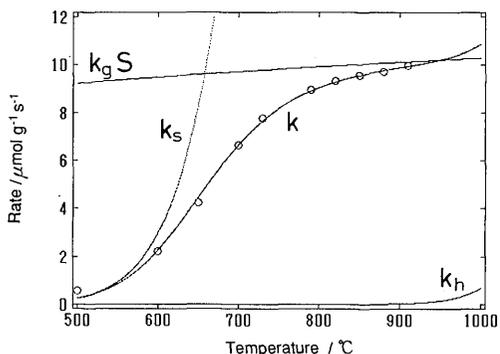


Fig. 4 Kinetic analysis of methane combustion over mixtures of SLMA (80vol%) and α -Al₂O₃ (20vol%).
 ○ Experimental value, Reaction condition: CH₄ 1vol%, air 99vol%, Space velocity = 48000 h⁻¹.
 $S = 4.86 \text{ cm}^2/\text{g}$
 $A_s = 5.42 \times 10^4 \text{ mol/g sec}$
 $A_h = 4.19 \times 10^{11} \text{ mol/g sec}$

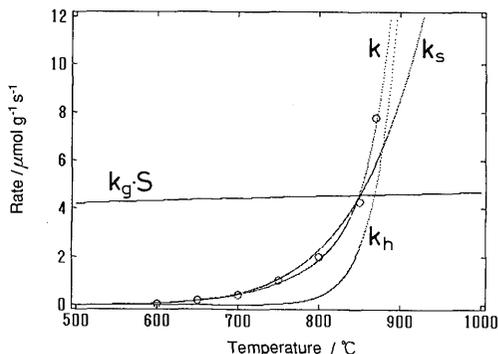


Fig. 6 Kinetic analysis of methane combustion over mixtures of SLMA (6vol%) and α -Al₂O₃ (94vol%).
 ○ Experimental value, Reaction condition: CH₄ 1vol%, air 99vol%, Space velocity = 48000 h⁻¹.
 $S = 2.21 \text{ cm}^2/\text{g}$
 $A_s = 1.20 \times 10^3 \text{ mol/g sec}$
 $A_h = 1.92 \times 10^{14} \text{ mol/g sec}$

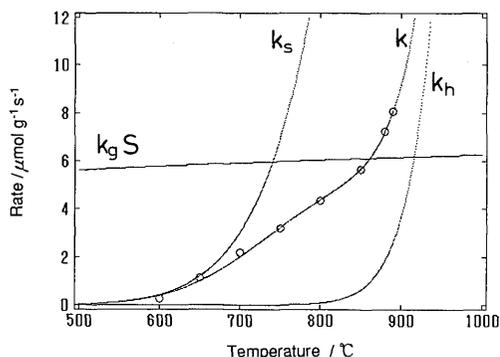


Fig. 5 Kinetic analysis of methane combustion over mixtures of SLMA (17vol%) and α -Al₂O₃ (83vol%).
 ○ Experimental value, Reaction condition: CH₄ 1vol%, air 99vol%, Space velocity = 48000 h⁻¹.
 $S = 2.96 \text{ cm}^2/\text{g}$
 $A_s = 7.80 \times 10^3 \text{ mol/g sec}$
 $A_h = 5.07 \times 10^{13} \text{ mol/g sec}$

ほとんど寄与していないことが分かる。しかし、高転化率域では $k_g \cdot S$ が k_s に比べて小さく、ガス境膜拡散過程が律速過程となるため、高転化率領域での燃焼反応速度はプラト-的になる。これは(4)式における分子拡散係数、 D の温度依存性が小さく、ガス境膜

拡散速度は温度によってほとんど影響されないためである。

SLMA 17vol%, α -Al₂O₃ 83vol% の場合には境膜拡散速度の低下によってプラト-的領域はさらに低転化率側へと移行した (Fig. 5)。触媒層における SLMA の比率の低下は触媒反応の有効表面積の低下につながるため、見かけ上触媒外表面積 S の低下を引き起こす。SLMA 80vol% の場合に比べると気相反応 (k_h) の開始温度が800°C付近にまで低下しており、この温度以上で反応速度は著しく上昇する。この結果、見かけの反応速度は表面反応の開始後に温度上昇とともに速やかに増加した後、ガス境膜拡散律速に起因するプラト-的領域を経て、気相燃焼の開始とともに再び急激に増加し、完全転化率に至る。以上のように、SLMA 17vol% における反応速度の温度依存性は触媒表面反応、物質移動律速過程および気相反応の3種の律速過程の寄与を最も明確に示したものとなった。

SLMA 6vol%, α -Al₂O₃ 94vol% では S はさらに小さくなるため、ガス境膜拡散速度も低下するが、それに加えて触媒層の活性は極めて低く、表面反応 (k_s) の寄与が少ないためにプラト-的領域は明確には現れない (Fig. 6)。その反面、気相反応 (k_h) の開始温度は SLMA 17vol% の場合に比べてさらに低温側 (約750°C) に移行し、測定温度領域の全反応速度におけ

る k_h の寄与が非常に大きくなっている。以上の結果から、メタン触媒燃焼において現れる触媒表面反応、ガス境膜拡散律速および気相反応の寄与は触媒活性と外表面積によって著しく異なることが明らかとなった。

3.3 触媒表面反応と気相反応の相互作用

Fig. 4~6 の解析結果をもとに気相反応と触媒表面反応の開始温度の関係を Fig. 7 に示す。ここで $H_{10\%}$ および $S_{10\%}$ はそれぞれ気相反応および触媒表面反応の寄与が完全転化率の10%に達する温度を示す。注目すべきことに表面反応の開始温度が低くなるほど、すなわち触媒活性が高くなるほど気相反応の開始温度は高くなる。この結果から、触媒燃焼において触媒表面反応と気相反応は独立な過程ではなく、互いに相互作用を及ぼし合うことが推定される。メタンの触媒燃焼において気相反応はメタン分子と OH あるいは H ラジカルとの反応 ($\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$) によって生じたラジカル種が連鎖反応を開始することによって進行する¹⁰⁾。気相反応が顕著に認められる系において検出された CO や H_2 はこの連鎖反応の中間生成物であると考えられる。

気相反応の開始はメタン/空気比と反応温度に強く依存する^{9), 11)}。ラジカルの生成はまず固体表面で起こるが、表面の触媒活性に大きく依存する。高い触媒活性を有する固体表面の近傍では表面反応による消費に

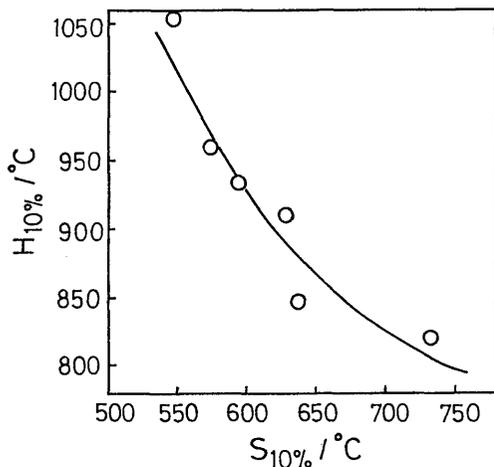


Fig. 7 Relation between the surface catalyzed reaction and the gas phase reaction. $S_{10\%}$ and $H_{10\%}$ show temperatures at which the surface catalyzed reaction and the gas phase reaction reaches 10% of complete conversion of CH_4 .

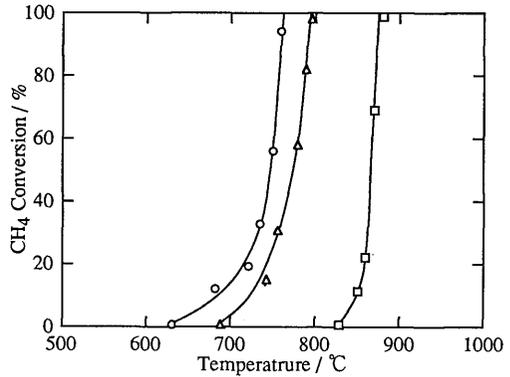


Fig. 8 Catalytic combustion of methane over alumina with different specific surface areas. \circ $158 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, \triangle $144 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, \square $0.9 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Reaction condition: CH_4 1vol%, air 99vol%, Space velocity = 48000 h^{-1}

ともなってメタン濃度は低くなるため、ラジカル生成および気相反応は起こりにくい。これに対して、活性の低い固体表面では高温まで高いメタン濃度が維持され、ラジカルの生成に有利となる。このため、高活性の触媒では低活性の触媒に比べて気相反応はより高温で認められる。以上のように触媒表面反応はラジカル生成を抑制する働きを有し、気相反応の開始を遅らせることが明らかとなった。

次に触媒活性の低い固体の表面積と気相反応の開始温度との関係について検討した。1000°C以上の高温で焼成することにより約 $1 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ の間で表面積を制御したアルミナを反応管に充填し、同じ空間速度条件でメタン燃焼反応を測定した (Fig. 8)。燃焼反応はアルミナの表面積が大きいほど低温で開始し、反応温度の上昇によって直ちに転化率100%に達している。この場合、アルミナの触媒活性は低いために、反応はアルミナ表面で開始する気相反応によって開始する。固体表面積が大きいほど上述のラジカル- CH_4 間の反応は多く進行するため、気相反応が低温で開始すると推定される。

3.4 境膜拡散速度に及ぼす触媒表面積の効果

Fig. 3 の解析結果から明らかなように触媒層における SLMA の比率の減少は境膜拡散速度の低下をもたらしている。境膜拡散速度の低下はガス流速一定の条件下では触媒外表面積 S の低下に起因している。Fig. 9 に触媒層の反応表面積 (BET 表面積) と反応速度

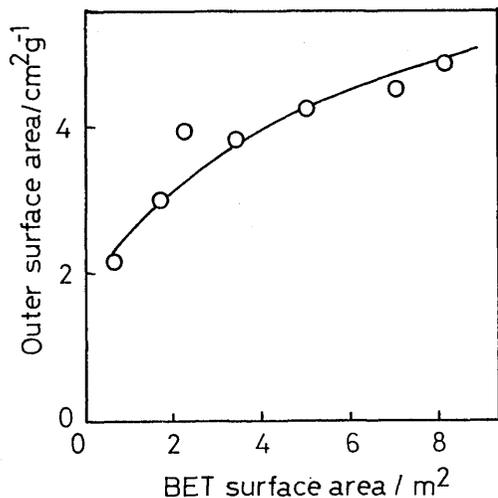


Fig. 9 Relation between BET surface area and outer surface area of combustion catalysts.

解析の結果得られた触媒外表面積との関係を示す。外部表面積は反応表面積に対応して増加しており、細孔内拡散などの複雑な物質移動過程が無視できる場合は、触媒の BET 表面積を大きくすることによって境界拡散速度を向上させることが可能である。

触媒燃焼においてはまず触媒表面反応にともなう発熱によって触媒層を十分加熱し、気相反応を開始させることが望まれる。しかしながら、ハニカム触媒などの燃焼触媒の場合、表面反応は境界拡散の影響を受けやすい。境界拡散律速状態にある反応の転化率を向上させるには触媒表面積を高く保つことが重要となるといえる。

3.5 触媒燃焼特性に与えるガス流速の効果

Fig. 3 で示したように触媒層に供給する反応ガスの空間速度を増加させた場合、メタン転化率の温度依存から予想される触媒表面反応、ガス境界拡散および気相反応の寄与は顕著に変化する。すなわち、低い空間速度においては触媒表面反応の寄与が大きく、高転化率領域でプラトー的領域も観測される。しかし、高い空間速度では表面反応の寄与は少なく、気相燃焼に起因するメタン転化率の急激な上昇が観測される。この結果は低活性触媒の場合と同様、高温まで触媒表面近傍のメタン濃度が高く保たれ、ラジカル生成に有利となることから理解できる。

Fig. 3 の結果では触媒層における SLMA の占める

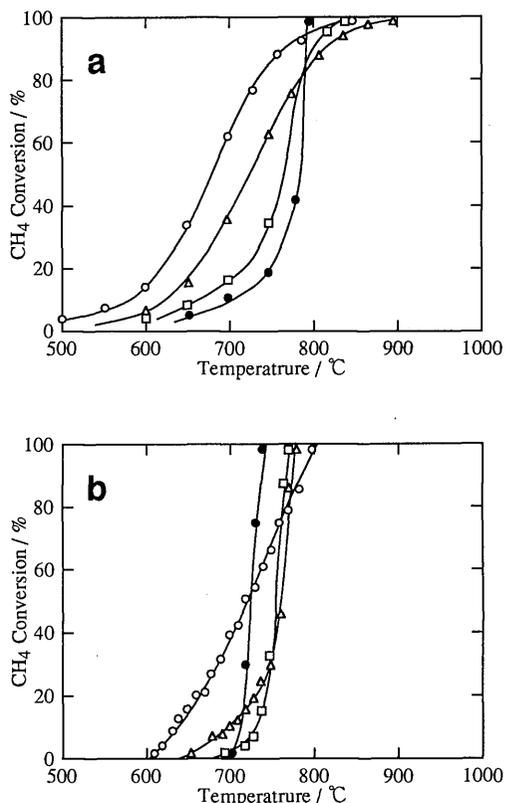


Fig. 10 Catalytic combustion of methane over $BaMn_xAl_{12-x}O_{19}$ (BMA- x) at different space velocities. a) 96000 h^{-1} , b) 192000 h^{-1}
 ● $x = 0$, □ $x = 0.2$, △ $x = 0.5$, ○ $x = 1.0$
 Reaction condition: CH_4 1vol%, air 99vol%,

比率を変えることによって触媒活性と同時に触媒表面積も変化してしまう。そこで物質移動過程の影響を除くために触媒試料として触媒表面積が等しく、活性が異なる BMA- x ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0$) を調製し、メタン触媒燃焼に用いた。Fig. 10 に空間速度 9.6×10^3 および $19.6 \times 10^3\text{ h}^{-1}$ の条件におけるメタン転化率の温度依存性を示す。 x が大きいほど触媒活性は高いために反応は低温から開始する。一方、前述のように触媒活性が低い (x が小さい) ほど気相反応は低温で始まり、直ちに反応率 100% に達するため、高転化率領域では活性序列が逆転した。また、高流速条件になるほど反応開始から完結に至るまでの温度領域が狭くなり、触媒活性の違いが顕著でなくなる。同一の触媒を用いた場合でも高流速条件下ほど、触媒燃焼におけ

る気相反応の寄与が大きくなることが推定される。

5. 結 論

ヘキサアルミニート触媒を用いたメタンの触媒燃焼速度の解析によって、触媒物性や反応条件と全反応速度に占める触媒表面反応、ガス境膜拡散および気相反応の寄与について検討した。触媒表面の酸化活性が低いほど、あるいは空間速度が大きいほど、気相反応の開始温度が低くなった。気相反応の開始温度は触媒表面近傍でのメタン濃度と温度に影響される。一方、表面反応律速状態にあるメタン触媒燃焼では触媒表面積が低いほどガス境膜拡散速度が小さくなり、メタン転化率の温度依存性にプラトー的領域を生じた。また、触媒表面積の増加に伴って気相反応の開始温度は低下した。

参 考 文 献

- 1) R. Prasad, L. A. Kennedy and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 1 (1984).
- 2) L. D. Pfefferle and W. C. Pfefferle, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 219 (1987).
- 3) Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, 51 (1990).
- 4) 荒井弘通, 町田正人, *触媒*, **33**, 328 (1991).
- 5) M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, **103**, 385 (1987).
- 6) 町田正人, 川崎秀夫, 江口浩一, 荒井弘通, *日本化学会誌*, **1988**, 2010.
- 7) M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, **120**, 377 (1989).
- 8) M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, **123**, 477 (1990).
- 9) 鍵谷勤, *化学反応の速度論的研究法*, 化学同人, 1970, p. 466.
- 10) C. L. Westbrook, *Combust. Sci. Tech.*, **20**, 5 (1979).
- 11) R. W. Schefer, *Combust. and Flame*, **45**, 171 (1982).