

J208

微小なチャンネル壁に創製した Ru 系構造体触媒の CO 選択酸化反応特性

(静大工) (学) 高橋亮太・高田恭行・○(正) 福原長寿*

1. 緒言

先に我々は、微小な径をもつチューブ状チャンネルの内壁面上に無電解めっきによって Ru 系触媒成分を創出したマイクロチューブ状触媒を創製し、この触媒が CO の選択酸化反応 (Prox 反応) に対して比較的高活性で安定した触媒機能性を有することを見出した¹⁾。この触媒の Prox 反応特性を精査し、実用化に向けた知見を集積することで、小型燃料電池のための燃料改質装置用 CO 除去触媒になると考えられる。

本研究では、このチューブ状 Ru 系触媒の Prox 反応特性について、供給原料(CO, O₂)の濃度変化や改質反応後の模擬ガスを想定した共存ガス(CO₂, H₂O, H₂)の濃度変化などが及ぼす影響について調査した。

2. マイクロチューブ型 Ru 系触媒の調製と反応実験

マイクロチューブ状 Ru 系触媒は、Al 管 (JIS A1050, 内径 1mm, 長さ 150mm) を外径 10mm, 長さ 13mm のコイル状チャンネルを基材とし、前報¹⁾と同様の無電解めっき法で Ru 系触媒を内壁面上に析出したものである。調製手順は、塩酸水溶液による内壁面の活性化処理と、トリメチルアミンボランを還元剤とするルテニウムめっき (20°C, 2min), そしてめっき後の KOH aq. によるアルカリエッチング処理からなる。

調製したマイクロチューブ状 Ru 系触媒を水素で還元処理 (H₂: 10ml/min, 300°C, 60min) 後、酸化処理 (O₂: 10ml/min, 300°C, 20min) し、常圧流通式反応装置で Prox 反応特性を評価した。原料として改質後の流出ガスを模擬した混合ガスを想定し、その組成を CO: 1.0~5.0vol%, O₂: 1.0~5.0vol%, H₂: 37.5vol%, CO₂: 12.5~25.0vol%, H₂O: 25vol%, N₂: バランスとした。トータルの混合ガス供給量は 25~100ml/min とした。反応温度は 150~

300°C, 流出ガスは FID 型および TCD 型ガスクロマトグラフで分析し、転化率と生成物の選択率はいずれも炭素基準で算出した。

3. 結果と考察

図 1 に、原料混合ガスのトータル供給量に対するチューブ状 Ru 系触媒の Prox 活性変化を示した。図をみると、ガス供給量が増加することで CO 転化率は当然のことながら低下しているが、温度上昇とともにその低下が少ないことがわかる。ここで、本実験条件下でのチャンネル内の線速度は 25ml/min で約 0.53 m/s, 50ml/min で約 1.1 m/s, 100ml/min で約 2.1 m/s であった。なお、いずれの条件でも流出ガス中の水素残存量は 90% 以上であり、Prox 反応が優先的に進行していた。チャンネル長さは 150mm であり、短い接触時間であることを考慮すると、これらの結果は調製した Ru 系触媒が高い Prox 活性をもつことを示唆している。

図 2 に、ガス供給量 100ml/min において、原料 CO と O₂ 濃度を変化したときの Prox 反応特性の変化を示した。図から、O₂ 濃度を 2.5vol% で固定して CO 濃度を変化させた場合、1.0, 2.5vol% では 200~250°C で高い CO 転化を示しているが、量論比である 5.0vol% の場合は活性が大きく低下していることがわかる。そして、CO 濃度 5.0vol% でも O₂ 濃度を量論比以上の 5.0vol% とすることで Prox 活性が再び向上している。このことから、過剰な酸素の存在は、調製したマイクロチューブ状 Ru 系触媒の Prox 活性サイトの機能性発現に影響していることが考えられる。

【参考文献】 1) 高橋, 花澤, 福原, 化工第 41 回秋季大会, N107(2009).

【連絡先】 *Tel : 053-478-1171, Fax : 053-476-0095

e-mail : tfukuh@ipc.shizuoka.ac.jp

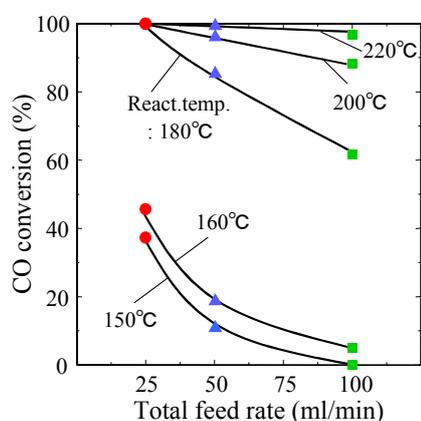


Fig.1 Relation of CO conversion over the Ru-based catalyst and total feed rate

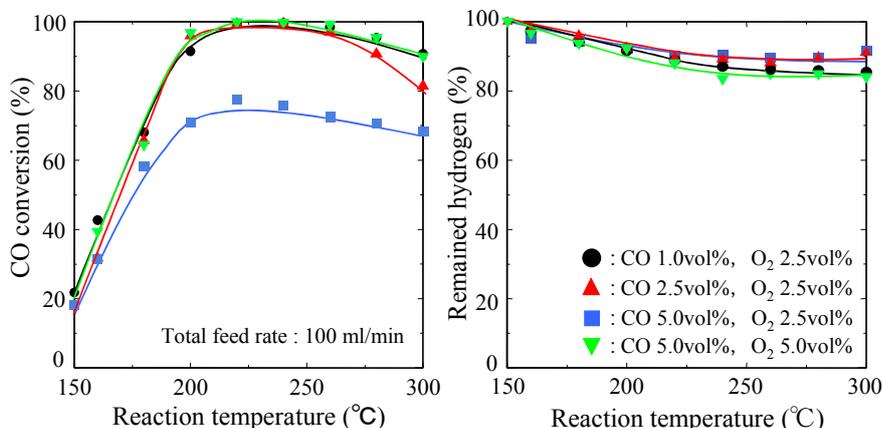


Fig.2 Effect of CO and O₂ concentrations on CO conversion over the Ru-based micro-tube type catalyst