

ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> を担体とする担持 Ni 触媒によるエタノールの水蒸気改質

橋本典嗣\*, 庄山昌志\*, 丸林良嗣\*\*

Steam Reforming of Ethanol with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Supported Ni Catalysts

Noritsugu HASHIMOTO, Masashi SHOYAMA and Ryoji MARUBAYASHI

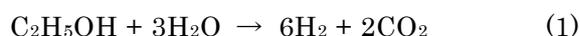
Steam reforming of ethanol is one of the most attractive processes to produce hydrogen. Ni catalysts are widely used in this process because of their high catalytic activity. In this study, Ni catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (ZTO) with different Ni content were prepared by a homogeneous nucleation method. In addition, the preparation by a impregnation method was also studied. Some characterizations and evaluation of H<sub>2</sub> yield for these catalysts were performed. As a result, the highest H<sub>2</sub> yield (72.9 %) was obtained with 13.9 % Ni/ZTO, which was prepared by a homogeneous nucleation method, at 600 °C of operating temperature. At lower operating temperature (400 °C), 8.9 % Ni/ZTO, which was prepared by a impregnation method, showed a higher H<sub>2</sub> yield than that of a homogeneous nucleation method, so that the low-temperature steam reforming of ethanol was expected.

Key words: Steam reforming, Ethanol, Ni catalyst, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> support, homogeneous nucleation method, impregnation method

## 1. はじめに

燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できることから、高効率の発電が期待できるデバイスである。また水素 (H<sub>2</sub>) を燃料として用いた場合、発電時には水 (H<sub>2</sub>O) しか発生せずクリーンなデバイスと言える。しかしながら、H<sub>2</sub> は天然にほとんど存在せず、何らかの方法で製造する必要がある。

エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) は運搬可能でバイオマスからも製造可能なアルコールであり、メタノールと比べその毒性は低い。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH からは次の水蒸気改質反応によって二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) とともに H<sub>2</sub> を得ることができる。



この式から明らかのように、この反応を進行さ

せるためには H<sub>2</sub>O が必要である。すなわち、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を水溶液で反応させることが可能であるため C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH の濃度を高める必要はない。また、この反応を効率よく進行させるためには触媒が必要であり、比較的安価で、C-C 結合を解離する能力に優れる Ni や Ni を含む合金を触媒として用いた研究が多く報告されている<sup>1-9)</sup>。また我々は、これまでに担体として ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> を用いることで、比較的低い改質温度において H<sub>2</sub> 収率が向上することを明らかにしてきた<sup>10)</sup>。

そこで本研究では、高い触媒活性を示す ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (ZTO) を担体とした Ni 担持量の異なる触媒を均一沈殿法で調製し、触媒活性の評価を行うことで Ni 担持量の最適化を図った。また、含浸法による触媒調製についても検討を行い、均一沈殿法で調製した触媒との比較を行った。

## 2. 実験方法

\* 窯業研究室

\*\* 窯業研究室伊賀分室

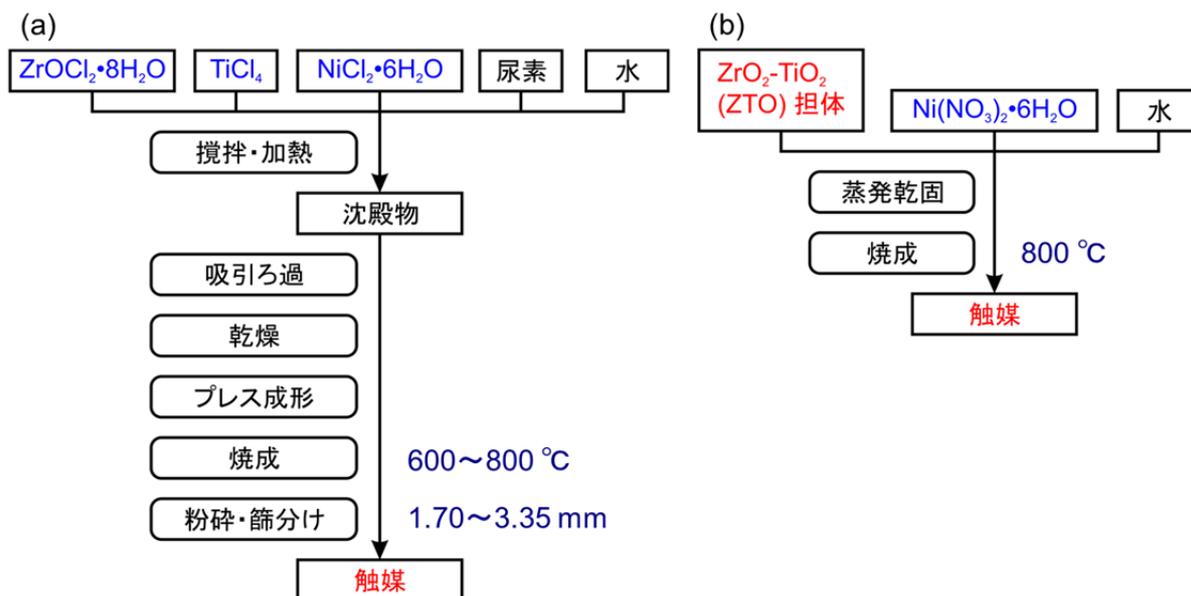


図1 (a)均一沈殿法および(b)含浸法による Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 触媒調製のプロセス

## 2. 1 触媒の調製

ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> を担体とする担持 Ni 触媒の調製を均一沈殿法および含浸法によって行った。調製プロセスを図1に示す。オキソ塩化ジルコニウム・六水和物 (ZrOCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 関東化学製), 塩化ニッケル・六水和物 (NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 関東化学製) を出発原料として, 尿素 ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, 関東化学製) とともに H<sub>2</sub>O に溶かした。この水溶液を攪拌しながら加熱することで (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO を熱分解し, 発生したアンモニアによって沈殿を生成させた。

得られた沈殿を吸引濾過, 水洗した後, 一晚, 乾燥器 (110 °C) にて乾燥させた。次に沈殿物をプレス成形することによってペレット状とし, 電気炉にて 800 °C の温度で焼成を行った。この際, 昇温速度を 200 °C/h とし, 所定の温度での保持時間を 30 min とした。また, 粉末 X 線回折法による分析に供するため, 一部の試料については 600 ~ 800 °C での焼成も行った。焼成物を粉碎後, 篩によって 1.70 ~ 3.35 mm に分級することで触媒とした。

比較のため含浸法によっても触媒の調製を行った。含浸法の場合, 均一沈殿法と同様の方法で調製した ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 担体を硝酸ニッケル (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 関東化学製) 水溶液に浸し, 水浴上で蒸発乾固を行い, その後, 電気炉によって 800 °C で焼成することで触媒とした。

## 2. 2 触媒の評価ガス量

得られた触媒について, X 線回折装置 (XRD, リガク製 RINT-2500) による相組成の分析, 蛍光 X 線分析装置 (XRF, リガク製 ZSX Primus II) による元素分析 (FP 法), 比表面積測定装置 (日本ベル製 BELSORP-mini II) による窒素 (N<sub>2</sub>) ガス吸着法を用いた比表面積の測定 (BET 法), およびフィールドエミッション型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製 JSM-7001F) による触媒表面の観察を行った。

触媒性能の評価に用いた実験装置は前報<sup>10)</sup>のとおりである。触媒 1 g を内径 7.54 mm, 長さ 400 mm のステンレス製反応管の中央に詰め, 反応管の残りの部分には直径 5 mm のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ボールを充填し, 触媒と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ボールの間に石英ウールを挟み管状電気炉に設置した。触媒は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH の水蒸気改質を行う前に, 600 °C, H<sub>2</sub> 流量 10 mL/min の条件で還元処理を 1 h 行った。原料として C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (関東化学製) 水溶液 (モル比 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O = 1 : 12) を用い, 送液ポンプによってキャリアガス (N<sub>2</sub>) とともに反応管に送り込んだ。この際, 反応管の温度を 400 ~ 600 °C, 送液速度 0.2 mL/min (キャリアガス流量 6.6 mL/min) とした。反応管を出た改質ガスを凝縮器によって冷却し, 未反応の原料を取り除いた。その後, 改質ガス中の成分濃度をガスクロマトグラフ (GC, 島津製作所製 GC-2014) によって分析した。この際, カラムとしてパックドカラム (信

和化工製 SHINCARBON ST), およびカラムにおけるキャリアガスとしてアルゴン, 検出器として熱伝導度検出器 (TCD) を用いた. また, 発生したガス流量をマスフローメータ (コフロック製 3810 DS II) で測定し  $H_2$  収率の計算に用いた.

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 調製した触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒について蛍光 X 線 (FP 法) による分析を行った結果, Ni 担持量は 4.7, 6.3, 8.0 および 13.9 % であった. また, 含浸法で調製した触媒の Ni 担持量は 8.9 % であった. 表 1 に調製した触媒について, 比表面積の測定結果を示す. 表中の試料名に記載のある数字は Ni の担持量であ

表 1 調製した触媒の比表面積

試料名	調製方法	比表面積 / $m^2g^{-1}$
ZTO	均一沈殿法	24.54
4.7 % Ni/ZTO	均一沈殿法	13.31
6.3 % Ni/ZTO	均一沈殿法	15.56
8.0 % Ni/ZTO	均一沈殿法	14.43
13.9 % Ni/ZTO	均一沈殿法	14.74
8.9 % Ni/ZTO	含浸法	19.18

る. 触媒の比表面積は, Ni を担持していない担体のみの場合が最も大きく, 次に含浸法で調製した触媒の比表面積が大きくなった. また均一沈殿法で調製した触媒については, Ni 担持量による比表面積の違いはわずかであった.

図 2 に一例として ZTO 担体, 4.7% Ni/ZTO, 13.9% Ni/ZTO および 8.9% Ni/ZTO 触媒表面の FE-SEM 像を示す. この図から分かるように, 触媒は数十 nm 程度の粒子で構成されており, その粒子の粒径は ZTO 担体が最も小さく, 含浸法, 4.7 % Ni/ZTO, 13.9 % Ni/ZTO の順で大きくなっていった. これは, 表 1 に示す比表面積の結果とよく一致していた.

次に図 3 (a)に均一沈殿法で, (b)に含浸法で調製した触媒についての XRD パターンを示す. 均一沈殿法で調製した触媒の 600 °C 焼成物では明確なピークは見られなかったが, 800 °C で焼成することによって  $ZrTiO_4$ ,  $NiTiO_3$  および  $NiO$  のピークが観察された. 一方, 含浸法では 800 °C 焼成物においても  $NiTiO_3$  は観察されず,  $ZrTiO_4$  および  $NiO$  のピークのみであった. これは, 均一沈殿法では Ni を含む沈殿物を焼成しているのに対し, 含浸法では焼成した酸化物である ZTO と Ni を反応させているため, その反応性が低かったためであると考えられる.

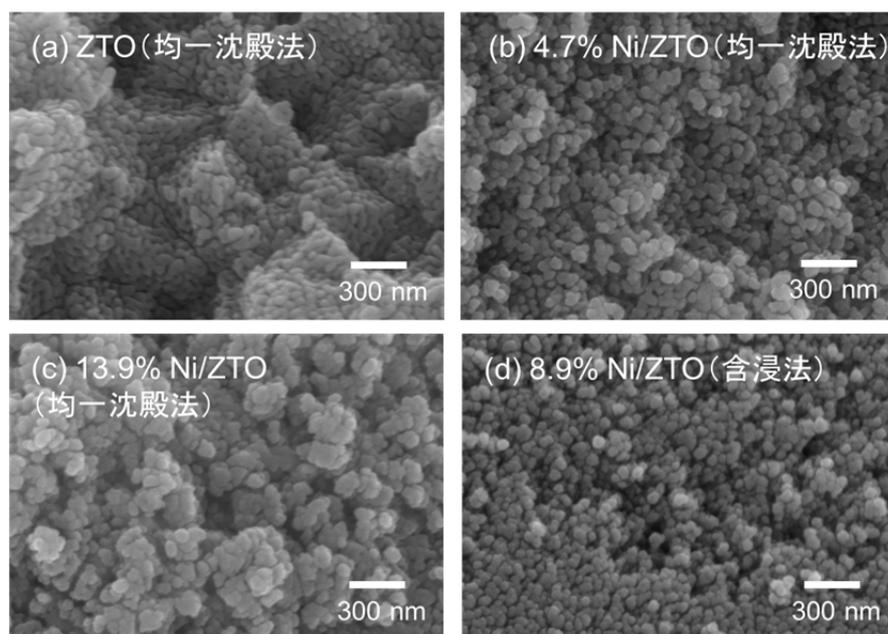


図 2 (a)ZTO 担体, (b)4.7 % Ni/ZTO, (c)13.9 % Ni/ZTO および(d)8.9 % Ni/ZTO 触媒表面の FE-SEM 像

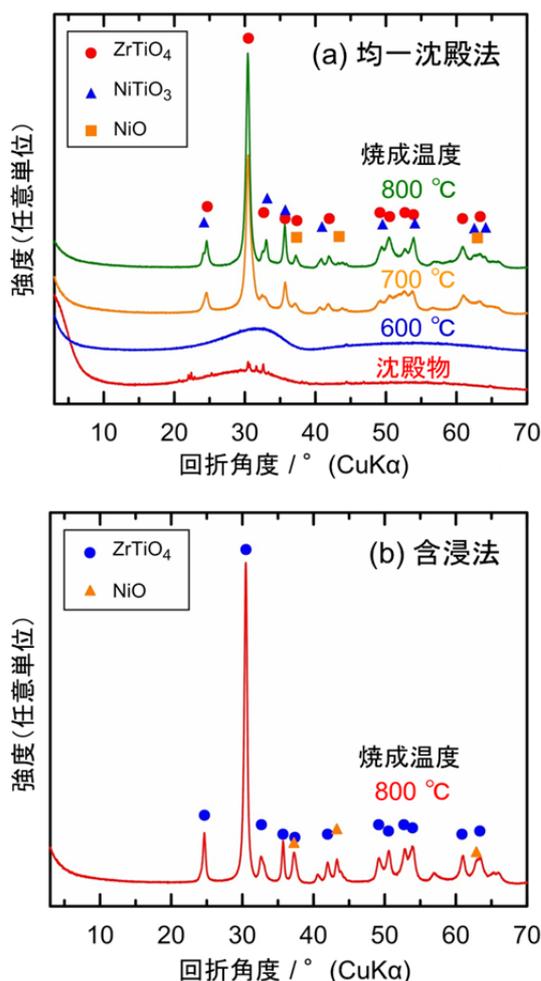


図3 (a)均一沈殿法 (6.3% Ni/ZTO) および (b)含浸法で調製した Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 触媒の XRD パターン

### 3. 2 触媒の改質性能の評価

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH の水蒸気改質によって発生した改質ガスをガスクロマトグラフによって分析した結果、主な成分は H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, メタン (CH<sub>4</sub>), 一酸化炭素 (CO), キャリアガスである N<sub>2</sub> であった。6.3% Ni/ZTO 触媒の改質に用いた電気炉の操作温度によるそれぞれのガスの濃度変化を図4に示す。これらの濃度はキャリアガスである N<sub>2</sub> 分を補正して算出している。改質ガス中の H<sub>2</sub> 濃度は、操作温度とともに上昇し、式(1)で求められる理論値である 75% に近づいた。また、CO<sub>2</sub> 濃度の温度による変化はほとんど見られず、理論値である 25% に近い値であった。CH<sub>4</sub> 濃度は操作温度の上昇とともに減少し、一方、CO 濃度はわずかに増加した。これは、比較的低温領域では CH<sub>4</sub> 化反応が進行し、高温領域では CH<sub>4</sub> の改質反応が進行したも

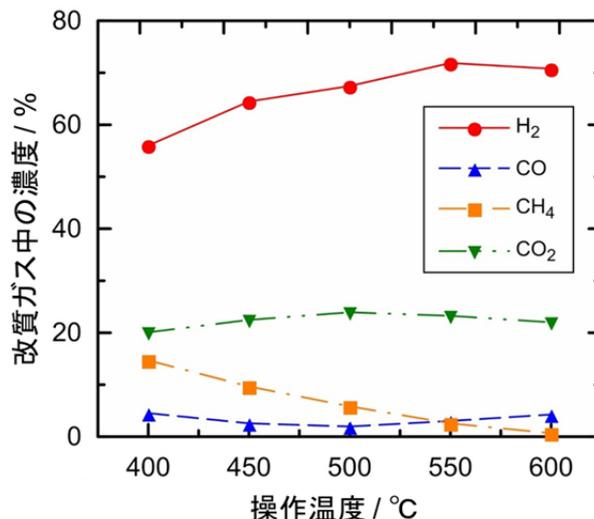


図4 6.3% Ni/ZTO 触媒によって改質したガスの成分濃度

のと考えられる。

次に図5に Ni/ZTO 触媒の水蒸気改質による 400~600 °C の操作温度における H<sub>2</sub> 収率を示す。H<sub>2</sub> 収率は式(1)より 1 mol の C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH から 6 mol の H<sub>2</sub> を発生した場合を 100% と定義し、次式で計算した。

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,out}}{6F_{C_2H_5OH,in}} \times 100 \quad (2)$$

ここで Y<sub>H<sub>2</sub></sub> は H<sub>2</sub> の収率、F<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,in</sub> は反応管入口での C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH のモル数、F<sub>H<sub>2</sub>,out</sub> は反応管出口での H<sub>2</sub> のモル数である。H<sub>2</sub> 収率は操作温度とともに大きくなり、Ni 担持量が 13.9% の触媒で 600 °C において 75.7% を示した。また 6.3% Ni/ZTO は、600 °C における水素収率はやや劣るものの、400 °C において他の担持量の触媒と比べ高い水素収率を示した。一方、Ni 担持量が 13.9% の触媒では、炭素析出のため反応管が詰まり 400 °C での測定は不可能であった。このことから、Ni 担持量が多い触媒では、比較的低い温度において炭素析出の影響をより受けやすいものと推察される。上述したように、Ni 担持量を変えた触媒の比表面積の違いはわずかであった。しかしながら、このわずかな比表面積の違いが触媒の活性に影響し、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH が分解して生成する CH<sub>4</sub> の改質や炭素析出の耐性を向上させたものと考えられる。

含浸法によって調製した触媒は 400 °C において均一沈殿法で調製した触媒と比較し、高い水素収率を示すことが分かった。これは結晶相が NiO

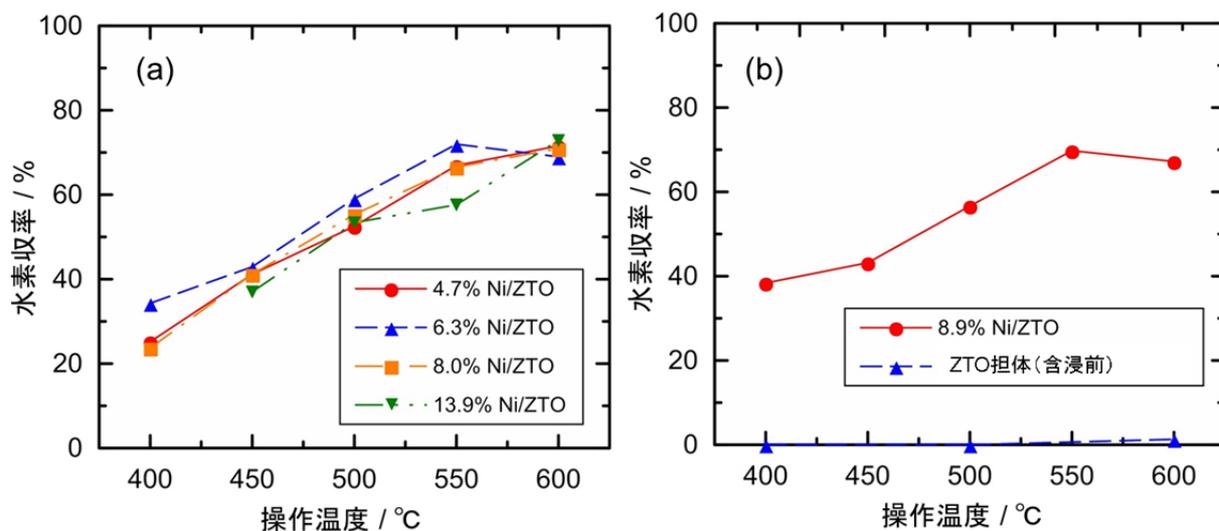


図5 (a)均一沈殿法および(b)含浸法で調製した Ni/ZTO 触媒の H<sub>2</sub> 収率

と ZrTiO<sub>4</sub> だけであるためと比表面積が調製した触媒の中で最も大きいことによるものと考えられる。このことから、含浸法で調製した触媒は比表面積を大きくすることができるため、改質温度の低温化に寄与できるものと考えられる。

#### 4. まとめ

均一沈殿法および含浸法によって ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (ZTO) を担体とする Ni 触媒を調製することができた。均一沈殿法で調製した触媒の Ni 担持量について検討を行った結果、操作温度 400 °C においては Ni 担持量が 6.3 % のときに最も高い H<sub>2</sub> 収率を示した。また、含浸法によって調製した触媒は、操作温度 400 °C において均一沈殿法で調製した触媒と比べ高い H<sub>2</sub> 収率を示したことから、改質温度の低温化に寄与できるものと考えられる。今後、含浸法によって調製した触媒についてより詳細な検討を行う予定である。

#### 謝辞

比表面積の測定について、三重大学大学院工学研究科 石原 篤 教授にご協力いただいた。ここに記して感謝の意を表す。

#### 参考文献

1) J. L. Ye et al.: "Steam reforming of ethanol over Ni/Ce<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts", Int. J. Hydrogen Energy, 33, p6602-6611 (2008)

- 2) S. Li et al.: "Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of support on product distribution", Int. J. Hydrogen Energy, 37, p2940-2949 (2012)
- 3) V. Nichele et al.: "Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts", Int. J. Hydrogen Energy, 39, p4252-4258 (2014)
- 4) H. V. Fajardo et al.: "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spherical catalysts", Appl. Catal. A Gen., 306, p134-141 (2006)
- 5) I. Rosssetti et al.: "Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming", Appl. Catal. B Env., 150-151, p257-267 (2014)
- 6) S. J. Han et al.: "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> xerogel catalysts: Effect of nickel content", Int. J. Hydrogen Energy, 38, p 8285-8292 (2013)
- 7) T. Mondal et al.: "Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst", Int. J. Hydrogen Energy, 40, p 2529-2544 (2015)
- 8) L. Qihai et al.: "Hydrogen production by

- steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts”, J. Rare Earths, 29, p.872-877 (2011)
- 9) D. Kim et al.: “Characterization of Ni and W co loaded SBA-15 catalyst and its hydrogen production catalytic ability on ethanol steam reforming reaction”, Appl. Surf. Sci., 332, p.736-746 (2015)
- 10)橋本 典嗣ほか: “エタノールの水蒸気改質に適した担持 Ni 触媒用セラミックス担体の探索”. 三重県工業研究所研究報告, 38, p32-36 (2014)
- (本研究は, 法人県民税の超過課税を財源として  
います.)