

エタノールの水蒸気改質における Ni/ZrO₂-TiO₂ 触媒への Ce 添加の効果

橋本典嗣*, 庄山昌志*, 丸林良嗣**

Effect of Ce Addition on Ni/ZrO₂-TiO₂ Catalyst for the Steam Reforming of Ethanol

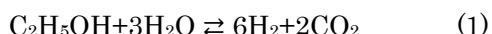
Noritsugu HASHIMOTO, Masashi SHOYAMA and Ryoji MARUBAYASHI

For getting hydrogen, steam reforming of ethanol with Ni/ZrO₂-TiO₂ catalyst is one of the most attractive processes. In this study, the effect of Ce addition to the catalyst was investigated to enhance H₂ yield and catalytic durability. As a result, the catalyst to which same amount of Ce as Ni was added showed higher H₂ yield at temperature range between 350 and 600 °C. The durability of Ni-Ce catalyst was higher than that of the catalyst without Ce at 400 °C of operating temperature. Furthermore, although decrease in H₂ yield was not observed in the case of operating at 500 and 600 °C, a carbon deposition of the catalyst without Ce addition was larger than that of Ce addition. These results indicate that Ce addition to Ni/ZrO₂-TiO₂ is effective for the improvement of H₂ yield and catalytic durability.

Key words: Hydrogen Production, Ni Catalyst, Steam Reforming, Ethanol, Ce Addition, Durability Performance

1. はじめに

水素 (H₂) はクリーンなエネルギー源であり, 燃料電池と組み合わせることで高効率に電気や熱を得ることができる. しかしながら燃料となる水素は天然に存在しないことから, 何らかの原料から製造する必要がある. 現在, 主に天然ガスを原料とした水素製造がなされているが, 温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) を排出するという課題がある. 一方, エタノール (C₂H₅OH) はメタノールに比べ毒性が低いことや, バイオマスから製造した場合, CO₂ 排出が少なくすむなどの特徴を有している. C₂H₅OH から次式の水蒸気改質反応によって水素を製造することが可能である.



この反応では CO₂ が生成されるが, バイオマス由来の C₂H₅OH を用いることで CO₂ 排出はほぼゼロとみなすことができ, 温室効果ガスの排出抑制に

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

有効である. このことから, バイオエタノールを用いた水素製造に関する研究がなされている^{1,2)}.

式(1)の反応の進行には触媒が必要であり, Co, Cu, Rh やそれらの二元金属が用いられているが³⁻⁷⁾, C-C 結合の解離に優れ安価であることから Ni や Ni を含む二元金属も触媒として広く用いられている⁸⁻¹⁷⁾. これらの触媒は, 通常, 担持金属触媒として用いられており, 我々はこれまでに担体として均一沈殿法で調製した ZrO₂-TiO₂ (ZTO) を用いることで, 他の担体に比べ高い触媒活性を示すことを明らかにしてきた^{18, 19)}. そこで本研究では, 触媒活性や耐久性の向上を目的に, ZTO 担持 Ni 触媒における, C₂H₅OH 水蒸気改質に及ぼす Ce 添加の効果について検討を行った.

2. 実験方法

2. 1 触媒の調製

図 1 に均一沈殿法と含浸法を組み合わせた Ni-Ce/ZTO 触媒調製のフロー図を示す. 最初に担

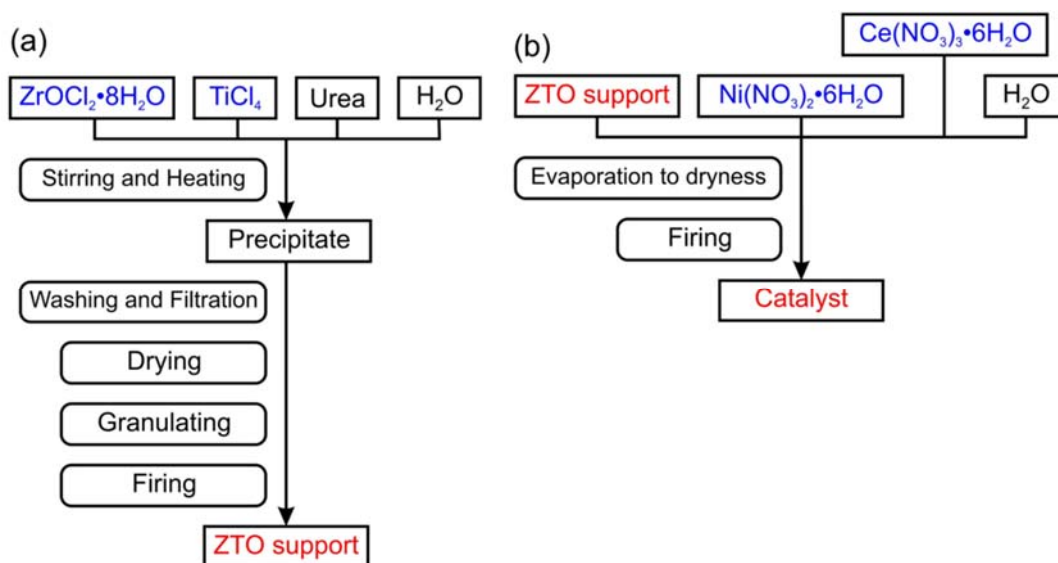


図 1 触媒調製のフロー図

体となる ZTO を均一沈殿法によって調製した (図 1 (a))。出発原料として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (関東化学 (株) 製) および TiCl_4 溶液 (和光純薬工業 (株) 製) を用い、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (関東化学 (株) 製) とともに H_2O に溶かした。この水溶液を攪拌しながら加熱することで沈殿を生成させた。得られた沈殿物を吸引濾過・水洗した。沈殿物を乾燥後、転動造粒法によって 1.70~3.35 mm の大きさに造粒し、 800°C で焼成することで触媒用の担体とした。

次にこの担体に、合わせて 9.1 wt% となるよう Ni と Ce の割合を変えながら共含浸させた (図 1 (b))。共含浸は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学 (株) 製) と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学 (株) 製) を所定の割合で溶かした水溶液に ZTO 担体を浸し、水浴上で乾燥させることで行った。Ni と Ce を共含浸したものを 600°C で焼成することで触媒とした。

2. 2 触媒のキャラクタリゼーション

得られた触媒について、蛍光 X 線分析装置による分析 (FP 法) (XRF, (株) リガク製 ZSX Primus II)、窒素吸着による比表面積測定 (BET 法) (Micromeritics 製 ASAP 2010) を行った。さらに、担体、触媒および H_2 還元を行った触媒について、粉末 X 線回折法による相組成分析 (XRD, (株) リガク製 RINT-2500) を行い触媒および担体の結晶相を同定した。

2. 3 触媒の活性評価

得られた触媒について $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の水蒸気改質に

おける触媒活性の評価を行った。図 2 に固定床流通型反応装置を用いた触媒活性の評価装置の概略図を示す。触媒 1 g をステンレス製の反応管の中央に詰め、あらかじめ 600°C で H_2 還元によって活性化処理を行った。改質の原料として $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (関東化学 (株) 製) 水溶液 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12$ (モル比)) を用い、送液ポンプによってキャリアガス (N_2) とともに反応管に送り込んだ。この際、電気炉の操作温度を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 、送液速度を 0.2 mL/min、キャリアガスの流量を 6.6 mL/min としマスフローコントローラ ((株) 堀場エステック製 SEC-N100) で流量制御した。

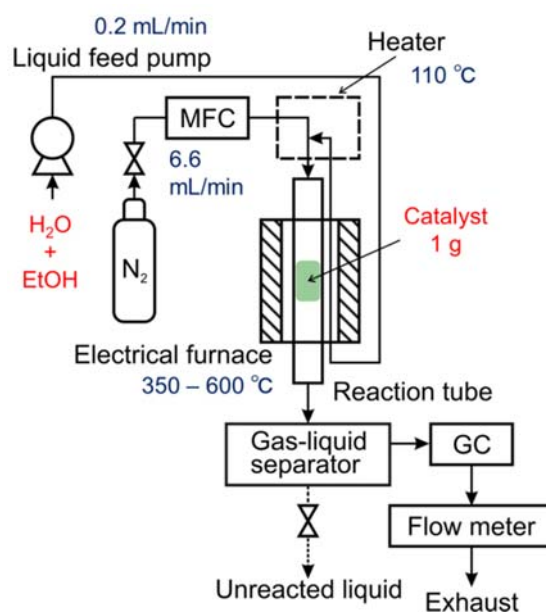


図 2 触媒活性評価装置の概略図

反応管を出た改質ガスを凝縮器によって冷却し、液体成分を分離した後、改質ガス中の成分濃度をガスクロマトグラフ（株）島津製作所製 GC-2000）によって分析した。この際、カラムとしてパッキドカラム（信和化工（株）製 SHINCARBON ST）、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。得られた改質ガスの流量をマスフローメータ（コフロック（株）製 3810 DSII）によって測定し、式(1)から導かれた次式を用いて H₂ 収率を計算した。

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

ここで、Y_{H₂} は H₂ 収率、F_{C₂H₅OH, in} は反応管入口での C₂H₅OH のモル数、F_{H₂, out} は反応管出口での H₂ のモル数である。

3. 結果と考察

3. 1 触媒のキャラクタリゼーション

表 1 に ZTO 担体、および Ni と Ce の割合を Ni:Ce=10:0~0:10 に変化させて担持させた触媒の XRF（FP 法）による分析および比表面積測定の結果を示す。ここで、試料名の N5C5 は Ni と Ce を重量比で Ni:Ce=5:5 (1:1) で共含浸した Ni-Ce/ZTO 触媒を表す。XRF による分析の結果から、触媒はほぼ所定の Ni と Ce の比率で担体に担持されていることが分かる。また、比表面積については、ZTO 担体の比表面積が最も大きく、共含浸したものはやや小さくなり 13~15 m²g⁻¹であったが、Ni と Ce の含浸割合による系統的な違いは見られなかった。

表 1 調製した触媒の分析結果

Sample name	Ni:Ce	Ni content / wt%	Ce content / wt%	Specific surface area / m ² g ⁻¹
N10C0	10:0	9.67	0	13.42
N8C2	8:2	7.60	1.76	14.72
N6C4	6:4	5.77	3.53	15.22
N5C5	5:5	4.45	4.45	13.96
N4C6	4:6	4.02	5.43	13.98
N2C8	2:8	2.26	7.03	14.02
N0C10	0:10	0	8.68	15.95
ZTO	-	-	-	17.07

次に図 3 に、ZTO 担体、還元前および還元後の Ni-Ce/ZTO 触媒（N5C5）についての XRD パターンを示す。ZTO 担体の主な結晶相は ZrTiO₄ であり、わずかに ZrO₂ の結晶相（単斜晶系）も確認された。また、還元前後の触媒については、その還元処理を行うことによって Ni の結晶相が確認された。一方、Ce については明確なピークは見られず、結晶相の存在は確認されなかった。これはすなわち、Ce が非晶質として存在しているためであると推察される。

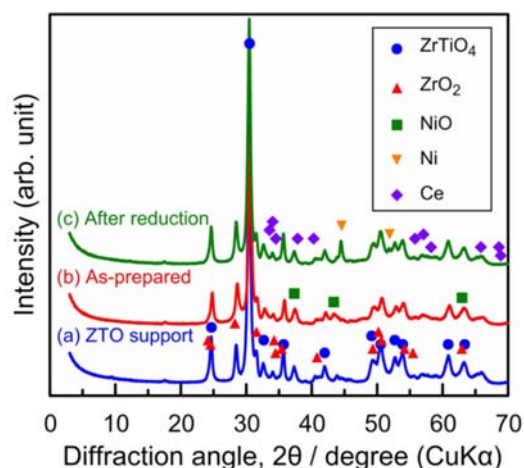


図 3 調製した触媒の XRD パターン

3. 2 触媒活性の評価

C₂H₅OH の水蒸気改質によって得られたガスの主な成分は H₂, CO₂, CH₄, CO であった。H₂ は電気炉の操作温度の上昇とともに、その濃度が高くなり、600 °C において 70 % 以上であった。また、CO₂ は温度によらずほぼ 20 % で一定であった。一方、CH₄ は温度の上昇とともに減少し、H₂ 濃度上昇につながったものと考えられる。ここで、キャリアガスである N₂ はこれらの濃度計算に含んでいない。式(1)より、C₂H₅OH の水蒸気改質反応が完全に進行した場合、H₂, CO₂ の濃度はそれぞれ 75, 25 % となることから、反応はかなり進んでいるものと考えられる。

次に図 4 に Ni と Ce の重量比を 10:0 (N10C0) ~ 0:10 (N0C10) に変化させた触媒について、電気炉の操作温度 350~600 °C における H₂ 収率の変化を示す。この図から、操作温度の上昇に伴い、H₂ 収率が向上していることが分かる。また、Ni を含浸していない Ce のみを担持させた触媒 (N0C10) は触媒活性をほとんど示さなかった。

さらに Ni:Ce を 1:1 の重量比で含浸させた触媒 (N5C5) が、どの温度域でも安定して高い性能を示し、400 °C で 43.4 %、600 °C で 86.9 % の H₂ 収率を示した。このことから、最適な Ce 添加量は Ni と同量であると考え、この触媒について耐久性の評価を行うこととした。

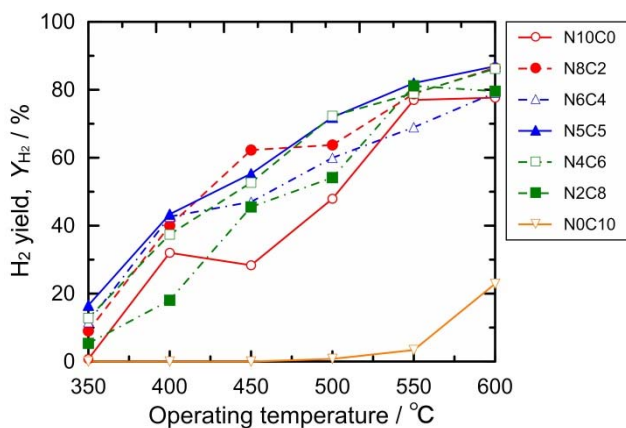


図 4 Ni と Ce の割合を変化させたときの水素収率の変化

3. 3 触媒の耐久性評価

図 5 に 600 分間、連続して C₂H₅OH の水蒸気改質試験を行ったときの H₂ 収率の変化を示す。ここで比較のため、N5C5 と同量の Ni のみを担持させた触媒についても調製し評価を行った。この図から、Ce を添加することによって、500 および 600 °C における H₂ 収率が向上していることが分かる。これは、Ni と Ce を共含浸させることによって、担体表面において ZrO₂ と CeO₂ が反応し、それが Ni の成長を阻害し、Ni が微粒子化されたためである²⁰と考えられる。また 500 および 600 °C では、600 分間の連続運転による H₂ 収率は低下しなかったが、400 °C では数時間で低下することが確認された。この場合でも、Ce を共含浸させた触媒では、H₂ 収率低下までの時間が 120 分程度延びて 300 分までとなっており、耐久性向上に一定の効果があることが分かった。

さらに 400、500 および 600 °C で C₂H₅OH の水蒸気改質試験を行った後の触媒について、炭素析出量の測定を行った。その結果を図 6 に示す。炭素析出量は熱天秤によって見積り、200~600 °C における重量減少をその炭素析出量とした。500 および 600 °C においては Ce を添加した触媒の方がその析出量は少なかった。これは、Ce の酸化物から

O₂ が放出されることによって、析出した炭素と O₂ が反応したため^{20,21}であると考えられる。Ni 触媒の主な劣化要因は炭素析出であることから、500 および 600 °C においてもその耐久性は向上するものと思われる。

一方、操作温度 400 °C では、Ce を添加した触媒の方が炭素析出量は多かった。400 °C で試験した場合、炭素析出により反応管の閉塞が発生し、反応管内の圧力上昇が観察された。そのため、600 分間の改質試験において常圧の場合とは異なる反応が生じ、結果として炭素析出が減少しているものと推察されるが、詳細については今後の課題である。

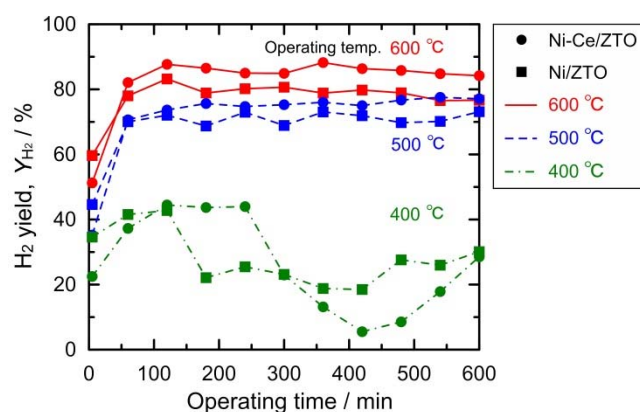


図 5 触媒の耐久性評価結果

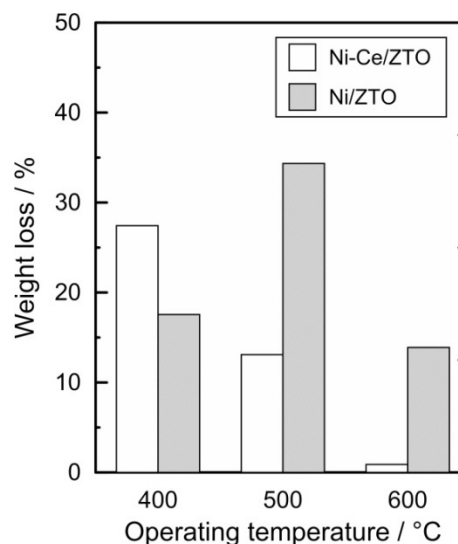


図 6 600 時間試験後の触媒の炭素析出量

4. まとめ

均一沈殿法によって ZrO₂-TiO₂ (ZTO) 担体を調製し、さらに共含浸によって Ni と Ce を担持させることによって触媒を調製することができた。

この触媒を用いて C_2H_5OH の水蒸気改質を行った結果、9.1 wt% Ni-Ce/ZTO においては、Ni と Ce を 1:1 で担持させた触媒が 350~600 °C の温度域において、他の割合の触媒に比べ高い性能を示した。また、Ce を添加した触媒は、添加していない触媒と比べて H_2 収率が向上することが分かった。

耐久性について評価したところ、電気炉の操作温度 500 および 600 °C では、600 分間の C_2H_5OH の水蒸気改質試験での H_2 収率の減少は見られず、また Ce 添加によって炭素析出が抑制されることが分かった。さらに、電気炉の操作温度 400 °C では、Ce 添加によって H_2 収率減少までの時間が延び、耐久性が向上することが明らかとなった。

参考文献

- 1) H. Song et al.: "Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts". *Catal. Today*, 129, p346-354 (2007)
- 2) T. Mondal et al.: "Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst". *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, p2529-2544 (2015)
- 3) K. Urasaki et al.: "Steam reforming of ethanol over Co/La_{1-x}Sr_xBO₃ (B=Al, Cr, Mn, Fe) catalysts". *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 51, p83-87 (2008)
- 4) E. Finocchio et al.: "Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol". *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, p3213-3225 (2013)
- 5) J.L. Contreras et al.: "Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H₂ applied to Ni, Co and Pt/hydrocalcite-WO_x catalysts". *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, p16608-16618 (2014)
- 6) P. Osorio-Vargas et al.: "Rh/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts promoted with CeO₂ for ethanol steam reforming reaction". *J. Mol. Catal. A Chem.*, 407, p169-181 (2015)
- 7) P. Osorio-Vargas et al.: "Improved ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts doped with CeO₂ or/and La₂O₃: Influence in reaction pathways including coke formation". *Appl. Catal. A Gen.*, 505, p.159-172 (2015)
- 8) S. Li et al.: "Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution". *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, p.2940-2949 (2012)
- 9) V. Nichele et al.: "Hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of the synthesis parameters on the activity of Ni/TiO₂ catalysts". *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, p.4252-4258 (2014)
- 10) J.L. Ye et al.: "Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts". *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, p.6602-6611 (2008)
- 11) M. Dan et al.: "Hydrogen production by ethanol steam reforming on nickel catalysts: Effect of support modification by CeO₂ and La₂O₃". *Fuel*, 147, p260-268 (2015)
- 12) P. Osorio-Vargas et al.: "Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters (La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction". *Catal. Today*, 259, p27-38 (2015)
- 13) R. Trane-Restrup et al.: "Steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts: Effect of feed composition on catalys stability". *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, p7735-7746 (2014)
- 14) T. Saeki et al.: "Synergistic effects of CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu, Co-Cu, and Ni-Fe catalysts on steam reforming of ethanol". *J. Ceram. Soc. Japan*, 123, p955-960 (2015)
- 15) T. Saeki et al.: "Effects of metal oxide support and non-noble metal active species on catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production". *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 58, p341-350 (2015)
- 16) T. Saeki et al.: "Compositional effects of ceria-supported nickel-cuppor catalysts on its reduction behavior and catalytic performance for ethanol steam reforming". *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 59, p16-23 (2016)
- 17) J. Vicente et al.: "Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor".

- Int. J. Hydrogen Energy, 39, p12586-12596 (2014)
- 18) 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)
- 19) 橋本典嗣ほか: “ZrO₂-TiO₂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”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p13-18 (2015)
- 20) J. A. Calles et al.: “Effect of Ce and Zr addition to Ni/SiO₂ catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming”. Catalysts, 5, p58-76 (2015)
- 21) A. E. Galetti et al.: “Ni catalysts supported on modified ZnAl₂O₄ for ethanol steam reforming”. Appl. Catal. A Gen., 380, p40-47 (2010)
- (本研究は, 法人県民税の超過課税を財源としています.)