

# Ni-Ce/ ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>触媒を用いたバイオエタノール水蒸気改質 による水素製造

松田英樹\*, 橋本典嗣\*

Hydrogen Production by Bioethanol Steam Reforming using Ni-Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalyst

Hideki MATSUDA and Noritsugu HASHIMOTO

The ethanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is one of the most attractive alternative fuel for realization of hydrogen society because of its handling and transport safety due to its low toxicity and volatility. In particular, bioethanol, i.e., ethanol made from biomass, is carbon neutral and does not raise the atmospheric concentration of CO<sub>2</sub>. We have developed the Ni-Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for the steam reforming of non-bioethanol. In this study, the steam reforming of bioethanol was examined using the Ni-Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst. As a result, the steam reforming of bioethanol used in this work showed no difference in catalytic activity and carbon deposition tendency, compared to the steam reforming of non-bioethanol.

Keywords: Hydrogen Production, Ni Catalyst, Steam Reforming, Bioethanol, Carbon Deposition

## 1. はじめに

地球温暖化や化石燃料の枯渇などの環境問題が深刻となっていることから、クリーンかつ高効率な発電システムとして燃料電池の開発が進められている。日本においても、水素社会実現に向けて自動車等への燃料電池の活用や燃料電池システムの低コスト化へ向けた開発等が推し進められている<sup>1)</sup>。燃料電池の燃料である水素 (H<sub>2</sub>) は、従来、化石燃料である天然ガスの改質により製造されてきたが、現在、これに代わる代替エネルギー源としてメタノール、エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、メタン (CH<sub>4</sub>) 等が注目されている。これらの代替エネルギー源の中でも特に C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH は、貯蔵・輸送タンクなど既存のインフラの活用が可能である上に、毒性や揮発性が低く、輸送や取扱いが容易であるという利点を有している。また、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH はバイオマスから発酵により直接製造することが可能で

あり、その場合製造されたバイオエタノールはカーボンニュートラルであることから<sup>2)</sup>、大気中への温室効果ガス排出の削減にも寄与する。

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 H<sub>2</sub> を製造することができる。



この反応においては Ni 系触媒が広く用いられており<sup>3)</sup>、我々はこれまでに Ni 触媒の担体として ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (ZTO) を用い様々な特性を明らかにしてきた。すなわち、この担体は、他の担体を用いた場合に比べ、高い触媒活性を示すこと、さらには Ce を添加することによってその性能が向上することを明らかにしてきた<sup>4)6)</sup>。本研究では、この触媒の実用化へ向けた検討として、原料としてバイオエタノールを用いた際の、触媒活性に及ぼす影響について調査した。その結果、ZTO は今回用いたバイオエタノールに対して、試薬エタノールに対する場合と同等の触媒活性を示すことが明らかになったので以下に報告する。

\* 窯業研究室

## 2. 実験方法

### 2. 1 触媒の調製

担体となる ZTO を既報と同様に均一沈殿法によって調製し、1.70~3.35 mm に造粒し 800 °C で焼成したものを担体とした。この担体に、併せて 9.1 wt% となるよう Ni と Ce を重量比で 1:1 となるように共含浸させ、600 °C で焼成することで触媒 (Ni-Ce/ZTO) とした。

### 2. 2 触媒活性の評価

得られた触媒について、固定床流通式反応装置を用いて、次の手順により触媒活性を評価した<sup>4)</sup>。触媒 1 g を反応管の中央に詰め、あらかじめ H<sub>2</sub> による還元処理 (600 °C, 1 h) を行った。次に、原料となる C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 水溶液を、600 °C に加熱した電気炉内に設置した反応管に流通させた。原料の C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH には、バイオ原料由来ではない試薬エタノール (関東化学 (株) 製) とバイオ原料由来のバイオエタノール ( (株) ヒロバゼロ製) を用いた。また、この際、原料に対する水 (H<sub>2</sub>O) の割合を H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=12 (モル比) とし、原料供給速度を 0.2 mL/min とした。またキャリアガスとして窒素 (N<sub>2</sub>) を用いた。この際、キャリアガスの流量は 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。反応管から出た改質ガスを凝縮器によって冷却した後、改質ガス中の成分濃度をガスクロマトグラフ (GC, (株) 島津製作所製 GC-2014) によって、流量をマスフローメータ (コフロク (株) 製, 3810DSII) によって測定し、式 (1) の反応前後の C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH に対する H<sub>2</sub> のモル比 (1:6) をふまえ、次式によって H<sub>2</sub> 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、 $Y_{H_2}$  は H<sub>2</sub> の収率、 $F_{C_2H_5OH, in}$  は反応管入口での C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH のモル数、 $F_{H_2, out}$  は反応管出口での H<sub>2</sub> のモル数である。

また、CO<sub>2</sub> および CO, CH<sub>4</sub> についても同様に、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH に対する CO<sub>2</sub> および CO, CH<sub>4</sub> のモル比 (1:2) をふまえ、次式によって各収率を計算した。

$$Y_{CO_2, CO, CH_4} = \frac{F_{CO_2, CO, CH_4, out}}{2 \times F_{C_2H_5OH, in}} \times 100 \quad (3)$$

測定後は、電気炉の温度を 350 °C まで 50 °C 毎

に低下させていき、各温度において上記と同様の改質ガス分析を行った。なお、触媒活性評価結果は 2 試料の測定結果を平均した値であり、各試料の測定結果は各反応温度における 2 回繰り返しの改質ガス分析結果を平均した値である。

### 2. 3 触媒表面における炭素析出状態の評価

水蒸気改質反応後の触媒を回収し、走査電子顕微鏡 (SEM) により触媒表面の炭素析出状態を観察した。また、熱分析装置 (真空理工 (株) 製, TGD-9600) を用い、200~600 °C における重量変化を炭素析出量として見積もった。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 触媒活性の評価

Ni-Ce/ZTO を用いて、試薬エタノール及びバイオエタノールを水蒸気改質した際の H<sub>2</sub> 収率の結果を図 1 に示す。

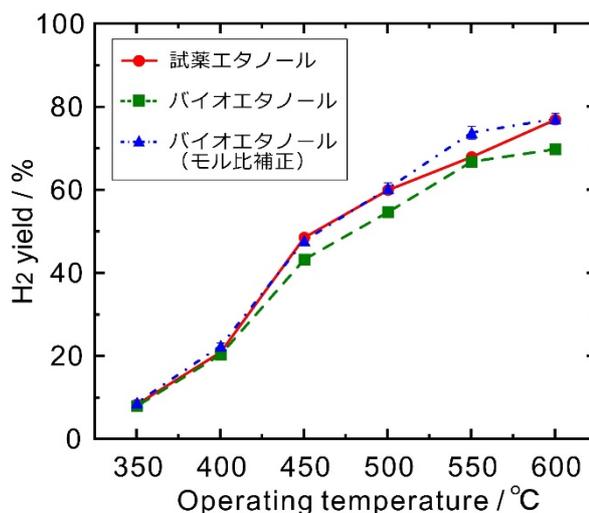


図 1 試薬エタノール及びバイオエタノールを水蒸気改質した際の H<sub>2</sub> 収率

各原料を水蒸気改質した際の触媒活性の温度依存性に特に差異は見受けられず、いずれも反応温度 600 °C において最大の触媒活性を示した。各反応温度における H<sub>2</sub> 収率については、試薬エタノールに比べ、バイオエタノールを水蒸気改質した場合には数%程度収率が低下する結果となった。この結果については、今回用いたバイオエタノールが“発酵アルコール 88%含有”という製品であったことから、添加する水とのモル比を厳密

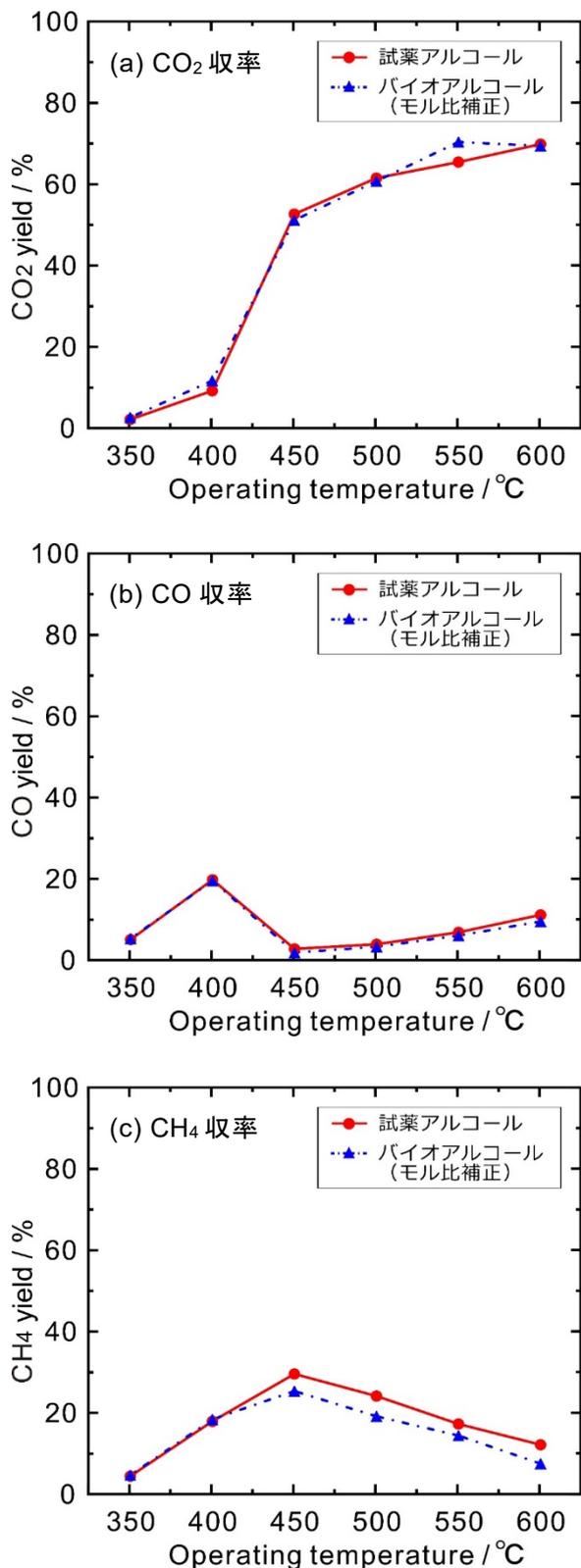


図 2 試薬エタノール及びバイオエタノールを水蒸気改質した際の H<sub>2</sub> 以外のガス収率

に H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=12 とし て調製できていなかっ たことが一つの原因と考えられる。仮に、今回用

いたバイオエタノール中の非アルコール成分 12 % (=100-88) が触媒活性に寄与しないものと仮定した場合、添加する水とバイオエタノールのモル比は H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH≒13.6 となる。このモル比において、バイオエタノールの水蒸気改質における H<sub>2</sub>の収率を補正したところ、補正後の H<sub>2</sub>の収率は図 1 中一点鎖線のとおりであり、試薬エタノールを水蒸気改質した場合の H<sub>2</sub> 収率とほぼ同程度となった。この結果から、やはりバイオエタノール中の非アルコール成分については、触媒活性には寄与していないものと考えられ、この非アルコール成分については今後同定していきたいと考えている。

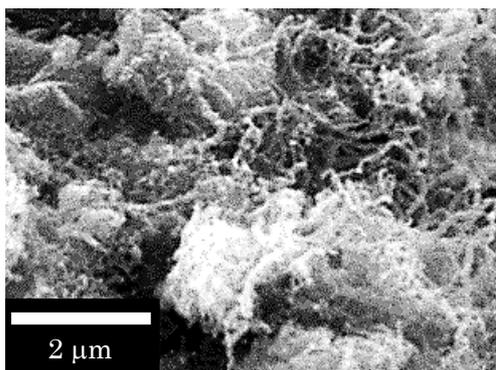
また、試薬エタノールおよびバイオエタノールを水蒸気改質した際の H<sub>2</sub> 以外の改質ガスである CO<sub>2</sub>, CO および CH<sub>4</sub>の収率をそれぞれ図 2(a)~(c)に示す。今回の結果においては、いずれの原料を用いた場合においても、各反応温度における H<sub>2</sub> 以外の改質ガスの収率および組成比に大きな差異は見られなかった。

これらの結果から、我々の開発した Ni-Ce/ZTO は、今回用いた非アルコール成分を含むバイオエタノールを原料とした場合の水蒸気改質反応においても、試薬エタノールを原料とした場合と同様の触媒活性を示すものと考えられる。

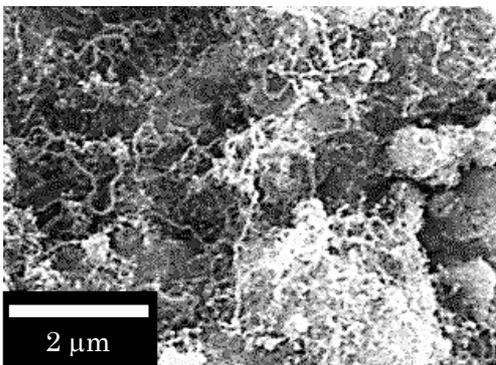
### 3. 2 触媒表面における炭素析出状態の評価

試薬エタノールおよびバイオエタノールの水蒸気改質反応後の各触媒を回収し、それらの触媒表面を SEM により観察した結果を、それぞれ、図 3(a), (b)に示す。また、反応開始前の触媒表面の観察結果についても併せて図 3(c)に示す。エタノールの水蒸気改質反応においては、反応の継続に伴って触媒表面上に炭素が析出し、これが触媒活性の低減につながるということが知られている<sup>7)</sup>。Ni-Ce/ZTO においても、既報のとおり試薬エタノールの水蒸気改質反応後に、触媒表面上に繊維状の炭素が析出し、次第に塊状に成長していくことが確認されているが、本研究では、非アルコール成分を含むことから純度が試薬に劣るバイオエタノールを水蒸気改質反応に用いた。その場合、触媒表面上への炭素析出にどのような影響が生じるのかについて調査した。SEM による観察の結果、バイオエタノールの水蒸気改質反応後の触媒表面上

(a) 試薬エタノール反応後



(b) バイオエタノール反応後



(c) 反応前

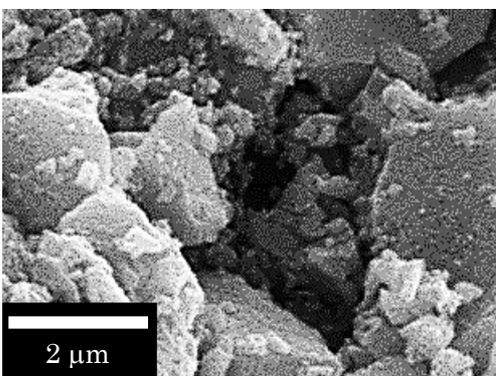


図 3 水蒸気改質反応前後の触媒表面の SEM による観察結果

においても炭素の析出が確認されたが、その繊維状の析出状態については試薬エタノールを改質した場合の触媒表面状態と特に差異は見受けられなかった。

続いて、熱分析装置により、各原料を用いた反応後に触媒表面に析出した炭素量を、200～600 °C の加熱に伴う触媒の重量変化から見積もった結果を図 4 に示す。この結果、バイオエタノ

ールを用いた場合の炭素析出量は、試薬アルコールを用いた場合と比べてほぼ差異は見受けられなかった。

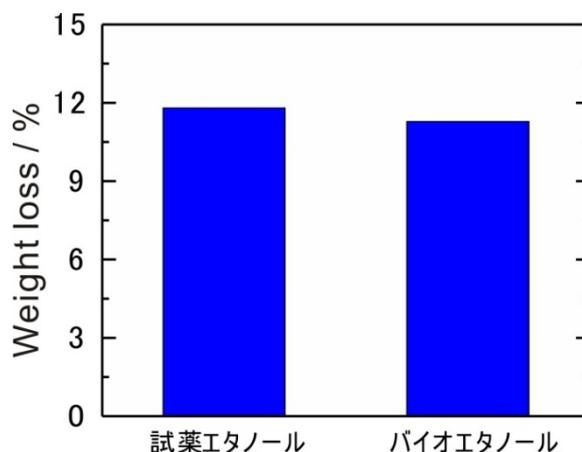


図 4 各原料を用いた反応後の触媒の加熱に伴う重量変化

これらの結果から、我々の開発した Ni-Ce/ZTO は、今回用いたバイオエタノールを原料とした場合の水蒸気改質反応においても、触媒表面への炭素析出傾向という面においても、試薬エタノールを原料とした場合と同等の挙動を示し得ることが推測された。

#### 4. まとめ

我々がこれまでに開発したエタノール改質触媒 Ni-Ce/ZTO について、原料としてバイオエタノールを用いた際の、触媒活性に及ぼす影響について調査した。その結果、今回用いたバイオエタノールに対しては、試薬エタノールを原料として用いた場合と比較して、その触媒活性に大きな差異は見られなかった。また、改質反応後において、SEM で観察した結果、触媒表面への炭素の析出状態に差異は見受けられなかった。また、熱分析の結果、触媒表面への炭素析出量も試薬エタノールを原料とした場合と差異は見受けられなかった。以上より、本触媒は試薬アルコールを原料とした場合と同様に、今回用いたバイオエタノールの水蒸気改質反応に対しても適用可能であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 経済産業省：“水素・燃料電池戦略ロードマップ

- ブ”. p19-23 (2019)
- 2) 近藤明彦ほか：“セルロース系バイオエタノール製造技術”. NTS, p363-376 (2010)
  - 3) J.L. Contreras et al.: “Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review)”. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, p18835-18853(2014)
  - 4) 橋本典嗣ほか：“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”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p13-18 (2015)
  - 5) 橋本典嗣ほか：“エタノールの水蒸気改質における Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 触媒への Ce 添加の効果”. 三重県工業研究所研究報告, 40, p105-110 (2016)
  - 6) 橋本典嗣ほか：“Ni-Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>を用いたエタノールの水蒸気改質における水／エタノール比およびキャリアガスの影響”. 三重県工業研究所研究報告, 41, p153-157 (2017)
  - 7) A. Kumar et al.: “Ethanol steam reforming with Co<sup>0</sup>(111) for hydrogen and carbon nanofilament generation”. *Resource-Efficient Technologies*, Volume 3, Issue 4, p422-428(2017)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています.)