

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

橋本典嗣*, 庄山昌志*

Evaluation of Ceramics Supported Ni Catalysts Designed for Steam Reforming of Ethanol

Noritsugu HASHIMOTO and Masashi SHOYAMA

Metal catalysts, such as Ni and Ru, are required for the steam reforming of ethanol aimed at the production of H₂. Catalytic activity is affected by ceramic supports. In this study, Ni catalysts supported various ceramics were prepared by the homogeneous precipitation method, and the catalytic activities were measured. As a result, when ZrO₂-TiO₂ was used as a support, yield of H₂, which was operated at relatively low temperature in particular, was higher than other ceramics supports.

Key words: Steam Reforming, Ni Catalyst, Ceramics Supports, Ethanol, Homogeneous Precipitation 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発電デバイスである。また水素 (H₂) を燃料として用いた場合、発電時には水 (H₂O) 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、H₂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 (C₂H₅OH) は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く運搬可能な燃料である。C₂H₅OHからは、次の水蒸気改質反応によって二酸化炭素 (CO₂) とともに H₂を得ることができる。



この式から明らかなように、この反応を進行させるためには H₂O が必要である。すなわち、C₂H₅OHを水溶液で反応させることが可能であるため C₂H₅OHの濃度を高める必要がない。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、白金、ルテニウム、コバルト、ニッケル (Ni) などが触媒として用いられる。中でも比較的安価で C-C 結合を解離する能力に優れる Ni¹⁻³⁾や Ni を含む合金⁴⁻⁶⁾を触媒として用いた研究が多く報告されている。担持 Ni 触媒は、触媒となる Ni と担体との組み合わせによって大きくその性能が変化することが知られており^{1,4)}、最適な担体を探索することで高い H₂ 収率や比較的低い改質温度での水素製造が期待できる。

そこで本研究では、C₂H₅OHの水蒸気改質に適した触媒として Ni を触媒種とし、種々のセラミックス担体に担持させた触媒を調製し、その C₂H₅OHの水蒸気改質における性能の評価を行うことでこの反応におけるセラミックス担体の最適化を図った。

2. 実験方法

2. 1 触媒の調製

担持ニッケル触媒の調製は均一沈殿法によって行った。その一例として、アルミナを担体とした

* 窯業研究室

場合についての調製プロセスを図1に示す。塩化アルミニウム・六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 関東化学製), 塩化ニッケル・六水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 関東化学製) を出発原料として, 触媒中の Ni の割合が 9.1% となるよう尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 関東化学製) 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 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 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, 乾燥器を用いて一晚乾燥を行った。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, 電気炉によって $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度で焼成を行った。この際, 昇温速度を $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ とし, 所定の温度での保持時間を 30 min とした。焼成物は粉碎後, 篩によって $1.70 \sim 3.35 \text{ mm}$ に分級され触媒性能の評価に用いられた。

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, 数 mm 程度の大きさの活性 Al_2O_3 (関東化学製, 粒状) を硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成することで触媒とした。

本研究では, 酸素イオン伝導や価数の変化しやすい性質をもつものを担体選択の観点とし, Ni 単味, 標準的な Al_2O_3 に加えセラミックス担体として, チタニア (TiO_2), イットリア安定化ジルコニア (YSZ), セリアージルコニア ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$),

$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ について検討を行った。なお, Ni は市販の酸化ニッケル (NiO) 粉末 (日興リカ製) をペレット状にプレス成形した後, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成, 粉碎して $1.70 \sim 3.35 \text{ mm}$ に分級したものである。

2. 2 触媒の評価

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) による分析 (FP 法), 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の概略図を図2に示す。触媒 1 g を内径 7.5 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 Al_2O_3 ボールを充填し, それらが接しないように間に石英ウールを挟み管状電気炉に設置した。触媒は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の水蒸気改質を行う前に, $600 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 流量 $20 \text{ mL}/\text{min}$ の条件で還元処理を 1 h 行った。原料として $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (関東化学製) 水溶液 (モル比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12$) 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, 反応管の温度を $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 送液速度 $0.1 \text{ mL}/\text{min}$ (キャリアガス流量 $10 \text{ mL}/\text{min}$) および $0.2 \text{ mL}/\text{min}$ (キャリアガス流量 $20 \text{ mL}/\text{min}$) とした。反応管を出た改質ガスは凝縮器によって冷却され未反応の原料が取り除かれた。その後, 改質ガス中の成

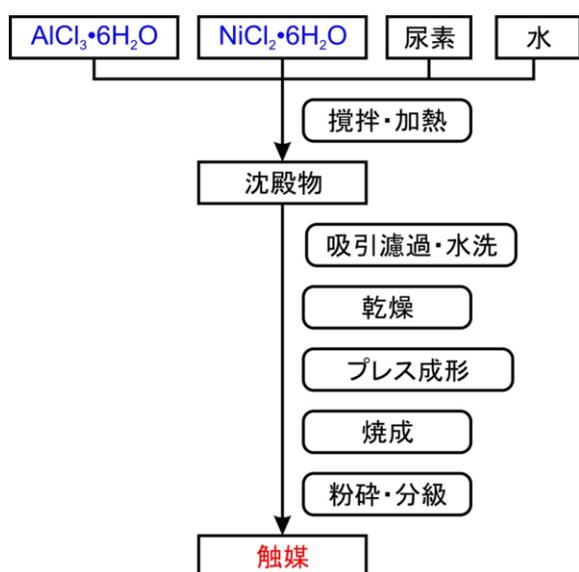
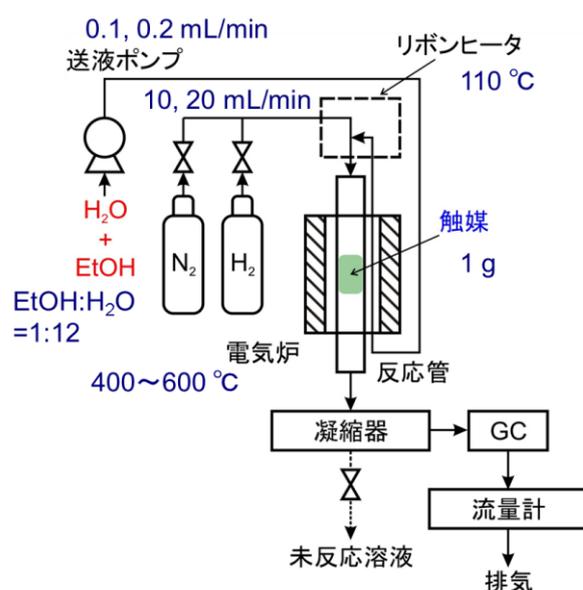


図1 均一沈殿法による Ni/ Al_2O_3 触媒調製のプロセス



GC: ガスクロマトグラフ

図2 触媒性能の評価装置の概略図

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 (信和工業製 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 DSII) で測定し H_2 収率の計算に用いた.

3. 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

図 3 に Ni/Al_2O_3 触媒の XRD 測定結果を示す. 得られた沈殿物を $600^\circ C$ で焼成することによって Al_2O_3 に帰属されるピークが見られ, 次に $800^\circ C$ で焼成すると $NiAl_2O_4$ に帰属されるピークが見られたことから, 焼成温度によって結晶相が変化することが確認できた. また, XRF の FP 法による分析結果から, 触媒中の Ni の濃度は 11 % であることが確認でき, この系については原料中の Ni がほぼ沈殿しているものと考えられる.

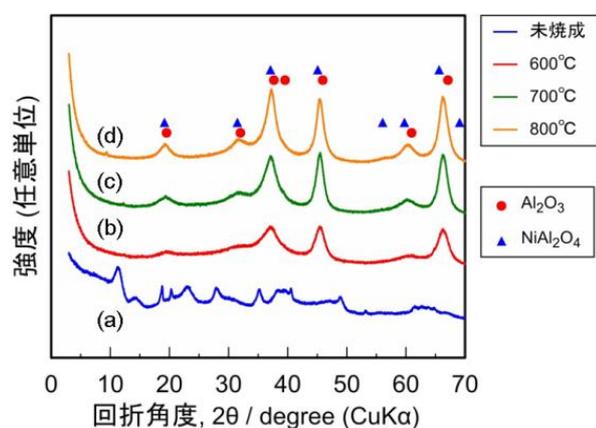


図 3 (a) 未焼成, (b) 600, (c) 700 および (d) $800^\circ C$ で焼成した Ni/Al_2O_3 触媒の XRD パターン

次に図 4(a) に均一沈殿法によって調製し $800^\circ C$ で焼成した触媒表面について, 図 4(b) に含浸法によって調製し $600^\circ C$ で焼成した触媒表面についての FE-SEM 像を示す. この図から触媒表面には Ni と考えられる数十 nm の粒子状の物質があることが確認できた. また, これらの図を比較すると図 4(a) の均一沈殿法で調製したものの方が, その粒径が小さいことが分かった.

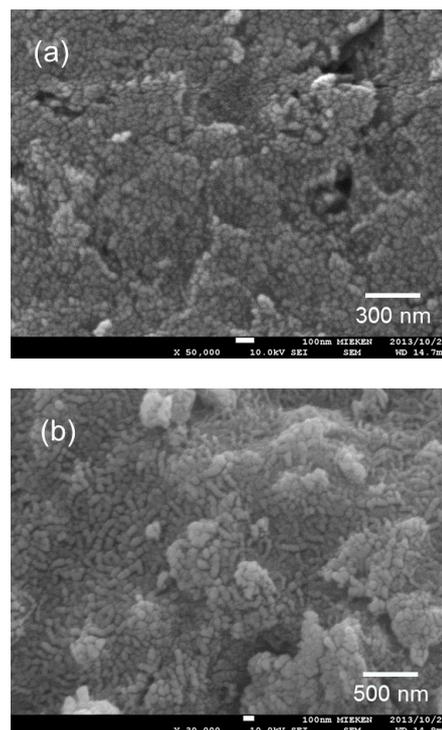


図 4 (a) 均一沈殿法 (焼成温度 $800^\circ C$) および (b) 含浸法 (焼成温度 $600^\circ C$) で調製した Ni/Al_2O_3 触媒表面の FE-SEM 像

3. 2 触媒の改質性能の評価

C_2H_5OH 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_2 , CO_2 , メタン, 一酸化炭素, キャリアガスである N_2 であった. 図 5 に Ni/Al_2O_3 触媒によって改質されたガス中の H_2 濃度について改質温度の違いによる変化を示す. ここで, H_2 濃度はキャリアガスである N_2 の濃度分を補正している. H_2 濃度は電気炉の操作温度, すなわち改質反応温度とともに上昇し, $800^\circ C$ で焼成した触媒でおよそ 70 % となった. また $600^\circ C$ で焼成した触媒と $800^\circ C$ で焼成したものではその上昇幅は異なり, $800^\circ C$ で焼成したものは低温での水素濃度は低いものの, 高温では高い水素濃度を示した. これは触媒の結晶相が焼成温度の違いによって, Al_2O_3 と $NiAl_2O_4$ と異なることに起因するものと考えられる. また, 操作温度が $600^\circ C$ では送液速度による水素濃度に違いはないものの, 操作温度 400 および $500^\circ C$ では送液速度を上げることによって水素濃度が減少した. これは, 送液速度 0.2 mL/min では十分に触媒としての機能を果たしていないことを意味する.

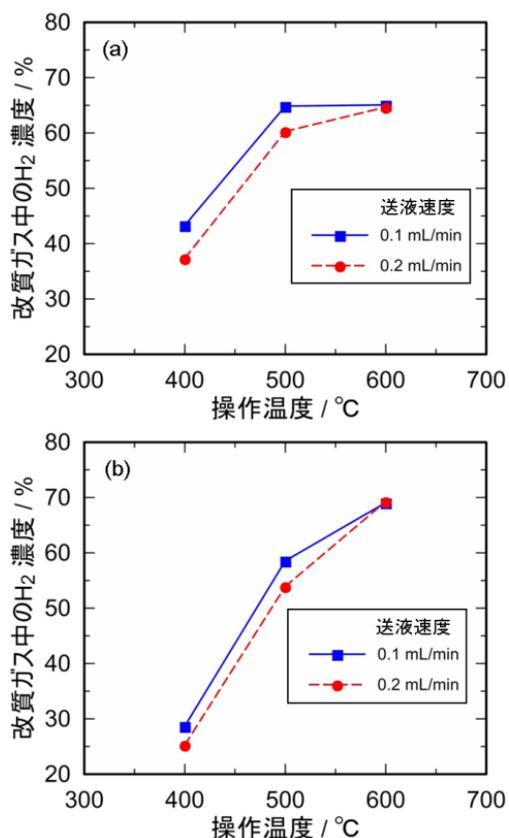


図 5 焼成温度(a) 600 および(b) 800 °Cで調製した Ni/Al₂O₃ 触媒によって改質したガス中の H₂ 濃度

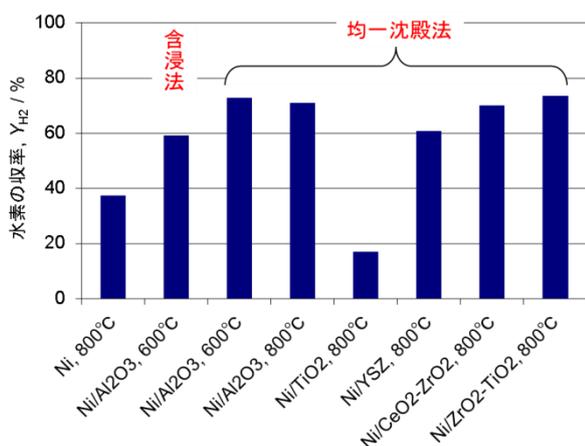


図 6 種々のセラミックス担体を用いた Ni 触媒による H₂ 収率

図 6 に種々のセラミックス担体を用いた場合の操作温度 600 °C, C₂H₅OH 水溶液の送液速度 0.1 mL/min における水素収率の違いを示す。ここで、図中の試料名とともに記載してある温度は調製時の焼成温度である。水素収率は式(1)より 1 mol の C₂H₅OH から 6 mol の H₂ 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_{H₂} は H₂ の収率, 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。

この図から、含浸法と均一沈殿法で調製した Ni/Al₂O₃ (600 °C 焼成) を比較した場合、均一沈殿法で調製したものの方が大きい水素収率を示し、均一沈殿法で調製した方が改質触媒としての性能が高く、触媒の調製方法として有効であることが分かる。これは均一沈殿法では、含浸法に比べ粒子径がより小さいさいため、さらに触媒および担体ともに粒子であることから、その相互作用の影響がより出やすいりためであると推察される。

また今回調製した担体の中では ZrO₂-TiO₂ が高い水素収率を示すことが分かった。この担体の主な結晶相は NiTiO₃ および ZrTiO₄ であった。一方、低い水素収率を示した TiO₂ 担体の主な結晶相は NiTiO₃ であることから、ZrTiO₄ の作用によって Ni 触媒の性能向上が図られたものと思われる。ここで ZrTiO₄ は固体酸であり、Ni による C-C 結合の解離に加え、表面に H₂O が吸着することによって表面に OH 基が生成し、炭素の酸化を促したことが高い触媒活性を示した 1 つの理由であると考えられるが、詳細な考察については今後の課題である。

さらにこの担体を用いた触媒は他の触媒担体を用いた場合と比べ、送液速度 0.1 mL/min のとき、操作温度 400 °C でも 34 % という比較的高い水素収率を示した。このことからこの担体を用いることで、改質温度を低温化できる可能性があり、今後、詳細な検討を行っていく予定である。

なお試験を行った後の触媒について、XRD による分析と表面の SEM 観察を行った結果、繊維状の炭素が析出していることが確認されており、性能低下の原因となると考えられることから、炭素析出の抑制についても検討していく必要がある。

4. まとめ

水蒸気改質による C₂H₅OH からの水素製造に適した担持 Ni 触媒を探索するために、種々のセラミックス担体をもつ触媒の調製を行った。その結果、調製方法として従来の含浸法よりも均一沈

殿法の方が高い触媒性能を示すことが分かった。
また、担持 Ni 触媒の担体として $ZrO_2\text{-}TiO_2$ 系が
高い水素収率を示すことが分かった。この担体を
用いた触媒は低い温度でも他の触媒に比べ高い収
率を示した。

謝辞

本研究の遂行にあたり、三重大学大学院工学研究
科 石原 篤 教授から有益な助言をいただいた。
ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) S. Li et al.: "A Ni@ZrO₂ nanocomposite for ethanol steam reforming: enhanced stability via strong metal-oxide interaction", Chem. Comm., 49, p.4226-4228 (2013)
- 2) G. P. Szijjártó et al.: "Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol", J. Catal., 305, p.290-306 (2013)
- 3) 佐藤 勝俊ら: "担持 Ni 触媒によるエタノールの酸化的水蒸気改質反応の低温駆動", J. Jpn. Petrol. Inst., 54, p.331-337 (2011)
- 4) T. Wang et al.: "Effect of oxide supports in stabilizing desirable Pt-Ni bimetallic structures for hydrogenation and reforming reaction", Phys. Chem. Chem. Phys., 15, p.12156-12164 (2013)
- 5) F. M. Kariny et al.: "Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming", Int. J. Hydrogen Energy, 38, p.4407-4417 (2013)
- 6) M. C. Sanchez et al.: "Role of Pt in the activity and stability of PtNi/CeO₂-Al₂O₃ catalysis in ethanol steam reforming for H₂ production", Top Catal., 56, p.1672-1685 (2013)