

(無機層状化合物を用いた水素製造触媒の開発)

8 水素製造触媒の耐久性試験 (第1報)

伊藤幸一, 本多正英, 宗綱洋人

The development of Ni catalysts prepared from Mg-Al layered double hydroxides precursors for hydrogen production

Durability of Ni catalysts prepared from Mg-Al layered double hydroxides precursors for steam reforming of compressed natural gas (1st Report)

ITOH Koichi, HONDA Masahide and MUNETSUNA Hiroto

For effective hydrogen production by steam reforming of compressed natural gas, Ni catalyst was prepared from Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) precursors. The catalyst demonstrated high catalytic activity and durability over 1200 hours and the deactivation mechanism by carbon deposition over Ni catalyst was investigated with TG-DTA and TEM. The deactivated catalyst was covered with deposited carbon, and the carbon was increased correspond to the activation of Ni metal included in catalyst was deactivated. Methane pyrolysis causes Ni catalyst to carbon deposition, while steam reforming of compressed natural gas has proceeded simultaneously.

キーワード：Ni 触媒, 水素製造, 無機層状化合物

1 緒 言

地球温暖化対策の一環として CO₂ 削減効果が期待できる燃料電池の開発が行われており, これらの燃料電池は今後, 自動車はもとよりパソコンや携帯電話などの分野に急速な普及が見込まれている。また燃料電池を各家庭に設置することで都市ガスから水素を製造し, この水素を用いて燃料電池で製造した電気と温水を使用することでエネルギーの効率的な利用を図る試みがなされている。以上のことから今後, 水素の需要が急速に増加すると予想されている¹⁾。これらの動向を背景に広島県産業科学技術研究所において, 平成10年度から5年間にわたり水素製造触媒の研究(竹平サーフェイス・カーボンクラスタープロジェクト)が行われた²⁾。その研究成果として, 都市ガスに含まれるメタンから効率的に水素を製造する触媒の開発に成功した。

水素の製造には700 から800 の温度でメタン(都市ガス)に水蒸気を加える水蒸気改質反応($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)を用いる。この反応を効率よく行うためには触媒が必要であり, これまでは MgO と Al₂O₃ を混合したものを担体とした Ni 触媒が用いられてきた。活性金属として Ni を用いることは低価格

であるというメリットがあるが, 水素製造の過程で触媒上に炭素が析出し, 触媒性能が低下すること(失活)が以前より問題となっていた。また, Ni 以外の活性金属として Ru, Rh などが用いられているがこれらは Ni と比較し炭素析出が少ない反面, 希少金属であり価格が高いという経済的なデメリットが指摘されている。今回開発した触媒は活性金属種に価格が安い Ni を用いており, かつ炭素析出が少ないことから既存の水蒸気改質触媒と比較し有利である。

この触媒の特徴は製造過程にハイドロタルサイトと呼ばれる無機層状化合物を用いることにある(図1)。ハイドロタルサイトとは一般に二価金属(Mg²⁺)と三価金属(Al³⁺)から構成される層状化合物である。この化合物を用いて触媒を作製するには, 活性金属種として二価金属を用いると Mg²⁺サイトに, 三価金属では Al³⁺サイトに, それぞれ金属イオン半径が許す限り置換すると考えられている。今回, 触媒の活性金属として二価金属である Ni²⁺を用いており, このため Mg²⁺サイトに置換していると考えられている。活性金属が置換することにより, Ni が構造中に均一に分散し, この触媒を加熱・還元して構造中の活性金属を表面に析出することにより, 金属の微粒子が生成し, 優れた触媒性能を持つと考えられている。

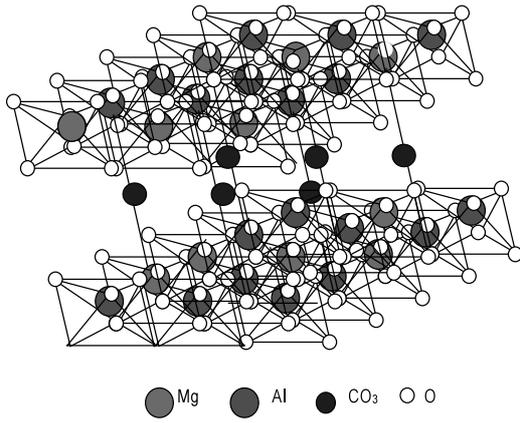


図1 ハイドロタルサイト

また水蒸気改質触媒に関する技術的な課題としては、炭素析出の他に都市ガスに添加されている硫黄化合物による触媒活性の低下がある。このため本年度は水素源として都市ガスを用いて触媒の耐久性及び炭素析出機構について検討を行った。

2 実験方法

2.1 触媒調製法

Mg : Al モル比 3 : 1 の塩化マグネシウム及び塩化アルミニウム混合水溶液は $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.45mol と $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.15mol を蒸留水1000ml に溶かして作製した。炭酸水素ナトリウム水溶液は $NaCO_3$ 0.075 mol を蒸留水100ml に溶かして作製した。炭酸ナトリウム水溶液を攪拌しながら60 に保ち、MgAl 混合溶液を滴下すると Mg, Al 及び水が溶存する炭酸塩と化学反応して、Mg・Al ハイドロタルサイトの白色沈殿が析出する。このとき pH10を保つため 1 mol/l の NaOH 水溶液を同時に滴下した。滴下終了後、60 を 1 時間保持し、1 晩放冷してハイドロタルサイトの結晶成長を行った。その後、ろ別し100 で8時間乾燥後、得られたハイドロタルサイトを粉砕し細かい粒状とした。次に活性金属である Ni を置換させるため 500 で4時間仮焼成し、冷却後0.1mol/l の硫酸ニッケル水溶液に浸漬させ、1 晩室温で放置した。その後 100 で8時間乾燥後、800 で4時間焼成し、触媒を得た。

2.2 初期活性試験

初期活性試験装置（大倉理研(株)）を用いて触媒の初期活性試験を行った。触媒をガラス管内に石英ウールを用いて固定し、 N_2 雰囲気下で800 まで昇温後、 H_2 で1時間、触媒の還元を行った。その後脱硫触媒を用いて硫黄化合物を除去した都市ガス（13A）と窒素の混合ガスをガス空間速度1,500/hour で流入した。ま

た $S/C=3.5$ とした。（ S/C = 水蒸気の流量/都市ガスの流量）

2.3 長期耐久性試験

触媒の耐久性は耐久性試験装置（日新精機(株)）を用いて行った。触媒を反応管に設置した後、800 で H_2 により還元を行った。反応温度は600 であり、脱硫後の都市ガス（13A）を用いて、ガス空間速度10,000 /hour, $S/C=1.5$ で実験を行った。

2.4 触媒の分析

X 線回折法（MXP18V : (株)マックサイエンス）によりハイドロタルサイト及び触媒の結晶構造の確認を行った。触媒中の Ni 含有量の測定は高周波プラズマ分析装置（ICPS-100V : 島津製作所）を用いた。反応後の触媒の表面分析は光電子分光分析法（ESCA : ESCALab-220XL サーモエレクトロン社 : 広島県産業科学技術研究所）を用いた。水蒸気改質反応後に析出した炭素の分析は熱重量測定法（TG-DTA : TG8120 理学電気(株) 広島県産業科学技術研究所）を用いて行った。触媒の微細構造の分析は透過型電子顕微鏡（TEM : JEM-1200EXII JEOL）を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 触媒の分析結果

図2は焼成前、800 及び1000 で4時間焼成後の触媒の X 線回折測定結果である。焼成前のハイドロタルサイトは (003), (006), (009) の3本の回折ピークが観測されており、ハイドロタルサイトの特徴である層状構造が確認された。また800 で焼成後の触媒では (Ni, Mg)O のピークが観測され、1000 で焼成したものは $MgAl_2O_4$ のスピネル構造の成長が観測された。焼成時にスピネル構造が形成されると、

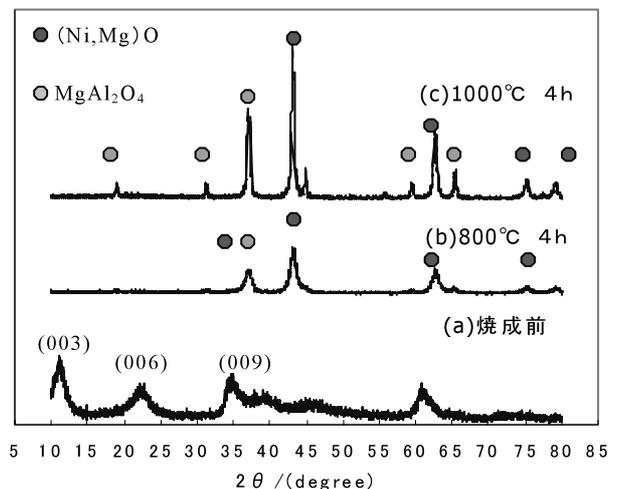


図2 X 線回折測定結果

Ni 微粒子の形成が阻害されると考えられていることから焼成温度は800 とすることにした。また、触媒中の Ni 含有量は25.6wt%であった。

3.2 初期活性試験結果

図3は都市ガスを用いた初期活性試験の結果である。縦軸は都市ガス中のメタンの転化率を表しており、これは流入したメタンのうち水蒸気改質反応により消費されたメタンの量を流入したメタン量で割った値である。このため、効率的に水蒸気改質反応が起こると転化率は100%に近づく。初期活性試験の結果では反応開始直後には99%でほぼ理論平衡値となっており、その後時間とともに低下した。しかし、90時間にわたり転化率90%以上を維持することができた。

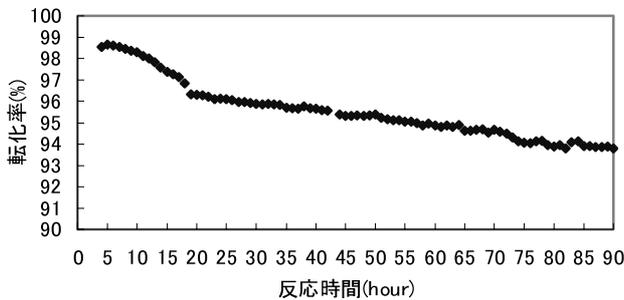


図3 初期活性試験結果

3.3 長期耐久性試験結果

図4は長期耐久性試験の結果を示したものである。1200時間以上でほぼ理論平衡値である55%近くを維持する結果となった。

通常水蒸気改質反応は反応温度が700 以上であり、S/C が2.7~3以上の条件下で行われている³⁾。今回行われた長期耐久性試験は反応温度600 , S/C = 1.5の条件下で行われており、これは従来行われている耐久性試験の条件と比較して低温であり、S/C が小さいことから炭素析出が生じやすい条件となっている。そのような条件下でもほぼ理論平衡の活性を長時間維

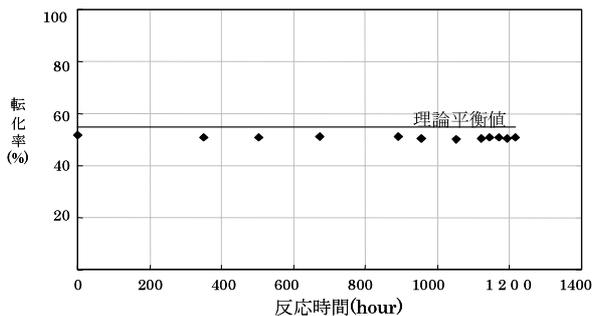


図4 長期耐久性試験

持したことから、高活性かつ耐久性のある触媒であることが確認された。

3.4 水蒸気改質反応後の触媒分析

初期活性試験で行った反応後の触媒について ESCA による触媒の表面分析を行った。反応後の触媒中には、都市ガスに含まれる硫黄化合物が触媒中の Ni 表面に吸着することにより、硫化ニッケルが生成されることが予想される。しかし、光電子分光法による測定では触媒表面に硫黄成分は観測されなかった。このため、測定限界から硫黄化合物が触媒中に存在したとしても1%以下程度と推測される。また初期活性試験後に析出した炭素の燃焼温度を TG-DTA により測定を行った結果が図5である。

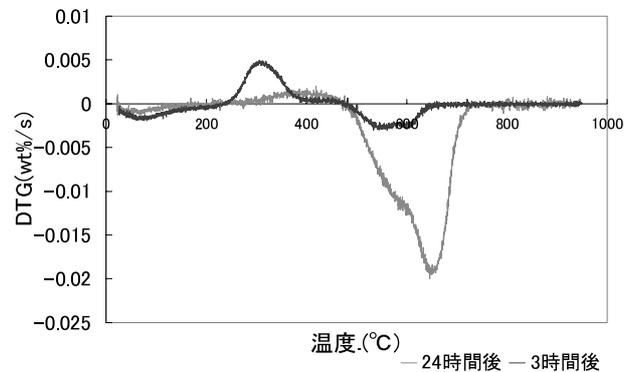


図5 TG-DTA 測定結果

炭素析出を促進させるため、都市ガスを脱硫を行わずに改質反応を行った。その結果、反応開始から3時間後の転化率は83.2%となり、24時間後57.1%となった。図5より改質反応開始から3時間後の触媒では300 付近に重量増加を示し、500~600 に重量減少が観測された。また改質反応開始から24時間後の触媒では300 付近に重量増加がほとんど観測されず、500~700 にかけて大きな重量減少ピークが観測された。

300 付近の重量増加は還元状態を保ち触媒活性を保持する Ni (活性 Ni) の酸化による重量増加である。これより求められる活性な Ni 量は4.9wt%であった。500~700 の重量減少は析出炭素の燃焼によるものである。以上のことから反応温度や脱硫の影響による炭素析出量を検討したものが、図6である。

その結果、転化率が高いほど改質反応に関与している活性な Ni 量が多く、ほぼ比例関係にあることが判明した。また、脱硫した都市ガスを用いた場合、脱硫しないものよりも低い Ni 量でより高い転化率を示した。これは極微量の硫黄化合物が改質反応に影響を与えていることを示唆している。

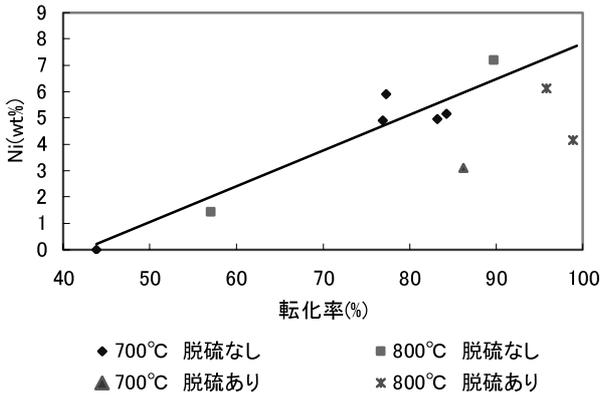


図6 転化率と活性 Ni 量との関係

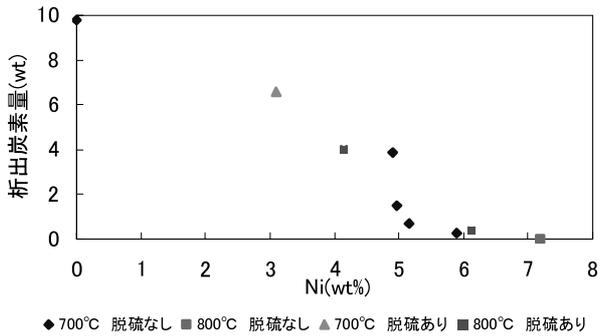


図7 活性 Ni 量と炭素析出量との関係

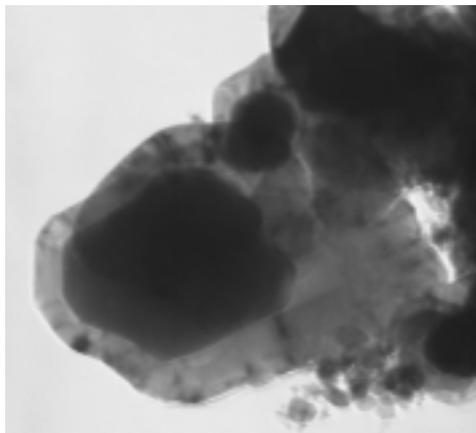


図8 透過型電子顕微鏡による触媒観察

図7は活性な Ni 量と炭素析出量との関係を示したものである。その結果、活性な Ni が 5 wt% より低くなると急激に炭素析出が生じることが判明した。ま

た、メタンの熱分解反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$) により生成された炭素の燃焼温度は改質反応により析出した炭素の燃焼温度とほぼ同じ温度領域であった。このことから、水蒸気改質反応と同時に熱分解反応が起こり、炭素析出が生じていると思われる。

図8は改質反応後、失活した触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果である。中央の黒い部分が触媒であり、その周辺の灰色部分が炭素である。このことから触媒の表面上が炭素で覆われており、改質反応を妨げていることが判明した。

4 結 言

無機層状化合物の一種であるハイドロタルサイトを用いて Ni を活性金属とする水素製造触媒を作製した。都市ガスを水素源として水蒸気改質反応を行い、触媒が1200時間以上高活性を保持することを確認した。また炭素析出機構の検討を行い、転化率の低下とともに触媒活性な Ni 量が低下し、Ni 量が 5 wt% 以下となると急激に炭素析出が生じることが判明した。触媒性能の低下は水蒸気改質反応と同時に生じるメタンの熱分解反応により析出する炭素が大きな要因となっていることが判明した。

謝 辞

終りに当たり、触媒作製及び測定結果の解析についてアドバイスいただいた広島大学ベンチャービジネスラボラトリー 正路大輔研究員 (元広島県産業科学技術研究所竹平プロジェクト研究員) 及び ESCA, TG-DTA 測定にご協力いただいた広島県産業科学技術研究所のスタッフの方々に対し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 燃料電池実用化戦略研究会：燃料電池実用化戦略研究会報告
- 2) 広島県産業科学技術研究所竹平プロジェクト研究報告書
- 3) T. Numaguchi et al: Catalytic science and technology 317 . 1