

11 無機層状化合物を用いた水素製造触媒の開発 (第2報)

伊藤幸一, 武田正良, 本多正英

Development of Ni catalysts prepared from Mg-Al layered double hydroxides precursors for hydrogen production (2nd Report)

ITOH Koichi, TAKEDA Masayoshi and HONDA Masahide

We investigated durability of Ni catalyst for hydrogen production, and two granulation approaches for the catalysts were examined and measured those catalytic activities. The granulation approaches were followed :

1. Ni catalyst was coated with the inorganic binder which is formed to be small spherical shape. (surface adhered type)
2. Ni catalyst was kneaded with the inorganic binder and granulated (kneaded type)

Surface adhered type showed high catalytic activity, however it cracked and peeled off the Ni catalyst layer. On the contrary, kneaded type showed low catalytic activity initially, however the activity increased with passing reaction time and finally, it was slightly lower than that of the surface adhered type without cracking.

キーワード：Ni 触媒, 水素製造, 造粒

1 緒 言

環境に低負荷であるエネルギーとして燃料電池が注目されており, 今後急速な普及が予想されている。しかし燃料電池の価格は現在400~600万円/台となっており, 特に水素を製造する改質装置は1キロワット当たり2万円以下(現在は100万円以上)を目標としているため新規な技術開発が望まれている^{1),2)}。一方, 本研究で開発中のNi触媒は既存の貴金属を使用した触媒と比較し低価格であり, 改質装置の低価格化による燃料電池の普及に大きく寄与することができる。

本研究ではこれまで前駆体としてハイドロタルサイトを用い, 活性金属としてNiを用いることにより高活性かつ低価格な触媒の開発を行ってきた。しかし, 既報の触媒調製法³⁾により得られる触媒は粉状であり, 実際の燃料電池への適用にあたっては粉体状態で反応管に詰めた場合, 原料となる都市ガスを流通させるとガスのスムーズな流れを阻害し, 十分な触媒活性が得られないことが予想される。このため, 粉状の触媒を粒状等へ加工(造粒)する必要がある。また造粒後の触媒(造粒触媒)は700~800℃程度の反応温度に長時間暴露されたり, DSSモード(Daily-Startup-Shutdown: 毎日立ち上げ-立ち下げ)による反応条件の変化においても粉砕やひび割れなどが生じることなく, 造粒状態を保ちかつ触媒活性を維持しなければならない。

このため, 本年度は昨年度に引き続きNi触媒の長

期耐久性試験を行い触媒の耐久性評価を行うと同時に, 触媒の造粒方法として無機バイндаを核として触媒を表面に付着させる方法(表面付着タイプ)及び無機バイндаに練り込む方法(練込タイプ)を検討し, それぞれの造粒触媒について触媒活性の評価を行った。また触媒活性に影響を与える要因として造粒後の比表面積の減少が考えられるため比表面積測定を行った。

その結果, 長期耐久性試験ではNi触媒は3,200時間以上, 高活性を維持することが判明した。次に造粒触媒の活性を評価した結果, 表面付着タイプの造粒触媒では水素製造後, 表面の触媒層の剥離が生じたが, 練込タイプではひび割れ等が生じないことが判明した。

また造粒前と比較し, 造粒後では造粒に使用した無機バイнда材料の影響で比表面積が約1/3程度に低下した。

2 実験方法

2.1 長期活性試験及び析出炭素量測定

図1は長期活性試験の測定方法である。長期活性試験は既報³⁾のNi触媒100mgをガラス管内に石英ウールを用いて固定し, N₂雰囲気下で800℃まで昇温後, H₂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CH₄:N₂=20mL/min:5mL/minの条件

で流入し、800℃で水蒸気改質反応を行った。また蒸留水をポンプを用いて0.033mL/minの流速で気化器に流入させ、改質に必要な水蒸気を反応管へ供給した。反応後のCH₄、CO、H₂の量をガスクロマトグラフ(GC-8A：(株)島津製作所製)及び高速ガスクロマトグラフ(M200：ヒューレットパッカード製)を用いて測定し、転化率を求めた。

また、試験終了後に触媒上に析出した炭素量を熱重量測定法(TG8120：理学電気(株))により測定した。熱重量測定は乾燥空気50mL/minを流入しながら5℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、重量減少量から水蒸気改質反応時に析出した炭素量を求めた。

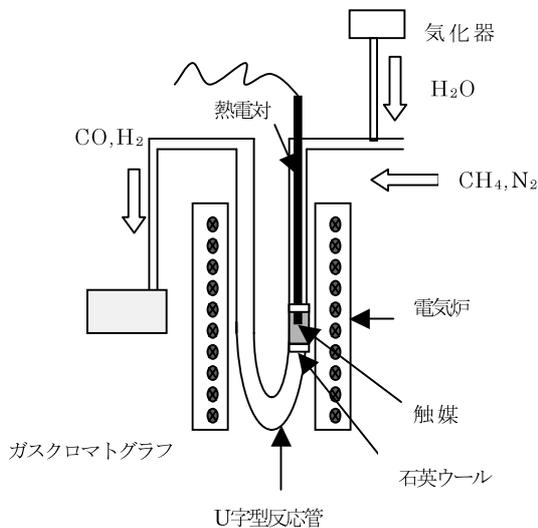


図1 長期耐久性試験測定方法

2.2 触媒調製法及び触媒の造粒方法

造粒に用いたNi触媒の調製法は既報の通りである³⁾。触媒の造粒はケイ素、アルミを主成分とする粘土状のバインダ材料を用いた。今回、造粒方法として図2の模式図で示した表面付着タイプ及び練込タイプの2種類を検討した。

表面付着タイプは無機バインダを球状に加工した後、表面にNi触媒を付着させることにより造粒した。バインダを球状に加工するには、回転式造粒機を用いた。造粒機にはパン(ステンレス製の皿)が取り付けられており、パンが回転することにより粉体が転動し球状に整形される。パン表面に無機バインダが付着し、転動が阻害されるのを防止するため、予めパンに触媒を2~3g程度入れた状態でパンを回転させ、無機バインダを小さな粒状にしてパンに入れ、1時間転動させるとバインダを核として触媒が層状に付着し、径2~5mm程度の球状の触媒が得られた。

一方、練込タイプはバインダ材料にNi触媒を体積比で5:1として混入した後、造粒機を用いて同様に球状に加工した。表面付着タイプ及び練込タイプともに一昼夜、室温で乾燥させた後、電気炉で空気雰囲気下で800℃まで1.6℃/minで昇温後、4時間焼成し造粒触媒とした。

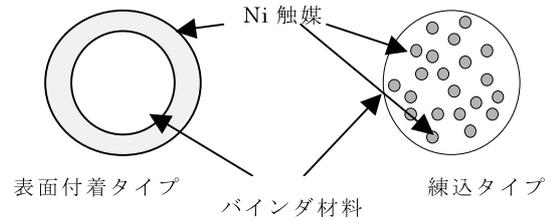


図2 造粒触媒の模式図

2.3 造粒触媒の活性評価

ステンレス製の反応管に2.2で得られた造粒触媒5ccを詰め水蒸気改質反応を行った。その際、実際の燃料電池への使用を考慮し、触媒のH₂による還元を行わなかった。反応時に流入したCH₄、N₂及び水蒸気量は長期活性試験と同じ条件で行った。転化率は長期活性試験と同様にしてガスクロマトグラフを用いて分析を行った。反応温度については家庭用燃料電池での使用を想定し、起動→水素製造→停止→再起動というDSSモードを模擬するため図3で示される温度条件とした。800℃までN₂雰囲気下で昇温後(起動)、水蒸気改質反応を4時間行った(水素製造)。反応終了後N₂を5mL/min流入させながら室温まで放冷した(停止)。放冷開始から18時間後、再び800℃まで昇温し(再起動)、同様にして水蒸気改質反応を行い、再起動による影響を検討した。

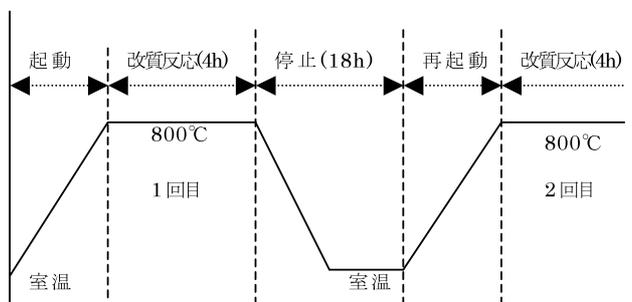


図3 造粒触媒の活性評価法

2.4 造粒触媒及びバインダ材料の比表面積測定

触媒の比表面積測定は比表面積測定装置(FlowSorbII 2300：島津製作所)を用いて測定した。造粒触媒150

mg を200℃で1時間乾燥後、乾燥重量を測定した。次に測定用試験管に乾燥後の触媒を入れ、N₂/He 混合ガス65mL/min 流入下で液体窒素を用いて冷却し、触媒表面にガスを吸着させた。その後、室温まで昇温し脱ガス量を測定した。

またバインダ材料については焼成温度を800℃とし、昇温速度を1.6℃/min, 13℃/min, 26℃/min としたものと及び焼成温度を500℃として昇温速度を1.6℃/min としたもののについて触媒と同様にして比表面積測定を行った。

3 実験結果と考察

3.1 長期耐久性試験結果

図4は都市ガスを用いた長期耐久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示しており、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。横軸は水蒸気改質反応を行った累積時間を示している。

この結果、反応開始時にメタン転化率は94.7%であった。反応開始から100時間経過後では転化率にわずかな低下が見られたがその後、安定した活性を示した。このため試験期間を通じた平均転化率は92.1%であった。また熱重量測定法により求められた析出炭素量は2.9wt%であった。これは昨年度実施した6~24時間程度の改質反応時の析出炭素量と同程度であることから、Ni触媒が長時間の反応においても炭素析出を抑制できることを示している。

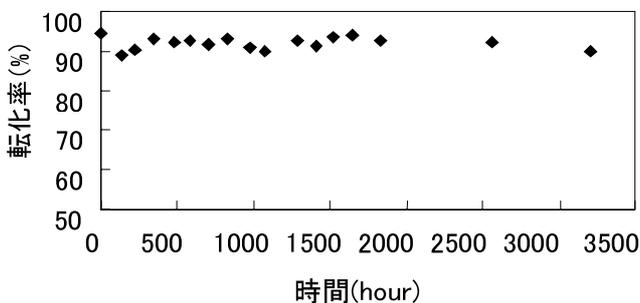


図4 長期耐久性試験結果

3.2 造粒触媒の活性評価

図5は造粒触媒に対する活性評価の結果である。縦軸はメタン転化率であり、横軸は反応時間を表している。表面付着タイプ(図5(a))については1回目の反応開始直後から93.5%と高い活性を示し、その後も活

性を維持した。また再起動後の2回目においても高活性を示した。一方、練込タイプ(図5(b))については反応開始直後の転化率が69.7%であり表面付着タイプと比較して低い活性を示した。その後、反応時間の経過とともに転化率が上昇し、4時間経過後では91.2%に達した。また再起動後の活性についても同様にして反応開始直後は低い活性を示しその後、反応時間とともに活性が向上した。

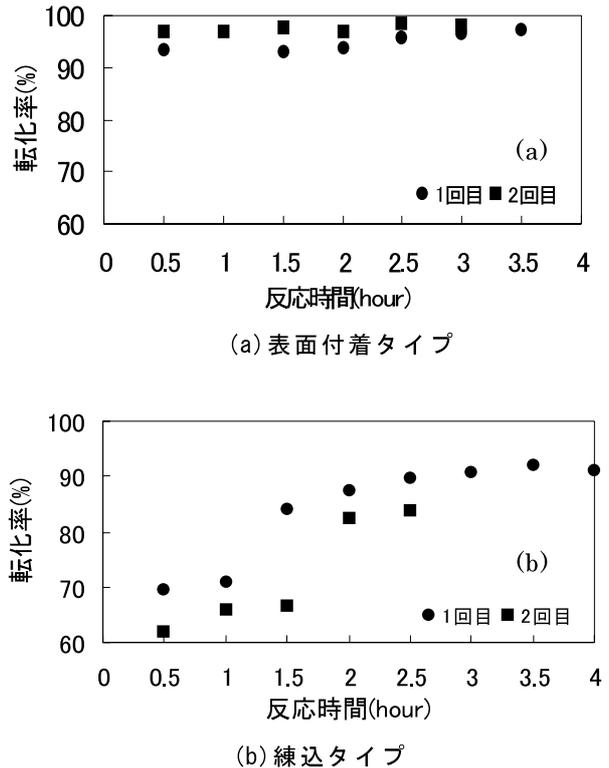


図5 造粒後の触媒の活性評価結果

表面付着タイプの触媒が水素による還元を経ることなく反応開始直後から高活性を示した理由として、表面に存在するNiのうち一部のNiが活性化され、このNiが水蒸気改質反応により水素を製造し、生成された水素により粒表面に存在するNiの還元が起こったものと考えられる。反応終了後には反応管及びガス流通経路の内部に黒色の粉体が見られた。反応後の表面付着タイプの造粒触媒では表面の触媒層が一部剥離したものがあつたことから、高温下で造粒触媒にひび割れ等が生じ、一部が粉碎化されたものと考えられる。

一方、練込タイプの触媒が反応直後に低いメタン転化率を示した理由は、活性金属であるNiが造粒触媒中に均一に存在するため表面付着タイプと比較して粒表面にNi成分が少ない上、粒内部のNiが活性化されにくいことが考えられる。しかし、反応時間の経過とともに表面に存在するNiにより水素が生成されると

粒内部に存在するNiがこの水素により還元され反応に関与するため、時間の経過とともに触媒活性が向上したものと考えられる。練込タイプの造粒触媒は表面付着タイプと比較して反応が平衡に達するまでより時間が必要であるが、反応後においてもひび割れや粉砕が生じることなく、造粒状態を保つことから造粒方法として有効であることが判明した。

3.3 造粒触媒の比表面積測定結果

表面付着タイプについては反応後に粉砕化が生じ、実際の適用は困難と考えられるため、今回は練込タイプの造粒触媒について比表面積の測定を行った。表1はその測定結果である。粉体状態でのNi触媒の表面積は101.1m²/gであるが、造粒後では36.5m²/gと約1/3程度まで低下している。造粒後の比表面積低下の原因は造粒に用いたバインダ材料が比表面積を低下させているものと考えられる。このため、バインダ材料の比表面積を上げるため、焼成条件を変えた場合のバインダ材料の比表面積測定を行った。

表2は焼成条件の違いによるバインダの比表面積の変化を示したものである。通常の焼成条件である1.6℃/minでは比表面積は7.72m²/gであり、粉体状のNi触媒の比表面積と比較して著しく小さく、造粒触媒の比表面積低下の原因となっている。そこで焼成条件を変えて比表面積測定を行ったところ、焼成速度を13℃/minとすると比表面積は13.8m²/gとほぼ2倍程度まで増加した。

表1 触媒の比表面積測定結果

| 触 媒 | m ² /g |
|----------|-------------------|
| Ni触媒（粉体） | 101.1 |
| 造粒触媒 | 36.5 |

表2 バインダの比表面積の変化

| 処理条件 | | m ² /g |
|---------|-------------|-------------------|
| 焼成温度（℃） | 昇温速度（℃/min） | 比表面積 |
| 800 | 1.6 | 7.72 |
| 800 | 13 | 13.8 |
| 800 | 26 | 9.91 |
| 500 | 1.6 | 7.18 |

4 結 言

無機層状化合物を用いてNiを活性金属とする水素製造触媒を調製し、都市ガスを水素源として水蒸気改質反応を行い、触媒が3,200時間以上高活性を維持することを確認した。

また触媒の造粒方法の検討を行い、無機バインダに触媒を練込させることで、ひび割れや剥離を生じることなく活性を維持できることが判明した。

造粒触媒について比表面積測定を行ったところ、バインダ材料の影響で造粒前と比較し比表面積が低下していることが判明した。

今後は、造粒触媒についてDSSモードでの測定を行い、触媒活性評価を行うと同時に造粒触媒の高比表面積化を行う予定である。

文 献

- 1) 永田他：東芝レビュー，56（2001）8，19
- 2) 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，（2001），18
- 3) 伊藤他：広島県西部工技研究報告，47（2004），29