

11 無機層状化合物を用いた水素製造触媒の開発 (第3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 (3rd Report)

ITOH Koichi, TAKEDA Masayoshi and HONDA Masahide

It is essential that the catalyst for hydrogen production maintain the catalytic activity during periodic change of temperature and atmosphere for practical use of Fuel Cell.

Therefore, Ni loaded 4wt%, 10wt%, 15wt% and 20wt% catalysts were prepared from Mg-Al layered double hydroxides precursor respectively, and the durability was evaluated to oxidation and DSS (Daily Start-up and Shut down) operation.

Ni 4wt% loaded catalyst reduced by H₂ pre-treatment rapidly activated and showed higher catalytic activity than that without pre-treatment, however the catalyst placed in air for 6 days deactivated due to oxidation of its surface Ni metal.

Both Ni 15wt% and 20wt% loaded catalysts showed high activity and especially 20wt% loaded catalyst maintained sustainable activity for more than 100 start-up and shutdown operations.

キーワード: Ni 触媒, 水素製造, DSS

1 緒言

近年, クールビズに代表されるように環境問題への関心が高まっている。1997年に定められた京都議定書では2012年までにCO₂などの地球温暖化ガスの排出量を1990年を基準として6%削減することを目標としているが, 実際には2004年の時点で逆に7.4%の増加となっている¹⁾。このため, 地球温暖化を抑制する技術として燃料電池の普及が積極的に行われている。しかし, 燃料電池は都市ガスやプロパンガスから水素を取り出す改質装置, 水素から電気を作る発電装置, 温水を作る熱交換装置及びこれらを制御する制御装置からなる「小さな化学プラント」であるため, 家庭用燃料電池の普及には耐久性とコストが問題となっている。

本研究では触媒の前駆体としてハイドロタルサイトを用い, 活性金属として安価なNiを用いることにより高活性かつ低価格な水素製造触媒とその造粒方法の開発を行ってきた。本研究の成果である触媒を使用することによ

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期待できる。

今年度は家庭用燃料電池の誤作動・操作ミスにより触媒が酸化雰囲気さらされた場合の触媒への影響を調べた。またDSS (Daily-Start up and Shutdown: 毎日起動-停止)操作での耐久性が課題となるため, 100回以上の起動-停止操作を行い, 触媒の耐久性試験を行った。

2 実験方法

2.1 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^{2,3)}。触媒の造粒には無機バインダ材料として活性白土(和光純薬)を用いた。Ni触媒を無機バインダ材料に4~20%となるように混合後, 蒸留水を加えて直径3~5mm程度の球形に成型した。その後一昼夜, 室温で乾燥させた後, 電気炉を用いて大気雰囲気下で800℃まで1.6℃/minで昇温後, 4時間焼成し造粒触媒とした。

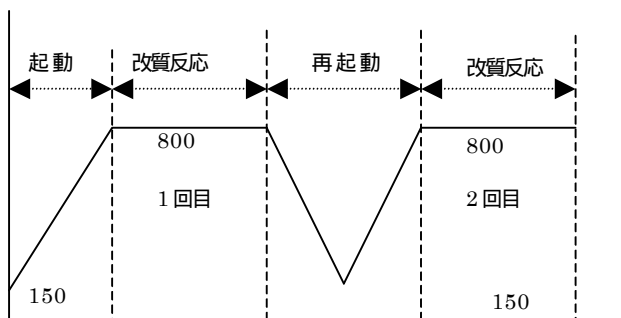


図 1 造粒触媒の活性評価法

2.2 造粒触媒の活性評価

2.2.1 耐酸化性評価

2.2.1.1 還元処理による効果

ステンレス製の反応管に 2.1 で得られた造粒触媒 3g を詰め改質反応を行い、水素による還元の影響と反応後大気に放置した場合の影響を調べた。Ni 含有量 4wt% の造粒触媒について、以下の条件で実験を行った。

(a)還元を行わない場合： $N_2:5\text{mL}/\text{min}$ の条件で 800 まで昇温後、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 $CH_4:N_2=20\text{mL}/\text{min}:5\text{mL}/\text{min}$ の条件で流入し、同時に蒸留水を $0.033\text{mL}/\text{min}$ の流速で気化器に流入させ、水蒸気を反応管へ供給し、改質反応を行った。

(b)還元を行う場合：800 まで窒素雰囲気中で昇温後、 $H_2:N_2=5\text{mL}/\text{min}:20\text{mL}/\text{min}$ で 1 時間還元を行い、同様に改質反応を行った。

(c)還元処理を行った触媒を大気に放置する場合：(b) の還元処理を行った後、6 日間、室温の大気に放置した後、同様に改質反応を行った。

それぞれの触媒について改質反応を開始とともに反応管出口での未反応の CH_4 量をガスクロマトグラフ (GC-8A：(株)島津製作所製) を用いて測定し転化率の経時変化を求めた。

2.2.1.2 Ni 含有量による効果

(a)Ni 含有量による転化率の経時変化

Ni 含有量が 4wt%、10wt%、15wt%、20wt% の触媒に対して 2.2.1.1(a)還元処理を行わない場合と同じ条件で改質反応を行い、転化率の経時変化を測定した。

(b)起動-停止操作による転化率への影響

Ni 含有量が 15wt% と 20wt% の触媒について起動 - 停止の繰り返しによる転化率への影響を評価した。反応条件は 2.2.1.1(a)還元を行わない場合と同様であり、起動 - 停止のサイクルを図 1 に示した。1 回の反応時間は 4 時間

であり、再起動中は $N_2:O_2=20\text{mL}/\text{min}:5\text{mL}/\text{min}$ 及び蒸留水を 0.033mL 流入し、触媒が酸化されやすい条件とした。起動 (昇温) 改質反応 停止 (放冷) のサイクルを 1 回として 3 回繰り返し測定を行った。

(c)長時間停止した場合に触媒に与える影響

(b)の Ni 含有量 20wt% の測定で 150 まで放冷後、窒素及び水蒸気を流入した状態で 64 時間保持し、その後改質反応を行い 2.2.1.1 と同様に転化率を測定した。

2.2.2 DSS 運転での活性評価

図 1 の条件で DSS 運転を行い、昇温は窒素雰囲気下で行い、反応開始から 1 時間後に活性評価を行った。流入した CH_4 の量は $50\text{mL}/\text{min}$ であり $S/C=2.5$ (水蒸気/メタンの比) とした。測定終了後 150 まで放冷し、その後 800 まで昇温した。放冷中及び昇温中は $N_2:O_2=20\text{mL}/\text{min}:5\text{mL}/\text{min}$ 及び蒸留水 $0.033\text{mL}/\text{min}$ を流入し、触媒が酸化されやすい条件において改質反応を行い 2.2.1.1 と同様に転化率を測定した。

2.3 造粒触媒の連続耐久性評価

連続耐久性試験は耐久性試験装置を用いて行った。造粒触媒 5g を反応管に詰め、 $CH_4:160\text{mL}/\text{min}$ の条件で流入し、蒸留水を $0.42\text{mL}/\text{min}$ の流速で気化器に流入した。反応温度は 700 とし、転化率を 2.2.1.1 と同様に測定した。

2.4 造粒触媒の物性測定

触媒表面の Ni の化学結合状態解析には光電子分光分析装置 (ESCALab220-iXL 広島県産業科学技術研究所：サーモエレクトロン) を用いた。X 線回折測定は X 線回折測定装置 (MXP19VA: マックサイエンス) を使用した。

3 実験結果と考察

3.1 耐酸化性評価

3.1.1 還元処理による効果

耐酸化性評価を行うため、還元の有無及び反応後大気に 6 日間放置した触媒について転化率の経時変化を示したのが図 2 である。還元処理を行った触媒(b)は未還元処理(a)と比較して高活性を示したが、還元処理後大気に 6 日間放置したもの(c)は、還元処理を行わなかった触媒とほぼ同等の活性となった。これらの触媒について X 線回折測定を行った結果が図 3 である。未還元の触媒(a)では 44.5° 付近にピークを示さなかったが、還元処理を行った触媒(b)及び還元処理後大気に放置した触媒(c)ではピークを示した。これは Ni 金属の存在を示している。

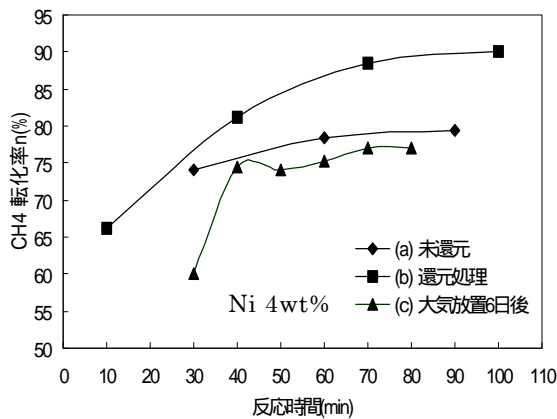


図 2 触媒の耐酸化性評価

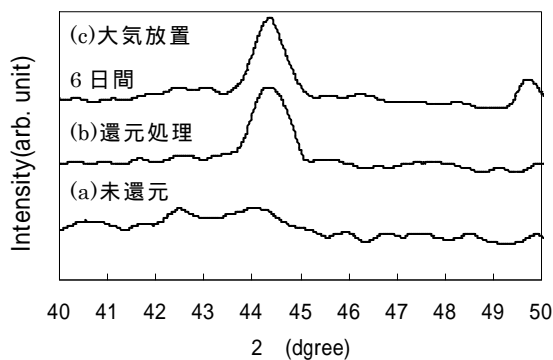


図 3 X線回折分析結果

一方、大気中に放置した触媒(c)は光電子分光分析結果からはNi 金属のピーク強度が低下していることから、触媒内部のNi は還元状態を維持しているが、触媒表面近傍のNi は酸化されていることが判明した。

3.1.2 Ni 含有量による効果

次に触媒中のNi 含有量を増加させることにより、未還元触媒に対する転化率の経時変化が図 4 である。その結果、Ni 含有量が 10wt%では反応開始 30 分後の転化率が 82%であり、4wt%の触媒よりも高い転化率を示したがその後もほぼ一定であり反応が平衡に達していることを示している。15wt%では反応開始後 30 分後ではNi 含有量 20wt%の触媒よりも高い転化率を示し、その後時間が経過するとともに上昇し90分後に96%で平衡に達した。一方、Ni 含有量が 20wt%の触媒は反応開始後 30 分後の活性が 83%でほぼ Ni 含有量 10wt%のものと同様であり、その後の活性もばらつきがあり、平衡に達していないものと考えられる。この結果から未還元触媒であってもNi 含有量が 15wt%以上であれば高い活性を示すことが判明した。

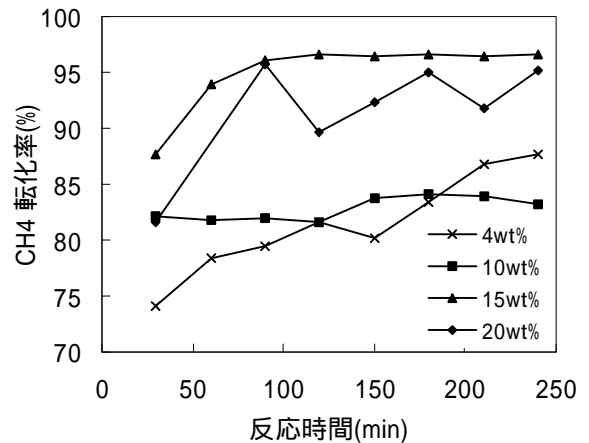


図 4 Ni 含有量による転化率の変化

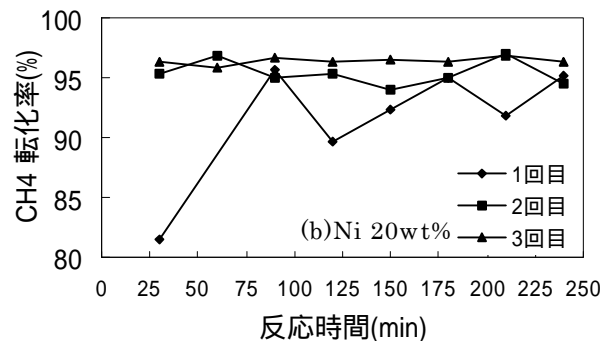
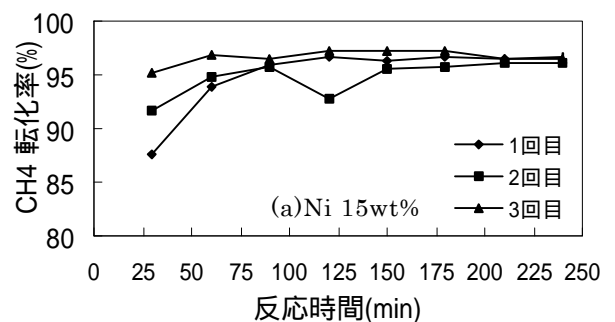


図 5 Ni 含有量による転化率の経時変化

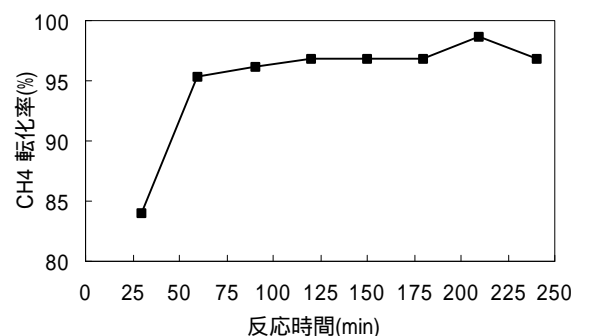


図 6 長時間停止後の転化率の経時変化

次に高活性を示したNi 含有量 15wt%と20wt%の造粒触媒について、起動 停止 起動のサイクルを3回実施した際の転化率の変化を示したものが図5である。

(a)15wt%及び(b)20wt%それぞれ3回目の転化率はほぼ95%

程度となった。またNi含有量15wt%の触媒については1回目の反応開始から240分後の転化率が95%であるのに対し、再起動後の2回目の反応開始から30分後の転化率が91%となり停止-起動の操作により活性が低下した。一方、Ni含有量20wt%の触媒では1回目の反応開始から30分後では82%でNi含有量15wt%の場合と比較して低い転化率であるが、反応開始から240分後では同様に95%となった。さらにNi含有量20wt%の触媒では再起動後の2回目の反応開始から30分後の転化率が95%であり停止-起動の操作により活性の劣化が見られなかった。このことからNi含有量20wt%の触媒は再起動時に還元状態のNiが比較的多く存在するため、停止した後に反応開始した後も比較的高い活性を示すものと考えられる。

図6は図5(b)での3回目の反応終了後から64時間停止し、再起動した時の測定結果である。64時間停止後では起動直後の活性が84%まで低下するものの、1時間後には95%まで増加することが判明し、長時間停止後に再起動しても高い活性を示した。

3.2 造粒触媒のDSS運転での活性評価

図7はDSS運転条件での活性評価結果である。S/Cが2.5であり、3.1での実験条件(S/C=3.0)と比較して小さく炭素析出による触媒の活性劣化を促進する条件となっているにもかかわらず、転化率はほぼ90%程度となった。急激に活性が低下している測定値があるが、これは改質反応に必要な水蒸気を製造するための水供給ポンプに装置的なトラブルが生じ、水蒸気を発生する気化器に蒸留水が供給されずS/Cが極端に低下したことが原因である。劣化を促進する条件となっているにもかかわらず、このように活性が一時的に低下した後も、その後転化率が回復することから雰囲気の変化に耐久性のある触媒であると言える。

3.3 造粒触媒の連続耐久性評価結果

図8は連続耐久性試験の結果を示したものである。転化率は97%程度で試験期間を通じて安定した活性を示した。停電や水供給ポンプのトラブルにより停止する必要があり、室温まで温度が低下することがあったが、再び反応温度である700℃まで昇温すると高活性を維持し、最終的には高活性を10000時間以上にわたり維持した。

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った。結果は以下の通りである。

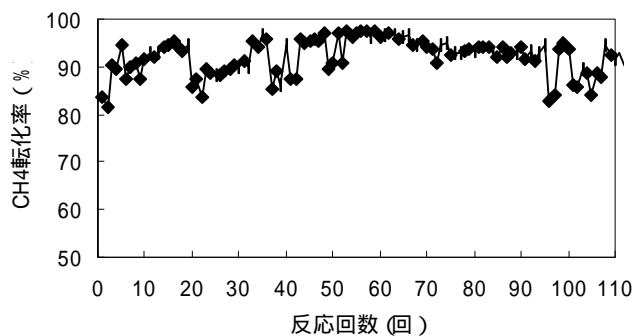


図7 DSS試験結果

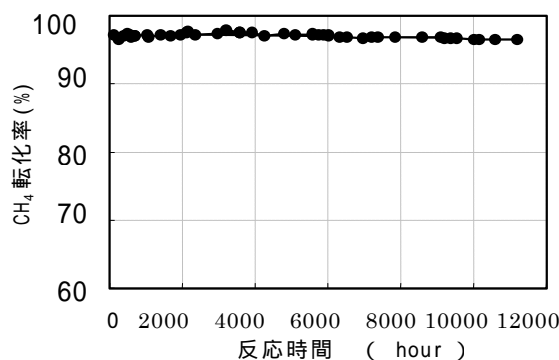


図8 造粒触媒の連続耐久性試験結果

- ・耐酸化性試験を行った結果、Ni含有量4wt%の触媒に対して還元処理を行った触媒は高活性を示したが、大気中に6日間放置すると表面のNiが酸化され活性が劣化することが判明した。
- ・Ni含有量15wt%及び20wt%の触媒では酸化雰囲気下においても良好な活性を示した。
- ・DSS操作(毎日起動-停止)を模擬した耐久性試験を実施したところ、Ni含有量20wt%では100回以上の操作後も良好な活性を示した。
- ・連続耐久性試験を実施し、造粒触媒が10000時間以上にわたり高活性を示した。

文 献

- 1) 環境省ホームページ：
http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2004sokuh_o_gaiyo.pdf
- 2) 伊藤, 本多, 宗綱: 広島県西部工技研究報告, 47(2004), 29
- 3) 伊藤, 武田, 本多: 広島県西部工技研究報告, 48(2005), 40