

Ni-Ce/ZrO₂-TiO₂ 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

橋本典嗣*, 庄山昌志*, 丸林良嗣**

Effects of Water/Ethanol Feed and Carrier Gases on the Activity of
Ethanol Steam Reforming over Ni-Ce/ZrO₂-TiO₂ Catalyst

Noritsugu HASHIMOTO, Masashi SHOYAMA and Ryoji MARUBAYASHI

Ni-Ce/ZrO₂-TiO₂ was one of the most attractive catalysts for hydrogen production by a steam reforming of ethanol method. In this paper, effects of feed concentration and carrier gases on hydrogen yield in this reaction were studied. A catalytic activity was investigated at a constant carrier gas flow and fixed bed reactor. As a result, hydrogen yield was decreased as increasing ethanol concentration in the feed. After 600 min steam reforming at 500 °C, the degradation of catalytic activity was not observed under the reaction conditions. When any gases were used as a carrier, the difference on time for hydrogen yield was smaller than that without carrier gases. Furthermore, the amount of carbon deposition was decreased in the case of air and oxygen as a carrier so that the durability of the catalyst was improved.

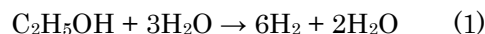
Key words: Ethanol Steam Reforming, Ni Catalyst, Water/Ethanol Ratio, Carrier Gas, H₂ Yield, Carbon Deposition

1. はじめに

省エネルギー、エネルギーセキュリティの向上、環境負荷低減を目的に水素 (H₂) を利活用する社会、すなわち「水素社会」の実現が期待されている¹⁾。しかしながら、特に環境負荷低減を目的としたとき、現状の天然ガスを原料とした H₂ 製造では二酸化炭素 (CO₂) の削減にはつながらない。そのため、再生可能エネルギーを利用した水の電気分解などが有効となってくる。一方、別のアプローチとして、バイオマス由来の原料から H₂ を製造する方法が挙げられる。この方法では、光合成によって固定された CO₂ を H₂ 製造時に排出するため、CO₂ 排出はゼロとみなせる。そこで、我々はバイオマスから

も製造可能であり、容易に運搬可能なアルコールであるエタノール (EtOH) に着目し、水素製造について検討を行った。

EtOH は次の水蒸気改質反応によって H₂ を製造することができる。



この反応には触媒として C-C 結合の解離能に優れた担持 Ni 触媒が広く用いられており^{2, 3)}、我々はこれまでに担体として ZrO₂-TiO₂ (ZTO) を用いることで他の担体に比べ高い触媒活性を示し⁴⁾、さらに Ni 触媒に 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た^{4, 5)}。本研究では、この触媒の実用化を目指し、EtOH の水蒸気改質における原料濃度やキャリアガスなどの反応条件が触媒活性、特に H₂ 収率に及ぼす影響について検討

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

を行った。

2. 実験方法

2.1 触媒の調製

担体となる ZTO を既報⁵⁾と同様に均一沈殿法によって調製した。乾燥した沈殿物をパン型造粒機 (アズワン (株) 製 PZ-01R) によって 1.70~3.35 mm に造粒し、800 °C で焼成することで担体とした。この担体に、合わせて 9.1 wt% となるよう Ni と Ce を重量比で 1:1 となるよう共含浸させ、600 °C で焼成を行うことで触媒とした。

2.2 触媒の評価

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る触媒活性の評価を行った。その反応装置の概略図を図 1 に示す。触媒 1 g を反応管の中央に詰め、あらかじめ H₂ による還元処理 (600 °C, 1 h) を行った。次に、原料となる EtOH 水溶液を、500 °C に加熱した電気炉内に設置した反応管に流通させた。この際、原料における水 (H₂O) の割合を H₂O/EtOH=6, 9, 12 (モル比) と変化させ、H₂O/EtOH=12 のときの原料供給速度を 0.2 mL/min とし、H₂O/EtOH=6, 9 のときは、供給する EtOH 量が H₂O/EtOH=12 のときと同じになるよう原料供給速度を調整した。またキャリアガスとして窒素 (N₂)、空気、酸素 (O₂) を用いた試験も行った。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。反応管を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 (株) 島津製作所製 GC-2014, GC) によって、流量をマスフローメータ (コフロック (株) 製 3810DSII) によって測定し、次式によって H₂ 収率を計算した。

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2, out}}{6F_{C_2H_5OH, in}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 Y_{H_2} は H₂ 収率、 $F_{C_2H_5OH, in}$ は反応管入口での EtOH のモル数、 $F_{H_2, out}$ は反応管出口での H₂ のモル数である。

さらに試験後の触媒について、電界放射型走査電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-7001F, FE-SEM) による表面の観察、および熱分析装置 (真空理工 (株) 製, TGD-9600) を用いた 200~600 °C における重量変化を炭素析出量として見積った。

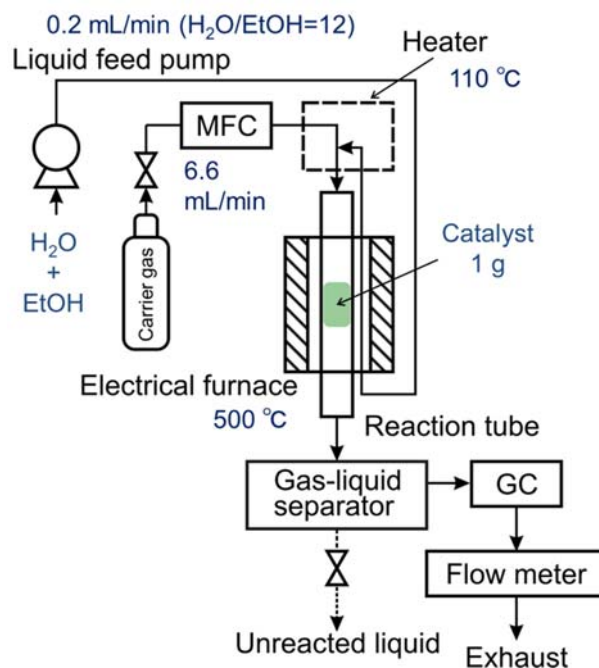


図 1 固定床流通式反応装置の概略図

3. 結果と考察

3.1 原料濃度による H₂ 収率および炭素析出量の変化

図 2 にキャリアガスを用いず、EtOH 水溶液の濃度を H₂O/EtOH=6, 9, 12 と変化させたときの H₂ 収率の経時変化を示す。式(1)に示した反応式から、1 mol の EtOH を反応させるためには 3 mol の H₂O が必要 (H₂O/EtOH=3) である。そのため、これらの値は必要な H₂O 量を 2~4 倍にしたものである。この図から、EtOH 水溶液中の H₂O の割合が低くなるにつれて H₂ 収率が減少していくことが分かる。また、いずれの濃度においても H₂ 収率に変

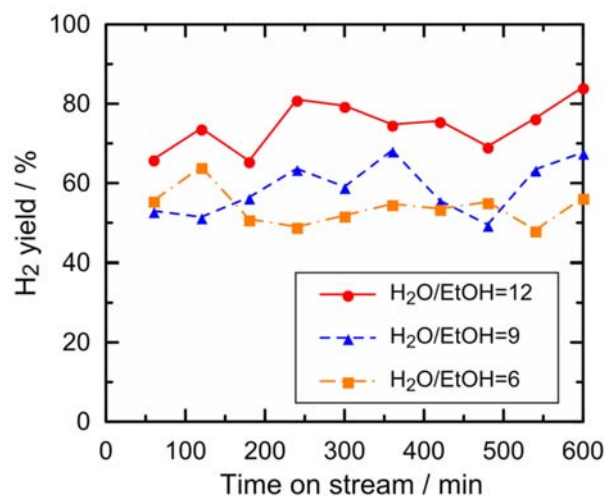


図 2 EtOH 水溶液の原料濃度を変えたときの H₂ 収率の変化

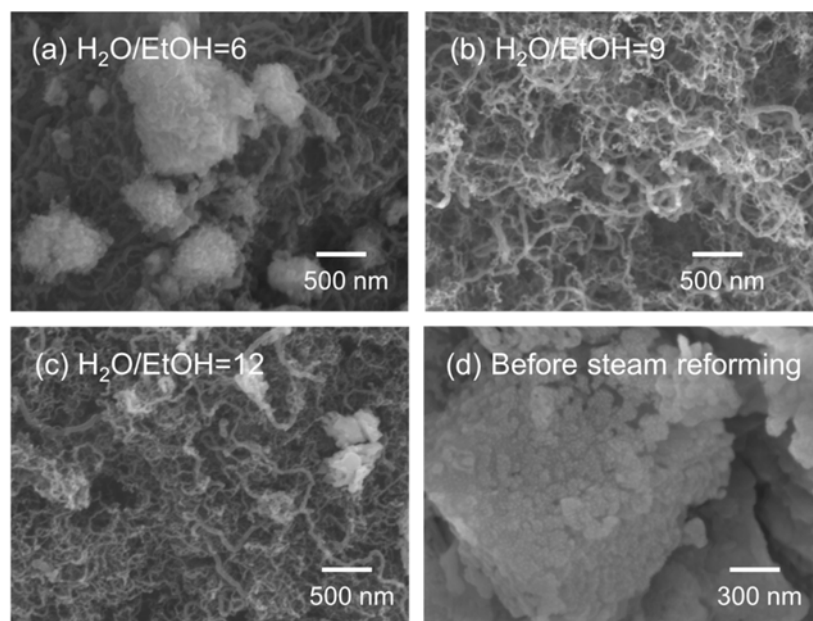


図3 EtOH水溶液の原料濃度を変えたときの触媒表面のFE-SEM像

化はあるものの、600 min の試験時間では顕著な劣化は見られず、この条件下では触媒の耐久性には大きな影響を及ぼさないことが分かった。

同様に EtOH 水溶液の原料濃度を変えたときの 600 min 試験後の触媒について、表面の FE-SEM 像を図 3 に示す。この図から図 3 (d)には見られない繊維状の生成物が表面に確認でき、これらは析出した炭素であると考えられる。また、その繊維状の炭素は、EtOH 水溶液中の H₂O の割合が低くなるにつれて、一部、塊状に成長していくことが分かった。

析出した炭素量を見積るために、TG-DTA による重量減少の測定を行った。重量減少は DTA による発熱とともに生じており、炭素の燃焼によるものと考えられることから、重量減少分を炭素析出量とみなすこととした。その結果、炭素析出量は EtOH 水溶液中の H₂O の割合が低下するに伴い増加することが分かった。また、この結果は図 3 に示す FE-SEM 像から得られる結果とよく一致しており、EtOH 水溶液中の H₂O の割合は、炭素析出量に密接に関係しているものと考えられる。

3. 2 キャリアガスによる H₂ 収率およびガス組成の変化

図 4 にキャリアガスを変えたときの H₂ 収率の経時変化を示す。このときの原料濃度は H₂O/EtOH=12 である。ここで比較のため、キャリアガスを用いないときの結果も併せて示す。キャリ

アガスを用いたとき、H₂ 収率の時間による変動はほとんどなく安定することが分かり、キャリアガスを用いることによって、触媒に安定して原料供給ができているものと思われる。また N₂ をキャリアガスとして用いたときは、キャリアガスを用いない場合に比べ、H₂ 収率の値に大きな違いはなかったものの、空気や O₂ を用いると H₂ 収率は減少した。

次に図 5 にキャリアガスを変えたときの改質後のガス組成の変化を示す。キャリアガスとして、空気や O₂ を用いたときは、N₂ をキャリアガスとして用いたときに比べ、H₂ 濃度が減少し、CO₂ 濃度が上昇していることが分かる。H₂ 濃度の減少は H₂ の燃焼によるものと考えられ、同様に CO₂ 濃度

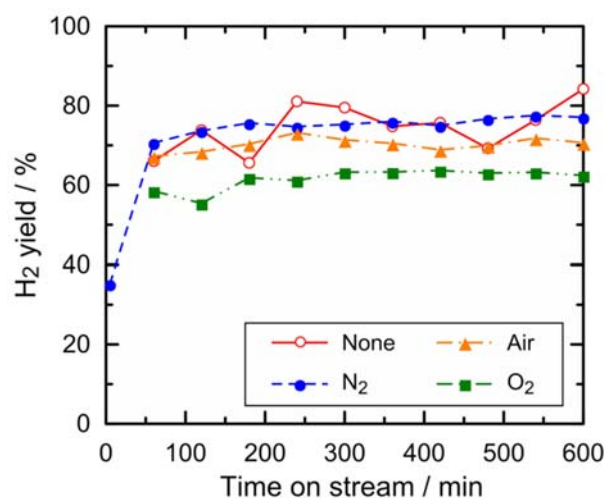


図4 キャリアガスを変えたときの H₂ 収率の変化

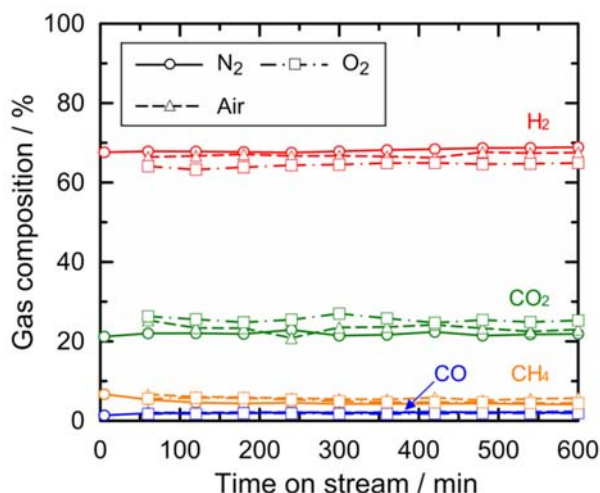


図5 キャリアガスを変えたときの改質ガス組成の変化

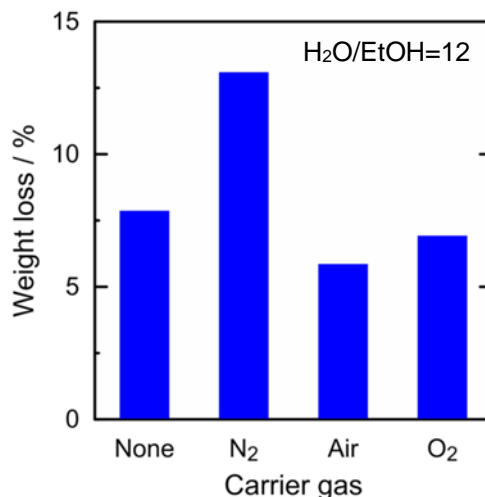


図6 キャリアガスを変えたときの炭素析出量の違い

の上昇は析出した炭素の燃焼によるものと考えられる。

最後に図6にキャリアガスを変えたときの炭素析出量の違いを示す。結果として、空気やO₂をキャリアガスとして用いたとき、最も炭素析出量が少なくなった。以上のことから、空気やO₂をキャリアガスとして用いると、試験後の触媒における炭素析出量を減少させることができ、炭素析出による触媒劣化を抑制できることから、耐久性向上が期待できることが示唆された。ここで、式(1)に示す水蒸気改質反応は吸熱反応であるが、H₂や炭素の燃焼は発熱反応である。そのため、発熱によって温度が上昇することで触媒性能の向上も期待されたが、その効果よりもH₂との反応によるH₂濃度の減少分が大きくなり、結果として高い水素収率を得ることはできなかった。しかしながら、全体のエネルギー収支を考えたとき、反応管を設置した電気炉が与えるエネルギーは減少することが予想され、自己発熱させた方がエネルギー的に有利になるかもしれない。実際に運転させる際には、運転条件に合わせたより詳細な検討が必要となるため、反応条件も含めたこれらのデータが利用できるものと考えられる。

4. まとめ

9.1 wt% Ni-Ce/ZrO₂-TiO₂ を触媒として、600分間のエタノールの水蒸気改質を行った結果、今回の反応条件下では顕著な劣化は観察されなかつ

た。原料中の水の割合を小さくすると水素収率が下がるとともに、繊維状から塊状の炭素が析出し、その量も多くなっていった。また、キャリアガスを用いて原料を供給すると、ガス種によらず水素収率の時間による変動が安定することが分かった。さらに酸素を含むキャリアガスを用いることで、炭素析出量を減らすことができたことから、触媒耐久性向上につながるものと思われる。

参考文献

- 1) 水素燃料電池戦略協議会：“水素燃料電池戦略ロードマップ”。(2016)
- 2) C. Wu et al.：“Investigation of Ni/SiO₂ catalysts prepared at different conditions for hydrogen production from ethanol steam reforming”. J. Energy Inst., 90, p.276-284 (2017)
- 3) C.M.A. Parlett et al.：“Tailored mesoporous silica supports for Ni catalysed hydrogen production from ethanol steam reforming”. Catal. Commu., 91, p.76-79 (2017)
- 4) 橋本典嗣ほか：“ZrO₂-TiO₂ 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/ZrO₂-TiO₂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)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います.)