

# 均一沈殿法による Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の 調製とメタノール水蒸気改質特性

橋本典嗣\*, 庄山昌志\*

Preparation for Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) Catalysts by the Homogeneous  
Precipitation Method and their Methanol Steam Reforming Property

Noritsugu HASHIMOTO and Masashi SHOYAMA

CH<sub>3</sub>OH is one of the most attractive alternative fuels and H<sub>2</sub> carriers due to high energy density, liquid at ordinary temperature and so on. H<sub>2</sub> can be produced from methanol via steam reforming at up to 300 °C using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. In this study, Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) catalysts were prepared by the homogeneous precipitation method, and then their catalytic activity was evaluated at relatively high temperatures using a fixed bed reactor. As a result, Ni-Zn-Al and Ni-Cu-Al catalysts, which were fired at 1100 and 800 °C, respectively, showed high H<sub>2</sub> yield at 450 °C compared with other catalysts.

Key words: Hydrogen Production, Ni Catalyst, Methanol Steam Reforming, Homogeneous Precipitation Method

## 1. はじめに

メタノール (MeOH) は石油の代替エネルギーとしてだけでなく、常温で液体である、エネルギー密度が高いなどの優れた特性を有していることから、H<sub>2</sub> キャリアとしても注目されている。これまでに、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> からの合成<sup>1)</sup>や CH<sub>4</sub> からの直接合成<sup>2)</sup>が試みられている。一方、MeOH からは次の水蒸気改質反応によって H<sub>2</sub> を製造することができる。



この反応には触媒として Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が広く用いられており<sup>3)</sup>、300 °C 以下で非常に優れた性能を示すことがよく知られている。一方、300 °C 以上では触媒活性が失活することから、この温度域では使用することができない。

水蒸気改質で製造された H<sub>2</sub> を用いた燃料電池による発電システムを想定したとき、発生した H<sub>2</sub> の Pd などの H<sub>2</sub> 透過膜による分離や後段での固体酸化物形燃料電池への接続を考えると、300 °C 以上の高温での水蒸気改質が望ましい。また、このような温度域では MeOH や H<sub>2</sub> などによる火災も利用できることから、システムの小型化が期待できる。これまでにこのような温度域における Ni 系触媒を用いた MeOH の水蒸気改質についての検討<sup>4)</sup>やジメチルエーテルを原料とした Cu 系スピネル触媒による検討<sup>5)</sup>も報告されている。

本研究では、300 °C 以上の高温域で MeOH の水蒸気改質に対して高い活性の期待できる触媒として Ni を選択し、Ni との最適な組み合わせを探索するために Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の調製を行い、H<sub>2</sub> 収率を評価した。さらに、調製時の焼成条件が H<sub>2</sub> 収率に与える影響についても

\* 窯業研究室

検討を行った結果、MeOH 水蒸気改質に適した触媒組成の組み合わせと焼成温度が明らかとなったため報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の調製

Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn)触媒を液相法である均一沈殿法によって調製した<sup>6)</sup>。一例として Ni-Zn-Al 触媒の調製手順を記す。出発原料として Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O (関東化学 (株) 製) および Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O (関東化学 (株) 製) を用い、(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (関東化学 (株) 製) とともに H<sub>2</sub>O に溶かした。そこにペーライト (AlOOH, 大明化学工業 (株) 製 C20) を加え、攪拌しながら 10 時間加熱することで沈殿を生成させた。この際、Ni, Zn, Al の重量比が 4:4:2 となるように調整した。得られた沈殿物について吸引濾過・水洗を行い、沈殿物を乾燥後、ジルコニアるつぼを用いて 1100 °C で焼成することで触媒とした。同様の方法で Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O の代わりに Mg, Fe, Co, Cu それぞれの硝酸物を出発原料として触媒調製を行い、一部の試料については 500 および 800 °C での焼成も行った。

### 2. 2 触媒のキャラクタリゼーション

得られた触媒について、蛍光 X 線分析装置 (XRF, (株) リガク製 ZSX Primus II) による分析 (FP 法), 粒子径分布測定装置 ((株) 堀場製作所製 LA920) による粒度分布の測定を行った。また、粉末 X 線回折法 (XRD, (株) リガク製 RINT-2500) による相組成分析を行い、結晶相を同定した。さらに電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子 (株) 製 JSM-7001F) による触媒表面の観察を行った。

### 2. 3 触媒活性の評価

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<sup>7-9)</sup>。触媒 0.5 g と珪砂 0.5 g を混合したものを反応管の中央に詰め、あらかじめ H<sub>2</sub> による還元処理 (500 °C, 1 時間) を行った。次に、原料となる MeOH 水溶液を、300~500 °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、原料に対する H<sub>2</sub>O の割合を H<sub>2</sub>O/MeOH=3 (モル比) とし、原料供給速度を 0.1 mL/min とした。またキャ

リアガスとして N<sub>2</sub> を用いた。この際、キャリアガスの流量は 5 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 H<sub>2</sub> 収率を計算した。

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,out}}{3 \times F_{CH_3OH,in}} \times 100 \quad (2)$$

ここで、Y<sub>H<sub>2</sub></sub> は H<sub>2</sub> 収率、F<sub>CH<sub>3</sub>OH,in</sub> は反応管入口での MeOH のモル数、F<sub>H<sub>2</sub>,out</sub> は反応管出口での H<sub>2</sub> のモル数である。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 触媒のキャラクタリゼーション

調製した Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の FP 法による分析結果と粒度分布測定より得られたメジアン径を表 1 に示す。この表から、均一沈殿法によって Ni とともに沈殿を生じさせる金属種 (M) によって、Ni の含有量は大きく異なることが分かる。これは pH による各種金属の水への溶解度の違いによるものと考えられ、今回の方法では Mg や Fe の沈殿物を得ることは困難であると思われる。また、それぞれの粒度分布測定から得られたメジアン径は 5.62~21.03 μm と金属種によって異なったが、いずれの粒度分布も幅が狭く、粒径は揃っていた。

表 1 触媒の XRF (FP 法) による分析結果とメジアン径

	Ni / wt %	M / wt%	Al / wt %	Median diameter / μm
Ni-Mg-Al	73.71	0.02	25.86	5.62
Ni-Fe-Al	25.06	65.05	9.59	7.74
Ni-Co-Al	42.67	48.65	8.42	16.09
Ni-Cu-Al	29.93	50.70	19.17	10.72
Ni-Zn-Al	37.85	54.42	7.39	21.03

M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn

調製した触媒の一例として 500, 800, 1100 °C で焼成した Ni-Zn-Al および Ni-Cu-Al 触媒の XRD

パターンを図 1, 2 にそれぞれ示す. いずれの触媒についても, 500 °C では原料である AlOOH と NiO のピーク, ZnO や CuO のピークが観察された. 一方, 800 °C では AlOOH のピークが消え, さらに 1100 °C で焼成することによって, これまでの NiO や CuO に同定されるピークに加え, Ni と Al からなる NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル構造が確認され, それぞれの原料が反応したことが分かる.

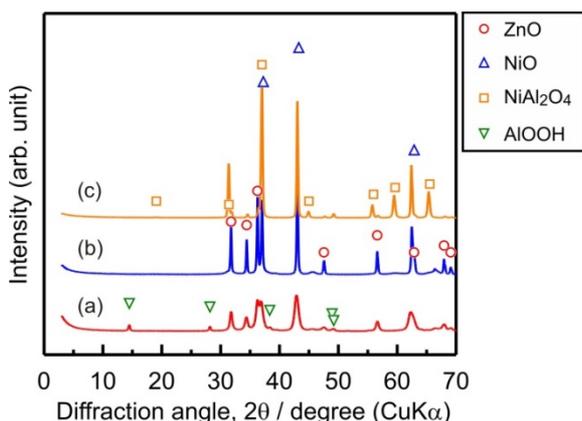


図 1 (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1100 °C で焼成した Ni-Zn-Al 触媒の XRD パターン

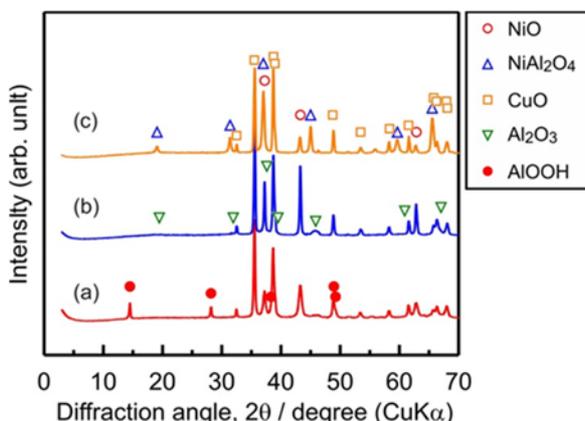


図 2 (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1100 °C で焼成した Ni-Cu-Al 触媒の XRD パターン

次に図 3 に 1100 °C で焼成した Ni-Zn-Al 触媒の表面を FE-SEM によって観察した結果を示す. 触媒は数百 μm から数 μm の粒子が集まっていたが, 表面に細かな凹凸は観察されなかった.

### 3. 2 触媒のスクリーニング

Ni との組み合わせで最適となる触媒組成を検討するために, それぞれの触媒について MeOH 水蒸気改質を行い, H<sub>2</sub> 収率の評価を行った. その結果を図 4 に示す. なお, この際に発生した主なガスは, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO であった. この図から, Ni-Zn-Al と Ni-Cu-Al が 450 °C で最も高い触媒活

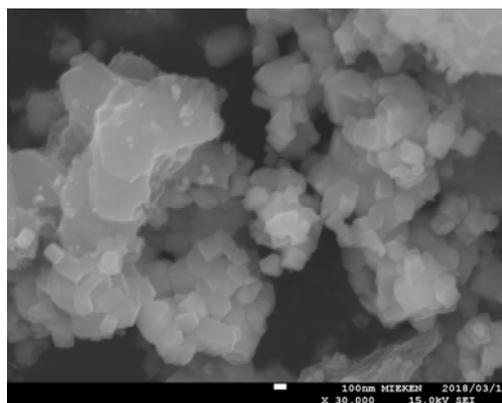


図 3 Ni-Zn-Al 触媒表面の FE-SEM 像

性を示し, その値は 80 % 程度であった. 同じ Ni 系触媒を用いた報告<sup>4)</sup>では, 50~60 % 程度の H<sub>2</sub> 収率であると推察されることから, それらと比較しても高い値であると思われる.

一方, Ni-Fe-Al はあまり高い活性を示さず, また, Ni-Co-Al は温度が低くなるにつれて, 活性が向上することが分かった. これらの結果から, 高温域, 特に 450 °C で高い活性を示す Ni-Zn-Al および Ni-Cu-Al を MeOH 水蒸気改質用触媒の候補とし, さらに焼成温度の影響について検討を行うこととした.

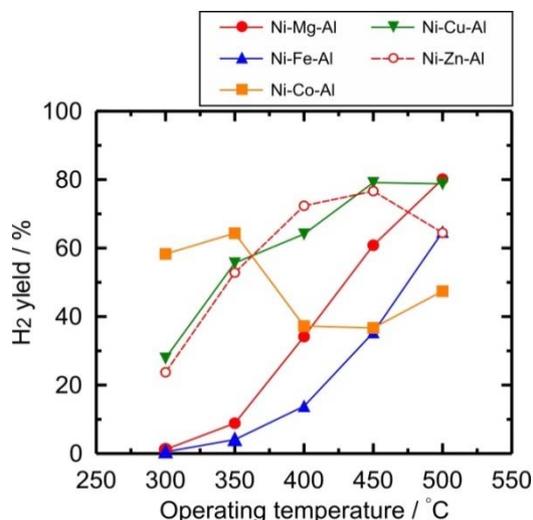


図 4 Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の H<sub>2</sub> 収率

### 3. 3 触媒の焼成条件による触媒活性への影響

候補となる Ni-Zn-Al および Ni-Cu-Al について, 500 および 800 °C で焼成した試料の MeOH 水蒸気改質における触媒活性を評価した. 操作温度に対する H<sub>2</sub> 収率を図 5 に示す. 図 5 から, Ni-Zn-Al

については 1100 °C で焼成した場合に, Ni-Cu-Al については 800 °C で焼成した場合に高い触媒活性を示すことが分かる. また, Ni-Zn-Al 系においては, 焼成温度を下げることによって H<sub>2</sub> 収率は下がるものの, 最大の H<sub>2</sub> 収率を示す操作温度も低くなった. 一方, Ni-Cu-Al では系統的な変化は見られず, Ni-Zn-Al に比べて安定した結果は得られなかった. これは, Ni-Zn-Al 系に比べてメジアン径が小さく, 触媒層を通過する原料の流れが安定していないことが影響しているのかもしれない.

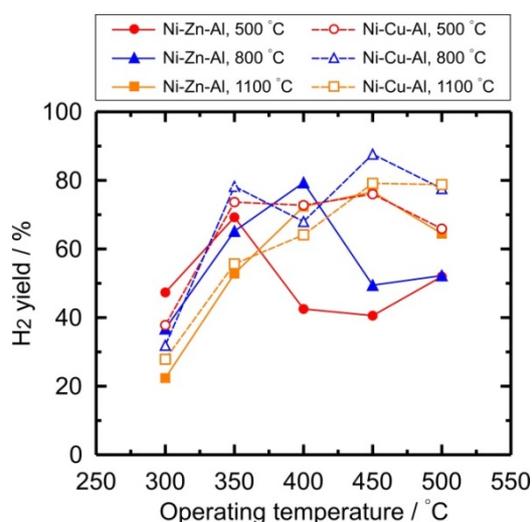


図5 Ni-Zn-Al および Ni-Cu-Al 触媒の焼成温度による H<sub>2</sub> 収率の違い

ここで 500 °C で H<sub>2</sub> 還元した触媒の XRD パターンを Ni-Zn-Al について図 6 に, Ni-Cu-Al について図 7 に示す. 図 6 から, 1100 °C で焼成した Ni-Zn-Al については NiO の還元によって得られる Ni の他にスピネル構造である NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に由来するピークも観察された. エタノールを原料とした研究<sup>10)</sup>では, 安定した結晶相である NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の低い還元性によって, 触媒活性の試験中においても Ni が適切に析出し高い活性を維持することが報告されている. MeOH においても, 同様に Ni が適切に分散することによって高い活性が得られたものと思われる.

一方, Ni-Cu-Al では 800 °C で焼成したものが最も高い触媒活性を示した. 図 7 から明らかなように, 800 °C で焼成したものを還元したとき, NiO や CuO を還元してできた Ni や Cu の結晶相が観察されている. この場合, Ni と Cu のどちらも触媒として作用すると考えられ, 共存することによって高い活性を示した可能性はあるが, この点につい

てはさらに検討する必要がある. また, 1100 °C では, Ni-Zn-Al と同様にスピネル構造である NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が観察され, Ni-Zn-Al とほぼ同等の H<sub>2</sub> 収率を示したことから, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は MeOH 水蒸気改質に有効な結晶相の 1 つであると考えられる. しかしながら, 同時に Ni と Cu も共存しているため, どちらの寄与が大きいのかは明らかではない. また今回, 調製した他の触媒でも NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相が観察されていることから, Ni-Zn-Al の様に NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と ZnO の組み合わせが重要になってくると考えられる.

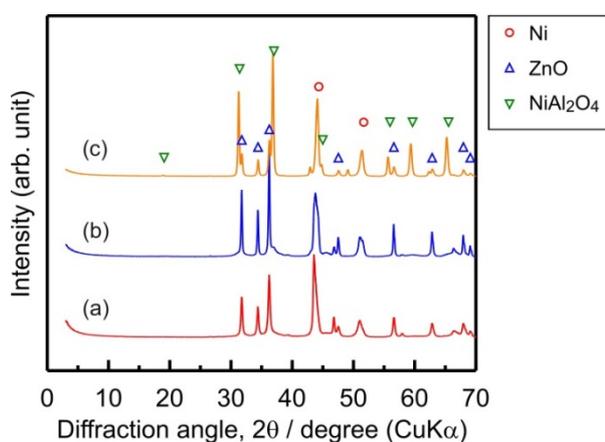


図6 (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1100 °C で焼成した Ni-Zn-Al 触媒の還元後の XRD パターン

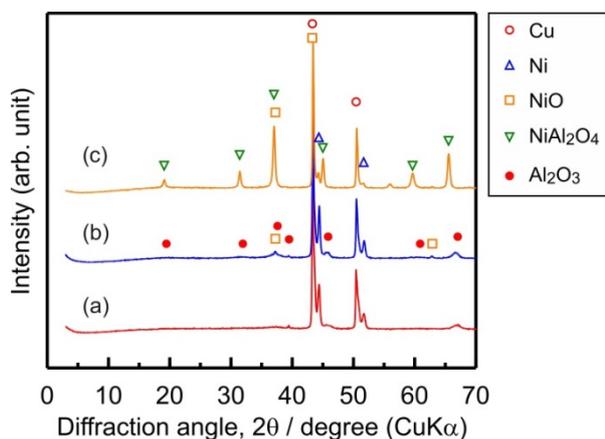


図7 (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1100 °C で焼成した Ni-Cu-Al 触媒の還元後の XRD パターン

#### 4. まとめ

300 °C 以上での高温域での MeOH の水蒸気改質を目指して, 均一沈殿法によって Ni-M-Al (M=Mg, Fe, Co, Cu, Zn) 触媒の調製を行った. 組成の組

み合わせによっては、設計した組成から大きく外れるものもあった。これらの触媒について、MeOHを原料とした水蒸気改質を行ったところ、Ni-Zn-AlとNi-Cu-Alが450 °Cにおいて高いH<sub>2</sub>収率を示した。また、Ni-Zn-Alでは1100 °CでNi-Cu-Alでは800 °Cで焼成したとき、最も高い触媒活性を示すことが分かった。Ni-Zn-AlではNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やZnOが、Ni-Cu-AlではNiとCuが触媒活性に大きな影響を与えているものと思われる。今後、触媒組成の最適化を行うことで触媒活性を向上させていきたい。

### 参考文献

- 1) S. Imamura et al.: "Effect of the promotion of ceria on Pd/MgO catalyst for methanol synthesis". *Sekiyu Gakkaishi*, 44, p293-302 (2001)
  - 2) Y. Krisyuningsih et al.: "Partial oxidation of methane to methanol over heterogeneous catalyst Co/ZSM-5". *Proc. Chem.*, 14, p508-515 (2015)
  - 3) M. Khzouz et al.: "Characterization and activity test of commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and prepared Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels". *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, p1664-1675 (2013)
  - 4) J. Lu et al.: "Hydrogen production via methanol steam reforming over Ni-based catalysts: Influences of Lanthanum (La) addition and supports". *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, p3647-3657 (2017)
  - 5) K. Faungnawakij et al.: "Cu-based spinel catalysts CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>) for steam reforming of dimethyl ether". *Appl. Cat. A: Gen.*, 341, p139-145 (2008)
  - 6) S. Minaei et al.: "Urea-nitrates combustion preparation of CeO<sub>2</sub>-promoted CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming". *Adv. Powder Tech.*, 28, p842-853 (2017)
  - 7) 橋本典嗣ほか: "ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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)
  - 8) 橋本典嗣ほか: "エタノールの水蒸気改質における Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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)
  - 9) 橋本典嗣ほか: "Ni-Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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". 三重県工業研究所研究報告, 41, p153-157 (2017)
  - 10) H. Muroyama et al.: "Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxides". *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, p1575-1581 (2010)
- (本研究は、法人県民税の超過課税を財源として  
います.)