

メタノール水蒸気改質特性に及ぼす Ni 系触媒の組成の影響

松田英樹*, 橋本典嗣*

Effect of Ni-based Catalyst Compositions
on Methanol Steam Reforming Property

Hideki MATSUDA and Noritsugu HASHIMOTO

The methanol, CH₃OH is one of the most attractive alternative fuels as a hydrogen carrier because of its high energy density, and being liquid at ordinary temperature. The hydrogen, H₂ can be produced from methanol via steam reforming, and Ni-Cu-Al and Ni-Zn-Al catalysts have catalytic activity on this reaction. In this study, the effect of median boehmite diameter and metal ratio as a starting material for Ni-Cu-Al and Ni-Zn-Al on catalytic activity was evaluated. As a result, catalysts using 2.3 μm boehmite (median diameter) showed the highest H₂ yield. Furthermore, Ni-Cu-Al with Ni:Cu:Al=5.6: 3.4: 1.0 and Ni-Zn-Al with Ni:Zn:Al=3: 3: 4 catalysts showed high H₂ yield compared to conventional catalysts.

Key words: Hydrogen Production, Ni catalyst, Methanol Steam Reforming, Homogenous Precipitation Method

1. はじめに

地球規模で深刻化している温暖化問題に対し、世界各国で再生可能エネルギーの導入が拡大しており、さらに発電したエネルギーを H₂ の形で貯蔵・輸送し利用する水素エネルギー社会の実現に向けた取り組みが進められている¹⁾。ここで、メタノール (CH₃OH) は常温で液体である、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、再生可能エネルギーを利用して製造された H₂ の貯蔵・輸送用のエネルギーキャリアとして注目されている。CH₃OH は CO₂ と H₂ から合成²⁾されるほか、CH₄ の直接酸化による合成³⁾も行われている。一方、CH₃OH から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 Cu/ZnO/Al₂O₃ が広く用い

られており⁴⁾、300 °C 以下では非常に優れた性能を示す。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 H₂ 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 H₂ の H₂ 透過膜 (Pd など) 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、これらはいずれも 300 °C を超える高温域での反応を要することから、水蒸気改質についてもこれらの温度域で反応が進行できることが望ましい。また、このような温度域では CH₃OH や H₂ などによる火災も発電システムにおいて利用できることから、システムの小型化が期待できる。

我々は、CH₃OH 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、高温域で触媒として用いられることの多い Ni に着目し、Ni との最適な組み合わせを探索した結果、Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al 触媒が CH₃OH の改質に活性を有することを見出し

* 窯業研究室

た⁵⁾。本研究では、高温域で高い触媒活性を有する Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al 触媒の創出を目指すものである。本論文では、Al 源である AlOOH の粒径および触媒中の各金属比率などの調製条件が触媒活性に与える影響についての予備実験の結果、およびそれに基づいて 300 °C を超える高温域において CH₃OH 水蒸気改質活性の向上につながる可能性のある AlOOH の粒径と金属組成を見出したことを報告する。

2. 実験方法

2. 1 Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al 触媒の調製

Ni-M-Al (M=Cu, Zn)触媒を液相法である均一沈殿法によって調製した⁶⁾。例として Ni-Cu-Al 触媒の調製手順を以下に記す。出発原料として Ni(NO₃)₂・6H₂O (関東化学 (株) 製) および Cu(NO₃)₂・3H₂O (関東化学 (株) 製) を用い、(NH₂)₂CO (関東化学 (株) 製) とともに H₂O に溶解した。そこにペーマイト (AlOOH, 大明化学工業 (株) 製) 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, Cu, 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、ジルコニアろつばを用いて 800 °C (昇温速度 200 °C /h, 保持時間 30 min) で焼成することで触媒とした。Ni-Zn-Al については、同様の方法で Zn(NO₃)₂・6H₂O を出発原料として触媒調製を行い、1100 °C (昇温速度 200 °C /h, 保持時間 30 min) で焼成した。

調製条件の検討にあたっては、上記調製方法においてメジアン径が 0.7, 2.3, 6.1 μm の AlOOH を用いて各触媒を調製した。また、各金属比率の検討にあたっては、メジアン径が 2.3 μm の AlOOH を用い、表 1, 2 のとおり Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al の金属比率を検討した。まず、原料のうち触媒中において Ni-Cu あるいは Ni-Zn の希釈剤としての作用が主たるものである Al の比率を固定し、Ni-Cu あるいは Ni-Zn の金属比率を変化させた。その後、Ni-Cu あるいは Ni-Zn の比率を固定し、これらに対する Al の金属比率について検討した。なお、本検討にあたっての各触媒の標本数はいずれも 1 である。

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。

表 1 Ni-Cu-Al の金属比率検討

Ni: Cu: Al	Ni+Cu	Ni/Cu	(Ni+Cu)/Al
3: 5: 2	8	0.6	4.0
4: 4: 2	8	1.0	4.0
5: 3: 2	8	1.7	4.0
6: 2: 2	8	3.0	4.0
4.4: 2.6: 3.0	7	1.7	2.3
5.6: 3.4: 1.0	9	1.6	9.0

表 2 Ni-Zn-Al の金属比率検討

Ni: Zn: Al	Ni+Zn	Ni/Zn	(Ni+Zn)/Al
3: 5: 2	8	0.6	4.0
4: 4: 2	8	1.0	4.0
5: 3: 2	8	1.7	4.0
3.5: 3.5: 3.0	7	1.0	2.3
3: 3: 4	6	1.0	1.5
2.5: 2.5: 5.0	5	1.0	1.0

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⁷⁻⁹⁾。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 H₂ による還元処理 (500 °C, 1 h) を行った。次に、原料となる CH₃OH 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、原料に対する水 (H₂O) の割合を H₂O/CH₃OH=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窒素 (N₂) 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、式(1)の反応前後のモル比をふまえて、次式によって H_2 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_{H_2} は H_2 収率、 $F_{CH_3OH,in}$ は反応管入口での CH_3OH のモル数、 $F_{H_2,out}$ は反応管出口での H_2 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

AIOOH 粒径を検討した Ni-Cu-Al, Ni-Zn-Al 触媒について、粒度分布測定より得られたメジアン径を表 3 に示す。Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al 触媒の粒径はいずれも AIOOH の粒径の増大に伴って大きくなった。

表 3 AIOOH および調製した触媒の粒径

	Median diameter of AIOOH / μm	Median diameter of catalyst / μm
Ni-Cu-Al	0.7	3.2
	2.3	4.9
	6.1	10.2
Ni-Zn-Al	0.7	8.7
	2.3	21.0
	6.1	37.5

なお、同一粒径の AIOOH を用いた場合、Ni-Cu-Al に比べ Ni-Zn-Al の方が触媒粒径は大きくなっている

が、これは焼成温度の違いに起因するものと考えられ、焼成温度の高い Ni-Zn-Al では粒成長が起こったことにより触媒粒径が大きくなったものと考えられる。図 1 に、調製した Ni-Cu-Al および Ni-Zn-Al 触媒の表面を FE-SEM によって観察した結果を示す。いずれの触媒においても、AIOOH の粒径変化に伴う表面構造の変化は見られなかった。

次に、AIOOH の粒径を $2.3 \mu\text{m}$ として金属比率を検討した触媒の、FP 法による分析結果を表 4 に示

表 4 金属比率を検討した触媒の XRF (FP 法) による分析結果

	Metal ratio	Ni / wt %	M / wt%	Al / wt %
Ni:Cu:Al	3:5:2	21.17	60.88	17.68
	4:4:2	29.93	50.70	19.17
	5:3:2	51.30	36.73	11.79
	6:2:2	62.87	26.25	10.81
	4.4:2.6:3	45.06	34.63	19.97
	5.6:3.4:1	51.54	43.43	4.98
Ni:Zn:Al	3:5:2	31.84	61.07	6.91
	4:4:2	37.85	54.42	7.39
	5:3:2	51.83	41.42	6.55
	3.5:3.5:3	39.13	49.33	11.43
	3:3:4	35.44	44.70	19.67
	2.5:2.5:5	32.04	40.70	27.06

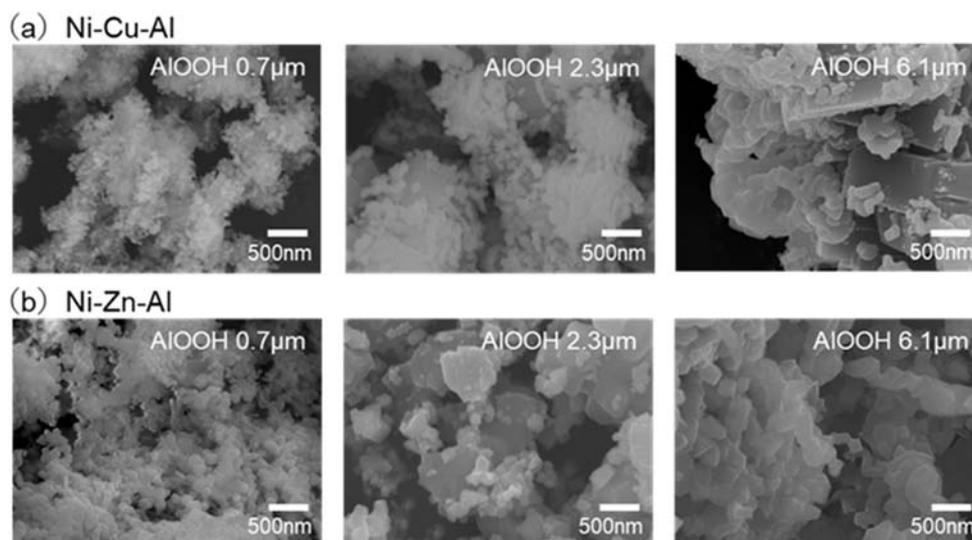


図 1 AIOOH 粒径を変えた (a) Ni-Cu-Al, (b) Ni-Zn-Al 触媒表面の FE-SEM 像

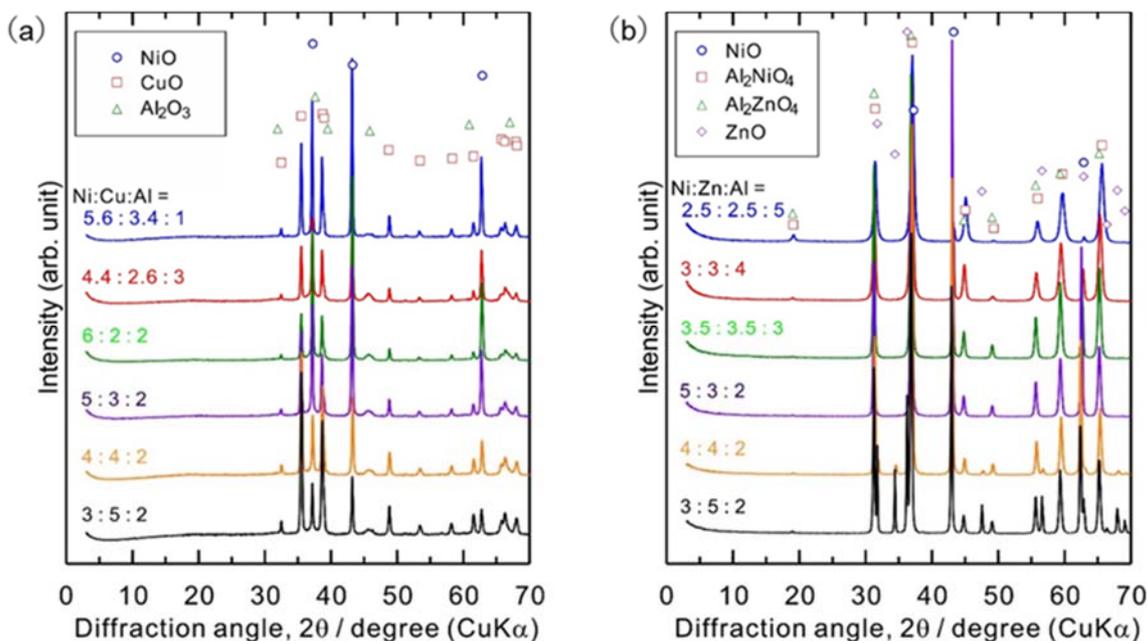


図2 金属比率を変えて調製した(a)Ni-Cu-Al, (b) Ni-Zn-Al の XRD パターン

す。触媒中の各金属の含有量は触媒調製時の各金属の重量比に従って変動しており、おおむね当初の重量比において想定していた触媒が得られていたが、Alについては重量比より触媒中の含有量が少なくなる傾向が見られた。しかしながら、この後で行う触媒の水蒸気改質活性を調べる実験においては、今回得られた試料を前提として結果を解釈するものであり、想定した触媒とのずれは特に問題にはならない。

図2に金属比率を検討した触媒のXRDパターンを示す。Ni-Cu-Al触媒では、各金属の比率の変動に伴いNiO, CuOおよびAl₂O₃のピークの増減がはっきり見られた。一方、Ni-Zn-Al触媒ではNiOおよびZnOのピークのほか、全比率を通してスピネル型であるAl₂NiO₄およびAl₂ZnO₄のピークが確認され、Al₂O₃のピークについては確認されなかった。

3.2 AIOOH 粒径の触媒活性への影響

Ni-Cu-AlおよびNi-Zn-Al触媒における金属比率を固定した条件で、AIOOH粒径を変えた時の、CH₃OH水蒸気改質活性を図3に示す。なお、Ni-Cu-Al触媒ではメジアン径0.7 μmのAIOOHを用いた場合、粒子が細かいため反応管が閉塞し、触媒活性を評価することができなかったため、その条件でのデータは示されていない。メジアン径2.3, 6.1 μmのAIOOHを用いた場合は、メジアン径2.3 μmのAIOOHを用いる条件が高温域全体を通して触媒活性に対して最

も効果的であると考えられた。Ni-Zn-Al触媒では、メジアン径0.7 μmのAIOOHを用いた場合、450 °C以上の高温域における触媒活性が低下した。メジアン径2.3, 6.1 μmのAIOOHを用いた場合は、大きな差異は見られなかった。これらの結果から、各金属比率の検討にあたってはNi-Cu-AlおよびNi-Zn-Alのいずれにおいても、メジアン径2.3 μmのAIOOHを用いることとした。

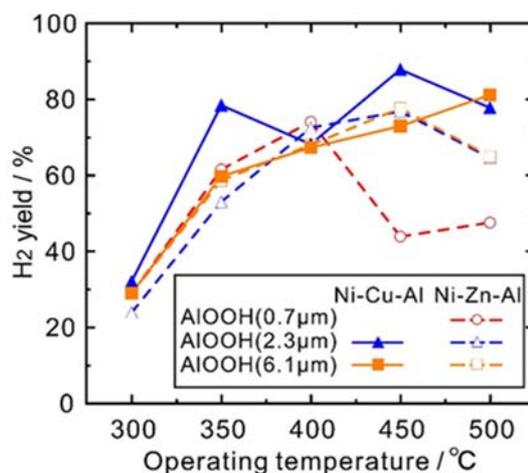


図3 AIOOHの粒径を変えて調製した触媒の活性

3.3 各金属比率の触媒活性への影響

Ni-Cu-AlおよびNi-Zn-Al触媒における金属比率の

検討にあたっては、初めに Ni, Cu または Zn, Al の重量比のうち Al の比率を固定し、各重量比が 3 : 5 : 2, 4 : 4 : 2, 5 : 3 : 2 となる条件の触媒を調製し、CH₃OH 水蒸気改質における触媒活性を評価した。その結果を図 4, 5 に示す。Ni-Cu-Al 触媒では 300 °C を超える高温域において触媒活性が得られ、Ni, Cu,

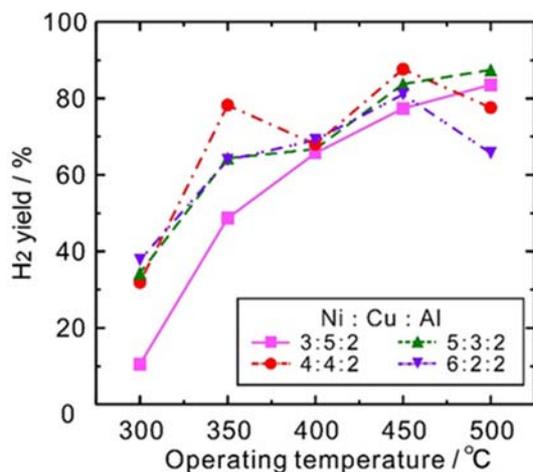


図 4 Al 比率を固定し金属比率を変えて調製した Ni-Cu-Al の触媒活性

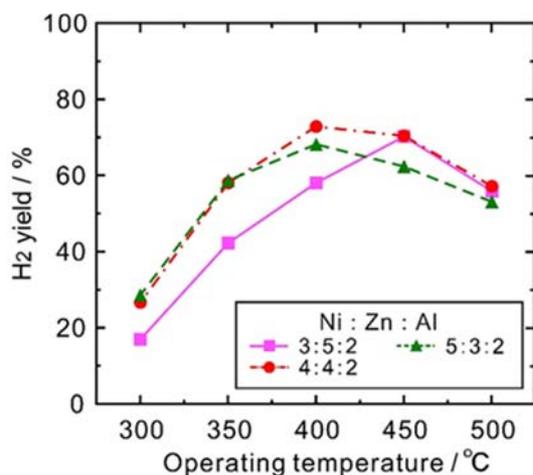


図 5 Al 比率を固定し金属比率を変えて調製した Ni-Zn-Al の触媒活性

Al の重量比のうち Ni の重量比が増えるに従って触媒活性が高くなる傾向が見られたことから、さらに各重量比が 6 : 2 : 2 となる条件の触媒を追加評価した。その結果、重量比 6 : 6 : 2 の 500 °C における触媒活性は大きく低減したことから、結果的には Ni, Cu, Al の重量比が 5 : 3 : 2 のとき、高温域で触媒活性を示すとともに、500 °C において最も高い活性を

示した。一方、Ni-Zn-Al 触媒では、Ni, Zn, Al の重量比が 4 : 4 : 2 のとき、300 °C を超える高温域における触媒活性が最も高くなった。

続いて、Ni-Cu-Al 触媒では、Ni および Cu の重量比を 5 : 3 としつつ Al の重量比を検討した触媒として、各重量比が 4.4 : 2.6 : 3.0, 5.6 : 3.4 : 1.0 となる条件の触媒を調製し、CH₃OH 水蒸気改質における触媒活性を評価した。その結果を、前記 4 : 4 : 2 のデータの再掲も含め図 6 に示す。500 °C で各重量比が 5.6 : 3.4 : 1.0 の条件において最も高温域における触媒活性が高くなり、この時の H₂ 収率は約 90 % であった。この重量比の触媒の XRD パターンでは、NiO および CuO の両ピークが他の調製条件に比べて強く現れていることから、Ni および Cu が共存することで触媒活性に対して有効な作用を示しているものと考えられた。

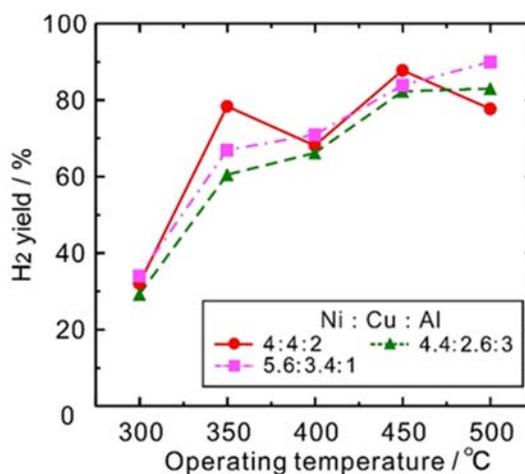


図 6 Al 比率を変えて調製した Ni-Cu-Al の触媒活性

さらに、Ni-Zn-Al 触媒では、Ni および Zn の重量比を 1 : 1 としつつ Al の重量比を検討した触媒として、各重量比が 3.5 : 3.5 : 3.0, 3 : 3 : 4, 2.5 : 2.5 : 5.0 となる条件の触媒を調製し、CH₃OH 水蒸気改質における触媒活性を評価した。その結果を、前記 4 : 4 : 2 のデータの再掲も含め図 7 に示す。各重量比が 3 : 3 : 4 の条件において、高温域で触媒活性を示すとともに、450 °C における活性がもっとも高くなり、この時の H₂ 収率は約 85 % であった。この重量比の触媒の XRD パターンでは、Al₂NiO₄ および Al₂AnO₄ のピークが他の調製条件に比べて強く現れていることから、スピネル型の結晶相の存在が触媒活性に対

して有効な作用を示しているものと考えられた。

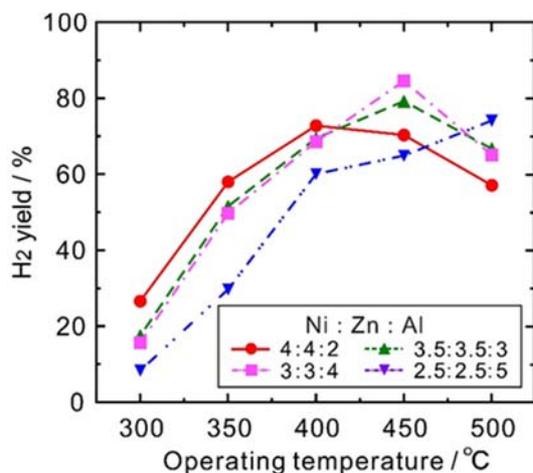


図7 Al比率を変えて調製したNi-Zn-Alの触媒活性

4. まとめ

300 °Cを超える高温域においても高いCH₃OHの水蒸気改質活性を有する触媒の創出を目指して、Ni-Cu-AlおよびNi-Zn-Al触媒の調製条件のうち、AlOOHの粒径および各金属比率の検討を行った。調製した各触媒について、CH₃OHを原料とした水蒸気改質を行ったところ、AlOOHの粒径はメジアン径2.3 μmのものが最も適しており、Ni-Cu-AlではNi, Cu, Alの重量比が5.6 : 3.4 : 1.0のとき、Ni-Zn-AlではNi, Zn, Alの重量比が3 : 3 : 4のときに高温域において最も高い触媒活性を示す可能性が見出された。これらのH₂収率は約90%程度と高いことから、長期安定性試験等の実用化に向けた触媒性能を調査していきたい。

参考文献

- 1) 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議：“水素基本戦略”. p21-22 (2017)
- 2) M. Bukhtiyarova et al.: “Methanol synthesis from industrial CO₂ sources: a contribution to

chemical energy conversion”. Catalysis Letters, 147, p416-427 (2017)

- 3) J. Shan et al.: “Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts”. nature, 551, p605-608 (2017)
- 4) M. Khzouz et al.: “Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels”. Int. J. Hydrogen Energy., 38, p1664-1675 (2013)
- 5) 橋本典嗣ほか：“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の水蒸気改質特性”. 三重県工業研究所研究報告, 42, p84-88 (2018)
- 6) S. Minaei et al.: “Urea-nitrates combustion preparation of CeO₂-promoted CuO/ZnO/Al₂O₃ 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：“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)
- 8) 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)
- 9) 橋本典嗣ほか：“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”. 三重県工業研究所研究報告, 41, p153-157 (2017)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)