

種々の助触媒を添加した Ni/Al₂O₃ 触媒の調製と メタンドライリフォーミング特性

松田英樹*, 橋本典嗣*

Preparation for Ni/Al₂O₃ Catalyst with Co-catalyst Additives and Property for Dry Reforming of Methane

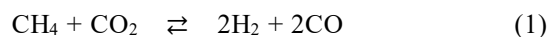
Hideki MATSUDA and Noritsugu HASHIMOTO

Among various greenhouse gases, methane and carbon dioxide are considered to be major targets that is to be reduced. Since the chemical reaction called dry reforming of methane can convert them into hydrogen and carbon monoxide, it is a prospective solution for the reduction. However, low durability of catalyst at low reaction temperature hinders the use of this reaction in industrial applications. In this study, a variety of Ni/Al₂O₃ with the additives of co-catalysts (K, Ca, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, La, Ce and Pr) were prepared and evaluated their catalytic activity. As a result, Co, Sr and La developed the catalytic activity at low reaction temperature compared with other co-catalysts.

Keywords: Dry Reforming of Methane, Carbon Recycle, Hydrogen Production, Ni Catalyst, Co-catalyst

1. はじめに

大気中の二酸化炭素を削減することにより気候変動問題の解決を図るとともに、化石資源に代わる新たな資源を安定的に確保することを目的として、令和元年に経済産業省によりカーボンリサイクルロードマップが策定された¹⁾。このロードマップでは、二酸化炭素（カーボン）を資源として捉え、再利用（リサイクル）するための技術開発を効率的かつ迅速に推進することとしており、開発対象の技術の一つとしてメタンドライリフォーミング(DRM)反応が位置付けられている。DRM反応は、温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素から、次世代のエネルギー源として注目されている水素と、化学工業における出発原料である一酸化炭素を生み出すことができる。したがって、気候変動問題の解決法として理想的な化学反応の一つであり、その反応式は以下の通りである。



本反応には触媒が必要となるが、触媒の耐久性の低さが大きな課題となり未だ産業利用に至っていない。現状、DRM反応には800℃以上の高温を要するが、産業利用にあたって設備の熱耐久性やコスト等を考慮すると、600℃以下の低温における反応の進行が求められる。しかし、600℃以下の低温反応時には、触媒活性が低下すると共に、副反応として進行する触媒表面上への炭素の析出も顕著となり、触媒耐久性が著しく低下する²⁾ことから新たな触媒の開発が望まれている。

本研究では非貴金属のため安価であり、メタンの水蒸気改質反応に高活性を示す³⁾ことから、Ni/Al₂O₃触媒に着目し、これに助触媒としてK, Ca, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, La, Ce, Pr（以下、これらを総称して「M」と記す）を添加することによる、低温反応時を含めた触媒活性への影響を評価した。その結果、Co, Sr, Ce, La, Prを助触媒として添加した場合において触媒活性が向上し、

* 窯業研究室

特に低温反応時においては Co, Sr, La の添加が効果的であったことから以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 触媒の調製

Ni/Al₂O₃ 触媒は含浸法により調製した⁴⁾。調製プロセスを図 1 に示す。硝酸ニッケル・六水和物 (Ni(NO₃)₂・6H₂O, 関東化学 (株) 製) および酸化アルミニウム (活性) (粒状) (Al₂O₃, 関東化学 (株) 製) を出発原料とし、触媒中の Ni の割合が 10 wt% となるよう H₂O に溶解した。この水溶液を水浴上で蒸発乾固した後、電気炉にて 600 °C で焼成し、触媒とした。また、助触媒 M を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒は、Ni と M の同時含浸により調製した。上記含浸法において、出発原料に助触媒 M の硝酸塩 (M(NO₃)_n・nH₂O, 関東化学 (株) 製) を追加し、その添加量は Ni/Al₂O₃ 触媒に対する助触媒 M の割合が 5 wt% となるよう調製した。

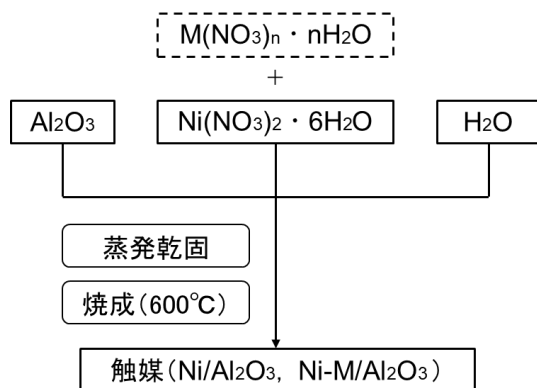


図 1 含浸法による触媒調製のプロセス

2.2 触媒活性の評価

調製した触媒は、固定床流通式反応装置を用いて、次の手順により触媒活性を評価した。反応管の中央において触媒高さが 14 mm となるよう触媒を詰め、あらかじめ H₂ による還元処理 (600 °C, 1 h) を行った。次に、原料となる混合ガス (モル比, CH₄:CO₂=1:1) を、600 °C に加熱した電気炉内に設置した反応管に通気させた。原料ガスの供給速度は 100 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) にて流量を制御した。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 (GC, (株) 島津製作所製, GC-

2014) によって、流量をマスフローメータ (コフロク (株) 製, 3810DSII) によって測定し、式 (1) の反応後における H₂ および CO の収率と CH₄ および CO₂ の転化率を以下の式を用いて算出した。

$$\text{H}_2 \text{ yield}(\%) = \frac{F_{\text{H}_2,\text{out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CO yield}(\%) = \frac{F_{\text{CO},\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}} + F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{CH}_4 \text{ conversion}(\%) = \frac{F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}}}{F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ および $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ は反応管入口での CH₄, CO₂ の各モル数、 $F_{\text{H}_2,\text{out}}$, $F_{\text{CO},\text{out}}$, $F_{\text{CH}_4,\text{out}}$ および $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$ は反応管出口での H₂, CO, CH₄ および CO₂ の各モル数である。

測定後は、電気炉の温度を 800 °C まで 50 °C 毎に昇温させていき、各温度において上記と同様の改質ガス分析を行った。なお、触媒活性評価結果は各反応温度における 2 回繰り返しの改質ガス分析結果を平均した値である。

2.3 触媒のキャラクタリゼーション

調製した各触媒について、X 線回折装置 (XRD, (株) リガク製, RINT-2500) を用い、粉末 X 線回折法により DRM 反応に供する前後の結晶の組成分析を行った。また、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子 (株) 製, JSM-7001F) にて調製した触媒の表面構造を観察した。

3. 結果と考察

3.1 触媒活性の評価

助触媒 M を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の DRM 反応における触媒活性を評価した結果、触媒活性が低下する助触媒 M と上昇する助触媒 M に分かれた。それぞれの結果を図 2, 3 に示す。図 2 は、Ni-M/Al₂O₃ 触媒の触媒活性が助触媒の添加前に比較して低下した助触媒 M (M=K, Ca, Fe, Cu, Zn) の結果を示す。特に、Cu を添加した場合には、反応温度に対する触媒活性の発現傾向が助触媒添加前の触媒と大きく異なり、各反応温度において低い触媒活性を示した。また、Fe を添加した場合には、800 °C において H₂ 収率および CO 収率が低減する結果となった。ただし、800 °C における CH₄

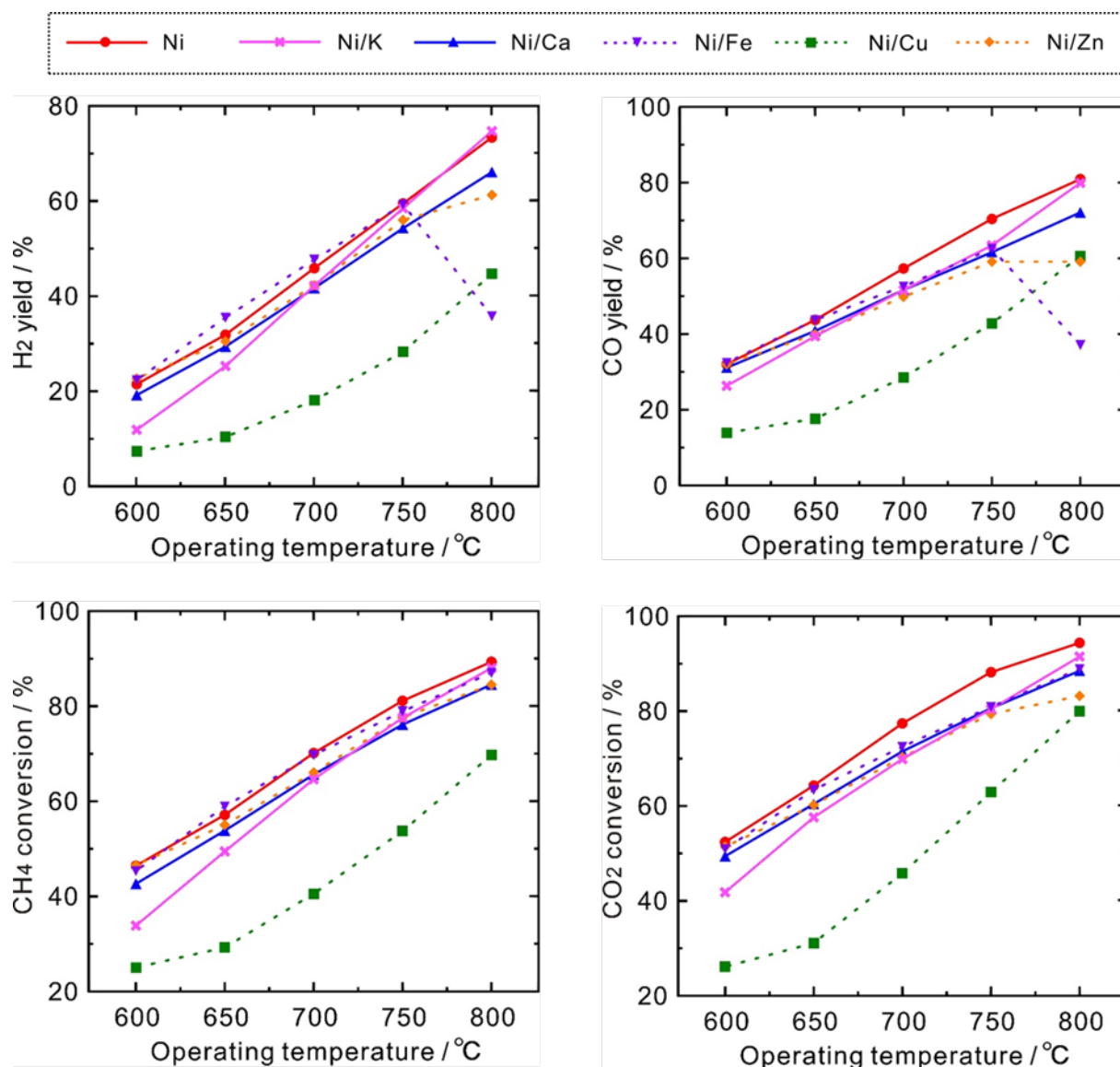
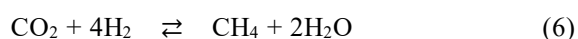
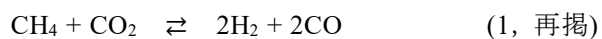


図2 助触媒 M を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の触媒活性評価結果：添加前に比較して H₂ 収率，CO 収率，CH₄ または CO₂ 転化率が低下した助触媒 (M=K, Ca, Fe, Cu, Zn)

および CO₂ の転化率には大きな低減は見られなかったことから，Fe を添加した触媒では 800 °C において，式 (1) とは異なる反応が進行している可能性が考えられた．DRM 反応には式 (1) のほかに多くの反応が関連していることが知られており⁵⁾，今回の場合，以下の式 (6) や式 (7) といった反応が進行することにより，結果的に H₂ 収率および CO 収率が低減してしまった可能性が考えられる．



一方，図3は，Ni-M/Al₂O₃ 触媒の触媒活性が助触媒の添加前に比較して増大した助触媒 M (M=Co, Sr, La, Ce, Pr) の結果を示す．いずれの助触媒を添加した場合においても，反応温度に対する H₂ 収率，CO 収率，CH₄ 転化率および CO₂ 転化率の発現傾向に大きな変化は見られなかった．Co または Pr を添加した場合には，700 °C 以上の高温域において助触媒添加前と比較して触媒活性がやや低下したものの，低温域の 600 °C においては触媒活性が向上した．また，低温域の 600 °C において，助触媒添加前と比較して特に触媒活性が向上したのは Co, Sr, La を助触媒として添加し

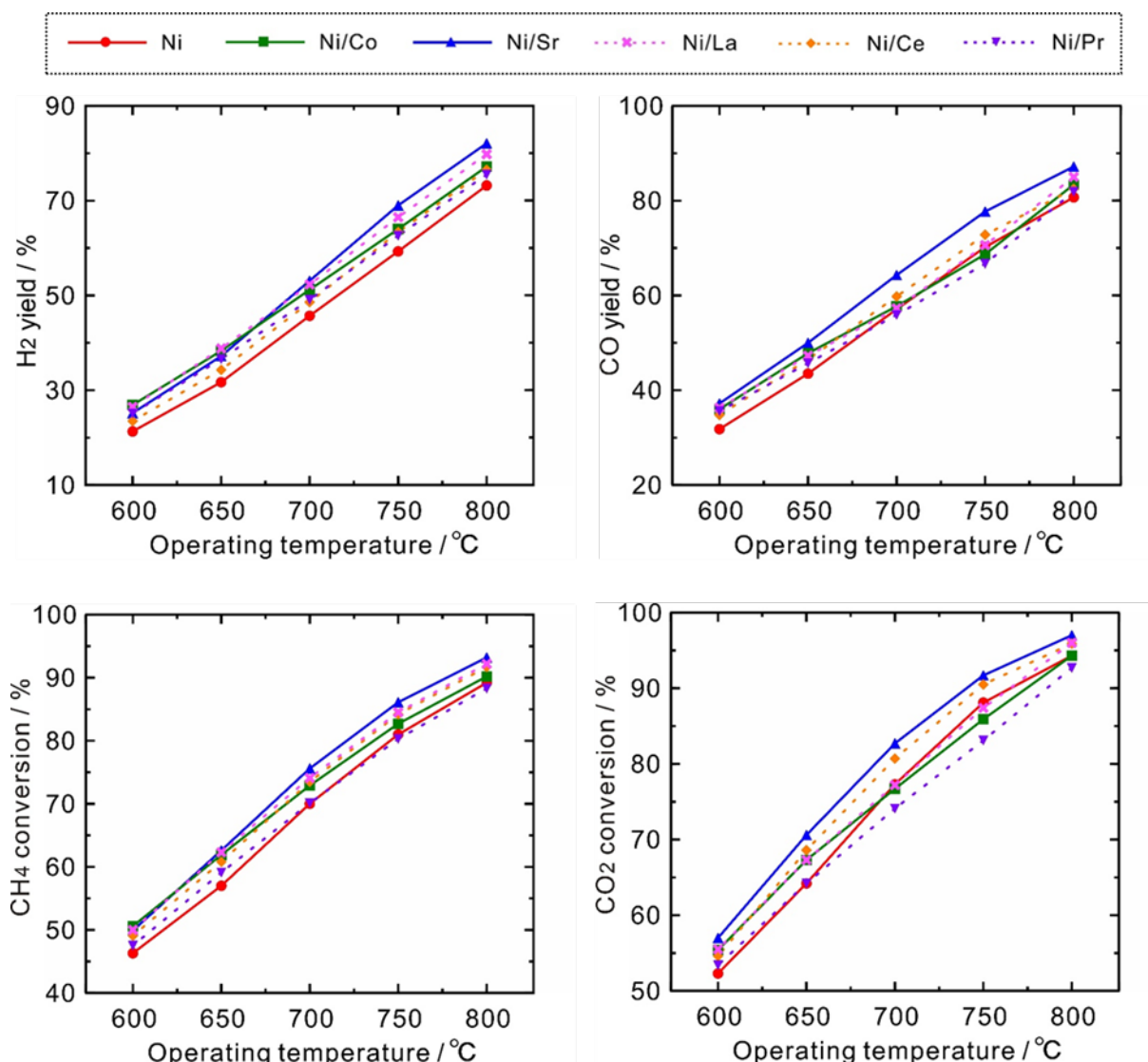


図3 助触媒 M を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の触媒活性評価結果：添加前に比較して H₂ 収率，CO 収率，CH₄ または CO₂ 転化率が増大した助触媒 (M= Co, Sr, La, Ce, Pr)

た場合であり、今後低温域における触媒活性の向上を目指すにあたっては、これらの助触媒が有効であると考えられる。

3.2 触媒のキャラクタリゼーション

触媒調製後、DRM 反応に供する前後の各 Ni-M/Al₂O₃ 触媒の XRD パターンを図 4 に示す。図 4(a)の DRM 反応前（還元前）の XRD パターンについて、K, Ca, Fe, Cu, Zn, La, Pr を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒では Al₂O₃, NiAl₂O₄, NiO に起因するピークが確認されたが、添加した助触媒に起因するピークは確認されなかった。特に、Zn を添加した触媒ではスピネルである NiAl₂O₄ に起因するピークが顕著に表れていた。一方、Co または Ce

を添加した触媒では上記ピークのほか、添加した助触媒に起因するピークとしてそれぞれ CeO₂, NiCo₂O₄ のピークが確認された。特に Co を添加した触媒では他の助触媒の場合と異なり、スピネルである NiCo₂O₄ に起因するピークが顕著に表れていた。そのほか、Sr を添加した触媒では Sr に起因すると思われるものの、結晶相の同定できないピーク (Unknown) が確認された。Ni/Al₂O₃ 触媒では、焼成の際に NiO および Al₂O₃ の結晶相が NiAl₂O₄ にスピネル化することにより触媒粒子径に影響を及ぼすことが知られており⁹⁾、焼成温度が高くなるに従い触媒粒子径は大きくなり、触媒の安定性は向上する。今回、スピネルを形成して

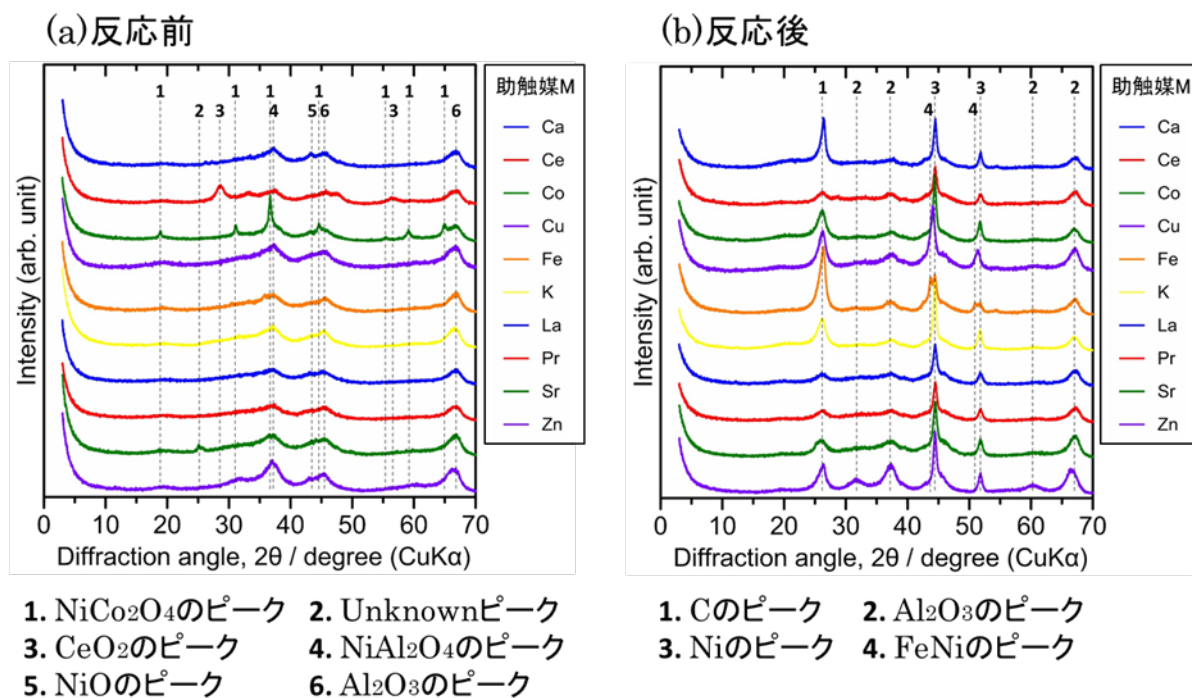


図4 助触媒 M を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の DRM 反応前後の XRD パターン

いた Co を添加した触媒のほか、NiAl₂O₄ に起因するピークが最も顕著に表れていた Zn を添加した触媒においても、触媒粒子径に何らかの変化が生じている可能性がある。また、図 4(b) に示す DRM 反応後の各 Ni-M/Al₂O₃ 触媒の XRD パターンでは、各触媒において C、Al₂O₃、Ni に起因するピークが確認された。特に、Fe を添加した触媒でのみ上記ピークのほかに FeNi のピークが確認され、添加した助触媒と Ni の合金化が観察された。C のピークは DRM 反応に伴って析出した炭素に起因して

おり、C のピークが高く出る触媒は反応に伴う炭素析出が多くなり、触媒の耐久性は他に劣るものと考えられる。

次に、DRM 反応前（還元前）の触媒の表面構造を電子顕微鏡にて観察した結果を図 5 および図 6 に示す。Ni/Al₂O₃ 触媒および Ni-Co/Al₂O₃ 触媒では、触媒粒子径はいずれも 100 nm 程度であったが、Ni-Co/Al₂O₃ 触媒の方がより多く粒子が存在している様子が観察された。これに対して、Ni-Zn/Al₂O₃ 触媒においても互いに同程度のサイズの

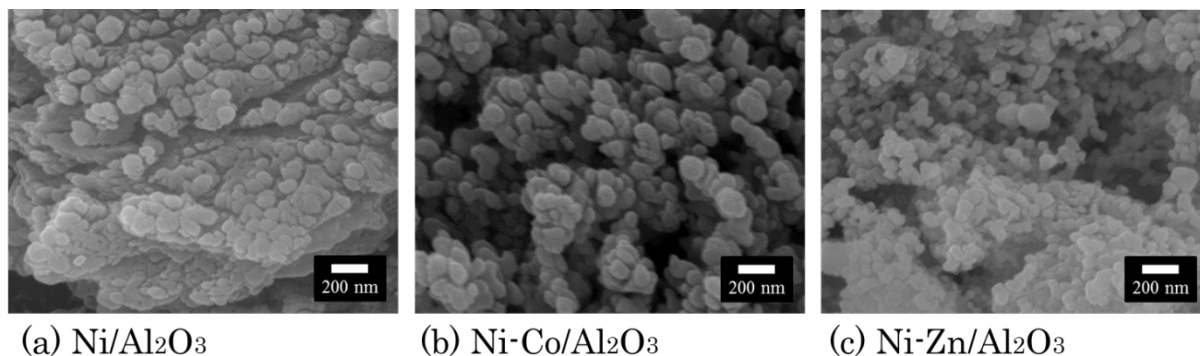


図5 調製した Ni/Al₂O₃ 触媒, Ni-Co/Al₂O₃ 触媒, Ni-Zn/Al₂O₃ 触媒 (いずれも DRM 反応前) の表面の SEM による観察結果

触媒粒子が存在している様子が観察されたが、粒子径は他の2つと比較してやや小さく100 nm未満の粒子がほとんどであった。細かい粒子が多いほど触媒の表面積が広がり、触媒活性にとっては有益に作用するものと想定したが、今回の結果はこの想定には反していた。また、Ni-Co/Al₂O₃触媒とNi-Zn/Al₂O₃触媒のいずれにおいても、結晶相のスピネル化による触媒粒子径の増大は観察されなかった。

その他の助触媒を添加した触媒の観察結果を図6に示す。Ni-Fe/Al₂O₃触媒およびNi-Ca/Al₂O₃触媒ではNi-Co/Al₂O₃触媒と同様に100 nm程度の触媒粒子が多く存在している様子が観察された。Ni-Cu/Al₂O₃触媒およびNi-Pr/Al₂O₃触媒では、Ni-

Zn/Al₂O₃触媒と同様に100 nm未満の粒子が存在している様子が観察された。一方、Ni-K/Al₂O₃触媒、Ni-Sr/Al₂O₃触媒、Ni-La/Al₂O₃触媒およびNi-Ce/Al₂O₃触媒では、表面上に細かな粒子は観察されず、大きな粒子が触媒表面上で一体となっているような構造が観察された。今後、これらの結晶相や表面構造と触媒活性の関係について、詳細な検討を行うとともに、触媒の耐久性についても評価していく予定である。

4. まとめ

DRM反応触媒としてNi/Al₂O₃触媒に着目し、これに助触媒M (M = K, Ca, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, La, Ce, Pr)を添加したNi-M/Al₂O₃触媒を調

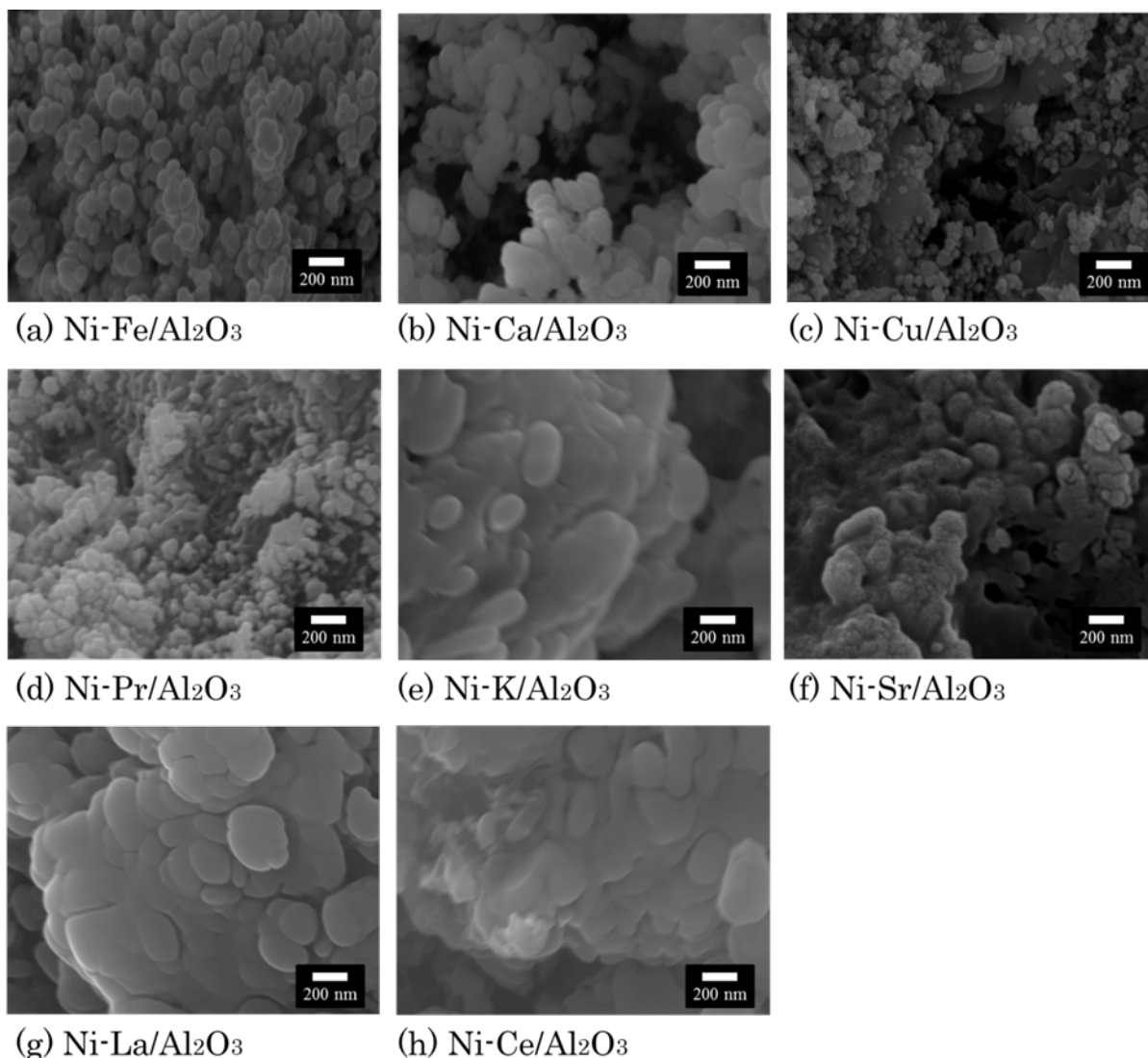


図6 調製したNi-M/Al₂O₃触媒(いずれもDRM反応前)の表面のSEMによる観察結果(M=Fe, Ca, Cu, Pr, K, Sr, La, Ce)

製した。調製した触媒について触媒活性を評価したところ、Co, Sr, Ce, La, Pr を助触媒として添加した場合において、触媒活性が向上した。特に、Co, Sr, La の添加が低温域の 600 °C における触媒活性向上に効果的であったことから、今後、これらの助触媒を添加した触媒に対し調製方法や組成比を最適化することによって、低温域における更なる触媒活性および触媒耐久性の向上を目指していきたい。

参考文献

- 1) 経済産業省：“カーボンリサイクル技術ロードマップ”。 p9 (2019)
- 2) T. Stroud et al.: “Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts”. Appl. Catal. B: Environ., 224, p125-135(2018)
- 3) E. Meloni et al.: “A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming”. Catalysts, 10, p352-389(2020)
- 4) 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”。平成 27 年度三重県工業研究所研究報告, 40, p105-110 (2016)
- 5) M. M. Barroso Quiroga et al.: “Kinetic analysis of rate data for dry reforming of methane”. Ind. Eng. Chem. Res., 46, p5265–5270(2007)
- 6) L. Zhou et al.: “Effect of NiAl₂O₄ formation on Ni/Al₂O₃ stability during dry reforming of methane”. ChemCatChem, 7, p2508-2516(2015)