

メタンドライリフォーミング特性に及ぼす

Ni/Al₂O₃ 触媒への助触媒添加比率の影響

松田英樹*, 橋本典嗣*

The Effect of the Ratio of Co-catalyst Addition to Ni/Al₂O₃ Catalyst on the Property for Dry Reforming of Methane

Hideki MATSUDA and Noritsugu HASHIMOTO

Dry reforming of methane is a beneficial chemical reaction that can convert greenhouse gases to hydrogen and carbon monoxide. However, low reactivity and durability of catalyst at low reaction temperature under 600 °C hinders the use of this reaction in industrial applications. In this study, co-catalysts of Co, Sr and La were added to Ni/Al₂O₃ catalyst to enhance catalytic activity, and composite structural catalysts of Ni-Co/Al₂O₃, Ni-Sr/Al₂O₃ and Ni-La/Al₂O₃ with various additive ratios were prepared. Then, experiments of dry reforming of methane were carried out using these catalysts. As a result, it was found that most preferable ratios for catalytic reaction at 600 °C were 0.9 for Co, 0.5 for Sr, and 0.7 for La, respectively.

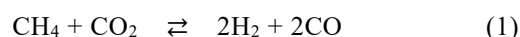
Keywords: Dry Reforming of Methane, Carbon Recycle, Hydrogen Production, Ni Catalyst, Co-catalyst

1. はじめに

2020年10月、日本は2050年カーボンニュートラルを宣言した¹⁾。二酸化炭素(CO₂)を資源として捉え再利用するカーボンリサイクル技術は、カーボンニュートラル実現にあたってのキーテクノロジーと位置付けられている。経済産業省は本技術に関するイノベーションの加速化を目指して、令和元年6月にカーボンリサイクルロードマップを策定し、令和3年7月には研究開発・事業化の更なる加速を目指して本ロードマップを改訂し、長期計画の達成時期を10年前倒しとした²⁾。

カーボンリサイクルロードマップにおいて、開発対象技術の一つとして位置付けられているメタンドライリフォーミング(DRM)反応は、温室効果ガスであるメタン(CH₄)とCO₂から、次世代のエネルギー源として注目されている水素(H₂)

と、化学工業における出発原料である一酸化炭素(CO)を生み出すことができる。その反応式は以下の通りである。



本反応には触媒が必要であるが、高活性を得るためには白金等の貴金属が必要である。一方、非貴金属を用いる場合には800 °C以上の高温が必要となることから、反応設備のコストや熱耐久性の面で課題となり、未だ本反応の産業利用には至っていない。特に、非貴金属触媒では600 °C以下の低温反応時において、触媒活性の低下に加え、副反応として進行する触媒表面上への炭素の析出が顕著となり、触媒耐久性が著しく低下する³⁾。そこで、600 °C以下の低温で反応し、高い活性と耐久性を備える新規非貴金属触媒の開発が望まれている。

我々は非貴金属であり、CH₄の水蒸気改質反応に高活性を示すことからNi/Al₂O₃触媒に着目し、

* 窯業研究室

低温反応時の活性向上を目指して助触媒（総称して「M」と記す）を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒を調製した。その結果、助触媒として Co, Sr, La の添加が低温反応時の触媒活性向上に効果的であることを見出した⁴⁾。

そこで本研究では、Ni-Co/Al₂O₃ 触媒、Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒について、その調製条件を最適化することにより触媒活性をさらに向上させることを目的とし、触媒担体に含浸する Ni と助触媒の比率を検討した。

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) 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。この水溶液に粒径がおよそ 2~4 mm の活性化アルミナ (Al₂O₃, 関東化学 (株) 製) を浸し、温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。

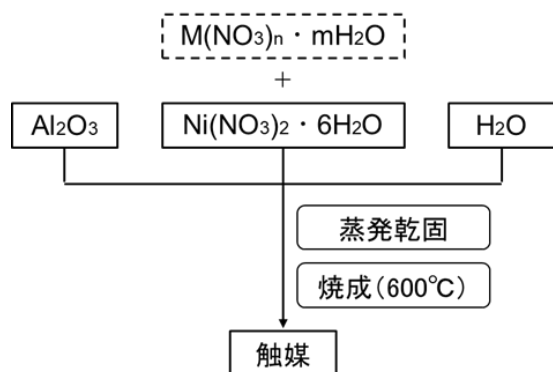


図 1 含浸法による触媒調製のプロセス

助触媒を添加した Ni-M/Al₂O₃ 触媒は、上記の含浸法において Ni の添加割合を 10 wt% とした上で、助触媒の添加比率 (M/Ni) が重量比で 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1 となるよう調製した。助触媒として Co, Sr, La を選定し、それぞれの出発原料として硝酸コバルト・六水和物 (Co(NO₃)₂・6H₂O, 関東化学 (株) 製)、硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂, 関東化学 (株) 製) および硝酸ランタン・六水和物 (La(NO₃)₃・6H₂O, 関東化学 (株) 製) を用いた。

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として CH₄ 転化率、CO₂ 転化率、H₂ 収率、CO 収率を評価した。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 (コフロック (株) 製, 3810DSII) によって測定し、GC によるガス濃度から CH₄ および CO₂ の転化率を、ガス濃度と流量から H₂ および CO の収率を次式によって算出した。

$$\text{CH}_4 \text{ conversion}(\%) = \frac{C_{\text{CH}_4,\text{in}} - C_{\text{CH}_4,\text{out}}}{C_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}}{C_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield}(\%) = \frac{F_{\text{H}_2,\text{out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CO yield}(\%) = \frac{F_{\text{CO},\text{out}}}{2 \times F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 $C_{\text{CH}_4,\text{in}}$ および $C_{\text{CO}_2,\text{in}}$ は反応管入口での各物質のモル濃度、 $C_{\text{CH}_4,\text{out}}$ および $C_{\text{CO}_2,\text{out}}$ は反応管出口での各物質のモル濃度、 $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ は反応管入口での CH₄ のモル量、 $F_{\text{H}_2,\text{out}}$ および $F_{\text{CO},\text{out}}$ は反応管出口での各物質のモル量である。なお、触媒活性評価結果は同一試料における 2 回繰り返しの改質ガス分析結果を平均した値であり、2 回の測定にはわずかなばらつきしか認められなかった。

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 線回折法による結晶構造の解析を行った。また、波長分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF, (株) リガク製 ZSX primusIII+) を用いて、調製した触媒の組成を FP 法によって分析した。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) により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

調製した触媒の 600 °C での DRM 反応における触媒活性を評価した結果を図 2 に示す. 助触媒添加割合に伴って各触媒の CH₄ 転化率は変動し, Ni-Co/Al₂O₃ 触媒では Co/Ni が 0.9 のとき, Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒では Sr/Ni が 0.5 のとき, Ni-La/Al₂O₃ 触媒では La/Ni が 0.7 のときに最も高い CH₄ 転化率を示した. 特に助触媒として La を用いたとき, CH₄ 転化率の向上は顕著であった. また, H₂ 収率, CO 収率および CO₂ 転化率についても, CH₄ 転化率と同様に助触媒添加割合に伴って変動を示した. DRM 反応には式 (1) 以外にもいくつかの副反応が存在し⁵⁾, それらの進行によっては生成するガス組成が変動し得る. 例えば, 式 (6) の反応が進行した場合には CH₄ と CO₂ の反応によって生じた H₂ と CO が消費され, それぞれの収率が低下することとなる.

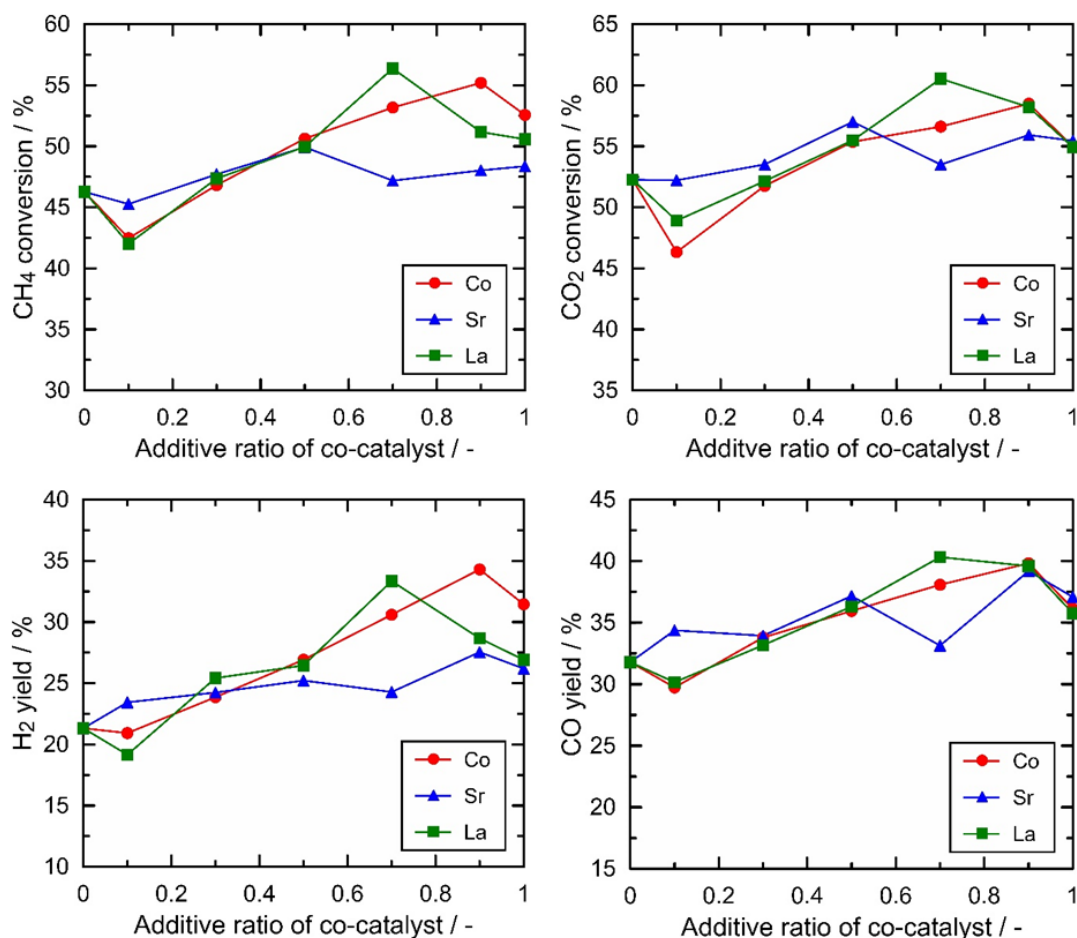
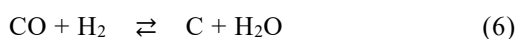


図 2 助触媒の添加比率を検討した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の触媒活性評価結果

図 2 から各触媒において, 転化率の高い助触媒添加比率では収率も高くなっていることから, 望まない副反応が過度に促進されている可能性は低いものと考えられる. 次に一例として, Ni-Co/Al₂O₃ 触媒における助触媒の添加比率を変化させたときの生成ガス濃度の変化を図 3 に示す. いずれの助触媒添加比率においても, H₂ 濃度に比べ CO 濃度が高くなっていることが分かる. 合成ガスの利用においては, H₂ 濃度/CO 濃度比が高いことが重要であることから, H₂ 濃度/CO 濃度比を向上させることが今後の課題の 1 つである.

3.2 触媒のキャラクタリゼーション

Ni-M/Al₂O₃ 触媒の組成を XRF にて分析した結果を表 1 に示す. いずれの触媒でも助触媒の添加比率に伴い, XRF 分析値による金属比率 (調製後の触媒の金属比率) が変動した. Ni-Co/Al₂O₃ 触媒では, 調製後の Co/Ni は調製時の Co/Ni と同等の値となった. 他方, Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒では, 調製後の Sr/Ni および La/Ni は

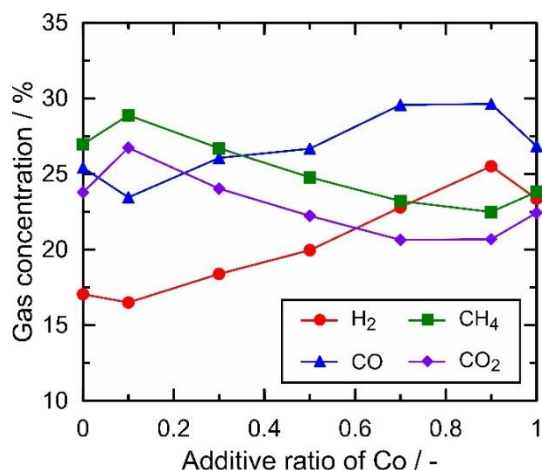


図3 Ni-Co/Al₂O₃ 触媒の生成ガス組成

表1 助触媒の添加比率を検討した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の金属組成

M/Ni in preparation / -	Measured M/Ni / -		
	Co	Sr	La
0.1	0.10	0.11	0.08
0.3	0.29	0.29	0.24
0.5	0.47	0.34	0.43
0.7	0.72	0.65	0.58
0.9	0.86	0.58	0.72
1	0.96	0.76	0.76

調製時の Sr/Ni および La/Ni よりも低い値となった。特に Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒では、Sr/Ni を 0.9 として調製した触媒の Sr/Ni が、Sr/Ni を 0.7 として調製したときの値より低くなっていた。このことから Sr/Ni 比が高いとき、含浸法によって目的とする Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒を安定的に調製することは困難であると考えられ、そのため図 2 に見られるような試験結果のばらつきが生じたものと考えられる。

次に、調製した触媒の結晶組成を XRD にて分析した結果を図 4 に示す。いずれの触媒においても、助触媒の添加比率の増減に伴った回折ピークの変化は見られなかったことから、助触媒の添加比率によって触媒の結晶構造は大きく変化しないものと考えられる。また Ni-Co/Al₂O₃ 触媒では、Ni と Co のピークが非常に近いことから、Co 由来と明確に判断できるピークは確認されなかった。さらに Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒では、

助触媒の添加比率の大小に関わらず Sr あるいは La に起因するピークは確認されず、結晶性の低さがピークを確認できなかった原因であると考えられる。

Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒において、助触媒を添加しない場合には Ni のピークがわずかに確認されている一方、助触媒を添加した場合に Ni のピークが小さくなっている。これは、助触媒の添加に伴って Ni の結晶性が低くなっているためではないかと考えられる。

最後に、Ni-Co/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒を対象に、CH₄ 転化率の最も向上した Co/Ni および La/Ni を含む複数の触媒の表面構造を FE-SEM で観察した結果を図 5 に示す。Ni-Co/Al₂O₃ 触媒では、Co/Ni が大きくなるに従って触媒粒径が大きくなる傾向が見られた。Ni-La/Al₂O₃ 触媒では、Ni-Co/Al₂O₃ 触媒のように La/Ni が大きくなるにしたがって触媒粒径が大きくなる傾向は見られなかった。一般的に触媒粒径が小さくなると、表面積が大きくなるため触媒活性は向上する。一方、粒径に関わらず触媒反応によって最適な粒径が存在するとの報告も見られる⁹⁾。本研究では、活性の高い触媒の粒径は比較的、大きいものであったが、さらなる検討が必要であると思われる。

4. まとめ

DRM 反応触媒である Ni-Co/Al₂O₃ 触媒、Ni-Sr/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒について、調製条件を最適化することにより触媒活性を向上させることを目的とし、触媒担体に含浸する Ni と助触媒の比率を検討した。助触媒添加割合 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1 の比率について、600 °C 反応時における DRM 反応試験を行い、触媒活性を評価した結果、それらの条件の中で触媒活性の最大値を与える比率は、Co/Ni で 0.9, Sr/Ni で 0.5, La/Ni で 0.7 であった。特に La/Ni=0.7 のとき、触媒活性の向上は顕著であった。本研究では、助触媒の添加比率を検討することにより、最も触媒活性の向上する添加比率が各々見出されたが、その向上した原因が、粒径などの構造によるものか、もしくは担体と金属触媒の相互作用によるものかなどをより詳細に検討することで、更なる触媒活性の向上が見込まれると考えられる。さらに今後は、これらの触媒を用いて 600 °C おける長時間の

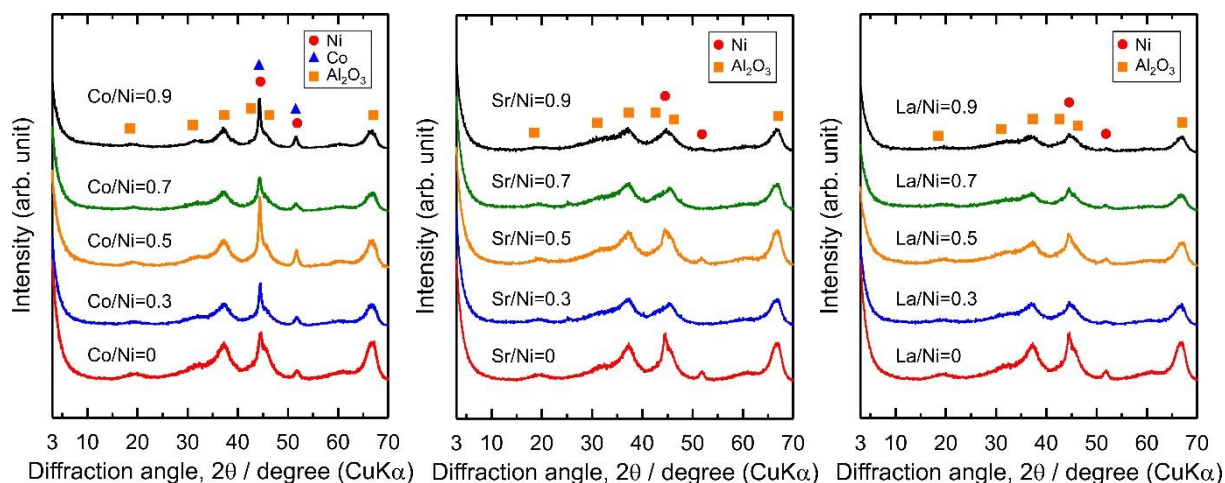


図4 助触媒の添加比率を検討した Ni-M/Al₂O₃ 触媒の XRD パターン

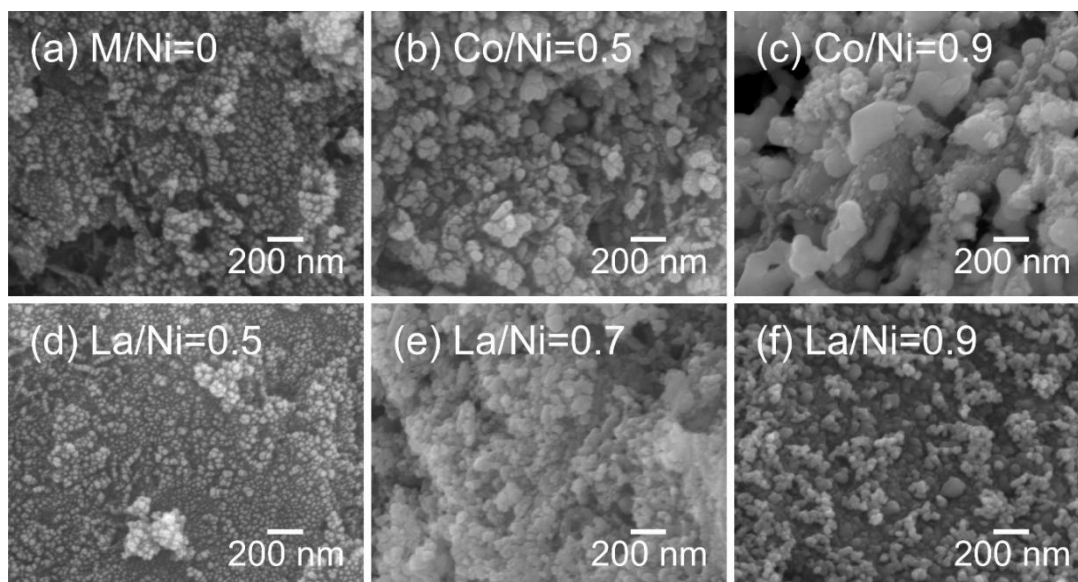


図5 助触媒の添加比率を検討した Ni-Co/Al₂O₃ 触媒および Ni-La/Al₂O₃ 触媒の FE-SEM 像

反応試験を実施し、各触媒の耐久性を評価していきたい。

参考文献

- 1) 首相官邸ホームページ : <https://www.kantei.go.jp/jp/headline/tokushu/green.html>
- 2) 経済産業省 : “カーボンリサイクル技術ロードマップ”. P10 (2021)
- 3) S. Shoji et al.: “Topologically immobilized catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane”. Chem. Sci., 10, p3701-3705 (2019)
- 4) 松田英樹ほか : “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”. 令和2年度三重県工業研究所研究報告, 45, p92-98 (2021)
- 5) M. K. Nikoo et al.: “Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of metahne in view of solid carbon formation”. Fuel Process. Technol., 92, p678-691 (2011)
- 6) L. Lin et al: “Effect of Ni particle size on the production of renewable methane from CO₂ over Ni/CeO₂ catalyst”. J. Energy Chem., 61, p602-611 (2021)