

メタンオートサーマル改質反应用リン酸塩担持 Ni 触媒の開発(2)

(大分大工) 永楽俊和・永岡勝俊・西口宏泰・瀧田祐作

近年、エネルギー問題、環境問題を解決するために燃料電池とその関連技術の研究が進められている。特に低温作動型の固体高分子形の燃料電池を想定した場合、燃料である水素を高効率で得るプロセスの確立が重要な課題の一つであり、天然ガスや液状炭化水素から水素を製造する反応に用いる改質触媒の開発が精力的に行われている。従来の燃料電池用改質触媒はそのほとんどが高価な貴金属を含んでおり、触媒需要の増加に伴うコストの上昇が懸念され、高活性かつ高耐久性を有する安価な非貴金属触媒が求められている。

本研究では改質触媒としてこれまでにほとんど報告の無いリン酸塩担持 Ni 触媒を用い、天然ガスの主成分であるメタンのオートサーマル改質による水素製造用触媒の開発を行っている。このオートサーマル改質反応は炭化水素の燃焼反応で生成した熱を吸熱反応である改質反応に利用できるため、一般に行われている水蒸気改質よりも反応速度が速く、またシステム停止後の再起動時に優れた瞬動性を示すという利点を有する。

Fig.1 に示すように、Sr および全ての希土類リン酸塩担体が反応初期、24h 経過後に高い CH₄ 転化率を示した。特に Y, Gd, Ce リン酸塩担体は 24h 後に 75% 以上の CH₄ 転化率を示し、非常に有効であることが明らかとなった。これに対し、Al, Ca, Zr, Ga リン酸塩担体では反応中に活性が著しく低下する、もしくは反応初期から CH₄ 転化率を全く示さないという結果を得た。

改質反応では炭素析出が活性低下要因の一つであるが、TPO 測定の結果によるといずれの触媒でも炭素析出は全く起きていなかった。そこで Ca, Zr, Ga リン酸塩担体が低活性または急激な活性低下を示した原因を検討するために XRD 測定を行った。その結果、H₂ 前処理中においてはリン酸塩担体の崩壊により NiP_x 種が生成し、反応条件においてはこれらが残存、もしくは NiO となり不活性化したことが明らかとなった (Scheme1)。これに対して 24h を通して高く安定した活性を示した触媒では NiP_x 種は観測されず、反応終了時にも Ni は Ni⁰ としてのみ存在していた。

以上により、リン酸塩担体の H₂ に対する安定性が活性挙動に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。また希土類(特に Y, Gd, Ce)リン酸塩担持 Ni 触媒が炭素析出を受けることなく高く安定した活性を示し、メタンのオートサーマル改質反应用触媒として非常に有望であることを見出した。現段階では、活性金属である Ni の結晶子径が 40nm 以上と非常に大きく、触媒調製法の最適化により、さらなる高活性化が期待される。

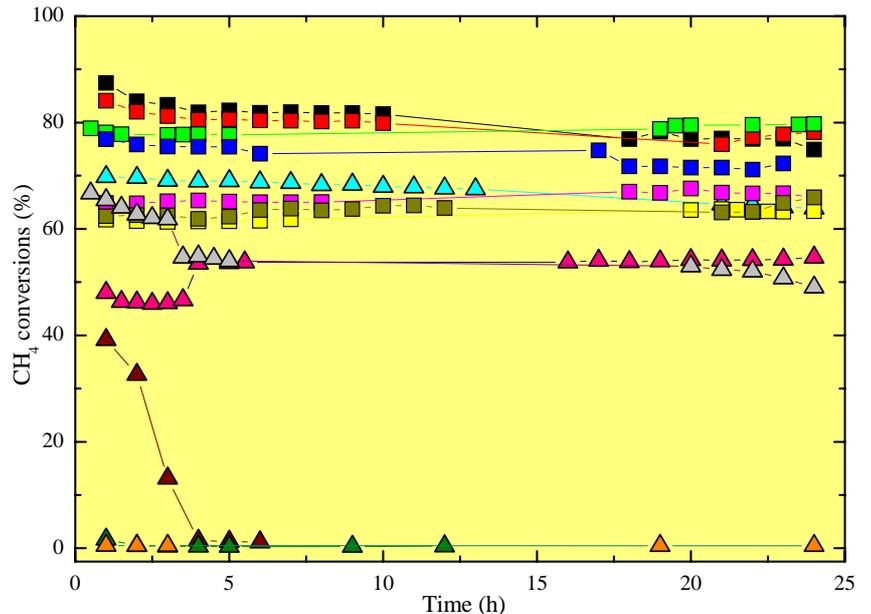
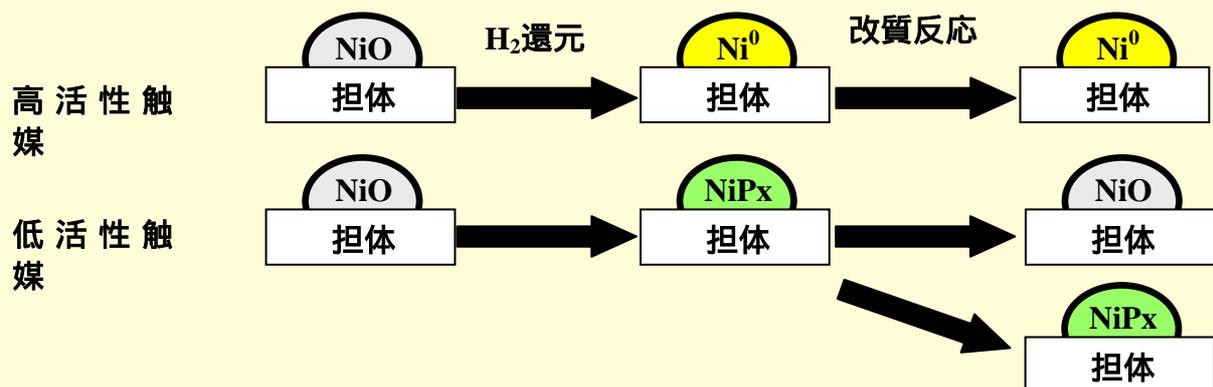


Fig. 1. メタンオートサーマル改質反応における種々のリン酸塩担持Ni触媒の活性挙動 (CH₄/O₂/Ar/H₂O=1/0.5/2/1, SV=204L/h·g, 1073K)
(—■— Y —■— Ce —■— Gd —■— Pr —▲— Sr —■— Nd —■— Dy —■— La
—▲— Mg —▲— Al —▲— Zr —▲— Ca —▲— Ga)



Scheme 1. リン酸塩担持Ni触媒でのNi種構造の変化。