

ペロブスカイト型酸化物を担体とした Ni 触媒を用いた メタン水蒸気改質反応による水素製造

浦崎 浩平^{*1}

Hydrogen Production by steam reforming of methane over Ni catalysts supported on perovskite-type oxides

Kohei URASAKI^{*1}

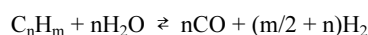
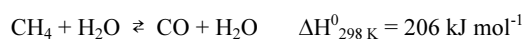
ABSTRACT : Steam reforming of methane over nickel catalysts supported on a variety of perovskite-type oxides, including LaAlO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , LaFeO_3 and $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ were performed at 1073 K and 0.1 MPa. Ni/ LaAlO_3 and Ni/ SrTiO_3 showed high catalytic activities. Temperature-programmed reduction measurements confirmed that the lattice oxygen in perovskites was released by the reduction with hydrogen and partially recovered by steam during the steam reforming reaction. It was found that all of recovered lattice oxygen could oxidize methane to give carbon monoxide and carbon dioxide. We consider that the lattice oxygen participates in the oxidation of CH_x fragments adsorbed on metallic Ni, leading to the suppression of the formation of inactive carbonaceous species which cause catalyst deactivation.

Keywords : Steam reforming, Catalyst, Nickel, Perovskite, Hydrogen

(Received September 25, 2008)

1. はじめに

水素は、アンモニア製造プロセスや石油精製プロセスを始め、多くの産業において重要な物質であり、工業的には、天然ガス、LPG、ナフサ等の炭化水素などを原料とし、以下で表される水蒸気改質反応により製造される。



大きな吸熱反応であるため、1073 K 程度の非常に高い反応温度が必要であり、工業的には、耐熱性に優れた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの担体に、Ni を担持した触媒が用いられている^{1,2}。炭化水素の水蒸気改質反応による水素製造法は、1930 年代にはアメリカの Standard Oil of New Jersey で天然ガスからの水素製造法として最初に装置が作られるなど、古くから研究開発が行なわれており、工業的には既に完成された領域であるとも言われる¹。

その一方で近年開発が進められている、固体高分子形燃料電池用水素製造プロセスに炭化水素の水蒸気改質反応を用いる場合、装置の小型化が求められることや、工業プロセスでは求められない、頻繁な起動停止を伴う長い運転時間が求められ、その結果として従来の工業触媒以上に高い活性、耐炭素析出安定性を有する触媒が新たに必要となり、近年盛んに新規水蒸気改質反応用触媒の開発がなされている。

このような状況の下、著者らは近年、高活性かつ炭素析出を抑制し高い安定性をもつ Ni 触媒の開発を目指し、特に担体効果について着目し、これまでに報告例の少ない、各種ペロブスカイト型酸化物を担体とした Ni 触媒について検討してきた。従来、メタンの水蒸気改質反応では、金属 Ni が活性点であり、Fig. 1(a)に示すように、金属 Ni 上にメタンが解離吸着して生成した CH_x 種が金属 Ni 上あるいは担体上で活性化された水分子と反応して、CO が生成することが知られている。一方で著者らが検討を行ってきたペロブスカイト型酸化物を担体とした場

^{*1} 成蹊大学理工学部物質生命理工学科助教

(urasaki@st.seikei.ac.jp)

Assistant Processor, Dept. of Materials and Life Science

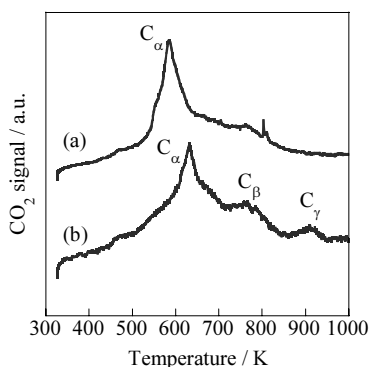


Fig. 4 Temperature programmed oxidation for (a) Ni/LaAlO₃ and (b) Ni/α-Al₂O₃ after reaction for 24 h.

反応後の触媒上に析出した炭素の定性、定量分析を行うため、反応後の触媒を取り出し、酸素流通下室温から 1173 K まで昇温したときに生成する CO₂ を質量分析器により検出することで、Temperature Programmed Oxidation (TPO) 測定を行った。結果を Fig. 4 に示す。活性が低下した Ni/α-Al₂O₃ では 3 種の析出炭素種 (燃焼温度の低い方から C_α, C_β, C_γ とする) が確認されたが、Ni/LaAlO₃ では C_α のみが生成することが分かった。Ni/α-Al₂O₃ でのみ生成した、高温で燃焼する C_β, C_γ は、反応性が低く、水蒸気による除去が困難であることが予想されることから、反応中に触媒表面に蓄積して活性点である金属 Ni を覆い、活性低下の原因となったと考えられる。一方で、Ni/LaAlO₃ では反応性の低い、C_β, C_γ の生成が抑制され、高い安定性を示したが、これはペロブスカイト担体中の格子酸素により、C_β, C_γ の酸化が促進され、蓄積するのを防いだためであると考えられる。Ni/LaAlO₃ 上に生成する C_α の燃焼ピーク温度が Ni/α-Al₂O₃ の場合と比べ、約 50 K 低いことから、LaAlO₃ 中の格子酸素により、触媒表面に析出した炭素の酸化が促進されることが示唆される。また TPO 測定の結果より、炭素析出量は、Ni/α-Al₂O₃ では 3.96 mg g-cat⁻¹ であったのに対し、Ni/LaAlO₃ では 3.32 mg g-cat⁻¹ とやや少なかった。

以上の結果より LaAlO₃ や SrTiO₃ などのペロブスカイト型酸化物を Ni 触媒担体に適用することで、比較的高い活性を示すと同時に高い耐炭素析出安定性を有する触媒が得られることが分かった。

3. Ni/perovskite 触媒の酸化還元特性の検討

ペロブスカイト型酸化物担体として LaAlO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ を用いた Ni 触媒について、反応前後および水素還元後の構造を調べるため、XRD 測定を行った。反応前の触媒においては、NiO とペロブスカイト型構造に起因

する回折線のみが得られ、反応後および水素還元後の触媒では、金属 Ni とペロブスカイト型構造に起因する回折線のみが観測された。このことから、本反応条件では、ペロブスカイト担体は水蒸気改質反応および水素還元後のいずれにおいてもペロブスカイト型構造を維持することが確認された。さらに、活性成分である Ni に関しては、水素還元により全ての NiO が Ni に還元されており、一方で反応後の触媒の XRD パターンから NiO に起因する回折線が観測されなかったことから、水素還元処理によって一旦還元されて生成した金属 Ni は反応中にも安定であり、NiO に再酸化されないことがわかった。

次に Ni/perovskite 触媒の酸化還元特性を調べるため、反応前および反応後の触媒を用い、水素流通下、室温から 1173 K まで昇温したときの重量変化を熱重量分析装置にて測定することで、Temperature Programmed Reduction (TPR) 測定を行った。反応前後の Ni/SrTiO₃ 触媒および 1073 K にて 1 h 水素還元処理を行った後、1073 K にて 1 h 水蒸気に接触させた Ni/SrTiO₃ 触媒の TPR 測定を行った結果を Fig. 5 に示す。反応前の触媒を用いて TPR 測定を行うと、550 K 付近に大きな重量減少が確認された。これは、NiO の還元に起因するものであるが、すべての NiO が Ni に還元されときの重量減少量 26.5 mg g-cat⁻¹ よりも大きかった。これは、NiO と同時にペロブスカイト担体も還元されたことを示している。XRD 測定の結果から、水素還元後においても担体はペロブスカイト型構造を維持していたことから、水素還元処理により、ペロブスカイト担体中の格子酸素が放出され、酸素空孔が生じることが確認された。

次に、反応後の触媒を用いた TPR 測定を行ったところ、やはり重量減少が確認された。XRD 測定の結果から反応中に、水素還元処理により生じた金属 Ni は、反応中に再酸化されず金属 Ni の状態を維持することがわかっているため、この重量減少は担体が還元され、格子酸素を放出したことに起因するものである。従って、前処理とし

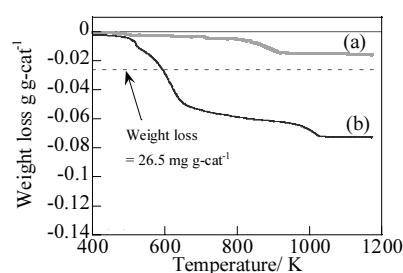


Fig. 5 TPR using TG for (a) used catalysts and (b) fresh catalysts. Catalyst: Ni/SrTiO₃. Reaction conditions, 1073 K; molar H₂O/CH₄ ratio, 2.

て行った水素還元処理によりペロブスカイト担体が還元され、格子酸素を放出するものの、反応中に水蒸気によって再酸化されて格子酸素が補充されることがわかった。また、いずれの Ni/perovskite 触媒においても、反応後の触媒から放出される格子酸素量は、反応前の触媒から放出される格子酸素量と比べて少なかった。このことから、反応場において水素還元処理により放出された格子酸素の補充だけでなく消費も行われていることが推測される。この反応中に消費されていると考えられる格子酸素は、金属 Ni に解離吸着した CH_x の酸化および析出炭素の除去に利用されたものと考えられる。

最後に、Ni/SrTiO₃ 触媒を還元後、水蒸気に接触させた触媒について TPR 測定を行った場合も重量減少が見られた。この触媒を XRD にて測定したところ、金属 Ni は見られず、NiO の生成が確認されたこと、重量減少量が NiO が金属 Ni に還元されるときに重量減少量 26.5 mg g-cat⁻¹ とほぼ等しかったことから、水素還元処理を行った Ni/SrTiO₃ を水蒸気と接触させても金属 Ni の酸化のみが進行し、担体の再酸化による格子酸素の再補充は行われないことがわかった。そのため、水からの格子酸素の補充には、金属 Ni が必要であると考えられる。

以上の結果から、前処理として行う水素還元により、NiO が Ni に還元されるのと同時に、ペロブスカイト担体も還元され、格子酸素を放出し、その後反応場において、水素により還元されたペロブスカイト担体が水蒸気により再酸化され、格子酸素が再生されることが分かった。また、水素還元により放出された格子酸素の全てではなく、一部のみが再生されていたことから、反応場において水蒸気から再生された格子酸素が反応に利用されたと考えられる。

4. 格子酸素の反応性

ペロブスカイト担体中の格子酸素の反応性を検討するため、格子酸素によるメタン酸化実験を行った。まず、Ni/perovskite 触媒として Ni/LaAlO₃、Ni/SrTiO₃、Ni/BaTiO₃ を用い、1073 K にて 1 h 水素還元処理を行なった後、反応温度 923 K で反応を行い、その後同反応温度にてヘリウムで 30 min パージを行なった後に、メタンのみを供給し、格子酸素のみによるメタン酸化実験を行なった。生成ガスの定性定量分析は、四重極質量分析器を用いた。いずれの Ni/perovskite 触媒においても反応後の触媒にメタンを供給したところ、メタンが酸化され、CO、CO₂ が生成した。このことから、格子酸素によるメタンの酸化反応が進行することがわかった。CO、CO₂ の生成量が

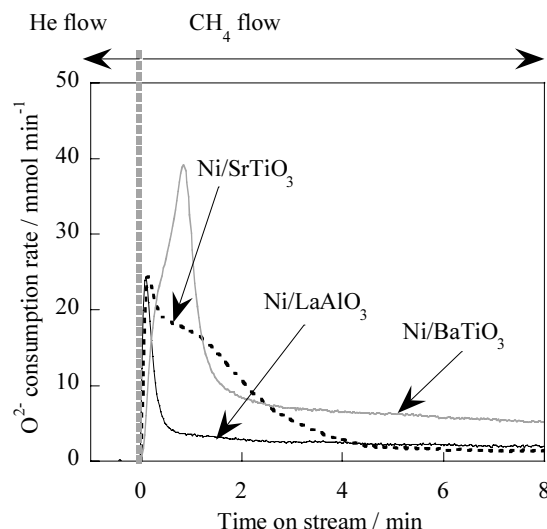


Fig. 6 Amounts of consumed lattice oxygen. Reaction conditions, 923 K; molar H₂O/CH₄ ratio, 2.

ら算出した、格子酸素の消費速度の経時変化を Fig. 6 に示す。また、メタン酸化に利用された格子酸素量を同反応条件にて反応を行なった後の Ni/perovskite 触媒を用いて TPR 測定を行ない、反応中に再生された格子酸素量を測定した結果と比較した結果を Table 1 に示す。いずれの触媒においても両者の値が近いことから、反応中に再生される格子酸素のほぼ全量がメタンの酸化に利用されたことがわかった。

Table 1 Amounts of consumed lattice oxygen in perovskites.

Catalyst	Consumed lattice oxygen / mg g-cat ⁻¹	ΔW_L^a / mg g-cat ⁻¹
Ni/LaAlO ₃	7.4	8.4
Ni/SrTiO ₃	12.1	14.5
Ni/BaTiO ₃	23.5	22.3

^aAmounts of lattice oxygen released from catalysts used after reaction at 923 K during TPR experiment. Reaction conditions; 923 K; molar H₂O/CH₄ ratio, 2.

5. 反応モデル

これまでに得られた結果から、Fig. 7 に Ni/perovskite 触媒によるメタンの水蒸気改質反応のモデル図を示す。水素還元により、NiO が還元されるのと同時に、担体も還元されて格子酸素が放出し、格子欠陥を生じるが、金属 Ni が存在する場合、これらの格子酸素は反応中に再生され、Ni とペロブスカイト担体の界面において、メタンが Ni 上に解離吸着して生成した CH_x 種との反応に利用されると考察した。このような格子酸素による Ni 上に生

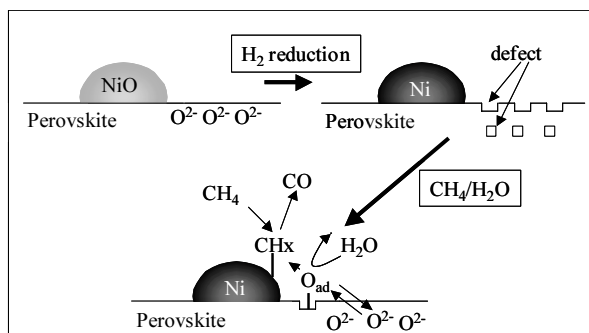


Fig. 7 Proposed reaction mechanism for steam reforming of methane over Ni/perovskite.

成した CHx 種の酸化促進効果によって、Ni/perovskite 触媒の高い耐炭素析出安定性が得られたものと考えられる。

6. 謝 辞

本論文は著者が早稲田大学理工学部在籍時に発表した研究成果をまとめたものであり、早稲田大学菊地英一教授、松方正彦教授、関根泰準教授及び関係者に感謝いたします。

参考文献

1. J. R. Rostrup-Nielsen, Catalytic steam reforming, in: J. R. Andersen, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5, Springer, Berlin, (1983) p. 1.
2. J. R. Rostrup-Nielsen, J-H. B. Hansen, L. M. Aparicio, *Sekiyu Gakkaishi*, **40** (1997) 366.
3. K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A.*, **286** (2005) 23-29.
4. 浦崎 浩平, 伊藤 亜紀子, 関根 泰, 菊地 英一, 松方正彦, *触媒*, **47** (2005) 409.
5. K. Urasaki, Y. Fukuda, Y. Sekine, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51** (2008) 83.
6. K. Urasaki, K. Tokunaga, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.*, **34** (2005) 668.
7. 浦崎 浩平, 石川 清宏, 関根 泰, 菊地 英一, 松方正彦, *触媒*, **48** (2006) 65.