

灯油水蒸気改質反応における Ni 触媒への La 添加効果の検討

(東大院工) ○ (学) 杉沢 雅則・高鍋 和広・(国際石油開発帝石)(正)原田 亮・
(東大院工)(正)久保田 純・(正)堂免 一成

1. 緒言

灯油を原料とした水蒸気改質反応による水素製造は家庭用燃料電池への水素供給手段の一つとして有望である。この反应用触媒開発における課題は活性低下と炭素析出に伴う反応管の閉塞および触媒層破壊であり完全に抑制する必要がある。貴金属触媒では安定活性と炭素析出抑制効果を併せ持つ触媒が開発されている¹⁾がシステム高価格化につながるため燃料電池の大規模な普及には至っていない。

本研究では安価な Ni を主金属とした触媒について灯油水蒸気改質反応における炭素析出抑制を目的とし、触媒活性と La の炭素析出抑制能を評価した。

2. 実験

本研究では灯油のモデル化合物として $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ を原料として用いた。触媒は参照触媒 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-7, $S_{\text{BET}} = 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に 10 wt% の Ni を HDP 法²⁾により担持し、続いて $x \text{ wt}\%$ の La ($x = 0\text{-}10$) を含浸法により担持した。反応に先立ち水素還元を行い (873 K, 5% H_2/N_2)、その後水蒸気改質反応を行った (773 K, $S/C = 3.5$, $\text{LHSV} = 20 \text{ ml}_{\text{fuel}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。生成ガスは GC-TCD により分析した。CO 吸着量は CO パルス法により測定し、反応後触媒の炭素析出量は TG-DTA により求めた。

3. 結果と考察

図に各触媒の $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 水蒸気改質反応における $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 転化率の経時変化と 15 時間反応後触媒の炭素析出量を示す。いずれの触媒も触媒活性を示したものの、反応時間と共に活性低下が見られた。また La 担持量が 5 wt% 未満の触媒では析出炭素が観測されたが、La 担持量が増加するに伴い炭素析出量が減少する傾向が見られた。一方、La を 10 wt% 担持した触媒では炭素析出は全く起こらず、La の優れた炭素析出抑制能を確認した。また、La を 10 wt% 担持することにより、CO 吸着量は 0 wt% の $92 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$

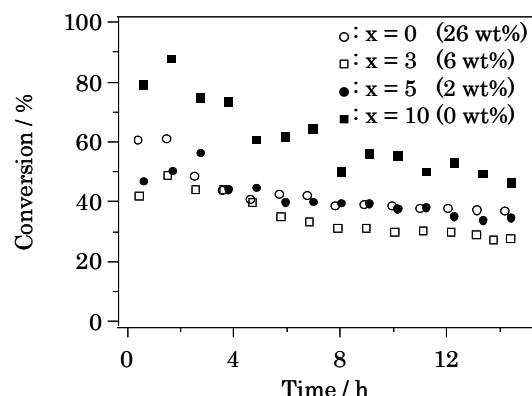


図 転化率の経時変化と 15 時間反応後の炭素析出量(括弧内) ($x \text{ wt}\% \text{ La} / 10 \text{ wt}\% \text{ Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 773 K, $P_{n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}} = 1.7 \times 10^3 \text{ Pa}$, $S/C = 3.5$, $\text{LHSV} = 20 \text{ ml}_{\text{fuel}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

から $17 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ と大幅に減少した。一方で転化率は上昇したことから、La の添加によりターンオーバー速度を高める効果があることが示唆された。

活性低下の原因を探るために、活性低下した触媒 ($x = 10$) に水素還元処理 (5% H_2/N_2) を施し再度水蒸気改質反応を行ったところ、773 K で水素処理を行った際は僅かに回復するにとどまったが、873 K で水素処理を行った際は初期活性と同程度にまで $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 転化率が回復した。また、反応後の触媒について TPR 測定したところ 850 K 付近に Ni の還元ピークが観察されたことから、活性低下の主な原因は Ni の酸化であり、活性回復のためには 873 K 程度以上での水素還元が必要であることが示唆された。

4. 結論

灯油水蒸気改質反応において担持 Ni 触媒に La をさらに担持した触媒では炭素析出が完全に抑えられた。また、反応中の活性低下は Ni の酸化に起因するものであり、それに着目した活性低下を抑制するための触媒設計が今後の課題だと考える。

1) T. Suzuki et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **25** 119 (2000)

2) M. L. Toebes et al., *J. Phys. Chem. B* **108** 11611 (2004)