[Regular Paper]

Steam Reforming Reaction of Biomass-derived Substances over Nanoporous Ru/ZrO₂ Catalysts (Part 1) Steam Reforming Reaction of Acetic Acid

Tatsuya YAMAZAKI* and Kazuya MATSUKI

Dept. of Basic Sciences, Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University,
1 Shinmito, Minamisakai, Ishinomaki, Miyagi 986-8580, JAPAN

(Received December 8, 2005)

To develop a gasification process for biomass, the steam reforming reaction of acetic acid, which is one of the major components of bio-oil, was carried out using Ru catalyst supported on zirconia prepared by a sol-gel method and/or a template method. The catalysts prepared by the sol-gel method consisted of 10–20 nm zirconia crystallites, with nano pores (mean diameter about 10 nm) formed by the grain boundary. The surface areas of catalysts prepared by the sol-gel method were larger than those of Ru/JRC-ZrO₂ catalyst prepared from the reference catalysts (JRC-ZRO-2, Catalysis Society of Japan).

Catalytic activity was tested using acetic acid solution (CH₃COOH/H₂O mole ratio = 3) in a flow reactor. Except for the Ru/ZrO₂-SDS catalyst prepared using sodium dodecyl sulfate as a template, the Ru/ZrO₂-*n* catalysts promoted acetic acid steam reforming reaction at 673 K. In particular, hydrogen formation activity and stability over Ru/ZrO₂-W catalyst, prepared by the sol-gel method without templates, was highest over the catalysts prepared in this study. All catalysts used in this study provided ratios of (hydrogen formation rate)/(carbon dioxide formation rate) smaller than 2, which is the stoichiometry of the acetic acid steam reforming reaction. Therefore, the steam reforming reaction competes with direct decomposition of acetic acid.

KeywordsRuthenium catalyst, Mesoporous zirconia support, Acetic acid, Steam reforming reaction,
Hydrogen production, Biomass gasification**1. 緒 言**

工業的な水素製造法として炭化水素の水蒸気改質反応が古くから用いられている¹⁾。水素需要の増大に対応するために、近年、これらの方法の改良と反応原料の多角化が図られている。たとえば、天然ガスの有効利用の観点からメタンの水蒸気改質反応 (CH₄+2H₂O → CO₂+4H₂) の高効率化はしばしば研究の対象となっている²⁾。しかし、この反応の平衡は低温では大きく原系側に偏っているため、工業的レベルで水素を製造するためには高温を必要とする。そのため天然ガスの供給だけでなく熱エネルギー源として化石資源への依存が避けられない。このような観点から、最近、再生可能な資源であるバイオマスの水蒸気改質反応や部分酸化反応による水素製造プロセス (Eq. (1)) が注目を集めている³⁾。

バイオマスの水蒸気改質反応は、化石資源の改質と同様に水素と二酸化炭素を生成するが、カーボンニュートラルの考えから、二酸化炭素排出規制の面で他の水素製造法に比べて有利性を持っている。富重らは、バイオマスガス化反応プロセスの開

発を精力的に進めており、セルロースなどのバイオマスモデル物質³⁾や杉の粉⁴⁾などの実バイオマスを対象として、Rh, Pt, Pd, Ru および Ni 系触媒による部分酸化反応や水蒸気改質反応の特性を検討している。しかし、バイオマスの直接ガス化反応における水素生成活性はバイオマスの種類に大きく依存し、またバイオマス中に微量に含まれる硫黄分、重金属などのため触媒が失活するケースも少なくない。さらに、木材や稲わら、もみ殻などにはシリカや炭酸カルシウムなどの灰分も多く含まれており、通常の流通式反応装置では極めて速い速度で触媒上への灰分の堆積が生じる。これは工業プロセスにおいては極めて深刻な問題であり、実バイオマスから水素を工業的に製造するためには、さらなる触媒開発やプロセスの改良⁵⁾が必要である。

バイオマスを 873 K 程度に加熱すると、ガス、タール、およびチャーと呼ばれる物質に熱分解される。バイオマスの熱分解は無触媒でも進行するが、超臨界水を利用することにより炭化水素、脂肪酸、含酸素芳香族などを比較的多く含むバイオオイルが生成される⁶⁾。そのため、バイオマスそのものを直接触媒改質するのではなく、無触媒プロセスを経て生成された物質(バイオオイル)を触媒により改質する“バイオマス間接的水蒸気改質反応”を用いることにより、前述の触媒被毒や反応器の保守等の問題が克服される可能性がある。Czernik ら^{7,8)}は、Ni ベースのナフサ水蒸気改質用触媒を用いて、バイオマスの急速

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: t_ymzk@isenshu-u.ac.jp

熱分解によって得られたバイオオイルのモデル物質である酢酸、グルコース、および芳香族などの含酸素炭化水素の改質を試みており、酢酸、*m*-クレゾール等が923 K以上で完全に水素と二酸化炭素に転化されることを示している。しかし、低温での活性や触媒寿命など改善すべき課題は多く残されている。

セルロース系バイオマスを加圧熱水処理すると多くの有機酸が生成されることから⁹⁾、有機酸の水蒸気改質反応はバイオマス間接的改質反応における重要なプロセスの一つになると考えられる。有機酸の水蒸気改質反応の研究は、炭化水素やアルコールの水蒸気改質反応と比べ極めて少ないが^{7),8),10)}、バイオマスの間接的水蒸気改質においても、過剰なエネルギーの供給を避けるため、併設プロセスの廃熱が利用できる低温下(823 K以下)での反応活性化が不可欠である。

触媒高活性化のために担体の高表面積化は有力な手段の一つである。触媒担体の高表面積化には、結晶粒子径の制御や、鋳型法による細孔の創製あるいは架橋剤添加による三次元構造化などがある。たとえば、シリカ系材料においては界面活性剤ミセルを鋳型とすることにより表面積1000 m²/gを超えるナノ多孔体が合成されている^{11),12)}。しかし、メソポーラスシリカは高温、水蒸気条件下での耐性が小さく、水蒸気改質反応触媒の担体としては不適である。同法によるジルコニアナノ多孔体合成に関する報告は少ないが^{13)~17)}、岩本ら¹⁷⁾は硫酸ジルコニウム水和物(Zr(SO₄)₂·4H₂O)とヘキサデシルトリメチルアンモニウム臭化物とから合成された酸化ジルコニウムをリン酸処理することにより、安定な六方晶細孔構造を有するジルコニウム-リン酸複合酸化物を調製している。また、Cieslaら^{14),15)}は、硫酸ジルコニウムを出発原料として様々な脂肪族アンモニウム塩を用いてナノ構造を持ったジルコニアを調製している。彼らは、C₂₀のアンモニウム塩を鋳型として用いると表面積390 m²/gのナノハニカムジルコニアが調製できると報告している¹⁵⁾。しかし、これらの方法ではリン酸や硫黄残留物が避けられないため、貴金属系触媒の担体として利用するためには同研究のさらなる進展が必要である。一方、金属アルコキシドを加水分解後、比較的低温条件下で水熱処理することにより調製された金属酸化物は比較的高い比表面積を持つことが知られている¹⁸⁾。この方法はジルコニア合成にも有力と考えられている。たとえば、触媒学会参照触媒であるJRC-ZRO-2も加水分解法によって調製されたものであり、表面積254 m²/gの高表面積触媒材料として利用されている。

本研究ではバイオマスの高効率な間接的水素製造触媒の開発を目的とし、バイオマス熱分解物質に比較的多く含まれる脂肪酸の一つである酢酸の水蒸気改質反応(Eq. (2))に対するRu系触媒の反応特性を検討した。

また、反応の高活性化を意図して、ジルコニウムプロポキシドを出発物質としゾルゲル法により高表面積ジルコニア担体の調製を行った。さらに、種々の界面活性剤を鋳型とすることによりジルコニアの高表面積化・ナノ多孔化を試み、それらから調製した触媒のキャラクタリゼーションを行うとともに酢酸水蒸気改質反応特性を評価した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

ジルコニアは耐熱性、耐水性が高くナフサの水蒸気改質触媒用の担体にも用いられる汎用的触媒担体の一つである。また、耐酸性にも優れているため、酢酸改質反応にも適した担体と考えられる。しかし、高温焼成で調製されたジルコニアは比表面積が小さく、低温での高活性化を達成するためには高表面積化が不可欠である。そこで、本研究ではゾルゲル法およびゾルゲル法と界面活性剤ミセルによる鋳型法を併用した方法によりナノ多孔性ジルコニアの調製を図った。ジルコニウム源としては、ジルコニウムプロポキシド(和光純薬工業)を使用した。まず、273 K、窒素流通条件下、攪拌したジルコニウムプロポキシドに、塩酸でpH≒6に調整した脂肪族カルボン酸塩水溶液を0.1 ml/minの速度で所定量滴下し、ただちに313 Kに昇温して12時間熟成した。次に、試料をオートクレーブで413 K、48時間水熱処理した。生成した物質を蒸留水で洗浄・ろ過した後、383 Kで乾燥させZrO₂-*n* (*n*は用いた界面活性剤の略号)を得た。なお、ZrO₂-Wは界面活性剤を加えずに同一工程で調製したものである。参照試料として、水酸化ジルコニウム(Zr(OH)₄)を空気流通下、1073 Kで、4時間焼成したもの(以下、ZrO₂)、および触媒学会参照触媒であるJRC-ZRO-2(第一稀元素化学工業)も使用した。なお、鋳型法において使用した界面活性剤は、ジルコニアの前駆体が[Zr₄(OH)₁₄]²⁺のようなカチオン性であることを考慮して、水溶液中で安定なミセルを形成すると言われているドデシル硫酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, 和光純薬工業, 以下SDS)、および炭素数8~16の以下の脂肪族カルボン酸塩を用いた。オクタン酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₆COONa, 和光純薬工業, 以下SO)、デカン酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₈COONa, 東京化成工業, 以下SD)、ラウリン酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₁₀COONa, 和光純薬工業, 以下SL)、ミリスチン酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₁₂COONa, 和光純薬工業, 以下SM)、およびパルミチン酸ナトリウム(CH₃(CH₂)₁₄COONa, 和光純薬工業, 以下SP)。

炭化水素の水蒸気改質の触媒金属種としてはニッケルやロジウムがしばしば用いられている¹⁹⁾。しかし、ロジウムは優れた特性を持つ反面、資源としての希少性が高く、またニッケルは安価だがコーキングを生じやすいという欠点を持っている。そこで、本研究ではセルロースの改質反応に比較的高い活性を示すと言われているルテニウムを用いた²⁰⁾。ルテニウム源には塩化ルテニウム水和物(RuCl₃·*x*H₂O, レアメタリック)を使用し、調製したジルコニア-ミセル複合体にincipient wetness法で担持し、383 Kで乾燥後、空気流通下、873 Kで4時間焼成して触媒とした。Ru担持量は2 wt%である。なお、RuO₄は揮発性であり、仕込み担持量と実担持量が大きく異なる可能性があるが、一部の試料についてXPS(X-ray photoelectron spectroscopy)測定を行ったところ、1.4 wt%以上のRuが含有されていることが確かめられた。XPSが表面選択的であることを考慮すれば、担持処理したRuのほとんどが表面に保持されたものと考えられる。これらの試料を以下Ru/ZrO₂、Ru/ZrO₂-*n*、Ru/ZrO₂-W、およびRu/JRC-ZrO₂と称する。

Table 1 Specific Surface Area (Σ), Pore Diameter (D), Crystalline Size (d), and Crystal System of Catalysts Prepared Using Fatty Acids as Template Reagent

	$\Sigma[\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}]$		D [nm]	d [nm]	Crystalphase ^{b)}
	Before	After ^{a)}			
Ru/ZrO ₂ -SO	102	94	10	13.4	m + t
Ru/ZrO ₂ -SD	77	74	10	11.9	m + t
Ru/ZrO ₂ -SL	114	112	7	15.4	m + t
Ru/ZrO ₂ -SM	122	117	7	15.6	m + t
Ru/ZrO ₂ -SP	96	89	7	11.3	m + t
Ru/ZrO ₂ -W	75	70	10	10.4	m + t
Ru/JRC-ZrO ₂	52	—	7	25.1	m
Ru/ZrO ₂	12	—	—	25.3	m
Ru/ZrO ₂ -SDS	115	—	5	—	m + t

a) After reaction for 5 h at 673 K.

b) m: monoclinic, t: tetragonal.

2.2. 触媒のキャラクタリゼーションと反応活性試験

触媒の結晶構造は粉末 X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) によって解析し、比表面積および細孔径分布は、試料を 623 K で 2 時間加熱排気後、77 K における窒素吸着データに BET 法あるいは BJH 法を適用して算出された。Ru サイト数は 873 K で触媒を 2 時間水素還元した後、室温下の CO パルス吸着法により算出した。

加圧成形・破碎後、粒径 1~2 mm にふり分けられた触媒 (0.5 g) は、固定床流通式反応器内で 873 K、2 時間水素還元してから反応に供された。反応温度は 673 K である。酢酸水溶液 (水/酢酸モル比=3, 酢酸, Assay: 99.7%, 和光純薬工業) は液体クロマトグラフ用の送油ポンプを用いて、反応器上部の気化器に 0.1 ml/min の流速で供給した。なお、この際、窒素ガスをキャリアーとして使用した。生成したガスは 2 台のガスクロマトグラフによってオンライン分析された。

3. 結果と考察

3.1. 触媒の細孔構造と結晶構造

Table 1 に調製した触媒の比表面積を示す。参照触媒である Ru/JRC-ZrO₂ の比表面積は Ru 担持前の担体のそれ (254 m²/g) に比べて大幅に減少したが、ゾルゲル法で調製した触媒は、鋳型剤を用いない時 (Ru/ZrO₂-W) でも Ru/JRC-ZrO₂ の表面積を上回り、界面活性剤を鋳型剤として用いると比表面積がさらに向上した。特に、SDS や SM, SL を鋳型とした試料の比表面積は Ru/JRC-ZrO₂ の約 2 倍に達しており、ルテニウム担持処理等に対しても高い安定性を持つことがわかる。脂肪酸カルボン酸の炭素数の増加につれて比表面積が増加する傾向があるように見えるが、直接的な因果関係は明確ではない。これはナノ細孔形成においては、ミセルの大きさだけでなく、合成条件下での鋳型剤ミセルの安定性が大きな影響を与えているためと考えられる。たとえば、SO や SD を鋳型剤として使用したときの比表面積はゾルゲル法のみで調製したものに近いが、これらの界面活性剤の炭素鎖長が短いため、ミセルの安定性が相対的に小さく界面活性剤が鋳型剤として十分に機能しなかった可能性を示唆している。一方、SP を鋳型剤とした場合には、比表面積が Ru/ZrO₂-W よりも大きくなっているが、Ru/ZrO₂-SL や Ru/ZrO₂-SM よりも小さくなっている。これは、界面活性剤の炭素鎖長が伸びるにつれて水への溶解性が低下するため、SP

では溶解した界面活性剤だけが鋳型剤として機能したためと考えられる。

Fig. 1 に円管状細孔を仮定して BJH 法によって算出された各触媒の細孔径分布を示す。Ru/ZrO₂-SDS の極大位置は Ru/JRC-ZrO₂ のそれよりも小さく、細孔径分布曲線のピークも大きく、かつシャープになっている。この細孔径が SDS のミセルの直径 (2.8 nm) に近いことから、Ru/ZrO₂-SDS では SDS ミセルが鋳型となっている可能性がある。一方、脂肪酸カルボン酸塩を鋳型とした試料の細孔径分布は Ru/ZrO₂-SDS のそれに比べて大きい方向にシフトしている。これらの試料の平均細孔径は、界面活性剤が棒状ミセルを形成したときに想定される直径に比べてかなり大きく、平均細孔径と界面活性剤鎖長との間にも相関が認められなかった (Table 1)。これは、これらの触媒では MCM-41 のような棒状ミセルを鋳型としたような規則的なハニカム状ナノ細孔が形成されていないことを示唆している。これらの触媒における高表面積化の第一の要因はゾルゲル法によるジルコニア粒子径の制御の効果であるが、界面活性剤も触媒調製の過程でジルコニア微粒子の凝集を妨げるような働きをした可能性がある。

Fig. 2 に調製した触媒の XRD (X-ray diffraction) パターンを示す。また、比較のため水酸化ジルコニウムから調製した Ru/ZrO₂ と参照触媒である Ru/JRC-ZrO₂ の XRD パターンを Fig. 3 に示す。ゾルゲル法で調製した試料は $2\theta = 28.1^\circ$, 29.8° および 31.4° 付近に強いピークを示している。これらのピークのうち $2\theta = 28.1^\circ$ と 31.4° は単斜晶ジルコニアの ($\bar{1}11$) と (111) 面の回折線に帰属され、 $2\theta = 29.8^\circ$ のピークは正方晶ジルコニアの回折線に帰属されている。したがって、本研究においてゾルゲル法で調製された触媒には単斜晶ジルコニアと正方晶ジルコニア ($2\theta = 29.8^\circ$) とが共存していると言える。これは水酸化ジルコニウムから調製された Ru/ZrO₂ や参照触媒である Ru/JRC-ZrO₂ がどちらも比較的結晶化度の高い単斜晶ジルコニアであることとの大きな違いである。このような結晶性の違いには各触媒の調製条件が大きな影響を与えたと考えられる。すなわち、一般に正方晶ジルコニアを高温で焼成すると単斜晶に相変化するが、硫酸根などの不純物を含むとその相変化が阻害されると言われており²¹⁾、ゾルゲル法で調製された試料では、鋳型剤成分や金属アルコキシド中の有機成分の影響により単斜晶への相

Fig. 1 Pore Size Distributions of Catalysts Estimated by the BJH Method

Fig. 2 XRD Patterns of Catalysts Prepared Using Sol-gel Method

Fig. 3 XRD Patterns of Reference Catalysts

Table 2 Formation Rates and Carbon Recovery at Initial Activity over Reference Catalysts

	Rate of gas formation [$\mu\text{mol}/\text{min}$]				Carbon recovery [%]
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	
Ru/ZrO ₂	74	4	289	166	21
Ru/JRC-ZrO ₂	182	18	480	694	39

Reaction temperature: 673 K, acetic acid/water molar ratio = 3, feed rate = 0.1 ml/min.

変化が部分的に抑制されたものと考えられる。正方晶ジルコニアのピーク強度と鋳型剤の炭素鎖長との関係は明確ではなかったが、比表面積の大きい触媒では概して正方晶のピーク強度が大きく、鋳型剤あるいは鋳型剤残留物による影響が大きいことが示唆される。

各触媒ともジルコニアの結晶性は比較的高く、MCM-41などのハニカム状ナノ多孔体の細孔壁を形成するシリカがアモルファス相になっていることと対照的である。また、図には示していないがシリカ系ナノハニカムに見られる低角度側 ($0\sim 10^\circ$)の回折線²²⁾がほとんど認められないことから、本研究で調製した触媒のナノ構造がMCM-41のそれとは別のメカニズムで生成していることが明らかである。 $2\theta = 31^\circ$ の単斜晶ジルコニアの(111)回折ピークに対して、シェラー式²³⁾から見積もられた各試料のジルコニアの結晶子径 (Table 1)を見ると、界面活性剤の有無や種類にかかわらず、ゾルゲル法を適用することにより結晶子径が約10 nmのジルコニアからなる触媒が調製されたことがわかる。これらの試料の平均細孔径が結晶子径と同程度であることから、ジルコニアの1次粒子の粒界がナノ細孔の起源になっている可能性が高い²⁴⁾。すなわち、ジルコニア結晶子を直径 d の球形と仮定すると、ジルコニアの真密度 (ρ)から比表面積 (S)は $S = 6/\rho \cdot d$ で見積もることができるが²⁵⁾、その値はTable 1に掲げた比表面積の値とほぼ同程度になる (たとえば、直径10 nmの単斜晶ジルコニアの比表面積は約100 m²/gとなる)。このようなジルコニア微粒子の形成が本触媒の高表面積化の要因の一つであることがわかる。なお、金属ルテニウムのピークは $2\theta = 44.0^\circ$ 付近に現れるとされているが、これらの触媒ではいずれも金属ルテニウムに関するピークは認められなかった。XPSによってルテニウムの存在が確認されたことから、ルテニウムはXRDで検知できない数nm以下の超微粒子としてジルコニア表面に担持されているものと考えられる。

3.2. 触媒反応特性

Ru/ZrO₂およびRu/JRC-ZrO₂触媒の酢酸水蒸気改質反応に対する初期活性時のガス生成速度と炭素ガス回収率をTable 2に示す。ここで、炭素ガス回収率は供給した酢酸の炭素がメタン、一酸化炭素および二酸化炭素の含炭素ガスとして回収された割合で示してある。なお、673 K, 0.1 MPa, 水/酢酸モル比=3における酢酸改質反応の平衡転化率は99%以上である。主生成物は一酸化炭素、メタン、二酸化炭素および水素であり、他のガス生成物は認められなかった。生成ガス中では二酸化炭素と水素が多く、酢酸の水蒸気改質反応が進行していることを示している。理想的な水蒸気改質反応が起こっていたとすれば水素生成速度は二酸化炭素生成速度の2倍になるはずであるが、どちらの触媒とも水素生成速度が理想値よりも小さくなっている。

Table 3 Reduced Rates of CO₂ (r_{CO_2}) and H₂ (r_{H_2}) Formation and $r_{\text{H}_2}/r_{\text{CO}_2}$

	CO ₂ [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	H ₂ [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	$r_{\text{H}_2}/r_{\text{CO}_2}$
Ru/ZrO ₂	367	256	0.70
Ru/JRC-ZrO ₂	680	948	1.39

る。一酸化炭素生成量が比較的多いことを考慮すると、この不一致は酢酸の水蒸気改質反応が不十分なためか、生成した水素が二次的な反応で消費されているためと予想される。反応生成物がTable 2に挙げられたものだけとすれば、二次的反応としては以下の二つが想定される。

これらの反応が併発したとすると真の二酸化炭素および水素生成量は以下の式で換算できる。

[真のCO₂生成速度]

= [みかけのCO₂生成速度] + [CO生成速度] +

[CH₄生成速度]

[真のH₂生成速度]

= [みかけのH₂生成速度] + [CO生成速度] +

4[CH₄生成速度]

換算された二酸化炭素生成速度と水素生成速度をTable 3に示す。上記の反応を考慮しても、水素生成量は二酸化炭素のそれから推測される値よりも少なく、特にRu/ZrO₂での不足が著しい。よって、上述した反応以外、たとえば酢酸の直接分解に伴う長鎖炭化水素生成反応やZrO₂の還元などが併発している可能性がある。Takanabeらは、貴金属を担持していないZrO₂を用いた反応において、酢酸がEq. (3)の反応によってアセトンに転化すると報告している¹⁰⁾。

本研究の分析条件から、アセトンの生成は確認できなかったが、未反応酢酸中に混在した可能性は否定できない。ただし、水蒸気改質活性の高い触媒系では、 $r_{\text{H}_2}/r_{\text{CO}_2}$ が2に近いことから、アセトン生成反応の寄与は相対的に小さいと言える。

Fig. 4に、これらの触媒の炭素ガス回収率と水素生成率の経時変化を示す。ここで、水素生成率は酢酸水蒸気改質反応が完全に進行したときの水素生成量との割合として示してある。炭素ガス回収率は反応開始後100 minまでに比較的速く低下したが、その後一定の値を示している。一方、水素生成率は測定した時間内で単調に減少している。反応時間内では生成物組成の変化は小さく、ルテニウム触媒の特性そのものの変化が小さいと考えられることから、失活の原因は主として活性点数の減少によるものと考えられる。Takanabeら¹⁰⁾はPt/ZrO₂系触媒によ

る酢酸改質反応において、活性サイト上でのオリゴマー生成が失活の原因であるとしているが、本研究においても、反応後に反応器内に炭素質が析出していたことを考慮すると、コーキングによる活性点被毒の可能性が高いと言える。

Ru/JRC-ZrO₂はRu/ZrO₂に比べ水素生成率、炭素ガス回収率ともに高くなっている。これは、高表面積のJRC-ZrO₂にルテニウムが高分散し、活性点が多くなったためと考えられる。二つの触媒では、比表面積以外の特性たとえばジルコニア担体の結晶性や結晶子径などがよく似ていたことから、触媒表面積はこの反応の支配因子の一つとなっていると言える。

ゾルゲル法で調製された触媒の酢酸水蒸気改質反応における初期活性をTable 4に示す。Ru/ZrO₂-SDSを除くと、どの触媒もRu/JRC-ZrO₂に匹敵する活性を示している。しかし、安定なナノ構造を有するにもかかわらず、Ru/ZrO₂-SDSの活性は著しく小さく、生成ガスのほとんどは二酸化炭素であり、水素生成率もわずかであった。これは、SDSに含まれる成分（おそらく硫黄）がジルコニア上に残留し、ルテニウムが被毒された可能性を示唆している。そこで担持処理時の硫黄とルテニウムの反応を抑えるため、ジルコニアとSDSの複合体（ZrO₂-SDS）を焼成し、鑄型剤を除去してからルテニウムを担持してみたところ、炭素ガス回収率および水素生成率がどちらもわずかに増

加し（Fig. 5）、SDS残留物が触媒毒となっている可能性が高いことがわかった。しかし、この触媒の活性はRu/JRC-ZrO₂に比べると著しく小さく、SDSを鑄型とする方法ではジルコニア表面にわずかに残留した硫黄によるルテニウムの被毒が避けられないと言える。

他の触媒の初期活性をみると、比表面積が比較的小さいにもかかわらずRu/ZrO₂-SDと鑄型剤を使用しなかったRu/ZrO₂-Wの活性が高くなっていることがわかる。特に、Ru/ZrO₂-Wでは水素生成量が大幅に増加している。各生成物の生成速度についてみると、いずれの触媒ともH₂生成速度は理論値であるCO₂生成速度の2倍には達していない。また、Ru/JRC-ZrO₂に比べてCO生成量が相対的に大きくなる傾向にあることがわかる。SO、SL、およびSMを鑄型剤とした触媒では活性がやや低下しているが、生成物分布がRu/JRC-ZrO₂のそれと類似していたことを考慮すると、たとえば界面活性剤の熱分解物や熱重合した炭素種などが完全に除去できず、ルテニウムを被毒した可能性が示唆される。

触媒活性と鑄型剤の種類との間には単純な相関関係は認められなかった。これは、各界面活性剤のミセル形成能や溶解度などが異なること、またミセルの状態が調製時の微妙な環境の違いに大きく影響されることなどのためと考えられる。Fig. 6に各触媒の活性と比表面積の関係をプロットした。先に、Ru/

Fig. 4 Hydrogen Yield (open marks) and Carbon Recovery (closed marks) as a Function of Time on Stream over Ru/ZrO₂ (○, ●) and Ru/JRC-ZrO₂ (△, ▲) Catalysts (W/A=3, T=673 K)

Fig. 5 Activity of Ru/ZrO₂-SDS (ca.) Catalyst Consisting Ru on Calcinated ZrO₂-SDS Support

Table 4 Rates of Gas Formation and Carbon Recovery

Catalyst	Rate of gas formation [μmol/min]				Carbon recovery [%]
	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	
Ru/ZrO ₂ -SDS	0	0	366	5	21
Ru/ZrO ₂ -SO	189	19	420	484	36
Ru/ZrO ₂ -SD	216	70	565	725	48
Ru/ZrO ₂ -SL	207	25	483	655	41
Ru/ZrO ₂ -SM	150	10	419	366	33
Ru/ZrO ₂ -SP	214	28	486	639	41
Ru/ZrO ₂ -W	232	26	545	885	46

Fig. 6 Relation between Carbon Gas Recovery and Specific Surface Areas of Catalysts

Fig. 7 Model of Nanopore Formation

ZrO₂ と Ru/JRC-ZrO₂ との比較から比表面積は酢酸改質反応の支配因子の一つであると指摘したが、この場合には触媒表面積はむしろ負の効果を持っているようにみえる。この原因の詳細は明らかではないが、比表面積の増大と鋳型剤の残留との間に何らかの関連があるのかもしれない。すなわち、鋳型剤残留物はジルコニアの相変化を阻害したり、Fig. 7に示すようにジルコニア粒子の凝集を妨げることでにより粒界を保つ役割を果たす一方で、活性点を被毒していると考えられる。

Fig. 8にCOパルス吸着法によって算出された触媒上のRuサイト数と触媒活性の関係を示した。どの触媒もほぼ同程度の活性サイト数を持っているが、活性の高かったRu/ZrO₂-SDおよびRu/ZrO₂-Wでは活性サイト数が多い傾向にあることがわかる。一方、サイトが少ないRu/ZrO₂-SMでは活性が低くなっている。活性サイト数はRu金属粒子径やサイト被毒の程度によって変化すると考えられる。一般に、触媒表面における担持金属密度が大きくなるとシタリングが促進され、活性サイト数が減少すると考えられるが、本研究の結果では触媒比表面積と活性サイト数とが逆の相関にある (Fig. 8)。したがって、各触媒の活性サイト数の違いはRuのシタリングに伴う粒子径の変化というよりも残留する炭素種による被毒の影響の可能性が高いと言える。一部の試料についてXPSによって表面上の炭素種の解析を試みたが、C(1s)ピークとRu(3d)ピークが重畳するため定量的な解析には至らなかった。今後、理論的背景

JRC: Ru/JRC-ZrO₂, W: Ru/ZrO₂-W, SO: Ru/ZrO₂-SO, SD: Ru/ZrO₂-SD, SL: Ru/ZrO₂-SL, SM: Ru/ZrO₂-SM, and SP: Ru/ZrO₂-SP.

Fig. 8 Carbon Gas Recovery and the Specific Surface Area as a Function of Number of Ru Sites on Catalysts

Table 5 Reduced Rates of Gas Formation and Carbon Recovery for Initial Activity

Catalyst	Rate of gas formation [μmol/min]		r_{H_2}/r_{CO_2}
	CO ₂	H ₂	
Ru/ZrO ₂ -SDS	366	5	0.01
Ru/ZrO ₂ -SO	628	749	1.19
Ru/ZrO ₂ -SD	851	1221	1.43
Ru/ZrO ₂ -SL	715	962	1.35
Ru/ZrO ₂ -SM	579	556	0.96
Ru/ZrO ₂ -SP	728	965	1.33
Ru/ZrO ₂ -W	803	1221	1.52

に基づいた精密な波形解析が必要となろう。

残留炭素種の影響が少ないと予想されるRu/ZrO₂-Wについて、Ruサイト数とRu担持量から近似的にRu金属粒子径を算出すると、3~4 nmになることが分かった。この結果は金属Ruの回折線がXRDによって検出されなかったことと矛盾しない。Ru金属粒子径はジルコニア担体との界面の量を支配する因子であり、活性の支配因子の一つと考えられることから、本触媒系における比較的高い触媒活性には、高いRu分散度が関与しているものと考えられる。

鋳型法による触媒調製においては構造を破壊することなく、効率よく活性点上の残留物を除去することが望まれる。たとえば還流条件下でのエタノールなどを用いて、触媒を洗浄する方法などが考えられる²⁶⁾。しかし本触媒系においては、エタノール抽出の効果は明確ではなかった。今後、鋳型剤除去法のさらなる改善が必要と言える。したがって現段階では、鋳型剤を用いずにゾルゲル法により調製したRu/ZrO₂-Wが本反応系において最も活性が高いと言える。

Table 5に、前述のように副反応を考慮して見積もった水素および二酸化炭素生成速度およびそれらの速度比を示す。これ

Fig. 9 Reduced Rates of H₂ Formation as a Function of Reduced Rate of Carbon Recovery

らの触媒でも水素／二酸化炭素生成速度比は酢酸水蒸気改質反応の理論値である2を下回っている。炭素転化率の高い触媒ほどこの比が2に近い傾向にあることから、酢酸の熱分解やそれに伴うオリゴマー化など水素生成を伴わない反応が一定の割合で共存している可能性が示唆される。すなわち、水蒸気改質活性の低い Ru/ZrO₂-SDS で起こるような反応が水素／二酸化炭素生成速度比を低下させていると考えられる。Fig. 9 に本研究で取り扱ったすべての触媒について、換算した水素生成速度を換算した二酸化炭素生成速度に対してプロットしてみた。回帰曲線の傾きはほぼ2であり、水素生成のないプロセスを差し引くことによって r_{H_2}/r_{CO_2} 比がほぼ2になることが分かった。Takanabe らは Pt/ZrO₂ 触媒による酢酸水蒸気改質反応において ZrO₂ が水蒸気の活性化に重要であり、改質反応は Pt と ZrO₂ 界面で起こると推測している¹⁰⁾。このことを考慮すると、本触媒系においては ZrO₂ 表面が十分に機能していないか、Ru 金属と ZrO₂ 担体の界面の構造が最適化されていない可能性がある。

Figs. 10 および 11 に、各触媒による酢酸改質反応における水素生成率および炭素ガス回収率の経時変化を示す。Ru/ZrO₂-W は鋳型剤を用いて調製した他の触媒よりも、全般的に高活性を示しており、Ru/JRC-ZrO₂ の活性をも上回っている。一方、Ru/ZrO₂-SD は初期には高い炭素回収率を示したが、短時間で活性が低下し、全体として Ru/ZrO₂-W を下回る結果となった。それ以外の鋳型剤を用いた触媒では、初期の段階から活性がやや小さく、定常活性においても Ru/JRC-ZrO₂ よりも小さな活性を示した。Ru/ZrO₂-SM は大きな比表面積を持つにもかかわらず、初期活性および定常活性のいずれにおいても炭素ガス回収率、H₂ 生成率ともに最も小さくなっている。これらの触媒では反応後にも大きな比表面積 (Table 1) が維持されており、また図には示していないが、反応後の試料の XRD パターンが反応前のそれとほとんど変化していなかったことから、経時的な失活はコーキングによるナノ細孔の閉塞や構造破壊、あるいは Ru のシンタリングやジルコニアの相変化などの物理的触媒劣

○: Ru/JRC-ZrO₂, ●: Ru/ZrO₂-W, △: Ru/ZrO₂-SO, ▲: Ru/ZrO₂-SD, □: Ru/ZrO₂-SL, ■: Ru/ZrO₂-SM, and ◇: Ru/ZrO₂-SP.

Fig. 10 Hydrogen Yields of Catalysts as a Function of Time on Stream

○: Ru/JRC-ZrO₂, ●: Ru/ZrO₂-W, △: Ru/ZrO₂-SO, ▲: Ru/ZrO₂-SD, □: Ru/ZrO₂-SL, ■: Ru/ZrO₂-SM, and ◇: Ru/ZrO₂-SP.

Fig. 11 Carbon Recovery of Catalysts as a Function of Time on Stream

化というよりも、活性点である Ru の局所的被毒や Ru 周辺の環境の変化などに原因があると考えられる。

Ru/ZrO₂-W の炭素ガス回収率の減少は他の触媒に比べてゆっくりであるが、反応開始後 100 分程度まで比較的大きく減少し、150 min 以降はほぼ定常活性に達している。定常活性における活性の序列は初期活性とほぼ一致しており、炭素ガス回収率は Ru/ZrO₂-W、Ru/ZrO₂-SD および Ru/JRC-ZrO₂ で高くなっている。初期活性の時と同様に、定常活性と比表面積との間には負の相

関が認められる。

4. 結 言

本研究では、ゾルゲル法を利用して調製した高表面積ジルコニアを担体としたルテニウム触媒を用いて酢酸の水蒸気改質反応を試験した。以下に得られた結果の概要を示す。界面活性剤とゾルゲル法を併用することにより、高表面積な Ru/ZrO₂ 系触媒を調製できた。触媒は平均細孔径 10 nm 程度の幅広い細孔径分布を持つナノ多孔体であり、その細孔径が数 10 nm 程度のジルコニア結晶子の粒界に生成していることが示唆された。触媒の高表面積化に界面活性剤が関与しているが、鋳型剤残留物は触媒被毒の原因となることが示された。より高効率の触媒を開発するためには、ナノ構造を破壊することなく残留物を除去する方法論の開発が必要である。鋳型剤を用いずにゾルゲル法で調製した Ru/ZrO₂-W が酢酸改質反応に対して最も高い活性を示し、水素生成量も最も大きくなった。本研究で用いたすべての触媒系において、水素生成量／炭素回収率の比は酢酸水蒸気改質反応の化学量論よりも小さくなっていた。このことから、これらの触媒系で酢酸の水蒸気改質反応以外の反応が併発していることが示唆された。この反応の抑制のためには担体ジルコニアの最適化に加えて、Ru の担持方法の最適化が必要であろう。

References

- 1) Rostrup-Nielsen, J. R., "Steam Reforming Catalysts," Danish Technical Press, (1975).
- 2) Ross Julian, R. H., *Catal. Today*, **100**, 151 (2005).
- 3) Asadullah, M., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K., *J. Catal.*, **208**, 255 (2002).
- 4) Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Yamada, M., Tomishige, K., *Appl. Catal. A: General*, **255**, 169 (2003).
- 5) Asadullah, M., Miyazawa, T., Ito, S., Kunimori, K., Tomishige, K., Yamada, M., *Appl. Catal. A: General*, **267**, 95 (2004).
- 6) Kruse, A., Gawlik, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 267 (2003).
- 7) Marquovich, M., Czernik, S., Chornet, E., Montane, D., *Energy & Fuels*, **13**, 1160 (1999).
- 8) Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4209 (2002).
- 9) Yamada, N., Sakaki, T., Shibata, M., *J. Japan Institute Energy*, **83**, 493 (2004).
- 10) Takanabe, K., Aika, K., Seshan, K., Lefferts, L., *J. Catal.*, **227**, 101 (2004).
- 11) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 12) Chen, C-Y., Li, H-X., Davis, M. E., *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993).
- 13) Wong, M. S., Ying, J. Y., *Chem. Mater.*, **10**, 2067 (1998).
- 14) Ciesla, U., Unger, K., Schuth, F., "Characterisation of Porous Solids IV," (1999), p. 90.
- 15) Ciesla, U., Scacht, S., Stucky, G. D., Unger, K. K., Schuth, F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 541 (1996).
- 16) Suh, Y-W., Lee, J-W., Rhee, H-K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 235 (2003).
- 17) Wu, P., Iwamoto, M., *J. Chem. Lett.*, **12**, 1213 (1998).
- 18) Chuah, G. K., Liu, S. H., Jaenicke, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, **39**, 381 (2000).
- 19) Zhao, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **147**, 2417 (2004).
- 20) Asadullah, M., Tomishige, K., Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 63 (2001).
- 21) Zhao, E., Hernandez, O., Pacheco, G., Hardcastle, S., Fripiat, J. J., *J. Mater. Chem.*, **8**, 1635 (1998).
- 22) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 23) Scherrer, P., *Göttingen Nchr.*, **98** (1918).
- 24) Johnson, M. F. L., Mooi, J., *J. Catal.*, **10**, 342 (1968).
- 25) Catalysis Society of Japan, "Shokubai Sekkei," Shokubai Koza, 5, Kodansha, Tokyo (1985), p. 129.
触媒学会編, "触媒設計," 触媒講座 5, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1985), p. 129.
- 26) Pasqua, L., Testa, F., Aiello, R., Drenzo, F., Fajula, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 165 (2003).

要 旨

ナノ細孔を持つ Ru/ZrO₂ 系触媒によるバイオマス由来成分の水蒸気改質反応（第1報）酢酸の水蒸気改質反応

山崎 達也, 松木 和也

石巻専修大学理工学部基礎理学科, 986-8580 宮城県石巻市南境新水戸1

バイオマスガス化プロセス開発の一環として、ゾルゲル法およびゾルゲル法と鋳型法の併用により調製されたメソポーラスジルコニアに担持されたルテニウム触媒を用いて、バイオマスを熱分解して得られるバイオオイル中の主要成分の一つである酢酸の水蒸気改質反応を試験した。ゾルゲル法で調製された触媒は、10～20 nm のジルコニア結晶子から構成されており、その粒界が10 nm 程度の細孔を形成していることが示された。それらの触媒の比表面積は、触媒学会参照触媒（JRC-ZRO-2）から調製したもの（Ru/JRC-ZrO₂）よりも高くなったが、鋳型法

を用いることにより表面積はさらに拡大した。酢酸／水モル比＝3の溶液を用いて流通法で触媒活性を試験した。硫黄を含む鋳型剤を用いた場合を除いて、調製した触媒は673 K で酢酸水蒸気改質反応活性を示したが、鋳型剤を用いずにゾルゲル法で調製した Ru/ZrO₂-W 触媒が最も高い水素生成活性と安定性を示した。本研究で用いたすべての触媒系において、水素生成量／二酸化炭素生成率の比は酢酸水蒸気改質反応の化学量論である2よりも小さくなっていた。これは酢酸の直接分解反応が水蒸気改質反応に併発していることを示唆している。

.....