酸化マグネシウム担持白金およびニッケル触媒の エタノール水蒸気改質活性

(1992 年 5 月 27 日 受理)

森田 昌行・佐藤 明雄・松田 好晴*

燃料電池に用いる燃料ガスへの改質反応として、エタノールの水蒸気改質による水素製造をとりあげた。流通式管型反応装置を用い、酸化マグネシウムに担持した白金およびニッケル (Pt/MgO, Ni/MgO) 触媒の改質特性を 250~500 °C (523~773 K) の温度範囲で研究した。Pt/MgO 上でのエタノールの水蒸気改質では目的燃料である水素と一酸化炭素のほかに、メタン、二酸化炭素ならびに少量のアセトアルデヒドが生成した。白金の添加量に関しては、反応温度が低い場合には、約 2 wt% 以上添加しても触媒活性に及ぼす効果は小さかった。供給原料中の水素/エタノールのモル比が 1 のとき最大水素発生速度が得られた。Ni/MgO 触媒を用いると、生成物中の水素と一酸化炭素の割合 (選択率) は比較的高かったが、エタノールの分解速度そのもの (触媒活性) は Pt/MgO のそれよりも低かった。Ni/MgO 上では反応開始直後から触媒表面に炭素が析出し、それによって活性が著しく低下した。Pt/MgO に Ni/MgO を混合すると生成物中のメタンの割合が若干減少した。

1 緒 言

燃料電池による発電システムは、原理的に高いエネルギー変換効率が望めるのでエネルギー資源の有効利用がはかれるばかりでなく、環境汚染を引き起こさないエネルギー変換技術としても優れており、そのシステムの確立が急がれている。現在までのところ、メタンを主成分とする天然ガスの水蒸気改質によって得られる水素を電池の供給燃料として利用する方法が有力と考えられているが、今後は供給資源の多様化をはかる必要にも迫られている。

メタノールやエタノールなどの低級アルコールは、石油や天然ガスのみならず、将来的には石炭やバイオマスなどから安価に量産される可能性もあるため、燃料電池の燃料としても有望であると考えられている。しかしながら、それらアルコールを燃料電池内で直接電気化学的に酸化する際の反応速度はかなり遅い。それゆえ、実用的には電池システム内でアルコールを改質 (水素ならびに一酸化炭素などへ分解, (1) 式) してアノードへ供給する方がエネルギー収率の点からも有利であるといわれている。

アルコールの改質 (分解) 反応に関しては、燃料電池に供給することを目的とした研究例はこれまでのところ比較的少ない。すなわち、アルコール合成の逆反応という観点から研究されている場合が多いが、メタノールの分解によって生成する水素/一酸化炭素混合ガスを内燃機関用燃料として利用する方法¹⁾なども提案

されており、アルコール類の改質プロセスそのものも工学的に重要な意味をもっている。

著者らは、アルコール燃料電池システムに関する研究の一環として燃料改質触媒の探索を行っており、これまでに少量の貴金属またはニッケル (Ni) を酸化物上に担持した触媒がメタノールの水素と一酸化炭素への分解に高い活性と反応選択性を示すことを報告した^{2,3)}。Ni を主成分とする触媒については、Inui ら^{4,5)}によっても、これがメタノールの接触分解に有効であることが明らかにされている。また、Kikuchi ら⁶⁾は酸素共存下でのメタノールの部分酸化による改質に Cu-Ni 二元触媒が有効であることを示している。いずれの場合も、反応の選択性 (生成物分布) には担体の酸-塩基性が強い影響を及ぼすことが指摘されている。すなわち、たとえば担体が酸性である場合エーテル生成 (アルコール分子間での脱水反応) が促進され、水素と一酸化炭素への選択性が低下することが知られている^{7,8)}。

本研究では、内部改質型燃料電池へエタノール燃料を供給するシステムを想定して、エタノールの水蒸気改質反応をとりあげ

- 2) 武田一成, 中島 実, 森田昌行, 松田好晴, 高須芳雄, 日化, 1990, 829.
- 3) 森田昌行, 武田一成, 田辺真一, 松田好晴, 日化, 1991, 1238.
- 4) T. Inui, M. Suehiro, S. Yamamoto, K. Ohmura, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 25, 121(1982).
- 5) M. Suehiro, Y. Nagaki, T. Inui, Y. Takegami, *ibid.*, 26, 150(1983).
- 6) E. Kikuchi, Y. Kunitomo, Y. Morita, *ibid.*, 23, 328 (1980).
- 7) 今井哲也, 藤田 浩, 飯田耕三, 厚川麻須美, 触媒, 27, 136(1985).
- 8) 今井哲也, 触媒, 28, 195(1986).

た。触媒としては、メタノールの水素と一酸化炭素への分解に対して高い活性と反応選択性が得られている金属担持触媒^{2,3)}に着目したが、とくに、燃料電池のアノード極が還元雰囲気であることを考慮して、この中でも安定な触媒活性を示すことが知られている金属である Pt または Ni をとりあげ、また担持に用いる酸化物としては、高温下で安定でありかつ塩基性であるため高い選択性が期待できる酸化マグネシウム (Me/MgO) を選んだ。本報では、エタノール改質挙動に関する基礎的な知見を得るために、流通式反応装置を用いて、反応温度と供給ガス組成をパラメータとして、反応活性と選択性について検討した。本研究では熔融炭酸塩型のような中温 (～650 °C) 作動の内部改質型燃料電池への適用を想定しているため、250～500 °C の温度範囲での改質挙動に注目した。

2 実験

2.1 試料

触媒担体 MgO は宇部興産(株)製高純度マグネシア (#500 A, 99.8% 以上, BET 比表面積: 約 30 m²・g⁻¹) を特別な前処理なしに使用した。Pt および Ni の添加(担持)は、それぞれヘキサクロ白金酸 (H₂PtCl₆) を含む 2-プロパノール溶液およびニッケルアセチルアセトナート (Ni(acac)₃) を含むトルエン溶液に MgO 粉末を懸濁させ、水浴上で蒸発乾固させることにより行った。金属担持量は 0～10 wt% の範囲とした。次いで、1 気圧酸素流通下 400 °C または 500 °C で 4 時間焼成し、さらに 1 気圧水素気流通下 500 °C にて 4 時間還元処理して実験に供した。調製した触媒を以下では Me/MgO (x wt%) (Me: Pt または Ni, x: 添加量) として表す。これら試料はいったんペレット状に成形(加圧条件: 60～80 kg・cm⁻²) し、0.5～1.0 mmφ の大きさに調粒して反応実験に用いた。

2.2 装置および測定

触媒反応実験は固定床流通式の管型反応装置^{2,3)}で行った。内径 6 mmφ の石英製管型反応器に、所定量(通常は 0.100 g)の触媒を石英ウールではさみ込んで固定した。マイクロフィードポンプにより水/エタノール混合溶液を所定速度で蒸発器に導入し、高純度酸素ガスをキャリアガスとして反応部に供給した。反応器の空塔速度([sv]₀)は 3.7×10³～7.1×10⁴ h⁻¹ の範囲とし、反応温度は 250～500 °C とした。反応ガス供給直後から反応活性と選択性の経時変化を追跡したが、通常は、約 1 時間の反応を行った後の活性と選択性で特性を評価した。反応生成物の組成は、反応器出口ガスをいったん氷冷凝縮し、液相および気相成分をガスクロマトグラフにより分析して求めた。また分解ガスの生成量は水上捕集法により計測し、液相生成物の量とからエタノールの分解速度を算出した。

3 結果および考察

3.1 Pt/MgO 触媒

図 1 は、Pt/MgO 触媒を用いて 250～500 °C の温度範囲でエタノールの水蒸気改質(分解)反応を行ったときの、反応開始 1 時間後における分解速度を Pt 添加量に対して示したものである。ここでは、原料中の水蒸気とエタノールのモル比 ([H₂O]/[EtOH]) は 1 とし、原料供給過剰の条件下で実験を行った。Pt 添加の効果は 1～2 wt% で顕著に現れた。反応温度が 250～

Fig. 1 Effect of metal content in Pt/MgO on the catalytic activity for steam reforming of ethanol

1: 250 °C, 2: 300 °C, 3: 350 °C, 4: 400 °C, 5: 450 °C, 6: 500 °C

[H₂O]/[EtOH] molar ratio=1

Fig. 2 Duration of catalytic activity of Pt/MgO (5 wt%)

1: 300 °C, 2: 350 °C, 3: 400 °C, 4: 450 °C, 5: 500 °C

[H₂O]/[EtOH] molar ratio=1

400 °C では、添加量を 2 wt% 以上にしても活性はそれほど大きく増加しなかった。しかしながら、反応温度が高い場合には、添加量の増加にともない分解速度は高くなった。図 2 には、Pt 添加量 5 wt% の触媒 (Pt/MgO (5 wt%)) での活性の経時変化の例を示す。ここでは触媒活性を H₂ 生成速度で示している。400 °C 以下の反応温度では反応時間が経過しても触媒活性に大きな変化はなかったが、450 °C 以上の反応温度では時間の経過とともに活性が徐々に低下する傾向にあった。比較的高温での反応では、実験後触媒表面が黒変していたことから、このような活性の経時的低下は触媒表面への炭素の析出によるものと思われる。

Fig. 3 Effect of $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ molar ratio on the catalytic activity and product composition for steam reforming of ethanol on Pt/MgO (5 wt%) at 500°C

● : H_2 , ▼ : CO , △ : CH_4 , ◇ : CO_2 , □ : CH_3CHO

Pt/MgO (5 wt%) 触媒上で各生成物の生成速度と組成比を原料中の $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{EtOH}]$ モル比に対してプロットしたものを図3に示す。反応温度は 500°C である。水蒸気を加えないとき、すなわちエタノールのみを分解したときは、水素、メタンと一酸化炭素がほぼ当量の割合で得られた。したがってこの場合(2)式に示すエタノールの分解反応が起こると考えられる。これら3種の生成物のうち、熔融炭酸塩型燃料電池内で燃料として直接利用できるのは水素と一酸化炭素である。原料中の水蒸気比が高くなるとメタンの生成比が減少することから、水蒸気によるエタノールの改質反応も若干進行するようになると考えられる((1b)式)。ただし、

ここで増加するはずの一酸化炭素がむしろ減少し、水蒸気を加えることによって二酸化炭素が増加してくるのは、水性ガスシフト反応((3)式)によるものと思われる。また、水蒸気比にかかわらずアセトアルデヒドが若干生成した((4)式)。これら

(1b)~(4)式すべてを考慮しても生成物中の全炭素量については収支が成り立たないが、これは前述したように触媒上への炭素の析出のためと思われ、これは(5)および(6)式によると考えられる⁹⁾。

9) 菊地英一, 石油誌, 20, 109(1977)。

Fig. 4 Catalytic activity and product composition for steam reforming of ethanol on Pt/MgO (5 wt%)

● : H_2 , ▼ : CO , △ : CH_4 , ◇ : CO_2 , □ : CH_3CHO , ○ : $(\text{H}_2 + \text{CO})$

$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{EtOH}]$ molar ratio=1

なお、生成物の生成速度に注目すると水素および一酸化炭素の生成速度は $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{EtOH}]$ モル比=1のとき最大であった。

図4は Pt/MgO (5 wt%) 触媒上での水蒸気改質(原料中 $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{EtOH}]$ モル比=1)における、各成分の生成速度と全生成物中の百分率(mol%)を反応温度に対して示したものである。ここで水素と一酸化炭素のほかに、二酸化炭素、メタンおよびアセトアルデヒドが生成物として得られた。メタンの生成は 250°C で始まり、反応温度の上昇とともにその割合(生成比)は増加した。それと連動して一酸化炭素の生成比も増加するのに対し、水素の生成比は反応温度の上昇とともにやや減少する傾向にあった。また、反応温度が低いところではアセトアルデヒドの生成比が高いことがわかった。

先に述べたように、生成物の量比から、主反応は(2)式であり、これと並行して(1b)式、(3)式と(4)式が進行する。白金添加量が少ないときには、これら以外にも、ジエチルエーテル、エタンおよびエチレンが極少量副生した。反応温度が低いときには(4)式の割合が大きいが、温度上昇とともに、(1b)および(2)式の反応速度が高くなるものと思われる。

3.2 Ni/MgO 触媒

Ni/MgO (5 wt%) 触媒上でのエタノールの水蒸気改質反応における活性(水素生成速度)の経時変化を図5に示す。いずれの

Fig. 5 Duration of catalytic activity for steam reforming of ethanol on Ni/MgO (5 wt%)

1: 350 °C, 2: 400 °C, 3: 450 °C, 4: 500 °C,
5: 450 °C (Pt/MgO (5 wt%))
[H₂O]/[EtOH] molar ratio=1

Fig. 6 Catalytic activity and product composition for steam reforming of ethanol on Ni/MgO (5 wt%)

●: H₂, ▼: CO, △: CH₄, ◇: CO₂, □: CH₃CHO,
○: (H₂+CO)
[H₂O]/[EtOH] molar ratio=1

反応温度でも炭素析出のため触媒活性は反応開始直後から著しく低下し, 1時間後の活性は初期活性の約 1/2 となった。反応を開始して1時間後の Ni/MgO 触媒の活性は Pt/MgO 触媒の活性の 1/4~1/5 であった。図6に反応開始後7時間における各生成物の生成速度と生成物組成を反応温度に対して示す。300 °C 以下の反応温度では活性が低いために各成分の生成速度を評価することはできなかった。いずれの反応温度でも, Pt/MgO 触媒と比べて水素の生成比は高い, すなわち生成物組成に関しては, 一酸化炭素, 二酸化炭素, メタンおよびアセトアルデヒドの生成比が低いという結果が得られた。触媒上への炭素の析出が顕著に現れた 450 °C 以上での反応においては, 水素とアセトアルデヒドおよび二酸化炭素の生成比が高くなり, メタンおよび一酸化炭素の生成比は低くなった。これらのことは, Ni/MgO 触媒は Pt/MgO 触媒よりも C-C 結合の切断に対する活性が低く, 脱水素反応の方が起こりやすいことを示している。アセトアルデヒドの生成速度については, Pt/MgO 触媒よりも Ni/MgO 上の方が高いが, このことは上記の説明と対応している。

Ni/MgO (5 wt%) 触媒上で, 反応温度 500 °C におけるエタノール改質反応の速度および生成物組成に及ぼす原料中の [H₂O]/[EtOH] モル比の影響を図7に示す。水蒸気を含まない場合はエタノールの脱水反応によりエチレンと少量のジエチルエーテルが生成した。供給エタノールに水蒸気を加えることにより

Fig. 7 Effect of H₂O/EtOH molar ratio on the catalytic activity and product composition for steam reforming of ethanol on Ni/MgO (5 wt%) at 500 °C

●: H₂, ▼: CO, △: CH₄, ◇: CO₂, □: CH₃CHO,
◆: C₂H₄, ○: (H₂+CO)

水素および二酸化炭素の生成速度は増加し、エチレンやジエチルエーテルの生成は抑制された。水蒸気を含まない場合でも二酸化炭素の生成が認められたことから、エタノールの分解によって生じた一酸化炭素の不均化反応((5)式)が起こり、この系での触媒上への炭素の析出に対して(5)式の反応経路がかなり寄与しているものと思われる。しかも、水蒸気を含まない場合生成物中にメタンがまったく認められないことから(6)式によるメタンからの炭素析出反応もほぼ選択的に進行していると考えられる。このように炭素析出が大幅に起こるため、生成物中の水素に対する全 C_1 成分は Pt/MgO を用いたときにくらべかなり少なくなる。なお、生成物中に占める水素と一酸化炭素の合計組成 ($H_2 + CO$ 選択率)は供給ガス中の水蒸気量にはあまり依存しなかったものの、 $[H_2O]/[EtOH]$ モル比=1 のとき最大であった。

エタノールの水蒸気改質による水素と一酸化炭素生成のためには C-C 結合と C-H 結合の開裂を必要とする。ニッケル触媒はメタンの水蒸気改質((7)式)用触媒として使われているように⁹⁾、後者の反応に有効であると考えられる。

図8は、 $[H_2O]/[EtOH]$ モル比=1 の条件下で Pt/MgO (5 wt%) 触媒と Ni/MgO (5 wt%) 触媒を混合して使用したときの効果を示したものである。ここでは、反応生成物のうち全 C_1 成分(一酸化炭素、二酸化炭素およびメタン)に対するメタンの生成比を用いて改質特性を評価した。まず混合触媒を用いた場合における析出炭素の量に着目すると 250~300 °C においては Pt/MgO と Ni/MgO いずれの触媒上にもほとんど析出は見られなかった。一方、350~400 °C においては Pt/MgO 上にはほとんど析出が見られなかったが、Ni/MgO 上にはかなりの析出が観察された。さらに 450~500 °C では Ni/MgO にはかなりの析出が

Fig. 8 $[CH_4]/[CH_4 + CO + CO_2]$ molar ratio (○, ●, ◇, ▽) and $H_2 + CO$ selectivity (□) in product for steam reforming of ethanol

- : Pt/MgO (5 wt%), $[sv]_0 = 7.1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,
 - : Ni/MgO (5 wt%), $[sv]_0 = 7.1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,
 - ◇□: Pt/MgO (5 wt%) + Ni/MgO (5 wt%) (1:1 weight ratio), $[sv]_0 = 7.1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,
 - ▽: Pt/MgO (5 wt%) + Ni/MgO (5 wt%) (1:1 weight ratio), $[sv]_0 = 1.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,
- $[H_2O]/[EtOH]$ molar ratio=1

観察され、かつ Pt/MgO 上においても若干析出が見られた。これらの結果はそれぞれの触媒を単独で用いた結果とほぼ一致している。メタンの生成比については Pt/MgO (5 wt%) 触媒上では広い温度範囲にわたって約 45% であった。このことは Pt/MgO 触媒上での主反応が(2)式であることを意味している。一方、Ni/MgO (5 wt%) 触媒上では、特に高温でメタンの生成比が低下している。図7に示すように、一酸化炭素の生成に比べ水素の生成比が高いことから、Ni/MgO 上では(6)式の反応が起こりやすいことを示している。これに対し、Pt/MgO と Ni/MgO を混合した系では、350~400 °C の反応温度領域を除いて、メタンの生成比は Pt/MgO 上とくらべてやや低い値となった。混合触媒においても、450~500 °C の比較的高い反応温度では炭素の析出が観測されたので、メタン生成比の低下は主として(6)式の反応によるものと思われるが、250~300 °C でのメタン生成比の低下は、Pt/MgO 上で生成したメタンが(7)式で示される反応によって一部分解したためと思われる。この(7)式の反応は 250~300 °C では平衡的にはあまり有利ではないが、高温側ではメタンに対しては前述したように炭素析出反応(6)式が主反応となるため、むしろ低温で効果があらわれると考えられる。このことは原料の供給速度を遅くして反応を行ったときの結果(図中▽印)とも一致する。すなわち、反応温度が高い(450~500 °C)ときは、 $[sv]_0$ を小さくすると(6)式で示される炭素析出反応のために Ni/MgO の活性が低下し、結果として高いメタン生成比を与える。一方、反応温度が低いときには、 $[sv]_0$ を小さくすると(7)式の平衡はかわらないものの反応転化率が増大し、メタン生成比は低下する。また、生成物中に占める水素と一酸化炭素の合計組成 ($H_2 + CO$ 選択率)は、混合触媒を用いた場合(図8)においては、Pt/MgO を用いた場合(図4)よりも全温度範囲にわたって若干増大し、かつ Ni/MgO を用いた場合(図6)の 350~500 °C の選択率に近い値が得られた。Ni/MgO 単独では 300 °C 以下の反応温度において各成分の生成速度が評価できないほど活性が低かったことを考えると、触媒を混合することにより全温度範囲にわたり $H_2 + CO$ 選択率という点からも有利になると思われる。これらの結果は、反応選択性の異なる触媒の組み合わせにより、エタノールの改質に対してより優れた特性をもつ触媒の開発が可能であることを示している。

4 結 言

Pt または Ni を添加したマグネシア触媒 (Me/MgO) 上でエタノールの水蒸気改質反応を研究し、以下の知見を得た。

1. Pt/MgO は Ni/MgO に比べて、水素発生速度は速いがメタンの生成速度も速く、生成物中に占めるメタンの割合は高いという特徴をもつ。
2. Pt/MgO および Ni/MgO 上でのエタノールの分解に対して、水蒸気を供給することによりエタノールの脱水反応は抑制できたが、メタンおよびアセトアルデヒドの生成に対する抑制効果は小さかった。
3. 炭素析出による活性低下は Ni/MgO 上、とくに高い反応温度で、顕著であった。
4. Pt/MgO と Ni/MgO を混合することにより、反応生成物におけるメタン生成率は若干低下した。

本研究には文部省科学研究費 (No. 03203113, C 01-00) の援助 宇部興産株式会社に深謝する。
を得た。記して謝意を表する。また、様々なご援助をいただいた

Catalytic Activities of Platinum- and Nickel-Doped Magnesium Oxide for Steam Reforming of Ethanol

Masayuki MORITA, Akio SATO and Yoshiharu MATSUDA*

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Yamaguchi University; 2557 Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan*

Catalytic activity and reaction selectivity of platinum- and nickel-doped magnesium oxide (Pt/MgO, Ni/MgO) prepared by a wet method have been investigated for steam reforming of ethanol (EtOH) in connection with fuel cell systems. A fixed-bed flow type tubular reactor was used for the catalytic reaction at the temperature range of 250~500 °C (523~773 K). The steam reforming of ethanol on Pt/MgO yielded CH₄, CO₂ and CH₃CHO as well as main products, H₂ and CO. The effect of Pt loading on the catalytic activity became small for the catalysts with higher Pt contents (>ca. 2 wt%), especially at lower reaction temperature (≤350 °C). A maximum H₂ evolution rate was observed when the H₂O/EtOH molar ratio in the feed was unity. The reaction on Ni/MgO gave higher selectivity for H₂ and CO formation, but the total catalytic activity of Ni/MgO was lower than that of Pt/MgO. The activity loss was caused by deposition of carbon on Ni/MgO during the initial period of the reaction. The formation of CH₄ was slightly suppressed by using a mixture of Pt/MgO and Ni/MgO.