

水素製造用水蒸気改質触媒の開発

Development of Steam Reforming Catalyst for Hydrogen Production

村 本 知 哉 技術開発本部総合開発センター環境・化学システム開発部

鎌 田 博 之 技術開発本部総合開発センター環境・化学システム開発部 課長 博士（工学）

久保田 伸 彦 エネルギー・プラント事業本部事業開発部 課長 博士（工学）

灯油、軽油などの液体燃料水蒸気改質触媒として Ru 系触媒を開発した。含浸法によって調製した Ru/ γ -Al₂O₃ 触媒で、1 800 時間の寿命試験を実施することができた。触媒寿命を予測するため、LHSV をパラメタとして触媒劣化速度および初期改質率を測定し、LHSV を外挿することによって寿命試験の結果を計算で再現することができた。Ru/ γ -Al₂O₃ 触媒に CeO₂ を添加することで触媒劣化が抑制され、触媒寿命の予測計算によって触媒寿命が大幅に延びるとの結果が得られた。

Ru catalysts were developed for the steam reforming of liquid fuels such as kerosene and biomass derived fuel. Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by the impregnation method and catalyst with appropriate pre-treatment showed a stable performance over 1 800 hours. To estimate the life of catalyst, the catalyst deactivation rates and the initial activities were measured as a function of LHSV. By extrapolation of LHSV, the life of the catalyst was calculated and the results were agreed with the measured results. By adding CeO₂ to Ru/ γ -Al₂O₃, the deactivation rate became smaller and the lifetime was estimated to be more than 4 000 hours.

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) システムは、家庭用や業務用などさまざまな電源として期待されている。「燃料電池実用化戦略研究会報告」⁽¹⁾によると、燃料電池の市場導入は 2005 年ごろから始まると見込まれており、2010 年の導入目標を自動車用 5 万台、定置用 210 万 kW としている。さらに普及段階の 2010 年以降では自動車用 500 万台、定置用 1 000 万 kW を導入目標としている。

PEFC に供給する水素源としては、都市ガス、LPG、灯油といったすでに普及している炭化水素燃料を水蒸気改質することによって水素を得る方法が、インフラ整備が不要であるため有利である。なかでも都市ガスを燃料とする PEFC システムは最も広く開発が進められている。一方、液体燃料を用いる場合、燃料のエネルギー密度が高いことや PEFC システムの可搬性が高まることなどの特長がある。液体燃料としては灯油や軽油などが挙げられるが、将来的にはバイオマス由来の液体燃料であるバイオディーゼルなどの適用も考えられる。

液体燃料の改質における技術的問題としては、触媒への炭素析出が挙げられる。液体燃料を用いた場合、都市ガス

などと比べて改質反応時に炭素析出が起こりやすい。活性点の被毒、触媒の粉化などによって触媒寿命の低下を招き、反応管の閉そくによって装置が運転不能につながる恐れがある。そのため炭素析出の起こりにくい Ru 系触媒の開発が進められている^{(2)~(4)}。しかし触媒寿命の評価には長時間の試験が必要であり、短時間で触媒寿命の予測ができれば触媒の開発を効率的に進めることができる。

そこで、液体炭化水素燃料の水蒸気改質触媒を開発するため、ここでは、モデル物質として n-ドデカン (n-C₁₂H₂₆) を用いた水蒸気改質触媒の開発および触媒寿命の予測方法を確立することを目的としている。

2. 試 験

2.1 触媒調製

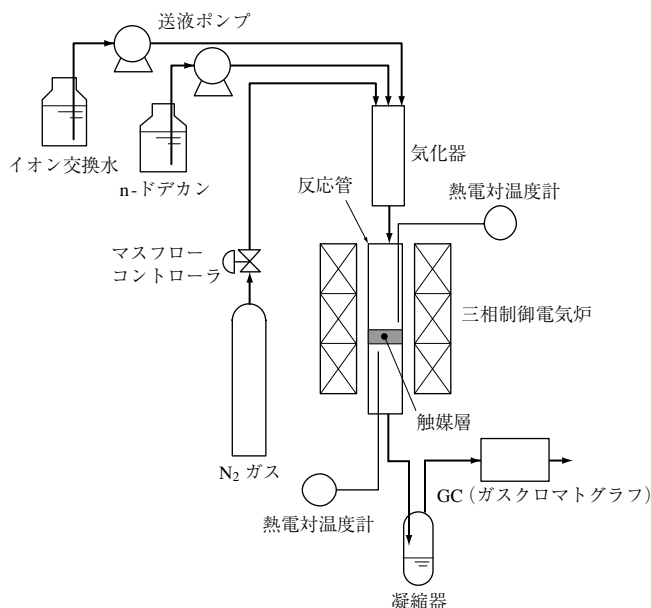
水蒸気改質触媒は Ru の γ -Al₂O₃ ペレット (ϕ 1.6 mm) への含浸担持法による調製を基本とし、第 1 表に示すように 4 種類の触媒 A ~ D を調製した。触媒調製は触媒 A ~ D それぞれについて、○印をつけた触媒調製手順項目を番号順に実施した。

2.2 試験方法

試験装置の概略を第 1 図に示す。試験装置は常圧固定床

第 1 表 触媒調製手順
Table 1 Catalyst preparation method

番号	触媒調製手順項目	触媒サンプル名			
		A	B	C	D
1	γ - Al_2O_3 ペレット (25 g) を使用	○	○	○	○
2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g) をペレットに含浸し, 100℃で 1 日乾燥し, 空気雰囲気において 600℃で 4 時間処理				○
3	$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g) をペレットに含浸し, 100℃で 1 日乾燥	○	○	○	○
4	常温において 10% NH_3 水溶液中で 3 時間攪拌した後に, イオン交換水で洗浄			○	○
5	空気雰囲気において 800℃で 4 時間処理	○			
6	30% H_2/N_2 気流中において 700℃で 4 時間処理	○	○	○	○



第 1 図 試験装置の概略
Fig. 1 Experimental apparatus

流通式装置とし, 反応管は SUS 管を用いた. n-ドデカン, イオン交換水, N_2 ガスを 300℃に加熱した気化器に通し, 触媒を充てんした反応管に供給した. 生成ガスは凝縮器 (運転温度 5℃) で水を除去した後に GC (TCD) で H_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 の分析を行った. なお N_2 ガスは不活性ガスとして供給し, 内部標準ガスとして分析に使用した. 触媒層温度は, 触媒層上下に設置した熱電対温度計による計測温度の平均とした. 触媒の改質性能は CO および CO_2 の生成量によって評価し, (1) 式で計算した.

$$\text{改質率} = \frac{\text{生成}(\text{CO} + \text{CO}_2) [\text{mol/min}]}{\text{供給}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{26} \times 12) [\text{mol/min}]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし, 装置上の問題で n- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 供給量は最大で 5% 程度の誤差が生じるため, 改質性能が高い場合には (1) 式では十分な計算精度が得られない. そのため改質性能が十分高い場合には (2) 式を用いて改質性能を計算した.

$$\begin{aligned} \text{選択率} = & \frac{\text{生成}(\text{CO} + \text{CO}_2) [\text{mol/min}]}{\text{生成}(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \\ & \times 2 + \text{C}_2\text{H}_6 \times 2) [\text{mol/min}]} \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

(2) 式による計算では未改質成分から改質性能が評価されるため, 真の改質率が 95% であるときに測定誤差が 5% 生じた場合でも, 改質性能の評価には 0.25% (5% × 5%) 程度の誤差しか生じないため精度の高い評価が可能である. ただし, C_3 以上の未改質分が生じた場合には (2) 式での評価は不可能であるため, (2) 式での評価は C_2H_4 および C_2H_6 の生成量が十分小さい場合にのみ行った.

初期改質率または初期選択率が X_0 であり, ある時間試験を行った後の改質率または選択率が X であるときの触媒残存活性を (3) 式のように定義する.

$$\text{触媒残存活性} = \frac{\ln(1 - X)}{\ln(1 - X_0)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

触媒残存活性は触媒がフレッシュな場合には 1 に, 改質活性がなくなった場合には 0 と計算される. また, 触媒残存活性の時間変化速度を触媒劣化速度とし, (4) 式のように定義する.

$$\text{触媒劣化速度} = \frac{\Delta(\text{触媒残存活性})}{\Delta(\text{試験時間})} \quad \dots\dots\dots (4)$$

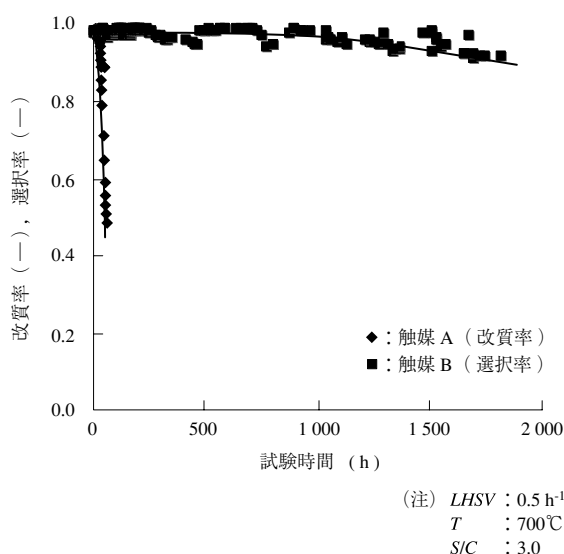
触媒寿命を評価するための寿命試験条件は, 触媒層温度 $T = 700^\circ\text{C}$, $LHSV$ (Liquid Hourly Space Velocity: 液体燃料供給速度 (cm^3/h)/触媒層バルク体積 (cm^3)) = 0.50 h^{-1} , S/C (Steam to Carbon ratio: 水蒸気供給速度 (mol/min)/燃料中の炭素分供給速度 (mol/min)) = 3.0 とした. なお, この条件での平衡組成まで反応が進んだ場合, CH_4 が未改質分として残るため改質率は 98.8% となる.

3. 結果および考察

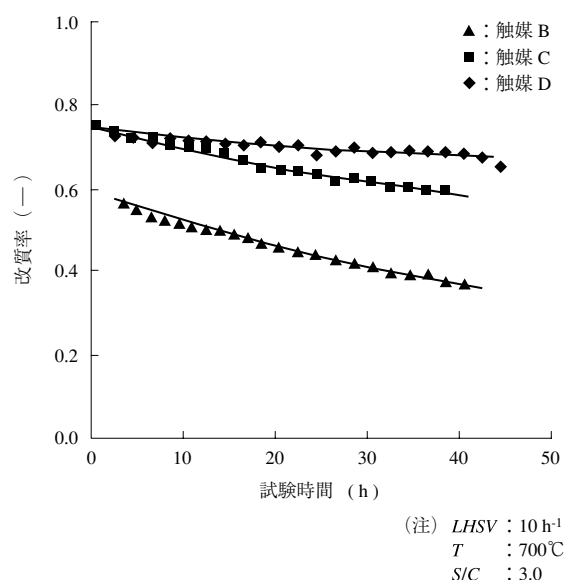
触媒 A および触媒 B の寿命試験結果を第 2 図に示す。触媒 A を用いた場合、試験開始直後はほぼ 100% の改質率が得られたものの、触媒性能は急速に低下し試験開始から 50 時間程度で改質率は 50% を下回る結果となった。

一方、触媒 B を用いた場合、触媒性能低下は非常に小さく、1 800 時間の触媒連続運転を行うことができた。試験開始から 1 000 時間を超えたあたりから選択率は徐々に低下したものの、1 800 時間の試験後も 90% 以上の選択率を維持することができた。触媒 A と触媒 B の組成は同一であるが、焼成雰囲気触媒 A では空气中、触媒 B では水素中との違いがある。したがって、触媒 A では空气中での焼成時に担持 Ru が凝集し分散性が低下したため低い触媒性能となり、触媒 B では Ru の分散状態が保持されたため高い性能が得られたものと考えられる。

触媒の加速試験結果を第 3 図に示す。短時間で触媒性能を評価するため、 $LHSV = 10 \text{ h}^{-1}$ の加速条件で試験を実施した。触媒 B と比べて、触媒 C は 20% 近い改質率の向上がみられ、触媒 D ではさらに改質率の低下を抑制することができた。触媒 C は RuCl_3 担持によって付着している塩素分を NH_3 で洗浄除去したものであり、塩素分の除去によって触媒活性を上げることができたものと思われる。触媒 D は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体に CeO_2 を担持したものであるが、 CeO_2 担持の効果によって水蒸気改質時の炭素析出が抑制された結果、触媒の寿命が向上したものと考えられる。



第 2 図 寿命試験結果
Fig. 2 Catalyst life test



第 3 図 加速試験結果
Fig. 3 Deactivation accelerated test

触媒性能を比較するため、短時間（100 時間程度）の加速試験で触媒性能を評価するが、触媒の寿命を評価するためには数千時間の寿命試験が必要である。加速試験結果から長時間の寿命試験結果を予測することができれば効率的な触媒開発が可能となる。そこで寿命予測方法として、 $LHSV$ をパラメタとして触媒劣化速度および初期改質率を測定し、 $LHSV$ を外挿することによって触媒寿命を計算することを試みた。

$LHSV$ に対して初期改質率および触媒劣化速度をプロットした結果をそれぞれ第 4 図、第 5 図に示す。触媒劣化速度に $LHSV$ 依存性があることから、 $LHSV$ は加速条件として妥当であることが分かる。 $LHSV$ と初期改質率との関係については、改質反応が n 次反応であると仮定すると、(5) 式で表される。

$$\frac{dC}{d\tau} = -kC^n \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\therefore (1-X)^{-n+1} - 1 = kC_0^{n-1} (n-1)\tau \quad \dots\dots\dots (6)$$

C : n -ドデカン濃度

k : 反応速度定数

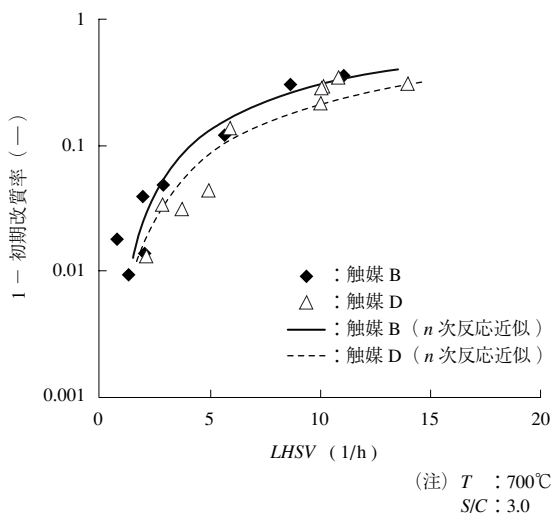
τ : 滞留時間

n : 反応次数

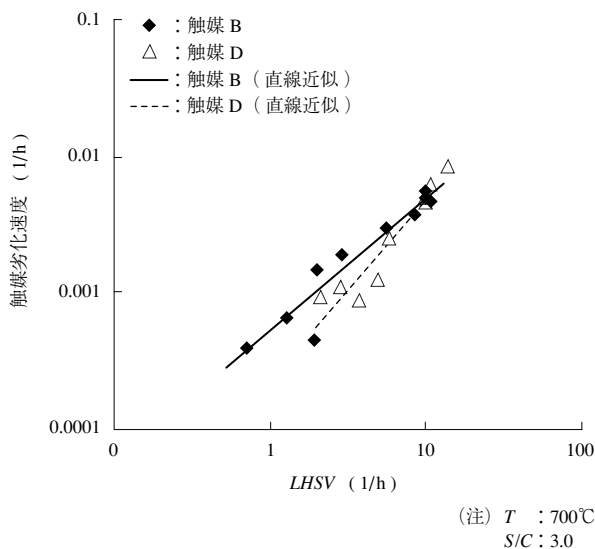
X : n -ドデカン改質率

C_0 : 反応前 n -ドデカン濃度

$kC_0^{n-1} (n-1)$ および n をパラメタとして近似した結果を第 4 図に示す。ただし、滞留時間 τ は $LHSV$ の逆数を用いて計算した。



第 4 図 LHSV と初期改質率との関係
Fig. 4 Initial conversion as a function of LHSV



第 5 図 LHSV と触媒劣化速度との関係
Fig. 5 Catalyst deactivation rate as a function of LHSV

LHSV と触媒劣化速度との関係については、第 5 図に示すように、LHSV と触媒劣化速度のそれぞれについて対数をとったものを直線近似した。第 4 図、第 5 図の近似式を寿命試験条件である $LHSV = 0.5 \text{ h}^{-1}$ まで外挿することで、寿命試験条件における触媒劣化速度および初期改質率を計算した。

触媒残存活性は試験時間に対して指数的に低下すると仮定すると、触媒残存活性の定義から (7) 式が得られる。(8) 式に $LHSV = 0.5 \text{ h}^{-1}$ における触媒劣化速度および初期改質率の計算結果を代入することで、寿命試験条件における改質率の経時変化を計算によって予測することができる。

$$\text{触媒残存活性} = \exp(-r_d t) = \frac{\ln(1-X)}{\ln(1-X_0)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\therefore X = 1 - (1-X_0)^{\exp(-r_d t)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

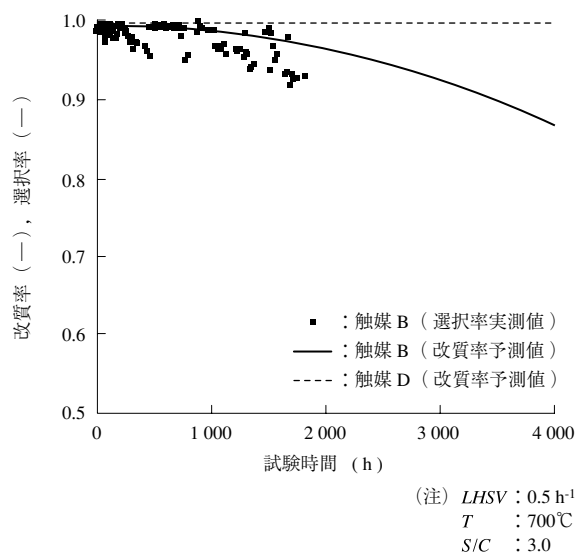
r_d : 触媒劣化速度

t : 試験時間

予測結果および触媒 B での実測値を第 6 図に示す。触媒 B の改質性能（選択率）が試験時間 1 000 時間を過ぎたあたりから低下し始める傾向を再現することができ、今回用いた方法によって触媒性能の予測が可能であることが分かった。触媒 D について同様に性能を予測した結果を第 6 図に示す。触媒 D の性能は 4 000 時間の試験後も改質率の低下は 1%程度と非常に小さく抑えられるとの計算結果となった。触媒 B に比べて触媒 D の寿命は大幅に延びることが期待できる。

4. 結 言

本研究では灯油、軽油、バイオディーゼルなどを対象にした液体燃料水蒸気改質触媒の開発のため、n-ドデカンを用いて水蒸気改質触媒の試験を実施した。触媒調製方法によって触媒性能は大幅に変わることが分かり、改良された Ru 系触媒では 1 800 時間の寿命試験を実施することができた。また、触媒寿命予測方法を検討し、劣化加速試験の結果から寿命試験の結果を計算で再現することができた。触媒へ CeO_2 を添加することで触媒劣化が抑制されることが分かり、触媒の長寿命化が期待できるとの予測結果が得



第 6 図 触媒性能予測結果
Fig. 6 Estimation of catalyst life

られた。触媒寿命予測方法についてはさらなる精度向上が必要であり、寿命試験を実施し触媒寿命予測方法の改良および精度向上に向け取り組んでいく。

参 考 文 献

- (1) 燃料電池実用化戦略研究会：燃料電池実用化戦略研究会報告 2001 年 1 月
- (2) T. Suzuki, H. Iwanami and T. Yoshinari : Steam Reforming of Kerosene on Ru/Al₂O₃ Catalyst to Yield Hydrogen International Journal of

Hydrogen Energy 25 (2000) pp.119–126

- (3) Y. Kobori, T. Matsumoto, I. Anzai, S. Ueno and Y. Oishi : Kerosene Reforming Catalyst for Fuel Cell Application – Kinetic and Modeling Analysis of Steam Reforming – Science and Technology in Catalysis 2002 Kodansha (2003) pp.477–478
- (4) 財団法人石油産業活性化センター：新燃料油環境調和型利用研究開発 PEC-2001L-01 2002 年 3 月 pp.43–106