

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630284

研究課題名(和文) 高速酸化物イオン伝導体の新規触媒アシスト機能

研究課題名(英文) Fast oxide-ion conductor-assisted novel catalytic function

研究代表者

三宅 通博 (MIYAKE, Michihiro)

岡山大学・その他の研究科・教授

研究者番号：30143960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ニッケル触媒を用いたバイオエタノールやバイオガスの水素と一酸化炭素への改質時に生じる炭素析出副反応の抑制を目的として、高速酸化物イオン伝導体を担体に用いた触媒材料の開発を行った。その結果、ランタンガリウム系、ランタンアルミニウム系、バリウムチタニウム系酸化物をニッケル触媒の担体に用いることで、担体中の可動可能な酸化物イオンが炭素析出を抑制し、触媒性能の安定性を促進することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Reforming reactions of bioethanol and biogas to hydrogen and carbon monoxide are industrially important, using Ni catalyst. Side reactions, however, cause carbon deposition and inactivation of the catalyst. In the study, catalyst supports with fast oxide-ion conductivity, which were expected to have resistance to carbon deposition. According to the results, it was found that LaGaO₃-, LaAlO₃- and BaTiO₃-based oxides functioned as inhibitors, depressing carbon deposition. The function was likely due to the mobile oxide ions in the catalyst supports.

研究分野：環境無機材料化学

キーワード：改質触媒 ニッケル 触媒担体 酸化物イオン伝導体 ペロブスカイト化合物 バイオエタノール バイオガス 炭素析出抑制

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラルという観点から、バイオエタノールやバイオガス等のバイオマス由来の燃料が注目されている。それらをより高度に利用するためには、利用価の高い水素と二酸化炭素や一酸化炭素への改質が望まれる。バイオエタノールの改質反応は、 $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ 、バイオガスの改質反応は、 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$ と $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ の混合である。改質触媒として、低コストである Ni は実用的な触媒であるが、触媒表面上に析出する炭素による被毒が問題である。一般に、Ni 触媒上に吸着した炭素含有副生成物により、炭素が析出すると考えられているが、触媒担体表面に酸素欠陥が存在すると、炭素含有副生成物が酸化され、炭素析出が抑制されることが知られている。

2. 研究の目的

本研究では、Ni系触媒を用いたバイオエタノールやバイオガスのリフォーミング時に生じる触媒上への炭素析出反応の抑制を目的とした新規触媒材料の開発を行った。すなわち、高速酸化物イオン伝導体を触媒担体として用い、Ni系触媒を担持させた際の炭素析出抑制効果を評価するとともに、実用型新規リフォーミング用触媒材料への発展を図った。「高速イオン伝導体に特有の反応性の高い多数の酸化物イオンの欠陥サイトを介して、Ni系触媒上に吸着した炭素含有副生成物の迅速な酸化を進行させ、その結果、炭素析出を大幅に抑制させる」ことを本研究の戦略とした。

3. 研究の方法

Ni 触媒の担体として、酸化物イオン欠陥量の異なる酸化物イオン伝導体である Sr-Mg 含有 LaGaO₃ (LSGM)、Sr-Mg 含有 LaAlO₃ (LSAM)、および改質時の還元雰囲気中で酸化物イオン欠陥を自ら作ると期待される Sn 含有 BaTiO₃ (BaSn_xTi_{1-x}O₃) を固相反応法で合成した。LSGM と LSAM には試薬の Ni(NO₃)₂·6H₂O を用いて Ni 触媒を 5 mass% 担持し (Ni/LSGM, Ni/LSAM)、Sn 含有 BaTiO₃ には使用済みニッケル水素電池負極材から回収した Ni 触媒を 5 mass% 担持した (wNi/BaSn_xTi_{1-x}O₃)。

ガスクロマトグラフに連結した固定床流動型石英製反応管を用いた評価システムにより、Ni/LSGM のモデルバイオエタノール (10 mass% エタノール水溶液) に対する改質触媒性能は 500 で評価された。Ni/LSAM と wNi/BaSn_xTi_{1-x}O₃ のモデルバイオガス (CH₄: CO₂: H₂O = 3: 2: 2) に対する改質触媒性能は 800 で評価された。触媒上に析出した炭素量は、TG/DTA により定量された。なお、比較担体には α-Al₂O₃、γ-Al₂O₃ が使用された。

4. 研究成果

(1) 図 1 に Ni/LaGa_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.95} (Ni/LGM91), Ni/La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} (Ni/LSGM9182), Ni/La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} (Ni/LSGM8282) および Ni/α-Al₂O₃ によるモデルバイオエタノール改質反応における水素収率の経時変化を示す。反応開始から 5 h 後に水素収率は定常状態に達し、Ni/α-Al₂O₃ と Ni/LGM91 による水素収率が約 4 であったのに対して Ni/LSGM9182 と Ni/LSGM8282 の水素収率は約 5 であった。この結果より、担体の酸化物イオン欠陥量が多い Ni/LSGM9182 と Ni/LSGM8282 が高い活性を示すことが分かった。なお、改質反応のみが進行した場合、水素収率は 6.0 である。

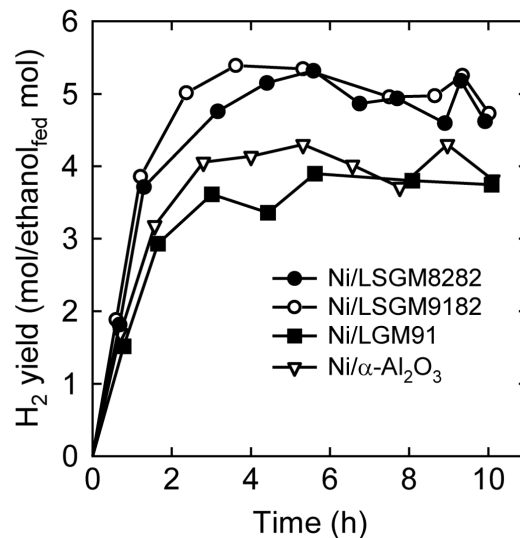


図 1 各種触媒によるモデルバイオエタノール改質における水素収率の経時変化

図 2 に TG 測定によって見積もられた 10 h 反応後の Ni/LGM91, Ni/LSGM9182, Ni/LSGM8282 および Ni/α-Al₂O₃ の炭素析出量を示す。担体の酸化物イオン欠陥量が多い触媒ほど炭素析出量が減少し、Ni/LSGM8282 が析出量の最も少ない触媒であった。

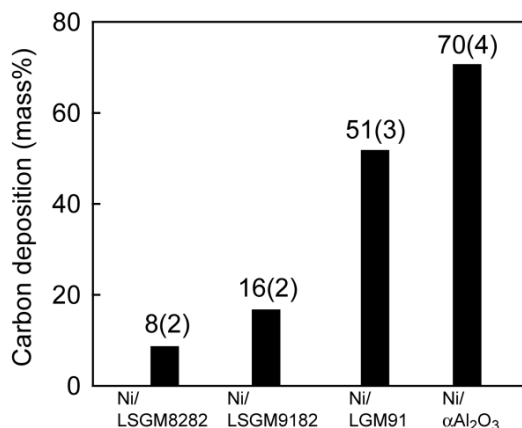


図 2 反応 10 時間後における各触媒上への炭素析出量

さらに炭素析出機構を検討した結果、Ni/LaGaO₃ 系酸化物において酸化物イオン

欠陥量の多い触媒ほど多く **CO** を生成しており、次の反応式に示す炭素の酸化が促進されていることが分かった。



以上より、エタノール改質においては、触媒担体の酸化物イオン欠陥が有用であることが示唆された。

(2) 図 3 に Ni/LaAlO₃ (Ni/LA), Ni/La_{0.95}Sr_{0.05}Al_{0.95}Mg_{0.05}O_{2.95} (Ni/LSAM9.5-9.5), Ni/La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.9}Mg_{0.1}O_{2.90} (Ni/LSAM9-9), Ni/La_{0.85}Sr_{0.15}Al_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85} (Ni/LSAM8.5-8.5) および Ni/ α -Al₂O₃ によるモデルバイオガス改質における CH₄ 転化率の経時変化を示す。すべての触媒は、90%程度メタンの転化率を示し、その性能は 24 時間の測定期間中維持された。しかし、 α -Al₂O₃ を担体に用いた触媒は、反応開始時は 90%程度メタンの転化率を示したが、反応時間の経過とともに緩やかに減少し、24 時間後の転化率は 70%程度であった。この原因の 1 つとして、Ni 触媒が焼結して粒成長を起こしたことが考えられた。

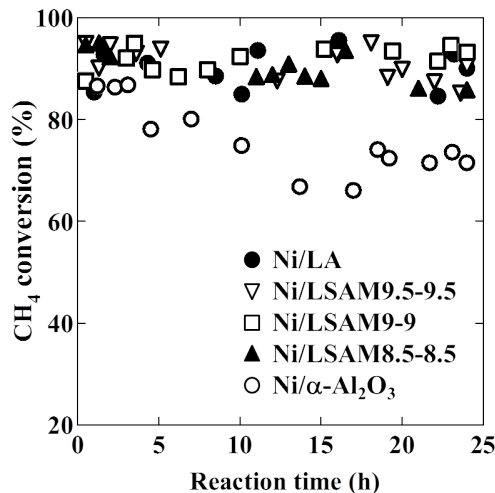


図 3 各種触媒によるバイオガス改質における CH₄ 転化率の経時変化

そこで、XRD のピーク幅より Scherrer の式を用いて、Ni 粒子の結晶子サイズを求めた。その結果、LaAlO₃ 系上の Ni 粒子の結晶子サイズより、 α -Al₂O₃ 上の Ni 粒子の結晶子サイズの方が反応前後で大きくなっていることが分かった。

Ni/LA, Ni/LSAM9.5-9.5, Ni/LSAM9-9 については、期待通りに酸化物イオン欠陥量の増加と共に、炭素析出が抑制され、平均析出速度が低下し、Ni/LA, Ni/LSAM9.5-9.5, Ni/LSAM9-9 でそれぞれ 0.21, ≈ 0 , ≈ 0 mg/h \cdot g となった。しかし Ni/LSAM8.5-8.5 では炭素析出速度が増加し、0.40 mg/h \cdot g となった。この結果は、総置換量が少ない場合には酸化物イオンの欠陥が効果的に作用するのに対し、総置換量が多くなると、改質温度である 800°C において構造の安定性が低下し、酸化物イオ

ンの欠陥の効果が十分に作用しないと解釈される。

以上より、酸化物イオン欠陥を少量有する LSAM を担体を利用した触媒が、バイオガス改質触媒として優れていることが分かった。

(3) 図 4 に wNi/BaTiO₃, wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃, wNi/BaTi_{0.6}Sn_{0.4}O₃, wNi/BaTi_{0.4}Sn_{0.6}O₃, wNi/BaSnO₃, wNi/ γ -Al₂O₃ によるモデルバイオガス改質における CH₄ 転化率の経時変化を示す。wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃ は高い改質性能を示し、約 85%の CH₄ 転化率を 24 h 以上持続した。それに対し、wNi/BaTiO₃ が約 30%の CH₄ 転化率を 24 h 以上持続した程度であったが、wNi/BaTi_{0.6}Sn_{0.4}O₃, wNi/BaTi_{0.4}Sn_{0.6}O₃, wNi/BaSnO₃ は CH₄ 改質に不活性であり、期待に反した。これらの原因について、Ni-Sn の状態図を参考にすると、還元雰囲気下で担体から遊離する Sn と触媒の Ni とが反応して、不活性な Ni₃Sn が生成したためと考えられた。Ni₃Sn の生成は Sn 量の増加と共に、顕著になることが分かった。一方、wNi/ γ -Al₂O₃ では、非常に高い CH₄ 転化率を示したが、12 h 程度で失活した。初期段階での高い転化率は γ -Al₂O₃ の大きい比表面積に、失活は炭素析出に起因すると考えられた。

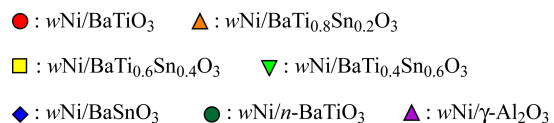
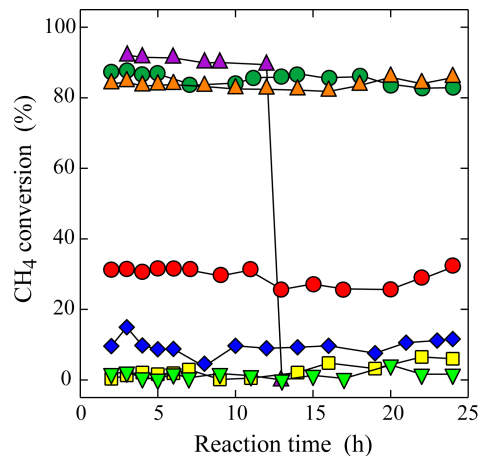


図 4 各種触媒によるバイオガス改質における CH₄ 転化率の経時変化

wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃ によるモデルバイオガスの改質反応を CH₄ 転化率に加え、CO₂ 転化率、H₂ 選択率、CO 選択率を詳細に検討した結果、検討した条件下で、乾式と湿式改質反応が 2 対 1 の割合で進行していることが分かった。即ち、次式で示すような反応が進行した。

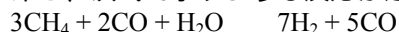


図 5 に wNi/BaTiO₃, wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃, wNi/ γ -Al₂O₃ における平均炭素析出速度を示す。転化率の高かった wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃ と wNi/ γ -Al₂O₃ を比較すると、前者の平均析

出速度は 1/10 程度であることが分かった。前者の比表面積は後者の 1/70 程度であるが、可動可能な酸化イオンを有するため、析出炭素が酸化除去されることで高い活性を長時間保持できたと考えられた。

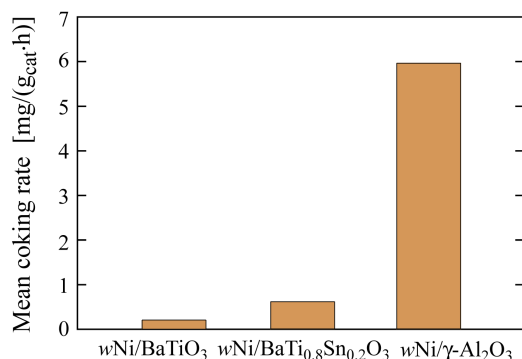


図 5 各種触媒上への平均炭素析出速度の比較

以上より、廃棄物から回収した Ni はバイオガス改質触媒として利用可能であり、その担体として、電気伝導性が期待される BaTi_{1-x}Sn_xO₃ について検討した。その結果、モデルバイオガスに対して wNi/BaTi_{0.8}Sn_{0.2}O₃ が安定した高い改質性能を長時間保持できることが判明した。また本触媒により、乾式と湿式改質反応が 2 対 1 の割合で進行していることも分かった。

(4) 電気伝導性の無いゼオライト Y に種々の方法で担体し、モデルバイオエタノール改質実験に利用することで、性能を評価した。その結果、Ni 有機金属化合物を用いることで、微粒子の触媒を高分散に担持することができ、改質触媒性能を向上させることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

M. Miyake, N. Tomiyama, K. Iwamoto, K. Nagase, S. Nishimoto, Y. Kamesima: Biogas reforming over BaTi_{1-x}Sn_xO₃-supported Ni-based catalysts recovered from spent Ni-metal-hydride batteries, Int. J. Hydrogen Energy, 査読有, 2015, 40 (in press).

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.106

H. Inokawa, M. Maeda, S. Nishimoto, Y. Kamesima, M. Miyake, T. Ichikawa, Y. Kojima and H. Miyaoka: Synthesis of nickel nanoparticles with excellent thermal stability in micropores of zeolites, Int. J. Hydrogen Energy, 査読有, 2013, 38, 13579-13586.

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.027

[学会発表](計 3 件)

岩本和仁, 西本俊介, 亀島欣一, 三宅通博: ランタンアルミネート系ペロブスカイト化合物を用いたバイオガス改質触媒の開発, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18~20 日, 岡山市

岩本和仁, 西本俊介, 亀島欣一, 三宅通博: ランタンガレート系ペロブスカイト化合物を用いたバイオガス改質触媒の開発, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9~11 日, 鹿児島市

岩本和仁, 西本俊介, 亀島欣一, 三宅通博: バイオガス改質触媒の作製と改質反応への水蒸気の影響, 第 20 回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 2013 年 12 月 21 日, 岡山市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 通博 (MIYAKE, Michihiro)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号: 30143960

(2) 研究分担者

亀島 欣一 (KAMESIMA, Yoshikazu)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

研究者番号: 50251616

西本 俊介 (NISHIMOTO, Shunsuke)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・助教

研究者番号: 90435826