

令和元年6月19日現在

機関番号：31308

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00656

研究課題名(和文)新規前処理法による低品位バイオエタノール水蒸気改質反応における炭素析出の抑制

研究課題名(英文) Effects of new catalyst pretreatment on suppression of carbon deposition for steam reforming reaction of crude bioethanol

研究代表者

山崎 達也 (Yamazaki, Tatsuya)

石巻専修大学・理工学部・教授

研究者番号：60174653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：エタノール水蒸気改質反応における触媒性能の向上を目的として、触媒の前処理および反応中の処理が反応特性や炭素堆積に及ぼす影響を考察した。

Co/CeO₂触媒はバイオエタノール中の不純物により被毒するが、バイオエタノールで前処理したCo/CeO₂触媒は逆にH₂生成率を向上させた。これは、バイオエタノール中の不純物がCoサイトを改質し、経時的なCO₂生成活性の低下を抑制したためである。TG分析で見積もられた触媒の炭素堆積量は前処理により増加したが、より難燃性の炭素種生成は抑制された可能性がある。一方、反応中のH₂S処理は触媒を変質させた。これは硫化物が触媒活性点を不可逆的に被毒したためと言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオエタノールは石油資源を補完する有力な資源であるが、その利用コストの低減が求められている。本研究で進められる触媒失活メカニズムの解明と触媒前処理法の開発による高性能化は、エタノール水蒸気改質反応の反応ネットワークの解明と其中での被毒・失活メカニズムを明らかにする点で学術的な意義がある。また、触媒改質の結果達成された触媒長寿命化や反応効率の向上はまだ大きなものではないが、バイオエタノール利用のトータルコストの低減への一つの道筋を示したものであり、バイオマスを有用な資源に位置づけるために不可欠な技術の開発へとつながる社会的に意義あるものと言える。

研究成果の概要(英文)：To improve catalytic performance for ethanol steam reforming reaction, effects of new pretreatment method for Co and Pt/CeO₂ catalysts on the reaction behavior and carbon deposition were discussed.

Activity of H₂ formation on Co/CeO₂ catalysts were deactivated during reaction of bioethanol. However, when Co/CeO₂ was immersed in bioethanol before reaction, H₂ yield at 773 K was improved. The catalyst pretreatment partially suppressed deactivation of CO₂ formation, leading to enhancement of H₂ yield. This effect can be regarded as modification of Co sites by impurities contained in bioethanol. The carbon deposition estimated using TG rather increased by the pretreatment, but formation of carbon could not burn in TG-DTA might be suppressed. On the other hand, when Co/CeO₂ were treated by H₂S gas during reaction, the reaction selectivity was changed. H₂S treatment gave active centers on catalysts irreversible poisoning effects.

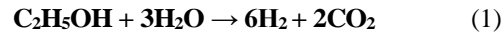
研究分野：触媒化学

キーワード：バイオエタノール 水蒸気改質反応 炭素析出

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原発事故を契機とした石油依存の増大に対応するため、再生可能資源から製造されたバイオエタノールの有効活用法が検討されている。しかし、“食料との競合”や“高い製造コスト”など克服すべき課題は多い。これらの問題を克服する方法の一つとして、低温エタノール水蒸気改質反応(1)による水素製造がある。このプロセスは、低コストで製造された低品位バイオエタノールを脱水処理することなく利用できることに加えて、生成物である H₂ の分離の容易さと炭素源あたりの H₂ 収量の多さなどの有利さを持つ。



しかしながら、工業的に安価に利用できる廃熱温度(400~500°C)のもとでは、一般的な触媒では部分的水蒸気改質反応(2)がほぼ量論的に起こる。



副生した CH₄ は 400°C 程度では改質できないばかりか、炭素析出の原因のとなるため、H₂ の高効率生産を実現する上で、CH₄ 生成とそれに伴う炭素析出の抑制が重要な課題となっている。

メタン化を抑制する方法として担体の酸化力を利用することが一般的である。本申請者は酸素可動性が高く、表面炭素種の酸化と CH₄ の部分酸化分解を促進する CeO₂ を担体とした Pt 系および Co 系触媒が炭素堆積量をやや減少させるとともに触媒安定性を高めることを示した。また、担体 CeO₂ の修飾により高められた酸素可動性が触媒特性を向上させることを示している。

しかし、これらの触媒系でも少なからぬ炭素析出が生じ、経時的な触媒特性の変化も避けられなかった。上述の研究過程で本申請者は、様々な微量不純物を含む実バイオエタノールを反応物として、含まれる成分の効果により、水素生成活性は経時的に失活するが、その反面、比較的低い S/C 条件下でも炭素堆積量が大幅に減少することを見いだした。これは実バイオエタノールに含まれる不純物のいずれかによる処理が、触媒の炭素耐性を向上させる可能性があることを示唆している。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では新しい触媒前処理法の開発により触媒を高機能化し、CH₄ 生成とそれに伴う炭素析出を抑えるとともに、バイオエタノール中の毒物質への耐性向上を進めることを計画した。ここでは従来行われてこなかった、無機化合物あるいは有機化合物による前処理によって「低 S/C 下での炭素析出の抑制」と「高い触媒の耐毒性」を両立する触媒を開発し、バイオマスからの H₂ 製造のトータルコスト削減に向けた道筋を示すことを究極の目標としている。具体的には以下の点を明らかにすることを目的とした。

[1] エタノール水蒸気改質反応における失活メカニズム

- Co および Pt/CeO₂ 系触媒を中心に、エタノール水蒸気改質反応特性を再検討し、触媒失活や炭素析出に関わる過程を明らかにする。

[2] バイオマス中の不純物による影響の解析

- バイオマスに含まれる不純物の直接的および間接的な触媒毒性、および炭素化抑制に及ぼす効果を明確化する。
- 触媒種や担持状態による不純物成分の効果の違いを解析し、コーキング抑制メカニズムに関する知見を得る。

[3] 新規前処理法による触媒調製と反応解析

- 種々の前処理を行った触媒について、その前処理効果を反応試験によって評価する。
- 反応の途中で行われる処理が及ぼす効果を解析する。
- 新しい前処理の可能性について検討する。

3. 研究の方法

触媒は、既報に従い六塩化白金酸および酢酸コバルトを金属源として含浸法および蒸発乾固法で調製した。担持後に空气中 823 K、4 h 焼成し、反応前に H₂ 還元処理して触媒とした。Pt 担持量は 3wt%、Co 担持量は 0.5、5、10、および 20wt% である。

反応物には、バイオエタノール(三和澱粉)および比較として試薬用エタノールを用いた。用いたバイオエタノールはトウモロコシ由来であり、主成分はエタノール(89%)と水(11%)である。また微量不純物としてメタノールやアセトン、アセトアルデヒドなどが含まれているが、トウモロコシの皮をふやかす過程で

亜硫酸を用いるため、100 ppm 程度の亜硫酸が残留している可能性がある。これらの試料を H₂O/EtOH モル比が 9 になるように蒸留水で希釈し反応物とした。以下、バイオエタノールを原料とした反応物を「BioET」、試薬用エタノールを原料としたものを「EtOH」と称する。

触媒活性試験は触媒 0.1g を用い、常圧流通法で行った。反応物は送液ポンプにより 0.2 mL/min 供給し、673K ~ 873K で反応を行った。生成物は液生成物と気相成分に分けて GC で分析した。

触媒の比表面積は BET 法、反応前後の触媒の結晶構造は XRD で測定した。金属分散度は CO パルス吸着法で測定し、反応後触媒の炭素堆積量は TG-DTA (RT ~ 1123K) で測定した。

4. 研究成果

< エタノール水蒸気改質反応の基本特性 >

図 1 に EtOH および BioET を反応物とした場合の Co(10)/CeO₂ 触媒上での H₂ 生成率の経時変化を示す。EtOH 反応物の場合、773 K ~ 873 K では反応初期に急激な H₂ 生成率の低下が認められる。一方 673 K では活性低下はやや緩やかである。各温度とも 100 min 以降では H₂ 生成率は安定しほぼ定常活性に達している。

一方、BioET を反応物とした場合には、全ての温度で初期活性の低下が認められる。反応開始直後の経時的活性低下も著しく、反応時間の範囲内では定常活性に達しなかった。また 673 K と 873 K では、300 min で活性がほぼ失われている。これらの結果は、「二つの反応物に対してそれぞれ異なる触媒失活メカニズムがある」ことを示しており、その影響は反応温度にも依存すると言える。

一方、図には示さないが Pt/CeO₂ では、Co 系触媒よりバイオエタノール中の不純物による影響が小さかった。これは Pt 触媒が反応ネットワークの中で C-C 開裂を優先するのに対して、Co 触媒ではアルデヒドおよびアセトン生成を優先するルートで反応が進行するためと言える。

< 反応選択性に及ぼす不純物の効果 >

図 2 に 873K における Co/CeO₂ の含炭素生成物生成率の経時変化を示す。EtOH の場合、エタノール転化率は 5h の反応中常に高い値を維持しているが、反応したエタノールの炭素成分はほぼすべては CO₂ と CO とにガス化されている。CO₂ および CO 生成率の時間プロフィールが H₂ 生成率のそれと類似していることから、CO₂ 生成ルートの部分的失活が H₂ 生成量の減少に関与していると言えるが、反応の物質収支が必ずしも一致しないことから、炭素生成などの副反応が併発している可能性も示唆される。

BioET 反応物の場合の CO₂ および CO 生成率は EtOH のそれらに比べて著しく低い。CO₂ 生成率の経時変化が H₂ 生成率のそれとよく似ていることからバイオエタノール中の不純物も CO₂ 生成をさらに阻害することによって、H₂ 生成率を低下させていることが明らかである。一方、アセトアルデヒドやアセトンがほとんど生成しないことから、Co 触媒での主ルートである、アセトアルデヒド生成ルートを阻害した可能性が高いが、エタノール転化率が 80% 以上であることを考慮すると、それ以外の副反応促進の可能性も考えられる。

炭素堆積に耐性があるとされている Pt/CeO₂ では、TG-DTA で見積もった炭素堆積量が反応後も 3wt% 以下であったが、Co/CeO₂ のそれは多く、773 K でもっとも高い 26wt% に達していた。BioET を反応物とすると、Co/CeO₂ の炭素堆積量は全ての反応温度で大幅に減少した。

Pt(3)/CeO₂、Co(10)/CeO₂ ともに反応物および反応温度が変化しても反応前後の XRD パターンに大きな変化がなく、反応後にも触媒のマクロ物性がほとんど変化していないことが示された。ただし、Co(10)/CeO₂ では 773K ~ 873K で反応後に Co(111) 回折ピークが出現し、ある程度の大きさの Co 粒子

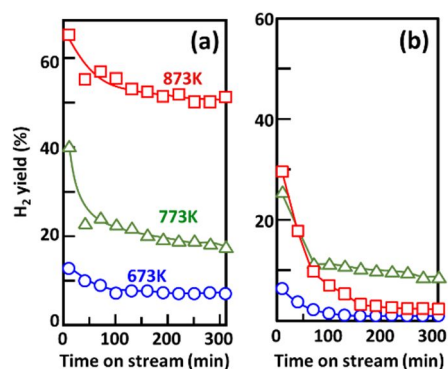


図 1 各温度の H₂ 生成率の経時変化
反応物: a) EtOH、b) BioET

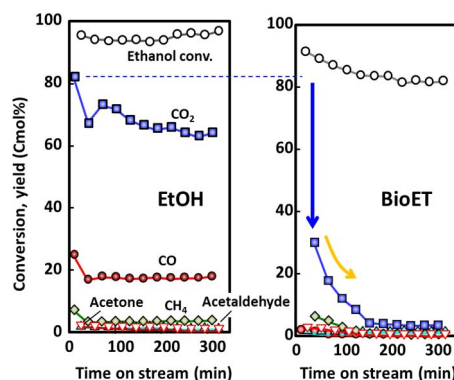


図 2 Co(10)/CeO₂ 触媒の含炭素生成物の経時変化(873K)

が形成されたことがわかった。これは反応物が BioET でも同様であり、Co の還元やシンタリングに不純物が影響していないことを意味している。

< Co 担持量の効果 >

Co 担持量を変えることにより、触媒上の Co サイト数および Co 粒子径を変化させ、それらの反応特性と失活挙動を解析した。図 3(a), (b)は EtOH および BioET を反応物としたときの 873 K での H₂ 生成活性の経時変化である。EtOH を反応物とした場合、Co(5)/CeO₂ 触媒では反応開始直後に急激な活性低下を生じ、70 min で生成率は約 40% まで低下している。一方、Co(20)/CeO₂ の H₂ 生成率はほぼ一定の値を保っている。この結果は、不純物に由来しない触媒失活が、エタノール水蒸気改質反応において Co サイト上に起こっていることを示すとともに、サイトの環境によって活性劣化の程度が異なることを示唆している。ただし、その活性低下も 70 min 以降はほとんど進行しなくなることから、この種の失活では大半の活性点が残存することがわかる。

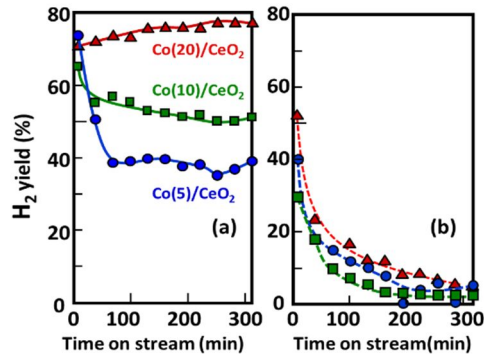


図 3 Co/CeO₂ 触媒の 873K における H₂ 生成活性の経時変化; (a): EtOH, (b): BioET

一方、BioET を反応物とすると、どの触媒も初期活性が低下した。また高担持量触媒でも急激な経時的活性低下が生じ、300 min 後には水素生成活性がほとんど失われている。これは「BioET 中の不純物が Co サイト数や Co 粒子径によらず水素生成を強く阻害している」ことを示している。反応の初期の段階から活性が低いこと、および活性低下が Co サイト数に依存しないことを考えると、不純物による活性点の被毒というよりは、「反応メカニズムに不純物が作用し、不純物が関わる副反応が併発した」可能性が高い。

< バイオエタノール中の不純物の効果 >

バイオエタノール中の不純物の影響を検討するため、図 4 のように反応試験中において反応物を切り替え、反応特性の変化を検討した。

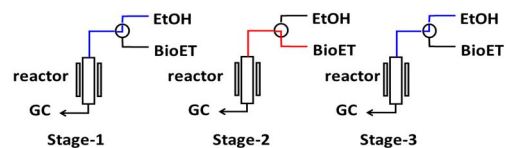


図 4 各段階で供給する反応物

図 5 に Co(10)/CeO₂ 触媒の 773 K における水素生成率の経時変化を示す。不純物を含まない EtOH を反応物として反応を開始 (stage-1) すると、コーキングなどによる不純物に依存しない活性低下が起こるが、その後 BioET に切り替えると (stage-2) 活性の低下はさらに進み、BioET のみを反応物とした場合とほぼ同程度の活性となった。反応物を EtOH に戻すと (stage-3) わずかながら活性が回復しているが、その値は EtOH だけを反応させた場合の活性には及ばない。これは、「BioET 中の不純物が活性点を被毒」することに加えて、「不純物自身が反応ネットワークに影響し副反応を引き起こした」可能性を裏付けている。

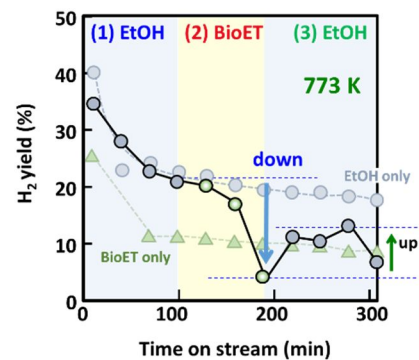


図 5 原料切り替えによる H₂ 生成率の変化

< バイオエタノールによる触媒前処理の効果 >

バイオエタノール中の不純物は炭素堆積を抑制することが示されている。ここでは、バイオエタノール中の成分が活性点に及ぼす効果を明らかにするため、あらかじめバイオエタノールを浸漬した触媒について活性試験を行い、その反応特性を検討した。具体的には Co(10)/CeO₂ に、バイオエタノールの原液 (89%) を一晩浸漬させたのち、383 K で一晩乾燥させて Co(10)/CeO₂-md とした触媒の反応試験を行った。

図 6 にバイオエタノール前処理触媒の水素生成率の経時変化を示す。673 K および 873 K ではバイオエタノール処理による活性の変化が認められなかったが、773 K ではバイオエタノール処理触媒の活性が高く、前処理がポジティブな効果を与えたことがわかった。この前処理効果はバイオエタノール中

の不純物が活性点を改質したといえるが、既報を考慮すれば BioET 中の不純物が触媒改質により炭素堆積を抑制した可能性があると言える。

バイオエタノール処理の効果を検証するために、773 K の反応での含炭素生成物の生成率を検討した(図 7)。主生成物は CO₂ であり、初期には CO も比較的多く生成している。どちらの触媒とも反応初期には生成物分布や生成量に大きな差がないが、水素生成率に差がある定常活性時の CO₂ 生成量は Co(10)/CeO₂-md の方が大きくなっている。この「CO₂ 生成活性の低下を抑制する効果」が H₂ 生成の向上につながったと考えられる。

バイオエタノール処理触媒の表面積および担体 CeO₂ の結晶子径(表 1)をみると、触媒の担体物理的特性は、バイオエタノール処理の影響を受けていないことがわかる。このことから、773 K での生成活性の変化は、バイオエタノール中の不純物が化学的に Co サイトに作用して、反応特性を向上させた可能性が高いと言える。

反応後触媒を目視すると、処理触媒は未処理触媒よりも色調が薄く、質感も炭素堆積が少ないことを暗示していた。ただし、TG-DTA でみると 773 K で EtOH 反応後触媒の炭素堆積量はむしろ増加していた。TG-DTA によって求めた炭素堆積量は測定範囲内(RT ~ 1123 K)で燃焼した含炭素成分量であることから、詳細な議論のためには、範囲内で燃焼した炭素種の分析やより難燃性(燃焼温度 1100 K 以上)の炭素種の確認が必要となる。

Co 種の担持状態についてみると、バイオエタノール処理した触媒の方が、Co 前駆体である Co₃O₄ のシンタリングが抑制されていることがわかった。小さい酸化粒子からはより小さい Co 粒子を形成する可能性が高く、それが高活性につながった可能性がある。事実、2つの触媒の Co サイト数を CO パルス吸着法で求めた結果(表 1)、2つの触媒の活性サイト数には有意な差が認められた。バイオエタノール前処理には Co 種の凝集を抑制する効果もあると言える。

< H₂S の添加効果 >

バイオエタノールには様々な硫黄種が含まれる可能性がある。これらが個々にどのような作用を引き起こすのかは明らかではないが、含まれる硫黄種の多くは改質条件下で H₂S に転化される可能性が高い。そこで、H₂S を 4.83 ppm 含んだ N₂ ガスをキャリアとして用いる反応試験を行い、硫黄が本反応系に及ぼす影響や触媒を改質する可能性を考察した。

反応実験では、はじめの 100 min は N₂ キャリアガスを用いて通常の条件で EtOH の反応を行い、100 min 後にキャリアガスを H₂S 含有 N₂ に切り替え反応を続ける。そして 190 min になったら再びキャリアガスを N₂ に戻して 310 min まで反応を続ける。なお、H₂S が 90 min 流通されたとすれば累積で 0.18 μmol の硫黄が触媒を通過したことになる。

図 8 に、873 K における各 Co 触媒の H₂ 生成率の経時変化を示す。H₂ 生成率は反応時間の範囲内で単調に減少する傾向にあるが、Co 担持量の少ないものほど経時的低下が顕著である。H₂S を流通しない通常の反応結果(図 3)と比べると、Co 担持量の少ない触媒においては H₂ 生成量の減少が大きくなっている。Co 担持量の大きい触媒においても H₂S の流通が H₂ 生成率の減少を導き、H₂S が活性に影響を与えた可能性を示している。H₂S の混入をやめるとどの触媒でも活性の低下は止まるが、その値

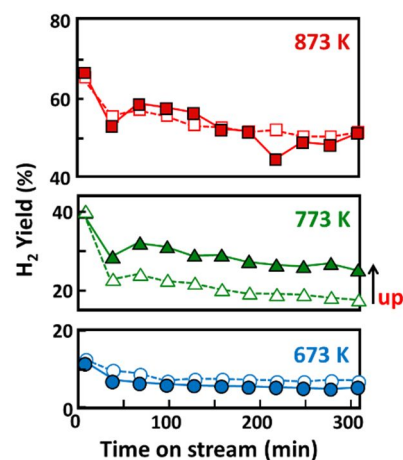


図 6 BioET 添加触媒の H₂ 生成率の経時変化; □, △, ○ : Co(10)/CeO₂, □, △, ○ : Co(10)/CeO₂-md

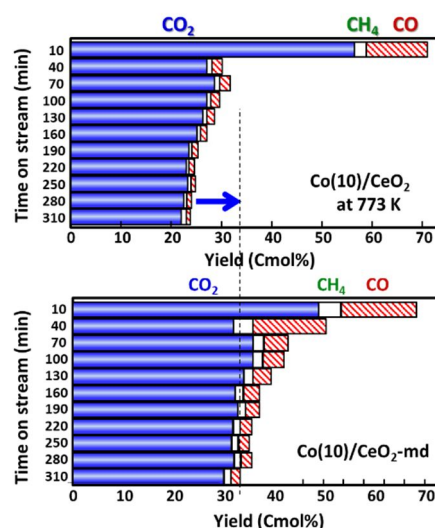


図 7 バイオエタノール添加触媒と無添加触媒の副生成物生成率(773K)

表 1 反応前の触媒の比表面積(Σ)、CeO₂ 結晶子径(d)、Co サイト数(n)

catalyst	Σ m ² /g	d nm	n μmol/g
Co(10)/CeO ₂	78	10.1	22
Co(10)/CeO ₂ -md	78	10.2	31

はH₂S混入前のそれらに戻ることはなかった。これは「H₂Sの混入によりCo活性サイトが不可逆的に被毒された」ことを示している。この状況はPt(3)/CeO₂触媒でも同様であり、活性金属サイトはH₂Sによる毒効果を受けると言える。

図には示していないが、Co系触媒におけるCO₂生成率は、経時的に減少する傾向が認められ、CO₂生成にH₂Sによる被毒の影響があることがわかった。このことから、硫化物はCO₂生成活性を減少させることで、水素生成活性を低下させたと言える。

H₂Sの影響は不可逆的であり、H₂S添加による活性の変動が、除去後に回復しないという点では、BioETの部分的供給やバイオエタノール前処理の結果と異なっている。この違いについてはさらに明らかにする必要があるが、H₂Sや有機硫黄化合物のようなアニオン性の硫黄化合物と異なり、本研究で用いたバイオエタノールには酸化物系の硫黄種が含まれていたことが関係するかもしれない。

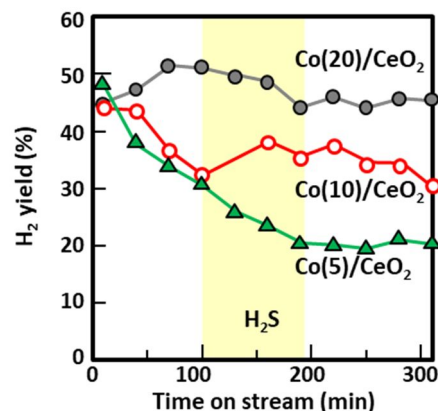


図8 各触媒のH₂生成活性の経時変化 (100~190min:キャリアH₂S)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

安藤優果・菊池尚子・澤尻拳太・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「種々の金属を添加したCo/CeO₂系触媒のバイオエタノール水蒸気改質反応特性」第118回触媒討論会 2016.9.22(盛岡)

山崎 唯・内海悠介・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Pt/CeO₂系触媒のバイオエタノール水蒸気改質反応に及ぼす不純物の影響」平成29年度化学系学協会東北大会 2017.9.17(盛岡)

山崎 唯・内海悠介・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Co/CeO₂系触媒のエタノール水蒸気改質反応において不純物が及ぼす直接および間接的影響」第121回触媒討論会 2018.3.22(東京)

鈴木友香理・斎藤麻里子・菊池尚子・塩谷歩美・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Partial oxidation of real bioethanol to acetaldehyde over Au nano particles supported on several zeolites」平成30年度化学系学協会東北大会 2018.9.16(秋田)

SUZUKI Yukari, KIKUCHI Naoko, YAMAZAKI Tatsuya, KATOH Masahiro, YOSHIKAWA Takushi, WADA Mamoru「Partial Oxidation of Real Bioethanol to Acetaldehyde using Au Nano Particles Encapsulated in MFI Zeolite Pore」日本化学会第99春季年会 2019.3.18(神戸)

阿部浩之・吉田茜・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「バイオエタノール水蒸気改質反応特性に及ぼすPt/CeO₂系触媒への貴金属添加効果」第124回触媒討論会 2019.9.17(長崎) 予定

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山崎 達也(YAMAZAKI, Tatsuya)

石巻専修大学・理工学部・教授

研究者番号:60174653