

# 卑金属触媒を用いた液化石油ガスの酸化的水蒸気改質による水素製造反応

佐藤勝俊、永岡勝俊、西口宏泰、瀧田祐作

大分大学 工学部 応用化学科

〒870-1192 大分県 大分市 大字旦野原 700 番地

Hydrogen production by oxidative steam reforming of liquefied petroleum gas over base metal catalyst

Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka, Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University

700 Dannoharu, Oita 870-1192

Due to the progress in fuel cell technology the demand for developing new catalysts for hydrogen production increases. Hence, in this study hydrogen production by oxidative steam reforming of *n*-butane was investigated over metal oxides supported base metal catalysts. Ni and Co catalysts provided high activity for combustion and subsequent reforming of *n*-butane. On the other hand, dehydrogenation was favored more than reforming over Cu, and Fe catalysts. Consequently Ni catalyst exhibited highest *n*-butane conversion (92%), which induced only insignificant amount of carbon deposited during the reaction. Furthermore, influence of support was investigated for Ni catalysts. All the catalysts showed 70-90% of initial *n*-butane conversions. However, catalytic stabilities were dependent on the kinds of supports. The stabilities of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub> were lower than that of Ni/MgO. Only Ni/MgO showed high and stable activity for 15h. These results reveal that Ni/MgO is one of the good candidates for oxidative reforming of *n*-butane.

**Key words:** Hydrogen production, Fuel cell, Oxidative steam reforming, *n*-Butane, Ni/MgO

## 1. 緒言

燃料電池 (FC) はエネルギー変換効率が高く NO<sub>x</sub> や SO<sub>x</sub> といった大気汚染物質を放出しないため、環境性能に優れた次世代型の発電デバイスとして実用化が強く期待されている[1-2]。FC の主たる燃料は水素であるが、現時点では石油や天然ガス等の炭化水素を水素源とする改質反応が技術的、経済的に最も適当な製造方法であると考えられている[3]。炭化水素からの水素製造はそれ自体がエネルギーの消費と CO<sub>2</sub> の生成を伴うので可能な限りエネルギーを有効に利用するために FC のデザインに応じた適切な改質プロセスを構築する必要がある。そのため、これまでに様々な触媒や反応が提案されている

[4-5]。筆者らは FC への応用を想定した水素製造反応として、*n*-ブタン (液化石油ガス) を水素源とした酸化的水蒸気改質反応を提案している。C<sub>3</sub> 以上の炭化水素は常温であっても加圧によって容易に液化するため貯蔵、運搬に優れている。また、酸化的水蒸気改質反応は燃焼反応によって発生した熱が直接触媒層に伝導する内部熱供給型の反応であり、従来の水蒸気改質反応と比較して外部からの熱供給の低減や起動性の向上が期待できる[6-8]。本研究の目標は酸化的水蒸気改質反応に利用できる高性能な触媒の開発である。現状では実用化されている改質触媒のほとんどが Ru、Pt 等の貴金属を含んでいるが、これらの使用は高価で資源量が少ないため好ましくない。そのため、現在筆者らは卑金属によって構成さ

2007年5月28日受理

れる触媒の開発を中心に検討を行っている。本研究では、種々の金属及び金属酸化物を用いた担持型触媒を調製し *n*-ブタンの酸化的水蒸気改質反応に対する活性の比較を行った。また、空間速度や前処理条件を変化させ、それらが触媒の活性や構造にどのような影響を与えるかについて検討した。

## 2. 実験

実験で使用する触媒は全て蒸発乾固法により調製した。1073 K、5 h の予備焼成を行った各金属酸化物担体に、焼成後の担持量が 20wt% となる様に各金属の硝酸塩水溶液を含浸し、353 K で乾燥させた後、Air 流通下 723 K で 5 h 焼成した。得られた触媒は成型粉碎し、180 ~ 250 μm のペレットとした。

触媒の活性測定は常圧固定床の流通式反応装置を用いて行った。触媒 0.05 ~ 0.5 g をアルミナで不活性化処理をしたインコネル製反応管に充填し、前処理として 1073 K、1 h の H<sub>2</sub> 還元処理を行った。前処理を行った触媒は Ar 流通下で降温し、反応温度で安定させた後反応ガスの供給を開始した。触媒の起動性を検討するモデル実験においては、1073 K、1 h の還元処理に続いて O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスによる酸化処理を 723 K、1 h 行った後に反応ガスを供給した。反応のガス組成比は、酸化的水蒸気改質条件では

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2=1/4/2/7/1$  ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}+4\text{H}_2\text{O}+2\text{O}_2 \rightarrow 9\text{H}_2+4\text{CO}_2$  を想定)、水蒸気改質反応条件では  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{N}_2=1/8/5/1$  ( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}+8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 13\text{H}_2+4\text{CO}_2$  を想定) とし、空間速度は供給ガスの全流量で決定した。尚、N<sub>2</sub> は分析のために内部標準として導入している。反応温度は CH<sub>4</sub> の生成を考慮しない場合平衡的に *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> を 100% 転化することのできる 723 K とした。制御用の熱電対を反応管外部に設置し、この測定温度を一定に保つことで、触媒層に供給する熱量を一定にして活性測定を行った。生成ガスの分析にはオンライン TCD-GC を用いた。以下に転化率の計算方法を示す。H<sub>2</sub>O は気相での分析が困難であるため生成物の酸素収支より求めた。即ち、投入量に対して H<sub>2</sub>O の消費が多い場合は正の値、生成が多い場合は負の値となる。

キャラクタリゼーションとして XRD による触媒状態の分析、化学吸着量測定、及び TPO による活性測定後の触媒上への炭素析出量測定を行った。

$$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \text{ conversion} = \frac{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})} - n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{out})}}{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})}} \cdot 100\%$$

$$\text{O}_2 \text{ conversion} = \frac{\text{O}_{2(\text{in})} - \text{O}_{2(\text{out})}}{\text{O}_{2(\text{in})}} \cdot 100\%$$

$$\text{H}_2\text{O conversion} = \frac{(\text{CO}_{2(\text{out})} \cdot 2 + \text{CO}_{(\text{out})} + \text{O}_{2(\text{out})} \cdot 2) \cdot -\text{O}_{2(\text{in})} \cdot 2}{\text{H}_2\text{O}_{(\text{in})}} \cdot 100\%$$

$$\text{Dilution factor} = \frac{\text{N}_{2(\text{in})}}{\text{N}_{2(\text{out})}}$$

## 3. 結果と考察

### 3.1 担持卑金属触媒の活性比較

卑金属の酸化的水蒸気改質反応に対する活性を比較するため、各卑金属を MgO に担持した触媒を調製し活性測定を行った。各触媒の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率及び H<sub>2</sub> 生成速度の経時変化を Fig. 1 に示す。今回検討した触媒中では Ni/MgO が最も高く安定した活性を示し、*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> を 100% 転化することができた。また、Co/MgO は反応初期には Ni/MgO に次ぐ *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率を示した。Co/MgO の反応挙動が一部乱れており、5 h 以降 H<sub>2</sub> の生成速度に上昇が見られるが、これは後述する多量の炭素析出による系内の圧力上昇が原因であると推察している。これら 2 つの触媒はいずれも 20 L(h·g)<sup>-1</sup> 前後の H<sub>2</sub> 生成速度を示し H<sub>2</sub> 製造触媒として有望であることがわかった。Cu/MgO の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率は 60% 前後で安定していたが H<sub>2</sub> 収率が非常に低く、このため H<sub>2</sub> の生成がほとん

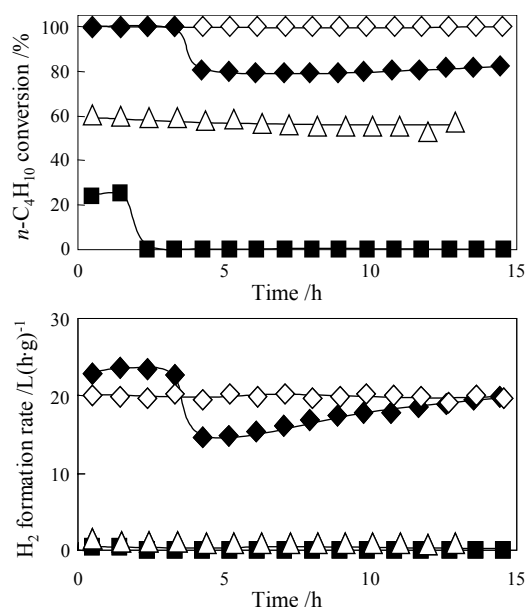


Fig. 1. *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> conversion and H<sub>2</sub> formation rate vs. time on stream for MgO supported catalysts at 723K, SV= 66 L(h·g)<sup>-1</sup>. (◇) Co/MgO; (△) Cu/MgO; (□) Ni/MgO; (■) Fe/MgO.

ど見られなかった。これは Cu/MgO 上では改質反応が進行していないことを意味している。生成物として C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> のオレフィン、パラフィンが多量に生成しており、また CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O の生成も見られたことから、Cu/MgO 上で進行している主反応はクラッキングと燃焼反応であると考えられる。Fe/MgO は *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率を 20%程度しか示さず、H<sub>2</sub> の生成もほとんど見られなかった。また、活性低下も著しく 3 h で完全に活性を示さなくなった。反応後の Fe/MgO を XRD で分析したところ触媒上の Fe 種は酸化物のみが観測され、活性点となる Fe<sup>0</sup> の回折線は見られなかった。即ち Fe/MgO では活性測定中に触媒の酸化が起きており、このことが急激な触媒失活の原因であると考えられる。この様に、活性測定の結果からは Ni/MgO と Co/MgO のみが改質触媒としての機能を持つことが示された。しかし活性測定後の触媒の炭素析出量を測定したところ、Co/MgO は反応中の炭素析出が著しく 20wt%以上の炭素が析出していることが分かった (Table 1)。一方、Ni/MgO 上への炭素析出は 15 h の反応で 1wt%以下と非常に少なかった。FC システムの長時間の運転を想定した場合、多量の炭素析出は反応管の閉塞や破壊に繋がるため好ましくない。以上の結果から、優れた H<sub>2</sub> 生成活性と高い炭素析出耐性を併せ持つ Ni/MgO が最も有望な改質触媒であることが明らかとなった。

Table 1  
Amounts of carbon deposited after reaction

Catalyst	Amount of carbon (wt%)
Ni/MgO	0.8
Co/MgO	>21.8
Cu/MgO	>27.3
Fe/MgO	0.9

### 3.2 金属酸化物担持 Ni 触媒の活性比較

前項では MgO を担体とした担持 Ni 触媒が優れた改質触媒であることを明らかとした。そこで次に、種々の金属酸化物担持 Ni 触媒を調製し、担体が触媒活性に及ぼす効果についての検討を行った。活性測定は異なる 2 つの空間速度 (SV) で行い、SV の活性挙動に対する寄与についても同時に検討した。SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup> 及び 666 L(h·g)<sup>-1</sup> の各触媒の活性挙動の経時変化を Fig. 2 に示す。SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup> では反応初期において全ての触媒が

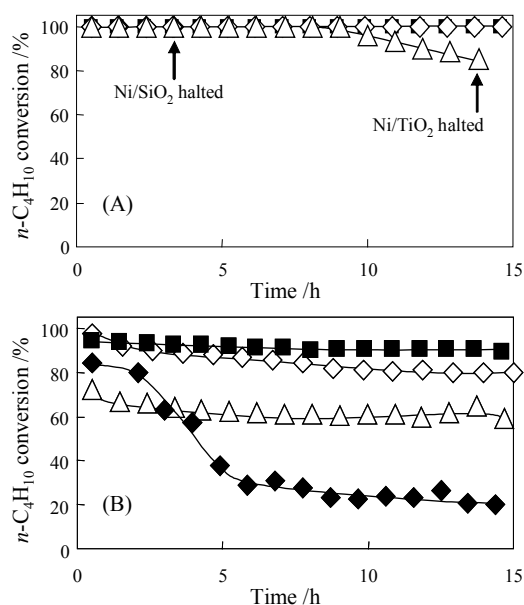


Fig. 2. *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> conversion vs. time on stream for supported Ni catalysts at 723K after reductive treatment, (A) at SV = 66 L(h·g)<sup>-1</sup>, (B) at SV = 666 L(h·g)<sup>-1</sup>. ( ) Ni/SiO<sub>2</sub>; (◇) Ni/TiO<sub>2</sub>; (■) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (●) Ni/MgO.

100%の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率を達成した。TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> については活性測定開始後数時間して系内の圧力が上昇し、*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の供給が不安定となったため反応を停止した。反応後に炭素析出量を測定したところこれらの触媒は他の担体に比べて炭素析出が著しく、反応管の閉塞が起きていたことが明らかとなった (Table 2)。これに対し MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への炭素析出は非常に少なく、優れた炭素析出耐性を有していることが示唆された。次に SV=666 L(h·g)<sup>-1</sup> の高 SV 条件での活性測定を行った。結果を Fig. 2(B) に示す SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup> では触媒間で初期活性に大きな差は見られなかったが、SV を 10 倍に高めた事により触媒の挙動の差がより明確に現れた。このとき、初期の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > SiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> の順であったが、これは還元処理後の触媒に対して行った H<sub>2</sub> 吸着量測定の結果及び Ni<sup>0</sup> 結晶子径の計算結果と概ね一致した傾向にあった (Table 3)。この時 TiO<sub>2</sub> においては H<sub>2</sub> の吸着が見られなかったが、これは部分的に還元された TiO<sub>2</sub> が Ni<sup>0</sup> の界面付近を覆ったため、いわゆる SMSI の影響であると考えられる [9]。H<sub>2</sub> 吸着量は触媒表面上の Ni<sup>0</sup> の原子数に対応する。即ち、本反応に対する触媒活性は触媒表面の活性点数と相関関係があることが示唆された。検討した中では MgO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 90%以上の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率、30%以上の H<sub>2</sub>O 転化率を示し、H<sub>2</sub> 収率も 60%を超える値であった。両者とも高い活性を示したが、MgO 触媒の活性挙動は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも安定しており、反応中の炭素析

**Table 2**  
Amounts of carbon deposited after reaction (wt%)

Catalyst	Space velocity (L(h·g) <sup>-1</sup> )	
	66	666
Ni/SiO <sub>2</sub>	23.1 <sup>a</sup>	4.2
Ni/TiO <sub>2</sub>	44.9 <sup>b</sup>	1.1
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	8.3
Ni/MgO	1.3	0.7

Activity test was halted after 4<sup>a</sup> and 13 h<sup>b</sup> due to pressure increase.

**Table 3**  
Physicochemical properties of the catalysts

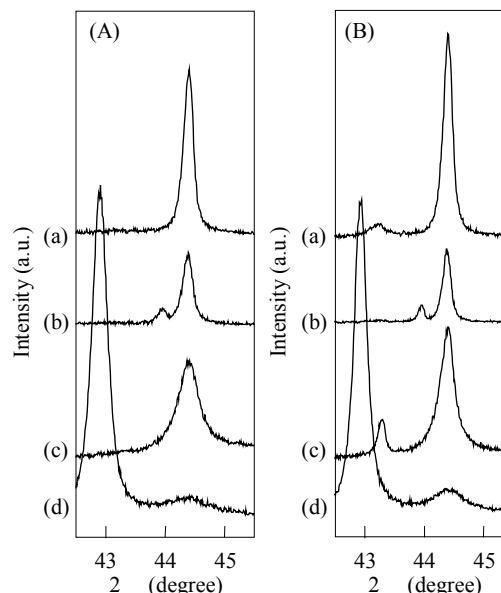
Catalyst	H <sub>2</sub> uptake <sup>a</sup> (μ mol·g <sup>-1</sup> )	Ni <sup>0</sup> crystallite size <sup>b</sup> (nm)
Ni/SiO <sub>2</sub>	10.1	43
Ni/TiO <sub>2</sub>	0	47
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.5	26
Ni/MgO	42.0	n.d.

<sup>a</sup> Measured after pretreatment with H<sub>2</sub> at 1073 K, 1h.

<sup>b</sup> Calculated from line broadening with Scherrer equation.

出量も 10 分の 1 以下であった。このことは MgO が担体としてより優れた性質を有している事を示唆している。TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> の *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、H<sub>2</sub>O 転化率は MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較して低い値であった。また、SiO<sub>2</sub> は活性低下が著しく、反応開始 15h で初期活性の約 24% まで *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率の低下が見られた。この様に、SV=666 L(h·g)<sup>-1</sup> の条件では触媒の活性低下が顕著であることが明らかとなったが、その原因を考察するため反応後の触媒の状態を XRD で分析した。Fig. 3 に結果を示す。反応前に行う還元処理によって Ni は改質反応の活性点である Ni<sup>0</sup> となるが、SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup> で反応を行った触媒は Ni 種が Ni<sup>0</sup> のままで存在していることが分かる。一方、SV=666 L(h·g)<sup>-1</sup> で反応させた触媒上には Ni<sup>0</sup> が存在しているものの、SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup> と比較してシンタリングが進行しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> の各単体触媒では一部 Ni<sup>0</sup> の酸化による NiO の生成も確認された。担体が MgO の場合は MgO 回折線の影響が大きいいため NiO の有無を判別するのは困難であった。以上のことから *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> の酸化的水蒸気改質反応においては高 SV 条件であるほど酸化等の触媒の劣化が進行し易く、それによって触媒の活性低下が引き起こされることが明らかとなった。また、今回検討した金属酸化物担体の中では MgO が最も炭素析出の少ない優れた担体であった。これは MgO 上での酸化種

(O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O)の活性化や、担体の塩基性度、及び MgO 上の Ni<sup>0</sup> 粒子の分散度の高さ等が影響しているためであると推察している[10-13]。



**Fig. 3.** XRD patterns of Ni catalysts. (A) after reaction at SV = 66 L(h·g)<sup>-1</sup>, (B) after reaction at SV = 666 L(h·g)<sup>-1</sup> (a) Ni/SiO<sub>2</sub> (b) Ni/TiO<sub>2</sub> (c) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) Ni/MgO. (○) MgO; (□) TiO<sub>2</sub>; (△) Ni<sup>0</sup>; (◇) NiO.

### 3.3 触媒の起動性の検討

酸化的水蒸気改質反応はその特長から自動車搭載用や家庭用電源等の比較的小型な FC システムに内蔵される改質器に適した反応であるとされている。このような FC システムは電力を必要とする場合のみ運転を行うため、システムの起動と停止が頻繁に行われる。システムの停止時には経済性、安全性の面からは炭化水素の供給を停止し、改質器のパーズを行うことが望ましい[14]。パーズガスとしては Air が適当であるが、O<sub>2</sub>によって活性点が酸化されてしまい、触媒の機動性が低下するという問題がある。このため、実用触媒にはシステムの再起動時に H<sub>2</sub> 還元無しでも高い活性を示す優れた起動性が必要とされており、現在実用化されている改質触媒の多くが還元性に優れた貴金属を使用している。当然ながら、貴金属を含まなくとも優れた起動性を持つ触媒が得られることが最も望ましい。そこで、調製した担持 Ni 触媒の起動性について検討することにした。ここでは、反応温度での Air の暴露が最も激しい酸化を引き起こすであろうと考え、還元処理後、反応温度である 723K で 1 h、O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスによる酸化処理を行い、その後反応ガス

を供給し活性挙動を比較するというモデル実験による検討を行った。

Fig. 4 にモデル実験の結果を示す。SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup>では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除く全ての触媒で活性が発現し、還元処理後と同様に 100%の n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率を示した。また、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> では反応管の閉塞がみられたが、これも還元処理後と同様に多量の炭素析出が原因であった(Table 4)。これに対して SV=666 L(h·g)<sup>-1</sup>では Ni/MgO のみが活性を示し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含めた他の触媒は全く活性を示さなかった。実験後の触媒の XRD パターンを Fig. 5 に示す。還元処理によって Ni<sup>0</sup> となった触媒上の Ni 種は酸化処理によって一旦 NiO に変化する。しかし、SV=66 L(h·g)<sup>-1</sup>では、活性が発現しなかった Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除くすべての触媒で Ni<sup>0</sup> の回折線が確認された。また、SV=666 L(h·g)<sup>-1</sup>では活性

が発現した MgO においてのみ Ni<sup>0</sup> の回折線が観測された。活性の発現が見られなかった SiO<sub>2</sub> においても Ni<sup>0</sup> の回折線が見られたが、これは SiO<sub>2</sub> 上の Ni 粒子が非常に大きいため表面のみが酸化されバルクは金属状態に保たれている (コア・シェル構造) ためであろう。即ち、この Ni<sup>0</sup> は反応には関与していないと考えられる。以上の結果は、一旦酸化された触媒が再起動時に活性を発現するためには、NiO が反応ガスによって還元され、活性点である Ni<sup>0</sup> が再生される必要があることを示唆している。また、NiO の還元挙動は SV によって大きな差があり、高 SV 条件であるほど NiO が還元されにくいこと、また、低 SV 条件では NiO の還元が進み易い事が明らかとなった。高 SV 条件であっても活性点の再生が進む Ni/MgO は特に優れた起動性を有していると言える。

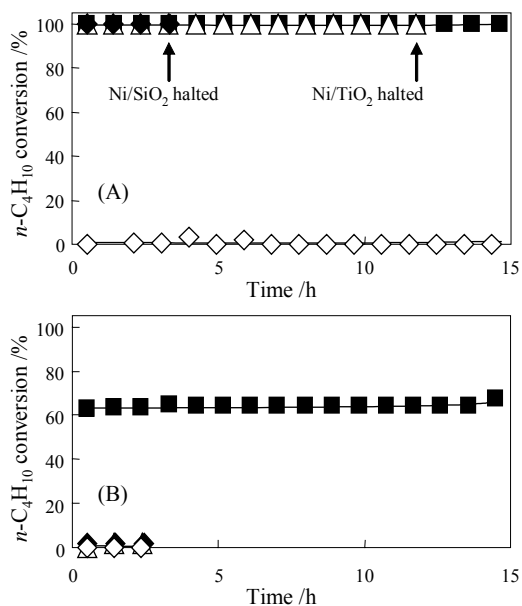


Fig. 4. n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> conversion vs. time on stream for supported Ni catalysts at 723K after oxidative treatment, (A) at SV = 66 L(h·g)<sup>-1</sup>, (B) at SV = 666 L(h·g)<sup>-1</sup>. (●) Ni/SiO<sub>2</sub>; (○) Ni/TiO<sub>2</sub>; (■) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (□) Ni/MgO.

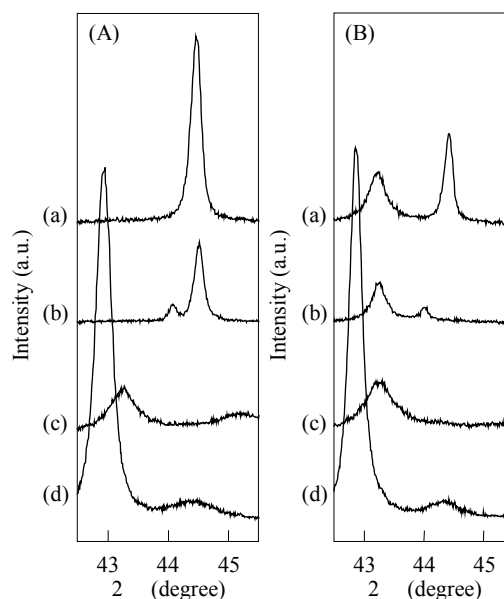


Fig. 5. XRD patterns of Ni catalysts. (A) after reaction at SV = 66 L(h·g)<sup>-1</sup>, (B) after reaction at SV = 666 L(h·g)<sup>-1</sup> (a) Ni/SiO<sub>2</sub> (b) Ni/TiO<sub>2</sub> (c) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) Ni/MgO. (○) MgO; (●) -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (□) TiO<sub>2</sub>; (○) Ni<sup>0</sup>; (●) NiO.

Table 4

Amounts of carbon deposited after reaction (wt%)

Catalyst	Space velocity (L(h·g) <sup>-1</sup> )	
	66	666
Ni/SiO <sub>2</sub>	21.6 <sup>a</sup>	n.d.
Ni/TiO <sub>2</sub>	12.5 <sup>b</sup>	n.d.
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	n.d.
Ni/MgO	0.3	0.5

Activity test was halted after 4<sup>a</sup> and 12 h<sup>b</sup> due to pressure increase.

### 3.4 酸化的水蒸気改質反応の優位性

酸化的水蒸気改質反応と水蒸気改質反応の活性挙動を比較するため、ここまでで最も優れた触媒特性を示した Ni/MgO を用いて両条件で活性測定を行った。Fig. 6 に n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率と H<sub>2</sub> 生成速度の経時変化を示す。酸化的水蒸気改質条件では n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率 98%、H<sub>2</sub> 生成速度 131 L(h·g)<sup>-1</sup> と高い初期活性を示したのに対して、水蒸気改質条件では n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 転化率は 17%、H<sub>2</sub> 生成速度は 30

$L(h\cdot g)^{-1}$  にとどまり、酸化的水蒸気改質条件と比較して  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  転化率で約 5 倍、 $\text{H}_2$  生成速度で約 4 倍以上の差が現れた。酸化的水蒸気改質条件では改質反応と燃焼反応が併発するため、燃焼によって発生した熱が触媒層に供給されたことによって触媒活性が向上したものと考えられる。実際、反応実験中のリアクター内部の温度について見てみると酸化的水蒸気改質条件では温度の上昇、水蒸気改質条件では温度の低下が観測され、触媒層内の温度分布

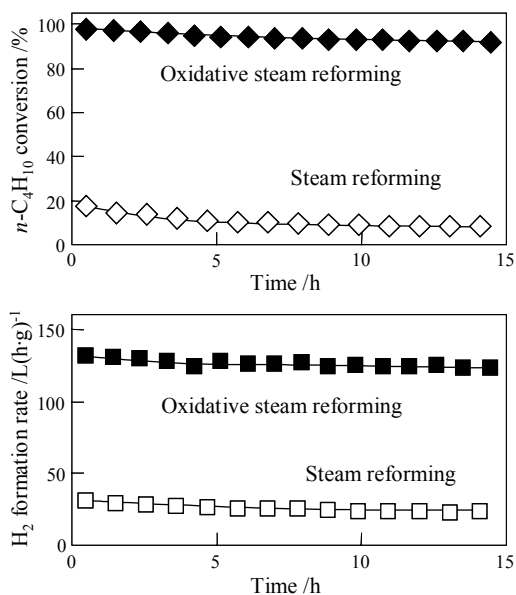


Fig. 6.  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  conversion and  $\text{H}_2$  formation rate vs. time on stream for Ni/MgO at 723K,  $\text{SV}= 333 \text{ L}(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ .

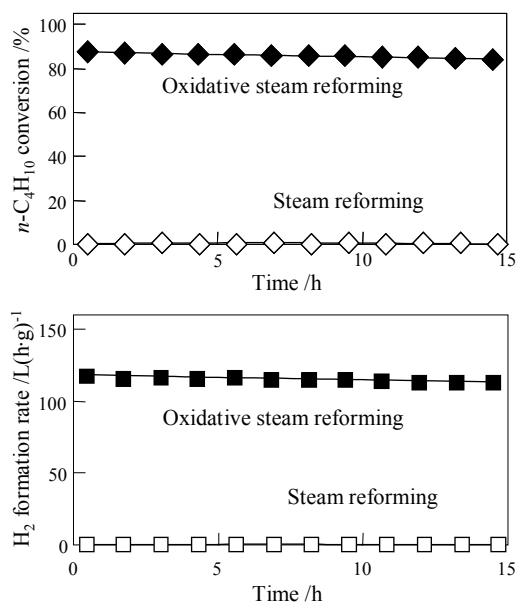


Fig. 7.  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  conversion and  $\text{H}_2$  formation rate vs. time on stream for Ni/MgO after oxidative treatment at 723K,  $\text{SV}= 333 \text{ L}(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$ .

が反応条件によって大きく異なることが示唆された。次に、3.3 と同様のモデル実験を行い、各反応条件が触媒の起動性に与える影響を比較した。結果を Fig. 7 に示す。酸化的水蒸気改質条件では酸化処理後も  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  転化率、 $\text{H}_2$  生成速度共に処理前とほぼ同等の活性を示した。これに対して水蒸気改質条件では酸化処理後全く活性が発現せず、 $\text{H}_2$  の生成は見られなかった。以上の様に酸化的水蒸気改質は従来の水蒸気改質と比較して低温での反応性と起動性に優れていることが明らかとなった。

#### 4. 結 言

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の酸化的水蒸気改質反応への利用を目的とした卑金属触媒の開発を行った。種々の金属及び金属酸化物を用いた触媒を調製し、反応条件等を変化させて比較を行ったところ以下の様な知見が得られた。

- (1)  $\text{H}_2$  生成活性を有する Ni 及び Co が活性成分として利用可能であることが明らかとなったが、実用面では改質反応で問題となる炭素析出が少ない Ni が最も有望である。
- (2) 酸化的水蒸気改質反応の活性挙動に対する SV の影響を検討したところ、高 SV 条件であるほど活性点の酸化や焼結等の触媒劣化が進み易く、活性低下が起こり易いことが明らかとなった。
- (3) Ni を担持する金属酸化物担体としては MgO 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が高い活性を示し炭素析出耐性にも優れていた。特に Ni/MgO は高 SV 条件でも非常に安定した活性挙動を示した。
- (4) FC システムの起動時を想定したモデル実験を行った。総じて高 SV 条件では活性が発現しにくい傾向が見られたが、Ni/MgO は起動性に優れ、SV に関わらず活性が発現した。
- (5) 酸化的水蒸気改質反応は水蒸気改質反応と比較して低温(723 K)での  $\text{H}_2$  生成活性が高く、かつ起動性にも優れることが明らかとなった。

#### 参考文献

1. Jhon N. Armor, Appl. Catal. A, 176, 159-176 (1999)
2. 渡辺政廣, 内田祐之, 季刊化学総説, 49, 167-169 (2001)
3. J.R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 71, 243-247 (2002)
4. Praveen K, Cheekatamarla, C.M.Finnerty, J. Power

Sources, 160, 490-499 (2006)

5. 瀧田祐作, 永岡勝俊, 触媒技術の動向と展望 2006, 4 -12 (2006)
6. J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B.J. Hansen, L.M. Aparico, Sekiyu Gakkaishi, 40, 366-377 (1997)
7. Baitao Li, Kenji Maruyama, Mohammad Nurunnabi, Kimio Kunimori and Keiichi Tomishige, Appl. Catal. A, 275, 157-172 (2004)
8. Katsutoshi Nagaoka, Andreas Jentys and Johannes A. Lercher, J. Catal., 229, 185-196 (2005)
9. Robert C. Reuel and Calvin H. Bartholomew, J. Catal. 85, 63-77 (1984)
10. Eli Ruckenstein, Yun Hang Hu, Appl. Catal. A, 133, 149-161 (1995)
11. F. Frusteri, F. Arena, G. Calogero, T. Torre and A. Parmaliana, Catal. Commun. 2, 49-56 (2001)
12. Osamu Yamazaki, Keiichi Tomishige and Kaoru Fujimoto, Appl. Catal. A, 136, 49-56 (1996)
13. Keiichi Tomishige, Yang-guang Chen and Kaoru Fujimoto, J. Catal. 181, 91-103 (1999)
14. Takenori Ohi, Takeshi Miyata, Dalin Li, Tetsuya Shishido, Tomonori Kawabata, Tsuneji Sano and Katsuomi Takehira, Appl. Catal. A, 308, 194-203 (2006)