

燃料電池用水素製造を目的としたジメチルエーテル水蒸気改質のための Cu系スピネル型複合酸化物触媒の開発

霜田 直宏*

Development of Cu-based Spinel Catalyst for Steam Reforming of Dimethyl Ether for Hydrogen Production

Naohiro SHIMODA*

ABSTRACT : This work focused on the Cu-based spinel type oxide catalysts for the steam reforming of dimethyl ether (DME SR) reactions. Among Cu-based spinel-oxides, CuFe_2O_4 spinel and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite catalyst exhibited the highest activity for DME SR. Reduction behavior, crystal property, and Cu oxidation state of spinel catalysts were strongly affected by B metal elements. The heat treatment temperature range of 700-800°C is most effective to enhance the catalytic performance due to the new phase of Cu-Fe-AlO₄ formation by solid-state reaction at the interface between CuFe_2O_4 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. No degradation could be observed for the catalyst subjected to the cooling-heating process in O₂ atmosphere which is assumed the daily start-up and shut-down (DSS) operation. The degraded catalyst after the DSS operation in steam could be recovered by the heat treatment in air at 375°C, because the active sites of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were regenerated and the coke deposits were removed.

Keywords : hydrogen, spinel oxide catalyst, dimethyl ether, fuel cell

(Received September 24, 2013)

1. はじめに

燃料電池はクリーンでかつ省エネルギーな次世代の発電システムとして期待されており、発電効率がよく、排出物、騒音について環境安全性が良好で、燃料の多様化が可能などの特長を持つ。固体高分子形燃料電池 (PEFC, Polymer electrolyte fuel cell) は電解質として陽イオン交換膜を用い、膜のプロトン導電性を利用して、電極に白金系の貴金属触媒を用いたガス拡散電極を用いる。PEFCが注目を集めている理由は、家庭用コージェネレーション電源としての利用が可能である点にある。PEFCが実用化し、広く普及されれば、その広大な市場性により極めて価値が高く、社会に対するインパクトは非常に大きくなることが予想される。しかし、PEFCは低温作動型のため

僅かなCOの存在でも電極に吸着被毒して活性が低下し易いため、燃料中のCOの除去及び電極の耐被毒性の向上が実用化に向けた大きな課題である。燃料電池は水素と酸素で動作するが、Fig. 1 に示すように水素は改質過程（水蒸気改質、部分酸化、自己熱改質法など）によって炭化水素系燃料から生成されるので、多種多様な燃料が利用可能である。改質燃料の選択は社会インフラとの兼ね合いから、数年来産学官で広く議論されている。炭化水素系メタンは天然ガスの主成分であり、世界の水素生産の約 50%は天然ガスの水蒸気改質によるものである。メタンの水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) は大きな吸熱反応であり、COならびにH₂の合成ガスが得られる。一方近年、含酸素化合物であるメタノール(以下MeOH)やジメチルエーテル(以下DME)が水素キャリアとして注目を集めている。これらは天然ガスから製造され、200~400°C程度の低温で容易に水素に変換できるため、燃料電池自動車を含めた幅広い水素利用機器のための次世代の

* : 物質生命理工学科

助教 (naohiro-shimoda@st.seikei.ac.jp)

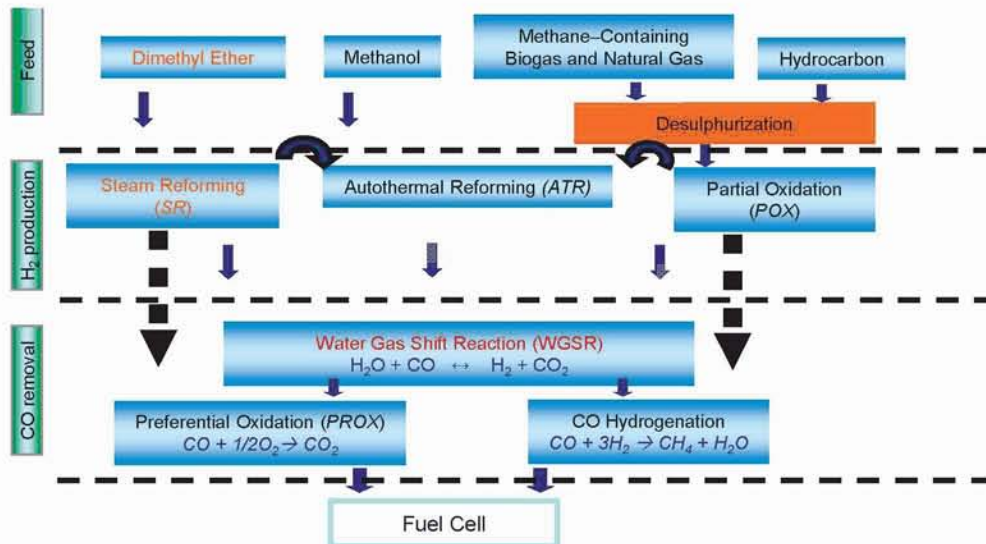
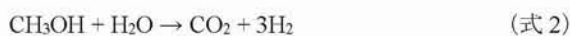


Fig. 1. Scheme of the reforming process in polymer electrolyte fuel cell systems.

水素キャリアとして位置づける考え方も出てきている¹⁾。MeOHの水蒸気改質反応($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$)は、有機化合物の水素化、半導体精錬などの中小規模の水素の需要に対応することができるプロセス、つまり、簡易なオンサイト水素製造法として開発された。このプロセスは温和な条件(250~300°C)で操業可能なこと、原料を脱硫する必要がないことなどの長所を備えており、その構成は、現在広く用いられている炭化水素の改質よりも格段に単純である。従って、高度な運転技術も必要とせず、クリーンで簡便な水素製造プロセスとして利用されている。しかしながら、

MeOHは毒性が強く、危険物でもあるので安全面での問題があるが、DMEにはその問題はない。またDMEは、化学的に安定していて毒性も極めて低い、クリーンな優れた燃料である。中小ガス田の天然ガスや、再生可能なバイオマスを含む多様な原料から、その地域や原料事情に応じた規模で同じ特性の燃料を製造でき、しかも現存技術の改良開発により経済性の確保も期待できる。このため、次世代のエネルギーキャリアとしての期待が高まっている。DMEの水蒸気改質反応は、加水分解反応(式1)とMeOHの水蒸気改質反応(式2)の2段階反応からなり、改質触媒としては、加水分解を促進させる酸触媒と改質反応を促進させるMeOH改質触媒を組み合わせた二元機能触媒である必要がある。



このような背景の下、本研究ではDME水蒸気改質反応において高い活性、耐久性を示す高性能な触媒としてCu系スピネル型複合酸化物を経由した新規触媒の開発を行った²⁻⁴⁾。

2. 触媒の設計指針

今日“触媒”は化学工業や有機化学には欠かすことのできないものであり、反応プロセスの種類によって多種多様な触媒が開発されている。特に、化学物質を大量生産しなければならない化学工業プラントにおいては不均一系触媒が多く用いられている。不均一系触媒は白金やパラジウムなど希少価値の高い貴金属やゼオライトのような特殊な構造を有するものなど様々な触媒が使われている。多くの場合、触媒反応は固体触媒の表面上で進行するため、効率を上げるためには活性サイト量を増やす、つまり触媒の表面積を大きくすることが必要である。貴金属を触媒活性種として用いる場合には担体と呼ばれるシリカやアルミナなどの酸化物上に金属種を分散させる。また、担体酸化物の中には金属種と強い相互作用を示すものもあり、触媒反応において大きな影響を及ぼすため適切な担体の選択が必要である。複数の金属元素を含む酸化物は総称して“複合酸化物”と呼ばれるが、構成元

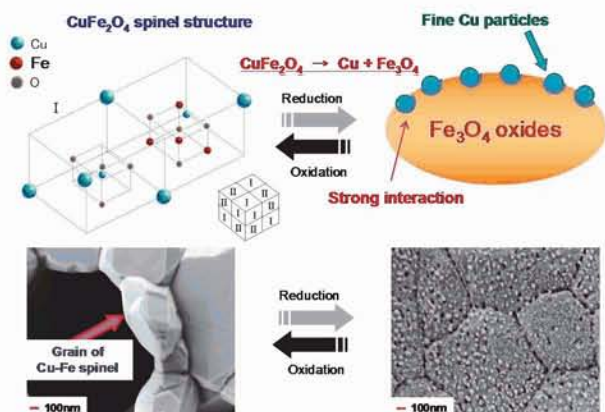


Fig. 2. Structure of Cu-Fe spinel catalyst.

素単独の酸化物と異なった物性を示すことから様々な複合酸化物が触媒を設計する上でしばしば用いられる。代表的な複合酸化物としてホタル石型構造やペロブスカイト型構造をもつ酸化物などが挙げられ、多様な金属元素の組み合わせによって生まれる構造ひずみや酸素欠陥により、格子酸素の異動が関与する触媒反応や酸素吸蔵材料として用いられている⁵⁻⁷⁾。

本研究では複合酸化物の一つであるスピネル型酸化物に着目し、高性能なCu系触媒の開発を行った。Fig. 2に示すように酸化物の均一相を一旦形成させ、相分離条件へ変化させることにより現れる濃度揺らぎ、あるいは極

初期の相分離過程で生成する金属微粒子を利用する触媒調製法について研究を行った。この調製法で生成する金属微粒子は、均一相からの生成なので、母体酸化物と極めて強い相互作用が期待でき、その組成や構造、化学的性質は均一相とも、析出金属粒子とも異なり、高い活性や耐熱性・耐久性を示すことが期待できる。

3. 触媒性能の評価

3.1 Cu系スピネル CuM_2O_4 ($M = \text{Al, Mn, Fe, Cr}$) + Al_2O_3 コンポジット触媒のDME水蒸気改質活性

Fig. 3にCu系スピネル CuM_2O_4 ($M = \text{Al, Mn, Fe, Cr, Ga, Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$) と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ との複合触媒および市販の $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ との複合触媒におけるDME水蒸気改質反応結果を示す。BサイトをFeあるいは $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ としたスピネル触媒が高活性かつ高耐久性を示した。種々のキャラクタリゼーションからスピネルの還元性、結晶性、還元処理後触媒として機能している雰囲気下でのCu種の酸化状態などがBサイト成分の種類(M 金属)によって大きく変化し、還元された状態では触媒は金属Cuと母体酸化物 MO_x 相からなることが明らかとなった。金属Cuと母体となる酸化物間の相互作用が触媒活性ならびに耐久性に影響すると考えられる。また、いずれのCuスピネル触媒も一般的に使用されている $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 混合触媒よりも活性が高い結果となった⁸⁾。

3.2 熱処理による改質触媒の活性向上効果

種々の温度で熱処理したスピネル-アルミナ複合触媒を用いたDME水蒸気改質活性試験の結果をFig. 4に示す。ま

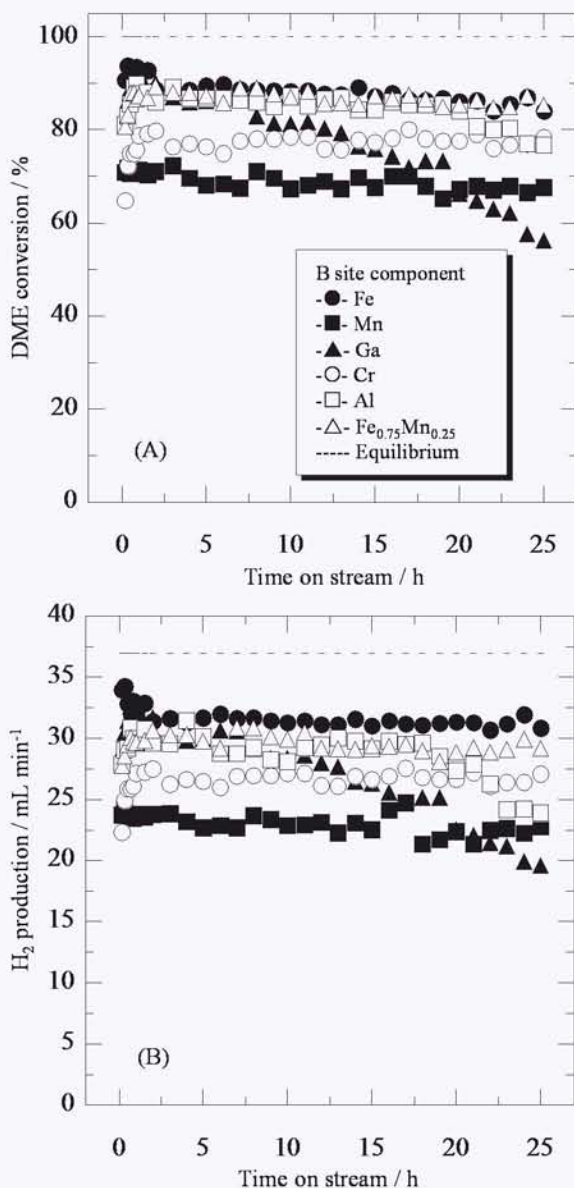


Fig. 3. Time on stream dependence of DME conversion in DME SR over the composites of various Cu-based spinels and γ -alumina: (A) DME conversion and (B) H_2 production rate. Reaction conditions: Steam/Carbon = 2.5; GHSV = 2000 h^{-1} ; temperature = 350°C.

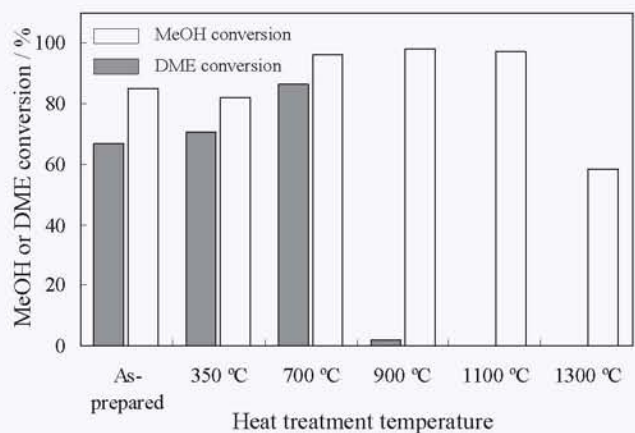


Fig. 4. Effect of heat treatment temperature of Cu-Fe spinel and γ -alumina composite catalyst on MeOH conversion at 400°C in MeOH SR and DME conversion at 375°C in DME SR. Reaction conditions: Steam/Carbon = 1.5, GHSV = 12000 h^{-1} in MeOH SR; Steam/Carbon = 2.5, GHSV = 9100 h^{-1} in DME SR.

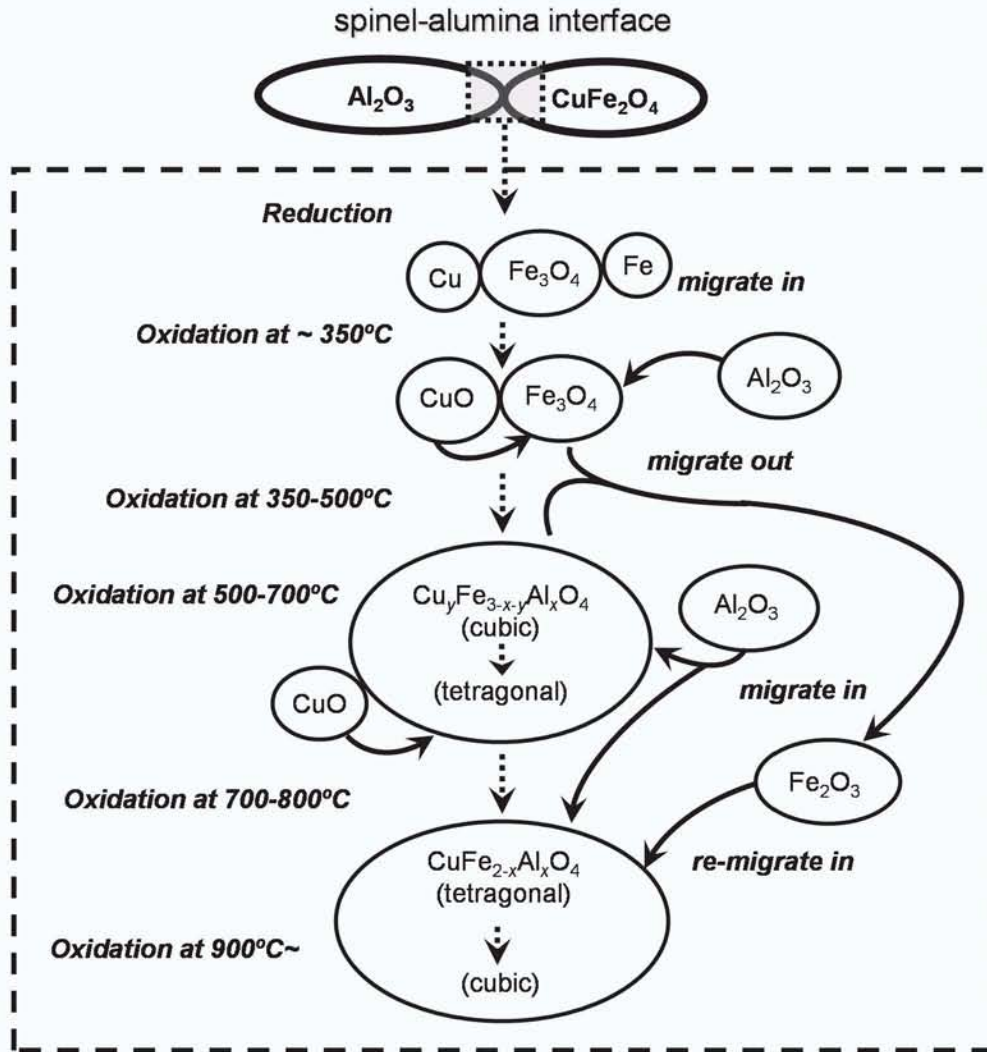


Fig. 5. Proposed mechanism of formation of new phases formed by heat treatment of pre-reduced Cu-Fe spinel and γ - Al_2O_3 composite catalysts.

た、比較のためMeOH水蒸気改質反応における熱処理効果について検討した結果もあわせて示す。DME水蒸気改質反応では、複合触媒を700°Cで熱処理することで触媒活性は向上したが、900°Cでの熱処理によって触媒は失活した。これに対し、MeOH水蒸気改質反応では、700°Cで熱処理した場合だけでなく、900°Cならびに1100°Cで熱処理した場合でも高い改質活性を示した。これらの結果から、DME水蒸気改質反応において、900°C以上で熱処理した複合触媒の活性低下がDMEの加水分解反応を促進させる酸触媒の失活によるものと結論付けられた。また、種々の温度で熱処理した複合触媒のX線回折パターンからFig. 5に示すようなスピネルとアルミナ間の固相反応によって形成する高活性な CuFeAlO_4 スピネル相の存在が確認された。さらに、還元処理された複合触媒においても、熱処理によってスピネルが再形成され、高活性を示す CuFeAlO_4 相が形成することが明らかとなった^{9,10)}。

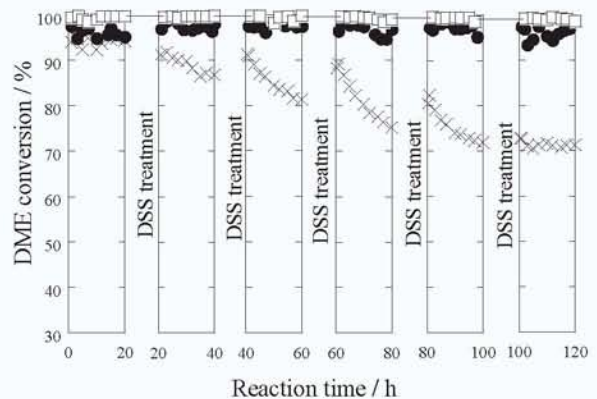


Fig. 6. Durability of Cu-Fe spinel and γ - Al_2O_3 composite catalyst during DME SR at 375°C for 120 h with DSS treatment in (×) 24% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ and (●) 21% O_2/N_2 , and (□) without DSS treatment. Reaction conditions: Steam/DME = 5, Weight/Flow rate = 20.0 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{min}/\text{l}$.

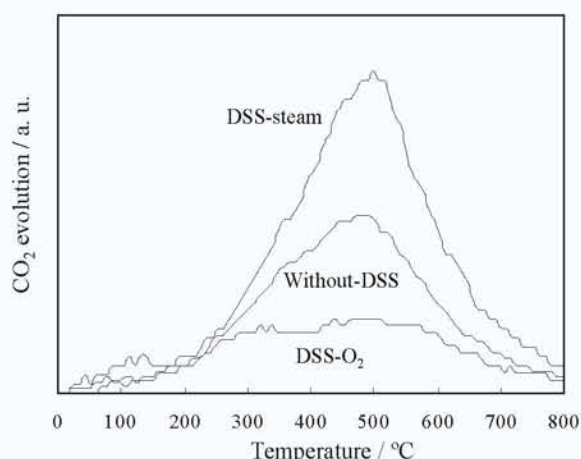


Fig. 7. Evolution of CO₂ during temperature programmed oxidation (TPO) of catalysts after DME SR as shown in Fig. 6.

Table 1
Properties of the Cu-Fe spinel and γ -Al₂O₃ composite catalysts.

Catalyst sample	BET S.A. (m ² g ⁻¹)	Crystallite size of Cu*1 (nm)	Adsorbed CO*2 (cc g ⁻¹ -Cu)	Consumed N ₂ O*3 (cc g ⁻¹ -Cu)
Fresh	42	32.6*4	0.10	1.3
After no-DSS	55	24.3	0.28	5.0
After DSS-O ₂	86	26.1	0.58	16.5
After DSS-steam	79	26.3	0.17	2.6

*1 Estimated from the Cu (111) peak at 2 θ of 43.3° based on the Scherrer equation.

*2 Measured by CO pulse method at 60°C after reduction at 350°C.

*3 Measured by N₂O pulse method at 60°C after reduction at 350°C.

*4 Reduction conditions: 10% H₂/N₂ at 375°C for 3 h.

3. 3 Cu-Feスピネル+Al₂O₃ コンポジット触媒のDSS作動条件下での耐久性評価

Cu系触媒は実用作動条件、特にDaily Start-up and Shut-down (DSS)処理に伴う熱履歴かつパージガスによる影響などを考慮した耐久性も求められる^{11,12)}。そこでDSS作動条件下におけるDME水蒸気改質触媒の耐久性について検討した。アルミナ混合Cu-Feスピネル複合触媒を用いてDSS作動条件下でのDME水蒸気改質反応における耐久試験を行った結果をFig. 6に示す。DSS処理を行わず、120時間継続して耐久試験を行った結果(□)、DME転化率はほとんど低下せず、Cu-Feスピネル複合触媒は高い耐久性を有していることが示された。Cu系触媒として広く用いられているCu/ZnO/Al₂O₃触媒とアルミナを混合した触媒と比較しても高いDME改質活性ならびに耐久性を示した。水蒸気雰囲気ですべて5回のDSS処理を行った場

合(◇)、DME転化率は徐々に低下し、120時間後には約30%低下した。これに対し、空気雰囲気下でのDSS処理を施した場合には(●)、120時間後においても95%以上のDME転化率を示した。触媒劣化の要因を検討するため反応後の触媒について酸素雰囲気下でのTPO分析を行った結果をFig. 7に示す。DSS処理を施さなかった触媒(No-DSS)においてもCO₂の生成が確認され、この反応温度域では炭素が析出することが示唆された。水蒸気雰囲気下でDSS処理した触媒(DSS-steam)では多くのCO₂生成が確認された。従って、水蒸気雰囲気下での処理により触媒上の炭素析出がより顕著になることが触媒性能低下の一

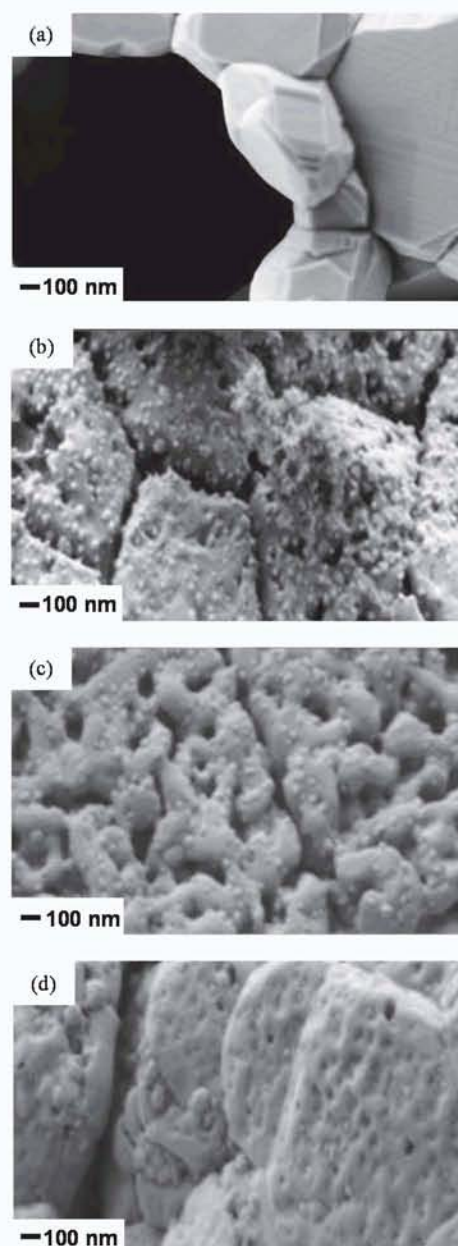


Fig. 8. FE-SEM images of Cu-Fe spinel and γ -Al₂O₃ composite catalysts (a) before and after DME SR (b) without and with DSS treatment in (c) 21% O₂/N₂ and (d) 24% H₂O/N₂ as shown in Fig. 6.

因と考えられる。酸素雰囲気下でDSS処理した触媒(DSS-O₂)の炭素析出量は最も少なく、DSS処理によって炭素種が除去されていることが明らかとなった。Table 1にDSS耐久試験前後の触媒の物性変化についてまとめた。反応後の触媒のBET表面積は触媒性能の低下に関わらず、すべての触媒において増加した。XRD測定において金属Cu相に由来するピークから求めた結晶子径も触媒性能による大きな差異は認められなかった。各触媒について再還元処理後、COならびにN₂Oパルス測定を行ったところ、DSS-air触媒においてCO吸着量ならびにN₂O消費量が大きく増加した。Fig. 8にDSS耐久試験前後のFE-SEM像を示す。反応前のCu-Feスピネルはマイクロサイズで表面が滑らかな粒子を形成している。このスピネルは反応中に還元され、活性種である金属Cuと母体酸化物であるFe₃O₄スピネル酸化物へと分解される。Fig. 8(b)に示したWithout-DSS触媒において大きなFe₃O₄酸化物上に数十ナノメートルの小さなCu微粒子が析出している様子が確認された。DSS処理を酸素雰囲気下で行った場合、Cu種の酸化は進行するが、母体となるスピネル酸化物上に高分散して存在しているCu種のシンタリングは抑制され、顕著な触媒活性の低下を抑制できると考えられる。一方、水蒸気雰囲気下でのDSS処理中では、触媒が水蒸気や凝縮水に長時間暴露される。そのため、加水分解反応に寄与する酸触媒の劣化や改質反応の活性種であるCu種の酸化などが起こると考えられる。そこで水蒸気雰囲気下でのDSS耐久試験後の触媒を用いてMeOH水蒸気改質反

応を行った。するとFig. 9に示すようにDME水蒸気改質活性がほとんどなくなった触媒についてもMeOH水蒸気改質活性は十分に保たれていることが明らかとなった。このことから、水蒸気雰囲気下でのDSS処理によるDME水蒸気改質活性の低下が、DMEの加水分解反応の進行の抑制、酸触媒であるアルミナの失活が大きな要因であることが明らかとなった。また反応後触媒におけるXPS測定から、水蒸気雰囲気下でのDSS処理によってCu種の酸化状態も大きく変化した。

上述のように水蒸気雰囲気下でのDSS処理によって触媒活性は大幅に低下した。そこで、触媒を再生させることを試みた。Fig. 9に示すように水蒸気雰囲気下でのDSS作動条件下における耐久試験で劣化した触媒を空气中375°Cで熱処理することでDME水蒸気改質活性を再生することができた。また、MeOH水蒸気改質反応において、同じ劣化触媒について熱処理を行ったところ、改質活性が向上した。これは反応によって一旦還元され微粒子化された金属Cu粒子が熱処理によって再酸化され再び活性種として利用される際、より有効金属表面積の大きな状態で改質反応に寄与したためだと考えられる¹³⁾。

4. 結言

新規Cu系触媒の開発としてアルミナ混合Cu系スピネル酸化物複合触媒のDME水蒸気改質反応における触媒性能を検討した。スピネルのBサイト成分としてFe成分が有効であり、従来触媒よりも高い改質性能を示した。Cu-Feスピネルとアルミナを混合後、空气中700°Cでの熱処理を施すことでさらに触媒性能が向上した。Cu-Feスピネル複合触媒について模擬DSS作動条件下での触媒耐久性を検討したところ、酸素雰囲気下でのDSS処理では触媒性能の低下はほとんど認められなかったが、水蒸気雰囲気下でのDSS処理によって、酸触媒であるアルミナの失活に伴い触媒性能が低下した。しかし、酸素雰囲気下での熱処理によって触媒性能を回復できることがわかった。本研究で見出した触媒材料は、活性種であるCu成分を含むスピネル酸化物をベースとしたインテリジェントな触媒である。このような複合酸化物を利用した触媒設計は、Cu系触媒に限らず、様々な触媒プロセスにおいて応用が可能であり、より高性能な触媒の開発が期待され、今後の触媒技術開発の発展に大きく寄与するものであると考えられる。

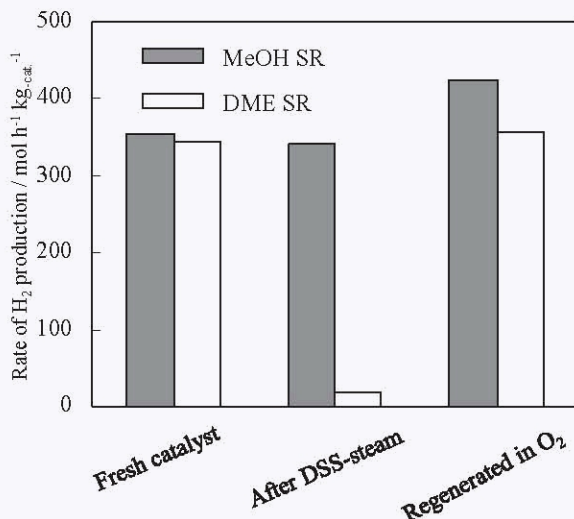


Fig. 9. Catalytic activity for MeOH SR and DME SR and regeneration effect of the spent composite catalysts during DME SR at 375°C for 120 h with DSS treatment in steam condition as shown in Fig. 6. DME SR conditions: Steam/DME = 5, Weight/Flow rate = 2.0 g_{cat} min / l. MeOH SR conditions: Steam/MeOH = 1.5, Weight/Flow rate = 3.0 g_{cat} min / l. Regeneration conditions: 21% O₂/N₂ at 375°C for 10 h.

参考文献

- 1) T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, J. Power Sources 156 (2006) 497.
- 2) J. R. Rostrup-Nielsen, J. Segested, J. K. Norskov, Adv. Catal. 47 (2002) 65.
- 3) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya-Parkash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, (2006).
- 4) National Research Council and National Academy, Engineering, *The hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs*, The National Academic Press, Washington DC, (2004).
- 5) M. Misono, E. A. Lombardo ed., Catal. Today 8(2) (2006).
- 6) Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London (2002).
- 7) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, Catal. Today 74 (2002) 225.
- 8) K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A: Gen. 341 (2008) 139.
- 9) K. Faungnawakij, R. Kikuchi, N. Shimoda, T. Fukunaga, K. Eguchi, Angew. Chemie Int. Ed. 47 (2008) 9314.
- 10) N. Shimoda, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, T. Fukunaga, K. Eguchi, Appl. Catal. A: Gen. 365 (2009) 71.
- 11) O. Ilinich, W. Ruetinger, X. Liu, R. Farrauto, J. Catal. 247 (2007) 112.
- 12) T. Shishido, S. Nishimura, Y. Yoshinaga, K. Ebitani, K. Teramura, T. Tanaka, Catal. Commun. 10 (2009) 1057.
- 13) N. Shimoda, H. Muroyama, T. Matsui, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A: Gen. 409-410 (2011) 91.