

高温還元したRh/CeO₂の自発的酸化による*n*-ブタンの 酸化改質反応の常温駆動

佐藤勝俊^{a, b}・福田渉^a・中鋪勝太^a・永岡勝俊^a・西口宏泰^a・瀧田祐作^a

^a大分大学工学部 〒870-1192 大分県 大分市 大字旦野原700番地

^b日本学術振興会 特別研究員(DC)

Oxidative reforming of *n*-butane triggered from ambient temperature
by oxidation of Rh/CeO₂ reduced at high temperature

Katsutoshi Sato^{a, b}, Sho Fukuda^a, Syota Nakashiki^a, Katsutoshi Nagaoka^a,
Hiroyasu Nishiguchi^a and Yusaku Takita^a

^a Faculty of Engineering, Oita University 700 Dannoharu, Oita 870-1192

^b Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)

Oxidative reforming of *n*-butane is triggered rapidly and repeatedly on reduced CeO₂ supported Rh catalysts from ambient temperature without heating the catalyst externally. The auto ignition is enabled by the heat produced by spontaneous oxidation of the catalytic support, i.e., CeO_{2-x} to CeO₂. The highly localized heat produced by oxidation of CeO_{2-x} starts combustion and subsequent reforming of *n*-butane.

Key words: Hydrogen production, Oxidative reforming, Ambient temperature, Rh/CeO₂

1. 緒言

水素は究極のクリーンエネルギー媒体である。このため燃料電池や水素エンジンを中心とする水素社会の構築が環境問題の解決の切り札として期待されている[1]。また、水素社会の早期構築のために水素製造法の確立が求められており、関連技術の研究が盛んに行われている。家庭用電源や自動車に搭載される燃料電池は起動と停止を頻りに繰り返すという特徴がある[2]。したがって、システムに改質器を内蔵し、炭化水素の改質によって水素を供給する場合、特に起動時にはシステムの起動後短時間で水素を生成出来る起動性に優れた改質システムが必要である。炭化水素の酸化的改質反応(OR)は発熱(燃焼)反応と吸熱(改質)反応を組み合わせた反応であり、一旦反応が駆動すると、十分な水素生成速度を得ることが可能な温度(>873 K)まで触媒層が自己加熱されるという水蒸気改質反応(SR)にはない特徴を持つ。また、反応開始温度がSRよりも低い上、効率的にも優れている[3]。しかし、ORであっても反応の駆動には473 K以上の触媒層温

度を必要とする。これを達成するためには外部からのエネルギー供給と昇温のための時間が不可欠であり、起動時間の短縮と操作の簡便化を妨げる最大の原因となっていた。ORの急速起動に関してはこれまでも幾つかの研究が行われているが[4-5]、筆者らは、高温でH₂還元処理したRh/CeO₂を触媒として用いることで、*n*-C₄H₁₀のORを常温から瞬間的に駆動させることが可能である事を見出した。本反応は起動が非常に高速であるため短時間で安定してH₂の製造が可能になる事、駆動時、定常運転時共に外部からの熱供給を一切必要としないことが大きな特長である。筆者らは、本反応が前述の問題を解決する手法として非常に有望であると考えている。本報ではRh/CeO₂による反応の駆動特性やその駆動メカニズムについて検討した結果について報告する。

2. 実験

触媒は硝酸Rh水溶液と、Air流通下で1073 K、5hの予備焼成を行ったCeO₂(触媒学会参照触媒 JRC-CEO3)から

2008年10月27日受理

含浸法によりRhを担持し、Air流通下で723 K、5 h焼成したものを用いた。尚、金属の担持量は1 wt%とした。

活性測定は固定床流通式反応装置内で行った。200 mgの触媒を石英製反応管に充填し、Fig. 1に示す手順で実験を行った。まず、1073 Kで1 hのH₂還元を行った後に、反応管をArでパージした。この際、触媒上の吸着H₂を除くため同温度で30 min保持した後、反応開始温度(323 K)まで冷却した。その後、触媒層の温度が安定するのを待ってORガスを触媒層に供給したが、反応中は電気炉による外部からの熱供給を一切行わない状態にした。また、反応ガスについては以下の化学量論式を想定し、組成を $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2 = 1/2/11/1$ (167 Lh⁻¹·g⁻¹)と決定した。



反応ガス分析にはGC-TCD(Agilent technologies 6890N GC system)とオンラインで接続したQ-Mass(ANELVA M-201QA-TDM)を用いた。転化率および生成物の収率の定義式は文末にまとめた。またこの時、触媒層入り口付近に挿入した熱電対(o.d. = 1.5 mm)により、触媒層内の温度変化をモニターした。

触媒のキャラクタリゼーションとして還元処理後に触媒が常温付近で吸収するO₂の量を測定するため、1073 Kで1 h、H₂還元した後に323 Kと723 Kでパルス法によるO₂吸収量測定を行った。また、H₂/Ar = 1/19の混合ガス流通下、1073 KでのXRDパターン測定を*in situ*条件で行い(PANalytical X'Pert PRO MPD)、還元処理が触媒構造に与える影響について検討した。

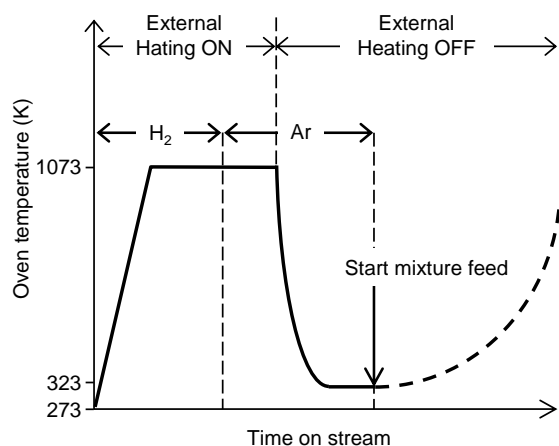


Fig. 1. Sequence for activity test of *n*-C₄H₁₀ OR from ambient temperature.

3. 結果と考察

3. 1 反応駆動初期の活性挙動

1073 Kで還元したRh/CeO₂を用いて323 KでORの反応駆動実験を行った。Fig. 2 (A)に駆動時における生成ガスの挙動をMassにより分析した結果を示す。反応ガスを供給すると触媒層内部温度の急激な上昇と共にH₂濃度が増大し、323 Kという低温でORが駆動された。その際、MSによる分析からは混合ガスの供給開始直後から生成ガスが検出され始め、反応が瞬時に駆動していることが明らかとなった。そのため、触媒層内部の熱電対は24 s後に790 Kを指示したが、これには熱電対の応答性の影響が含まれており、実際にはさらに短時間で触媒層の温度は上昇したものと推察している。また、H₂生成速度は反応開始後15 s以内に定常値のおよそ80%にあたる32 Lh⁻¹·g⁻¹に到達しており、数分後には定常活性である40.1 Lh⁻¹·g⁻¹に達した。このことは本反応では駆動後短時間で安定したH₂の製造が可能である事を示している。また、

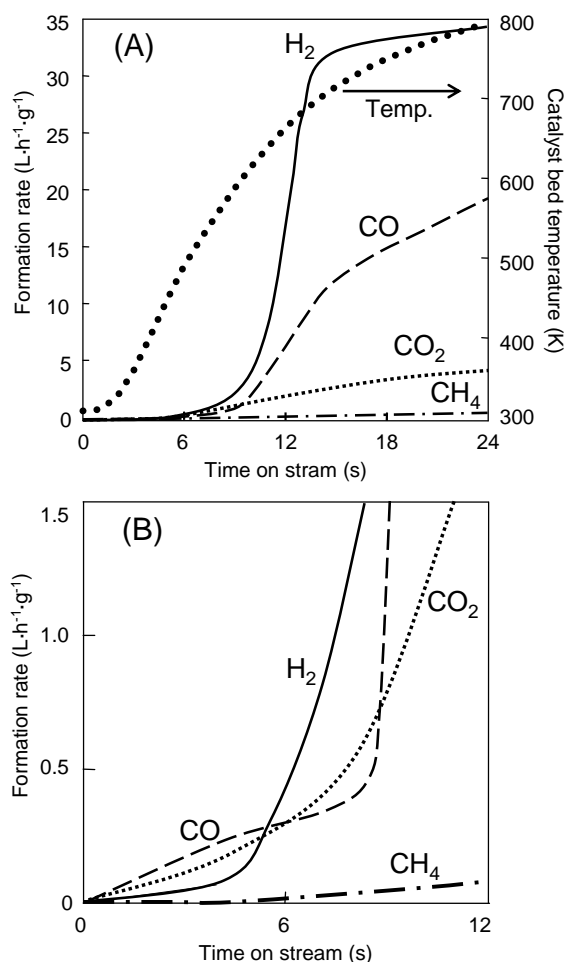


Fig. 2. Formation rate of products vs. time on stream over 1wt% Rh/CeO_{2-x} in OR.

活性測定中電気炉による加熱は行っておらず、反応は外部からの熱供給を必要とすることなく進行した。Fig. 2 (B)は反応開始後極初期の挙動を拡大したものである。反応極初期にはCOとCO₂の生成速度がH₂生成速度を上回っていたが、その後にH₂の生成速度が急激に増加し、CO、CO₂の生成速度を上回っていた。このことはCO、CO₂の生成に続いてH₂生成が起こったこと、つまり燃焼反応に続いて改質反応が進行したことを示している。

3. 2 反応駆動のメカニズムに関する考察

既に述べた様に、酸化的改質反応の駆動には貴金属触媒を用いたとしても473 K以上の触媒層温度を必要とする。即ち、Rh/CeO₂において混合ガスの供給直後に反応が駆動したということは、触媒層が混合ガスとの接触によって酸化的改質反応の駆動可能温度まで急激に昇温した事を示唆している。そこで温度上昇の原因を調べるため以下の実験を行った。

まず、Rh/CeO₂に反応実験と同じ1073 K、1 hのH₂還元を行い、その後O₂とArの混合ガスを供給して触媒層の温度変化を測定した(Fig. 3)。その結果、触媒層の温度は12 s後に477 Kまで上昇し、その後徐々に下降した。これにより、触媒層自身の発熱が反応の駆動力となっていることが明らかとなった。次に、パルス法により還元処理後の触媒が323 Kで吸収するO₂の量を測定したところ、888 μmol·g⁻¹という非常に多量のO₂を吸収していることが分かった。これは、計算上Rh⁰が完全に酸化された場合に吸収されるO₂の量(73 μmol·g⁻¹)を大幅に上回る値である。このとき、RhがRh₂O₃まで完全に酸化されたと仮定する

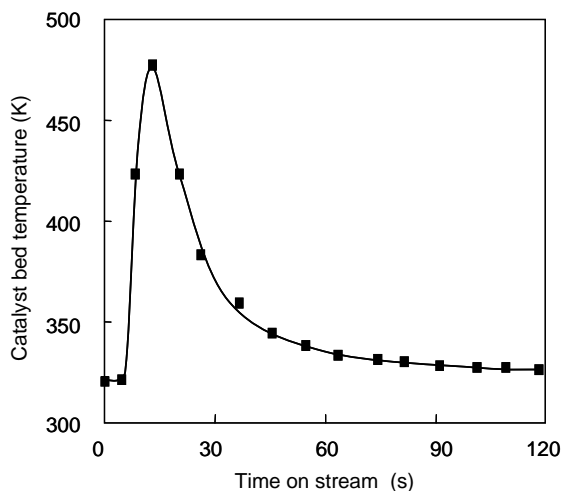


Fig. 3. Catalyst bed temperature vs. time on stream over reduced 1wt% Rh/CeO₂ under O₂/Ar flow at 323 K following reduction.

と、CeO_{2x}の組成はCeO_{1.7}と計算された。即ち、1073 Kでの還元処理によってRhだけではなく担体であるCeO₂も還元されていることが示唆された。

そこで、Rh/CeO₂中の還元相(CeO_{2x})の存在を確認するために*in situ* XRD測定を行った(Fig. 4)。測定の結果、まず室温では立方晶螢石構造のCeO₂のみが観測された。次に1073 KでのH₂/Ar処理中にXRDパターンを測定したところ、同様の結晶相のみが見られ、Ce₂O₃やCe₃O₁₁は見られなかった。しかし、1073 KでのAir処理中のXRDパターンと比較すると、(220)回折線が2θ = 0.6°ほど低角度側にシフトしていた。また、H₂/Ar処理中、Air処理中の格子定数はそれぞれ0.552 nm、0.545 nmであった。この様に還元膨張に由来すると考えられる格子定数の変動が見られたことから、還元処理によりRh/CeO₂内に酸素欠陥を含むCeO_{2x}が形成された事が確認された。

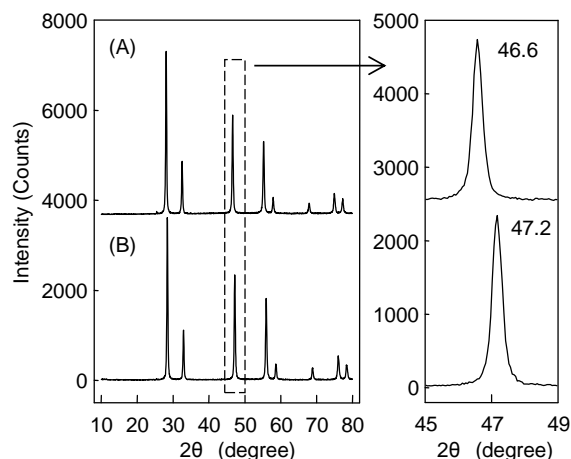
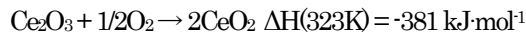


Fig. 4. *In situ* XRD patterns of Rh/CeO₂ measured at 1073 K (A) in H₂/Ar flow and (B) in air flow. Right box shows a region of (220) peak.

ここで、CeO₂を1673 KでH₂還元することにより調製したCe₂O₃は、次式により空気中で自然に発火することが報告されている[6]。



このことから我々は、CeO₂の還元によって部分的に生成したCeO_{2x}の自発的な酸化により熱が発生し、触媒層が内部から加熱されることにより*n*-C₄H₁₀の燃焼とそれに続く改質反応を駆動したものと推察した。

3. 3 Rh/CeO₂による反応駆動の繰り返し

Rh/CeO₂の耐久性を調べるため、ORの駆動と停止を繰り返し、活性挙動を検討した(Fig. 5)。まず1073 Kで還元

したRh/CeO₂を用いて、1回目のOR反応駆動実験を行った。反応ガスの供給開始直後から触媒層内部温度の急激な上昇とH₂濃度の増大が観測され、ORが駆動したのが確認された。次に、反応開始から20 min後に反応管内をArで置換し反応を停止した。その後、1073 KでのH₂還元、Arパージ、323 Kからの反応という一連のサイクルをさらに4回繰り返したところ、全サイクルで反応ガスを流通すると速やかにH₂が生成し、数分以内に定常活性に達した。この時、O₂は完全に消費され、*n*-C₄H₁₀の転化率は80%程度であった。また、反応生成物はH₂、CO₂、CO、H₂O、CH₄であった。触媒層の温度と水素生成速度の最大値は全サイクルでほぼ同程度であり、Rh/CeO₂が反応の繰り返し使用に耐えることの出来る高い耐久性を有していることが明らかとなった。

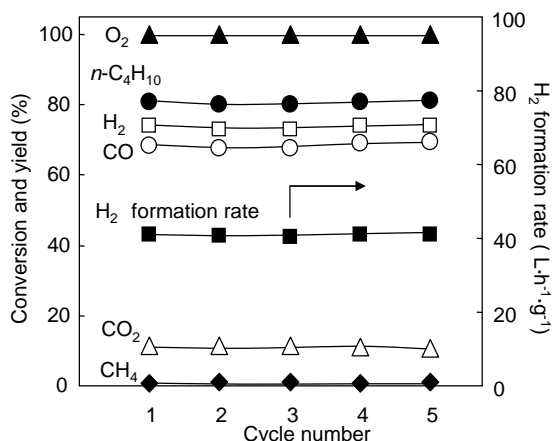


Fig. 5. Conversions, yields, and H₂ formation rate vs. number of reaction cycle over 1wt% Rh/CeO_{2-x} in OR.

3. 4 Rh/CeO₂による長時間反応実験

Rh/CeO₂の耐久性について更に検討するため、長時間の連続実験を行った。結果をFig. 6に示す。一旦反応が駆動した後は、外部からの熱供給は一切行わずに反応が続けたが、45 hに渡って反応は進行し続けた。このことは反応中、発熱反応、吸熱反応、外部への熱損失の間で熱自立が保たれていたことを示唆している。45 hの反応中、活性の低下や生成物の組成の変動は見られなかった。また、反応終了後の触媒をXRDで分析したところ反応の前後で構造に大きな変化はなく、炭素析出量もごく微量(<0.56 wt%)であった。以上の結果より、Rh/CeO₂が長時間に渡って安定な運転が可能な非常に有望な触媒であることが明らかとなった。

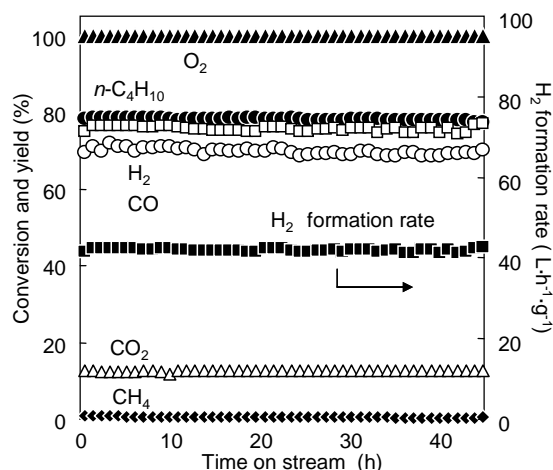


Fig. 6. Conversions, yields, and H₂ formation rate vs. time on stream over 1wt% Rh/CeO_{2-x} in OR for 45 h.

4. 結 言

改質器の始動後短時間で安定してH₂を生成する方法として、*n*-C₄H₁₀のORの常温駆動を見出し、これについて種々の検討を行った。その結果以下の知見が得られた。

- (1) 1073 Kで還元処理したRh/CeO₂によって*n*-C₄H₁₀のORを無加熱かつ急速に駆動させることが可能であることを見出した。
- (2) 反応を常温で駆動出来るのは、還元処理によって担体中に生成したCeO_{2-x}が反応ガス中のO₂によって酸化され、この際の発熱によって触媒層が急速に加熱された結果、*n*-C₄H₁₀の燃焼反応とそれに続く改質反応が駆動されるためである。
- (3) Rh/CeO₂は反応駆動の繰り返しや、長時間の連続運転にも耐え得る、優れた耐久性を持つ。また炭素析出耐性にも優れており、非常に有望な触媒であると言える。

参考文献

- [1] 例えば, 阿部俊明, ペテロテック, 26, 692-695 (2003)
- [2] Takenori Ohi, Takeshi Miyata, Dalin Li, Tetsuya Shishido, Tomonori Kawabata, Tsuneji Sano and Katsuomi Takehira, Appl. Catal. A, 308, 194 (2006)
- [3] S. Ahmed, M. Krumpelt, Int. J. Hydrogen Energy, 26, 291 (2001)
- [4] Heon Jung, Wang Lai Yoon, Hotae Lee, Jong Soo Park, Jang Sik Shin, Howon Lab, Jong Dae Lee, J. Power Sources 124, 76 (2003)
- [5] C. A. Leclerc, J. M. Redenius and L. D. Schmidt, Catal. Letters 79, 39 (2002)

[6] T. Sata, M. Yoshimura, J. Cerem. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi) 76, 116 (1968).

定義式等

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

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

$$\text{H}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{H}_{2(\text{out})} \times \theta}{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})} \times 5} \times 100$$

$$\text{CO yield (\%)} = \frac{\text{CO}_{(\text{out})} \times \theta}{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})} \times 4} \times 100$$

$$\text{CO}_2 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{CO}_{2(\text{out})} \times \theta}{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})} \times 4} \times 100$$

$$\text{CH}_4 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{CH}_{4(\text{out})} \times \theta}{n\text{-C}_4\text{H}_{10(\text{in})} \times 4} \times 100$$

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