

# 高安定性を有するゼオライト内包 Ni 微粒子触媒による酢酸の水蒸気改質反応

(東京科学大\*・京都大\*\*) ○高野真那\*・横澤つき\*・名倉諒\*・黄麗玲\*・藤根大裕\*\*・木村健太郎\*・多湖輝興\*

## 1. 緒言

再生可能資源であるバイオマス熱分解オイル(バイオオイル)は約 30 wt%水を含む水溶性画分を含み、この有効利用法として水蒸気改質による合成ガス製造法が注目されている。一方で本反応では水溶性画分中の有機化合物の分解による炭素析出によって触媒劣化が生じる<sup>1)</sup>。また一般に Ni 系触媒が使用されるが、高温水蒸気雰囲気下で反応が進行することから、Ni 種のシンタリングや触媒担体の水熱劣化も課題である。これらに対し、当研究室では、Silicalite-1(MFI ゼオライト、S-1 と略記)の一次粒子間に高い水蒸気改質能を有する Ni 微粒子を固定化させた、ゼオライト内包 Ni 微粒子触媒 (Ni@S-1)を開発している<sup>2)</sup>。先行研究ではバイオオイルの水溶性画分中におけるアルコール類のモデル化合物であるエタノールの水蒸気改質反応に対して、優れた水蒸気改質能を示すことを実証した<sup>3)</sup>。本研究では水溶性画分中にアルコール類よりも多量に含まれ、また脱炭酸など炭素析出要因となる副反応が多く生じる有機酸類の反応に着目し、中でも主成分である酢酸をモデル化合物として用いた酢酸の水蒸気改質反応(ASR: Acetic acid steam reforming)による高効率合成ガス製造を目的とした。本発表では長時間の ASR 反応試験により内包構造が水蒸気改質能および水熱安定性に与える影響に関して評価、検討を行った、

## 2. 実験

Ni 微粒子をゼオライト粒子内に固定化させた触媒 (Ni@S-1)は、Ni 種のフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100 °C、72 h の水熱処理を施すことで Ni@S-1を得た。また、比較触媒として、含浸法により Ni 微粒子をゼオライト粒子外表面に担持した Ni/S-1を得た。触媒の性状分析は、XRF 測定(金属担持量)、N<sub>2</sub> 吸脱着測定(細孔容積、表面積)、XRD 測定(結晶性)、H<sub>2</sub>-TPR 測定(Ni 種還元温度)、TEM 観察(金属粒子径)、TG-DTA(反応後炭素析出量測定)により実施した。

Ni@S-1および Ni/S-1を触媒に用い、窒素流通下、常圧固定床流通式反応器にて ASR 反応試験を実施した。反応器内で触媒の酸化処理・還元処理を行った後、酢酸水溶液 (S/C = 5) をシリンジポンプにて反応器に供給した。反応温度は700 °Cであり、生成物はオンライン GC-TCD、FID にて分析、定量した。

## 3. 結果および考察

両触媒において、XRF 測定より調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、触媒の X 線回折パターンは MFI ゼオライトと一致し、窒素吸着等温線からゼオライトに由来する十分なミクロ孔の発達を確認した。850 °C還元後触媒の TEM 観察結果 (Fig. 1) より、Ni 微粒子の固定化場所は、Ni/S-1では S-1粒子外表面、Ni@S-1では S-1粒子内部であり、平

均金属粒子径は、それぞれ7.0 nm、と4.4 nm であった。

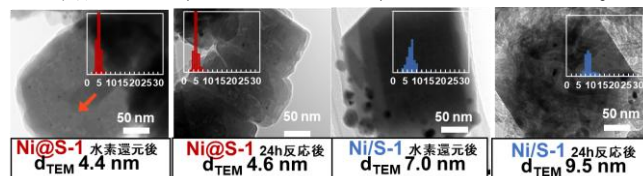


Fig. 1 反応試験前後の触媒 (左) Ni/S-1、(右) Ni@S-1 の TEM 写真

H<sub>2</sub>-TPR 測定の結果、Ni@S-1の Ni 種還元温度は約800 °Cであったこと<sup>2,3)</sup>から、触媒調製時に投入した Ni 種は、水熱合成時にフィロシリケートとしてゼオライト粒子内に固定化され、還元処理によって微粒子化したと考えられる。

触媒活性評価として Ni/S-1と Ni@S-1を用いて実施した ASR 反応試験結果を Fig. 2に示す。Ni/S-1は反応時間 20 h 以降徐々に酢酸転化率の低下が見られたのに対し、Ni@S-1は24 h 後も熱力学平衡値を示し、高い水蒸気改質能を示した。

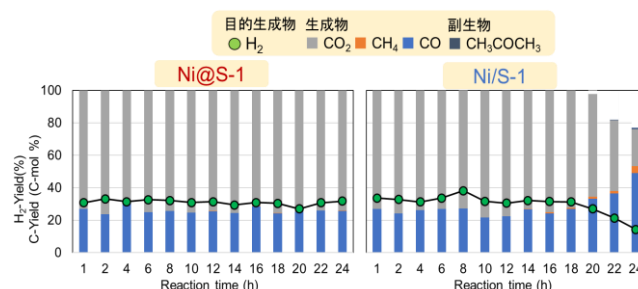


Fig. 2 Ni/S-1、Ni@S-1を用いた ASR 反応における炭素収率と水素収率(反応時間=4 h)

次に、反応前後 (24時間反応後) の触媒の結晶性と Ni 粒子径測定から、高温水蒸気雰囲気下における触媒の安定性を評価した。ゼオライト結晶性を XRD 測定、および N<sub>2</sub>吸脱着測定から評価したところ、両触媒ともにゼオライト結晶構造の維持が確認できた。また反応後の触媒の TEM 観察(Fig. 1)より、Ni/S-1では、Ni 微粒子のシンタリングが進行した一方で、Ni@S-1では、24 h 反応後も4 nm 台の微粒子状態を維持した。反応後の炭素析出量は、Ni@S-1では13.2 wt%、Ni/S-1では20.3 wt%であった。Ni@S-1では、内包 Ni 微粒子のシンタリングが抑制された結果、高い水蒸気改質反応活性が維持され、炭素析出量が抑制されたと考えられる。

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム (JST、SICORP) の支援により実施した。

## 参考文献

- 1) A. Kumar et al., *International Journal of Hydrogen energy*, 44(2019), 12983-13010
- 2) H. Fujitsuka, et al., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 53(2021) 101707
- 3) S. Arayawate et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 95(2012), 263-271