

高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す 水素製造触媒の反応機構解明

平 健治

日本製鉄株式会社 技術開発本部 先端技術研究所

地球温暖化の抑制のため、温室効果ガスである CO_2 の削減が喫緊の課題となっている。 CO_2 排出量を削減する方法の一つとして、化石燃料の代わりに再生可能資源などから H_2 を製造し、利用する手法が注目されている。例えば、 CH_4 と CO_2 を反応させて水素と一酸化炭素に変換する反応（改質反応 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ）では CO_2 を消費して H_2 を製造することができる。これら改質反応では一般的に遷移金属（Ni, Rh）触媒が用いられているが、こうした触媒は数 ppm 程度の硫化水素の存在下で触媒活性を失うため、バイオガスのような高濃度の硫化水素（>1000 ppm）が共存するメタンガスには使用できない。当社で開発した CeO_2 触媒は、こうした高濃度の硫化水素の存在下でも高い改質反応の活性を示すことを見出しており、有望な触媒として期待されている。この触媒の機能について詳細を明らかにするために、九州大学（シンクロトロン光利用研究センター、総合理工学研究院）保有の H_2S 流通下での測定が可能なビームラインを用いて、X線吸収微細構造解析を実施し、触媒表面上の硫黄種の動的挙動や CeO_2 の酸化還元特性を追跡し、硫化水素共存による改質反応活性の向上効果について明らかにした。 CO_2 流通条件において、 CeO_2 上の硫黄が酸化される様子が確認され（図 1）、他の試験結果も踏まえて、硫黄の存在によって CeO_2 上での酸素の授受が促進されていると結論した（図 2）。この触媒は下水汚泥や生ごみ、産業廃棄物など、硫化水素を含むメタンガスの改質反応に直接利用することができるため、 CO_2 を削減しつつ非化石燃料資源を有効に利用する産業プロセスの開発に寄与するものと期待される。

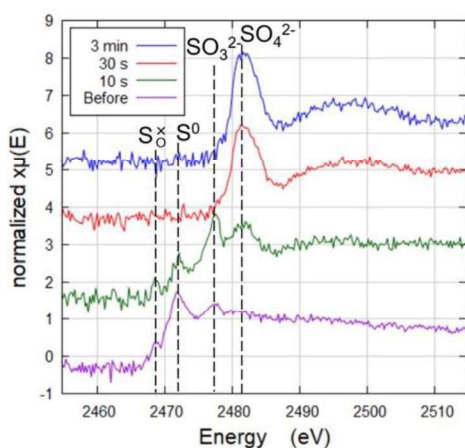


図 1 CO_2 流通条件での S-K XANES スペクトル

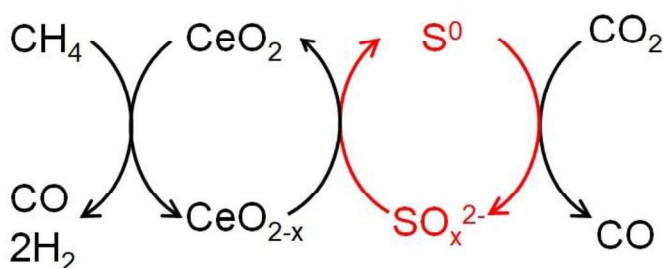


図 2 硫黄による、 CeO_2 上での改質反応の促進メカニズム

高濃度の硫化水素存在下で高い性能を示す 水素製造触媒の反応機構解明

2020年 10月 21日

平 健治

日本製鉄株式会社

発表内容

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件下でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

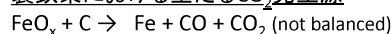
触媒活性に対するH₂Sの効果

- 速度解析, 赤外分光測定(DRIFT), S K-edge XANES

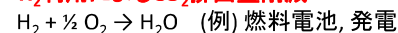
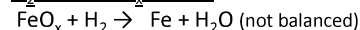
まとめ

H₂利用によるCO₂排出量削減

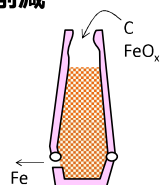
- ・ 製鉄業からのCO₂排出量
世界排出量の5%

製鉄業における主たるCO₂発生源

- ・ H₂利用によるCO₂排出量削減

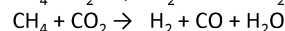
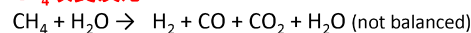
H₂によるFeO_xの還元

CO₂を追加で発生させることなくH₂を製造する必要



H₂の製造方法

- ・ CH₄改質反応



- ・ CO₂排出量への寄与が小さいCH₄発生源

1) バイオガス

嫌気発酵によるCH₄発生
ex) 下水処理場、埋立地

2) コークス炉ガス (COG) (特に小規模製鉄所)

石炭 → コークス + COG
発生ガス温度 > 800 °C

課題

H₂S > 1000ppm

課題

多量のタール (>2vol%)
H₂S ~ 2000ppm

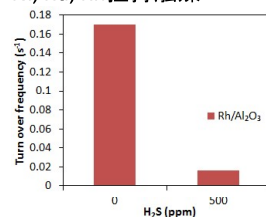


H₂S耐性を持ち、炭素析出が起きにくい触媒が必要

H₂S存在条件下でのCH₄改質反応

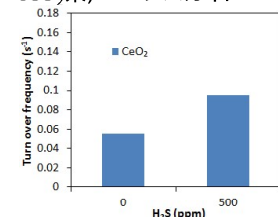
(a) 貴金属触媒

Ni, Ru, Rh担持触媒



➡ 高濃度のH₂Sで活性低下

(b) 酸化物触媒

CeO_x系, ペロブスカイト

➡ H₂Sにより活性向上
H₂S > 1000ppmで高活性を維持した報告はない

Journal of Catalysis 276 (2010) 6–15より一部改変

発表内容

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件下でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

触媒活性に対するH₂Sの効果

- 速度解析, 赤外分光測定(DRIFT), S K-edge XANES

まとめ

CH₄改質反応試験

7/20

触媒

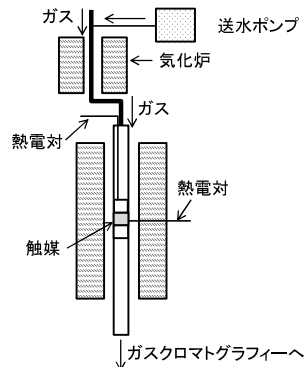
CeO₂ (参照触媒CEO-2, >99.999%)
800 °Cにて5 h焼成処理

反応条件

- 温度 : 800 °C
- 空間速度 : 6.0x10⁴ cm³/h·g_{cat}
- ガス組成

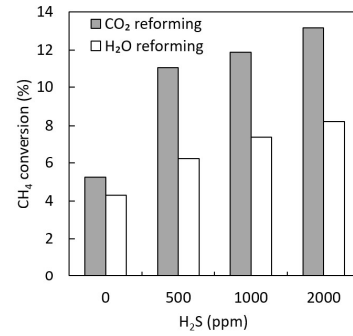
CH ₄	25%
H ₂ O 又は CO ₂	25%
H ₂ S	0 - 2000ppm
Ar	残部

流通式反応装置概略図



CH₄改質反応試験結果

8/20



高純度のCeO₂は高濃度H₂S存在下でも高い触媒活性

NIPPON STEEL

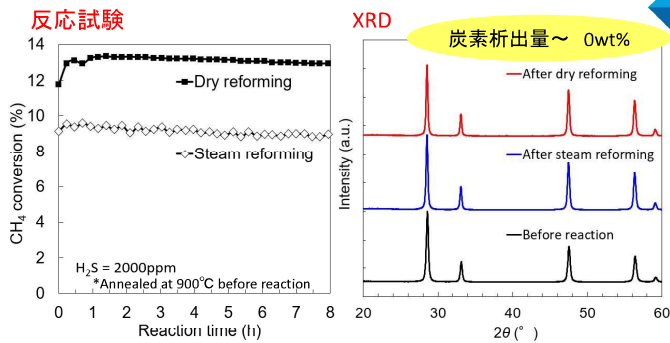
開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

NIPPON STEEL

開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

反応試験とXRD測定結果

9/20



高純度のCeO₂は高濃度H₂S存在下でも高い安定性

NIPPON STEEL

開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

CeO₂/MgO触媒

10/20

触媒調製

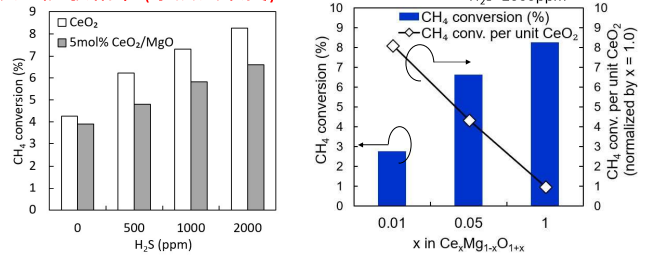
・含浸法

MgO担体 : Mg(OH)₂の熱分解

CeO₂前駆体 : Ce(NO₃)₃·xH₂O

CeO₂担持量 : 1, 5mol%

反応試験結果 (水蒸気改質)

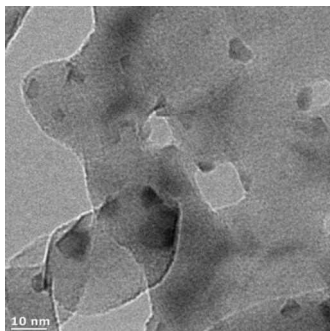


NIPPON STEEL

開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

TEM : 1mol% CeO₂/MgO

11/20



CeO₂/MgO上ではCeO₂の微粒子が安定化

NIPPON STEEL

開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

発表内容

背景

- H₂利用によるCO₂排出量削減
- H₂S存在条件でのCH₄改質反応

反応試験と触媒評価

- CeO₂, CeO₂/MgO触媒

触媒活性に対するH₂Sの効果

- 速度解析, 赤外分光測定(DRIFT), **S K-edge XANES**

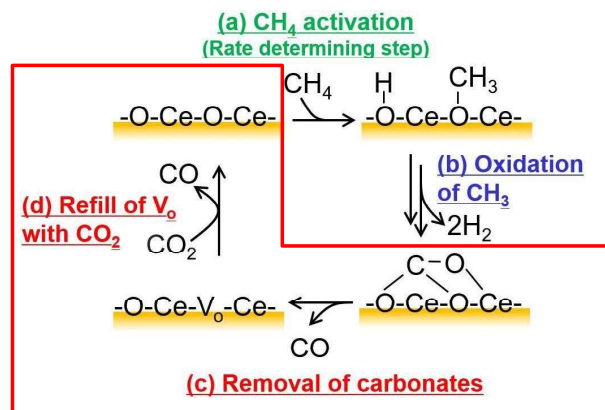
まとめ

NIPPON STEEL

開示審査済み (日本特許 平成30年 10月 21日 : 第14 回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応機構概略図

13/20



NIPPON STEEL

開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

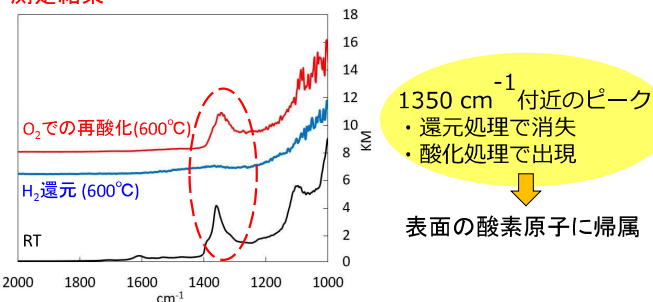
赤外分光測定: 還元前後の CeO_2 表面の分析

14/20

測定条件

試料: CeO_2 触媒 測定温度: 室温-600 °C
ガス組成: (1) 5% H_2/Ar , (2) 2% O_2/Ar

測定結果



NIPPON STEEL

開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

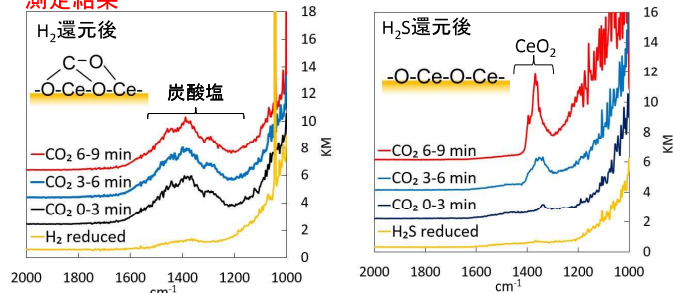
赤外分光測定: H_2S 共存による CeO_2 の挙動変化

15/20

測定条件

試料: CeO_2 測定温度: 600 °C
ガス組成: (1) 5% H_2/Ar 又は 2000ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$, (2) 25% CO_2/Ar

測定結果



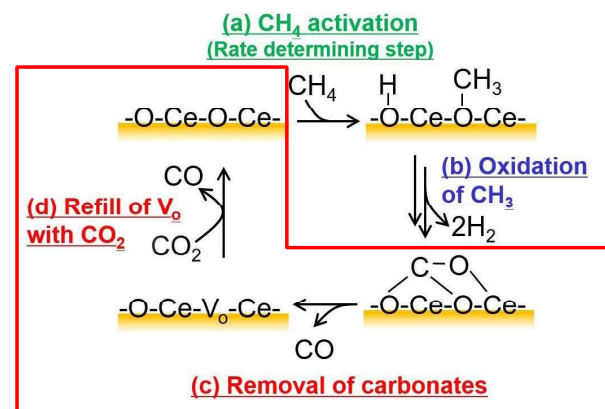
硫黄が表面の炭酸塩を不安定化、 CeO_2 の再酸化を促進

NIPPON STEEL

開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応機構概略図

16/20



NIPPON STEEL

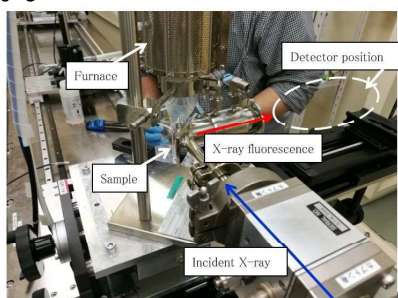
開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

In situ S K-edge XANES: Sの存在状態

17/20

部分蛍光収量法によるXAFS測定 (BL06/SAGA-LS, 九州大学)

試料: CeO_2
ガス組成: 2000ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$, 25% CO_2/He
測定温度: 600 °C

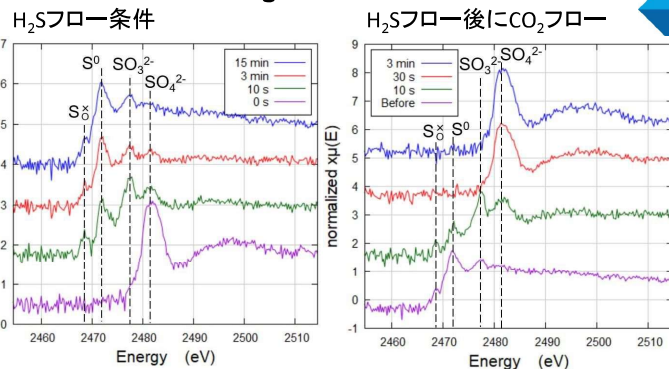


NIPPON STEEL

開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

In situ S K-edge XANES: Sの存在状態

18/20



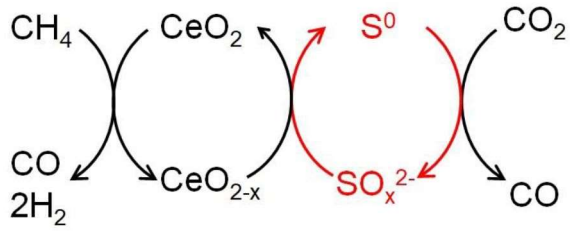
硫黄の酸化状態が雰囲気にあわせて迅速に変化

NIPPON STEEL

開示書番号: (日本製鉄 平成30年 10月 21日) 第14回 九州シンクロトロン光研究センター研究発表会
© 2020 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved.

ドライ改質反応中の硫黄の働き

19/20



まとめ

20/20

- CeO_2 触媒と CeO_2/MgO
- 2000ppmの H_2S 共存下でも高い触媒活性と安定性
- H_2S 共存条件で、炭素析出が生じにくい
- H_2S による触媒活性向上
- 速度解析：律速段階の種類に変化なし
- Ce L3-edge XANES：酸素の移動が促進
- DRIFT：炭酸塩の不安定化と CeO_2 の再酸化促進
- S K-edge XANES：Sが酸化状態変化、酸素移動促進

論文: K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga et al. *Journal of Catalysis* 389 (2020) 611–622
プレスリリース: 九州大学 (2020年8月24日)