

## エタノール改質型水素製造触媒の製造に関する研究（第 3 報）

材料環境部

帆秋圭司 久間俊平 円城寺隆志

矢野昌之 福元 豊

本研究では、次世代のクリーンエネルギーとして期待されている水素を再生可能資源の一つであるバイオエタノールから生成する改質触媒の開発に関し、開発した改質触媒のハンドリング特性の向上について検討した。性質の異なる 2 種類の陶土（鋳込成型用陶土、低火度酸処理陶土）を触媒担体として用いて、反応活性金属の量や焼成温度の異なるそれぞれ 4 種類の球状触媒を作製し、ハンドリング特性としての強度評価を行った。その結果、エタノール改質反応活性とハンドリング特性は、担体に使用する陶土の種類や焼成温度に大きく影響されることが明らかとなった。

### 1. はじめに

水素は、利用段階で二酸化炭素を排出しない低炭素型のエネルギー媒体であり、今後、民生・産業部門の分散型電源システムや輸送用途の有力なエネルギー源の一つとして一層の活用が期待されている。

また、水素エネルギーは、化石燃料だけでなく再生可能エネルギーからも製造可能であるため、持続可能なエネルギー社会構築への大きな期待も寄せられている。我が国では、水素エネルギー社会の実現に向けて分散型エネルギーシステムの構築等に取り組んでおり、平成 24 年度エネルギー白書 2013 の中では、長期的には水素がエネルギー源の一翼を担うことを目指すとされている<sup>1)</sup>。

当センターでは、文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究事業により、平成 19 年度から平成 23 年度にかけて、再生可能資源の一つであり、他のアルコール類と比較して低毒性で運搬、貯蔵や使用時の安全性が高いエタノールから水蒸気改質法により水素を生成する触媒の開発とそのメカニズムの解明を行ってきた<sup>2)</sup>。

そして、これらの研究成果に基づき、平成 24 年度から実用化を目指した触媒の製造に関する研究に取り組んでいる。昨年度の研究では、鋳込成型用陶土を触媒担体として用いた Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒が、既開発の Ni/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に比べ 5 倍程度の水素収率を持つことを明らかにした<sup>2)</sup>。

本年度は、触媒を改質装置等で実際に使用する際に問題視されるハンドリング特性の向上について検討した。これまでに作製した Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒に加え、鋳込成型用陶土より低い温度で焼成が可能であるが、可塑性が劣るなどの欠点により陶磁器原料としての利用が進んでいない低火度酸処理陶土<sup>3)</sup>を触媒担体として用い

た Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒を新たに作製し、エタノール改質反応活性とハンドリング特性の評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒の合成

水ガラス水溶液（水ガラス/H<sub>2</sub>O = 30 g / 60 cm<sup>3</sup>）に、ポリアクリル酸水溶液（ポリアクリル酸/H<sub>2</sub>O = 4 g / 60 cm<sup>3</sup>）を混合した水溶液に塩化ニッケル水溶液（NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>O = 1 g / 40 cm<sup>3</sup>）を攪拌しながら加え、緑色ゲルを合成した。その後、ゲルを乾燥、水洗後、923 K で 2 時間焼成した。焼成後、得られた灰色の固形物を乳鉢にて微粉碎し、Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒とした。

#### 2.2 Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK ならびに Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の作製

触媒のエタノール改質反応活性とハンドリング特性の評価を行うにあたり性質の異なる 2 つの陶土である鋳込成型用陶土と低火度酸処理陶土を触媒担体として用い、以下の手順でそれぞれ 4 種類の球状触媒を作製した。

まず、2.1 で合成した Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒と鋳込成型用陶土および低火度酸処理陶土を所定量秤取り（表 1）、乳鉢中で十分に混練した。その後、直径 5mm 程度の球状に成形した。作製した成形体は、マッフル炉を用いて 923K もしくは 1073K で 2 時間焼成し、秤取り量によりそれぞれ、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒 923-1, 923-2, 1073-1, 1073-2, Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒 923-3, 923-4, 1073-3, 1073-4 とした。

#### 2.3 触媒の組成分析

各触媒に含まれる活性成分 Ni の有無および、その含有量を確認するため、蛍光 X 線分析装置（島津製作所製 EDX-900HS）を用い、FP（ファンダメンタルパラメーター）法により、定性定量分析を行った。

## 2.4 触媒反応活性試験

燃料電池触媒評価用ガス分析システム (Round Science 製) を用いて、エタノール改質反応活性を評価した。試験温度は 923K とし、各触媒 1.0 g が充填された反応管 (石英ガラス製、内径 15.5 mm) に原料ガスを流通させて、反応器の出口のガス濃度を測定した。原料ガスはエタノール:水:窒素の混合比が 1:10:11 のモル比となるように調製し、供給速度は  $W/F = 1.0 \text{ g-cat}\cdot\text{h mol}^{-1}$  となるように調整した。H<sub>2</sub> の検出器には熱伝導検出器 (TCD: Thermal Conductivity Detector) を使用し、エタノールの検出器には水素炎イオン化型検出器 (FID: Flame Ionization Detector) を使用した。

## 2.5 触媒の圧縮破壊強度試験

触媒のハンドリング特性を評価するため、小型材料試験機オートグラフ (島津製作所製 AG-500N/50N IS) を用いて各触媒の圧縮破壊試験を行った。使用したロードセルの最大荷重は 500N とし、試験速度

は 1mm/min とし、試験開始後の最大荷重を破壊荷重とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 触媒の Ni 含有量

触媒に含まれる活性成分 (Ni) の有無及び、その含有量は触媒の反応特性に大きく影響する。そこで、合成した Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒ならびに Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の Ni 含有量を、蛍光 X 線分析装置を用いて測定した。その結果を表 2 に示す。

結果より、触媒中の Ni 量は、作製時に使用した表 1 の Ni/SiO<sub>2</sub> の秤取量に比例して増加していることが確認される。焼成後においても、触媒担体として使用した陶土に活性成分の Ni が含有されていることが分かる。

### 3.2 触媒反応活性試験

エタノールの水蒸気改質反応は式(1)、(2)で表される<sup>4)</sup>。

表 1 Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK および Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の秤取り量

触媒名		Ni/SiO <sub>2</sub> 量	陶土量	焼成温度	単位陶土 1g 当たりの Ni 量
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK (鑄込成型用陶土)	923-1	0.3g	3g	923K	0.1g
	923-2	0.6g	3g	923K	0.2g
	1073-1	0.3g	3g	1073K	0.1g
	1073-2	0.6g	3g	1073K	0.2g
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK-L (低火度酸処理陶土)	923-3	0.3g	3g	923K	0.1g
	923-4	0.6g	3g	923K	0.2g
	1073-3	0.3g	3g	1073K	0.1g
	1073-4	0.6g	3g	1073K	0.2g

表 2 Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK および Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の蛍光 X 線分析結果 (wt%)

触媒名		Si	Al	K	Ni	Fe
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK (鑄込成型用陶土)	923-1	67.7	19.3	7.8	3.6	1.3
	923-2	67.4	18.2	6.8	6.2	1.1
	1073-1	68.1	19.4	8.0	3.1	1.3
	1073-2	68.2	17.9	7.0	5.6	1.1
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK-L (低火度酸処理陶土)	923-3	69.4	18.0	8.4	3.1	1.0
	923-4	67.0	18.1	7.9	6.0	0.9
	1073-3	69.7	17.6	8.5	3.1	1.0
	1073-4	66.8	18.2	7.8	5.9	0.7

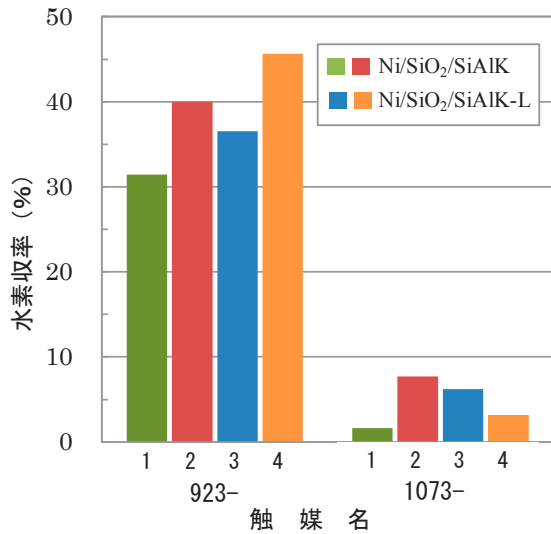
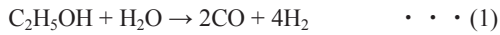


図 1 作製した触媒と水素収率の関係



各 Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒の反応活性を評価するため、2.4 項で示した触媒反応活性試験を行った。評価は反応温度 873K における水素収率で行い、式(3)により算出した。

$$A[\%] = B[\%] / C[\%] \times 100 \quad \dots (3)$$

ここで、A は水素収率、B は水素生成濃度実測値、C は反応式の物質収支から計算された最大水素生成理論値 (23.1%) を表す。

触媒反応活性試験の結果を図 1 に示す。結果より、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒ならびに Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の水素収率は、成形前の Ni/SiO<sub>2</sub> 秤取量に応じて上昇することが分かったが、焼成温度が 1073K と高い 1073-1,-2,-3,-4 触媒では著しく低い値となった。これは、触媒作製の際に、担体として使用した陶土が高温で焼結されたことで密な構造となり、触媒反応活性が低下したものと推測される。また、923-1,-2,-3,-4 において、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒 (923-2,-4) の水素収率が Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK 触媒 (923-1,-3) に比べて高い値となった。これは、触媒の担体として使用した焼込成型用陶土と低火度酸処理陶土の組成差<sup>3)</sup>や含まれる微量元素が触媒構造や反応過程に影響を与えていることが推測される。

### 3.3 触媒の圧縮破壊強度試験

図 2 に圧縮試験開始前後の触媒写真を、表 3 に圧縮破壊強度試験結果を示す。表 3 より、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK

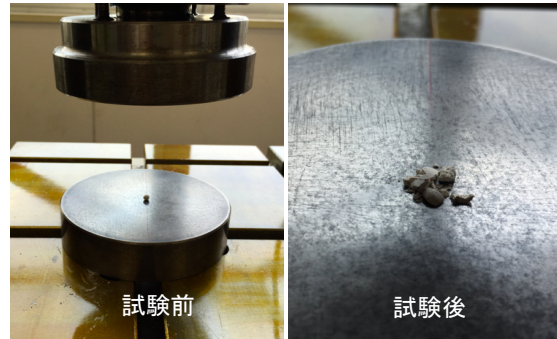


図 2 圧縮破壊強度試験前後の触媒

表 3 圧縮破壊強度試験結果

触媒名		最大荷重 (N)	
		反応活性試験前	反応活性試験後
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK (焼込成型用陶土)	923-1	13.1	14.0
	923-2	11.7	13.3
	1073-1	16.0	18.8
	1073-2	14.9	18.9
Ni/SiO <sub>2</sub> /SiAlK-L (低火度酸処理陶土)	923-3	12.3	17.8
	923-4	13.4	15.2
	1073-3	19.8	25.3
	1073-4	17.4	18.9

触媒に比べ Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の圧縮破壊強度が高くなる傾向が見られた。これは、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L 触媒の担体として使用した低火度酸処理陶土がより低い温度で焼結が進む性質に起因するものと思われる。

また、いずれの触媒も反応活性試験前に比べ試験後の強度が高くなった。一般的に、触媒は化学反応時における副生物の発生や DSS (Daily-Start up and Shutdown: 毎日起動一停止) による熱履歴等の影響で強度が低下すると考えられている<sup>5)</sup>が、今回の結果は反応活性試験後に逆に高くなっていった。図 2 より、反応活性試験前後の触媒表面が白色から灰色に変色していることから、触媒表面に炭素系生成物が副生成物として生成されたものと推測される。<sup>2)</sup> この副生成物の発生は、強度低下の要因になることが考えられるが、本試験では、圧縮試験後の破壊強度が上昇する結果となった。これは、反応活性試験時に担体の焼結が進んだためと考えられるが詳細は不明であり、今後の検討課題である。

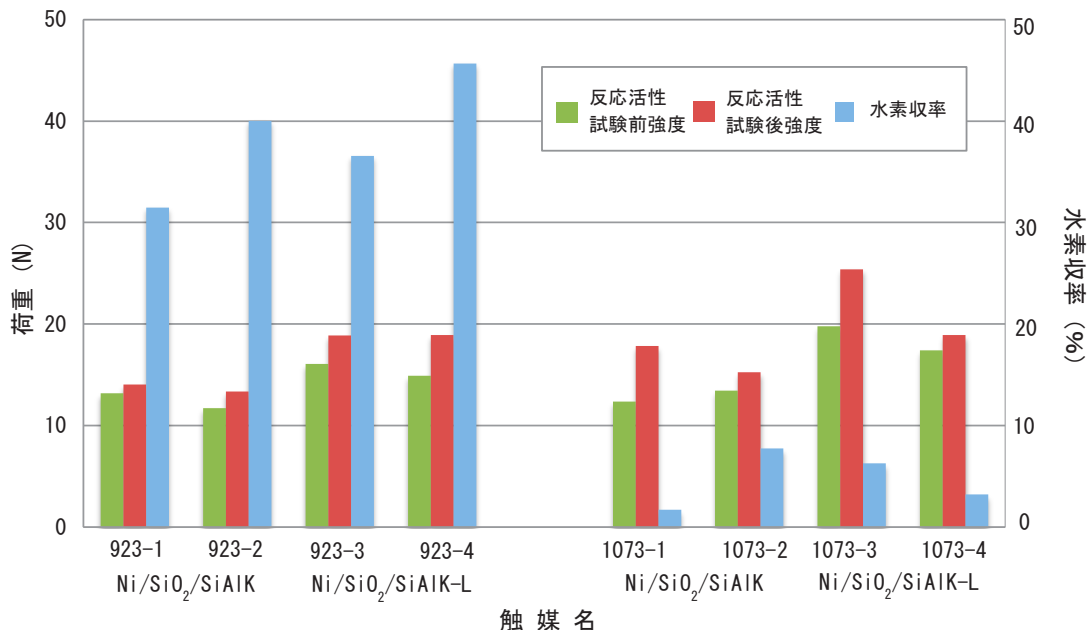


図3 作製した触媒と圧縮破壊強度ならびに水素収率の関係

図3に、圧縮破壊強度試験結果と水素収率の関係を示す。923Kにおいて、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L触媒は、Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK触媒と比較し、圧縮強度ならびに水素収率とも高い結果となった。

Ni/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L触媒の担体に使用した低火度酸処理陶土は、低温での焼結性を活かしたハンドリング特性の向上を期待したものであったが、ハンドリング特性の向上と併せて、水素収率も向上し、より実用化に近い触媒を作製することが可能となった。

#### 4. おわりに

本研究では、性質の異なる2種類の陶土（鋳込成型用陶土、低火度酸処理陶土）を触媒担体として用いて、反応活性金属の量や焼成温度の異なるそれぞれ4種類の球状触媒を作製し、ハンドリング特性として強度評価を行った。

その結果、低火度酸処理陶土を担体に使用したNi/SiO<sub>2</sub>/SiAlK-L触媒は、既に関与されたNi/SiO<sub>2</sub>/SiAlK触媒と比較し、水素収率と圧縮強度の向上が認められた。

最後に、触媒担体の選定や成形にあたり、ご指導ご助言いただいた佐賀県工業技術センターの釘島裕洋氏に深く感謝いたします。

本研究で使用した蛍光X線分析装置は、電源立地地域対策交付金で導入した。燃料電池触媒評価用ガス分析システムは、放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金補助を受けて導入した。また、小型材料試験機オートグラフは、公益財団法人JKAの補助を受けて導入した。

#### 参考文献

- 1) 経済産業省エネルギー白書2013,第3部,第6章,第2節.
- 2) (a)佐賀県工業技術センター研究報告書,16,67-71,2007. (b)佐賀県工業技術センター研究報告書,17,59-62,2009. (c)佐賀県工業技術センター研究報告書,19, 53-57,2010. (d)佐賀県工業技術センター研究報告書,20,61-66,2011.
- 3) 佐賀県工業技術センター 平成 25 年度 研究報告書,28-32,2013.
- 4) (a) Science, 303, 993-997, 2004. (b) International Journal of Hydrogen Energy, 33, 2044-2052 (2008). (c) Applied Catalysis A: General, 363, 52-63 (2009).
- 5) 広島県西部工業技術センター研究報告, 49,2006.