

# エタノール改質型水素製造触媒のメカニズム解明とその開発

## — ニッケル担持触媒の触媒能評価 —

材料環境部

久間 俊平

円城寺 隆志

久和原 暁

田栗 有樹

帆秋 圭司

福元 豊

再生可能資源であるバイオエタノールから水素を効率よく得るためには、触媒技術の確立が不可欠である。本研究は、エタノール水蒸気改質法に用いる水素製造触媒について研究を行い、その触媒活性性能を評価し、触媒微細構造解析を行うことを目的としている。本年度は、主な金属種としてニッケルを担持した触媒の反応評価を実施した。セリアにニッケルを担持した触媒で高い触媒反応活性が示されたが、反応後の触媒表面でウイスキー状の物質が観測された。この析出物質は何らかの炭素物質 (CNT 等) の可能性が示唆された。

### 1. はじめに

近年、再生可能資源からの化成品やエネルギーの製造は、化石燃料の枯渇の懸念および環境問題の解決手段として期待されている。再生可能資源の一つであるバイオエタノールは食用以外にも燃料として使用されており、メタノール等の他のアルコール類と比較して低毒性で運搬や使用時の安全性が高い特性を持つ。一方、化成品の原料としての水素はアンモニア製造の他、還元剤としての利用や燃料電池等の燃料として期待もある。しかし、現在供給されている水素はそのほとんどが化石燃料の分解によって製造されており、再生可能資源であるバイオエタノールの分解によって水素を製造することは環境問題の観点から極めて重要である。

一般的な炭化水素化合物から水素を製造する手法としては、水蒸気改質法、部分酸化反応法、または二つを組み合わせたオートサーマル改質法がある<sup>1)</sup>が、本研究ではエタノールの水素製造法として広く研究されている水蒸気改質法を利用することとした。

エタノール改質触媒の研究は、触媒表面のエタノール活性化機構等の基礎研究から改質能向上を目指した応用研究まで幅広く行われており、それらの研究では、主にニッケル、コバルト、貴金属(ロジウム、パラジウム、ルテニウム、白金、イリジウム等)を用いた触媒に関して多く報告されている<sup>2)</sup>。

当センターでは、平成 19 年度から酸化物触媒を対象に本研究に取り組んでいるが、触媒反応活性は十分とはいえなかった<sup>3)</sup>。そこで本年度は、金属酸化物へ触媒反応活性の優れるニッケルを担持した触媒について触媒反応活性評価及び触媒構造解析を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 触媒調製

触媒担体として  $Al_2O_3$  (日本アエロジル製, BET=99.1 $m^2/g$ ), ZnO (Wako 製, BET=27.8 $m^2/g$ ),  $CeO_2$  (触媒学会参照触媒 JRC-CE0-3, BET=86.5 $m^2/g$ ), MgO (Wako 製, BET=27.5 $m^2/g$ ) を用いた。これらの担体と硝酸ニッケル六水和物を用い、蒸発乾固法によりニッケルが 5wt% となるように調製した。試料は、大気中 673K で 2 時間焼成した。触媒反応活性評価試験結果に対する試料形状の影響を除くため、それぞれの触媒はハンドプレスにより 20MPa で圧縮成形後、0.5~1mm に粉碎して、種類によらず同一試験試料とした。その後、873K で 2 時間水素還元を実施し触媒を調製した。

#### 2.2 触媒反応活性試験

固定床常圧流通管型反応器 (Round Science 製, 平成 19 年度放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金物件) を用いて、調製した触媒によるエタノール改質反応活性を測定した。触媒 1.0g が充填された石英製管型反応管 (内径 15.5mm) に反応合成ガスを流通させて、反応器の出口のガス濃度を測定した。反応合成ガスはエタノール:水:窒素の混合比が 1:10:11 のモル比となるように調整し、供給速度は  $W/F=1.0 \text{ g-cat h mol}^{-1}$  となるように調整した。 $H_2$  の検出器には TCD を、エタノールの検出器には FID を使用した。

#### 2.3 X線回折分析 (XRD)

触媒の結晶構造を明らかにするため、粉末 X 線回折装置 (BULKER 製, D8 ADVANCE, 平成 20 年度放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金物件) を用い測定した。

## 2.4 X線光電子分光分析 (XPS)

触媒の最表面 (<10nm) の化学結合状態を明らかにするため、X線光電子分光分析装置 (アルバック・ファイ製, PHI Quantera SXM) を用い測定した。

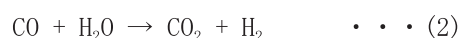
## 2.5 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察分析

触媒の表面形態を観察するため、走査電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-7500F) を用い測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 Ni 担持触媒反応活性試験

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



本研究での目的生成物質である水素の収率及び原料のエタノールの転化率は、触媒の反応活性を比較する上で重要な指針となる。本実験では水素収率及びエタノール転化率は式 (3), (4) に従い算出した。ここで理論最大 H<sub>2</sub> 濃度は 23.1% である。

水素収率 (%)

$$= (\text{実測 H}_2 \text{ 濃度}) / (\text{理論最大 H}_2 \text{ 濃度}) \times 100 \quad \dots (3)$$

エタノール転化率 (%)

$$= (\text{エタノール初濃度} - \text{実測エタノール濃度}) / (\text{エタノール初濃度}) \times 100 \quad \dots (4)$$

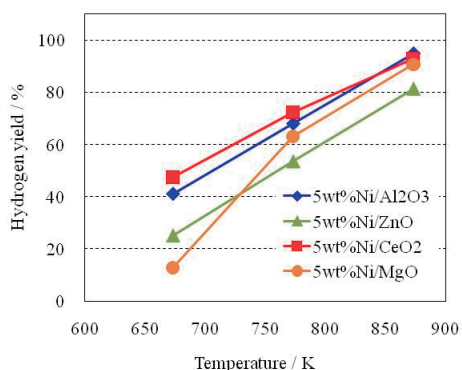


図1 水素収率の温度変化

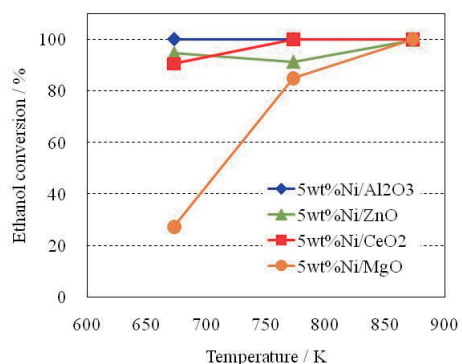


図2 エタノール転化率の温度変化

エタノールの水蒸気改質反応では、触媒金属種及び触媒担体の種類により、その触媒反応活性は異なる。本研究では担体としてよく知られる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, MgO を用い、673K, 773K, 873K の温度で触媒反応活性試験を行った。結果を図 1, 2 に示す。

図 1 より、673K 及び 773K において CeO<sub>2</sub> を担体として用いた 5wt%Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の水素収率がそれぞれ約 50%, 70% であり、最も高い値を示した。また、873K においては CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO を担体として用いた触媒が高い値を示し、90% 以上であった。図 2 よりエタノール転化率では、673K において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体として用いた触媒が最も高く 100% であった。

この結果より、CeO<sub>2</sub> に Ni を担持させた 5wt%Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒が最も反応活性が優れることが明らかとなった。この理由として、酸化セリウムが酸素放出能に優れていることが関係すると考えられる。

### 3.2 Ru・Pt・Rh 担持触媒反応活性試験

5wt%Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の活性をさらに改善するため、Ni にプラスして Ru, Pt, Rh を担持させた系についても同様の反応活性試験を行った。結果を図 3, 4 に示す。触媒はニッケルが 5wt%, Ru, Pt, Rh がそれぞれ 0.5wt% となるように共含浸法により調製した。

反応活性試験の結果、今回の評価条件においては 673K での水素収率は変わらないもののエタノール転化率はすべての触媒で改善した。水素収率は 5wt%Ni0.5wt%Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒で 673K での反応活性がわずかに向上した。

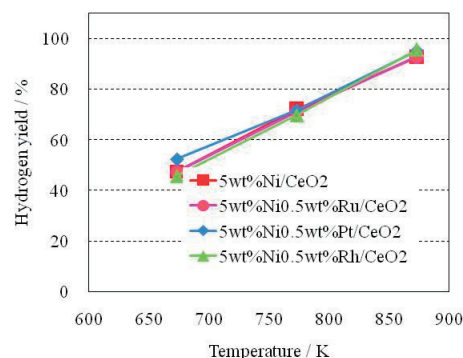


図3 水素収率の温度変化

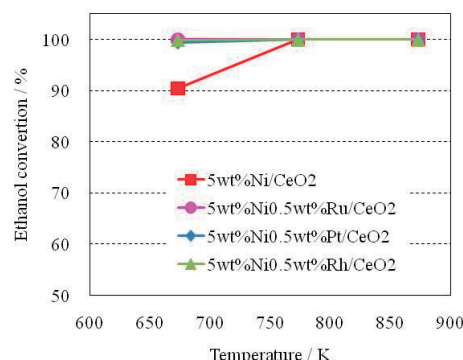


図4 エタノール転化率の温度変化

### 3.3 5wt%Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒構造解析

反応活性試験において基準となる触媒の系である 5wt%Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒に関して構造解析を行った。

#### (1) X線回折分析

本研究では、反応活性を向上させるために、触媒は調製後、酸化物の状態から金属の状態になるよう水素還元している。本研究での実験条件で十分な水素還元がなされているか確認を行うためX線回折を行った。結果を図5に示す。

分析結果より NiO が Ni へと十分に還元されていることが確認された。

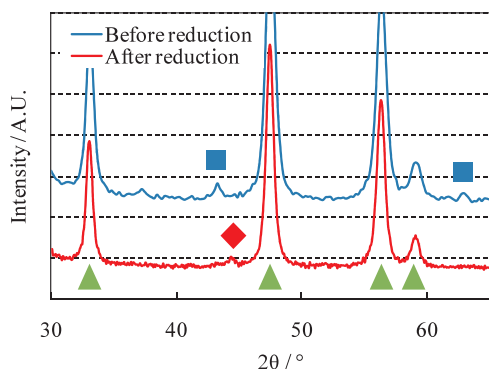


図5 還元前後でのX線構造回折変化  
 (■) NiO相 (◆) Ni相 (▲) CeO<sub>2</sub>相

#### (2) X線光電子分光分析

水素還元前後、反応活性試験後の触媒表面の XPS 測定を行った。結果を図6、7に示す。測定は 0.5 ~ 1mm サイズの触媒試料をそのまま用いた。

分析の結果、水素還元による NiO から Ni への変化が確認され、反応活性試験後の分析では、触媒表面から Ni はほとんど検出されなかった (XRF では Ni は検出された)。また、図7に示す反応活性試験後の C の波形には調製後および還元処理後の試料で見られるコンタミの C の波形とは異なるピーク位置で C

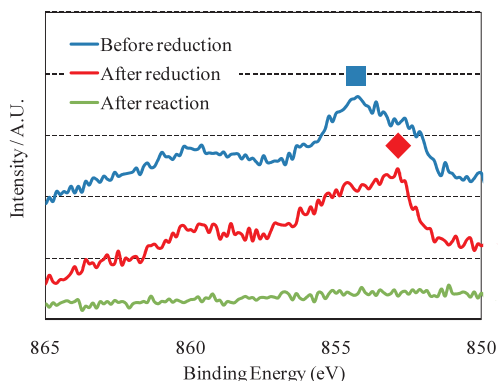


図6 還元前後、反応活性試験後の XPS スペクトル  
 (■) NiO (◆) Ni

が検出されていることから、Ni を含む触媒表面に炭素成分が析出していることが推測された。

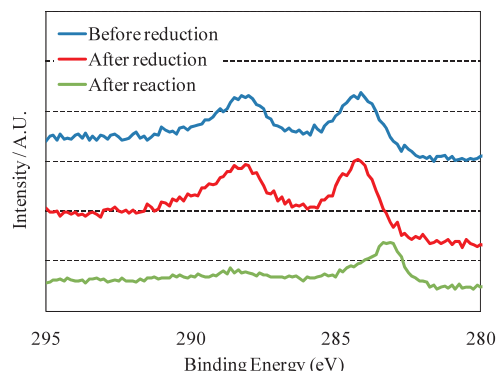


図7 還元前後、反応活性試験後の C の XPS スペクトル

#### (3) 触媒表面構造観察

触媒反応前後での表面構造変化を、SEM を用いて観察した。結果を図8、9に示す。

SEM 観察の結果、反応活性試験後の触媒表面の様相が大きく変化し、試験後の触媒表面の一部にウィスカー状の物質が確認された。

図7の XPS 結果と併せ、このウィスカー状物質はカーボンナノチューブ (CNT) 等の炭素物質である可能性が示唆される。

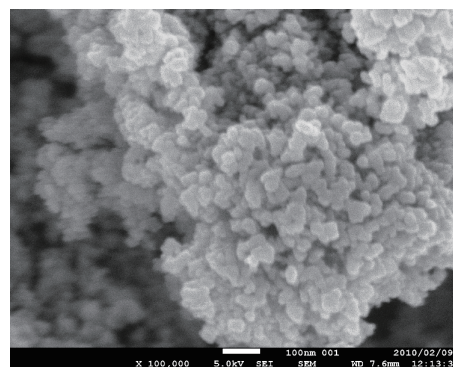


図8 H<sub>2</sub>還元後の SEM 画像

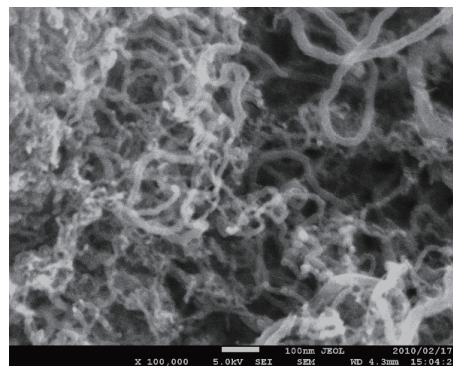


図9 反応活性試験後の SEM 画像

#### 4. おわりに

種々の金属酸化物に Ni を担持した触媒の性能評価を実施した。水素製造活性能は、673K と 773K において Ni 担持 CeO<sub>2</sub> が最も優れていた。Ni 担持にプラスして、Ru, Pt, Rh を担持させることにより 673K でのエタノール転化率が向上することが確認された。

また、反応活性試験後の触媒表面にウイスキー状の炭素成分が析出していることが確認された。この析出物質は何らかの炭素物質 (CNT 等) の可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 水素エネルギー最前線, 文部科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター編著
- 2) (a) Science, 303, 993-997, 2004. (b) Platinum Metals Review, 48(3), 105-115, 2004. (c) Journal of Catalysis, 209, 306-317, 2002. (d) Chemical Communication, 851-852, 2001. (e) International Journal of Hydrogen Energy, 23(12), 1095-1101, 1998. (f) Applied Catalysis B: Environmental, 43(4), 345-354, 2003. (g) Chemical Society Reviews, 37, 2459-2467, 2008. (h) Chemistry Letters, 34(5), 668-669, 2005 (i) Chemical Communication, 641-642, 2001. (j) Energy & Fuels, 19, 2098-2196, 2005
- 3) (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