# エタノール改質型水素製造触媒の製造に関する研究

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

水素は，その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次世代のクリーンエネルギーとして期待されている．本研究では，再生可能資源の一つであるバイオエタノールから水素を生成する改質触媒の開発を目的として，$Ni/SiO_2$ 触媒の開発とそのエタノール改質反応活性について検討した．併せて，触媒の実用化を考慮したハンドリング特性の向上についても検討を加えた．その結果，既開発の $Sn/SiO_2$ 触媒に比べ 4 倍程度の水素収率を持つ $Ni/SiO_2$ 触媒の開発に成功した．また，触媒担体として，成形性や焼結性に優れる天草陶土を使用した $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 構造を採用することでハンドリング特性が向上した触媒成形体が得られた．

## 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．

我が国では，平成 23 年度，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組んでおり，エネルギー白書の中では，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[1)]．

当センターでは，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バイオ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[2)]．

しかしながら，これらの研究で開発した触媒は，触媒活性成分にスズ（以下，Sn）やコバルト等を用いており水素生成能に乏しく，また，物性的にもハンドリング特性の低い粉末状であるという課題があった[2)]．

そこで本研究では，これらの課題を解決するため，これまで開発してきたシリカ系（以下，$SiO_2$）触媒をベースにより高い水素生成能の改善が期待されるニッケル（以下，Ni）を活性金属とし用いた $Ni/SiO_2$ 触媒の開発を検討した．併せて，ハンドリング特性の向上を目的に，天草陶土を担体に用いた $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 触媒の開発についても検討した．

## ２．実験方法

### 2.1 $Ni/SiO_2$ 触媒の合成

水ガラス水溶液（水ガラス/$H_2O$ ＝ 30 g / 60 $cm^3$）に，ポリアクリル酸（以下，PAA）水溶液（PAA/$H_2O$ ＝ 4 g / 60 $cm^3$）を混合した水溶液に，塩化ニッケル水溶液（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ / $H_2O$ = 1 g / 40 $cm^3$）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，$Ni/SiO_2$ 触媒を合成した．

### 2.2 金属の含有量

触媒に含まれる活性成分金属の有無および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，平成 21 年度電源立地地域対策交付金）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．なお，本装置は Na 以上の元素を検出対象としているため，含有量の計算は，$Ni/SiO_2$ 触媒は NiO として，$Sn/SiO_2$ 触媒は $SnO_2$ として換算した．

### 2.3 触媒反応活性試験

エタノール改質反応活性を，触媒評価装置（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）を用いて測定した．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 g-cat·h $mol^{-1}$ となるように調整した．$H_2$ の検出器には熱伝導検出器（TCD：Thermal Conductivity Detector）を，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．

なお，$Ni/SiO_2$ 触媒は，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，触媒はハンドプレスにより，20MPa で圧縮成形後，0.5～1mm に粉砕し，

実験間で全て同一試験試料形状とした.

### 2.4 触媒の組成分析

#### (1) 走査型電子顕微鏡分析（SEM-EDX）

触媒表面の形態および元素分布状態を調べるため，フィールドエミッション走査型電子顕微鏡（FE-SEM：日本電子製，JSM-7500F，平成 21 年度電源立地地域対策交付金）及び付属のエネルギー分散型X線分析装置(Oxford Instruments 製，X-Max，平成 21 年度電源立地地域対策交付金)を用いて，観察と面分析を行った.

#### (2) ラマン分光分析

触媒反応安定性への触媒表面の影響および変化について検討するため，顕微レーザーラマン分光装置(日本分光製，NRS-5100，平成24年度電源立地地域対策交付金)を用い，ラマン分光分析を行った.ラマン分光分析の光源は Ar レーザー（波長 532nm）を使用した．測定試料が微小であったため，対物レンズ 100 倍を使用し，試料に照射した.

#### (3) 結晶構造解析(XRD)

触媒の結晶構造および触媒反応試験前後の構造変化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，$\lambda$=1.5418Å)を用いて，XRD 測定を行った.

#### (4) 比表面積細孔分布測定

触媒の比表面積は触媒の反応特性に大きく影響する．そこで，触媒の比表面積を明らかにするため，比表面積細孔分布測定装置(ベックマン･コールター製，SA3100Plus 型)を用いて測定した.

### 2.5 円柱型触媒（$Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 触媒）の作製

実用化に向けて触媒の安定性とハンドリング特性を向上させるため,天草陶土を触媒の担体として用いた円柱型の $Ni/SiO_2/SiO_2$-$Al_2O_3$ 触媒を作製した.

天草陶土は，熊本県天草地方で産出される天草陶石を使用したもので，有田焼を始めとする陶磁器の原料として広く利用されている.

この天草陶土を用い，まず始めに，小型押出器にてφ３mm の円柱状に押出し,その後,カッターで長さ５mm に切断した.

切断後,室温で乾燥後,マッフル炉を用い 1,073K で３時間焼成し,これを触媒担体とした（図１）.

2.1 合成方法(1)にて作製した塩化ニッケル混合溶液に触媒担体２g を３分間浸漬させた後,室温で乾燥した．その後,マッフル炉を用いて 1,073K で２時間再焼成し,$Ni/SiO_2/SiO_2$-$Al_2O_3$ 触媒①を作製した．さらに,この作業を 2 回繰り返し，$Ni/SiO_2$ 層を厚く形成した．この触媒を $Ni/SiO_2/SiO_2$-$Al_2O_3$ 触媒②とした.

図 1 天草陶土を用いた触媒担体
（左：小型押出器，右：担体）

## ３．実験結果及び考察

### 3.1 $Ni/SiO_2$ 触媒の Ni 含有量

触媒に含まれる活性成分金属の有無及び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 $Ni/SiO_2$ 触媒の Ni 含有量を，蛍光 X 線分析装置を用いて測定した．結果を表１に示す.

結果より，$Ni/SiO_2$ 触媒に Ni が含有されていることが確認された．含有量は，既触媒 $Sn/SiO_2$ と同等量となった.

なお，$Ni/SiO_2$ 触媒は，一部ゲル化していない部分も観察された．本触媒の合成に用いたゾルーゲル法は，金属塩と無機化合物を溶液中で加水分解し，重縮合を促進させてゲルを形成させる．そのため，使用する溶液の成分や組成により，ゲルの性状が異なってくることが知られている [3]．このことから，$Ni/SiO_2$ 触媒は，$Sn/SiO_2$ 触媒と比べてゲル化が進まず,洗浄時に除去された Ni もあるものと推測される.

触媒に含まれる活性成分金属量が増加すると，反応特性も向上することが期待できるため，合成条件を調整することで，より Ni 含有量の高い $Ni/SiO_2$ 触媒の合成が可能になると思われる．これら合成条件の検討は今後の課題とする.

表１　$Ni/SiO_2$ 触媒の蛍光 X 線分析結果（wt%）

| 触　媒　名 | 活性金属 | $SiO_2$ |
|---|---|---|
| $Ni/SiO_2$ | 19.2（Ni） | 78.1 |
| $Sn/SiO_2$ | 15.4（Sn） | 73.1 |

表２　$Ni/SiO_2$ 触媒の水素収率結果（873K）

| 触　媒　名 | 水素収率（%） |
|---|---|
| $Ni/SiO_2$ | 84 |
| $Sn/SiO_2$ | 22 |

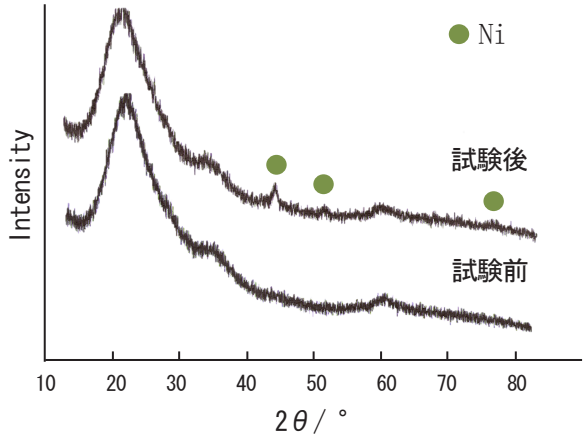


図２　Ni/$SiO_2$ 触媒の X 線回折パターン

### 3.2 Ni/$SiO_2$ 触媒反応活性試験

エタノールの水蒸気改質反応は式(2)，(3)で表される．[4)]

$$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2 \quad \cdots (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \cdots (3)$$

各触媒の反応活性を評価するため，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（4）により算出した．

$$A[\%] = B[\%] / C[\%] \times 100 \quad \cdots (4)$$

ここで，A は水素収率，B は水素生成濃度実測値，C は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表２に示す．

結果より，合成した Ni/$SiO_2$ 触媒の水素収率は，既開発した Sn/$SiO_2$ 触媒と比較して，4 倍程度向上し，非常に活性能が高いことが分かった．Sn/$SiO_2$ 触媒と Ni/$SiO_2$ 触媒では，活性成分である金属含有量に大きな差がないことから，この活性能の向上した理由は，活性金属として用いた Ni の効果によるものと推測された．反応活性試験前後の X 線回折パターンを測定した結果を図２に示す．

試験前と比較し、試験後の X 線回折パターンには Ni のピークが発現していた．このことから，シリカ中に分散された Ni 化合物がエタノールと反応する過程で触媒表面に存在する Ni 化合物が Ni に変化したものと考えられる．この金属 Ni の生成現象が水素収率の飛躍的な向上に寄与したものと推測される．

### 3.3 Ni/$SiO_2$ 触媒の触媒反応安定性試験

高い水素生成能を示した Ni/$SiO_2$ 触媒について，長時間の触媒反応活性について検討した．試験方法は，2.3 触媒反応活性試験に準じて行った．試験は，触媒量 0.5g，反応温度 673K，W/F=0.5 で実施し，4 時間の連続試験とした．なお，使用した触媒は試験前に 873K で２時間水素還元処理を実施した．結果を図３に示す．

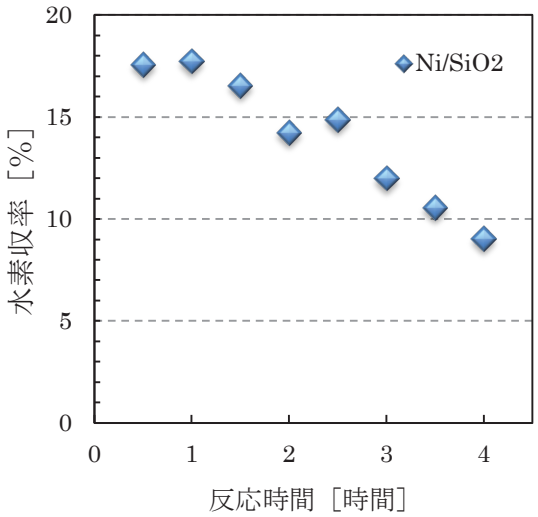


図３ 安定性試験における水素収率の推移

結果より，反応時間が経過するに伴い，水素収率が徐々に低下する現象が観察された．一般的に，触媒の活性劣化は，活性金属の凝集や反応副生成物の発生により発生することが知られている．[2)] そこで，試験後の Ni/$SiO_2$ 触媒表面の観察および組成分析を SEM-EDX とラマン分光分析で行った．

SEM-EDX の表面観察および元素分析の結果を図４と図５に，ラマン分光分析のラマンスペクトルを図６にそれぞれ示す．

図４より，試験後の Ni/$SiO_2$ 触媒表面には，線状物質と球状物質が観察された．図５より球状物質には Na が含まれることが分かる．また，図６より 1070$cm^{-1}$，1360$cm^{-1}$ および 1620$cm^{-1}$ にラマンバンドが確認された．炭素材料の一種であるグラファイトは，その構造に乱れが生じると 1580 $cm^{-1}$ のラマンバンド以外に 1360$cm^{-1}$ および 1629$cm^{-1}$ のラマンバンドが認められることが知られている[5)]．このことから，触媒表面物質は炭素材料の一種であることが推測された．また，グラファイト構造の乱れが大きくなるにつれて，ラマンスペクトルは全体的にブロードなバンド形状となる[5)]．このことから，試験後の触媒表面にはアモルファスカーボンが析出したと考えられる．

したがって，反応時間の経過に伴う水素生成能の低下は，これら反応副生成物の発生に起因したものと考えられる．なお，Na は Ni/$SiO_2$ 触媒の原料である水ガラスに含まれる成分であり，合成中の洗浄作業により除去される．今回の触媒には Na が存在したことから，洗浄条件についても今後の検討が必要である．

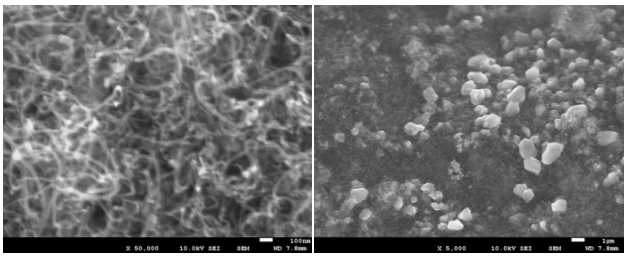

図４　反応活性試験後の触媒の SEM 観察写真
（左：線状物質、右：球状物質）

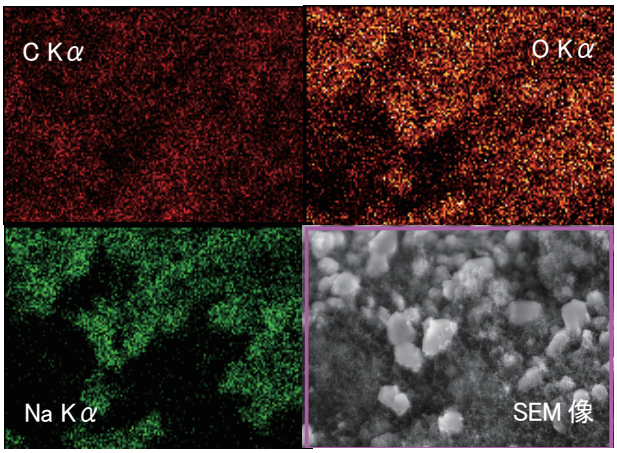


図５　触媒表面上球状物質の
SEM-EDX 元素組成マッピング

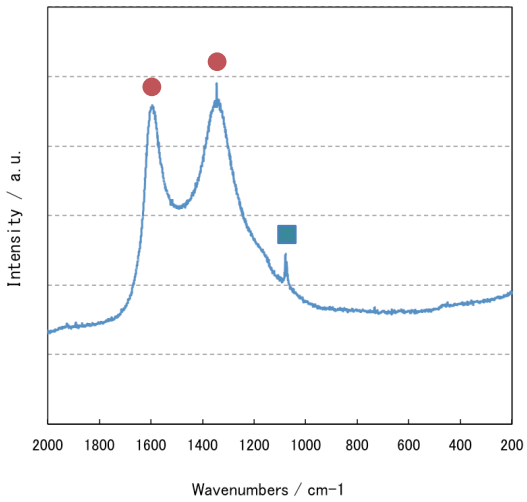


図６　$Ni/SiO_2$ 触媒のラマンスペクトル
（●アモルファスカーボン ■シリコン化合物 Si-O-Si ）

### 3.4 円柱型触媒（$Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 触媒）反応活性試験

水素生成能の高かった $Ni/SiO_2$ 触媒について，ハンドリング特性を向上させる目的で円柱型の $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 触媒を作製し，触媒反応活性試験ならびに比表面積測定を行った．活性試験の結果を表３，比表面積測定結果を表４に示す．

表３ $Ni/SiO_2/SiO_2-Al_2O_3$ 水素収率結果（873K）

| 触　媒　名 | 水素収率（%） |
|---|---|
| $Ni/SiO_2/SiO_2-Al_2O_3$① | 11 |
| $Ni/SiO_2/SiO_2-Al_2O_3$② | 10 |

表４ $Ni/SiO_2/SiO_2-Al_2O_3$ 触媒の比表面積結果

| 触　媒　名 | 比表面積（$m^2/g$） |
|---|---|
| $Ni/SiO_2/SiO_2-Al_2O_3$① | 8 |
| $SiO_2-Al_2O_3$（担体） | 11 |
| $Ni/SiO_2$ | 105 |

表３の結果より，いずれの触媒も水素生成能が低いことが分かる．また，表４の結果より $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 触媒は $Ni/SiO_2$ 触媒と比較し，比表面積が小さいことが分かる．

この比表面積の差が，水素生成能に影響したと考えられるが，詳細は今後の検討課題である．今回，担体として天草陶土を使用することで，触媒担体にある程度の硬さが付与されハンドリング特性は格段に向上した．

## 4. おわりに

本研究では，エタノール改質型水素製造触媒の，さらなる水素生成能力の向上ならびに安定性，ハンドリング特性の向上に取り組んだ．

新たに開発した $Ni/SiO_2$ 触媒は，水素収率 84%を示し，従来の $Sn/SiO_2$ 触媒と比較し，その生成能は 4 倍程度向上した．

しかしながら，長期の安定性には課題が多いことから，次年度も引き続き改良を行う．

最後に，触媒担体の選定や成形にあたり，御指導・御助言いただいた佐賀県窯業技術センターの陶磁器部技術開発担当 古田係長に深く感謝いたします．

## 参考文献

1) 経済産業省エネルギー白書 2012, 第 3 部, 第 6 章
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) 生産研究 42 巻 8 号, 466-473, 1990
4) (a) Science, 303, 993-997, 2004. (b) Internati-

onal Journal of Hydrogen Energy, 33, 2044-2052 (2008). (c) Applied ai

5) 最新の炭素材料実験技術（分析・解析編），第 11 章，89-99，2001