

エタノール改質型水素製造触媒の製造に関する研究（第 2 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

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ならびにその実用化を考慮したハンドリング特性の向上を目的として、新たに鑄込成型用陶土を触媒用担体として用いた球状の Ni/SiO₂/SiAlK 触媒を開発し、そのエタノール改質反応活性について検討した。その結果、既開発の Ni/SiO₂/Al₂O₃ 触媒に比べ 5 倍程度の水素収率を持つ Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の開発に成功した。

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なことから、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¹⁾。

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⁾。

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、既開発の Sn/SiO₂ 触媒に比べ 4 倍程度の水素収率を持つ Ni/SiO₂ 触媒の開発に成功した。また、触媒担体として、成型性や焼結性に優れた天草陶土を使用した Ni/SiO₂/Al₂O₃ 構造を採用することにより、ハンドリング特性を向上させた触媒成型体を作製した。しかし、この触媒成型体は、エタノール改質反応活性が乏しく、水素収率は 10%程度であった³⁾。

そこで本年度は、更なるエタノール改質反応活性の向上を目指し、触媒担体として鑄込成型用陶土を用いて新たな球状の Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の開発を検討した。

2. 実験方法

2.1 Ni/SiO₂ 触媒の合成

水ガラス水溶液（水ガラス/H₂O = 30 g / 60 cm³）に、ポリアクリル酸水溶液（ポリアクリル酸/H₂O = 4 g / 60 cm³）を混合した水溶液に塩化ニッケル水溶液（NiCl₂・6H₂O / H₂O = 1 g / 40 cm³）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/SiO₂ 触媒とした。

2.2 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の作製

触媒の安定性とハンドリング特性ならびに更なるエタノール改質反応活性の向上を目指し、低温焼成で多孔性を保持する鑄込成型用陶土を触媒の担体として用いた作製方法について検討した。

2.1 で合成した Ni/SiO₂ 触媒と鑄込成型用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 3mm～5mm 程度の粒状に成型した。作製した成型体は、マッフル炉を用いて 1,073K で 2 時間焼成し、秤取り量によりそれぞれ、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒①、②、③とした。図 1 に、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の外観を示す。

また、反応活性を向上させるため、触媒担体表面に広く Ni/SiO₂ 触媒を分散させた触媒として、予め

表 1 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の秤取り量

触媒名	Ni/SiO ₂ 量	陶土量	単位陶土 1g 当たりの Ni 量
①	0.5g	5g	0.1
②	0.5g	2.5g	0.2
③	0.5g	1.5g	0.3



図 1 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の外観写真

球状に成型した鑄込成型用陶土のその表面に Ni/SiO₂ 触媒を塗布し焼成した Ni/SiO₂/塗布触媒を作製した。

2.3 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。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 $W/F = 1.0 \text{ g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h mol}^{-1}$ となるように調整した。H₂ 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。

2.4 触媒の組成分析

(1) 蛍光エックス線分析 (XRF)

Ni/SiO₂/SiAlK 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) 高解像度走査電子顕微鏡 (SEM-EDX)

触媒表面の形態および元素分布状態を調べるため、高解像度走査電子顕微鏡 (日本電子製、JSM-7500F) 及び付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (Oxford Instruments 製、X-Max) を用いて、観察と面分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 Ni/SiO₂/SiAlK 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/SiO₂/SiAlK 触媒の Ni 含有量を、蛍光 X

表 2 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の蛍光 X 線分析結果 (wt%)

触媒名	Si	Al	K	Ni	Fe
①	66.5	20.1	8.8	3.5	1.1
②	65.1	17.1	6.6	10.0	1.0
③	65.2	14.5	4.2	15.3	0.6
塗布	77.0	12.3	7.2	1.9	1.4
陶土	70.6	19.8	8.3	0	1.3

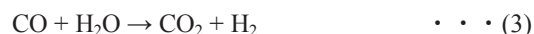
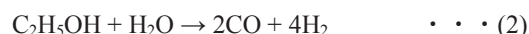
線分析装置を用いて測定した。その結果を表 2 に示す。

結果より、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒中の Ni 量は、触媒作製時に使用した表 1 の Ni/SiO₂ の秤取量に比例して増加していることが分かった。

また、担体表面に Ni/SiO₂ 触媒を塗布した Ni/SiO₂/SiAlK 塗布触媒中の Ni 量は、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒より低値となった。この理由としては、Ni/SiO₂/SiAlK 塗布触媒では、表面に塗布した Ni/SiO₂ が、焼成後に微粉末が剥がれ落ちたことが考えられる。

3.2 Ni/SiO₂/SiAlK 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⁾。



各 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の反応活性を評価するため、2.3 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(4)により算出した。

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

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図 2 に示す。

結果より、作製した Ni/SiO₂/SiAlK 触媒の水素収率は、成型前の Ni/SiO₂ 秤取量に比例して上昇することが分かり、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒③については、収率 54% と高い値を示した。Ni/SiO₂ 触媒のみ (1g) の場合の収率は 84% であるが³⁾、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒③で使用した Ni/SiO₂ 触媒量は表 1 で示すように 0.3g 程度であることから、担体として鑄込成型用陶土を用いることにより、Ni/SiO₂ 触媒量を抑えながら水素収率を上げることが可能となった。

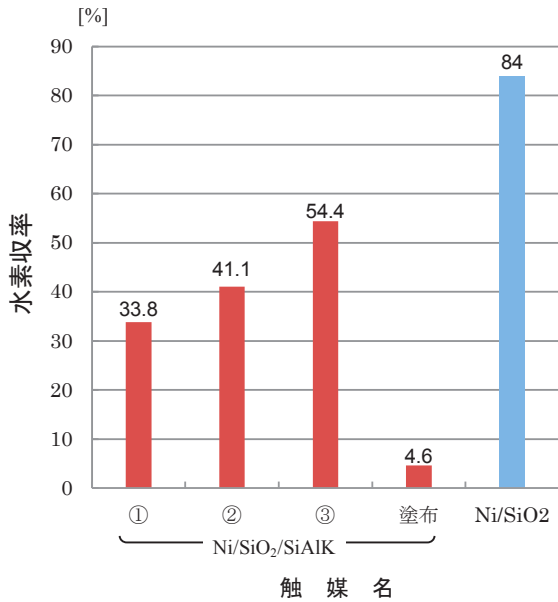


図 2 触媒と水素収率の関係

図 3 に Ni/SiO₂/SiAlK 触媒②の SEM 表面観察、図 4 に元素分布を示す。

図 3 より、Ni/SiO₂/SiAlK 触媒②は多孔質な形状を保持していることが分かる。また、図 4 より活性金属の Ni が広く分散していることが確認された。

昨年度作製した Ni/SiO₂ 含浸型円柱型触媒 (Ni/SiO₂/Al₂O₃ 触媒) の水素収率 11%³⁾ に比べ、54% の大きな収率が得られた理由として、触媒担体と Ni/SiO₂ 触媒を混練し成型することで、活性金属 Ni が担体内に確実に保持され、そのことが高い水素収率をもたらしたものと推測される。

一方、Ni/SiO₂/SiAlK 塗布触媒は、他の Ni/SiO₂/SiAlK 触媒と比較し水素収率は低い値となった。これは触媒作製過程にて、Ni/SiO₂ 触媒が脱落したことに起因するものと推測される。この脱落現象への対応は今後の課題である。

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/SiO₂/SiAlK 触媒は、水素収率 54% を示し、従来の含浸型触媒 (Ni/SiO₂/Al₂O₃ 触媒) と比較し、その生成能は 5 倍程度向上した。

さらに、活性金属となる Ni/SiO₂ の使用量を抑えながら水素収率を向上させることが可能となった。

これらの結果を踏まえ、次年度では触媒の機械的強度や耐久性について検討を行う。

最後に、触媒担体の選定や成型にあたり、ご指導

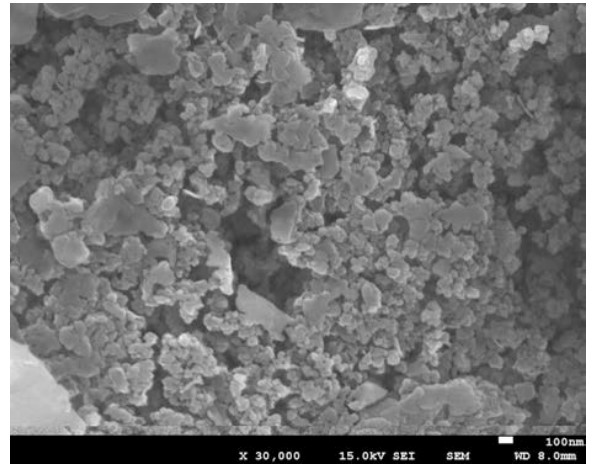


図 3 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒②の SEM 表面観察写真

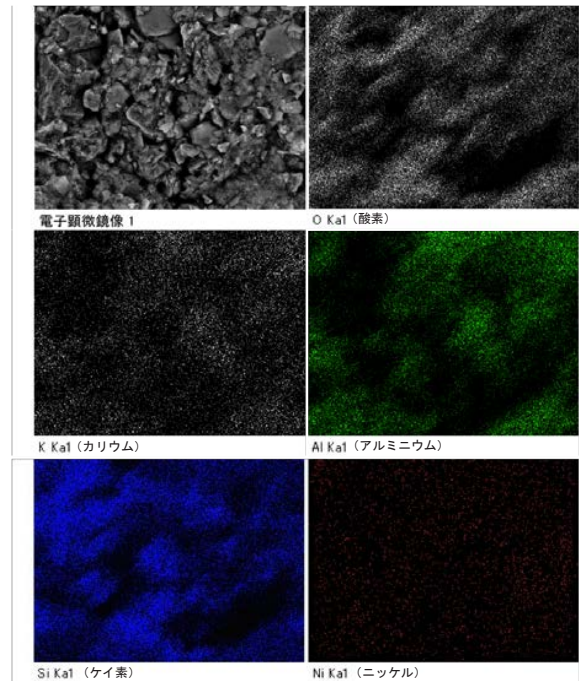


図 4 Ni/SiO₂/SiAlK 触媒②の元素分布

ご助言いただいた佐賀県産業技術センターの釘島裕洋氏に深く感謝いたします。

本研究を実施するにあたって使用した蛍光 X 線分析装置は、電源立地地域対策交付金で導入した。また、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。

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研究報告書, 21, 43-47, 2012.
- 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).