

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18272

研究課題名(和文) 排熱回収を指向した低温でのエタノール水蒸気改質による高効率水素製造

研究課題名(英文) Hydrogen production by low-temperature ethanol steam reforming for exhaust heat recovery

研究代表者

小河 脩平(Ogo, Shuhei)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号：40707915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：エタノール水蒸気改質による水素製造を低温で炭素析出なく進めるための高性能触媒と電場触媒反応プロセスを検討した。アパタイト担持Co触媒を用いることで、炭素析出を著しく抑制でき、高い安定性を示した。アパタイト担体上ではCo<sup>2+</sup>種として主に存在し、これが耐炭素析出能に優れる活性サイトとして働くことを示した。また、反応温度の低温化を志向し、触媒に微弱な電場を印加する電場触媒反応を適用した。担持金属触媒への電場印加により、150℃程度の非常に低い温度でエタノール水蒸気改質が十分な反応速度で進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We investigated development of highly active and stable catalyst for ethanol steam reforming at low temperature. Hydroxyapatite supported Co catalyst showed high stability for ethanol steam reforming thanks to suppress carbon deposition. Co<sup>2+</sup> species was observed mainly on Co/hydroxyapatite catalyst, and it plays an important role as an active site for ethanol steam reforming with high coke resistance. Catalytic ethanol steam reforming was also investigated over supported metal catalysts with an electric field in low-temperature region. It has been revealed that ethanol steam reforming proceeds even at temperatures as low as 150 degree-C by applying the electric field on the catalyst.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素製造 エタノール水蒸気改質 低温触媒反応 バイオマス 資源・エネルギー有効利用技術

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの利用拡大が叫ばれるが、現状ではその利用は限定的であり、化石資源の代替には至っていない。現在、再生可能資源由来のバイオエタノールをガソリンと混合し自動車燃料として利用されているが、糖類の発酵で得られるバイオエタノールは希薄水溶液であるため、エネルギー損失の大きい蒸留 (600 kJ mol<sup>-1</sup> 程度を消費) が必要となり、実際に取り出せるエネルギーはエタノールの燃焼エンタルピーの半分程度となる。一方、エタノール水蒸気改質は (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH<sub>(g)</sub> + 3H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> → 2CO<sub>2(g)</sub> + 6H<sub>2(g)</sub>) ΔH<sup>0</sup><sub>298</sub> = 173.5 kJ mol<sup>-1</sup>)、低濃度エタノール水溶液から高濃度水素へと一段で転換可能である。

またエタノール水蒸気改質は吸熱反応であるために排熱を利用して反応を駆動すれば排熱のエネルギーを水素の化学エネルギーとして上積みすることができる。工場などの排熱は未だに 300°C 以下のものはほとんど廃棄されているため、このような低温排熱をエタノール水蒸気改質に供給して水素として取り出すことで、再生可能エネルギー利用とエクセルギー回収が同時に実現できる高効率なエネルギー製造プロセスが構築可能である。しかしながら、エタノール水蒸気改質の触媒は 400-550°C 程度で高い活性を示すため、さらなる低温化 (触媒の高活性化) を図る必要がある。また炭素析出による触媒劣化が問題となっており、炭素析出の抑制も重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究ではエタノール水蒸気改質による水素製造を排熱利用可能な低温 (300°C 以下) で進めうる触媒プロセスを開発することを目的とし、(1)高い活性・選択性・安定性を有する低温作動型担持金属触媒の創出と(2)電気で反応をアシストする電場触媒反応の適用の2つのアプローチで検討する。また得られる知見を活かし、(3)他の吸熱反応による水素製造にも展開する。

### 3. 研究の方法

(1) 触媒として 300°C 以下でエタノール脱水素に活性を示すことを見出しているストロンチウムリン酸アパタイト (Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>: 以下 Sr-P) 担体に 5wt% となるように Co を担持して用いた。比較として様々な組成のアパタイトや α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に Co を担持した触媒も調製し、活性試験を行った。反応装置には固定床流通式反応器を用い、整粒した触媒と SiC (希釈剤) を層高が 10 mm 程度になるように充填した。H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH モル比が 10 のエタノール水溶液を気化した後にキャリアガスと混合して反応器に供給し、反応温度 550°C、常圧でエタノール水蒸気改質を行った。生成物は GC-FID ならびに GC-TCD で定性、定量を行った。炭素析出量は酸素雰囲気

下での TPO (昇温酸化) で測定した。触媒の構造は XRD により同定し、比表面積は N<sub>2</sub> 吸着量測定により求めた。担持金属の価数や酸化還元挙動を水素雰囲気での昇温還元 (H<sub>2</sub>-TPR) と XAFS (X 線吸収微細構造) 測定により調べた。

(2) 電場印加により反応を電氣的にアシストすることでギブスエネルギーを底上げし、300°C 以下の低温でエタノール水蒸気改質を駆動させることを検討した。固定床流通式反応器に電場を印加しうる Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒 200 mg を充填し、その両端に棒状電極を設置して数 mA 程度の微弱な直流電流を流すことで電場を印加した。反応場の制御因子として電界強度や電荷量、外部加熱温度を検討し、触媒の制御因子としては金属担持量、担体の種類を検討した。電場を印加した条件下での *in situ* (その場観察) IR 測定によって吸着種の挙動を追跡することにより、電場が活性、選択性に及ぼす影響についても検討した。

(3) 低温駆動可能な電場触媒反応を、水素キャリアの 1 つとして期待されているジメチルエーテルの水蒸気改質に適用した。Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒を用い、電場を印加しながら 300°C 以下の低温で活性試験を行った。

### 4. 研究成果

(1) アパタイト担持金属触媒によるエタノール水蒸気改質

様々な組成のアパタイト (M<sub>10</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>: M = Ca, Sr; X = P, V) を担体とし、5 wt% の Co を担持してエタノール水蒸気改質活性を比較したところ、Co/Sr-P (Sr-P: Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) が最も高い転化率および水素収率を示した (図 1)。また Co/Sr-P 触媒は比較的性能の良い Co/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と同程度の転化率、水素収率を示した。

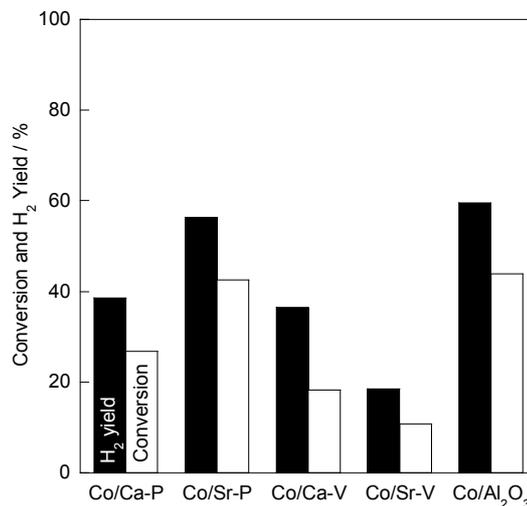


図 1 担持 Co 触媒を用いたエタノール水蒸気改質の結果。

さらに、Co/Sr-P 触媒の 3 h 反応後の炭素析出量は 12 mg g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> であり、Co/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

(420 mg g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) の数十分の一程度に抑制できることを見出した。アパタイト担体を用いることで炭素析出を著しく抑制でき、それによって活性劣化も抑えられた。

Co/Sr-P 触媒が優れた耐炭素析出能を示す要因を検討するため、H<sub>2</sub>-TPR と XAFS 測定により担持した Co 種の価数や酸化還元挙動を分析した。その結果、Sr-P 担体に担持した Co 種は α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に担持した Co 種に比べて還元されにくくなっており、550°C の水素還元後においても Co<sup>2+</sup> (i.e. CoO) 種として主に存在することが示された (表 1)。Co<sup>0</sup> 種はエタノール水蒸気改質に活性を示すだけでなく、炭素析出も促進することが知られている。一方、CoO などの Co<sup>2+</sup> 種が耐炭素析出能を有するエタノール水蒸気改質の活性サイトとして働くことが報告されている。Co/Sr-P 触媒上では炭素析出を促進する Co<sup>0</sup> 種への還元が抑制され、耐炭素析出能に優れた活性サイトである Co<sup>2+</sup> 種が多く存在するために、炭素析出を抑制できたと結論付けた。

表 1 Sr-P および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上の Co 種の還元温度と水素還元後の価数

触媒	CoO 還元温度 <sup>a</sup> /°C	存在比 <sup>b</sup> /%	
		Co <sup>0</sup>	Co <sup>2+</sup>
Co/Sr-P	600	36.4	63.6
Co/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	330	70.2	29.8

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>-TPR 測定における CoO から Co<sup>0</sup> への還元由来する重量減少のピークトップ温度。

<sup>b</sup> 550°C 水素還元後の触媒の Co K-edge XANES スペクトルより算出。

## (2) 電場触媒反応によるエタノール水蒸気改質の低温駆動

エタノール水蒸気改質は 205°C 以下の低温ではギブス自由エネルギー変化 (ΔG) が正になるため自発的に反応が進行しない。このような低温で反応を進行させるために、担持金属触媒と電場アシストを組み合わせた電場触媒反応を適用した。Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒に電場を印加することで、従来の外部加熱による触媒反応では全く反応が進行しない低温 (< 200°C) においても活性が発現し、水素が生成した (図 2)。特に 300°C 以下の低温域において、電場印加により転化率や水素収率が増加した。

また電場印加により生成物選択性も変化した。電場を印加しない時には低温ではアセトアルデヒドが主生成物であり水素はほとんど生成しなかったのに対し、電場印加によって低温でも CO+CO<sub>2</sub> の選択率が高くなった。同程度の転化率で比較しても、電場中では CO+CO<sub>2</sub> の選択率が高く、水素収率も高かった。図 3 に想定される反応メカニズムを示す。このメカニズムと上記の結果を基に、電場印加により中間体のアセトアルデヒドの水蒸気改質が促進されたことで CO+CO<sub>2</sub> の選択性が増加し、高い水素収率を示したと考えた。

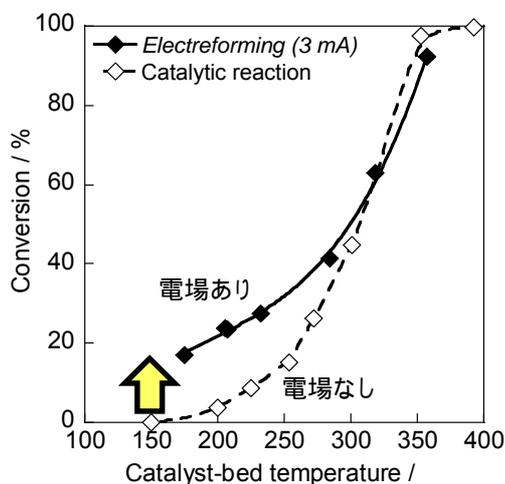


図 2 .Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒を用いたエタノール水蒸気改質における電場印加効果。

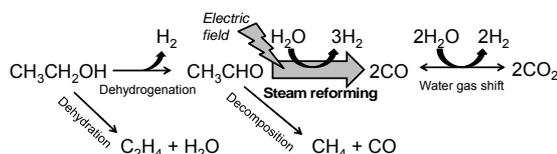


図 3 . エタノール水蒸気改質の反応機構：特にアセトアルデヒド水蒸気改質の過程が電場印加により促進された。

続いて Pt 担持量の影響を検討したところ、Pt を担持していない CeO<sub>2</sub> 担体のみではほとんど活性を示さず、Pt 担持量の増加に伴って転化率、水素収率が増加した。これらのことから、Pt が活性サイトであることが示された。また高活性触媒についても検討を進め、CeO<sub>2</sub> に Zr を固溶した Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> を調製し、担体として用いたところ、同触媒量あたりの活性は Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒よりも Pt/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 触媒の方が高くなることも見出した。

次に Pt/CeO<sub>2</sub> 触媒を用い、投入電流値が活性、選択性に及ぼす影響を検討した。その結果、特に 300°C 以下の低温域において、投入電流値が高いほど転化率や水素収率が高くなった。このように、投入電流値は活性だけではなく、選択性にも寄与することが示された。各素反応の活性化エネルギーをアレニウスプロットから算出したところ、電流値を増加すると、特にアセトアルデヒド水蒸気改質の活性化エネルギーが大きく低下した。すなわち、電場印加によってアセトアルデヒド水蒸気改質が優先的に促進されており、それによって水素収率も高くなったと考えた。

続いて反応温度の低温化に及ぼす電場印加効果を検討するため、電場中での *in situ* DRIFT (拡散反射法による赤外分光) 測定を行い、電場中における吸着種の挙動を追跡した。その結果、電場印加に伴って反応性の高いアセテート吸着種 (アセトアルデヒド水蒸気改質の反応中間体) が低温でも速やかに生成することが示された。さらに電場を印加しながら水蒸気を導入することによりアセテート吸着種由来のピークが減少したことが

ら，電場中で生成したアセテート吸着種が水蒸気存在下で速やかに改質される（水素へと転換される）ことが示された。このために，電場中では低温（ $< 300^{\circ}\text{C}$ ）でもエタノール水蒸気改質が速やかに進行したと結論付けた。

### (3) 電場触媒反応によるジメチルエーテル水蒸気改質の低温駆動

(2)で検討した低温電場触媒反応をジメチルエーテルの水蒸気改質に適用した。Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒を用いて電場を印加することで，200 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温でも十分な反応速度でジメチルエーテル水蒸気改質が進行し，高い水素選択性（メタン副生の抑制）を示すことを明らかにした。ジメチルエーテルはエタノールと同じ化学式（C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O）で表現できるが，C-C結合を持たないため反応性が高く，高い転化率，水素収率，エネルギー効率が得られた。また，従来の触媒反応によるジメチルエーテルの水蒸気改質においては，ジメチルエーテルからメタノールへの加水分解反応が律速過程であり，酸触媒を用いてジメチルエーテルの加水分解を促進する必要があったが，電場触媒反応においては酸触媒が存在しなくても反応が進行した。これまでの検討により電場印加によって触媒表面上で吸着水を介したプロトン伝導が起こることが観測されているため，このプロトンがジメチルエーテルの加水分解を促進するために，酸触媒が存在しなくてもジメチルエーテルの水蒸気改質が進行すると考えた。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 29 件，以下は代表的なもの)

(1) Kentaro Ogino, Yusuke Sasaki, Yutaro Kurosawa, Shuhe Ogo, Tomohiro Yabe, Wakichi Kondo, Taisuke Ono, Kunihiko Kojima, Yasushi Sekine

“Hydrogen production by water decomposition through redox reaction of Ce-based metal oxide systems in electric field”

*Chemistry Letters*, 47 (2018) 643-646. 査読有 (DOI: 10.1246/cl.180055)

(2) 小河脩平，矢部智宏，関根 泰  
“メタン・二酸化炭素・水素のための触媒”  
*化学と教育*, 66(2) (2018) 68-72. 査読有

(3) Shuhe Ogo, Shun Maeda, Yasushi Sekine  
“Coke resistance of Sr-hydroxyapatite supported Co catalyst for ethanol steam reforming”  
*Chemistry Letters*, 46 (2017) 729-732. 査読有 (DOI:10.1246/cl.170072) open access

(4) Shuhe Ogo, Yasushi Sekine  
“Catalytic reaction assisted by plasma or electric field”

*The Chemical Record*, 17(8) (2017) 726-738.

査読有 (DOI: 10.1002/ctr.201600127)

Front cover picture

(5) Saori Sakurai, Shuhe Ogo, Yasushi Sekine  
“Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst in electric field at low temperature”

*Journal of the Japan Petroleum Institute*, 59(5) (2016) 174-183. 査読有

(DOI: 10.1627/jpi.59.174) 平成 29 年度論文賞

(6) 恩田歩武，小河脩平，松浦由美子，藤原尚史，富岡尚敬，柳澤和道

“アパタイト微粒子の水熱合成とバイオマス変換への応用”

*スマートプロセス学会誌*, 5 (2016) 327-333.

査読無

(7) 小河脩平，関根 泰

“コバルト触媒を用いたバイオエタノールの水蒸気改質による水素製造”

*月刊ケミカルエンジニアリング*, 60 (2015) 165-171. 査読無

他 22 件

〔学会発表〕(計 16 件，代表的なもののみ)

(1)(依頼講演)小河脩平，桜井沙織，関根 泰  
「セリア担持白金触媒を用いた低温電場中のエタノール水蒸気改質による水素製造」  
石油学会第 67 回研究発表会，C04 (石油学会 H29 年度論文賞受賞講演)，東京，2018 年 5 月 23 日

(2) 真鍋 亮，岡田篤樹，稲垣玲於奈，小河脩平，SINDRE Stub，NORBY Truls，関根 泰  
「CeO<sub>2</sub> 担持 Pd 触媒を用いた低温でのメタン水蒸気改質における表面プロトニクスの役割」  
第 121 回触媒討論会，1A09，東京，2018 年 3 月 22 日，学生優秀講演賞受賞

(3) 鳥本万貴，矢部智宏，古川森也，小河脩平，関根 泰  
「Pd 系合金触媒を用いた電場中での低温メタン水蒸気改質」  
第 37 回水素エネルギー協会大会，東京，2017 年 12 月 5 日

(4) 稲垣玲於奈，真鍋 亮，岡田篤樹，小河脩平，関根 泰  
「DME 水蒸気改質に対する表面プロトニクスの影響の検討」  
第 120 回触媒討論会，愛媛，2017 年 9 月 14 日

(5)(依頼講演)小河脩平，渡部 綾，関根 泰  
「天然ガスからの水素・化学品製造のための低温触媒反応プロセス」  
第 120 回触媒討論会，特別企画「水素 + 天然

ガス + 燃料電池」研究会横断若手シンポジウム, 2H17(3), 愛媛, 2017年9月13日

(6) Kentaro Ogino, Shuhei Ogo, Wakichi Kondo, Masaki Takeyama, Kunihiro Kojima, Yasushi Sekine

“Hydrogen production from water using catalytic reaction in an electric field”

EUROPACAT2017, Florence, Italy, 27-31 August (2017)

(7) 小河脩平, 桜井沙織, 綱島尚也, 真鍋 亮, 関根 泰

「低温電場触媒反応によるエタノール水蒸気改質における電場の効果」

第118回触媒討論会, 1E19, 岩手, 2016年9月21-23日

(8) 綱島尚也, 桜井沙織, 小河脩平, 関根 泰  
「Pt担持触媒を用いた低温電場触媒反応によるエタノール水蒸気改質」

石油学会第65回研究発表会, B05, 東京, 2016年5月24日

(9) (依頼講演) Shuhei Ogo, Saori Sakurai, Naoya Tsunashima, Ryo Manabe, Yasushi Sekine

“Low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming over Pt-supported catalysts assisted by electric field”

3<sup>rd</sup> JPI-KSIEC Joint Symposium, 1LG-6, Yeosu, Korea, 3 May (2016).

(10) 綱島尚也, 桜井沙織, 小河脩平, 関根 泰  
「電場触媒反応を適用したエタノール水蒸気改質による水素製造」

第35回水素エネルギー協会大会, 東京, 2015年12月3-4日

(11) Shuhei Ogo, Saori Sakurai, Yasushi Sekine  
“Effect of electric field on ethanol steam reforming over Pt supported catalyst at low temperature”

第45回石油・石油化学討論会, 1D05, 名古屋, 2015年11月5-6日, JPIJS Best Presentation Award 受賞

(12) 桜井沙織, 小河脩平, 関根 泰

「電場触媒反応による低温でのエタノール水蒸気改質における活性制御因子」

第116回触媒討論会, 三重, 2015年9月16-18日

(13) (依頼講演) 小河脩平

「未利用資源からの水素・化学品製造のための触媒開発」

グリーンサイエンス講演会 2015, 高知, 2015年7月3日

(14) 小河脩平, 桜井沙織, 関根 泰

「電場触媒反応による低温エタノール水蒸

気改質」

石油学会第64回研究発表会, B15, 東京, 2015年5月27日

(15) 土屋洋人, 清水拓也, 務川 慧, 小河脩平, 関根 泰

「Co-CoOコアシェル構造を有するK添加Co触媒を用いたエタノール水蒸気改質」

石油学会第64回研究発表会, P25, 東京, 2015年5月27日, 最優秀ポスター受賞

(16) 前田 駿, 宮永光将, 清水拓也, 小河脩平, 関根 泰

「アパタイト担持金属触媒を用いた低温でのエタノール水蒸気改質」

石油学会第64回研究発表会, B10, 東京, 2015年5月27日

〔図書〕(計3件, 以下は代表的なもの)

(1) 比護拓馬, 小河脩平, 関根 泰 (分担執筆)  
“再生可能資源からの水素製造”

再生可能エネルギーによる水素製造, 第5章第1節, S&T出版, (2016) 165-172.

他2件

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

○受賞 (計2件, 本課題に係るもののみ)

(1) 石油学会 平成29年度論文賞

論文題目: 「Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst in electric field at low temperature」2018年3月

(2) 石油学会 第45回石油・石油化学討論会 JPIJS Best Presentation Award

発表題目: 「Effect of electric field on ethanol steam reforming over Pt supported catalyst at low temperature」2015年11月

○ホームページ

<http://www.aoni.waseda.jp/ogo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小河 脩平 (Shuhei OGO)

早稲田大学・理工学術院・助教

研究者番号: 40707915