

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月3日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360330

研究課題名（和文）水素ガス製造技術の高度展開を図るメタルハニカム型構造体触媒反応場の創製

研究課題名（英文）Development of metal-honeycomb-type structured catalyst system contributing to an advanced progression of hydrogen production

研究代表者

福原 長寿（FUKUHARA CHOJI）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30199260

研究成果の概要（和文）：新規な水素製造システムの構築を目的として、ゾルーゲル法と無電解めっき法の組み合わせによりステンレスフィンを担体としたハニカム型ニッケル系触媒システムを構築した。得られた触媒システムはメタンの水蒸気改質反応に対して高い改質特性を示し、平衡転化率に近い水素製造能力を示した。また、金属壁を隔てた燃焼反応との同時進行システムも構築した。この組み合わせ反応システムは、伝導伝熱による発熱エネルギーの迅速な供給を可能とし、大幅な水素製造能力の向上をもたらした。

研究成果の概要（英文）：In order to construct a novel hydrogen production system, a honeycomb-type nickel-based catalyst system was constructed by a combination technique consisting of a sol-gel method and an electroless plating on a stainless steel substrate. The constructed system demonstrated high reforming property of methane steam reforming and high hydrogen production ability close to the equilibrium conversion. The multifunctional reforming system, which combined with a catalytic combustion through the reactor wall, was also constructed. This combined reforming system enabled a rapid supply of thermal energy to reactive zone by conductive heat transfer and produced an improvement of a great advance of hydrogen production ability.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，反応工学・プロセスシステム

キーワード：新エネルギー，水素製造システム，触媒反応システム，水蒸気改質

1. 研究開始当初の背景

現在水素は、工業的には固体触媒充填型反応システムを採用した炭化水素（メタンやナフサ）の水蒸気改質プロセスで主に製造されているが、この改質反応が比較的大きな吸熱を伴う反応（メタン原料の場合 $\Delta H_{298.2}^{\theta} =$

205.8 kJ/mol）であることから、800～950℃の多大な熱エネルギーの供給と消費、大量のCO₂排出を伴って運転されている。そのため、環境に対する負荷の低減はもとより、将来の水素化社会の到来を見据えた水素需要量の増大やオンサイト型やオンボード型の水素

供給システムに対応するため、製造プロセスの大幅なシステム改善が求められている。具体的には、(1)改質反応場への効率的な熱エネルギーの供給、(2)装置のコンパクト化、(3)運転条件の変化に対する迅速な応答性、(4)装置スタートアップの迅速化の実現である。しかし、現行の水蒸気改質システムが触媒充填型反応システムを採用している限り、これらの要望に応えることは難しい。

充填型反応システムのこの問題を解決する触媒反応システムとして、反応場と伝熱面を一体化した構造体型触媒反応システムがある。この反応システムは、反応器壁面などの金属面上にプレート状の構造体触媒層を創製することで境膜内の伝熱抵抗を回避しつつ、熱効率性の高い伝導伝熱で熱エネルギーの交換を効率的に行なうものである。しかも、反応器内には触媒を充填しないために内部の熱容量や圧力損失は充填型反応器よりもはるかに小さく、スタートアップ時や運転操作時の負荷変動に対して迅速な応答性を示すことが期待できる。装置のコンパクト化も可能であり、オンサイト化やオンボード化にも対応できる。先の要望に充分に応える触媒反応システムである。

2. 研究の目的

本課題研究では、先に述べたような利点を有する構造体型触媒反応システムによって炭化水素の水蒸気改質器を構築することを目的とした。具体的には、構造体型改質器用のハニカム型触媒の創製とその炭化水素（メタン）の改質特性の評価を実施した。また、この構造体触媒システムの高い伝熱性を利用し、改質場の反応エネルギーを金属面を隔てた触媒燃焼場で供給する触媒燃焼加熱型システム（ヒートコンバインド型改質反応システムと称する）を構築し、その機能性の評価について3年間にわたって実施した。

3. 研究の方法

(1) ハニカム型構造体触媒の調製

金属製ハニカム担体には、フェライト系ステンレスハニカムフィン（18mmφ×45mm、セル密度 100cps）を用いた。初めに、金属表面を 6M HCl 水溶液で処理し、表面の洗浄/活性化処理を施した。アルミニウムトリイソプロポキシド ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) で調製したアルミニウムゾルを金属表面上に均一に塗布し、800°Cで焼成して表面上にγ-アルミナ層を形成した。その後、アルミナ酸化物表面に Pd-Sn の交互めっきによる Pd 核の析出を行なった。activating 液 ($\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl, H_2O)、sensitizing 液 ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HCl, H_2O) にフィン担体を 20 回交互に浸して Pd 核を析出し、ヒドラジンで還元した。最後に、Ni めっき浴 (NiCl_2 , CH_3COONa) に所定の時間浸し、ニッケ

ル成分をフィン表面上に析出した。還元剤は最終的には水素化ホウ素ナトリウムとしたが、その他の還元剤（トリメチルアミンボラン、次亜リン酸ナトリウム）の効果も調べた。

調製したメタルハニカム型構造体触媒の全体とフィン表面の様子を図1に、フィン断面の様子とその EDX による元素分析の結果を図2に示す。フィン表面上には触媒成分が均一に付着しており、粒径 40~160nm のニッケル粒子のみならず、 Al_2O_3 相内部にも小さい粒径のニッケル成分が創製された。窒素吸着による BET 比表面積は $152\text{m}^2/\text{g}$ であった。

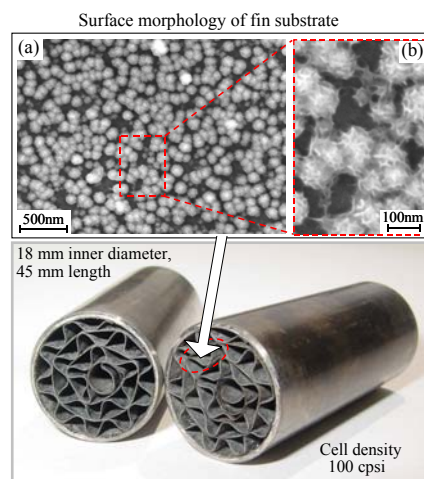


図1 調製したハニカム型構造体触媒

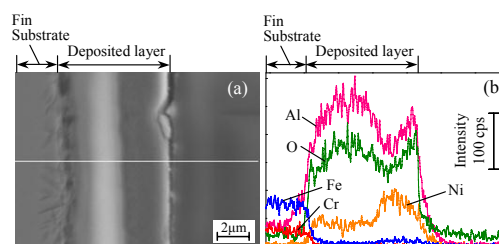


図2 ハニカムフィン基材上の構造体触媒創製の様子 (a)SEM, (b)元素分布

ヒートコンバインド型改質システムに用いる触媒燃焼用構造体触媒は、ステンレス板を所定寸法の円筒形に加工したものを基材とし、初めに上記の Al_2O_3 成分のゾルゲル法による塗布と、その後に無電解めっきで Pd 成分を付着したものである。この構造体触媒の物性測定を行なったところ、改質触媒同様に、 Al_2O_3 担体上に Pd 成分が約 1~5wt% 担持していた。

(2) 水蒸気改質特性評価

調製したハニカム型構造体触媒のメタンの水蒸気改質特性は、常圧流通式反応装置で評価した。反応前に 600°C (昇温 1h, 保持 1h) で水素還元処理を行なった後、メタン : $5.0 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{min}$ 、S/C (スチーム/カーボン) : 2, 原料分圧 : 0.8atm (窒素希釈) で改質反応を行なった。触媒の正味体積基準の空間速度 S.V. は $301, 500\text{h}^{-1}$ である。反応温度は

500-650°Cとした。出口ガスは TCD 型のガスクロマトグラフで検出し、転化率と生成物の選択率は炭素基準で算出した。

(3) ヒートコンバインド型改質システム

図3に、構築したヒートコンバインド型メタン改質システムの概略を示す。このシステムは、ステンレス製の隔壁面を隔てた円筒型二重管構造であり、外管側でメタン改質反応が、内管側でメタン燃焼反応がそれぞれ同時に進行する反応システムとなっている。改質側は Ni/CeO₂-Al₂O₃ 系構造体触媒 (Ce 成分はアルミニウムゾル中に混入させて調製) を、燃焼側は Pd/Al₂O₃ 系構造体触媒である。両触媒とも水素による還元処理 (600°C, 1h) を施した後、改質側のメタン供給量: 7.5×10^{-3} mol/min、S/C: 2、原料 (CH₄+H₂O) 分圧: 0.8atm とし、燃焼側のメタン供給量: 1.6×10^{-3} ~ 3.3×10^{-3} mol/min、CH₄/O₂ = 1/2 として反応を行なった。反応温度はPID型温度調整器による外部からの設定温度と定義し、450-600°C で変化した。

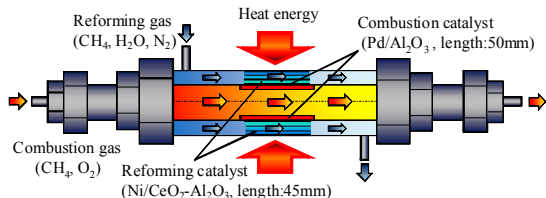


図3 構築したヒートコンバインド型改質反応システム

4. 研究成果

(1) 還元剤の違いがハニカム型 Ni 系構造体触媒の改質特性に及ぼす影響

図4は、還元剤を変化して調製した各構造体触媒のメタン改質特性である。各触媒とも高い改質活性を示しているが、使用した還元剤の違いでその改質特性は異なっている。次亜リン酸ナトリウムを用いた場合は、これらの触媒中では活性が最も低い。トリメチルアミンボランを使用した触媒は、高温側の活性

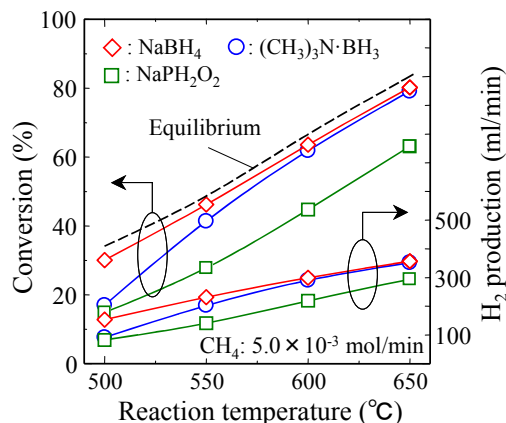


図4 ハニカム型 Ni 系構造体触媒のメタン改質特性—還元剤の違いによる影響

は平衡に近いが、低温側ではやや低い。一方、水素化ホウ素ナトリウムを用いた触媒は、最も高い活性を示し、いずれの反応温度でも平衡転化率にかなり近づいている。この反応条件では 500°Cでの原料ガスの線速度が 45mm/s、650°Cでのそれは 55mm/s である。構造体触媒の長さは 45mm であり、触媒層内における反応ガスの滞在時間は約 1s 以下と推算され、かなりの高速条件下でも高い改質活性を示す触媒であることがわかる。なお、生成物の組成は各触媒とも平衡値から大きくは外れていなかった。めっき前後の重量差から求めた各表面の Ni 担持量は、W(NaBH₄): 20.2wt%, W((CH₃)₃NBH₃): 17.5wt%, W(NaPH₂O₂): 49.0wt% であった。水素還元後の BET 表面積は、S(NaBH₄): 133.8m²/g-cat, S((CH₃)₃NBH₃): 132.8m²/g-cat, S(NaPH₂O₂): 78.1m²/g-cat であった。触媒重量と比表面積は図4の改質活性序列を説明するには充分であるとは言えず、この触媒系の活性サイトの本質は議論を継続する必要がある。いずれにしてもニッケルめっき時の還元剤としては水素化ホウ素ナトリウムが適することがわかった。

(2) Ni 系構造体触媒と工業用改質触媒の改質活性の比較

図5は、本研究で創製した Ni 系触媒と工業用改質触媒 (クラリアント触媒株, RUA 触媒と FCR-2-04 触媒) を同じ水素前処理条件かつ水蒸気改質条件で比較したものである。構造体触媒の場合、フィン上から Ni 系触媒成分を強制的に剥離し、工業用触媒同様の粒状に成形した。充填量はいずれも 0.1g である。図から、Ni 系構造体触媒の場合は工業用触媒よりも活性が上回っており、高い改質特性をもっていることがわかる。RUA 触媒は貴金属 Ru を用いており、比較的汎用性の高い

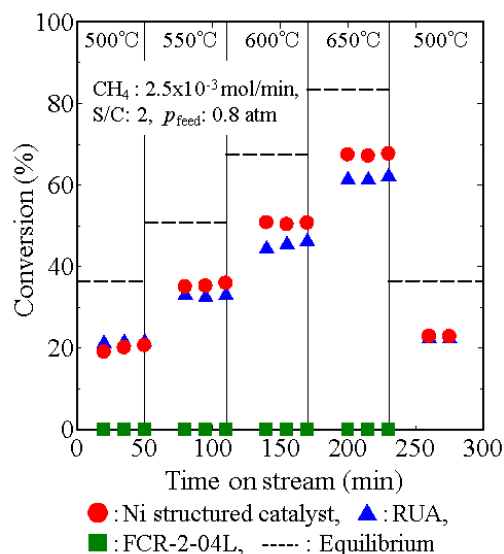


図5 工業用触媒と今回調製した Ni 系構造体触媒との改質特性比較

触媒であるが、今回の Ni 系構造体触媒はその性能を越えている。ゾルゲル法と無電解めっき法の組み合わせ技術が、このような Ni 系触媒の創製を可能にしたと考えられる。

(3) ハニカム型 Ni 系構造体触媒の耐久性

創製したハニカム型 Ni 系構造体触媒のメタン改質特性の耐久性試験を実施した。反応条件は、温度：650°C、GHSV：150,000h⁻¹、S/C：2 としておよそ 120h の大学実験室レベルとしては比較的長い耐久試験を実施した。その結果、調製した構造体触媒のメタン改質活性ならびに生成物の選択性にはほとんど変化がなかった。そこで、その後には反応温度は固定したまま、GHSV：82,000h⁻¹、S/C：1 のより厳しい反応条件で試験した。結果的にはこの条件下でも 24 時間はその活性を維持しており、実験スタッフ自身の体力的な限界により実験を終了せざるを得ない状況であった。反応後の触媒表面には炭素化合物の析出が見られたものの、かなり少量であった。創製したハニカム型 Ni 系構造体触媒はかなり耐久性の高い触媒であることがこの結果から判断された。

(4) Ni 系触媒成分の粒子モルフォロジー

図 6 は、Al₂O₃ 層上に Pd-Sn の交互めっきを行なった後、ニッケル無電解めっき（還元剤：NaBH₄）中の時間経過における表面形成物の様子を調査した SEM 像と粒子分布図である。XPS 測定より、めっき前の粒径約 40-60nm の粒子は Pd 粒子であった。Pd-Sn の交互めっきで Pd²⁺ + Sn²⁺ → Pd⁰ + Sn⁴⁺ の反応が進行し、Pd 核が酸化物表面上に析出している。そして、めっきの進行に伴いその粒子は成長し、5 分と 10 分では径 40-80nm の粒子と 100-140nm の粒子が局在している。特に 5 分までの成長が著しい。XPS 測定より、Ni_{2p} スペクトルは 2 分以降で確認され時間とともにそのピーク強度が強くなること、また Pd_{3d} スペクトルは 2 分まで確認されるが 5 分以降は検出されなかったことより、一般に提唱されている Pd を触媒核とした還元剤のアノード酸化による電子放出により、Pd 核上にニッケル成分の還元析出が起これ、粒子が成長していると考えられた。30 分では粒径がおおよそ 70-150nm にまとまり、各粒子表面上には稜の成長がみられる。ニッケルめっきがこの時点で十分に進行したことがわかる。なお、粒子の下地層はアルミナであることが EDS 測定より推定された。

(5) 助触媒添加が Ni 系構造体触媒の改質特性に及ぼす影響

Ni 系構造体触媒への助触媒成分の添加がメタン改質特性に及ぼす影響を調査した。図 7 にその結果を示す。助触媒は、ゾルゲル法による Al₂O₃ 層形成過程におけるゾル液中への混入で添加した。添加成分として、水の活

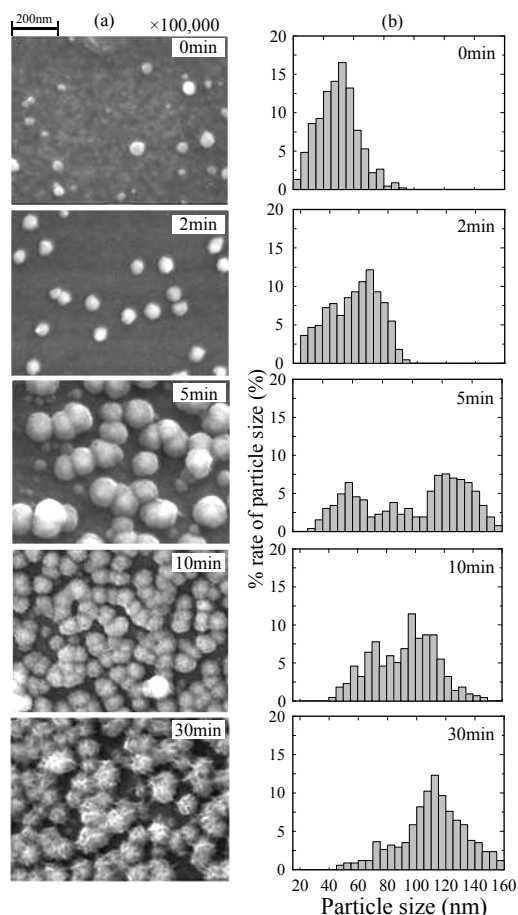


図 6 めっき工程における(a)表面モルフォロジー変化と(b)粒子径分布

性化に正の効果をもたらすとされるセリウム、マグネシウム、イットリウム、ジルコニウムを選択した。図から、助触媒成分の添加は Ni 系構造体触媒の改質活性を向上させることが明らかとなった。特に、セリウム添加触媒の活性向上が大きい。添加量を Al:助触媒=10:1 から 5:1 や 20:1 に変化した場合でもセリウム成分が好ましい改質特性を示した。助触媒成分の添加効果の解明は、Al₂O₃ 層中における助

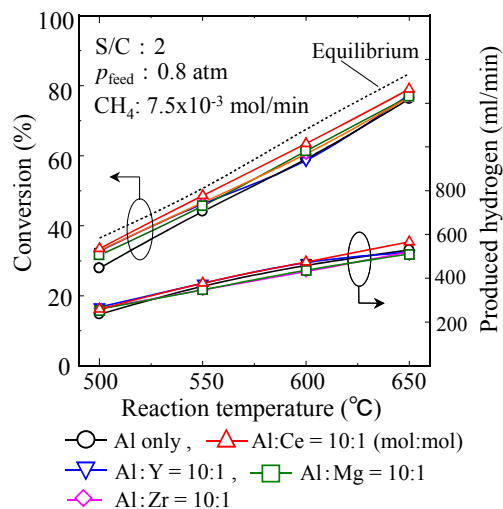


図 7 助触媒成分の添加効果

触媒成分の物性データを集積することで可能となる。今後この点に関する調査が必要である。なお、生成物の選択性は添加成分なしの場合とほとんど変化がなかった。

(6) ヒートコンバインド型改質システムの反応・伝熱特性

図8は、構築したヒートコンバインド型改質システムのメタン-水蒸気改質特性の結果である。図では、燃焼側のメタン燃焼反応におけるメタン供給量を1.6~3.3mmol/minで変化しており、また燃焼反応を伴わない場合の結果も比較として示した。なお、本実験における反応管の電気炉加熱は、各メタン供給条件で電気炉からの熱供給流束が一定となるようPID制御器の設定温度を固定したままとした。図から、燃焼反応を同時に進行することで改質活性は上昇し、各設定温度から算出した平衡転化率を大きく上回っている。そして、燃焼側のメタン供給量の増加によってこの傾向は大きく加速している。また、生成物の選択性は燃焼反応の進行によってそれまでの二酸化炭素主体から一酸化炭素主体へと推移しており、燃焼メタン量3.3mmol/minのときの傾向が最も顕著であった。なお、このときの改質反応側の温度上昇はおよそ150°C~200°Cであった。すなわち、壁を隔てた燃焼側から伝導伝熱によって大量の熱エネルギーが供給されたことが判明した。

(7) ヒートコンバインド型改質システムのエクセルギー評価

表1は、図8の改質特性時における改質側の入力と出口のエクセルギー差 $\Delta \varepsilon_{ref}$ やシステム全体の入力と出口でのエクセルギー差 $\Delta \varepsilon$ 、そして改質反応に関するエクセルギー効率 η_{exe} ($=\Delta \varepsilon_{ref}/\Delta \varepsilon$)を推算したものである。これを見ると、燃焼側の供給メタン量が増加するほど、そして設定する反応温度が増加するほど改質反応で利用されるエクセルギー効率は向上していることがわかる。エクセルギー効率の向上は、システムが創製する有効エネルギーが増えることを意味している。すなわち、今回推算した η_{exe} から判断すると、システム全体からの有効エネルギーに対して改質側の有効エネルギーの創製が増加していること、つまり改質側の反応効率が向上していることを示唆している。それが、反応温度の上昇や燃焼側のメタン供給量の増加で向上することをこの表は示唆している。

以上のことより、本課題の実施により構築できたヒートコンバインド型改質システムは、通常の反応場加熱方式よりもかなり有利な反応システムであることが示唆された。すなわち、本研究で意図した当初の目的が達成されたものと判断される。

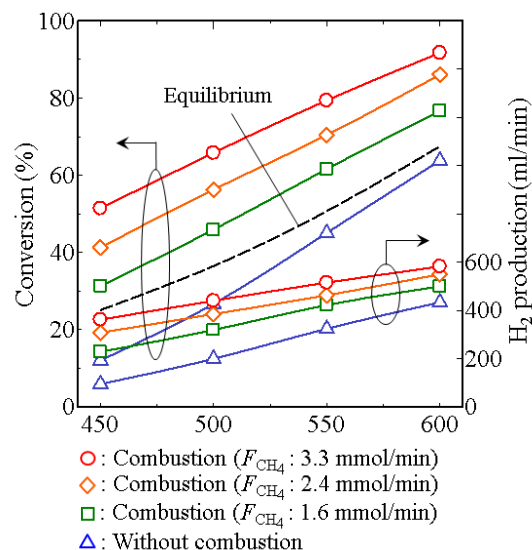


図8 ヒートコンバインド型改質システムの反応特性と燃焼ガス量の影響

表1 ヒートコンバインド型改質システムの熱力学的効率

Condition	Setting temp. (°C)	$\Delta \varepsilon_{ref}$ (kJ min ⁻¹)	$\Delta \varepsilon$ (kJ min ⁻¹)	η_{exe} (%)
Without comb.	450	0.22	3.85	5.6
	500	0.37	4.91	7.6
	550	0.58	6.20	9.4
	600	0.82	7.90	10.4
With comb. 1.6mmol/min	450	0.42	4.91	8.5
	500	0.59	5.95	10.0
	550	0.79	7.25	10.9
With comb. 2.5mmol/min	450	0.56	5.40	10.4
	500	0.72	6.43	11.2
	550	0.91	7.75	11.7
With comb. 3.3mmol/min	450	0.65	5.92	10.9
	500	0.84	6.96	12.1
	550	1.03	8.26	12.4
	600	1.22	9.98	12.3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計11件)

- ① C. Fukuhara, T. Yamada, H. Ohkura and R. Watanabe, Adsorption state of carbon monoxide on a structured copper-based catalyst prepared by electroless plating for low-temperature water-gas shift reaction, *Chemistry Letters*, 査読有, vol.41, 900-901, 2012. doi:10.1246/cl.2012.900
- ② C.Fukuhara and A. Igarashi, Structured catalysts prepared by electroless plating technique onto a metal substrate, for a wall-type hydrogen production system, *Catalysis Surveys from Asia*, 査読有, vol.16, 62-74, 2012. doi:10.1007/s10563-012-9134-3
- ③ Y. Tatamoto and T. Sawada, Numerical Analysis of Drying Characteristics of Wet Material Immersed in Fluidized Bed of Inert Particles, *Drying Technology*, 査読有, vol.30,

979-988, 2012.

doi:10.1080/07373937.2012.675604

④ Y. Tatemoto, T. Michikoshi, T. Higashino, S. Maeda, S. Maeda and Y. Bando, Behavior of Pieces of Plastic Sheet in Solid-Liquid Fluidized Bed with Stirring, *Chemical Engineering & Technology*, 査読有, vol.35, 1872-1878, 2012.

doi:10.1002/ceat.201200201

⑤ Y. Kohno, K. Kobayashi, C. Fukuhara et. al.(8名中5番目), Stabilization of a hydrophobic natural dye by intercalation into organo- montmorillonite, *Applied Clay Science*, 査読有, vol.54, 202-205, 2011. doi:10.1016/j.clay.2011.09.001

⑥ T. Nakashima, H. Saito, K. Murano, C. Fukuhara and M. Sudo, Design of multi-layer anode for direct methanol fuel cell, *Electrochemistry*, 査読有, vol.79, 361-363, 2011. https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/79/5/79_5_361/pdf

⑦ Y. Tatemoto and K. Miyazawa, Drying of Suspensions in a Fluidized Bed of Inert Particles under Reduced Pressure, *Drying Technology*, 査読有, vol.29, 1204-1209, 2011.

doi:10.1080/07373937.2011.578780

⑧ Y. Tatemoto, T. Higashino, Y. Suzuki, T. Michikoshi, S. Maeda, Y. Bando, Prediction of the Behavior of a Liquid-Fluidized Bed of Inert Particles used for Separation by Density, *Chemical Engineering & Technology*, 査読有, vol.34, 877-885, 2011.

doi:10.1002/ceat.201100012

⑨ Y. Kohno, M. Ito, M. Kurata, S. Ikoma, M. Shibata, R. Matsushima, Y. Tomita, Y. Maeda, K. Kobayashi, Photo-induced coloration of 2-hydroxychalcone in the clay interlayer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 査読有, vol.218, 87-92, 2011.

doi:10.1016/j.jphotochem.2010.12.007

⑩ Y. Kohno, Y. Tomita, K. Kobayashi, Y. Maeda, Photoelectrochemical characteristics of iron oxide/polyaniline in aqueous acidic solution, *Electrochemistry*, 査読有, vol.79, 168-171, 2011.

doi: 10.5796/electrochemistry.79.168

⑪ Y. Kohno, M. Senga, M. Shibata, K. Yoda, R. Matsushima et al., Stabilization of flavylum dye by incorporation into Fe-containing mesoporous silicate, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, vol.141, 77-80, 2010.

doi:10.1016/j.micromeso.2010.11.004

[学会発表] (計7件)

① C. Fukuhara, Development of a novel methane reforming system combined with catalytic combustion through the reactor wall, *22th International Symposium of Chemical Reaction Engineering*, Sep. 2. 2012, Maastricht

Netherlands.

② C. Fukuhara, A structured methane-reforming system combined with catalytic combustion as a novel type, *7th International Conference on Environmental Catalysis*, Sep. 2. 2012, Lyon France.

③ C. Fukuhara, A novel hydrogen production system in which compactly combined reforming and CO removing system, *15th International Congress on Catalysis*, July 1. 2012, Munchen Germany.

④ C. Fukuhara, Development of novel perovskite-type oxide catalysts for dehydrogenation of propane with steam, *15th International Congress on Catalysis*, July 1. 2012, Munchen Germany.

⑤ C. Fukuhara, A novel preparation method for construction of methane-steam reforming site over a honeycomb-type substrate, *10th European Congress on Catalysis*, Sep. 1. 2011, Glasgow Scotland, U.K.

⑥ C. Fukuhara, Positive effect of steaming and oxidation pretreatments on construction of methanol reforming site over a structured Pd/Zn-based catalyst prepared by electroless plating, *2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Dec. 15. 2010, Honolulu USA.

⑦ C. Fukuhara, Performance and Characterization of a plate-type catalyst for structured reformer and CO shift converter, *21th International Symposium of Chemical Reaction Engineering*, June 13. 2010, Philadelphia USA.

[図書] (計2件)

① 福原長寿分筆(全6名), 共立出版, 基礎化学工学, 2012, 239頁.

② 福原長寿分筆(全190名), NTS, 触媒調製ハンドブック, 2010, 1200頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福原長寿 (FUKUHARA CHOJI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 30199260

(2) 研究分担者

立元雄治 (TATEMOTO YUJI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 00324335

河野芳海 (KOHNO YOSHIMI)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 80548884

(3) 連携研究者

なし