公開用

終了報告書

<u>SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)</u>

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセス」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成30年3月31日 研究担当者: 水野 雅彦 所属研究機関:住友化学株式会社

目次

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3
 3.研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4. 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
5. 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33
 図表一覧 図1. アンモニアエコノミーイメージ 図2. 太陽熱アンモニア製造システム概略イメージ 図3. ゾルゲル法 Pt-CeO₂(Pt 0.1wt%)の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果 図4. コロイド担持法 Pt/CeO₂(Pt 0.1wt%)の HAADF-STEM イメージと EDX 分析 結果 図5. ゾルゲル法 Pt-CeO₂(Pt 1wt%)の HAADF-STEM イメージと Pt EDX マッピング
 図6.触媒短期性能評価用 HI 分解反応装置(HI/H₂O 供給) 図7. NaBH₄還元法による Pt コロイド調製フロー 図8. Pt コロイド(NaBH₄還元法)の TEM イメージ 図9. Pt コロイド(NaBH₄還元法)の Pt 粒度分布 図10. クエン酸 Na 還元法による Pt コロイド調製フロー 図11. Pt コロイド(クエン酸 Na 還元法)の TEM イメージ 図12. Pt コロイド(クエン酸 Na 還元法)の Pt 粒度分布 図13. Dry up 法による Pt 担持フロー 図14. 吸着ろ過法による Pt 担持フロー 図15. 0.1wt%の Pt コロイドを担持した各種担体の TEM 観察像 図16. Pt/担体調製フロー(検討手法 1) 図17. 0.1wt%Pt/TiO₂ の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

図18. 0.1wt%Pt/ZrO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

- 図19. Pt/担体-MgO(3wt%)調製フロー(検討手法2)
- 図20. 0.1wt%Pt/TiO₂-MgO(3wt%)のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図21. Pt/担体調製フロー(検討手法3)
- 図22. 0.1wt%Pt/CeO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図23. 0.1wt%Pt/ZrO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図24. Pt/担体調製フロー(検討手法4)
- 図25. 0.1wt%Pt/CeO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図26. 0.1wt%Pt/C.B.(XC-72)の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図27. 0.1wt%Pt/α-Al₂O₃の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果
- 図28. 再分散後の0.1wt%Pt/CeO2のHAADF-STEM イメージとEDX 分析結果
- 図29. 0.1wt%Pt(コロイド担持)触媒のHI分解性能評価
- 図30. C.B.触媒および0.1wt%Pt(コロイド担持)/C.B.触媒のHI 分解性能評価
- 図31. 表面修飾検討: 0.1wt%Pt/CeO2触媒のHI分解性能評価
- 図32. 表面修飾検討: 0.1wt%Pt/a-Al₂O₃触媒のHI 分解性能評価
- 図33. 安定化 Ru 触媒と安定化 Pt 触媒の性能簡易評価結果
- 図34. 触媒耐久性評価および HI ガスによる性能評価用 HI 分解反応試験装置
- (HI ガス, I₂/HI/H₂O 供給)
- 図35. 1wt%Ru/TiO₂@修飾剤I触媒の耐久試験評価結果
- 図36. 3wt%Ru/TiO2@修飾剤I触媒の耐久試験評価結果および耐久試験後触媒
- 図37. 推定必要活性を1とした時の耐久試験評価触媒のHI分解残存比活性
- 図38. Ru 簡易揮散評価テスト後の触媒層と反応管出口の観察写真
- 図39. 3wt%Ru/TiO2@修飾剤I+修飾剤II触媒の短期耐久試験評価結果
- 表1. 0.1wt%Pt 触媒における Pt 添加法の比較(コロイド担持法-ゾルゲル法)
- 表2. 各種担体への Pt コロイド(0.1wt%)含浸担持検討まとめ
- 表3. Pt コロイド担持触媒の性能と H26 年度触媒性能目標値
- 表4. 高濃度 I₂共存下における HI 分解耐久試験結果まとめ

別紙:研究参加者

1. 本研究の目的

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化炭素を発生しない再生可能エネルギーを高効率的に利用する社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低い上に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有している。これらの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは他の再生可能エネルギーに比べて経済的になることが報告されている(Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132)。

再生可能エネルギーの中で、太陽熱は、安価で保守の容易なレンズや反射鏡等を用いて 太陽光を集光することでエネルギー密度を高め、高効率利用が可能となる長所を持つ。他 に、蓄熱により昼夜問わず24時間の大規模・安定操業が可能となる点も挙げられる。

一方、製造した大量のエネルギーを貯蔵・輸送するためには、エネルギー密度が高く、 且つ二酸化炭素発生の無い地球環境に優しい二次エネルギーが必要となる。水素はクリー ンであるが、高密度化するためには極低温或いは数 10 MPa 以上の高圧を要する。そこで、 水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(エネルギーキャリア)に変換して利用するエネルギー システムが必要となる。アンモニアは質量水素密度が 17.8%、液体の体積水素密度が液体 水素の 1.5 倍(10.7 kgH₂/100L)と高く、室温、1 MPa 以下で液化できる。また、水素発生 に要するエネルギーは燃焼エネルギーの 10%程度であり、カーボンフリーな優れたエネル ギーキャリアとして利用できる。

アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会(アンモニアエコノミー、図1)を 構築するためには、太陽熱からの CO₂フリーの水素を利用したアンモニア(グリーンアン モニア)製造技術開発が必要である。



図1. アンモニアエコノミーイメージ

太陽光を集熱システムによって集熱し、この熱を蓄熱して水素を 24 時間製造する。図 2 に太陽熱アンモニア製造システムを示す。蓄熱機能を備えることで 24 時間の安定的なアン モニア製造が可能になる。



図2. 太陽熱アンモニア製造システム概略イメージ

太陽熱から製造された水素は、アンモニアに変換された後に消費地に輸送される(アンモ ニアプラントのスケール:2000トン/日)。輸送されたアンモニアは「水素キャリア」とし て直接、或いは水素製造プラントで水素に変換された後、家庭の燃料電池用燃料、燃焼用 燃料として供給される。家庭用分散型発電では、電気と熱を一緒に利用することが容易で、 エネルギー効率が格段に上がる。貯蔵・輸送が容易なアンモニアは水素ステーションまで 運ばれ水素に変換されて燃料電池車用燃料としても使用される。これにより、水素の輸送 コストが大幅に削減され燃料電池自動車の普及を促進できる。アンモニアは燃焼しても二 酸化炭素を発生しないため、直接、大規模発電等に利用できる。トラック、船舶、航空機 等の大型移動体は燃料電池を用いた駆動が困難なため、アンモニアは二酸化炭素フリー燃 料として内燃機関で利用される。

本研究開発テーマである「熱利用水素製造」における課題は、太陽熱エネルギーを用いた熱化学法や水蒸気電解により、アンモニアの原料となる水素の製造要素技術を確立することである。そのために、膜分離新 IS プロセス、新水蒸気電解の研究開発を行う。

本研究題目は「膜分離新 IS プロセス」である。IS プロセスは、水の熱化学分解により 水素を製造する技術で、これまで約 900 °C の高温熱を供給できる原子炉(高温ガス炉)を 対象として研究開発が行われてきた。これを太陽熱(約 650 °C)で利用するためには高温 ガス炉よりもかなり低い温度域(600 °C)で反応を促進する必要があり、膜分離新 IS プロ セスでは、分離膜、低温高活性触媒、スチールパイプ系の耐食材料などの要素技術を開発 する。

具体的には、IS プロセスでは、原料の水(H_2O)をヨウ素(I_2)及び二酸化硫黄(SO_2)と反応 させてヨウ化水素(HI)と硫酸(H_2SO_4)を作り、それらを熱分解して水素と酸素を製造する。

$SO_2 + I_2 + 2H_2O$	\rightarrow 2HI + H ₂ SO ₄		(1)
2HI	\rightarrow	$I_2 + H_2$	(2)
H_2SO_4	\rightarrow	$SO_2 + 0.5O_2 + H_2O$	(3)

HIは、400~500 °C で分解((2)式)するが平衡転化率が低いため、本研究開発では、水素 を選択的に透過させる分離膜を開発し、触媒反応と組み合わせて転化率を向上させる。触 媒開発においては、反応器内の I₂ 濃度を考慮し、触媒層前半(以下、「前段」という)の I₂非共存、触媒層後半(以下、「後段」という)の I₂共存下に担当を分け、さらに HI 分解 を低温で実施するため、それぞれ触媒の高活性化、耐久性の向上を図る。当研究機関は後 段を担当し、(H₂の選択分離による)過剰の I₂の存在(以下、「高濃度 I₂共存」という) により HI 分解が平衡値を超える反応後段において活性、耐久性を有する触媒を開発する。 即ち、当研究機関は、上記水素分離膜を備えた HI 分解膜反応器への触媒の組み込みを踏 まえつつ、高濃度 I₂共存下における HI 分解触媒の高活性化、耐久性向上、に向けた触媒 開発を行う。そのために克服すべき課題は、以下の通りである。

①触媒の高活性化および触媒の高耐久化

②触媒の分離膜との組み合わせ適合化(成形等)

2. 研究開発目標とマイルストーン

スチール系パイプ材料の耐熱温度域の熱を用いた水分解で40%以上の水素製造効率(太陽熱発電と水電解水素製造の熱利用効率の積は30%程度であり、10%以上の効率向上のあるプロセス)のために必要な、HI分解触媒における研究開発目標は以下の通りである。 HI分解触媒性能:反応温度400°C以下、SV(HI基準)>1000/hの条件で、平衡到達率>90%

耐久性 500 時間以上

これらの目標において、反応初期において十分な性能を得ることは、可能であると考え られる。しかし、HI 分解膜反応器においては、耐久性という観点から長時間常に目標の性 能を維持しなければならない。劣化メカニズムも全く分かっていない中、ゼロベースでの 技術蓄積を進める必要があり、非常に高度なブレークスルーを必要とする未知のレベルと 言える。

以下に、研究開発計画について、年度毎に記す。

H26年度:低温のヨウ化水素(HI)分解(400 °C以下)を高速化するための触媒を検討して、 実用上十分な速度、平衡到達率を目指す。

H27年度: 膜分離反応器内の組成を考慮し、反応後段の高濃度 I₂共存下における触媒開発 について、原料 HI に高濃度 I₂を共存させた反応後段想定の評価条件において活性を有す る触媒を開発すると共に、当該 I₂共存下における HI 分解触媒活性の安定化を図る。また、 HI 分解膜反応器仕様の触媒開発を行う。

H28 年度:原料 HI に高濃度 I₂を共存させた反応後段想定の評価条件において活性を有する触媒を開発すると共に、当該 I₂共存下における HI 分解触媒活性の安定化を図る。また、HI 分解膜反応器仕様の触媒開発を行う。

H29 年度:原料 HI に高濃度 I₂を共存させた反応後段想定の評価条件において活性を有する触媒を開発すると共に、当該 I₂共存下における HI 分解触媒活性の安定化を図る。また、HI 分解膜反応器仕様の触媒開発を行う。(目標:①耐久性 500 時間、膜反応器仕様触媒で400 °C 以下、空間速度(SV)>1000 /h で平衡到達率>90%、H29 年度末)。

3. 研究実施内容

3-1. HI 分解触媒関連技術に関わる調査

3-1-1. HI 分解触媒従来技術に関わる調査検討

HI分解反応は、ISプロセスに代表されるThermochemical Water-Splitting Processesに

おける重要な反応の一つであり、数多くの触媒開発研究が実施されてきた。HI分解触媒を 大きく分類すると、活性炭触媒、卑金属遷移金属触媒、貴金属触媒に大別できる。

活性炭触媒に関わる技術は、イタリア ENEA の P. Favuzza らの報告¹⁾、中国浙江大学 の J. Zhou らの報告²⁾、韓国 KIER の C.Park らの報告³⁾、米アイダホ国立研究所の D.M. Ginosar らの報告⁴⁾、等が行われている。しかし、I₂により活性炭のグラファイト層間が 広がることが報告⁵⁾されており、高濃度 I₂による構造崩壊や触媒層閉塞のリスクがあるこ とから、今回の膜分離新 IS プロセスでの検討から外すこととした。

卑金属遷移金属触媒については、化学技術研究所(現在の(国研)産業技術総合研究所) の藤井らの報告⁶⁾があり、Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 等をそれぞれ y-アルミナに 担持した触媒を 600k で反応すると Ni および Mo の性能が特に優れており、650 k ~700k においては、Mo と比べて Ni が著しく優れた性能を持つことが報告されている。しかし同 時に藤井らは、Pd, Pt, Rh, Ir, Ru といった白金族金属を y-アルミナに担持した貴金属触媒 が Ni 触媒に比べて著しく優れた性能を持つことを報告している⁶⁾。Ni 触媒の改良につい ては、その後、浙江大学のJ. Zhou らの報告⁷⁾があり、ゾルゲル法で調製した Ni- CeO₂触 媒 (Ni-doping(G))が, ゾルゲル法で調製した CeO₂ に Ni を含浸担持した触媒 (Ni-loading(G)),や沈殿法で調製した CeO₂に Ni を含浸担持した触媒 (Ni-loading(G)),や沈殿法で調製した CeO₂に Ni を含浸担持した触媒 に近い性能を持つことが報告されている。しかし、J. Zhou らは、ゾルゲル法で調製し た Pt-CeO₂触媒についても報告を行っており⁸⁾、比較すると 3wt%Ni 触媒が 1wt%Pt 触媒 に近い性能を持っていると判断できる。しかし、J. Zhou らによると Ni 触媒の Ni は、NiO として存在しており、酸素原子の供給源の無い HI 分解反応では、NiO からの不可逆な劣 化が進行する懸念が考えられる。これらの観点から卑金属遷移金属触媒については、今回 の膜分離新 IS プロセスでの検討から外すこととした。

貴金属触媒については、藤井らの報告では、Pt 触媒を用いた場合には活性炭担体を用いた場合が最も性能が優れており、Pd 触媒を用いた場合には y-アルミナや H-Y ゼオライトを担体に用いた場合が特に性能が優れていることが報告されている。Pt 触媒の改良については、上述の浙江大学のJ. Zhou らの報告⁸⁾があり、ゾルゲル法で調製した Pt-CeO₂ 触媒が優れた性能を持つことが報告されている。

本研究では、このゾルゲル法 Pt-CeO₂ 触媒調製技術を比較技術として選び、貴金属触媒に 絞って検討を行うこととした。

3-2 Pt コロイド担持触媒の開発検討

3-2-1. 従来技術(Pt-CeO₂触媒)とコロイド担持法との比較

従来技術の把握の為、Zhou らの調製方法⁸⁾を用い、ゾルゲル法で CeO₂および Pt-CeO₂ 触媒の調製を行った。調製した CeO₂粒子は、従来技術との比較のためにコロイド担持法 の担体として用いた。コロイド担持法の詳細は、3-2-2 Pt コロイド触媒の開発検討、 に後述する。

ゾルゲル法で 0.1wt%Pt-CeO₂ 触媒(700 °C 焼成)の調製を、コロイド担持法で 0.1wt%Pt/ CeO₂ (700 °C 焼成担体)触媒の調製を行い、それぞれの触媒について HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope)による観 察および EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析を実施した。 ゾルゲル法で調製した 0.1wt%Pt-CeO₂触媒の分析結果を図 3 に示す。HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果の組合せにより、Pt 単独の粒子は殆ど観察されず、部分的に Pt が混在する CeO₂粒子の一部として Pt が存在している可能性が示唆された。この結果 は、"TEM(Transmission Electron Microscope)写真からは金属粒子は確認できなかった" との文献記述のほか" TEM-EDX により Pt 原子の存在が確認出来ている"という文献の報 告⁸と矛盾しない結果となり、触媒調製が文献の示す調製法通りに出来ていることが示唆 された。

なお、本検討では電子顕微鏡のサンプル観察において銅メッシュを使用しているため、 EDX 分析に Cu のピークが検出されているが、銅メッシュ由来と考えられる。

コロイド担持法で調製した 0.1wt%Pt/ CeO2 触媒の分析結果を図4に示す。HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果の組合せにより、Pt 単独の 3nm 程度の粒子が互いに凝 集して存在する一方 CeO2 粒子も単独で存在していることが示唆された。

また、ゾルゲル法の技術把握のため、Pt 含量を上述の触媒に対して 10 倍に増やした 1wt%Pt-CeO₂触媒を調製し、HAADF-STEM 観察と EDX マッピング分析を実施した(図 5)。HAADF-STEM 観察と EDX マッピング分析からは、CeO₂粒子の一部としてもクラ スターサイズの Pt が CeO₂粒子と共に広く存在している可能性が示唆された。恐らく、Pt は 1nm 以下のクラスターとして存在しているものと考えられ、700 °C で空気中で焼成さ れているにもかかわらず微粒子を維持していることから、CeO₂と強く結合していることが 推察された。

以上の結果から、従来技術であるゾルゲル法では、Pt は 1nm 以下の微粒子として高分 散し、CeO₂に強く固定化されていることが推察でき、コロイド担持法では、Pt は 3nm 程 度の単独粒子として凝集して存在し、CeO₂には強く固定されていないことが推察できた。 これらの分析結果から、HI 分解触媒として担体に強く固定化された微粒子が好ましければ ゾルゲル法で調製した触媒の方が活性が高く、適度な大きさを持つ Pt 粒子が好ましければ コロイド担持法で調製した触媒の方が活性が高いと予想することが可能と期待できる。



図3. ゾルゲル法 Pt-CeO₂(Pt 0.1wt%)の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果



図4. コロイド担持法 Pt/CeO₂(Pt 0.1wt%)の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果



図 5. ゾルゲル法 Pt-CeO₂(Pt 1wt%)の HAADF-STEM イメージと Pt EDX マッピン グ

ゾルゲル法で調製した CeO₂担体に後述する in-situ 担持法により、Pt コロイドを担持した 0.1wt%Pt/CeO₂触媒とゾルゲル法で調製した 0.1wt%Pt-CeO₂触媒の比較を実施した。

反応は、石英管に触媒を充填し固定床流通反応で実施した(図6)。HIの供給は、55~58wt%HI 水溶液をガス化させて供給した。具体的には、焼結ガラス製フィルター付容器(バブラー)に入れ、120℃に加熱、流量制御した N₂でバブリングすることにより HI をN₂に同伴させ、さらに気相部に make up 用の N₂を導入し、液の凝縮を防止することにより HI の安定供給を計った。



図6. 触媒短期性能評価用 HI 分解反応装置(HI/H₂O 供給)

結果を表1に示す。低Pt含量において高分散表面添着法であるゾルゲル法よりも、凝集 の見られたPtコロイド担持触媒の方が高い活性を示した。触媒の粒径依存性あるいは、相 互作用の強い担体へ強く結合させることによる表面Pt当りの触媒活性の低下が示唆され る。以上の結果から、高活性高安定性を有する触媒の開発の方向性としては、適度な大き さの粒子を担体に担持し、物理的に保護するか異原子を入れて電子的に動きにくいように 固定化することが望ましいことが考えられる。

● 御 / 世	触媒	嵩比重	触媒体	SV(HI)	HI転化	触媒活性
71年7天	量(g)	(cc/g)	積(cc)	(/h)	率(%)	(mmol-HI/h/g)
0.1wt%Pt/CeO ₂ (コロイド担持法)	0.20	1.2	0.17	1310	13.9	6.9
0.1wt%Pt-CeO ₂ (ゾルゲル法)	0.20	0.59	0.34	480	11.8	4.3

表1. 0.1wt%Pt 触媒における Pt 添加法の比較(コロイド担持法・ゾルゲル法)

反応条件: 380°C, 常圧, HI 水溶液(55~58wt%HI 含有)+希釈 N₂フィード,

3-2-2 Pt コロイド触媒の開発検討

前述のコロイド担持法とゾルゲル法の結果の比較から適度な Pt 粒子径が存在すること が示唆された。そこで、コロイド調製条件により粒径を調整しやすい貴金属コロイドに着 目し、Pt コロイドの調製検討および担持検討を実施した。

コロイド調製は、低分子保護剤を用いる方法の中から公知技術として、クエン酸 Na を保 護剤として水素化ホウ素 Na(NaBH4)で還元する方法⁹およびクエン酸 Na を用いた還元法 ¹⁰⁾を基に実施した。なお、これらの方法は還流条件で還元を行うため、実際に使用する装 置に合わせた調製条件の確立が必要であると考え、条件出しから検討を行った。

NaBH4還元法によるPtコロイド調製検討

触媒調製概略フローを図7に示す。緩やかな還流速度で還流を実施した既報 ⁹の実施例 追試においては、原料のPt 錯体の還元が不十分で、目視でコロイドの生成を確認すること は出来なかった。そこで、Pt コロイド粒径の微粒化と調整の観点を踏まえて、クエン酸 Na 濃度と、NaBH4の濃度を大幅に高めてPt コロイド調製を行った。









図8. Pt コロイド(NaBH4還元法)の TEM イメージ

結果は、5nm 程度の凝集した Pt コロ イドが得られた(図8)。TEM 観察に より算出した Pt コロイドの粒子径の 分布は概ね 3~10nm に広がっており (図9)、粒子径の制御に改良が必要 と考えられた。



図 9. Pt コロイド(NaBH₄ 還元法)の Pt 粒度分布(TEM 観察より算出)

クエン酸還元法による Pt コロイド調製検討

触媒調製概略フローを図10に示す。緩やかな還流速度で還流を実施した既報¹⁰⁾の実施 例追試においては、原料のPt 錯体の還元が不十分で、目視でコロイドの生成を確認するこ とは出来なかった。そこで、Pt コロイド粒径の微粒化と調整の観点を踏まえて、クエン酸 Na 濃度を大幅に高めてPt コロイド調製を行った。



30 nm

図10. クエン酸 Na 還元法による Pt コ ロイド調製フロー

図11. Pt コロイド(クエン酸 Na 還元法) の TEM イメージ

結果は、2-3nm 程度の分散した Pt コ ロイドが得られた(図11)。TEM 観察 により算出した Pt コロイドの粒子径の 分布は概ね 2~3nm 前後に纏まっていた (図12)ことから、この粒子径が制御 された Pt コロイド溶液を用いて、担体 への担持検討を実施することとした。



図12. Pt コロイド(クエン酸 Na 還元 法)のPt 粒度分布(TEM 観察より算出)

Pt コロイドの各種担体への担持検討

触媒反応における Pt 粒子径は、表面の露出割合と結晶性のバランスから 2nm~4nm の 範囲内かその前後に最適な粒径があることが多く、粒子径が揃っていることが望ましいと 考えられる。そこで、基準となる触媒を合成するため、上述のクエン酸 Na 還元法により 得られた Pt 粒径が 2~3nm 前後に調整された Pt コロイド溶液を用いて担持検討を実施し た。

まずは、最も一般的な担持法である含浸法の中から、表面担持法や、濃度の低い Pt コロ イド溶液では担持量に制限を受けやすい Pore filling 法/incipient wetness 法を除く代表 的な担持法として、図13に示す加温減圧により蒸発乾固させる方法(以下、Dry up 法と 称する)および図14に示す平衡吸着させた後ろ過等で溶液を分離する方法(以下、吸着 法と称する)を用いて検討を実施した。



担体としては、高表面積体が容易に入手可能な SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, C、酸化還元能 を持つ CeO₂、粒子の表面にハーフカップ状の細孔を持つ MWW ゼ 打仆、強塩基性担体で ある MgO を使用した。担持結果を表 2 に示す(22 ページ)。なお、SiO₂ については、シラ ノールネストのような強い酸点は僅かに存在する程度であり、担持物の吸着点が少ないこ とが予想されるため、予め塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液を用いて、ステア リルトリメチルアンモニウムイオン(以下、C₁₈TMA +)による表面処理を施したものを用い た。

まずは、担体重量に対して、0.1wt%相当の Pt コロイドを含む溶液を含浸させて、目視に よる観察あるいは、ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分光分析法による Pt 担持量の 測定を実施した。

表面処理 SiO₂を除く各種担体で Dry up 法を試した結果、MgO を除く各担体への Pt 担持量は仕込みに対して僅か 3~4 割しか担持されない結果となった。これは、エバポレータを用いると、主にガラス容器の壁面から溶液が蒸発していくため、容器壁面に付着して担体に担持されずに回収できなかったためと考えられる。TEM 観察においても担体上に Pt が担持されていない粒子が殆どで、Pt 微粒子の確認が困難なレベルであった(図15)。これらの結果より、用いた Pt コロイドが担体よりも水への親和性の方が高いため、Pt コロイドが安定に担体上に固定化されないことが推察され、dry up 法による担持が困難であることが示唆された。



図15. 0.1wt%のPt コロイドを担持した各種担体のTEM 観察像 a: 0.1wt%Pt/Al₂O₃、b: 0.1wt%Pt/TiO₂、c: 0.1wt%Pt/CeO₂、d: 0.1wt%Pt/B-MWW、 e: 0.1wt%Pt/ZrO₂ 表面処理 SiO₂を除く各種担体で吸着ろ過法を試した結果、ほぼ全量担持可能であった表面処理 SiO₂や MgO 等を除き、Pt 担持量は dry up 法より多いものであったが、ろ過の際に、メンブレンフィルターの上表面に黒色~灰色の物質が観察され、担体の一部が Pt コロイドと共に凝集してメンブレンフィルター上にトラップされたものと推察された。目視レベルで Pt の偏在が確認される点で、改良が必要であることは明らかと言える。 そこで、SiO₂担体で効果を示した C₁₈TMA⁺ で各種酸化物担体を前処理した後、Pt コロイド担持検討を実施した。結果は、目視による観察では、未処理の担体に比べて担体がやや濃く変化し、担持促進効果が認められたものの、それ以外は大きな変化はなく、効果は限定的であった。

・表面処理による酸化物担体への Pt コロイドの担持検討

各種酸化物担体に Pt コロイドを含浸担持するための調製法改良検討を実施した。

目的①: Pt コロイド吸着に適した担体表面処理による Pt コロイドと担体との親和性向上

検討手法1. 担体の陽イオン界面活性剤による処理とコロイド溶液への陰イオン界面 活性剤添加

検討手法2. 担体の MgO コーティング

目的②: 担持の際の Pt コロイドの安定性(水と親和性)低減による Pt コロイドの担体への吸着促進

検討手法3. 担持する際のPt コロイド溶液へのKI添加

検討手法4. In-situ 担持(PtCl6²共存下での Pt コロイド担持および還元)

<u>検討手法1.担体の陽イオン界面活性剤による処理とコロイド溶液への陰イオン界面活性</u> 剤添加

陽イオン界面活性剤としてはトリメチルステアリルアンモニアクロリド(C₁₈TMACl)を 用いて担体を処理した。Pt コロイドには陰イオン界面活性剤 m-ベンゼンジスルホン酸二 ナトリウム(C₆H₄(SO₃Na)₂)を添加した。また塩酸を用いて、担体の懸濁液および Pt コロ イド液の pH 調整を行った。この担体の懸濁液に Pt コロイド混合液を加えることで担持を 行った。

触媒調製フロー(図16)および EDX による元素分析を含む HAADF-STEM による顕 微鏡観察結果を以下に示す。結果は、2~3 nm 程度のまたは凝集した Pt 粒子が担持した TiO₂が得られた(図17)。ZrO₂についても同様な結果を得た(図18)。Pt 粒子は集まっ て凝集しているものの、2~3 nm 程度の適度な微粒子の状態を維持していた。このことか ら、乾燥する際に乾燥と共に水の界面の表面張力により担持されたコロイドが移動して集 まったことが示唆される。ただし、このまま安定化することができれば、高活性を維持す ることが期待される。



図16. Pt/担体調製フロー(検討手法1)







図17. 0.1wt%Pt/TiO2のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果



図18. 0.1wt%Pt/ZrO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

<u>検討手法2.</u> 担体 MgO コーティング

表面塩基性の高い担体として、MgO が良く知られており、Pt コロイドが MgO に容易に 吸着担持されることを既に確認している。そこで、等電点が酸性~中性の担体や塩基点の 少ない担体に MgO をコーティングすることで Pt コロイドの担持挙動を改善できないか検 討することとした。

MgO コーティングは、担体に対して、3wt%の MgO がコーティングされるよう、硝酸 マグネシウムおよびアンモニア水を用いて、焼成を経て行った。得られた MgO コーティ ングした担体に Pt コロイド溶液を撹拌しながら含浸し、一晩を静置してから、ろ過・乾燥 することにより Pt 担持触媒を得た(図19)。

結果は、 $2\sim3$ nm 程度の Pt 粒子が担持した TiO₂-MgO が得られた(図 2 0)。また CeO₂、 ZrO₂ などの酸化物についても Pt コロイドを吸着できることが分かった。



図20. 0.1wt%Pt/TiO₂-MgO(3wt%)のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

検討手法3. Pt コロイド溶液への KI 添加

I⁻はPt(100)に吸着しやすく、Ptコロイドを合成する際にI⁻が存在するとI⁻がPt(100)に選択的に吸着することでPt(100)の結晶成長を阻害し、cubic 状のPtが得られることが知られている。このことは、保護剤存在下でもI⁻がPt(100)に強く吸着し、Ptコロイドの担体への親和性を上げることが出来る可能性を示唆している。

Pt コロイドを担持する際に、KI を添加して、吸着法により Pt 触媒を調製した(図21)。 結果は、CeO₂担体を用いた場合には、2~3 nm 程度の Pt 粒子が担持した Pt/ CeO₂触媒が 得られた(図22)。Pt 粒子の凝集は観察されなかった。また ZrO₂については、Pt 粒子 が担持しているが、やや凝集している様子が観察された(図23)。



図21. Pt/担体調製フロー(検討手法3)



図22. 0.1wt%Pt/CeO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果



図23. 0.1wt%Pt/ZrO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

<u>検討手法4.</u> In-situ 担持法

Pt コロイドの担体への吸着を促進するため、Pt コロイドの原料である PtCl₆²共存下で 還元しながら担持する方法を実施した(図24)。即ち、担体に吸着されやすく、かつ Pt コロイドの結晶成長の原料となる PtCl₆²を結合剤として、Pt コロイドを担体に担持できる 可能性が有り、検討を実施した。なお、Pt コロイド粒子形成途中での担持法であるため、 以後 in-situ 担持法と呼称する。

担体への $PtCl_{6^2}$ 吸着促進のため、担体は予め陽イオン界面活性剤で処理してから用いた 結果、2~3 nm 程度の凝集した Pt 粒子が担持した CeO_2 が得られた(図 2 5)。また TiO_2 、 ZrO_2 等の酸化物についても Pt コロイドを吸着できることが分かった。



図24. Pt/担体調製フロー(検討手法4)







図25. 0.1wt%Pt/CeO₂のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

・Pt コロイド担持検討結果まとめ

Pt コロイド担持検討結果を表2に示す(22ページ)。また、以下にそれぞれの項目毎に詳細を箇条書きにまとめる。

各種担体への含浸担持について

・Carbon black(以下、C.B.と呼称)のような官能基を多く含む C 担体は、比較的容易に Pt コロイドを担持することができたが、観察された Pt 粒子は Pt コロイドの粒子径より大き なやや角張った 4-5nm の粒子であった(図26)。

・a-Al₂O₃は、Pt コロイドを担持することができた。観察された Pt 粒子には、Pt コロイドの粒子径(2~3nm)より大きな角張った 4-5nm の粒子が多く確認された(図27)。

・アナターゼ TiO₂や γ-Al₂O₃は、担体の一部の微粒子がコロイドに吸着されたと思われる現象 が観察されたが、これを担体に吸着担持することはできなかった。

・SiO₂、ZrO₂、CeO₂、CeZrO₂の各担体は Pt コロイドを吸着し難い傾向が見られたが、 SiO₂については陽イオン界面化成剤処理により、ZrO₂ついては陽イオン界面化成剤処理担 体+陰イオン界面化成剤により Pt コロイドを担持することができた。

・MgO については、特に Pt コロイドを吸着しやすく、担体に 3wt%コーティングするだけで、Pt 粒子を凝集させることなく担持できた。

<u>Pt</u>の担持状態について

MgO および C.B.を除く各担体には、 Pt コロイドを吸着担持できた場合においても Pt 粒子の凝集が観察された。粒径は維持したままであり、吸着した Pt コロイド粒子と担体と の吸着力が水の表面張力より弱いために、乾燥と共に Pt コロイド粒子が移動して集まった ものと考えられる。

今後、スラリーを高速に流すことにより生じる剪断力により凝集粒子を解砕させるナノ マイザーを用いて調製した触媒について、顕微鏡観察を含めた分析検討を実施する予定で ある。

また、上記の Pt コロイド粒子の凝集原因が正しい場合、乾燥前に水よりも表面張力の弱い有機溶剤等の液体に置換することにより、凝集を抑制できる可能性も考えられる。 Pt コロイド担持方法について

In-situ 担持法では、Pt コロイドと同量の Pt を添加した場合においても、Pt コロイド とほぼ同様の形状を保持しており、Pt コロイド担持に有効であることが分かった。

また、MgO のような強い塩基性を持つ担体や、C 系の担体のような官能基の多い(ある いは官能基の存在密度の高い)担体には Pt コロイドは比較的容易に吸着されるが、担体の 陽イオン界面活性剤処理だけでは、多少の改善は認められるが十分な量の Pt コロイドを担 持するのは難しく、3価のクエン酸よりも弱い保護剤や、Pt コロイドへの吸着物質を添加 して Pt コロイドの安定性を下げること合わせて実施すると、比較的 Pt コロイドの担体へ の吸着担持が進行することが分かった。

<u>担持 Pt コロイドの再分散</u>

一方、担持した Pt コトイドが凝集した場合に再分散可能か、高剪断力が掛かる高速条件 で固体の分散液を流通させることにより2次粒子を解砕する湿式微粒化装置 Nanovater を 用いて Pt/ CeO₂の Pt 再分散の確認試験を実施した。流通条件は、0.1wt%Pt/ CeO₂分散水 (2g/L)を入口 200MPa で1回流通させた結果、Pt が再分散された触媒が得られた(図28)。



図26. 0.1wt%Pt/C.B.(XC-72)のHAADF-STEM イメージと EDX 分析結果



図27. 0.1wt%Pt/α-Al₂O₃の HAADF-STEM イメージと EDX 分析結果

担体	SiO_2	Al ₂ O ₃	Al_2O_3	${ m TiO}_2$	$ m ZrO_2$	CeO_2	B-zeolite	MgO
結晶形	ケル	Y	α	アナターセ゛	単斜	蛍石	MWW	
担体前処理								
処理無	×	(())	0	(())	×	×	×	0
C ₁₈ TMA ⁺ 処理	0	(())	_	(\bigcirc)	×	×	_	_

表2. 各種担体への Pt コロイド(0.1wt%)含浸担持検討まとめ

(〇)は、ろ過後のろ塊が2層に分離



図28. 再分散後の0.1wt%Pt/CeO₂のHAADF-STEM イメージとEDX 分析結果

3-2-3 Pt コロイド担持触媒活性の反応評価検討

反応評価は、先ずは入手の容易な市販の HI 水溶液(55~58wt%HI 含有)を用いて、実施した。触媒スクリーニングであることから、使用した Pt 量を合わせるため、SV(HI 基準)や W/F の代わりに、触媒重量当たりの HI 供給量を一定とした。なお Pt 担持量は調製時のロスを考慮して、実際の担持量ではなく、仕込み値を表示している。触媒の比較評価も Pt の仕込み値を基準としているが、これは、Pt の全量担持が困難な調製法ほど見かけの性能を低く評価することが目的である。

反応は、図6に示した反応装置を用い、HI水溶液のバブラーの代わりに HI水溶液入りの容器からテフロンチューブポンプを用いて予熱器に導入しガス化させることで HI を供給し実施した。

[※] 〇はPtコロイドが担体に全量吸着担持。×は一部吸着せず。

反応条件1:

反応温度 所定温度(内温) (380~)400 °C、圧力 常圧(石英反応管)、断続運転時 4~8 時間/日

流通形式 固定床 down flow、ガス組成 HI/H₂O/N₂: 14%/71%/balance HI 供給速度(基準) 1000Ncc-HI/g-catalyst/h

分析方法:

HI(NaOH 水溶液による酸塩基滴定:東亜 DKK GST-5741C pH 複合電極)、

I₂(Na₂S₂O₃ 水溶液による酸化還元滴定:白金電極(平沼産業 PT-301)+比較電極(平沼 産業 RE-301: 内部極 Ag/AgCl, 内部液 4mol/l KCl 水溶液)

H₂ GC-TCD

原料 HI 供給量および HI 転化率については、全て HI および I₂の滴定により求めた値より 算出した。

主な担体にPt コロイドを担持した結果を図29に示す。TiO₂および $_{Y}$ -Al₂O₃はPtの強い偏在が目視で確認できたため、3wt%相当のMgOで担体表面を処理したのちPt コロイドを担持して評価を行った。なお、炭素を担体に用いる場合、官能基を持つ炭素が活性種となることが知られており、Pt 触媒の性能比較が困難であるため、C.B.にPt を担持した結果は別に示す(図30)。

酸化物担体については、図29に示す通り、CeO₂担体を用いた場合と3wt%MgO処理y-Al₂O₃担体を用いた場合に触媒活性が高く、 α -Al₂O₃担体を用いた場合と ZrO_2 担体を用いた場合に活性が低い結果となった。



図29. 0.1wt%Pt(コロイド担持)触媒のHI分解性能評価

C.B.触媒や C.B.に Pt コロイドを担持した触媒では、図30に示す通り、経時と共に活性が上昇する傾向が認められた。H₂Oにより C.B.が賦活されたためと推察され、非水系で

の検討の必要性が伺われた。0.1wt%Pt/C.B.触媒の方は、6~8 時間目の間で大きく活性 を下げている点については、断続運転でこの間に反応停止、再立上げを行っており、停止 操作時の問題が発生して失活したことが予想された。



図30. C.B.触媒および 0.1wt%Pt(コロイド担持)/C.B.触媒の HI 分解性能評価

なお、0.1wt%Pt 触媒においては、酸化物担体に Pt コロイドを担持するよりも C.B.に担持した方が高い活性が得られたが、高濃度 I₂存 在下では I₂によるカーボンの膨潤の恐れが高く、触媒層閉塞リスクが懸念されるため、酸化物担体を用いた触媒開発検討のための補助データ取得目的として考えている。

3-2-4 Pt 触媒の高耐久化検討

Pt コロイドを担持した触媒においては、評価検討で低活性であった触媒においても反応 開始直後数分は高濃度のヨウ素が生成していることが目視で確認されている。この状態を 維持することで高耐久化(高活性化+安定性向上)を図れることが期待できる。そこで、 安定化のため、2 種類の表面修飾剤(以下、修飾剤I,修飾剤IIと記載)の添加検討を実 施した。CeO₂を担体に用いた場合の結果を図31に、 α -Al₂O₃を担体に用いた場合の結果 を図32に、それぞれ示す。CeO₂を担体に用いた場合は、データの振れはあるが、修飾剤 I,IIでそれぞれ安定化させた触媒の方が高い活性と安定性を示した。しかし、触媒活性 は経時的に低下していく傾向を示した。担体自体の HI 耐性の問題と思われる変色が目視 で認められたことから、触媒活性の経時低下は、CeO₂担体の変質に起因する可能性も示唆 された。一方、 α -Al₂O₃を担体に用い、修飾剤IIによる修飾を行った場合は、触媒活性の経 時安定性こそ変わらないものの、触媒活性は顕著に上昇する結果となった。さらに反応時 間 64 時間を経過後、修飾剤IIを除去して評価を継続した結果、未修飾の触媒と同程度まで 触媒活性が低下し、修飾剤IIが"高活性化+安定性向上"に効果を持つことが確認された。







図32. 表面修飾検討: 0.1wt%Pt/a-Al₂O₃触媒のHI分解性能評価

3-2-5 高含量化 Pt 触媒による性能評価試験検討

ゾルゲル法で調製した CeO₂ 担体に in-situ 担持法により、Pt コロイドを担持した 1wt%Pt/CeO₂触媒を用いて、H26年度目標に対してどの程度の触媒が出来ているか確認評 価試験を実施した。結果を表3に示す。ただし、未だ装置上の問題として、反応管出口で のI₂の析出と溶解に伴う誤差のため、平衡到達率で±3%程度の実験誤差を含んでいる。そ のため、平衡到達率 100%近傍(±3%)の結果を>97%と表記した。この実験誤差の問題は、 I₂溶解(閉塞防止)のための反応管出口での水蒸気添加(水添加+加熱)の改良により、対策 済である。なお、本研究内で用いる平衡到達率については、Park らの報告¹¹⁾の値から算 出した平衡値に対する到達率とした。

表3. Pt コロイド担持触媒の性能

触媒	反応温度 (°C)	経過時間 (h)	SV(HI基準) (/h)	HI転化率 (%)	平衡到達率 (%)
1wt%Pt/CeO ₂	380	2.5	1040	18.0	90%
(コロイド担持法)	400	3.1	1110	21.0	>97%

3-3. Ru 担持触媒の開発検討

3-3-1. Ru 担持成形触媒の設計

Pt コロイド担持触媒の検討で得られた知見をもとに Ru 担持成形触媒の開発検討を実施 した。

ー般に白金族金属の中で Ru は他の白金族金属(Pt, Pd, Rh, Ir)と比べて 1/10 程度の価格 で推移することが多い安価な貴金属である。また、ルチル TiO₂と RuO₂ (ルチル)の構造 を比べると、C 軸方向に(110)で重なった場合の格子定数の差は 2%程度(TiO₂ 0.459 nm /RuO₂ 0.449nm)と十分に小さいことから良好な接合性が期待できるため、触媒調製時に 酸化物を経由させても粒子径の増大を抑えることができ、粒子径を整えた Ru 微粒子を得 やすいことが期待できる。

そこで、予めルチル TiO₂粉末に水を加えて混練、押出成形し、マッフル炉を用いて焼成 したルチル TiO₂成形体を用いて調製を行った。Ruの担持は、Ru 原料を TiO₂成形体に含 浸担持し、還元することで行った。なお、本検討では、触媒安定化のための修飾剤 I を用 いた処理を行った触媒について性能評価を行った。

すなわち、Pt コロイド担持触媒との比較を行うため、Pt コロイド担持触媒と同じ反応条件1 での比較を実施した。Pt と Ru の金属価格差を考慮して用いる貴金属量を Ru:Pt = 10:1(重量比)として比較評価を実施した。結果を図32に示す。修飾剤 I を用いた 1wt%Ru 触媒の方が、(最適と思われる) 0.1wt% Pt/a-Al₂O₃修飾剤 II 触媒よりも有利である可能性 が示唆された。



図33. 安定化 Ru 触媒と安定化 Pt 触媒の性能簡易評価結果 ※修飾剤Ⅱ(修飾条件強化)

3-3-2 HI ガスによる触媒反応評価検討

本研究は、膜反応でH₂を分離していくことを想定した触媒探索研究であり、特に後段の 高濃度 I₂共存下(高 I₂/H₂比)を想定した反応である。しかし、触媒のスクリーニングに おいて、常温で固体である I₂を精度よく添加することは難しく、液に溶解させてポンプで 供給すると実験精度が大幅に低下することは明らかであり、触媒の選定に支障が出ること は容易に予想される。

そこで、Ru 触媒のスクリーニングは、HI 原料を用いた性能評価試験で行うこととし、 耐久性評価試験は I₂ 添加 HI 水溶液と HI ガスを同時に供給し、石英ウールを含む予備加 熱(ガス化)ゾーンで液をガス化させることで触媒への原料供給を実施することとした。

Ru 触媒の性能評価試験は、高純度 HI ガス(純度 99.999%以上 ㈱合同資源)を用いて、 以下の反応条件2で実施した。Ru 触媒の耐久性評価試験は以下の反応条件3で実施した。 分析は反応条件1と同様に実施した。反応装置および滴定分析装置は、何れも図34に示 した装置を用いた。

なお、反応中はサンプリング時を含め、生成したヨウ素の冷却による固化を防止するため、反応管加熱ヒーター出口に連続的にイオン交換水を窒素と共に供給した。また、図36に示した耐久試験の500時間目以降には、I2添加HI水溶液の気化に伴う逆流と凝縮による反応系内の変動を低減抑制するため、N2切込ラインの追加改造を実施している。

反応条件2(性能評価試験)

反応温度 所定温度(内温) 400 °C、圧力 常圧(石英反応管)、断続運転 4~8 時間/日

流通形式 固定床 down flow (触媒: 0.5mm⁻1mm 破砕・分級品)、 ガス組成 HI/N₂: 50%//balance HI 供給速度 5000~24000Ncc⁻HI/g⁻catalyst/h

反応条件3(耐久性評価試験)

- 反応温度 所定温度(内温) 400 °C、圧力 常圧(石英反応管)、断続運転 4~13 時間/日
- 流通形式 固定床 down flow (触媒: 0.5mm-1mm 破砕・分級品)、
 ガス組成 I₂/HI/H₂O/N₂: 4%/32%/51%/balance
 SV(HI 換算供給基準) 1000~1200/h



図34. 触媒耐久性評価および HI ガスによる性能評価用 HI 分解反応試験装置 (HI ガス, I₂/HI/H₂O 供給)

耐久試験の結果を表4および図35,図36に、耐久試験中の切替運転試験におけるHI 分解残存比活性(推定必要活性を1とした時の相対活性値)評価結果を図37に示す。図 37は、実験精度を考慮してI₂添加は行わず、SV(HI): 5000/h での評価結果を元に算出し た。表4から、1wt%Ru/TiO₂@修飾剤I触媒で100時間以上経過後でも目標の平衡到達率 (90%以上)を達成できていることが確認できるが、図35および図37から、この触媒の耐 久性は100時間強であることが推察される。

そこで、担体比表面積を約2倍、修飾剤Iの量を2倍、Ru量を3倍にし、Ru増量のほか、TiO₂が表面に露出し難い組成(3wt%Ru/TiO₂@修飾剤I)として、耐久性評価試験用触媒とした。図36および図37に示す通り、目標の500時間を明確に超える耐久性が示された。

表4. 高濃度 L2共存下における HI 分解耐久試験結果まとめ 反応時 GHSV (出口I₂*2)/未反応HI 触媒 間/h (HI)/h⁻¹ (モル比) 平衡到達率 1wt%Ru/TiO2@修 飾剤I 100 1000 92.5% 27.0%/73.0% 3wt%Ru/TiO2@修 飾剤I 588126094.3% 29.2%/70.8%

100 О 80 平衡到達率/% 目標平衡到達率 (目標性能) 60 40 400°C, GHSV(HI)=1000h⁻¹ 20 I2:HI:H2O:N2=4:32: 51:13 0 0 20 40 60 80 100 反応時間/h

図35. 1wt%Ru/TiO2@修飾剤I 触媒の耐久試験評価結果



図36. 3wt%Ru/TiO2@修飾剤I触媒の耐久試験評価結果および耐久試験後触媒



図37. 推定必要活性を1とした時の耐久試験評価触媒のHI分解残存比活性

耐久試験中の触媒は、極めて遅い劣化を示す一方、耐久試験後の反応管出口には Ru 揮 散物由来と考えられる黒色の物質が観察された(図36)。修飾剤 I は反応中のシンターリ ング防止効果が期待される一方、修飾剤 I では Ru は完全には覆われていないか、断続的 に Ru 表面が露出している可能性が考えられた。そこで、Ru 揮散物を抑制するため、修飾 剤 I に加えて修飾剤 II を添加した触媒を用いて、HI 分解反応による簡易評価試験 (SV:12000/h, 18h)による揮散評価テストを実施した。また、合わせて、修飾剤 I も修飾剤 II も加えていない未添加の Ru 触媒についても揮散評価テストを実施した。未修飾 Ru 触 媒では、Ru 揮散物由来と考えられる黒色の物質(空気中に取出した後撮影したため、写真 の黒色揮散物質は Ru 酸化物と考えられる)が多く確認された。一方、修飾剤 I と修飾剤 II の両方を添加した触媒では、Ru 揮散物由来と考えられる黒色の物質は殆ど観察されなかった(図38)。黒色物質のさらに下流側に薄茶色の物質が観察されたが、これについては、 色からは Ti 揮散物由来の可能性も強く考えられ、未だ何か推察できていない。量が少なく て回収が難しいため、何らかの溶液に溶解させて分析する必要が有るものと考えられる。



図38. Ru 簡易揮散評価テスト後の触媒層と反応管出口の観察写真 (左)1wt%Ru/TiO₂@修飾剤I+ 修飾剤Ⅱ,(右)3wt%Ru/TiO₂

3wt%Ru/TiO₂@修飾剤 I + 修飾剤 II 触媒の短期耐久試験評価結果を図39に示す。図36に示した3wt%Ru/TiO₂@修飾剤 I 触媒よりも高い活性と初期の経時安定性を持つことが示唆された。Ruの揮散については、反応初期での比較は難しいが、今回の触媒は未だ殆ど視認できない程度であり、3wt%Ru/TiO₂@修飾剤 I 触媒と比較すると最終年度の目標である500時間の耐久性試験だけでなく、工業的な目安となる8000時間の耐久性も期待を持てる結果と考えられる。



図39. 3wt%Ru/TiO2@修飾剤Ⅰ+修飾剤Ⅱ触媒の短期耐久試験評価結果

3-4. まとめ

本検討では、膜反応器後段を想定し、高濃度 I₂ 共存下で高い耐久性を有する成形触媒の 開発に取り組んだ。触媒評価においては、従来検討が行われていなかった I₂添加 HI 分解 反応試験を行い、さらにこの反応試験を断続で継続することにより、最大 588 時間の長時 間耐久試験を実施した。

触媒開発においては、最適粒子径が存在する可能性を示したほか、貴金属触媒の耐久性 を高める修飾剤(修飾剤Ⅰ,修飾剤Ⅱ)を新たに見出した。修飾剤Ⅰについては、反応条 件下、貴金属の表面を覆うことにより貴金属触媒の安定性を高める効果を有する可能性が あることを示した。修飾剤Ⅱについても Ru の揮散を抑制する効果が期待できることを示 した。

貴金属担持触媒は古くから知られている触媒であるが、貴金属同士の合金化を除く耐久 性向上に関する報告は極めて少ない。本検討によって、触媒活性成分の揮散抑制を含めて 修飾剤 I および修飾剤 II の添加が触媒の高耐久化に有効な手段であることが示された。

3-5. 今後の課題

今回の検討では、触媒の対耐久性を中心に検討を行った。ただし、膜反応器に充填した 形での耐久試験の実施は行っていないため、膜分離反応プロセスを採用する場合には、検 討は必須であると考えられる。さらに、HI ガスは極めて高価であるため、研究上の都合に より、押出し成形した触媒を 0.5mm-1mm に破砕・分級して小スケールで耐久性評価試験 を実施したが、工業用成形触媒の多くは 2-3mm φ 程度以上の成形品であり、工業化を視野 に入れた触媒の性能確認という点では、このサイズの触媒のまま評価を行うことが望まし いと考えられる。

また、触媒の技術課題については、触媒成分の揮散について更なる対策が必要か否か見 極めが必要になると思われる。

- 4. 外部発表実績
- (1) 論文発表
- <査読付き> 無し
- <査読なし(総説等含む)> 無し
- (2) 学会、展示会等発表
- <招待講演> 無し
- <口頭発表> 無し
- <ポスター発表> 無し
- <展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 無し
- (3) プレス発表 無し
- (4)マスメディア等取材による公表 無し

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	出願無し			

6. 参考文献

1) P. Favuzza, C. Felici, L. Nardi, P. Tarquini, A. Tito. *Applied Catalysis B: Environmental* **105**, (2011), 30–40

2) Zhihua Wang, Yun Chen, Chao Zhou, Ronald Whiddon, Yanwei Zhang, Junhu Zhou, Kefa Cen. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, (2011), 216-223

3) Jung-Min Kim, Jung-Eun Park, Young-Ho Kim, Kyoung-Soo Kang, Chang-Hee Kim, Chu-Sik Park, Ki-Kwang Bae. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, (2008), 4974-4980

4) Lucia M. Petkovic, Daniel M. Ginosar, Harry W. Rollins, Kyle C. Burch, Cristina Deiana, Hugo S. Silva, Maria F. Sardella, Dolly Granados. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, (2009), 4057–4064

5) 山田 拓実, 戸田 宏枝, 戸田 育民, 大塩 茂夫, 小松 啓志, 村松 寛之, 姫野 修司, 齋藤 秀俊, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, (2013), 18a-A2-3
6) 大沢 吉直, 竹盛 欣男, 藤井 欽二郎. 日本化学会誌 7, (1980), 1081-1087

7) Yanwei Zhang, Junhu Zhou, Yun Chen, Zhihua Wang, Jianzhong Liu, Kefa Cen. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, (2008), 5477-5483,

8) Yanwei Zhang, Junhu Zhou, Zhihua Wang, Jianzhong Liu, Kefa Cen. *Energy and Fuels* 22, (2008), 1227-1232, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, (2008), 602-607

9) 佃 美千代, 平井 俊晴. (日揮触媒化成株式会社) 特開 2007-90307 号公報

10) 宮下 聖, 毛塚 昌道, 吉井 哲朗, 菱沼 晶光, 阪井 敦, 矢野 都世. (日本板硝子株 式会社) 特開 2005-169334 号公報

11) Jung-Min Kim, Jung-Eun Park, Young-Ho Kim, Kyoung-Soo Kang, Chang-Hee Kim, Chu-Sik Park, Ki-Kwang Bae. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, (2008), 4974-4980