

成蹊大学  
博士(理工学)学位論文

硫黄化合物や窒素を含む天然ガス用

白金系水蒸気改質触媒の開発

**Development of platinum-based steam reforming  
catalysts for natural gas containing sulfur compounds  
and nitrogen**

2017年3月

成蹊大学大学院 理工学研究科 理工学専攻

渡辺 文博

## 目 次

本論文の概要	1
第 1 章 序論	
1-1 背景	2
1-2 炭化水素の水蒸気改質反応による水素製造プロセス	3
1-3 家庭用燃料電池システムへの応用	4
1-4 天然ガス組成の問題点と対策	5
1-4-1 窒素の影響	
1-4-2 硫黄化合物の影響	
1-5 本研究の目的	7
第 2 章 窒素に由来するアンモニアの副生とその抑制	
2-1 緒言	18
2-2 実験方法	19
2-2-1 触媒調製	
2-2-2 活性試験	
2-2-3 キャラクターゼーション	
2-3 結果と考察	20
2-3-1 商業触媒の触媒性能	
2-3-2 調製触媒のキャラクターゼーション	
2-3-3 調製触媒の触媒性能	
2-3-4 貴金属触媒の担持量の影響	
2-3-5 水蒸気改質能とアンモニア生成能の比較	
2-4 結言	24

### 第3章 硫黄化合物による触媒劣化と性能の再生

3-1 緒言	40
3-2 実験方法	41
3-2-1 触媒調製	
3-2-2 活性試験	
3-2-3 キャラクターゼーション	
3-3 結果と考察	42
3-3-1 商業触媒の硫黄耐性	
3-3-2 貴金属触媒の硫黄耐性	
3-3-3 試験後触媒のキャラクターゼーション	
3-3-3-1 CO 吸着による金属表面積の評価	
3-3-3-2 TEM による構造観察	
3-3-3-3 TPO による析出炭素量の評価	
3-3-4 貴金属触媒の劣化と性能再生	
3-4 結言	47

### 第4章 Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の炭素析出機構の推定とその対策

4-1 緒言	62
4-2 実験方法	62
4-2-1 触媒調製	
4-2-2 活性試験	
4-2-3 キャラクターゼーション	
4-3 結果と考察	64
4-3-1 Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の炭素析出挙動	
4-3-1-1 メタン転化率の変化	
4-3-1-2 TEM による構造観察	
4-3-1-3 CO 吸着による活性点数の評価	
4-3-1-4 TPO による析出炭素量の評価	

4-3-1-5 Pt 粒子径と炭素析出量の関係	
4-3-1-6 劣化・再生挙動と炭素析出の関係	
4-3-2 Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の Pt 担持量の影響	
4-3-2-1 Pt 担持量とメタン転化率の関係	
4-3-2-2 TEM による構造観察	
4-3-2-3 TPO による析出炭素量の評価	
4-3-3 Pt 系触媒の担体の影響	
4-3-3-1 担体とメタン転化率の関係	
4-3-3-2 TEM による構造観察	
4-3-3-3 TPO による析出炭素量の評価	
4-3-4 白金担持量の最適化	
4-4 結言	69
<b>第 5 章 結論</b>	<b>98</b>
<b>第 6 章 今後の課題</b>	
6-1 緒言	100
6-2 今後考えられる課題	100
6-2-1 触媒価格	
6-2-1 触媒の安定性	
6-2-2 種々の硫黄化合物による影響	
6-2-3 C <sub>2</sub> 以上の炭化水素成分の影響	
6-2-4 炭素析出機構の詳細な検討	
6-2-5 担体の作用に関する分析	
6-3 結言	103
<b>研究業績</b>	<b>105</b>



## 本論文の概要

本論文は窒素や硫黄化合物を含む天然ガス用水蒸気改質触媒の開発に関する研究成果について述べた論文であり、以下の6章で構成されている。

第1章の「序論」では、天然ガスの利用法の一つとして、分散型定置用電源である家庭用電池システムについて言及し、燃料にパイプライン天然ガス(PNG)を用いた際、現状の改質プロセスで生じる問題点について述べている。具体的には、PNGに含まれる不純物である窒素に由来するアンモニア(NH<sub>3</sub>)の副生や硫黄化合物による触媒劣化など、家庭用燃料電池システムのプロセス簡易化や低コスト化の障害となっている諸問題について述べている。

第2章の「窒素に由来するアンモニアの副生とその抑制」では、メタン水蒸気改質反応(SMR)により得られた水素と窒素由来のNH<sub>3</sub>副生を回避する方法を検討した。まず、商業用触媒では、後段の触媒に影響するほどのNH<sub>3</sub>を副生することを明らかにした。その対策として、Rh、Pt、Ir触媒を用いれば、SMR活性を維持しながらNH<sub>3</sub>副生を大幅に抑制できることを見出した。

第3章の「硫黄化合物による触媒劣化と性能の再生」では、天然ガスに含まれる硫黄種の中でも、除去が難しいとされているジメチルスルフィド(DMS)を対象にした。まず、DMSを含んだ反応ガスによるSMR試験を行い、貴金属触媒の硫黄耐性を検討した。その結果、Pt触媒に対するDMSの影響は一時的なものであり、一部劣化後もDMSの供給を停止することで触媒性能はほぼ完全に回復するが、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担体に用いたPt触媒は、DMSを含むSMR中に難燃性炭素種を析出することを明らかにした。本研究では炭素析出によるSMRの性能低下はみられなかったが、炭素種の析出が長期安定性に影響する可能性を指摘した。

第4章の「Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上の炭素析出機構の推定とその対策」では、Pt担持量や担体の影響を検討した。Pt粒子径と難燃性炭素種の析出に相関性があることを見出し、Pt粒子径が小さいほど炭素析出が抑えられること、担体材料として $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>を用いることでSMR活性を維持しつつ、難燃性炭素種の析出を抑制できることを明らかにした。

第5章では「結論」として、本研究で得られた成果を総括し、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やPt/ZrO<sub>2</sub>は窒素や硫黄化合物の影響が少なく、PNGを用いた燃料電池システム向けの水蒸気改質反応に適していると結論した。本触媒の開発によりプロセスの簡易化や低コスト化の可能性を示した。

第6章では「今後の課題」として、本研究では解決に至らなかった問題と、考えられる改善方法を示した。

# 第1章

## 序論

### 1-1 背景

近年、地球の温暖化を引き起こす温室効果ガスの大気放出が世界的に重大な問題となっている。現状のままでは100年後の気温は2~6℃上昇するという予測やグリーンランドの氷床が溶け、海拔が約6mも上昇するという予測もある。この問題の対策の1つとして、発電時に温室効果ガスの一種であるCO<sub>2</sub>を排出しない原子力発電がある。原子力発電では大量の電気エネルギーを安定して供給することができるが1979年のスリーマイル島原子力発電所事故、1986年のチェルノブイリ原子力発電所事故、2011年の福島第一原子力発電所事故などによる放射能汚染は、原子力発電が併せ持つ危険性を世界に示した。原子力に替わるエネルギーとして日本でも2011年以降、太陽光発電や風力発電、地熱発電などの再生可能エネルギーの導入が加速している。再生可能エネルギーによる発電はクリーンではあるが高コストであることと、発電量が天候などに左右されるため安定的に供給することが難しいという問題がある。クリーンなエネルギーとして再生可能エネルギーの他にも水素エネルギーの利用が提案されている。特に分散型電源である家庭用小型燃料電池システムの普及が進んでいる。既存の火力発電所などの集中型発電システムでは大規模な発電所で発電し、送電線を経由して各家庭や事業所等に電気エネルギーを供給している。発電時に発生した熱エネルギーは輸送が困難であるため、その場で廃棄されることが多い。また、送電する際にも数%のロスが生じることが知られている。以上のエネルギー損失により、家庭に届けられる電気エネルギーは発電する際に投入した化学エネルギー量の約40%程度となる。一方、家庭用燃料電池システムでは原料となる天然ガスを家庭などにパイプラインを通じて輸送し、発電する。エネルギーが必要な場で発電するため送電ロスが大幅に抑えられるうえ、回収が困難な熱エネルギーが多少あるものの排熱も利用することができるので、エネルギー効率は80%程度となる。

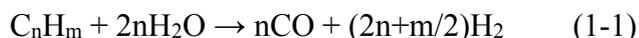
燃料電池システムに不可欠な水素は大気中に存在するが、乾燥大気換算で0.5ppm程度と極めて希薄であり、水素を利用するためにはエネルギーを投入して様々な原料から製造しなくてはならない。水素製造方法は様々な方法があり、水素源となる原料の種類や投入する一次エネルギーの種類などにより決めるこ

とができる。Table 1-1 に様々な水素製造法を示す。非化石燃料由来の水素製造法は高コスト及び供給量の不安定さが問題となっており、大規模な水素製造には好まれていない。一方、化石燃料由来の水素製造法は二酸化炭素を副生してしまうという短所があるものの価格も安く安定して供給できるという利点があるため、既存の水素製造プロセスとして多く用いられている。また、生成ガス中の H<sub>2</sub>/CO 比は水蒸気改質法が最も高いため、同量の原料から多くの水素を生成する場合は水蒸気改質法が最も適している。近年、二酸化炭素回収・貯留技術(Carbon Capture and Storage: CCS)により生成した二酸化炭素を地中や海洋等に長期的に貯蔵しようとする動きも活発になっている[1]。水素源としての化石燃料の中でも特に天然ガスは石油や石炭に比べ二酸化炭素排出量が少ないため、世界中で天然ガスの利用が推進されている。

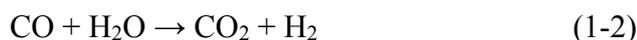
## 1-2 炭化水素の水蒸気改質反応による水素製造プロセス

現在、水蒸気改質法[2-5]、部分酸化法[6]、オートサーマル改質法[5, 7-9]などにより、世界で年間約 5,000 億 Nm<sup>3</sup> の水素が生産されている。生産された水素の用途としては主に石油精製プロセス[10]、アンモニア合成[11-13]、メタノールなどの化学原料の合成[14]などである。また、ソーダ電解などでも水素が副生され、これらは工業用水素として金属熱処理、ガラス製品加工、食品工業、半導体製造などの用途に用いられる[15]。

炭化水素の水蒸気改質反応による水素製造法は古くから研究が行われている。1930 年代にアメリカの Standard Oil New Jersey, Baton Rouge 製油所で天然ガスからの水素製造装置が作られた。1962 年にイギリスの ICI(現 Akzo Nobel)社がナフサを原料とした水素製造プラントを稼働させた。水素製造プラントは現在までに種々の改良を経て、現在では1日の生産量が 100 万 Nm<sup>3</sup> を超えるものもある。炭化水素の水蒸気改質反応を式(1-1)に示す。



炭化水素は水蒸気と反応して一酸化炭素及び水素(合成ガス)になる。その後水性ガスシフト反応及び一酸化炭素のメタネーション反応が進行する。これらの反応をそれぞれ式(1-2), (1-3)に示す。工業用の触媒としてはニッケル-アルミナ(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系が用いられる。水性ガスシフト反応、一酸化炭素のメタネーション反応の反応速度は炭化水素の水蒸気改質反応よりも大きいため、出口ガスの組成は平衡組成となることが多い。



水蒸気改質反応は非常に大きな吸熱を伴う反応であるため 700~1000 °C 程度の高温でないと十分な水素収率が得られない。さらに、触媒劣化の要因である触媒表面上の炭素析出を抑制するため量論比以上のスチームが必要なエネルギー多消費型のプロセスである。

通常、天然ガスには不純物として触媒劣化を引き起こす硫黄化合物が含まれており、工業プロセスではまず水素化脱硫法による原料中の硫黄化合物の除去を行う。このプロセスでは高圧条件下、290~370 °C で Co-Mo 系触媒を用いてチオールを硫化水素へと転化し、さらに ZnO を用いて硫化水素を除去する[16, 17]。これらの反応を式(1-4), (1-5)に示す。水素化脱硫後、原料は予備改質器によりメタン、二酸化炭素、水素へと転換し、700~1000 °C 程度の改質器へ導入され、合成ガスへと転換される。この時、原料の高級炭化水素を予備改質なしで直接改質器に導入すると、触媒上で炭素が析出し、活性劣化及び反応管の閉塞を引き起こす。以上の事からメタン以外の炭化水素を用いる場合は予備改質器が用いられる[18, 19]。



水蒸気改質反応用の触媒として担持金属触媒が用いられる。VIII 族の遷移金属が活性を示すことが知られており、中でもロジウムやルテニウムなどの貴金属が高い活性を示す[20]。しかしながら貴金属は高価なため、工業的には安価で比較的活性の高いニッケルが広く用いられている。高温反応であるため、担体としては耐熱性に優れた  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  などが用いられる。さらに炭素析出を抑制する目的でニッケル系触媒に MgO、CaO、K<sub>2</sub>O などを添加することが多い[21]。

### 1-3 家庭用燃料電池システムへの応用

日本では2009年5月に世界で初めて固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)を用いた燃料電池システムが一般家庭向けに販売された。天然ガスを燃料とした PEFC で発電した時のプロセスフローを **Fig. 1-1** に示す。この PEFC は式(1-6)に示される都市ガスの水蒸気改質反応により水素を得ることを想定しており、触媒は一般的に炭素析出が起きにくいとされるルテニウム系触媒が用いられている。水蒸気改質反応により約 10 %の一酸化炭素も生成する。PEFC の場合、一酸化炭素により PEFC セル電極の被毒が起きてしまうため式

(1-7)に示す水性ガスシフト反応、式(1-8)に示す CO 選択酸化反応を行い、最終的に一酸化炭素濃度を 10 ppm 未満にする必要がある。水性ガスシフト反応は発熱反応であるので低温側の方が反応に有利であるが、水蒸気改質反応後のガスは高温であり Fe-Cr 系触媒を用いた高温シフト反応(350-420 °C)と Cu-Zn 系触媒を用いた低温シフト反応(200 °C 程度)の二段階で一酸化炭素濃度を 1 %以下まで低減する。CO 選択酸化反応では Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒が用いられている。また、一般家庭向けには固体高分子形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)を用いた燃料電池システムも販売されており、SOFC では一酸化炭素も燃料として使用できるため、これらの一酸化炭素除去プロセスは省略できる。



日本で家庭用燃料電池の使用を考えた場合は液化天然ガス(Liquefied Natural Gas :LNG)由来の都市ガスを燃料にしているため、付臭剤として添加されている硫黄化合物の影響を検討する必要がある。硫黄化合物は不純物として天然ガス(Natural Gas: NG)にも含まれているおり、僅かな量でも触媒劣化の原因となることから多くの研究がされている。

2013 年における LNG とパイプライン天然ガス(Pipeline Natural Gas: PNG)の輸入率を **Fig. 1-2** に示す。日本では LNG の利用が主であるが、ヨーロッパや北アメリカなどではパイプラインにより天然ガスを供給する PNG が積極的に使われている[22]。天然ガスに含まれる成分を **Table 1-2** に示す。天然ガスはメタンを主成分とし、エタン、プロパンなどの低級飽和炭化水素から構成されるが、その他の不純物も含んでいる。特に LNG に比べ PNG は窒素や硫黄化合物のどの不純物を多く含んでいる場合が多い。水蒸気改質反応による水素製造プロセスは工業的には既に完成された技術であるが、家庭用燃料電池システムなどにスケールダウンした際に解決しなくてはならない問題があり、特に PNG に多く含まれる不純物の影響については解決すべき問題が多い。そこで本研究ではこれらの諸問題について注目した。

## 1-4 天然ガスの組成と対策

### 1-4-1 窒素の影響

オートサーマル改質法で水素を製造する場合、生成水素と空気中に含まれる窒素が反応しアンモニアが生成することが問題視されていた[23, 24]。 **Table 1-2** に示したように PNG 中にも不純物として窒素は含まれており、外部から空気を

導入しない水蒸気改質反応でも同様の懸念がある。また、過去にもキノリン ( $C_9H_7N$ ) といった窒素含有化合物の水蒸気改質反応によりアンモニアが生成することが報告されている[25]。改質ガス中にアンモニアが 21 ppm も存在すると、**Fig. 1-3** に示すように後段のプロセスである CO 選択酸化触媒を被毒して CO 転化率を低下させることが知られている[26]。CO 選択酸化触媒被毒は、触媒性能の低下により CO 除去が十分に行われず、結果として燃料電池の発電効率が低下するので問題になっている。また、改質水素中にアンモニアが存在することで **Fig. 1-4** に示すように PEFC セルが劣化することが報告されている。アンモニアにより PEFC 電極触媒が被毒することで発電効率が低下することや、固体高分子膜が被毒され、プロトン伝導性を低下するという報告がされている[27, 28]。しかし、家庭用燃料電池システムに広く用いられている Ru 系触媒は高いアンモニア合成能を持つことが知られており、窒素の混入によりアンモニアを副生してしまうことが大いに考えられる[11-13]。水蒸気改質反応プロセス後にアンモニア吸着除去プロセスを組み込むことも考えられるが、吸着除去プロセスは吸着剤の定期的な交換や燃料電池システム全体の巨大化、高コスト化が生じる恐れがある。そのためアンモニアを副生しない水蒸気改質反応用の触媒が求められる。

#### 1-4-2 硫黄化合物の影響

前述のように硫黄化合物は僅かな量でも触媒劣化の原因となることが知られている。Rostrup-Nielsen は Ni/MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いてエタン水蒸気改質反応と硫黄化合物の影響について報告しており、ニッケルに吸着した硫黄種が反応物の吸着を阻害することにより活性低下が引き起こされると報告している[29, 30]。Jackson らは Pt 触媒を用いたエタン水蒸気改質反応におけるメタンチオールと硫化水素の影響を報告している。**Fig. 1-5** に示すように、硫化水素を用いた場合よりエタンチオールの方を用いた方が活性低下が顕著に現れており、メタンチオールに含まれる炭素原子由来の炭素析出が触媒性能を低下させたと結論している[31]。岡田らは Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いてブタン水蒸気改質における硫黄化合物の影響を検討している。水素化脱硫後を想定して 0.1 ppm 程度のごく微量な硫黄濃度であっても活性低下が起こることから、水素化脱硫を経由しても硫黄被毒が起こると結論している。また、**Fig. 1-6** に示すように、硫黄の吸着量が多いほど触媒上に析出した炭素量が多いことを明らかにし、炭素析出は硫黄被毒により二次的に引き起こされていると報告している[32]。Morita らは Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いたメタン水蒸気改質反応に硫黄化合物を加えることにより活性低下すると報告している。この時の活性低下原因は硫黄化合物の被毒による活性点の減少と触媒上の炭素析出に起因するものとしている[33]。

## 1-5 本研究の目的

本論文では PNG を想定し、硫黄化合物や窒素といった不純物を含むメタンを用いて水蒸気改質反応をおこなってもアンモニアを副生せず、且つ硫黄耐性の高い触媒の開発を目標にし、貴金属触媒を中心に検討した。

不純物窒素の影響によりアンモニアが生成することはいくつかの特許[34-37]で報告されているが、それに関する詳細な検討は行われていない。よって、アンモニアの生成を抑制できる水蒸気改質反応用の触媒を種々の活性金属種を用いることにより検討した。用いた金属種はロジウム、白金、イリジウムであり、これらはいずれも炭化水素の水蒸気改質反応に活性を示す触媒成分である。[20]。これらの金属は家庭用燃料電池システムに用いられているルテニウムに比べると 10 倍近く高価であるが、ルテニウムより少ない担持量で同程度の活性を示すことができれば実用性も示すことができる[38]。

次にこれらの貴金属触媒の硫黄耐性を検討した。硫黄化合物としてジメチルスルフィド(DMS)を用いた。DMS は天然ガスに含まれる硫黄化合物の 1 つであり、既存の小型燃料電池用脱硫プロセスである吸着脱硫法で吸着・除去できる物質である。硫化水素などに比べると吸着力が弱く、吸着しても脱離し、水蒸気改質プロセスにスリップすることが考えられる[39, 40]。また、分子内に炭素原子を含むことから硫化水素に比べて炭素析出を起こすと考えられる[31]。硫黄耐性については、ロジウム、白金、イリジウム触媒について検討するとともに、担体の影響についても検討した。

## 参考文献

- [1] 環境省・中央環境審議会・地球環境部会・気候変動に関する国際戦略専門委員会 CO<sub>2</sub> 回収・貯留技術 (CCS) について (2006).
- [2] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hübner, *J. Power Sources* **105** (2002) 202.
- [3] M. A. Nieva, M. M. Villaverde, A. Monzón, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Chem. Eng. J.* **235** (2014) 158.
- [4] S. Palma, L. F. Bobadilla, A. Corrales, S. Ivanova, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B: Environ.* **144** (2014) 846.
- [5] A. Cuttillo, S. Specchia, M. Antonini, G. Saracco, V. Specchia, *J. Power Sources* **154** (2006) 379.
- [6] S. Specchia, G. Negro, G. Saracco, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* **70** (2007) 525.
- [7] W. L. S. Faria, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. B: Environ.* **85** (2008) 77.
- [8] G. Kolb, T. Baier, J. Schürer, D. Tiemann, A. Ziogas, H. Ehwald, P. Alphonse, *Chem. Eng. J.* **137** (2008) 653.
- [9] V. Palma, A. Ricca, P. Ciambelli, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 406.
- [10] S. Jongpatiwut, N. Rattanapuchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D. E. Resasco, *Catal. Lett.* **122** (2008) 214.
- [11] 秋鹿研一, *触媒* **45** (2003) 17.
- [12] 秋鹿研一, *触媒* **46** (2004) 660.
- [13] J. Kubota, K. Aika, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 11293.
- [14] L. Wang, L. Yang, Y. Zhang, W. Ding, S. Chen, W. Fang, Y. Yang, *Fuel Proc. Tech.* **91** (2010) 723.
- [15] 谷口浩之, *化学工学* **79** (2015) 116.
- [16] N. D. McNamara, G. T. Neumann, E. T. Masko, J. A. Urban, J. C. Hicks, *J. Catal.* **305** (2013) 217.
- [17] K. Foeger, K. Ahmed, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2149.
- [18] R. Rostrup-Nielsen, Catalytic steam reforming, in: J. R. Andersen, M. Boudart (Eds.), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5, Springer, Berlin, 1 (1983).
- [19] C. E. Ridler, M. V. Twigg, in M. V. Twigg (Eds.), *Catalyst Handbook*, Wolfe, London, 225 (1989).
- [20] E. Kikuchi, E. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, **16**, (1974) 95
- [21] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英, 新版新しい触媒化学, 三共出版 (2013)
- [22] BP Statistical Review of World Energy (2013).

- [23] C. J. Call, M. R. Powell, M. Fountain, A. S. Chellappa, *Proceedings of the Knowledge Foundation's 3rd Annual International Symposium on Fuel Cells for Portable Power Applications*; Washington, DC (2001).
- [24] A. S. Chellappa, C. M. Fischer, W. J. Thomson, *Appl. Catal. A: Gen.* **227** (2002) 231.
- [25] F. Tian, J. Yu, L. J. McKenzie, J. Hayashi, C. Li, *Energy & Fuels* **20** (2006) 159.
- [26] H. Wakita, K. Ukai, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 2205.
- [27] Y. Hashimasa, Y. Matsuda, D. Imamura, M. Akai, *Electrochem.* **79** (2011) 343.
- [28] F. A. Uribe, S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A293.
- [29] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **31** (1973) 173.
- [30] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **85** (1984) 31.
- [31] C. Gillan, M. Fowles, S. French, S. D. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 13350
- [32] 岡田治, 田畑健, 増田正孝, 松井久次, *触媒* **35** (1993) 224.
- [33] S. Morita, T. Inoue, *Int. Chem. Eng.* **5** (1965) 180.
- [34] S. Kobayashi, S. Hatano, Japan Patent Kokai P2008-27752A (7, Feb., 2008).
- [35] Y. Iwasa, T. Matsumoto, R. Ita, M. Yokoi, A. Goto, K. Hashimoto, Japan Patent Kokai P2011-210626A (20, Oct., 2011).
- [36] N. Harada, K. Itaya, K. Kikuchi, T. Unno, M. Ishida, Japan Patent Kokai P2013-103149A (30, May, 2013).
- [37] K. Miyazaki, M. Hondou, H. Fujiki, M. Shiraki, Japan Patent Kokai P2013-137865A (11, Jul., 2013).
- [38] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **224** (2004) 370.
- [39] K. Takatsu, G. Takegoshi, H. Katsuno, Y. Kawashima, H. Matsumoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **50** (2007) 200.
- [40] H. T. Kim, K. W. Jun, H. S. Potdar, Y. S. Yoon, M. J. Kim, *Energy Fuels* **21** (2007) 327.

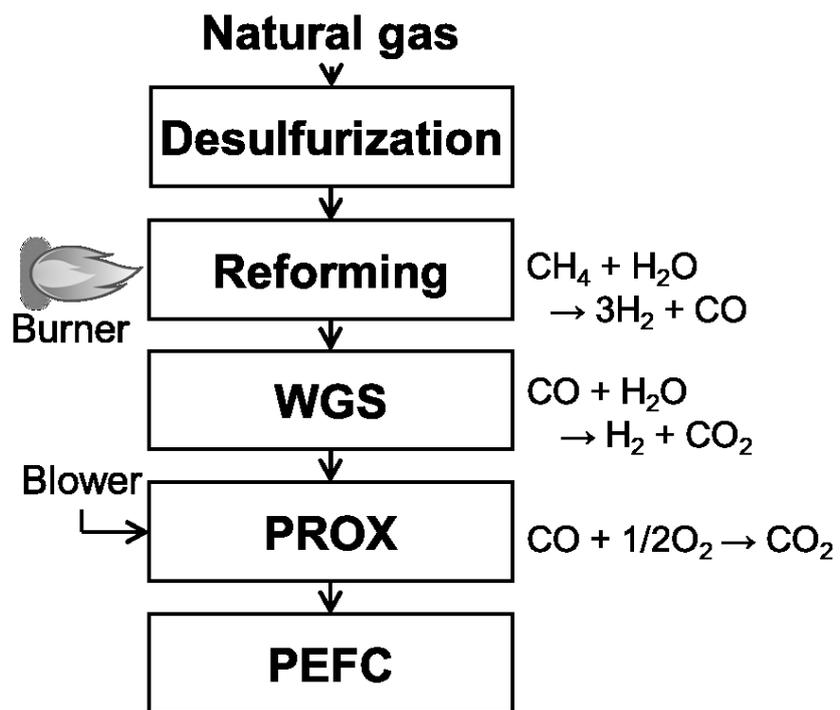


Fig. 1-1 Schematic of polymer electrolyte fuel cell using natural gas as a fuel.

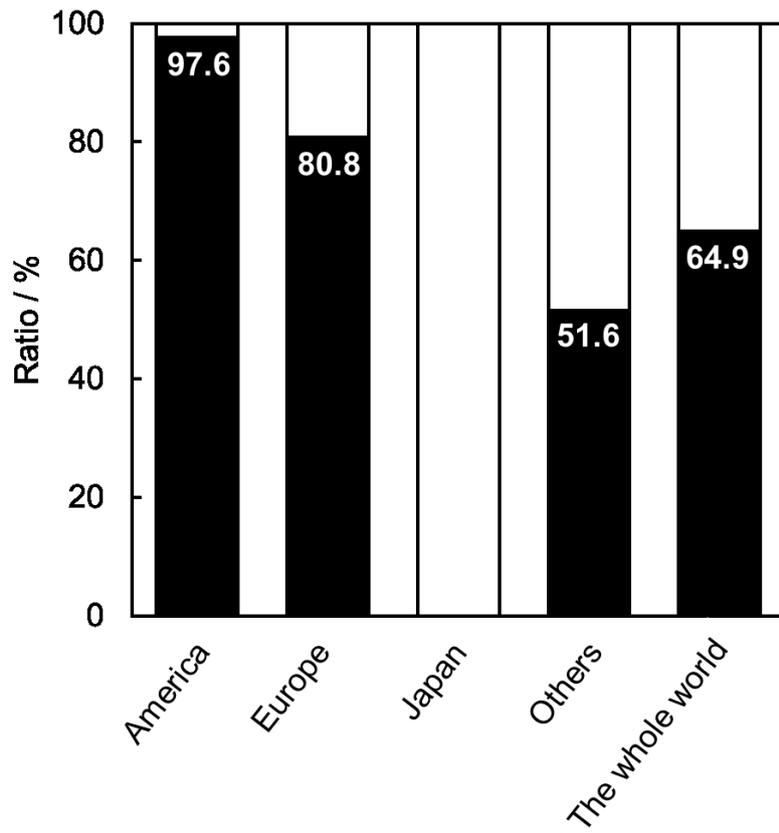


Fig. 1-2 Import experience of (■) PNG and (□) LNG in 2013. (Ref. 22)

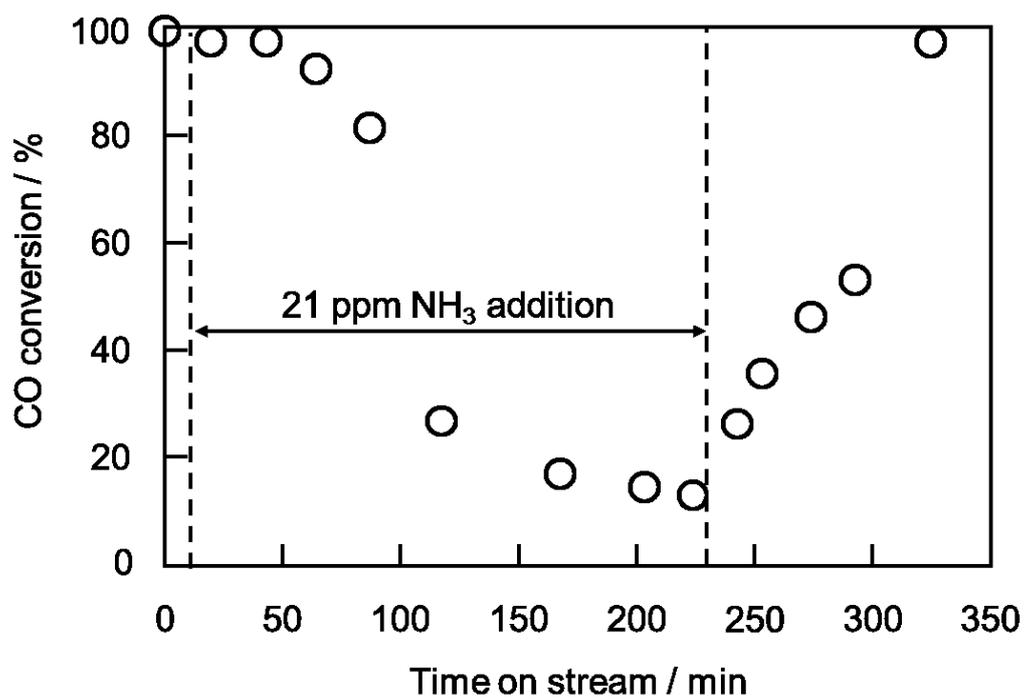


Fig. 1-3 Change in the activity of the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during the poisoning with 21 ppm NH<sub>3</sub>. Reaction conditions: 51.5 vol.% H<sub>2</sub>, 0.3 vol.% CO, 13.0 vol.% CO<sub>2</sub>, 0.6 vol.% O<sub>2</sub>, and 28.8 vol.% H<sub>2</sub>O balanced with He (O<sub>2</sub>/CO = 1.9); temperature = 150 °C; GHSV = 9300 h<sup>-1</sup>. (Ref. 26)

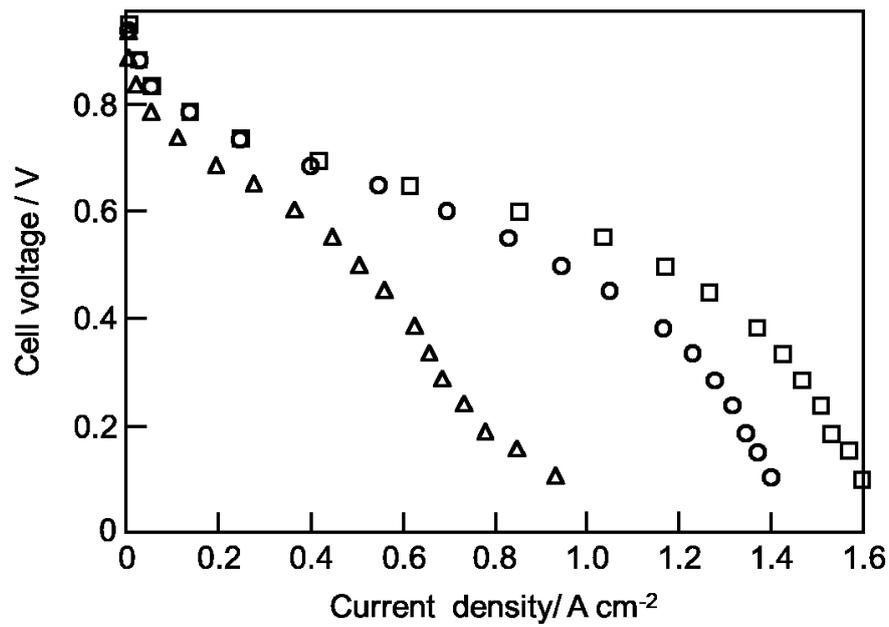


Fig. 1-4 Effect of ammonia concentration on the cell performance at 80 °C. (□) Neat H<sub>2</sub>, (○) H<sub>2</sub> with 30 ppm NH<sub>3</sub>, (△) H<sub>2</sub> with 130 ppm NH<sub>3</sub>. (Ref. 28)

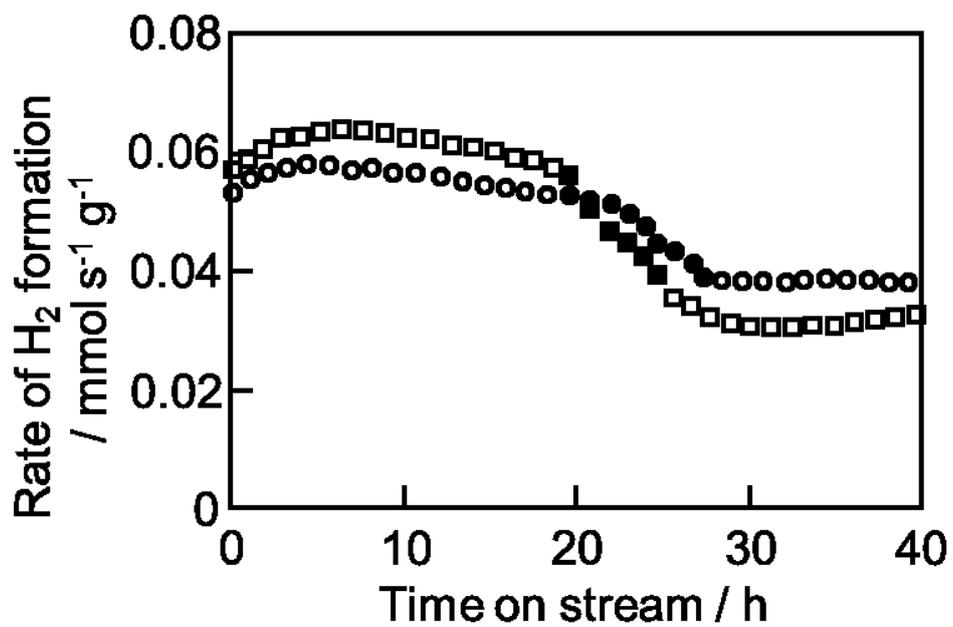


Fig. 1-5 Hydrogen formation rate over 0.2 wt.% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for steam ethane reforming without sulfur compounds (O, □) and with 11.2 ppm H<sub>2</sub>S (●) and 11.2 ppm CH<sub>3</sub>SH (■). Reaction conditions: Temperature = 600 °C, steam to carbon ratio = 2.5. (Ref. 32)

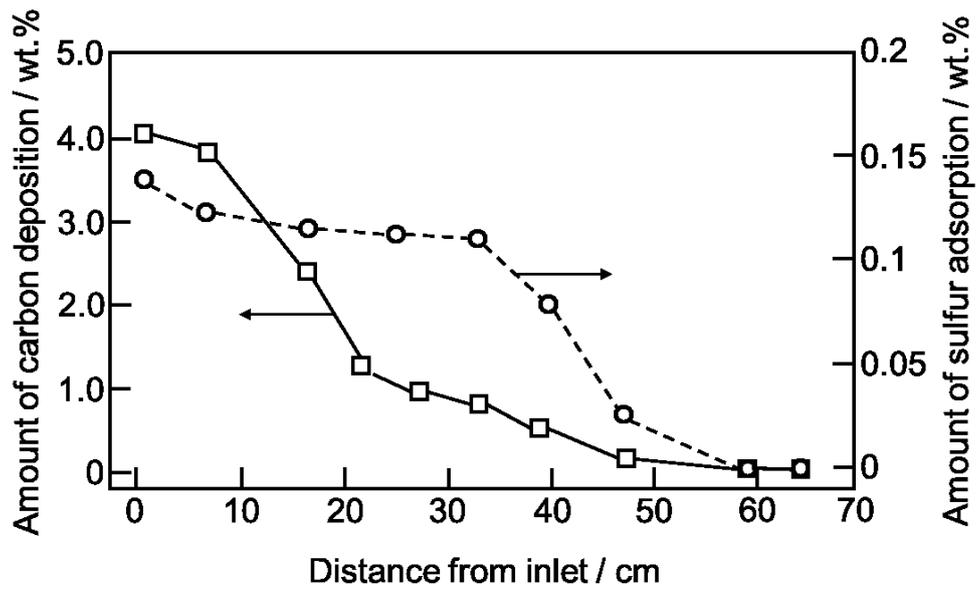


Fig. 1-6 Sulfur and carbon profiles along catalyst bed. (Ref. 33)

Table 1-1 Various hydrogen production methods.

Resources	Method	Raw material	Driving energy
Fossil fuel	Steam reforming	Natural gas, Naphtha, etc.	Heat
	Practical oxidation	Petroleum, Coal	Heat
	Autothermal reforming	Natural gas, Naphtha, etc.	Heat
Non fossil fuel	Alkaline water electrolysis		Electricity
	Electrolysis	Solid polymer type water electrolysis	Electricity
		Water	
	High-temperature electrolysis of water vapor steam		Heat, Electricity
	Pyrolysis	Water	Heat
	Hydrogen production from biomass	Biomass	Heat

Table 1-2 General gas composition of natural gas (NG), pipeline natural gas (PNG), and liquefied natural gas (LNG).

	NG [1]	PNG [2]	LNG [2]
CH <sub>4</sub>	70~90 %	75 % <	75.1~99.8 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20 %	< 10 %	0.01~23.1 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		< 5 %	1.7~3.7 %
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		< 2 %	1.3~1.8 %
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		< 0.5 %	< 0.1 %
CO <sub>2</sub>		< 8 %	< 4 %
N <sub>2</sub>	< 5 %	< 2 %	0.1~0.4 %
Sulfur compounds	< 5 %	< 40 ppm	< 4 ppm
O <sub>2</sub>	< 0.2 %	< 0.2 %	N.D.

[1] Essel group

[2] THE AMERICAN OIL&GAS REPORTER

## 第 2 章

### 窒素に由来アンモニアの副生とその抑制

#### 2-1 緒言

窒素はパイプライン天然ガスに含まれる不純物の 1 つであり、ヨーロッパや北アメリカで使用されるパイプライン天然ガスには約 6 %の窒素が含まれていると報告されている[1]。窒素は三重結合を持つため安定な物質であることが知られているが、窒素は炭化水素の水蒸気改質反応より生成した水素と反応し、アンモニアを副生する可能性がある。

改質ガス中に 0.1 ppm 以上アンモニアが含まれると水蒸気改質プロセスの後段にある CO 選択酸化(PROX)触媒や固体高分子形燃料電池(PEFC)の電極触媒、固体高分子膜を被毒することが報告されている[2-4]。アンモニア被毒を避けるため、水蒸気改質プロセス後にアンモニア吸着除去のプロセスを組み込む事も考えられるが、反応器の増加や吸着材の定期的な交換などを必要とする為、コスト増加の問題が生じる。よって、原料に窒素を含んでいてもアンモニアを副生しない水蒸気改質反応用触媒が求められている。

アルミナやシリカにニッケルなどの VIII-X 族金属を担持した触媒がメタン水蒸気改質反応に活性を示すことがよく知られている。一般的にメタン水蒸気改質反応用の商業触媒として、担持ニッケル触媒やルテニウム触媒が用いられている。ロジウムや白金、イリジウムなどを担持した貴金属触媒もメタン水蒸気改質反応に活性を示すことが知られており、金属分散度や担体に用いる物質が触媒性能に影響するという議論がされている[5-6]。しかし、いくつかの特許[7-10]を除き、窒素を含むメタン水蒸気改質反応中のアンモニア生成に関する研究の報告はされていない。また、報告がある特許も Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に関する報告であり、単金属の詳細な議論はされてきていない。

本研究ではアルミナに担持したロジウム触媒、白金触媒、イリジウム触媒を調製し、窒素を含むメタン水蒸気改質反応中にアンモニアが生成するかを検討した。また、既存の商業触媒であるニッケル触媒とルテニウム触媒と比較することで、活性金属の違いによる触媒反応性の相違点について考察した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 触媒調製

触媒は含浸法で調製した。担体として用いた  $\alpha$ -アルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )はサソール社製のベーマイト(CATAPAL B ALUMUNA)を出発原料とした。成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで150~250  $\mu\text{m}$ に整粒した。整粒後のベーマイトを空气中にて1300  $^\circ\text{C}$ で2時間焼成することで $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ とした。得られた $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ をナス形フラスコに投入し、100 mLの蒸留水を加えて100 mmHgの圧力条件下で1時間脱気を行った。その後、活性金属を含む水溶液を加えた。活性金属の出発原料にはそれぞれ硝酸ロジウム(III)溶液(フルヤ金属)、ジニトロジアンミン白金(II)硝酸溶液(小島化学薬品)、硝酸イリジウム(IV)溶液(フルヤ金属)、硝酸ルテニウム(III)溶液(田中貴金属)を用いた。各水溶液を加えた後、常圧で2時間攪拌を行い、80  $^\circ\text{C}$ 、100 mmHgで蒸発乾固させた。これらを110  $^\circ\text{C}$ に設定した恒温槽で一晩乾燥し、マッフル炉を用いて空气中にて500  $^\circ\text{C}$ で2時間焼成して担持金属触媒を得た。比較するための商業触媒としては、クラリアント触媒社製のNi触媒(12 wt.% Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Ru触媒(2 wt.% Ru/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用いた。どちらも2 mmの粒状触媒であるため、活性試験前に破碎して150~250  $\mu\text{m}$ に整粒して用いた。

### 2-2-2 活性試験

活性試験は内径6 mm又は内径10 mmの反応管を備えた常圧固定層流通式反応装置を用いて行った。触媒重量は0.05~2.00 gとした。ニッケル触媒は反応前処理として10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ガスを流量100  $\text{mL min}^{-1}$ 流通下、500  $^\circ\text{C}$ で0.5時間水素還元した。貴金属触媒は前処理をしなかった。反応ガスの組成は $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=6.6/26.7/66.7$ とし、全ガス流量は75~150  $\text{mL min}^{-1}$ とし、反応試験は400~700  $^\circ\text{C}$ で50  $^\circ\text{C}$ 刻みで行った。商業触媒の試験は $\text{W/F} = 10.2 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$ の条件( $\text{GHSV} = 10,000 \text{ h}^{-1}$ )でメタン転化率及び生成アンモニア濃度を測定した。

調製触媒を用いた水蒸気改質反応の活性試験は、メタン転化速度を比較するために $\text{W/F} = 0.51 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$ の条件( $\text{GHSV} = 200,000 \text{ h}^{-1}$ )で測定した。また、アンモニア濃度は標準条件では測定下限以下であったので、 $\text{W/F} = 40.8 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$ の条件( $\text{GHSV} = 2,500 \text{ h}^{-1}$ )で行った。

出口ガス分析は、水分を除去した後、パックドカラム(SHINCARBON ST)と熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector: TCD)を備え付けたガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-14B)で行った。反応により生成したアンモニアは5  $\text{g L}^{-1}$ ホウ酸溶液を用いて反応ガス中から捕集した。捕集した溶液中のアンモニア濃度をガードカラム(Shim-pack IC-GC3)、カラム(Shim-pack IC-C3)、検出器(電気伝導度検出器)を備え付けたイオンクロマトグラフ(Shimadzu HIC-6A)により測定し、反

応ガス中のアンモニア濃度に換算した。

### 2-2-3 キャラクターゼーション

700 °C の活性試験後の貴金属触媒についてキャラクターゼーションを行った。触媒の結晶相は D/teX Ultra 検出器、Ni フィルターを備え付けた粉末 X 線回折装置(Ultima-IV, Rigaku)を用いて決定した。X 線源は CuK $\alpha$  線( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )を用いて、電圧 40 kV、電流 40 mA、スキャンスピード 0.2 ° min<sup>-1</sup>、ステップ幅 0.010 °、スキャン範囲  $2\theta = 20\sim 70^\circ$  で測定した。結晶子径はシェラー式より算出した。この時のシェラー定数は  $K = 0.94$  とした。

窒素吸脱着測定は BELSORP-mini II (MicrotracBEL)を用いて行った。サンプルは前処理として BELPREP-vac. II (MicrotracBEL)を用いて真空下で 150 °C 加熱を 2 時間行った。窒素の吸脱着は液体窒素温度(−196 °C)で行った。得られた結果より Brunauer-Emmet-Teller (BET)法を用いて比表面積を算出した。

触媒上の貴金属の粒径や形態は透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100F, JEOL)を用いて観察した。加速電圧は 200 kV、エミッション電流は 230  $\mu\text{A}$  以下、暗電流は 93~97  $\mu\text{A}$  とした。TEM 観察は各サンプルを十分に破碎した後、エタノールを少量加え、超音波で分散させたのち、銅製のグリッド(応研商事株式会社製)に数滴滴下し、乾燥後測定を行った。得られた TEM 像中の 50~100 個の粒子直径を計測し、平均粒子径を求めた。全ての金属粒子は TEM 観察から求めた平均粒子径で均一に存在しており、また半球状で担体上に存在していると仮定して金属表面積を算出した。算出した金属表面積から露出金属数を求めた。露出金属数と反応速度からターンオーバー頻度(Turnover frequency, 以下 TOF)を求めた。計算方法を式(2-1)に示す。

$$\text{TOF} [\text{s}^{-1}] = \frac{\text{単位時間当たりのメタン転化量} [\text{mmol s}^{-1}]}{\text{露出金属原子数} [\text{mmol}]} \quad (2-1)$$

熱重量・示差熱分析計(TG-DTA, Thermo plus EVO II, Rigaku)を用いて、使用後の貴金属触媒上に炭素が析出しているか検討した。試験後の貴金属触媒 15 mg を白金セルに載せ、空気雰囲気下で室温から 900°C まで測定した。昇温速度は 10 °C min<sup>-1</sup>、基準試料として熱安定性の高い  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いた。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 商業触媒の触媒性能

商業触媒の Ni 触媒と Ru 触媒を用いて、水蒸気改質反応を  $W/F = 10.2 \text{ g-cat. h}$

mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>の条件下で行った。この時のメタン転化率の温度依存性を **Fig. 2-1 (A)** に示す。一般的にメタン水蒸気改質反応は大きな吸熱反応であるため高温ほど高いメタン転化率を示すことが知られている。そのため反応温度が高いほど平衡転化率は高くなる。本研究の条件下ではどちらの触媒でも 400~700 °C の温度範囲でメタン転化率は平衡転化率に到達していた。

この時副生したアンモニアの温度依存性を **Fig. 2-1 (B)** に示す。400 °C ではアンモニアの副生がほとんどみられなかった。しかし、Ru 触媒では 500 °C 以上でわずかにアンモニアの副生がみられ、600 °C になると副生したアンモニア濃度は約 20 ppm となった。反応温度が 700 °C となると、副生したアンモニア濃度は平衡である 81 ppm に達し、Ni 触媒でも約 20 ppm 程のアンモニアが確認された。Ru 系触媒はアンモニア合成触媒として高い活性を示すことが知られており、平衡濃度までアンモニアが副生したことが考えられる[11-13]。Ru 触媒に比べ、Ni 触媒ではアンモニアの副生が抑制できたが、20 ppm のアンモニアが副生しているので PROX 触媒や PEFC 電極、固体高分子膜を劣化させることが予想できる[2-4]。燃料電池システムへの利用を考えると、十分なメタン転化率を得るためには 700 °C 程度の反応温度が求められており、商業触媒ではアンモニア副生による悪影響は避けられない。そこで、窒素を含む天然ガスの水蒸気改質反応には新たにアンモニア副生を抑制できる触媒を検討する必要がある。

### 2-3-2 調製触媒のキャラクタリゼーション

XRD 測定結果から担体は純粋な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、窒素吸着試験より担体の比表面積は約 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であった。以下、全ての調製触媒のキャラクタリゼーションは、700 °C での活性試験後のサンプルについて実施した。各触媒の XRD パターンを **Fig. 2-2** に示す。金属担持量が 0.5 wt.% の時は、すべての触媒で貴金属由来のピークは現れずに  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に帰属されるピークのみ確認された。この結果は貴金属が担体上に 10 nm 以下の粒子となり高分散されていることを示している。担持量が 1.0 wt.% 以上になると各触媒に担持された金属に由来するピークの出現が観察された。各金属の強度の回折線からシェラー式により結晶子径を算出した結果を **Table 2-1** に示す。各金属の結晶子径は担持量が増えることにより増大し、担持量の増加に伴い担体上の貴金属粒子が大きくなっていることが示された。

0.5 wt.% 貴金属触媒の TEM 像と粒径分布を **Figs. 2-3, 2-4** に示す。また、1.0 wt.%, 2.0 wt.% 貴金属担持触媒の TEM 像と粒径分布を **Fig. 2-5, 2-6** に示す。0.5~2.0 wt.% 貴金属触媒の TEM 像から得られた平均金属粒子径、標準偏差、金属表面積を **Table 2-2** に示す。0.5 wt.% Rh, Pt, Ir 触媒の金属粒子径は 3.3~3.9 nm であったが、0.5 wt.% Ru 触媒では 8.2 nm であった。金属担持量が 1.0 wt.%, 2.0 wt.% となって

も Rh, Pt, Ir 触媒上の金属粒子径は 3.3~4.8 nm と微粒子で存在していた。しかし、**Figs. 2-4、2-5** に示す粒径分布をみると、担持量が 1.0 wt.%以上になると 0.5 wt.% 触媒では確認されなかった 10 nm 以上の金属粒子の存在が確認された。これらの 10 nm を越える金属粒子が存在することで **Fig. 2-2** に示す XRD でも貴金属由来のピークが出現したものと考えられる。しかし、TEM 観察より得られた平均粒子径と XRD より算出した金属の結晶子径の大きな差が生じた。これは XRD 測定では 10 nm 以上の比較的大きな金属粒子のみを検出したためであることが考えられる。

活性試験後の貴金属触媒の熱分析を行ったところ、触媒の重量変化はほとんど観測されなかった。このことから、水蒸気改質反応中に炭素はほとんど析出しなかったものと考えられる。

### 2-3-3 調製触媒の触媒性能

各担持貴金属(0.5 wt.%)触媒のメタン水蒸気改質活性の違いについて調べた。**Fig. 2-7** に 0.5 wt.% 貴金属触媒を用いた 500~700 °C での窒素を含むメタンの水蒸気改質反応の  $W/F = 0.51 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  の条件下でのメタン転化率を示す。500 °C における Rh、Pt、Ir、Ru 触媒のメタン転化率はそれぞれ 5.1 %、5.3 %、2.2 %、5.7 % であり、メタン転化率に大きな差はなかった。メタン転化率は反応温度が高いほど上昇し、700 °C ではそれぞれ 53.4 %、36.4 %、26.0 %、36.3 % となり、Rh 触媒のメタン転化率の上昇が顕著であった。一方、商業触媒の Ni 触媒と Ru 触媒を同条件( $W/F = 0.51 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$ )で活性試験した際のメタン転化率を求めると、それぞれ 54.7 %、51.6 % であった。0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は商業触媒と同程度のメタン転化率を示すことが明らかとなった。700 °C で反応した場合のメタン反応速度( $\text{mmol-CH}_4 \text{ s}^{-1} \text{ g-metal}^{-1}$ )を触媒性能と定義すると、見かけの触媒性能の序列は Rh > Ru, Pt > Ir であった。各触媒を用いた時の活性化エネルギーを **Fig. 2-7** から算出した。窒素を含むメタン水蒸気改質反応のアレニウスプロットを **Fig. 2-8** に示す。Rh、Pt、Ir、Ru 触媒の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ 86.6、67.2、68.3、62.8 kJ mol<sup>-1</sup> であった。Pt、Ir、Ru 触媒では約 63~68 kJ mol<sup>-1</sup> であったが、Rh 触媒では約 87 kJ mol<sup>-1</sup> と高い値を示した。次に 500 °C と 700 °C における触媒回転頻度(Turnover frequency: TOF)を算出し、その結果を **Table 2-3** に示す。500 °C における TOF の序列は Ru > Rh > Pt > Ir であった。また、700 °C における TOF の序列も同様であった。700 °C における担持金属 1 g あたりの水蒸気改質反応活性序列は Rh > Ru > Pt > Ir であると 1984 年に Rostrup-Nielsen が報告している[14]。また、草壁らも水蒸気改質反応活性序列が Rh > Ru, Pt であると報告している[15]。本研究により求めた水蒸気改質反応活性序列 Ru > Rh > Pt > Ir はこれらの報告に類似していたが、2004 年に Wei と Iglesia が報告した Pt > Ir >

Rh > Ru とは大きく異なった[6]。これらの原因は金属分散度の違いや担体物質の影響によるものであると考えている。

各担持貴金属(0.5 wt.%)触媒のアンモニアの生成活性について検討した。Rh、Pt、Ir 触媒では  $GHSV = 10,000 \text{ h}^{-1}$  の条件下ではアンモニア濃度は検出下限(0.1 ppm)以下であり、アンモニアの副生は確認できなかった。同条件下で商業触媒の Ni 触媒や Ru 触媒ではアンモニアの副生が確認されていたことから、Rh、Pt、Ir 触媒では商業触媒よりもアンモニアの副生が抑制できる。そこで、アンモニアの副生を確認するため、反応条件を大幅に緩和し、空間速度を  $GHSV = 2,500 \text{ h}^{-1}$  として再度試験を行った。その結果、アンモニアの副生が確認され、Rh、Pt、Ir、Ru 触媒を用いた際のアンモニア濃度はそれぞれ 0.0、0.05、0.02、9.37 ppm であった。Rh、Pt、Ir 触媒を用いた場合のアンモニアの副生能は十分に低いことが明らかとなった。Ru 触媒はアンモニア合成触媒としても高い活性を示すため、本試験においてもアンモニアが多く生成したと考えられる[11-13]。これらの結果から Ru 触媒を用いてアンモニアの副生を抑制することが困難であると考えられる。

#### 2-3-4 貴金属触媒の担持量の影響

反応温度  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $W/F = 0.51 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  での Rh、Pt、Ir 担持量とメタン転化率の関係を **Fig. 2-9 (A)** に示す。金属担持量が 0.5-2.0 wt.% の範囲では、金属担持量の増加に伴いメタン転化率も高い値を示した。これは貴金属の担持量が増加するにつれ活性点が増えていることを示唆している。しかし、貴金属担持量とメタン転化率の増加は比例せず、活性点の増加が一様ではないことを示唆している。また、Rh、Pt、Ir を 2.0 wt.% 担持した貴金属触媒の  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  におけるメタン転化率はそれぞれ 60.5%、46.0%、43.7% となり、2.0 wt.% Rh/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のメタン転化率は商業触媒の Ni 触媒や Ru 触媒のメタン転化率より高い値を示すことが明らかとなった。

反応温度  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $W/F = 40.8 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  での Rh、Pt、Ir 担持量と生成したアンモニア濃度の関係を **Fig. 2-9 (B)** に示す。Rh 触媒や Ir 触媒では貴金属担持量が 0.5 wt.% から 1.0 wt.% になることで生成するアンモニアが増加したが、Pt 触媒では生成したアンモニアは減少した。Rh 触媒、Ir 触媒では貴金属担持量がアンモニア生成能に与える影響とメタン転化率に与える影響が類似しており、同様の活性点上で逐次的に反応が進行していることが考えられる。2.0 wt.% 担持貴金属触媒が低い触媒性能を示すのは、貴金属担持量を増やしても活性点が比例して多くならなかったことが理由であると考えられる。

$700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  における各種貴金属触媒上で単位時間あたりに転化したメタン量と生成したアンモニア量、TOF を **Table 2-4** に示す。どの触媒でも担持量に関係なく

Rh > Pt > Ir となった。担持量が増えるにつれ、各物質の反応量や TOF が低下していった。これは担持金属量を増やしても活性点が比例して増加しないことに関連があり、担持量を増やすことで水蒸気改質反応に関与しない金属が多く存在していることを示唆している。

### 2-3-5 水蒸気改質能とアンモニア生成能の比較

700 °C での窒素を含むメタン水蒸気改質(Steam methane reforming: SMR)で転化したメタン量と生成したアンモニア量の割合を R 値と定義して、R 値を算出した結果を **Table 2-4** に示す。R 値が小さい値を示すことは窒素を含む SMR で副生するアンモニアの割合が小さいことを示している。Rh、Pt、Ir 触媒を用いた時の R 値は Ru 触媒の時に比べ、約 3 桁も小さい値であった。これは過去に報告があるように、Ru 触媒がアンモニア合成触媒として高い活性を有するためであり、その他の触媒はアンモニア副生能が乏しいことを示している[11-13]。

金属担持量と R 値との関係を **Fig. 2-10** に示す。Rh 触媒の R 値は担持量が 0.5~2.0 wt.% の範囲で一定の値を示した。これは転化したメタン量と生成したアンモニア量の割合が金属担持量に影響を受けず一定であることを示している。一方、Pt、Ir 触媒の R 値は金属担持量の増加とともに減少した。Pt、Ir 触媒は Rh 触媒と比較して、アンモニア副生しにくい活性成分であると考えられる。

### 2-4 結言

商業触媒を用いた窒素を含むメタン水蒸気改質反応によりアンモニアが生成した。特に Ru 触媒では平衡(81 ppm)近くまでアンモニアが副生し、Ni 触媒でも約 20 ppm 副生した。

本研究で調製した Rh、Pt、Ir、Ru 触媒の 700 °C での水蒸気改質反応性能は Rh 触媒が最も高く、Ir 触媒が最も低くなった。特に Rh 触媒は金属担持量を 2.0 wt.% とすることで商業触媒よりも高いメタン転化率を示した。その上、これらの貴金属触媒を用いることで窒素を含むメタン水蒸気改質反応中に生成するアンモニアの量を 0.1 ppm 未満に抑制することができた。これらは金属の性質によるものであることを示した。

アンモニアの副生を抑制できる触媒の指標として R 値を定義した。Rh、Pt、Ir 触媒の R 値は低い値を示し、特に Pt、Ir 触媒が低かった。これらの貴金属触媒はアンモニアの生成を抑制できる水蒸気改質反応触媒である。

## 参考文献

- [1] H. H. Klein, H. Klein, United States Patent Application Publication US20130181169 A1 (18, Jul., 2013).
- [2] H. Wakita, K. Ukai, T. Takeguchi, W. Ueda, *J. Phy. Chem. C* **111** (2007) 2205.
- [3] Y. Hashimasa, Y. Matsuda, D. Imamura, M. Akai, *Electrochem.* **79** (2011) 343.
- [4] F. A. Uribe, S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A293.
- [5] E. Kikuchi, E. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.* **16** (1974) 95.
- [6] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **224** (2004) 370.
- [7] S. Kobayashi, S. Hatano, Japan Patent Kokai P2008-27752A (7, Feb., 2008).
- [8] Y. Iwasa, T. Matsumoto, R. Ita, M. Yokoi, A. Goto, K. Hashimoto, Japan Patent Kokai P2011-210626A (20, Oct., 2011).
- [9] N. Harada, K. Itaya, K. Kikuchi, T. Unno, M. Ishida, Japan Patent Kokai P2013-103149A (30, May, 2013).
- [10] K. Miyazaki, M. Hondou, H. Fujiki, M. Shiraki, Japan Patent Kokai P2013-137865A (11, Jul., 2013).
- [11] K. Aika, T. Takano, S. Murata, *J. Catal.* **136** (1992) 126.
- [12] C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, P. L. Hansen, E. Törnqvist, L. Jensen, H. Topsøe, D. V. Prip, P. B. Møenshaug, I. Chorkendorff, *J. Mole. Catal. A* **163** (2000) 19.
- [13] Y. Horiuchi, G. Kamei, M. Saito, M. Matsuoka, *Chem. Lett.* **42** (2013) 1282.
- [14] J. R. Rostrup-Nielsen, CATALYSIS Science and Technology, Volume 5, Springer, Berlin, 1984.
- [15] K. Kusakabe, K. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto, *Fuel Proc. Tech.* **86** (2004) 319.

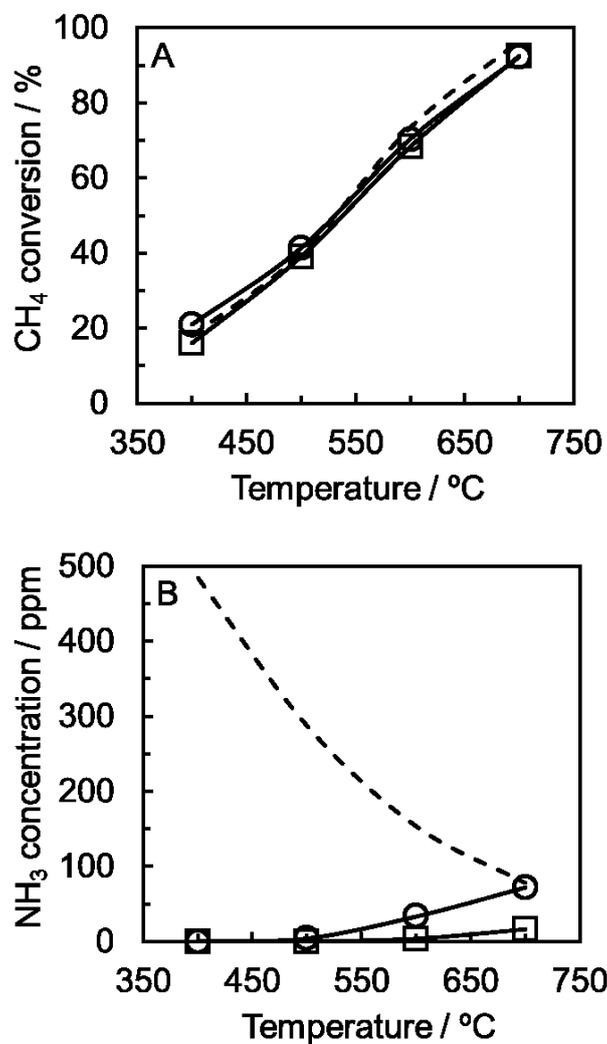


Fig. 2-1 CH<sub>4</sub> conversion (A) and NH<sub>3</sub> concentration (B) for N<sub>2</sub>-SMR over commercial Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□) and Ru/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) catalysts and equilibrium CH<sub>4</sub> conversion and NH<sub>3</sub> concentration (---). Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 10/4/1, W/F = 10.2 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

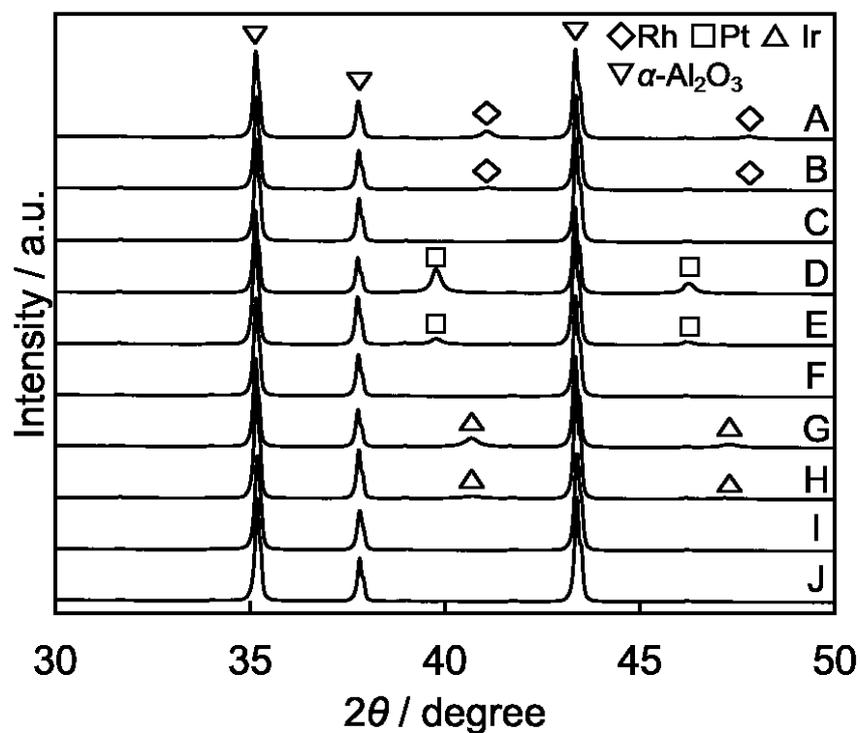


Fig. 2-2 XRD patterns of spent 2.0 wt.% Rh/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B), 0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C), 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (D), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (E), 0.5 wt.% Pt/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F), 2.0 wt.% Ir/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (G), 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (H), 0.5 wt.% Ir/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I), and 0.5 wt.% Ru/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (J) catalysts. Reaction conditions:  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4/\text{N}_2 = 10/4/1$ ,  $\text{W/F} = 40.3 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$ , reaction temperature = 700 °C.

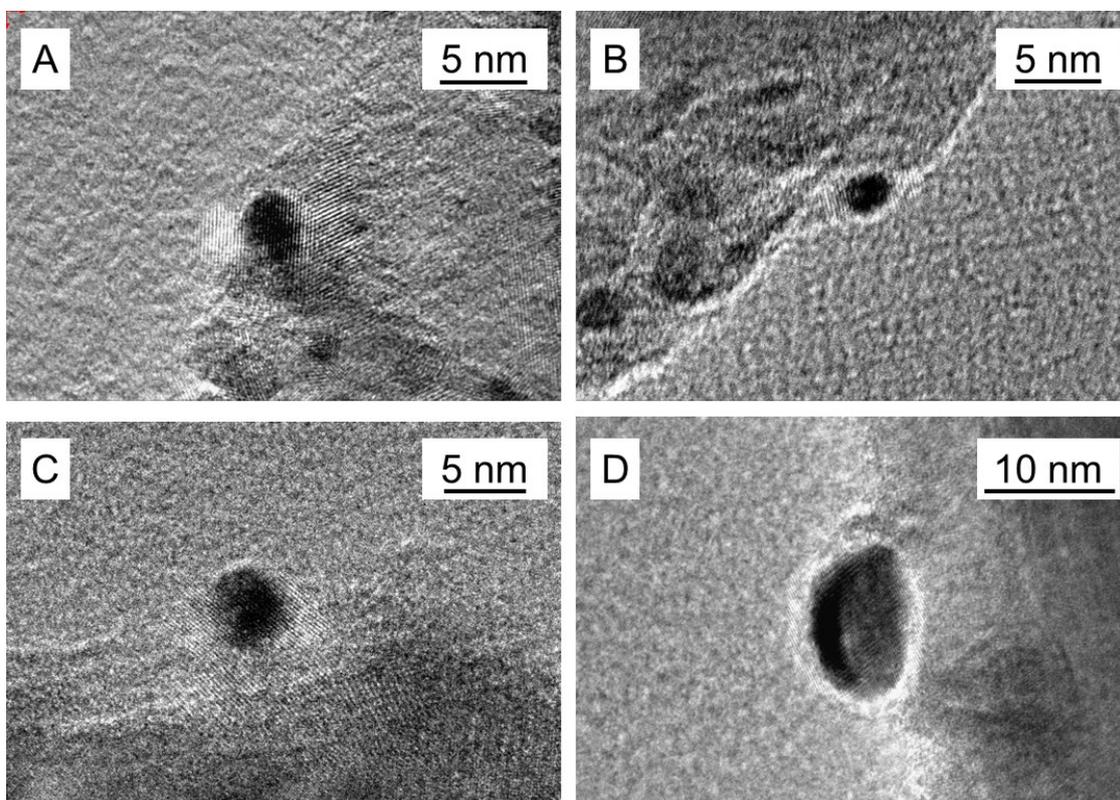


Fig. 2-3 TEM images of spent 0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 0.5 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 0.5 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), and 0.5 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 10/4/1, W/F = 40.3 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700 °C.

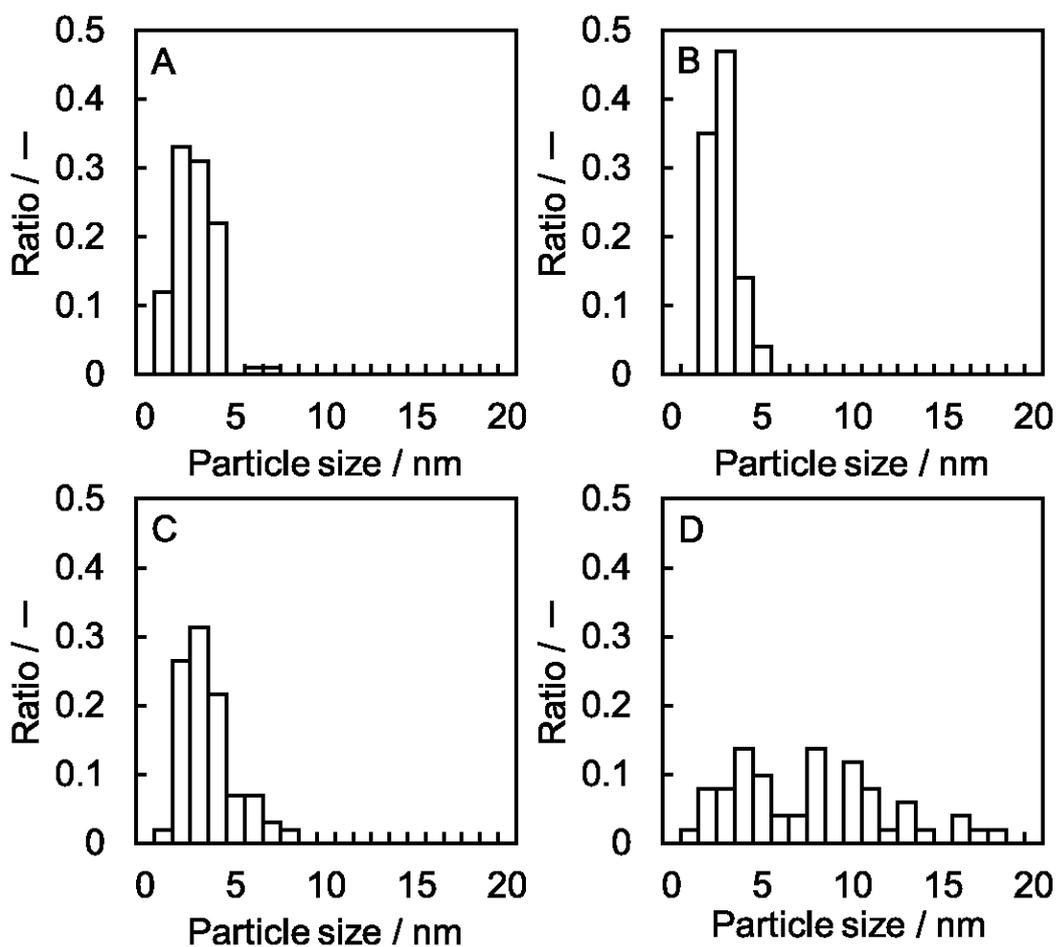


Fig. 2-4 Metal particle size distribution of spent 0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 0.5 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 0.5 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), and 0.5 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> =10/4/1, W/F = 40.3 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700 °C.

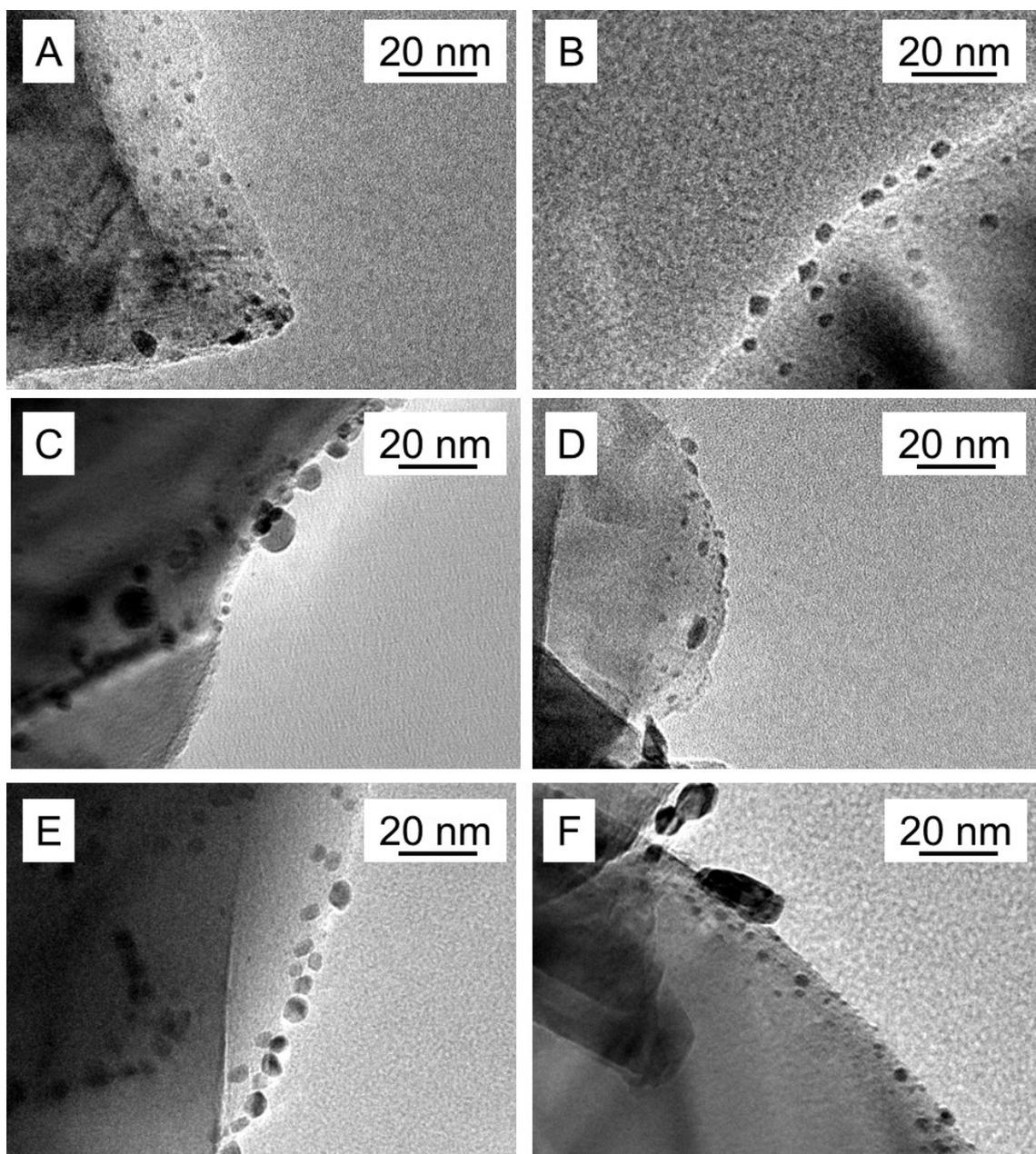


Fig. 2-5 TEM images of spent 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 2.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E), and 2.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 10/4/1, W/F = 40.3 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700 °C.

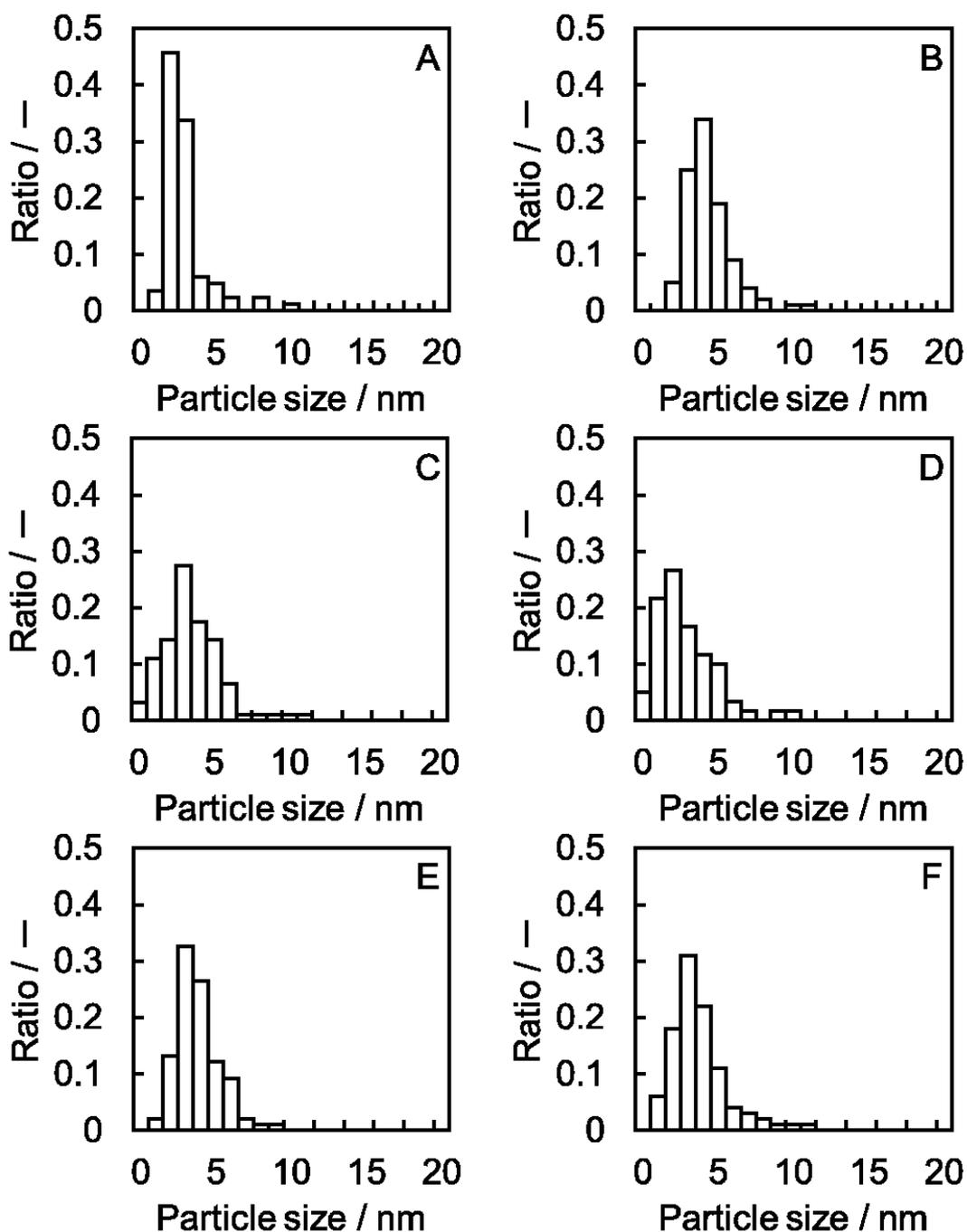


Fig. 2-6 Metal particle size distribution of spent 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 2.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E), and 2.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> =10/4/1, W/F = 40.3 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700 °C.

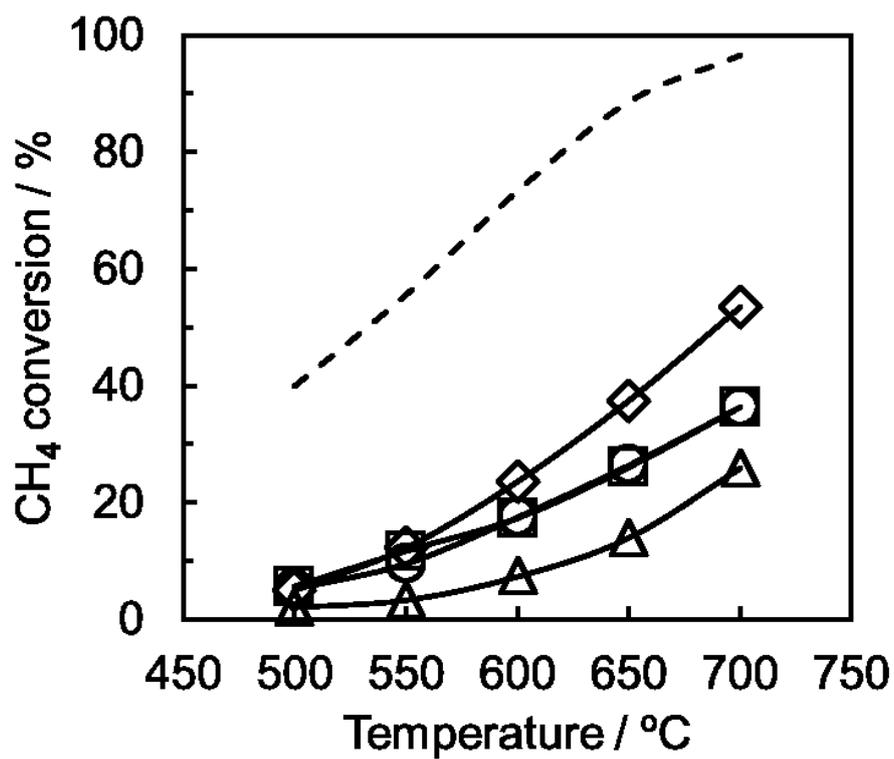


Fig. 2-7 CH<sub>4</sub> conversion for N<sub>2</sub>-SMR over 0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), 0.5 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), 0.5 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), 0.5 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△) catalysts and equilibrium CH<sub>4</sub> conversion (---). Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> =10/4/1, W/F = 0.51 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

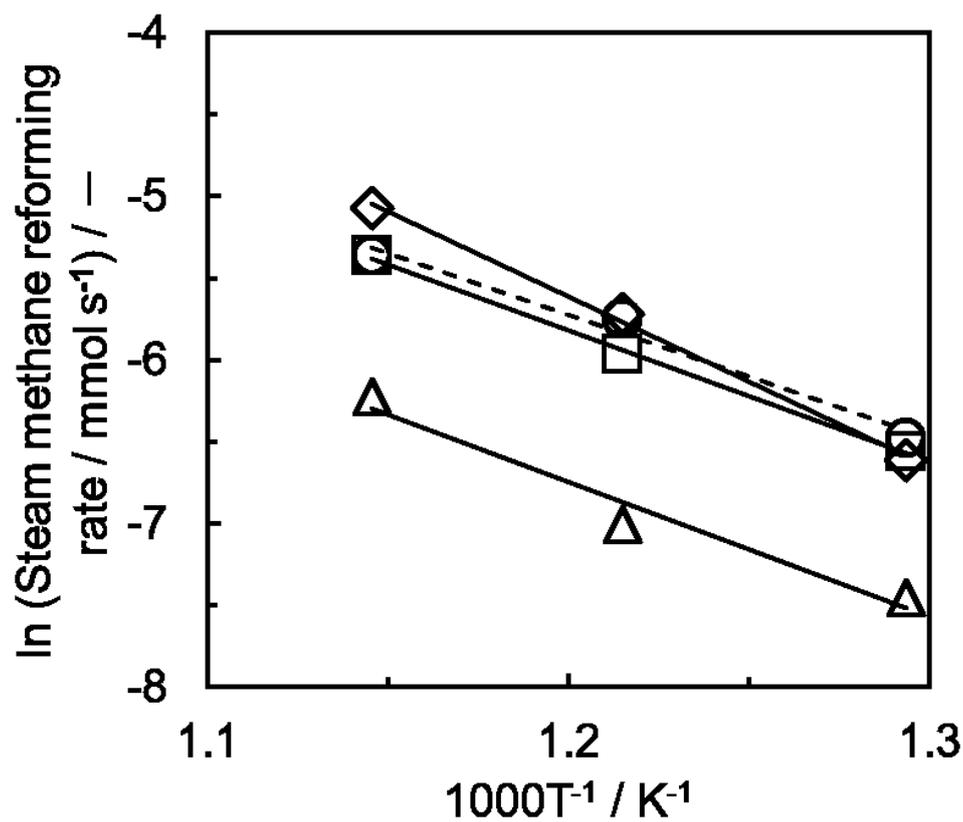


Fig. 2-8 Arrhenius plots in the temperature range of 500-600 °C. 0.5 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\diamond$ ), 0.5 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\square$ ), 0.5 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\circ$ ), 0.5 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\triangle$ ) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=10/4/1, W/F = 0.51 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

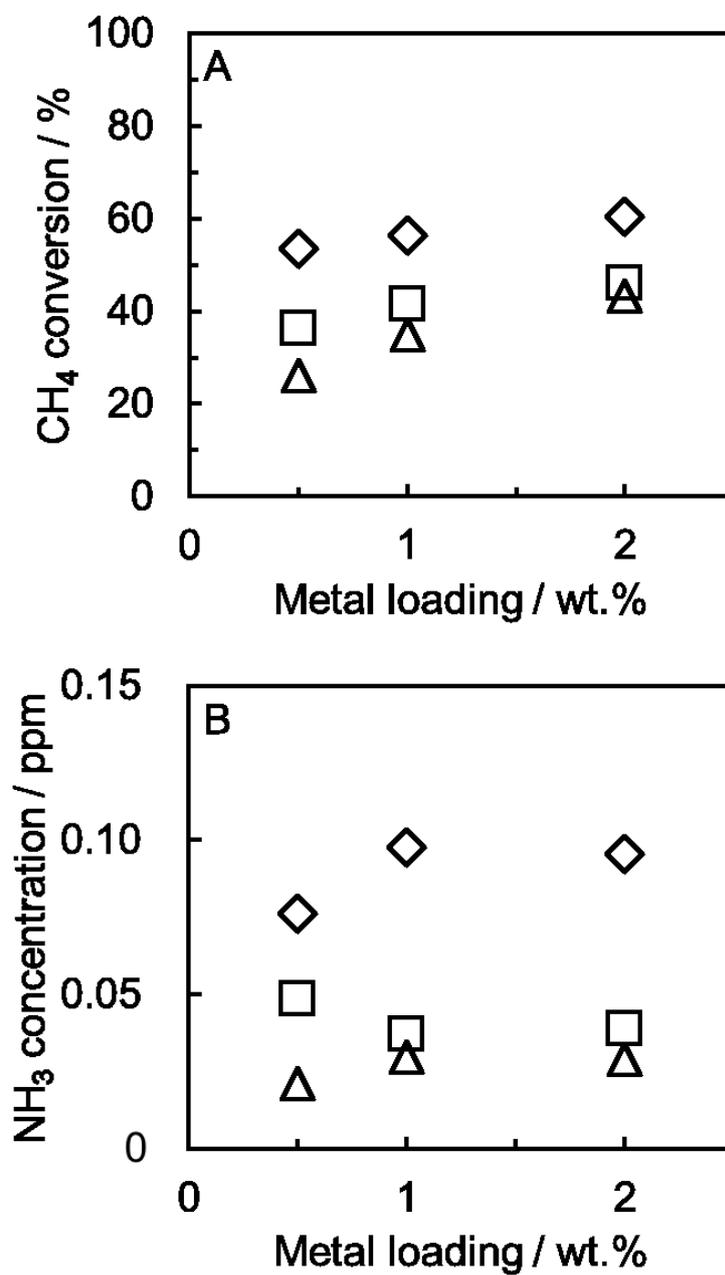


Fig. 2-9 Effect of metal loading on CH<sub>4</sub> conversion (A) and NH<sub>3</sub> concentration (B) for N<sub>2</sub>-SMR at 700 °C over Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), and Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> =10/4/1, W/F = 10.2 or 40.8 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700°C.

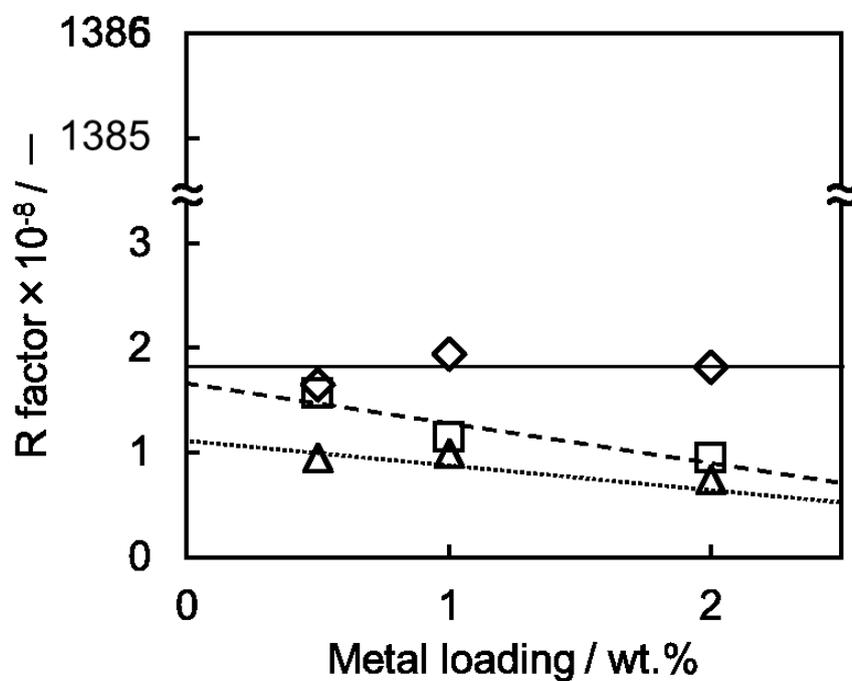


Fig. 2-10 Relationship between the R factor and the metal loading of Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△), and Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) catalysts. Reaction conditions: H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 10/4/1, W/F = 10.2 or 40.8 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>, reaction temperature = 700 °C.

Table 2-1 Crystalline plane and crystallite size of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh, Pt, Ir, and Ru catalysts.

Metal loading / wt.%	Crystallite size / nm			
	Rh (1 1 1)	Pt (1 1 1)	Ir (1 1 1)	Ru (1 0 0)
0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1.0	23.7	36.5	13.8	—
2.0	29.0	41.1	24.3	—

Table 2-2 Relationships between metal loading, average metal particle size, standard deviation, and metal surface area of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh, Pt, Ir, and Ru catalysts\*.

Catalyst	Metal loading / wt. %	Average metal particle size / nm	Standard deviation / —	Metal surface area / m <sup>2</sup> g-cat. <sup>-1</sup>
Rh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	3.3	1.1	0.7
	1.0	3.3	1.5	1.4
	2.0	3.9	2.8	2.5
Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	3.4	0.8	0.7
	1.0	4.8	1.5	1.0
	2.0	4.3	1.4	2.2
Ir/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	3.9	1.4	0.6
	1.0	4.5	2.6	1.0
	2.0	4.2	1.8	2.4
Ru/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	8.2	4.4	0.3
	1.0	—	—	—
	2.0	—	—	—

\*Data were estimated from TEM observations.

Table 2-3 TOF of SMR at 500 °C and 700 °C over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported 0.5 wt.% Rh, Pt, Ir, and Ru catalysts.

Catalyst	TOF/ s <sup>-1</sup>	
	500 °C	700 °C
Rh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.3	35.1
Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	25.5
Ir/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	20.6
Ru/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.7	48.8

Table 2-4 Amounts of CH<sub>4</sub> converted and NH<sub>3</sub> formed, TOF of SMR and NH<sub>3</sub> formation reaction, and R factor over  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh, Pt, Ir, and Ru catalysts at 700°C.

Catalyst	Metal loading / wt. %	Amount of CH <sub>4</sub> converted* / mmol s <sup>-1</sup> g-metal <sup>-1</sup>	TOF of SMR* / s <sup>-1</sup>	Amount of NH <sub>3</sub> formed** / mmol s <sup>-1</sup> g-metal <sup>-1</sup>	TOF of NH <sub>3</sub> formation ×10 <sup>-8</sup> ** / s <sup>-1</sup>	R factor ×10 <sup>-9</sup> / —
Rh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	56.9	35.1	93.5	57.6	16.4
	1.0	30.9	9.7	59.8	18.7	19.4
	2.0	16.1	2.9	29.2	5.3	18.2
Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	38.2	25.5	59.6	39.8	15.6
	1.0	19.9	9.6	22.7	11.0	11.4
	2.0	12.6	2.8	11.9	2.6	9.5
Ir/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	27.2	20.6	25.7	19.4	9.4
	1.0	18.2	8.1	18.1	8.1	9.9
	2.0	11.9	2.3	8.9	1.7	7.4
Ru/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	39.0	48.8	54071	67661	13851

\* W/F = 0.51 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

\*\* W/F = 40.8 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

## 第3章

### 硫黄化合物による触媒劣化と性能の再生

#### 3-1 緒言

天然ガスはメタンを主成分としたガスであるが不純物として種々の硫黄化合物を含むことが知られている[1]。天然ガスを日本で利用する際は、ほとんど硫黄成分を含んでいない液化天然ガスに付臭剤として数 ppm の硫黄化合物を混ぜて供給する。また海外では様々な硫黄化合物を含んだパイプライン天然ガスを用いている[2]。これらに含まれている硫黄化合物は複数あり、その濃度も数十 ppm である。硫黄化合物はわずかであっても後段の触媒を被毒することが知られている[3-13]。

一般的に天然ガスの水蒸気改質反応によって水素を生成する場合、水蒸気改質反応前に天然ガス中の硫黄化合物を除去する必要がある[14-19]。工業的には Co-Mo や Ni-Mo 触媒を用いた水素化脱硫プロセスで除去することが多い。しかし、水素化脱硫では高い反応温度や圧力を必要とする[18, 19]。これに対し、プロセスの簡素化を目的に、硫黄化合物の常温・常圧での吸着除去が研究開発されてきた[6, 7]。吸着法による硫黄化合物の除去は水素化脱硫プロセスに比べ、プロセスの簡易化や装置の縮小化が可能であり家庭用燃料電池システムに用いられている。しかし、様々な硫黄化合物を含む海外の天然ガスの場合には、吸着法による硫黄化合物の完全除去は難しく、現状は家庭用燃料電池システムにも全て水素化脱硫法が適用されている。その理由は、現在使用されている水蒸気改質用 Ni 及び Ru 触媒は、脱硫プロセスからわずかに硫黄成分がスリップするだけで失活するからである。したがって、海外でも使用出来る低コストな燃料電池システムの開発を目指すためには、硫黄による劣化を生じにくい水蒸気改質触媒の開発が必要である。

そこで本研究では、水蒸気改質反応に対して活性を示す Rh、Pt、Ir を活性金属とした貴金属触媒を用いて、硫黄化合物を含むメタン水蒸気改質反応を行うことにより、各触媒の硫黄耐性について Ru 触媒と比較検討した。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 触媒調製

触媒は含浸法で調製した。担体として用いた  $\alpha$ -アルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は Sasol 社製のベーマイト(CATAPAL B ALUMUNA)を出発原料とした。成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで 150~250  $\mu\text{m}$  に整粒した。整粒後のベーマイトを空気中にて 1300  $^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成することで  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  とした。得られた  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  をナス形フラスコに投入し、100 mL の蒸留水を加えて 100 mmHg の圧力条件下で 1 時間脱気を行った。その後、活性金属を含む水溶液を加えた。活性金属の出発原料にはそれぞれ硝酸ロジウム(III)溶液(フルヤ金属)、ジニトロジアンミン白金(II)硝酸溶液(小島化学薬品)、硝酸イリジウム(IV)溶液(フルヤ金属)、硝酸ルテニウム(III)溶液(田中貴金属)を用いた。各水溶液を加えた後、常圧で 2 時間攪拌を行い、80  $^\circ\text{C}$ 、100 mmHg で蒸発乾固させた。これらを 110  $^\circ\text{C}$  に設定した恒温槽で一晩乾燥し、マッフル炉を用いて空気中にて 500  $^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成して担持金属触媒を得た。比較するための商業触媒としては、クラリアント触媒社製の Ni 触媒(12 wt.% Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Ru 触媒(2 wt.% Ru/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用いた。どちらも 2 mm の粒状触媒であるため、活性試験前に破碎して 150~250  $\mu\text{m}$  に整粒して用いた。

### 3-2-2 活性試験

触媒活性はメタン水蒸気改質反応(Steam methane reforming: SMR)により評価した。内径 6 mm の反応管を備えた常圧固定層流通式反応装置を用いて行った。反応温度は 700  $^\circ\text{C}$ 、触媒重量は 0.25 g または 0.50 g とした。反応前に 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガスを流量 100  $\text{mL min}^{-1}$  流通下、700  $^\circ\text{C}$  で 0.5 時間水素還元した。反応ガスの組成は  $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3.1/27.7/69.2$  とし、全ガス流量は 325  $\text{mL min}^{-1}$  とした。硫黄化合物としてジメチルスルフィド(DMS)を乾きガス換算で 0~10 ppm となるように加えた。水蒸気改質反応の活性試験は  $\text{W/F} = 2.76 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  ( $\text{GHSV SV} = 43,000 \text{ h}^{-1}$ )の条件下で行った。出口ガス分析は、水分を除去した後、パックドカラム(SHINCARBON ST)と熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector: TCD)を備え付けたガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-14B)で行った。

反応ガス中に DMS を含む SMR により劣化した触媒の再生は、DMS を含まない SMR を連続的に行うことにより検討した。先ず反応開始後、乾きガス換算で 10 ppm の DMS を含む SMR を 2 時間行うことで触媒を劣化させた。次に反応ガス中に DMS を含まない SMR を 24 時間連続で行った。また、比較試験として反応ガス中に DMS を含まない SMR を 26 時間行い、比活性は触媒劣化再生試験により得られたメタン転化率を比較試験の SMR のメタン転化率で割ることで得た。この時、反応条件は  $\text{W/F} = 1.38 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  ( $\text{GHSV SV} = 86,000 \text{ h}^{-1}$ )とした。

### 3-2-3 キャラクターゼーション

700 °C の活性試験後の貴金属触媒についてキャラクターゼーションを行った。触媒の結晶相は D/teX Ultra 検出器、Ni フィルターを備え付けた粉末 X 線回折装置(Ultima-IV, Rigaku)を用いて決定した。X 線源は CuK $\alpha$  線( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ )を用いて、電圧 40 kV、電流 40 mA、スキャンスピード 0.2 ° min<sup>-1</sup>、ステップ幅 0.010 °、スキャン範囲  $2\theta = 20\sim 70^\circ$  で測定した。結晶子径はシェラー式より算出した。この時のシェラー定数は  $K = 0.94$  とした。

窒素吸脱着測定は BELSORP-mini II (MicrotracBEL)を用いて行った。サンプルは前処理として BELPREP-vac. II (MicrotracBEL)を用いて真空下で 150 °C 加熱を 2 時間行った。窒素の吸脱着は液体窒素温度(−196 °C)で行った。得られた結果より Brunauer-Emmet-Teller (BET)法を用いて比表面積を算出した。

試験後の貴金属触媒上に吸着した硫黄種は蛍光 X 線分析(XRF, Epsilon 1, PANalytical)を用いて行った。蛍光 X 線の線源として Ag を用いた。

触媒上の貴金属の粒径や形態は透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100F, JEOL)を用いて観察した。加速電圧は 200 kV、エミッション電流は 230  $\mu\text{A}$  以下、暗電流は 93~97  $\mu\text{A}$  とした。TEM 観察は各サンプルを十分に破碎した後、エタノールを少量加え、超音波で分散させたのち、銅製のグリッド(応研商事株式会社製)に数滴滴下し、乾燥後測定を行った。得られた TEM 像中の 50~100 個の粒子直径を計測し、平均粒子径を求めた。全ての金属粒子は TEM 観察から求めた平均粒子径で均一に存在しており、また半球状で担体上に存在していると仮定して金属表面積を算出した。

触媒上の活性点数は CO パルス吸着法により評価した。CO パルス吸着法は BEL-CAT-ADVANCE (MicrotracBEL)を用いて行った。吸着温度は 50 °C、サンプル量は 0.1 g とした。10 % CO / 90 % He を約 0.3 mL ずつサンプルに供給し、CO が吸着しなくなるまで測定した。吸着しなかった CO は He キャリアの TCD により定量し、飽和後の CO 量から吸着 CO 量を算出した。

水蒸気改質反応で触媒上に析出した炭素種と析出量を昇温酸化法(TPO)により評価した。TPO は BEL-CAT-ADVANCE (MicrotracBEL)を用いて行った。試験後の貴金属触媒 0.05 g を用い、20 %O<sub>2</sub>/ 80 %N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>)流通下で室温から 900 °C まで 5 °C で昇温させた。この時、生成した CO<sub>2</sub> (m/z = 44)や H<sub>2</sub>O (m/z = 18) を四重極質量分析計(Q-MASS)により分析した。

## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 商業触媒の硫黄耐性

商業触媒の Ni 触媒と Ru 触媒を用いて、 $W/F = 2.76 \text{ g-cat. h mol-CH}_4^{-1}$  の条件下で 700 °C、8 時間の SMR を行った。この時、反応ガス中に DMS を含む場合と

含まない場合で性能を比較することで商業触媒の耐久性と劣化挙動を検討した。Ni 触媒と Ru 触媒のメタン転化率の変化を **Fig. 3-1** に示す。どちらの触媒も反応ガス中に DMS を含まなければメタン転化率は 8 時間の間、約 70 %であった。

一方、反応ガス中に 10 ppm の DMS を含む場合は、メタン転化率は徐々に低下していき、Ni 触媒では 2.0 時間後に、Ru 触媒でも 2.5 時間後に、ほぼゼロとなった。商業触媒である Ni 触媒と Ru 触媒は、活性金属の種類や担持量は異なるが、硫黄化合物による影響は非常に類似していることが示された。過去に Ni 触媒と Ru 触媒が硫黄化合物によって劣化することは報告されている[3, 21-25] が、本研究のように同一の反応条件下でこれらの触媒の硫黄耐性を比較検討した研究例はない。

### 3-3-2 貴金属触媒の硫黄耐性

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持貴金属(Rh、Pt、Ir、Ru)触媒を用い、W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup> の条件下で 700 °C、8 時間の SMR を行った。この時、反応ガス中に DMS を含む場合と含まない場合で性能を比較することで各貴金属触媒の耐久性と劣化挙動を比較検討した。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持貴金属(Rh、Pt、Ir、Ru)触媒のメタン転化率の変化を **Fig. 3-2** に示す。反応ガス中に DMS を含まないと反応初期にわずかな性能低下が生じるが、それ以外には 8 時間の間、どの触媒でもメタン転化率の大きな変化は見られなかった。Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の初期のメタン転化率は 72.2 %であり Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 71.0 %であった。これらは Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 67.4 %や Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 53.2 %に比べると高い値を示した。しかし、反応ガス中に DMS が 1 ppm でも含まれることで、初期活性の高い Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 4.7 時間後に、Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 1.7 時間後に、それぞれメタン転化率がほぼゼロとなった。一方、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では反応開始後すぐにメタン転化率の減少がみられたが低下はある程度で止まり、反応ガス中に 1 ppm の DMS が存在していてもそれぞれ 35 %と 10 %のメタン転化率を示した。したがって、どの貴金属触媒でも反応ガス中に 1 ppm の DMS が含まれることで性能低下が起こること、またその劣化挙動はそれぞれ異なることが明らかとなった。この結果は Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも高い硫黄耐性を有することを示している。

反応ガス中の DMS 濃度を 10 ppm とした場合の各貴金属触媒のメタン転化率の変化も **Fig. 3-2** に示す。全ての貴金属触媒でメタン転化率の低下速度は大きかった。すなわち、SMR の劣化速度は反応ガス中の DMS 濃度に依存することが明らかとなった。このことは、各貴金属触媒の SMR 活性の低下要因が DMS であることを示しており、全ての触媒は硫黄被毒により劣化していると推察した。

### 3-3-3 試験後触媒のキャラクタリゼーション

ベーマイトを焼成して得られた担体が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  であることを XRD により確認した。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の比表面積が約  $3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  であることを窒素吸脱着測定より求めた。試験後の貴金属触媒上に存在する硫黄種を XRF により分析したが検出できなかった。これは試験後の貴金属触媒上に存在する硫黄種が検出下限界である  $300\text{ wt.-%}$  以下であることが原因と考えられる。XRD による検討でも硫化物の生成は確認できなかった。反応試験の結果からは硫黄被毒による劣化が示唆されたが、試験後の貴金属触媒からは硫黄種の存在は直接確認できなかった。そこで、本項では活性試験後の貴金属触媒の活性金属の状態変化(金属表面積、金属粒子径)や表面生成物(炭素)などを調べることで、劣化原因を考察することとした。

#### 3-3-3-1 CO 吸着による活性点数の評価

$700\text{ }^\circ\text{C}$  で  $0.5$  時間還元した後の貴金属触媒および **Fig. 3-2** で示した試験後の貴金属触媒上に吸着した CO 量を **Fig. 3-3** に示す。いずれの貴金属触媒においても、還元後の触媒上に吸着した CO 量は SMR 後の触媒に比べて多かった。反応ガス中に DMS を含まない SMR 後の触媒の CO 吸着量は還元後の貴金属触媒と比べてわずかに減少した。**Fig. 3-2** に示したように反応初期にメタン転化率がわずかに減少する触媒が存在した。CO 吸着の結果から、反応雰囲気下で活性金属種のシンタリングにより、わずかな初期のメタン転化率の低下につながったと考えられる。また、反応ガス中に DMS を含む SMR 後の触媒の CO 吸着量は大きく減少した。DMS により活性金属が被毒されていると考えられる。

**Figs. 3-2 (A), 3-2 (D)** で示したように、反応ガス中に DMS を  $10\text{ ppm}$  含むことで  $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のメタン転化率はほぼゼロとなった。しかし、これらの触媒にも微量の CO が吸着し、その量は Rh 触媒では  $0.05\text{ cm}^3\text{ g-cat.}^{-1}$ 、Ru 触媒では  $0.01\text{ cm}^3\text{ g-cat.}^{-1}$  であった。これは CO 吸着サイトが全て水蒸気改質反応の活性点ではないことを示唆している。よって、CO 吸着測定から水蒸気改質反応に活性を示す活性点数を評価することは困難であると考えられる。

#### 3-3-3-2 TEM による構造観察

反応ガス中に DMS を含んでいない SMR を  $8$  時間実施した後の貴金属触媒を TEM で観察した。得られた TEM 像と金属粒子径分布を **Figs. 3-4, 3-5** に示す。また、反応ガス中に DMS を含んでいた試験後の貴金属触媒の TEM 像と金属粒子径分布を **Figs. 3-6, 3-7** に示す。還元後の貴金属触媒と試験後の貴金属触媒の TEM 観察により得られた像から求めた金属の平均粒子径、標準偏差、金属表面積を **Table 3-1** に示す。反応ガス中に DMS を含まない SMR 後の Rh、Pt、Ir の平

均金属粒子径はそれぞれ 3.1、3.5、3.4 nm であった。これは還元後の貴金属触媒の平均金属粒子径と類似した値であり、SMR により金属粒子が凝集していないことを示している。Ru 触媒では 8 時間の SMR によって Ru 粒子径が 9.1 nm から 13.3 nm になった。**Fig. 3-2 (D)** で示したように Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応ガス中に DMS が含まれていなくても反応初期に性能低下がみられており、この性能低下はシタリングによるものであると考えられる。

SMR 後の平均 Pt 粒子径は 3.6 nm であったが、反応ガス中に DMS を含む SMR 後では 8.3 nm となり、反応ガス中に DMS が含まれることで Pt のシタリングが引き起こされることが明らかとなった。一方、Rh、Ir、Ru 触媒は反応ガス中に DMS を含む SMR を行った後も、その平均金属粒子径はそれぞれ 3.1、3.7、12.7 nm であり、DMS の存在による活性金属種の粒子成長は確認されなかった。

反応ガス中に DMS を含まない SMR 後の Rh、Pt、Ir 触媒の金属粒径分布から求めた標準偏差は 2.0~2.8 であったが、Ru 触媒では 6.8 となり、Ru 触媒は反応雰囲気下におかれることで様々な大きさの金属粒子を有するようになることが示された。Pt 触媒では、反応ガス中に DMS を含む SMR により Pt 粒子がシタリングしたが、標準偏差も 2.0 から 8.6 と増大した。反応ガス中に DMS を含まないと比較的均一な Pt 粒子が担体上に存在しているが、反応ガス中に DMS が存在することで様々な大きさの Pt 粒子へシタリングすることが示された。これは Pt 触媒上には DMS によりシタリングする Pt 粒子と、シタリングしにくい Pt 粒子が存在している可能性を示している。

**Fig. 3-4** に示すように反応ガス中に DMS を含んでいない SMR 後の貴金属触媒の TEM 像に炭素種の生成は確認できなかった。一方、**Fig 3-6 (B)**、**3-6 (D)** に示すように反応ガス中に DMS が含まれる SMR 後の Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を観察した TEM 像には特徴的な炭素種の析出が確認できた。析出した炭素種の形状は Pt 触媒ではウィスカー状、Ru 触媒ではレイヤー状であった。一般的に触媒上への炭素析出は触媒性能に影響することが知られており、これらの特徴的な炭素種が触媒性能に影響している可能性も考えられる[26]。

### 3-3-3-3 TPO による析出炭素量の評価

試験後の貴金属触媒の TPO 分析により得られた CO<sub>2</sub> (m/z = 44) の生成挙動は **Fig. 3-8** に示す。試験後の貴金属触媒の TPO 測定により検出される CO<sub>2</sub> は全て触媒上に析出した炭素種の燃焼により生成したものと考えられる。反応ガス中の DMS の有無に関わらず、様々な炭素種の析出が TPO 分析により明らかとなった。反応ガス中に DMS を含んでいない場合、Rh、Pt、Ir、Ru 触媒上に析出した炭素種量は触媒重量に対してそれぞれ 0.1、0.3、0.2、0.2 wt.% であった。これらの炭素種は **Fig. 3-8 (A)** に示すように 200~400 °C という比較的低温で燃焼した。

また、低温で燃焼する易燃性炭素種は  $\text{CO}_2$  の生成と同時に  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) の生成が確認されており、炭化水素種であることが考えられる。反応ガス中に DMS を含まない SMR では初期にわずかな性能低下がみられるが大きな性能低下は生じない。以上より、易燃性炭素種の析出は大きな触媒性能低下に関係しないことが考えられる。

一方、反応ガス中に DMS を含む SMR 後の貴金属触媒の TPO 分析では全ての触媒で易燃性炭素種に加え、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  以上でないと燃焼しない難燃性の炭素種の析出が確認され、反応ガス中の DMS が難燃性炭素種の析出を促進していることが明らかとなった。また、難燃性炭素種は易燃性炭素種と異なり、析出炭素の燃焼時に  $\text{H}_2\text{O}$  の生成を伴わなかった。反応ガス中に DMS を含む SMR により Rh、Pt、Ir、Ru 触媒上に析出した炭素種の量は触媒重量に対してそれぞれ 0.2、1.4、0.2、0.1 wt.% であった。どの貴金属触媒でも析出した炭素量は 0.05 mmol 以上であり、これは反応中に流通させた全 DMS 量の 0.004 mmol に比べて 1 桁以上多い結果となり、これは析出した炭素種の大部分は反応ガス中のメタン由来であることを示している。Rh、Ru 触媒は反応ガス中に DMS を含むことでメタン転化率がほぼゼロとなった。これは、DMS による触媒被毒以外にも難燃性炭素種の析出が触媒性能に影響している可能性を示している。

### 3-3-4 貴金属触媒の劣化と性能再生

比活性の変化を Fig. 3-9 に示す。Rh 及び Ru 触媒は、共に 2 時間の劣化処理によりメタン転化率がほぼゼロとなった。その後、Rh 触媒は DMS を含まない SMR により比活性は 0.6 まで回復したが、Ru 触媒ではほとんど回復しなかった。この結果は Rh 触媒に 2 種の活性点が存在することを示唆している。一方は DMS が可逆的に被毒する活性点、他方は DMS が永久に被毒する活性点と推察される。後者の場合、硫黄は金属に強吸着し硫化物を形成していることが考えられる。劣化した Ru 触媒は反応ガスから DMS を除いてもほとんど再生しなかった。これは Ru 触媒の活性点は DMS により完全に被毒され、気相中から DMS が除かれても再生できない状態になっていると考えられる。また、TEM で観察されたレイヤー状の炭素種が Ru や担体上に析出したためであるとも考えられる。

劣化処理の 2 時間で Pt、Ir 触媒の比活性もそれぞれ 1.0 から 0.45、0.1 に低下した。これらの貴金属触媒の比活性は、反応ガスに DMS を含まない SMR により 1.0 まで回復した。これは、Pt 触媒と Ir 触媒の SMR 活性点は、ともに反応ガス中に DMS が存在する間のみ硫黄被毒を受け、その硫黄被毒の影響は一時的であることを意味している。硫黄被毒が可逆的であることは、例えば DMS 由来の硫黄種が触媒上に吸着しても、吸着力が弱く、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  での SMR 中に Pt 触媒上の硫黄種が脱離することが考えられる。一方、Fig. 3-6 (B) に示すように反応ガス中

に DMS が存在することで Pt 触媒上にウィスカー状の炭素種が確認された。このウィスカー状炭素種の量は触媒重量に対して 1.4 wt.%であった。炭素析出は触媒劣化の要因となることが知られており、本研究でも劣化の要因になることが考えられていた。しかし、**Fig. 3-9 (B)**に示すように、Pt 触媒の劣化再生試験では DMS を含まない SMR により劣化後の Pt 触媒の比活性が 1.0 まで回復した。再生試験後の Pt 触媒の TEM 像と TPO 測定結果を **Fig. 3-10** に示す。劣化処理の 2 時間で DMS により析出した難燃性炭素種は、DMS を含まない SMR 後でも触媒表面上に存在していた。このことから Pt 触媒にはそれぞれ性質の異なる 3 つの活性点が独立して存在していることが考えられる。一つは DMS により全く影響を受けない活性点であり、この活性点が存在するので DMS 共存下でもある程度のメタン転化率を示したと考えられる。二つ目は DMS により一時的に被毒される活性点である。この活性点の存在により比活性が 0.45 から 1.0 まで回復したと考えられる。三つ目は選択的に炭素を析出する活性点である。この活性点は、SMR 活性は低いが、反応ガス中に DMS が存在するとウィスカー状炭素種を析出する活性点と考えられる。したがって、Pt 触媒は、このように異なる反応性を有する活性点が複数存在することによって、DMS 共存下でも、また炭素が生成しても、ある程度のメタン転化率を維持したものと考えられる。

### 3-4 結言

反応ガス中に DMS を含むメタン水蒸気改質反応を  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持貴金属(Rh、Pt、Ir、Ru)触媒を用いて行い、貴金属触媒の硫黄耐性を比較検討した。

Ru 触媒の場合、DMS 共存下では触媒が劣化し、メタン転化率はほぼゼロとなった。この時、レイヤー状の炭素種の析出が TEM 観察により確認された。反応ガス中から DMS を除外して SMR を行ってもメタン転化率はほとんど回復しなかった。以上のことから、脱離しないほど活性点に強吸着しているか硫化物を形成する活性点を Ru 触媒が有しているか、TEM で観察されたレイヤー状の炭素種が Ru や担体上に析出したため触媒劣化が生じ、回復も困難であったと考えられる。

Rh 触媒の場合、DMS 共存下では触媒が劣化し、メタン転化率はほぼゼロとなった。しかし、反応ガス中に DMS を含まない SMR によりメタン転化率がある程度まで回復した。このことから Rh 触媒は(i) DMS により一時的に被毒される活性点、(ii) DMS により永久的に被毒される活性点という 2 つの活性点が独立して存在していることが示唆された。

Pt 触媒の場合、DMS による被毒により触媒性能が低下したが、ある程度のメタン転化率を維持した。また、DMS による被毒は一次的であったため、DMS を含まない SMR により触媒性能が完全に回復した。DMS を含む SMR 試験後の

Pt 触媒では Pt 粒子のシンタリングやウィスカー状炭素種の析出が確認されたが、劣化再生試験結果より、これらは触媒性能に大きく影響を与えないことが明らかとなった。これらのことから、Pt 触媒には(i) DMS 被毒を受けない活性点、(ii) DMS により一時的に被毒される活性点、(iii) 選択的に炭素が析出する活性点、という異なった活性点が存在していることが示唆された。

Ir 触媒の場合、DMS の被毒は一時的であったが、触媒性能や硫黄耐性は Pt 触媒の方が高い結果となった。

本研究で用いた貴金属触媒の中で、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い硫黄耐性を示した。本研究で検討した反応時間中に析出炭素による影響は見られなかったが、析出炭素により反応管の閉塞などが引き起こされることが懸念される。

## 参考文献

- [1] T. Gardner, D. Berry, K. Lyons, S. Baer, A. Freed, *Fuel* **81** (2002) 2157.
- [2] BP Statistical Review of World Energy (2013).
- [3] M. Masuda, T. Tabata, O. Okada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **68** (1991) 185.
- [4] G. Garbarino, A. Lagazzo, P. Riani, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* **129** (2013) 460.
- [5] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.* **212** (2001) 17.
- [6] R. Torbati, S. Cimino, L. Lisi, G. Russo, *Catal. Lett.* **127** (2009) 260.
- [7] S. Jongpatiwut, N. Rattanapuchapong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, D.E. Resasco, *Catal. Lett.* **122** (2008) 214.
- [8] C. Xie, Y. Chen, M. H. Engelhard, C. Song, *ACS Catal.* **2** (2012) 1127.
- [9] C. Yuan, N. Yao, X. Wang, J. Wang, D. Lv, X. Li, *Chem. Eng. J.* **260** (2015) 1.
- [10] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* **54** (1998) 23.
- [11] M. Ranan, M.W. Yung, J.W. Medlin, *Catal. Lett.* **142** (2012) 718.
- [12] C. Gillan, M. Fowles, S. French, S.D. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 13350.
- [13] S. Cimino, L. Lisi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 7459.
- [14] T. Mukoyama, N. Shimoda, S. Satokawa, *Fuel Proc. Tech.* **131** (2015) 117.
- [15] T. Mukoyama, M. Toya, S. Hayano, K. Urasaki, N. Shimoda, S. Satokawa, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **58** (2015) 176.
- [16] K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satsuma, T. Kojima, S. Satokawa, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 22570.
- [17] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal. B: Environ.* **56** (2005) 51.
- [18] F. Jin, H. Long, W. Song, G. Xiong, X. Guo, X. Wang, *Energy Fuels* **27** (2013) 3394.
- [19] P. Liu, J. A. Rodriguez, T. Asakura, J. Gomes, K. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4575.
- [20] H. Cui, S. Q. Turn, *Appl. Catal. B: Environ.* **88** (2009) 25.
- [21] L. Li, C. Howard, D. L. King, M. Gerber, R. Dagle, D. Stevens, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 10144.
- [22] W. S. Jablonski, S. M. Villano, A. M. Dean, *Appl. Catal. A: Gen.* **502** (2015) 399.
- [23] M. A. Ocsachoque, J. I. E. Russman, B. Irigoyen, D. Gazzoli, M. G. González, *Mater. Chem. Phys.* **172** (2016) 69.
- [24] C. F. J. König, P. Schuh, T. Huthwelker, G. Smolentsev, T. J. Schildhauer, M. Nachttegaal, *Catal. Today* **229** (2014) 56.
- [25] V. S. Kamble, V. P. Londhe, N. M. Gupta, K. R. Thampi, M. Grätzel, *J. Catal.* **158**

(1996) 427.

[26] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts* **5** (2015) 145.

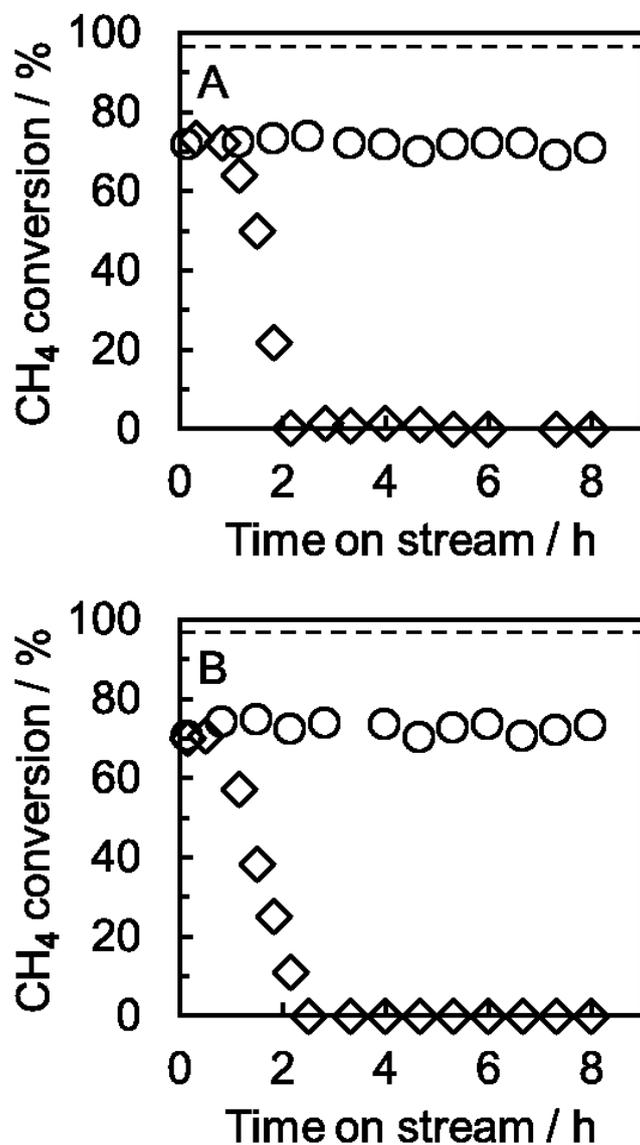


Fig. 3-1 Methane conversion over 12 wt.% Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FCR-4-02) (A), 2 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RUA) (B), and equilibrium (---) for SMR with 10 ppm DMS feed ( $\diamond$ ) and SMR without DMS ( $\circ$ ). Reaction conditions: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

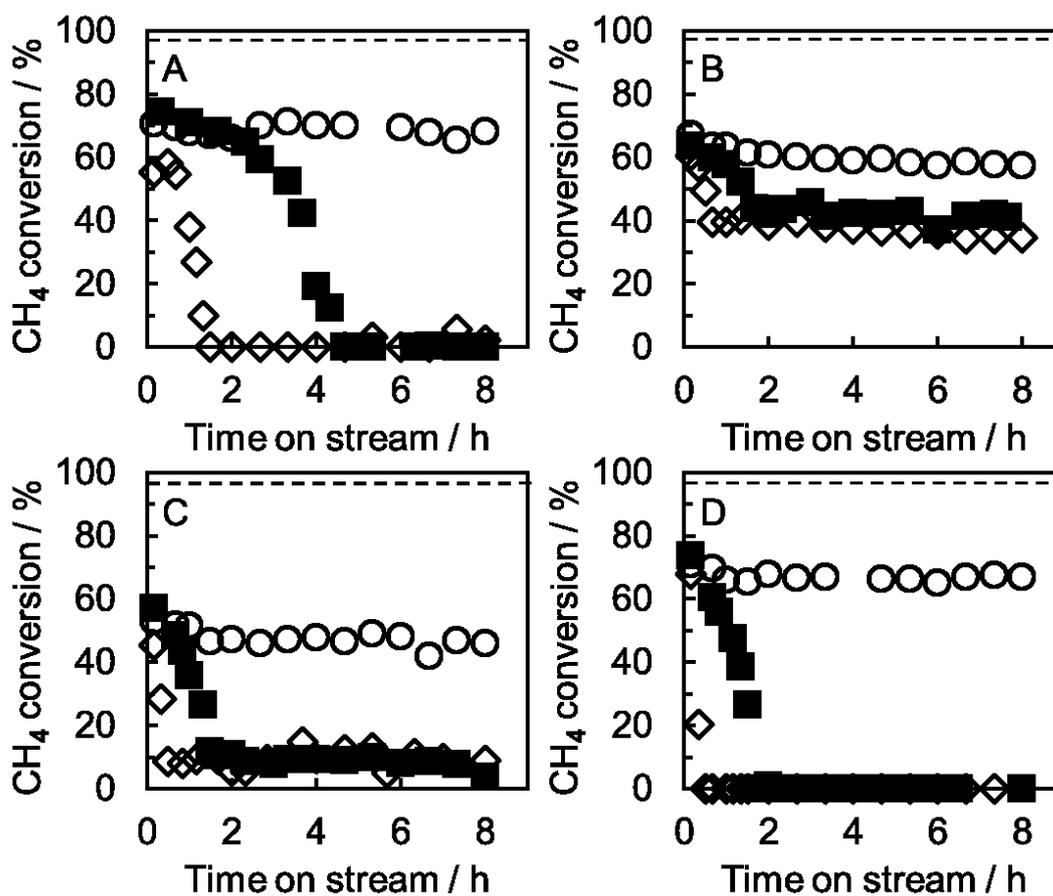


Fig. 3-2 Methane conversion over 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), and equilibrium (---) for SMR with DMS: 10 ppm ( $\diamond$ ) and 1 ppm ( $\blacksquare$ ), and SMR without DMS ( $\circ$ ). Reaction conditions: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

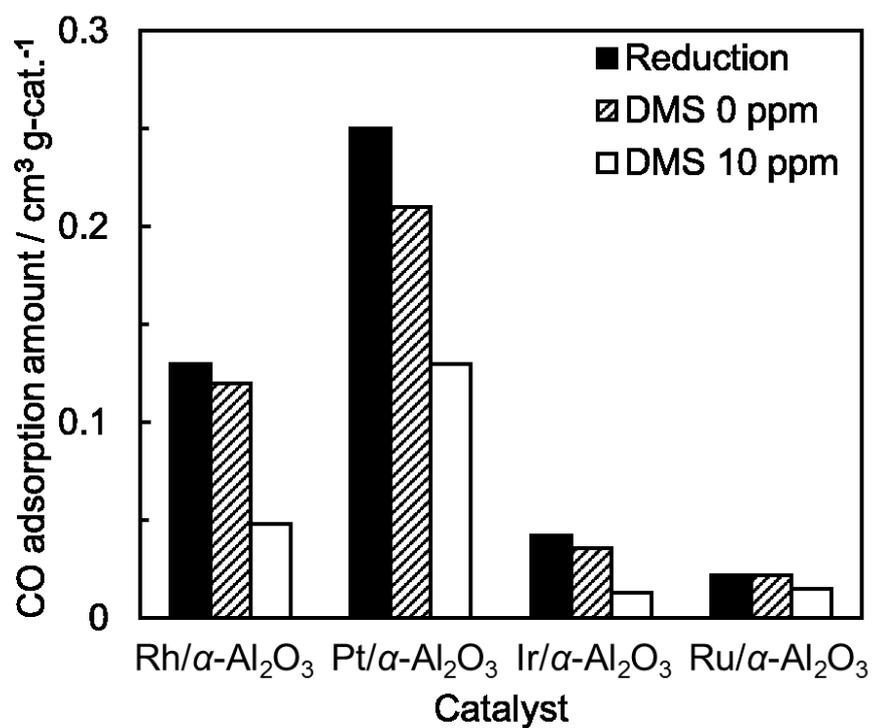


Fig. 3-3 CO adsorption of the fresh and spent catalysts: after reduction at 700 °C for 0.5 h (closed bar), after SMR without DMS (hatched bar) and SMR with 10 ppm DMS feed (open bar). SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

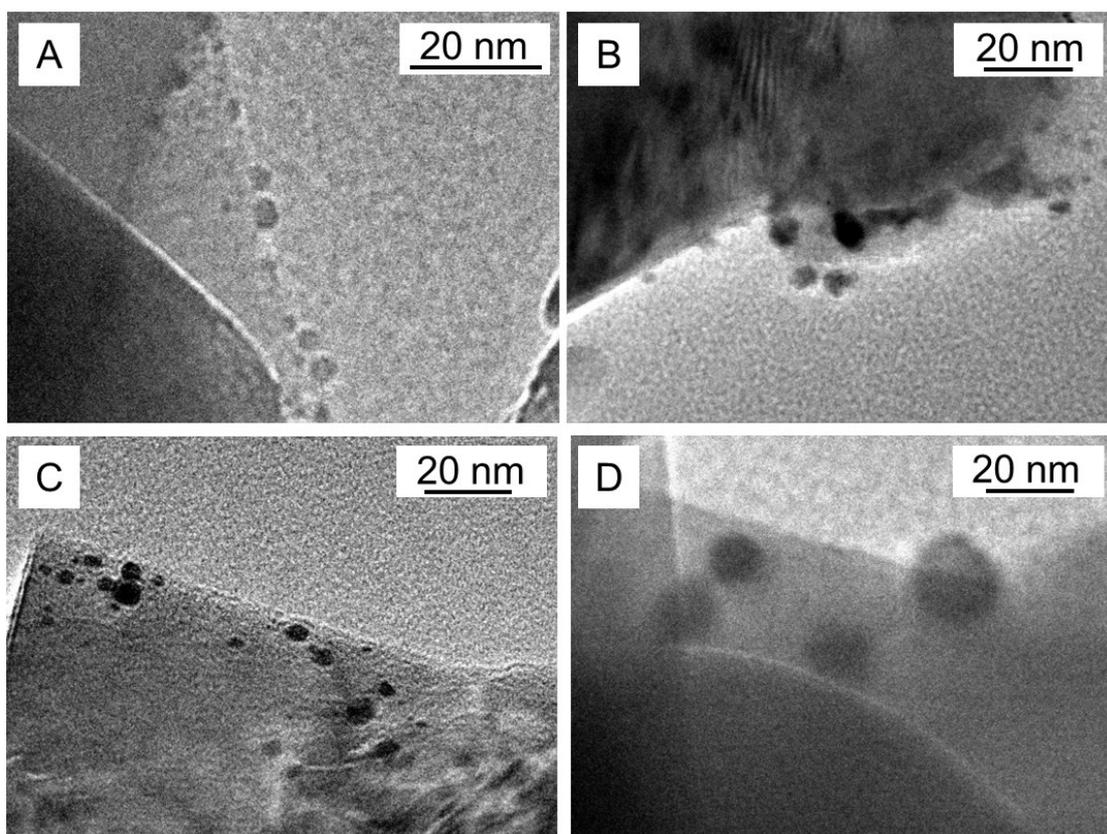


Fig. 3-4 TEM images of spent (A) 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (D) 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR without DMS. SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

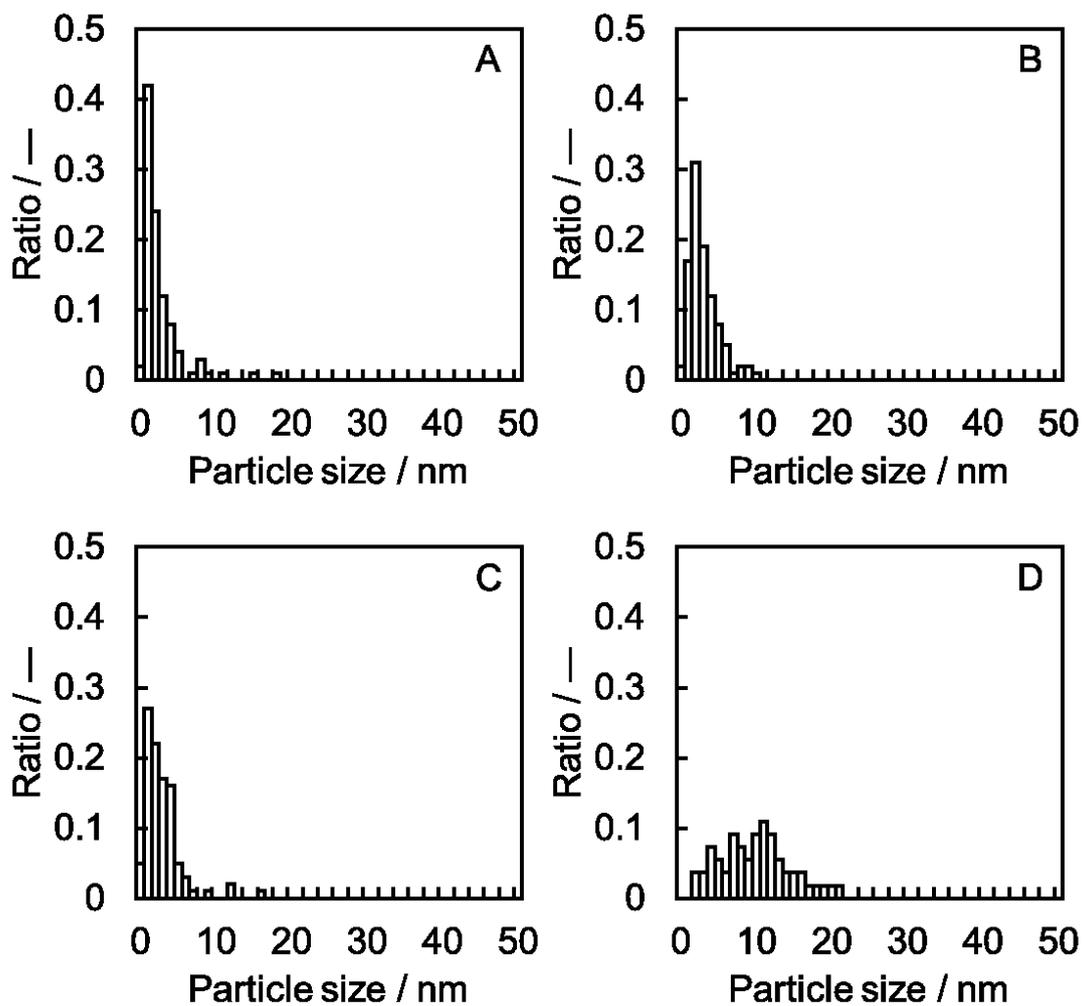


Fig. 3-5 Metal particle size distribution of spent (A) 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (D) 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR without DMS. SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

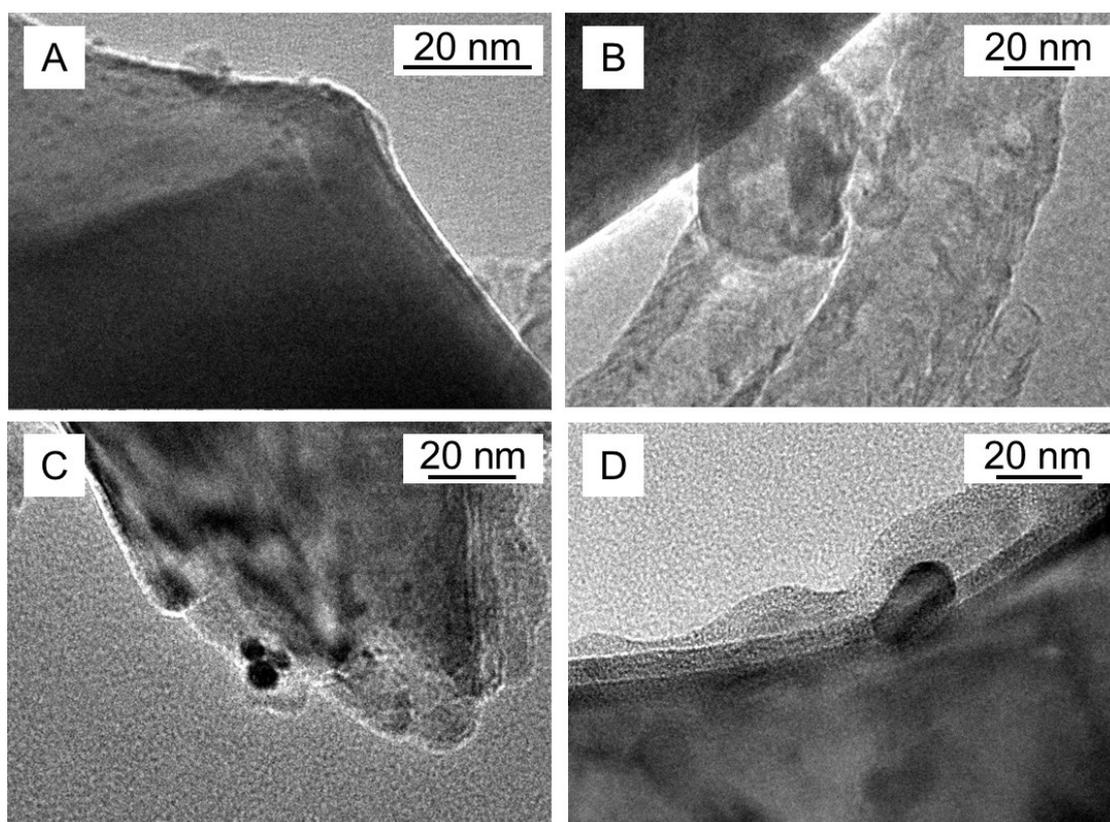


Fig. 3-6 TEM images of spent (A) 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (D) 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

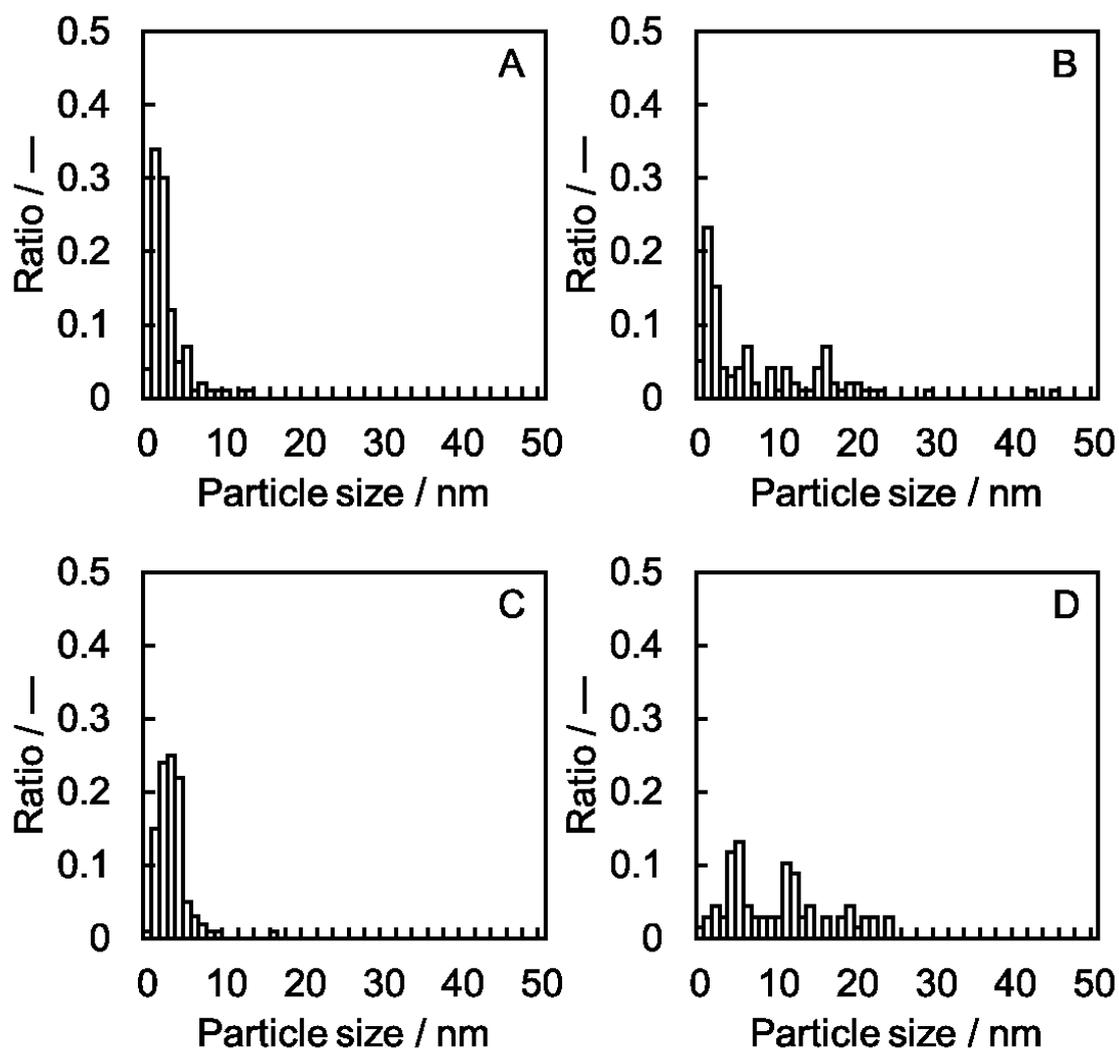


Fig. 3-7 Metal particle size distribution of spent (A) 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (D) 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

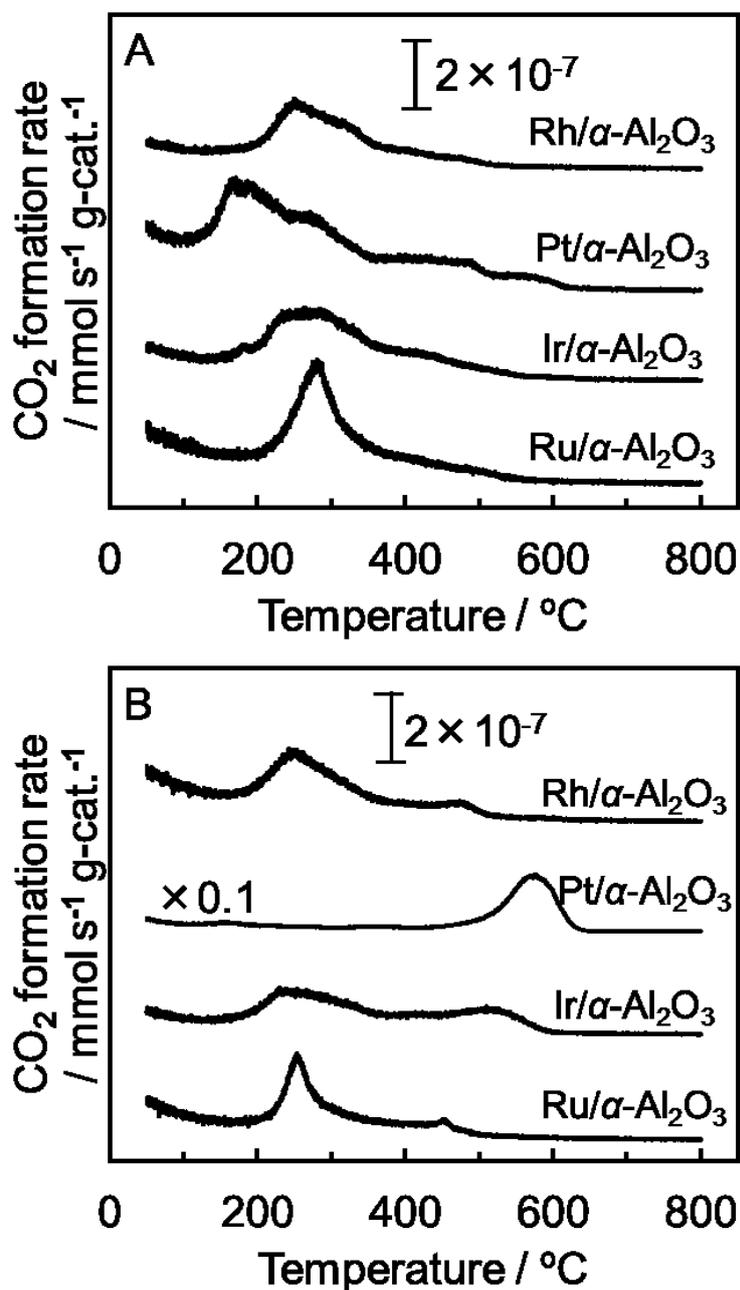


Fig. 3-8 TPO profiles of spent catalysts after SMR without DMS (A) and SMR with 10 ppm DMS feed (B). SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measurement conditions: atmosphere = 20 % O<sub>2</sub> and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from ambient temperature up to 900 °C.

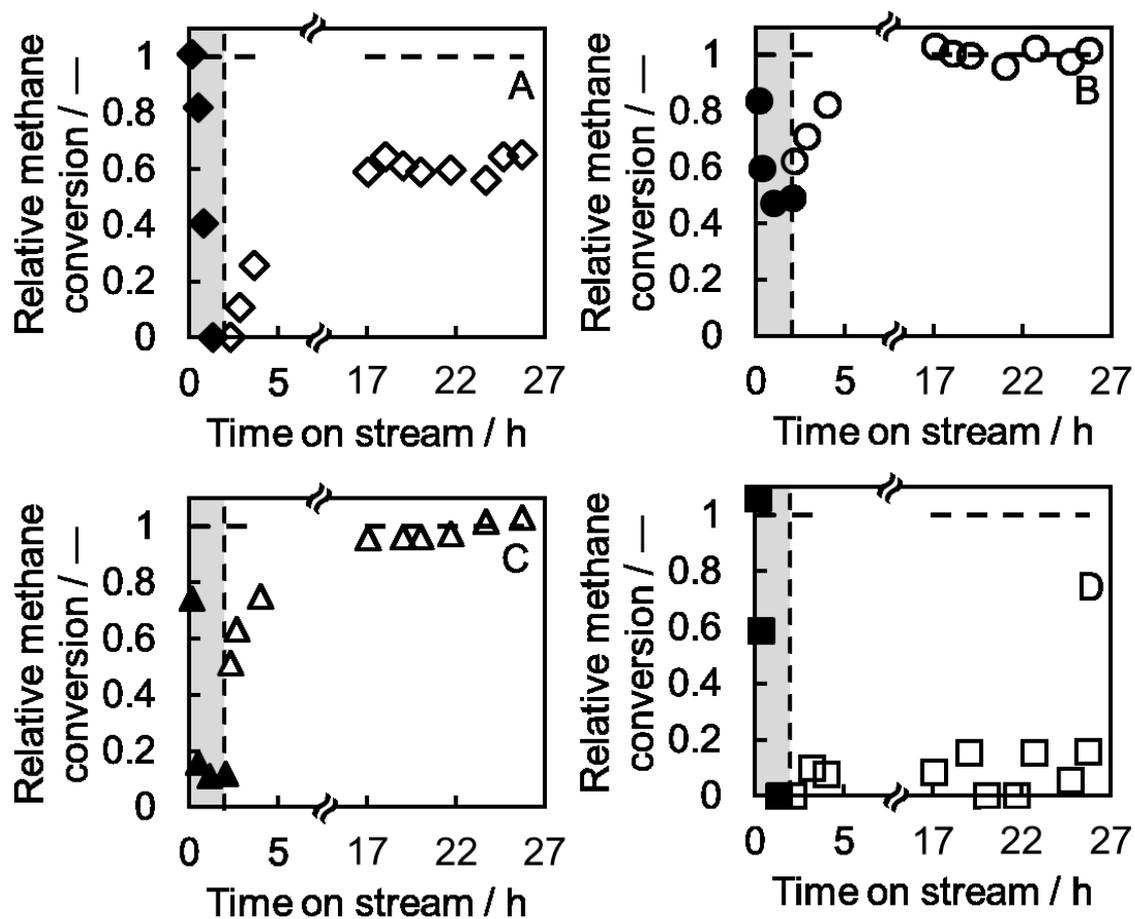


Fig. 3-9 Relative methane conversion over 1.0 wt.% Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 1.0 wt.% Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) for SMR with 10 ppm DMS feed (closed symbol) and SMR without DMS (open symbol). SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

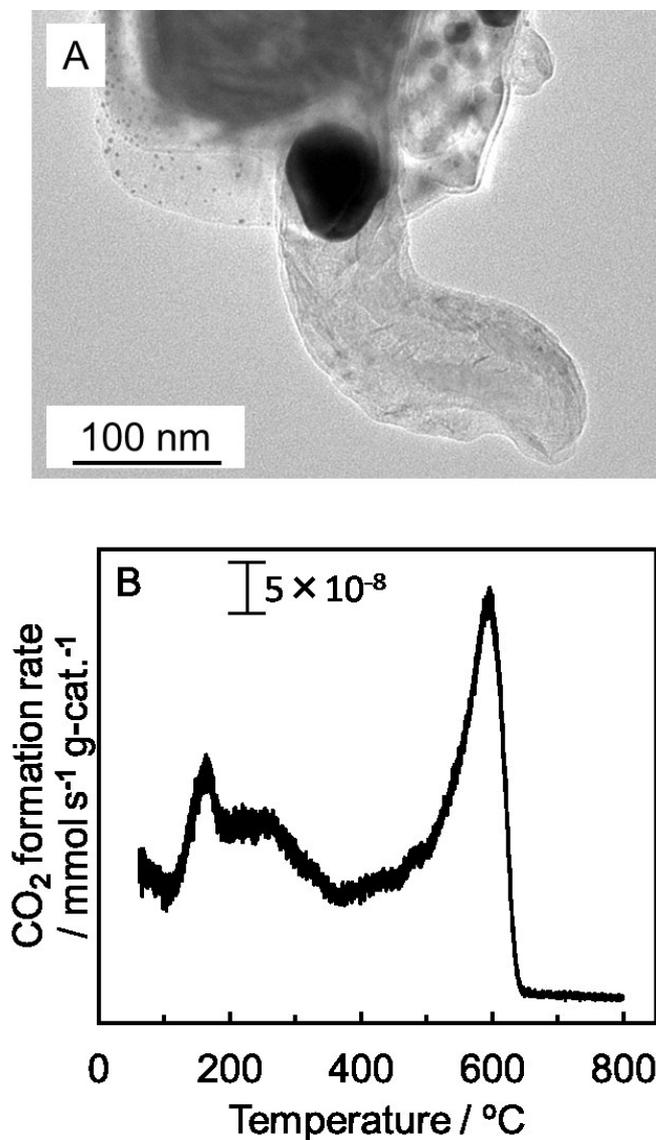


Fig. 3-10 TEM image (A) and TPO profile (B) of 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after regeneration test shown in Fig. 3-9. SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. TPO measurement conditions: atmosphere = 20 % O<sub>2</sub> and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from ambient temperature up to 900 °C.

Table 3-1 Relationships between reaction conditions, average particle size of metal, standard deviation, and metal surface area of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh, Pt, Ir, and Ru catalysts\*.

Catalyst	Reaction condition	Average metal particle size / nm	Standard deviation / —	Metal surface area / m <sup>2</sup> g-metal <sup>-1</sup>
Rh/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	2.8	1.5	173
	DMS 0 ppm	3.1	2.8	156
	DMS 10 ppm	3.1	2.3	156
Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	3.6	2.3	78
	DMS 0 ppm	3.5	2.0	80
	DMS 10 ppm	8.3	8.6	34
Ir/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	4.0	2.2	67
	DMS 0 ppm	3.4	2.5	78
	DMS 10 ppm	3.7	2.0	72
Ru/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	9.1	5.5	53
	DMS 0 ppm	13.3	6.8	36
	DMS 10 ppm	12.7	8.9	38

\* Data were estimated from TEM observations

## 第4章

### Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上の炭素析出機構の推定とその対策

#### 4-1 緒言

第2章ではRh、Pt、Irを活性金属とした貴金属触媒であれば不純物として窒素が混入してもアンモニアの副生が極めて少ないことを明らかにした。また、第3章ではこれら貴金属触媒の硫黄耐性について比較し、Pt触媒が最もジメチルスルフィド(DMS)に耐性を示すことを見出した。しかし、Pt触媒ではDMSの共存によりウィスカー状の炭素種の析出が明らかとなった。

硫黄化合物を含む炭化水素の水蒸気改質反応中の炭素析出メカニズムについて、AbrahamらはRh-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて検討しており、炭化水素種がNiからRhへスピルオーバーし、硫黄種がRhからNiへスピルオーバーすることでRhを覆うような炭素種が析出すると報告している[1]。しかし、メタンなどの軽質な炭化水素成分での検討はされていない。また、Ni系触媒において、ウィスカー状炭素種の析出はグラファイト状炭素種の析出よりも高いエネルギーを必要とすること、Ni結晶子径が大きいほどメタン分解反応による炭素析出が進行することがRostrup-Nielsenにより報告されており、貴金属触媒においても金属粒径と炭素析出に関係があることが考えられる[2]。Rangelらは触媒としてRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とRu/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、Ruと担体との相互作用や触媒性能を検討し、活性金属-担体の相互作用が触媒性能に影響することを報告している[3]。

以上のことから本研究では、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>における炭素析出のメカニズムを考察すると同時に、Pt粒子径や担体が炭素析出反応に与える効果を検討した。

#### 4-2 実験方法

##### 4-2-1 触媒調製

触媒は含浸法で調製した。担体として用いた $\alpha$ -アルミナ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はサゾール社製のベーマイト(CATAPAL B ALUMUNA)を出発原料とした。成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで150~250  $\mu$ mに整粒した。整粒後のベーマイトを空気中にて800  $^{\circ}$ Cもしくは1300  $^{\circ}$ Cで2時間焼成することで $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もしくは $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とした。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外にはSiO<sub>2</sub> (JRC-SIO-7)、MgO (JRC-MGO-3)、ZrO<sub>2</sub> (JRC-ZRO-3)、TiO<sub>2</sub> (P-25, Evonik)を担体として用いた。150~250  $\mu$ mとなるように整粒した後、800  $^{\circ}$ Cで2時間焼成して用いた。得られ

た担体をナス形フラスコに投入し、100 mL の蒸留水を加えて 100 mmHg の圧力条件下で 1 時間脱気を行った。その後、金属を含む水溶液を加えた。活性金属の出発原料にはジニトロジアンミン白金(II)硝酸溶液(小島化学薬品)を用いた。活性金属を含む水溶液を加えた後、常圧で 2 時間攪拌を行い、80 °C、100 mmHg で蒸発乾固させた。これらを 110 °C に設定した恒温槽で一晩乾燥し、マッフル炉を用いて空気中にて 500 °C で 2 時間焼成して担持金属触媒を得た。

#### 4-2-2 活性試験

活性試験は内径 6 mm の反応管を備えた常圧固定層流通式反応装置を用いて行った。反応温度は 700 °C、触媒重量は 0.25 g または 0.50 g とした。反応前に 10 % H<sub>2</sub>/90 % N<sub>2</sub> ガスを流量 100 mL min<sup>-1</sup> 流通下、700 °C で 0.5 時間水素還元した。反応ガスの組成は N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O = 3.1/27.7/69.2 とし、全ガス流量は 325 mL min<sup>-1</sup> とした。硫黄化合物として DMS を乾きガス換算で 0~10 ppm となるように加えた。水蒸気改質反応の活性試験は W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup> ((GHSV = 29,000-78,000 h<sup>-1</sup>)もしくは W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup> (GHSV = 86,000 h<sup>-1</sup>)の条件下で測定した。出口ガス分析は、水分を除去した後、パックドカラム (SHINCARBON ST)と熱伝導度検出器(Thermal Conductivity Detector: TCD)を備え付けたガスクロマトグラフ(Shimadzu GC-14B)で行った。

#### 4-2-3 キャラクターゼーション

700 °C の活性試験後の白金触媒についてキャラクターゼーションを行った。触媒の結晶相は D/teX Ultra 検出器、Ni フィルターを備え付けた粉末 X 線回折装置(Ultima-IV, Rigaku)を用いて決定した。X 線源は CuK $\alpha$  線( $\lambda=1.54$  Å)を用いて、電圧 40 kV、電流 40 mA、スキャンスピード 0.2 ° min<sup>-1</sup>、ステップ幅 0.010 °、スキャン範囲  $2\theta=20\sim70$  °で測定した。結晶子径はシェラー式より算出した。この時のシェラー定数は  $K=0.94$  とした。

窒素吸脱着測定は BELSORP-mini II (MicrotracBEL)を用いて行った。サンプルは前処理として BELPREP-vac. II (MicrotracBEL)を用いて真空下で 150 °C 加熱を 2 時間行った。窒素の吸脱着は液体窒素温度(-196 °C)で行った。得られた結果より Brunauer-Emmett-Teller (BET)法を用いて比表面積を算出した。

試験後の白金触媒上に吸着した硫黄種は蛍光 X 線分析(XRF, Epsilon 1, PANalytical)を用いて行った。蛍光 X 線の線源として Ag を用いた。

触媒上の貴金属の粒径や形態は透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-2100F, JEOL)を用いて観察した。加速電圧は 200 kV、エミッション電流は 230  $\mu$ A 以下、暗電流は 93~97  $\mu$ A とした。TEM 観察は各サンプルを十分に破砕した後、エタノールを少量加え、超音波で分散させたのち、銅製のグリッド(応研商事株式会社製)に数

滴滴下し、乾燥後測定を行った。得られた TEM 像中の 50~100 個の粒子直径を計測し、平均粒子径を求めた。全ての金属粒子は TEM 観察から求めた平均粒子径で均一に存在しており、また半球状で担体上に存在していると仮定して金属表面積を算出した。

触媒上の活性点数は CO パルス吸着法により評価した。CO パルス吸着法は BEL-CAT-ADVANCE (MicrotracBEL)を用いて行った。吸着温度は 50 °C、サンプル量は 0.1 g とした。10 % CO / 90 % He を約 0.3 mL ずつサンプルに供給し、CO が吸着しなくなるまで測定した。吸着しなかった CO は He キャリアの TCD により定量し、飽和後の CO 量から吸着 CO 量を算出した。

水蒸気改質反応で触媒上に析出した炭素種と析出量を昇温酸化法(TPO)により評価した。TPO は BEL-CAT-ADVANCE (MicrotracBEL)を用いて行った。試験後の白金触媒 0.05 g を使い、20 %O<sub>2</sub> / 80 %N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>)流通下で室温から 900 °C まで 5 °C で昇温させた。この時、生成した CO<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>O を四重極質量分析計 (Q-MASS)により分析した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素析出挙動

##### 4-3-1-1 メタン転化率の変化

W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup> 条件下、1.0 wt. % Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたメタン水蒸気改質反応(Steam methane reforming: SMR)結果を **Fig. 4-1** に示す。反応ガス中に DMS を含んでいない SMR では反応開始後から 8 時間安定したメタン転化率を示した。しかし、反応ガス中に DMS が存在することで反応開始直後からメタン転化率は大幅に低下したが、反応開始後 20 分以降のメタン転化率は約 20 %で安定した。第 3 章で示したように Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は DMS により一時的に被毒される活性点と被毒されない活性点が独立して存在するためこのような劣化挙動を示したと考えられる。

##### 4-3-1-2 TEM による構造観察

還元後の Pt 触媒と反応ガス中に DMS を 10 ppm 含む SMR を 0.5、2、4、6、8 時間行った後の Pt 触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布を **Figs. 4-2、4-3** に示す。還元後の Pt 触媒では Pt 粒子と担体である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみ確認された。試験後の Pt 触媒では炭素種が確認された。反応開始 0.5 時間後の Pt 触媒に析出している炭素種は他の試験後の Pt 触媒に比べ、わずかであった。また、還元後や反応 2 時間後までは 2 nm 程度の Pt 粒子が多く存在しているが、反応時間が 4 時間を超えると 5 nm 程度の Pt 粒子が多く存在することが明らかとなった。Pt 平均粒子径も 0.5 時間後の Pt 触媒では 3.6 nm であったが 4 時間後以降では 8.0 nm 程度となった。

本研究で検討した条件下では、反応ガス中の DMS が Pt 粒子のシンタリングを促進していることと、シンタリングした Pt 粒子は 8 nm 程度で安定化することが明らかとなった。

#### 4-3-1-3 CO 吸着による活性点数の評価

試験後の白金触媒上に吸着した CO 量とその時のメタン転化率を Fig. 4-4 に示す。反応開始後 0 時間のプロットは還元後の Pt 触媒で測定した値を示している。CO 吸着量は還元後の Pt 触媒で最も多かった。一方、試験後の Pt 触媒の CO 吸着量は還元後の Pt 触媒に比べて減少したが、反応時間の違いによる差はほとんどなく、どの触媒でも CO 吸着サイト数は同程度であることが考えられる。したがって、反応開始後 0.5 時間で DMS により一時的に被毒される活性点は全て速やかに被毒されたと考えられる。DMS により被毒されない活性点のみ CO 吸着能があり、また水蒸気改質反応が進行する活性点となるため常に一定のメタン転化率を示したと考えられる。

#### 4-3-1-4 TPO による析出炭素量の評価

試験後の Pt 触媒の TPO 分析結果を Fig. 4-5 に示す。どの触媒でも 400 °C 以下で燃焼する易燃性炭素種由来と考えられる CO<sub>2</sub> の発生量はほぼ一定であったが、400 °C 以上で燃焼する難燃性炭素種由来と考えられる CO<sub>2</sub> の発生量が反応時間とともに多くなることが明らかとなった。反応開始後 0.5 時間程度では難燃性炭素種由来と考えられる CO<sub>2</sub> の発生はほとんどみられなかったが、反応開始 2 時間以上の触媒では難燃性炭素種由来と考えられる CO<sub>2</sub> の発生が顕著になった。反応時間と炭素種由来の CO<sub>2</sub> 発生量の関係を Fig. 4-6 に示す。CO<sub>2</sub> 発生量は反応時間に比例し、本研究で検討した 8 時間試験中に、DMS による一時的なメタン転化率の低下以外の触媒劣化はみられなかったが、8 時間以上の長時間試験を行うことでより多くの炭素種が析出する可能性が示唆された。実際の触媒プロセスでは、炭素種の析出により反応管の閉塞などといった問題が引き起こされることが知られており [4-6]、このような炭素析出反応はできるだけ抑制する必要がある。

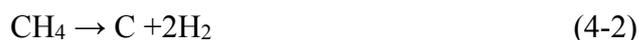
#### 4-3-1-5 Pt 粒子径と炭素析出量の関係

Fig. 4-5 に示した TPO ピークから、400 °C 以下で燃焼する易燃性炭素種と 400 °C 以上で燃焼する難燃性炭素種由来と思われる CO<sub>2</sub> の発生量をそれぞれ求め、TEM 像から算出した平均 Pt 粒子径との関係を Fig. 4-7 に示す。還元後の平均 Pt 粒子径は 3.5 nm 程度であり、反応開始後 0.5 時間後の Pt 触媒では Pt 粒子のシンタリングも炭素析出も顕著に起こらなかった。しかし、反応時間とともに Pt

粒子のシンタリングと難燃性炭素種の析出が著しく進行した。平均 Pt 粒子径が 8 nm 程度の値になることで難燃性炭素種の析出が加速された。また、以上のことから、難燃性炭素種の析出はシンタリングした Pt 粒子上で選択的に起こっていることが推察された。

#### 4-3-1-6 劣化・再生挙動と炭素析出の関係

1.0 wt. % Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて、反応ガスに 10 ppm の DMS を含む SMR を 2 時間行い、その後 DMS を含まない SMR を 24 時間行った。また、反応ガス中に DMS を含まない SMR を 26 時間行い、これらのメタン転化率と比較した結果を Fig. 4-8 に示す。劣化処理が終了する反応開始 2 時間後の Pt 触媒と、26 時間反応試験を行った再生試験後の白金触媒の TPO 分析結果を Fig. 4-9 に示す。これらの TPO ピーク形状や、析出炭素量に大きな差はみられなかった。これは、難燃性炭素種の析出は反応ガス中に DMS が存在する間でのみ起こり、析出した難燃性炭素種は DMS を含まない SMR で消費されないことを示している。水蒸気改質反応は活性金属上で進行するというモデルの提唱もあるが[7, 8]、一般的に活性金属上で炭化水素成分が活性化され、担体上で活性化された水蒸気と界面近傍で接触し進行する反応であることが知られている[9]。また、硫黄種は活性金属などへ吸着することで反応を阻害することが報告されている[10-13]。このことから、本研究では DMS が Pt 粒子上でも担体との界面近傍に吸着することで炭素析出を促進し、反応ガス中に DMS を含まない SMR により容易に S 種が脱離するというモデルが考えられる。Claridge らの報告によると、各種金属の炭素析出速度の序列は Ni > Pd >> Rh, Ru, Pt であり、Pt は炭素析出を起こしにくいことが考えられてきた[14]。炭素種の析出は一酸化炭素の不均化反応(式 4-1)やメタンの分解(式 4-2)、炭化水素の脱水素重縮合(式 4-3)によるものが知られている。炭化水素の脱水素重縮合による炭素析出は、触媒表面に吸着した-CH<sub>x</sub>種の逐次脱水素により生成した強吸着種が炭化することで起こることが知られている。これらの炭素析出は全て、触媒表面で活性化された水蒸気により酸化されないことにより起こることが考えられる。以上のことより、反応ガスに DMS が含まれる SMR 中に炭素種を析出しない触媒の検討を行う必要がある。



#### 4-3-2 Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pt 担持量の影響

##### 4-3-2-1 Pt 担持量とメタン転化率の関係

Pt 粒子径と炭素種析出の関係を検討するため、Pt 担持量が 0.1、1.0、2.0 wt.% となるように触媒を調製し、調製した Pt 触媒を用いて SMR と DMS を含む SMR を行った。試験結果を **Fig. 4-10** に示す。SMR では Pt 担持量が多いほど高いメタン転化率を示した。しかし、最も高いメタン転化率を示した 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は 10 ppm の DMS 添加により受ける影響が大きく、DMS 存在下では大幅にメタン転化率が低下した。0.1 wt.% Pt 触媒と 1.0 wt.% Pt 触媒への DMS による触媒劣化の度合いは同程度であった。Pt 担持量が多くなるほど、担体上に存在する Pt 粒子径が大きくなることが考えられ、Pt 粒子径と DMS に影響を受ける度合いに相関がある可能性が示唆された。

##### 4-3-2-2 TEM による構造観察

SMR 後の Pt 触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布を **Figs. 4-11、4-12** に示す。また、**Table 4-1** に各 Pt 触媒の平均 Pt 粒子径と標準偏差を示す。還元後や DMS を含まない SMR 後の 0.1、1.0、2.0 wt.% Pt 触媒の平均 Pt 粒子径はそれぞれ 2.4、3.5、4.2 nm であり、2.0 wt.% Pt 触媒は他の白金触媒に比べ大きな Pt 粒子を有することがわかった。また、Pt 粒子径の分布から担持量の増加とともに確認された Pt 粒子径分布の幅が拡大していることがわかる。これは高担持量にすることで大小様々な Pt 粒子が触媒上に存在していることを示している。次に、DMS を 10 ppm 含む SMR 後の各白金触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布を **Figs. 4-13、4-14** に示す。試験後の 0.1 wt.% Pt 触媒では Pt 粒子と担体である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが確認され、炭素種の析出などは見当たらなかった。一方、試験後の 1.0、2.0 wt.% Pt 触媒でウィスカー状炭素種の析出が確認された。0.1 wt.% Pt 触媒の Pt 粒子径や Pt 粒径分布に活性試験中の DMS の有無による差はみられず、DMS によるシンタリングはほとんど起きなかった。試験後の 1.0、2.0 wt.% Pt 触媒では SMR 後で見られなかった 15 nm 以上の Pt 粒子も確認され、平均 Pt 粒子径も 8 nm 以上となった。Pt 担持量が多くなるほど Pt 粒子径が大きくなり、DMS によるシンタリングや炭素析出といった影響を受けやすいことが示唆された。

##### 4-3-2-3 TPO による析出炭素量の評価

DMS を含む SMR 試験後の Pt 触媒の TPO 分析結果を **Fig. 4-15** に示す。試験後の 1.0、2.0 wt.% Pt 触媒では 400 °C 以上で燃焼する難燃性炭素種の析出が確認された。難燃性炭素種の析出量は試験後の 2.0 wt.% Pt 触媒で最も多い値を示した。一方、試験後の 0.1 wt.% Pt 触媒では難燃性炭素種の析出が起きなかった。TEM 観察と TPO 分析から、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が反応ガス中に存在する DMS に影響を

受ける度合いと Pt 粒子径に相関があることが示唆された。

### 4-3-3 Pt 系触媒の担体の影響

#### 4-3-3-1 担体とメタン転化率の関係

Pt 触媒の担体として  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> を用いて SMR を行い、DMS の有無による触媒性能の違いを検討した。DMS による影響を確認するため、Pt 担持量は 1.0 wt% とした。各触媒のメタン転化率の変化を **Fig. 4-16** に示す。DMS を含まない場合、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub> を担体として用いた Pt 触媒のメタン転化率は、わずかな初期劣化は起きたが、その後安定した。Pt/TiO<sub>2</sub> は初期のメタン転化率が低く、時間の経過とともにさらにメタン転化率は低下した。これは Pt と TiO<sub>2</sub> との強い相互作用(Strong Metal Surface interaction: SMSI)により、Pt 上を Ti 成分が被覆することで失活したものと考えられる[15-17]。反応ガス中に DMS が 10 ppm 含まれたガスで反応を行った場合は、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に、反応初期にメタン転化率はある程度低下したが、その後は安定したメタン転化率を維持した。この時、比較的高いメタン転化率で安定していたのは Pt/ZrO<sub>2</sub> と Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。Pt/TiO<sub>2</sub> は最初からほとんど活性は示さなかった。

#### 4-3-3-2 TEM による構造観察

DMS を含まない SMR 試験後の Pt 系触媒の TEM 像と Pt 粒子径分布を **Figs. 4-17、4-18** に示す。どの触媒でも炭素種のようなものは見られなかった。また、**Table-4-2** に平均 Pt 粒子径と標準偏差を示す。担体に用いた金属酸化物の比表面積は小さいものは 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、大きいものは 153 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と違いがあるものの、還元後の Pt 粒子は 1.6~3.6 nm となった。また、Pt 粒子径分布から 3 nm 程度の Pt 粒子が多く存在していることが明らかとなり、Pt 担持量 1.0 wt.% では担持される Pt 粒子の大きさが担体の比表面積に大きく影響されないことが示唆された。次に、DMS を 10 ppm 含む SMR 後の TEM 像と Pt 粒子径分布を **Figs. 4-19、4-20** に示す。反応ガス中に DMS が存在することで Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Pt/SiO<sub>2</sub> 上にウィスカ一状炭素種の析出が確認された。

#### 4-3-3-3 TPO による析出炭素量の評価

試験後の Pt 系触媒の TPO 分析結果を **Fig. 4-21** に示す。反応ガス中に DMS を含んでいない SMR でも Pt/MgO や Pt/ZrO<sub>2</sub>、Pt/SiO<sub>2</sub> で 200~400 °C に易燃性炭素種由来の CO<sub>2</sub> 生成が顕著にみられた。反応ガス中に DMS を含む SMR 後の TPO 分析では、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/SiO<sub>2</sub> でのみ 400~600 °C に難燃性炭素種由来の CO<sub>2</sub> 生成が確認された。Pt/ZrO<sub>2</sub> 触媒では炭素析出由来の CO<sub>2</sub> 生成量に大きな違いはな

いが、DMSにより析出する炭素種がわずかに変化した。また、Pt/MgOでは反応ガス中にDMSを含まないSMR時に比べ、DMS共存下条件によって炭素析出由来によるCO<sub>2</sub>の生成の量が減少した。この低温で燃焼する易燃性炭素種はCO<sub>2</sub>の生成と同時にH<sub>2</sub>O (m/z = 18)の生成が確認されており、炭化水素種であることが考えられる。このことから、DMSが活性金属であるPtと担体の界面近傍のPt上に吸着することで、担体で活性化された水蒸気の供給が阻害され、メタン分解に類似した反応が進行したと考えられる。

#### 4-3-4 白金担持量の最適化

今までの検討でPt担持量が0.1 wt.%であれば難燃性炭素種の析出が抑制できることが明らかとなった。また、Pt/ZrO<sub>2</sub>、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いると反応ガス中にDMSが含まれていても比較的高いメタン転化率を示すことや反応中に難燃性炭素種を析出しないことも見出した。そこで、Pt担持量を0.1 wt.%としたPt/ZrO<sub>2</sub>、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であれば、より炭素析出を抑制できると期待でき、これら触媒の検討を行った。活性試験結果をFig. 4-22に示す。DMS非共存下、共存下ともに0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でのメタン転化率の方が高かった。

反応ガス中にDMSを10 ppm含むSMRを8時間行った後のPt触媒をTEMで観察した。得られたTEM像をFig. 4-23に示す。試験後のPt触媒上に炭素種の析出はみられなかった。

反応ガス中にDMSを10 ppm含むSMRを8時間行った触媒をTPOにより分析した。結果をFig. 4-24に示す。どちらの触媒でも易燃性炭素種が析出したが、析出した炭素種の量は0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub>上で0.153 mmol g-cat.<sup>-1</sup>、0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上で0.076 mmol g-cat.<sup>-1</sup>であった。1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に析出した1.16 mmol g-cat.<sup>-1</sup>に比べると、炭素種の析出が大幅に抑えられていることが明らかとなった。

#### 4-4 結言

1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において、反応ガス中にDMSが存在することでPt粒子のシンタリングが促進された。第3章で反応ガス中のDMSによりウィスカー状の難燃性炭素種が析出することを報告したが、析出炭素量は反応時間に比例することを見出した(Fig. 4-6)。Pt粒子と析出炭素種の間関係を調べたところ、8 nm程度までシンタリングした後のPt表面で選択的に炭素析出反応が進行していることを示した。また、炭素析出はメタン転化率、CO吸着量に影響しないことから、炭素析出サイトと水蒸気改質に活性を示すサイト、COを吸着するサイトは独立して存在することを示した。以上のことから、炭素析出はシンタリングしたPt表面に存在する炭素析出サイトからのみ進行すると考えられる。

Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて Pt 粒子径と炭素析出量の関係性を検討した結果、Pt 粒子径が小さいほど炭素が析出しないことを明らかにした。Pt 粒子径が小さいほど担体との相互作用が強くなることが考えられ、実際に Pt 粒子径が小さい触媒では、シンタリングが抑制された。

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の金属酸化物を担体とした 1.0 wt.% Pt 触媒の検討を行った。担体の比表面積は小さいものは 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、大きいものは 153 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と差があるものの、3 nm 程度の Pt 粒子を多く持つことが明らかとなり、Pt 担持量 1.0 wt.% では担持される Pt 粒子の大きさが担体の比表面積に影響しないことが示された。なかでも、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Pt/ZrO<sub>2</sub> が比較的高いメタン転化率を示しつつ、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より炭素を析出しないことを明らかにした。

0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> の触媒性能や試験後の Pt 触媒の分析結果より、反応ガス中に DMS を含んでいても炭素析出を抑制しつつ、ある程度のメタン転化率を示すことが明らかとなった。

## 参考文献

- [1] S. L. Lakhapatri, M. A. Abraham, *Appl. Catal. A: Gen.* **364** (2009) 113.
- [2] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **27** (1972) 343.
- [3] L. S. Carvalho, A. R. Martins, P. Reyes, M. Oportus, A. Albonoz, V. Vicentini, M. C. Rangel, *Catal. Today* **142** (2009) 52.
- [4] C. H. Bartholomew, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **24** (1982) 67.
- [5] D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **16** (1977) 155.
- [6] D. L. Trimm, *Catal. Today* **37** (1997) 233.
- [7] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 4094.
- [8] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **224** (2004) 370.
- [9] J. Xu, C.M.Y. Yeung, J. Ni, F. Meunier, N. Acerbi, M. Fowles, S. C. Tsang, *Appl. Catal. A: Gen.* **345** (2008) 119.
- [10] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ion.* **132** (2000) 261.
- [11] R. Mukundan, E. Brosha, F. Garzon, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) A5.
- [12] S. Tao, J. Irvine, *Nat. Mater.* **2** (2003) 320.
- [13] F. Abild-Pedersen, O. Lytken, J. Engbæk, G. Nielsen, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **590** (2005) 127.
- [14] G. J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. Ashcroft, P. Battle, *Catal. Lett.* **22** (1993) 299.
- [15] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53.
- [16] 伊藤伸一, *触媒* **54** (2005) 52.
- [17] 国森公夫, 内島俊雄, *触媒* **28** (1986) 508.

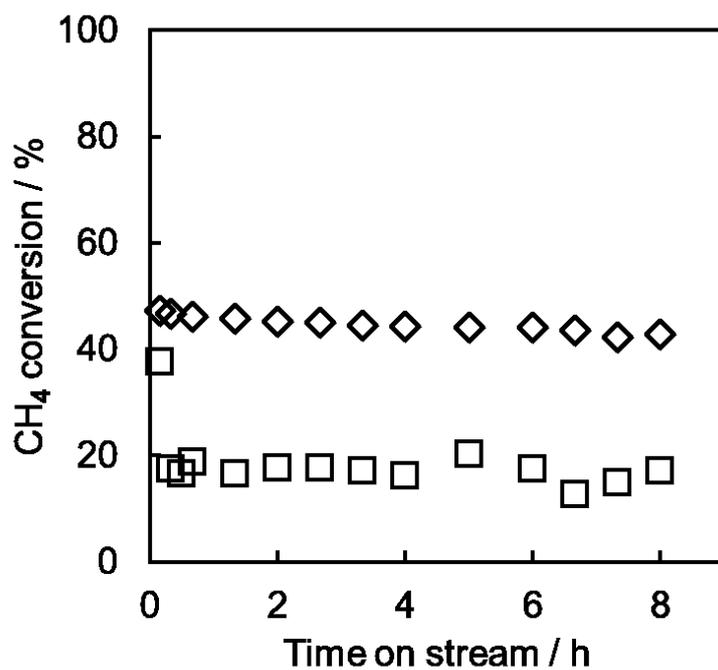


Fig. 4-1 Methane conversion over 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SMR without DMS ( $\diamond$ ) and SMR with 10 ppm DMS feed ( $\square$ ). Reaction condition: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

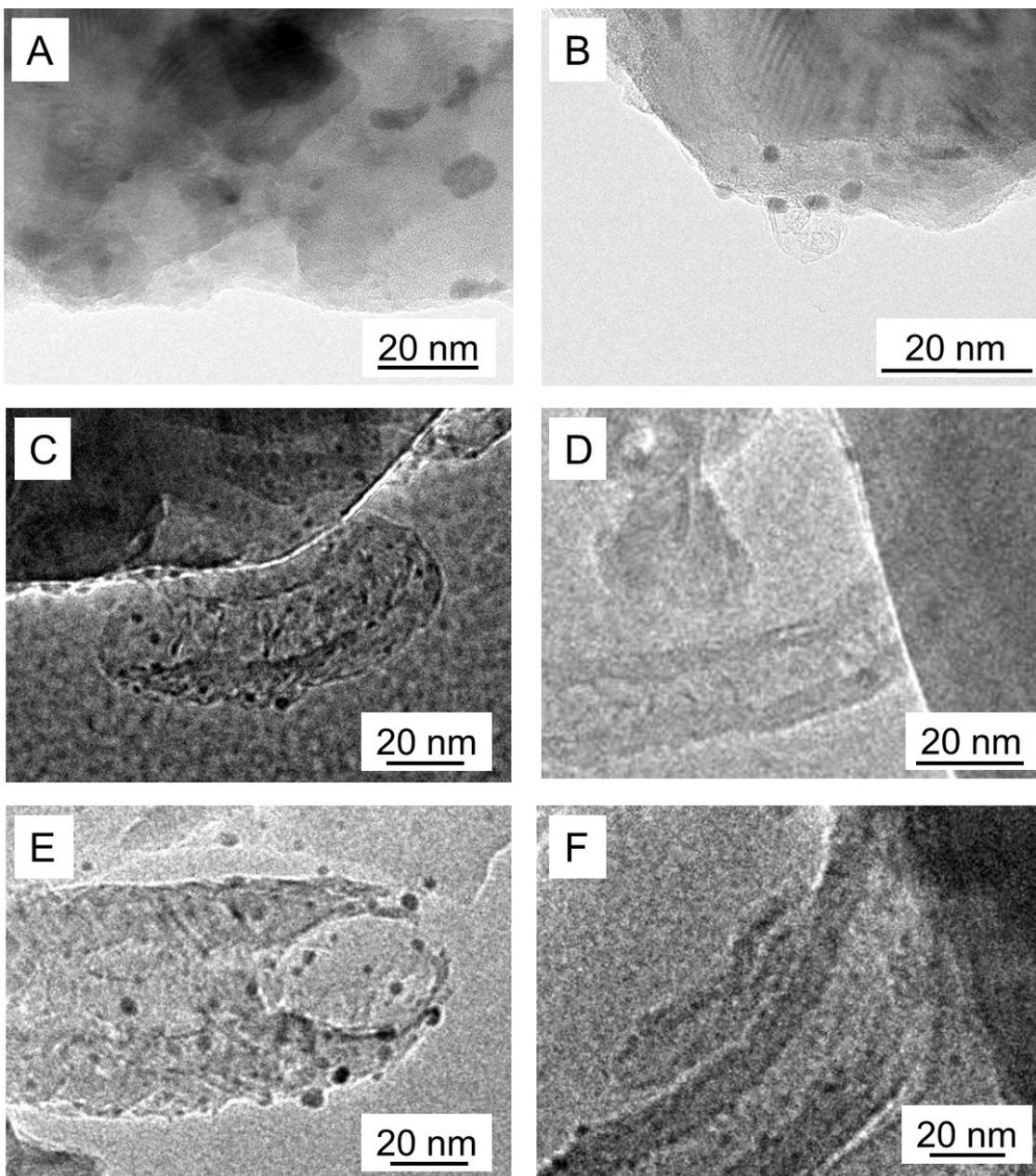


Fig. 4-2 TEM images of fresh 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (A) and spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed for 0.5 h (B), 2.0 h (C), 4.0 h (D), 6.0 h (E), 8.0 h (F). SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

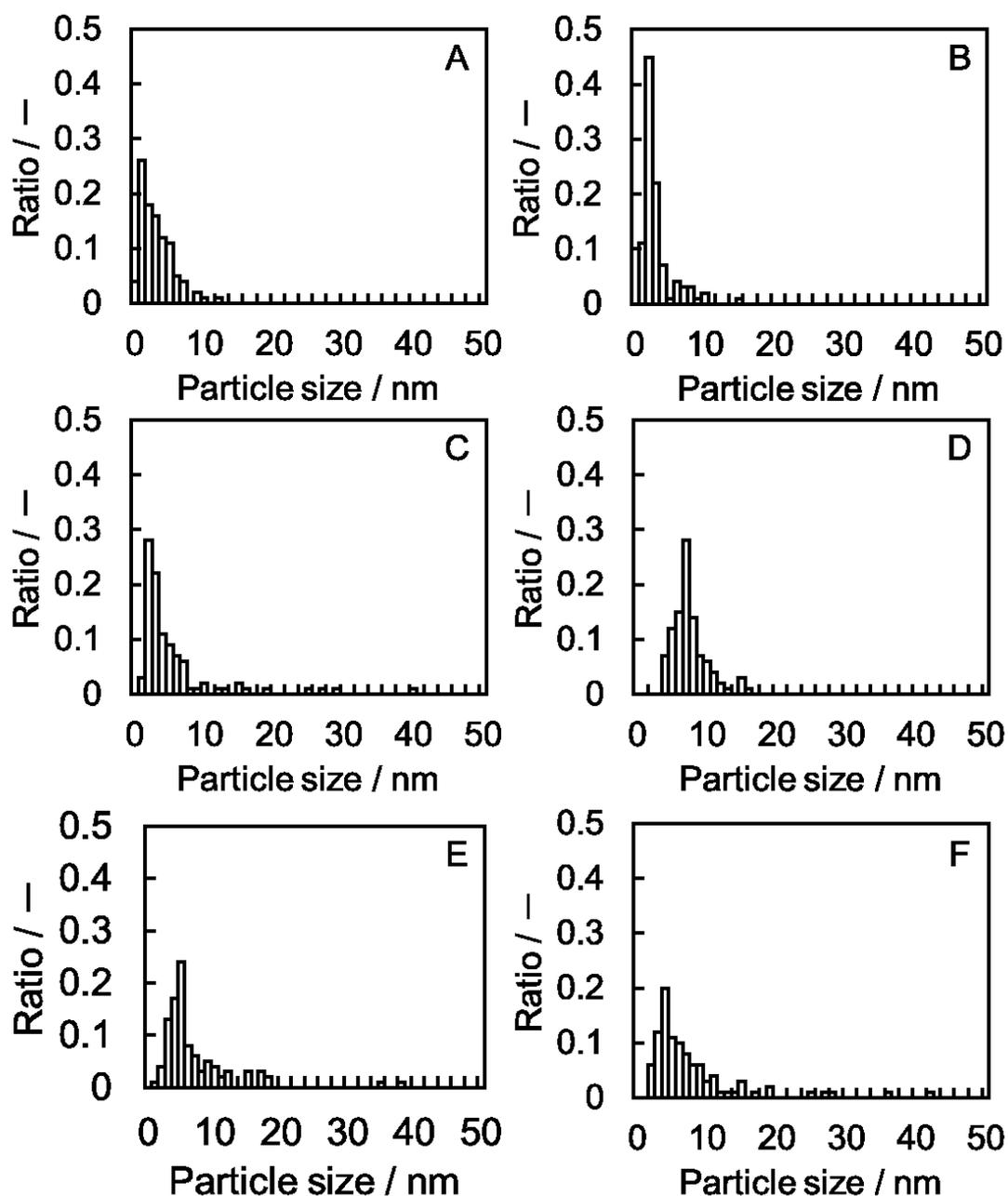


Fig. 4-3 Metal particle size distribution of fresh 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (A) and spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed for 0.5 h (B), 2.0 h (C), 4.0 h (D), 6.0 h (E), 8.0 h (F). SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

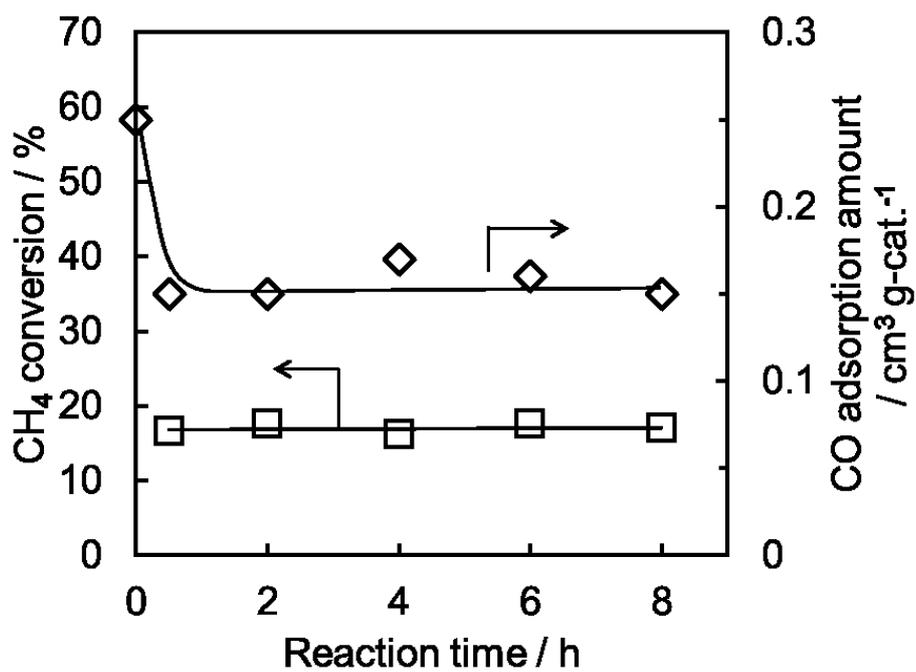


Fig. 4-4 Methane conversion over 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SMR with 10 ppm DMS feed and CO adsorption amount of the fresh and spent catalysts. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 0.5-8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

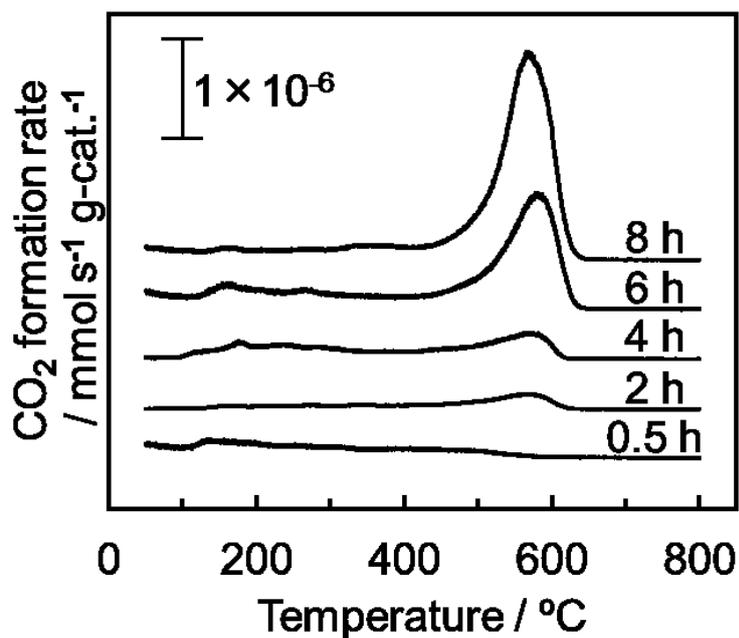


Fig. 4-5 TPO profiles of spent catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 0.5-8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

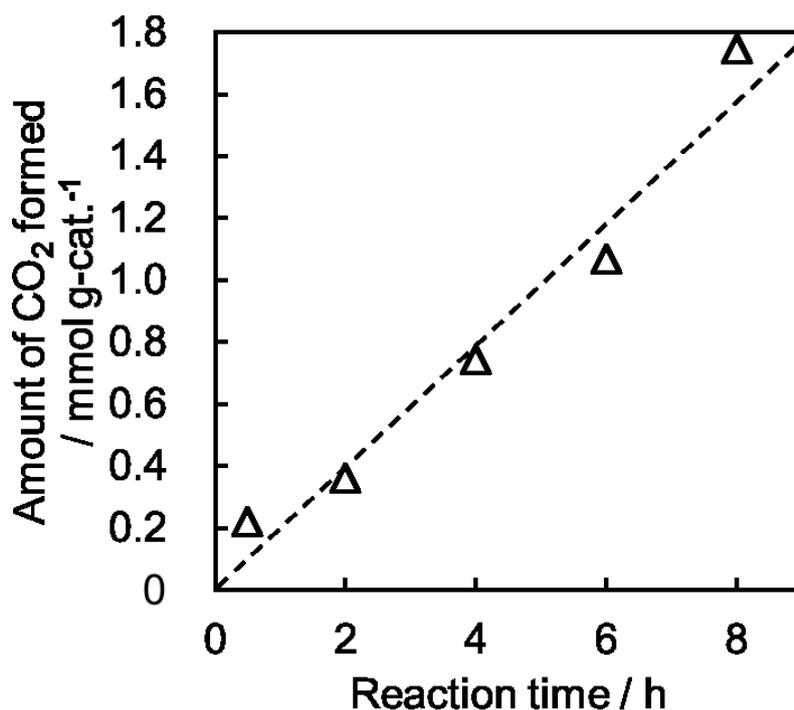


Fig. 4-6 Relationships between the reaction time and the amount of carbonaceous species over 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 0.5-8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

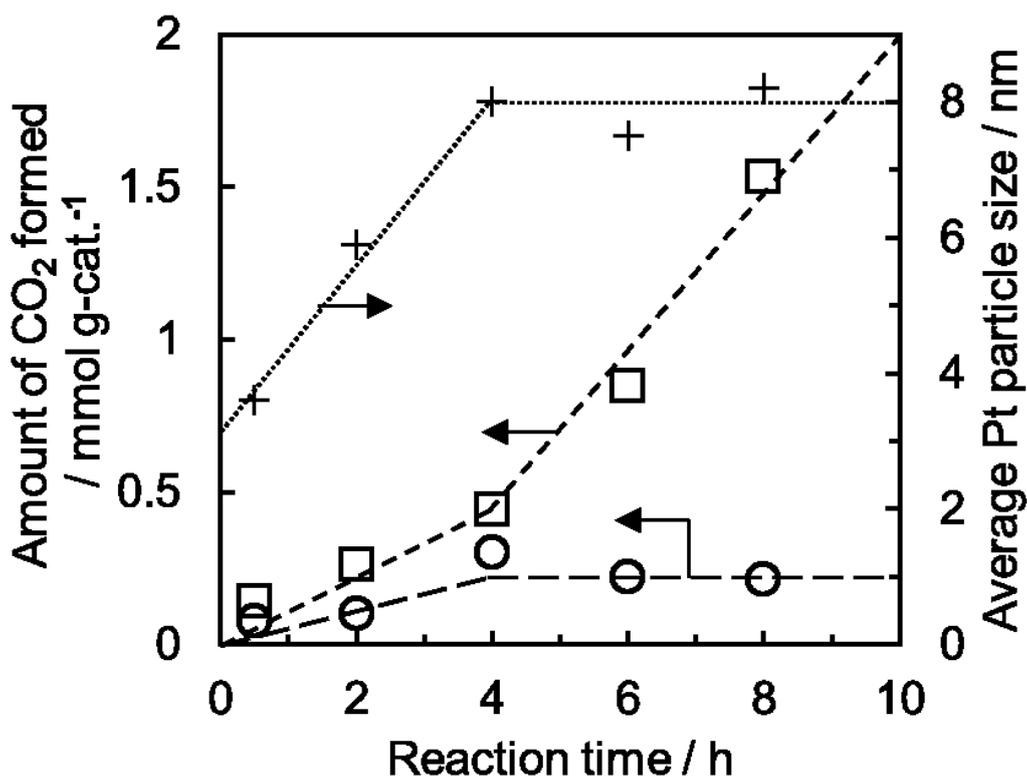


Fig. 4-7 Relationships between average Pt particle size (+) and carbonaceous species deposit amount calculated from low temperature TPO peaks (O) and high temperature TPO peaks (□) over 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 0.5-8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. TPO measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

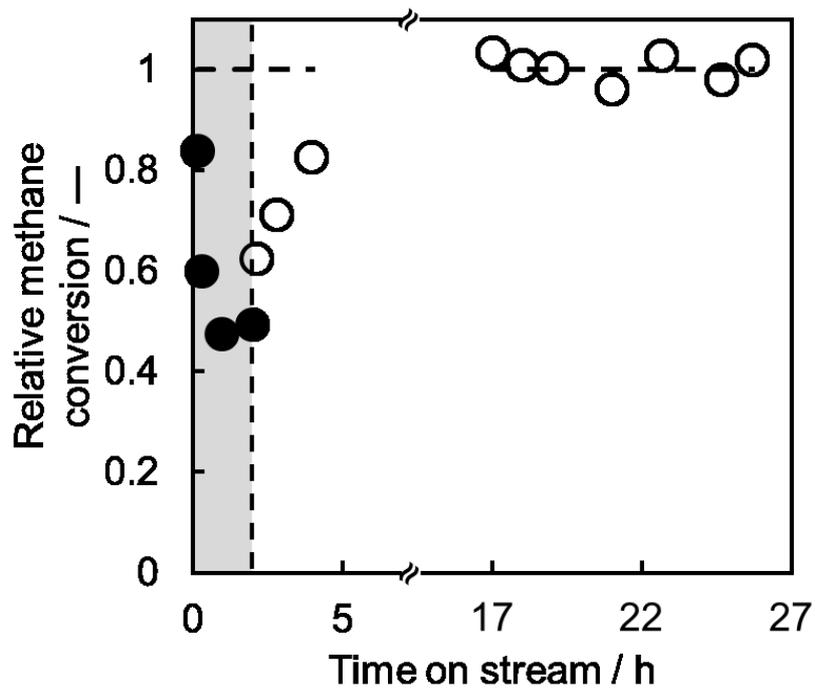


Fig. 4-8 Relative methane conversion over 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SMR with 10 ppm DMS feed (closed symbol) and SMR without DMS (open symbol). SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

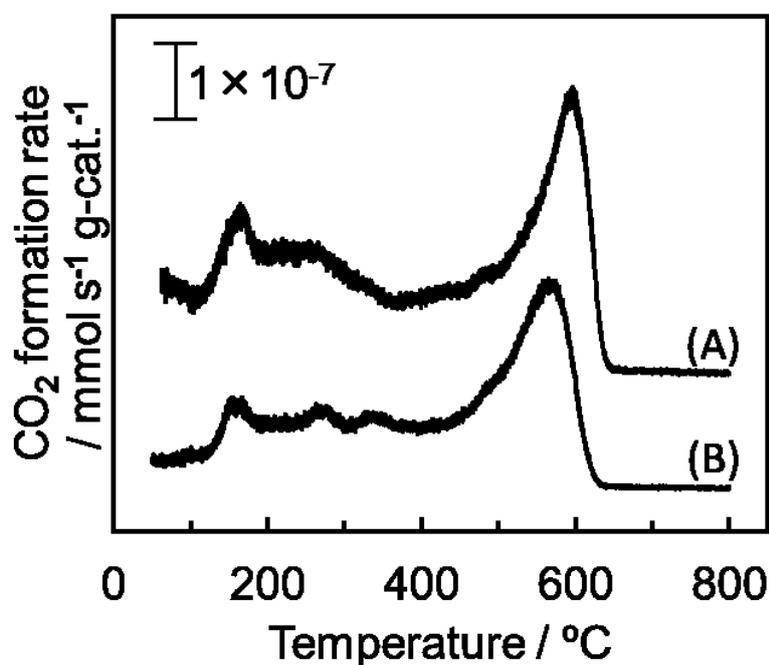


Fig. 4-9 TPO profiles of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after regeneration test (A) and SMR with 10 ppm DMS feed for 2 h (B). SMR reaction conditions: Temperature = 700 °C, reaction time = 2 or 26 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 1.38 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measurement conditions: atmosphere = 20 % O<sub>2</sub> and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from ambient temperature up to 900 °C.

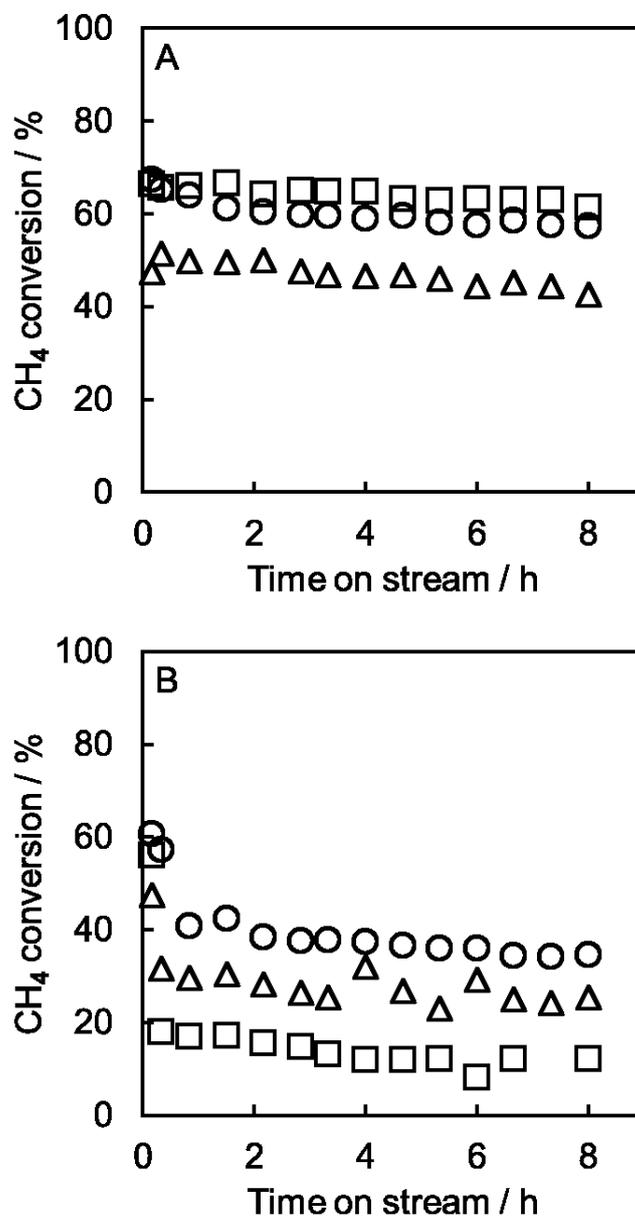


Fig. 4-10 Methane conversion over 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O), and 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\square$ ) catalysts for SMR without DMS (A) and SMR with 10 ppm DMS feed (B). Reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

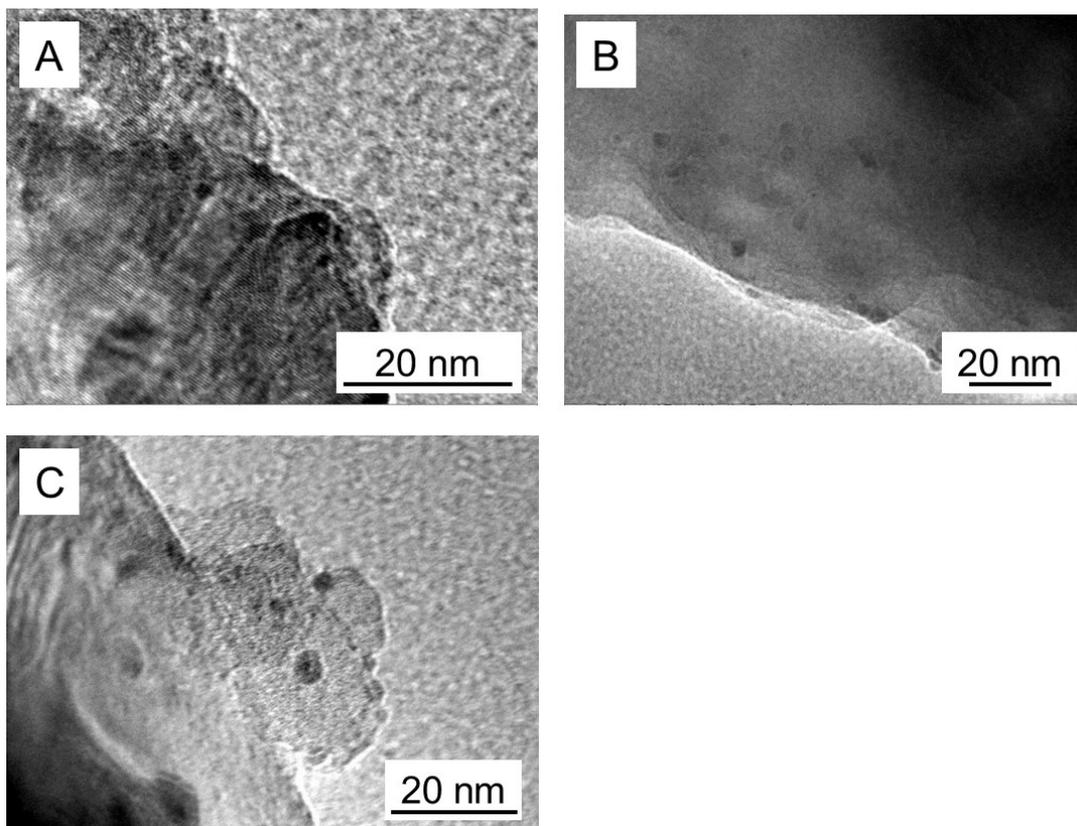


Fig. 4-11 TEM images of spent 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), and 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts after SMR without DMS. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

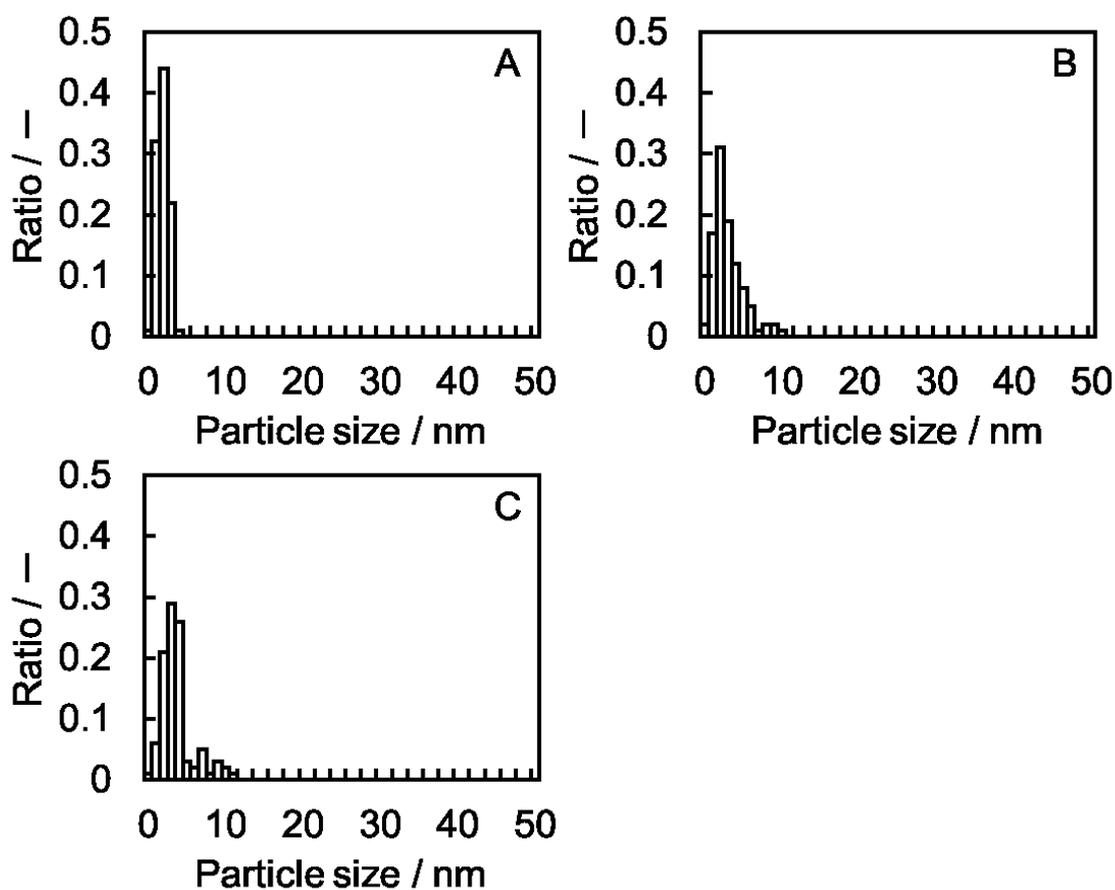


Fig. 4-12 Metal particle size distribution of spent 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), and 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts after SMR without DMS. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

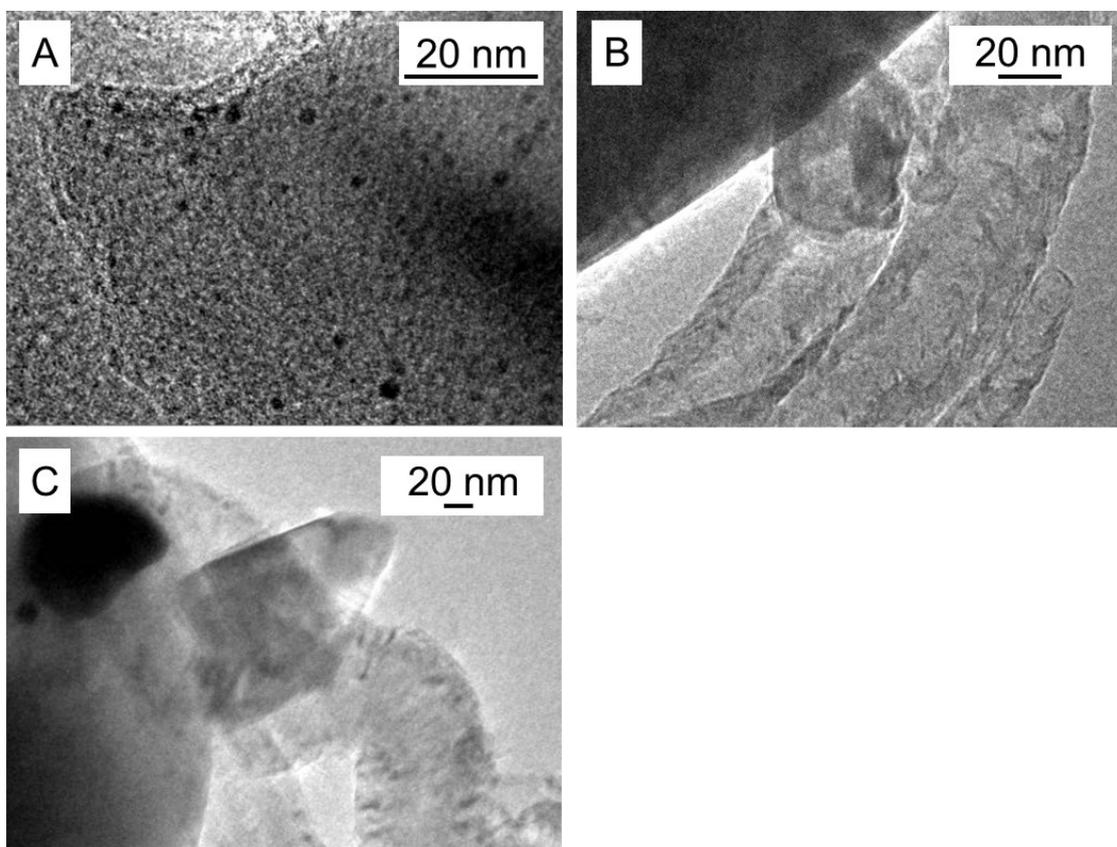


Fig. 4-13 TEM images of spent 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), and 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

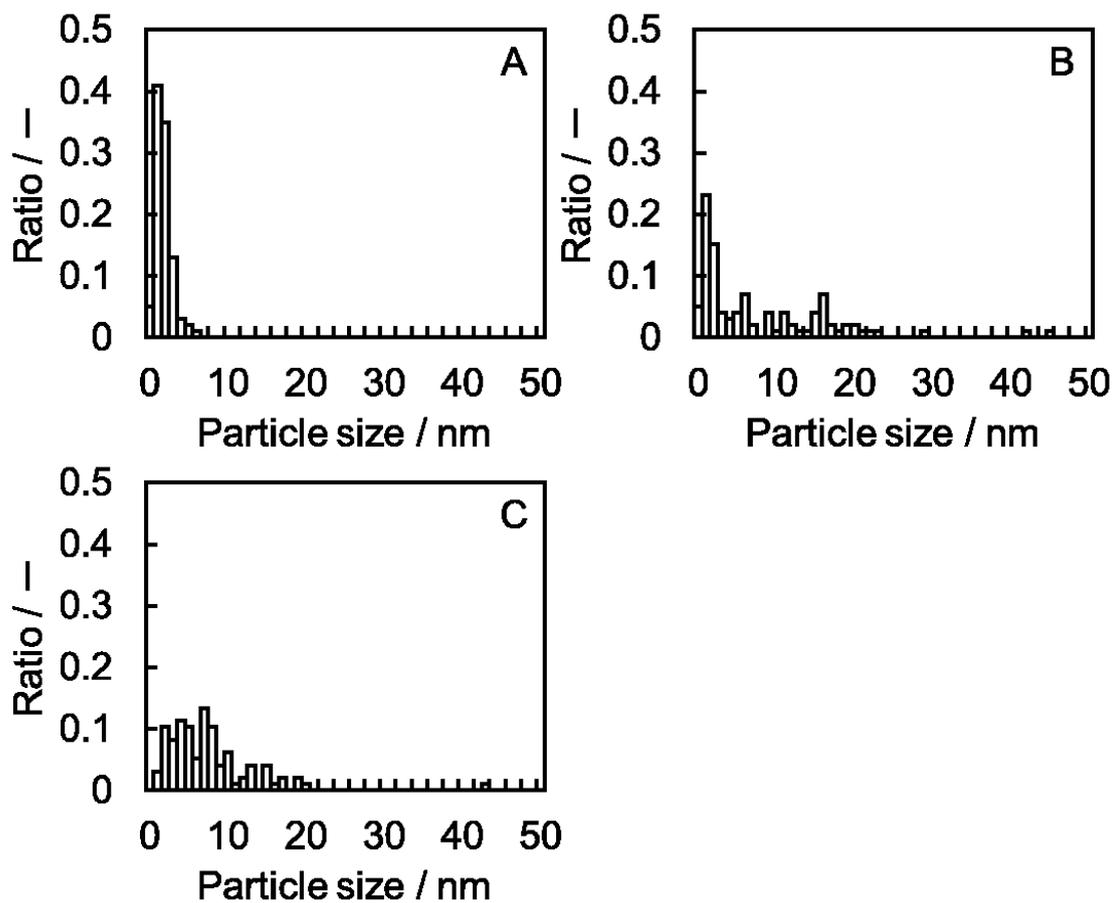


Fig. 4-14 Metal particle size distribution of spent 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), and 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

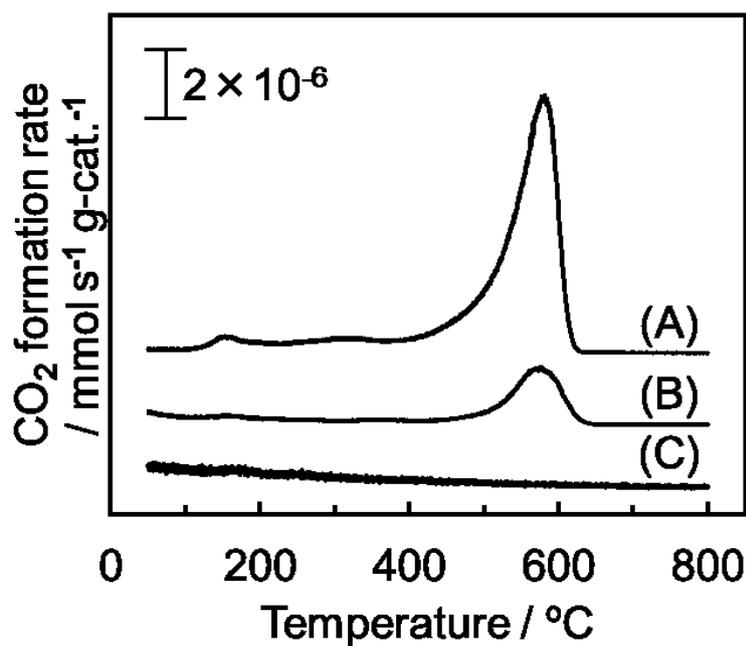


Fig. 4-15 TPO profiles of spent 2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), and 0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

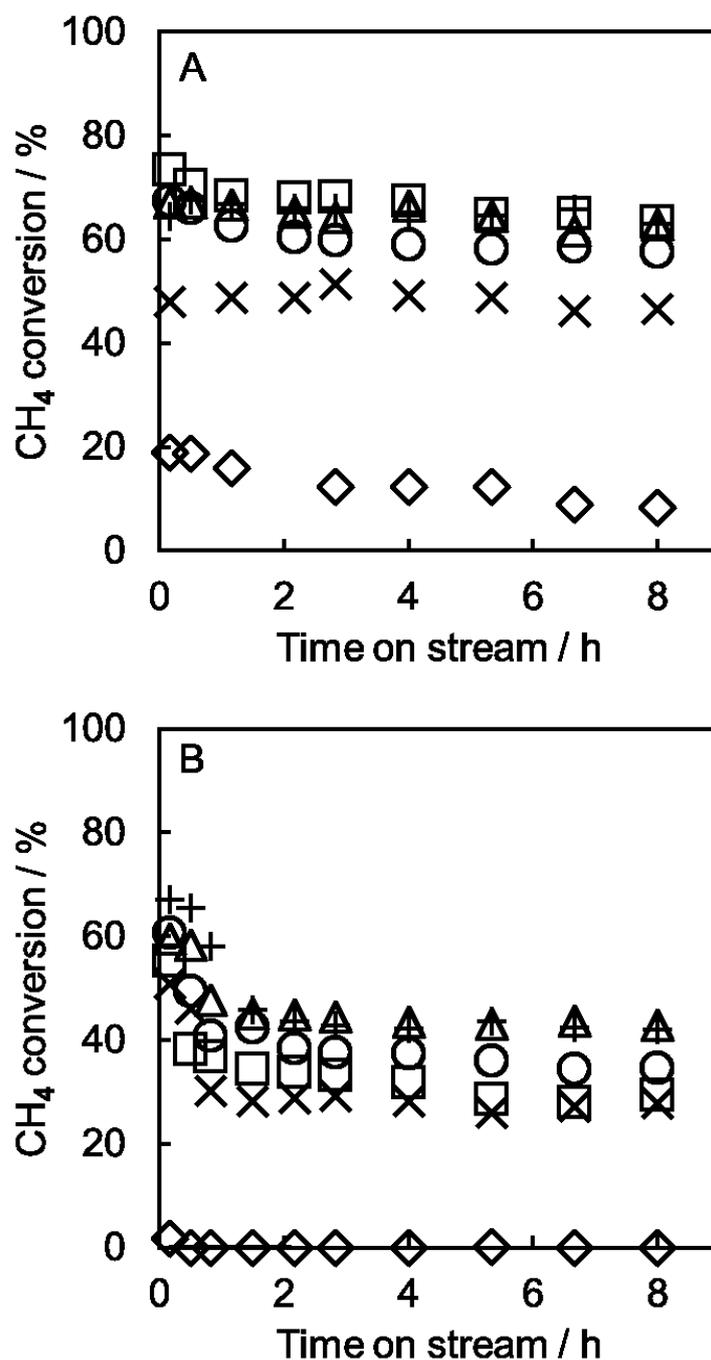


Fig. 4-16 Methane conversion over 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub> (□), 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+), 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> ( $\Delta$ ), 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O), 1.0 wt.% Pt/MgO (x), and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> ( $\diamond$ ) for SMR without DMS (A) and SMR with 10 ppm DMS feed (B). Reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

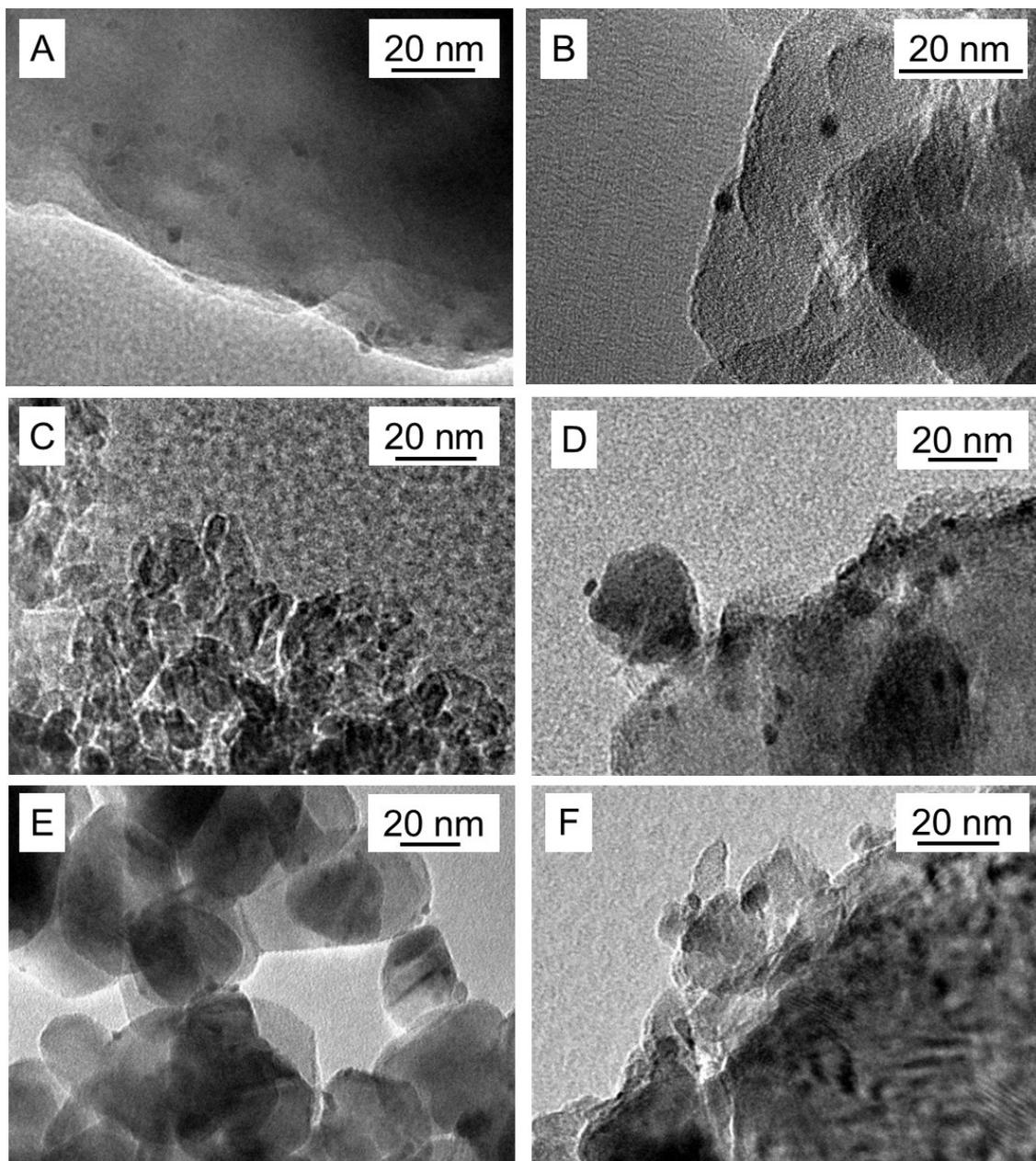


Fig. 4-17 TEM images of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub> (B), 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Pt/MgO (D), 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (E), and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> (F) catalysts after SMR without DMS. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

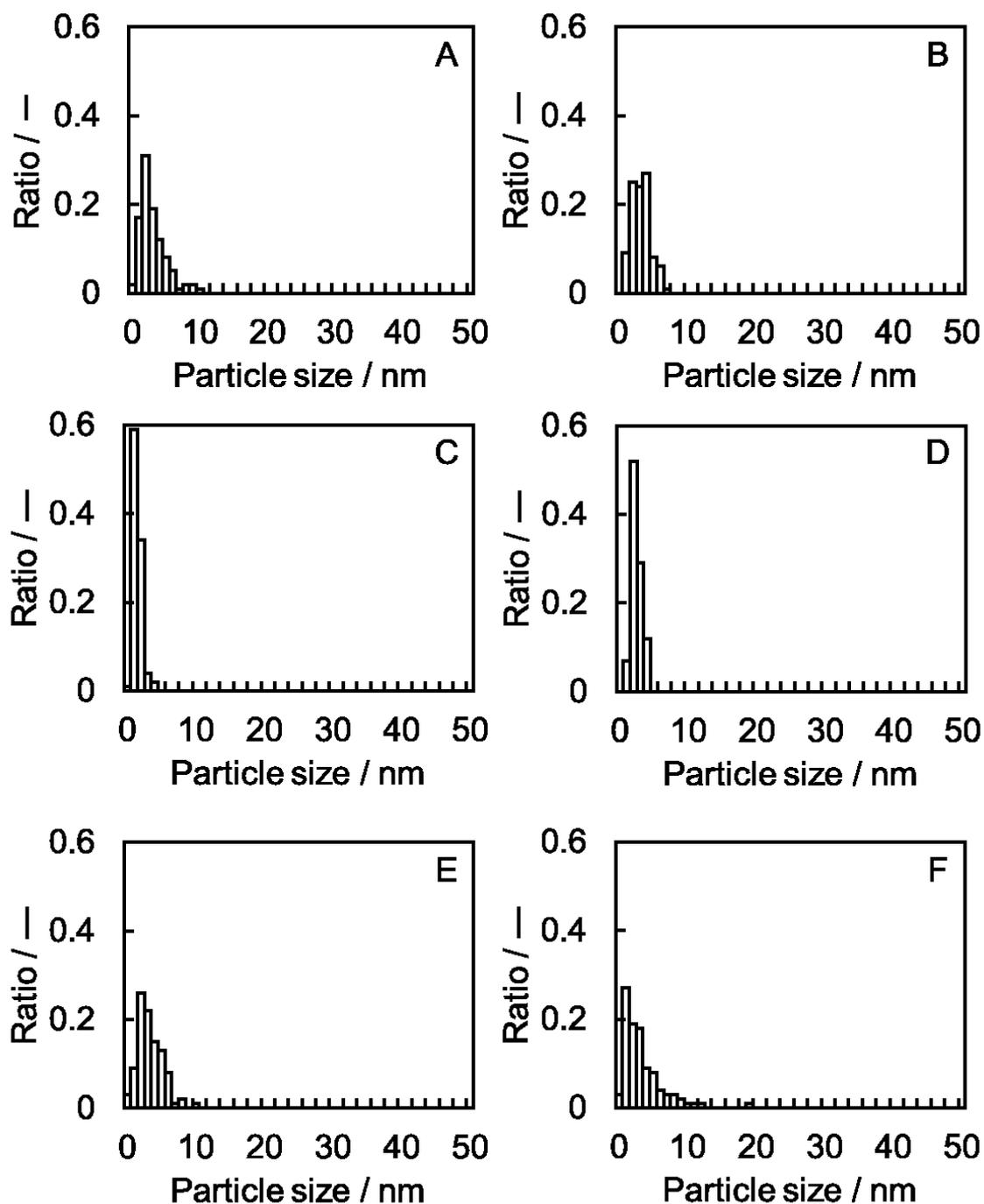


Fig. 4-18 Metal particle size distribution of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub> (B), 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Pt/MgO (D), 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (E), and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> (F) catalysts after SMR without DMS. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

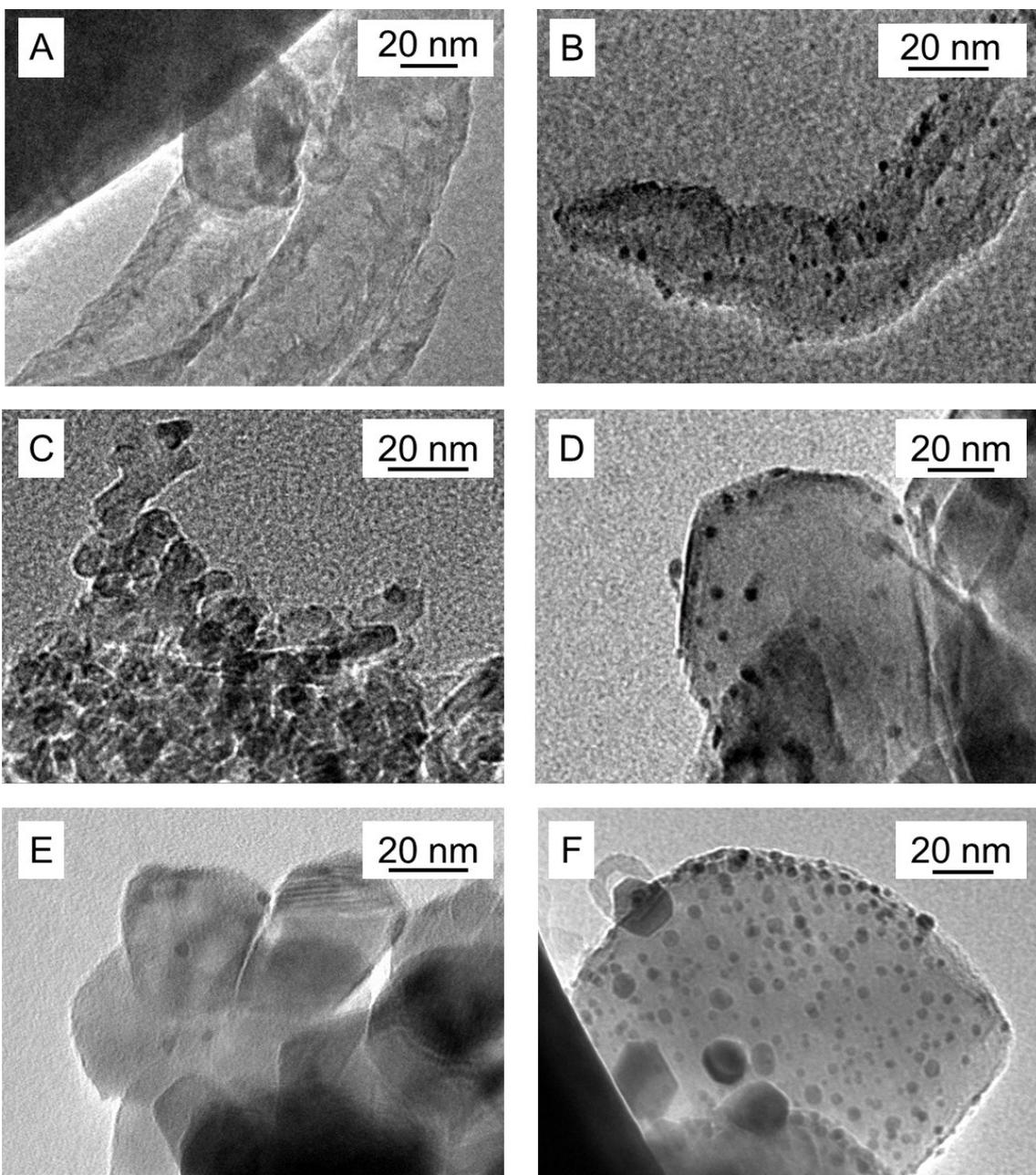


Fig. 4-19 TEM images of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub> (B), 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Pt/MgO (D), 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (E), and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> (F) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

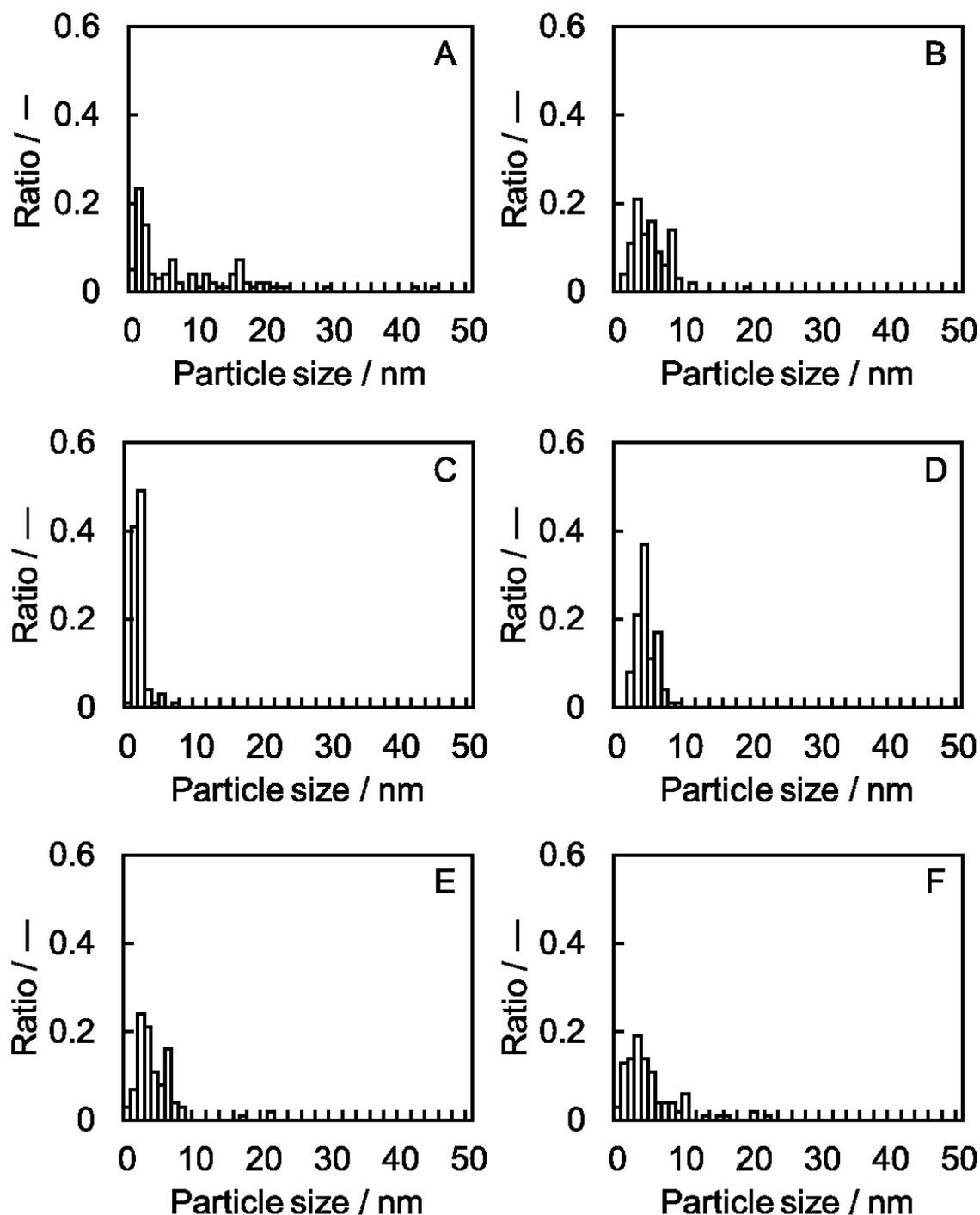


Fig. 4-20 Metal particle size distribution of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub> (B), 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 1.0 wt.% Pt/MgO (D), 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (E), and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> (F) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

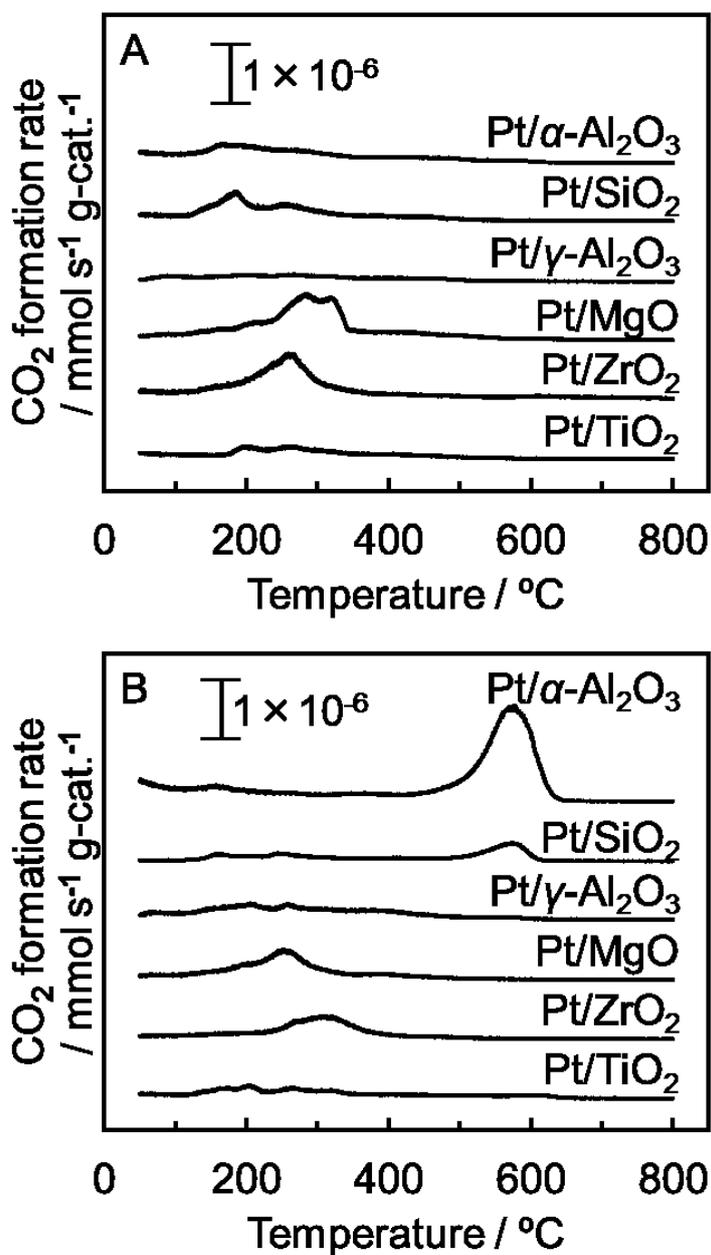


Fig. 4-21 TPO profiles of spent 1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 wt.% Pt/SiO<sub>2</sub>, 1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 wt.% Pt/MgO, 1.0 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub>, and 1.0 wt.% Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts after SMR without DMS (A) and SMR with 10 ppm DMS feed (B). SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

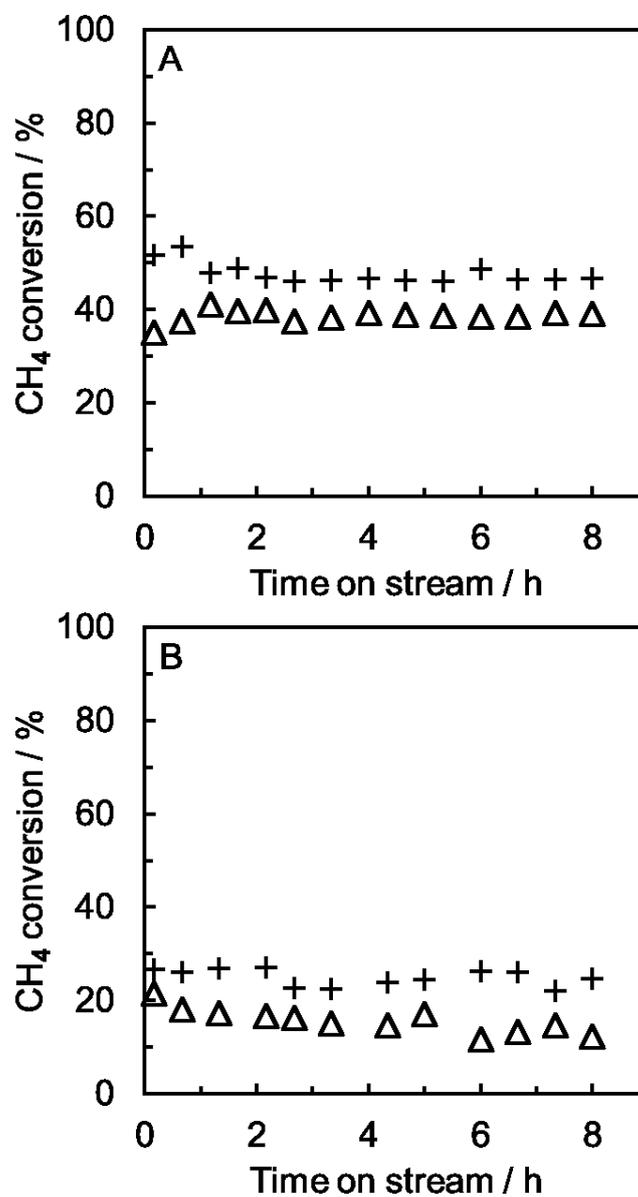


Fig. 4-22 Methane conversion over 0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+) and 0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (Δ) for SMR without DMS (A) and SMR with 10 ppm DMS feed (B). Reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

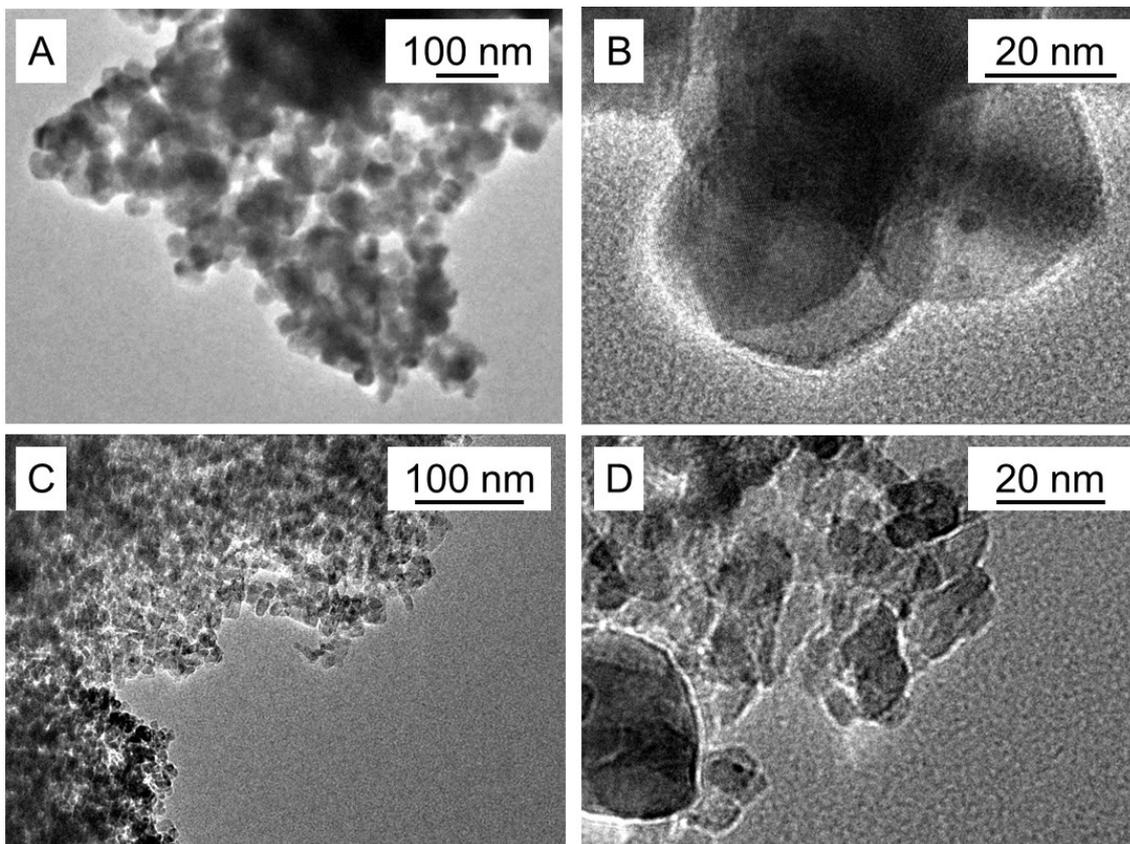


Fig. 4-23 TEM images of spent 0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (A, B), and 0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C, D) catalysts after SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>.

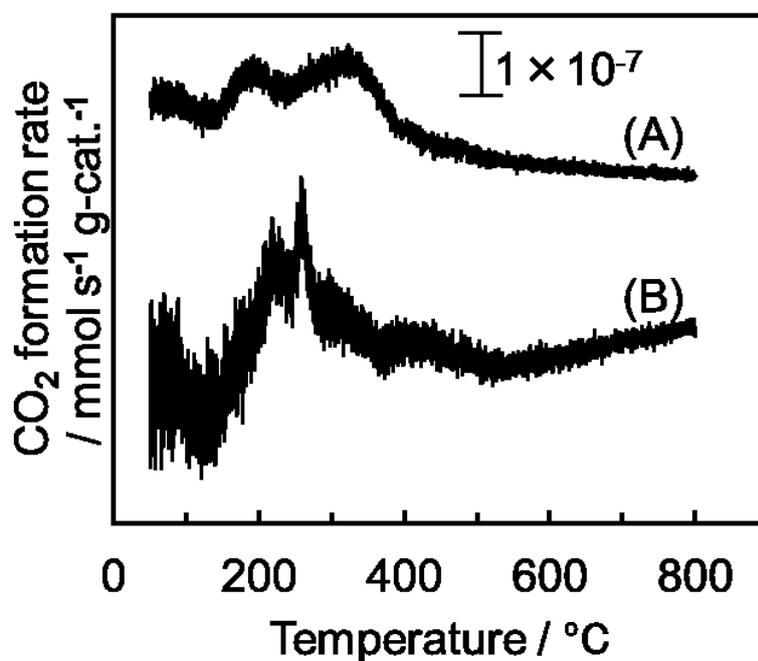


Fig. 4-24 TPO profiles of spent 0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub> (A) and 1.0 wt.% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) catalysts SMR with 10 ppm DMS feed. SMR reaction condition: Temperature = 700 °C, reaction time = 8 h, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 69.2/27.7/3.1, total flow rate = 325 mL min<sup>-1</sup>, W/F = 2.76 g-cat. h mol-CH<sub>4</sub><sup>-1</sup>. Measure condition: atmosphere = 20 % and 80 % N<sub>2</sub> (total gas flow rate was 30 mL min<sup>-1</sup>), ramping rate was 5 °C min<sup>-1</sup> from the ambient temperature up to 900 °C.

Table 4-1 Relationships between metal loading amount, reaction conditions, average particle size of metal, and standard deviation of Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts\*.

Catalyst	Reaction condition	Average metal particle size / nm	Standard deviation / —
0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	2.5	0.9
	DMS 0 ppm	2.4	0.8
	DMS 10 ppm	2.2	1.0
1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	3.6	2.3
	DMS 0 ppm	3.5	2.0
	DMS 10 ppm	8.3	8.6
2.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	3.9	1.9
	DMS 0 ppm	4.2	2.1
	DMS 10 ppm	8.9	8.7

\* Data were estimated from TEM observations.

Table 4-2 Relationships between support material, reaction conditions, average particle size of metal, and standard deviation of Pt catalysts\*.

Catalyst	Reaction condition	Average metal particle size / nm	Standard deviation / —
1.0 wt.% Pt/TiO <sub>2</sub>	Reduction	3.1	2.2
	DMS 0 ppm	3.8	2.9
	DMS 10 ppm	5.3	4.2
1.0 wt.% Pt/ZrO <sub>2</sub>	Reduction	2.2	1.5
	DMS 0 ppm	3.8	1.8
	DMS 10 ppm	4.6	3.3
1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	3.6	2.3
	DMS 0 ppm	3.5	2.0
	DMS 10 ppm	8.3	8.6
1.0 wt.% Pt/SiO <sub>2</sub>	Reduction	3.0	1.8
	DMS 0 ppm	3.7	1.3
	DMS 10 ppm	5.5	2.7
1.0 wt.% Pt/MgO	Reduction	2.1	0.9
	DMS 0 ppm	3.0	0.8
	DMS 10 ppm	4.8	1.4
1.0 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reduction	1.6	0.4
	DMS 0 ppm	2.0	0.6
	DMS 10 ppm	2.3	1.0

\* Data were estimated from TEM observations.

## 第 5 章

### 結論

第 1 章の「序論」では、家庭用燃料電池システム向けの水素製造プロセスの水素源として、パイプライン天然ガス(Pipeline natural gas: PNG)を用いた際、現状の改質プロセスで生じる問題点として、アンモニアの副生や硫黄被毒による触媒劣化について述べた。

第 2 章の「窒素に由来するアンモニアの副生とその抑制」では商業触媒である Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるメタン水蒸気改質(Steam methane reforming: SMR)では、窒素の混入により、後段プロセスに影響するほどのアンモニアが副生することを明らかにした。一方、Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いることでアンモニアの副生量は問題がないとされている 0.1 ppm 未満にまで抑制することが可能であることを見出した。本研究でアンモニアの副生を抑制できる水蒸気改質触媒の指標として R 値を定義した。この R 値を用いることで、水蒸気改質触媒のアンモニア副生能の評価を簡素化した。また、Rh、Pt、Ir 触媒のアンモニア副生能を検討したところ、R 値は金属担持量に影響されず活性金属固有の値を示すことから、これらの触媒でアンモニアの副生が抑制できたのは金属の持つ特性によるものであると結論づけた。

第 3 章の「硫黄化合物による触媒劣化と性能の再生」ではアンモニアをほとんど副生しない Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の硫黄耐性を比較検討した。硫黄化合物としてジメチルスルフィド(Dimethyl sulfide: DMS)を含む反応ガスを用いた。Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する DMS 被毒は一時的なものと、永久的なものが存在し、DMS を含まない SMR により触媒性能が 60 %程度まで回復した。Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する DMS 被毒は全て一時的なものであり、DMS を含まない SMR により触媒性能がほぼ完全に回復することを明らかにした。DMS の有無に関わらず、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも高い触媒性能を示したが、反応ガス中に DMS を含む SMR 中にウイスキー状の難燃性炭素種を析出することを明らかにした。しかし、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に析出するウイスキー状の炭素種は触媒性能に影響せず、水蒸気改質反応と炭素析出反応は平行反応である可能性を示した。また、Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は DMS で劣化しても、SMR で性能が回復することから反応ガスに DMS を含む SMR 中の Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上には DMS 被毒を受ける活性点、DMS 被毒を

受けない活性点、炭素種を選択的に析出する活性点が独立して存在している可能性を示した。

第4章の「Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上の炭素析出機構の推定とその対策」ではPt系触媒を用いて、様々な検討により炭素析出の抑制をすることができた。試験後1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscopy: TEM)観察により、反応ガス中のDMSによりPtがシンタリングすることを明らかにした。また、昇温酸化法(Temperature programmed oxidation: TPO)分析によりシンタリングしたPt上でウィスカー状の難燃性炭素種が選択的に析出することを示唆した。0.1 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製し、検討したところシンタリングやウィスカー状の炭素種は確認されず、Pt粒子径がウィスカー状炭素種の析出に関係していることを明らかにした。また、種々の金属酸化物を担体として用いることで、担体とPtの相互作用を検討し、この相互作用によりシンタリングやウィスカー状炭素種の析出を抑制することが可能であることを見出した。

本研究で検討した種々の触媒の中でも0.1 wt.% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や0.1 wt.% Pt/ZrO<sub>2</sub>を用いることで、反応ガス中に窒素やDMSが混入しても後段プロセスに影響するアンモニアを副生せず、安定的に水素を生成することが示された。しかし、本研究では8時間の安定性しか議論しておらず、長期安定性は不明である。また、検討した触媒は全て含浸法で調製したものであり、より均一な金属粒子を持つ触媒を調製するため、調製法の検討などを行うべきであると考えている。将来の展望としては、Ptをさらに微粒子化することで触媒性能を向上させるとともに担持量の削減を検討すること、金属-担体の相互作用を検討すること、C<sub>2</sub>以上の炭化水素成分が含まれている場合の触媒性能を検討する必要があるなど、様々な検討が必要であると考えている。したがって、PNGを用いた家庭用燃料電池システム向けの水蒸気改質触媒として製品化には更に検討を重ねる必要がある、今後検討すべき項目を次章にまとめた。

以上を総括すると、本研究では不純物として天然ガスに窒素や硫黄化合物が含まれているときの各種触媒の反応挙動の傾向を明らかにすることで、既存の商業触媒では困難であった諸問題を解決し、より高い性能を持つ新規Pt系水蒸気改質触媒の開発をすることができた。

## 第6章

### 今後の課題

#### 6-1 緒言

本研究は、パイプライン天然ガス(PNG)の水蒸気改質により生成した水素の利用を想定した。家庭用燃料電池による発電を想定し、窒素や硫黄化合物などの不純物を含むメタンを用いて水蒸気改質反応をおこない、アンモニア副生成や硫黄耐性を検討した。その結果、PNGを燃料に用いた家庭用燃料電池システムで発電する際にPt系触媒が適することを示した。しかし、1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いると、反応ガス中に含まれる硫黄化合物により、難燃性のウィスカー状炭素を析出することが明らかとなっている。このウィスカー状炭素は触媒性能の低下に関係しないと結論付けたが、析出量と反応時間に相関があり、長時間の使用により反応管の閉塞が生じる可能性がある。以下に本研究では解決に至らなかった、今後考えられる課題を述べる。

#### 6-2 今後考えられる課題

##### 6-2-1 触媒価格

天然ガスやナフサの水蒸気改質による水素製造プラントでは、水蒸気改質触媒として安価なNi触媒を用いる。一方、家庭用燃料電池システムには水蒸気改質触媒としてRu触媒が用いられていると言われている。RuはNiよりも高価ではあるが、(i) 金属として安定であるため酸化しにくい。(ii) Niよりも炭素を析出しにくい。などのメリットがある。家庭用燃料電池システムはプロセスの簡略化や低コスト化を目指しているため、還元処理の必要がなく、反応中に炭素を析出しにくい貴金属触媒を水蒸気改質触媒として利用することが考えられている。

本研究は、水蒸気改質に活性を示す貴金属の中でもRh、Pt、Ir、Ruに着目した。田中貴金属工業株式会社が公表している、2016年11月時点での貴金属1gあたりの価格はRhが約2,900円、Ptが約3,400円、Irが約2,500円、Ruが約170円である。Ruは貴金属ではあるが比較安価であるため、家庭用燃料電池システムに用いられていることが考えられる。しかし、本研究の検討により、Ru触媒はPNGを燃料に用いた家庭用燃料電池システムに適さないことが明らかとなった。本研究はPNG水蒸気改質触媒としてPt系触媒が適する可能性を見出してい

る。Ptは貴金属の中でも高価であるため、大量に利用することは好ましくない。金属価格を考えた上でPt系触媒の商業利用を考えると、金属担持量をRu触媒の1/20以下にする必要がある。Ru触媒は2.0 wt.% Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が商業触媒として販売されているが、性能や耐久性の向上のため、Ru担持量を増やそうとする動きもある。しかし、現状のRu触媒を考えるとPt担持量は多くても0.1 wt.%程度にする必要がある。一般的に担持量を少なくすることで活性低下が生じる恐れがあり、Pt使用量を減らしつつ、高い触媒性能を持たせるためには露出しているPt表面積を大きくする必要がある。そのためにはPtの高分散化が有効であると考えている。Ptの高分散化には触媒調製法や用いる試薬に影響を受けることが考えられる。実際に触媒調製法が触媒の構造や性能に影響するといった報告がある[1-3]。本研究では全ての触媒を含浸法で調製したが、触媒調製法は含浸法の他にも共沈法[4]、ゾル-ゲル法[3, 5]、析出沈殿法[6]など様々な方法が提唱されており、触媒調製法の影響を検討する必要があると考えている。また、本研究では、Ptの出発源としてジニトロジアンミンPt(II)硝酸溶液を用いたが、触媒上の金属粒子径と金属出発源に相関があることが報告されている[7, 8]。このことから、触媒調製法だけではなく、金属出発源による影響も検討するべきであると考えている。

### 6-2-2 触媒の安定性

プラントでは触媒が失活しても触媒を交換することで解決できるが、家庭用燃料電池システムで触媒の交換となると、担当の技術者を家庭に派遣する必要があるため、交換用の触媒以外に技術費がかかる。このようなコストを削減するため、家庭用燃料電池システムは10年間の連続使用を目標としており、各プロセスに使用する触媒には高い安定性が求められている。Ru触媒は家庭用燃料電池システムに採用されている水蒸気改質触媒であるが、反応ガス中のジメチルスルフィド(DMS)により失活すること、同条件下でPt系触媒はある程度の触媒性能を維持することを本研究で見出した。また、Pt系触媒の中でもPt/ZrO<sub>2</sub>、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いることやPt担持量を低減することで、1.0 wt.% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では問題となっていたウイスキー状炭素の析出を抑制できることを明らかにしている。

ZrO<sub>2</sub>は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも高価なため、触媒価格自体は高くなってしまふ。しかし、失活や反応管の閉塞を招く可能性のあるウイスキー状の炭素種を析出しないため、Pt/ZrO<sub>2</sub>はPt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より長い期間利用できる可能性がある。一方、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は熱安定性が低く、水蒸気改質反応雰囲気下で長時間使用すると結晶層が $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化することで、ウイスキー状炭素種の析出など、好ましくない副反応が進行する可能性がある。実際の家庭用燃料電池シス

テムへの応用を考えると、本研究で提案する Pt/ZrO<sub>2</sub>、Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も数千時間の長期試験を行い、触媒性能とともに結晶相なども議論することで長期安定性を確かめる必要があると考えている。

### 6-2-3 種々の硫黄化合物による影響

本研究では脱硫が困難な物質であるという理由から、硫黄化合物としてジメチルスルフィド(DMS)を用いた[9, 10]。しかし天然ガスには DMS 以外にも硫化水素(H<sub>2</sub>S)、メタンチオール(CH<sub>3</sub>SH)、硫化カルボニル(COS)、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)、ジメチルジスルフィド(DMDS)などといった多種多様な硫黄化合物が含まれていることが知られている[11-13]。これらの硫黄化合物は PNG 中にも存在することが十分に考えられる。また、硫黄化合物の種類により、劣化度合いが異なるといった報告がある[14]。PNG を燃料に用いた家庭用燃料電池システムを考えると、本研究で提案した Pt 系触媒が DMS だけではなく、多種多様な硫黄化合物に対しても高い耐性を持つか検討すべきである。

### 6-2-4 C2 以上の炭化水素成分の影響

天然ガスの主成分はメタンではあるが、メタン以外にもエタン、プロパン、などの炭化水素成分が含まれている[13]。これらの炭化水素成分の水蒸気改質反応はメタン水蒸気改質反応よりも炭素析出することが知られており、家庭用燃料電池システムに PNG を用いることを考えると、C2 以上の炭化水素成分を用いて水蒸気改質反応を行い、触媒上に析出する炭素量を評価する必要がある。

### 6-2-5 炭素析出機構の詳細な検討

本研究で、1.0 wt.% Pt/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応ガス中に硫黄化合物が存在することによりウィスカー状の炭素種を析出することや、0.1 wt.% Pt/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではウィスカー状の炭素種が析出しないことを明らかにした。また、Pt 粒子径と炭素析出に相関があり、ウィスカー状の炭素種は比較的大きな Pt 粒子上でのみ析出する可能性を示した。しかし、ウィスカー状の炭素種は比較的大きな Pt 粒子全体で析出するのか、Pt 粒子のなかでも特定の面上でのみ析出するのかまでは議論できていない。触媒上を工夫することで特定の粒子径を持つ Pt 触媒を調製し、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)などを用いることで露出面を特定し、露出面と炭素析出の関係を検討する必要があると考えている。

一般的に水蒸気改質反応では、反応ガス中の水蒸気と炭素原子の割合(Steam to carbon ratio: S/C)が炭素析出に影響することが知られている[13]。反応ガス中に硫黄化合物が含まれていても同様のことが考えられるため、S/C と炭素析出の関係を明らかにすることで、反炭素析出反応の機構解明に繋がる可能性がある。

#### 6-2-6 担体の作用に関する分析

担体が触媒性能に反映されることが知られている[8, 15]。本研究でも、種々の金属酸化物を担体とした 1.0 wt.% Pt 触媒の触媒性能や硫黄耐性を検討した。TiO<sub>2</sub> や MgO を担体とした Pt 系触媒の触媒性能は他のものに比べて低かった。また、担体の比表面積は小さいものは 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、大きいものは 153 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と差があるものの、どの触媒でも 3 nm 程度の Pt 粒子を多く持つことが明らかとなり、Pt 担持量 1.0 wt.% では担持される Pt 粒子の大きさが担体の比表面積に影響しないことが示された。試験後触媒の分析により、触媒によりシンタリング度合いが異なることが明らかとなっており、担体の性質の違いによるものか、Pt-担体間の相互作用の差が影響していると考えられる。しかし、本研究では言及できていない。担体の持つ性質によるのであれば CO<sub>2</sub> や NH<sub>3</sub> を用いた昇温脱離法(TPD)により、担体の酸・塩基性を分析することで相関が得られる可能性がある。また、相互作用によるものであれば、水素を用いた昇温還元法(TPR)分析を行い、還元のパーク位置から議論ができる可能性がある。

#### 6-3 結言

硫黄化合物や窒素を含むメタン水蒸気改質反応を行い、各触媒のアンモニア副生成や硫黄耐性を検討することで、パイプライン天然ガスを燃料に用いた家庭用燃料電池システム向けの水蒸気改質触媒として、Pt 系触媒が有効であることを提案した。しかし、上記に示したように克服すべき課題は残されており、更なる検討を重ねる必要がある。

## 参考文献

- [1] D. Harshini, C. W. Yoon, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. Lim, *Catal. Lett.* **142** (2012) 205.
- [2] H. H. Ibrahim, P. Kumar, R. O. Idem, *Energy & Fuels* **21** (2007) 570.
- [3] L. Zhang, X. Wang, B. Tan, U. S. Ozkan, *J. Mole. Catal. A. Chem.* **297** (2009) 26.
- [4] J. G. Seo, M. H. Youn, J. C. Jung, I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 5409.
- [5] V. Blasin-Aube, L. Belkouch, J. Moneceaux, *Appl. Catal. B. Environ.* **43** (2003) 175.
- [6] Y. Li, B. Zhang, X. Tang, Y. Xu, W. Shen, *Catal. Commun.* **7** (2006) 380.
- [7] G. Wu, C. Zhang, S. Li, Z. Han, T. Wang, X. Ma, J. Cong, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1** (2013) 1052.
- [8] P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A. Gen.* **163** (1997) 145.
- [9] K. Takatsu, G. Takegoshi, H. Katsuno, Y. Kawashima, H. Matsumoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **50** (2007) 200.
- [10] H. T. Kim, K. W. Jun, H. S. Potdar, Y. S. Yoon, M. J. Kim, *Energy Fuels* **21** (2007) 327.
- [11] T. Gardner, D. Berry, K. Lyons, S. Baer, A. Freed, *Fuel* **81** (2002) 2157.
- [12] I. Chorkendorff, J. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH (2007).
- [13] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested, S. G. Thomsen, *J. Natural Gas Sci. Eng.* **3** (2011) 423.
- [14] C. Gillan, M. Fowles, S. French, S. D. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 13350.
- [15] I. Rosseti, A. Gallo, V. D. Santo, C. L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoreto, E. Finocchio, G. Ramis, A. D. Michele, *ChemCatChem* **5** (2013) 294.

## 研究業績

### 主要研究論文(査読付き原著論文)

1. Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
“Influence of nitrogen impurity for steam methane reforming over noble metal catalysts”  
*Fuel Processing Technology* **152** (2016) 15-21.
2. Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Naohiro Shimoda, Akira Igarashi, Shigeo Satokawa  
“Sulfur tolerance of noble metal catalysts for steam methane reforming”  
*Journal of the Japan Petroleum Institute* **60** (2017) XX.

## 学会発表 (国内学会)

1. 渡辺文博・霜田直宏・五十嵐哲・里川重夫  
2F12「白金触媒上でのメタン水蒸気改質反応へ硫黄化合物が与える影響」  
触媒学会第 118 回触媒討論会  
岩手大学 (岩手県) 2016.9.21-23
2. 渡辺文博・鎗木以久子・霜田直宏・五十嵐哲・里川重夫  
3H20「メタン水蒸気改質反応中での貴金属触媒の硫黄耐性比較」  
触媒学会第 116 回触媒討論会  
三重大学 (三重県) 2015.9.16-18
3. 渡辺文博・鎗木以久子・霜田直宏・里川重夫  
1P41「メタン水蒸気改質反应用貴金属系触媒への不純物硫黄の影響」  
触媒学会 第 115 回触媒討論会  
成蹊大学 (東京都) 2015.3.23-24
4. 鎗木以久子・渡辺文博・霜田直宏・里川重夫  
2G05「貴金属系触媒を用いたメタン水蒸気改質反応における不純物の影響」  
石油学会 第 44 回石油・石油化学討論会  
旭川グランドホテル (北海道) 2014.10.16-17
5. 渡辺文博・鎗木以久子・霜田直宏・里川重夫  
2H04「メタン水蒸気改質反应用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の前処理条件がアンモニア生成能に及ぼす影響」  
触媒学会 第 114 回触媒討論会  
広島大学 (広島県) 2014.9.25-27
6. 鎗木以久子・渡辺文博・霜田直宏・里川重夫  
1A13「貴金属系触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応でのアンモニア生成能の比較」  
石油学会 第 43 回石油・石油化学討論会  
北九州国際会議場 (福岡県) 2013.11.14-15

7. 渡辺文博・鎗木以久子・霜田直宏・里川重夫  
1E17「メタンの水蒸気改質反応触媒のアンモニア生成能の比較」  
触媒学会 第 112 回触媒討論会  
秋田大学 (秋田県) 2013.9.18-20
  
8. 鎗木以久子・渡辺文博・霜田直宏・里川重夫  
P07「貴金属系触媒を用いたメタン水蒸気改質反応での不純物窒素の影響」  
石油学会 第 62 回研究発表会 (第 18 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション)  
タワーホール船堀 (東京都) 2013.5.29
  
9. 渡辺文博・鎗木以久子・里川重夫  
1P44「貴金属触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応における不純物窒素の影響」  
触媒学会 第 111 回触媒討論会  
関西大学 (大阪府) 2013.3.25-26
  
10. 渡辺文博・鎗木以久子・浦崎浩平・井田淳子・里川重夫  
1E24「天然ガスの水蒸気改質反応における不純物窒素の影響」  
触媒学会 第 110 回触媒討論会  
九州大学 (福岡県) 2012.9.24-26
  
11. 渡辺文博・浦崎浩平・里川重夫  
P08「天然ガスの水蒸気改質反応における不純物窒素の影響」  
石油学会 第 61 回研究発表会 (第 17 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション)  
タワーホール船堀 (東京都) 2012.5.25

## 学会発表 (国際学会)

1. (Poster) Shigeo Satokawa, Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Akira Igarashi, Naohiro Shimoda  
1251 “Effect of sulfur poisoning of alumina supported noble metal catalysts for steam reforming of methane”  
The 11<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 11)  
Tromsø (Norway) 2016.6.5-9
2. (Poster) Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
ENRG 223 “Comparative study on the sulfur tolerance of noble metal catalysts in methane steam reforming”  
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)  
Hawaii (USA) 2015.12.15-20
3. (Poster) Shigeo Satokawa, Fumihiko Watanabe, Naohiro Shimoda  
SCE-P-37 “Effect of Reduction Condition of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Suppression of Ammonia by-production during Steam Reforming of Nitrogen Contaminated Methane”  
8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis (ICEC)  
Asheville (USA) 2014.8.24-27
4. (Poster) Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
GP1006 “Comparison of Ammonia Formation over Noble Metal Catalysts for Steam Reforming of Nitrogen-Containing Natural Gas”  
7<sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)  
Kyoto (Japan) 2014.6.1-6
5. (Poster) Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Shigeo Satokawa  
POSTER2-T5-162 “Catalytic decomposition of methanethiol on metal oxides without hydrogen addition”  
XI<sup>th</sup> European Congress on Catalysis (Europa Cat XI)  
Lyon (France) 2013.9.1-6

6. (Oral) Fumihiko Watanabe, Ikuko Kaburaki, Shigeo Satokawa  
A104 “Effect of Nitrogen Contamination for Steam Reforming of Methane Using  
Noble Metal Catalysts”  
9<sup>th</sup> Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies  
(APCSEET2013)  
Chiba (Japan) 2013.7.5-8

## 競争的資金等の研究課題

1. 貴金属触媒を用いたメタン水蒸気改質反応での不純物硫黄成分の影響  
北海道大学触媒科学研究センター共同利用・共同研究  
研究期間: 2015年8月1日－2016年3月31日  
採択番号: 15B1007  
金額: 15万円  
研究代表者: 霜田直宏  
研究分担者: 清水研一, 里川重夫  
研究協力者: 渡辺文博
  
2. 硫黄成分を含んだメタン水蒸気改質反応での金属酸化物担持 Pt 触媒の劣化挙動の検討  
北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究  
研究期間: 2016年8月1日－2017年3月31日  
採択番号: 16B1020  
金額: 8万円  
研究代表者: 霜田直宏  
研究分担者: 清水研一, 里川重夫  
研究協力者: 渡辺文博

## 謝辞

本論文は 2014 年から 2017 年の間に成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻物質生命コースの環境材料化学研究室(里川研究室)で行った研究をまとめたものです。大学 4 年の時に触媒化学という分野に飛び込み、博士後期課程まで進学し、本論文をまとめることができたのも多くの先生、先輩のご指導、ご協力、同期や後輩の協力によるものであります。この場を借りて皆様への感謝の気持ちを記します。

本研究の遂行と学位論文の執筆の完成において、多大なるご助言とご指導、ご鞭撻を賜りました、里川重夫教授ならびに霜田直宏助教、多田昌平特別研究員に深く感謝いたします。

本論文の審査及び完成にあたり貴重なご意見を頂きました五十嵐哲特別研究招聘教授に深く感謝いたします。

副査をお引き受け頂きました小島紀徳教授、山崎章弘教授に多くの御意見、御指導を頂き、大変お世話になりました。先生方より御教授頂きました御指摘は研究を進める上で有用なものでした。深く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたって、御意見、御指導を頂きました鈴木誠一教授、加藤茂特別研究招聘教授、伊藤拓哉助教に深く感謝いたします。

本研究で用いた透過型電子顕微鏡(TEM)は北海道大学触媒科学研究所が所有しているものをお借りしました。TEM の使用にあたり御指導、御協力頂きました、清水研一教授、古川森也准教授、鳥屋尾隆助教、近健一博士研究員に深く感謝いたします。

触媒の研究活動を開始してから 1 年間ご指導頂きました浦崎浩平博士(当時里川研助教)には研究の進め方、実験ノートの書き方など基本的なことから、研究の面白さ、研究の喜びまで様々なご助言とご指導、ご鞭撻を頂きました。深く感謝致します。

本研究とは直接の関わりはありませんが、公益財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)の SPring-8 で X 線吸収微細構造解析(XAFS)測定をさせていただきました。お世話になりました本間徹生博士には XAFS 測定以外にも、研究者としての考え方や、今後の進路に関して相談させていただきました。深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたって、成蹊大学里川研究室の学生には大変お世話になりました。共同研究者として惜しみない協力をしてくれた、鏑木以久子、高木裕、武藤友貴、阿部元哉、越川優希、桑原拓哉、飯塚大志、澤入亜美、平賀広夢は共に実験、議論をしあつた仲間であり心より感謝しています。

博士後期課程への進学を理解し、苦しい時も支えてくれた家族に末筆ながら感謝の意をここに記します。

2017年  
渡辺 文博