

# 金属酸化物添加担持白金触媒によるエタノールの水蒸気改質反応

## ー反応装置の製作と触媒活性試験結果ー

伊藤 伸一

筑波大学数理物質科学等技術室 (物性・分子工学専攻)

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

### 概要

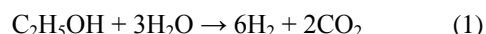
水素製造のためのエタノールの水蒸気改質反応を行うための実験装置を製作し、また、金属酸化物を添加したシリカ担持白金触媒を調製し、実験を行った。その結果、酸化ニオブを添加したシリカ担持白金触媒が、添加していないシリカ担持白金触媒に比べて 473 K で 2.7 倍のエタノール転化率を示した。これは、強い金属 - 酸化物相互作用の効果と考えられた。

**キーワード:** エタノール水蒸気改質反応、水素製造、強い金属 - 酸化物相互作用 (SMOI)、強い金属 - 担体相互作用 (SMSI)、担持貴金属触媒

### 1. はじめに

近年、地球温暖化対策の一つとして、移動中に温暖化ガスである二酸化炭素を排出しない燃料電池自動車の開発がすすめられている。その燃料として、低温で動作する固体高分子形燃料電池 (PEFC) に用いられる水素の製造が重要である<sup>[1-3]</sup>。水素は炭化水素やメタノールの水蒸気改質反応により作ることができる<sup>[4-8]</sup>。最近では、エタノールが水素製造のための最適な原料であると考えられるようになってきた<sup>[9]</sup>。それは、バイオマスすなわち再生可能な植物資源由来のバイオエタノールを用いることで、トータルの二酸化炭素排出量を抑制することが出来ると考えられるからである。石油などの化石資源は使用してしまえば、二酸化炭素を排出するだけであるが、バイオマスはそれを利用して発生した二酸化炭素を、次のサイクルのバイオマスが成長する際に光合成により吸収するという考え方である<sup>[10]</sup>。バイオエタノールとは、でん粉などの多糖類を発酵により生成するもので、特に日本に古くからある酒 (筆者も大好きである) は発酵段階でのエタノール濃度が世界的に見ても非常に高い。筆者はエタノール発酵の専門家ではないので、詳細はわからないが、茨城県内の造り酒屋で聞いた話では、度数で 20 度にもなるとのことであった。バイオエタノールを用いて水素を製造することが出来れば、環境問題の観点からも、また、特に小資源国である我が国については経済的にも有益であると考えている。

得られたバイオエタノールからは、固体触媒を用いて次に示すような水蒸気改質反応で水素を得ることが出来る。



これまで、筆者は固体触媒、特に担持貴金属触媒について研究してきた。貴金属はその価格が高いことが、しばしば問題になっている。特にロジウム (Rh) などは、輸出国の政治的、経済的思惑で生産量が調整され、その結果、価格が変動しやすい。そこで今回は貴金属の中で、白金 (Pt) を選び、触媒調製を行った。Pt などの貴金属を担持するための担体に二酸化チタン (チタニア、TiO<sub>2</sub>) を用いた場合、この触媒を高温で水素処理すると、室温での水素吸着量や CO 吸着量がほとんどゼロになる現象が見いだされている。発見者の Tauster らは、この現象を強い金属 - 担体相互作用 (Strong metal-support interaction: SMSI) と呼んだ<sup>[11-13]</sup>。これは、その後の研究で、高温水素処理によって還元した担体の一部 (TiO<sub>x</sub>) が Pt 上を被覆することによるものであるということがわかってきた。さらに、筆者らの研究によりこのような現象が、シリカ (SiO<sub>2</sub>) などの安定な酸化物に担持した貴金属に SMSI 酸化物を添加することでも起こることを見出してきた。その現象は、金属と酸化物との強い相互作用であることから、これを Strong metal-oxide interaction すなわち SMOI と呼ぶようになった<sup>[14-19]</sup>。SMSI や SMOI は、貴金属表面が部分的に還元された酸化物に覆われ、水素吸着量、CO 吸着量が激減する。つまり、本来活性点である貴金属表面を減らしてしまうことになるわけであるが、驚いたことに一部の反応にはきわめて効果的に活性が増大することが見いだされた。そこで、本研究ではその SMOI の効果を期待して、なおかつ、環境問題等への対策になりうる水素製造のための実験を行った。その結果、顕著な効果を得ることが出来たので、報告する。本報告では、前半にエタノール水蒸気改質反応装置の製作について述べたのち、後半では触媒調製と反応試験結果について述べる。

## 2. エタノールの水蒸気改質反応装置

エタノールの水蒸気改質反応装置の概略を Fig. 1 に示した。装置は常圧固定床流通式反応装置である。マスフローコントローラーにより流量制御したアルゴンガスをキャリアーとして、また、反応物であるエタノール水溶液をマイクロシリンジポンプで一定流量、気化器に導入する。気化器で気化したエタノールと水はアルゴンガスにより触媒層へ導入される。触媒層を通過して得られた反応生成ガスは、反応器下流のガスクロマトグラフで分析する。後述するように、第一のガスクロマトグラフでエタノール、水などを分析したのち、トラップで未反応のエタノールと水を除去したのち、第二のガスクロマトグラフでそのほかの成分を分析する。

なお、この図には省略されているが、触媒を前処理するための酸素、水素ガスの配管も接続してあり、マスフローコントローラーで流量制御し、前処理を行うことができる。

石英製反応器を Fig. 2 に示した。詳細な寸法は既報を参照されたい<sup>[20]</sup>。Y字型をしている上部には、石英ウールを詰めてあり、この部分が気化器となる。中央部には、石英ウールで固定した固体触媒が置かれている。触媒の出し入れは、反応器上部から行う。

気化器の仕組みを Fig. 3 に示した。反応器と一体型で石英製である。石英反応管は、本学研究基盤総合センターのガラス工作部門に製作を依頼したものである。

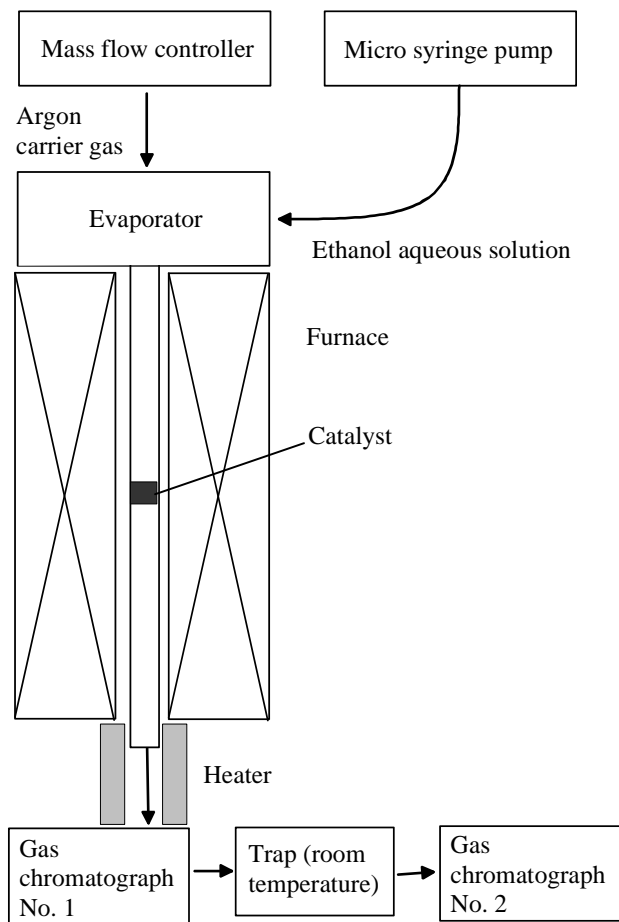


Fig. 1 The outline of experimental apparatus for steam reforming of ethanol.

マイクロシリンジポンプから供給されるエタノール水溶液は、外径 1/16 インチのステンレスパイプにより、Swagelok Union Tee を通り気化器内部の石英ウールに導入される。石英管の外径が 6 mm なので、Swagelok Union Tee のサイズもそれに合わせてある。それゆえ、外径 1/16 インチのステンレスパイプの密封・固定には外径 6 mm のシリコンゴム丸棒を使用している。マイクロシリンジポンプは市販のもので、別途購入したガスタイトシリンジを用いて液体を一定の流速で押し出すものである。ガスタイトシリンジの針と 1/16 インチのステンレスパイプは銀ロウ付けで接続した。石英管にリボンヒーターを巻きつけ、熱電対で温度を測定しながら、サイリスタ電力調整器で温度調整した (393K)。この部分は反応器と一体で、内部には石英ウールを詰めてあり、ポンプから供給されたエタノール水溶液が石英ウールに浸み込むと同時に気化し、予熱されたアルゴンガスによって反応器内部へと導かれる仕掛けである<sup>[20]</sup>。

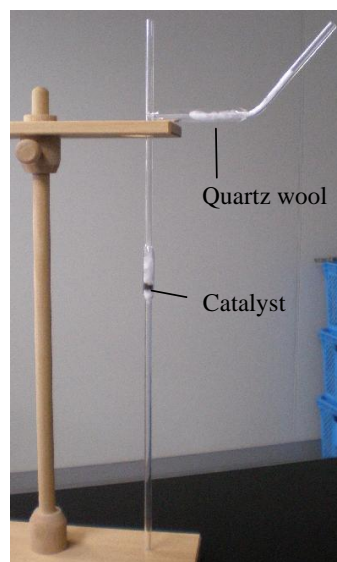


Fig. 2 The quartz reactor. Quartz wool is fixed in the part of evaporator (upper part).

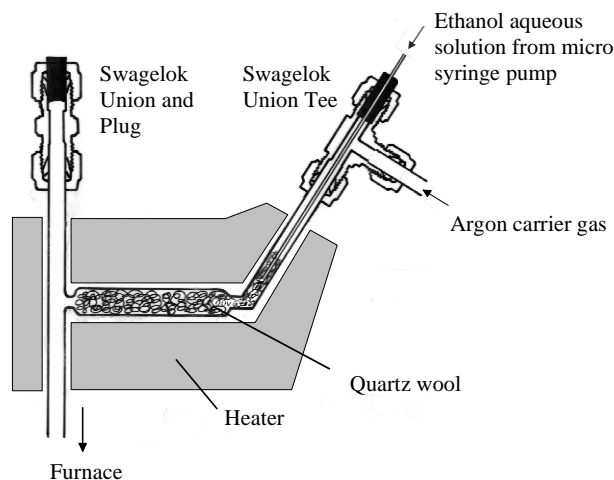


Fig. 3 The structure of evaporator in a part of reactor.

反応後の生成ガスは、TCD オンラインガスクロマトグラフで分析する<sup>[21]</sup>。エタノールやメタン、エタン、あるいはアセトアルデヒドなどの炭化水素は、Fig. 1 の No. 1 のガスクロマトグラフを使用し Porapak Q カラム (2 m) で分離・検出した。水素、メタン、一酸化炭素などは、No. 2 のガスクロマトグラフを使用し Molecular Sieve 5A カラム (2 m) を用いて分離・検出した。ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-9A を、データ処理装置は島津製作所製クロマトパック C-R3A を使用した。ガスクロマトグラフによる分析は、キャリアガスはアルゴンを  $30 \text{ mL min}^{-1}$ 、カラム温度  $413 \text{ K}$ 、検出器温度  $433 \text{ K}$ 、カレント電流  $50 \text{ mA}$  で行った。反応器から No. 1 のガスクロマトグラフまでの配管には、リボンヒーターを巻きつけ、エタノールや水が液化しないようにした。ただし、アセトアルデヒドの検出については、水のピークと重なり、分離・検出が難しい。特に少量しか生成しない場合は、誤差も大きくなりやすいので、その場合は、室温で水をトラップしたのちガスタイトシリンジでガスを採取し、ガスクロマトグラフにより検出した。トラップはパイレックスガラス管を使用し自作した。Fig. 4 にそのトラップを示した。上部左側から入ったガスは、らせん状になった管すなわち蛇管を通過していく間に冷却され、液化するものは下部の液溜めに落ちる。蛇管の作り方については、本学研究基盤総合センターガラス工作部門の明都茂氏、門脇英樹氏のお二人にご指導いただいた。比較的温度の低い炎を用いてガラス管を軟化させ、同時にその軟化したガラス管を鉄パイプに巻きつけて製作した。

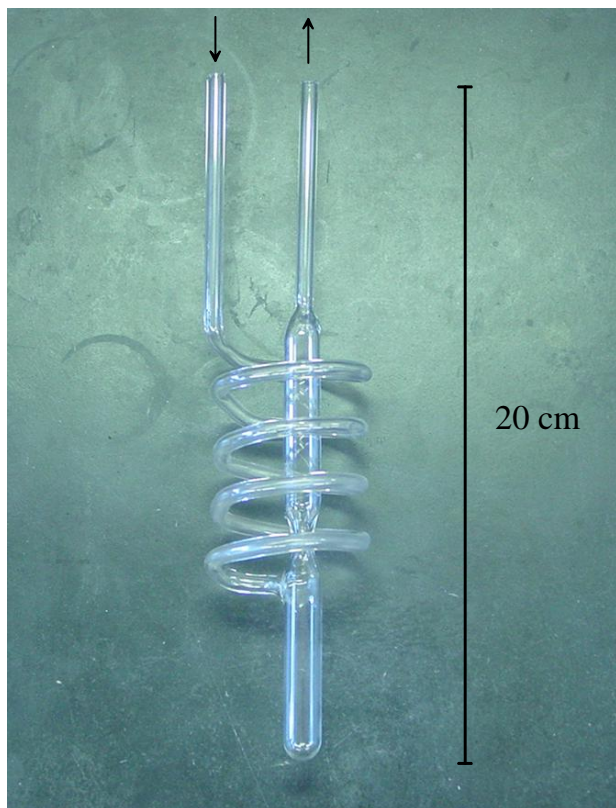


Fig. 4 Trap for liquefaction of ethanol and water.

### 3. 実験装置の動作試験

実験装置の動作試験として、エタノール水溶液が安定に供給され、気化しているかを調べた。実験は、14wt%エタノール水溶液を  $3.0 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$  流し、キャリアガスのアルゴンは  $18.8 \text{ mL min}^{-1}$  流し、一定時間ごとにサンプリング ( $0.96 \text{ mL}$ ) した。気化器、反応器、反応器下流の温度はすべて  $393 \text{ K}$  で、反応器内には、触媒は入れておらず、空の状態で行った。その結果を Fig. 5 に示した。グラフの横軸は、エタノール水溶液を流し始めてからの経過時間(分)を、縦軸は検出したピーク面積を示している。ピークの面積値の単位は  $\mu\text{V s}$  である。これは、電圧 ( $\mu\text{V}$ ) と時間 (s) の積であることから、このような単位になっている。グラフを見てわかるように、どの時間でもピーク面積は、おおよそ  $15000 \mu\text{V s}$  で一定になっていることから、エタノール溶液は安定に供給され、気化していることがわかった。なお、220 分付近では面積値が減少している。これは、繰り返しの実験でも同じ結果がみられたことから、使用しているマイクロシリンジの内径がわずかに変化しているためであると考えている。実際に使用する際には、この時間帯でのサンプリングをやめる等の工夫により、問題にならない。

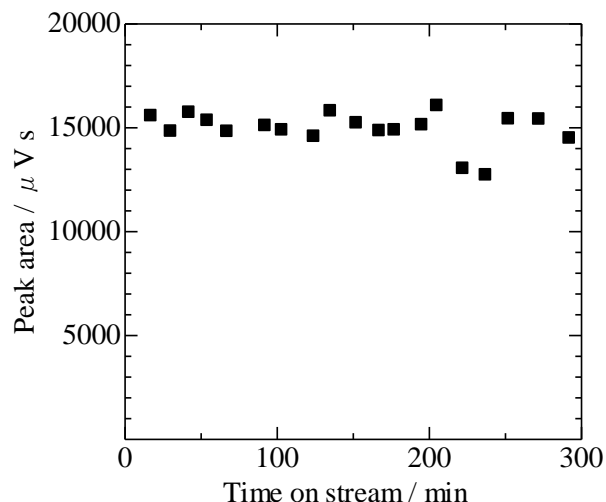


Fig. 5 The feed stability of aqueous solution of 14wt% ethanol.  
Feed rate:  $3.0 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ , Ar carrier gas:  $18.8 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 4. 触媒の調製

触媒の担体は富士シリシア化学株式会社から提供していただいた、CARiACT G-6 (窒素比表面積  $530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) を使用した。白金前駆体であるジニトロジアミン白金 ( $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ) は、添川理化学株式会社製、その他の試薬は和光純薬工業株式会社製を使用した。触媒の調製は逐次含浸法を用いた。はじめに、白金前駆体であるジニトロジアミン白金 ( $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ) の水溶液 (沸騰) を含浸 (incipient wetness) し、 $383 \text{ K}$  で一晩乾燥後、第二成分の前駆体水溶液 (チタニウムを除く) を含浸 (incipient wetness) した。チタニウムについては、前駆体をエ

タノールに溶解して用いた。第二成分の含浸後、383 K で一晚乾燥したのち、773 K 空気焼成した。添加した第二成分は、Table 1 に示した。白金の担持率は 2wt%、第二成分の添加割合は原子数比で白金に対して 3 とした (M/Pt = 3)。また、触媒は反応直前に 773 K 水素処理を行った。

触媒の表記は、第二成分を添加したものは Ti-Pt/SiO<sub>2</sub> のようにあらわした。無添加のものは Pt/SiO<sub>2</sub> とした。

**Table 1** The precursor of second additives of metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts

Second additives	Precursor
Titanium (Ti)	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
Zirconium (Zr)	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Vanadium (V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
Niobium (Nb)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]
Chromium (Cr)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O
Molybdenum (Mo)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Manganese (Mn)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O

## 5. エタノールの水蒸気改質反応

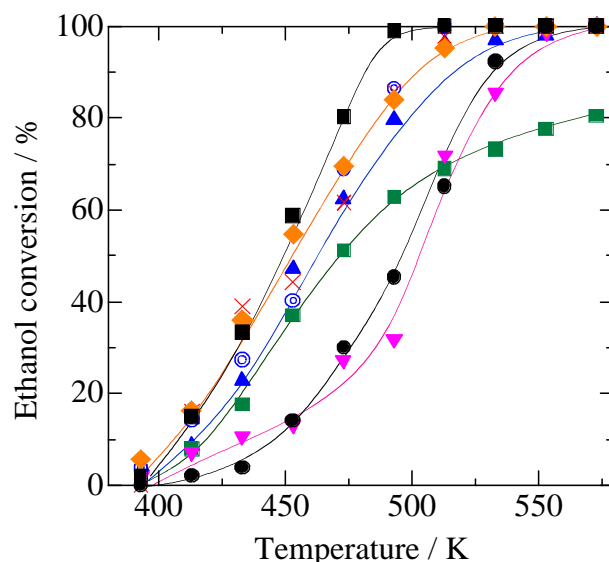
エタノールの水蒸気改質反応の実験は次のように行った。Fig. 1 で示した石英製反応管の中央部に触媒を保持するための石英ウールを詰め、触媒 100 mg を設置し、さらに上から石英ウールを軽く詰めた。反応管を固定し、ガスの配管はスウェジロックとテフロンフェルールを用いた。前処理として、水素気流中 773 K で還元処理を行ったが、その前に空気をアルゴンガスで置換した。空気と水素が混合し、その濃度が爆発範囲内 (空気中の水素濃度が 4~75%) にあると、触媒があるため室温でも爆発する危険があるので不活性ガスであるアルゴンで置換した。置換はアルゴンを 30 mL min<sup>-1</sup> で約 10 分間流通させた。その後、水素ガスを 30 mL min<sup>-1</sup> 流通しながら、電気炉の温度を徐々に上げていき、773 K で 1 時間保持した。水素還元処理後、電気炉の温度を下げ、ほぼ室温まで冷却したのち、水素ガスの流通を止め、アルゴンガスに切り替えた。実験では、反応により水素が生成するので、前処理に用いた水素の残留がないことをガスクロマトグラフで確認してから、実験を開始した。

導入するエタノール水溶液が配管中で液化しないように、気化器、反応器 (電気炉)、反応器からガスクロマトグラフまでの間を 393 K に温めてから実験を開始した。アルゴンガスをキャリアーとして 18.8 mL min<sup>-1</sup> 流通させ、14wt%エタノール水溶液を 3.0 μL min<sup>-1</sup> マイクロシリンジポンプで供給した。

各々の触媒を用いてエタノールの水蒸気改質反応を行った結果を Fig. 6 に示した。Mn-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒 (▼) を除く、すべての金属酸化物を添加した触媒が、Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒 (●) のエタノール転化率を上回った。Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒は、反応温度が 413 K 付近から転化率が上昇し、553 K で 100% に達した。一方、最も活性の高かった Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒 (■) では、393 K 付近か

ら転化率が上昇し、513 K で 100% に達した。Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒よりも活性は低下するものの、無添加の Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒よりも活性が高かった触媒は、Ti-Pt/SiO<sub>2</sub>、Zr-Pt/SiO<sub>2</sub>、V-Pt/SiO<sub>2</sub>、Cr-Pt/SiO<sub>2</sub>、Mo-Pt/SiO<sub>2</sub> であった。Mo-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒は 513 K 以上では、転化率の上昇が鈍くなっていたが、これは反応によっておこった炭素析出による活性低下であると考えている。

添加した第二成分はそれぞれ酸化物として存在していると考えられる。その理由として、触媒調製の際に、773 K で空気焼成を行っている。X 線回折測定 (XRD) では、各々の触媒で酸化物に相当する回折ピークは見られなかったが、それは微粒子として存在していることによると考えられる。詳しい検討は、別の機会に行いたい。Nb、V、Mo の酸化物のみを SiO<sub>2</sub> に担持した試料を用いて実験を行った結果、いずれも 573 K までは活性を示さなかったことから、これらの金属酸化物を添加した Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、金属 (Pt) と酸化物との強い相互作用により、反応活性が向上したものと考えている。



**Fig. 6** Temperature dependence of ethanol conversion for steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts after H<sub>2</sub> reduction at 773 K. ×: Ti-Pt/SiO<sub>2</sub>, ○: Zr-Pt/SiO<sub>2</sub>, ◆: V-Pt/SiO<sub>2</sub>, ■: Nb-Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: Cr-Pt/SiO<sub>2</sub>, ■: Mo-Pt/SiO<sub>2</sub>, ▼: Mn-Pt/SiO<sub>2</sub>, ●: Pt/SiO<sub>2</sub>.

活性の高かった主な 3 つの触媒と Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の比較を Table 2 に示した。反応温度 473 K での比較である。第二成分 (酸化物) を添加しない Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、エタノール転化率が 30% であったのに対して、酸化物を添加した触媒では、いずれも転化率が増大した。最も効果が大きかった Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、エタノール転化率は 80% に達した。水素生成速度は Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒のおよそ 3 倍であった。反応生成物の組成をみると、Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> が主な生成物であった。この組成から反応 (2) (「はじめに」

**Table 2** The comparison of the ethanol conversion, H<sub>2</sub> formation rate and product distributions of the steam reforming of ethanol over Nb oxide-, V oxide-, and Mo oxide-promoted and the un-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts at 473 K

Catalysts <sup>a)</sup>	Ethanol conversion (%) <sup>b)</sup>	H <sub>2</sub> formation rate /10 <sup>-6</sup> mol min <sup>-1</sup>	Product distribution /%					
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO
Pt/SiO <sub>2</sub>	30	2.5	43	0	27	25	5	0
Nb-Pt/SiO <sub>2</sub>	80	7.4	42	11	Trace	14	0	33
Nb-Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	30	4.2	40	6	3	11	0	40
V-Pt/SiO <sub>2</sub>	69	6.2	44	8	0	8	0	40
Mo-Pt/SiO <sub>2</sub>	51	4.1	45	4	0	6	0	45

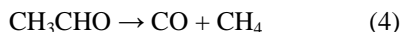
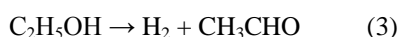
a) after H<sub>2</sub> reduction at 773 K for 1 h,

b) Ethanol feed rate: 8.85 × 10<sup>-6</sup> mol min<sup>-1</sup>,

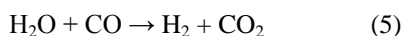
c) Ethanol feed rate: 1.48 × 10<sup>-5</sup> mol min<sup>-1</sup>, the reactant gas composition was the same as the other reactions, catalyst: 50 mg.

参照)が主として起こっていると考えられる。一方、酸化物を添加した触媒では、生成物の組成は大きく異なっていた。

Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の場合、アセトアルデヒド (CH<sub>3</sub>CHO) が水素に匹敵するほど生成した。また、CO<sub>2</sub> はほとんど生成しなかった。反応条件を替えた場合でも、この傾向は変わらなかった。これらの結果から、Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、次に示すような反応 (3) すなわちエタノールの脱水素が起こっていると考えられる。さらに、生成した CH<sub>3</sub>CHO の一部が分解し CH<sub>4</sub> と CO が生成したと考えられる (反応 (4))。



Nb-Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、エタノールの転化率が高いことから脱水素反応の速度が速いが、生成した CH<sub>3</sub>CHO の分解は遅いと考えられる。Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、エタノール転化率が比較的低いことから、脱水素反応の速度は遅いが、CH<sub>3</sub>CHO の分解は速く、それによって生成した CO の水性ガスシフト反応 (5) が起こったため、CO<sub>2</sub> の生成が多くみられたと考えられる。



## 6. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒のキャラクタリゼーションとして、X 線回折測定 (XRD)、水素吸着量測定、CO 吸着量測定を行った。XRD 測定は Cu Kα 線 (45 kV, 40 mA) で測定した。Pt 微粒子の粒子径 (厳密には結晶子径) は、回折線幅のブロードニングを測定し、Scherrer の式を用いて求めた<sup>[22-26]</sup>。その結晶子径を平均の粒子径 *d* nm (球状モデル) として、次式より Pt の分散度 (*D*) を求めた。

$$D = 1.135/d$$

分散度とは、担持した金属の全原子数に対する、表面に露出している金属原子数の割合である。分散度 1 は担持した金属原子がすべて表面に存在している

状態すなわち非常に高分散な微粒子となっていることを示す。Fig. 7 に XRD 測定結果を示した。Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒に比べて、第二成分を添加した触媒では Pt 粒子径が増大する傾向がみられた。その理由はまだ分かっていない。これらの触媒はすべて、773 K で還元後に測定しているが、第二成分として添加した酸化物に由来する回折ピークは見られなかったことから、非常に高分散な微粒子 (2 nm 以下) として存在していると考えられる。また、それらの酸化物は、Pt によって解離吸着した水素のスピルオーバーにより一部が還元されていると考えられる。このことについては、触媒の昇温還元法 (TPR) により確認しているが、ここでは割愛した。Scherrer の式を用いて求めた Pt の粒子径と吸着量測定の結果を、後述のように Table 2 にまとめた。

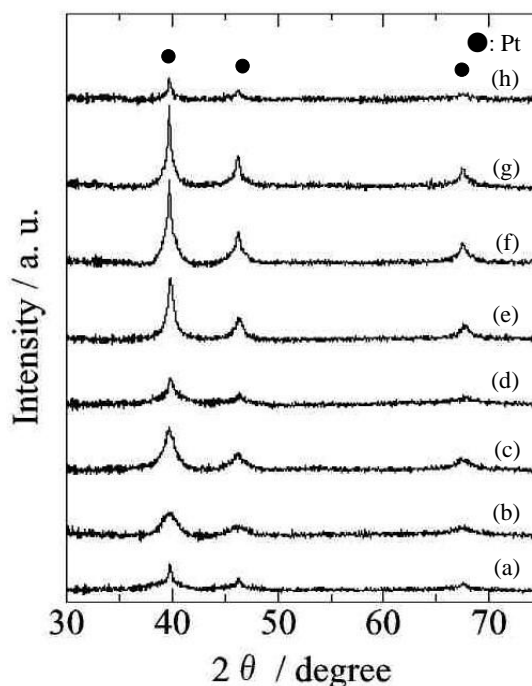


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the metal oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> and the un-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts after H<sub>2</sub> reduction at 773 K. (a) Pt/SiO<sub>2</sub>, (b) Nb-Pt/SiO<sub>2</sub>, (c) Ti-Pt/SiO<sub>2</sub>, (d) Cr-Pt/SiO<sub>2</sub>, (e) Mn-Pt/SiO<sub>2</sub>, (f) V-Pt/SiO<sub>2</sub>, (g) Mo-Pt/SiO<sub>2</sub>, (h) Zr-Pt/SiO<sub>2</sub>.

**Table 3** The results of XRD measurements and irreversible H<sub>2</sub> and CO adsorption measurements of the metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> and the un-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts after H<sub>2</sub> treatment at 773 K for 1 h followed by evacuation at 723 K for 1 h

Catalysts <sup>a)</sup>	XRD		Adsorption <sup>d)</sup>			
	Particle size ( <i>d</i> ) / nm <sup>b)</sup>	Dispersion ( <i>D</i> ) <sup>c)</sup>	H/Pt	((H/Pt)/ <i>D</i> )	CO/Pt	((CO/Pt)/ <i>D</i> )
Pt/SiO <sub>2</sub>	2.9	0.39	0.44	(1.1)	0.47	(1.2)
Ti-Pt/SiO <sub>2</sub>	7.9	0.14	0.15	(1.1)	0.17	(1.2)
V-Pt/SiO <sub>2</sub>	16.9	0.07	0.03	(0.4)	0.09	(1.3)
Cr-Pt/SiO <sub>2</sub>	11.1	0.10	0.12	(1.2)	0.11	(1.1)
Mn-Pt/SiO <sub>2</sub>	12.8	0.09	0.06	(0.7)	0.06	(0.7)
Zr-Pt/SiO <sub>2</sub>	4.7	0.24	0.31	(1.3)	0.33	(1.4)
Nb-Pt/SiO <sub>2</sub>	5.7	0.20	0.03	(0.2)	0.03	(0.2)
Mo-Pt/SiO <sub>2</sub>	19.7	0.06	0.01	(0.2)	0.02	(0.3)

a) M/Pt = 3,

b) Calculated by the Scherrer equation,

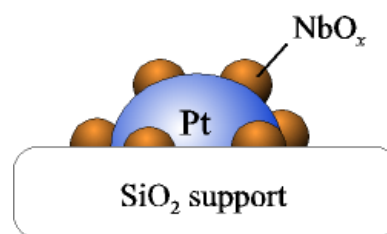
c)  $D = 1.135/d$ ,

d) Calculated from the amount of irreversible adsorption.

吸着量測定は、閉鎖系高真空吸着装置（到達真空度  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa）を用いて行った。触媒は 200 mg 使用した。前処理として、酸素処理 ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) 773 K、1 時間の後、酸素を排気し水素処理 ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ) 773 K、1 時間、真空脱気処理 723 K、1 時間行った後、水素を導入し 1 時間後、吸着量測定を吸着平衡圧約 1064 Pa で行った。その後、室温で真空排気し、ふたたび水素吸着量測定を行った。これは、可逆吸着量の測定である。最初に測定した全吸着量から可逆吸着量を差し引いた値が、不可逆吸着量を示しており、今回は不可逆吸着量を求めた。水素吸着量測定の後、真空脱気処理 723 K、1 時間行った後、CO を導入し 1 時間後、吸着量測定を吸着平衡圧約 1064 Pa で行った。CO 吸着についても、不可逆吸着量を求めた。吸着量測定の結果と、前述の XRD 測定の結果から求めた Pt 粒子径および分散度 (*D*) を Table 3 にまとめた。ここで、H/Pt ならびに CO/Pt は、それぞれ触媒中の全 Pt 原子数に対する表面 Pt 原子数を意味しており、通常は分散度 (*D*) と良く一致する。((H/Pt)/*D*)ならびに((CO/Pt)/*D*)は Pt 微粒子表面における酸化物に覆われた残りの表面の割合を示しており、酸化物と Pt との相互作用の度合いを意味している。Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の Pt 粒子サイズは 2.9 nm であった。これは厳密には結晶子径であるが、平均の粒子径と考えることが出来る。この結果から求めた Pt の分散度は 0.39 であった。吸着量測定の結果は、H/Pt が 0.44、CO/Pt は 0.47 でともに良く一致した。また、分散度とも近い値を示した。((H/Pt)/*D*)ならびに((CO/Pt)/*D*)は、それぞれ 1.1、1.2 であることからわかる。これまでの研究で、分散度 (*D*) と H/Pt、CO/Pt は良く一致することが知られており、今回の結果もそれを示している。一方、酸化物を添加した Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒には、特徴的な結果が得られた。分散度に対して水素または CO 吸着量が増えたものは、Ti、Cr、Zr の酸化物を添加した Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒であった。この理由については、まだ分かっていない。触媒の水素還元処理の際に Pt 上に解離吸着した水素により酸化物が部分的に還元し、その表面に水素あるいは CO が吸着したかもしれない。Pt の分散度に対して吸着量が減少した触媒は、Mn、Nb、Mo を添加し

た Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒であった。特に Nb と Mo では著しい吸着量の減少がみられた。これは、Fig. 8 に示したモデル図のように Pt 微粒子を Nb 酸化物が覆ってしまい水素あるいは CO が吸着出来ないためであると考えられる。それにもかかわらず、エタノールの水蒸気改質反応における活性の増大 (Fig. 6) は非常に興味深い。それは、本来この反応の活性点である Pt 表面を酸化物が覆ってしまうにもかかわらず、活性が増大しているということである。前述のように、反応生成物が無添加の Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒と異なることから、その活性点が異なっていることを示している。それについては、今後の検討課題である。現時点では、Nb、Pt と酸素原子からなる界面が重要な役割を果たしていると考えている。バナジウム (V) 酸化物を添加した Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒では、水素吸着量が著しく減少したが一方で CO 吸着量は増加した。これについては、現象として面白いので機会があれば調べてみたい。

これまで述べてきたように、エタノールの水蒸気改質反応では、Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒に金属酸化物を添加することにより、活性が増大し、また生成物の選択性も大きく異なることがわかった。吸着量の増減など、Pt (金属) と金属酸化物との強い相互作用 (Strong metal-oxide interaction: SMOI) の一つの効果と言える。



**Fig. 8** A model of the Strong metal-oxide interaction (SMOI) in Nb oxide-promoted-Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst after H<sub>2</sub> reduction at 773 K.

## 7. 謝辞

本研究を行うに当たり、多くのご助言とご厚情を賜りました、故国森公夫先生（筑波大学教授）に深く感謝いたします。また、ご指導をいただきました東北大学大学院工学研究科、富重圭一教授と中川善直助教に深く感謝いたします。また、今回の成果は、平成22年度科学研究費補助金、奨励研究（課題番号22915008）の一部から得られました。エタノール・水トラップの製作については、本学研究基盤総合センターガラス工作部門の明都茂氏、門脇英樹氏のお二人にご指導いただきましたことを感謝いたします。

## 参考文献

- [1] P.D. Vaidya, A. E. Rodrigues, Chem. Eng. J. 117 (2006)39.
- [2] S. Ahmed, M. Krumpelt, Int. J. Hydrogen Energy 26 (2001) 291.
- [3] Z.-G. Zhang, G. Xu, X. Chen, K. Honda, T. Yoshida, Fuel Processing Technology 85 (2004) 1213.
- [4] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, G. Xiong, Catal. Today 118 (2006) 136.
- [5] F. Melo, N. Morlanés, Catal. Today 133-135 (2008) 383.
- [6] S. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Catal. Commun. 4 (2003) 499.
- [7] Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A:Gen.267 (2004) 9.
- [8] A. Iulianelli, T. Longo, A. Basile, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) 5583.
- [9] S. Ito, K. Tomishige, Catal. Commun. 12 (2010) 157.
- [10] (財)新エネルギー財団編、バイオマス技術ハンドブック、導入と事業化のノウハウ、オーム社、東京(2008).
- [11] S. J. Tauster, S. C. Fung, J. Catal. 55 (1978) 29.
- [12] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, J. Am. Chem. Soc. 100 (1) (1978) 170.
- [13] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, Science 211 (1981) 1121.
- [14] S. Ito, S. Ishiguro, K. Nagashima, K. Kunimori, Catal. Lett. 55 (1998) 197.
- [15] S. Ito, S. Ishiguro, K. Kunimori, Catal. Today 44 (1998) 145.
- [16] S. Ishiguro, S. Ito, K. Kunimori, Catal. Today 45 (1998) 197.
- [17] S. Ito, T. Fujimori, K. Nagashima, K. Yuzaki, K. Kunimori, Catal. Today 57 (2000) 247.
- [18] S. Ito, C. Chibana, K. Nagashima, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. 236 (2002) 113.
- [19] S. Ito, C. Chibana, K. Nagashima, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, J. Jpn. Petrol. Inst. 45 (2002) 251.
- [20] S. Ito, Technical Report: Gijutsu Hokoku 21 (2001) 19; 伊藤伸一、筑波大学技術報告、21 (2001) 19.
- [21] S. Ito, Technical Report: Gijutsu Hokoku 6 (1986) 51; 伊藤伸一、筑波大学技術報告、6 (1986) 51.
- [22] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, H. Asano, T. Uchijima, J. Catal. 112 (1988) 478.
- [23] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, Y. Yokoyama, H. Asano, M. Soma, T. Uchijima, J. Catal. 119 (1989) 33.
- [24] Z. Hu, T. Wakasugi, A. Maeda, K. Kunimori, T. Uchijima, J. Catal. 127 (1991) 276.
- [25] J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London, New York, San Francisco, (1975), pp. 364-368, Chapter 6.
- [26] T. A. Dorling, R. L. Moss, J. Catal. 7 (1967) 378.

# Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts Manufacture of an experimental apparatus and results of catalytic activity measurements

Shin-ichi Ito

University of Tsukuba, Graduate School of Pure and Applied Sciences, Technical Service Office for Pure and Applied Sciences, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8573 Japan

This is a report of manufacture of an experimental apparatus for steam reforming of ethanol and of results of catalytic activity measurements. The apparatus was constructed of gas inlet (mass flow controller), evaporator of aqueous solution of ethanol, micro syringe pump (reactant feeder), quartz reactor, gas chromatograph equipped a trap, and recorder. The catalysts was prepared by impregnation of an aqueous solution of Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and aqueous solutions of each precursor of metal oxides, such as Nb oxide, V oxide, or Mo oxide etc. Those metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts exhibited higher ethanol conversion and selectivity to hydrogen and acetaldehyde compared with the un-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst. The amounts of H<sub>2</sub> or CO adsorption for those metal-oxide-promoted Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts were highly suppressed compared with the Pt particle size calculated from X-ray line broadening measurements. This means the Strong metal-oxide interaction (SMOI) was generated. The SMOI resulted in the increasing of catalytic activity.

**Keywords:** Steam reforming, bio-ethanol, SMOI, SMOI, Pt catalyst.