

手作り実験装置によるバイオエタノールの水蒸気改質反応

—平成 27 年度科研費奨励研究の成果報告と実験技術の応用—

伊藤 伸一

筑波大学数理物質系技術室

〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

手作りの実験装置による、ロジウム-ニオブ系触媒を用いたエタノールの水蒸気改質反応を行った。ロジウム触媒にニオブを添加し、高温焼成したのち水素還元した触媒は、ニオブを添加していないロジウム触媒よりもエタノール転化率が増大し、主生成物として水素、一酸化炭素、メタン、アセトアルデヒドが生成した。昇温還元法による実験から、ロジウムとニオブが強く相互作用していることがわかった。本報告は、製作した実験装置について紹介し、平成 27 年度科研費奨励研究の成果について述べる。また、実験技術の応用例についても述べる。

キーワード: 固定床流通式触媒反応装置、エタノール水蒸気改質反応、ロジウム-ニオブ系触媒、強い金属-酸化物相互作用 (SMOI)、強い金属-担体相互作用 (SMSI)

1. はじめに

技術職員の職務は部局によって大きく異なり、また、部局内でも個々に異なっている。筆者の場合、採用当時 (80 年代) は教室系技術職員として研究室に配属され、職務内容は学類については 1 年次の化学実験と 3 年次の物質工学専攻実験、学系については特定の専門分野の教官に指導を受けながら職務を行ってきた。その中で培ってきたものはいろいろあるが、なかでも実験装置の製作については数多く行ってきた^[1-8]。それは、教官からの要請であったのだが、一時期などは科研費などの外部資金が複数採択されて、一年中装置製作にかかわったこともあった。実験装置は主に固体触媒を用いる反応装置で、ガス導入系、反応系、分析系に分けられる。それぞれの部分に必要な部品を配置している。その実験装置の用途は一般的ではないので、当然ながら市販品はない。専門的に製作・販売する会社もあるが、特注品であるから価格はかなり高額なものになる。したがって、自作が普通であった。また、自ら製作する上で必要なことを多く学ぶことができた。そして、先端的な研究の現場においては、安全で正確・迅速に結果が得られることが重要であり、そのように実験装置を製作することは筆者のモットーとするところでもある。本報告では、触媒化学分野で用いられている実験装置 (固定床流通式触媒反応装置、昇温還元装置、高真空吸着量測定装置) について述べた後、それらの実験装置を用いて行った平成 27 年度科研費・奨励研究「ロジウム-ニオブ系触媒を用いたエタノールの水蒸気改質反応」の成果について述べる。また、最近になって筆者の製作した実験装置を用いた、ある研究への応用例についても述べる。

2. 実験装置と実験方法

実験装置を製作する場合、設計する段階でどのような実験を行うかはわかっているが、実際に形にするととなると、いくつか検討すべきことがある。列挙してみると、

設置する場所はどこか

電源 (单相 100 V、三相 200 V) をどこからとるか
ガス配管の場合は、ガスボンベをどこに置くか
どのように配管するか

安全対策 (ボンベスタンドの固定やガス検知器)
場所を余計に取らないよう立体的に組み立てる
操作性を考えて各部品を配置する

修理の際のアクセスの良さ、などである。

上記のことすべてに完璧をきたすことは設置する実験室の状況などから難しいこともあるが、より良い状態で実験者 (学生・大学院生) が実験できるように製作することが重要である。

2.1 常圧固定床流通式触媒反応装置

常圧固定床流通式触媒反応装置は、固体触媒を反応器の中央に置き、反応ガスまたは反応液を流通させ反応させる装置である。Fig. 1 にその概要を、Fig. 2 に写真を示した。供給ガスは、触媒の前処理用の水素ガスと、エタノールの水蒸気改質反応のキャリアガスとしてのアルゴンである。それぞれ、フィルター、マスフローコントローラー (MFC または TMC)、チェックバルブ (逆止弁)、ストップバルブを通し反応器へ導く。反応はキャリアガスとしてアルゴンを流し、反応器入り口付近にマイクロシリンジポンプにより反応液であるエタノール水溶液 (14wt%EtOH/H₂O) を連続的に供給する。ここからサンプリングバルブを経由したガスクロマトグラフまでは反応の原料と生成物が液化しないようリボンヒーターでパイプを覆い保温する。反応の原料及び生成物はアルゴンによりサンプリングバルブへ運ばれ、内容積が 1.00 cc のサンプリング管を通り石鹼膜流量計へ導かれたのち排気される。一方、サンプリングバルブにはガスクロマトグラフのキャリアガスであるアルゴンが導入されている。サンプリングバルブを 60 度回すとキャリアガスはサンプリング管の中を通り、そのとき 1.00 cc の反応生成物ガスをガスクロマトグラフへ運ぶ。ガスクロマトグラフ内ではカラムによりガスが分離され検出される。

常温で液体のエタノール、アセトアルデヒド、水などは、保温しているサンプリングバルブによりサンプリングし、Porapak Q カラムで分析される。一方、

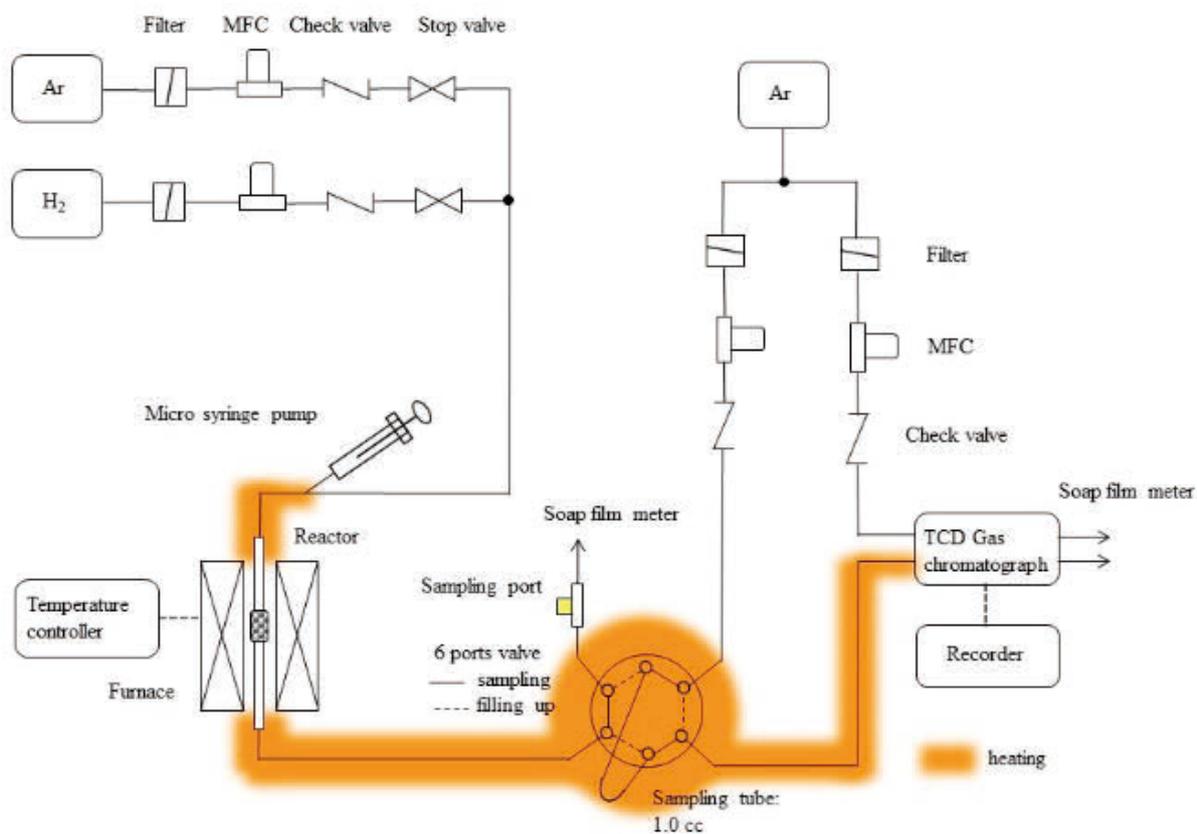


Fig. 1 Fixed-bed flow reactor system for the atmospheric pressure.



Fig. 2 Fixed-bed flow reactor system.

その他のガス成分はサンプリングポートからシリンジで採取し、Molecular Sieve 5A により分析される。
 実験は反応の前処理として、触媒を反応管中 300 °C、水素気流中 (25 mL min⁻¹) で 1 時間処理を行った。エタノールの水蒸気改質反応の条件は次の通りである。

反応のキャリアガス：アルゴン、18.75 mL min⁻¹
 14.0wt%エタノール水溶液：3.0 μL min⁻¹
 触媒量：100 mg
 ガスクロマトグラフの分析条件は次の通りである。
 キャリヤガス：アルゴン、30 mL min⁻¹
 カラム温度：120 °C、TCD 温度：140 °C
 TCD カレント：60 mA
 カラム：Porapak Q, Molecular Sieve 5A

反応物である 14wt%エタノール水溶液は、バイオエタノールのモデル反応液として調製したものである。この溶液のエタノール濃度は、でんぷんなどが発酵してできる濃度に近い。触媒活性の指標として、エタノール転化率 (Ethanol conversion) を次の式から計算した。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{\text{反応したエタノール量}}{\text{供給したエタノール量}} \times 100$$

また、反応生成物の組成については、ガスクロマトグラフによる検出量から、1 分当たりの生成量を算出した。

2.2 高真空吸着量測定装置

触媒のキャラクタリゼーションとして、水素吸着量、CO 吸着量を測定する必要がある。触媒を前処理後にガスを吸着させ、吸着量から金属分散度などを測定するもので、高真空が必要とされる。Fig. 3 に高真空吸着量測定装置の概要を、Fig. 4 に写真を示した。真空ポンプは、油回転ポンプ（ロータリーポンプ）と油拡散ポンプ（オイルディフュージョンポンプ）である。油拡散ポンプはガラス製で、ロータリーポンプや圧力計などを除けばすべてガラス製である。2 つのポンプと液化窒素トラップを使用することで、到達真空度は 1×10^{-7} Torr (1 Torr = 133.3 Pa)になる。真空から常圧までの反応に用いることができ、常圧であればガスクロマトグラフによりガス分析が可能である。触媒の 200 mg を吸着セル内にはかり取り、真空排気（室温）したのち、前処理として水素を数 100 Torr 導入し、300 °C で 1 時間還元処理を行った後、300 °C で真空脱気を 1 時間行った。水素吸着量測定は、室温で水素を導入し 1 時間後の気相の圧力（吸着平衡圧が 2~8 Torr）とセル内容積から吸着量を計算した。水素の可逆吸着量測定は、室温で真空排気を 10 分間行った後、水素を導入して同様に行った。CO 吸着量測定は、水素吸着量測定後、300 °C 真空脱気を行った後、室温で CO を導入し、水素吸着量測定と同様に行った。また、CO 可逆吸着量測定も同様に行った。

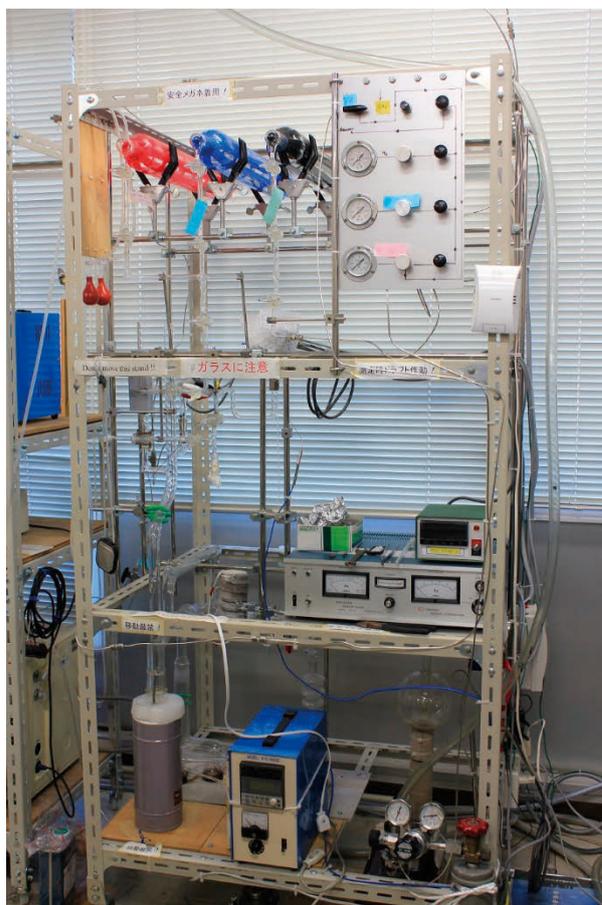


Fig. 4 High vacuum experimental apparatus for adsorption measurements.

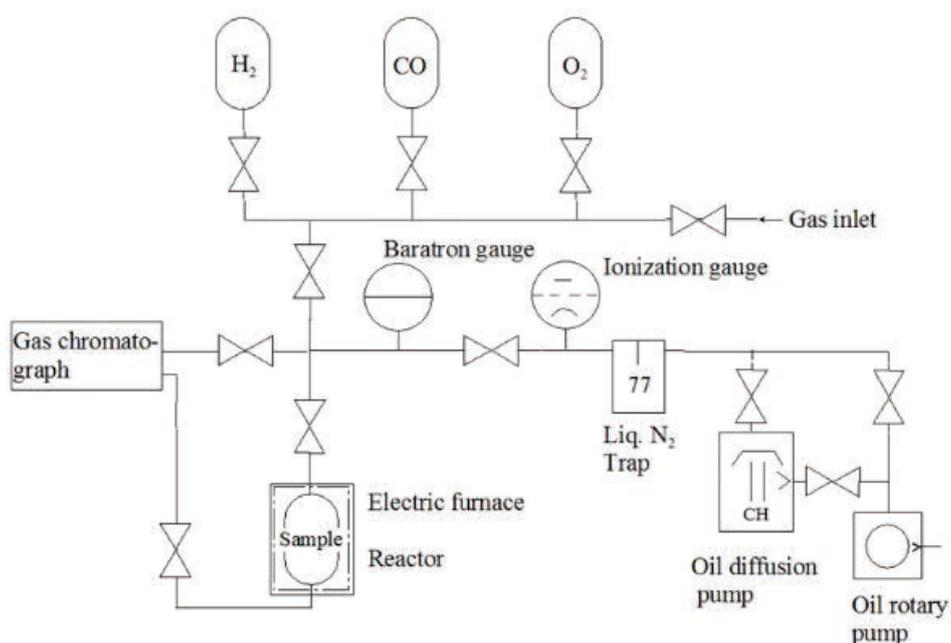


Fig. 3 High vacuum experimental apparatus for adsorption measurements.

2.3 昇温還元装置

昇温還元法 (Temperature-programmed reduction: TPR) は固体触媒の還元特性を明らかにする方法で、アルゴンベースの 5%水素ガス (5% H_2/Ar) を一定流量 (例えば 30 mL min^{-1})、反応器に入れた触媒 (50~100 mg) に通過させ温度を一定速度 ($5\sim 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) で昇温していく方法である (Fig.5)。流出したガスは、TCD ガスクロマトグラフの検出器に導入する。また、5% H_2/Ar ガスを同じ流量、検出器のリファレンス側に導入する。ある温度で、触媒が水素により還元されると、水素が一部消費され、その分の差が還元ピークとして得られるものである。ガスクロマトグラフのカラムに Molecular Sieve 5A が充填されていれば、還元反応によって生成した水のトラップとしてそのまま使える。また、TCD に導入する前段階でトラップを設置しておくのもよいし、筆者はこれらの方法を推奨する。還元ピーク面積から水素消費量が見積もられる。基準として、2% CuO/SiO_2 を還元した際のピーク面積の値を用いた。

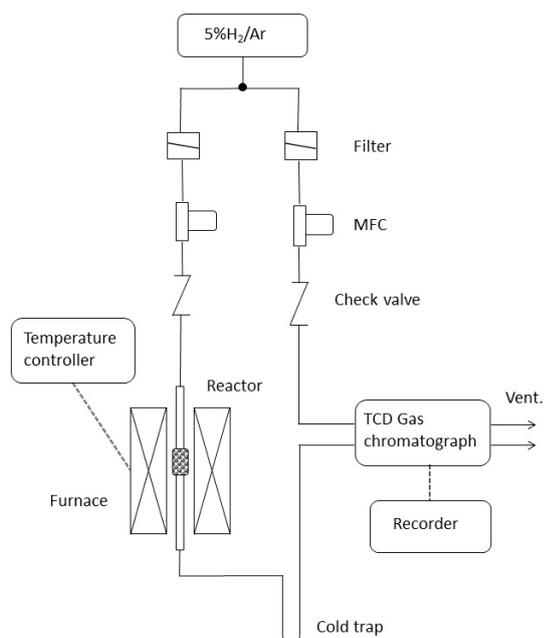


Fig. 5 The apparatus for temperature-programmed reduction (TPR).

2.4 触媒調製

触媒は含浸法で調製した。 SiO_2 担体 (JRC-SIO-12) は触媒学会参照触媒委員会より提供していただいた。硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の硝酸酸性溶液)、シュウ酸ニオブヒルアンモニウム ($(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) を前駆体として用い次のように調製した。

Rh/SiO_2 : SiO_2 担体に硝酸ロジウム溶液を含浸 (incipient wetness) し、 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ で一晩乾燥後、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空気焼成 3 時間行った。Rh 担持率は 0.94wt%。

$\text{Nb-Rh}/\text{SiO}_2$: SiO_2 担体に硝酸ロジウム溶液を含浸 (incipient wetness) し、 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ で一晩乾燥後、シュウ酸ニオブヒルアンモニウム溶液を含浸・乾燥後、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ で空気焼成 3 時間行った。Rh 担持率は 0.94wt%、Nb/Rh = 8。

3. 実験結果

3.1 エタノールの水蒸気改質反応

実験は常圧固定床流通式触媒反応装置を用いた。Fig. 6 に各触媒を用いたエタノールの水蒸気改質反応のエタノール転化率の反応温度依存性を示した。 Rh/SiO_2 触媒では、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近からエタノールが反応し始め、反応温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ では、エタノール転化率 (Ethanol conversion) は約 20% になった。一方、 $\text{Nb-Rh}/\text{SiO}_2$ 触媒では $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近から反応が始まり、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ においては、エタノール転化率は 65% にまで増大した。ここでは示していないが、 SiO_2 担体に Nb のみを担持したものでは、これらの温度範囲では全く活性を示さなかった。以上のことから、 Rh/SiO_2 触媒に Nb を添加することで、その両者の相互作用によりエタノールの改質反応が顕著に促進された。

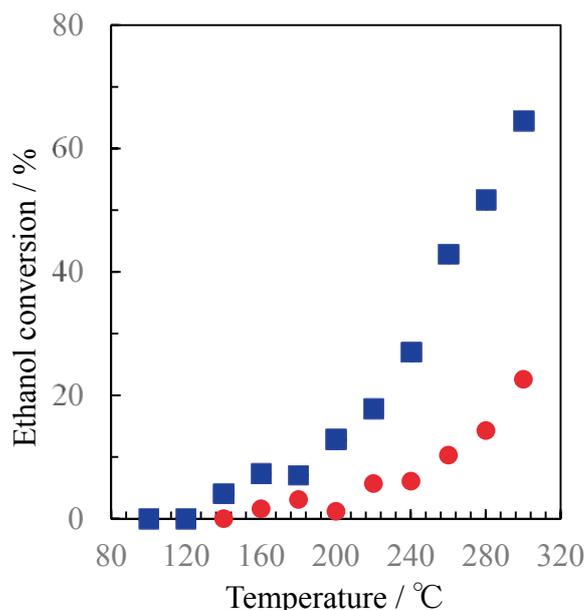


Fig. 6 The temperature dependence of ethanol conversion for steam reforming of ethanol.

■: Nb-Rh/SiO₂, ●: Rh/SiO₂

$240 \text{ }^\circ\text{C}$ における反応生成物の組成を Fig. 7 に示した。 Rh/SiO_2 触媒では、生成物は水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンであった。一方、 $\text{Nb-Rh}/\text{SiO}_2$ 触媒では、それぞれの生成速度はエタノール転化率が増加したように増加しているが、特徴的なことはアセトアルデヒドが検出されたことである。エタノールの水蒸気改質反応は次のいくつかの反応が含まれる。

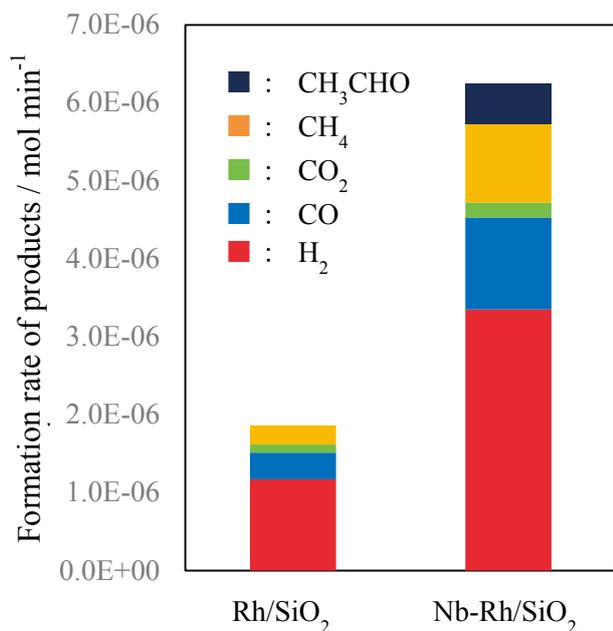
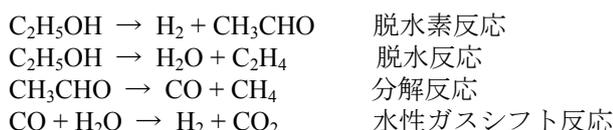


Fig. 7 Products distribution of steam reforming of ethanol at 240 °C.



Nb-Rh/SiO₂ 触媒については、エタノールからの脱水素反応が促進されたことを示していると同時に、生成したアセトアルデヒドの分解が抑制されていることを示している。Rh/SiO₂ 触媒においてもアセトアルデヒドは、その過程で生成するであろうが、直ちに一酸化炭素とメタンに分解され、さらに一酸化炭素の一部は水と反応し（水性ガスシフト反応）、二酸化炭素へ酸化されたと考えられる。反応生成物である水素は燃料電池用の燃料として重要である。また、アセトアルデヒドは工業原料としてこれも重要である。あとで述べるように Rh と NbO_x との相互作用によるものであるが、触媒の調製法を工夫することで、より生成物選択性の高い触媒を得ることが可能であると考えられる。

3.2 昇温還元法による触媒特性

室温から 650 °C までの Rh/SiO₂ 触媒、Nb-Rh/SiO₂ 触媒の昇温還元法の実験結果を Fig. 8 に示した。Rh/SiO₂ 触媒では、100 °C 付近に Rh の還元ピークが見られた。一方、Nb-Rh/SiO₂ 触媒では、200 °C 付近と 400 °C 付近に還元ピークが見られた。200 °C 付近のピークは Rh の還元によるものと考えられる。400 °C 付近のピークはおそらく Nb 酸化物が還元していると考えられる。比較のために用いた 700 °C 空気焼成後の Nb/SiO₂ については、この温度領域では還元が見られなかった。Nb-Rh/SiO₂ 触媒については、Rh の還元が高温側にシフトしており、また Nb 酸化物の還元が起きていることから、この触媒においては Rh と Nb 酸化物が強く相互作用していると考えられる。

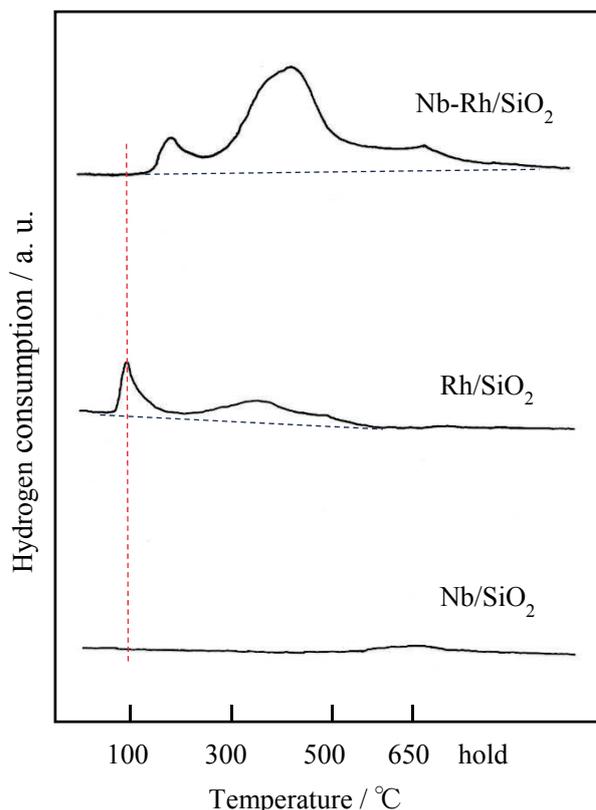
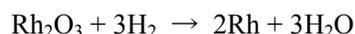


Fig. 8 The reduction profile of Nb-promoted and un-promoted Rh/SiO₂.

この実験に用いた Nb-Rh/SiO₂ 触媒中に Rh は 8.95×10^{-6} mol、Nb は 7.16×10^{-5} mol ある。Rh がすべて還元されると、その時の水素消費量は次の式から Rh 量の 1.5 倍の 1.34×10^{-5} mol となる。



Nb-Rh/SiO₂ 触媒の 650 °C までに消費した水素量はピーク面積から 2.29×10^{-5} mol であったことから、 9.5×10^{-6} mol の水素が Nb 酸化物の還元消費されたと考えられる。

3.3 触媒の水素および CO 吸着量測定

担持貴金属触媒については、その微粒子径が小さいほど、利用効率が上がることから、その分散度を測定することが重要である。詳細は他の書籍を参考にされたい^[9]。

Rh/SiO₂ 触媒の水素吸着量は不可逆吸着量が 6.35×10^{-6} mol、可逆吸着量が 5.65×10^{-6} mol であった。CO 吸着量については、不可逆吸着量が 1.38×10^{-5} mol、可逆吸着量は 2.05×10^{-6} mol であった。これに対して、Nb-Rh/SiO₂ 触媒では、水素吸着量は不可逆吸着量が 9.90×10^{-7} mol、可逆吸着量は 1.89×10^{-6} mol、CO 吸着量については、不可逆吸着量が 1.24×10^{-6} mol、可逆吸着量は 1.61×10^{-6} mol であった。今回の報告では、XRD や TEM による Rh 微粒子の粒子径がわからないが、これまでの研究から Rh/SiO₂ 触媒

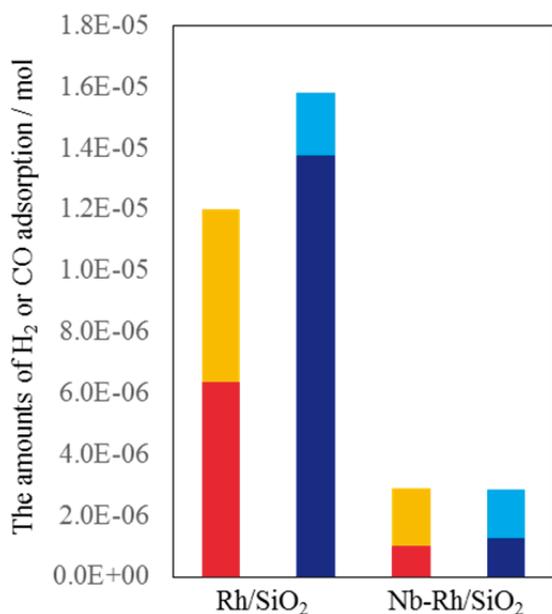


Fig. 9 The amounts of H₂ adsorption or CO adsorption in 1 g of catalyst at room temperature after H₂ reduction at 300 °C for 1 h followed by evacuation at 300 °C for 1 h.

■ : irreversible adsorption of H₂, ■ : reversible adsorption of H₂, ■ : irreversible adsorption of CO, ■ : reversible adsorption of CO.

については、微粒子径と水素吸着量あるいは CO 吸着量は良い相関がある。また、Nb を添加した Rh/SiO₂ 触媒では、水素吸着量あるいは CO 吸着量は抑制される (Rh の微粒子径に対してかなり少ない) ^[10]。今回の実験でも、Nb-Rh/SiO₂ 触媒の水素吸着量あるいは CO 吸着量が抑制されており、Rh と NbO_x との強い相互作用が働いていると考えられる。

4. 実験技術の応用

Fig. 3 では、高真空吸着量測定装置にガスクロマトグラフが接続されている。サンプリングバルブを追加して、反応装置内で生成したガスを分析することが可能である。実際にガスクロマトグラフで分析するには、吸着セル内は常圧にして使用する (ガラス製の装置なので高圧は不可)。例えば、試料に反応ガスが循環して流通するように循環ポンプ (ガラス製のもので市販品もある) を設置すれば、閉鎖循環系反応装置となる。この方法のほかに最近になって吸着測定用セルを工夫し、反応生成ガスの少量 (たとえば 0.5 cc) をサンプリングし、ガスクロマトグラフで分析できるようにした。Fig. 10-12 にそのサンプリングポートの様子を示した。このガラス製吸着セルは、筆者が作ったもので市販のテーパジョイント (硼ケイ酸ガラス) を購入しガラス工作技術によって外径 6 mm の枝管をつなぎ、そこへ 6 mm-3 mm 用の径違いユニオンを取り付けた。6 mm の側は、テフロンフェールでガラス管を締め付け、3 mm 側にはフェールの代わりにセプタム (ガスクロマトグラフのインジェクションポートに使われ



Fig. 10 A gas sampling port of the adsorption apparatus using a metal fitting (union).



Fig. 11 Connection of metal union to a glass tube with plastic (PTFE) ferrule.

るゴム栓) を入れ気密にした。この仕掛けは、材料があれば、ガラス工作を含めて数時間でできるものである。吸着セル内に試料 (触媒) を入れ、反応させるガスを導入し、セルを電気炉 (これも手作り) ^[7] で覆い、加熱して反応させることができる。一定時間後に、このサンプリングポートにガス用シリンジを刺し、内部のガスを一定量抜き取ってガスクロ



Fig. 12 A septum in a metal union.

マトグラフで分析することができる。注意点として、シリンジの針を刺し込むさいに、ガラス管側をしっかり押さえておかないと、装置を構成しているガラス配管の一部が割れてしまう。ただ、手作り装置の場合の良い点は、自分で作ったものであるから修理も可能であること、しかも、比較的短時間で費用もあまりかからないことである。この仕掛けを使った実際の応用例として、ある教員から依頼された試料の触媒としての機能を見出すことができた。この報告書を執筆している現時点で、その研究成果が論文として投稿されているところである。したがって、今は詳しいことが書けないが、この報告書が発行される頃には論文として成果が公表されているであろう。

5. おわりに

本報告では、筆者がこれまでに製作してきた実験装置のいくつかと、それを用いた反応実験、測定実験について述べてきた。研究支援においては、簡単で費用もあまりかからず、迅速に正確で再現性の良

い結果が得られる実験装置あるいは実験技術の提供が重要であると考えている。筆者はこれを研究のフットワークが良いものと呼んでいる。もちろん、安全に利用できるものであることは言うまでもないが。これらの技術が後輩たちにわかりやすく伝えられれば筆者の喜びである。また、研究支援においては、多くの先生方のお力添えがあつてのことである。かつてお世話になった先生方は筑波大学では内島俊雄先生、国森公夫先生、永長久彦先生、水林博先生、そして富重圭一先生（現・東北大学）に感謝申し上げます。また、技術面においてはすでに退職された齋藤静夫氏、今もご助言をいただいている室井光裕氏、皆川雄功氏に感謝申し上げます。最後に現在お世話になっている数理物質系の中村潤児先生、近藤剛弘先生、数理物質系技術室長の伊藤雅英先生、室長補佐の佐々木正洋先生ならびに齋藤一弥先生に感謝申し上げます。本報告は、平成 27 年度科研費・奨励研究 (15H00294) の成果の一部として発表した。

参考文献

- [1] 伊藤伸一, 多目的反応装置の試作, 筑波大学技術報告, No.6 (1986) 51-56.
- [2] 伊藤伸一, 高周波放電プラズマを利用した触媒反応装置の試作, 筑波大学技術報告, No.9 (1989) 7-12.
- [3] 伊藤伸一, 赤外発光測定用分子線真空反応装置の試作, 筑波大学技術報告, No.10 (1990) 9-15.
- [4] 伊藤伸一, 水蒸気改質反应用気化器付き触媒反応管の試作, 筑波大学技術報告, No.21 (2001) 19-25.
- [5] 伊藤伸一, 担持貴金属触媒の低温 (180 K) からの昇温還元法 (TPR), 筑波大学技術報告, No.29 (2009) 20-23.
- [6] 伊藤伸一, 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 - 反応装置の製作と触媒活性試験結果 -, 筑波大学技術報告, No.31 (2011) 1-7.
- [7] 伊藤伸一, 超硬質ガラス製高真空吸着測定・昇温脱離 (TPD) 測定装置の製作, 筑波大学技術報告, No.33 (2013) 14-21.
- [8] 伊藤伸一, T 型ユニオンを使ったガスサンプリングポート, 筑波大学技術報告, No.36 (2016) 47-50.
- [9] 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英, 「新しい触媒化学」, 三共出版, 東京.
- [10] S. Ito, T. Fujimori, K. Nagashima, K. Yuzaki, K. Kunimori, Catal. Today 57 (2000) 247-254.

Steam reforming of ethanol over a rhodium-niobium catalysts
by a hand-made experimental apparatus
— Report of Kakenhi-Shorei kenkyu (KAKENHI Grant number 15H00294)
in 2015 and application of the experimental technique —

Shin-ichi Ito

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

Steam reforming of ethanol was performed using 14wt% EtOH/H₂O as a reactant instead of real bio-ethanol by hand-made experimental apparatuses. Niobium-promoted Rh/SiO₂ catalyst was calcined at high-temperature (700 °C) in the air followed by H₂ reduction at 300 °C. This catalyst showed higher performance compared with un-promoted Rh/SiO₂ catalyst. The ethanol conversion was increased to 3 times higher than that of the un-promoted Rh/SiO₂ catalyst at 240 °C. The products were mainly hydrogen, carbon monoxide, methane and acetaldehyde. These results were due to strong interaction between Rh and niobium oxides. And the author described an application of the hand-made experimental apparatuses for other experiment.

Keywords: Fixed-bed flow reactor, ethanol steam reforming, rhodium-niobia catalysts, strong metal-oxide interaction (SMOI), strong metal-support interaction (SMSI)