

# 電気エネルギーを併用した高機能触媒反応プロセスの構築

東京農工大学大学院 工学研究院 応用化学部門  
桜井 誠

## 1. はじめに

エネルギー有効利用、クリーンエネルギー利用などのために、二次エネルギーとしての水素の重要性が高くなってきている。現状水素の主要製造法は炭化水素系燃料等の水蒸気改質反応であり、固体触媒を用いたプロセスである。

固体触媒反応プロセスでは触媒の構造が反応性に大きく影響する。当研究グループでは、金属アルミニウムを母材として表面を陽極酸化等の表面処理により多孔質高表面積化した担体（アルマイト担体）を構造体触媒担体として用いて水蒸気改質反応等の高性能化に向けた研究を実施している<sup>1-4)</sup>。また、固体触媒プロセスに電気エネルギーを併用することによるさらなる高効率化に向けた研究にも取り組んでいる<sup>5-8)</sup>。そこで、本研究では、化学エネルギーと電気エネルギーを併用した高機能固体触媒反応プロセスの構築を目指した。

## 2. 触媒への電気エネルギーの付加

固体触媒プロセスへの電気エネルギーの併用として、大きく分けて、通電加熱プロセスの検討と通電による反応促進の可能性の検討を考えた。

通電加熱プロセスは、水蒸気改質反応による水素製造等の吸熱反応による固体触媒反応プロセスにおいて、反応場に直接反応エンタルピーを迅速に供給できることから、通常の外部加熱による方法と比較して、エネルギー利用効率が大きく向上するとともに、反応の起動停止等も迅速に行えると考えられる。図1に通電加熱操作のイメージを示す。

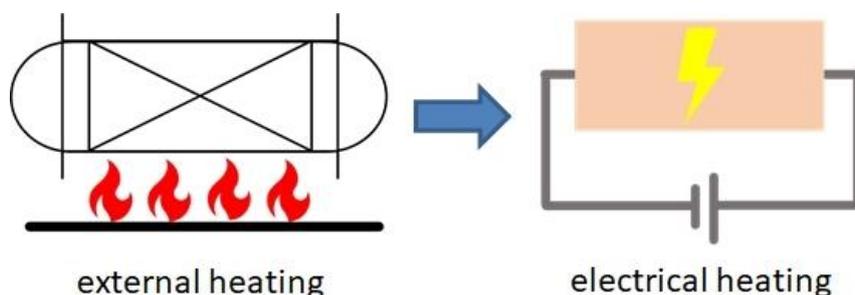


図1 通電加熱操作の概念図

通電による反応促進は、当研究グループでの、電流の印加により反応性が向上する過去の結果<sup>8)</sup>に基づき、可能性を検討する。

材料としては、当研究室で続けている金属アルミニウムを母材とする触媒担体を中心に他の可能性も含めて通電加熱可能な触媒を作成して検討を実施した。

### 3. 通電触媒の作成

#### 3-1. ワイヤ状材料

これまで、芯材として直径 1 mm のニクロム合金ワイヤを用い、その表面に、非水電気めっきによりアルミニウムを 70-90 $\mu\text{m}$  程度付着させた材料について、通電触媒化の検討を進めてきた。ニクロム層とアルミニウム層の密着性の向上が必要であるため、芯材のニクロム層とめっきアルミニウム層の間に熱拡散による合金層を形成させた。しかし、本材料においては、陽極酸化時の残存アルミニウムの影響により、焼成時に通電加熱層とアルミニウム層との間にボイドが形成してしまい、アルミニウム層の剥離などの耐熱性の低下につながっていた<sup>7)</sup>。そこで、新たに、直径 1mm のニクロム合金のワイヤ表面に、中間層として TiAl 合金を 10 $\mu\text{m}$  程度蒸着により付着させ、さらにその上に非水電気めっきにより Al を 65 $\mu\text{m}$  程度付着させた試料を用いた。材料の概観と断面のイメージを図 2 に示す。TiAl 合金層は陽極酸化耐性があるので、過剰に陽極酸化を実施することで、残存アルミニウムを消失できる可能性がある。陽極酸化時に残存アルミニウムを無くすことを目的に、この試料について、陽極酸化を過剰に実施し、さらに、表面処理を施し、最後に 450 $^{\circ}\text{C}$ 、8h 焼成して担体化した。

調製した材料の性状については、断面をマイクロスコップで観察し、さらに、マッフル炉内で、900 $^{\circ}\text{C}$ 、10 h の耐熱試験を実施して評価した。耐熱性は、皮膜の剥離量を質量変化で測定し、その質量減少割合を剥離率として評価した。さらに、メタノール水蒸気改質反応を行い、活性を評価した。

また、ニッケルクロム合金ワイヤへの触媒担体成分（アルミニウム等）の付着法として、金属溶射による方法も検討した。



図 2 中間層ワイヤ状材料（左：概観、右：断面イメージ）

#### 3-2. プレート状材料

プレート状材料としては、図 3 に示す様な、厚さ 100 $\mu\text{m}$  程度のニクロム合金のプレートの両面に 50 $\mu\text{m}$  程度のアルミニウムを圧着させたクラッド材を用いた。

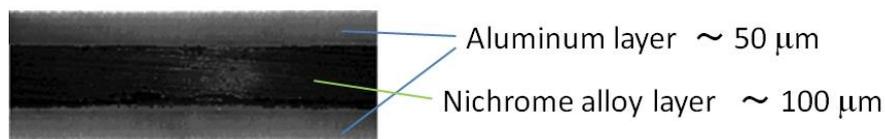


図 3 プレート状材料

そのアルミニウム部分を陽極酸化、細孔径拡大処理（PWT）、水和処理（HWT）することにより、多孔質なアルミナ化し触媒担体としている。プレート状材料については、PWTを長時間施すと耐熱性が上がること<sup>5)</sup>、アルミニウム層とニクロム合金層の間に焼成により拡散層を形成させると耐熱性が向上すること、拡散層の形成が薄い材料では陽極酸化、PWT、HWT後の表面形状が海綿状に、厚い材料では陽極酸化、PWT、HWT後の表面がクラックの入った構造になること<sup>6)</sup>を報告している。そこで、担体調製の処理条件と担体構造の関心の詳細な検討を目指し、各調製条件で調製した担体の表面積を評価した。また、メタン水蒸気改質反応を行い、活性を評価した。

## 4. 通電触媒の評価

### 4-1. ワイヤ状材料の耐熱性評価

これまで検討してきた中間層の無いワイヤでは、図4に示す様に、5 $\mu\text{m}$ 程度以上の合金層（拡散層）を形成させると、芯材とめっき層との間にポイドが形成していた。この材料は、陽極酸化後に焼成を行っても、陽極酸化時の残存アルミニウムの影響でポイドの形成が見られた。それに対し、本検討で用いたTiAl層を中間層として付着させた材料においては、図5に示す様に、残存アルミニウムが観察されず、ポイド形成も見られなかった。耐熱性評価試験を行った結果、剥離率は以前の材料では5.5%あったのに対して、本材料では、1.1%に減少し、耐熱性を大幅に向上させることができた。

ニクロムワイヤを芯材として $\gamma$ アルミナを溶射により付着させたワイヤ材料について、加熱試験により耐熱性評価の試験を実施した。900 $^{\circ}\text{C}$ における試験の結果、剥離は確認されず、十分な耐熱性を示した。さらに、通電加熱による耐熱性の評価、触媒担持による触媒性能の評価等を行う必要がある。



図4 従来の材料の熱処理後の断面

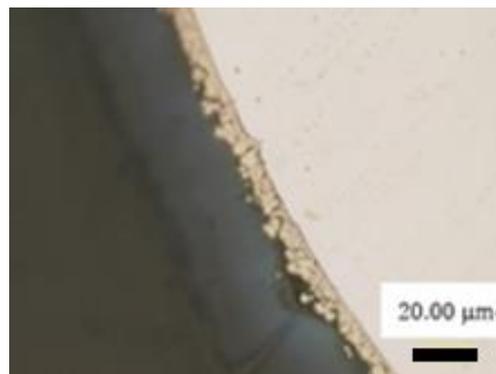


図5 本研究で用いた材料の熱処理後の断面

### 4-2. プレート状材料の構造評価

プレート状材料の作成条件と拡散層の厚さ、触媒当たりの表面積、さらには触媒担体層（アルミナ層）基準の表面積をそれぞれ表1に示す。PWT時間に※が付いているものは、表面にクラックの入った構造となっていたものである。拡散層が厚く表面がクラック構造になる担体

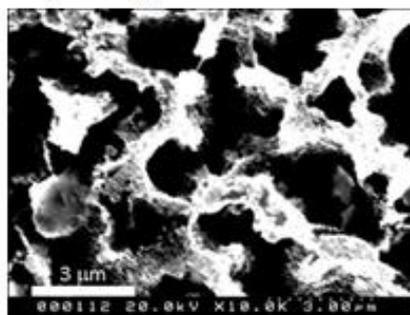
の方が触媒担体層(アルミナ層)基準の表面積が大きくなった。また、拡散層が厚いとアルミナ層の減少により、触媒当たりの表面積は減少し、PWT 時間を長くしても皮膜の溶解により、表面積は減少した。図6に海綿状構造とクラック構造になった担体表面の微細構造を観察した結果を示す。クラック構造となった担体表面には微細な細孔が観察され、この細孔により表面積が増大しているものと考えられた。以上から、クラック構造となり拡散層が薄くなる条件(前焼成 500°C3h、PWT4h)で担体を作成したところ、850°C、10hの加熱試験においてアルマイト層の剥離が見られなかった。

表1 プレート状材料の作成条件と構造

PWT [h]	Pre-calcination	Diffusion layer [ $\mu\text{m}$ ]	Specific surface area [ $\text{m}^2/(\text{g-cat})$ ]	Specific surface area [ $\text{m}^2/(\text{g-Al}_2\text{O}_3)$ ]
6	-	0	25.02	67.08
6	500°C, 3h	10.98	31.02	87.67
6※	600°C, 30min	41.38	25.77	190.55
4※	-	0	45.24	151.00
4※	500°C, 3h	10.98	45.41	109.11
4※	600°C, 30min	41.38	38.00	196.79

※: Crack structure

Sponge structure



Crack structure

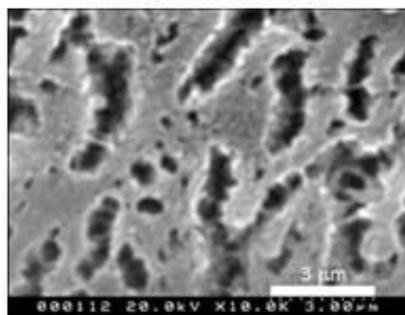


図6 プレート状材料の表面の微細構造(左:海綿状構造、右:クラック構造)

#### 4-3. 活性試験結果

ワイヤ状材料について、メタノール水蒸気改質反応を外部加熱により行った結果と、材料を通電加熱することにより行った結果について、図7に反応温度に対する水素生成速度の結果を示す。なお、本実験においては、反応温度を正確に評価するために、非接地型熱電対を用い、ワイヤ材料表面の温度を直接測定する様に工夫した。その結果、同じ反応温度においては、通電加熱反応と外部加熱ではほぼ同様の活性を示し、通電加熱反応における反応温度が正確に評価することができたものと考えられる。また、プレート状材料について、メタン水蒸気改質反応を外部加熱により行った結果と、材料を通電加熱することにより行った結果について、図8に反応温度に対する水素生成速度の結果を示す。プレート状材料では通電加熱の方が外部加熱

よりも活性が低かった。プレート状材料では、通電加熱時に触媒を反応器に装填する際に剥離した可能性があり、このことが活性が低くなった原因と考えられる。今後は、反応器への装填法の工夫が必要である。一方で、活性試験における水素生成量を投入電力当りで評価した結果を表2に示す。ここに示すように、ワイヤ状材料、プレート状材料ともに、通電加熱の方が外部加熱よりも電力当りの水素生成量が大きくなり、通電加熱の方が外部加熱よりも高効率に水素を製造できる可能性があることがわかった。また、今回の活性試験においては、通電による反応促進効果は特に見られず、今後さらに詳細な検討が必要である。

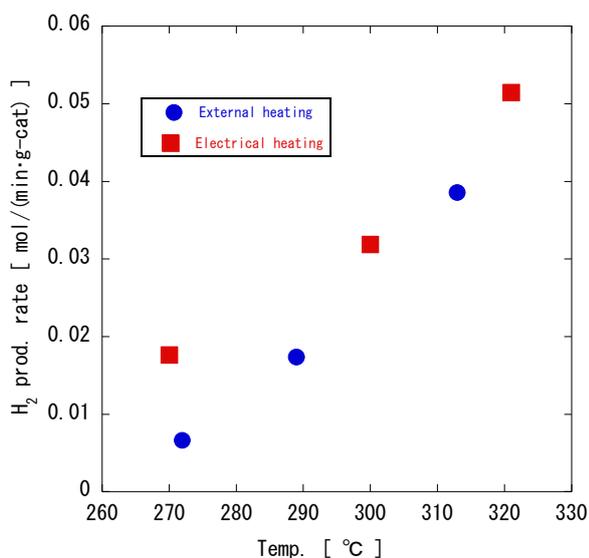


図7 ワイヤ状材料の活性試験結果

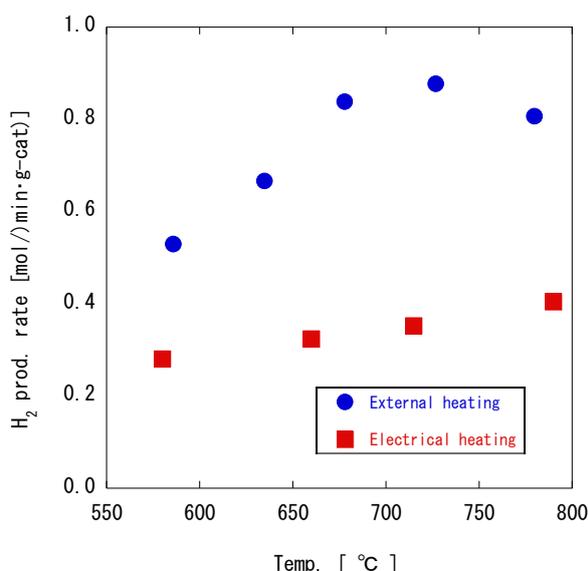


図8 プレート状材料の活性試験結果

表2 反応におけるエネルギー効率の比較

	水素生成量[mol/g·kJ]	
	外部加熱	通電加熱
ワイヤ状材料(320°C)	$8.02 \times 10^{-3}$	$4.99 \times 10^{-2}$
プレート状材料(800°C)	$5.97 \times 10^{-2}$	$7.50 \times 10^{-2}$

## 5. シミュレーションによる新たな構造体の検討

構造体触媒によるさらなる反応性向上を目指して、新たな構造の可能性について検討した。ワイヤ状、プレート状と異なる新たな構造として、メッシュ状構造を検討した。メッシュ状構造もアルミニウムを母材とすれば、陽極酸化等の表面処理により触媒担体化が可能である。図9に今回具体的に検討した材料を、表3にそのサイズを示す。シミュレーションソフトとして COMSOL Multiphysics を用いてモデル化し、メッシュ状構造のサイズや充填法の影響を検討した。

反応器内部の流体の乱れ度合いを評価した。これまでの知見<sup>3)</sup>から、評価指標として式1に示す様な対流と拡散の移動の総和に対する対流の移動の割合である対流混合度(Dcm)を用いて評価を行った。

$$Dcm = \text{対流流束} / (\text{拡散流束} + \text{対流流束}) \quad \text{式1}$$

$D_{cm}$ は、値が最大値が1で1に近づくほど流体の乱れにより反応が促進されると考えられる。モデル反応をメタノール水蒸気改質反応、反応温度を250℃として、サイズおよび充填方法の違いによる影響を検討した。検討した充填方法を図10に示す。充填方法については、大きなサイズのメッシュ（メッシュA）について、0.5 mm の間隔で、2枚同じ位置で重ねて配置したもの（充填法1）、充填法1の手前のメッシュを180度回転させたもの（充填法2）、充填法1の手前のメッシュを90度回転させたもの（充填法3）の3種類を検討した。シミュレーションによって算出した $D_{cm}$ の値を表4に示す。メッシュサイズが小さい方（メッシュB）がより流体が乱れることがわかった。また、2枚重ねた場合では、充填法2が最も $D_{cm}$ が大きく流体が乱れることがわかった。シミュレーションでの流体の流れを観察したところ、充填方法3は2に比べ偏流が生じていたため対流が生じづらく、 $D_{cm}$ が小さくなったものと考えられる。また充填方法1では1枚目と2枚目のメッシュが重なっているため2枚目のメッシュと流体の衝突が起こりづらくなったために、 $D_{cm}$ が小さくなったものと考えられる。

今後は、シミュレーションモデルの精度の向上、実験的検討による実証、シミュレーションモデルへの通電加熱効果の付与等の検討等が必要である。

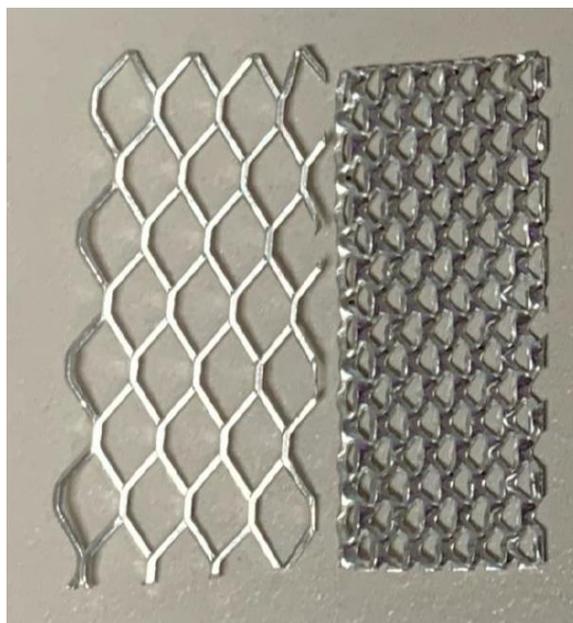


図9 メッシュ状材料の概観（左：メッシュA、右：メッシュB）

表3 メッシュ状材料のサイズ

	メッシュA	メッシュB
開口数	8	17
SW [mm]	2.5	1
LW [mm]	4.5	2
厚み [mm]	0.3	0.3

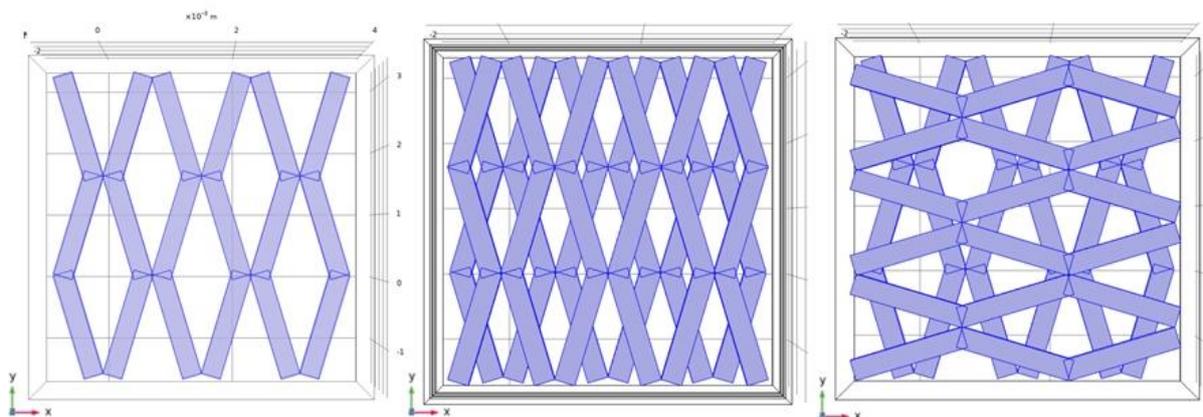


図 10 検討した充填方法の概念図（左：充填法 1、中：充填法 2、右：充填法 3）

表 4 シミュレーションによる  $D_{cm}$  評価結果

	メッシュA	メッシュB	充填法1	充填法2	充填法3
$D_{cm}$	0.74	0.78	0.54	0.81	0.76

## 6. まとめ

化学エネルギーと電気エネルギーを併用した高機能な固体触媒反応プロセスの構築を目指し、通電触媒の作成および評価、新たな構造体材料についてのシミュレーションによる検討を行った。

通電触媒として、ワイヤ状材料、プレート状材料を検討し、触媒担体とする材料と通電する材料との間に、熱拡散により拡散層を形成させることにより密着性を向上させた。ワイヤ状材料では、担体材料と通電材料の間に中間層を用いることにより、陽極酸化の残存アルミニウムを消失させ、ポイド形成を抑制することで、密着性をさらに向上させることができた。また、通電材料に溶射により $\gamma$ アルミナを付着させたワイヤ状材料では、高い密着性を得ることができた。そして、プレート材料においては、熱拡散層形成条件と表面構造の関係を明らかにし、触媒性能を高める調製条件を明らかにした。通電触媒材料を用いてメタノールおよびメタンの水蒸気改質試験を行い、通電加熱操作の方がエネルギー効率が向上することを明らかにした。電流印加による促進効果は確認できなかった。

また、ワイヤ状、プレート状以外の新たな構造体触媒の可能性について、シミュレーションにより検討した。その結果、同じ構造体でも、その充填方法の違いにより、反応性に影響を及ぼす可能性があることがわかった。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。また、ワイヤ状材料は、ディップソール(株)よりご提供頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) Hiromi Hiramatsu, Makoto Sakurai, Tei Maki and Hideo Kameyama, Stacked etched aluminum flow-through membranes for methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9922-9929(2017)
- 2) Hiromi Hiramatsu, Makoto Sakurai and Hideo Kameyama, The Application of Etched Aluminum Wires as Catalyst Supports for Methanol Steam-Reforming, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, 82(7), 240-248(2018)
- 3) Hiromu Sasaki, Makoto Sakurai, Proposal of Index for Reaction Improvement Using Structured Catalyst, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 53(8), 389-396(2020).
- 4) Hiromu Sasaki, Makoto Sakurai, Proposal of the reaction environment for effective use of structured catalyst, *Journal of Flow Chemistry*, 11, 793-806(2021).
- 5) Tay Jia Yik and Makoto Sakurai, Improvement in heat resistance of electric heating alumite carriers, *Materials Today Communications* 35, 106105 (2023).
- 6) 岡 なつみ, 大久保 湧矢, 桜井 誠, 拡散層によるアルマイト担体の耐熱性の評価, 化学工学会第 53 回秋季大会講演要旨, CA318 (2022)
- 7) 桜井 誠, 円谷 顕生, 大久保 湧矢, ワイヤ状通電加熱触媒担体の耐熱性向上, 化学工学会第 54 回秋季大会講演要旨, Q316 (2023)
- 8) Yutaka Tateno and Makoto Sakurai, Performance evaluation of electric heating catalytic reaction process using etched aluminum foil, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress(APCChE2019), Sapporo (2019)