

## テラヘルツ分光による水素製造触媒の劣化診断

新島聖治\*, 松田英樹\*\*, 橋本典嗣\*, 西山 亨\*

### Evaluation of Degradation State of Hydrogen Production Catalysts by Terahertz Spectroscopy

Seiji NIIJIMA, Hideki MATSUDA, Noritsugu HASHIMOTO and Toru NISHIYAMA

Catalysts for methane dry reforming reactions degrade in performance due to the deposition of carbon on their surfaces. However, the degradation evaluation technology for such catalysts has not been established. In this study, the degradation detection of hydrogen production catalysts by terahertz (THz) waves, which are expected to be a new nondestructive inspection technology, was examined. Since THz waves are extremely sensitive to carbon, THz wave transmission characteristics before and after the catalytic reaction could be used to evaluate the state of degradation.

Keywords: Terahertz Time-Domain Spectroscopy, Catalyst, Dry Reforming, Transmittance, Absorption Coefficient

#### 1. はじめに

触媒化学分野では、セラミックスは触媒自体としてだけでなく、貴金属などの担体や助触媒を添加する形でも利用されている。近年の水素社会の実現に向けての様々な取り組みにおいても、セラミック触媒の果たす役割は大きい。例えば、温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素から、水素と一酸化炭素で構成される合成ガスを生成することができるメタンドライリフォーミング反応では、触媒が必要となる。

一般的に、メタンドライリフォーミング反応は大きな吸熱反応であるため、800℃以上の高温が必要となるが、設備や周辺部材などの耐久性やコストなどを考慮すると、600℃以下での反応が求められる。しかし、600℃以下での反応時には、触媒活性が低下するとともに、副反応として進行する触媒表面上への炭素析出が顕著になり、耐久性が著しく低下する<sup>1,2)</sup>。本研究室ではこれまでに、非貴金属であるNiを担持させたアルミナ触

媒(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>3)</sup>に着目し、様々な元素を助触媒として添加することにより、低温反応時の触媒活性および耐久性の向上に取り組んできた<sup>4,6)</sup>。

これらメタンドライリフォーミング反応用の触媒をはじめ、劣化時に炭素が析出する触媒の劣化診断は、反応効率自体の評価に加え、熱重量示差熱分析<sup>7)</sup>により行われることが多い。熱重量示差熱分析は、炭素を燃焼させ、重量減少として析出した炭素量を見積もるため、加熱工程が必要となる。実際の産業利用においては、触媒の使用期間(例えば1年後)に基づいて触媒を交換するなどのメンテナンスが行われており、使用環境で劣化状態を調べることはあまり行われていない。

本研究では、新たな非破壊検査技術として期待されているテラヘルツ波(THz波)<sup>8)</sup>を用いて、水素製造触媒の劣化診断を試みた。周波数帯域0.3-10 THz(波長1 mm-30 μm)程度の電磁波であるTHz波は、炭素に吸収される性質を持つため<sup>9)</sup>、触媒反応前後のTHz波透過特性に大きな違いが見られた。THz分光での劣化診断は、加熱工程を必要とせず、より迅速に析出した炭素量に基づいて劣化状態を把握できることがわかった。

\* 窯業研究室

\*\* 三重県環境生活部

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

水素製造触媒として、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を含浸法により調整した<sup>5,6)</sup>。触媒の調整フローを図 1 に示す。硝酸ニッケル・六水和物 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, 関東化学 (株) 製)、硝酸鉄・九水和物 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O, 関東化学 (株) 製) および酸化アルミニウム (活性) (粒状) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 関東化学 (株) 製) を出発原料とし、触媒中の Ni の割合が 10 wt% となるよう H<sub>2</sub>O に溶解した。助触媒 Fe の割合は Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に対して 5 wt% とした。この水溶液を温浴上で蒸発乾固した後、電気炉にて 600 °C で焼成し、触媒とした。得られた触媒を、固定床流通式反応装置を用いて、H<sub>2</sub> による還元処理を (1 h) が完了した時点を開始時間 (0 h) として 112 h 触媒反応を進め、触媒活性を評価した。詳細は既報<sup>5)</sup>のとおりである。なお、触媒反応の途中で、析出した炭素の一部を酸化させる処理を施し (86-112 h)、炭素量の制御を試みた。

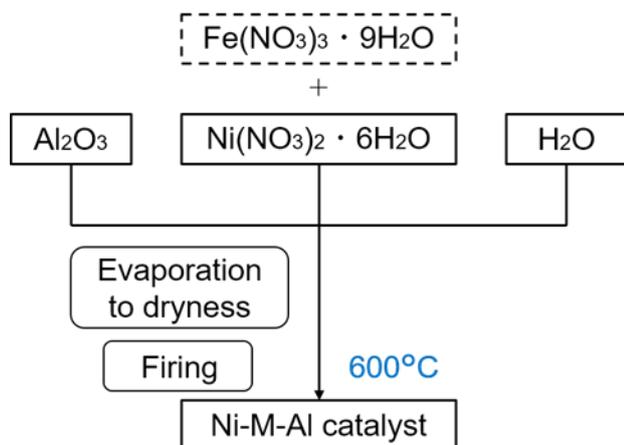


図 1 Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の調製フロー

### 2.2 評価

触媒反応を 0-112 h 進行させた Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の THz 波透過特性を THz 分光イメージング装置 ((株) アドバンテスト製, TAS-7400TS) により評価した。周波数分解能は 7.6 GHz, 積算回数は 1024 回とした。今回測定した Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、図 2 に示すように略球形の粒状であるため、そのままの状態では THz 波測定は困難である。そのため、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を粉碎し、粉末測定用治具に充填し (充填厚さ: 0.7 mm), 測定に供した。なお、THz 波測定は、大気中

の水分の影響を除去するために、乾燥空気をパージしたアクリル製ボックス内で行った。本研究では、各反応時間につき 5 検体を準備し、それぞれに対して THz 波透過特性を測定し、吸収係数および屈折率の平均値、標準誤差を求めた。

電界放射型走査電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製, JSM-7001F) により、触媒の表面構造を観察した。また、触媒反応を進行させた Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 600 °C における強熱減量を測定することで、劣化時に析出した炭素量を見積もった。

## 3. 結果と考察

図 2 に、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の反応に伴うメタン変換効率 (触媒活性) の変化を示す。ここでは、反応直後のメタン変換効率を 100 % とした相対値で表した。メタン変換効率は触媒反応時間に伴い減少し、反応時間 86 h で 15 % まで低下した。その後、酸化処理を施すことにより、メタン変換効率は 30 % まで増加した。図 3 に、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の反応に伴う強熱減量の変化を示す。本研究では、析出した炭素量の指標として強熱減量を用いた。強熱減量は、触媒反応時間が増加するにつれて増加し、86 h で最大となった後、減少した。この挙動は、図 2 のメタン変換効率の変化と対応している。また、図 4 に示すように、触媒表面への炭素粒子の析出が認められた。したがって、反応時間に伴う Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の劣化は、触媒粒子の微細構造や比表面積の増大等ではなく、触媒表面への炭素析出が主な理由と考えられた。

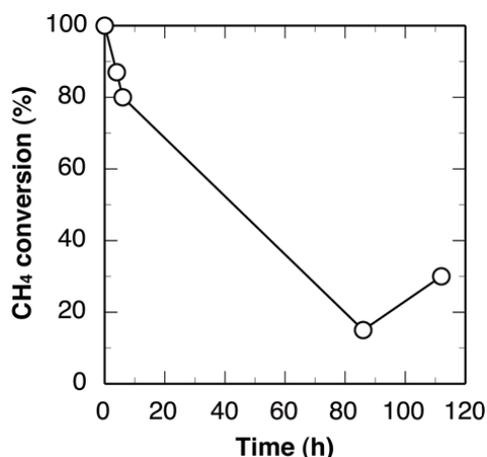


図 2 触媒反応の進行に伴う Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメタン変換効率の変化

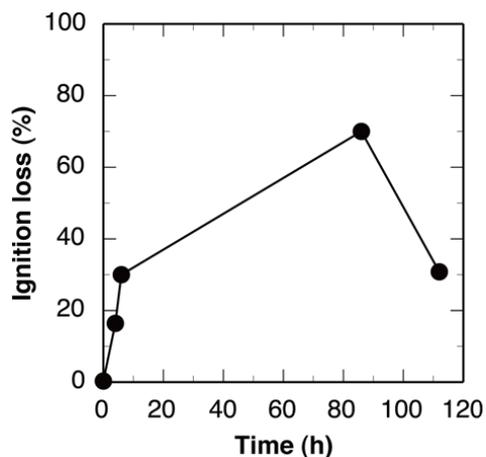


図3 触媒反応の進行に伴う Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の強熱減量の変化

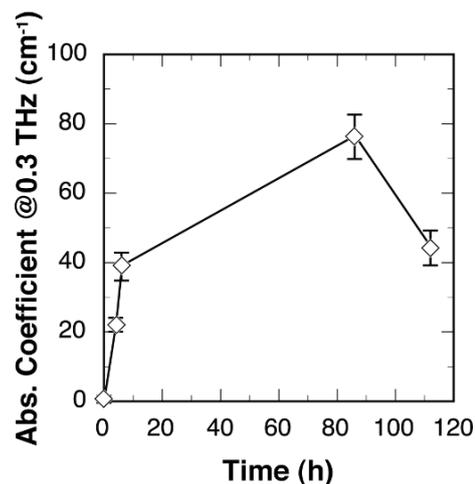


図6 触媒反応の進行に伴う Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 0.3 THz における吸収係数の変化 ( $n = 5$ , error bar =  $\pm$ SE)

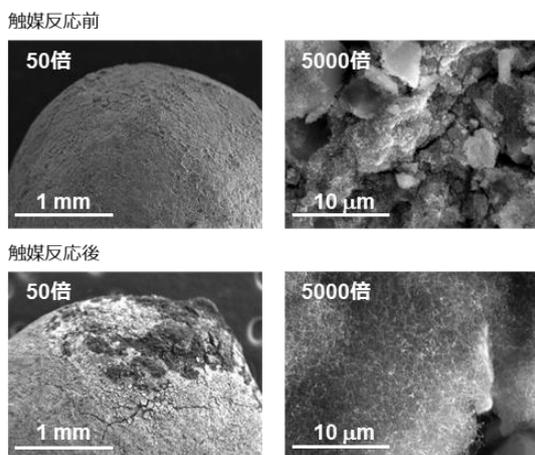


図4 触媒反応の進行に伴う Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の表面 SEM 写真

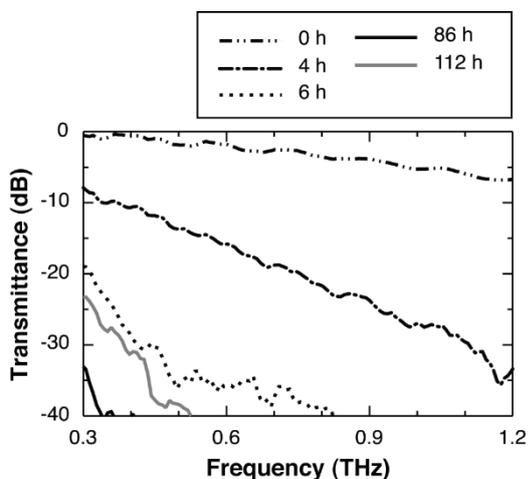


図5 触媒反応の進行に伴う Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の THz 波透過スペクトル

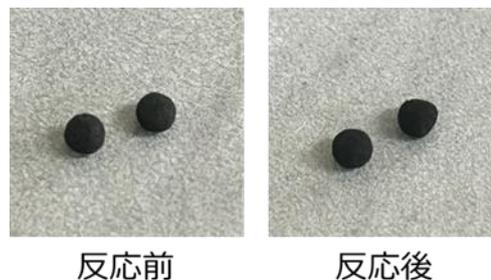


図7 Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の外観

Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の反応に伴う THz 波透過スペクトルの変化を図5に示す。THz 波透過率は触媒反応が進むにつれて大きく減衰した。THz 波は炭素に吸収されるために、反応に伴う触媒表面上への炭素析出により、THz 波透過率が 40 dB 程度減衰したと考えられる。図6に、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の反応に伴う 0.3 THz における吸収係数の変化を示す。吸収係数は触媒反応時間に伴い増加し、86 h で最大となった後、減少した。この挙動は、炭素の析出量の変化(図3)と対応している。つまり、炭素に敏感に反応する THz 波を用いることにより、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメタン変換効率の変化を知ることができる。図7に示すように、Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は反応前後ともに黒色であり、目視による劣化判断は困難である。これに対して、本研究の THz 波による解析では、その劣化状態を非破壊で評価することが可能である。本報告では、メタン変換

効率が 15%まで低下すると、THz 波はほとんど透過しなくなった。各触媒の活性と THz 波透過特性との関係を一旦構築することにより、その後は THz 分光のみで触媒の交換のタイミングがわかる可能性がある。

#### 4. まとめ

本研究では、THz 分光により水素製造触媒の劣化診断を試みた。その結果、炭素に敏感な性質を持つ THz 波は、反応に伴う触媒表面上への炭素析出を高感度に検出することができることがわかった。このことは、劣化時に炭素が析出する他の触媒の非破壊劣化診断に応用できることを示している。

#### 参考文献

- 1) T. Stroud et al.: “Chemical CO<sub>2</sub> recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Sn/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”. Appl. Catal. B: Environ., 224, p125-135(2018)
- 2) S. Shoji et al.: “Topologically immobilized catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane”. Chem. Sci., 10, p3701-3705(2019)
- 3) E. Meloni et al.: “A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming”. Catalysts, 10, p352-389(2020)
- 4) 橋本典嗣ほか: “エタノールの水蒸気改質における Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 触媒への Ce 添加の効果”. 平成 27 年度三重県工業研究所研究報告, 40, p105-110 (2016)
- 5) 松田英樹ほか: “種々の助触媒を添加した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の調製とメタンドライリフォーミング特性”. 令和 2 年度三重県工業研究所研究報告, 45, p92-98 (2021)
- 6) 松田英樹ほか: “メタンドライリフォーミング特性に及ぼす Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒への助触媒添加比率の影響”. 令和 3 年度三重県工業研究所研究報告, 46, p54-58 (2022)
- 7) A. Ishihara et al.: “Effects of the addition of CeO<sub>2</sub> on the steam reforming of ethanol using novel carbon-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon-ZrO<sub>2</sub> composite-supported Co catalysts”. RSC Adv., 11, p8530-8539 (2021)
- 8) M. Tonouchi: “Cutting-edge terahertz technology”, Nat. Photonics, 1[2], p97-105 (2007)
- 9) Y. Hirakawa et al.: “Evaluation of rubber products by terahertz time-domain spectroscopy”. J. Infrared. Milli. Terahz. Waves, 32, p1457-1463 (2011)