Fri. Nov 13, 2020

Room A

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A01-02] Hydrogen production/energy career/CCU 5

Chair:Shigeo Satokawa(Seikei University)
9:00 AM - 10:00 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A01] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Production and utilization of hydrogen carriers using supported nickel catalysts

○Hiroki Muroyama[1] (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Distinguished Papers] Adsorptive-separation of non-reacted toluene on organic hydride system

Tomohiro Suzuki[1], Keiri Shiono[1], Shota Manabe[1], Tomohiro Yabe[1], Takuma Higo[1], Shuhei Ogo[1], ○Yasushi Sekine[1] (1. Waseda University)

9:30 AM - 10:00 AM

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A03-08] Hydrogen production/energy career/CCU 6

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)
10:15 AM - 11:45 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A03] Effect of Se addition on catalytic behavior of Pt catalysts for dehydrogenation of methylcyclohexane

○Hiroya Itoh[1], Tsuyoshi Yamamoto[1], Masahiro Kishida[1], Yuzuru Kato[2], Kentaro Morita[2], Asuka Ohhashi[2] (1. Kyushu University, 2. Nippon Steel Engineering Co., Ltd.)

10:15 AM - 10:30 AM

[2A04] Development of prediction method for trace hydrocarbon generation in dynamic operation of toluene hydrogenation process

○Hideyuki Matsumoto[1,2], Yohei Takai[2], Ryosuke Atsumi[1], Tetsuya Nanba[1], Hirokazu Kojima[1], Taku Tsujimura[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tokyo Institute of Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2A05] Operation of dynamic toluene hydrogenation process for storage of hydrogen from renewable energy

○Ryosuke Atsumi[1], Hideyuki Matsumoto[1,2], Yohei Takai[2], Hirokazu Kojima[1], Taku Tsujimura[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Tokyo Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[2A06] Low temperature dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2 catalyst

○Kaori Fukuhara[1], Misato Kosaka[1], Takuma Higo[1], Shuhei Ogo[3], Shigeru Kado[2], Kenichi Imagawa[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda University, 2. Chiyoda Corp., 3. Kochi University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2A07] Role of catalyst support on low temperature steam reforming of methane in an electric field

○Kaho Nagakawa[1], Ayako Takahashi[1], Reona Inagaki[1], Maki Torimoto[1], Yudai Hisai[1], Taku Matsuda[1], Jeong Gil Seo[3], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shuhei Ogo[1,4], Truls Norby[2], Yasushi Sekine[1] (1. Waseda University, 2. Oslo University, 3. Hanyang University, 4. Kochi University)

11:15 AM - 11:30 AM

[2A08] Enhanced activity of PdAg nanoparticles supported catalyst by tuning TiO_x shell for the interconversion of formate/bicarbonate

○Yuki Shimoji[1], Shinya Masuda[1], Kohsuke Mori[1,2], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST PRESTO)

11:30 AM - 11:45 AM

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A09-12] Hydrogen production/energy career/CCU 7

Chair:Ryuji Kikuchi(The University of Tokyo)
1:15 PM - 2:30 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A09] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Research on carbon dioxide conversion using homogeneous catalyst

○Yuichi Manaka[1,2] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Tokyo Institute of Technology)

©The Japan Petroleum Institute

1:15 PM - 1:45 PM

[2A10] Enhanced catalytic activity using MOF modified $PdAg/TiO_2$ in the hydrogenation of CO_2

○Atsushi Konishi[1], Kohsuke Mori[1,2], Catherine Louis[3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB, 3. Sorbonne University）

1:45 PM - 2:00 PM

[2A11] Novel CCU technology by CO_2 auto-methanation autonomously proceeding at a room temperature region

Nozomu Hirata[1], Ren Ozaki[1], Ryo Watanabe[1], ○Choji Fukuhara[1] （1. Applied Chemistry and Biochemical Engineering Course, Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University）

2:00 PM - 2:15 PM

[2A12] Highly loaded Ni catalyst for CO2 methanation by flame spray pyrolysis

○Kakeru Fujiwara[1] （1. Yamagata University Department of Chemistry and Chemical Engineering）

2:15 PM - 2:30 PM

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A13-16] Hydrogen production/energy career/CCU 8

Chair:Yuichi Manaka(Japan Advanced Institute of Science and Technology)

2:45 PM - 3:45 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A13] The research of CO_2 reduction catalyzed with formate dehydrogenase

○Ryohei Sato[1], Yutaka Amao[1] （1. Osaka City University）

2:45 PM - 3:00 PM

[2A14] Influence of cofactor for CO_2 fixation with malic enzyme

○Takayuki Katagiri[1], Yutaka Amao[1] （1. Osaka City University）

3:00 PM - 3:15 PM

[2A15] Iron-catalyzed lower olefin synthesis by CO_2 hydrogenation

○Kenji Asami[1], Mio Isshiki[1], Ryosuke Oba[1], Midori Mori[1] （1. Facutly of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu）

3:15 PM - 3:30 PM

[2A16] Aqueous Phase Synthesis of Formic Acid by Direct CO_2 Hydrogenation over a PdAg Catalyst on a Hydrophilic N-doped Carbon-Silica Composite Support

○Kohsuke Mori[1,2], Shinya Masuda[1], Louis Catherine[3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB Kyoto University, 3. Sorbonne University）

3:30 PM - 3:45 PM

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A17-20] Hydrogen production/energy career/CCU 9

Chair:Nobuyasu Ohshio(Cosmo Oil Co., Ltd.)

4:00 PM - 5:00 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A17] Role of oxygen vacancy in the methanol synthesis from CO_2 using Pt-loaded molybdenum suboxide catalyst

○Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Takashi Mihogi[1], Hisayoshi Kobayashi[1,4], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Osaka University, 2. Kyoto University ESICB, 3. JST PRESTO, 4. Kyoto Institute of Technology）

4:00 PM - 4:15 PM

[2A18] Development of Fe-substituted polyoxotungstate catalyst for direct synthesis of methanol from methane

○Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] （1. Faculty of Engineering, The University of Tokyo）

4:15 PM - 4:30 PM

[2A19] Composite catalyst of sponge copper and zirconia for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation

Kazuya Kinoshita[1], Yuka Homma[1], Zhiming Gao[1,2], Kazumasa Oshima[1], ○Shigeo Satokawa[1] （1. Seikei University, 2. Beijing Institute of Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

[2A20] A new preparation method of co-precipitation copper catalyst and its catalytic activity

○Hitoshi SAIMA[1], Masatoshi TODAKA[1], Yasuhiro MOGI[2] （1. Kyushu University, Research Center of Steel, 2. JFE Steel Corporation, Steel Research Laboratory）

4:45 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A01-02] Hydrogen production/energy career/CCU 5

Chair:Shigeo Satokawa(Seikei University)

Fri. Nov 13, 2020 9:00 AM - 10:00 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A01] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Production and utilization of hydrogen carriers using supported nickel catalysts

○Hiroki Muroyama[1] （1. Graduate School of Engineering, Kyoto University）

9:00 AM - 9:30 AM

[2A02] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Distinguished Papers] Adsorptive-separation of non-reacted toluene on organic hydride system

Tomohiro Suzuki[1], Keiri Shiono[1], Shota Manabe[1], Tomohiro Yabe[1], Takuma Higo[1], Shuhei Ogo[1], ○Yasushi Sekine[1] （1. Waseda University）

9:30 AM - 10:00 AM

©The Japan Petroleum Institute

金属酸化物担持ニッケル触媒を用いた水素キャリアの製造・利用技術の開発

（京都大）室山（むろやま） 広樹（ひろき）

1. 緒言

水素は次世代のエネルギー源として期待されている。一方で、沸点が低く，体積エネルギー密度が小さいため，液化や圧縮には莫大なエネルギーを要し，安全面にも課題がある。そこで、水素をさらに別の化学物質（水素キャリア）へ変換し，これを消費地まで運搬し，エネルギー源として利用することが提案されている。水素キャリアの候補としては，アンモニア，有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン），メタンなどがあげられる。

本発表では，これまでに報告してきたアンモニア分解反応による水素製造および CO_2 と水素からのメタン合成に関わる Ni 触媒について紹介する。

2. アンモニアからの水素製造

近年，水素製造法の 1 つとして水素含有量が非常に高いアンモニアの分解反応（式 1）の利用が検討されている。

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 \qquad (1)$$

アンモニア分解反応は吸熱反応であり，熱力学的に大気圧下で 99 %以上の転化率を達成するには 400 ℃以上の温度が必要である。Ru 触媒が非常に高いアンモニア分解活性を有することが知られており，多くの研究が実施されてきた [1]。一方で，コスト面を考慮すると，卑金属の中で比較的高い活性を示す Ni 触媒も有望な候補の 1 つと考えられる。

これまでに我々はアンモニア分解触媒として様々な酸化物を担体に用いた Ni 触媒について検討を行ってきた。その結果，低表面積にもかかわらず La_2O_3 が担体として有効であることを見出した [2]。また過去の研究例では，La や Ce 成分を Ni 触媒へ添加すると，活性が向上することが報告されている [3]。そこで，希土類元素に着目し，さまざまな希土類酸化物を担体とした Ni 触媒について，Ni 粒子の分散性やアンモニア分解反応種に与える影響について検討した [4]。希土類酸化物として Y_2O_3, La_2O_3, CeO_2, Sm_2O_3, Gd_2O_3 を選択した。

各触媒および Ni/Al_2O_3 触媒の物性，アンモニア分解活性を比較した（表 1）。希土類酸化物の比表面積は Al_2O_3 に比べ非常に小さいことがわかる。一般的に，高表面積の担体材料が触媒金属種の分散の観点から望ましいが，いくつかの希土類酸化物担持触媒は比較的高い金属 Ni 表面積を示した。特に Ni/Y_2O_3 触媒の値は，Ni/Al_2O_3 触媒と近く，Y_2O_3 が Ni 粒子の分散に有効な担体であることを示唆した。Ni/Al_2O_3 触媒は Ni 表面積が最も高いにもかかわらず，低いアンモニア転化率であり，希土類酸化物担体が優れた活性向上効果を有することが明らかとなった。希土類酸化物担持触媒の中では，金属 Ni 表面積が大きいほど，活性も高い傾向が認められ，Ni/Y_2O_3 が優れた触媒であることがわかった。

表 1　希土類酸化物担持 Ni 触媒の担体表面積, Ni 表面積，アンモニア転化率

触媒 [1)]	担体表面積 / $m^2\ g^{-1}$	Ni 表面積 / $m^2\ g^{-1}$	NH_3 転化率 / %[2)]
Ni/Y_2O_3	7	1.62	18.5
Ni/La_2O_3	5	0.42	12.7
Ni/CeO_2	4	0.18	3.04
Ni/Sm_2O_3	9	0.74	14.8
Ni/Gd_2O_3	4	1.06	16.0
Ni/Al_2O_3	201	1.88	9.60

1）Ni 担持量: 10 wt%
2) 反応条件: 450 °C, 100% NH_3, 空間速度 6000 L kg^{-1} h^{-1}

これまでに，アンモニア分解速度はアンモニア分圧と水素分圧に依存し，窒素分圧には依存しないことが報告されている [1]。そこで，アンモニア分解速度 r がアンモニア分圧 P_{NH3} および水素分圧 P_{H2} のべき乗に比例すると仮定して反応速度解析を行った。

$$r = k\,P_{NH3}{}^{\alpha} P_{H2}{}^{\gamma} \qquad (2)$$

全ての触媒において，アンモニア分圧は正の次数となった。一方で，図 1 に示すように，水素分圧に対しては負の次数依存性を示し，アンモニア分解反応が水素により阻害されることが確認された。アンモニア分解反応では，アンモニアと水素が競争的に活性サイトへ吸着するため，水素がサイトを被覆することにより反応が阻害される [1]。各触媒の水素反応次数 γ (図 1 内)

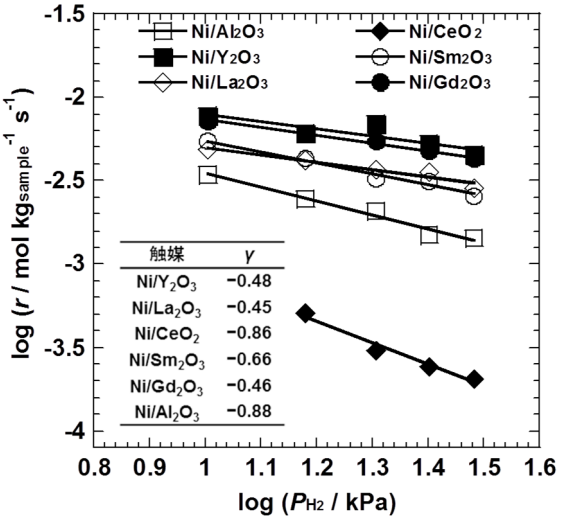


図 1　希土類酸化物担持 Ni 触媒におけるアンモニア分解速度と水素分圧の関係［反応温度：450 ℃，供給ガス : 30% NH_3–x% H_2–(70–x)% Ar (x = 10–30)，空間速度 : 10000 L kg^{-1} h^{-1}］

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

の絶対値を Ni/Al_2O_3 触媒と比較すると，Ni/CeO_2 触媒を除く希土類酸化物担持触媒はより小さな値を示した。この結果より，多くの希土類酸化物が水素阻害の抑制に効果的であることが明らかとなった。

3. 二酸化炭素と水素からのメタン製造

CO_2 からのメタン製造（CO_2 メタン化反応）は式 3 のように進行する。

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (3)$$

この反応を進行させるため、さまざまな触媒が開発され、Ru，Rh，Pd，および Ni などの金属が活性を有することがわかっている。また、CO_2 メタン化の反応機構の解明についても多くの研究が行われてきたが，いまだに明確な結論には達していない。現在，提案されている反応機構は，大きく 2 つに分類される [5]。1 つは，CO_2 から CO 中間体が生成し，その後 CO メタン化反応が進行する機構である。もう 1 つの機構では，CO_2 が直接水素化され，ギ酸種が主な中間体として生成する。

そこで、さまざまな金属酸化物に担持した Ni 触媒に焦点を当て，その CO_2 メタン化活性を評価するとともに，反応中に触媒表面に生成する化学種について検討することとした [6]。担体として、Al_2O_3，Y_2O_3，ZrO_2，La_2O_3，CeO_2，Sm_2O_3 を選択し，Ni 触媒を調製した。

各触媒を使用して CO_2 メタン化反応試験を行った。その結果、250 °C における活性の序列は Ni/Y_2O_3 > Ni/Sm_2O_3 > Ni/ZrO_2 > Ni/CeO_2 > Ni/Al_2O_3 > Ni/La_2O_3 であった。

次に、活性の高い Ni/Y_2O_3 触媒と比較的低活性の Ni/Al_2O_3 触媒について，拡散反射赤外分光（DRIFT）測定により，200 °C，CO_2–H_2 雰囲気下での触媒表面上の吸着種を調べた。Ni/Al_2O_3 触媒では，Ni 上で CO 種とニッケルカルボニル水素化物，および Al_2O_3 上でギ酸種に帰属されるバンドが観察された。一方，Ni/Y_2O_3 触媒では，主に炭酸種およびギ酸種の生成が確認された。また，CO 種が現れる領域にいくつかの非常に弱いバンドが観察された。

続いて，上記の測定で確認された吸収バンドについて，H_2 雰囲気下で経時変化を観察した（図 2）。Ni/Al_2O_3 触媒では，CO 種の波数領域（1800～2100 cm^{-1}）の吸収バンドが 20 分間で消滅したことがわかる。これは H_2 雰囲気下における CO 関連種の脱離または反応による消費を意味する。Ni/Al_2O_3 触媒上での CO_2 メタン化反応は CO 中間体の生成を経て進行することが報告されており [7]，本測定では Ni 上に存在する CO 関連種の消費が観察されたと考えられる。一方，ギ酸種のバンド強度の低下は遅いため，ギ酸種の反応への寄与はそれほど大きくないことが推測された。Ni/Y_2O_3 触媒においては，炭酸（水素）種と比較して，ギ酸種の吸収バンドの低下が顕著であった。弱い CO 関連種のバンドは，Ni/Al_2O_3 触媒と同様に 20 分程度で消滅した。Ni/Al_2O_3 触媒に比べると，Ni/Y_2O_3 触媒におけるギ酸種の消費速度が非常に大きく，CO_2 メタン化活性も高いことから，ギ酸種が反応中間体であると考えられる。

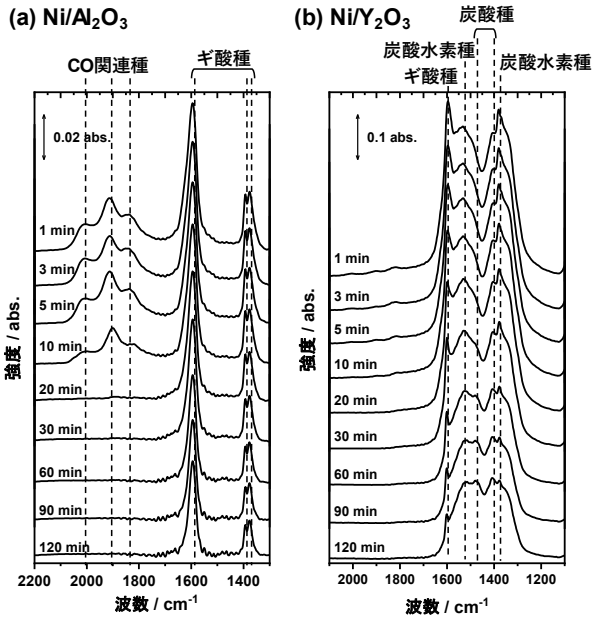


図 2　CO_2–H_2 供給後，H_2 雰囲気へ切り替えた際の触媒表面吸着種の赤外分光スペクトルの経時変化：（a）Ni/Al_2O_3，（b）Ni/Y_2O_3。

CeO_2 や CeO_2–ZrO_2 を担体とした触媒はギ酸種の分解を促進することで高活性を有することが報告されている [8]。従って，Y_2O_3 担体がギ酸種の分解に効果的に寄与した結果，高いメタン収率が得られたと結論づけられた。

4. まとめ

本発表では水素キャリアに関連する技術として，アンモニア分解反応および CO_2 メタン化反応を取り上げ，それぞれに利用する担持 Ni 触媒の研究を紹介した。アンモニア分解反応では，希土類酸化物担体により水素阻害が緩和されることを見出した。CO_2 メタン化反応では，Y_2O_3 担体が中間体であるギ酸種の分解に効果的に寄与することで、高いメタン収率が得られることが示唆された。しかし，これらの反応に対する Ni 触媒の活性は貴金属触媒と比較すると十分とは言えないため，さらなる高性能化を目指した研究が必要である。

本研究の一部は，戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」によって実施された。関係各位に感謝申し上げる。

1) S. F. Yin et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **277**, 1 (2004).
2) H. Muroyama et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **443**, 119 (2012).
3) F. Schüth et al., *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6278 (2012).
4) K. Okura et al., *ChemCatChem*, **8**, 2988 (2016).
5) B. Maio et al., *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 4048 (2016).
6) H. Muroyama et al., *J. Catal.*, **343**, 178 (2016).
7) J. Ren et al., *Appl. Surf. Sci.*, **351**, 504 (2015).
8) S. Tada et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 10090 (2014).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

有機ハイドライド法における残存トルエン吸着除去

（早稲田大学）鈴木智大・塩野兄鯉・
眞鍋将太・矢部智宏・比護拓馬・小河脩平・○関根　泰

1．緒言

水素利用の拡大を考えたときに、水素は気体のままでは700気圧の高圧ですらエネルギー密度が低く、液体では極低温を維持しないといけないという点が課題となる。その点から、水素を運びやすい形に変えるエネルギーキャリアは重要かつ有望な技術である。内閣府SIPにおいては、エネルギーキャリアとしてアンモニア[1-4]と有機ハイドライド[5-8]などが取り上げられ、最近ではe-fuelやギ酸、Power-to-Gasによるメタン[9]なども含まれる。この中で、当グループはアンモニアと有機ハイドライドに特に注目し、これらを創り出し、水素を取り出す技術について多方面から精力的な検討を行ってきた。本講演では、このうち、有機ハイドライド法における残存トルエン除去技術について、我々の取り組みを紹介する。

有機ハイドライドとしては、メチルシクロヘキサン（以下MCH）が、その液体として存在しうる温度範囲や、扱いやすさ（シクロヘキサンは脱水素すると発がん性を有するベンゼンになる）、エネルギー密度など、多様な観点から最も優れたキャリアとして知られる。MCHを用いた方法は、理科大斎藤・千代田化工岡田らの先駆的な取り組みを経て、現在は千代田化工建設にてSPERA水素と名付けられ、水素化・脱水素両方を担うパイロットプラントの運用が行われるとともに、ブルネイなどからの水素運搬手段としてもプロジェクトが動きつつある。

このうち、水素化は白金触媒を用いて低温で水素と反応させることで可能であり、反応自体の技術的ハードルは低い。一方で脱水素は、副反応としての炭素析出、脱アルキル（＝メタン生成）などが併発しやすく、350度程度の温度を必要とすることから、技術的な課題が残っている。我々はすでに内閣府SIPプロジェクトにおいて、JXTGエネルギー社と協力し、Mnなどを修飾した白金触媒[5,7]、並びにTiO_2を担体として用いた白金触媒[6,8]がMCH脱水素に対して高い性能を長期に亘って安定に発揮しうることを示してきた。また最近、千代田化工建設社と協力し、外部から半導体性担体触媒に直流電場を印加した場合に、従来に比して飛躍的に低い温度(150－200度)にて、MCH脱水素が十分に高い転化率・速度を得られることを見出した[10-12]。これらの我々の発見により、MCH脱水素は低温で駆動可能になり、また副反応を極限まで抑えた触媒を確立することができた。一方で、水素化工程においては平衡の制約があり、微量のトルエンが水素化を受けないまま残存するという問題が残る。これは水素化・脱水素のサイクルを考えた場合、解決すべき課題であり、我々はその一助として、未反応トルエンを固体表面に吸着させ、その後そのまま水素化まで導くことができないかと考え研究を進めた。今回その成果[13]を認められ、2019年石油学会論文賞受賞の栄に浴することができた。以下その技術を紹介する。

2.　未反応トルエンの吸着分離に関する研究

従来、未反応のトルエンは分離することが難しく、膜を利用する方法などが提案はされてきたがフィージビリティーが低いものであった。我々は、上記のMCH脱水素触媒の研究の中で、チタニア担体が優れた性能を示すことを見出したが、その際に炭素析出が起こりにくいのは生成トルエンが脱離しやすいからであることを見出した。このことから、酸化物の物性をコントロールすることで、逆にトルエンのみを吸着させうる酸化物担体を創出できると考えて研究に取り掛かった。なお、この際に吸着したトルエンは、この酸化物を担体とした触媒上でそのまま水素化させてMCHへと

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

転換することを想定している。実験はまず多種多様な酸化物のトルエン・MCH 吸着選択性のスクリーニングから開始した。あらゆる酸化物を調べ、そこから絞っていくつかの La 系複合酸化物を詳細に検討した結果、$La_{0.8}Ba_{0.2}CoO_{3-\delta}$（LBCO）酸化物が高いトルエン吸着量とトルエン選択吸着性を示すことを見出した。そこで、酸化物の表面の電子状態ならびに吸着状態を各種実験ならびに計算化学によって検討した結果、Ba と Co の共存およびメチル基から芳香環への電子供与は、トルエンの選択的吸着において重要な役割を果たしていることを見出した。XANES および XPS 分析により、検討した酸化物のうち LBCO のみが高い Co の酸化状態をとることがわかり、XANES の観測では、Ba が Co^{4+}イオンを安定化するための最適な置換金属であることが示された。LBCO 格子内の Co^{4+}イオンと表面酸素の協奏がトルエン選択吸着に対して重要な役割を果たしていることを見出した。これらによって、未反応トルエンを回収して水素化する基礎となる技術を創出できた。今後 MCH を含めたエネルギーキャリア技術がさらに発展し、適材適所で実用化されることを期待している。

参考文献

1) K. Murakami, Y. Tanaka, R. Sakai, Y. Hisai, S. Hayashi, Y. Mizutani, T. Higo, S. Ogo, J.-G. Seo, H. Tsuneki, Y. Sekine*, Key factor for the anti-Arrhenius low-temperature heterogeneous catalysis induced by H^+ migration: H^+ coverage over support, *Chem. Commun.*, in press., doi: 10.1039/d0cc00482k

2) R. Sakai, K. Murakami, Y. Mizutani, Y. Tanaka, S. Hayashi, A. Ishikawa, T. Higo, S. Ogo, H. Tsuneki, H. Nakai, Y. Sekine*, Agglomeration suppression of Fe-supported catalyst and its utilization for low-temperature ammonia synthesis in an electric field, *ACS Omega*, in press.
doi: 10.1021/acsomega.0c00170

3) Y. Hisai, K. Murakami, Y. Kamite, Q. Ma, E. Vøllestad, R. Manabe, T. Matsuda, S. Ogo, T. Norby, Y. Sekine*, First observation of surface protonics on $SrZrO_3$ perovskite under H_2 atmosphere, *Chem. Commun.*, 56, 2699-2702, 2020.

4) R. Manabe, H. Nakatsubo, A. Gondo, K. Murakami, S. Ogo, H. Tsuneki, M. Ikeda, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine*, Electrocatalytic synthesis of ammonia by surface proton hopping, *Chem. Sci.*, 8, 5434 - 5439, 2017.

5) S. Manabe, T. Yabe, A. Nakano, S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, H. Nakai, Y. Sekine*, Theoretical investigation on structural effects of Pt-Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation, *Chem. Phys. Lett.*, 711, 73-76, 2018.

6) Y. Sugiura, T. Nagatsuka, K. Kubo, Y. Hirano, A. Nakamura, K. Miyazawa, Y. Iizuka, S. Furuta, H. Iki, T. Higo, Y. Sekine*, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2–Al_2O_3 catalysts, *Chem. Lett.*, 46(11), 1601-1604, 2017.

7) A. Nakano, S. Manabe, T. Higo, H. Seki, S. Nagatake, T. Yabe, S. Ogo, T. Nagatsuka, Y. Sugiura, H. Iki, Y. Sekine*, Effects of Mn addition on dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/Al_2O_3 catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.*, 543, 75-81, 2017.

8) S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine*, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2 catalyst, *Catal. Lett.*, 146(1), 54-60, 2016.

9) K. Yamada, S. Ogo, R. Yamano, T. Higo, Y. Sekine*, Low-temperature conversion of carbon dioxide to methane in an electric field, *Chem. Lett.*, 49(3), 303-306, 2020.

10) M. Kosaka, T. Higo, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Low-temperature selective dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics over Pt/anatase-TiO_2 catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(1), 738-743, 2020.

11) K. Takise, A. Sato, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Low-temperature selective catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane by surface protonics, *RSC Adv.*, 9, 27743-27748, 2019.

12) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J.-G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine*, Irreversible catalytic methylcyclohexane dehydrogenation by surface protonics at low temperature, *RSC Adv.*, 9, 5918-5924, 2019.

13) T. Suzuki, K. Shiono, S. Manabe, T. Yabe, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine*, Selective adsorption of toluene on perovskite-type oxide, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61(5), 272-281, 2018.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A03-08] Hydrogen production/energy career/CCU 6

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

Fri. Nov 13, 2020 10:15 AM - 11:45 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A03] Effect of Se addition on catalytic behavior of Pt catalysts for dehydrogenation of methylcyclohexane

○Hiroya Itoh[1], Tsuyoshi Yamamoto[1], Masahiro Kishida[1], Yuzuru Kato[2], Kentaro Morita[2], Asuka Ohhashi[2] （1. Kyushu University, 2. Nippon Steel Engineering Co., Ltd.）

10:15 AM - 10:30 AM

[2A04] Development of prediction method for trace hydrocarbon generation in dynamic operation of toluene hydrogenation process

○Hideyuki Matsumoto[1,2], Yohei Takai[2], Ryosuke Atsumi[1], Tetsuya Nanba[1], Hirokazu Kojima[1], Taku Tsujimura[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tokyo Institute of Technology）

10:30 AM - 10:45 AM

[2A05] Operation of dynamic toluene hydrogenation process for storage of hydrogen from renewable energy

○Ryosuke Atsumi[1], Hideyuki Matsumoto[1,2], Yohei Takai[2], Hirokazu Kojima[1], Taku Tsujimura[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Tokyo Institute of Technology）

10:45 AM - 11:00 AM

[2A06] Low temperature dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO_2 catalyst

○Kaori Fukuhara[1], Misato Kosaka[1], Takuma Higo[1], Shuhei Ogo[3], Shigeru Kado[2], Kenichi Imagawa[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda University, 2. Chiyoda Corp., 3. Kochi University）

11:00 AM - 11:15 AM

[2A07] Role of catalyst support on low temperature steam reforming of methane in an electric field

○Kaho Nagakawa[1], Ayako Takahashi[1], Reona Inagaki[1], Maki Torimoto[1], Yudai Hisai[1], Taku Matsuda[1], Jeong Gil Seo[3], Takuma Higo[1], Hideaki Tsuneki[1], Shuhei Ogo[1,4], Truls Norby[2], Yasushi Sekine[1] （1. Waseda University, 2. Oslo University, 3. Hanyang University, 4. Kochi University）

11:15 AM - 11:30 AM

[2A08] Enhanced activity of PdAg nanoparticles supported catalyst by tuning TiO_x shell for the interconversion of formate/bicarbonate

○Yuki Shimoji[1], Shinya Masuda[1], Kohsuke Mori[1,2], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University, 3. JST PRESTO）

11:30 AM - 11:45 AM

©The Japan Petroleum Institute

メチルシクロヘキサン脱水素反応における Pt 触媒への Se の添加効果

(九州大*・日鉄エンジ**)○伊藤大弥*・山本 剛*・岸田昌浩*・加藤 譲**・森田健太郎**・大橋亜珠香**

1. 緒言

現在，メチルシクロヘキサン(MCH)を用いた有機ハイドライド法を水素の輸送に利用する計画が進められているが，その脱水素反応用触媒にはまだ改良する点がある．その反応には白金（Pt）触媒が有効であるが，分解反応などの副反応も促進して触媒が失活するという課題がある．そのため Pt 触媒の担体の検討[1]や第 2 成分添加の検討が盛んにおこなわれており，触媒劣化が抑制できるという報告が増えてきている．しかし，Pt 触媒のさらなる長寿命化は今なお望まれている．そこで本研究室では，Pt/TiO_2 触媒を取り上げて，TiO_2 の結晶構造が MCH 脱水素特性に及ぼす影響を調べるとともに，これまで脱水素触媒への影響がほとんど検討されてこなかった Se に着目し，Pt/TiO_2 触媒への Se 添加効果を調べた．

2. 実験

Pt/TiO_2 触媒の調製および Se の添加には含浸法を用いた．Pt 源にはジニトロジアンミン白金を用い，Se 源にはセレン酸ナトリウムを用いた．TiO_2 担体には，エアロジル製 P25，堺化学工業製 STR100N（STR と略記），石原産業製 ST01 などを用い，またアルコキシド法であらかじめ調製したものも用いた．Pt 担持量はすべて 1.0wt%とした．

触媒の Pt 粒子径は水素化学吸着法により見積もった．TiO_2 の結晶型はX線解析法で同定した．

MCH 脱水素反応は，石英管を備えた固定床常圧流通式反応装置を用い，*in situ* で触媒を水素で還元した後，次の反応条件で行った：Pt 量 300 μg，温度 280 ℃，ガス流量 MCH/N_2=0.8/39.2 mL/min．ガス分析には，オンラインの TCD 及び FID ガスクロマトグラフを使用した．

3. 結果および考察

まず担体が異なる Pt/TiO_2 触媒の MCH 脱水素反応特性を調べた．本反応条件では，検出された生成物はトルエンのみであった．まず，反応率の経時変化は Pt 粒子径と TiO_2 の結晶型によって大きく異なった．結果は図 1 のようになり，Pt 粒子径が 3nm よりも大きい触媒は反応率が時間とともに急激に低下した．この結果は，Pt 粒子径が小さいほうが触媒寿命が長くなるという既往の報告に一致している[2]．一方で，TiO_2 の結晶型と反応挙動との相関を見ると，ルチル型 TiO_2 を用いた触媒（Pt/STR 触媒）のほうが長寿命になる傾向が認められた．そこでアルコキシド法 TiO_2 の焼成温度と Pt 担持量を調整して，Pt 粒子径がほぼ等しく，TiO_2 結晶型が異なる触媒を調製した．その反応特性を調べたところ，anatase 型の方は反応中の活性低下が著しかったのに対して，rutile 型の方は活性低下が緩やかであった．したがって，MCH 脱水素触媒には rutile 型担体が適していることが強く示唆された．

次に Se の添加効果を調べた．まず Pt/ST01 に後から Se を添加した触媒の反応特性を評価したところ，Se 未添加の触媒と比べて，Se を Pt の 0.008～0.01 モル倍添加した触媒は反応率が明らかに高くなった．しかし，Se/Pt 比=0.03 の触媒は未添加と同程度の活性であった．これらの触媒への水素化学吸着量は未添加触媒よりも少なかった．したがって，Se の添加によって触媒活性が高くなるが，Se 添加量が多くなると，Se が Pt 表面を覆って活性が低下すると考えられる．図２は Se を担持した後に Pt を担持した Pt/Se/P25 触媒の反応結果である．Pt/P25 触媒は反応中の活性低下が著しかったが，Se を添加することで，活性低下が起こらずに高活性が維持された．この Se の作用機構については検討中であるが，MCH 脱水素用の Pt 触媒に少量の Se を添加することにより触媒活性および耐久性を大きく向上できることを初めて見出した．

1) Y. Sekine *et al.*, *Catal Lett* 146 (2016) 54.
2) A. S. Fung *et al*, *J Am Chem Soc* 119 (1997) 5877.

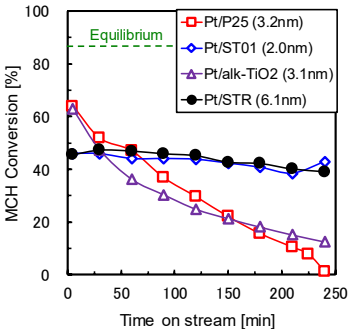


図1 異なる TiO_2 担体を用いた触媒の MCH 脱水素活性

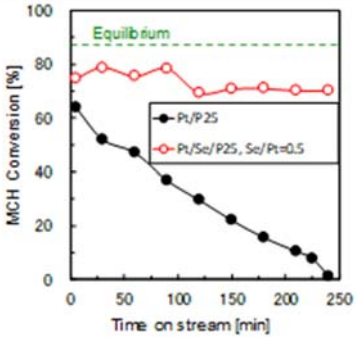


図2 Pt/P25 触媒への Se の添加効果

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

トルエン水素化反応の変動操作における微量炭化水素生成予測手法の構築

(東工大*1・産総研*2) ○ 松本 秀行*1*2, 髙井 陽平*1, 熱海 良輔*2, 難波 哲哉*2, 小島 宏一*2, 辻村 拓*2

1. はじめに

水素キャリアとしての有機ハイドライドの製造・利用において、再エネ由来水素の供給量の変動操作下で変動しやすい有機ハイドライドの品質を安定的に制御するためには、品質に影響をもたらす微量炭化水素生成挙動の予測が重要である。

本研究グループは、反応器出口の最大約80種類の炭化水素系化合物濃度を効率よく予測する手法として、MCH生成反応の物理モデルを組み合わせた半経験的予測モデルの適用を提案し、定常操作試験データによって提案手法の適用性を明らかにしている。本研究では、半経験的予測モデルの効率的な構築手法を検討し、さらに水素供給量の変動操作下のトルエン水素化反応プロセス挙動の予測への適用性を明らかにする。

2. トルエン水素化反応器における微量炭化水素生成予測シミュレーション手法

本研究で提案する微量炭化水素生成予測シミュレーション手法は、MCH 生成反応についての Langmuir-Hinshelwood 型反応速度式に基づく Plug Flow Reactor（PFR）モデルと、主鎖の構造に基づいて分類された5グループの炭化水素化合物生成の半経験的予測モデルより構成される。

半経験的予測モデルは指数則型反応速度モデルに類似した式(1)で表され、各グループ k について代表的な生成速度の予測モデルを構築した。

$$r_k = a_k(T/T_w)^{b_k}\theta_{H_2}^{c_k}\theta_{Toluene}^{d_k}\theta_{MCH}^{e_k} + f_k \qquad (1)$$

ここで、θは触媒表面上の被覆率を表す。式中のパラメータ $a \sim f$ 及び PFR モデルの熱移動に係るパラメータは、触媒層体積 1.0×10^{-4} m^3 の管型反応器によるトルエン水素化反応実験データ（条件：LHSV 1.5–2.5 h^{-1}、トルエンに対する水素の供給モル比（H_2/TOL 比）1.0–5.0）を用いて推定された。

シミュレーション結果の一例を図1に示す。各微量炭化水素グループの選択率の予測値は実験値と概ね一致した。

3. 部分的最小二乗(PLS)回帰モデルに基づく反応器内時空間データ解析の適用法の検討

3.1. PLS 回帰モデルの構築手法

MCH生成反応のシミュレーションから得られた反応器内部における温度分布に加えて、モル流量、分圧、被覆率の分布のいずれの 2 変数を説明変数として、反応器出口における各微量炭化水素の生成濃度を予測する PLS 回帰モデルを構築した。

モデルの複雑度を表す潜在変数の数を 2 – 8 の範囲で変化させ、Leave One Out 法を用いて R^2 値により評価した結果、潜在変数の数が 6 の場合に比較的高い予測精度が見られた。また、反応速度式の多くが分圧や被覆率の関数と温度の関数の積として表されることに着目し、説明変数同士の積で表される交互作用項を説明変数に含めたモデルを構築すると、4 個の潜在変数で予測性能が十分なモデルが構築された。

3.2. PLS 回帰モデルの解析結果と考察

前節で構築された PLS 回帰モデルのパラメータ(回帰係数など)を解析した。潜在変数と反応器出口濃度の間の回帰係数について、ward 法によってクラスタリングした結果の一例を図 2 に示す。炭化水素化合物が 4 つのグループに分類される結果が得られた。グループ D に属する化合物は半経験的予測モデルにおける二量化物に分類される炭化水素と概ね同じであった。一方、グループ A のように、5 員環類・6 員環類等が混在しているグループも見られた。

以上の分類に基づいて構築された半経験的予測モデルの適用性を水素供給量の変動操作シミュレーションによって検討することで、微量炭化水素生成予測について効率的なモデル同定法が明らかになった。

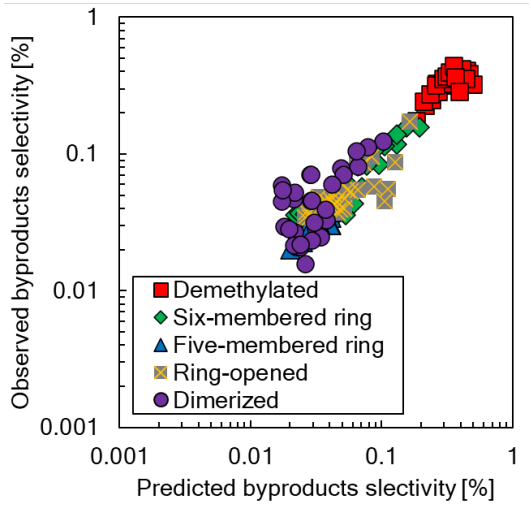


図 1　微量炭化水素生成予測シミュレーション結果

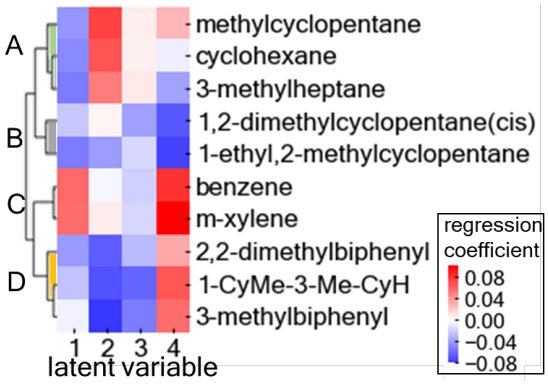


図 2　回帰係数の解析

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

再エネ水素貯蔵を目的としたToluene水素化プロセスの非定常運転制御方法

(産総研)*熱海良輔(あつみりょうすけ),(産総研,東工大)松本秀行(まつもとひでゆき),(東工大)高井陽平(たかいようへい),(産総研)小島宏一(こじまひろかず),辻村拓(つじむらたく)

1. 緒言

MCH（Methylcyclohexane）は、水素重量密度が高く、貯蔵・可搬性に優れていることから、水素キャリアとしての利用が期待できる。再エネ利用型水電解水素製造プロセスでは、気象条件の変化により再エネ発電量が変動するため、水素製造量も時間的に変動するという特徴がある。この変動水素を圧縮・貯蔵・精製せず、水蒸気を含んだ状態でToluene水素化プロセスに供給することで、MCH製造プロセスの低コスト化が期待できる。産総研ではこれまでに、最大10 vol%の水蒸気を含む常圧水素による水素化反応を実施し、MCH品質が低下しないことを実験的に確かめた[1,2]。

本発表では、Bench-scale反応器による常圧非定常Toluene水素化実験を実施し、試験結果を基に構築したシミュレータを用いて変動プロセスの運転方法を検討したので報告する。

2. 実験

2.1.変動水素によるToluene水素化試験

触媒層体積100 ml、触媒層高0.5 mを有するBench scale反応器を用いてToluene水素化試験を実施した。反応器には工業ニッケル触媒（堺化学社製、SN-300）が充填した。Toluene水素化試験は常圧付近で行った。

再エネ発電量の変動データは、産総研再生可能エネルギー研究センターで計測した太陽光発電の実変動パターンを用いて作成し、最大水素流量（最大発電出力時）が3 NL/minとなるようにマスフローコントローラを制御した。再エネ発電データとして、特徴が異なる7日分のデータを用意した[3]。

2.2.ダイナミックシミュレータの構築

ベンチスケール反応器内の物質・熱収支式に基づいた下記の連立微分方程式により、反応器の非定常シミュレーションを行った。

$$\frac{\partial T}{\partial z}\Sigma F_i C_{p,k} + \frac{\partial T}{\partial t} S\rho_{bed} C_{bed} = r\Delta H_r + UA_h \frac{\partial T}{\partial z}$$

ただし、温度T[K]、流量F[mol/s]、流体定圧熱容量[J/(K mol)]、反応器断面積S[m²]、触媒層密度[kg/m³]、触媒層熱容量[J/(K Kg)]、反応速度r[mol/(s m³)]、反応熱ΔH_r[J/mol]、総括伝熱係数U[W/(m² K)]、伝熱面積A_h[m²/m]とした。

3. 実験結果

下図に示す様な変動水素を供給し、実験データを基にToluene転化率を予測した。ただし、Toluene流量はH_2/Toluene比=3となるように制御した。図から分かるように転化率の予測値と実測値は良好な一致を示した。当日の発表では、副生成物予測モデルに基づいたMCH純度について報告し、運転方法について議論する。

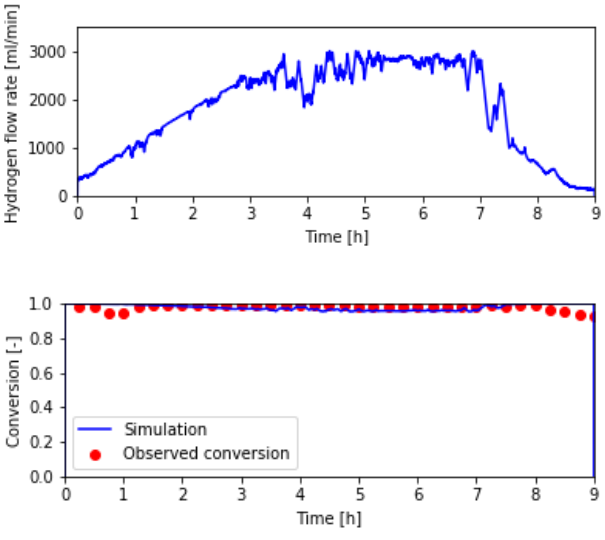


Fig. Fluctuating hydrogen flow rate and simulated/observed toluene conversion.

H_2/Toluene was maintained at 3.

参考文献

[1]. 石油学会山形大会、熱海ら、2E04（2019）
[2]. App. Cat. A. Gen., Atsumi, R. et al., 590, 25, 117374 (2020)
[3]. 化学工学会第84年会、松田ら、PA102（2019）

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Pt/TiO_2 上における低温メチルシクロヘキサン脱水素

（早稲田大*・高知大**・千代田化工建設***）○福原 可織*・小阪 美智*・比護 拓馬*・小河 脩平**・角 茂***・今川 健一***・関根 泰*

1. 緒言

有機ハイドライド法は、水素の大量貯蔵および長距離輸送を可能とする技術の 1 つである。メチルシクロヘキサン(MCH)脱水素は比較的高温(>600 K)で運転され、エネルギー効率を高める上では、より低温域で排熱を活かして駆動できる新触媒プロセスが期待される。我々は非従来型の触媒プロセスである電場触媒反応を適用することで、423 K で高い MCH 脱水素活性を得ることに成功した。用いる担体材料によって脱水素活性および効率は大きく異なるため、Pt/TiO_2 の触媒構造及び物性を評価し活性向上に繋がる因子の解明を行った。

2. 実験

担体材料は触媒学会参照触媒のCeO_2(JRC-CEO-1)、anatase-TiO_2(JRC-TIO-7) 及び rutile-TiO_2(JRC-TIO-16) を用いた。活性金属であるPtの担持は含浸法で行い、3wt%に統一した。触媒活性の評価には常圧固定床流通式装置を用い、石英管に充填した触媒の両端を電極で挟み込み触媒層とした。反応ガスは全流量 36.4 mL で供給し(C_7H_{14}: Ar = 6.4 : 30)、1–15 mA の電流を印加し、反応温度は 423 K とした。出口ガス成分の分析にはGC-TCDを用いた。キャラクタリゼーションとしてXPS、FE-TEMを用いて担持Ptの粒子径・電子状態の評価および見かけ伝導度の測定を行った。

3. 実験結果及び考察

電場触媒反応場は、触媒層への微弱な電場印加によって表面プロトン伝導を誘起し、従来では実現不可能な低温域において反応を駆動することができる。これまで Pt/CeO_2 及び Pt/TiO_2 といった触媒を用い、電場印加によって熱力学的平衡転化率を超えて MCH 脱水素反応が進行することを報告している[1),2)]。ここで、我々は電場 MCH 脱水素反応のエネルギー効率に着目し、Pt/anatase-TiO_2、Pt/rutile-TiO_2 及び Pt/CeO_2 を比較した。各触媒で投入電力を変えた際の触媒活性をプロットした結果を Fig. 1 に示す。同じ投入電力において、Pt/rutile-TiO_2 及び Pt/CeO_2 の MCH 転化速度はほぼ同程度であるのに対し、Pt/anatase-TiO_2 はそれらの約 2 倍の転化速度を示した。それぞれ 1 mol の MCH 脱水素当たりの投入エネルギー量を見積もったところ、Pt/anatase-TiO_2 が 311 kJ mol^{-1} と最も小さい値を示した。従って、Pt/anatase-TiO_2 は少ないエネルギー消費で高い脱水素活性を示すエネルギー効率の優れた触媒であると考えられる。

Pt/anatase-TiO_2 が高エネルギー効率である要因を解明するため、担持 Pt の分散度及び電子状態、触媒の電気伝導特性について評価を行った。FE-TEM 測定結果から、いずれの触媒においても Pt は一様に高分散であり、活性金属である担持 Pt 種の金属表面積は同等と考えられた。加えて XPS 測定により、電場 MCH 脱水素反応において正味の活性点であるメタリックな Pt(0) の比率は Pt/anatase-TiO_2 > Pt/CeO_2 > Pt/rutile-TiO_2 となり、エネルギー効率の序列とは合わなかった。続いて Pt の状態以外で効率に寄与する因子として、触媒材料のイオン伝導特性に注目し、各触媒の見掛け伝導度を Ar 雰囲気及び 10vol% H_2 雰囲気下で測定した。Table 1 に 423 K における触媒の伝導度(σ)を示す。Ar 雰囲気において Pt/CeO_2 は放電したが、10vol%H_2 雰囲気下ではいずれの触媒においても安定した応答電圧を示しており、Ar 雰囲気中と比べ伝導度が増加した。H_2 雰囲気中の見掛け伝導度の序列は Pt/anatase-TiO_2 > Pt/rutile-TiO_2 > Pt/CeO_2 であった。H_2 雰囲気で表面に形成したプロトン(H^+)が伝導キャリアとなったと考えられる。以上の評価から Pt/rutile-TiO_2 は Pt(0)の不足分を高効率なプロトン供給で補うことで Pt/CeO_2 と同等な反応効率を示し、Pt/anatase-TiO_2 は高いプロトン伝導性と活性点数を両立した触媒であるためエネルギー効率が最も高くなったと考えられる。高いプロトン伝導能を有する担体材料の設計が高効率な電場 MCH 脱水素触媒開発に重要であることが分かった。

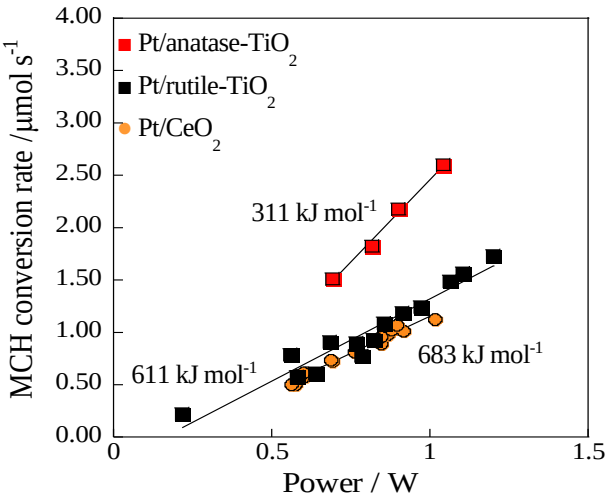


Fig. 1 Dependency of MCH conversion rate on input power

Table 1 Apparent conductivity σ at 423 K

Catalyst	Apparent conductivity σ / 10^{-5} S cm^{-1}	
	Ar	10vol% H_2
Pt/anatase-TiO_2	1.26	4.55
Pt/rutile-TiO_2	1.38	2.69
Pt/CeO_2	Discharge	1.29

1) K. Takise, A. Sato, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **9** (2019) 27743–27748.
2) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **9** (2019) 5918-5924.
3) M. Kosaka, T. Higo, S. Ogo, J. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (2020) 738–743.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

電場中での低温メタン水蒸気改質反応における担体の構造の影響

（早稲田大*・Hanyang Univ.**・Oslo Univ.***・高知大****）○永川華帆*・高橋綾子*・稲垣玲於奈*・鳥本万貴*・久井雄大*・松田　卓*・Jeong Gil Seo**・比護拓馬*・常木英昭*・小河脩平*,****・Truls Norby***・関根　泰*

1. 緒言

次世代の二次エネルギーとして注目される水素の製造として工業的に主流なメタン水蒸気改質反応は，大きな吸熱反応であり973 K以上の高温域で行われる. 触媒の失活や炭素の堆積が起こり, また反応装置に対して耐熱性が必要となることが課題である. この課題を解決するため, 我々はより低温域で進行する非在来型プロセスを提案してきた. 触媒層に電場を印加する電場触媒反応を用いて，473 Kの低温域で反応が進行することを確認した[1)-3)]. 通常とは反応機構が異なり，担体と担持金属の界面でプロトンとメタンが衝突することで，律速段階であるメタンの解離吸着が促進される[3,4)]．本検討では，活性やプロトン伝導に対する担体への異種カチオンドープ効果を調べた．様々な異種カチオンをドープした担体にPdを担持した$Pd/Ce_{1-x}M_xO_2$ (x = 0 or 0.1; M = Ca, Ba, La, Y or Al (Pd/M-CeO_2と表記)) 触媒を用意し，それぞれの活性や表面イオン伝導度について調べた.

2. 実験

錯体重合法により，各種の金属硝酸塩を用いてCeO_2や$Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$ (M = Ca, Ba, La, Y, Al) を担体として調製した．次に含浸法により，前駆体に$Pd(OCOCH_3)_2$を使用し，これらの担体上にPdを1.0 wt%担持した．活性試験には，常圧固定床流通式反応器を用い，355 – 500 μmに整粒した触媒80 mgを充填した．この触媒層に触れるようにして電極を挿入し，3 – 9 mAの直流電流を印加した．応答電圧はオシロスコープにより測定し，触媒層の温度は反応管内に挿入した熱電対により測定した．反応温度は，熱のみの試験では573 – 723 K，電場触媒反応では473 Kとし，反応ガスの全流量は120 SCCM ($CH_4/H_2O/Ar$ = 1/2/7) とした．反応後の生成ガスCO，CO_2はメタナイザーを備えたガスクロマトグラフィーで分析した．検出器には，GC-FIDを用いた. またPd担持状態の評価として, CO-pulse測定，DRIFTS測定，XPS測定を行った．そして電子/イオン伝導率の評価として，見かけ伝導率の測定を，さらに吸着水分子の評価として，DRIFTS測定およびTG測定を行った.

3. 結果および考察

まず，電場を印加せず熱のみを供給した実験を行い，各触媒の見かけの活性化エネルギーを算出した. その結果, 活性化エネルギーは大きな違いが見られなかった．次に電場印加時の活性を比較すると，Pd/Al-CeO_2のみがPd/CeO_2に比べて高い活性を示した．そこで電場印加時のAlドープ効果を明らかにするために，活性の要因とされるプロトン伝導度[3,4)]とPd担持状態について調べた. XPS測定とCO-pulse測定の結果から，Pd/Al-CeO_2とPd/CeO_2にはPdの担持状態に違いは見られなかった．よってプロトン伝導度に注目し，見かけ伝導率の測定を行ったところ，T < 423 Kの低温域において，Pd/Al-CeO_2の方がPd/CeO_2より伝導率が高いことが分かった．このプロトン伝導度は，O–H伸縮結合の強さと吸着水分子量に起因する[5)]．そこで水分子の吸着状態をDRIFTS測定とTG測定により評価した. その結果, 両者ともにO–H伸縮結合の強さは同等であったが，Pd/Al-CeO_2の吸着水分子量がPd/CeO_2よりも多いことが分かった[5)]．そのため，電場印加時のAlドープ効果は，Pdの担持状態を変化させるのではなく, 吸着水分子量を増加させ, プロトン伝導度を向上させることで，活性が向上したことが分かった.

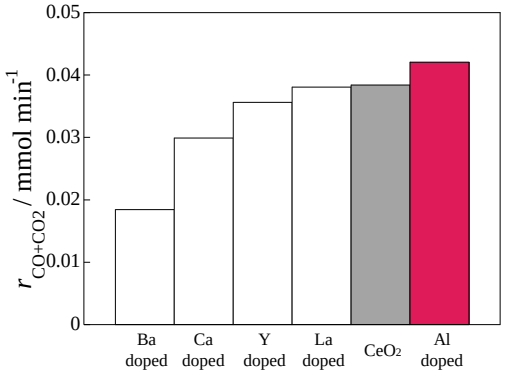


Fig. 1 The result of catalytic activity of 1.0 wt%Pd/M-CeO_2 (M = Ca, Ba, La, Y or Al) with EF (Electric power=0.8 W) at 473 K.

1) Y. Sekine *et al., J. Phys. Chem. A.*, **114** (2010) 3824-3833.
2) K. Oshima *et al., Int. J. Hydrogen Energy.*, **38** (2013) 3003-3011.
3) R. Manabe *et al., Sci. Rep.*, **6** (2016) 38007.
4) S. Okada *et al., Catal. Today*, **307** (2018) 272-276.
5) A. Takahashi *et al., RSC Adv.*, **10** (2020) 14487-14492.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ギ酸塩/炭酸塩の相互変換を駆動する PdAg 合金ナノ粒子担持触媒の TiO_x 被覆による高活性化

(大阪大工*・京大 ESICB**・JST さきがけ***)
○下地雄貴*・増田晋也*・森浩亮*,**・桑原泰隆*,**,***・山下弘巳*,**

1. 緒言

持続可能なエネルギー社会の構築は現代において極めて重要な課題であり，水素を媒体としたクリーンなエネルギーネットワークは問題解決のため大いに関心を集めている．水素は気体で爆発性を持つため，安全・安定な水素貯蔵・輸送方法としてギ酸を用いた化学的水素貯蔵法が有望視されている．しかし，ギ酸の分解・合成は気体の分離回収や高活性のための塩基性条件などが課題である．そこで，ギ酸塩/炭酸塩を相互変換することによる，添加剤フリーで水素のみを気体成分とした水素の貯蔵・供給サイクルが注目されている．本研究では，コアシェル構造を持つ Ag@Pd/TiO_2 触媒に，調製段階で SMSI 効果により TiO_x 被覆を施すことで，ギ酸塩/炭酸塩の相互変換反応活性の向上を目指した(Figure 1)[1].

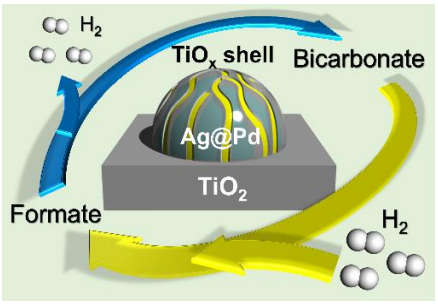


Figure 1. Interconversion of formate/bicarbonate

2. 実験

$AgNO_3$ を TiO_2 (JRC-TIO6)に含浸法により担持した後，$NaBH_4$ による化学還元を行い Ag/TiO_2 を調製した．その後，前駆体である$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$（TTIP）を用い TiO_x で被覆した Ag@TiO_x/TiO_2 を調製した．さらに Na_2PdCl_4 を加え，光析出法により Ag@TiO_x@Pd/TiO_2 を調製した．ギ酸塩分解による水素生成反応はガラス製反応器を用い，HCOONa (SF) を基質として 75℃, 常圧下で行い，ガスビュレットにより水素発生量を測定した．炭酸塩からのギ酸塩合成反応はオートクレーブを用い，$NaHCO_3$ を基質として 80℃, 3MPa H_2 下で行い，高速液体クロマトグラフィーによりギ酸塩生成量を定量した．

3. 実験結果および考察

ギ酸塩の分解反応及び合成反応は, Ag との合金化と TiO_x 被覆により大幅に触媒活性が向上した(Figure 2). HAADF-STEM 観察及び EDX ライン分析より，粒子径が 2.5-3.0 nm の PdAg 合金ナノ粒子が TiO_x で被覆されていることが確認され，Figure 1 に示す触媒の TiO_x 被覆構造の形成が示唆された．XPS 測定からは Ag や TiO_x の存在によって電子リッチな Pd 種が形成することが確認できた．この電子リッチな Pd 種及び TiO_x 被覆により増加した Pd-TiO_x 界面を持つ触媒は，重水素を用いた速度論的考察から，ギ酸塩分解反応における formate 種の C-H 結合開裂を促進することが示唆された．さらに，ギ酸塩合成反応において炭酸塩の濃度依存性を調べた結果から，bicarbonate 種の吸着・活性化の促進にも大きく寄与することが示唆された．以上により，ギ酸塩/炭酸塩の相互変換反応における触媒の高活性化が達成されたと考えられる．

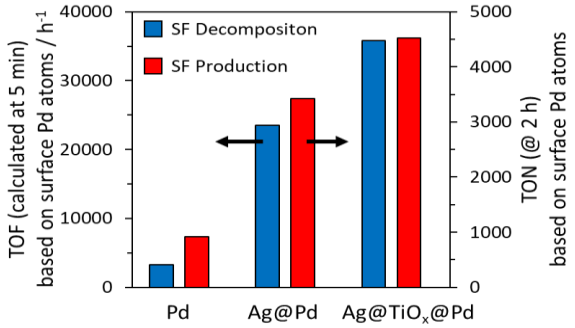


Figure 2. Catalytic activities based on surface Pd atoms

1) S. Masuda, Y. Shimoji, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 5819.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A09-12] Hydrogen production/energy career/CCU 7

Chair:Ryuji Kikuchi(The University of Tokyo)

Fri. Nov 13, 2020 1:15 PM - 2:30 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A09] [Award Lecture-The Japan Petroleum Institute Award for Encouragement of Research and Development] Research on carbon dioxide conversion using homogeneous catalyst

○Yuichi Manaka[1,2] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Tokyo Institute of Technology)

1:15 PM - 1:45 PM

[2A10] Enhanced catalytic activity using MOF modified PdAg/TiO_2 in the hydrogenation of CO_2

○Atsushi Konishi[1], Kohsuke Mori[1,2], Catherine Louis[3], Hiromi Yamashita[1,2] (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB, 3. Sorbonne University)

1:45 PM - 2:00 PM

[2A11] Novel CCU technology by CO_2 auto-methanation autonomously proceeding at a room temperature region

Nozomu Hirata[1], Ren Ozaki[1], Ryo Watanabe[1], ○Choji Fukuhara[1] (1. Applied Chemistry and Biochemical Engineering Course, Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

2:00 PM - 2:15 PM

[2A12] Highly loaded Ni catalyst for CO2 methanation by flame spray pyrolysis

○Kakeru Fujiwara[1] (1. Yamagata University Department of Chemistry and Chemical Engineering)

2:15 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

均一系触媒を用いた二酸化炭素利用技術の研究

（産総研*・東工大**）○眞中 雄一（まなか ゆういち）*,**

1. 緒言

持続可能な社会を構築するために，CO_2 の化学変換技術が求められている．安定な CO_2 を化学的に変換するには，高い反応性を持つ分子を反応の相手にして，かつ触媒が必要となる．Fig. 1 に CO_2 と高い反応性を持つ分子との反応例を示す．

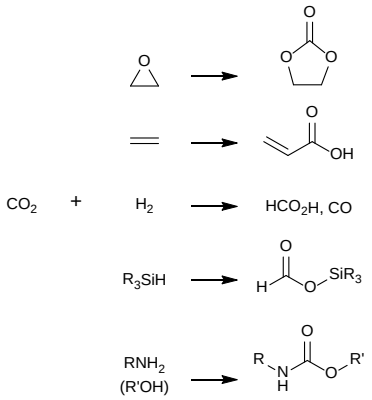


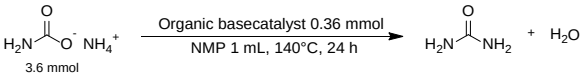
Fig. 1 CO_2 conversion reaction with highly active molecules.

演者はこれまで，多くの研究者と共に触媒を開発することで，この課題に挑戦してきた．本講演では，CO_2 とアンモニアから加圧無しで尿素を合成する触媒と，CO_2 と水素からギ酸を合成し，またギ酸を選択的に CO_2 と水素へと分解する触媒について紹介する．

2. 尿素合成

現行の下水処理施設では，廃水に含まれるアンモニア（アンモニウムカチオン）は一般的には硝化と脱窒の変換を通して無害化処理され，窒素として放散される．窒素分子の強固な三重結合が切れた状態である廃水中のアンモニアを窒素に戻してから再度利用するよりも，そのまま利用できた方がエネルギーとしては有利である．また CO_2 を活用するために，この 2 つが反応して形成されるアンモニアの炭酸塩類から有用分子として尿素を合成する反応を検討した[1)]．種々の有機塩基を触媒として用いてアンモニア炭酸塩類であるカルバミン酸アンモニウムからの尿素合成を検討したところ，一般的に有機強塩基と呼ばれる分子を用いた際に尿素が合成できることを見出した(Table 1).

Table 1 Urea synthesis from ammonium carbamate catalyzed by organic bases.



Organic Base	pK_a values	Urea amount (mmol)	Yield (%)
DBU	24.3	0.99	26
TMG	23.4	0.14	3
TBD	25.5	0.11	3
MTBD	26.0	0.11	3
DBN	23.4	0.11	3
TEA	18.8	Trace	Trace
DMAP	18.0	Trace	Trace
-	-	Trace	Trace

pK_a = pK_a value of conjugate acids in MeCN

^{13}C NMR と FT-IR による反応機構の検討の結果，有機塩基がルイス塩基的に働いているのではなく，カルバミン酸アンモニウムと有機塩基がカチオン交換し，その結果カルボニル基の求電子性を高めていることが示唆された．そこから推定される興味深い反応機構を Fig. 2 に示す．

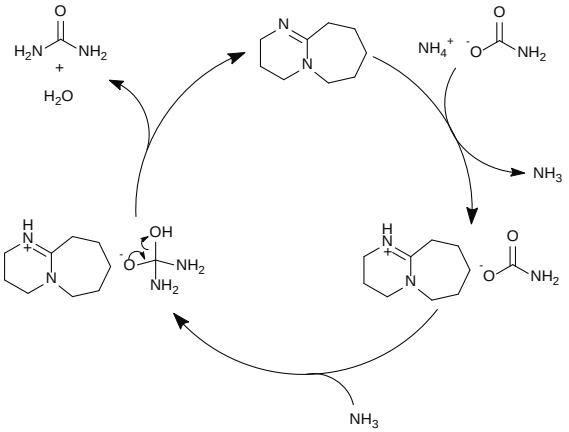


Fig. 2 Proposed reaction mechanism for the urea synthesis.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

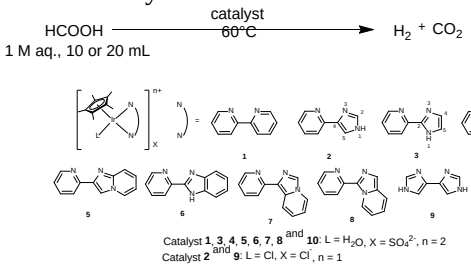
初めに強塩基と基質の間でカチオン交換が起こり，NH_3 が遊離する．カチオン交換によって活性化されたカルボニル基に対して NH_3 が求核攻撃し，脱水を経て尿素が合成されると考えられる．

3. ギ酸の合成と選択的分解

CO_2 と水素を反応させると，逆シフト反応で一酸化炭素化，もしくはギ酸となる．特にギ酸は分子内に水素を 4.3 wt%含み常温常圧下で扱いやすい液体であることから水素キャリア候補としても注目されており，CO_2 の活用先として有望である．

これまでにハーフサンドイッチ型のビピリジン錯体が CO_2 の水素化と逆反応である選択的分解による水素供給に優れていることが報告されていた．そこで，配位子をピリジンからアゾールに変えて電子供与能を変化させた触媒を用いてギ酸の選択的分解反応を行った(Table 2).

Table 2 Dehydrogenation of formic acid using Iridium catalysts.



Catalyst	Cat. (mM)	TOF (h^{-1})	TON
1	2.0	30	-
2	0.1	1980	10000
3	0.5	810	2000
4	0.5	400	2000
5	0.1	3720	10000
6	0.5	570	2000
7	0.5	630	2000
8	0.5	280	2000
9	0.1	4170	10000
10	0.1	3980	10000

配位子にアゾールを導入することで活性の向上に成功した [2, 3]．また，CO_2 還元反応にも活性を示した．

^{1}H NMR などの測定結果から導かれた CO_2 選択的分解の推定反応機構を Fig. 3 に示す．ギ酸は触媒とホルマト錯体を形成し，続いてβ脱離

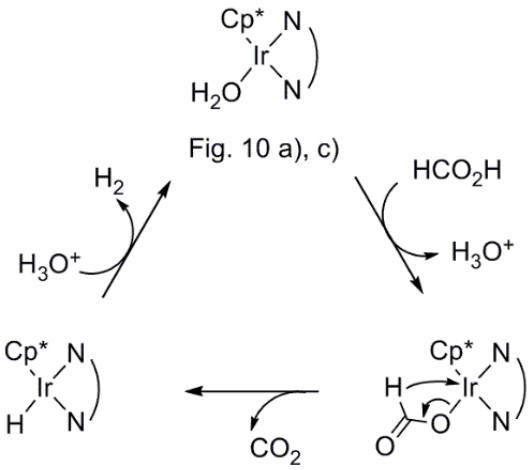


Fig. 3 Proposed reaction mechanism for the dehydrogenation of FA assisted by catalysts containing the azole moiety.

する．生成したヒドリド錯体は系中のプロトンと反応し，水素が発生すると考えられる．なお，逆の CO_2 からのギ酸生成反応の場合には，はじめに H_2 のη^{2}配位した錯体が形成され，ヘテロリシスを経てヒドリド錯体が形成される．そこに CO_2 挿入反応が起き，ギ酸アニオンが形成されると考えられ，基本的に脱水素反応の逆のルートだと考えられる．

4. 結言

演者がこれまでに行ってきた CO_2 変換反応の内，尿素合成反応とギ酸相互変換反応について概観した．ここでは述べないが，他の CO_2 変換反応にも挑戦している [4]．今後はより実用的な触媒や，付加価値の高い分子への CO_2 変換，大スケール化などに挑戦したい．

1) Manaka, Y., Nagatsuka, Y., Motokura, K., *Scientific Reports*, **10**, 2834 (2020).
2) Manaka, Y., Wang, W.-H., Suna, Y., Kambayashi, H., Muckerman, J. T., Fujita, E. Himeda, Y., *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 34 (2014).
3) Manaka, Y., Onishi, N., Iguchi, M., Kawanami, H., Himeda, Y., *J. Jpn. Petro. Inst.*, **60**, 53 (2017).
4) Motokura, K., Nakagawa, C., Pramudita, R. A., Manaka, Y., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 11056 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

MOF 修飾 $PdAg/TiO_2$ 触媒による CO_2 水素化反応の活性向上

（阪大院工*・ESICB**・Sorbonne University***）
○小西 淳之*・森 浩亮*,**・Catherine Louis***・山下 弘巳*,**

1. 緒言

水素貯蔵物質の中でも，ギ酸は毒性が低く高い安定性をもち，常温で液体である．さらに二酸化炭素の水素化 ($CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$) により合成できる事から，再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている．以前我々は，PdAg ナノ粒子担持 TiO_2 触媒 ($PdAg/TiO_2$) が，ギ酸生成反応に温和な条件下で高活性を示すことを明らかにしている[1]．本研究では，上記の触媒表面を安定性の高い金属有機構造体(MOF)である ZIF-8 で修飾することにより，活性，耐久性の更なる向上を目指した[2]．

2. 実験

TiO_2 担体に Pd および Ag 前駆体を含浸法によって担持し，$NaBH_4$ 還元によって $PdAg/TiO_2$ を調製した．その後，ZIF-8 の前駆体である硝酸亜鉛六水和物と 2-メチルイミダゾールを加え，室温で所定時間撹拌し $PdAg/TiO_2$@ZIF-8 を調製した(Fig. 1)．反応は所定量の触媒，1M $NaHCO_3$ aq.をオートクレーブに入れ，H_2/CO_2=10 atm/10 atm，373 K で撹拌し行った．生成物の定量には高速液体クロマトグラフィーを用い，活性比較は反応開始から 6 時間後のターンオーバーナンバー（TON）を用いて行った．

3. 結果および考察

STEM および元素分析の結果より，4 nm 程度の粒子径を維持したまま，$PdAg/TiO_2$ 表面を ZIF-8 が均一に修飾していることを確認した(Fig. 1)．ZIF-8 の修飾量には最適値があり 1.6 nm 程度の ZIF-8 層の場合，未修飾の $PdAg/TiO_2$ に比べ約 2 倍活性が向上した．また，ZIF-8 修飾を施すことで耐久性の向上にも効果が見られた．これは，反応中での合金ナノ粒子の凝集が抑制されたためである．

XPS 測定にいて，ZIF-8 修飾により Pd3d ピークが低エネルギーシフトした．DFT 計算からも同様の電荷移動が確認され，Pd は電子リッチな状態で存在していると言える．一方で，ZIF-8 修飾により電子プアーとなった Ag 上では，HCO_3^- 吸着エネルギーが増大した(Fig. 1，Table 1)．これは ZIF-8 の構成元素である Zn^{2+} との相互作用にも起因する．また，それに伴い HCO_3^- の炭素原子の電荷も増加した．一方で開裂した水素原子の電荷に大きな差は観測されず，いずれのモデルにおいても正の値を示した．以上の結果より，PdAg のみでは静電気的な反発力のため吸着 HCO_3^- 種の炭素原子へ水素の攻撃ステップの活性化障壁が大きくなるのに対して，ZIF-8 での修飾により本ステップが促進されると考察した．

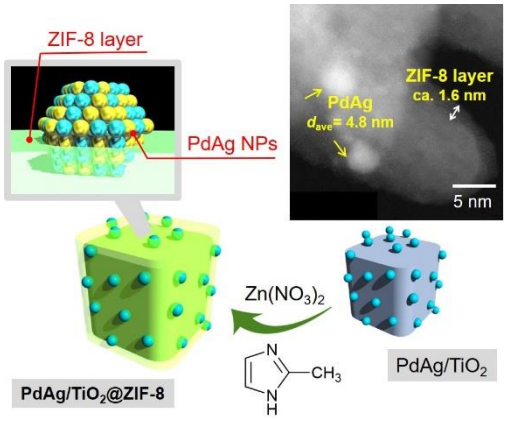


Figure 1. Schematic illustration for the synthesis of $PdAg/TiO_2$@ZIF-8 and STEM image.

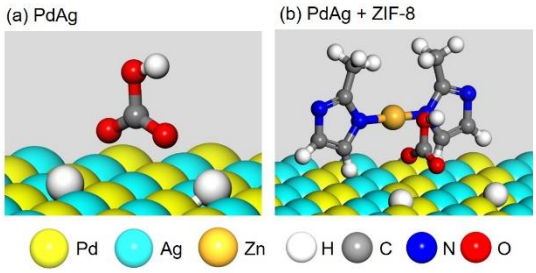


Figure 2. DFT-optimized configurations

Table 1 E_{ad} for HCO_3^- and Mulliken atomic charges as determined by DFT calculation.

Sample	E_{ad} of HCO_3^- (kcal/mol)	Atomic charge of C atom of HCO_3^-
PdAg (111)	-121.5	0.633
PdAg (111) + ZIF-8	-185.2	0.730

1) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).
2) K. Mori, A. Konishi, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **124,** 11499 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

室温域で起動する CO_2 の auto-methanation による新しい CCU 技術

（静岡大）平田 望・尾崎 練・渡部 綾・○福原長寿

1. 緒言

産業プロセス排出の CO_2 を CH_4 に変換するメタン化反応 ($CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ ΔH^0_{298K} = -165 kJ·mol^{-1})を，O_2 や CO 共存のままで実施することは，排ガス処理プロセス運転の観点から利点が多い．我々はこれまでに，Ni や Ru を酸化セリウムに担持した触媒が，原料ガス中に数 vol%の酸素を含んでいても効率的に反応が進行し，加えて電気炉による外部加熱なしでも室温域でメタン化が継続して進行することを見出し，この反応を auto-methanation と名付けた[1,2].

本研究では，異なる担体種の Ru 触媒を用い，O_2 共存下における CO_2 のメタン化反応が室温域から起動することを確認したので報告する．

2. 実験

2.1 触媒調製方法

触媒は含浸法で調製した．前駆体は硝酸ルテニウムであり，担体は CeO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2 である．蒸発乾固で担体に Ru 成分を担持した後，500ºC で 3 h 焼成し，得られた粉末を 30 ~ 60 mesh に整粒して触媒とした．Ru 担持量は 10 wt%である．

2.2 反応特性の評価

O_2 共存のメタン化反応特性は，触媒 300 mg を石英砂 400 mg で希釈し，常圧固定床流通式反応器で評価した．触媒は反応前に水素還元処理(100 ml·min^{-1}, 500ºC ,1 h 保持)し，続いて N_2 流通下で電気炉を 50ºC，または室温(約 25ºC)まで冷却した．その後，5 vol%の酸素を含む原料ガスを 400 ml·min^{-1} (組成比 CO_2:H_2:O_2:N_2 =1:5:0.5:3.5)で供給して反応を実施した．反応場の発熱状況を考慮し，反応温度は電気炉の設定温度と定義した．

3. 結果及び考察

Fig. 1 は Ru/CeO_2, Ru/ZrO_2, Ru/Al_2O_3, Ru/SiO_2 の各触媒に，反応温度 50ºC で O_2: 5 vol%を含む原料ガスを供給した際の CO_2 転化率 (Fig. 1(a))と，触媒層入口の温度変化(Fig. 1(b))である．Ru/CeO_2, Ru/ZrO_2, Ru/Al_2O_3 触媒では，ガス流通開始後から 6 min 以内に CO_2 転化率が上昇し，CO_2 メタン化の進行が確認された．特に Ru/CeO_2 触媒は原料ガスの供給とほぼ同時に反応が始まり，メタン化反応の速やかな起動が確認された．触媒層の入口温度も対応して上昇した．これらの触媒では，Ru 上で水素燃焼が起こって反応場の温度が上昇し，その熱エネルギーでメタン化が起動したと考えられる．CH_4選択率はいずれの触媒でもほぼ100%であった．一方，Ru/SiO_2 触媒では反応が進行しなかった．担体種の違いで auto-methanation の起動特性が異なることがわかった．

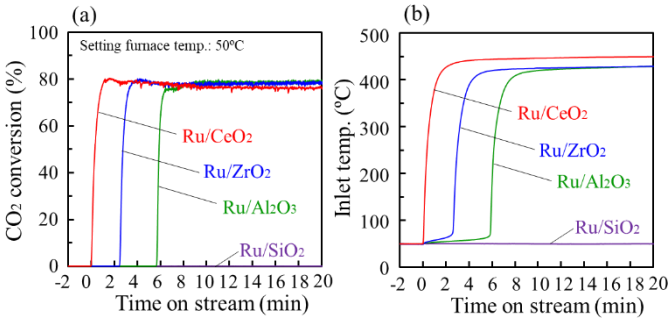


Fig.1 Profiles of (a) CO_2 conversion and (b) temperature at catalyst inlet part with time over various Ru-type catalysts.

Fig. 2 は，室温域(約 25ºC)において，Ru/CeO_2 触媒による auto-methanation が起動する様子である．O_2: 5 vol%を含む原料ガスを流通し，反応開始から 90 sec と 300 sec 後の反応場を赤外線熱画像カメラで観察した．Ru/CeO_2 触媒では室温下において原料ガスを流通させるだけで反応場の発熱が起こり，auto-methanation が起動する様子がわかる．水素の燃焼反応によって生じた熱エネルギーが，速やかなメタン化反応の起動をもたらしている．

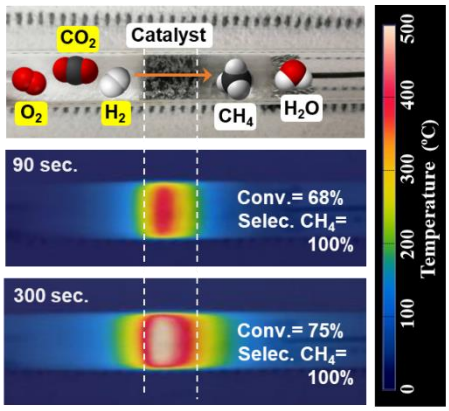


Fig.2 Infrared thermal image of reaction field with Ru/CeO_2 catalyst during auto-methanation.

[1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48** (2019) 196-199.
[2] C. Fukuhara, A. Kamiyama, M. Itoh, N. Hirata, S. Ratchahat, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Eng. Sci.*, **219** (2020) 115589.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

火炎噴霧熱分解法を用いたCO_2メタン化用Ni触媒の高担持量化

(山形大院理工学研究科) ○藤原（ふじわら） 翔（かける）*

1. 緒言

CO_2 水素化によるメタン化は CO_2有効利用や H_2キャリアへの展開が期待されている．本反応には Ni/CeO_2 が有効であることが知られており，いかに Ni を CeO_2 表面に高分散させるかが高性能化のカギとなる．我々は工業利用が可能な火炎噴霧熱分解(FSP)法[1,2] を用いることで，比較的高い Cu 担持量であっても Cu を ZrO_2上に高分散させることが可能であることを見出している．そこで本研究では同様に FSP 法を用いて Ni/CeO_2 触媒を調製し，その粒子特性および CO_2メタン化反応活性について検討したので報告する．

2. 実験方法

FSP 法により NiO/CeO_2粒子(Ni 担持量：0-60wt%)を調製した．トリス(2-エチルヘキサン酸)セリウム(III) 2-エチルヘキサン酸溶液 (12% as Ce, 和光)と酢酸ニッケル(II)四水和物 (98%, 和光)を総金属濃度が0.2 M となるよう，混合比が1:1のメタノール(99.5%, 和光)と2-エチルヘキサン酸(99%, Sigma-Aldrich)に混合した．この前駆体溶液を3 $mLmin^{-1}$で二流体ノズルに送り，5 L min^{-1}の O_2分散ガスにより噴霧, CH_4 + O_2 (1.5 L min^{-1} + 3.2 $Lmin^{-1}$)火炎で燃焼した．火炎より生成した粒子は真空ポンプ(Seco SV1040, Busch)で捕集し，ガラス繊維フィルターで分離した．また FSP 法により調製した CeO_2担体に含浸法により20wt%の Ni を担持した．

調製した粒子は5%H_2-Ar 中500℃で1時間還元処理した．H_2還元後の粉末 X 線回折パターン(PXRD, 40 kV, 40 mA)を測定した．また調製後の粒子について TPR 測定により還元特性を検討した．TPR は約20 mg の粒子を石英管内に封入し，300℃の Ar 中で1時間前処理した．その後室温まで冷却し，5%H_2-Ar を50 $mLmin^{-1}$で流しながら5 $Kmin^{-1}$で昇温した際の H_2消費量を TCD 検出器により測定した．また TCD シグナルと H_2消費量は CuO(99.9% 和光)を用いて検量した．

3．結果と考察

図1に火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製した NiO/CeO_2 粒子の TPR 測定結果を示す．500℃以下のピークは主に酸化ニッケルの還元に起因すると考えられる．図2に xxFSP および xxIMP の NiO/CeO_2 粒子を5%H_2中500℃で1時間還元した後の PXRD を示す．Ni 担持量に関係なく CeO_2のピークが観察された．金属 Ni ピークは Ni 担持量≧40wt%で検出された．事前の XRD 測定より調製直後の Ni 種は主に NiO であることが判明していることから，TRP 測定の結果通り，Ni 種は500℃以下で還元されていることが分かる．一方で，20IMP では結晶子径が9 nm の Ni が検出されるが，20FSP では Ni ピークが検出されなかった．TPR 測定より Ni 種は完全に還元されていると考えられるため、還元された Ni が CeO_2上に高分散していることを示唆している．

また図1における500℃以下の還元ピーク面積を，Ni 担持量から想定された NiO 還元により得られるピーク面積で標準化した値を表１に示す．担持量や調製法に関わらず，値が1以上となることから，NiO のみならず，一部の CeO_2も還元されたことが分かる．特に20IMP より20FSP の方がより多くの CeO_2が還元されている．これは FSP 法により調製した Ni/CeO_2の方が Ni 種より高分散したことで Ni-CeO_2界面が多く存在し，界面付近での CeO_2還元が促進されたためと考えられる．

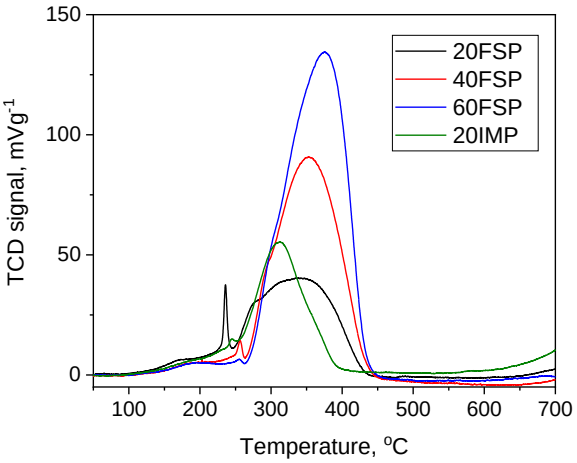


図1. 火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製したNiO/CeO_2 粒子のTPR

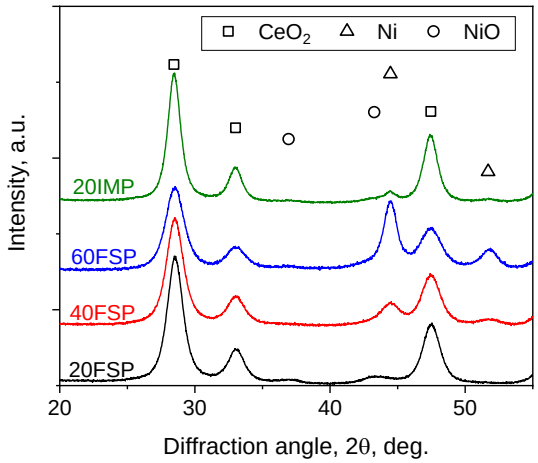


図2. H_2還元後の火炎法(xxFSP)および含浸法(xxIMP)により調製したNiO/CeO_2 粒子のPXRD

表１.担持量から想定される NiO 還元による TPR ピーク面積に対する測定された TPR ピーク面積

20FSP	40FSP	60FSP	20IMP
1.39	1.17	1.14	1.08

参考文献

1. Tada, S.; Fujiwara, K.; Yamamura, T.; Nishijima, M.; Uchida, S.; Kikuchi, R., Chem. Eng. J. 2020, 381, 122750.
2. Fujiwara, K.; Tada, S.; Homma, T.; Sasaki, H.; Nishijima, M.; Kikuchi, R., AlChE *J.* **2019**, 65, e16717.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A13-16] Hydrogen production/energy career/CCU 8

Chair:Yuichi Manaka(Japan Advanced Institute of Science and Technology)

Fri. Nov 13, 2020 2:45 PM - 3:45 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A13] The research of CO_2 reduction catalyzed with formate dehydrogenase

○Ryohei Sato[1], Yutaka Amao[1] (1. Osaka City University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2A14] Influence of cofactor for CO_2 fixation with malic enzyme

○Takayuki Katagiri[1], Yutaka Amao[1] (1. Osaka City University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2A15] Iron-catalyzed lower olefin synthesis by CO_2 hydrogenation

○Kenji Asami[1], Mio Isshiki[1], Ryosuke Oba[1], Midori Mori[1] (1. Facutly of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu)

3:15 PM - 3:30 PM

[2A16] Aqueous Phase Synthesis of Formic Acid by Direct CO_2 Hydrogenation over a PdAg Catalyst on a Hydrophilic N-doped Carbon-Silica Composite Support

○Kohsuke Mori[1,2], Shinya Masuda[1], Louis Catherine[3], Hiromi Yamashita[1,2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB Kyoto University, 3. Sorbonne University)

3:30 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

ギ酸脱水素酵素が触媒する CO_2 還元反応に関する研究

（大阪市大）○佐藤（さとう） 涼平（りょうへい）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒 言

近年、世界では CO_2 増加による地球温暖化などの環境問題や化石燃料の枯渇などのエネルギー問題が注目されている。これらを背景に当研究室では CO_2 を還元し、資源・燃料に変換する研究を進めている。CO_2 を資源・燃料に変換する反応の一つとして、ギ酸脱水素酵素(FDH)が触媒する CO_2 のギ酸への還元がある。これまでに FDH による CO_2 還元反応に対して人工補酵素の開発や速度論解析が進められてきた[1]。しかし、FDH 内でどのような触媒機構で CO_2 がギ酸に還元されているかは明らかになっていない。特に触媒機構を理解するためには基質として機能している炭酸種（CO_2 分子、炭酸水素イオンまたは炭酸イオン）を特定することが重要である。

本研究では補酵素として NADH を用いた FDH 内での CO_2 還元機構を明らかにすることを目的とし、ギ酸生成反応に対する CO_2 の反応種を検討した。

2. 実 験

FDH の触媒作用によって CO_2 は還元されギ酸となり、NADH は酸化され NAD^+ となる。この反応に伴い NADH (吸収極大 340 nm)の吸光度が変化するため、吸光度の減少量からギ酸生成量を見積もることができる。この手法により FDH の単位時間あたりの CO_2 還元活性を評価した。実験条件は 40 μM FDH、200 μM NADH、CO_2 源は CO_2 バブリング(0.5 L/min) 30 min、50 mM $NaHCO_3$ あるいは 100 mM 炭酸緩衝液とした。なお、溶液中の炭酸種の存在率は pH から算出した(表 1)。また、広域緩衝液(pH 3.5～10)である GTA 緩衝液(3,3-dimethyl-glutaricacid, Tris, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol)を用いて溶液中における炭酸種の存在率を変化させ、FDH による CO_2 還元反応活性を評価した。GTA 緩衝液を用いることで様々な pH での反応における緩衝液の種類による影響を排除することができる。

表 1. 各条件での反応後の pH と炭酸種の存在率

	反応後のpH	炭酸種の存在率
CO_2バブリング	6.3	$[CO_2] : [HCO_3^-] = 53 : 47$
$NaHCO_3$	6.9	$[CO_2] : [HCO_3^-] = 22 : 78$
炭酸緩衝液	9.3	$[HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = 91 : 9$

3. 結果と考察

FDH による CO_2 還元活性は溶液中の CO_2 分子の存在率が大きい条件で高くなった。また、CO_3^{2-}が存在する条件、つまり CO_2 分子がほとんど含まれない条件では反応がほぼ進行しなかった(図 1)。これらの結果から CO_2 分子が FDH の基質として機能している可能性が高いことが明らかになった。

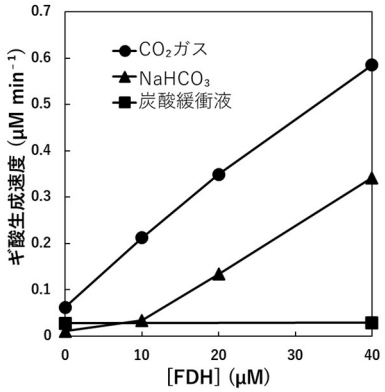


図 1. FDH 濃度とギ酸生成速度の関係

また GTA 緩衝液を用いた系では、炭酸種の存在率に対してギ酸生成速度をプロットすると、CO_2 分子の存在率が高くなるにつれて FDH による CO_2 還元活性が高くなった。一方、HCO_3^-の存在率が高くなるにつれて FDH による CO_2 還元活性が低下することが明らかになった(図 2)。これらの結果から、FDH は CO_2 還元反応の際に CO_2 分子を基質としていることが示唆された[2]。

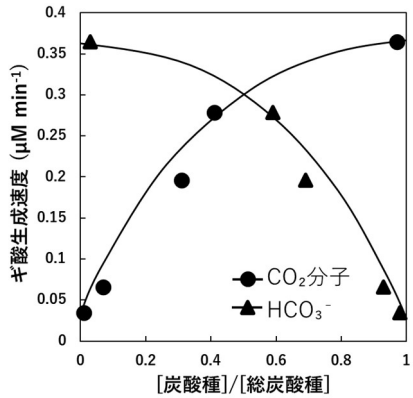


図 2. 炭酸種の存在率とギ酸生成速度の関係

1) Y. Amao, *ChemCatChem*, (2011), **3**, 458-474.
2) R. Sato, Y. Amao, *New J. Chem.*, (2020), **44**, 11922-11926

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

リンゴ酸酵素が触媒する
二酸化炭素固定反応に対する補因子の効果

（大阪市大）　○片桐（かたぎり） 毅之（たかゆき）・天尾（あまお） 豊（ゆたか）

1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や二酸化炭素の増加による地球温暖化が深刻化しており、化石資源を用いた既存プロセスからの脱却の中で再生可能エネルギーを利用した二酸化炭素の物質変換技術が望まれている。その技術の一つとして、二酸化炭素を有機分子に導入、つまり炭素－炭素結合を生成する反応系の構築が期待されている。

リンゴ酸酵素(ME)は、天然補酵素NADPH存在下で、炭素数 3 のピルビン酸に二酸化炭素をカルボキシ基として導入し、炭素数4のオキサロ酢酸を中間体として生成後、リンゴ酸へ還元する反応を触媒する。生体触媒は常温常圧の中性水溶液中で高い触媒活性を示し、ME は二酸化炭素を原料とした炭素－炭素結合生成に有用な触媒である。近年、二電子還元したジフェニルビオローゲン(PV^0)が、MEが触媒するピルビン酸と二酸化炭素からのオキサロ酢酸生成に関与していることを報告したが、その反応機構は不明である。[1]また、一般にMEを用いた二酸化炭素付加反応には補因子である2価の金属イオンや補酵素が必要とされているが、二酸化炭素付加反応での金属イオンの影響は不明である。

本発表では、まず天然補酵素を用いた際の金属イオンの種類や価数が二酸化炭素付加反応に与える影響を調べた。さらに PV^0 を補酵素として用い、ME と人工補酵素間の相互作用を評価した。

2. 実験

金属イオンの添加効果については、ピルビン酸 Na (10 mM)、炭酸水素 Na (10 mM)、金属イオン種 (10 μM)、NADPH (0.16 mM)および ME (0.95 μM)を含む HEPES 緩衝液を 30 ºC で反応させた。NADPH の吸収極大である 340 nm の吸光度の変化から、見かけのリンゴ酸生成量を見積もった。

ピルビン酸への二酸化炭素導入によるオキサロ酢酸生成反応を以下の条件で酵素反応速度論的に解析した。PV 誘導体として 1,1'-bis(*p*-carboxyphenyl)-4,4'-bipyridinium 塩 (PCV) を合成し、反応に用いた。ピルビン酸 Na (1.2 mM)、炭酸水素 Na (1.2 mM)、$MgCl_2$ (1.0 mM)、二電子還元型 PCV (PCV^0, 0－400 μM)、ME (0.95 μM)を含む HEPES 緩衝溶液(pH 7.4)をアルゴン雰囲気下 30 ºC で反応させた。生成したオキサロ酢酸はイオンクロマトグラフを用いて定量した。

3. 結果および考察

NADPH を用いた二酸化炭素付加反応では、Zn^{2+}、Co^{2+}および Ca^{2+}を添加した際に反応が強く阻害された。一方、三価の金属イオンである Al^{3+}および Fe^{3+}を添加した際に見かけのリンゴ酸生成速度は増大した。 また、図1に示すように各金属イオン濃度を高くした際には、一般的な補因子である Mg^{2+}を添加した際には反応が促進されず、Al^{3+}を添加した際に反応が促進されたことから、Al^{3+}は ME が触媒する二酸化炭素付加反応において有用な補因子であると言える。

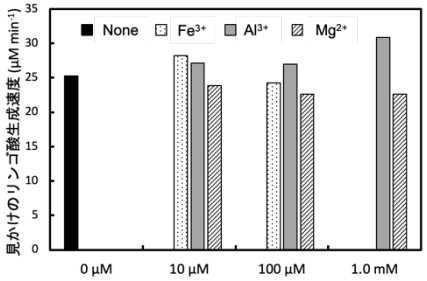


図 1 各金属イオン種を添加した際の見かけのリンゴ酸生成速度

PCV^0 の濃度とオキサロ酢酸生成速度(v_0)との関係では、PCV^0 濃度が 100 μM 以下においてv_0 は PCV^0 の濃度に比例して上昇し、その後一定の値に近づく。一方 PCV^0 高濃度下(>150 μM)において、v_0 は減少したことから、PCV^0 による基質阻害の可能性が示唆された。この結果を基に Haldane の基質阻害モデルを用い、オキサロ酢酸生成反応における最大速度 V_{max} や Michaelis 定数 K_m 等の速度パラメータを求めた(V_{max}=108 μM min^{-1}, K_m=38 μM, K_i=65 μM)。

また、ME が触媒するピルビン酸に二酸化炭素を導入する反応機構は、塩基がケト型ピルビン酸のα水素を引き抜き、エノール型への互変異性を促進すると推定されている。PV を用いた場合では、PV^0 のビピリジニウムの窒素上の孤立電子対が塩基として働くことで、ピルビン酸のエノール化を促進し、オキサロ酢酸が生成したと考えられる。

1) T. Katagiri, S. Ikeyama, Y. Amao, *J. Photochem. Photobiol. A*, **358**, 368 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

鉄系触媒を用いる CO_2 水素化による低級オレフィン合成

(北九州市大) ○朝見 賢二・一色 美緒・大庭 亮介・森 翠

【緒言】

筆者らは、カーボンリサイクルの 1 手法として、CO_2を水素化し、低級オレフィン(LO)を合成する研究に取り組んでいる。逆水性ガスシフト反応と FT 合成を組み合わせ、これを 1 段で行うものである。これまでに、合成ガスからの LO 合成に高い性能を示す Mn-Cu 修飾活性炭担持鉄触媒(Fe-Cu-Mn/AC)[1]が CO_2 水素化による LO 合成対しても優れた結果を与えることを報告している[2]。本研究では、活性炭担体の有効性を検証するため、シリカ担持および無担持の触媒との比較検討を行い、Mn 添加効果についても調査した。

【実験方法】

触媒は担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製し、触媒の粒径は 355～710 μm とした。反応器は固定床流通式反応器を用いた。反応器内で、300℃、常圧の合成ガスにより還元して反応に供した。反応は通常の固定床加圧流通式装置を用い、360℃、2 MPa-G、W/F = 2.0 g-cat･h/mol の条件で行った。その他実験方法の詳細は既報[1]による。

【結果と考察】

活性炭担持(AC)、シリカ担持(SiO_2)および無担持(None)の Fe-Cu 触媒における、担体および Mn 添加の影響を図 1, 2 に示す。CO_2 の転化率（HC 収率、CO 収率の和）は（図 1)、Mn 添加系（○)、無添加系（×）いずれにおいても無担持触媒と比べて活性炭担持触媒では上昇したのに対し、SiO_2 担持触媒では減少しており、担体の影響が大きい。生成した炭化水素の分布については（図 2)、無担持系と比較して活性炭担持系では目的とする LO が増加したのに対し、シリカ担持系では、LO の生成がほとんど見られず、パラフィン、特にメタンへの選択性が著しく高くなった。ここでもやはり、担体は大きく影響していることが分かる。

還元前の触媒の比表面積は活性炭担持、シリカ担持、無担持でそれぞれ 52, 42, 18 m^2/g であったことから、活性炭担持触媒での活性向上は、分散性の増加によるものと考えられ、一方、シリカ担持触媒での活性低下は、表面の化学的な状態変化によるものと推測される。 いずれの触媒系でも Mn 添加により CO_2 転化率は減少したが、LO への選択性は無担持系、活性炭担持系で大きく向上した。これは、合成ガスでの結果と類似であり、添加された Mn がオレフィンからパラフィンへの逐次的な水素化を抑制したためと考えられる。

1) Asami, K., Komiyama, K., Yoshida, K., Miyahara, H., *Catal. Today,* **303**, 117 (2018).
2) 朝見、一色、大庭、第 49 回石油・石化討論会、1E08 (2019).

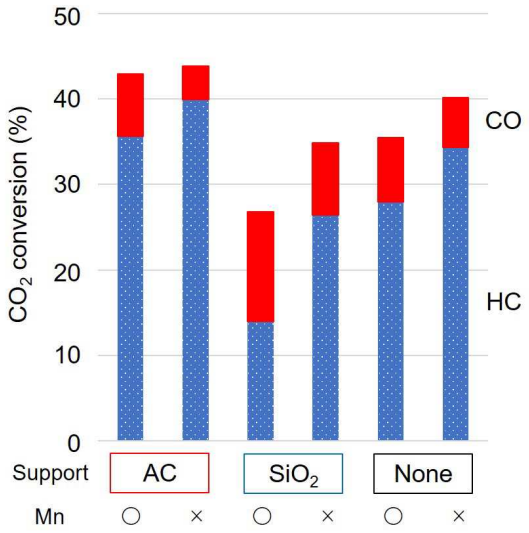


図 1　CO_2 転化率および炭化水素、CO 収率

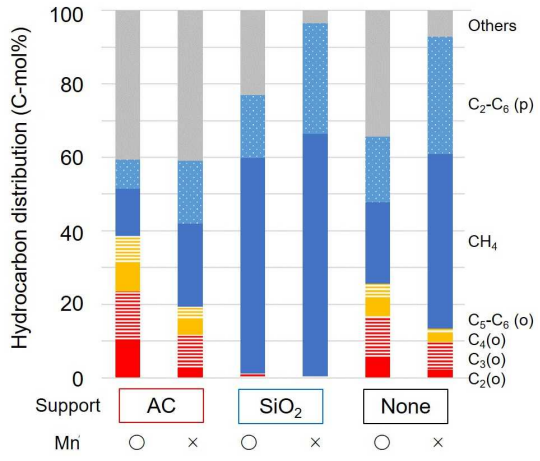


図 2　炭化水素分布

o: オレフィン、p: パラフィン

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

水中での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成のための PdAg 担持親水性窒素ドープカーボンシリカ

(阪大院工[*]・京大 ESICB[**]・ソルボンヌ大[***])
○森 浩亮[*,**]・増田 晋也[*]・Louis Catherine[***]・山下 弘巳[*,**]

1. 緒言

ギ酸を再生可能水素エネルギーキャリアとして利用するためには、脱水素触媒(HCOOH → H_2 + CO_2)の開発はもとより、逆反応である CO_2 の水素化反応によるギ酸合成プロセス(CO_2 + H_2 → HCOOH)の構築も不可欠である [1]。水への CO_2 の溶解度が極めて低いため、既存の触媒系では有機溶媒、塩基添加物を使用する必要がある。しかしながら、これはギ酸を水素キャリアとして利用する点で大きなデメリットとなる。さらに、反応性の乏しい CO_2 活性化には 100 度以上の反応温度が必要であるが、CO_2 の触媒表面への吸着は熱力学的に低温で有利であるため、反応温度の上昇に伴い吸着量が減少する。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子担持親水性窒素ドープカーボンシリカ触媒が、このトレードオフの課題を克服し、添加物のない純水中、低温での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成反応に有効であることを見出した [2]。

2. 実験

アミノプロピルトリエトキシシランと等モルの各種アルデヒドを前駆体とし、水熱合成により窒素ドープのポリマー-シリカ複合体(NPS)を合成した。アルデヒドしてはホルムアルデヒド(Form)、アセトアルデヒド(Act)、プロピオンアルデヒド(Pro)、グリオサールアルデヒド(Gly)、テレフタルアルデヒド(Tere)、グルタールアルデヒド(Glut)を用いた。調製した NPS に所定量の Na_2PdCl_4 と $AgNO_3$ 水溶液を加え、含浸担持した後、$NaBH_4$ による還元処理を施し、PdAg/NPS を調製した。ギ酸の合成反応は、反応容器としてオートクレーブを用い、水素 2 MPa および二酸化炭素 2 MPa の合計 4 MPa にし，40 ºC，水溶媒中で撹拌し行った。活性は液体クロマトグラフィーを用いて 24 h での TON を求めた。

3. 結果および考察

PdAg/NPS(Glut) の HAADF-STEM 像において 2.3nm 程度の均一なナノ粒子が観察された。また、EDX 分析により、NPS 中に N、C、Si が均一に存在しており、担持されたナノ粒子は PdAg 合金であることを確認した。

添加物非存在下、純水中での直接 CO_2 活性化によるギ酸合成反応を行った結果を Fig. 1A に示す。PdAg/NPS(Glut)が最も高い活性を示し、TON は 241 であった。Form、Act を用いた場合も同程度の活性を示しアルデヒド基の数は反応性に大きな影響を及ぼさない。また、Pd/NPS(Glut)に比べ飛躍的に活性が向上していることから Ag との合金化が発現している。さらに、PdAg/NPS(Glut)の活性は、TiO_2、SiO_2、活性炭(AC)や既報の純水中でのギ酸合成に比べ 4 倍以上高い活性を示す。

CO 吸着により見積もった各触媒の Pd 表面積と活性の間に大きな相関関係はない。一方で、XPS 測定により決定した Pd 3d Binding Energy との間には良い相関関係がみられ、電子リッチな Pd 種により触媒活性が向上した(Fig. 1B)。さらに TiO_2、SiO_2、活性炭(AC)に比べて高い親水性、低温での CO_2 の吸着特性(Fig. 1C)も高活性の要因である。

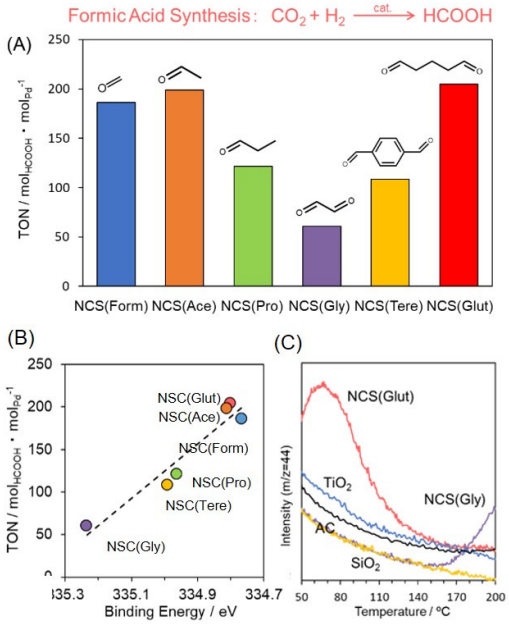


Fig. 1 (A) TON in the CO_2 hydrogenation to FA under additive-free aqueous conditions over various NCS-supported PdAg alloy catalysts. (B) Relationship between catalytic activity and the electronic state of Pd as determined from Pd 3d XPS spectra. (C) CO_2-TPD profiles.

1) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi and H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).
2) S. Masuda, K. Mori, Y. Kuwahara, C. Louis, H. Yamashita, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 5847 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Hydrogen production/energy career/CCU

[2A17-20] Hydrogen production/energy career/CCU 9

Chair:Nobuyasu Ohshio(Cosmo Oil Co., Ltd.)

Fri. Nov 13, 2020 4:00 PM - 5:00 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[2A17] Role of oxygen vacancy in the methanol synthesis from CO_2 using Pt-loaded molybdenum suboxide catalyst

○Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Takashi Mihogi[1], Hisayoshi Kobayashi[1,4], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Osaka University, 2. Kyoto University ESICB, 3. JST PRESTO, 4. Kyoto Institute of Technology）

4:00 PM - 4:15 PM

[2A18] Development of Fe-substituted polyoxotungstate catalyst for direct synthesis of methanol from methane

○Tomohiro Yabe[1], Keiju Wachi[1], Kosuke Suzuki[1], Kazuya Yamaguchi[1] （1. Faculty of Engineering, The University of Tokyo）

4:15 PM - 4:30 PM

[2A19] Composite catalyst of sponge copper and zirconia for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation

Kazuya Kinoshita[1], Yuka Homma[1], Zhiming Gao[1,2], Kazumasa Oshima[1], ○Shigeo Satokawa[1] （1. Seikei University, 2. Beijing Institute of Technology）

4:30 PM - 4:45 PM

[2A20] A new preparation method of co-precipitation copper catalyst and its catalytic activity

○Hitoshi SAIMA[1], Masatoshi TODAKA[1], Yasuhiro MOGI[2] （1. Kyushu University, Research Center of Steel, 2. JFE Steel Corporation, Steel Research Laboratory）

4:45 PM - 5:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた CO_2 からのメタノール合成反応における酸素欠陥の役割

（大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***・京都工繊大****）
○桑原 泰隆*,**,***・三保木 隆志*・小林 久芳*,****・山下 弘巳*,**
（くわはら やすたか　みほぎ たかし　こばやし ひさよし　やました ひろみ）

1. 緒言

CO_2 を炭素源として利用し基礎化成品へと変換することができれば、地球温暖化問題と資源枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。CO_2 は水素化により、ギ酸、CO、メタノール、メタンなどに変換することができる [1]。中でもメタノールはホルマリンや酢酸などの原料に使用されるだけでなく、燃料電池の燃料や、オレフィン、ガソリン製造の原料として工業的にも有用である [2]。これまでの研究で、MoO_3 に Pt を担持した触媒が高い活性およびメタノール選択性を示すことがわかっており、水素還元時にモリブデン酸化物中に生じる酸素欠陥が活性、選択性に重要な役割を果たすものと推測している [3]。本研究では、酸素欠陥の定量を行うとともに、in-situ XAFS 測定および DFT 計算などにより、CO_2 からのメタノール合成において酸素欠陥が果たす役割について調査した。

2. 実験

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒(Pt/H_xMoO_{3-y})は尿素を用いて Pt 3 wt%を固定化した後、H_2 気流下 T °C (T = 100, 200, 300, 400)で 30 min 還元処理を行うことで調製した。CO_2 水素化反応は触媒(50 mg)と 1,4-dioxane (15 mL)を耐圧反応容器に入れ、反応ガス(P_{CO2} = 1.0 MPa, P_{H2} = 3.0 MPa)を導入後、200 °C で加熱攪拌して行った。生成物は GC-FID を用いて分析した。Mo K-edge XAFS 測定は石英製加熱セルを用いて 20%H_2/He または 20%CO_2/He 気流中、200 °C で透過法により実施した。DFT 計算は平面波基底 DFT 法プログラム Castep を用い、PBE 汎関数とウルトラソフトコアポテンシャルを使用した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各温度で還元した触媒の CO_2 水素化反応における各生成物収率と、TG 測定から見積もられたモリブデン亜酸化物担体(H_xMoO_{3-y})中の水素ドープ量(x)および酸素欠陥量(y)の比較を示す。300 °C 以下では還元温度が高くなるにつれて CO_2 転化率およびメタノール選択率が向上し、担体中の酸素欠陥量(y)とメタノール生成量との間には相関が見られた。400 °C 還元時に活性、選択性が低下した要因は、モリブデン酸化物の結晶構造が非晶質構造から MoO_2 に変化したためであると考えられる。Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒を用いた場合は常に CO が生成し反応時間と共にメタノール収率が向上したこと、また、H_2 非存在下でも一定量の CO が生成したことから、酸素欠陥が CO_2 分子から酸素原子を引き抜くことで CO 中間体が生成するものと推測された。

in-situ Mo K-edge XAFS 測定を実施したところ、H_2 気流中では Mo 種の還元(Mo^{6+} → Mo^{5+})が、CO_2 気流中では酸化(Mo^{5+} → Mo^{6+})が可逆的に進行し、Mo の可逆的レドックスにより反応が進行していることが確かめられた [4]。また、モリブデン酸化物の二架橋酸素位置に酸素欠陥を導入したスラブモデル(Pt_{20}-$H_{26}Mo_{32}O_{95}$)を用いた DFT 計算から、CO_2 分子のうち片方の酸素原子が酸素欠陥に配位することで O-$CO_{(ad)}$ として安定化されることがわかった(Fig. 2, TS1)。メタノール生成経路を探索したところ、この $CO_{(ad)}$ 種が Pt 上に移動し(Fig. 2, TS2)、逐次水素化を受けることによりメタノールが生成する可能性が高いことが示された。

これらの結果より、水素還元時にモリブデン酸化物に形成された酸素欠陥は、CO_2 脱酸素反応の活性点となって CO 中間体を生成し、Pt 粒子上での逐次的メタノール生成を促進するものと推察された。

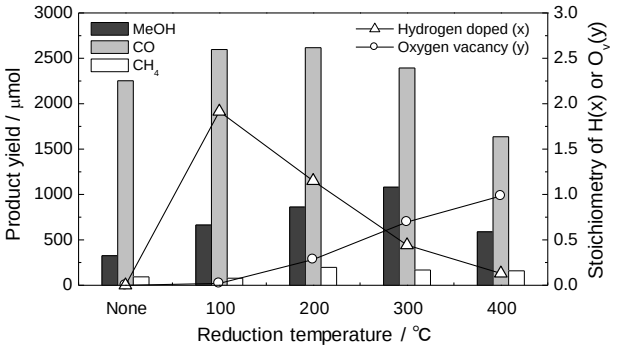


Fig. 1 Yields of products in the CO_2 hydrogenation and stoichiometry of doped-H (x) and oxygen vacancy (y) in Pt/H_xMoO_{3-y} catalysts reduced at different temperature.

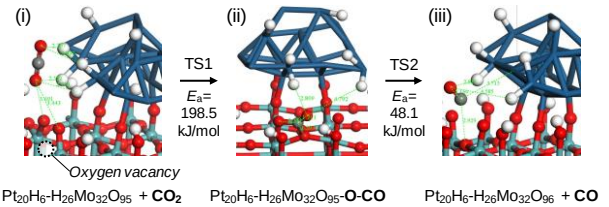


Fig. 2 The optimized models for the calculations of activation energy (E_a) of CO_2 adsorption and CO migration over Pt_{20}-$H_{26}Mo_{32}O_{95}$ slab model.

1) A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, **117**, 9804 (2017).
2) Z. Ma, M. D. Porosoff, *ACS Catal.*, **9**, 2639 (2019).
3) 桑原泰隆、ペトロテック, **42**, 602 (2019).
4) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

メタンからのメタノール直接合成を指向した Fe 置換ポリオキソタングステート触媒の開発

(東京大)○矢部 智宏・和知 慶樹・鈴木 康介・山口 和也

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンを有用化学原料であるメタノールへと転換するプロセスは夢の反応である．酸化剤は酸素が最も望ましいが，生成物であるメタノールの反応性がメタンより高いため，逐次酸化が容易に進行し選択率の低下が問題となる．そのためには低温でメタンを活性化することが可能な触媒設計が必要である．活性点としては，sMMO(soluble methane monooxygenase)という酵素において常温常圧でメタンを活性化可能である鉄二核構造に注目した．本研究では分子鋳型としてポリオキソメタレート (POM) に着目した．POM は，気相反応に応用可能な高い熱安定性と耐酸化性を有する [1]．またその一部ユニットが脱離している欠損型 POM には異なる遷移金属を導入することが可能であり，導入した金属は POM との相互作用によって特異な酸化還元特性を示す [2]．精密な鉄二核活性点構造を有する POM を合成し，気相反応へと応用することで酸素を用いたメタンからメタノールへの直接転換反応を目指した．

2. 実験

Cs-Fe2 は次のように調製した．まずアセトン (4 mL) に $Fe(acac)_3$ (10.3 mg, 29.1 μmol) を溶解させた．さらに $TBA_4H_4SiW_{10}O_{36}•H_2O$[3] (TBA-SiW10, 100 mg, 29.1 μmol) を加え，室温で 24 時間撹拌した．生じた沈殿を吸引ろ過で回収し，真空乾燥を行うことで TBA-Fe2 の粗生成物を得た．また反応溶液を反応開始 1 時間後にろ過し，ろ液を 25 °C の恒温槽で一晩静置することで TBA-Fe2 の結晶を得た．カチオン交換では激しく撹拌した Cs_2CO_3 のエタノール溶液 (28.2 mg, 86.4 μmol を 40 mL に溶解) に TBA-Fe2 (粗生成物) のアセトニトリル溶液 (100 mg, 14.4 μmol を 5 mL に溶解) を滴下し，30 分間反応させた．生じた沈殿を吸引ろ過で回収することで Cs-Fe2 を得た．メタン酸化活性試験は常圧固定床流通反応装置を用いて行った．触媒 100 mg を充填した後触媒温度を 300 °C まで上昇させ，反応ガス (CH_4:O_2:Ar = 10:5:35 mL, 総流量 50 mL min^{-1}) を 1 時間流通させた．反応器出口からのガスは寒剤で冷却したエタノール中にバブリングし，反応終了後にトラップされた液体成分を GC-MS で定性・定量した．

3. 結果および考察

二欠損 Keggin 型 POM (TBA-SiW10) に対してアセトン中で $Fe(acac)_3$ を一当量反応させることで黄色の沈殿を得た．元素分析から主生成物は $TBA_8H_4Fe_2O(SiW_{10}O_{36})_2$ (TBA-Fe2) であった．単結晶 X 線構造解析から TBA-Fe2 では鉄二核構造が二つの SiW10 骨格によって挟まれていることが示された (Fig. 1)．さらに二つの鉄原子の間には架橋酸素 (μ–oxo) の存在が示唆された．熱重量分析では TBA-Fe2 は 185 °C 付近から大きな質量減少(POM の分解)が確認されたため，セシウムカチオンへと交換して熱安定性を向上させる手法を探索した．溶媒やセシウム源の種類・当量について検討を行った結果，TBA-Fe2 に対しエタノール中でカチオン数と等量の Cs_2CO_3 を反応させることで，Fe2 のセシウム塩 (Cs-Fe2) が沈殿として得られた．赤外吸収スペクトルからも TBA 由来のピークの消失を確認した．上で合成した種々の POM を用いてメタン酸化活性評価を行った (Table 1)．Cs-Fe2 を用いた場合，トラップ溶液の GC-MS 分析でメタノールが検出され，POM 一分子当たりの触媒回転数 (TON) は 0.004 であった．$^{13}CH_4$ を用いた同位体試験では $^{13}CH_3OH$ が検出されため，メタノールはメタン由来であった．また酸素が酸化剤として働いていることが分かった．さらに Cs-SiW10 や二核の銅を導入した Cs-Cu2 では活性が低くなったため，導入した鉄二核構造がメタン酸化の活性に寄与していることが分かった．

本研究は，(公社)石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものである．

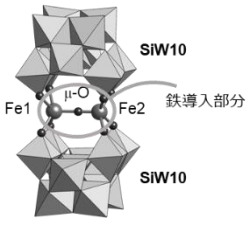


Fig. 1 TBA-Fe2 のアニオン構造

Table 1 各触媒の活性試験結果

Entry	Catalyst	TON
1	**Cs-Fe2**	4.0 x 10^{-3}
2*	**Cs-Fe2**	検出限界以下
3	no catalyst	検出限界以下
4	**Cs-SiW10**	1.6 x 10^{-3}
5	**Cs-Cu2**	2.6 x 10^{-3}

*:O_2 blank

1) S. Wang *et al.*, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015).
2) K. Suzuki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5336 (2014).
3) K. Kamata *et al.*, *Science*, **300**, 964 (2003).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

CO_2 水素化によるメタノール合成のための スポンジ銅とジルコニアの複合触媒

（成蹊大[*1]・北京理工大[*2]）木下 和也[*1]・本間 優花[*1]
高 志明[*1,2]・大島 一真[*1]・○里川 重夫[*1]

1. 緒 言

化石燃料由来の CO_2 の排出量削減に向けて、CO_2 の回収利用(CCU)技術の開発が盛んに行われている。再生可能エネルギー由来の水素を用いて CO_2 からメタノールを合成する方法は、化学品や燃料を製造する新たな方法として特に注目されている。CO_2 水素化によるメタノール合成触媒として、我々は Cu/ZrO_2 の開発を行なっている。これまでの研究からメタノール合成の活性点は Cu と ZrO_2 の界面であり [1]、非晶質ジルコニア(a-ZrO_2)に Cu 原料を担持する方法でメタノール選択性の高い触媒を開発した [2]。一方、これまでにスポンジニッケル触媒が CO_2 水素化によるメタン生成に高い活性を示すことを報告した [3]。そこでスポンジニッケルと同様の製法で製造されるスポンジ銅触媒も CO_2 水素化に活性があるものと考えた。また、Cu と ZrO_2 の界面がメタノール生成に有利であることから、スポンジ銅に非晶質 ZrO_2 を混合する方法も試みた。

2. 実 験

スポンジ銅触媒は川研ファインケミカル社製の CDT-60 を用いた。触媒は水中に保管されているため、48 時間自然乾燥させて使用した(SpCu)。ZrO_2 は第一稀元素化学工業社製の非晶質ジルコニア NND(a-ZrO_2)を用いた。両者の混合は乳鉢を用いた乾式物理混合法と遊星型ボールミル(フリッチュ社製 P-7 型)を用いた湿式粉砕混合法で行った。SpCu と a-ZrO_2 の混合比は重量比で 1:9 とした。湿式粉砕混合法は 45 mL の ZrO_2 製ポットに 0.5 mmϕ の ZrO_2 ボールと所定量の原料とイオン交換水 30 mL を加え、回転速度 800 rpm で 30 min 粉砕した。粉砕後は 110℃の恒温槽内で一晩乾燥させて用いた。

活性試験は PID 社製高圧固定層流通式反応器を用いた。内径 9 mmϕ の反応管に触媒 500 mg を石英砂 5 g と混合して充填した。水素還元処理は H_2/N_2=1/5 ガスを 60 mL min^{-1} で流通させ 300 ℃、2 h 行った。安定化処理として反応ガス($CO_2/H_2/N_2$=1/3/1)を 10 mL min^{-1} で 1.0 MPa、270 ℃、12 h 流通させた。その後、圧力は 1.0 MPa に維持したまま反応温度を 230 ℃として、反応ガス流量を 14、28、42 mL min^{-1} と変化させて触媒活性を評価した。出口ガス組成は GC-TCD 及び GC-FID により分析し、CO_2 転化率とメタノール選択性を算出した。

3. 実験結果および考察

各触媒の CO_2 転化率に対するメタノール選択性のプロットを Fig. 1 に示す。３つのプロットは左からガス流量を 42，28，14 mL min^{-1} とした時の結果である。最初に SpCu 単体での性能を評価するために SiC で希釈した SpCu 触媒(50 mg)の活性評価を行った。その結果、CO_2 転化率は低いがメタノールが生成することを確認した。次に SpCu と a-ZrO_2 を物理混合した触媒(SCZ19-P)を評価したところ、CO_2 転化率はそれぞれ数倍となりメタノール選択性も向上した。これは Cu と a-ZrO_2 の界面形成が CO_2 転化率及びメタノール選択性の向上に寄与したと思われる。さらに遊星型ボールミルを用いて湿式粉砕処理した触媒(SCZ19-M1)を評価したところさらに CO_2 転化率とメタノール選択性が向上した。Cu と a-ZrO_2 の界面形成がより一層進み、これまで我々が報告 [4] している最高のメタノール選択性よりも高い値が得られた。

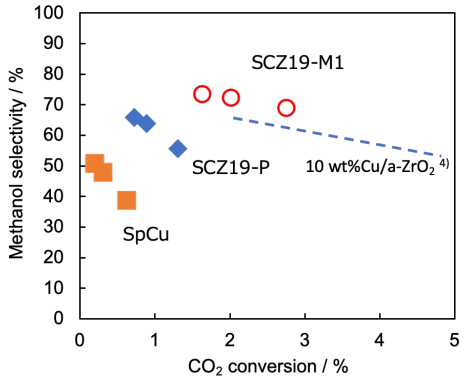


Fig. 1 CO_2 conversion and methanol selectivity over sponge Cu catalyst and mixed catalysts with a-ZrO_2.

1) K. Larmier, W.C. Liao, S. Tada, E. Lam, R. Verel, A. Bansode, A. Urakawa, A. Comas-Vives, C. Coperet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 2318 (2017).
2) S. Tada, A. Katagiri, K. Kiyota, T. Honma, H. Kamei, A. Nariyuki, S. Uchida, S. Satokawa, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5430 (2018).
3) S. Tada, S. Ikeda, N. Shimoda, T. Honma, M. Takahashi, A. Nariyuki, S. Satokawa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30126 (2017).
4) S. Tada, K. Oshima, Y. Noda, R. Kikuchi, M. Sohmiya, T. Honma, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58,** 19434 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

銅系共沈触媒の新規合成法とその触媒特性

（九州大学*，JFE スチール**）○斉間 等*，戸髙昌俊*，茂木康弘**

１．緒言

地球温暖化防止の観点から CO_2 の排出量削減が重要である。一方で、有機物は燃料として簡便であり、広く普及しているので、エネルギーを得る上で CO_2 の発生はやむを得ない面がある。そこで CO_2 を再資源化する技術が注目を集めている。筆者らはファインバブル界面で銅-亜鉛触媒を合成し、その特徴を明らかにしてきた[1-2]。本研究では、この触媒を CO_2 からのメタノール合成への適用性を調査するため、その逆反応であるメタノール分解反応特性について報告する。

２．実験方法

Cu, Zn, Al の硝酸塩を純水に溶解した。Cu : Zn モル比 1:1、Al は Al_2O_3 として外数で 10wt%とした。混合液を純水に供給しながら、減圧型ファインバブル（以下、FB）発生装置を通して循環した。FB 発生装置のガス側はアンモニアを定流量にて供給した。溶液の底部から CO2 を定流量気泡として供給した。pH を 7.0～7.5 に維持し、得られた金属水酸化物を 24hr 熟成後、ろ過・洗浄・乾燥し、350℃で 2hr 焼成した。このようにして調製した触媒を FBC と呼ぶことにする。比較のため、通常の共沈法にて調製した触媒を NC と呼ぶことにする。

メタノール分解反応は、固定床常圧流通式反応装置にて行った。触媒は 2-4mm とし、内径 37mmφの SUS 管を用いた反応器に 2.8ｇを充填した。220℃, 5%水素にて 10hr 還元した後、反応に用いた。メタノールは定量ポンプにて送液し、N_2 にて 50%に希釈して流通させた。反応温度は 350℃～400℃, W/F=5g-cat･hr/mol とした。

３．結果および考察

Fig.1 に 350℃におけるメタノール分解率の経時変化を示した。FBC 触媒によるメタノール分解率は、約 62%で、活性はやや低下しているものの、ほぼ安定していると言える。一方、NC 触媒は、平均分解率は 43%と低く、しかも活性は不安定であった。

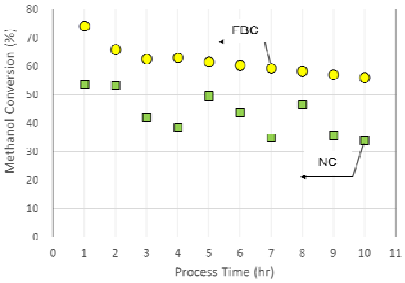


Fig.1 MeOH 転化率(350℃)

Fig.2 に 400℃におけるメタノール分解率の経時変化を示した。NC 触媒の平均分解率は 38%であり、活性が不安定なだけでなく、350℃よりも分解率が低下した。一方 FBC 触媒は、400℃における平均分解率は 73%と 10%以上向上していた。このことから、FBC 触媒は活性が高いばかりでなく、耐熱性も高いことが分かる。

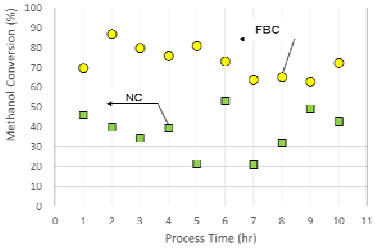


Fig.2 MeOH 転化率(400℃)

Table 1 に各触媒のメタノール分解反応前後の比表面積を示した。反応前、NC 触媒に比べ、FBC 触媒は 1.5 倍の比表面積を有していたが、反応後は同等の比表面積まで低下した。FBC 触媒の高い活性の起源は比表面積ではないと考えられる。SEM-EDX 像から、FBC 触媒は金属の偏析が観測されなかった。このことから FBC 触媒は金属の分散が良く、還元されやすい Cu が Zn と隣接しているため、活性が高温でも維持されたのではないかと推定している。

Table 1 反応前後の比表面積

Surface Area (m^2/g)	NC	FBC
Before Reaction	63	94
After Reaction	55	60

４．参考文献

1) 第 28 回日本エネルギー学会大会要旨集 4-1-4
2) 公開特許公報　特開 2019-55400 号

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.