#### Thu. Nov 11, 2021

#### Room-C

Hydrogen production/energy carriers/CCU

#### [1C01-04] Hydrogen production/energy

carriers/CCU(1) Chair:Shigeo Satokawa(Seikei Univ.) 9:00 AM - 10:00 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C01] The effect of structure of Ru/  $Sr_{1-x}Ba_xZrO_3$  catalyst

on low-temperature ammonia synthesis OSae Doi<sup>1</sup>, Yuta Tanaka<sup>1</sup>, Kota Murakami<sup>1</sup>, Kazuharu Ito<sup>1</sup>, Yuta Mizutani<sup>1</sup>, Koki Saegusa<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Hideaki Tsuneki<sup>1</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.) 9:00 AM - 9:15 AM

[1C02] Effect of heterocation doping in  $\text{CeO}_2$  surface on the surface proton migration and its application for ammonia synthesis

> ORyuku Maeda<sup>1</sup>, Kota Murakami<sup>1</sup>, Yuta Mizutani<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Hideaki Tsuneki<sup>1</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

9:15 AM - 9:30 AM

[1C03] Simulation study of optimized operation condition in ammonia synthesis process applying renewable energy under wind speeds probability ORyosuke Atsumi<sup>1</sup>, Hideyuki Matsumoto<sup>2</sup> (1. National Institute of Technology, Nagaoka College, 2. Tokyo Institute of Technology)

9:30 AM - 9:45 AM

 [1C04] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH<sub>3</sub> synthesis
 OTomoko Shibata<sup>1</sup>, Shin-ichiro Miyahara<sup>1</sup>, HIroshi Yamada<sup>1</sup>, Katsutoshi Sato<sup>2</sup>, Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup> (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)
 9:45 AM - 10:00 AM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C05-09] Hydrogen production/energy carriers/CCU(2) Chair:Shinya Hodoshima(Chiyoda Corp.) 10:15 AM - 11:30 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

 [1C05] Development of Ni catalysts supported on highsurface-area BaTiO<sub>3</sub> for ammonia decomposition
 OHaruki Ishida<sup>1</sup>, Hiroki Muroyama<sup>1</sup>, Toshiaki Matsui<sup>1</sup>,
 Koichi Eguchi<sup>1</sup> (1. Kyoto University Graduate school of engineering the Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry) 10:15 AM - 10:30 AM

 [1C06] Mechanism of activity development of rutheniumbased catalysts for ammonia synthesis using ceria support with a large amount of cesium
 OAyane Hori<sup>1</sup>, Mami Osozawa<sup>1</sup>, Kosuke Fukai<sup>1</sup>, Minoru Somiya<sup>1</sup>, Kazumasa Oshima<sup>1</sup>, Shigeo Satokawa<sup>1</sup> (1.
 Seikei University )

10:30 AM - 10:45 AM

- [1C07] Development of liquid synthetic fuel production technology from carbon dioxide Part 1
   OMasaomi Amemiya<sup>1</sup>, osamu sadakane<sup>1</sup>, kenichi okamoto<sup>1</sup>, mitunori tabata<sup>1</sup> (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER)
   10:45 AM - 11:00 AM
- [1C08] Catalytic Property of Cobalt/Silica for  $CO_2$  FT Synthesis

OShohei Harada<sup>1</sup>, Shigeo Satokawa<sup>2</sup>, Masaru Ogura<sup>1</sup> (1. The University of Tokyo, 2. Seikei University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1C09] Effect of support material for  $CO_2$  FT synthesis on Cobalt-based Catalyst

OKyohei Shitaba<sup>1</sup>, Shohei Harada<sup>2</sup>, Masaru Ogura<sup>2</sup>,

Shigeo Satokawa<sup>1</sup> (1. Seikei University, 2. The University of Tokyo)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C10-13] Hydrogen production/energy carriers/CCU(3) Chair:Yutaka Amao(Osaka City Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C10] DFT calculation of CO adsorption over  $Ce_{1-x}M_xO_{2-}$ 

δ catalyst
 OMasahiro Yamaguchi<sup>1</sup>, Kota Murakami<sup>1</sup>, Yuta
 Mizutani<sup>1</sup>, Hiroshi Sampei<sup>1</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>2</sup>, Yasushi
 Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. National Institute for
 Materials Science (NIMS))
 1:00 PM - 1:15 PM

[1C11] Composite Oxides Based Non-Noble Metal for Oxygen Evolution Catalysts toward Water Electrolysis

OYuichi Hisa<sup>1</sup>, Katsutoshi Sato<sup>2</sup>, Hiroshi Yamada<sup>1</sup>,

Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup> (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C12] Oxidative Coupling of Methane in Solid Oxide

The Japan Petroleum Institute Hakodate Conv. of JPI (51st Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI)

Electrolysis Cells ORyuji Kikuchi<sup>1</sup>, Shu Kodama<sup>1</sup>, Naoya Fujiwara<sup>1</sup>, Shohei Tada<sup>2</sup> (1. Univ. of Tokyo, 2. Ibaraki Univ.) 1:30 PM - 1:45 PM

 $\left[1C13\right]$  Catalytic activity of brownmillerite Fe-Co oxide for

electrochemical oxygen evolution reaction in neutral aqueous solution OHiroyuki Okada<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green

Sustainable Chemistry, Tottori University)

1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C14-18] Hydrogen production/energy

carriers/CCU(4) Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.) 2:15 PM - 3:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[1C14] Development of a visible-light driven CO<sub>2</sub>

reduction system by combining a biocatalyst and CuInS<sub>2</sub> photocathode OTakumi Toyodome<sup>1</sup>, Yutaka Amao<sup>1,2</sup>, Masanobu Higashi<sup>2</sup> (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) 2:15 PM - 2:30 PM

- [1C15] Substrate selectivity and isotope effects in CO<sub>2</sub>
   reduction catalyzed with formate dehydrogenase
   ORyohei Sato<sup>1</sup>, Masanobu Higashi<sup>1</sup>, Yutaka Amao<sup>1</sup> (1.
   Osaka City University)
   2:30 PM 2:45 PM
- [1C16] Synthesis of unsaturated dicarboxylic acid from carbon dioxide with enzyme
  - OMika Takeuchi<sup>1</sup>, Masanobu Higashi<sup>1</sup>, Yutaka Amao<sup>1</sup> (1. Osaka City University) 2:45 PM - 3:00 PM

 [1C17] CO2 adsorption/reduction cycle in the presence of oxygen by solid catalysts
 OKenichi Shimizu<sup>1</sup>, Shinta Miyazaki<sup>1</sup>, Takashi Toyao<sup>1</sup>, Zen Maeno<sup>1</sup> (1. Hokkaido University)

3:00 PM - 3:15 PM

 [1C18] CeO<sub>2</sub>-catalyzed synthesis of cyclic urea from CO<sub>2</sub>derived ethylenediamine carbamate
 OHikari Terada<sup>1</sup>, Jie Peng<sup>1</sup>, Masazumi Tamura<sup>2</sup>, Mizuho Yabushita<sup>1</sup>, Ryotaro Fujii<sup>1,3</sup>, Yoshinao Nakagawa<sup>1</sup>, Keiichi Tomishige<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, The Advanced Research Institute for Natural Science and Technology, Osaka City University,

3. Organic Materials Research Laboratory, Tosoh Corp.)3:15 PM - 3:30 PM

#### Fri. Nov 12, 2021

#### Room-C

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[2C01-05] Hydrogen production/energy carriers/CCU(4) Chair:Shohei Tada(Ibaraki Univ.) 9:00 AM - 10:15 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

- [2C01] Low temperature CO2 methanation in an electric field
   OYuki Katayama<sup>1</sup>, Kensei Yamada<sup>1</sup>, Ryota Yamano<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)
   9:00 AM 9:15 AM
   [2C02] Methanation property of CO<sub>2</sub> emitted from industrial process by structured catalyst system
  - OChoji Fukuhara<sup>1</sup>, Hiroshi Akama<sup>2</sup>, Tomoya Taniguchi<sup>1</sup>, Kentaro Uchida<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup> (1. Shizuoka University, Graduate school of engineering, 2. Shizuoka University, Faculty of engineering) 9:15 AM - 9:30 AM
- [2C03] Exergy evaluation of  $\rm{CO}_2$  auto-methanation by adiabatic reactor

OHiroshi Akama<sup>1</sup>, Tomoya Taniguchi<sup>2</sup>, Kentaro Uchida<sup>2</sup>, Ryo Watanabe<sup>2</sup>, Choji Fukuhara<sup>2</sup> (1. Faculty of Engineering, Shizuoka University, 2. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University) 9:30 AM - 9:45 AM

[2C04] Performance of rapid CH<sub>4</sub> dry reforming using spiral-type Ni-based-structured catalyst system
 OShuzo Hatano<sup>1</sup>, Masaki Tanebayashi<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup>, Yoshiumi Kohno<sup>1</sup>, Choji Fukuhara<sup>1</sup> (1. Shizuoka University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2C05] CH<sub>4</sub> dry reforming process with continuous solid carbon capture from CO<sub>2</sub>: carbon capturing property of iron-group metal catalyst
 OMasaki Tanebayashi<sup>1</sup>, Shuzo Hatano<sup>1</sup>, Ryo Watanabe<sup>1</sup>, Yoshiumi Kohno<sup>1</sup>, Choji Fukuhara<sup>1</sup> (1. Shizuoka university)
 10:00 AM 10:15 AM

10:00 AM - 10:15 AM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

- [2C06-11] Hydrogen production/energy carriers/CCU(5) Chair:Mitsuru Koike(Idemitsu Kosan Co., Ltd.) 10:30 AM - 12:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)
- [2C06] Steam reforming of methane in an electric field and the effect of Ni-alloying and steam treatment OAyaka Motomura<sup>1</sup>, Maki Torimoto<sup>1</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ.)

10:30 AM - 10:45 AM

[2C07] Degradation and carbon deposition behaviors due to impurity sulfur over the catalyst for CO2 reforming of methane

> OShimoda Shimoda Naohiro<sup>1</sup>, Masayuki Mizuno<sup>1</sup>, Masahiro Katoh<sup>1</sup>, Shigeru Sugiyama<sup>1</sup> (1. Tokushima University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2C08] Development of New Tandem Catalysts for CO2 Hydrogenation Reaction Aimed at Synthesis of Lower Olefins

OHiroka Kinoshita<sup>1</sup>, Kenta Iyoki<sup>2</sup>, Noriko Yamauchi<sup>1</sup>,

Yoshio Kobayashi<sup>1</sup>, Shohei Tada<sup>1</sup> (1. Ibaraki University, 2. The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:15 AM

- [2C09] ZnZrO<sub>x</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation
   ONagomu Ochiai<sup>1</sup>, Kenta lyoki<sup>2</sup>, Noriko Yamauchi<sup>1</sup>,
   Yoshio Kobayashi<sup>1</sup>, Shohei Tada<sup>1</sup> (1. Ibaraki University,
   2. The University of Tokyo)
   11:15 AM 11:30 AM
- [2C10] Optimization of component of Fe-Cu-Mn catalyst supported on active carbon for the synthesis of lower olefins from CO2

ORyosuke Oshikata<sup>1</sup>, Midori Mori<sup>1</sup>, Kenji Asami<sup>1</sup> (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory) 11:30 AM - 11:45 AM

 [2C11] Single step synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> over PdZn alloy based catalysts
 OHiromu Chikagwa<sup>1</sup>, Kohei Fujiwara<sup>1</sup>, Nobuhiro Iwasa<sup>2</sup>, Shinichiro Fujita<sup>2</sup> (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering Hokkaido University, 2.

> Graduate School of Engineering Hokkaido University) 11:45 AM - 12:00 PM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[2C12-15] Hydrogen production/energy carriers/CCU(6) Chair:Atsushi Takagaki(Kyushu Univ.) 1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C12] Low temperature steam reforming on Ni-doped YSZ catalyst in an electric field OKaho Nagakawa<sup>1</sup>, Ayako Takahashi<sup>1</sup>, Maki Torimoto<sup>1</sup>, Ayaka Motomura<sup>1</sup>, Naoya Nakano<sup>1</sup>, Reiji Yamashita<sup>1</sup>, Hiroshi Sampei<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Hideaki Tsuneki<sup>1</sup>, Naoya Mori<sup>2</sup>, Hideto Sato<sup>2</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. Murata Manufacturing Co. Ltd.) 1:00 PM - 1:15 PM [2C13] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in methanol reforming OKatsutoshi NOMOTO<sup>1</sup>, Hiroki MIURA<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya SHISHIDO<sup>1,2,3</sup> (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University) 1:15 PM - 1:30 PM [2C14] Chemical-looping reverse water gas shift reaction on Cu-In-oxide OSota Kakihara<sup>1</sup>, Junichiro Makiura<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Yasushi Sato<sup>2</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. ENEOS Corp.) 1:30 PM - 1:45 PM [2C15] Development of Pt supported LaO, modified TiN catalyst for dehydrogenation reaction from aqueous methanol solution OYuki Shimoji<sup>1</sup>, Kohsuke Mori<sup>1,2</sup>, Hiromi Yamashita<sup>1,2</sup> (1. Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto) 1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[2C16-19] Hydrogen production/energy carriers/CCU(7) Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.) 2:15 PM - 3:15 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C16] Development of H2 energy storage and

transportation system using Organic Chemical Hydride

OKenichi Imagawa<sup>1</sup>, Hironori Kawai<sup>1</sup>, Masataka Okada<sup>1</sup>, Yusuke Nakajima<sup>1</sup>, Yoshimi Okada<sup>1</sup> (1. Chiyoda Corporation)

2:15 PM - 2:30 PM

[2C17] Development of technology for hydrogen storage and transportation at large scale by organic chemical hydride system - Development of modified catalyst for methylcyclohexane dehydrogenation -

OShinya Hodoshima<sup>1</sup>, Kenichi Imagawa<sup>1</sup>, Masashi Saito<sup>1</sup>, Kanechika Matsui<sup>2</sup>, Hironori Kawai<sup>2</sup> (1. Chiyoda Corporation, Research &Development Center, 2. Chiyoda Corporation, Process Development Section) 2:30 PM - 2:45 PM

 [2C18] Hydrogen production from surface-type methane hydrate collected off Tokachi
 OHirotoshi Sakagami<sup>1</sup>, Noriyasu Okazaki<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Masaaki Konishi<sup>1</sup>, Kazutaka Tateyama<sup>1</sup>, Masato Kita<sup>1</sup>, Hirotsugu Minami<sup>1</sup>
 (1. Kitami Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

 [2C19] Direct methane reforming reaction – Examination of preparation method of iron oxide catalyst– ONoriyasu Okazaki<sup>1</sup>, Kouichirou Iwama<sup>1</sup>, Shou
 Fukishima<sup>1</sup>, Youhei Sakurai<sup>1</sup>, Hirotoshi Sakagami<sup>1</sup> (1.
 Kitami Institute of Technology)
 3:00 PM - 3:15 PM Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C01-04] Hydrogen production/energy carriers/CCU(1) Chair:Shigeo Satokawa(Seikei Univ.) Thu. Nov 11, 2021 9:00 AM - 10:00 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)	
[1C01] The effect of structure of Ru/ Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> ZrO <sub>3</sub> catalyst on low-temperature ammonia synthesis	9 
Osae Doi , Yuta Tanaka , Kota Murakami , Kazunaru ito , Yuta Mizutani , Koki Saegusa , T Higo <sup>1</sup> , Hideaki Tsuneki <sup>1</sup> , Yasushi Sekine <sup>1</sup> (1. Waseda Univ.) 9:00 AM - 9:15 AM	акита
<ul> <li>[1C02] Effect of heterocation doping in CeO<sub>2</sub> surface on the surface proton migration and its application for ammonia synthesis</li> <li>ORyuku Maeda<sup>1</sup>, Kota Murakami<sup>1</sup>, Yuta Mizutani<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Hideaki Tsuneki<sup>1</sup>, Yasush (1. Waseda Univ.)</li> <li>0:15 AM - 0:20 AM</li> </ul>	ni Sekine <sup>1</sup>
<ul> <li>[1C03] Simulation study of optimized operation condition in ammonia synthe process applying renewable energy under wind speeds probability</li> <li>ORyosuke Atsumi<sup>1</sup>, Hideyuki Matsumoto<sup>2</sup> (1. National Institute of Technology, Nagaoka C</li> <li>2. Tokyo Institute of Technology)</li> <li>9:30 AM - 9:45 AM</li> </ul>	esis College,
<ul> <li>[1C04] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH<sub>3</sub> synthesis</li> <li>OTomoko Shibata<sup>1</sup>, Shin-ichiro Miyahara<sup>1</sup>, HIroshi Yamada<sup>1</sup>, Katsutoshi Sato<sup>2</sup>, Katsutoshi N (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)</li> </ul>	Nagaoka <sup>1</sup>

9:45 AM - 10:00 AM

## Ru/Sr<sub>1-</sub>,Ba<sub>x</sub>Zr0<sub>3</sub>触媒の担体組成比変化と電場アンモニア 合成への影響

(早稲田大)○土井 咲英・田中 雄太・村上 洸太・伊東 一陽・水谷 優太・

#### 1. 緒言

アンモニア(NH<sub>3</sub>)は水素含有率が高くカーボンフ リーな点から、水素キャリアとして注目が集まって いる.しかし、NH3の合成には高温高圧条件が必要 であり, 再エネを利用したオンサイト・オンデマン ドでの水素キャリア合成としては,反応の低温化が 期待される. そこで我々は, 反応場に電場を印加し て低温での反応を促進する電場触媒反応を用い, NH3 合成の低温化を目指してきた 1-4). これまでに、 電場印加により担体表面上を伝導するプロトンが N2の解離を促進すること、特異な N2H 中間体の生 成エネルギーが反応速度を決めることを示してき た.本検討では、ペロブスカイト型酸化物担体(Sr1-<sub>x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>)の組成を制御し, NH<sub>3</sub>合成速度の向上を目 指すとともに、その組成変化が担体のプロトン供与 能へ与える影響について DFT 計算による検討を行 った.

#### 2. 実験 5)

 $Sr_{1-x}Ba_xZrO_3$  担体のプロトン供与能を評価するために DFT 計算を行った. DFT 計算では、 $Sr_{1-x}Ba_xZrO_3$ の表面酸素に水素原子を吸着させ、その吸着エネルギーを評価した. パッケージは VASP5.4.1 を使用し、汎関数は GGA-PBE、カットオフエネルギーは 400 eV, k 点メッシュは(111)とした. スラブは、結晶構造解析で観測された対称性を持つようなバルクを準備したのち、最安定面で切断することで構築した.

5.0wt%Ru/Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> ( $0.0 \le x \le 0.5$ )を触媒として 用いた.装置は常圧固定床流通式反応器を用い,試 験前に N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3 (240 SCCM), 723 K, 2hの条件で還 元処理を行ったのち,触媒層の両端に電極を設置し 6.0 mAの直流電流を印加した.反応速度は無電場の ときに N<sub>2</sub>の解離が直接進行しない 473 K で評価し た.

#### 3. 結果および考察 5)

DFT 計算により Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> 担体への水素の吸着 エネルギーを評価した結果を Fig. 1 に示す.結果, 担体組成が Sr<sup>2+</sup>の 25%を Ba<sup>2+</sup>で置換した場合に格子 酸素への水素原子の吸着エネルギーが減少,つまり プロトン供与能が向上することが確認された.また, Bader 電荷解析や状態密度計算の結果から, 微量の Ba<sup>2+</sup>置換により酸化物表面が歪み, Ba<sup>2+</sup>周りの表面 酸素の電子状態が電子リッチな状態に変化したこ とにより水素原子の吸着エネルギーが減少し, プロ トン供与能が向上したと考えられる.

活性試験の結果を Fig. 2 に示す. 活性試験でも Sr<sup>2+</sup>を微量の Ba<sup>2+</sup>で置換した際に電場 NH<sub>3</sub>合成速度 が向上することが確認され, DFT 計算による予測を 実験側からも裏付けることができた.このとき, Ba<sup>2+</sup>はペロブスカイト構造のAサイトに任意の割合 で固溶していること,担体組成の変化にかかわらず Ru粒子径,担体の表面積,Ruの電子状態は大きく変 化していないことを確認している.

本検討の結果から,担体表面上のプロトンが関与 する触媒反応において,担体への異種カチオンドー プにより触媒性能を制御できること,また,その触 媒性能が DFT 計算によって予測できることを明ら かにした.



**Fig. 1 Sr1-xBa<sub>x</sub>ZrO**<sub>3</sub>の格子酸素への水素原子吸着 エネルギー変化



Fig. 2 活性試験 (5.0wt%Ru/Sr1-xBa<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3, 240 SCCM, 473 K, 0.1 MPa, 6.0 mA).

- 1) R. Manabe et al., Chem. Sci., 8, 5434-5439 (2017).
- 2) K. Murakami et al., Catal. Today, 3, 271-275 (2018).
- 3) K. Murakami et al., Catal. Today, 351, 119-124 (2020).
- 4) K. Murakami et al., J. Chem. Phys., 151, 064708 (2019).
- 5) Y. Tanaka et al., RSC Adv., 11, 7621-7626 (2021).

## CeO2表面上の水素吸着・移動における ヘテロカチオンドーピング効果の検討と 電場アンモニア合成への応用

(早稲田大学) ○前田 竜駒・村上 洸太・水谷 優太・比護 拓馬・ (早稲田大学) ○前田 竜駒・村上 洸太・水谷 優太・比護 拓馬・ 常木 英昭・関根 泰

#### 1. 緒言

金属酸化物表面における水素原子の吸着・移動は 炭化水素の脱水素, CO<sub>2</sub>の還元, NH<sub>3</sub>合成等の様々 な触媒反応において重要である<sup>1)</sup>. さらに, 我々は 直流電場の印加によって活性化される吸着種由来の 表面水素原子の移動(表面プロトニクス)を利用して 低温域で触媒反応を促進することに成功してきた<sup>1)</sup>. 一般的に CeO<sub>2</sub>は NH<sub>3</sub>合成や自動車触媒等多くの触 媒反応の担体として用いられている. また既往の報 告から, CeO<sub>2</sub>への異種カチオンドープが担体の様々 な化学的性質が変化させることが確認されている <sup>2,3)</sup>.本研究では CeO<sub>2</sub>に異種カチオンをドープし, 水 素吸着エネルギーの傾向を DFT 計算と XPS 測定に よって調べた. そして電場 NH<sub>3</sub>合成反応をモデル反 応として担体への異種カチオンドープが触媒反応に 与える効果について検討した.

#### 2. 実験

DFT 計算は(VASP 5.4.4)を用いて行い,式1より各 ドーパントの水素吸着エネルギーを算出した.  $E_{ad} = E(slab with H) - E(slab without H) - 1/2E(H_2)$  (1) また, XPS 測定では担体上の O1s, C1s を測定し, 式2より酸化物表面水酸基の比率を算出した.  $OH_{ratio} =$ 

(Area of 0H+C-0+0-C=0 in 01s)-<sup>RSF</sup>01s/<sub>RSFC1s</sub>(Area of C-0+0-C=0 in C1s) Area of 0<sub>lat</sub> in 01s

(2)

活 性 試 験 は 錯 体 重 合 法 で 調 製 し た CeO<sub>2</sub>,Ce<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub>(M: Al, Sr, Y, Zr)に,活性金属とし て 5wt%の Fe を液相還元法で担持した触媒を用い, 常圧固定床流通式反応器に触媒 0.1 g を充填して行 った.還元処理を反応条件で行った後,全流量 240 mL min<sup>-1</sup>(N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3),印加電流 6 mA の条件で 400 K における NH<sub>3</sub> 合成速度を測定した.生成した NH<sub>3</sub> は 純水でトラップし,イオンクロマトグラフを用いて 定量分析した.

#### 3. 結果及び考察

DFT計算で各ドーパントにおける酸化物表面への 水素吸着エネルギーを算出したところ,ドーパント のイオン半径が小さくなるにつれて水素吸着が有利 となることが分かった.これはドーパントのイオン 半径が小さくなると担体構造に空間の余裕が生じ, 吸着が有利な構造を取りやすくなったためだと考え

る.また,XPS 測定を行ったところ、イオン半径が 小さいドーパントほど表面水酸基の比率が高く、水 素原子の吸着が有利であると分かった.以上から, 水素原子の吸着がイオン半径によって制御されるこ とが理論計算と実験の双方から示された.続いて、 電場NH3合成反応によりカチオンドーピングの効果 を検討した.本反応では活性金属-担体-気相の界面 で担体上を伝導しているプロトンが活性金属上の N<sub>2</sub>と結合することで N<sub>2</sub>H 中間体を形成し, N<sub>2</sub>の解 離が促進される. そのため、プロトンの伝導性と量 が反応において重要な鍵を担っている.結果より, 水素吸着エネルギーとアンモニア合成活性の間に火 山型の傾向が観測された(Fig. 1). イオン半径が大き いと水素吸着が弱くプロトンの伝導が有利であるが, 水素の被覆率が小さいため、生成物は少ない. 一方 でイオン半径が小さいと水素吸着が強く被覆率は大 きいが、プロトンの伝導は制限され、結果的に反応 性も低下する. このトレードオフによって特定のイ オン半径の時に活性が最大となり、ドーパントのイ オン半径とアンモニア合成活性の間に火山型の傾向 が見られたと考える.



Fig. 1 Correlation between H adsorption energy and NH<sub>3</sub> synthesis rate (standardized at 1W)<sup>4</sup>).

1) Y. Hisai *et al., Chem. Commun.*, **57**, 5737-5749 (2021).

2) M. Wang et al., Chem. Eng. J., 427, 130987 (2022).

3) K. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 22852-22863 (2020).

3) K. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 4509-4516 (2021).

風速出現確率を考慮した再生可能エネルギー利用型

アンモニア合成プロセスにおける最適操作条件の

## シミュレーション検討

(長岡高専)\*熱海良輔,(東工大)松本秀行

## $\frac{dF_i}{dt} = rS$

ただし、温度 T、層高 z、時間 t として、成分 i の 定圧モル熱容量  $C_{p,i}$ 、触媒層断面積 S、触媒層密 度  $\rho$  bed、触媒層熱容量 Cbed、反応速度 r、反応熱  $\Delta$  Hr、総括伝熱係数 U、層高あたりの伝熱面積 Ah である。反応速度に Hougen-Watson 式を適用し、 上記の偏微分方程式を差分法により解いた。反応 器はシェルチューブ型反応器を仮定し、直径 20.6 mm、層高 2.0m として計算した。

#### 3. 結果と考察

Weibull 分布について、尺度パラメータ 1.0 と して 1h の風況データを合成した。平均風速に対 するチューブ 1 本あたりの NH<sub>3</sub> 製造量を以下の 図に示す。この結果から、風速が大きくなるほど、 カットアウト風速の影響が大きくなり、風速に対 する製造量変化の割合が低下したと考えた。



\*Email to r-atsumi@nagaoka-ct.ac.jp

#### 1. 緒言

アンモニア(NH<sub>3</sub>)は、水素重量密度が高く、貯 蔵・可搬性能が高いため、有望な水素キャリアで ある。再エネ由来水素を利用する NH<sub>3</sub>製造プロセ スでは、バッファタンクを設置することで、再エ ネ発電量の変動に伴う水素流量の変動を吸収す ることができるが、タンクコストによる設備コス トの増大が予想できる。このため、プロセスの設 備コストを低下させるためには、水素変動を伴う NH<sub>3</sub>合成反応器操作が必要であると考えた。しか し、変動操作下で NH<sub>3</sub>合成反応器がどのような挙 動を示すのか、明確化されていない。

再エネ発電量の変動がプロセスに与える影響 を評価するには、反応器のダイナミックシミュレ ータの開発が不可欠である。本研究では、風力発 電システムに接続した NH3 合成反応器を想定し て、風況と反応器操作条件に対する反応器性能の 変化を評価したので報告する。

- 2. シミュレーションモデル
- 2.1 風速データの合成

風速の出現確率は一般に、Weibull 分布に従う。 以下の Weibull 分布の累積分布関数

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta}\right\}$$

から逆関数法により風況データを合成した。ただ し、風速 x [m/s]、尺度パラメータ  $\alpha$ 、Weibull 係 数  $\beta$  である。風力タービンのカットアウト風速は、 25 m/s であるとした。

反応器の支配方程式を以下に示す。

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

NH3合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果の検討

(名古屋大\*・京都大\*\*) 〇柴田 智子・宮原 伸一郎・山田 博史・佐藤 勝俊\*\*・永岡 勝俊\*

#### 1. 緒言

化石資源の枯渇などのエネルギー問題の解決には, 再生可能エネルギーとそこから製造される H2 の利用が 不可欠である.そのため, H2 をエネルギー貯蔵媒体(エ ネルギーキャリア)に転換し,安全かつ効率的に貯蔵・ 輸送する技術の開発が行われている.

NH<sub>3</sub>は常温,10気圧程度で容易に液化が可能であり, 多量に H<sub>2</sub>を貯蔵できる.その上,分解,燃焼させた場 合にも CO<sub>2</sub>を排出しない.そこで,我々は NH<sub>3</sub>をエネル ギーキャリアとして利用するため,温和な条件下で NH<sub>3</sub> を合成できる高活性な触媒の開発を行っている.これま でに我々は,NH<sub>3</sub>合成に高い活性を示す Co@BaO/MgOを開発した.<sup>1)</sup>この触媒は高温でH<sub>2</sub>還 元することで,Baを電子供与性の強い BaO に変化させ ることが高活性を示す要因の一つであるが,さらに触媒 活性を向上させるには NH<sub>3</sub>合成の律速段階である窒素 の三重結合の切断を促進するために,より電子供与性 の強い助触媒を組み合わせることが有効であると考えら れる.そこで,今回は,より電子供与性の強いアルカリ 金属の酸化物に注目して,添加効果の検討を行った.

#### 2. 実験

KOH 水溶液に MgO を入れ, 撹拌, 乾燥し, 大気雰囲 気下で 500, あるいは 700℃で焼成し担体を得た. ここ にコバルト(II)アセチルアセトナート二水和物を前駆体と して, 20 wt%の Co を担体に含浸し, その後, Ar 流通下 で加熱処理を行い, Co/KMgO を得た.

NH<sub>3</sub> 合成には固定床流通式の反応装置を用いた. 前処理として加熱雰囲気下で H<sub>2</sub>(60 mL min<sup>-1</sup>)還元を 行い, N<sub>2</sub>(30 mL min<sup>-1</sup>)と H<sub>2</sub>(90 mL min<sup>-1</sup>)の混合ガスを 触媒層(触媒充填量 0.1 g)へ反応圧力 1.0 MPa で導入 した(空間速度 72 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>). 生成した NH<sub>3</sub>を硫酸でトラ ップし,電気伝導率の変化によって生成量を定量した.

#### 3. 結果と考察

前回, K の添加効果を検討した際に, 触媒調製中及 び還元中に高温での熱処理により, K が減少していた. そこで, K を有効に利用するために, 担体をそれぞれ 500 °C, 700 °C で焼成した Co/K0.01 Mg0.99 Ox を調製し, 担体焼成温度の影響を検討した.

K を添加していない 20 wt%Co/MgO と, 上記の二種 の触媒について NH<sub>3</sub> 収率を比較したところ, K の添加 効果が確認された他, 焼成温度は低い方が高い活性を 示した (Fig. 1). XRF により K の含有量を測定すると, 高温での熱処理により K が減少しており, 担体焼成温 度を下げることで K 含有量の減少量を抑えることができ た(Table 1). また, Table 1 より, 焼成温度を下げたことで 比表面積も大きくなった. これらの要因により, 500 ℃ で 担体を焼成した Co/K<sub>0.01</sub>Mg<sub>0.99</sub>O<sub>x</sub> で活性が向上したと 考えられる. 担体 500 ℃ 焼成触媒の還元温度をさげ、 長時間還元することで, さらに活性は向上した(Fig. 2). 当日は K 以外のアルカリ金属の添加効果についても 発表する予定である.



Fig. 1. K 添加及び担体焼成温度の活性への影響. (還元処理: 1 h;反応温度: 400 °C)

Table 1. Co/ K <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.99</sub> O <sub>x</sub>	比表面積及びK含有量
--	------------

担体焼成	触媒の状態	比表面積	K <sub>2</sub> O
温度		(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(mol%)
700 °C	反応前	-	0.15
	700 °C, 1 h	39.2	0.085
	還元後		
500 °C	反応前	-	0.56
	700 °C, 1 h	55.9	0.13
	還元後		





1) ACS Catal. (2021) in-press

ChemRxiv DOI: 10.26434/chemrxiv.14101949.v1

Hydrogen production/energy carriers/CCU
[1C05-09] Hydrogen production/energy carriers/CCU(2) Chair:Shinya Hodoshima(Chiyoda Corp.)
Thu. Nov 11, 2021 10:15 AM - 11:30 AM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)
[1C05] Development of Ni catalysts supported on high-surface-area BaTiO <sub>3</sub> for ammonia decomposition OHaruki Ishida <sup>1</sup> , Hiroki Muroyama <sup>1</sup> , Toshiaki Matsui <sup>1</sup> , Koichi Eguchi <sup>1</sup> (1. Kyoto University Craduate school of angingering the Department of Energy and Hydrogerbon Chemistry)
10:15 AM - 10:30 AM
[1C06] Mechanism of activity development of ruthenium-based catalysts for ammonia synthesis using ceria support with a large amount of cesium OAyane Hori <sup>1</sup> , Mami Osozawa <sup>1</sup> , Kosuke Fukai <sup>1</sup> , Minoru Somiya <sup>1</sup> , Kazumasa Oshima <sup>1</sup> , Shigeo Satokawa <sup>1</sup> (1. Seikei University) 10:30 AM - 10:45 AM
[1C07] Development of liquid synthetic fuel production technology from carbon dioxide Part 1
OMasaomi Amemiya <sup>1</sup> , osamu sadakane <sup>1</sup> , kenichi okamoto <sup>1</sup> , mitunori tabata <sup>1</sup> (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER) 10:45 AM - 11:00 AM
[1C08] Catalytic Property of Cobalt/Silica for CO <sub>2</sub> FT Synthesis OShohei Harada <sup>1</sup> , Shigeo Satokawa <sup>2</sup> , Masaru Ogura <sup>1</sup> (1. The University of Tokyo, 2. Seikei University) 11:00 AM - 11:15 AM
[1C09] Effect of support material for CO <sub>2</sub> FT synthesis on Cobalt-based Catalyst OKyohei Shitaba <sup>1</sup> , Shohei Harada <sup>2</sup> , Masaru Ogura <sup>2</sup> , Shigeo Satokawa <sup>1</sup> (1. Seikei University, 2. The University of Tokyo) 11:15 AM - 11:30 AM

アンモニア分解のための高表面積 BaTiO<sub>3</sub> 担持 Ni 触媒の開発 (京都大) 〇岩笛 晴起・窒む 広樹・松井 敏朝・江首 浩浩

1. 緒言

水素製造のためのアンモニア分解触媒は主に金属 種と担体から構成され、担体の表面積の拡大は金属 種の分散度を向上し、活性点の数を増加させる上で 重要である。これまでに当研究室で開発された触媒 の中で BaTiO<sub>3</sub> 担持 Ni 触媒が比較的高いアンモニア 分解活性を示すことがわかっている<sup>1)</sup>。しかし、 BaTiO<sub>3</sub> を一般的な手法である固相法で調製する場 合、高温での焼成を必要とし、焼結による表面積の 低下が避けられない。そこで本研究では高表面積 BaTiO<sub>3</sub> を担体とした担持 Ni 触媒を調製し、アンモ ニア分解活性を評価した。

#### 2. 実験

高表面積 BaTiO3 担持 Ni 触媒は先行研究 2.3)に基づ いてBaTiO3コロイドとNi(OH)2コロイドから調製し た。アルゴン雰囲気下で等モル量の金属 Ba と Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> をベンジルアルコール内で溶解・混 合し、オートクレーブを用いて 200 ℃、48h で反応 させた。生成物の洗浄後、2-(2-メトキシエトキシ) エトキシ)酢酸により表面修飾を施し BaTiO3 コロイ ドとしてエタノール中に分散させた。Ni(OH)2 コロ イド溶液はNiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oをエタノールに溶解し、アク リル酸とプロピレンオキシドを加えることで調製し た。得られた溶液を乾燥させたのち、BaTiO3コロイ ドを含むエタノール中に再分散させた。エタノール と等体積の水を加え、80℃で加熱し、ゲル化した。 得られたゲルに超臨界乾燥を施すことでエアロゲル の触媒 Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)を得た。また、固相法で調製し た BaTiO3 及び上記と同様に調製した BaTiO3のみの エアロゲルにそれぞれ含浸法で Ni を担持させ、 Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)、(IA)を得た。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(IS)、(IA)につ いては Ni 担持量を 10 wt.%とし、Ni/BaTiO<sub>3</sub> (CA)に ついては ICP 発光分析により担持量を求めた。調製 した触媒について 350-750 ℃ でアンモニア分解活 性試験を行った。また、TEM により、触媒の微構造 を観察した。

#### 3. 結果と考察

Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)に対して Ni 担持量を求めるために ICP 発光分析を行った結果、8.5 wt.%であった。一方 で、Ti と Ba の組成比はおよそ 2:1 であった。触媒調 製過程の試料についても同様に分析したところ、コ ロイドの調製に使用したカルボン酸によって、Ba の みが特異的に溶出していたことが明らかとなった。 Fig. 1 に Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)の 500 °C で還元処理を行っ た後の TEM 像を示す。2–5 nm 程度の Ni 粒子が確 認された。BaTiO<sub>3</sub>コロイドとNi(OH)<sub>2</sub>コロイドを液 相中に均一に分散させた状態からゲル化させる方法 で調製することで、Ni 粒子が高分散に担持されたと 考えられる。Fig. 2 にアンモニア分解活性試験の結 果を示す。Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA)はNi 粒子が高分散に担持 された結果、他の触媒と比較して低温度域で高いア ンモニア分解活性を示した。一方で、600 ℃以上の 温度域では転化率の伸びが抑制された。これは凝集 により細孔が閉じ、アンモニアと接触できるNi 粒子 の数が減少したためと考えられる。



Fig. 1 TEM image of Ni/BaTiO<sub>3</sub>(CA) sample reduced at 500 °C.



Fig. 2 NH<sub>3</sub> conversion of NH<sub>3</sub> decomposition reaction over Ni/BaTiO<sub>3</sub> samples. S.V. = 9000 L kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

本研究は JSPS 科研費 JP20K05584 の助成を受けた ものです

1) K. Okura et al., RSC Adv., 8, 32102 (2018)

2) F. Rechberger *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 6823 (2014)

3) N. Tarutani et al., Chem. Mater., 31, 322 (2019)

## 多量のセシウムを導入したセリアを担体とした

#### 1. 緒言

アンモニアは常温での液化が可能、高い水素含有率、 分解時に CO<sub>2</sub>を排出しないといった特長からエネルギ ーキャリア候補として注目されている。オンサイトで アンモニアを合成するためには低温低圧下で反応を促 進できる触媒が求められる。従来の Ru 系触媒では、ア ルカリ金属を助触媒として活性金属の担持後に少量添 加することで反応が促進されると報告されている<sup>1)</sup>。

これまでに担体であるセリア(CeO<sub>2</sub>)に多量の硝酸セシウムを先に添加してからルテニウム(Ru)を担持した 触媒(2 wt.%Ru/Cs-CeO<sub>2</sub>触媒(Cs/Ce=0.35))が、ベンチマ ーク触媒である Cs-Ru/MgO 触媒に比べてアンモニア 生成速度が 4 倍になったことを報告した<sup>2)</sup>。そこで本 研究では、活性発現機構を検討するため *in-situ* FT-IR 法 による吸着 CO 種の分析や、XPS による活性試験前後 の触媒表面の化学組成分析などを行った。

#### 2. 実験

担体の原料には第一稀元素化学工業製の Ce(OH)4 を用い、空気中 400 ℃ で 5 h 焼成して CeO2 を得た。 Cs(NO)3 水溶液中で CeO2 粉末を 2 h 攪拌後、減圧乾固 し、110 ℃ で 20 h 乾燥させた。その後、得られた粉末 を、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>の THF 溶液中に入れて常温で攪拌およ び減圧乾固し、60 ℃ で 20 h 乾燥させて 2 wt.%Ru/Cs-CeO2触媒(Cs/Ce=0.35)を得た。活性試験は常圧固定層 流通式反応装置を用いた。内径 6 mm の石英管に触媒 0.1 g を充填した。Ar 気流中 400 ℃ で 1 h 熱処理した 後、10%H<sub>2</sub>/Ar 気流中 400 ℃ で 1h 還元処理した。活性 試験はH2(45 mL min<sup>-1</sup>)とN2(15 mL min<sup>-1</sup>)を流通させ、 200~400 ℃ で行い、出口ガスを H2SO4 水溶液 (1 mM、 400 mL)で捕集し、電気伝導度の変化から NH3 生成速度 を算出した。透過型の FT-IR セルを使用し、サンプル 約80mgをディスク成型してセットした後、前処理と して Ar 気流中 400 ℃ で 1 h 熱処理し、H2気流中 400 ℃ で1h 還元処理した。そして2%CO/He 混合ガスを セル内に通し、その後セル内を真空排気した。測定は 60 °C の真空下で行った。

#### 3. 結果および考察

活性試験の結果、先に Cs を添加した Ru/Cs-CeO2の 350 ℃での NH<sub>3</sub>生成速度は4.62 mmol h<sup>-1</sup> g-cat<sup>-1</sup> と高く、 Csを含まないRu/CeO<sub>2</sub>の同条件でのNH<sub>3</sub>生成速度(0.32 mmol h<sup>-1</sup> g-cat<sup>-1</sup>)や、Ru 担持後に後から Cs を添加した Cs-Ru/CeO<sub>2</sub>のNH<sub>3</sub>生成速度(2.11 mmol h<sup>-1</sup> g-cat<sup>-1</sup>)に比べ て高いことを確認した。このような効果はCs を先に添 加することでCsのRu に対する電子供与効果がより一 層高められたからと考えた。

Ru/CeO<sub>2</sub>、Cs-Ru/CeO<sub>2</sub>、Ru/Cs-CeO<sub>2</sub>触媒の 1800~2300 cm<sup>-1</sup>領域の FT-IR スペクトルを Fig. 1 に示す。Ru/CeO<sub>2</sub> には、1982、2056、2120 cm<sup>-1</sup>の 3 つの主要なピークが 見られた。これらは Ru に化学吸着した CO 種に由来す るものと報告されている<sup>3)</sup>。2120 cm<sup>-1</sup>および 2092 cm<sup>-1</sup> の高波数側のピークは、十分に還元されていない Ru に 直線的に吸着した CO の振動に帰属されている。Cs を 添加した触媒は、これらのピークが低波数側にシフト した。特に、Ru/Cs-CeO<sub>2</sub>触媒の吸着 CO ピーク位置は、 低波数側へのシフトが最も大きかった。吸着 CO ピー クの低波数側へのシフトは、Cs による Ru への電子供 与効果によると考えられる。加えて、先に Cs を添加し た後に Ru を担持させる調製法では、Cs 添加による電 子供与効果がより大きくなったと考えられ、これが NH<sub>3</sub>生成速度の向上につながったものと考えた。



Fig. 1 FT-IR spectra of adsorbed CO species on the (a) Ru/CeO<sub>2</sub>, (b) Cs-Ru/CeO<sub>2</sub>, (c) Ru/Cs-CeO<sub>2</sub>, and (d) CeO<sub>2</sub> at 60 °C under vacuum condition.

- 1) Aika, K., Hori, H., Ozaki, A., J. Catal., 27, 424 (1972).
- 堀文音, 遅沢茉実, 深井公輔, 宗宮穣, 大島一真, 里川重夫, 第50回石油・石油化学討論会予, 熊本 2020, 1F01.
- Gonzalez-A, E., Rangel, R., Solís-Garcia, A., Venezia, A. M., Zepeda, T. A., *Mol. Catal.*, **493**, 111086 (2020).

#### 二酸化炭素からの液体合成燃料製造技術開発第一報

(石油エネルギー技術センター)〇雨宮 正臣・定兼 修・岡本 憲一・田畑 光紀

1. 緒言

2015年に採択された「パリ協定」に基づく我が 国の地球温暖化に対する取り組みとして、2020年 10月に「2050年までに実質カーボンニュートラル (CN)を目指す」との方針が表明され、この目標達 成のため二酸化炭素(CO2)削減が急務となった。

CO2 の大きな排出源の一つである工場等におい ては、次世代技術の普及による更なる高効率化や再 生可能エネルギーの利用拡大、そして CO2 回収、 貯留、利用の推進が重要である。一方、自動車、航 空機、船舶、産業用車両等移動排出源では液体化石 燃料が使用されており CN を目指す上では、液体化 石燃料の使用量削減等、燃料の脱炭素化が必要であ る。液体燃料はエネルギー密度が高く、可搬性に優 れており、高密度のエネルギーを必要とし、電動化、 水素化が難しい大型車、船舶、航空機に今後も一定 量が使用されると考えられている。そのため、これ ら輸送用燃料として使用される液体燃料の脱炭素 化が求められている。Table1 に 2013 年に自動車、 航空機、船舶に使用された液体燃料量と今後の需要 変動要因をまとめた。将来の液体燃料需要量は様々 な要因で変動するが、本研究では2013年を基準と して 30%程度の需要が残ると仮定し、2050年にお ける液体燃料需要量を約2800万KLと推算した。

我々は液体燃料の脱炭素化を目的とし、CO2 からの液体燃料製造技術に関する研究〜実証レベル までの俯瞰的な技術動向について調査を行った。本 報告では、その調査結果をもとに CO2 を原料とし た液体合成燃料一貫製造プロセスおよび今後の技 術開発の方向性と課題について報告する。

Table1 2013 年液体燃料使用量と需要変動要因

液体燃料需要	<b>2013年</b> (基準)	2050年の液体燃料需要の変動要因
自動車(ガソリン、軽油)	7,865万kL	BEV導入量および燃費向上
航空	559万kL	市場成長率および燃費向上
船舶	702万kL	市場成長率および水素船導入

#### 2. 原料 CO2 の循環について

Fig.1 に液体合成燃料製造時の CO2 の流れを示した。原料となる CO2 は工場等からの排出物からの回収及び大気からの直接回収(Direct Air Capture: DAC)とするが、現状は工場等からの排

ガス利用を想定している。この CO2 を原料として 再生可能エネルギーを活用し、FT (Fischer-Tropsch) 反応の原料となる合成ガス (CO+H2) を 製造する。



Fig1 液体合成燃料製造における CO2 の流れ

#### 3. 液体合成燃料一貫製造プロセス

Fig.2 に液体合成燃料一貫製造プロセスの概念図 を示した。合成ガス製造には電解プロセスを、液体 燃料合成には FT 反応プロセスを採用した。合成ガ ス製造では、水と CO2 を別々に電解するプロセス と同時に行う共電解プロセスについて検討を行う。 また、FT 反応プロセスでは、軽質ガス生成及び WAX 生成を制御する選択性制御技術および CO2 から直接液体燃料を合成する FT 触媒の開発を行う。



Fig2 液体合成燃料一貫製造プロセス

4. 謝辞

本調査は、国立研究開発法人 新エネルギー・産 業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

## CO2 直接 FT 合成におけるコバルト/シリカの触媒特性

(東京大\*・成蹊大\*\*) 〇原笛 梢 平\*・ 菫川 重夫\*\*・ 小倉 饕\*

#### 1. 緒言

カーボンニュートラル実現に向けて、CO2 水素 化による燃料油合成技術が注目されている。<sup>1)</sup>そこ ではコバルト系触媒を用いたフィッシャー・トロ プシュ(FT)合成が有用であるが、原料を CO2 とし た CO2 直接 FT 合成の場合、メタンが主生成物で あることが知られている。<sup>2)</sup>コバルト系触媒にアル カリ金属であるカリウムを添加することで、CO2 直接 FT 合成生成物の C2+選択性が向上することが 報告されている<sup>3),4)</sup>が、カリウム添加効果の詳細 は明らかになっていない。本研究では、CO2 直接 FT 合成における C2+選択性向上を目指し、カリウ ム添加したコバルト/シリカ(K-Co/SiO2)の触媒特 性を調べた。

#### 2. 実験

シリカ担体(CARiACT Q-10, 富士シリシア)上に 硝酸コバルト(II) 六水和物を既報<sup>4)</sup>に従い含浸担 持した。カリウム源には硝酸カリウムを用いた。

CO<sub>2</sub> 直接 FT 合成に対する活性評価は高圧固定 層流通式反応器を用いて実施した。触媒 300 mg を 反応管に充填し、水素還元を 350 °C、2 h、0.1 MPa で実施した。反応ガス(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/3/1) を 300 °C、 1.0 MPa で流通し、転化率が安定した 5 h 経過後 を目安に、出口ガス組成を GC-TCD および GC-FID を用いて分析し、触媒活性を評価した。

カリウム添加効果は、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、XPS を 用い分析した。FT-IR では、既報<sup>2)</sup>に倣い、反応温 度で CO、CO<sub>2</sub> をそれぞれ吸着させた際のスペクト ルを測定した。

#### 3. 結果および考察

CO2 転化率と生成物選択性を Table 1 に示す。 Co/SiO2 を触媒として用いた場合、メタン選択率が 90%程度となり既報<sup>2)</sup>と同様にメタンが主生成物 であることが確認できた。一方、K-Co/SiO2 を触媒 として用いると、メタン選択率が 60%程度まで減 少し、CO 選択率および C2+選択率が増加した。

CO または CO<sub>2</sub> をプローブ分子とした FT-IR ス ペクトルを Fig. 1 に示す。500°C で水素還元後、 6 Torr の CO あるいは CO<sub>2</sub>を導入し、排気後測定 したものである。Fig. 1(a)に示されたように Co/SiO<sub>2</sub>では金属 Co に吸着した CO に由来する吸 収が 2030 cm<sup>-1</sup> 付近に確認されたのに対し、K-Co/SiO<sub>2</sub>では確認されなかった。また、Fig. 1(b)に 示されたように Co/SiO<sub>2</sub>では吸着 CO<sub>2</sub>に由来する 吸収は確認されなかったのに対し、K-Co/SiO<sub>2</sub>では 2350 cm<sup>-1</sup> 付近に分子状 CO<sub>2</sub> の吸着に由来する吸 収が確認された。以上ならびに H<sub>2</sub>-TPR、XPS の 結果から、K-Co/SiO<sub>2</sub> は、反応中にコバルトの酸化 状態が保たれることで、C<sub>2+</sub>選択率が増加したこと が考えられる。

#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産 業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行 った。ここに謝意を表する。

Table 1 CO<sub>2</sub> conversion and the product selectivity.

Sampla	CO <sub>2</sub>	CO selectivity / %	Hydrod	arbon select	ivity / %
Sample	/ %		$CH_4$	$C_2 \sim C_4$	$C_{5+}$ + others
Co/SiO <sub>2</sub>	21.7	10.1	91.1	1.3	7.6
K-Co/SiO <sub>2</sub>	15.8	30.7	56.4	27.1	16.5



Fig. 1 FT-IR spectra of (a) adsorbed CO and (b)  $CO_2$  on  $Co/SiO_2$  and  $K-Co/SiO_2$  catalysts.

1) 里川重夫, ペトロテック, 44(4), 262 (2021).

2) Visconti, C. G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., Finocchio, E., *Appl. Catal. A-GEN.*, **355**, 61 (2009).

3) Owen, R. E., O'Byrne, J. P., Mattia, D., Plucinski,
P., Pascu, S. I., Jones, M. D., *Chem. Commun.*, 49, 11683 (2013).

4) Iloy, R. A., Jalama, K., Catalysts, 9, 807 (2019).

### CO2直接 FT 合成のためのコバルト系触媒の担体材料の効果

## (成蹊大\*・東京大\*\*) 〇下羽 恭平\*・原田 梢平\*\*・小倉 賢\*\*・里川 重夫\*

#### 1. 緒言

化石燃料由来の CO<sub>2</sub>の排出量削減に向けて、CO<sub>2</sub> 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 CO2 から長 鎖炭化水素を合成する方法は、カーボンニュートラ ル液体合成燃料を製造する方法として注目されてい る <sup>1)</sup>。合成ガスから燃料油を合成する技術としてコ バルトまたは鉄系触媒を用いたフィッシャー・トロ プシュ(FT)合成法が知られているが、原料に CO2を 用いた場合、コバルト系触媒では特に反応性が低く、 生成物はほとんどメタンであることが報告されてい る<sup>2)</sup>。本研究では、コバルト系触媒が CO2 直接 FT 合 成反応の性能向上(主に C2+選択性の向上)を目指し、 これまでほとんど検討されていなかった、担体材料 がコバルト系触媒上でのCO2水素化反応に与える影 響について検討した。また、助触媒成分としての効 果が報告されているアルカリの添加効果 3)に関して も合わせて検討した。

#### 2. 実験

コバルト原料には硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物を用 いた。担体にはチタニア(P25,日本アエロジル)、シ リカ(CARiACT Q-10,富士シリシア化学)、水酸化セ リウム(第一稀元素化学工業)、非晶質ジルコニア (NND,第一稀元素化学工業)、ベーマイト(Catapal-B, Sasol)、マグネシア(JRC-MGO-4,触媒学会))をそれぞ れ 400℃で2時間焼成したもの用いた。硝酸コバル ト(Ⅱ)六水和物に少量のイオン交換水を加え、各担 体を湿式含浸法で含浸した。コバルトと担体の混合 比は重量比で 1:4 とした。得られたサンプルを 110 ℃の恒温槽内で一晩乾燥した後、得られた粉末 を 400 ℃で 2 時間焼成したものを触媒として用い た。硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物を乾燥、焼成したコバ ルト 100%の触媒も調製した。

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 mm  $\phi$ の反応管に触媒 300 mg (100%Co 触媒は SiC で 20wt%に希釈)を石英砂 5 g と混合し て充填した。水素還元処理は H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/4 ガスを 50 mL min<sup>-1</sup> で流通させ 350 °C、2 h 行った。安定化処理と して反応ガス(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/3/1)を 30 mL min<sup>-1</sup> で 1.0 MPa、300 °C、5 h 流通させた。その後、圧力は 1.0 MPa に維持したまま反応ガス流量を 120 mL min<sup>-1</sup>、 反応温度を 300 °Cとし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<sub>2</sub> 転化率と CO、メタン、C<sub>2+</sub>選択性を算出した。

#### 結果および考察

各触媒の CO2 転化率および生成物選択性を Fig. 1

に示す。黒線は CO2 転化率を、棒グラフは生成物選 択率を示している。Co/ZrO2 と Co/TiO2 は 100%Co の 3 倍以上の CO2 転化率を示したが生成物のほとんど はメタンだった。一方で、Co/CeO2 は 100%Co と同 等の CO2 転化率かつ約 1.8 倍の C2+選択性を示した。 この結果からセリアは CO2 直接 FT 合成反応におい て有望な担体材料だと考えられる。Co/SiO2 や Co/Al2O3 は、CO 選択率は比較的高いものの C2+選択 性は低かった。また Co/MgO の場合、転化率は低い もののメタン選択性は低かった。

Co/CeO2 の C<sub>2</sub>+選択性をさらに向上させることを 目指して、助触媒成分としてカリウムを添加した触 媒 K-Co/CeO2を調製した。活性試験の結果、カリウ ム担持量を増加させると CO2 転化率が低下するが、 メタン選択率が抑制される傾向が確認された。また、 K(1 wt.%)-Co/CeO2 が最も高い C<sub>2</sub>+選択性と液体生成 物収率を示した。このとき得られた液体は上層と下 層に分離していた。液体のほとんどを占める下層か らは、水のほかにアセトンや低級アルコールが確認 でき、上層からは主に C<sub>16</sub>から C<sub>23</sub>の直鎖炭化水素が 確認できた。





#### 謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業として行った。ここに謝意を表する。

1) 里川重夫, ペトロテック, 44(4), 262 (2021).

2) Yao, Y., Hildebrandt, D., Glasser, D., Liu, X., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11061 (2010).

3) Owen, R. E., O'Byrne, J., Mattia, D., Plucinski, P., Pascu, S. I., Jones, M. D., *Chem. Commun.*, **49**, 11683 (2013). Hydrogen production/energy carriers/CCU

## [1C10-13] Hydrogen production/energy carriers/CCU(3)

Chair:Yutaka Amao(Osaka City Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

## [1C10] DFT calculation of CO adsorption over $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ catalyst OMasahiro Yamaguchi<sup>1</sup>, Kota Murakami<sup>1</sup>, Yuta Mizutani<sup>1</sup>, Hiroshi Sampei<sup>1</sup>, Atsushi Ishikawa<sup>2</sup>,

Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. National Institute for Materials Science (NIMS)) 1:00 PM - 1:15 PM

## [1C11] Composite Oxides Based Non-Noble Metal for Oxygen Evolution Catalysts toward Water Electrolysis

OYuichi Hisa<sup>1</sup>, Katsutoshi Sato<sup>2</sup>, Hiroshi Yamada<sup>1</sup>, Katsutoshi Nagaoka<sup>1</sup> (1. Nagoya University, 2. Kyoto University)

1:15 PM - 1:30 PM

## [1C12] Oxidative Coupling of Methane in Solid Oxide Electrolysis Cells

ORyuji Kikuchi<sup>1</sup>, Shu Kodama<sup>1</sup>, Naoya Fujiwara<sup>1</sup>, Shohei Tada<sup>2</sup> (1. Univ. of Tokyo, 2. Ibaraki Univ.)

1:30 PM - 1:45 PM

## [1C13] Catalytic activity of brownmillerite Fe-Co oxide for electrochemical oxygen evolution reaction in neutral aqueous solution

OHiroyuki Okada<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

1:45 PM - 2:00 PM

## Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>上の遷移金属原子への CO 吸着の理論化学的検討

(早稲田大学\*、(国研)物質・材料研究機構\*\*) 〇山口 正浩\*、村上 洗太\*、 <sup>みずたに ゆうた</sup> さんべい ひろし いしかわ あつし まきね やすし 水谷 優太、三瓶 大志\*、石川 敦之\*\*、関根 泰\*

#### 1. 緒言

SAC(単原子触媒)は活性金属の不飽和さと均一さ により CO 酸化を始めとした数々の反応で高い活性 と選択性を示す.<sup>1)</sup> SAC では活性点となる担持金属 が担体と接しているため,担持金属についてその種 類だけではなく担体との相互作用も活性を議論する 上で重要である.

そこで本研究では、異種カチオンをドープした CeO2を担体としたSACモデルの性質とそれへのCO 吸着の挙動を検討した.CeO2はドープによって性質 を容易に制御できることが知られている.2 そのた め、異種カチオンを変えていった時の単原子金属の 担体への吸着エネルギーの変化、CO吸着エネルギー の変化を単原子遷移金属毎(Fe, Co, Ni)にDFT計算を 行い,SACの性質とCO吸着エネルギーについて制 御因子を明らかにした.

#### 2. 計算条件

本研究では VASP5.4.4 を用いて DFT 計算を行い、 電子構造計算には PAW 法を用いた. 交換汎関数は PBE. カットオフエネルギーは 400 eV としスピン分 極を考慮して計算した. k 点メッシュを Monkhorst-Pack 法を用いて CeO2 バルクモデルでは (5×5×5), Ce1-xMxO2-&スラブモデルでは(1×1×1)で区切 り、その Smearing には Gaussian smearing を用いた. また DFT+U 法を用い, Ce4f 軌道の U パラメータを 5.0 eV とした. bcc-Fe, hcp-Co, fcc-Ni のバルクとスラ ブモデルにも Monkhorst-Pack 法を用いて 0.04 Å<sup>-1</sup>で 逆格子空間をサンプリングし、σ= 0.2 とした一次 Methfessel-Paxton 法をSmearing 手法として適用した. 構造最適化計算のエネルギー収束の閾値は 10-5 eV とした.また、ファンデルワールス分散力を考慮す るために Grimme の DFT-D3 法を使用した. CeO<sub>2</sub>(111) のスラブモデルは (4x4)のスーパーセルについて O-Ce-O 構造を3 層重ね、z 軸方向に 20 Å の真空層を 挿入し構成した. 全てのスラブモデルに関して構造 最適化の間,最下層のO-Ce-Oのみ固定した.異種カ チオンMのドープは、CeO2(111)スーパーセル最上層 の2つのCeを2価カチオン(Ca, Sr, Ba),3価カチオ ン(Al, Ga, Sc, Y, La), 4 価カチオン(Hf, Zr)に置換する ことで表現した 3).

#### 結果および考察

まず, 異種カチオンのドープおよび単原子金属種 (Fe, Co, Ni)が CeO<sub>2</sub>表面上での単原子金属の吸着エ ネルギーE(Metalad)に及ぼす影響を調べた.結果から 異種カチオン毎の吸着傾向に関しては、小さいイオ ン半径であるほど全ての単原子金属の吸着に対して E(Metalad)を低下させることが分かった.また単原子 金属毎の吸着傾向に関しては、単原子金属の好酸素 性が大きいほど E(Metalad)が低下すると予測された. 実際に金属スラブモデル上での酸素原子の吸着エネ ルギーの序列と E(Metalad)の傾向は一致した.

次に Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-a</sub>表面上の単原子金属 Me<sub>1</sub>に吸着した一酸化炭素の吸着エネルギー $E(CO_{ad})$ を調べた. Fig. 1 に異種カチオン種によって分類した単原子金属の吸着エネルギーと一酸化炭素の吸着エネルギーの関係を示す.結果から  $E(Metal_{ad})$ と  $E(CO_{ad})$ は負の相関関係にあり、単原子金属が担体に強く吸着すればするほど、単原子金属を変えた際の  $E(CO_{ad})$ の差が小さくなることがわかった.また、 $E(CO_{ad})$ は  $E(Metal_{ad})$ と同じ支配因子で制御できることがわかった.

以上より SAC の性質と CO 吸着エネルギーは異種 カチオンの半径と単原子遷移金属の好酸素性で制御 できることがわかった.



Fig. 1. Correlation between  $E(\text{Metal}_{ad})$  and  $E(\text{CO}_{ad})$  classified by heterocations

1) B. Qiao et. al., Nat. Chem., **3**, 634 (2011); T. N. Ye et al., Nat. Commun., **11**, 1020 (2020).

2) R. Sakai et al., ACS Omega, 5(12), 6846 (2020).

3) K. Murakami et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 4509 (2021).

#### 水電解用酸素発生極触媒の開発に向けた非貴金属系複合酸化物の検討

(名古屋大\*・京都大-ESICB\*\*)〇日佐雄一\*・佐藤勝俊\*\*・山田博史\*・永岡勝俊\*

#### 1. 緒言

近年, 化石資源の枯渇に対する懸念から、太陽、 風力等の再生可能エネルギーを用いて水を電気分 解し、エネルギー媒体である水素を製造するプロセ ス(2H<sub>2</sub>O→2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>)が注目されている. その中で, 変 動の激しい再生可能エネルギーの入力に対応できる Polymer Electrolyte Membrane(PEM)水電解が注目 を集めている.水の電気分解反応は,Oxygen Evolution Reaction(OER) & Hydrogen Evolution Reaction(HER)の2つからなり、OERはHERより反応 電子数が多いことから、プロセスの律速となっている. OER に対しては触媒として貴金属である Ir が主に使 用されているが,希少かつ高コストであるため非貴金 属触媒の開発が求められている. また, PEM 水電解 では電解質としてスルホン酸基を有する高分子膜を 用いるため, 耐酸性が求められる. そこで本研究では, 強酸性雰囲気でコバルト-チタン酸化物(Co2TiOx)が 優れた性能を示したことから、Co2TiOx について検討 し, 強酸性電解質中で高い活性を示す新規酸素発 生極触媒の開発を目的とした.

#### 2. 実験

CoとTiのモル比が 2:1 になるように,前駆体である CoCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O, TiCl<sub>3</sub>を H<sub>2</sub>O と撹拌し, pH が 8.5 に なるまで KOH を滴下した.一晩撹拌後, pH がおよそ7 になるまで,吸引濾過で洗浄を行った.80 ℃ で一 晩乾燥後, Air 流通下, 種々の温度で6時間焼成を 行うことにより, Co<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub>を調製した.

電極触媒の活性測定装置として三電極系セルを, 電解液として 0.5 M  $H_2SO_4$  aq.を使用し,本測定を行った.

#### 3. 結果及び考察

Co<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub>の OER 活性に対する焼成温度の影響を 検討した. Co<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub>の XRD パターン測定の結果を Figure 1 に示す. 括弧内の数字は焼成温度を示す. Figure 1 より, 200, 300 °C では TiO<sub>2</sub>のピークが確認 できず, 焼成温度が高くなるにつれて, 結晶化が進 み, 900 °C では Co との複合酸化物に変化したことが 分かった. Table 1 より, 200, 300 °C は同程度の比表 面積を示し,300~900 ℃ では焼成温度が低いほど, 比表面積が大きくなる測定結果となった. OER 活性 の比較をしたところ(Figure 2),300 ℃ で焼成した触 媒が最も高い活性を示した.キャラクタリゼーションの 結果から,比表面積と,Co<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub>の焼結度合いが活 性に大きく影響することが明らかとなった.



**Table 1.** Co<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub>の比表面積.



固体酸化物電解質を用いた電解セルによるメタンの酸化的 カップリング反応

(東京大)○菊地隆司・兒玉 周・藤原直也・(茨城大)多田昌平

#### 1. 緒言

天然ガスは安価で豊富なエネルギー源としてシェ ールガス革命を機に注目を集めている。天然ガスの主 成分であるメタンやエタンの利用は、従来は燃料とし ての利用が中心で、熱エネルギーに変換されることが 多い<sup>1)</sup>。これらを化学品の原料とする場合は、メタンや エタンを水素と CO の混合ガスに一度変換してから、 高圧条件など厳しい反応条件で液体燃料など他の物質 に変換している。本研究では、メタンの酸化的カップ リング反応 (OCM) により、エタンやエチレンに直接 変換する固体酸化物型電解セルの開発を目的とした。

#### 2. 実験

固体酸化物型電解セル装置図を Fig.1 に示す。ア ノードに用いた(La,Sr)TiO<sub>3</sub>(LST)は、Pechini 法により調 製した<sup>2)</sup>。La および Sr の硝酸塩とチタンテトライソプ ロポキシドを化学量論比で混合し、2倍量のクエン酸、 8 倍量のエチレングリコールと共に 80℃ で攪拌し、 150℃で重合後、250℃でゲル化させ、1200℃で焼成 することでLST 粉末を得た。LST の Ti の一部を Al で 置換した LST 粉末 (LST-AI) も調製した。これらの粉 末にポリエチレングリコールを加えてペースト状にし、 スクリーン印刷法により 8mol%イットリア安定化ジル コニア(YSZ、 φ 20 mm)に塗布し、1150℃ で5 時間焼成 し電極とした。カソードは Pt ペーストを塗布し 900℃ で2時間焼成して調製した。OCM反応はメタン35 mL/min、窒素 15 mL/min の原料ガスをアノードに供給 し、電流密度を 0~50 mA/cm<sup>2</sup>の範囲で変化させてカソ ード側から酸素をアノードに供給し、実施した。出口 ガスは、マイクロ GC (Agilent Technologies 490 Micro GC) により行い、ブランク値に開回路状態での値を用いた。

![](_page_18_Figure_8.jpeg)

Fig. 1 A schematic image of a solid oxide electrolysis cell reactor for oxidative coupling of methane.

#### 3. 結果および考察

OCM 反応において、LST をアノード触媒として用 いた場合、750℃から 850℃の温度範囲で、電解質経 由で酸素種を供給した場合の C2+C3 選択性は、すべて の反応温度で、気相の酸素分子で供給した場合よりも 大きくなった 2)。反応温度が低い場合は選択性の差が 大きく、電解質経由で供給した酸素種はメタンからメ チルラジカル種の生成を促進するものと推察している 3。さらに電解質経由の酸素種の効果を検討するために、 LST-AIアノードを用いた OCM 反応における C2+C3 選 択率と反応温度の関係を Fig. 2 に示す。LST アノード と比較して、Tiの一部をAIで置換したLST-AIアノー ド(①)では、C2+C3 選択率が高くなった。これはア ノード中の酸素種がより安定になったためだと考えら れる。さらにAI置換量を増やしたLST-AIアノード(2) では、800℃以上ではC2+C3 選択率が若干低下するも のの、800℃以下の温度ではC2+C3 選択率の大きな増 加がみられた。

![](_page_18_Figure_12.jpeg)

Fig. 2 Selectivity to C2 and C3 products in OCM reaction at a constant current load of 11.7 mA cm<sup>-2</sup> over pristine LST and Al-doped LST anodes as a function of reaction temperature.

謝辞 : 本研究は、2020 年度 JKA 補助事業の助成を受け たものである。

1) G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1711-1731 (2013)

2) 菊地隆司、兒玉周、藤原直也、多田昌平、第 127 回触媒討論会、
 2P26、千葉(オンライン)、2021.3.16-17

W. Wiyaratn, W. Appamana, S. Charojrochkul, S. Kaewkuekool, S. Assabumrungrat, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1819-1823 (2012)

中性水溶液中でのブラウンミラーライト型Fe-Co系酸化物の 電気化学的酸素発生に対する触媒活性 \*\*\*\*<sup>を 030</sup>\*\* っじょっし \*\*\*\*\* \*\*\*\* (鳥大工)。岡田 拓之, 辻 悦司, 菅沼 学史, 片田 直伸

#### 1. 緒言

水中での CO<sub>2</sub>の電気化学的還元反応 (CO<sub>2</sub>RR) は, 対反応である酸素発生反応 (OER) の過電圧が大き いため OER 触媒を必要とする.塩基性では CO<sub>2</sub>が 炭酸塩となり,酸性では競合する水素生成反応が有 利なため, CO<sub>2</sub>RR には中性が適している.ところが OER は塩基性で効率良く進行し,ペロブスカイト

(PV) 型酸化物に代表される OER 触媒の多くは中 性では失活する<sup>1</sup>. 本研究では, PV の酸素を欠陥さ せた構造に相当する結晶構造を持ち,塩基性での OER に対し高活性なブラウンミラーライト (BM) 型 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>5</sub> (0 $\leq x \leq 1.25$ )<sup>2</sup>が中性においても高 活性で,x = 1.25としたときに特に安定性が高いこ とを見出した.

#### 2. 実験

既報<sup>2</sup>を参考に各金属の硝酸塩とクエン酸を用い 液相ゲル化法で BM 型 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>5</sub>(以後 B-CFC $x, 0 \le x \le 1.25$ ) と PV 型 SrFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (P-SFC-1), LaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (P-LFC-1) を合成し温度 800 ℃ で焼 成した. B-CFC-1.25 は 600 ℃ でも焼成した (B-CFC-1.25-600). 得られた試料, 導電性助剤(酸処理アセ チレンカーボンブラック)、中和済み5% Nafion<sup>®</sup>分 散液をエタノールに分散させ触媒インクを調製し た. これを塗布した回転ディスク電極もしくはカー ボンシート電極を作用極(触媒量:0.2 mg cm<sup>-2</sup>), Pt コイルもしくは Pt 板を対極, Ag/AgCl/KCl (satd.)を 参照電極として用いた三電極式セルで電気化学測 定をおこなった. OER 活性はリニアスイープボルタ ンメトリー (LSV), 安定性は 4.7 mA cm<sup>-2</sup> での定電 流測定により評価した.なお,電解液には 0.6 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq.と 0.4 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>aq.を混合し NaOH で pH を7にしたものを用いた.

#### 3. 結果および考察

XRD より B-CFC-*x* は BM 型, P-SFC-1 と P-LFC-1 は PV 型の単相を有していた. SEM より粒子径は 600 ℃ で焼成した B-CFC-1.25-600 では約 50 nm, 800 ℃ 焼成ではすべて約 200 nm だった.

Fig.1に1mV s<sup>-1</sup>でのLSV を示す. Co 量が同じで 結晶構造の異なる B-CFC-1 と P-SFC-1, P-LFC-1 を 比較すると, B-CFC-1 は OER に起因する電流密度 の立ち上がり電位が最も低電位側で,等電位では電 流密度が最も大きかった. B-CFC-*x* では *x* (Co 量) が増加するほど過電圧が低下し, x = 1.25 で最も低 い過電圧(最も高い活性)を示した. B-CFC-1.25-600 (Fig.1 青線)では 800 °C 焼成試料よりも電流密度 が高く,これは低温での焼成により粒子が小さく保 たれたためと考えられる. Fig. 2 に 4.7 mA cm<sup>-2</sup>の定電流を印加し続けたとき の過電圧を示す. B-CFC-1 は 24 h で過電圧が約 700 mV 増加(活性が低下)したのに対し, B-CFC-1.25 は焼成温度によらず非常に安定な過電圧(安定な活 性)を示した. B-CFC-1, -1.25 について EDX により 定電流測定前後の元素組成を調べたところ, どちら の試料においても Co と Fe の比率は変化せず, Ca の みが減少していた.

![](_page_19_Figure_12.jpeg)

1) B. Han et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22576, (2015).

2) E. Tsuji et al., ChemSusChem, 10, 2864, (2017).

**謝辞** 本研究の一部は,A-STEP トライアウト (JPMJTM20FS),北海道大学触媒科学研究所共同利 用・共同研究(20B1036)および(公財)高橋産業経 済研究財団の助成を受けて行った. Hydrogen production/energy carriers/CCU

[1C14-18] Hydrogen production/energy carriers/CCU(4) Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.) Thu. Nov 11, 2021 2:15 PM - 3:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)
[1C14] Development of a visible-light driven CO <sub>2</sub> reduction system by combining a
OTakumi Toyodome <sup>1</sup> , Yutaka Amao <sup>1,2</sup> , Masanobu Higashi <sup>2</sup> (1. Graduate School of Science, Osaka City University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) 2:15 PM - 2:30 PM
[1C15] Substrate selectivity and isotope effects in CO <sub>2</sub> reduction catalyzed with formate dehydrogenase
ORyohei Sato <sup>1</sup> , Masanobu Higashi <sup>1</sup> , Yutaka Amao <sup>1</sup> (1. Osaka City University) 2:30 PM - 2:45 PM
[1C16] Synthesis of unsaturated dicarboxylic acid from carbon dioxide with enzyme OMika Takeuchi <sup>1</sup> , Masanobu Higashi <sup>1</sup> , Yutaka Amao <sup>1</sup> (1. Osaka City University) 2:45 PM - 3:00 PM
[1C17] CO2 adsorption/reduction cycle in the presence of oxygen by solid catalysts OKenichi Shimizu <sup>1</sup> , Shinta Miyazaki <sup>1</sup> , Takashi Toyao <sup>1</sup> , Zen Maeno <sup>1</sup> (1. Hokkaido University) 3:00 PM - 3:15 PM
[1C18] CeO <sub>2</sub> -catalyzed synthesis of cyclic urea from CO <sub>2</sub> -derived ethylenediamine carbamate
OHikari Terada <sup>1</sup> , Jie Peng <sup>1</sup> , Masazumi Tamura <sup>2</sup> , Mizuho Yabushita <sup>1</sup> , Ryotaro Fujii <sup>1,3</sup> , Yoshinao Nakagawa <sup>1</sup> , Keiichi Tomishige <sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, Tohoku University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, The Advanced Research Institute for Natural Science and Technology, Osaka City University, 3. Organic Materials Research Laboratory, Tosoh Corp.) 3:15 PM - 3:30 PM

## CuInS<sub>2</sub>光カソードと生体触媒を組み合わせた 可視光応答型 CO<sub>2</sub>還元系の構築

(大阪市大)〇豊留 拓弥・天尾 豊・東 正信

#### 1.緒言

CO<sub>2</sub>の多量な排出は地球温暖化の一因であり、CO や HCOOH といった高エネルギー物質に還元する技術 の確立が求められている。その中で、太陽光を利用し半 導体光触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元が注目されており、 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup>や NaTaO<sub>3</sub><sup>2)</sup>などの金属酸化物が報告されている。 しかし、これらはバンドギャップ 3.0 eV 以上と太陽光でも 割合の小さい紫外光を利用している。また、水溶液中で は H<sup>+</sup>の還元が CO<sub>2</sub>の還元よりも優先的に進行するため、 選択的に CO<sub>2</sub> 還元可能な系の構築が望まれている。そ こで本研究では、可視光応答可能な水分解用光カソ ード<sup>3)</sup>として利用されている CuInS<sub>2</sub>に着目し、電子伝達 体メチルビオローゲン(MV)および生体触媒ギ酸脱水素 酵素(FDH)と組み合せて、可視光照射下において CO<sub>2</sub> から選択的にギ酸生成可能な系の構築を試みた。

#### 2.実験

CuInS<sub>2</sub>光カソードは既報 <sup>4)</sup>を参考に電析により Mo 基 板にCuとInを順に堆積させ、H<sub>2</sub>S 雰囲気下にて520 °C, 30 分間焼成することで得た。その後、10% KCN 水溶液 で 2 分間エッチング処理することで Cu<sub>x</sub>S を除去した<sup>4)</sup>。 さらに、CuInS<sub>2</sub>表面上にケミカルバス法 <sup>4)</sup>により 75 °C, 3 分間で CdS を製膜した。CO<sub>2</sub> 還元ではナフィオン膜で 仕切った 2 室型セルに CO<sub>2</sub> フローさせた HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)緩 衝液(100 mM, pH 7.0)を用いた。CdS/CuInS<sub>2</sub>光カソード 側に MV(10 mM)および FDH(20U: 38.5 nmol)を添加 し、0.21 V<sub>RHE</sub>印加条件下において可視光( $\lambda$  > 400 nm) を照射した。生成したギ酸は 1 時間毎にカソード側の溶 液を採取し、イオンクロマトグラフを用いて定量した。

#### 3. 結果と考察

電子伝達体 MV の有無における CdS/CuInS<sub>2</sub> 光カソードの光電気化学特性を評価した(図 1)。MV 無添加の場合、わずかにカソード光電流が観測されたものの(-0.65 mA cm<sup>-2</sup>, at 0.35 V<sub>RHE</sub>)、MV を添加することで明確に光電流が増加した(-8.9 mA cm<sup>-2</sup>, at 0.35 V<sub>RHE</sub>)。これはMV が光電極上で還元されていることが考えられる。また、0.21 V<sub>RHE</sub> 印加下では水素がほとんど生成しなかった(59.4 nmol for 1h, ファラデー効率: 0.36%)ことから、

光電極上で MV の還元が選択的に進行していると考え られる。この光電極の光電変換効率(IPCE)は 80% (-0.5  $V_{Ag/AgCl}$ , at 700 nm)であり、既報 <sup>5)</sup>(7.5%)より高かった。 また、光吸収とIPCE スペクトルの立ち上がりがほぼ一致 していることから、MV の還元は CuInS<sub>2</sub>のバンドギャップ 励起により進行していると考えられる。

CO2 還元反応の結果、FDH 無添加の場合において もギ酸がわずかに生成したが(46 nmol for 6 h)、FDH を 添加することでその生成量は顕著に増加した(274 nmol, 図 2)。この生成量の差は添加した FDH 量(38.5 nmol)よ り多かったことから、光電極系において FDH は安定に 触媒として機能していると考えられる。これらの結果から、 CdS/CuInS2 光カソード上で光還元されて生成した MV 陽イオンラジカルが FDH に電子を渡すことで、FDH 内 で CO2 がギ酸に還元されたと結論した。

![](_page_21_Figure_12.jpeg)

図 1. CuInS2 光カソードの光電流-電位曲線

![](_page_21_Figure_14.jpeg)

図 2. 可視光照射下におけるギ酸生成量の経時変化

4) S. M. Lee et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 6662

5) F. Amano et al., Electrochemistry, 2011, 79, 804

<sup>1)</sup> K. Teramura et al., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 346

<sup>2)</sup> H. Nakanishi et al., ChemSusChem, 2017, 10, 112

<sup>3)</sup> J. Zhao et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 11808

## ギ酸脱水素酵素が触媒する CO2 還元反応における 基質選択性と同位体効果

(大阪市大) 〇佐藤 涼平・東 正信・天尾 豊

#### 1. 緒言

近年,世界では CO<sub>2</sub>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<sub>2</sub> を還元し,資源・燃料に変換する研究を進めている. CO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>のギ酸への還元 がある.これまでに FDH による CO<sub>2</sub> 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てきた<sup>1)</sup>. しかし,FDH 内でどのような過程で CO<sub>2</sub>がギ酸に還 元されているかは明らかになっていない.先行研究 において FDH は炭酸種(CO<sub>2</sub>分子,HCO<sub>3</sub>-または CO<sub>3</sub><sup>2</sup>)の中でも CO<sub>2</sub>分子のみを還元していることが 示唆されている.一方で,HCO<sub>3</sub>-が系中に多く存在す ると CO<sub>2</sub>還元反応が抑制されることも明らかになっ ている<sup>2</sup>).

本研究では補酵素として NADH を用いた FDH に よる CO<sub>2</sub> 還元反応における pH 依存性, HCO<sub>3</sub>-や CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の反応への効果について検討した.また,重水 素化された NADH(NADH-d)を用いて CO<sub>2</sub> 還元反応 に対する同位体効果についても検討した.

#### 2. 実験

FDH の触媒作用によって CO<sub>2</sub> は還元されギ酸と なり, NADH は酸化され NAD<sup>+</sup>となる(式(1)). 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<sub>2</sub> 還元活性を評価した.実験手順は, NADH を含む GTA 緩衝液に炭酸源である NaHCO<sub>3</sub> を溶解 させ, FDH を混合することで反応を開始させた. GTA 緩 衝 液 (3,3-dimethylglutaric acid, 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol)は広域緩衝液(pH 3.5~10)であり,こ の緩衝液を様々な pH での反応に用いることで, pH ごとに緩衝液を変更する必要がなくなるため緩衝液 の種類による影響を排除することができる.

 $CO_2 + NADH \xleftarrow{FDH} HCOO^- + NAD^+ (1)$ 

#### 3. 結果と考察

先行研究において HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在率の増加とともに CO<sub>2</sub>還元反応が抑制されたことから, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の競争阻 害効果の有無について調べた(図 1).反応溶液中の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を 20~50 mM に固定し FDH の活性を比 較すると,いずれの条件の場合も CO<sub>2</sub> 分子初濃度の 上昇とともに見かけのギ酸生成速度(v)は増大した が, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度との相関は見られなかった.ゆえに HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>はFDHに対する競争阻害剤として機能してい ないことが考えられる.

![](_page_22_Figure_12.jpeg)

また、補酵素として NADH-d あるいは NADH を 用いた条件での FDH の活性を比較した(図 2). 図 2 に示すように、NADH-d を用いた場合に見かけのギ 酸生成量([HCOO<sup>-</sup>]<sub>app</sub>)が大幅に抑制された.これは、 FDH による CO<sub>2</sub> 還元反応において NADH のヒドリ ド種が CO<sub>2</sub>へ攻撃する過程が見かけのギ酸生成量に 影響しているためと考えられる.

![](_page_22_Figure_14.jpeg)

1) Y. Amao, Chem. Lett, (2017), 46, 780.

2) R. Sato, Y. Amao, New J. Chem., (2020), 44, 11922.

二酸化炭素を原料とした生体触媒の利用による不飽和ジカルボン酸の合成

#### 1. 緒言

繊維強化プラスチックの一つである不飽和ポリエ ステル樹脂は耐水性や耐熱性、成形性などの性能バ ランスに極めて優れた素材である。しかし、工業的 合成では、不飽和ポリエステル樹脂の原料であるフ マル酸は石油資源から合成されており、持続可能な 社会実現の観点からは、より環境に配慮したフマル 酸生成法の構築が求められている。また、低炭素社 会実現の観点から、地球温暖化の原因物質である二 酸化炭素を有効活用するための取り組みが進められ ている。これらの背景より本研究では、リンゴ酸脱 水素酵素(脱炭酸; MDH)を用いて二酸化炭素をピ ルビン酸に固定しリンゴ酸を経て、フマル酸加水酵 素(FUM)により不飽和ジカルボン酸であるフマル 酸を生成する系の構築に成功したので報告する(図 1)。

![](_page_23_Figure_5.jpeg)

図1 MDH と FUM を用いたピルビン酸から L-リンゴ酸を中間体としたフマル酸生成系

#### 2. 実験

ピルビン酸(5 mM)、炭酸水素ナトリウム(100 mM)、金属補因子である塩化マグネシウム(10 mM)、 NADH(5 mM)を含む pH 7.0 HEPES(4-(2hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)緩衝液 に、MDH(0.70 U)および FUM(0.50 U)を添加し、 30.5 Cの恒温槽中で反応させた。生成した L-リンゴ 酸とフマル酸はイオンクロマトグラフにより定量した。

#### 3. 結果と考察

MDH を用いたピルビン酸の炭酸固定化反応において、炭酸水素イオン濃度が反応に影響を与えることが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、反応に対する炭酸水度イオン濃度について検討した。10 mM 炭酸水素イオンを用いたときの反応時間 120 分における L-リンゴ酸生成濃度は 0.54 mM、ピルビン酸に対する変

## (大阪市大) 〇竹内 未佳・東 正信・天尾 豊

換率は11%であった。これに対して、100 mM 炭酸 水素イオンの場合、生成濃度は2.1 mM で変換率は 42%まで向上した。L-リンゴ酸生成向上の原因の一 つとして副反応である乳酸生成が抑制されたことが あげられる。

次に、FUM を用いた L-リンゴ酸の脱水反応につ いて検討した。L-リンゴ酸 1 mM に対し FUM (0.50 U)を添加して 60 分反応させた結果、フマル酸は 0.25 mM 生成し、基質変換率は 25 %であった。

これら二つの反応を組み合わせ(図1)、ピルビン 酸から L-リンゴ酸を経てフマル酸を生成する系の 構築を試みた。その結果、反応時間とともにフマル 酸が生成した(図2)。反応時間120分で中間体の L-リンゴ酸およびフマル酸の生成濃度はそれぞれ 1.9 および 0.1 mM となった。出発物質であるピルビン 酸に対するフマル酸への変換率は2%であった。し かし、この結果は出発物質を L-リンゴ酸とした場合 のフマル酸への変換率 25%と比較して低いことが わかる。変換率が低下した原因としては、2つの反 応を連結した際の反応初期条件の影響が可能性の一 つとして考えられる。

![](_page_23_Figure_15.jpeg)

図2 フマル酸生成量の経時変化

このように、機能の異なる生体触媒を用いたピル ビン酸への二酸化炭素固定と中間体である L-リン ゴ酸の脱水により、合成が困難な分子内不飽和結合 をもつ有用なフマル酸の合成法を見出した。

 Y. Morimoto, K. Honda, X. Ye, K. Okano, H. Ohtake, *J. Biosci. Bioeng*, **117**, 147 (2014). 固体触媒を用いた酸素共存下における CO2吸蔵・還元サイクル (北大触媒研)○清永 饼<sup>→</sup>・營繕 賞太・蔦臺巃 薩・葥寧 羅

#### 1. 緒言

大気中や排ガス中の CO<sub>2</sub>を分離回収し,水素化反応により CO や CH<sub>4</sub> へ再資源化する技術(Carbon capture and reduction (CCR))が注目されている.これまでに CO<sub>2</sub>吸蔵能・水素化能を併せ持つ二元機能触媒を用いた二段階型 CCR が検討されているが、その多くは CH<sub>4</sub>生成を目的としており<sup>1)</sup>,高選択的に CO を生成する例は少ない<sup>2)</sup>.本研究では、Pt と Na を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に担持した触媒が、二段階型 CCR による選択的 CO 生成反応に有効であることを見出した.担持するアルカリ・アルカリ土類金属が生成物選択性に与える影響についても考察する.

#### 2. 実験

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に種々のアルカリ・アルカリ土類金属の硝酸塩を含浸担持・焼成した後,Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)を担持し, 焼成することで触媒を調製した.触媒の構造解析は, STEM, EDX, CO吸着により行った.CCR は触媒を H<sub>2</sub>気流下,350°C で還元した後,O<sub>2</sub>と CO<sub>2</sub>を含むガス (1% CO<sub>2</sub>+10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)とH<sub>2</sub>ガス(5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)を交互に流 通させ,出口ガスに含まれる CO 及び CH<sub>4</sub>を IR ガス セルにより定量分析した.

#### 3. 結果と考察

種々のアルカリ・アルカリ土類金属と貴金属を  $Al_2O_3$ に担持した触媒を検討した結果, Na と Pt を担持した触 媒(Pt-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が最も優れた選択性(93%)で CO を生 成した(Fig. 1). Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒に用いると CO<sub>2</sub> 吸蔵量 が大きく低下し, CH<sub>4</sub> が主生成物として得られた. また, Na の代わりに Mg を用いた Pt-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でも, 高い CO 選択性は見られない. Na は CO<sub>2</sub> 吸蔵サイトとし て機能するだけではなく, Pt 上での選択水素化にも 影響を与えていることが示唆された.

 $H_2$ 処理後の Pt-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造解析を STEM, EDX で行った結果, Na が Pt ナノ粒子表面を修飾しているこ とが示唆された(Fig. 2). Pt-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではこのような修 飾構造は見られなかった. また, *in situ* FTIR 測定により CCR 中の触媒表面種を観測したところ, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び Pt-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Pt 上に吸着した CO が水素化反応中 に観測された. 一方, Pt-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合, 吸着 CO 種 はほとんど検出されなかった(Fig. 3). Na により修飾され た Pt ナノ粒子上では生成した CO の吸着が阻害され, CH<sub>4</sub> への逐次水素化が抑制されたと考えられる.

![](_page_24_Figure_10.jpeg)

Fig. 1 Concentration profiles of CO<sub>2</sub> and reduction products (CO and CH<sub>4</sub>) during CCR.

![](_page_24_Figure_12.jpeg)

Fig. 2 STEM image and elemental mapping for Pt-Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

![](_page_24_Figure_14.jpeg)

Fig. 3 *In situ* FTIR spectroscopy for surface species on supported Pt catalysts during CCR.

1) (a) 今川, 酒井, 馬場, 田中, 第126回触媒討論会 A, 1H06 (2020) (b) F. Kosaka, Y. Liu, S. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, A. Urakawa, K. Kuramoto, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9, 3452 (2021).

2) L. F. Bobadilla, J. M. Riesco-García, G. Penelás-Pérez, A. Urakawa. J. CO<sub>2</sub> Util., 14, 106 (2016)

## CeO2 触媒を用いた CO2 由来のエチレンジアミンカーバメー トからの環状尿素化合物合成

(東北大院工<sup>1</sup>・大阪市大<sup>2</sup>・東ソー<sup>3</sup>) 〇寺田 ひかり<sup>1</sup>・影 潔<sup>1</sup>・田村 正純<sup>2</sup>・藪下 結帆<sup>1</sup>・藤井 亮太郎<sup>3</sup>・中川 善置<sup>1</sup>・富重 圭一<sup>1</sup>

#### 1. 緒言

CO2 は温室効果ガスの主原因とされる一方で、安 価かつ豊富に存在する Cl 資源と見なすことができ る. そのため, CO2排出量の削減方法として CO2を 有用化学品に直接変換する方法が注目されている. 従来,医療品原料等として有用な環状尿素化合物で ある 2-イミダゾリジノン (EU) の合成には, 有毒 なホスゲンが使用され,塩を大量に副生する.一方, 無害な CO2 を利用する方法は、副生物が水のみで あり有望である.しかし, CO2からの直接 EU 合成 凹には高圧 CO2 が必要であり、また、CO2 回収の観 点では、CO2をエチレンジアミン (EDA) に化学的 に吸着させて生成したエチレンジアミンカーバメ ート (EDA-CA) から CO2を脱離・圧縮するプロセ スが必要になる. そこで本研究では, 低圧 CO2 で 合成可能な EDA-CA から不均一系触媒を用いて EU を合成する方法(Scheme 1)の開発を目的とし た.

![](_page_25_Figure_6.jpeg)

#### 2. 実験

触媒は873K(SiO<sub>2</sub>は773K),3hで焼成して調製 した.反応は高圧回分式反応装置を用いて行った. 触媒およびEDA-CA,溶媒,撹拌子を反応器に投入 した後,Ar1.0MPaを封入し,昇温完了時を反応時 間0hとして反応を行った.反応条件の詳細につい ては結果に併記した.生成物の分析にはGC-FID, GC-MS(EIおよびCI)を用いた.

3. 実験結果および考察

様々な金属酸化物を触媒に用いて活性試験を行った(Figure 1). CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>で活性が見られ, CeO<sub>2</sub>が最も高い EU 収率を示した.他の触媒では転化率が約50%であったが,EUは生成しなかった.これは、高温で EDA-CA が EDA と CO<sub>2</sub>に分解したものと推察された.本結果より、CeO<sub>2</sub> が本反応に有効な触媒であることが分かった.

![](_page_25_Figure_11.jpeg)

Figure 1 Catalyst screening for the EU synthesis from EDA-CA. Reaction conditions: catalyst 0.5 mmol (based on metal), EDA-CA 1.04 g (9.8 mmol), 2-propanol 10 mL, 413 K, 24 h, Ar 1 MPa (at r.t.).

CeO<sub>2</sub>を触媒として用いて,反応溶媒の影響を調べた(Table 1).アルコール溶媒では,高転化率・高収率で EU が得られた(Entries 1-4).中でも2-プロパノールは EDA-CA への溶解性が高く,適量の2-プロパノールでは EDA-CA の分解の抑制に有効であった.373-473 K の温度域で反応温度依存性と経時変化を検討した.全ての反応温度において,収率は反応時間とともに増加した.433 K 以上の高温では平衡制約により収率が低下し,413 K,24h にて最高収率 83%を得た.

Table 1 Solvent effect on the EU synthesis from EDA-CA on CeO<sub>2</sub>.

Enter	C - lt	Conv. <sup>a</sup>	Sel. <sup>a</sup> /%			Yield <sup>a</sup>
Entry	Solvent	/%	EU	EDA	Others	/%
1	Methanol	95	85	14	1	81
2	Ethanol	84	>99	<1	<1	84
3	1-Propanol	82	>99	<1	<1	82
4	2-Propanol	83	>99	<1	<1	83
5	Acetonitrile	82	96	<1	4	79
6	NMP	62	94	6	<1	58
7	THF	35	>99	<1	<1	35

Reaction conditions: CeO<sub>2</sub> 0.34 g (2.0 mmol), EDA-CA 2.08 g (19.6 mmol), solvent 15 mL, 413 K, 24 h, Ar 1 MPa (at r.t.). <sup>a</sup> EDA-CA based. Others: Solvent-derived compounds.

#### 4. 参考文献

[1] M. Tamura, K. Noro, M. Honda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1567-1577.

Hydrogen production/en	ergy carriers/CCU
[2C01-05] Hyd	rogen production/energy carriers/CCU(4)
Chair:Shohei Tada(Iba	raki Univ.)
TH. NOV 12, 2021 9.00	
[2C01] Low temp OYuki Kataya Univ.) 9:00 AM - 9	erature CO2 methanation in an electric field ama <sup>1</sup> , Kensei Yamada <sup>1</sup> , Ryota Yamano <sup>1</sup> , Takuma Higo <sup>1</sup> , Yasushi Sekine <sup>1</sup> (1. Waseda :15 AM
[2C02] Methanati	on property of CO <sub>2</sub> emitted from industrial process by structured
catalyst sy	stem
○Choji Fuku Shizuoka Uni engineering) 9:15 AM - 9	hara <sup>1</sup> , Hiroshi Akama <sup>2</sup> , Tomoya Taniguchi <sup>1</sup> , Kentaro Uchida <sup>1</sup> , Ryo Watanabe <sup>1</sup> (1. versity, Graduate school of engineering, 2. Shizuoka University, Faculty of :30 AM
[2C03] Exergy eva	aluation of CO <sub>2</sub> auto-methanation by adiabatic reactor
OHiroshi Aka	ama <sup>1</sup> , Tomoya Taniguchi <sup>2</sup> , Kentaro Uchida <sup>2</sup> , Ryo Watanabe <sup>2</sup> , Choji Fukuhara <sup>2</sup> (1.
Faculty of En	gineering, Shizuoka University, 2. Department of Engineering, Graduate School of
Integrated Sc	eience and Technology, Shizuoka University)
9:30 AM - 9	:45 AM
[2C04] Performar	ice of rapid CH <sub>4</sub> dry reforming using spiral-type Ni-based-
structurec	l catalyst system
⊖Shuzo Hata	ano <sup>1</sup> , Masaki Tanebayashi <sup>1</sup> , Ryo Watanabe <sup>1</sup> , Yoshiumi Kohno <sup>1</sup> , Choji Fukuhara <sup>1</sup> (1.
Shizuoka Uni	versity)
9:45 AM - 10	D:00 AM
[2C05] CH <sub>4</sub> dry re	forming process with continuous solid carbon capture from CO <sub>2</sub> :
carbon ca	pturing property of iron-group metal catalyst
OMasaki Tar	nebayashi <sup>1</sup> , Shuzo Hatano <sup>1</sup> , Ryo Watanabe <sup>1</sup> , Yoshiumi Kohno <sup>1</sup> , Choji Fukuhara <sup>1</sup> (1.
Shizuoka uni	versity)
10:00 AM - 1	0:15 AM

電場触媒反応による CO2 メタネーションの低温化 (早稲田大)〇片山 優希・山田 研成・山野 遼太・比護 拓馬・関根 泰

#### 1. 緒言

温室効果ガス排出量を実質ゼロにするという目 標を達成するために、CO<sub>2</sub>を回収し、触媒反応によ り再資源化する技術が期待されている.そこで我々 は CCU の中でも産業規模で実用化に向けた取り組 みが比較的進んでいる CO<sub>2</sub>メタネーション(サバテ ィエ反応)による CH<sub>4</sub>への転換に着目した.CH<sub>4</sub>は 既存のパイプラインを利用して容易に輸送・貯蔵す ることができるという利点がある.

CO<sub>2</sub>メタネーションは 300 度台で加圧条件下で反応させるのが一般的であるが,発熱反応であるため反応進行に伴い高転化率では熱マネジメントが難しく,高温域では平衡論的制約から CH<sub>4</sub>の生成が制限されてしまうことが課題となっている.そのため, CO<sub>2</sub>転化率及び CH<sub>4</sub>選択率を向上させるには低温域で反応を行うことが望まれる.当研究室ではこれまでの研究で、メタン炭酸ガス改質等の CO<sub>2</sub>を原料としたいくつかの反応で電場触媒反応を行い従来の熱反応では活性を示さなかった低温域での反応を確認できた<sup>1-3)</sup>.そこで、本研究では電場 CO<sub>2</sub>メタネーションにおいて高活性を示した Ru/CeO<sub>2</sub>触媒について触媒特性の評価を行い、電場印加の効果を検討した.

#### 2. 実験

触媒担体(CeO<sub>2</sub>)は参照触媒の JRC-CEO-1 を使用 した. Ru の担持にはアセトンを溶媒として用いた含 浸法により, Ru(acac)<sub>3</sub>を前駆体として 5wt%担持し た.活性試験は固定床常圧流通式反応器を用い,電 場を印加するために電極を触媒層上下端に挿入し た.始めに触媒を 80 または 100 mg 充填し, 723 K で前処理還元を行った.そして,電流を 5.0 mA 印 加し,出口ガスを GC-FID 及び GC-TCD で定性・定 量評価を行った.

#### 3. 結果および考察

担持金属のスクーリング試験により,5wt% Ru/CeO2 が最も高い活性を示したため,電場メタネ ーションにおいて 5wt% Ru/CeO2 を最適な触媒とし て詳細な検討を行った.まず,温度変化試験を行っ たところ,Fig.1より電場を印加することで 340 K 程 度の低温域でも活性が確認できた.温度を上げると CH4 選択率が上昇した.アレニウスプロットより見 かけ活性化エネルギーを算出したところ,電場印加時のみかけ活性化エネルギー(12.5 kJ mol<sup>-1</sup>)は加熱のみによる無電場の場合(86.7 kJ mol<sup>-1</sup>)と比べて大きく低下していたため,電場 CO<sub>2</sub>メタネーションは従来の加熱による触媒反応とは異なる反応機構であると考える.

次に,電場メタネーションの安定性を評価する試験を行った.電場印加時では 90 min 活性はほぼ一定 で安定だったが,加熱による触媒反応では時間の経 過に伴い活性が 25%程度低下した.そこで,加熱に よる触媒反応のみ反応終了後に Ar, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>パージ を行い,活性を評価したところ,H<sub>2</sub>パージを行った 時のみメタネーション活性が回復したため,加熱に よる触媒反応においては反応中間体が Ru 表面上に 強く吸着することで反応の阻害が生じていると考 える.

さらに、反応機構をより詳細に検討するために分 圧変化試験を行った.電場を印加することで CO<sub>2</sub>の 反応次数が負(-0.24)から正(0.64)の値に増大した.加 熱による触媒反応ではCO<sub>2</sub>濃度が高くなると中間体 の CO が Ru の表面を被毒して H<sub>2</sub>解離サイトが失わ れることが報告されている<sup>4)</sup>.電場を印加すること で CO 被毒が抑制されたと考える.また,電場触媒 反応では CO<sub>2</sub>(0.69)の反応次数は H<sub>2</sub>(0.51)の反応次数 よりも大きいため,電場メタネーションにおいては RWGS が律速反応であり, RWGS により生成した CO は速やかに水素化されると考える.

![](_page_27_Figure_13.jpeg)

(左:CO2転化率,右:メタン選択率)

- 1) T. Yabe et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 5690.
- 2) T. Yabe et al., J. CO2 Util., 20 (2017) 156.
- 3) Y. Hisai et al., Chem. Commun., 57 (2021) 5737.
- 4) J. A. H. Dreyer et al., Appl. Catal. B, 219 (2017) 715.

## 構造体触媒システムによる産業プロセス排出の 実 CO<sub>2</sub>ガスのメタン変換特性

(静岡大) 〇福原長寿・赤間 弘・谷口智哉・内田健太郎・渡部 綾

#### <u>1. 緒言</u>

産業プロセス排出 CO<sub>2</sub>ガスを効率的に処理し,資 源化する技術開発の要求が高まっている。当研究室 が発表するこれからの四講演は,実排ガス中 CO<sub>2</sub>の メタン化、そのエクセルギー評価、製造 CH<sub>4</sub>のドラ イ改質で合成ガス製造、そして合成ガスからのC捕 集である。排出 CO<sub>2</sub>を合成ガスに資源化し、同時に 固体Cを捕集するプロセス構築に関するものである。

本講演では、発電機やセメント工場からの実排出 CO<sub>2</sub>ガスを、高速・低温・効率的に CH<sub>4</sub>変換するラ ボレベルの構造体メタン化装置について報告する。

#### 2. 実験

図1は、構築したメタン化装置である。第一段反応器と第二段反応器が直列連結した二連式メタン化装置であり、各反応場内には構造体触媒をそれぞれ設置した<sup>1,2)</sup>。構造体触媒は、スパイラル形基材(11 mm 幅×150 mm 長×3 本, Al 製)上に、通常の含浸操作で調製した Ni/CeO<sub>2</sub> や Ru/CeO<sub>2</sub>成分を wash-coat 法で付着したものである。各反応場における正味の触媒量はトータルでそれぞれ 1.0 g である。

装置に供給した実排ガスは,小型発電機(0.9 kW, 空冷 4 サイクル 50 c.c.,図 1)からとセメントキル ンから排出した実ガスである。発電機排ガスの組成 は CO<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub> =11.1:5.0:83.9 vol%(炭化水素:589 ppm) であり,そこに量論数分の H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub>(5.0 vol%)を加え, 全流量 5.3 L/min(S.V.:3,700 h<sup>-1</sup>)とした。セメントキ ルン排ガスの組成は、CO<sub>2</sub>:CO:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=15.3:0.2:10.4: 74.1 vol% (NOx:69 ppm)であり,そこに量論数分の H<sub>2</sub>を加え,全流量 2.0 L/min(S.V.:1,400 h<sup>-1</sup>)とした。 いずれの実験でも第二段反応器の入口から 3 vol%の O<sub>2</sub>を追加供給した。また,発電機排ガス処理では第 一段:Ni 触媒+第二段:Ru 触媒とし,セメント排 ガス処理では両反応段

とも Ru 触媒とした。

#### 3. 結果及び考察

図2は,発電機排ガス のメタン化処理である。 図では,排ガス中の $CO_2$ とCOの物質流量(initial carbon)を基準とし,処理 後における残存 $CO_2$ と COの割合を示した。図 から,各設定温度とも

![](_page_28_Figure_13.jpeg)

 $CO_2$  と CO は高転化率(削減率)で CH<sub>4</sub> 変換している ことがわかる。外部加熱がない室温域(RT)でも 60% 以上の削減率である。このときの接触時間は 0.9 sec であり、構造体触媒による迅速で効率的な物質変換 が行なわれている。また、いずれの温度でも CO の 削減率が  $CO_2$  よりも高く、 $O_2$  共存のメタン化反応の 特長である。なお、DSS 運転も実施し、本処理装置 の安定性を確認した。

図3は、キルン排ガスのメタン化処理である。高 濃度のO<sub>2</sub>ガス共存下でもメタン変換能は高く、100 ~200℃で90~98%、室温域(RT)で85%以上の削減 率である。CH4選択率も高い。200℃以下の場合、工 業設備内の排熱エネルギーが利用でき、また室温域 では外部熱エネルギーは不要である。排出係数が0.4 ~0.5kg-CO<sub>2</sub>/kWh とされる電力を使うことなく、本 システムは高効率に排CO<sub>2</sub>ガスを処理する。

[1] Fukuhara, C. et al., Chem. Lett., 48, 441(2019).

[2] Fukuhara, C. et al., Chem. Eng. Sci., 219, 115589(2020).

![](_page_28_Picture_18.jpeg)

第一段反応器
 第二段反応器
 サーマルマスフロ
 電気制御系
 湿式ガスメータ
 マイクロガスクロ
 冷却水循環装置
 小型発電機(空冷式, 50 c.c.)
 図1
 ラボレベルのメタン化処理装置

![](_page_28_Figure_20.jpeg)

## 断熱反応器による CO2のオートメタン化に関するエクセルギー評価

## (静岡大)〇赤間 弘·谷口 智哉·内田 健太郎·渡部 綾·福原 長寿

#### 1. 緒言

CO<sub>2</sub>排出の削減策となる CO<sub>2</sub>メタン化技術の社会実 装では, 効率を含めた経済性, 大量のガス処理及び実 排出ガスに対する適用性などが課題に挙げられる. 当 研究室では, O<sub>2</sub>を含んだ実排出ガスの処理を想定し, 共存 O<sub>2</sub>の積極的活用で室温域でもCO<sub>2</sub>メタン化反応が 自立作動するauto-methanation (以下, AMと略記)現象 を見出している<sup>1)</sup>. これは, 触媒層内での O<sub>2</sub>による H<sub>2</sub>燃 焼熱で反応を加速し, 生成 CH<sub>4</sub>は燃焼しない現象であ る. そして AM の実施では低圧損性と高伝熱性をもつス パイラル形構造体触媒システムが有効であり, ラボスケ ール規模の装置で発電機やセメントキルンからの実排 出ガスを処理した<sup>2)</sup>. その際, AM は外部加熱が不要な ことから CH<sub>4</sub>生成の exergy 効率が高く, また電力使用に 伴う CO<sub>2</sub>排出のない技術であることを指摘している<sup>2)</sup>.

本研究では、AM 実施時にこれまで未断熱であった 反応場を耐熱材で断熱化した効果について、CO<sub>2</sub>の除 去効率と exergy 効率の観点から評価した.

#### 2. 実験方法と excergy 計算

1) 触媒と反応試験: 触媒は, 含浸法で調製した Ni/CeO2 及び Ru/CeO2 触媒(金属担持量 10wt%)を,ス パイラル状アルミニウム基材(幅 11 mm×長さ 150 mm)に wash-coat 法で塗布(330 mg/本)したスパイラル形構造体 触媒である、反応装置は、3ゾーン型電気炉を2台連結 した 2 連式常圧固定床流通式反応器であり, 調製した 触媒を内径 φ12.5 mmのガラス反応管内に3本直列に設 置した. 1<sup>st</sup>-反応器には Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒, 2<sup>nd</sup>-反応器には Ru/CeO2 触媒を配置した. 触媒を H2 還元(1hr)し, 電気 炉設定温度を300℃から100℃まで段階的に低下させ、 O2共存下のメタン化特性を調べた.そして,外部加熱を ストップした室温域での AM 特性と, その際に反応管を ガラスウール製耐熱材で覆って断熱化したときのAM特 性を比較して調査した.反応ガスの総流量は約5L/min であり, ガス組成は, 2<sup>nd</sup>-反応器入口 O2 濃度 (2<sup>nd</sup>-O2)が 2vol%の場合はH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=5/27/17.5/3.5とし3vol% の場合はH2/CO2/N2/O2=5/28/17.5/4とした.

2) Exergy 計算:反応試験の結果を基に,反応系と生成 系の各成分の標準 exergy と物理 exergy を算出し,次 式で定義する生成 CH<sub>4</sub>の有効 exergy 率(Exergy efficiency of produced CH<sub>4</sub>: ηCH<sub>4</sub>) を計算した.

$$11 \quad (\alpha_{4}) = - \frac{\text{Exergy (Produced CH}_{4})}{1}$$

 $\Pi_{CH_4}(\%) = \frac{1}{\text{Exergy (Reaction inflow)} + \text{Input power}}$ 

#### 3. 実験結果および考察

Fig.1 に, 2<sup>nd</sup>-O<sub>2</sub>が2 vol%と3 vol%における CO<sub>2</sub>の除去特性を CO<sub>2</sub>残存率として示す. 2<sup>nd</sup>-O<sub>2</sub>:2 vol% の場合,設定温度 100~300℃では高い除去特性であ

ることがわかる,一方,室温域では $CO_2$ 残存率が約 51%であり,メタン化促進のための $H_2$ 燃焼熱が不足 していると考えられた.そこで, $2^{nd}$ - $O_2:3$  vol%とし たところ室温域の $CO_2$ 残存率は約 30%と向上した. さらに,反応管を断熱化したところ,室温域の $CO_2$ 除去率は設定温度 200℃並みの能力を示した.  $2^{nd}$ - $O_2:2$  vol%でも $CO_2$ 残存率は 20%程度にまで抑えら

![](_page_29_Figure_15.jpeg)

Fig.2 は,各条件での有効 excergy η CH4 と,電気炉 運転の電力使用に伴う CO2 排出量の概算値である. CO2 量は排出係数:0.379 kg-CO2/kWh<sup>3)</sup>を基に概算した.η CH4 は,200~300℃での高い変換率(CO2→CH4)

![](_page_29_Figure_17.jpeg)

Fig.2 Exergy efficiency of produced  $CH_4$  ( $\eta_{CH_4}$ ) and  $CO_2$  production with electric heating in methanation by 2-stage reaction system

ほど高くなるが、同時に CO<sub>2</sub> 発生量も多い. 電力を 使ったメタン化反応は、CO<sub>2</sub> の処理と発生がトレー ドオフの関係にあることがわかる. 一方、 $2^{nd}$ -O<sub>2</sub>: 3 vol%の AM では $\eta_{CH4}$ は 50%を超え、さらに断熱化 した AM は  $2^{nd}$ -O<sub>2</sub>: 2 vol%でもより高い $\eta_{CH4}$ を与え た. AM 操作は、外部加熱が不要のために電力使用 による CO<sub>2</sub>排出は伴わず、その有効性が示唆される.

- 1) C.Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M.Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, 48, 196 (2019)
- 福原,赤間,渡部ら,化学工学会第56回秋季大会 LC207,LC208(2021年9月)

3) https://miraiz.chuden.co.jp/info/topics/1206545\_1939.htm

## スパイラル形の Ni 系構造体触媒システムによる CH<sub>4</sub>の高速ドライ改質特性

(静岡大) ○波多野修 三・種 林 正貴・渡部 綾・河野芳海・福原長寿

#### 1. 緒言

CO<sub>2</sub>のメタン化反応と組み合わせたドライ改質 (DRM、CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>→2CO+2H<sub>2</sub>  $\Delta$ H<sup>0</sup><sub>25°C</sub>=247.6 kJ· mol<sup>-1</sup>)システムは、産業プロセス排出の CO<sub>2</sub>処理技 術となる。その場合、原料ガスの大量処理が必要で あり、反応場への効率的な熱供給と低い圧力損失性 が求められる。先に我々は、ハニカム形 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構 造体触媒がこの要求に応え、高いドライ改質活性と 高い炭素析出の耐性を示すことを報告した<sup>1)</sup>。

本研究では、スパイラル形構造体触媒を用い、メ タン化反応後の CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ガスの大量処理を想定し た、高速下のドライ改質特性を調べた。その際、触 媒調製条件の変更による改質性能の向上を図った。

#### 2. 実験

螺旋状に成形したステンレス基材(7 mm×55 mm ×0.5 mm t、ツイスト角度 360°)を支持体とし、アル ミニウムのゾル-ゲル法(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の形成)と無電解ニ ッケルめっき(Ni 担持)によってスパイラル形 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を調製した。ここで、めっき時間 (Plating time: PT)は 3 min と 30 min、また、アルミニ ウムゾルへの Ce 成分の添加と無添加の場合とでそ の改質特性の違いを比較した。

反応試験には、常圧固定床流通式反応器を用いた。 調製した6本のスパイラル形構造体触媒を、内径8 mmの石英反応管に設置し、3ゾーン型電気炉を用 いてスパイラル形触媒を水素還元(600°C、1 h)した。 その後、CH4供給量15 mmol/min、CO<sub>2</sub>/CH4 = 1.2、 全流量1L/min(N<sub>2</sub>分圧:0.2 atm)、550-700°Cで反応 を行なった。また、反応後の各触媒をTG分析し、 重量減少率を比較することで、炭素析出耐性の評価 を行なった。

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 に、スパイラル形 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に Ce 成分を添加した Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒、そして Ni めっき時間を変更して調製した各触媒の CH4 転化率を示す。図から、めっき時間の変更と Ce 添加の有無は改質活性に大きく影響している。最も高く安定した性能を示した触媒は Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (PT: 3 min)であり、700°C での改質ガスの接触時間は約 0.3 秒の高速である。触媒の表面観察から、この触媒上では Ni 粒子が均一に分布し、また下地 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の CeO<sub>2</sub> も広範囲に分布することが確認された。高速条件下での高い改質特性を示した一因である。

![](_page_30_Figure_12.jpeg)

Fig.2 は、反応後の各触媒の TG 分析である。高速 条件でのドライ改質では、顕著な炭素析出が予測さ れる。事実 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(PT: 30 min)と Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(PT: 30 min)の炭素析出量は多い。しかし、Ni めっきが 3 min の触媒では炭素析出量は少なく、特 に Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の析出耐性が高い。この触媒 では、均一な Ni 粒子の下地に存在する CeO<sub>2</sub> 成分が 炭素析出の抑制に寄与している<sup>2)</sup>ことが考えられた。 またこの触媒では、反応管の後方に設置した触媒ほ ど炭素析出量が少ないこともわかった。

![](_page_30_Figure_14.jpeg)

![](_page_30_Figure_15.jpeg)

- 1) C. Fukuhara, et. al., Appl. Catal. A: Gen., 468, 18-25 (2013).
- 2) W. Chen, et. al., Appl. Catal. B: Environ., 136-137, 260-268 (2013).

## CO<sub>2</sub>から固体炭素を連続捕集する CH<sub>4</sub>のドライ改質 プロセス-鉄族金属触媒群の炭素捕集特性-

(静岡大) ○種林 正貴・波多野 修三・渡部 綾・河野 芳海・福原 長寿

#### 1. 緒言

 $CO_2$ 削減法としての CCS(carbon capture & storage) は、貯留場所の制限や  $CO_2$  ガスの漏洩リスクがある。 そこで、 $CO_2$ を固体炭素に変換できると CCS の問題 解決と炭素材としての利用価値が高まる。

我々は先に<sup>1)</sup>、CH<sub>4</sub>のドライ改質(DRM、CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> → 2CO+2H<sub>2</sub>、ΔH<sup>0</sup><sub>25°C</sub>=247.6 kJ·mol<sup>-1</sup>)に優れた炭素 析出耐性を示す Ni 系構造体触媒と、内壁面に Fe 系 触媒を塗布した管形構造体触媒を用い、劣化のない ドライ改質と、固体炭素の連続捕集を行なう新規な 触媒反応システムを開発した。先の講演で紹介した CO<sub>2</sub>のメタン化反応との組み合わせで、CO<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>→ 固体 C の連結プロセスによる CO<sub>2</sub>処理技術となる。

本講演では、捕集触媒として高活性なFe酸化物に Ni成分を添加して、炭素捕集率の向上を図った。

#### 2. 実験

ドライ改質反応に用いる Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造体触媒は、 角柱状ステンレスフィン(径 20 mm×長さ 60 mm、 表面積 158.4 cm<sup>2</sup>)を基材とし、ゾル-ゲル法と無電解 めっきで調製した<sup>1)</sup>。捕集触媒には、硝酸鉄と硝酸 ニッケルの混合水溶液を乾燥、焼成することで Fe:Ni 比が異なる Fe-Ni 複合酸化物(Fe:Ni=x:100-x、x=0、 20、40、60、80、100)を調製した。酸化物粉末を washcoat でステンレス中空管(径 20 mm×長さ 25 mm)の 内壁に 50 mg 塗布し、Fe-Ni 構造体触媒とした。

反応装置は、ドライ改質場と炭素捕集場を連結し た流通式反応システムである。改質場に Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>構 造体触媒を1つ、捕集場に Fe-Ni 構造体触媒を4つ 設置した。両触媒を水素還元(600°C、1 h)した後、CH4 供給量 7.5×10<sup>-4</sup> mol/min、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.2 で10 h 反 応した。改質場温度は 700°C、捕集場温度は 470°C とした。反応開始後の最初の1 h は改質場のみに原 料ガスを供給して改質場の安定性を確認した。その 後の8 h は、バルブを切替えて改質ガスを炭素捕集 場に供給し、固体炭素捕集を実施した。

#### 3. 実験結果および考察

Fig.1に、異なる Fe:Ni 比の Fe-Ni 構造体触媒を用 いて炭素捕集した際の、CO2 転化率の経時変化を示 す。改質ガスを捕集場に供給することで、いずれの 触媒でも、1h後の CO2 転化率が減少した。これは、 触媒上でCO不均化反応(2CO  $\rightarrow$  C+CO2)が進行し、 炭素が捕集されていることを示す。CO2 転化率の下 がり幅が大きい Fe:Ni =40:60 の触媒が最も多くの固 体炭素を捕集していると推測され、Fe 酸化物への Ni 添加は炭素捕集に効果的である。ただし、Ni の過剰 添加は炭素捕集を阻害するようである。なお、9h後 に再びバルブを切替えると活性は元に戻っており、 改質触媒に劣化がないことを確認している。

Fig.2は、各触媒の炭素捕集率(=捕集炭素量 (mol) /供給炭素量 (mol))である。反応成績から推測され た通り、Ni 添加には最適値があり、Fe:Ni=40:60の触 媒が 27.4%の高い捕集率を示した。

Fig.3は、反応後の捕集触媒の様子である。左側から、捕集場入口から出口の順であり、いずれの位置でも大量の固体炭素が捕集された。捕集炭素についてSTEM-EDX測定を行なうと(Fig.4)、Fe-Ni-Cの3元素で構成される100nm程度の微粒子が先端に位置した、繊維状炭素の存在が観察された。

![](_page_31_Figure_16.jpeg)

![](_page_31_Figure_17.jpeg)

Fig.3 Captured solid carbon.

![](_page_31_Figure_19.jpeg)

Fig. 4 STEM-EDX images of captured carbon.

1) C. Fukuhara, Y. Matsui, M. Tanebayashi, R. Watanabe, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021).

Hydrogen production/energy carriers/CCU

[2C06-11] Hydrogen production/energy carriers/CCU(5) Chair:Mitsuru Koike(Idemitsu Kosan Co., Ltd.) Fri. Nov 12, 2021 10:30 AM - 12:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)
[2C06] Steam reforming of methane in an electric field and the effect of Ni-alloying and steam treatment OAyaka Motomura <sup>1</sup> , Maki Torimoto <sup>1</sup> , Yasushi Sekine <sup>1</sup> (1. Waseda Univ.) 10:30 AM - 10:45 AM
<ul> <li>[2C07] Degradation and carbon deposition behaviors due to impurity sulfur over the catalyst for CO2 reforming of methane</li> <li>OShimoda Shimoda Naohiro<sup>1</sup>, Masayuki Mizuno<sup>1</sup>, Masahiro Katoh<sup>1</sup>, Shigeru Sugiyama<sup>1</sup> (1. Tokushima University)</li> <li>10:45 AM - 11:00 AM</li> </ul>
<ul> <li>[2C08] Development of New Tandem Catalysts for CO2 Hydrogenation Reaction Aimed at Synthesis of Lower Olefins</li> <li>OHiroka Kinoshita<sup>1</sup>, Kenta Iyoki<sup>2</sup>, Noriko Yamauchi<sup>1</sup>, Yoshio Kobayashi<sup>1</sup>, Shohei Tada<sup>1</sup> (1. Ibaraki University, 2. The University of Tokyo)</li> <li>11:00 AM - 11:15 AM</li> </ul>
[2C09] ZnZrO <sub>x</sub> catalyst for CO <sub>2</sub> hydrogenation ONagomu Ochiai <sup>1</sup> , Kenta Iyoki <sup>2</sup> , Noriko Yamauchi <sup>1</sup> , Yoshio Kobayashi <sup>1</sup> , Shohei Tada <sup>1</sup> (1. Ibaraki University, 2. The University of Tokyo) 11:15 AM - 11:30 AM
<ul> <li>[2C10] Optimization of component of Fe-Cu-Mn catalyst supported on active carbon for the synthesis of lower olefins from CO2</li> <li>ORyosuke Oshikata<sup>1</sup>, Midori Mori<sup>1</sup>, Kenji Asami<sup>1</sup> (1. The University of Kitakyushu Asami Laboratory)</li> <li>11:30 AM - 11:45 AM</li> </ul>
<ul> <li>[2C11] Single step synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> over PdZn alloy based catalysts</li> <li>OHiromu Chikagwa<sup>1</sup>, Kohei Fujiwara<sup>1</sup>, Nobuhiro Iwasa<sup>2</sup>, Shinichiro Fujita<sup>2</sup> (1. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering Hokkaido University, 2. Graduate School of Engineering Hokkaido University)</li> <li>11:45 AM - 12:00 PM</li> </ul>

## 電場中メタンドライリフォーミングにおける Ni 系合金触媒及び水蒸気前処理の効果

(早稲田大) 〇本村 彩香・鳥本 万貴・関根 泰

#### 3. 結果および考察

Fe添加による影響を調べる為, Feの比率(mol比) を変更した触媒を調製し, Ni, Nio<sub>2</sub>Feo.1, Nio.8Feo.2, Nio.7Feo.3/CeO<sub>2</sub>を用いて二時間のあいだ活性試験を 行った.その結果をFig. 1 に示す.活性及び電力効 率の序列はNio.8Feo.2, Nio.9Feo.1, Ni, Nio.7Feo.3の順に大 きく,触媒毎に応答電圧値, H<sub>2</sub>/CO比が異なった.最 も高い活性を示したNio.8Feo.2では炭素収支から算出 される炭素析出量がNiよりも少なく,二時間の活性 試験中に活性劣化が見られなかった.CO<sub>2</sub>-TPD 測定 の結果より, Fe の添加により比表面積の向上が見ら れ, CO<sub>2</sub>の吸着挙動が変化することがわかった.また, TEM 測定の結果(Fig. 2)より, Fe 添加によりNi の 分散性の向上の効果が見られた.

![](_page_33_Figure_6.jpeg)

![](_page_33_Figure_7.jpeg)

![](_page_33_Figure_8.jpeg)

<sup>1)</sup> Z. Bian *et al.*, *ChemPhysChem*, **18**(2017) 3117-3134.

#### 1. 緒言

メタンドライリフォーミング (DRM, 式(1))は, CH4, CO2 を原料として, アルコール生産や FT 合成 の原料として広く利用される合成ガスへ転換する 反応である.

#### $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad (1)$

本反応は、温室効果ガスの有効な利用法として近 年注目されているが,現在の加熱による触媒反応で は 1000~1100 K 程度の高温が必要であり、炭素析 出による触媒劣化及び反応管の閉塞が課題となっ ている <sup>1)</sup>.本研究室では触媒層に微弱な電流を印加 することで表面プロトニクスによる低温での反応 進行及び炭素析出の抑制を達成した 2). しかし,加 熱による触媒反応と比較して炭素析出量の減少は 確認されたものの, Whisker 状のカーボン析出が観 測されたため, さらなる炭素析出の抑制手法が必要 である.本検討では、炭素析出抑制の報告がある Ni 系合金触媒と電場印加反応を組み合わせることに より、Ni系合金触媒の活性及び炭素析出抑制への効 果を解明することを目的とした.また、電場中メタ ン水蒸気改質反応における H<sub>2</sub>と水蒸気の混合ガス を用いた前処理による活性及び電力効率向上の報 告を踏まえ、電場中 DRM における水蒸気を用いた 前処理による影響についても検討を行った.

#### 2. 実験

CeO<sub>2</sub>(JRC-CEO-1)を担体として用い, 担持金属は Ni, 第二金属には Fe, Co, Zn を選定し, 全担持量を 10 wt%と固定し、比率を変化させ、尿素析出沈殿法 により担持を行った.活性試験は、常圧固定床流通 式反応器を使用し,355~500 µm に整粒した触媒を 100 mg ずつ用いた. 触媒層に接触するよう二本の 電極を上下に挿入し、電流を印加した.耐久試験は、 反応温度を 473 K に設定し, CH4:CO2:Ar = 1:1:1 (全 流量 30 mL min<sup>-1</sup>), 10 mA で行った. また, 出口ガ スはコールドトラップで水を除去した後, GC-FID, TCD で分析し,定性,定量分析を行った.各活性試 験の前に, 673 K, Ar:H<sub>2</sub> = 4:1 (全流量 100 mL min<sup>-1</sup>) で還元処理を行った.また、水蒸気前処理ではバブ ラーを用い, 673 K, Ar:H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:1:1 (全流量 100 mL min<sup>-1</sup>)と設定し、水蒸気を用いた前処理後の活 性試験の比較を行った. また, XRD 測定, TEM 測定, CO<sub>2</sub>-TPD 測定, BET 法による比表面積測定等を用い て触媒のキャラクタリゼーションを行った.

<sup>2)</sup> T. Yabe et al., ACS Sustain. Chem. Eng., 7 (2019) 5690-5697.

## メタンドライ改質用触媒における不純物硫黄による劣化 および炭素析出挙動

(徳島大) 〇霜田 直宏・水野 征将・加藤 雅裕・杉山 茂

#### 1. 緒言

近年、天然ガスの需要が高まる中、工業的に水素を 製造する反応プロセスとして、主成分をメタンとする 天然ガスを用いるメタン改質反応が広く用いられてい る。メタン改質反応は H<sub>2</sub>O と反応させる Steam Reforming of Methane (SRM)が主流だが、温室効果ガス である CO<sub>2</sub> と反応させる Dry Reforming of Methane (DRM)も近年注目を集めている。SRM 反応と同様に DRM 反応でも安価なNiや貴金属であるRuやRh系の 触媒がよく使用される。しかし、高い反応温度(700~ 1000℃)ゆえに活性金属成分が焼結する問題に加え、炭 素析出や硫黄成分などによる活性金属種の被毒などが 触媒劣化の原因となる。SMR 反応でも硫黄成分の反応 ガス中への混入の影響は顕著であり、Ni、Rh 系触媒が 被毒され性能が低下することが報告されている 」。同 様に、DRM 反応でも Ni 系触媒では性能が著しく低下 することが報告されている 2)。一方、硫黄化合物を含 んだ SRM 反応において Pt/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はある程度性 能は低下するものの、完全に失活することはなく高い 硫黄耐性を有することが報告されている<sup>3)</sup>。そこで本 研究では、硫黄化合物を含んだ DRM 反応での Ni およ びPt系触媒の性能を評価し、両触媒での不純硫黄によ る劣化と炭素析出挙動の相関性について検討した。

#### 2. 実験

触媒学会提供の JRC-ALO-9 (y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を一軸成型器 でペレット化後、0.85~1.7 mm に分級した。その後、 1300℃ で 2 時間焼成することで α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体とした。 さらに、Ni 源として Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Pt 源として K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>を用い、整粒した α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上に含浸担持し た。最終的に 500°C で 2 時間焼成し、10wt% Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 1wt% Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を調製した。DRM 反応試 験は常圧固定層流通式反応装置を用いて 700℃ で行っ た。調製した触媒を 0.1 g 充填し、反応前に 20% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス流通下、700 ℃ で 0.5 時間還元処理を行った。反 応ガスの組成は通常の DRM 反応の場合 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/4/4 とした。全ガス流量は 50 mL min<sup>-1</sup>と し、出口ガス組成はGC-TCDを用いて分析した。硫黄 耐性の評価は反応ガス中にH2Sを20ppm含む反応ガス とすることで検討した。今回の検討では、H<sub>2</sub>Sを含む 条件で3時間、その後引き続いてH2Sなしの条件で24 時間反応試験を行った。また別に、H2S なしの条件で 27 時間反応試験を行った場合でのメタン転化率も測 定し、相対転化率として触媒の硫黄耐性を評価した。

![](_page_34_Figure_8.jpeg)

Fig. 1 Change in the relative CH<sub>4</sub> conversion at 700°C for DRM reactions over (a) 10wt% Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) 1wt% Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for total 27 h: ( $\bullet$ ) with 20ppm H<sub>2</sub>S co-feeding for the first 3 h, and ( $\bigcirc$ ) without the H<sub>2</sub>S feeding for the subsequent 24 h.

#### 3. 結果および考察

Fig. 1 に 10wt% Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および 1wt% Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触 媒を用いた DRM 反応試験の結果を示す。どちらの触 媒でも H<sub>2</sub>S が含まれると転化率が低下したが、 Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒はある程度の転化率を維持した。その後、 H<sub>2</sub>S の含まない条件にすると、Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒での転化 率は低いままであったが、Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の場合では転 化率が徐々に相対転化率1に近づく傾向が確認された。 このことから、H<sub>2</sub>S 存在下での Pt/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の性能 低下が炭素析出よりも硫黄被毒によるものであり、か っその劣化は一時的なものであると考えられる。発表 では、反応試験後触媒上への炭素析出挙動を分析した 結果についてもあわせて報告する。

- 1) Hernandez, A. D. *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **258**, 210 (2019).
- 2) Stavros. A, T. et al., Appl. Catal. B: Environ., 267, 118691 (2020).
- 3) Watanabe, F. et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 63, 89 (2020).

低級オレフィン合成を目指した CO2水素化反応用新規タンデム型触媒の開発 (茨城大\*・東京大\*\*)〇赤下泰嘉\*・伊與未健太\*\*・山内紀子\*・ 派林芳勇\*・多笛菖<sup>2</sup>苹\*・

#### 1.緒言

近年、化石資源の枯渇や温室効果ガス(約7割が COか)が引き起こす地球温暖化が問題視されている。 持続可能な社会を実現するために、CO2を原料とし た有用物質合成を可能とする触媒の開発が急務であ る。例えば、CO<sub>2</sub>と H<sub>5</sub>からメタノールを合成する場 合、Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>などの金属触媒 いや In<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>1</sup>、ZnZrO<sub>r</sub><sup>2</sup>などの金属酸化物触媒が検討さ れてきた。また、製造したメタノールを低級オレフ ィンへ変換する際には、H-ZSM-5 (MFI) や SAPO-34 などの固体酸触媒3の使用が一般的である。我々は、 CO2からメタノールを経由し、低級オレフィンへと 転換する反応をワンパスで行うことで、プロセス全 体を効率化できると考えた。本研究では、金属酸化 物触媒 ZnZrOx と種々の固体酸触媒を物理的に混合し たタンデム型触媒を調製し、タンデム型触媒に最適 な固体酸触媒の検討を行った。

#### 2.実験

ZnZrO<sub>x</sub>は含浸法により調製した<sup>4</sup>。タンデム型触媒 には、金属酸化物触媒(ZnZrO<sub>x</sub>、0.5g)と様々な種類 の固体酸触媒(ゼオライト、表 1、0.35g)を物理混 合したものを使用した。触媒活性試験にはガスクロ マトグラフ付き固定床流通式反応器を使用した。1.18 ~1.7mmに整粒した触媒0.85gを反応管に導入した後、 反応ガス(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3/1/1)を流量30mL(STP)/min、圧力 1 MPa の条件で供給した。反応温度は325、350、375、 400℃とした。触媒のキャラクタリゼーションは、 NH<sub>3</sub>昇温脱離(NH<sub>3</sub>-TPD)、ピリジン IR 測定、走査型電 子顕微鏡(SEM)観察、窒素吸着を行った。

#### 3.結果および考察

固体酸の中でもゼオライトに着目し、触媒活性試 験を行った。CO2転化率と低級オレフィン(C2~C4/)収 率を図1に示す。MFIや MOR、SAPO-34を使用した 際に、高いオレフィン収率を示した。表1に各ゼオ ライトの構造コード(FTC)、Si/AI 比および員環数を示 す。ゼオライトは種類によって細孔構造や組成が異 なっており、これらの差異が触媒活性を決定づける 要因であると考えられる。図1と表1より、員環数の より小さなゼオライトを使用した方がオレフィンの 収率が高くなることが示唆される。

表1. 各ゼオライトのSi/Al比と員環数

サンプル名 <sup>a</sup>	FTC	Si/Al比	員環
MOR	MOR	18	8, 12
FER	FER	18	8, 10
MFI	MFI	40	10
*BEA	*BEA	500	12
SAPO-34	CHA	0.3	8
ERI	ERI	_	8

aサンプルは全てプロトン型

![](_page_35_Figure_12.jpeg)

図1 各触媒のCO2転化率と低級オレフィン収率

**謝辞**本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構未踏チャレンジ2050の助成により行われた。

- Alvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. J., Wezendonk, T. A., Makkee, M., Gascon, J., Kapteijn, F., *Chem. Rev.*, **117**, 9804 (2017).
- 2) Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Liu, H., Li, M., Miao, S., Li, C., *Joule.*, **3**, 570 (2019).
- 3) Ye, R-P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C. K., Xu, Z., Russell, A. G., Li, Q., Fan, M., Yao, Y-G., *Nat. Commun.*, **10**, 5698 (2019).
- 4) Tada, S., Iyoki, K., Chem. Lett., 50, 724 (2021)

## 1. 緒言

ゼロ・エミッション社会実現を目指し、CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>を 原料としてメタノールを製造する CO<sub>2</sub>水素化触媒の 研究が進められている。近年、300~400°Cの高温度域 でメタノールを合成する ZnZrO<sub>x</sub> 複合酸化物触媒<sup>1)</sup>が 登場したことで、ワンパスで CO<sub>2</sub>から低級オレフィン などの有用物質を合成する新プロセスの実現可能性 が高まりつつある。有用物質を高効率に製造するため には、ZnZrO<sub>x</sub> 触媒の性能を向上させることが重要で ある。この触媒上では、ZnO が H<sub>2</sub>を活性化し、ZrO<sub>2</sub> が CO<sub>2</sub>を吸着し、ZnO と ZrO<sub>2</sub>の界面で CO<sub>2</sub>水素化反 応が進行する。ZnO と ZrO<sub>2</sub>それぞれの機能を協奏的 に活用することで高い活性が発現される。本研究では、 ZnZrO<sub>x</sub>触媒のZn/Zr 比の検討を行い、より高い活性を 持つ CO<sub>2</sub>水素化触媒の活性点形成機構を考察する。

#### 2. 実験

触媒は含浸法で調製した。硝酸塩 Zn 水溶液を非晶 質 ZrO<sub>2</sub>(第一稀元素化学工業)に含浸した。次に、試 料を 110°Cで 12 時間乾燥し、500°Cで 3 時間焼成し た。本研究では、調製した触媒が ZnO/ZrO<sub>2</sub>になった と仮定し、それらの酸化物重量比から ZnO 担持量を 定義した。触媒の結晶構造を確認するために XRD を 用いた。装置は Rigaku の Ultima IV、X 線源は Cu-Ka 線を使用した。測定時の電圧、電流はそれぞれ 40 kV、 40 mA とし、スキャン速度は 20°/min とした。ピーク 位置から、そのピークに由来する格子面の間隔 d を計 算した。ピークの回折角 20 と X 線の波長  $\lambda$ =0.154 nm を用いて以下の式で計算を行った。

$$d = \frac{\lambda}{2sin\theta} \quad (1)$$

#### 3. 結果および考察

ZnO 担持量の異なる ZnZrO<sub>x</sub> 触媒における XRD パ ターンを図1に記す。全てのパターンに、t-ZrO<sub>2</sub>に由来 する4つのピーク(図中の。)が確認された。また30° 付近のoピーク(t-ZrO<sub>2</sub>の(111)面に由来)に着目すると、 ZnO 担持量が増加するに従い、右へ移行していること がわかった。この変化を考察するために、各 ZnO 担 持量に対する t-ZrO<sub>2</sub>の(111)面間隔を図2にまとめた。 ZnO 量が15%までの増加で面間隔が大きく減少し、 20%以上の範囲ではほとんど変化が見られなかった。

次に、図1中の×ピークに着目した。これらは ZnO に 由来するピークである。ZnO 担持量増加し、20%を超 えたところでZnO 由来のピークが出現した。同時に、 t-ZrO<sub>2</sub>由来のピーク( $\circ$ )の強度は減少した。

以上のことから、 $ZnZrO_x$ 触媒では、ZnO が $ZrO_2$ に 固溶して、Zn ドープ *t*- $ZrO_2$ を形成することがわかっ

## CO2水素化用 ZnZrOx 触媒の開発

(茨城大\*・東京大\*\*) 〇落合和\*・伊奥木健太\*\*・ 山内紀子\*・小林芳男\*・多田昌平\*

た。また、ZnO の固溶限界が ZnO 担持量15%付近に 存在しており、それを超えると表面に ZnO 粒子が析 出すると示唆される(図3)。前報<sup>2)</sup>と総合すると、固溶 体中に形成される Zn 種が本反応の主な活性点である ことが明らかとなった。

![](_page_36_Figure_14.jpeg)

構造の関係

**謝辞** 本研究は 国立研究開発法人新エネルギー・産業 技術総合開発機構 未踏チャレンジ 2050の 助成によ り行われた。

- J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, *Sci. Adv.* 3, e1701290 (2017).
- 2) 多田, 落合, 木下, 伊與木, 山内, 小林, 石油学会第69 回研究発表会, B08 (2021).

## CO₂からの低級オレフィン合成における Mn, Cu 修飾活性炭担持 Fe 触媒の組成の最適化

(北九州市立大) 〇押方 亮介,森 翠,朝見 賢二

#### 1.緒 言

再生エネルギー水素により  $CO_2$ を有用物質に変換することは、カーボンリサイクルの有力な方策であり、中でも低級オレフィン(LO)の合成は魅力的である。筆者らは、 $C_2$ - $C_6$ の LO 合成に注目し、 $CO_2$ から逆シフトおよび FT 合成により LO を得る反応を一段階で行う研究を進めている。これまでに、活性炭担持銅-マンガン修飾沈殿鉄触媒(Fe-Cu-Mn/AC)が CO からの LO 合成に優れており[1]、これが CO<sub>2</sub>原料にも対応可能であること、AC 担体が重要であること[2-3]を報告している。触媒の組成に関する情報がまだ不十分であるため、本研究では、触媒における Cu と Mn の添加量が反応特性に及ぼす影響について検討した。

#### 2.実験方法

触媒は AC 担体と硫酸塩水溶液による共沈法で 調製した[1]。Fe の担持量は 41wt%で一定とした。 添加量の影響は、H<sub>2</sub>/CO の場合と比較できる範囲 で調べ[1]。すなわち、Cu 添加量の影響は Mn/Fe 比 30wt%のもと、Cu/Fe 比 0~5wt%で、Mn 添加量の 影響は Cu/Fe 比 1wt%のもと Mn/Fe 比 10~50wt% で変化させた。反応は固定床加圧流通式装置を使い、 反応前に常圧下 300℃,H<sub>2</sub>/CO=1 の合成ガスにより 2 時間還元して反応に用いた。基本的な反応条件は、 360℃,2MPa-G,W/F=2.0g-cat・h/mol,H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3 と した。分析はオンラインの GC-TCD,GC-FID で行っ た。

#### 3.結果と考察

3.1.Cu 添加が及ぼす影響と添加量の依存性

図1にCuの添加量を変えたときの反応実験の結果 を示す。Cuを少量添加することで、CO₂転化率が 向上し、炭化水素収率は2倍以上に増加した。同時 にLO選択率も上昇しており、Cuの添加が効果的 であることが分かる。しかし、さらに添加量を増加 させても、LOの生成に大きな変化は認められなか った。このような挙動は合成ガスの反応と同様であ り、Cuの添加により、鉄が酸化されにくくなった ためと考えられ、その効果は少量でよいことが明ら かとなった。

#### 3.2.Mn 添加量の依存性

図 2 に Mn の添加量を変えたときの反応実験の 結果を示す。Mn を添加することで、CO₂転化率と 炭化水素収率が低下した。一方で、Mn 添加量 30% のとき LO 選択率が増加しており、LO 収率も増加 するため、Mn の添加が効果的であることが分かる。 しかしさらに Mn の添加量を増加させても、LO の 選択率も減少するため、LO の生成に効果的でない ことが分かった。Mn 添加により、CO₂,LO,CO 水 素化反応が抑制されたためと考えられ、その効果は、 今回の実験からはMn を Fe の 30wt%添加した時が 一番 LO の生成に効果的であった。

![](_page_37_Figure_14.jpeg)

![](_page_37_Figure_15.jpeg)

図2: Mn 添加量依存性

#### 4. 結言

Cuの添加はLO合成に効果的で少量で良いこと が分かった。Mnの添加も効果的であるが過剰に 添加すると効果的でないと分かった。

【参考文献】

[1]Asami et al., Catal.Today,303,117(2018). [2]Asami et al, Proc.17th ICC(2020) [3]朝見、他、第 50 回石油・石化討論会 2A15(2020)

## PdZn 合金触媒を用いた CO<sub>2</sub>からの ジメチルエーテルの一段階合成

5かがわ ひろむ ふじわら こうへい いわき のぶひろ ふじた しんいちろう (北海道大) ○近川 大歩・藤原 弘平・岩佐 信弘・藤田 進一郎

1. 緒言

ジメチルエーテル(DME)の合成は、工業的には COやCO<sub>2</sub>の水素化によるメタノールの合成とメタ ノールの脱水による DME の合成の二段階により行 われている。先に当研究室では、CO<sub>2</sub>水素化による メタノール合成に対し、PdZn 合金触媒が Cu-Zn 系 触媒に匹敵する活性を示すことを見出した。<sup>1)</sup>本研 究では、PdZn 合金と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの固体酸を組み合 わせた触媒を用いて、CO<sub>2</sub>からの DME の一段階合 成について検討した。また、PdZn 合金への第三金 属成分の添加の影響についても調べた。 2.実験

PdZn 合金触媒は、共沈法で調製した 10 wt% Pd/ZnO 触媒を 500℃で還元することにより得た。 PdZn 合金触媒への Al, Si, Zr, Ce などの第三金属の 添加は、共沈法の調製時に第三金属成分を 7 wt%と なるように加えた。反応に使用する触媒の全重量は 1.5g とし、PdZn 合金触媒と固体酸触媒をサンプル 瓶に入れて1分間振り混ぜ混合した。固体酸触媒は、 触媒学会参照触媒の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALO-1 および 7), X型 ゼオライト (MS13X), ZSM-5 を用いた。

反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、反応温度は200~300 °C、反応ガス組成はCO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=10:90、全流量 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>の条件で行った。

3. 結果と考察

本反応では、DMEとCH<sub>3</sub>OHの他に水性ガス逆 シフト反応によりCOが生成した。これらの生成物 の濃度は反応時間とともに、COは減少するが、 DMEは増加したのちに一定となった。

Table 1 に種々の PdZn 合金を ALO-1 と混合した 触媒上での 250℃での反応結果を示す。Al, Si, Zr, Ce などの第三金属の添加により CO₂転化率と DME 生

Table 1 反応結	果
-------------	---

成速度は増加する。DME 生成速度は Ce を添加し た触媒が最も大きく, PdZn 合金のみの触媒の 5 倍 以上の値になった。Ce 添加触媒では DME 選択率 もわずかに向上する。混合する固体酸触媒の種類を 変えて反応を行った結果を Table 1 に併せて示す。 ALO-1 を混合した触媒が最も高い DME 生成速度 を示し, ALO-7 および MS13X, ZSM-5 を混合した 触媒では DME の生成はほとんど認められず, CO のみが選択的に生成する。

Ce 添加 PdZn 合金触媒に混合する ALO-1 の量を 0, 25, 50, 75, 100 wt%と変化させて反応を行うと, 50 wt%のとき DME 生成速度が最大となった。

反応温度を 200~300℃として反応を行った結果 を Fig. 1 に示す。反応温度が上昇するにつれて CO 生成速度は単調に増加するが、DME 生成速度は 250℃までは増加して、それ以上の温度では減少す ることがわかる。

以上の結果より, PdZn 合金に Ce を添加した触 媒に ALO-1 を 50 wt%混合し, 250℃で反応を行う と,最も高い DME 生成速度が得られることが分か った。

![](_page_38_Figure_16.jpeg)

(PdZn-Ceに ALO-1 を 50 wt%混合した触媒)

	MP T					
触媒		$CO_2$ 転化率	DME 生成速度	選択率 / %		
PdZn 合金触媒	固体酸触媒	/ %	$/ \mathrm{cm}^3 \mathrm{min}^{-1}$	DME	CH <sub>3</sub> OH	CO
PdZn	ALO-1	0.5	0.7	27.1	46.3	26.6
PdZn-Al	ALO-1	1.8	2.5	28.0	45.5	26.5
PdZn-Si	ALO-1	3.0	3.0	20.5	39.1	40.4
PdZn-Zr	ALO-1	0.6	0.8	27.5	60.4	12.1
PdZn-Ce	ALO-1	2.3	3.7	32.1	45.0	22.9
PdZn-Ce	ALO-7	10.0	0.1	0.1	2.5	97.4
PdZn-Ce	MS13X	10.2	0.0	0.0	2.4	97.6
PdZn-Ce	ZSM-5	9.1	0.1	0.3	3.9	95.8
(反応温度 250℃ 固休酸铀煤混合量 50 ₩#%)						

Hydrogen production/energy carriers/CCU

## [2C12-15] Hydrogen production/energy carriers/CCU(6)

Chair:Atsushi Takagaki(Kyushu Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 1:00 PM - 2:00 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

# [2C12] Low temperature steam reforming on Ni-doped YSZ catalyst in an electric field

OKaho Nagakawa<sup>1</sup>, Ayako Takahashi<sup>1</sup>, Maki Torimoto<sup>1</sup>, Ayaka Motomura<sup>1</sup>, Naoya Nakano<sup>1</sup>, Reiji Yamashita<sup>1</sup>, Hiroshi Sampei<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Hideaki Tsuneki<sup>1</sup>, Naoya Mori<sup>2</sup>, Hideto Sato<sup>2</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. Murata Manufacturing Co. Ltd.) 1:00 PM - 1:15 PM

# [2C13] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in methanol reforming

OKatsutoshi NOMOTO<sup>1</sup>, Hiroki MIURA<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya SHISHIDO<sup>1,2,3</sup> (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 3. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University) 1:15 PM - 1:30 PM

## [2C14] Chemical-looping reverse water gas shift reaction on Cu-In-oxide

OSota Kakihara<sup>1</sup>, Junichiro Makiura<sup>1</sup>, Takuma Higo<sup>1</sup>, Yasushi Sato<sup>2</sup>, Yasushi Sekine<sup>1</sup> (1. Waseda Univ., 2. ENEOS Corp.)

1:30 PM - 1:45 PM

# [2C15] Development of Pt supported LaO<sub>x</sub> modified TiN catalyst for dehydrogenation reaction from aqueous methanol solution

OYuki Shimoji<sup>1</sup>, Kohsuke Mori<sup>1,2</sup>, Hiromi Yamashita<sup>1,2</sup> (1. Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto)

1:45 PM - 2:00 PM

## 電場中での低温メタン水蒸気改質反応におけるNiドープ YSZ触媒を用いた検討

#### 1. 緒言

二次エネルギーとして注目される水素の工業的 な製造手法の主流はメタン水蒸気改質反応である. これは大きな吸熱反応であり、973K以上の高温域 で進行するため, 触媒の失活や炭素の堆積が生じ, さらに反応装置の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,我々は触媒層に 電場を印加する電場触媒反応を用いて、473Kの低 温域で進行する1)-3)非在来型プロセスを提案して きた.ここでは通常の反応機構が異なり,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活性化が促進される4) <sup>5)</sup>. これまでの検討で、担体CeO<sub>2</sub>に異種カチオンAl をドープしたPd/Ce0.9Al0.1O2触媒が電場印加時の活 性(ER活性, と表記)において高い活性を示した. カ チオンのドープによって、吸着水分子量が担体の 構造変化によって増加し、 プロトン伝導性が向上 したの. その担体のプロトン伝導性に着目し, 前処 理に還元ガスである水素と共に水蒸気を加え、表 面水酸基量を制御した場合のER活性に対する影 響を検討した. プロトン伝導性を有するイットリ ア安定化ジルコニアにNiをドープした Zr0.65Y0.05Ni0.3O2触媒を調製し、前処理ガス組成を H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar=x/(60-x)/60 (x=0, 12, 30, 48, 60)と変化さ せ,水素と水蒸気を同時供給した場合のER活性に 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 Zr0.65Y0.05Ni0.3O2を調製した. 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80mg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、3-9mA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とした. 前処理ガスの 全流量は120 SCCMとして組成をH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar=x/(60x)/60 (x=0, 12, 30, 48, 60)と変化させ、反応ガスの全 流量は120 SCCM, 組成CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar=1/2/7とした. 反応後の生成ガスは全てガスクロマトグラフにて 分析した. また参照のために加熱による電場無し での触媒活性試験,Ni状態の評価として,CO-pulse 測定, XPS測定, XRD測定を行った.

#### 3. 結果および考察

各前処理におけるER活性を比較すると,前処理 で水素と水蒸気を同時供給した組成 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar=30/30/60 (30/30と表記)が最も高いER活 性を示した.これは還元作用を持つ水素のみを加 えた場合H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Ar=60/0/60 (60/0と表記)と比べ,よ り高いER活性であった.次に,30/30と60/0におい て,前処理のER活性への影響を調べるために,ER 活性の要因とされるプロトン伝導度<sup>4) 5)</sup>とNiの状態 について着目した.加熱のみによる無電場での触 媒活性試験,XPS測定,CO-pulse測定およびXRD測 定の結果から,Niの状態について評価した.これら の結果から,水酸化Niと金属Ni比率,ならびに酸化 物表面プロトン伝導度がER活性を支配していると 考える.

![](_page_40_Figure_10.jpeg)

Fig. 1 The result of catalytic activity of  $Zr_{0.65}N_{0.05}N_{0.05}N_{0.02}$  with EF (Current=3 – 9 mA) at 473 K with water pretreatment;  $H_2/H_2O/Ar=x/(60-x)/60$  (x=0, 12, 30, 48, 60).

- 1) Y. Sekine *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824-3833.
- Y. Sekine *et al.*, *Catal. Today*, **171** (2011) 116-125.
- 3) K. Oshima *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 3003-3011.
- 4) R. Manabe *et al.*, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 38007.
- 5) S. Okada et al., Catal. Today, **307** (2018) 272-276.
- 6) A. Takahashi *et al.*, *RSC Adv.*, **10** (2020) 14487-14492.

## メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

(都立大院都市環境\*・都立大水素社会構築セ\*\*・京大 ESICB\*\*\*) ○野本 賢俊\*・三浦 大樹\*.\*\*\*・宍戸 哲也\*.\*\*.\*\*\*

#### 1. 緒言

メタノールは化成品の原料として工業的に利用さ れており,近年では水素キャリアとして注目されて いる重要な化合物である.しかし,現在メタノール は天然ガスなどの化石燃料から製造されているため, 新たな製造法の確立が望まれている.新たな製造方 法としてバイオマス由来のメタノール(バイオメタ ノール)製造が挙げられる. バイオメタノールを改質 反応に利用できれば,新たなカーボンニュートラル の水素源を確保できる.しかしながら,バイオメタ ノールには不純物が存在するため<sup>1)</sup>,不純物の影響 が懸念される.一方でメタノール改質反応に対する 不純物の効果を検討している報告例は少なく、不純 物の影響について詳細は明らかとなっていない. そ こで本研究では、バイオメタノールに含まれる微量 不純物が Cu 系触媒によるメタノール改質反応の触 媒活性・安定性に与える影響を検討するために, メ タノールに微量の不純物を添加し、その影響を調べ た.本研究では低級アルコールの阻害効果について 解析した.

#### 2. 実験

触媒は共沈法により調製した Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) を用いた. メタノール酸化的改質反応 (ATR: CH<sub>3</sub>OH+(1-*n*) H<sub>2</sub>O+0.5*n* O<sub>2</sub>→(3-*n*) H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>)は,常圧固 定床流通式反応装置にて行った.不純物の効果を検 討するために,基質であるメタノール水溶液に対し て低級アルコール(エタノール,1-プロパノール,1-ブタノール)を添加した基質を用いて改質反応を行 った.

#### 3. 結果と考察

Fig. 1 にメタノール水溶液ならびにエタノールを 1 mol%(EtOH/MeOH)添加したメタノール水溶液を 用いて酸化的改質反応を行ったときのメタノール転 化率を示す.エタノールを添加すると,添加しなか った場合よりメタノール転化率が低下した.1-プロ パノールや1-ブタノールを添加した場合でもエタノ ールと同様にメタノール転化率が低下した.これら の結果から,1mol%の低級アルコールの添加によっ てメタノール酸化的改質反応が阻害されることが明 らかとなった.

各反応後触媒のXRDパターンを比較したところ, ほとんど変化はなかったことから,低級アルコール の添加による活性の低下は,CuやZnOの凝集のよ うな構造変化によるものではないと考えられる. 次に、反応後の触媒について昇温酸化 (TPO)プロファイルを測定した(Fig. 2). 触媒表面に生成した炭 素種の燃焼により生じる CO<sub>2</sub> (m/z=44)のプロファイ ルを比較すると、低級アルコールを添加した場合に、 添加しない場合より多量の CO<sub>2</sub>が生成した. この結 果から、低級アルコールの添加によって酸化的改質 反応の活性が低下したのは、C-C 結合を有する低級 アルコール由来の吸着種が活性点を被覆したためで あると推測した.

![](_page_41_Figure_12.jpeg)

![](_page_41_Figure_13.jpeg)

Conditions: Catalyst CZA (100 mg), MeOH:H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>(:EtOH)=30:36:10:30(:0.3) mL min<sup>-1</sup>

![](_page_41_Figure_15.jpeg)

**Fig. 2** TPO profile of spent catalysts after ATR, CO<sub>2</sub> formation (mmol g<sup>-1</sup>) is shown in parentheses. Conditions: CZA (20 mg), O<sub>2</sub>/He=10/40 SCCM, 30-790 °C(10 °C min<sup>-1</sup>)

1) Y. Isayama S. Saka, *Bioresour. Technol.* **99**, 4775, (2008)

## Cu-In 酸化物の酸化還元を用いた ケミカルループによる逆水性ガスシフト反応

(早稲田大学\*・ENEOS\*\*) ○柿原 聡太\*、牧<sup>\*\*\*うら</sup>じゅんいちろう。 ひご たくま \*\*\*) ○柿原 聡太\*、牧<sup>\*\*</sup>、牧<sup>\*\*</sup>、比護 拓馬\*、 \*\*\* 佐藤 康司\*\*、関根 泰\*

#### 1. 緒 言

CO2 に代表される温室効果ガスの大気中への排出 が気候変動を引き起こす原因となっている。そこで、 化石燃料の利用や産業プロセスから排出される CO2 を捕捉し、合成燃料などの有価物へと転換する技術 である CCU の技術開発が進められている。この一 環として、CO2を分解して得られた CO と再生可能 エネルギー由来のH2からFT合成により液体燃料を 得る技術が注目されている。CO2を CO に変換する 反応としては、逆水性ガスシフト(RWGS)があげられ るが、副反応の進行や高いガス分離コスト、平衡制 約等の問題があった。そこで、金属酸化物の酸化還 元を用い、ケミカルループによって RWGS を達成す る RWGS-CL がこれらの課題を克服する手段として 注目されている<sup>1)</sup>。この RWGS-CL においてより低 温で高い Redox 性能を持つ金属酸化物材料を開発す ることを目的として材料探索を行った。その結果、 Cu で修飾された In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が既報 RWGS-CL 材料を超える性能を示すことを発見した<sup>2)</sup>。そこで 本研究では、Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のキャラクタリゼーション及 び速度論解析を通して、本材料の Redox 機構と Cu の役割について検討した。

#### 2. 実験方法

金属酸化物材料はクエン酸錯体重合法を用いて調 製した。また、金属酸化物への金属担持は蒸発乾固 法を用いて行った。RWGS-CL 試験には熱重量測定 装置(TGA-50; 島津製作所)を用い、重量変化から Redox 量を定量した。酸化物の還元反応(H<sub>2</sub> 酸化反応 応)は 10vol% H<sub>2</sub>流通下で 30 min 行い、再酸化反応 (CO<sub>2</sub>分解反応)は 10vol% CO<sub>2</sub>流通下で再酸化が完了 するまで行った。酸素貯蔵材料のキャラクタリゼー ションとして、粉末 XRD、STEM-EDX、*in-situ* XAFS および XPS 測定を行った。さらに速度論解析におい ては Hancock and Sharp method を用いて行った<sup>3)</sup>。

#### 3. 結果と考察

種々の金属酸化物について RWGS-CL 試験の性能 評価を行ったところ、Cu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(ブラウンミレライト 型酸化物)を出発材料とする Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が既報のペロ ブスカイト型酸化物<sup>4),5)</sup>やFe 系複合酸化物<sup>6),7)</sup>と比較 して、673–773K 程度の低温で高い RWGS-CL 性能を 示すことを見出した。Cu と複合させることで、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Redox 性能を向上させていることがわかった。そ こで、粉末 XRD および STEM-EDX、*in-situ* XAFS

測定を用いて、RWGS-CL サイクル中の各段階にお ける Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造と電子状態の評価を行った。 その結果、RWGS-CL 中 Cu は常に 0 価で存在し、 Cu-In 合金の形成・分解を伴う In(0)≑In(III)の redox を介して反応が進行していることが分かった。続い て Hancock and Sharp method を用いた速度論解析よ り、再酸化反応(CO2 分解反応)メカニズムの推定を 行った。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においては、酸化物の核生成と成長を 伴い再酸化が進行するため、再酸化率が上昇するに つれて CO2 分解速度は著しく低下することがわかっ た。一方で Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>においては、再酸化率に依存せ ず高いCO2分解速度を保って反応が進行することが わかった。この特異な酸化挙動について、詳細な検 討を行うため XPS による表面分析を行った。その結 果、Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は再酸化の進行度に寄らず、表面の還 元状態が一定に保たれていることがわかった。以上 の検討から、Cu-In2O3の特異な酸化挙動は CO2の分 解で生成したO<sup>2-</sup>イオンがCu-In合金表面から合金と In2O3の界面へと素早く移動することに起因してい ると考えられた。

![](_page_42_Figure_11.jpeg)

<sup>1)</sup> Y.A. Daza et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53, 5828-5837.

- 2) J-I. Makiura et al., Chem. Sci., 2021, 12, 2108-2113
- 3) J.D. Hancock, J.H. Sharp, J. Am. Ceram. Soc., 1972, 55, 74–77.
- 4) D. Maiti et al., Energy Environ. Sci., 2018, 11, 648–659.
- 5) Y.A. Daza et al., Catal. Today, 2015, 258, 691-698.
- 6) L. Ma et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 59, 6924–6930.
- 7) Y. Qiu et al., J. Energy Chem., 2020, 46, 123-132.

## 液相メタノールからの水素生成反応を駆動する

Pt 担持 LaOx 修飾 TiN 触媒の開発

(大阪大\*・京大 ESICB\*\*) ○下地雄貴\*・森浩亮\*,\*\*・山下弘巳\*,\*\*

#### 1. 緒言

常温で液体のメタノールは高い水素貯蔵能(12.1 mass%)を有し、また CO<sub>2</sub>を原料として合成可能なため、クリーンかつ再生可能な水素キャリアとして高いポテンシャルを持つ.気相でのメタノール水蒸気改質反応においては優れた触媒の開発が既になされているが、エネルギーコストを抑え素早く水素を取り出すには、液体状態のメタノールから高効率に水素を生成する触媒が求められる.本反応の達成には、水およびメタノールを隣接した触媒上で同時に活性化する必要がある.本研究では、Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN 触媒がその活性点の形成を実現し、液相メタノールからの水素生成反応を促進することを見出した.

#### 2. 実験

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を TiN 担体上に含浸法により担持した後, 空気下 600°C で 2 時間焼成し, LaO<sub>x</sub>/TiN を得た. そ の後, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を含浸担持し, NaBH<sub>4</sub>による液相還元 を行い Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN を調製した. 液相メタノールか らの水素生成反応はオートクレーブを用い, 14 mL のメタノール水溶液 (メタノール:水=1:1)を基質 として 170°Cで反応した. なお,基質の液体状態を 保つため,反応は N<sub>2</sub> (2MPa)雰囲気で行った. 生成し た水素の定量には,GC を用い,反応開始から 6 時 間後の貴金属 1 mol 当たりのターンオーバーナンバ ー (TON)を用いて活性を比較した.

#### 結果および考察

**Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN** 触媒の HAADF-STEM 観察の結果, 粒 子径が 2.0 nm 程度の均一な Pt ナノ粒子の形成が確 認できた. また, EDX 分析から, La が高分散に担持 されていることを確認した.

Table 1 に示すように液相メタノールからの水素生 成反応において、LaO<sub>x</sub>修飾により多くの触媒で活性 が向上し、特に Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN 触媒が最も高活性を示 した (entries 1-10). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への Pt の直接担持では活 性が低く、TiN 上での LaO<sub>x</sub> の分散が必要である (entry 11). また、他種の貴金属と比較して Pt は特 異的に高い活性を示した (entries 12-14). CeO<sub>x</sub> や EuO<sub>x</sub> などの修飾でも活性の向上が認められたこと から,希土類酸化物の修飾は本反応の促進に重要な 役割を持つ(entries 15, 16).また、活性化エネルギ ーからも,希土類酸化物および TiN の重要性が示さ れた(Fig. 1).

反応基質の重水素置換体を用いた速度論的考察から、触媒中LaO<sub>x</sub>の存在により水が、Pt/TiNによりメタノールが活性化されていることが分かった.すなわち、Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN 触媒は、反応基質である水およびメタノールの活性化を同一触媒上で実現することで、本反応を促進したと推察された.

Table	1.	Compa	arison	of	activitie	s in	the	hydrogen
generat	tion	from a	queous	s ph	ase meth	anol-	water	solution

Entry	Catalyst	TON @ 6 h
1	Pt/LaO <sub>x</sub> /TiN	110.9
2	Pt/TiN	51.2
3	Pt/LaO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96.6
4	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.6
5	Pt/LaO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	70.2
6	Pt/TiO <sub>2</sub>	14.0
7	Pt/LaO <sub>x</sub> /C	59.3
8	Pt/C	45.6
9	Pt/LaO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	7.0
10	Pt/SiO <sub>2</sub>	0.3
11	Pt/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.1
12	Pd/LaO <sub>x</sub> /TiN	21.9
13	Rh/LaO <sub>x</sub> /TiN	12.0
14	Au/LaO <sub>x</sub> /TiN	9.5
15	Pt/CeO <sub>x</sub> /TiN	65.1
16	Pt/EuO <sub>x</sub> /TiN	75.5

![](_page_43_Figure_16.jpeg)

Fig. 1 | Arrhenius plots for Pt/LaO<sub>x</sub>/TiN, Pt/TiN and Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Hydrogen production/energy carriers/CCU

## [2C16-19] Hydrogen production/energy carriers/CCU(7)

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

Fri. Nov 12, 2021 2:15 PM - 3:15 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

## [2C16] Development of H2 energy storage and transportation system using Organic Chemical Hydride

OKenichi Imagawa<sup>1</sup>, Hironori Kawai<sup>1</sup>, Masataka Okada<sup>1</sup>, Yusuke Nakajima<sup>1</sup>, Yoshimi Okada<sup>1</sup> (1. Chiyoda Corporation)

2:15 PM - 2:30 PM

[2C17] Development of technology for hydrogen storage and transportation at large scale by organic chemical hydride system - Development of modified catalyst for methylcyclohexane dehydrogenation -

OShinya Hodoshima<sup>1</sup>, Kenichi Imagawa<sup>1</sup>, Masashi Saito<sup>1</sup>, Kanechika Matsui<sup>2</sup>, Hironori Kawai<sup>2</sup> (1. Chiyoda Corporation, Research &Development Center, 2. Chiyoda Corporation, Process Development Section)

2:30 PM - 2:45 PM

## [2C18] Hydrogen production from surface-type methane hydrate collected off Tokachi

OHirotoshi Sakagami<sup>1</sup>, Noriyasu Okazaki<sup>1</sup>, Satoshi Yamashita<sup>1</sup>, Akihiro Hachikubo<sup>1</sup>, Masaaki Konishi<sup>1</sup>, Kazutaka Tateyama<sup>1</sup>, Masato Kita<sup>1</sup>, Hirotsugu Minami<sup>1</sup> (1. Kitami Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

# [2C19] Direct methane reforming reaction – Examination of preparation method of iron oxide catalyst–

ONoriyasu Okazaki<sup>1</sup>, Kouichirou Iwama<sup>1</sup>, Shou Fukishima<sup>1</sup>, Youhei Sakurai<sup>1</sup>, Hirotoshi Sakagami<sup>1</sup> (1. Kitami Institute of Technology)

3:00 PM - 3:15 PM

#### 有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発

- 国際間水素サプライチェーン実証 -

いまがわ けんいち かわい ひろのり おかだ まさたか なかじま ゆうすけ おかだ ょしみ (千代田化工建設㈱) 〇今川 健一・河合 裕教・岡田 将尭・中島 悠介・岡田 佳巳

#### 1. 緒言

地球温暖化の一因とされる CO2 の排出量抑制 のため、再生可能エネルギーの利用の促進が図 られている。再エネはそのまま電力として利用 する事が好ましいが、安価で大量のエネルギー を入手できる場所に制限がある、あるいは、その 発生量が変動する等への対応が必要であり、再 エネを大量に利用するためには、「貯める」「運ぶ」 技術が必要となる。

当社では、この再エネを「貯める」「運ぶ」エ ネルギーシステムとして、電力を一旦水素に変 換し、その水素を芳香族炭化水素と反応させて 貯蔵する有機ケミカルハイドライド法を用いた 水素貯蔵・輸送システムの開発を行っている[1-3]。本発表では、本法の開発概要を紹介すると共 に、2015 年度から進めている国際間水素サプラ イチェーン実証について紹介する。

#### 2. 有機ケミカルハイドライド法による水素輸送 システム (SPERA 水素™)

このシステムは、式(1)の様に芳香族炭化水 素(トルエン(TOL)など)を水素キャリアーと して利用し、それを水素化することで水素化芳 香族炭化水素(メチルシクロヘキサン(MCH)など) として水素を固定し、水素の利用場所にて逆反 応である脱水素反応を行って水素を回収する方 法である。

その際に MCH や TOL といった常温・常圧の 条件で液体となる水素キャリアーを選定するこ とで、ガス状の水素をハンドリングのし易い液 体化合物として貯蔵/輸送することが可能とな る。

る。 この方法の特徴として、水素の体積を 1/500 以 下の液体 (MCH) として貯蔵できること、また、 MCH や TOL は危険物第 4 類第一石油類に分類 される化学物質であり、既存の石油製品の貯蔵 技術をそのまま適用出来ることが挙げられる。

![](_page_45_Figure_12.jpeg)

当社は 2002 年から技術開発をはじめ、実用化 の鍵となる高活性・長寿命の脱水素触媒の開発 に成功した。その後、2014 年に 50Nm3 /h-H<sub>2</sub>の パイロットプラントによる技術実証デモンスト レーション運転を通じて、トルエンのリサイク ル利用を含めた全工程の基本的な技術確立を完 了している[1]。

#### 3. 国際間水素サプライチェーン実証

本実証は、NEDO(国立研究開発法人新エネル ギー・産業技術総合開発機構)による助成事業 (「有機ケミカルハイドライド法による未利用

![](_page_45_Picture_16.jpeg)

#### 図1 国際間水素サプライチェーン実証概要 (AHEAD より提供)

エネルギー由来水素サプライチェーン実証」 (NEDO 助成事業:水素社会構築技術開発事業 /大規模水素エネルギー利用技術開発))として AHEAD (次世代エネルギーチェーン技術研究組 合:Advanced Hydrogen Energy Chain Association for Technology Development、当社、三菱商事(株)、 三井物産(株)、日本郵船(株)の4社が設立し た技術研究組合)により遂行された。

水素化プラントはブルネイに設置され、LNG プラントのプロセス発生ガスを改質して製造さ れた水素を水素源として、TOLの水素化を行っ て MCH を製造している。

脱水素プラントは、川崎市臨港部に設置され ており、ブルネイで製造した MCH を輸送し、脱 水素反応により水素を回収している。製品水素 はガスタービン発電設備用燃料として使用し、 同時に製造される TOL は再度ブルネイに返送し てチェーンオペレーションを実施した。

脱水素プラントは2020年3月に稼働を開始し、 2020年12月末までの間に約110トンの水素が回 収され発電用燃料として使用された。本実証に より、世界で初めての国際間水素サプライチェ ーン実証が無事に完了している。

合わせて、将来の技術開発(ENEOS(株)殿と共同で実施した MCH 電解合成技術)についても紹介する。

#### 謝辞

国際間水素サプライチェーン実証(AHEAD), の開発は NEDO の資金援助を頂いて実施してい る。ここに深く感謝の意を表する。

- [1] 岡田 佳巳、PETOROTECH, vol.38, No.9, p.660-664 (2015)
- [2] 今川 健一, 第49回石油·石油化学討論会要旨集, 2E01 (2019).
- [2] 岡田 佳己,千代田テクニカルレビュー, vol.5, (2021).

(https://www.chiyodacorp.com/service/2021\_05.pdf

有機ケミカルハイドライド法による水素の大量貯蔵・輸送技術の開発 - 改良型メチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発 -

ほどしま しんや いまがわ けんいち さいとう まさし まつい かねちか かわい ひろのり (千代田化工建設㈱) 〇程島 真哉・今川 健一・斉藤 政志・松井 鐘慶・河合 裕教

#### 1. 緒言

当社ではメチルシクロヘキサン/トルエン系キ ャリアを用いる SPERA 水素<sup>®</sup>技術による水素エ ネルギーの実用化・普及を目指している[1-3]。本 技術の競争力強化の点から、より優れた安定性 を持つメチルシクロヘキサン脱水素触媒の開発 は非常に重要であり、当社ではアルミナ担持 Pt 触媒 (SPERA-1) に更に改良を加え、耐コーク性 を一層向上させた高性能脱水素触媒 (SPERA-2) の開発に成功した。本発表では改良型脱水素触 媒の優れた特徴について紹介する。

#### 2. 実験

硫黄(前駆体: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)により修飾されたア ルミナ担体(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に、Pt(前駆体: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) を含浸担持したこれまでの当社脱水素触媒(Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[1-3]と、PtおよびNa(前駆体: NaCl) を含浸担持したアルカリ修飾型脱水素触媒を調 製した(Na-Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。各成分の担持率はS:1 wt%, Pt: 1 wt%, Na: 0.8 wt%とした。また、得られ た試料について各種分析を行った。

上記の脱水素触媒を用いて、ベンチスケール の固定床流通式反応装置により、メチルシクロ ヘキサン脱水素反応試験を約 1,400 時間行った。 反応条件は触媒層出口温度 380℃, 圧力 0.55 MPa, LHSV 2.6 h<sup>-1</sup>, 水素供給量 0.22 NL/h(3 vol.%)とし た。生成物の GC 分析により、原料 MCH の反応 転化率と生成物選択率を算出するとともに経時 追跡を行った。また、反応試験後の spent 触媒上 の炭素析出量を Leco-C 測定により評価した。

#### 3. 実験結果および考察

図は Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と Na-Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメ チルシクロヘキサン (MCH) 転化率の経時変化 である。また、表には反応開始 50 時間および 1,400 時間経過時の MCH 転化率とトルエン選択 率が比較されている。Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では約 400 時間まではほぼ一定の転化率を維持した後、 徐々に劣化したのに対し、Na-Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では、 500 時間を経過してもなお安定した活性を維持 した。その後緩やかな劣化は見られたものの、見 かけの劣化速度(図中の MCH 転化率の勾配とし て評価) と spent 触媒上の析出炭素量は、Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の約 1/3 に抑えられ、一層安定性に

![](_page_46_Figure_11.jpeg)

![](_page_46_Figure_12.jpeg)

図 長期間脱水素反応試験の経時変化

優れた触媒であることが確認された。ナフテン 類の脱水素芳香族化反応における触媒劣化の主 な要因はコーキングであり、高温に晒される触 媒層の出口近傍ではそれが一層顕著となる。本 触媒系は硫黄で修飾したアルミナ担体を用いて いることから、担体上に残存する酸点や硫酸根 等によりコーキングが生じるが、適量のアルカ リ金属を添加することで、酸性質を持つこれら のサイトが被覆され、カーボン析出が抑制され たと考えられる。また、これらのサイトは五員環 化合物等の不純物を生成する活性点としても作 用すると考えられ、実用上の点からも不純物の 蓄積は極力回避すべきである。Na 修飾した本改 良触媒では、副反応が回避されてトルエン選択 率が向上(99.9%)したことも留意すべき点であ り、Pt-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒と比較して五員環類は約60%、 重質物は約20%削減されている。

以上から、安定性が向上した SPERA-2 触媒は 当社 SPERA 水素技術の競争力強化に大きく貢献 するものと考えられる。

- [1] 今川 健一, 第 49 回石油・石油化学討論会要 旨集, 2E01 (2019).
- [2] 今川 健一, 第 51 回石油・石油化学討論会要 旨集, 2C16 (2021).
- [3] 岡田 佳己, 水素エネルギーシステム, 46(2), 116-122 (2021).

表 メチルシクロヘキサン脱水素触媒の安定性評価

Catalyst	MCH (50 h)	conv. [wt%] (1,400 h)	Tol. se (50 h)	elec. [wt%] (1,400 h)	Deterioration rate* (*Slope of conv. plots)	Carbon deposit [wt%]
Pt-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SPERA-1)	97.5	96.6	99.6	99.8	0.0007	3.1
Na-Pt-S/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SPERA-2)	97.1	96.8	99.9	99.9	0.0002	1.2

十勝沖で採取した表層型メタンハイドレート

からの水素生成 (北見工業大) 〇坂上寛敏・岡崎文保・山下 聡・八久保晶弘・ 「西正朗・館山一孝・木田真人・南 尚嗣

#### 1. 緒言

北海道周辺海域では、網走沖、奥尻島沖、日高沖、 十勝沖などにおいてメタンハイドレート(MH)の存 指標の一つである海底擬似反射面(BSR)が確認さ れている。我々は2020年11月、十勝沖太平洋にお いて海底表層に存在するMHの採取に成功した。北 海道周辺海域では、表層型MHが実際に採取された のは、網走沖オホーツク海に次いで2か所目、太平 洋側では初めてである。一方、メタン直接改質反応 (DMR:CH<sub>4</sub> → 2H<sub>2</sub>+C)は二酸化炭素を副生させず メタンから水素とナノカーボン(NC)を生成させる 反応である。本研究では、天然MHを解離して得ら れたメタンを用いてDMR を行った。

#### 2. 実験

MH を容積 200 ml の圧力容器内でメタンガスを解 離後、アルミニウムバックに充填し、反応ガスに使 用した。また、比較用メタンは住友精化製メタン (99.9%)を使用した。

触媒は鉄系触媒(戸田工業製)を使用した。反応装 置は常圧固定床流通型反応装置を用いた。触媒 0.1 g をあらかじめ活性化処理後、反応ガス流量 30 ml/min、 反応時間 180 min、反応温度 730 ℃で反応を行った。 また、活性はメタンから水素への転化率で評価した。 ガス分析にはガスクロマトグラフ(GL サイエンス製 GC323 TCD)を用い、分析カラムには活性炭を使用し た。G/D 比はラマン分光装置(日本分光製 NRS-4100) で得られたスペクトルより計算した。ナノカーボン の導電性は直流四端子法にて測定した電気抵抗率で 評価した。ナノカーボンの形状観察には走査型電子 顕微鏡(日本電子製 JSM-6510A)を使用した。

#### 3. 結果と考察

我々は2014年以降、十勝沖太平洋において北海道 大学水産学部附属練習船「おしょろ丸」を利用して、 マルチビーム音響測深器や計量魚群探知機による海 底地形・メタンプルーム観測や海底堆積物の採取調 査を行っている。2020年に行った調査では、これま でに断層など特徴的な海底地形が確認されている地 点などにおいて、30か所以上でメタンプルームが確 認され、水深935mの海底において、重力式コアラー により表層型メタンハイドレートの採取に成功した (図1)。採取されたメタンハイドレートを分析した 結果、結晶に含まれるガスの99%以上が、メタン生 成菌によって作られたメタンであることがわかった。 このメタンハイドレートからメタンを解離し、そ

のまま DMR を行ったところ活性は示さなかった。

解離メタンの成分分析の結果、硫化水素が 0.6%含ま れていたため、触媒が硫黄に被毒されたと考え,脱 硫剤(東京ガス製)を用いて脱硫後、DMR を行った ところ、約 60%のメタン転化率を示した(図 2)。比 較のため純メタン(99.9%)を用いた結果,反応開始 後 10 min で約 60% のメタン転化率を示したが、反 応時間の経過と共にメタン転化率は減少し、180 min 後には約 12% に減少した。純メタンより活性持続性 が高いのは微量含まれるエタン等のメタン以外の炭 化水素の影響と考えられる。

得られたナノカーボン純度は約 92%、直径は約 40nm であった. 純メタンを使用した場合は約 100nm なので、それより細いナノカーボンが生成していた。

生成したナノカーボンをラマン分光測定した結果、 G band と D band にピークを観測し、その強度比(G/D) は 1.67 であった。メタンの場合、2.38 なので結晶性 が悪いと考えられ、微量含有する炭化水素の影響と 推測される。

![](_page_47_Picture_15.jpeg)

![](_page_47_Figure_16.jpeg)

![](_page_47_Figure_17.jpeg)

図2 メタンハイドレートを使用した DMR 活性

### メタン直接改質反応 –酸化鉄系触媒の調製法の検討–

(北見工大)〇岡崎文保・岩間廣一朗・福島渚生・櫻井陽平・坂上寛敏

#### 1. 緒言

メタン直接改質反応(DMR)は二酸化炭素を副生さ せずメタンから水素とナノカーボン(NC)を生成さ せる反応である。この技術を社会実装するためには 触媒コスト低減が課題になる。DMR 普及の為にも高 活性な酸化鉄-アルミナ触媒が求められるが、調製法 の違いが DMR 活性や NC 形状に与える影響につい ての報告例は少ない。そこで本研究では、酸化鉄-ア ルミナ触媒を様々な調製法で調製し、その DMR 活 性と生成炭素形状の検討比較を行った。

#### 2. 実験

**2.1 触媒** 本研究で用いた触媒調製法は①共沈法 ②沈着法 ③物理混合法の3種である.それぞれの調 製法で生成物である Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比が 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 となるよう調製した。各触媒前駆体の 沈澱物は、① Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O と Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O を 尿素共沈法して沈澱物を生成 ② Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、 尿素および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(住友化学社製)を加え、尿素を加熱 分解し沈澱物を生成 ③Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O と尿素を加 え、尿素を加熱分解し沈澱物を生成した。その後、

各沈殿物を吸引濾過により分離,水洗,乾燥させ、 電気炉を用いて空気中500 ℃で4時間焼成し調製し た。なお、③では焼成後にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(住友化学社製)と遊 星ボールミルで物理的に混合した。

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を 用いた。石英製反応菅を横置きにし、中心部に触媒 0.1gを薄く広げて置いた。反応前に管内を反応ガス である CH4 で置換し、反応ガスの流量を 30 ml/min に調節した後に、所定反応温度まで昇温する過程で 触媒を還元・活性化して反応を行った。反応ガスの 分析にはガスクロマトグラフを使用し、反応温度に 達した時刻を0分として10min ごとにサンプリング し、180 分間まで活性の経時変化を測定した。また、 活性は CH4 から H2 への転化率で評価した。

#### 3. 結果と考察

 $Fe_2O_3-Al_2O_3$  触媒の DMR 活性は  $Fe_2O_3-Al_2O_3$  中の Fe 含有量の増加に伴って向上し、混合比が 3:2 で最 も高くなり、1:4 で最も低くなった(図 1)。どの調 製法においても同様の結果となったことから、触媒 活性種である Fe の含有量が活性に影響していると いえる。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の混合比が同一であっても、調製 法ごとに活性と炭素生成量に差が見られた。中でも、 混合比 3:2 での共沈法と沈着法の炭素生成量は 1.154g と 1.239g で互いに 1g を超えており、活性序 列は沈着法>共沈法>物理混合法となった(図 2)。 混合比 1:1 では、沈着法の活性持続性がよく、炭素 生成量は 1.143g であったが, Fe 1mol あたりの炭素 生成量では混合比 3:2 での共沈法と沈着法よりも高 い値を示していた。

生成炭素のラマンスペクトルより求めた G/D 比を Graphene nano plate (XG scienses 製)と比較すると、市 販炭素の G/D 比が 2.95 に対し本実験で得られた混 合比 3:2 での範囲が 2.22~2.66 だったため、市販炭 素に迫る値となった。したがって混合比 3:2 では結 晶性の良い炭素が得られる。

生成炭素を SEM にて観察したところ、反応後の触 媒で繊維上 NC を確認できた。また、SEM 像から各 NC の平均直径を測定すると、同一の調製法下での 平均直径序列は 3:2>1:1>2:3>1:4 となり DMR 活 性の傾向と一致した。そこで、最大活性を示す時間 における各触媒の Fe 結晶子サイズを比較した結果、 結晶子サイズの大きい Fe ほど太い NC が得られた。 したがって、NC 直径は Fe の粒子径に依存し、Fe の 粒子径制御ができれば必要に応じた太さの NC が得 られるといえる。また、全ての生成炭素の電気抵抗 率は  $1\Omega$ ・cm 以下となり導電性材料として応用が可 能である事がわかった。

![](_page_48_Figure_16.jpeg)

図2 混合比3:2における調製法別活性比較