

2021年11月12日(金)

C会場

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C01-05] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(4)

座長:多田 昌平(茨城大学)

09:00～10:15 C会場(函館アリーナ 武道館A)

[2C01] 電場触媒反応によるCO₂メタネーションの低温化○片山 優希¹、山田 研成¹、山野 遼太¹、比護 拓馬¹、関根 泰¹（1. 早稲田大学）

09:00～09:15

[2C02] 構造体触媒システムによる産業プロセス排出の実

CO₂ガスのメタン変換特性○福原 長寿¹、赤間 弘²、谷口 智哉¹、内田 健太郎¹、渡部 綾¹（1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部）

09:15～09:30

[2C03] 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○赤間 弘¹、谷口 智哉²、内田 健太郎²、渡部 綾²、福原 長寿²（1. 静岡大学工学部、2. 静岡大学大学院 総合科学技術研究科 工学専攻 化学バイオ工学コース）

09:30～09:45

[2C04] スパイラル形のNi系構造体触媒システムによる

CH₄の高速ドライ改質特性○波多野 修三¹、種林 正貴¹、渡部 綾¹、河野 芳海¹、福原 長寿¹（1. 静岡大学）

09:45～10:00

[2C05] CO₂から固体炭素を連続捕集するCH₄のドライ改質プロセス：鉄族金属触媒群の炭素捕集特性○種林 正貴¹、波多野 修三¹、渡部 綾¹、河野 芳海¹、福原 長寿¹（1. 静岡大学）

10:00～10:15

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C06-11] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(5)

座長:小池 充(出光興産(株))

10:30～12:00 C会場(函館アリーナ 武道館A)

[2C06] 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

○本村 彩香¹、鳥本 万貴¹、関根 泰¹（1. 早稲田大学）

10:30～10:45

[2C07] 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

○霜田 直宏¹、水野 征将¹、加藤 雅裕¹、杉山 茂¹（1. 徳島大学）

10:45～11:00

[2C08] 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○木下 泰嘉¹、伊與木 健太²、山内 紀子¹、小林 芳男¹、多田 昌平¹（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:00～11:15

[2C09] CO₂水素化用ZnZrO_x触媒の開発○落合 和¹、伊與木 健太²、山内 紀子¹、小林 芳男¹、多田 昌平¹（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:15～11:30

[2C10] CO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

○押方 亮介¹、森 翠¹、朝見 賢二¹（1. 北九州市立大学 朝見研究室）

11:30～11:45

[2C11] PdZn合金触媒を用いたCO₂からのジメチルエーテルの一段階合成○近川 大歩¹、藤原 弘平¹、岩佐 信弘²、藤田 進一郎²（1. 北海道大学 大学院総合化学院、2. 北海道大学 大学院工学研究院）

11:45～12:00

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C12-15] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(6)

座長:高垣 敦(九州大学)

13:00～14:00 C会場(函館アリーナ 武道館A)

[2C12] 電場中での低温メタン水蒸気改質反応における

NiドーブYSZ触媒を用いた検討

○永川 華帆¹、高橋 綾子¹、鳥本 万貴¹、本村 彩香¹、中野 直哉¹、山下 玲司¹、三瓶 大志¹、比護 拓馬¹、常木 英昭¹、森 直哉²、佐藤 秀人²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. 村田製作所）

13:00～13:15

[2C13] メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

○野本 賢俊¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3}（1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB）

13:15～13:30

[2C14] 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

○柿原 聡太¹、牧浦 淳一郎¹、比護 拓馬¹、佐藤 康司²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:30～13:45

[2C15] 液相メタノールからの水素生成反応を駆動する

Pt担持LaO_x修飾TiN触媒の開発○下地 雄貴¹、森 浩亮^{1,2}、山下 弘巳^{1,2}（1. 大阪大学、2.

京大ESICB)

13:45 ～ 14:00

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C16-19] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(7)

座長: 壺岐 英(ENEOS(株))

14:15 ～ 15:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C16] 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

ー国際間水素サプライチェーン実証ー

○今川 健一¹、河合 裕教¹、岡田 将堯¹、中島 悠介¹、岡田
佳巳¹ (1. 千代田化工建設株式会社)

14:15 ～ 14:30

[2C17] 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 -

○程島 真哉¹、今川 健一¹、斉藤 政志¹、松井 鐘慶²、河合
裕教² (1. 千代田化工建設株式会社 研究開発セン
ター、2. 千代田化工建設株式会社 プロセス開発セク
ション)

14:30 ～ 14:45

[2C18] 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

○坂上 寛敏¹、岡崎 文保¹、山下 聡¹、八久保 晶弘¹、小西
正朗¹、館山 一孝¹、木田 真人¹、南 尚嗣¹ (1. 北見工業大
学)

14:45 ～ 15:00

[2C19] メタン直接改質反応 一酸化鉄系触媒の調製法の検
討ー

○岡崎 文保¹、岩間 廣一郎¹、福島 渚生¹、櫻井 陽平¹、坂
上 寛敏¹ (1. 北見工業大学)

15:00 ～ 15:15

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C01-05] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(4)

座長:多田 昌平(茨城大学)

2021年11月12日(金) 09:00 ～ 10:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C01] 電場触媒反応による CO_2 メタネーションの低温化

○片山 優希¹、山田 研成¹、山野 遼太¹、比護 拓馬¹、関根 泰¹ (1. 早稲田大学)

09:00 ～ 09:15

[2C02] 構造体触媒システムによる産業プロセス排出の実 CO_2 ガスのメタン変換特性

○福原 長寿¹、赤間 弘²、谷口 智哉¹、内田 健太郎¹、渡部 綾¹ (1. 静岡大学大学院総合科学技術研究科、2. 静岡大学工学部)

09:15 ～ 09:30

[2C03] 断熱反応器による CO_2 のオートメタン化に関するエクセルギー評価

○赤間 弘¹、谷口 智哉²、内田 健太郎²、渡部 綾²、福原 長寿² (1. 静岡大学工学部、2. 静岡大学大学院総合科学技術研究科 工学専攻 化学バイオ工学コース)

09:30 ～ 09:45

[2C04] スパイラル形の Ni系構造体触媒システムによる CH_4 の高速ドライ改質特性

○波多野 修三¹、種林 正貴¹、渡部 綾¹、河野 芳海¹、福原 長寿¹ (1. 静岡大学)

09:45 ～ 10:00

[2C05] CO_2 から固体炭素を連続捕集する CH_4 のドライ改質プロセス：鉄族金属触媒群の炭素捕集特性

○種林 正貴¹、波多野 修三¹、渡部 綾¹、河野 芳海¹、福原 長寿¹ (1. 静岡大学)

10:00 ～ 10:15

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) ^{かたやま} 〇片山 ^{ゆき} 優希・^{やまだ} 山田 ^{けんせい} 研成・^{やまの} 山野 ^{りょうた} 遼太・^{ひご} 比護 ^{たくま} 拓馬・^{せきね} 関根 ^{やすし} 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、CO₂ 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 CO₂ メタネーション（サバティエ反応）による CH₄ への転換に着目した。CH₄ 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。

CO₂ 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 CH₄ 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、CO₂ 転化率及び CH₄ 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 CO₂ 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¹⁻³⁾。そこで、本研究では電場 CO₂ メタネーションにおいて高活性を示した Ru/CeO₂ 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(CeO₂)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経過して用いた含浸法により、Ru(acac)₃ 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

担持金属のスクリーニング試験により、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⁻¹)は加熱のみによる無電場の場合(86.7 kJ mol⁻¹)と比べて大きく低下していたため、電場 CO₂ 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, H₂, CO₂ パージを行い、活性を評価したところ、H₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 濃度が高くなると中間体の CO が Ru の表面を被毒して H₂ 解離サイトが失われることが報告されている⁴⁾。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 CO₂(0.69)の反応次数は H₂(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则认为る。

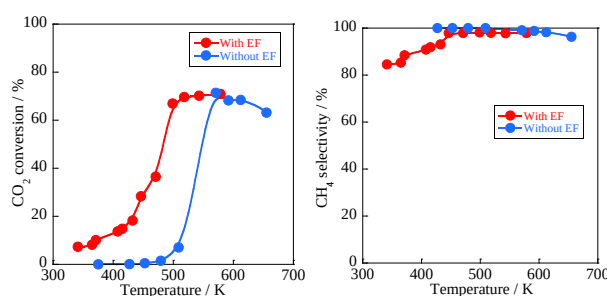


Fig.1 温度変化試験の結果
(左：CO₂ 転化率，右：メタン選択率)

- 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 CO₂ ガスのメタン変換特性

(静岡大) ○ふくはら ちやうじ 福原長寿・あかま ひろし 赤間 弘・たにぐち ともや 谷口智哉・うちだ けんたろう 内田健太郎・わたなべ りょう 渡部 綾

1. 緒言

産業プロセス排出 CO₂ 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 CO₂ のメタン化、そのエクセルギー評価、製造 CH₄ 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 CO₂ 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 CO₂ ガスを、高速・低温・効率的に CH₄ 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^{1,2)}。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、通常含浸操作で調製した Ni/CeO₂ や Ru/CeO₂ 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 CO₂:CO:N₂ = 11.1:5.0:83.9 vol%(炭化水素:589 ppm) であり、そこに量論数分の H₂ と O₂(5.0 vol%)を加え、全流量 5.3 L/min(S.V.:3,700 h⁻¹)とした。セメントキルン排ガスの組成は、CO₂:CO:O₂:N₂=15.3:0.2: 10.4: 74.1 vol% (NO_x:69 ppm) であり、そこに量論数分の H₂ を加え、全流量 2.0 L/min(S.V.:1,400 h⁻¹)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 O₂ 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 CO₂ と CO の物質流量(initial carbon)を基準とし、処理後における残存 CO₂ と CO の割合を示した。図から、各設定温度とも

CO₂ と CO は高転化率(削減率)で CH₄ 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 CO₂ よりも高く、O₂ 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 O₂ 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-CO₂/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 CO₂ 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).



① 第一段反応器 ② 第二段反応器 ③ サーマルマスフロー
④ 電気制御系 ⑤ 湿式ガスメータ ⑥ マイクロガスクロ
⑦ 冷却水循環装置 ⑧ 小型発電機 (空冷式, 50c.c.)

図 1 ラボレベルのメタン化処理装置

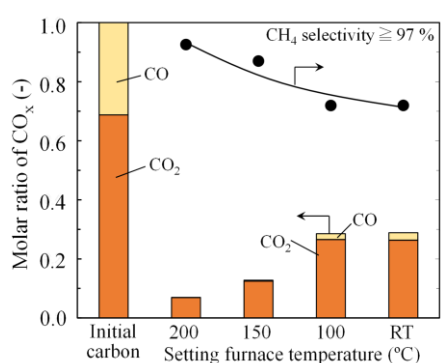


図 2 発電機排出ガスの処理特性

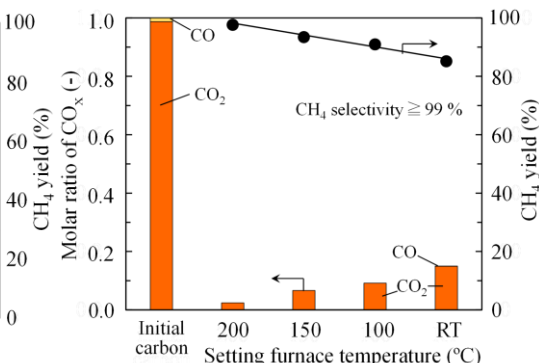


図 3 セメントキルン排出ガスの処理特性

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) 赤間 弘・谷口 智哉・内田 健太郎・渡部 綾・福原 長寿

1. 緒言

CO₂排出の削減策となる CO₂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、O₂を含んだ実排出ガスの処理を想定し、共存 O₂の積極的活用で室温域でも CO₂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¹⁾。これは、触媒層内での O₂による H₂燃焼熱で反応を加速し、生成 CH₄は燃焼しない現象である。そして AM の実施では低圧損性・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²⁾。その際、AM は外部加熱が不要なことから CH₄生成の exergy 効率が高く、また電力使用に伴う CO₂排出のない技術であることを指摘している²⁾。

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、CO₂の除去効率と exergy 効率の観点から評価した。

2. 実験方法と exergy 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。1st-反応器には Ni/CeO₂ 触媒、2nd-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 5 L/min であり、ガス組成は、2nd-反応器入口 O₂濃度 (2nd-O₂)が 2vol% の場合は H₂/CO₂/N₂/O₂=5/27/17.5/3.5 とし 3 vol% 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 CH₄の有効 exergy 率(Exergy efficiency of produced CH₄: η_{CH_4})を計算した。

$$\eta_{CH_4} (\%) = \frac{\text{Exergy (Produced CH}_4\text{)}}{\text{Exergy (Reaction inflow) + Input power}}$$

3. 実験結果および考察

Fig.1 に、2nd-O₂が 2 vol% と 3 vol% における CO₂の除去特性を CO₂残存率として示す。2nd-O₂: 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 CO₂残存率が約 51%であり、メタン化促進のための H₂燃焼熱が不足していると考えられた。そこで、2nd-O₂: 3 vol% としたところ室温域の CO₂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 CO₂除去率は設定温度 200℃並みの能力を示した。2nd-O₂: 2 vol% でも CO₂残存率は 20%程度にまで抑えられ、AM 実施における断熱化の効果は大きい。

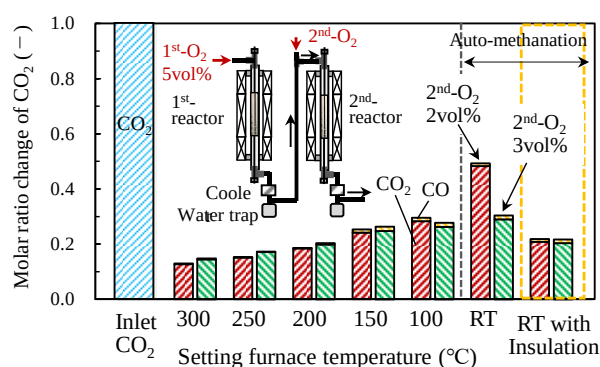
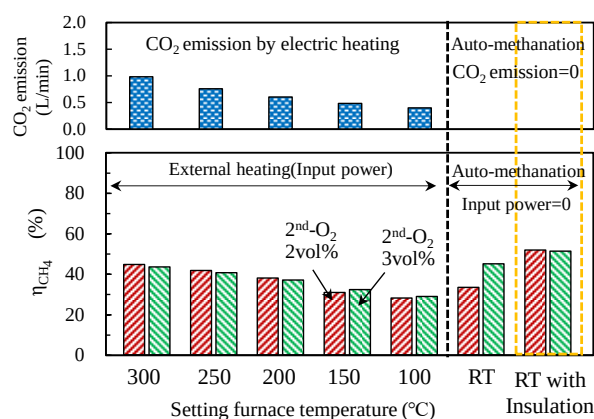
Fig.1 CO₂ removal property by dual reaction system

Fig.2 は、各条件での有効 exergy η_{CH_4} 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/kWh³を基に概算した。 η_{CH_4} は、200~300℃での高い変換率(CO₂→CH₄)

Fig.2 Exergy efficiency of produced CH₄ (η_{CH_4}) and CO₂ production with electric heating in methanation by 2-stage reaction system

ほど高くなるが、同時に CO₂ 発生量も多い。電力を使ったメタン化反応は、CO₂ 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、2nd-O₂: 3 vol% の AM では η_{CH_4} は 50% を超え、さらに断熱化した AM は 2nd-O₂: 2 vol% でもより高い η_{CH_4} 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 CO₂ 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)
- 2) 福原, 赤間, 渡部ら, 化学工学学会第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 CH₄ 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

CO₂ のメタン化反応と組み合わせたドライ改質 (DRM、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^0 = 247.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) システムは、産業プロセス排出の CO₂ 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/Al₂O₃ 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¹⁾。

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 CH₄ + CO₂ 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(Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 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、CO₂/CH₄ = 1.2、全流量 1 L/min(N₂ 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/Al₂O₃ 触媒と Al₂O₃ 担体に Ce 成分を添加した Ni/CeO₂-Al₂O₃ 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/CeO₂-Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 層の CeO₂ 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。

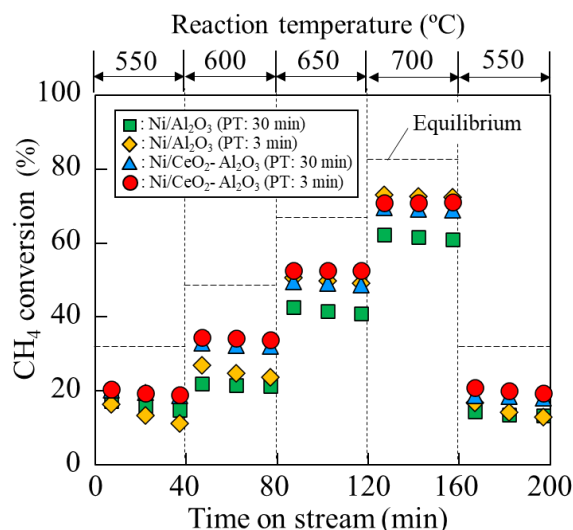


Fig. 1 CH₄ conversion over the spiral-type Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts.

Fig.2 は、反応後の各触媒の TG 分析である。高速条件下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/Al₂O₃ 触媒(PT: 30 min)と Ni/CeO₂-Al₂O₃ 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/CeO₂-Al₂O₃ 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 CeO₂ 成分が炭素析出の抑制に寄与している²⁾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。

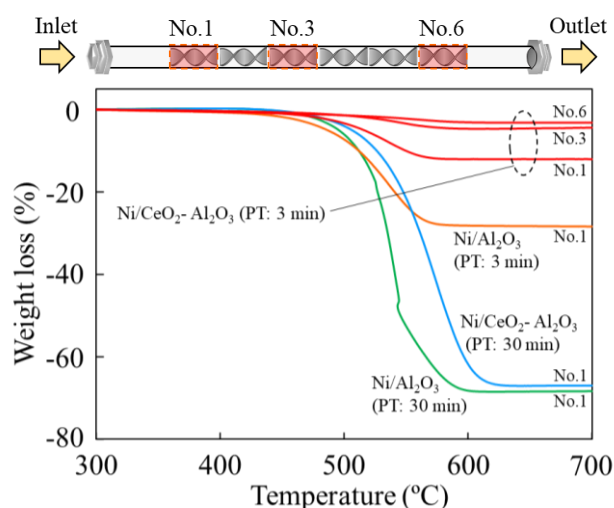


Fig. 2 TG profiles of various catalysts after dry reforming test.

- 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).

CO₂ から固体炭素を連続捕集する CH₄ 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) 〇種林 正貴・波多野 修三・渡部 綾・河野 芳海・福原 長寿

1. 緒言

CO₂ 削減法としての CCS(carbon capture & storage) は、貯留場所の制限や CO₂ ガスの漏洩リスクがある。そこで、CO₂ 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¹⁾、CH₄ のドライ改質(DRM、CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂、ΔH_{25°C}⁰ = 247.6 kJ・mol⁻¹)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 CO₂ のメタン化反応との組み合わせで、CO₂ → CH₄ → 固体 C の連結プロセスによる CO₂ 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/Al₂O₃ 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 cm²)を基材とし、ゾル-ゲル法と無電解めっきで調製した¹⁾。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 wash-coat 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/Al₂O₃ 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 7.5×10⁻⁴ mol/min、CO₂/CH₄ = 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、1 h 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 → 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、9 h 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 100 nm 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。

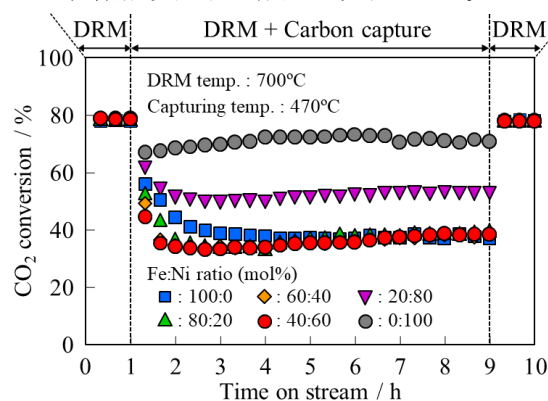


Fig. 1 CO₂ conversion change with carbon capture.

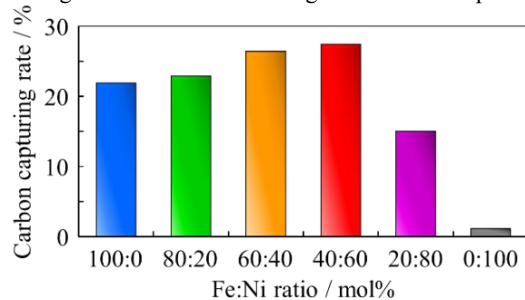


Fig. 2 Carbon capturing rate over various Fe-Ni oxides.

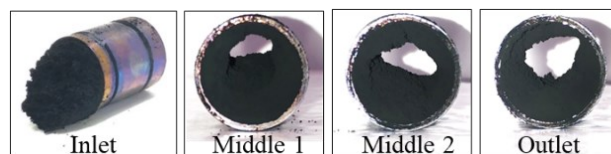


Fig. 3 Captured solid carbon.

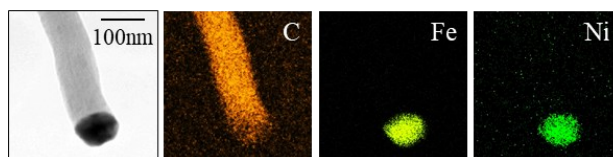


Fig. 4 STEM-EDX images of captured carbon.

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

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C06-11] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(5)

座長:小池 充(出光興産(株))

2021年11月12日(金) 10:30 ～ 12:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C06] 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

○本村 彩香¹、鳥本 万貴¹、関根 泰¹（1. 早稲田大学）

10:30 ～ 10:45

[2C07] 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

○霜田 直宏¹、水野 征将¹、加藤 雅裕¹、杉山 茂¹（1. 徳島大学）

10:45 ～ 11:00

[2C08] 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

○木下 泰嘉¹、伊與木 健太²、山内 紀子¹、小林 芳男¹、多田 昌平¹（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:00 ～ 11:15

[2C09] CO₂水素化用 ZnZrO_x触媒の開発

○落合 和¹、伊與木 健太²、山内 紀子¹、小林 芳男¹、多田 昌平¹（1. 茨城大学、2. 東京大学）

11:15 ～ 11:30

[2C10] CO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

○押方 亮介¹、森 翠¹、朝見 賢二¹（1. 北九州市立大学 朝見研究室）

11:30 ～ 11:45

[2C11] PdZn合金触媒を用いた CO₂からのジメチルエーテルの一段階合成

○近川 大歩¹、藤原 弘平¹、岩佐 信弘²、藤田 進一郎²（1. 北海道大学 大学院総合化学院、2. 北海道大学 大学院工学研究院）

11:45 ～ 12:00

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) ○^{もとむら}本村 ^{あやか}彩香・^{とりもと}鳥本 ^{まき}万貴・^{せきね}関根 ^{やすし}泰

1. 緒言

メタンドライリフォーミング (DRM, 式(1))は, CH_4 , CO_2 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.



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¹⁾. 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_2 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_2 (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, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 1:1:1$ (全流量 30 mL min^{-1}), 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, $\text{Ar}:\text{H}_2 = 4:1$ (全流量 100 mL min^{-1}) 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, $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ (全流量 100 mL min^{-1}) 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_2 -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.

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, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}/\text{CeO}_2$ 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 $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, Ni, $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ の順に大きく, 触媒毎に応答電圧値, H_2/CO 比が異なった. 最も高い活性を示した $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ 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_2 -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_2 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.

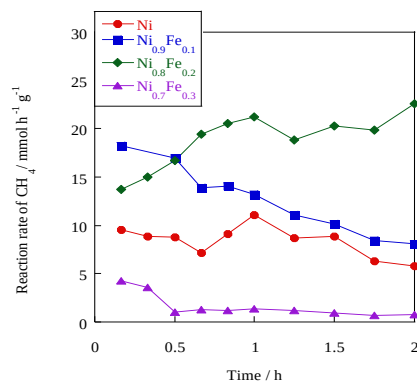


Fig. 1 CH_4 反応速度の経時変化

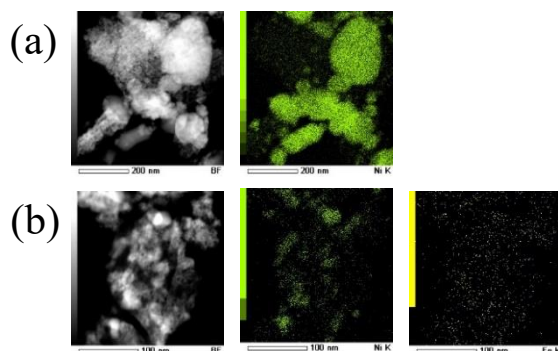


Fig. 2 TEM の EDX 元素マッピング図

(a)10wt%Ni/CeO₂, (b)10wt%Ni_{0.8}Fe_{0.2}/CeO₂

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

2) 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) しまだ 直宏・みずの 征将・かとう 雅裕・すぎやま しげる
○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_2O 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_2 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 ($700 \sim 1000^\circ\text{C}$) 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¹⁾。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/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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なく高い硫黄耐性を有することが報告されている³⁾。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、両触媒での不純物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 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) を一軸成型器でペレット化後、 $0.85 \sim 1.7 \text{ mm}$ に分級した。その後、 1300°C で 2 時間焼成することで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体とした。さらに、Ni 源として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Pt 源として K_2PtCl_4 を用い、整粒した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および 1wt% Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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°C で行った。調製した触媒を 0.1 g 充填し、反応前に 20% H_2/N_2 ガス流通下、 700°C 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 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 2/4/4$ とした。全ガス流量は 50 mL min^{-1} 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 H_2S 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_2S を含む条件で 3 時間、その後引き続いて H_2S なしの条件で 24 時間反応試験を行った。また別に、 H_2S 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。

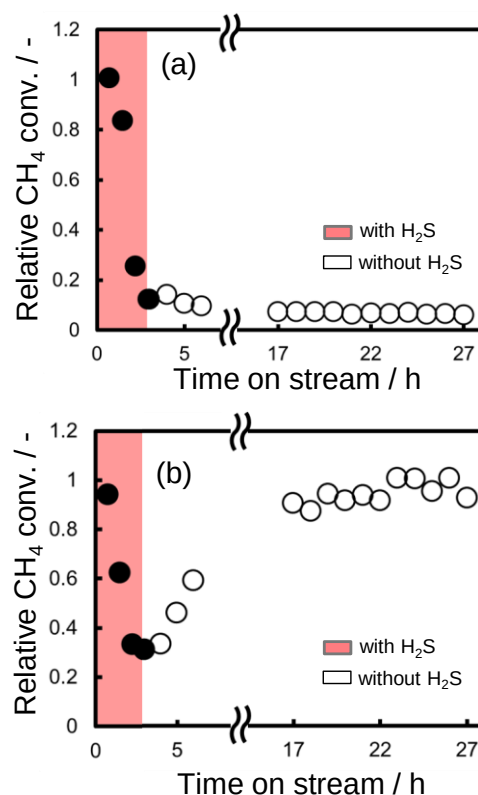


Fig. 1 Change in the relative CH_4 conversion at 700°C for DRM reactions over (a) 10wt% Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and (b) 1wt% Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for total 27 h: (●) with 20ppm H_2S co-feeding for the first 3 h, and (○) without the H_2S feeding for the subsequent 24 h.

3. 結果および考察

Fig. 1 に 10wt% Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および 1wt% Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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_2S が含まれると転化率が低下したが、Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒はある程度の転化率を維持した。その後、 H_2S の含まない条件にすると、Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒での転化率は低いままであったが、Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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_2S 存在下での Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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、かつ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水素化反应用新規タンデム型触媒の開発

（茨城大*・東京大**）○木下泰嘉^{きのしたひろか}*・伊與木健太^{いよきけんた}**・山内紀子^{やまうちのりこ}*・
小林芳男^{こばやしよしお}*・多田昌平^{ただしやうへい}*

1. 緒言

近年、化石資源の枯渇や温室効果ガス（約 7 割が CO₂）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、CO₂と H₂からメタノールを合成する場合、Cu/ZnO/Al₂O₃、Cu/ZnO/ZrO₂などの金属触媒¹⁾や In₂O₃/ZrO₂¹⁾、ZnZrO_x²⁾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 ZnZrO_x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_xは含浸法により調製した⁴⁾。タンデム型触媒には、金属酸化物触媒（ZnZrO_x、0.5 g）と様々な種類の固体酸触媒（ゼオライト、表 1、0.35 g）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。1.18～1.7 mm に整粒した触媒 0.85 g を反応管に導入した後、反応ガス(H₂/CO₂/N₂=3/1/1)を流量 30 mL(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、NH₃昇温脱離(NH₃-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/Al 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 ^a	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

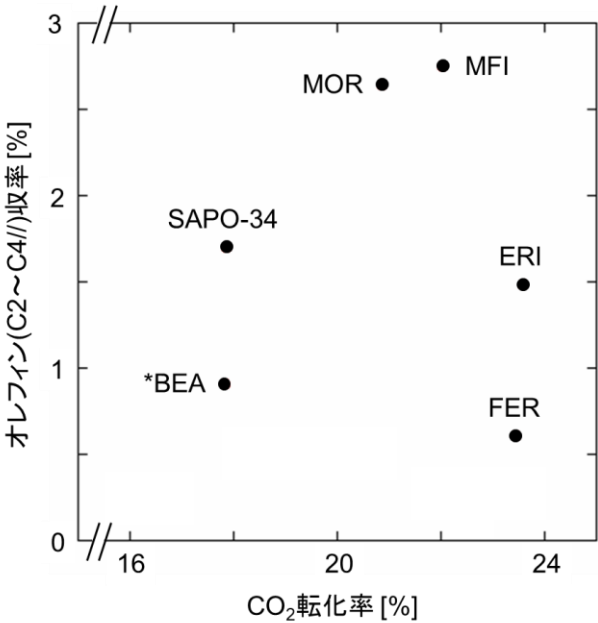


図 1 各触媒の CO₂転化率と低級オレフィン収率

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。

1) 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)

CO₂水素化用 ZnZrO_x 触媒の開発

(茨城大*・東京大**) ○落合和*・伊與木健太**・
 山内紀子*・小林芳男*・多田昌平*

1. 緒言

ゼロ・エミッション社会実現を目指し、CO₂とH₂を原料としてメタノールを製造するCO₂水素化触媒の研究が進められている。近年、300～400°Cの高温領域でメタノールを合成するZnZrO_x複合酸化物触媒¹⁾が登場したことで、ワンパスでCO₂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_x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H₂を活性化し、ZrO₂がCO₂を吸着し、ZnOとZrO₂の界面でCO₂水素化反応が進行する。ZnOとZrO₂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_x触媒のZn/Zr比の検討を行い、より高い活性を持つCO₂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ZrO₂（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/ZrO₂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-Kα線を使用した。測定時の電圧、電流はそれぞれ40kV、40mA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 2θ とX線の波長 $\lambda=0.154\text{ nm}$ を用いて以下の式で計算を行った。

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

3. 結果および考察

ZnO担持量の異なるZnZrO_x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 -ZrO₂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○ピーク（ t -ZrO₂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 -ZrO₂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 -ZrO₂由来のピーク(○)の強度は減少した。

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²⁾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。

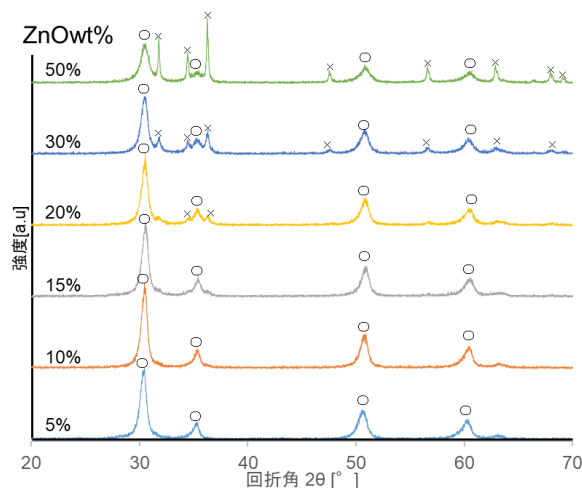


図1. 調製したZnZrO_x触媒のXRDパターン

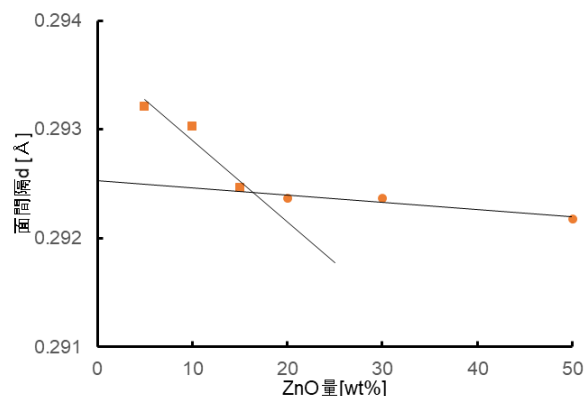


図2. ZnO担持量に対する t -ZrO₂(111)面間隔

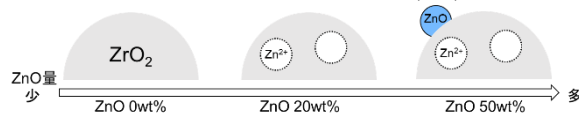


図3. 推定されたZnZrO_x触媒のZnO担持量と触媒構造の関係

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。

- 1) 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) ○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 CO₂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、C₂-C₆の LO 合成に注目し、CO₂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 LO 合成に優れており[1]、これが CO₂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、H₂/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℃、H₂/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、H₂/CO₂=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。

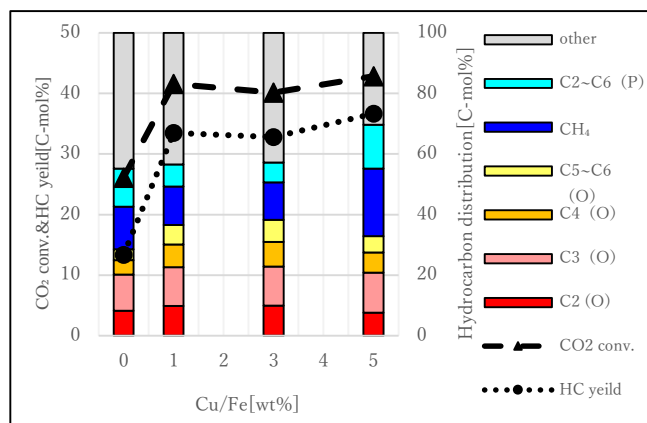


図 1 : Cu 添加量依存性

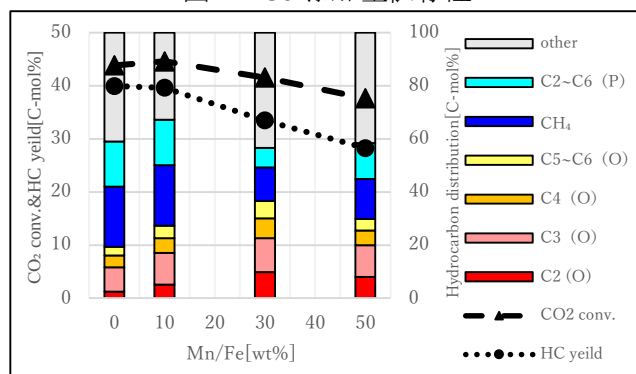


図 2 : Mn 添加量依存性

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ことが分かった。

【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 CO₂ からの
ジメチルエーテルの一段階合成

ちかがわ ひろむ ふじわら こうへい いわさ 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 CO₂ 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、CO₂ 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。¹⁾ 本研究では、PdZn 合金と Al₂O₃ などの固体酸を組み合わせた触媒を用いて、CO₂ 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 1.5 g 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 Al₂O₃ (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℃、反応ガス組成は CO₂:H₂=10:90、全流量 100 cm³ min⁻¹ の条件で行った。

3. 結果と考察

本反応では、DME と CH₃OH 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

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。

1) N. Iwasa, et al. *Catal. Lett.*, 96(1-2), 75-78 (2004)

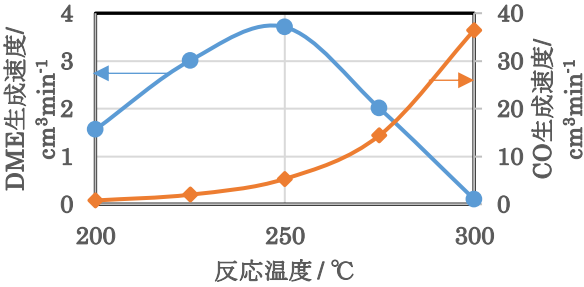


Fig. 1 反応温度を変化させたときの DME および CO 生成速度 (PdZn-Ce に ALO-1 を 50 wt% 混合した触媒)

Table 1 反応結果

触媒		CO ₂ 転化率 / %	DME 生成速度 / cm ³ min ⁻¹	選択率 / %		
PdZn 合金触媒	固体酸触媒			DME	CH ₃ 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℃, 固体酸触媒混合量 50 wt%)

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C12-15] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(6)

座長:高垣 敦(九州大学)

2021年11月12日(金) 13:00 ~ 14:00 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C12] 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

○永川 華帆¹、高橋 綾子¹、鳥本 万貴¹、本村 彩香¹、中野 直哉¹、山下 玲司¹、三瓶 大志¹、比護 拓馬¹、
常木 英昭¹、森 直哉²、佐藤 秀人²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. 村田製作所）

13:00 ~ 13:15

[2C13] メタノール改質反応に対する微量不純物の阻害効果

○野本 賢俊¹、三浦 大樹^{1,2,3}、穴戸 哲也^{1,2,3}（1. 東京都立大学、2. 東京都立大学 水素エネルギー社会構築推進研究センター、3. 京都大学ESICB）

13:15 ~ 13:30

[2C14] 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

○柿原 聡太¹、牧浦 淳一郎¹、比護 拓馬¹、佐藤 康司²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. ENEOS）

13:30 ~ 13:45

[2C15] 液相メタノールからの水素生成反応を駆動する Pt担持 LaO_x修飾 TiN触媒の開発

○下地 雄貴¹、森 浩亮^{1,2}、山下 弘巳^{1,2}（1. 大阪大学、2. 京大ESICB）

13:45 ~ 14:00

電場中での低温メタン水蒸気改質反応におけるNiドーブYSZ触媒を用いた検討

(早稲田大*・村田製作所**)○永川華帆*・高橋綾子*・鳥本万貴*・本村彩香*・中野直哉*・山下玲司*・三瓶大志*・比護拓馬*・常木英昭*・森直哉**・佐藤秀人**・関根 泰*

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、973 K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、473 K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⁾⁵⁾。これまでの検討で、担体CeO₂に異種カチオンAlをドーブしたPd/Ce_{0.9}Al_{0.1}O₂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。カチオンのドーブによって、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⁶⁾。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ウム安定化ジルコニアにNiをドーブしたZr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O₂触媒を調製し、前処理ガス組成をH₂/H₂O/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Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O₂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80 mgを充填した。この触媒層に触れるようにして電極を挿入し、3–9 mAの直流電流を印加した。応答電圧はオシロスコープにより測定し、触媒層の温度は反応管内に挿入した熱電対により測定した。反応温度は、熱のみの試験では573–723 K、電場触媒反応では473 Kとした。前処理ガスの全流量は120 SCCMとして組成をH₂/H₂O/Ar=x/(60-x)/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CH₄/H₂O/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H₂/H₂O/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H₂/H₂O/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⁴⁾⁵⁾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られる。

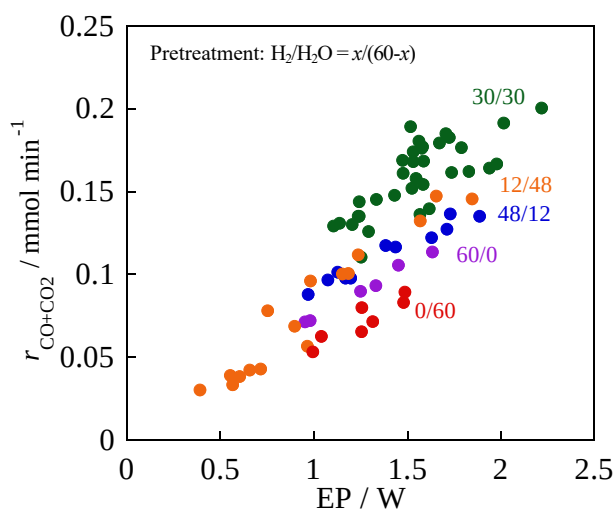


Fig. 1 The result of catalytic activity of Zr_{0.65}Y_{0.05}Ni_{0.3}O₂ with EF (Current=3–9 mA) at 473 K with water pretreatment; H₂/H₂O/Ar=x/(60-x)/60 (x=0, 12, 30, 48, 60).

- 1) Y. Sekine et al., *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824-3833.
- 2) 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*,**,**,*・矢野 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¹⁾ため、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/Al₂O₃ (CZA) を用いた。メタノール酸化的改質反応(ATR: $\text{CH}_3\text{OH} + (1-n)\text{H}_2\text{O} + 0.5n\text{O}_2 \rightarrow (3-n)\text{H}_2 + \text{CO}_2$)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/McOH)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、1 mol%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 CO₂ (m/z=44)のプロファイルと比較すると、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 CO₂ 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。

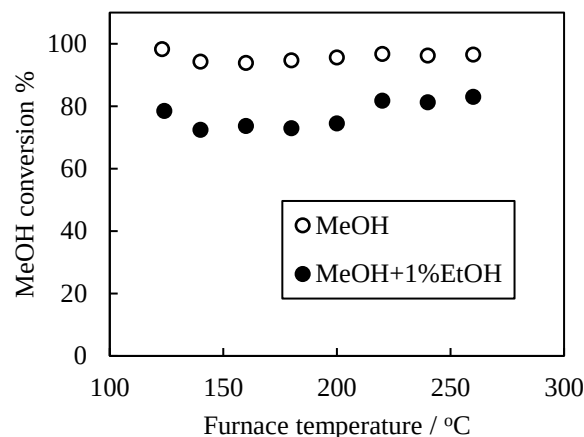


Fig. 1 Methanol conversion in ATR

Conditions: Catalyst CZA (100 mg),
MeOH:H₂O:O₂:N₂(:EtOH)=30:36:10:30(:0.3) mL min⁻¹

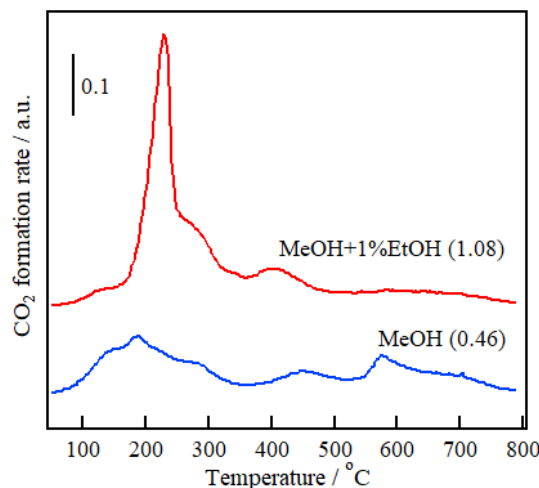


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR, CO₂ formation (mmol g⁻¹) is shown in parentheses.

Conditions: CZA (20 mg), O₂/He=10/40 SCCM,
30-790 °C(10 °C min⁻¹)

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^{かきはら そうた}、牧浦 淳一郎^{まきうら じゅんいちろう}、比護 拓馬^{ひご たくま}、
佐藤 康司^{さとう やすし}、関根 泰^{せきね やすし}

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¹⁾。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 In₂O₃ (Cu-In₂O₃)が既報 RWGS-CL 材料を超える性能を示すことを発見した²⁾。そこで本研究では、Cu-In₂O₃ 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(H₂ 酸化反応)は 10vol% H₂ 流通下で 30 min 行い、再酸化反応(CO₂ 分解反応)は 10vol% CO₂ 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³⁾。

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、Cu₂In₂O₅(ブラウンミレライト型酸化物)を出発材料とする Cu-In₂O₃ が既報のペロブスカイト型酸化物^{4,5)}や Fe 系複合酸化物^{6,7)}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、In₂O₃ 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-In₂O₃ 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。In₂O₃ 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-In₂O₃ 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-In₂O₃ 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 O²⁻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。

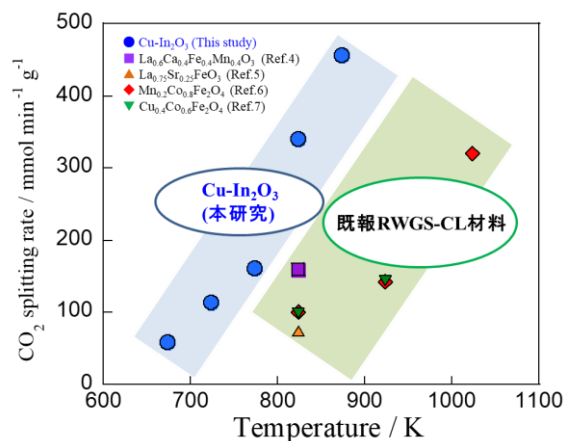


Fig.1 Comparison of CO₂ splitting rate with previously reported materials.

- 1) 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 LaO_x 修飾 TiN 触媒の開発

(大阪大*・京大 ESICB**) ○^{しもじゆうき}下地雄貴*・^{もりこうすけ}森浩亮**・^{やましたひろみ}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 CO₂ 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_x/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(NO₃)₃ 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_x/TiN を得た。その後、H₂PtCl₆ を含浸担持し、NaBH₄ による液相還元を行い Pt/LaO_x/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 N₂ (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。

3. 結果および考察

Pt/LaO_x/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_x 修飾により多くの触媒で活性が向上し、特に Pt/LaO_x/TiN 触媒が最も高活性を示した（entries 1-10）。La₂O₃ への Pt の直接担持では活性が低く、TiN 上での LaO_x 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_x や EuO_x 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_x 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_x/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. Comparison of activities in the hydrogen generation from aqueous phase methanol-water solution

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

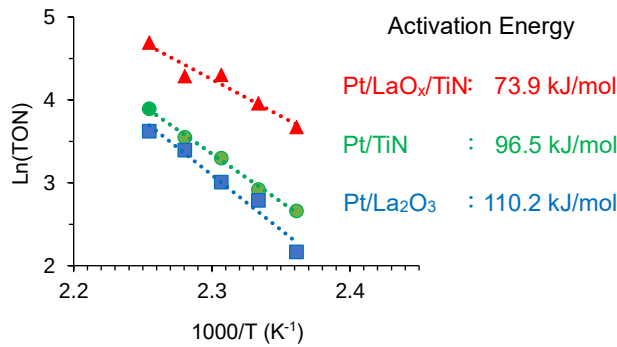


Fig. 1 | Arrhenius plots for Pt/LaO_x/TiN, Pt/TiN and Pt/La₂O₃ catalysts

水素製造・エネルギーキャリア・CCU

[2C16-19] 水素製造・エネルギーキャリア・CCU(7)

座長: 荻崎 英(ENEOS(株))

2021年11月12日(金) 14:15 ～ 15:15 C会場 (函館アリーナ 武道館A)

[2C16] 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 ー国際間水素サプライチェーン実証ー

○今川 健一¹、河合 裕教¹、岡田 将亮¹、中島 悠介¹、岡田 佳巳¹（1. 千代田化工建設株式会社）

14:15 ～ 14:30

[2C17] 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 -

○程島 真哉¹、今川 健一¹、斉藤 政志¹、松井 鐘慶²、河合 裕教²（1. 千代田化工建設株式会社 研究開発センター、2. 千代田化工建設株式会社 プロセス開発セクション）

14:30 ～ 14:45

[2C18] 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

○坂上 寛敏¹、岡崎 文保¹、山下 聡¹、八久保 晶弘¹、小西 正朗¹、舘山 一孝¹、木田 真人¹、南 尚嗣¹
（1. 北見工業大学）

14:45 ～ 15:00

[2C19] メタン直接改質反応 ー酸化鉄系触媒の調製法の検討ー

○岡崎 文保¹、岩間 廣一郎¹、福島 渚生¹、櫻井 陽平¹、坂上 寛敏¹（1. 北見工業大学）

15:00 ～ 15:15

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 よしみ
 （千代田化工建設㈱）○今川 健一・河合 裕教・岡田 将堯・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、その発生量の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。

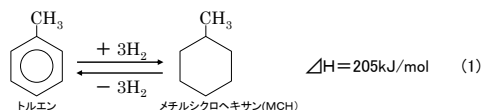
当社では、この再エネを「貯める」「運ぶ」エネルギーシステムとして、電力を一旦水素に変換し、その水素を芳香族炭化水素と反応させて貯蔵する有機ケミカルハイドライド法を用いた水素貯蔵・輸送システムの開発を行っている[1-3]。本発表では、本法の開発概要を紹介すると共に、2015 年度から進めている国際間水素サプライチェーン実証について紹介する。

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。

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。



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-H₂ のパイロットプラントによる技術実証デモンストラク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



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 佳巳、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 -

ほどうま 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㈱) ○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®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。

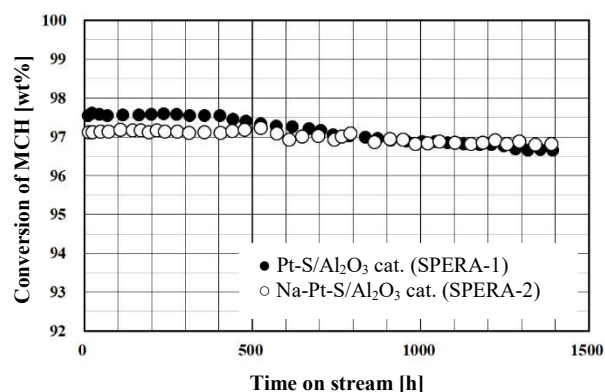
2. 実験

硫黄 (前駆体: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) により修飾されたアルミナ担体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) に、Pt (前駆体: H_2PtCl_6) を含浸担持したこれまでの当社脱水素触媒 (Pt-S/ Al_2O_3) [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_2O_3)。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°C、圧力 0.55 MPa, LHSV 2.6 h⁻¹, 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_2O_3 触媒と Na-Pt-S/ Al_2O_3 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_2O_3 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_2O_3 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_2O_3 触媒の約 1/3 に抑えられ、一層安定性に



Reaction conditions;
Exit temperature of catalyst layer: 380°C, Press.: 0.55 MPa,
LHSV of MCH: 2.6 h⁻¹, Co-feed H₂: 3.0 vol.% (0.22 NL/h)

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_2O_3 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 conv. [wt%]		Tol. selec. [wt%]		Deterioration rate* (*Slope of conv. plots)	Carbon deposit [wt%]
	(50 h)	(1,400 h)	(50 h)	(1,400 h)		
Pt-S/ Al_2O_3 (SPERA-1)	97.5	96.6	99.6	99.8	0.0007	3.1
Na-Pt-S/ Al_2O_3 (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) ^{さかがみひろとし} 坂上寛敏・^{おかざきのりやす} 岡崎文保・^{やました} 山下 聡・^{さとし} 八久保晶弘・
^{こにしまさあき} 小西正朗・^{たてやまかずたか} 館山一孝・^{きだ まさと} 木田真人・^{みなみ} 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)の存在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: $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$)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200ml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0.1gをあらかじめ活性化処理後、反応ガス流量30ml/min、反応時間180min、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「おしよる丸」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・メタンブ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か所以上でメタンブルームが確認され、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10min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、180min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。

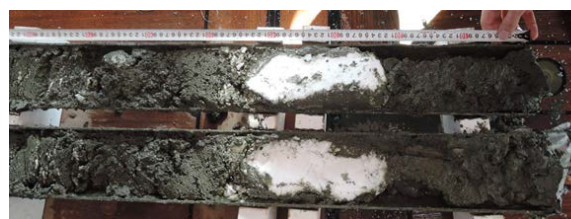


図1 採取された表層型メタンハイドレート塊

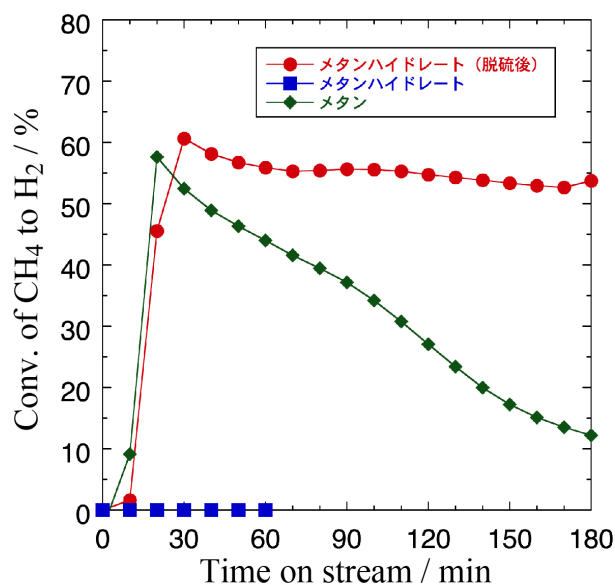


図2 メタンハイドレートを使用したDMR活性

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) ^{おかざきのりやす} ○岡崎文保・^{いわまこういちろう} 岩間廣一朗・^{ふくしましろう} 福島渚生・^{さくらいようへい} 櫻井陽平・^{さかがみひろとし} 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を尿素共沈法して沈澱物を生成 ② $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素および Al_2O_3 (住友化学社製)を加え、尿素を加熱分解し沈澱物を生成 ③ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 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、各沈澱物を吸引濾過により分離、水洗、乾燥させ、電気炉を用いて空气中 500 °C で4時間焼成し調製した。なお、③では焼成後に Al_2O_3 (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。石英製反応管を横置きにし、中心部に触媒 0.1 g を薄く広げて置いた。反応前に管内を反応ガスである CH_4 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 CH_4 から H_2 への転化率で評価した。

3. 結果と考察

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の DMR 活性は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 sciences 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 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 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。

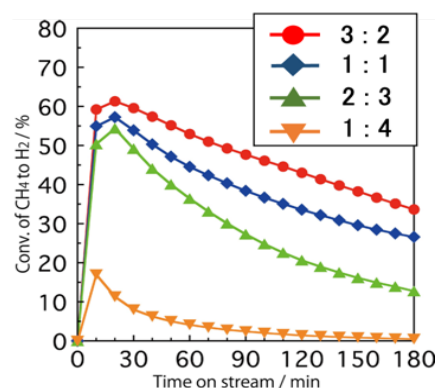


図1 共沈法における混合比別活性比較

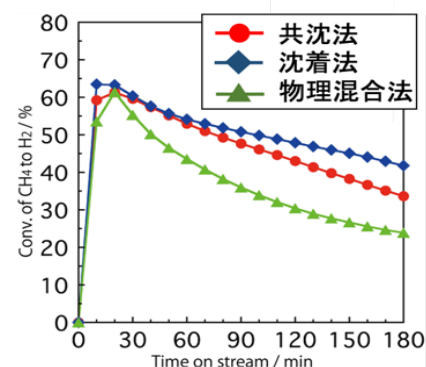


図2 混合比 3:2 における調製法別活性比較