

Thu. Oct 27, 2022

Room-A

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa¹, Tadaharu Ueda¹, Shuhei Ogo¹
(1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka¹, Tadaharu Ueda¹, Shuhei Ogo¹ (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO₂ catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara¹, Hiroshi Inoue¹ (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa¹, Shinnosuke Sekizawa¹, Akihito Yanagita¹, Keigo Tashiro¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair:Masakazu Sasaki(Toyo Engineering Corp.)

10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH₄ dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya¹, Nobusuke Kobayashi², Masanori Yumura³, Terunobu Nakajo³, Takashi Suzuki³, Yoshinori Itaya², Akira Suami², Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo

Heavy Industries, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (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)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO₂ reforming reaction of ethanol using CuCeO₂ZrO₂ and CuCeO₂TiO₂ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue¹, Yuuki Hatooka¹, Tadanori Hashimoto¹, ATSUSHI Ishihara Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

11:15 AM - 11:30 AM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair:Takuma Higo(Waseda Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida Kaida¹, Osami Yamamoto¹, Kaito Nishioka¹, Hideaki Sumi¹, Ken Hanayama¹, Daishi Yasuda¹ (1. Honda R&D Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO₂ over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura¹, Ryosuke Oshikata¹, Kenji Asami¹ (1. The University of Kitakyushu)

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO₂ over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata¹, Kenji Asami¹ (1. The University of Kitakyushu)

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al₂O₃ supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda¹, Katsutoshi Sato¹, Md. Shahajahan Kutubi¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)
1:45 PM - 2:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)
2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH₃ synthesis (3)
○Tomoko Shibata¹, Shin-ichiro Miyahara¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Sato¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)
2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition
○Ryosuke Narukawa¹, Naohiro Shimoda¹, Shigeru Sugiyama¹ (1. Tokushima University)
2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition
○Yukino Ofuchi¹, Sae Doi¹, Kenta Mitarai², Ken Kawabe², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Yammar HD)
2:45 PM - 3:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)
Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)
3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO₂ surface proton conduction in an H₂ atmosphere using an adsorption equilibrium model
○Yoshiki Koshizuka¹, Taku Matsuda¹, Hideaki Tsuneki¹, Norby Truls², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.)
3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts
○Jun Sasaki¹, Kaho Nagakawa¹, Hiroshi Sampei¹, Naoya Mori², Takashi Oyama², Hideto Sato², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.)
3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction
○Tsuki Yokosawa¹, Sirintra Arayawate¹, Hiroyasu Fujitsuka², Kentaro Kimura¹, Teruoki Tago¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)
3:45 PM - 4:00 PM

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A01-1A04] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (1)recycle

Chair:Hideshi Iki(ENEOS Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 9:30 AM - 10:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A01] Reverse water gas shift reaction over Pt-MoO_x catalysts under electric field at low temperature

○Keidai Tomozawa¹, Tadaharu Ueda¹, Shuhei Ogo¹ (1. Kochi University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Reverse water gas shift reaction over supported Fe catalysts under electric field at low temperature

○Masaki Yamaoka¹, Tadaharu Ueda¹, Shuhei Ogo¹ (1. Kochi University)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Pt/CeO₂ catalysts prepared by flame spray pyrolysis for reverse water-gas shift reaction

○Kakeru Fujiwara¹, Hiroshi Inoue¹ (1. Yamagata University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Effect of crystal structure of copper-zinc catalyst for reverse water gas shift reaction

○Takayuki Furukawa¹, Shinnosuke Sekizawa¹, Akihide Yanagita¹, Keigo Tashiro¹, Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University)

10:15 AM - 10:30 AM

低温電場中における Pt/MoO_x 系触媒による 逆水性ガスシフト反応

(高知大) ^{ともざわ けいだい} ○友澤 慧大・^{うえだ ただはる} 上田 忠治・^{おごうしゅうへい} 小河 脩平

1. 緒言

近年、持続可能な社会の実現のために、CO₂を工業的に有用な物質に変換する資源化反応が盛んに研究されている。中でもCO₂を水素化してCOに転換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応によって生成するCOは、炭化水素やメタノール等の基幹化学品の原料として用いられるなど、その利用用途は多岐にわたる。しかしながら、RWGS反応(CO₂+H₂→CO+H₂O ΔH₂₉₈=41.2 kJ mol⁻¹)は、吸熱反応であるために、高い転化率を得るには高温を必要とする。つまり、加熱に多量のエネルギーを消費してしまうという課題があった。そこで本研究では、未利用の低温排熱(< 500 K)を用いてRWGSを進行させるために、低温域でも高い活性を得られるとされる電場触媒反応¹⁾に注目した。電場を用いたRWGS反応は既に報告例があるが²⁾、反応場の温度が650 Kであるため、投入した電力の一部が熱として消費されてしまうという課題があった。そこで本研究では、電場中で500 K以下の低温領域でもRWGS反応に高い活性を示す触媒の開発を目的とし、Pt/MoO_x系触媒を中心に検討を行った。

2. 実験

Pt/AO_x/B (A: V, Mo, W; B: MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, CeO₂) 触媒は、既報をもとに逐次含浸法によって調製した²⁾。Pt担持量は30 wt%，AO_x担持量は30 wt%とした。調製した触媒は、粒子径が250~500 μmになるように整粒して用いた。これを石英管に0.1 g 充填し、H₂ガスを30 mL min⁻¹で流しながら、573 Kで30分間前処理還元を行った。その後、反応ガス(CO₂:H₂:Ar=1:3:4)を全流量80 mL min⁻¹で供給し、323-923 Kにおいて電場触媒反応を行った。なお、0~15 mAの電流が流れるように、直流高圧電源を用いて電圧を印加した。反応物の分析にはメタナイザーを付属したGC-FIDを用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1には、様々な担体BにPt/MoO_xを担持した触媒を用い、電場中でRWGS反応を行った際の生成物収率と電界強度(触媒層1 mmあたりに印加した電圧値)を示す。いずれの担体を用いた時にもCO選択率は99%以上であり、COが高選択的に生成した。CO₂転化率は担体に依存し、ZrO₂を担体に用いた時に最も高くなった。Al₂O₃やMgOなどの絶縁体を担体とした時には放電が起こり、活性も低かった。

一方、それ以外の担体を用いた時には、安定に電圧を印加できた。これらの担体を用いた時の電界強度と活性の関係に注目すると、電場触媒反応の触媒活性は、電界強度に比例していた。すなわち、Pt/MoO_x/ZrO₂触媒は、放電することなく高い電圧を印加できるため、高い活性を示したと考えた。

Fig. 2に電場を印加した時としていない時のCO₂転化率の触媒層温度依存性を示す。電場中(●)では低温域でも高い活性を示し、470 KでCO₂転化率は19.1%であった。これは外部加熱のみで反応を行った際(▲)の630 KのCO₂転化率とおおよそ一致する。このことから、投入した電力が熱として消費されるのを抑制しつつ、500 K以下の低温域でRWGS反応を行うことができることが分かった。

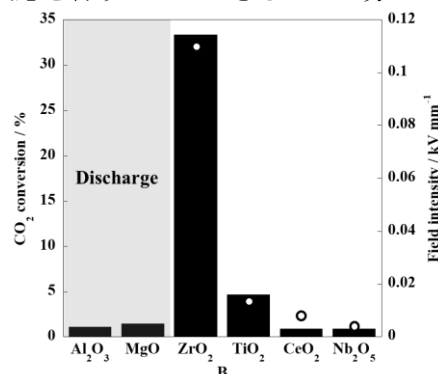


Fig. 1. Catalytic activity and field intensity of Pt/MoO_x/B catalysts for RWGS in the electric field at 423 K.

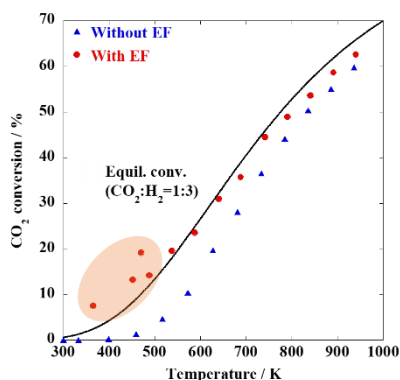


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic activity with and without the electric field over Pt/MoO_x/ZrO₂ catalyst.

謝辞：本研究は NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050 (20M1E05Y)の助成を受けて行われた。

- 1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014).
- 2) T. Toyao, S. Kayamori, Z. Maeno, S. M. A. H. Siddiki, K. Shimizu, *ACS Catal.*, 9, 8187-8196 (2019).

低温電場中での Fe 担持触媒を用いた逆水性ガスシフト反応

(高知大) ○山岡 昌希, 上田 忠治, 小川 脩平

1. 緒言

2050 年のカーボンニュートラル実現に向けて、CO₂を原料とする物質転換に注目が集まっている。その代表的な方法として逆水性ガスシフト (Reverse Water Gas Shift: RWGS) 反応がある (eqn. (1))。



生成する CO は、工業的に付加価値の高い物質であり、燃料や化学品の原料などに用いられている。しかし RWGS 反応は吸熱反応であり熱力学的平衡制約により、高い CO₂ 転化率を得るためには高温での反応が必要となる。つまり、消費エネルギーや触媒の耐久性の観点から、この反応条件では多くの課題がある。先行研究において、触媒反応を電場でアシストすることで 650 K でも RWGS 反応が進行することと、Fe 担持触媒が活性は低いものの、CO 選択率が高いことが報告されている¹⁾。そこで本研究では、電場中での RWGS 反応のさらなる低温化と高活性化を実現する高性能な Fe 触媒の開発を目指し、担体の検討を行った。

2. 実験

担体は錯体重合法で調製し、Fe は含浸法で担持した。担体として CeO₂、Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (以下 CZO)、Ce_{0.4}Al_{0.1}Zr_{0.5}O₂ (以下 CAZO) を用い、Fe を 10 wt% 担持した。触媒反応は Fe 担持触媒 100 mg を用いて、固定床流通式反応装置で行った。反応管には石英管を使用し、触媒層の温度を測る熱電対を反応管の下側から挿入した。また、ステンレス製電極を触媒層の両端を挟み込む形で挿入し、一定の直流電流が流れるように電場を発生させた。反応管出口に生成ガスから水蒸気を除去するための冷却トラップを設置した。冷却トラップを通り抜けたガスを GC-FID を用いて分析した。供給ガスは CO₂:H₂:Ar = 1:1:2 (全流量 100 mL/min) とし、外部加熱温度は 423 K に設定して反応を行った。

3. 結果および考察

種々の Fe 担持触媒を用いて電場中において RWGS 反応を行った時の CO₂ 転化率を Fig. 1 に示す。CO₂ 転化率は Fe/CeO₂ < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。それと同じく応答電圧も Fe/CeO₂ < Fe/CZO < Fe/CAZO の順に増加した。このことから、活性と応答電圧には正の相関があることが分かった。またこの時の CO 選択率は、いずれも 99.8 % 以上の値を示した。

次に Fe/CAZO を用いて、電場による活性への影響を調べた。電場を発生させた時と発生させていない時の CO₂ 転化率の触媒層温度依存性を Fig. 2 に示す。電場を発生させなかった時は、500 K ではほとんど反応が進行しなかった (○)。一方、電場を発生させた場合では 500 K 以下の低温においても反応が進行し、平衡転化率を超える高い触媒活性を示した (●)。またいずれの温度においても CO 選択率は 100% であった。このように、Fe/CAZO 触媒は、低温電場中で高い活性と CO 選択性を示した。

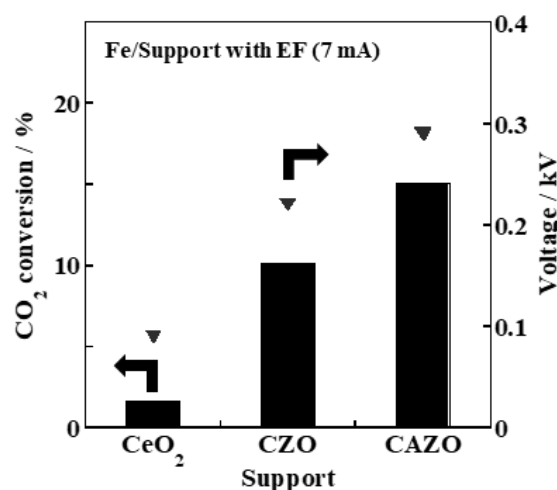


Fig. 1 種々の Fe 担持触媒を用いた電場中での RWGS 反応における CO₂ 転化率と応答電圧。

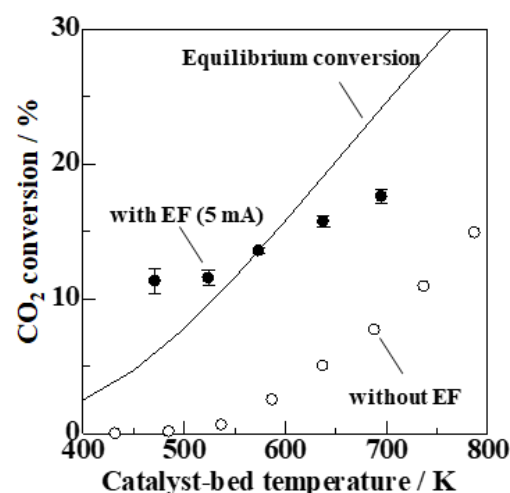


Fig. 2 Fe/CAZO 触媒を用いた電場発生時／非発生時における RWGS 反応の触媒層温度依存性。

謝辞：本研究は NEDO の支援を受けて行われた。

1) K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine, *Catal. Today*, 232, 27-32 (2014)

火炎噴霧熱分解法により調製したPt/CeO₂の逆水性ガスシフト反応活性

(山形大院理工学研究科) ○^{ふじわら かける いのうえ ひろし}藤原 翔*, 井上 博史

1. 緒言

逆水性ガスシフト (RWGS) 反応は再生可能エネルギーから作られる H₂ と CO₂ から合成ガスを得る反応として注目されている。本反応には、還元性の高い CeO₂ 等に担持した Pt 触媒が高活性であることが知られており、活性サイトは Pt-担体界面付近であると考えられている。よって触媒の高活性化には Pt 微粒化が有効である。そこで本研究では簡易に担持貴金属粒子の微粒化が可能な火炎噴霧熱分解 (FSP) 法⁽¹⁾を用い Pt/CeO₂ 粒子を調製した。調製した触媒を異なる焼成温度で処理した後、各種材料特性および反応活性について検討したので報告する。

2. 実験方法

1wt%Pt 担持 CeO₂ 粒子を FSP 法により調製した。白金(II)アセチルアセトナート (和光) とセリウム(III) 2-エチルヘキサン・2-エチルヘキサン酸 (12% Ce, Alfa Aesar) を総金属濃度が 0.2 M となるよう任意の比で、メタノール (和光) と 2-エチルヘキサン酸 (Aldrich) の混合溶液 (1:1 in vol.) に溶解した。この溶液を 3 mL min⁻¹ で二流体ノズルに送り、5 L min⁻¹ の分散ガス (O₂) により分散し、CH₄/O₂ (1.5 L min⁻¹/3.2 L min⁻¹) 火炎で燃焼することで粒子を生成した。火炎から生成した粒子は真空ポンプ (Seco SV1040, Busch) で捕集し、ガラス繊維フィルターで分離した。得られた粒子を空气中において 400-800 °C で 2 時間の焼成処理を行った。

焼成後、粉末 X 線回折法 (PXRD), N₂物理吸着法, CO 化学吸着法, 昇温還元 (TPR) 法により材料特性を評価した。CO 化学吸着法では、CeO₂ への CO 吸着を抑制するため 50%CO₂-N₂ に暴露した後、CO 吸着試験を行った。⁽²⁾ TPR 法は 100 mg の粒子を石英管内に封入し、300°C の Ar 中で 1 時間前処理した後、5%H₂-Ar を 50 mL min⁻¹ で流しながら 5 K min⁻¹ で昇温した際の H₂消費量を TCD 検出器により測定した。Pt/CeO₂ による H₂消費量は、CuO (99.9% 和光) の TPR プロファイルを用いて推算した。

3. 結果と考察

異なる焼成温度で処理した Pt/CeO₂ 粒子触媒の PXRD を図1に示す。焼成温度によらず CeO₂ のピークが確認された。Pt 種に由来するピークが観察されないことから、Pt は高分散状態であると推される。表1に示すように、焼成温度の上昇によって CeO₂ (111) の結晶子サイズが増加した。それに伴って比表面積が減少することから、焼成によって CeO₂ が成長することが分かる。一方で、CO 吸着法により測定した触媒重量当たりの Pt 比表面積は焼成温度によらずほぼ一定であったため、焼成による Pt 粒子の成長は限定的であることが分かった。

図2に TPR 法により測定した触媒の還元特性を示す。高い温度で焼成した CeO₂ 粒径が大きい触媒ほど、還

元温度が減少することが判明した。TPR ピーク面積から推算した H₂消費量は 0.4-0.6 mmol/g_{cat} であり、Pt/CeO₂ 表面の還元に由来すると考えられる。当日の発表では、TPR によって得られた還元温度と RWGS 反応活性との相関について報告する予定である。

表1. Pt/CeO₂触媒の結晶子サイズおよび比表面積

焼成温度	400°C	600°C	800°C
結晶子サイズ (CeO ₂)	4 nm	6 nm	12 nm
比表面積	196 m ² /g	134 m ² /g	74 m ² /g
Pt比表面積	0.5 m ² /g	0.6 m ² /g	0.6 m ² /g

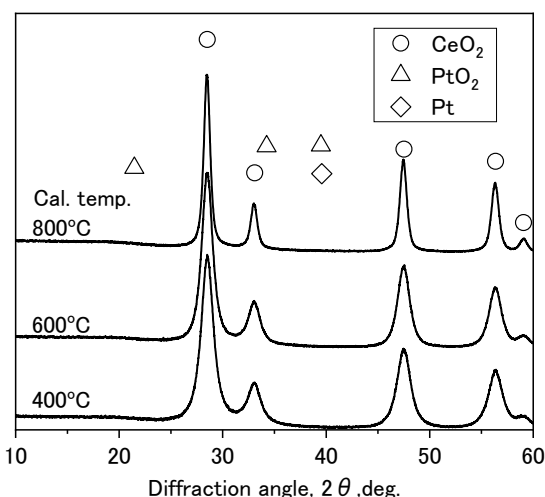


図1. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO₂触媒のPXRD

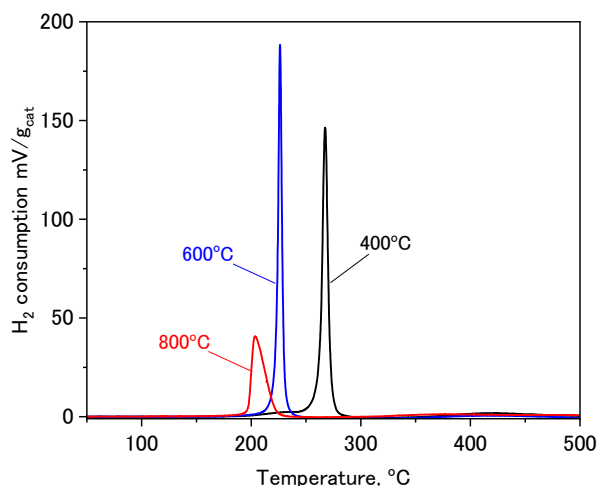


図2. 異なる温度で焼成した1wt%Pt/CeO₂触媒のTPR

参考文献

1. K. Fujiwara, S.E. Pratsinis, *AIChE J.*, **2017**, 63, 139-146.
2. T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 293, 91-96.

銅亜鉛触媒の結晶構造による逆水性ガスシフト反応への影響

(成蹊大) 〇古川 貴之・世木澤 慎之輔・柳田 晃秀・田代 啓悟・里川 重夫

1. 緒言

脱炭素社会の実現に向けた技術的なイノベーションプランの1つとして、大気中に含まれる二酸化炭素 CO_2 から石油の代替燃料となり得る液体燃料を合成することで実質的な CO_2 排出量をゼロにする試みが注目されている。この戦略は CO_2 を一酸化炭素 CO に変換する逆水性ガスシフト (RWGS) 反応と CO を炭化水素に変換する Fischer-Tropsch 合成反応の一連の反応プロセスを行うことで実現可能である。¹⁾ 本研究では、前段反応である RWGS 反応を自在に進められる触媒の検討を行っている。その中で、銅亜鉛複合触媒が RWGS 反応に対して、300 °C の低温域から 800 °C の高温域まで使用可能であるかを検討した。

2. 実験

触媒には、粒径を 150~250 μm に揃えた市販の銅亜鉛複合触媒 (Cu/ZnO/Al₂O₃、現クラリアント触媒製の MDC-7) を使用した。活性試験に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、還元ガス ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4$) を 50 mL min⁻¹ で流通させ 300 °C で 2 h 還元処理を行った。その後、反応温度を 300、400、500、800 °C にそれぞれ設定し、原料ガス ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/3/1$) を 40 mL min⁻¹ で 20 h 流通した。各温度での出口ガスは Agilent 社製 Micro GC490 (TCD) により分析した。触媒のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折、蛍光 X 線分析、窒素吸脱着測定等を用いて行った。

3. 結果および考察

各温度で 20 時間原料ガスを Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒に流通させ、定常状態となった際の CO_2 転化率を Fig. 1 (a) に示す。本触媒の性質より 300 °C 以上の温度条件ではシントリングが起これ、触媒が失活することが予想されたが、実際には 300~800 °C の幅広い温度域において RWGS 反応に高い活性を示し、反応は平衡にほぼ達していた。また、どの温度でもメタン生成は確認されず、選択的に目的生成物である CO のみが生成された。一方、一度 800 °C を経由させて再び 300~500 °C で活性試験を行ったところ、 CO_2 転化率は著しく低下した。

活性試験後の触媒の XRD パターンを Fig. 1 (b) に示す。500 °C での活性試験後の触媒まで検出されていた酸化亜鉛 ZnO に由来するピークは、800 °C での活性試験後の触媒には検出されず、新たに ZnAl₂O₄ 由来の回折ピークが観測された。また、800 °C での活性試験後の触

媒では多量の Zn が蒸発していることも示唆された。したがって、触媒に含まれる ZnO の一部が酸化アルミニウム (Al₂O₃) と反応して ZnAl₂O₄ を形成し、これがシントリングした Cu 上に存在する構造と予想した。

各温度での反応機構を調べるため速度論的解析を試みた。各温度付近の触媒反応に対する見かけの活性化エネルギーを算出したところ、300 °C、500 °C 付近で反応を行った場合、活性化エネルギーはそれぞれ 6.04 kJ mol⁻¹、7.64 kJ mol⁻¹ と比較的近い値を示した。これに対し、800 °C で反応させた後の触媒を 500 °C 付近で反応を行った場合、活性化エネルギーは 11.2 kJ mol⁻¹ と大きくなった。したがって、800 °C で反応を行うと触媒構造が変化するだけでなく反応機構も変化していることが示唆された。

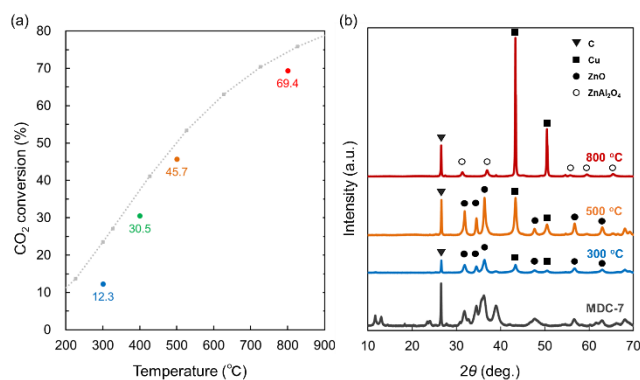


Fig. 1 (a) CO_2 conversions on the RWGS reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ (MDC-7) catalyst at different temperatures. The values under the plots represent actual conversion of CO_2 , and the dotted line indicates the thermal equilibrium. (b) XRD patterns of the fresh and the used catalysts after tested at 300, 500 and 800 °C of Cu/ZnO/Al₂O₃ (MDC-7) catalyst.

謝辞

本発表内容は、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研究成果である。ここに謝意を表する。

- 1) D.-D. Suppiah, W.-M. A. W. Daud, M.-R. Johan, Supported Metal Oxide Catalysts for CO_2 Fischer-Tropsch Conversion to Liquid Fuels, *Energy & Fuels*, **35**, 17261-17278 (2021).

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A05-1A07] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon (2) recycle

Chair: Masakazu Sasaki (Toyo Engineering Corp.)

Thu. Oct 27, 2022 10:45 AM - 11:30 AM Room-A (12A Conf. room)

[1A05] Evaluation of the effects of applied voltage and external heating on CH₄ dry reforming using plasma-catalyst

○Kenji Kamiya¹, Nobusuke Kobayashi², Masanori Yumura³, Terunobu Nakajo³, Takashi Suzuki³, Yoshinori Itaya², Akira Suami², Eika W. Qian¹ (1. Tokyo University of Agriculture and Technology, 2. Gifu University, 3. Dept. of Energy and Environmental Technology, Technology Research Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Inhibitory effect of trace impurities on the catalytic activity in autothermal reforming of methanol

○Katsutoshi Nomoto¹, Hiroki Miura^{1,2,3}, Tetsuya Shishido^{1,2,3} (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)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] CO₂ reforming reaction of ethanol using CuCeO₂ZrO₂ and CuCeO₂TiO₂ composite catalysts prepared by sol-gel method

○Naoya Inoue¹, Yuuki Hatooka¹, Tadanori Hashimoto¹, ATSUSHI Ishihara Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

11:15 AM - 11:30 AM

プラズマ触媒を用いた CH₄ドライ改質における 印加電圧および外部加熱が与える影響の評価

(東京農工大*・岐阜大**・住友重機工業***)の神谷憲児*・小林信介**・
湯村正典***・中條晃伸***・鈴木崇***・板谷義紀**・須網 暁**・銭衛華*

1. 緒言

CO₂排出量の削減が求められる中、本国においても2050年に向けたカーボンニュートラルを達成するために様々な取り組みが実施されており、Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) による CO₂削減および有効利用に関する研究開発が盛んに行われている。当該研究では CH₄と CO₂を反応させることで CO₂の有効利用を目指す CH₄ドライ改質反応に着目した。また近年は熱化学的な変換プロセスではなく、プラズマ反応を利用した CH₄ドライ改質が注目されている。プラズマを用いることで常温・常圧での反応進行が可能であり、化石燃料を必要としない改質反応が可能である。

これまでに発表者らは噴流層型プラズマリアクターを用いた CH₄ドライ改質反応を実施してきた。固定層型プラズマリアクターに比べ、噴流層型プラズマリアクターでは触媒層内におけるホットスポット生成がないため、層内の温度制御が容易であり長時間の改質反応が可能であることを示してきた¹。その一方で、噴流層型プラズマリアクターを用いた場合には多量のガス処理が可能であるものの、プラズマ領域内滞留時間が短く、反応ガス転化率が低いことが課題である。

そこで当該研究では外部加熱や印加電圧がプラズマ CH₄ドライ改質反応に与える影響を調査する。

2. 実験方法

実験では Figure 1に示す実験装置を用いてプラズマによる改質反応を実施した。実験装置はガスボンベ、マスフローコントローラ、プラズマ電源、反応管、冷却トラップ、マイクロ GC から構成されている。反応管は石英製リアクターを用いており、試料充填部とプラズマジェット部が一体となっており試料充填部の内径は36 mm、長さ425 mm、テーパ角は60°であり、プラズマジェット部は内径14 mm である。電極は高圧電極および接地電極がそれぞれ用いられ、高圧電極はリアクター下部から内挿され、接地電極は試料充填部に取付けられている。高圧電極は外径8 mm の銅棒を使用し、接地電極には厚み0.5 mm、鉛直方向10 mm の銅シートを使用している。それぞれの電極と高周波高圧プラズマ電源装置を接続し、電極間に電圧を印加することでプラズマを発生させており、discharge gap はおよそ20 mm である。また試料充填部に加熱炉を配することでプラズマ反応場を加熱した。当該発表ではプラズマ発生用キャリアガスとして Ar、原料ガスとして CH₄および CO₂を流入させており、総流量は6.0 L/min であり、CH₄および CO₂濃度はそれぞれ5%である。またプラズマ電源周波数は80 kHz で固定し、印加電圧は7–11 kV としている。また投入電力についてはプラズマ電源装置に内装している電力計で測定した。

実験では無触媒、もしくは Al₂O₃を2000 mg を充填

し電圧を印加することで改質反応を実施した。実験ではマイクロ GC による出口ガス成分の分析を実施した。実験評価では、反応ガス転化率、H₂および CO 選択率を算出し、印加電圧および外部加熱の影響を調査した。

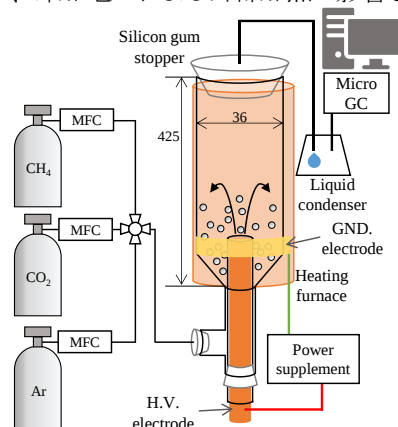


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3. 実験結果および考察

Figure 2に無触媒条件における印加電圧を9–11 kV に変化させた際の反応ガスの経時変化を示す。印加電圧の増加に伴い転化率は増加しており、いずれの電圧においても安定した改質反応が可能であった。印加電圧を増加させることで投入電力は増大しており、投入電力と各種転化率には相関が見られた。また Al₂O₃充填時において、実験後粒子には炭素析出は見られなかったものの、均一な淡黄色粒子へと変化していた。析出に偏りがないことから、流入ガスによって粒子は良好に循環し、噴流層型プラズマリアクターを用いることで充填粒子を効率的に使用可能であった。また析出物は炭化水素化合物と推測される一方で、析出に伴った転化率減衰はなかった。当該発表では加熱条件での実験結果も合わせて報告する。

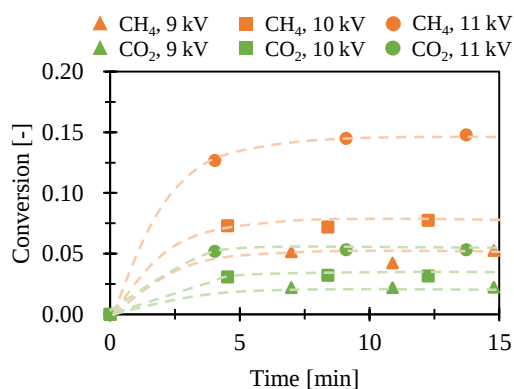


Fig. 2 Effect of applied voltage on CH₄, CO₂ conversion

- 1) Kamiya, K. et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **48**, 54–64 (2022).

メタノール酸化的改質反応に対する微量不純物の阻害効果

(都立大 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

カーボンニュートラルの観点から、合成ガスから製造されるメタノールに加え、バイオマス由来のメタノール(バイオメタノール)の利用が注目されている。バイオメタノールには低級アルコールや芳香族化合物などの不純物が含まれる場合がある¹⁾。我々は、メタノールとの分離が特に困難な低級アルコールをモデル不純物としてメタノールに添加し、改質反応および酸化的改質反応(ATR: Autothermal reforming)の活性・選択性に対する影響を調べた²⁾。その結果、低級アルコールを添加すると、低級アルコール由来の炭素種が Cu/ZnO/Al₂O₃(CZA)触媒の活性点を被毒し、活性・耐久性が低下することを見出した。そこで本研究では、低級アルコールの C-C 結合解離に有効な種々の金属種³⁾を CZA に添加することで、炭素種析出の抑制と活性・耐久性の向上を図った。

2. 実験

CZA は共沈法により調製した。第二金属(M=Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt)を添加した CZA 触媒(M-CZA)は、含浸法により調製した。第二金属の担持量は 1 wt%とした。エタノール共存下の ATR は、常圧固定床流通式反応装置にて行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 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 ATR を行ったときのメタノール転化率の経時変化を示す。エタノールを添加した場合、CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA は反応 60 分後からメタノール転化率が低下し、これに伴い水素の生成速度も時間経過とともに減少した。一方で、Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA は反応 5 時間まで安定して高いメタノール転化率を示した。

次に、昇温酸化法(TPO)により、エタノール共存下の ATR 後の触媒表面に存在する炭素種の分析を行った(Fig. 2)。CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA には、エタノールに加えて、エタノール由来の炭素種が析出した。一方で、Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA には、エタノール由来の炭素種が析出しなかった。

続いて、エタノール添加により生成した副生成物を調べた。CZA, Co-CZA, Pd-CZA, Pt-CZA を用いたとき、副生成物としてアセトアルデヒドや酢酸メチルなどの C₂, C₃ 化合物が生成した。一方で、Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA では C₂, C₃ 化合物の生成量が減少

し、メタンの生成量が増加した。これは、エタノール分解反応($C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$)の進行を示唆している。これらの結果から、Ni-CZA, Ru-CZA, Rh-CZA が高い耐久性を示したのは、エタノール分解反応の促進により、触媒表面に炭素種が残存しないためだと推察された。

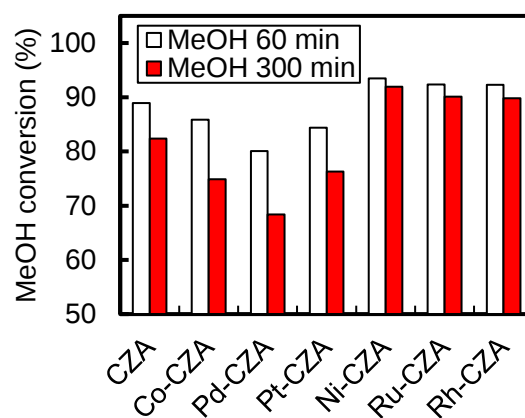


Fig. 1 Methanol conversion in ATR

Conditions: Catalyst 100 mg, Furnace temp.: 200 °C, MeOH:H₂O:O₂:N₂:EtOH=30:36:10:30:0.3 mL min⁻¹

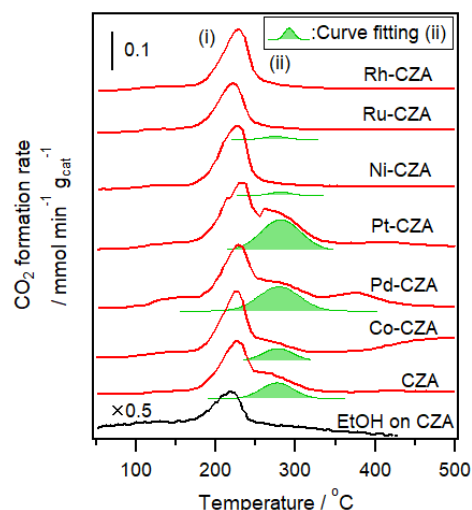


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR

Conditions: O₂/He=10/40 SCCM, 10 °C min⁻¹

- 1) Y. Isayama S. Saka, *Bioresour. Technol.* **99**, 4775, (2008)
- 2) 野本賢俊, 三浦大樹, 宍戸哲也, 第 51 回石油・石油化学討論会, 函館, 2021, 2C13
- 3) T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **44**, 132, (2015).

ゾル-ゲル法により調製した $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ および $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 複合体触媒を用いたエタノールの CO_2 改質反応

(三重大院工) いのうえなおや ○井上直哉・はとおかゆうき 鳩岡悠生・はしもとただのり 橋本忠範・いしはら 石原 あつし 篤

1. 緒言

現在使用されている化石燃料には限りがあり、新たな燃料として水素が注目されている。また近年では、温室効果ガスである二酸化炭素の化学変換には大きな関心が寄せられている。そこで、再生可能なエタノールを用いた CO_2 改質が、従来のメタンの CO_2 改質の代わりに、合成ガスと水素の生産の有望なプロセスとして期待されている[1]。当研究室ではこれまでエタノールの水蒸気改質反応を検討し、 $\text{Co/C/CeO}_2\text{ZrO}_2$ および $\text{Co/C/Al}_2\text{O}_3$ 触媒が水素収率と活性で優れていることを報告してきた[2, 3]。

本反応では、触媒担体に高温でも安定な酸化物として ZrO_2 あるいは TiO_2 を、酸素移動能が期待できる CeO_2 と混合した複合担体調製時に活性金属である Cu を加えた $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ および $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒をゾル-ゲル法で調製し、エタノールの CO_2 改質反応を検討したので報告する。

2. 実験

触媒調製は、主活性金属の銅として硝酸銅三水合物、ジルコニアの原料としてジルコニウムブトキシド、チタニアの原料としてチタニウムテトライソプロポキシド、セリアとして CeO_2 （触媒学会参照触媒 JRC-CEO-3）を用いた。溶媒はジルコニアには1-ブタノール、チタニアには2-プロパノールをそれぞれ用いた。試薬を混合し、蒸留水を加えアルコキシドを加水分解した後、110～120℃で乾燥した。押し出し成形したあと、空気雰囲気下 700℃で 3 時間焼成して反応に用いた。 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒として、10Cu45Ce45Zr, 10Cu-67.5Ce22.5Zr および 10Cu22.5Ce67.5Zr を調製し、 $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒として 10Cu45Ce45Ti, 10Cu-67.5Ce22.5Ti および 10Cu22.5Ce67.5Ti を調製した。元素記号は、 Cu は Cu 、 Ce は CeO_2 、 Zr は ZrO_2 、 Ti は TiO_2 をそれぞれ示す。各記号前の数字はそれぞれの物質の含有量を重量比で示している。

反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒量は 0.25g、 $\text{CO}_2/\text{Feed}=5.00(\text{mol/mol})$ 、 CO_2 流量 160ml/min、エタノール流量 5ml/h、反応温度 625-700℃、圧力 0.5MPa の条件で行った。液体および気体生成物は、GC-TCD および GC-FID により分析した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、窒素吸脱着、TG-DTA および TEM 測定を行った。

3. 結果および考察

理想的には $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow 3\text{H}_2 + 3\text{CO}$ の反応式で進行すると考えられる。エタノールの転化率は、 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒では 625℃～700℃の温度帯で 90%以上の高活性を示したが、 $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒では ZrO_2 系触媒と比べて低い値を示した。また、水素の収量/水素の理論収量から得られる水素収率は、 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒では 10Cu45Ce45Zr を用いた場合に、700℃で 74%の最も高い値を示した。これに対して、 $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒では最大でも 34%と低い値であった。

反応前後の触媒の XRD 測定では、反応前に存在した酸化銅のピークが反応後は見られず、代わりに銅金属のピークが現れた。このことから、反応時に酸化銅が還元されて銅を形成し、これが改質反応を促進していることが示唆された。次に、窒素吸脱着測定の結果から、 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒で反応後細孔容積と表面積の増加が見られ、反応により析出した炭素が影響している可能性が考えられる。 $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒は反応前後で変化があまり見られなかった。TG-DTA 測定の結果から、 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒で多くのコークの形成が確認され、 $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 触媒では少量のコークの形成が見られた。これは、窒素吸脱着測定の結果と一致する。反応後の TEM 測定から $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒でカーボンナノチューブと考えられるホース状のイメージが見られた。 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 触媒では顕著な失活は見られなかったことから、カーボンナノチューブの生成と関係している可能性がある。TG-DTA のコーク燃焼の温度が 600℃付近で進行することから、これらの炭素質が難燃性であることが分かった。

4. まとめ

エタノール CO_2 改質反応において、 $\text{CuCeO}_2\text{ZrO}_2$ 系触媒が $\text{CuCeO}_2\text{TiO}_2$ 系触媒と比べて高活性および高 CO および H_2 収率を示した。

[1] C. X. Dang et al., “Syngas production by dry reforming of ...”, J. Energy Chem. 2020,43,90–97.

[2] A. Andou et al., “Steam reforming of ethanol using ...”, Fuel Process. Technol., 197, 106203 (2020).

[3] H. Tsujino et al., “Effects of the addition of CeO_2 on the steam reforming of ethanol using novel carbon- Al_2O_3 ...”, RSC Adv., 2021, 11, 8530–8539.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A08-1A11] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (3)

Chair: Takuma Higo (Waseda Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A08] Study of aromatic hydrocarbons production in direct FT synthesis reaction using sodium iron catalyst

○Chiharu Kaida¹, Osami Yamamoto¹, Kaito Nishioka¹, Hideaki Sumi¹, Ken Hanayama¹, Daishi Yasuda¹ (1. Honda R&D Co., Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1A09] Effect of reduction conditions on the synthesis of lower olefins from CO₂ over iron catalyst supported on active carbon

○Hibiki Yasumura¹, Ryosuke Oshikata¹, Kenji Asami¹ (1. The University of Kitakyushu)

1:15 PM - 1:30 PM

[1A10] Influence of carbon supports on the synthesis of lower olefins from CO₂ over iron catalyst

○Ryosuke Oshikata¹, Kenji Asami¹ (1. The University of Kitakyushu)

1:30 PM - 1:45 PM

[1A11] Investigation of reaction behavior for Al₂O₃ supported Ru catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis

○Masatoshi Toyoda¹, Katsutoshi Sato¹, Md. Shahajahan Kutubi¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

1:45 PM - 2:00 PM

Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応における 芳香族炭化水素生成の研究

(本田技研) かいだ ち はる やまもと おさみ にしおか かいと すみ ひであき はなやま けん やすだ だいし
○海田 千晴・山本 修身・西岡 海斗・隅 英明・華山 賢・安田 大志

1. 緒 言

近年，カーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 を有価物へ変換する技術に期待が集まっている．その一つとして CO_2 と H_2 から鎖式炭化水素を得る Na-Fe 系触媒¹⁾を用いたダイレクト FT 合成反応と，鎖式炭化水素を芳香族化させる固体酸触媒(ZSM-5)を用いたアップグレーディング反応を一体化させたプロセスが注目されている．それぞれの課題として，ダイレクト FT 合成反応では炭素数 5 以上の高級炭化水素の生成率が低く，アップグレーディング反応では芳香族炭化水素生成率が低いことが挙げられる．本研究では，高級炭化水素生成率の向上に向けて Na-Fe 系触媒への添加助触媒(Ga, Zr)や触媒調製法等の検討を行った．更に，この新規 Na-Fe 系触媒と改良型固体酸触媒(H-ZSM-5)³⁾を組み合わせた反応の生成物から気液分離することで得た液体成分に対し，PONA 分析を行った．その結果，市販燃料に近い芳香族含有率を含む液体燃料の生成を確認できた．

2. 実 験

Fe, Ga, Zr の各硝酸塩の混合水溶液を原料とした共沈法より得た FeGaZr 前駆体に，所定量の NaNO_3 を用いた含浸法によって Na(1wt%)-FeGaZr 触媒を得た．更に FeGaZr 前駆体の調製に尿素を用いた水熱合成により，Na-FeGaZr-HT(Hydro-Thermal)触媒を得た．

固体酸触媒は $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と NaOH の混合溶液に TPAOH および TEOS を加えて攪拌後，水熱合成により作製した．アルカリ水溶液で処理することで，細孔拡大 H-ZSM-5 を得た．

触媒活性は固定床流通式の反応装置を用いて評価した．造粒した Na-Fe 系触媒に 25% CO_2 /75% H_2 ガスを流通させ，380℃，3MPa の条件で反応させた．更に固体酸触媒を Na-Fe 系触媒と同量を物理混合し充填した条件での評価も行った．触媒反応後の生成物の組成は GC-TCD および FID を用いて分析した．また，生成物を気液分離することで得られた液体成分に対する分析を，JIS K 2536-2 に準拠し GC-MS を用いて行った．

3. 実験結果および考察

各触媒活性の評価結果を Fig. 1 に示す．反応後の CO_2 濃度から CO_2 Conversion を求め，生成した炭素種における炭素数 5 以上の高級炭化水素選択率を C_{5+} Selectivity とし，それらから C_{5+} Yield を算出した．評価の結果，Na-FeGaZr は Na-FeGa²⁾に対し CO_2 Conversion が 4.7pt 向上，Na-FeGaZr-HT は Na-FeGaZr

に対し CO_2 Conversion が 1.5pt， C_{5+} Selectivity が 3.8pt 向上した．元素添加と調製法改良の結果として， C_{5+} Yield を Na-FeGa²⁾に対し 1.25 倍に向上できた．更に H-ZSM-5 と混合することで Na-FeGaZr-HT 単独で反応させた場合より高い C_{5+} Yield を得ることが出来た．また Fig.2 に Na-FeGaZr-HT と H-ZSM-5 を混合させた反応から得られた液体成分の成分分布を示す．芳香族炭化水素の比率は約 42wt%であり，これは市販のハイオクガソリンに近い値である³⁾．

以上の結果より，Na-Fe 系触媒を用いたダイレクト FT 合成反応と細孔拡大 H-ZSM-5 を用いたアップグレーディング反応の一体化により，高級炭化水素の収率と芳香族炭化水素の生成率が共に向上することが分かった．このプロセスは CO_2 を原料とした手法の中でも，特に芳香族含有燃料の合成への有効性が期待できる．

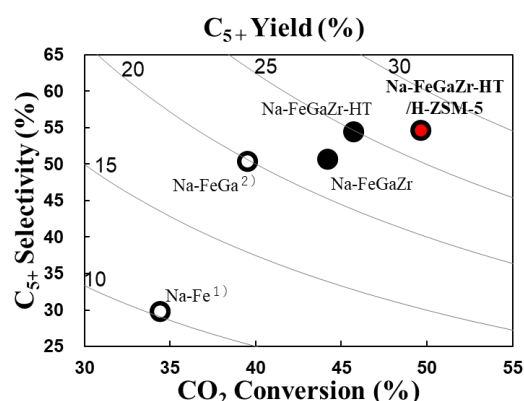


Fig. 1 CO_2 Conversion, C_{5+} Selectivity and C_{5+} Yield on direct CO_2 FT synthesis reaction with various Na-Fe catalysts.

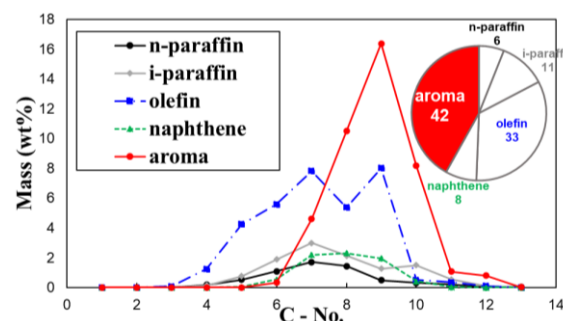


Fig. 2 Product distributions of synthesized liquid fuel.

- 1) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.*, **8**, 15174 (2017)
- 2) 山本 他，第 128 回触媒討論会 A，1J24(2021)
- 3) 西岡 他，第 130 回触媒討論会 A，2E14(2022)

CO₂からの低級オレフィン合成における

活性炭担持鉄系触媒の還元条件の影響

(北九州市立大) ○安村 響生^{やすむら ひびき}・押方 亮介^{おしかた りょうすけ}・朝見 賢二^{あさみ けんじ}

1. 緒言

近年、CO₂が主な原因とされる地球温暖化が大きな社会問題となっている。CO₂の貯蔵(CCS)から利用(CCU)へのカーボンリサイクルの考え方が注目されている。そのCCUのひとつの手法としてCO₂を原料にプラスチックや包装材料の材料である低級オレフィン(L0)合成が試みられている。反応としては、CO₂の水素化(逆シフト反応)とフィッシャー・トロプシュ(FT)合成を組み合わせ、1段階で行うものである。本研究者はこれまでに、反応条件の最適化及び[1]触媒組成の最適化を行ってきた。これまでは合成ガスによる反応の延長線上で、触媒の還元も反応原料と同じH₂/CO=1の合成ガスを用い、常圧(0.1MPa)で2hの処理を行ってきた。しかし、H₂/CO₂を原料とする反応に対する条件の最適化は検討されていない。さらにプロセスの簡略化が期待できるCOを使わない還元についても調査されていない。そこで本研究では、L0合成に及ぼす還元ガスや温度、時間、圧力の影響を調べた。

2. 実験

触媒は[2]活性炭担体と硫酸塩水溶液による共沈法で調製をした。反応は固定床加圧流通式反応器を用いた。基本還元条件はH₂/CO=1を用いて、300℃、0.1MPaで2hとした。300~390℃、1h~6h、0.1MPa~2MPa-Gの内1つのパラメータを変更して還元を行った。H₂/CO₂=3による還元も合成ガスと同様の還元操作を行った。反応条件は、360℃、2MPa-G、W/F=2.0g-cat・h/mol、H₂/CO₂=3である。分析はオンラインのGC-FID、GC-TCDで行った。

3. 実験結果および考察

合成ガス(H₂/CO)による還元では、温度300~390℃、還元時間1~6hで還元条件を変化させても、標準条件と比べてLO収率、選択率ともその差が2.0%以内であり、従来のLO合成と遜色ない結果を示した。圧力0.1MPa~2MPa-Gの還元条件では、圧力の上昇に伴い、LO選択率は変化しなかった。LO収率は圧力の上昇に伴って低下していき、2MPa-Gの時は標準条件に比べて、約5ポイント低下した。よって、従来の還元条件のまま変える必要がないことがわかった。

H₂/CO₂による還元では、合成ガス(H₂/CO=1)と比べて、CO₂転化率は減少するがLO選択率は維持することがわかり、還元剤にCOを用いなくても触媒活

性が発現することがわかった。図1にH₂/CO₂=3による還元で時間と圧力を変化させた時のCO₂転化率とLO選択率の結果を図1に示す。圧力0.1MPa下、還元時間を2hから6hに延ばすと、低級オレフィン選択率は維持されたままCO₂転化率が上昇し、炭化水素収率が約10ポイント向上した。このことから長時間還元を行うことによって、鉄の還元度が上昇し、LO収率が向上したと考えられる。2hの条件下で還元圧力を0.1MPaから1MPa-Gに変化させると、LO選択率に変化は見られず、CO₂転化率が増加してLO収率が向上した。また、2MPa-Gに圧力を上げて1MPa-GとLO収率に変化が見られないことから、1MPa-Gでの還元が効果的であるとわかった。

4. 結言

H₂/CO₂=3による還元では、還元時間延ばす、または還元圧力を増加させることによってLO収率が向上し、効果的であることがわかった。

【参考文献】

[1] 押方、他、第51回石油・石化討論会 2C10(2021)

[2] Asami et al., Catal.Today, 303, 117(2018).

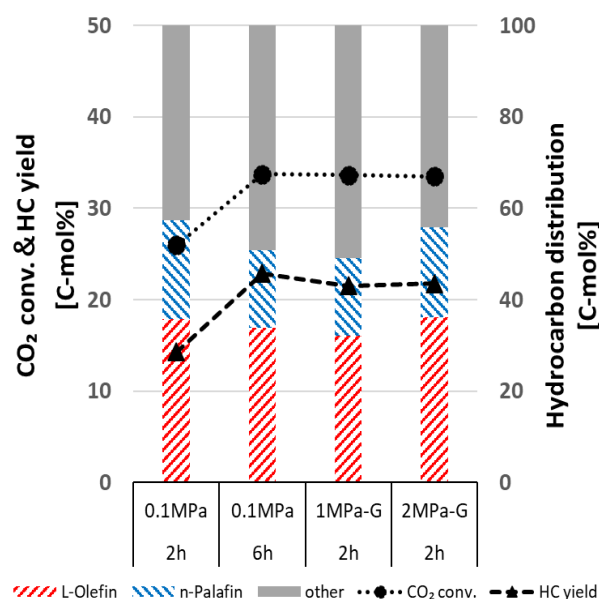


図1 CO₂転化率及びLO選択率

鉄系触媒を用いた CO₂ の水素化による 低級オレフィン合成における炭素担体種の影響

(北九州市立大) ○押方 亮介, 朝見 賢二

1. 緒言

再生エネルギーを用いて製造される水素により 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。

本研究では、Fe-Cu-Mn 触媒による CO₂ からの LO 合成に及ぼす炭素担体種の影響および金属の担持順序の影響について検討した。

2. 実験方法

触媒は炭素担体種と硫酸塩水溶液による共沈法で調製した [1]。AC 以外の炭素素材を担体として使用したときの反応特性に及ぼす影響については、炭素担体種として、AC、純カーボン (PC)、グラファイト (GF)、カーボンブラック (CB) の四種類を用いた触媒で AC との比較を行った。金属の沈殿担持順序が、反応特性に及ぼす影響については、担体に AC を用いて、Fe, Cu, Mn の沈殿担持順序を変えた触媒と従来の同時共沈担持触媒との比較を行った。反応は固定床加圧流通式装置を使い金属担持量は、Fe=41wt%, Mn=12.3wt%, Cu=4.1wt% で一定とした。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. 炭素担体種の影響

図 1 に異なる炭素担体を用いた反応実験の結果を示す。新たに用いた担体の比表面積は PC (24m²/g), GF (18m²/g), CB (16m²/g) と、AC の 1066m²/g と比べていずれも 1/40 以下であるにもかかわらず、炭化水素収率、LO 選択率とも目立った差はなく、高い活性選択性が維持された。このことは、担持された金属種の分散性よりも、カーボンとの相互作用の影響の方が重要であることを示唆する。

3.2. 金属の沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

図 2 に、沈殿担持順序影響を示す。Fe-Cu と Mn を同時に担持する従来法 (Fe-Cu, Mn) と比較して、Mn を先に担持した (Mn) Fe-Cu 触媒では、わずかに炭化水素収率、LO 選択率とも増加した。一方、Mn

を後に担持した (Fe-Cu) Mn 触媒では、LO 選択率が大きく減少し、低級パラフィン類が増加した。これは、Fe 種を Mn が覆うことにより活性点数が減少したこと、および Fe と Mn の混合度が減少し、Mn によるオレフィンの水素化抑制機能が低下したためと考えられる。

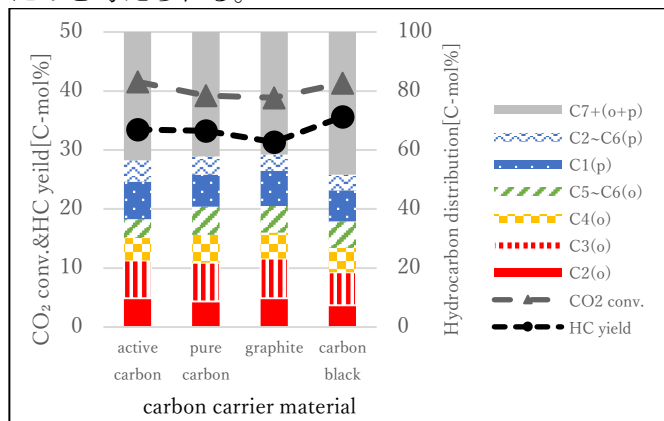


図 1：炭素担体種の影響

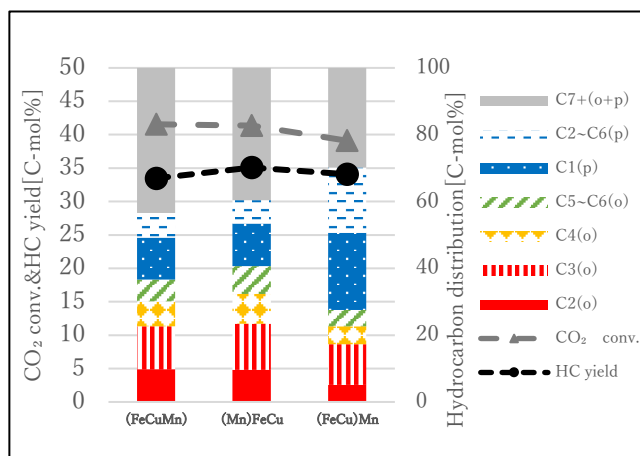


図 2：沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

【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)

Fischer-Tropsch Synthesis における Al_2O_3 担持 Ru 触媒の反応挙動の検討

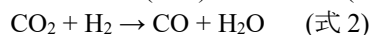
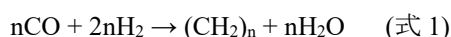
(名古屋大学) 豊田 雅俊、佐藤 勝俊、クトゥビ モハマド シヤハジヤハン、
やまだ ひろし、なごか かつとし
山田 博史、永岡 勝俊

1. 緒言

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、 CO_2 資源化の観点から Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) の高度化が期待されている。FTS (式 1) は CO と H_2 から炭化水素 (CH_2)_n を生成する反応である。 CO_2 から逆シフト反応 (式 2) により CO を生成し、これを原料に FTS を行えば、大気への CO_2 排出量を増加させることなく合成燃料の生産と消費のサイクルを循環させることが可能になる。

しかし、FTS は本質的には逐次重合反応であるため、従来型の触媒では目的の炭化水素を択率的に生成することが困難であった。

本研究では、航空機や船舶等で今後も高い需要が見込まれる液体燃料 ($\text{C}_5 \sim \text{C}_{19}$) を高い選択率で合成できる触媒の開発を目指している。ここでは、 Al_2O_3 担持 Ru 触媒に注目し、 C_{5+} 選択率の向上を目指して、 Al_2O_3 担体や Ru 前駆体が及ぼす影響を検討した。



2. 実験

含浸法により担持量 5 wt% の Al_2O_3 担持 Ru 触媒を調製した。担体に触媒学会の参照触媒である AIO-8, AIO-9, AIO-10, Ru 前駆体に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を用いて触媒を調製した。前駆体効果の検討においては、AIO-8 を担体に用い、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の他、 RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ru}(\text{acac})$ を用いた。触媒活性評価には固定床流通式反応装置を使用した。触媒 0.75 g を用い、FTS 反応の前に H_2 流通下、500 °C で 1 h 前処理を行った。反応ガス ($\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$) の流量は 12.3 cc/min とし、反応圧力は 1.0 MPa に設定した。FTS 生成物のうち気体成分 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_5$) はオンラインの GC-TCD, GC-FID を用いて 1 h ごとに分析を行った。また、高沸点の生成物は水冷トラップにより捕集し、反応終了後 GC-FID によって分析を行った。

3. 結果および考察

FTS 触媒における担体効果を検討するため、担体に 3 種のアルミナを用いて FTS 実験を行った (Fig. 1)。同一温度における CO 転化率は AIO-9, AIO-10, AIO-8 の順で上昇した。この序列は担体中の不純物量とよく対応しており、高純度なアルミナを用いることで、低温域での触媒活性が向上したと推測した。また、 C_{5+} 選択率は AIO-8 と AIO-10 で同等の結果が得られた。

次に、高い活性を示した AIO-8 を担体に用いて、Ru 前駆体の効果を検討した (Fig. 2)。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{acac})$ 触媒は同等の CO 転化率を示した。一方、 C_{5+} 選択率については $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ がより高い値を示した。 RuCl_3 を前駆体に用いた触媒は低温

域から非常に高い CO 転化率および C_{5+} 選択率を示した。FT-IR 測定より、 RuCl_3 触媒では他の 3 つの触媒と比較して、吸着 CO のピークが高波数側にシフトしており、残留した Cl の影響により Ru の電子状態が変化し、 CO の触媒への吸着が弱くなる傾向が見られた。この特徴的な CO の吸着状態が RuCl_3 を用いた際の高い触媒活性に関連していると考えられる。

当日は、反応前後の触媒のキャラクタリゼーションの結果、および捕集した液体成分の分析結果も併せて報告する。

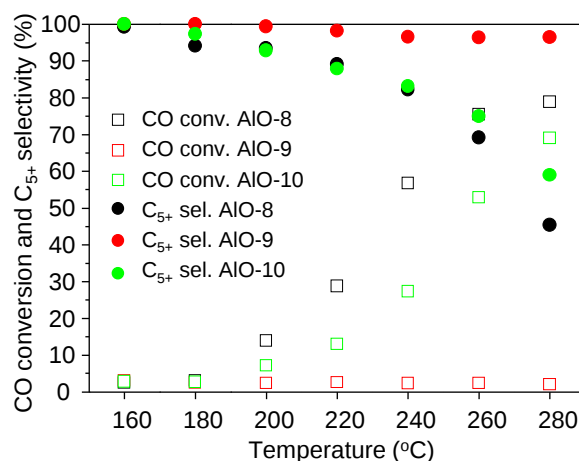


Fig. 1. FTS 活性に対する担体の効果。

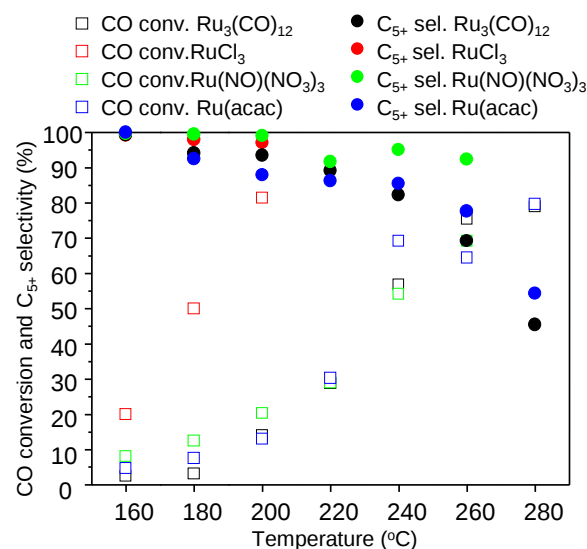


Fig. 2. FTS 活性に対する Ru の前駆体効果。

本発表内容の一部は、NEDO の委託事業として行った研究の成果である。ここに謝意を表する。

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A12-1A14] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (4)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A12] Doping effect of alkaline metal elements on Co/MgO catalyst for NH_3 synthesis (3)

○Tomoko Shibata¹, Shin-ichiro Miyahara¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Sato¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1A13] Development of the industrial waste supported Ru catalysts for Ammonia decomposition

○Ryosuke Narukawa¹, Naohiro Shimoda¹, Shigeru Sugiyama¹ (1. Tokushima University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1A14] Application of non-conventional catalysis to ammonia decomposition

○Yukino Ofuchi¹, Sae Doi¹, Kenta Mitarai², Ken Kawabe², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Yammar HD)

2:45 PM - 3:00 PM

NH₃ 合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果の検討(3)

(名古屋大)

○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進められている。

NH₃ は常温、10 気圧程度で容易に液化が可能であり、多量に H₂ を貯蔵できる。その上、分解、燃焼させた場合に CO₂ を排出しない。そこで、我々は NH₃ 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 NH₃ を合成できる高活性な触媒の開発に取り組んでいる。これまでに我々は、NH₃ 合成に高い活性を示す非貴金属系触媒として Co@BaO/MgO を報告した。¹⁾ この触媒は助触媒として電子供与性の強い BaO を含む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 NH₃ 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、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、本研究では、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、還元条件と添加量の関係について調べた。

2. 実験

KOH 水溶液に MgO を投入、攪拌、乾燥し、大気雰囲気下で焼成することで担体を得た。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。

NH₃ 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 H₂ (60 mL min⁻¹) 還元を行い、N₂ (30 mL min⁻¹) と H₂ (90 mL min⁻¹) 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⁻¹ g⁻¹)。生成した NH₃ は硫酸でトラップし、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

以前の研究において K の添加効果を検討した際、触媒調製や還元といった高温での熱処理により、K 含有量が減少することが明らかとなった。そこで、減少を抑制し、K を有効に作用させるために、還元条件の影響を検討した(Fig. 1)。まず、還元温度を 700 °C から 500 °C へ低下させたところ、むしろ活性は低下した。しかし、500 °C でも還元時間を 72 h へと伸ばすことで、700 °C、1 h で還元処理した場合よりも活性が向上した。これは、還元温度を下げたことで実験後の K の含有量が高く保たれたことと、長時間還元することで、1 h では不十分であった金属の還元や、塩基性の低下の原因となる不純物の除去が可能となったためであると考えられる。

続いて、還元条件ごとに K 添加量とアンモニア合成活性の関係を比較した(Fig. 2)。700 °C、1 h 還元の場合、K を 1 mol%以上添加すると活性が低下した。これは、高温で還元した際には K 含有量の減少が顕著であることに加え、K の添加量の増加により Co の凝集が進み、活性点が減少してしまったためであると考えられる。実際、K を 3 mol%添加した触媒の XRD パターンでは、僅かではあるものの、K 添加量が少ない触媒では観測されなかった Co⁰ のピークが観測された。一方で、500 °C、72 h 還元の場合、K 添加量 0.3 mol%以上では活性がほぼ横ばいであった。還元温度を低下させたことで K 含有量の減少を抑制することができ、活性点あたりの回転頻度が維持された結果、K の影響による Co の凝集で活性点数が減少しても、活性の低下が起きなかったものと推察している。

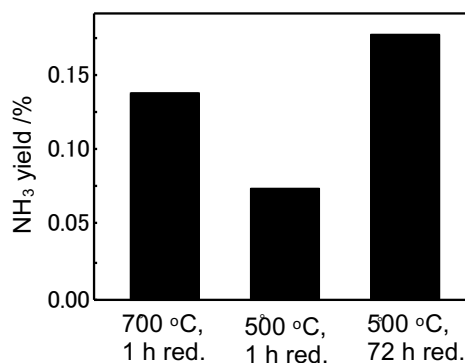


Fig. 1. Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x の還元条件の活性への影響。(反応温度: 400 °C)

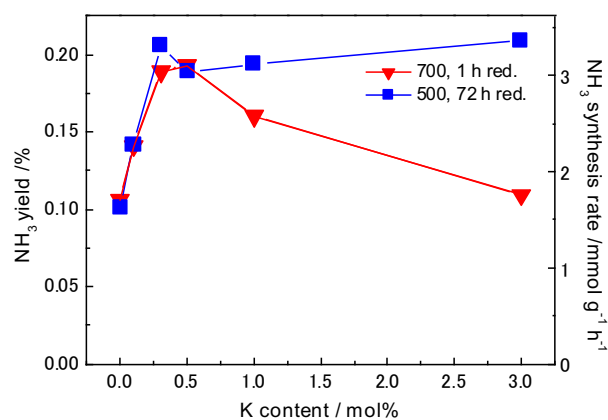


Fig. 2. K 添加量の活性への影響。(反応温度: 400 °C)

1) K. Sato et al. ACS Catal. 11, 13050-13061(2021)

産業廃棄物を利用したアンモニア分解反応用

Ru 触媒の開発

なるかわ りょうすけ しもだ なおひろ すぎやま しげる
(徳島大) ○鳴川 了介・霜田 直宏・杉山 茂

1. 緒言

近年、化石燃料に代わるクリーンなエネルギーとして水素が注目されている。しかし水素は貯蔵や運搬にコストがかかるため、水素キャリア物質の利用が検討されている。その中でも、アンモニアは炭素を含まないエネルギーキャリアであることなど多くの利点を有している。実際にアンモニアを水素燃料電池で利用する際、水素と窒素に分解して利用される。そのため、高活性なアンモニア分解触媒の開発が求められている。アンモニア分解触媒には、Ru が活性金属種として高い性能を示すこと、担体として塩基性、電子供与性を示す物質が適していることが報告されている¹⁾。しかし、高活性な触媒はいずれも高価であり、実用化には安価な触媒の開発が求められている。そこで我々は、触媒担体材料として産業廃棄物であるアルミニウムドロス（以下、AD）に着目した。AD はアルミ廃材を国内においてリサイクルする過程で発生する副産物であり、年間約 20 万トン排出されている。しかし、そのまま放置すれば火災などが懸念されることや無害化処理費用がかさむことから有効再利用技術の確立が求められている。このような背景のもと、本研究では AD を担体として用いた Ru 触媒の調製及び性能試験を行い、アンモニア分解反応用触媒の担体材料としての AD の有用性について検討した。

2. 実験

含浸法を用いて担持 Ru 触媒を調製した。Ru₃(CO)₁₂ をテトラヒドロフランに溶解し、そこに担体を加え 2 時間攪拌した。攪拌後、懸濁液を 60°C まで昇温し、減圧下で溶媒を蒸発させた。その後、80°C の恒温器内で一晚乾燥し、担持 Ru 触媒を得た。担体には未処理の AD (AD-as)、AD を 600~1400°C (AD-T; T = 600, 800, 1000, 1200, 1400) で焼成したものをを用いた。得られた粉末触媒を一軸プレス成型し、打錠粉碎により粒子サイズが 10~18 メッシュになるよう整粒した。固定層流通式反応器に調製した触媒を 0.1 g 充填し、前処理として熱処理、還元処理を行った。熱処理は 500°C、15 mL/min の Ar ガス流通下で、還元処理は 400°C、15 mL/min の純 H₂ 流通下で行った。その後、約 5%NH₃/Ar を 48 mL/min

で流通させ、150°C~600°C の反応温度で性能試験を行った。反応後ガスの分析は四重極型質量分析計を用いて行い、NH₃ 転化率を算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に各 AD を担体を用いた触媒の性能試験結果を示す。Ru/AD-as では、アンモニア転化率が低く、触媒としての有効性はあまり認められなかった。また、Ru/AD-600 及び Ru/AD-800 も同様に触媒としての性能は低かった。一方、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒はいずれも高い性能を示した。また、焼成温度をさらに高くすると、触媒性能がさらに向上することが明らかとなった。各担体の XRD 測定の結果、AD-as は主に Al, α -Al₂O₃, MgAl₂O₄, AlN, MgO, KCl 相から成ることがわかった。また、1000°C 以上での焼成により Al, AlN, MgO, KCl 相が消失することが確認された。この結果より、1000°C 以上で焼成した AD を用いた触媒が高い性能を示した要因は、電子吸引性基である Cl 成分を含む KCl が揮発により消失したためであると考えられる。1000°C 以上で焼成処理した AD を担体とした触媒で高いアンモニア転化率が得られたことから、アンモニア分解用触媒の担体材料として AD を活用できる可能性があると考えられる。

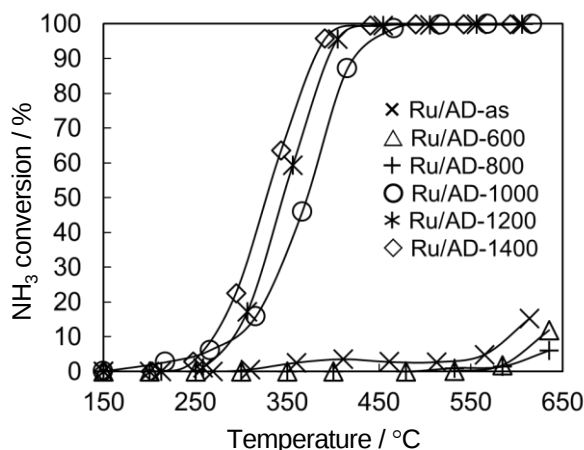


Fig. 1 Catalytic performance of Ru/AD catalysts for NH₃ decomposition. (x) Ru/AD-as, (Δ) Ru/AD-600, (+) Ru/AD-800, (○) Ru/AD-1000, (*) Ru/AD-1200, (◇) Ru/AD-1400.

1) S. F. Yin *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **277**, 1 (2004)

非在来型触媒反応によるアンモニア分解

(早稲田大学*・ヤンマーHD**) ○大淵 ゆきの*・土井 咲英*・
御手洗 健太**・川邊 研**・関根 泰*

1. 緒言

アンモニアは水素含有率が高く、カーボンフリーであるうえに、液化しやすく貯蔵・運搬も容易であることから水素キャリアとして注目されている。ただし、難燃性であることや、燃焼によって NO_x や N_2O を排出するという問題点があるためアンモニアを分解して得た水素の利用も検討されている。

水素キャリアと燃料、いずれの用途でも、水素を取り出すためのアンモニア分解反応が重要であり、低温域で高効率にこの反応を進行できる触媒の開発が求められている。そこで、我々は触媒に電場を印加することによりアンモニア合成反応やMCH脱水素反応といった様々な触媒反応を低温域で促進する、非在来型プロセスである電場触媒反応に注目した¹⁻³⁾。本検討では、電場触媒プロセスをアンモニア分解反応に適用し、低温域で高効率なアンモニア分解を実現した。また、電場印加時におけるアンモニア分解の反応メカニズムの解明に向けた様々な検討を行った。

2. 実験

$x\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2(\text{JRC-CEO-01})(x=0.5, 5)$ は含浸法(蒸発乾固法)により調製した。活性試験には固定床流通式反応器を用い、出口ガスをGC-TCD(GC-8A, Shimadzu)により分析し、アンモニア分解速度を評価した。活性試験前には $\text{Ar:H}_2=1:3$ (240 SCCM), 450°C , 2 h の条件で水素還元処理を行った。原料ガスには $5\%\text{NH}_3/\text{Ar}$ を用いた。触媒は粒径を $355\text{--}500\ \mu\text{m}$ に整粒したものを反応管に充填した。電場印加時は $6.0\ \text{mA}(0.21\ \text{mA mm}^{-2})$ の直流電流を触媒層に流し、そのときの応答電圧は約 $0.1\ \text{kV}$ であった。また、反応温度は触媒層に直接熱電対を触れさせて測定した。

3. 結果および考察

$5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$ を用いた活性試験の結果を Fig.1 に示す。電場印加により低温域においてアンモニア分解反応が促進されるという結果が得られた。また、 $0.5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$ を用いて活性試験を行い、Fig.2 に示すアレニウスプロットを作成した。その結果、電場印加時に低温域でアレニウスプロットが曲がる挙動が観測され、 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ において、温度低下により活性が向上するという特異な結果が得られた。これと類似の結果は電場アンモニア合成反応でも報告されており⁴⁾、電場印加時の特異な反応メカニ

ズムにおいて活性を決定する重要な因子である表面吸着種が、吸着有利な低温域で増加することにより活性が向上することが明らかにされている。したがって電場アンモニア分解反応においても表面吸着種が反応に大きく関与した新たなメカニズムが生じていると考えられ、その解明に向けて様々な速度論的検討や分光学的検討を行った。

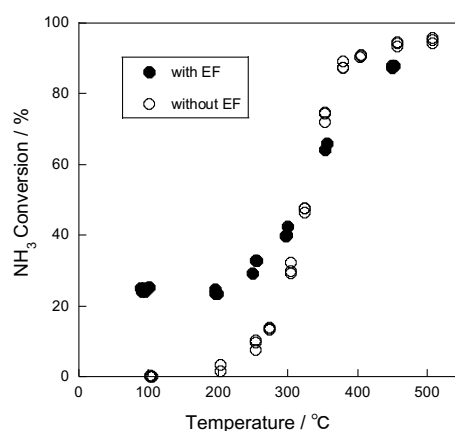


Fig.1 The temperature dependence of NH_3 conversion with $5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$ catalyst.

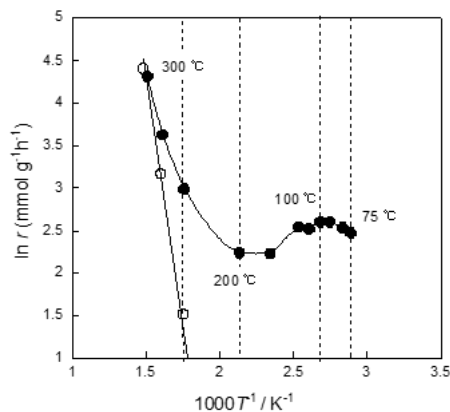


Fig.2 Arrhenius plots for NH_3 decomposition rates over $0.5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$.

- 1) R. Manabe *et al.*, *Sci. Rep.*, **6**, (2016) 38007.
- 2) R. Manabe *et al.*, *Chem. Sci.*, **8**, (2017) 5434-5439.
- 3) K. Takise *et al.*, *RSC Adv.*, **9**, (2019) 5918-5924.
- 4) K. Murakami *et al.*, *Catal. Today*, **351**, (2020) 119-124.

Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle

[1A15-1A17] Hydrogen/energy carriers/CCU/carbon recycle (5)

Chair:Katsutoshi Sato(Nagoya Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 3:15 PM - 4:00 PM Room-A (12A Conf. room)

[1A15] Investigation of CeO₂ surface proton conduction in an H₂ atmosphere using an adsorption equilibrium model

○Yoshiki Koshizuka¹, Taku Matsuda¹, Hideaki Tsuneki¹, Norby Truls², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Oslo Univ.)

3:15 PM - 3:30 PM

[1A16] Investigation on the electronic state of Ni in the methane steam reforming reaction using Ni-doped YSZ catalysts

○Jun Sasaki¹, Kaho Nagakawa¹, Hiroshi Sampei¹, Naoya Mori², Takashi Oyama², Hideto Sato², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Murata Corp.)

3:30 PM - 3:45 PM

[1A17] Development of zeolite-encapsulated Ni NPs catalyst with high durability under high temperature steam atmosphere and its application to ethanol steam reforming reaction

○Tsuki Yokosawa¹, Sirintra Arayawate¹, Hiroyasu Fujitsuka², Kentaro Kimura¹, Teruoki Tago¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

3:45 PM - 4:00 PM

H₂ 雰囲気下での CeO₂ 表面プロトン伝導の吸着平衡モデルを用いた定量的説明

(早稲田大学¹・オスロ大学²) ○越塚 義規¹・松田 卓¹
 つねき ひであき 常木 英昭¹・Truls Norby²・関根 泰¹

1. 緒言

半導体性担体を用いた触媒に外部電場を印加すると、表面プロトンクスにより様々な触媒反応が低温域（約 150℃）で高効率に進行する。本プロセスにおける表面プロトン伝導の重要性に着目し、その評価を行ってきた。

相対密度が約 60%(Porous)と約 90%(Dense)の SrZrO₃ を用いて交流インピーダンス測定を行い伝導度の比較をしたところ、Porous サンプルでのみ H₂ 供給時に伝導度の向上が確認され、表面プロトン伝導が発現することがわかった¹⁾。本研究では電場触媒反応でよく用いられる CeO₂ を用いて H₂ 雰囲気下での表面プロトン伝導の一般的なモデルを構築することで定量的な議論を可能にすることを目的とした。

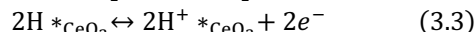
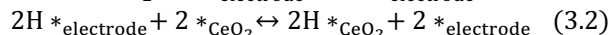
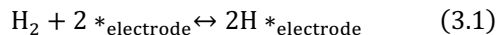
2. 実験

粉末状の CeO₂(JRC-CEO-1)を用いて相対密度が約 60%のペレットを作製し、ペレットにマグネトロンスパッタ法で円形白金電極を成膜した。このサンプルを用いて交流インピーダンス法により電気伝導度を測定した。全ての測定は 30 SCCM の流量、0.5 V-1.5 V の振幅、1 MHz-1 mHz の周波数範囲で行った。本測定前に前処理として 773 K で Ar を流し、表面吸着種を除去した。前処理は電気伝導度が定常状態になるまで行った。また 20%H₂/Ar を用いて 2 時間、573 K で水素前処理を行い、その後に 573 K で Ar パージを行い、吸着水素を除去した。これらの前処理を行った後に Ar 雰囲気下(423 K-723 K)、また 5%H₂/Ar 雰囲気下(423 K-523 K)で伝導度を測定した。次に 5%D₂/Ar 雰囲気下(423 K-573 K)で H/D 同位体効果を調べた。最後に 5.1×10⁻⁴-4.9×10⁻² atm の水素分圧範囲(473 K)で伝導度の水素分圧依存性を評価した。なお H₂(D₂)雰囲気下のデータは H₂(D₂)の供給 30 分後に記録した。

3. 結果および考察

温度変化試験の結果、水素供給時に数桁の伝導度の向上及び見かけ活性化エネルギーの変化が確認されたことから水素の解離吸着でプロトンが生成し、表面プロトン伝導が発現すると考えた。ここで H/D 同位体効果よりプロトンが支配的なキャリアであり、ホッピング機構で表面伝導していることがわかった。また水素分圧変化試験の結果、伝導度は水素分圧に正に依存するが、高水素分圧側では伝導度が頭打ちすることがわかった。これより伝導度が水素吸着に

依存すると考え、以下の吸着平衡モデルを考案した。



上記のように水素が白金電極上に吸着し、スピルオーバーにより CeO₂ 上にプロトンが生成する。これらをまとめた式の平衡定数 K_{total} は次式で表される。

$$K_{\text{total}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{e}^-]^2}{P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2} = \frac{[\text{H}^+]^4}{P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2} \quad (3.4)$$

また Langmuir 型吸着モデルを水素の解離吸着によるプロトン生成に適用すると被覆率 θ が得られる。

$$\theta = \theta_{\text{H}} = \frac{(K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.5)$$

式(3.4)、(3.5)と伝導度 σ とキャリア濃度 c の関係式

$\sigma = zFc\mu$ よりプロトン伝導度と水素分圧の関係式が得られる。

$$\sigma_{\text{H}^+} = F\mu_{\text{H}^+} K_{\text{H}^+}^{\frac{1}{4}} \frac{(K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{4}}}{\left\{1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

$$\text{式(3.6)} \Leftrightarrow \frac{1}{\sigma_{\text{H}^+}^2} = \frac{1}{A^2 K_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{A^2} \quad (3.7)$$

(※ $A = F\mu_{\text{H}^+} K_{\text{H}^+}^{\frac{1}{4}}$, K_{H^+} : 式(3.3)の平衡定数)

式(3.7)より $\frac{1}{\sigma_{\text{H}^+}^2}$ vs. $\frac{1}{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}$ の傾きと切片から A と K_{H_2} が算

出できる。更に A と K_{H_2} を式(3.6)に代入することで水素分圧に対する伝導度を算出できる。図 1 に伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値の比較を示す。本モデルよりプロトン伝導度の水素分圧依存性を定量的に記述できることが明らかになった。

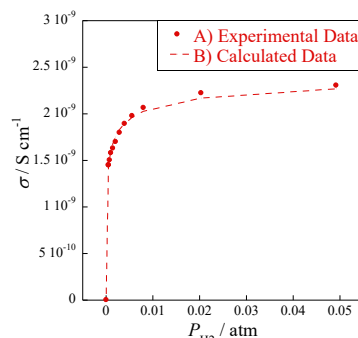


図 1 伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値

1) Y. Hisai et al., *Chem. Commun.*, 56(2020), 2699-2702.

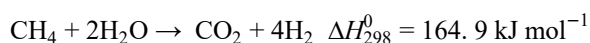
2) T. Matsuda, Y. Koshizuka et al., *Chem. Commun.*, in press.

Ni ドープ YSZ 触媒を用いたメタン水蒸気改質 反応における Ni 電子状態に関する検討

○佐々木 淳¹, 永川 華帆¹, 三瓶 大志¹, 森 直哉², 尾山 貴司²,
佐藤 秀人², 関根 泰¹ (1. 早稲田大学, 2. 村田製作所)

1. 緒言

水素を工業的に製造する方法の一つとしてメタンの水蒸気改質が挙げられる。



この反応は吸熱反応であり、ある程度の活性を得るためには 973K 以上の高温が必要となる。高温での反応は装置の耐熱性が求められ、触媒の失活や多段階の熱交換プロセスによるエネルギーロスといった問題が生じる¹⁾。これらの問題を解決するため、反応をより低温で実現する新たな触媒プロセスの開発が求められている。我々の研究室ではメタン水蒸気改質反応において触媒層に少量の直流電流を印加することで触媒の性能が向上し、低温（423 K）でも活性を示すことを発見した²⁾。これらの先行研究によって、電場印加触媒反応（以下、ER）の反応機構は通常の熱反応とは異なり、Grotthuss 機構によって担体上を伝導したプロトンが活性金属と担体の界面でメタンに衝突し、律速段階であるメタンの解離吸着を促進すると明らかになった¹⁾³⁾。さらに担体に少量の Al カチオンをドープしたところ担体への吸着水分子量が増え、それに伴い表面プロトン伝導が促進され、高活性を示したという研究もある¹⁾。そこで本研究では、活性試験の前処理として水素と水蒸気を加えることで担体表面の水酸基を増やし、ER 活性に効果があるのか Ni ドープ YSZ を触媒として用いて検討した。

2. 実験

錯体重合法を用いて各種金属硝酸塩から Ni ドープ YSZ 触媒（ $\text{Zr}_{0.65}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ）を調製した。触媒は 355–500 μm に整粒し、80 mg 用いて固定床流通式反応器で活性試験を行った。石英管中に電極を上下に挿入し、触媒層に 3–9 mA の直流電流を印加した。オシロスコープを用いて応答電圧を測定し、触媒層に触れるように設置した熱電対を用いて触媒層温度を測定した。炉の温度は電場印加時は 473 K、熱のみのとき（以下、SR）は 543–673 K だった。前処理のガスは $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = x : 60-x : 60$ ($x = 0, 12, 30, 48, 60$, 全流量 : 120 SCCM) の混合ガスと不活性ガスである Ar のみ（全流量 60 SCCM）の計 6 条件で行った。バルク内の Ni の電子状態については *in situ* XANES 測定を用い、表面の Ni の電子状態は XPS 測定を用いて評価した。

3. 結果および考察

Ni-YSZ 触媒を用いた前処理の条件を変化させた SR および ER 活性試験の結果を Fig.1 に示す。水蒸気のみ条件（ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 0/60$ ）では、SR は活性を示さないが ER では活性を示した。また ER において水素と水蒸気を等量含むとき（ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 30/30$ ）が最も活性が高かった。XAFS 測定により得られた XANES スペクトルから、前処理ガスに水蒸気が含まれるときはバルク内の Ni の電子状態は NiO、水蒸気が含まれないときは Ni foil であることが分かった。この結果より ER 活性はバルク内の Ni の電子状態が金属でなくても ER 活性が発現することが明らかになった。XPS 測定を用いて前処理後と活性試験後の表面付近の Ni の電子状態の変化を調べた結果、最高活性を示した水素と水蒸気を等量含む条件のみ OH 基の割合が増加していることが分かった。また、Ni においても $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の割合が増加したことから、前処理によって表面の水酸基が増加し表面プロトン伝導が促進されたことで ER 活性が向上したと考えられる⁴⁾。

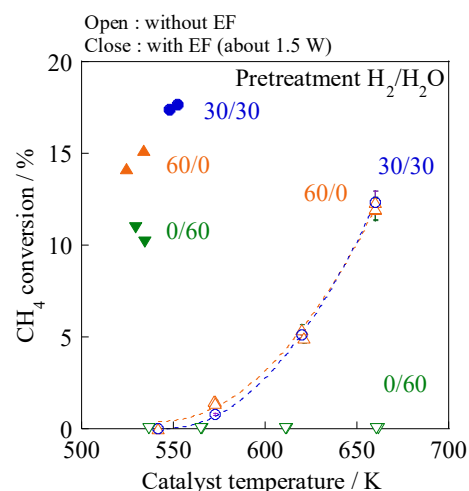


Fig. 1 The result of activity test with and without electric field; catalyst, $\text{Zr}_{0.65}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, pretreatment, $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = x : 60-x : 60$ ($x = 0, 30, 60$); amount, 80 mg; flow, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = 1 : 2 : 7$, total 120 SCCM; furnace temp. 573 - 673 K.

- 1) A. Takahashi *et al.*, *RSC Adv.* **10** (2020) 14487.
- 2) Y. Sekine *et al.*, *Catal. Today*, **171**(1) (2011) 116.
- 3) R. Manabe *et al.*, *Sci. Rep.* **6** (2016) 38007.
- 4) K. Nagakawa *et al.*, *RSC Adv.*, in press., doi: 10.1039/D2RA04974K

高温水蒸気雰囲気下で優れた耐久性を示すゼオライト内包 Ni 微粒子触媒の開発とエタノール水蒸気改質反応への適用

(東工大*・京都大**)○横澤つき*・Arayawate S.*・藤埴大裕**・木村健太郎*・多湖輝興*

1. 緒言

再生可能資源を活用した水素供給法として、バイオマス発酵で得られるエタノール水溶液の直接改質(エタノール水蒸気改質、Steam Reforming of Ethanol, ESR)反応が注目されている¹⁾。本反応では、エタノールの脱水素生成物であるアルデヒドのC-C結合開裂により、メタンと一酸化炭素が生成し、生成メタンの水蒸気改質反応と水性ガスシフト反応の平衡状態に至る。そのため、触媒金属種としては、C-C結合の開裂能と水蒸気改質能を有するNi系触媒を中心に検討されてきた。さらに、炭素析出の抑制と高い水素収率を実現するためには、500℃以上の水蒸気雰囲気下で反応を進行させる必要がある。したがって、Ni種を活性金属とし、炭素析出抑制能と耐水熱安定性に優れた触媒が求められている。これに対し、当研究室では、Silicalite-1(MFIゼオライト、S-1と略記)の一次粒子間にNi微粒子を固定化させた、ゼオライト内包Ni微粒子触媒(Ni@S-1)を開発している^{2),3)}。先行研究では、メタンのドライリフォーミング反応に対して、優れた炭素析出抑制能と耐熱安定性を示すことを明らかにした³⁾。本研究では、ESRによる高効率水素製造を目的とし、反応温度500～800℃の常圧下で反応試験を実施し、内包構造が水素生成活性と触媒の耐水熱安定性に与える影響について検討した。

2. 実験

Ni微粒子をゼオライト粒子内に固定化させた触媒(Ni@S-1)は、Ni種のフィロシリケートを前駆体として調製した。所定量のフィロシリケートをゼオライト合成母液に添加し、100℃、72hの水熱処理を施すことでNi@S-1を得た。また、比較触媒として、含浸法によりNi微粒子をゼオライト粒子外表面に担持したNi/S-1を得た。触媒の性状分析は、XRF測定(金属担持量)、N₂吸脱着測定(細孔容積、表面積)、XRD測定(結晶性)、H₂-TPR測定(Ni種還元温度)、TEM観察(金属粒子径)により実施した。

Ni@S-1およびNi/S-1を触媒に用い、窒素流通下、常圧固定床流通式反応器にてESR反応試験を実施した。反応器内で触媒の酸化処理・還元処理を行った後、エタノール水溶液(S/C = 1.5)をシリッジポンプにて反応器に供給した。反応温度は、500～800℃であり、生成物はオンラインGC-TCD、FIDにて分析、定量した。

3. 結果および考察

XRF測定により、調製した触媒が仕込み通りの金属担持量であることを確認した。また、触媒のX線回折パターンはMFIゼオライトと一致し、窒素吸着等温線からゼオライトに由来する十分なマイクロ孔の発達を確認した。850℃還元後触媒のTEM観察結果(Fig. 1)より、Ni微粒子の固定化場所は、Ni/S-1ではS-1粒子外表面、Ni@S-1ではS-1粒子内部であり、平均金属粒子径は、そ

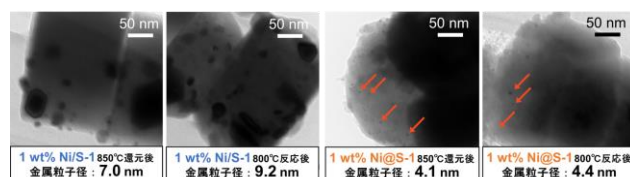


Fig. 1 反応試験前後の触媒((左) Ni/S-1、(右) Ni@S-1)のTEM写真

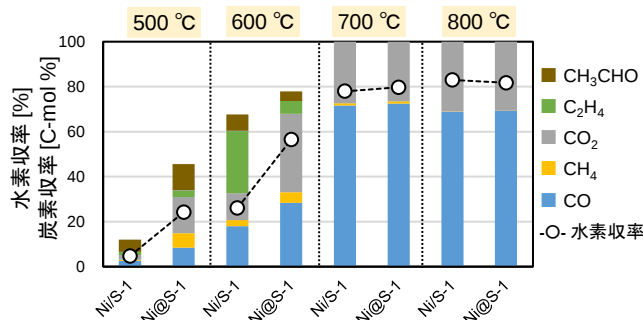


Fig. 2 Ni/S-1、Ni@S-1を用いたESR反応における炭素収率と水素収率(反応時間=4 h)

れぞれ7.0 nm、と4.1 nmであった。H₂-TPR測定の結果、Ni@S-1のNi種還元温度は約750℃であったこと⁴⁾から、触媒調製時に投入したNi種は、水熱合成時にフィロシリケートとしてゼオライト粒子内に固定化され、還元処理によって微粒子化したと考えられる。

Ni/S-1とNi@S-1を用いて500～800℃で実施したESR反応試験結果をFig. 2に示す。700℃以上の高温条件では、反応が熱力学的平衡状態に達し、両触媒はほぼ同じ生成物収率を示した。500～600℃ではNi@S-1触媒はNi/S-1触媒と比べて高い水素収率を示した。これはゼオライトの内包効果によりNiの微粒子状態が維持されたためであると考えられる。

次に、800℃で実施した反応後の触媒性状より高温水蒸気雰囲気下の触媒の安定性を評価した。Ni@S-1触媒のゼオライト結晶性をXRD測定、およびN₂吸脱着測定から評価したところ、表面積の僅かな低下(14%)が確認されたが、細孔構造を維持していることを確認した。反応後の触媒のTEM観察(Fig. 1)より、Ni/S-1では、Ni微粒子のシンタリングが進行した一方、Ni@S-1では、800℃においてもシンタリングの抑制が確認された。反応中にゼオライトの結晶構造が維持されているため、Ni微粒子のシンタリングが抑制され、優れた耐水熱安定性を示したと考えられる。

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム(JST、SICORP)の支援により実施した。

参考文献

- 1) S. Ogo, et al., *Fuel Processing Technology* **199**, (2020)
- 2) 藤埴ら, *ゼオライト*, **36**(2019)106-114
- 3) H. Fujitsuka, et al., *J. CO₂ Util.*, **53** (2021) 101707
- 4) Z. F. Bian, et al., *J. Co2 Util.* **18**, 345-352 (2017)