

2022年10月27日(木)

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A01-1A04] 水素・エネルギーキャリア・
CCU・カーボンリサイクル（１）

座長: 吉岐 英(ENEOS(株))

09:30 ～ 10:30 A会場 (12A会議室)

[1A01] 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○友澤 慧大¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹（1. 高知大学）

09:30 ～ 09:45

[1A02] 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○山岡 昌希¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹（1. 高知大学）

09:45 ～ 10:00

[1A03] 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○藤原 翔¹、井上 博史¹（1. 山形大学）

10:00 ～ 10:15

[1A04] 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○古川 貴之¹、世木澤 慎之輔¹、柳田 晃秀¹、田代 啓悟¹、里川 重夫¹（1. 成蹊大学）

10:15 ～ 10:30

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A05-1A07] 水素・エネルギーキャリア・
CCU・カーボンリサイクル（２）

座長: 佐々木 正和(東洋エンジニアリング(株))

10:45 ～ 11:30 A会場 (12A会議室)

[1A05] 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○神谷 恵児¹、小林 信介²、湯村 正典³、中條 晃伸³、鈴木 崇³、板谷 義紀²、須網 暁²、銭 衛華¹（1. 東京農工大学、2. 岐阜大学、3. 住友重機械工業(株)）

10:45 ～ 11:00

[1A06] 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○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）

11:00 ～ 11:15

[1A07] ゾル-ゲル法により調製した CuCeO₂ZrO₂ および
CuCeO₂TiO₂ 複合体触媒を用いたエタノールの
CO₂ 改質反応○井上 直哉¹、嶋岡 悠生¹、橋本 忠範¹、石原 篤¹（1. 三重大学大学院工学研究科）

11:15 ～ 11:30

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A08-1A11] 水素・エネルギーキャリア・
CCU・カーボンリサイクル（３）

座長: 比護 拓馬(早稲田大学)

13:00 ～ 14:00 A会場 (12A会議室)

[1A08] 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○海田 千晴¹、山本 修身¹、西岡 海斗¹、隅 英明¹、華山 賢¹、安田 大志¹（1. 株式会社本田技術研究所）

13:00 ～ 13:15

[1A09] 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○安村 響生¹、押方 亮介¹、朝見 賢二¹（1. 北九州市立大学 朝見研究室）

13:15 ～ 13:30

[1A10] 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○押方 亮介¹、朝見 賢二¹（1. 北九州市立大学）

13:30 ～ 13:45

[1A11] Fischer-Tropsch Synthesis における Al₂O₃ 担持
Ru 触媒の反応挙動の検討○豊田 雅俊¹、佐藤 勝俊¹、クトゥビ モハマド シャハ ジャハン¹、山田 博史¹、永岡 勝俊¹（1. 名古屋大学）

13:45 ～ 14:00

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A12-1A14] 水素・エネルギーキャリア・
CCU・カーボンリサイクル（４）

14:15 ～ 15:00 A会場 (12A会議室)

[1A12] NH₃ 合成用 Co/MgO 触媒へのアルカリ金属添加効果
の検討(3)○柴田 智子¹、宮原 伸一郎¹、山田 博史¹、佐藤 勝俊¹、永岡 勝俊¹（1. 名古屋大学）

14:15 ～ 14:30

[1A13] 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○鳴川 了介¹、霜田 直宏¹、杉山 茂¹（1. 徳島大学）

14:30 ～ 14:45

[1A14] 非在来型触媒反応によるアンモニア分解

○大淵 ゆきの¹、土井 咲英¹、御手洗 健太²、川邊 研²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. ヤンマーHD）

14:45 ～ 15:00

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A15-1A17] 水素・エネルギーキャリア・ CCU・カーボンリサイクル（５）

座長:佐藤 勝俊(名古屋大学)
15:15 ～ 16:00 A会場 (12A会議室)

- [1A15] 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
○越塚 義規¹、松田 卓¹、常木 英昭¹、Truls Norby²、関根 泰¹（1. 早稲田大学、2. オスロ大学）
15:15 ～ 15:30
- [1A16] 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）
15:30 ～ 15:45
- [1A17] 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
○横澤 つき¹、アラヤウェート シリントラー¹、藤埴 大裕²、木村 健太郎¹、多湖 輝興¹（1. 東京工業大学、2. 京都大学）
15:45 ～ 16:00

2022年10月28日(金)

A会場

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A01-2A04] 水素・エネルギーキャリア・ CCU・カーボンリサイクル（６）

座長:高鍋 和広(東京大学)
09:00 ～ 10:15 A会場 (12A会議室)

- [2A01] 【招待】再生可能エネルギーと炭化水素の未来
○関根 泰¹（1. 早稲田大学）
09:00 ～ 09:30
- [2A02] CO₂水素化反応用 Co/CeO₂触媒への13, 14族元素添加効果
○新家 康弘¹、佐藤 勝俊¹、山田 博史¹、永岡 勝俊¹（1. 名古屋大学）
09:30 ～ 09:45
- [2A03] 自己自立型メタネーション：加熱を必要としないCO₂の新しいメタン変換ルート
○福原 長寿¹、赤間 弘²、内田 健太郎³、Verma Priyanka²、渡部 綾¹（1. 静岡大学大学院工学領域、2. 静岡大学工学部、3. 静岡大学大学院総合科学技術研究科）
09:45 ～ 10:00

- [2A04] 二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響
○三田 剛志¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹（1. 名古屋工業大学）
10:00 ～ 10:15

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A05-2A08] 水素・エネルギーキャリア・ CCU・カーボンリサイクル（７）

座長:菅沼 学史(鳥取大学)
10:30 ～ 11:30 A会場 (12A会議室)

- [2A05] 北海道内の温泉付随ガスからの水素生成
○荒井 昌也¹、坂上 寛敏¹、岡崎 文保¹、木田 真人¹、南 尚嗣¹、大森 一人²、林 圭一²、鈴木 隆広²（1. 北見工業大学、2. 北海道立総合研究機構）
10:30 ～ 10:45
- [2A06] メタン直接改質反応—酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果—
○櫻井 陽平¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³（1. 北見工業大学 工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻）
10:45 ～ 11:00
- [2A07] メタン直接改質反応 —バイオメタンの利用—
○福島 渚生¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³（1. 北見工業大学 工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻）
11:00 ～ 11:15
- [2A08] メタン直接改質反応 —共存ガスの影響—
○佐藤 黎¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³（1. 北見工業大学 大学院工学研究科工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻）
11:15 ～ 11:30

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A09-2A12] 水素・エネルギーキャリア・ CCU・カーボンリサイクル（８）

座長:天尾 豊(大阪公立大学)
13:00 ～ 14:00 A会場 (12A会議室)

- [2A09] トルエン水素化反応に対して高い Pt質量比活性を示す Pt₁Co単原子合金触媒の設計
○藤田 亮久¹、織田 晃¹、山本 悠太¹、沢邊 恭一¹、薩摩 篤¹（1. 名古屋大学）
13:00 ～ 13:15
- [2A10] 静電場印加時の二酸化炭素固体吸着材特性

○増田 拓海¹、七種 紘規¹、千島 健伸¹、三瓶 大志¹、村上 洸太¹、関根 泰¹（1. 早稲田大学）

13:15 ～ 13:30

[2A11] CO₂プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

○村田 大介¹、宮本 学¹、近江 靖則¹、上宮 成之¹、今井 勉¹、神原 信志¹（1. 岐阜大学）

13:30 ～ 13:45

[2A12] Pt担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた光ケミカルルーピングによる CO₂還元

○岸村 拓¹、楠 和樹¹、桑原 泰隆^{1,2}、山下 弘巳¹（1. 大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻、2. JSTさきがけ）

13:45 ～ 14:00

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A13-2A17] 水素・エネルギーキャリア・
CCU・カーボンリサイクル（9）

座長:藤原 翔(山形大学)

14:15 ～ 15:30 A会場 (12A会議室)

[2A13] 鉄鋼スラグを原料とした CaO系酸化物複合体への転換と CO₂回収への応用

○桑原 泰隆^{1,2}、花木 愛子¹、山下 弘巳¹（1. 大阪大学、2. JSTさきがけ）

14:15 ～ 14:30

[2A14] ギ酸からの水素生成反応における PdAg二元系合金触媒への Cr添加の効果

○藤田 達也¹、森 浩亮¹、山下 弘巳¹（1. 大阪大学大学院工学研究科）

14:30 ～ 14:45

[2A15] GaO_x修飾 Pdナノ粒子触媒を用いた CO₂水素化によるギ酸合成

○森 浩亮¹、畑 拓仁¹、山下 弘巳¹（1. 大阪大学大学院）

14:45 ～ 15:00

[2A16] フッ化物触媒による CO₂と廃棄金属ケイ素からのギ酸・メタノール合成

○本倉 健^{1,2}、中尾 海輝²、中川 智尋²、眞中 雄一^{3,2}（1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. 産業技術総合研究所）

15:00 ～ 15:15

[2A17] 1気圧 CO₂を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

○竹内 勝彦¹、陳 銘予¹、小泉 博基¹、松本 和弘¹、深谷 訓久¹、崔 隆基¹、重安 真治²、松本 清児²、羽村 敏²、崔 準哲¹（1. 産業技術総合研究所、2. 東ソー株式会社）

15:15 ～ 15:30

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A18-2A21] 水素・エネルギーキャリア・

CCU・カーボンリサイクル（10）

座長:田代 啓悟(成蹊大学)

15:45 ～ 16:45 A会場 (12A会議室)

[2A18] 廃棄物処理ガスを原料とする DME製造プロセスの実現可能性と CO₂削減の検討

○塩谷 真生¹、武石 薫¹、武田 和宏¹（1. 静岡大学）

15:45 ～ 16:00

[2A19] 二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

○竹内 未佳¹、東 正信²、天尾 豊^{1,2}（1. 大阪公立大学大学院理学研究科、2. 大阪公立大学人工光合成研究センター）

16:00 ～ 16:15

[2A20] 生体/可視光吸収色素を用いた CO₂およびアセトンから生分解性高分子原料のワンポット合成

○紀太 悠¹、東 正信²、天尾 豊²（1. 大阪市立大学大学院理学研究科、2. 大阪公立大学 人工光合成研究センター）

16:15 ～ 16:30

[2A21] 芳香族アミン上での光化学的 CO₂固定化反応の開発

○五味 杏介¹、松本 剛¹、保田 修平¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹（1. 東京工業大学科学技術創成研究院）

16:30 ～ 16:45

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A01-1A04] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (1)

座長: 荻岐 英(ENEOS(株))

2022年10月27日(木) 09:30 ~ 10:30 A会場 (12A会議室)

[1A01] 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

○友澤 慧大¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹ (1. 高知大学)

09:30 ~ 09:45

[1A02] 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

○山岡 昌希¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹ (1. 高知大学)

09:45 ~ 10:00

[1A03] 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

○藤原 翔¹、井上 博史¹ (1. 山形大学)

10:00 ~ 10:15

[1A04] 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

○古川 貴之¹、世木澤 慎之輔¹、柳田 晃秀¹、田代 啓悟¹、里川 重夫¹ (1. 成蹊大学)

10:15 ~ 10:30

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。

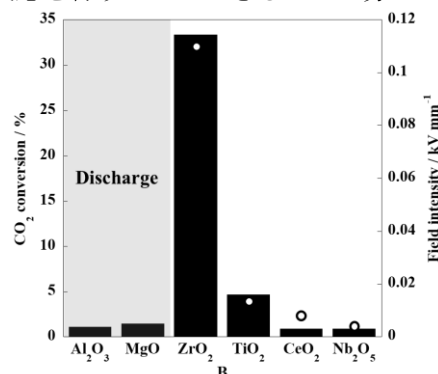


Fig. 1. Catalytic activity and field intensity of Pt/MoO_x/B catalysts for RWGS in the electric field at 423 K.

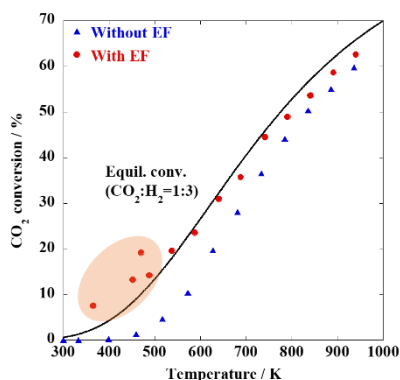


Fig. 2. Temperature dependence of catalytic activity with and without the electric field over Pt/MoO_x/ZrO₂ catalyst.

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。

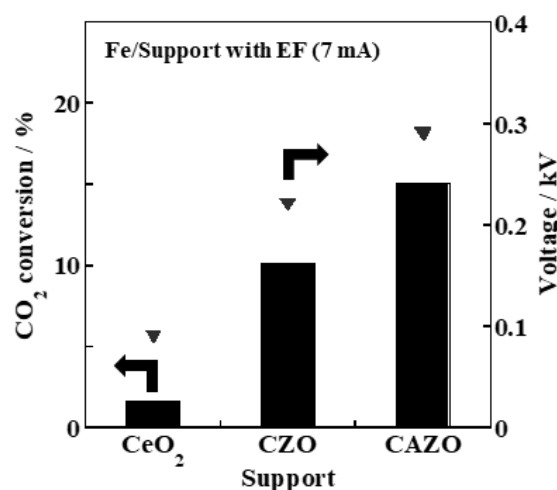


Fig. 1 種々の Fe 担持触媒を用いた電場中での RWGS 反応における CO₂ 転化率と応答電圧。

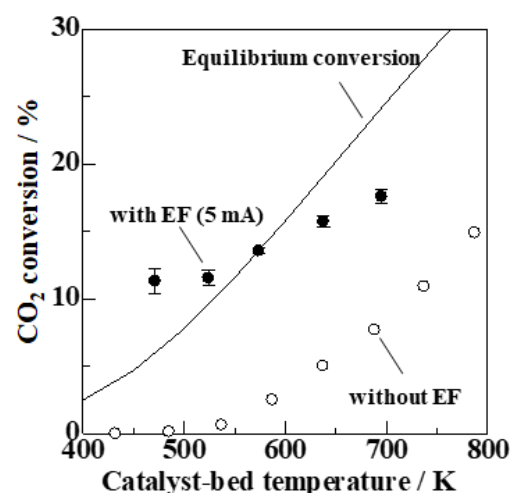


Fig. 2 Fe/CAZO 触媒を用いた電場発生時／非発生時における RWGS 反応の触媒層温度依存性。

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}藤原 翔^{かける}*, ^{いのうえ}井上 博史^{ひろし}

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 mLmin⁻¹ で流しながら 5 Kmin⁻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

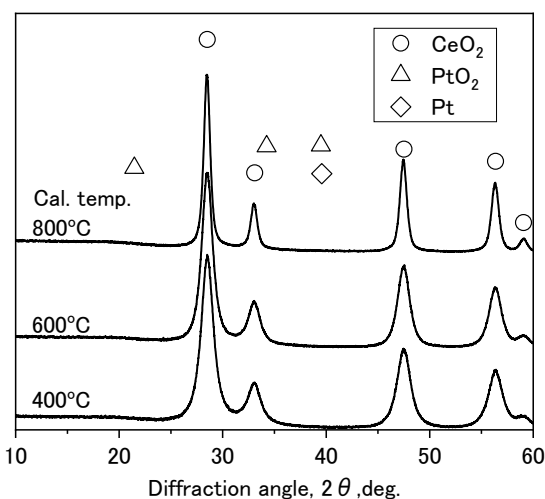
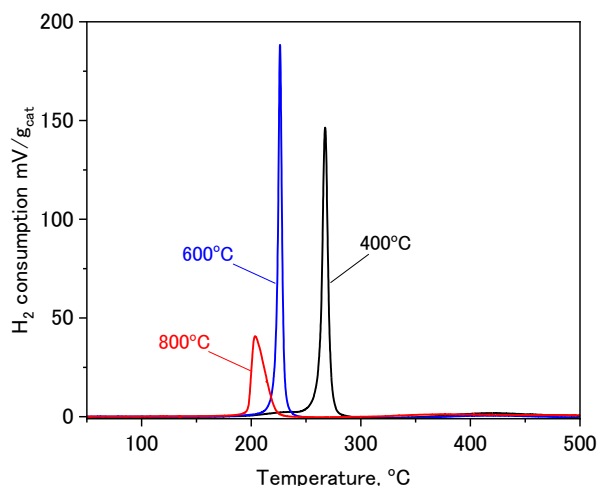
異なる焼成温度で処理した Pt/CeO₂ 粒子触媒の PXRD を図1に示す。焼成温度によらず CeO₂ のピークが確認された。Pt 種に由来するピークが観察されないことから、Pt は高分散状態であると推される。表1に示すように、焼成温度の上昇によって CeO₂ (111) の結晶子サイズが増加した。それに伴って比表面積が減少することから、焼成によって CeO₂ が成長することが分かる。一方で、CO 吸着法により測定した触媒重量当たりの Pt 比表面積は焼成温度によらずほぼ一定であったため、焼成による Pt 粒子の成長は限定的であることが分かった。

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タリングが起り、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、これがシンタリングした 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。

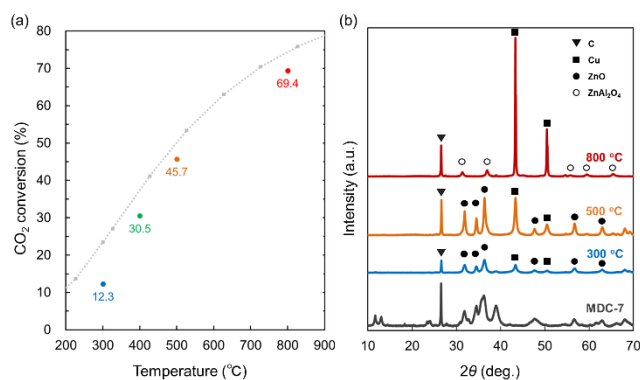


Fig. 1 (a) CO_2 conversions on the RWGS reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ (MDC-7) catalyst at different temperatures. The values under the plots represent actual conversion of CO_2 , and the dotted line indicates the thermal equilibrium. (b) XRD patterns of the fresh and the used catalysts after tested at 300,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

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A05-1A07] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (2)

座長:佐々木 正和(東洋エンジニアリング(株))

2022年10月27日(木) 10:45 ~ 11:30 A会場 (12A会議室)

[1A05] プラズマ触媒を用いた CH_4 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

○神谷 憲児¹、小林 信介²、湯村 正典³、中條 晃伸³、鈴木 崇³、板谷 義紀²、須網 暁²、銭 衛華¹（1. 東京農工大学、2. 岐阜大学、3. 住友重機械工業(株)）

10:45 ~ 11:00

[1A06] 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

○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）

11:00 ~ 11:15

[1A07] 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

○井上 直哉¹、鳩岡 悠生¹、橋本 忠範¹、石原 篤¹（1. 三重大学大学院工学研究科）

11:15 ~ 11:30

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*・こばやし信介**・
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。

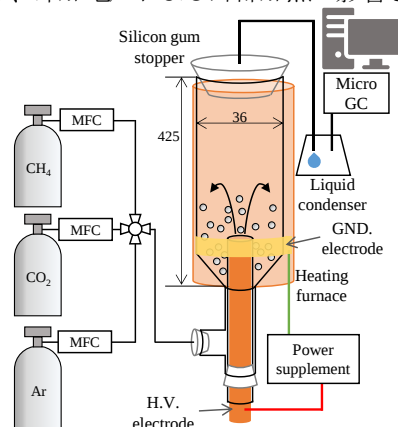


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

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。

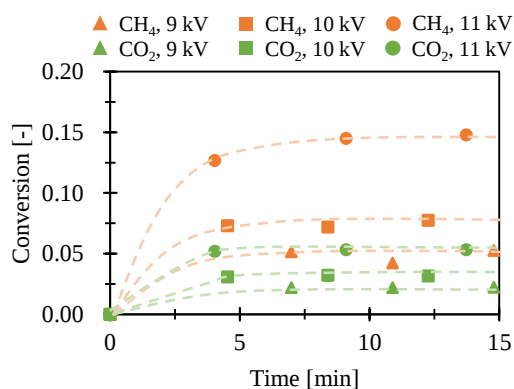


Fig. 2 Effect of applied voltage on CH₄, CO₂ conversion

- 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。

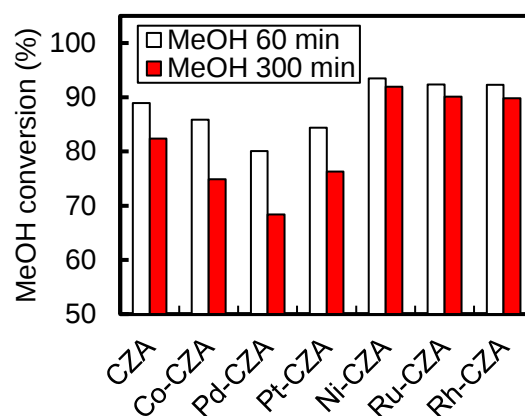


Fig. 1 Methanol conversion in ATR

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

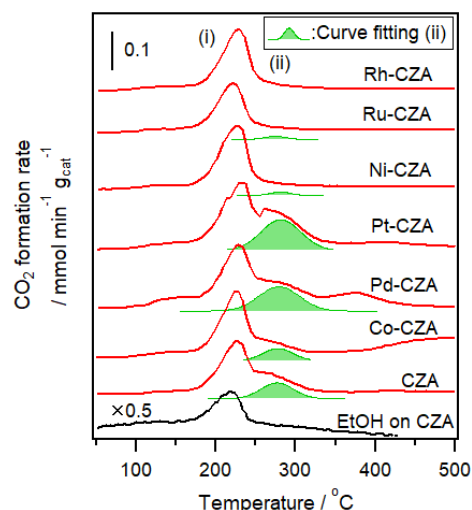


Fig. 2 TPO profile of spent catalysts after ATR

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.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A08-1A11] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (3)

座長:比護 拓馬(早稲田大学)

2022年10月27日(木) 13:00 ~ 14:00 A会場 (12A会議室)

[1A08] 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

○海田 千晴¹、山本 修身¹、西岡 海斗¹、隅 英明¹、華山 賢¹、安田 大志¹ (1. 株式会社本田技術研究所)

13:00 ~ 13:15

[1A09] 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

○安村 響生¹、押方 亮介¹、朝見 賢二¹ (1. 北九州市立大学 朝見研究室)

13:15 ~ 13:30

[1A10] 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

○押方 亮介¹、朝見 賢二¹ (1. 北九州市立大学)

13:30 ~ 13:45

[1A11] Fischer-Tropsch Synthesisにおける Al₂O₃担持 Ru触媒の反応挙動の検討

○豊田 雅俊¹、佐藤 勝俊¹、クトゥビ モハマド シャハジャハン¹、山田 博史¹、永岡 勝俊¹ (1. 名古屋大学)

13:45 ~ 14:00

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．

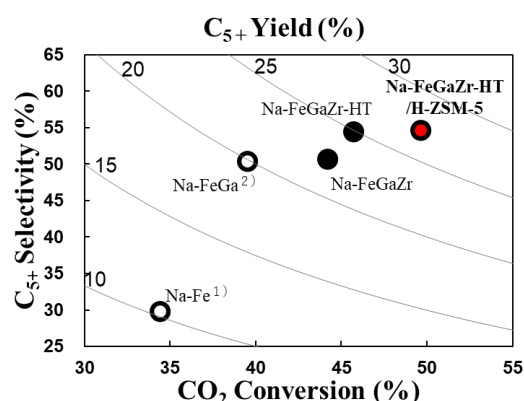


Fig. 1 CO_2 Conversion, C_{5+} Selectivity and C_{5+} Yield on direct CO_2 FT synthesis reaction with various Na-Fe catalysts.

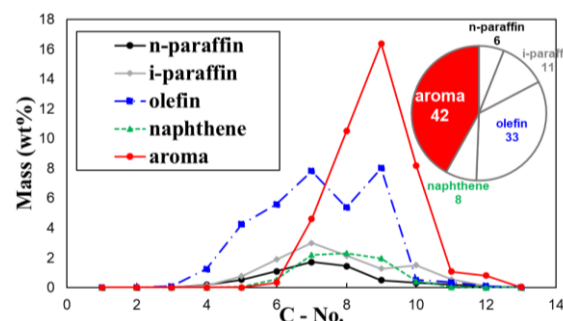


Fig. 2 Product distributions of synthesized liquid fuel.

- 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。本研究ではこれまで、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).

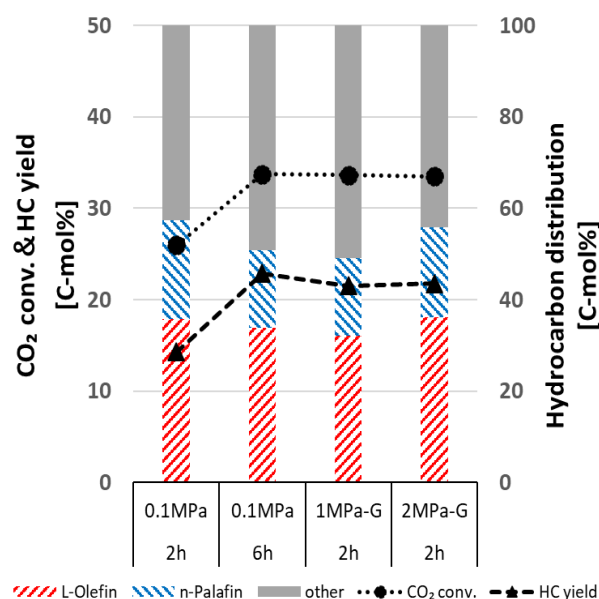


図1 CO₂転化率及びLO選択率

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。

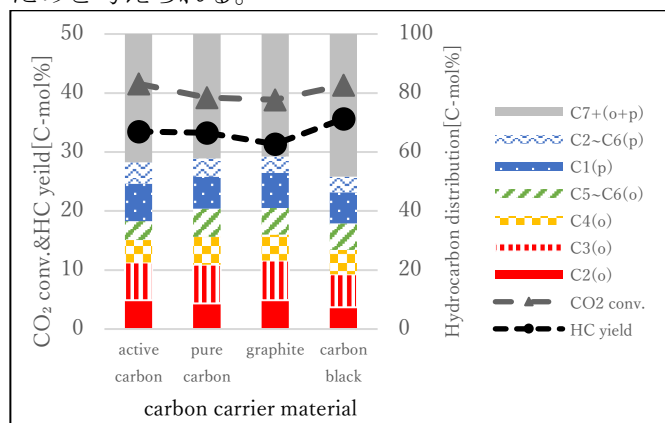


図 1：炭素担体種の影響

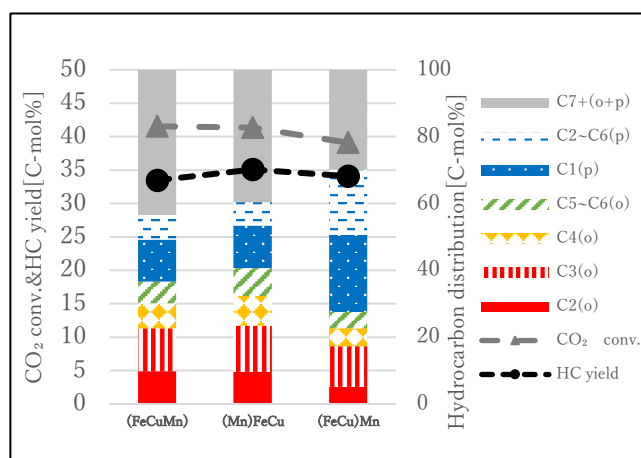


図 2：沈殿担持順序が反応特性に及ぼす影響

【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

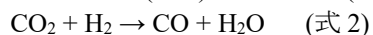
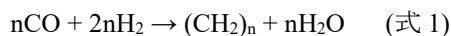
(名古屋大学)○豊田 雅俊、佐藤 勝俊、クトゥビ モハマド シヤハジヤハン、
やまだ ひろし、なごか かつとし
山田 博史、永岡 勝俊

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。

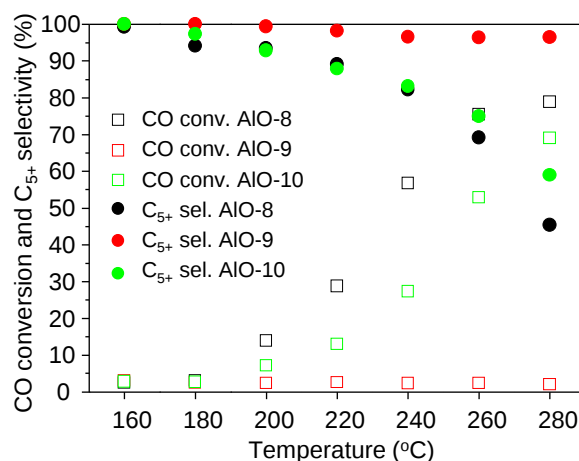


Fig. 1. FTS 活性に対する担体の効果。

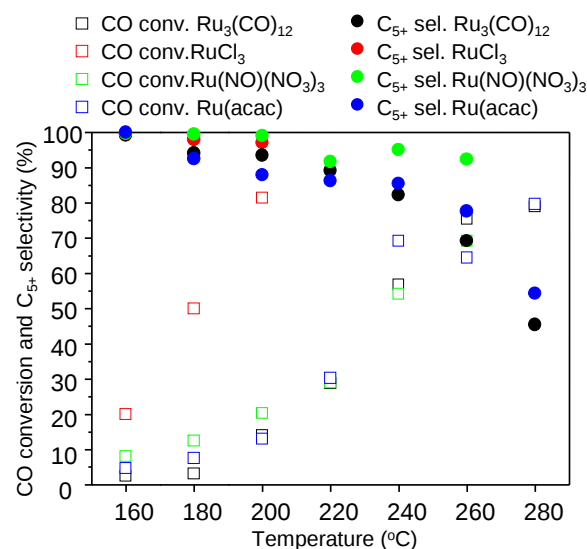


Fig. 2. FTS 活性に対する Ru の前駆体効果。

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。

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A12-1A14] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (4)

2022年10月27日(木) 14:15 ~ 15:00 A会場 (12A会議室)

[1A12] NH_3 合成用 Co/MgO触媒へのアルカリ金属添加効果の検討(3)

○柴田 智子¹、宮原 伸一郎¹、山田 博史¹、佐藤 勝俊¹、永岡 勝俊¹ (1. 名古屋大学)

14:15 ~ 14:30

[1A13] 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

○鳴川 了介¹、霜田 直宏¹、杉山 茂¹ (1. 徳島大学)

14:30 ~ 14:45

[1A14] 非在来型触媒反応によるアンモニア分解

○大淵 ゆきの¹、土井 咲英¹、御手洗 健太²、川邊 研²、関根 泰¹ (1. 早稲田大学、2. ヤンマーHD)

14:45 ~ 15:00

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た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。

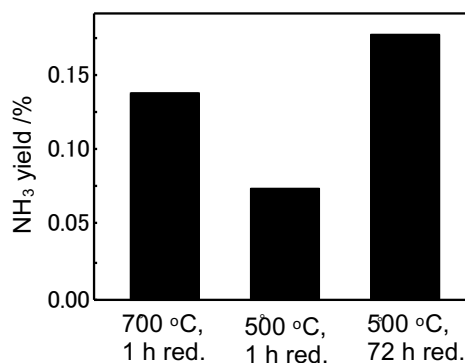


Fig. 1. Co/K_{0.01}Mg_{0.99}O_x の還元条件の活性への影響。(反応温度: 400 °C)

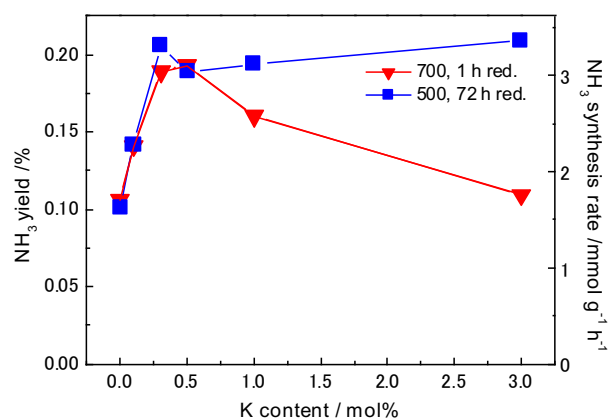


Fig. 2. K 添加量の活性への影響。(反応温度: 400 °C)

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。

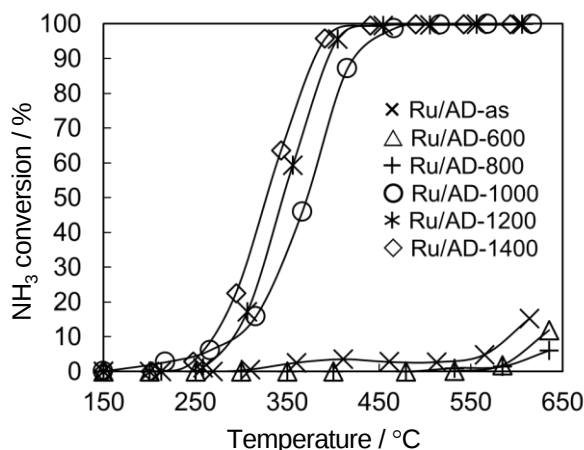


Fig. 1 Catalytic performance of Ru/AD catalysts for NH₃ decomposition. (x) Ru/AD-as, (Δ) Ru/AD-600, (+) Ru/AD-800, (○) Ru/AD-1000, (*) Ru/AD-1200, (◇) Ru/AD-1400.

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。

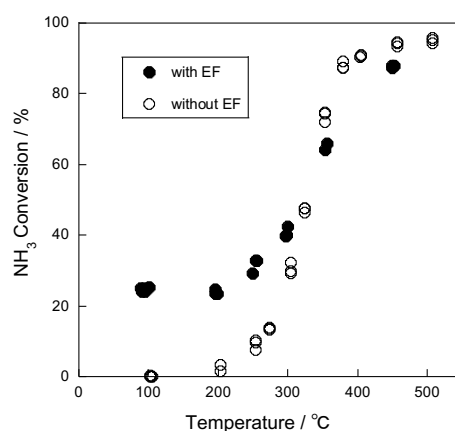


Fig.1 The temperature dependence of NH_3 conversion with $5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$ catalyst.

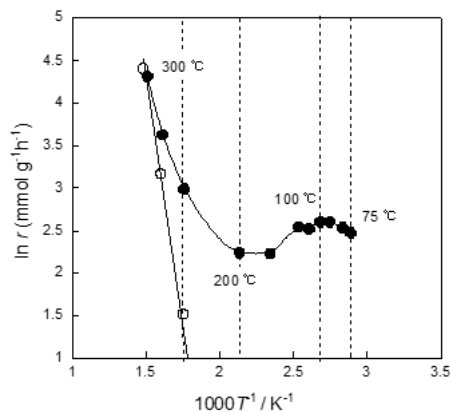


Fig.2 Arrhenius plots for NH_3 decomposition rates over $0.5\text{wt}\% \text{Ru/CeO}_2$.

- 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.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[1A15-1A17] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (5)

座長:佐藤 勝俊(名古屋大学)

2022年10月27日(木) 15:15 ~ 16:00 A会場 (12A会議室)

[1A15] H_2 雰囲気下での CeO_2 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

○越塚 義規¹、松田 卓¹、常木 英昭¹、Truls Norby²、関根 泰¹ (1. 早稲田大学、2. オスロ大学)

15:15 ~ 15:30

[1A16] Niドーピング 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)

15:30 ~ 15:45

[1A17] 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

○横澤 つき¹、アラヤウェート シリントラー¹、藤墳 大裕²、木村 健太郎¹、多湖 輝興¹ (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

15:45 ~ 16:00

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。

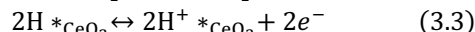
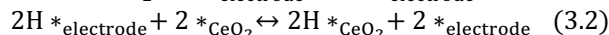
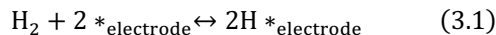
2. 実験

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。

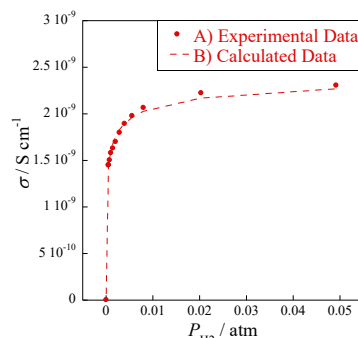


図 1 伝導度の水素分圧依存性の実験値と計算値

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⁾。

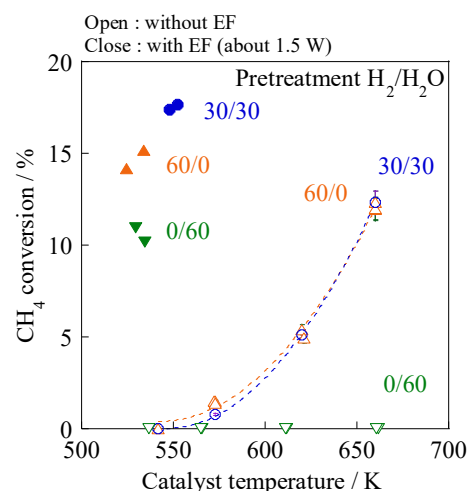


Fig. 1 The result of activity test with and without electric field; catalyst, $\text{Zr}_{0.65}\text{Y}_{0.05}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, pretreatment, $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} = x : 60-x : 60$ ($x = 0, 30, 60$); amount, 80 mg; flow, $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{Ar} =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

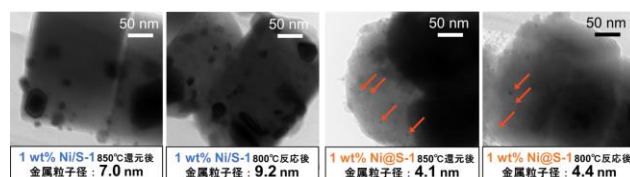


Fig. 1 反応試験前後の触媒((左) Ni/S-1、(右) Ni@S-1)のTEM写真

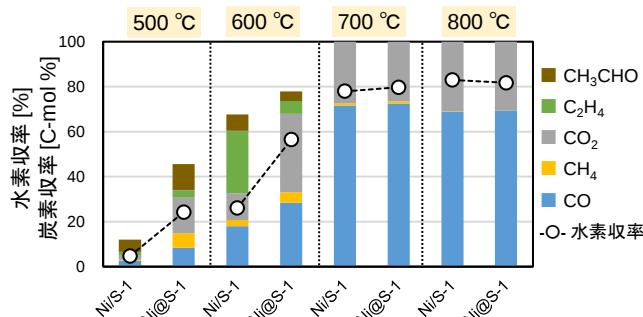


Fig. 2 Ni/S-1、Ni@S-1を用いたESR反応における炭素収率と水素収率(反応時間=4 h)

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)

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A01-2A04] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (6)

座長:高鍋 和広(東京大学)

2022年10月28日(金) 09:00 ~ 10:15 A会場 (12A会議室)

[2A01] 【招待】再生可能エネルギーと炭化水素の未来

○関根 泰¹ (1. 早稲田大学)

09:00 ~ 09:30

[2A02] CO₂水素化反応用 Co/CeO₂触媒への13, 14族元素添加効果

○新家 康弘¹、佐藤 勝俊¹、山田 博史¹、永岡 勝俊¹ (1. 名古屋大学)

09:30 ~ 09:45

[2A03] 自己自立型メタネーション：加熱を必要としない CO₂の新しいメタン変換ルート

○福原 長寿¹、赤間 弘²、内田 健太郎³、Verma Priyanka²、渡部 綾¹ (1. 静岡大学学術院工学領域、2. 静岡大学工学部、3. 静岡大学大学院総合科学技術研究科)

09:45 ~ 10:00

[2A04] 二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響

○三田 剛志¹、西田 吉秀¹、羽田 政明¹ (1. 名古屋工業大学)

10:00 ~ 10:15

再生可能エネルギーと炭化水素の未来

（早稲田大学）○関根 泰*

1. なぜ再エネから炭化水素合成なのか

2021年8月、本年2月、4月にそれぞれ発行されたIPCCの第6次評価報告書の中で、二酸化炭素排出については、従来よりも強いトーンで「1トンずつの二酸化炭素排出が1歩ずつ地球温暖化を進めている」というメッセージが出された。さらに、二酸化炭素のみならず、メタン排出・亜酸化窒素(N_2O)排出も同時に大きな問題である、ということが示され、これら3つの排出を同時に削減していくことの重要性が謳われた。これらを背景に、化石資源利用の低減は喫緊の課題となっている。物質としてみると閉鎖系である地球において、3億年の光合成の蓄積としての生物による遺産である化石資源を、掘削して利用・燃焼することは、地下から炭素資源を地表に出して二酸化炭素と水と熱へと転換する作業にほかならない。

一方で、我々の日々の暮らしは、その9割近くを化石資源に依存している。2021年11月発表のエネルギー統計によると、1次エネルギーとして20 EJ（エクサジュール： E は 10^{18} ）弱の化石資源を集め、その4割程度を燃料（都市ガス・自動車・航空燃料・LPGなど）に、4割程度を発電（天然ガス焚き・石炭焚き）に、1割程度を化学産業（ナフサとしてプラスチックや医薬品などの原料）に用いている。衛生維持等の観点から、医療分野などでのプラスチック利用の重要性は増している。周囲を見渡すと日々の暮らしは化石資源利用に満ちており、高度な文明を維持する上ではプラスチック利用から脱却することは間違っている。このような中で、物質閉鎖系である地球の持続性を担保するためには、再生可能エネルギー利用を拡大することが唯一の道であるが、便益という点では電化・水素化のみならず、再エネと地上資源による地下化石資源に代わる合成炭化水素製造も必要である。地上資源（水や二酸化炭素や植物・廃棄物など）と太陽のエネルギーを用いてエネルギー・物質を生み出せば、地球環境や私達の暮らしの持続性を担保できると考えられる。

2. 再エネから何を作ればよいのか

二酸化炭素を再資源化する、ということはエネルギーの観点だけから言うと無駄に見える。酸化されて安定な物質を回収し、太陽のエネルギーを用いて還元・再資源化することは、エントロピーの視点では損失が大きい。一方で、私達の現在の暮らしや社会のインフラは化石資源利用に最適化されており、便益という視点では二酸化炭素を再資源化して、合

成炭化水素を作る必然性がある。こういったケースで炭化水素製造が必要になるのであろうか。太陽光のエネルギーをあえて0次エネルギーと捉えた場合、未来の1次エネルギーは一般的には再エネ電力となる。従来の化石資源が1次エネルギーである時代から、再エネ電力が1次エネルギーとなるパラダイムシフトがいずれ起こる。電力はそのまま使うことができれば最も効率が高い。ただし、電力は現時点では内部抵抗を有する銅線を用いた送電系統により運ばれ長距離輸送により大幅に減衰するし、超伝導送電は実現が遠い。環境にある程度負荷を与える揚水発電や、大規模に電池を用いるとある程度貯められるが、エネルギー密度の観点からすべてをこれに頼ることは出来ない。リチウムイオン電池を合成炭化水素燃料と比較した場合、電池6L・16kgが、液体合成炭化水素350cc・250gと同じエネルギー貯蔵量となる。電池の全固体化が検討されているが、これは充電時の便益として熱マネジメントが容易になることで急速充電が可能になるが、重量・容積ベースでのエネルギー密度は、周期表を眺めても大きく変わりうるものではない。

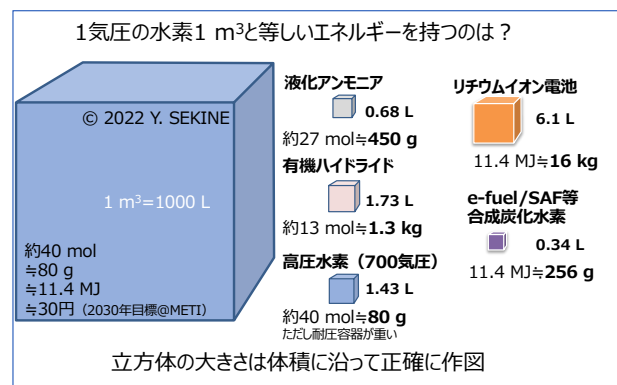


図1 各種燃料の体積・重量の比較

3. 特に期待される分野

今後、再エネから合成炭化水素を生み出すことが期待される分野は、1. 化学品原料、2. 都市ガス、3. LPG（液化石油ガス）、4. 重量自動車・航空機用燃料、などであろう。

化学品原料は、現在はナフサを石油化学工場でナフサクラッカーを介して、オレフィン類（エチレン・プロピレン・ブテン・ブタジエン）やBX（ベンゼン・キシレン）を得て、これらを原料として各種プラスチックや樹脂類、塗料、化粧品、医薬品などが合成されている。これらを作る方法としては、FT（Fischer Tropsch）合成ののち石油精製プロセスを

生かして分留の後に異性化や FCC を経る方法、合成ガスからメタノールを経由しての MTO 合成、などが選択肢として知られる。FT 合成はすでにカタールで大規模に商業運転されており、MTO は中国で多数の操業実績がある。

都市ガスは、都市部では広く家庭やオフィス・工場の熱源などで用いられ、現在はオーストラリアやカタールなどからの LNG の輸入によって供給される。家庭やオフィスなども CN 化が期待される中、都市ガスを二酸化炭素からの合成メタンに置き換えていくことが一つのオプションであろう。反応としては古くから知られるサバティエ反応と呼ばれる二酸化炭素の水素化であり、コストの問題を除けば技術的には比較的成熟している。

LPG については、農林水産業を主とする地域や郊外地域を中心に、熱源などとして広く用いられる。我が国の 4 割の国民が利用しており、ひとり残さず CN 化をすすめるならばグリーン化は必須である。C3/C4 アルカンを選択的に合成する手法はまだ確立されていないため、技術開発が重要である。

自動車燃料としては、軽自動車は電化しやすいため、軽自動車などは早晚電動化されるであろう。一方で大きな車になればなるほど比例して電池の重量も重くなる。市販の高級 EV 車の場合、その重量は 2.5 t で電池だけで 800 kg を超える。80 kg の成人男性が 10 人、床下に最初から乗っているイメージを考えてみてほしい。資源制約やエネルギー効率という点では疑問が残る。トラックやバスともなると、車重はさらに大きい。これらは合成炭化水素 (e-fuel) を燃料することが、効率がよく資源制約の観点からも望ましい。二酸化炭素から合成炭化水素燃料を作る方法としては、逆水性ガスシフト反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) を介して FT 合成を行い、各留分を精製で分留の後に既存製油所アセットを用いて異性化などで RON を高めるなどが可能であろう。

航空燃料について述べると、大規模空港を飛んでいる 100~500 人乗りあるいは貨物用の航空機は、機体重量が 50~150 t、それを飛ばすための航空燃料の重量が 1 回につき 30~150 t である。電池で置き換えると、同じエネルギーを蓄えた電池は 1 機あたり数千 t となり飛べない。数人~20 人程度が乗り貨物を運ばず 200 km 以下の都市内・間を移動する軽量小型航空機だけが電化可能である。その点からも、持続可能な航空燃料 (Sustainable Aviation Fuel : SAF) の供給は必須である。SAF には現在いくつかの Annex があり、最も先行しているのは 2 番の廃食油から作る方法で、国内でも供給実績がある。FT を介する Annex 1 番は上記の自動車用と連携可能である。

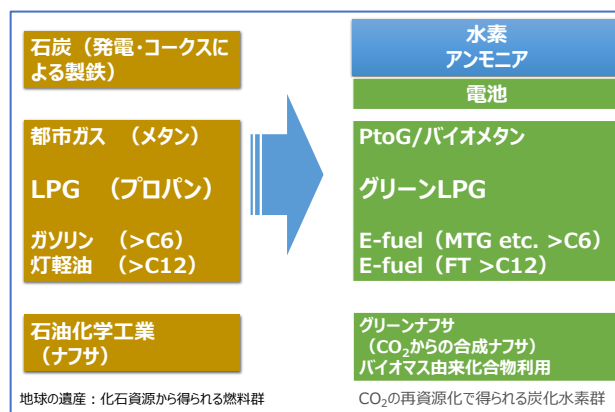


図2 何で何を置き換えていくか

4. 何を炭素源として用いるか

再生可能エネルギーから炭化水素を作る上では、回収二酸化炭素を用いるか、バイオマス・廃棄物を用いるかの2択となる。バイオマス・廃棄物転換については多くの論説があるので、ここでは割愛する。二酸化炭素の回収には、大きく分けて2つの方法がある。今後出す予定の二酸化炭素を集めるならば、燃焼の排気を物理的あるいは化学的な手法で集めることができ、技術としては成熟している。あとはコスト低減ならびにカーボンプライシングなどのインセンティブ創出のみが必要となる。一方で、既に排出してしまった二酸化炭素を工業的に集めるのは難しい。Direct Air Capture (DAC) と呼ばれ、東京ドーム1杯ぶんの空気を濃縮して軽トラック1台ぶんの二酸化炭素(1トン)を回収可能である。現時点では技術的にもコスト的にも現実的ではない。

5. まとめ

原油や天然ガスはまだまだ無尽蔵に存在する。しかしながら、地球という物質としてみると閉じた系において、太古の自然の遺産である化石資源に頼り続けることは永続性の視点からは問題がある。いずれは外からやって来る唯一のエネルギーである太陽光を用いて、地上資源である二酸化炭素・植物資源・水・廃棄物を基に、電化が出来ない産業のための合成炭化水素を作り出すことは、便益という点でも非常に重要である。このための技術は未成熟でありコストも掛かる。今後の研究開発の加速と、石油精製のアセットを活かした早期の社会実装が期待される場所である。

関連文献

- 1) 関根 泰, 炭化水素の本質を考え流れを創ろう, ペトロテック, 2021, 44(4), 255.
- 2) 関根 泰, 巻頭言 地球の永続性のために化学がこれからやるべきこと, 化学と工業, 2022, 75(2), 85.

CO₂ 水素化反応用 Co/CeO₂ 触媒への 13, 14 族元素添加効果

あらや やすひろ さとう かつとし やまだ ひろし ながおか かつとし
(名古屋大工*)○新家 康弘*・佐藤 勝俊*・山田 博史*・永岡 勝俊*

1. 緒言

現在、脱炭素社会の実現に向けた取り組みが活発化しており、CO₂ を原料とした化学製品製造プロセスが注目を集めている。これの実現には、CO₂ の水素化反応による資源化プロセスが必要である。特に、様々な化学品合成プロセスで原料となる CO への変換が重要視されている。しかし、化学的に安定な CO₂ を CO へ変換することは容易ではなく、現状では触媒を用いても低温での反応は困難である。

CO₂ 水素化反応用触媒の中でも、Co 系触媒は非貴金属ながら低温で高い CO₂ 転化率を示し、CH₄ 生成を促進することが知られている。したがって、Co 系触媒の生成物の選択性を制御することができれば、低温でも CO 生成を促進できる触媒が実現できるのではないかと考えられる。

本研究では Co への異元素の複合化に注目した検討を行い、Co/CeO₂ に In を添加することで、生成物の選択性を制御できる可能性を見出した。

2. 実験

担体の CeO₂ は逆均一沈殿法にて調製した。Co および添加金属の担持は、すべて含浸法で行った。Co 担持量を 20 wt% と固定し、In 担持量を変化させてサンプルを調製した。それぞれの担持金属の前駆体には、Co(NO₃)₂・6H₂O、In(NO₃)₃・3H₂O を用いた。

反応実験には固定床流通式反応装置を使用した。触媒量は 150 mg とし、前処理として H₂(50 cc/min) 流通下で 500 °C、1 h 還元を行った。反応ガス流量は H₂ 20 cc/min, CO₂ 5 cc/min, N₂ 2 cc/min とした。また、反応温度は 150 °C から 450 °C とし、50 °C 毎に GC-TCD によって生成ガスを分析した。

3. 結果と考察

Co-In/CeO₂ 触媒について、In の担持量が異なるサンプルの活性を比較した。Fig. 1 に各触媒の CO₂ 転化率を示す。In 担持量を増加させていくと、CO₂ 転化率は低下していくことが分かった。特に、In 担持量を 0.2 wt% から 2 wt% に増加させると、300 °C 以上の CO₂ 転化率が大幅に低下した。Fig. 2 に各触媒の CO

選択率を示す。CO 以外に検出された生成物は CH₄ のみであったため、CO 選択率が低い場合、CH₄ が多く生成していたことを意味する。In 担持量が 2 wt% 以上の場合、CO 選択率がほぼ 100 % になった。したがって、In 担持量を増加させていくと、主たる生成物が CH₄ から CO に変化したことが分かる。これは、In の添加により CO の水素化が阻害されたことによると考えられる。このように、Co/CeO₂ へ In を添加することで、生成物の選択性を大きく変えられることが分かったため、In と d 軌道の状態密度が近く、同様の効果が期待される 13, 14 族元素の添加効果を検討し、最適な添加金属を探索した。当日の発表では、Sn や Ge の添加効果を示し、In を添加した場合との比較を行う。

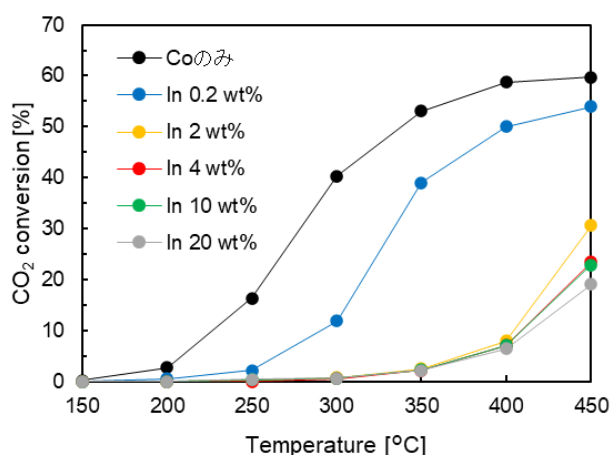


Fig. 1. CO₂ 転化率に対する In の添加効果。

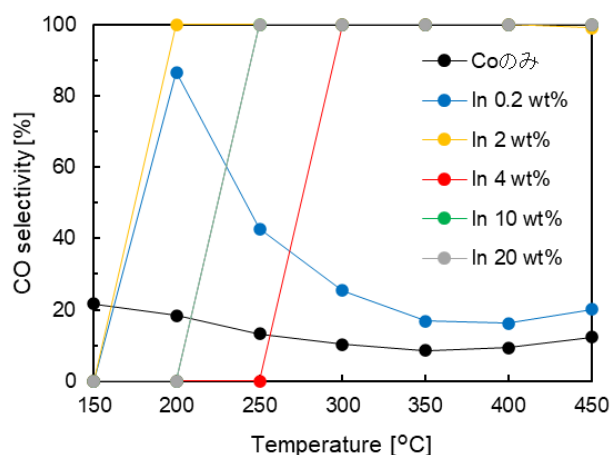


Fig. 2. CO 選択率に対する In の添加効果。

自己自立型メタネーション：加熱を必要としない CO₂ の新しいメタン変換ルート

(静岡大) ○^{ふくはらちようじ}福原長寿・^{あかま ひろし}赤間 弘・^{うちだけんたろう}内田健太郎・^{バル マ プリヤンカ}VERMA Priyanka・^{わたなべ りょう}渡部 綾

1. 緒言

産業プロセス排出 CO₂ガスの処理では、排ガス中の O₂や CO などを除去するために CO₂の分離・濃縮プロセスが採用され、設備のコスト高となっている。先に我々は、原料ガス中に O₂や CO 共存のまま、高効率にメタン化反応を行なう auto-methanation(AM)現象¹⁾を発見している。H₂-O₂の燃焼反応が触媒層の効果的な内部加熱のエネルギー源となり、生成 CH₄を燃焼せずかつ外部加熱なしに反応が起動&作動する現象である。そして、この AM 現象を活用し、スパイラル形構造体触媒を組み込んだラボスケールの2連式メタン化装置を構築し、その社会実装を見据えた実排出ガスの処理²⁾を行なっている²⁾。

本研究では、一度 AM 反応が起動した後は H₂-O₂ 燃焼の内部加熱エネルギーもなしに作動する、自己自立型の新しいメタン化ルートを発見したので報告する。メタン化反応を経済的に実施する新しい変換ルートであり、加熱用の電力使用 (CO₂ 排出係数: 0.4~0.5 kg/kWh) がない、非 CO₂ 排出の CH₄ 変換技術である。

2. 実験

2.1 触媒調製とメタン化装置: 触媒は、通常の含浸操作で得た Ni/CeO₂と Ru/CeO₂の各触媒(Ni,Ru:10wt%)である。実験には粒状タイプのものと、構造体化したものをを用いた。構造体化の場合は、Ru/CeO₂粉末のスラリー液にハニカム担体(コージェライト製)を浸漬し、乾燥・焼成の工程を経て、触媒を所定量担持して構造体触媒を得た。メタン化反応試験には、通常の常圧流通式反応装置を用いた。なお、室温域の反応操作では反応場を断熱材で保温した。

2.2 反応操作: 触媒の水素還元(500°C, 1h)後、触媒層温度が室温状態(約 25°C)となったところで、原料ガス(組成 CO₂:H₂:O₂:N₂=10:46-50:3-5:balance)を流量 400~1000 ml/min で供給した。そして、メタン化反応が起動し安定な状態に達した後、原料ガス中の O₂ 供給を停止し、その分を N₂ 供給に切り替えた。反応場の入口と出口の温度を熱電対で測定した。

3. 結果及び考察

Fig.1は、ハニカム形 Ru/CeO₂触媒を用い、水素還元後に触媒層を室温状態とし、外部加熱をしないままに原料ガスを供給したときの CO₂転化率、及び触媒層入口部と出口部の温度の時間変化である。図から、原料ガスを供給してから入口温度と出口温度は直ちに240°C以上となっていることがわかる。CO₂転

化率も約86%で、CH₄選択性は99%以上(全ての実験においても)であった。触媒層の温度はその後に時間とともに上昇したが、CO₂転化率にはあまり変化がなかった。外部加熱を行なわずとも、原料ガス中の H₂と O₂の燃焼反応によりメタン化反応が起動することがわかる。内部加熱による迅速で効率的なメタン化が進行している。

そして、転化率と温度がある程度安定した2h 経過の時点で、原料ガス中の O₂供給を停止した。その結果、燃焼反応が停止するので触媒層温度は低下するものの、短時間で温度は上昇に転じ、最終的には入口部約310°Cと出口部約340°Cで安定した。その間の CO₂転化率は、一度上昇してから緩やかに減少し、約88%で安定した。この状態においては、外部加熱も内部加熱もない自己発熱エネルギーで自立した反応が長く進行している。

また、粒状タイプの Ni/CeO₂ 触媒を用いた場合でもこのような自己自立型メタン化反応は発現した。加熱のための電力を使うことなく(=CO₂ 排出の回避)、経済的で効率的な CH₄ 変換技術が開拓できた。

- [1] C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48**, 196 (2019).
[2] 福原, 化学工学, **85**(5), 271-274 (2021); 触媒, **64**(1), 9-14 (2022).

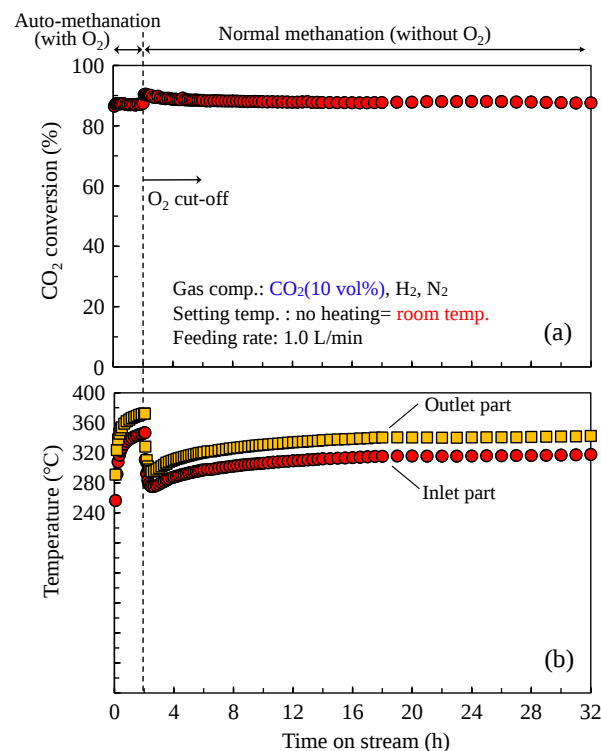


Fig.1 Self-processing methanation for (a) CO₂ conversion and (b) temperature profiles using honeycomb Ru/CeO₂ catalyst

二酸化炭素からのメタン変換のための担持ルテニウム触媒の調製条件の影響

(名古屋工大) ○三田剛志^{さん だつよし}・西田吉秀^{にしだよしひで}・羽田政明^{はねだまさあき}

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) のメタン (CH₄) への変換 (メタネーション) はカーボンニュートラル化だけでなく、昨今のエネルギー問題の解決に有効である。メタネーションでは CO₂ の反応性の低さから触媒が必要であるが、300°C 以上の高温領域では CH₄ の平衡収率が低下するため、低温で高活性を示す触媒の開発が求められている。本研究では低温で高い活性を示すことが知られている担持 Ru 触媒の更なる高活性化を目指し、触媒活性に及ぼす調製パラメーター (Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体) の影響を詳細に検討した。

2. 実験

含浸法により担持 Ru 触媒を調製した。Ru 原料塩として Ru(NO)(NO₃)₃, Ru₃(CO)₁₂, Ru(C₅H₇O₂)₃ を用い、種々の金属酸化物担体に Ru 担持量が 1~5wt% となるように担持した。その後、乾燥試料を 500°C で水素還元もしくは酸化処理した。触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。触媒 (100mg) に反応ガス (CO₂:H₂:He=1:4:95, Total=50mL/min) を流通させ、触媒層を 150°C から 300°C まで加熱した。ガス分析には GC-TCD を用いた。

3. 結果・考察

まず、各 Ru 原料塩を ZrO₂ に 5wt% で担持した触媒のメタネーション性能を比較した。その結果、酸化処理後と比較して還元処理を行うことでいずれの触媒においても高い活性が発現し、これは還元処理により Ru 粒子が高分散するためであることがわかった。検討した Ru 原料塩の中では Ru (C₅H₇O₂)₃ を担持した触媒が高い活性を示したが、還元処理中に Ru 塩の飛散が確認された。そこで、飛散抑制のために Ru 担持量を 3, 1wt% へ低下させたところ、1wt% で Ru 塩の飛散が抑制され、CO 吸着量当たりの活性が高担持量の触媒と比較し

て向上した。次に、最適化した調製条件 (Ru(C₅H₇O₂)₃, 1wt%, 還元処理) において複数の金属酸化物担体の使用を試みた。還元処理時では ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ を担体とした場合にのみ Ru 飛散が目視されず、一方で他の担体では Ru 担持量が 1wt% であっても Ru 塩の飛散が確認された。各担体の比表面積と Ru 塩の飛散の程度は相関しないことから、ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ が Ru(C₅H₇O₂)₃ を強く保持できる表面構造を有していると考えられる。さらに、担体が異なる触媒のメタネーション性能を比較したところ、ZrO₂ > Al₂O₃ > CeO₂ の順で高活性を示し、Ru 塩の飛散以外の要素が活性に強く影響を及ぼしていることが示唆された。(Fig. 1)。そこで、各触媒上に吸着した CO の IR スペクトルを比較したところ、高活性を示した Ru/ZrO₂ や Ru/Al₂O₃ では Ru サイトに吸着した CO 種が観察されたのに対し、低活性な Ru/CeO₂ では担体上に CO₂ として吸着することが分かった。以上の結果から、担持 Ru 触媒のメタネーション活性は Ru 原料塩、触媒処理雰囲気、担体に強く依存し、これらは Ru 分散性や表面状態に影響を及ぼすことが示唆された。

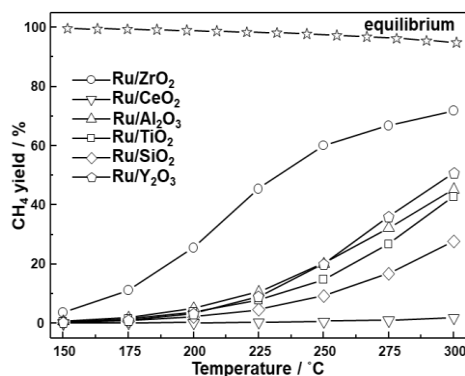


Fig. 1. 担体が異なる触媒の CH₄ 収率の比較.

参考文献

- 1) Jiajian Gao et al, *RSC Adv.*, 2012, 2, 2358

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A05-2A08] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (7)

座長:菅沼 学史(鳥取大学)

2022年10月28日(金) 10:30 ~ 11:30 A会場 (12A会議室)

[2A05] 北海道内の温泉付随ガスからの水素生成

○荒井 昌也¹、坂上 寛敏¹、岡崎 文保¹、木田 真人¹、南 尚嗣¹、大森 一人²、林 圭一²、鈴木 隆広² (1. 北見工業大学、2. 北海道立総合研究機構)

10:30 ~ 10:45

[2A06] メタン直接改質反応—酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果—

○櫻井 陽平¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³ (1. 北見工業大学 工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻)

10:45 ~ 11:00

[2A07] メタン直接改質反応 —バイオメタンの利用—

○福島 渚生¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³ (1. 北見工業大学 工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻)

11:00 ~ 11:15

[2A08] メタン直接改質反応—共存ガスの影響—

○佐藤 黎¹、岩間 廣一朗²、岡崎 文保³ (1. 北見工業大学大学院工学研究科工学専攻機械電気工学プログラム、2. 北見工業大学 工学専攻応用化学プログラム、3. 北見工業大学 バイオ環境化学専攻)

11:15 ~ 11:30

北海道内の温泉付随ガスからの水素生成

(北見工業大学*・北海道立総合研究機構**) ○荒井 昌也*・坂上 寛敏*・岡崎 文保*・
 きだ まさと みなみ ひろつぐ おおもり かずと はやし けいいち すずき たかひろ
 木田 真人*・南 尚 嗣*・大森 一人**・林 圭 一**・鈴木 隆広**

1. 緒言

温泉と共に湧出する温泉付随ガスにはメタンや二酸化炭素が含まれている場合が多いが、現在はこれらのガスは温室効果ガスとして大気中に放出されている。メタンは、地球温暖化係数が二酸化炭素の 20 倍以上であることから、温泉を汲み上げた際の付随ガスを大気放散せず、エネルギー資源としての利用が検討されている。メタン直接改質反応 (DMR, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ¹⁾ は、水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) とは異なり、二酸化炭素の生成を伴うことなくメタンから水素を生成する反応である。この時、副生成される炭素はナノカーボン (NC) であり機能性材料として利用することができる。そこで、本研究では、北海道内の温泉付随ガスを用いた DMR による水素生成について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

温泉付随ガスは、2021 年に北海道立総合研究機構(道総研)との共同研究において道内自治体の 6 ヶ所 (岩見沢市(北村), 遠別町, 新篠津村, 苫前町, 豊富町, 羽幌町) の温泉から採取された。

2.2 実験方法

反応には、常圧固定床流通型装置を用いた。触媒には、沈着法を用いて調製した $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を 0.1 g 使用した。触媒を石英管(内径 2.5 cm, 長さ 100 cm)の中央に配置し、反応ガスの流量 30 ml/min, 反応時間 180 min, 反応温度 730 °C の条件で反応を行った。反応時間 180 min のうち、初めの 30 min は純メタンを用い、30 min 後に温泉付随ガスに切り替えて反応を続けた。また、温泉付随ガスと生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し、活性はメタンから水素への転化率で評価した。

3. 結果および考察

まず、採取した温泉付随ガスのガス組成を調べた。その結果、いずれの温泉付随ガスもメタンが主成分であり、80% を超える濃度で含まれていた。また、二酸化炭素はわずかに含まれているが、硫化水素については、検出されなかった。また、空気成分(窒素と酸素)についても検出され、

岩見沢市(北村)と新篠津村からの試料中には10%を超える濃度で含まれていた。続いて、これらの付随ガスを用いて DMR を行った。結果を図 1 に示す。比較のために純メタンのみを反応に用いた場合も合わせて示してある。いずれの温泉付随ガスを用いた場合も水素の生成が確認でき、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の DMR 活性は反応温度に達して約 65% のメタン転化率を示し、反応時間の経過と共にメタン転化率は徐々に減少した。180 min 後において岩見沢市(北村), 遠別町, 苫前町, 豊富町, 羽幌町の温泉付随ガスは 40% を超えるメタン転化率を示し、新篠津村の温泉付随ガスは 40% を下回るメタン転化率を示した。純メタンのみを反応ガスに用いた場合は、180 min 後においておよそ 40% の転化率を示している。先に述べたように、新篠津村の温泉付随ガスの中には空気成分が多く検出され、特に酸素が 3% を超える濃度で検出されていたことから、この影響により 40% を下回るメタン転化率を示したものと考えている。

さらに、副生成された炭素(NC)についても回収した。回収した NC の走査型電子顕微鏡観察やラマン分光分析、電気抵抗率測定の結果から、導電性材料として十分利用できることがわかった。

参考文献

- 1) A. Tada, T. Matsunaga, N. Okazaki, Trans of the MRS-J, 33 [4] 1059 (2008).

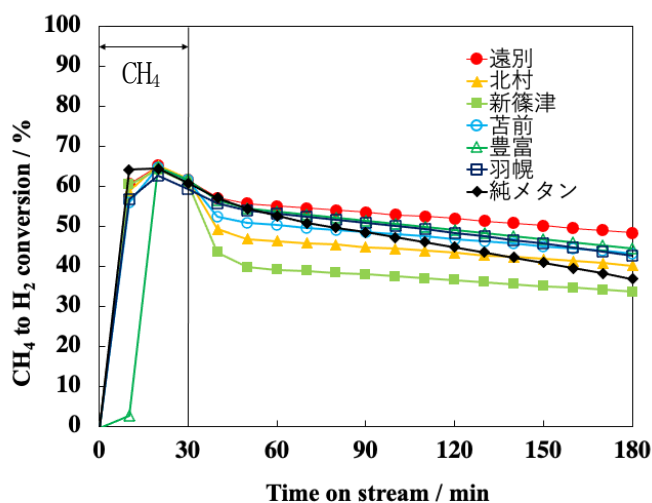


図 1 純メタンと温泉付随ガスの DMR 活性

メタン直接改質反応 —酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果—

（北見工大）さくらいようへい 櫻井陽平・いわまこういちろう 岩間廣一朗・おかざきのりやす 岡崎文保

1. 緒言

従来の水素製造プロセスである水蒸気改質法では一度に大量の水素を得られる代わりに二酸化炭素が副生される。メタン直接改質反応(DMR)は従来の水素製造法とは異なりメタンから直接炭素と水素に分解するため、二酸化炭素を排出せずに水素を製造でき、生成した炭素は繊維状ナノカーボンで機能性材料としての応用が可能である。現在 DMR の社会実装に向け、触媒コストの低い鉄系触媒での活性の検討が行われている。その中で助触媒として利用されているアルミナの種類についての研究報告は少ない。そこで本研究では、各アルミナを添加し、それぞれの活性の比較検討を行うことにした。

2. 実験

2.1 触媒調製

物理混合法と沈着法にて精製した。物理混合法では $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と尿素を攪拌加熱し分離・乾燥することで精製した Fe_2O_3 と各アルミナを重量比 3:2 の割合で遊星ボールミルにて調製した。沈着法では、物理混合法における $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と尿素を攪拌加熱過程の段階でアルミナを添加した。アルミナには AKP-G015 (住友化学社製)、CATAPAL B (Vista Chem. 製)、JRC-ALO-3、JRC-ALO-2 (触媒学会参照触媒) を用いた。ただし、AKP-G015 は純度 99.9% の高純度アルミナ、CATAPAL B はペーマイト、JRC-ALO-3 はナトリウムを少量含むアルミニウム、JRC-ALO-2 は硫黄を少量含むアルミニウムである。

2.2 反応

反応装置として常圧固定床流通型反応装置を使用し、石英製の反応管の中央に触媒 0.1g を設置して反応ガスである CH_4 を 30mL/min で流し、各触媒を 730℃ で 180 分間反応させ比較した。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

物理混合法で精製した触媒が沈着法で精製した触媒よりも最大活性が高い値を示した。添加したアルミナの中では AKP-G015 を添加した場合に最も高い活性を示した。また、反応の持続性については沈着法にて精製した触媒がより高く、沈着法にて精製した触媒が物理混合法にて精製した触媒を上回る炭素量を生成した。JRC-ALO-2 を添加した触媒は物理混合法にて精製した場合は活性を示さず(図 1)、沈着法にて精製した触媒は活性を示したが、その他の種

類のアルミナを添加したものと比較すると最大活性点の転化率にして 50 ポイント近く低い結果となった。これは JRC-ALO-2 に含まれている不純物である硫黄が原因であると考え、物理混合法で JRC-ALO-2 を添加した触媒の脱硫するために 800℃ にて 4 時間焼成し、同条件で DMR をおこなった。その結果、反応開始から 90 分後に活性を示し始め、その後は沈着法精製触媒と近い反応の進行が見られた(図 2)。そのため、DMR において硫黄は反応を阻害する不純物であることがわかった。

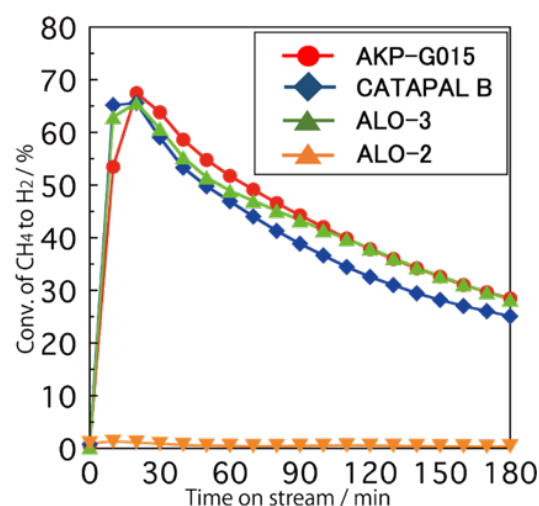


図 1：物理混合法添加触媒別 DMR 活性比較

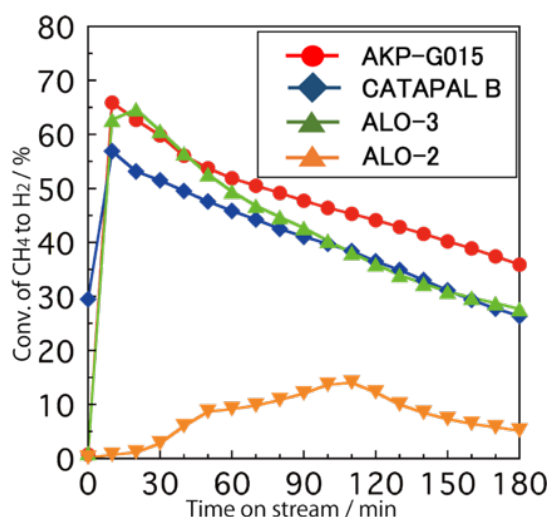


図 2：沈着法添加触媒別 DMR 活性比較

謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218) の助成により行われた。

メタン直接改質反応 – バイオメタンの利用–

(北見工大) ○^{ふくしましゅう}福島渚生・^{いわまこういちろう}岩間廣一朗・^{おかざきのりやす}岡崎文保

1. 緒言

メタン直接改質反応(DMR)は水素生成として主流になっているメタン水蒸気改質反応とは違い、二酸化炭素を副生成せずメタンから水素を生成する反応である。この時、副生成される炭素はナノカーボン(NC)機能性材料として利用することができる。我々は、これまで DMR の原料ガスに純メタンを用いていたが、今回、再生可能エネルギーであるバイオメタンの利用を試みた。バイオメタンの組成は一般に概ねメタン 60%、二酸化炭素 40%である。そこで本研究では、Ni 系触媒を使用して、二酸化炭素共存化での DMR 活性、触媒の活性化方法を検討した。

2. 実験

2.1 触媒

触媒調製は物理混合法を用い NiO/Al₂O₃ の混合比で 9:1, 8:2, 1:1, 4:6, 1:4, となるように調製した。物理混合法では、Ni(NO₃)₂・9H₂O と尿素の水溶液を攪拌しながら加熱し、尿素を加熱分解し Ni(OH)₂ を生成した。その後、各沈殿物を水洗、110℃、24h 乾燥させ、空气中 500℃で 4 時間焼成し調製した。また、Ni(OH)₂ の焼成後に Al₂O₃ と遊星ボールミルで摩砕混合した。

2.2 反応 混合ガス組成はバイオメタンと同じ CH₄ 60%、CO₂ 40%とした。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 CH₄ で置換し、原料ガスの流量を 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・活性化させた。反応温度に達したと同時に原料ガスを CH₄ から混合ガスまたはバイオガスに切り替えて反応させた。生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを使用し、反応温度に達した時刻を 0 分として 10min ごとにサンプリングし、180 分間まで活性の経時変化を測定した。また、活性は CH₄ から H₂ への転化率で評価した。

3. 結果と考察

初めに Ni 系触媒よりも安価である Fe 系触媒との比較を行うため、過去の報告で DMR において高活性を示したとされている沈着法で混合比が 3:2 となるように調製した Fe₂O₃/Al₂O₃ と物理混合法により 9:1 の混合比で調製された NiO/Al₂O₃ を使用し、原料ガスに脱硫前と脱硫後の北見市下水処理場で採取したバイオガスを用いて実験を行った結果、脱硫前のバイオガスを用いた場合では、Ni 系、Fe 系でどちらも活性を示さなかった。この要因にはバイオガスに

含まれている H₂S が触媒毒として活性種である Ni、α Fe を硫化し、反応を阻害したと考えられる。次に脱硫後のバイオガスを用いたでは、混合比 9:1 の NiO/Al₂O₃ の活性は現れたが、Fe₂O₃/Al₂O₃ は活性を示さなかった。酸化されやすい Fe はバイオガスに含まれている空気の中の酸素によって酸化され活性種を発現できなかったのではないかと推測した。

続いてバイオガス下で活性を示した Ni 系触媒の NiO と Al₂O₃ の混合比と反応温度を変えたときの DMR 活性について検討した。混合ガスを用いて、CO₂ の共存割合を 10%から徐々に増加し、バイオメタンを想定した CO₂ 40%の共存下においても、物理混合法で調製した 9:1, 8:2, 1:1, 4:6, 1:4 の混合比の NiO/Al₂O₃ 全てに活性を示した。

反応温度 600℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al₂O₃ では差は確認されなかった。また、生成炭素量を比較すると、混合比 9:1, 8:2, 1:1, 4:6 の NiO/Al₂O₃ は混合比による生成量の差はほとんどなく、炭素は 0.85g 以上生成された。しかし、混合比 1:4 では生成炭素量は 0.8g 未満と低下した。次に、反応温度 650℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると 600℃の時に比べて活性が向上することが確認された。しかし、生成炭素量は減少する傾向が確認された。次に、反応温度 700℃、CO₂ 40%共存下での混合比の違いによる DMR 活性を比較すると活性、生成炭素量ともに減少する傾向が確認された。従って反応温度 650℃が最適と考えられる。

また、生成ガスの分析の結果から DMR 反応中に副生成物として CO と H₂O が生成している事が反応温度 600, 650, 700℃で確認された。CO の発生については混合ガス中の CO₂ が生成された H₂によって還元されたことによる要因と、混合ガス中の CO₂ が酸化剤として働き、副生成された炭素の表面の非晶質部分を酸化したことによる要因が考えられる。これらによって発生した CO が DMR によって生成された H₂ とメタン化反応を起こすことにより H₂O が生成されたと推測した。この結果から、反応温度 650℃下で Ni 含有量が少なく、高活性を維持でき、生成炭素量が多い混合比 4:6 の NiO/Al₂O₃ が CO₂ 共存下での DMR に最も適していると言える。

4. 謝辞

本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218)の助成により行われた。

メタン直接改質反応－共存ガスの影響－

(北見工大) ○^{さとうれい}佐藤黎・^{いわまこういちろう}岩間廣一朗・^{おかざきのりやす}岡崎文保

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。これまで過去メタン源には純メタンを利用しているが、社会実装に向けメタン源に再生可能エネルギーであるバイオメタンを使用することを検討していく必要がある。その前実験としてバイオメタン中に含まれる二酸化炭素や水蒸気などの共存ガスを純メタンに添加することでバイオメタンを再現した混合ガスを使用した。従来 Ni 系触媒を使用してきたが、社会実装のために触媒コストの低減が必要不可欠であるため本研究では Fe 系触媒を使用し、DMR 活性の検討を行った。

2. 実験

2.1 触媒 本研究で使用した触媒は沈着法を用いて、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 となるように調製した。この触媒は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、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、その後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℃で 4 時間焼成を行い、調製した。

2.2 反応 反応装置は常圧固定床流通型反応装置を用い、横置き石英反応管の中央に触媒を均一に設置した。触媒重量を 0.1g、ガス流量は総量で 30ml/min、反応時間は各実験時の反応温度(700℃, 730℃, 750℃)に達した時間を 0min として、180min 間測定を行った。反応前に管内を反応ガス(CH_4)で置換し共存ガス(H_2O , CO_2)をそれぞれ反応開始 30min 後から添加して反応の比較検討を行った。また活性は CH_4 から H_2 への転化率とした。

3. 結果と考察

使用した鉄系触媒は CO_2 共存下において、メタン流通下で反応温度に達した時間と同時に CO_2 を添加した際は、活性を示さなかった。XRD 分析の結果、鉄種は酸化物のままであり、活性種である Fe が生成していないため、活性を示さなかったと考えられる。そこで Fe が十分に生成している、反応温度に達してから 30min 経過した後に CO_2 を添加し、その CO_2 濃度を 3%, 5%, 10% と変化させて DMR を行った。無添加とそれぞれの CO_2 濃度における DMR 活性を比較すると、 CO_2 濃度 3% の添加において無添加時よりも高い DMR 活性を示した。DMR における失活原因の一つとして時間経過に伴い Fe の凝集による表面積の低下が考えられる。しかし、 CO_2 を添加した際、凝集が抑制されるため活性が向上したと考えた。一方、 CO_2 濃度 5% と 10% を添加した場合、最大活性を

示した 20min 以降、活性が大きく低下した。これは、触媒の凝集抑制以上に Fe が CO_2 によって一部酸化され酸化物に戻るため、活性が大きく低下したと考えた。

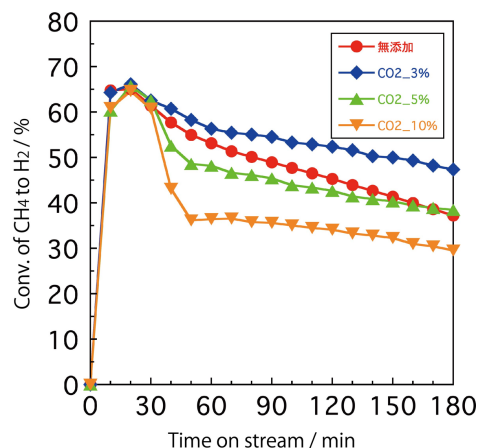


図 1 : CO_2 添加時の DMR 活性比較

つぎに、 H_2O のみ添加した際にも同様に反応温度に達してから 30min 経過後に添加した。しかし、無添加の活性と大きな差は見られないため、本実験条件において H_2O が DMR 活性に与える影響は少ないと考えられる。そのため、 H_2O 濃度は 3% で固定をし、共存の実験を行った。

前述の結果から、DMR 高活性を示した CO_2 濃度 3% の添加において、 H_2O の添加による DMR 活性の影響を検討した。 CO_2 の添加と同時に H_2O を 3% を加え DMR を行うと、80min 以降、 CO_2 濃度 3% の添加よりも活性が緩やかに低下していった。無添加と H_2O , CO_2 共存下で比べると H_2O の影響よりも CO_2 の影響が大きく見られた。

反応後の触媒を SEM にて観察を行った結果、無添加時、共存ガス添加時と共に NC を確認できた。SEM 像より、NC 直径の平均を測定すると CO_2 の添加量が増えるほど直径も細くなることがわかった。

SEM 像を比較した結果、 CO_2 を添加時の炭素は無添加と比較して炭素表面に欠損やなめらかさに欠けるものが多く見られた。これは CO_2 が酸化剤として働き、生成した NC を削ったためと考える。また、生成炭素性状比較としてラマン分光測定装置にて、生成炭素の G/D バンド比を比較した。これは CO_2 と H_2O がともに酸化剤として働いたため、NC を削り G/D バンド比が小さくなると考えた。また G/D バンド比を比較すると CO_2 の方が酸化剤として働く力が強いことも推測できる。

謝辞 本研究の一部は、科学研究費助成事業基盤 C (20K05218) の助成により行われた。

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A09-2A12] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (8)

座長:天尾 豊(大阪公立大学)

2022年10月28日(金) 13:00 ~ 14:00 A会場 (12A会議室)

[2A09] トルエン水素化反応に対して高いPt質量比活性を示すPt₄Co単原子合金触媒の設計

○藤田 堯久¹、織田 晃¹、山本 悠太¹、沢邊 恭一¹、薩摩 篤¹ (1. 名古屋大学)

13:00 ~ 13:15

[2A10] 静電場印加時の二酸化炭素固体吸着材特性

○増田 拓海¹、七種 紘規¹、千島 健伸¹、三瓶 大志¹、村上 洸太¹、関根 泰¹ (1. 早稲田大学)

13:15 ~ 13:30

[2A11] CO₂プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

○村田 大介¹、宮本 学¹、近江 靖則¹、上宮 成之¹、今井 勉¹、神原 信志¹ (1. 岐阜大学)

13:30 ~ 13:45

[2A12] Pt担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた光ケミカルルーピングによるCO₂還元

○岸村 拓¹、楠 和樹¹、桑原 泰隆^{1,2}、山下 弘巳¹ (1. 大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻、2. JSTさきがけ)

13:45 ~ 14:00

トルエン水素化反応に対して高い Pt 質量比活性を示す Pt₁Co-単原子合金触媒の設計

(名古屋大) ○ふじた たかひさ藤田 堯久・おだ あきら織田 晃・やまもと ゆうた山本 悠太・さねべ きょういち沢邊 恭一・さつま あつし薩摩 篤

1. 緒言

水素社会の実現に向け、水素キャリアの利用に関心が集まっている。その一つとしてメチルシクロヘキサン (MCH) / トルエン系の水素化・脱水素化がある。トルエンから水素キャリアとしての MCH への水素化には高表面積担体上に Pt ナノ粒子を分散させた担持触媒が有効である^[1]。特に、2.0 nm 程度の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す^[2]。しかし、Pt は希少且つ高価であるため、その使用量の削減が望まれている。Pt ナノ粒子の分散度を上げるだけでは省貴金属化に限界があるため、新たな触媒設計指針が必要不可欠である。

省貴金属化の他のアプローチとして、安価な卑金属を用いた反応場設計がある。しかし、卑金属ナノ粒子上では水素解離の活性化障壁が高いため、水素化効率が悪い^[3]。そこで、本研究では貴金属単原子と卑金属ナノ粒子から成る単原子合金触媒に着目した。卑金属表面上の貴金属単原子は水素解離に対して高い活性をもち、スピルオーバーを介して解離水素を卑金属表面に供給することで高い水素化効率を発揮する。そのため、不飽和炭化水素や不飽和アルデヒド、バイオマスなどに対して優れた水素化触媒性能が数多く見出されてきた^[3, 4]。しかし、安定な芳香族の水素化に有効な単原子合金触媒の設計例はない^[4]。

本研究では、2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面に Pt 単原子を合金化することで、Pt ナノ粒子触媒よりも圧倒的に高い Pt 質量比活性を有する反応場を設計できることを示す。

2. 実験

2-1. 触媒調製 ルチル型チタニア (r-TiO₂, JRC-TIO16) に担持された 6 wt% の Co ナノ粒子に Pt 硝酸塩水溶液 (0.1 wt%) を滴下し、ナノ粒子表面原子を Pt 原子でガルバニック置換した。以後、Pt_xCo_y/r-TiO₂ (x は Pt 担持量, y は Co 担持量) と表記する。比較触媒として、r-TiO₂ (JRC-TIO16) に Pt(NO₃)₂ を含浸、200 °C で 1 時間大気焼成することで 2.0 wt% Pt/r-TiO₂ (以後、Pt_{2.0}/r-TiO₂ と表記する) も得た。

2-2. トルエン水素化反応試験 50% H₂ ガス流通下、200 °C で 1 h 水素還元した触媒 10 mg に対して、125 °C で反応ガス (0.8% toluene/ 50% H₂/ Ar) を流し、反応開始後、70 分後の出口ガス濃度をガスクロマトグラフィー (GC-BID) を用いて分析した。

3. 結果および考察

Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂ の収差補正 HAADF-STEM により、Co ナノ粒子上で Pt 単原子の存在を確認した (Fig. 1A)。更に、Pt L_{III}-端 XAFS、及び CO-FTIR の分光学的解析を併用し、Pt 単原子合金の形成を確認した。Fig. 1B に Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂、Co_{6.0}/r-TiO₂、及び Pt_{2.0}/r-TiO₂ のトルエン水素化活性を示す。Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂

のトルエン水素化速度は Co_{6.0}/r-TiO₂ の 27.3 倍であった。この結果は、担持 Co ナノ粒子表面に極少量 (≒0.03 wt%) の Pt 単原子を固定化することでトルエン水素化活性が飛躍的に向上することを示している。Pt_{0.03}Co_{6.0}/r-TiO₂ の Pt 質量比活性は担持 Pt ナノ粒子触媒 (Pt_{2.0}/r-TiO₂) の 19.1 倍であった。Pt 量を 1/19 にしても同じ活性が得られるので、省貴金属化が可能となる。

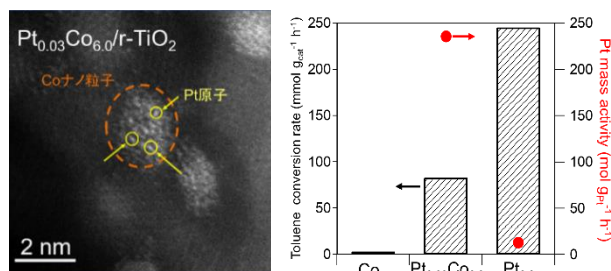


Fig. 1 (A) Pt₁Co-単原子合金触媒の HAADF-STEM 像。(B) 各触媒のトルエン水素化速度 (棒グラフ) 及び、Pt 質量比活性 (点)。

Fig. 2 に Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係を示す。粒子径は Co 担持量 (1.0, 3.0, 6.0, 10.0 wt%) で制御し、解析は HAADF-STEM 観察により行った。粒径が 1.8 nm 以下の領域では粒子径の増加に伴い Pt 質量比活性が劇的に向上した。一方、1.8 nm 以上の領域では活性はほぼ一定となった。この結果は、2.0 nm 程度にサイズ制御された Co ナノ粒子表面への Pt 単原子の合金化が高活性触媒の設計に重要であることを意味する。先行研究でも粒子径制御の重要性が主張されている^[2]。約 2.0 nm 以上の粒子径で多く形成する plane site が高い触媒活性を示す。これはトルエンの phenyl 基が 3~4 原子から成るアンサンブルサイトに好んで吸着し、反応が進行するためである。類似の粒子サイズ効果が本系でも表れていると予想される。

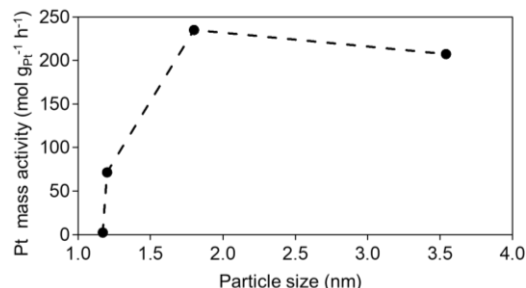


Fig. 2 Pt 単原子合金ナノ粒子の粒子径と Pt 質量比活性の関係。

- [1] R. Atsumi et al., *Appl. Catal. A*, **590**, 117374 (2020).
- [2] K. Murata et al., *Appl. Catal. A*, **629**, 118425 (2022).
- [3] X. Zhang, et al., *Nat. Commun.*, **10**, 5812 (2019).
- [4] R.T. Hannagan et al., *Chem. Rev.*, **120**, 12044 (2020).

静電場印加時の 二酸化炭素固体吸着材特性

（早稲田大学） ○増田拓海・七種紘規・千島健伸・
三瓶大志・村上洸太・関根 泰

1.緒言

化石燃料の燃焼などによる大気中の二酸化炭素(CO₂)量の増加は地球温暖化や気候変動などの環境問題を引き起こしている。CO₂排出量の削減に有力な方法としてCO₂の回収、貯蔵技術(CCS)がある。CO₂の回収方法には、固体吸着材および液体吸収剤等が広く研究されてきた。しかしながら、CO₂の吸着と脱着しやすさにはトレードオフの関係があり、性能改善には温度と圧力の制約が伴う。

この課題を解決するために、電場によるCO₂吸脱着制御に注目した。Sunらは、電場印加をすることで層状窒化ホウ素(BN)のCO₂吸着性能が変化し、電場制御がCO₂吸脱着の調整に有効であることを示した。しかし、電場制御に適した無機固体材料は未解明である。そこで、本研究ではCO₂の吸着や転換に広く研究されている酸化セリウム(CeO₂)に異種カチオンを置換させ、様々な無機固体材料の電場制御による吸着特性の変化を比較した。

2.実験

DFT計算にはVienna Ab initio Simulation Packageを用いた。交換相関汎関数としてPerdew-Burke-Ernzerhofを用いた。CeO₂のバルクおよびスラブモデルにおける k 点はそれぞれ(5×5×5), (1×1×1)とした。また、核緩和における収束閾値は10⁻⁵ eVとした。すべての構造最適化計算においてはスピンおよびファンデルワールス力を考慮してDFT-D3法を適用した。Ceの4f軌道について5.0 eVの U パラメータを設定した。また、静電場印加についてはスラブ表面に垂直な方向に $x = -0.50, -0.10, 0.00, 0.10, 0.50$ eV Å⁻¹の電位勾配を設定した。計算モデルはCeO₂ (1 1 1)面の4×4×3層とし、 z 軸方向に真空層を20 Å導入して、下一層を固定した。検討した置換モデルでは、計算モデルの最表面におけるCe2原子をカチオン(Ba, Ca, Ga, La, Sc, Sr, Y, Zr)に置換したものを用いた。

3.結果および考察

計算の結果、ドーパしたCeO₂に正の電場を印加した際、表面が負に帯電することで吸着は安定化し、負の静電場を印加した際、不安定化した。また、ドーパントごとに電場印加による吸着エネルギーの変化量は異なった。そこで、違いが生じる要因について検討を行った。支配因子として、電場印加によるCO₂-吸着材間の電子移動、CO₂分子の構造変化、そして吸着材表面の構造変化の3つが考えられる。以上の因子が考慮できるモデルを作成し、各因子の影響を検討した。結果、ドーパントごとにCO₂-吸着材の電子移動のしやすさが異なることが主な要因であると分かった。最後に、ドーパントによる電子移動のしやすさが異なる要因について検討した。ここで、金属酸化物について、カチオンの電気陰性度が小さいほど、酸素原子の電荷は負に大きく、ルイス塩基性が強くなることが知られている²⁾。そのため、ドーパントの電気陰性度と吸着エネルギー変化を比較した。その結果、電気陰性度の小さいカチオンほど吸着エネルギー変化が大きくなる傾向が見られ、より高いCO₂分解能を示すことが明らかとなった。

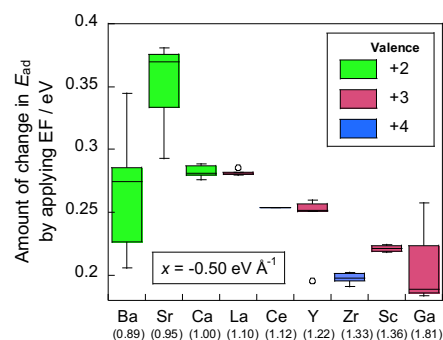


図1 電場印加時(-0.50 eV Å⁻¹)におけるドーパントの吸着エネルギー差と電気陰性度の関係

- 1) Q. Sun *et al.*, *Nanoscale*, **9** (2017) 19-24.
- 2) 田中虔一, “触媒講座 10 元素別触媒便覧”, 第1版, 地人書館 (1967), p.788.

CO₂ プラズマ処理ガスからの炭素捕集用触媒の開発

(岐阜大) ^{むらた だいすけ} 村田 大介・^{みやもと まなぶ} 宮本 学・^{おうみ やすのり} 近江 靖則・^{うえみや しげゆき} 上宮 成之・^{いまい つとむ} 今井 勉・^{かんばら しんじ} 神原 信志

1. 緒言

CO₂からの固体炭素生成は、CO₂の長期固定化を容易にするだけでなく、CO₂の有効利用にも繋がる。CO₂ 固体炭素化技術は、溶融塩電解¹⁾やメタンドライリフォーミングを活用した例²⁾が報告されている。我々は既報²⁾を参考に、大気圧プラズマにより CO₂ を分解し(CO₂ → CO + 1/2O₂)、その排ガスに触媒を作用させ CO 不均化反応(2CO → C + CO₂)を起こすことで CO₂の固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。本研究では、炭素捕集用触媒に注目し、炭素捕集温度やプラズマによる CO₂分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

2.1 触媒の調製

担体には日本アエロジル(株)製の AEROSIL®200 を用いた。硝酸ニッケル(II)六水和物を蒸留水に溶解させ上記担体に加え、含浸法により Ni を 50 wt.% 担持した。一晚乾燥し、空気下 600°C で 3 h 焼成した後、粒径を 355~500 μm に成形した。

2.2 活性試験

Fig. 1 に反応装置図を示す。プラズマ反応場の後方には、脱酸素剤(鉄粉と水の混合物)および脱水剤(シリカゲル)を設置し、炭素捕集場には CO および CO₂ のみを含む排ガス(CO₂ プラズマ処理ガス)を供給できるようにした。

炭素捕集場において、石英管に触媒 0.1 g と珪砂 1.0 g の混合物を充填して触媒の水素還元処理を 600°C で 1 h 行った後、炭素捕集温度を所定の温度に設定した。次に、プラズマ反応場において CO₂ 流量 10~50 mL_{STP}/min、印加電圧 14~20 kVpp で CO₂ プラズマ分解を行い、その排ガスを炭素捕集場へ供給した。炭素捕集後ガスの流量は石岐膜流量計で、組成は GC-TCD で分析した。試験前後の触媒の重量増加分を炭素析出量とし、炭素捕集場入口における CO および CO₂ に対しての炭素収率を算出した。

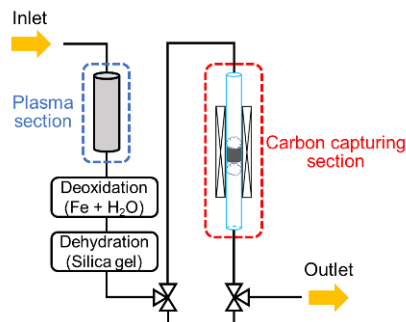


Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus.

3. 実験結果および考察

Table 1 に炭素捕集温度および CO₂ 分解率を変化させた場合の炭素収率を示す。まず、炭素捕集温度が炭素収率に及ぼす影響を評価した。炭素収率は 500°C で最大となり、600°C では大幅に低下した。熱力学的な要因に加え、600°C の場合は SEM 観察において反応性の低い不定形炭素の析出が見られたため、炭素により触媒表面が被覆され失活したことで収率が低下したと推測される。次に、プラズマ反応場における CO₂ 分解率が炭素収率に及ぼす影響を評価した。CO₂ 分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇したが、これは分解率上昇に伴う CO 供給濃度の増加のみならず、W/F も増大していることに起因すると推測される。

Table 1 Carbon yield at various temperatures and various CO₂ decomposition rates.

CO供給濃度※ [%]	W/F [g-cat. min/mol]	炭素捕集温度 [°C]	炭素収率 [%]
52.2	112	400	10.5
52.3	112	500	12.3
52.2	112	600	4.5
28.6	45	500	2.6
35.3	112	500	4.0
46.6	112	500	12.1
56.5	224	500	22.9

※ 炭素捕集場入口における濃度

また、CO₂ プラズマ処理ガスからの炭素捕集は、既報²⁾のようなメタンドライリフォーミング反応後ガスからの炭素捕集と比較すると、炭素収率が低い結果となった。原因として、CO₂ プラズマ処理ガスには脱酸素剤で取り切れなかった O₂ や CO₂ といった酸化性ガスの成分が多く、触媒が失活しやすい環境にあるためだと考えた。今後、H₂ などの共存ガスが炭素収率に及ぼす影響を評価する必要がある。

4. 結言

CO₂ プラズマ処理ガスに触媒を作用させることで CO₂ 固体炭素化を行う反応システムの開発を試みた。炭素捕集温度は 500°C 付近が最適であり、分解率の上昇に伴い炭素収率は上昇することが確認できた。

1) T. Kikuchi, *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **100**(30), 293-299 (2013)

2) C. Fukuhara, *et. al.*, *Chem. Eng. J. Adv.*, **5**, 100057 (2021)

Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を用いた 光ケミカルルーピングによる CO₂ 還元

(大阪大*・さきがけ**)○岸村 拓*・楠 和樹*・桑原 泰隆*,**・山下 弘巳*

1. 緒言

CO₂ の基礎化成品への変換手法の確立が必要とされている。変換可能な物質の中でも CO はメタノールや種々の炭化水素の原料となるため工業的に有用である。H₂ を用いて CO₂ から CO を生成する逆水性ガスシフト(RWGS)反応を環境負荷の少ない 200 °C 以下で駆動する触媒として、Pt を担持したモリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})が報告されている¹⁾。また、本触媒は表面プラズモン共鳴由来光吸収を示し、触媒に可視光を照射することで触媒活性の向上が期待できる。しかし、吸熱反応である RWGS 反応の平衡転化率は低温では低く非効率である。この問題を解決するために CO₂ と H₂ を交互に流すケミカルルーピングが利用できないかと着想した。本研究では Pt 担持モリブデン亜酸化物を用いて低温(~200 °C)、常圧下、可視光照射下で、ケミカルルーピングを利用した RWGS 反応を検討した。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO₃)を分散した水溶液に K₂PtCl₄ 前駆体および尿素を加え、90 °C で攪拌後、遠心分離にて洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を 200 °C で H₂ 還元処理を行うことで Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD, H₂-TPR, TG, UV-vis-NIR, XAFS 測定などを行った。触媒反応は、流通系反応装置を用いて流通ガスを CO₂, H₂, Ar と切り替えて行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より Xe ランプを用いて可視光照射($\lambda > 450$ nm)しながら行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に H₂ 気流中または CO₂ 気流中での Mo K-edge In situ XAFS 測定の結果から求めた Mo の価数変化を示す。Mo の価数が H₂ 流通下で減少し、CO₂ 流通下で増加が確認された。よって Mo 酸化物中に形成される酸素欠陥の生成と消失を介して RWGS 反応が進行していることが確認された²⁾。ケミカル

ルーピングを用いた RWGS 反応では CO₂ 流通下で CO が生成し、その生成速度は緩やかに低下した(Fig. 2)。これは Fig. 1 で見られた Mo の緩やかな酸化に対応していると考えられる。また、可視光照射により CO 生成速度が増加することが確認され、表面プラズモン共鳴に基づく光吸収による触媒活性の向上が認められた。以上の結果より、可逆なレドックス能を有する Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H_xMoO_{3-y})を用いたケミカルルーピングにより RWGS 反応を駆動できること、更に可視光照射により CO 生成速度が向上することが示された。

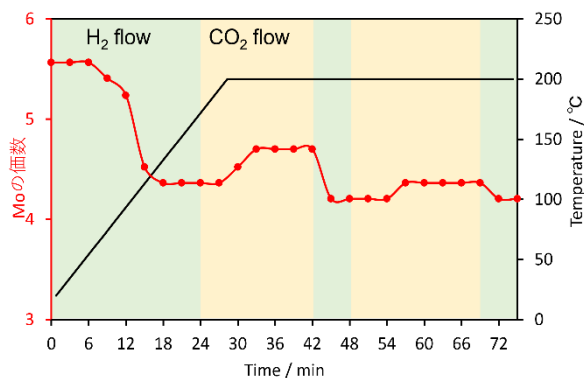


Fig. 1 The change of oxidation state of Mo species in Pt/H_xMoO_{3-y}(200) catalyst during in situ XAFS measurement.

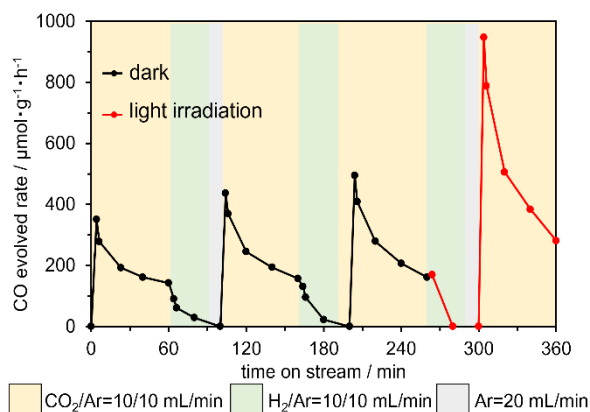


Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction chemical looping over Pt/H_xMoO_{3-y}(200) with and without visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm).

- 1) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).
- 2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A13-2A17] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (9)

座長:藤原 翔(山形大学)

2022年10月28日(金) 14:15 ~ 15:30 A会場 (12A会議室)

[2A13] 鉄鋼スラグを原料とした CaO系酸化物複合体への転換と CO₂回収への応用

○桑原 泰隆^{1,2}、花木 愛子¹、山下 弘巳¹ (1. 大阪大学、2. JSTさきがけ)

14:15 ~ 14:30

[2A14] ギ酸からの水素生成反応における PdAg二元系合金触媒への Cr添加の効果

○藤田 達也¹、森 浩亮¹、山下 弘巳¹ (1. 大阪大学大学院工学研究科)

14:30 ~ 14:45

[2A15] GaO_x修飾 Pdナノ粒子触媒を用いた CO₂水素化によるギ酸合成

○森 浩亮¹、畑 拓仁¹、山下 弘巳¹ (1. 大阪大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[2A16] フッ化物触媒による CO₂と廃棄金属ケイ素からのギ酸・メタノール合成

○本倉 健^{1,2}、中尾 海輝²、中川 智尋²、眞中 雄一^{3,2} (1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. 産業技術総合研究所)

15:00 ~ 15:15

[2A17] 1気圧 CO₂を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

○竹内 勝彦¹、陳 銘予¹、小泉 博基¹、松本 和弘¹、深谷 訓久¹、崔 隆基¹、重安 真治²、松本 清児²、羽村 敏²、崔 準哲¹ (1. 産業技術総合研究所、2. 東ソー株式会社)

15:15 ~ 15:30

鉄鋼スラグを原料とした CaO 系酸化物複合体への転換と CO₂ 回収への応用

(大阪大*・さがけ**)○桑原 泰隆*,**・花木 愛子*・山下 弘巳*

1. 緒言

製鉄産業では、高炉で鉄鉱石を還元する過程で高炉スラグが、転炉で銑鉄を精錬し鉄鋼を生産する過程で転炉スラグがそれぞれ副生成される。これらスラグの大部分はセメントやコンクリートなどの原料として再利用されているが、転炉スラグは FeO 含有量が多い特異な組成を持つため高炉スラグに比べて再利用が難しく、新しい利用法の開発が求められている。我々は最近、高炉スラグを CaO-多孔質シリカ複合体へと変換するプロセスを開発するとともに、複合体に含まれる結晶性 CaO の特性を利用した CO₂ 吸着への応用を行っている¹⁾。転炉スラグを原料にして同様の CO₂ 吸着材が合成できれば、転炉スラグの有効利用につながるとともに、CO₂ 回収貯留(CCS)に必要な CO₂ 吸着材を鉄鋼産業から安価かつ大量に供給できる可能性がある。本研究では簡便なプロセスにより転炉スラグから CaO 系酸化物複合体を合成し、その CO₂ 吸着性能について評価した²⁾。

2. 実験

転炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた。この溶液に細孔形成剤(Pluronic P123)を加え、100 °C で 24 h 加熱し、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C で焼成することにより、転炉スラグ由来金属成分を全て含んだ CaO-Fe₃O₄-SiO₂ 複合体(Cslag CFS)を合成した。ギ酸に代えて、3 mol/L の硝酸、塩酸でも同様に合成し、酸の影響を調査した。試料の構造は XRD, N₂ 吸脱着測定, TEM, STEM-EDX により評価した。CO₂ 吸脱着性能は、熱重量分析装置を用い、700 °C, 10% CO₂/N₂ 流通下での試料の重量変化を測定することで評価した。

3. 結果および考察

XRD 測定では、高角度側に CaCO₃(CaO)と Fe₃O₄ 由来の回折パターンが、低角度側にメソポーラスシリカの規則配列に由来するピークが確認された。N₂ 吸脱着測定より比表面積は約 64 m²/g、細孔径は 12 nm と見積もられ、原料の転炉スラグと比べて高い比表面積およびメソ細孔を有していることが分かった。さらに、TEM 観察では、形状とコントラストが異なる 3 種類の粒子が観察された。STEM-EDX および電子線回折から、結晶性の CaO 粒子と Fe₃O₄ 粒子、非晶質 SiO₂ を主成分とする粒子が観察された(Fig. 1)。これらのことから、転炉スラグを原料として CaO-Fe₃O₄-SiO₂ 複合体が得られたことがわかった。

CO₂ 吸着性能を評価したところ、転炉スラグを用いて合成した試料は 700 °C にて可逆的に CO₂ を吸脱着できることが確認された(Fig. 2)。単位重量当たり

の CO₂ 吸着量は 0.234 g-CO₂/g であり、溶解酸として硝酸や塩酸を用いた場合にはこのような高い CO₂ 吸着量は得られなかった。高炉スラグを原料とした場合と比べると、CO₂ 吸着量は約 1.2 倍に向上し、繰り返し吸脱着試験における再利用性も向上した。これは原料の転炉スラグに含まれる CaO 成分が多かったことに加え、SiO₂ 成分が少なく、高温使用時に不活性なカルシウムシリケート相の生成が抑制されたためだと考えられた。

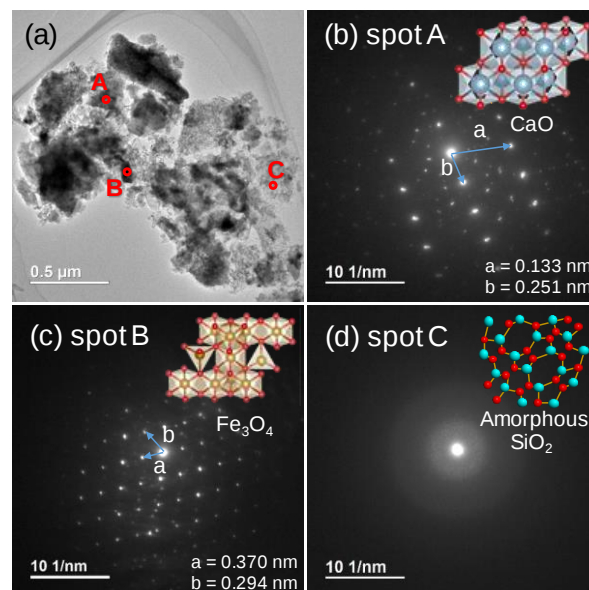


Fig. 1 (a) STEM image of Cslag CFS and SAED images for (b) spot A, (c) spot B, and (d) spot C, respectively.

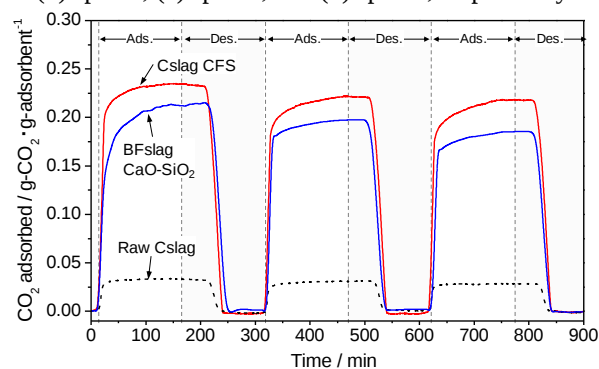


Fig. 2 CO₂ adsorption/desorption test using CaO-Fe₃O₄-SiO₂ composite synthesized from converter slag (Cslag CFS), CaO-SiO₂ composite synthesized from blast furnace slag (BFslag CaO-SiO₂), and raw converter slag (Adsorption: 700 °C in 10% CO₂/N₂ for 150 min, Desorption: 700 °C in N₂ for 150 min).

1) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, **22**, 3759 (2020).

2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 372 (2022).

ギ酸からの水素生成反応における

PdAg 二元系合金触媒への Cr 添加の効果

(大阪大)○^{ふじたたつや}藤田達也・^{もりこうすけ}森浩亮・^{やましたひろみ}山下弘巳

1. 緒言

ギ酸(HCOOH)は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、貯蔵・輸送が容易であることから水素エネルギーキャリアとして注目されている。ギ酸を水素キャリアとして用いるためには、ギ酸を高効率に分解し、水素を生成する触媒の開発が必要とされている。我々は、PdAg ナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子への第3元素添加により、さらなる活性向上を目指した。

2. 実験

アミノ基修飾した MSC 担体上に Pd の前駆体(Pd(NO₃)₂)、Ag の前駆体(AgNO₃)、Cr(NO₃)₃・9H₂O 等の第3元素前駆体を含浸担持し、NaBH₄ による化学還元を行うことで PdAgM/amine-MSC (M=Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとしては HAADF-STEM 観察、XAFS 測定などを行った。

ギ酸分解反応は、シュレンク管に触媒 50mg、10M のギ酸を投入し、75°C で反応させ行った。水素生成量の定量には、ガスビュレットを用いた発生ガス定量装置を用い、反応開始時からのガスシリンダー内の水面減少量から気体発生量を測定し、反応活性を評価した。

3. 実験結果および考察

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第3元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し(Fig. 1)、初期ターンオーバー頻度(TOF)=6898 h⁻¹ という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd,Ag,Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた(Fig.2)。

また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は3価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。

重水素同位体効果から、PdAg 合金ナノ粒子への Cr 酸化物修飾により C-H 結合の開裂の過程が促進されていること、H₂-D₂ 交換反応により、H₂ 脱離の過程が促進されていることがわかった。また、DFT 計算からも Cr 酸化物修飾により、PdAg のときよりも電子リッチな Pd 種が形成され、それにより C-H 結合の開裂、および H₂ 脱離の過程が促進されていることが示唆された。

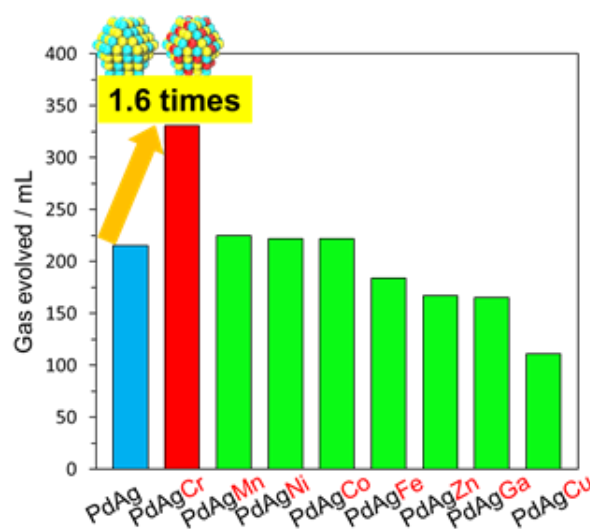


Fig. 1 The catalytic activity of ternary alloy catalyst supported on amine-MSC in H₂ production from formic acid

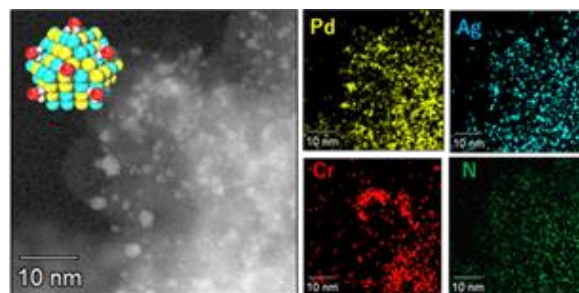


Fig. 2 STEM image and EDX mapping of PdAgCr supported on amine-MSC

1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.* **8**, 2277–2285 (2018)

GaO_x 修飾 Pd ナノ粒子触媒を用いた CO₂ 水素化によるギ酸合成

(大阪大工) 〇森 浩亮・畑 拓仁・山下 弘巳

1. 緒言

高密度の液体水素キャリアを安全に貯蔵・運搬し、必要に応じて高効率に水素を発生させる水素貯蔵・発生システムが有望視されている。中でもギ酸は毒性が低く、高い安定性をもち、脱水素に必要なエネルギーも低く理想的な水素キャリアに成り得る。さらに二酸化炭素の水素化($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$)により合成できることから、再生可能な水素エネルギーキャリアとしても注目されている。我々は、酸化物クラスター修飾という新たな手法を提案し、活性金属ナノ粒子触媒の電子状態制御に基づく触媒活性の向上を目指している。本研究では、CO₂からのギ酸合成に活性な Pd ナノ粒子を第 13 族元素 (Ga, Al, B) の酸化物クラスターで表面修飾することで、触媒活性の向上を検討した。

2. 実験

担体である *g*-C₃N₄ (CN) に Pd 前駆体として Na₂PdCl₄ 水溶液および Ga(NO₃)₃·*x*H₂O 等の第 13 族元素前駆体を加え含浸担持したのち、NaBH₄ による化学還元を行い Pd@GaO_x/CN 等の触媒を調製した。ギ酸合成には反応容器としてオートクレーブを用い、触媒 10 mg、H₂ ガスおよび CO₂ ガス各 1MPa、1M の NaHCO₃ 水溶液を封入して 100 °C で攪拌することで反応を行った。

3. 結果および考察

Pd@GaO_x/CN の HAADF-STEM 像から、5 nm 程度の均一なナノ粒子が CN 上に高分散に担持されている様子が観察された(Fig. 1a)。EDX 元素マッピング (Fig. 1b-d)、XAFS 等の分析結果より、Pd ナノ粒子近傍に GaO_x が存在していることが分かった。ギ酸合成反応において、第 13 族元素の添加はいずれも触媒活性を向上させた。特に、Pd@GaO/CN が最も高い活性を示し、表面露出 Pd 当たりの TON は Pd/CN の約 6 倍であった(Fig. 2)。HD 交換反応($\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD}$)の反応速度定数 *K*_{HD} から水素開裂能を評価したところ Ga 修飾により水素開裂能が向上していることが明らかになった。また、理論計算から第 13 族元素修飾は Pd 表面に電荷の不均衡を生じさせ(Fig. 3)、水素開裂ステップだけでなく、HCO₃⁻の吸着も促進させていることが示された。

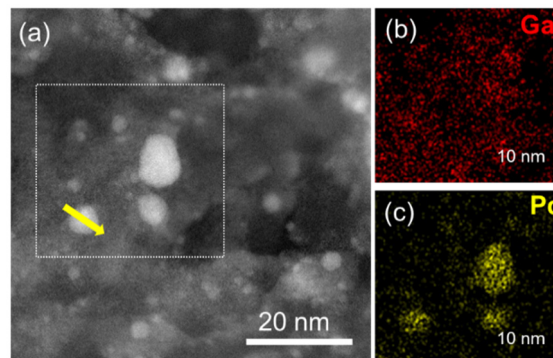


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of PdGa/CN, (c) and (c) EDX mapping of Pd and Ga.

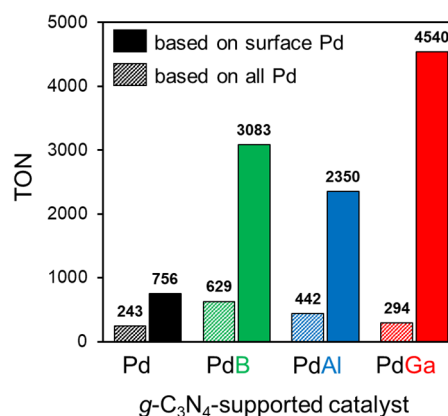


Fig. 2 TON in the CO₂ hydrogenation to FA

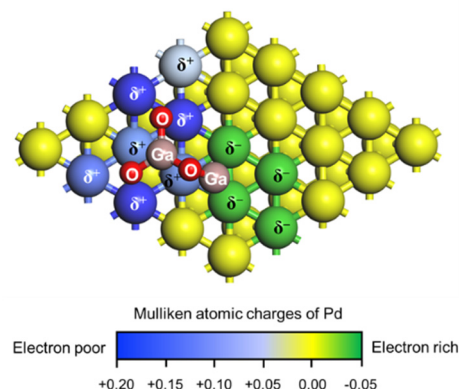


Fig. 3 Atomic charge of Pd@GaO_x/CN

フッ化物触媒による CO₂ と廃棄金属ケイ素からの ギ酸・メタノール合成

(横国大*・東工大**・産総研***) ○本倉 健*,**・中尾 海輝**・中川 智尋**・眞中 雄一*,**,*

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) の還元的変換反応によるギ酸やメタノールの合成が注目されている。還元反応には還元剤が必須であり、水素 (H₂) を還元剤とする触媒反応系が多数報告されている。¹⁾ 一方で、ヒドロシラン (R₃Si-H) を用いる CO₂ の還元反応に関しても研究が進展しており、金属錯体触媒や有機分子触媒が報告されてきた。²⁾

本研究では、ヒドロシランによる CO₂ 還元における反応機構に基づき、金属ケイ素 (Si) の還元剤としての活用を着想した。金属ケイ素は太陽光パネルの廃棄・リサイクル工程において回収できる可能性がある。太陽光パネルのほとんどはシリコン型であり、シリコンは重量当たり 2~3% を占める。³⁾ 国内における将来の電源構成の目標値として太陽光発電は 14~16% (2030 年度) であり⁴⁾、太陽光パネルの耐用年数から考えて、2050 年には世界で 60-78 メガトンのパネルが廃棄されると見積もられている。⁵⁾

当研究室では、ジシラン (R₃Si-SiR₃) を用いる CO₂ の還元反応において、tetrabutylammonium fluoride (TBAF) が有効な触媒となることを見出している。⁶⁾ 反応機構として、Si-Si 結合の切断と Si-H 種の系中での発生、この Si-H 種による CO₂ のギ酸への還元が推定される。そこで、CO₂ 還元反応において、ジシランと同様に Si-Si 結合を有する金属ケイ素の活用を検討した。⁷⁾

2. 実験

シリコンとして太陽光パネル製造工程で廃棄されるものの同等の Czochralski 単結晶シリコンを用いた。このシリコンウエハをアルミナ乳鉢を用いて粉碎し、篩を用いて粒子径を整えた。触媒反応では、シリコン粉末に、10 mmol の水を添加し、任意の圧力の CO₂ 雰囲気下、触媒量の TBAF と DMSO 溶媒を加え、加熱攪拌を行った。反応の生成物は GC-MS、GC-FID および ¹H NMR を用いて定性・定量した。

3. 結果および考察

まず、種々のフッ化物塩を用いて常圧 CO₂ と 40 μm 以下に整粒したシリコン粉末との反応を行った。0.05 mmol の TBAF を用いると常圧 CO₂ 雰囲気・95℃において 0.5 mmol 以上のギ酸の生成が確認された。一方で、他のアニオンをもつ TBA 塩では反応は全く進行しなかった。フッ化物としては、フッ化セシウム、フッ化カリウムを用いたときもギ酸の生成が確認された。また、水を添加しない場合、ギ酸はほと

んど生成しなかった。

生成したギ酸が CO₂ 由来であることを確認するため、¹³CO₂ を用いる反応を実施した。反応液の ¹H NMR 測定結果から、生成したギ酸のホルミル基に結合した水素のシグナルの分裂が確認された。これは、¹H-¹³C カップリングに由来する。その他、¹³C NMR、GC-MS 測定より、ギ酸に ¹³C が導入されていることが確認され、CO₂ がギ酸へと還元されていることが示された。

ギ酸の収率向上を目指し、反応器にステンレス製オートクレーヴを用いて CO₂ 量を制限・CO₂ を加圧して実験を行った (Table 1)。条件検討の結果、CO₂ 基準の収率は最高で 68% まで向上した。

Table 1. CO₂ conversion reaction catalyzed by TBAF with powdered silicon as a reducing agent

$\text{CO}_2 + \begin{matrix} \text{Si} \\ \text{(powdered wafer)} \\ \text{(5 mmol)} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{(10 mmol)} \end{matrix} \xrightarrow[\text{DMSO (2 mL)}]{\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \text{ (0.85 mmol)}} \text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{H}$ 95 °C, 24 h			
Reactor	CO ₂ (atm)	Formic acid (mmol)	Yield based on CO ₂ (%)
Autoclave	1.0	0.82	68
Autoclave	5.0	1.05	17
Autoclave	9.2	1.75	16

触媒量と添加剤の最適化によるメタノールの合成、および反応後の固体の XPS 分析に基づく反応機構に関しても、発表において報告する。

参考文献

- 1) W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem. Rev.* **115**, 12936 (2015).
- 2) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, and M. Beller, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015); R. A. Pramudita and K. Motokura, *Green Chem.* **20**, 4834 (2018).
- 3) M. Peplow, *ACS Cent. Sci.* **8**, 299 (2022).
- 4) <https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/> (資源エネルギー庁)
- 5) S. Weckend, A. Wade, G. A. Heath, *End of Life Management: Solar Photovoltaic Panels*, IRENA And IEA-PVPS, 2016.
- 6) K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett.* **44**, 1464 (2015).
- 7) R. A. Pramudita, K. Nakao, C. Nakagawa, R. Wang, T. Mochizuki, H. Takato, Y. Manaka, K. Motokura, *Energy Adv.* **1**, 385 (2022).

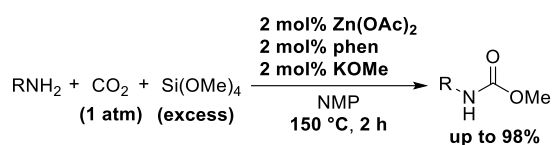
1 気圧 CO₂ を原料とした環境調和的なポリウレタン原料合成

(産業技術総合研究所*・東ソー株式会社**)

○竹内 勝彦*・陳 銘予*・小泉 博基*・松本 和弘*・深谷 訓久*・崔 隆基*・
重安 真治**・松本 清児**・羽村 敏**・崔 準哲*

1. 緒言

我々の研究グループでは、再生・再利用が可能な反応剤である Si(OMe)₄ と、Zn(OAc)₂/phen (phen = 1,10-phenanthroline) 触媒を用いることで、アミンと CO₂ からポリウレタン原料前駆体として期待される有機カルバメート (RNHCOOR') を環境調和的に合成する手法を開発した^[1]。しかし、この手法では高い CO₂ 圧力 (50 atm) と長い反応時間 (150 °C、24 時間) が必要であり、工業プロセスに展開するためには反応効率を大幅に改善する必要がある。本発表では、この Si(OMe)₄ および Zn(OAc)₂/phen 触媒を用いたカルバメート合成反応について、実験と計算の両面から反応機構を明らかにし、その結果に基づいて反応系を改良することで、反応効率の大幅な向上に成功したことを報告する (図 1) ^[2]。

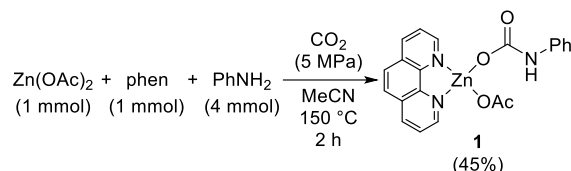
図 1. 1 気圧 CO₂ からの有機カルバメート合成

2. 実験

Zn(OAc)₂、phen、アニリンを CO₂ 加圧下で反応させることで、反応中間体として想定していた亜鉛カルバメート錯体 Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**) の別途合成を検討した。また、DFT 計算による反応経路探索を行った。さらに、中間体 **1** の反応性調査と DFT 計算による反応経路探索から明らかとなった律速段階の情報を元に、反応系の改良に取り組んだ。

3. 結果および考察

まず、Zn(OAc)(OC(=O)NHPh) (**1**) の合成・単離に成功した (図 2)。次に、**1** が Si(OMe)₄ と化学量論的に反応し、有機カルバメートを与えることを明らかにした。さらに、DFT 計算から、この **1** と Si(OMe)₄ との反応が触媒サイクルの律速段階であること、不安定な五配位ケイ素種を経由して反応が進行することを見出した。

図 2. 亜鉛カルバメート錯体中間体 **1** の別途合成

そこで、この律速段階を加速するために、溶媒量の Si(OMe)₄ を使用したところ、CO₂ 圧力を 1 気圧に低減することに成功した (表 1, entry 1)。続いて、反応を加速するために、反応温度を下げて添加剤の探索を行ったところ、Si(OMe)₄ と反応して活性な五配位ケイ素種を与えることが知られている KOMe や KF を加えると反応が加速された (表 1, entries 3, 4)。さらに、KOMe の良溶媒である NMP を添加すると反応がより加速された (表 1, entry 5)。最終的に、CO₂ 圧力 1 気圧、反応時間 2 時間、反応温度 150 °C という反応条件で、有機カルバメートを高収率で合成することに成功した (表 1, entry 6)。また、本手法は工業的に重要なポリウレタン原料であるジカルバメートの合成にも適用可能であった。

表 1. カルバメート合成の反応条件最適化

$\text{PhNH}_2 + \text{Si(OMe)}_4 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{temp., time}]{\begin{matrix} 2 \text{ mol\% Zn(OAc)}_2 \\ 2 \text{ mol\% phen} \\ 2 \text{ mol\% additive} \end{matrix}} \text{Ph-NH-CO-OMe}$				
entry	additive	temp. (°C)	time (h)	yield (%) ^a
1	-	150	6	91
2	-	130	3	22
3	KOMe	130	3	62
4	KF	130	3	46
5	KOMe + NMP (2 mL)	130	3	96
6	KOMe + NMP (1 mL)	150	2	96

^aYields were determined by ¹H NMR analysis using mesitylene as an internal standard.

・謝辞

本研究成果ははカーボンリサイクルファンド 2021 年度研究助成の支援によって得られたものである。

・参考文献

- [1] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, N. Fukaya, H. Yasuda, J.-C. Choi, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1501.
[2] K. Takeuchi and J.-C. Choi et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 18066.

水素・エネルギーキャリア・CCU

[2A18-2A21] 水素・エネルギーキャリア・CCU・カーボンリサイクル (10)

座長:田代 啓悟(成蹊大学)

2022年10月28日(金) 15:45 ～ 16:45 A会場 (12A会議室)

[2A18] 廃棄物処理ガスを原料とする DME製造プロセスの実現可能性と CO₂削減の検討

○塩谷 真生¹、武石 薫¹、武田 和宏¹ (1. 静岡大学)

15:45 ～ 16:00

[2A19] 二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

○竹内 未佳¹、東 正信²、天尾 豊^{1,2} (1. 大阪公立大学大学院理学研究科、2. 大阪公立大学人工光合成研究センター)

16:00 ～ 16:15

[2A20] 生体/可視光吸収色素を用いた CO₂およびアセトンから生分解性高分子原料のワンポット合成

○紀太 悠¹、東 正信²、天尾 豊² (1. 大阪市立大学大学院 理学研究科、2. 大阪公立大学 人工光合成研究センター)

16:15 ～ 16:30

[2A21] 芳香族アミン上での光化学的 CO₂固定化反応の開発

○五味 杏介¹、松本 剛¹、保田 修平¹、野村 淳子¹、横井 俊之¹ (1. 東京工業大学科学技術創成研究院)

16:30 ～ 16:45

廃棄物処理ガスを原料とする DME 製造プロセスの実現可能性と CO₂ 削減の検討

(静大工) ○塩谷 真生・武田 和宏・武石 薫

1. 緒言

化学プラントを始めとする大規模プラントにおいて CO₂削減は重要な課題である。廃棄物処理場から出る排ガスは各成分ガスに分けられたのち工業利用する際、多量の CO₂を排出し、多くのエネルギーを消費する。そこで、これら排ガスを原料とし他の有用な物質を製造するプロセスが実現できれば省エネルギー、資源の有効活用化の観点から非常に有意義である。

DME（ジメチルエーテル）は、燃焼時のクリーンさや、水素と一酸化炭素や二酸化炭素があれば合成できるという原料調達の幅広さから注目されている次世代燃料である。また、物性が LP ガスと類似しており、既存インフラ技術が流用できる点も優れている。

廃棄物処理ガスを原料とし、DME の製造を行えるプロセスが実現すれば、資源の有効利用化や昨今のエネルギー問題の解決に対して寄与することができる。しかし、このプロセスの実現に向けた実現可能性の検討については未開拓である。

そこで本研究では廃棄物処理ガスを原料とする DME 製造プラントの実現可能性とそれによる CO₂削減について検討する。

2. 実験方法

検討を行うにあたって、プロセスシュミレーターの HYSYS¹⁾を用いた。HYSYS 内でプロセスを作成し、その結果からプラントのコスト推算や CO₂ 排出量の調査を行うことで、プロセスの経済面、環境面からの実現可能性の評価した。

3. 結果

設計したプロセスの PFD(Process Flow Diagram)を図 1 に示す。

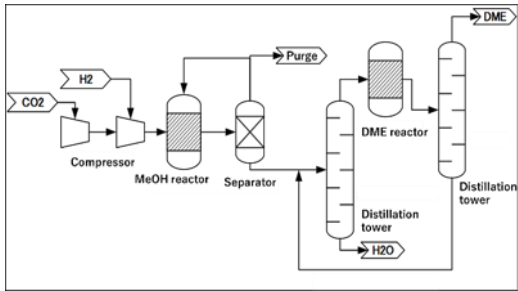


図 1 設計したプロセスの PFD

プロセスの設計結果および CO₂ 排出量の主要結果を表 1 に示す。またプラントコストを表 2 に示す。

表 1 プロセス主要結果

Raw material CO2	1690 kmol/h
Raw material H2	7500 kmol/h
DME production	781 kmol/h
DME purity	99 mol%
CO2 emissions	611 kmol/h

プラントのコスト推算には Bare Module Cost Estimation 法²⁾を用いた。この推算法では、機器購入コストに、圧力や機器材料による影響を考慮した係数をかけることで機器の設置コストを算出する。そこへプラント建設時の予備費用を足してプラント建設コストとする。

これを用いて設計したプラントの建設費を推算したところ表 2 に示すようになった。

表 2 プラントコスト

Process vessel	\$3,811,928
Heat exchanger	\$5,374,384
Electronic pump	\$93,763
Electronic compressor	\$53,819,432
Bare module cost	\$63,099,508
Plant construction	\$74,457,419

表 2 よりプロセスのコストのうち、コンプレッサーにかかる費用が最も多いとわかった。また、CO₂ 排出量についても、コンプレッサーの占める割合が 6 割であった。これは本プロセスが非常に高圧であるためである。

4. 結言

廃棄物処理ガスを用いた DME 製造プロセスの設計と評価を行った。今後は様々な条件のプロセスについて同様にプロセスの設計とそのコストや CO₂ 排出量の調査を行い、実現可能性に向けた課題を明らかにしていく。

参考文献

1)AspenHYSYS,
<https://www.aspentech.com/ja/products/engineering/aspen-hysys>

二酸化炭素を原料とする可視光駆動型不飽和ジカルボン酸の合成系構築

(大阪公大) ○^{たけうち}竹内 ^み未佳・^{ひがし}東 ^{まさのぶ}正信・^{あま}天尾 ^{ゆたか}豊

1. 緒言

フマル酸は不飽和ポリエステル樹脂や生分解性高分子として知られているポリブチレンサクシネートの原料である極めて有用な不飽和ジカルボン酸である。現在、フマル酸は石油資源を原料に用いて合成されているため製造過程における多量のCO₂排出が問題とされており、持続可能な社会実現の観点からは、より環境負荷の少ないフマル酸合成法の開発が求められている。これらの背景より本研究では、可視光を駆動力に用いて地球温暖化の原因物質である二酸化炭素をバイオマス由来化合物であるピルビン酸へと固定し、L-リンゴ酸を経てフマル酸を合成することを試みた。熱力学的に安定な二酸化炭素の固定には効果的な触媒を選択する必要がある、本研究では温和な条件下でも高い選択性を持つ生体触媒に着目した。脱炭酸リンゴ酸脱水素酵素 (MDH) は補酵素 NADH 存在下でピルビン酸への炭酸固定反応を触媒し L-リンゴ酸を生成する。フマラーゼ (FUM) は L-リンゴ酸脱水反応を触媒しフマル酸を生成する。なお、すでに図 1 (a) に示す、MDH および FUM を用いたピルビン酸および二酸化炭素を原料とするフマル酸合成に成功している¹⁾。図 1 (a) では、MDH の補酵素 NADH が高価であるにもかかわらず犠牲還元剤として働いており、再度 NAD⁺を NADH へと還元することが求められる。そこで、NADH の再生に可視光駆動型酸化還元系 (図 1 (b)) を適用し、電子供与体としてトリエタノールアミン (TEOA)、可視光増感剤として水溶性亜鉛ポルフィリン (ZnTPPS)、触媒として [Cp*Rh(bpy)(H₂O)]²⁺ (Cp*: 1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル、bpy: 2,2'-ビピリジル) を用いて NAD⁺を NADH へと還元する²⁾。本研究では、図 1 (a) および (b) に示す反応を連結させ、可視光を照射することで二酸化炭素およびピルビン酸からフマル酸をワンポットで合成する可視光駆動型フマル酸合成系の構築を目指した (図 1)。

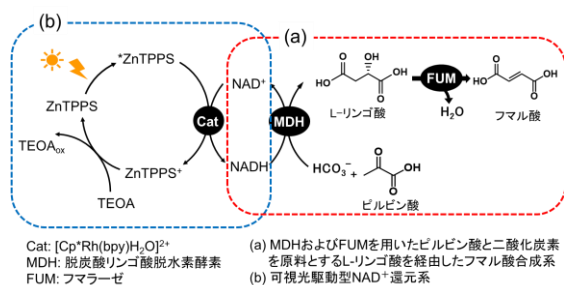


図 1. 二酸化炭素およびピルビン酸を原料とした可視光駆動型ワンポットフマル酸合成系

2. 実験

ピルビン酸 Na (5.0 mM)、MgCl₂ (5.0 mM)、TEOA (0.2 M)、[Cp*Rh(bpy)(H₂O)] (10 μM)、ZnTPPS (10 μM)、NAD⁺ (0.5 mM)、NaHCO₃ (100 mM)、MDH (0.70 U)、FUM (0.50 U) を含む pH 7.8 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液を 5 mL 調製した。反応溶液を凍結脱気し、気相を CO₂ ガスで置換した後に反応温度を 30 °C にし 250 W ハロゲンランプを用いて可視光を照射することで反応を開始した。生成した L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフを用いて定量・分析した。

3. 結果と考察

照射時間とともに反応中間体である L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し、特にフマル酸は 5 時間後まで定常的に生成した (図 2)。さらに 25 時間後のフマル酸生成濃度を調べたところ 94 μM まで増加した。この結果は、MDH および可視光照射により NAD⁺から生成した NADH を用いて二酸化炭素およびピルビン酸から L-リンゴ酸が生成し、続いて FUM の触媒機能により L-リンゴ酸が脱水されることでフマル酸が生成したことを示している。

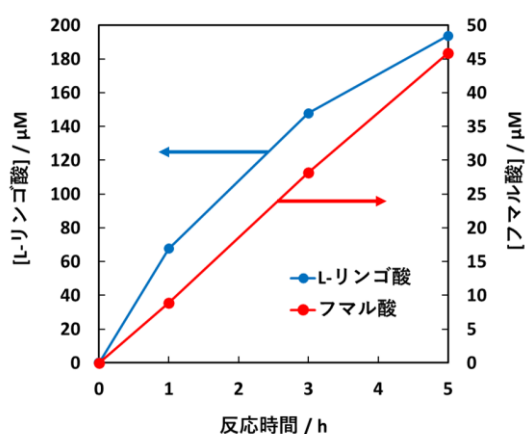


図 2. 可視光駆動型フマル酸合成系における L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化

- 1) M. Takeuchi, Y. Amao, *React. Chem. Eng.*, 2022, Advance Article DOI: 10.1039/D2RE00039C
- 2) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thommes, C. Wandrey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 388 (1990)

生体/可視光吸収色素を用いた CO₂ およびアセトンから 生分解性高分子原料のワンポット合成

（大阪市大*・大阪公大**） ○紀太^{きた} 悠^{ゆう}*・東^{ひがし} 正信^{まさのぶ}**・天尾^{あまお} 豊^{ゆたか}**

1. 緒言

二酸化炭素を資源として捉え、有用な化学品へと変換する CCU 技術は、気候変動だけでなく枯渇資源問題に対する解決策の一つとして注目されている。熱力学的に安定な二酸化炭素を有機分子へと固定するには、有用な触媒を選定する必要がある、アセトンカルボキシラーゼ（AC）は二酸化炭素をアセトンに固定可能な生体触媒である。

当研究室では、AC および 3-ヒドロキシ酪酸脱水素酵素（HBDH）を含む酵素抽出液を利用し、二酸化炭素およびアセトンから生分解性高分子材料である 3-ヒドロキシ酪酸をワンポットで合成可能な反応系を報告した¹。しかしながら、HBDH の天然補酵素 NADH は高価であるにも関わらず、AC の触媒作用により生成したアセト酢酸の還元反応に伴い NAD⁺ へと酸化される。そこで本研究は、可視光利用により NAD⁺ から NADH へ還元可能な可視光駆動型 NADH 再生系に着目し²、可視光駆動型 NADH 再生系に HBDH を添加することでアセト酢酸から 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光還元系の構築に成功した（図 1. (a)）。さらに、AC およびアセト酢酸光還元系を連結し、二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系を構築した（図 1）。最終的に、炭素源として HCO₃⁻ でなく火力発電排気ガスに含まれる CO₂ 濃度と同程度の CO₂:N₂ 混合ガス（15%:85%）を図 1 の系に適用することで低濃度 CO₂ ガスから直接 3-ヒドロキシ酪酸の合成を試みた。

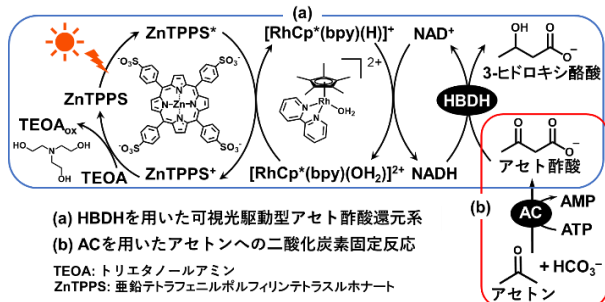


図 1. 生体/光触媒利用による二酸化炭素およびアセトンを原料としたワンポット可視光駆動型 3-ヒドロキシ酪酸合成系

2. 実験

アセトン (0.50 mM)、NaHCO₃ (50 mM)、ATP・2Na (2.0 mM)、MgCl₂ (5.0 mM)、TEOA (0.20 M)、ZnTPPS (50 μM)、[RhCp*(bpy)(OH₂)₂]²⁺ (5.0 μM)、NAD⁺ (2.0 mM)、酵素抽出液（AC: 0.051 U、HBDH: 0.47 U）を含む pH 7.0 の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 5.0 mL にハロゲンランプを用い可視光を照射することで反応を開始した。

3. 結果および考察

反応溶液に可視光を照射したところ、図 2 に示すように可視光照射 2 時間まで定常的にアセト酢酸濃度が増加した後減少するのに対し、3-ヒドロキシ酪酸濃度はシグモイド曲線的に増加した。これは AC の触媒作用によって生成したアセト酢酸が、NADH 再生系で生成した NADH を利用し、HBDH の触媒作用により最終的に 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されたことを意味している。光照射 7 時間で 407 μM の 3-ヒドロキシ酪酸が生成し、アセトンの 81% が 3-ヒドロキシ酪酸へと変換されており、ワンポットで二酸化炭素およびアセトンから 3-ヒドロキシ酪酸が合成可能な光化学系の構築に成功した。

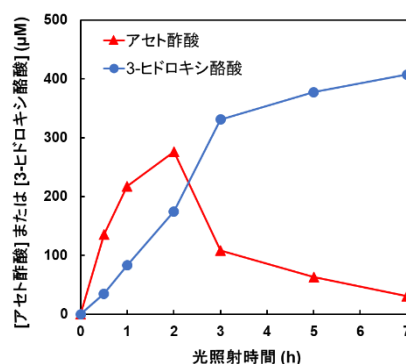


図 2. 光照射時間に対するアセト酢酸および 3-ヒドロキシ酪酸濃度変化

- 1) Y. Kita, R. Fujii, Y. Amao, *Sustain. Energy Fuels*, 投稿中.
- 2) S. H. Lee, J. H. Kim, C. B. Park, *Chem. Eur. J.*, **19**, 4392 (2013).

芳香族アミン上での光化学的 CO₂ 固定化反応の開発

(東京工業大科学技術創成研究院) 五味 杏介・松本 剛・保田 修平・
野村 淳子・横井 俊之

1. 緒言

近年, CO₂ が安価・低毒性, および入手容易な次世代型炭素源として有望視されており, 水素化による還元型 C1 生成物等への変換反応が精力的に研究されている.¹⁾ 一方, それらと同様に注目される技術の一つが, 種々の有機化合物と CO₂ との反応による CO₂ 固定化反応である. これまでに, Rh 錯体触媒共存下での熱反応によるベンゼンからの安息香酸合成²⁾や, イミン系配位子を持つ貴金属錯体, または芳香族化合物を光増感剤として用いた種々の置換オレフィン類の光化学的カルボキシル化³⁾が報告されている. これらはいずれも重要な反応であるが, 量論量の塩基または還元剤の併用が不可欠であり, 種々の犠牲試薬併用を必要としない高原子効率な反応開発が望まれている.⁴⁾ 張らは, 常圧 CO₂ 下での種々の二置換芳香族アミンの光反応により, 対応する芳香族カルボン酸が得られることを報告した.⁵⁾ これらは塩基・還元剤フリーな C(sp²)-H の直接的カルボキシル化として重要であるものの, 二置換芳香族に限定され, 基質汎用性の点で改善の余地を残す.

本研究では一置換芳香族アミンであるアニリンの CO₂ 雰囲気での光反応に注目し, 犠牲試薬フリーな光 CO₂ 固定化反応の開発, および触媒探索を目的に研究を行った.

2. 実験

耐圧光反応器にアニリン, 内部標準としてのドデカン, および脱気した溶媒を導入し, CO₂ 中室温下で Hg-Xe 光源を用いた光照射を行なった. 反応後の反応混合物を ¹H NMR, GC-MS, GC(FID) により分析し, アニリン残存量, および生成物種とその生成量を評価した (図 1).

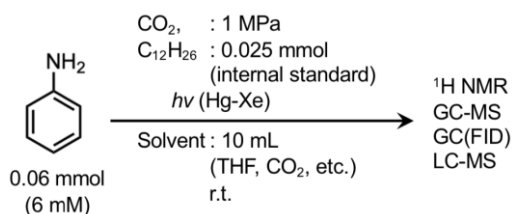


図 1. CO₂ 雰囲気下でのアニリンの光反応.

3. 結果と考察

THF 中, CO₂ 下でアニリンに対し白色光を 24 時間照射した後の混合物の GC-MS 測定により得られたクロマトグラムおよび MS スペクトルを図 2 に示す. 保持時間 9.2 分の MS スペクトルでは, m/z = 119

に親イオンピークを持つ特徴的パターンが確認された. フェニルイソシアネート (PhNCO) のそれとの類似性から, 光反応中または GC-MS での分析中に PhNCO が生成したことが示唆された (図 2). 同様のクロマトグラムおよび MS スペクトルは, アニリンのアルゴン下での光照射, および CO₂ 中暗条件下での反応後生成物中からは確認されず, CO₂ の共存と光照射がフェニルイソシアネートの形成に必須であることを確認した. 本反応混合物中からは C(sp²)-H がカルボキシル化された生成物 (例, アントラニル酸) は観測されず, 本反応条件において, アニリンは二置換芳香族アミンとは異なる反応性を有することが示唆された. 励起光の波長を 290 nm ± 10 nm に限定したところ, 副反応が抑制され, フェニルイソシアネート派生物であるジフェニルウレアの選択率が上昇した. さらに, 反応溶液中への酸の添加により収率が向上した. これらの励起光波長および添加剤効果を考慮した上で, 当日は推定反応機構に関して議論する.

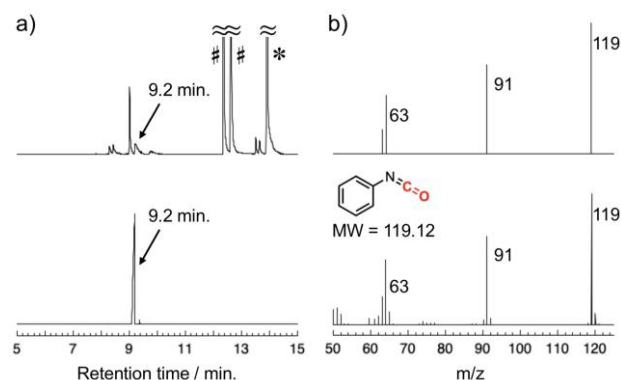


図 2. (top) CO₂ とアニリンの光反応混合物および (bottom) PhNCO の GC-MS 測定により得られた a) クロマトグラムおよび b) 9.2 min. のピーク成分の MS スペクトル; *: C₁₂H₂₆, #: THF 光分解生成物.

- 1) Leitner, W. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 7296 (2016).
- 2) Iwasawa, N. *et al.*, *Chem. Commun.* **50**, 14360 (2014).
- 3) Xi, C. *et al.*, *ChemSusChem* **13**, 6201 (2020).
- 4) Murakami, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14063 (2015).
- 5) Chang, H.-C. *et al.*, *J. Org. Chem.* **86**, 959 (2021); *Sci. Rep.* **8**, 14623 (2018).