

エネルギーキャリアのための非在来型触媒

研究代表者 関根 泰
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

再生可能エネルギー利用拡大を視野に入れた、水素を運ぶエネルギーキャリアのための触媒開発を進めている。とりわけ、水素ステーション向けの脱水素触媒については、石油企業と共同で開発を行い、現在早大触媒の実証化に向けて詳細な検討を行っている。すでに基礎学理を固めつつあり、今後さらなる性能向上、長寿命化、高い選択性の確立が望まれる。そのための研究を鋭意進めている。

2. 主な研究成果

水素は次世代のエネルギー源として注目されているが、常温常圧で気体でありエネルギー密度が低く、貯蔵・輸送が困難である。水素を液体などにして運ぶ方法として、有機ハイドライド法が知られる。有機ハイドライド法とはトルエン・ナフタレン等の芳香族炭化水素に水素を付加させたメチルシクロヘキサン (以下 MCH) ・デカリン等のナフテンを水素貯蔵物質とし、常温常圧で気体である水素を液体状態で高効率に貯蔵・輸送する技術である。これら物質は常温常圧で液体でありハンドリング性に優れ扱いやすい。またガソリンの一成分であることから既存のガソリン用インフラや備蓄用インフラを流用可能である。毒性や液体温度範囲を考慮しトルエン/MCH 系を選択し詳細に検討した。従来の MCH 脱水素用の触媒としては Pt/Al₂O₃ が高活性であるが、炭素質による活性劣化や副反応によるメタン生成が問題となる。そこで Pt/Al₂O₃ に第三成分を添加することで、より高活性かつ高選択性を有する MCH の脱水素触媒の探索を行った。その結果 Pt/Al₂O₃ に対して Mn を添加した場合、脱水素活性及び反応選択性の向上が見られたためその要因を詳細に検討した。触媒担体には触媒学会参照の Al₂O₃(JRC-ALO-8)を用い、Pt は前駆体に Pt(NH₃)₄(NO₃)₂、Mn は Mn(NO₃)₂・6H₂O を用いた。Pt は 1 wt%、また Mn は Pt と Mn のモル比が 1 : x (x = 0, 1, 3, 5, 8, 10) となるようにし、両者同時に蒸留水に溶かして含浸法にて共担持した。活性試験では常圧固定床流通式反応器を用い、触媒は 250~500 μm に整粒したものを 50 mg、反応温度は 623 K、気体流量は MCH : Ar : N₂ = 6.4 : 20 : 5 mL min⁻¹ となるようにした。出口ガスの定性・定量分析には Shimadzu 社製の GC-TCD、GC-FID 及び GL-Sciences 社製の GC-FID を用いた。触媒上へのトルエン吸着特性の評価は透過法による FT-IR を用いて行った。触媒 100 mg を 20 mmφ のディスクに圧縮成型し、測定セルに導入後 623 K まで昇温した。H₂ ガスによる還元処理を 30 分間行った後、Ar 流通下で Back ground 測定を行った。その後室温の蒸気圧でトルエンを供給し、Ar でページを行った後スペクトル測定を行った。これまでの研究により、メチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応に対して Pt/Al₂O₃ 触媒に Mn を添加した Pt-Mn/Al₂O₃ 触媒 (Pt:Mn=1:5) が高い脱水素選択性(生成 H₂ に対する CH₄ 濃度 < 100 ppm)ならびに高い活性(転化率が 5~10 ポイント向上)を示し、トルエンに対する被毒耐性も高いことを見出している。またトルエンを吸着させた IR-TPD 測定を行ったところ、Mn の添加によってトルエン吸着種由来の IR ピーク位置の変化が観測された。さらに理論計算から、Pt の結晶面によってトルエンの吸着形態が異なる可能

性が示された。そこで、Pt/A₂O₃ の焼成温度を変えて粒子径を制御し、Mn 添加効果を詳細に検討した。

焼成温度を従来の 673 K から 773 K、873 K と高くするにつれて、MCH 脱水素活性は低下し、873 K で焼成した触媒は急激な活性劣化も見られた。さらに脱水素選択性も大きく低下し、多量のメタンが生成した。873 K で焼成した触媒は Pt 粒子径が大きく増大しており、これにより配位不飽和な面が露出したために選択性が低下したものと考察した。これらの焼成温度を変えた Pt/Al₂O₃ 触媒に対し、Pt:Mn=1:5 となるように Mn を添加した。その結果、Mn 添加により脱水素活性は増加し、873 K 焼成の触媒においては活性劣化も抑制された。さらに脱メチル活性も抑制され、CH₄ 濃度は 80 ppm 程度と高い脱水素選択性を示した。Mn 添加前後で Pt の粒子径はほとんど変化していないため、添加した Mn が Pt の脱メチル活性点を選択的に被覆することで、高い脱水素選択性を示しているのではないかと考えられる。

3. 共同研究者

小河 脩平 助教、矢部 智宏 研究員助教、比護 拓馬 助手

4. 研究業績

4.1 学術論文

K. Takise, S. Manabe, K. Muraguchi, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine,
Anchoring effect and oxygen redox property of Co/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} perovskite catalyst on toluene steam reforming reaction,
Appl. Catal. A: Gen., 538, 181-189, 2017.

S. Ogo, S. Maeda, Y. Sekine,
Coke resistance of Sr-hydroxyapatite supported Co catalyst for ethanol steam reforming,
Chem. Lett., in press.

S. Ogo, Y. Sekine,
Catalytic reaction assisted by plasma or electric field,
The Chemical Record, in press.

T. Yabe, K. Mitarai, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine,
Low-temperature dry reforming of methane to produce syngas in an electric field over La-doped Ni/ZrO₂ catalysts,
Fuel Processing Technology, 158, 96-103, 2017.

T. Higo, H. Saito, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine,
Promotive effect of Ba addition on the catalytic performance of Ni/LaAlO₃ catalysts for steam reforming of toluene,
Appl. Catal. A:Gen., 530, 125-131, 2017.

K. Mukawa, N. Oyama, T. Shinmi, Y. Sekine,
Nano-structural control of the formation of carbon particles by application of a moderate electric field,
Chem. Lett., 46(1), 19-21, 2017.

R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine,
Surface protonics promotes catalysis,
Scientific Reports, 6, 38007, 2016.

T. Majima, E. Kono, S. Ogo, Y. Sekine,
Pre-reduction and K loading effects on noble metal free Co-system catalyst for water gas shift reaction,
Appl. Catal. A:Gen., 523, 92-96, 2016.

Y. Sekine, K. Yamagishi, Y. Nogami, R. Manabe, K. Oshima, S. Ogo,
Low temperature catalytic water gas shift in an electric field,
Catal. Lett., 146(8), 1423-1428, 2016.

K. Mukawa, N. Oyama, T. Shinmi, Y. Sekine,
Free-surfactant synthesis of graphene-layered carbon composite and its utilization for electrocatalysis,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 892-898, 2016.

K. Sugiura, S. Ogo, K. Iwasaki, T. Yabe, Y. Sekine,
Low-temperature catalytic oxidative coupling of methane in an electric field over a Ce-W-O catalyst system,
Scientific Reports, 6, 25154, 2016.

S. Sakurai, S. Ogo, Y. Sekine,
Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Pt/CeO₂ catalyst in electric field at low temperature,
J. Jpn. Petrol. Inst., 59(5), 174-183, 2016.

4.2 総説・著書

真鍋 亮、関根 泰,
電場を利用した化学反応,
現代化学, 553, 20-24, 2016.

比護拓馬、関根 泰
Ni/ペロブスカイト触媒を用いた芳香族の水蒸気改質による水素製造
ペトロテック, 39(9), 25-29, 2016.

比護拓馬、小河脩平、関根 泰

再生可能資源からの水素製造

再生可能エネルギーを用いた水素製造, S&T 出版, 165-172, 2016.

小河脩平、関根 輝、関根 泰

木質系バイオマスの水熱環境での触媒転換による有用化合物の合成

日本エネルギー学会誌, 95, 510-514, 2016.

関根 泰

水素製造技術の現状と今後

ケミカルエンジニアリング, 5, 309-313, 2016.

矢部智宏、小河脩平、関根 泰

電場印加触媒反応によるメタンと二酸化炭素からの C2 炭化水素の合成

二酸化炭素を用いた化学品製造技術, S&T 出版, 15-22, 2016.

4.3 招待講演

2016/11/25 東京本郷 触媒学会水素シンポジウム

水素をつくる これまでとこれから

○関根 泰

2016/09/14 横浜市講演会

水素社会の現状と展望、水素製造と貯蔵・運搬について

○関根 泰

2016/06/22 機械振興会館

水素社会の現状と展望、水素製造と貯蔵・運搬について

○関根 泰

4.4 受賞・表彰

2017/3/21-22 首都大学東京 第 119 回触媒討論会

学生ポスター発表賞を受賞

電場印加反応場におけるメタンを水素源としたアンモニア一段合成触媒の開発

○権東阿美・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰

2016/9/21-23 岩手大学 第 118 回触媒学会討論会

学生口頭発表賞を受賞

電場触媒反応によるメタン水蒸気改質の電場印加効果の解明

○岡田篤樹・稲垣玲於奈・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰

同

天然ガスセッション優秀賞を受賞

エタンの脱水素芳香族化反応における触媒探索

○斎藤 晃・小嶋希莉亜・小河脩平・平山晴章・田中幸男・関根 泰

同

天然ガスセッション最優秀賞を受賞

Ce-W-O 系触媒を用いた電場印加反応場におけるメタン酸化カップリング

○岩崎晃聖・杉浦 圭・小河脩平・関根 泰

2016/5/24 東京 石油学会第 59 回年会 (第 65 回研究発表会)

優秀ポスター賞を受賞

電場触媒反応でのメタン水蒸気改質における Operando - FTIR を用いた電場効果の検討

○岡田篤樹・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰

4.5 学会および社会的活動

Elsevier "Fuel"誌 Editor

JST フェロー

触媒学会理事

触媒学会天然ガス研究会 代表

触媒学会編集委員会 幹事長

石油学会石油化学部会 部会長

Natural Gas Conversion Board Member (国際天然ガス転換会議ボードメンバー)

TOCAT8 Treasurer

日本化学連合 理事

日本化学連合運営委員会副委員長・政策提言 WG 委員

JST さきがけ「革新的触媒」領域アドバイザー

Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member

JACI (公社：新化学技術推進協会) フロンティア連携委員

触媒学会水素の製造と利用のための触媒技術研究会 世話人

触媒学会参照触媒部会委員

触媒学会工業触媒研究会世話人

石油学会海外協力分科会委員

石油学会会員拡大委員会委員

Frontiers Board Member

文部科学省 各種委員

経済産業省・資源エネルギー庁 各種審査委員会委員

NEDO 各種評価委員

水素エネルギー協会企画委員会委員

水素エネルギー協会評議員

日本エネルギー学会企画委員

静電気学会諮問委員

日本エネルギー学会ガス化部会幹事

日本エネルギー学会石炭科学部会幹事

5. 研究活動の課題と展望

現在開発中の白金触媒を用いて、平衡転化率領域における活性・選択性を評価し、炭素析出特性・副生成物生成特性にどういった影響が現れるかを詳細に検討する。併せて、反応前後の触媒の詳細なキャラクタリゼーション（XPS による担持金属電子状態変化、TEM-EDX による金属並びに担体の構造変化、*in-situ* IR による反応中間体吸着挙動評価、BET による担体比表面積変化の評価、TPO による炭素質の蓄積量の評価、SPring-8 での EXAFS 測定による担持した白金の微細構造評価）を行い、より高い性能の触媒を構築するための指針を得る。開発された高性能触媒担体の長期安定性、とりわけ高転化率での構造安定性や副生成物生成挙動などについて詳細に解析し、計算化学を併用して、PDCA サイクルによる改良を進め、企業での実証を進めていただく。