

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

日本では一次エネルギー供給のほとんどを石油や天然ガス、石炭などの化石燃料が占めており、それらのほとんどを輸入に頼っている。エネルギーの中長期的な安定供給や温室効果ガスの排出量削減を実現するためには再生可能エネルギーの利用拡大が不可欠である。しかし風力や太陽光などの再生可能エネルギーは、地域や気候による出力変動が大きいという欠点を持つ。そのため、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して貯蔵や輸送を行い、出力変動を緩和する方法が提案されている。その中でも、水素は、多様な原料からの製造が可能であり、燃焼時に生成物が水のみであるため、3E(Energy security, Economic efficiency, Environment)の観点からエネルギーのキャリアに適している。しかし、水素は常温常圧で気体であり、体積当たりのエネルギー密度が低い。また、爆発限界範囲が広いこと、取り扱いが難しい。そのため、水素エネルギーを大規模に利用するためには、水素を安全かつ高効率に貯蔵・輸送する方法の確立が不可欠である。水素の貯蔵法として、液体水素、有機ハイドライド、アンモニアなどが提案されている。これらの中で、我々は有機ハイドライドとアンモニアに注目した。有機ハイドライド法は芳香族化合物を水素貯蔵体とし、可逆的な水素化・脱水素反応を利用して水素を貯蔵する方法である。芳香族化合物やそれらを水素化して得られるナフテンは、ガソリン等に含まれる液体であり、タンカーやローリーなど既存のインフラを用いた輸送や貯蔵が可能である。シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンが物質として候補に挙げられるが、毒性や液体範囲などの観点からメチルシクロヘキサンが最も適している。一方、有機ハイドライド法が解決すべき課題として、排熱の有効利用および脱水素反応に用いられる Pt 触媒の寿命改善が挙げられる。

2. 主な研究成果

これまで、我々はメチルシクロヘキサンの脱水素反応に対して高寿命な触媒担体の探索を行ってきた。その中で、 TiO_2 が他の担体に比べて高い安定性を示すことがわかった。そこで、本研究では Pt/TiO_2 のメチルシクロヘキサン脱水素特性を詳細に調べることで、脱水素触媒の長寿命化に必要な知見を得ることを目的とした。また、アンモニア法は、ハーバー・ボッシュ法により窒素と水素からアンモニアを合成しこれを輸送・貯蔵した上で、再度水素に戻すなどして用いる方法である。こちらはアンモニア合成の条件の緩和が課題となっており、水を水素源として低温・常圧で合成することができれば大きなブレイクスルーとなりうる。そのためのアンモニアの常温常圧合成のための触媒プロセスについても、電場を印加した触媒反応を中心として詳細な検討を行った。

実験に際して触媒の担体には、触媒学会参照の TiO_2 (JRC-TIO-7)および Al_2O_3 (JRC-ALO-8)を用いた。金属の担持は、Pt が全体の 1 wt% となるように蒸留水を溶媒とした含浸法で調製した。蒸発乾固後の試料は 343 K のオーブンで約 15 時間乾燥させた。試料を磁器ろつぼに移した後、マッフル炉を用いて昇温速度を 5 K min^{-1} とし、673 K で 5 時間焼成を行った。焼成後の触媒は加圧成型器を用いて 60 kN で 10 分間圧縮した後、250~500 μm に整粒し、活性試験に用いた。活性試験は、常圧固定床流通式反応器を用いてメチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応およびアンモニア合成を

行った。生成物の分析は、液体成分は氷水のトラップで回収し、GC-FID で分析した。気体成分はシリンジで採取し、GC-TCD で分析した。

MCH の脱水素に関しては、Pt/TiO₂ および Pt/Al₂O₃ を用いて活性試験を行った。Pt/Al₂O₃ は反応初期の水素収率が 85% と高い値を示したが、徐々に活性が低下した。一方、Pt/TiO₂ は反応初期 10 分程度の間に急速に活性が低下した後、徐々に上昇し、その後は安定な活性を示した（図 1 参照）。

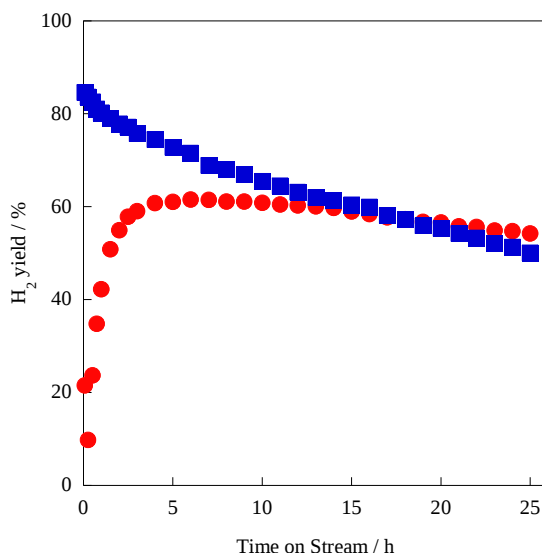


図 1 チタニアとアルミナを担体とした白金触媒における活性比較、青プロットがアルミナ担体、赤プロットはチタニア担体を示す。

また、反応開始から約 18 時間後以降は Pt/Al₂O₃ よりも高い活性を示した。これより、Pt/TiO₂ は Pt/Al₂O₃ に比べて劣化耐性が高いことがわかった。そこで、Pt/TiO₂ と Pt/Al₂O₃ の活性や劣化挙動の違いを調べるために、TPO による炭素析出量の測定および TEM による Pt 粒子の観察を行った。炭素析出量については、Pt/TiO₂ は Pt/Al₂O₃ に比べて反応後の炭素析出量が少ないことがわかった。メチルシクロヘキサンの脱水素において炭素の析出は担体の酸点または Pt 上での芳香環の C-C 結合の解離をもとに起こるためと考えられる。しかし Pt/TiO₂ は反応後に炭素がほとんど析出していなかった。これより、担体よりも Pt の構造や状態が炭素析出に大きく影響を与えるのではないかと考えられる。

次に TEM による触媒上の Pt 粒子の観察について、Pt/Al₂O₃ は反応前、反応後のどちらも 1~3 nm 程度の Pt 粒子が確認でき、Pt 平均粒子径は 1.7 nm となった。反応後において Pt は凝集していないため、活性劣化の原因は Pt の構造変化ではなく、炭素析出などの触媒被毒によるものであると考えられる。Pt/TiO₂ は反応前において Pt 粒子が確認できなかった。今回の測定条件では観察できないほど Pt が高分散な状態であると考えられる。一方、反応後においては Pt/Al₂O₃ と同様、1~3 nm 程度の Pt 粒子が確認でき、平均粒子径は 1.7 nm となった。反応前において Pt が見えないほど高分散であると仮定すると、反応中に Pt が徐々に凝集していることになる。一方で、活性については初期において急速に低下した後、徐々に上昇することが分かっている。Pt が反応初期に凝集して活性が低下した後に電子状態の変化などにより活性が上昇した可能性が考えられる。

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4. 1 学術論文

- K. Mukawa, N. Oyama, H. Ando, T. Sugiyama, S. Ogo, Y. Sekine*, Synthesis of stable anisotropic carbon particle aggregates covered by surface nano-graphitic sheets, *CARBON*, 88, 33–41, 2015.
- S. Ogo, K. Shimizu, Y. Nakazawa, K. Mukawa, D. Mukai, Y. Sekine*, Steam reforming of ethanol over K promoted Co catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 495, 30-38, 2015
- E. Kono, S. Tamura, K. Yamamuro, S. Ogo, Y. Sekine*, Pd/K/Co-oxide catalyst for water gas shift, *Appl. Catal. A:Gen.*, 489, 247–254, 2015.
- T. Higo, T. Hashimoto, D. Mukai, S. Nagatake, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine*, Effect of hydrocarbon structure on steam reforming over Ni/perovskite catalyst, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 58(2), 86-96, 2015.
- D. Mukai, Y. Kondo, T. Eda, S. Ogo, Y. Sekine*, Partial oxidation of methane over modified Ni/ α -Al₂O₃ catalyst at low temperature, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 58(1), 46–54, 2015.
- K. Takise, M. Imori, D. Mukai, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine*, Effect of catalyst structure on steam reforming of toluene over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 489, 155–161, 2015.
- Y. Sekine*, F. Sumomozawa, T. Shishido, Coking Technology using Heavy Oil Residue and Hyper Coal, *ISIJ International*, 54(11), 2446–2453, 2014.
- M. Nagata, Y. Hanaki, A. Ikeda, Y. Sekine*, Effect of Ozone Addition to Lean NO_x Trap Method using Plasma-Catalyst System, *Plasma Chem. Plasma Process.* (Springer) 34(6), 1303-1315, 2014.
- Y. Sekine*, Y. Nakazawa, K. Oyama, T. Shimizu, S. Ogo, Effect of small amount Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A:Gen.*, 472, 113–122, 2014.
- D. Mukai, Y. Murai, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine*, Effect of Pt addition to Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} catalyst on steam reforming of toluene for hydrogen production, *Appl. Catal. A:Gen.*, 471, 157-164, 2014.
- K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Nogami, R. Manabe, S. Ogo, Y. Sekine*, Low temperature catalytic reverse water gas shift reaction assisted by an electric field, *Catal. Today*, 232, 27-32, 2014.

4. 2 総説・著書

- 小河脩平・関根 泰, コバルト触媒を用いたバイオエタノールの水蒸気改質による水素製造, *ケミカルエンジニアリング*, 3, 2015
- 関根 泰, シェールガスをはじめとする非在来型化石資源と今後のエネルギー・化学, *水素エネルギーシステム*, 水素エネルギー協会, 39, 2, 116-121, 2014.
- 矢部 智宏、真鍋 亮、関根 泰, 第4編第1章 シェール革命による石油化学原料生産への影響と今後の展望, *シェールガス～開発・生産と石油化学～*, NTS, 229-240, 2014.
- 大島一真、関根 泰, 電場中での天然ガスからの低温水素製造用触媒, *触媒技術の動向と展望* 「3–8 節・先端分野」、触媒学会、75-84, 2014.
- 関根 泰, 非在来型触媒反応での水素製造, *クリーンエネルギー*, 41-46, 5, 2014.

4. 3 招待講演

- 2015/3/8 宮城仙台・触媒学会東日本支部・東北地区講演会 シェールガス革命とメタンのこれから、○関根 泰
- 2015/3/6 東工大・学振委員会、環境エネルギー分野の現状俯瞰ならびに同分野におけるプラズマ

場・電場利用の化学、○関根 泰

2015/1/23 神奈川・第50回触媒フォーラム、資源エネルギーと触媒技術の展望、○関根 泰

2015/1/16 東京・化学会館・第9回工業触媒研究会フォーラム、水素製造・利用に関連する触媒技術の動向、○関根 泰

2014/11/11 東京・石油学会・触媒シンポジウム、水素製造と水素キャリアの現状とこれから、○関根 泰

2014/10/29 東工大・エネルギー・環境分野における非在来型触媒プロセスの現状と今後、シェールガス・天然ガス・石油を起源とした化学の今後、○関根 泰

2014/9/25-27 広島・触媒学会第114回触媒討論会、低温・電場中での触媒反応による酸化カップリングなどのメタン転換、○関根 泰

2014/07/04 東京・第二回 SPring-8 グリーンサステイナブルケミストリー研究会、担持金属触媒のXAFSによる微細構造解析と触媒開発、○関根 泰

2014/05/30 東工大・日本電磁波エネルギー応用学会、プラズマ・電場を利用した化学反応の学理と応用、○関根 泰

5. 研究活動の課題と展望

今後、MCH 脱水素においてはトルエン選択率の更なる向上を目指す。2014 年度は触媒寿命の改善に注目してきたが、活性や選択性を向上させることでもプロセスのコスト削減に寄与することができる。Pt 使用量の削減については、第二金属の添加や担体の改良を中心に行っていく。トルエン選択率については、まず微量に生成するベンゼンやメタンの定量法を確立するとともに、より分解生成物が生成しやすい高温条件での選択率の評価を行う。その後、触媒の改良により選択率の向上を目指す。