

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、水素を運ぶための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。すでに特許複数、国際的な雑誌への論文発表も終えており、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 でパージを行った後スペクトル測定を行った。

Al₂O₃ に Pt と第三成分(K, Cs, Sr, Ba, Ce, Ti, Zr, Mn, Mo, V, W)をモル比が 1:1 になるように共担持して活性試験を行った。その結果、Ce, Ti, Mn を添加した場合に脱水素活性及び反応選択性が向上した。Ce, Ti の添加効果は他研究機関での報告例が既にあつたため、本研究室は Mn の新規性に注目し

た。

そこで Pt/Al₂O₃ への Mn 添加量の最適化を行うために M_{Pt} : M_{Mn} = 1 : x (x = 0, 1, 3, 5, 8, 10) となるように Mn 添加量を変化させた。各 Mn 添加量における脱水素活性及び反応選択性を Fig. 1 に示す。Mn 添加量を増やすにつれ脱水素活性は徐々に増大し x = 5 の触媒で最大となった。それ以上 Mn 添加量を増やすと脱水素活性は徐々に低下した。また反応選択性について、Pt/Al₂O₃ 触媒では出口水素ガス中のメタン濃度は 300 ppm 程度であった。それに対し、Pt/Al₂O₃ への Mn 添加量が増加するほど副反応によって生成するメタンの濃度は低下し、x = 5, 8, 10 の触媒でおよそ 70 ppm 程度となった。ここで Mn 添加効果を明らかにするためにそれぞれの Mn 添加触媒の比表面積及び CO 吸着量を測定し Pt の分散度を見積もった。Mn の添加量を増加させると比表面積はほとんど変化しないが、CO 吸着量は減少する傾向が確認された。Mn 添加により Pt の表面積が減少するにもかかわらず脱水素活性及び反応選択性の向上が見られたことから、Pt と Mn が近接することで脱水素活性及び反応選択性が向上する活性点構造が形成されるのではないかと考えられる。

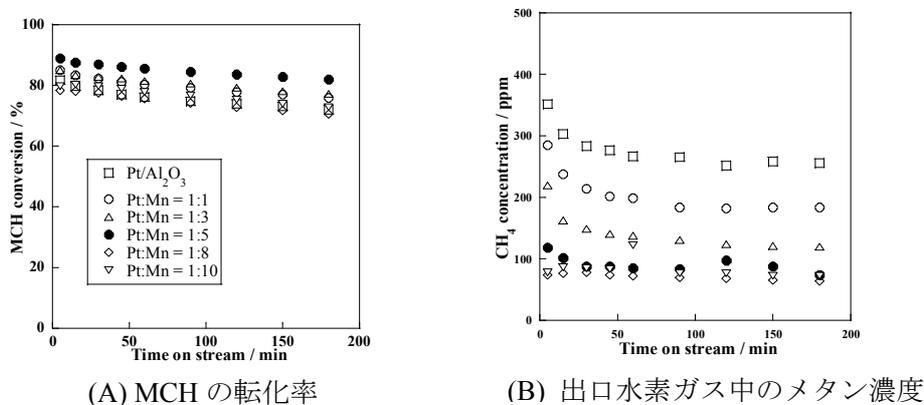


Fig. 1 Pt/Al₂O₃ への Mn 添加効果

3. 研究業績

3.1 学術論文

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, in press.

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., in press.

K. Takise, T. Higo, D. Mukai, S. Ogo, Y. Sugiura, Y. Sekine*, Highly active and stable Co/La_{0.7}Sr_{0.3}AlO_{3-d} catalyst for steam reforming of toluene, Catal. Today, 265, 111–117, 2016.

S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine*, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO₂ catalyst, Catal. Lett., 146(1), 54-60, 2016.

S. Ogo, T. Nishio, H. Sekine, A. Onda, Y. Sekine, One pot direct catalytic conversion of cellulose to C3 and C4 hydrocarbons using Pt/H-USY zeolite catalyst at low temperature, *Fuel Processing Technology*, 141(1), 123–129, 2016.

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

3.2 総説・著書

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, in press.

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, in press.

矢部 智宏・斎藤 晃・小河 脩平・関根 泰 メタン転換・C1 化学におけるゼオライトナノ空間材料, 第 3 章 8 節, エヌ・ティー・エス, 288-295, 2016.

3.3 招待講演

2016/01/16 日本技術士会講演会・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

2015/11/10 触媒学会横浜地区講演会：超空間制御触媒の創製と物質変換の新機軸・横浜国立大
超空間制御と電場中での触媒反応を活かしたメタン転換 ○関根 泰

2015/11/05 石油学会市民講演会・名古屋
水素のこれまでとこれから ○関根 泰

2015/10/13 石油学会精製講演会・代々木オリンピックセンター
水素社会の展望と新しい水素製造法 ○関根 泰

2015/10/5 日本学術振興会講演会・東京
水素製造ならびに水素キャリアのためのプロセスと触媒・材料 ○関根 泰

2015/9/9 化学工学会・札幌

水素製造と利用の技術の現状と今後 ○関根 泰

2015/8/5-7 触媒学会若手会夏の研修会・群馬

非在来型触媒プロセスによるメタン転換と水素製造 ○関根 泰

2015/6/19 未来社会創製の会・早大

シェールガス時代のエネルギーと水素製造 ○関根 泰

3.4 受賞・表彰

平成 27 年石油学会論文賞

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.

2016/3/21-22 第 117 回触媒学会討論会 優秀ポスター賞

コアシェル触媒を用いた電場印加触媒反応によるメタン転換

○御手洗 健太・小河 脩平・関根 泰

2015/12/03-04 水素エネルギー協会 (HESS) 大会 優秀ポスター賞

電場を用いた天然ガスのトリリフォーミング

○小栗輔矩、杉浦 圭、小河脩平、関根 泰

2015/11/05-06 石油学会名古屋大会(第 45 回石油・石油化学討論会) Best Presentation Award

Effect of electric field on ethanol steam reforming over Pt supported catalyst at low temperature

○小河脩平・桜井沙織・関根 泰

2015/9/16-18 触媒学会第 116 回触媒討論会 天然ガスセッション優秀賞

LaAlO₃ 系酸化物を触媒とした電場中での二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリングにおける Ca 添加効果

○矢部智宏・杉浦 圭・大島一真・小河脩平・関根 泰

2015/9/16-18 触媒学会第 116 回触媒討論会 天然ガスセッション最優秀賞

in-situ IR 測定によるメタン水蒸気改質への電場印加効果の検討

○岡田篤樹・真鍋 亮・小河脩平・関根 泰

2015/9/16-18 触媒学会第 116 回触媒討論会 触媒学会若手講演優秀賞

低温・電場中でのメタン酸化カップリングに活性な触媒構造

○小河脩平・杉浦 圭・岩崎晃聖・矢部智宏・関根 泰

2015/5/27 石油学会第 64 回研究発表会 最優秀賞

Co-CoO コアシェル構造を有する K 添加 Co 触媒を用いたエタノール水蒸気改質

○土屋洋人、清水拓也、務川 慧、小河脩平、関根 泰

2015/5/27 石油学会第 64 回研究発表会 優秀賞

電場中でのプロピレン熱分解法による炭素材料のマイクロ・ナノ構造の制御

○新見隼隆、務川 慧、大山永展、関根 泰

3.5 学会および社会的活動

文部科学省 第 8 期 環境エネルギー科学技術委員会 委員

経済産業省資源エネルギー庁 石油精製高付加価値化等技術開発採択・評価委員会 委員

JST-CRDS シニアフェロー

JST さきがけ領域アドバイザー

触媒学会 理事

触媒学会 天然ガス研究会代表

触媒学会 編集幹事長

日本化学連合 理事

日本化学連合 運営委員

日本化学連合 表彰委員

石油学会 石油化学部会長

石油学会 表彰選考委員長

NEDO 技術評価委員

Natural Gas Conversion Board (国際天然ガス転換ボードメンバー)

Frontiers Editorial Board (Nature Publishing Group)

Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member

他学会・政府系審議会委員多数

4. 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 (LHSV が 4 h^{-1} 程度) 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、改良が必要な場合前年度同様の解析による改良指針を基に、PDCA サイクルによる改良を進め、商用のプロトタイプ機向けの開発触媒仕様を確定し、企業での実証を進めていただく。