

特別賞

非在来型触媒プロセスによる新規カーボン
ニュートラルサイクルの開発

早稲田大学 先進理工学研究科 応用化学専攻（関根研究室）
博士後期課程 1 年

大島 一真

1. 緒言 —新規カーボンニュートラルサイクルの提案—

人類の持続的な発展のためには、有限な化石資源の大量消費ではなく、再生可能・持続可能なエネルギーを有効活用しなくてはならない。しかしながら現在も大量の化石資源が消費されており、それは人類の豊かな営みの根底を成している。日本においても、図1 (a) に示すように、年間 20 EJ ($E(exa) = 10^{18}$) もの化石資源を消費している。これは原油換算で約 5000 万 kL に相当するエネルギーである。この有限な化石資源の大量消費を抑制するために、再生・持続可能なエネルギーの利用拡大および技術開発が近年、急速に発展している。特に図1 (b) に示す太陽電池・風力・バイオマスは、既に実用化されており、今後も利用拡大が進行するものと考えられる。ただし現在、一次エネルギー源に占める再生可能エネルギーの割合は 1% にも満たず、主力なエネルギー源として利用されるためには、更に多くの時間が必要である。

一方で再生可能エネルギーの問題点として、得られたエネルギーの有効利用が困難であることが挙げられる。上述した太陽電池や風力は最終的に電力として消費されるが、自然に依存しているため供給量が不安定になる。そのため今後、供給量が増大してもベース電源とは成り得ない。また電力はその性質上、輸送や貯蔵の際に電力損失が発生する。よって再生可能エネルギーを別のエネルギーキャリアに転換し、供給する技術の開発が望まれている。そこで我々は、この再生可能なエネルギーを、二酸化炭素を媒体とする新規カーボンニュートラルサイクルに組み込むことで、液体燃料に転換する技術を提案する。図1 (c) に示すように、日本国内の二酸化炭素排出量は 1300 Mt-CO₂ と膨大であり、その半分弱は製鉄・発電所という集中排出源から排出されており回収が可能である。二酸化炭素はそのエネルギーポテ

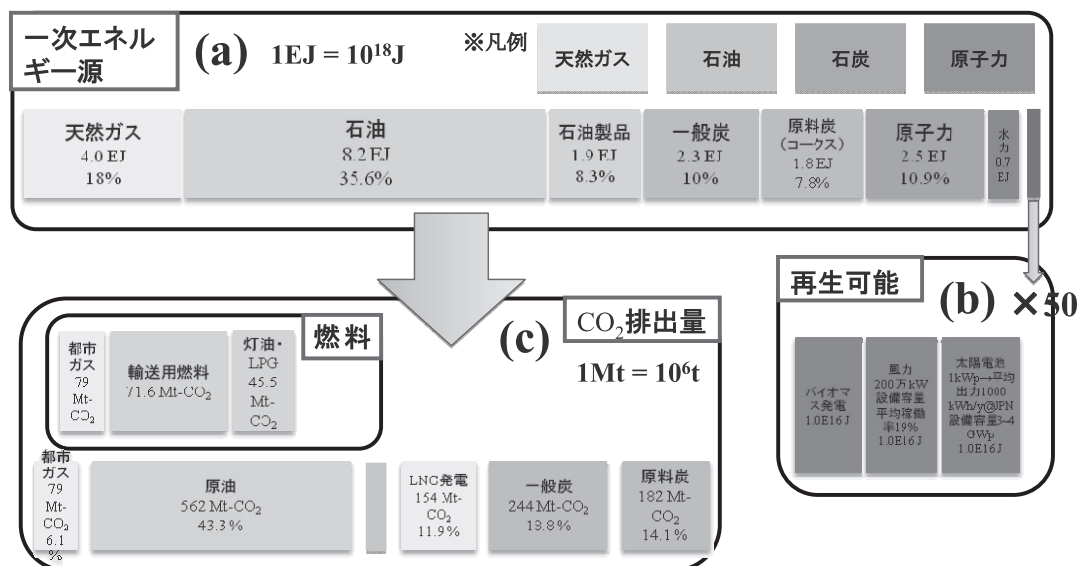


図1 日本の一次エネルギー生産量の内訳、再生可能エネルギー源の内訳および二酸化炭素排出量の内訳 (出典：資源エネルギー庁 総合エネルギー統計2012 [1]、環境省 2011年度温室効果ガス排出量 [2])

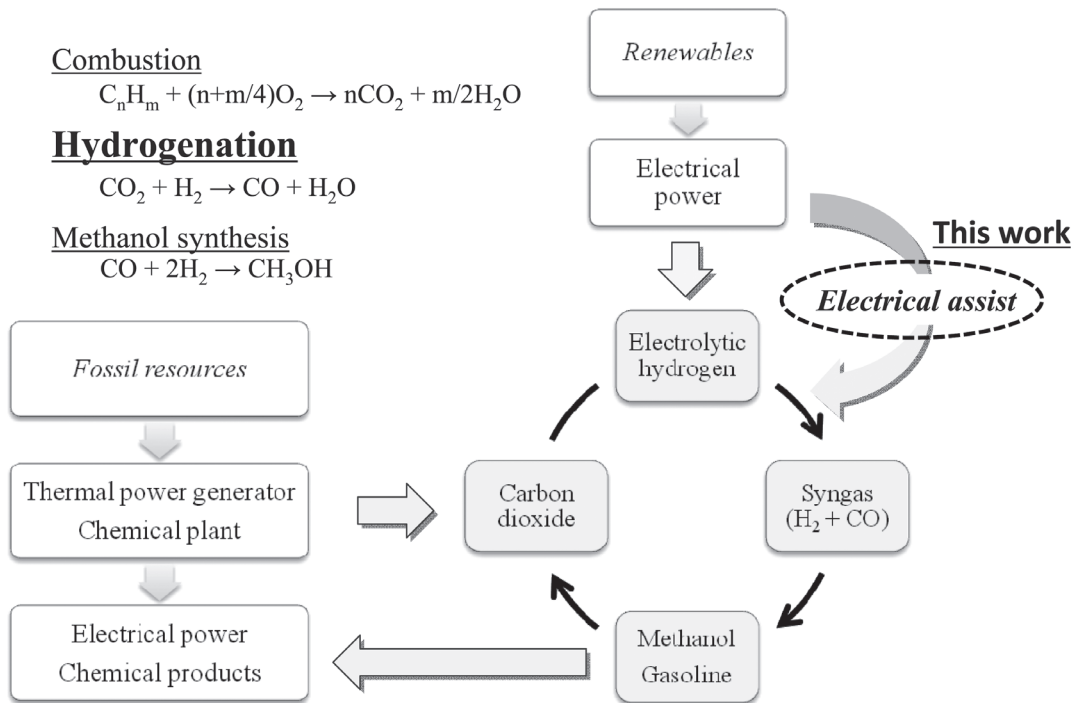


図2 我々が提案する新規カーボンニュートラルサイクル (赤字：当研究の対象)

ンシャルから工業的に利用することが困難であり、そのまま排出されているが、炭素源として着目することでその有用性を見出すことが出来る。この排出される二酸化炭素を、CCS (Carbon capture and storage) 技術によって回収し、図2のようなシステムを提案したい。

火力発電所および製鉄所、化学プラント等から排出された二酸化炭素を、CCS システムにて回収する。また太陽光や風力を中心とした再生可能エネルギーを用いて生成された電力を用いて電解水素を生成する。この二酸化炭素と水素とを反応させ、水素と一酸化炭素から成る合成ガスを製造する。合成ガスは C_1 化学を用いてメタノールやガソリン基材といった液体燃料に既存技術にて容易に転換可能である。そして得られた液体燃料から二酸化炭素を再び回収することで、二酸化炭素の炭素を中心としたカーボンニュートラルサイクルが完成する。

このシステムを用いることで、不安定な電力として供給された再生可能エネルギーを、工業的に有用な物質として供給可能になる。本プロセスの利点は、回収された二酸化炭素に高純度を要求しない点にある。CCS によって回収された二酸化炭素は、窒素を中心とする不純物を多く含むため、後段の処理に大量のエネルギーを要求する。しかし二酸化炭素の水素化は、高い二酸化炭素分圧を要求しないことから、比較的容易に二酸化炭素を有効活用できる。しかしながら本カーボンニュートラルサイクルの問題点として、二酸化炭素の水素化(逆水性ガスシフト反応)に大量のエネルギーを必要とする点が挙げられる。



逆水性ガスシフト反応は吸熱反応であり、熱力学的平衡に制約されることから、高収率を達成するためには高温・高水素分圧を必要とする。実際に本反応の平衡転化率を図3に示すが、

1000 K においても転化率は 50 % を満たない。

そこで我々は非在来型の触媒プロセスである「電場中での触媒反応 (Electroforming)」[3-11]による反応の低温化および高効率化を試みた。本プロセスの詳細は次節で説明するが、本プロセスを用いることで、反応の低温化および反応速度の増大が見込める。さらに熱力学平衡の制約を回避でき、高い転化率を達成することが出来る。これにより高効率な二酸化炭素の水素化技術を開発することで、新規カーボンニュートラルサイクルの確立に貢献することを目的とする。

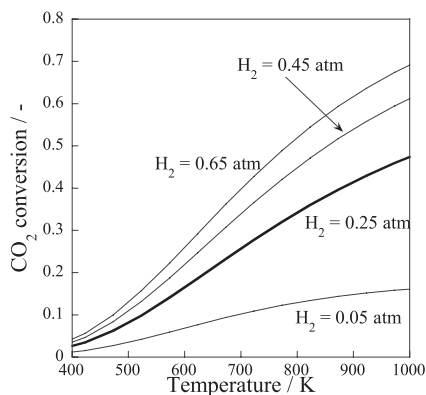


図3 逆水性ガスシフト反応の平衡転化率 (太線：本稿の実験条件)

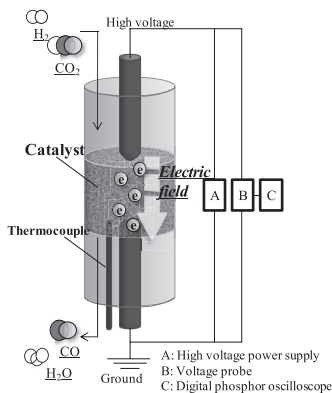


図4 「電場中での触媒反応」に用いる反応システムのイメージ図

2. 電場中での触媒反応 —原理とこれまでの成果—

「電場中での触媒反応」とは、触媒に数 mA 程度の微小な直流電流を通ずることで、触媒活性を大幅に向上させるプロセスである。本装置図を図 4 に示すが、従来型の固定床常圧流通式反応器の触媒層の上下に電極を設置するという簡便な装置となっている。触媒は粉体状に成型したものをを用いており、石英ウールで反応管中に固定している。電極にはステンレス製の棒状電極を用いており、本電極上では反応が進行しないことを確認している。また電場印加中は、電流電圧波形がフラットであり、特異的な発光現象も観測されないことから、放電等の電子による気相分子の直接励起ではないことがわかっている。

これまで我々は大きく二つの反応に関して、本プロセスの有効性を示してきた。

メタン水蒸気改質 [4-6] は (2) に示す大きな吸熱反応であり、天然ガスの主成分であるメタンから水素および合成ガスを生成する反応である。



本反応も逆水性ガスシフト反応と同様に、熱力学的に高温を必要とするが、本プロセスを用いることで、反応の大幅な低温化および反応速度の増大を達成した (図 5)。図 5 より従来型の触媒反応では平衡転化率と同等程度の転化率を示しているが、本プロセスを用いることで、これを上回る高い転化率を示した。さらに担体にセリア - ジルコニア固溶体 ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) を用いることで転化率が大幅に向上した。この際の転化率は約 550 K において 30 % 以上を達成しており、従来型の触媒反応に比べ優れたプロセスとなりうる事が確認できた。

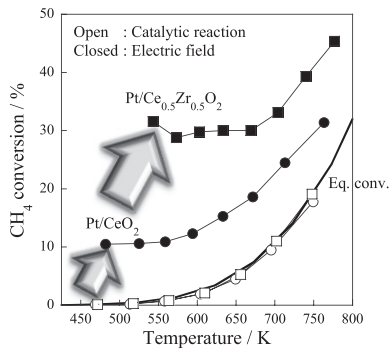


図5 電場中でのメタン水蒸気改質 (Electroforming) の外熱温度依存性 [4-6]

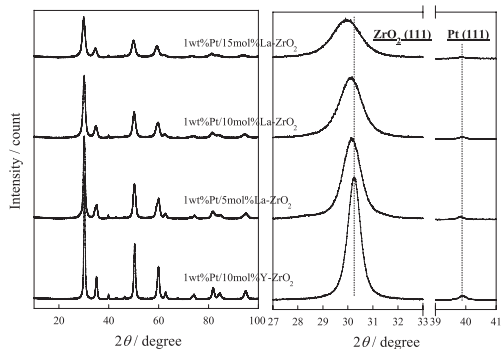


図6 La-ZrO₂におけるLa₂O₃置換量がZrO₂の結晶構造に及ぼす影響 [11]

1mol%La-ZrO₂: monoclinic 構造、
 5mol%La-ZrO₂ - 15mol%La-ZrO₂: tetragonal 構造
 30mol%La-ZrO₂ - 50mol%La-ZrO₂: pyrochlore 構造、
 10mol%Y-ZrO₂: tetragonal 構造

一方、二酸化炭素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリング [11] も検討した。本反応は(3)に示すように、メタンから工業的に有用なエチレンを直接一段で合成する反応である。



本反応を用いて、担体である酸化物の影響を、表面科学的と電気化学的の両知見から考察した。触媒プロセスに一般的に用いられるSiO₂は絶縁体材料であるため、高電圧を印加した際に絶縁破壊電圧を超えてしまい、電場が形成せずに火花放電が生成する。またFe₂O₃などの良導体を触媒担体基材に用いた場合、電流が触媒中を通ずるものの、転化率の向上は達成されなかった。以上を踏まえ、担体の電気伝導率制御と、その際の電場印加可否の相関に関して検討した結果、半導体程度の電気伝導性を有する酸化物において電場が安定に形成し、大幅な活性向上が達成されることがわかった。また酸化物表面に原料の吸着サイトが存在しない場合、活性の向上が達成されないこともわかった。以上を踏まえ適切な酸化物触媒を模索した結果、La₂O₃をZrO₂中に部分置換したLa-ZrO₂が本反応に適した触媒であることがわかった。この要因に関して検討するため、X線回折(XRD)を用いて各触媒の結晶構造評価を行った。種々のLa₂O₃置換量のLa-ZrO₂のXRDパターンを図6に示す。図6においてはPtが担持されているが、担持金属の有無により結晶構造が変化しないことを確認している。なお図6に示していない1mol%La-ZrO₂はmonoclinic構造を示した。また触媒活性のLa₂O₃置換量依存性を図7に示す。図7に示すように5mol%La-ZrO₂が最も高い選択率を示したことがわかった。図6に示すようにLa₂O₃置換量の増大に伴いZrO₂のメインピークが低角度側へシフトしている。低角度側へのシフトは格子定数の増加および結晶構造の歪みを意味することから、安定なtetragonal構造を示すLa-ZrO₂が本反応の触媒として適していることがわかった。

これまでに得られた知見を以下に総括する。

La content / mol%	CH ₄ conv. / %	OCM sel. / %	C ₂ yield / %	Power / W
0	7.2	10.6	0.76	6.6
1	6.5	18.4	1.20	6.0
5	3.2	31.2	1.00	6.0
10	4.6	25.5	1.17	6.3
15	5.8	21.7	1.26	6.9

Catalyst: x mol%La-ZrO₂,

CH₄/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹,

W/F = 3.2 g-cat h mol⁻¹, 423 K, 3.0 mA.

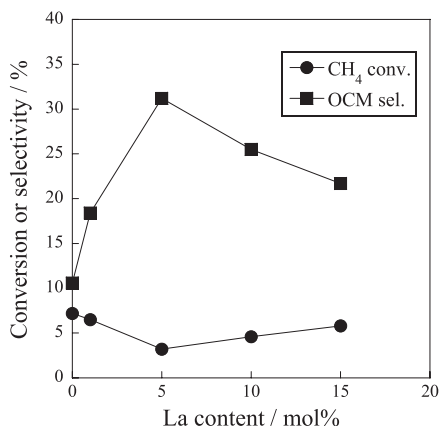


図7 La-ZrO₂中のLa₂O₃置換量が電場中でのメタン酸化カップリング活性に及ぼす影響

- 電場中での触媒反応により、吸熱反応の大幅な低温化と反応速度の増大が達成できる。
- 高い転化率の達成には担体物性側の要求が大きく、適した触媒担体基材を選定する必要がある。
- 電氣的なアシストにより触媒活性が向上したが、そのメカニズムは現在検討段階にある。よって本稿では、高効率な二酸化炭素の水素化技術の開発を目的とし、電場に対する新しい知見を得るため、逆水性ガスシフト反応において種々のパラメーターに対する依存性を詳細に検討し、本プロセスに適した触媒の開発を行う。

3. 実験結果及び考察

前節において、二酸化炭素の活性化にLa-ZrO₂が適した触媒担体基材になりうることが示された。そこで本反応においても同様にLa-ZrO₂を触媒担体に用い、更なる触媒活性向上を狙い担持金属、La₂O₃置換量および投入電流の影響を検討した。これら検討を通して、電場中での逆水性ガスシフト反応に高効率を示す触媒を開発する。

3.1. 担持金属種が活性・電氣的因子に及ぼす影響

担持金属種として在来型の触媒反応において本反応に活性を示すPt、Pd、Ni、Fe、Coを用いた。その結果を図8に示す。なお表中の温度は図4に示すように、触媒層の温度を熱電対にて測定した温度を指す。また本試験は全て電流制御で行っているため、電力の序列と電圧の序列は一致する。まず金属を担持していないLa-ZrO₂では、転化率は20%に満たないが、金属を担持することにより転化率が25%以上を示したことから、電場中で触媒反応を行うことで反応速度の増大が達成された。なおLa-ZrO₂においては、平衡転化率と同程度の転化率であったことから、La-ZrO₂における電場の効果は触媒表面の加熱であることが示唆される。これに対して金属を担持することで転化率が大幅に向上し、その転化率は1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂の場合に35%を上回った。この際に大幅な温度上昇がみられないことから、電場による反応促進で反応速度が増大したことが示された。なおPd、Niでは僅かにメタン

Loaded metal	Temp. / K	Power / W	CO ₂ conv. / %	CO sel. / %	η / -
Non	659	5.0	18.5	100.0	99
Pt	638	5.5	37.7	99.8	202
Pd	723	3.5	30.6	98.4	164
Ni	616	4.9	27.7	96.4	149
Fe/	646	4.2	27.1	100.0	145
Cu	666	4.9	27.0	100.0	145

$$\eta = (\text{reacted CO}_2 \text{ mole}) / (\text{input electron})$$

Catalyst: 1wt%(Metal)/10mol%La-ZrO₂

H₂/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹,

W/F = 1.6 g-cat h mol⁻¹, 423 K, 3.0 mA.

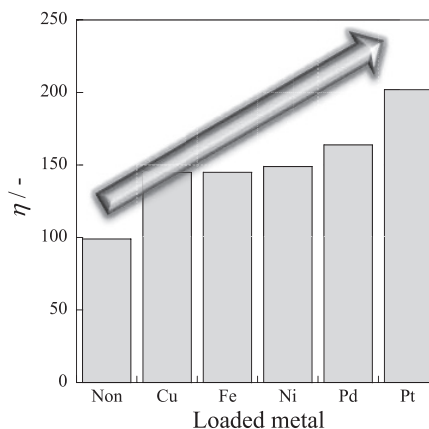


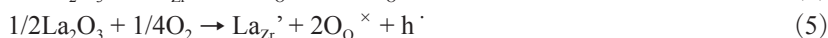
図8 La-ZrO₂に種々の金属を担持させた場合の触媒活性

が検出され、メタネーションの併発が示唆されたが、最も高い転化率を示したPt上では副反応はほとんど進行せず、CO選択率99%以上を達成したことから本系に適した触媒と言える。

次に電気化学的な知見から、電場による反応促進効果を検討した。投入した一電子あたりの反応した二酸化炭素分子数を η と表記する。図8に示すように、金属を担持していない場合では100程度の η であるのに対して、金属を担持することで大幅な η の向上がみられ、Pt上において η は200以上を示した。通常の電気化学反応(Faradaicな電気化学反応)では $\eta = 1$ であることから、本系は効率よくNon-Faradaicに触媒反応が進行していることが示唆された。

3.2. La₂O₃置換量が活性・電気的物性に及ぼす影響

担体の影響を詳細に検討するため、La₂O₃置換量および置換元素種を変化させた触媒を調製した。その結果を図9に示す。前節の結果・考察より、本系ではNon-Faradaicに反応が進行していることが示唆された。そのため担体の電気的性質を変化させることで、更なる活性の向上が達成できるのではないかと考え、4価であるZrを、3価のLaに置換することで、(4)および(5)に示す電気伝導キャリアの増加を狙った。



またイオン半径のことなるLaをZrO₂中に置換することで、格子定数をはじめとする結晶構造パラメーターが変化し、キャリア移動度が変化すると考えられる。実際に図6に示すように、La₂O₃置換量を増大させることでZrO₂(111)回折ピークが低角度側にシフトしていることから、ブラッグの式より算出される格子定数の増大が示された。

図9に示すように、La₂O₃の置換量増大に伴い転化率が減少し、Pt/Y-ZrO₂はLa-ZrO₂と同程度の転化率を示した。これまでの結果より、ZrO₂にLa₂O₃を部分置換することで、CO₂の赤外吸収による吸着スペクトルが顕著に現れる、すなわちCO₂の吸着サイトが増加することがわかっている。そのためCO₂の吸着サイトが不足しているY-ZrO₂は、Ptが担持されているにもかかわらず、比較的低い転化率を示したものと考えられる。また η の値はLa置換量の増大に伴い減少している。これは図6に示すような結晶構造の歪みによるものと考え

Dopant	Temp. / K	Power / W	CO ₂ conv. / %	CO sel. / %	η / -
5mol%La	640	6.1	42.8	98.1	229
10mol%La	638	5.5	37.7	99.8	202
15mol%La	618	5.8	35.5	97.0	190
10mol%Y	661	3.1	17.1	99.2	92

$$\eta = (\text{reacted CO}_2 \text{ mole}) / (\text{input electron})$$

Catalyst: 1wt%Pt/(Dopant)-ZrO₂

H₂/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹,

W/F = 1.6 g-cat h mol⁻¹, 423 K, 3.0 mA.

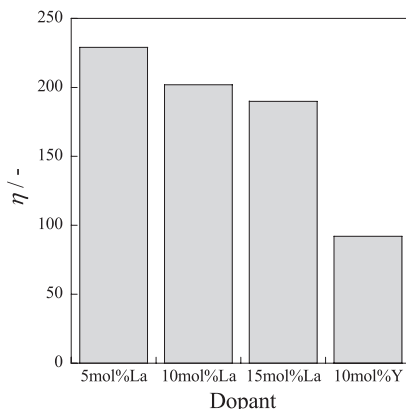


図9 触媒活性の担体中のドーパント量および種類の依存性

られる。ZrO₂中に置換したLa₂O₃がCO₂の吸着サイトとなっている場合、La₂O₃の置換量増大に伴い η が増大すると考えられる。しかしながらその傾向が見られず、また投入電力もLa₂O₃置換量と相関がないことから、La₂O₃を置換することによる結晶構造の歪みが転化率及び η を減少させていると考えられる。なおLa₂O₃置換量変化に伴う投入電力の変化よりも、担持金属種変化に伴う投入電力の変化の方が大きいことから、担持金属上への電子供給の影響が重要ではないかと考えられる。

3.3. 金属担持量が活性に及ぼす影響および従来型の触媒反応との比較

先の結果より、担持金属上への電子供給が重要と考えられることから、転化率は担持金属量の変化をより顕著に受けると考えた。担持金属量が触媒活性へ及ぼす影響を図10に示す。図10に示すように、担持金属量によらず、同一電流の場合はほぼ同程度の転化率を示した。これは金属への電子供与は金属あたりに充分であり、担持金属量は飽和している可能性を示唆している。実際に従来型の触媒反応においても担持金属量によらず転化率はほぼ一定であり、担持金属量は充分に存在しているとみられる。その転化率は873 Kの平衡転化率と同程度であるが、選択率が異なることから、局所的な温度上昇ではないことがわかる。

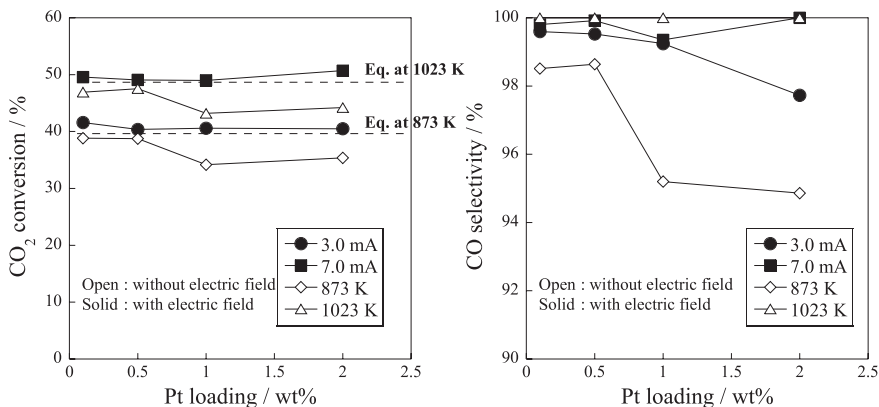


図10 触媒活性の担持金属量依存性および従来型の触媒反応との比較

Current / mA	Pt loading / wt%	Temp. / K	Power / W	CO ₂ conv. / %	CO sel. / %	η / -
3	0.1	681	6.0	41.6	99.6	223
	0.5	646	5.5	40.4	99.5	216
	1.0	648	4.9	40.6	99.2	218
	2.0	626	5.8	40.5	97.7	217
7	0.1	724	8.7	49.6	99.8	114
	0.5	728	8.6	49.1	99.9	113
	1.0	792	9.4	49.0	99.4	112
	2.0	726	10.5	50.7	100.0	116

$$\eta = (\text{reacted CO}_2 \text{ mole}) / (\text{input electron})$$

Catalyst: 1wt%Pt/10mol%La-ZrO₂

H₂/CO₂/Ar = 25/25/50 mL min⁻¹,

W/F = 1.6 g-cat h mol⁻¹, 423 K, 3.0 or 7.0 mA

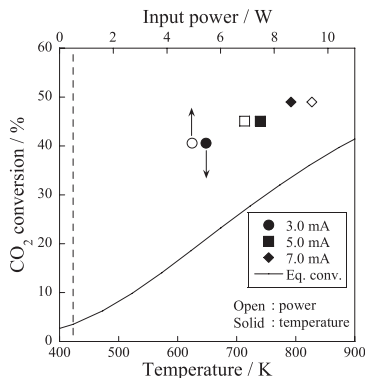


図11 電場中での触媒活性の電流値および担持金属量の影響

また投入電流値を増加させることで転化率が更に向上し、最大で 50 % を上回る転化率を達成した。しかしながら高電流値では η の値は減少した。これは投入した電子が 3.0 mA のときと同様の効果・効率を示していないことを意味する。先述した担持金属への電気伝導を考慮すると、担持金属へ流れる電子は飽和しており、担体中へ電子が流れ込んだために η の値が減少したのではないかと推察する。よって適度な電子の供給により η の値を最大化できることが分かった。

3.4. 本プロセスのメカニズムの検討

以上の結果を踏まえ、本プロセスのメカニズムを提案する。

担持金属種によって転化率および電力が異なることから、金属への電子供与が示唆されている。この電子供与によって、平衡転化率を上回る理由として、熱力学平衡は $K = \exp(-\Delta G/RT)$ で表わされることから、

■ 金属上を電子が高速で移動している、すなわち担持金属上は高い電子温度となっている。

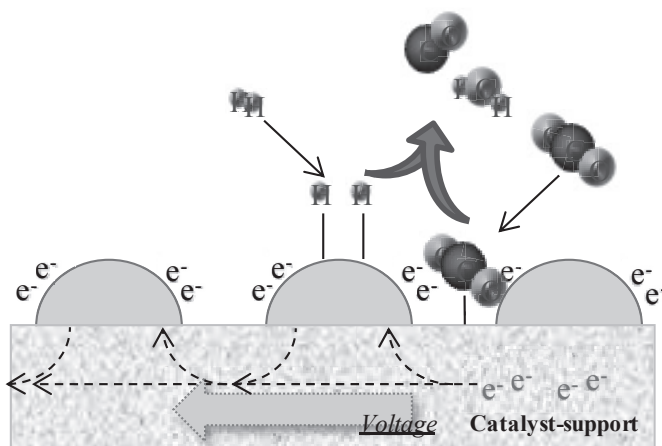


図12 金属上への電子供与のメカニズム

■ 金属上の高いエネルギーを有している電子がギブズエネルギーに関与している。といったことが考えられる。Pt/La-ZrO₂ において両者の値を計算すると、電子温度の場合は約 2300 K、電子の仕事の場合は約 100 eV となった。高いエネルギー密度の電子が反応に寄与していることが示唆されたことから、我々は図 12 に示す「金属への電子供与」というメカニズムを提案する。

4. 総括及び展望

4.1. 実験結果の総括

以上の電場中での触媒反応による逆水性ガスシフトの実験結果を、以下に総括する。

- 触媒活性は担持金属種によって異なり、最も高い転化率を示した触媒は Pt であった。
- 触媒活性は担体物性の変化よりも担持金属種の影響を顕著に受ける。
- 本反応では担持金属量によらず転化率は一定であった。
- 電流値の増加すなわち過剰な電子供給は転化率の向上をもたらすが、 η の値は向上しないため、電子供給と η の値には最適領域が存在する。

4.2. 本プロセスの展望および実現可能性

「電場中での触媒反応」の利点は、高いエネルギー密度を有する電子を直接反応系に組み込み、熱力学平衡をシフトさせることが可能な点にある。そのため、これまで熱力学的に高温を必要としていた反応を、低温で行うことが可能となる点で、工業的に大きな貢献となるであろう。また学術的には、触媒化学に電場印加を取り込むことにより、従来の熱力学平衡論をシフト出来るという新しい概念が生まれる。このような新しい概念を創出することは大きな学術的な貢献となる。

我々が緒言で提示した新規カーボンニュートラルサイクルに関して、本プロセスを用いることで、その実現可能性が示された。二酸化炭素を低温で、さらに熱力学平衡論の制約を回避できる点で、その貢献度は非常に大きい。ただし系全体のエネルギー効率を計算すると、投入エネルギーに対して反応の吸熱分に利用されたエネルギーは 10 % に満たない。更なるエネルギー効率の改善は、先のメカニズムから、電気的特性を制御した触媒担体と、適切な担持金属の選定で可能になると考えられる。加えて反応工学的な視点から「電場中での触媒反応」に適した設計を行うことにより、エネルギー効率が向上する余地は多く残されていると考えられる。今後、材料開発・プロセス開発を行うことにより、人類の永続的な発展に大きく貢献できる再生可能エネルギーを利用した回収二酸化炭素の再利用プロセスの実現に繋げたい。

5. 引用文献

- [1] 資源エネルギー庁 総合エネルギー統計 2012, <http://www.enecho.meti.go.jp/info/statistics/jukyu/>
- [2] 環境省 2011 年度温室効果ガス排出量, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/>
- [3] Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **146** (2009) 183-187.
- [4] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 3824-3833.
- [5] Y. Sekine, M. Haraguchi, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, **171** (2011) 116-125.
- [6] K. Oshima, T. Shinagawa, M. Haraguchi, Y. Sekine, *Int. J. Hydrogen, Energy*, **38** (2013) 3003-3011.
- [7] 関根泰, 田中啓介, 大島一真, 品川竜也, 日本エネルギー学会誌, **9** (2012) 875-879.
- [8] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56**(1) (2013) 11-21.
- [9] K. Tanaka, Y. Sekine, K. Oshima, Y. Tanaka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 351-353.
- [10] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, Y. Tanaka, Y. Sekine, *Int. J. Plasma Eng. Sci. Technol.*, **6** (2012) 266-271.
- [11] K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, *Fuel*, **107** (2013) 879-881.
- [12] 大島一真, 田中芳貴, 品川竜也, 関根泰, 静電気学会誌, **37** (2013) 8-13.
- [13] 関根泰、大島一真, 向井大揮, 触媒, **55**(3), (2013) 130-135.