

NH₃分解＋非平衡構造体触媒場による二酸化炭素の 高度な資源化プロセスの創製

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2020-04-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 福原, 長寿 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/00027356

令和元年6月17日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14045

研究課題名(和文) NH₃分解 + 非平衡構造体触媒場による二酸化炭素の高度な資源化プロセスの創製研究課題名(英文) Development of advanced resource utilization process of carbon dioxide by NH₃ decomposition + non-equilibrium structured catalyst system

研究代表者

福原 長寿 (Fukuhara, Choji)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30199260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、CO₂のメタン化反応とNH₃の分解反応、そしてCH₄のドライ改質反応を組み合わせた新しい化学反応場を構造体触媒システムで構築することである。産業プロセスから排出されるCO₂の有効活用を意図している。大きな発熱を伴うCO₂のメタン化反応では、開発したNi/CeO₂構造体触媒は高い熱エネルギー制御を示し、メタン変換特性も高い性能を示した。また、大きな熱エネルギーの供給を必要とするアンモニア分解反応では、K-Ru/CeO₂触媒が高い性能を示した。そして、無電解めっき法でステンレス製フィン基材に調製したNi/Al₂O₃触媒は、ドライ改質反応に高い炭素析出耐性を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギー由来のグリーンアンモニアの分解反応で製造されるH₂を用い、産業プロセスから排出されるCO₂の処理とその活用を図ることが本研究の目的である。本研究の推進で得られた知見から、熱エネルギーの制御管理が重要となるCO₂のメタン化反応とアンモニアの分解反応に対して、それぞれすぐれた触媒特性を示す構造体触媒が創製できた。CO₂処理の新しい展開性を開く成果であり、産業プロセスの発展に貢献することが考えられる。また、ドライ改質反応における析出炭素の抑制方法に関する有意義な指針も得られた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to construct a new chemical reaction field, using a structured catalyst system, combining CO₂ methanation with NH₃ decomposition, and connecting CH₄ dry reforming. This research is intended to make effective utilization of CO₂ emitted from industrial processes. In CO₂ methanation with a large heat generation, the developed Ni/CeO₂ structure catalyst showed high functionality of thermal energy controlling, and methane converting characteristics was high. The K-Ru/CeO₂ catalyst showed high performance in the ammonia decomposition that requires a large supply of thermal energy. The Ni/Al₂O₃ catalyst prepared on a stainless steel fin by the electroless plating was found to exhibit high tolerance to carbon deposition in CH₄ dry reforming.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：構造体触媒 膜分離 アンモニア分解 メタン化反応 水素 反応システム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素のメタン化反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -165\text{kJ/mol}$) は、 CO_2 を H_2 で還元して CH_4 にする反応として 20 世紀初頭にポール・サバティエが取り組んだ反応である。この反応は、国際宇宙ステーション (ISS) や惑星探査の根幹的な化学反応とされる一方、近年では、温室効果ガスの CO_2 からメタン資源を獲得する反応として注目されている。欧州で推進している “STORE & GO project” や “JUPITER 1000 project”、“ALIGN-CCUS project” などは、ヨーロッパにおける Power to gas (PtG) を基軸とした CO_2 処理技術の代表的な開発例である。

一方、 CO_2 の還元に必要な H_2 資源は、再生可能エネルギー (太陽光や風力エネルギーなど) の利用による水電解技術が考えられている。このときに、この技術で製造した H_2 の輸送に関する技術開発は、我国でも国家プロジェクトとして積極的に取り組まれており、特にアンモニアを水素キャリアとして活用するグリーンアンモニア構想が、多数の機関参画のコンソーシアム形式で進められている。さらには、アンモニア以外にも有機ハイドライドを水素キャリアとする研究推進も活発である。従来大型水素製造プロセスに伴う CO_2 排出問題を回避した、新たなクリーンな H_2 資源の確保先が見えてきている。このことは、ここ数年間における CO_2 のメタン化技術に関する研究が活発化している所以である。

2. 研究の目的

先の研究背景を踏まえて本研究では、産業プロセス排出の CO_2 を CH_4 に高効率に物質変換する触媒反応システムの構築について、触媒反応工学の観点から検討することを目的とした。具体的には、 CO_2 から CH_4 へ物質変換するメタン化反応場を、原料の大量処理と熱エネルギーの効率的な管理が可能な構造体触媒システムで構築すること、そして水素キャリアとなるアンモニアからの水素製造について、アンモニア分解反応を効率的に実施する新規な触媒材料の開発を検討した。さらには、メタン化反応で製造する CH_4 を再び CO_2 と化学反応させ、そこから合成ガスを製造するドライ改質反応について、やはり原料処理能力と熱エネルギー制御に優れた構造体触媒反応場の構築を検討した。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための最大のポイントは、 CO_2 から CH_4 への物質変換反応を大量かつ高流速下で実現する触媒の創製、アンモニア分解反応に高い性能を示す触媒の創製、そしてドライ改質反応において析出炭素による触媒失活や反応場の閉塞がない触媒の開発と触媒反応システムの構築、の三つの項目である。この課題達成を図るべく、本研究では “化学的機能性と物理的機能性を併せもつ八ニカム型構造体触媒及び構造体触媒反応システム” を採用した。各反応用の構造体触媒の調製方法を次に示す。

(1) CO_2 のメタン化用構造体触媒の調製とその特性評価

八ニカム基材は、アルミニウム製八ニカムフィン (内径 18mm, セル密度 100cps) を用いた。初めに、基材表面を NaOH 水溶液と HCl 水溶液で洗浄・活性化処理を施し、その後 Ni/CeO₂ 成分を含むスラリー溶液に基材を浸漬した。Ni/CeO₂ のスラリー溶液は、担体 CeO₂ (触媒学会提供 JRC-CEO-2) に 10wt% のニッケル成分を蒸発乾固法で担持し、それを溶媒中に懸濁したものである。浸漬後は基材を乾燥し、この浸漬と乾燥の工程を所定の触媒担持量 (300mg) まで繰り返した。図 1 に今回調製した八ニカム型構造体触媒の構造様式を示す。Plain-type、stacked-type、segment-type の三つの様式を採用した。なお、いずれの基材表面上にも均一で強固に Ni/CeO₂ 触媒成分が付着し、反応後の観察では触媒成分の脱落は見られなかった。

調製した八ニカム型構造体触媒の CO_2 のメタン化特性の評価は、常圧流通式反応装置で評価した。反応前に 500 (昇温 1h, 保持 2h) で水素還元処理を行なった後、原料ガスである $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{He}$ (モル比) = 1:4:5 を、ガス流量: 70~300 ml/min で供給した。反応温度は 200~500 とした。出口ガスは TCD 型のガスクロマトグラフで検出し、転化率と生成物の選択率は炭素基準で算出した。

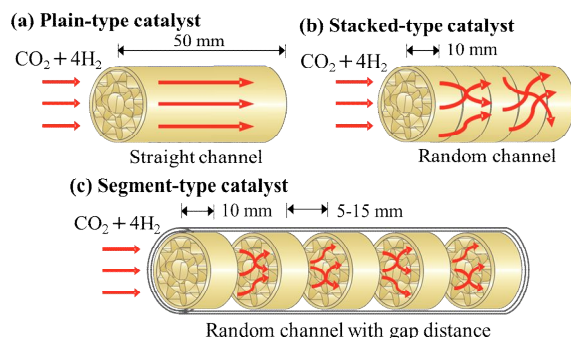


図 1 調製した八ニカム触媒の構造様式

(2) アンモニア分解用触媒の調製とその構造体化、およびその特性評価

触媒担体として、Al₂O₃ (触媒学会 JRC-ALO-8), CeO₂ (触媒学会 JRC-CEO-2), MgO (触媒学会 JRC-MGO-4), ZrO₂ (触媒学会 JRC-ZRO-3), TiO₂ (触媒学会 JRC-TIO-4) を用い、硝酸ルテニウム水溶液による蒸発乾固法でルテニウム担持触媒を調製して、最適な担体種の選定と担持量の評価を検討した。構造体触媒では、ステンレス製八ニカムフィン (18mm × 45mm, セル密度 100cps) を触媒基材として用い、基材上へ wash-coat 法によって所定の触媒成分を創出することで調製した。基材表面の前処理や触媒成分の創出手順はメタン化反応用触媒の場合と同様で

ある。なお、ステンレス基材表面上にも今回の方法で触媒成分が強度よく付着し、反応後の観察で触媒成分の脱落は見られなかった。

調製した八ニカム型構造体触媒のアンモニア分解特性は、常圧流通式反応装置で評価した。反応前に 450 (昇温 1h, 保持 1h) で水素還元処理を行なった後、原料ガスである NH₃:He (モル比) = 1:2 を、WHSV (アンモニア基準): 4.2 h⁻¹ で供給した。反応温度は 300~600 とした。出口ガスは TCD 型のガスクロマトグラフで検出し、生成水素量と窒素量から転化率と選択率を算出した。

(3) ドライ改質用八ニカム型構造体触媒の調製とその特性評価

八ニカム基材には、フェライト系のステンレス製八ニカムフィン (18mm × 45mm, セル密度 100cps) を用いた。この基材表面を 6M-HCl 水溶液で処理した後、アルミニウムトリイソプロポキシド (Al [OCH(CH₃)₂]₃) を含むアルミニウムゾルを金属表面上に均一に塗布し、800 で焼成した。表面上に -アルミナ層を形成した後、無電解めっき法によってニッケル成分を基材上に付着した。その手順は、Pd-Sn の交互めっき (activating 液: PdCl₂·H₂O + HCl + H₂O, sensitizing 液: SnCl₂·H₂O + HCl + H₂O) で Pd 核を析出した後、Pd 核をヒドラジンで還元し、その後 Ni めっき浴 (NiCl₂, CH₃COONa, 還元剤: 水素化ホウ素ナトリウム) に所定の時間浸してニッケル成分をフィン表面上に析出した。調製した触媒の BET 比表面積は約 150 m²/g であった。

メタンのドライ改質特性は常圧流通式反応装置で評価した。反応前に 600 (昇温 1h, 保持 1h) で水素還元処理を行なった後、CH₄: 5.0×10⁻³ mol/min と CO₂: 5.0×10⁻³ mol/min を CO₂/CH₄: 1 で、かつ原料分圧: 0.8 atm (窒素希釈) で供給してドライ改質反応を行なった。反応温度は 550~700 とした。触媒の正味体積基準の空間速度 S.V. は、ドライ改質では 14,000~60,000 h⁻¹ であった。

4. 研究成果

4.1 八ニカム型構造体触媒の形状変化とメタン化特性に関する検討

図 2 に、今回調製した各種の構造体触媒のメタン化反応特性を示した。反応条件は、原料ガス (CO₂:H₂:N₂=1:4:5) の供給量 70ml/min, 触媒重量 300mg, 反応温度 200~500 である。図から、基本形状である plain-type 触媒と比較して、200~400 の温度において stacked type 触媒や segment-type 触媒のメタン化活性が大きく向上していることがわかる。特に、segment-type 触媒の活性向上は大きく、その中でも積層の間隔 (gap) が大きいほうが高い活性を示している。Gap 長 15mm の segment-type 触媒では、plain-type 触媒よりも約 20% も高い活性が 250 と 300 で得られており、温度 300 では平衡転化率にかなり近い。メタン化機能の低温化が図られている。この活性向上の要因としては、八ニカム触

媒層内における原料ガス流れの乱れがもたらす物質拡散の促進や、伝熱性の向上などが考えられる。一方、生成物の選択率を見るといずれの触媒もほとんど同じ値を示しており、そして平衡組成値に沿った分布である。つまり、400 以下では選択的に CO₂ を CH₄ に変換し、450 以上で CO が若干副生している。活性の図 (図 2) で見られたような、物質移動性や伝熱性の違いが及ぼす影響は生成物の選択性にはない。Ni/CeO₂ の活性サイト本来の選択性が表れている。

図 3 は、各種の構造体触媒において、原料ガスの供給量の変化がメタン化活性に及ぼす影響を示したものである。図から、plain-type 触媒では原料供給量の速さの増加によってメタン化活性は当然減少しており、供給量 70ml/min から 300ml/min の変化でおよそ 30% 程度の活性低下が見られる。しかし、その流量増加による活性低下の程度は、八ニカム触媒の構造形状を変えることで少なくなっている。

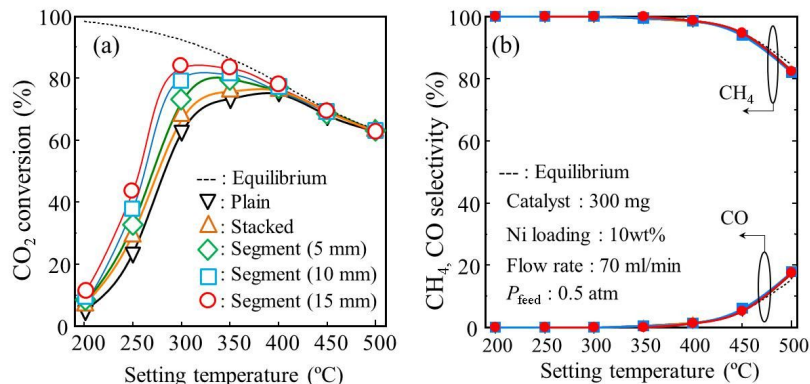


図 2 形状の異なる八ニカム触媒によるメタン化反応特性

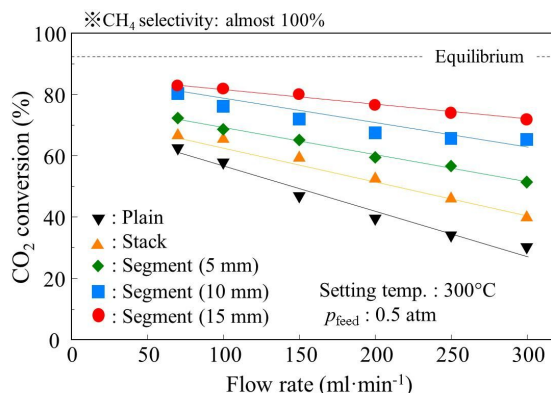


図 3 ガス流速の増加が八ニカム触媒のメタン化特性に及ぼす影響

具体的には、活性低下の序列は plain-type 触媒 > stacked type 触媒 > segment-type 触媒であり、segment-type 触媒での活性低下が最も少ない。特に、gap 長 15mm の segment-type 触媒のメタン化活性の低下は非常に小さく、流量 70ml/min の 82% から 300ml/min では 75% 程度となっており、10% 未満の低下である。300ml/min 流量時の原料ガスの線速度は約 40mm/sec であり、この segment-type のハニカム触媒は比較的迅速に大量の原料を処理する機能をもつことが示唆される。

以上のことから、ハニカム型構造体触媒による CO₂ のメタン化反応では、ハニカム触媒層内の物質移動の促進や伝熱性の最適化を図るようにハニカム基材の形状を最適化することで、さらにパワフルな CO₂ から CH₄ への化学変換場を提供することが可能であると考えられる。大きな発熱を伴うプロセス構築に向けた重要な知見が得られたものと考えられる。

4.2 アンモニア分解用のハニカム型触媒の創製とその特性評価に関する検討

図4は、調製した Ru/CeO₂ 系触媒のアンモニア分解特性について、助触媒成分の添加が分解活性に及ぼす影響について調べたものである。図から、Cs と K の添加は Ru/CeO₂ 触媒の分解活性を高め、Li の添加は逆に低くすることがわかった。Na 添加の場合はあまり影響がなかった。アンモニア分解触媒へのアルカリ金属の添加は、金属からの電子供与能を高めることで、分解反応の律速段階と考えられる、吸着 N の再結合 & 脱離を加速するが、添加するアルカリ金属の最適性が存在することがわかる。また、今回調製した Cs-Ru/CeO₂ と K-Ru/CeO₂ 触媒は、既報のものと比較しても高い分解性能を有する触媒であった。なお、いずれの触媒上においても分解反応の選択率はほぼ 100% であった。

図5は、Cs-Ru/CeO₂ と K-Ru/CeO₂ の両触媒において、ハニカム構造体化した触媒の分解特性である。K 添加の場合と Cs 添加の場合の両方とも、粒状触媒で得られた分解活性と構造体触媒のそれとではあまり大きな変化は見られない。このことは、アンモニア分解用の触媒成分の特性を損なうことなく、wash-coat 法によってハニカム基板に所定の触媒成分を創製できたことを示唆している。そして、このことはハニカム触媒の特性である、大量処理を可能とするアンモニア分解システムへの創製につながる技術となる。なお、反応後の触媒

観察において、ハニカム基材からの触媒成分の脱落は見られなかった。

図6は、ハニカム触媒の構造様式の違いが分解活性に及ぼす影響を調査した結果である。触媒成分は K-Ru/CeO₂ である。図から、各触媒のアンモニア分解活性にはほとんど差がないことがわかる。原料供給量は 6,000ml / (g·h) と比較的速い供給速度であるが、触媒層内の物質拡散の違いが活性に及ぼす影響はほとんどないことが判断できる。先のメタン化反応ではハニカム触媒の構造様式の違いが大きく影響したが、アンモニア分解反応ではその影響がないことを示唆している。この要因としては、アンモニア分解反応では触媒表面反応、特に窒素の再結合・脱離の律速段階が全体の反応速度に大きく影響することが考えられる。アンモニアの分解用触媒の高性能化を図るためには、この律速段階の加速を実現する工夫が重要であることが今回の結果から推論される。反応場の設計における大切な知見である。

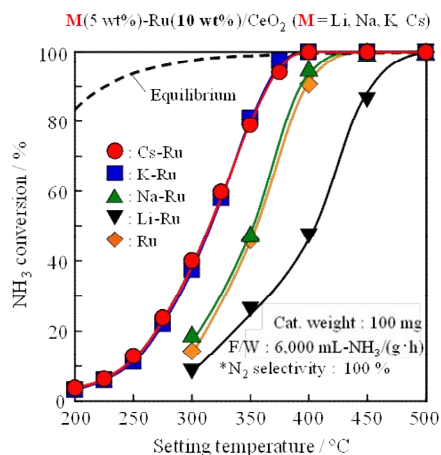


図4 Ru/CeO₂ 触媒への助触媒添加と分解特性との関係

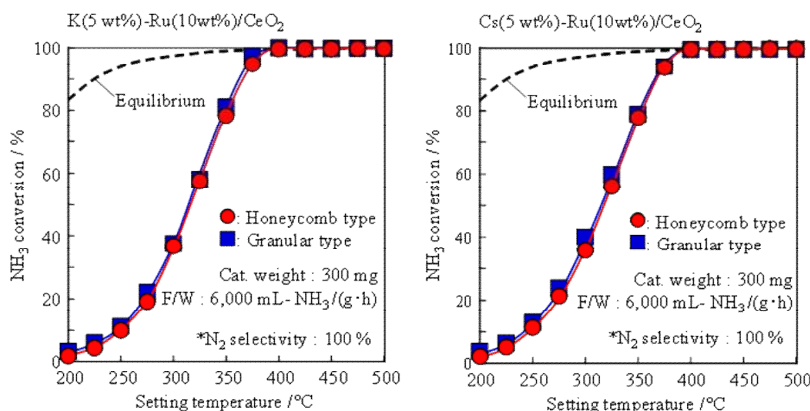


図5 Ru/CeO₂系ハニカム触媒のアンモニア分解特性

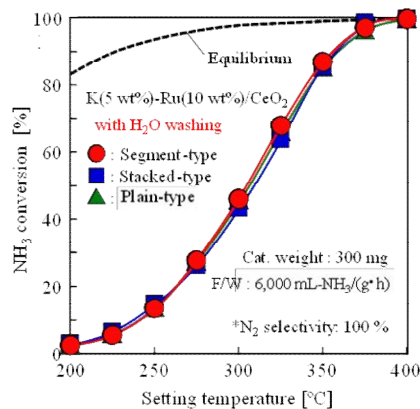


図6 構造様式の違いがハニカム型 Ru/CeO₂ 触媒の分解活性に及ぼす影響

4.3 Ni/Al₂O₃系ハニカム型構造体触媒のオートサーマルCO₂改質の検討

CH₄のCO₂改質反応では炭素析出による触媒劣化が問題となる。そこで、ハニカム触媒を用いて、CH₄:CO₂:O₂:N₂=1:1:x:1-x、反応温度:550-700、W/F:0.4 g·h/molのオートサーマルドライ改質を行なった。図7に結果を示す。図から、酸素の供給によって改質活性は向上することと、水素燃焼が併発する条件であるが、生成の合成ガス(CO+H₂)量は変わらないことがわかった。そして、酸素量の増加によって反応後の触媒表面には析出炭素量の減少が確認された。特に、O₂/CH₄=0.4では析出炭素量はほぼ確認されなかった。オートサーマル条件と構造体触媒の採用による伝熱特性の改善が、析出炭素の抑制効果をもたらしたものと考えられた。ドライ改質プロセスの設計における炭素析出抑制に関する有益な知見が得られた。

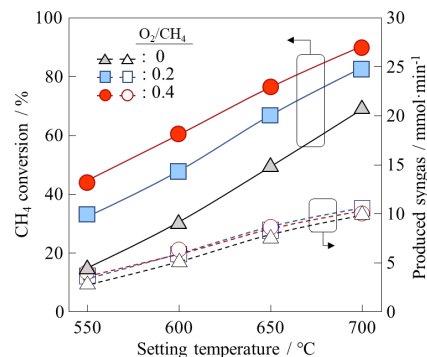


図7 Ni/Al₂O₃ハニカム型触媒のオートサーマルドライ改質

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, Yuji Suzuki, Wataru Kawasaki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst, Journal of CO₂ Utilization, 査読有, 24, 2018, 210-219

Choji Fukuhara, Kotaro Hayakawa, Yuji Suzuki, Wataru Kawasaki, Ryo Watanabe, A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: a honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources, Applied Catalysis A: General, 査読有, 532, 2017, 12-18

Wataru Kawasaki, Hidenori Kato, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Development of a noble-structured catalyst for methane decomposition to produce pure hydrogen, Chemistry Letters, 査読有, 46, 2017, 211-214

Ryo Watanabe, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara, Active species of sulfated metal oxide catalyst for propane dehydrogenation, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有, 60, 2017, 223-231

Wataru Kawasaki, Kato Hidenori, Sakhon Ratchahat, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Development of a novel synthesis-gas production system combining with carbon capture, Journal of CO₂ Utilization, 査読有, 22, 2017, 91-96

Ryo Watanabe, Masahiro Tsujioka, Choji Fukuhara, Performance of non-stoichiometric perovskite catalyst (AxCrO₃-, A: La, Pr, Nd) for dehydrogenation of propane under steam condition, Catalysis Letters, 査読有, 146, 2016, 2458-2467

Ryo Watanabe, Shuhei Watanabe, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara, Effect of promoter addition on water gas shift property over structured-type iron oxide catalyst, Catalysis Letters, 査読有, 146, 2016, 2478-2484

[学会発表](計10件)

Choji Fukuhara, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Masao Sudoh, Sakhon Ratchahat, Estimation of heat and mass transfer of structured catalyst system for CO₂ methanation, 25th International Conference on Chemical Reaction Engineering (ISCRE25), Florence, Italy, 2018

Choji Fukuhara, Ryo Watanabe, Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, A powerful CO₂ methanation reactor with Ni/CeO₂ structured catalyst: estimation of mass and heat transfer profiles, 23 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-23), Ghent, Belgium, 2018

Choji Fukuhara, (Requested talk) Novel catalytic property of structured catalyst prepared by wet-type chemical deposition, 化学工学会第83年会, 東京, 2018

Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Advantage property of structured catalyst for CO₂ methanation under extremely fast rate of feeding, 化学工学会第83年会, 東京, 2018

Choji Fukuhara, (Plenary Lecture) Innovative chemical reaction system contributing to issue of energy and environment, The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE2017), Shanghai, China, 2017

Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Development of honeycomb-type CO₂ methanation reactor with advantage of heat and mass transfers, The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE2017), Shanghai, China, 2017

Kazuaki Hirao, Wataru Kawasaki, Kohno Yoshiumi, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Auto-thermal reforming property of Ni-based structured catalyst for dry reforming of methane, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, Japan, 2017

Nozomu Hirata, Ryo Watanabe, Akinori Maezawa, Yoshiumi Kohno, Choji Fukuhara, Sulfation treatment to transition metal oxide on propane dehydrogenation property, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, Japan, 2017

Ryo Watanabe, Shuhei Watanabe, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara, Effect of promoter addition on water gas shift property of iron-oxide type structured catalyst, 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle, Australia, 2016

Kazuya Miura, Fumikazu Kimata, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Physicochemical study of various precious metal catalysts for HC-SCR reaction under oxygen-excessive condition, 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle, Australia, 2016

〔図書〕(計1件)

福原長寿 他、三恵社、プロセス強化 (PI) の技術、2017、91-100

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称：メタンを製造する方法、及び製造システム

発明者：福原長寿

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-159398

出願年：平成 30 年

国内外の別： 国内

取得状況 (計1件)

名称：水素ジェネレータ兼用発電システム

発明者：福原長寿、松岡孝司、三好康太、大島伸司、他4名

権利者：静岡大学、JXTG エネルギー(株)、他2機関

種類：特許

番号：特許第 6491512 号

取得年：平成 31 年

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<https://fukuharalabo.wixsite.com/fukuhara-lab>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：渡部 綾

ローマ字氏名：(Watanabe Ryo)

所属研究機関名：静岡大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号 (8 桁) : 80548884

(2)研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。