

Graduate School of Advanced Science and Engineering
Waseda University

博士論文概要

Doctoral Thesis Synopsis

論文題目

Thesis Theme

Low-Temperature Catalytic Methane Conversion
Using Carbon Dioxide in an Electric Field
電場印加反応場における二酸化炭素を用いた
触媒的低温メタン転換

申請者
(Applicant Name)

Tomohiro	YABE
矢部	智宏

Department of Applied Science and Engineering,
Research on Applied Chemistry B

November, 2016

近年、新興国の台頭や人口増加に伴い、エネルギーや化成品需要が拡大している。メタンは天然ガスの主成分であり、シェールガス革命による供給増大やクリーンな化石資源であり様々な化学原料に転換できるポテンシャルを有していることを背景として、その有効利用・高付加価値化が注目されている。メタンの利用方法としては、燃焼による発電利用、圧縮天然ガス自動車への利用、製鉄業への利用等による直接的な利用や、メタンを原料として水蒸気改質反応や部分酸化反応によって合成ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)に転換しフィッシャー・トロプシュ合成によって燃料を合成する方法や、メタノール合成、芳香族合成といった間接的な化学的利用が行われている。また実用段階には至っていないが、メタンから合成ガスを経由せずに直接化学原料を合成する直接転換利用も注目されている。メタン酸化カップリングは、直接転換法の一つであり、酸素を用いて部分酸化脱水素して付加価値の高いエチレンを生成させるプロセスである。しかし生成物であるエタンやエチレンが逐次酸化を起こすため、十分な収率を得られていない現状がある。そこで酸素より低い酸化力を有する二酸化炭素を酸化剤として用いたメタン酸化カップリングに注目した。また間接転換法の一つである炭酸ガス改質は、温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素を原料としていることから環境負荷の低減という観点で注目されている合成ガス製造技術である。これら二つの反応の原料であるメタンと二酸化炭素は、その反応性の低さゆえに高い転化率を得るには高温を必要とし、また商業ラインに乗る生成物収率を得ることが難しい。また高温による触媒劣化や炭素析出による反応管閉塞の問題もある。そこで本研究では、電位を印加し微弱な電流によって電氣的に触媒を活性化させるプロセス(電場印加反応場)をメタン酸化カップリングとメタン炭酸ガス改質に応用し、これら反応における活性向上因子の解明を目的とした。

本論文は 5 章より構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、メタンの化石資源としての有用性について述べ、その化学的利用としての間接転換法と直接転換法について述べる。次に、メタン酸化カップリングとメタン炭酸ガス改質にフォーカスし触媒研究事例についてまとめる。また本研究で用いたプロセスである電場印加反応場についても詳述する。これらをふまえて研究の狙いをまとめ、以後の章にて詳細な検討を展開する。

第 2 章では、Ca を一部置換した LaAlO_3 ペロブスカイト酸化物触媒を用いた、電場印加反応場における二酸化炭素を酸化剤として用いたメタン酸化カップリングを検討した。まず、低温条件の電場印加反応場中で本反応が駆動する触媒を見つけるために、異種金属カチオンを置換したペロブスカイト酸化物に着目し触媒探索を行った。ここで La はメタン酸化カップリングにおいてメチルラジカル形成を促進することが報告されているため、基準となる構造は LaAlO_3 とした。結果、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ 触媒を用いた際の C_2 収率は 2.0%(メタン:二酸化炭素:アルゴ

ン=25:25:50、総流量 100 mL/min、印加電流 3 mA)であり、既往の報告における高温 (> 1000 K) での結果と同等の収率を 423 K で得た。生成物としては C₂ 炭化水素と合成ガスが主であり、含酸素化合物生成や炭素析出は見られなかった。さらに高い C₂ 収率を目指すために反応条件の探索を行った結果、348 K において C₂ 収率 7.4%(メタン:二酸化炭素:アルゴン=5:25:70、総流量 100 mL/min、印加電流 3 mA)を達成し、既往の報告を超える最高値となった。次に電流値変化試験を行うことで、印加した電流値や電力値の増加がメタン転換において有利であることを明らかにした。さらに原料分圧変化試験を行い反応速度式を求めた結果、電場印加反応場において本反応は二酸化炭素分圧に強く依存することを明らかにした。また接触時間変化試験により、本反応由来の C₂ 炭化水素から逐次的に炭酸ガス改質が進行することが分かった。また La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-δ}触媒における Ca の置換効果については、Ca を La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-δ}触媒に担持した触媒と比較し、XRD、TG を用いた CO₂-TPD(昇温脱離試験)により評価した結果、Ca が炭酸塩として存在するのではなく、LaAlO₃の構造に入り込むことで C₂ 炭化水素の生成が促進することを明らかにした。また電場印加反応場中での *in-situ* IR 測定により、二酸化炭素の触媒への吸着や La₂O₂CO₃の形成が本反応が低温で進行することにおいて重要な因子であることが分かった。

第 3 章では、La を一部置換した ZrO₂ を担体とし Ni を担持した Ni/La-ZrO₂(La 置換量は 10 mol%、Ni 担持量は 1 wt%)触媒を用いて電場印加反応場におけるメタン炭酸ガス改質において、電場印加効果と炭素析出について検討を行った。電場を印加することにより、低温(423 K)でも反応が進行し、従来の電場を印加しない系に比べて副反応である逆水性ガスシフト反応が抑制され、高選択的に炭酸ガス改質が進行した。また高メタン転化率(70 %前後)条件において、触媒と反応管における炭素析出を従来の電場を印加しない系と比較した結果、従来の電場を印加しない系においては反応管が閉塞する程の炭素析出が見られたのに対して、電場印加反応場においてはほとんど炭素析出が見られなかった。これは本反応において炭素析出の原因である一酸化炭素の不均化反応が 623 K 以上でしか起こらないため、それより低温で反応を行っている電場印加反応場においては一酸化炭素の不均化反応が進行しなかったためと考える。また触媒上への炭素析出に関しては、担体である La-ZrO₂ が塩基性を有しているため二酸化炭素がトラップされ、触媒上に析出した炭素を除去したと考える。また接触時間変化試験を行った結果、高接触時間領域において高い H₂/CO 比を示しており炭酸ガス改質反応が優先的に起こることが分かった。また電流値変化試験を行うことで、投入電力値の増加が本反応において有利であることを明らかにした。さらに原料分圧変化試験を行い反応速度式を求め従来の電場を印加しない系と比較した。従来の電場を印加しない系においては、反応次数はメタン由来の一酸化炭素生成速度では二酸化炭素

分圧に対して 0.05 次、二酸化炭素由来の一酸化炭素生成速度では二酸化炭素分圧に対して 0.32 次、水素生成速度ではメタン分圧に対して 0.26 次、二酸化炭素分圧に対して -0.42 次であった。水素生成における負の反応次数については、逐次反応である逆水性ガスシフト反応が熱力学的に進行し水素が消費されたためと考えられる。一方で電場印加反応場においては、反応次数はメタン由来の一酸化炭素生成速度では二酸化炭素分圧に対して 0.22 次、二酸化炭素由来の一酸化炭素生成速度では二酸化炭素分圧に対して 0.30 次、水素生成速度では二酸化炭素分圧に対して 0.22 次であった。従来の電場を印加しない系と比較すると、水素生成速度において二酸化炭素分圧に対する反応次数が大きく増加しており、電場印加によってメタンや表面フォルメート種が活性化され表面反応が促進されたことが考えられる。次に電場印加反応場における電子効率(1電子あたり反応する原料分子数)やエネルギー効率(電力に対して反応が進行した割合)について検討した。電流値変化試験において電子効率やエネルギー効率を比較した結果、電子効率は 88-252 であり電気化学的(電子効率が 1)な反応に比べ大幅に高い効率を有することがわかった。またエネルギー効率については、電流値が増加する程高い値(30%前後)を示しており、電場印加反応場は本反応に適していることが分かった。

第 4 章では、第 2 章で述べた電場印加反応場における二酸化炭素を酸化剤に用いたメタン酸化カップリングにおいて LaAlO_3 ペロブスカイト酸化物以外の酸化物を触媒として用いた検討として、 La で一部置換した ZrO_2 触媒における電場印加効果や ZrO_2 触媒におけるアルカリ土類金属の添加効果を述べた。電流値を変化させた時の接触時間依存性を調べた結果、電流値の増加とともに接触時間依存性の傾向は変わらないが転化率が増加したため、電流の印加により反応が促進されたと考える。また C_2 炭化水素中の(エチレン/エタン)比は、電流値の増加と共に増加しており、電場印加によってエタンの脱水素反応が促進した。また Ce-W-O 系酸化物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の検討についてもまとめた。外部電位に応答して多電子酸化還元特性を示すことが知られているポリオキソメタレートである $\text{TBA-PW}_{12}\text{O}_{40}$ を CeO_2 に担持した触媒において、電場印加反応場で高活性を発現することを見出した。またその構造を IR、XRD、XAFS、Raman を用いて詳細に検討した結果、電場印加反応場中において $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ に構造が変化し、これがメタン酸化カップリングの活性種として機能することを明らかにした。

第 5 章では第 2 章から第 4 章までの結果をまとめた。本研究を通じて見出された酸化物触媒と原料ガス(メタン、二酸化炭素、酸素)における電場印加効果を体系化するとともに、本研究結果によって展開される今後の展望について議論した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 矢部 智宏 印

(2017年 1月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	矢部智宏, 「電場印加触媒反応における二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング」, <i>触媒</i> , 58, 5, 293-296, (2016).
○論文	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/ZrO ₂ catalysts", <i>Fuel Proc. Technol.</i> , 158, 96-103 (2016).
○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", <i>Scientific Reports</i> , 6, 25154, 1-9, (2016).
論文	K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, E. Kikuchi, Y. Sekine, "Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO ₂ catalyst at low external temperature", <i>Fuel</i> , 107, 879-881, (2013).
論文	K. Oshima, K. Tanaka, T. Yabe, Y. Tanaka, Y. Sekine, "Catalytic oxidative coupling of methane with a dark current in an electric field at low external temperature", <i>Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.</i> , 6(3), 266-271, (2012).
講演	T. Yabe, Y. Kamite, K. Sugiura, S. Ogo, Y. Sekine, "Low-temperature catalytic oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La perovskite oxide catalysts", the 46th Petroleum-Petrochemical Symposium of JPI, Kyoto, Japan, (November 2016).
講演	S. Ogo, K. Sugiura, K. Iwasaki, T. Yabe, R. Manabe, Y. Sekine, "Oxidative coupling of methane over polyoxometalate supported catalysts in an electric field at low temperature ", <i>Natural Gas Conversion Symposium II</i> , Tromsø, Norway, (June 2016).
講演	小河脩平, 杉浦 圭, 岩崎晃聖, 矢部智宏, 関根 泰, 「電場中でメタン酸化カップリングに高い活性を示すセリウムタングステート触媒の微細構造と電場の効果」, 第117回触媒学会討論会, 大阪, 2016年3月.
講演	岩崎晃聖, 杉浦 圭, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「Ce-W-O系触媒を用いたメタン酸化カップリングにおける電場印加効果」, 第117回触媒学会討論会, 大阪, 2016年3月.
講演	矢部智宏, 杉浦 圭, 上手裕紀子, 小河脩平, 関根 泰, 「異種カチオンドーパ酸化物を触媒に用いた電場印加反応場における二酸化炭素を酸化剤とするメタン転換」, 第41回固体イオニクス討論会, 札幌, 2015年11月.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	岩崎晃聖, 杉浦 圭, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「電場印加反応場においてメタン酸化カップリング活性を示す触媒構造」, 第45回石油・石油化学討論会, 名古屋, 2015年11月.
講演	上手裕紀子, 矢部智宏, 杉浦 圭, 小河脩平, 関根 泰, 「 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3.8}$ を触媒とした電場印加触媒反応における二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング」, 第45回石油・石油化学討論会, 名古屋, 2015年11月.
講演	杉浦 圭, 岩崎晃聖, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「Keggin 型ポリオキソメタレートからの Ce-W 複合酸化物の合成とその電場印加反応場における酸化触媒特性」, 錯体化学会第65回討論会, 奈良, 2015年9月.
講演	岩崎晃聖, 杉浦 圭, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「電場印加反応場で安定なリンタングステン酸セシウム塩担持触媒の合成とその酸化触媒特性」, 錯体化学会第65回討論会, 奈良, 2015年9月.
講演	矢部智宏, 杉浦 圭, 大島一真, 小河脩平, 関根 泰, 「 LaAlO_3 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」, 触媒学会第116回触媒討論会, 三重, 2015年9月.
講演	杉浦 圭, 岩崎晃聖, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「セリウムタングステート触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング」, 触媒学会第116回触媒討論会, 三重, 2015年9月.
講演	小河脩平, 杉浦 圭, 岩崎晃聖, 矢部智宏, 関根 泰, 「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」, 触媒学会第116回触媒討論会, 三重, 2015年9月.
講演	御手洗健太, 大島一真, 矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「Ni/La-ZrO ₂ 触媒における電場印加メタン炭酸ガス改質の反応機構解析」, 石油学会第64回研究発表会, 東京, 2015年5月.
講演	矢部智宏, 杉浦 圭, 御手洗健太, 大島一真, 小河脩平, 関根 泰, 「電場印加反応場中における低温駆動メタン炭酸ガス改質」, 触媒学会第115回討論会, 東京, 2015年3月.
講演	矢部智宏, 杉浦 圭, 大島一真, 小河脩平, 関根 泰, 「 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{AlO}_{3.8}$ を触媒とした低温での電場中における二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング」, 触媒学会第114回触媒討論会, 広島, 2014年9月.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	T. Yabe, K. Sugiura, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine, " Electrically promoted catalytic methane oxidative coupling with carbon dioxide over La-perovskite oxide catalysts", <i>The 248th ACS National Meeting</i> , San Francisco, America, (August 2014).
講演	T. Yabe, K. Oshima, Y. Sekine, " Oxidative coupling of methane with carbon dioxide assisted by an electric field", <i>The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis</i> , Taipei, China, (October 2013).
講演	杉浦 圭, 矢部智宏, 大島一真, 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」, <i>触媒学会第 113 回討論会</i> , 愛知, 2014 年 3 月.
講演	矢部智宏, 大島一真, 小河脩平, 関根 泰, 「電場アシスト触媒反応による二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング」, <i>触媒学会第 112 回触媒討論会</i> , 秋田, 2013 年 9 月.
講演	矢部智宏, 大島一真, 関根 泰, 「電場印加反応場による二酸化炭素を用いたメタン酸化カップリング」, <i>石油学会第 56 回研究発表会</i> , 東京, 2013 年 5 月.
著書	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」, <i>二酸化炭素を用いた化学品製造技術, S&T 出版</i> , 15-22, (2016).
著書	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, <i>NTS</i> , 第 3 章 8 節, 288-295, (2016).
著書	矢部智宏, 小河脩平, 関根 泰, 「メタンの酸化的カップリング」, <i>ファインケミカル</i> , 8, 44, 5-9, (2015).
著書	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」, <i>シェールガス～開発・生産と石油化学～, NTS</i> , 229-240, (2014).