

銀系化合物を用いる 水素の活性化と CO₂のメタン等への転換

北海道大学 大学院工学研究院

附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

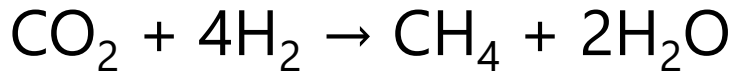
エネルギー変換システム設計分野

准教授 坪内 直人

2024年10月10日

背景：CO₂からメタンを作るメタネーション

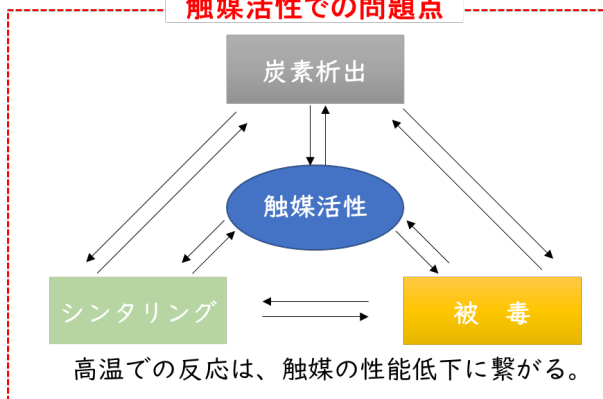
基本：サバティエ反応 (Sabatier reaction)



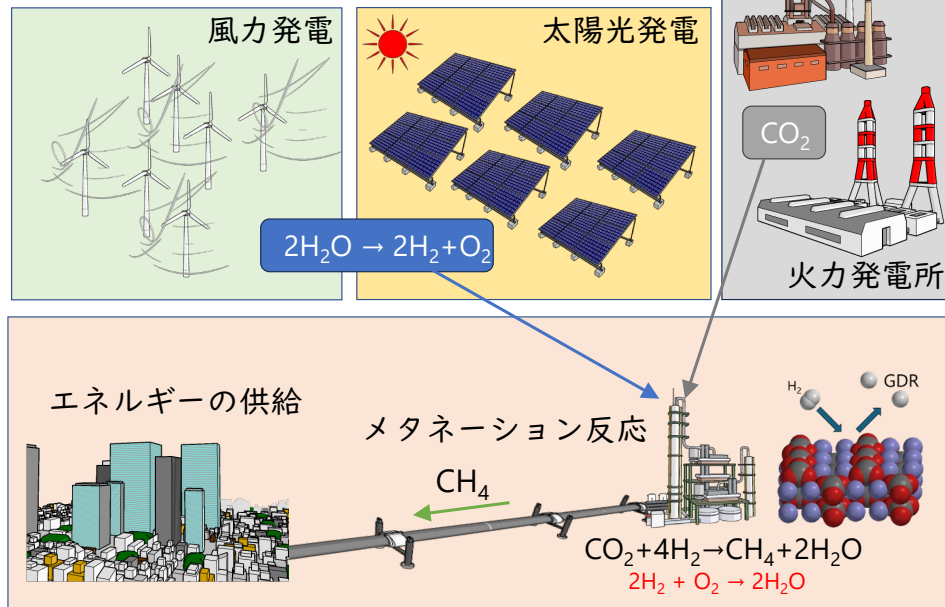
$\Delta H = -165.0 \text{ kJ/mol}$, **20 bar**, **400~500°C**

二酸化炭素と水素を高温(400-500°C) 高圧(20bar) 状態に置き、ニッケルを触媒として、メタンと水を生成する化学反応。二酸化炭素の水素化反応の一種

触媒活性での問題点



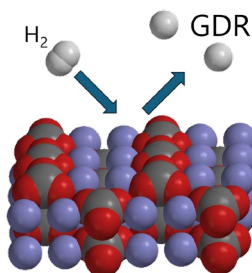
<坪内研究室でのメタネーション実用化>



- ① 太陽光/風力でH₂Oを電気分解し、“水素”と“酸素”を作る
- ② 鉄鋼や電力からのCO₂で、サバティエ反応によりメタンCH₄を生成
- ③ 天然ガス由来のメタンから再エネ由来のメタンに代替でCO₂削減!

余っている酸素を有効活用できないか？ 今よりも低温で反応が起こる触媒が無いか？

☞ 低温でメタネーション反応可能な触媒を見つけた



Gin De Ride (GDR)
銀-Derived hydride ion
銀由来の水素イオン

従来技術とその問題点

CO₂メタネーション反応について

①主流な触媒: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂などに担持させた
Ni系, Ru系, Co系, Fe系, 貴金属系(Pt, Pd, Rhなど)等

問題点1) 高活性 (貴金属系) = 高価格

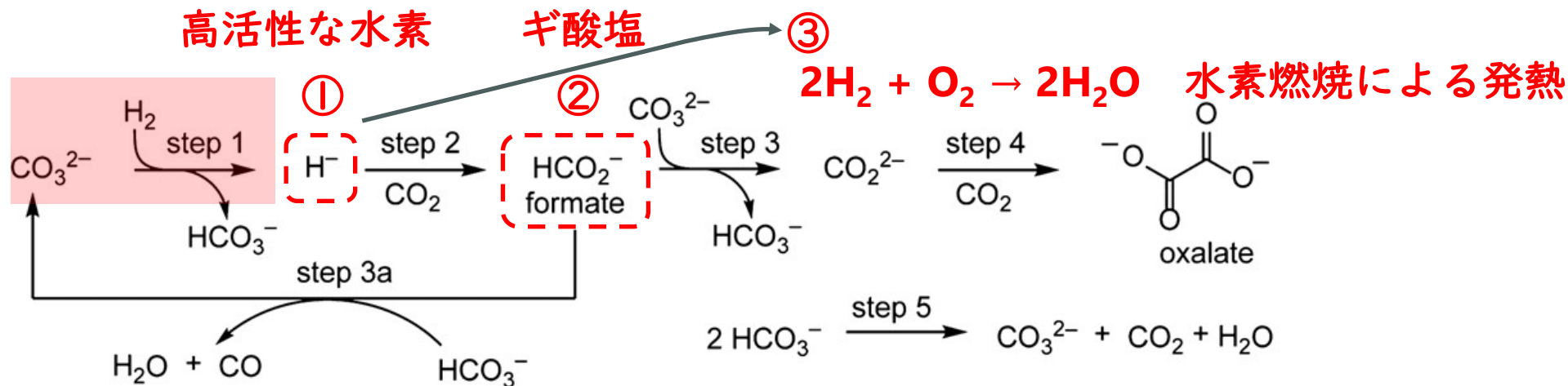
②初期反応開始温度: 水素分子の吸着・脱離や反応速度等の関係より
ニッケル系触媒: 400°C ~ 500°C
ルテニウム系触媒: 200°C ~ 300°C
鉄系触媒: 350°C以上

問題点2) 反応初期の加熱(反応温度)が必要

提案: 活性が高い水素イオン(ヒドリド)が生成できる化合物の探索

CO₂からのシュウ酸合成における反応機構

- アルカリ金属炭酸塩 → ① 高活性な水素(ヒドリド)
 → ② ギ酸塩
 → ③ 水素燃焼



提唱されている反応機構*

*) A. Banerjee and M. W. Kanan, Carbonate-Promoted Hydrogenation of Carbon Dioxide to Multicarbon Carboxylates, ACS Cent. Sci. 2018, 4, 606–613

量子化学計算による触媒設計

計算方法

SPARTAN '18 (Win/64b) Release 1.3.0

Job type: Equilibrium Geometry

Solvent: Water / Gas

Method: B3LYP

Basis set: 6-31++G*

気相反応における金属炭酸塩と水素の静電ポテンシャルマップ

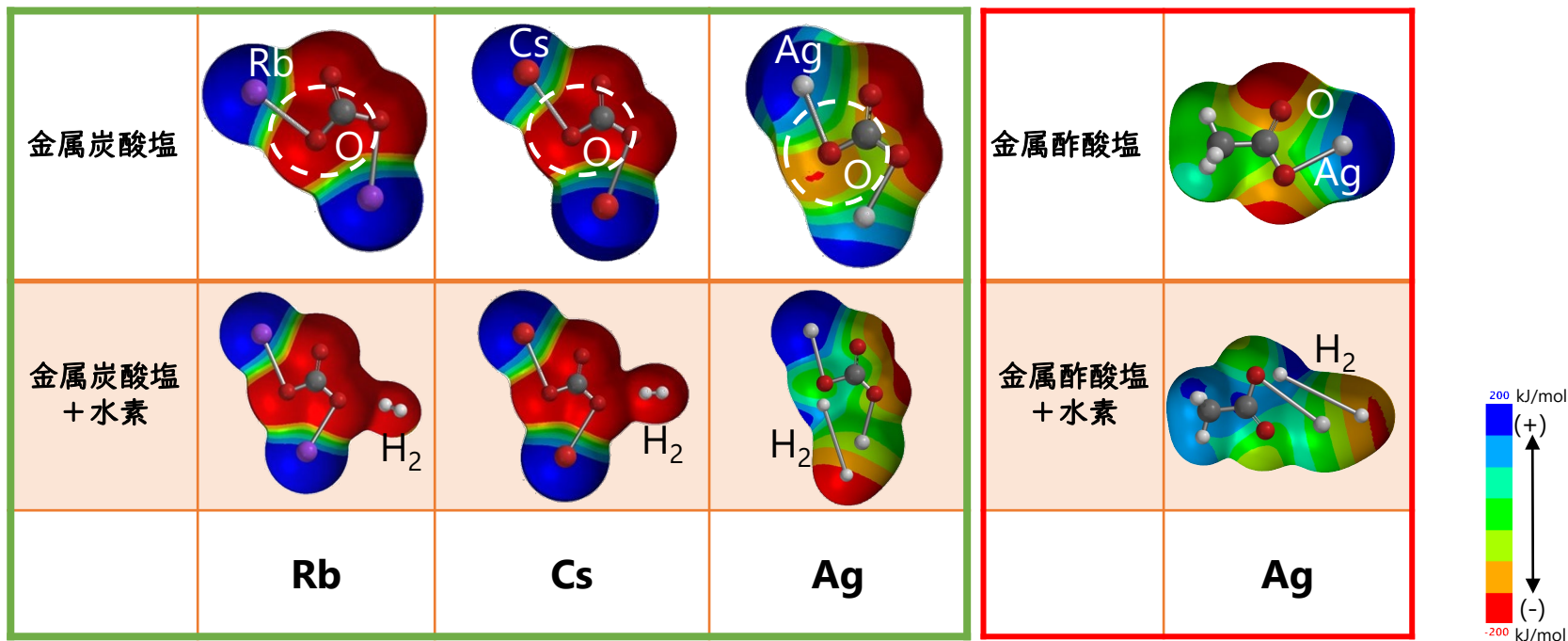


図 気相反応における金属炭酸塩、酢酸塩と水素の静電ポテンシャルマップ
(上：金属炭酸塩・酢酸塩、下：金属炭酸塩・酢酸塩+H₂)

気相では、RbとCsは水素を分解しないが、Agは分解する。

水相反応における金属炭酸塩と水素の静電ポテンシャルマップ

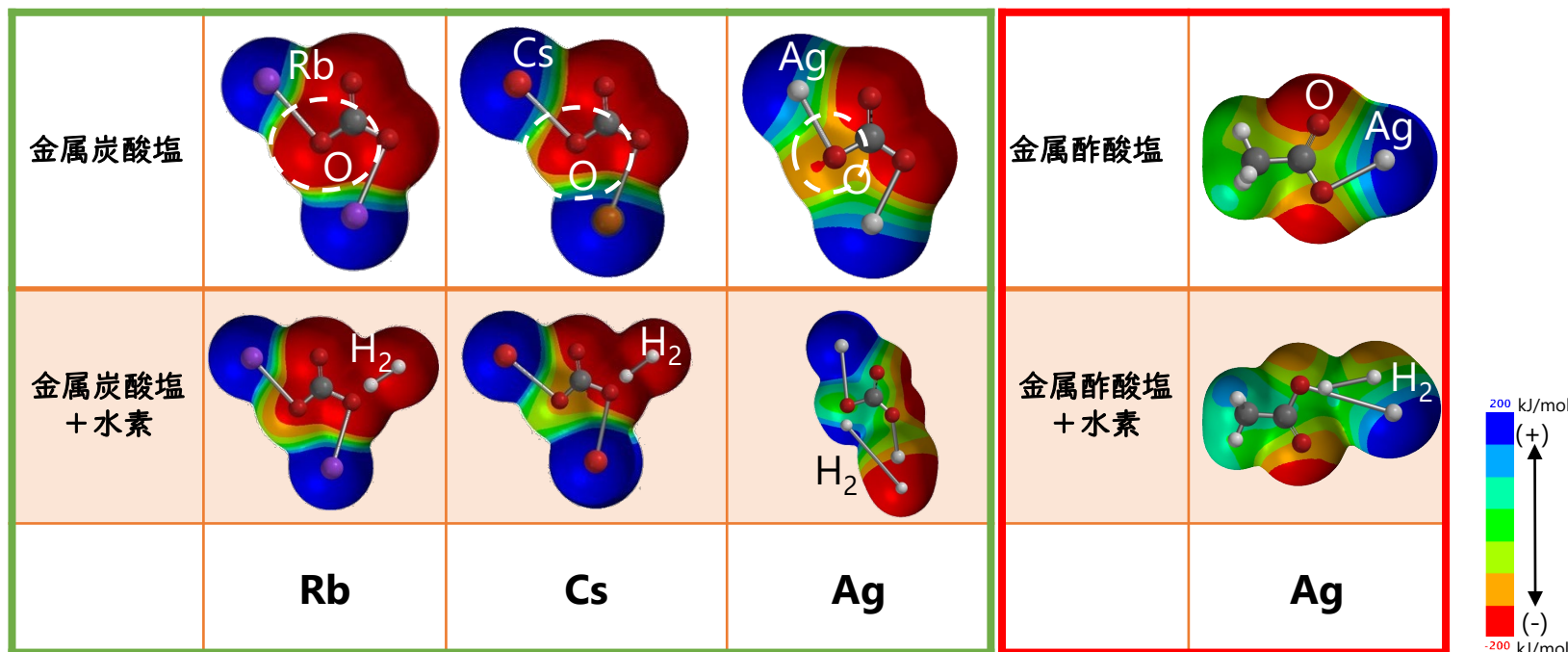
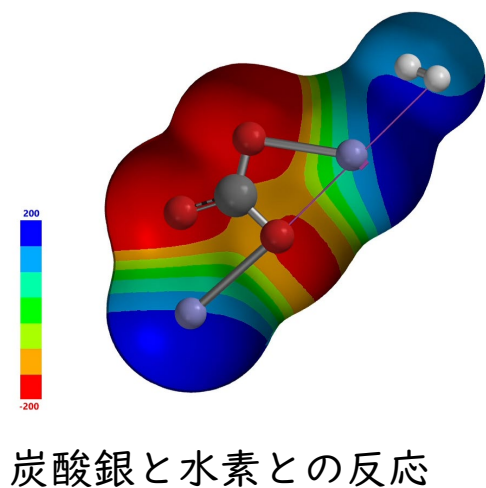
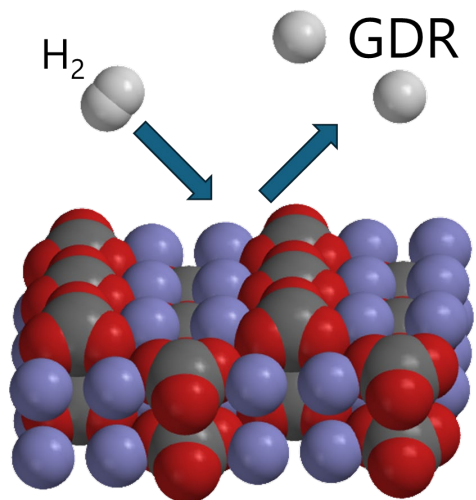


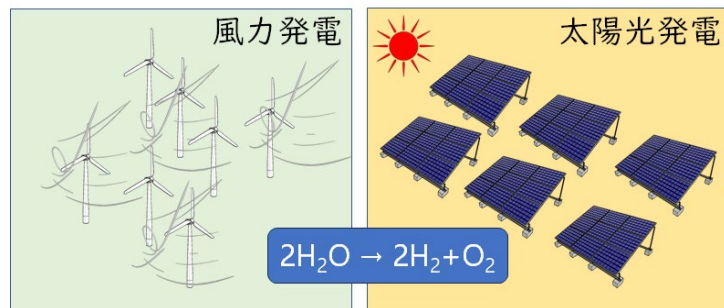
Fig.5 水相反応における金属炭酸塩、酢酸塩と水素の静電ポテンシャルマップ
(上：金属炭酸塩・酢酸塩、下：金属炭酸塩・酢酸塩+H₂)

水相では、上記化合物でも水素を分解するが、Agはその作用が大きい。

Gin De Ride (GDR) 銀-Derived hydride ion 銀由来の水素イオン

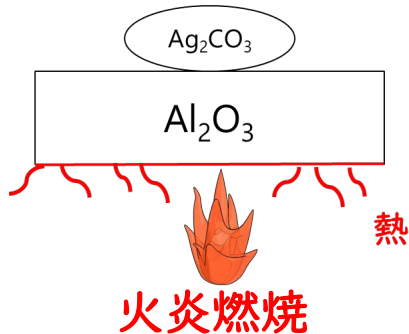
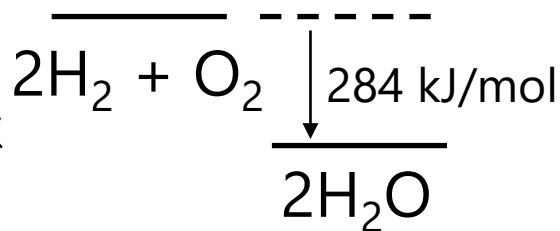


水素燃焼



水素火炎燃焼

エネルギー



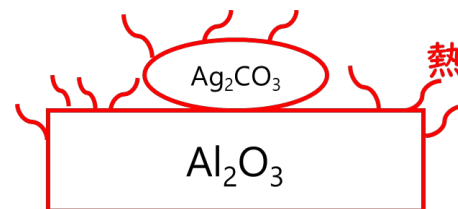
水素燃焼触媒

- ・ 触媒表面で燃料の燃焼反応が起きる。
- ・ 反応熱が担体に効率的に伝達され、担体から高い熱放射が得られる。
- ・ 担体をセラミックスにすると遠赤外線効果により放射率が上昇する。

水素の発火温度: 572°C (空气中), 450°C (酸素中)

- ・ 均一に反応炉を加熱することが難しい。
- ・ ガスから熱放射体への熱伝達が律速となり、高い熱放射は得られない。

酸素濃度の調節で発熱温度を制御



水素燃焼反応

- Ag_2CO_3 (0.11g) を石英反応管に詰め、電気炉温度を 150°C に設定して反応開始。
- ガス流量: $24\text{vol}\%\text{H}_2/3.4\text{vol}\%\text{O}_2/\text{Ar}$
(H_2 , 40 ml/min; O_2 , 5.6ml/min; Ar, 119ml/min)

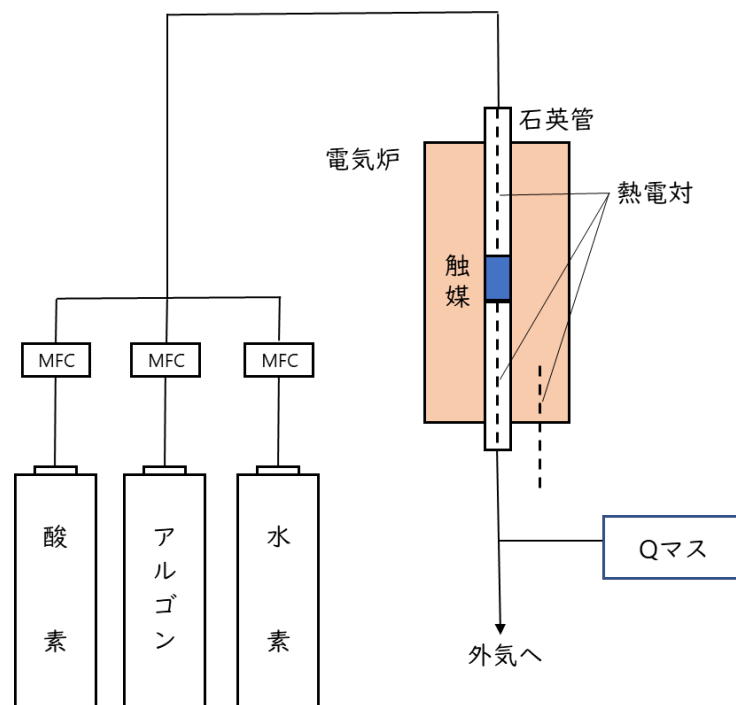


図 実験で用いた装置の概略

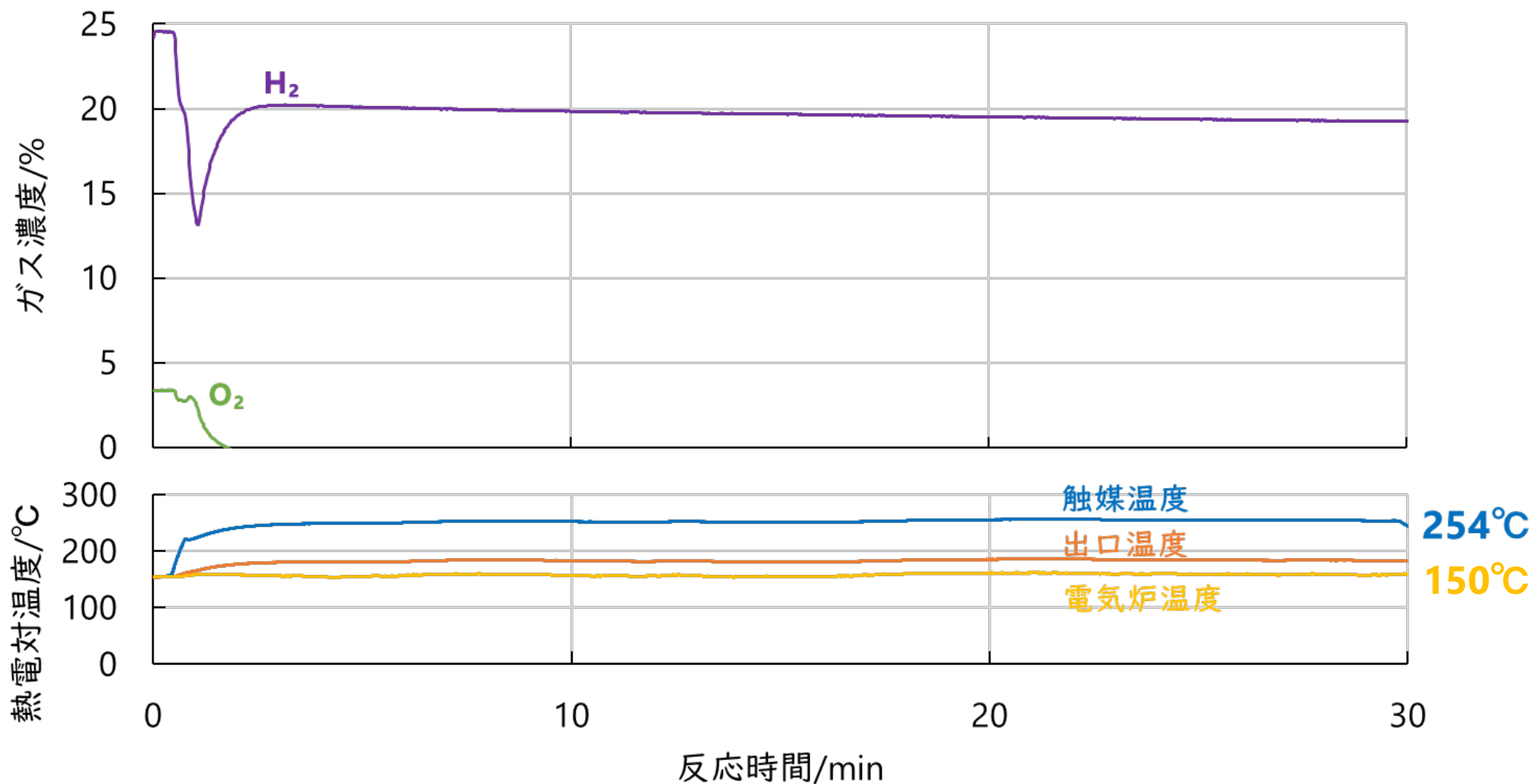


図 電気炉温度150°Cにおける各種熱電対の温度および反応器出口ガスの濃度 (H₂, O₂, Ar, Ag₂CO₃のみ)

① 本技術(GDR)を用いた
CO₂メタネーション反応

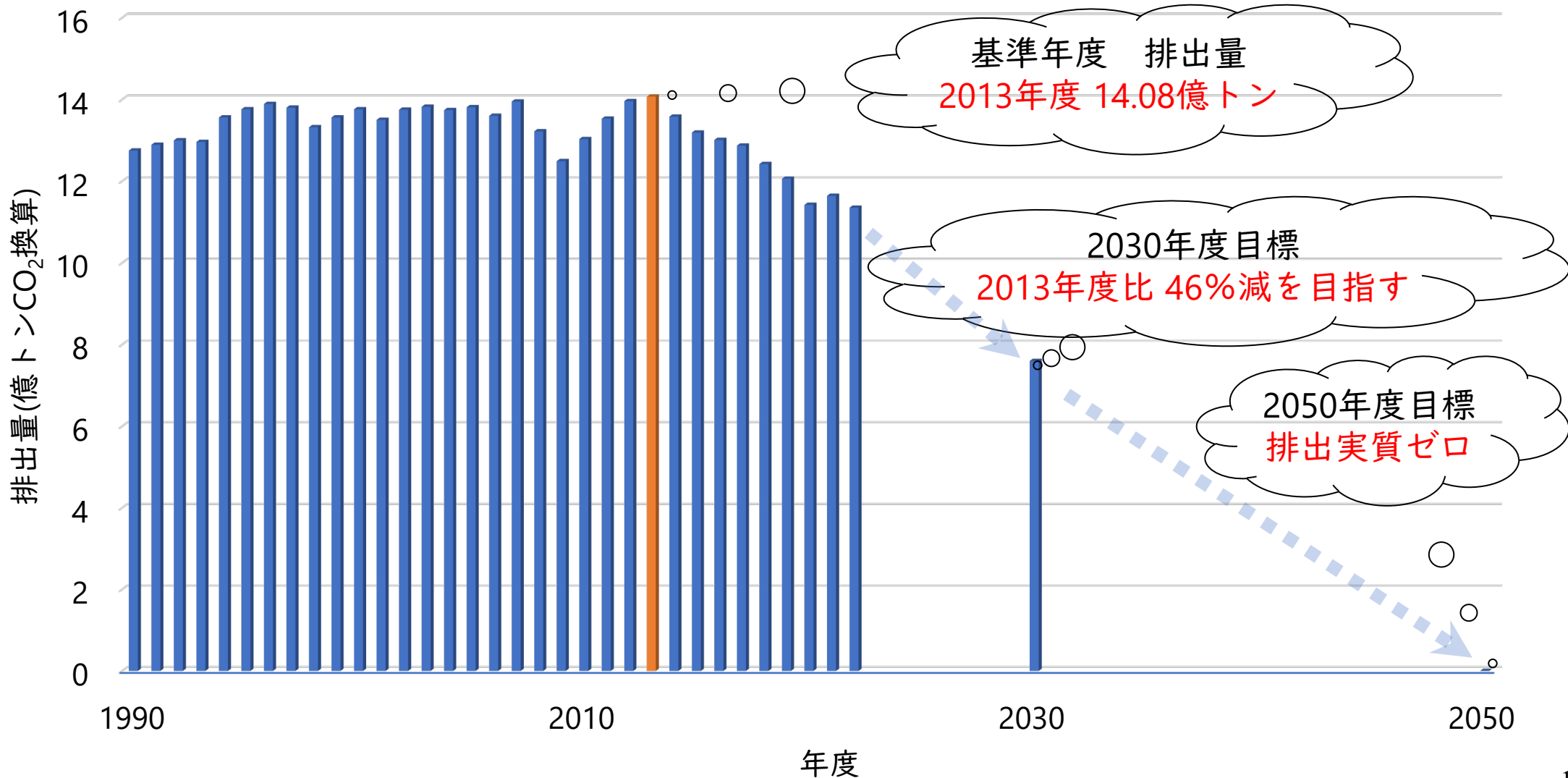
地球温暖化対策推進法に基づく政府の総合計画

2021年10月22日「地球温暖化対策計画」が閣議決定

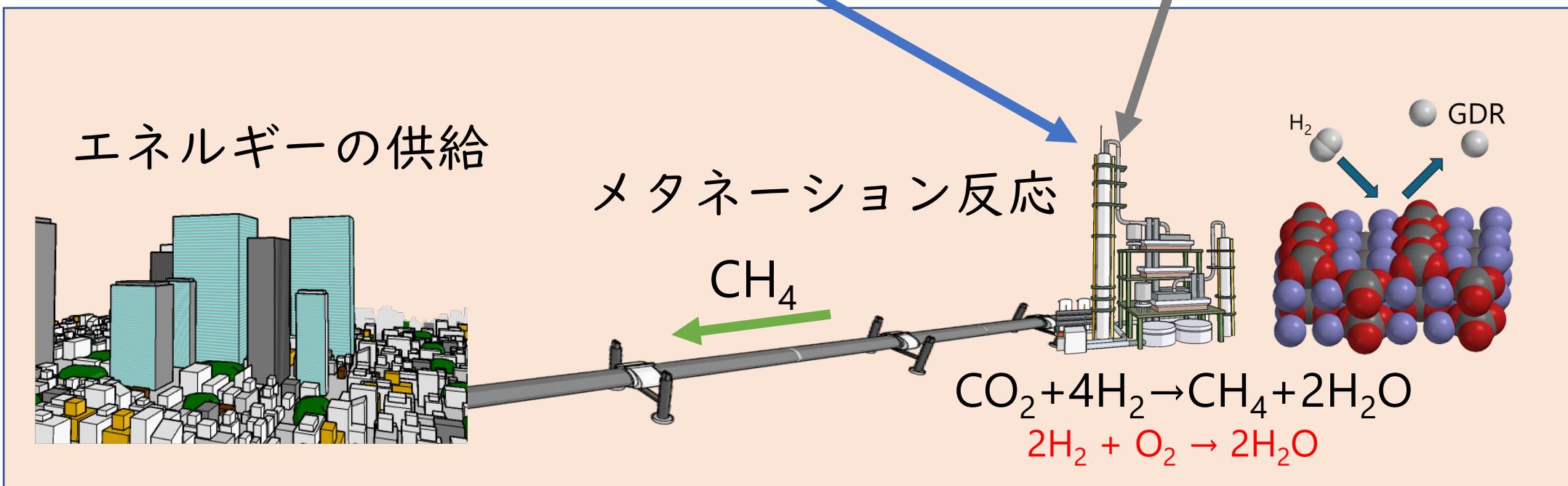
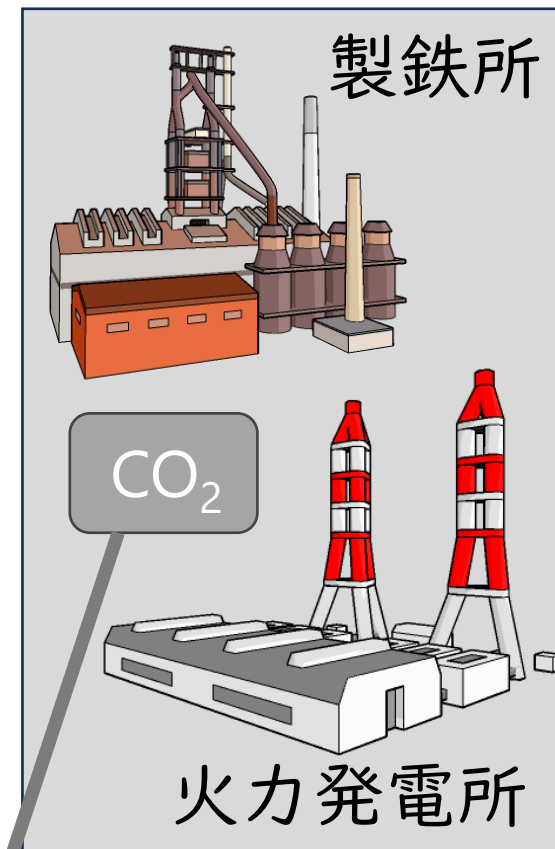
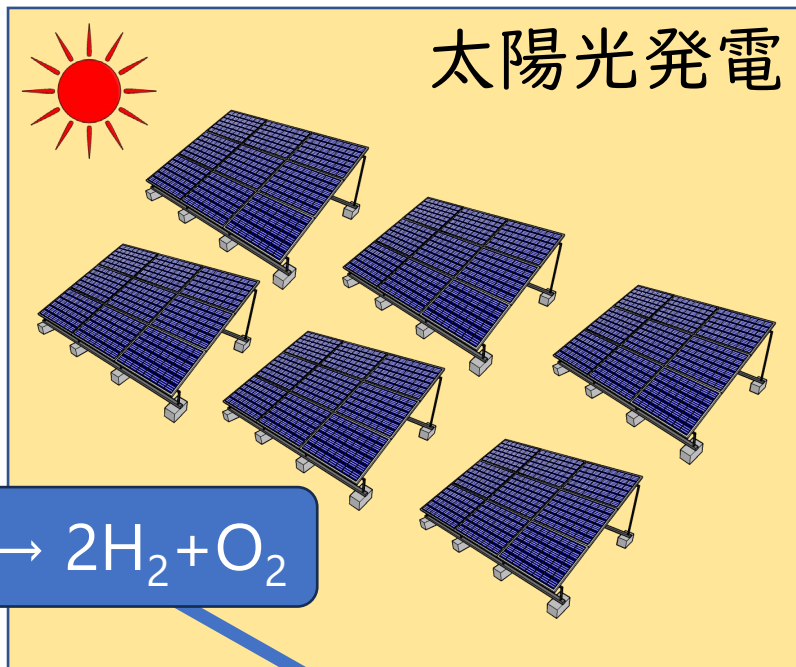
「2050年カーボンニュートラル」宣言、2030年度46%削減目標※等の実現に向け、計画を改定

※我が国の中期目標として、2030年度において、温室効果ガスを2013年度から46%削減することを目指す。さらに、50%の高みに向け、挑戦を続けていく。

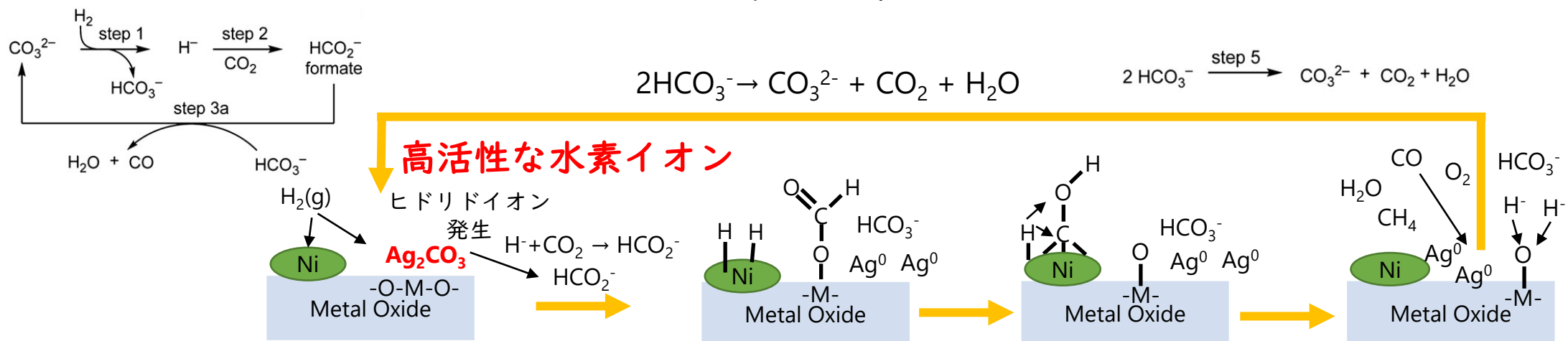
2022年度の温室効果ガス排出・吸収量（詳細）より自作



CO₂メタネーション反応

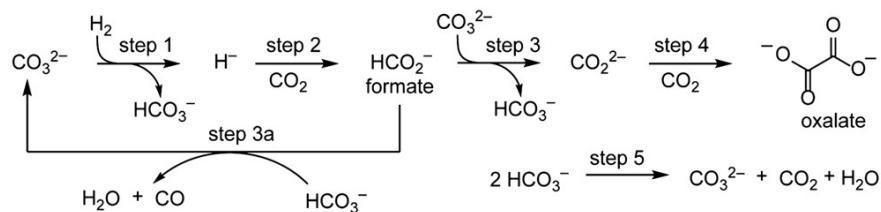
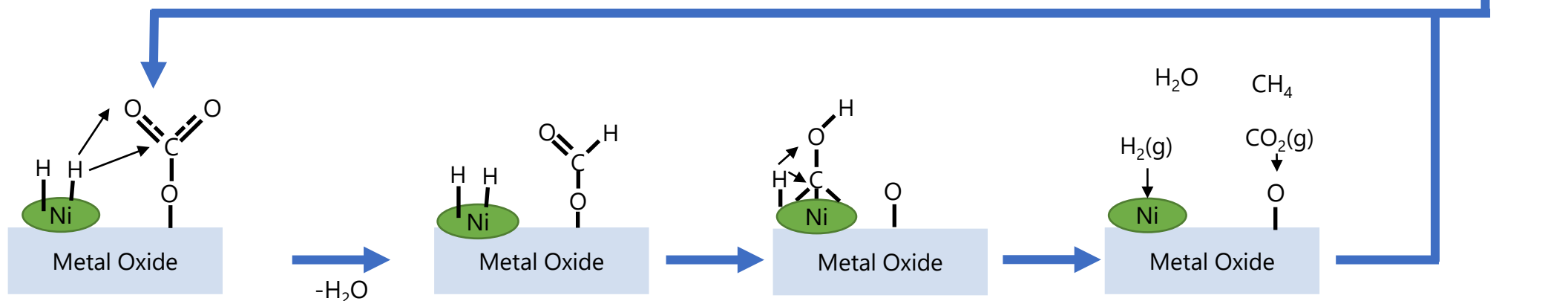


触媒設計



Ni / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

反応開始温度の低温化: 水素燃焼による発熱 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



*) A. Banerjee and M. W. Kanan, Carbonate-Promoted Hydrogenation of Carbon Dioxide to Multicarbon Carboxylates, ACS Cent. Sci. 2018, 4, 606–613

1. 触媒の調製とNiの還元

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.70g) をナスフラスコ内の蒸留水 (200ml) に完全溶解させた後、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5.0g) を投入。
- 80°C 減圧乾燥・ 500°C 焼成を行った後、27vol% H_2/Ar 雰囲気中 500°C で1h還元処理。
- 銀系化合物は還元後の $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と室温で物理混合。
金属モル比; Ag: Ni: Al = 4.38: 8.42: 87.2

2. CO_2 メタネーション反応 (昇温実験: $4^\circ\text{C}/\text{min}$)

- $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.4g), $\text{Ag}_2\text{O}+\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.44g), $\text{Ag}_2\text{CO}_3+\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.44g), $\text{CH}_3\text{COOAg}+\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.45g) を石英反応管に詰め、電気炉温度を所定温度に設定して反応開始。
- ガス流量: 36vol% $\text{H}_2/8\text{vol}\%\text{CO}_2/2\text{vol}\%\text{O}_2/54\text{vol}\%\text{Ar}$
(H_2 , 324ml/min; CO_2 , 72ml/min; O_2 , 18ml/min; Ar, 486ml/min)

合計流量: 900ml/min

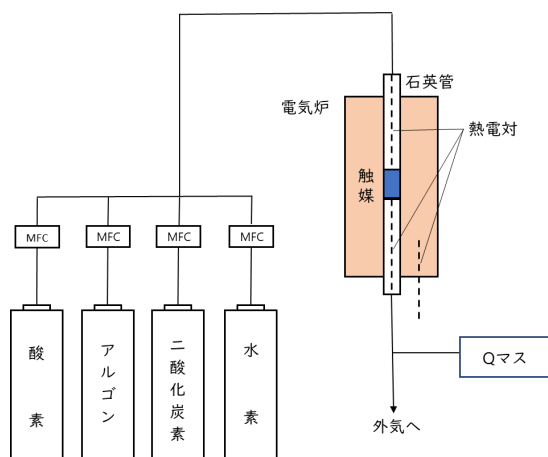


図 実験で用いた装置の概略

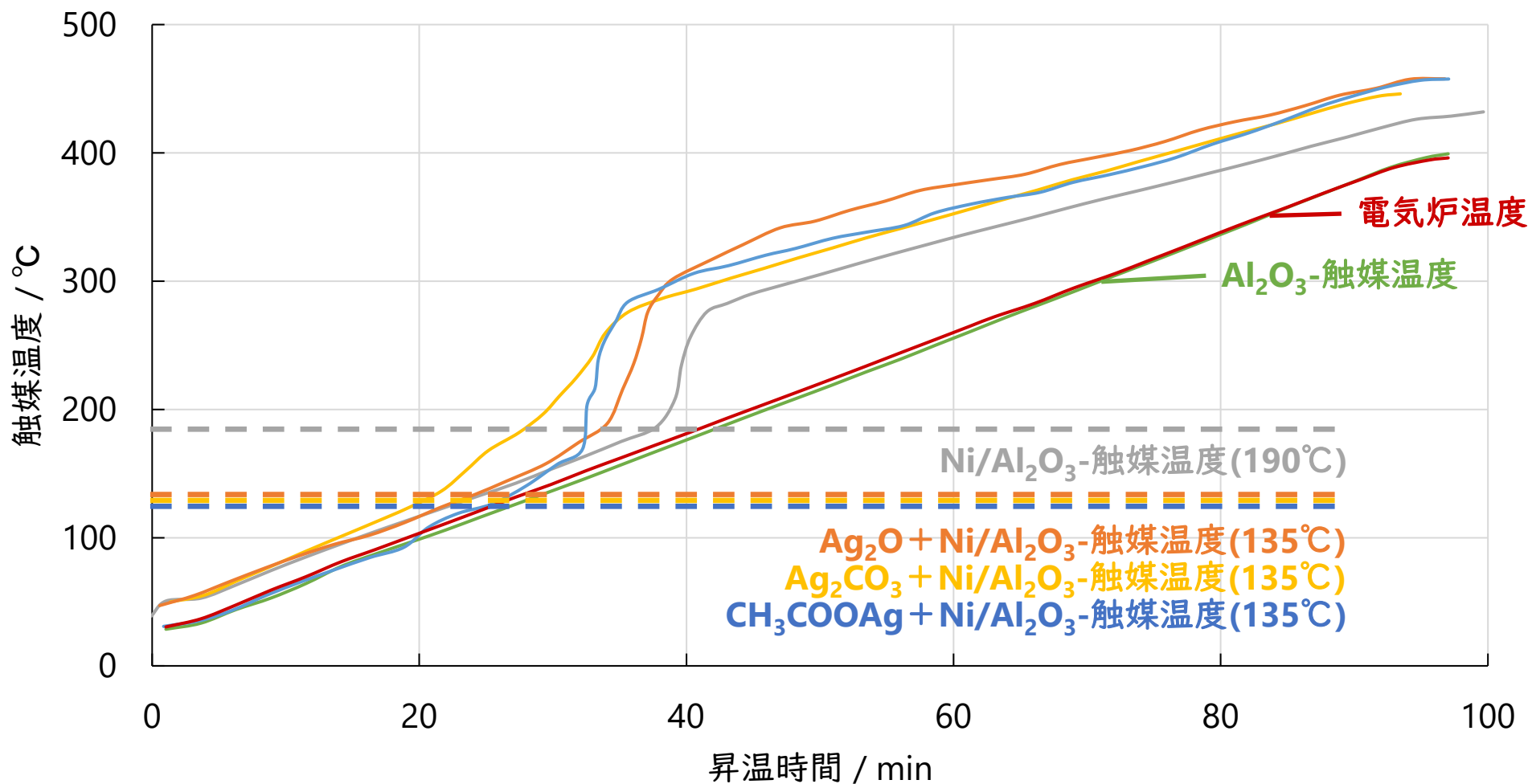


図 昇温時間と触媒温度との関係
(50°C → 400 °C, 4°C/min)

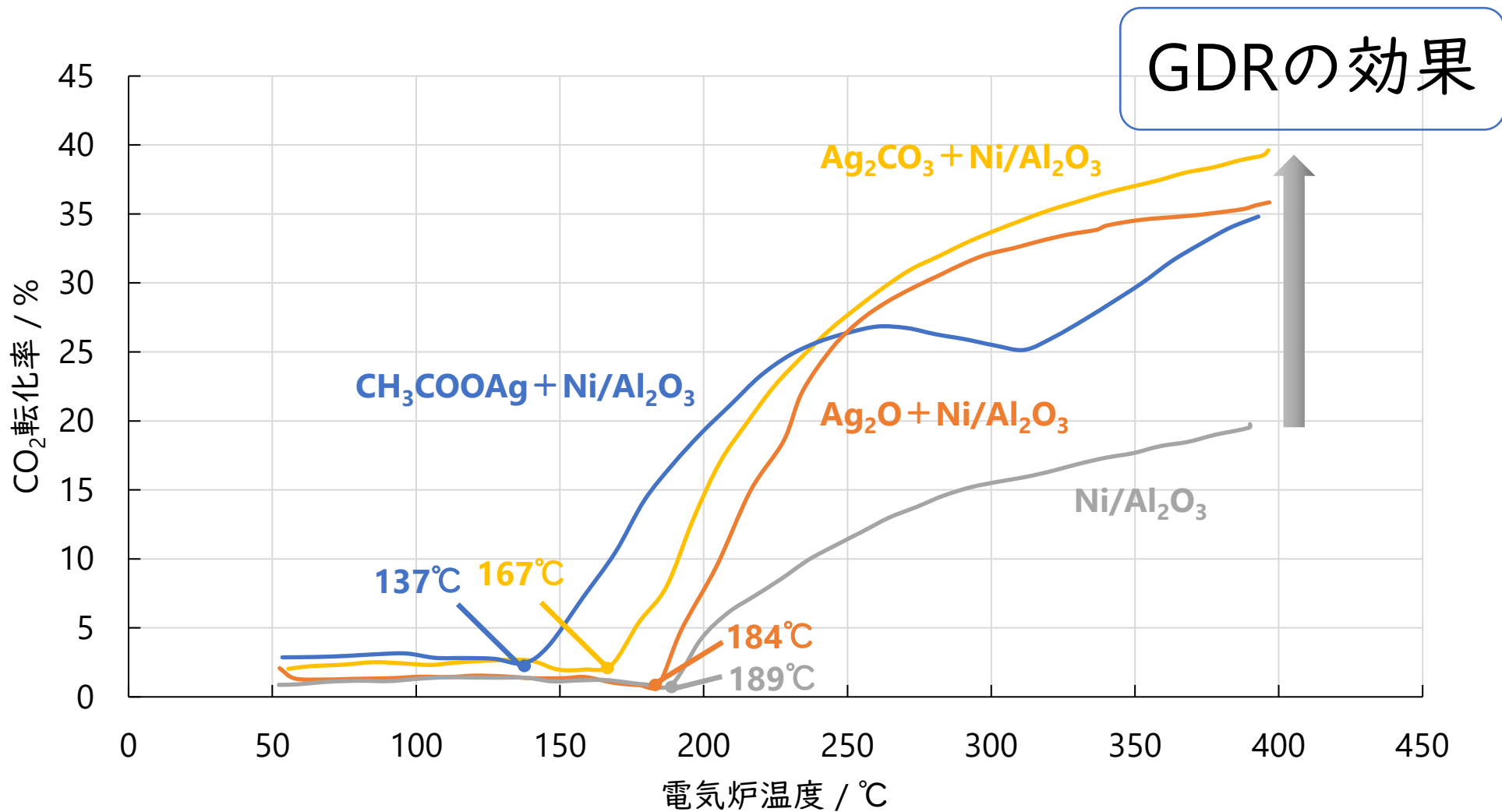


図 電気炉温度とCO₂転化率との関係
(50°C → 400 °C, 4°C/min)

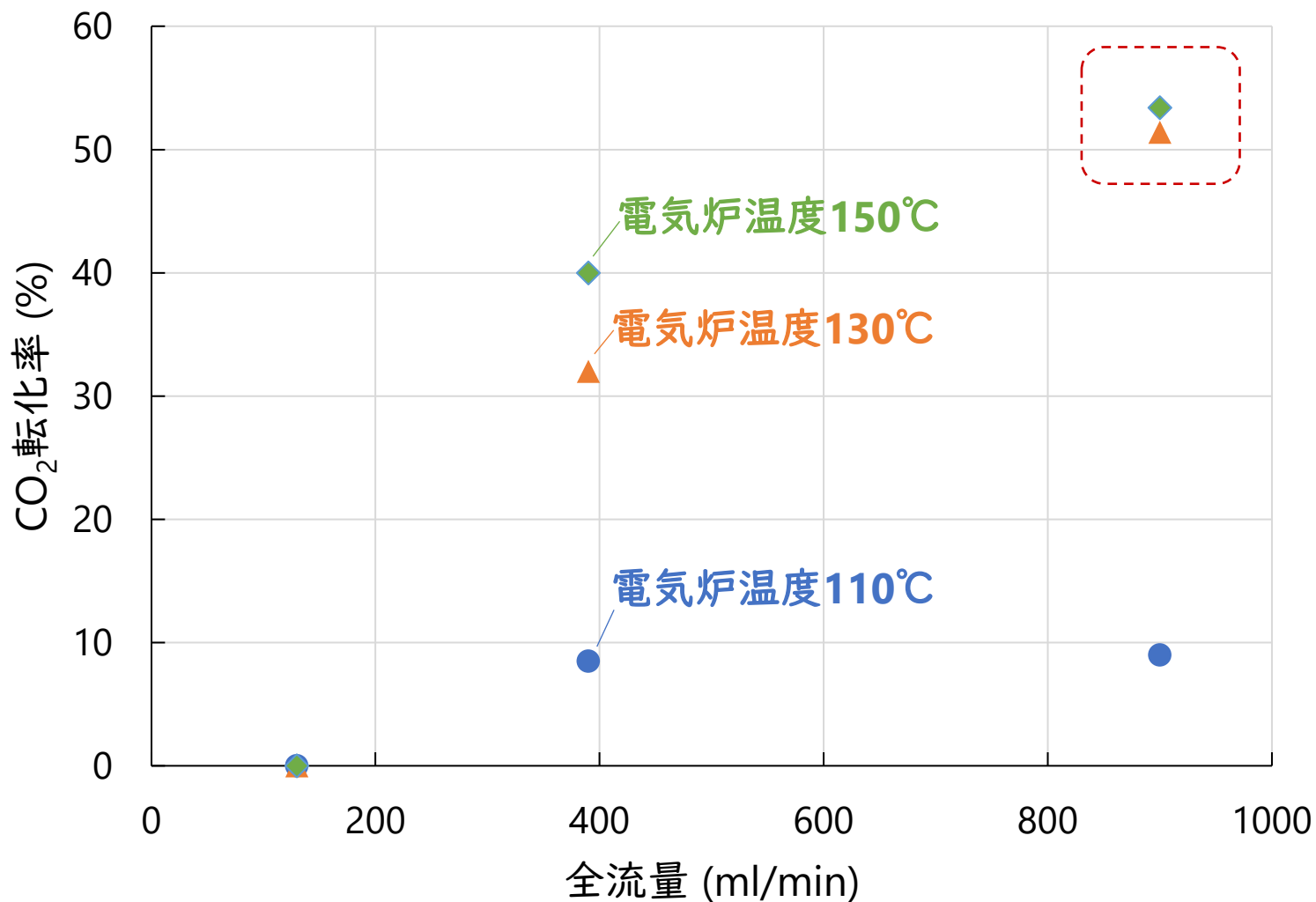
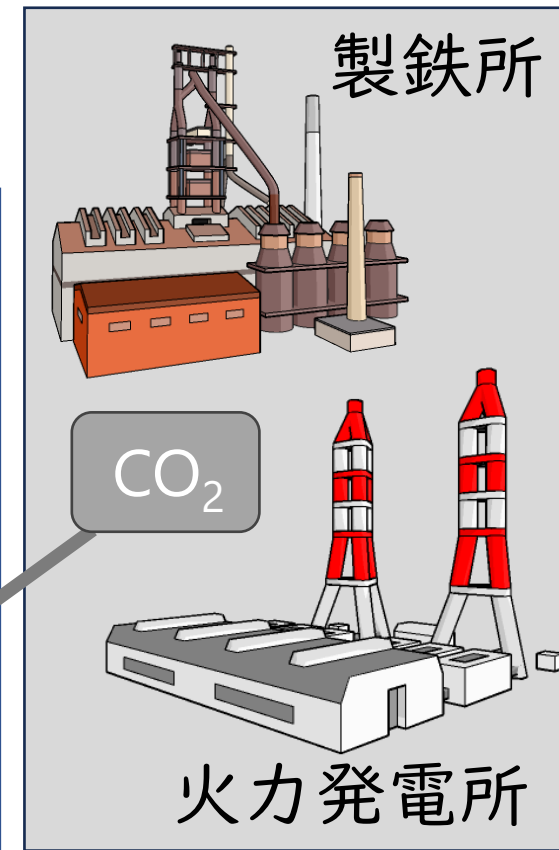
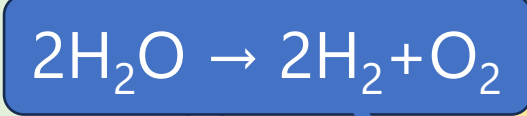
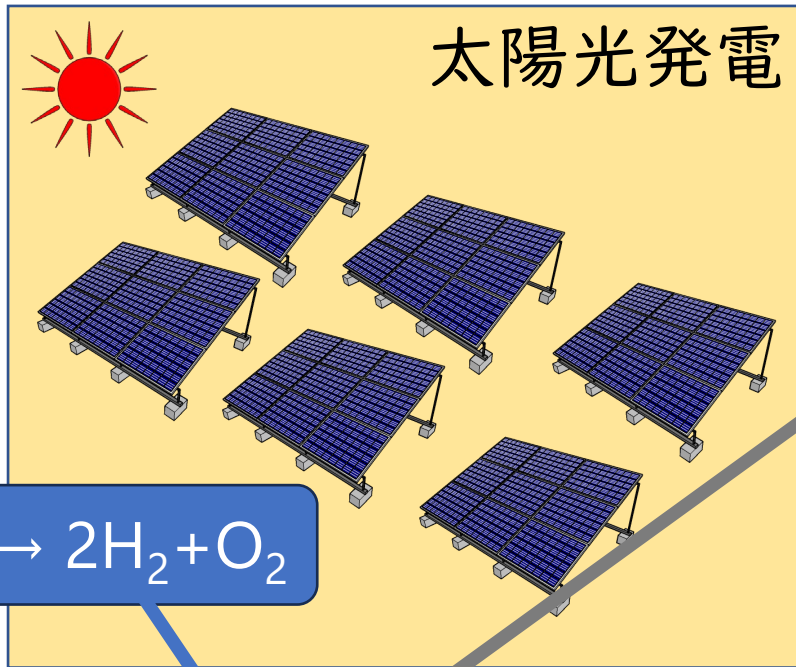


図 反応ガス全流量とCO₂転化率との関係
(Ag₂CO₃添加触媒, Ar : 53.7%、H₂ : 38.3%、CO₂ : 4.6%、O₂ : 3.4%)

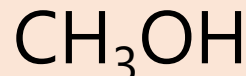
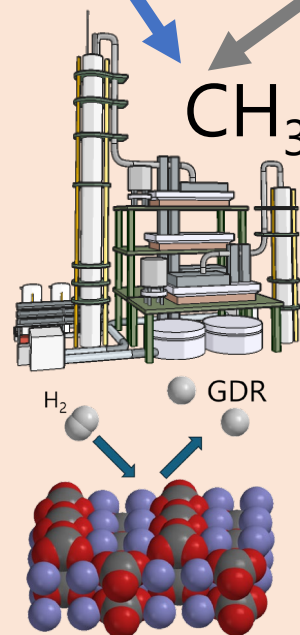
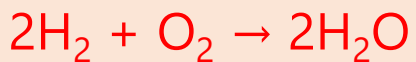
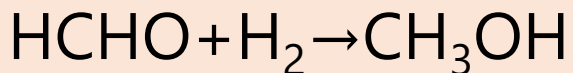
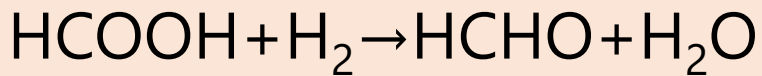
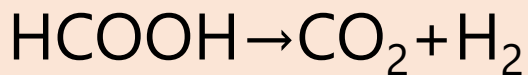
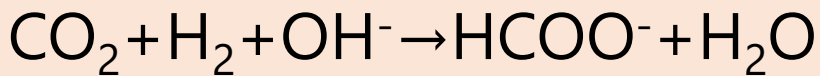
- ・ 全流量が大きくなるにつれて、CO₂転化率が上昇
- ・ 900ml/minに全流量を設定した

② 本技術(GDR)を用いた
CO₂からのメタノール等低温低圧合成反応

CO₂からのメタノール等低温低圧合成反応



メタノール等合成反応



MTG

合成ガソリン

MTA

BTX

(ベンゼン, トルエン, キシレン)

DME (気体燃料)

MTO/MTP

エチレン/プロピレン

DMC (液体燃料)

1. 触媒の調製とNiの還元

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (68.75mass%)をナスフラスコ内の蒸留水に完全溶解させた後、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6.25mass%) 及び ZnO (25mass%)を投入。
- 70°C 減圧乾燥・ 500°C 焼成を行った後、 H_2 (100ml/min), とAr (300ml/min)の混合気体中 240°C で2h還元処理。
- Ag_2CO_3 , Ag_2O 及び CH_3COOAg は還元後の $\text{Cu-ZnO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と室温で物理混合。 Ag_2CO_3 , Ag_2O 及び CH_3COOAg のそれぞれの担持量は、 $\text{Cu-ZnO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の100mass%に対して20mass%。

2. CO_2 からのメタノール等低温低圧合成反応

- $\text{Cu-ZnO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ または Ag_2CO_3 , Ag_2O 及び CH_3COOAg の $\text{Cu-ZnO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合物(0.6g)をステンレス反応管に詰め、反応開始。
- ガス流量 : H_2 , 300ml/min; CO_2 , 100ml/min; O_2 , 15ml/min)
- 反応容器内圧力: 0.5MPa

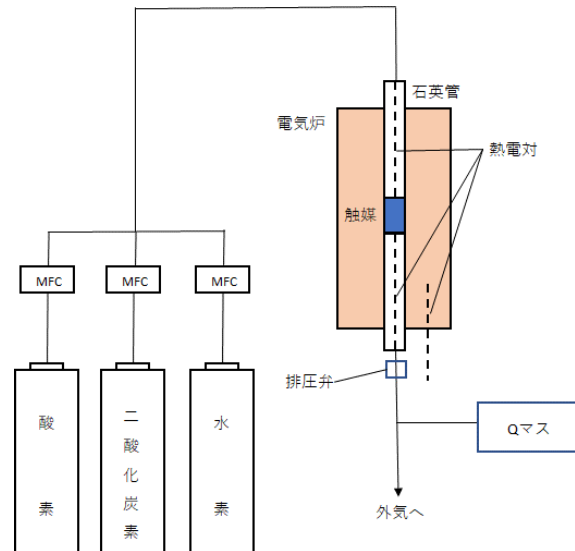


図 実験用いた装置の概略

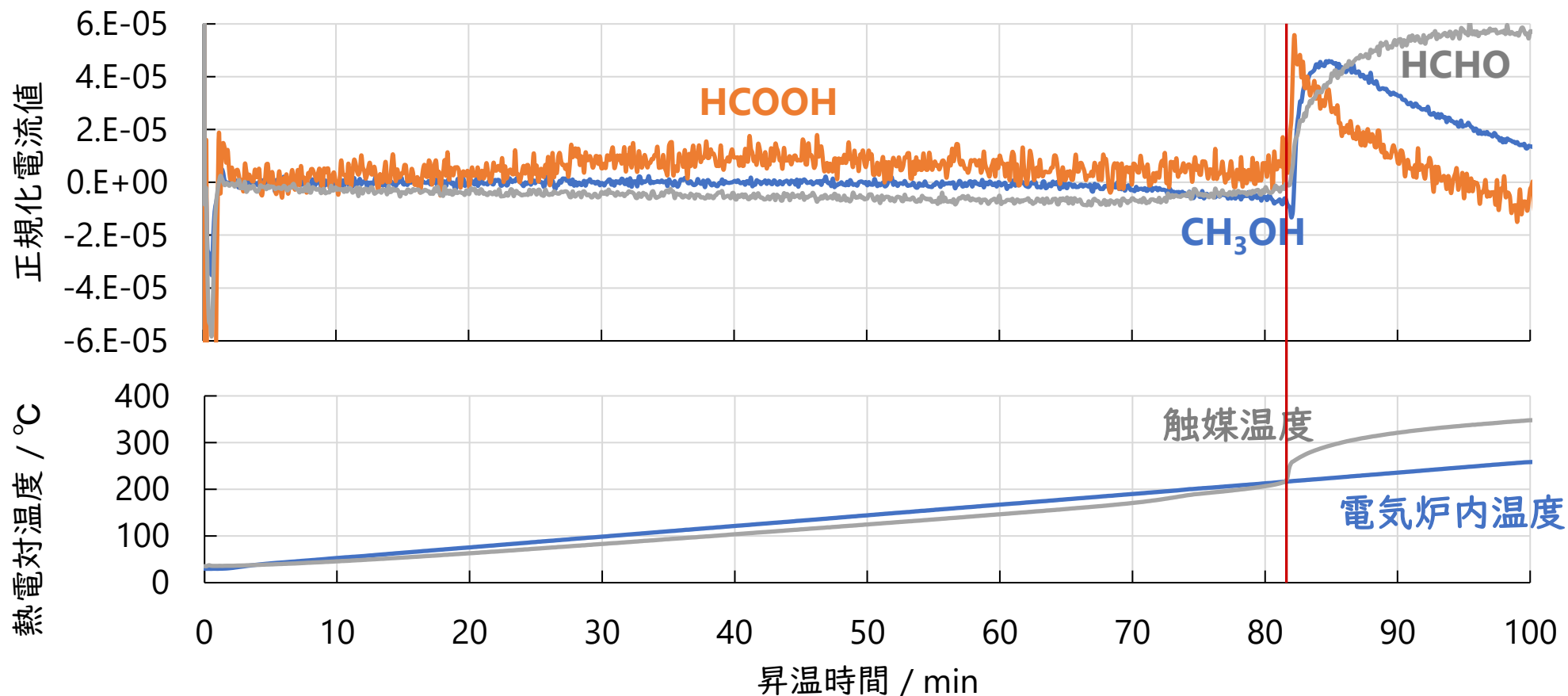


図 昇温時間と各種熱電対の温度および反応器出口ガスの検出値 (昇温反応)
(H₂, CO₂, O₂, Cu-ZnO- α -Al₂O₃触媒, 室温28°C → 260°C)

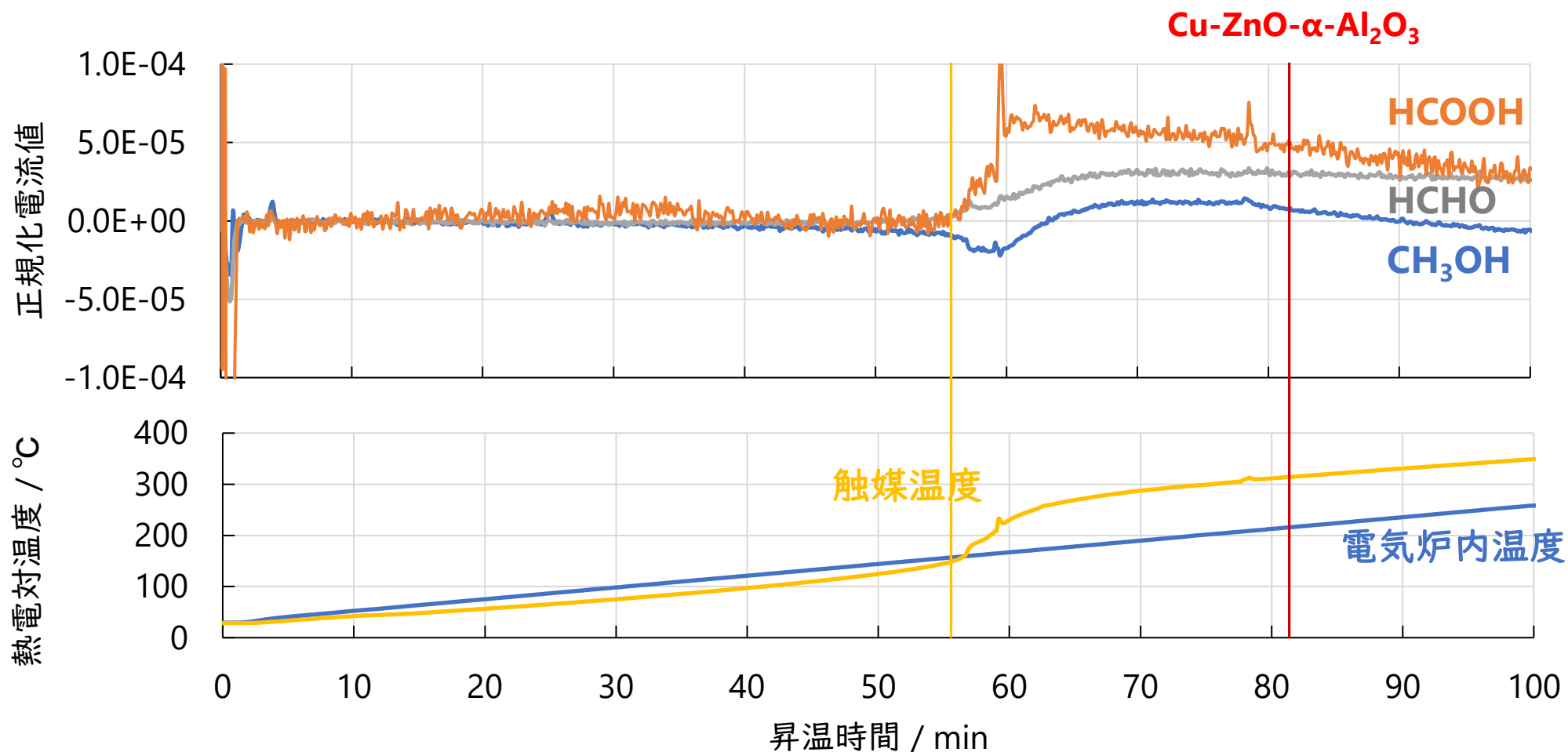


図 昇温時間と各種熱電対の温度および反応器出口ガスの検出値 (昇温反応)
(H_2 , CO_2 , O_2 , $Ag_2CO_3 + Cu-ZnO-\alpha-Al_2O_3$ 触媒, 室温 $28^\circ C \rightarrow 260^\circ C$)

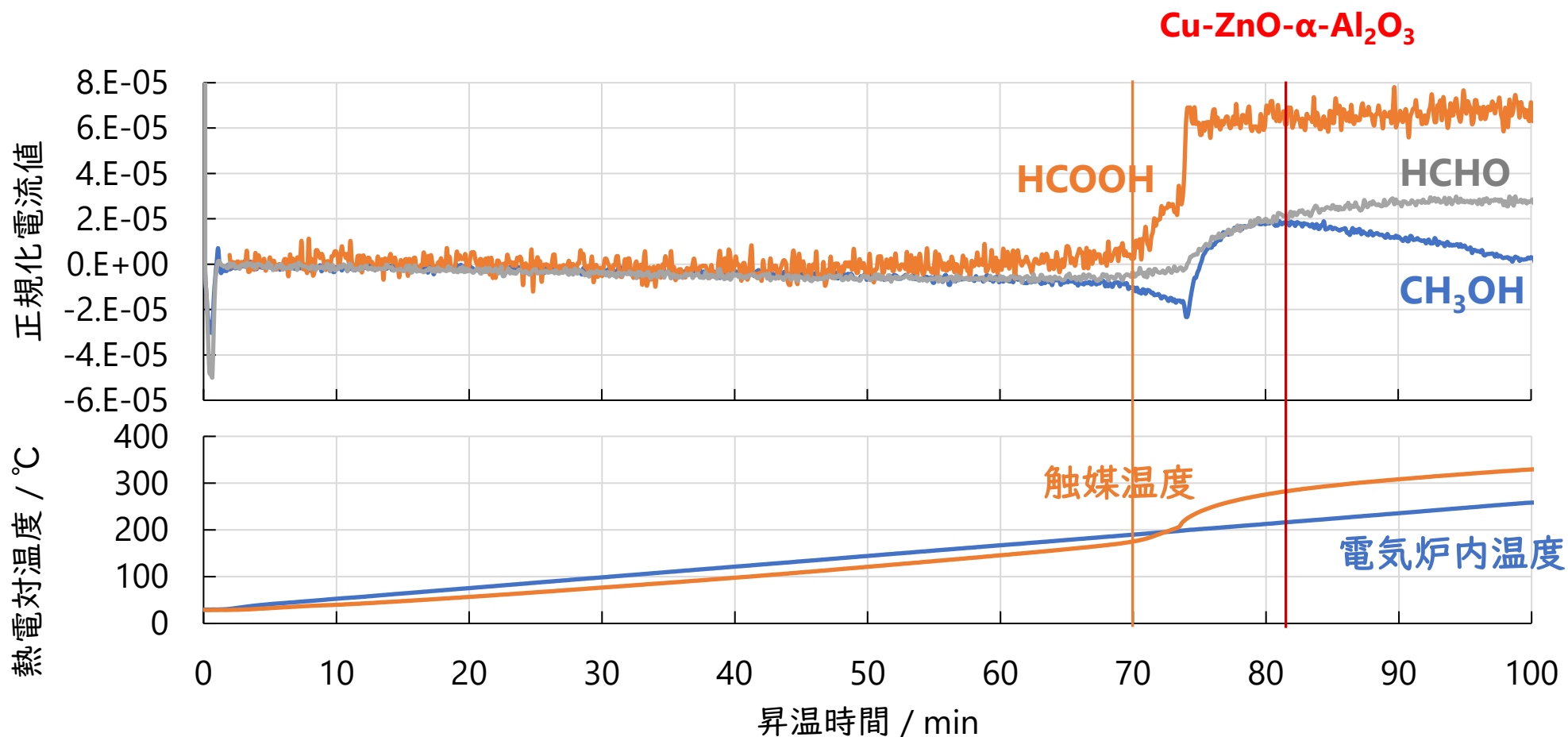


図 昇温時間と各種熱電対の温度および反応器出口ガスの検出値 (昇温反応)
(H_2 , CO_2 , O_2 , Ag_2O +Cu-ZnO- α - Al_2O_3 触媒, 室温 $28^\circ C \rightarrow 260^\circ C$)

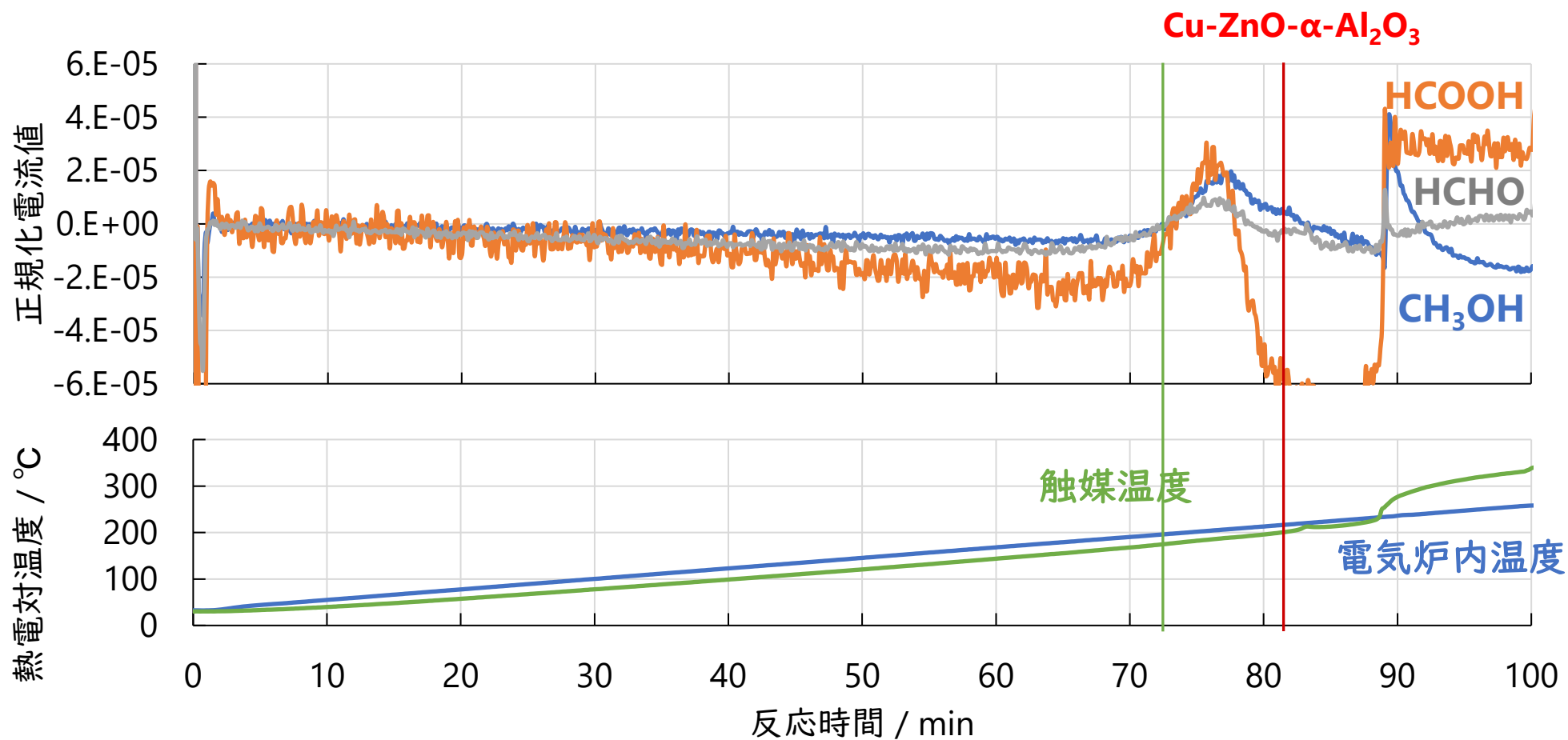


図 昇温時間と各種熱電対の温度および反応器出口ガスの検出値 (昇温反応)
 (H_2 , CO_2 , O_2 , CH_3COOAg + $Cu-ZnO-\alpha-Al_2O_3$ 触媒, 室温 $28^\circ C \rightarrow 260^\circ C$)

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、CO₂メタネーション反応やメタノール合成反応における高温での反応開始温度を低温化することに成功した。
- 従来は高温反応に依存していたため、特定の触媒の使用に限られていたが、本技術ではGDR生成触媒の添加により、低温での反応が可能となり、より広範囲の触媒を使用することが可能である。
- 本技術の適用により、CO₂の有効利用がより効率的にできるため、温室効果ガス削減に向けたコストが削減されることが期待される。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、メタンやメタノール製造に適用することで、低コストかつ効率的なCO₂利用のメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、合成燃料製造の効果も期待される。
- 達成された低温反応プロセスに着目すると、化学工業やエネルギー分野といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、低温反応プロセスについて小規模な反応実証の確認段階であり、大規模生産における触媒の寿命や再生方法等の検討が必要である。
- 触媒の耐久性と長期使用について実験データを取得し、産業規模でのプロセスに適用していくため基礎データの取得も必要である。
- 実用化に向けて、触媒活性の維持とスケールアップの精度を商業レベルまで向上できるように基礎技術を確立する。

企業への期待

- 未確認の触媒の耐久性等の性能向上技術については、企業との共同研究により克服できると考えている。
- 触媒開発技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 低温反応プロセスを開発中の企業や、CO₂削減技術分野への展開を考えている企業には、本技術の導入がコスト削減や効率向上において有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は、CO₂の効率的な変換と低温反応プロセスが可能のため、温室効果ガス排出削減を達成することで、より企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり、必要な追加実験を行うことで、実用化に向けた科学的な裏付けを提供することが可能。
- 本格導入にあたっては、プロセス設計や触媒の最適化に関する技術指導を行い、スムーズな技術移転をサポートする。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 水素燃焼反応用触媒、それを用いた触媒組成物、およびそれらを用いた水素燃焼方法またはメタンの製造方法、ならびにその触媒組成物の製造方法
- 出願番号 : 特願2023-202513
- 出願人 : 国立大学法人北海道大学
- 発明者 : 坪内 直人、篠原 祐治、林 隆太郎

お問い合わせ先

北海道大学 産学・地域協働推進機構
産学協働マネージャー 太田 紀子

産学・地域協働推進機構 ワンストップ窓口
<https://www.mcip.hokudai.ac.jp/about/onestop.html>