

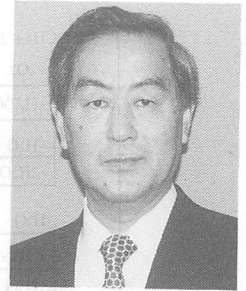
■ 展望・解説 ■

触媒反応による化学エネルギー変換

Conversion of Chemical Energy by Catalytic Reactions

乾 智 行*

Tomoyuki Inui



1. はじめに

本号で特集される課題は、各種副産物のリサイクル技術であり、資源の有効利用と環境汚染の防除低減の狙いが込められている。この特集の冒頭部分で取り上げる触媒反応による化学エネルギー変換の課題としては、したがって、石油、天然ガス、石炭などが、各種の機関でエネルギー発生のための燃料として使用され、エネルギー的には無価値となった膨大量のCO₂をいかに効率よくエネルギー保持物質に接触の化学変換できるかを、最先端技術を中心にして述べることに焦点を絞る。もとより、現在65億トンも年間世界全体で排出されるCO₂が、地球温暖化の元凶として問題視されて各種の対策が考えられ、また試みられているものの、化石燃料の排出速度に匹敵する高速でCO₂を高価値化合物に再生できる手段は、現実的には固体触媒の作用を借りるほかはない。しかし、CO₂を還元して有用化合物に変換する課題は、熱力学的な帰結として、化石燃料を燃やした以上のエネルギーを要することから、まったく無意味であると強調される風潮が、識者の中にも根強くあり、世界的にもこの見解がCO₂の接触変換の研究の大きなブレーキとなっているように思える。事実、このような研究を行っている国は、日本のほかにはフランス、ドイツ、韓国など数えるほどしかない。しかし、上記の見解は、すべて従来の変換技術の水準を念頭においた消極論とも言えよう。

日本では、電気化学的あるいは光電気化学的方法や、微生物を利用した生化学的方法によるCO₂の還元固定化の研究は極めて活発に行われているが、これらの分野の研究では、太陽光などの自然エネルギーを利用することを前提として、温和な条件で有機化合物を合成する点に特徴があるが、目的とする生成物の選択

性は低く、エネルギー効率もたかだか30%程度までと見積もられ¹⁾、実用化の段階に至るまでには、今後さらに長い年月を要するものと予測される。また、CO₂の変換速度が遅い点に問題がある。対象としなければならないCO₂の排出速度は著しく速いので、その回収と変換の速度も、排出速度に拮抗する程度に大きくなければ、ほとんど実効はない。この点、固体触媒を使ってCO₂を水素で還元する方法は、変換速度と生成物の選択性を他の方法に比べて著しく高くできる特徴がある。しかし、貴重で質の高いエネルギーである水素を必要とし、また反応を起こさせるための高い温度や圧力を得るためにまたエネルギーを要する点に問題があり、この点こそがCO₂変換無意味論の最大の論拠でもある。したがって、固体触媒による変換方法を実用化できるか否かは、いかに安価な水素をいかに高速で合成できるか、またいかに優れた性能の触媒を開発してCO₂を高価値の化合物に効率的に変換できるかに掛かっている。

本稿では、これらの難問が、新規な触媒の開発によって、どのように打開されつつあるかを述べる。

2. 二酸化炭素の接触水素化と生成物

CO₂を水素で還元して得られる主な一次生成物と、それぞれの反応に伴う熱エネルギーの出入りは、水素の消費の多い順に表して図-1のようになる。ただし、反応式に付した熱量の値は300°Cでのもので、メタンとの反応の場合には600°Cのときの値である。

一酸化炭素のメタン化は、代替天然ガス(SNG)合成プロセスとして工業化されているし、合成ガスからのメタノール合成は、大規模な工業生産が行われているので、(1)式と(6)式の反応は、現行の触媒技術と生産プロセス制御との関連性も強く、実現の障害は比較的少ないものと期待される。とくに、CO₂のメタン化では、高活性触媒を用いれば、ほとんど反応成分の気相拡散速度が律速となるような、炭化水素の

* 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学教室教授
〒606-01 京都市左京区吉田本町

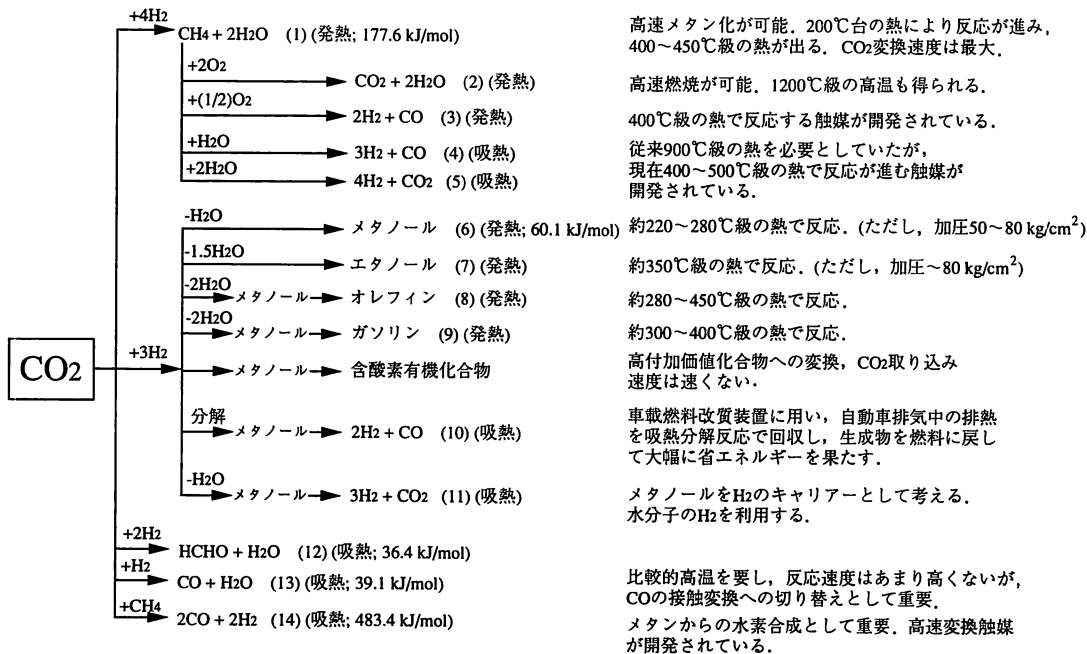


図-1 CO₂の接触水素化における所要水素量と生成物ならびに触媒技術の現状

燃焼速度にも匹敵する高速でCO₂を変換できる²⁾。また、分子内への水素取り込みが最大となるので、エネルギーの保存と運搬の媒体としての価値をもつことになる³⁾。活性の高い触媒を用いると、工場廃熱からも容易に得られるような200℃台の比較的低温の価値の低いエネルギーを利用することによって、CO₂は強い発熱を伴って反応するので、この反応熱を回収できるばかりでなく、生成したメタンに蓄えられたエネルギーは保存・運搬できるうえ、メタンを燃焼すれば、優に1000℃級の高温も得られるから、広義のケミカルヒートポンプとしての価値も持つことになる。

メタノールは、それ自体を燃料として用いたり、高速度で接触分解させて純度の高い合成ガスを合成⁴⁾したり、車載燃料改質装置や燃料電池にも利用できる。また、メタノールは、石油工業の基幹原料である低級オレフィンや、芳香族化合物などに高選択的に変換できるので、すでに成熟した石油化学工業の大系をあまり変えないで、その出発原料資源を現在の石油に替えて用いることが可能となる⁵⁾。また、メタノールは高オクタン価ガソリンなどの高価値化合物に高い能率で変換できるので、燃料合成の技術革新としても期待できる。

こうして、CO₂の水素化によって合成される生成物が多様で高い価値をもつ場合は、使用する水素などの

エネルギーの価値を上回る価値を生産することにもなるので、大規模工業における資源利用と廃熱利用の枠組みを最適化する配慮を含めて考えるとき、まとめて発生するCO₂のかなりの部分を循環利用できて、結果的にさまざまな生産活動の規模をいわずらに縮小することなく、化石燃料資源の総利用量の削減が可能になると期待できる。

3. 二酸化炭素を水素化するための水素の高速合成

太陽電池発電によって得られる電力を利用して水を電気分解するような、一次エネルギーを自然エネルギーに依存する究極の水素製造法によって、地球温暖化防止の目的に適う量のCO₂を還元するに足る安価な水素が大量安定に供給できるようになるのは、早くとも21世紀後半とする予測⁶⁾もあり、その中継ぎの技術としては、天然ガスを水蒸気やCO₂、あるいは部分酸化反応によって、工場廃熱が活用できるような比較的低温で改質する高性能触媒を開発して水素を製造する技術の実現が急がれる。

現在、水素は、おもに化石燃料を原料とする水蒸気接触改質により製造されており、触媒には、Niにアルカリ金属やアルカリ土類金属を助触媒に加えて不活性な担体に担持したものが用いられ、800℃以上の高

温で反応操作されている。炭素析出の防止や十分に酸化炭素-水蒸気ソフト反応を進めて水素の収率を上げるため、水蒸気が原料中の炭素分に対して3倍モル程度過剰に用いられている⁷⁾。しかし、触媒の活性を上げることができれば、触媒層の温度を下げ水蒸気量も減らせるので、熱負荷を減らすことができる。また触媒充填量も少なくできて改質器の容量を小さくできるので、プロセス全体の改良は著しくことが期待される。

二見ら⁷⁾は、Ruを主成分として、助触媒に酸化ランタンと酸化銀を組み合わせa-アルミナに担持させた触媒を開発してLPGの水蒸気改質に適用し、H₂O/C比を2まで下げてもNi触媒の場合のように炭素を析出することはなく、2400hにわたる連続試験によって耐久性が十分であることを確かめている。一方、メタンの二酸化炭素による改質について、内島ら⁸⁾は、シリカに5wt%担持した触媒の活性序列は、Ni>Ru>Rh>Pt>Pd>Coであるが、活性の高いNiやRuの場合でも、800Kではまだ平衡転化率の約半分に達するにすぎないことを総括している。しかし、これらの測定における反応ガスの触媒層滞留時間（接触時間、CT）は、たかだか、前者が3.6秒、後者は約0.35秒であるので、接触時間がミリ秒域の高流速条件下で所期の高速改質反応を実現するには、触媒組成と構造に新しい概念の導入が必要となる。

筆者らは、Ni (10wt%)を主成分として、これに1/5原子相当のセリウム酸化物と1/30原子相当の白金ならびに1/90原子相当のRhを組み合わせた四成分からなる触媒を、あらかじめアルミナの微粒子層で被覆したセラミック繊維不織布（セラミックファイバー）の上に三段階で担持した触媒により高速改質反応を実現した⁹⁾。この触媒によれば、SV730,000h⁻¹、接触時間にして4.9m-secという極めて短い接触条件下でもCH₄とCO₂との反応がほとんど平衡転化率に近づく。例えば、600°Cでは、H₂の空時収量は3,585 mol/1・hにも達する。これらの触媒では、貴金属部分を取り込み口として、水素スピルオーバー効果による拡散の著しい促進が起こり、Ni部分の酸化とコーク前駆体の蓄積が防がれる。また、空隙率として触媒体積の88%を占める5~10μm径からなる流路構造域の細孔は、反応ガスの拡散抵抗を下げ、吹き抜けを減らして高流速下でも触媒の接触効率を高く保つ。しかし、このような大きな吸熱反応を高速度で進行させれば、触媒層外部からの熱供給では間に合わなくなるので、

この大きな吸熱を補うため、メタン自身、さらにはメタンよりも燃え易いエタンやプロパンの触媒燃焼を組み合わせオンサイトでの熱供給を行い、これにより反応の平衡による転化率の限界が超越され、わずか300~400°Cの低い炉温域でも安定に反応が維持される^{10), 11)}。さらに、触媒をハニカム型に構成して用い、大流量の反応条件にも適合させた。

4. 二酸化炭素の高速メタン化

さきに述べたメタンのCO₂改質反応などに適用した流路構造の細孔を有するセラミックファイバー系担体にNi-La₂O₃-Ru¹²⁾あるいはNi-La₂O₃-Rh触媒¹³⁾を担持した触媒によれば、驚異的なCO₂の高速メタン化が達成される¹³⁾。厚さ1mmの板状セラミックファイバー担体担持触媒を、幅10mm長さ16.8mmに切り出して十字に組み合わせて内径10mmの反応管に充填し、触媒実質体積当たりのガス空間速度114万h⁻¹（CT3.2ミリ秒）の高速で、CO₂12%、H₂88%の混合ガスを送り、450°CではCO₂転化率100%、メタン選択率100%、メタン空時収量は実に6,100mol/1・hにも達した。こうした高活性な三元系触媒を使うと、CO-CO₂共メタン化¹⁴⁾も可能となり、SNGプロセスに用いられれば、CO₂の回収プロセスは不要となろう。さきに述べた通り、これらの触媒ではCO₂単独メタン化の速度はCO単独のメタン化速度よりも高いが、COとCO₂が共存すると、まずCOが完全に転化したあと急にCO₂のメタン化が加わる。このときのCO₂のメタン化は極めて速やかに起こるため、触媒層の温度が反応熱で上昇して一気にCO₂はメタンへ完全に転化する。

5. 二酸化炭素の高速メタノール化

Cu-Zn混合酸化物を主成分とする現行の低温型メタノール合成触媒は、沈殿法で調製されているが、この方法では不均一となる要素が多い。筆者らは、不均一性をできるだけ避ける目的で、濃厚な混合金属塩の水溶液を浅く拡げたくらうで、適当な濃度のアンモニアガスを適当な温度で接触させて全体をゲル化させる均一ゲル化法¹⁵⁾を適用した¹⁶⁾。乾燥、塩の熱分解を経るだけで洗浄を必要としないこの処方では、沈殿法で調製した同組成の触媒よりも表面積は2倍以上となり、CO、CO₂の水素化ともメタノール合成の活性は1.5倍に増加した¹⁶⁾。この触媒によると、270°C付近でメタノールの収率は最大となったが、メタン化触媒で効果が認められた希土類酸化物（La₂O₃）の添加¹⁶⁾、および水

表1 触媒組成、製法とCO₂からのメタノール合成性能

触 媒 製 法	SV (h ⁻¹)	圧力 (atm)	温度 (°C)	メタノールへの 転化率(%)	メタノールの 空時収量(g/l・h)
沈殿法 ^{a)} 16)	4,700 ^{d)}	50	250	7.3	122
均一ゲル化法 ^{a)} 16)	4,700 ^{d)}	50	250	10.5	176
均一ゲル化法Pd修飾 ^{a)} 17)	4,700 ^{d)}	50	250	21.2	355
均一ゲル化法La修飾 ^{a)} 16)	4,700 ^{d)}	80	250	28.5	477
均一ゲル化法Ga修飾 ^{b)} 18)	18,800 ^{e)}	80	270	12.8	756
均一ゲル化法Pd・Ga修飾 ^{b, c)} 18)	18,800 ^{e)}	80	270	22.0	1,410

a) CuO : ZnO : Cr₂O₃ : Al₂O₃ = 25.0 : 41.5 : 1.2 : 32.3 (wt%)

b) CuO : ZnO : Cr₂O₃ : Al₂O₃ : Ga₂O₃ = 38.1 : 29.4 : 1.6 : 13.1 : 17.8 (wt%)

c) Pd 1 wt%, d) H₂/CO₂ = 75/25, e) H₂ : CO₂ : CO = 75 : 22 : 3

表2 各種触媒のCO₂からのエタノール合成性能

触 媒	SV (h ⁻¹)	圧力 (atm)	温度 (°C)	CO ₂ 転化率 (%)	エタノールへの選 択率(C-mol%)	エタノールの空 時収量(g/l・h)	メタノールの空 時収量(g/l・h)
Cu-Zn-Fe-K ²³⁾		69	300	34.0	17.4	280	22
Rh-Li-Fe/SiO ₂ ²⁴⁾		49	240~260	14.1	34.0	38	18
Fe-Cu-Zn-Al-K ²⁵⁾	2	80	310	42.3	10.6	231	112
(Rh/MFI-シリケート)- ²⁶⁾	2	80	350	41.9	11.0	318	171
(Fe-Cu-Zn-Al-K) (直列二段充填) ²⁶⁾	7	80	350	29.4	9.33	787	167
(Fe-Cu-Al-K) + (Cu-Zn-Al-K・Ga・Pd) ²⁷⁾	5	80	330	28.5	10.0	874	537

H₂/CO₂ = 75/25

素スピルオーバー効果を促進するための貴金属 (Pd, Ag) の添加¹⁷⁾ は、それぞれ予期した通り活性を増加させる効果が得られ、これらの高活性触媒でのメタノール合成の最高収率の得られる温度は約20~30°C低温側、すなわち240~250°Cに移行した¹⁸⁾。

一方、藤谷ら¹⁹⁾ は、Cu-ZnO系触媒にGa₂O₃を組み合わせた触媒がCO₂からのメタノール合成に効果があることを報告しているが、その理由については考察していない。Ga₂O₃の作用について乾らは、パラフィンの芳香族炭化水素への転化反応において、Ga-シリケートがAl-シリケートに比べて、格段に高い性能をもち、この場合、Al-シリケートでは放出されにくい水素が、Ga-シリケートやPt担持Ga-シリケートからは容易に気相中に放出されていることを見出し、Ga成分の部分の拠点とする水素の逆スピルオーバー的な効果に基づくものと考察している²⁰⁾。さらに、この逆スピルオーバー効果が最近、コンピュータシミュレーションにより強く示唆される結果が得られた²¹⁾。そこで、Ga₂O₃に水素逆スピルオーバー効果を期待して、正・逆スピルオーバー効果による触媒表面の適

度な還元状態の調和を得ようとした。表1に示したように、PdとGaを併せて修飾した触媒では、270°Cでメタノールの空時収量 (STY) は1,410 g/l・hの高い値を示した。空気で酸化した状態の触媒試料について、プログラム昇温水素還元して還元温度を比較した結果、Pdの修飾により還元温度は大きく低温側にシフトすることが観測され、また逆にGa₂O₃を添加すると還元を受けにくくなったことが認められた¹⁸⁾。この予想した通りの水素の触媒表面への供給に対する正・負逆の効果が、メタノール合成性能の向上に繋がった理由は、Pdによる水素供給の促進だけであると、反応温度を上げて反応速度が上がると水素供給も旺盛となって、触媒表面はメタノール合成に最適なCuの中間の酸化状態を通り越して過度に還元側に傾き、メタノール生成は減り、COの生成が増える。ところが、この表面から逆に水素を放出する性能のあるGa₂O₃が共存していると、水素の表面への供給が阻害され、結局、メタノール合成に適する中間の酸化状態が安定に維持されるため、高いメタノール合成性能が実現したと理解することができる。

6. 二酸化炭素からの効率的エタノール合成

エタノールは工業的に、酸触媒を使うエチレンの水和反応で空時収量およそ70g/l・h程度の水準で選択的に合成されているが、反応の平衡のため転化率が低く、改良が望まれている。もしCO₂の水素化で直接効率よくエタノールが合成できれば、新しい合成ルートの開発にもつながる。しかし、荒川・岡本の総説²²⁾にもあるとおり、研究例は乏しい。荒川ら自身は、Kで修飾したCu-Zn-Fe²³⁾やRh-Li触媒²⁴⁾の研究を行っている。一方、乾らは、合成ガスからのアルコール合成研究にも使われるRh, Ru, Irなどの高価な金属は避けて、炭素-炭素結合を促すFe系複合触媒と、アルコール基の生成を担うCu-Zn系複合触媒をそれぞれ均一ゲル化法で調製して、CO₂の水素化反応試験で触媒性能を確かめながら最適組成を定めた後、等重量を各種の組み合わせ法で組み合わせた。物理的に混合した場合に最も高い性能が得られ、表2に示したように、エタノールの空時収量は231g/l・hに達した²⁵⁾。さらに、CO₂をCOに部分還元する触媒とエタノール合成用触媒とを直列二段に充填する反応方式により、エタノールSTYを787g/l・hにまで増加させたことができた²⁶⁾。また、アルコール合成機能を強化したCu-Zn-Al-K・Ga-Pd混合酸化物触媒と、Fe-Cu-Al-K混合酸化物触媒を物理的に混合した触媒では、エタノール

STY874g/l・h、メタノール分を合わせると1,415g/l・hの高い値が得られた²⁷⁾。この値は、前記のCO₂からメタノールの合成の最高値とほぼ同等である。

7. 直列二段反応器による炭素酸化物からの効率的ガソリン合成

22% CO₂-3%CO-75%H₂混合ガスからのメタノール合成に対して、均一ゲル化法で調製したCu-ZnO-Cr₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ (38.1, 29.4, 1.6, 13.1, 17.8wt%)組成の触媒に、さらにこれにアルミナに担持したPdを全体で1wt%になるように混合させて水素スピルオーバー効果を促進させた比較的高性能な触媒を第1段の反応器に用いると、図-2に示すように、SV 18,800h⁻¹, 80atm, 270°Cの条件で、CO₂のメタノールへの転化率22.0%、メタノールへの空時収量 (STY) 1,410g/l・hが得られる。これに第2段目の触媒反応器を接続して、300°C, 15atmの条件でSi/Ga原子比400のH-Ga-シリケート触媒上に通じると、ガソリン留分を選択率53.6%、STY 328g/l・hの高い値が得られる¹¹⁾。H-Al-シリケート (H-ZSM-5) をメタノールの変換用触媒に用いても、CO₂と水素からはガソリン留分はほとんど得られないのに対し、H-Ga-シリケートは系外への強い水素放出機能をもつため、オレフィンを受容体とする水素移行反応の常識的な反応機構は成り立たず、ガソリンがはじめて高収率で得られ

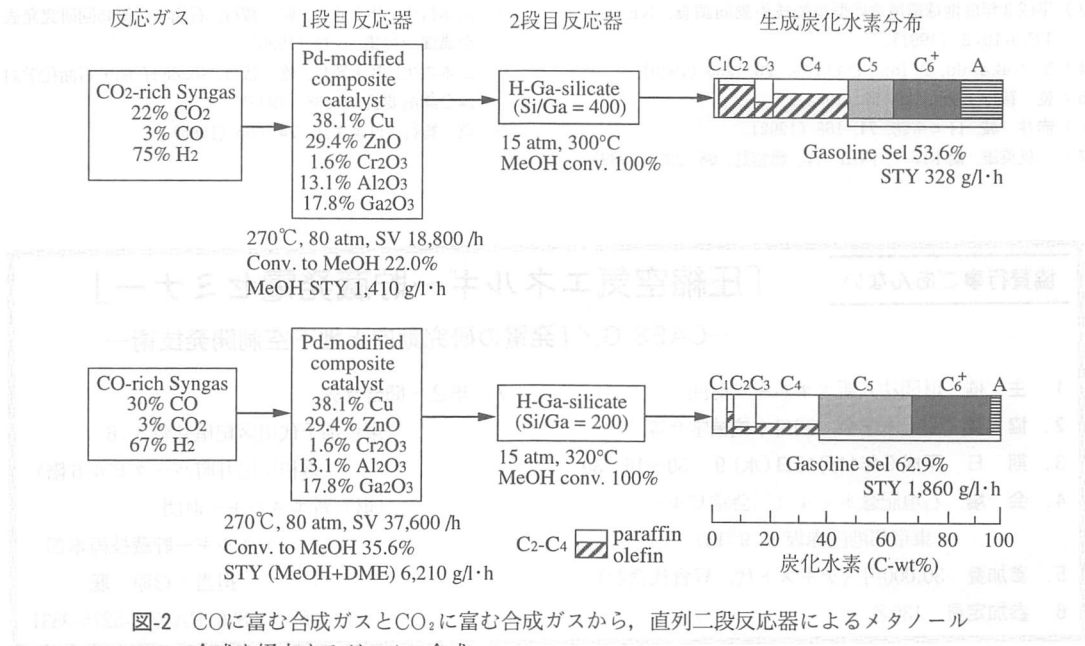


図-2 COに富む合成ガスとCO₂に富む合成ガスから、直列二段反応器によるメタノール合成を経由するガソリン合成

たものと考えられる。また、合成ガスに適用すると、図-2のとおり62.9%の選択率で非芳香族性のガソリンがSTY1,860g/l・hの驚異的に高い効率で得られた。

8. おわりに

CO₂の吸着を促進し、水素の吸着と脱着を制御して反応中の触媒表面の定常状態を望ましい状態に維持させ、さらに反応ガスや生成物の拡散を速やかとする触媒と反応器の構造をとることによって、CO₂を高速でメタン化したり、メタノール、エタノール、ガソリンなどの付加価値の高い生成物へ効率よく変換することができるようになってきた。このほかにも、メタノールを経由するCO₂の水素化反応では、さらにこれを低級オレフィンや芳香族に変換することもできる。このような触媒技術の進展を見ると、CO₂はむしろ使い勝手のよい貴重な炭素資源としての面を見せはじめている²⁸⁾。また、CO₂変換に対する高性能触媒の開発がCOの変換や未利用の低価値資源であるメタンや低級パラフィンの変換触媒の開発を誘う効果が大きい点も重要である。

引用文献

- 1) 地球環境問題に係わる新エネルギー技術調査, 平成元年度調査報告書NEDO-P-8914, 平成2年3月, NEDO, (財)エンジニアリング振興協会 (1990).
- 2) T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, *JCS Faraday*, **1**, 75, 787 (1979).
- 3) 平成3年度地球環境適応型産業技術動向調査, NEDO-ITE-9110-2 (1991).
- 4) Y. Nakazaki, T. Inui, *IEC Res.*, **28**, 1285 (1989).
- 5) 乾 智行, 表面, **20**, 57 (1982).
- 6) 赤井 誠, 日エネ誌, **71**, 163 (1992).
- 7) 二見英雄, 橋本淳一, 内田 洋, 燃協誌, **68**, 236 (1989).
- 8) 内島俊雄, 地球環境関連研究動向の調査NEDO-ITE-90002-4, 平成3年3月, p. 70 (1991).
- 9) T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **77**, 17 (1993).
- 10) T. Inui, K. Saigo, Y. Fujii, K. Fujioka, *Catal. Today*, **26**, 295 (1995).
- 11) 乾 智行, 石油学会誌, in press.
- 12) T. Inui, M. Funabiki, Y. Takagami, *JCS Faraday*, **1**, 76, 2237 (1980).
- 13) 乾 智行, 広瀬祐宏, 武上善信, 化工第17秋季年会講演予稿集, p.100 (1983).
- 14) T. Inui, M. Funabiki, Y. Takagami, *IEC Prod. Res. Dev.*, **19**, 385 (1980).
- 15) T. Inui, M. Suehiro, Y. Saita, T. Miyake, Y. Takegami, *Appl. Catal.*, **2**, 389 (1982).
- 16) T. Inui, T. Takeguchi, A. Kohama, K. Tanida, *Energy Convers. Mgmt.*, **33**, 513 (1992).
- 17) T. Inui, T. Takeguchi, A. Kohama, K. Kitagawa, *Proc. 10th Intern. Congr. Catal.*, 1992, p.245.
- 18) T. Inui, H. Hara, T. Takeguchi, J. Kim, *Catal. Today*, **36**, 25 (1997).
- 19) 斉藤昌弘, 触媒, **35**, 485 (1993).
- 20) T. Inui, K. Kamachi, Y. Ishihara, Y. Makino, H. Matsuda, *Proc. 2nd Intern. Confer. Spillover*, Leipzig, 1989, p.167.
- 21) 中崎義晃, 後藤成志, 乾 智行, 日本化学会第69春季年会講演予稿集I, p.56 (1995).
- 22) 荒川裕則, 岡本 淳, 化学と工業, **47**, 1314 (1994).
- 23) 藤村浩光, 岡本 淳, 高川 賢, 荒川裕則, 第76回触媒討論会講演予稿集, p.209 (1995).
- 24) 草間 仁, 佐山和弘, 岡部清美, 荒川裕則, 第74回触媒討論会講演予稿集, p. 430 (1994).
- 25) 乾 智行, エネルギー・資源ハンドブック, オーム社, p. 699 (1996).
- 26) 山本哲生, 井上雅仁, 乾 智行, 石油学会第45回研究発表会講演予稿集, p.78 (1996).
- 27) 山本哲生, 井上雅仁, 乾 智行, 第26回石油・石油化学討論会講演要旨, p.268 (1996).
- 28) 乾 智行, 日エネ誌, **74**, 665 (1995).

協賛行事ごあんない

「圧縮空気エネルギー貯蔵発電セミナー」

—CAES-G/T発電の研究動向と地下空洞開発技術—

1. 主 催 財団法人新エネルギー財団
2. 協 賛 (株)土木学会, (株)日本機械学会等
3. 期 日 平成9年11月19日(水) 9:30~16:30
4. 会 場 石垣記念ホール (三会堂ビル)
(東京都港区赤坂1-9-13)
5. 参加費 30,000円 (テキスト代, 昼食代含む)
6. 参加定員 130名

7. 申込・問合せ先

東京都千代田区紀尾井町3-6
(秀和紀尾井町パークビル6階)
(財)新エネルギー財団
エネルギー貯蔵技術本部
担当: 杉原 聡
TEL03-5275-9826 FAX03-5275-9831