

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13603

研究課題名(和文) 海底熱水系における高濃度CO₂及び高温・高圧環境を利用した高効率メタノール合成研究課題名(英文) Effective synthesis of methanol using high-CO₂ and PT conditions at deep-sea hydrothermal systems

研究代表者

土岐 知弘 (TOKI, Tomohiro)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：50396925

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：触媒として用いることとした合金の表面を、いかに効率よく活性化するかについて、合金の種類及び合金に添加する金属を変えて活性化の度合いを比較した。その結果、いずれの条件においても、もっとも肝心な条件は、そもそも合金に水素を十分吸わせておくことであることが明らかとなった。金属表面をX線を用いて元素の酸化還元状態を確認したところ、水素を十分に吸わせておいた状態では還元状態となっており、二酸化炭素の還元反応を起こすと表面が酸化していることが明らかとなった。より現場の条件に近い流体の定常的に流れる条件では、ランタンとニッケルの合金が著しく高い還元力を示した。

研究成果の概要(英文)：The degree of activation was compared by changing the kind of alloy and the metal added to the alloy as to how efficiently the surface of the alloy used as the catalyst was activated. As a result, it was revealed that under all conditions, the most important condition was to have the alloy fully suck hydrogen in the first place. When the oxidation reduction state of the element was confirmed using the X-ray on the metal surface, it was in a reduced state in a state where hydrogen was sufficiently absorbed, and when the reduction reaction of carbon dioxide occurred, the surface was oxidized. Under steady flow conditions of fluids closer to the conditions of the site, the alloy of lanthanum and nickel showed remarkably high reducing power.

研究分野：地球化学

キーワード：二酸化炭素 還元反応 金属触媒 流体定常条件 水素還元状態 表面活性

1. 研究開始当初の背景

化石燃料資源に替わる新しいエネルギー資源の開発は人類にとって重要な課題である。そのための方策の一つとして、二酸化炭素の還元・再利用が挙げられる (Jiang, et al., 2010, Philos. Trans. Roy. Soc., 368, 3343; RSC, 2006, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London)。排ガス中の二酸化炭素の還元によるメタノール合成に関しては、これまでも三井化学や三菱重工で行われてきている。しかし、ガス中に拡散した状態では収率が悪いので二酸化炭素を濃縮する必要があり、また 250°C 及び 90 気圧といった高温・高圧条件で反応させるために外部からエネルギーを供給する必要があるなど、いくつかの問題点がある。

2. 研究の目的

近年、沖縄トラフの深海底 1,500 m 付近において、海底熱水系から噴き出した二酸化炭素が液体となって溜まっていることが明らかとなっている (Inagaki et al., 2006, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 103, 14164)。液体状態の二酸化炭素は、気体状態の二酸化炭素に比べて密度が高く、効率のよいメタノール合成が可能である。また、海底熱水系の周辺では 300°C 以上の熱水が噴き出しており、自然界から熱エネルギーが供給されている。さらに、二酸化炭素の還元には一般的に 90 気圧程度の圧力が要求されるが、水深 1,500 m の深海では 150 気圧程度の高圧条件下にある。よって、海底熱水系周辺は、二酸化炭素の還元によるメタノール合成に適した環境が、自然の状態を整えられている。したがって、本研究では、深海における海底熱水系から噴出する二酸化炭素をその場で還元することにより、新しいエネルギー資源としてのメタノールを、より効率よく、高収率で合成することを目的としている。

3. 研究の方法

平成 27 年度は、現場合成装置の開発を行う。また、室温大気圧での試験、浅海域での試験を通して、基礎的なデータを収集し、平成 28 年度以降に行う深海域における試験に備える。平成 28 年度以降は、基礎データを元に不具合を調整し、中海域及び深海域の海底熱水系における高温・高圧合成実験を行う。得られたデータを元に改善を行い、深海底の海底熱水系での追試を行い、最終的に深海底における合成反応の実現を目指す。

4. 研究成果

初年度は、触媒を予定と変更して金属触媒に変えた。200°C という低温条件下におけるメタン～ブタンまでの二酸化炭素の還元反応の進行を確認した。次年度には、現場実験環境として検討していた浅海域における海底熱水系における噴出流体の化学組成を国際学術雑誌に掲載した。最終年度としては、合成条件の最適化を目指して、合金の種類及び合金に添加する金属を変えて活性化の度合いを比較した。また、

密閉空間における平衡状態での反応と、現場の条件に近い流体が定常的に流れる状態での触媒効率も比較した。その結果、いずれの条件においても、もっとも肝心な条件は、そもそも合金に水素を十分吸わせておくことであることが明らかとなった。金属表面を X 線により元素の酸化還元状態を確認したところ、水素を十分に吸わせておいた状態では還元状態となっており、二酸化炭素の還元反応を起こすと表面が酸化していることが明らかとなった。酸化した表面に水素を吸わせると、再び還元的には戻るけれども、完全に初期状態に戻るわけではなく、すこしずつ酸化してゆく様子が見受けられた。このことは、触媒としての働きが無限に続けられるわけではなく、すこしずつ劣化してゆくことを示している。より現場の条件に近い流体の定常的に流れる条件では、ランタンとニッケルの合金が著しく高い還元力を示した。

一つ一つの成果は、以下の通りである。

(1) 南部琉球弧に位置する石垣島の沖合に噴く竹富海底温泉中の炭化水素の起源について

南部琉球弧に位置する石垣島の沖合、水深 22 m の海底面から最高温度 80°C にも達すると言われている浅海域の海底熱水が噴き出しており、竹富海底温泉と呼ばれている。本研究では、竹富海底温泉から採取した噴出ガス中のガス組成及び同位体組成を調べた。ガス組成は、メタンが主成分で、窒素も大気と比べて豊富に含まれていた。ヘリウムの同位体比は、大気と比べて質量数 3 のヘリウムの比率が多く、マントルからのヘリウムが供給されていることが示唆された (図 1)。

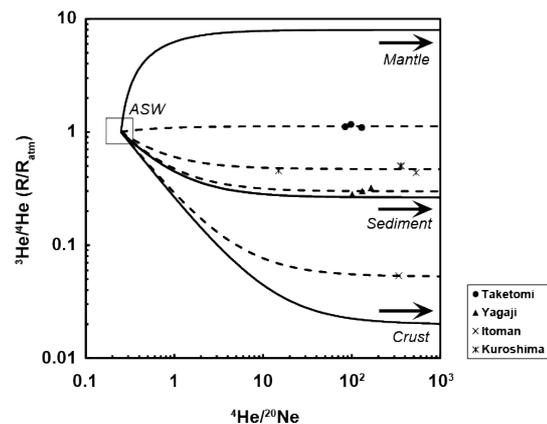


図 1: 竹富温泉ガス中のヘリウムの起源 (Toki et al., 2017 より抜粋)

二酸化炭素の起源も、炭素同位体比からマントル由来と考えられることから、地下深部由来のガスが供給されている可能性が示唆された。しかし、炭化水素の炭素同位体比の傾向から、FTT の関与は否定された。メタンの起源は、有機物の熱分解起源と考えられ (図 2)、ブタンの組成から比較的熟成の進んだ根源岩から形成されたガスが水平移動してきたことが示唆された。また、炭化水素の組成比から、微生物起源のメタンも混合しており (図 3)、供給源からの長距離移動の

可能性も示唆された。根源岩としては、八重山層群あるいは八重山変成岩類の可能性が示唆された。活動開始時期は明らかではないが、更新世の大浜層を貫いて噴き出していることから、更新世以降と考えられ、これらを考慮すると最高被熱温度は 100 ~ 220°C 以上と見積もられた。通常の地温勾配であれば地下 3 ~ 8 km に相当する温度であるが、最高温度が 80°C に達することを考慮すると、海底下のそう深くない場所に炭化水素源はあると考えられる。

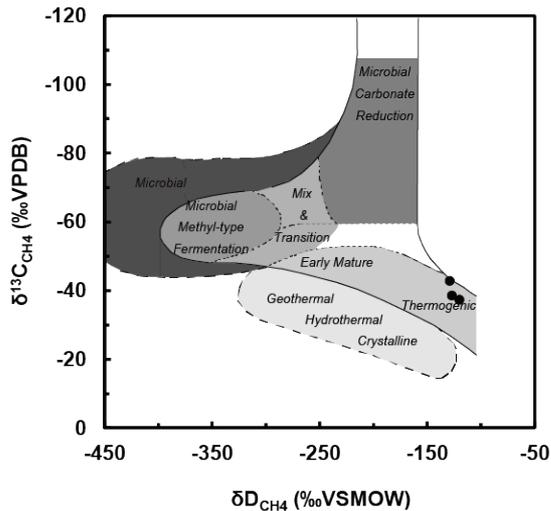


図 2: メタンガスの微生物による生成反応の違い (Toki et al., 2017 より抜粋)

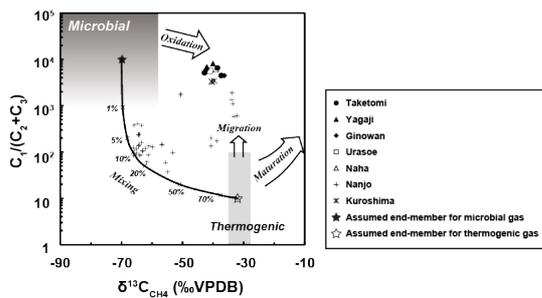


図 3: 竹富温泉ガス中のメタンの起源 (Toki et al., 2017 より抜粋)

(2) Ti-Zr-Mn-Cr 系 AB₂ 型合金の水素吸蔵に対する二酸化炭素の影響

水素の精製及び貯蔵システムのための金属水素化物の開発のために、Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8} (Ti-Zr-Mn-Cr 系) 及び Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}M_{0.1} (Ti-Zr-Mn-Cr-M, M = Fe, Co, or Ni) の AB₂ 型合金の水素吸蔵に対する二酸化炭素の影響を調べた。各合金について二酸化炭素に暴露する前後における水素吸蔵能力の大きさを比較して、二酸化炭素被毒に対する耐性を評価した。その結果、二酸化炭素に対する耐性の大きさは、Ti-Zr-Mn-Cr-Ni < Ti-Zr-Mn-Cr < Ti-Zr-Mn-Cr-Co < Ti-Zr-Mn-Cr-Fe の順に大きくなった。このことは、3d 遷移金属を付加すればするほど、AB₂ 型合金は二酸化炭素に対する耐性を持つということ

を意味している。中でも、Ti-Zr-Mn-Cr-Fe がもっとも高い二酸化炭素に対する耐性を示した。Fe や Co を付加することが、水素吸蔵能力に対する二酸化炭素被毒の耐性を高めていると言える。逆に、AB₂ 型合金において Ni を添加することは、二酸化炭素に対する耐性を弱めている。二酸化炭素と合金表面の間のエンタルピーの変化は、金属酸化物の形成に匹敵するものであると見積もられた。また、二酸化炭素に被毒された AB₂ 型合金が水素と反応した後は、メタンガスが発生した (図 4)。このことから、金属表面において、二酸化炭素が一酸化炭素と酸素原子に分離し、酸素原子が金属と反応している可能性が示唆された。

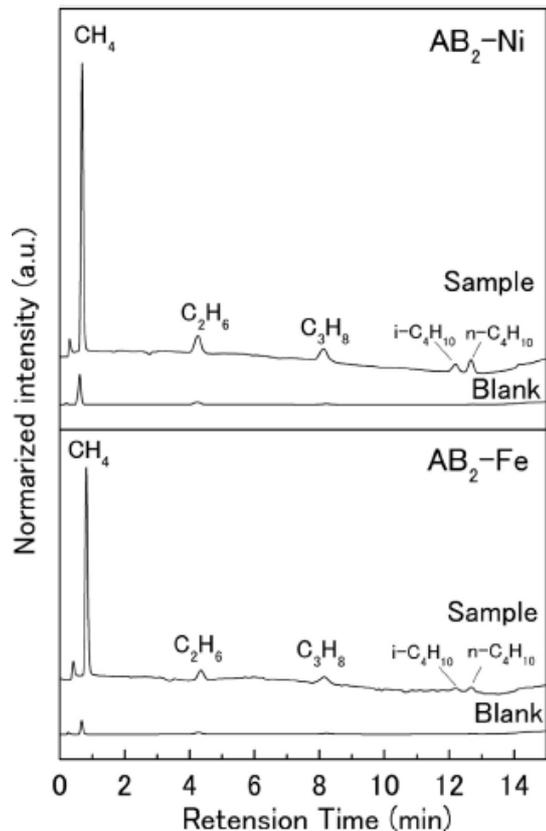


図 4: 各合金における反応後のガス中の炭化水素濃度分析結果 (Hanada et al., 2017 より抜粋)

(3) AB₂ 型水素吸蔵合金の CO₂ 被毒耐性と炭化水素生成反応の相関とメカニズム

水素吸蔵合金は、反応性の乏しいガスと水素ガスを混合させて、水素の生成に用いることもできる。これまで、二酸化炭素と水素の混合ガスを用いて、水素精製及び貯蔵システムの開発を目指して、二酸化炭素に対する耐性の高い合金を検討してきた。特に、AB₂ 型合金は、二酸化炭素に被毒されて水素吸蔵量及びその速度が低下すること、また添加金属によって被毒耐性が異なること、また被毒された合金表面を活性化の際に合金に取り込まれた二酸化炭素がメタンとなって放出されることを明らかにした。このことから、被毒されることとメタン生成反応が密接

に関わっていると考えられることから、本研究では、 AB_2 型合金の二酸化炭素被毒とメタン生成量との関係及び合金の表面状態を調べた。実験方法としては、合成した合金 $Ti_{0.515}Zr_{0.485}Mn_{1.2}Cr_{0.8}M_{0.1}$ ($M = Ni$ 及び Fe) 1 g を反応容器に入れ、加熱しながら真空引きした後、水素を加圧して封入して、金属表面を活性化させた。その後、二酸化炭素を室温・9気圧で30分間封入し、真空引きをした後に、水素を9気圧・200 \square で三日間保持した。その後、反応容器内のガスを水素炎イオン化検出器を搭載したガスクロマトグラフ分析装置(Shimadzu GC-2014)にかけて分析し、反応後のガス中の炭化水素濃度を測定した。各段階における金属表面をX線光電子分光分析装置(Kratos AXIS Ultra DLD)を用いて化学分析した。いずれの合金についても、反応後にガス中の炭化水素濃度が上昇し、Feの合金の方がNiの合金よりも多くの炭化水素を生成した。Feの方が、Niよりも二酸化炭素に対する耐性が低いことから、Feの合金の表面に二酸化炭素がより多く吸着し、合金表面で一酸化炭素と酸素原子に解離した後、メタン生成が行われていることが示唆された。X線による金属表面の化学分析の結果、二酸化炭素に被毒させると金属表面における金属酸化物の濃度が上昇し、水素と反応させると金属酸化物の濃度が低下する様子が見て取れた。このことは、二酸化炭素によって被毒されると金属表面が酸化され、水素と反応すると還元されることを示唆している。金属表面の金属濃度は、一度の水素還元によって、初期状態には戻りきらず、すこしずつ劣化してゆくことと考えられる。触媒としての能力が、何回まで有効かについては、今後の検討課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計2件)

Nobuko Hanada, Hiroataka Asada, Tessui Nakagawa, Hiroki Higa, Masayoshi Ishida, Daichi Heshiki, Tomohiro Toki, Itoko Saita, Kohta Asano, Yumiko Nakamura, Akitoshi Fujisawa, and Shinichi Miura: Effect of CO_2 on hydrogen absorption in Ti-Zr-Mn-Cr based AB_2 type alloys. Journal of Alloys and Compounds, v.705, 507-516, 2017(査読有)

Tomohiro Toki, Daigo Iwata, Urumu Tsunogai, Daisuke D. Komatsu, Yuji Sano, Naoto Takahata, Hiroshi Hamasaki, Jun-ichiro Ishibashi: Formation of gas discharging from Taketomi submarine hot spring off Ishigaki Island in the southern Ryukyu Islands, Japan, Journal of Volcanology and Geothermal Research, v.330, 24-35, 2017(査読有)

(学会発表)(計3件)

平敷 大地, 土岐 知弘, 花田 信子, 荒西研吾, 石田 政義, 中川 鉄水, AB_2 型水素吸蔵合金を用いた CO_2 メタン化触媒の開発, 第4回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 沖縄産業振興センター, 沖縄(2017年11月)ポスター発表

平敷 大地, 土岐 知弘, 花田 信子, 荒西研吾, 石田 政義, 中川 鉄水, AB_2 型水素吸蔵合金の CO_2 被毒耐性と炭化水素生成反応の相関とメカニズム, 日本金属学会2017年秋期大会, 北海道大学, 北海道(2017年9月)口頭発表

平敷 大地, 土岐 知弘, 花田 信子, 荒西研吾, 石田 政義, 中川 鉄水, AB_2 型水素吸蔵合金の CO_2 被毒耐性と炭化水素生成反応の相関とメカニズム, 第12回水素若手研究会, 関西大学千里山キャンパス, 大阪(2017年8月)ポスター発表

(図書)(計0件)

(産業財産権)

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

(その他)

特になし。

6. 研究組織

(1)研究代表者

土岐 知弘(TOKI, Tomohiro)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号:50396925