

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：54101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14427

研究課題名（和文）金属膜のプロチウム連続供給機能を活用した炭化水素化合物のコンビナトリアル合成

研究課題名（英文）Combinatorial synthesis of hydrocarbon utilized protium continuous supply ability of hydrogen permeable metal membrane

研究代表者

南部 智憲（NAMBU, Tomonori）

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：10270274

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）：金属系水素透過膜活用した新しい反応プロセスを創出するために、プロチウム連続供給能の有用性を調査した。400℃、0.2MPaの温和な条件下において、金属膜を介してCO₂とプロチウムとを直接反応させることにより、CH₄、C₂H₄あるいはC₂H₆などの炭化水素が生成できることを明らかにした。同じ温度、圧力条件下において、閉じた系内にCO₂ガスとH₂ガスとが共存しても逆水性シフト反応やフィッシャー・トロプシユ反応が生じないことを確認している。このような二酸化炭素からの炭化水素の合成は金属膜によるプロチウム連続供給能によって実現した新しい反応プロセスである。

研究成果の概要（英文）：The availability of the continuous supply ability of protium is investigated to create a new reaction process using the hydrogen permeable metal membrane. The hydrocarbon of CH₄, C₂H₄ or C₂H₆ is cleared to produced by direct reaction of CO₂ with protium on the surface of the metal membrane under a mild experimental condition of 673 K and 0.2 MPa. It is confirmed that the reverse water-gas shift reaction and Fischer-Tropsch reaction did not occur at the coexisting atmosphere of CO₂ gas with H₂ gas in a closed system under the same condition. This hydrocarbon synthesis from CO₂ is a new reaction process realized by the continuously supply ability of protium of the hydrogen permeable metal membrane.

研究分野：金属材料

キーワード：水素分離 触媒反応 還元反応 合成反応 サバチエ反応 メタネーション

1. 研究開始当初の背景

水素を還元剤とする触媒反応では、まずは触媒表面上で分子状水素をプロチウム（原子状水素）に分解するプロセスが必要になる。したがって、分子状水素が触媒表面を一様に覆ってしまうと触媒反応が進行しなくなる問題を抱えており、分子状水素の分解プロセスが触媒反応の律速になる。また、分子状水素をプロチウムに分解できる温度、圧力条件が必要であり、触媒を活用した反応条件が制限される問題も挙げられる。

一方、Pd に代表される金属系水素透過膜では、分子状水素が解離する反応場とプロチウムを供給する反応場とを独立させることができる。すなわち、膜の一次側に水素ガスを吹き付けると分子状水素が解離して膜内部へと溶解し、二次側表面からプロチウムが連続的に供給されるため、還元反応場に分子状水素の供給は必要無い。また、温度、圧力条件を変化させることにより、プロチウムの供給速度を制御することも可能である。このような機能を有する触媒は他に類が無く、金属系水素透過膜の特異なプロチウム連続供給能を活用することにより、一般的な触媒反応では実現できない低エネルギー・負荷条件下において、物質を合成できる新しい反応プロセスの創出が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、金属系水素透過膜のプロチウム連続供給能を活用した新しい反応プロセスの創出として、二酸化炭素から炭化水素系化合物を高効率に直接合成することを目的とした。この目的を達成するために、水素透過合金膜表面上で二酸化炭素から炭化水素系化合物が直接合成される反応機構を明らかにするとともに、コンビナトリアル手法を取り入れ、試験温度、供給するガス流量、圧力、合金膜の種類をパラメータとした適切な組み合わせを見出し、高い収率を得るための最適合成条件の確立を目指した。

3. 研究の方法

(1)膜試料

厚さ 25 μm の純 Pd および Pd-20mol%Ag 合金圧延材より、直径 12 mm のディスク状試料を剪断加工により打ち抜き、水素透過用膜試料とした。水素透過金属膜では、加工歪が残留していると本来有している水素透過能を発揮しない。そこで膜試料を 700 の真空中で 15 分間熱処理し、圧延、打抜加工による歪を除去した。また、厚さ 200 μm の V 圧延材より、直径 12 mm のディスク状試料を放電加工によって切り出した膜試料も準備した。V 膜では、1000 の真空中で 15 分間熱処理して加工歪を除去した後、DC マグネトロンスパッタ装置を用いて膜表面に厚さ 200 nm の Pd をコーティングした。

(2)合成反応

プロチウムと二酸化炭素から炭化水素の合成反応に用いた試験セル 1 および試験セル 2 の模式図をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。

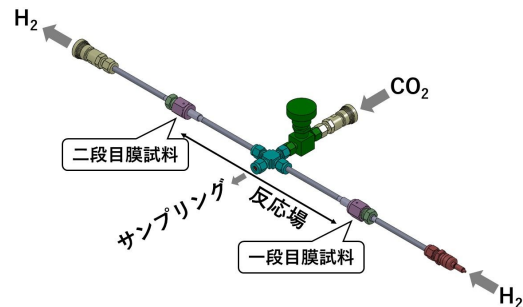


図1 バッチ式試験セル1の模式図

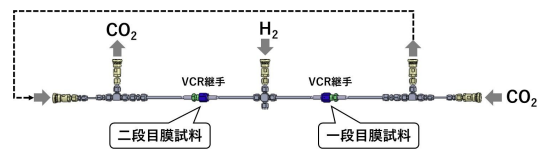


図2 連続式試験セル2の模式図

いずれも膜試料を SUS 製ガスケットに挟み、1/4 インチ VCR 継手間に固定している。図 1 は閉じた系の中に存在する CO₂ とプロチウムとを反応させる試験セルである。二枚の膜試料で挟まれた SUS 配管中に CO₂ ガスを 200 kPa まで充填し、一段目膜試料の一次側に水素ガスを吹き付ける。膜試料を透過したプロチウムと CO₂ とを反応させるが、CO₂ と反応しなかったプロチウムは再結合して H₂ ガスとして脱離するため、閉じられた系内の圧力が上昇する。そこで、二段目膜試料の二次側を真空排気すると水素分圧差によって CO₂ 雰囲気中に存在する H₂ ガスだけが選択的に系外に放出される。このように、プロチウムを連続供給しつつ、バッチ式によって合成物質の濃度を高めることができるのが試験セル 1 である。シリンジを用いて CO₂ ガスを抜き取ってガスクロマトグラフィーで分析し、ガス成分の経時間変化を調べた。

試験セル 1 の CO₂ ガスの充填と H₂ ガスの流通とを入れ替えた試験セルが図 2 である。ただし試験セル 2 では、一方の膜試料で反応させた CO₂ ガスを再度もう一方の膜試料と反応させるように配管を接続し、プロチウムと CO₂ とが反応する機会を増やしている。このように、試験セル 2 は連続式の反応セルであり、排出される CO₂ ガス中の成分をガスクロマトグラフィーで分析した。

4. 研究成果

(1)炭化水素生成の反応機構

試験セル 1 に膜試料として Ni 板材を装着

し、膜試料で挟まれた反応場に H_2 ガスと CO_2 ガスとを 1:1 の割合で混合したガスを 0.4 MPa まで充填した。膜試料部を 400 に加熱し、6 時間後に充填した混合ガス中の成分を分析した結果を図 3 に示す。炭化水素の存在を示すピークは現れておらず、 H_2 ガスと CO_2 ガスとが 400 で共存しても還元反応や合成反応が生じないことが明らかとなった。 CO を示すわずかなピークが現れているが、これは CO_2 ガス中に不純物として含まれている微量 CO ガスの存在を示すピークである。

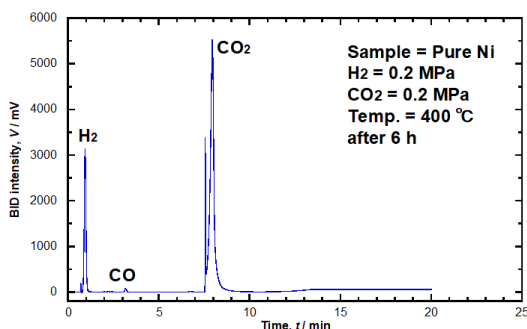


図 3 Ni 膜で 6 時間合成後のガス成分

試験セル 1 に膜試料として Pd-20mol%Ag 合金膜を装着し、反応場に CO_2 ガスを 0.2 MPa 充填した。膜試料部を 400 に加熱した後、0.2 MPa の水素ガスを 100 cc/min で供給し、0.5 時間後に反応ガスをサンプリングして分析した結果を図 4 に示す。 H_2 ガスを示す大きなピークが現れており、Pd 合金膜が水素を透過していることがわかる。図 3 と比較して CO ガスのピークが大きくなっているとともに、 CH_4 のわずかなピークも出現している。この結果から、膜表面から供給されたプロチウムによって CO_2 が還元されて CO が生成され、さらに還元反応が進行して CH_4 を合成することが明らかとなった。

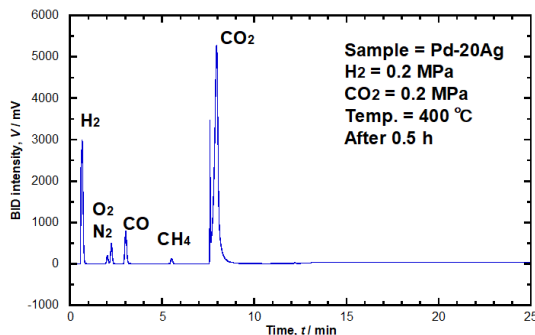


図 4 Pd-20mol%Ag 合金膜で 0.5 時間合成後のガス成分

図 4 に示した実験開始後、1 時間および 22 時間経過後に反応ガスをサンプリングして

分析した結果をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。1 時間経過すると CO ガスおよび CH_4 のピークがさらに大きくなるとともに、 C_2H_4 の新たなピークが現れている。22 時間経過後では、 CH_4 のピークが著しく大きくなるとともに、新たに C_2H_6 を示す大きなピークが現れている。また未同定ではあるが、さらに分子量の大きな炭化水素の生成も示唆される。これらの結果より、熱力学的に高温を必要とする逆水性ガスシフト反応がプロチウムの連続供給によって 400 という温度条件下で生じることが明らかとなった。また、 CO を反応物として CH_4 や C_2H_6 を生成するフィッシャー・トロプシュ反応が生じることも明らかとなった。

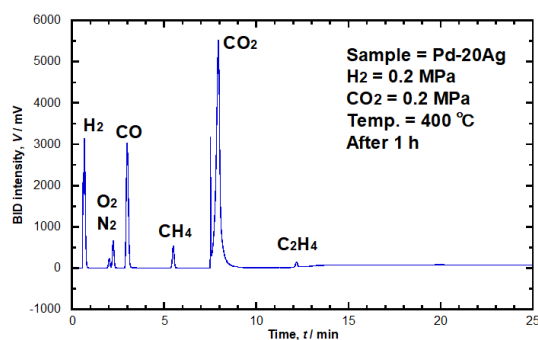


図 5 Pd-20mol%Ag 合金膜で 1 時間合成後のガス成分

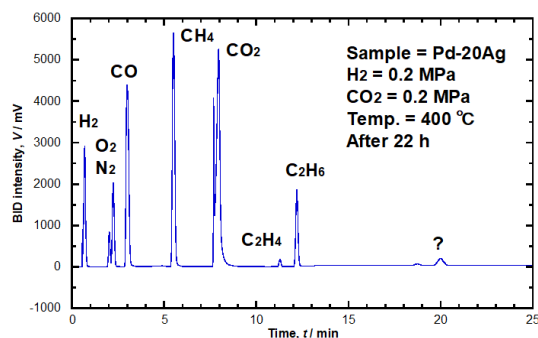


図 6 Pd-20mol%Ag 合金膜で 22 時間合成後のガス成分

(2) 炭化水素の生成条件

純 Pd 膜試料を試験セル 2 に装着して膜試料部を 400 に加熱し、 H_2 ガスおよび CO_2 ガスをそれぞれ 0.2 MPa 供給して 2 時間経過後、排出される CO_2 ガス中の成分を分析した結果を図 7 に示す。 H_2 および CO のピークは確認できるものの、炭化物のピークは全く現れていない。また、反応温度を 300 に低下した結果を図 8 に示す。 H_2 のピークは確認できるが、 CO ならびに炭化物のピークは現れていない。

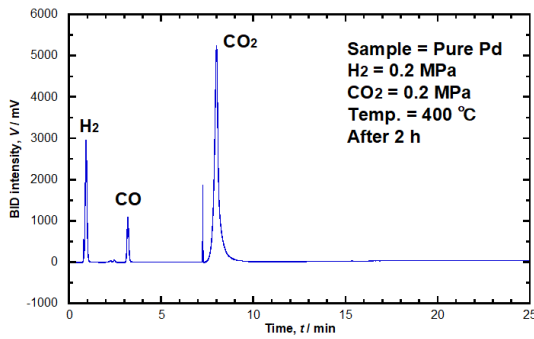


図7 Pd膜により400 で2時間合成後のガス成分

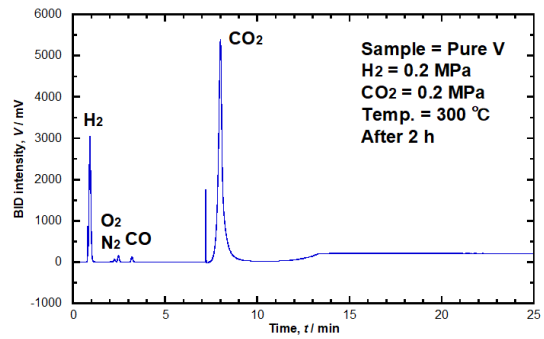


図9 V膜により300 で2時間合成後のガス成分

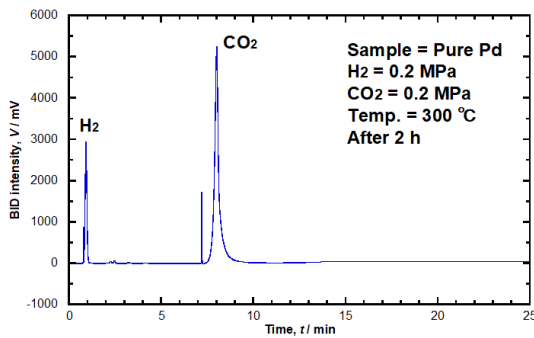


図8 Pd膜により300 で2時間合成後のガス成分

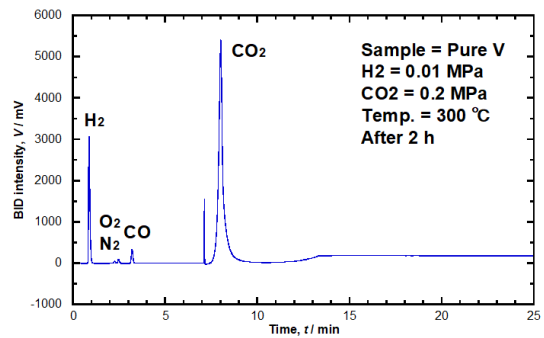


図10 V膜により300 で2時間合成後のガス成分 (H₂=0.01 MPa)

純V膜試料を試験セル2に装着して膜試料部を300に加熱し、H₂ガスおよびCO₂ガスをそれぞれ0.2 MPa供給して2時間経過後、排出されるCO₂ガス中の成分を分析した結果を図9に示す。COのわずかなピークが現れているが不純物レベルと同程度であり、CO₂の還元反応が生じているかどうかについては不明である。図9と同様の試験条件において、H₂ガスの供給圧力を0.01 MPaまで低下させた結果を図10に示す。図9と比較してCOのピークがやや増大している。この結果は、V膜では300であってもCO₂の還元反応が生じていることを示している。また、H₂の供給圧力を低下させたことによってプロチウムの供給量が減少し、プロチウム同士の再結合の機会を抑制させ、CO₂とプロチウムとの反応の機会が増大した効果が表れていると理解している。しかしながら、Pd膜とV膜のいずれの場合においても、試験セル2では炭化水素の生成に成功しておらず、本研究に用いた連続式の反応場ではフィッシャー・トロプシュ反応を生じさせることが極めて困難であることが明らかとなった。この問題を解決するためには、還元されたCOがプロチウムと接触する時間を長くする必要があると考えられ、膜試料部の最適な構造を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

白敷 祐哉、南部 智憲、小俣 香織、水素透過金属膜のプロチウム連続供給能を活用したCO₂からの炭化水素の合成、日本金属学会、2018

白敷 祐哉、南部 智憲、金属膜のプロチウム連続供給能を活用した炭化水素合成における反応条件の最適化、日本金属学会・日本鉄鋼協会、2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

南部 智憲 (NAMBU, Tomonori)
独立行政法人国立高等専門学校機構鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・教授
研究者番号: 10270274