

脱炭素社会に向けた新しいエチレン合成技術の開発

中部大学 高橋誠

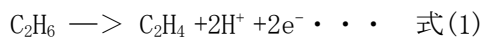
本研究は二酸化炭素排出量を大幅に削減できる新しいエチレン合成技術として中低温（ $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）で高い伝導率を持つプロトン伝導性リン酸塩ガラスを隔膜に用いた固体電解質型電解セル（SOEC）の作製と再現性の高いプロトン伝導性リン酸塩ガラス作製法の確立を目的として研究を行った。直径 20mm、厚さ 0.5~1.0mm の円形試料を隔膜として使用できる電解セルシステムを作製し、仕込み組成 $10\text{Y}-10\text{Zn}-10\text{Ca}-70\text{P}_2\text{O}_5$ （焼成温度 700°C 焼成時間 30 分）で作製しガラスを用いてエタンの電解を行った。その結果、反応温度 150°C 、印加電圧 0.80V でエタンを酸化するとエチレンが生成することを確認した。しかし、ほぼ同じ特性を持つリン酸塩ガラスの作製が難しいため、ガラス作製時の重量変化率をその場観察しながらガラス作製ができるガラス合成システムを作製した。作製したシステムの仕様は、最大試料重量 100g、測定精度 $\pm 0.05\text{g}$ 、重量測定時間間隔 1 秒、使用最高温度 1000°C である。

1. 序

現在、脱炭素社会を目指して二酸化炭素 (CO_2) 排出量の削減と実質排出ゼロに関する研究開発が世界中で盛んに行われている。特に、 CO_2 排出量の多い火力発電は太陽光発電や風力発電へ、内燃機関を利用する自動車などは CO_2 の排出がない EV 車への置き換えが進んでいる。しかし、地球規模での人口増加と社会活動の活発化に伴って自動車、電化製品などの各種耐久消費財や衣服などの各種非耐久消費財の需要は今後さらに増加し、この耐久・非耐久消費財の製造で使用されるプラスチックなどの生産量も増加することになる。現在、各種プラスチック製造に使用されている原料にはエチレンとプロピレンがある。このエチレンやプロピレンは、ナフサやエタンを高温で熱分解させて製造されている。ナフサ(エタン)クラッキングで製造したエチレンを用いてポリエチレン 1t を製造する場合、約 4.5t の CO_2 が排出される。そのため、製造時の CO_2 排出量の少ないバイオマスプラスチックの開発と生産が盛んに行われている。¹⁾ このバイオマスプラスチックの原料は、トウモロコシ、大豆、サトウキビといった可食資源から製造される第 1 世代バイオエタノールである。従って、第 1 世代バイオエタノールの生産量の増加は、人口増加に伴う食料不足問題や耕作地の拡大に伴う大規模な自然環境破壊といった新たな問題を引き起こしている。そのため、樹木や稲藁などの非可食資源を利用した第 2 世代のバイオエタノール製造に関する技術開発が盛んに行われているが、製造工程が複雑になるなど克服すべき問題点が多数存在する。

従って、我々は生活水準を大きく低下させることなく社会生活を維持するためには、化石燃料を使用する火力発電から太陽電池や風力発電などの再生可能エネルギーへの変換と石油系プラスチックとバイオマスプラスチックのバランスの取れた利用が脱炭素社会の実現にとって重要で、そのためには石油系プラスチック製造時に排出される CO_2 量をバイオマスプラスチック製造時に排出され

る CO₂ 量よりも限りなく小さくする新しい技術の開発が必要と考えた。この問題を解決する一つとして、200℃前後で高い伝導率を持つプロトン伝導性リン酸塩ガラスを用いた固体電解質型燃料電池²⁾を反応装置として、燃料電池とは逆に外部電源で酸化極と還元極に電圧を印加し、固体電解質膜を隔膜として酸化極側で脱水素酸化反応によるエチレン合成(式(1))と還元極側で水素イオン還元反応による水素発生(式(2))を独立して行うことを提案した。



また、将来的には外部電源として太陽電池などの再生可能エネルギーとリチウムイオン二次電池を組み合わせることによって CO₂ 排出量を限りなくゼロに近づけることができる可能性がある。従って、各種プラスチック製品を製造する上で最も重要なエチレンと酸水素燃料電池の燃料である水素を 200~300℃以下の低温で、かつ、製造時に排出される CO₂ 量を限りなくゼロに近づける可能性のある新しいエチレン合成法の開発を目的に 2019 年に下記研究テーマで研究を開始した。

(1) 電解セルの試作と電解システムの作製

(2) プロトン伝導性ガラス作製条件の最適化

その結果、図 1 と 2 に示すような電解セルを作製し、図 3 に示すようなエチレン電解合成システムを作製した。また、焼成温度 700℃、焼成時間 30 分で 10Y-10Zn-10Ca-70P₂O₅ 組成ガラスを作製し上記電解システムを用いて印加電圧 0.80V で 30 分電解を行った結果、反応系内のエチレン濃度が 200ppm を示し我々が提案する手法でエチレンを合成できることを確認した。しかし、作製したプロトン伝導性リン酸塩ガラスは、150℃での電解中にガラス表面が融解し白金触媒電極表面を覆う、電解質膜に穴を生じるなど多くの問題点が明らかとなった。2022 年度は、プロトン伝導性ガラス作製の再現性向上とガラス組成および焼成条件とガラス物性との関係を調べるためにガラス融液の重量変化をその場観察しながらガラス作製を行うための装置の作製を行った。作製する装置の仕様を下記に示す。

(目標仕様)

- (1) サンプル重量 : max. 100 g
- (2) 測定精度 : ±0.05 g
- (3) 使用最高温度 : 1000℃
- (4) サンプル時間間隔 : 1 秒

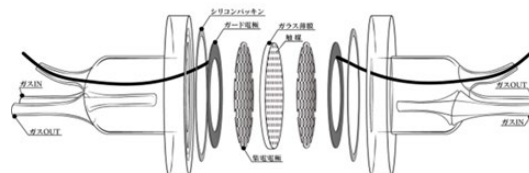


図 1. エチレン合成用電解セル構成図

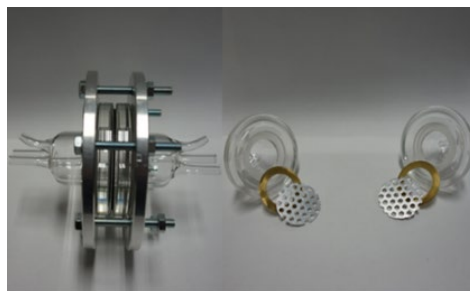


図 2. エチレン合成用電解セルの外観写真(左図)とセルの分解写真(右図)

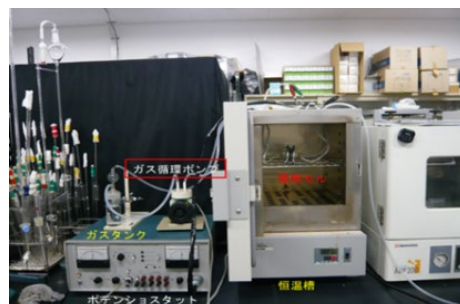


図 3. 電解セルシステム写真

また、これまでのガラス作製実験の結果から、ガラス作製に使用するガラス原液の調整法やガラ

ス融液作製時の温度や時間以外の各種条件（一回の実験で使用する原液量、坩堝サイズなど）の標準化も併せて検討した。

2. 実験

2.1 ガラス原液調整法の標準化

合成対象としたプロトン導電性ガラスはY(イットリウム)、Zn(亜鉛)、Ca(カルシウム)の3種類の金属イオンを含むリン酸塩ガラスで、使用した試薬は酸化イットリウム Y2O3(特級)、酸化亜鉛 ZnO(特級)、炭酸カルシウム CaCO3(特級)、85%リン酸(特級)である。表1は、今回ガラス原液の標準化実験で使用したガラスの仕込み組成(モル比)である。

表1 ガラス原液の仕込み組成(モル比)

Y : Zn : Ca	Y2O3	ZnO	CaCO3	P2O5
5 : 5 : 5	2.5	5.0	5.0	85.0
10:10:10	5.0	10.0	10.0	70.0

ガラス原液の調整は、下記手順で行った。

- ①炭酸カルシウム、酸化亜鉛、および酸化イットリウムをそれぞれ所定量秤量し乳鉢に入れる。
- ②乳棒を用いて均一に混合されるよう擦り合わせる。
- ③所定量のリン酸を少量ずつ加えながら乳棒で混練し粘性のあるなめらかな白色の液体とする。

なお、リン酸を加えると炭酸カルシウムとの反応で二酸化炭素が発生し試料が飛散する恐れがあるのでリン酸は少量ずつ添加すること。

- ④混練終了後、ホコリ等が入らないようにして1時間ほど放置する。
- ⑤密閉できる容器に試料を入れ保存する。

2.2 ガラスの作製（焼成）

ガラス作製は、標準化した下記作製手順で行った。

- ①ガラス原液を一定量秤量しアルミナ坩堝へ入れる。
- ②アルミナ坩堝を電気炉内に入れ、所定の焼成条件で焼成する。
(焼成条件) 昇温・降温速度、焼成温度、焼成時間
- ③坩堝を電気炉内から取り出し、離型剤で表面を処理したステンレス基板または鋳型へガラス融液を流し入れ冷却する。
- ④ガラス試料は、クレ 556 を研磨液として耐水紙(#2000)を用いて両面を研磨する。
- ⑤研磨試料表面をエタノールで脱脂洗浄する。

なお、水を用いて試料表面を洗浄するとガラス表面が溶解する場合がありますので注意を有する。

焼成に使用した電気炉はガス置換マッフル炉（アズワン株式会社製 HPM-2G）、坩堝はアルミナ坩

埧 99 (容量 100mL) である。

2.3 熱重量変化測定装置の作製

熱重量分析測定装置は、ガラス作製に使用する電気炉を改造して作製した。

電気炉：ガス置換マッフル炉 (アズワン株式会社製 HPM-2G)

電子天秤：新光電子株式会社製電子天秤 HJR II-420 (RS232C インターフェイスで PC と連結)

なお、試料ホルダーなどは埧埧および電気炉内の寸法に合わせステンレス等を加工して作製した。

3. 結果

3.1 ガラス原液調整法の標準化

これまでリン酸塩ガラス原液の調整は、ガラス作製の都度その必要量を作製していた。その結果、毎回ガラス原液の組成等に若干の違いがあり、この違いがガラス作製の再現性を低くしている可能性が考えられる。今回、ガラス原液調整法の標準化を行うにあたり、調整したガラス原液がどのくらいの期間ほぼ一定状態を保つかをも検討した。ガラス原液の調整方法に関しては、“2. 実験 2.1 ガラス原液調整法の標準化” に記載した手順①～③で行うと作業員全員がほぼ同じような粘性を持つなめらかな白色の液体を作製したため、この手順が作業員による個人差が最も少なくガラス原液を調整する方法と判断した。次に、ガラス原液の調整開始数分後からの原液重量の時間変化を測定した。図 4 は 10Y-10Zn-10Ca-70P₂O₅ 組成のガラス原液 (40g) の重量変化率の時間依存性である。

([重量変化率] = {[試料重量]/[試料初期重量]} × 100)

この結果から、Y₂O₃, ZnO, および CaCO₃ の混合粉末にリン酸を添加し反応させるとガス発生を伴う重量減少が観測されることが分かる。反応開始約 30 分で試料重量変化率が約 98% なので試料重量は約 2% 減少したことになる。その後、反応開始 1 時間で試料重量変化率は約 97.8% を示し、試料重量はさらに約 0.2% 減少した。反応開始 1 時間以降、試料重量変化率は時間と共にゆっくりと減少し、反応開始から約 170

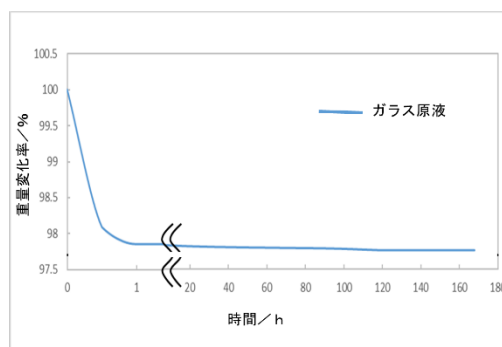
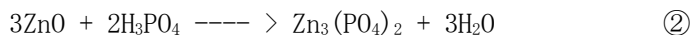
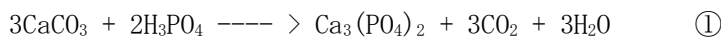


図4 ガラス原液重量変化率の時間依存性

時間 (7 日) 後の重量変化率は約 97.7% で、1 週間で約 0.12% の試料重量が減少した。

このガラス原液調整で予想される化学反応は、反応式①～③である。



ガラス原液調整時にガス発生が確認されることから、この試料重量の減少は主に反応①によって発生した二酸化炭素の脱泡によると考えられる。なお、これら反応の室温における反応速度は、定性的に“反応③ < 反応② << 反応①”の順である。

この組成における二酸化炭素発生による試料重量の減少率は 2.3% (試料重量変化率 97.7%) なので、ここで観測された試料重量の減少が全て反応によって発生した二酸化炭素の脱泡によるものとする とガラス原液中には二酸化炭素はほとんど残っていないと考えられる。なお、目視ではこの間の原

液の粘性やなめらかさなどにはほとんど変化は見られなかった事から、注意してガラス原液を保存すれば1週間程度はほぼ同じ状態のガラス原液でガラス作製が可能と判断した。

3.2 熱重量変化測定装置の作製

ガラス作製時の重量変化をその場観察しながらガラス作製を行うための装置を作製するにあたり、ガラス作製条件（焼成条件）から装置の仕様を次のように決めた。

（装置の仕様）

- ①使用可能温度：max. 1000°C
- ②測定精度（ブレ幅）：±0.05 g 以内
- ③秤量：max. 100 g
- ④測定時間間隔：1 秒（RS232C で PC 計測）

試料重量測定は、下吊り測定ができる新光電子株式会社製 電子天秤 HJRⅡ-420 と試料ホルダーを電気炉の発生ガス排気口を通して白金ワイヤーで連結して行った。作製した装置の構成図と装置の外観写真を図5にしめす。装置作製上の問題点は、①ガス排気口からの高温のガスが電子天秤にあたる、②振動等による試料ホルダーの揺れである。①についてはステンレス板を電気炉と天秤の間に入れ、高温のガスをステンレス板で空冷することによって電子天秤への影響を抑えた。②の振動については、電気炉を防振ゴム上に置き、また、電子天秤は図5の構成図に示すような防振ゴム、セラミックス板、厚合板、ステンレス板、ラボジャッキ等を組み合わせた上に置き振動による測定重量変化のブレを小さくした。試料ホルダーは、ステンレス板およびステンレス製ねじ棒を加工して作製した。なお、試料ホルダー重量の軽減は、ホルダーの上板に強度を落とさない程度の穴をあけて行った。また、試料重量変化はRS232C インターフェイスを用いてPCで記録し処理した。

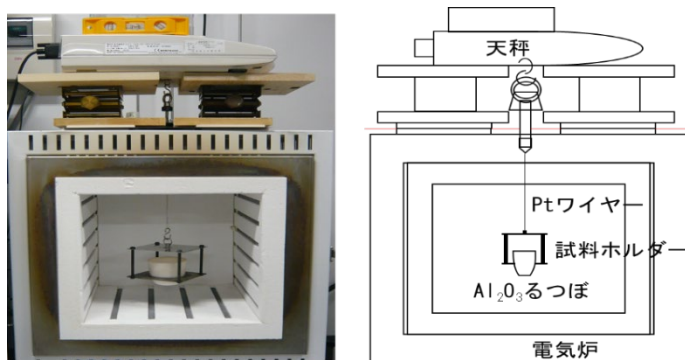
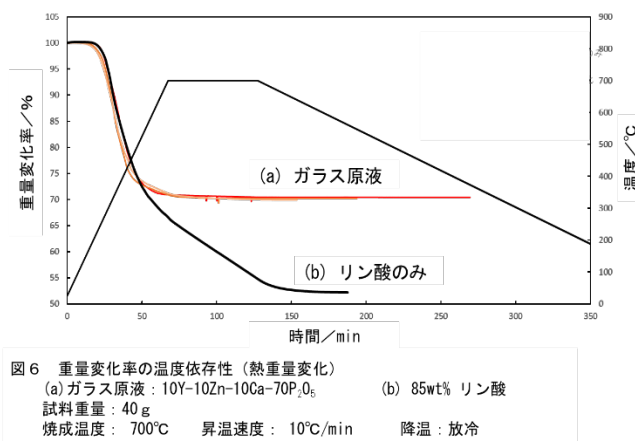


図5 測定装置図の外観写真(左)と構成図(右)

3.3 熱重量測定

図6は、(a)ガラス原液(組成 10Y-10Zn-10Ca-70P₂O₅)と(b)リン酸をそれぞれ700°C、60分焼成したときに観測される重量変化率の温度依存性である。この結果から、ガラス原液試料およびリン酸試料は共に焼成温度200°C付近から温度上昇に伴って急激な



重量減少を示す。しかし、ガラス原液試料では焼成温度 700°C 付近で試料重量は約 25% ほど減少し、設定焼成温度 700°C になってからは焼成時間の増加と共に試料重量は僅かずつ減少し、焼成終了後は試料重量の減少は停止して一定値を示した。一方、リン酸のみの試料では、ガラス原液試料とは異なり、焼成温度 700°C に到達しても焼成時間と共に重量減少が続き、焼成終了後も試料温度が低下しても試料重量の減少が続き、温度 630°C 以下で試料重量の減少が著しく小さくなった。なお、ガラス原液試料については同一実験を 3 回行ったが、図から分かるように 3 回ともほぼ同じ結果を示し測定に大きなばらつきはなく今回作製した装置でガラス合成プロセスを熱重量変化から制御できる可能性があるとおもわれる。また、今回観測されたガラス原液とリン酸のみの試料では熱重量変化が大きく異なる原因については、今後の実験を通して明らかにしていく。

4. まとめと今後の方針

本申請研究（研究期間 2 年間）の研究成果は以下のようにまとめられる。

(1) エチレン電解合成用のセルおよび電解セルシステムを組み上げた。

使用できる固体電解質の形状・寸法は、円形で ϕ -20mm、厚さ 0.5mm である。なお、エチレンガスの検出には北川式ガス検出管を使用した。

(2) 仕込み組成 10Ca-10La-10Zn-70P₂O₅ (mol%) のガラスを 700°C で作製し、電解セルに組み込み温度 150°C、電解電圧 0.80V でエタンの電解を行いエチレンが生成することを確認した。しかし、再現性の高いリン酸塩ガラスを作製することが難しく再現性の高い実験を行うことが出来なかった。

(3) 最高温度 1000°C、測定精度 ± 0.05 g 以内で使用できる熱重量変化測定装置を作製した。なお、測定可能重量は max. 100g で一度に数枚のガラス試料の作製が可能である。

今後の方針として、今回作製した装置を用いて①再現性の高いガラス作製方法の確立、②ガラス生成機構の検討、③ガラス作製条件と物性（試料中のモバイルプロトン濃度、伝導度など）との関係評価、④再現性の高いエチレンの電解合成などを検討していく。

参考文献

- 1) 日本バイオプラスチック協会ホームページ (www.jbpaweb.net)
- 2) H. Sumi, Y. Mizutani, M. Takahashi, et. al., “Characteristics of Fuel Cells Using Protonic Conductors of Phosphate Glasses as Electrolyte”, *Electrochemistry*, vol. 72(9), pp. 633-636 (2004)