



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	二酸化炭素のメタン転換用Ni/ZrO ₂ 触媒の開発研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	高野, 裕之
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12339号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61889
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroyuki_Takano_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

氏名 高 野 裕 之

学 位 論 文 題 名

二酸化炭素のメタン転換用 Ni/ZrO₂ 触媒の開発研究

近年の新興国を中心とした急激な産業発展、また人口増加によるエネルギー需要量の増加による化石燃料使用量の増加から、二酸化炭素の大気中への排出量増加が深刻化している。二酸化炭素は地球温暖化の影響因子と考えられ、平均気温の上昇による気候や地球環境の想定外の変動を招く懸念から、二酸化炭素の大気中排出抑制を可能とする技術の促進・早期実用化が要求されている。その手段のひとつとして自然エネルギーを利用した再生可能エネルギーシステムの導入が近年進んでいる。しかしながら再生可能エネルギーは、1) 絶え間ない変動と需給バランスの関係による余剰分を含んだ大きな電力ロスの発生、2) エネルギー消費地より離れた賦存エリア という潜在的問題を抱えており、有効性の改善が求められている。近年、その有効性拡大のため、水素やメタンといった長期貯蔵や長距離輸送が可能なエネルギー媒体に変換する Power to Gas (P2G) システムが提唱されている。その一つであるメタンを媒体とした P2G システムは、既存のインフラや天然ガスを用いた火力発電設備への応用が可能であり、発電利用後に生成する二酸化炭素の再利用によりゼロエミッション化できることから早期実用化と普及が期待されている。メタンを媒体とする P2G システムの早期実用化には、高効率かつ高速に大量のメタン生産が可能な触媒が必要である。これまでに二酸化炭素のメタン化触媒に関わる研究はいくつか報告されており、中でもニッケル (Ni)、ジルコニウム (Zr)、サマリウム (Sm) からなるアモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒が効果的とされている。活性は Sm のジルコニア (ZrO₂) への固溶によって形成した、正方晶型のジルコニア (ZrO₂) が触媒活性に効果的であることが明らかになっているが、当該手法により得られる触媒は量産性が乏しく、実用的ではない。

そこで本研究では実用的かつ、二酸化炭素のメタン化反応に対して高活性を示す Ni/ZrO₂ 触媒の開発を目的とし、1) 比較的量産性に適している煅焼法を用いた触媒調製の検討、2) 触媒のさらなる高活性化と活性に対する効果要因解析、3) ベンチスケール設備を用いた大型反応実証による、開発触媒の実用性評価を行った。

第一章では本研究の背景および、目的を述べた。

第二章では煅焼法により Sm を添加した ZrO₂ に Ni を担持させた触媒を調製し、その CO₂ のメタン化特性を評価した。調製した触媒は Sm³⁺ が ZrO₂ に固溶した正方晶または立方晶型である高温相 ZrO₂ に Ni が担持された構成であった。調製した触媒は 100% のメタン選択率と高い二酸化炭素転換率を示し、アモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒に匹敵するほどの活性を示した。この結果、生産性を兼ね備えた Ni/高温相 ZrO₂ 触媒の調製に成功した。また研究結果から Sm³⁺ イオンの固溶濃度が比較的高い程高活性を示し、ドーパントの固溶濃度の向上と、それに伴う酸素空孔形成がメタン化反応活性に寄与していると予想した。

第三章では、第二章の実験結果から予想した酸素空孔の形成と反応への寄与予想に基づき、Sm³⁺ より価数の小さいカルシウムイオン (Ca²⁺) を固溶した ZrO₂ に Ni を担持した触媒調製を試み、活性を評価した。その結果、

Ca^{2+} を固溶した触媒は同じ添加量の Sm^{3+} を固溶させた場合に比べてより高い活性を示した。しかしながら一方で、過剰に Ca^{2+} を固溶させた場合、高温相 ZrO_2 相以外にジルコン酸カルシウム (CaZrO_3) または Ca リッチなアモルファス相もしくは低結晶性相を形成し、この場合触媒活性は低下した。このことから担体中の高温相 ZrO_2 の割合が高いほど活性向上は大きく、高温相 ZrO_2 以外の酸化物相が生成しない範囲でドーパント量を増やすことが重要であることを明らかにした。

第四章では広い固溶濃度範囲で高温相 ZrO_2 相を形成可能なイットリウム (Y) を固溶元素として選択して触媒調製を試み、結晶構造の観点から触媒活性要素を評価した。 Y^{3+} は高い濃度まで ZrO_2 に固溶して高温相 ZrO_2 相を形成し、 Ca^{2+} を固溶した触媒に比べてさらに高い触媒活性を示した。触媒活性は Y^{3+} の固溶濃度にはほぼ比例して高くなり、中でも Y^{3+} が高温相 ZrO_2 単相を形成する限界の濃度まで固溶して得られた $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y}) = 0.333$ の触媒はこれまで調べられた触媒のうち最も高いメタン化反応活性を示した。上記モル比以下の触媒における酸化物担体は正方晶型と立方晶型 ZrO_2 の混晶であり、最も高活性な $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y}) = 0.333$ の時にほぼ立方晶 ZrO_2 となった。一方、 ZrO_2 結晶への固溶限界量を超えて Y^{3+} 添加した場合は、酸化イットリウム相 (Y_2O_3 相) を形成し、第三章の結果と同様に触媒構成中の高温相 ZrO_2 の割合の減少によりメタン化反応活性は低下した。

第五章では活性発現機構を詳細に議論するため、第四章で調製した触媒を用いて触媒表面の吸着挙動解析を試みた。触媒表面の赤外吸収スペクトルを拡散反射法 (DRIFTS) により評価を試みた結果、 $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y}) \leq 0.333$ の Y^{3+} 添加範囲において、 Y^{3+} 固溶濃度が高くなるほど触媒表面上に吸着している Bidentate Carbonate のスペクトル強度が増した。一方、固溶濃度限界を超える Y^{3+} を添加した触媒は Bidentate Carbonate のスペクトルが減少傾向を示し、単斜晶 ZrO_2 を担体とする触媒ではこの吸着種のスペクトルは極端に小さかった。高温相 ZrO_2 上の Bidentate Carbonate の生成は、酸素空孔を介した吸着に由来することが報告されており、本研究もこれを支持する結果となっている。さらにメタン化反応中の DRIFTS 測定を試みたところ、主たるスペクトルは Bidentate Carbonate と Bidentate Formate であった。また、CO 吸着種は検出されなかった。このことから高温相 ZrO_2 を担体とする Ni 触媒のメタン化反応機構は CO を中間体とする一般的な触媒とは異なり、Carbonate 種が水素原子によって Formate に還元される経路の可能性が示唆された。

第六章では、最高活性を示した Y^{3+} を固溶した立方晶 ZrO_2 相に Ni が担持された触媒とベンチスケール反応実証設備を用いて実用性を評価した。触媒は実用レベルで一般的に利用されるペレット型に簡単に成形することが可能であり、本研究の触媒調製法が実用的であることを改めて示した。ペレット型に成形した触媒を充填して反応実証した結果、実用規模に比べて比較的短い反応管でありながら平衡組成にほぼ到達するほどに二酸化炭素を高効率かつ高速にメタン転換出来ることを立証した。また熱に対する耐性も他の担体に比べて高いことが明らかとなった。

第七章には本研究成果の総括を述べた。開発した触媒の量産性改善が可能となり、また種々の元素を ZrO_2 に固溶した触媒を用いた研究を行い、メタン化反応活性のさらなる向上とその触媒設計指針を明らかにした。加えてスケールアップした反応設備による実証により、開発した触媒の実用性が高いことを明らかにした。