



Title	二酸化炭素のメタン転換用Ni/ZrO ₂ 触媒の開発研究
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12339
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61921
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroyuki_Takano.pdf



平成 27 年度 博士学位論文

二酸化炭素のメタン転換用 Ni/ZrO₂ 触媒の開発研究

2016 年 3 月

北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻
物質化学コース 先端物質化学講座
界面電子化学研究室

高野 裕之

-目次-

第一章 序論	・ ・ ・ 1
1.1. 二酸化炭素排出と地球環境の変化	・ ・ ・ 3
1.2. 二酸化炭素排出の根源と排出抑制への取り組み	・ ・ ・ 5
1.3. 二酸化炭素排出抑制技術	・ ・ ・ 5
1.3.1. 排出量削減技術	・ ・ ・ 5
1.3.2. 二酸化炭素の回収および固定化	・ ・ ・ 6
1.3.3. 二酸化炭素を原料とする再利用化	・ ・ ・ 7
1.3.4. 二酸化炭素排出フリーシステム	・ ・ ・ 7
1.4. 二酸化炭素排出抑制技術の早期大規模実用化と課題	・ ・ ・ 9
1.5. 二酸化炭素排出抑制技術の複合化～Power-to-Gas システム	・ ・ ・ 10
1.6. 変換媒体にメタンを選択した Power-to-Gas システムの有効性	・ ・ ・ 10
1.7. 二酸化炭素のメタン転換に関わる触媒の歴史	・ ・ ・ 11
1.8. 本研究の目的	・ ・ ・ 13
1.9. 本論文の構成	・ ・ ・ 14
1.10. 参考文献	・ ・ ・ 15
第二章 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルを用いた煅焼法による Ni/ZrO_2 触媒の調製	・ ・ ・ 19
2.1. 緒言	・ ・ ・ 21
2.2. 実験方法	・ ・ ・ 21
2.2.1. 触媒調製	・ ・ ・ 21
2.2.2. 調製触媒の物理的性質評価	・ ・ ・ 22
2.2.3. 触媒活性評価方法	・ ・ ・ 23
2.3. 実験結果	・ ・ ・ 25
2.3.1. $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルと調製した触媒の構造	・ ・ ・ 25
2.3.2. BET 表面積と金属分散度	・ ・ ・ 26
2.3.3. 触媒活性	・ ・ ・ 35
2.4. 考察	・ ・ ・ 35
2.5. 小括	・ ・ ・ 39
2.6. 参考文献	・ ・ ・ 40
第三章 Ca^{2+}を固溶した ZrO_2 を担体とする Ni/ZrO_2 触媒のメタン化反応活性	・ ・ ・ 41
3.1. 緒言	・ ・ ・ 43
3.2. 実験方法	・ ・ ・ 43
3.2.1. 触媒調製	・ ・ ・ 43

3.2.2.	触媒の物理的性質評価	・ ・ ・	44
3.2.3.	触媒活性評価方法	・ ・ ・	45
3.2.4.	CO ₂ の昇温脱離測定	・ ・ ・	45
3.3.	実験結果	・ ・ ・	46
3.3.1.	触媒活性	・ ・ ・	46
3.3.2.	触媒の結晶構造	・ ・ ・	47
3.3.3.	触媒の STEM/EDS による分散性評価	・ ・ ・	51
3.3.4.	BET 表面積と金属分散度	・ ・ ・	52
3.3.5.	CO ₂ -TPD による触媒表面吸着挙動評価	・ ・ ・	52
3.4.	考察	・ ・ ・	64
3.5.	小括	・ ・ ・	66
3.6.	参考文献	・ ・ ・	66
第四章	Y³⁺を固溶した ZrO₂ を担体とする Ni/ZrO₂ 触媒のメタン化反応活性	・ ・ ・	69
4.1.	緒言	・ ・ ・	71
4.2.	実験方法	・ ・ ・	71
4.2.1.	触媒調製	・ ・ ・	71
4.2.2.	触媒の物理的性質評価	・ ・ ・	72
4.2.3.	触媒活性評価方法	・ ・ ・	73
4.3.	実験結果	・ ・ ・	74
4.3.1.	触媒活性	・ ・ ・	74
4.3.2.	触媒の結晶構造	・ ・ ・	77
4.3.3.	触媒の STEM/EDS による分散性評価	・ ・ ・	83
4.3.4.	BET 表面積と金属分散度	・ ・ ・	83
4.4.	考察	・ ・ ・	88
4.5.	小括	・ ・ ・	88
4.6.	参考文献	・ ・ ・	89
第五章	Y³⁺を固溶した ZrO₂ を担体とする Ni/ZrO₂ 触媒を用いた活性要素解析	・ ・ ・	91
5.1.	緒言	・ ・ ・	93
5.2.	実験方法	・ ・ ・	93
5.2.1.	表面挙動解析用触媒の調製	・ ・ ・	93
5.2.2.	CO ₂ の昇温脱離測定	・ ・ ・	93
5.2.3.	昇温条件下における拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定	・ ・ ・	94
5.2.4.	定温条件下、メタン化反応中における 拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定	・ ・ ・	94

5.2.5.	触媒の酸素空孔数推算	・ ・ ・ 94
5.3.	実験結果	・ ・ ・ 95
5.3.1.	CO ₂ -TPD による触媒表面吸着挙動評価	・ ・ ・ 95
5.3.2.	拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定	・ ・ ・ 96
5.3.3.	酸素空孔数の推算	・ ・ ・ 100
5.4.	考察	・ ・ ・ 109
5.5.	小括	・ ・ ・ 112
5.6.	参考文献	・ ・ ・ 112
第六章	Y³⁺を固溶した ZrO₂ を担体とする Ni/ZrO₂ 触媒の実用性評価	・ ・ ・ 115
6.1.	緒言	・ ・ ・ 117
6.2.	実証試験前準備	・ ・ ・ 117
6.2.1.	正反応速度式推定試験	・ ・ ・ 117
6.2.2.	逆反応（メタンの水蒸気改質反応）速度式推定試験	・ ・ ・ 118
6.2.3.	ベンチスケール実証装置の製作	・ ・ ・ 118
6.2.4.	触媒成形と触媒の基礎熱特性評価	・ ・ ・ 123
6.3.	推定速度式を用いた反応シミュレーション	・ ・ ・ 124
6.4.	実証実験方法	・ ・ ・ 124
6.5.	高温環境下における触媒活性の持続性評価	・ ・ ・ 125
6.6.	実証試験結果と考察	・ ・ ・ 129
6.6.1.	反応速度式の推定	・ ・ ・ 129
6.6.2.	反応シミュレーションと実証試験の両結果の評価	・ ・ ・ 130
6.6.3.	高温環境下における触媒活性の持続性	・ ・ ・ 136
6.7.	小括	・ ・ ・ 142
6.8.	参考文献	・ ・ ・ 142
第七章	総括	・ ・ ・ 145
	謝辞	・ ・ ・ 150
	研究業績	・ ・ ・ 151

第一章

序論

1.1. 二酸化炭素排出と地球環境の変化

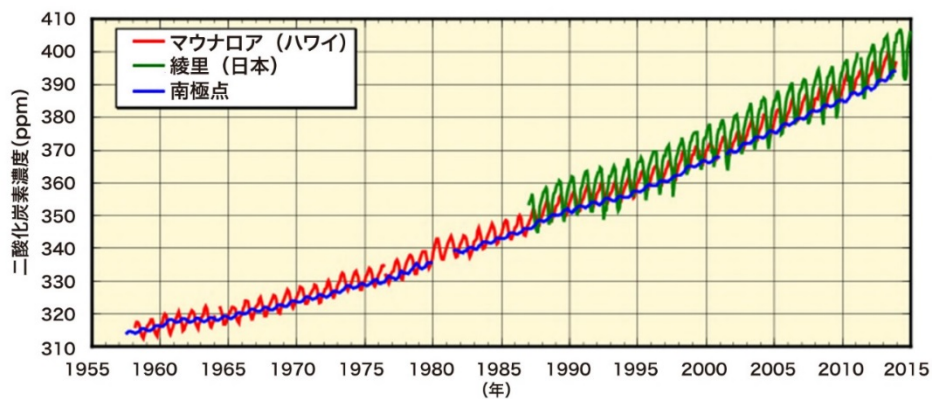
イギリスから興った産業革命期を境に大気中二酸化炭素濃度は年々増加し、二十世紀後半からはその上昇傾向は大きくなっている。産業革命以前の大気中二酸化炭素濃度は約 280 ppm と推算され[1]、以降現在に至るまで先進国を中心とした急激な発展とともに続伸し、2013 年にはついに 400 ppm を記録した[2]。観測地点のひとつであり、周辺の産業活動による二酸化炭素排出の影響を受けにくいハワイ島の標高 3397 メートル地点における大気中二酸化炭素濃度の観測所は、地球上でもっとも長い間二酸化炭素濃度を測定し続けている。観測当初（1960 年ころ）は年に 0.7 ppm ほどの二酸化炭素濃度上昇率であったが、それに対し、最近 10 年間ではその 3 倍にあたる年 2.1 ppm のペースで増えていると報告している[2]。

国連の「気候変動に関する政府間パネル」（IPCC）は、大気中二酸化炭素濃度の増加傾向が現在のペースで上昇し、400-440 ppm の範囲に達した環境が長期間継続する場合、2030 年代には気温が 2.4-2.8 K 上昇すると推算している[2]。二酸化炭素と地表平均気温の上昇の相関においては、通常太陽から降り注ぐ熱が地上で反射し大気中に放熱されるが、二酸化炭素は熱通過させにくく、大気中濃度が高くなることによって放熱を遮蔽し、熱が滞留するためと考えられている。この相関は実際のところ仮定であり、立証する術は現在の技術では持ち合わせていない。しかしながら事実、世界の平均気温は二酸化炭素濃度の上昇に呼応するかのように上昇傾向を示し、産業革命以降 2012 年までの約 120 年間で平均 0.85 K と急激な上昇を記録している。今後の二酸化炭素排出量の増加割合を複数のパターンでシミュレートしたケースでは、排出に対し十分な対応が無ければ 2100 年までに 1.7~4.6 K のさらなる上昇が起これと推算されている（図 1-2）。

数値としては 1 K は大きくはないが、世界の平均気温が 1 K 上昇した場合は生態系をはじめとする地球環境への影響が無視できないほど大きいと予測されている。動植物は基本的に現在の環境に適応している。従って温度上昇が続けば、より適した環境への移動を余儀なくされる。しかし移動手段を持たない或いは、温度上昇変化の速度に対応できるほどの移動速度を有しない種は絶滅化する恐れがある。

また、平均気温の上昇により熱帯機構範囲が広がり、デング熱やマラリアなどに代表的される疫病発症率および、発生エリアの拡大も懸念される。環境変化においては上述のような予測だけでなく、すでに変化の兆候が見られている部分もある。例えば南極および北極の氷の融解量が年々増加傾向にあり、その結果約 0.2 m 海面上昇が記録され、地球環境の温度上昇によるものと推測されている。現状ペースで二酸化炭素濃度上昇が続けば、最大 0.85 m の海面上昇となることが予測されている[2]。この変化は特に南半球の島嶼国には非常に深刻な問題である。このため、近年は特に集中的に二酸化炭素排出を抑制する動きが活発化しており、平成 27 年 12 月にパリで開催された第 21 回締約国会議（COP21 : Conference of the Parties 21）では、これまで新興国と先進国との間で隔たりが大きかった二酸化炭素排出抑制に関する枠組みが大きく進展し、京都議定書に続く「パリ協定」が合意するなど、世界全体の地球環境保全に対する政策は大きな転換期を迎えている。

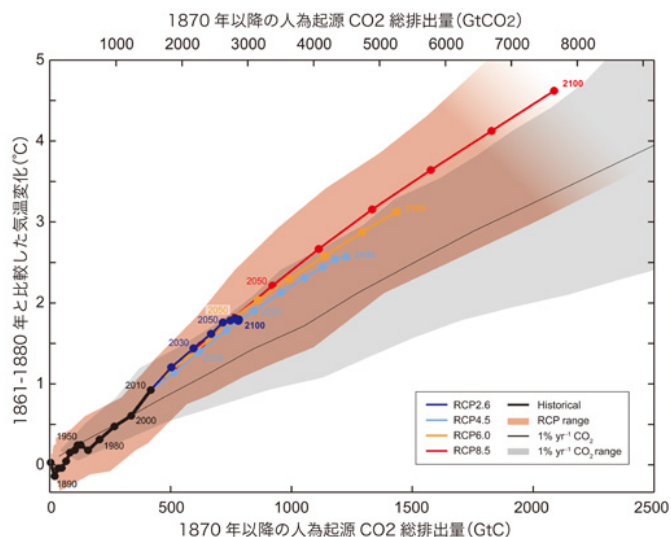
大気中の二酸化炭素濃度の経年変化



出典) 気候変動監視レポート2014

図 1-1. 各観測点における大気中二酸化炭素濃度の経年変化
(出展：気象庁「気候変動監視レポート 2014」、
全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト (<http://www.jccca.org/>) より) [3]

様々な種類の証拠から得られた 世界のCO₂排出累積総量の関数としての世界の平均気温上昇量



出典) IPCC第5次評価報告書 WGI Figure SPM.10

図 1-2. 各観測点における大気中二酸化炭素濃度の経年変化
(出展：IPCC「第5次評価報告書 WGI Figure SPM.10」、
全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト (<http://www.jccca.org/>) より) [3]

1.2. 二酸化炭素排出の根源と排出抑制への取り組み

地球上における二酸化炭素の生成は生物の呼吸過程が主であったが、産業革命以降に大きく変化を遂げた。産業近代化に伴い人類は石炭、石油などの化石燃料を用いてエネルギーを生産、利用するようになり、今日でも化石燃料は人類に不可欠なものとなっている。近代化以降は各国が競い合う形で産業発達を試み、それに応じてエネルギー需要量は増大し、化石燃料の必要量も多くなった。化石燃料のエネルギーへの転換は二酸化炭素を排出するため、従って産業革命以降の主たる二酸化炭素の排出要素は化石燃料となっている。1990 年以降は産業発達が目覚ましく成長する国、いわゆる新興国が急速に産業発展し、また世界的な人口増加によりエネルギー需要量は急激な増大傾向となり、化石燃料の使用および要求量は拡大[1]の一途を辿っている。1990 年頃に、化石燃料に基づくエネルギー生産量の拡大に伴う大気中の二酸化炭素濃度の急激な増加が及ぼすリスクに対して懸念が大きくなり、1992 年にリオ・デジャネイロで開催された地球サミット「地球の気候系に対し、危険な人為的干渉を及ぼすことにならない水準において、大気中の温室効果ガスの濃度を安定化させる」ことを目的とした気候変動枠組み条約（UNFCCC: United Nations Framework Convention on Climate Change）を発効し、二酸化炭素排出抑制に対する動きが生じた。この条約に締結する参加国は 1992 年以降増えており、1995 年から毎年締約国会議（COP: Conference of the Parties）が開催され、二酸化炭素排出量の増加によるリスク評価を行っている。近年 IPCC は化学的根拠に基づいたより詳細な二酸化炭素排出による最新のリスク評価を 2014 年に第 5 次評価報告書として公表している。報告書では現状の段階で早期対応が必要な状況下にまで達していることを記して警鐘を鳴らしおり、喫緊の二酸化炭素排出抑制技術開発が求められ、最近では前項で述べたように、COP21 において二酸化炭素排出削減に関する枠組みを盛り込んだ「パリ協定」が採択されている。

1.3. 二酸化炭素排出抑制技術

現在進行形で実用化検討されている二酸化炭素の排出量抑制技術は大きく、1) 排出量の削減、2) 二酸化炭素の回収および固定化、3) 二酸化炭素を原料とした再資源化、4) 二酸化炭素排出フリーのエネルギー生産システム、というように 4 つのカテゴリに分けられる。

1.3.1. 排出量の削減技術

これまでの産業技術発展は人類の生活レベルや利便性の向上に大きく貢献しているものの、大半が二酸化炭素排出を付随している。急激な二酸化炭素排出抑制はこれまで培った産業技術に大きな転換を迫ることになり、迅速な対応を行うことは困難である。そこで産業技術の衰退や大転換、そして人類の生活に大きな変化が極力伴わないように、既存技術を改良し、二酸化炭素の排出量そのものを抑えるという試みが行われている。いわゆる動力を得るためのエネルギーを最小限に抑えた方法であり、一般的に省エネルギー化技術と呼ばれて

いる。具体例としては、大規模の二酸化炭素排出量を伴う技術では発電方式の転換が挙げられる。石炭火力から LNG 火力への発電方式に転換することは排出量を抑えることが可能とされている[4]。LNG はメタンを主成分とする液体天然ガスである。燃焼させることで二酸化炭素は排出されるが、石炭火力発電と同等の電力量を得るとした場合、石炭火力発電方式の約半分程度に二酸化炭素排出量を抑制することが可能である。そのほか、廃棄物を燃焼して灰化する際のエネルギーや放出二酸化炭素を抑えるために、人類の生活に必要な材料のコンパクト化や材質の軽度な変更、例えば生分解性材料などを用いることなども進められている。

また、生活する中で電力が比較的長時間不必要である場合は電源を切ることや、空調管理を不用意に過剰に上下させないなどの努力による電力消費緩和も試みられており、主として主要先進国が先導して行っており、このような意識は次第に広がっていくものと思われる。

1.3.2. 二酸化炭素の回収および固定化

二酸化炭素を回収し、固定化するという技術も広く研究されてきている。この技術は前項の二酸化炭素削減技術と同様、産業技術の大々的な衰退や停滞を伴わないこと、すなわち既存技術を生かしたまま、二酸化炭素を大気中に放出させないという目的に基づいている。公知の代表例としては **Carbon Capture and Storage (CCS)** と呼ばれる技術がある[5-7]。火力発電や製造設備などの大規模、または高濃度の二酸化炭素を排出する施設から二酸化炭素を分離・回収し、昇圧させた後に地表から約 1 km 以上の深さにある帯水層や、採掘が完了した生産停止状態の油田やガス田に高圧で吹き込み、大気への放出を抑える技術で、すでにノルウェーを先頭に 4 か所で実用化されている。適用可能条件としては帯水層および、二酸化炭素の地表への再放出を押さえ込む遮蔽層が活断層近傍に存在しないことであり、基本的にどの国においても適用できるとされ、国内でも 1400 億 t の貯留が可能と試算されている[8]。また地中以外にも海洋環境下への固定化も検討されている。二酸化炭素の回収技術はすでに実用段階にあり、大規模回収では化学吸着法を利用したアミンスクラバー方式は上市されている。従って早期導入の見込みがあるとして比較的高い評価を得ており、我が国でも早期実用化のための研究開発が推進されている[9]。一方で実用化に至るためにはいくつかのハードルを越えなくてはならない。CCS は回収できる二酸化炭素の量に対しては採算性に乏しく、比較的大きな税制や補助金導入などの公的支援が不可欠である点や、貯留した二酸化炭素の局所的な環境変化、例えば地震などによる漏洩に対して継続的なモニタリングが必要であり、それに伴いランニングコストも比較的高くなること、また環境変化への懸念から地域住民の合意も必要となる点がある。実際にアメリカ合衆国では補助金対象となりながら、計画が頓挫した例は少なくない。また帯水層に溶解した二酸化炭素が炭酸となり、地層内の鉱物を溶解する懸念、特に海中では海中生物への影響を与える可能性があるなどの指摘に対していかに対策していくかが鍵となっている。二酸化炭素の回収技術も広く進

められているものの、アミンスクラバーなどの化学吸着法は現状 1 t あたり約 4000 円とコストが高く、よりコストを抑えることが出来る膜分離法の実用化が待たれる[10]。

1.3.3. 二酸化炭素を原料とする再利用化

二酸化炭素を材料として再利用する技術もひとつの抑制技法として注目されている。CCS 同様に二酸化炭素を回収することに始まり、回収して濃縮した二酸化炭素を産業や生活環境で再利用できる物質へ化学的に変換する技術である。二酸化炭素は比較的反応性に富む化合物で、高分子材料を含む化学製品向けの原料や燃料への転換が可能である。中でも接触水素化による二酸化炭素の還元反応が有効とされている（図 1-3）[11, 12]。二酸化炭素を化学的に反応させる場合、化石燃料の燃焼による排出速度に匹敵、或いはそれ以上の速度で反応させることが前提となるが、接触水素化は単位時間・体積あたりの反応は触媒存在環境下においては速く、また大量に処理することが理論上可能であり、産業化がすでに成立している合成ガス反応と類似した反応を応用できるために既存プロセスを利用しやすい利点がある。従って早期実用化が期待できる。また、最近では微細藻類を用いた生物的転換プロセスを利用する研究も行われている。藻類は植物同様に光合成を行い、二酸化炭素を化学的に酸素へ転換させるプロセスを持つ。近年特異的な菌は高い油脂生産性を持つことが報告され、二酸化炭素から石油を合成できる可能性も示唆されており、実現となれば次項に後述する二酸化炭素の再生利用にも共通する技術となる[13]。

化学反応を応用した二酸化炭素の再利用化は上述のとおり比較の実用化に近いシステムであるが、反応を開始するために必要な外部入力電源は必ず必要となる。そのため、極力外部入力量を抑えなければ根本的な解決には至らない。二酸化炭素を確実に抑制するためには反応に必要な触媒を高活性化し、反応条件が温和な環境でも進行できることが要求される。藻類からの石油合成は魅力的ながら、藻類の長期的・安定的な保管、屋外での高生産性培養技術の確立、加えて生物を扱うために育成環境を選ぶことなど、実用化にはやや時間を要する。このように二酸化炭素の再利用化技術においても高活性化触媒の開発や、実用化検討の促進が不可欠である。

1.3.4. 二酸化炭素排出フリーシステム

現在最も推進・実用化され、大規模普及直前に至っている技術がゼロエミッションと呼ばれている二酸化炭素排出フリーシステムである。この技術の根本は、化石燃料を用いずに多くのエネルギーを得ながら、大気環境に排出する二酸化炭素そのものがゼロに近くなることを目的とした新エネルギー生産技術である。すなわち化石燃料依存を脱却した代替エネルギー生産システムの確立を目指したものと置き換えられる。代表的な生産技術としては原子力発電および、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である。原子力発電はウランやプルトニウムによる核分裂時における、非常に高い熱エネルギーを利用して高圧水蒸気を製造し、タービンを經由して発電させる技術である。特徴は石炭や LNG

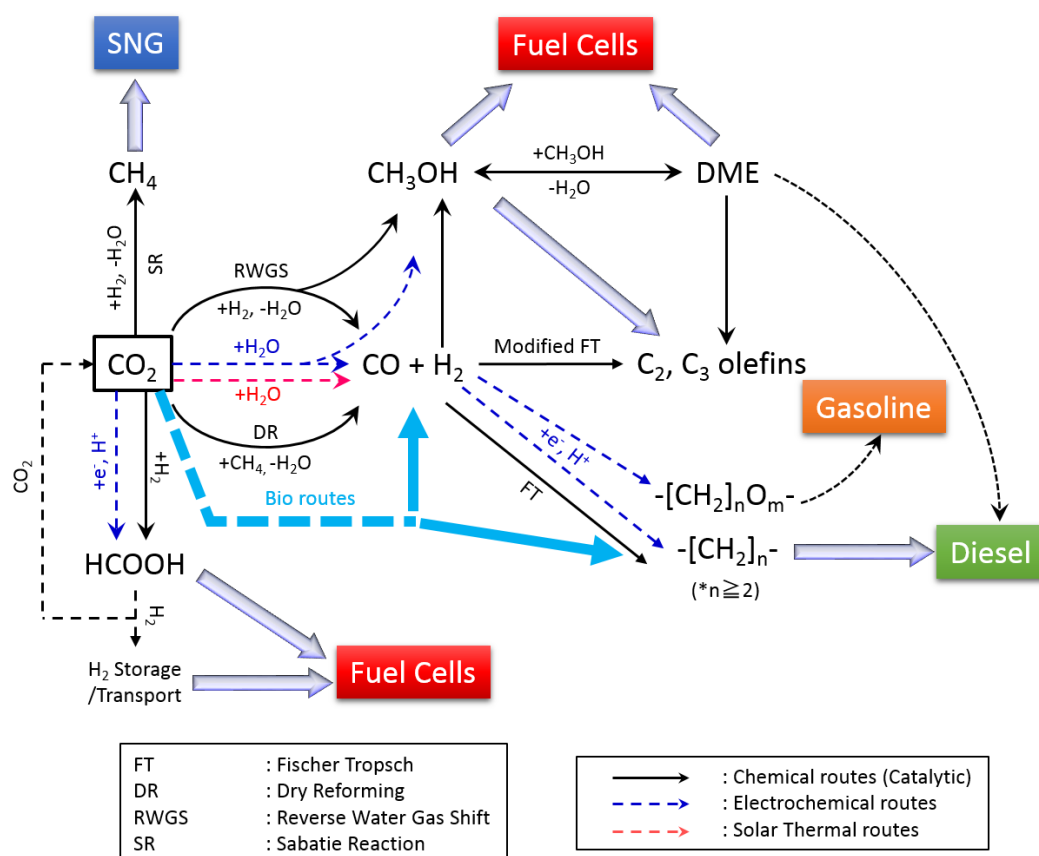


図 1-3. 二酸化炭素の接触水素化を主体とした再資源化利用スキーム

(出典 : G.Centi ら Energy&Environmental Science(2013), vol. 6, p 1712 [11])

Fig.1 に基づき作成)

火力とは異なりエネルギー生産時にはほとんど二酸化炭素を排出しないこと、さらには使用するウラン、プルトニウムの量が比較的少ない量であっても大容量のエネルギーを獲得できる。例えば 1 kg のウラン 235 から生産されるエネルギー量は約 8×10^{13} J であり、これは石炭約 3000 t、石油 2000 t に相当するため[14]、次世代エネルギーシステムの根幹となることが期待されている。また近年最も注目を集めているといって良いほどに普及が急進している再生可能エネルギーシステムも二酸化炭素排出がほぼゼロに等しい技術である。再生可能エネルギーシステムは化石燃料を用いずに地球環境における自然の力、例えば太陽から降り注ぐ光熱やほぼ絶えず吹いている風、地球地盤で流動しているマグマによって得られる地熱、その他地球環境における自然変化を利用してエネルギーを生産する技術である。従って基本的には地球環境に大きな悪影響を及ぼすことがないとされ、クリーンエネルギーシステムとも呼ばれている。主として大容量のエネルギーを得られる自然媒体には世界的にみても賦存量が多い太陽光と風力が選択される[15]。これらの技術は比較的導入しやすいシステムと理解されており、補助制度導入のもとで推奨されてきているため、早期の大規模な実用化が期待でき、国内問わず海外でも、特に欧州を中心に設置基数は増加傾向にある。

そのほか、カナダのように水資源の豊富な地域では水力や、火山帯に属する国では地熱を利用して電力変換する技術も検討されつつあり、二酸化炭素を排出することのないエネルギー生産技術の普及は高く期待されている。近年は主要先進国を中心に導入規模の拡大が進められ、国際電気標準会議(IEC)のレポート[16]では 2035 年までには全エネルギー生産量のうち約 30%が再生可能エネルギー由来になると予測されている。

1.4. 二酸化炭素排出抑制技術の早期大規模実用化と課題

これまでに述べてきた二酸化炭素排出削減や抑制技術は、開発ステージがそれぞれ異なるもののいずれも将来性を含んでおり、次第に排出抑制を担う技術として世に創出されていくと推測される。しかしながら少しでも多くの二酸化炭素抑制技術を付随、あるいは直接寄与するエネルギー供給システムの開発は急務である。早期大規模展開を考慮した場合、前項に挙げたような比較的導入しやすい再生可能エネルギーシステムや、少量の材料から莫大なエネルギーを取り出すことが可能な原子力発電設備の増設が効果的と考えられる。これらのシステムは二酸化炭素排出がほぼゼロであるという利点があるものの、反面、生態系に大きな影響をおよぼす点が近年指摘されている。記憶に新しいのは 2011 年の東北大震災における福島第一原子力発電事故により、津波という間接的な影響ではあるが、発電設備から放射線を生態環境に放出し、様々な波紋を呼んだ。その結果原子力発電設備に対する安全性について疑念の声が大きくなり、ドイツでは原子力発電方式を今後一切行わないと宣言されるなど、世界的に影響を与え、この問題が契機となり、現在は原子力発電の新規導入や増設はゼロではないながらも増設に慎重な姿勢が取られている。また再生可能エネルギーも景観損失の指摘や、人類が把握できないレベルの周波数を持った音波による健康被害も報告されている。それとは別に、もう二つの挑戦すべきハードルがある。一つは発電量が多く得られるようなポテンシャルの高いエリアのほとんどが、エネルギー需要の高い都市圏から遠く離れているという点である。洋上や砂漠地域は基本的にポテンシャルが高いが、主要生活圏との距離は大きい。一般的に電力の送電距離は長くなるほどロスが大きくなり、ロスを小さくするためには相当直径の導電ケーブルを何本も要し、そのための費用は莫大なものとなる。このように、電力を直接生活圏へ供給することはハードルが高く、エリアとしての需要と供給の間でミスマッチが発生する。都市圏からそれほど距離が離れていないエリアにも再生可能エネルギー賦存量が多いケースも無論存在するが、直接グリッドに接続し、電力として用いるプロセスにおいても克服すべきもう一つのハードルがここに存在する。産業や一般生活で用いられる電力は周波数がほぼ一定に調整されている。日本を例にとると西日本では 60 Hz、東日本では 50 Hz をベースとしている。各電力会社の基準にもよるが、概ねベースより 0.2 Hz 以内の振れ幅に収まる電力のみが需要側へ供給されている。この基準範囲を超える場合、供給される電力は不安定なものとなり、電力会社は基準周波数範囲を超えないように周波数を調整、すなわち電力の平準化を行っている。再生可能エネルギーは自然を利用することから予測が難しい瞬間的な変化、そして四季による長期的な不連

続的電力生産が必ず発生するため、変動する電力をそのままグリッドに接続するにはコンバーターを要し、大きなロスが発生する。また瞬間的であれ、長期的であれ、エネルギー生産量が需要側に対して過剰となるような系統で吸収できない場合、電力は基本的に長時間蓄えることに向かないため、再生可能エネルギー設備の停止措置または、需要を満たす安定した電力分以外は余剰電力として廃棄扱いとなり、電力の供給プロセスにおけるミスマッチの克服も、大規模展開には重要である。大規模展開に向けた技術革新は現在、各国政府の補助の下に進められてはいるが、二点のハードルが展開の妨げとなっている。

1.5. 二酸化炭素排出抑制技術の複合化～Power-to-gas システム

これまで述べたように再生可能エネルギーシステムは大気中二酸化炭素の削減に大きく期待できる技術として普及が促されているが、普及を進めていくには再生可能エネルギーが抱える需要と供給のミスマッチ、需給バランスに伴う余剰電力の調整を根幹とする潜在的課題へのフォローが必要となる。これに対し、再生可能エネルギーの余剰電力や変動分の吸収、また、遠隔の再生可能エネルギーシステムにより生産したエネルギーを、需要地に向けて長距離輸送を可能とすることを目的として、再生可能エネルギー由来の電力を貯蔵可能なガスや液体に変換し、任意にエネルギーを輸送・抽出することを可能とするシステムの開発がドイツを発端に起こっている。これらの新システムは総じて **Power-to-Gas**(図 1-4)または、**Power-to-Liquid** と呼ばれる[11, 17-21]。変換先の媒体として水素[18, 22-26]、メタノール[27-30]、アンモニア[31, 32]、メタン[33, 34]が注目され、中でも水素やメタンへ変換する **Power-to-Gas** システム[33, 34]は、長期的に保存ができ、かつ運搬も比較的容易で任意に取り出せる点から優位性が高いとされて率先して進められており、我が国でも内閣府と経産省が主導となり実用化検討が進められている[21]。

1.6. 変換媒体にメタンを選択した Power-to-Gas システムの有効性

メタンは比較的温和な条件下の二酸化炭素の接触水素化によって合成可能である(式 1-1)。合成反応は 1913 年に P. Sabatier らによってニッケルを触媒として用いられた。メタンキャリアの魅力は高濃度二酸化炭素と再生可能エネルギー由来の電力から電解製造した水素と触媒存在化で反応させるシステムであるため、二酸化炭素排出フリーとするだけでなく、工業施設などから排出される高濃度の二酸化炭素を再資源化できる点である[11, 12]。



また、熱力学的化学平衡において常圧環境下でも比較的高い収率でメタンを得ることが可能で、反応には 500℃ 以上の高温を要求しない点も魅力のひとつである。従って反応システムがコンパクトかつ簡素で、少ない外部入力量で大量の二酸化炭素を処理できる。加えて

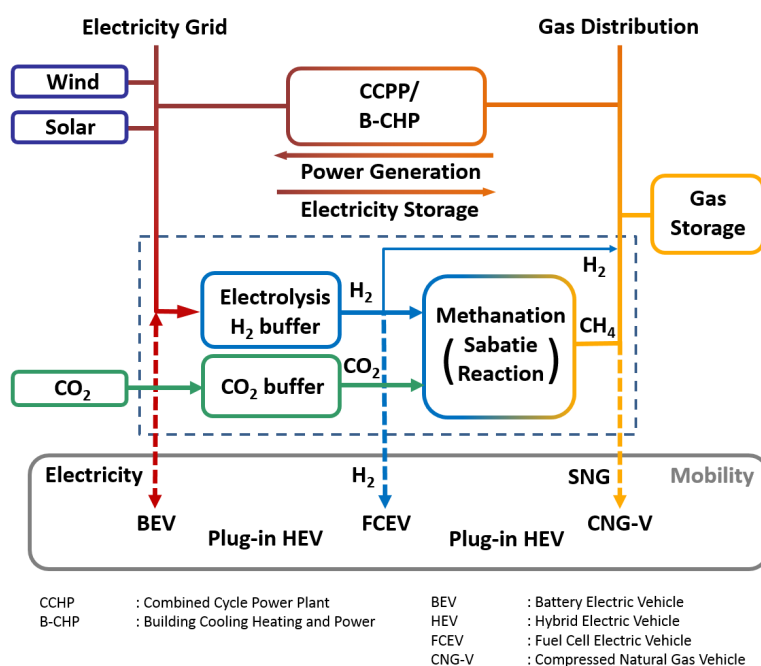


図 1-4. Power to Gas システム概略図

出典：G.Centi ら Energy&Environmental Science, (2013), Vol. 6, p1722 [11]

Fig.6 に基づき作成)

メタンは天然ガスの主成分であり、貯蔵や運搬には既存のインフラが引用可能であるため、運用面での課題は少ない。反応環境やプロセスも理論的には簡便で良く、水素に次ぐ手軽さでメタンを合成可能できることもあり、水素キャリア[18,22-26]同様に欧州を主体に浸透、実証を開始している機関も増加傾向にある。反応に必要な水素要求量が多く、メタン転換の際にエネルギー量は理論的に約 22%ロスする。しかしながら大量の二酸化炭素をメタンへ転換可能な反応効率の優れた触媒と、反応時に発生する高い反応熱を利用可能なシステムの開発が実現すれば、二酸化炭素の排出抑制を踏まえた大容量の発電システム構築に大きく期待できるため、近年 Power-to-Gas システムの主要プロセスの一つとして開発が促進されている。

1.7. 二酸化炭素のメタン転換に関わる触媒の歴史

Power-to-Gas システムの構築実現化にあたり、重要となるのは二酸化炭素からメタンを合成するための触媒である。二酸化炭素のメタン化は P. Sabatier らにより初めて行われ、当時は触媒として Ni メタルが用いられた。以降 1950 年代より二酸化炭素のメタン転換を目的とした触媒の研究はいくつか報告され始め、R. A. Stowe らは Ni の代替活性元素として Co や Fe 金属および、両金属からなる合金[35]を、L. E. Cratty らは Ni や Cu を用いた合金[36]、J. N. Dew らは Ni を Kieselguhr（珪藻土）に担持させたものを触媒として用い、二酸化炭素

のメタン化活性を評価している[37]。しかしながら当時は化石燃料利用が活発になり始めた時代である。Fisher-Tropsch 合成や、石炭の用途拡大に伴いガス化プロセスにおける一酸化炭素、また化学産業において発達していたアンモニア合成プロセスにおいて発生する一酸化炭素の処理として一酸化炭素のメタン化或いは水素転化に対する触媒開発は広く行われていたが、二酸化炭素に対するメタン化については学術的興味といった観点による反応機構の解明や、一酸化炭素の随伴物として一酸化炭素共存下におけるメタン化反応挙動の解析・速度論的評価などが主体[38, 39]で、高活性な触媒を求めた研究は見られなかったが、1980 年より少し前に漸く二酸化炭素のメタン化に対する触媒活性に関する報告が増え始めた。一酸化炭素との混合系ながら、C.A. Luengo[40]らや、Inui ら[41]は種々の触媒を用いて活性評価を行っている。特に Inui らは、活性元素として Ni、Ru、助触媒として La_2O_3 、担体として SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 を組み合わせて一酸化炭素および二酸化炭素のメタン化活性を評価し、3.3 % Ru/ SiO_2 若しくは、4.3% Ni-2.5% La_2O_3 -0.7% Ru/ SiO_2 が高活性であることを示し、過去の研究報告にある触媒に比べて飛躍的に活性を向上させている[41]。また N.M. Gupta らは γ アルミナに Ru を担持し、二酸化炭素のメタン化反応時に γ 線を照射させることで活性が向上することを報告し、反応環境に特殊な処理を加えることを特徴としている[42]。また Takezawa らも Ni/MgO を構成とする触媒を用い、触媒の作製にあたるプロセスや Ni の担持量と反応活性について評価し、反応温度としては比較的低温である 260°C において二酸化炭素転換率約 80%、メタン選択率 100%を示すという高活性の触媒作製に成功している[43]。特に Ni 量の調整は活性に対して敏感で、過剰に担持させても逆効果であり、最適な担持量が存在することを証明し、単純に活性元素だけが効果的でないことを初めて報告した。この他、二酸化炭素からメタン化だけでなく、高次の炭化水素を含む炭化水素化を目的とした高活性触媒の創成に関する研究など[44]、以上のようなメタン化活性に効果的な材料や製法に関する報告もいくつか存在したが、トレンドとしてはほとんど変わらず、その後も反応速度解析や触媒表面における吸着挙動について纏めたものが多かった[45-49]。二酸化炭素のメタン化を高活性に行うための触媒について本格的に研究され始めたのは 1990 年代初頭、いわゆる地球温暖化問題が提唱されはじめた頃からである。二酸化炭素が温暖化因子と認識され、二酸化炭素を原料として化学転換させるための触媒研究開発がこの頃は活発であった。しかしどちらかといえば液体化、すなわちメタノールに転換させる触媒開発が主流で、Cu を活性元素とする触媒を用いたメタノール化の研究はかなりの数が報告された。一方、二酸化炭素からメタンへの転換に関する触媒研究報告数はメタノール転換より圧倒的に少なかった。高活性を示す触媒として Fe_3O_4 [50,51]や Mn-Fe、Mo-Fe[52]を用いた材料を始め、アルミナを担体とし、Pd, Ni, Ru, Pt を担持させた触媒[53]などが報告された。特に Iizuka らによって報告された Pd/ Al_2O_3 は少ない Pd 担持量であっても、 300°C 程度の反応温度で 80%を超える二酸化炭素転換率を示した[53]。このような触媒の研究が進む中、Hashimoto、Habazaki らは、再生可能エネルギー由来の電解水素と二酸化炭素を反応させ、メタン転換させる「二酸化炭素リサイクリングシステム、現在における Power-to-Gas システ

ムとはほぼ同じ構成のエネルギー再利用化技術を先駆けて提唱し[54-57]、同時に二酸化炭素のメタン転換に特化した触媒について研究・開発を行った。Hashimoto らはまず始めに、単ロール鋳造法を用いてリボン状に形成された、Ni-Zr で構成されるアモルファス合金を触媒前駆体として、それをメタン化反応に用いた。その結果、過去に報告されたいずれの触媒よりも非常に高活性を持ちながらメタン選択率がほぼ 100%であったことを報告している[58]。これまでに報告された触媒は、選択率か活性のどちらか一方だけが高いという報告が多く、またレアメタルを主体とした材料であったが、Hashimoto、Habazaki らが初めてレアメタル不要の高活性・高選択性を兼ね備えた触媒を開発した。加えて Hashimoto、Habazaki らは Ni-Zr アモルファス合金がメタン化反応に用いた際、混合ガスに曝露されることにより合金中のニッケルは fcc 型の金属状態を維持するものの、一方でジルコニウムが酸化物に変化し、すなわち ZrO_2 に Ni が担持された構造に置き換わったこと、加えて ZrO_2 の一部の結晶構造が正方晶化していること、また中程度量の Ni が正方晶 ZrO_2 に担持された触媒が最高活性を示すことを見出した[58]。加えて Hashimoto らと共に Yamasaki は、Ni が過剰な場合は Ni 同士のシンタリングによる凝集が影響するため、適切な Ni 量を担持した触媒が効果的であること、また単斜晶 ZrO_2 では十分な活性は得られないが、正方晶 ZrO_2 で構成された触媒は高活性を示すことから、正方晶 ZrO_2 が触媒活性に対して効果的であることを立証し、活性向上に努めた[59]。さらに Yamasaki らは極力 Ni の量を増やさず正方晶 ZrO_2 の割合を増加させること目的とし、ジルコニアの構造安定化材料として広く知られるイットリウムを始め、種々の元素をジルコニアに固溶させたアモルファス合金を用いてそれらのメタン化反応活性評価を調べた。その結果 Ni-Zr-希土類元素、とりわけ希土類元素に Sm を選択し、一定の添加量を与え Ni-35Zr-5Sm からなる触媒はさらに高いメタン化活性と 100 % のメタン選択率を示すことを見出した[60]。Yamasaki らの触媒は反応温度が 250 °C 以上において、ほぼ化学的平衡組成に到達するほどの高活性で、触媒単位質量あたりのガス流量 $13.5 \text{ L h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ における空時収量はおよそ $100 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ に登り、過去の研究を大きく凌駕するものであった[60-62]。このように大量の二酸化炭素を効率良くメタン転換する触媒はほとんど彼らによって報告され、また彼らは 2001 年に小型の水電解プラントから得られる電解水素を用い、開発した触媒によるメタン合成設備を備えた連動システムを製作し、実証に成功している。その後二酸化炭素のメタン転換を主たる目的とした触媒研究は 2010 年前後より飛躍的に活発化し、Ni/CeO₂-ZrO₂ [63-68]を中心に、Ni/USY zeolites[69]、Ni/SiO₂[70]、Rh/ γ -Al₂O₃、Ni/Al₂O₃[71]、Ni/ZrO₂-Al₂O₃[72]、Ni/MCH41[73]、Ru/Al₂O₃[74]など多数の高活性を示す触媒が報告されてきており、二酸化炭素のメタン転換技術は実用化に向けて飛躍的に進んでいるが、空時収量として Yamasaki らの触媒を超える材料は未だ報告されていない。

1.8. 本研究の目的

これまでに述べたように、二酸化炭素のメタン転換用触媒に関する研究報告は近年増加傾向にある。これは二酸化炭素のメタン転換に対する社会的要求の活発化に起因している。

実際に再生可能エネルギーから電解水素を獲得し、二酸化炭素と合成してメタン化する Power-to-Gas システムの実証試験が欧州を中心に始められている[33,34]。しかしこれらの実証実験に用いられる触媒は既存の商用 Ni 触媒を流用したものがほとんどである。商用触媒の大半は一酸化炭素のメタン化に向けたものが多い。無論二酸化炭素のメタン化にも応用は可能であるが、二酸化炭素に対するメタン化活性は大きくはない。従って、二酸化炭素のメタン転換に対して特徴を有する触媒の開発は、Power-to-Gas システム実用化には欠かせない。加えて高活性化した触媒は、反応管のスケールダウンを可能とし、システム全体のコンパクト化に寄与するため、運用面に係るコストダウンに効果的である。このような背景の下、産業規模に対応しうる生産性が良好な、さらには二酸化炭素のメタン化に効果的な触媒が必要である。既報の二酸化炭素のメタン転換に向けて研究開発されている触媒は、作製プロセスにおいて工夫が要求されるような煩雑性を伴うものや、貴金属を主体としたものなど、大規模実用化のためには改善余地がある。Yamasaki らにより開発された Ni/Zr-Sm 触媒は貴金属を使用せず非常に高活性であり、小規模のメタン化装置を用いた実証を行うなど実用化へのアプローチが進められていた。しかしながら彼らの開発した触媒はアモルファス合金を前駆体としたもので、このようなアモルファス合金は単ロール鋳造法を用いて作製されるため、生産速度に限界があり、量産性に乏しい。また触媒として機能させるために水素還元処理を行うが、リボン状のアモルファス合金はその際に微粒子粉体化するために、リボン状の合金をそのまま反応管に充填して用いることが難しいという点があった。このように、実用規模を想定し、量産性を兼ねた製法・形状かつ高活性を示すことが可能な二酸化炭素のメタン転換用触媒の開発は未だ途上段階である。しかしこれらの課題点に対応しうる触媒の調製が可能となれば、Power-to-Gas システムの早期大規模実用化が期待できる。そこで本論文は、Power-to-Gas システムの早期大規模実用化のために、Ni および ZrO₂ を触媒の主構成物質とする、量産性を兼ねた高選択率・高反応活性を示す触媒を調製することを目的とし、量産可能な製造方法の確立と最適な触媒組成の模索、活性要素の解析を行った研究結果および、ベンチスケール規模の反応設備を用いた実証による実用規模への運用可能性を評価した結果について纏めた。

1.9. 本論文の構成

本論文は全七章で構成され、各章は以下のように要約される。

第一章は本章であり、序論として本研究背景と目的を述べている。

第二章はアモルファス合金触媒と比べて遜色無く、量産性が良好かつ、高活性を示す二酸化炭素のメタン転換用触媒の調製法の検討を試み、その評価を行った内容について報告している。

第三章は、第二章の研究結果により仮定した酸素空孔の触媒活性に対する寄与に基づき、触媒活性のさらなる向上を目的とし、理論的に酸素空孔の割合増加を可能とするカルシウムをドーパントとしてジルコニアへ固溶した触媒調製を試み、その活性評価について報告し

ている。

第四章は、さらなる触媒活性の向上を図るため、ジルコニアへの固溶濃度が高い条件で高温相 ZrO_2 を主体とする担体構成を調製することを目的としてイットリウムをドーパントに選択、触媒調製と活性評価を試み、その結果と結晶構造の観点を中心とした触媒活性要素解析について報告している。

第五章は、活性発現機構を詳細に議論する目的のもと、第四章で調製した触媒を用いて種々の表面分析を行い、解析を試みた内容を報告している。

第六章は、本研究で開発した触媒を使い、ベンチスケール反応装置を用いた実証試験を主体に開発した触媒の実用性について評価した内容を報告している。

第七章は本論文の総括である。

1.10. 参考文献

- [1] International Energy Agency, CO₂ EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION 2014 EDITION (2014)
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2014 Synthesis Report (2014)
- [3] 全国地球温暖化防止活動推進センター、IPCC 第 5 次評価報告書 特設ページ、(<http://www.jccca.org/ipcc/index.html>)
- [4] 資源エネルギー庁、次世代火力発電に係る技術ロードマップ (2015)
- [5] GLOBAL CCS INSTITUTE, THE GLOBAL STATUS OF CCS 2014 SUMMARY REPORT (2014)
- [6] I. Gaus, *Int. J. Greenhouse Gas Cont.*, 4 (2010) 73-89.
- [7] M.E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M. -C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao and P. S. Fennell, *Energy & Env. Sci.*, 7 (2014) 130-189.
- [8] 公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)、CO₂ 地中貯留プロジェクト「全国貯留層賦存量調査」、(<http://www.rite.or.jp/Japanese/project/tityu/fuzon.html>, 2007)
- [9] 公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)、平成 22 年度 二酸化炭素固定・有効利用技術等対策事業 二酸化炭素貯留隔離技術研究開発 成果報告書 (2010)
- [10] 資源エネルギー庁、CO₂ 回収・利用に関する今後の技術開発の課題と方向性 (2015)
- [11] G. Centi, E. A. Quadrelli, S. Parathoner, *Energy & Env. Sci.*, 6 (2013) 1711-1731.
- [12] W. Wang, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3703-3727.
- [13] 産業競争力懇談会(COCN)、産業競争力懇談会 2011 年度プロジェクト最終報告「微細藻類を利用した燃料の開発」(2012)

- [14] 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所(JAEA), 原子力発電の仕組, (<https://www.jaea.go.jp/04/ztokai/kiso/3-3.html>)
- [15] 環境省、平成 22 年度 再生可能エネルギー導入ポテンシャル調査報告書 (2011)
- [16] International Electrotechnical Commission (IEC), White Paper “Grid integration of large-capacity Renewable Energy sources and use of large-capacity Electrical Energy Storage”, (2012)
- [17] Svenskt Gastekniskt Center AB, Power-to-Gas – A technical review, (2013)
- [18] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、水素エネルギー白書、(2014)
- [19] G. Gahleitner, *Int. J. Hydro. Energy*, 38(5) (2012) 2039-2061.
- [20] U. Eberle, B. Müller, R. von Helmolt, *Energy & Env. Sci.*, 5(10) (2012) 8780-8798.
- [21] 内閣府、SIP(戦略的イノベーション創造プログラム) エネルギーキャリア (新しいエネルギー社会の実現に向けて) 研究開発計画 (2015)
- [22] 神谷 祥二、CO₂ フリー水素チェーン構想：液体水素システム、クリーンエネルギー , , 23(6) (2014) 1-8.
- [23] 今川 健一、岡田 佳巳、SPERA 水素 (有機ハイドライド) を用いた水素貯蔵・輸送技術、ペトロテック, 37(7) (2014) 493-497.
- [24] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo, H. Nishijima, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(10) (2006) 1348-1356.
- [25] N. Kariya, A. Fukuoka and M. Ichikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(14) (2006) 1724-1730.
- [26] 千代田化工建設株式会社・川崎市、水素エネルギーフロンティア国家戦略特区による新たな成長戦略への提案、(http://www.kantei.go.jp/jp/singi/tiiki/kokusentoc_wg/pdf/38-kawasaki.pdf, 2015)
- [27] XM. Liu et al, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 42(25) (2003) 6518-6530.
- [28] S.A. French et al, *Topics in Catalysis*, 24(1-4) (2003) 161-172.
- [29] 公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)、平成 14 年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業「プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発 二酸化炭素の電気化学的固定化技術の開発」成果報告書 (2003)
- [30] 大橋 正和、ダイレクトメタノール型燃料電池の開発と市場要求、燃料電池、13(4) (2014) 25-30.
- [31] 伊藤 靖彦、アンモニアエコノミーと常圧アンモニア電解合成、水素エネルギーシステム、36(4) (2011) 27-33.
- [32] T. Murakami, T. Nishiliori, T. Nohira and Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2) (2003) 334-335.
- [33] アウディ社 (独) ホームページ、e-gas プロジェクト、(http://www.audi.co.jp/jp/brand/ja/vorsprung_durch_technik/content/2013/10/energy-turnaround-in-the-tank.html)
- [34] ETO GAS GmbH (独) ニュースリリース、

- (http://etogas.com/fileadmin/documents/news/Pressemitteilung_EN/2015-01-22_EtG_PI_final_EN_first_PtG_plant_Switzerland.pdf)
- [35] R.A. Stowe and W.W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76(2) (1954) 319-323.
- [36] L.E. Cratty Jr. and W.W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1957) 767-773.
- [37] J. N. Dew, R. R. White and C. M. Sliepcevich, *Ind. Eng. Chem.*, 47 (1955) 140-146.
- [38] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, W. A. De Jong, *J. Catal.*, 28(3) (1973) 391-402.
- [39] P. J. Lunde and F. L. Kester, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 13 (1974) 27-33.
- [40] C.A. Luengo, A. L. Cabrera, H. B. Mackay and M. B. Maple, *J. Catal.*, 47 (1977) 1-10.
- [41] T. Inui and M. Funabiki, *Chem. Lett.*, (1978) 251-252.
- [42] N. M. Gupta, V. S. Kamble, R. M. Iyer, *J. Catal.*, 66 (1980) 101-111.
- [43] N. Takezawa, H. Terumura, M. Shimokawabe, H. Kobayashi, *Appl. Catal.*, 23 (1986) 291-298.
- [44] T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 381-389.
- [45] 森 聡明、増田 浩之、今井 寿穂、村上 雄一、日本化学会誌、11 (1979) 1449-1452.
- [46] K. B. Kester, E. Zagli, J. L. Falconer, *Appl. Catal.*, 22(2) (1986) 311-319.
- [47] H. Inoue and M. Funakoshi, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 17(6) (1984) 602-610.
- [48] DE. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 87(22) (1983) 4378-4387.
- [49] S. Ichikawa, *J. Mol. Catal.*, 53(1) (1989) 53-65.
- [50] MD. Lee, JF. Lee and CS. Chang, *J. Chem. Eng. Japan*, 23(2) (1990) 130-136.
- [51] T. Suzuki, K. -I. Saeki, Y. Mayama, T. Hirai, S. Hayashi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 44(2) (1991) 489-497.
- [52] MD. Lee, JF. Lee and CS. Chang, *Appl. Catal.*, 72 (1991) 267-281.
- [53] 飯塚 秀宏、市川 伸一、炭酸ガスの接触水素化に関する基礎研究、化学工学論文集、19 (5) (1993) 870-876.
- [54] 橋本 功二、金属、63(7) (1993) 5-10.
- [55] 橋本 功二、まてりあ、33(5) (1994) 559-564.
- [56] 橋本 功二、秋山 英二、幅崎 浩樹、川嶋 朝日、嶋村 和郎、小森 充、熊谷 直和、材料と環境、45(10) (1996) 614-620.
- [57] 橋本 功二、秋山 英二、幅崎 浩樹、月刊エコインダストリー2(2) (1997) 5-14.
- [58] H. Habazaki, T. Tada, K. Wakuda, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, In: Clayton CR, Hashimoto K, editors, *The Electrochem. Soc.*, (1993) 393-404.
- [59] M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, M. Komori, K. Shimamura, *Appl. Catal. A: General*, 163 (1997) 187-197.
- [60] M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima, A. Asami, K. Hashimoto, *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide: Studies in Surface Science and Catalysis*, 114 (1998) 451-454.
- [61] H. Habazaki, M. Yamasaki, M. Komori, K. Shimamura, E. Akiyama, A. Kawashima, K.

- Hashimoto, *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide: Studies in Surface Science and Catalysis*, 114 (1998) 261-266.
- [62] M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Mat. Sci. and Eng.*, A267 (1999) 220-226.
- [63] P. A. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, *Catal. Today*, 215 (2013) 201-207.
- [64] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.*, 45 (2014) 74-78.
- [65] W. Cai, Q. Zhong, Y. Zhao, *Catal. Commun.*, 39 (2013) 30-34.
- [66] H. Zhu, R. Razzaq, C. Li, Y. Muhmmad, S. Zhang, *AiChE Journal*, 59 (2013) 2567-2576.
- [67] N. Perkass, G. Amirian, ZY. Zhong, J. Teo, Y. Gofer, A. Gedanken, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 455-462.
- [68] F. Ocampo, B. Louis, A. -C. Roger, *Appl. Catal. A: General*, 369 (2009) 90-96.
- [69] A. Westermann, B. Azambre, M. C. Bacariza, I. Graça, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, *Appl. Catal. B : Environmental*, 174-175 (2015) 120-125.
- [70] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, M. R. Sazegar, *Appl. Catal. B : Environmental*, 147 (2014) 359-368.
- [71] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B : Environmental* 113-114 (2012) 2-10.
- [72] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, *J. Nat. Gas Chem.*, 20 (2011) 318-324.
- [73] G.A. Du, S. Lim, Y. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. catal.*, 249 (2007) 370-379.
- [74] K. Müller, M. Städter, F. Rachow, D. Hoffmannbeck and D. Shumeißer, *Env. Earth. Sci.*, 70 (2013) 3771-3778.

第二章

$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルを用いた煅焼法による Ni/ ZrO_2 触媒の調製

2.1. 緒言

第一章で述べたように、二酸化炭素のメタン転換用触媒には高活性を示すアモルファス Ni-Zr-Sm 合金から得られる正方晶 ZrO_2 に担持された Ni 触媒が効果的である[1]。しかし、この触媒前駆体である Ni-Zr-Sm 合金は単ロール鋳造法で調製される[2]。触媒を構成する元素材料を一旦高温で溶融・混合した後、アルゴン雰囲気下で冷却された回転状態の銅製円盤上に少量ずつ垂らし、急冷することによってリボン状の合金として得る方法である[2]。この方法のプロセスは比較的シンプルであるが、時間あたりの生産量は大きくなく量産性が乏しく、実用規模で用いるには触媒調製法の検討が必要である。アモルファス合金を触媒として機能化するにあたり、一旦水素気流下での還元処理を必要とするが、このとき合金のリボン型形状は維持されず微粒子化する。触媒活性は還元処理後の微粒子形態時に発現するのであって、従って最終的に微粒子形態の触媒が得られることができれば、触媒前駆体の調製法は、量産性に有利な他の手法でも良い。

そこで本研究では、正方晶ジルコニア ($t\text{-ZrO}_2$) にニッケル (Ni) が担持された高活性を示す触媒を、煩雑なプロセスを要さず比較的量産性に適し、一般的に利用しやすい方法により調製することを目的とし、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゼルを用いた煅焼法を試みた。煅焼法は沈殿法に並び、 Ni 触媒の代表的な調製技法の一つである[3]。二酸化炭素のメタン化の活性発現においては、 $t\text{-ZrO}_2$ の割合が十分に維持されたものが良く[3]、加えて Ni が均一に分散されるように $t\text{-ZrO}_2$ に担持された方が良い。煅焼法による Ni および、担体となるジルコニウム (Zr) の硝酸塩を煅焼する場合、攪拌および混合が十分制御されていなければ、それぞれの沸点の違いから、各々の酸化物が偏った斑のある触媒となる可能性がある。そこで粒径がほぼ制御された酸化物がすでに均一分散しているゼルであれば、得られる煅焼生成物はニッケルの煅焼による酸化状態に依存し、偏りの小さい触媒の調製が期待できる。このような予測の下、高分散性 $\text{Ni}/t\text{-ZrO}_2$ 触媒の調製を目的とし、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゼルに Ni および、ジルコニアを正方晶化するための添加元素であるサマリウム (Sm) の硝酸塩を出発物質とし、煅焼法による触媒調製を試みた。

2.2. 実験方法

2.2.1 触媒調製

Zr の出発源には粒子サイズが整えられ、希硝酸溶液に分散されている $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゼル、ナノユース® ZR-30AH (日産化学工業製) を選択した。 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゼルの構造を評価するため、ゼルを常温下のデシケーター内で乾燥させ、得られた白色粉末を、X 線回折測定を行った。構造検証のため、比較として酸化ジルコニウム粉末 (和光純薬工業製)、硝酸ジルコニル二水和物粉末 (関東化学製)、 R 水酸化ジルコニウムおよび、 N_2N 水酸化ジルコニウム粉末 (いずれも第一希元素化学工業製) それぞれの X 線回折測定を行った。溶液中に硝酸サマリウムおよび、硝酸ニッケルを水溶した混合溶液を加えて一晩攪拌させ、淡緑色のスラリーを得た。 Ni および、 Sm の混合割合はそれぞれ 50~70 at.%, $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比が 0.125 か

ら 0.200 となるように調整した。その後 170°C で 2 時間余剰水分を蒸発させ、高粘度のスラリーを得て再度攪拌させた後、任意の煅焼温度で焼結させた。煅焼温度は 550, 600, 650, 800, 1000°C とした。加えて元素同士の固溶を確認するため、Ni を除いた $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.5, 0.7, 0.9 とした二元系 Zr-Sm 酸化物および、Zr を除いた $\text{Ni}/\text{Sm}=50/8$ とする二元系 Ni-Sm 酸化物を、同じ試薬と調製プロセスで調製した。煅焼後に得られた酸化物固形体を瑪瑙乳鉢で粉碎後、 $75\ \mu\text{m}$ メッシュ径の金属篩いにかけて酸化物粒子とした。また酸化物粒子を内径 15 mmφ×100 mm 長の SUS316 ステンレスチューブで作製した還元用の管に充填し、管の周囲を電気炉で覆って管内を 400°C に保ち、 $0.5\ \text{L min}^{-1}$ の水素気流下で 5 時間還元行程を行い、触媒を得た。調製のフローは図 2-1 に示した。

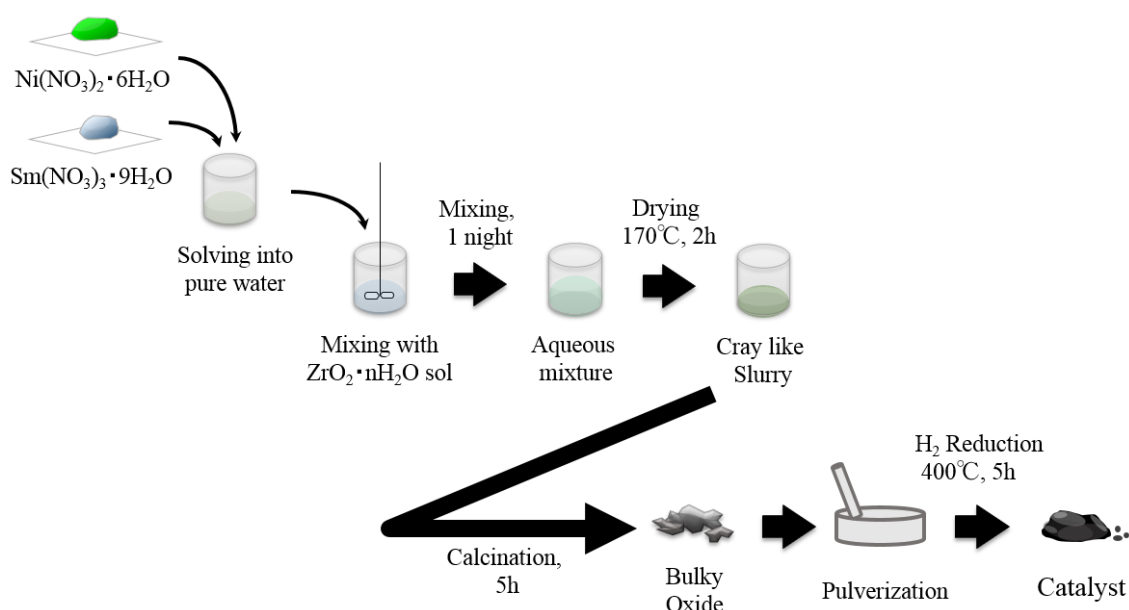


図 2-1. 触媒調製フロー

2.2.2. 調製触媒の物理的性質評価

(a) X 線回折による結晶構造評価

調製した触媒のジルコニアの結晶構造、および結晶子径、Ni の担持状態を評価するため、触媒の X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction) により結晶構造の解析を行った。XRD の測定には SHIMAZSU XRD-6100 を用いた。X 線源の管球は Cu とし、管球から発生する Cu $K\alpha$ 線 ($\lambda=0.15418\ \text{nm}$) を用いて回折パターンを得た。管球の出力は 40 kV, 30 mA とした。結晶粒径は下記 2-1 式で示す Scherrer の式[4]を用いて計算した。

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \cdots (2-1)$$

ここで、 λ は Cu K α 線の波長[nm]、 θ はブラッグ角[rad]、 β は半値幅の広がり[rad]を示す。
なお β は次式 2-2 で与えられる。

$$\beta = \sqrt{b'^2 - b^2} \quad \cdots (2-2)$$

b' は標準試料の半値幅を、 b は実測された半値幅を示す。

(b) 触媒表面積測定

触媒の活性に対し、触媒の表面積の大きさは一つのファクターとなるため、調製した触媒の表面積を Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET 法) [5]により求めた。0.2 g の還元処理された触媒を測定用試験管に投入し、BELPREP-vac II (マイクロトラックベル株式会社製) を用い、350°C で 3 時間、真空下で前処理を行った。その後 BELSORP-mini II (マイクロトラックベル株式会社製) に試験管を装着し、-196°C における窒素の吸着等温線を相対圧力に対して多点でプロットし、単分子吸着量から表面積を計算した。

(c) 触媒表面における Ni 金属の分散度

活性元素である Ni の触媒表面における分散具合を、触媒評価分析装置 BELCAT-A (マイクロトラックベル株式会社製) を用いて金属分散度を測定した。測定はパイレックス製 U 字管に還元処理された触媒 0.1 g を投入しこれを装置に接続後、水素気流下、400°C で 1 時間再還元処理を行った後、室温まで冷却させた後、10%の CO を含む He 混合ガスをパルス流通させ、CO の吸着飽和量から触媒表面に分散している Ni 金属の分散度を計算した。

2.2.3. 触媒活性評価方法

(a) 試験装置

触媒の活性評価には図 2-2 に示す小型の流通式管型反応器で構成した装置を用いて常圧環境下で行った。内径 15 mmφ×長さ 100 mm の SUS316 ステンレスチューブを反応管とし、管底にガラスウールを敷き、その中に触媒 1.0 g を充填させた。反応管の外周を口径 50 mmφ の管状電気炉で覆い、また反応管内の触媒充填層の中心 1 点装填された熱電対で温度をモニタリングし、触媒層の温度が 250~400°C になるように外部温度コントローラーで加熱制御を行った。反応管上部には反応ガスを投入するためのマスフローコントローラーを接続し、流量を制御した。また反応管入口の圧力を観測するためのダイヤフラム式圧力センサーを、分岐管を用いて設置した。反応管下部には反応副生物である水を除去するため、耐圧ガラス製のバブラーを接続した。またバブラーを通過したドライガスの組成分析を行うため、

一部をサンプリングできるようにバイパス管を設け、ガスクロマトグラフィ（SHIMADZU GC-8A）に接続した。

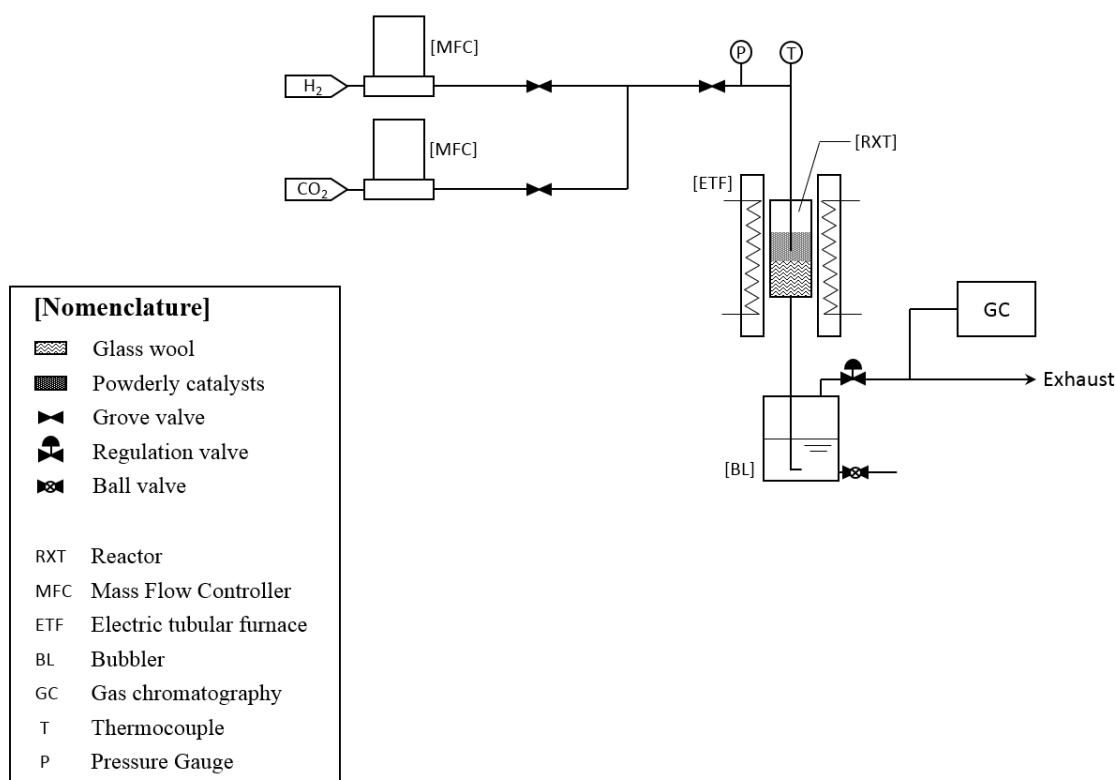


図 2-2. 触媒活性評価用試験装置概略図

(b) 試験条件と評価方法

試験条件はアモルファス Ni-Zr-Sm 合金由来の触媒と比較するため、触媒質量あたりのガス流量が $5.4 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ となるよう、マスフローコントローラーを用いて水素 72 mL min^{-1} 、二酸化炭素 18 mL min^{-1} の流量（全流量 90 mL min^{-1} ）に調整し、反応管中に流通させた。このときの GHSV は 7560 h^{-1} であった。反応温度は外周の管状電気炉により調整し、触媒層の中心に到達するように熱電対を挿入し、熱電対が示す温度とした。計測する反応温度は $250 \sim 400^\circ\text{C}$ の間とした。反応温度に到達後 15 分間維持したのち、バブラーを通して除水した後、サンプリングラインから接続したガスクロマトグラフィに通し、ガス分析を行った。二酸化炭素のメタン転換率は式 2-3 より導いた。

$$\text{CO}_2 \text{ conversion : } x (\%) = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_4}} \times 100 \quad \dots (2-3)$$

ここで、 C はガスクロマトグラフィの分析結果により算出された反応後のガス濃度を示している。なおガス濃度の計算には事前に標準ガスを用いて作製した検量線を使用した。なお上述の計算式は、 CO やメタン以外の副生が無いこと、プロセス中におけるカーボン種のロスがない前提の計算式である。この式が成り立つことについて、ガスクロマトグラフィによるメタン以外の副生成物確認を行い、またカーボンバランスを除水後の出口ガスの流量を監視するマスフローメーターおよび、ガスクロマトグラフィにより得られる各種ガス濃度の値から計算し確認を行った。

2.3. 実験結果と考察

2.3.1. $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルと調製した触媒の構造

図 2-3 は出発原料として選択したジルコニアゾルとして市販されているゾル（日産化学工業製）を常温下で乾燥して得られた粉末および、既製品の単斜晶ジルコニア粉末（和光純薬製）、水酸化ジルコニウム粉末（第一希元素化学工業製）、硝酸ジルコニル粉末（第一希元素化学工業製）の XRD 回折パターンを示している。用いたゾルを常温乾燥した粉末の XRD 回折パターンは、水酸化ジルコニルや硝酸ジルコニルとは異なる回折線を示し、高温焼成により調製された単斜晶型酸化ジルコニウム粉末と類似している。しかしながら、酸化ジルコニウム粉末よりも回折線はブロードであり、また水酸化ジルコニウムは調製法によっては、ゾルと類似するような回折パターンを示す[6]。従って ZrO^{2+} や Zr^{4+} 塩そのものが分散したゾルではないが、高温で焼成したような完全な単斜晶型 ZrO_2 の結晶構造体のものでもなく、厳密には水酸化ジルコニウムに近い性質を持ったジルコニア水和物（ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）のゾルと考えられる。

図 2-4 は、 Ni を 50 at.% とし、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.125 の組成で調製した酸化物前駆体の XRD 回折である。 $t\text{-ZrO}_2$ は $2\theta=30^\circ$ に 111 面の、 34.8° に 110 面の回折線が強く現れる[7]。調製した触媒はいずれの煅焼温度でも明確な $m\text{-ZrO}_2$ を示す回折線は見られず、 $2\theta=30^\circ$ および、 34.8° に回折線が観察された。しかしながら回折線幅が非常に広く、 $c\text{-ZrO}_2$ も類似の回折角で 111 面（ $2\theta=30.1^\circ$ ）および、200 面（ $2\theta=34.9^\circ$ ）が現れる[8]。従って両結晶相の明確な区別は難しく、調製した触媒は両結晶相を含む高温相ジルコニア（ $ht\text{-ZrO}_2$ ）として取り扱った。 $ht\text{-ZrO}_2$ について、煅焼温度が 600°C 以下では 111 面の回折線が非対称であり、このことから $ht\text{-ZrO}_2$ 相とは異なる酸化物相を含む可能性が示唆された。一方で煅焼温度が 650°C 以上では $ht\text{-ZrO}_2$ 111 面の回折線が鋭くなり、ほぼ対称の回折線を示した。また NiO の回折線も単独で強く現れた。このことから Ni の添加による $ht\text{-ZrO}_2$ 相形成への阻害はほとんど無く、煅焼温度を 650°C 以上とした煅焼法による調製であれば、 Sm^{3+} がジルコニアへ固溶した担体を形成できることが明らかとなった。 Sm^{3+} が固溶できたのは、用いたゾルが完全な単斜晶 ZrO_2 の結晶構造ではなく水和物状態であり、ドーパントが置換しやすい状態であったためと推測される。また煅焼温度 650°C とし、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比を 0.125 から 0.250 の間で変化させて調製した触媒前駆体の XRD 回折では、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ 比が増加するほど $ht\text{-ZrO}_2$

を示す主要回折線は低角側にシフトした。また主要回折線の回折角の間隔は $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比によって異なった (図 2-5)。図 2-6 は $2\theta=30.1^\circ$ の ht- ZrO_2 111 面の回折線から求めた結晶子径の比較である。煅焼温度が高くなるほど大きくなり、粒成長する傾向がみられたが、 Sm^{3+} の固溶濃度にはほぼ依存しないことが分かった。また図 2-7 で示した各煅焼温度により調製した触媒の面間隔は、固溶する Sm^{3+} の濃度が多いほど広がる傾向を示した。図 2-5 の XRD における ZrO_2 回折線の低角側へのシフトした結果とこの面間隔の拡大化傾向は、 Zr^{4+} よりイオン半径の大きい Sm^{3+} の固溶による影響と見られる。 Zr^{4+} は 0.079 nm 、 Sm^{3+} は 0.0964 nm [9]であり、 Sm^{3+} が Zr^{4+} に置換することにより面間隔が増加したと考えられる。面間隔は煅焼温度が高いほど広がっているが、これは図 2-4 で示した XRD 回折結果からも示されるように、煅焼温度が高いほど Sm は ZrO_2 に良く固溶し、煅焼温度が低い場合は完全に固溶していない可能性が推測される。

次に Ni の添加量に対して比較すると、 Ni の添加量が増加するにつれてわずかながら全体的に面間隔が縮小する傾向を示した。これは Sm^{3+} イオン以外にも、 Zr^{4+} イオンよりイオン半径の小さい Ni^{2+} (0.069 nm [9]) が固溶したためと考えられる。図 2-8 は Ni を除き、 550°C の煅焼条件で得られた Zr-Sm 二元系焼結酸化物の $2\theta=27\sim 31^\circ$ における XRD 回折パターンを示している。 $2\theta=28.2^\circ$ に観察された立方晶 Sm_2O_3 222 面の回折線は、 Zr の割合が増えるほど広角側にシフトし、ht- ZrO_2 111 面の回折線は $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比の割合が増えるほど低角側にシフトしたことから互いに固溶しあうと見られるが、しかしながら $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm}) = 0.5$ と 0.7 を比較した場合、 $2\theta=30^\circ$ の ht- ZrO_2 111 面の回折線は回折位置のシフトを伴わずにピークが大きくなり、一方で立方晶 Sm_2O_3 222 面の回折線はシフトを伴わずに縮小していた。 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比が過剰のときに Sm_2O_3 の形成とそれに伴った Zr^{4+} の Sm_2O_3 への固溶は起こるが、本研究で調製した触媒組成のように $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比が 0.250 以下と小さい場合には Zr^{4+} の Sm_2O_3 への固溶は無く、 Sm^{3+} の ZrO_2 への固溶が支配的であると見られる。

2.3.2. BET 表面積と金属分散度

図 2-9 に調製した各触媒の BET 表面積を示す。 Ni の添加量によらず煅焼温度が上がるにつれて表面積は小さくなり、高温条件ほど粒成長している。また Sm^{3+} の固溶濃度に対する変化の割合は小さく、温度環境が同じであれば Sm^{3+} の固溶は表面積の変化に対し、ほとんど寄与していないことが明らかであった。加えて Ni の添加量の差による表面積の変化もほとんど見られず、触媒の表面積変化は煅焼温度環境によるものと考えられる。

図 2-10 には各触媒の金属分散度を示した。BET 表面積と同様、煅焼温度が上がるにつれて分散度は低下した。 Ni の添加量差に対しては、添加量が増すにつれて低下傾向を示した。このことから Ni のシンタリングによる粒成長が起こっており、 Ni の添加量が多いほどその現象が起こりやすくなったためと推測される。 Sm^{3+} の固溶濃度による影響は BET 表面積同様、ほとんど観察されず、これらの物性は煅焼温度環境が影響を与えと考えられる。

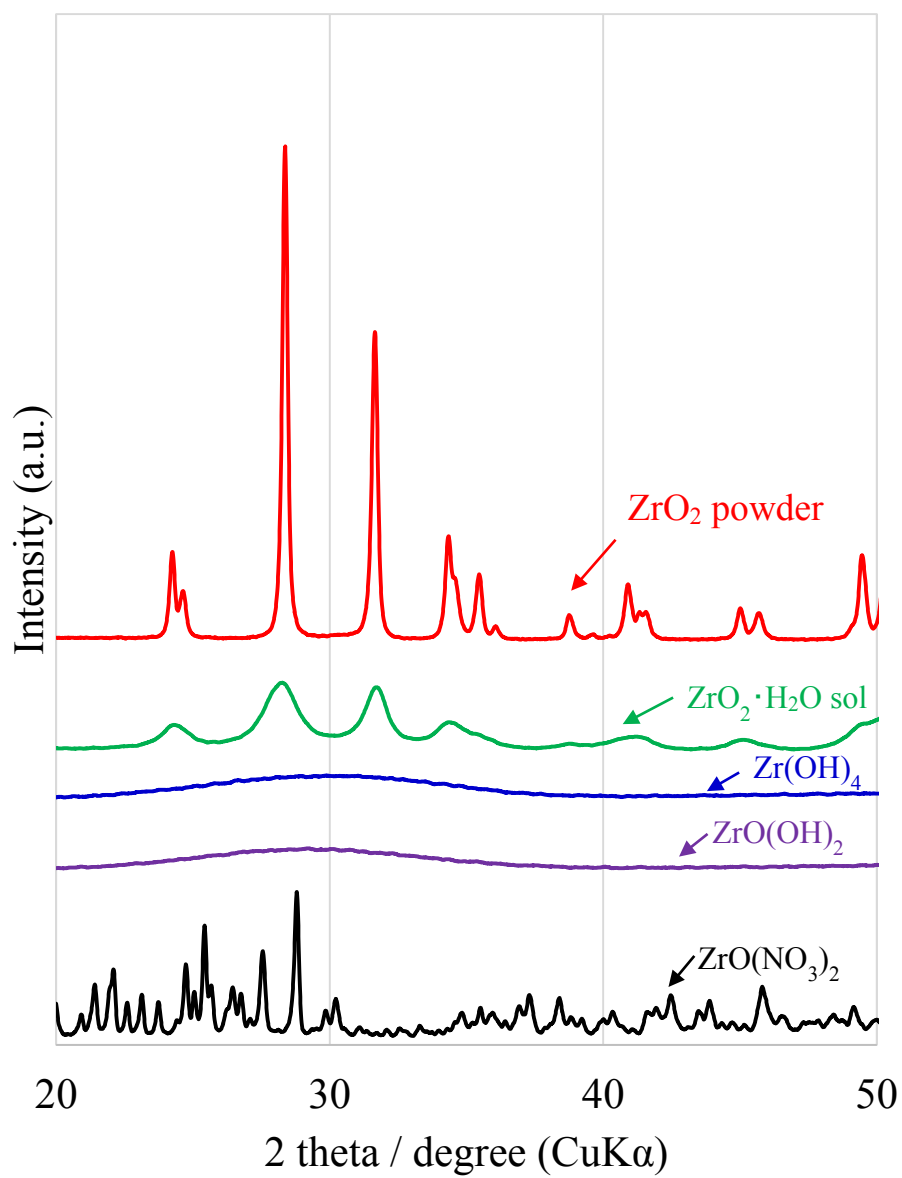


図 2-3. 触媒原料として用いた $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルと、その他ジルコニウム塩試薬の XRD 回折パターン比較

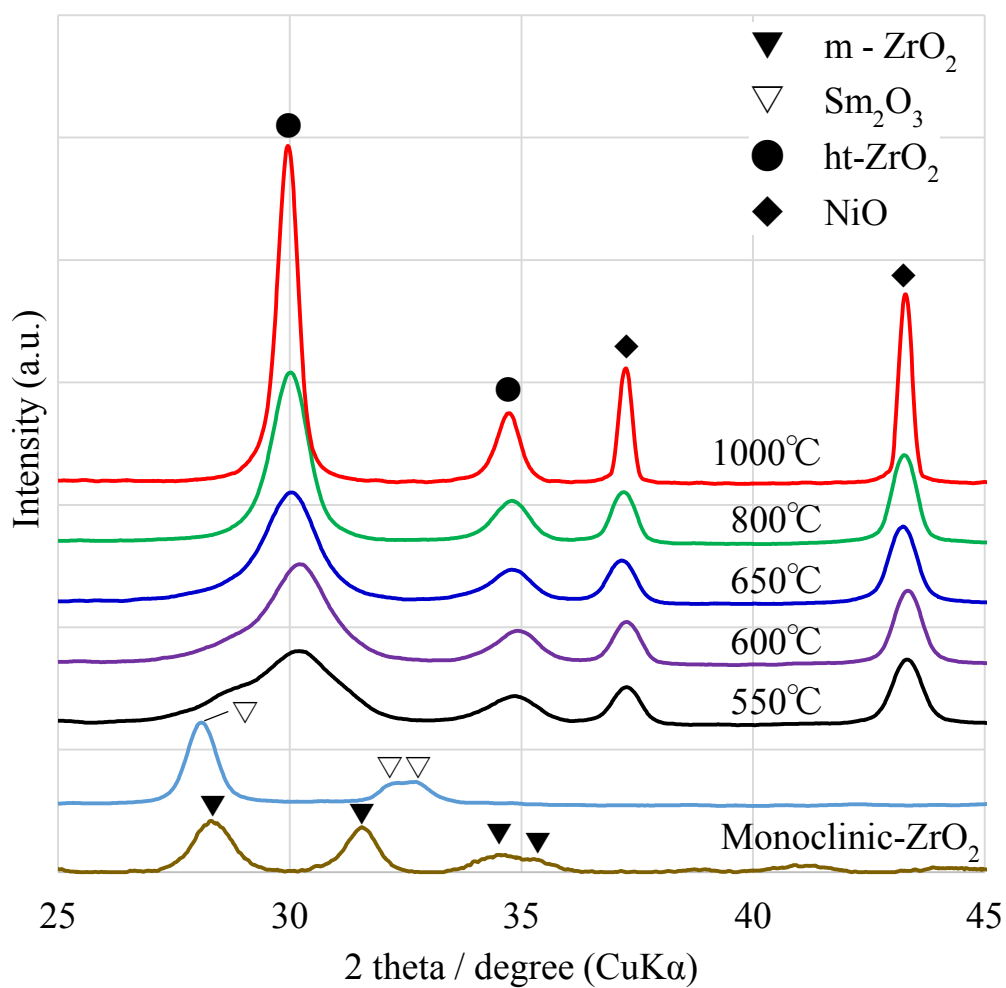


図 2-4. $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.125 とし、Sm を ZrO_2 に固溶して各焼成温度により調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒前駆体の XRD 回折パターン

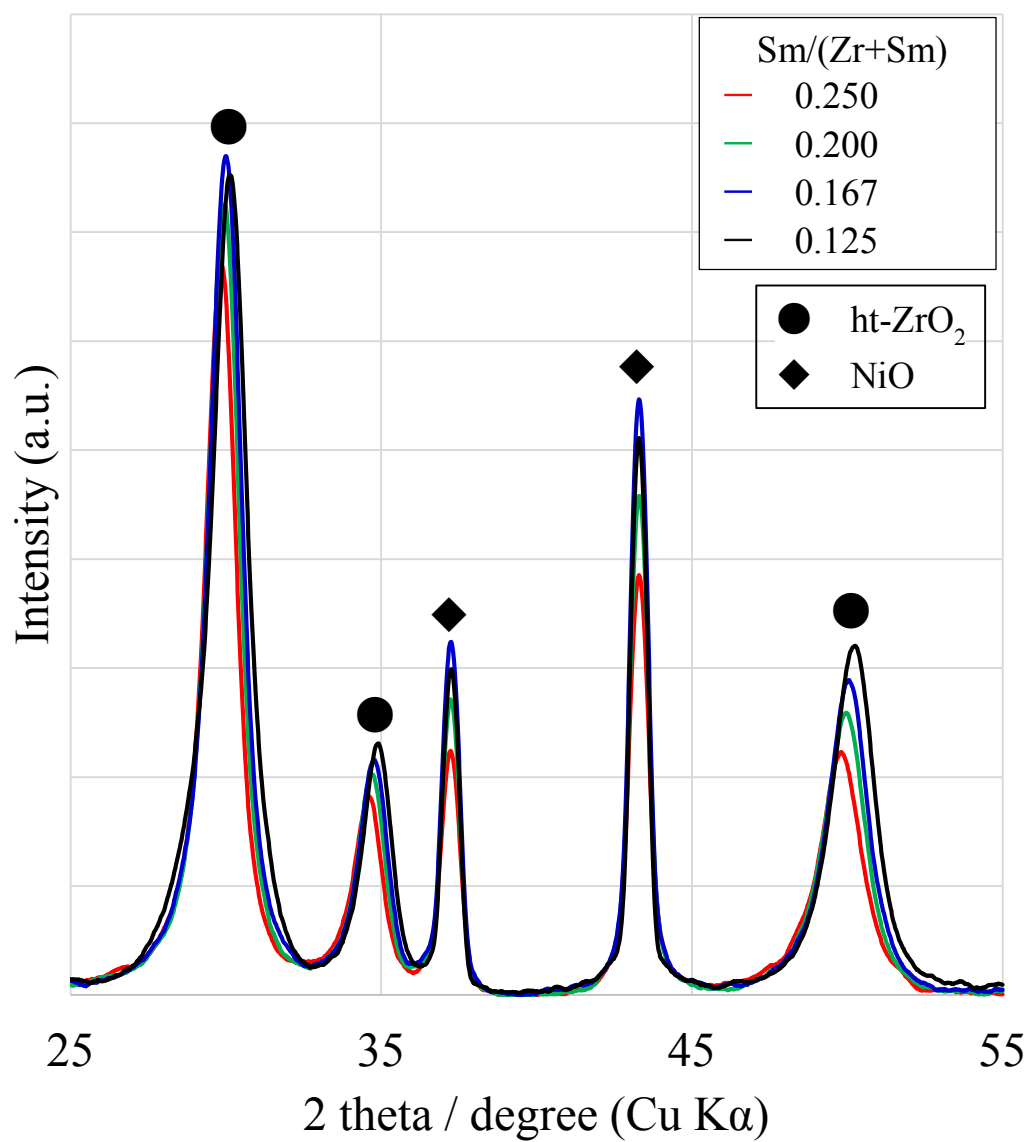


図 2-5. 煅焼温度 650°C とし、 Sm を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒前駆体の XRD 回折パターン

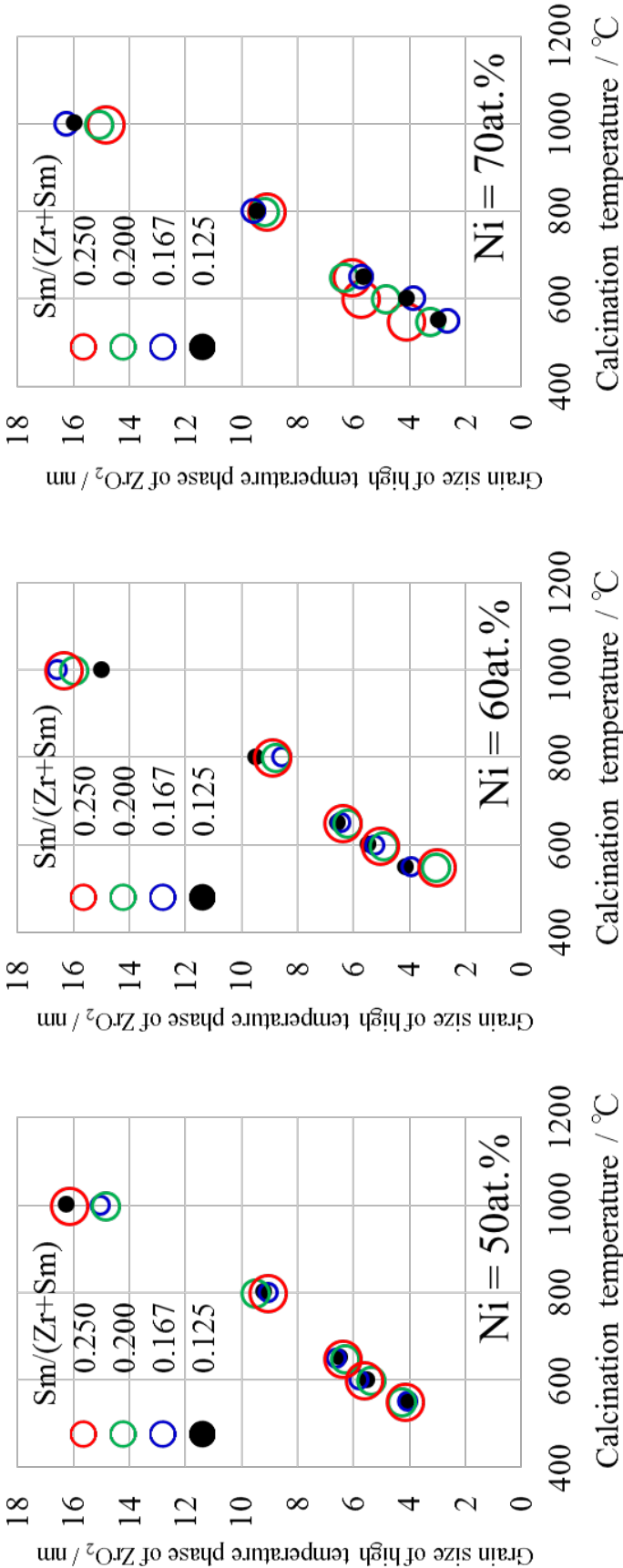


図 2-6. 50～70 at.%Ni とし、各煅焼温度で Sm を ZrO_2 に固溶して調製した Ni/ZrO_2 触媒の高温相 ZrO_2 111 面の結晶子径

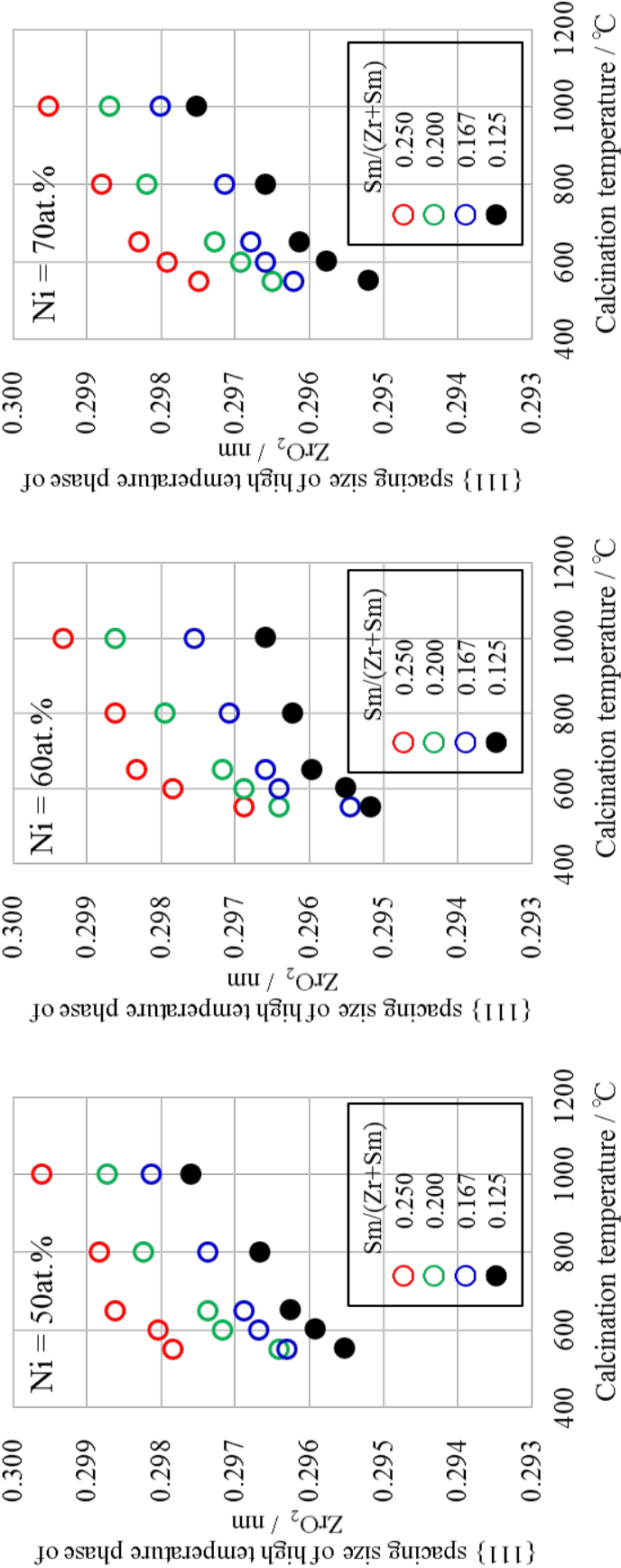


図 2-7. 50～70 at.%Ni とし、各煅焼温度で Sm を ZrO_2 に固溶して調製した Ni/ZrO_2 触媒における高温相 ZrO_2 111 面の面間隔

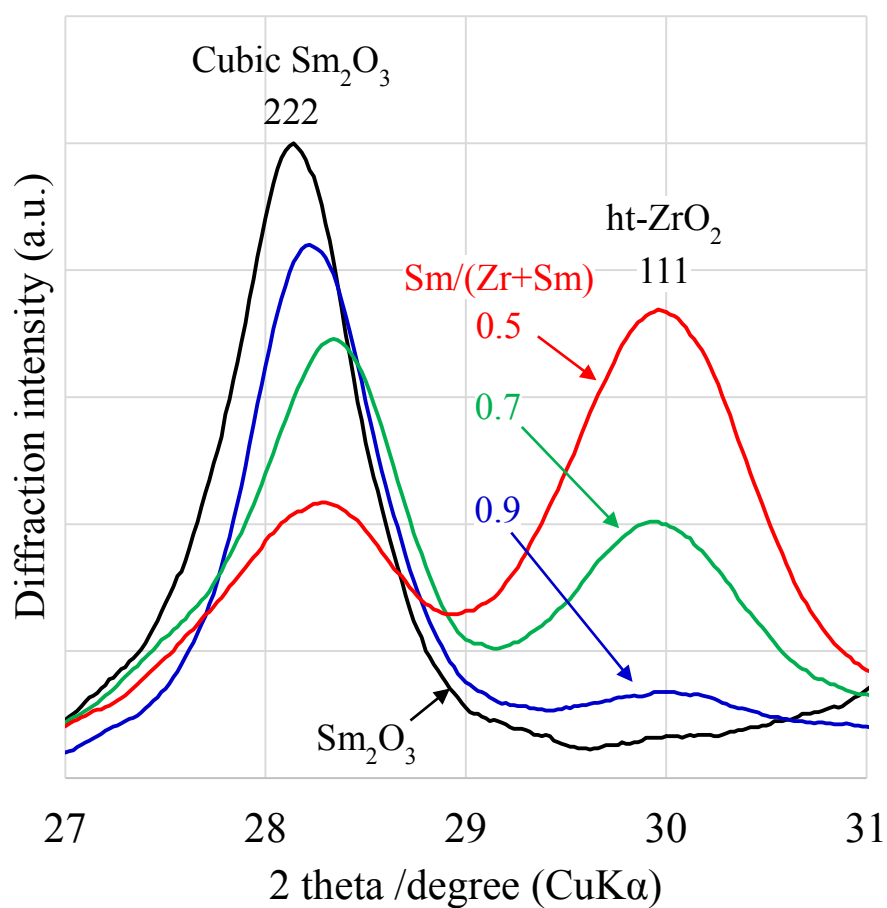


図 2-8. 煅焼温度 550°C として調製した Sm-Zr 二元系酸化物の $2\theta=27\sim31^\circ$ における XRD 回折パターン

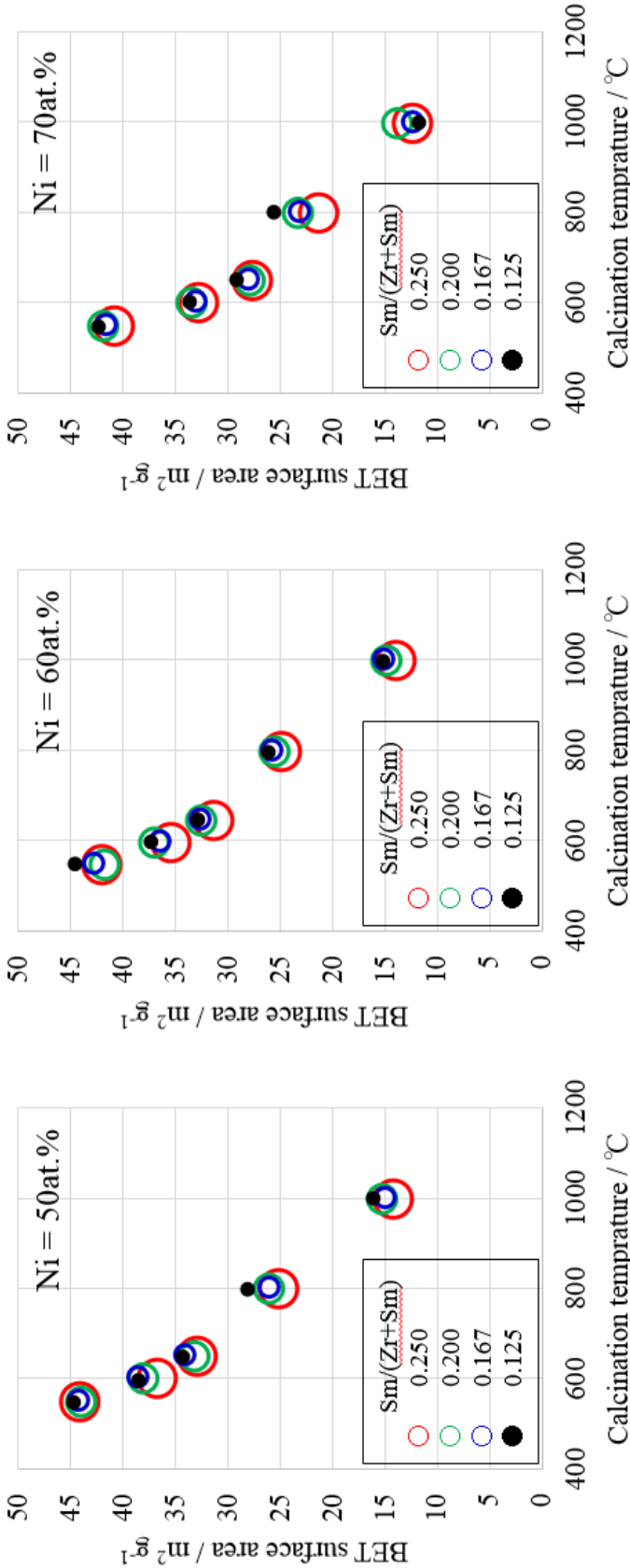


図 2-9. 50～70 at.%Ni とし、各煅焼温度で Sm を ZrO_2 に固溶して調製した Ni/ZrO_2 触媒の BET 表面積

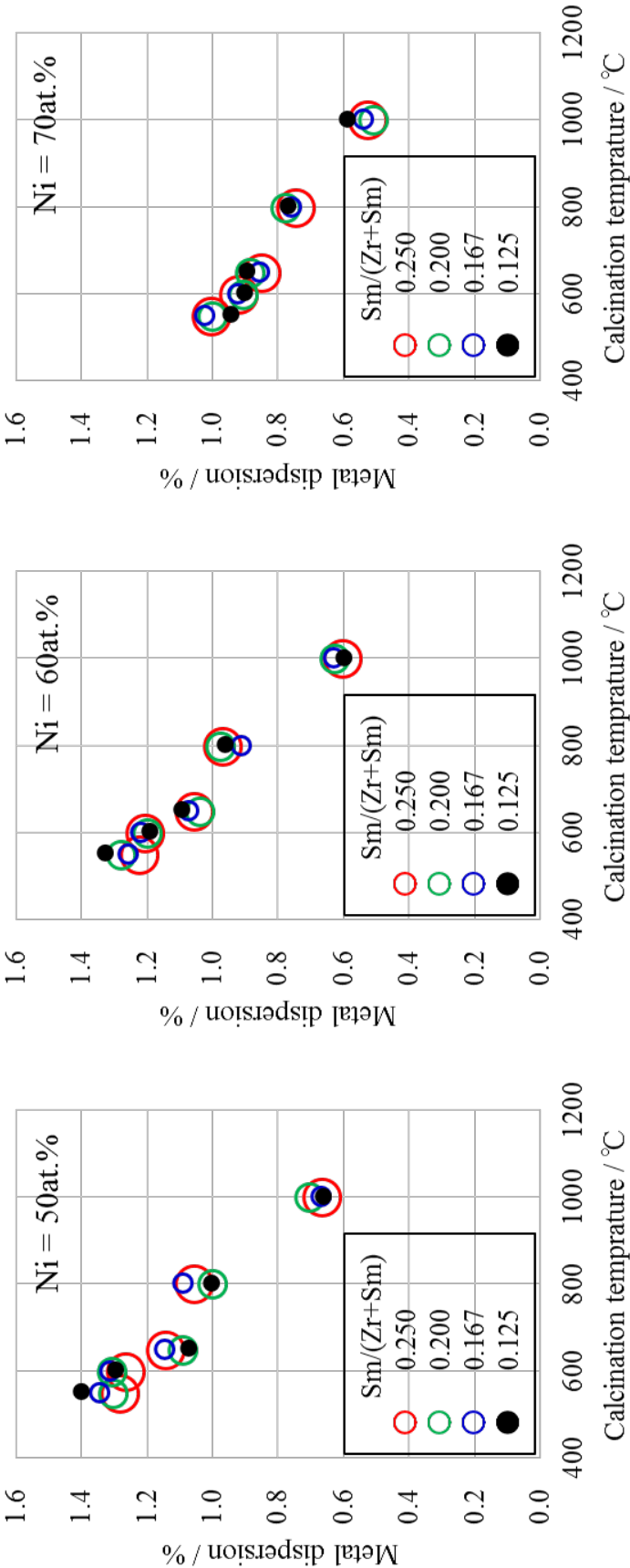


図 2-10. 50～70 at.%Ni とし、各煅焼温度で Sm を ZrO_2 に固溶して調製した Ni/ZrO_2 触媒の金属分散度

2.3.3. 触媒活性

図 2-11 には Ni 添加量を 60 at.%とし、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.125 として各煅焼温度で調製した触媒の CO_2 転換率を示す。この組成比は Yamasaki らによって報告されている、アモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体として得られる触媒において最も高活性を示す組成である[2]。触媒活性は煅焼温度条件が高くなるにつれて向上したが、 1000°C で調製した触媒は活性が低下し、煅焼温度 650°C および 800°C の条件で調製した触媒が高活性を示した。いずれの煅焼温度条件でも CO はガスクロマトグラフィの検出限界であった。また、マスフローメーターの値と出口ガス濃度の関係から求めたカーボンバランスもほぼ一致することから、反応した CO_2 は選択率が 100%としてメタンへ転換していると考えられる。両温度条件で調製した触媒は反応温度 350°C 以上で平衡転換率に到達して活性が高いことを示し、煅焼温度環境は 650°C から 800°C の間が適していることが明らかとなった。さらに、本実験で改めて評価したアモルファス合金を前駆体とする触媒と比較すると、煅焼温度 650°C および 800°C で調製した触媒はアモルファス合金由来の触媒と遜色のない活性を示し、煅焼法の有効性を明らかとした。

図 2-12 は適切な煅焼温度 650°C および、 800°C とし、 Ni の添加量、 Sm^{3+} の固容量を変化させて調製した触媒の、反応温度 300°C における二酸化炭素転換率を示す。触媒活性は煅焼温度の条件によらず、 Ni の添加量が少ないほど向上し、また Sm^{3+} の固溶濃度を、アモルファス合金を前駆体とする触媒における最適組成よりやや高くした触媒の方が高活性を示した。また煅焼温度に対する比較では、活性差は小さいながら 650°C の方が、全体的に活性が高い結果を示した。

2.4. 考察

アモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒は、 Ni が t-ZrO_2 に担持された構造であり、メタン選択率がほぼ 100 %かつ高活性を示すことが報告され、特に Ni を 60 at.%、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.125 の組成が最も高活性と論じられている[2]。しかし高活性を示す一方で、量産性に乏しく実用規模への適用が難しいために実用化には至っていなかった。そこで本研究では良好な量産性を見越した高活性 $\text{Ni}/\text{t-ZrO}_2$ 触媒の調製を目的とし、 Ni の硝酸塩を $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゾルおよび、正方晶型 ZrO_2 を形成するための添加元素として Sm の硝酸塩と同時に混合させ、混合スラリーを高温で煅焼する、煅焼法による触媒調製を試みた。 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})=0.125$ とし、煅焼法によって調製された触媒は、図 2-4 に示すように煅焼温度が 650°C 以上の条件であるとき、 t-ZrO_2 と NiO で構成される前駆体が調製可能であった。また Ni の添加量によらず低温煅焼条件では非完全固溶状態の t-ZrO_2 および、 Sm_2O_3 の結晶相が観察され、 Ni を煅焼時に同時に添加にすることでは ZrO_2 の高温相形成を阻害せず、煅焼法であっても $\text{Ni}/\text{ht-ZrO}_2$ 触媒の調製が可能であることを示した。一方で $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比を大きくした場合は正方晶型だけでなく、立方晶型の ZrO_2 を含むことが推測され、煅焼法によって調製した触媒は Ni が ht-ZrO_2 に担持された構成であることが明らかとなった。ま

た Ni と Sm のみで煅焼して得られた混合酸化物の XRD 回折により、 Sm^{3+} が NiO に幾らか固溶することも明らかとなった。

触媒活性は、煅焼温度をパラメータとした場合、図 2-11 に示した 60 at.% Ni に $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比を 0.125 として調製した触媒の活性評価において、煅焼温度が上昇するにつれて活性は向上し、 1000°C の条件では低下傾向を示した。これは Ni の添加量および、 Sm^{3+} の固溶濃度によらず同じような煅焼温度に対する傾向を示していた。低温条件では Sm^{3+} が完全に固溶しておらず、 ht-ZrO_2 以外の酸化物相や低結晶相を含み、 ht-ZrO_2 の割合の減少が活性低下の要因となったと見られる。一方、 1000°C の煅焼条件では Sm^{3+} がほぼ完全に固溶した t-ZrO_2 によって構成された触媒であるにもかかわらず活性が低下した。これは図 2-9 および図 2-10 に示したように、 1000°C の煅焼温度条件で調製した触媒は BET 表面積、金属分散度が他の温度条件に比べて低下しており、 Ni および t-ZrO_2 ないし ht-ZrO_2 の粒成長により活性サイトが減少したためと考えられる。従って Sm^{3+} が十分固溶した ht-ZrO_2 を形成し、かつ活性を示すための煅焼温度条件は 650°C から 800°C が煅焼法の最適条件であることが明らかとなった。

また、アモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒の最良組成である $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比を 0.125 とする 60 at.% $\text{Ni}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ 触媒は、本研究で用いた煅焼法により調製した同組成の触媒と比較すると、煅焼温度 650°C または 800°C とした場合では同等の活性を示したことから、適切な煅焼温度により調製すれば、煅焼法は十分有効性があると考えられる。

高活性を示すための最適組成の評価では、 Ni の添加量や $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比によって変化を示した。図 2-12 に示したように煅焼法で調製した触媒は、 Sm^{3+} の固溶濃度をこれまでよりやや高くすることによって、活性が高くなる場合が確認された。 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比における触媒活性を比較すると、BET 表面積や金属分散度は大きな違いを示していない。また、図 2-4 および図 2-6 に示した XRD 回折および面間隔の推算により、本研究で調製した触媒は Sm の添加量が増えるほど面間隔が広がって ht-ZrO_2 相を構成し、 Zr^{4+} に対する Sm^{3+} の置換量も増加している。このことから従って、触媒の物理的性質のよるものではなく Sm^{3+} の ZrO_2 に対する固溶濃度に対して活性が変化を与える可能性が示唆された。 Sm^{3+} が格子中の Zr^{4+} を置換した場合、 ht-ZrO_2 相内に酸素空孔が形成される。これは酸素空孔が、 Zr^{4+} より価数の小さい Sm^{3+} が Zr^{4+} と置換することによって生じる電荷バランスを補償するように ZrO_2 結晶構造内に発現するためである。過去の研究では m-ZrO_2 が含まれるアモルファス Ni-Zr 合金を前駆体とする触媒は t-ZrO_2 を担体とする Ni-Zr-Sm 触媒に比べて活性が小さく、 t-ZrO_2 の割合がますます活性が高くなることを明らかにしている[10]。 m-ZrO_2 は一般的に酸素空孔を含まない安定構造を示す結晶相であること、そして本章での実験結果を踏まえると Sm^{3+} の固溶により形成した酸素空孔がメタン化反応に対して効果性を示し、またその割合が高くなることによって二酸化炭素のメタン化活性が向上するといった、酸素空孔の存在と活性の間に関連性があることが推測される。

一方、 Ni 添加量における触媒活性では、 Ni 添加量が多いほど活性は低下傾向を示した。

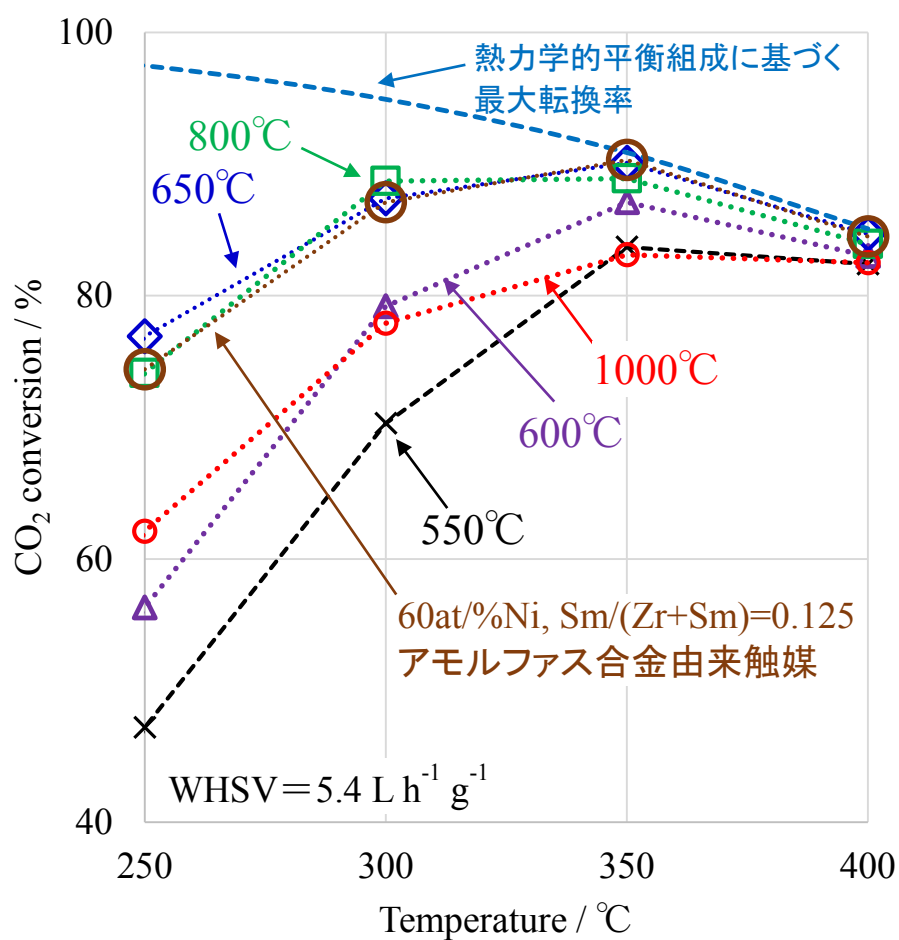


図 2-11. $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.125 とし、各煅焼温度で調製した 60 at.% $\text{Ni}/\text{ht-ZrO}_2$ 触媒の、流量 $5.4 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 環境下における CO_2 転換率

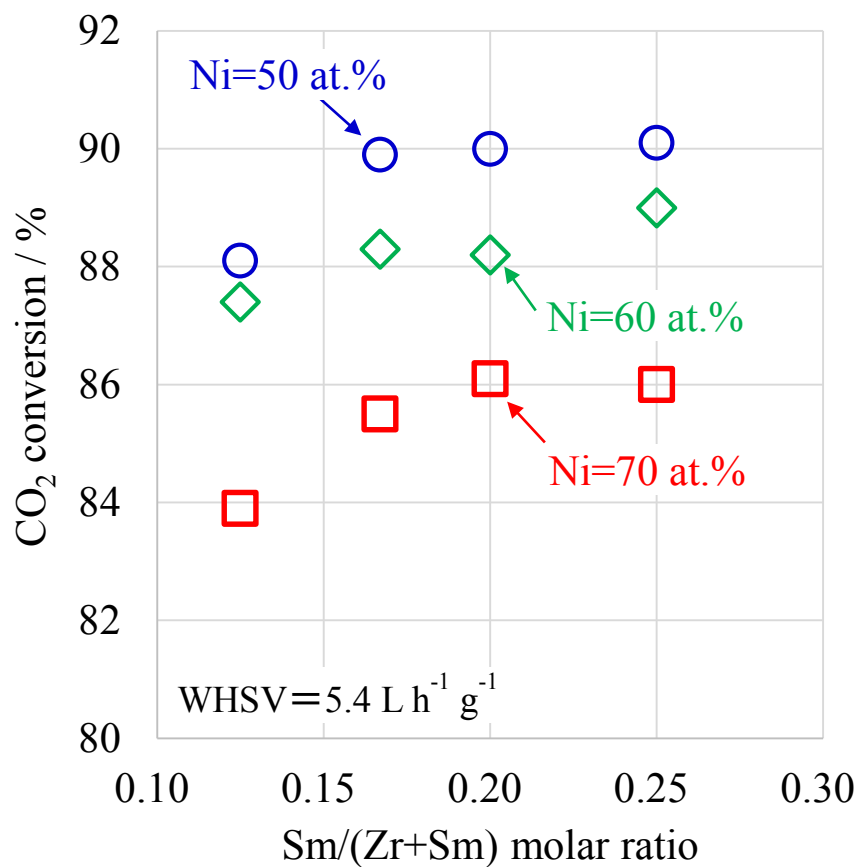


図 2-12. 煅焼温度 650°C および 800°C とし、 Sm を ZrO_2 に固溶して調製した $50 \text{ at.}\% \text{ Ni}/\text{ht-ZrO}_2$ 触媒の、流量 $5.4 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 、反応温度 350°C 環境下における CO_2 転換率

Ni の最適添加量とされてきた 60 at.%[2]に比べると 50 at.%の添加量のほうが高い活性を示した。図 2-9 および、図 2-10 の物理的性質を比較すると、BET 表面積では大きな違いは見られないが、金属分散度は Ni 添加量が多いほど小さい。これは Ni の添加量を多くすることにより、担体への Ni の分散性の不良化が影響したと推測される。

以上のように煅焼法により触媒を調製する場合、Ni の担持量は過剰にならない程度に、50 at.%とし、ZrO₂ に固溶する Sm³⁺の量が十分かつ、結晶子径が過剰に大きくならずに ht-ZrO₂ 結晶相を形成するように、650～800℃ の煅焼条件とすることが最適であることが明らかとなった。

2.5. 小括

Ni/ZrO₂ の触媒調製について、Ni および Sm の硝酸塩を溶解した水溶液に ZrO₂·nH₂O ゼルを加えたスラリーを用い、これを煅焼することによって得られる、量産性に適した触媒調製法を試みた。

1. 煅焼法による触媒調製は、煅焼温度を 650 °C 以上とした場合に Sm³⁺が固溶した正方晶と立方晶を含む ht-ZrO₂ を形成することが明らかとなった。
2. Ni 塩を添加し同時に焼結させることは、ht-ZrO₂ 形成に対して阻害の影響とならず、煅焼温度が十分であれば、Ni/ht-ZrO₂ 触媒の調製が可能であることが明らかとなった。
3. 煅焼法により調整した触媒は、これまで二酸化炭素のメタン転換に対し最も高活性であったアモルファス Ni-Zr-Sm 合金と遜色のない触媒活性を示し、ZrO₂·nH₂O ゼルを用いた煅焼法は有効であることを明らかにした。
4. 触媒活性は煅焼温度が 650 °C から 800 °C で調製した条件が最も良く、また Sm³⁺の固溶濃度が高い方が比較的良好な活性を示した。BET 表面積や金属分散度の差は、触媒組成によって大きな変化を伴っていないことから、ht-ZrO₂ の形成が触媒の高活性化の前提条件であり、さらには Sm³⁺の ZrO₂ 結晶構造への固溶によって形成される酸素空孔が二酸化炭素のメタン化に寄与している可能性が推察された。
5. 過剰な Ni 添加量は BET 表面積や金属分散度の低下を招き、分散性の不良化が推測され、その結果触媒活性が低下すると考えられ、煅焼法による Ni/ht-ZrO₂ 触媒の調製における Ni の添加量は 50 at.%程度が適していることが明らかとなった。

2.6. 参考文献

- [1] 触媒調製および試験法、触媒工学講座 5 触媒学会編集、知人書館 (1965)
- [2] 山崎 倫昭、博士学位論文、東北大学 (2000)
- [3] 元素別触媒便覧、触媒工学講座 10 触媒学会編集、知人書館 (1967)
- [4] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 2 (1918) 98-100.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [6] 第一希元素化学工業株式会社、特開 2000-247641. 2000-09-12.
- [7] P. Canton, G. Fagherazzi, R. Frattini, P. Riello, *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999) 475.
- [8] D. Kim, S. H. Hyun, S. G. Kim, M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 597-599.
- [9] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 25(5) (1969) 925-946.
- [10] H. Habazaki, T. Yoshida, M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Hashimoto, Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 114(1998) 261-266.

第三章

Ca²⁺を固溶した ZrO₂ を担体とする Ni/ZrO₂ 触媒の

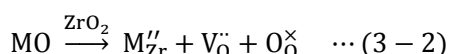
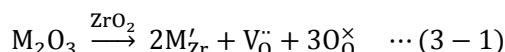
メタン化反応活性

3.1. 緒言

第二章では Sm^{3+} を ZrO_2 へのドーパントとして用い、煅焼法によって調製した高温相 ZrO_2 (ht- ZrO_2) を担体とする Ni 触媒は、アモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒と遜色のない活性を示すことを明らかにした。触媒調製において、最適な煅焼温度範囲が存在し 650°C から 800°C の間が好ましく、低温では Sm^{3+} イオンが完全に ZrO_2 には固溶されず、逆に高温では BET 表面積や金属分散度の減少などによって活性が低下することが示された。また触媒活性は Sm^{3+} イオンの固溶量によって変化を示し、比較的固溶濃度を高くする方が活性は高いことを示したことから、ht- ZrO_2 結晶構造内に形成される酸素空孔が反応に対して関与すると推測された。

酸素空孔は Zr^{4+} イオンより価数の小さい金属イオンが固溶することによって形成されることは良く知られている。近年、酸素空孔が触媒反応の活性に寄与することを論じた報告が公表されている。例えば Bellido らは、カルシウム (Ca) をジルコニア (ZrO_2) に固溶させて調製した Ni /正方晶 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 触媒を用いた CO_2 のドライリフォーミング反応について、反応活性とイオン伝導率の間に良好な関連性があることを報告している[1]。また、Tada らは CeO_2 に Ni を担持した触媒を、その他 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO を担体とした Ni 触媒と比較して CO_2 のメタン化反応活性を評価し、 CeO_2 のレドックス還元機構がメタン化反応機構に関与すると論じており、酸素空孔の存在が活性に重要な役割を示すとしている[2]。

酸素空孔が触媒反応に寄与すると考えた場合、価数の小さい方を用いるにより、空孔の割合は一般的に増加すると考えられる。式 3-1 は第二章で用いた Sm のような 3 価カチオンが、3-2 は Ca のような 2 価カチオンがジルコニアに固溶した場合の Kröger-Vink 式である。



従って、Bellido ら[1]が用いたように 2 価の Ca^{2+} イオンは、3 価の Sm^{3+} イオンを固溶するよりも同一の固溶濃度において理論上空孔の割合は増加すると考えられる。第二章の結果から仮定した酸素空孔が触媒活性に対して効果的であれば、空孔の割合を増やすことによって、さらなる活性向上を期待できる。そこで本章では Ca を ZrO_2 へのドーパントとして用い、酸素空孔の割合を意図的に増やした ht- ZrO_2 に担持した Ni 触媒の調製とその効果について評価した内容を報告する。

3.2. 実験方法

3.2.1. 触媒調製

$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゴル（日産化学工業製ナノユース® Zr-30AH）溶液中に、硝酸カルシウム四水和物（和光純薬工業製）および、硝酸ニッケル六水和物（いずれも和光純薬工業製）を溶解

した混合溶液を投入し、淡緑色のスラリーを一晩攪拌させた。 Ni の割合は酸素を除く三種の元素組成において 50 at.%とした。また Ca 添加量はモル分率 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ が 0.1~0.333 となるように調製した。その後 170°C で 2 時間余剰水分を蒸発させ、高粘度のスラリーを得て再度攪拌させた後、煅焼した。煅焼温度は前章の結果で得られた最適温度に倣い、 650°C および 800°C とした。煅焼後に得られる酸化物固形体は含浸法同様に瑪瑙乳鉢で粉碎後、150 μm メッシュ径の金属篩いにかけて、酸化物粒子とした。また酸化物粒子を内径 15 mm ϕ ×100 mm 長の SUS316 ステンレスチューブで作製した還元用の管に充填し、管の周囲を電気炉で覆って管内を 400°C に保ち、 0.5 L min^{-1} の水素気流下で 5 時間還元を行い、触媒を得た。活性の比較対象として Ca^{2+} フリー ($\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})=0$) とする単斜晶 ZrO_2 (m- ZrO_2) を担体とし、50 at.%の Ni を担持した触媒を同様の方法で調製した。

3.2.2. 触媒の物理的性質評価

(a) X 線回折法による結晶構造評価

触媒の X 線回折測定には SHIMAZSU XRD-6100 を用いた。X 線源の管球は Cu とし、管球から発生する $\text{Cu K}\alpha$ 線 ($\lambda=0.15418\text{nm}$) を用いて回折パターンを得た。管球の出力は 40 kV, 30 mA とした。結晶粒径 D [nm]の評価は 2-1 式で示した Scherrer の式を用いて評価を行った。

(b) 触媒表面積測定

調製した触媒の表面積を Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET 法) により求めた。測定にあたり 0.2 g の還元処理された触媒を測定用試験管に投入し、BELPREP-vac II (マイクロトラックベル株式会社製) を用い、 350°C で 3 時間、真空下で前処理を行った。その後 BELSORP-mini II (マイクロトラックベル株式会社製) に試験管を装着し、 -196°C における窒素の吸着等温線を相対圧力に対して多点でプロットし、単分子吸着量から表面積を計算した。

(c) 触媒表面におけるニッケル金属の分散度

Ni 金属の分散度は触媒評価分析装置 BELCAT-A (マイクロトラックベル株式会社製) を用いて測定した。測定はパイレックス製 U 字管に還元処理された触媒 0.1 g を投入し、装置に接続後、水素気流下、 400°C で 1 時間再還元処理を行った後、室温まで冷却させた後、10 %の CO を含む He 混合ガスをパルス流通させ、 CO の吸着飽和量から触媒表面に分散している Ni 金属の分散度を計算した。

(d) SEM/TEM/EDS による表面観察

得られた触媒中の構成元素の分散性や粒子径を視覚的に評価するため、Hitachi HD-2000 電子顕微鏡を用いて観察し、EDS により元素マッピング評価を行った。

3.2.3. 触媒活性評価方法

試験装置は図 2-2 で示した装置構成に、校正用ガスとして用いた N_2 の導入のため、新たに N_2 のガスフローラインを増設させた (図 3-1)。反応条件は、より Ca の添加量の間における活性差を明確化するため、高速流量化で行った。また触媒の充填量が十分多い場合、反応量に伴う発熱量の影響によって温度制御が困難になりやすいため、メタン化反応に対して不活性である γ アルミナ粉体により調製した触媒を希釈して反応実験を行った。希釈は触媒 0.15 g に対し、希釈後の触媒体積が 10 cm^3 となるようにアルミナの量を調整した。その際のアルミナの量はおよそ 8.75 g であった。希釈した触媒を内径 15 mmφ×長さ 100 mm の SUS316 ステンレス製反応管に充填し、 0.5 L min^{-1} の水素気流下、 400°C で 1 時間再還元処理を行った。その後マスフローコントローラーを用いて水素 0.76 L min^{-1} 、二酸化炭素 0.19 L min^{-1} 、また転換率を計算するための校正ガスとして窒素を反応ガス中の濃度として 5 mol% となるよう、 0.05 L min^{-1} を加えて混合し、反応管に流通させて反応実験を行った。このときの単位質量あたりの流量は $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ であった。反応温度は触媒充填層の中央に挿入した熱電対の指示温度に従い、電気炉を制御しながら 200 から 400°C の間、 50°C 間隔で活性評価を行った。活性には二酸化炭素の転換率を以下に示す式 3-3 を用いた。

$$x = \frac{V_{\text{CO}_2 \text{ Inlet}} - V_{\text{CO}_2 \text{ Outlet}}}{V_{\text{CO}_2 \text{ Inlet}}} \times 100(\%) \quad \cdots (3-3)$$

反応後の二酸化炭素の体積は、校正ガスである窒素は反応に関与せず出入り口間での流量は変化しないため、窒素の体積とガスクロマトグラフィで測定した反応後の二酸化炭素濃度から求められる。

3.2.4. CO_2 の昇温脱離測定

触媒表面の状態を比較評価するため、二酸化炭素の昇温脱離 (CO_2 -Temperature Programmed Desorption : CO_2 -TPD) を測定した。測定には Microtracbell 社製 BELCAT-A を用いた。石英製 U 字管に石英ウール 0.05 mg を、その後触媒を 0.1 g 充填し、 400°C 、1 時間水素気流下で再還元処理を行った後、He 気流下に切替え、室温まで冷却させた。その後、10% の CO_2 を含む He ガスを 1 時間流し、触媒に CO_2 を吸着させた。吸着後、室温下で He ガスを 30 min 流通させて物理吸着分の CO_2 を除いたのち、He ガス流通下 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で測定を行った。脱離する二酸化炭素の分析には TCD 型の検出器を用いた。また比較対象として、50at.%Ni と CaO で構成される酸化物を、3.2.1.項に示した調製法と同様のプロセスで調製し、測定を行った。

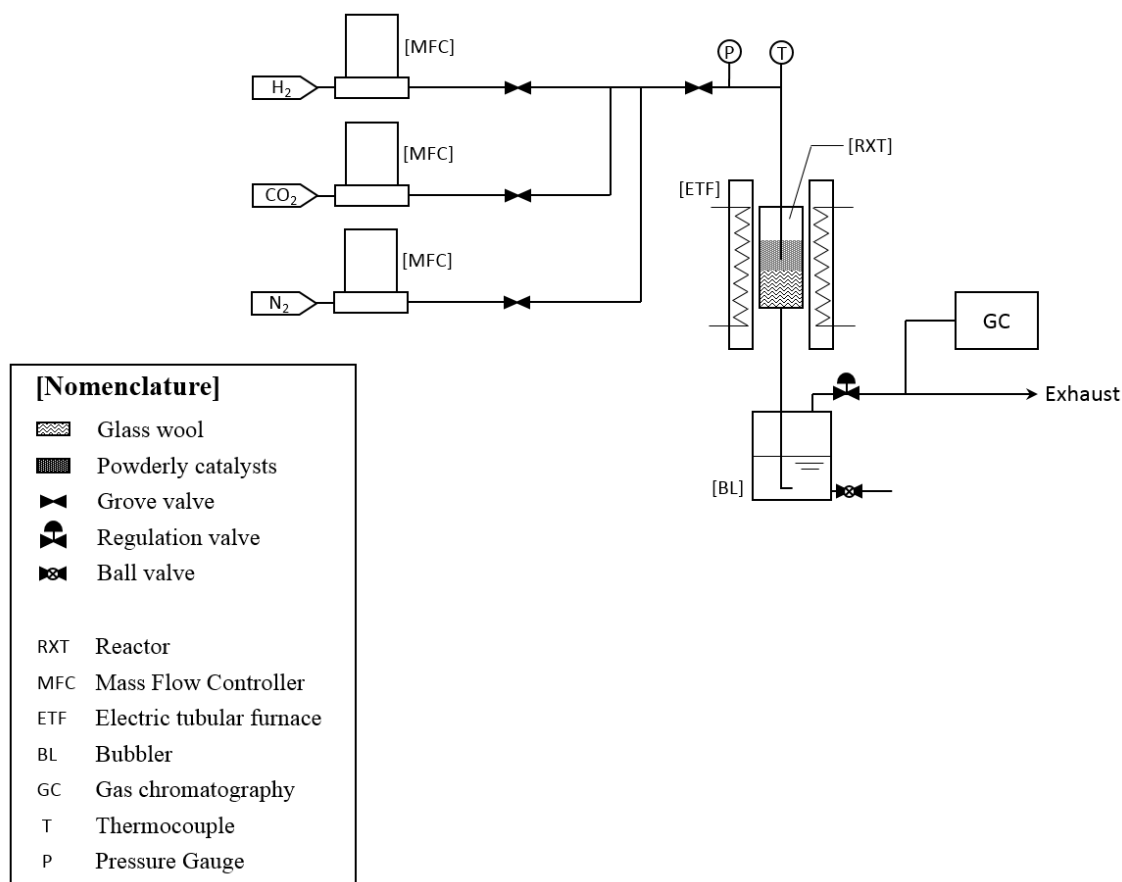


図 3-1. 校正用 N_2 ガスラインを増設した高速流通環境下実験用の触媒活性評価試験装置概略図

3.3. 実験結果と考察

3.3.1. 触媒活性

図 3-1 および 3-2 はそれぞれ 650°C および 800°C の煅焼温度で得られた各触媒の反応活性である。煅焼温度に関わらず Ca^{2+} を ZrO_2 に固溶させた触媒は、単斜晶 ZrO_2 (m- ZrO_2)や SiO_2 に Ni を担持した触媒に比べて活性が高く、 Ca^{2+} イオンの ZrO_2 へのドーピングは活性向上に対して効果的であった。また、いずれの触媒もガスクロマトグラフィでは CO は検出限界以下であり、メタン選択率はほぼ 100%であった。活性は煅焼温度によらず、反応活性は $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ で示されるモル比が増加するほど向上し、0.167 から 0.200 の触媒が最も高い活性を示したが、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ が 0.200 以上では活性は低下傾向を示した。また $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比が 0.167 および 0.200 の触媒は煅焼温度によらず、反応温度が 400°C のときには $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ という非常に大きな流速でありながら、ほぼ熱力学的平衡組成に到達するほど高い活性を示した。煅焼温度差間において反応活性を比較すると、 800°C で煅焼した触媒はより低温の 650°C で煅焼した触媒に比べてわずかに下がったが、劇的な差は見られず、特に $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$

比 0.167 の触媒においては煅焼温度が高い条件によらず、 400°C における CO_2 転換率は平衡組成に到達した。

図 3-3 は、前章にて検討した Sm^{3+} イオンをドーパントとする触媒において高い活性を示す触媒組成群であった、 $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ モル比 0.167 および 0.200 の組成比とし、同じ Ni 添加量 50 at.%で調製した触媒を同一の反応環境下で活性を評価し比較したものである。 250°C 以下ではほぼ同じ CO_2 転換率を示し、明確な差異は確認されなかったが、 300°C 以上の反応環境では Ca^{2+} をドーパントとした触媒の方が高い活性を示した。前章に加え、これまで過去に用いられてきたアモルファス Ni-Zr-Sm 合金を前駆体とする触媒は反応温度が 350°C でも平衡組成に到達していたが、実施してきた反応環境が比較的流速の遅い $3.0\sim 5.4\text{ L h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ 程度であり、反応が進むのに十分な触媒層における滞留、通過時間を持ったためと考えられる。しかし $\text{Sm}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ 比 0.167 とする 50 at.% $\text{Ni}/(\text{Zr}+\text{Sm})$ 触媒は、この実験環境において 400°C の反応環境であってもわずかに平衡組成には到達していない。その一方で、 Ca をドーパントとし、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比 0.167 とする 50at.% $\text{Ni}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 触媒は反応温度 400°C において平衡組成に到達しており、 Ca は Sm よりもメタン化反応に対して効果的な ZrO_2 へのドーパントであることが明らかとなった。

3.3.2. 触媒の結晶構造

図 3-4 は水素還元処理後の触媒の XRD 回折パターンである。煅焼温度 650°C で得た触媒の主要回折ピークは Ni および ht-ZrO_2 である。 Ca^{2+} を添加した ZrO_2 の二元系合金状態について、高温環境下の状態図は多く報告されているが、本研究で行った焼成温度のような比較的低温環境下の状態図の報告は多くない。しかしながら低温環境かであっても Ca^{2+} イオンの固溶濃度が多い場合、立方晶型をとることが報告されており[3]、加えて、 Ca^{2+} イオンの固溶濃度が高い触媒は第二章で用いた Sm^{3+} 同様、 $2\theta=30^\circ, 34.8^\circ, 50.1^\circ$ それぞれの回折線の間隔が立方晶型に近いことから、 Ca をドーパントとして調製した触媒も Ni が ht-ZrO_2 に担持された構成であると考えられる。また一部の触媒には未還元 of NiO も観察された。加えて $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比が 0.167 以下のときには m-ZrO_2 の結晶相も観察された。実験で取り扱った反応温度領域では m-ZrO_2 型が熱力学的安定相であり、 1000°C 以上の温度環境で正方晶型となるが、煅焼時に ZrO_2 の結晶構造内に Ca^{2+} イオンが置換固溶することにより、常温でも正方晶や立方晶型が存在するようになる。このほか、 Ni^{2+} イオンも置換型で固溶することを前章の実験結果から得ている。従って本実験で得た触媒は Ni が $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Ni}_y\text{O}_{2-x-y}$ 酸化物に担持された触媒構成であると考えられる。 Ca を添加せず、同じ調製条件で得た 50 at.% Ni/m-ZrO_2 の回折線は fcc Ni 相および単斜晶 ZrO_2 相のみが観察された。

図 3-5 に示した、煅焼温度 800°C で調製した触媒は 650°C の条件に比べて異なる回折を示した。 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比が 0.167 より小さい場合は 650°C と同様 ht-ZrO_2 相を主体とし、部分的に m-ZrO_2 相を含んでいたが、 m-ZrO_2 相の割合は 650°C より減少した。しかし $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比が 0.167 以上の触媒では新たに CaZrO_3 の結晶相が観察され、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比が大きくなる

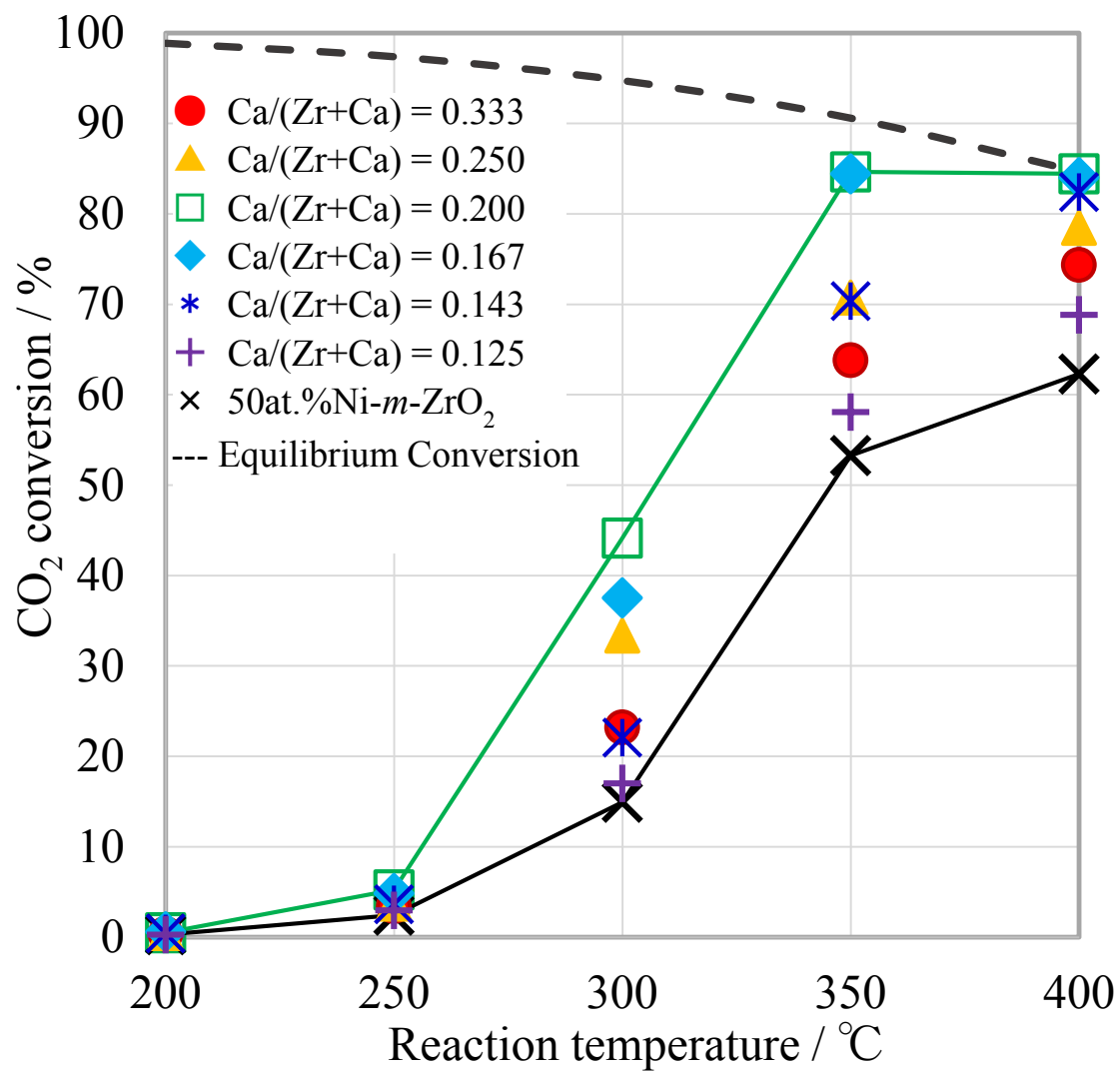


図 3-1. 煅焼温度 650°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の、触媒単位質量あたりの流量 $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 環境下、各反応温度に対する二酸化炭素転換率

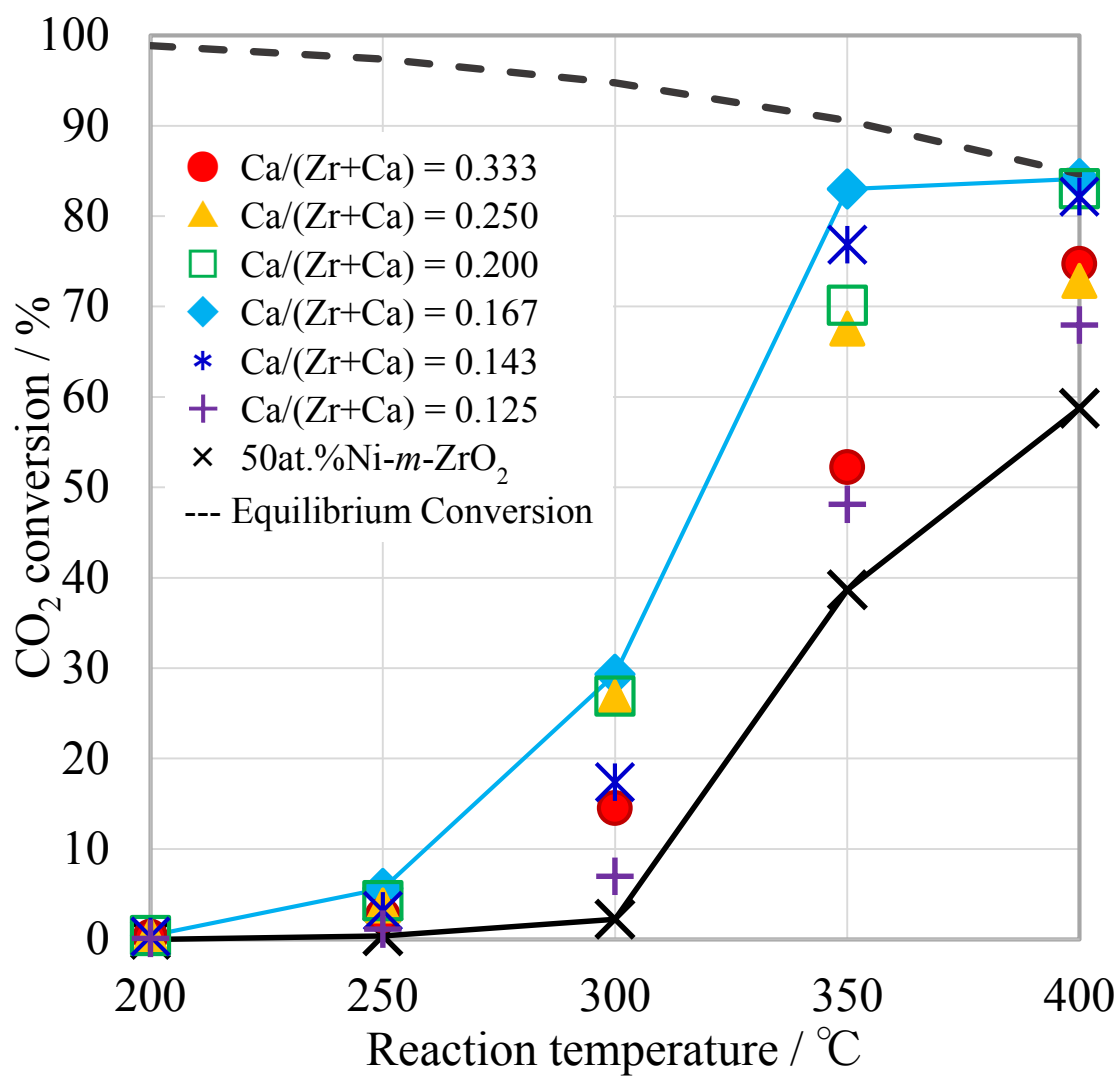


図 3-2. 煅焼温度 800°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の、触媒単位質量あたりの流量 $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 環境下、各反応温度に対する二酸化炭素転換率

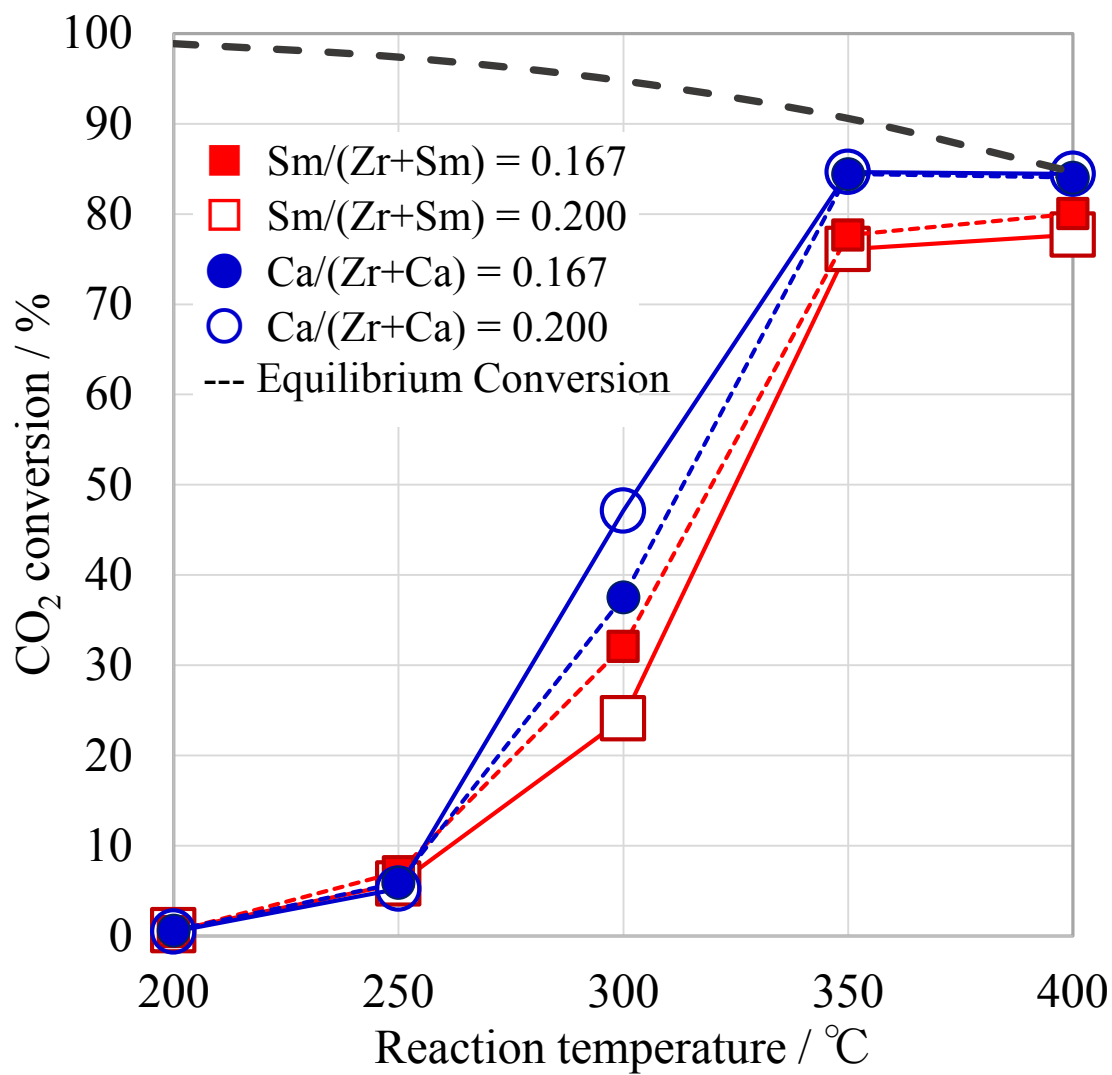


図 3-3. 煅焼温度 650°C とし、金属 M を ZrO_2 に固溶し、 $\text{M}/(\text{Zr}+\text{M})$ モル比 0.167 および 0.200 として調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の、触媒単位質量あたりの流量 $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 環境下、各反応温度に対する二酸化炭素転換率 ($\text{M}=\text{Ca}$ または Sm)

ほど、その強度は増加した。

XRD パターンから、fcc Ni の 111 回折線 ($2\theta=44.5^\circ$) および、ht- ZrO_2 の 111 回折線 ($2\theta=30.1^\circ$) の半値幅から Scherrer 式(式 2-1)を用いて見積もった結晶子径の計算結果を図 3-6 に示す。ht- ZrO_2 は Ca^{2+} の固溶濃度によらずほぼ一定の結晶子径で、煅焼温度 650°C で焼成した触媒では $16\sim 18\text{ nm}$ であった。しかしながら煅焼温度 800°C で調製した場合は $21\sim 24\text{ nm}$ であった。また Ni の結晶子径は煅焼温度によらず ht- ZrO_2 よりも大きく、煅焼温度 650°C では $37\sim 40\text{ nm}$ 、 800°C では $40\sim 44\text{ nm}$ であった。このことから前章でも示したように、高温条件になるほど ht- ZrO_2 および Ni は粒成長し、また Ni は ht- ZrO_2 よりも高温で粒成長しやすいことが示唆された。

ZrO_2 結晶構造に固溶された Ca 添加量の効果について、XRD により観察された ht- ZrO_2 の 111 面の回折線から計算した面間隔の値を図 3-7 に示す。111 面の面間隔は煅焼温度によらず $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比が高いほど広がった。 Ca^{2+} イオンはイオン半径が 0.99 nm と Zr^{4+} イオンに比べて大きいことがわかっており [4]、 Ca^{2+} が Zr^{4+} と置換することによって、さらには Ca^{2+} の固溶濃度に応じて面間隔は広がったと考えられる。一方、煅焼温度間の $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比に対する面間隔推移の傾向はほぼ同じであり、同じ $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比における面間隔は煅焼温度によらず、ほとんど差異が見られなかった。図 3-4 および図 3-5 の XRD 回折パターンでは、煅焼温度 800°C で焼成した場合には調製時に添加した Ca の一部が ZrO_2 に固溶せず、 CaZrO_3 相を形成すること確認されている。このような ZrO_2 とは異なる相を含む触媒と類似する面間隔の値を示している煅焼温度 650°C で調製した触媒は従って、 Ca^{2+} が固溶した ZrO_2 以外に、固溶 XRD 回折では観測されにくい Ca^{2+} イオンが固溶していない相の存在が推測される。

3.3.3. 触媒の STEM/EDS による分散性評価

図 3-8～10 に煅焼温度 650°C にて $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.125、0.200 および 0.333 として調製した触媒の STEM イメージを示す。いずれの触媒も Ni 粒子についてはいずれの触媒でも $10\sim 60\text{ nm}$ の様々な大きさを持った粒子で分散している。 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比 0.333 の組成比で調製した触媒は、二次電子観察 (SE) では粒子径は一定ではなく、シンタリングしているような部分が見られる (図 3-8)。シンタリングしている相 (白破線) を透過電子観察 (TE) および EDS (Ca) で観察すると Ca が多く見られ、Ca リッチ相が存在していることが明らかとなった。この相は XRD 回折では明確な回折ピークが観察されていない低結晶相と考えられる。図 3-9 は $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比を 0.200 とした触媒の STEM/EDS 観察結果であるが、0.333 と同様に粒径は一定ではなく、EDS 観察 (Ca) で示した矢印のように明らかに Ca 濃度が均一ではない。この組成であっても煅焼温度が 800°C まで昇温された場合、Ca 濃度が濃い相は CaZrO_3 へと相転位すると推測され、高い Ca 添加量では ht- ZrO_2 相とは異なる相を形成しやすいと考えられる。一方で $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比の小さい 0.125 の組成で調製した触媒は、SE 観察から粒径はほとんど一定と見られる。 ZrO_2 の粒径は $20\sim 30\text{ nm}$ ほどと見られ、XRD 結果か

から見積もった結晶子径の結果とよく一致している (図 3-10)。また EDS 観察において Ca は Zr とほぼ同じマッピング結果を示していることから均一に分散され、 ZrO_2 によく固溶していると考えられる。しかし矢印で示したように Zr よりも Ca の濃度が薄い部分も観察されているため、 m-ZrO_2 相の存在も示唆される。

3.3.4. BET 表面積と金属分散度

図 3-11 は $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比に対する触媒の表面積を示したものである。表面積は Ca 添加量が増すほどわずかな減少傾向を示すが、劇的な変化は伴っていない。煅焼温度がより高い 800°C で調製した触媒は全体的に 10%程度縮小しており、これは調製した温度による粒成長の結果と考えられる。表面積の傾向と同様、金属分散度も類似した傾向を示している (図 3-12)。CO パルス法によって金属分散度を測定しているため、若干のスピルオーバーが懸念されるが[5]、 Ca^{2+} 添加量に対する傾向が明確に現れ、また表面積と同じ傾向を示すことから少なくともこの触媒系ではスピルオーバーの影響はそれほどないと考えられる。金属分散度はいずれの触媒も 0.9~1.4%程度であった。なお、50 at.%Ni / m-ZrO_2 触媒の BET 表面積は煅焼温度 650°C および 800°C で調製した場合、それぞれ $39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、金属分散度はそれぞれ 1.13%と 1.06%と Ca をドープした 50 at.% Ni / $(\text{Zr}+\text{Ca})$ 触媒よりも同等であった。詳細な数値は表 3-1 に示した。

3.3.5. CO_2 -TPD による触媒表面吸着挙動評価

CO_2 -TPD の測定結果を図 3-13 にそれぞれ示す。 CO_2 -TPD では高い触媒活性を示した $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.200 とする触媒は 50 at.% Ni/ m-ZrO_2 と異なる挙動を示した。50 at.% Ni/ m-ZrO_2 は比較的低温である 115°C に比較的弱く吸着した CO_2 の脱離[6]が、また非常に小さくブロードな脱離挙動が 200 から 400°C の間で観察された。一方、より高い 600°C 以上での脱離挙動も見られ、 Ca^{2+} の固溶濃度が高いほどに強度が高くなる傾向を示した。高温での脱離挙動は、比較対象として調製した 50 at.%Ni+ CaO と類似する挙動を示すことも明らかとなった。

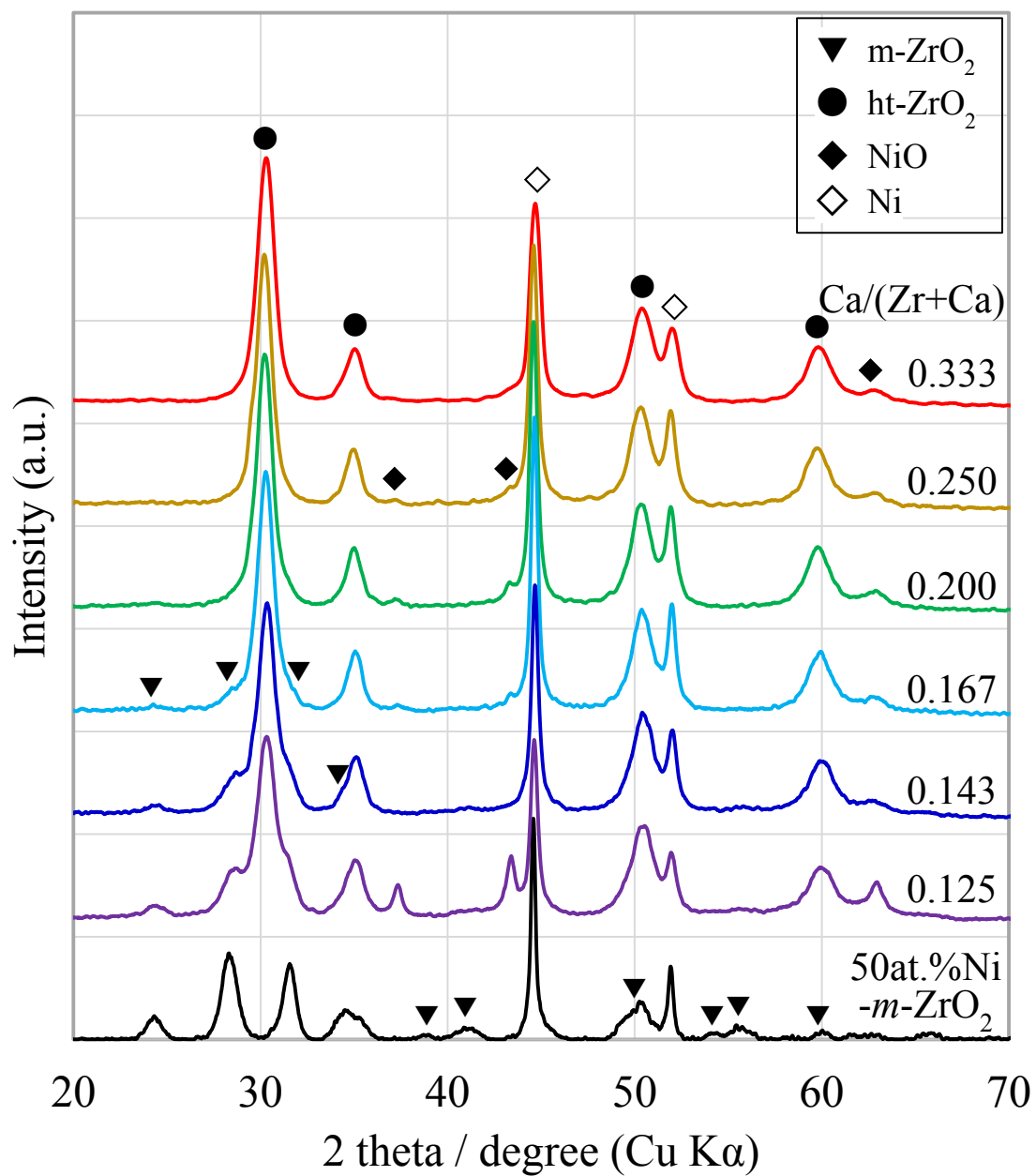


図 3-4. 煅焼温度 650°C とし、 Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50at.% Ni/ZrO_2 触媒および、50 at.% $\text{Ni} / \text{m-}\text{ZrO}_2$ 触媒の XRD パターン ($2\theta=20\sim70^\circ$)

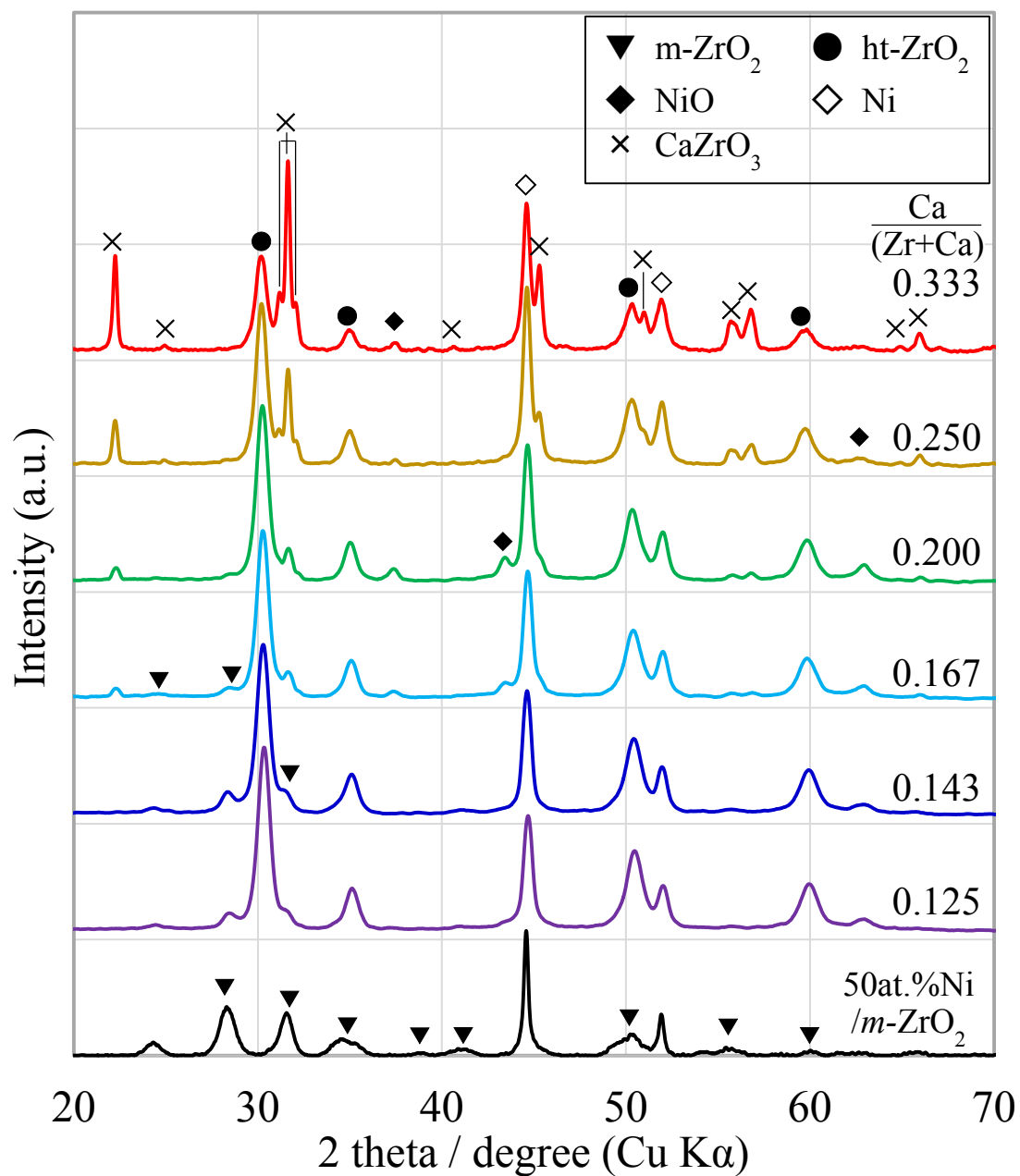


図 3-5. 煅焼温度 800°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50at.%Ni/ ZrO_2 触媒および、50 at.% Ni / m- ZrO_2 触媒の XRD パターン ($2\theta=20\sim70^\circ$)

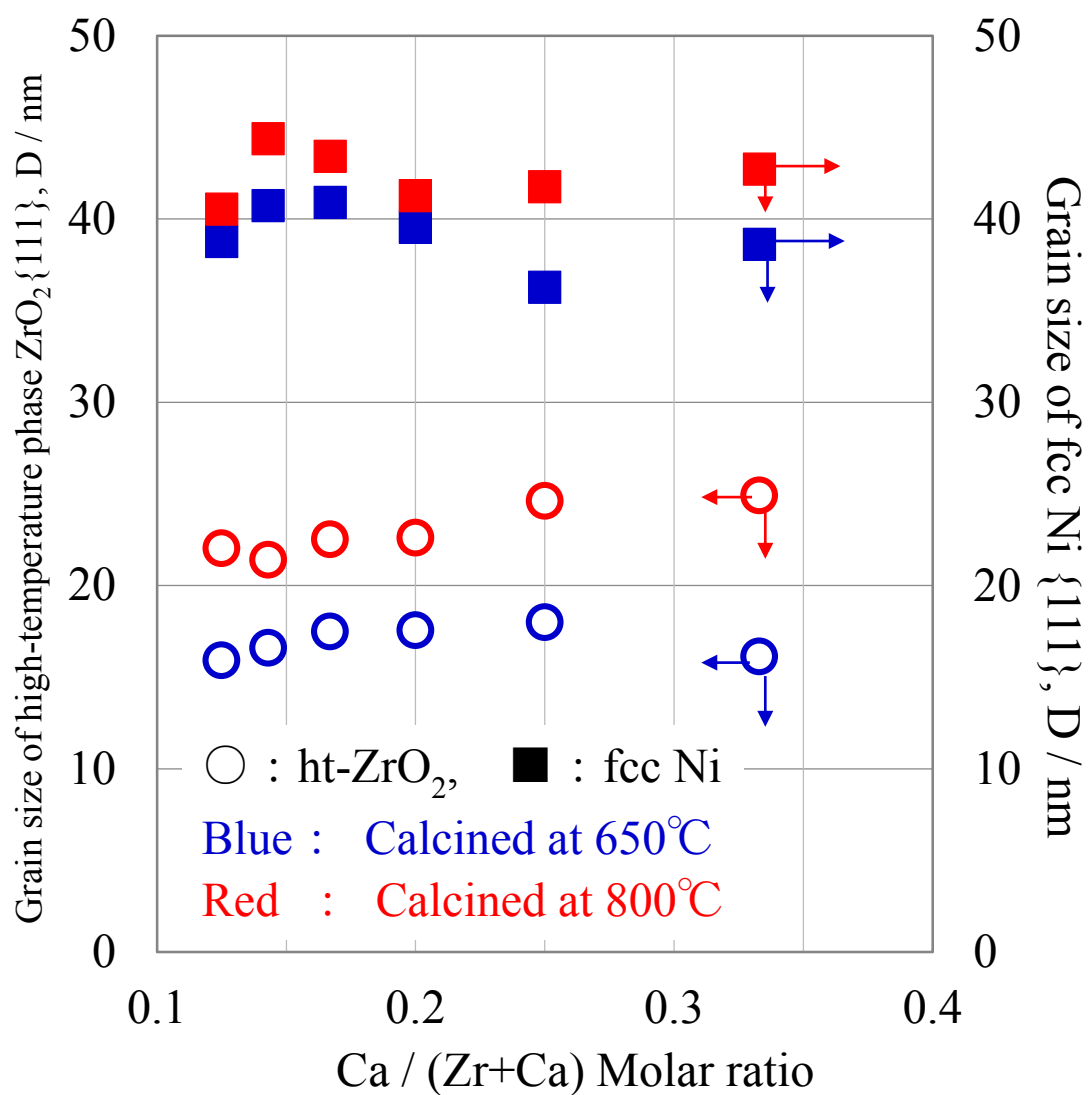


図 3-6. 各煅焼温度で調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒における、高温相 ZrO_2 111 回折線および、fcc Ni 111 回折線の半値幅から Scherrer 式により見積もったそれぞれの結晶子径

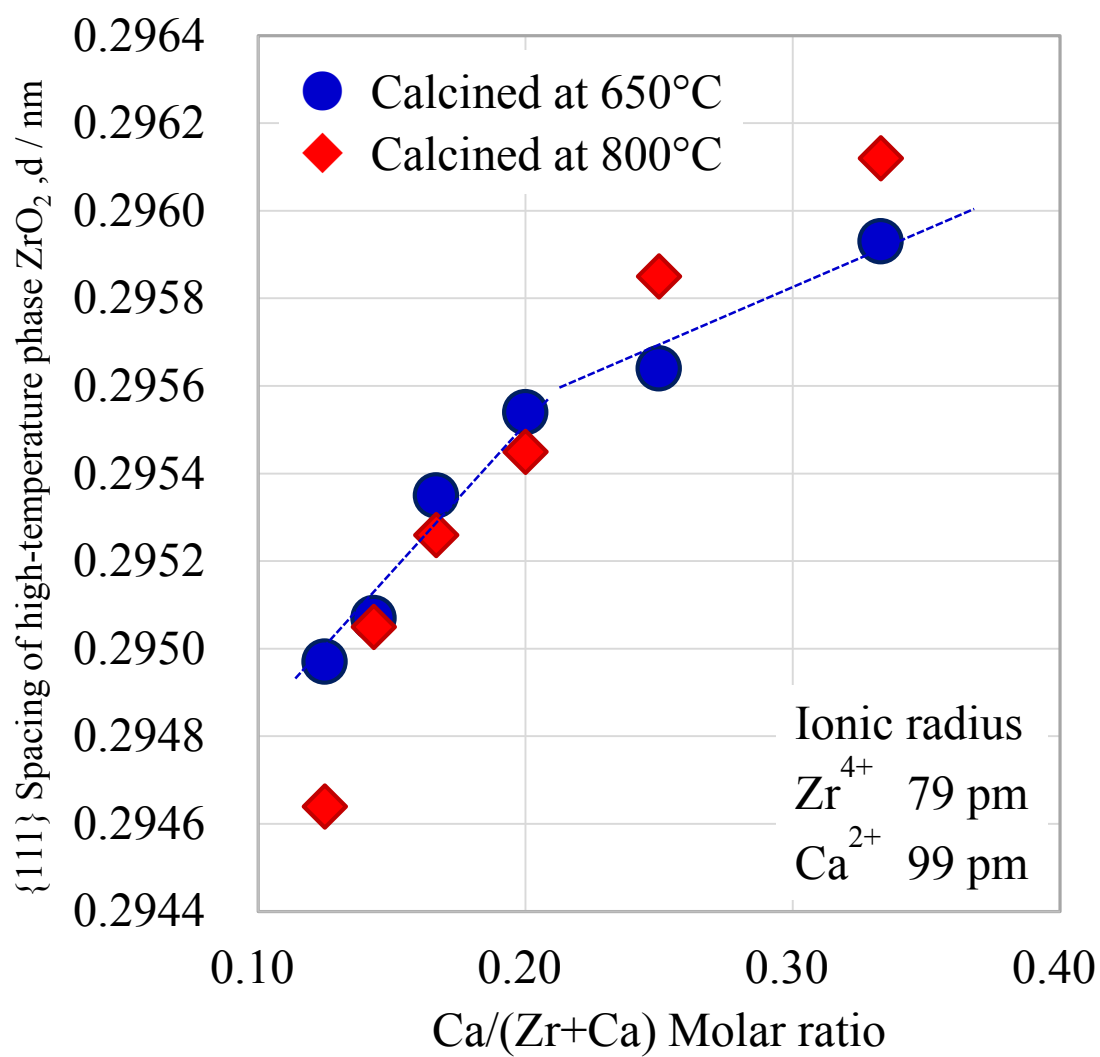


図 3-7. 各煅焼温度で調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒における、高温相 ZrO_2 111 回折線の回折角における面間隔

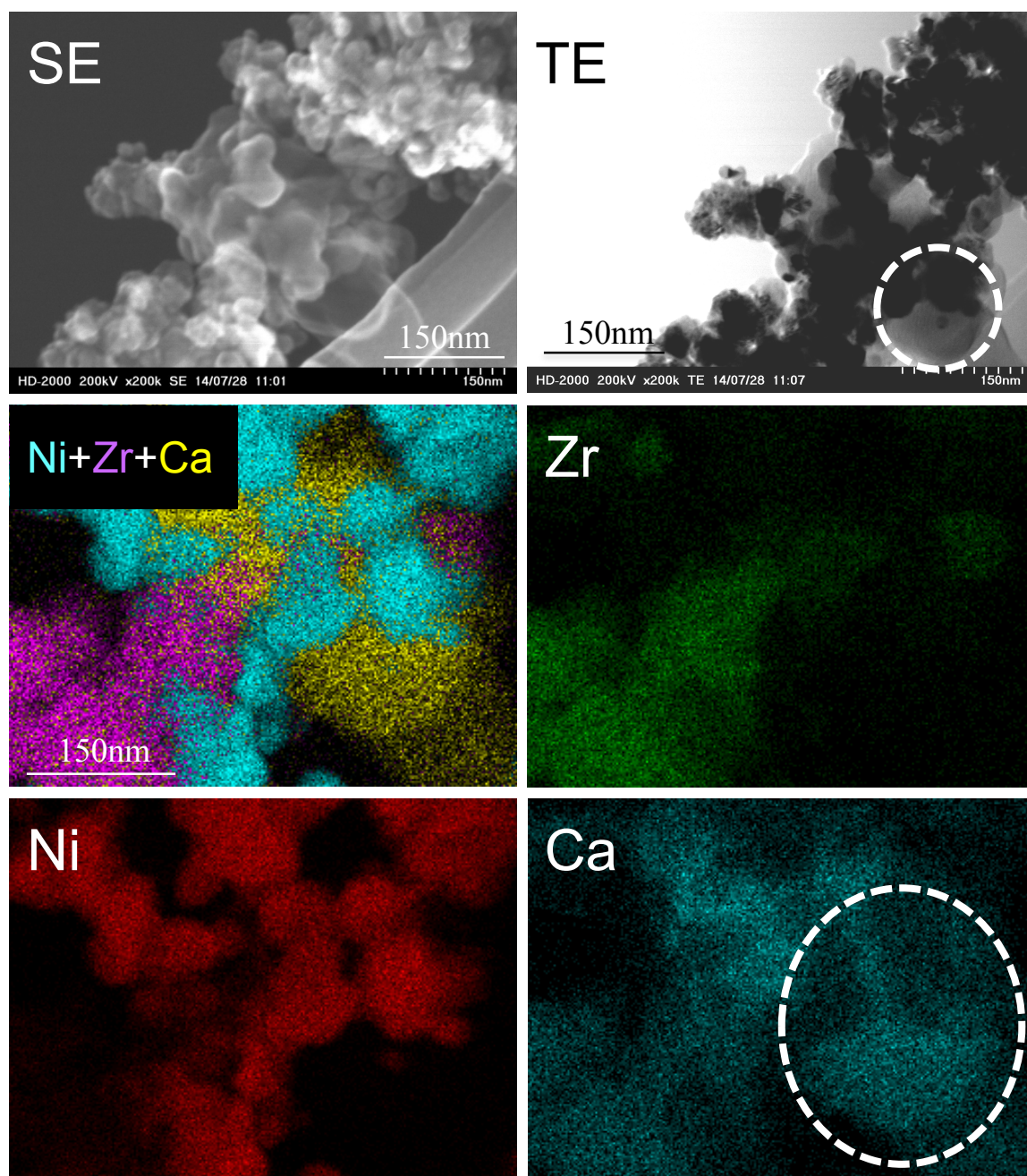


図 3-8. 煅焼温度 650°C、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.333 として調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

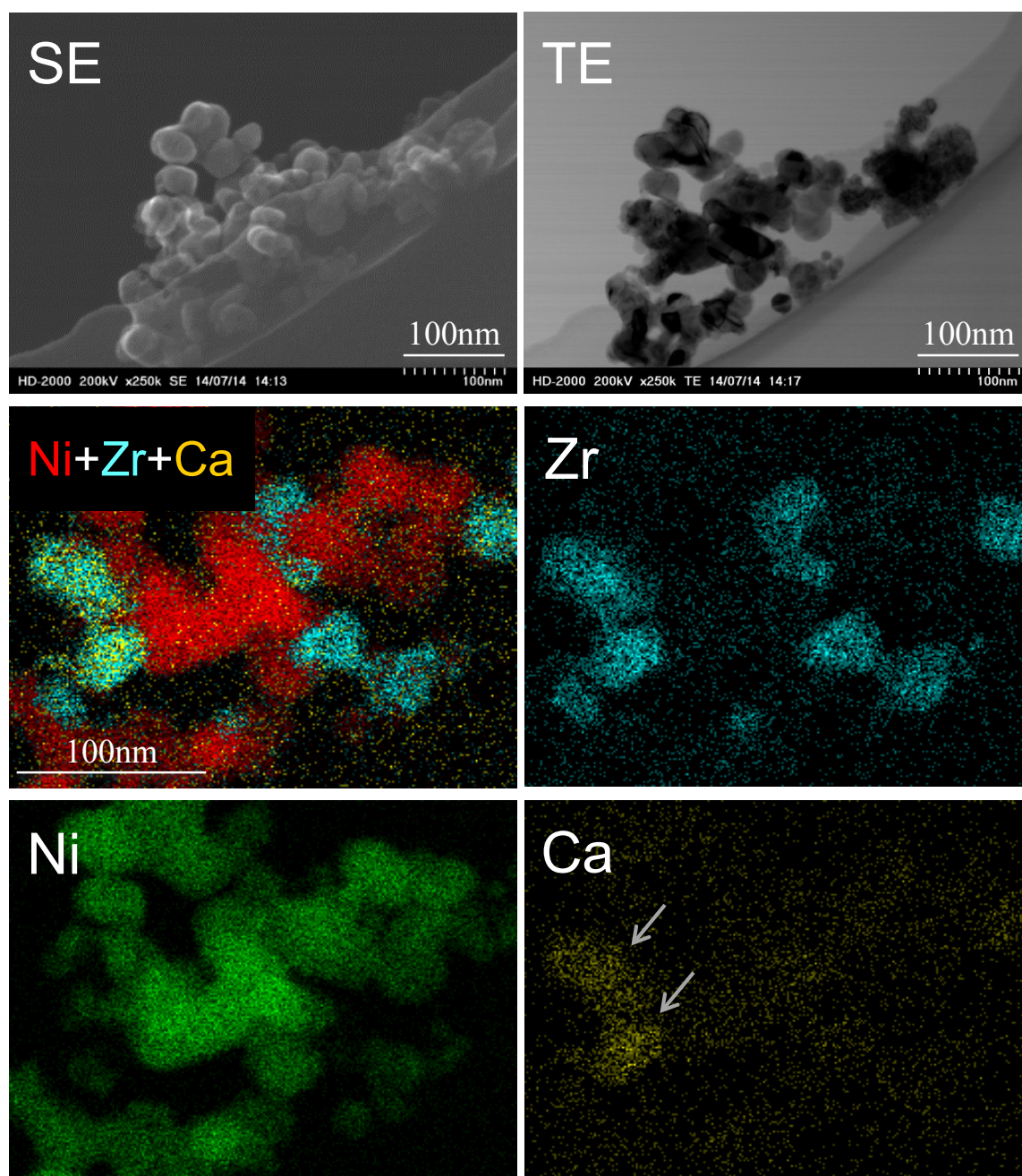


図 3-9. 煅焼温度 650°C、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.200 として調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

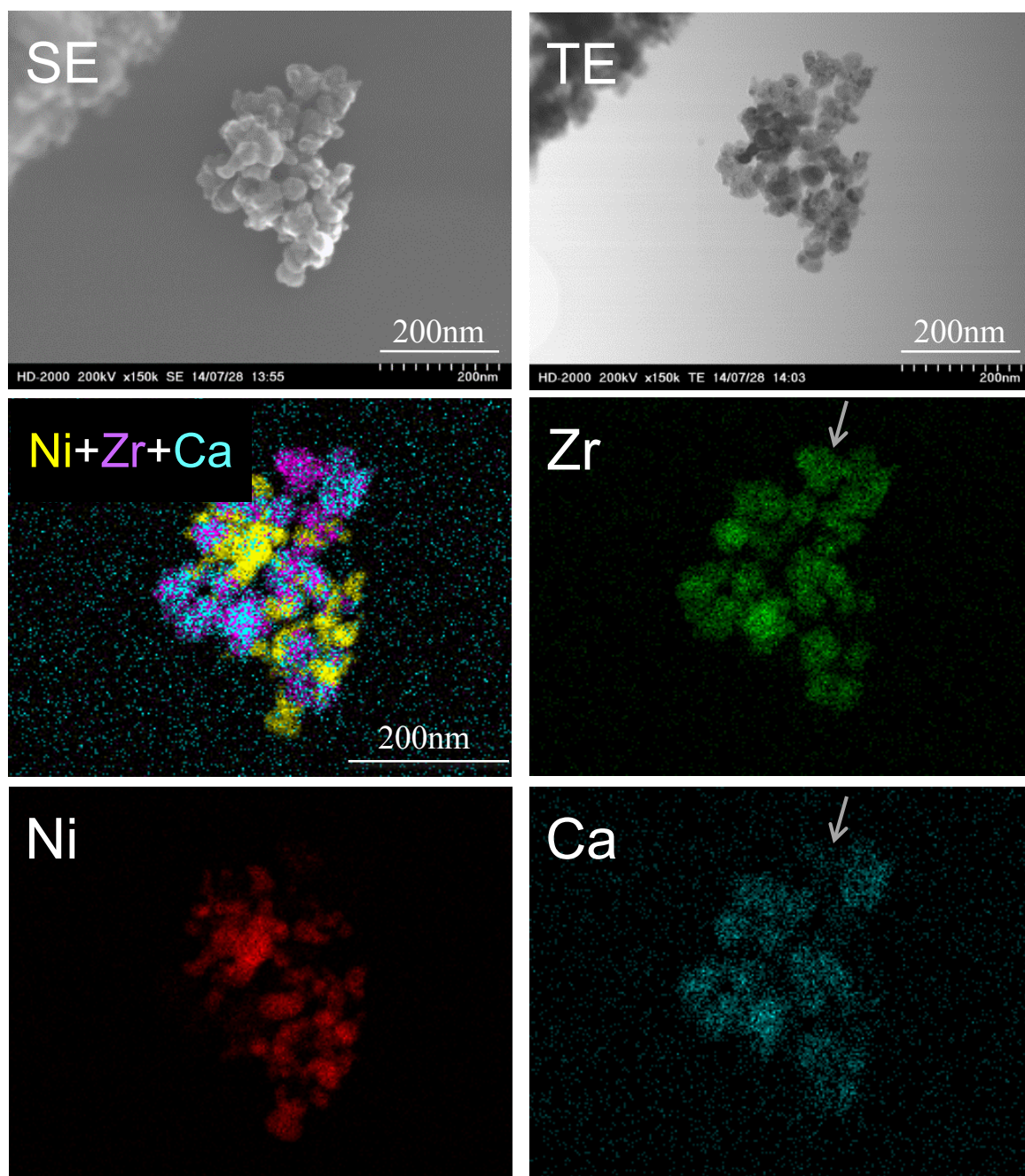


図 3-10. 煅焼温度 650°C 、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.125 として調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

表 3-1. 煅焼温度 650°C および 800°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した
50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の BET 表面積と Ni 金属分散度

Y/(Zr+Y) Molar ratio	Calcination temperature / °C	BET surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Ni Metal dispersion / %
0.333	650	27.0	0.728
0.250		27.3	1.216
0.200		30.5	1.224
0.167		31.0	1.315
0.143		30.7	1.263
0.125		31.3	1.353
m- ZrO_2		39.2	1.055
0.333	800	21.3	0.789
0.250		24.1	1.051
0.200		26.8	0.995
0.167		25.8	1.037
0.143		28.0	1.180
0.125		28.6	1.207
m- ZrO_2		31.8	1.132

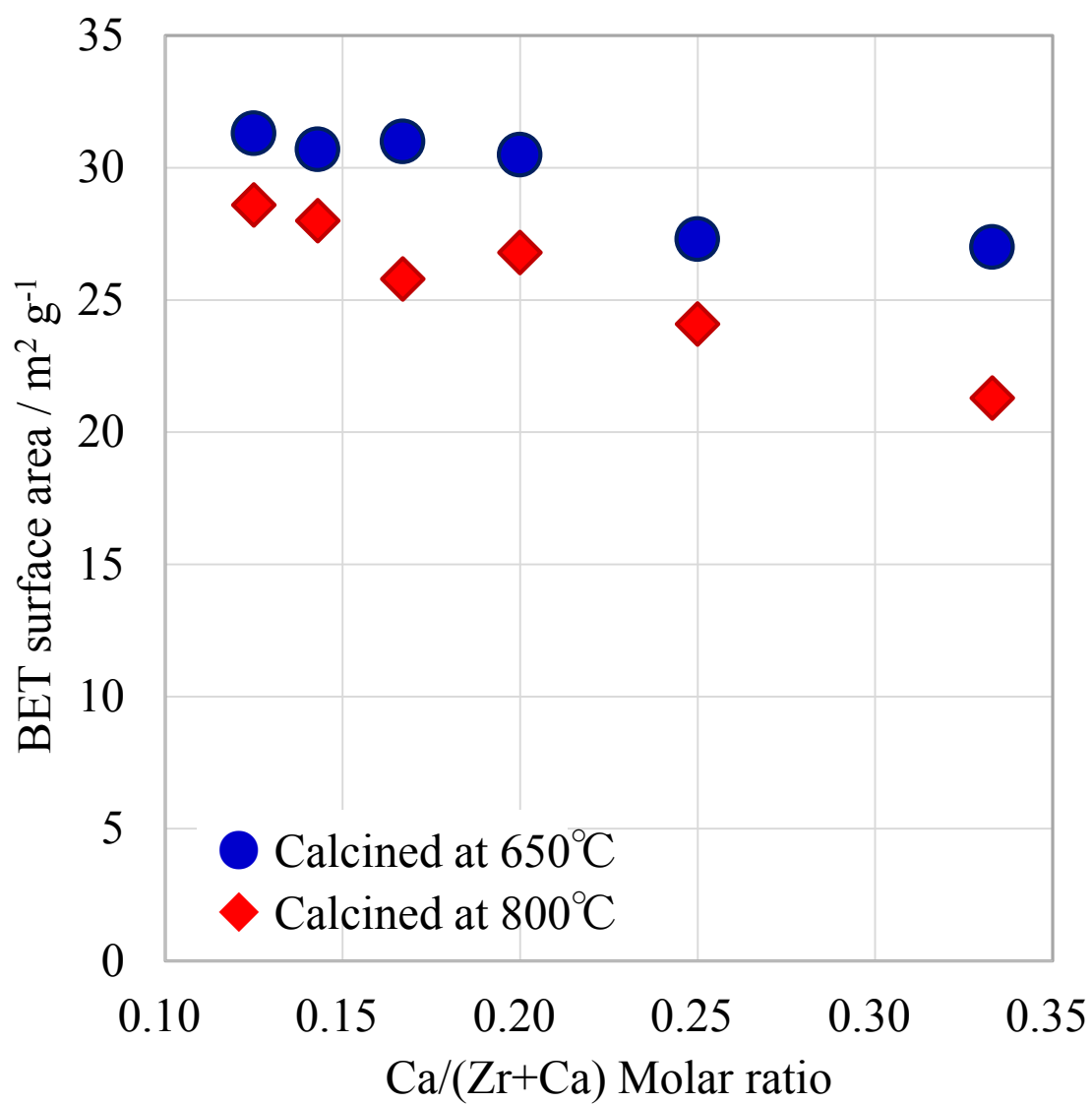


図 3-11. 煅焼温度 650°C および 800°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の BET 表面積

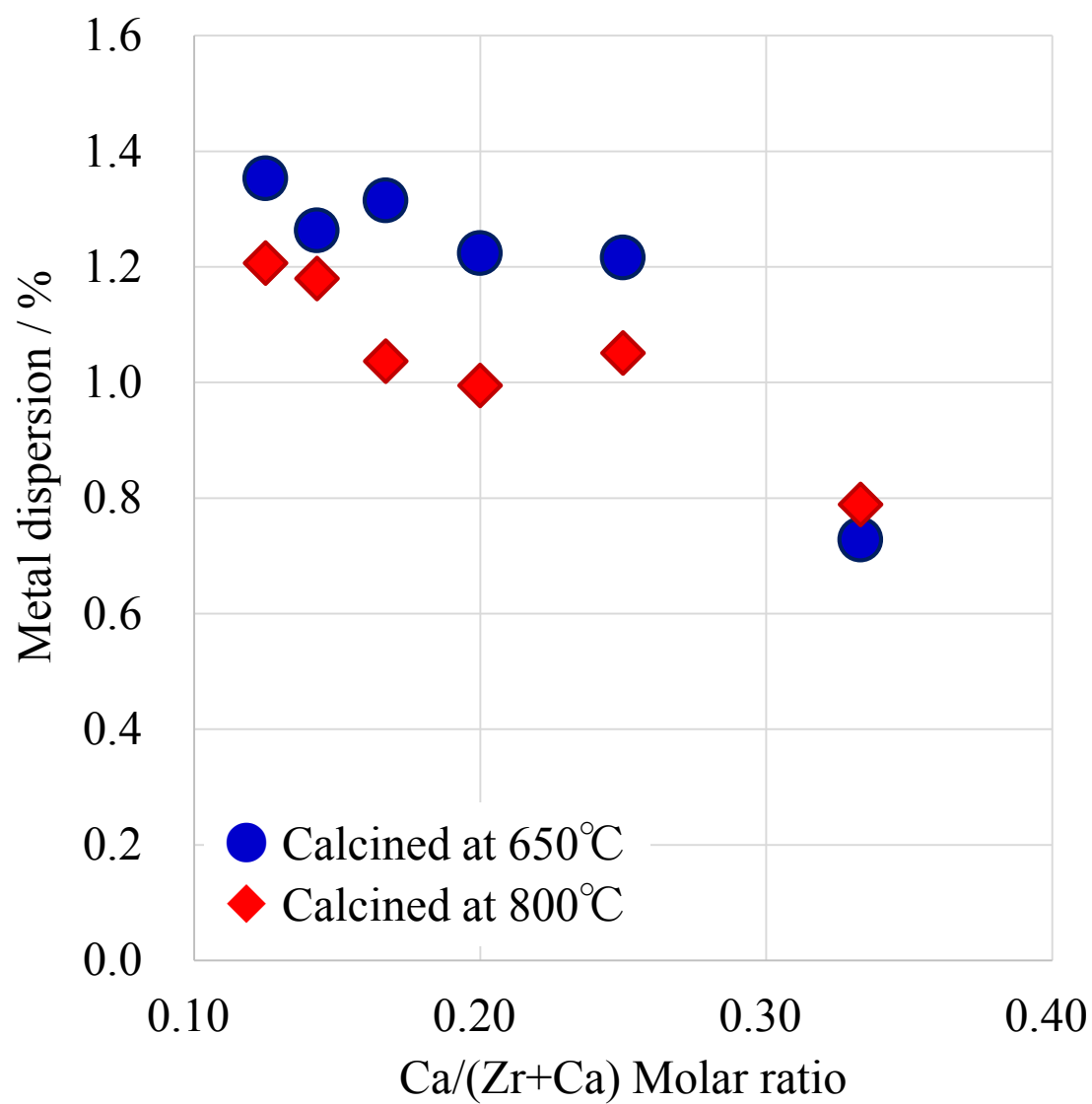


図 3-12. 煅焼温度 650°C および 800°C とし、Ca を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の Ni 金属分散度

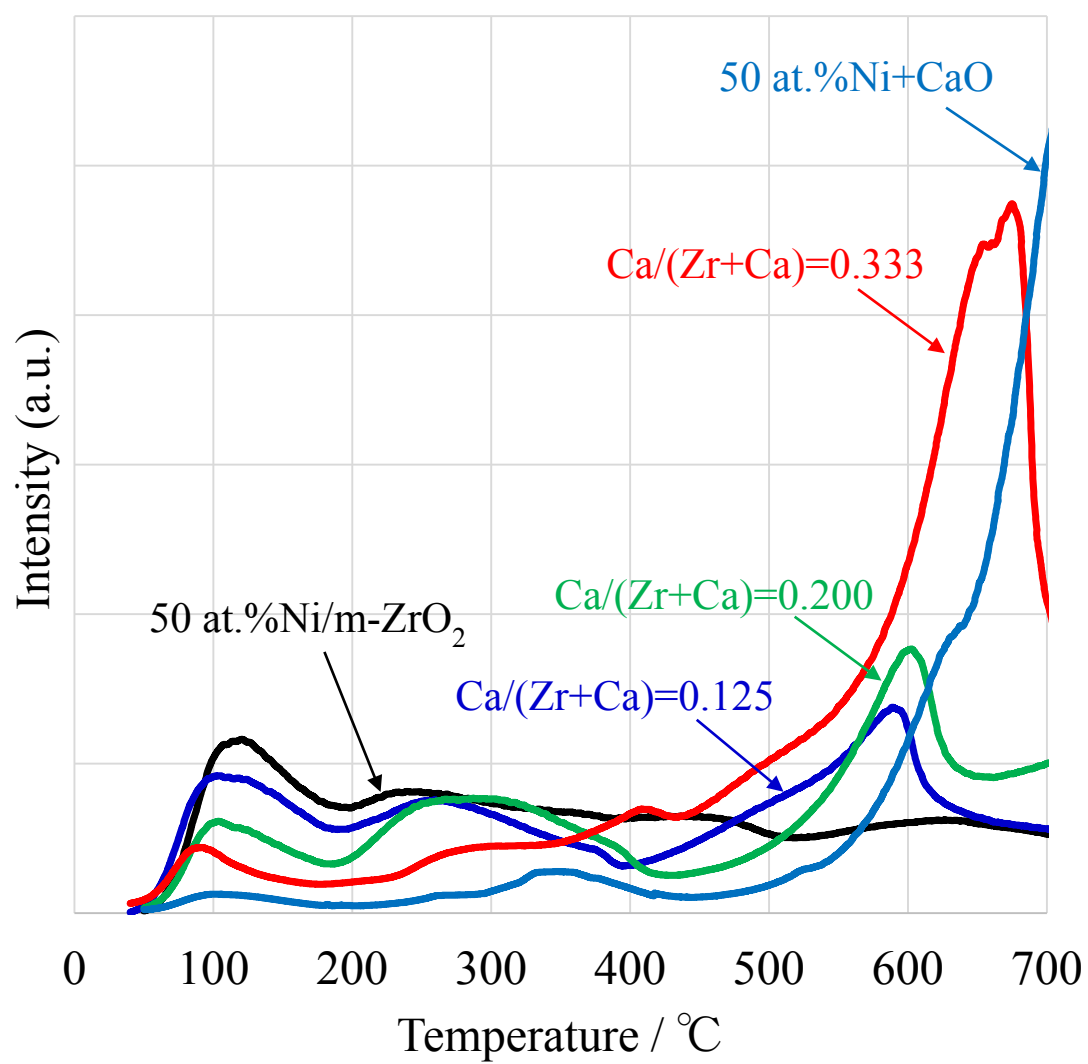


図 3-13. 煅焼温度 650°C とし、 Ca を ZrO_2 に固溶して調製した $50 \text{ at.}\% \text{ Ni/ZrO}_2$ 触媒の CO_2 の昇温脱離挙動

3.4. 考察

メタン化反応に対する触媒活性は実験結果から、 Ca の添加量によって影響を受けることが明らかとなった。触媒活性は一般的に触媒表面の活性サイト数が多いほど高いとされているが、本実験では図 3-11 および図 3-12 に示したように、活性サイトの大きさに寄与する BET 表面積や金属分散度と Ca 添加量の相関性は、図 3-1 や図 3-2 に示した活性評価結果と Ca 添加量との相関性とは傾向が異なっていることから、これらの物理的性質が活性に対して支配的に影響を与えると考えにくく、したがって触媒中の Ca^{2+} の固溶濃度に依存していると推察される。 Ca の添加量に対する触媒活性は、まず m-ZrO_2 より Ca を添加して形成した ht-ZrO_2 を担体とするほうが高い活性を示すことが明らかとなった。さらに、 Ca^{2+} の固溶を、煅焼温度 650°C では 0.200 まで、 800°C では 0.167 となるまで増加するに連れ、活性が向上している。しかし、それ以上の Ca 添加量で調製した触媒は低下傾向を示し、全体としては極大点を示すような傾向となることが明らかとなった。 Ca の添加量が多い場合には、煅焼温度が 650°C では図 3-8 のように、 Ca が過剰となったアモルファスまたは低結晶相が、また 800°C では CaZrO_3 相の存在が明らかとなっており、このような ht-ZrO_2 相とは異なる結晶相の形成が存在すると活性が低下するといった関連性が示されている。図 3-3 で示したように、第二章でドーパントとして用いた Sm と比較すると確かに活性は向上し、2 価カチオンである Ca^{2+} を固溶することに対する効果性は示された。しかしながら本章の実験結果のように、高活性化の前提条件にはまず ht-ZrO_2 相が単一となる担体で構成されることが重要と言える。

触媒表面の吸着状態を比較するために行った CO_2 -TPD の結果では、 m-ZrO_2 を担体とする触媒、 Ca が固溶した ht-ZrO_2 相を担体とする触媒との間に差が観察されている。 100°C 前後はほぼ類似していることに対し、 $200\sim 400^\circ\text{C}$ の中温域で見られるピークは、後者の方が高いことが明らかとなった。 Ca の添加有無に限らず ZrO_2 は低温で脱離するような弱い塩基サイトは共通で持つが、 Ca が固溶した ZrO_2 はさらに、比較的強い塩基サイトを持つと考えられる。両結晶相の CO_2 吸着特性について、単斜晶 ZrO_2 とイットリウムをドーブした ZrO_2 の CO_2 -TPD を比較した報告では、中温域に現れるピークは後者の方が強く現れることが報告されていることから[7]、従ってドーパントが固溶された場合、すなわち高温相 ZrO_2 が形成された場合に比較的強い塩基サイトが発現し、本研究で調製した Ca をドーブした ZrO_2 を担体とする触媒も、 ht-ZrO_2 相の形成によって比較的強い塩基サイトが発現したと推察される。

この比較的強い塩基サイトの存在を示す中温域ピークの積算強度は、調製した触媒において、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})\leq 0.2$ では Ca 添加量が多いほど高い傾向であった。しかしながら、0.2 より多い添加量である $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})=0.333$ では、中温域のピークは弱くなっており、これは触媒の活性傾向と近似している。 CaO-ZrO_2 の二元系酸化物を用いて CO_2 -TPD を測定した Q.Zhang らによれば、 CaO-ZrO_2 触媒において CaO の割合を増やすことによって中温域に帰属する塩基サイトへ吸着した CO_2 の量は多くなる一方、ある量を境に減少傾向を示す山型

の挙動を示すことが報告されており[8]、本研究の結果と類似している。さらに、報告されている文献では深く議論されていないが、この時の XRD 回折パターンは、 CO_2 量が増える間では m-ZrO_2 相の割合が減り、正方晶 ZrO_2 相の割合が増える傾向が見られ、 CO_2 の吸着量が減少傾向を示すような CaO の割合が過剰となった場合は、正方晶 ZrO_2 以外の CaO や CaZrO_3 相の回折線強度が強くなることが示されている[8]。従って、中温域のピークを示す塩基サイトは担体中における ht-ZrO_2 相の割合に依存し、このような ht-ZrO_2 相形成に基づいた比較的強い塩基サイトの存在がメタン化反応に効果的に働いている可能性が考えられる。

一方で過剰の Ca 添加は中温域のピークが小さくなり、 600°C 以上での脱離ピークは強く現れる傾向を示している。このような温度で現れるピークは一般的にイオン結合性のような非常に強い吸着により観察され、 CaO の割合が大きい CaO-ZrO_2 の二元系酸化物を用いた CO_2 -TPDの結果では、 Ca が過剰であるほど高温側の脱離ピークが大きくなること[9]、またこのような強い CO_2 吸着挙動は、 CaZrO_3 相との相互作用や、 CO_2 と CaO が結合した CaCO_3 の煅焼による分解挙動と報告されている[9,10]。煅焼温度 650°C で調整した触媒の結晶構造を STEMで観察した結果では、過剰な Ca 添加を行った場合、 Ca リッチの低結晶相の存在が明らかとなっており、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ 比が大きくなるほど 600°C 以上の脱離挙動は強くなっており、加えて図 3-13 に示したように、 Ni と CaO で構成される混成体の CO_2 -TPDも高温側の脱離挙動はさらに強く現れている。このことから、 Ca 添加量の多い触媒に存在すると考えられる低結晶相が CaO に近い性質を示すように CO_2 を強く吸着し、さらには本実験で行った反応温度ではメタン化反応にほとんど寄与していないと推測される。過剰の Ca 添加はメタン化活性に効果的ではない Ca リッチの低結晶相を含み、さらには ht-ZrO_2 相の割合を低下させ、その結果触媒活性が低下したものと考えられる。

以上のとおり、 m-ZrO_2 相や Ca リッチのアモルファスまたは、低結晶相の存在はメタン化反応に対して効果的ではなく、 ht-ZrO_2 相を形成し、かつその割合を高めることが触媒活性の向上に対して重要であると考えられる。 ht-ZrO_2 相の形成による比較的強い塩基サイトの形成は Ca 添加量によって異なり、低結晶相が形成されるような過剰な添加量でなければ、 Ca の添加量が多いほど多いことが明かとなった。このことはすなわち、 Ca^{2+} の固溶濃度によってサイト数が変化していることを示し、この塩基サイトが酸素空孔と相関性を持っている可能性が考えられる。酸素空孔の化学反応に対する寄与については緒言でも述べたように、他の研究者らもその可能性について言及している。例えば酸素空孔は CO 、 CO_2 あるいは、炭素質種の還元ドライビングフォースとしてメタンへの水素付加機構を促進させること[11-13]、また CO_2 が酸素空孔を介して酸化物表面に吸着し、金属原子上に吸着した水素と反応してメタン化することなどが報告されている[14,15]。また、酸素空孔を介して CO_2 が特徴的な吸着形態を示すこともいくつか報告されており[16,17]、本研究の結果でも ht-ZrO_2 相の割合が十分であるほど高活性を示し、 CO_2 -TPD測定でも ht-ZrO_2 相の存在と割合に対して傾向を示したことから、 ht-ZrO_2 相形成とそれに伴う酸素空孔の形成により塩基サイトが発現し、このサイトに吸着した CO_2 が効果的にメタン化反応に寄与した可能性が考え

られる。

3.5. 小括

Ca をドーパントとし、 ZrO_2 結晶構造に Ca^{2+} を固溶させた高温相 ZrO_2 担体上に Ni を担持した触媒のメタン化反応活性について評価した結果を下記に纏める。

1. Ca^{2+} を固溶させた ZrO_2 は ht-ZrO_2 の形成に効果を示し、メタン化反応に対して効果的であることが明らかとなった。
2. 煅焼温度を 650°C とし、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.167 または、0.200 で調製した触媒は高い活性を示し、 $400 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ という非常に速い流速環境であっても CH_4 選択率はほぼ 100%かつ、反応温度 400°C において平衡組成に到達が可能な高活性触媒であることを明らかにした。
3. Ca^{2+} を固溶し、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比 0.167 または、0.200 で調製した触媒は、同組成とする Sm^{3+} で調製した触媒よりも高活性で、 Sm^{3+} よりも効果的な添加元素であることが明らかとなった。
4. Ca^{2+} の固溶濃度が小さい範囲、すなわち $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比が 0.200 以下では ht-ZrO_2 の割合が多いほど触媒活性は高くなった。一方で Ca 添加量が多い、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比が 0.200 より大きい場合は、煅焼温度が 650°C の条件では低結晶相が、煅焼温度 800°C では CaZrO_3 相が形成され、 ht-ZrO_2 相の割合を減少させ、メタン化反応活性に対して不利な結晶相を形成し、活性が低下した。

3.6. 参考文献

- [1] J.D.A. Bellido, J.E. De Souza, J.C. M'Peko, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A : General*, 358(2) (2009) 215-223.
- [2] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda. R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(7) (2012) 5527-5531.
- [3] P. Duran, P. Recio, J. M. Rodriguez, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 4348-4356.
- [4] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 25(5) (1969) 925-946.
- [5] D.C.D. da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(11) (2012) 8923-8928.
- [6] M. Yamasaki, H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya, K. Hashimoto, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 24-28.

- [7] M. Bonne, M. Haneda, D. Duprez, M. Ozawa, *Catal. Commun.*, 19 (2012) 74-79.
- [8] Q. Zhang, Y. Zhang, H. Li, C. Gao, Y. Zhao, *App. Catal A: General* 466 (2013) 233-239.
- [9] H. Wang, M. Wang, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 115 (2006) 107-110.
- [10] 山添 昇、川村 恵生、富田 忠義、清山 哲郎、石油学会誌、23(6) (1980) 397-402.
- [11] C. Deleitenburg, A. Trovarelli, *J. Catal.*, 156 (1995) 171-174.
- [12] Cd. Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, *J. Catal.*, 166 (1997) 98-107.
- [13] A. Trovarelli, Cd. Leitenburg, G. Dolcetti, J. LLorca, *J. Catal.*, 151 (1995) 111-124.
- [14] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, et al, *Catal. Today*, 215 (2013) 201-207.
- [15] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, Sheng. Wang, Shudong. Wang, *Catal. Commun.*, 45 (2014) 74-78.
- [16] B. Bachiller-Baeza, I. Rodrifuez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 3556-3564.
- [17] T. Vinikainen, H. Rönkkönen, H. Bradshaw, H. Stephenson, S. Airaksinen, M. Reinikainen, P. Simell, O. Krause, *App. Catal A: General* 362 (2009) 169-177.

第四章

Y^{3+} を固溶した ZrO_2 を担体とする Ni/ZrO_2 触媒のメタン化反応活性

4.1. 緒言

第三章までに、3 価イオンの Sm³⁺および、2 価イオン Ca²⁺を ZrO₂ に固溶させた高温相 ZrO₂ (ht-ZrO₂) を担体する触媒を調製し、活性評価を行ってきた。第二章では ht-ZrO₂ 相を形成した担体を調製して Ni を担持させること、また ZrO₂ に固溶する Sm³⁺の固溶濃度を、アモルファス合金を前駆体とする触媒よりもやや高くすることによって活性が向上することが観察されたこと、そして第三章でも Ca²⁺が比較的多く固溶し、ht-ZrO₂ 相の割合が高い担体ほど高活性を示すことが明かとなり、一方で Ca を過剰に添加した場合には ht-ZrO₂ 相とは異なる CaZrO₃ 相や Ca リッチの低結晶性相を形成し、その存在割合が高いほど活性を低下させる傾向が確認され、ht-ZrO₂ 相リッチの担体形成の重要性が明らかとなった。従ってさらなる高活性化のためには ZrO₂ への固溶濃度が高い条件であっても ht-ZrO₂ 相リッチとなるドーパントの選択が必要であることが明らかとなった。

ZrO₂ への固溶元素は数多く知られているが、そのうちイットリウム (Y) は古くから ZrO₂ の高温相安定化元素として知られ、Yttrium Stabilized Zirconia (YSZ) の名前で SOFC の固体電解質材料等に用いられている。そのため Y の ZrO₂ に対する固溶状態は幅広く研究されており、Y の添加量が高い場合には蛍石型構造以外に酸素空孔がオーダーリングした Zr₃Y₄O₁₂ 相やパイクロア構造を示す Zr₂Y₂O₇ 相を形成するが、Ca と比べて比較的高い添加量であっても、蛍石型構造の立方晶 ZrO₂ 相単相を形成するとされている[1-4]。これらの報告は一般的に高い温度で焼成された酸化物により評価されているため、本研究のような比較的低温での煅焼による調製では直接の比較は難しいが、Y をドーパントとして選択することにより、Y が高い濃度で固溶した ht-ZrO₂ 相リッチの触媒調製および、調製触媒の高活性化が期待できる。そこで本章ではドーパント元素に Y を選択し、Y³⁺を固溶させた ZrO₂ を担体とする触媒の調製を試み、触媒のメタン化反応に対する活性評価を行った。

4.2. 実験方法

4.2.1. 触媒調製

ZrO₂·nH₂O ゴル（日産化学工業製ナノユース® Zr-30AH）溶液中に、硝酸イットリウム n 水和物（和光純薬工業製、n=6.2）および、硝酸ニッケル六水和物（いずれも和光純薬工業製）を溶解した混合溶液を投入し、淡緑色のスラリーを一晚攪拌させた。ニッケルの割合は全組成において 50 at.%となるように、また Y は Zr とのモル分率 Y/(Zr+Y)が 0.125~0.750 となるように調製した。その後 170°C で 2 時間余剰水分を蒸発させ、高粘度のスラリーを得て再度攪拌させた後、煅焼させた。煅焼温度は前章までに得られた結果を基に最適温度である 650°C とした。また、比較対象として Ni を添加せず、Y³⁺を固溶した ZrO₂ を上記のモル比と同じ割合で調製した。さらに ZrO₂·nH₂O ゴルを用いずに Ni と Y で構成される 50 at.% Ni/Y₂O₃ 触媒も同じ調製法で用意した。煅焼後に得られる酸化物固形体は含浸法同様に瑪瑙乳鉢で粉碎後、75 μm メッシュ径の金属篩いにかけて、酸化物粒子とした。また酸化物粒子を内径 15 mmφ×100 mm 長の SUS316 ステンレスチューブで作製した還元用の管に充填し、管

の周囲を電気炉で覆って管内を 400°C に保ち、0.5 L min⁻¹ の水素気流下で 5 時間還元行程を行い、触媒を得た。

4.2.2. 触媒の物理的性質評価

(a) X 線回折法による結晶構造評価

触媒の X 線回折測定には SHIMAZSU XRD-6100 を用いた。X 線源の管球は Cu とし、管球から発生する Cu K α 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を用いて回折パターンを得た。管球の出力は 40 kV, 30 mA とした。また正方晶型と立方晶型の存在割合を評価するため、測定範囲を二つにわけ、 $2\theta=20\sim70^\circ$ および、 $2\theta=72\sim76^\circ$ の回折角領域で測定を行った。なお $2\theta=72\sim76^\circ$ の回折角領域に現れる回折ピークは主要ピークに比べて小さいことを想定し、走査速度を 0.1° min⁻¹ として測定を行った。 $2\theta=20\sim70^\circ$ の回折角領域では 0.5° min⁻¹ の走査速度とした。

(b) 立方晶 Y₂O₃ 相存在比の推算

Zr と Y の二元合金状態図では Y/(Zr+Y) モル比がきわめて高くなると Y₂O₃ 相が出現することが知られている[1-4]。そこで立方晶 Y₂O₃ 相の割合を評価するため、調整した触媒それぞれの立方晶 ZrO₂ の格子定数を計算し、その結果を基に立方晶 Y₂O₃ 相の割合を推算した。格子定数の計算には Miura により報告されている計算プログラムを引用した[5]。格子定数はまず、Y³⁺ イオンの固溶濃度に一次関数的に比例すると考え、調製時の Y/(Zr+Y) に対する立方晶 ZrO₂ (c-ZrO₂) の格子定数を XRD 回折により得られた面間隔および、公知の面指数より求めた。次に格子定数の計算結果により得られた値が、Y/(Zr+Y) モル比との一次関数直線から外れている場合は調製時の Y/(Zr+Y) モル比分全量が固溶せず、得られた格子定数と一次関数の交点に相当する分のみ ZrO₂ 結晶構造に固溶しているとし、実固溶濃度と仮定した。ここで、格子定数から読み取った実 Y³⁺ 固溶濃度に基づく Y/(Zr+Y) モル比を t とおき、調製時の Y/(Zr+Y) モル比を x とした。Zr_(1-x)Y_xO_{2-0.5x} が a mol 存在する条件を考えると、Zr_(1-x)Y_xO_{2-0.5x} のモル数 m_z は、

$$m_z (\text{mol}) = \frac{1-x}{1-t} \times a \quad \cdots (4-2)$$

となる。従って実固溶したイットリウム Y' のモル数は、

$$Y' (\text{mol}) = \frac{t(1-x)}{1-t} \times a \quad \cdots (4-3)$$

となり、ZrO₂ に固溶せず Y₂O₃ を形成するイットリウムの物質質量 y は、

$$y \text{ (mol)} = a(x - Y') \quad \cdots (4-4)$$

$$Y_2O_3 \text{ (mol)} = \frac{ay}{2} \quad \cdots (4-5)$$

と書けるので、よって Y₂O₃ 相の割合を p とすると、 p は(4-3)式と(4-5)式から求められ、

$$p = \frac{2(1-x)}{2-x-t} \quad \cdots (4-6)$$

で与えられる。XRD 回折測定結果において立方晶 Y₂O₃ の出現が観察された場合には、この計算過程を基に触媒構成中の立方晶 Y₂O₃ の割合を推算した。

(c) 触媒表面積測定

調製した触媒の表面積を Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET 法) により求めた。測定にあたり 0.2 g の還元処理された触媒を測定用試験管に投入し、BELPREP-vac II (マイクロトラックベル株式会社製) を用い、350°C で 3 時間、真空下で前処理を行った。その後 BELSORP-mini II (マイクロトラックベル株式会社製) に試験管を装着し、-196°C における窒素の吸着等温線を相対圧力に対して多点でプロットし、単分子吸着量から表面積を計算した。

(d) 触媒表面におけるニッケル金属の分散度

Ni 金属の分散度は触媒評価分析装置 BELCAT-A (マイクロトラックベル株式会社製) を用いて測定した。測定はパイレックス製 U 字管に還元処理された触媒 0.1 g を投入し、装置に接続後、水素気流下、400°C で 1 時間再還元処理を行った後、室温まで冷却させた後、10 %の CO を含む He 混合ガスをパルス流通させ、CO の吸着飽和量から触媒表面に分散している Ni 金属の分散度を計算した。

(e) STEM/EDS による表面観察

得られた触媒中の構成元素の分散性や粒子径を視覚的に評価するため、Hitachi HD-2000 電子顕微鏡を用いて SEM、TEM 観察および EDS による元素マッピング評価を行った。

4.2.3. 触媒活性評価の試験条件と評価方法

試験装置は 2.4.1.項で示した構成と同じものを用いた。反応条件は反応熱の影響による評価の精度低下を考慮し、意図的に平衡組成に到達しない環境とした。また触媒はメタン化反応に対して不活性である γ アルミナ粉体で希釈したものを評価用の触媒として用いた。希釈は触媒 0.0125 g に対し、希釈後の触媒体積が 5 cm³ となるようにアルミナの量を調整し

た。その際のアルミナの量はおよそ 4.5 g であった。希釈した触媒を内径 15 mmφ×長さ 100 mm の SUS 316 ステンレス製反応管に充填し、0.5 L min⁻¹ の水素気流下、400°C で 1 時間再還元処理を行った。その後マスフローコントローラーを用いて水素 0.38 L min⁻¹、二酸化炭素 0.095 L min⁻¹、また転換率を計算するための校正ガスとして窒素を反応ガス中の濃度として 5 mol% となるよう混合し、反応管に流通させて反応実験を行った。このときの単位質量あたりの流量は 2,400 L h⁻¹ g⁻¹ であった。反応温度は触媒充填層の中央に挿入した熱電対の指示温度に従い、電気炉を制御しながら 250 から 400°C の間、50°C 間隔で活性評価を行った。活性評価には以下に示す二酸化炭素の転換率 (4-7 式) を用いた。また単位時間あたりのメタン収率をトレーサガスである N₂ の通過流量と転換率から算出した。

$$x(\%) = \frac{V_{\text{CO}_2 \text{ Inlet}} - V_{\text{CO}_2 \text{ Outlet}}}{V_{\text{CO}_2 \text{ Inlet}}} \times 100(\%) \quad \cdots (4-7)$$

4.3. 実験結果

4.3.1. 触媒活性

図 4-1 は触媒単位質量あたりの流量 2,400 L h⁻¹ g⁻¹ の条件下、反応温度 250 から 400°C における各触媒の CO₂ 転換率を示している。Y を添加した 50 at.% Ni/(Zr+Y)触媒はいずれも Y を添加していない m-ZrO₂ を担体とする 50 at.% Ni/m-ZrO₂ に比べて活性は高く、これまでの研究を支持するとおり、ht-ZrO₂ を担体とすることが触媒を高活性化することを明らかにした。Y³⁺の固溶濃度に対する触媒活性は、Y/(Zr+Y)モル比 0.333 以下の範囲において、固溶濃度が多くなるほど向上した。一方で Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 より高い範囲では、触媒活性は低下傾向を示し、第三章同様に、添加元素の濃度に対する触媒活性は極大点を示した。なおいずれの触媒も CO はガスクロマトグラフィの検出限界にあり、メタン選択率はほぼ 100% であった。転換率はこれまでの研究に比べて低い結果であるが、これは触媒希釈率が高い条件で実施しており、触媒の単位質量あたりの流量が非常に速いためである。この違いを示すため、図 4-2 に CO₂ 転換率とトレーサガスの N₂ の量から求めた単位時間あたりのメタン収量に表現を改めた。この図から分かるとおり、上述のとおり Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 以下では Y³⁺の固溶濃度が増すほど収量は大きくなり、一方で 0.333 より大きくなると活性は低下する相関性が明確となっている。加えて Y₂O₃ を担体とする触媒の活性は非常に小さかった。また第三章で用いた Ca との比較も図 4-2 に示している。添加元素としての Y は、Ca に比べて明らかに単位時間あたりの収量が高く、従って図 4-1 では転換率が低く示されたことについては、高速流通条件下で実験を行ったためと分かる。さらに Ca に比べて Y/(Zr+Y)モル比が高い領域でも活性は向上しており、ドーパントの効果としてはこれまでの研究で最も良いことが明らかとなった。一方、Ni 無添加の Y/(Zr+Y)モル比 0.333 で調製した ht-ZrO₂ 担体のみでは活性がほとんど得られず、二酸化炭素のメタン化に対しては Ni の存在も欠かせないことがこの実験結果から明らかになった。

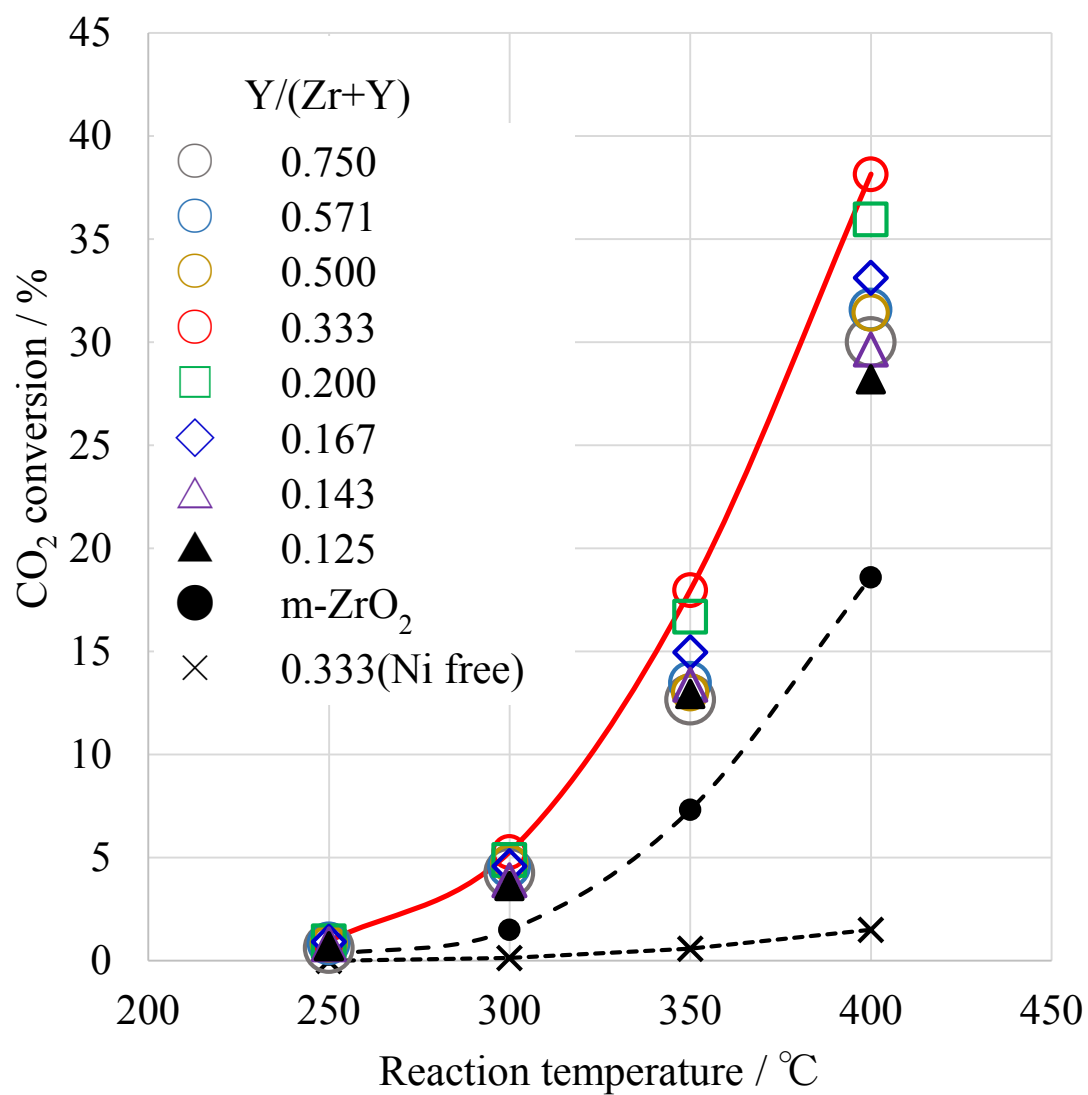


図 4-1. 煅焼温度 650°C とし、Y を ZrO₂ に固溶して調製した 50at.%Ni/ZrO₂ 触媒の、触媒単位質量あたりの流量 2,400 L h⁻¹ g⁻¹ 条件下、各反応温度における二酸化炭素転換率

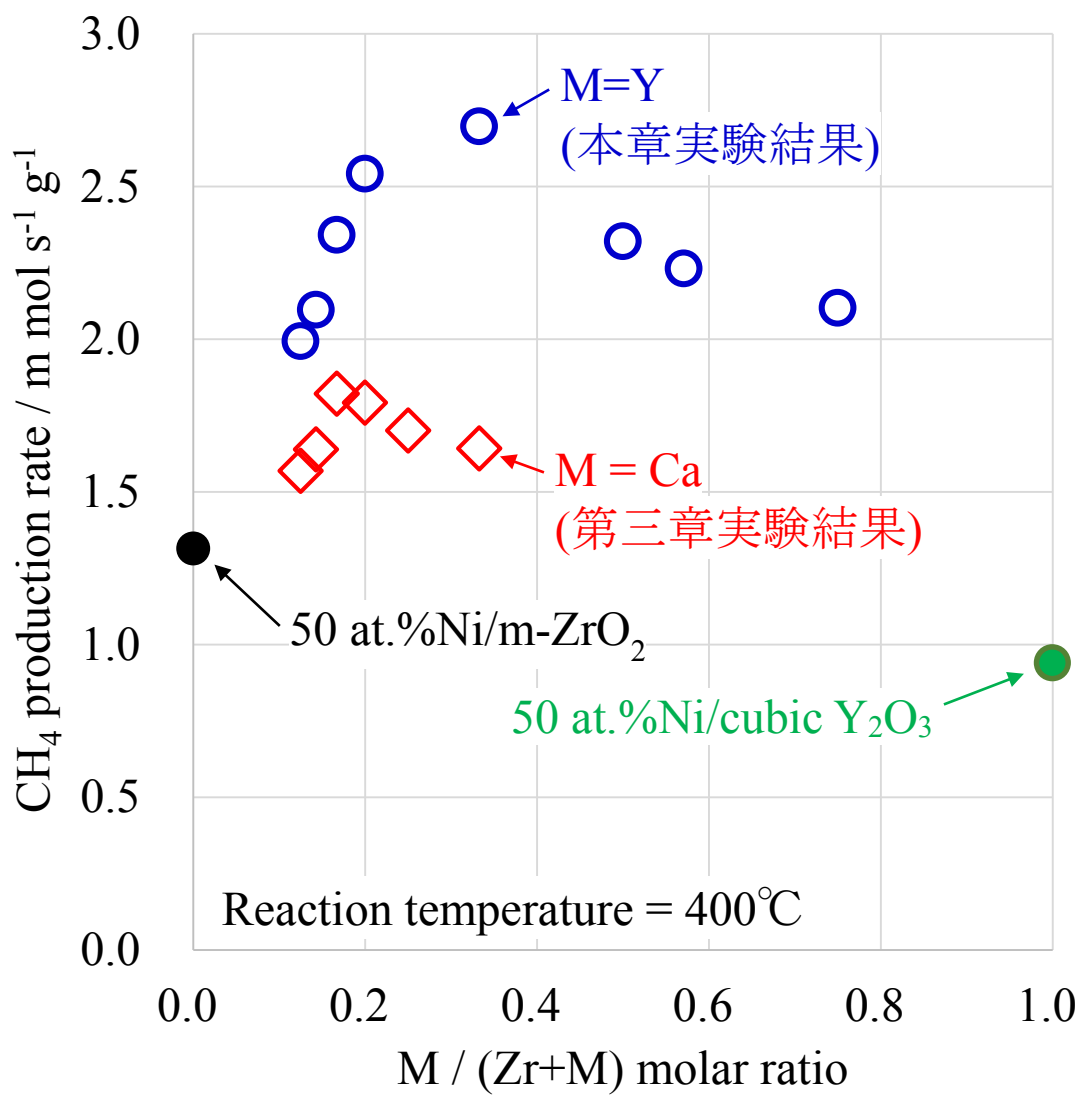


図 4-2. 煅焼温度 650°C とし、ドーパント(M)を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒 (M=Y or Ca) の、触媒単位質量あたりの流量 2400 L h⁻¹ g⁻¹ 条件下、反応温度 400°C におけるメタン収量

4.3.2. 触媒の結晶構造

図 4-3 に調製した触媒の $2\theta=20\sim70^\circ$ の回折角領域における XRD パターンを示す。Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 までは $2\theta=30.1^\circ$ 前後の回折線から、Y/(Zr+Y)モル比 0.143 から 0.333 では ht-ZrO₂ 相のみが存在していると推察される。Y をドーパントとした本研究の触媒は、Sm や Ca と比べて比較的回折パターンが明確であったことから、ht-ZrO₂ 相を構成する正方晶型 ZrO₂ (t-ZrO₂) と立方晶型 ZrO₂ (c-ZrO₂) の区別を試みた。両結晶相の判別にはしばしば、 $2\theta=72\sim75^\circ$ の回折角領域の測定が用いられており、t-ZrO₂ は $2\theta=72.8^\circ$ に 004 面の、 74.5° に 400 面の回折線が観察される。c-ZrO₂ は $2\theta=73.7^\circ$ に 400 面の回折線のみが現れることが分かっている[6-9]。図 4-4 は調製した触媒の $2\theta=72\sim75^\circ$ における回折パターンであるが、低い煅焼温度で調製していることから明確に両結晶相を判別することは難しい。しかしながら回折パターンの対称性を考慮すると、Y/(Zr+Y)モル比 0.333 はほぼ c-ZrO₂ 単相であると考えられ、一方で 0.333 未満は t-ZrO₂ と c-ZrO₂ の混相と見られる。また c-ZrO₂ の割合は Y³⁺の固溶濃度に比例して高くなっていると考えられる。加えて c-ZrO₂ 400 面と見られる回折線は Y³⁺の固溶濃度が高くなるほど低角側にシフトしており、イオン半径が Zr⁴⁺より大きい Y³⁺の固溶によって面間隔が広がると考えられる。

一方 Y/(Zr+Y)モル比 0.500 以上では、図 4-5 に示したように $2\theta=29.3^\circ$ 前後に ht-ZrO₂ 相は異なる結晶相が現れ、回折角の位置から立方晶 Y₂O₃ の 222 面であることが明らかとなった。Y₂O₃ 相の割合については c-ZrO₂ の格子定数を推算し、その結果をもとに 4-6 式から見積もった。c-ZrO₂ の格子定数は一般的に Y³⁺の固溶濃度に比例する[10-12]。本研究の触媒における立方晶 ZrO₂ の格子定数 a (a_z は Ni フリーの、 a_c は 50 at.% Ni を含む触媒の格子定数) は図 4-6 に示すように、Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 以下では非常に良い相関性を示した。Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 より大きい条件では図 4-6 に示した、Y/(Zr+Y)モル比 0.333 以下のプロットによる一次関数から外れた格子定数であったため、その格子定数と一次関係式の交点に位置する Y/(Zr+Y)モル比が実 Y³⁺固溶濃度と見積もった。見積もられた実 Y³⁺固溶濃度のモル比 Y/(Zr+Y)を t として式 4-6 から結晶相比率を求めた結果を表 4-1 に示した。調製時の Y/(Zr+Y)モル比が最も高い 0.75 である時には立方晶 ZrO₂ と立方晶 Y₂O₃ の存在比率はほぼ 4:6 であると推算された。

Ni の有無について c-ZrO₂ の格子定数を比較すると、50 at.%の Ni を含有する c-ZrO₂ の格子定数は、Ni フリーの c-ZrO₂ に比べて小さいことが分かった。このことから、Y³⁺の固溶と同時に、イオン半径の小さい Ni²⁺も ZrO₂ 結晶構造内に固溶していることが示唆された。Ni²⁺の固溶はアモルファス Ni-Zr 合金を触媒とした研究[13]、また第三章で示したように Ca²⁺を固溶した触媒の研究でも観察されている。Ni²⁺の固溶濃度について、50 at.%の Ni を添加した触媒の格子定数の Y³⁺濃度依存性は Ni フリーとほぼ同じ傾きを示すことから、Y³⁺の固溶

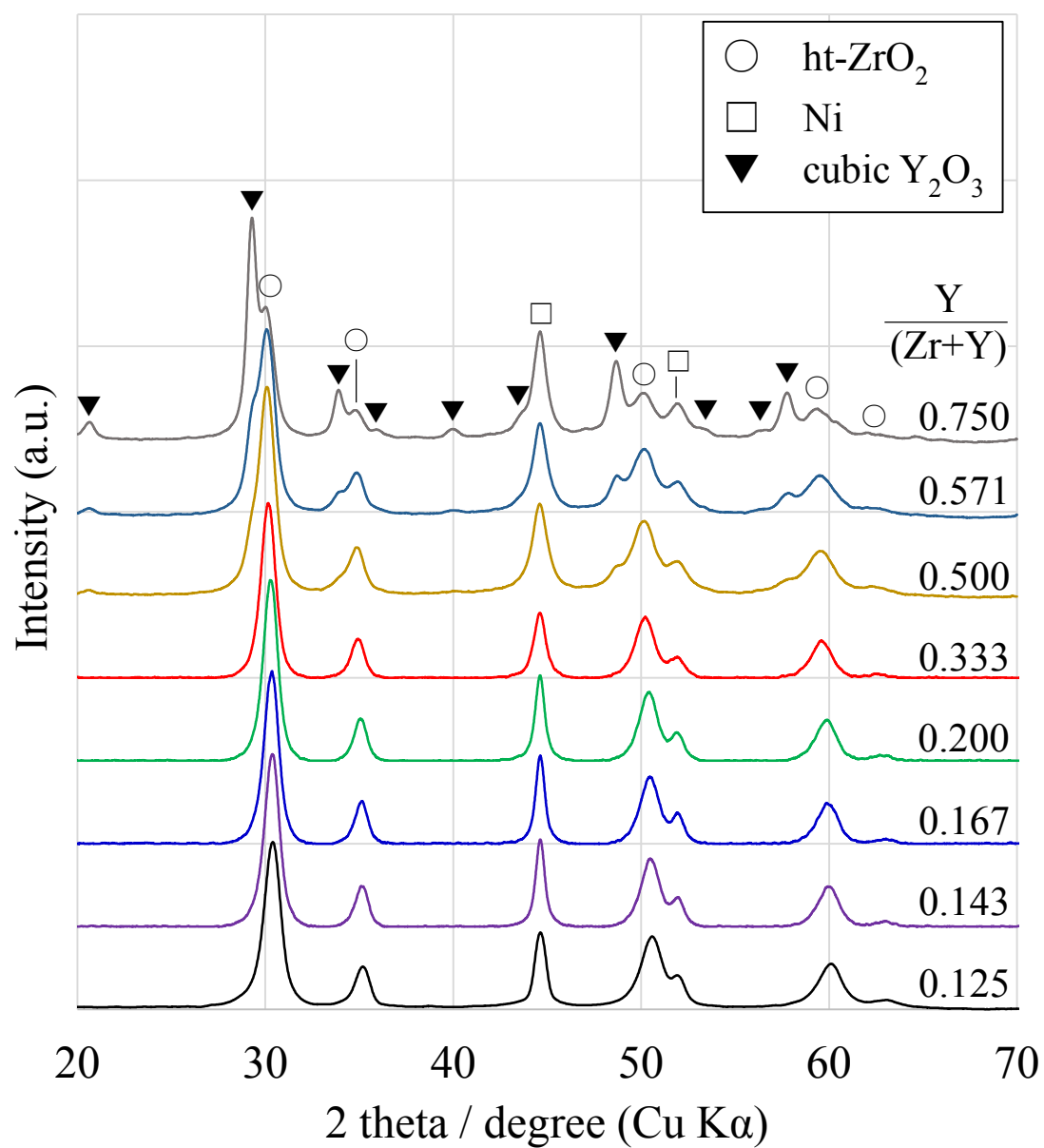


図 4-3. 煅焼温度 650°C とし、Y を ZrO₂ に固溶して調製した 50at.%Ni/ZrO₂ 触媒の XRD 回折パターン (2θ=20~70°)

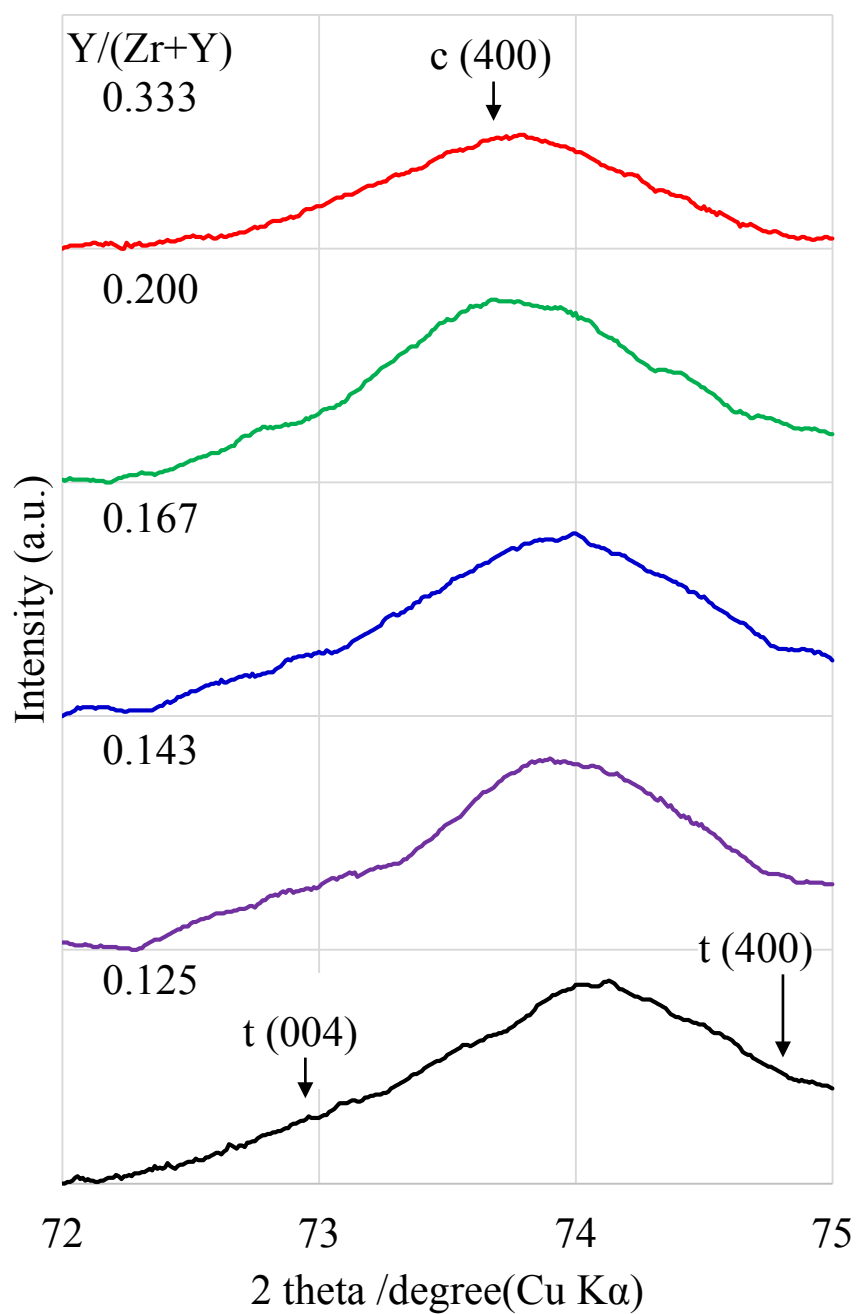


図 4-4. 煅焼温度 650°C とし、 Y を ZrO_2 に固溶して調製した 50at.% Ni/ZrO_2 触媒の XRD 回折パターン ($2\theta=72\sim75^\circ$)

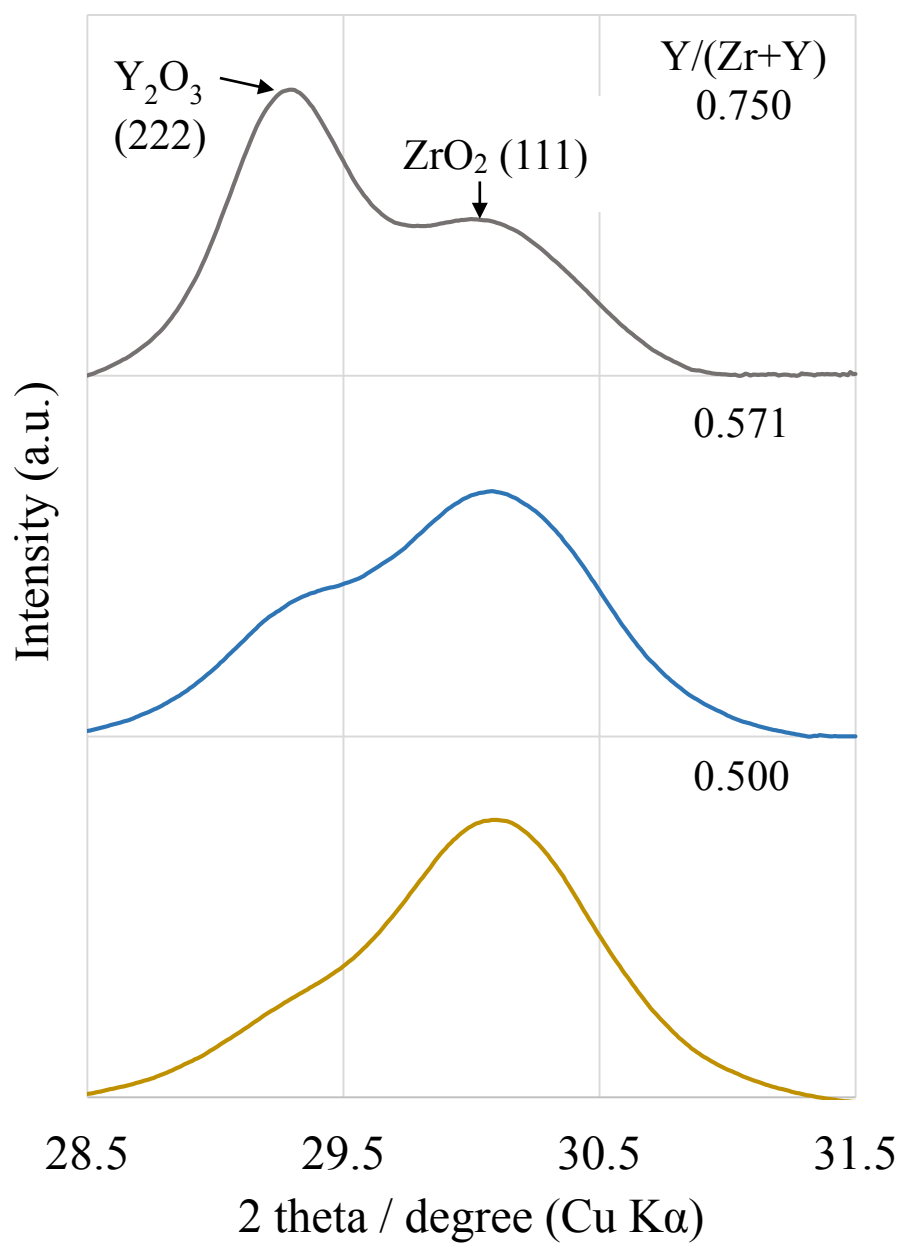


図 4-5. 煅焼温度 650°C とし、 $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.500 以上で調製した 50 at.% Ni/ZrO_2 触媒の XRD 回折パターン ($2\theta=28.5\sim31.5^\circ$)

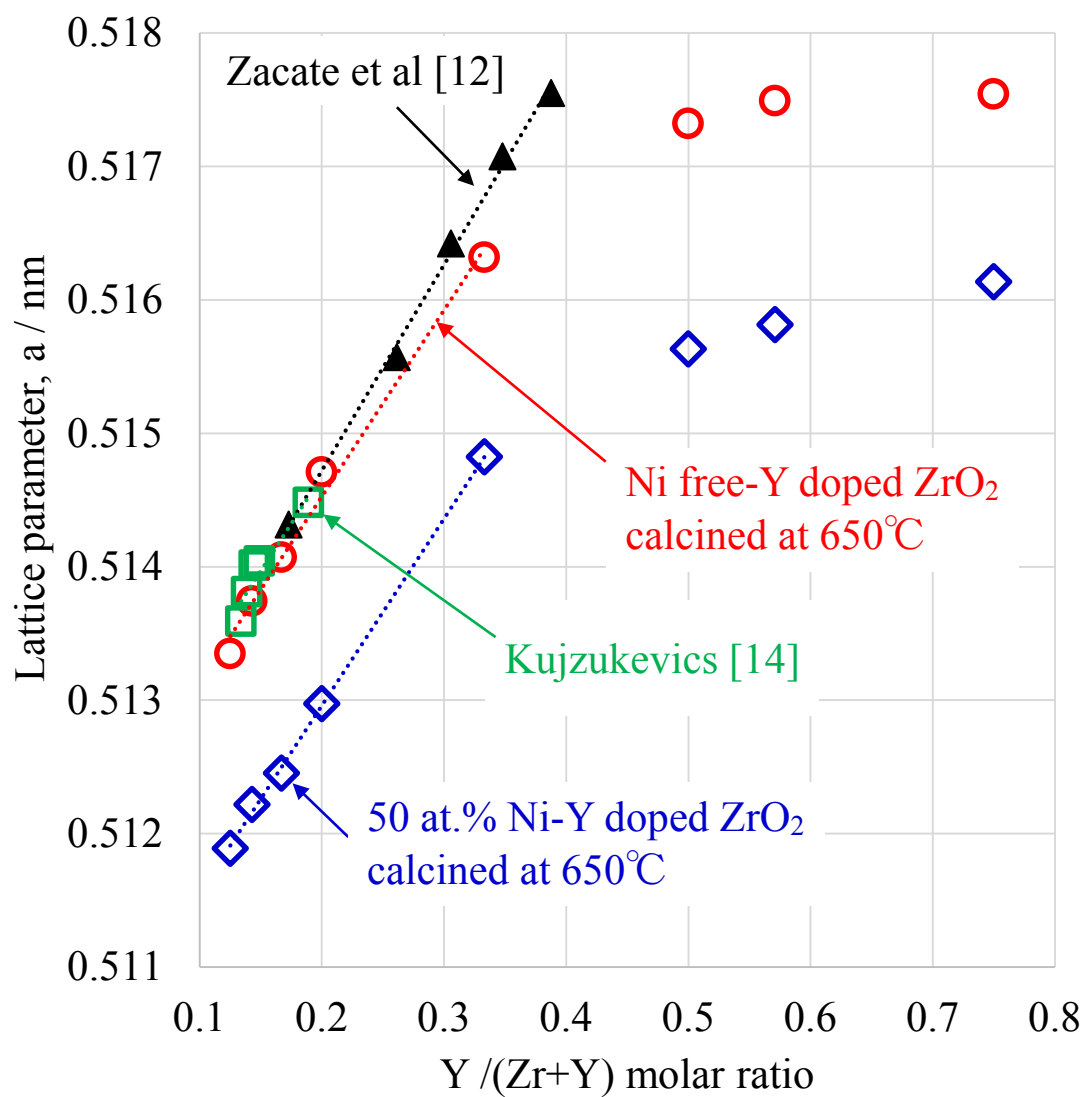


図 4-6. 50 at.% の Ni 量で調製した触媒と Ni フリーの $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ 酸化物および Zacate ら [12] と Kujzukevics [14] の報告から引用した立方晶 ZrO_2 の格子定数 a の比較

表 4-1. Miura の計算プログラム[5]から見積もられた格子定数 a をはじめとする、
煅焼温度 650°C、Y を ZrO₂に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO₂ 触媒の各種パラメータ

Ni / at. %	Y/(Zr+Y)	Lattice Parameter a / nm	t	Crystalline Phase ratio	
				ZrO ₂	Y ₂ O ₃
50	0.750	0.51614	0.424	39.8	60.2
50	0.571	0.51581	0.401	83.4	16.6
50	0.500	0.51563	0.388	89.6	10.4
50	0.333	0.51482	0.333	100	---
50	0.200	0.51297	0.200	100	---
50	0.167	0.51245	0.167	100	---
50	0.143	0.51222	0.143	100	---
50	0.125	0.51189	0.125	100	---

濃度に関わらず、一定であると推測される。また Ni²⁺の固溶濃度は c-ZrO₂ の格子定数の差から推算可能であると論じられている[14]。図 4-6 は推算式を提唱した Kujzukevics の研究結果[14]に基づく立方晶 ZrO₂ の格子定数を併せて示している。本研究で得られた Ni フリーの c-ZrO₂ の格子定数は、彼らを含め複数の研究者らのデータとほぼ一致したことから、彼らの推算式が引用可能と判断した。Kujzukevics は、Kim ら[15]によって提唱された 2 種の酸化物の二元系固溶状態における格子定数の変化を示す式 4-8 を基に Ni の固溶濃度を求めている。

$$\text{Lattice parameter, } a_{Zr} \text{ (nm)} = 0.5120 + \sum_k (0.0212\Delta r_k + 0.00023\Delta z_k) m_k \quad \cdots (4-8)$$

ここで Δr_k は Zr⁴⁺イオンと固溶させたイオンとのイオン半径差、 Δz_k は Zr⁴⁺イオンと固溶させたイオンとの価数の差、 m_k は固溶させた元素の固溶濃度（モル比）を示す。Kim らの式を Kujzukevics らはさらに応用し、Ni²⁺が ZrO₂に固溶する場合について、Zr⁴⁺を置換する Ni²⁺が結晶構造内で 8 配位を取るように固溶すると考え、8 配位のときの Ni²⁺のイオン半径は 6 配位時より 18%増加した 0.81nm となると仮定し、4-8 式に自ら調製した c-ZrO₂ の格子定数 a の値に、Ni²⁺が固溶するときのパラメータ項として $0.0515 \times m_{Ni}$ を除算する式を提唱した。これを本研究に当てはめると下記の式 4-9 で示される。

$$\text{Lattice parameter, } a'_c \text{ (nm)} = 0.51176 + 0.01398m_Y - 0.0515m_{Ni} \quad \dots (4-9)$$

この式を引用すると調製した触媒は、Y³⁺の固溶濃度によらず約 3 at.% の Ni が固溶している
と見積もられ、従って本研究の触媒の組成は $\text{Zr}_{(1-x-0.03)}\text{Y}_x\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{(1.97-0.5x)}$ と記述できる。なお Ni
を含む Y をドーピングした ZrO₂ 材料は固体酸化物燃料電池(SOFC)の燃料極として利用され、そ
のため Ni²⁺の固溶量推算は他の研究者らも報告している[16,17]。推算は Ni の添加量を変化
させたときの、c-ZrO₂ の格子定数の推移から評価されており、格子定数の変化がほぼ一定と
なった時の Ni 量が Ni の ZrO₂ に対する固溶限界量としている[16,17]。これらの結果では大
凡 2～5at%と報告されており、本研究における Kujzukevics の式から求められた計算結果と
概ね一致した。

4.3.3. STEM/EDS 観察

図 4-7 には Y/(Zr+Y)モル比 0.125 (図 4-7a)、0.333 (図 4-7b) および 0.571 (図 4-7c) とす
る触媒の STEM 像および、EDS による元素イメージ像を示した。STEM 像では XRD 回折の
ZrO₂ 111 面および、Ni 111 面の結晶子径の推算結果とほぼ類似し、いずれの触媒も 20～50
nm の ZrO₂ と 10～30 nm の Ni 粒子で構成されていた。Y は Y/(Zr+Y)モル比が 0.125 および、
0.333 とする触媒では ZrO₂ 中に均一に固溶しているように観察されたが、Y/(Zr+Y)モル比
0.571 はわずかながら白破線で囲い示したように、XRD 回折結果でも示された Y₂O₃ 相と見
られる Y リッチ相がわずかに観察された。

4.3.4. BET 表面積および Ni 金属分散度

表 4-2 に本章で用いた触媒の BET 表面積を示した。酸化物として c-ZrO₂ 相単相で構成さ
れた Y/(Zr+Y)モル比 0.333 の触媒の BET 表面積が最も小さく 29 m² g⁻¹であったが、最も大
きい表面積であっても約 34 m² g⁻¹であり、Y³⁺の固溶濃度による差はほぼ無いことが明らか
となった。また同じ表 4-2 に各触媒の Ni 金属分散度も示した。Y³⁺の固溶濃度が高くなるに
つれて Ni の金属分散度はわずかに小さくなる傾向を示し、Y/(Zr+Y)=0.750 において約 0.7%
と最も小さい値となった。金属分散度も BET 表面積同様、Y³⁺の固溶濃度に対する変化量は
劇的に大きくはなく、第三章までの実験結果とほぼ相違は無いことが明らかであった。

表 4-2. 煅焼温度 650°C とし、Y を ZrO₂ に固溶して調製した 50 at.% Ni/ZrO₂ 触媒の
BET 表面積と金属分散度

Y/(Zr+Y) Molar ratio	B.E.T Surface area /m ² g	Ni Metal Dispersion / %
0.750	33.78	0.675
0.571	32.64	0.802
0.500	30.07	0.843
0.333	29.02	0.833
0.200	30.09	0.929
0.167	30.68	0.982
0.143	30.83	1.035
0.125	31.45	1.034

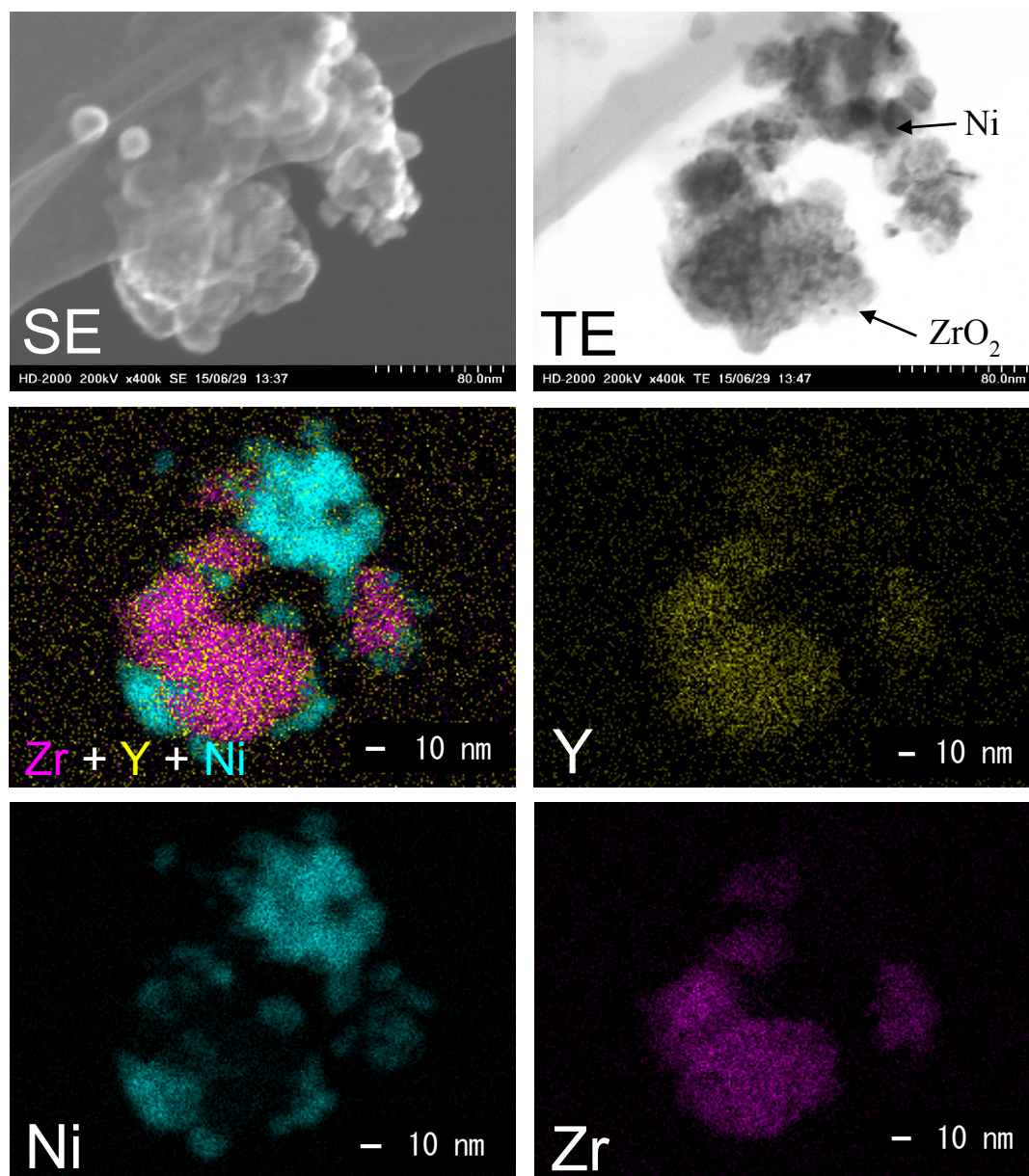


図 4-7a. 煅焼温度 650°C とし、 $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.125 として調製した 50at.%Ni/ZrO₂触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

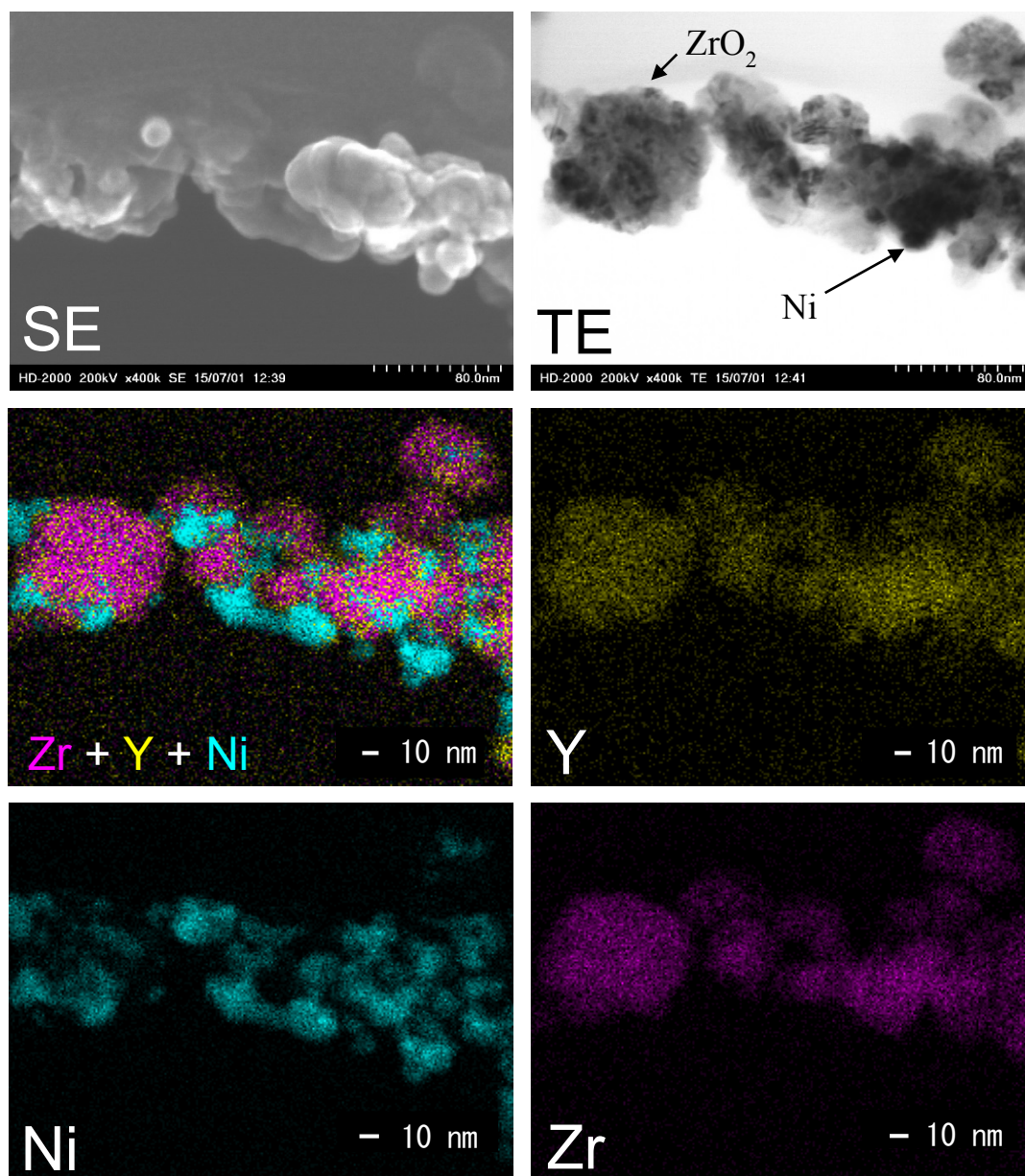


図 4-7b. 煅焼温度 $650^{\circ}C$ とし、 $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.333 として調製した 50at.%Ni/ ZrO_2 触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

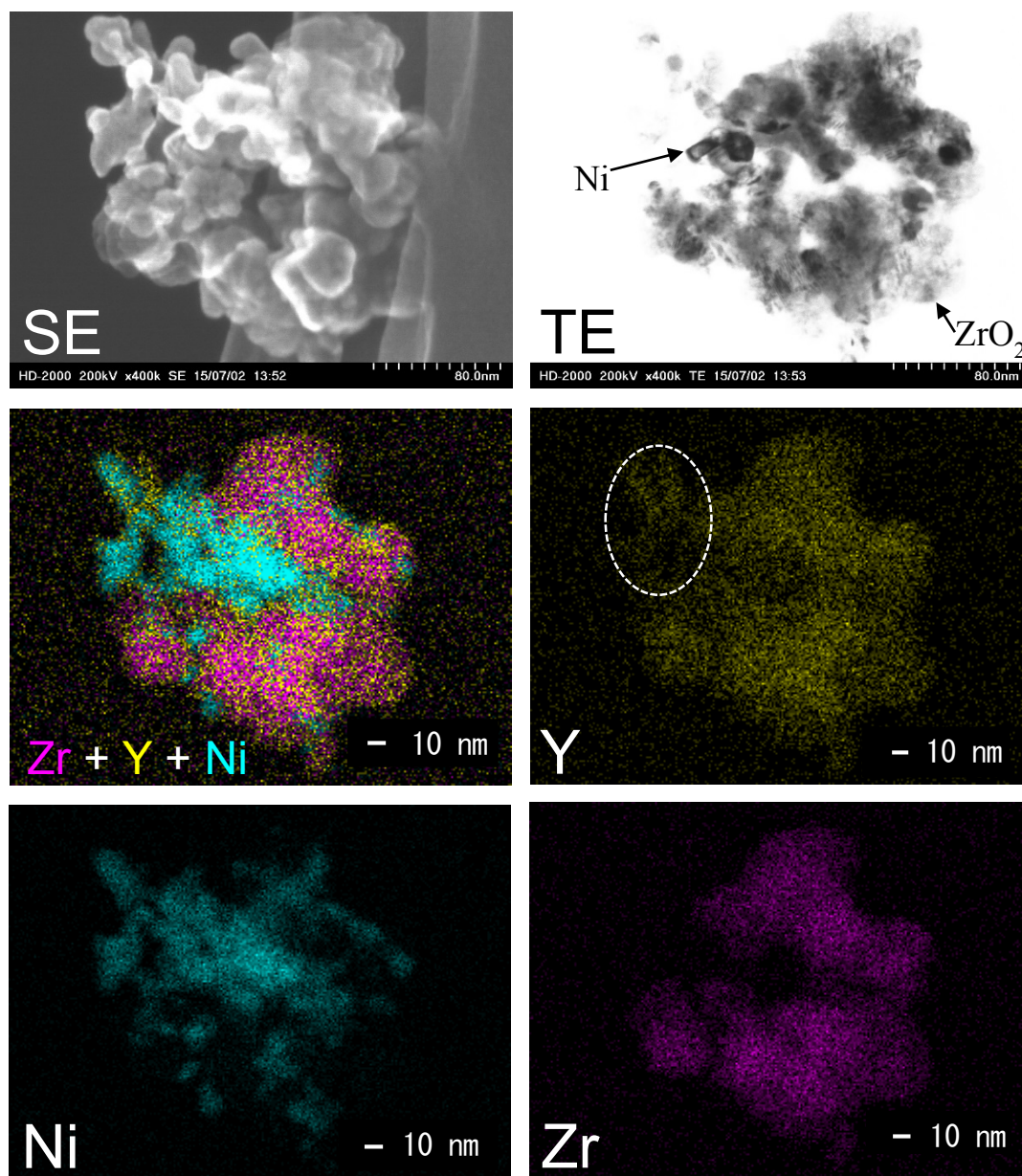


図 4-7c. 煅焼温度 650°C とし、 $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.571 として調製した 50at.%Ni/ZrO₂触媒の二次電子 (SE)、透過電子 (TE) および EDS 観察イメージ

4.4. 考察

本章で用いた Y をドーパントとして ZrO₂ に固溶させ、Ni を担持した触媒は、これまでの研究と同様に、ht-ZrO₂ を主たる担体とし、m-ZrO₂ 担体に Ni が担持した触媒に比べて活性が高いことを示した。また活性と BET 表面積や Ni 金属分散度それぞれには相関性が見られず、第三章同様にこれらの物性には活性が依存していないことも明らかとなった。加えて c-ZrO₂ 相の格子定数の変化から見積もった Ni²⁺の固溶濃度は、Y の添加量に依らずほぼ同量と推算されたことから、触媒活性は第三章同様、担体である ZrO₂ に依存して変化していると考えられる。図 4-2 に示したように触媒活性は Y³⁺固溶濃度によって変化を示し、Y/(Zr+Y) モル比が 0.333 である時に活性は極大となった。Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 以下の範囲では、担体は ht-ZrO₂ 相のみであったが、Y/(Zr+Y)モル比によって t-ZrO₂ 相と c-ZrO₂ 相の割合は変化し、モル比が大きくなるにつれて c-ZrO₂ 相の割合が増え、0.333 のときに c-ZrO₂ 単相になっていることが明らかとなった。Y³⁺の固溶濃度が非常に大きい Y/(Zr+Y)モル比が 0.500 以上では c-ZrO₂ と立方晶 Y₂O₃ 相の混晶で構成されているにも関わらず、比較的活性が高い。従って ht-ZrO₂ 相の形成と存在はメタン化反応へ効果性を示すことが本章でも改めて示された。さらに ht-ZrO₂ のみが存在した担体である条件における触媒活性は、Y³⁺の固溶濃度に対して変化を示し、固溶濃度が高くなるにつれて活性が向上していることから、ドーパントが多く固溶された ht-ZrO₂ 相とその割合の高さが触媒活性に寄与していると考えられる。

酸素空孔のメタン化反応へ寄与については第三章の CO₂-TPD 測定でも触れたように、触媒界面の状態に影響を与えていると推測される。これは t-ZrO₂ が m-ZrO₂ とは異なり、酸素空孔を介して CO₂ が炭酸イオンの形で吸着するとした報告に基づくものであり[18,19]、この吸着形態がメタン化反応に対して有利に機能することによって活性を示したと推測される。しかしながら固溶限界を超えるような Y の添加は Y₂O₃ 相のような ht-ZrO₂ 相とは異なる結晶相を形成し、担体構成中の ht-ZrO₂ 相の割合を減少させてしまうため、第三章同様に活性を低下させることが明らかとなっており、理想的にはドーパントの固溶濃度が高い ht-ZrO₂ 相が単一で構成された担体の調製が触媒活性の向上に対して重要と考えられる。

4.5. 小括

Y を ZrO₂ への固溶元素として添加し、その添加量を変えながら Ni を 50 at.% として触媒を調製し、触媒の高活性化を試みた。以下に得られた結果を纏める。

1. Y を添加した ZrO₂ を担体とする Ni/ZrO₂ 触媒は、比較的広い Y³⁺固溶濃度の範囲で ht-ZrO₂ 相のみが存在する構成であった。また c-ZrO₂ の格子定数推算結果から、いずれの触媒も約 3 at.% の Ni が ZrO₂ に固溶し、担体構成は $Zr_{(1-x-0.03)}Y_xNi_{0.03}O_{(1.97-0.5x)}$ であることが明らかとなった。
2. Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 未満では ZrO₂ の結晶構造は t-ZrO₂ と c-ZrO₂ の混晶であり、

Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 の時に c-ZrO₂ 単相を形成していることが明らかとなった。より高いモル比では ht-ZrO₂ 相の他、立方晶 Y₂O₃ を含んでいることが明らかとなった。

3. Y を添加した ZrO₂ を担体とする Ni/ht-ZrO₂ 触媒は、高速流量下であっても高活性を示し、第三章で報告した、添加元素を Ca とする触媒に比べて活性が高く、とりわけ Y/(Zr+Y)モル比を 0.333 とした触媒はこれまでの研究で最も高い活性を示し、ht-ZrO₂ の構成と、担体構成中のその割合を高めることが重要であることを改めて示した。

4. BET 表面積や金属分散度、触媒中の Ni の存在状態の評価の結果から、触媒活性は ht-ZrO₂ 相の割合と、ht-ZrO₂ 相に固溶する Y³⁺の濃度に依存していると考えられ、構成中の酸素空孔が活性要素に寄与している可能性が改めて示唆された。

5. ht-ZrO₂ 以外の結晶相の出現はこれまでの研究結果同様に活性低下の要因と考えられ、過剰な Y 添加は立方晶 Y₂O₃ 相の出現を引き起こし、メタン化反応に対して効果的ではないことが明らかとなった。

4.6. 参考文献

- [1] Y. Suzuki, *Solid State Ionics*, 81 (1995) 211-216.
- [2] M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 170 (2004) 255-274.
- [3] H. G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 12 (1977) 311-316.
- [4] 吉川 昇、江田 浩之、須藤 一、日本金属学会誌、50(1) (1986) 113-118.
- [5] H. Miura, *J. Crystallographic Soc. Japan*, 45(2) (2004) 145-147.
- [6] I. R. Gibson and J. T. S. Irvine, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(3) (2001) 615-618.
- [7] M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma, M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, 11(6) (1996) 1410-1420.
- [8] A. Paterson and R. Stevens, *J. Mater. Res.*, 1(2) (1986) 295-299.
- [9] 大道 信勝、神岡 邦和、植田 邦義、松井 光二、大貝 理治、日本セラミック学会誌、107(9) (1999) 820-826.
- [10] H.G. Scott, *J. Mater. Sci.*, 10 (1975) 1527-1535.
- [11] S. P. Terblanche, *J. Appl. Cryst.*, 22 (1989) 283-284.
- [12] M. O. Zacate, L. Minervini, D. J. Bradfield, R. W. Grimes, K. E. Sickafus, *Solid State Ionics*, 128(1-4) (2000) 243-254.
- [13] H. Habazaki, T. Tada, K. Wakuda, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, In: Clayton CR, Hashimoto K, editors, *The Electrochem. Soc.*, (1993) 393-404.
- [14] A. Kuzjukevics, *Solid State Ionics*, 93(3) (1997) 255-261.
- [15] D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 1415-1421.

- [16] J. T. White, I. E. Reimanis, J. Tong, J. R. O'Brien, A. Morrissey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(12) (2012) 4008-4014.
- [17] J. T. White, I. E. Reimanis J. R. O'Brien, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 1690-1696.
- [18] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir*, 14(13) (1998) 3556-3564.
- [19] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir*, 17(14) (2001) 4297-4303.

第五章

Y^{3+} を固溶した ZrO_2 担体とする Ni/ZrO_2 触媒を用いた

活性要素解析

5.1. 緒言

第四章では Y をドーパントとして調製した高温相 ZrO_2 ($ht-ZrO_2$) を担体とする触媒を用い、触媒活性の評価と活性要素について結晶構造の観点を中心に解析を試みた。触媒活性は正方晶 ZrO_2 ($t-ZrO_2$) だけでなく立方晶 ZrO_2 ($c-ZrO_2$) でも効果を示すことが明らかとなり、活性向上に対して Y^{3+} の固溶濃度が高い $ht-ZrO_2$ 相を単一構成とすることが示唆され、このことから触媒活性は酸素空孔の形成とその割合が因子として機能していると改めて推察された。

酸素空孔の化学反応に対する機能性は多くの研究により報告されている。固体酸化物燃料電池 (SOFC) の電解質材料として用いられるイットリウムを固溶させた ZrO_2 (YSZ) は陰極を通過する酸素ガスが YSZ に形成された酸素空孔に入り、酸素空孔はドナーとして機能する[1,2]とされ、酸素空孔が適切な量に調製された YSZ はイオン導電性が良好となり電池性能が向上すると考えられている。燃料電池材料以外にも触媒構成材料の格子欠陥が触媒作用を持つことはアンモニア合成[3]や第三章でも述べたメタンの水蒸気改質反応[4, 5]の研究により示唆されている。

加えて触媒作用は格子欠陥の他、触媒の酸・塩基性や表面状態にも強く影響する [6, 7]。特に二酸化炭素は酸性ガスであるため、触媒を構成する材料として金属酸化物を用いた場合、酸化物表面の塩基サイトに吸着することが知られている[7]。本研究の第三章でも CO_2 が吸着する塩基サイトの存在、そしてサイトのうち酸素空孔が関与している可能性が、昇温脱離法 (CO_2 -TPD) の測定から示唆されている。このような可能性の検証および、 $ht-ZrO_2$ 構造の優位性と発現機構を議論するため、本章では第四章で調製した Y^{3+} を固溶させた ZrO_2 結晶構造を担体とする触媒を用い、 CO_2 -TPD と拡散反射法による赤外吸収スペクトルの測定 (DRIFTS) による表面挙動解析を行い、酸素空孔の触媒活性に対する効果について解析を試み、評価した。

5.2. 実験方法

5.2.1. 表面挙動解析用触媒の調製

CO_2 の昇温脱離測定 (CO_2 -TPD) には四章で用いた Y を ZrO_2 に固溶し、これに Ni を担持した触媒 (50 at.% $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒) を用いた。拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定 (DRIFTS) は、 Ni の存在量が多すぎる場合は十分な拡散反射が得られない可能性があるため、 Ni の担持量を 3 at.%とした。3 at.%としたことについては前章で推算した Ni^{2+} の ZrO_2 結晶構造への固溶濃度を基に選択した。触媒調製および、水素還元処理は前章で示した 50 at.% $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒と同様に行った。

5.2.2. CO_2 の昇温脱離測定

CO_2 -TPD は Microtracbell 社製 BELCAT-A を用いて測定した。石英製 U 字管に石英ウール 0.05 mg を充填し、その後水素還元処理を行った触媒を 0.1 g 充填し、400°C、1 時間水素気

流下で再還元処理を行った後、He 気流下に切替え、室温まで冷却させた。その後 10% の CO₂ を含む He ガスを室温下で 1 時間流し、触媒に CO₂ を吸着させた。吸着後、He ガスを 30 分間流通させて物理吸着分の CO₂ を除いたのち、He ガス流通下 10°C min⁻¹ の昇温速度で測定を行った。測定は触媒調製時の煅焼温度 650°C を上限とした。測定には四重極型ガス分析装置 Microtracbell 社製 BELMASS を用い、m/z = 44 の電荷シグナルを評価に用いた。

5.2.3. 昇温条件下における拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定

触媒表面における CO₂ の吸着形態を観察するため、Bio-Rad Digilab 社製拡散反射フーリエ変換赤外分光光度測定装置 FTS-60A を用い、4,000～1,100 cm⁻¹ の範囲で吸収波長スペクトルを測定した。検出器は DTGS (Deuterium Tri-Glycine Sulfate, トリグリシンサルフェイトの水素原子を重水素に置換した焦電検出器) とし、4 cm⁻¹ の分解能で、積算回数を 256 回とした。Ni が過剰である場合、拡散反射が明確に得られないため、3 at.% の Ni 添加量で調製した触媒を測定に用いた。触媒数 mg を錠剤成形機に充填し、24.5 kN の加圧で薄膜上のペレットを成形して測定に用いた。測定に際し、5% H₂ を含む N₂ ガスを流速 100 mL min⁻¹ とし、400°C の温度環境を維持した測定室に流通させ、再還元処理を行った。その後室温まで冷却し、20% CO₂ を含む He 混合ガスを 100 mL min⁻¹ の流速で流通させて CO₂ を吸着させて 30 分間保持した。その後 He を 100 mL min⁻¹ の速度で 50 分流通させ、物理吸着分を除去し、最初に常温環境、He 気流下でスペクトルの測定を行った。その後、100°C, 200°C, 300°C, 400°C と昇温させていき、それぞれの温度で He 気流下 30 分保持した後に同様に吸収波長スペクトルを測定した。

5.2.4. 定温条件下、メタン化反応中における拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定

二酸化炭素のメタン化反応中における CO₂ の吸着形態および、中間体の捕捉を目的とし、前項と同じように DTGS 検出器を備えた拡散反射フーリエ変換赤外分光光度測定装置 FTS-60A を用い、4,000 から 1,000 cm⁻¹ の範囲を 4 cm⁻¹ の分解能、積算回数を 256 回とした。測定には 3 at.% Ni 添加量の触媒を用い、前項と同じ前処理を実施した。前処理後、He 気流下で 250°C まで冷却した。30 分間 He 気流下で 250°C の環境を維持したのち、4% の H₂、1 % の CO₂、95% の He を含む混合ガスを流通させ、一定時間間隔、最長 60 分までスペクトルを測定した。

5.2.5. 触媒の酸素空孔数推算

触媒活性と酸素空孔の相関性を数値的に評価するため、第四章で示した格子定数の評価を基に酸素空孔数の推算を下記計算過程により求めた。Y の固溶によって形成される ZrO₂ の構造式は Zr_(1-x)Y_xO_{2-0.5x} であるから、酸素空孔数は、

$$V'_0 = 0.5x \times m_z \times N_A \quad \cdots (5-1)$$

と記述できる。N_A はアボガドロ定数、m_z は Zr_(1-x)Y_xO_{2-0.5x} のモル数である。しかし本触媒はさらに Ni が固溶するため、その分の酸素空孔も考慮する必要がある。Ni の固溶も含めた c-ZrO₂ の組成は Zr_(1-x-k)Y_xNi_kO_{2-0.5x-k} である。酸素空孔は Y³⁺ の固溶濃度に依存する。実 Y³⁺ 固溶濃度 t は第四章で導いたように、調製した触媒の c-ZrO₂ の格子定数から推算される変数である。従って酸素空孔数は 5-2 式で与えられる。

$$V_0 = (0.5t + k) \times m_z \times N_A \quad \cdots (5-2)$$

本触媒における k は第四章で示したように大凡 0.03 であることが分かっている。また触媒活性は本研究において、触媒の単位質量あたりで評価しているため、質量あたりの酸素空孔数を導く必要がある。本研究における触媒は均等に 50 at.% の Ni と調製しており、Ni は調製段階における Zr_(1-x)Y_xO_{2-0.5x} に対して等モルである。よって触媒の質量は 5-3 式で与えられる。

$$W(g) = \left\{ (a - k \cdot m_z) M_{Ni} + (M_{ZYN} \times m_z) + \left\{ M_{Y_2O_3} \times \frac{ay}{2} \right\} \right\} \quad \cdots (5-3)$$

ここで M はそれぞれの分子量を示す。なお M_{ZYN} は Zr_(1-x-k)Y_xNi_kO_{2-0.5x-k} の分子量である。よって触媒の単位質量あたりの酸素空孔数は、

$$V_{0cat.} = \frac{V_0}{W_t} \quad \cdots (5-4)$$

で与えられる。以上の計算過程から調製した各触媒の単位質量あたりの酸素空孔数を推算した。

5.3. 実験結果

5.3.1. CO₂-TPD による触媒表面吸着挙動評価

図 5-1 に各触媒の CO₂-TPD 測定により得られた m/z = 44 のシグナルを示す。m-ZrO₂ を担体とした触媒を含み、いずれも 100°C 前後に最も鋭いピークと、またより高い 200~350°C においてブロードな脱離ピークが観察された。Y³⁺ の固溶濃度が低い ht-ZrO₂ の CO₂-TPD は他の研究者らにより報告されているが、傾向は類似した[8.9]。従ってわずかに Ni²⁺ が固溶した本研究の触媒は一般的な Y³⁺ を固溶した ZrO₂ と差異はなく、ほぼ同質と考えられる。中温域で観察されたブロードピークは、Y³⁺ の固溶濃度により変化を示した。Y/(Zr+Y)モル比 0.333 以下ではモル比が高くなるにつれてこのピークは強く観察されるが、0.333 より大きい触媒は、ほぼ Y/(Zr+Y)モル比 0.333 と同じ程度の強度であった。また 450°C 以上でもブロ

ードピークが観察されたが、とりわけ Y/(Zr+Y)モル比 0.500 以上の触媒において強く観察された。これらの脱離ピークを定量的に評価するため、それぞれのピークが正規分布形のガウス関数であると仮定し、重畳波形分離を試みた。分離結果の例として Y/(Zr+Y)モル比 0.125、0.333、0.571 を図 5-2 に示した。分離したところ 5 つのピークにより分類され、このことから調製した触媒には 5 種類の強度が異なる塩基点が存在すると推測された。各塩基点に基づく吸着サイトを区別するため、図 5-2 に示したように高温側から低温側に向けて順に α , β , γ , δ , ϵ とそれぞれ命名した。さらに各吸着サイトからの CO₂ 脱離量を推算するため、秤量した CaCO₃ をリファレンスとして CO₂-TPD を測定し、CO₂ 脱離量を推算するための検量線を作成した。図 5-3 は作成した検量線に基づき、推算したそれぞれの吸着サイトから脱離した CO₂ の推算量である。低温で脱離するピーク ϵ に帰属される脱離量は Y/(Zr+Y)モル比 0.200 以上はほぼ同程度であり、ピーク δ に帰属される脱離量は Y/(Zr+Y)モル比 0.333 のときに最も少なく、0.333 を境に U 字型の傾向を示した。比較的高温側で脱離する α , β , および γ は Y/(Zr+Y)モル比に対して顕著な変化を示した。ピーク α および γ それぞれに帰属される脱離量は、Y³⁺の固溶濃度が高いほど多くなる傾向を示した。一方、ピーク β に帰属される脱離量は Y/(Zr+Y)モル比が 0.333 以下ではモル比に比例するものの、それより大きいモル比では低下傾向を示し、第四章の図 4-2 に示した触媒活性と Y³⁺の固溶濃度との相関関係に近似する結果が得られた。

5.3.2. 拡散反射法による赤外吸収スペクトル測定

CO₂-TPD 測定に基づき明らかとなった 5 種類の吸着サイトについて、それぞれのサイトに吸着した CO₂ の形態を評価するため、常温環境下における CO₂ 吸着状態および、メタン化反応下における DRIFTS 測定を行った。図 5-4～5-7 は m-ZrO₂ および、Y/(Zr+Y)モル比 0.125、0.333、0.571 で調製した触媒に CO₂ を室温で吸着させ、常温から 400°C まで He 気流下で昇温させながら赤外分光光度を測定し、得られた吸収波長スペクトルである。いずれの触媒も Bicarbonate (▼) の吸着[8,10-14]が常温で強く現れたが、これらのスペクトルは 200°C 以下に昇温すると消失した。次に Bidentate Carbonate (▽) の強いスペクトルが 1530～1590 cm⁻¹ (非対称振動) と 1330～1350 cm⁻¹ (対称振動) に観察された[8,11,15-17]。さらに m-ZrO₂ と Y³⁺を固溶した ZrO₂ グループでは若干位置が異なるが、Monodentate Carbonate (◇) が m-ZrO₂ では 1454 cm⁻¹ (非対称振動) と 1364 cm⁻¹ (対称振動) に、Y³⁺を固溶した ZrO₂ グループでは 1450 cm⁻¹ (非対称振動)、1408 cm⁻¹ (対称振動) 付近にそれぞれ観察された[8,15,18-20]。Y³⁺を固溶した ZrO₂ 群において、Monodentate Carbonate と帰属した吸収スペクトルはしばしば、Polydentate Carbonate と帰属しているが[11,16]、本触媒では両波長のスペクトルが Bidentate Carbonate よりも低い 300°C 前後でほぼ消失しており、加えて一般的に座数が多いほど安定で熱耐性を示すと論じられていること[15]から Monodentate Carbonate と帰属した。またほぼ共通して 1425 cm⁻¹ に Free Bulk Carbonate が 400°C 以上の条件下で観察された[15,21-23]。このような形態の吸着は、Ni 表面に強く吸着したニッケルカーボネートとして

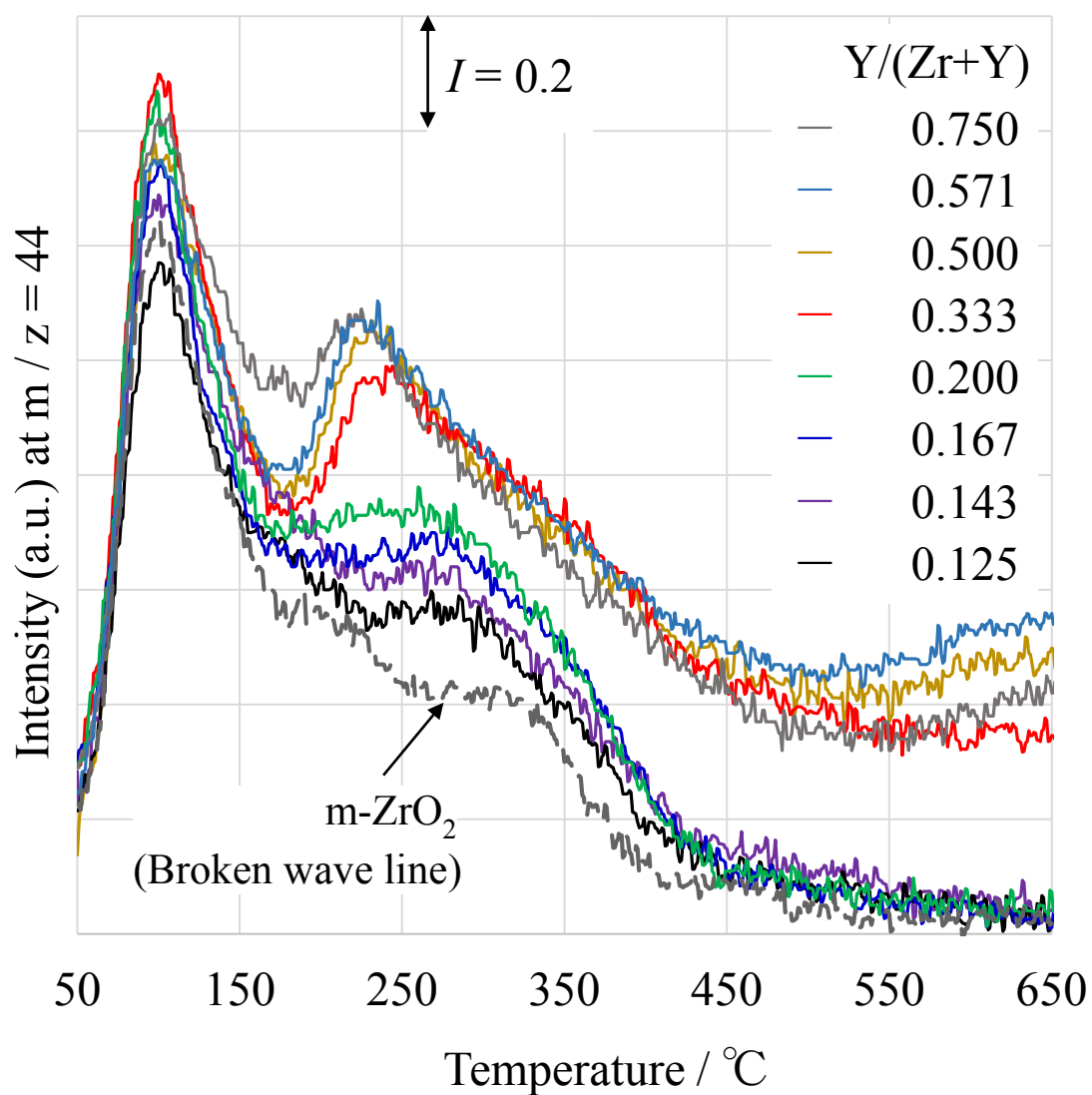


図 5-1. 煅焼温度 650°C とし、Y を ZrO_2 に固溶して調製した 50 at.%Ni/Y- ZrO_2 触媒の CO_2 -TPD 測定により得られた $m/z=44$ のシグナル

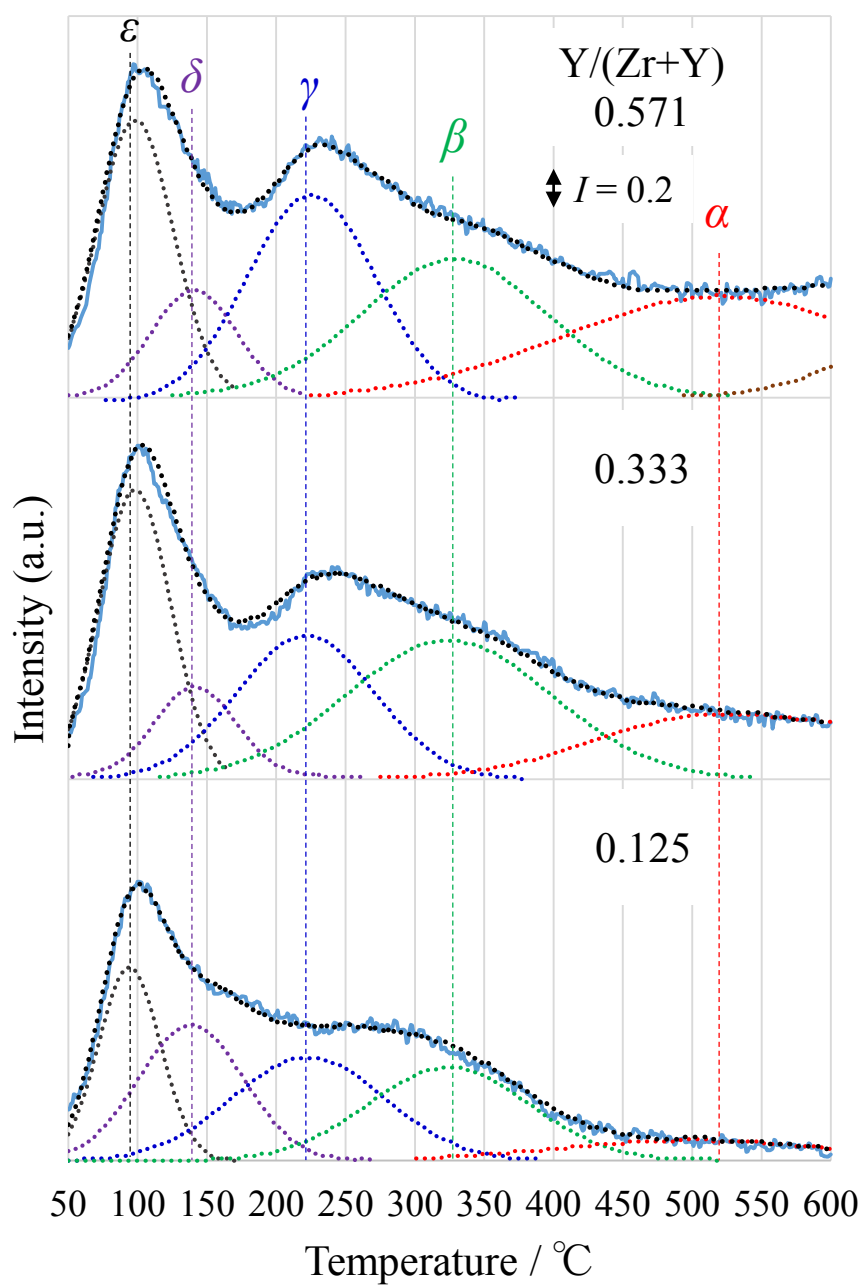


図 5-2. Y/(Zr+Y)モル比 0.125、0.333、0.571 として調製した 50 at.%Ni/Y-ZrO₂ 触媒の CO₂-TPD 測定により得られた、 $m/z=44$ シグナルにおける重畳波形分離結果

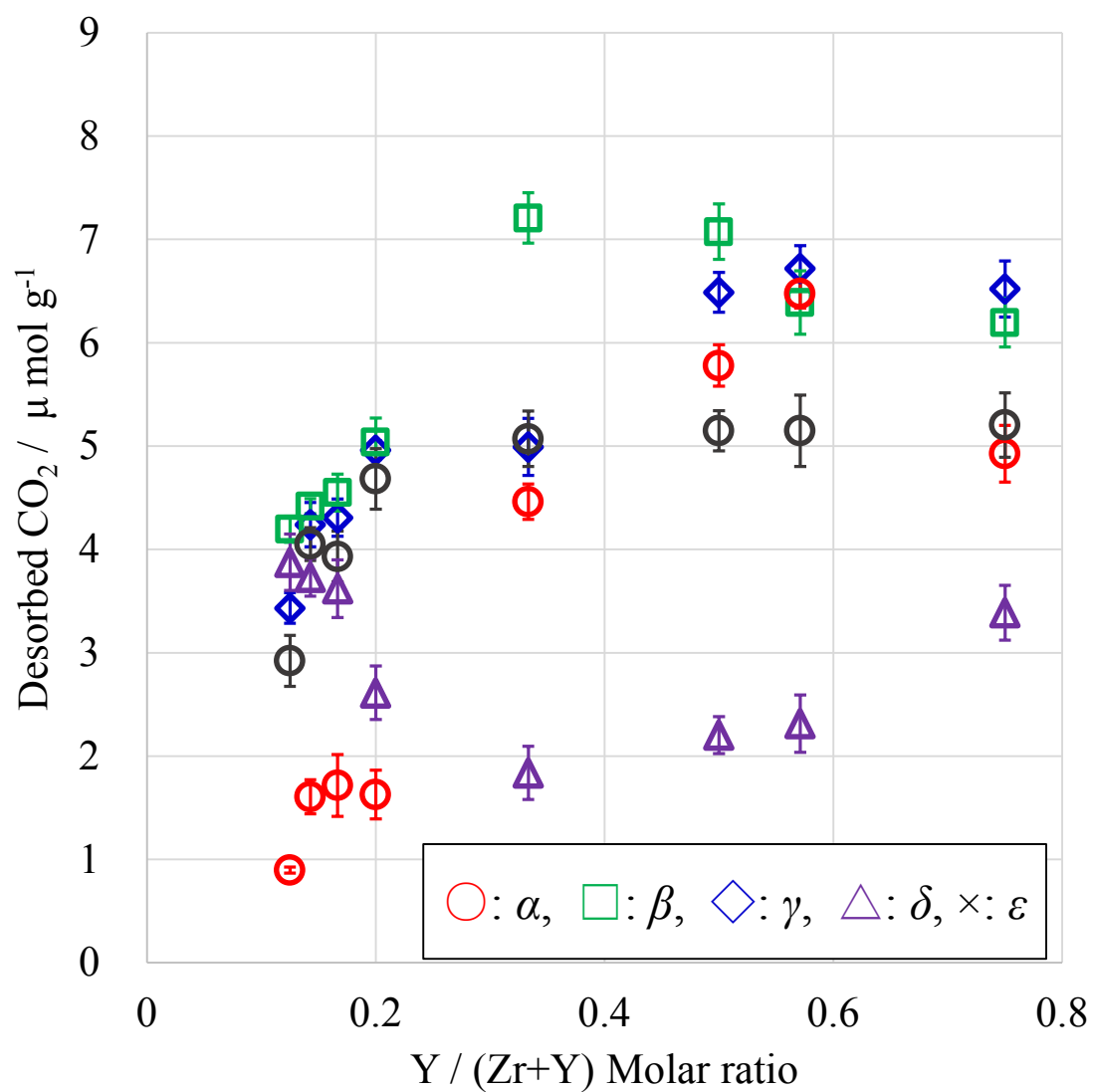


図 5-3. CO_2 -TPD 測定により得られた $m/z=44$ シグナルの重畳波形分離から見積もられた、各吸着サイト由来の CO_2 脱離量と Y^{3+} 固溶濃度の相関

観察される吸収スペクトルであり、この吸着種はメタン化反応には大きく寄与していないと推測されている[21]。Bidentate Carbonate は比較的 $Y/(Zr+Y)$ モル比が大きいほど増加傾向を示すことが明らかとなっており、とりわけ $300^{\circ}C$ 以上の環境下でスペクトルを比較すると、 Y^{3+} の固溶濃度が高いほど Bidentate Carbonate のスペクトルが強く観察されている。これまで帰属した吸着種以外に存在の可能性が考えられる CO の吸着はいずれの触媒も温度環境に依らず観察されなかった。なお詳細な吸収波長と形態は表 5-1 に示した。

図 5-8 および 5-9 は $250^{\circ}C$ の温度環境下におけるメタン化反応中の DRIFTS 測定結果を示す。いずれの触媒も CO を示す特徴的な吸収スペクトルは観察されなかった一方で、主として観察された吸収スペクトルは Bidentate Carbonate (∇) および、Bidentate Formate ($\circ$) [15, 24-27]であった。高波長側においても Bidentate Formate は強く現れ、これらの吸着種が本研究の触媒の反応機構に関与している可能性が示唆された。

5.3.3. 酸素空孔数の推算

式 5-4 より推算した Y^{3+} 固溶濃度に対する理論酸素空孔量を図 5-10 に示した。触媒単位質量あたりの酸素空孔数は Y^{3+} の固溶濃度に比例して増加するが、過剰の Y 添加は酸素空孔数を減少する推算結果であった。これは、過剰の Y 添加により生じた Y_2O_3 は相対的な高温相 ZrO_2 の割合減少に加え、モル質量が ZrO_2 より遙かに大きい Y_2O_3 の存在が触媒質量の増加に寄与したことが要因と考えられる。 Y^{3+} 固溶濃度に対する理論酸素空孔数の関係は、図 4-2 に示した触媒活性とおよび、また図 5-3 で示したピーク β に帰属されるサイトに吸着した CO_2 量との関係と類似した。ただし、この推算において実際の触媒に含まれる ht- ZrO_2 は、ドーパントに用いた Y が Y^{3+} として確実に Zr^{4+} と置換固溶した ht- ZrO_2 相が形成されたと仮定した計算に基づいている。実際には、本触媒は煅焼温度が比較的低いことから、完全に置換した相の割合は計算値より低く、また XRD 回折パターンでは明確な判別が困難であったように、 $Zr_3Y_4O_{12}$ や $Zr_2Y_2O_7$ 相を含んでいることも十分考えられる。さらには、触媒反応に直接酸素空孔が寄与するとしても触媒表面に存在する酸素空孔であり、実際に表面の酸素空孔密度はバルクの酸素空孔数とは必ずしも対応しない可能性がある。より詳細な触媒活性への酸素空孔の寄与の議論には表面酸素空孔の測定が必要不可欠である。

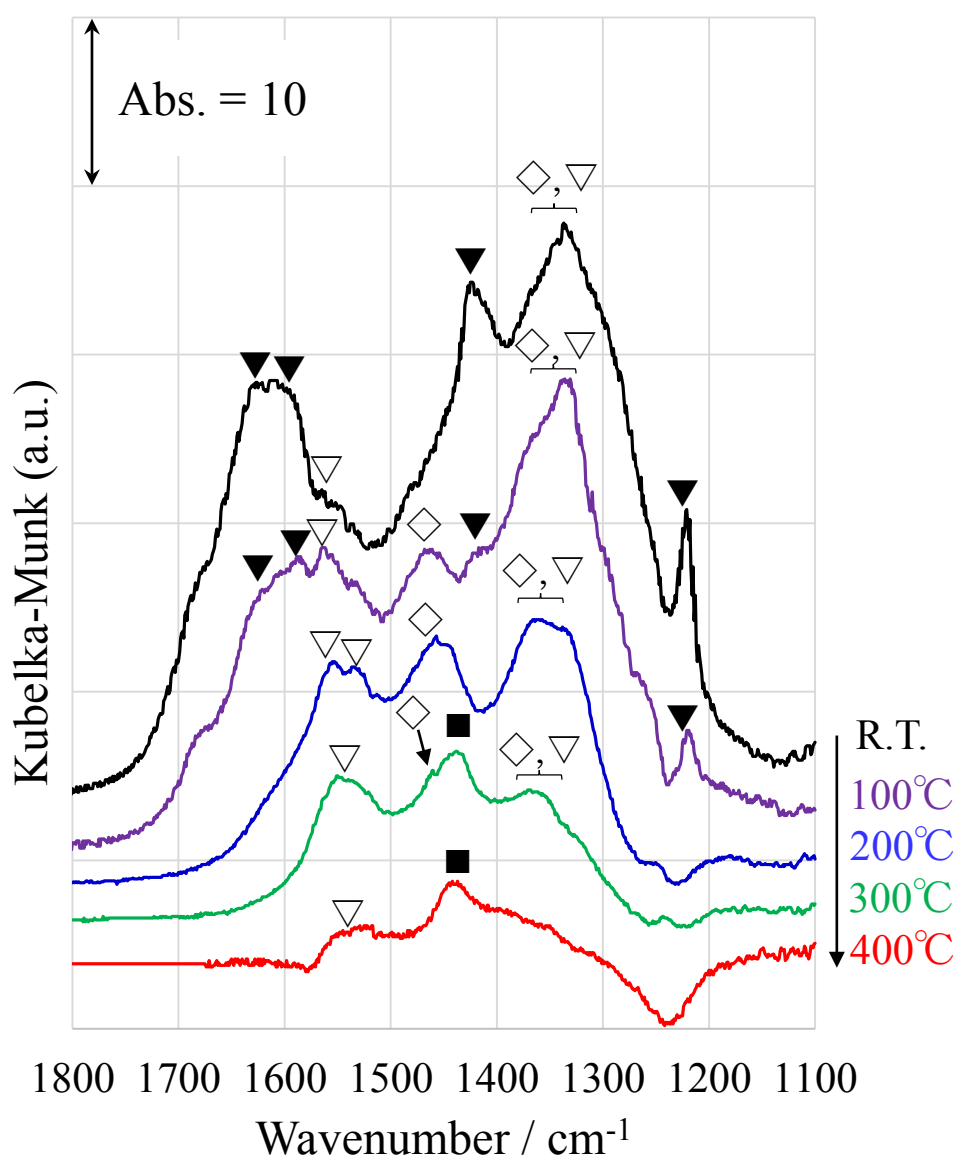


図 5-4. 3 at. %Ni/m- ZrO_2 触媒表面上に CO_2 を吸着させた後の各温度環境における DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(1100 - 1800 cm^{-1})

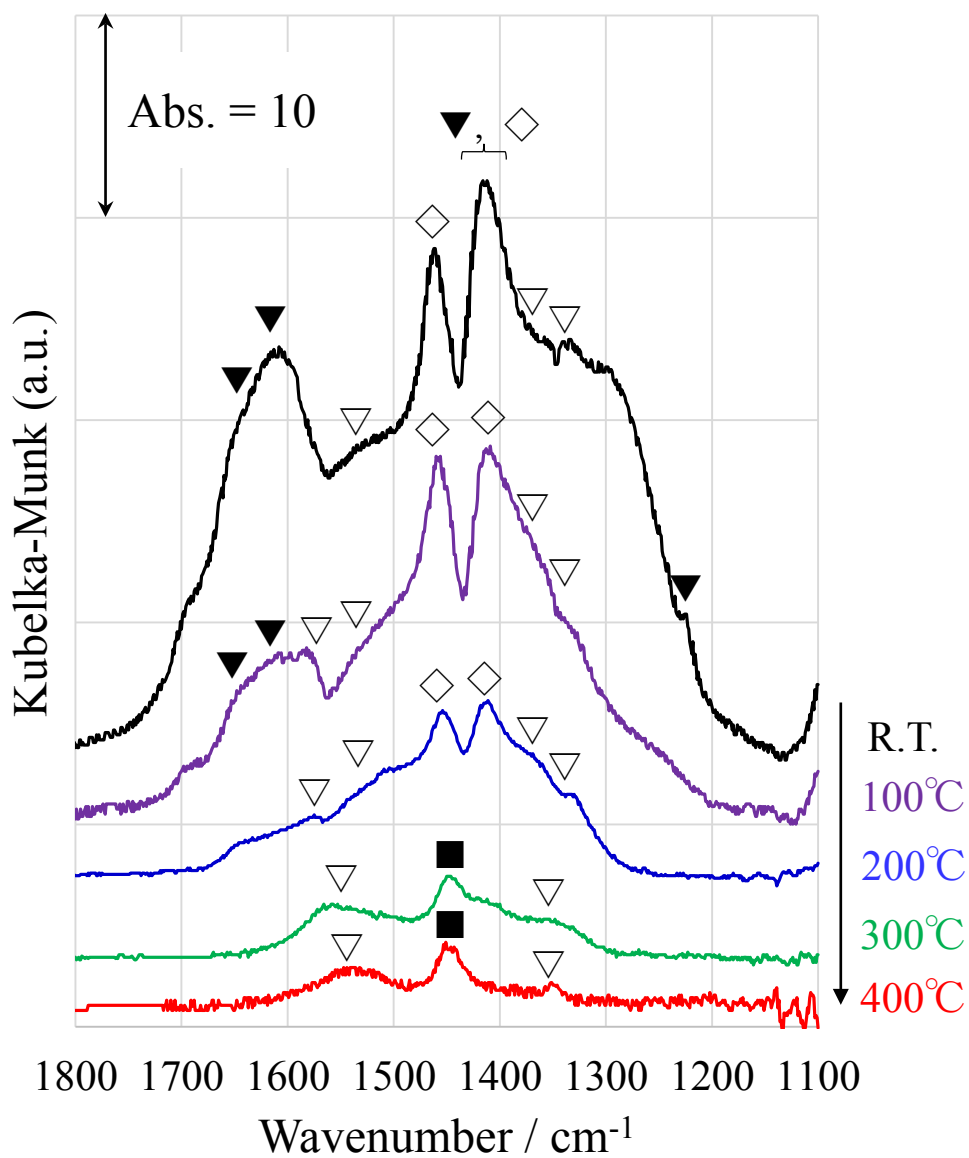


図 5-5. $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比 0.125 とし、3 at.%Ni として調製した Ni/Y-ZrO_2 触媒表面上に CO_2 を吸着させた後の各温度環境における DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(1100 - 1800 cm^{-1})

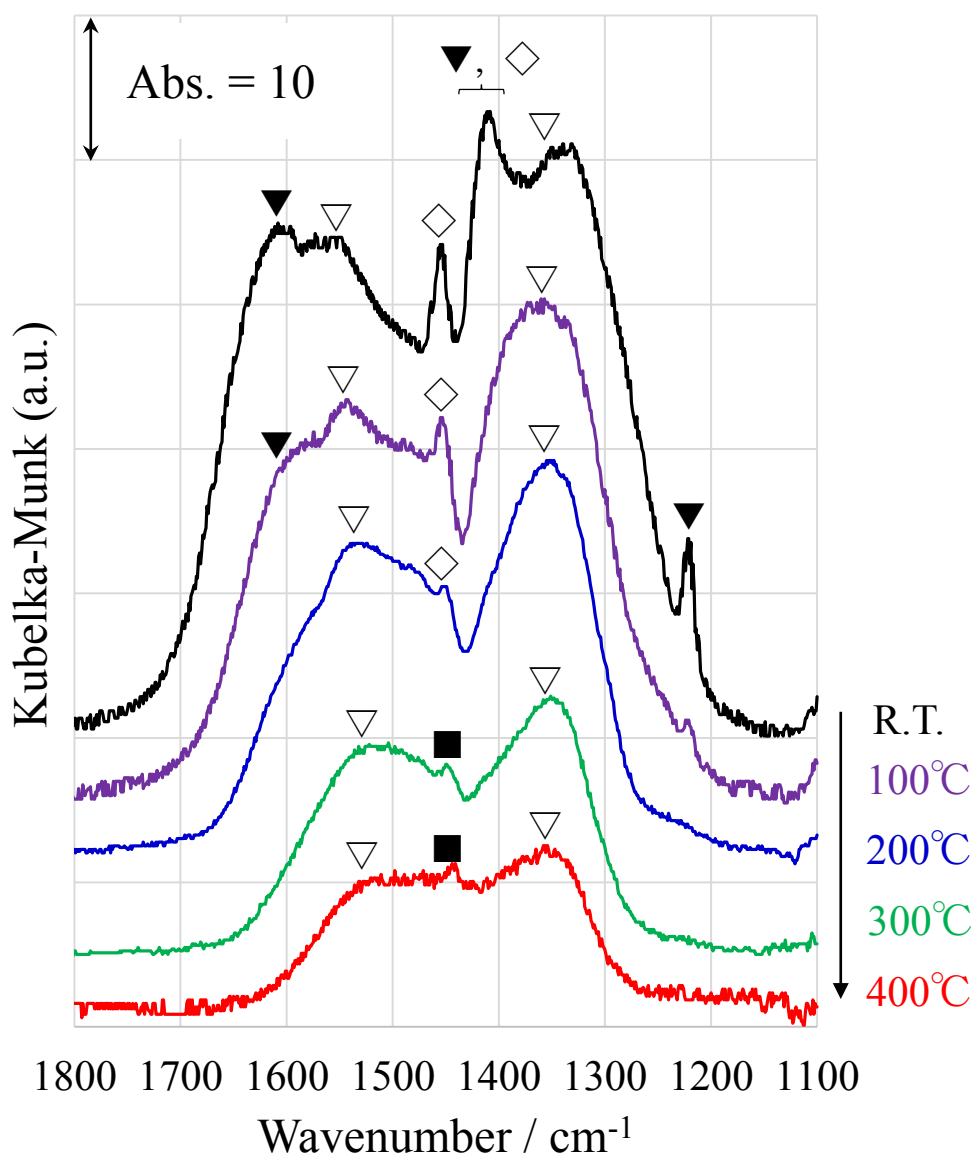


図 5-6. $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.333 とし、3 at.%Ni として調製した $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒表面上に CO_2 を吸着させた後の各温度環境における DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(1100 - 1800 cm^{-1})

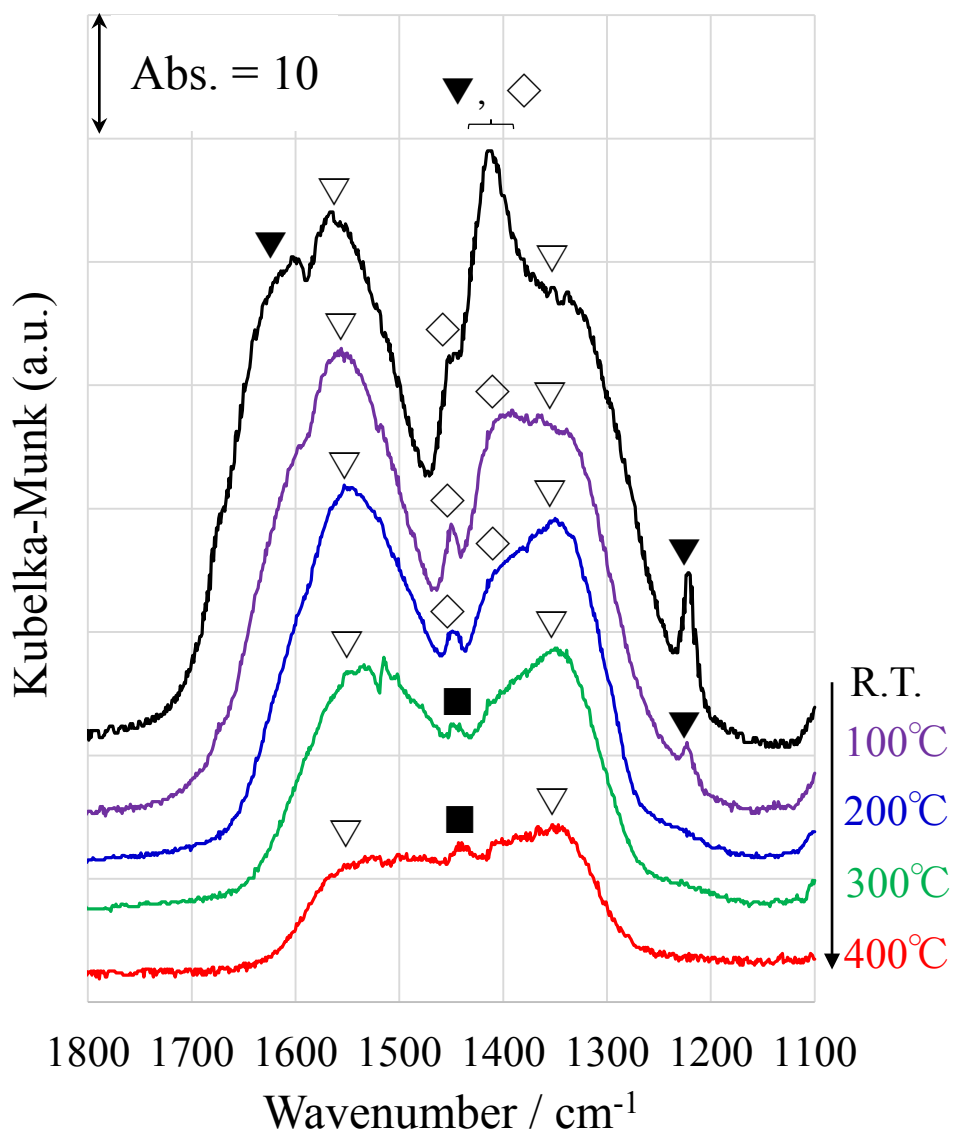


図 5-7. $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.571 とし、3 at.%Ni として調製した $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒表面上に CO_2 を吸着させた後の各温度環境における DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(1100 - 1800 cm^{-1})

表 5-1. DRIFTS 測定により観察された吸着種と吸収波長位置

Adsorption species		Vibration mode	Wavenumber (cm ⁻¹)			
			m-ZrO ₂	Y/(Zr+Y) = 0.125	Y/(Zr+Y) = 0.333	Y/(Zr+Y) = 0.571
Bicarbonate (▼)		$\nu_3(\text{asym. CO}_3)$ $\nu_3(\text{sym. CO}_3)$ $\delta(\text{OH})$	1620, 1598 1417 1222	1638, 1601 1408 1223	1609 1405 1222	1601 1408 1218
Bidentate Carbonate (▽)		$\nu_3(\text{asym. CO}_3)$ $\nu_3(\text{sym. CO}_3)$	1559 1351	1571, 1540 1343, 1323	1579, 1539 1346, 1328	1574, 1541 1339
Monodentate Carbonate (◇)		$\nu_3(\text{asym. CO}_3)$ $\nu_3(\text{sym. CO}_3)$	1454 1364	1457 1408	1453 1405	1447 1408
Free Carbonate ion (■)		D _{3h} (sym. CO ₃)	1436	1444	1439	1438

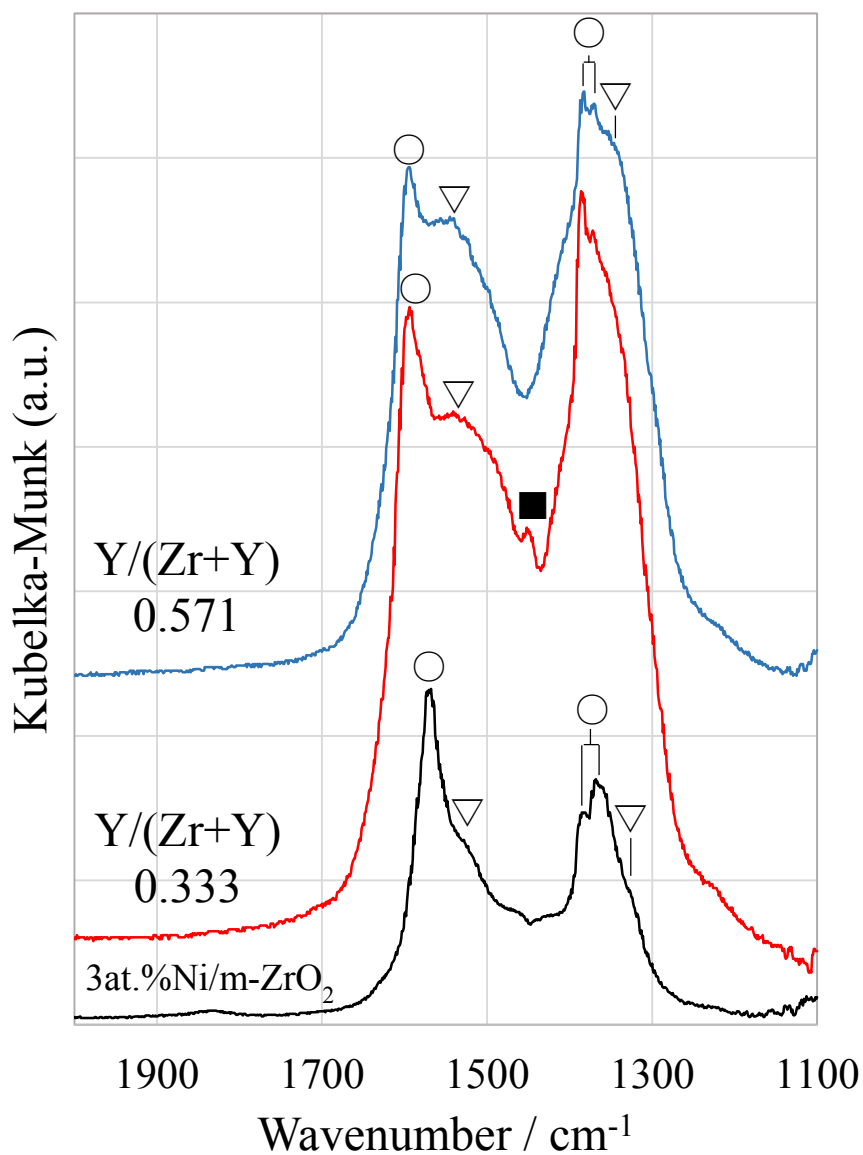


図 5-8. $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.333, 0571 とし、3 at.%Ni として調製した $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒
および、 $Ni/m-ZrO_2$ 触媒の 250°C 温度環境下、メタン化反応中における
DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(1100 - 2000 cm^{-1})

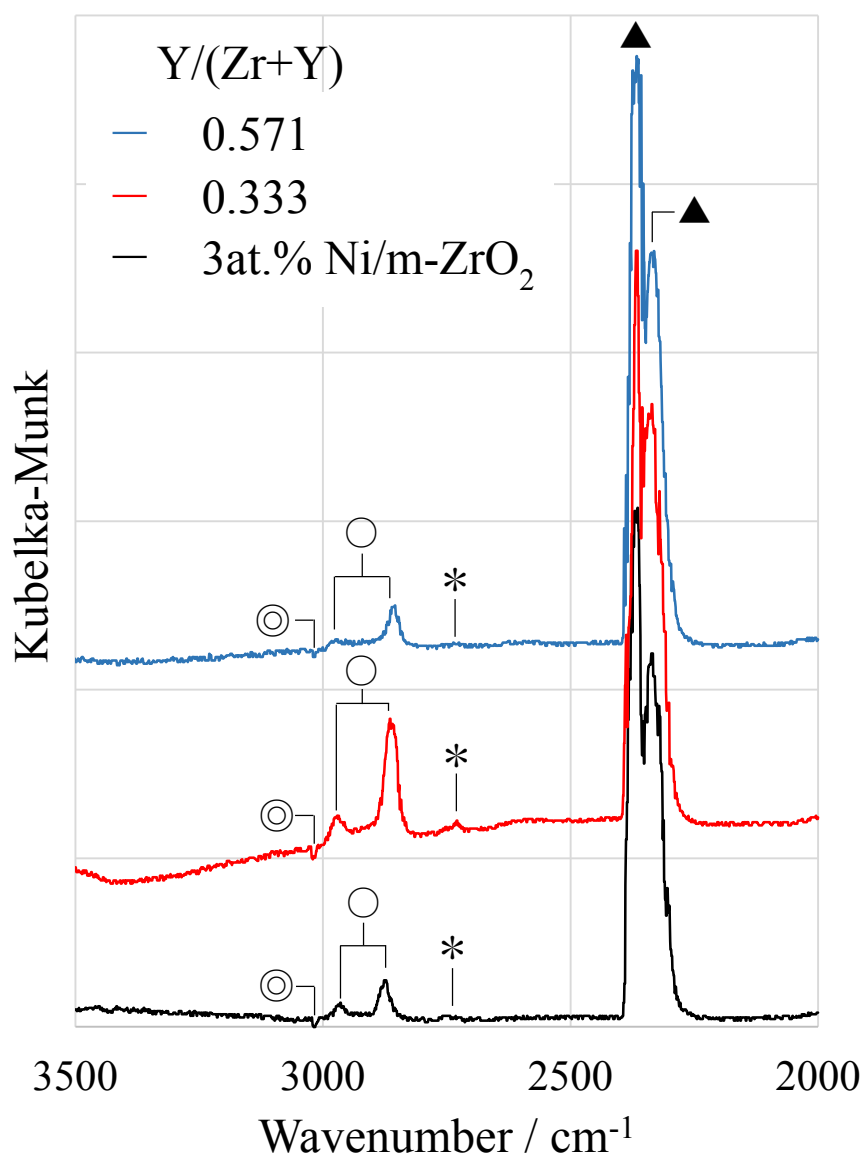


図 5-9. $Y/(Zr+Y)$ モル比 0.333, 0571 とし、3 at.%Ni として調製した $Ni/Y-ZrO_2$ 触媒
および、 $Ni/m-ZrO_2$ 触媒の 250°C 温度環境下、メタン化反応中における
DRIFTS 測定により得られた吸収スペクトル(2000 - 3500 cm^{-1})

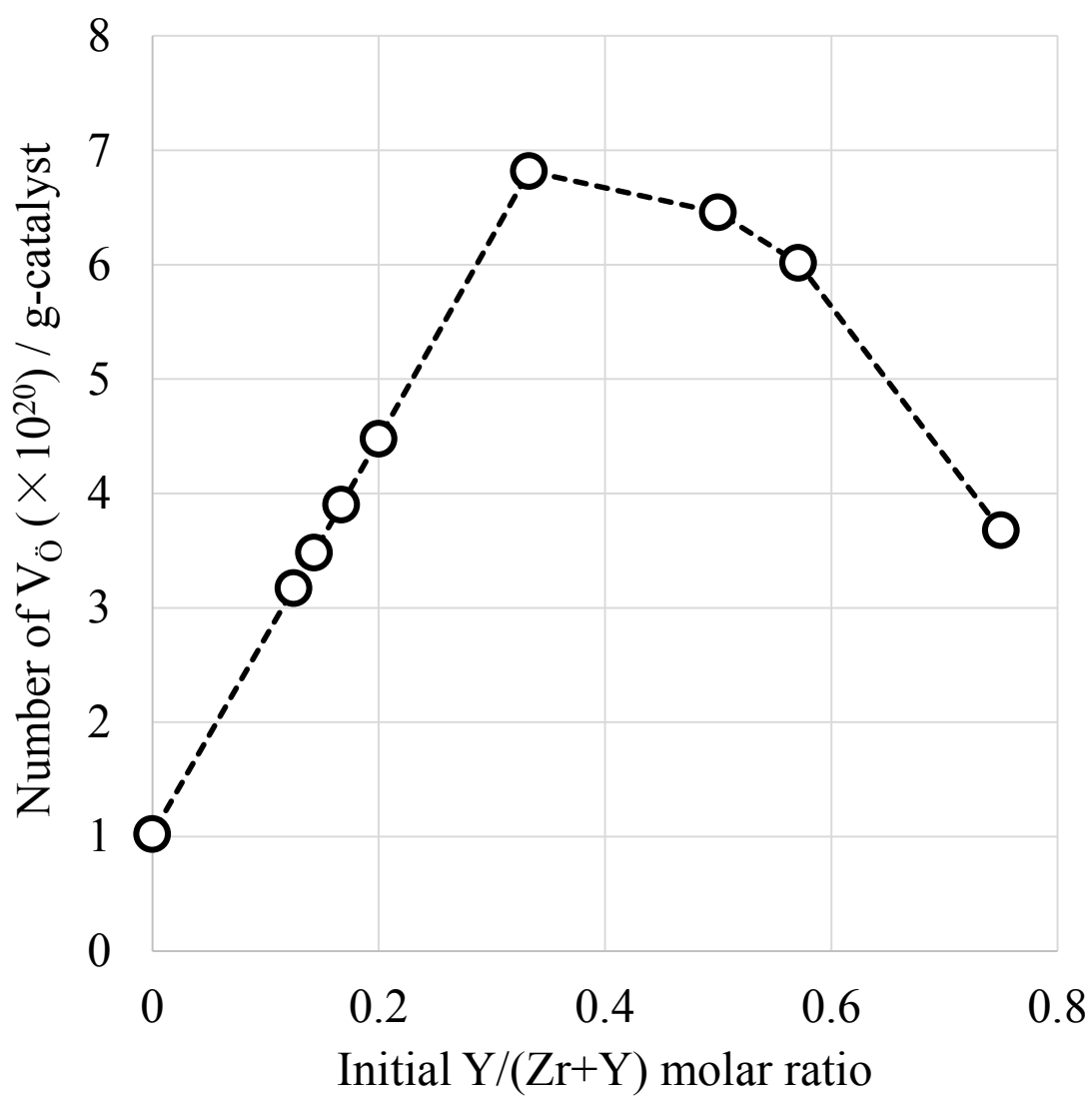
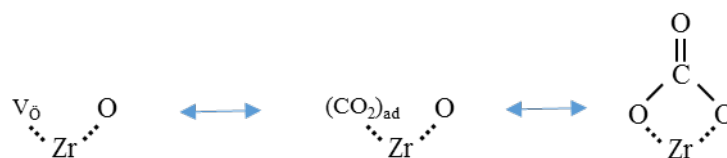


図 5-10. 推算した 50at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒の単位質量あたりの酸素空孔数と Y³⁺ 固溶濃度の相関

5.4. 考察

触媒活性は四章の図 4-1 および、4-2 に示したとおり、Y/(Zr+Y)モル比 0.333 以下では Y³⁺ 濃度につれて活性が高くなり、Y/(Zr+Y)モル比がさらに高い 0.500 以上になると活性は低下することが示されている。加えて触媒の物理的性質や結晶構造、Ni の添加濃度が一定であることから、担体である ZrO₂ が触媒活性に対して強く影響していると考えられ、ht-ZrO₂ 相の形成と、Y³⁺の固溶濃度の変化によって形成する酸素空孔の割合が寄与している可能性を示唆した。CO₂-TPD 測定結果（図 5-1, 5-3）から推測した強度の異なる 5 種類の塩基サイトおよび、DRIFTS 測定の結果を照合すると、150°C 以下の低い温度で脱離するピーク δ および ϵ は Bicarbonate、また γ は Monodentate Carbonate と推測される。そしてこれらの吸着種は、図 5-8 および、5-9 で示した、250°C の環境下における反応中の DRIFTS 測定結果から、吸着力が比較的弱いために反応にほぼ寄与していないと推測される。一方、CO₂-TPD 測定結果から比較的吸着強度の高いピーク β と α は CO₂ 吸着状態の DRIFTS 測定におけるスペクトルの挙動からそれぞれ、Bidentate Carbonate および、Free Bulk Carbonate に帰属すると考えられる。

本研究の触媒における反応に強く寄与する要素について、DRIFTS 測定結果では CO₂ 吸着状況下および、メタン化反応環境下に関わらず CO のスペクトルはいずれの触媒でも観察されていない。これまでに公表されている Ni 触媒を用いた二酸化炭素のメタン化に関する研究においては、CO が反応の中間体と論じられている。二酸化炭素から一つの酸素が還元され、その後 CO がメタン化するという反応機構に基づいたもので、広く支持されている[28-30]。しかしながら本研究で調製した Y を ZrO₂ に固溶した Ni/ht-ZrO₂ 触媒は CO のスペクトルの観察が見られず、従って従来の Ni 触媒とは異なる反応機構によりメタン化が進行している可能性が考えられる。最初に反応の基点となる CO₂ の吸着形態を考えた場合、反応中の DRIFTS 測定ではガス体の CO₂ 以外には Bidentate Carbonate が強く現れていることから、Bidentate Carbonate が本研究の触媒においてメタン化反応に寄与する CO₂ の吸着形態と推測される。これは、CO₂-TPD の波形分離により Bidentate Carbonate と帰属した β 種の脱離量と Y/(Zr+Y)モル比との相関性が、触媒活性と Y/(Zr+Y)モル比との相関性に類似していることから支持される。CO₂ の触媒表面への吸着から Bidentate Carbonate の形成は図 5-11 に示す過程を経ていると推測される。

図 5-11. 酸素空孔を介した CO₂ 吸着過程[11]

この吸着過程は Bachiller-Baeza らをはじめとし、複数の研究者により提唱されているものである[11]。彼らは正方晶 ZrO₂ を用いた CO₂ 吸着の DRIFTS 測定結果から図 5-11 に示したように、酸素空孔を介して CO₂ が吸着すると論じている。本研究の触媒においても、酸素空孔が形成される Y³⁺が固溶した触媒は Bidentate Carbonate の吸収スペクトルが強く、この吸着過程を支持している。

CO₂ の吸着過程から反応が進行するにあたり、反応環境下の DRIFTS 測定では図 5-8 および 5-9 で示したように CO が観察されず、一方で Bidentate Formate の吸収スペクトルが強く観察されている。従って CO₂ が Bidentate Carbonate 種として ht-ZrO₂ 相の表面に吸着した後、表面の相互作用の変化を伴わずに、恐らくは Ni 表面に吸着した水素原子により段階的に還元され、Bidentate Formate と変化したと推測される。近年 CeO₂-ZrO₂ を担体とする Ni 触媒を用い、反応中の DRIFTS 測定を行った研究者によれば、CeO₂-ZrO₂ を担体とする Ni 触媒の CO₂ のメタン化反応においては、CO が中間体となるような反応機構ではなく、ギ酸、ホルムアルデヒド、メトキシを経るように CO₂ が段階的に水素によって還元される反応機構であるとことを発表している[24]。本研究で用いた触媒も Formate 転化までの傾向が DRIFTS 測定で明らかになっていることから、同様の過程により反応が進行していると推測される。従って反応機構を纏めると、図 5-12 のように示される。すなわち反応は酸素空孔が存在することによって Bidentate Carbonate としての CO₂ 吸着が促進され、その吸着形態は図 5-12 に示した推定反応過程を進めやすい状態であり、ドーパントの固溶濃度が高い ht-ZrO₂ 相は酸素空孔の割合が十分高く、Bidentate Carbonate としての吸着量が増加し、その結果触媒活性が高まった可能性が考えられる。このような酸素空孔を介した CO₂ 吸着から触媒活性までの相関関係の一致を考えた場合、触媒中の酸素空孔数と Y/(Zr+Y)モル比の相関関係も、触媒活性と Y/(Zr+Y)モル比の相関関係と一致すると単純には考えられる。これに対し、図 5-10 で示した単位質量あたりの酸素空孔量推算値から、触媒活性の傾向と類似していることが明らかとなっており、これまで示した解析は間接的な評価ではあるが、その存在はメタン化反応活性に重要な役割を担っている可能性が高いと考えられる。

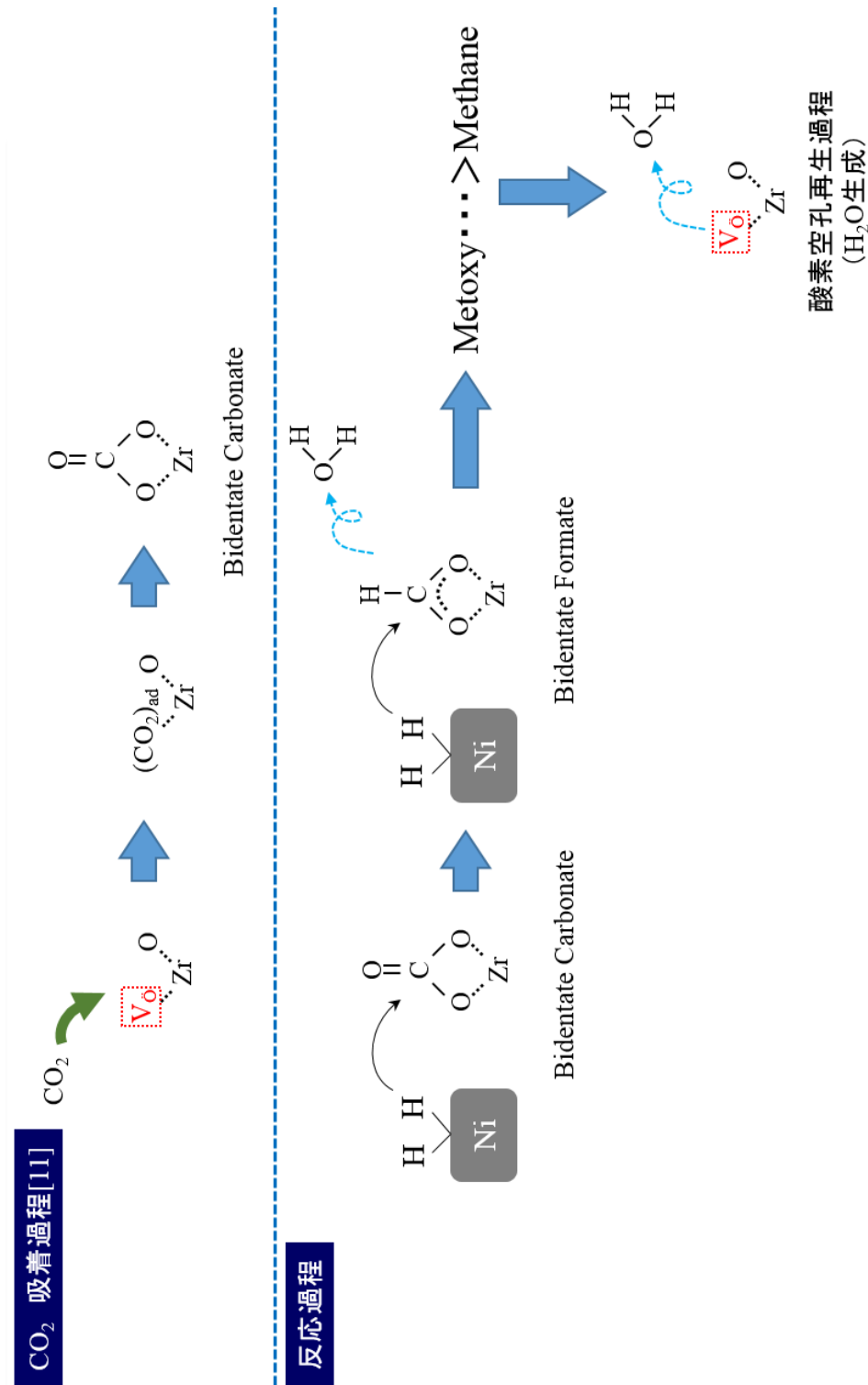


図 5-12. Y を固溶した ZrO_2 を担体とする $Ni/ht-ZrO_2$ 触媒のメタン化反応推定過程

5.5. 小括

第四章に引き続き、Y を添加した ZrO₂ を担体とする触媒を用いて触媒表面挙動の観点から活性要素の解析を試みた。その結果を下記に纏める。

1. CO₂-TPD の結果から CO₂ の吸着は主として ZrO₂ 表面で起こり、重畳波形分離の結果、ZrO₂ 表面上には 5 種類の塩基サイトの存在が明らかとなった。
2. DRIFTS 測定結果から低温で脱離する吸着強度の弱い Bicarbonate, Monodentate および, Bidentate Carbonate、また Ni 表面上に強く相互作用を示し吸着している Free bulk Carbonate 吸着種が観察された。
3. CO₂ 吸着環境下および、反応下の DRIFTS 測定結果から、本研究の触媒において CO は中間体として存在していない可能性が強く、Formate の吸収スペクトルが強く観察されたことから CO₂ は炭酸イオンの形態で ht-ZrO₂ 相表面上に Carbonate として吸着した後、段階的に Ni に吸着した水素原子により還元された反応過程を経ている可能性が示唆された。
4. 調製した触媒の表面における Bidentate Carbonate としての CO₂ 吸着量および、触媒活性の、Y³⁺固溶濃度に対する関係は良く一致していること、また反応中の DRIFTS 測定結果から、Bidentate Carbonate としての CO₂ 吸着が、本研究で調製した触媒のメタン化反応に対して効果的な吸着形態と考えられる。
5. 反応に効果的な形態と予想される Bidentate Carbonate は ht-ZrO₂ 相に形成される酸素空孔を介した吸着過程により形成していると推測される。Bidentate Carbonate 吸着種の量は、触媒活性と良く相関関係を示し、加えて調製した触媒の酸素空孔推定量とも相関関係が近似しており、このことから ht-ZrO₂ 相に形成される酸素空孔が触媒活性に対して重要な役割を持つ可能性が考えられる。

5.6. 参考文献

- [1] 小沢丈夫、野崎 健、燃料電池とその応用、オーム社、(1981) 91-99.
- [2] K. Kordesch and G. Simader, *Fuell Cells and Their Applications*, VCH, (1996) 133-151.
- [3] R.C. Gravie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe, *Nature*, 258(5537) (1975) 703-704.
- [4] J.D.A. Bellido, J.E. De Souza, J.C. M'Peko, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A : General*, 358(2) (2009) 215-223.
- [5] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda. R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(7) (2012) 5527-5531.
- [6] 触媒講座 2 固体物性と触媒作用 触媒学会編、講談社 (1985)

- [7] Y. Ono and H. Hattori, *Solid Base Catalysis*, Springer Series in Chemical Physics (2011)
- [8] T. Viinikainen, H. Rönkkönen, H. Bradshaw, H. Stephenson, S. Airaksinen, M. Reinikainen, P. Simell, O. Krause, *App. Catal. A General*, 362 (2009) 169-177.
- [9] M. Bonne, M. Haneda, D. Duprez, M. Ozawa, *Catal. Commun.*, 19 (2012) 74-79.
- [10] P. Stelmachowski, S. Sirotin, P. Bazin, F. Maugé, A. Travert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(23) (2013) 9335-9342.
- [11] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir*, 14(13) (1998) 3556-3564.
- [12] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *J. Catal.*, 226(2) (2004) 410-421.
- [13] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110(11) (2006) 5498-5507.
- [14] G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today*, 180 (2012) 9-18.
- [15] G. Busca, V. Lorenzelli, *Mater. Chem.*, 7 (1982) 89-126.
- [16] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir*, 17(14) (2001) 4297-4303.
- [17] V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra, *Thermochim. Acta*, 379(1-2) (2001) 147-161.
- [18] C. Morterra, G. Cerrato, L. Ferroni, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 91(1) (1995) 125-132.
- [19] B. A. Morrow and A. J. McFarlan, *J. Phys. Chem.*, 96(3) (1992) 1395-1400.
- [20] G. Busca, *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH (2009) 95-136.
- [21] A. Westermann, B. Azambre, M. C. Bacariza, I. Graça, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, *Appl. Catal. B : Environment*, 174 (2015) 120-125.
- [22] K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4904-4908.
- [23] H.-J. Freund, M. W. Roberts, Surface chemistry of carbon dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, 25(8) (1996) 225-273.
- [24] P. A. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, *Catalysis Today*, 215 (2013) 201-207.
- [25] Q. Pan, J. Peng, T. Sun, S. Wang, S. Wang, *Catal. Commun.*, 45 (2014) 74-78.
- [26] S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takezawa, *Appl. Catal. A : General*, 104 (1993) 87-100.
- [27] C. Schild and A. Wokaun, *J. Mol. Catal.*, 63 (1990) 223-242.
- [28] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 77 (1982) 460-472.
- [29] S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura, N. Takezawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(6) (1991) 1146-1151.
- [30] J. L. Falconer and A. E. Zagli, *J. Catal.*, 62(2) (1980) 280-285.

第六章

Y^{3+} を固溶した ZrO_2 を担体とする Ni / ZrO_2 触媒の実用性評価

6.1. 緒言

前章までに二酸化炭素のメタン化に対する効果的な触媒の製造方法、高活性を示すための組成条件、そして活性を示す要素について研究を行い、Y³⁺を ZrO₂ に固溶させた担体に Ni を担持した触媒を用いることで、非常に高い活性の触媒調製に成功した。ラボレベルからスケールアップした触媒の実用化を前提とする次なる研究過程として、調製した触媒を用いるための最適な反応環境・反応管および付帯設備の設計を行うための基準データ、例えば触媒の反応速度式や熱物性などの把握が必要となる。そのデータを基に反応規模を徐々に拡大しながら実験を繰り返していき、最終的に実用規模に対応した反応環境、触媒形状の最適化、反応管を含む付帯設備の設計が行われ、その後に漸く実用化に至る[1]。まずは前提として、開発した触媒がスケールアップした反応環境であっても運用上問題なく有効性を示すことが必要である。加えて持続的に安定した触媒すなわち、劣化要因に対して高い耐久性を持つことが実用レベルでは要求される。特に劣化要因のひとつには熱による影響がある。メタン化反応は 1-1 式に記したように、メタン 1 mol の生成に対して 164.94 kJ もの反応熱が発生する。このような発熱反応環境に持続的に置かれた触媒材料は、粒成長による活性点の減少や触媒構成の変化が起こることが考えられ、その結果触媒寿命の低下が予想される。従って触媒の実用化には耐熱性も重要となる。

そこで本章では前章までに得られた研究成果である、Ni を Y/(Zr+Y)モル比 0.333 として調製した ZrO₂ に担持した触媒 (Ni/Y-ZrO₂ 触媒) の実用性についてベンチスケール反応装置を作製し、これを用いて評価を試みた。また、触媒を加熱状態におき、さらに高速の反応ガス流量下で模擬的に高温環境下を造り、触媒の耐熱性について評価を試みた内容について報告する。

6.2. 実証試験前準備

6.2.1. 正反応速度式推定実験

スケールアップした反応設備での実証試験を行うにあたり、事前に反応管内の定常状態における環境を予測するため、使用する触媒の反応速度式を、図 3-2 に示した微分反応試験装置を用いて推定した。50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒 1~50 mg を約 3 g の γ -アルミナで希釈し、これを評価用触媒として反応管に充填し、表 6-1 および 2 に示す反応条件により、正反応である二酸化炭素のメタン化反応実験を行った。反応後の二酸化炭素転換率が 10%未満となるよう、50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒触媒の量は反応温度によって調整した。反応温度は 225°C から 500°C とし、反応実験は片側の反応種の分圧を固定し、もう一方の反応種の分圧を変化させたときのメタン収量を求め、その結果を基に速度式を推定した。反応圧力は高温時の圧力膨張を考慮してやや加圧し、全圧が 50 kPaG となるよう調整した。収量はガスクロマトグラフを用いて出口ガスのガス組成を求め、トレーサー兼、反応させる流通ガスの全量調整用に混合させた N₂ の体積から下記式により求めた。

$$CH_{4,STY} (mol\ s^{-1}\ g^{-1}) = \frac{\left(\frac{C_{CH_4\ Outlet}}{C_{N_2\ Outlet}} \times F_{N_2\ Inlet} \right)}{W_{catalyst}} \quad \dots (6-1)$$

6.2.2. 逆反応（メタンの水蒸気改質反応）速度式推定実験

メタン化反応は可逆的であり、スケールアップした反応環境では無視できない可能性もある。そこで逆反応の速度式を推定するため、図 6-1 に示す水蒸気調整用気化器を接続し、メタンの水蒸気改質反応実験を行った。反応はメタン転換率が 10%未満となるように触媒量を反応温度によって調整した。水蒸気の気化はマイクロシリンジポンプを用いて所定流量を気化器に注入した。気化器は挿入した熱電対が 200°C を示すように電気管状炉を用いて加温した。注入量が安定するよう、注入先にはガラスウールを敷き、浸透させるようにした。また気化した水蒸気が触媒を充填した反応管に到達するまで安定して供給できるよう、途中の配管はパイプヒーターで 200°C に加熱させた。また反応後のメタン転換率が 10%未満となるよう、50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒の量は反応温度によって調整した。反応温度は 375°C から 550°C とし、反応実験は正反応と同様、分圧を調整して行った。詳細な実験条件は表 6-2 に示した。二酸化炭素収量をガスクロマトグラフにより算出したガス組成から、下記式により求めた。

$$CO_{2,STY} (mol\ s^{-1}\ g^{-1}) = \frac{\left(\frac{C_{CO_2\ Outlet}}{C_{N_2\ Outlet}} \times F_{N_2\ Inlet} \right)}{W_{catalyst}} \quad \dots (6-2)$$

C は全ガス中の濃度、 F_{N_2} は窒素の入口流速、 W は充填した触媒質量を示す。

6.2.3. ベンチスケール実証装置の製作

ベンチスケール実証装置は、前章までに行った触媒活性評価条件の 100 倍規模の流量を想定し、固定床流通式反応装置として作製した。長さ 2.5 m の SUS316 製スケジュール 20、25 A（管内径 28.0 mm）管の両端に SUS316 製 10K 規格 25A フランジを溶接し、下端には触媒が充填できるように空隙率 74 % の SUS316 製ワイヤ径 1 mm のメッシュをスポット溶接し、これを反応管とした。また触媒層の温度分布計測を行うため、反応管上端に取り付けたフランジの中心および、外周 3 点に内径 3 mmφ の SUS316 チューブを貫通させて溶接、固定化した。また反応による触媒層からの発熱回収を目的とした反応管外周に熱媒体を循環させるための SUS316 製スケジュール 10、50A（管内径 54.9 mm）管をジャケット管として溶接し取付け、熱交管式反応管を作製した。回収した熱の二次制御として熱媒体循環ラインに熱交換器を設け、冷却水により回収発熱分をコントロールした。また反応後に副生する水を除去するため、熱交換器を据え付けて除水した。反応後のガスを分析する目的として出口ラインにサンプリングポートを設けた。反応装置の模式図は図 6-2 に、反応管周辺の軸流れ方向の断面および、半径方向に対する断面図は図 6-3 に示した。

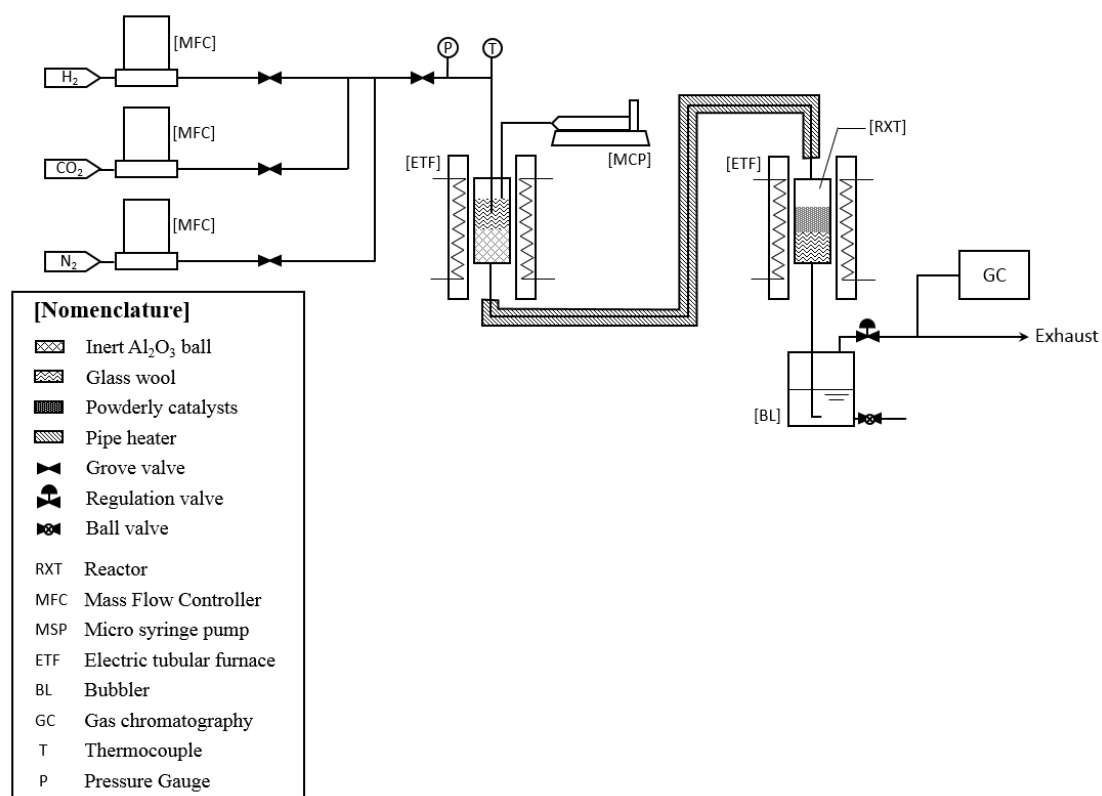


図 6-1. 逆反応実験用装置模式図

表 6-1. 速度式推定を目的とした二酸化炭素のメタン化反応実験条件

H ₂ /CO ₂ ratio	F _{H₂} mL/min	F _{CO₂} mL/min	F _{N₂} mL/min	F _{total} mL/min	p _{H₂} MPaA	p _{CO₂} MPaA	p _{N₂} MPaA	p _{total} MPaA
水素分圧一定								
20	200	10	790	1000	0.03	0.0015	0.1185	0.15
10	200	20	780	1000	0.03	0.003	0.117	0.15
7.5	200	26.7	773.3	1000	0.03	0.004	0.116	0.15
6	200	33.3	766.7	1000	0.03	0.005	0.115	0.15
4	200	50	750	1000	0.03	0.0075	0.1125	0.15
2	200	100	750	1000	0.03	0.015	0.105	0.15
1	200	200	650	1000	0.03	0.03	0.09	0.15
0.8	200	266.7	450	1000	0.03	0.04	0.08	0.15
0.5	200	400	350	1000	0.03	0.06	0.06	0.15
二酸化炭素分圧一定								
3.8	750	200	50	1000	0.1125	0.03	0.0075	0.15
3	600	200	200	1000	0.09	0.03	0.03	0.15
2	400	200	400	1000	0.06	0.03	0.06	0.15
1	200	200	600	1000	0.03	0.03	0.09	0.15
0.5	100	200	700	1000	0.015	0.03	0.105	0.15
0.375	75	200	725	1000	0.01125	0.03	0.10875	0.15
0.175	35	200	765	1000	0.0525	0.03	0.11475	0.15

表 6-2. 速度式推定を目的としたメタンの水蒸気改質反応実験条件

CH ₄ /H ₂ O ratio	F _{CH₄} mL/min	F _{H₂O(g)} mL/min	F _{N₂} mL/min	F _{total} mL/min	p _{CH₄} MPaA	p _{H₂O(g)} MPaA	p _{N₂} MPaA	p _{total} MPaA
メタン分圧一定								
8	600	75	575	1250	0.072	0.009	0.069	0.15
5	600	120	530	1250	0.072	0.0144	0.0636	0.15
4.0	600	150	500	1250	0.072	0.018	0.06	0.15
3.0	600	200	450	1250	0.072	0.024	0.054	0.15
2.0	600	300	300	1250	0.072	0.036	0.042	0.15
1.0	600	600	50	1250	0.072	0.072	0.006	0.15
水蒸気分圧一定								
0.5	375	750	125	1250	0.045	0.09	0.015	0.15
0.4	300	750	200	1250	0.036	0.09	0.024	0.15
0.3	225	750	275	1250	0.027	0.09	0.033	0.15
0.2	150	750	350	1250	0.018	0.09	0.042	0.15
0.1	75	750	425	1250	0.009	0.09	0.051	0.15
0.05	37.5	750	462.5	1250	0.0045	0.09	0.0555	0.15

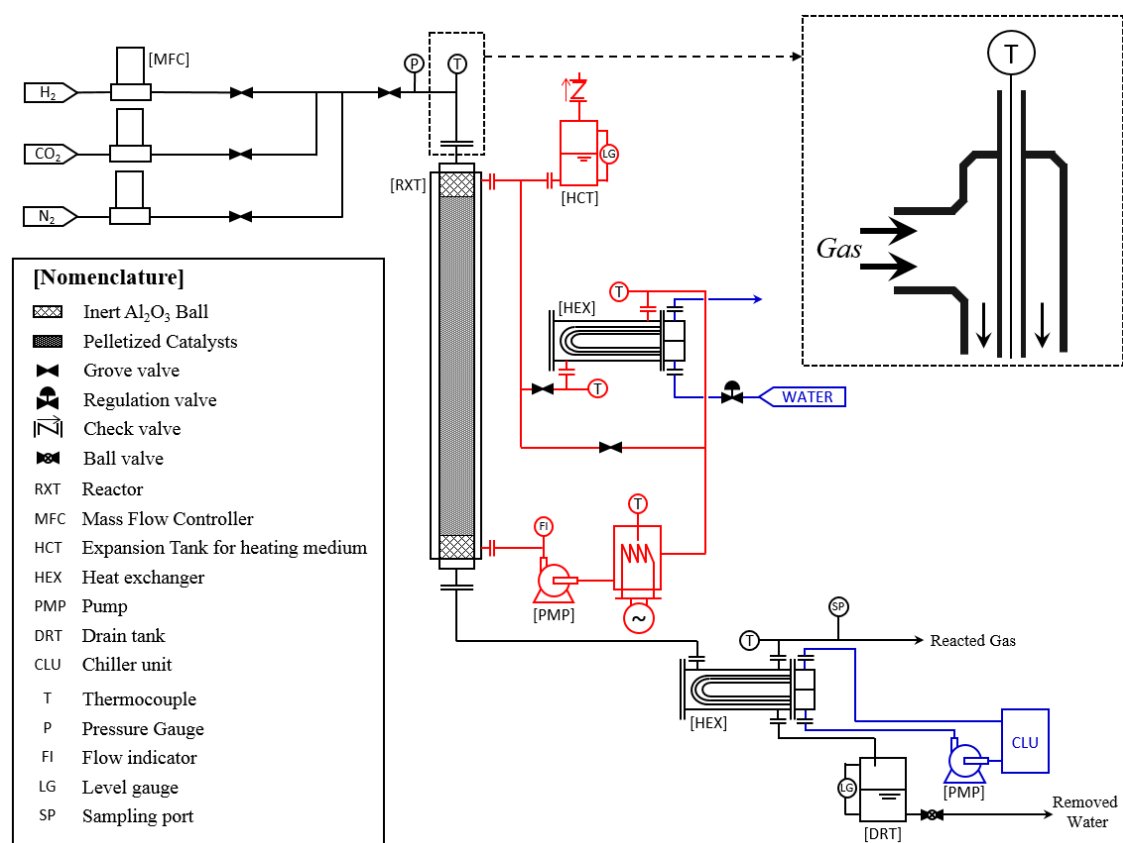


図 6-2. ベンチスケール反応装置模式図

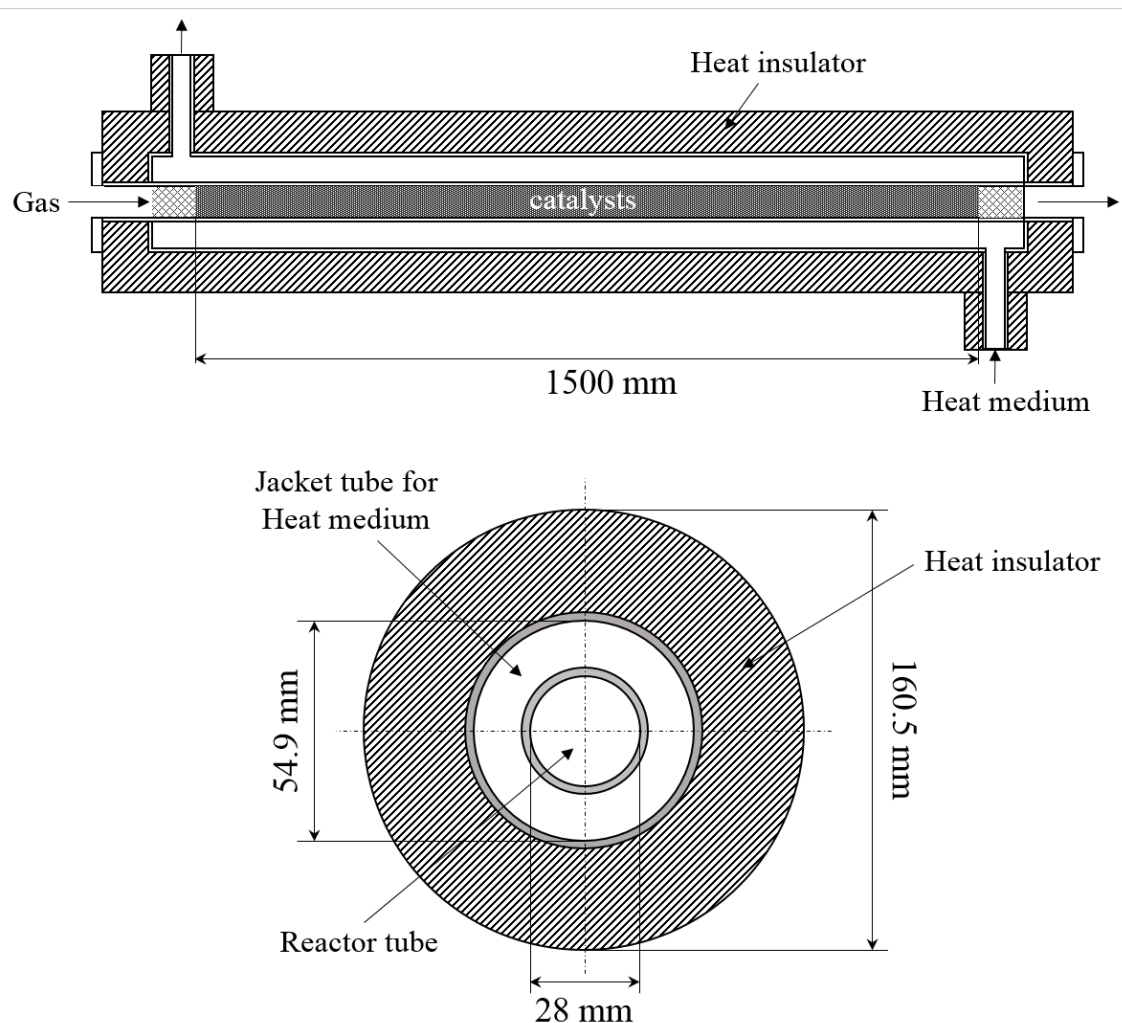


図 6-3. 反応管および、反応管周辺材料の軸流れ方向の断面（上）と半径方向の断面（下）

6.2.4. 触媒成形と触媒の基礎熱特性評価

大型の固定床型反応設備を用いる場合、粉体では圧力損失が大きくなるため、一般的には触媒を成形加工した径の大きいものが使用される。そこで触媒を円柱状に成形したペレット触媒を作製した。成形サイズは、触媒層における圧力損失が極力小さくなるよう、空隙率が5割程度に抑える目的のもと、3 mmφ×3 mm 高さとした。成形は菊水製作所製加圧型打錠成形機（BARC 0514SR5AY）を用い、50 kN の加圧条件下で行った。加圧には水素還元処理前の酸化物状態の触媒前駆体を用いた。加圧成形時のペレット触媒の割れや欠けを防ぐため、触媒粒子に 0.1 wt% のステアリン酸マグネシウムを混合させてよく混合したのち、ホッパーから連続的に供給し加圧成形させた。加圧成形後、ステアリン酸を除去させるため 500°C で 5 時間再焼成し、その後 400°C、10 時間水素気流下で還元処理を行い、水素還元された円柱状の触媒を得た。触媒の熱伝導度および比熱は 10 mm φ × 5 mm 高さのディスク状

ペレットを加圧成形にて調製したのち、示差走査熱量計 DSC200F3 Maia (NETZSCH 社製) を用いて測定した。

6.3. 推定速度式を用いた反応シミュレーション

ベンチスケールにおける定常状態に達した反応中の反応管内環境の把握、加えて比較的大きな発熱を伴うメタン化反応は予期しないほどの触媒層高温化を招き、装置の破損等に繋がる恐れがあるため、事前に得た推定反応速度式と、有限要素法をベースとする計算ソフトウェア COMSOL Multiphysics® (ver 5.0) を用いて定常時の反応環境をシミュレートした。シミュレーションは、6.5.項に後述する実施試験環境が円管押し出し流れ反応器 (Plug Flow Reactor ; PFR) であると仮定し (図 6-3)、最初に触媒層において熱、および濃度分布が均一であると仮定した z 軸方向に対する常微分方程式(ODE)[2,3]による一次元解を求めた。しかしながら実際には熱および濃度分布はラジアル方向に起こっていることが十分考えられるため、図 6-4 に示したようにラジアル方向の座標を含めた二次元面における熱および濃度分布を公知の偏微分方程式(PDE)[2,3]を用いて近似解を求めた。また解析において、反応管内の触媒は 3 mmφ× 3 mm 高さのペレットが充填され、巨視的に見て充填層長さ×反応管内径に相当する大きな円柱状触媒に大きめの細孔が存在した状態と仮定のもとに計算し、触媒粒子内細孔が関与する条件等は無視できるものとした。基礎方程式は表 6-3 に、解析に引用した記号やパラメータは表 6-4 に示した。シミュレーションに必要なパラメータである充填層と反応管壁間の熱伝達係数をはじめとする熱や流体の挙動に関するパラメータの試算があらかじめ必要であるが、本研究では Kunii らにより報告されている計算式を参照して[4-7]推算した。

6.4. 実証実験方法

反応管内下端に 3 mmφ アルミナボールを高さ 0.25 m 分充填し、その上に成形した触媒を高さ 1.5 m に相当する分を充填し、その上に再び 3 mmφ アルミナボールを 0.25 m 分充填した。反応管入口より前段側に設けたマスフローコントローラーにより、水素および二酸化炭素が混合比 4:1 となるように、さらに校正用の窒素が全体流量の 5% になるように流量を調整した。全体流量は 3 Nm³/h とした。このときの空塔速度 (GHSV) は 3,248 h⁻¹ であった。反応圧力はガスを流通させた時の入口圧力がゲージ圧で 0.5 MPa を示す条件とした。装置の出口に設けた排気ラインから分岐したサンプリングポートからサンプリングバッグで反応後のガスを採取したのちにただちにバブラーを付属したガスクロマトグラフィへ採取ガスを導入し、出口ガスを分析した。二酸化炭素の転換率は 4-7 式同様の計算式で求めた。また上端フランジから $r=0, 4, 8, 12$ mm の位置で貫通挿入させた内径 3 mmφ のサヤ管に 0.5 mmφ のワイヤ型 K 熱電対を定点毎に設置していき、 z 軸方向における触媒層の温度分布を測定した。

6.5. 高温環境下における触媒活性の持続性評価

触媒の耐熱性を評価するため、約 600 °C の温度条件で最大 360 時間連続的にメタン化反応を無人運転し、二酸化炭素の転換率推移を計測した。測定には微分反応管を用いた。内径 9 mmφ×5 cm 長の SUS316 製ステンレス鋼管で作製した反応管に、50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒が充填時体積として 1 cm³ となるように充填し、反応管外周を口径 50 mm の管状電気炉で覆った後、触媒層に挿入した熱電対が約 600 °C を示し、安定化したのちに水素 0.76 L min⁻¹、二酸化炭素 0.19 L min⁻¹、窒素 0.05 L min⁻¹、全ガス流量を 1 L min⁻¹ として流通させ、高温下で反応させた。このときの GHSV は 94,314 h⁻¹ であり、加速的に触媒の活性推移が観測できるよう、意図的に空塔速度を大きくした。比較対象には商用 Ni 触媒を模擬した 50 at.% の Ni を SiO₂ および、 γ -Al₂O₃ にそれぞれ含浸法により担持した触媒 (50 at.%Ni/SiO₂、50 at.%Ni/ γ -Al₂O₃) を用意し、同じ実験条件で二酸化炭素転換率を経時的に測定した。連続反応実験完了後、触媒を取り出し X 線回折および、BET 表面積、金属分散度を測定して物理的性質の変化を評価した。

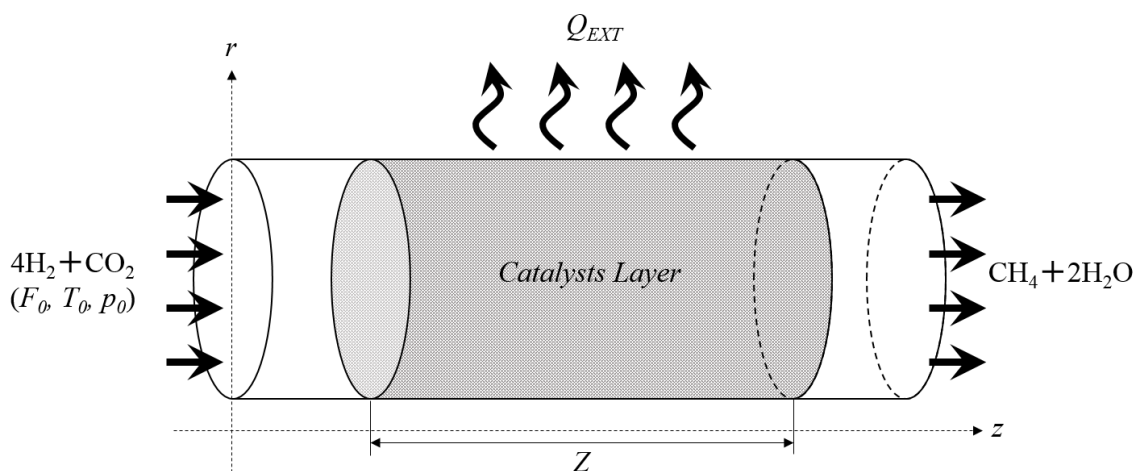


図 6-3.管型押し出し流れ反応器(PFR)の概念図

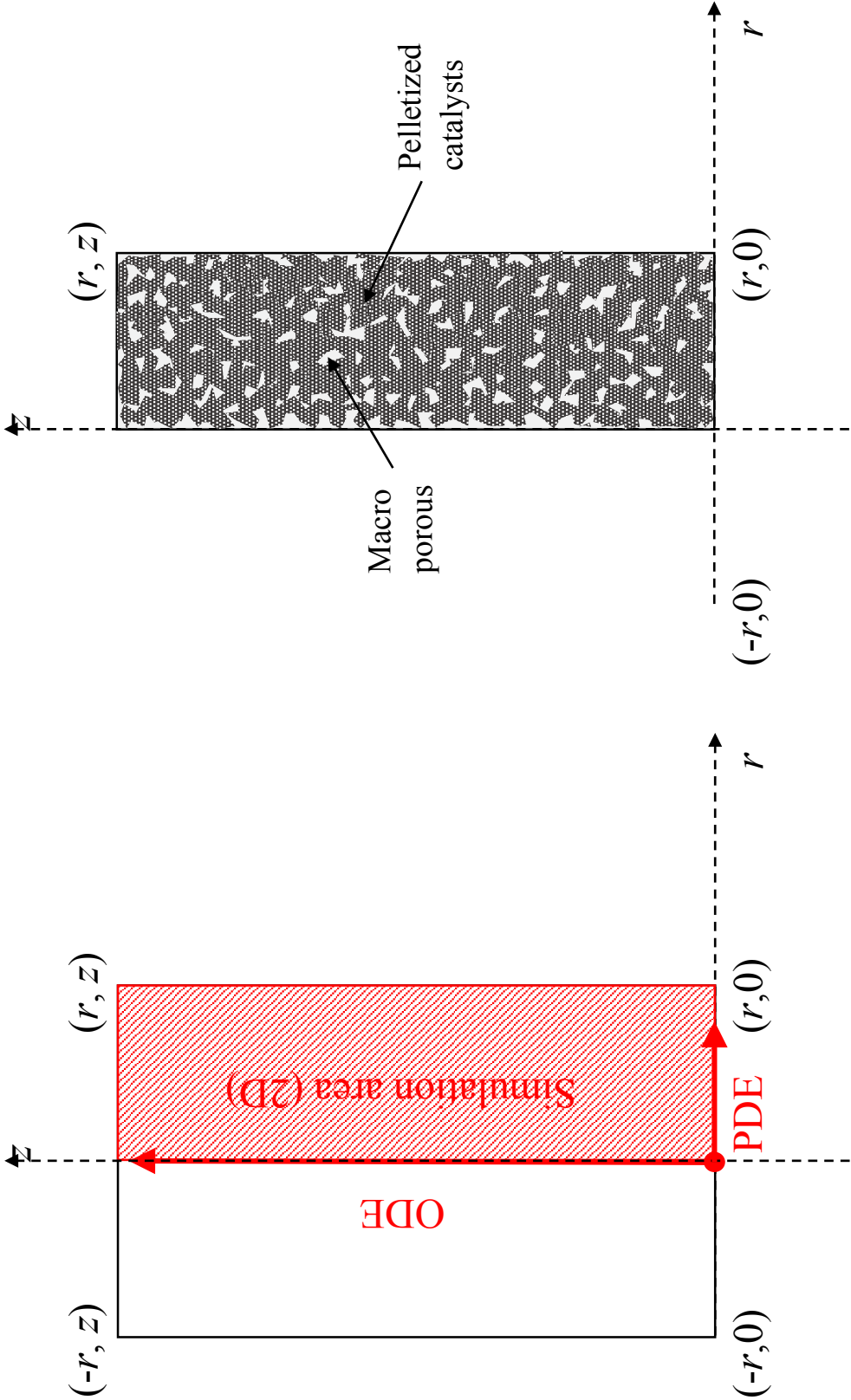


図 6-4. シミュレーション領域とモデル

表 6-3. シミュレーションに用いた関数一覧

計算座標	計算カテゴリ	基準方程式	条件 (境界条件)
r=0点におけるz軸方向 (t,z)=(0,0)から(0,z) (常微分: ODE)	物質収支	$\frac{dF_i}{dv} = R_i$ $v = \frac{R_g T}{p} \sum_i F_i$ $c_i = \frac{R_g T}{p} \frac{F_i}{\sum_i F_i}$	流体と触媒粒子間の濃度差無視
r=0点におけるz軸方向 (t,z)=(0,0)から(0,z) (常微分: ODE)	熱収支	$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dv} = Q + Q_{EXT}$ $Q = -\sum_j H_j r_j$ $Q_{EXT} = Ua(T_c - T)$	- 流体と触媒粒子間の温度差無視 - 触媒粒子表面の境界内で、粒子内温度は均一
円管断面においてラジアル軸方向 (x,r)=(0,0)から(0,r) (偏微分: PDE)	物質収支	$D_{e,i} \frac{1}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} + D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + D_{e,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - U_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + R_i = 0$ $\frac{1}{D_{e,i}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{1}{D_{e,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)$	- 分子拡散係数Dcはchapman-Enskog式を引用 - 境界条件> - z=0のとき、$c_i(r, 0) = c_{i0}$ - r=Raのとき、$\frac{\partial c_i}{\partial r}(R_a, z) = 0$
円管断面においてラジアル軸方向 (x,r)=(0,0)から(0,r) (偏微分: PDE)	熱収支	$k_e \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + k_e \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + k_e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - U_z C_p \frac{\partial T}{\partial z} - r_A (-\Delta H) = 0$	- k_eはKuniiらの推算式[4-7]引用 - 境界条件> - z=0のとき、$T(r, 0) = T_0$ - r = Raのとき、$\frac{\partial T}{\partial r}(R_a, z) = \frac{U_k}{k} (T - T_a)$ - 各分子の輸送熱力学パラメータは[8]を引用

表 6-4. 使用記号と実験に用いたパラメーター一覧

R_i	成分 i 変化量	(mol m ⁻³ s ⁻¹)	<実証条件>			
F_i	成分 i 供給速度	(mol s ⁻¹)	D	反応管内径	0.028	(m)
v	体積流量	(m ³ s ⁻¹)	Z	触媒層長	1.500	(m)
c_i	成分 i 濃度	(mol m ⁻³)	P	反応圧力	5.0×10 ⁵	(Pa)
V	触媒層容積	(m ³)	T_0	反応ガス流入温度	293.15	(K)
R_g	気体定数	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T_a	外周熱媒体温度	473.15	(K)
T	反応管内温度	(K)	$c_{H_{2,0}}$	入口水素濃度	33.93	(mol m ⁻³)
T_0	反応ガス入口温度	(K)	$c_{CO_{2,0}}$	入口二酸化炭素濃度	8.48	(mol m ⁻³)
T_a	外周熱媒体温度	(K)	$c_{CH_{4,0}}$	入口メタン濃度	0	(mol m ⁻³)
p	反応圧力	(Pa)	$c_{H_2O_{2,0}}$	入口水蒸気濃度	0	(mol m ⁻³)
C_{pi}	成分 i 定圧比熱	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$c_{N_{2,0}}$	入口窒素濃度	2.23	(mol m ⁻³)
Q	発熱量	(W m ⁻³)	<ペレット触媒パラメータ>			
Q_{EXT}	熱媒体による吸熱量	(J)				
H_j	反応 j のエンタルピー	(J mol ⁻¹)	τ	屈曲係数	3	
r_j	反応 j の反応速度	(mol m ⁻³ s ⁻¹)	ε	充填時空隙率	0.481	
$D_{e,i}$	成分 i の有効拡散係数	(m ² s ⁻¹)	k_p	熱伝導率	1.4	(W m ⁻¹ K ⁻¹)
U_z	z 座標の線速度	(m s ⁻¹)	C_{pc}	定圧比熱	698	(J kg ⁻¹ K ⁻¹)
U_0	入口線速度	(m s ⁻¹)	d_p	断面径	0.0030	(m)
$D_{c,i}$	成分 i の分子拡散係数	(m ² s ⁻¹)	d_p	相当球径	0.0034	(m)
$D_{k,i}$	成分 i の Kundesen 拡散係数	(m ² s ⁻¹)	ρ_p	充填密度	1.65	(kg m ⁻³)
k_e	有効伝熱係数	(W m ⁻¹ K ⁻¹)				

6.6. 実験結果と考察

6.6.1. 反応速度式の推定

メタン化反応速度式 r は、正反応速度式 r_f と逆反応 r_r の差であり一般に次の式で表される。

$$r = k_f \cdot [p_{H_2}]^m [p_{CO_2}]^n - k_r \cdot [p_{CH_4}]^x [p_{H_2O}]^y \quad \cdots (6-2)$$

正反応および、逆反応の速度定数 k_f, k_r 、また、各成分の反応次数を求めるには種々の測定方法があるが、本研究では微分反応管を用いて推定を行った。図 6-5 に二酸化炭素分圧(p_{CO_2})一定、正反応下におけるメタン収量すなわち反応速度と水素分圧の関係を示す。反応速度は図 6-6 のように、水素分圧の 0.5 乗にほぼ比例した。一方、二酸化炭素分圧に対する反応速度はある p_{CO_2} において極大を示した (図 6-7)。このような極大を示す場合、 p_{CO_2} を反応速度で割った値の 0.5 乗と p_{CO_2} の間に比例関係が成立する[9-11]とされ、図 6-8 のように本研究でも直線関係を得ることが出来た。このとき、 p_{H_2} 一定下の反応速度式は下記のように記述される。

$$r_f = k' \cdot \frac{K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}{(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})^2} \quad \cdots (6-3)$$

ここで、 K_{CO_2} は二酸化炭素の吸着定数を示す。 k' および、 K_{CO_2} は図 6-8 の切片と傾きから求めることができる[9-12]。 p_{CO_2} 一定下では、反応速度は p_{H_2} の 0.5 乗に比例することが図 6-6 で分かっているため式 6-3 は、

$$r_f = k_f \cdot \frac{K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{0.5}}{(1 + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})^2} \quad \cdots (6-4)$$

と記述し直すことができる。このような速度式は一般的に Langmuir-Hinshelwood 型を示す[7,12]。 k_f および、 K_{CO_2} についてアレニウスプロットすると図 6-9 のような関係が得られ、与えられた正反応の反応速度式において、定数項は下記のとおりであった。

$$k_f = 8.1960 \times 10^3 \cdot e^{(E_1/RT)} \quad \cdots (6-5)$$

$$E_1 = -69.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{CO_2} = 23.38 \cdot e^{(E_2/RT)} \quad \cdots (6-6)$$

$$E_2 = 0.006 \text{ kJ mol}^{-1}$$

次に逆反応の速度式は、水蒸気分圧(p_{H_2O})一定では図 6-10 および、6-11 に示すようにメタン分圧(p_{CH_4})に対してほぼ 2 乗に比例し、 p_{CH_4} 一定の下で p_{H_2O} に対する反応速度評価は正反

応における p_{CO_2} との関係同様、極大を示した。同様にアレニウスプロット (図 6-12) を行い、速度式および、各定数項は下記のとおりであった。

$$r_r = k_r \cdot \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CH_4}^2}{(1 + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2} \quad \dots (6-7)$$

$$k_r = 1.0757 \times 10^5 e^{(E_3/RT)} \quad \dots (6-8)$$

$$E_3 = -79.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{H_2O} = 25.76 e^{(E_4/RT)} \quad \dots (6-9)$$

$$E_4 = 2.60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

推定された定数および正・逆の両反応速度式を式 6-2 と組み合わせると 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒触媒の二酸化炭素のメタン化に対する推定反応速度式を得ることが出来る。しかしながら逆反応であるメタンの水蒸気改質は一般的には 600 から 700°C 以上の高温で起こり始める反応である[13]。二酸化炭素および水素が全くなく、メタンと水蒸気が化学量論比 1:2 に相当した反応ガスを 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒に通したとする理想的な反応条件であることを仮定し、得られた逆反応速度式から二酸化炭素生産速度を推算したところ、550 °C 以下では正反応に対して非常に遅いことがわかり、従って全反応速度式は、ほぼ正反応速度式に近似すると見なされた。

6.6.2. 反応シミュレーションと実証試験の両結果の評価

ベンチスケール反応装置を用いた実証の前に前項で推定した反応速度式を引用し、COMSOL MULTIPHYSICS®を用いた反応シミュレーションを、作製したベンチスケール反応装置に用いた反応管を対象に行った。図 6-15 に反応ガス量 3 Nm³ h⁻¹ として反応が定常状態になった場合の反応管内における温度分布と水素濃度分布をについて、二次元解析による近似解を示した結果を示した。反応はガスが触媒層を通過してまもなく活性化し、上端から約 150 mm の位置で最大約 630°C の反応温度を示した。またこの極大点を中心に熱が局所的に集中し、充填層の下端はほぼ熱媒体の循環温度に近い温度となる分布である試算結果が得られた。また水素濃度分布から二酸化炭素転換率は約 98.6%となる試算を得た。

次にシミュレーション結果を基に実証し、触媒層断面の中心 $r = 0$ における z 軸方向の温度分布計測結果および、シミュレーション予測結果を比較した温度分布を図 6-16 に示す。触媒層の上端に充填したアルミナボールにより暖められた反応ガスは、触媒層を通過した後昇温したことから、反応は触媒層到達後にすぐに反応が始まったと考えられる。最高到

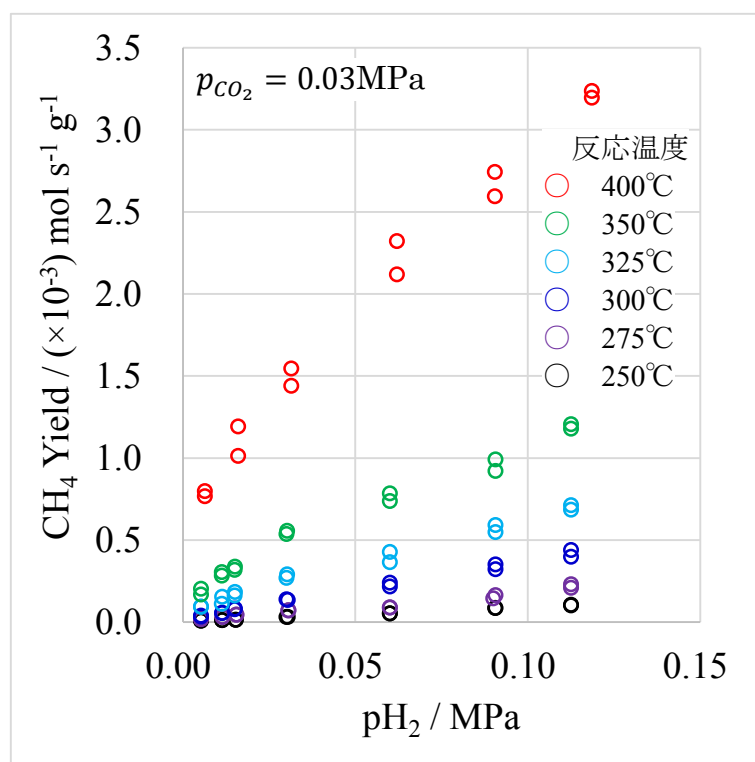


図 6-5. CO₂ 分圧一定下における、H₂ 分圧に対するメタン収量

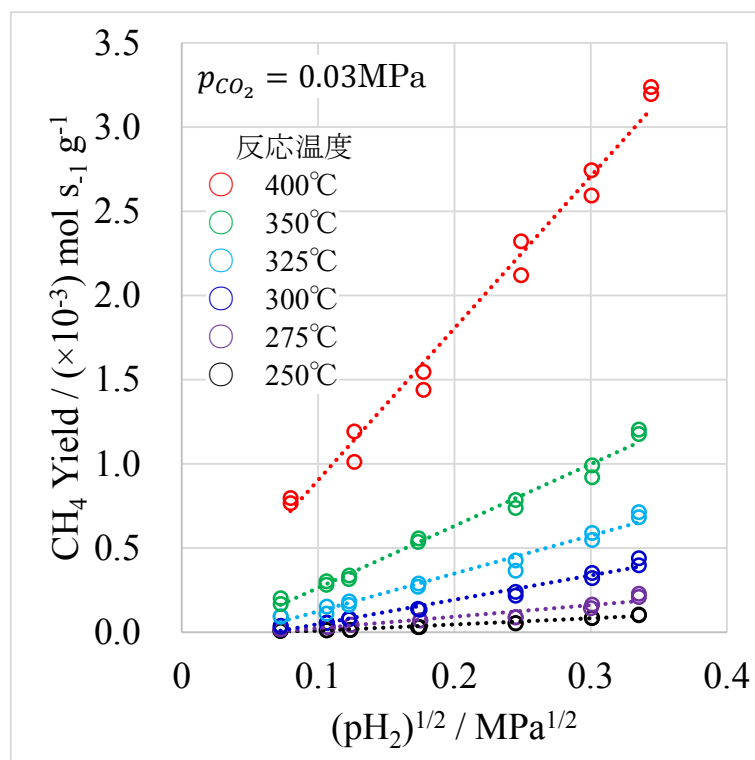


図 6-6. CO₂ 分圧一定下における、H₂ 分圧の 0.5 乗に対するメタン収量

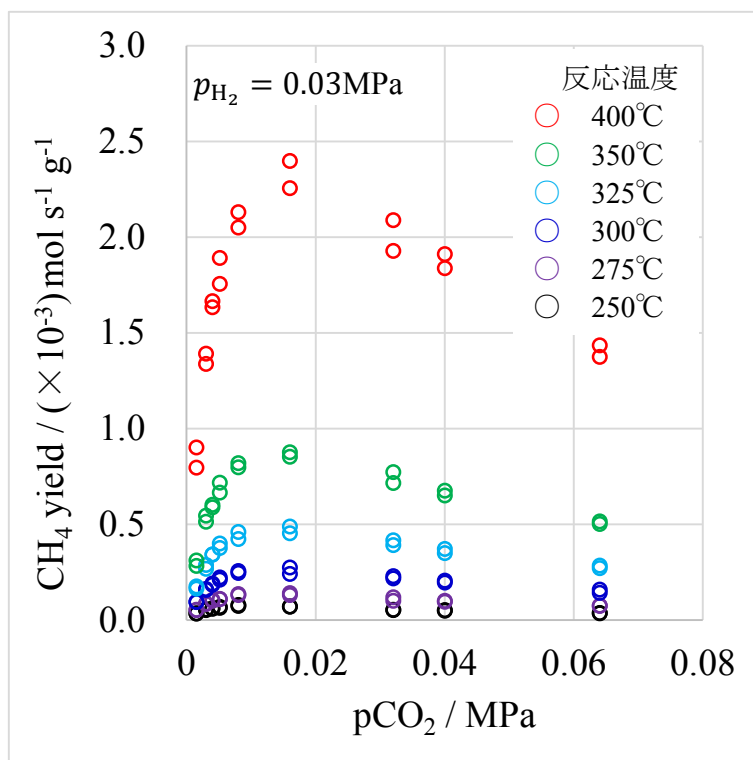


図 6-7. H_2 分圧一定下における、 CO_2 分圧に対するメタン収量

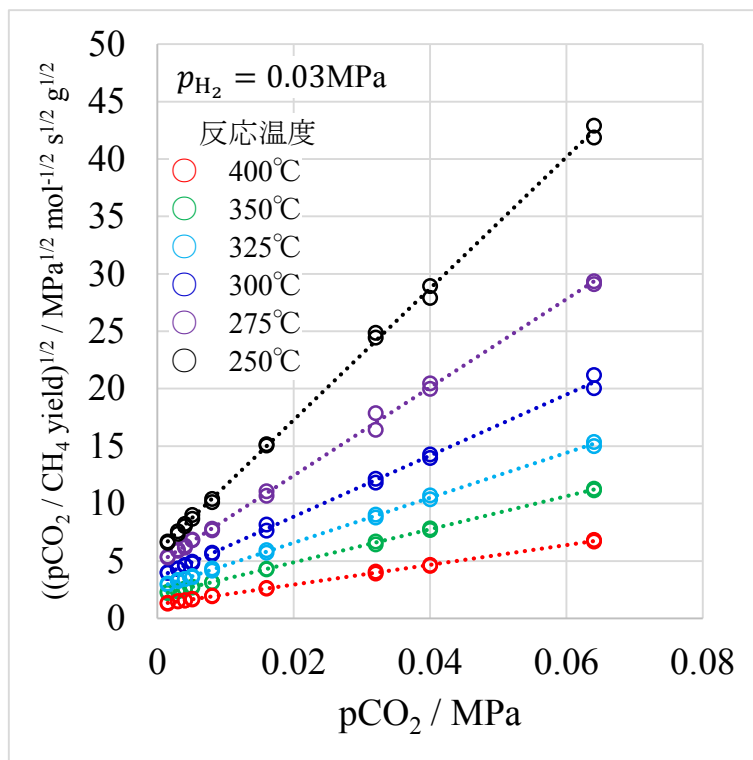


図 6-8. H_2 分圧一定下における、 CO_2 分圧をメタン収量で除算した値の 0.5 乗と CO_2 分圧の相関

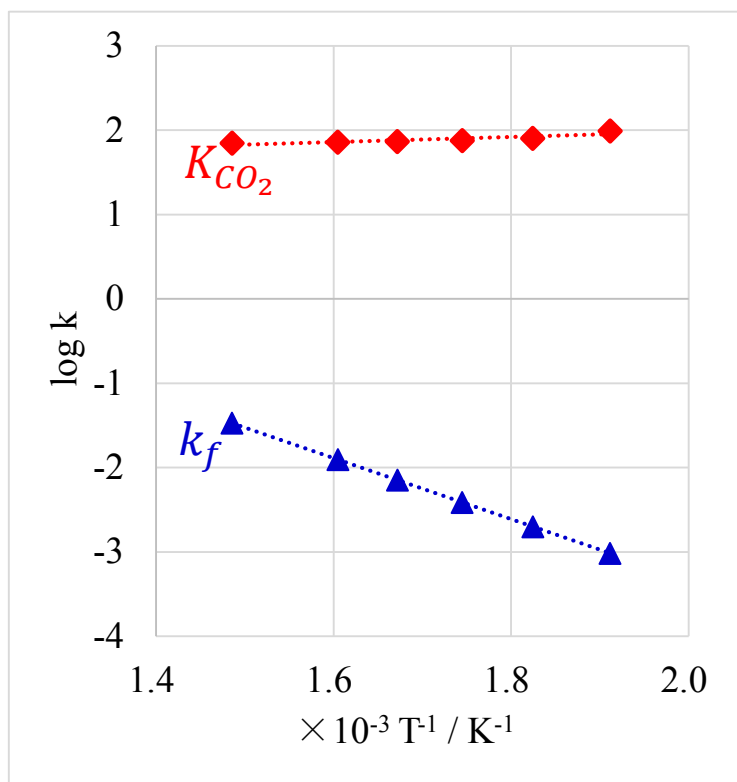


図 6-9. 正反応の速度定数 k_f および、CO₂ 吸着定数 K_{CO_2} のアレニウスプロット

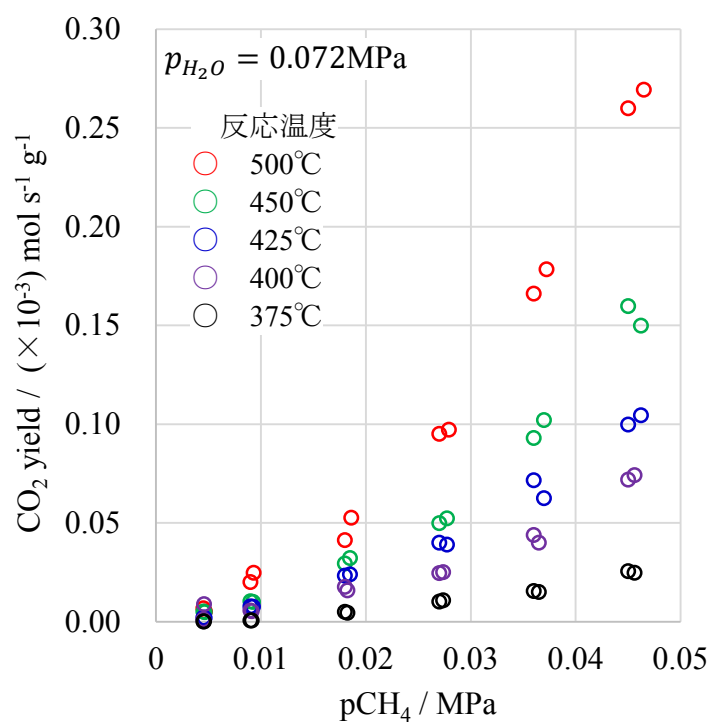


図 6-10. H₂O(g)分圧一定下における、CH₄ 分圧に対する二酸化炭素収量

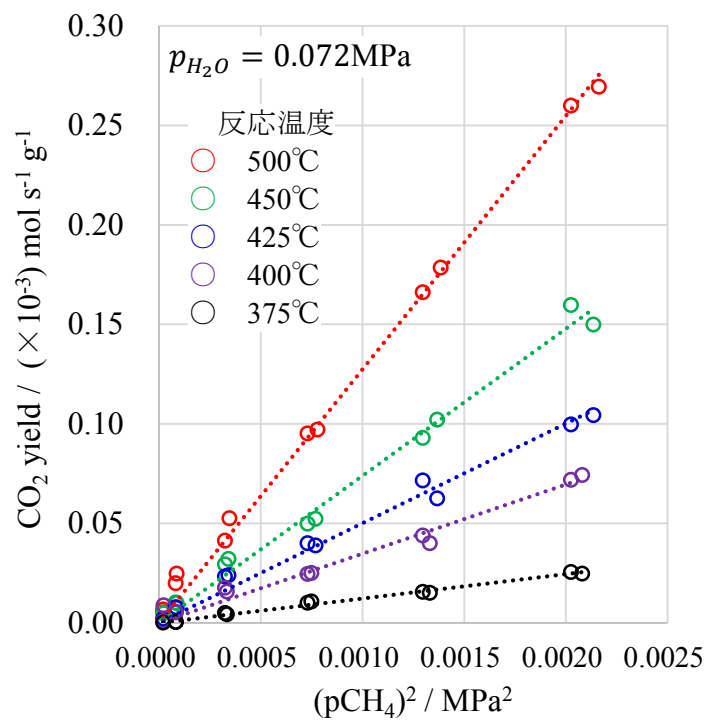


図 6-11. H₂O(g)分圧一定下における、CH₄ 分圧の 2 乗に対する二酸化炭素収量

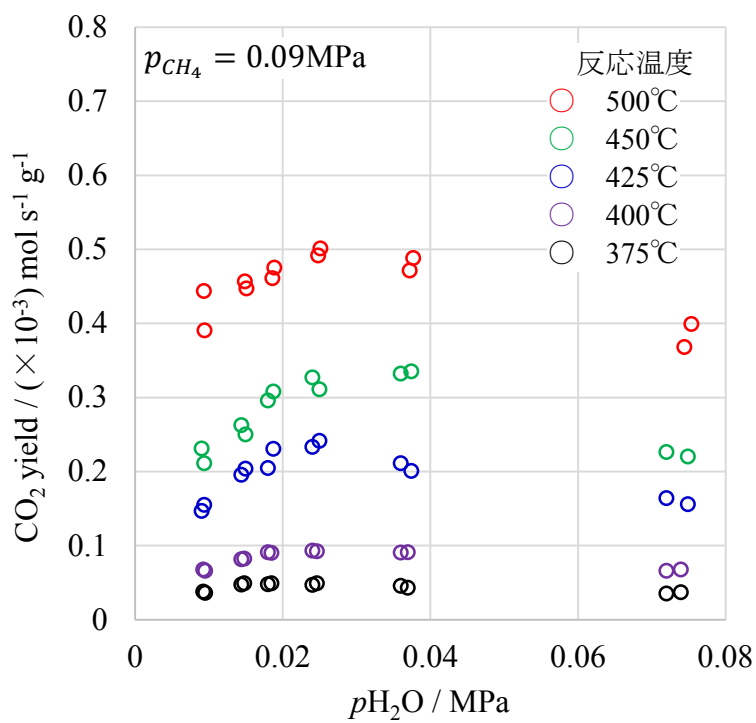


図 6-12. CH₄ 分圧一定下における、H₂O(g)分圧に対する二酸化炭素収量

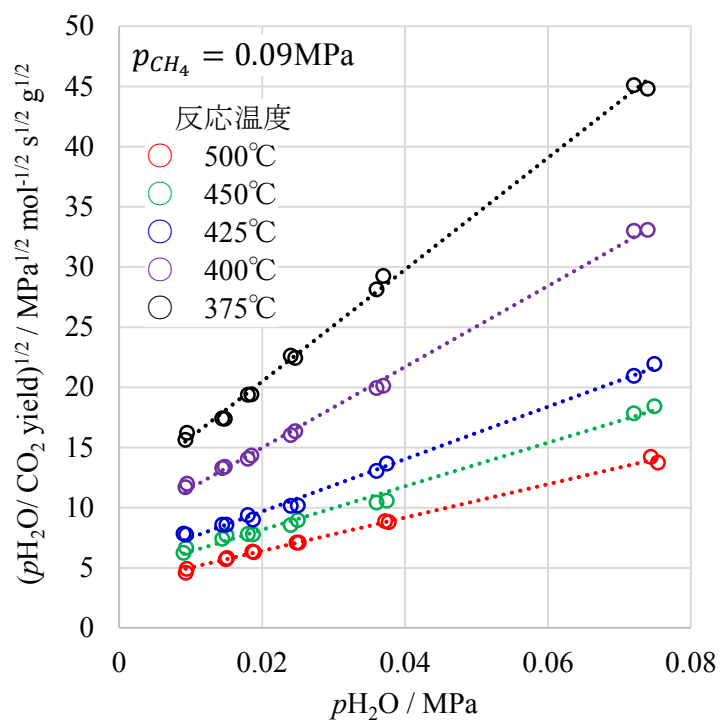


図 6-13. CH₄ 分圧一定下における、H₂O(g)分圧をメタン収量で除算した値の 0.5 乗と H₂O(g)分圧の相関

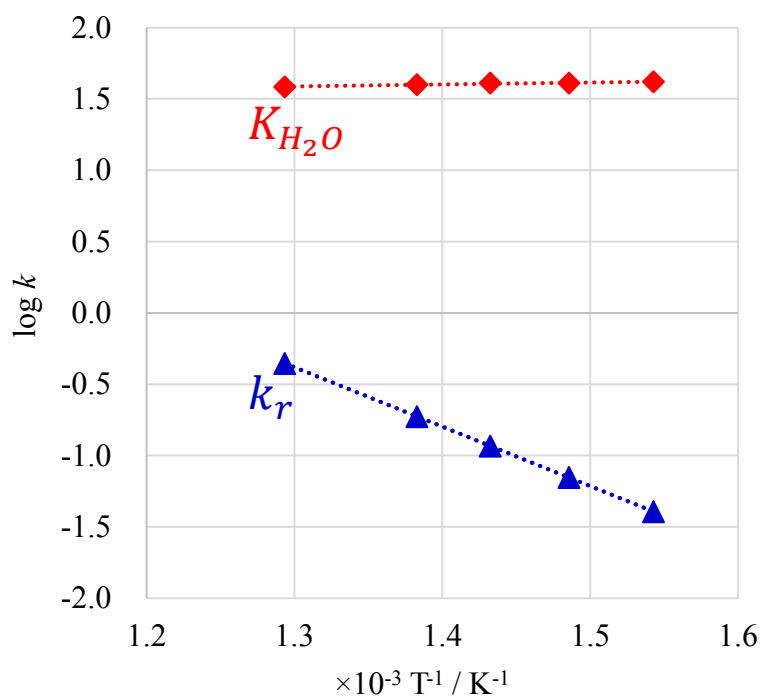


図 6-14. 逆反応の速度定数 k_r および、H₂O(g)吸着定数 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ のアレニウスプロット

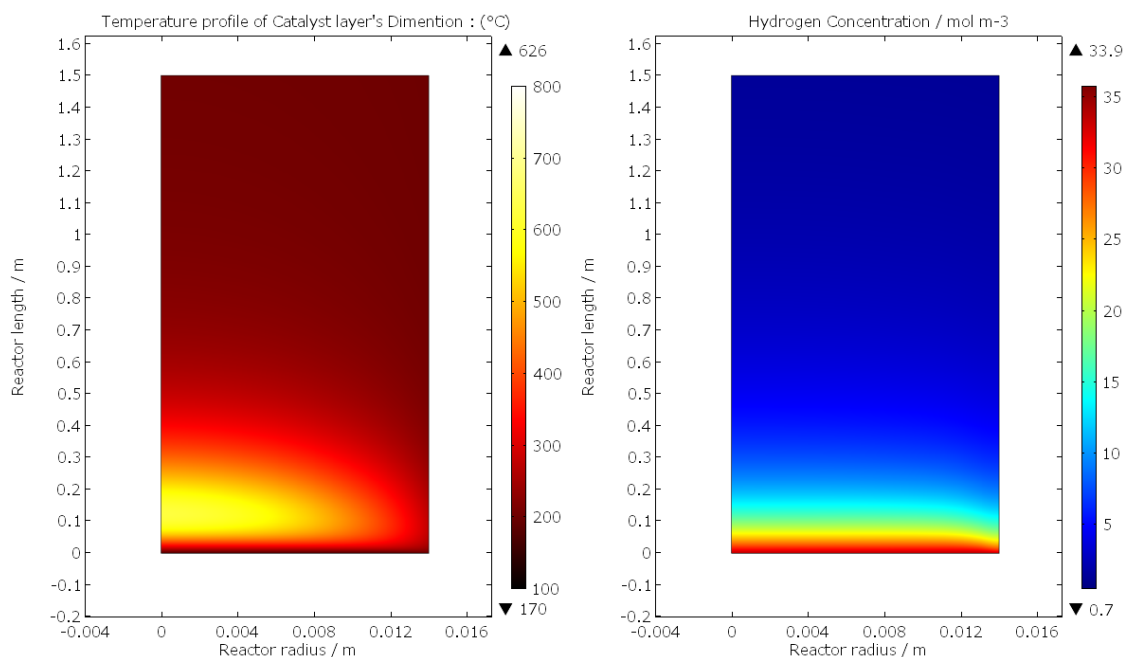


図 6-15. 反応流量 3 Nm³ h⁻¹ とした時の触媒層温度および水素濃度分布の二次元解析による試算結果

達温度は 605°C に到達し、シミュレーション結果よりやや下回ったが、図 6-17 に示す z 軸方向において最高温度を示した位置 $z=140$ mm におけるラジアル方向の温度分布も含め、全体的にはほぼシミュレーションの予測結果と近似した。このことからシミュレーション計算に用いた速度式、熱パラメータの推算値の精度は十分と考えられる。出口ガスの組成を分析した結果は図 6-18 に示したように、300 分の連続反応実験下では平均 98 %と安定し、予測結果とほぼ近似した。また出口では一酸化炭素は少なくともガスクロマトグラフィの検出限界以下であることが観測され、メタン選択率はほぼ 100%であった。このように調製した 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒触媒は、比較的短い反応管であっても高い転換率を示し、CO の副生を抑制し、高濃度のメタンを大量に生産することが可能であることを立証し、反応性に富みながら反応設備のコンパクト化にも期待できる、効果的な特性を持つ触媒であることを明らかにした。

6.6.3. 高温環境下における触媒活性の持続性

触媒活性劣化要因のひとつとして熱による影響が考えられるが、これは触媒を構成する材料の粒成長、それに伴う活性サイト数の減少や、構成材料の質としての変化によるとされている。前項の実証結果のとおり、触媒は 600°C 近くまで上昇しており、実用環境では窒素を含まない条件とすることを考慮すれば、より高い温度環境になる可能性も十分考えられるため、高温環境下における触媒の寿命評価は重要度が高い。一般的に触媒寿命を評価する場合、実環境を模擬して連続的に行われるが、本研究ではなるべく短時間で劣化挙動を把握

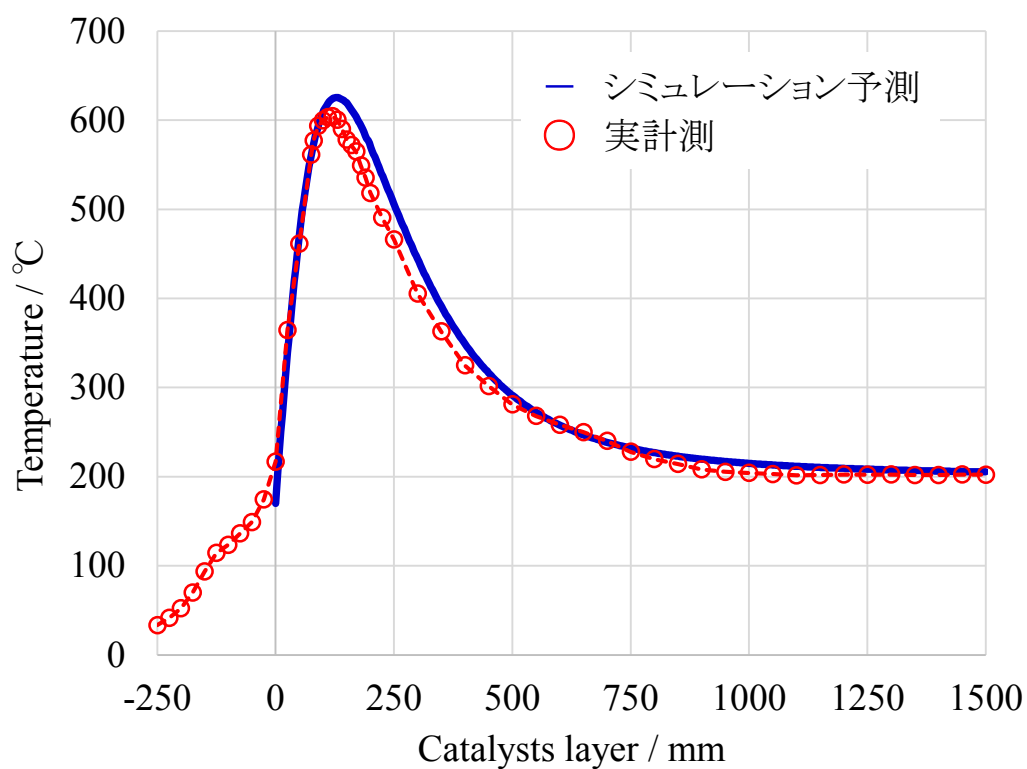


図 6-16. 反応流量 3 Nm³/h としたときの、触媒層中心(r=0)における軸方向に対する温度分布

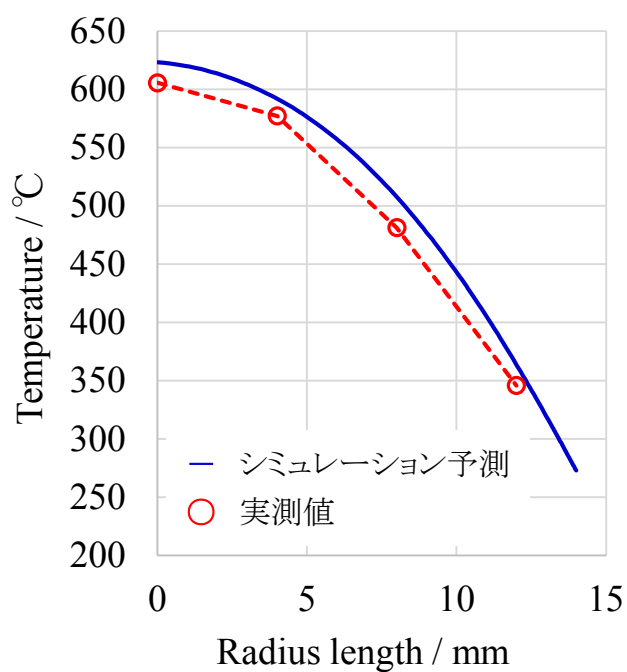


図 6-17. 反応流量 3 Nm³/h としたときの、軸方向のうち最大温度を示した位置 (z = 140 mm)における半径方向の温度分布

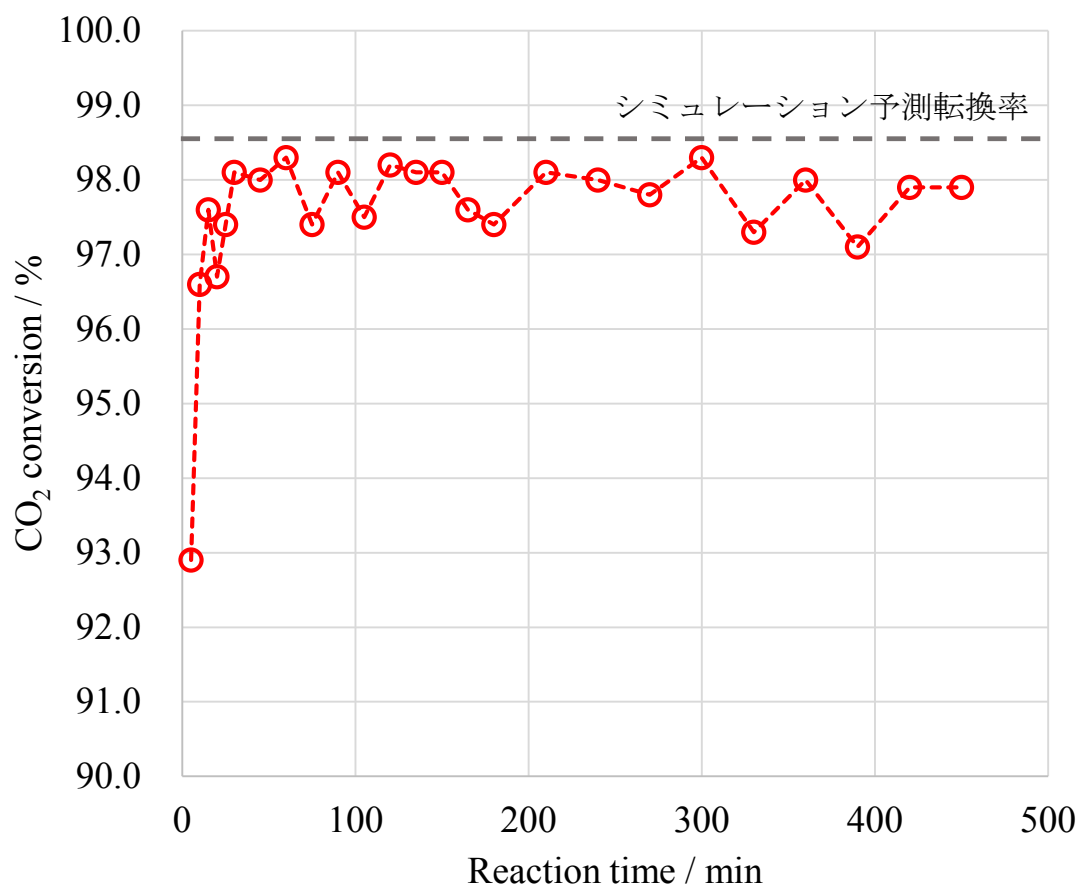


図 6-18. 連続運転時の二酸化炭素転換率推移

することを目的とし、意図的に触媒層を通過する反応ガスの積算流量を大きくし、さらに触媒層が高温環境下になるように電気炉で常時加熱した状態を造り、熱に対する触媒寿命を加速的に評価することを試みた。図 6-19 は GHSV 94,314 h⁻¹ における、環境で連続的にメタン化反応を行った際の二酸化炭素転換率推移を示している。比較対象に選んだ、商用触媒に多く選択されている担体 SiO₂ ナノ粒子および、 γ アルミナ (γ -Al₂O₃) 粒子に担持させた Ni 触媒は、総反応時間 360 h 内で二酸化炭素転換率が減少した。特に 50 at.%Ni/SiO₂ 触媒は「反応開始早々から転換率が減少し始め、100 h の時点ではほぼ失活状態となった。50 at.%Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒は初期活性を除き、100 h までは比較的安定した二酸化炭素転換率を示したが、以降は少しずつ転換率が減少した。一方、本研究の成果である 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒は、300 h 以降に極わずかの低下傾向が見られるものの、ほぼ一定の転換率推移を示し、約 600 °C の高温環境であっても安定性が高いことを示した。実験後の触媒の物理的性質評価を、XRD 回折パターン、BET 表面積および、金属分散度のを測定して比較を試みた結果、いずれの触媒も図 6-20, 21, 22 に示すように、担持した Ni の粒成長が認められた。Sherrer 式から推算

した Ni の粒径は、50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒に対して比較対象の 50 at.% Ni/SiO₂ 触媒および、50 at.% Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒の方が大きく成長していた(表 6-5)。また 50 at.% Ni/SiO₂ 触媒は、SiO₂ を示す回折線の変化から担体自体の粒成長が見られた。加えて $2\theta = 29.5^\circ$ に SiO₂ とは異なる回折線がわずかに観察され、触媒に不純物が生じていることが示唆された。50 at.% Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒について、まず調製した触媒の XRD 回折では、回折線の角度等から Ni と NiAl₂O₄ スピネルで構成されていることが分かっている。NiAl₂O₄ スピネルの形成は、 γ -Al₂O₃ と NiO を高温下で煅焼することにより得られることが知られており[14,15]、当該触媒も 650°C で煅焼して調製したことにより、形成されたものと考えられる。しかしながら、反応後の触媒の XRD 回折パターンは Ni と γ -Al₂O₃ の回折線が主として観察された。これは触媒が高温かつ水素還元雰囲気下に連続的に置かれたことにより、NiAl₂O₄ スピネルが還元したことによると推測される。またこのような担体構成の変化が反応初期と後期における、触媒活性の変化をもたらし、50 at.% Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒の高温環境下における安定性はやや乏しいと推察される。

BET 表面積および、金属分散度は表 6-5 に示したとおり明確な変化が観察された。50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒は比較的变化率が小さいのに対し、50 at.% Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒および、50 at.% Ni/SiO₂ 触媒は BET 表面積の減少率は非常に大きく、Ni や担体それぞれが熱によって粒成長した結果が強く現れたものと考えられる。金属分散度も Ni の粒成長によるものと推測される減少傾向が見られ、値としては 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒 < 50 at.% Ni/ γ -Al₂O₃ 触媒 < 50 at.% Ni/SiO₂ 触媒の順に減少率が大きかった。このように、50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒は比較対象と比べても耐熱性が比較的高いことを示し、発熱量の大きい二酸化炭素のメタン化反応に対して実用性を有していると考えられる。反応ガス流通量や圧力の高い条件など、反応環境によっては、触媒層の最高温度はさらに高くなることも考えられるが、これに対し、例えば熱媒体の運用条件の最適化や温度ピークがより下端部に広がるように触媒層の上部を意図的に希釈させるなど、比較的容易な反応環境の工夫により、定常状態における触媒層の最高温度を下げられる。反応環境をより温和な条件とすることは、触媒の熱によるダメージを緩和させられるため、より長い寿命を期待できる。

以上のとおり、実証結果および高温下の寿命評価から、本研究で開発した 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒は実用規模でも高活性かつ高いメタン選択率を示し、加えて加工性と熱に対する耐性が比較的高いことが明らかとなり、十分な実用性を示すことの立証に成功した。

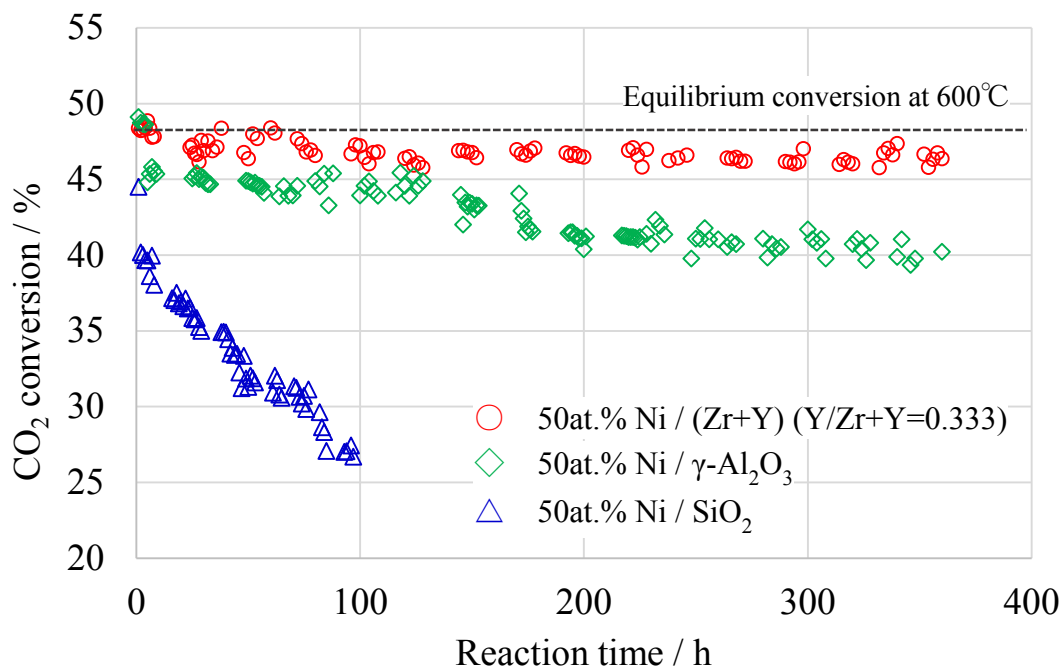


図 6-19. 反応温度 600 °C、GHSV=94,314 h⁻¹ 環境下における
各触媒の二酸化炭素転換率推移

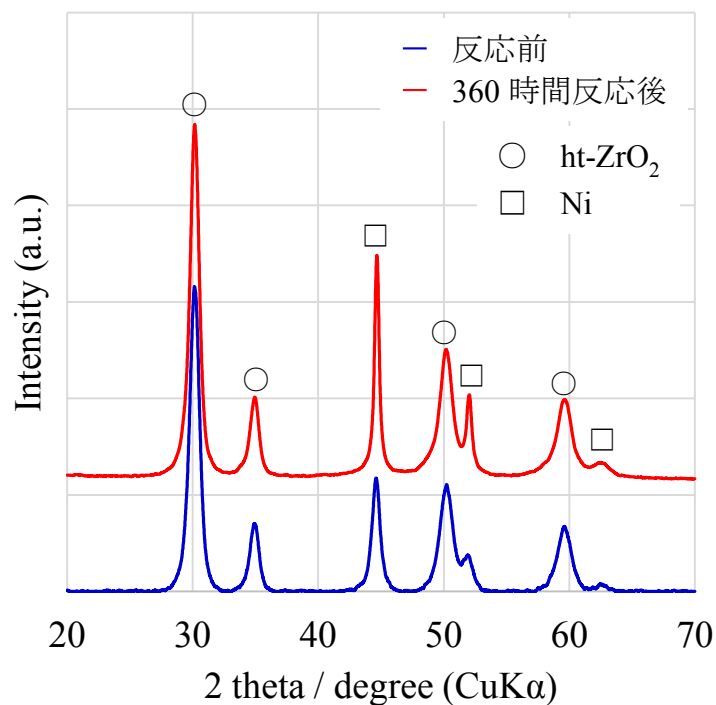


図 6-20. 反応温度 600 °C、GHSV = 94,314 h⁻¹ 環境下における
反応前後の 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒 (Y/(Zr+Y) = 0.333) の XRD 回折パターン

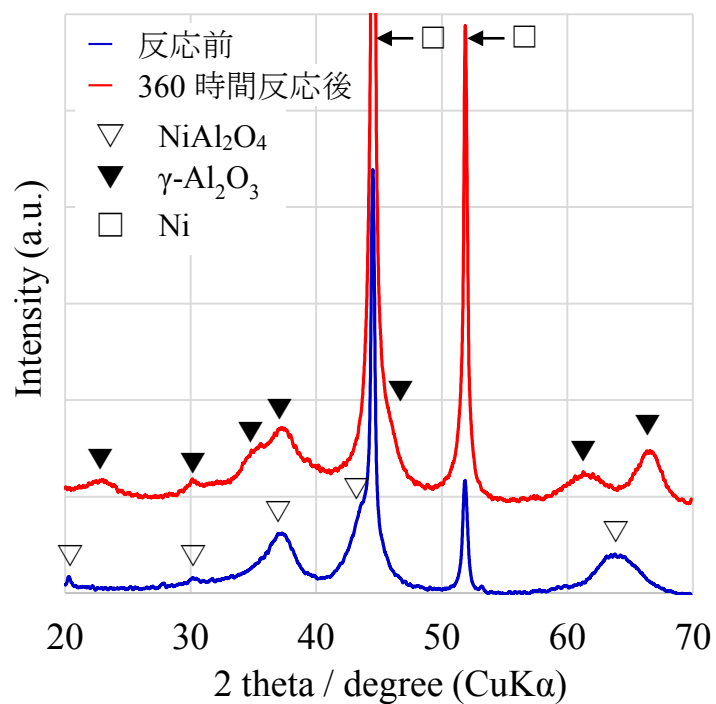


図 6-21. 反応温度 600 °C、GHSV = 94,314 h⁻¹ 環境下における反応前後の 50 at.% Ni / γ-Al₂O₃ 触媒の XRD 回折パターン

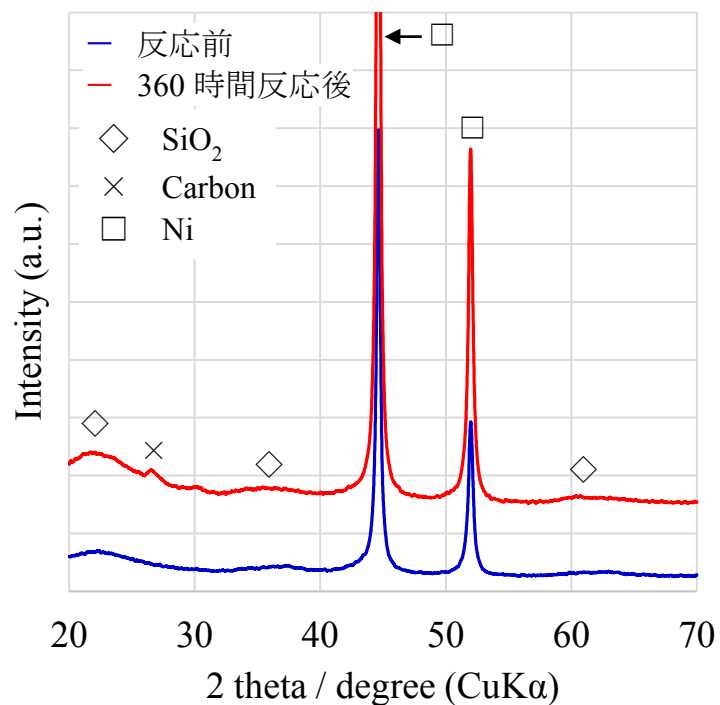


図 6-22. 反応温度 600 °C、GHSV = 94,314 h⁻¹ 環境下における反応前後の 50 at.% Ni / SiO₂ 触媒の XRD 回折パターン

表 6-5. 反応温度 600 °C、GHSV = 94,314 h⁻¹ 環境下における反応前後の物性値

触媒	反応前			反応後		
	Ni 粒径 / nm	BET 表面積 / m ² g ⁻¹	金属分散度 / %	Ni 粒径 / nm	BET 表面積 / m ² g ⁻¹	金属分散度 / %
50 at.% Ni/ Y-ZrO ₂	25.6	29.0	0.833	39.6	27.8	0.799
50at.% Ni/ γ-Al ₂ O ₃	45.2	164.5	1.143	78.5	98.4	0.996
50at.% Ni/ SiO ₂	49.0	123.8	1.251	72.6	59.1	0.675

6.7. 小括

本研究過程で開発した二酸化炭素のメタン化反応に対する高活性触媒、Y/(Zr+Y)モル比 0.333 とする 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒を、実用環境に合わせて加工し、ベンチスケール反応装置を用いて活性並びに実用化への適正について評価を行った。その結果を下記に纏める。

1. 50 at.% Ni/Y-ZrO₂ 触媒は速度式の推定実験結果から、Langmuir-Hinshelwood 型であると考えられる。
2. 得られた反応速度式を引用してシミュレートした結果と実証結果の温度分布および、出口の転換率はほぼ一致した。このことから推定反応速度式は整合性が十分であり、実用規模の設計指針として引用できる。
3. ベンチスケール実証においても非常に高い触媒活性を示し、触媒活性の観点から実用性に見合うことを立証した。
4. 触媒劣化要因の一つである熱に対し、開発した触媒は耐性が比較的高いことが明らかとなった。反応環境の最適化、触媒層の希釈等による高温化の抑制など、比較的容易な改善による触媒の高寿命化とより高い実用性が期待できる。

6.8. 参考文献

- [1] 触媒調製および試験法、触媒工学講座 5 触媒学会編集、知人書館 (1965)
- [2] 触媒装置および設計、触媒工学講座 3 触媒学会編集、知人書館 (1965)

- [3] H.S. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering 4th Edition, Prentice Hall (2005)
- [4] D. Kunii and J. M. Smith, *AIChE Journal*, 6 (1960) 97-104.
- [5] S. Yagi and D. Kunii, *AIChE Journal*, 3(3) (1957) 373-381.
- [6] 藤田 重文、東畑 平一郎、化学工学 I、東京化学同人 (1963)
- [7] 化学工学便覧 化学工学協会編 (改定第 3 版)、丸善 (1968)
- [8] B. J. McBride, S. Gordon, M. A. Reno, NASA Technical Memorandum 4513, (1993)
- [9] C. G. Hill Jr., An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design, John Wiley & Sons, Inc.(1977)
- [10] R. Z. C. van Meerten, J. G. Vollenbroek, M. H. J. M. de Croon, P. F. M. T. van Nisselrooy, J. W. E. Coenen, *App. Catal.*, 3 (1982) 29-56.
- [11] T. van Herwijnen, H. van Doesburg, W. A. de Jong, *J. Catal.*, 28 (1973) 391-402.
- [12] 慶伊 富長、反応速度論 (第 3 版)、東京化学同人 (2001)
- [13] 市川 勝、メタン高度化学変換技術集成、CMC 出版 (2008)
- [14] M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, *J. Catal.*, 270 (2010) 136-145.
- [15] C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 45(1976) 41-53.

第七章

総 括

二酸化炭素の地球温暖化に対する影響は 1990 年代より指摘されてきた。最新の気候変動に関する政府間パネルによる第 5 次報告書によれば、近年の急激な二酸化炭素濃度増加が与える地球環境への影響は大きく、二酸化炭素排出抑制への取り組みが急務であると論じられ、そのため欧州を主体として本格的な対応策を進め始めている。これに対し、再生可能エネルギーシステムの導入が主要先進国を中心に急速普及している。これは二酸化炭素排出の根源である化石燃料への依存から脱却すること、加えて新興国をはじめとする急速な産業発展とエネルギー需要量の増大に対応するための新規エネルギー生産システムとして期待されているからである。しかしながら再生可能エネルギーの賦存は大半がエネルギー需要地からかけ離れたエリアに分布しており、加えて電力の輸送に限界距離がある点、また再生可能エネルギー由来の電力は平準化が必要なことから、直接電力系統に接続したエネルギー供給は難しい。そこで近年、より生産エネルギーの広範囲供給、長期貯蔵を円滑にすることを目的とした **Power-to-Gas** システムが注目されている。このシステムは再生可能エネルギー由来の電力を、化学的に反応・変換させ、輸送や貯蔵が容易なエネルギー媒体に変換するシステムであり、媒体には電気とは異なり長期保存・長距離輸送が可能な水素、メタン、アンモニア、メタノールなどが候補として挙げられている。中でも既存のインフラ・エネルギー生産設備を応用可能なメタンは最も **Power-to-Gas** システムの早期実用化に適している。メタンは二酸化炭素と再生可能エネルギー由来の水素との化学反応により合成できるため、二酸化炭素抑制と新エネルギー生産技術を兼ね備えた **Power-to-Gas** システムであり、エネルギーとして利用した後の二酸化炭素を回収して再利用することでゼロエミッション技術となり得る。そこで本研究は、メタンを高効率かつ高速に合成可能な触媒を開発し、**Power-to-Gas** システムの早期実用化を目的とし生産性の高い触媒調製法の開発、また高活性化するための触媒組成の検討と活性要素の解析、さらにはベンチスケール反応装置を用いた触媒の実用性評価を試みた。

第一章では序論として二酸化炭素排出と排出抑制に対する世界の取り組み、**Power-to-Gas** システムに関する技術背景、また当該システムの大規模実用化に必要なメタン化触媒について、これまでに公表されている触媒開発の履歴を述べた。

第二章では、良好な量産性ができ、比較的過程が煩雑でない調製法として煅焼法により **Ni/ZrO₂** 触媒の調製を試みた。これまで二酸化炭素のメタン転換に対して高活性を示す触媒は、ニッケル-ジルコニウム-希土類元素合金 (**Ni-Zr-Re** 合金) を単ロール鋳造法により調製したアモルファス合金を前駆体としたものあり、とりわけ希土類元素にサマリウム (**Sm**) を用いることが効果的であること、また **Ni** が正方晶型のジルコニア (**ZrO₂**) に担持されることが活性を示すための要素と報告されていた。しかしながら当該製法は量産性が乏しく、実用環境での使用には用にくい形状であった。これに対し本研究は、**ZrO₂·nH₂O** のゾルを用い、煅焼法による高活性触媒の調製を試みた。この調製法により **Sm³⁺** は **ZrO₂** 結晶構造に固溶して正方晶または立方晶型の高温相 **ZrO₂** 結晶構造を取り、**Ni** が高温相 **ZrO₂** に担持された触媒を得ることに成功した。加えてこの触媒は、アモルファス合金由来の触媒と遜色の

ない高活性を示し、量産性の良好な Ni/ZrO_2 触媒の調製に成功した。調製した触媒の活性を評価するにあたり、新たに Sm^{3+} の固溶濃度を、アモルファス合金を前駆体とする触媒の最高組成よりも増やした条件では活性が高い傾向を示すことが明らかとなった。このことから Sm^{3+} の固溶による酸素空孔の形成と、固溶濃度に伴う酸素空孔の割合増加が触媒活性に関与していると仮説を立てた。

第三章では第二章の研究結果に基づき、触媒活性の向上を目的として Sm よりも価数の小さいカチオンである Ca をドーパントに選択し、意図的に酸素空孔の割合を増やすことで触媒のさらなる活性化を図った。 Ca^{2+} を ZrO_2 に固溶し Ni を担持させた触媒は、 $\text{Ca}/(\text{Zr}+\text{Ca})$ モル比を 0.167 ないし 0.200 とした条件において同モル比の Sm^{3+} を固溶した触媒に比べ、触媒活性が向上し、2 価カチオンである Ca をドーパントとすることの有効性を示すことに成功した。しかしながら過剰に Ca^{2+} を固溶した触媒は、煅焼温度 650°C の条件では Ca リッチなアモルファスまたは、低結晶相を、煅焼温度 800°C の条件では CaZrO_3 相を形成することが明らかとなり、このような条件では活性が低下傾向を示すことから、メタン化反応の高活性化には、高温相 ZrO_2 単一構成とする担体の形成が重要であることが明らかとなった。

第四章ではより高い濃度で固溶可能であり、かつ高温相 ZrO_2 が単一の構成となり得るイットリウム (Y) をドーパントとして用い、触媒の調製および、活性と結晶構造の相関性評価を試みた。調製した触媒はそれぞれの元素が均一に分散し、 $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比 0.333 以下の領域で高温相 ZrO_2 が単一構成となる担体を形成することが明らかとなった。より詳細には、 $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比 0.333 以下では正方晶型および立方晶型の混晶で構成され、0.333 の組成において立方晶型 ZrO_2 単相が構成された。触媒活性は Y^{3+} の固溶濃度の増加にほぼ比例して高くなり、立方晶 ZrO_2 単相で構成された $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比 0.333 とする触媒が本研究中で最も活性が高いことを明らかにした。この $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比に対する正方晶および立方晶の割合の変化における範囲では活性は劇的な変化を示さず、従って過去の研究では正方晶型 ZrO_2 が有効な結晶構造と論じられてきたが、立方晶型の ZrO_2 も触媒活性に対して有効であることが明らかとなった。一方、 Y^{3+} の固溶濃度が過剰となるような Y の添加は、固溶限界量を超えて立方晶 Y_2O_3 相を形成し、第三章同様に触媒構成中の高温相 ZrO_2 の割合低下によって触媒活性が低下することを明らかにし、メタン化反応は、 Y^{3+} の固溶濃度が高く高温相 ZrO_2 が単一構成となった場合に高活性を示すことが明らかとなった。

第五章ではより詳細な活性発現機構を解析する目的のもと、第四章と同様の触媒を用い、触媒表面分析から活性要素解析を試みた。 CO_2 -TPD 測定の結果から、触媒が 5 種類の塩基サイトを表面上に有していることが明らかとなった。さらには比較的吸着強度の高い塩基サイトの一つに吸着した CO_2 の量と、触媒調製時の $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比との相関関係が、触媒活性と $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比との相関関係と良く一致することが明らかとなった。さらに拡散反射型赤外吸収分光光度測定 (DRIFTS) の結果から、触媒活性と相関関係の強い CO_2 吸着種は Bidentate Carbonate であることが分かり、加えて反応中の DRIFTS 測定でもガス体の CO_2 以外に Bidentate Carbonate の吸収スペクトルのみが強く現れ、このことから Bidentate

Carbonate 吸着種がメタン化反応に対して効果的な吸着形態であると考えられた。Bidentate Carbonate としての CO_2 吸着は、酸素空孔を介していることが他の研究者らにより論じられており、本研究の触媒の DRIFTS 測定から、 Y^{3+} の固溶濃度が高いほど Bidentate Carbonate の吸着種が多い傾向を示したことからこの提唱を支持した結果であることが明らかとなった。さらに Y^{3+} の ZrO_2 結晶構造への固溶量から単位触媒質量あたりの酸素空孔量を推算した結果、 Y^{3+} の固溶濃度と触媒活性の相関関係と類似する傾向を示した。このことから酸素空孔は二酸化炭素を Bidentate Carbonate としての吸着に対して機能する役割を担い、その吸着種がメタン化反応の促進に効果的な吸着形態であったことから結果として触媒活性が高まった可能性が示唆された。また、反応過程はこれまでの Ni 触媒とはことなり、CO が中間体となる過程ではなく、Bidentate Carbonate が Ni 原子に吸着している水素原子により段階的に還元され、Formate、Metxoxy を経た過程である可能性も示唆された。

第六章では、本研究において最も触媒活性の高い $\text{Y}/(\text{Zr}+\text{Y})$ モル比 0.333 とする触媒を用い、これを実用規模で一般的に用いられる円柱型のペレットに成形してベンチスケール反応装置に充填し、大型反応実証を試みた。煅焼法により調製した触媒は簡単にペレット型に成形可能であり、生産性の良さを示した。また触媒を用いた大型実証では、ほぼ 100% のメタン転換、かつ安定した高い二酸化炭素転換率を示すことを立証した。二酸化炭素のメタン化は発熱反応であるため、その高い発熱量から熱による活性劣化が懸念されたが、 600°C の高温環境下の連続反応による活性劣化挙動を評価した結果、調製した触媒は耐熱性が高いことを示し、実用的であることの立証に成功した。

以上のとおり、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゴルを用い、煅焼法によって調製した高温相 ZrO_2 に担持した Ni 触媒は、アモルファス合金を前駆体とする触媒と遜色のないほどに二酸化炭素のメタン転換に有効であること、また ZrO_2 に固溶するドーパント、とりわけ固溶濃度が高い条件であっても高温相 ZrO_2 リッチの構成となる Y^{3+} を固溶した Ni/高温相 ZrO_2 触媒は非常に高い活性を示した。触媒活性は酸素空孔の存在がメタン化反応に対して寄与している可能性を示唆した。またベンチスケール実証により反応規模を大きくした条件であっても、触媒充填層の温度コントロールが十分であれば連続的に非常に高い二酸化炭素転換率を安定して示し、実用性に適う触媒の開発に成功し、メタンをエネルギーキャリアとする Power-to-Gas システムへの適用に期待できる成果を示した。今後、システム運用に必要な外部入力量を極限まで抑制し、反応環境のコントロールやメタン化反応の大きな反応熱から蒸気や温水の製造が可能な熱利用システムを加えた詳細設計を行うことで、大規模システムの早期実用化にさらなる期待ができる。

謝辞

本研究論文の作成にあたり、終始絶えず御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学大学院工学研究院 界面電子化学研究室の幅崎浩樹教授に心より厚く御礼申し上げます。幅崎教授には三年という短い期間において、効果的かつ迅速な研究手法、研究成果の報告や論文作成に係る文法表現等を、ご多忙にも関わらず基礎より御指導を頂きました。ここに重ねて厚く御礼申し上げます。

本研究論文の作成にあたり、北海道大学大学院工学研究院電子材料化学研究室の安住和久教授には主査として、また北海道大学触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門の福岡淳教授、北海道大学大学院工学研究院 界面電子化学研究質の青木芳尚准教授には副査として、またその他多くの先生により数多の御助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

本研究の実験を行うにあたり、数多くの方々により御協力・御支援を賜りました。実験への取り組みや手法、論文の纏め方等について、長年に渡る御経験に基づいた御助言、御指導頂きました橋本功二 東北大学名誉教授に心より深く感謝申し上げます。本研究の解析に適切な御助言を頂きました、国立研究開発法人物質・材料研究機構 秋山英二理学博士、熊本大学大学院自然科学研究科・工学部 山崎倫昭准教授に深く感謝申し上げます。また、本研究は業務の合間に進めざるを得ず、そのため業務体制への支援なしでは進めることが困難でありました。そのような中、研究が停滞しないよう御支援と御助言を頂きました、日立造船株式会社 熊谷直和工学博士、泉屋宏一工学博士、尾白仁志氏に深く御礼申し上げます。

本研究の実験にも多くの御支援・御助言を賜りました。本研究の実験に直接携わり、共に遂行頂きました日立造船株式会社 四宮博之工学博士、切畑雄貴氏、株式会社ワールドインテック 丸井（旧姓：山口）みずき氏、に深く御礼申し上げます。また本研究の大型実証に伴う実験技法や熱流体解析、反応装置のシステム設計に関し多くの御助言を頂きました、日立造船株式会社 藤田孝之氏、千葉恭一氏、高木義信氏、藤田優氏、高鍋浩二氏、八木厚太郎氏、浅利祥弘氏、黒河技術士事務所 黒河昌洋氏、タイ国国営企業 PTTEP アチャラ・ウィラウォン氏、タラドン・ピロムチャート工学博士に深く御礼申し上げます。また当該実験に係る諸種の事務処理等において御支援頂きました、日立造船株式会社 鈴木嘉治氏に深く御礼申し上げます。そのほか、本研究を進める中で大変お世話になりました、北海道大学大学院総合化学院の皆様、日立造船株式会社職員の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に大学院進学にあたって絶えず激励頂き、精神的に支えて頂いた両親、兄、妹に心より御礼申し上げます。

研究業績

原著論文

1. Hiroyuki. Takano, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Koji. Hashimoto, “The effect of heat treatment on the performance of Ni/(Zr-Sm oxide) catalysts for carbon dioxide methanation”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, No. 19, pp. 8171-8176 (2011)
2. Hiroyuki. Takano, Hiroyuki. Shinomiya, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Hiroki. Habazaki, Koji. Hashimoto, “CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 8347-8355 (2015)
3. Hiroyuki. Takano, Yuki. Kirihaata, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Hiroki. Habazaki, Koji. Hashimoto, “Highly active Ni/Y-doped ZrO₂ catalysts for CO₂ methanation”, *Appl. Surf. Sci.*, In press, DOI 10.1016/j.apsusc.2015.11.187.

国際会議

4. Hiroyuki. Takano, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Koji. Hashimoto, “Catalyst for carbon dioxide methanation”, European Materials Research Society - 2010 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 14-16, 2010
5. Hiroyuki. Takano, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Koji Hashimoto, “The reaction characteristics of CO₂ methanation on Ni/(Zr-Sm oxide) catalysts, 244th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Philadelphia, USA, August 19-23, 2012
6. Hiroyuki. Takano, “Characterization and Catalytic Properties of Ni/Ca-doped ZrO₂ for CO₂ methanation”, 7th Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ. Joint Symposium, Sapporo, Japan, July 21-24, 2014
7. Hiroyuki. Takano, Yuki. Kirihaata, Koichi. Izumiya, Naokazu. Kumagai, Hiroki. Habazaki, Koji. Hashimoto, “Ni/Zr-Y catalysts for carbon dioxide methanation”, European Materials Research Society - 2015 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 14-17, 2015

受賞歴

8. 平成 26 年 7 月 22 日 7th Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ. Joint Symposium において、Student Poster Award を受賞

