

研究論文

CO₂ メタン化触媒における担体効果の検討

阿部祥忠*1、犬飼直樹*1、濱口裕昭*1、鈴木正史*1

Study on Effect of Catalyst Support for CO₂ Methanation

Yoshitada ABE*1, Naoki INUKAI*1 Hiroaki HAMAGUCHI*1 and Masashi SUZUKI*1

Industrial Research Center *1

低温域で CO₂ メタン化活性を有する Ni 触媒の開発を目指し、担体が活性に与える影響について検討を行った。流通法による活性評価の結果、Ni/ジルコニア、Ni/セリアが低温域で高活性を有することを確認した。また、触媒の比表面積と活性は相関性が無く、担体の効果が大きいことが分かった。さらに、CO₂ 昇温脱離法(CO₂-TPD)から Ni/ジルコニアと Ni/セリアについては、塩基性が強く高温での CO₂ 脱離量が多かった。従って、低温域での活性の向上には、担体の塩基点量と強さが影響を与えることが分かった。

1. はじめに

平成 29 年度の再生可能エネルギー・水素等関係関係会議にて策定された水素基本戦略において、CO₂ フリー水素由来のメタンが水素エネルギーキャリアの一つとして位置づけられた¹⁾。メタンを水素エネルギーキャリアとすることは、国内における既存のエネルギー供給インフラ(都市ガス導管等)の活用が可能であることから、燃料(都市ガス等)の形として使用できる利点がある。

CO₂ メタン化反応における触媒は、Ni 等の安価な金属でも活性を示すが、低温での活性は高くない²⁾。低温での活性向上は、メタネーション設備の低コスト化に寄与すると考えられる。本報では、低温域(300℃以下)で CO₂ メタン化反応に高活性を有する触媒の開発を目的とし、Ni 触媒における担体の種類や物性が活性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および触媒調製法

担体は、活性アルミナ(関東化学(株)製)、ジルコニア(第一稀元素化学工業(株)製)、セリア(第一稀元素化学工業株式会社製)、親水性ゼオライト 5A(富士フィルム和光純薬(株)製)、疎水性ゼオライト Y(Si/Al=5.5、富士フィルム和光純薬(株)製)、疎水性ゼオライト ZSM-5(Si/Al>400、ACROS ORGANICS 社製)をそれぞれ用いた。

触媒担持は、硝酸ニッケル六水和物(富士フィルム和光純薬(株)製)を、Ni が担体基準で 20wt%になるように蒸留水に溶解し、担体を加えた後エバポレーターを用いて蒸発乾固法で行った。硝酸ニッケルを担持させた担体

を 120℃で 3 時間乾燥させ、500℃で 3 時間脱硝を行うことで担体に NiO を担持した。脱硝後の触媒を、150μm 以下に整粒し、CO₂ メタン化反応用触媒とした。

2.2 触媒の CO₂ メタン化活性評価

CO₂ メタン化活性は、BELCAT II (マイクロトラック・バル(株)製)を用いて測定した。活性評価は、調製した触媒を図 1 のように石英製反応管に 100mg 充填し、原料ガスとして CO₂:H₂:He=1:4:5 の混合ガスを総流量 20sccm(Standard cc/min)で流通させて行った。触媒の活性成分である NiO を Ni に還元するため、前処置として水素還元を 500℃、30min で行った。ガス組成は、電気炉温度を 200℃から 400℃まで 1℃/min で昇温し、所定温度到達時の出口ガスから測定した。原料ガスである CO₂、生成ガスである CH₄ は、四重極質量分析計を用いて測定した。なお、CO₂ の転化率は次式に基づいて算出した。

$$\text{CO}_2 \text{ 転化率} [\%] = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \times 100$$

$N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ [mol/min] : CO₂ 入口モル流量

$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ [mol/min] : CO₂ 出口モル流量

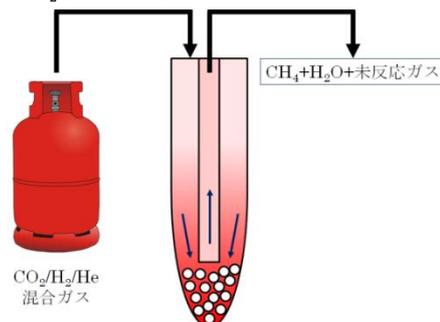


図 1 CO₂ メタン化反応活性評価方法

*1 産業技術センター 化学材料室

2.3 触媒のキャラクタリゼーション

2.3.1 X線回折(XRD)

調製した触媒の結晶構造を確認するため、デスクトップ X 線回折装置 MiniFlex600((株)リガク製)を用いて XRD 測定を行った。X 線管球は Cu 管球、特性 X 線は CuK α 線を用い、出力 40kV-15mA、スキャンスピード 2deg./min の条件で測定した。

2.3.2 BET 比表面積

調製した触媒の表面積を確認するため、BEL-SORP MAX(マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて、300°C で 3 時間真空熱処理後、N₂ 吸着法による BET 比表面積を測定した。

2.3.3 水素-昇温還元スペクトル測定(H₂-TPR)

H₂-TPR は、BELCAT II を用いて測定した。調製した触媒 0.1g を石英製反応管に充填し、He 雰囲気下において 500°C で熱処理後、100°C から 900°C まで 5%H₂/Ar 雰囲気下で昇温し測定した。

2.3.4 二酸化炭素-昇温脱離スペクトル測定(CO₂-TPD)

CO₂-TPD は、BELCAT II を用いて測定した。調製した触媒 0.1g を石英製反応管に充填し 500°C (He 雰囲気下)で熱処理後、60°C で CO₂ を飽和吸着後、He を流通させることで物理吸着した吸着ガスを除去し、100°C から 600°C まで He 雰囲気下で昇温し測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 触媒の XRD 測定と比表面積測定

調製した触媒の水素還元前後の XRD 測定結果を図 2、図 3 にそれぞれ示す。

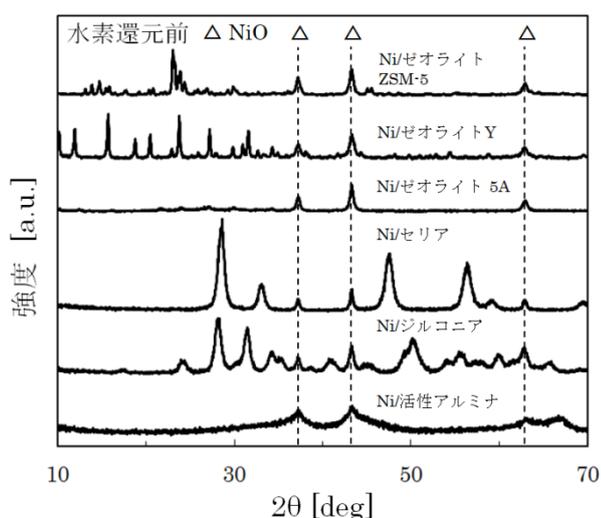


図 2 触媒の XRD 測定結果(水素還元前)

水素還元後の触媒については、還元前に見られた NiO の回折ピークが消滅し還元が進行したことが確認

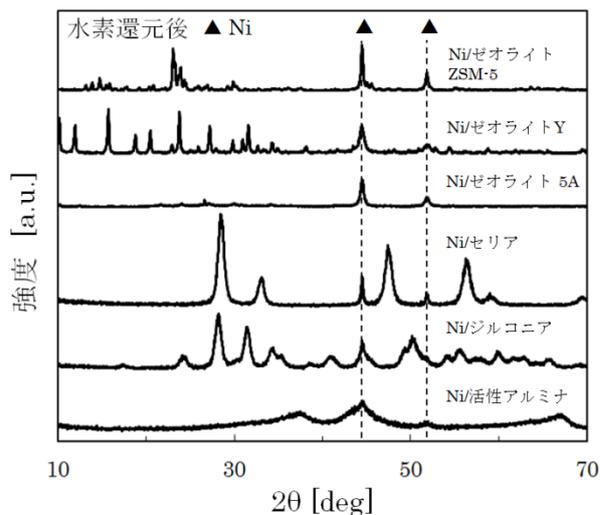


図 3 触媒の XRD 測定結果(水素還元後)

された。Ni を活性アルミナに担持した場合、水素還元後に Ni のブロードな回折ピークが確認でき、粒径の小さい Ni が担持されていると考えられる。一方で、Ni/活性アルミナ以外については回折ピークがシャープとなり、粒径が比較的大きい Ni が担持されていると考えられる。

図 4 に、水素還元後の触媒の BET 比表面積を示す。

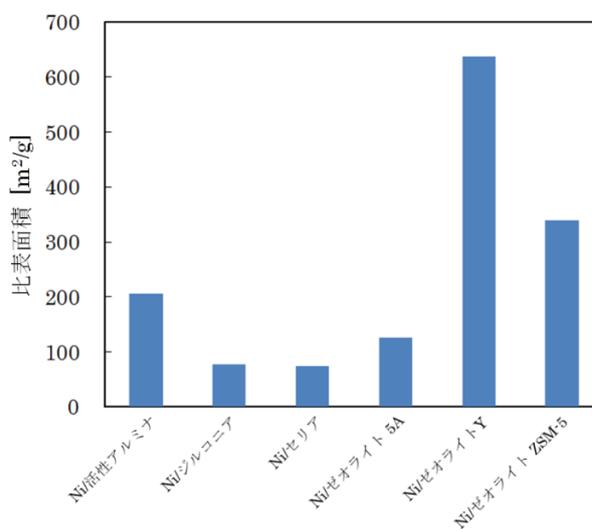


図 4 水素還元後触媒の BET 比表面積

触媒の BET 比表面積については、Ni/ゼオライト Y と Ni/ゼオライト ZSM-5 が高く、Ni/ジルコニア、Ni/セリアについては触媒の比表面積が他担体よりも小さかった。これは Ni/ジルコニアと Ni/セリアについては、他担体と比較し触媒調製前の担体の比表面積が低いことが要因と考えられる。

3.2 触媒の H₂-TPR 測定

担体が NiO の水素還元特性に与える影響を検討するため、水素還元前の触媒について、H₂-TPR を行った結果を図 5 に示す。

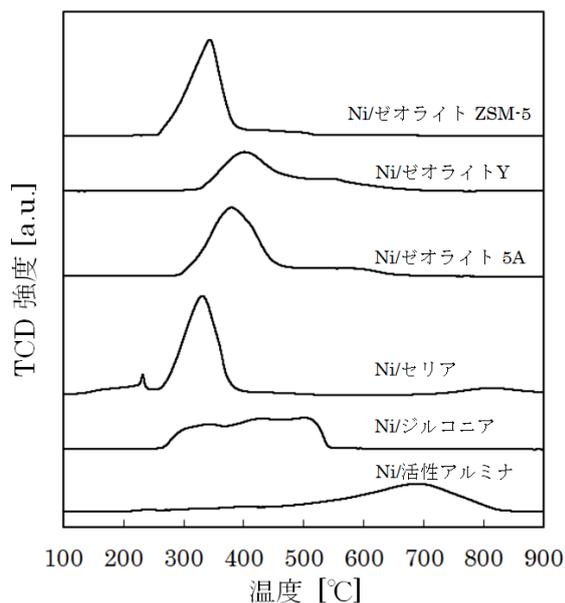


図 5 触媒の H₂-TPR 測定

H₂-TPR 測定の横軸の温度は触媒中 NiO の還元温度、縦軸の TCD 強度は還元量をそれぞれ示す。Ni/セリア、Ni/ゼオライト ZSM-5 については、比較的低温で NiO が還元され、担体との相互作用の弱い NiO が多く存在していることが確認された。また、Ni/セリアには、800°C 付近にも還元が見られた。Ni/ゼオライト 5A、Ni/ゼオライト Y、Ni/ジルコニアについては、低温で還元される NiO と 500°C 程度の高温で還元される NiO が確認され、担体との相互作用の弱い NiO と強い NiO が混在していることが分かった。Ni/活性アルミナに関しては、さらに高温で還元される難還元性の NiO が多く確認された。したがって、担体と相互作用の強い粒径の小さい NiO が多く存在していると考えられる³⁾。以上の結果から、NiO を担持させる担体によって、NiO と担体との相互作用の強さが異なり、NiO の還元温度に影響を与えることが示された。

3.3 CO₂メタン化活性評価

水素還元後の触媒について、活性評価を行った際の CO₂ 転化率と触媒量あたりの CH₄ 生成速度を図 6 と図 7 にそれぞれ示す。

これらの図より、Ni/ジルコニアと Ni/セリアの活性が高かった。図 3 の水素還元後触媒の XRD の結果と合わせると、Ni/活性アルミナについては、難還元性の NiO の一部が還元され一定の活性が見られたが、低温

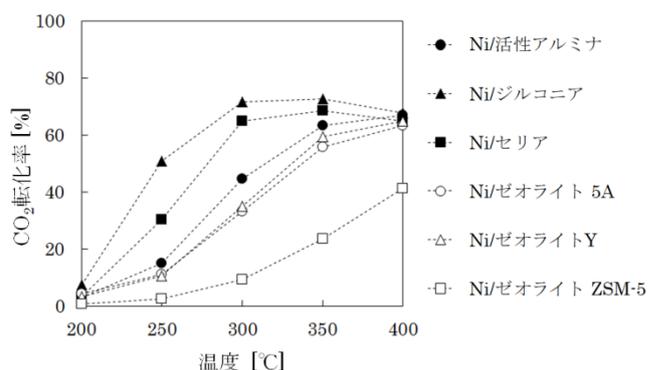


図 6 触媒の CO₂ 転化率

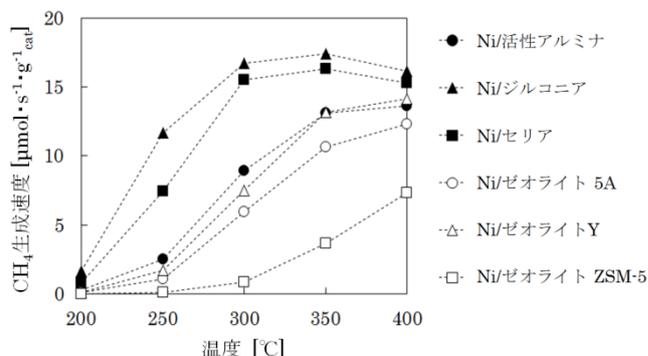


図 7 触媒量あたりの CH₄ 生成速度

域(300°C以下)の活性が低かった。一方で、Ni/ゼオライト ZSM-5 については、他担体と比較し活性が低かった。ゼオライト ZSM-5 は Si/Al 比が高く固体酸性が強い為、原料ガスである CO₂ が吸着しにくく、活性が低かったと考えられる⁴⁾。また、図 3 の比表面積の結果と比較すると、活性と相関性を有さず、比表面積の小さい Ni/ジルコニアと Ni/セリアの活性が高かった。Ni/ゼオライト Y や Ni/ゼオライト ZSM-5 は、他担体よりも比表面積が大きい CO₂ メタン化活性は低い。これは、ゼオライトの固体酸の影響に加え、蒸発乾固法による Ni の担持では担体の表面のみに Ni が担持され、担体のマイクロポアが比表面積の大きさに影響し、反応に関わる Ni 表面積は小さいことが要因と考えられる。

3.4 触媒の CO₂-TPD 測定

原料ガスである CO₂ の触媒に対する吸着性を評価する為、水素還元後の触媒について、CO₂-TPD 測定を行った結果を図 8 に示す。

Ni/ゼオライト 5A、Y、ZSM-5 については、いずれの触媒についても CO₂ 脱離量が少なく、図 6 と図 7 の CO₂ メタン化活性の低さと関連している。また、Ni/活性アルミナ、Ni/ジルコニア、Ni/セリアについては、

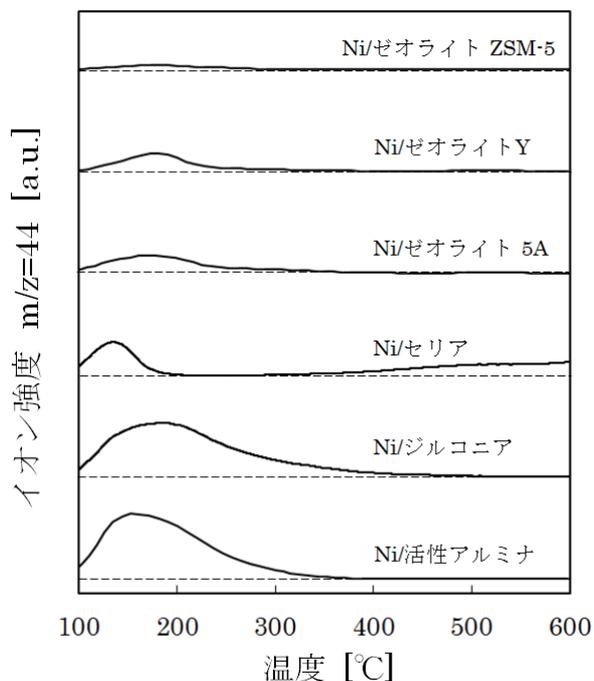


図 8 触媒の CO₂-TPD 測定

CO₂ 脱離量がゼオライト系と比較し多いことが分かる。しかし、Ni/活性アルミナの場合 CO₂ 脱離量が多いが、図 6 と図 7 のメタン化活性は Ni/ジルコニアや Ni/セリアと比較して低い。これは、図 5 の H₂-TPR の結果と低温部で吸着した CO₂ の大部分の脱離が見られる結果から、担体と相互作用の強い粒径の小さい NiO が還元された Ni に吸着する CO₂ の割合が多い反面、CO₂ が強固に吸着する担体上の強塩基点が少ない点に起因すると考えられる。一方で、Ni/ジルコニアと Ni/セリアの場合、高温で脱離する CO₂ が多く見られ、担体に強塩基点を多く有している。以上の結果から、CO₂ メタン化

活性には、担体の CO₂ 脱離量(塩基点量)と塩基点の強さが影響を与えると考えられる。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 低温域(300°C以下)で CO₂ メタン化活性を有する Ni 触媒の開発を目指し、担体が活性に与える影響について検討を行った結果、Ni/ジルコニア、Ni/セリアが低温域でも高活性を有することを確認した。また、触媒の比表面積と活性は、相関性が無かった。
- (2) Ni/ゼオライト 5A、Y、ZSM-5 については、CO₂ メタン化活性が低かった。特に、Ni/ゼオライト ZSM-5 については、著しく活性は低かった。これは、担体の固体酸性が強く CO₂ 吸着量が少ないことが要因と考えられる。
- (3) CO₂-TPD より、Ni/ジルコニアと Ni/セリアについては、塩基性が強く高温での CO₂ 脱離量が多かった。したがって、低温域での CO₂ メタン化活性の向上には、担体の塩基点量が多く強いことが重要であることが分かった。

文献

- 1) 経済産業省 平成 29 年度再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議 水素基本戦略(平成 29 年 12 月 26 日)
- 2) 飯塚秀宏, 市川伸一: 化学工学論文集, **19**(5), 870(1993)
- 3) 藤谷忠博, 上木修, 越後谷悦郎: 日本化学会誌, **9**, 913(1990)
- 4) 森聰明, 増田浩之, 今井寿穂, 村上雄一: 日本化学会誌, **11**, 1443(1979)