

## 研究論文

CO<sub>2</sub>メタン化における助触媒添加効果に関する研究

阿部祥忠\*1、犬飼直樹\*1、濱口裕昭\*1、鈴木正史\*1

Promotional Effect of Co-catalyst for CO<sub>2</sub> Methanation

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

Industrial Research Center \*1

工場等の廃熱利用を想定した低温域(300℃以下)で CO<sub>2</sub>メタン化活性を有するニッケル/アルミナ(Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)触媒の開発を目指し、助触媒である塩基性酸化物の添加が活性に与える影響について評価した。活性評価の結果、助触媒添加は活性向上に効果を示し、酸化ユーロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)の順に CO<sub>2</sub>転化率、CH<sub>4</sub>生成速度が向上した。CO<sub>2</sub>-TPD から、助触媒添加により強い CO<sub>2</sub>吸着点(強塩基点)が増加し、Ni 上での水素化が速やかに進行したと考えられる。

## 1. はじめに

2020年12月、経済産業省より2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略が策定され、あらゆる産業において二酸化炭素(以下 CO<sub>2</sub>)排出抑制が求められている。愛知県の主要産業である窯業・金属加工・鉄鋼業の工場等では、中小型焼成炉、浸炭炉等の化石燃料加熱炉が多く使用されている。工場等から排出される CO<sub>2</sub>を分離回収し利用することで、カーボン循環システムを構築することが可能となる。CO<sub>2</sub>を利用する様々な技術の中で、CO<sub>2</sub>を水素エネルギーキャリアであるメタンへ転換する CO<sub>2</sub>メタン化技術は、CO<sub>2</sub>を回収し有効利用する方法の一つとして注目されている。

CO<sub>2</sub>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。低温での活性向上は、CO<sub>2</sub>メタン化設備の低コスト化に寄与すると考えられる。既報<sup>1)</sup>では、担体の CO<sub>2</sub>脱離量(塩基点量)と塩基点の強さが、活性に影響を与えることを示した。また、CO<sub>2</sub>メタン化反応は、まず CO<sub>2</sub>が炭酸種として担体上に吸着した後、Ni上で生成した H 種のスピルオーバーによりギ酸種が生成する。次に、ギ酸種が引き続いて水素化され、担体-Ni 界面でメタンを生成する機構が報告されている<sup>2)</sup>。したがって、CO<sub>2</sub>を強固に吸着する塩基性酸化物を助触媒として添加することで、担体への CO<sub>2</sub>吸着点が増加し担体-Ni 界面での CO<sub>2</sub>メタン化反応活性が高まることが期待される。そこで本研究では、工場の排熱利用を想定した低温域(300℃以下)での CO<sub>2</sub>メタン化反応の活性向上を目的とし、CO<sub>2</sub>吸着性に優れる助触媒(塩基性酸化物)の添加が、Ni 触媒の活性に与える影響について評価した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料および触媒調製法

触媒担体は、安価で広く利用されている Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(日本軽金属(株)製)を用いた。

助触媒は、塩基性酸化物であり助触媒としての実績も多い MgO、塩基性酸化物かつ自身が還元され CO<sub>2</sub>吸着点を生じるとされる CeO<sub>2</sub>、軽希土類酸化物の中でも塩基性が強い酸化物とされる Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。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10wt%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した。助触媒の担持は、硝酸マグネシウム六水和物(富士フィルム和光純薬(株)製)、硝酸セリウム六水和物(純正化学(株)製)、硝酸ユーロピウム六水和物(純正化学(株)製)を、助触媒が2.5wt%になるように蒸留水にそれぞれ溶解し、Niと同様の方法で行った。また、Ni担持は助触媒の担持後に行った。硝酸塩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や助触媒(酸化物)を担持した。脱硝後の触媒を、150μm以下に整粒し、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の4種類の CO<sub>2</sub>メタン化反应用触媒を作製した。

## 2.2 触媒のキャラクタリゼーション

## 2.2.1 BET 比表面積

調製した触媒の比表面積を確認するため、比表面積・細孔分布測定装置 BEL-SORP MAX(マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて、140℃で30分真空熱処理後、N<sub>2</sub>吸着法による BET 比表面積を測定した。

\*1 産業技術センター 化学材料室

### 2.2.2 X線回折(XRD)

調製した触媒と水素還元後の触媒の結晶構造を確認するため、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 $\alpha$  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。

### 2.2.3 CO<sub>2</sub>脱離量測定

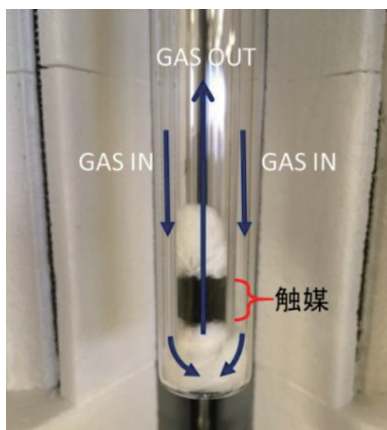
調製した触媒の CO<sub>2</sub> 脱離量と脱離温度を評価するため、触媒分析装置 BELCAT II(マイクロトラック・ベル(株)製)を用いて二酸化炭素-昇温脱離測定(CO<sub>2</sub>-TPD)を行った。調製した触媒 0.1g を石英製反応管に充填し 500℃で水素還元を行い、60℃で CO<sub>2</sub> を飽和吸着し、He を流通させることで物理吸着した吸着ガスを除去後、100~400℃まで He 雰囲気下で昇温し測定した。

### 2.2.4 水素消費量測定

調製した触媒の水素消費量を測定するため、BELCAT II を用いて水素-昇温還元測定(H<sub>2</sub>-TPR)を行った。水素消費量は、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℃で熱処理後、100~900℃まで 5%H<sub>2</sub>/Ar 雰囲気下で昇温し、ピーク面積値から算出した。

### 2.3 触媒の CO<sub>2</sub>メタン化活性評価

CO<sub>2</sub>メタン化活性は、BELCAT II を用いて測定した。活性は、固定相流通式反応により評価した。反応は、調製した触媒を **図 1** のように石英製反応管に 0.1g 充填し、原料ガスとして CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>: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 200~300℃まで 2℃/min で昇温制御し、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 CO<sub>2</sub>、生成ガスである CO、CH<sub>4</sub>(メタン)は、四重極質量分析計又はガスクロマトグラフを用いて測定した。



**図 1** 固定床流通式反応装置

なお、CO<sub>2</sub>の転化率は次式に基づいて算出した。

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

$N_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ : CO<sub>2</sub> 入口モル流量[mol/min]

$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ : CO<sub>2</sub> 出口モル流量[mol/min]

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 触媒の比表面積測定

用いた担体と水素還元後の触媒について、比表面積・細孔分布の測定結果を各々 **表 1** と **表 2** に示す。

いずれの触媒も、NiO や助触媒を担持することで比表面積が低下した。これは、用いた担体はメソ孔を有しているが、Ni や助触媒を担持させる際に、細孔内にも一部原料溶液が含浸されたことに起因する。しかし、助触媒の種類で比表面積・細孔分布に大きな変化は無いことが確認された。

**表 1** 触媒の比表面積(水素還元後)

Sample Name	BET 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	109
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96.0
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.1
Ni/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.9

**表 2** 触媒の細孔分布(水素還元後)

Sample Name	細孔容積 [cm <sup>3</sup> /g]	モード径 [nm]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71	12
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59	12
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	12
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	12
Ni/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	12

### 3.2 触媒の XRD 測定

調製した触媒について、水素還元前後の XRD 測定を行った。その結果を **図 2** と **図 3** にそれぞれ示す。図 3 については、水素還元直後に大気中で測定した。いずれの触媒についても、NiO のピークは水素還元後にほぼ消失し、Ni のピークが現れた。また、助触媒のピークについては、CeO<sub>2</sub> は結晶質の状態が存在し、MgO と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、非晶質の状態が存在することが確認された。これは、助触媒源として硝酸塩を用いており、脱硝される温度の影響を受けたためと推察される。つま

り、助触媒源のうち硝酸セリウム六水和物が脱硝される温度が 300℃と低く<sup>3)</sup>、500℃焼成時の結晶性が最も高まったことが要因と考えられる。MgO や Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については、400℃以上の温度で酸化物となるため、非晶質となりピークとして現れなかったと考えられる。

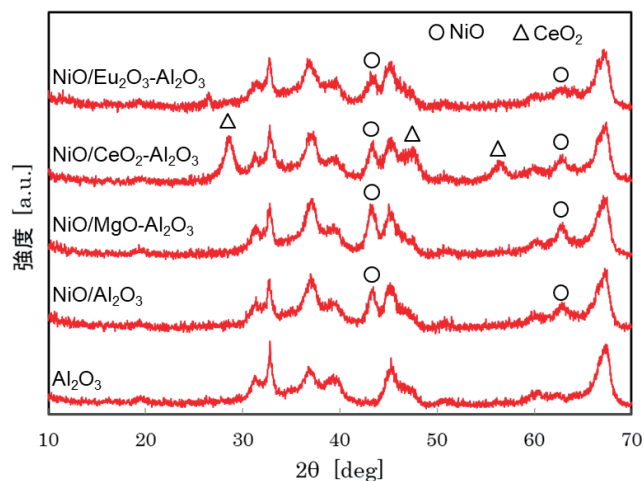


図 2 触媒の XRD 測定結果(水素還元前)

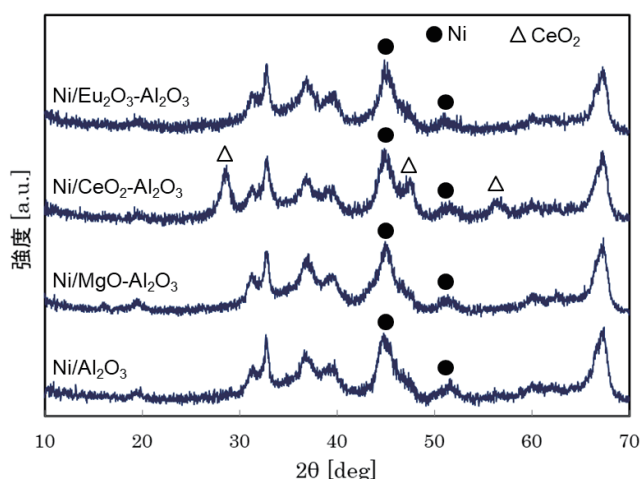


図 3 触媒の XRD 測定結果(水素還元後)

### 3.3 触媒の CO<sub>2</sub>-TPD と水素消費量測定

調製した触媒について、原料ガスである CO<sub>2</sub> の触媒に対する吸着性を評価するため、水素還元後の触媒について CO<sub>2</sub>-TPD 測定を行った結果を表 3 と図 4 に示す。

表 3 触媒の CO<sub>2</sub> 総脱離量

Sample Name	CO <sub>2</sub> 総脱離量 [μmol/g <sub>cat</sub> ]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
Ni/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1148

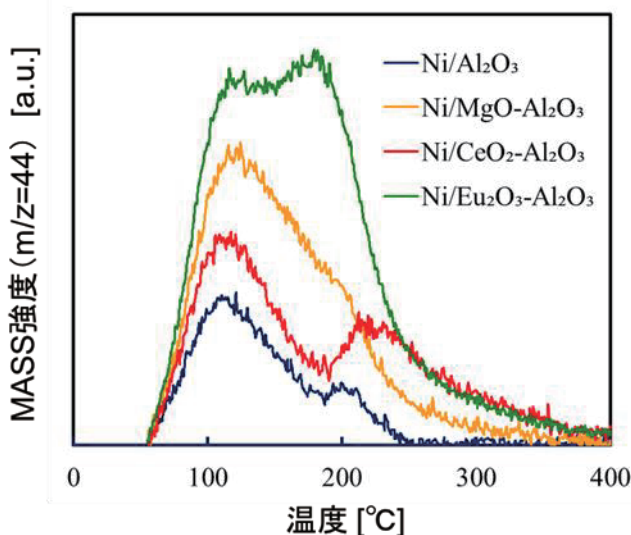


図 4 触媒の CO<sub>2</sub>-TPD 測定結果

図 4 の全温度域のピーク面積から算出した CO<sub>2</sub> 総脱離量から、助触媒を添加していない触媒を基準とし、MgO、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した触媒と比較すると、助触媒を添加した全ての触媒について CO<sub>2</sub> 総脱離量が増加した。また、CO<sub>2</sub> 総脱離量は、CeO<sub>2</sub>、MgO、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に増加した。

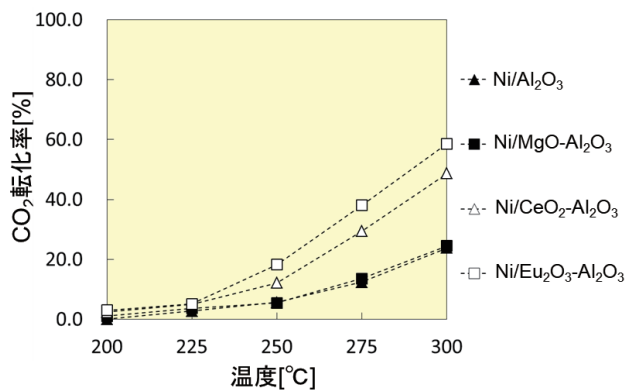
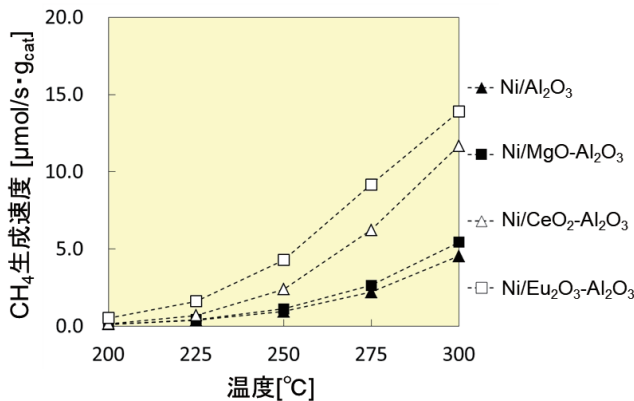
次に、CO<sub>2</sub> 脱離温度に着目し、全温度域のピークを低温側の 100~200℃の CO<sub>2</sub> 脱離ピークと高温側の 200~300℃の CO<sub>2</sub> 脱離ピークに分けて考察した。100~200℃の CO<sub>2</sub> 脱離量は、CeO<sub>2</sub>、MgO、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に増加し、CO<sub>2</sub> 総脱離量の傾向と同等であった。従って、CeO<sub>2</sub>、MgO、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に弱い CO<sub>2</sub> 吸着点(弱塩基点)を多く有することが分かった。一方で、200~300℃の CO<sub>2</sub> 脱離量は、MgO、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に増加しており、MgO、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に、強い CO<sub>2</sub> 吸着点(強塩基点)が多いことを示している。また、CO<sub>2</sub> 総脱離量の傾向と 200~300℃の CO<sub>2</sub> 脱離量の傾向は一致していないことが分かった。希土類酸化物の中でも、CeO<sub>2</sub> や Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は還元雰囲気中で酸素を放出(自身は還元)し、酸化物の一部の価数が増える可能性がある。そこで、助触媒自身の還元の有無を評価するため、H<sub>2</sub>-TPR より触媒の水素消費量(NiO の還元量と助触媒の還元量の和)を測定した。測定した触媒の水素消費量を表 4 に示す。水素消費量の結果から、CeO<sub>2</sub> を添加した触媒の水素消費量は他の触媒と比較し若干多く、NiO の還元に加え助触媒の一部が還元(酸素の放出)されたことを示している。しかし、CeO<sub>2</sub> の還元量が微量であり、CO<sub>2</sub> 脱離量が助触媒自身の還元の影響を受けているとは考えにくい。したがって、200~300℃の CO<sub>2</sub> 脱離量は、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身の強い塩基性を反映していると考えられる。

表 4 触媒の水素消費量

Sample Name	水素消費量 [mmol/g <sub>cat</sub> ]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71
Ni/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.65

### 3.4 触媒の CO<sub>2</sub>メタン化活性評価

水素還元後の触媒について、CO<sub>2</sub>メタン化活性評価を行った際の CO<sub>2</sub> 転化率と触媒量あたりの CH<sub>4</sub> 生成速度を図 5 と図 6 にそれぞれ示す。

図 5 触媒の CO<sub>2</sub> 転化率図 6 触媒量あたりの CH<sub>4</sub> 生成速度

CO<sub>2</sub> 転化率と CH<sub>4</sub> 生成速度は同様の結果を示し、活性は MgO、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に増加した。助触媒の添加効果に関しては、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した触媒は活性が向上したが、MgO を添加した触媒は活性の向上はわ

ずかであった。ここで、CO<sub>2</sub>-TPD の結果を考慮すると、総 CO<sub>2</sub> 脱離量は活性と相関性を示さないことが分かった。また、CO<sub>2</sub> 脱離温度から MgO を添加した触媒は、100~200°C の CO<sub>2</sub> 脱離量が増加しているが 200~300°C の CO<sub>2</sub> 脱離量の増加は見られていない。一方で、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した触媒は、200~300°C の CO<sub>2</sub> 脱離量が増加していることから、これが活性向上の要因であると推察される。したがって、100~200°C の CO<sub>2</sub> 脱離量(弱塩基点量)は活性に関与しないが、200~300°C の CO<sub>2</sub> 脱離量(強塩基点量)は活性に関与すると考えられる。ここで、最も高い転化率を示した反応温度 300°C におけるガスクロマトグラフによるガス組成分析の結果では、CO 以外の副生ガスは検出されず、加えて CO の生成は微量(0.5vol%以下)であった。これらのことは、本反応条件での CO<sub>2</sub> から CH<sub>4</sub> が生成する反応の選択性が高いことを示している。さらに、CO<sub>2</sub> 転化率と CH<sub>4</sub> 生成速度共に触媒の比表面積と相関性が見られないことから、助触媒の添加が触媒活性に大きく寄与していることが分かった。

本研究の結果から、CO<sub>2</sub>メタン化活性の向上には、助触媒添加により触媒への強い CO<sub>2</sub> 吸着点(強塩基点)を増加させることが効果的であることを確認し、助触媒として Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加が最も有効であることが分かった。

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 助触媒添加は CO<sub>2</sub>メタン化活性向上に効果があり MgO、CeO<sub>2</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の順に CO<sub>2</sub> 転化率、CH<sub>4</sub> 生成速度が向上し、助触媒には Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加が最も有効であることが分かった
- (2) CO<sub>2</sub>-TPD から、200~300°C で CO<sub>2</sub> を多く脱離する触媒が、活性向上を示すことが分かった。助触媒添加により強い CO<sub>2</sub> 吸着点(強塩基点)が増加し、Ni 上での水素化が速やかに進行したと考えられる。

## 文献

- 1) 阿部祥忠, 犬飼直樹, 濱口裕昭, 鈴木正史: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 27(2020)
- 2) 室山広樹: 第 123 回触媒討論予稿集, 1A06(2019)
- 3) 田中博章: 横浜国大環境研紀要, **14**, 46(1987)