

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15349

研究課題名（和文）CO₂資源化を志向した高H₂/CO₂雰囲気にて特化した逆シフト触媒の開発研究課題名（英文）CO₂ conversion under H₂-rich reactant via reverse water gas shift reaction

研究代表者

藤原 翔 (Fujiwara, Kakeru)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70816628

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、工業化の実績がある火炎噴霧熱分解（FSP）法を用いて酸化物担持Pt触媒を調製して、CO₂水素化反応活性について検討した。FSP法により調製した触媒は、逆シフト反応に対して高活性かつ高選択性を示すことを見出した。一方で、粒子中のPt含有量が仕込み量よりも低いことが示唆された。高価なPtのロスを防ぐため、合成条件等を検討した。その結果、火炎中で粒子中のPtが昇華性のあるPtO₂に酸化され、揮発しているためであることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO₂を原料とした化成品の生産は、持続可能性の高い社会の実現には不可欠である。本研究では、CO₂から化成品の原料となるCOを、低温で効率的に製造する触媒の開発に成功した。火炎噴霧熱分解法により合成された本触媒は、粒子中のPt量が原料中の仕込み量よりも低い可能性が示唆された。本手法は触媒調製に広く用いられており、合成された粒子中と前駆体中の元素比は同じであると考えられてきた。今回の結果はその結果を覆す新たな発見となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, metal oxide-supported Pt catalysts were prepared using flame spray pyrolysis (FSP) method, which can be scaled-up to industrial reactors. The FSP-made catalysts showed high activity and selectivity for reverse water-gas shift reaction. On the other hand, it was suggested that the Pt content in the FSP-made particles was lower than the preparation amount. In order to prevent the loss of expensive Pt, the synthesis conditions were examined. The Pt loss is attributed to the oxidation of Pt into sublimable PtO₂ in the flame.

研究分野：材料プロセス

キーワード：CO₂ Pt触媒 CeO₂

1. 研究開始当初の背景

有限である化石資源の代替物が長年求められており、その候補の一つが CO₂ 水素化反応により得られる炭化水素やメタノールである。CO₂ は Fig.1 に示すように、合成ガスまたはメタノールを介した化成品への転換が想定される。CO₂ からメタノールを直接合成するには、化学平衡の制限により非常に高い圧力が必要となる。また CH₄ は CO₂ 水素化により比較的容易に得られるが、化成品への転換が困難である。一方、合成ガスは既にある程度確立済みの技術であるフィッシャー・トロプシュ法またはメタノール化を介して、C₂ 以上の炭化水素へと転換が容易であることから有望視されている。

逆シフト反応は Fig.2 に示すように化学平衡の制限により高温で転化率が大きくなるため、多大なエネルギーが必要となる。この問題を H₂/CO₂ 比を高くすることで、改善可能であると考えた。例えば 50% の転化率を得るには、H₂/CO₂ = 1 で 800 °C が必要な一方で、H₂/CO₂ = 3~5 では 400 ~ 480 °C で達成可能である (Fig. 2)。また高 H₂/CO₂ 比条件下で得られた合成ガス (CO₂/CO/H₂) は H₂ を多く含むため、直接、メタノール化やフィッシャー・トロプシュ法を適用可能である。しかし高 H₂/CO₂ 比条件下では、CO よりも、化成品への展開が困難な CH₄ の生成が選択的となりやすく、逆シフト反応に対して選択性の高い触媒が必須である。

2. 研究の目的

近年、CO₂ のメタン化に活性のある Rh, Pd, Ru を、単原子もしくはサブナノサイズに分散させることで、高 H₂/CO₂ 比条件 (=3~4) であっても逆シフト反応に対して選択的となることが報告されている。そこで本研究では、Fig.3 に示す触媒調製法である火炎噴霧熱分解 (Flame Spray Pyrolysis, FSP) 法を用いて原子状に分散した Pt を担持した触媒の合成を試みた。本方式は数 kg/h の生産速度でナノ粒子を連続合成可能であり、Johnson Matthey 等で触媒調製に利用されている [5]。Fig.3 に示すように、金属前駆体溶液を火炎中で噴霧・燃焼することでナノ粒子を合成する手法である。

申請者はこれまでに、FSP 法を用いて単原子 Pd を TiO₂ 担体に担持することに成功している。Pd のサイズは Fig.3 に示すように、火炎中での「Pd 同士の衝突と焼結」もしくは「担体上での Pd 粒子の凝集」により成長する。よって、Pd 担持量を下げることで、気相中および担体表面上における Pd 同士の衝突頻度が減少し、担持量が 0.1wt% の条件で Pd を単原子状態で TiO₂ 上に担持できることを見出している (Fig.4)。本研究では、上述の単原子貴金属担持メカニズムから、「Pt 担持量」及び「粒子が火炎中に滞留する時間」の制御によって Pt の衝突・焼結頻度をコントロールすることで、単原子 Pt やサブナノサイズの Pt 粒子を調製し、その逆シフト反応活性および高 H₂/CO₂ 比条件下での選択性について検討を試みた。

3. 研究の方法

種々の CeO₂ 担持 Pt 触媒を Fig.3 に示す FSP 法により調製した後、空气中 400 °C で 2 時間焼成することで不完全燃焼に由来する不純

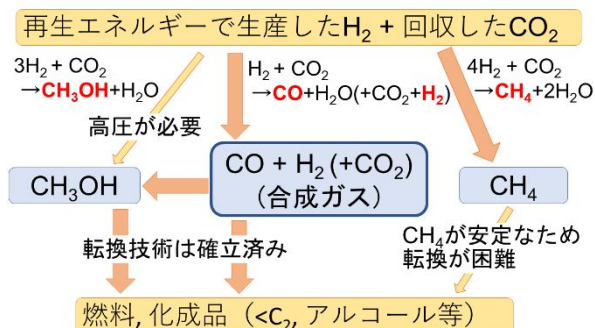


Fig. 1 CO₂ からの化成品生産ルートと関連する化学反応

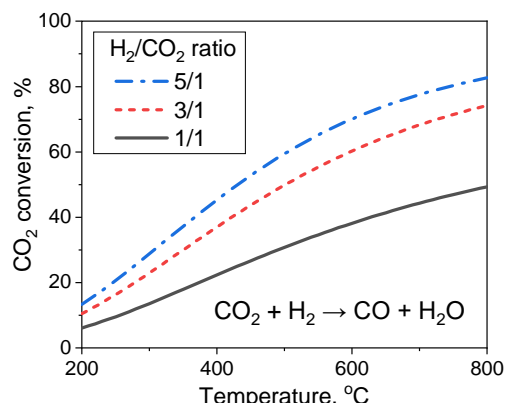


Fig. 2 異なる H₂/CO₂ 比における逆シフト反応の化学平衡

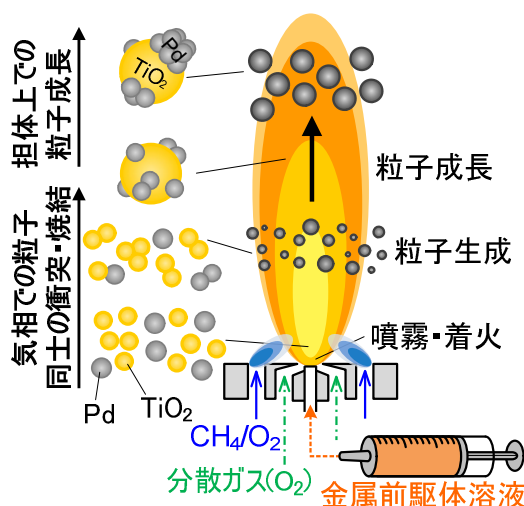


Fig. 3 火炎噴霧熱分解法の概念図

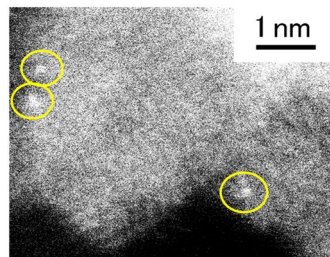


Fig. 4 単原子 Pd 担持 TiO₂

物を除去した。調製した触媒の逆シフト反応活性は自作の固定床流通式反応器を用いて行った。Pt/CeO₂ 触媒は Pt 含有量が 0.1wt% となるよう、FSP 法で調製した CeO₂ と混合した後、反応器に封入することで反応ガスの接触時間と触媒層中の Pt 量が一定となるよう調節した。反応器に封入した触媒を 5% H₂-Ar 中 400°C で 2 時間前処理した後、H₂/CO₂/N₂ (=1~3/1/1) を 60 mL/min で反応器に流通させ、300°C で反応試験を行った。反応器出口におけるガス組成はガスクロマトグラフにより測定した。反応試験後の触媒表面における Pt 種の分散状態は、FTIR を用いたプローブ分子 (CO) の吸着特性により評価した。FTIR に設置した DRIFTS セル内に活性試験後の触媒を封入した。セル内を He 流通下 50°C でパージした後、10% CO-He に暴露して CO を Pt に吸着させて FTIR スペクトルを測定した。

4. 研究成果

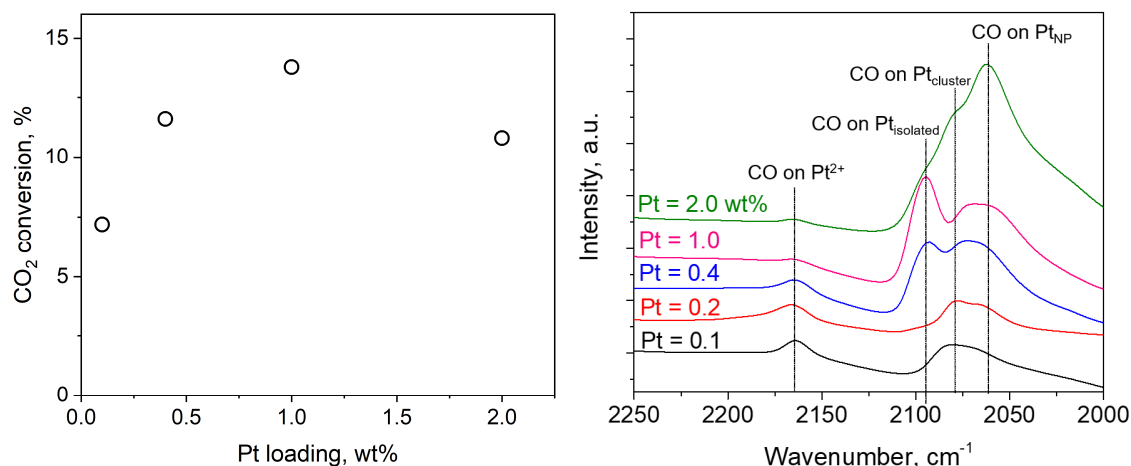


Fig. 5 (左図)FSP 法により調製した Pt/CeO₂ 触媒の RWGS 反応活性における Pt 担持量の影響 (右図)活性試験後の Pt/CeO₂ 触媒に吸着した CO の FTIR スペクトル

表 1 既往の研究における貴金属 (PGM) 量あたりの CO₂ 転化速度との比較

| Catalysts | Conv. rate per PGM mol _{CO2} /mol _{PGM} | CO sel. % | CO ₂ % | H ₂ /CO ₂ | Temp. °C | Feed rate mL/min | Ref. |
|---|--|--------------|----------------------|---------------------------------|-------------|---------------------|------|
| 1Pt/CeO ₂ (This work) | 0.30 | 102 | 5 | 3/1 | 300 | 60 | - |
| 0.1Ru/Al ₂ O ₃ | 0.11 | 82 | 5 | 3/1 | 300 | 60 | [1] |
| 0.5Pd/La-Al ₂ O ₃ | 0.08 | 75 | 5 | 3/1 | 300 | 60 | [2] |
| 1.0Pt/TiO ₂ | 0.02 | N/A | 21 | 3/2 | 300 | 100 | [3] |

[1] Kwak JH, et al.. *ACS Catal.* 2013;3(11):2449-2455.

[2] Kwak JH, et al.. *ACS Catal.* 2013;3(9):2094-2100.

[3] Kim SS, et al.. *Appl Catal, A.* 2012;423-424:100-107.

Fig. 5 左図に FSP 法により調製した Pt/CeO₂ 触媒の RWGS 反応活性を示す。Pt 担持量が 1wt% において RWGS 反応活性が最も高くなった。表 1 に本研究で開発した触媒と単原子状態の Ru や Pd を担持した触媒の RWGS 活性を示す。既往の研究結果と比較して本研究で開発した触媒が高活性であることが分かる。

Fig. 5 右図に活性試験後の Pt/CeO₂ 触媒に吸着した CO の FTIR スペクトルを示す。Pt に吸着した CO のピーク位置は Pt の分散状態によって変化することが知られている。FTIR 測定の結果より、最も触媒活性が高かった Pt 担持量が 1wt% の触媒において、原子レベルで分散した Pt 種に由来するピーク (2085 cm⁻¹ 付近) が最も大きくなっていることから、原子レベルで分散した Pt が活性種であることが示唆された。しかし、FSP 法で調製した酸化物担持貴金属触媒において、無視できない量の貴金属が酸化物のバルク中に存在する可能性が報告されており、異なる担持量の触媒を公平に評価するためには、触媒表面上の Pt 量を評価する必要が生じた。現在は、触媒活性と Pt 分散状態との相関関係を明らかにするため、表面に存在する Pt 量の評価方法を検討中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://fujiiwaralab.yz.yamagata-u.ac.jp/fujiiwaralab/>

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|