

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560944

研究課題名(和文)熱暴走抑制機能を有する新規な複合酸化物担持金属触媒の開発

研究課題名(英文)Development of novel supported metal catalysts with self-controlling function for suppression of thermal runaway of catalytic reactions

研究代表者

宮尾 敏広 (MIYAO, Toshihiro)

山梨大学・総合研究部・教授

研究者番号：90312090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：熱暴走反応を自己抑制する触媒の開発を行った。ニッケル触媒上の残留塩素は熱暴走反応のCO₂メタン化反応を顕著に抑制できることを明らかとした。赤外分光測定によって触媒上のCO₂解離が抑制されることが分かった。同様に、バナジウムを添加した場合も選択性が制御できることを明らかとした。メソポーラスシリカによるニッケル触媒の被覆を検討した結果、触媒活性を維持したまま選択性が向上することが明らかとなった。さらに触媒寿命も向上することが分かった。この特性向上は、被覆されたニッケル系触媒から拡散したニッケルおよびバナジウム種がメソポーラスシリカ層内に再析出するためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to avoid a thermal runaway of a catalytic reaction, a catalyst with self-controlling function for the suppression of undesired reaction was investigated. Residual chlorine on alumina-supported nickel catalysts significantly suppressed CO₂ methanation and the reverse water gas-shift reaction in the course of selective CO methanation. FT-IR measurements revealed that chlorine suppressed the dissociation of CO₂ on the catalyst surface. Also, vanadium was effective for the selectivity control. A mesoporous silica-coated Ni/alumina-based catalyst was developed for the further development of the suppression of the thermal runaway reaction. The catalytic activity and CO removal ability of the Ni/AlVO_x catalyst were significantly improved by the coating of mesoporous silica on the Ni/AlVO_x. The Ni-V species transported from the Ni/AlVO_x to the coating layer may also act as active sites for CO methanation.

研究分野：触媒化学

キーワード：暴走抑制 一酸化炭素メタン化反応 二酸化炭素メタン化反応 選択性制御 ニッケル系触媒 メソポーラスシリカ被覆 固体高分子形燃料電池 燃料改質反応

1. 研究開始当初の背景

触媒反応プロセスにおいて、触媒の反応速度のコントロールは、そのプロセスが大きな熱の出入りを伴う場合、反応システムの安定性を付与する上で非常に重要である。通常の反応装置においては、反応器の熱交換や反応温度、原料濃度および原料供給速度等を適切に制御することで熱収支をコントロールしている。視点を変えて、触媒自身に不要な反応の進行を抑制する機能を付与することができれば、反応システムの信頼性を格段に向上させることができる。例えば、ある触媒反応プロセスが理想状態から外れた場合、これに自動的に対応する機能を触媒自身に付与した例としては、自動車排ガス浄化触媒のNO_x吸蔵還元機能が挙げられる。この系は反応物質の貯蔵機能を触媒に付与したものであり本研究で目的とする暴走反応の抑止とは異なるが、プロセスの自動的安定機能を触媒に付与した例として注目されている。

我々はこれまで種々の担体に担持した金属触媒上における燃料改質反応において、暴走反応を抑制するために様々の手法で選択性の向上を検討してきた。特にCO₂が大量に含まれる改質ガス中のCO選択メタン化においては、CO₂をメタン化せずにCOのみをメタン化する高い選択性が求められるが、両者の反応性が似通っているために高温時でもCO₂の反応のみを抑制し安定な運転温度を確保することは容易ではない。これまでの検討では活性金属種の種類や粒子サイズ、担体などを変えらることによって金属の化学状態を変化させCOとCO₂の吸着力の差から選択性の制御を試みてきたが、これらの手法では高温域の運転には限界があった。実用化システムでは安全が重視されるために、反応の熱暴走を未然に防ぐための全く新しいアプローチが必要であり、本研究で提案する触媒自身に自己制御機能を付与した触媒は、触媒プロセスにおいて非常に重要である。

2. 研究の目的

工業的に重要な気相水素化反応や酸化反応は、通常大きな発熱を伴うために反応器のシビアな温度制御が必要とされる。本研究は反応の熱暴走を自動的に抑制する機能を触媒自身に付与する新たな手法の開発を目的とする。たとえば燃料電池用水素製造プロセスのCO選択メタン化反応では、過昇温によりガス中に大量に含まれるCO₂のメタン化が進行すると熱暴走する可能性があるが、それら熱自立型システムの場合、プロセス制御によって暴走を回避することはできない。本研究の“熱暴走自動抑制機能”とは、熱暴走原因となる副反応を効果的に抑制する被覆層や添加剤を触媒に加えることによって反応を自己制御する機能であり、多様な触媒反応系に展開可能と考えられる。

3. 研究の方法

本研究では暴走抑止の対象とするモデル反応として、改質ガス中のCO選択メタン化反応を選定する。この場合抑止すべき反応はCO₂の水素化反応である。まず担持貴金属触媒への種々の化合物の添加によって、水素中に含まれるCO₂の水素化反応がどの温度域から抑制できるか検討する。次に、副反応の進行と熱暴走の自己抑制を可能とする酸化物被覆層の構築を目指す。抑止が起こった状態の触媒を、電子顕微鏡やX線光電子分光装置、赤外分光装置、X線回折装置等を駆使して分析し、より効果的な添加物や被覆層とその構造との相関を明らかにする。次に実際の改質ガス中における抑止効果を検討し、共存する水蒸気等の与える影響を解明する。

4. 研究成果

(1) 種々の添加物による熱暴走反応の抑制効果

CO選択メタン化反応は、水素化すべき目的反応物であるCOの濃度が0.5%以下と非常に低いのに対して、熱暴走反応の原因物質であるCO₂濃度が20%と高く、熱暴走反応の自己抑制機能発現を試みるにはチャレンジングな反応系と言える。また家庭用固体高分子形燃料電池のコストダウンの為に、開発が切望されている重要な触媒反応プロセスである。本触媒には高いCOメタン化能と、副反応のCO₂水素化抑制能の両方の機能必要とされる。本節ではまず、熱暴走反応つまりCO₂水素化反応の抑制添加物の探索を行った。

アルミナに担持したNi触媒に種々の添加物を添加し、CO₂吸着赤外吸収スペクトルを測定した。この実験によって触媒のCO₂解離吸着能を知ることができる。以前の我々の検討によって、CO₂の解離吸着能の高い触媒は熱暴走反応を起こしやすいことが分かっており(引用文献)そこでCO₂吸着FTIRによって効果的な添加物の探索を行うこととした。図1に種々の化合物を添加したNi触媒上におけるCO₂吸着FTIRスペクトルを示す。通常選択メタン化反応条件下でCO₂の水素化反応が進行する230において、無添加のNi/Al₂O₃触媒にCO₂を導入すると、1648 cm⁻¹、1533 cm⁻¹、1447 cm⁻¹および1360 cm⁻¹にカーボネートに帰属されるバンドが現れる。同時に2017 cm⁻¹および1862 cm⁻¹にリニア型およびブリッジ型CO吸着種が観測され、これらのCO吸着種はNiサイト上でのCO₂の解離吸着によって生じることから、CO₂の逆水性シフト反応およびメタン化反応(熱暴走反応)の中間体に相当する。図1(d)には塩素を含まないニトロシル硝酸Ru、図1(a-c)には塩化Ru、塩酸、塩化アンモニウムを添加したNi/Al₂O₃に対して同様の実験を行った結果を示す。塩素を含まないRu化合物を添加した場合は無添加触媒とCO₂の解離吸着挙動に大きな変化は見られないが、塩化物を添加した場合はカーボネートに帰属される吸着バンドは観測されるが、CO₂の解離吸着は著しく抑制される

ことが分かる。触媒上の塩素量と解離吸着挙動、および CO 選択メタン化への選択性を詳細に検討した結果、触媒上の残留塩素によって選択性が発現することが明らかとなった。しかし水蒸気を含む改質ガス中では触媒上の塩素の脱離が進行し選択性が低下することから、塩素によって発現する選択性は実用的ではなく、またハロゲンの添加は改質器の腐食等を考慮した場合好ましくない。そこで実反応条件下でも安定に CO₂ の解離吸着を抑制し得るハロゲン以外の添加物の探索を行うこととした。

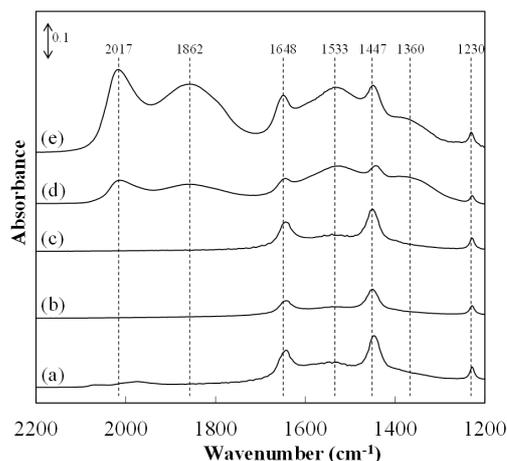


図 1 CO₂ 解離吸着に対する熱暴走反応抑制添加物の効果 (a 塩化 Ru、b 塩酸、c 塩化アンモニウム、d ニトロシル硝酸 Ru、e 無添加)

次に、Ni/Al₂O₃ 触媒に種々のアンモニウム塩の添加を行い、CO₂ 吸着 FTIR 測定によって CO₂ 解離吸着挙動を検討した。その結果、ハロゲンのアンモニウム塩以外では、特にバナジン酸アンモニウムの添加が効果的であることを見出した。バナジン酸塩は硝酸アルミニウムとの共沈により添加されており、焼成後の試料を観測すると、アルミナ担体上に V 酸化物が偏在している。興味深いことに、AlVO_x 粉末を硝酸 Ni 水溶液に含浸して得られた NiO/AlVO_x 上では、V 種が Ni 種と近接して存在することが分かった。これは硝酸 Ni の含浸時に V₂O₅ が溶解し、硝酸 Ni と相互作用を持ちながらアルミナ上に担持されたものと推測され、この相互作用によって V 添加の効果がより顕著に現れたものと考えられる。

(2) 酸化物被覆層による熱暴走反応の自己抑制効果

以上の検討によって、熱暴走反応の発現因子が明らかとなった。本節では、触媒表面上に酸化物層を被覆することによって、CO メタン化の触媒活性を阻害せずに熱暴走反応を自己抑制する被覆層の開発を行った。被覆層として、SiO₂、SiO₂-La₂O₃、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SiO₂-TiO₂ を検討した。その結果、SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ で熱暴走反応の抑制効果が顕著に現れることを見出した。中でも SiO₂ 被覆ではメソポ

ーラス構造とすることによってガス拡散性が改善され、目的反応に対する触媒活性を維持したまま熱暴走反応を抑止することに成功した。当初の計画では、熱暴走状態になった際に被覆層が形成され、通常反応に戻った場合に被覆状態が解除される動的な被覆層の形成を構想したが、このメソポーラスシリカ被覆法の開発によって静的な被覆層で目的を達成できることが明らかとなった。また熱暴走反応の抑制のためには、メソポーラスシリカ被覆層にバナジウム酸化物を分散させることが効果的であることも見出した。図 2 に被覆層の電子顕微鏡像を示す。また図 3 には被覆層の形成過程のモデル図を示す。

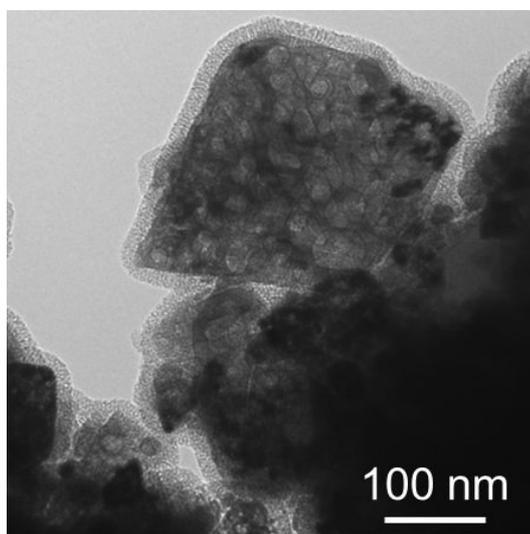


図 2 メソポーラスシリカで被覆したバナジウム添加 Ni/Al₂O₃ 触媒の透過型電子顕微鏡像

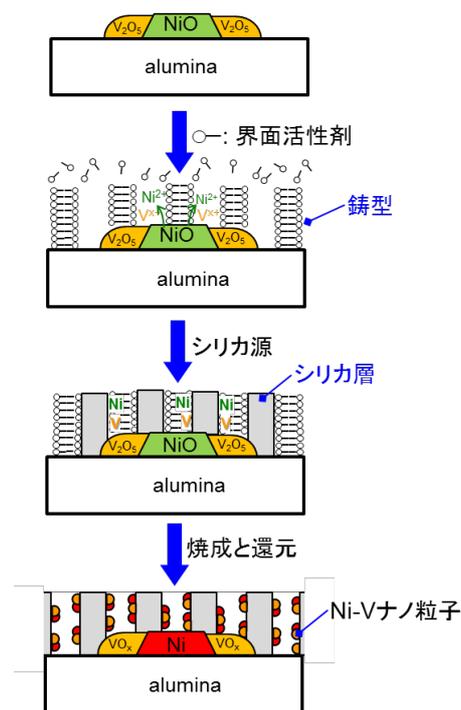


図 3 メソポーラスシリカ被覆層の形成過程

図 2 に見られる通り、Ni/Al₂O₃ 触媒粒子表面上に厚さ約 15nm のメソポーラスシリカ層が形成されていることが分かる。この被覆層の STEM-EDS 分析の結果、MS 層中には Ni と V 種が存在していることも分かった。この MS 層中の V 種は、Ni 種と相互作用を持って層内に存在しているものと考えられ、MS 被覆によって新たに生まれた Ni 活性サイト上でも熱暴走反応が抑制されているものと推測される。

この被覆層中の V の分散が暴走反応の抑制には重要な役割を果たしている。図 3 の被覆層の形成過程に示す通り、メソポーラスシリカ層の形成過程において、下地のバナジウム添加 Ni/Al₂O₃ 触媒から Ni および V が溶解しメソポーラスシリカ層中に再析出するものと推測される。これによって、MS 被覆層内に CO メタン化サイトが形成されており、無被覆の触媒と比較すると活性サイト数が大きく増大したことが原因と推測される。この被覆層中の Ni-V サイトの形成は、熱暴走反応の抑制のみでなく、触媒寿命の向上にも大きく寄与することが明らかとなった。別途行った実験によって、Ni 系触媒は CO 選択メタン化反応中の入口 CO 濃度によって劣化挙動が異なり、入口 CO 濃度が通常の改質器運転で想定される 0.5% の場合は大きな劣化が観測されるが、入口 CO 濃度が 0.2% 以下となるとほとんど劣化しなくなる。被覆触媒の場合は、MS 層内に Ni 種が存在することによって被覆層内での CO メタン化反応の進行により CO 濃度が低下し、コアの触媒の劣化が抑制されているものと考えられる。

本研究によって、メソポーラスシリカ被覆層を構築した担持 Ni 触媒では、CO 選択メタン化反応中の熱暴走反応が顕著に抑制されることが明らかとなった。この被覆層によって、熱暴走反応の抑制のみではなく、触媒活性の向上と触媒寿命の向上という実用触媒にとって非常に重要な効果が発現することも明らかとなった。本研究によって得られた成果は、CO 選択メタン化反応に留まらず、幅広い触媒反応系に適用可能と考えられ、関連分野に与えるインパクトは非常に大きい。今後さらに研究を進め、被覆触媒の機能向上と用途展開を進める所存である。

< 引用文献 >

M. Kimura, T. Miyao, S. Komori, A. Chen, K. Higashiyama, H. Yamashita, M. Watanabe, *Appl. Catalysis A: General*, 379, 182-187(2010)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

T. Miyao, S. Sakurabayashi, W. Shen, K. Higashiyama, M. Watanabe, Preparation and catalytic activity of a mesoporous

silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation, *Catalysis Communications*, 査読有, 58, 93-96 (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.005>

T. Miyao, J. Tanaka, W. Shen, K. Hayashi, K. Higashiyama, M. Watanabe, Catalytic activity and durability of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation, *Catalysis Today*, 査読有, 251, 81-87 (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.018>

A. Chen, T. Miyao, K. Higashiyama, M. Watanabe, High catalytic performance of mesoporous zirconia supported nickel catalysts for selective CO methanation, *Catalysis Science & Technology*, 査読有, 4, 2508-2511(2014) DOI:10.1039/c4cy00461b

T. Miyao, W. Shen, A. Chen, K. Higashiyama, M. Watanabe, Mechanistic study of the effect of chlorine on selective CO methanation over Ni alumina-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, 486, 187-192 (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.025>

[学会発表](計 9 件)

宮尾敏広、「Ni 系 CO 選択メタン化触媒の活性・選択性および耐久性向上の研究」、第 114 回触媒討論会、(依頼講演) 2H07、2014 年 9 月 25 日～27 日、広島大学(広島県東広島市)

T. MIYAO, J. Tanaka, K. Higashiyama, N. Hashimoto, M. Watanabe, "Effect of Fe addition on the durability of mesoporous silica-covered Ni/AlVO_x catalyst for selective CO methanation", 248th ACS National Meeting, 2014 年 8 月 10 日～14 日, San Francisco, CA, (USA)

R. Inoue, T. Miyao, K. Higashiyama, M. Watanabe, "Effect of vanadium addition on the catalytic activity of Ni/alumina for selective CO methanation", 248th ACS National Meeting, 2014 年 8 月 10 日～14 日, San Francisco, CA, (USA)

T. Miyao, W. Shen, K. Hayashi, K. Higashiyama, N. Hashimoto, M. Watanabe, "Catalytic Activity and Durability of a Mesoporous Silica Coated Ni-Alumina-Based Catalysts for Selective CO Methanation",

TOCAT7, 2014年6月1日~6日, 京都テルサ
(京都府京都市)

宮尾敏広、沈衛華、橋本登、東山和寿、
渡辺政廣、「CO 選択メタン化触媒の開発(そ
の14) Ni系触媒に対するメソポーラスシ
リカ被覆の効果」, 第112回触媒討論会、
2013年9月18日、秋田大学手形キャンパス
(秋田県秋田市)

T. Miyao, W. Shen, K. Higashiyama, N.
Hashimoto, M. Watanabe, "CO selective
methanation over a mesoporous
silica-covered Ni-alumina-based
catalyst", 23rd North American Catalysis
Society Meeting, 2013年6月2日~7日,
Louisville, (USA)

R. Inoue, S. Sakurabayashi, W. Shen, T.
Miyao, K. Higashiyama, M. Watanabe,
"Effect of vanadium addition on CO
selective methanation over
Ni-alumina-based catalysts", 23rd North
American Catalysis Society Meeting, 2013
年6月2日~7日, Louisville, (USA)

宮尾敏広、東山和寿、山下寿生、渡辺政
廣、「家庭用固体高分子形燃料電池システム
向け新規水素製造精製触媒の開発」、エネ
ルギー学会天然ガス部会・科学分科会シンポジ
ウム、2012年12月7日、日本電化協会全国
家電会館(東京都文京区)

宮尾敏広、櫻林智、東山和寿、山下壽生、
渡辺政廣、「CO 選択メタン化触媒の開発(そ
の11) - バナジウム添加アルミナ担持Ni 触
媒の耐久性 - 」, 第110回触媒討論会、2012
年9月24日~26日、福岡大学(福岡県福岡
市)

〔産業財産権〕

出願状況(計 4件)

名称: CO 選択メタン化触媒
発明者: 宮尾敏広、東山和寿、沈衛華、山下
寿生、橋本登、出来成人、渡辺政廣
権利者: 山梨大学
種類: 特許出願
番号: 特願 2014-042850
出願年月日: 平成 26年 3月 5日
国内外の別: 国内

名称: CO 選択メタン化触媒
発明者: 宮尾敏広、東山和寿、沈衛華、山下
寿生、橋本登、出来成人、渡辺政廣
権利者: 山梨大学
種類: 特許出願
番号: PCT/JP2013/072762
出願年月日: 平成 25年 8月 26日
国内外の別: 国外

名称: CO 選択メタン化触媒
発明者: 宮尾敏広、東山和寿、沈衛華、山下
寿生、橋本登、出来成人、渡辺政廣
権利者: 山梨大学
種類: 特許出願
番号: 特願 2012-194476
出願年月日: 平成 24年 9月 5日
国内外の別: 国内

名称: 一酸化炭素の選択的メタン化触媒
発明者: 東山和寿、沈衛華、宮尾敏広、渡辺
政廣
権利者: 山梨大学
種類: 特許出願
番号: 特願 2012-207952
出願年月日: 平成 24年 9月 5日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター研
究成果
[http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/kenkyu/s
eika/seika.html](http://fc-nano.yamanashi.ac.jp/kenkyu/seika/seika.html)
山梨大学研究者総覧
[http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_Index
.Main](http://erdb.yamanashi.ac.jp/rdb/A_Index.Main)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮尾 敏広 (MIYAO, Toshihiro)
山梨大学・総合研究部・教授
研究者番号: 90312090

(2) 研究分担者

東山 和寿 (HIGASHIYAMA, Kazutoshi)
山梨大学・総合研究部・教授
研究者番号: 10530090