

平成 30 年 9 月 7 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04188

研究課題名(和文)ヘテロエレメンタルシナジー触媒によるシェールガス化学的変換の新展開

研究課題名(英文)Chemical conversion of shale gas over supported multi-element catalysts

研究代表者

永岡 勝俊 (Katsutoshi, Nagaoka)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：90381029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シェールガス革命により早期実現が求められているMTB(メタンtoブタジエン)プロセスでのキーテクノロジーである「高圧下でのメタンのドライリフォーミング反応( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ )」に用いる貴金属フリー触媒の開発に取り組んだ。  
Co-Al-Mg-O固溶体還元触媒でのAlのドーピングの影響やこの触媒への塩基性酸化物の添加効果について検討することで、高圧下でのメタンドライリフォーミング反応に用いる高い活性と耐久性を有する非貴金属触媒の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Due to shale-gas revolution, new process using methane as a natural resource instead of oil is highly demanded. In this research, we developed non-noble metal catalysts for dry reforming methane which is able to produce synthetic gas with lower  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio than conventional methane steam reforming. At first, influence of  $\text{Al}^{3+}$  addition to Co-Mg-O solid solution catalyst was investigated. Addition of small amount of  $\text{Al}^{3+}$  increased reduction degree of  $\text{Co}^{2+}$  drastically and the catalysts shows high activity and stability for the reaction. However, when  $\text{Al}^{3+}$  amount is too large, it formed  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , which results in decrease in the number of basic sites retarding coke formation. Furthermore, it was revealed that doping of small amount of SrO to the Co-Al-Mg-O solid solution catalyst is effective for further inhibition of coking. The catalyst exhibits high activity and stability in dry reforming under high pressure and low temperature, where coking is highly favored.

研究分野：触媒化学

キーワード：個体触媒 ヘテロエレメント シェールガス メタン 合成ガス 炭素析出 耐久性

### 1. 研究開始当初の背景

21世紀、世界は途上国・新興国の経済発展による 1) 人口の増加、2) エネルギー不足、3) 資源不足、4) 水不足、5) 食糧不足の課題を呈している。化石資源を保有しないわが国では 2)、3) が深刻な課題であり、技術革新によって石油代替資源の利用、省エネルギー化を進めることが求められている。このような状況の下、米国でのシェールガス革命により、天然ガスの可採埋蔵量が急増した。そのため、従来の石油ではなくメタンを原料とした基礎化学品を製造するための基盤技術の確立が急務となっている。この基盤技術の一つに MTB(メタン to ブタジエン) プロセスがある。これは、メタンをリフォーミング反応によって H<sub>2</sub>/CO からなる合成ガスに変換し、さらに FT 合成、脱水素反応を経て、合成ゴムの原料となる 1,3-ブタジエンを製造するものである。従来、メタンのリフォーミングではメタンとスチームの反応(CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → 3H<sub>2</sub> + CO)により合成ガスが製造されるが、この場合生成ガス中の H<sub>2</sub>/CO 比が 3 以上であり、ブテン製造には適当でないという問題があった。製造した合成ガスをそのまま FT 合成によるブテン製造に利用するためには、H<sub>2</sub>/CO 比は 1 以下、つまり、メタンのドライリフォーミングと呼ばれるメタンと CO<sub>2</sub> の反応(CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub> + 2CO)により合成ガスを製造する必要がある。しかし実用条件である高圧下でのドライリフォーミングでは従来のスチームリフォーミングと比較して触媒上での炭素析出が遥かに起こりやすく、従来の Ni 触媒は使用できず、高価な Ru 触媒のみが使用可能であった。

### 2. 研究の目的

本研究では上記の課題を解決し、元素戦略の観点から貴金属フリーの安価な触媒を開発することを目的とした。研究代表者らはこれまでに、Cr<sup>3+</sup>の微量ドーピングにより Co-Ni-Cr-Mg-O 固溶体中の Co<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> の還元を促進し、担体の表層に多量の CoNi 微粒子を析出させた触媒が、H<sub>2</sub>/CO=2 という従来よりも過酷な条件下で、炭素析出を起こすことなく、長期間に渡って安定した活性を示すことを報告した。しかし、この触媒であっても、高圧下でのメタンドライリフォーミングでは炭素析出により、触媒劣化することが分かった。一方、この触媒では高温処理によって有害な Cr<sup>6+</sup>が生成する可能性があった。そこで、本研究では、Cr<sup>3+</sup>と同じ価数の Al<sup>3+</sup>を用いることにした。本研究では、ヘテロエレメントからなる Co-Al-Mg-O 固溶体触媒を基本組成とし、Al<sup>3+</sup>の添加量が触媒の耐久性や炭素析出量に及ぼす効果について検討した。また、さらに炭素析出抑制効果を向上させるために、強塩基性のアルカリ土類金属酸化物の添加効果についても検討した。

### 3. 研究の方法

触媒前駆体の固溶体酸化物は以下のようにして調製した。まず、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の混合

水溶液を MgO に水溶液中で含浸し、蒸発乾燥した。その後、1200 °C で焼成することで、これらの固溶体を得た。その後、H<sub>2</sub> 流通下で 900 °C、20h の ex-situ 還元によって Co を還元した。アルカリ土類金属酸化物添加触媒の調製時には、やはり硝酸塩を用い、Al や Co と同時に MgO に担持した。

活性測定には固定床の高圧流通式反応装置を用いた。H<sub>2</sub> 流通下で 700 °C で 1h 処理した後に、1.0 MPa まで昇圧し、850 °C、あるいは 750 °C で CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1/1 の反応ガスを 3000ml/(hg) で触媒に供給した。生成ガスの分析には TCD-GG を用いた。

触媒のキャラクタリゼーションとして、TPO による炭素析出量測定、酸素パルスを用いた Co の還元度測定、STEM-EDX 観察、CO<sub>2</sub>-TPD、<sup>27</sup>Al-NMR 測定、H<sub>2</sub> 化学吸着による Co の分散度測定、XRD パターン測定も行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Al 添加効果の検討

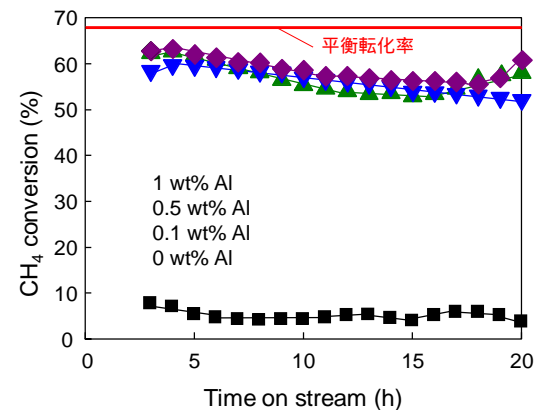


Fig. 1. Co-Al-Mg-O 触媒での活性の経時変化。

Table 1. 炭素析出量とCoの還元度

Al添加量 (wt%)	炭素析出量 (wt%)	Co還元度 (%)
0	-	16
0.1	1.7	49
0.5	2.7	108
1	4.7	114

Fig. 1 に Al を添加した 1wt%Co-Mg-O 触媒の 850 °C、1 MPa での活性測定の結果を示す。その結果、Al 添加無触媒では、反応初期から活性を示さないのに対し、Al を 0.1wt%以上添加した触媒についてはいずれも平衡値近くの高いメタン転化率を 20h 維持できることが分かった。次に、Al 添加触媒について、反応終了後に TPO を用いて炭素析出量を測定したところ (Table 1)、Al 添加量の増加とともに炭素析出量が増加することが分かった。そこで、Al の添加量によって触媒挙動が異なった原因を明らかにするために、種々のキャラクタリゼーションを行うことにした。

まず、還元した触媒での酸素吸収量を測定することで、Coの還元度を見積もった結果を Table 1 に示す。その結果、Al 添加量の増加とともに Co の還元量が増加し、Al の添加は Co の還元を促進することが分かった。Al 添加無し触媒での Co の還元度は 16% と非常に低く、このことが原因で反応初期に Co が酸化され活性を示さなかったと考えられる。一方、Co は  $\text{Co}^{2+}$  であったものとして計算しており、還元度が大きな触媒では 100% を超えていた。この結果は、Co の一部は 3 価として存在していたことを示唆している。一般に、金属の還元度が増加すると金属粒子径が大きくなるため、TEM 観察により、ex-situ 還元後の金属粒子径を見積もった。その結果、予想に反して、Co の平均粒子径は Al の添加量によらず、20nm 程度であることが分かった。

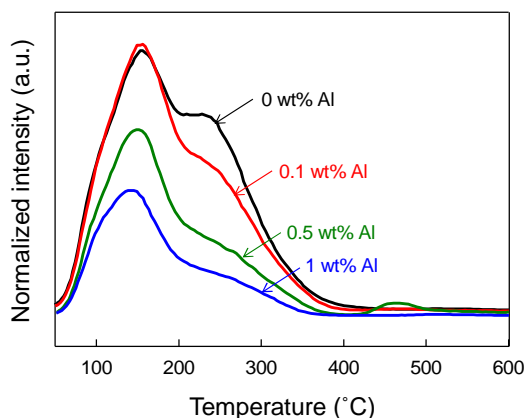


Fig. 2.  $\text{CO}_2$ -TPD プロファイル.

次に、炭素析出の抑制に寄与すると考えられる塩基点について知見を得るために  $\text{CO}_2$ -TPD を測定した (Fig. 2)。Al 添加量の増加とともに、ピーク強度の減少がみられ、Al を加えるほど、塩基点量が低下することが明らかとなった。そのため、この塩基点量の低下によって、炭素析出が起りやすくなったといえる。

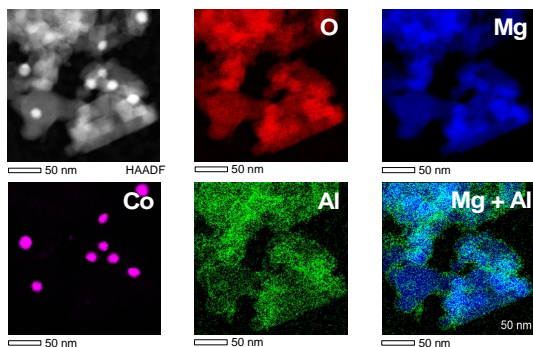


Fig. 3. 1wt%Al 添加触媒の EDX マッピング

次に、Al の存在位置を明らかにするために、還元後の 1wt% Al 添加触媒について、STEM-EDX 観察を行った結果を Fig. 3 に示す。EDX マップから Al は触媒粒子の外側に存在する、つまり表面近傍に存在していることが分かった。このことは、 $\text{Al}^{3+}$  のイオン半径が  $\text{Mg}^{2+}$  よりもかなり大きいこと、 $\text{MgO}$  の内部まで固溶できな

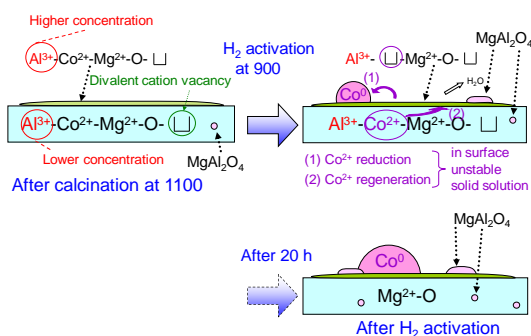
ったことを示唆している。

Table 2.  $^{27}\text{Al}$ -NMR 解析結果

Al 添加量 /wt%	岩塩型 (6 配位空間) /wt%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (6 配位空間) /wt%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (4 配位空間) /wt%
0.1	0.08	0.02	-
0.5	0.31	0.19	-
1	0.31	0.45	0.24
5	0.29	3.82	0.90

次に Al の存在状態を調べるために、 $^{27}\text{Al}$ -NMR を測定した。その解析結果を Table 2 に示す。その結果、Al 量が極少量の 0.1wt% では、その大部分が岩塩構造、つまり  $\text{MgO}$  中に固溶していることが分かった。なお、この時、その一部はスピネル型構造を有する  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の 6 配位構造中に存在していた。次に Al 量を 0.5wt% まで増やすと、 $\text{MgO}$  に固溶している  $\text{Al}^{3+}$  の量が 0.31wt% まで増加するものの、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の 6 配位空間中の  $\text{Al}^{3+}$  量が大きく増加していることが分かった。これ以上、 $\text{Al}^{3+}$  の量が増えても、 $\text{MgO}$  中に固溶している  $\text{Al}^{3+}$  の量は増えずに、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の 6 配位空間中の  $\text{Al}^{3+}$  量がさらに増加し、1wt% 以上になると、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の 6 配位空間中に  $\text{Al}^{3+}$  が取り込まれ、その量が徐々に増加していた。以上の結果より、 $\text{Al}^{3+}$  は  $\text{MgO}$  中に固溶するものの、その固溶限界は 0.3wt% であり、それ以上添加するとスピネル構造を有する  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の量が徐々に増加することが明らかとなった。

以上の結果から、Al の添加は Co の還元を促進するが、その添加量が 0.1wt% を超えると、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を形成し、これが  $\text{MgO}$  上の塩基点量の低下につながり、炭素析出量の増加を引き起こすことが明らかとなった。



Scheme 1. Al 添加 (1wt%) による  $\text{Co}^{2+}$  還元促進のメカニズム

次に Scheme 1 にしたがって、Al 添加による Co の還元促進効果について示す。まず、Al の一部は、 $\text{MgO}$  中に固溶し、表面リッチで存在する。Al は +3 価であるため、 $\text{MgO}$  中にカチオンの格子欠陥が生成し、電荷の中性を保つ。このとき、表面近傍のカチオンの格子欠陥濃度が高いため、 $\text{Co}^{2+}$  は非常に不安定な状態であり、比較的低温で還元される。そのことによって、 $\text{Co}^{2+}$  の表面濃度が下がるため、バルク中から表面に  $\text{Co}^{2+}$  が拡散する。このようにして  $\text{Co}^{2+}$  の還元と表面への拡散が繰り返され、20h までに触媒中の  $\text{Co}_2$  は

完全に還元される。なお、添加した Al の 70%は  $MgAl_2O_4$  として存在する。

(2) アルカリ土類金属酸化物の添加による炭素析出の抑制

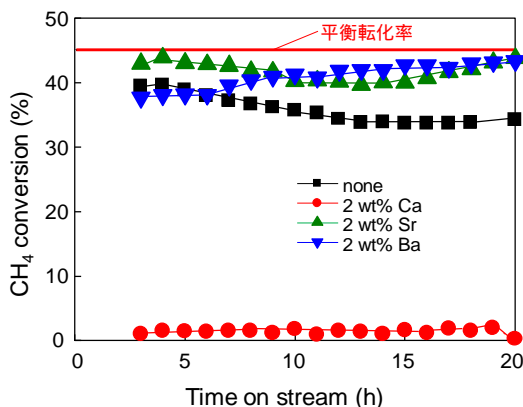


Fig. 4. アルカリ土類金属酸化物の添加効果

Table 3 アルカリ土類金属酸化物添加触媒の炭素析出量

元素	炭素析出量 (wt%)
none	24.7
2 wt% Ca	0.2
2 wt% Sr	6.0
2 wt% Ba	15.4

ここでは、 $Al^{3+}$ をやや過剰の 0.5wt%とし、850 よりも炭素の析出が起こりやすい 750 で、1wt%Co-Al-Mg-O に対する強塩基性で炭素析出の抑制が期待されるアルカリ土類金属酸化物の添加効果について検討した。Fig. 4 に 2wt%の種々のアルカリ土類金属酸化物を添加した触媒の活性挙動を示す。その結果、添加無し触媒、あるいはBaO、SrOを添加した触媒は20hの間、高く安定した活性を示したのに対し、CaOを添加した触媒は反応初期から活性を示さないことが分かった。次に、反応後に炭素析出量測定を行った (Table 3)。まず、活性を示さなかったCaO添加触媒については炭素がほとんど生成しておらず、この触媒がCoの酸化によって反応の初期に失活したことが示唆された。また、BaO

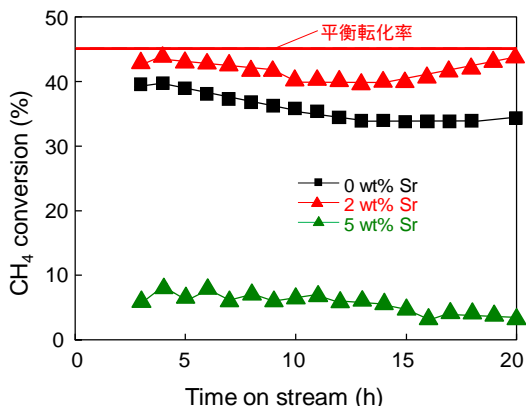


Fig. 5. SrOの添加量が活性に及ぼす影響

SrO添加触媒については、添加無し触媒と比較して炭素析出量の低下が見られ、その効果はSrOの方が顕著であることが分かった。

次にSrOの添加量が活性挙動に及ぼす影響について調べたところ (Fig. 5)、SrOを5wt%添加すると活性を示さなくなり、最適添加量は2wt%であることが分かった。なお、5wt%のSrOを添加した触媒については、反応後に炭素がほとんど析出しておらず、この触媒は反応初期にCoが酸化され活性を示さなかったことが示唆された。

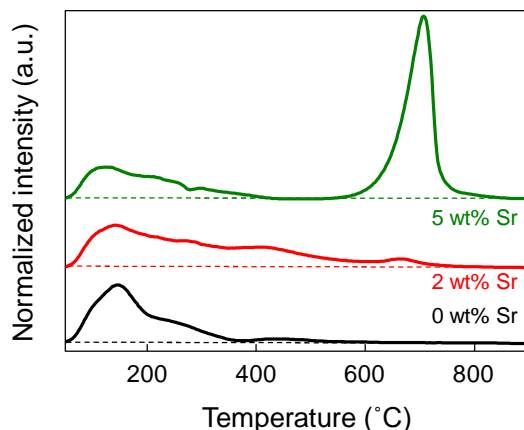


Fig. 6. SrO添加触媒のCO<sub>2</sub>-TPD

次にこれらの触媒についてCO<sub>2</sub>-TPDを測定した (Fig. 6)。その結果、SrOの添加量が増加するにつれて、300以上の比較的高温で脱離するCO<sub>2</sub>の量が増加し、比較的強い塩基点が増加することが分かった。なお、5wt%の添加により、非常に強い塩基点量が増加することも分かった。

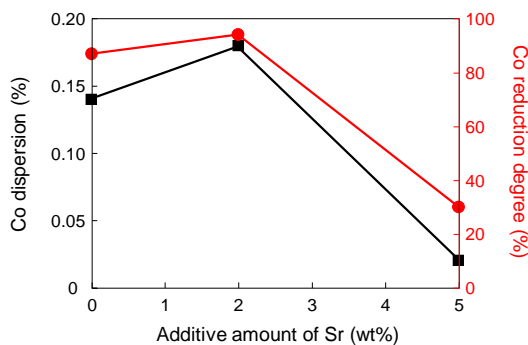


Fig. 7. SrOの添加がCo分散度とCoの還元度に及ぼす影響

次にH<sub>2</sub>吸着によるCoの分散度と酸素吸収によるCoの還元度の測定を行った (Fig. 7)。その結果、2wt%のSrOを添加した触媒については、添加無し触媒と同程度の値を示したのに対し、5wt%のSrOを添加した触媒については、Coの分散度とCoの還元度が極端に低下することが分かった。5wt%のSrOを添加した触媒についてXRD測定を行ったところ、難燃性のSrCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成しており、このことによってCoを還元できなかったことが明らかとなった。

以上の結果より、SrOの添加は塩基点の数を増加させ、炭素析出の抑制に寄与するものの、多量に添加するとCoと難還元性の複合酸化物

を形成することで、活性を示さなくなることが明らかとなった。

### (3) まとめ

Co-Mg-O 還元触媒に、Co の還元剤としての Al<sup>3+</sup>を添加し、さらに最適量の SrO を添加することで、炭素析出の起こりやすい高圧下、比較的低温のメタンドライリフォーミング反応で高い活性と耐久性を有する触媒の開発に成功した。

## 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)

[学会発表] (計 9 件)

Katsutoshi Nagaoka, Creation of Functional Supported Metal Catalysts by Tuning Interactions among Different Elements, JTCC Japan-Taiwan Catalysis Conference, 平成 27 年 4 月 20 ~ 21 日, 台湾

Katsutoshi Nagaoka, Creation of functionalized metal catalysts by tailoring hetero-elements synergy, Japam-Spain Joint Symposium on Heterogeneous Catalysis, 平成 27 年 6 月 21 ~ 23 日, スペイン

日野雅弥・韓喬・石川崇央・北山悟大・佐藤勝俊・山内美穂・永岡勝俊, メタンのドライフォーミング用 Co-Mg-O 固溶体還元触媒での Al 添加効果の検討, 第 45 回石油・石油化学討論会, 平成 27 年 11 月 5 ~ 6 日, ウィンクあいち

Katsutoshi Nagaoka, Qiao Han, Godai Kitayama, Takahiro Ishikawa, Yosuke Abe, Yusaku Hashimoto, Katsutoshi Sato, Yusaku Takita1, Toshiya Wakatsuki, Masahiko Kunisu, Eri Suda, Shin Inamoto, Doping effect of trivalent cation on the catalytic behavior and properties of Co-Ni-Mg-O solid solution catalysts in syngas production by methane reforming under high pressure, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 平成 27 年 12 月 15 ~ 20 日, アメリカ

Katsutoshi Nagaoka・Masaya Hino・Lin Yu・Qiao Han・Godai Kitayama・Katsutoshi Sato・Miho Yamauchi, Effect of Al<sup>3+</sup> doping on the properties of Co-Mg-O solid solution catalyst for dry reforming of methane under high pressure, The 16th International Congress on Catalysis, 平成 28 年 7 月 5 日, 中国

永岡勝俊, 環境調和型固体触媒の開発とエネルギー変換プロセスへの応用, 産業技術総合研究所研究発表大会, 平成 28

年 12 月 14 日, 産業技術総合研究所 東北センター

日野雅弥・北山悟大・佐藤勝俊・永岡勝俊, メタンドライリフォーミング用 Co-Al-Mg-O 固溶体還元触媒に対する塩基性酸化物添加効果の検討, 日本化学会 第 97 春季年会, 平成 29 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学

永岡勝俊, 炭化水素の物質変換に用いる固体触媒の開発, 平成 29 年度「油化学関連シンポジウム in 大分」- 炭化水素の変換・機能・利用 -, 平成 29 年 6 月 23 日, 大分大学

永岡勝俊, 担持金属触媒の水素エネルギー変換プロセスへの応用, 2017 年度第 3 回人工光合成研究拠点講演会, 平成 29 年 12 月 20 日, 大阪市立大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.appc.oita-u.ac.jp/physchem/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永岡 勝俊 (Nagaoka Katsutoshi)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号: 90381029

### (2) 研究協力者

佐藤 勝俊 (Sato Katsutoshi)

京都大学・触媒・電池元素戦略ユニット・特定助教

研究者番号: 30586607