

NiCuCeO₂ZrO₂ 触媒を用いたエタノール CO₂ 改質反応による合成ガス製造

(三重大院工) かとうみいな 加藤美奈・しみずはやと 清水颯人・はしもとただのり 橋本忠範・いしはら ○石原 あつし 篤

1. 緒言

近年、カーボンニュートラルを指向した研究が注目され、バイオマスの利用および二酸化炭素の化学的変換への関心が高まっている。このような観点から再生可能なバイオマスから得られるエタノールの CO₂ による乾式改質は、従来の化石燃料であるメタンの改質に代わり、合成ガスや水素の製造において有望なプロセスと考えられる^{1,2)}。

我々は、酸素貯蔵能に優れる CeO₂-ZrO₂ を担体、Cu を主活性種として、ゾル-ゲル法により調製した触媒が、このエタノールの乾式改質に有効であることを報告した。さらにこの触媒に Au や Ag を添加したところ、活性および生成物選択性が著しく向上することを見出した^{1,2)}。そこで本研究では、添加する金属として Au や Ag の代わりに Ni を用いた結果を報告する。

2. 実験

触媒は、ZrO₂ の原料として Zr アルコキシド、CeO₂ には触媒学会参照触媒、活性金属の Cu には硝酸銅二水和物、Ni には Ni(NO₃)₂・6H₂O、溶媒として 1-ブタノールを用いて、ゾル-ゲル法で調製した。空气中 700°C で 3 時間焼成し、反応に用いた。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、N₂ 吸脱着、TG-DTA、TEM の測定を行った。触媒名は、1Ni9Cu45Ce45Zr を例とすると、Ni と Cu は金属、Ce と Zr は酸化物として含まれ、数値はそれらの重量%を示す。

反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒 0.25g、CO₂ 大気圧、CO₂/エタノール(mol/mol)=3.4、CO₂ 流量 137ml/min、エタノール流量 4.56ml/h、625-700°C、各温度で保持を 1 時間、反応生成物の採取を次の 1 時間の計 2 時間の条件で行った。反応中に回収した液体および気体生成物は GC-FID および GC-TCD を用いて定量した。

3. 結果と考察

1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ 触媒では、600°C 以上でエタノール転化率はほぼ 100% に達した。CO₂ 転化率は 15~30%、水素収率は 47%~64% で、CO 収率は温度上昇とともに増加し、700°C で 90% に達した。2Ni8Cu45Ce45Zr CeO₂ では、600°C 以上でエタ

ノール転化率はほぼ 100% に達した。CO₂ 転化率は 15~32%、水素収率は 57%~58%、CO 収率は温度上昇とともに増加し、700°C で 83% に達した。3Ni7Cu45Ce45Zr CeO₂ 触媒では活性および H₂ と CO 収率がやや低下した。

反応後の 1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ の Cu の結晶子サイズは 14nm から 21nm、積分強度比も 1~1.3 の範囲で、触媒間の差は小さかった。N₂ 吸脱着測定では、反応後 1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ の表面積が 41m²/g から 54 m²/g に増加し、細孔容積も 0.09 から 0.12 cm³/g に増加した。2Ni8Cu45Ce45Zr CeO₂ ではさらに表面積と細孔容積の増加がみられた。TG-DTA 測定では、反応後の 2Ni8Cu45Ce45Zr CeO₂ の炭素析出量は 1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ の炭素析出量の 3 倍に達し、活性の高い触媒において炭素析出量が増加する傾向がみられた。これまでの報告では、Au および Ag を CuCeZr へ添加した触媒が同様の高い炭素析出量を示しており^{1,2)}、これらの触媒がこの反応で大量の CO₂ を炭素種として蓄積する可能性を示唆している。TG-DTA の結果では、300°C 付近で NiCu 触媒は Cu 触媒と比べて発熱ピークが小さく、Cu をより還元状態に保つ可能性を示唆したが、同じ温度範囲で発熱プロファイルをほとんど示さない AuCu や AgCu 触媒と比べると NiCu 触媒では明確な発熱ピークが見られるので、AuCu や AgCu とはやや異なるプロファイルを持つと考えられる。

4. まとめ

1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ および 2Ni8Cu45Ce45Zr CeO₂ 触媒をゾル-ゲル法で調製し、エタノール CO₂ 改質における触媒特性を評価した。1Ni9Cu45Ce45Zr CeO₂ は特に 700°C で非常に高い活性と生成物選択性を示した。2Ni8Cu45Ce45Zr CeO₂ は 625°C および 650°C の低温で安定した高性能を示したが、炭素析出量が増加した。

1) N. Inoue, C. Okada, et al., *Sus. Energy Fuels*, 8, 2024, 1057.

2) N. Inoue, S. Shimidzu, et al., *Chem. Lett.*, 2023, 52(9), 764.