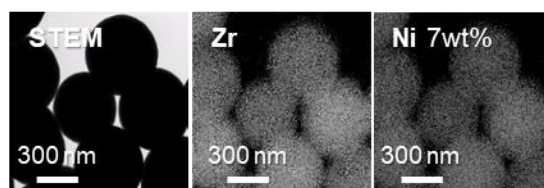


【緒言】

メタンドライリフォーミング反応 (dry reforming of methane; DRM 反応¹⁾ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 247.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) は, 温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素を工業的に有用な合成ガス (一酸化炭素と水素の混合ガス) に変換できるため, 近年注目されている。この反応の課題として, 副反応に伴う触媒表面への炭素蓄積による触媒活性の低下が挙げられる。本研究では, 金属触媒を多孔質な触媒担体中に埋め込んだ構造が炭素蓄積抑制に有効であると考え, Ni 触媒を ZrO₂ MARIMO²⁾ 内部に埋め込んだ構造体 (埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒) を一段階ソルボサーマル合成し, DRM 反応によりその炭素蓄積耐性を評価した。また, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒の二次粒子径の縮小および比表面積の拡大により, 反応速度の向上を目指した (mini Ni-ZrO₂ 触媒)。

【実験・結果】

ジルコニアブトキシド (7.0 mmol), 硝酸ニッケル六水和物 (1.4 mmol), アセチルアセトン (480 mmol) をエタノール 120 mL に溶解した。これを高圧マイクロリアクター中 250 °C で 60 分間加熱した。得られた粉末を空气中で焼成 (300 °C), 引き続き水素還元 (450 °C) することで, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒を調製した。TEM 観察, STEM/EDX 分析および窒素吸脱着測定より, 得られた粒子は二次粒子径 490 nm, 比表面積 4 m²/g の球状粒子であり, Zr および Ni 原子が均一に分布していることを確認した (Fig. 1)。また, 前駆体溶液に水を 3 mL 添加することにより, 同様に二次粒子径 120 nm, 比表面積 140 m²/g の mini Ni-ZrO₂ 触媒を得た。

Fig. 1 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒の STEM/EDX 分析

次に, 各 Ni-ZrO₂ 触媒の炭素蓄積耐性を評価した。比較のため, 含浸法により ZrO₂ MARIMO に Ni 触媒を担持した触媒 (含浸法 Ni-ZrO₂ 触媒) を調製した。実際に DRM 反応を行ったところ, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒と含浸法 Ni-ZrO₂ 触媒はほぼ同等の反応速度を示した (Fig. 2a, b)。反応速度の向上を期待して二次粒子径の縮小および比表面積の拡大を行った mini Ni-ZrO₂ 触媒は, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒の約 2 倍の反応速度を示した。反応後の含浸法 Ni-ZrO₂ 触媒を TEM 観察したところ, カーボンナノチューブ化した蓄積炭素が多く見られた。それに対し, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒および mini Ni-ZrO₂ 触媒では, 蓄積炭素から成るカーボンナノチューブは明らかに少なかった。また, 蓄積炭素量を見積るため, 反応後の触媒の TG-DTA 測定を空気雰囲気下, 100 °C から 800 °C までの温度範囲で行った (Fig. 2c)。その結果, 含浸法 Ni-ZrO₂ 触媒では蓄積炭素の燃焼によるものと予想される 29%の質量減少が見られた。一方, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒および mini Ni-ZrO₂ 触媒ではほとんど質量減少が見られなかった。

以上のことから, ニッケル触媒をジルコニア粒子集合体中に閉じ込めた構造が炭素蓄積の抑制に有効であることを明らかにした。また, 二次粒子径の縮小・比表面積の拡大により, 埋込型 Ni-ZrO₂ 触媒の炭素析出耐性を保持しつつ, 反応速度を向上することに成功した。

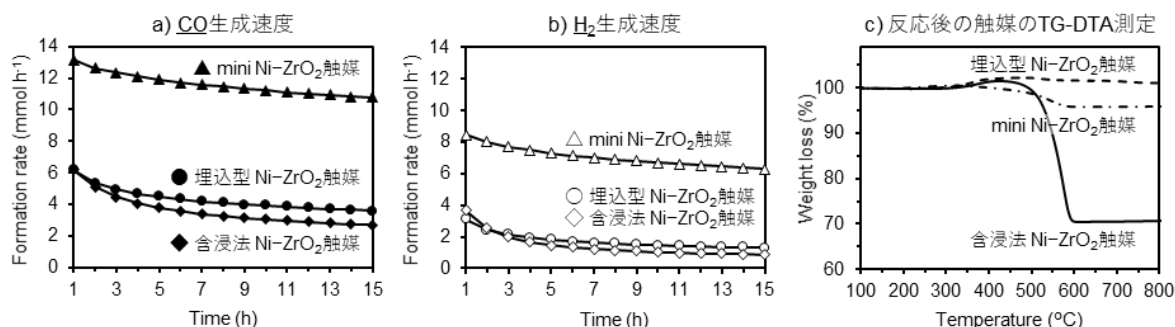


Fig. 2 a) 一酸化炭素生成速度, b) 水素生成速度, c) 反応後の触媒の TG-DTA 測定における重量変化

【文献】 1) S. Arora et al., *ChemPhysChem* **2017**, 18, 3117, 2) P. Wang et al., *Pure Appl. Chem.* **2014**, 86, 785.