

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-155227

(P2019-155227A)

(43) 公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/83 (2006.01)	B O 1 J 23/83 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 J 32/00	4 H 0 0 6
C O 7 C 1/12 (2006.01)	C O 7 C 1/12	4 H 0 3 9
C O 7 C 9/04 (2006.01)	C O 7 C 9/04	
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-41640 (P2018-41640)
 (22) 出願日 平成30年3月8日 (2018.3.8)

(71) 出願人 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 110000350
 ポレール特許業務法人
 (72) 発明者 高橋 恵理
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
 式会社日立製作所内
 (72) 発明者 吉川 晃平
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
 式会社日立製作所内
 (72) 発明者 金枝 雅人
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CO₂メタン化触媒及びこれを用いた二酸化炭素の還元方法

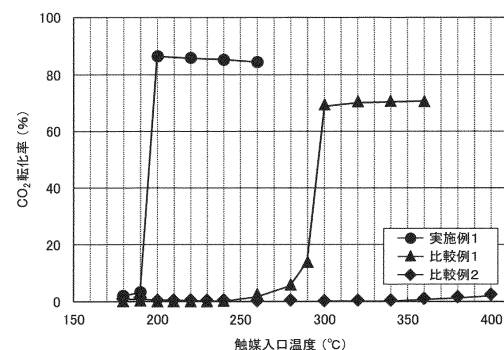
(57) 【要約】

【課題】広い温度域で高いCO₂メタン化性能を示す触媒を提供することである。

【解決手段】水素を用いて二酸化炭素をメタンに変換するCO₂メタン化触媒であって、担体と、触媒成分と、を含み、担体は、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択された一種以上を含み、触媒成分は、担体に担持されたNiを含む。

【選択図】図2

図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水素を用いて二酸化炭素をメタンに変換する触媒であって、
担体と、
触媒成分と、を含み、

前記担体は、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択された一種以上を含み、

前記触媒成分は、前記担体に担持されたNiを含む、CO₂メタン化触媒。

【請求項 2】

前記担体は、Ceと、Zr、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択された一種以上と、を含む、請求項 1 記載のCO₂メタン化触媒。

10

【請求項 3】

前記担体は、酸化物を含む、請求項 1 又は 2 に記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 4】

前記触媒成分であるNiの含有量は、前記担体の有効成分100質量部に対して0.1～40質量部である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 5】

前記触媒成分は、さらに、追加成分としてPt、Rh及びPdからなる群から選択された一種以上を含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

20

【請求項 6】

前記追加成分の含有量は、前記担体の有効成分100質量部に対して0.1～1質量部である、請求項 5 記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 7】

二酸化炭素の吸着量が0.7cm³/g以上である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 8】

前記触媒成分の平均粒径は、1nm以上50nm以下である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 9】

触媒入口温度が300 未満の条件における最大CO₂転化率が80%以上である、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

30

【請求項 10】

供給されるガスに含まれる窒素の比率がモル基準で90%であって触媒入口温度が300 未満の条件における最大CO₂転化率が80%以上である、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のCO₂メタン化触媒に水素及び二酸化炭素を含むガスを供給し、二酸化炭素を還元してメタンを生成する方法であって、

前記ガスに含まれる水素と二酸化炭素との濃度の比は、モル基準で1～6である、二酸化炭素の還元方法。

40

【請求項 12】

前記ガスは、更に窒素を含む、請求項 11 記載の二酸化炭素の還元方法。

【請求項 13】

前記ガスに含まれる窒素の濃度は、モル基準で0.1～95%である、請求項 12 記載の二酸化炭素の還元方法。

【請求項 14】

前記ガスは、更に酸素を含む、請求項 11 乃至 13 のいずれか一項に記載の二酸化炭素の還元方法。

【請求項 15】

50

前記ガスに含まれる酸素の濃度は、モル基準で0.1～20%である、請求項13記載の二酸化炭素の還元方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、CO₂メタン化触媒及びこれを用いた二酸化炭素の還元方法に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化等の環境汚染を防止するためには、二酸化炭素排出量を削減することが重要である。二酸化炭素(CO₂)の排出を抑制するためには、分離回収したCO₂を地中に貯留する等の手段がとられることが多い。また、再生可能エネルギーの導入促進に伴い、余剰電力が増加する傾向にある。

【0003】

水素(H₂)は、主に水の電気分解により得られるため、余剰電力を利用することで安価に大量のH₂を合成することが可能となる。このようにして得られたH₂と分離回収したCO₂とを用いて、メタン(CH₄)を初めとする燃料へ変換することで、CO₂を貯留せずに有効利用することができる。

【0004】

しかし、H₂を用いたCO₂の変換は発熱反応であるため、CH₄等の生成率を向上するためには、低温度で反応を進行させる必要がある。そのため、低温度で十分な活性を有する触媒が求められている。

【0005】

特許文献1には、活性金属化合物、アルカリ金属化合物及び担体金属化合物をそれぞれ一種以上含む溶液から噴霧分解法により調製することにより得られた触媒は、二酸化炭素の水素化を可能とすることが記載されている。この文献には、活性金属化合物がニッケル化合物であり、担体金属化合物が、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、チタン化合物、ニオブ化合物の中から選ばれた一種以上であること、及び生成物がメタンであることが記載されている。また、実際の反応温度は、300℃の場合が開示されている。

【0006】

また、特許文献2には、90%以上が粒径10nm未満であり、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも一の金属粒子を含むナノ粒子が分散担持された触媒について、大気圧下で且つ200℃以下の反応温度で、二酸化炭素の水素化が可能であることが記載されている。

【0007】

特許文献3には、Al₂O₃等の基材と、基材に接したNi等の金属と、CeO₂、ZrO₂、TiO₂等の酸化物と、を含む燃料合成用触媒であって、当該酸化物は、当該金属及び基材とそれぞれ界面を有し、基材の外表面上、基材の外表面に開口端を有する細孔内の基材の表面上と基材の内部に当該金属は存在し、細孔内には、当該金属と当該酸化物が存在し、当該金属は、細孔内において、基材と界面を有し、当該金属は、基材の内部に存在するものが開示されている。この文献には、燃料合成用触媒は、250℃から400℃の間でのメタン収率を実験により算出した結果、当該金属とそれと一体化した基材と当該酸化物を同時に存在させることで、メタン収率は向上することが記載されている。

【0008】

非特許文献1には、触媒としてNi/CeO₂を用いた場合のCO₂転化率が300℃以上で80%以上となったことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平7-76528号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2009-131835号公報

【特許文献3】特開2017-170430号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】上宮ら：CO₂メタネーションにおけるCeO₂担体効果：石油学会第66回研究発表会（2017）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献2に記載の触媒は、活性成分の分散度や粒径を制御することにより、CO₂水素化性能を向上している。しかしながら、触媒の調製法が特殊であるため、大規模にCO₂を変換するために必要な大量の触媒を得ることが困難である。

10

【0012】

特許文献3に記載の触媒は、Ni等の金属、及びCeO₂、ZrO₂、TiO₂等の酸化物のほか、Al₂O₃等の基材を含む点で、材料全体の体積に対する触媒の活性成分の占める割合が小さい。このため、処理量を確保するためには、反応塔の寸法を大きくする必要があり、実用上問題となる。また、300未満では転化率が低い。

【0013】

非特許文献1に記載の触媒は、300未満ではCO₂転化率が低い点で改良の余地がある。

20

【0014】

本発明の目的は、簡便な調製法により得られる触媒を用いて、300未満で二酸化炭素をメタン等の燃料に高効率で変換することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的を達成するために、本発明のCO₂メタン化触媒は、水素を用いて二酸化炭素をメタンに変換する触媒であって、担体と、触媒成分と、を含み、担体は、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択された一種以上を含み、触媒成分は、担体に担持されたNiを含む。

【発明の効果】

30

【0016】

本発明によれば、簡便な調製法により得られる触媒を用いて、300未満で二酸化炭素をメタン等の燃料に高効率で変換することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】本発明のCO₂メタン化触媒の微視的な構成の例を示す模式図である。

【図1B】本発明のCO₂メタン化触媒の微視的な構成の他の例を示す模式図である。

【図2】実施例1並びに比較例1及び2のCO₂転化率を示すグラフである。

【図3】実施例1並びに比較例1及び2のCH₄選択率を示すグラフである。

【図4】実施例2及び3並びに比較例3のCO₂転化率を示すグラフである。

40

【図5】実施例2及び3並びに比較例3のCH₄選択率を示すグラフである。

【図6】実施例4及び5並びに比較例4のCO₂転化率を示すグラフである。

【図7】実施例4及び5並びに比較例4のCH₄選択率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、水素を用いて二酸化炭素をメタン等の燃料へ変換するのに好適な新規触媒に関する。

【0019】

図1Aは、本発明のCO₂メタン化触媒（メタン合成触媒）の構造を示す概念図である。

50

【 0 0 2 0 】

本図において、 CO_2 メタン化触媒 1 0 0 は、担体 1 の表面に触媒成分 2（第一の触媒成分）が担持された構成を有している。担体 1 は、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu のうち少なくともいずれか一種類を含む。触媒成分 2 は、少なくとも Ni を含む。

【 0 0 2 1 】

図 1 B は、本発明の CO_2 メタン化触媒の他の例を示したものである。

【 0 0 2 2 】

本図に示す CO_2 メタン化触媒 1 1 0 は、担体 1 の表面に触媒成分 2 が担持され、かつ、追加成分 3（第二の触媒成分）が担持された構成を有している。担体 1 は、図 1 A と同様に、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu のうち少なくともいずれか一種類を含む。触媒成分 2 も、図 1 A と同様に、少なくとも Ni を含む。そして、追加成分 3 は、Pt、Rh 及び Pd のうち少なくともいずれか一種類を含む。

10

【 0 0 2 3 】

本発明の触媒系における CO_2 メタン化反応は、次のメカニズムで進行すると考えている。

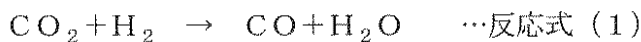
【 0 0 2 4 】

まず、触媒表面に CO_2 及び H_2 が吸着する。 CO_2 は、下記反応式（1）のように酸素が引き抜かれて一酸化炭素（CO）となり、更に下記反応式（2）のように CO と H_2 が反応して CH_4 が生成する。下記反応式（1）及び（2）の反応を合わせて、下記反応式（3）のように表すことができる。

20

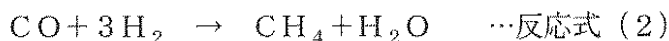
【 0 0 2 5 】

【化 1】



【 0 0 2 6 】

【化 2】



30

【 0 0 2 7 】

【化 3】



【 0 0 2 8 】

触媒表面への CO_2 及び H_2 の吸着量が少ない場合、上記反応式（1）～（3）の反応が進行しない。また、上記反応式（1）の反応速度が遅い場合、 CO_2 が CH_4 や CO に変換されずに CO_2 のまま排出される。上記反応式（2）の反応速度が遅い場合、 CO_2 から変換された CO が CH_4 に変換されずに CO として排出される。

40

【 0 0 2 9 】

担体を構成する元素（担体成分）として Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu のうち少なくともいずれか一種類を含む場合、 CO_2 吸着量や酸素を引き抜く量が増加するため、上記反応式（1）の反応が促進される。

【 0 0 3 0 】

触媒成分 2 として Ni を含む場合、 H_2 吸着量が増加するため、上記反応式（1）～（3）の反応が促進される。また、追加成分 3 として Pt、Rh 及び Pd のうち少なくともいずれか一種類を含む場合、酸素を引き抜く速度が速くなるため、上記反応式（1）の反応が促進される。

50

【 0 0 3 1 】

触媒成分 2 の量は、担体 1 の有効成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 40 質量部の範囲にあることが好ましい。ここで、「質量部」は、各成分のグラム換算での含有比率を表したものである。また、「0.1 ~ 40 質量部」のように記載した場合、「0.1 質量部以上 40 質量部以下」を意味するものとする。

【0032】

また、追加成分 3 の量は、担体 1 の有効成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 1 質量部の範囲にあることが好ましい。以下の記載においては、単に「質量部」を用いて表示した場合は、担体 1 の有効成分 100 質量部に対する値を意味する。ここで、「担体 1 の有効成分」とは、担体 1 に含まれる有効成分を結合するためにバインダ成分等の添加物が用いられる場合には、その添加物を除いた担体 1 の成分であって、触媒を作製する際に必須となる担体 1 の成分をいう。

10

【0033】

触媒成分 2 の量もしくは追加成分 3 の量が 0.1 質量部よりも少ない場合、その成分の添加効果が十分に発現せず、CO₂メタン化性能が低下する可能性がある。触媒成分 2 の量が 40 質量部より多い場合には、担体 1 の露出面積が減少し、CO₂メタン化性能が十分に発現しない可能性がある。また、追加成分 3 の量が 1 質量部より多い場合には、担体 1 又は触媒成分 2 の露出面積が減少し、CO₂メタン化性能が十分に発現しない可能性がある。

【0034】

CO₂メタン化触媒 100、110 においては、その一部でも、触媒成分 2 の量が 0.1 ~ 40 質量部となっていれば、その部分においては、上記効果を発現させることができる。また、追加成分 3 の量が 0.1 ~ 1 質量部となる部分が存在すれば、その部分においては、上記効果を効率的に発現させることができる。

20

【0035】

例えば、CO₂メタン化触媒 100、110 の形態の例として、次の(1)及び(2)の場合が考えられる。

【0036】

(1) 触媒成分 2 及び追加成分 3 を含まない層として板状もしくは粒状の担体 1 があり、その表面に触媒成分 2 及び追加成分 3 を含む担体 1 が存在する。

【0037】

(2) 触媒成分 2 及び追加成分 3 を含まない粒状の担体 1 の表面上に触媒成分 2 及び追加成分 3 を含む担体 1 が存在する。

30

【0038】

上記(1)及び(2)のいずれの場合においても、触媒成分 2 及び追加成分 3 を含む担体 1 に含有されている担体成分に対し、触媒成分 2 の量が 0.1 ~ 40 質量部、追加成分 3 の量が 0.1 ~ 1 質量部となる部分が存在することが好ましい。

【0039】

触媒成分 2 及び追加成分 3 は、担体成分を含む担体 1 と接触していることが好ましく、担体成分を含む担体 1 の表面に触媒成分 2 及び追加成分 3 が設けられた状態が好ましい。

【0040】

追加成分 3 としては、Pt、Rh、Pd の他に、Ir、Ru、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等の金属を用いることができる。

40

【0041】

触媒成分 2 及び追加成分 3 への一酸化炭素の吸着量(CO 吸着量)は、0.7 cm³/g 以上であることが好ましい。CO は、金属の表面に選択的に吸着するため、CO 吸着量が多いほど、触媒表面における金属露出量が多いと考えられる。金属露出量が多くなると、H₂ 吸着量が増加するため、CO₂と反応できる H₂ 量が増加し、CO₂メタン化性能が向上する。また、CO 吸着量を元に触媒成分の平均粒径が算出できる。その平均粒径は、50 nm 以下であることが好ましい。平均粒径が小さいほど、触媒成分の分散度が高くなり、H₂ と CO₂ との反応が促進される。

50

【0042】

なお、後述の実施例に示すように、液相を用いて触媒を作製する場合は、實際上、触媒成分2の平均粒径が10nm以上となる場合が多い。ただし、これよりも小さい粒径の触媒成分2も生成される場合がある。よって、触媒成分2の平均粒径が現実的な下限値1nm以上であって10nm未満の場合であっても、触媒成分2として更に望ましい状態で有効に作用すると考えられる。このように平均粒径の小さい触媒成分2を担持させるためには、例えば、化学蒸着法(CVD)等の気相法を用いてもよい。

【0043】

担体1は、CO₂吸着点となる他に、触媒成分2及び追加成分3の分散度を高める役割をするものと考えられる。担体1は担体成分を含むが、担体成分の比表面積を50～300m²/gとすると、CO₂メタン化性能にとって好ましい。また、担体成分の粒径を0.5～15μmとすると、CO₂メタン化性能にとって好ましい。

【0044】

担体1としては、Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの他に、Al、Zr、Ti、Si、Mg等を含む金属酸化物や複合酸化物等を用いることができる。

【0045】

CO₂メタン化触媒100、110の形状は、用途に応じ、各種の形状で適用できる。粒状を初めとし、ペレット状、板状、粉末状、ハニカム形状等のものが適用できる。ハニカム形状のCO₂メタン化触媒100、110は、コーゼライト、ステンレス鋼等の各種材料で形成されたハニカム構造体に各種成分を担持した触媒粉末をコーティングして得られる。この場合、ハニカム構造等の基材に担体1をコーティングした後に触媒成分2及び追加成分3を担持しても、触媒成分2及び追加成分3を担持した担体1を基材にコーティングしてもよい。

【0046】

CO₂メタン化触媒100、110の調製方法は、含浸法、混練法、共沈法、ゾルゲル法、イオン交換法、蒸着法等の物理的調製方法や、化学反応を利用した調製方法等、いずれも適用可能である。触媒成分2及び追加成分3の出発原料としては、硝酸化合物、酢酸化合物、錯体化合物、水酸化合物、炭酸化合物、有機化合物などの種々の化合物や金属及び金属酸化物を用いることができる。

【0047】

CO₂メタン化触媒100、110に接触する反応ガス中のH₂とCO₂との比は、上記反応式(3)に示す量論比のH₂/CO₂=4であることが好ましいが、モル基準でH₂/CO₂=1～6であれば、COを副生することなくCO₂のメタン化が可能である。H₂/CO₂が1よりも小さい場合、CO₂に対してH₂の量が少ないため、COが副生する可能性がある。H₂/CO₂が6よりも大きい場合、CO₂と反応せずに排出されるH₂の量が増加する。

【0048】

CO₂メタン化触媒100、110に接触する反応ガス中には、H₂及びCO₂以外に、窒素(N₂)や酸素(O₂)が含まれていてもよい。N₂濃度は、モル基準で0.1～95%であることが好ましい。N₂濃度が95%よりも高い場合、H₂及びCO₂の触媒表面への吸着が阻害され、十分に反応が進行しない可能性がある。また、反応ガス中にO₂が含まれる場合、大部分のO₂は、H₂と反応して水になるため、CO₂と反応するH₂の量が少なくなり、CH₄の生成量が減少する。ただし、COの副生はないため、CO₂のメタン化とO₂除去とを同時に行うことができる。O₂濃度は、モル基準で0.1～20%であることが好ましい。O₂濃度が20%よりも高い場合、H₂がO₂との反応に大量に消費されるため、CO₂のメタン化反応が進行しない可能性がある。

【0049】

CO₂メタン化触媒100、110の300℃未満での最大CO₂転化率は、80%以上であることが好ましい。上記反応式(2)の反応は、発熱反応のため、低温度において

10

20

30

40

50

反応が進行しやすい。そのため、 CO_2 メタン化触媒 100、110に接触する反応ガスの温度が低くなるほど、 CH_4 が生成しやすくなる。一方、上記反応式(1)の反応は、吸熱反応のため、高温、特に300以上において反応が進行しやすい。そのため、 CO_2 メタン化触媒 100、110に接触する反応ガスの温度が高くなるほど、 CH_4 ではなく、 CO が副生しやすくなる。したがって、 CO_2 から CH_4 を選択的に生成するためには、 CO_2 メタン化触媒 100、110における上記反応式(1)の反応が300未満で進行しやすいことが好ましい。

【0050】

また、製品グレードの CH_4 濃度については、モル基準で80%以上が妥当であると考えられる。このため、 CO_2 メタン化触媒 100、110の最大 CO_2 転化率は80%以上であることが好ましい。

10

【0051】

以下、具体的な実施例及び比較例を用いて説明するが、本発明は、これらの実施例により制限されるものではない。

【実施例1】

【0052】

CeO_2 粉末を基材とし、これに触媒成分として硝酸ニッケル水溶液($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液)を含浸した。その後、120で乾燥し、続いて500で2時間焼成した。得られた粉末をプレス成形した後、粉碎した。そして、粒径範囲が0.85mm~1.7mmになるように整粒した。以上の方法により、 CeO_2 100質量部に対して元素換算で Ni が10質量部含まれる触媒サンプルを得た。

20

【0053】

得られた触媒サンプルに対して、次の条件で CO_2 メタン化性能試験を行った。

【0054】

見かけの体積3mLの触媒サンプルを石英ガラス製反応管中に充填した。この反応管を電気炉内に設置し、反応管に導入されるガス温度が180~500となるように加熱制御した。なお、本明細書においては、このガス温度を「触媒入口温度」という。反応管には、 H_2 と CO_2 とのモル比を $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ とした反応ガスを、空間速度19000 h^{-1} で導入した。反応ガスの組成は、 H_2 :80%、 CO_2 :20%とした。

30

【0055】

まず、前処理として400で H_2 を反応管に1時間流通した。次に、室温で反応ガスを導入し、180~500まで昇温して、 CO_2 メタン化性能を測定した。

【0056】

この結果から、 CO_2 転化率 X_{CO_2} (単位%)及び CH_4 選択率 S_{CH_4} (単位%)を下記計算式(1)及び(2)により算出した。

【0057】

【数1】

$$X_{\text{CO}_2} = (F_{\text{in}, \text{CO}_2} - F_{\text{out}, \text{CO}_2}) \div F_{\text{in}, \text{CO}_2} \times 100 \quad \cdots \text{計算式(1)}$$

【0058】

式中、 $F_{\text{in}, \text{CO}_2}$ は反応管に流入した CO_2 量を、 $F_{\text{out}, \text{CO}_2}$ は反応管から流出した CO_2 量を表している。

40

【0059】

【数2】

$$S_{\text{CH}_4} = F_{\text{out}, \text{CH}_4} \div (F_{\text{out}, \text{CH}_4} + F_{\text{out}, \text{CO}}) \times 100 \quad \cdots \text{計算式(2)}$$

【0060】

式中、 $F_{\text{out}, \text{CH}_4}$ は反応管から流出した CH_4 量を、 $F_{\text{out}, \text{CO}}$ は反応管から流出した CO 量を表している。

【0061】

50

また、得られた触媒サンプルに対して、次の条件でCO吸着試験を行った。

【0062】

プレス成形する前の触媒の粉末をガラス製のセルに充填した。まず、前処理として400でHeを15分流通した後、400でH₂を15分流通した。

【0063】

CO吸着量は、触媒分析装置（日本ベル（株）製BELCAT（登録商標））を用いて、COパルス法により測定した。キャリアガスにはHeを用い、吸着ガスの組成はCO：3%、He：97%とした。

【0064】

さらに、上記の触媒分析装置を用いて、上記のCO吸着量から触媒成分の平均粒径を算出した。

10

【0065】

（比較例1）

CeO₂粉末の代わりにAl₂O₃粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対して、実施例1と同様の方法でCO₂メタン化性能試験及びCO吸着試験を行った。

【0066】

（比較例2）

CeO₂粉末及び硝酸ニッケル溶液の代わりにNiO粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対して、実施例1と同様の方法でCO₂メタン化性能試験及びCO吸着試験を行った。

20

【実施例2】

【0067】

実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対し、反応ガスのH₂とCO₂とのモル比をH₂/CO₂=5.25とし、反応ガスの組成をモル基準でH₂：84%、CO₂：16%とした以外は、実施例1と同様の方法でCO₂メタン化性能試験を行った。

【実施例3】

【0068】

CeO₂粉末の代わりにCeO₂-ZrO₂粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。この場合、担体は、CeO₂を含む複合酸化物である。得られた触媒サンプルに対して、実施例2と同様の方法でCO₂メタン化性能試験及びCO吸着試験を行った。

30

【0069】

（比較例3）

CeO₂粉末の代わりにZrO₂粉末を用いた以外は、実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対して、実施例2と同様の方法でCO₂メタン化性能試験及びCO吸着試験を行った。

【実施例4】

【0070】

実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対し、反応ガスの組成をモル基準でH₂：8%、CO₂：2%、N₂：90%とした以外は、実施例1と同様の方法でCO₂メタン化性能試験を行った。

40

【実施例5】

【0071】

実施例1と同様の方法により触媒サンプルを得た。得られた触媒サンプルに対し、反応ガスの組成をモル基準でH₂：8%、CO₂：2%、O₂：1.6%、N₂：88.4%とした以外は、実施例1と同様の方法でCO₂メタン化性能試験を行った。

【0072】

（比較例4）

50

実施例 1 とは異なる CeO_2 粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒サンプルを得た。本比較例の触媒サンプルは、 CO 吸着量が $0.63 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、実施例 1 より低活性である。得られた触媒サンプルに対して、実施例 4 と同様の方法で CO_2 メタン化性能試験及び CO 吸着試験を行った。

【0073】

(試験結果)

図 2 は、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の CO_2 転化率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CO_2 転化率をとっている。

【0074】

本図に示すように、実施例 1 は、 190°C を超えると、 CO_2 転化率が急激に上昇し、 200°C で極大となっている。これに対して、比較例 1 は、 290°C までは CO_2 転化率が低く、 290°C を超えると、 CO_2 転化率が急激に上昇し、 $300^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ ではほぼ一定となっている。最大となった温度は、 340°C である。また、比較例 2 の曲線は、 400°C まで急峻な領域はなく、触媒が不活性であることを示している。

【0075】

図 3 は、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の CH_4 選択率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CH_4 選択率をとっている。

【0076】

本図に示すように、実施例 1 は、 $180^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ で CH_4 選択率がほぼ 100% となっている。これに対して、比較例 1 は、 240°C までは CH_4 選択率がほぼ 100% となっているが、 $260^\circ\text{C} \sim 290^\circ\text{C}$ では 90% 程度まで低下している。そして、 $300^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ では、 CH_4 選択率が約 95% となっている。また、比較例 2 は、 300°C まではほぼ 100% となっているが、 $320^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ では約 50% となっている。

【0077】

表 1 は、図 2 及び 3 の結果をまとめて示したものである。ここで、最大 CO_2 転化率は、それぞれの曲線の最大値を数値で表したものである。そして、最大 CO_2 転化率に対応する触媒入口温度及び CH_4 選択率を示している。これらの用語は、他の実施例及び比較例についても同様である。なお、最大 CO_2 転化率は、触媒入口温度だけでなく、導入されるガスの組成によっても変化する値である。

【0078】

本表から、実施例 1 は、 200°C という低温度で CO_2 転化率が最大となり、その温度における CH_4 選択率も高いという点で、非常に優れた特性を有することがわかる。

【0079】

この理由としては、担体に CeO_2 を用いたことで、担体を用いない場合や担体に Al_2O_3 を用いた場合よりも、 CO_2 吸着量や酸素引き抜き量が増加したためと考えられる。

【0080】

【表 1】

表 1

CO_2 メタン化反応結果

	担体	最大 CO_2 転化率 (%)	触媒入口温度 ($^\circ\text{C}$)	CH_4 選択率 (%)
実施例 1	CeO_2	86.0	200	100.0
比較例 1	Al_2O_3	70.1	340	96.1
比較例 2	—	1.7	400	48.8

【0081】

図 4 は、実施例 2 及び 3 並びに比較例 3 の CO_2 転化率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CO_2 転化率をとっている。

【0082】

本図に示すように、実施例 2 は、180 を超えると、 CO_2 転化率が急激に上昇し、200 で極大となっている。また、実施例 3 は、220 を超えると、 CO_2 転化率が急激に上昇し、230 で極大となっている。これに対して、比較例 3 の曲線は、400 まで急峻な領域はなく、触媒が不活性であることを示している。

【0083】

図 5 は、実施例 2 及び 3 並びに比較例 3 の CH_4 選択率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CH_4 選択率をとっている。

10

【0084】

本図に示すように、実施例 2 は、180 ~ 260 で CH_4 選択率がほぼ 100 % となっている。また、実施例 3 は、180 ~ 280 で CH_4 選択率がほぼ 100 % となっている。

【0085】

比較例 3 も、180 ~ 400 で CH_4 選択率がほぼ 100 % となっている。

【0086】

実施例 2 及び 3 は、全温度域で、比較例 3 よりも CO_2 転化率が高かった。これは、 CeO_2 の存在により、 CO_2 吸着量や酸素引き抜き量が増加したためと考えられる。

【0087】

実施例 3 及び比較例 3 はともに、担体に ZrO_2 を含むが、実施例 3 においては、 CeO_2 を含むため、活性が向上したと考えられる。

20

【0088】

表 2 は、図 4 及び 5 の結果をまとめて示したものである。

【0089】

本表から、実施例 2 は、200 で CO_2 転化率が最大となり、その温度における CH_4 選択率も高いという点で、非常に優れた特性を有することがわかる。

【0090】

実施例 2 の触媒成分は、実施例 1 と同一である。実施例 2 においては、反応ガスの H_2 と CO_2 との比を $\text{H}_2 / \text{CO}_2 = 5.25$ とし、量論比よりも H_2 を過剰に加えた。そのため、 CO_2 の変換が促進され、実施例 2 における最大 CO_2 転化率が実施例 1 よりも向上した。

30

【0091】

【表 2】

表 2

CO_2 メタン化反応結果

	担体	最大 CO_2 転化率 (%)	触媒入口温度 (°C)	CH_4 選択率 (%)
実施例 2	CeO_2	99.1	200	100.0
実施例 3	$\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$	93.5	230	100.0
比較例 3	ZrO_2	1.6	386	100.0

40

【0092】

実施例 4 及び 5 並びに比較例 4 においては、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の場合とは異なり、反応ガスを N_2 で 10 倍に希釈している。実施例 5 においては、更に 1.6 % の O_2 を含む。

【0093】

50

図 6 は、実施例 4 及び 5 並びに比較例 4 の CO_2 転化率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CO_2 転化率をとっている。

【0094】

本図に示すように、実施例 4 は、180 から 240 まで、 CO_2 転化率が急激に上昇し、80%を超え、280 で極大となっている。300 以上においては、 CO_2 転化率は緩やかに減少している。また、実施例 5 は、180 から 300 までの範囲で、 CO_2 転化率が高く、260 で極大となっている。この範囲では、 CO_2 転化率は 40%以上となっている。300 以上においては、 CO_2 転化率は緩やかに減少している。これに対して、比較例 4 は、 CO_2 転化率は 180 から 350 まで緩やかに上昇し、50%超に達している。350 から 500 までの範囲では、 CO_2 転化率がほぼ一定となっている。

10

【0095】

図 7 は、実施例 4 及び 5 並びに比較例 4 の CH_4 選択率を示すグラフである。横軸に触媒入口温度、縦軸に CH_4 選択率をとっている。

【0096】

本図に示すように、実施例 4 は、180 ~ 350 で CH_4 選択率がほぼ 100%となっている。また、実施例 5 は、180 ~ 300 で CH_4 選択率がほぼ 100%となっている。

【0097】

比較例 4 も、180 ~ 260 で CH_4 選択率がほぼ 100%となっている。

20

【0098】

N_2 で反応ガスを希釈したことにより、実施例 4 の CO_2 転化率は、実施例 1 よりも低下する傾向にあるが、最大 CO_2 転化率は同程度となっている。

【0099】

実施例 4 とは異なる CeO_2 を用いた比較例 4 においては、実施例 4 よりも最大 CO_2 転化率は低下し、最大 CO_2 転化率となる温度が上昇した。

【0100】

また、実施例 5 は、反応ガス中の H_2 の一部が O_2 と反応したため、 CO_2 との反応量が低下し、 CO_2 転化率が減少したと考えられる。 CH_4 選択率は、実施例 3 と同程度であった。そのため、 O_2 共存下でも CO を副生することなく、 CO_2 のメタン化が可能であることがわかる。

30

【0101】

表 3 は、図 6 及び 7 の結果をまとめて示したものである。

【0102】

本表から、実施例 4 は、 N_2 が大量に含まれるガスを供給した場合に対応する実験結果であるが、この場合においても、300 未満で CO_2 転化率が高くなり、その温度範囲における CH_4 選択率も高い。触媒入口温度 300 未満 (280) で最大 CO_2 転化率が 80%以上である。これらのことから、実施例 4 は、非常に優れた特性を示している。

【0103】

また、実施例 5 は、燃焼ガスに残存する少量の O_2 を想定した組成のガスを供給した場合に対応する実験結果であるが、この場合においては、実施例 4 に比べて、 CO_2 転化率が低くなる。しかし、このような条件であっても、300 未満で CO_2 転化率 40%以上を維持することができることがわかる。

40

【0104】

【表 3】

表 3

CO₂メタン化反応結果

	最大CO ₂ 転化率 (%)	触媒入口温度 (°C)	CH ₄ 選択率 (%)
実施例 4	83.8	280	100.0
実施例 5	47.6	260	100.0
比較例 4	53.2	400	87.6

10

【0105】

表 4 は、実施例 1～5 及び比較例 1～4 の担体、CO 吸着試験の結果及び触媒粒子の平均粒径をまとめて示したものである。

【0106】

本表に示すとおり、実施例 1～5 は、比較例 1～4 よりも CO 吸着量が多く、平均粒径が小さい。そのため、実施例 1～5 においては、金属成分の露出量が多く、活性成分の分散度が高い可能性がある。これは、担体に酸素を引き抜きやすい CeO₂ の作用により、活性成分と結合した酸素が引き抜かれ、金属として存在する量が増加したためと考えられる。その結果、触媒表面への H₂ 吸着量が増加し、CO₂メタン化性能が向上したと考えられる。

20

【0107】

比較例 4 においては、担体が CeO₂ で構成されているが、実施例 1、2、4 及び 5 の場合とは異なり、酸素を引き抜きのにくい CeO₂ を用いたため、金属として存在する活性成分量が減少し、CO₂メタン化性能が低下したと考えられる。

【0108】

【表 4】

表 4

30

CO吸着試験結果

	担体	CO吸着量 (cm ³ /g)	平均粒径 (nm)
実施例 1、2、4、5	CeO ₂	2.21	17.5
実施例 3	CeO ₂ -ZrO ₂	0.87	44.3
比較例 1	Al ₂ O ₃	0.47	82.8
比較例 2	—	<0.01	—
比較例 3	ZrO ₂	0.10	3077.7
比較例 4	CeO ₂	0.63	61.6

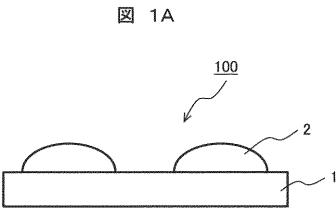
40

【符号の説明】

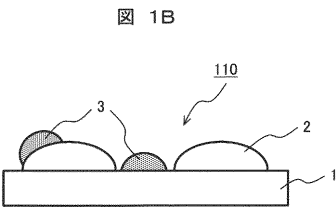
【0109】

1：担体、2：触媒成分、3：追加分、100、110：CO₂メタン化触媒。

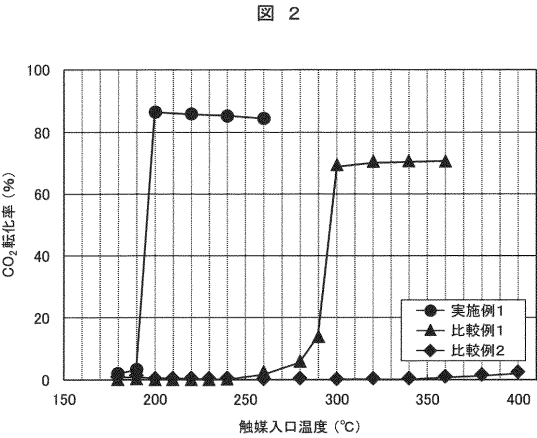
【 図 1 A 】



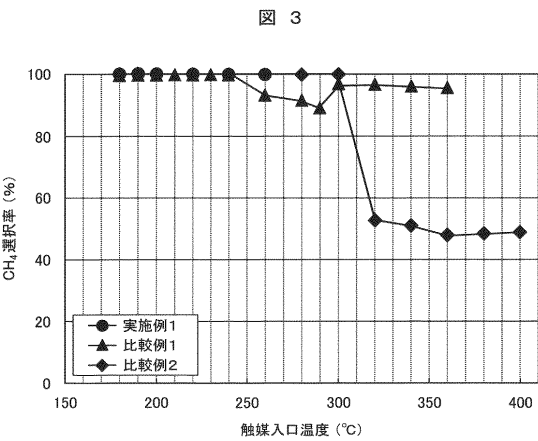
【 図 1 B 】



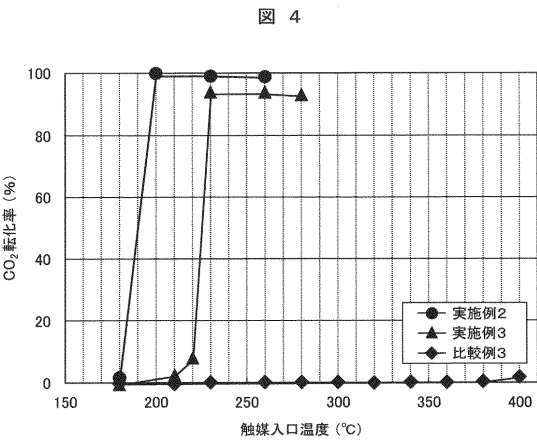
【 図 2 】



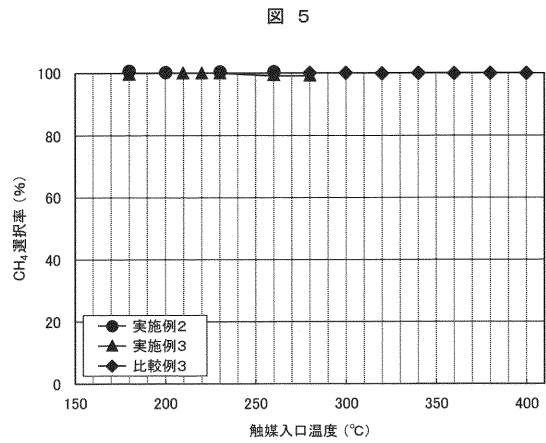
【 図 3 】



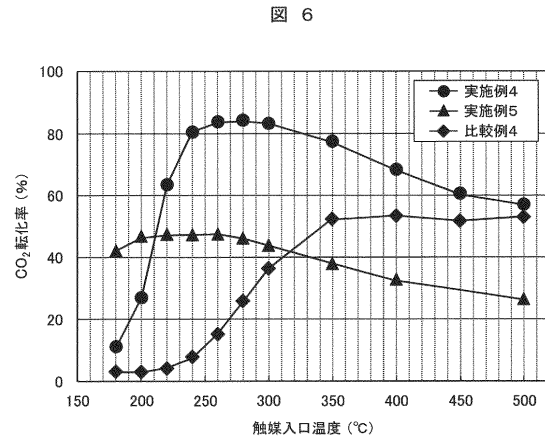
【 図 4 】



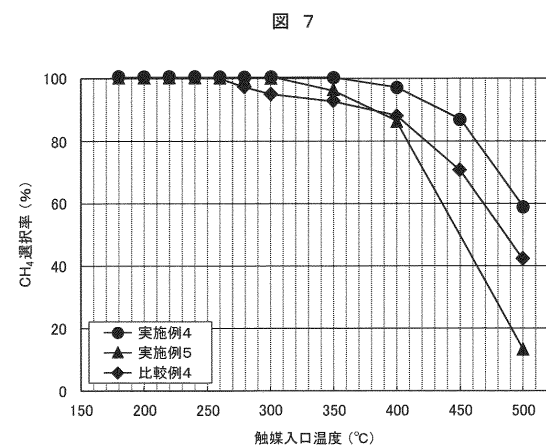
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 英博

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 4G169 AA01 AA03 BB04A BB04B BB06A BB06B BC42A BC43A BC43B BC44A
BC51B BC68A BC68B BC71A BC72A BC75A CC22 EA01Y EA02Y EA06
EA11 EA18 EB18X EB18Y EC02Y EC03Y EC30 FA02 FC08
4H006 AA02 AC11 BA21 BA30 BA55 BB61 BC10 BC13 BC31 BC35
BE20 BE41
4H039 CA11 CB20