

CO₂メタン化反応生成ガス中の水素低減を目的としたエタノール脱水-水素化反応に用いるPd触媒のXAFS測定(1)

XAFS Study of Pd Catalyst for Ethanol Dehydration-Hydrogenation Reaction to Reduce Hydrogen in CO₂ Methanation Product Gas (1)

内山 智貴, 山本 健太郎, 渡邊 稔樹, 松永 利之, 内本 喜晴

Tomoki Uchiyama, Kentaro Yamamoto, Toshiki Watanabe, Toshiyuki Matsunaga, Yoshiharu Uchimoto

京都大学
Kyoto University

本課題では、エタノール脱水-水素化反応における触媒担体の役割について、放射光 XAFS 計測による解明に取り組んだ。

キーワード： アルカリ水電解

背景と研究目的：

メタネーション反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol @298K}$) は、Ni 等を触媒として比較的容易に進行することが知られており、優れた触媒について学術的には多くの報告がある (International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 7, 5527–5531, Journal of Catalysis, 2016, 343, 178–184, Applied Catalysis A: General, 2017, 532, 12–18)。しかし、都市ガスは燃焼性の観点から、その組成や燃焼熱について基準が定められており、都市ガスとして利用するためには、合成したガスをこの基準値に収める必要がある。組成については、H₂ は燃焼速度が速く燃焼性に大きく影響することから、例えば大阪ガスでは 4 vol% 以下とすることが定められているが、通常の反応条件では、H₂ は基準値を上回ってしまう。燃焼熱 (発熱量) については、45 MJ/Nm³ (HHV 基準) と定められているが、純粋なメタンの発熱量は 39.7 MJ/Nm³ であり、基準を満たすには高熱量成分の混合が必要になる。このように申請者らは学術だけでなく、産業の観点でメタネーション反応を捉え、研究を行っている。

現在、申請者らは、エタノールと水素からエタンを生成する、エタノール脱水-水素化反応 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$) に着目している。水素の残存するメタネーション反応後ガスにバイオエタノールを添加し、反応させることで、①残存水素の除去と②熱量の向上を同時に実現できる。この反応で用いられる触媒として、現在、水素化に寄与する Pd と脱水に寄与する固体酸を組み合わせた二元機能触媒を開発している。

これまでに、パラジウムとケイタングステン酸を組み合わせた触媒 (Pd/HSiW/SiO₂) が高い初期活性を示すが、耐久性に課題があることを明らかにした。TEM や XRD による評価結果から、活性低下の原因は水蒸気によるケイタングステン酸の劣化であると予想しているが、乾燥雰囲気でのポスト分析では材料自体が変質しており、反応条件においてケイタングステン酸がどのように劣化していくのか、そのダイナミクスは明らかでない。高温高水蒸気雰囲気中で、ケイタングステン酸内部に水分子が入り込むことで、ケイタングステン酸 (W L-edge) の EXAFS が変化するはずであり、これを検証することで、劣化耐性のある担体の開発につなげる。また、WO₃/ZrO₂ に Pd を担持した触媒 (Pd/WO₃/ZrO₂) では、初期には活性が低いものの耐久性が高く、さらに反応条件で運用することで、経時的な活性向上が見られることが明らかとなっている。この現象のメカニズムは明らかとなっていないが、産業的に触媒を利用するためには、このような反応中の性能変化挙動の原因解明やその制御は極めて重要である。反応条件下での Pd, W の XAFS スペクトルの経時変化を収集し、この点についても検証を行う。

実験：

W L_{III}-edge (約 10 keV) 及び Pd K-edge (約 24 keV) の XAFS を透過法で測定する。両吸収端を同時に測定することはできないので、同じ実験を 2 回行い、それぞれ W と Pd のスペクトルを収集する。

測定条件は、250–350°C、0.3 MPa、30.4%CH₄ - 3.1%H₂ - 60.7%H₂O - 2.1%EtOH - 3.7%N₂ 雰囲気とし、これらの条件を達成するための装置類、セル、加湿装置、排圧弁、除湿器、ガスラインは申請者で準備する。また、この条件を達成できるのは BL14B2 しかない。本測定条件はメタネーションガスを模擬した条件となっている。

測定試料は 1%Pd/WO₃/ZrO₂ および 2%Pd/HSiW/SiO₂ とし 1%Pd/WO₃/ZrO₂ を優先して測定する。

結果および考察：

還元ガス流通前、還元ガス流通下、測定終了後(大気中)での、Pd/WO₃/ZrO₂ の W-L_{III} edge EXAFS スペクトルを Fig.1 に示す。k = 7Å⁻¹ 付近の箇所について、還元ガス流通下では大気中とは明らかにスペクトル形状が異なっており、還元ガス雰囲気下において、触媒中の WO₃ は構造変化を起していることが明らかとなった。

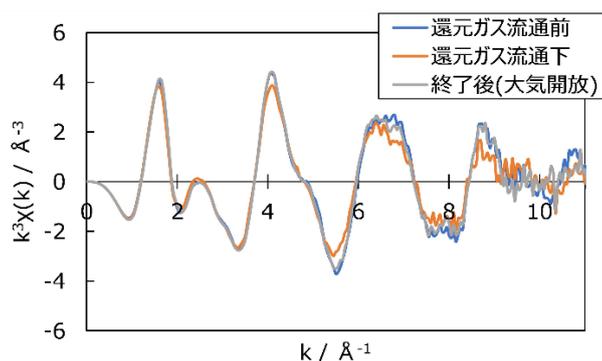


Figure 1 Pd/WO₃/ZrO₂ の W-L_{III} edge EXAFS スペクトル

今後の課題：

当初計画していた高圧高水蒸気分圧下での測定はできなかった。これは、液体供給系の脈動の影響により、水蒸気導入条件では反応管内圧の変動が起きることで、透過 X 線強度が安定しなかったことが原因であると考えられる。そこで、2022BII 期にはこれらの課題を解決した実験設備を使用し、水蒸気を含む反応ガス流通下での XAFS スペクトル測定に取り組む。

謝辞：

実験を遂行するにあたって、JASRI 産業利用推進室 本間様、大淵様、渡辺様に大変お世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。