

——一般論文——

還元ペロブスカイト型複酸化物触媒による
メタンと二酸化炭素との反応

(2000年4月13日受理)

吳 雲影^{*†}・元井昌司・杉山和夫・松田常雄・吉田泰彦^{††}

複酸化物 LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb}$) を水素で還元分解したもの ($\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ と略記) を触媒として CO_2 による CH_4 の改質反応を行い, 反応活性と触媒表面特性との関係を検討した. 873 K の反応では Sm と Eu を境に原子番号の高い希土類元素を含む触媒の反応活性はそれの低い元素の触媒より活性が著しく高かった. 特徴的な反応活性を示した還元分解 $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu}$) 触媒をとりあげて触媒表面特性について検討した結果, EuCoO_3 は LaCoO_3 , SmCoO_3 より還元されやすく, 還元後の $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒表面に金属コバルトとユウロビウムが確認でき, 高活性の原因に帰せられる. 同様な還元条件下, SmCoO_3 触媒は Co が十分還元されないため, 高活性にならない. また, $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ には比較的低温と高温域で働く二種類の活性点が存在し, SmCoO_3 触媒には 1073 K という高温域で働く活性点しか存在しないため, 873 K では活性を示さない. 還元分解後の LaCoO_3 触媒は CO_2 に対する親和性が強く, 容易に炭酸塩を生成し, 高温域でのみ分解されることより 873 K での反応活性は見られず, 反応を阻害している.

1 緒 言

メタンの二酸化炭素による改質反応は, 水蒸気改質反応に比べて生成ガス中の CO の割合が多く, 水素と CO の生成比率はおおよそ 1 である. そのため, この反応は水素と CO を反応させて有機化合物を合成する Fischer-Tropsch 反応のような C1 化学の原料供給源として有用である. また, メタンと二酸化炭素はともに温室効果ガスであるため, 本反応の促進は温室ガスの固定化という観点からも意義深いと思われる.

メタンと二酸化炭素の反応は吸熱反応であるため, 高温で反応させる必要がある. 通常, 触媒を用いてこの反応を進行させるが, 高温雰囲気のため触媒の損傷が大きく, また炭素の析出による劣化も観測される. したがって, より低温において反応活性を有する触媒の開発が望まれる.

近年, 種々の酸化物を $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 反応の助触媒または触媒担体として用いると, 触媒の活性が向上し, 炭素の析出が抑制されたという報告がある^{1)–6)}. 著者らはペロブスカイト型複酸化物である LaCoO_3 を固相還元によって得られた触媒が, 従来の含浸法による La_2O_3 にコバルトを担持した触媒より触媒表面上のコバ

ルトの分散度が高く, 1073 K の反応温度において高活性を有することを見いだした⁷⁾. 本研究ではランタン以外の種々の希土類元素を用いてペロブスカイト型複酸化物を調製し, 同様に固相還元を行って得られた触媒間に活性の違いが見られるか否かを検討した. その結果, EuCoO_3 還元分解触媒が大きな活性を示したので, 他の触媒と比較し, 活性の差が生じる原因について調べた.

2 実 験

2.1 触媒調製

LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb}$) の調製は以下の手順で行った. まず, Ln と Co のモル比が 1 : 1 になるように希土類酸化物と硝酸コバルトを硝酸 (1 mol L^{-1}) に溶かし, 続いてその水溶液を蒸発乾固した. そして得られた固体を空気流通下 623 K で 3 時間予備焼成した後, 空气中 1123 K (Gd, Dy, Er は 1273 K) で 5 時間焼成した. 各種試料を 60–100 メッシュにそろえて, 反応に用いた. 触媒の比表面積はいずれの触媒も $3\text{--}5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で, 還元後は $9\text{--}10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となり, 触媒の種類によって比表面積に大きな差は生じなかった.

2.2 反応装置および条件

反応には常圧固定床流通式反応装置を用いた. 長さ 30 cm, 内径 12 mm の石英製反応管に触媒 1 g を充填した. He を希釈ガスとし, ガス流量比を $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{He} = 10 : 10 : 60 \text{ mL min}^{-1}$ とした.

反応を始める前に触媒の前処理として水素還元をした. 還元条件は, 所定の温度にて水素ガスを 50 mL min^{-1} の流量で流し,

埼玉大学工学部応用化学科, 338-8570 浦和市下大久保 255

[†] 現在名古屋大学高温エネルギー変換研究センター, 464-8603 名古屋市千種区不老町 1 番

^{††} 東洋大学工学部応用化学科, 350-8585 川越市鯨井 2100

処理時間は3時間である。

反応は主として反応温度 873 K で行った。原料および生成物の分析はガスクロマトグラフ(島津 GC-8A)を用いた。

CH₄, CO₂ の転化率および CO, H₂, C₂ 化合物の選択率は次式により求めた。

CH₄(CO₂)転化率 =

$$\frac{[(\text{CH}_4(\text{CO}_2)\text{供給量}) - (\text{未反応 CH}_4(\text{CO}_2)\text{の量})]}{(\text{CH}_4(\text{CO}_2)\text{供給量})}$$

CO 選択率 = (CO 生成量) / (反応した(CH₄+CO₂)量)

H₂ 選択率 = (H₂ 生成量) / 2 × (反応した CH₄ 量)

また、物質収支は炭素を基準として求めた。

2.3 触媒物性測定

物性の評価には、粉末 X 線回折(XRD リガク RAD-C)、熱重量-示差熱分析(TG-DTA リガク PTC-10A)、赤外分光(FT-IR 日本分光 FT-IR550)、X 線光電子分光(XPS アルバック 558U-P)、昇温脱離(TPD 本間理研 TPD-1)、電子プローブ微小部分分析(EPMA 日本軽金属分析センターに依頼)、ICP 発光分光分析(ICP リガク JY-70C)の各分析機器を用いて行った。

X 線光電子分光測定では、還元、脱気処理したペレット状試料を Ar 雰囲気中 2 分間軽くスパッタリングしてから測定を行った。

XPS 測定結果による表面元素の量を定量的に求めた計算式⁸⁾は

$$\text{Ci} = \text{Hi} / (\text{Si} \cdot \text{Ti} \cdot \text{Ni})$$

である。ここで

Ci: i 元素成分の定量値, Hi: 測定元素のピーク高さ, Si: 測定元素の感度係数, Ti: 測定元素のゲート時間(ms), Ni: 測定元素の Sweep 回数。

$\text{Xi}\% = \text{Ci} / \Sigma \text{Ci}\%$ (Xi: 比率値, $\Sigma \text{Ci} = \text{C1} + \text{C2} \dots$ の合計)

CO₂ 吸着昇温脱離(TPD)測定では測定管内に試料(0.5 g)を入れ水素で還元後、873 K で 1 時間脱気した後、室温で CO₂ を吸着させ、He 雰囲気中 5 K/min の速度で昇温させた。脱離物はマイクロセンサーガスアナライザー(島津製作所 M-200)分析装置によって 3 分間隔でサンプリングし定性、定量を行った。

3 結果と考察

3.1 各触媒の反応活性

所定温度で焼成した LnCoO₃ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) 複酸化物の結晶相は XRD 法により同定した。その結果、各試料はいずれも ABO₃ ペロブスカイト構造の複酸化物となっていたが、Er と Yb の場合は Ln₂CoO₄ 複酸化物と Ln₂O₃ 酸化物および Co₃O₄ の相も観察された。

各触媒を反応前に 773 K で 3 時間水素還元処理を行った。水素還元後の試料を XRD で測定した結果、いずれも金属コバルトと希土類元素の酸化物からなることが見られた(以下水素還元分解した触媒を Co/Ln₂O₃ と略記)。

Fig. 1 は、上記の Co/Ln₂O₃ 触媒を用いて反応温度 873 K における反応結果である。生成物は、すべての触媒において H₂ と CO および微量の H₂O であった。各触媒の反応結果から Sm と Eu を境にして特徴的な結果が得られた。周期表原子番号の小さい前半グループの中で Pr, Nd, Sm を含む Co/Ln₂O₃ 触媒の場合、反応初期に CH₄ と CO₂ の転化率(以下活性の尺度とする)を示したが、30 分後に失活し、定常活性は得られなかった。また、

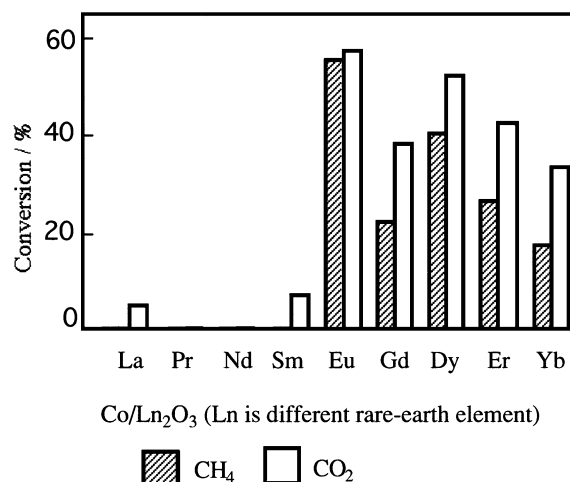


Fig. 1 Comparison of activity of the Co/Ln₂O₃ catalysts. Catalyst weight: 1 g, gas flow rate: CH₄=CO₂=10 mL min⁻¹; He=60 mL min⁻¹, reaction temperature: 873 K, reduction conditions: H₂ flow; 50 mL min⁻¹ for 3 h at 773 K.

Co/La₂O₃ 触媒では活性が全く見られなかった。一方、ランタノイド後半グループの Eu から Yb までの各元素を含む還元分解触媒では高い定常活性を示した。特に Co/Eu₂O₃ 触媒では CH₄, CO₂ の転化率比はほぼ 1:1 になり、他の触媒と比べ、CO₂+H₂→CO+H₂O 副反応の割合が少ない。

以上の反応結果から還元分解した Co/Ln₂O₃ 触媒の活性は Ln 元素の種類によって差が大きいことがわかった。その原因を究明するために活性が高い Co/Eu₂O₃ 触媒、希土類元素番号は Eu と隣で、反応活性に差を示した Co/Sm₂O₃ 触媒および反応温度 873 K で反応活性がなかった Co/La₂O₃ 触媒をとりあげて検討を行った。

3.2 Co/Eu₂O₃ と Co/Sm₂O₃ 触媒の検討

3.2.1 還元温度の影響: Co/Eu₂O₃ と Co/Sm₂O₃ 触媒に対して還元分解の温度は反応の活性に影響を及ぼすと考え、ここで還元温度を変えて反応活性の変化を検討した。

SmCoO₃ と EuCoO₃ 複酸化物を用いて 573–1073 K の還元温度で 3 時間水素で還元処理し、XRD 測定を行った。XRD 測定の結果はいずれの温度においても金属コバルトと Eu₂O₃ および Sm₂O₃ が同定できた。

異なる温度で還元した両触媒を用いて定常になったときの反応活性は Fig. 2 に示す。なお反応は 4 時間行った。触媒を還元しない場合、両触媒とも反応活性を示さなかった。EuCoO₃ 触媒の場合、還元処理により活性が出現し、還元温度を 573–973 K に変えても反応の定常活性には大きな差が見られなかった。反応温度 573 K と低い場合でも比較的高い活性を示したことは、たとえ還元不十分で酸化コバルトが存在していても反応するとき存在する CH₄ によってコバルト酸化物が還元されるためと考えられる。これは後述のように EuCoO₃ が SmCoO₃ に比べて還元分解されやすいためであろう。

一方、SmCoO₃ 触媒では 1073 K 以下の温度で還元する場合、反応開始 4 時間までいずれも活性は得られなかった。還元温度

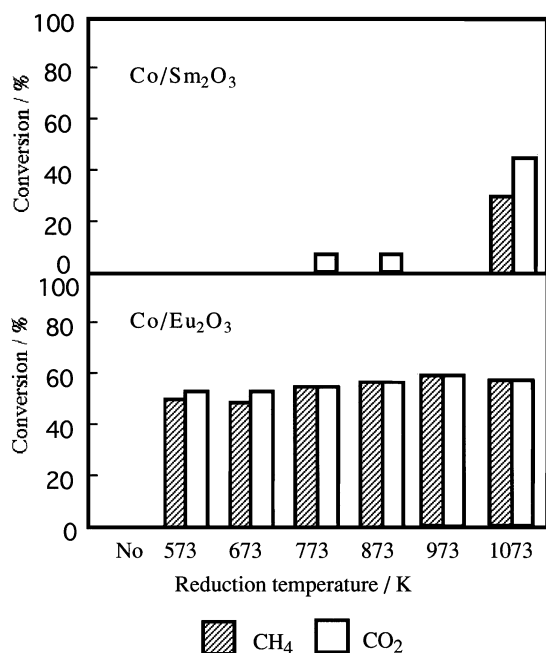


Fig. 2 The relationship between reduction temperature and conversion over Co/Sm₂O₃ and Co/Eu₂O₃ catalysts. Catalyst weight: 1 g, gas flow rate: CH₄ = CO₂ = 10 mL min⁻¹; He = 60 mL min⁻¹, reaction temperature: 873 K, reduction conditions: H₂ flow 50 mL min⁻¹ for 3 h. No: No reduction treatment.

を1073 K と高くすると Fig. 2 に示すように一定な活性が見られた。これは1073 K 高温での SmCoO₃ の還元分解が十分に進行しているため、触媒が活性を示したと考えられる。しかし、還元が不十分なら酸化コバルトの存在が見られるはずであるが、XRD の結果では低温でも還元分解後の SmCoO₃ 触媒は金属 Co と Sm₂O₃ の結晶ピークしか見られない。これについては還元分解が不十分な SmCoO₃ 触媒では酸化状態のコバルトが無定形状態になっているため、XRD の結果から酸化コバルトが見られなかったと考えられる。

また、EuCoO₃ を773 K で還元分解したものおよび SmCoO₃ を1073 K で還元分解したものの XRD 測定結果より Co の粒子径を求めたところ、前者は19.2 nm、後者では20.3 nm で大きな差は見られなかった。Fig. 2 の両者の反応活性を比較して前者の方が後者よりわずかに高かった。なお、SmCoO₃ を773 K で還元分解したものの XRD 測定結果では金属 Co のピークが非常に小さく、粒子径を算出するのは困難であった。

3.2.2 EPMA, XPS の結果: EPMA, XPS 表面分析により還元後の触媒表面のコバルトの状態および原子比を調べた結果を Fig. 3, 4 と Table 1 に示す。

773 K 還元後の両触媒の EPMA 表面分析を行った結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は Co/Sm₂O₃ 触媒の、Fig. 3(b) は Co/Eu₂O₃ 触媒の表面にあるコバルトの分布を示したものである。図中、白色部分がコバルトを示している。Co/Sm₂O₃ 触媒は Co/Eu₂O₃ 触媒に比べ白色部分が多く、これは試料表面に後者よりもコバルト量が多く分布して密度が高いことを表している。ICP 発光法によ

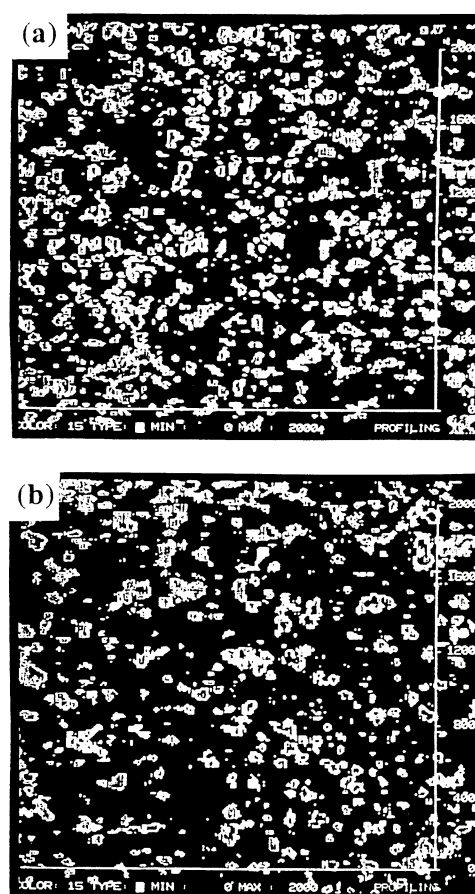


Fig. 3 EPMA image of (a) Co/Sm₂O₃ and (b) Co/Eu₂O₃. Reduction condition: H₂ flow 50 mL min⁻¹ for 3 h at 773 K.

Table 1 Comparison of composition ratios of catalyst surface by XPS

Catalyst	Ln (%)	Co (%)	O (%)
EuCoO ₃	18	20	62
Co/Eu ₂ O ₃ ^{a)}	42	8	50
SmCoO ₃	20	20	60
Co/Sm ₂ O ₃ ^{a)}	10	13	77
Co/Sm ₂ O ₃ ^{b)}	29	10	61

a) After reduction at 773 K.

b) After reduction at 1073 K.

り両触媒の成分を分析した結果では、どちらも量論的な組成の Co : Ln が 1 : 1 に保たれており、したがって Co/Sm₂O₃ 触媒の方が Co/Eu₂O₃ 触媒よりコバルトが表面に濃縮しているといえる。

XPS 法分析から表面元素組成を求めた結果を Table 1 に示す。その結果ではどちらの触媒も還元前のペロブスカイト構造より Ln : Co : O 比 (Ln = Sm, Eu) はほぼ 1 : 1 : 3 であるが、固相還元分解後、触媒表面の元素の組成比に大きな差が現れた。Co/Sm₂O₃ 触媒では表面の Co/Ln 比は Co/Eu₂O₃ 触媒のそれより大きい。また、O/Ln 比は Sm を含む触媒の方が Eu を含む触媒よりいずれの還元処理温度の場合でも大きい。O/Eu 比は1.2で、EuCoO₃ の還元分解で得られた Eu₂O₃ の O/Eu = 1.5 以上に Eu

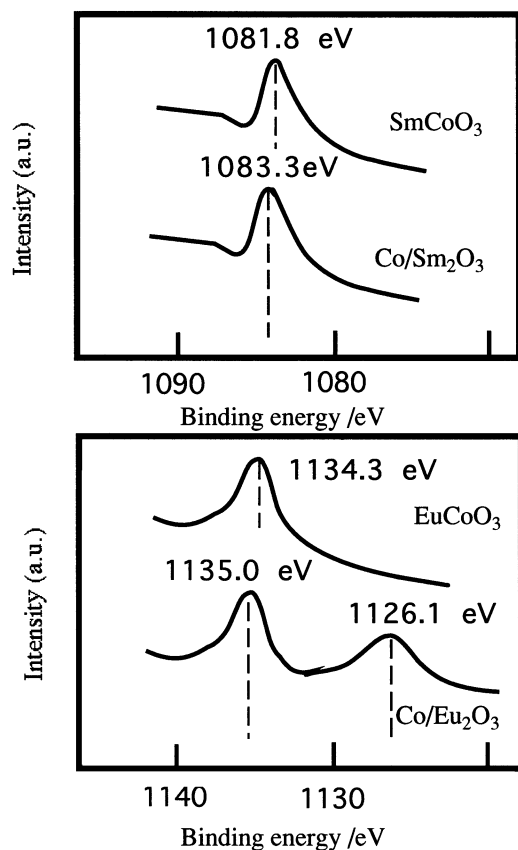


Fig. 4 XPS spectra of Sm $3d_{5/2}$ and Eu $3d_{5/2}$.

は還元されていることを示した。一方、O/Sm 比は773 Kで7.7、1073 Kで2.1で、酸素の割合が Sm_2O_3 の1.5より多く、 Sm_2O_3 以外に酸化されたコバルトの存在が推測できる。反応活性点は金属コバルトである⁷⁾⁹⁾ことが知られているので、酸化コバルトでは活性は発現できない。したがってEPMA測定ではCo/ Sm_2O_3 触媒表面のCoの密度が高いことが見られたが、反応に有効な金属コバルトの量が少なく、反応活性が十分に発揮されなかったと思われる。

以上の推測を確かめるのためにXPS測定から各元素の束縛エネルギーの値を求めた。Co/ Eu_2O_3 触媒では金属Co $2p_{3/2}$ の特徴的な束縛エネルギーのピーク(778 eV)⁸⁾¹⁰⁾が確認された。一方、Co/ Sm_2O_3 触媒ではCo $2p_{3/2}$ のピークは780 eVに現れた。これは Co^{2+} に基づくピークであるので773 Kで還元して得られたCo/ Sm_2O_3 触媒の表面のコバルトは酸化状態になっていることが示唆される。さらに測定から得られたピークを分離処理すると金属Coのピーク(778 eV)は見られたが、ピーク強度を比較するとその割合が非常に少ない。触媒の表面は酸化状態のコバルトが主に存在していることがわかった。

Fig. 4は EuCoO_3 と SmCoO_3 および各々を還元処理した試料中の希土類元素のXPS測定結果である。 SmCoO_3 試料に見られる束縛エネルギー1081.8 eVはペロブスカイト構造をとったときのSm $3d_{5/2}$ の値と一致した。また還元処理試料に見られる1083.3 eVの値は Sm_2O_3 のSm $3d_{5/2}$ の束縛エネルギーに等しい値であった。

EuCoO_3 試料に見られる1134.3 eVの束縛エネルギー値はペロブスカイト構造のEu $3d_{5/2}$ に基づくピークである。 EuCoO_3 を還元処理した試料の場合には2本のピークが出現した。1135.0 eVの値は Eu_2O_3 のEu $3d_{5/2}$ 束縛エネルギー値であるが、低エネルギー側の1126.1 eVのピークは金属EuのEu $3d_{5/2}$ 束縛エネルギー値⁸⁾¹⁰⁾に帰属できた。Co/ Eu_2O_3 試料の表面には2種類のEuの原子価状態(その中、一つは還元状態のEuである)が存在することがわかった。したがってCo/ Eu_2O_3 触媒では還元することにより Eu^{3+} より還元が進んだ Eu^0 ができたため、表面の酸素の割合が少なくなったといえる。XPSの測定結果からも EuCoO_3 の方が SmCoO_3 より還元分解されやすいことがわかった。

EuCoO_3 の場合、水素還元によって金属Euが生成したが、 SmCoO_3 の場合は金属Smは生成していない。金属Euが反応に影響を及ぼしているか否か、判定的なことはいえないが、恐らく反応中 CO_2 による金属コバルトの酸化を阻害して、触媒を高活性に保っているのであろう。

3.2.3 触媒表面での CO_2 の吸着挙動: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ の反応では、 CO_2 の解離が反応律速であるといわれている⁹⁾。 LnCoO_3 複酸化物を還元分解で生じた希土類酸化物は塩基性であるため、反応中の CO_2 の吸着および解離に影響を与えらると思われる。本研究では還元分解後、触媒表面にLn元素の割合が異なることを示したCo/ Eu_2O_3 触媒とCo/ Sm_2O_3 触媒を用いて CO_2 の吸着脱離実験を行った。Fig. 5は、773 Kで還元分解後のCo/ Eu_2O_3 とCo/ Sm_2O_3 触媒に室温で CO_2 を吸着させたのち 5 K min^{-1} の速度で温度をあげ、昇温脱離させた結果を示したものである。Co/ Eu_2O_3 触媒では613 K、838 K、973 Kに三つの脱離ピークが見られ、Co/ Sm_2O_3 触媒では623 K、958 Kに二つの脱離ピークが見られた。613 Kおよび623 Kでの CO_2 の脱離は、それぞれ還元分解して生成した Eu_2O_3 および Sm_2O_3 に吸着した CO_2 の脱離によるものといえる。なぜなら単独の酸化物(Eu_2O_3 , Sm_2O_3)に CO_2 を室温で吸着させ、同様に昇温脱離実験を行ったところ両酸化物とも620 K付近に CO_2 の脱離ピークが見られたからである。973 Kおよび958 Kでの CO_2 の脱離ピークはそれぞれCo/ Eu_2O_3 およびCo/ Sm_2O_3 触媒上に強く吸着した CO_2 によるもので、この脱離温度は873 Kの反応温度より高く、高温反応に関係する CO_2 分解の活性サイトと思われる。またCo/ Eu_2O_3 触媒では973 Kより低い838 Kに CO_2 の脱離ピークが見られる。二つの CO_2 の脱離点とも CO_2 の還元分解活性サイトであると思われる。特に低温側(838 K)に現れた CO_2 の脱離点はCo/ Eu_2O_3 触媒の高活性に関係していると考えられる。Co/ Sm_2O_3 触媒では838 K付近に脱離ピークは見られなかったことが、873 Kで活性を示さない原因と考えられる。両触媒の CO_2 脱離挙動の違いが恐らく両触媒表面のCo/Ln/Oの比に関係しているのであろう。

CO_2 の脱離のほかに両触媒とも H_2O 、COの脱離ピークが見られた(分析上の原因で各化合物の感度が異なるため、図は定量的なものではない)が、Co/ Eu_2O_3 触媒ではCo/ Sm_2O_3 触媒と異なり503 K付近より高温に至るまでCOの生成が見られる。触媒表面に吸着した CO_2 が $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ の反応によってCOが生成したと考えられる。また、 H_2O の生成も見られる。これは恐らく還元時に触媒表面に吸着していた水素が CO_2 の解離により生成した酸素原子と反応して生成したと考えられる。一方、Co/ Sm_2O_3 触媒でもCOの生成が認められる。Co/ Eu_2O_3 触媒とCo/ Sm_2

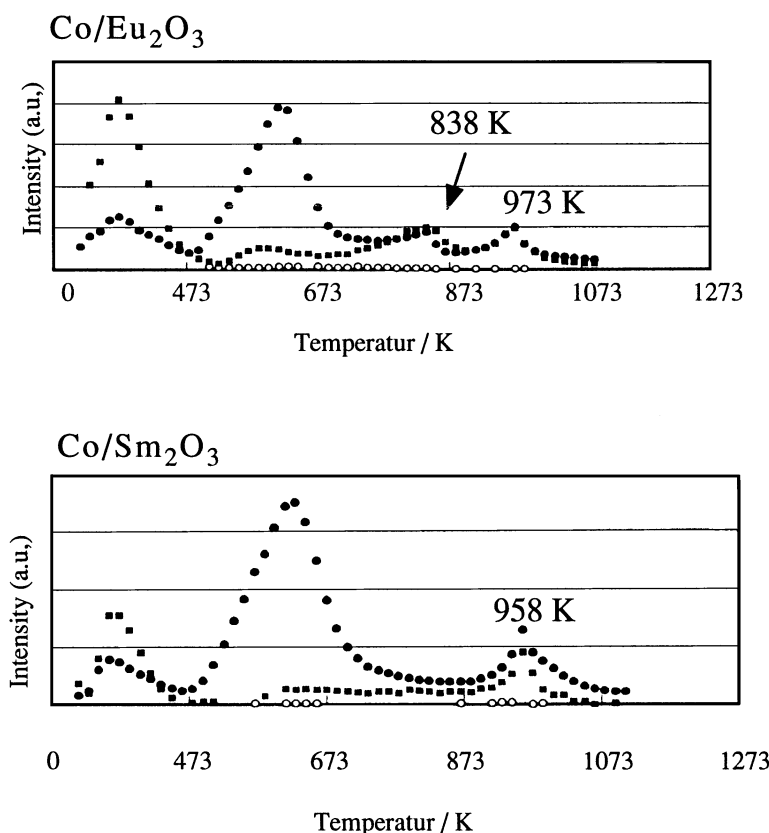


Fig. 5 TPD profiles of CO_2 adsorbed over $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ catalysts. Temperature was raised with the rate of 5 K min^{-1} .
○: CO, ●: CO_2 , ■: H_2O .

O_3 触媒の CO の生成開始温度はそれぞれ 503 K と 573 K であり, $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 触媒の方が CO_2 還元能力, 反応性が高いといえる¹¹⁾.

3.3 $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒の検討

還元前後および反応前後の $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒と $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 触媒の XRD 分析結果を Fig. 6 に示す. (a) と (d) は処理前の LaCoO_3 と EuCoO_3 触媒の XRD の分析結果を示す. (b), (e) は LaCoO_3 , EuCoO_3 触媒を 773 K で還元分解した触媒であり, (c), (f) は両触媒を 873 K で反応させたときの XRD 分析結果である. Fig. 6 の XRD プロフィールに見られるように, $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒は CO_2 との相互作用が最も強く, 反応後の試料において $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 構造の炭酸塩の生成と酸化コバルトの生成が確認された. 炭酸塩の生成はランタノイド酸化物の中, La_2O_3 の塩基性が最も強い¹²⁾ことが原因となる. その炭酸塩の生成によって反応が阻害され, $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒は活性を示さないと考えられる. 炭酸塩の生成温度を調べるために表面に吸着した CO_2 の FT-IR スペクトルおよび熱重量-示差熱 (TG-DTA) 測定を行った.

Fig. 7 は FT-IR の測定結果を示す. 図中(a)は Eu_2O_3 , La_2O_3 および Co_2O_3 の各酸化物に 873 K で CO_2 を吸着させ, 同温度で脱気処理した後の試料のスペクトルである. Eu_2O_3 と Co_2O_3 の試料のスペクトルは CO_2 処理前後において変化はなかったが, La_2O_3 の場合, 1467.6 cm^{-1} , 1368.2 cm^{-1} , 860.6 cm^{-1} に吸収ピークが観察された. これらのピークは, La_2O_3 表面上に形成された炭

酸塩に帰属¹³⁾¹⁴⁾できる.

(b)の(i)は LaCoO_3 を還元分解したもの, (ii)は(i)に CO_2 で処理したもの, (iii)は(i)を反応に用いた後の触媒のスペクトルである. CO_2 処理したものおよび反応後の試料表面に炭酸塩が形成されていることが見られる.

(c)は EuCoO_3 を LaCoO_3 の場合と同様に処理したときのスペクトルである. 見られるように $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ の場合には, CO_2 試料および反応後の試料どちらにも炭酸塩の形成に基づくピークは見られなかった. このように $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 触媒は CO_2 に対する親和性が弱く, $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒のように炭酸塩を形成しなかったことがわかった.

$\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{Eu}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) を行った結果を Fig. 8 に示す. TG-DTA の実験では触媒を 873 K で水素還元した後, 1 時間脱気処理してから実験を行った. Fig. 8 の(a), (b)は CO_2 雰囲気中室温から 1073 K まで昇温した結果で, Fig. 8 の(c), (d)は室温に戻してから He 雰囲気中でもう一度 1073 K まで昇温して測定を行った結果である.

Fig. 8 の(a), (b)から両触媒とも発熱ピークと重量増が見られた. $\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ 触媒ではその重量増は二段階になっている. これは還元されて生成した金属コバルト上で, CO_2 は $\text{Co} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}$ の反応によって生成した酸化コバルトによる重量増と $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ の反応によって炭酸塩の生成による重量増を

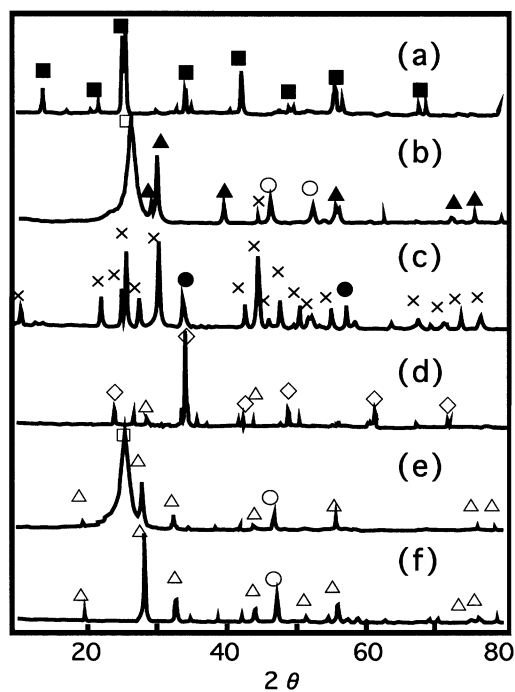


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of EuCoO_3 and LaCoO_3 catalysts.

LaCoO_3 (a) and EuCoO_3 (d) before reaction.

LaCoO_3 (b) and EuCoO_3 (e) reduced at 773 K by H_2 .

(c, f): The catalysts of (b) and (e) used in the reaction at 873 K.

■: LaCoO_3 , ▲: La_2O_3 , ×: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, □: Film, ◇: EuCoO_3 , △: Eu_2O_3 , ●: CoO , ○: Co .

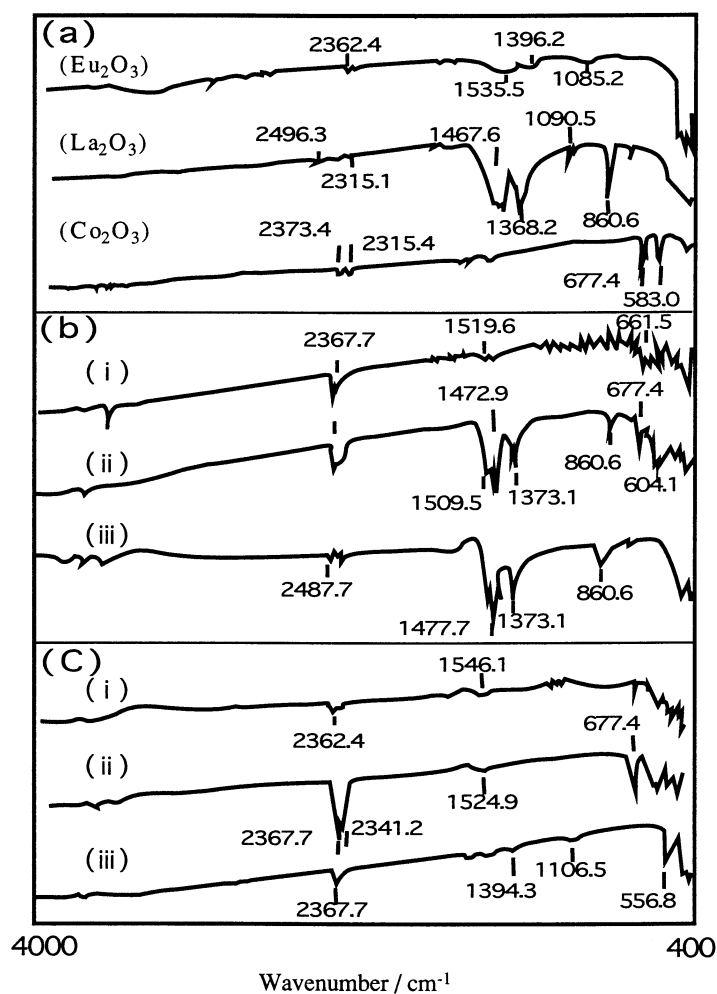


Fig. 7 FT-IR spectra of (a) CO_2 adsorbed on the oxides, (b) LaCoO_3 and (c) EuCoO_3 .

(i): Reduced at 773 K by H_2 , (ii): (i) treated with CO_2 at 873 K,

(iii): (i) after the reaction of $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ at 873 K.

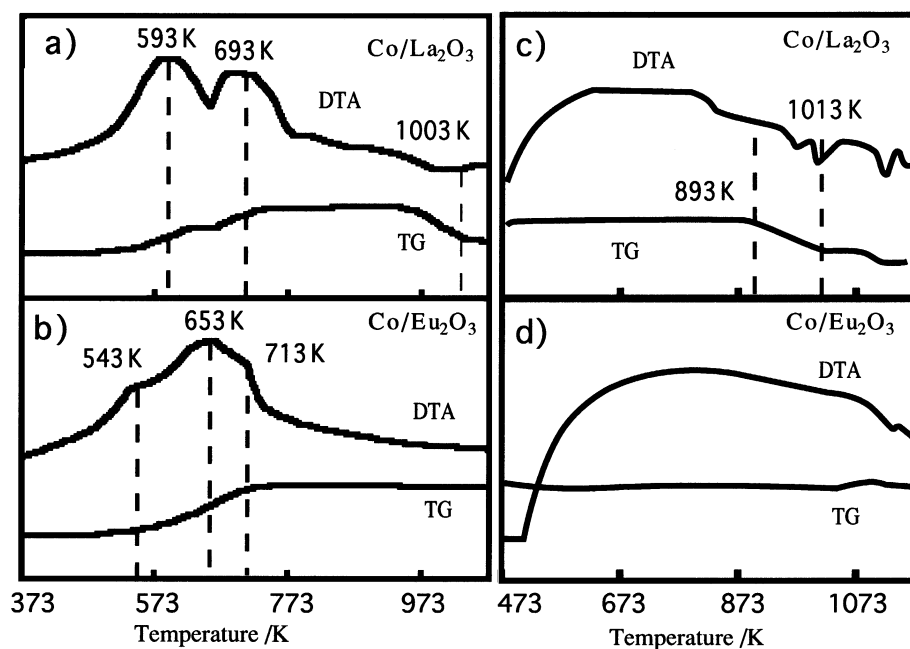


Fig. 8 TG-DTA curves of the catalysts obtained by the reduction of $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ and $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$. (a, b) in $\text{CO}_2 + \text{He}$, (c, d) He flow. Temperature was raised with the rate of 10 K min^{-1} .

考えられる。

693 K まで CO_2 中で昇温した $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒の XRD 測定結果では炭酸塩 ($\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$) の生成が確認できた。このことより, $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒の一段目の重量増は金属コバルトが酸化コバルトに酸化されることによるものと, 二段目の重量増はランタンの炭酸塩の生成によるものと考えられる。

さらに He 雰囲気下で昇温すると $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒では 1003 K で吸熱ピークとそれに伴う重量減が見られた (Fig. 8(c))。この重量減は炭酸塩の分解によるものと思われる。

一方, $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ では (Fig. 8(b)) 三つの発熱ピークが見られたが, 重量増は一段階だけであった。実験後の試料を用いて XRD と FT-IR の測定を行った。その結果より炭酸塩の生成が認められなかった。また He 雰囲気中, 生成した酸化コバルトは元の金属に還元されることができないので Fig. 8(d) では重量の変化は見られなかった。

以上の結果から CO_2 だけの雰囲気中では還元分解して生成したコバルトが酸化されて酸化コバルトになり, 特に $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ の方がその傾向が強いことがわかった。しかし, メタンが共存すると酸化コバルトは再び還元されると思われる (反応活性が見られることから)。一方, $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒ではランタンの炭酸塩を生成し, それがメタン共存下でも容易に金属状態のコバルトへの還元を阻害し, 触媒活性がなかったと考えられる。

EuCoO_3 , SmCoO_3 および LaCoO_3 をとりあげ反応活性の差異が生じる原因について調べてきた結果を総括すると, Fig. 1 で Eu より原子番号の大きい希土類元素を含むペロブスカイト型触媒で活性を示したことは EuCoO_3 の場合と同様の還元分解されやすさに起因すると思われる。しかし, EuCoO_3 分解触媒の場合と異なり CH_4 より CO_2 の転化率の方が高い。これは $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の副反応が起っていると考えられる。一方, 定常活性を示さなかった Pr, Nd よりなる Co を含むペロブスカイト型触媒では, 炭酸塩を生成していないことが確認されることから, これらの触媒は恐らく還元分解されにくく, 金属コバルトを容易に生成しないため, 活性が発現しないのだろうと思われる。

4 結 言

LnCoO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tb}$) 触媒を還元分解したものを用いて 873 K の比較的低温で $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 反応を行った結果および $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$, $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ および $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒をとりあげて検討を行った結果をまとめると以下の結論が得られる。

- 1) 773 K で水素還元した後, 873 K における反応活性は各希土類元素によって異なり, ランタノイド後半グループの Eu から Yb までの各元素を含む $\text{Co/Ln}_2\text{O}_3$ 触媒に活性が見られた。
- 2) 反応活性が異なる $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ と $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ 触媒に対して表面特性の検討結果, 活性が高い $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒は表面の Co/Ln 比および酸素の割合は, $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ 触媒のそれらより低い。その原因は EuCoO_3 触媒は還元されやすく, 還元分解後の $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒の表面に金属コバルトの他に還元状態の Eu が存在していることである。 $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ 触媒は $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒と比べ, 還元分解されにくく, 触媒表面に酸化状態のコバルトが存在している。そのため, $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ 触媒は活性を示さない。
- 3) CO_2 吸着脱離実験から $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒は 838 K で CO_2 脱離点が現れ, $\text{Co/Sm}_2\text{O}_3$ 触媒では見られない。これは $\text{Co/Eu}_2\text{O}_3$ 触媒の方が反応性が高い原因となる。
- 4) $\text{Co/La}_2\text{O}_3$ 触媒は反応物質である二酸化炭素により触媒の表面にランタンの炭酸塩を生成し, 873 K 温度で分解ができず,

反応を阻害している.

- 1) A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios, C. Mirodatos, *J. Catal.*, **172**, 118 (1997).
- 2) Z. Cheng, Q. Wu, J. Li, Q. Zhu, *Catal. Today*, **30**, 147 (1996).
- 3) Z. Zhang, X. E. Verykios, *Catal. Lett.*, **38**, 175 (1996).
- 4) Z. Zhang, X. E. Verykios, *Appl. Catal., A: General*, **138**, 109 (1996).
- 5) J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima, *Catal. Lett.*, **25**, 265 (1994).
- 6) J. S. Q. Perera, J. W. Couves, G. Sankar, J. M. Thomas,

Catal. Lett., **11**, 219 (1991).

- 7) Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 563 (1998).
- 8) “XPS ハンドブック”, パーキンエルマー (1979).
- 9) 中村潤児, 内島俊雄, 触媒, **35**, 479 (1993).
- 10) “機器分析のてびき(3)”, 化学同人, 東京 (1996), p. 166.
- 11) 富重圭一, 陳 仰光, 横山晃太, 藤元 薫, 触媒, **40**, 462 (1998).
- 12) 似島泰平, 中村悌二, 御園生誠, 表面, **21**, 206 (1983).
- 13) 菅野 亨, 小林正義, 日化, **1996**, 362.
- 14) L. H. Little 著, 長谷川正知ほか訳, “吸着と赤外線吸収スペクトル”, 化学同人 (1971), p. 49.

Catalytic Reforming of Methane with Carbon Dioxide on Reduced Perovskite-type Oxides

Yunying WU^{*†}, Shoji MOTOI, Kazuo SUGIYAMA, Tsuneo MATSUDA and Yasuhiko YOSHIDA^{††}

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Simo-ohkubo, Urawa-shi 338-8570 Japan

[†]*Present address: Research Center for Advanced Energy Conversion, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603 Japan*

^{††}*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University, 2100 Kuzirai, Kawagoe-shi 350-8585 Japan*

The reforming reactions of CH₄ with CO₂ diluted with He were carried out over the cobalt catalysts prepared from the perovskite structural oxides, LnCoO₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tb) and the relationship between the reaction activity and the surface properties of the catalysts were examined. The reaction activity at 873 K of the catalysts containing the rare earth element of higher atomic number than Eu was remarkably higher than that of the catalysts having lower atomic number than Eu.

The surface properties of the Co/La₂O₃, Co/Sm₂O₃ and Co/Eu₂O₃ catalysts decomposed from LaCoO₃, SmCoO₃ and EuCoO₃ were particularly examined. EuCoO₃ was reduced much easier to metallic cobalt and europium oxide than LaCoO₃ and SmCoO₃. The decomposed products by reduction were led to the catalyst with high activity. On the other hand, LaCoO₃ and SmCoO₃ were not fully and easily reduced and very small amount of cobalt oxides remained on the surface. The difficulty of reducibility of LaCoO₃ and SmCoO₃ caused the lost or low activity. The decomposed Co/Eu₂O₃ catalyst had two kinds of active sites which operated at relatively low (873 K) and high temperature (1073 K) regions. The other two kinds of catalysts had only one active site which operated at high temperature. This caused the lost or low activity at low temperature such as 873 K in the case of the latter. Especially the decomposed Co/La₂O₃ catalyst had a strong affinity to CO₂ and easily produced a lanthanum carbonate which was decomposed at high temperature (> 973 K). The formation of the carbonate inhibited the reaction, probably by the oxidation of the metallic cobalt on the catalyst surface.

~~~~~