

## [Regular Paper]

Improvement of Lifetime of Ni/Mordenite Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane by Support Modification with Alumina and Co-K LoadingSatoru MURATA <sup>†1)\*</sup>, Nobuyuki HATANAKA <sup>†2)</sup>, Koh KIDENA <sup>†3)</sup>, and Masakatsu NOMURA <sup>†2)</sup><sup>†1)</sup> Faculty of Art and Design, University of Toyama, Futagamimachi 180, Takaoka, Toyama 933-8588, JAPAN<sup>†2)</sup> Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, JAPAN<sup>†3)</sup> Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, JAPAN

(Received December 1, 2005)

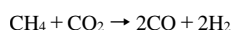
To improve the lifetime of catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane, Ni/H-mordenite catalyst was modified, which has high performance for the reaction. The unmodified catalyst was deactivated due to collapse of the zeolite structure at 1173 K, and the catalyst activity was reduced by carbon deposition at 923-973 K. Two methods of modification were evaluated to suppress deactivation of the catalyst. Firstly, surface modification of the mordenite support with alumina or titania resulted in no deactivation at 1173 K. XRD analysis of the fresh and the used catalysts showed higher stability of the modified catalysts. Secondly, Co-loading of nickel with cobalt and/or potassium resulted in suppression of the catalyst deactivation by carbon deposition at 973 K. Finally, a new catalyst with longer lifetime, Ni-Co-K/HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was prepared with activity maintained for more than 300 h at 973 K.

**Keywords**

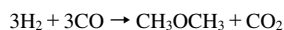
Methane dry reforming, Nickel cobalt potassium catalyst, Mordenite, Alumina

**1. 緒 言**

天然ガスの二酸化炭素改質は、(1) 温暖化ガスの削減、(2) 化学反応性の低い天然ガスを化学原料源として利用価値の高い一酸化炭素と水素に変換可能、(3) 二酸化炭素を含む低品位な天然ガス田の有効利用、(4) 水蒸気改質反応とは逆に下式に従って一酸化炭素/水素比の高い合成ガスを得ることが可能、等の観点から非常に有用な反応である<sup>1)~3)</sup>。



一酸化炭素/水素比の高い合成ガスは、下記のようなジメチルエーテル (DME) 製造プロセスと関連して近年着目されている<sup>4)</sup>。



天然ガスの二酸化炭素改質反応には、8~10族の金属が触媒活性を示すことが知られており、研究対象となってきた。ロジウムは反応初期の触媒活性が高く、また失活が遅いため、この反応の触媒として十分な性能を有しているが、工業用触媒として用いるにはかなり高価である。一方、ニッケルは触媒活性が高く、また安価であるため工業用触媒の最も有力な候補である。しかしながら、反応中に炭素分が析出するため失活が早く、耐コーキング性を持つ触媒の開発が研究課題となっている。このような背景のもと、ニッケルを標準的な担体—アルミナ、シリカ、チタニア、ランタナ、マグネシアなどに担持した触媒を

用いたメタンの二酸化炭素改質に関する研究が行われてきており、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の共担持<sup>5)~7)</sup>、塩基性担体の使用<sup>8)~11)</sup>、ニッケル以外の活性金属の共担持<sup>12)~14)</sup>、固溶体触媒の利用<sup>15)~17)</sup>、等の手法をとることで、ニッケル触媒上への反応中のコーク生成が抑制でき、長寿命の触媒を調製できることが報告されている。

著者らは、最近ゼオライトにニッケルを担持した触媒を用いて天然ガスの二酸化炭素改質を行い、ゼオライトの中ではH-モルデナイトが担体として優れていること、アルミナとH-モルデナイトを複合することでより劣化しにくい触媒を調製できることを見出し、報告した<sup>18)</sup>。しかしながら、ここで調製した触媒を用いた場合でも、高い空間速度条件や、Bourdard反応に有利な900 K程度の低温で反応を行った場合には反応時間の延長とともに触媒活性が著しく低下することが観測されている。本研究では、ニッケルを担持したH-モルデナイト触媒に対し、(1) 担体の表面修飾、(2) 助触媒の添加の検討を行い、その結果を援用することで、比較的寿命の長い触媒を調製することができたので報告する。

**2. 実 験****2.1. 触媒調製**

H-モルデナイト (以下、HM) は触媒学会の標準サンプルを用いた [JRC-Z-HM-20(4)]。

**2.1.1. HMのアルミナまたはチタニアによる修飾**

硝酸アルミニウム水溶液またはチタニウムイソプロポキシドの2-プロパノール溶液にHMを浸し、常温で1時間攪拌した後、

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: murata@tad.u-toyama.ac.jp

ロータリーエバポレーターを用いて溶剤を留去した。その後、空气中、373 Kで一晩乾燥し、空气中723 Kで3時間焼成することで、アルミナまたはチタニアで処理したHMを得た。以下、それぞれをHM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HM-TiO<sub>2</sub>と略記する。

### 2.1.2. 未修飾および修飾済みモルデナイト担体へのニッケル担持

触媒担体 (5 g) を硝酸ニッケル水溶液 [25 mM (1 M = 1 mol·dm<sup>-3</sup>), 100 ml] に入れ、空气中323 Kで1時間攪拌し、その後ロータリーエバポレーターで水を留去した。得られた粉末を373 Kで一晩乾燥し、反応に供した。

### 2.1.3. 助触媒の担持

ニッケルを担持した触媒1 gをナス形フラスコに入れ、助触媒1%に相当する量の金属塩(カリウムおよびカルシウムは炭酸塩として、それ以外の遷移金属では硝酸塩として)の水溶液100 mlを加え、323 Kで1時間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターを用いて水を留去し、373 Kで一晩乾燥した後、反応に供した。

## 2.2. 触媒活性試験

反応は、常圧管状流通式反応装置を用いて行った<sup>18)</sup>。調製した触媒0.2 g (0.6~1 mmに粉砕)を1 gの海砂(和光純薬工業製, 20~35 mesh)で希釈して、炉の中央部に置き、723 KでHe/O<sub>2</sub>混合ガス(4:1, 50 ml/min)気流下で1時間焼成、同じ温度でH<sub>2</sub>気流下(50 ml/min)で還元した。その後、反応温度(923~1173 K)まで昇温してメタンおよび二酸化炭素を導入して、反応を開始した。生成物は、流量を測定した後、ガスクロマトグラフ(島津GC-17型ガスクロマトグラフ, PoraPLOT QカラムおよびTCDを使用)を用いて定性、定量分析を行った。なお、チタニア修飾担体を用いた場合は、焼成および還元を1073 Kで行った。

### 2.3. 触媒の分析

BET表面積測定: 島津製作所製フローソープII2300型装置を用い、高純度窒素を吸着ガスとして行った。

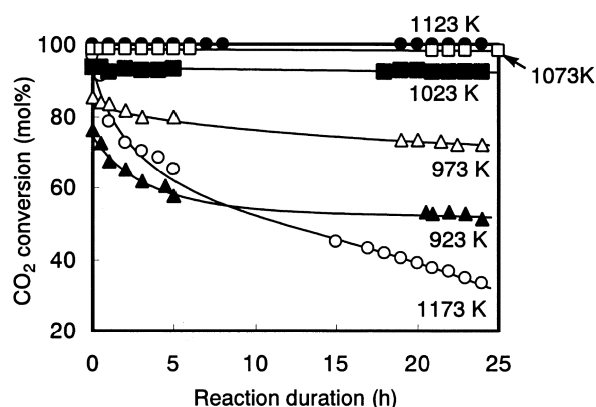
XRD測定: マック・サイエンス製MXP18XHF-SRA型装置を用い、以下の条件で測定した。管電圧40 kV, 管電流50 mA, サンプル0.04度, 線源Cu-K $\alpha$ , 検出器シンチレーションカウンター。

TPO測定: 反応後の触媒20 mgを島津製作所製TGA-50H型熱天秤にセットし、空気気流中(50 ml/min), 室温から1023 Kまで10 K/minで昇温し、その間の減量を測定した<sup>18)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1. アルミナおよびチタニアで修飾したHMを担体とした反応

我々は、以前の論文で3%のNiを担持したH-Y型ゼオライト(Ni/HY), HM(Ni/HM), Na-モルデナイト(Ni/NaM)を触媒として用いたメタンの二酸化炭素改質を行い、これらのゼオライト担体の中でHMを用いた場合、触媒の活性劣化速度が最も遅いことを見出している<sup>18)</sup>。しかしながら、Ni/HMを用いた場合でも原料ガス流量が多い場合や反応温度が低い場合には活性劣化が顕著に起こることが分かった。そこで、まず以前の研究で用いたNi/HM触媒の活性の経時変化の温度依存性を調べるため、923~1173 Kの温度範囲でメタンの二酸化炭素



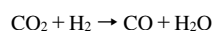
Total pressure 0.1 MPa, flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 20 : 20 : 40 ml/min, catalyst Ni/HM (0.2 g).

Fig. 1 Time Profile for CO<sub>2</sub> Conversion in the Reforming Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Ni/HM Catalyst

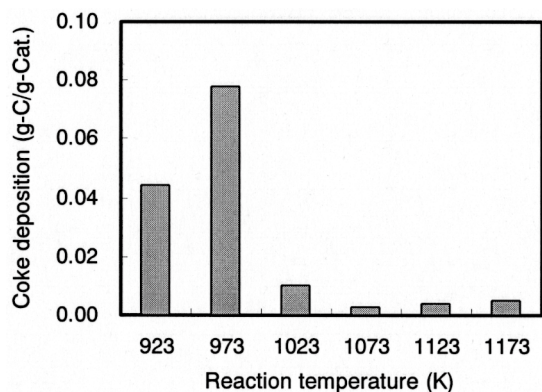
改質反応を行った。結果をFig. 1に示す。反応初期のCO<sub>2</sub>転化率は、反応温度の上昇とともに向上し、1123 Kではほぼ100%に達した。923 Kおよび973 Kで反応を行った場合、24時間後のCO<sub>2</sub>転化率は初期転化率の70~86%と顕著な活性劣化が見られた。1023 Kから1123 Kでの反応では24時間経過後もほとんど劣化は認められなかった。1173 Kで反応を行うと、24時間後にはCO<sub>2</sub>転化率は初期値の33%まで低下することが分かった。なお、メタン転化率はCO<sub>2</sub>転化率と同様の傾向が観測されたため、以下の検討ではCO<sub>2</sub>転化率のデータをもとに、議論する<sup>\*1)</sup>。

反応温度と触媒劣化との関連を検討するため、触媒上に析出した炭素質の量を熱天秤を用いて測定した。結果をFig. 2に示す。973 K以下の改質反応で用いた触媒上には顕著な炭素質析出が観測され、これが低温領域における活性劣化の主な原因と考えられる。一方、1023 K以上の温度での反応では、回収した触媒上には低温反応後の触媒と比較して、1/10程度の炭素質しか観測されなかった。これらの結果は低温反応では、Bourcard反応に有利な反応条件となり、炭素が析出したことを示すと考えられる。Bourcard反応は発熱反応であることから一般的に低温で起こりやすいことが知られており、本研究で用いた触媒でも同様の結果となったものと考えられる。1173 Kでの反応後の触媒上には炭素質はわずかしが観測されておらず、炭素質析出が活性劣化の原因ではないと考えられる。一つの可能性として高温ではHMの結晶構造の破壊が起こったため、

\*1) 1023 KにおけるCH<sub>4</sub>転化率/CO<sub>2</sub>転化率は0.92~0.93であった。最初に述べたCH<sub>4</sub>のCO<sub>2</sub>改質反応の式に従えば、CH<sub>4</sub>転化率とCO<sub>2</sub>転化率は等しい値となるはずであるが、改質反応の結果生成するH<sub>2</sub>が下式に従ってCO<sub>2</sub>を消費して水を生成するため、見かけ上CO<sub>2</sub>転化率が向上したのと考えられる。



実際、反応器の出口付近で結露を観測したこと、炭素収支(CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, COの合計)がほぼ100%であったことも、シフト反応が起こっていることを示唆している。なお、CH<sub>4</sub>転化率/CO<sub>2</sub>転化率は、反応温度や触媒によって大きく異なり、0.75~0.95という値となった。



Reaction duration 24 h. Total pressure 0.1 MPa, flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 20 : 20 : 40 ml/min, catalyst Ni/HM (0.2 g).

Fig. 2 Amount of Carbon Deposited on Ni/HM Catalysts in the Reforming Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>

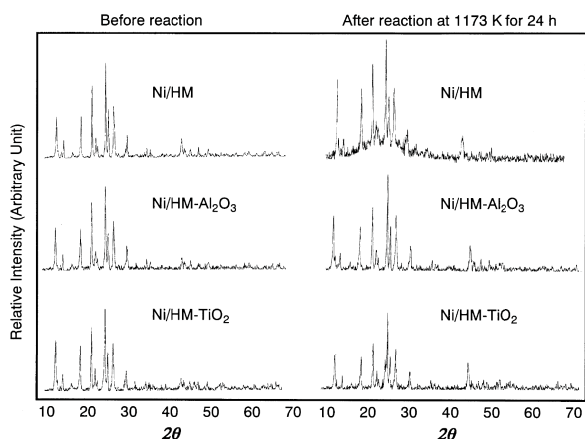
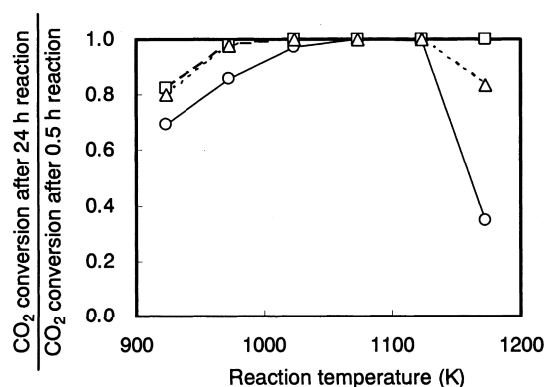


Fig. 3 XRD Diffractograms of Ni/HM and Modified Catalysts before and after the Reforming Reaction

ニッケル粒子のシンタリングが起りやすくなり、その結果として炭素析出が起りやすくなったのではないかと考えられる。1173 Kでの反応前後のXRD (X-ray diffraction) 測定結果を Fig. 3の上段に示すが、反応後の触媒のXRD回折パターンでは、ピーク強度の低下と線幅の増加が観測されており、HM結晶構造の破壊を示唆する結果となっている。

HM担体の熱安定性を改良する目的で、HM担体の表面を他の酸化物(アルミナまたはチタニア)で被覆する方法について検討した。含浸法によりHM表面をアルミナおよびチタニアで被覆した担体にニッケルを担持した触媒を調製し、改質反応を行った。結果を Fig. 4に示す。なお、アルミナおよびチタニアの添加量はHMに対しそれぞれ20%および10%とした。無修飾のHMを担体とした場合、反応温度が923 Kから高くなるに従って活性劣化が小さくなり、1023~1123 Kでは劣化がほとんど観測されなくなった。反応温度が1173 Kまで高くなると、24時間以内に活性は大幅に低下した。それに比較して、アルミナおよびチタニアで修飾したHMは活性劣化が小さく、973~



Total pressure 0.1 MPa, flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 20 : 20 : 40 ml/min, catalyst 0.2 g.

Fig. 4 Effects of Reaction Temperature on Catalyst Deactivation in the CO<sub>2</sub> Reforming of Methane with Ni/HM (○), Ni/HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), and Ni/HM-TiO<sub>2</sub> (△)

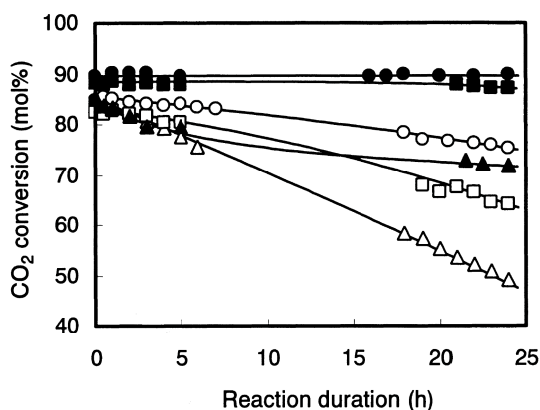
1123 Kでは劣化がほとんど観測されなかった。特に、アルミナで修飾したH-モルデナイトを担体とする触媒の場合、1173 Kでは24時間の反応時間内で活性劣化は全く観測されなかった。これら修飾触媒について詳細な知見を得る目的で、反応前後の触媒のXRD測定およびBET表面積測定を行った。結果を Fig. 3および Table 1に示す。Fig. 3より、無修飾の触媒とは異なり、修飾触媒では1173 K、24時間反応を行った触媒でもXRD回折パターンに顕著な変化は認められなかった。反応前後の触媒のBET表面積を測定したところ、HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とHM-TiO<sub>2</sub>では反応前後で大きな変化は見られないが、HMを担体とした触媒ではBET表面積の低下が観測された。回折図のNiに由来するピークの線幅からSherrerの式を利用してNiの平均粒子径を求めたところ、反応前の触媒では担体によらずいずれも5 nm以下であったが、反応後はNiの粒子径は増大しており、その程度はNi/HM>Ni/HM-TiO<sub>2</sub>>Ni/HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順となっていた。この序列は活性劣化の序列とよく対応しており、ニッケル粒子のシンタリングが触媒活性の劣化と相関していることを示唆している。すなわち、担体の安定性がニッケル粒子のシンタリング挙動に大きな影響を与えることが分かった。

前報<sup>18)</sup>では、HMとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を物理混合した担体に、ニッケルを担持した触媒を用いて天然ガスの二酸化炭素改質に関する検討を行っており、両者を混合することで劣化しにくい触媒が調製できることを報告している。本研究で用いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>修飾HM担体と、前報で用いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合HM担体を比較すると、どちらを用いた場合でも、HMを単独で担体とした場合と比較して、劣化しにくいことが分かっている。しかし、データを詳細に検討すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合HM担体を用いた場合、1023 K、CO<sub>2</sub>流速20 ml/minの条件では、24時間後の転化率は初期転化率の0.95倍とやや劣化しているのに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>修飾HM担体(本研究で調製した担体)の場合は同条件下で活性低下は認められなかった。この結果は、HMとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を単に物理混合した担体よりも含浸法により強く結合させた方が効果的であることを示している。

Table 1 Characterization of the Nickel Catalysts before and after the Reforming Reaction

Catalyst	Mean size of nickel particles [nm] <sup>a)</sup>		Specific surface area [m <sup>2</sup> /g] <sup>b)</sup>	
	before reaction	after reaction	before reaction	after reaction
Ni/HM	<5	45	356	300
Ni/HM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<5	18	212	215
Ni/HM-TiO <sub>2</sub>	<5	31	268	260

a) Determined by XRD diffraction. b) BET method.



[Conditions]

Solid mark (●■▲): flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 20 : 20 : 40 ml/min, total pressure 0.1 MPa, temp. 973 K, catalyst 0.2 g.

Open mark (○□△): flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 50 : 50 : 40 ml/min, total pressure 0.1 MPa, temp. 973 K, catalyst 0.2 g.

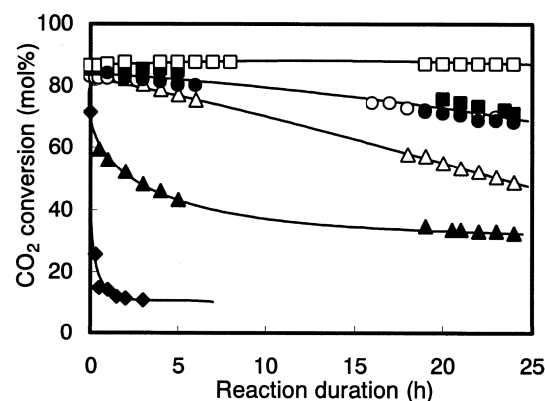
Fig. 5 Time Profile for CO<sub>2</sub> Conversion in the Reforming Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Ni-K/HM (○●), Ni-Ca/HM (□■), and Ni/HM (△▲) Catalysts

### 3.2. Ni/HM 触媒への助触媒の添加効果

3.1. で記したように、Ni/HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒として923~973 Kで反応を行うと、24時間の反応でCO<sub>2</sub>転化率は初期値の80%程度まで低下した。したがって、担体の修飾のみで活性劣化を抑えることは難しいと考えられる。そこで、助触媒の添加の効果について検討を行った。

炭素析出抑制を目的として、カリウムやカルシウムのような助触媒を用いた検討はいくつか報告例がある<sup>5)~7)</sup>。そこで、本研究で用いたNi/HM触媒に1%のカリウムまたはカルシウムを共担持して、メタンの二酸化炭素改質を行った (Fig. 5)。なお、反応温度は炭素質析出による触媒活性劣化が観測されやすい973 Kを選択した。原料ガスの流量が少ない場合、カリウムやカルシウムの共担持により活性劣化は抑えられ、24時間の反応ではCO<sub>2</sub>転化率に変化が見られなかった。しかしながら、原料ガスの流量を増加させるとCO<sub>2</sub>転化率は反応時間の延長とともに徐々に減少し、最も活性劣化が遅かったNi-K/HM触媒を用いた場合でも、24時間後にはCO<sub>2</sub>転化率は初期値の約90%まで低下した。したがって、アルカリ金属やアルカリ土類金属の添加だけでは、Ni/HM触媒の活性劣化を抑えるのに十分ではないと考えられる。

次に、メタンの二酸化炭素改質に触媒活性を示すと報告されている<sup>2) 8~10</sup>族の元素としてコバルト、鉄、およびその周辺



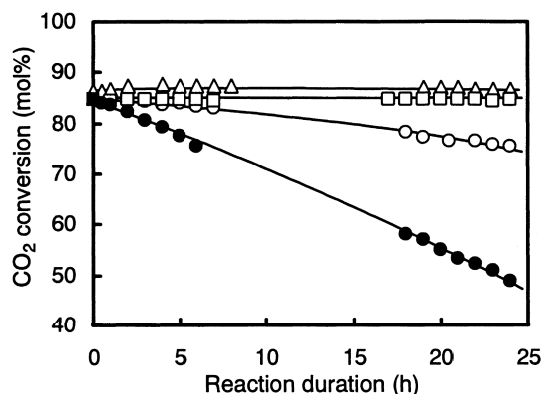
Conditions: flow rate [CO<sub>2</sub>] : [CH<sub>4</sub>] : [He] = 50 : 50 : 40 ml/min, total pressure 0.1 MPa, temp. 973 K, catalyst 0.2 g.

Fig. 6 Time Profile for CO<sub>2</sub> Conversion in the Reforming Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Ni-Co/HM (□), Ni-Mn/HM (○), Ni-Fe/HM (■), Ni-Zn/HM (●), Ni/HM (△), Ni-Cr/HM (▲), and Ni-Cu/HM (◆) Catalysts

元素としてクロム、マンガン、銅、亜鉛をNi/HMに共担持して改質反応を行った (Fig. 6)。なお、ニッケルの担持量は3%に固定し、第二成分の担持量は1%とした。初期のCO<sub>2</sub>転化率には第二成分の影響はみられなかったが、活性劣化速度には大きな変化が観測された。コバルトを共担持した場合、この条件では活性劣化はほぼ観測されなかった。マンガン、鉄、亜鉛を共担持した場合、Ni/HM触媒よりも活性劣化速度は低下したものの、24時間後のCO<sub>2</sub>転化率は初期転化率の80%程度に止まった。クロムおよび銅を共担持した場合、Ni/HMよりも性能は低下した。これらの結果をもとにすると、コバルトが有用な助触媒の候補となると考えられる。なお、ニッケルとコバルトを共担持した二元系触媒についての検討例は少ないが、Choudharyら<sup>19)</sup>やAikaら<sup>20)</sup>がニッケルとコバルトを共担持した触媒を用いてメタンの二酸化炭素改質について検討している。Aikaらは触媒について詳細な検討を行った結果、ニッケルとコバルトが担体上で合金相を形成しており、これが耐コーキング性が発現する原因と報告している<sup>20)</sup>。

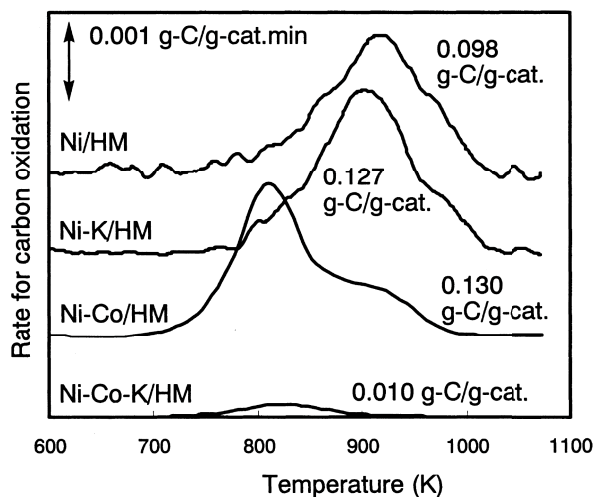
以上の検討で比較的良好な結果を示したコバルトとカリウムの双方を共担持した三元系触媒を調製して改質反応を行った (Fig. 7)。前述のようにNi/HMおよびNi-K/HM触媒では24時間以内に触媒劣化が観測されたが、Ni-Co/HMでは24時間で全く活性劣化は認められなかった。三元系触媒ではNi-Co/HM触媒と比べ、初期活性がやや低下したものの、24時間では活性劣化は認められなかった。反応後の触媒のTPO (temperature





Conditions: flow rate  $[\text{CO}_2] : [\text{CH}_4] : [\text{He}] = 50 : 50 : 40$  ml/min, total pressure 0.1 MPa, temp. 973 K, catalyst 0.2 g.

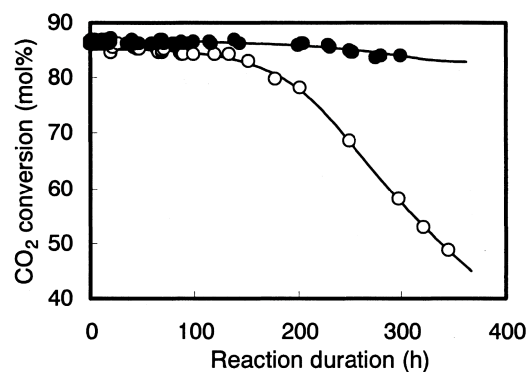
Fig. 7 Time Profile for  $\text{CO}_2$  Conversion in the Reforming Reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  over Ni-Co-K/HM ( $\square$ ), Ni-Co/HM ( $\triangle$ ), Ni-K/HM ( $\circ$ ), and Ni/HM ( $\bullet$ ) Catalysts



TPO conditions: from room temperature to  $800^\circ\text{C}$ , heating rate  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , under 50 ml/min of air.

Fig. 8 Differential TPO Profiles of the Catalysts after the Reforming Reaction with  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  (50/50/40 ml/min) at 973 K for 24 h and Amounts of Coke Deposition after the Reaction

programmed oxidation) 測定結果を Fig. 8 に示す。反応後の Ni/HM, Ni-K/HM, Ni-Co/HM 触媒上には  $0.1 \sim 0.15$  g-C/g-cat の炭素質が観測され、炭素質析出と触媒の活性劣化との相関はみられないように思われる。しかしながら、温度プロファイルを見ると、活性劣化が観測された Ni/HM および Ni-K/HM 触媒では重量減少曲線のピークが  $900$  K 付近にあるのに対し、活性劣化が観測されなかった Ni-Co/HM 触媒ではピーク温度は  $800$  K 付近に移動しており、炭素質の反応性が異なっていることがわかる。すなわち、触媒の活性劣化は炭素質の量だけでなく、質も関係していると考えられる。三元系触媒では炭素質析出量が他の触媒と比較して  $1/20$  以下となっていた。これはコバルトとカ



Reaction temperature 973 K, total pressure 0.1 MPa, flow rate  $[\text{CO}_2] : [\text{CH}_4] : [\text{He}] = 50 : 50 : 40$  ml/min, catalyst 0.2 g.

Fig. 9 Time Profile for  $\text{CO}_2$  Conversion in the Reforming Reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  over Ni/HM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\circ$ ) and Ni-Co-K/HM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\bullet$ ) Catalysts

リウムを共担持することで炭素質析出を効果的に抑制できていることを示している。

最後に、担体を HM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  とし、触媒活性種をニッケルのみとした場合と、コバルトとカリウムを共担持した場合について、長時間反応を行った (Fig. 9)。既に述べたように、Ni/HM- $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 24 時間程度の反応時間では活性劣化はほとんど認められなかったが、反応時間をさらに延長すると、反応開始 100 時間後から活性劣化が始まり、300 時間後には  $\text{CO}_2$  転化率は初期値の約 60% まで低下した。一方、コバルトとカリウムを共担持した触媒では、反応開始後 300 時間経過した後も  $\text{CO}_2$  転化率の低下はわずかな値にとどまった。これらの結果は、コバルトとカリウムを共担持することで、触媒活性の劣化を抑制し、長寿命の触媒を調製できることを示している。

#### 4. 結 論

本研究では、メタンの二酸化炭素改質反応において活性劣化の少ない触媒の開発を目指して Ni/HM 触媒の改良を行った。その結果、担体としてアルミナで被覆した H-モルデナイトを助触媒としてコバルトおよびカリウムを添加することで、0.1 MPa, 973 K, メタンおよび二酸化炭素の流量 50 ml/min の条件で 300 時間以上使用可能な触媒を調製できた。なお、反応前後の触媒を XRD, BET 表面積測定, TPO などで分析し、アルミナによる HM 担体の修飾は担体の安定性の向上に、コバルト担持は析出した炭素の重質化を防ぐために、コバルト-カリウム担持は炭素の析出を抑えるために機能していることを示唆する結果を得た。

#### 謝 辞

ゼオライト試料を提供いただいた触媒学会および関係の方々にお礼申し上げます。

#### References

- 1) Nielsen, J. R. R., Hansen, J. H. B., *J. Catal.*, **144**, 38 (1993).

- 2) Wang, S., Lu, G. Q., Millar, G., *J. Energy & Fuels*, **10**, 896 (1996).
- 3) Bradford, M. C. J., Vannice, M. A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 1 (1999).
- 4) Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishiguro, G., Yamada, M., *Fuel*, **81**, 1605 (2002).
- 5) Ruckenstein, E., Hu, Y. H., *Appl. Catal. A: General*, **133**, 149 (1995).
- 6) Frusteri, F., Arena, F., Calogero, G., Torre, T., Parmaliana, A., *Catal. Commun.*, **2**, 49 (2001).
- 7) Quincoces, C. E., Dicundo, S., Alvarez, A. M., Gonzalez, M. G., *Materials Lett.*, **50**, 21 (2001).
- 8a) Zhang, Z., Verykios, X. E., *Appl. Catal. A: General*, **138**, 109 (1996).
- 8b) Tsipourari, V. A., Verykios, X. E., *Catal. Today*, **64**, 83 (2001).
- 9a) Wei, J.-M., Xu, B.-Q., Li, J.-L., Cheng, Z.-X., Zhu, Q.-M., *Appl. Catal. A: General*, **196**, 167 (2000).
- 9b) Xu, B.-Q., Wei, J.-M., Wang, H.-Y., Sun, K.-Q., Zhu, Q.-M., *Catal. Today*, **68**, 217 (2001).
- 10) Montoya, J. A., Romero-Pascual, E., Gimón, C., Del Angel, P., Monzon, A., *Catal. Today*, **63**, 71 (2000).
- 11) Wang, J. B., Tai, Y.-L., Dow, W.-P., Huang, T.-J., *Appl. Catal. A: General*, **218**, 69 (2001).
- 12) Seok, S.-H., Han, S. H., Lee, J. S., *Appl. Catal. A: General*, **215**, 31 (2001).
- 13) Choi, J. S., Moon, K. I., Kim, Y. G., Lee, J. S., Kim, C. H., Trimm, D., *Catal. Lett.*, **52**, 43 (1999).
- 14) Provendier, H., Petit, C., Estournes, C., Libs, S., Kiennemann, A., *Appl. Catal. A: General*, **180**, 163 (1999).
- 15a) Tomishige, K., Chen, Y.-G., Fujimoto, K., *J. Catal.*, **181**, 91 (1999).
- 15b) Chen, Y.-G., Tomishige, K., Yokoyama, K., Fujimoto, K., *J. Catal.*, **184**, 479 (1999).
- 15c) Himeno, Y., Tomishige, K., Fujimoto, K., *J. Jpn. Petrol. Inst. (Sekiyu Gakkaishi)*, **42**, (4), 252 (1999).
- 16) Choudhary, V. R., Mamman, A. S., Uphade, B. S., *AIChE J.*, **47**, 1632 (2001).
- 17) Parvary, M., Jazayeri, S. H., Taeb, A., Petit, C., Kiennemann, A., *Catal. Commun.*, **2**, 357 (2001).
- 18) Inoue, H., Hatanaka, H., Kidena, K., Murata, S., Nomura, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 314 (2002).
- 19) Choudhary, V. R., Mamman, A. S., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 345 (1998).
- 20) Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K., Aika, K.-I., *J. Catal.*, **232**, 268 (2005).

## 要 旨

### メタンの二酸化炭素改質反応におけるモルデナイト担持ニッケル触媒の寿命安定化 —アルミナ処理およびコバルト、カリウム添加—

村田 聡<sup>†1)</sup>, 幡中 伸行<sup>†2)</sup>, 貴傳名 甲<sup>†3)</sup>, 野村 正勝<sup>†2)</sup>

<sup>†1)</sup> 富山大学芸術文化学部, 933-8588 富山県高岡市二上町180番地

<sup>†2)</sup> 大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻, 565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

<sup>†3)</sup> 大阪大学先端科学イノベーションセンター, 565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

メタンの二酸化炭素改質反応は重要な反応であるが、実用化に際して反応中の触媒活性劣化が激しいことが問題となっている。著者らは、触媒の寿命安定化を目的として研究を行った。著者らが以前の研究で使用した H-モルデナイト担持ニッケル触媒は 1023~1123 K 付近の反応温度で改質反応を行うと比較的高い活性を示すが、973 K 以下の反応温度では炭素質析出による活性劣化が、1173 K では担体の破壊によると思われる活性劣化がそれぞれ観測された。これらの活性劣化を抑制するため、二種類の触媒の修飾法について検討を行った。高温での担体破

壊については、H-モルデナイトのアルミナまたはチタニアによる修飾を行い、安定性の高い担体を得ることに成功した。一方、低温領域での炭素質析出については、種々の第二成分の添加効果について検討を行ったところ、ニッケルのほかにコバルトとカリウムを共担持することで、炭素質析出による活性劣化の少ない触媒を調製することができた。最後に両者を併せた触媒を調製し (Ni-Co-K/HM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、973 K で改質反応を行ったところ、この触媒は 300 時間以上使用可能であることを見出した。