

## I107

## 担持貴金属触媒によるCO選択メタン化反応

(東大院工) (正)菊地 隆司・多田 昌平・(正)赤松 憲樹・(正)菅原 孝・(工学院大工)(正)中尾 真一・(成蹊大) (正)浦崎 浩平・(正)里川 重夫

**1. 緒言** 固体高分子形燃料電池の燃料である水素を、炭化水素の改質反応により製造する際、副生するCOにより燃料極のPtが被毒されるため、CO除去が必要である。CO除去プロセスとしてCOメタン化反応が近年注目を集めている。メタン化反応によるCO除去では、改質ガス中に共存するCO<sub>2</sub>のメタン化が同時に進行すると、H<sub>2</sub>の消費や熱暴走が問題となる。このためCOメタン化反応の選択性を向上させる必要がある。本研究では、担持Ru触媒において、担体および水素還元処理のCOメタン化反応およびCO<sub>2</sub>メタン化反応への影響を検討した。

**2. 実験** 触媒は含浸法により調製した。担体にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (触媒学会参照触媒JRC-ALO-8)およびTiO<sub>2</sub> (触媒学会参照触媒JRC-TIO-4)を、前駆体としてRu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を用い、含浸した後500°C空气中で3時間焼成した。Ruの担持量は0.5もしくは2 wt%とした。COパルス測定によってCO吸着量を、CO<sub>2</sub>-TPDによりCO<sub>2</sub>吸着特性を評価した。反応試験は、固定床流通式反応装置に触媒を300 mg充填し、GHSV 10000 h<sup>-1</sup>で反応ガス(CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 0.175/17.9/70.9/11.1)を供給し行った。反応後の出口ガスはマイクロガスクロマトグラフにより分析した。また触媒の前処理として、300°Cまたは450°Cで30分間、5% H<sub>2</sub>/Ar中で還元処理を行った。

**3. 結果と考察** Ru担持量が0.5wt%のRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびRu/TiO<sub>2</sub>に反応ガスを供給した時のCO濃度の変化をFig. 1に示す。TiO<sub>2</sub>担持触媒の方がより低温でCO濃度が低下し、220°C付近でほぼ0となった。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持触媒では250°C付近と約30°C程度高い温度を要した。TiO<sub>2</sub>を担体に用いることで、COのメタン化活性が向上することが示唆された。またCO<sub>2</sub>のメタン化活性については、Ru/TiO<sub>2</sub>ではRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して抑制されることが示唆された。CO<sub>2</sub>-TPDの結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と比較して、TiO<sub>2</sub>のCO<sub>2</sub>吸着量は非常に少なく、担体のCO<sub>2</sub>吸着特性がCO<sub>2</sub>メタン化活性と関連しているものと考えられる<sup>1)</sup>。次に、還元前処理温度が活性に与える影響について検討した。Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、還元温度を300°Cから450°Cにあげると、COおよびCO<sub>2</sub>メタン化の活性のいずれもが低下した。このため、COを選択的にメタン化できる温度範囲はほとんど変わらず、高温側にシフトしたのみであった。一方、Ru/TiO<sub>2</sub>ではCOメタン化活性はほとんど変化しなかったが、450°Cでの還元処理によりCO<sub>2</sub>メタン化活性が低下し

たため、Fig. 2に示すようにCH<sub>4</sub>濃度が低下した。この結果、COメタン化活性をほとんど低下させずに、選択的にCOをメタン化できる温度範囲が拡大した。謝辞 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により行われたものである。参考文献 1) R.A. Dagle *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.* 326 (2007) 213.

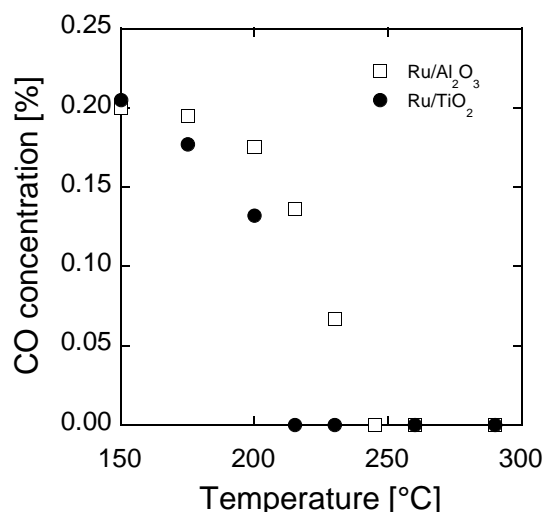


Fig. 1 CO concentration over 0.5wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/TiO<sub>2</sub> in methanation reaction. Reaction conditions: CO, 0.178%; CO<sub>2</sub>, 17.6%; H<sub>2</sub>, 71.1%; H<sub>2</sub>O, 11.0%; GHSV = 10000 h<sup>-1</sup>.

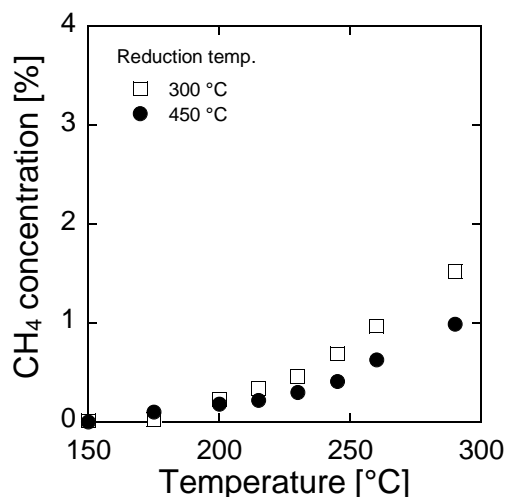


Fig. 2 Effect of reduction temperature on methanation activities over 0.5wt% Ru/TiO<sub>2</sub>. Reaction conditions: CO, 0.178%; CO<sub>2</sub>, 17.6%; H<sub>2</sub>, 71.1%; H<sub>2</sub>O, 11.0%; GHSV = 10000 h<sup>-1</sup>.

\*e-mail: rkikuchi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp