

ルテニウム触媒を用いた二酸化炭素による メタン改質反応

西 山 正 一
浅 川 哲 夫
佐々木 好 文
岡 田 久 則
鯉 江 泰 行

Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Ruthenium Catalysts

Masakazu NISHIYAMA
Tetsuo ASAKAWA
Yoshifumi SASAKI
Hisanori OKADA
Yasuyuki KOIE

Carbon dioxide is one of green gases most contributory to global warming. As a chemical approach to its reduction, we have investigated the conversion of carbon dioxide into useful synthesis gas through the catalytic reforming of methane with this gas over ruthenium catalysts.

Catalytic activity and life of the ruthenium catalysts were found to be dependent on the basicity of catalysts, i. e., the amount of carbon dioxide adsorbed on the surface of solid supports. Alumina containing calcium oxide proved to be best as support. Interestingly, deactivation of the catalysts became more pronounced as the feed ratio of carbon dioxide to methane was increased.

Based on the study of the deactivation mechanism of the ruthenium/calcium oxide/alumina catalyst systems, we propose the following guide as essential to further development of the ruthenium catalysts to be used for the methane-carbon dioxide reforming;

- i) Development of heat-resistant alumina with high calcium oxide content as a support.
- ii) Use of a feed gas with a carbon dioxide to methane ratio near unity.

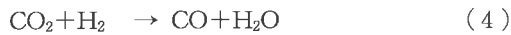
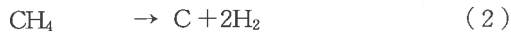
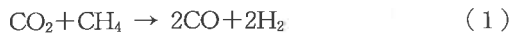
1. 諸 言

最近、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素の排出削減が地球環境保全の立場から緊急の課題として取り上げられ、二酸化炭素の削減・有効利用の方法として触媒還元による再資源化が注目されている。特に、

水素を還元剤としてメタノール、合成ガスに再資源化する報告は数多く見受けられ始めている。^{1),2)}

そこで、我々は二酸化炭素と同じ温暖化物質であり、且つ豊富に存在するメタンを還元剤として二酸化炭素を合成ガスに触媒的に変換・再利用することを目的として研究を開始した。

CO₂によるCH₄の改質反応(1)は、(2)、(3)、(4)式の素反応からなり熱力学的に平衡関係にあると考えられる。³⁾



(2)、(3)及び(4)式の温度(T;K)に対する平衡定数(K)の関係式(5)、(6)、(7)から温度に対するCO₂、CH₄の転化率及びカーボンの生成収率の関係(R=1.987)を求めると(Fig. 1)、

$$R * \ln(K) = 10.408 * \ln(T) + 3.5230 * 10^{-7} * T^2 - 0.004923 * T - 15207/T - 47.6 \quad (5)$$

$$R * \ln(K) = 6.731 * \ln(T) + 1.0499 * 10^{-6} * T^2 - 0.007832 * T - 39844/T + 1.49 \quad (6)$$

$$R * \ln(K) = 0.515 * \ln(T) + 5.2533 * 10^{-7} * T^2 - 0.0031165 * T - 9925.5/T + 8.378 \quad (7)$$

コーキング抑制、或いは転化率upのためには高温である方が有利であることがわかる。

しかし、高温反応では、a) ユーティリティーコストの増大、b) 触媒及び反応器材質の耐熱性等、種々の問題点が発生するため、できるだけ低温で活性を持ち、且つコーキングの少ない長寿命の触媒の開発が望まれる。

そこで、類似のメタン水蒸気改質反応において比較的低温で活性を示すルテニウム触媒⁴⁾を本反応に応用

して、長寿命の触媒の開発を行った。加えて、触媒劣化の機構を究明し、得られた結果をフィードバックすることで今後の更なる触媒改良の指針を得ることを目指した。

2. 実験方法

2-1. Ru触媒の調製

担体として用いるアルミナは、市販品(KHA-24(3mmφ 比表面積150m²/g)、住友化学製)をそのまま用いるか、或いはこれを960℃で焼成し、比表面積を61m²/gに調整して用いた。Na₂O、CaO、MgO、La₂O₃の担持方法は以下によった。担体を、これら金属の硝酸塩水溶液に含浸し、湯浴上で乾燥の後、800℃で空気気流下2時間焼成した。Ruの担持は、担体を塩化ルテニウム/エタノール溶液に浸漬し、50℃/250Torrで1時間エバポレーターで乾燥した後、10%水素気流下、700℃で2時間還元することにより行った。

2-2. 反応方法

反応は、常圧固定相流通式反応装置を用いて行った。典型的には、内径16mmφのSUS310S反応器に触媒1.5gを充填し、所定量のCO₂、CH₄をN₂でバランスさせたガスを流し(W/F=1.4g*h/mol)、700℃で反応を行った。生成したガスは、連続で全自動システムガスクロに注入し、分析した。

2-3. 触媒分析

CO₂吸着量及びRu粒子径の測定は、大倉理研製R-6015を用い、パルス法により行った。CO₂吸着量は、セルに充填したサンプルをAir流通下に室温から700℃まで20℃/分で昇温し、さらに700℃で10分加熱処理した後、Heでパージしてから150℃、及び500℃で測定した。

Ru粒子径は、サンプルを300℃で30分間水素により還元処理したのち、50℃にて測定した。

XPSは、約3mmφの球状触媒1個を試料台に固定して測定した(KRATOS, 12kV, 15mA(Mg))。

3. 実験結果と考察

3-1. Ru/Al₂O₃触媒の活性・寿命試験(20h)

CO₂によるCH₄改質反応は、吸熱反応であることから高温を必要とするため、高温下で生じる触媒表面積の低下が活性低下の大きな要因であろうと考えられた。そこで、あらかじめ高温下で前処理し表面積を小さくしたアルミナ担体を用いて触媒を調製し、その活性と

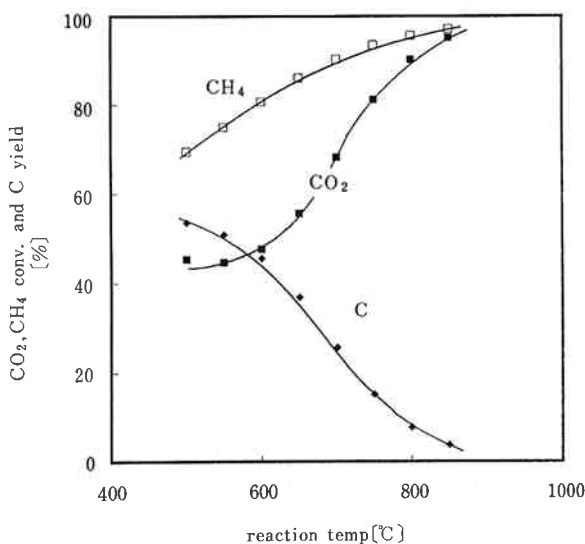


Fig. 1 Temperature dependance of CO₂ or CH₄ conversion and C yield on equilibrium at atmospheric pressure, CO₂/CH₄=1.

Table 1 Ru particle size, surface area and catalytic activity over 0.1% Ru supported on Al₂O₃ calcined at the different temperature during the CO₂-CH₄ reforming at 700°C, CO₂/CH₄=1, the partial pressure of N₂=0.6atm

	calcined at 500°C		calcined at 960°C	
	new	used	new	used
Ru size/nm	4.8	5.6	4.2	5.1
surface area/m ² ·g ⁻¹	156	131	62	62
conv./mol%	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
1hr	83.0	78.5	20.8	15.5
20hr	72.2	67.4	2.5	4.6

Table 2 Amounts of adsorbed CO₂ on various basic oxides supported on Al₂O₃

	Amounts of adsorbed CO ₂ cc/g	
	150°C	500°C
8% Al ₂ O ₃	0.21	0.0
8% MgO	0.214	0.001
0.5% Na ₂ O-8% Al ₂ O ₃	0.738	0.0
4% MgO-8% Al ₂ O ₃	0.705	0.031
8% La ₂ O ₃	1.30	0.019
8% CaO	1.108	0.124

活性低下速度を測定し、表面積の大きな触媒と比較検討した (Table 1)。

高表面積を持つアルミナ (500°C焼成) にRuを担持した触媒は、高い初期活性を示し、反応20時間後の活性低下は10%程度であった。一方、高温処理し (960°C焼成)、表面積を小さくしたアルミナを担体とする触媒は、初期活性が低いばかりでなく、反応中においても活性低下が著しく、20時間後にはほとんど活性が失われた。

この高温処理したAl₂O₃に担持したRu触媒の金属粒子径及び表面積は、反応の前後で変化がなかったことから、触媒の活性低下の原因は、Ruのシタリングや表面積の低下以外にもあることがわかった。

アルミナは、高温処理するとその表面の水酸基量が減少し、CO₂吸着能が低下することが報告されている⁵⁾。そこで、高温処理したアルミナ担体の表面にCO₂吸着能の高い塩基性酸化物を担持したルテニウム触媒を調製し、触媒活性や寿命と触媒のCO₂吸着量の関係を検討した。

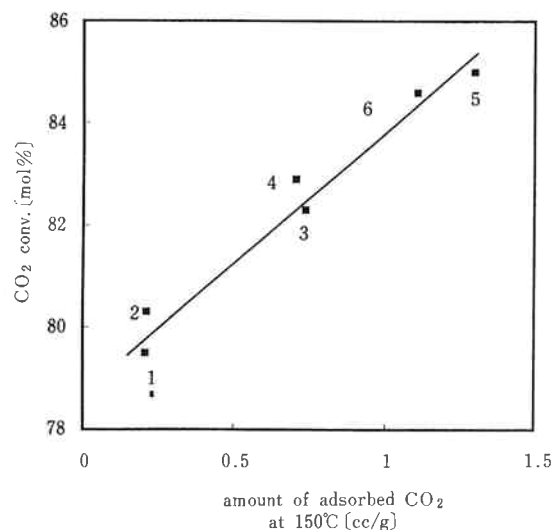


Fig. 2 Relation between CO₂ conversion and the amount of adsorbed CO₂ at 150°C over M/Al₂O₃ which was dehydrated at 700°C by air.

- 1) M; 8% Al₂O₃, 2) M; 8% MgO,
3) M; 0.5% Na₂O-8% Al₂O₃,
4) M; 4% MgO-4% CaO,
5) M; 8% La₂O₃, 6) M; 8% CaO

3-2. Ru/塩基性酸化物/Al₂O₃触媒の活性とCO₂吸着能

3-2-1. 初期活性とCO₂吸着能の相関

種々の塩基性酸化物をアルミナ（比表面積；61m²/g）に担持し、150℃と500℃におけるCO₂吸着量を測定した（Table 2）。

これらの塩基性酸化物担持アルミナにRuを担持した触媒による反応活性と、150℃で測定したCO₂吸着量との関係をFig. 2に示す。CO₂吸着量とCO₂転化率の間に正の相関関係が得られ、担体のCO₂吸着量、即ち、塩基点量が多いほど触媒活性が高いことがわかった。Ru上でメタンが分解して生成する水素及び活性なカーボン、近傍の触媒表面上のCO₂吸着サイトで活性化されたCO₂と反応し、COを与えるものと考えられる。本反応では、より多くのCO₂吸着サイトを持つことが、高い活性の発現に重要であることが示唆された。

3-2-2. 触媒寿命とCO₂吸着能

触媒活性劣化も、表面のCO₂吸着能の低下と関連付けられると考え、塩基点量と触媒寿命との関係を検討した。

Table 2 に示された500℃でのCO₂吸着量と活性劣化速度との関係をFig. 3に示す。なお、活性低下速度は、

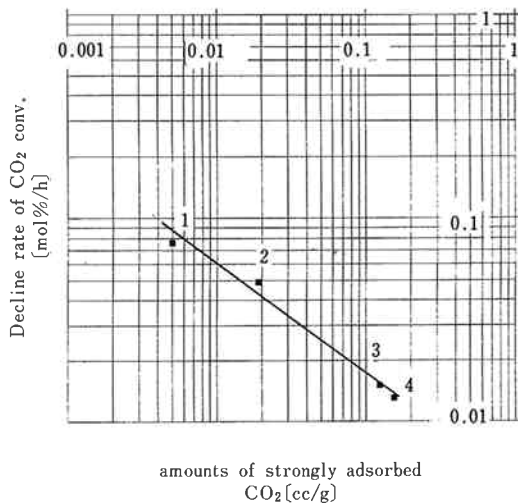


Fig. 3 Relation between the decline rate of CO₂ conversion and the amount of strongly adsorbed CO₂ during the CO₂-CH₄ reforming at 700℃, the partial pressure of N₂=0.1atm, W/F=1.4g *h/mol.

1. 0.5%Ru/Al₂O₃ (156m²/g)
2. 0.5%Ru/8%La₂O₃/Al₂O₃ (61m²/g)
3. 0.5%Ru/8%CaO/Al₂O₃ (61m²/g)
4. 0.5%Ru/16%CaO/Al₂O₃ (61m²/g)

200時間の寿命試験を行い、その結果をもとに1時間当たりの活性低下速度を最小二乗法により求めた。その絶対値を縦軸に、また強塩基点量を横軸に両対数プロットすると直線関係が得られた。

500℃でCO₂が吸着している塩基点は、強塩基点と見なすことができる。即ち、強塩基点が多いほど、触媒劣化速度が小さいことがわかった。

特に、CaOを含むAl₂O₃担体に担持したRu触媒は、他の塩基性酸化物を含む担体に担持した触媒より、高活性で、かつ良好な寿命をもつことがわかった。

CO₂の吸着量が高いほど、触媒活性が高く活性劣化が小さいことから、触媒の寿命は、フィードするガスのCO₂/CH₄モル比に影響されると予想された。そこで、ガス組成を変化させ、触媒寿命への影響を検討した。

3-3. CO₂/CH₄モル比が活性・寿命に及ぼす影響

3-3-1. 反応結果

Fig. 4に、フィードガスのCO₂/CH₄モル比を変えたときの触媒寿命への影響を示した。寿命試験は、窒素分圧0.1atm、反応温度700℃、W/F=1.4g *h/molと固定し、CO₂/CH₄比を1, 2, 3と変化させて行った。Fig. 4に見られるように、予想に反して、CO₂分圧が高くなるに従い、活性劣化速度が高くなることがわかった。

この活性劣化原因として、反応中に生成する少量のH₂Oによる塩基点の変質、原料メタンから生成するカーボンによる活性点の被毒、あるいはCO₂によるRu金属の変化が考えられる。そこで、それぞれの要因が

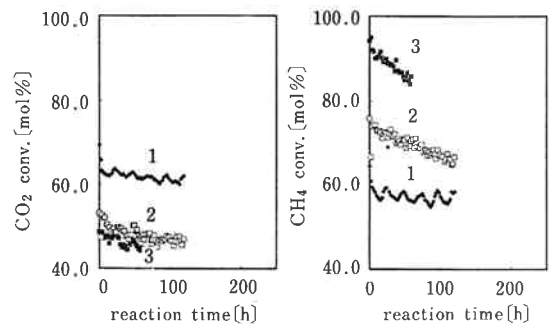


Fig. 4 Time course of CO₂ and CH₄ conversion over 0.5%Ru/8%CaO/Al₂O₃ during the CO₂-CH₄ reforming at 700℃, W/F=1.4g *h/mol, the partial pressure of N₂=0.1atm in the different CO₂/CH₄ mol ratio.

- 1) CO₂/CH₄=1, 2) CO₂/CH₄=2,
- 3) CO₂/CH₄=3.

Ru/CaO-Al₂O₃触媒の活性低下にどう影響するかを検討した。

3-3-2. 劣化原因の究明

1) 水の影響

H₂Oによって、CaO/Al₂O₃担体が相変化し、触媒表面上のCO₂吸着サイトが減少している可能性があると考えられた。そこで、反応前後の触媒のXPS測定を行い、Caの結合エネルギーを比較した (Fig. 5)。その結果、CO₂/CH₄比=1及び3のどちらの場合でも、反応前後でCaの結合エネルギーに変化がなく、塩基点は変質していないことが明らかとなった。さらに、あらかじめH₂Oをフィードガス中に加えて120時間加熱処理した触媒と、通常の反応を120時間行った触媒の活性を比較したが、両者に差は全く認められなかった (Table 3)。

これらの結果から、触媒の活性劣化は、H₂Oの影響をほとんど受けないと結論付けられる。

2) カーボンの吸着

もしカーボンが触媒表面に析出して活性劣化を引き起こしているとするれば、デコーキングによって触媒活

性は賦活すると考えられる。活性劣化した触媒にCO₂のみを導入すれば、反応式(3)に従って触媒表面のカーボンは取り除かれ、活性が戻るはずである。

カーボン析出を生じ易いNi触媒は、本反応条件下で容易に活性劣化を起こし、かつ反応途中、700℃でCO₂のみを2時間導入することによって完全に賦活できることがわかった (Fig. 6)。一方、本研究で開発したRu/CaO-Al₂O₃触媒では、CO₂を導入して再生を試みるも、活性はほとんど戻らなかった。

この結果から、本触媒系では、活性劣化は、カーボンの析出に起因していないことが示唆された。

Table 3 Comparison of catalytic activity over 0.5% Ru/8%CaO/Al₂O₃ after H₂O-treatment with that of no treatment during the CO₂-CH₄ reforming at 700℃, W/F=1.4g*h/mol, CO₂/CH₄=1, the partial pressure of N₂=0.6atm

	Conversion/%	
	CO ₂	CH ₄
H ₂ O treatment	81.3	78.4
none*	81.0	78.5

H₂O-treatment was done at 700℃, W/F=1.4g*h/mol, CO₂/CH₄/H₂O/N₂=80/80/75/240cc/min for 120hrs.

*conversion was measured after CO₂-CH₄ reforming at 700℃, CO₂/CH₄=1, the partial pressure of N₂=0.6atm for 120hrs.

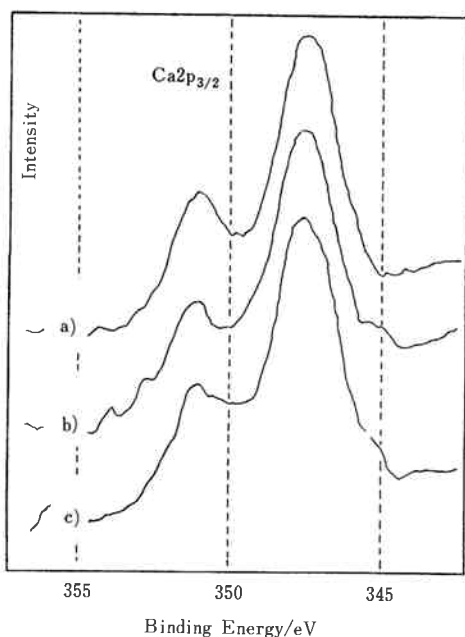


Fig. 5 XPS spectra of Ca2p_{3/2} on the fresh or used 0.5%Ru/8%CaO/Al₂O₃ catalyst.

- a) new catalyst
- b) CO₂/CH₄=1, W/F=1.4g*h/mol, the partial pressure of N₂=0.6atm, reaction temp (time) =700℃ (200hr)
- c) CO₂/CH₄=3, W/F=1.4g*h/mol, the partial pressure of N₂=0.1atm, reaction temp (time) =700℃ (60hr)

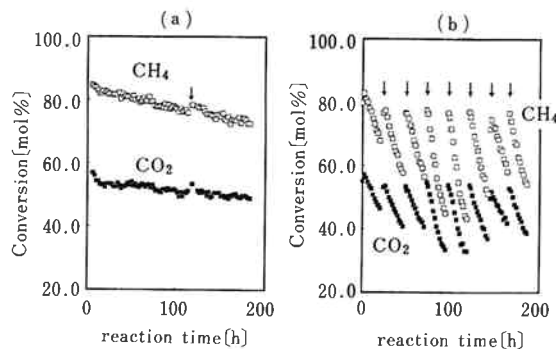


Fig. 6 The regeneration test of 1%Ru/8%CaO/Al₂O₃(a) and 1%Ni/8%CaO/Al₂O₃(b) with CO₂.

- Regeneration was done at 700℃, 85vol%CO₂ flow for 2hrs. At the point where is indicated by an arrow on Figure, regeneration is done.
- The reforming of CH₄ with CO₂ was operated at 700℃, CO₂/CH₄=2, W/F=1.4g*h/mol, the partial pressure of N₂=0.1atm.

Table 4 Some characteristic data of 0.5%Ru/8%CaO/Al₂O₃ in the different treatment

	Ru conc. /wt%	Ru3p _{3/2} /eV	Ru/Al* mol-ratio*100	Ru size /nm
a)	0.8	462.28	0.92	6.9
b)	0.9	462.58	0.86	12.9
c)	0.9	462.09	0.66	30.8

*surface of Ru catalyst

a) Fresh catalyst, b) CO₂/CH₄/N₂=240/120/40cc/min, temp(time)=700°C (280hrs),

c) CO₂=20cc/min, temp(time)=700°C (140hrs)

Table 5 Comparison of catalytic activity of 1%Ru/8%CaO/Al₂O₃ catalyst after CO₂-treatment at 700°C, CO₂=20cc/min for 140hrs with that of fresh catalyst.

	Conversion/%	
	CO ₂	CH ₄
CO ₂ treatment	42	63
none	56	84

• CO₂-CH₄ reforming was done at 700°C, W/F=1.4g*h/mol, CO₂/CH₄=2, the partial pressure of N₂=0.1atm

3) CO₂によるRuの影響

次に、CO₂が触媒表面のRu金属を変化させ、触媒活性を低下させ得るかを検討した。

可能性のあるRuの変化として、次の3つがあげられる。1つは、CO₂によってRuが酸化され、揮発し易いRuO₄となって反応系外へ飛散すること、Ruが担体上の表面酸素と結合して触媒機能を喪失すること、あるいはRuがシンタリングすることが考えられる。

Table 4 に、触媒表面のRuが反応中やCO₂処理によってどう変化しているのかを、XPS, ICP, パルス法によって検討した結果を示した。

サンプルとして、反応前のRu/CaO-Al₂O₃触媒 (a) 窒素分圧0.1atm, CO₂/CH₄モル比2, 700°Cで280時間反応させた触媒 (b)、及びCO₂のみで140時間処理した触媒 (c) の3つを検討した。

Table 4 に示されるように、3つのサンプル中のバルクRu濃度はほぼ同じであることから、反応やCO₂処理によって、Ruは系外へ飛散していないことがわかった。

また、XPSにおけるRu3p_{3/2}の結合エネルギーは、Ruの価数を示すが、反応前後、及びCO₂処理前後で変化していない。これは、Ruが担体表面の酸素と不可逆的な反応をしていないことを示唆している。

最後に、Ruのシンタリングについて考察する。

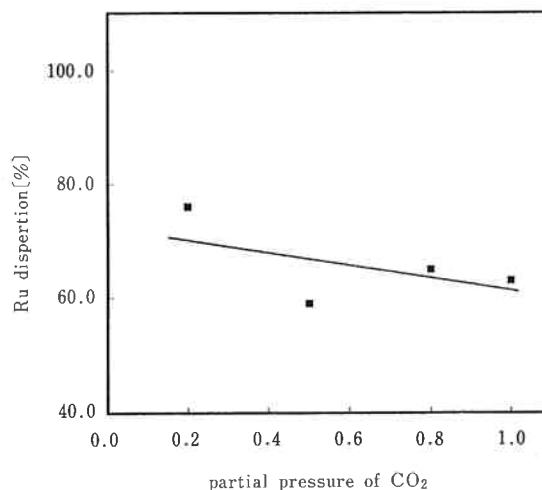


Fig. 7 Influence of the partial pressure of CO₂ onto Ru dispersion over 0.5%Ru/8%CaO/Al₂O₃ which was dealt with CO₂-H₂ mixed gases at 700°C, W/F=7.5g*h/mol for 20hrs.

Table 4 に示されるように、XPSにおいて、表面Ru濃度が減少している。この現象は、Ru金属粒子径が大きくなっているものと理解できる。また、パルス法によりRu粒子径を測定すると、それを支持する結果となった。ただ、サンプルb, cの反応時間を比較すると284, 140hとなっており、反応時間という面から金属粒子径のシンタリングを考えると、サンプルbの方がRu径が大きくなると考えられる。しかし、サンプルcは、サンプルbより処理時間が短いにも拘らずRu粒子径が大きくなっている。即ち、還元剤であるCH₄が存在しない、若しくはその分圧が低いとCO₂がRuのシンタリングを促進すると推定される。

Table 5 は、CO₂処理及び未処理時での活性を比較したものである。明らかにCO₂処理した触媒で反応を行うと活性が低下していることが分かる。

では実際に、CO₂分圧を種々変化させたCO₂-H₂混

合ガスで触媒を前処理したところ、 CO_2 分圧が高い程、Ruの分散性が低下していること、すなわち、Ru粒子が成長していることが確認できた (Fig. 7)。

以上の検討から、フィードガス中の CO_2/CH_4 モル比を上げると、触媒の活性劣化が増大する原因は、触媒表面に吸着した過剰の CO_2 がRu金属に作用し、シンタリングを促すためと結論付けられた。シンタリング機構としては、おそらく反応中酸化ルテニウムを介することでマイグレートしやすくなりシンタリングするものと推定される。

4. ま と め

CO_2 による CH_4 改質反応用の触媒開発において、以下のことがわかった。

- 1) Ru/ Al_2O_3 触媒において、塩基性酸化物であるCaOを Al_2O_3 上に担持することにより、高活性で良好なる寿命を有する触媒を開発することができた。
 - 2) CaOは、担体の CO_2 吸着能をあげることによって触媒活性を向上していること、触媒に強い塩基性点を与えることによって活性の安定性を付与している。
 - 3) 触媒劣化の原因は、過剰な CO_2 がRuのシンタリングを促進することである。
- また今後、触媒開発をするにあたり次の指針を得た。
- ・耐熱性のあるCaO含有量の大きい Al_2O_3 を調製する。

- ・ CO_2/CH_4 モル比が1に近いところで反応を行う。

最後に、 CO_2 による CH_4 改質反応は、地球温暖化効果ガスの処理ばかりでなく、経済的に合成ガスを得る反応としても重要な反応である。多くの触媒開発研究が進められているが、工業的に完成された触媒の開発には至っていない。本研究で開発した触媒は、寿命の面でまだ改良すべき点を残しているが、触媒の活性や寿命の面で重要な改良の方向性を示唆しており、今後より優れた触媒の開発に貢献できるものと考えられる。

なお、本研究は国際環境技術移転研究センター (ICETT) が行う地球環境保全関係産業技術開発促進事業の一環として行われた。

参 考 文 献

- 1) 小濱、竹口、ワラポーン タナクンランサン、乾、第68回触媒討論会 (A)、pp456 (1991)。
- 2) 久布白、中村、相川、梅田、国盛、内島、第68回触媒討論会 (A)、pp514 (1991)。
- 3) James P. Hook, *Catal. Rev.*, 21 (1), 1 (1980)。
- 4) 笠岡成光、白神隆、宮崎宏、燃協誌、59, 25 (1980)。
- 5) N. D. Parkyns, *J. Phys. Chem.*, 75 (4), 526 (1971)。



著 者

氏名 西山 正一
Masakazu NISHIYAMA
入社 昭和62年4月1日
所属 四日市研究所
有機研究分野
有機合成研究グループ
副主任研究員



著 者

氏名 浅川 哲夫
Tetsuo ASAKAWA
入社 昭和63年4月1日
所属 四日市研究所
有機研究分野
有機合成研究グループ
主任研究員



著 者

氏名 佐々木 好文
Yoshifumi SASAKI
入社 平成元年4月1日
所属 四日市研究所
有機研究分野
有機合成研究グループ
副主任研究員



著 者

氏名 岡田 久則
Hisanori OKADA
入社 昭和50年4月1日
所属 四日市研究所
有機研究分野
有機合成研究グループ



著 者

氏名 鯉江 泰行
Yasuyuki KOIE
入社 昭和56年4月1日
所属 四日市研究所
有機研究分野
グループリーダー