

## グリーン水素製造（第2報） 金属酸化物担持ニッケル触媒によるメタン分解反応

|                |  |
|----------------|--|
| その他（別言語等）のタイトル | Production of Green Hydrogen (Part 2) Methane Decomposition over Metal Oxides-supported Nickel Catalysts |
| 著者             | アブドル ガニ, アスマリザ ビンティ, 齋藤 真由, 神田 康晴, 小林 隆夫, 上道 芳夫, 杉岡 正敏   |
| 雑誌名            | 室蘭工業大学紀要   |
| 巻              | 58   |
| ページ            | 97-101   |
| 発行年            | 2009-02-20   |
| URL            | <a href="http://hdl.handle.net/10258/435">http://hdl.handle.net/10258/435</a>                            |

## グリーン水素製造（第2報） 金属酸化物担持ニッケル触媒によるメタン分解反応

|                |  |
|----------------|--|
| その他（別言語等）のタイトル | Production of Green Hydrogen (Part 2) Methane Decomposition over Metal Oxides-supported Nickel Catalysts |
| 著者             | アブドル ガニ, アスマリザ ビンティ, 齋藤 真由, 神田 康晴, 小林 隆夫, 上道 芳夫, 杉岡 正敏   |
| 雑誌名            | 室蘭工業大学紀要   |
| 巻              | 58   |
| ページ            | 97-101   |
| 発行年            | 2009-02-20   |
| URL            | <a href="http://hdl.handle.net/10258/435">http://hdl.handle.net/10258/435</a>                            |

# グリーン水素製造 (第2報) 金属酸化物担持ニッケル触媒によるメタン分解反応

アスマリザ アブドル ビンティ ガニ\*<sup>2</sup>, 齋藤真由\*<sup>1</sup>, 神田康晴\*<sup>1</sup>,  
小林隆夫\*<sup>1</sup>, 上道芳夫\*<sup>1</sup>, 杉岡正敏\*<sup>1</sup>

## Production of Green Hydrogen (Part 2) Methane Decomposition over Metal Oxides-supported Nickel Catalysts

Asmaliza binti Abd Ghani, Mayu SAITO, Yasuharu KANDA,  
Takao KOBAYASHI, Yoshio UEMICHI and Masatoshi SUGIOKA

(原稿受付日 平成20年6月20日 論文受理日 平成20年11月7日)

### Abstract

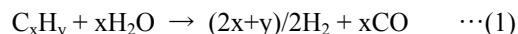
Methane decomposition over metal oxides-supported nickel (Ni/MO<sub>x</sub>) catalyst was studied to produce green hydrogen without emission of carbon oxides. The Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst showed the highest activity for methane decomposition among Ni/MO<sub>x</sub> catalysts and this activity was higher than that of Ni/HZSM-5 catalyst. The catalyst life of Ni/TiO<sub>2</sub> was longer than that of Ni/HZSM-5. Furthermore, catalytic life of Ni/TiO<sub>2</sub> for methane decomposition were improved by Pd addition. Improved catalytic life of Ni/TiO<sub>2</sub> by Pd addition were caused by formation of Ni-Pd alloy particle.

Keywords: Methane decomposition, Supported nickel catalyst, Metal oxide, Green hydrogen

### 1 緒言

化石燃料の燃焼時に生じる二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)をはじめとした温室効果ガスにより、地球温暖化が引き起こされている。京都議定書には温室効果ガス排出量を2008年から2012年までの平均値で1990年レベルの6%削減することが日本の目標として掲げられている<sup>(1)(2)</sup>。そのため、化石燃料に替わるクリーンな次世代エネルギー

ーとして水素(H<sub>2</sub>)が注目されている。現在、水素は石油系化石燃料の水蒸気改質反応(式(1))および一酸化炭素(CO)の水蒸気シフト反応(式(2))により大量に製造されている。



しかしながら、上記の方法ではCO<sub>2</sub>を放出するため、真のクリーンエネルギーは得られない。そのため、CO<sub>2</sub>を排出しないグリーン水素の製造法の開発が望まれている。式(3)に示すように、メタンを触媒存在下で反応させると水素と炭

\*<sup>1</sup> 室蘭工業大学応用化学科

E-mail: msugioka@mmm.muroran-it.ac.jp  
kanda@mmm.muroran-it.ac.jp

\*<sup>2</sup> 現在: Faculty of Agricultural and Biotechnology,  
University Darul Iman Malaysia, MALAYSIA.

素に分解されるため、グリーン水素を得ることができる。さらに、この反応で得られた水素にはCOが含まれないため、燃料電池に使用の際に有利である。



先に我々はゼオライトにニッケル(Ni)を担持した触媒のメタン分解活性について検討し、HZSM-5を担体に用いると高い活性が得られることを明らかにした<sup>(3)</sup>。そこで、本研究ではさらに高活性な触媒を開発するため、種々の金属酸化物(MO<sub>x</sub>)担持Ni触媒のメタン分解特性について検討し、Ni/HZSM-5触媒の活性と比較した。

## 2 実験

担持Ni触媒は硝酸ニッケル(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O)を用いた含浸法によって調製した。また担持パラジウム(Pd)触媒は塩化パラジウム(PdCl<sub>2</sub>)を用いた含浸法で調製し、担持Ni-Pd触媒は硝酸ニッケルおよび塩化パラジウムの混合溶液を用いて調製した。含浸後の担持Ni触媒、担持Pd触媒および担持Ni-Pd触媒は120℃で乾燥し、500℃で4時間焼成した。なお、Niの担持量は1wt%~40wt%とした。メタンの接触分解反応は、前報と同様に反応器を横置きにした常圧固定床流通式反応装置を用いて行った<sup>(3)</sup>。担持Ni触媒および担持Ni-Pd触媒は500℃で1時間水素還元し、反応に用いた。反応温度は500℃~550℃、触媒量は0.01g~0.3g、メタン流速は20ml/minの

条件で反応を行った。未反応のメタンおよび生成した水素の分析は活性炭カラム(1m, 100℃)を装着したガスクロマトグラフ(TCD)により行い、キャリアーガスには窒素を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 金属酸化物担持ニッケル触媒のメタン分解活性

Ni/MO<sub>x</sub>触媒のメタン分解活性の経時変化をFig. 1に示す。Ni/TiO<sub>2</sub>触媒は高い活性を示すと報告されているNi/SiO<sub>2</sub>触媒<sup>(4)</sup>よりも高い活性を示すことが明らかとなった。

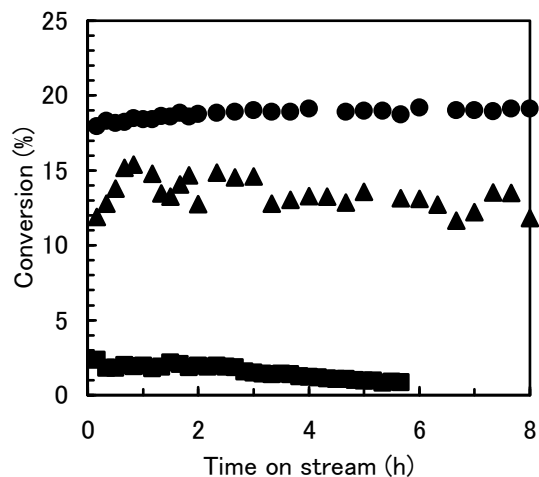


Fig. 1 Decomposition of methane over MO<sub>x</sub>-supported Ni catalysts at 500℃ (catalyst weight = 0.3 g). (●) 10%Ni/TiO<sub>2</sub>, (▲) 10%Ni/SiO<sub>2</sub>, (■) 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

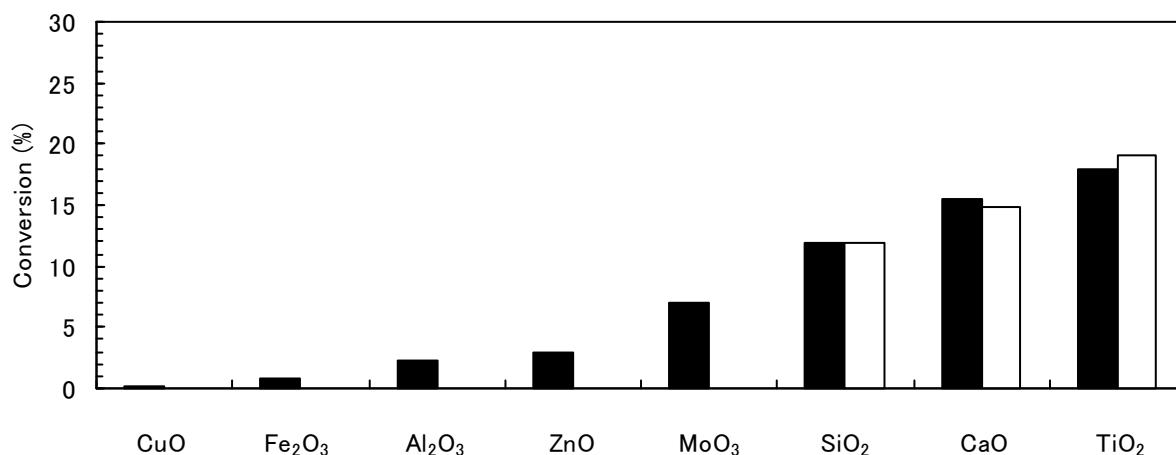


Fig. 2 Catalytic activities of 10%Ni/MO<sub>x</sub> for methane decomposition at 500℃ (catalyst weight = 0.3 g). (■) After reaction for 10 min, (□) After reaction for 8 h.

また、Ni/TiO<sub>2</sub>触媒の活性は非常に安定であることがわかった。一方、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の活性はこれらの触媒よりも著しく低かった。これは、NiがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とニッケルアルミネート(NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を形成するためであると考えられる。

Fig. 2に種々の金属酸化物(MO<sub>x</sub>)を担体を用いた担持Ni触媒のメタン分解活性を示す。担持Ni触媒のメタン分解活性は担体に用いるMO<sub>x</sub>の種類により大きく異なり、活性の序列はTiO<sub>2</sub> > CaO > SiO<sub>2</sub> > MoO<sub>3</sub> > ZnO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CuOとなった。また高い活性を示したTiO<sub>2</sub>、CaOおよびSiO<sub>2</sub>担体を用いた触媒は、反応8時間後においても高い活性を維持していることが明らかとなった。NiおよびCaを炭素に担持した触媒は高いメタン分解活性を示し、この触媒ではCaが助触媒として働いていることが報告されている<sup>(5)</sup>。そのため、Ni/CaOが高い活性を示したのは、NiとCaOの間に相互作用があったためであると考えられる。次に、Ni/MO<sub>x</sub>において最も高い活性を示したNi/TiO<sub>2</sub>と先に高い活性を示すと報告したNi/HZSM-5<sup>(3)</sup>との触媒特性の比較を行った。

### 3.2 メタン分解反応に対するNi/TiO<sub>2</sub>およびNi/HZSM-5触媒の寿命

反応温度500℃における10%Ni/TiO<sub>2</sub>および10%Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性をFig. 3に示す。なお、触媒量はいずれも0.3gである。

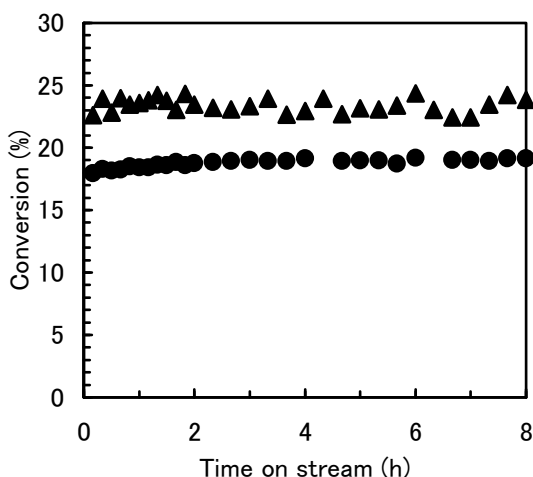


Fig. 3 Effect of support on catalytic life of 10%Ni/TiO<sub>2</sub> and 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition at 500°C (catalyst weight = 0.3 g). (●) TiO<sub>2</sub>, (▲) HZSM-5.

この反応条件下ではNi/HZSM-5触媒はNi/TiO<sub>2</sub>触媒よりも高い活性を示すことがわかった。しかしながら、Fig. 3では反応時間の経過とともに触媒活性の低下がみられないため、この反応条件は触媒寿命についての知見を得るために適しているとはいえない。そこで、触媒量を0.01gに減少させ、触媒寿命の評価を行った。Fig. 4にこの結果を示す。

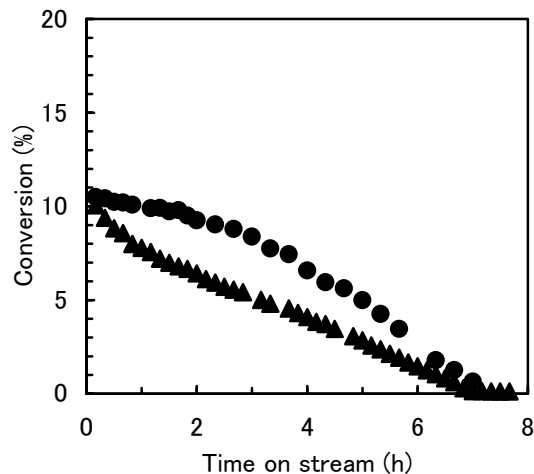


Fig. 4 Effect of support on catalytic life of 10%Ni/TiO<sub>2</sub> and 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition at 500°C (catalyst weight = 0.01 g). (●) TiO<sub>2</sub>, (▲) HZSM-5.

10%Ni/HZSM-5触媒および10%Ni/TiO<sub>2</sub>触媒ともに反応時間の経過とともに失活するのが確認され、いずれの触媒も反応開始約7時間後にはメタン分解活性を示さなくなることが明らかとなった。したがって、これ以降は触媒量0.01gで反応を行い、触媒活性および寿命の評価を行った。一方、反応開始直後における10%Ni/TiO<sub>2</sub>触媒の活性低下は10%Ni/HZSM-5触媒の場合よりも緩やかであることがわかった。さらに、反応温度550℃でメタン分解反応を行い、これらの触媒特性の比較を行った。その結果、10%Ni/TiO<sub>2</sub>は10%Ni/HZSM-5よりも高い活性と長い寿命を有することから、優れた触媒特性を示すことが明らかとなった(Fig. 5)。

この触媒特性の違いは担体の細孔構造によるものであると考えられる。HZSM-5ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、直線状の2つの細孔(細孔径0.56×0.53nmおよび0.55×0.51nm)がジグザグに配列した細孔構造を有し

ている。また、メタン分解反応後のNi/HZSM-5触媒の表面には大量の炭素が析出することを明らかにしている<sup>(3)</sup>。そのため、メタン分解反応により生成した炭素がHZSM-5の細孔を塞ぐため、Ni/HZSM-5触媒では著しい活性低下が確認されたと考えられる。一方、TiO<sub>2</sub>はHZSM-5よりも細孔径は非常に大きく、炭素析出による細孔の閉塞が起こりにくいため、Ni/TiO<sub>2</sub>触媒の失活はNi/HZSM-5触媒よりも緩やかに起こると考えられる。

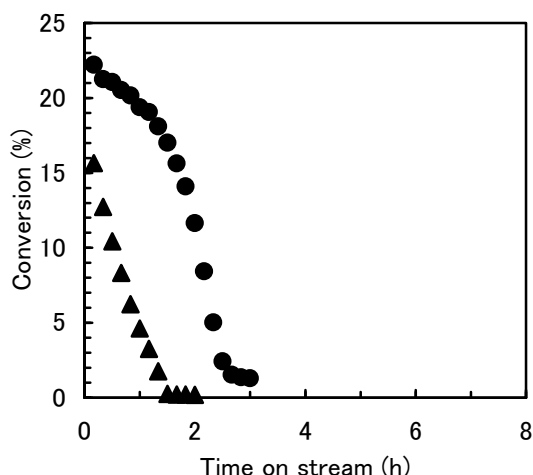


Fig. 5 Effect of support on catalytic life of 10%Ni/TiO<sub>2</sub> and 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition at 550°C (catalyst weight = 0.01 g). (●) TiO<sub>2</sub>, (▲) HZSM-5.

これらの結果から、担持Ni触媒のメタン分解特性に対する担体の細孔径の影響は大きいことが明らかとなった。次に、Ni担持量がNi/TiO<sub>2</sub>触媒のメタン分解活性に与える影響について検討した。

### 3.3 Ni/TiO<sub>2</sub>触媒のメタン分解活性に与えるNi担持量の影響

Ni/TiO<sub>2</sub>触媒のメタン分解活性に対するNi担持量の影響について検討した結果をFig. 6に示す。Ni担持量が10wt%以下では反応時間の経過とともに著しい活性低下がみられた。これに対してNiの担持量を増加させることでメタン分解活性は向上し、さらに活性低下も抑制されることがわかった。多田はメタン分解反応の進行によりNi粒子が微粒子化し、生成した炭素の凝集体に埋め込まれるため、担持Ni触媒の失活が

起こるとしている<sup>(6)</sup>。したがって、Ni担持量が多いNi/TiO<sub>2</sub>触媒にはNi粒子が多く存在するため、活性低下は起こりにくいと推測される。

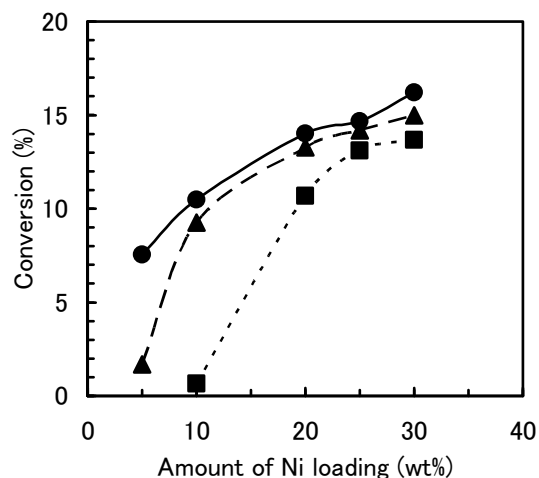


Fig. 6 Effect of Ni loading amount on catalytic activity of 10%Ni/TiO<sub>2</sub> for methane decomposition (catalyst weight = 0.01 g). After reaction for (●) 10 min, (▲) 2 h and (■) 7 h.

### 3.4 メタン分解反応に対するNi/TiO<sub>2</sub>触媒の特性に与えるPdの添加効果

OtsukaらはNi/SiO<sub>2</sub>触媒にパラジウム(Pd)を添加することでメタン分解反応に対する触媒寿命および水素収率が向上すると報告している<sup>(7)(8)(9)</sup>。そこでNi/TiO<sub>2</sub>触媒のメタン分解活性および寿命へのPdの添加効果について検討した。Fig. 7に5%Ni-5%Pd/TiO<sub>2</sub>触媒のメタン分解活性を示す。PdのみをTiO<sub>2</sub>に担持した触媒のメタン分解活性はNi/TiO<sub>2</sub>触媒の活性よりも非常に低いことがわかった。しかし、PdをNi/TiO<sub>2</sub>触媒に添加することでメタン分解活性および触媒寿命が著しく向上することが明らかとなった。

メタン分解反応によりNi粒子中の炭素濃度が増加し、炭化ニッケルが生成するため、担持Ni触媒のメタン分解活性は低下することが報告されている<sup>(7)(8)(9)</sup>。これに対して、Ni-Pd合金粒子では炭素濃度の上昇が抑制され、担持Ni-Pd触媒は高い活性と長寿命を示すことが明らかにされている<sup>(7)(8)(9)</sup>。したがって、本研究で調製したNi-Pd/TiO<sub>2</sub>触媒においてもNi-Pd合金を形成している可能性がある。そこで担持Ni-Pd触媒における金属の状態について検討するためにXRDの測定を行った。Fig. 8に還元後

のNi/TiO<sub>2</sub>、Ni-Pd/TiO<sub>2</sub>およびPd/TiO<sub>2</sub>触媒のXRDパターンを示す。担持Ni触媒の回折パターン(a)にはNiによる回折ピークがみられた。また、担持Ni触媒の回折パターン(c)には強度の弱いPdのピークを確認することができた。一方、担持Ni-Pd触媒ではNiによるピーク以外にも、2θ=41.4°にピークがみられた。これはNi-Pd合金に帰属することができるピーク<sup>(7)(9)</sup>であるため、Ni-Pd/TiO<sub>2</sub>触媒にはNi-Pd合金が存在しているといえる。

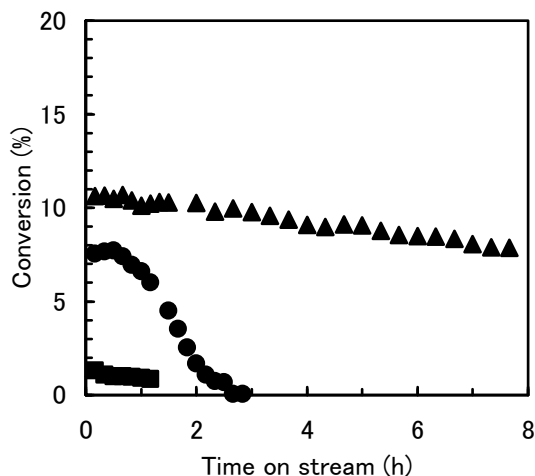


Fig. 7 Effect of Pd addition on catalytic activity of 5%Ni/TiO<sub>2</sub> for methane decomposition (catalyst weight = 0.01 g). (●) 5%Ni, (▲) 5%Ni-5%Pd, (■) 5%Pd.

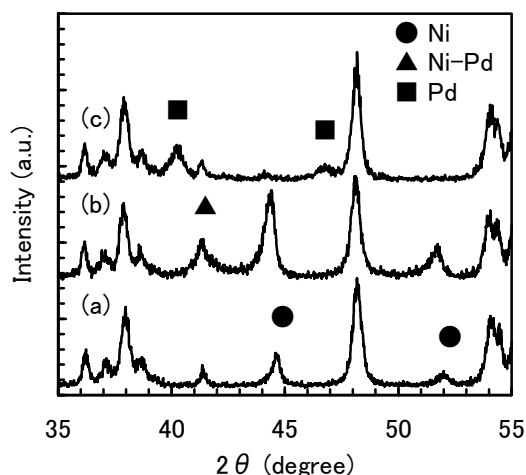


Fig. 8 XRD patterns of reduced Ni-Pd/HZSM-5 catalysts. (a) 5%Ni, (b) 5%Ni-5%Pd, (c) 5%Pd.

したがって、Ni/TiO<sub>2</sub>にPdを添加することでメタ

ン分解活性および触媒寿命が向上したのは、Ni-Pd合金がTiO<sub>2</sub>上に形成されるためであると考えられる。

#### 4 結言

種々のNi/MO<sub>x</sub>触媒のメタン分解特性について検討した結果、Ni/TiO<sub>2</sub>触媒が最高の活性を示すことがわかった。さらに、Ni/TiO<sub>2</sub>触媒は前報<sup>(3)</sup>で報告したNi/HZSM-5触媒よりもメタンの分解反応に対して高い活性を示し、寿命も長いことが明らかとなった。これはNi/HZSM-5触媒ではメタン分解反応により生成する炭素でHZSM-5の細孔が閉塞するが、Ni/TiO<sub>2</sub>触媒の細孔はHZSM-5よりも大きいいため細孔の閉塞が起こらず、長寿命を示したと考えられる。また、Ni担持量がNi/TiO<sub>2</sub>触媒の寿命に大きな効果を与えることも明らかにした。さらにNi/TiO<sub>2</sub>触媒にPdを添加することによって活性低下は抑制され、触媒の寿命が長くなることがわかった。この原因はTiO<sub>2</sub>上にNi-Pd合金粒子が形成するためであると考えられる。

これらのことから、担持Ni触媒の担体およびNi担持量をより最適化し、Pdなどの貴金属を添加することでさらに高活性かつ長寿命なグリーン水素製造用のメタン分解触媒を調製することが可能である。

#### 文献

- (1) 資源エネルギー年鑑編集委員会編, 2003/2004 資源エネルギー年鑑, 通産資料出版会, p24.
- (2) United Nations Framework Convention on Climate Change/UNFCCC ホームページ, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- (3) アスマリザ, 齋藤真由, 神田康晴, 小林隆夫, 上道芳夫, 杉岡正敏, 室工大紀要, **57** (2007), p37-42.
- (4) Ermakova, M.A., Ermakov, D.Yu., Kuvshinov, G.G., Plyasova, L.M., J. Catal., **187** (1999), p77-84.
- (5) Murata, K., Fujita, K., Uchida, K., Sekiyu gakkai, **40** (1997), p129-133.
- (6) 多田旭男, 天然ガスの高度利用技術, エヌ・ティー・エス (2001), p592-598.
- (7) Takenaka, S., Shigeta, Y., Tanabe, E., Otsuka, K., J. Catal., **220** (2003), p468-477.
- (8) 竹中壮, 重田幸生, 山中一郎, 大塚潔, 触媒, **45** (2003), p154-156.
- (9) Ogihara, H., Takenaka, S., Yamanaka, I., Tanabe, E., Genseki, A., Otsuka, K., J. Catal., **238** (2006), p353-360.