



担持ニッケル触媒によるメタンの分解反応： グリーン水素製造

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2008-01-17 キーワード (Ja): キーワード (En): Methane decomposition, supported nickel catalyst, green hydrogen 作成者: 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 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/354

担持ニッケル触媒によるメタンの分解反応：グリーン水素製造

その他（別言語等）のタイトル	Methane Decomposition over Supported Nickel Catalysts : Production of Green Hydrogen
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	57
ページ	37-42
発行年	2007
URL	http://hdl.handle.net/10258/354

担持ニッケル触媒によるメタンの分解反応 —グリーン水素製造

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

Methane Decomposition over Supported Nickel Catalysts — Production of Green Hydrogen

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

(原稿受付日 平成19年5月23日 論文受理日 平成19年9月10日)

Abstract

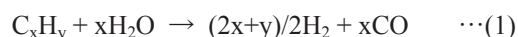
Production of green hydrogen by methane decomposition over supported nickel catalysts was studied. The Ni/HZSM-5 catalyst showed the highest activity for methane decomposition among Ni/zeolite catalysts. However, a large amount of carbon was deposited on Ni/HZSM-5 catalyst during the reaction and catalytic activity of Ni/HZSM-5 was decreased with time on stream. On the other hand, catalytic activity and catalyst life of Ni/HZSM-5 for methane decomposition were remarkably improved by Pd addition. Improved catalytic properties of Ni/HZSM-5 were caused by highly dispersed Ni-Pd on HZSM-5.

Keywords, Methane decomposition, Supported nickel catalyst, Green hydrogen

1 緒言

地球温暖化は大気中の二酸化炭素(CO₂)などの温室効果ガスの濃度上昇により引き起こされることが知られている。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%削減とすることが日本の目標として掲げられている¹⁾²⁾。そのため、燃焼してもCO₂を発生しないクリーンな次世代エネルギーとして水素(H₂)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)の水蒸気改質

反応(式(2))により大量に製造されている。



しかし、上記の方法では最終的にCO₂を生成してしまうため、真のクリーンな水素エネルギーは得られない。そのため、CO₂を生成しない水素(グリーン水素)の製造法の開発が望まれている。メタンを触媒存在下で分解すると、式(3)に示すように水素と炭素に分解されるため、グリーン水素を得ることが出来る。

*¹ 応用化学科



シリカ(SiO₂)にニッケル(Ni)を担持した触媒はメタンの分解反応に対して高い活性を示すことが報告されている^{3),4),5)}。一方、ゼオライトは強い吸着能を有するため、反応物を細孔内に濃縮することができ、その結果、種々の触媒反応が促進されると報告されている⁶⁾。そのため、ゼオライトをNi触媒の担体に用いることで高いメタン分解活性を有する触媒を調製できると考えられる。

そこで本研究ではNi/ゼオライト触媒のメタン分解活性について詳細に検討した。

2 実験

担持Ni触媒は硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂·4H₂O)または酢酸ニッケル(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O)を用いた含浸法によって調製した。特に記述が無い場合は硝酸ニッケルを出発物質に使用した。またパラジウム(Pd)の担持も塩化パラジウム(PdCl₂)を用いた含浸法で行い、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担持Ni-Pd触媒を調製した。含浸後の担持Ni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。Niの担持量は5wt%~15wt%の範囲で変化させた。メタンの接触分解反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。また、触媒上への炭素析出による流路の閉塞を防ぐため、反応器は横置きとした(Fig.1)。担持Ni触媒および担持Ni-Pd触媒は反応前に500℃で1時間水素還元し、反応に用いた。反応温度は450℃~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)により行った。

3 結果と考察

3.1 ゼオライト担持ニッケル触媒のメタン分解活性

本研究では骨格構造の異なるゼオライト(ZSM-5およびY)を担体に用いた。ZSM-5は直線状の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構造を有している。また、Yは0.74nmの細孔とスーパーケージと呼ばれる直径1.3nmの広い空間を有するゼオライトである。さらに脱アルミニウム処理し、耐水熱性を向上させたY型ゼオライトがUSYである。これらのゼオライトにニッケルを10wt%担持した触媒のメタン分解活性の経時変化をFig. 2に示す。これより、Ni/ゼオライト触媒のメタン分解活性は担体の種類によって異なり、活性の序列はNi/HZSM-5 > Ni/HY > Ni/USYとなった。さらにNi/HZSM-5およびNi/HY触媒は非常に安定な活性を示し、これらの触媒の活性はNi/SiO₂触媒よりも高いことがわかった。これに対してNi/USY触媒では著しい活性低下がみられた。

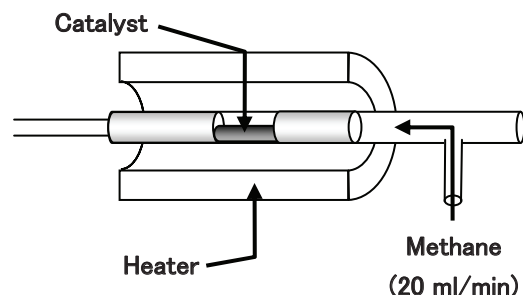


Fig. 1 Fixed bed flow reactor for methane decomposition.

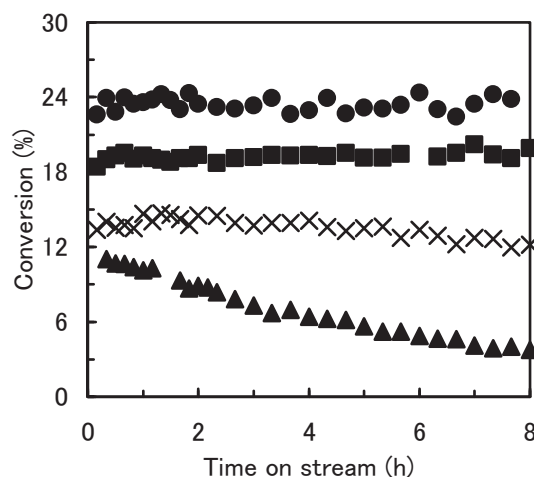


Fig. 2 Decomposition of methane over zeolite-supported nickel catalysts at 500°C (Catalyst weight = 0.3 g). (●) 10%Ni/HZSM-5, (■) 10%Ni/HY, (▲) 10%Ni/USY, (×) 10%Ni/SiO₂.

Fig. 3にメタンの分解反応に用いたNi/ゼオライト触媒のXRDパターンを示す。いずれの触媒においても反応により析出した炭素質に帰属される回折ピークが $2\theta=26.4^\circ$ 付近にみられた。(a)の回折パターンにみられる炭素質の回折ピーク強度は他の触媒よりも高いことから、Ni/ZHSM-5触媒には大量の炭素が析出していると考えられる。また、 $2\theta=20^\circ\sim 40^\circ$ 付近にゼオライトの結晶構造に由来する回折ピークも明確に確認することができるため、炭素の析出後もゼオライトの骨格構造は破壊されていないと考えられる。さらに、いずれの回折パターンにおいてもNi粒子による回折ピークを 44.8° および 52.8° 付近に確認することができた。XRDパターンにおいて担持金属由来の大きなピークを検出したということは、担持した金属が大きな結晶として存在していることを意味している。すなわち、Ni/USY触媒の回折パターンではNiの回折ピーク強度が強いことから、反応中にNi粒子が凝集したために著しい活性低下が起こったと考えられる。

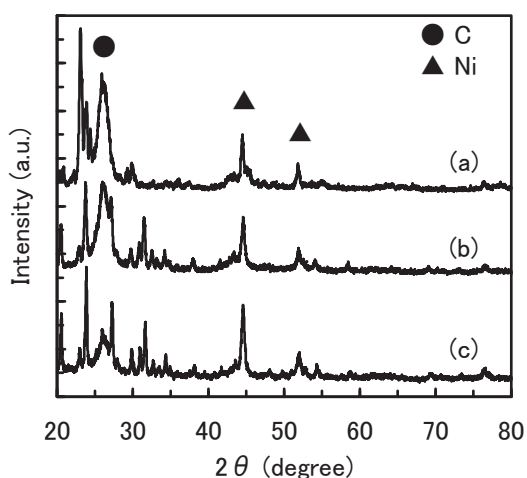
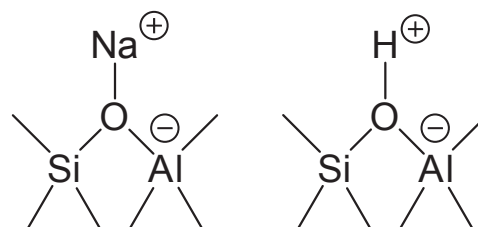


Fig. 3 XRD patterns of 10%Ni/zeolite catalysts after reaction for 8 h. (a) 10%Ni/HZSM-5, (b) 10%Ni/HY, (c) 10%Ni/USY.

結晶性アルミノシリケートであるゼオライトは金属酸化物よりも高い酸性質を有することが知られている。ゼオライトの酸点の構造をFig. 4に示す。ゼオライト骨格中ではケイ素(Si)原子とアルミニウム(Al)原子が同形置換することによって生じる負電荷を陽イオンが中和している。通常、ナトリウムイオン(Na^+)が陽イオ

ンとして存在することで電荷のバランスを保っているが、この状態では酸性質を示さない(Fig. 4 (a))。この Na^+ は他の陽イオンとイオン交換することが可能であり、プロトン(H^+)とイオン交換することでBrønsted酸点が発現することが知られている(Fig. 4 (b))。



(a) Na^+ type zeolite (b) H^+ type zeolite

Fig. 4 The structure of acid site in zeolite. (a) sodium (Na^+) type zeolite (non acidic), (b) proton (H^+) type zeolite (acidic).

そこで、担体のBrønsted酸性が担持Ni触媒のメタン分解活性に与える影響について検討した。この結果をFig. 5に示す。ゼオライトには細孔構造の異なるZSM-5、Yおよび β を用いた。 β ゼオライトの構造は、 $0.55\times 0.55\text{nm}$ のジグザグな細孔と $0.76\times 0.64\text{nm}$ の直線状の細孔が交差した三次元状の細孔構造であり、この細孔の交差点には大きな空間が存在する。

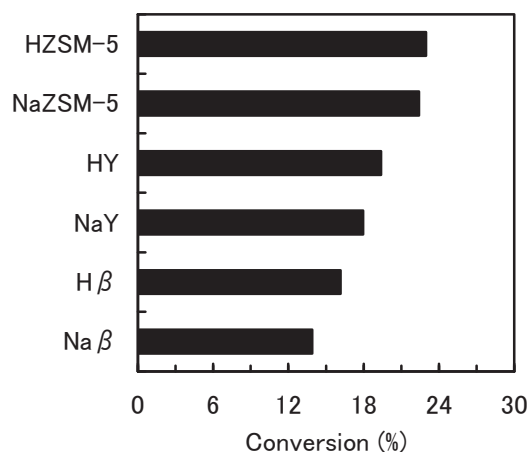


Fig. 5 Catalytic activities of 10%Ni/zeolite for methane decomposition at 500°C after reaction for 4 h (Catalyst weight = 0.3 g).

いずれのNi/ゼオライト触媒においてもH⁺型とNa⁺型との間に大きな活性の違いはみられなかった。これより、担体の酸性質は担持Ni触媒のメタン分解活性に影響を与えないが、ゼオライトの結晶構造(細孔構造)は活性に影響を与えていると考えられる。

3.2 メタン分解反応に対するNi/HZSM-5の触媒特性

3.2.1 Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与える触媒量の影響

メタンの分解反応を行うと触媒上に大量の炭素が析出することがXRDの測定結果より明らかとなった(Fig. 3)。そのため、触媒を用いて連続的に反応を行うと大幅な活性の低下が予想される。しかしながら、0.3gのNi/HZSM-5触媒を用いた場合においては反応8時間後でも活性低下を確認することはできなかった(Fig. 2)。そこで、高い活性を示したNi/HZSM-5触媒の寿命を評価するのに最適な条件を設定するため、触媒量が活性に与える影響について検討した。この結果をFig. 6に示す。触媒量0.1gにおいても反応8時間後まで活性低下を確認することはできなかった。これに対して触媒量0.01gでは活性低下が確認された。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う。

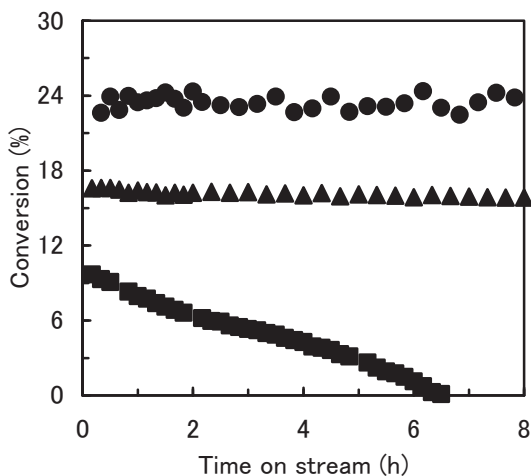


Fig. 6 Effect of catalyst weight on catalytic activity of 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition at 500°C. (●) 0.3g, (▲) 0.1g, (■) 0.01g.

3.2.2 Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与える反応温度の影響

一般に触媒の活性と寿命には反応温度が大きな影響を与えることが知られている。そこで反応温度が10%Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与える影響について検討した。この結果をFig. 7に示す。反応温度450°Cではメタン分解活性は非常に低いものの、著しい失活は確認されなかった。これに対して、反応温度550°Cでは初期活性は非常に高いが、著しい活性低下がみられた。これより、メタンの分解反応を行うのに適した温度は500°Cであることが明らかとなった。

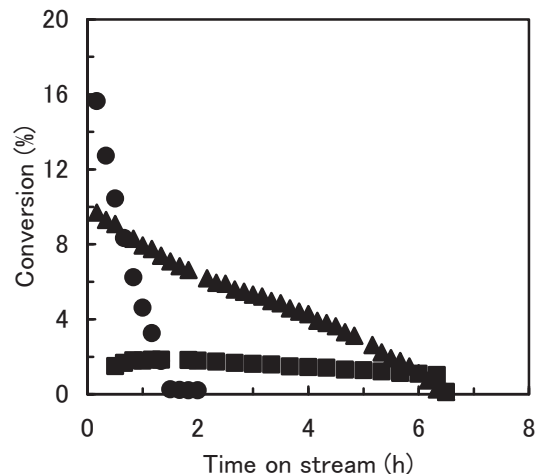


Fig. 7 Effect of reaction temperature on catalytic activity of 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition (Catalyst weight = 0.01 g). (●) 550°C, (▲) 500°C, (■) 450°C.

3.2.3 Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与えるニッケルの出発物質の影響

Niの出発物質がNi/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与える影響について検討した。この結果をFig. 8に示す。硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂·6H₂O)から調製した触媒は酢酸ニッケル(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O)から調製した触媒よりも高い活性を示すことがわかった。この原因について検討するため、これらの触媒のXRDパターンの測定を行った。Fig. 9は硝酸ニッケルおよび酢酸ニッケルから調製したNi/HZSM-5触媒のXRDパターンである。これより、硝酸ニッケルから調製した触媒は酢酸ニッケルより調製した触媒よりもニッケルの回折ピーク強度は弱

いことがわかった。これは硝酸ニッケルから調製した触媒では酢酸ニッケルから調製した触媒よりもNiの粒径は小さいことを示している。すなわち、Niは粒径の小さな状態で高分散担持された方が高い活性が得られることが明らかとなった。

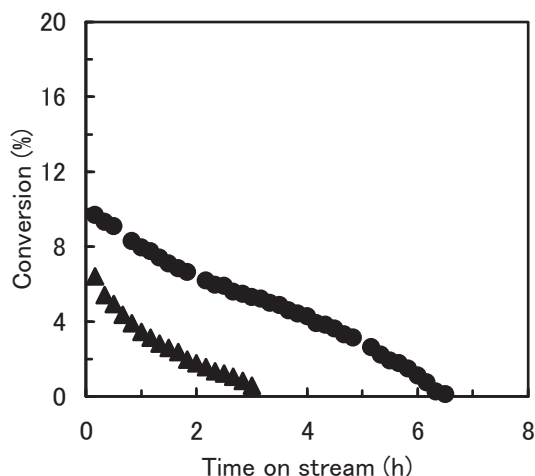


Fig. 8 Effect of Ni precursor on catalytic activity of 10%Ni/HZSM-5 for methane decomposition at 500°C (Catalyst weight = 0.01 g). (●) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (▲) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

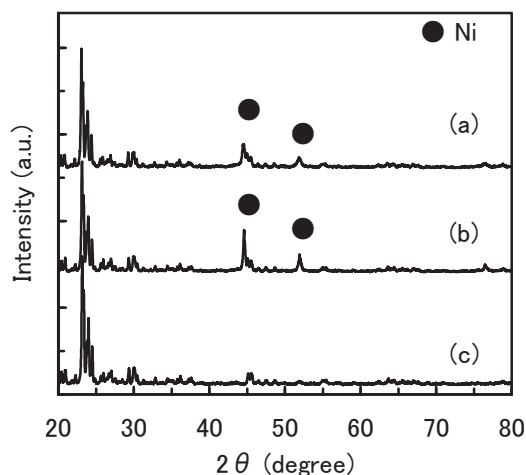


Fig. 9 XRD patterns of 10%Ni/HZSM-5 catalysts after reduction at 500°C. (a) prepared from $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) prepared from $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (c) HZSM-5.

3.3 Ni/HZSM-5触媒のメタン分解活性に与えるパラジウムの添加効果

Otsukaらは担持Ni触媒にパラジウム(Pd)を

添加するとメタン分解反応に対する触媒の寿命および水素の収率が向上すると報告している⁷⁾。そこでNi/HZSM-5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. 10に5%Ni/HZSM-5にPdを添加した触媒のメタン分解活性を示す。Ni/HZSM-5触媒にPdを添加することでメタンの分解活性は大幅に向上することがわかった。また、いずれの担持Ni-Pd触媒においても活性低下は抑えられ、寿命は著しく長くなっていることがわかった。さらにPdのみを担持した触媒の活性は非常に低いことから、PdはNi触媒の助触媒として作用していると考えられる。次に担持Ni-Pd触媒におけるNiおよびPdの状態について検討するため、XRDの測定を行った。還元処理後の担持Ni-Pd触媒のXRDパターンをFig. 11に示す。メタン分解活性が非常に低いPd/HZSM-5触媒では大きなPdのピークがみられた。これより、Pd/HZSM-5は低活性であった原因として、Pdは大きな粒子でHZSM-5上に存在していることが考えられる。担持Ni-Pd触媒の回折パターン((b)および(c))にはNiおよびPdによる回折ピークはほとんどみられなかった。これより、Niに対してPdを添加することで非常に小さなNi-Pd粒子が生成し、HZSM-5上に高分散担持されていることが推測される。

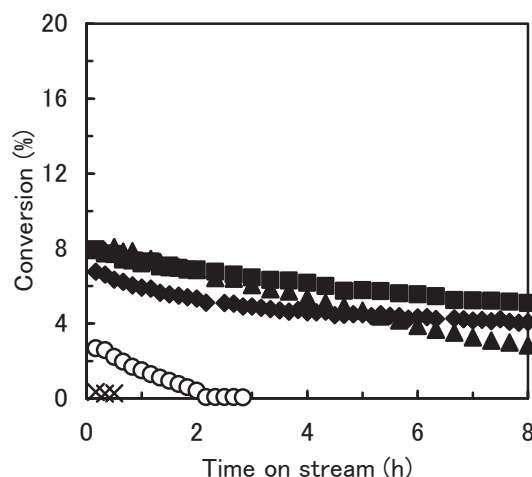


Fig. 10 Effect of Pd addition on catalytic activity of 5%Ni/HZSM-5 for methane decomposition (Catalyst weight = 0.01 g). (○) 5%Ni, (▲) 5%Ni-2.5%Pd, (■) 5%Ni-5%Pd, (◆) 5%Ni-10%Pd, (×) 10%Pd.

したがって、担持Ni触媒にPdを添加することでメタン分解活性が向上し、さらに長寿命化したのは、Ni-PdがHZSM-5上に高分散しているためであると考えられる。

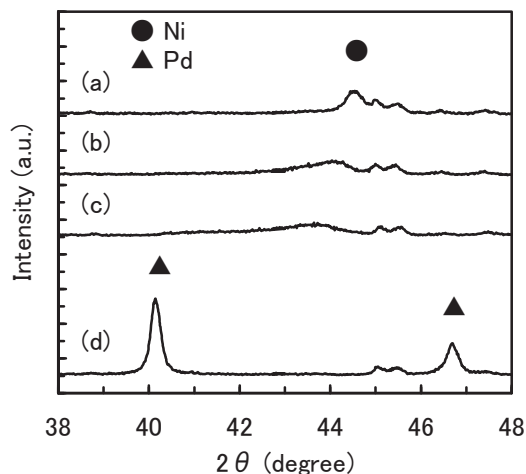


Fig. 11 XRD patterns of Ni-Pd/HZSM-5 catalysts after reduction at 500°C. (a) 5%Ni, (b) 5%Ni-2.5%Pd, (c) 5%Ni-5%Pd, (d) 10%Pd.

4 結言

種々のNi/ゼオライト触媒のメタン分解活性について検討した結果、Ni/HZSM-5触媒が最高の活性を示すことがわかった。しかしながら、メタン分解反応によってNi/HZSM-5触媒には大量の炭素が析出し、活性低下が引き起こされた。これに対して、Ni/HZSM-5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。これはNi-PdがHZSM-5上に高分散担持されているためであると考えられる。

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, p. 24.
- (2) 環境省ホームページ, 気候変動枠組条約・京都議定書, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
- (3) M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, G. G. Kuvshinov, L. M. Plyasova, *J. Catal.*, 187 (1999) 77.
- (4) K. Otsuka, S. Kobayashi, S. Takenaka, *Appl. Catal. A.*, 190 (2000) 261.
- (5) S. Y. Chin, Y. H. Chin, M. D. Amiridis, *Appl. Catal. A.*, 300 (2006) 8.
- (6) 小野嘉夫, 八嶋建明, “ゼオライトの科学と工業”, 講談社サイエンティフィック (2000).
- (7) S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka *J. Catal.*, 220 (2003) 468.