

# 高圧メタン改質反应用CoNi/MgO触媒へのCr添加による耐久性の向上に関する研究

(大分大\*1・石油資源開発\*2)阿部陽介\*1・若月俊也\*2・佐藤勝俊\*1・永岡勝俊\*1・西口宏泰\*1・瀧田祐作\*1  
 連絡先 [nagaoka@cc.oita-u.ac.jp](mailto:nagaoka@cc.oita-u.ac.jp) 電話 097-554-7895

## GTL(Gas To Liquid)プロセス

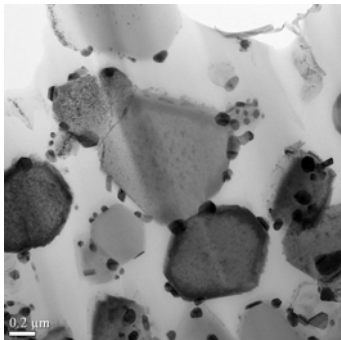
- ▶ 天然ガス産出地で合成ガス製造とそれに続く液体燃料合成を行うプロセスであり、未利用の中小天然ガス田の有効利用法として注目を集めている。
- ▶ 高圧下(2.1 MPa)で天然ガスを改質し $H_2/CO=2$ の合成ガスを製造するという過酷な反応条件で使用可能な改質触媒が必要。



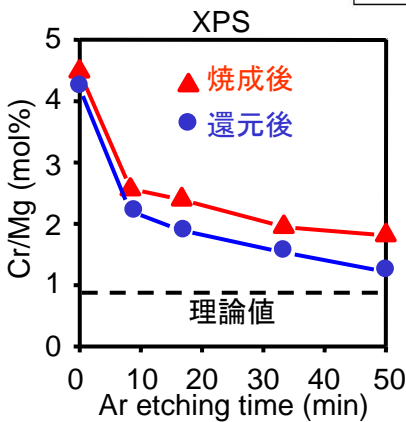
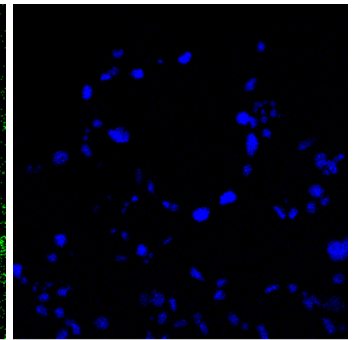
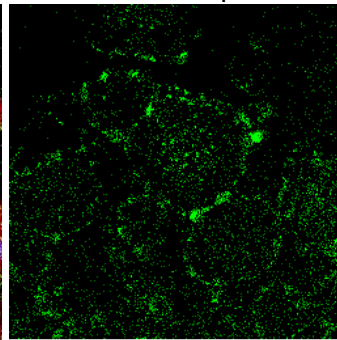
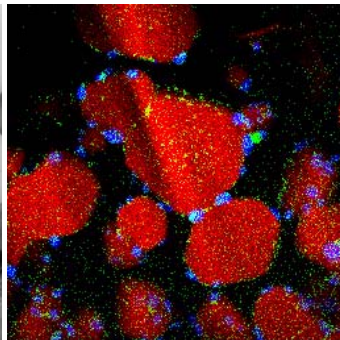
当研究室では10 wt%CoNi(3:1)-MgO固溶体触媒に1wt%のCrを添加すると、Cr含有スピネル酸化物の生成によってCoNiの還元が劇的に促進されること、またこの触媒が炭素析出やCoNiの酸化による失活を受けずに、優れた耐久性を示すことを報告している。(阿部ら、第104回触媒討論会A, 4103)

### Crの存在位置と最適添加量について検討

BF STEM Image (after reduction)

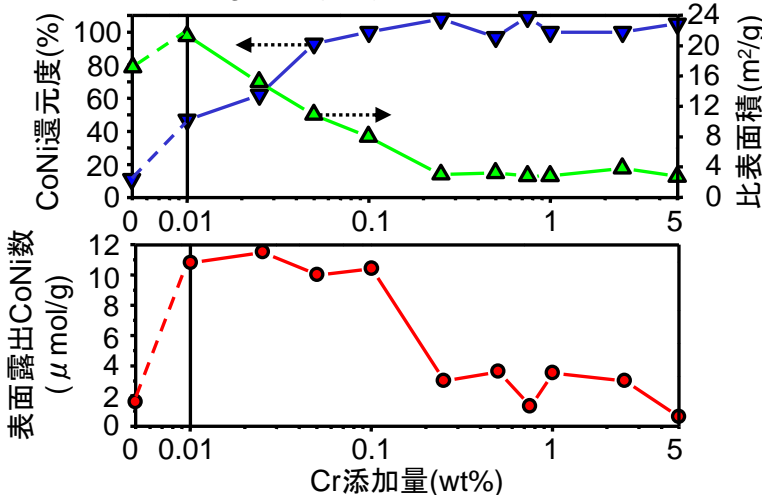


EDX map



10 wt%CoNi(3:1)-MgO+1wt%Cr (900 °C還元後)

- ▶ STEMより、CrはMgOの表面近傍に偏析し、MgO同士をつなぐ様子も確認できた。またCoNi合金中に存在することも分かった。
- ▶ XPSの深さ分析によると、表面からバルクに進むほどCr/Mg比は低下し、Crが均一に存在すると仮定したときの理論値に近づいた。つまり、Crは焼成後、還元後ともに触媒表面近傍に多く存在することが示唆された。これらの結果はSTEMの結果とも一致した。



- ▶ Crの添加とともにCoNiの還元度は向上し、0.1 wt%以上で100 %に到達。しかし比表面積は0.01 wt%以上で徐々に低下。  
 → CrはCoNiの還元を促進するが、一方でMgOの焼結も同時に引き起こす。

- ▶ Crを0.01~0.1 wt%添加したとき、表面露出CoNi数は添加前の約6倍に増加した。  
 → このときCoNi微粒子として存在。

- ▶ Crの大部分はMgOの表面に存在し、MgOに固溶した難還元性のCoNiの還元を促進する。
- ▶ 0.01~0.1 wt%のCr添加が最適であり、このときMgOの過度な焼結が起こらずCoNi粒子が微粒子で存在する。