

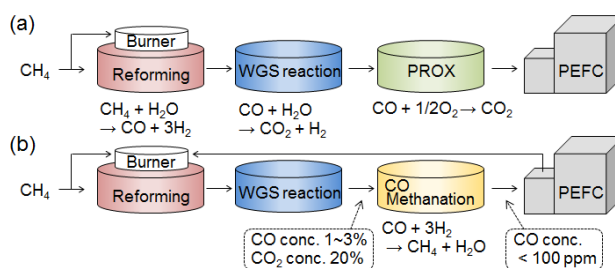
## 担持 Ru-Ni 触媒における CO 選択メタン化反応

(東京大<sup>\*1</sup>・学振<sup>\*2</sup>・成蹊大<sup>\*3</sup>) 多田昌平<sup>\*1,\*2</sup>・菊地隆司<sup>\*1</sup>・高垣敦<sup>\*1</sup>・

菅原孝<sup>\*1</sup>・OYAMA, S. Ted<sup>\*1</sup>・里川重夫<sup>\*3</sup>

**背景** 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により供給する際、副生する CO による Pt 電極被毒を防ぐため、CO 除去が必要である。CO 除去プロセスとして現在の CO 選択酸化反応にかえ CO メタン化反応を採用すると、高精度での空気供給が不要となり、装置の小型化、制御の簡易化が進み、PEFC システム製造コストの低減が見込まれている (Fig. 1)。

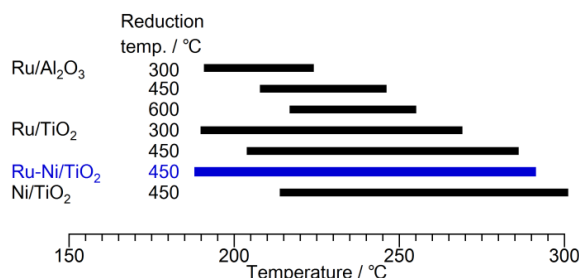
CO メタン化反応による CO 除去の際、改質燃料中の CO<sub>2</sub> も同時にメタン化し、H<sub>2</sub> の消費や熱暴走の危険性などが問題となる。そこで、低温で CO メタン化反応が促進され、高温で CO<sub>2</sub> メタン化反応が抑制される、すなわち CO および CH<sub>4</sub> 濃度が低くなるような温度領域を低温で広く有する触媒の開発が求められている。現在までに、Ru、Ni 触媒が検討されてきた。本研究は Ru 粒子径効果、担体効果、Ni 添加効果に着目することで、CO 選択メタン化反応機構を解明し、その知見をもとに低温で CO メタン化活性が高く、高温で CO<sub>2</sub> メタン化活性の低い触媒を設計・開発することを目的としている。



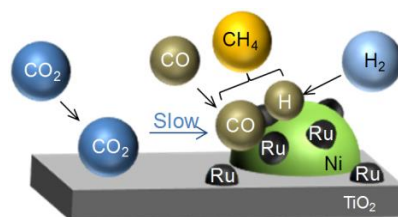
**Fig. 1** 燃料改質システムにおける (a) CO 選択酸化反応 (PROX) および (b) CO メタン化反応を用いた CO 除去。

**概要** Ru 粒子径の異なる担持 Ru 触媒を用いて CO 選択メタン化反応を行った結果、CO<sub>2</sub> メタン化反応が Ru-担体界面で進行することがわかった。また、CO 選択メタン化反応への Ru 粒子径効果と担体効果を検討した。Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に比べ、Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒は高い CO メタン化活性を示した。これは Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒では CO メタン化活性点 (Ru 露出表面) が多かったためだと考えられる。また Ru-担体界面長が長いにも関わらず、Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒では CO<sub>2</sub> メタン化活性が著しく低かった。Ru/TiO<sub>2</sub> 触媒への CO<sub>2</sub> 吸着量が Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べ少なかったため、CO<sub>2</sub> メタン化反応が抑制されたと考えられる。

Ru/TiO<sub>2</sub> に Ni を添加することで、CO メタン化活性が向上、CO<sub>2</sub> メタン化活性は低下したため、CO を選択的にメタン化可能な温度領域は低温側に移行し、拡大した (Fig. 2)。物性評価の結果、Ru、Ni はそれぞれ 3 nm、10-20 nm の粒子として存在していることがわかった。また、Ru-Ni/TiO<sub>2</sub> 触媒上の Ru は Ni 上に選択的に析出していることが示唆された。このため、Ru-TiO<sub>2</sub> 界面 (CO<sub>2</sub> メタン化活性点) が Ni により塞がれ、CO<sub>2</sub> メタン化反応が抑制されたと考えられる (Fig. 3)。



**Fig. 2** 選択的にメタン化可能な温度領域。条件: CO 濃度 < 0.05%, CH<sub>4</sub> 濃度 < 0.5%。



**Fig. 3** Ru-Ni/TiO<sub>2</sub> における CO 選択メタン化反応。