

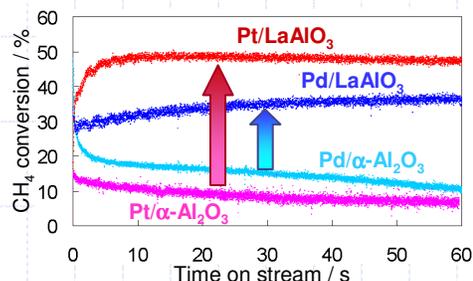
ペロブスカイト担持金属触媒による メタン水蒸気改質の過渡応答解析

触媒学会
第100回触媒討論会

(早稲田大) 関根 泰・○井筒義行・井上涼太・石井健太郎・浦崎浩平・松方正彦・菊地英一

メタンの水蒸気改質は合成ガスや水素製造を目的とした反応であり、担持金属触媒が用いられている。しかし現在工業的に用いられている触媒では**炭素析出による活性劣化**を防ぐために大過剰の水蒸気を供給しており、そのためのエネルギーロスが生じている。

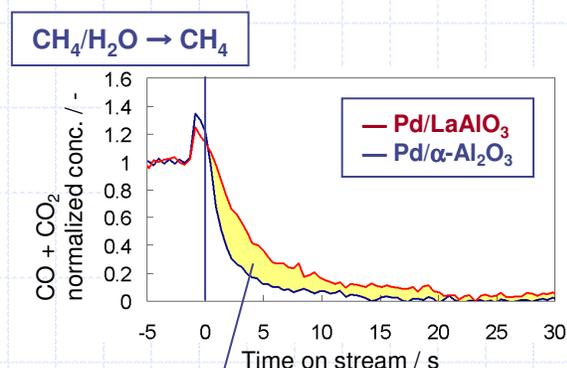
私たちが提案する**ペロブスカイト触媒**は、格子酸素伝導性を有するペロブスカイト型酸化物を担体に用いた触媒である。一般に水蒸気改質活性が低いと言われるPd触媒やPt触媒の担体にLaAlO₃を適用したところ、**活性・安定性ともに飛躍的に向上した**。LaAlO₃の格子酸素による**吸着CH_xの酸化が促進された**ためであると考え、濃度ジャンプ法を用いた過渡応答解析によってこれを検討した。



▲α-Al₂O₃担体とペロブスカイト担体の活性の比較

【過渡応答解析】

供給ガス濃度を瞬時に切り替えた直後の生成物の推移を調べる



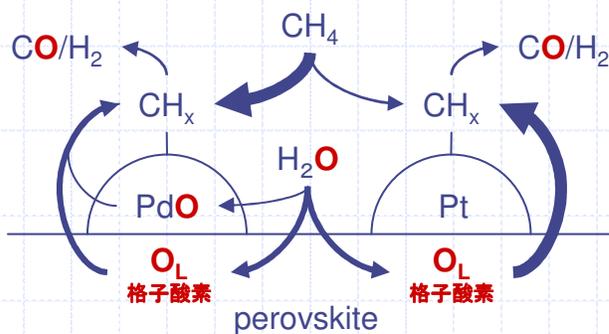
Pd/LaAlO₃はPd/α-Al₂O₃よりCO, CO₂を多く生成
H₂Oが存在しなくても、**格子酸素の消費**によってCO, CO₂を生成できる。

CH₄/H₂O → H₂O

ペロブスカイトを担体としたPd/LaAlO₃, Pt/LaAlO₃ではα-Al₂O₃を担体としたのものより**CO, CO₂の生成時間が短かった**。これは格子酸素が**CH_xの酸化を促進**したためと思われる。

また、Pt/LaAlO₃はCO, CO₂の生成が止まったあとも**長時間H₂が生成した**。このH₂生成は水蒸気による**格子酸素の再生**由来であり、定常においてPt/LaAlO₃の格子酸素は不飽和であることが示された。

【反応メカニズム】



ペロブスカイト触媒は格子酸素の**消費**によって**吸着CH_xの酸化を促進**し、その格子酸素は水蒸気によって**再生**されていると考えられる。

■Pd/perovskite

Pd⇌PdOのredoxによって反応は進行するがCH₄は容易に吸着しC-H結合を解離するので炭素が析出しやすい。担体の格子酸素によって**CH_xの酸化が促進**されることで炭素になる前にCOに改質されやすくなり、同時に炭素析出を抑制している。

■Pt/perovskite

Pt上へのCH₄の吸着は遅くH₂Oもほとんど解離しないが、担体の**格子酸素の放出は容易**でCH_xとすばやく反応するため活性が発現する。