201 単分散型 NiO 触媒の調製および熱分解ガス変換への応用
Preparation of monodispersed NiO catalysts and conversion of producer gas

(国立環境研究所) ○魯保旺・川本克也

○Baowang LU・Katsuya KAWAMOTO, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, 305-8506,
lu.baowang@nies.go.jp

The preparation of monodispersed NiO particles in SBA-15 using the direct hydrothermal synthesis method with various combinations of metallic salt precursors and acids was investigated in detail. With NiO/SBA-15 containing less than 1 wt% NiO, the NiO particles were monodispersed in the SBA-15 framework using the HCl + Ni(NO₃)₂ combination, whereas when the NiO amount exceeded 2 wt%, the NiO particles aggregated. However, with NiO/SBA-15 containing less than 25 wt% NiO, the NiO particles were monodispersed in the SBA-15 framework using the HCl + NiSO₄ combination, whereas when the NiO amount exceeded 30 wt%, the NiO particles aggregated. In addition, the reverse water-gas-shift (RWGS) reaction was studied using NiO/SBA-15 obtained by different combinations. Regardless of the combination and temperature, the CO selectivity was 100 % using monodispersed NiO particles. In the presence of aggregated NiO particles, the CO selectivity was 100 % only at high temperature; by contrast, the CO selectivity was less than 100 % at low temperature. To achieve high CO₂ conversion and 100 % CO selectivity, the HCl + Ni(NO₃)₂ combination was not desired due to small metal loading, whereas the HCl + NiSO₄ combination was necessary owing to large metal loading. Moreover, NiO/SBA-15 had relatively high thermal stability.

1. はじめに

廃棄物の再生資源化が、合理的な範囲で強く求められている。地球温暖化防止への技術的貢献も重要な課題である。エネルギー回収および物質回収が再生資源化の内容となるが、大量の含炭素廃棄物の資源化が命題であることを考えると、エネルギー利用としての応用を主なねらいとすることが妥当と思われる。木質系廃棄物や都市ごみなどを対象として熱分解ガス化および改質というプロセスを適用することが廃棄物の処理と資源化の両面から幅広い可能性をもつと考えている。廃棄物系バイオマスに熱分解ガス化技術を適用すると、H₂、CO、CO₂などを含むガスが生成する。しかし、種々の副生成物が共存しているためそのままではガスの利用価値はあまり高くなく、H₂とCOの濃度をさらに高めたり、CH₄ガスに変換したりすることができればより利用価値が高まる¹⁾。しかし、熱分解ガス成分中CO₂は安定な化合物でもっとも変換しにくいいため、これに関する変換技術はあまり研究対象になっていなかった。

熱分解ガス中のCO₂を含むガスから有用なガスへの変換をめざすため、われわれは逆水性ガスシフト(RWGS)反応で利用価値の高いCOに変換することを目的とし、この反応に適用可能な高性能触媒の開発を目指している。われわれは直接合成法(Ni源をSBA-15合成出発ゲルに入れ、水熱合成する)により、H₂SO₄+Ni(NO₃)₂の組合せで単分散型NiO触媒を調製することに既に成功した。RWGS反応温度に関係なく、単分散型NiO触媒の選択率が100%であることも見出した²⁾。しかし、単分散型NiO触媒の生成メカニズムはまだ明らかにしていなかった。

そこで、本研究は各種出発原料Ni源と酸の組合せで直接合成法によりSBA-15構造にNiO触媒を高密度に分散する調製方法の開発と生成メカニズムの解明を目指した。X線回折(XRD)法、細孔測定および透過型電子顕微鏡(TEM)観察により触媒の微細構造を明らかにし、NiO粒子がSBA-15材料の構造に分散されることを明らかにした。この触媒を用い、温度、

触媒量、ガス組成などの条件を変化させて模擬熱分解ガス中CO₂のRWGS反応特性を明らかにし、高転換率でCOに変換されることを見出した。

2. 実験および方法

2.1 触媒の調製

文献²⁾の方法に従い、シリカ源としてTEOS、界面活性剤としてPI23、Ni源としてNi(NO₃)₂とNiSO₄、酸としてH₂SO₄とHClを用いた。2種Ni源と酸の組合せ(HCl+Ni(NO₃)₂とHCl+NiSO₄)でシリカ源、界面活性剤、Ni源、酸および蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性混合物を攪拌下60℃で沈殿させた後、直ちに100℃のオイルバスにおいて一晩水を蒸発させた。150℃で5時間乾燥を行った後、500℃で10時間焼成してから800℃で2時間焼成を行い、直接合成法で触媒NiO/SBA-15を得た。

得られた触媒NiO/SBA-15のキャラクタリゼーションは、XRD、TEM観察およびN₂吸着法細孔測定により行った。

2.2 反応装置とガスの変換反応

内径20mm、長さ510mmの石英管を反応管とし、中央部に触媒を入れた。この触媒を用いたガスの変換反応は以下の方法によった。

メタン化反応：N₂とH₂(それぞれ40および10ml/min)の混合ガスを用い500℃で触媒を6時間還元した後、CO:CO₂:H₂=30ml/min:30ml/min:210ml/minの混合ガスのCH₄化を各種温度で行った。GC-TCDを用いて生成したガスを分析することにより、COとCO₂ガスの転換率とCH₄収率を求めた。

RWGS反応:N₂とH₂(それぞれ10および40ml/min)の混合ガスを用い900℃で触媒を2時間還元した後、CO₂とH₂の混合ガスのRWGS反応を各種温度で行った。GC-TCDを用いて生成したガスを分析することにより、CO₂ガスの転換率とCO選択率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 触媒の調製とキャラクタリゼーション

3.1.1 HCl+Ni(NO₃)₂ の組合せによる触媒の調製とキャラクタリゼーション

HCl+Ni(NO₃)₂ の組合せによる NiO/SBA-15 の調製条件を Table 1 に示す。Fig.1 中(a)には、1 wt%NiO 担持合成品の高角度 XRD パターンを示す。SBA-15 のアモルファス壁に帰属するピークが観測されたが、Ni 塩に基づくピークは現れなかった。Fig.1 中(b-d)に、焼成した異なる NiO 担持量の NiO/SBA-15 の高角度 XRD パターンを示す。1 wt%NiO 担持の高角度 XRD パターン(Fig.1 (b))から、NiO に帰属するピークは観測されなかった。このことから、NiO 粒子のサイズは SBA-15 細孔より小さく、NiO 粒子が SBA-15 細孔に分散されることがわかった。一方、2 wt%以上 NiO を担持した場合の高角度 XRD パターンにより、NiO に帰属するピーク (Fig.1(c), (d))が観測された。このことは、NiO 粒子が SBA-15 細孔に分散される以外に SBA-15 外表面にも分散されることを示唆する。

NiO/SBA-15 の細孔測定を行った結果を Table 1 に示す。NiO 担持量の増加につれて、NiO/SBA-15 の比表面積と細孔容積 (Sample No. 1-3) が減少した。また、脱着等温線から求めた細孔分布曲線により、NiO 担持量に関係なく二つのピークが観測されたが、これは二つの細孔径の存在を示すものではなく、細孔がブロックされることを示唆する。細孔分布曲線に二つのピークが現れたのは、従来、H₂SO₄ +Ni(NO₃)₂ の組合せで得られた結果と異った³⁾。

3.1.2 HCl+NiSO₄ の組合せによる触媒の調製とキャラクタリゼーション

HCl+NiSO₄ の組合せによる NiO/SBA-15 の調製条件も Table 1 に示す。Fig.2(a)に 15 wt%NiO 担持の合成品の広角 XRD パターンを示す。SBA-15 のアモルファス壁に帰属するピークが観測されたほかに、NiSO₄ 塩に基づくピークも現われた。Fig.2 (b-h)に、焼成した異なる NiO 担持量の NiO/SBA-15 の高角度 XRD パターンを示す。これら広角 XRD パターンにより、NiO に帰属するピークが観測されたことから、

NiO 粒子が SBA-15 細孔内に分散される以外に、外表面にも分散されることがわかった。また、NiO 担持量の増加につれて、ピーク強度が増加した。

Fig.1. Wide-angle XRD patterns of products with different NiO amount obtained using HCl + Ni(NO₃)₂. Sample nos.: (a) as-synthesized product with 1 wt% NiO, (b) 1, (c) 2 and (d) 3.

NiO/SBA-15 の窒素吸着を行った結果も Table 1 に示す。NiO 担持量の増加に伴う NiO/SBA-15 細孔径の変化はあまりなかったが、比表面積と細孔容積が減少した (Sample No. 4-8)。また、脱着等温線から求めた細孔分布曲線により、ピークが一つ観測され、これは HCl +Ni(NO₃)₂ の組合せで得た結果と異った。

また、比較のため、以前の研究²⁾で H₂SO₄ +Ni(NO₃)₂ の組合せで得られた結果も Table 1 に示す。このときの NiO/SBA-15 の細孔径に対し、本研究では用いた原料の組合せに関係なく、NiO/SBA-15 の細孔径は明らかに小さかった。本研究では二つの原料の組合せにすべて HCl を使ったため、水を蒸発させる際

Table 1 Synthesis and characteristics of NiO/SBA-15^a

Sample No.	NiO (wt %)	Combination ^b	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)	Ea (kcal mol ⁻¹)
1	1	A	503	1.00	6.34 (3.74)	22.12
2	2	A	320	0.66	6.33 (3.72)	24.62
3	3	A	298	0.58	6.28 (3.72)	22.46
4	10	B	449	0.93	5.87	23.64
5	15	B	296	0.57	5.84	25.09
6	25	B	278	0.52	5.88	23.90
7	30	B	271	0.48	5.89	23.04
8	40	B	250	0.40	5.87	23.81
9	10	C	320	1.05	9.12	27.8
10	15	C	302	0.99	9.14	-
11	20	C	299	0.96	9.12	-

^a Surface area calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method in the relative pressure range of p/p₀ = 0.05-0.3; Pore volume obtained from the volumes of N₂ adsorbed at p/p₀ = 0.95 or in the vicinity; Pore diameter analyzed by the desorption branch of the isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method. ^b A: using HCl + Ni(NO₃)₂; B: using HCl + NiSO₄; C: using H₂SO₄ + Ni(NO₃)₂.

に、HCl も同時に蒸発した。そのため、得られた NiO/SBA-15 の細孔径は小さくなった。一方、従来 H_2SO_4 が利用された場合には、水を蒸発させる際に酸の蒸発があまりなかったため、NiO/SBA-15 の細

Fig.2. Wide-angle XRD patterns of product with different NiO amount obtained using HCl + NiSO_4 . NiO amount (wt%): (a) 15 (as-synthesized product), (b) 3, (c) 7, (d) 10, (e) 15, (f) 25, (g) 30 and (h) 40.

Fig. 3 Relationship between NiO amount and particle size of NiO/SBA-15 obtained using different combinations.

孔径は大きくなった。

異なる原料の組合せで得た NiO/SBA-15 の広角の XRD ピーク ($2\theta = 37.2$) により、Scherrer 式³⁾ で求めた NiO 粒子の平均サイズを Fig.3 に示す。原料組合せに関係なく NiO/SBA-15 中に NiO 量の増加につれて、NiO 粒子のサイズが増加した。NiO 粒子サイズが SBA-15 細孔より小さい場合には、NiO 粒子が SBA-15 細孔に単分散される。NiO 粒子サイズの増加につれて、粒子が SBA-15 外表面に単分散されはじめ、粒子サイズがさらに増加すると、これは SBA-15 外表面に集合すると考えられる。

3.2 RWGS 反応

触媒調製の原料の組合せがガス転換反応に及ぼす影響を調べるために、異なる組合せ ($\text{HCl} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{HCl} + \text{NiSO}_4$) で得た NiO/SBA-15 を用い、900 °C で N_2 と H_2 (それぞれ 10 および 40 ml/min) の混合ガスで 2 時間還元した後、 CO_2 と H_2 の割合を 60 ml : 60 ml として RWGS 反応を行った。

Fig.4 に $\text{HCl} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の組合せで得た触媒の CO_2 転換率と CO 選択性を示す。 CO_2 転換率は温度が高くなるにつれて増加した。1 wt % NiO 担持 NiO/SBA-15 を用いることで、温度に関係なく CO 選択率は 100 % であった。2 wt % 以上の NiO 担持 NiO/SBA-15 を用い、反応温度が 600 °C 以上の場合には、CO 選択率が 100 % であったが、反応温度 500 °C 以下の場合には、CO 選択率が 100 % にならず、 CH_4 が生成した。すなわち、CO 選択率は温度に依存した。

Fig.5 に、 $\text{HCl} + \text{NiSO}_4$ の組合せで得た触媒の CO_2 転換率と CO 選択性を示す。 CO_2 転換率は温度が高くなるにつれて増加した。NiO 担持量 25 wt % 以下の NiO/SBA-15 を用い、温度に関係なく CO 選択率は 100 % であった。NiO 担持量 30 wt % 以上の NiO/SBA-15 を用いると、反応温度が 650 °C 以上の場合には、CO 選択率が 100 % であったが、反応温度が 600 °C 以下の場合には、CO 選択率が 100 % にならず、 CH_4 が生成した。すなわちこのときも CO 選択率は温度に依

Fig. 4. CO_2 conversion and CO selectivity obtained using NiO/SBA-15 with different NiO amount obtained using HCl + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and calcined at 800 °C. CO_2 : H_2 = 120 : 120 ml/min. Sample nos.: (■) 1, (▲) 2 and (●) 3.

存した。

Fig. 5. CO₂ conversion and CO selectivity obtained using NiO/SBA-15 with different NiO amount obtained using HCl + NiSO₄ and calcined at 800 °C. CO₂ : H₂ = 120 : 120 ml/min. Sample Nos.: (◆) 4, (■) 6, (▲) 7 and (●) 8.

文献²⁾に報告される結果により、単分散型 NiO 触媒を用いた場合には、温度に関係なく CO 選択率は 100 % である。しかし、集合型 NiO 触媒を利用した場合には、CO 選択率は温度に依存する。HCl+Ni(NO₃)₂ の組合せで得た NiO/SBA-15 の場合には、NiO 担持量 1 wt % のみで単分散型 NiO 触媒が得られたが、HCl+NiSO₄ の組合せで得た NiO/SBA-15 の場合には、NiO 担持量 25 wt % 以下の幅広い範囲にわたって単分散型 NiO 触媒を得ることができた。これらのことをまとめて、Fig.6 に示す。この図から、異なる原料の組合せを用い、単分散型 NiO 触媒を得るためには、必要な NiO 量に大きな差のあることがわかった。HCl+Ni(NO₃)₂ の組合せで得た合成品において Ni 塩はかなり小さい分子(Ni(NO₃)₂)として存在するため、焼成する際に Ni 塩の再分散が生じた。一方、HCl+NiSO₄ の組合せで得た合成品に、Ni 塩は相当大きな分子(NiSO₄)として存在するため、焼成する際に Ni 塩の再分散は起こらなかった。過去の研究²⁾で、H₂SO₄ + Ni(NO₃)₂ の組合せで得た合成品では Ni 塩もかなり大きな分子として存在するが、単分散型 NiO 触媒を得るために必要な NiO 量の

Fig. 6. Relationship between NiO amount for obtaining monodispersed NiO in SBA-15 and combinations ((A) using HCl + Ni(NO₃)₂, (B) using HCl + NiSO₄ and (C) using H₂SO₄ + Ni(NO₃)₂).

範囲は、HCl+NiSO₄ の組合せに比較し、やや狭かった。H₂SO₄ を用いる場合には、蒸発の際に界面活性剤の PPO と PEO 間の結合が H₂SO₄ により切断され、隙間が生じて Ni 塩 NiSO₄ の再分散がある程度起こった。以上のことから、単分散型 NiO 触媒を得るために必要な NiO の濃度範囲は、原料の組合せに依存することがわかった。

異なる原料の組合せで得た NiO/SBA-15 の TEM 像を Fig.7 に示す。HCl+Ni(NO₃)₂ の組合せで得た担持量 1 wt % NiO の NiO/SBA-15 の場合には、NiO 粒子が均一に分散され、NiO 担持量が 2 wt % 以上になると、NiO 粒子の集合が明瞭に観察された。一方、HCl+NiSO₄ の組合せで得た 25 wt % 以下 NiO 担持量の NiO/SBA-15 の場合には、単分散型 NiO 粒子しか観測されなかったが、NiO 担持量が 30 wt % 以上になると、NiO 粒子の集合が明瞭に観察された。Fig.7 の TEM で観察した結果は、RWGS 反応から得た上記結果を支持していた。

Fig. 7. TEM images of NiO/SBA-15 calcined at 800 °C with different NiO amount obtained using HCl + Ni(NO₃)₂ (Sample nos.: (a) 1 and (b) 2) and HCl + NiSO₄ (Sample nos.: (c) 6 and (d) 7).

文献

- 1) 川本克也, 倉持秀敏, 呉 畏: 熱分解ガス化-改質によるバイオマス・廃棄物からの水素製造技術の現状と課題, 廃棄物学会論文誌, Vol.15, 443-455 (2004)
- 2) B.-W. Lu, K. Kawamoto: Direct synthesis of highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for producer gas conversion, RSC Adv. Vol.2, 6800 - 6805 (2012).
- 3) A.L. Patterson: The scherrer formula for x-ray particle size determination, Phys. Rev. Vol.56 978-982 (1939).