(日本化学会誌, 1978, (12), p. 1670~1674)

ニッケルを触媒とする炭素質と水素からのメタン生成反応

(1978 年 9 月 4 日 受理)

玉井 康勝・西山 誼行・萩原 弘之*

活性炭にニッケル塩を含浸させてから H_2 中で昇温し、ガス化反応に対するニッケルの触媒活性を調べた。400~700°C と 800~1000°C の 2 領域で CH_4 生成が活発になるが、両者はニッケル量依存性、活性炭前処理効果、原料塩種の効果などが異なり、異なる反応機構で進むものと考えられる。未処理の活性炭に $Ni(NO_3)_2$ を担持させるとニッケル量 1.5% 付近までは低温域の転化率が小さいが、それより高濃度のニッケルに対し転化率が急増する。硝酸処理で表面酸性点を増加させると不活性なニッケル分が約 4% まで増加したが、それ以上のニッケル分の活性は未処理試料に対するものより大きい。 $Ni_2CO_3(OH)_4$ (アンモニア水より含浸) も $Ni(NO_3)_2$ に近い活性をもつが、その他のニッケル塩はおおむね低温域の活性が小さかった。しかし $NiCl_2$ を含浸した試料でガス化時の試料量を少なくすると低温域転化率が大きくなり、これは還元温度が下がってニッケルの分散状態がよくなったためと推定した。反応中間状態での試料の見かけの磁化率は低温域のガス化とともに増大し、高温域のガス化とともに減少して、反応中にニッケルの分散状態ないしは結合状態が変化していることを示唆した。

1 緒 言

石炭や重質油などの炭素質をガス化して公害の少ない燃料源とする方法について多くの研究が進められている。著者らの研究室では遷移金属を触媒とするガス化反応について研究を行っており、ニッケルやロジウムを用いて活性炭を水素でガス化すると 400~700°C と 800~1000°C の二つの温度域でメタン生成が活発になるが、同じⅧ族でも元素によって活性のパターンが異なること¹⁾、ガス化剤を水蒸気や二酸化炭素にかえてもガス化活性の元素間の序列や活性のパターンがほぼ同じであること²⁾などが明らかにされている。低温域でのガス化反応を効率よく進められれば好都合であろうが、実用的な炭素資源に対して有効に適用された例はないようである。触媒を用いるガス化反応については理論的解明も不十分であり、反応機構について種々の提案もあるが多くの問題を残している³⁾。この研究ではニッケルを触媒とし、活性炭を炭素質のモデルとして用い、水素によるガス化反応に関して、触媒量、触媒原料、炭素表面処理などの効果を明らかにし、反応活性を支配する因子について知見を得ることを目的とした。

2 実 験

活性炭は武田薬品製白鷺 C (粒状、径 4~6 mm 程度) を用いた。ニッケルの担持はニッケル塩を水溶液から含浸させる方法によったが、水への溶解度の低い塩ではアンモニア水を含浸溶剤とした。活性炭へのニッケルの担持量を、試料を灰化してから硝酸で浸出し EDTA で滴定して定量したところ、大部分の試料では

添加したニッケルの 95% 以上が担持されたが、一部の塩で器壁への残存が多い場合もあった。担持量は乾燥活性炭に対する還元後のニッケルの量を wt% で表示する。

ガス化実験には熱テンビン (島津製 サーマノ バランス) を用いた。標準的な実験条件では試料約 0.4 g を径 1.3 cm の石英容器に入れ、常圧の水素気流中、2.2°C/min で室温から 1000°C まで昇温した。ニッケルの塩の分解、還元は通常、ガス化反応の始まる前に完了した。ガス化反応の追跡はガス化活性域での重量変化と生成したメタンのガスクロマトグラフ分析とによったが、両者はよく一致した。以下ガス化量を乾燥状態の活性炭に対する wt% で示すが、とくにことわらないかぎり標準実験条件下での値である。

試料中のニッケルの磁化の測定はニッケルを担持した粒状試料を粉碎してその約 1 mg をとり、水素雰囲気下、カーン電気テンビンと永久磁石を用いて Faraday 法により測定した。

3 結果 と 考 察

3.1 ガス化活性の温度域とニッケル量の効果

硝酸ニッケルを担持させた活性炭 (担持量 4.3%) のガス化による重量減少速度を無触媒のものと比較して図 1 に示す。二つの温度域で活性がみられることはすでに報告されているとおりであるが¹⁾、このうち 400~700°C を第 1 領域、800~1000°C を第 2 領域と呼ぶことにする。第 1 領域でガス化される炭素分には限度があって、この試料を 550°C で長く反応させても約 12% 程度しかガス化しないし、また窒素中でいったん 700°C まで昇温すると温度を下げて第 1 領域の活性はみられない。一方、第 2 領域では長時間反応させればほぼ全部の炭素をガス化でき、反応速度は昇降温に対して可逆的に変化した。

担持させるニッケル量をかえて両域でのガス化量を比較したも

* 東北大学非水溶液化学研究所, 980 仙台市片平

1) A. Tomita, Y. Tamai, *J. Catal.*, 27, 293(1972).2) Y. Tamai, H. Watanabe, A. Tomita, *Carbon*, 15, 103 (1977).

3) 富田 彰, 石油学会誌, 20, 26(1977).

Fig. 1 Gasification of carbon with hydrogen at 1 atm
Temperature was raised at the rate of 2.2°C/min
—: With 4.3% Ni impregnated as $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
---: Without nickel

Fig. 2 Conversion vs. Ni content for untreated carbon
—○—: First stage, --▲--: Second stage

のを図2に示す。ガス化量のばらつきがかなり大きい、後の図3や粉末活性炭での結果⁴⁾を考慮して第1領域の活性は図2の実線の形をとるものと判断した。折れ線近似の妥当性はともかくもニッケル量が多くなると単位量あたりの活性が増すこと、逆にいえば低濃度のニッケルは不活性であることが注目される。一方、第2領域ではニッケル量を2~3%以上に増してもガス化量はあまり変わらず、したがって単位ニッケル量あたりの活性は低下した。このように第1領域と第2領域では反応性がまったく異なっており、反応機作が異なるものと考えられる。

3.2 活性炭の表面処理の効果

この触媒反応では触媒物質の分散状態が重要な因子であることが当然考えられるので、活性炭につぎの3種の処理を施して分散状態に変化を与えることを試みた。

A: 硝酸処理, 室温の濃硝酸(13.5N)に3時間浸漬後水洗

B: 加熱処理, 真空(10^{-3} mmHg 程度)中, 900°Cで3時間加熱

C: 液体アンモニア処理, 液体アンモニア中に120°Cで2時間浸漬

Fig. 3 Conversion in the first stage vs. Ni content for treated carbons

—○—: A, Treated with nitric acid
--△--: B, Heated in vacuum
---□---: C, Treated with liquid ammonia

処理後の表面酸塩基量を Boehm の方法⁵⁾で測定したところ NaOH 消費量は A, B, C, 未処理の順に 52, 13, 9, 9 mmol/100 g, また HCl 消費量は同順単位で 3.4, 6.8, 7.0, 7.2 であって硝酸処理で表面酸点が増加していることが確かめられた。これらの試料に硝酸ニッケルを担持したときの第1領域反応量を図3に示す。この図でA試料の低いニッケル量部分は重量減少が約3%と大きい、その大部分はメタンでないことがガスクロマトグラフからわかった。図3でもニッケル量依存性を折れ線で代表させたが、A試料の屈曲点が高ニッケル側にずれていることが注目される。また高ニッケル域の勾配は A, B が大きく、Cの液体アンモニア処理は未処理試料との差が認められなかった。Bの加熱処理は表面酸化物の除去を目的としたのだが、真空系に残存した酸素のためか、わずかながら酸点数が増し、かつガス化活性も増える結果になった。

もし NaOH 吸着点1個に1個のニッケル原子が付着すると、ニッケル担持量は A, B, C, 未処理の順に 3.1, 0.8, 0.5, 0.5 となり図2, 3の屈曲点より1%前後小さい値となる。このことから酸性点その他の吸着活性点に強く束縛されたニッケルは第1領域のガス化に対して不活性であり、炭素表面との相互作用が弱い状態のニッケルが活性をもつのではないかと考えられる。

表面処理した活性炭の第2領域のガス化量はいずれも図2の破線のプロットと実験誤差内で一致し、格別の効果はみられなかった。

3.3 ニッケル原料塩の比較

含浸による担持でも、含浸溶剤, pH, 塩の種類, 還元温度などによって分散状態が変化することが考えられる。硝酸ニッケルの溶媒として水, アンモニア水, エタノールを比較したところガス化活性に差はなく、また液の pH の効果もみられなかった。原料塩の種類をかえた結果を表1に示すが、第1領域のガス化に対しては硝酸ニッケルと塩基性炭酸ニッケルの活性が大きく、一

4) 西山諒行, 川向博史, 玉井康勝, 昭和53年度触媒研究発表会発表(1978).

5) H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, 179(1966).

Table 1 Comparison of nickel salts

Species	Ni content (%)	1st stage conversion (%)	2nd stage conversion (%)	Crystallite size ^{b)} (Å)
Ni(NO ₃) ₂	4.3	5.8	7.0	35
NiCl ₂	4.1	0.8	6.4	200
NiBr ₂	4.3	0.9	5.4	200
NiSO ₄	8.9	1.4	8.9	300
Ni ₃ CO ₃ (OH) ₄ ^{a)}	4.1	6.3	4.8	260
(HCO ₂) ₂ Ni ^{a)}	1.4	1.0	5.9	100
(CH ₃ CO ₂) ₂ Ni ^{a)}	3.9	1.2	6.8	165
(COO) ₂ Ni ^{a)}	1.6	0.7	4.5	140

a) Impregnated from aqueous ammonia solution.

b) From breadth of X-ray diffraction lines.

Fig. 4 Effect of initial amount of the specimen, W_1 — : Ni(NO₃)₂-impregnated specimen--- : NiCl₂-impregnated specimen

Both contain Ni in 5%. Closed marks : Granular specimens, Open marks : Powder specimen.

方、第2領域のガス化量は塩の種類にあまり依存しない。400°Cまでの加熱で還元されたもののニッケルの平均粒径も表1に示してあるが、硝酸ニッケルを用いたときに分散が良好であり、活性の大きいことを説明する。ただし塩基性炭酸ニッケルでは平均粒径が大きく、また後の結果からも平均粒径が直接活性に結びつくわけではない⁶⁾。しかし一般的には平均粒径が小さい方が活性なニッケル分が多いものとみられる。炭酸塩は触媒回収の立場からは都合な塩種であって⁷⁾、この挙動は興味深い。

表1で塩化ニッケルの第1領域の活性は小さいが、後に述べる磁化測定条件下では硝酸ニッケルに近い活性を示した。そこでその差異を明らかにするため、5%担持した試料を粉碎して1回のガス化実験に用いる試料量（以下充てん量と呼ぶ）をかえたところ図4(A)に示すようにガス化量が充てん量に依存することがわかった。一方、硝酸ニッケルではそのような充てん量依存性はみられない。

Table 2 Effect of reduction temperature^{a)}

Reduction conditions	1st stage conversion (%)	Crystallite size (Å)
240°C, 5 hr	1.2	—
257°C, 14.7 hr	2.7	125
260°C, 5 hr ^{b)}	2.3	100
263°C, 8 hr	1.1	135
284°C, 3 hr	0.8	140
402°C, 0.25 hr ^{c)}	—	220
Normal run ^{d)}	0.9	200

a) NiCl₂-impregnated specimen containing 5% Ni to carbon.

b) Powdered specimen, charged in thin layer.

c) Heated to 402°C in nitrogen atmosphere.

d) Temperature was raised in the rate of 2.2°C/min.

この充てん量依存性の原因としてガス化時の物質移動が充てん量によることが考えられるが、塩化ニッケルの場合のみ敏感であるので、むしろニッケルの分散状態によるのではないかと考え還元状況を吟味したところ図4(B)のように、充てん量が多いと平均還元温度が高くなることがわかった。この還元温度は熱重量曲線からニッケル分の50%が還元されたときの温度としたが、還元開始温度、終了温度にも類似のずれがみられた。そこで通常の充てん量で還元条件をかえたところ、表2のように低温で十分に長く還元すると第1領域の活性が大きくなり、そのときには平均粒径が小さい傾向が認められた。還元温度が充てん量に依存するのは充てん層内の物質移動、とくに塩化水素の脱離が遅いため、定速昇温下で活性炭内部の還元が遅れるためと考えられる。担持金属触媒の調整において還元温度が高くなると金属粒子の分散度が低下することはよく知られている。ただこのニッケル-活性炭の系では還元後の連続的な昇温時に平均粒径はあまり変わらないので、分散度が定められる過程で表面移動しているのは還元前の塩か還元時の中間体たとえばNiHのようなもの⁸⁾ではないと思われる。

なお塩化ニッケルと硝酸ニッケルで差の大きい原因として、後者では硝酸イオンの酸化作用によって硝酸処理と類似の表面変成効果が加わって活性を増していることも考えられる。

6) A. Tomita, N. Sato, Y. Tamai, *Carbon*, 12, 143(1974).

7) 溝口忠昭, 中村順二, 石井 一, 日化, 1978, 961.

8) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, New York (1975) p. 170.

Fig. 5 Variation of apparent magnetic susceptibility, χ_A , with temperature

—○—: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -impregnated specimen
 ---△---: NiCl_2 -impregnated specimen, containing Ni in 5%.

3.4 ニッケルの存在状態

ニッケルの分散状態の目安としてX線回折幅から求めた平均粒径を表1, 2に挙げたが, この方法は微小な粒子に対して精度が悪く, 測定している粒径が触媒活性をもたない部分に対応する可能性もある。ニッケルのような強磁性体がある限界粒径以下に微分散すると超常磁性を示すことを利用して分散状態や触媒活性の吟味が行なわれている⁹⁾。ここでは磁化率測定からガス化反応にともなうニッケルの状態変化を追跡することを試みた。

ここで用いた装置では見かけの磁化率 χ_A が与えられ, 磁化の絶対値は求まらないが, 磁場の強さが一定であるので χ_A は磁化の大きさに比例するものとみなされる。室温から所定温度まで水素中で加熱後, 室温水素中での χ_A の測定を, 同一試料について所定温度を順次高くしながらくり返した結果を図5に示す。 χ_A はニッケルを担持した活性炭のガス化反応前の重量を基準にして表示してある。200~300°C の χ_A の増加は塩の還元による重量変化に対応し, 金属ニッケルの出現によるものと考えられる。400~600°C での変化は第1領域でのガス化の進行に対応し, この領域での反応が終了すると χ_A はほぼ一定となった。800°C を越えると第2領域のガス化が始まるが, この温度域で χ_A は急激に小

さくなった。

第1領域での磁化の増加は微分散しているニッケルが表面移動して凝集し超常磁性から強磁性状態に変化するためと推定され, 一方, 第2領域の変化はニッケルの結合状態の変化, たとえば炭素の溶解, によるものではないかと思われる。第1領域での変化がニッケルの凝集によるものとして, 600°C での χ_A に対する400°C での χ_A の比をみると塩化ニッケルを原料としたものの方が大きく, 還元直後でも磁氣的に大きな結晶として存在する割合が大きくなり前節の考察と一致する。ただX線回折幅からみた平均粒径は, この試料では400°C から600°C までの加熱によってほとんど変わらなかったもので, 上の磁化変化が単純な超常磁性から強磁性への変化によるとは断定できない。この点はより詳しく吟味して明らかにする予定である。いずれにしても磁化変化がガス化反応と密接な関係をもつこと, また第1領域と第2領域ではニッケルの存在状態が異なり, したがって作用機構も異なることは確かなように思われる。そして図5や3.1の結果からみて, 第1領域の活性は反応系の熱的に不安定な構造に関係しているということができ, その説明は今後の興味ある課題と考えられる。

4 結 論

ニッケルを触媒とする炭素質の水素ガス化反応に関してつぎの知見を得た。

(1) ガス化反応は二つの温度域で活発となるが, 両者はニッケル量依存性, 活性炭前処理効果, 原料塩種依存性などがまったく異なり, 別々の反応機構で進むものと考えられる。

(2) 硝酸ニッケルを担持させた場合, 低温域のガス化に対し低濃度のニッケルは触媒活性がなく, ある限界濃度を越えると顕著な活性増加がみられる。

(3) 塩化ニッケルを担持させた場合の低温域のガス化量は試料の充てん量に依存し, これは還元温度の差によりニッケルの分散状態が変化するためと推定した。

(4) 見かけの磁化率が低温域のガス化とともに増大し, 高温域のガス化とともに減少して, ニッケルの存在状態が変化していることを示唆した。

(1975年10月, 日本化学会第33秋季年会; 1976年10月, 化学系学協会東北地方大会発表)

9) P. W. Selwood, "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York (1962).

The Formation of Methane from Carbon and Hydrogen Catalyzed by Nickel

Yasukatsu TAMAI, Yoshiyuki NISHIYAMA and Hiroyuki HAGIWARA

Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions,
 Tohoku University; Katahira, Sendai-shi 980 Japan

An activated carbon of granular form was impregnated with some nickel salts and was heated in an atmospheric hydrogen flow at the rate of 2.2°C/min up to 1000°C to examine the catalytic activity of Ni for gasification. Methane was formed in two stages; first one between 400 and 700°C and the second one above 800°C (Fig. 1). The conversion in the first stage of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -impregnated carbon was very small when the Ni content was less than 1.5%, but when the Ni content was more than 1.5%, the conversion increased with increasing the content. The conversion in the second stage depended on Ni content in a different way

(Fig. 2). In the case of carbon treated with nitric acid, the region of nickel content within which the activity was insignificant extended up to 4%, but, for Ni content more than 4%, the increase in the reactivity of treated carbon with Ni content was much larger than that of untreated one (Fig. 3). $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ impregnated to carbon from an aqueous ammonia solution was as active as $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, while NiCl_2 and other salts were mostly inactive for the first stage reaction (Table 1). However, when the amount of NiCl_2 -impregnated specimen charged for gasification was reduced, the conversion in the first stage increased fairly (Fig. 4). This was attributed to a lowering of the reduction temperature of the salt, resulting in a better dispersion of Ni on carbon surface. Apparent magnetic susceptibility increased during the first stage reaction, suggesting a change in the dispersion of Ni, while it decreased during the second stage, suggesting a change in the bonding state of Ni (Fig. 5).

~~~~~