

NiMgO 系触媒の還元反応観察

木村正雄¹・鈴木公仁¹・北口久継¹・藤本健一郎¹・

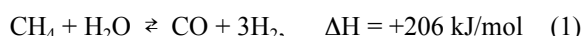
丹羽尉博²・稲田康宏²・野村昌治²

¹新日本製鉄(株) 先端技術研究所

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 フォトンファクトリー

masao.kimura@nsc.co.jp

天然ガスは石油と同レベルの埋蔵量があり、エネルギー源としての活用が期待される。天然ガスの主成分はメタンガスであり、天然ガスの輸送や保存を効率的に行うためには、メタンを以下の反応により一旦合成ガスに変えた後に液化するプロセスが広く用いられている。



反応(1)の工業的プロセスは、通常ニッケル担持アルミナ触媒を用いられるが、近年、ニッケルが微細分散する $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 触媒が注目されている[1]。この触媒による反応機構の解明のために放射光 XAFS によるその場(*in situ*)観察に取り組んだ。

T =室温~1200K の温度域、酸化および還元ガス雰囲気中で、触媒中の金属クラスターの状態を透過法により XAFS 測定するための反応セルを作製した(Fig.1)。触媒粉末を成型タブレットにしたものを試料として用いた。試料は反応管に設置し、反応管外側からロッド型のヒータで加熱する。

$\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ 触媒と NiO 粉末(比較試料)を試料として用い、4% H_2/He (200cc/min.)のガスフロー中で昇温実験した結果を Fig.2 に示す。NiO 粉末(比較試料)の場合、 $T = 1073 \text{ K}$ の動径分布関数は Ni foil のそれとほぼ同じで、すべてのニッケル原子が還元されたことを示している。それに対して $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ 触媒の場合、 $T = 1073 \text{ K}$ の動径分布関数は $T = 300 \text{ K}$ のそれと大差なかった。さらに、吸収端近傍の XANES 測定を行い、還元されたニッケルのモル分率： $x_{\text{Ni}} = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{O})\text{Ni}$ を決定したところ、 $x_{\text{Ni}} = 1\%$ 程度であった。

還元反応後のニッケル粒子の形態を、電子顕微鏡(TEM, SEM)および表面分析(XPS, AES)により調べた。NiO 粉末では、1 μm 程度のニッケル粒が観察された。それに対して、 $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ 触媒では、10 nm 程度の微細なニッケル粒子が酸化物表面に分散していた。

以上のことから、同じ還元雰囲気でもニッケル原子の還元挙動が大きく異なることが明らかになった。NiO 粉末では、すべてのニッケル原子が一度に還元され粗大な粒子が形成される。一方、 $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ 触媒では、ニッケル原子は MgO 中のマグネシウム原子と置換しているため、還元雰囲気でも表面付近の一部のニッケル原子が還元されるのにとどまる。さらに、酸化物との相互作用のために、生成したニッケル金属クラスターの成長を抑制している可能性がある。こうした機構が、 $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ 触媒が優れた触媒特性を示す要因と考えられる。

参考文献

[1] K. Tomishige and K. Fujimoto: Catalysis Surveys from Japan, 2, 3-15 (1998).

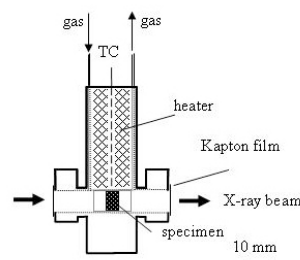


Fig.1 Reaction cell for *in situ* XAFS for observation of catalysis reactions.

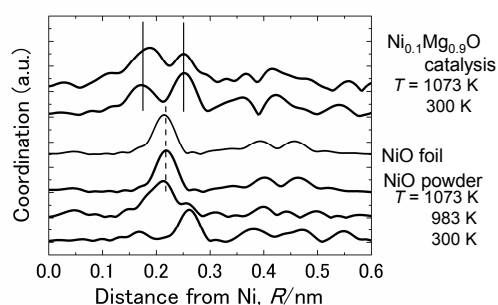


Fig.2 Change of RDF around Ni obtained by *in situ* measurements during heating in H_2/He gas.