

## NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の硫化処理により生成する活性サイトの局所構造解析 Local structure analysis of active sites created by sulfurization of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

里川 重夫<sup>a</sup>, 霜田 直宏<sup>a</sup>, 多田 昌平<sup>a</sup>, 小出 奈央<sup>a</sup>, 柳田 晃秀<sup>a</sup>,  
脇田 英延<sup>b</sup>, 張 晋<sup>b</sup>, 本間 徹生<sup>c</sup>

Shigeo Satokawa<sup>a</sup>, Naohiro Shimoda<sup>a</sup>, Shohei Tada<sup>a</sup>, Nao Koide<sup>a</sup>, Akihide Yanagita<sup>a</sup>, Hidenobu  
Wakita<sup>b</sup>, Zhang Jin<sup>b</sup>, Tetsuo Honma<sup>c</sup>

<sup>a</sup>成蹊大学, <sup>b</sup>パナソニック(株), <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Seikei Univ., <sup>b</sup>Panasonic Co. Ltd., <sup>c</sup>JASRI

含浸法により調製した NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (Ni 担持量 10 wt%, 焼成温度 500 °C) は、ジメチルスルフィド (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, 以下 DMS) の直接分解反応において優れた性能を示す。本検討では、NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を流通させながら、透過法により Ni K-edge XAS を連続的に測定することで、Ni 種の硫化過程における微細な構造変化を観察した。その結果、触媒中の Ni 種は初め NiO または NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の状態で存在しており、硫化処理によって NiS へと硫化されることがわかった。また、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に比べて NiO の方が容易に硫化されることから、DMS 分解触媒としては NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が少ない方が高い性能が得られるのではないかと考えられる。

キーワード： 脱硫、Ni 触媒、*in situ* QXAFS、硫化処理

### 背景と研究目的：

固体高分子形燃料電池の燃料に用いられる天然ガスには主成分であるメタンの他に有機硫黄化合物が含まれている。そのため、改質プロセスで使われる触媒が被毒され、その活性を著しく低下してしまうため、脱硫プロセスで硫黄成分を取り除く必要がある。現在は、常温吸着脱硫プロセスが一般的に使用されているが、よりシステムを小型化する必要があり、装置寿命である 10 年間使用可能なプロセスとして改善することが求められている。これまで筆者らは、水素添加せずに天然ガスに含まれる有機硫黄化合物を触媒上で硫化水素 (H<sub>2</sub>S) に分解し、その後、吸着剤を用いて除去する直接分解脱硫プロセスについての研究を行ってきた。その結果、メタンチオール (CH<sub>3</sub>SH, 以下 MT) [1] やターシャリーブチルメルカプタン (*tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH) [2] を水素添加せずに H<sub>2</sub>S へと分解する触媒を開発した。さらに近年、難分解性の DMS についても NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が優れた分解性能を示すことを報告した [3]。この触媒を用いた DMS 分解反応においては Ni 種の硫化反応による硫黄の除去を防ぐために、あらかじめ十分な硫化処理を行い、触媒としての分解反応性能を評価してきた。しかし、DMS 転化率は、硫化処理の有無によってほとんど変わらなかった。また、400 °C で短時間 DMS を流通させた場合でも、初期から DMS 分解活性が発現することを見出した [4]。その要因として、NiO がわずかに硫化されるだけでも DMS 分解反応に寄与する活性点が NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に形成されるのではないかと推定した。しかし、XRD や XPS による分析からではその活性点の特定には至っていない。そこで本検討では、H<sub>2</sub>S 流通下での *in-situ* XAS を連続的に測定することで Ni 種の硫化過程における初期状態 (NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) からの微細構造変化を解析した。これらの知見ならびに DMS 分解反応性の評価試験などから、DMS 分解性能の高い NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の活性点構造の解明を行った。

### 実験：

本研究で用いた NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は含浸法により調製した。担体には Sasol 社製 CATAPAL B 高純度水酸化アルミニウム (AlOOH) を 600 °C で 2 h 焼成して得られた  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。Ni 担持量は金属 Ni 換算で 10 wt%、焼成温度は 500 °C ならびに 800 °C とした。調製した二つの NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒について H<sub>2</sub>-TPR 測定を行った。前処理として 300 °C で He を 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> で 0.5 h 流通することで試料内の水分を除去した後、70 °C まで降温した。その後、4.02 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 流通下で 900 °C ま

で  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で昇温し、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $0.5\text{ h}$  保持した。その間の出口ガス組成の分析を熱伝導度検出器 (TCD) を用いて行った。さらに、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成した  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒について透過法により Ni K-edge XAS 測定を行った。試料を適量の窒化ホウ素 (BN) と混合し、プレス成型 (試料ペレットの直径  $7\text{ mm}$ ) 後、*in-situ* 測定用セルにセットした。 $\text{N}_2$  ガス流通下、 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、 $50\text{ ppm H}_2\text{S}/\text{N}_2$  ガスを  $5$  時間流通した。その後、再び  $\text{N}_2$  ガスに切り替えて室温まで降温した。この一連の処理における *in-situ* Ni K-edge XAS を連続測定した。また、標準試料として NiS、Ni 箔、NiO を室温で XAS 測定を行った。さらに  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  が形成すると思われる  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成処理した  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒についても同様に室温で測定を行った。XAS 測定は BL14B2 の Si(111) 二結晶モノクロメータを用い、クイックスキャンにより 1 スペクトルの測定時間が約  $30\text{ s}$  となるように行った。得られた XAS データの解析は Athena を用いて、Linear Combination Fitting (以下 LCF) 解析を行い、触媒中の Ni 種の割合を定量化した。

DMS 分解活性試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒 (焼成温度  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ならびに  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $50\text{ mg}$  と  $\text{SiO}_2$  (触媒学会参照触媒部会提供、JRC-SIO-6)  $80\text{ mg}$  を混合し、反応管に充填した。その後、前処理として  $1000\text{ ppm H}_2\text{S}/\text{N}_2$  ガスを  $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2\text{ h}$  の条件で流通させることにより Ni 種を硫化させた。その後、 $\text{N}_2$   $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  流通下で  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  に降温した後、 $100\text{ ppm DMS}/\text{N}_2$  を  $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  で  $6\text{ h}$  流通させて反応試験を行った。出口ガスの組成分析は、GC-FPD および GC-FID を使用した。

### 結果および考察：

$500\text{ }^{\circ}\text{C}$  または  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成した二つの  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒に対して、 $\text{H}_2$ -TPR を行った結果を Fig. 1 に示す。 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成した触媒の TPR プロファイルは 4 つの還元ピークに分離でき、2 種類の NiO、2 種類の  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  に含まれる Ni 種の還元ピークに相当すると考えられる。一方、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成した触媒では  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に大きなピークが一つだけ観察された。これは  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  中の Ni 種の還元ピークであると考えられ、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  で焼成した触媒中の Ni 種はほとんど  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  の状態で存在していることが確認された。

$550\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒の硫化反応過程の *in-situ* Ni K-edge XANES スペクトルを Fig. 2 (A) に示す。また、参照として NiS、Ni 箔、NiO、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  の Ni K-edge XANES スペクトルを Fig. 2 (B) に示す。 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  での硫化処理において、処理時間の経過とともに  $1s$  軌道から  $3d$  軌道への電気四重極遷移に帰属されるプレッジピーク ( $8330\text{ eV}$  付近) の強度がわずかに増大し、ホワイトラインピーク ( $8350\text{ eV}$  付近) は減少する傾向が確認された[5]。また、等吸収点が存在していることから、 $\text{H}_2\text{S}$  を流通させることによって  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒中の NiO が NiS へと連続的に変化していることが示唆された。 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  における  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の硫化反応過程の Ni K-edge 動径構造関数を Fig. 2 (C) に示す。また、参照として NiS、Ni 箔、NiO、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  の Ni K-edge 動径構造関数を Fig. 2 (D) に示す。硫化処理によって、第 1 近接 O との Ni-O 結合に帰属される  $1.6\text{ \AA}$  付近のピークの変化はほとんど起きなかった。一方で、 $2.6\text{ \AA}$  付近の第 1 近接 Ni との Ni-Ni 結合に帰属されるピークは大きく減少した。

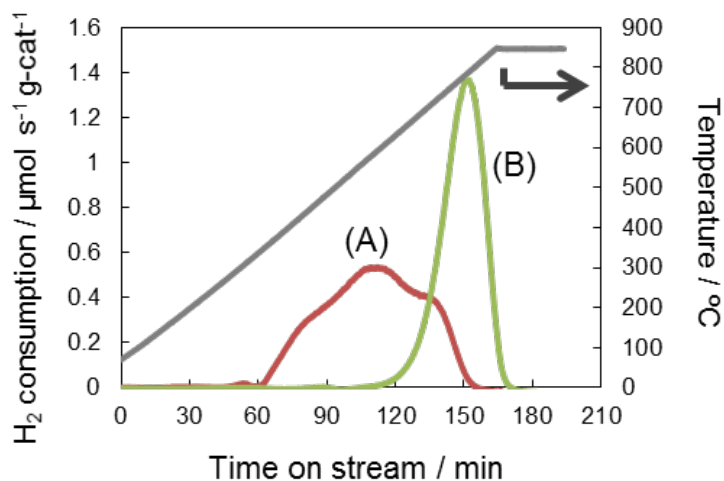
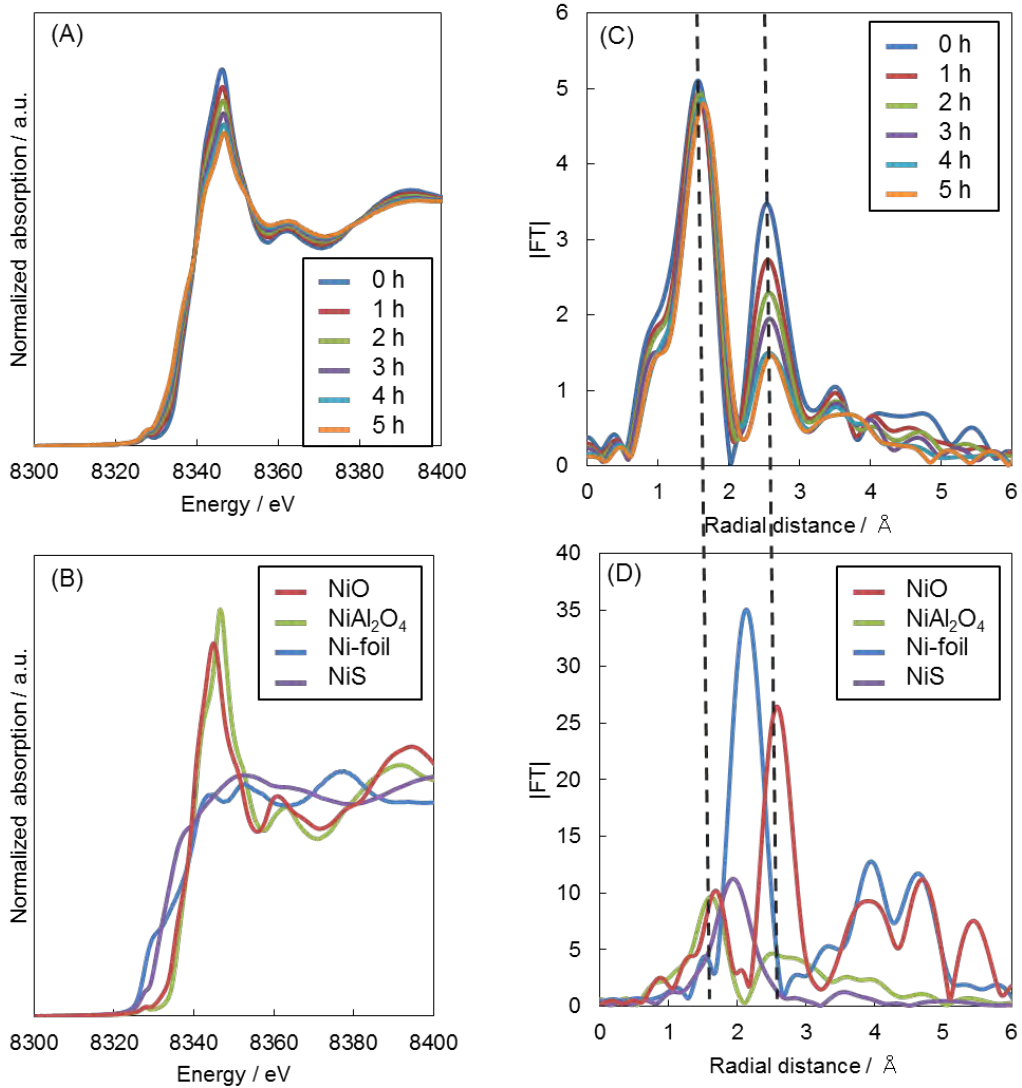
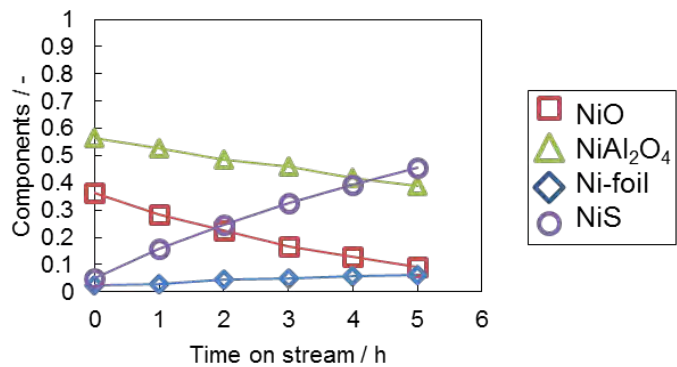


Fig. 1  $\text{H}_2$ -TPR の結果.  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (A),  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (B).



**Fig. 2** (A) 550 °C での H<sub>2</sub>S 処理雰囲気下の *in situ* XAS 測定から得られた Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Ni K-edge XANES スペクトルの変化. (B) Ni 箔, NiO, NiS, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Ni K-edge XANES スペクトル. 測定温度: 室温. (C) 550 °C での H<sub>2</sub>S 処理雰囲気下の *in situ* XAS 測定から得られた Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Ni K-edge の動径構造関数 ( $\chi(k)*k^3$ ,  $k$  range: 20–120 nm<sup>-1</sup>) の変化. (D) Ni 箔, NiO, NiS, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Ni K-edge の動径構造関数 ( $\chi(k)*k^3$ ,  $k$  range: 20–120 nm<sup>-1</sup>). 測定温度: 室温.

次に、550 °C における NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の硫化反応過程の *in-situ* Ni K-edge XANES スペクトルに対して LCF 解析を行った (Fig. 3)。その結果、未処理の触媒は初め NiO と NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が約 4 : 6 の割合で存在する混合物であることがわかった。また、H<sub>2</sub>S を流通させることにより、NiO と NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の量が減少し NiS へと変化していくことがわかった。*in-situ* Ni K-edge XANES スペクトル上に等吸収点が存在している点や H<sub>2</sub>-TPR 測定の結果を考慮すると、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の存在比の減少はほぼ無視で



**Fig. 3** Fig. 2 (A) に示した NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XANES スペクトルに対して行った LCF 解析結果.

きるか、非常に少ない量と考えられる。すなわち、 $\text{H}_2\text{S}$  流通下における触媒上での変化は  $\text{NiO}$  の  $\text{NiS}$  への硫化が主な変化であると推定される。

最後に、上記二つの  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒を用い  $350^\circ\text{C}$  で DMS 分解反応試験を行った結果を Fig. 4 に示す。 $500^\circ\text{C}$  で焼成した触媒では、DMS が  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , MT に分解された。反応時間の経過とともに、DMS 分解量は減少したが、これは炭素析出による活性低下であると考えられる。一方、 $800^\circ\text{C}$  で焼成した触媒では DMS 分解反応は非常に低かった。つまり、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  は硫化されにくく、DMS 分解反応に対しても反応性の低い成分であると考えられる。

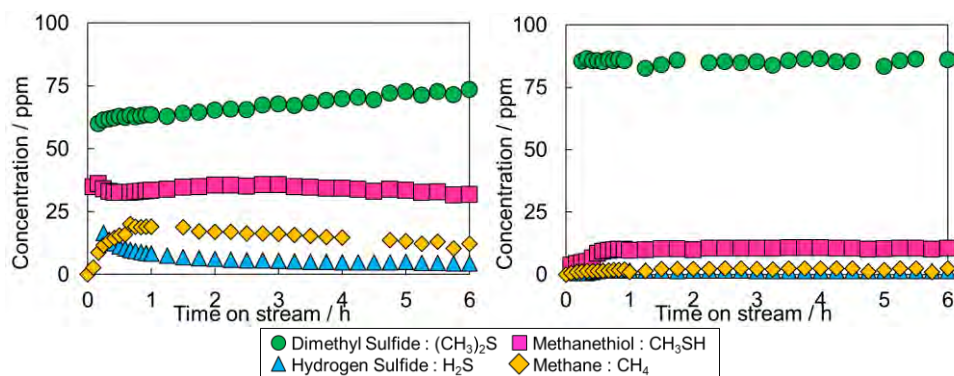


Fig. 4  $350^\circ\text{C}$  での DMS 分解耐久試験の結果.  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $500^\circ\text{C}$  (左図),  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $800^\circ\text{C}$  (右図).

#### 今後の課題：

本研究により、DMS 分解反応に対して性能を示す  $500^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒は  $\text{NiO}$  と  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  の混合状態にあり、 $\text{H}_2\text{S}$  を流通させることで  $\text{NiO}$  が容易に硫化され  $\text{NiS}$  に変化していることが明らかとなった。また、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  は硫化反応性及び DMS 分解活性が非常に低かった。つまり、含浸法による触媒調製時に  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  の生成を抑え、活性点として機能しやすい  $\text{NiO}$  (硫化によって  $\text{NiS}$  へと変化する) の存在比を増やすことで本触媒の活性向上が見込まれる。

#### 参考文献：

- [1] T. Mukoyama, N. Shimoda, S. Satokawa, “Catalytic decomposition of methanethiol to hydrogen sulfide over  $\text{TiO}_2$ ”, *Fuel Process. Technol.*, **131**, 117-124 (2015).
- [2] T. Mukoyama, N. Shimoda, S. Satokawa, “Decomposition of tert-butanethiol into hydrogen sulfide without hydrogen addition over H-Y and H-beta zeolites”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **58**, 176-184 (2015).
- [3] 笠原雅樹, 向山昂, 霜田直宏, 里川重夫「 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒上でのジメチルスルフィド分解」, 第 43 回石油・石油化学討論会, 2B15, 北九州 (2013)
- [4] 小出奈央, 霜田直宏, 里川重夫「Ni 系触媒によるジメチルスルフィド直接分解脱硫プロセス」, 第 46 回石油・石油化学討論会, 1E06, 京都 (2016)
- [5] 山本孝, 「3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレエッジピークは電気四重極遷移か電気双極子遷移か？」 X 線分析の進歩 38 (*Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan* 38), pp. 45-65 (2007)