

メタノール合成用 Ag/CuO-ZrO₂ 触媒における Cu-Ag 合金形成機構 Formation Mechanism of Cu-Ag Alloy on Ag/CuO-ZrO₂ Catalyst for Methanol Synthesis

多田 昌平^a, 栢森 真吾^a, 霜田 直宏^a, 里川 重夫^a, 亀井 啓^b, 成行 あかね^b, 本間 徹生^c
Shohei Tada^a, Shingo Kayamori^a, Naohiro Shimoda^a, Shigeo Satokawa^a, Hiromu Kamei^b, Akane Nariyuki^b,
Tetsuo Honma^c

^a成蹊大学, ^b日揮ユニバーサル(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aSeikei Univ., ^bNikki-Universal Co., Ltd., ^cJASRI

含浸法で調製した CuO/ZrO₂ 触媒と Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して *in-situ* QXAFS 測定を行い、反応前処理(焼成・水素還元)過程における構造変化と触媒活性の関連について考察した。Ag/CuO/ZrO₂ 触媒の水素還元により、金属 Cu と金属 Ag ナノ粒子の生成が確認された。また本触媒では、メタノールが選択的に製造された。

キーワード： Cu、Ag、水素還元、XAS、局所構造解析

背景と研究目的：

近年、CO₂ 水素化反応によるメタノール合成への関心が世界的に高まっている。メタノールは、それから製造されるジメチルエーテルとともに重要な輸送用燃料になりつつあることに加えて、多種多様な化学製品と化学物質の原料として使われている。現状、メタノールの原料はシェールガスや石炭など、有限な化石資源である。「増え続ける CO₂」と「再生可能エネルギーから作られる H₂」からメタノールを合成すること (Eq. 1) ができれば、持続可能性の高い社会の実現に貢献すると期待される。例えば、Carbon Recycling International が世界初の商用規模プラントを稼働させており (2015 年には 500 万 L/year) [1]、今後世界的に増大していくことが予想される。現状では、メタノール製造コストの約半分が H₂ の製造コストであるため、H₂ 製造の低コスト化は急務である。それに加え、製造された H₂ を無駄なくメタノールに転換する技術が求められる。商用触媒である Cu/ZnO/Al₂O₃ は、合成ガス (CO/CO₂/H₂ 混合ガス) からのメタノール合成反応 (Eq. 2) に有用である。しかし、この触媒は合成ガスを原料とすることを想定しているため、CO₂ からのメタノール合成反応では十分な活性を示さない。また副反応である逆シフト反応 (Eq. 3) による H₂ の消費も効率を下げる要因となっている。

我々は、CO の介在しないメタノール合成反応の構築を目指し、あらためて触媒組成を見直した。そこで、CO₂ からのメタノール合成反応に適する触媒として、Cu/ZrO₂ 触媒に着目した [2, 3]。続いて、共沈法により調製した CuO-ZrO₂ 触媒に Ag を含浸担持することで、メタノール合成反応の選択性が向上することを発見した [3]。すなわち、Ag-Cu 系触媒には CuO-ZrO₂ 触媒には存在しない特異的な活性サイトを有することがわかっている。本研究では、*in-situ* QXAFS 測定により、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒の反応前処理 (焼成・水素還元) 過程における構造変化と触媒活性の関連について調べた。この知見から、調製時に AgNO₃ を添加することで生成するメタノール合成活性の高い新規活性サイトを推定した。



実験：

CuO/ZrO₂ 触媒 (15wt%Cu) は含浸法により調製した。硝酸 Cu 水溶液を ZrO₂ (触媒学会参照触媒 JRC-ZRO-3) に含浸させ、80 °C で一晚乾燥し、500 °C で 5 時間焼成した。次に、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒 (15wt%Cu, 2wt%Ag) は含浸法により調製した。AgNO₃ 水溶液を得られた CuO/ZrO₂ 触媒に含浸させ、

80°Cで一晩乾燥した。調製した CuO/ZrO₂ 触媒と Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に関して、Cu K-edge (8988 eV)、Ag K-edge (25523 eV)における in-situ QXAFS 測定を行った。所定量の触媒を in-situ 測定用セルにセットし、20%O₂/He 気流中で焼成した(500°C、5 K min⁻¹)。また、水素気流中でも同様の実験を行った(300°C、2 K min⁻¹)。この焼成と水素還元中の透過法 in-situ Cu K-edge XAS および in-situ Ag K-edge XAS をそれぞれ連続測定した。測定は BL14B2 の Si(311)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は約 5 min とした。XAS データの解析は Athena、Artemis を用いて行った。メタノール合成試験は、高圧固定層流通式反応装置 (PID Eng&Tech, Microactivity Effi reactor) に触媒を 500 mg 充填して行った。反応前に、16%H₂/N₂ 気流下、300°C で 30 分間還元処理を行った。その後、CO₂/H₂/N₂ 混合ガス (= 1/3/1) を 270°C で 10 bar、12 時間流通させた。最後に触媒層温度を 230°C まで降温した。出口ガス組成は、FID および TCD を有する GC により測定した。

結果および考察：

Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して空気焼成処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトルを Fig. 1a に示す。室温から 400°C 付近まで昇温する過程では、AgNO₃ 由来のスペクトルが観測された。また、500°C まで昇温することで、金属 Ag 由来のスペクトルが観測された。これは、500°C 近傍で Ag/CuO/ZrO₂ 触媒中の AgNO₃ の分解がおり、金属 Ag になったことを示唆している[4]。続いて、500°C で焼成した Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトルを Fig. 1b に示す。昇温中の XANES スペクトルの変化は観測されなかった。このため、水素還元処理中では、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に含まれる Ag 種は金属 Ag であることが明らかになった。また、空気焼成を行う前の Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトルを Fig. 1c に示す。還元開始時は AgNO₃ 由来のスペクトルが観測された。また、500°C まで昇温することで、金属 Ag 由来のスペクトルが観測された。

水素還元処理後の Ag/CuO/ZrO₂ 触媒と Ag 箔における Ag K-edge の動径構造関数を Fig. 2 に示す。3 サンプルとも、2.8 Å 付近に金属 Ag の第一近接 Ag-Ag に由来するピークが出現した。また、Ag 箔の S₀² 値に比べ Ag/CuO/ZrO₂ 触媒(特に空気焼成を行っていないもの)の S₀² 値が小さくなった。更に、Ag 箔の R 値(2.86 Å)に比べ Ag/CuO/ZrO₂ 触媒の R 値(2.82-2.84 Å)は小さくなった。このことから、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒上には金属 Ag のナノ粒子が形成されていることが明らかとなった。

500°C で空気焼成した Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Cu K-edge の動径構造関数を Fig. 3a に示す。また参照として、Cu 箔と CuO の動径構造関数も示す。還元処理前の触媒では、1.5 Å にのみピークが観測された。また、CuO の動径構造関数では 2.5 Å 付近にピーク(CuO の第一近接 Cu-Cu)が存在するが、この触媒には存在しなかった。そのため、この触媒には Cu-O の結合を有する Cu 種が含まれていることが示唆された。一方で、サンプルの還元温度が上昇するに従い、Cu-O 由来のピークが消失し、同時に金属 Cu の Cu-Cu 結合に由来するピーク(2.1 Å)が観測された。水素還元処理を行ったことで、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒の Cu 種は「酸化された Cu」から「金属 Cu」に完全に還元されたことが確認された。

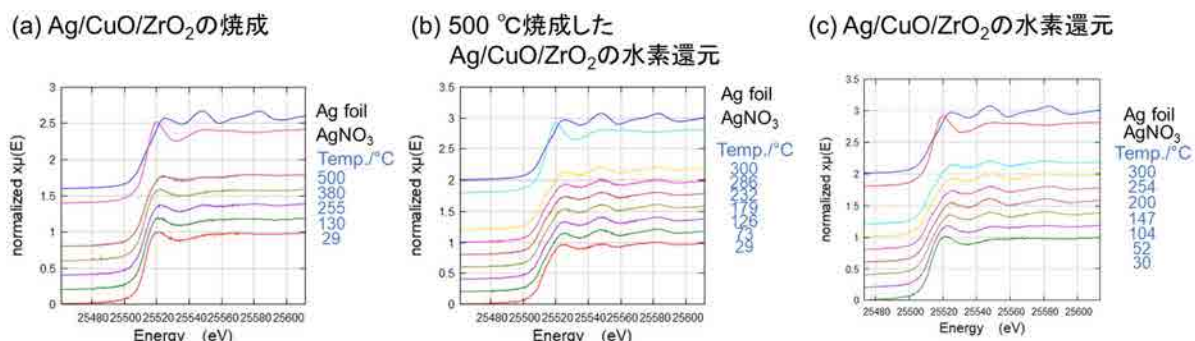


Fig. 1 (a) Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して空気焼成処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトル. (b) 500°C で焼成した Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトル. (c) Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Ag K-edge の XANES スペクトル.

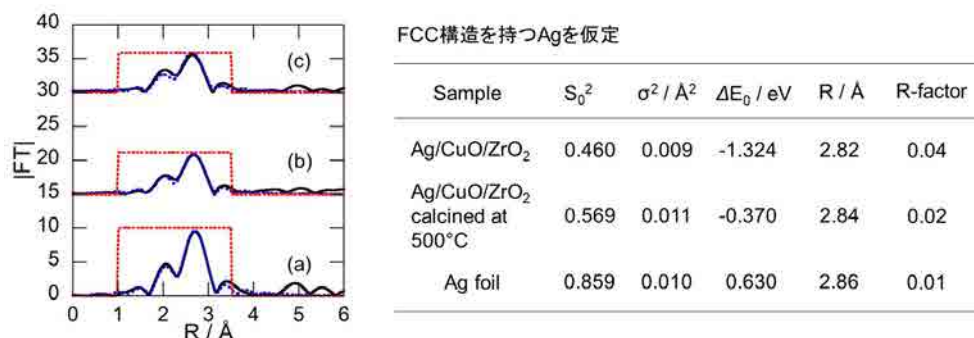


Fig. 2 (a) Ag 箔, (b) 500°C で焼成した Ag/CuO/ZrO₂ 触媒, (c) 空気焼成をしていない Ag/CuO/ZrO₂ 触媒における Ag K-edge の動径構造関数($\chi(k)*k^3$). 黒: 実測値, 青: フィッティング結果, 赤: Window. k range: 30-100 nm⁻¹. Window: 10-35 nm⁻¹.

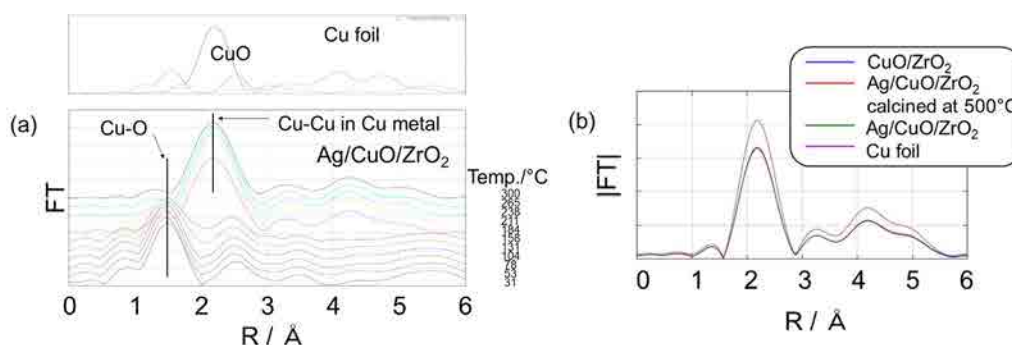


Fig. 3 (a) 500°C で焼成した Ag/CuO/ZrO₂ 触媒に対して水素還元処理を行った際の Cu K-edge の動径構造関数($\chi(k)*k^3$). 30 °C から 300 °C まで昇温. (b) 水素還元処理後の CuO/ZrO₂ 触媒と Ag/CuO/ZrO₂ 触媒における Cu K-edge の動径構造関数($\chi(k)*k^3$). k range: 30-100 nm⁻¹.

CuO/ZrO₂ 触媒や焼成していない Ag/CuO/ZrO₂ 触媒を用いた場合でも、Cu 種に関しては同様の結果となった(未掲載)。Fig. 3b に水素還元処理後の CuO/ZrO₂ 触媒と Ag/CuO/ZrO₂ 触媒(空気焼成をしたものも含む)における Cu K-edge の動径構造関数を示す。3 サンプルのスペクトルは完全に一致した。また、これらのスペクトルは Cu 箔のスペクトルと似ていた。そのため、Cu K-edge の動径構造関数からは、水素還元後の触媒上に金属 Cu が形成されたことが確認されたが、Ag の固溶は確認されなかった。

Fig. 4 に、W/F が 430 mg_{cat} s mL(STP)⁻¹ の時のメタノールおよび CO の生成速度をまとめた。Ag を CuO/ZrO₂ 触媒に添加することで、メタノール生成速度は 0.96 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ から 0.61-0.65 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ に減少した。一方で、Ag 添加により、CO 生成は大幅に減少した(1.1 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ から 0.4 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹)。以上の結果より、Ag/CuO/ZrO₂ 触媒を用いることで、メタノールを選択的に合成することに成功した。触媒上に存在する金属 Ag ナノ粒子が、メタノール選択性に影響していると考えている。

参考文献:

- [1] G. A. Olah, *ACIE* **52**, 104 (2013).
- [2] K. Larmier *et al.*, *ACIE* **56**, 2318 (2017).
- [3] S. Tada *et al.*, *J. Catal.* **351**, 107 (2017).
- [4] 田川博章、横浜国大環境研紀要、**14**, 41 (1987).

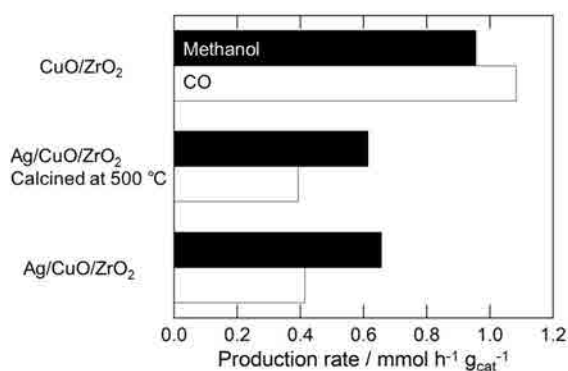


Fig. 4 各触媒におけるメタノールおよび CO 生成速度. 反応条件: CO₂/H₂/N₂ = 1/3/1, 触媒量 = 500 mg, W/F = 430 mg_{cat} s mL(STP)⁻¹, 反応温度 = 230°C, 圧力 = 10 bar. 反応前処理: 300°C30 分間水素還元.