

N-1

メタケイ酸ナトリウムから合成した球状シリカ粒子を担体とする
超臨界二酸化炭素用水素化用担持ルテニウム触媒の調製

**Preparation of supported ruthenium catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide
using silica particles support synthesized from sodium metasilicate.**

○榎本勇太¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²

*Yuuta Enomoto¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: We reported that the preparation of supported ruthenium catalyst using uniform silica particles from sodium metasilicate. Silica support was prepared by using CO₂ process. CO₂ source of the process was carried out using urea. We were using the impregnation method to the support of ruthenium. The particle size of the silica particles was controlled by adjusting the concentration of sodium metasilicate. Supported catalyst using silica nano-sized particles showed higher activity for the hydrogenation of CO₂ than the supported catalysts using a micro-sized silica particle.

1. 緒言

現在、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素(CO₂)の増加が問題となっている。その解決策の一つに超臨界二酸化炭素(scCO₂)の水素化がある。CO₂は臨界点(臨界温度 304.1 K, 臨界圧力 7.38 MPa)以上の条件下で超臨界状態となり、金属触媒を用いることにより、ギ酸やメタノールなどの有機化合物を合成することができる。CO₂の水素化反応に用いる金属触媒には高活性を示すルテニウム(Ru)に着目した。金属触媒は通常、触媒活性、耐久性、触媒の効率的利用などのため、触媒活性のない担体の上に分散して用いられる。触媒を担持する担体としてはシリカに着目した。シリカはゾル-ゲル法、気相反応法および熱分解法などの方法によって合成され、これらの方法の中でもゾル-ゲル法は操作が単純なため容易に粒子の大きさ、形態および粒子径分布を制御することができる。一般的にゾル-ゲル法はテトラメトキシシランやテトラエトキシシランなどの金属アルコキシドをシリカ前駆体に用い、酸性、もしくは塩基性条件で加水分解・重縮合反応することにより多孔質なシリカゲルを調製できる。しかし、これらの前駆体は高価であり、可燃性および毒性を有する。そこで、最も安価で不燃性のシリカ源であるメタケイ酸ナトリウムに着目した。近年では界面活性剤が形成するミセルを鋳型とし、メタケイ酸ナトリウムからシリカ粒子を合成する方法が報告されている[2]。しかし、これらの方法では反応相に大量の有機溶媒を使用するため環境やコスト面で問題となる。そこで本研究では、メタケイ酸ナトリウムを用いた新たなシリカ粒子調製法として、鋳型の製造などに用いられる炭酸ガス型法に着目した[3]。本法では、CO₂の供給が必要であるが、本研究ではその供給源として尿素に着目した。尿素は加熱することで、CO₂とアンモニア(NH₃)に分解する。分解により生成したCO₂は溶液中では炭酸イオン(CO₃²⁻)となり、メタケイ酸ナトリウムと反応することで炭酸ナトリウムおよびケイ酸を生じる。また、尿素の分解により生成するNH₃はシリカ粒子の成長を促進する効果が期待される。本研究ではメタケイ酸ナトリウムを用いたシリカ担体の調製およびシリカ担体が触媒活性に与える影響について検討を行なった。

2. 方法

〈シリカ担体の調製〉メタケイ酸ナトリウム 1.0~5.0g および尿素 0.24~1.2g を純水 15ml に溶解し、120°C、15h でオートクレーブ処理した。その後、得られた溶液をろ過し、純水により洗浄を行いシリカ担体を得た。

〈金属触媒の担持〉塩化ルテニウム 0.1mmol をメタノール 5ml に溶かし、調製したシリカ担体を担持ルテニウム触媒に含まれる Ru が 5wt% となるように加え、温度 50°C で溶液がすべて揮発するまで乾燥した。その後、昇温速度 0.5°C・min⁻¹、温度 600°C、保持時間 0h で焼成することで担持触媒を得た。

〈活性試験〉調製した担持触媒(Ru 量 0.1mmol)にメタノール 15ml、純水 2ml、トリエチルアミン 5ml を耐圧容器に入れ 80°C まで加熱した。その後、H₂ ガスを 5MPa、CO₂ ガスを 13.0MPa になるまで吹き込み 3h 攪拌した。活性評価は内標準物質として酢酸エチル 2ml を加えガスクロマトグラフィーにてギ酸塩の生成量を測定することにより評価した。

〈キャラクタリゼーション〉調製した試料の分析は X 線光電子分光法(XPS)、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)により行った。

1 : 日大理工・院(前)・応化, 2 : 日大理工・教員・応化

3. 結果

Figure.1 は各試料の XPS スペクトルを示す。このうち(a)は原料のメタケイ酸ナトリウム、(b)は調製したシリカ粒子の XPS スペクトルを示す。この結果より、(b)の Si2p 軌道のスペクトルからは 103.6eV 付近にシリカに由来するピークが確認された。また、(b)は(a)に比べ Na に由来する 1072eV 付近のピークの強度が極めて低くなった。また、399.2eV 付近に NH_3 に由来するピークが確認されないことから、反応過程で生成する炭酸ナトリウムおよび NH_3 は、ろ過・洗浄を行うことで除去できることが示唆された。

Figure.2 に各メタケイ酸ナトリウムおよび尿素量で調製した試料の SEM および TEM 写真を示す。その結果、いずれの試料においても球状体の形成が確認された。また、得られた球状体の粒径はそれぞれ (a)は約 20nm、(b)は約 100nm、(c)は 200~500nm、(d)は 500nm~1 μm 、(e)は 1~2 μm となった。このことから、メタケイ酸ナトリウム量の増加に伴い、得られる球状粒子の粒径が増大することが示唆された。Figure.3 に SEM および TEM 写真より算出したシリカ粒子の平均粒径とメタケイ酸ナトリウム量との関係を示す。Figure.3 より各試料のシリカの粒子の平均粒径から粒子 1 個あたりの球の体積を求めたところ、メタケイ酸ナトリウム量の増加に伴い、メタケイ酸ナトリウム 1g あたりに生成する粒子数が減少していることが確認された。また、Figure.2 より粒子間に結合部（ネック）が形成されていることが確認された。このことからシリカ粒子は粒子同士の結合により成長することが示唆された。

Figure.2 の(a)~(e)の試料に Ru を担持し、Ru 担持触媒を調製した。その結果、(a)、(b)および(c)のを用いて調製したシリカ担体が CO_2 の水素化に高い活性を示し、(b)を用いて調製したシリカ担体が最も高い活性を示した。

4. まとめ

尿素を用いることでメタケイ酸ナトリウムから球状のシリカ粒子を調製することができた。メタケイ酸ナトリウムの濃度を調整することで、シリカ粒子の粒径を制御することができた。ナノサイズのシリカ担体を用いた触媒は CO_2 の水素化に高い活性を示した。

5. 参考文献

- [1] Cuiying Hao, Shengping Wang, Maoshuai Li, Liqiong Kang, Xinbin Ma: Hydrogenation of CO_2 to formic acid on supported ruthenium catalysts, *Catalysis Today*, Vol.160, pp184-190, 2011.
- [2] Chieko Yamagata, Daniel Ricco Elias, Mayara Rafaela Soares Paiva, Agatha Matos Misso and Sonia Regina Homem Mello Castanho: Influence of the Precursor Concentration on the Characteristics of Silica Powder Obtained from Na_2SiO_3 by a Facile Low Temperature Synthesis Process, *Journal of Materials Science and EngineeringB*, Val.2, No.8, pp 429-436, 2012.
- [3] Kiyomi Sono: Anecdote about Self-Setting Mold Process (N-process), *鑄造工学*, Val.72, No.12, pp 832-835, 2000.

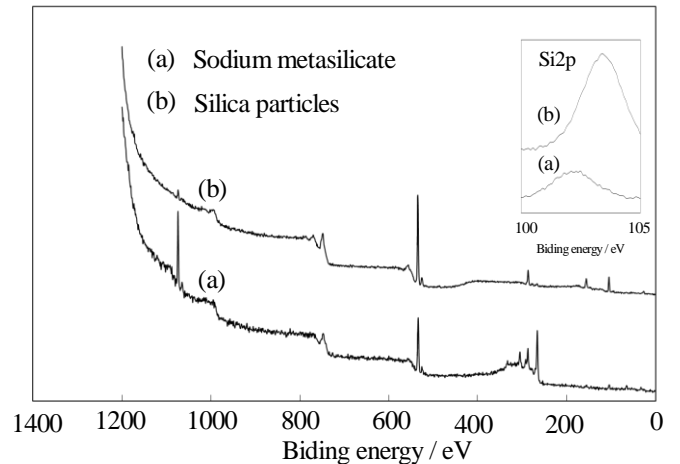
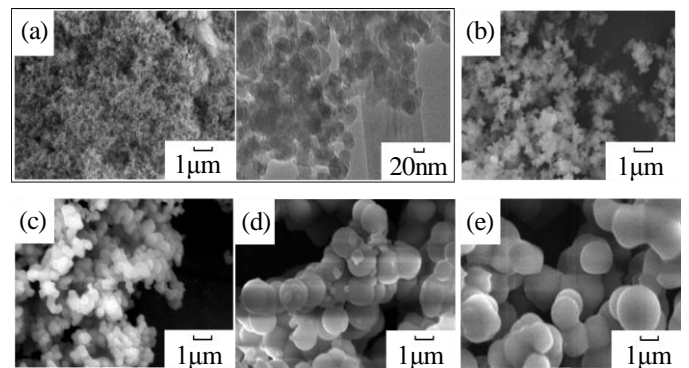


Figure 1. XPS spectra of sodium metasilicate and prepared silica particles.



Sodium metasilicate/g (a):1.0, (b):2.0, (c):3.0, (d):4.0, (e):5.0
Urea/g (a):0.24, (b):0.48, (c):0.72, (d):0.96, (e):1.20

Figure 2. SEM and TEM image of the sample prepared with various amount of sodium metasilicate and urea.

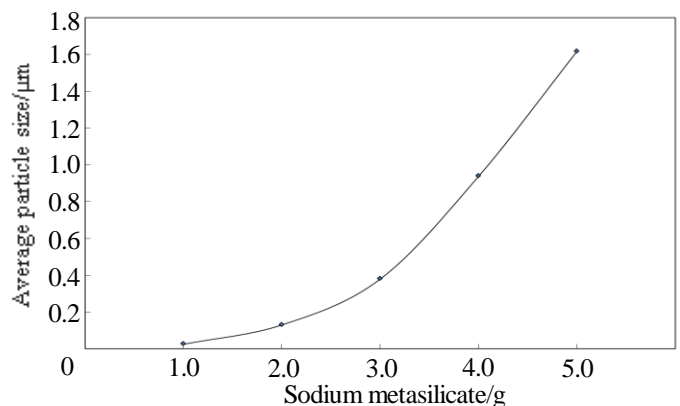


Figure 3. Relation between average particle size of silica particles and amount of sodium metasilicate.