N-5

二酸化炭素水素化用球状銅-シリカ触媒の調製

Preparation of spherical Cu-SiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol

○遠藤哲也¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行² Tetsuya Endo¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Carbon dioxide is one of greenhouse gases that cause global warming. Methanol synthesis via hydrogenation of carbon dioxide is expected to be a solution reducing carbon dioxide emissions. Copper-based catalysts are reported for as highly active catalyst for hydrogenation of carbon dioxide into methanol. In this study, spherical Cu-SiO₂ catalyst was prepared by sol-gel based method using Cu(NO₃)₂-NH₃ aqueous solution. As pretreatment procedure, Cu-SiO₂ catalyst was reduced by using NaBH₄ in liquid phase. From the result of Cu 2p XPS spectra, Cu species in Cu-SiO₂ catalyst was mainly Cu⁺ species after the liquid phase reduction procedure. Reduced state varies depending on the preparation conditions, and it was revealed to affect the catalytic activity.

1. 本研究の目的

化石燃料の燃焼などに伴い発生する二酸化炭素は地球温暖化をもたらす温室効果ガスの一つであり、二酸化炭素の 削減が世界規模で急務となっている.そこで、二酸化炭素排出量を削減する方法として水素化によるメタノール合成が 近年注目されている.メタノールは代替燃料や化学原料として有用な物質であり、二酸化炭素を原料とすることにより、 見かけの二酸化炭素排出量をゼロに近づけることが期待できる.二酸化炭素を水素化することによるメタノール合成 する際に使用する触媒として銅系触媒が高活性であることが報告されている^[1].これらの報告によると、二酸化炭素 水素化活性を示すために触媒に含有する銅を還元する必要がある.多くの二酸化炭素水素化用触媒ではさらなる活性 の向上を目的として銅以外の金属を促進材として添加することが検討されている^[2].しかし、促進材の添加により還 元処理における熱耐久性が低下し、活性点の減少などによる活性低下が報告されており、触媒の長寿命性を検討するに あたり、促進材を含む多成分系よりも単一成分の触媒が好ましい^[1].本研究はシリカおよび銅を複合化した球状触媒 を調製し、メタノール合成の前処理として行う還元操作を液相還元を用いることで気相還元よりも還元させることを 目指したものである.

2. 触媒の調製, 還元処理および活性試験

テトラエトキシシラン(TEOS)に硝酸銅-アンモニア水溶 液を添加し、70℃で24時間攪拌したのち、ろ過および乾燥 することで触媒前駆体を得た. 触媒前駆体に還元剤とし て水素化ホウ素ナトリウムを加え、純水を加えることで 水素化ホウ素ナトリウム中のヒドリドイオンによる還元 を行い、触媒に含有する銅の液相還元を行った(Figure1). 二酸化炭素水素化に対する活性試験は触媒前駆体もしく は液相還元処理後の触媒をステンレス管に充填し、前者 は水素ガスを流した状態で加熱して気相還元した後に、 後者は液相還元を行っているため気相還元を行わず、混 合ガス(H₂, CO₂ および Ar)を所定の温度(250, 300 および 350℃)に加熱した反応器に流すことで二酸化炭素水素化 反応を行った.反応生成物はガスクロマトグラフィーに より分析を行った(Figure 2).



1:日大理工・院(前)・応化 2:日大理工・教員・応化

3. 結果

各添加量の硝酸銅-アンモニア水溶液で得られた触媒前 駆体を Figure 3 に示す. (a)および(b)では形状が不定形であ ったのに対して, (c)~(g)では粒径にばらつきがみられたも のの球状粒子が確認され,添加量の増加に伴い粒径が増 大する傾向が観察された.

各添加量で調製した触媒前駆体の収量および銅含有率 をFigure 4 に示す. 添加量 1.646cm³では前駆体の収量が極 めて少ないことから, TEOS の加水分解が不十分であるこ とが示唆された. また, 添加量 2.469cm³以上で調製した触 媒前駆体の収量はほぼ一定となり, その収量からTEOS が 完全に加水分解して担体であるシリカを生成したことが 確認された. また, 銅含有率は硝酸銅-アンモニア水溶液 添加量の増加に比例して増大することが確認された.

硝酸銅-アンモニア水溶液を各添加量で調製した触媒前 駆体に水素化ホウ素ナトリウムを加えることで銅の液相 を行った. 触媒前駆体における Cu 2p XPS スペクトルのピ ークは硝酸銅-アンモニア水溶液添加量との関係性は特に 見られず 933.7~935.6eV を示した. このことから触媒前駆 体に含有する銅が Cu²⁺で存在することが確認された. 液 相還元後の触媒における Cu 2p XPS スペクトルを Figure 5 に示す. (a)~(f)ではピークが 933.2~933.4eV にみられ, 触媒 前駆体と同様に還元されずに Cu²⁺の存在が確認された. (g)については, 触媒前駆体で 934.2eV にみられたピーク が 932.4eV にシフトしており, 還元による Cu⁺ の存在が確 認されたことから, (a)~(f)と比較して還元されやすいこと が考えられる.

Cu⁺の存在が確認された硝酸銅-アンモニア水溶液添加 量 6.584cm³の触媒前駆体を気相還元,液相還元および液 相還元と気相還元した触媒について活性試験を行った. その結果,二酸化炭素転化率はいずれの試料でも反応温 度 350℃のときに最大を示し,気相還元後の触媒で最も活 性が高いことが確認された.液相還元に加えて気相還元 を行った場合,液相還元と比較して二酸化炭素転化率は 向上したが,気相還元のみと比較して低いことから,銅の 還元には気相還元が有効であることが示された.



Figure 3. SEM images of the precursors of Cu-SiO₂ catalyst.



Figure 4. Influence of amount of Cu(NO₃)₂-NH₃ solution in yield and composition of the Cu-SiO₂ catalyst precursors.



Figure 5. Cu 2p XPS spectra of Cu-SiO₂ catalysts after reduction.

4. まとめ

硝酸銅-アンモニア水溶液を使用してゾル-ゲル法により球状銅-シリカ触媒前駆体を調製し、水素化ホウ素ナトリウムによる液相還元で Cu⁺に還元したことが確認された.液相還元後、気相還元後および液相還元と気相還元後の試料について活性試験を行ったところ気相還元後の試料が高活性を示すことが確認された.

5. 参考文献

[1] Angelo L et al., C R Chimie, 18, pp250-260, 2015.

[2] Zhi-Qiao Wang et al., ACS Catalysis, 5, pp4255-4259, 2015.