

銅・亜鉛系触媒に添加した微量 Mg および Al の存在状態解析

Structure analysis of slight Mg and Al modifying Cu-ZnO catalyst

出口 博史^a, 渡邊 恒典^a, 堀内 正樹^b, 柴谷 聖司^b, 中西 康次^c

Hiroshi Deguchi^a, Tsunenori Watanabe^a, Masaki Horiuchi^b, Seiji Shibatani^b, and Koji Nakanishi^c

^a 関西電力(株), ^b (株) 関電パワーテック, ^c 立命館大学

^a Kansai Electric Power Co., INC., ^b Kanden Power-tech Corporation, ^c Ritsumeikan University

銅-亜鉛系触媒に微量に添加した Al_2O_3 , MgO について, メタノール合成反応の耐久試験前後での化学状態を明らかにするため, Al K-edge と Mg K-edge の XANES 測定を実施した。測定結果から, 耐久試験中に, Al は触媒中の元素と結合してスピネル型酸化物に変化し, Mg は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgO の混合状態から $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を主体とする状態に変化したと考えられる。

Al K-edge and Mg K-edge XANES measurements were performed in order to clarify the chemical states of small amount of Al and Mg modifying Cu-ZnO catalysts, comparing before and after durability test of methanol synthesis. The results indicate that Al in used catalyst exists as a spinel type oxides formed with co-existing species during the durability test. And it is also suggested that Mg in a fresh catalyst exists as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and/or MgO , but it changes to mainly $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ during the durability test.

背景と研究目的

銅-亜鉛系触媒は, メタノール合成・改質反応, 水性ガスシフト反応などに高い活性を有する。一般に, 耐久性や反応活性を向上させるため, ZrO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 などの酸化物を微量に添加することが報告されている。¹⁻²⁾

我々は Al_2O_3 に加え, MgO , Ga_2O_3 を微量に添加することによりメタノール合成反応の耐久性と反応活性が向上することを見出しているが, これらの微量添加物がどのような状態で存在しているのかについてはよくわかっていない。また, 耐久性が向上したとはいえ活性は運転時間とともに徐々に低下する。この原因として銅金属粒子や ZnO 粒子の粗大化が考えられるが, 微量添加物の化学状態が変化したことも考えられる。

そのため, 運転時間が Al と Mg の存在状態に与える影響を明らかにすることを目的として, 短時間および長時間のメタノール合成試験を行った触媒を対象に, Al K-edge と Mg K-edge による

XANES 測定を実施した。

実験

測定に供した触媒(2種類)の組成は, モル比で $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100/50/2.5$ (以下, “Catalyst 1” と記す) と, それに Mg と Ga を微量添加した $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 100/50/2.5/2/1$ (以下, “Catalyst 2” と記す) であり, それぞれに対して短時間(3時間)および長期間(2000時間以上)のメタノール合成試験後の触媒を準備した。短時間試験後触媒は活性が低下していないので, ここでは新品(fresh)触媒と呼ぶことにする。

標準試料として, Al は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と, スピネル型複合酸化物の ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 とし, Mg は MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (塩基性炭酸マグネシウム 5水和物), $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ギ酸マグネシウム 2水和物), スピネル型複合酸化物の MgGa_2O_4 , MgAl_2O_4 とした。スピネル型複合酸化物は, Al と Mg が長時

間試験後に取り得る可能性のある化合物として触媒組成を踏まえて予想したもので、本測定のために自主合成したものである。MgO は吸湿性があるため、測定前に大気中 700 °C、5 時間前処理を行い、水分を除去した。

実験は立命館大学放射光施設 BL-10 を利用し、Al K-edge と Mg K-edge の XANES スペクトルを測定した。BL-10 では測定モードとして、試料電流による全電子収量法とシリコンドリフト検出器による蛍光収量法との同時測定が可能である。本実験では、基本的に測定元素濃度が高い標準試料に対しては全電子収量法を、測定元素濃度が低い触媒試料に対しては蛍光収量法を用いたが、明らかに XANES スペクトルが歪な試料は他のモードを利用した。

結果と考察

図 1 (a), (b) に Al K-edge, Mg K-edge の XANES スペクトルをそれぞれ示す。Al の XANES スペクトルは、Catalyst 1 と Catalyst 2 とを比べると、新品、試験後ともよく似た形状を有している。新品触媒のスペクトルはどの標準試料とも一致せず標準試料とは異なる状態であると考えられる。しかしながら、長期間試験後触媒のスペクトルは、スピネル型酸化物に見られる 1590 eV 付近のピークを有している。これらのことから、触媒中の Al は長期にわたるメタノール合成反応中に触媒中の元素と結合してスピネル型酸化物に変化したと考えられる。

一方、Mg のスペクトル (Mg は Catalyst 2 にのみ含まれる) では、新品触媒はどの標準試料とも一致しないが、XANES の重ね合わせフィッティングを実施したところ、図 2 に示すように約 90% の Mg(OH)₂ のスペクトルと約 10% の MgO のスペクトルの重ねあわせにより新品触媒のスペクトルを概ね再現できることがわかった。また長期間試験後触媒のスペクトルは、4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O のスペクトルと似た形状を示した。このことから触媒中の Mg は、新品触媒では Mg(OH)₂ と MgO を主とする混合状態で存在し、長期間のメタノール合成反応中に原料ガスである CO₂ などと反応して、塩基性炭酸マグネシウムを主体とする状態に変化したと推測される。

参考文献

- 1) J. Słoczyński, R. Grabowski, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, Applied Catalysis A: General 310 (2006) 127–137.
- 2) E. D. Batyrev, J. C. van den Heuvel, J. Beckers, W. P. A. Jansen, H. L. Castricum, Journal of Catalysis 229 (2005) 136–143.

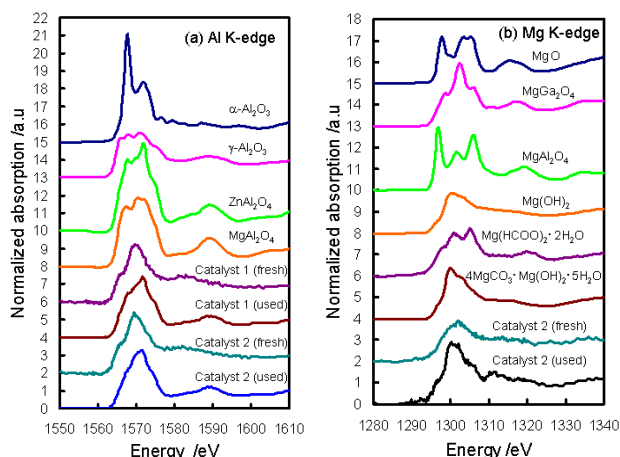


Figure 1 XANES spectra at Al K-edge and Mg K-edge.

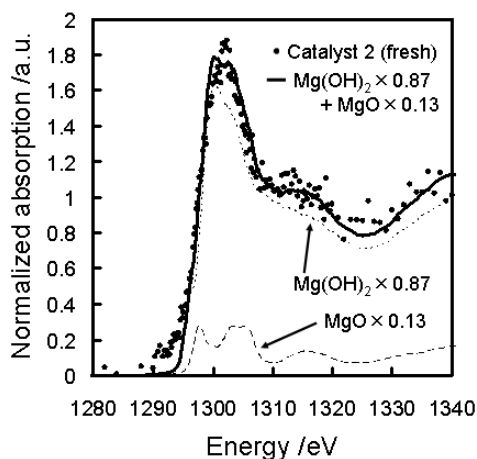


Figure 2 XANES spectrum of Catalyst 2 (fresh) calculated by linear combination fitting using Mg(OH)₂ and MgO spectra.