



触媒中の Si K XAFS 測定

田沢 勝¹, 福岡 修², 柴田 佳孝², 村瀬 晴紀²

1 三菱ガス化学株式会社, 2 あいち産業科学技術総合センター

キーワード：メタノール合成触媒, SiO₂, 珪藻土, XAFS

1. 概要

Cu/ZnO 系メタノール合成触媒について、性能改善を目的に種々の添加剤の検討を行っている。本分析では、寿命改善に効果があるとされる SiO₂ 成分の Si の化学状態分析を行った。添加した SiO₂ には珪藻土を用い、調製した触媒成分と珪藻土をスラリー混合後に焼成した触媒及び触媒成分を焼成後に珪藻土を物理混合した触媒について、XAFS 測定を行った。その結果、スラリー混合と物理混合、または濃度の異なるスラリー混合 2 種において、XANES スペクトルの形状、主にホワイトライン強度に差異があることを確認した。

2. 背景と研究目的

メタノール合成触媒は工業的には Cu/ZnO 系触媒を用いており、CO/CO₂/H₂ の混合ガスからメタノールを生産している。その触媒の性能改善を目的として一般的な触媒同様に様々な成分を添加剤として加えることがあるが、そのひとつとして SiO₂ 成分を加えることがある。SiO₂ は寿命を改善する効果があることが一般的に知られており、これまでに論文報告がある^[1]。また、添加量や添加方法によってもその効果は変化する。そこで、代表的かつ安価な SiO₂ 成分のひとつである珪藻土について、調製時の添加方法や添加量の違いが SiO₂ にどのような影響を与えているのかを明らかにするべく本実験を実施した。

3. 実験内容

触媒の構成成分は CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ である。測定試料は、調製中の CuO-ZnO-Al₂O₃ のスラリーに珪藻土を攪拌添加し、120°C で乾燥、450°C で焼成した触媒 (①スラリー混合 1.7wt%、②スラリー混合 1.0wt%)、調製中のスラリーに添加せず、120°C で乾燥、450°C で焼成後に珪藻土を乳鉢で混合添加した触媒 (③物理混合 1.7wt%) の 3 点とした。

各粉末状触媒をカーボンテープで固定し、装置に導入した。試料室内を He で置換し、大気圧下で Si K 端の XAFS 測定 (蛍光法) を行った。

尚、珪藻土は一般的に、珪藻の化石と採取時に混ざる土壌成分からなり、今回使用した珪藻土 (図 1) は比表面積が 50~100m²/g、水酸基量が 4mmol/g 程度であることがわかっている。

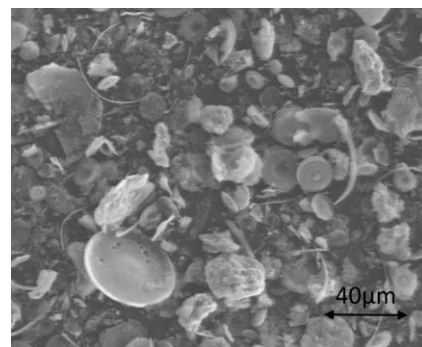


図 1 珪藻土の SEM 像

4. 結果および考察

実験によって得られた XANES スペクトルを図 2 に示した。ノーマライズしたスペクトルについて比較を行った。その結果、試料間で 1848eV 付近のホワイトライン強度に差があり、③物理混合品が最もホワイトライン強度が強いことを確認した。尚、物理混合品については、珪藻土が物理混合で触媒成分と相互作用するとは考えにくく、珪藻土そのもののスペクトルが得られたと推定した。スラリー混合した触媒①スラリー混合 1.7wt% 及び②スラリー混合 1.0wt% は、ホワイトライン強度が③物理混合品と比較して小さくなっており、1s→3d の励起確率が低下していると推定した。1845eV 付近のホワイトラインのショルダーや 1855eV 付近にもわずかに差が確認できたが、原因は不明であった。また、スラリー混合品の添加量

(1.7wt%, 1.0wt%) についてもホワイトライン強度に差が得られたが、原因は不明であった。

これらの点についてはさらに濃度の異なる触媒や、種々の参照試料等を作成することで、傾向が見えてくると考えられた。

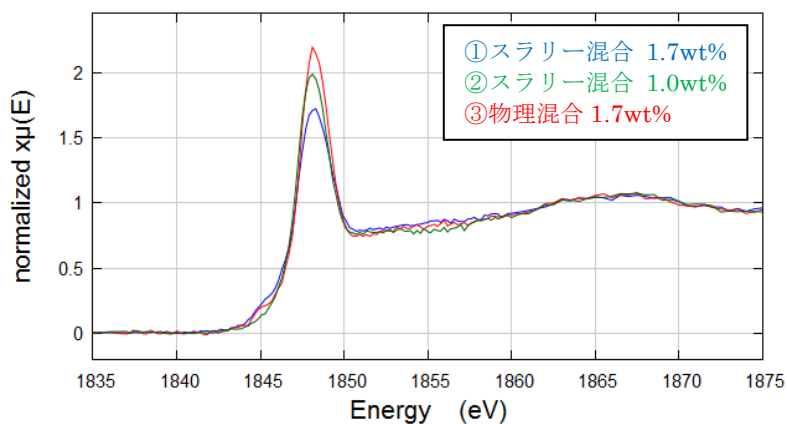


図2 Si K端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

本実験によって試料間に明確な差異が確認され、Si K XAFS が今回の系について、適用可能な手法であることが分かった。得られた試料間の差異については、 SiO_2 と触媒成分との相互作用や、スラリー時の水分等が影響していると考えている。今後、試料中の元素組成や添加方法をさらに検討する。加えて今回測定できなかった EXAFS の測定や、各種ガス雰囲気下での測定を行う。得られた XAFS スペクトルと触媒性能との相関を考察することにより、より高性能な触媒開発に資する。

6. 参考文献

1. Jingang Wu et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 235