

CuCeO₂ZrO₂触媒を用いたエタノール CO₂改質反応に及ぼす触媒の組成および調製法の影響

(三重大院工) ○清水颯人・井上直哉・橋本忠範・石原篤

1. 緒言

近年、カーボンニュートラルを指向した研究が注目され、バイオマスの利用および二酸化炭素の化学変換への関心が高まっている。本反応では、バイオマスから得られるエタノールを二酸化炭素と直接反応させ、合成ガスを得るエタノールのドライリフォーミングを検討する。これまでこの反応に活性を示す CuCeO₂ZrO₂への Ag および Au の添加により、触媒の活性および生成物選択性が向上することを報告した^{1,2)}。本研究では、CuCeO₂ZrO₂触媒に着目し、担体となる CeO₂と ZrO₂の原料を変化させ、活性および選択性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

CuCeZr CeO₂およびCuCeZr Ce(NO₃)₃系触媒は、ZrO₂源にZrアルコキシドを用いたゾル-ゲル法で調製した。Cu/CeZr CeO₂、Cu/CeZr ZrO₂およびCuCe/Zr ZrO₂触媒は、Cuを含浸法で担持して調製した。焼成は空気雰囲気下700 °Cで3時間行った。反応は、固定床流通式反応装置を用い、次の条件で行った：触媒 0.25 g、CO₂圧力 1 atm、CO₂/Feed (mol/mol)=3.4、CO₂流量 137 ml/min、エタノール流量4.56 ml/h。反応は、温度を625、650、675、700 °Cと変化させ、各温度で保持を1時間、反応生成物の採取を次の1時間の計2時間行った。気液分離管で回収した液体および気体生成物中のエタノール、CO、H₂、CO₂および炭化水素をGC-FIDおよびGC-TCDを用いて定量した。

3. 結果と考察

XRD測定の結果、すべての触媒で反応前に CuO のピーク、反応後に Cu のピークが現れた。反応中 CuO は Cu に還元され、エタノールの転化と合成ガスの生成に関与していると予想された。N₂吸脱着測定の結果、CuCeZr Ce(NO₃)₃、CuCeZr CeO₂、CuCeZr ZrO₂触媒において、反応前後で比表面積の増加が見られた。これは反応時、炭素が触媒表面に析出し、触媒の表面積が増加したものと考えられる。

CuCeZr Ce(NO₃)₃系と CuCeZr CeO₂系の触媒で、CeO₂の含有量を変化させたところ、CeO₂の比率

が高い 10Cu67.5Ce22.5Zr Ce(NO₃)₃ と 10Cu67.5Ce22.5Zr CeO₂でエタノールの転化率、CO 収率および H₂ 収率が向上した。これは酸素移動能が高いとされる CeO₂の量が多いことで、CO₂の転化および Cu 上の炭素種への酸素の移動が促進され、H₂ および CO の生成が促進されたと考えられる。また、含浸法を用いて調製した CuCe/Zr ZrO₂系と CuCeZr ZrO₂系が、ゾル-ゲル法を用いて調製した触媒より活性が向上した。これは Cu を含浸担持することにより、Cu が担体に覆われることなく、担体表面上に存在することにより有効に作用したためだと考えられる。XRD 測定の結果から高活性を有する触媒では、Cu の結晶が小さく、分散度が高くなっていることが予想され、高活性の原因の一つと考えられる。

TG-DTA 測定の結果から、全ての触媒において、300°C付近と 600°C付近に発熱と重量減少が見られた。300°C付近の発熱は Cu 上の炭素の燃焼、600°C付近の発熱は析出したコークの燃焼によるものと考えられる。エタノールの転化率が高い触媒ほど、300°C付近の発熱と重量減少が小さく、Cu 上への炭素の析出が抑えられたことが分かった。一方、600°C付近の重量減少は大きく、グラファイト上の炭素析出量が増加することが分かった。

4.まとめ

CuCeO₂ZrO₂触媒を用いたエタノールのドライリフォーミングにおいて、組成および調製法の影響を検討した。CeO₂の含有量が高い触媒では、調製法によらずエタノール転化率、CO 収率および H₂ 収率で高い値を示した。触媒の調製法を変化させた場合、含浸法を用いて調製した触媒がゾル-ゲル法で調製した触媒より高活性および高選択性を示した。

1) N. Inoue, Y. Hatooka, S. Shimidzu, C. Okada, T. Hashimoto, A. Ishihara. (2023). Chem. Lett., 52(9), 764-767.

2) N. Inoue, Y. Hatooka, C. Okada, S. Shimidzu, T. Hashimoto, A. Ishihara. (2024). Sus. Energy Fuel, 8 1057-1067.