

CO₂水素化によるメタノール合成に有効な 多元素合金触媒の開発

(大阪大工) ○梶原 采穂・古川 森也

1. 緒言

CO₂をメタノール等の有用な化学物質へ変換する技術はカーボンリサイクルの観点から重要である。工業触媒である Cu/ZnO/Al₂O₃では、逆水性ガスシフト反応の進行による選択性の低下や、シタリングに伴う安定性の低下が課題となっている。これに対し最近、PdIn 金属間化合物が高い選択性を示す有望な触媒として報告されている。当研究室ではこれまで、合金触媒を多元素化することにより触媒の機能を多機能化し、より高い性能を発現させる触媒設計を行ってきた。そこで本研究では、PdIn の Pd サイトを CO₂活性化能力の高い Co で置換した多元素合金ナノ粒子触媒を開発し、CO₂水素化によるメタノール合成における触媒性能を検討した。

2. 実験

各金属の硝酸塩を前駆体溶液として SiO₂ 担体に含浸し、凍結乾燥および焼成（400°C, 1h）を経て触媒を調製した。三元系触媒における Pd, Co, In の組成比は 3:1:4 とし((Pd+Co)/In = 1)、遷移金属 (Pd+Co) の合計担持量を 3 wt%とした。CO₂水素化反応はバッチ式反応装置を用い、触媒を H₂気流下 600°Cで 1 時間還元後、全圧 3.2 MPa (CO₂/H₂ = 1/3), 200°Cで 17 時間行った。生成物の分析は GC-TCD および GC-FID により行い、触媒の構造解析は XRD により行った。

3. 結果および考察

PdIn/SiO₂ 触媒の XRD パターンからは、PdIn 金属間化合物に対応する回折パターンが得られ目的の金属間化合物相が形成していることを確認した。Pd₃CoIn₄/SiO₂ 三元系触媒の XRD パターンでは PdIn に帰属される 110 回折のピークが Co の添加によりやや高角度側にシフトすること

が観察された。このことから、Pd より原子半径の小さい Co²⁺がドーピングされることで PdIn 結晶の格子定数が減少したと考えられる。

Figure 1 に、Pd₃CoIn₄/SiO₂ 合金触媒および種々の対照触媒を用いた際の反応結果を示す (X+Y は X と Y の物理混合を示す)。

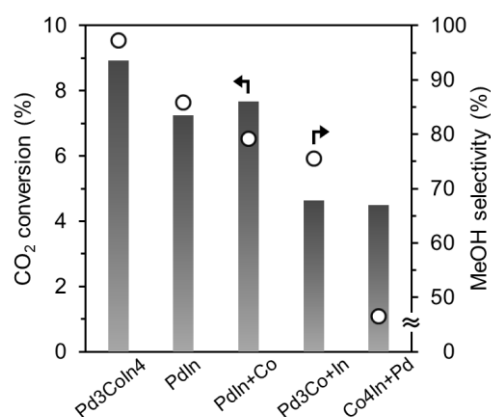


Figure 1. Catalytic performance of Pd-based and related catalysts in CO₂ hydrogenation.

二元系合金触媒や物理混合触媒では選択性・活性ともに中程度であったのに対し、三元系合金である Pd₃CoIn₄/SiO₂ 触媒を用いた場合では、高い転化率およびメタノール選択性を示した。また本触媒では、CO₂転化率が 20%を超える条件下においてもメタノール選択性が 90%以上を維持する結果が得られている。以上の結果から、三元系合金の形成により各元素が原子レベルで隣接することで、高い触媒活性および選択性が発現したと考えられる。また Co の効果としては、CO₂活性化の促進による転化率向上と、逆水性ガスシフト反応の抑制によるメタノール選択性向上の 2 つ効果があると考えられる。

- 1) A. Garcia-Trenco *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 220, 9-18.
- 2) J. C. Slater., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 3199-3204.