

Cu 系二元機能触媒を用いた O₂ 共存下での CO₂ 回収水素化による CO 合成反応

(工学院大^{1*}, JST さきがけ^{2**}) 内藤紗栄^{1*}・並木則和^{1*}・前野禪^{1*,2**}

1. 緒言

2050 年カーボンニュートラルの実現の観点から、排気ガス・大気中の CO₂ を資源化する技術が切望されている。近年触媒分野において、CO₂ 吸着能と水素化能を併せ持つ二元機能触媒を用いた CO₂ 吸蔵水素化(CO₂ capture and reduction (CCR))による CO 合成が注目を集めている。貴金属フリー触媒の例として、Cu-K 二元機能触媒が報告されているが、低濃度 CO₂ ガスに O₂ が共存すると失活することが課題であった¹⁾。本研究では、300 °C 台での CO₂ 回収水素化において、Cu 系二元機能触媒の O₂ 耐性の向上を目的に Cu 担持量の検討を行った。

2. 実験

すべての触媒は逐次含浸法を使用して調製した。Cu(X)K/Al₂O₃ (X=0.1, 1, 3, 10 wt%) で担持量を変化させて触媒を調製した。CCR 反応は触媒を H₂ 気流下、350 °C で予備還元した後、O₂・CO₂ ガス(1% CO₂+20% O₂/N₂)と H₂ ガス(20% H₂/N₂)を交互に流通させ、出口ガスに含まれる CO 及び CH₄ を IR ガスセルにより定量分析した。H₂ 流通時の生成 CO の濃度プロファイルより、生成量と最大濃度を求めた。

3. 結果および考察

Cu 担持量が CO 生成能や O₂ 耐性に与える影響を調べるため、各種 Cu(X)K/Al₂O₃を用いて O₂ 共存および非共存条件下で CCR 反応を行った。O₂ 共存条件下において、Cu 担持量が 10 wt%の触媒では、水素化行程開始時に CO₂ 脱離が大きく見られた(図 1a)。一方、担持量を 1 wt%に下げると CO₂ 脱離が抑制され、CO 生成量および最大濃度が 10 wt%の場合と比べて増加した(図 1b)。

異なる Cu 担持量の CO 生成能を比較した(図 2)。O₂ 非共存条件では Cu 担持量の増加により最大 CO 濃度は上昇した。一方、CO 生成量は 1 wt%以上ではほぼ一定となった。これに対し、O₂ 共存条件では、CO 生成量は Cu 担持量の減少に伴い増加した。最も高い最大 CO 濃度を示した 1 wt%が最適であった。

過去の研究において、Cu 種のレドックスによって生成した H₂O が吸着 CO₂ の脱離を促進し、性能を低下させる^{1,2)}。本研究では、触媒に O₂ と H₂ を交互に流通させ、H₂O の生成の違いを調べた。O₂ から H₂ に切り替えた際の H₂O 生成は、Cu 担持量に依存し、10 wt%では生成が明瞭に確認された(図 3a)。1 wt%では生成が著しく減少した(図 3b)。Cu 担持量の低減による CCR の O₂ 耐性の向上は、酸化 Cu 種の還元に伴う H₂O の副生の抑制に起因すると考えられる。

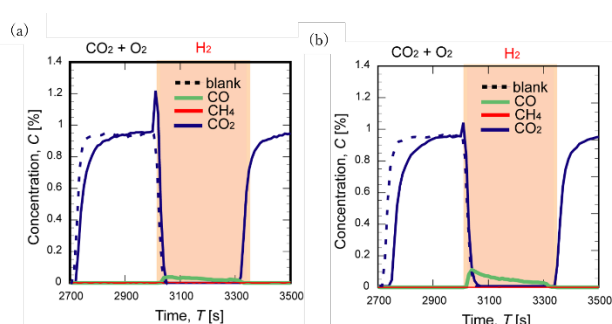


図 1. O₂ 共存条件下における CCR の CO₂/CO/CH₄ 濃度プロファイル: (a)Cu(10)K/Al₂O₃, (b)Cu(1)K/Al₂O₃

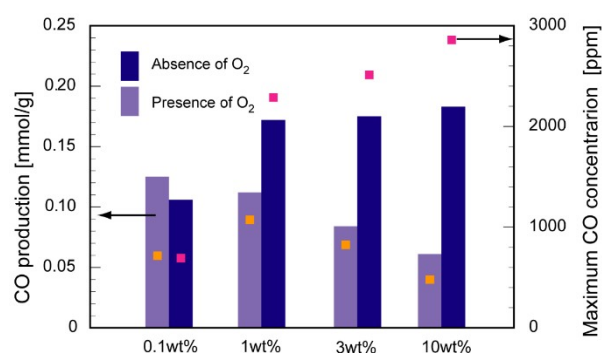


図 2. O₂ 共存下および非共存下での CCR の CO 生成量と最大濃度の Cu 担持量依存性

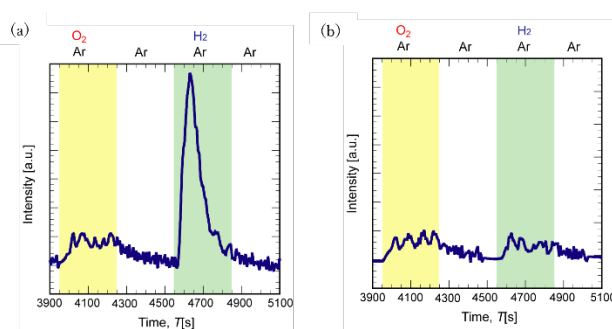


図 3. (a) Cu(10)K/Al₂O₃, (b) Cu(1)K/Al₂O₃ 上での H₂ と O₂ のガス切り替え反応における H₂O の生成プロファイル(m/z = 18)

- 1) P. Donato et al. Catal. Sci. Technol., 2022, 12, 5349-5359.
- 2) Z. Maeno et al., Catal. Sci. Technol., 2025, 15, 2519-2526.