

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

よいメタノール合成触媒を如何にしてつくるか？ Cu/ZnO/Al₂O₃ の構造と性能の関係

今年7月にミュンヘンで行われた第15回ICCにおいて、Fritz-Haber-Institute から上記のタイトルで発表があった¹⁾。Schlögl らの長年にわたる銅亜鉛系触媒に関する研究には弊社グループも参画していて、筆者も2000年頃にはベルリンを訪問していた。

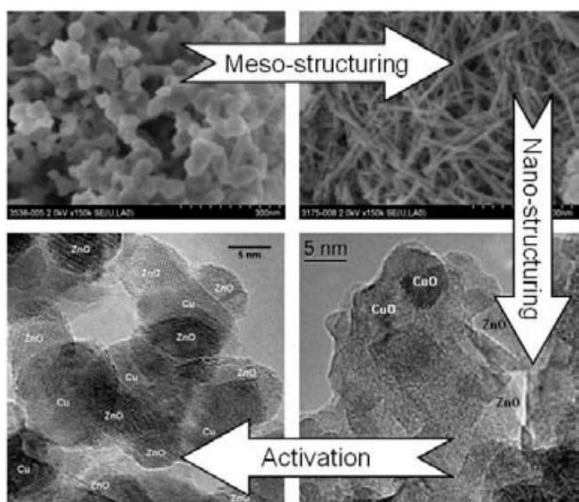
この系の触媒は実用上からも関心が高いため研究例が非常に多く、筆者は酸化物前駆体である塩基性炭酸塩の結晶相に注目してそれまでの報告をまとめた²⁾。その後のSchlögl らの体系的な研究の成果として、一足飛びにタイトルの質問に答えると次のようになる³⁾。活性な銅の表面積は酸化物前駆体である zincian malachite に取り込まれる Zn の量に相関し、Cu:Zn=72:28 で最も高くなる。組成以外の沈殿

条件として温度、pH、対イオン種、添加のモード等を適切に選ぶことで、他の前駆体が副生することなく Zn の malachite への取り込みが高くなる。沈殿後の熟成中に非晶質状態(下図左上)からゆるいネットワークをもつ約20ナノ径の針状結晶(右上)に変化し、熱分解によって10ナノレベルの酸化銅と酸化亜鉛の互いに隣接した粒子(右下)が生成し、還元活性化によりナノサイズを保ったまま Cu と酸化亜鉛の粒子(左下)が得られる。

malachite への Zn の一様な置換は XRD による結晶間隔の変化を Jahn-Teller 歪 (Cu で現われ、Zn で現われない) により説明し、表面積、活性と相関することを明らかにしている。

また中性子散乱を利用して、一連の触媒中の Cu の結晶の積層欠陥の密度(頻度)と反応活性に良い相関があることも報告している。⁴⁾

弊社グループのメタノール合成触媒 MegaMax[®]700/800 では、もっとも望ましい前駆体を如何に選択的に製造するかを当時、開発のコンセプトとしていた。それは理論的というよりは実験的に行われたが、道筋は間違っていないと感じている。



1) M. Behrens et al., 15th ICC, July, 2012

2) T. Matsuhisa, Catalysis, vol. 12, (1996) 1

3) M. Behrens et al., J.Catal., 267 (2009) 24

4) M. Behrens et al., Science 336 (2012) 893

文責:松久敏雄(クラリアント触媒株式会社)