

— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (2), p.163~169)

© 1985 The Chemical Society of Japan

ZnO 系金属酸化物混合触媒とメタノールの還元ガス化活性

(1984 年 8 月 16 日 受理)

斎藤保夫*・池田浩一・大林 弘・野村武功・横山恵史

種々の条件で ZnO 系を中心とする混合酸化物触媒を調製した。ZnO, TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO のうちアンモニア共沈法による ZnO- TiO_2 (モル比 4:5) とアルミニウムイソプロポキシドから得た含浸法の ZnO- Al_2O_3 系 (同じく 4:5) が高活性 (全転化率で最高 46%) を示した。この場合, いずれも複合酸化物を形成し同時に触媒の比表面積も大きかった。活性には ZnO のほかに複合酸化物 ($\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ と ZnAl_2O_4) も寄与していることが判明したが, これらの複合酸化物は ZnO 粒子の細分化が生じ表面積を増加させる系において形成されやすいと推論した。活性試験にはメタノールの還元ガス (H_2 , CO) 化反応を選んだが, TiO_2 を含む触媒を用いるとメタンの生成がやや大きくなり脱水素反応の活性化エネルギーは ZnO 単独の場合とあまり違わなかった。一方, 複合酸化物を生成しない Al_2O_3 系の活性化エネルギーはかなり増加した。

以上の結果から, TiO_2 系ではいずれも ZnO と TiO_2 が相互に分散し表面 ZnO は損われないが, Al_2O_3 系では ZnO 表面を Al_2O_3 が被覆していると考えられる。

1 緒 言

金属酸化物触媒は酸化反応をはじめ酸塩基触媒反応などに多用されているが, その作用機構については金属触媒にくらべると必ずしも十分に究明されているとはいえない¹⁾。一方, 金属酸化物触媒には近年の省資源志向とあいまって代替貴金属担持触媒としての必要性や意義²⁾が求められ, 従来とは違った観点で高性能金属酸化物触媒の調製を図っていくことも重要である。

酸化亜鉛 (以下 ZnO と略す) は固体酸と固体塩基の両性質をもつのみならず両性酸化物であり, その表面は水素と酸素両者の吸着能を有する³⁾。結合の点からはイオン結晶と共有結合結晶の中間に位置し, Zn は周期表上典型元素であり遷移元素ともいえる。さらに, ZnO は非量論組成をとることが多く, この結晶の不完全性 (格子欠陥) は半導体としての性質を発現することがある。このような酸化物の結合状態や半導性は, 気体分子の吸着特性や触媒活性と深くかかわっており, 上記のような種々の特徴をもつ ZnO は古くから代表的な金属酸化物触媒として多用されてきた。

一方, 触媒活性や選択性を向上させるために, とくに金属酸化物触媒では二成分あるいは多成分系として用いることが多く, ZnO の場合も従来から数多くの実施例が報告されている。添加物になにを選ぶかは, その添加効果をなにに求めるかによって決められるべきであるが, ZnO の場合その発現機構が現在明確でないかぎり, 種々の条件下でいくつかの酸化物を ZnO に添加調

製してその触媒活性や触媒特性を調べ, とりあえず実験データを集積しておく必要がある。このような観点から, 最近よく用いられている 4b 族の Ti や Zr の酸化物を添加物に選びその混合効果を調べた。あわせて, 代表的な酸触媒の Al_2O_3 や固体塩基 MgO の添加効果をも調べた。すなわち, ZnO 系触媒において, 添加される酸化物の原料, 前処理法などの調製条件がメタノールの還元ガス化活性にどのように影響するか検討した。高純度で清浄な, しかも易運搬性, 易貯蔵性のメタノールから CO, H_2 への分解反応は, 合成ガスの製造プロセスの一つに応用されてきており, いわゆる C_1 化学の一環としてその実用的触媒の開発が待たれてきた⁴⁾。活性試験に本反応を選んだのはこのような背景に基づく。ZnO をとりあげたのは, これがメタノール合成触媒の主成分であることにもよる。

2 実 験

2.1 触媒調製

実験に供した ZnO 系触媒は, 表 1 に示したように 12 種類であるが ZnO は断わらないかぎりいずれも $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学試薬特級) から得た。ZnO と添加成分酸化物との仕込みモル比は約 1:1 とし, 以下の方法で調製した。沈殿物の乾燥をいづれも 100~120°C で一昼夜行ない, 使用前に空气中で 550°C, 3~4 時間加熱焼成してから試料として用いた。

(1) 共沈法 (ZnO- TiO_2 , ZnO- ZrO_2 : 記号 C)

岡崎らの方法⁵⁾にしたがい, 市販試薬特級 (関東化学製) の TiCl_4 を氷冷水中にかきまぜながら滴下し 30% 溶液をつくる。得られた TiCl_4 水溶液を $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 271 g とともに脱イ

* 英城工業高等専門学校, 312 勝田市中根深谷津

- 1) 清山哲郎, “金属酸化物とその触媒作用”, 講談社 (1979) p. iii.
- 2) たとえば, 切貫久司, 触媒, 24, 144(1982).
- 3) 文献 1), p.150 および p.166.

4) 山本為親, 触媒, 19, 150(1977); 野尻七郎, 化学と工業, 32, 47(1979).

5) 岡崎 進, 黒崎章人, 触媒, 22, 417(1980).

Table 1 Catalytic activities and selectivities for methanol decomposition catalyzed by ZnO-mixed metal oxide

Catalyst ^{a)}	ZnO ^{b)} M ₂ O _y	Gas evolution rate ($\frac{\text{mol}}{\text{g-cat}\cdot\text{h}}$)	Total conversion (mol%)	Conversion (Content) (mol%)						Surface ^{c)} area (m ² /g)	Change of catalyst weight (wt%)
				CO	CH ₄	CO ₂	HCO· OCH ₃	HCHO	H ₂ O		
Z-Ti (CA)	0.8	0.380	45.7	19.4 (42.4)	2.2 (4.8)	21.9 (47.9)	0.3 (0.5)	1.6 (3.6)	0.4 (0.8)	91(85)	-0.7
Z-Ti (I1)	0.8	0.070	20.1	13.2 (65.5)	1.3 (6.2)	4.0 (19.8)	0.9 (4.7)	0.1 (0.2)	0.7 (3.6)	22(25)	-3.8
Z-Ti (I2)	0.8	0.055	27.3	3.5 (13.0)	0.4 (0.4)	20.6 (75.3)	1.2 (4.5)	0.8 (3.0)	0.7 (2.7)	16(36)	-6.9
Z-Ti (I-c)	1.0	0.145	33.5	19.1 (58.0)	3.5 (10.6)	7.2 (21.7)	2.7 (8.0)	0.2 (0.5)	8.1 (2.4)	42(—)	+6.5
Z-Al (I-i)	0.8	0.287	31.0	12.2 (39.4)	0 (0)	17.7 (57.0)	0 (0)	0.2 (0.5)	0.9 (3.1)	74(68)	-1.7
Z-Al (M-i)	0.8	0.229	25.2	10.5 (41.6)	0 (0.2)	12.9 (51.1)	0.2 (0.8)	1.6 (6.3)	0 (0)	88(99)	-11.9
Z-Al (I-c)	4.1	0.005	36.9	0.1 (0.3)	0 (0.1)	0 (0.1)	0 (0)	0 (0)	36.7 (99.5)	113(—)	-4.1
Z-Al (I-r)	1.0	0.065	17.2	0.8 (4.5)	0.1 (0.4)	4.5 (26.0)	0 (0)	0.1 (0.1)	11.9 (69.0)	66(71)	-1.6
Z-Zr (CA)	1.0	0.051	5.0	1.2 (21.5)	0 (0)	0 (4.2)	3.3 (58.5)	0.7 (11.6)	0.2 (4.0)	37(36)	-5.0
Z-Zr (CN)	1.0	0.032	8.4	2.2 (26.4)	0 (0)	0.5 (6.5)	3.3 (39.7)	1.7 (20.5)	0.6 (6.9)	34(43)	+1.8
Z-Mg (I)	1.0	0	0.9	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.2 (22.9)	0 (2.0)	0.7 (75.1)	6(—)	—
Z-Mg (M)	1.0	0.026	12.3	9 (72.6)	0.1 (1.1)	2.2 (18.0)	0 (0.3)	0.1 (0.5)	0.9 (6.3)	2(2)	—
TiO ₂ (Cl) ^{d)}		0.040	30.9	5.2 (16.8)	8.7 (28.2)	0 (0)	0 (0)	2.0 (6.5)	15.0 (48.5)	39(—)	+12.5
TiO ₂ (r)		0.006	29.2	3.4 (11.6)	6.8 (23.3)	0.1 (0.3)	0 (0)	0.2 (0.7)	18.7 (64.0)	58(—)	+18.0
TiO ₂ (c)		0.006	5.3	0 (0)	2.5 (47.2)	0 (0)	0 (0)	0.6 (11.3)	2.2 (41.5)	67(—)	+3.8
Al ₂ O ₃ (i)		0.056	31.0	1.2 (3.7)	12.4 (40.1)	0.2 (0.6)	0 (0)	2.0 (6.3)	15.3 (49.3)	229(—)	—
Al ₂ O ₃ (r)		0.010	46.4	0.8 (1.3)	1.0 (2.2)	0 (0)	0.1 (0.2)	0 (0)	44.5 (95.9)	133(—)	—
Al ₂ O ₃ (c)		0	28.2	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2.8 (10.0)	25.4 (90.0)	147(—)	-2.9
ZnO		0.172	26.9	22.1 (82.2)	0.5 (1.9)	1.5 (5.6)	2.8 (10.4)	0 (0)	0 (0)	6(—)	0

a) Symbols are shown in the item of experiments.

b) Molar ratio.

c) Values for the used catalyst are presented in parentheses.

d) From TiCl₄.

オン水 4l に加える。これに濃アンモニア水を激しくかきまぜながら pH7~8 になるまで加えて共沈物を得る。一昼夜放置して沈物を熟成したのち、Cl⁻ イオンと NO₃⁻ イオンが検出⁶⁾されなくなるまで脱イオン水で十分デカンテーション洗浄してから戸過した。この触媒を、アンモニア水による共沈法で調製したという意味で Z-Ti(CA) と略記する。

ZnO-ZrO₂ の場合は、アンモニア水または炭酸ナトリウム水溶液による共沈法を採用し両アルカリによる違いを比較することとした。ZrO₂ の出発原料はいずれも ZrOCl₂·8H₂O (関東化学試薬特級) であり、当量の Zn(NO₃)₂ とともに蒸留水に溶かし、これにアンモニア水または炭酸ナトリウム水溶液を激しくかきまぜながら加えて水酸化物の共沈物を得る。その後の処理は前に述

べた方法と同様である。なお、アンモニア水による共沈触媒には Z-Zr(CA)、炭酸ナトリウムによる共沈触媒には Z-Zr(CN) のようにそれぞれ略記する。

(2) 含浸法 (ZnO-TiO₂, ZnO-Al₂O₃, ZnO-MgO: 記号 I)

以下に述べるような種々の条件で得られた前処理後の各種酸化物に、あらかじめ蒸留水に溶かした当量の Zn(NO₃)₂·6H₂O を約 50°C で含浸させた。含浸は蒸発皿で行なったが、蒸発乾固が終了するまでに 5~6 時間を要した。含浸後は 120°C、空気中で一昼夜乾燥し、ついで 4 時間 550°C で焼成を行なった。ZnO に添加する酸化物には 3 種類選んだが、それぞれについての出発原料は異なる。TiO₂ の場合、TiCl₄ の加水分解により生成した TiO₂ に Zn(NO₃)₂ をまぜたもの (記号 Z-Ti(I1)) と Zn(NO₃)₂ の代わりに一部 ZnSO₄ を用いたもの (記号 Z-Ti(I2)) とを比較した。さらに、市販のアナタース (関東化学試薬特級) をそのまま用いたが、これを Z-Ti(I-c) と略記する。

6) Cl⁻ イオンの検出は AgNO₃ 水溶液による AgCl の沈殿または白濁の観測によった。NO₃⁻ イオンの検出は褐色環試験法によった。

Al_2O_3 の場合, 三つの異なる出発原料を用意した。一つはアルミニウムイソプロポキシドであり, あらかじめ市販品 (関東化学試薬級) を 125°C の減圧蒸留で精製し, その 30 ml を 1 l の脱イオン水に激しくかきまぜながら少量ずつ加える。このようにして得られた $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲルを室温で 1 日放置したのち, 沝過, 蒸留水で洗浄し, ついで 120°C で 2 日間乾燥してから 550°C で 4 時間空気で焼成して $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を得た。これを $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$ と記す。ほかに, 触媒学会参照触媒委員会⁷⁾ から提供を受けた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4, 記号 r) および西独社製ガスクロマトグラフカラム充填剤用 60~80 ムッシュの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 (記号 c) を用いた。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ を除く他の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いる場合は, いずれも $\text{Zn} \cdot (\text{NO}_3)_2$ を含浸させる直前にあらかじめ 500°C で 3 時間加熱排気し, 空気に触れさせることなく $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンモニア水の適量を注加して一昼夜放置し, そのあと 50°C で 30 分間蒸発器上で加熱, 水洗, 乾燥 (140°C , 2 時間) した。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ の場合は, その 30 g を $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 500 ml に 6 日間浸した。なお, 加熱排気処理の理由は, 外気に対してとくに敏感なアルミナ表面をできるだけ同一条件にそろえることのほかに, 表面ヒドロキシル基を活性化⁸⁾⁹⁾ することによって含浸過程になんらかの効果をもたらすのではないかと期待したからである。

MgO は, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (関東化学製) をアンモニア水で水酸化物としたのち 550°C , 2 時間焼成して得た。この MgO に所定量の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を含浸させて ZnO-MgO (記号 Z-Mg(I)) を得た。

(3) 混合法 ($\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, ZnO-MgO : 記号 M)

前に述べたアルミニウムイソプロポキシドから調製した $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲルと, $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を加えて別個に得られた $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を混ぜたのち, 550°C で 4 時間焼成した (Z-Al(M-i))。ZnO-MgO は, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ からアンモニア水で得た $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ から水酸化ナトリウム水溶液によって得た $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の両水酸化物とを乳鉢中で十分混合したのち熱水で洗浄することによって調製された (Z-Mg(M))。

2.2 活性試験—メタノールの分解反応—

固定床常圧流通法により触媒約 1 g , バイレックスガラス製反応管 (触媒層内径 6 mm , 長さ約 30 mm) を用いて触媒の活性試験を行なった。約 3000 kg/cm^2 ($2.9 \times 10^7\text{ Pa}$) の圧力で触媒粉末を圧縮成型後, 破砕し $1 \sim 2\text{ mm}$ 粒度のものを充填した。また, メタノールを供給する前にあらかじめ 350°C で 3 時間触媒の水素還元を行なった。原料メタノールには試薬特級品をそのまま用い, マイクロフィーダーから反応管予熱部 ($150 \sim 200^\circ\text{C}$) に注入した。そのさい, 加熱 (350°C) 還元銅とモレキュラーシーブ (MX-13) を通して精製された窒素ガスを同伴ガスに用いた (流量約 30 ml/min)。反応温度を $250 \sim 450^\circ\text{C}$, メタノールの供給速度を 0.23 mol/h とした。生成物はガスクロマトグラフィー法により, 日立 063 型, カラム充填剤 PEG-1000 (液状生成物), 2 m (内径 3 mm) および活性炭 (気体生成物) 1 m , TCD, 80°C の条件下で分析した。そして, メタノールと液状生成物の留出速度の算出にはエタノールを基準とする内部標準法, 気体生成物には絶

対検量線を採用した。

2.3 比表面積

液体窒素温度における窒素吸着に BET 式を適用して触媒の比表面積を求めた。なお, 試料の排気処理は 350°C で 3 時間行なった。

2.4 X 線回折

各触媒の結晶状態および結晶粒径を調べるために, 日本電子 KK 製 DX-GE 50 S (CuK_α 線, 波長 $\lambda = 1.541\text{ \AA}$) を用いて X 線回折を行なった。結晶粒径の算出には Scherrer の式¹⁰⁾, $D_1 = 0.9\lambda/(\beta_1 \cos \theta_1)$ を適用した。ここで, D_1 は i なる面指数の平均結晶粒径 ($\text{\AA}$), β_1 は回折ピークの半値幅 (ラジアン), θ_1 は Bragg の回折角である。

3 結果および考察

3.1 触媒活性に対する調製法と出発原料の違い

活性試験の結果, ZnO 単独および ZnO を含む混合金属酸化物が比較的高活性であり, ZnO 以外の系ではほとんど分解活性がないことがわかった。なお, ここではメタノールからの気体生成物の発生速度を触媒活性の尺度とした。おもなガス状生成物は, 水素, 一酸化炭素, および少量のメタンであり, 液状生成物は水, ジメチルエーテルおよびいずれも少量のホルムアルデヒドとギ酸メチルであった。酢酸やギ酸, メタン以外の他の炭化水素は本実験においては検出されなかった。なお, メタノールの全転化率, ガス発生速度および各生成物の含有率 (選択率) をそれぞれ以下のような定義で炭素を基準にして算出することとした。

$$\text{全転化率}(\%) = \frac{\text{含炭素化合物の生成量}(\text{mol/h})}{\text{メタノール供給量}(\text{mol/h})} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{ガス発生速度}(\text{mol/h}) &= \text{ガス発生量}(\text{ml/min}) \\ &\times \frac{273}{273+RT} \times \frac{60}{22400} \quad (RT: \text{室温} (^\circ\text{C})) \end{aligned}$$

$$\text{含有率}(\%) = \frac{\text{含炭素化合物の各生成量}(\text{mol/h})}{\text{含炭素化合物の全生成量}(\text{mol/h})} \times 100$$

3.1.1 ZnO-TiO_2 系: まず, 4 種の TiO_2 系 ZnO 触媒を比較してみると図 1 および表 1 からわかるように, アンモニア共沈法によって得られた触媒が最高活性を示した。全転化率ももっとも高い。含浸法 (I1) と共沈法 (CA) による活性をくらべると反応温度 400°C では後者の方が 2 倍以上の全転化率の値を示したが, ガス発生速度では 5 倍以上の差が生じた。共沈法で調製した ZnO-TiO_2 には, X 線回折の結果, 明らかに $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ に帰属できる複合酸化物のみの形成が認められた¹¹⁾。一方, 含浸法の ZnO-TiO_2 (I1), (I2), (I-c) の 3 者はいずれも ZnO と TiO_2 の物理的混合物であることがわかった。すなわち, 含浸法で調製した系では複合酸化物 ZnTiO_3 ¹¹⁾ を認めにくかった。表 1 にも示したように, 共沈法による 400°C 水素還元および反応使用後の触媒 (CA) の表面積値は含浸法のそれにくらべて 4 倍ほど大きかった。さらに, (CA) の水素還元および反応使用後の比表面積は還元前のそれにくらべ約 7% の増加を示したことなどから, 後述のように共沈 ZnO-TiO_2 では TiO_2 と ZnO が相互に高分散されていると推定され, このような事情は岡崎ら¹¹⁾ の結果と合致する。

- 7) 参照触媒委員会, 触媒, 21, 62(1979); 触媒, 22, 110, 115(1980).
- 8) 尾崎 萃ほか編, “触媒調製化学”, 講談社 (1980) p. 72.
- 9) 文献 1), p. 131.

- 10) 仁田 勇, “X 線結晶学(下)”, 丸善 (1961) p. 512.
- 11) 黒崎章人, 宇留野利夫, 岡崎 進, 日化, 1981, 210.

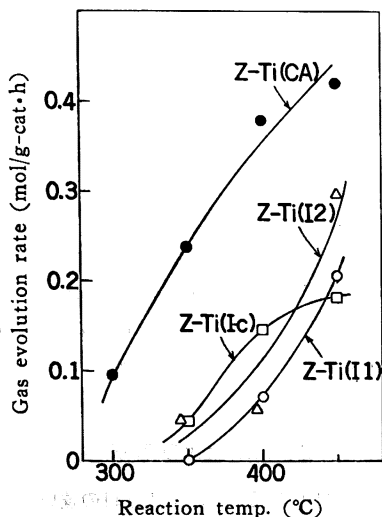


Fig. 1 Effect of the source of starting materials on the activity of ZnO-TiO₂ catalysts

それに対し、含浸法で調製した ZnO-TiO₂ の活性 (単位 ZnO 重量あたりで比較) は単独の ZnO の活性にくらべて低下した。すなわち、含浸法では TiO₂ は ZnO の分散剤としての効果を示さないばかりではなくかえって ZnO の活性発現を抑制しているようにもみえる。結局、含浸法にくらべ共沈法の ZnO-TiO₂ の高活性は ZnO の高分散性によるものと考えられ、結果的には触媒表面積の大小関係と対応している (図 2)。分散性の低い含浸法では水素還元後でも表面積は増加せず、焼成や反応過程で TiO₂ または ZnO の結晶化が進むものと考えられる。事実、反応後の (I1) の TiO₂ や ZnO の X 線回折ピークは反応前のそれにくらべて高くなった。一方、市販のアナタースを用いた含浸法 (I-c) では、同じ含浸法の (I1) や (I2) の場合と異なり反応後の ZnO と TiO₂ の X 線回折ピークが反応前のそれらに比較していずれも小さくなることを観測した。この結果は、反応中の ZnO または TiO₂ 上への炭素析出が原因と推測される。すなわち、ZnO-TiO₂ 系の中で反応使用前後の触媒の重量が増加 (6.5%) したのは (I-c) のみであり、この触媒では結晶成長した表面の

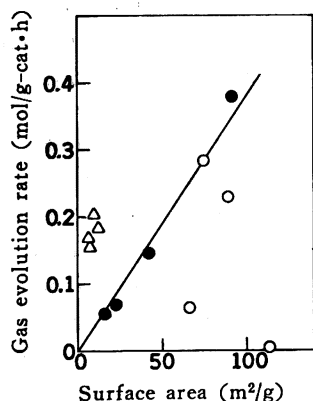


Fig. 2 Relation between activity and surface area for ZnO catalysts

● : ZnO-TiO₂, ○ : ZnO-Al₂O₃, △ : ZnO

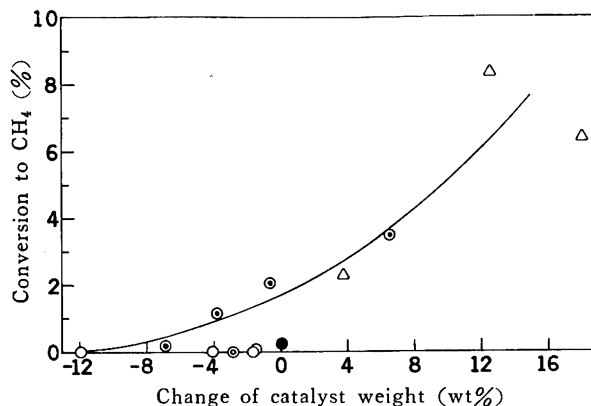


Fig. 3 Relation between the weight change of the catalysts and conversion to methane in methanol decomposition at 400°C

○ : ZnO-TiO₂, ○ : ZnO-Al₂O₃, △ : TiO₂, ⊙ : Al₂O₃ (c), ● : ZnO

ZnO や TiO₂ の濃度が炭素状物質の被覆によって相対的に減少したと推論される。事実、反応後の TiO₂ 系の触媒は黒色に変わったが他の触媒では灰色のままであった。なお、炭素質の析出に関してはメタノールの分解反応中のメタネーションと触媒の重量変化との関係を示した図 3 が参考になる。すなわち、メタンの生成率と触媒の重量増加との間には図示したような相関関係があり、メタンから炭素質への変化を裏付けている¹²⁾。そして、TiO₂ を含む触媒系が比較的高いメタンへの転化率を与えていることから、このメタネーションは TiO₂ に基づくものと考えられる。

つぎに、出発原料の相違による活性変化について調べた。同じ含浸法でも (I2) の方が (I1) にくらべて、すなわち、一部硫酸塩 (ZnSO₄) を用いた方がやや活性が高いようにみえる。全転化率でくらべてみるとこの差が一層はっきりしてくる。活性試験前の比表面積は硫酸イオンを含んだ (I2) の方がやや大きかった。TiO₂ の出発原料中に SO₄²⁻ イオンが含有される場合は TiO₂ の表面積が増大する¹¹⁾ というが、本研究の場合の TiO₂ はいずれも TiCl₄ から出発しており、TiO₂ の出発原料中に SO₄²⁻ が初めから混入しているのではない。つまり、本実験の場合には含浸時に SO₄²⁻ が含まれるのでその条件は既報¹³⁾ のそれと必ずしも同じではない。しかし、調製中に硫酸イオンが混入したときでもこの SO₄²⁻ は常温の蒸留水だけでは完全に除去されにくいこと¹⁴⁾ を考えると、残った微量の SO₄²⁻ が触媒活性もしくは反応の選択性を変化させたと考えるのが妥当のようである。事実、(I1) にくらべて (I2) では CO₂ への転化率が非常に高く CO の生成量が少なかった。

3.1.2 ZnO-Al₂O₃ 系 : アルミナの出発原料が異なった場合の活性の反応温度依存性を図 4 に示す。アルミニウムイソプロポキシドから調製した ZnO-Al₂O₃ が高活性であり、市販の γ-アルミナを用いた場合にはほとんどガス化活性がなかった。生成物分布を示した表 1 からわかるように、(r) と (c) を用いた場合にはほとんど CO と H₂ が生成せず、水の生成量が多い。この両者

12) J. G. Ekerdt, A. T. Bell, *J. Catal.*, **58**, 170 (1979).

13) 黒崎章人, 岡崎 進, 日化, 1976, 1816.

14) 田部浩三, 触媒, **19**, 350 (1977).

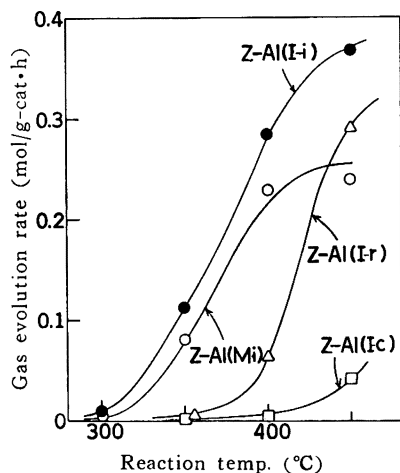


Fig. 4 Effect of the source of starting materials on the activity of ZnO-Al₂O₃ catalysts

については触媒の表面積の大小にかかわらず固体酸としてのアルミナの脱水作用が強く現われたものと考えられる。これに対し、アルミニウムイソプロポキシドを原料とした系では CO₂ への転化率が CO への転化率よりも高く、脱水反応がほとんど認められなかった。このように、同じアルミナでも出発物質の違いによって活性の中味は大きく変化した。

X線回折測定結果からはここで用いたアルミナをすべて γ -Al₂O₃ であると推定したが、ZnO の回折ピークに対する相対強度はそれぞれの場合で違っていた。すなわち、活性試験後の触媒試料の X線回折測定の結果、ZnO-Al₂O₃(I-r), (I-i), (M-i) の 3

者ではいずれも ZnO に帰属できる回折ピークがとくに (I-i) と (M-i) で顕著にでており、 γ -Al₂O₃ の回折ピークは僅少であった。一方、ZnO-Al₂O₃(I-c) では γ -Al₂O₃ の回折ピークのみが強く現われた。これらの結果を活性試験結果とつき合わせてみると、ガス化分解反応の活性点は ZnO にあることが明らかである。そこで、比較的活性の高かった ZnO-Al₂O₃(I-i) と (M-i) 触媒の構造を調べてみた。ZnO の結晶子径をくらべてみると X線回折的には前者における方が (100), (101) いずれの面においても小さく、活性は高かった。さらに、図 5 に示したように、ZnAl₂O₄ に帰属できる複合酸化物のやや幅広い回折ピークが両触媒に認められ、活性の比較的高かった (I-i) の場合にこの複合酸化物のピークが明瞭に現われた。これらの事実から、本反応における活性は高分散状態の ZnO と微小の複合酸化物に深く関わっていることがわかる。

ZnAl₂O₄ の生成に関してはほかに橋場¹⁵⁾の報告があるが、それによると、ZnO と Al₂O₃ (電融アルミナ) を直接ふりまぜた粉末固体反応において 700°C で ZnAl₂O₄ が生成し始めるという。本実験の場合は焼成温度が 550°C であってかなり低いためこの複合酸化物の生成条件としては必ずしも十分とはいえない。しかしながら、本実験の含浸法 ZnO-Al₂O₃ の場合は、アルコキシドから得た表面積の大きい γ -Al₂O₃ に Zn(NO₃)₂ 溶液を浸み込ませたのち焼いているので上記固体反応も多少は生じうるものと考えられる。なお、前記報告¹⁵⁾にある微細構造の観察結果によると ZnO が Al₂O₃ 側に拡散して ZnAl₂O₄ を生成し、Al₂O₃ 粒子表面から内部に向かって微細なこの複合酸化物が成長していくという。本研究の ZnO-Al₂O₃(I-i) の焼成還元処理の場合はこの複合酸化物が成長し始める初期過程に相当しているのではないかと

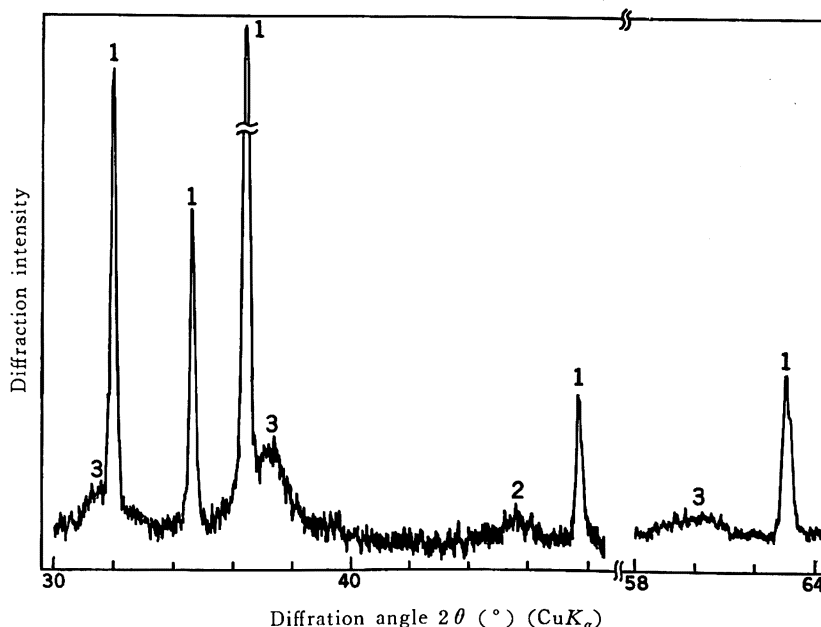


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of ZnO-Al₂O₃ (I-i) catalyst

1: ZnO, 2: γ -Al₂O₃, 3: ZnAl₂O₄

15) 橋場 稔, 三浦英二, 塗師幸夫, 日比野泰三, 日化, 1983, 501.

判断される。

3.1.3 ZnO-ZrO₂ 系と ZnO-MgO 系: 表1に示したように、アンモニア共沈法、炭酸ナトリウム共沈法両者による ZnO-ZrO₂ 触媒のメタノール分解活性は低い。その活性は ZnO 単独にくらべても低く、ここで用いた ZrO₂ は活性増加に寄与しないのみならず負の効果さえ与えているようにみえる。そして、ギ酸メチルの生成選択率が比較的高かったこと以外ほとんく見るべきものがなかった。なお、ZnO-ZrO₂ は混合により強い酸性を示すことが知られている¹⁶⁾。このような強い固体酸はアルコールの脱水素反応に適しない。

ZnO-MgO 系は表面積も小さくメタノール分解活性はほとんどみられなかった。

3.2 TiO₂ および Al₂O₃ の添加効果

本研究に用いた ZnO は単独でもかなりの還元ガス化活性を示した(表1)ことや、二成分系触媒でも ZnO の X線回折ピークの出現したものが高い活性を示したことを考え合わせると本反応の活性中心が ZnO にあることは確かであろう。

ところで、本実験に使用した触媒の中でアンモニア共沈法による ZnO-TiO₂(CA) 触媒は特異的である。この触媒の混合比は ZnO/TiO₂=0.8/1.0 であり、X線回折実験によるとすべて Zn₂Ti₃O₈ なる複合酸化物を形成し、ZnO や TiO₂ は認められなかったにもかかわらず活性はもっとも高かった。この Zn₂Ti₃O₈ の結晶子径(約 50 Å)は他の二成分系 ZnO 触媒中の ZnO の結晶粒径(200~500 Å)とくらべてかなり小さい。また、水素還元を含む反応後の(CA)触媒の比表面積は反応前のそれに比べて約7%の増加を示した。以上の結果から、沈殿生成や加熱処理の過程で ZnO と TiO₂ は十分に相互分散し表面積が増加するとともに、大部分は安定で微小の複合酸化物を形成するものと推論した。そして、Zn₂Ti₃O₈ の量論関係から予測される過剰の ZnO は非晶質の状態で TiO₂ 粒子表面を被覆しているものと考えられ、この ZnO が Zn₂Ti₃O₈ 粒子の結晶化を妨げていると推論される。それゆえ、活性点は分散された ZnO のほかに微小の Zn₂Ti₃O₈ にも存在することが考えられるが、この Zn₂Ti₃O₈ の効果としてはむしろそれ自体が分解活性を発現したというよりは ZnO の高分散性を促進しその結果活性を増大させたとも理解できる。詳しくは ZnO に対する Zn₂Ti₃O₈ の生成濃度変化と触媒活性との相関などを調べる必要があるので、ここでは Zn₂Ti₃O₈ 自身の活性の有無については明言できない。

ZnO-Al₂O₃ の場合も含浸や熱処理過程で ZnO の一部が Al₂O₃ と ZnAl₂O₄ を形成し、この複合酸化物と残りの ZnO が相互に分散して表面積を増加させたりあるいはたがいの結晶成長を抑制しているものと推論される。このことは、水素還元や反応前後の触媒表面積が(I-i)の場合で10%程度増加した(表1参照)ことから裏づけられた。したがって、このような表面の複合酸化物も活性促進に寄与してくると思われる。なお、ZnO-ZnWO₄ 系¹⁷⁾によるエタノール脱水素活性の増大、および ZnO-ZnAl₂O₄ 系¹⁸⁾における2-プロパノールの脱水素反応などにおいてもこのような複合酸化物との相互作用による触媒活性の増加が報告され

ている。以上に述べたような複合酸化物は、添加された酸化物が ZnO 粒子を細分化(高分散化)して比表面積を増加させる場合に形成されやすいと推測される。

ZnO に添加した酸化物のうち TiO₂ と Al₂O₃ の場合では活性の内容が前に述べたようになら異なっていた。副反応について調べてみると、TiO₂ 単独では脱水作用とメタネーションが比較的強く現われたのに対し、Al₂O₃ 単独では脱水反応のみが認められた。しかしながらこのようなメタノールの還元ガス化反応以外の副反応の生起する程度は、同じ添加酸化物でもその調製法の違いによってかなり変化していることが明らかである。そして、このような差異は触媒表面上の ZnO または複合酸化物濃度とその構造(たとえば粒子の大きさや添加酸化物との物理化学的相互作用など)に起因していることが推論される。触媒表面構造の違いは活性の尺度である反応速度やその活性化エネルギーなどの動力学にも反映してくるはずであるが、ここではメタノール脱水素反応の活性化エネルギーについて若干の検討を加え、ZnO 活性種に対する TiO₂ と Al₂O₃ の混合効果の差異について考えてみることにした。

活性の温度依存性を Arrhenius プロットで示したのが図6である。本反応に対する触媒活性がメタノールからの還元ガス化活性であることに着目して縦軸には一酸化炭素生成速度である r_{CO} の対数をとった。図6から算出した活性化エネルギーは TiO₂ 系と Al₂O₃ 系とは明らかに類別される値が得られ、TiO₂ 系では 6~11 kcal/mol となり、Al₂O₃ 系では 17~58 kcal/mol のように比較的大きな値となった。このような差異はどのような事情を反映しているのかはいまのところ明らかではないが、ZnO に対する

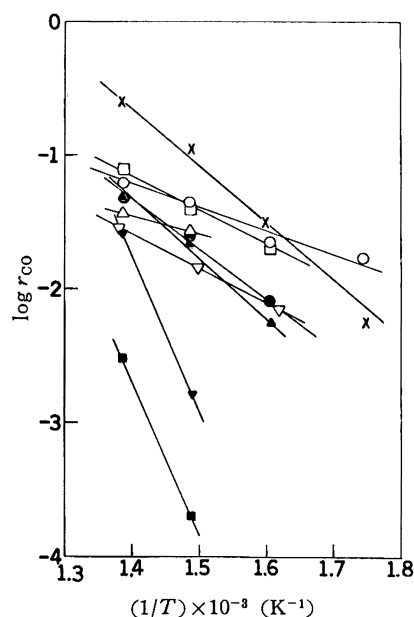


Fig. 6 Arrhenius plots for the rate of CO formation in methanol decomposition

●: ZnO-Al₂O₃ (I-i), ▲: ZnO-Al₂O₃ (M-i), ▼: ZnO-Al₂O₃ (I-r), ■: ZnO-Al₂O₃ (I-c), ○: ZnO-TiO₂ (CA), △: ZnO-TiO₂ (I-1), □: ZnO-TiO₂ (I-c), ▽: ZnO-TiO₂ (I-2), ×: ZnO
 r_{CO} : Rate of CO formation (mol/g-cat·h)

16) 文献 1) の p.222.

17) 高見敬一, 今井久雄, 日化, 1982, 1259.

18) I. Urea, D. Crisan, *Rev. Roum. Chim.*, 20, 217 (1975).

添加効果が TiO_2 と Al_2O_3 の場合で異なっていることは確かである。ZnO 単独の場合 (約 20 kcal/mol) とくらべると TiO_2 はいずれも活性化エネルギーをほとんど変化させないか低下させる効果を示したのに対し、 Al_2O_3 の添加 (ただし、(I-r) と (I-c)) は逆に活性化エネルギーを増加させた。そして、この場合の活性化エネルギーと触媒表面積はほぼ比例するような傾向を示した。すなわち、表面積がいちじるしく大きくなると活性化エネルギーも増加する。 Al_2O_3 の (I-r) と (I-c) の両者では Al_2O_3 と ZnO の間の相互分散は起こらず、複合酸化物も形成しないように表面積の大きな Al_2O_3 成分が ZnO 粒子表面をおおってしまうものと考えられる。このことが脱水素反応の活性化エネルギー増大に結びつくものと判断される。とくに (I-c) 触媒では ZnO の回折ピークがほとんど認められず、主として脱水反応が生じたため脱水素の活性化エネルギーがいちじるしく増大した。一方、 TiO_2 成分はその出発原料の相違によらず ZnO 粒子表面を被覆しない¹⁹⁾ため活性化エネルギーを増加させないものと推論される。

つぎに、複合酸化物を形成した共沈法による ZnO-TiO₂ (CA)

- 19) 山形信嗣, 豊島 勇, 服部 英, 田部浩三, 触媒, 22, 28 (1980).

および含浸法あるいは混合法による ZnO-Al₂O₃ 系の場合についてみると、両者とも比表面積が大きいかかわらず活性化エネルギーは増加しなかった。このことより、これらの調製によって得られた触媒中の TiO_2 や Al_2O_3 成分は表面 ZnO を損うことなく比表面積を増加させ、むしろ大部分または一部が表面複合酸化物を形成しこれが活性化エネルギーを減少させる方向に作用させるものと考えられる。この効果はとくに $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ のみを検出した ZnO-TiO₂ (CA) の場合に顕著であり、活性化エネルギーは ZnO 単独の場合の約半分に低下した。金属酸化物触媒に対する第二成分などの添加効果については種々の側面からいろいろな議論がなされてきたが、その効果がどのようにして発現するかを明確にした研究は比較的少ない²⁰⁾。第二成分金属酸化物を添加することにより複合酸化物が生成する触媒系はいくつか見いだされているが、その場合構造と物性との関連性を探ることが重要であろう。

終りに、有益なご教示を賜った茨城大学工学部岡崎 進教授に深甚な謝意を表します。

(1982 年 4 月, 日本化学会第 45 春季年会 (一部) 講演発表)

- 20) 文献 1) の p.195.

ZnO-Metal Oxide Catalysts and Their Catalytic Activity for the Decomposition of Methanol to Synthesis Gas

Yasuo SAITOH*, Koichi IKEDA, Hiroshi OHBAYASHI, Takenori NOMURA
and Keishi YOKOYAMA

Ibaraki College of Technology; Nakane, Katsuta-shi 312 Japan

ZnO catalysts mixed with some other metal oxides were prepared by either a coprecipitation or an impregnation method and their catalytic activity for the methanol decomposition leading to synthesis gas was investigated.

Both ZnO-TiO₂ (molar ratio 4:5) and ZnO-Al₂O₃ (4:5) catalysts were found to be more active than such catalysts as ZnO, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, and MgO. The ZnO-TiO₂ catalyst coprecipitated from an aqueous ammonia solution showed the maximum activity (total conversion 46 mole %) (Table 1). The formation of $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ was observed by X-ray diffraction analysis. High activity was interpreted as due to high dispersion of ZnO in TiO₂. It was found that the catalytic activity was dependent upon BET surface area of the catalyst and the conversion to methane was closely related to the carbonaceous deposition on the surface (Fig. 3).

Activity of ZnO-Al₂O₃ catalysts prepared from aluminum isopropoxide was comparable to that of the ZnO-TiO₂ catalysts above mentioned. However, it was independent of the surface area, in striking contrast to the ZnO-TiO₂ catalysts. It was concluded that the catalytic activity was correlated to the formation of ZnAl_2O_4 (Fig. 5). Other $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$'s except for aluminum isopropoxide did not form ZnAl_2O_4 .

The activation energy for the dehydrogenation of methanol did not increase in the ZnO-TiO₂ systems. However, it increased in the ZnO-Al₂O₃ systems. These results probably reflect a difference in the state of ZnO: ZnO is highly dispersed in the former and is covered by Al₂O₃ in the latter.