

— ノー ト —

シリカ担持ロジウム-コバルト-アルカリ金属触媒を用いた 二酸化炭素の水素化反応

(2001年9月20日受理)

草間 仁*・荒川 裕 則

1 緒 言

著者らは以前からシリカ担持ロジウム(Rh/SiO₂)触媒を用いて二酸化炭素(CO₂)の接触水素化反応によるアルコールの合成を検討してきた。その結果、Rhのみ担持の触媒でCO₂と水素(H₂)からアルコールを合成するのはきわめて困難であることがわかった¹⁾。そこで一酸化炭素(CO)の水素化反応によるアルコール合成にRhとならび有効であると知られている金属の一つであるコバルト(Co)添加物²⁾の影響を検討した。Co塩の添加によってメタノール(MeOH)選択率は大幅に上昇したが、エタノール(EtOH)のそれはほとんど変わらなかった³⁾。

固体触媒を用いた炭素酸化物の水素化反応において、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、およびカリウム(K)のようなアルカリ金属添加物が反応の活性および/または生成物選択性に影響を及ぼすという例が幾つか報告されている。NaitoらはCOの水素化反応においてNaやKをRh触媒に添加すると、C₂含酸素化合物の選択率が向上することを見いだした⁴⁾。またTakagawaらは銅-亜鉛-鉄-クロム触媒を用いたCO₂の接触水素化反応において、K添加物がエタノールの生成に有効であると述べている⁵⁾。このような知見に基づくと、前述のRh-Co/SiO₂触媒においてもアルカリ金属を添加するとMeOHだけでなくEtOHの選択性が向上する可能性が考えられる。そこで今回は、Li、Na、Kのアルカリ金属塩添加物をRh-Co/SiO₂触媒に添加し、CO₂接触水素化反応に及ぼす影響を調べた。その結果、使用する添加物の種類によってEtOH選択性やCO₂転化活性が大きく変化することを見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

前駆物質としては、硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃、添川理化学)、硝酸コバルト六水和物(Co(NO₃)₂・6H₂O、添川理化学)、硝酸リチウム(LiNO₃、和光純薬工業)、硝酸ナトリウム(NaNO₃、和光純薬工業)、および硝酸カリウム(KNO₃、和光純薬工業)を用いた。担体は、16-32メッシュのSiO₂(デヴィソン、# 57、比表面積 247 m²/g)を用いた。

産業技術総合研究所光反応制御研究センター、305-8565
つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5

2.2 触媒調製

触媒はすべて共浸法で調製した。所定量のRh塩とCo塩に加え、Li、Na、K塩のいずれか一つを含む水溶液を、フラスコ中で473 K、2 h加熱真空排気処理をしたSiO₂に室温減圧下で含浸した。473 K、2 h排気乾燥した後、16-32メッシュの形状のまま100 cm³/minの常圧水素(H₂)気流中、623 Kで1 h予備還元しRh-Co-M/SiO₂触媒を得た。

2.3 CO₂接触水素化反応と生成物の分析

反応試験は固定床流通式加压反応装置を用いて行った。銅製反応管に1 gの触媒を充填し、200 cm³/minの常圧H₂気流中、623 K、0.5 h還元処理を行った。反応管温度を室温まで下げ、H₂をH₂/CO₂混合ガス(H₂/CO₂=3、内部標準としてアルゴン(Ar)を1%含む)に切り替え、その後所定の反応条件に設定して反応を行った。反応後のガスは常圧に戻し、463 Kに保温したまま直接ガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-8A)に導入し、分析した。Ar、CO、CO₂、およびCH₄の分析には、2 wt%スクアラン担持活性炭カラム(3 m、323 K)、含酸素化合物の分析にはPEG 1500カラム(3 m、363 K)を用いた。ガスクロマトグラフによる分析結果は島津製作所C-R6Aクロマトパックで記録した。

2.4 フーリエ変換赤外吸収スペクトルの測定

実際の反応条件下での触媒表面上の吸着種を*in situ*フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)を用いて測定した。円状に加压成形した触媒0.06 gを高温高圧IRセル⁶⁾に入れ、200 cm³/minの常圧H₂気流中、623 K、0.5 h還元処理を行った。触媒温度を所定の温度まで下げ、H₂気流中でバックグラウンドスペクトル(シグナルA)を測定した。室温まで温度を下げてからH₂をH₂/CO₂混合ガスに切り替え、その後所定の反応条件に設定してスペクトル測定を行った(シグナルB)。反応条件下でのスペクトルからバックグラウンドのスペクトルを差し引くことにより差スペクトル(シグナルB-シグナルA)を得た。この操作により触媒そのもののIR吸収が相殺され、表面吸着種のみのスペクトルが得られた⁷⁾。

3 結果と考察

3.1 Rh-Co/SiO₂触媒に対するアルカリ金属添加物の影響

3種類のアルカリ金属を添加したRh-Co/SiO₂触媒を用いてCO₂接触水素化反応を行った。Rhの担持量はSiO₂に対して5

Table 1 Effect of additives on CO₂ hydrogenation over 5 wt% Rh-Co(1 : 1)/SiO₂ catalysts^{a)}

Additive ^{b)}	CO ₂ conversion/%	Product selectivity/%					
		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
None	25.2	13.4	1.2	9.8	73.0	1.7	0.8
Li	36.1	4.0	1.4	2.8	81.1	4.5	3.6
Na	19.8	2.0	8.7	27.1	36.7	6.8	7.4
K	16.6	1.7	4.8	33.1	42.9	5.9	5.6

a) Reaction conditions: temperature = 533 K, pressure = 5 MPa, H₂/CO₂ ratio = 3, flow rate = 100 cm³/min.

b) Atomic ratio; Rh : additive = 1 : 0.5.

Table 2 Effect of the amount of Na additive on CO₂ hydrogenation over 5 wt% Rh-Co(1 : 1)/SiO₂ catalysts^{a)}

Na/Rh Atomic ratio	CO ₂ conversion/%	Product selectivity/%					
		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
0	25.2	13.4	1.2	9.8	73.0	1.7	0.8
0.1	30.5	4.3	2.9	5.2	73.0	6.1	5.4
0.5	19.8	2.0	8.7	27.1	36.7	6.8	7.4
1.0	16.8	2.6	4.9	53.1	24.0	5.9	4.5

a) Reaction conditions: temperature = 533 K, pressure = 5 MPa, H₂/CO₂ ratio = 3, flow rate = 100 cm³/min.

wt%であり, Co, アルカリ金属の添加量は Rh に対して原子比でそれぞれ 1, 0.5 とした. 反応温度, 反応圧力, 反応ガスの組成, および流速がそれぞれ 533 K, 5 MPa, H₂/CO₂ = 3, 100 cm³/min での反応結果を Table 1 に示す. Li 塩を添加すると CO₂ 転化率は大幅に上昇したが, Na や K 塩では逆に低下した. CO₂ 転化活性は K < Na < Li 添加物の順に高かった.

生成物選択率についてみると, Rh-Co/SiO₂ 触媒の場合と同様にいずれのアルカリ金属添加でも主生成物は CH₄ であった. Li 塩添加は水素化を促進し, 無添加の触媒よりも高い CH₄ 選択率を示した. これに対して Na および K 塩添加の場合には, CH₄ 選択率は減少し CO 選択率が顕著に増大した. K < Na < Li 添加物の順に CO 選択率は低く, MeOH 選択率は高かった. また, すべてのアルカリ金属塩添加物に EtOH 生成能を向上させる働きがあることがわかった. 中でも Na 塩添加物は最も高い EtOH 選択率 8.7% を示し, Rh-Co/SiO₂ 触媒に対して 3 種類のアルカリ金属塩の中で EtOH 合成に最も適した添加物であることが明らかになった.

3.2 Rh-Co-Na/SiO₂ 触媒における Na 塩添加量の影響

以上に示したように, 3 種類のアルカリ金属塩の中で Na 塩が Rh-Co/SiO₂ 触媒を用いた EtOH の合成に最も好ましい添加物であることがわかったので, 次に Rh-Co-Na/SiO₂ 触媒において Na 塩添加量の影響を検討した. Rh に対して原子比で 0 から 1.0 まで Na 塩添加量を変化させた. Rh 担持量は 5 wt%, Co 添加量は Rh に対して原子比で 1 とした.

3.2.1 CO₂ 接触水素化反応: 反応温度, 反応圧力, 反応ガスの組成, および流速がそれぞれ 533 K, 5 MPa, H₂/CO₂ = 3, 100 cm³/min での反応結果を Table 2 に示す. CO₂ 転化率は Na 塩添加量の上昇に伴い増大し, Na/Rh 原子比が 0.1 において最大となり, その後減少した. EtOH 選択率は Na/Rh 原子比が 0.5 において最も高かった. MeOH 選択率は Na 塩添加量の上昇につれて小さくなり, Na/Rh 原子比が 0.5 で最小となり, その後わずかに大きくなった. CO 選択率も Na 塩添加量の増大に従って

低下し, Na/Rh 原子比が 0.1 において最小を示し, その後上昇した. 一方, CH₄ 選択率は Na 塩添加量の増大に伴って減少した.

3.2.2 In situ FT-IR 測定: 3.2.1 で述べたような Na 塩添加量が生成物選択性に与えた影響の原因を探るため, 実際の反応条件下での触媒表面上の吸着種を *in situ* FT-IR で観測した. 反応温度, 反応圧力, 反応ガスの組成, および流速がそれぞれ 533 K, 5 MPa, H₂/CO₂ = 3, 100 cm³/min での測定結果を Fig. 1 に示す. いずれの触媒においても 2050–1700 cm⁻¹ 付近に Rh 上の CO 吸着種が観測された. Rh₂-(CO)₃ 型 (1940 cm⁻¹ 付近)^{8)–11)} と架橋型 (1800 cm⁻¹ 付近) CO 吸着種の直線型 (2030 cm⁻¹ 付近) CO 吸着種に対する割合は, Na 添加量の上昇に伴い大きくなった. この FT-IR の結果を Table 2 の反応結果と比較すると, CO 選択率は Rh₂-(CO)₃ 型と架橋型 CO 吸着種の強度と相関し, CH₄ 選択率は直線型 CO 吸着種の強度と全般に相関しているものと定性的に理解される. Rh₂-(CO)₃ 型や架橋型 CO 吸着種は, 直線型に比べより多数の吸着点を占める. そのため Rh₂-(CO)₃ 型や架橋型 CO 吸着種が多いと, H₂ の吸着点数は少なくなり水素化が抑制されて, CH₄ 選択性は低下し CO 選択性が上昇したものと考えられる. その他, 1610 cm⁻¹ 付近に Rh 上の CO₂ 吸着種^{12)–13)} (Fig. 1(a)) および Na 上の HCO₃⁻ 吸着種^{14)–15)} (Fig. 1(b), (c), (d)) が観測された. ゆえに Na 添加物は反応中 Na⁺ の状態で存在することがわかった. Na 塩添加量が大きくなるとこのピーク強度も増大したが, これは Na 塩添加量が増加するに伴い HCO₃⁻ 吸着種の生成が促進されたためであると考えられる. より多くの HCO₃⁻ 吸着種が生成することで水素化が抑制され, CH₄ 選択性の低下と CO 選択性の上昇に至るものと考察された. また, EtOH 選択率は Na/Rh 原子比が 0.5 において最大であったが, これは触媒の適度な水素化能によるものであると推定される. 以前, セリウム添加 Rh/SiO₂ 触媒を用いた反応において MeOH と CO がある程度生成し, 水素化能が適度に高い場合に EtOH 選択率が高いということを報告した¹⁶⁾. これと同様に Rh-Co-Na/SiO₂ 触媒においても Na 塩添加量が小さいと水素

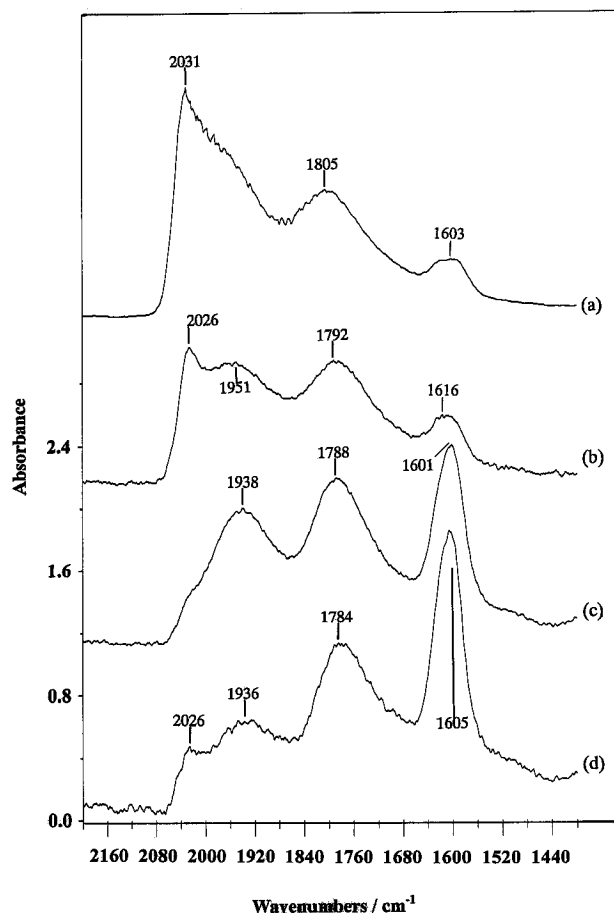


Fig. 1 Effect of the added amount of Na additive on *in situ* FT-IR spectra of CO₂ hydrogenation over 5 wt% Rh-Co(1 : 1)/SiO₂ catalysts. Reaction conditions: temperature = 533 K, pressure = 5 MPa, H₂/CO₂ ratio = 3, flow rate = 100 cm³/min. (a) : Na/Rh = 0, (b) : 0.1, (c) : 0.5, (d) : 1.0.

化が促進され CH₄ が生成し、逆に大きいと反応が進まず CO が生成して EtOH 選択性は高くないものと考えられた。

4 結 論

Li, Na および K 塩の中で Na 添加物が Rh-Co/SiO₂ 触媒を用いた CO₂ 接触水素化反応による EtOH の合成に最も効果的であることを見いだした。Na 塩添加量は CO₂ 転化活性や反応生成物の選択性に大きな影響を与えた。Na/Rh 原子比が 0.5 の触媒において EtOH 選択率は最大であった。In situ FT-IR 法で反応条件下での触媒吸着種を検討したところ、Na 塩添加量の相違により CO 吸着種の形態や強度が変化することがわかった。このような FT-IR の結果から、Na 塩添加量の変化が触媒の水素化能に影響を及ぼし、生成物選択性の違いをもたらすものと考えられた。

- 1) H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, H. Arakawa, *Catal. Today*, **28**, 261 (1996).
- 2) 触媒学会編, “C₁ ケミストリー”, 講談社(1984), p. 27.
- 3) H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Organomet. Chem.*, **14**, 836 (2000).
- 4) S. Kagami, S. Naito, Y. Kikuzono, K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 256.
- 5) M. Takagawa, A. Okamoto, H. Fujimura, Y. Izawa, H. Arakawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **114**, 525 (1998).
- 6) H. Arakawa, T. Fukushima, M. Ichikawa, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 884 (1986).
- 7) 荒川裕則, 花岡隆昌, 竹内和彦, 松崎武彦, 杉 義弘, 化学技術研究所報告, **82**, 569 (1987).
- 8) A. C. Yang, C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1504 (1957).
- 9) C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6487 (1981).
- 10) P. B. Rasband, W. C. Hecker, *J. Catal.*, **139**, 551 (1993).
- 11) I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.*, **162**, 54 (1996).
- 12) C. Jegat, M. Fouassier, J. Mascetti, *Inorg. Chem.*, **30**, 1521 (1991).
- 13) K. K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, *Appl. Catal. A*, **175**, 67 (1998).
- 14) H. Wijnja, C. P. Schulthess, *Spectrochim. Acta A*, **55**, 861 (1999).
- 15) M. Villalobos, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **235**, 15 (2001).
- 16) 草間 仁, 岡部清美, 佐山和弘, 荒川裕則, 石油学会誌, **42**, 178 (1999).

—Note—

Hydrogenation of CO₂ over SiO₂ Supported Rh–Co–alkalimetal Catalysts

Hitoshi KUSAMA* and Hironori ARAKAWA

Photoreaction Control Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba-shi 305-8565 Japan

CO₂ hydrogenation was carried out over alkali metals such as Li, Na and K promoted silica-supported Rh–Co catalysts (Rh–Co–M/SiO₂). Na additive was most effective of the three alkali metals for ethanol formation over 5 wt% Rh–Co (1 : 1)/SiO₂. The added amount of Na influenced product selectivity as well as CO₂ conversion. The highest ethanol selectivity was obtained over 5 wt.% Rh–Co–Na (1 : 1 : 0.5)/SiO₂ catalyst. The mechanism of promotion effect of Na added amount was investigated by means of *in situ* FT–IR observation during reaction. The variation of Na added amount changed the ratio of Rh₂–(CO)₃ and bridged type adsorbed CO species to linear type one. This finding suggested that the amount of Na affected on the hydrogenation ability of Rh–Co/SiO₂ catalysts, leading to the difference in CO₂ hydrogenation activity.

~~~~~