HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属酸化物と銅からなる混練触媒のキャラクタリゼーション及びメタノールリフォーミング反応
Author(s)	小林, 晴夫; 竹澤, 暢恒; 水内, 千明
Citation	北海道大學工學部研究報告, 102, 13-22
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41654
Type	departmental bulletin paper
File Information	102_13-22.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第102号（昭和56年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 102 (1981)

金属酸化物と銅からなる混練触媒のキャラクタリゼーション及びメタノールリフォーミング反応

小林晴夫*　竹澤暢恒*　水内千明**

（昭和55年8月30日受理）

Characterization of Copper Kneaded with Metal oxides and Methanol Roforming Reaction

Haruo KOBAYASHI　Nobutsune TAKEZAWA　Chiaki MINOCHI

(Received August 30, 1980)

Abstract

Methanol reforming reaction $CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+3H_2$ was carried out over copper-containing catalysts which were prepared from copper hydroxide and a variety of metal oxides by the kneading method. The catalyst prepared was characterized with the help of DTA, IR, XPS, AES, chemical analyses and the amount of surface metallic copper determind by N_2O titration. It was found that :

1) Anions in the starting material of copper hydroxide were held on the hydroxide precipitate during the course of the catalyst preparation at lower pH via ion exchange between the anion and hydroxyl group in the precipitate. The anion thus held or its fragments remaind on the surface even after calcination was carried out and inhibited greatly the reforming reaction. On the other hand, such an anionic group was thermodynamically unfavorable to be exchanged with the hydroxyl group at higher pH. The catalyst prepared at higer pH was, therefore, highly active for the reforming reaction.

2) Cation of the precipitant such as Na^+ or K^+ was not incorporated in the precipitate, so that it exerted no influence upon the reaction.

3) The surface area of metallic copper greately increased when copper was kneaded with silica. This resulted in the increase in the specific catalytic activity (activity alloted for the weight of copper used).

4) Turnover frequency, selectivity and the actvation energy of the reaction were held constant irrespective of the catalyst preparation.

5) Support employed produced no chemical effect upon the reaction under the present experimental conditions.

6) On the basis of the above, a highly active and selective catalyst was prepared in the present experiment.

* 合成化学工学科　化学反応工学講座
** 現在は，新日鉄㈱勤務

1. 緒　　言

金属触媒上でメタノールを分解させると，水素と共に一酸化炭素，ホルムアルデヒドあるいは蟻酸メチルが生成する[1]。しかし，水共存下ではメタノールリフォーミング反応 $CH_3OH+H_2O\rightarrow CO_2+3H_2$ が熱力学的に可能であり，適当な触媒を用いればこの反応によって水分子の水素とメタノール分子の水素を同時に水素ガスに変換することが出来る。この反応は水素製造の一つの方法として最近注目されるようになったが[2]，現在のところ，この反応に関する報告は極めて少なく，基礎的研究にいたっては二三の報告が散見されるのみである[3),4)]。最近，我々は種々の触媒上でこの反応を行い，銅を含有する触媒がこの反応を選択的且つ迅速に進行させることを見出した[5)-10)]。本報告では更に有効な触媒を設計し，その作用機構を明らかにする目的で，種々の条件で調製した銅と金属酸化物の混練触媒をキャラクタライズし，触媒調製のメタノールリフォーミング反応に対する影響について研究した結果を報告する。

2. 実　　験

2.1. 触媒調製

銅の水酸化物と種々の金属酸化物を混練し，触媒を調製した。水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム溶液に銅塩（硝酸塩，蟻酸塩あるいは塩化物）の水溶液を所定の pH になる迄滴下し，銅の水酸化物を調製した。この様にして調製した水酸化物約 1 ～ 2 gr. を 20 ℓ の蒸留水で十分洗浄し，それを乳鉢で種々の金属酸化物と共に混練した後，120℃ で一昼夜乾燥し，更にその後 500 ℃，3 時間空気中で焼成した。使用した触媒及びその調製条件の概略を一括して Table 1 に示す。ここに担体として使用したシリカ（日本クロマト工業），アルミナ（西尾化学），二酸化マンガン及び酸化チタン（いずれも和光純薬）は市販の酸化物である。一方，酸化ニッケルは塩基性炭酸ニッケル（関東化学）を，酸化第二鉄は硝酸第二鉄（和光純薬）から調製した水酸化第二鉄を，又，酸化カルシウムは水酸化カルシウム（和光純薬）を熱分解して調製した。又，比較のために，担体なしの銅触媒及び工業用銅触媒 Cu-Zn（Girdlen Co.）及び Cu-Cr-Zn（関西工業）も反応に用いた。

2.2. 反応

メタノール（半井化学，特級）と蒸留水の等モル溶液をマイクロフィーダーで窒素気流中に導入気化した。触媒層入口における全流速を 96cc/min，水及びメタノールの分圧をいずれも 0.24 気圧に保ち，メタノールリフォーミング反応を常圧流通法で行なった。ホルムアルデヒドをクロモトロープ酸ナトリウムの硫酸溶液を用いて定量した[11)]。一方，原料及び水素，炭酸ガス等の生成物をガスクロにより定量した。

2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

Scholten[12)] にしたがい，N_2O と金属銅表面原子の反応 $N_2O+2Cu\rightarrow Cu\overset{O}{\diagdown\diagup}Cu+N_2\uparrow$ により，金属銅表面積を決定した。但し，表面積決定の際に，銅の表面密度を $1.7\times10^{15}/cm^2Cu$ とした[12),13)]。その他，触媒のキャラクタリゼーションには DTA（理学電機 8441A 1），IR（日立 215），XPS 及び AES（Vacuum Generator, ESCA-3）を用いた。溶液の分析には UV-VIS（日立－パーキンエルマー139）及び pH メーター（東亜電波 Model HM-15A）を用いた。

Table 1 Preparation of the Catalysts

Catalyst	Cu-Source	Alkali	final pH	Atomic Ratio (Cu : Me)
Cu-Si(2)	$Cu(NO_3)_2$	NaOH	6.5	1:2
Cu-Si(8)	$Cu(NO_3)_2$	〃	7.74	〃
Cu-Si(12)	〃	〃	10.53	〃
Cu-Si(13)	〃	〃	12.16	〃
Cu-Si(14)	〃	〃	〃	1:5
Cu-Si(15)	〃	〃	〃	1:19
Cu-Si(16)	〃	KOH	〃	1:2
Cu-Si(17)	〃	NaOH	〃	〃
Cu-Si(18)	〃	〃	〃	〃
Cu-Si(19)	$CuCl_2$	〃	〃	〃
Cu-Si(20)	〃	〃	6.51	〃
Cu-Si(21)	$Cu(HCOO)_2$	〃	12.16	〃
Cu-Si(23)	〃	〃	6.52	〃
Cu-Si(26)	$Cu(NO_3)_2$	NaOH	12.14	1:34.7
Cu-Al(5)	〃	〃	12.16	1:4
Cu-Mn(4)	〃	〃	9.3	1:2
Cu-Fe*)	〃	NH_3	9.6	1:2
Cu-Ni-Si	〃	NaOH	6.7	1:2:4**)
Cu-Ti	〃	〃	6.7	1:2
Cu-Ca	〃	〃	6.6	〃
Cu(3)	〃	〃	12.16	support-free

*) Calcined at 400° C.　　**) Cu:Ni:Si＝1:2:4.

3. 結　　果

3.1. 銅—シリカ系触媒の活性及び選択性

(1) **水酸化銅調製 pH の影響**　触媒層出口における生成物の分圧を反応温度に対しプロットした結果の一例を Fig 1 に示す。主として水素と炭酸ガスが生成し，それに付随して微量の一酸化炭素，蟻酸メチルが認められる。ホルムアルデヒドの生成は，いずれの触媒においても極めて僅かであった。本実験条件下では，メタノールリフォーミング反応の平衡定数は少なくとも 10^3 であり[9]，正反応に対し逆反応は全く無視できる。Fig. 2 に，水酸化ナトリウムと硝酸銅から調製した銅の水酸化物とシリカの混練触媒による反応結果を示す。水酸化銅調製 pH の増加と共に銅単位重量当りの活性が増加することがわかる。一方，Fig. 3 に示すように，反応の活性化エネルギー及び選択性に関連するパラメーター（H_2/CO_2 及び $CO_2/(CO+CO_2)$）の値は，pH に依存せず一定値を与えた。又，パラメーター H_2/CO_2 及び $CO_2/(CO+CO_2)$ の値は，ほぼ 3 及び 1 であり，選択的にメタノールリフォーミング反応が進行していることがわかる。

(2) **水酸化銅の出発物質の影響**　種々陰イオンの異なる銅塩を出発物質として，種々の pH で調製した水酸化銅を用いた混練触媒上の反応結果を Table 2 に示した。水酸化銅調製 pH が低い程，出発物質の影響を大きく受けることがわかる。塩化銅を出発物質とした場合には，pH＝12.16

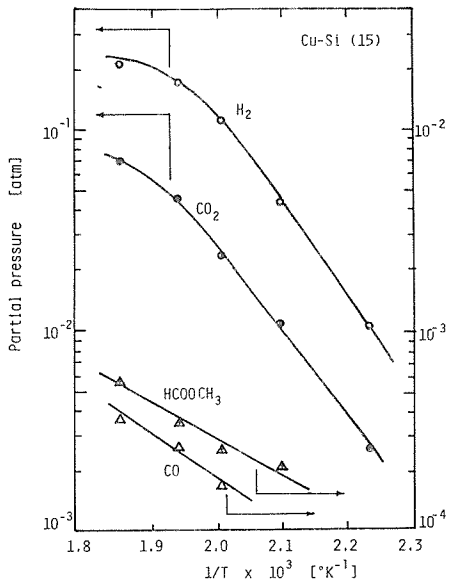

Fig. 1 Temperature dependence of partial Pressures of products in outflow

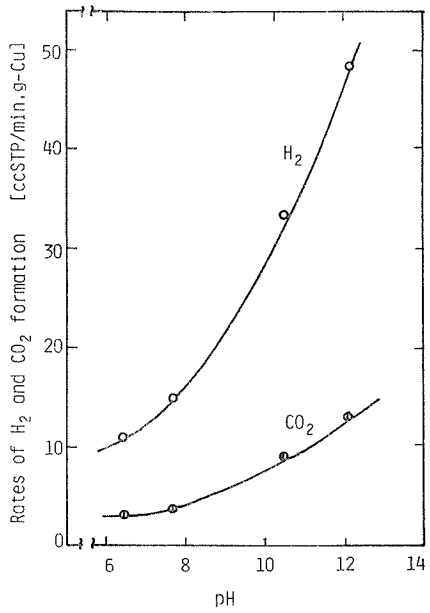

Fig. 2 Effect of pH of the precipitation of copper hydroxide upon the rates of H_2 and CO_2 formation
Reaction temperature : 220°C
Atomic ratio Cu/Si=1/2

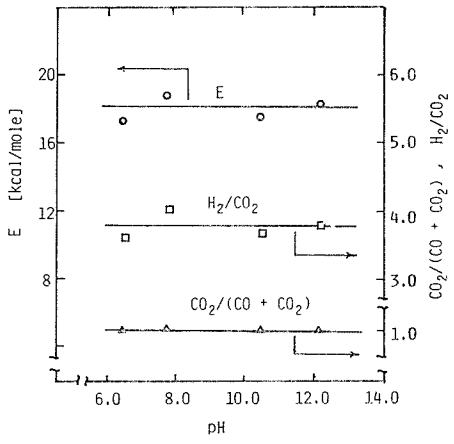

Fig. 3 Activation Energy, the ratios of products H_2/CO_2, and $CO_2/(CO+CO_2)$ in outflow vs, pH of hydroxide preparation
Reaction Temperature : 220°C
Atomic Ratio Cu/Si=1/2

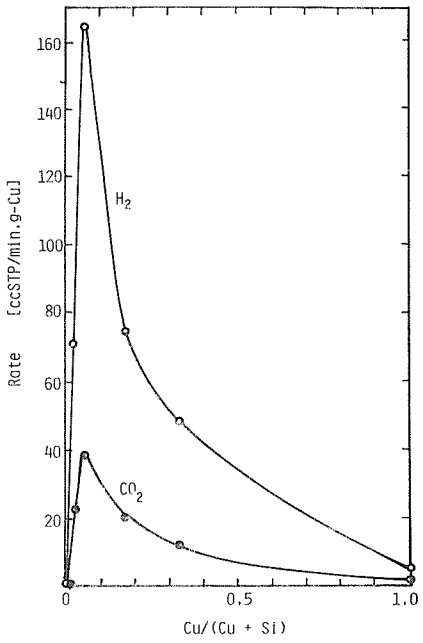

Fig. 4 Rates of H_2 and CO_2 formation vs. Kneading ratio
Reaction temperature : 220°C
Copper hydroxide was prepared at pH=12.16

Table 2 Effect of the starting material upon the reaction

	pH where hydroxides of copper are precipitated			
	pH=6.5		pH=12.16	
Copper salts	r_{H2}	r_{CO2}	r_{H2}	r_{CO2}
$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	10.85	3.01	48.29	12.96
$CuCl_2.2H_2O$	0.88	0.06	24.75	6.94
$Cu(HCOO)_2.4H_2O$	22.08	6.94	55.24	17.51

調製触媒は，pH＝6.5 調製触媒のほぼ30倍の活性を示した。又，この場合低 pH 調製触媒では，反応の選択性が他の触媒に比べ著しく低下した。

(3) **水酸化銅調製に使用したアルカリの影響**　水酸化ナトリウムのかわりに水酸化カリウムを水酸化銅調製に用いても，その混練触媒による反応の活性及び選択性は全く変らず，反応に対する沈澱剤の影響は認められなかった。

(4) **銅とシリカの混練比の影響**　出発物質，pH の影響が無視出来る条件 pH＝12.16 で水酸化銅を調製し，種々混練比の異なる銅—シリカ系触媒を調製した。結果を Fig. 4 に示す。シリカとの混練によって銅触媒の活性（銅単位重量当り）は著しく増大し，混練原子比 Cu/(Cu＋Si)＝0.05 では，銅単味触媒のほぼ30倍の活性を与えた。一方，これに対し，反応の選択性及び活性化エネルギーは Fig. 3 の結果と同様，混練比の影響を受けず，これらの触媒上で，メタノールリフォーミング反応が選択的に進行することがわかった。

3.2. 触媒の調製とキャラクタリゼーション

(1) **調製 pH の影響**　Fig. 5 に種々の pH で硝酸銅から調製した銅の水酸化物の DTA 曲線を示す。高 pH 調製触媒では水酸化銅 $Cu(OH)_2$ の分解ピークと帰属される吸熱ピークが 194°C に認められる。一方，低 pH 調製触媒では，このピークの他に 240°C 前後にもう一つの吸熱ピークが認められる。Fig. 6 にこれら水酸化物の IR スペクトルを示す。pH＝6.42 及び 8.02 調製触媒では，1420，1320，及び 1048cm^{-1} に吸収が観測される。一方，図から明らかなように，pH＝12.16 調製触媒ではこの領域に吸収は認められない。Fig. 7 に示すようにこれらの吸収は，DTA の高温側のピークが消失する温度 240°C 以上にすると消失し，それと同時に気相に窒素酸化物が検出された。これらの事実及び nitrato 錯体の赤外スペクトル[14),15)] から，低 pH 調製触媒では，硝酸イオンが一座配位型硝酸イオン $-O-N<^{O}_{O}$ として水酸化銅沈澱に取り込まれていると結論する。この水酸化銅の DTA 及び赤外スペクトルは硝酸銅のそれらとは全く異なり，この配位型硝酸イオンは，単に出発物質である硝酸銅が水酸化銅沈澱に混入したものではないことが分かる。

pH＝6.42 で調製した銅の水酸化物を水酸化ナトリウム溶液に浸漬させると，溶液の pH は減少し，溶液中に硝酸イオンが溶出した。溶液中の OH^- の減少量と NO_3^- の増加量の比は１：１であった。水酸化物中の一座配位型硝酸イオンと溶液中の水酸化物イオンが１：１のイオン交換をすることがわかる。又，それに伴ない，この配位型硝酸イオンによる DTA ピークが減少し，水酸化銅によるピークが増加することが Fig. 8 からわかる。この様にイオン交換した NO_3^- は水酸化銅のほぼ25重量%にも達した。一方，これとは逆に，水酸化銅 $Cu(OH)_2$ を硝酸銅溶液に浸漬すると，上と逆の交換が起った。これらの諸事実より，水酸化銅調製時において水酸化銅と出発物質中の陰イオン間で下記のイオン交換が可逆的に起ると結論する。

$$Cu(OH)_2 + X^- \rightleftharpoons Cu(OH)X + OH^-$$

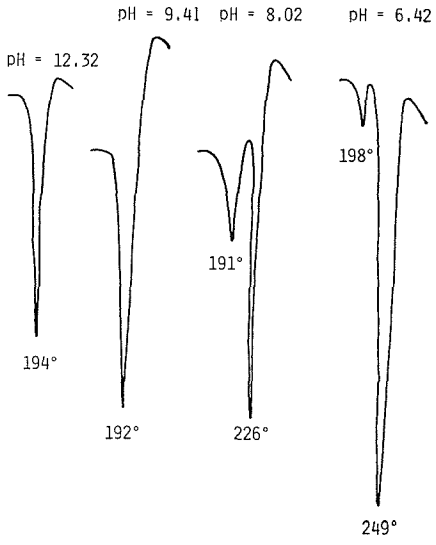

Fig. 5 DTA curves for hydroxides of copper precipitated at various pH

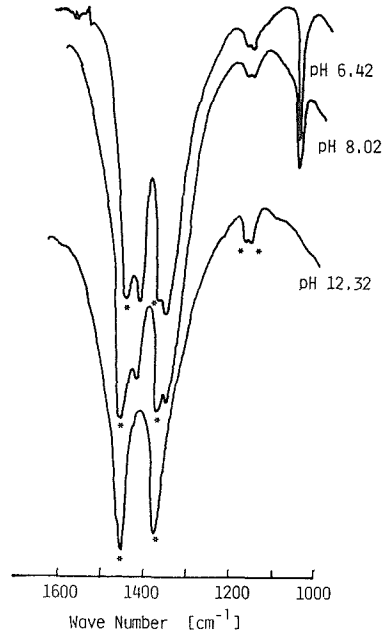

Fig. 6 IR spectra of hydroxides of copper precipitated at various pH
* marks represent the absorptions ascribed to nujol

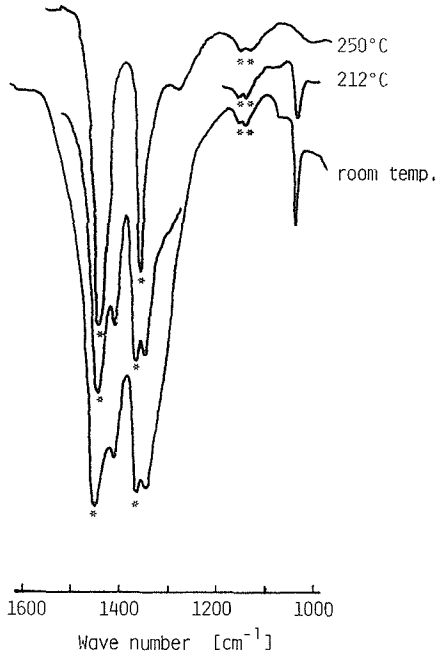

Fig. 7 IR spectra of hydroxide of copper after calcination at various temperatures
Hydroxide of copper was precipitated at pH=6.42
* marks represent the absorptions ascribed to nujol

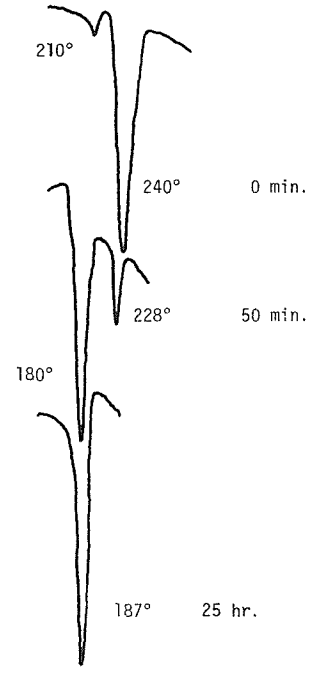

Fig. 8 Change in DTA curve of hydroxide of copper precipitated at pH=6.42 with time when the precipitate was soaked in 0.1 N NaOH solution

したがって，低 pH で水酸化銅を調製すると，上の交換は右よりになり，出発物質中の陰イオンが沈澱に取り込まれるのに対し，高 pH では，水酸化銅 $Cu(OH)_2$ が優先的に生成すると結論する。

Fig. 9 に硝酸銅を出発物質として二つの相異なる pH で調製した水酸化銅を用いた触媒 Cu-Si（2）と Cu-Si (13) の，リフォーミング反応使用後の XPS スペクトルを示す。低 pH で調製された Cu-Si（2）では，B.E.＝398eV 附近に，出発物質中の硝酸イオンから生成されたと考えられるピークが認められる。一方，高 pH で調製された Cu-Si (13) では，このピークは極めて小さい。調製段階で触媒に取り込まれた陰イオンあるいはその分解生成物は，焼成あるいは反応後においても残存していることがわかる。低 pH 調製触媒の焼成段階で生成する窒素酸化物を高 pH 調整触媒に導入したのち反応を行った結果を Table 3 に示す。窒素酸化物の導入により，活性が大きく低下することがわかる。したがって，これらの事実から，Cu-Si 触媒の前駆体である水酸化銅調整を低 pH で行うと，出発物質の陰イオンが触媒に取り込まれ，反応を大きく阻害すると結論する。したがって，その結果，触媒活性が水酸化銅調整 pH 及び使用した出発物質の影響を受けると結論する。

(2) **水酸化銅調製に用いたアルカリの影響**　オージェ分光法を用いて，水酸化銅調製に用いたアルカリの陽イオンの表面分析を行なった結果，触媒にはこの陽イオンが取り込まれていないことがわかった。これは，沈澱剤として用いたアルカリが反応に対して何ら影響を与えないという 3.1，（3）の結果と調和する。

(3) **混練比の影響**　水酸化銅を pH＝12.16 で調製し，シリカとの混練比を種々変えて調製した触媒の反応後における金属銅の表面積，及びその値と反応結果から求めたターンオーバ頻度を Table 4 に示す。シリカと混練すると著しく金属銅表面積が増大することがわかる。Scholton ら[12] にしたがい表面積から金属銅の粒子経を算出すると，銅単味を用いた場合では 3000Å 程度であるのに対し，混練比 Cu/(Cu+Si)＝0.028 の Cu-Si (26) では，ほぼ 150Å である。しかし，このような大きな表面積あるいは粒経の違いにもかかわらず，ターンオーバ頻度は混練によって大きく変らず，

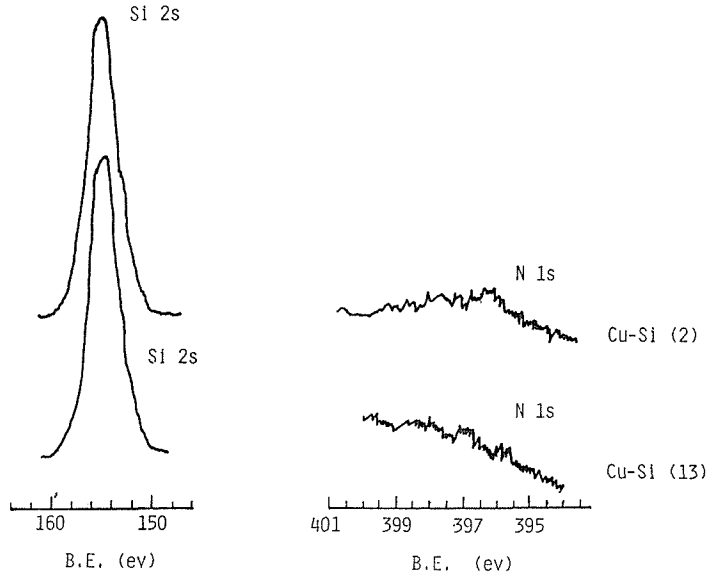

Fig. 9　X ray photoelectron spectra of copper-silica catalysts

Table 3 Effect of nitrogen oxides upon methanol reforming reaction

rate*)	Before poisoning	After poisoning
r_{H2}	54.64 ccSTP/min	19.23 ccSTP/min
r_{CO2}	15.79	7.15
r_{CO}	0.07	0.032
$r_{HCOOCH3}$	0	0.066

*) r_{H2} etc represent the rates of hydrogen formation etc at 220°C over Cu-Si(18)

Table 4 Specific surface area of metallic copper, particle size and turnover number

Catalyst	S_{Cu} (m^2/g-Cu)	Particle Size (A)	Dispersion (%)	r_{H2} (ccSTP/min.m^2-Cu)	Turnover Number (sec^{-1})
Cu-Si(13)	28 04	240	5.03	1.72	0.045
Cu-Si(14)	33.92	198	6.09	2.20	0.058
Cu-Si(15)	27.44	245	4.96	5.98	0.158
Cu-Si(26)	45.08	149	8.08	1.59	0.042
Cu (3)	2.11	3194	0.38	2.49	0.065

3.1, (4) に述べた混練による活性の増大は，金属銅表面積の増加に帰因するものであると結論する。

3.3. 担体の効果

Fig. 10 及び 11に種々の金属酸化物と混練した触媒による反応結果を，用いた酸化物の金属イオンの電気陰性度に対してプロットした。酸化ニッケルを担体として用いる場合を除き，活性化エネルギー及び選択性共に使用した酸化物に依存せず一定であることがわかる。$Cu-Al_2O_3$ 及び $Cu-MnO_2$ 触媒について，ターンオーバー頻度を求めた結果，その値は，$Cu-SiO_2$ 触媒上でえた値とほぼ一致した。したがって，これら 3.1 及び 3.3 の結果から，金属銅の粒径の比較的大きい触媒を用いた本実験では，酸化ニッケルを担体として用いる場合を除き，反応に対する担体の化学的効果はなく，担体は単に金属銅表面積を上げる役割を演じているだけであることがわかる。一方，酸化ニッケルを担体として用いた場合は，メタノールリフォーミング反応の選択性は著しく低下し，Fig. 11 にみるように CO_2 に比べ著しく多量の CO が生成した。反応条件で，酸化ニッケルが金属ニッケルに迄還元され，そのようにして生成した金属ニッケル上で，メタノール分解反応 $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ が迅速に進行しているためであると考えられる。

3.4. 工業用銅触媒との比較

銅触媒は種々の反応に使用されているが，その工業的用途で典型的なものは水性ガス転換反応とメタノール合成反応であろう。これら工業用触媒を用いて，メタノールリフォーミング反応を行った結果を Table 5 に示す。触媒総重量当りの活性は，本法で調製した触媒が最も高い値を与えた。

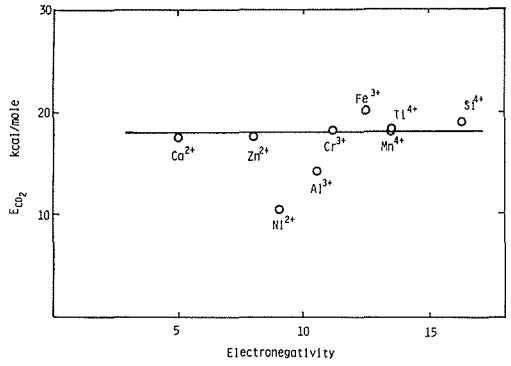

Fig. 10 Activation energy of CO_2 formation vs, electronegativity of metal ion of support used

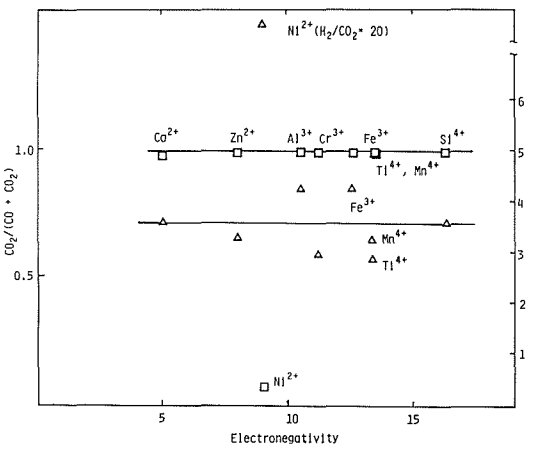

Fig. 11 $CO_2/(CO+CO_2)$, H_2/CO_2 vs, electronegativity of metal ion of support used

Table 5 Comparison with Commercial Catalysts

Catalyst	Rate of H_2 fromation*)
Cu-Zn	6.5 ccSTP/min. gr catalyst used
Cu-Cr-Zn	13.2
Cu-Si(13)	15.4

*) Obtained at 220°C

4．要　　約

水酸化銅と金属酸化物から混練調製した触媒上でメタノールリフォーミング反応 $CH_3OH+H_2O\rightarrow CO_2+3H_2$ 及びその触媒のキャラクタリゼーションを行い，以下の結果を得た。

1）水酸化銅調製時の pH が低い場合には，出発物質の陰イオンが水酸化物の水酸化イオンとイオン交換し，触媒に取りこまれ触媒活性を著しく低下させる。

2）銅とシリカの混練によって金属銅の表面積が著しく増大し，それに伴い触媒活性も著しく増大した。

3）それに対し，ターンオーバー頻度，活性エネルギー及び選択性等の動力学的パラメーター値は，塩化銅を出発物質として用いる場合及び担体として酸化ニッケルを用いる場合を除き，触媒調製に依存せず一定値を与えた。

4）酸化ニッケルを担体として用いる場合を除き，担体は単に金属銅表面積を増加させる役割を演ずるのみであり，反応に対する化学的効果はない。

5）以上の結果を考慮した結果，高活性で選択性の高い触媒を調製することができた。

謝　　辞

この研究の一部は文部省科学研究費及び旭硝子奨励研究費によって行われた。ここに謝意を表します。又，触媒の XPS 及び AES 測定を快諾され，有益な討論をしていただきました本学部金野英隆博士，金属銅表面積測定の実験の一部を担当された成田清氏，この研究の初期の段階にお

いて実験を担当された樋口和夫及び山崎康弘両氏に感謝いたします。

文　献

1) G.C. Bond, "Catalysis by Metals,,, Academic Press, London, 1962.
2) T. Yamamoto, 触媒, 19, 150 (1977).
3) A. Sugier, O. Bloch, Proc. 4th Internl. Congr. Catalysis, 238 (1968).
4) V. Pour, J. Barton, A. Benda, Coll. Czechoslou. Chew. Comm., 40, 2923 (1975).
5) H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, Chem. Lett. 1347 (1976).
6) C. Minochi, H. Kobayashi, N. Takezawa, Chem. Lett. 507 (1979).
7) H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, K. Takahashi, 旭硝子研究報告, 34, 105 (1979).
8) H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi, K. Takahashi, Chem. Lett., in Print.
9) 樋口和夫, 北海道大学工学部卒業論文 (1973).
10) 山崎康弘, 北海道1学工学部卒業論文 (1974).
11) J. F. Walker,"Formaldibyde,,, Reinhold Pub. Co. New York, 1953.
12) J. J. F. Scholten, J. A. Konvalinka, Trans. Faraday Soc.., 65, 2465 (1969).
13) . E. Sunquist, Acta Met., 12, 67 (1964).
14) B. M. Gatehouse, C. Livingstone, R. S. Nyholm, J. chem. Sor. 4222 (1957).
15) N. F. Curtis, Y, Curtis, Tnorg. Chem. 4, 804 (1965).