

水性ガスシフト反応用 La 添加 Cu-Zn-Al 触媒の構造評価

Structural characterization of La incorporated Cu-Zn-Al catalyst for water-gas shift reaction

国須正洋¹、北畑江梨¹、中川武志¹、崎山庸子¹、山元隆志¹、西山覚²、
西野潤一³、丹羽尉博³、仁谷浩明³、阿部仁³、野村昌治³

1 (株)東レリサーチセンター、2 神戸大学、3 KEK-PF

【緒言】天然ガスからの水素製造過程において、水性ガスシフト反応は、COを低減し高純度な水素を供給するための重要な技術である。水性ガスシフト反応において、反応効率化・高速化のため、Cu-Zn-Al 触媒が実用化されている。前田らは、この Cu-Zn-Al 触媒に微量の La を添加することで、反応活性の向上を報告しているが¹⁾、その要因は明確ではない。そこで、本研究では、La 添加による Cu-Zn-Al 触媒試料の構造や化学状態の変化について調べた。

【実験】触媒試料は、共沈法により Cu:Zn:Al=45:45:10(一定)、La/Cu=0(活性低)、1/150(活性高)、1/10(活性低)となるように調製したものを使用した(組成はいずれもモル比)。以後、各試料を、CZA, CZALa150, CZALa10 と表記する。構造評価には、XRD, TEM (STEM-EDX), ²⁷Al-NMR, XAFS(Cu K 端, Zn K 端, La K 端),を用いた。

【結果】XRD の結果より、各試料とも、CuO と ZnO が主成分として存在することが示唆された。STEM-EDX より、CZA では、 μm オーダーの Al の凝集が認められた。一方、CZALa150 では、La については明瞭な析出は認められなかったが、Al はほぼ均一に確認され、Zn とほぼ同様の分布を示した。また、²⁷Al-NMR より、CZALa150 が他試料と比較し、4 配位 Al の割合が高い傾向が認められた。以上より、CZALa150 では、他試料と比較し、4 配位構造をとる ZnO 中への Al の固溶量が多い可能性が示唆された。また、Zn K 端 EXAFS(図1)より、CZALa150 は他試料と比較し、Zn-O 結合ピークがわずかに短距離化、ブロード化しており、また、Zn-O, Zn-metal 結合のピーク強度の顕著な低下が認められた。これは、ZnO 中への Al の固溶に起因し、Zn-O 結合距離の変化、及び Zn-Al 結合の割合の増加を示唆していると考えられる。以上より、高活性を示す La 微量添加試料では、Al の ZnO への固溶量増加と考えられる結果が認められた。当日のポスターでは、Zn 以外の XAFS 結果や、反応活性と構造の対応に関する考察を紹介する。

1) 前田, 森, 石川, 市橋, 西山, 第 104 回触媒討論会 A, 4K12 (2009)

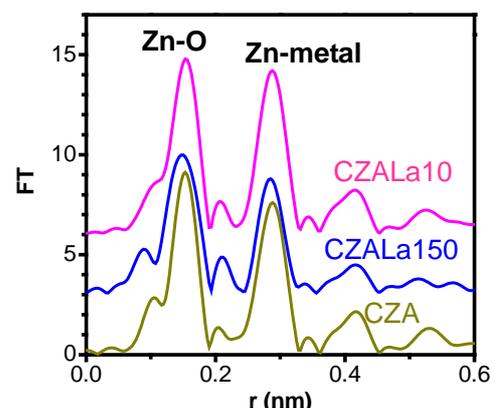


図1 Zn K端FT-EXAFSスペクトル