

博士学位論文

銅酸化亜鉛系触媒によるメタノール合成の
活性点と反応機構に関する研究

筑波大学大学院博士課程
工学研究科物質工学専攻

2001年3月

崔 永樹

目 次

第1章 序論

1.1	メタノールの合成と利用	1
1.2	メタノール合成用工業触媒について	3
1.3	メタノール合成反応の論争点	4
1.4	これまでの研究の流れ	11
1.5	研究の目的	21
	参考文献	22

第2章 CO₂の水素化によるメタノール合成反応

2.1	緒言	24
2.2	実験	26
2.2.1	触媒調製	26
2.2.2	実験装置および反応条件	27
2.2.3	反応手順	28
2.2.4	反応結果の計算方法	29
2.3	結果および考察	39
2.3.1	モルフォロジー効果か活性点形成モデルか？	39
2.3.2	表面科学的手法で得られた結果との比較	47
2.3.3	銅のモルフォロジー効果を主張しているグループとの比較	49
2.4	結論	50
	参考文献	50

第3章 in situ FT-IR を用いた CO₂ 水素化反応の中間体観察

3.1 緒言	52
3.2 実験	54
3.2.1 実験装置	54
3.2.2 触媒調製	61
3.2.3 反応条件	61
3.2.4 反応手順	62
3.3 結果および考察	64
3.3.1 Cu/SiO ₂ 触媒上での反応中間体	64
3.3.2 (Zn)Cu/SiO ₂ 触媒上での反応中間体	73
3.3.3 表面科学的手法で得られた結果との比較	81
3.3.4 CO ₂ の水素化によるメタノール合成の反応機構	83
3.4 結論	85
参考文献	85

第4章 CO の水素化によるメタノール合成反応

4.1 緒言	87
4.2 実験	89
4.2.1 実験装置	89
4.2.2 触媒調製	90
4.2.3 反応条件	90
4.2.4 反応手順	90
4.3 結果および考察	95

4.3.1	CO ₂ の水素化と CO の水素化との活性比較	95
4.3.2	CO の水素化での活性点と ZnO の役割	97
4.3.3	表面科学的手法で得られた結果との比較	112
4.3.4	工業プロセスとの比較	114
4.4	結論	114
	参考文献	115
第 5 章 in situ FT-IR を用いた CO の水素化反応での中間体観察		
5.1	緒言	117
5.2	実験	122
5.2.1	実験装置	122
5.2.2	触媒調製	122
5.2.3	反応条件	122
5.2.4	反応手順	123
5.3	結果および考察	123
5.3.1	(Zn)Cu/SiO ₂ と (ZnO)Cu/SiO ₂ 触媒上での反応中間体	123
5.3.2	CO の水素化によるメタノール合成の反応機構	130
5.4	結論	132
	参考文献	132
第 6 章 総括		133
謝辞		
著者の発表論文リスト		