

第1章 序論

1.1 メタノールの合成と利用

メタノールの合成と利用技術を Fig.1.1 に示す。現在、メタノールは、天然ガスの主な成分であるメタンを原料として、合成ガス(CO + H₂)から作られている。メタノール合成は発熱反応のため、熱力学平衡の上から低温ほど有利であり、高温になるに従ってより高い圧力が必要となる。

メタノールの用途は、脱水素として高分子原料などに用いられるホルムアルデヒド(ホルマリン)の合成、カルボニル化による酢酸合成、およびガソリンのオクタン価向上剤であるメチル t-ブチルエーテル(MTBE)の合成である。そのほかにメチルエステルとしてメタクリル樹脂などに使われた。また、Mobile 社の発明した ZSM-5 型ゼオライトを使用してメタノールを反応させると細孔により生成物分布が制御されガソリン留分が高収率で得られる。この反応がメタノールから高いオクタン価のガソリンを製造する MTG(Methanol to Gasoline) 反応である。メタノールは化学的、工業的に重要な物質であり、種々の薬品・化学製品の原料として用いられている。また、常温、常圧で液体で存在するため貯蔵・輸送が容易である。最近は、ガソリンに代わる次世代の燃料としても注目されている。メタノールは燃焼しても環境汚染物質である SO_x、NO_x などを排出する量が少ないクリーンな燃料である。メタノールの水蒸気改質反応(CH₃OH + H₂O → CO₂ + 3H₂)により生成される水素を使用し自動車を駆動しようという取り組みが本格化しているなどのことから、これからもメタノールの需要は増加し続けると考えられる [1-3]。

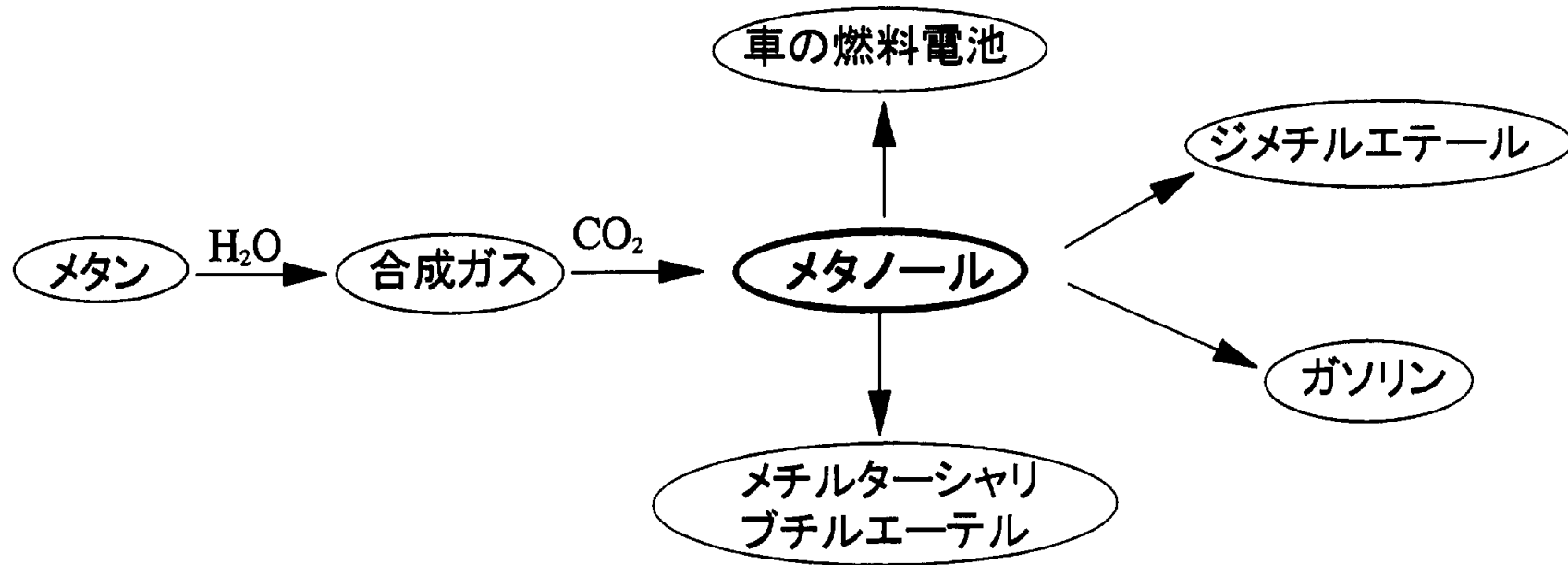


Fig.1.1 Industrial methanol synthesis and applications of methanol.

1.2 メタノール合成用工業触媒について

CO を水素化することによってメタノールを合成する研究は 1905 年 Sabatier、Senderens によって行われた。次いで 1913 年にドイツの B.A.S.F 社は Ce、Cr、Co、Mn、Mo、Os、Pd、Ti、Zn などを触媒とするメタノール合成法を開発した。その後、ドイツの他、英仏米各国では(1914-1916 年)水素に対して過剰の CO を用い、100-120 atm、573-693 K で合成された。1921 年にはフランスの Georges Patard が CO と H₂ 比を 1:2 とし 573-873 K、150-200 atm で水素添加触媒を用いるフランス特許を取るに及び、B.A.S.F 社は 1923 年多数のメタノール合成特許を得[4]、第 1 次大戦後 100(ton/day) 規模の工場を 1925 年に建設した(触媒：ZnO-Cr₂O₃)。この時は、アンモニア合成原料ガスの水素は、メタノール合成用の水素を用いたため、完全に CO を除去することは困難であった。原料ガスをまずメタノール合成器に送り、残ガスをアンモニア合成に供する方式がアンモニア工場で行われるようになった。これによってメタノール合成工業はアンモニア工業の関連工業として発展した。メタノール合成触媒として 1925 年に Patard によって Cu 系触媒が[5]、1947 年に Blasiak によって Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒が見つけた[6]。しかし、Cu/ZnO 系触媒は当時の合成ガス中に含まれている S、Cl、Fe 酸化物などの不純物によって被毒を受けやすいためしばらく使用されなかった。その後、メタンの部分酸化法として Fauser-Montecatini 法、Grand Paroisse、またスチーム分解法として C.C.C 法 (Chemical Construction Corp.)が開発され天然ガスからのメタノール合成が世界に普及することとなった。1966 年 I.C.I (Imperial Chemical Industries) 社は低圧法によるメタノール合成を Billingham 工場で工業化した。これは合成圧力を従来の 250-300 kg/cm² から 50 kg/cm² に下げ、合成温度も 573-673 K から 523 K に下げる方法で、低温でも十分活性を有する銅系触媒の開発とナ

フサ改良による硫黄を含まない合成ガスの使用によって可能となった。
このプロセスの開発によってメタノールの価格は大幅に低下した[7]。

現在、メタノールは、工業的に CO の水素化で、CO₂ を約 5-10 % 添加して合成されている。触媒には Cu/ZnO/Al₂O₃ が用いられている。この中でアルミナは担体として Cu と ZnO の構造を安定化する作用をしている。重要な点は、Cu と ZnO の組み合わせによってメタノール合成が促進されることである。Cu/ZnO₂ などの触媒を用いてもメタノール合成が可能であるが、Cu/ZnO 系触媒がもっとも高い活性を示している。Cu/ZnO 系触媒を用いた研究は数多くあるが、その中で重要な報告だけをまとめて Table 1.1 に示した。1960 年代以来多くの研究グループによって Cu/ZnO 系触媒での活性点、反応機構、ZnO の役割について研究されていることがわかる。しかし数十年間も研究されているにもかかわらず、Cu/ZnO 系触媒を用いるメタノール合成反応はいまだに不明な点が多く、複雑な触媒系であることを物語っている。最近、表面科学の装置の発展に伴い 1990 年代の初め頃から Cu(100)、Cu(111)、Zn/Cu(111)などの単結晶モデル触媒上でメタノール合成反応での素過程、キネティクス、触媒作用などの研究が詳細に行われた。

1.3 メタノール合成反応の論争点

Table 1.1 に示すように Cu/ZnO 系触媒を用いるメタノール合成反応で何十年の長い間研究されているにもかかわらず、いまだに不明な点が多い。論争点は大きくわけて、ZnO の役割、活性点、反応機構の三つになる。次に各論争点について簡単にまとめてみた。

(1)ZnO の役割

ZnO の役割、すなわち銅触媒の活性を促進する効果、について以下のようにわけられる。

- i)銅の分散度の向上
- ii)水素のスピルオーバー効果
- iii)銅粒子のモルフォロジー効果
- iv)活性点形成モデル

活性点として金属状態の Cu の分散度を上昇させる i)は一般に受け入れられている。ZnO の役割として最近論争になっているのが iii)の銅のモルフォロジー効果と iv)の活性点形成モデルに関する内容である [8-10]。それに関して次に簡単にまとめた。活性点形成モデルは、Fig.1.2 に示したように Zn が Cu 粒子に溶け込んで Cu-Zn 表面合金を作り、Cu-Zn 活性サイトを形成するというモデルである。Cu-Zn 活性点の Zn を ZnO が供給するわけである。また ZnO は Cu の間で Cu 粒子同士のシンタリングを防ぐように spacer の役割もする。一方、銅のモルフォロジー効果というのは、ZnO の表面では Cu 粒子の露出結晶面が特有の変化をするというモデルである。Fig.1.3 に示したように酸化雰囲気では ZnO と Cu の相互作用が弱くなり、Cu 粒子の形状は丸くなる。一方、還元雰囲気では ZnO との相互作用が強くなり、Cu 粒子の形状は ZnO 上で平坦になり、それに伴って Cu の表面構造が変化する。Cu の表面が平坦になると活性な Cu(110)面が露出し、メタノール合成活性が促進するというモデルである。活性点形成モデルと銅のモルフォロジー変化のモデルが論争中になっている。第二章で Cu/ZnO 系触媒を用いて活性点形成モデルとモルフォロジー効果の有無について詳細に調べた。

(2) 活性点

Cu/ZnO 系触媒の活性点として提出されているのは Cu、Cu^{*}、Cu-O-Zn、Cu-Zn などである。これらをさらに二つに分けられる。

- i) 金属状態の Cu 原子がメタノール合成に対して一様に活性であること。
- ii) 金属状態の Cu 原子以外または Cu 原子に加えて特殊なサイトが存在するということ。

これらの異なる見解が出された背景には、反応条件、触媒の状態などを CO₂ の水素化と CO の水素化で区別しないまま議論しているためであると考えられる。そこで、本研究では同じ触媒と同じ反応条件で、CO₂ (第 2 章) および CO (第 4 章) 各々の水素化反応について Cu/ZnO 系触媒の活性点を研究した。

(3) 反応機構

メタノール合成の反応機構として、フォーマート経由とホルミル経由のものが提出されている。式(1-1)と(1-2)に示すように、メタノールは CO₂ でも CO の水素化でも合成されることから、量反応の反応機構に共通部分があるかどうかに関心が持たれる。



同位体トレーサー実験によって(1-1)の CO₂ の水素化の方が(1-2)の CO の水素化より早いことが報告されている[11,12]。すなわち、メタノールの主な炭素源は CO₂ である。しかし CO のみの水素化でもメタノールは合成される。工業的には、CO₂ を約 5-10 %程度添加して CO の水素化でメ

タノールを合成することから、反応機構を明らかにすることは意義がある。

本研究では、単結晶モデル触媒を用いた我々の表面科学研究グループが得られた結果を比較しつつ、粉体触媒の反応機構について、CO₂の水素化(第3章)とCOの水素化(第5章)の各々にわけて研究した。

Table 1.1 Research history of methanol synthesis over Cu/ZnO-based catalysts.

メタノール合成工業化

1923 ZnO/Cr₂O₃ Catalyst by BASF,
MeOH synthesis start
1925 Patard : Discovery of Cu-based Catalyst
1928 Frolich : CuO/ZnO catalyst
1947 Blasiak : Cu/ZnO/SiO₂ (Patent, Poland)
1960 MeOH synthesis, ICI
combined with CH₄ reforming process

表面科学的研究

1991 Goodman :
Cu(100), CO/CO₂/H₂, Cu is active
1994 Chorkendorff :
CO₂/H₂, Cu(100), metallic Cu
1995 Campbell :
CO₂/H₂, Cu poly, metallic Cu
Nakamura, Fujitani :
CO₂/H₂, Zn/Cu poly
CO₂/H₂, Zn/Cu(111), Zn/Cu(110)
1996 Campbell :
Cu(110), Morphology effect

活性点、メカニズム、ZnOの効果

1962 Kotowski : addition of CO₂
1975 Ya : MeOH from CO₂ rather than CO, isotope
1982 Klier : Cu is inactive, CO/CO₂/H₂
1986 Chinchon(Waugh) : Cu⁰ is active species.
Cu/ZnO, Cu/Al₂O₃, Cu/MgO
1987 Waugh(Chinchon, Spencer): CO₂ is intermediate
Chinchon : MeOH from CO₂ rather than CO, isotope
Amenomiya : CO₂/H₂ support effect
1988 Burch : physicals mixture, synergy, morphology
CO/H₂, CO/CO₂/H₂, different specific activity.
1989 Burch : spillover, King : K-promotor
1990 Burch, Spencer: CO/CO₂/H₂, Cu/ZnO, yield vs area
Mol : Cu/ZnO/Al₂O₃, CO/H₂, nonlinear
Joyner : Comment on Burch paper.
Ponec : CO/H₂, Cu is inactive
1991 Klier : Cu/SiO₂, CO/CO₂/H₂, CO/H₂
1992 Rochester : special site - Cu/ZnO interface.
Baiker : Cu/ZrO₂, CO₂ is intermediate
1994 Fujitani, Kanai, Nakamura : Cu-O-Zn active site
1997 Waugh : morphology, Norskov : morphology
1997 Fujitani, Nakamura : Cu-Zn active site

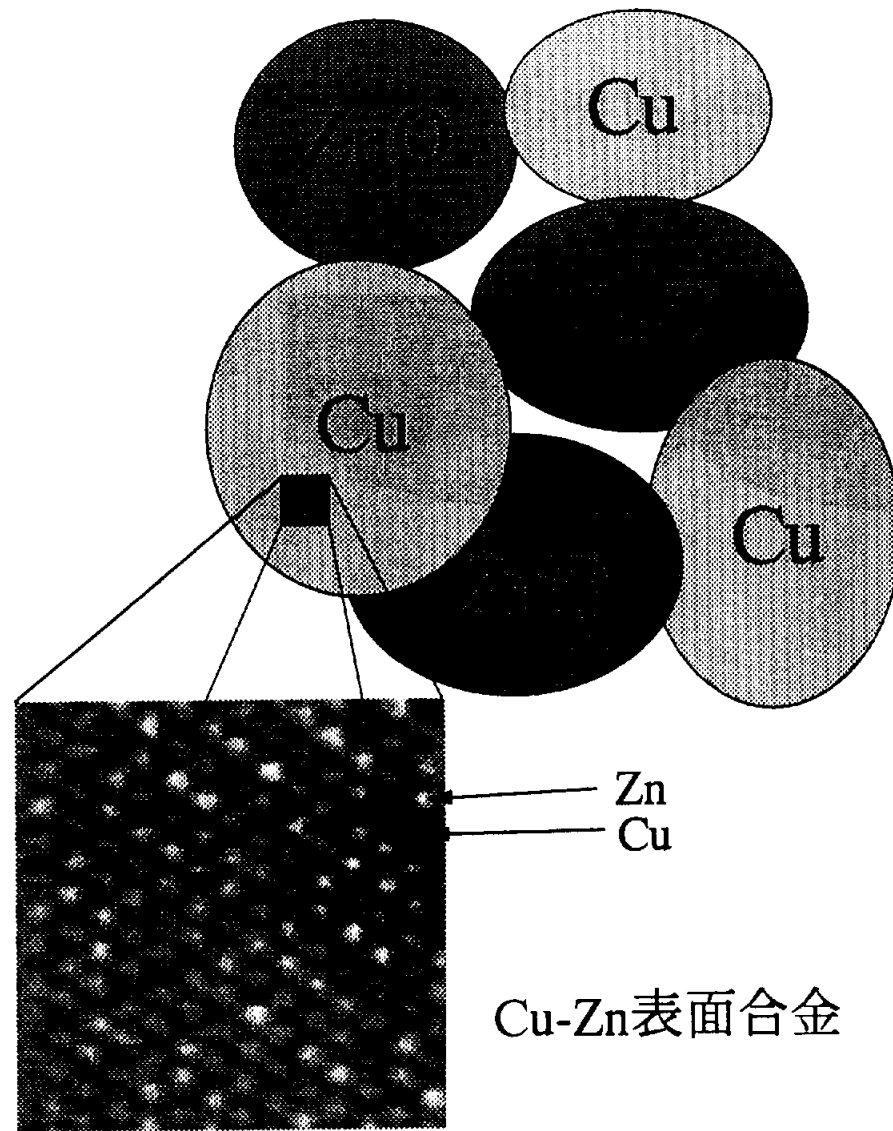


Fig.1.2 Model of active site by Fujitani and Nakamura.

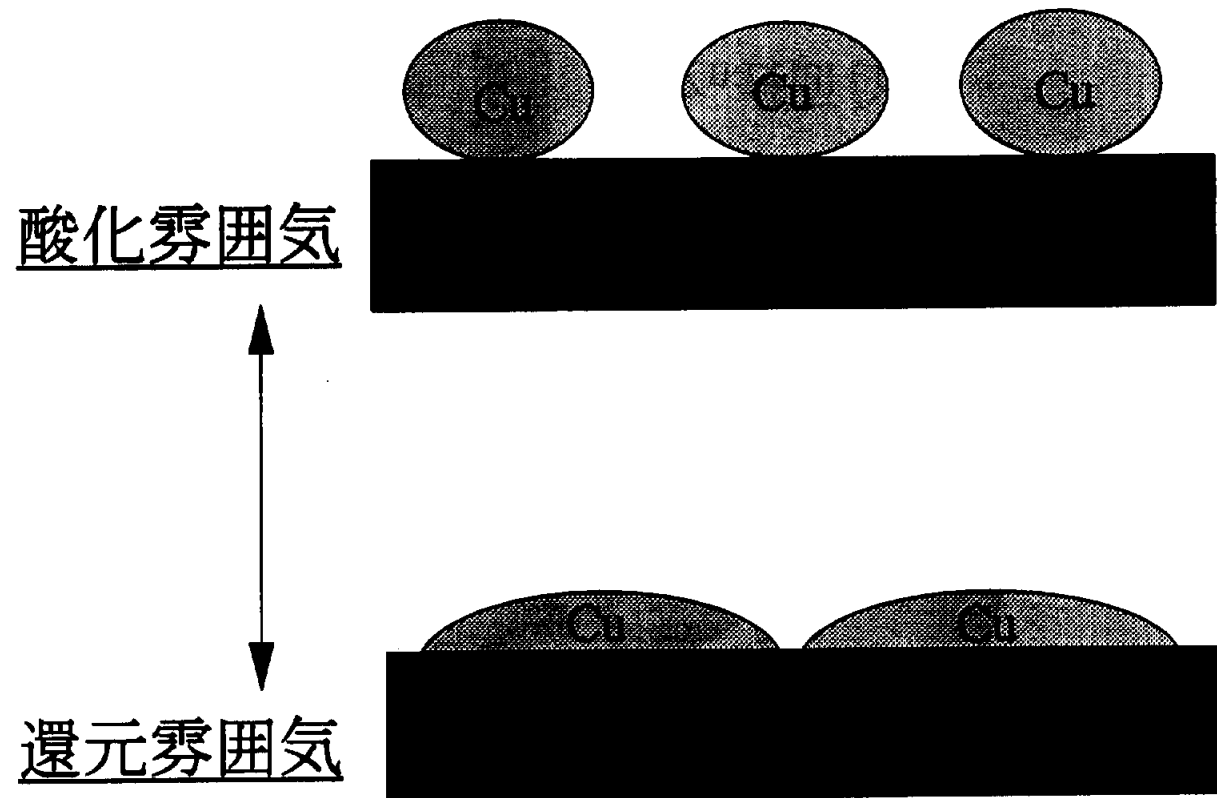


Fig.1.3 Model of Cu morphology effect by Topsoe, Campbell, Waugh.

1.4 これまで研究の流れ

これまでに我々は Cu/ZnO 系粉体触媒と単結晶モデル触媒を用いて、CO₂ の水素化によるメタノール合成反応での論争点、すなわち ZnO の役割、活性点および反応機構に関して研究してきた。その結果を次に簡単にまとめてみた。

(1)粉体触媒を用いた結果

まず、粉体触媒を用いて得られた結果を示す。Cu と ZnO を不活性な担体シリカに各々担持して Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ を作った。これらの Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ を単純に物理的に混合した物理混合触媒を用いた [13,14]。Fig.1.4 に示したような物理混合触媒を高温で水素還元すると、ZnO は還元され、Zn が気相を介して Cu 粒子上に移動し、Cu 粒子上に Cu-Zn 活性サイトを形成することを明らかにした。物理混合触媒の還元温度を高くするというのは ZnO が Zn へ還元することを促進し、Cu 粒子上へ移動する Zn 量を多くし、より多くの Cu-Zn サイトを形成することを意味する。この Cu-Zn 活性点の形成を明確に示す一つの例として、TEM-EDX の結果を Fig.1.5 に示した [14]。透過型電子顕微鏡(TEM)によって触媒を直接観察し、さらに EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)によって局所的な元素分析ができる。処理温度を行っていない物理混合触媒の状態(a)と物理混合触媒を 523K で水素還元を行った後の触媒状態(b)、物理混合触媒を 723K で水素還元を行った後の触媒状態(c)の結果である。水素還元処理を行ってない場合(a)は Cu/SiO₂ に 200 Å 程度の電子線によって得られた結果、Cu 元素しか観察されなかった。しかし、Fig.1.5 (b)と(c)のように、還元温度を高くすることにつれて Cu 粒子上に Zn の量が増えていくこと

がわかる。Fig.1.5(c)は還元温度 723K で水素還元後、得られた触媒の四つの場所の結果である。G は ZnO/SiO_2 のかたまりであり、D、E、F は Cu/SiO_2 粒子であるが、Cu 粒子内に Zn 元素が観察された。これは Cu 粒子に Zn が移動したことを示す。 CO_2 の水素化によるメタノール合成反応について、物理混合触媒の水素還元効果を調べると、Fig.1.6 に示すように還元温度の増加によってメタノール収率が増加する結果が得られている[14]。したがって、移動した Zn が Cu 粒子上に活性点を作ったことを示している。

(2)単結晶モデル触媒を用いた結果

単結晶を用いて表面科学的手法で研究をしている我々の研究グループの結果を述べる。まず、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた結果を Fig.1.7 に示す[15,16]。STM は原子分子レベルで表面構造を観察できる有力な顕微鏡である。Fig.1.7(a)は清浄な単結晶 $\text{Cu}(111)$ の STM 像であり、明るくイメージされるのが銅原子一個一個である。Fig.1.7(b)は単結晶 $\text{Cu}(111)$ に Zn を蒸着して得られた STM 像である。比較的明るくイメージされるのが Zn 原子一個一個で、暗くイメージされるのが Cu 原子である。Zn がランダムに置換され Cu-Zn 合金が形成しているのがわかる。粉体触媒でも原子レベルで観察すると Fig.1.7(b)のような Cu-Zn サイトで形成されているものと考えられる。単結晶 $\text{Cu}(111)$ に Zn を蒸着した $\text{Zn}/\text{Cu}(111)$ 上で CO_2 の水素化によるメタノール合成反応を行った結果を Fig.1.8 に示す。Zn の被覆率が 0.19 の時にメタノールの TOF(Turnover frequency)は単結晶 $\text{Cu}(111)$ より 13 倍も増加し、Zn による促進効果が明らかになった。亜鉛の被覆率が 0.19 より大きくなると、TOF が減少する結果が得られた。また、亜鉛の被覆率が 0.19 以下では活性が低下した。反応後の $\text{Zn}/\text{Cu}(111)$ 表面上には ZnO

は観察されず、Zn は金属的であることがわかった。すなわち、Cu-Zn サイトがメタノール合成を促進することを示す [17-19]。

以上より、粉体触媒と単結晶モデル触媒を用いた結果は次の点でよく一致することが明らかとなった。ZnO の役割は活性点形成にあり、CO₂ の水素化に対する活性点は Cu-Zn である。

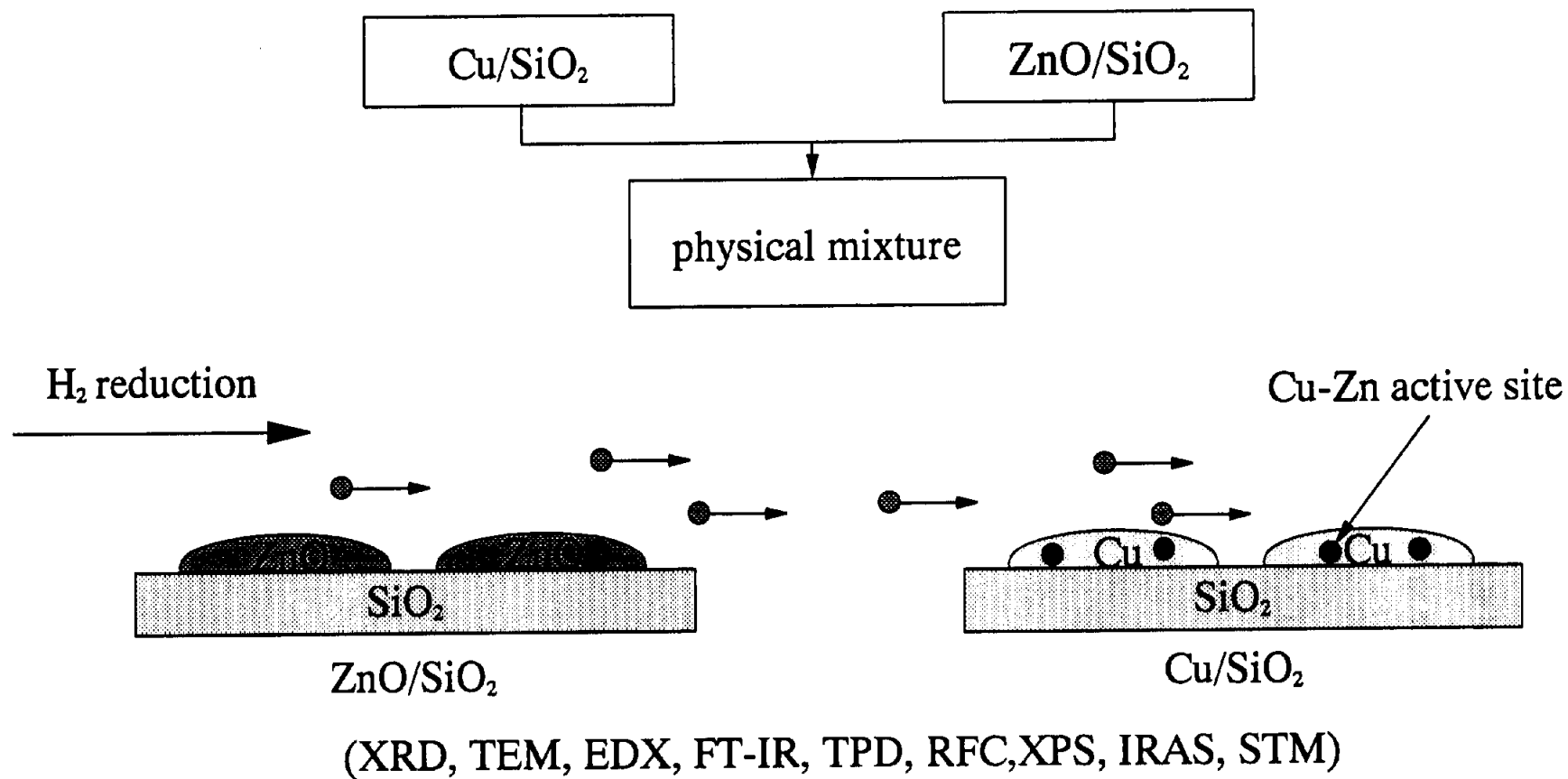


Fig.1.4 Migration image of Zn atoms from ZnO/SiO₂ onto Cu/SiO₂ particles.

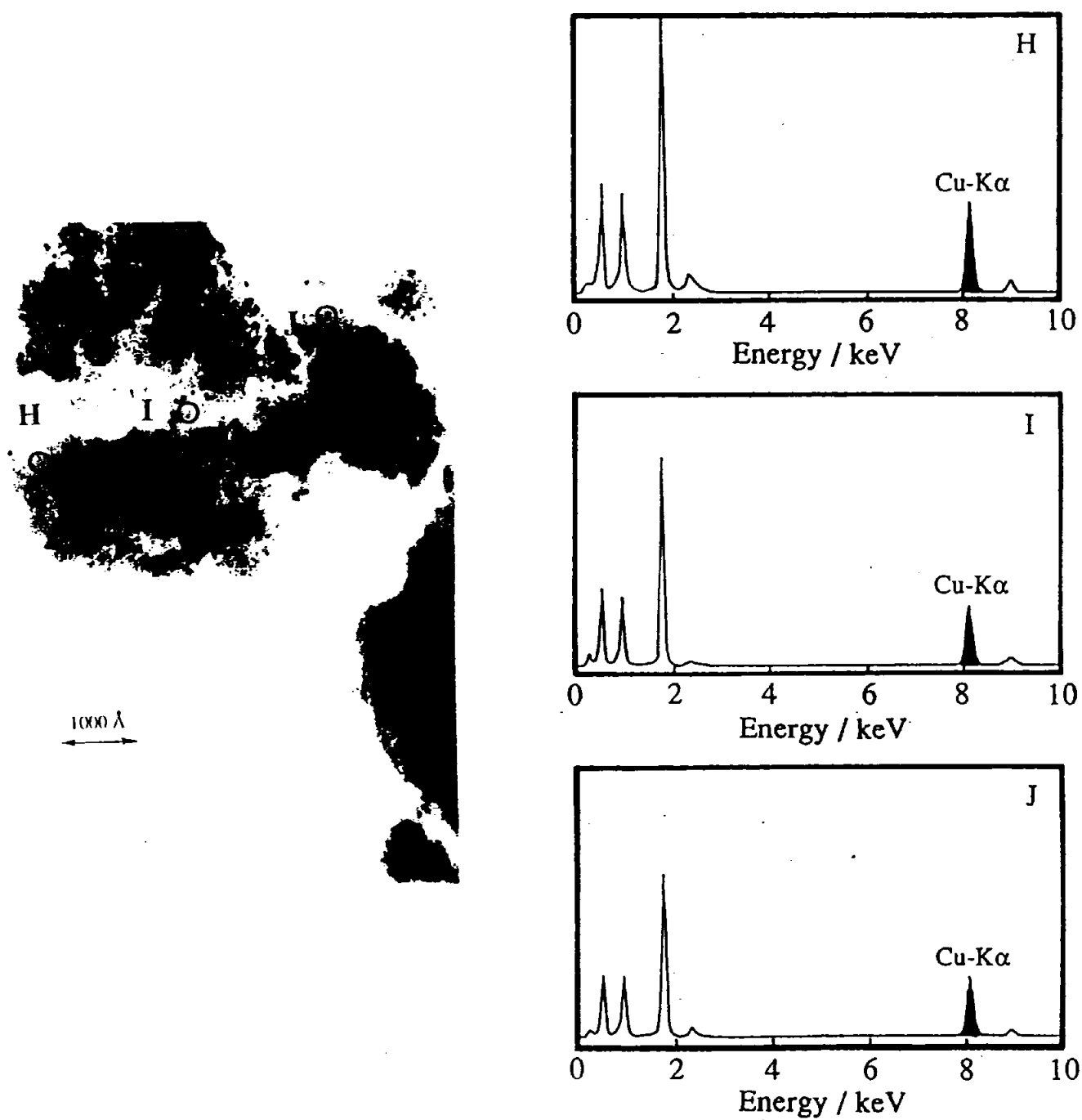


Fig.1.5(a) TEM photograph and EDX analysis of a Cu/SiO₂ catalyst physical-mixed with a ZnO/SiO₂.
 Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 1:0.5

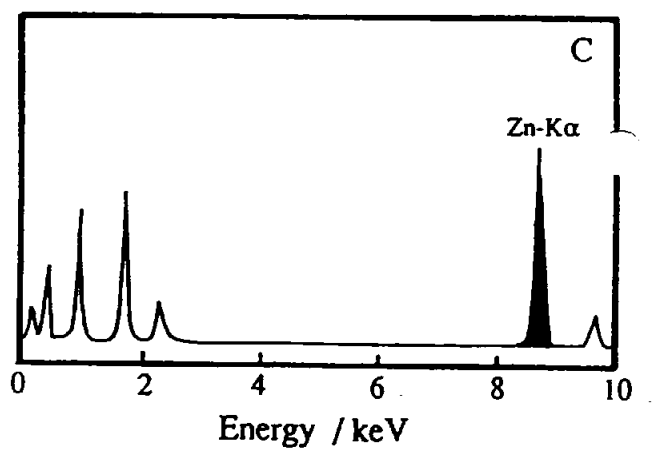
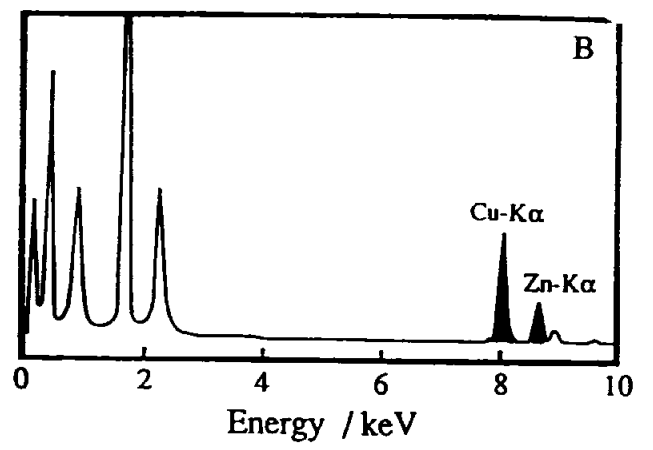
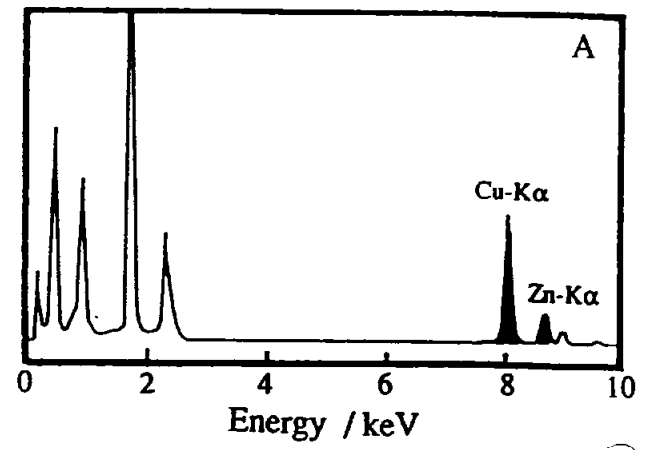
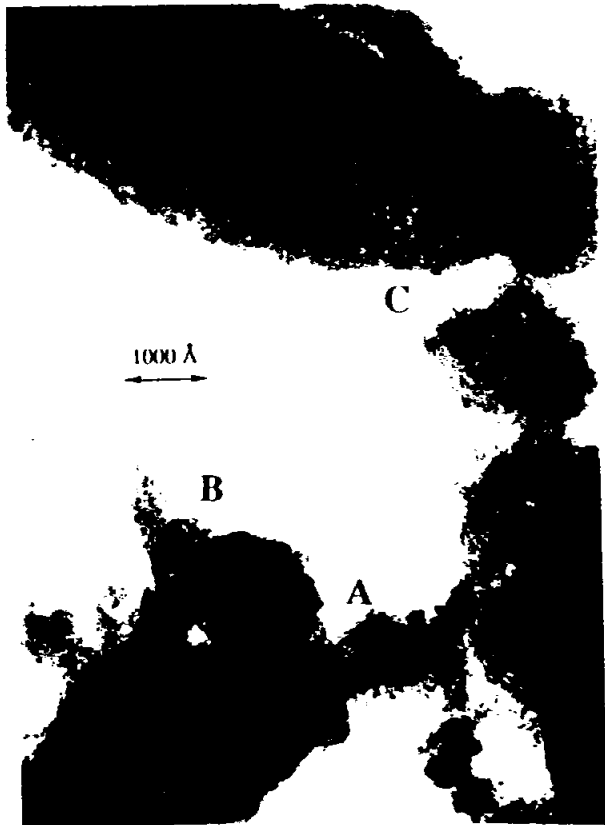


Fig.1.5(b) TEM photograph and EDX analysis of a Cu/SiO₂ catalyst physical-mixed with a ZnO/SiO₂ reduced at 523 K.
 Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 1:0.5

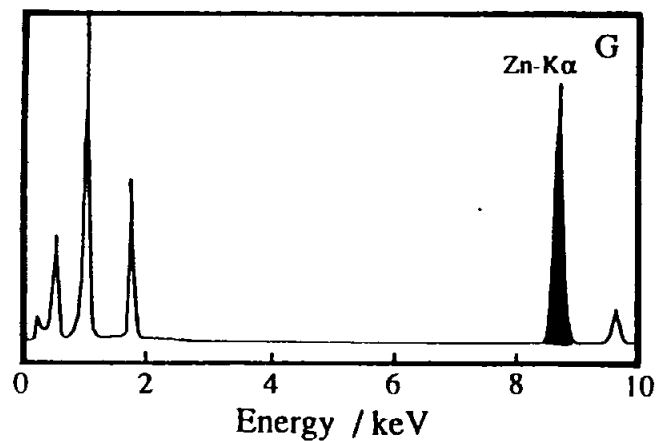
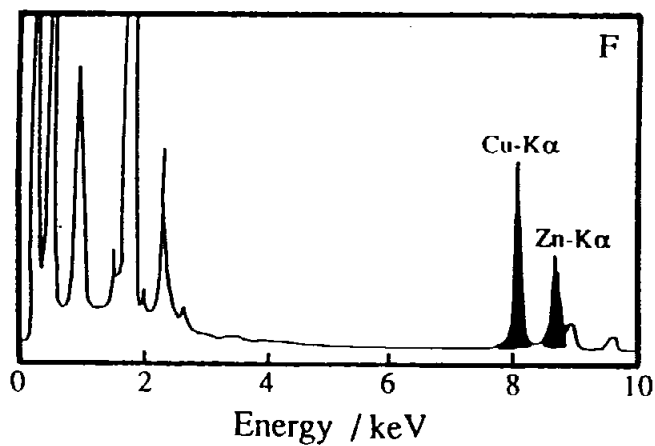
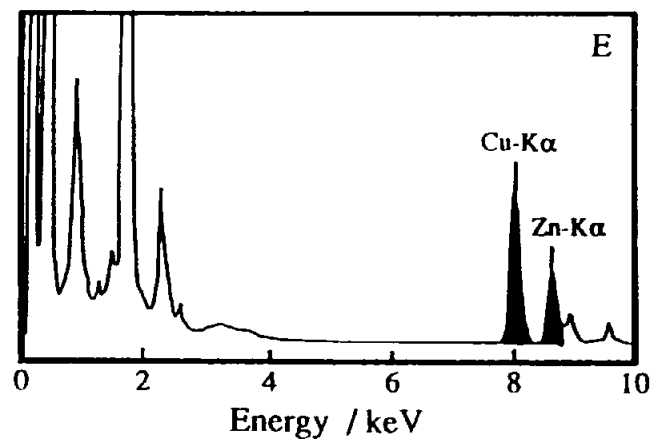
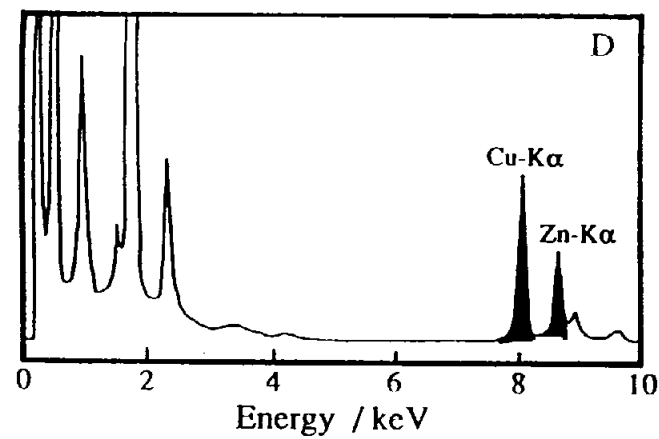
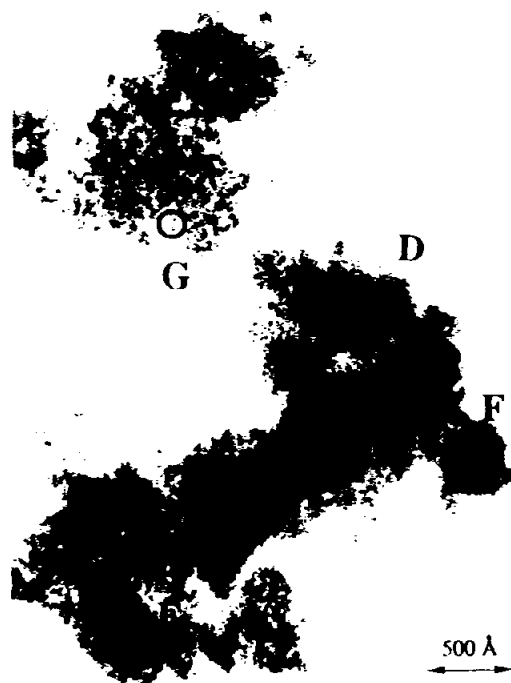


Fig.1.5(c) TEM photograph and EDX analysis of a Cu/SiO₂ catalyst physical-mixed with a ZnO/SiO₂ reduced at 723 K.
Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 1:0.5

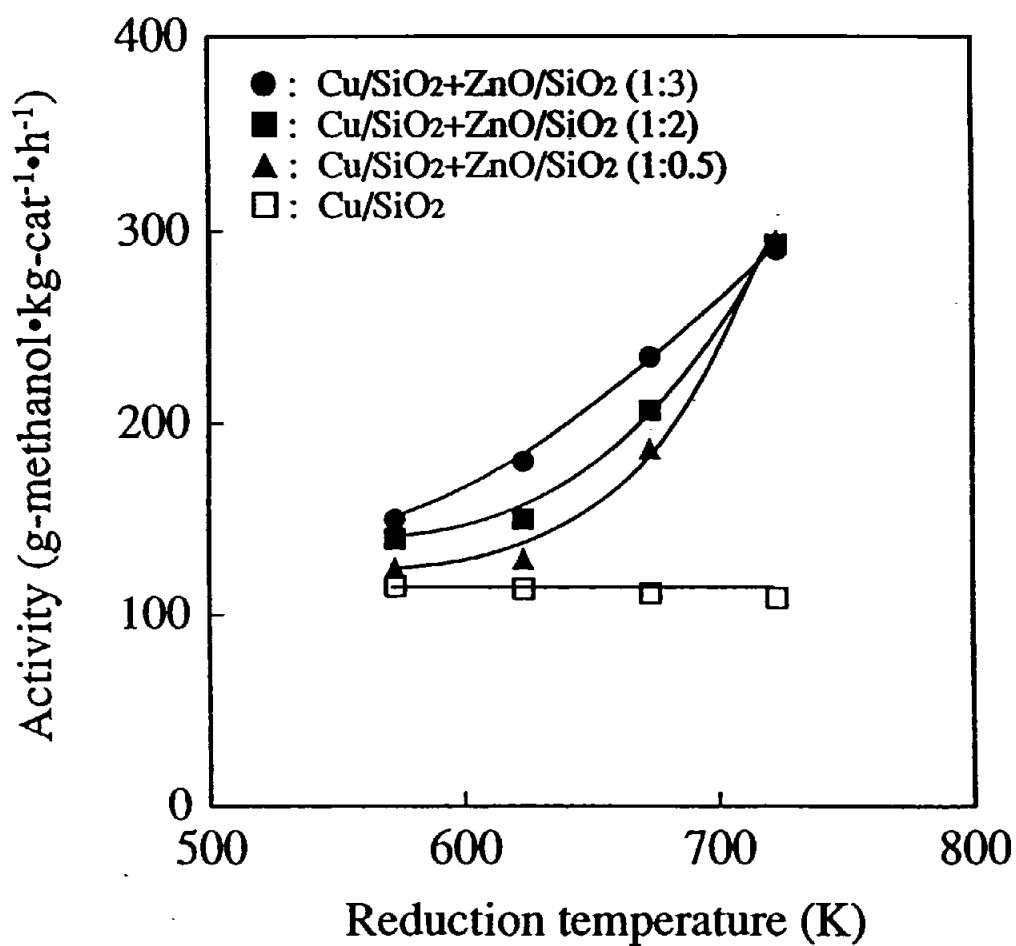


Fig.1.6 Methanol synthesis activity of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂ catalysts as a function of reduction temperature.

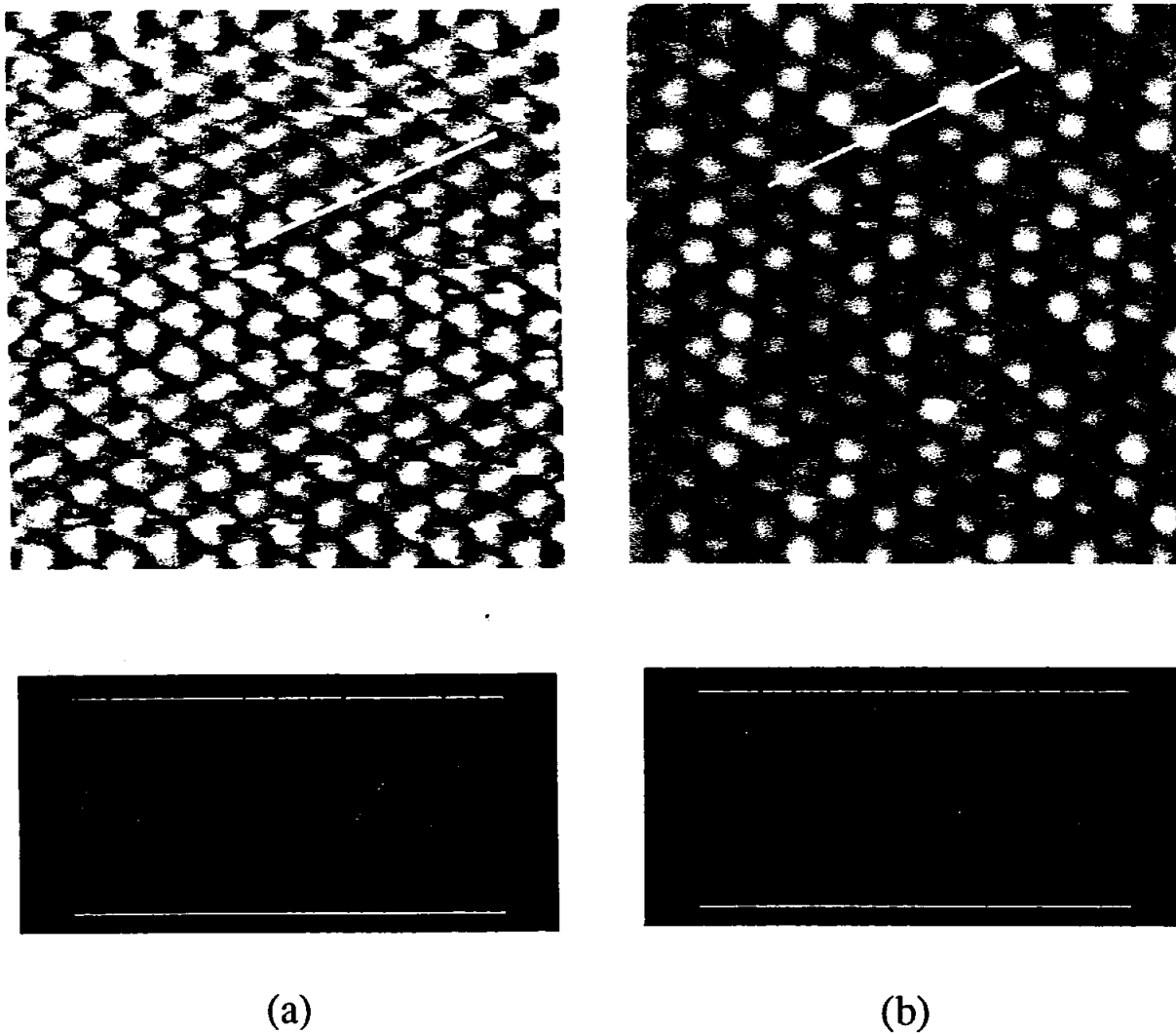


Fig.1.7 STM images of a clean Cu(111) (a) and a Zn/Cu(111) surface with a Zn coverage of 0.2 (b). $30 \times 30 \text{ \AA}^2$. Sample bias voltage(V_s); (a) -10mV, (b) -5 mV. Tunnel current(I_t); 2.0nA for both (a) and (b).

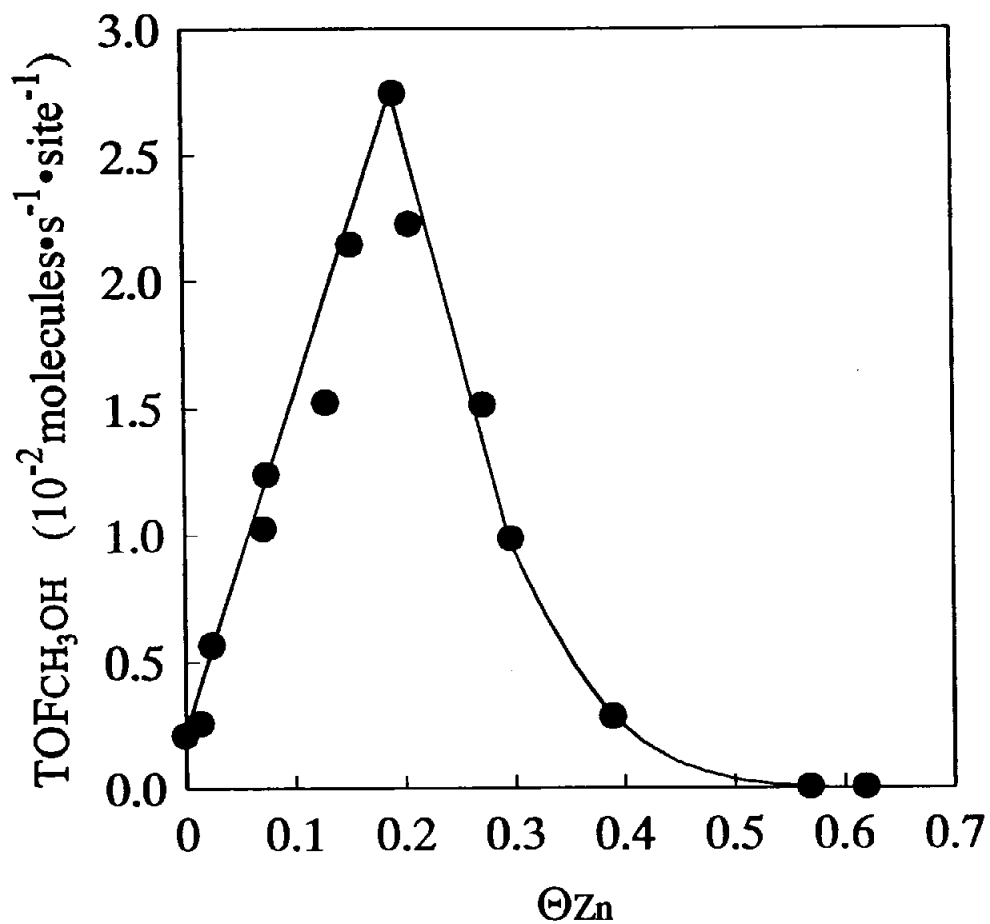


Fig.1.8 Turnover frequency for the methanol formation at 523 K as a function of the Zn coverage (Θ_{Zn}) on the Zn/Cu(111) model catalyst.

1.5 研究の目的

まず、本研究の着目点について述べる。(1-1)と(1-2)式に示したようにメタノール合成は CO_2 の水素化でも CO の水素化でも合成できる。1.3 で Cu/ZnO 系触媒に関して様々な論争があることを示したが、これらの論争は、 CO_2 の水素化と CO の水素化を区別することなく論じられ、さらに反応圧力、反応温度、触媒調製などが異なることによって生じたと考えられる。そこで本研究では同じ触媒を用いて同じ反応条件で CO_2 および CO 各々の水素化を行い、両反応に対して、「活性点は同じかどうか?」、「 ZnO の効果は同じか?」、「反応機構はどうか?」という問題を研究し、これまでの論争点を明らかにすることを目的とした。

本論文の構成を以下に示す。大きく二つに分けると CO_2 の水素化(第 2、3 章)と CO の水素化(第 4、5 章)によるメタノール合成反応である。

第 2 章では CO_2 の水素化によるメタノール合成反応で論争中である ZnO の役割と活性点について調べ、 ZnO による銅のモルフォロジー効果の有無を調べた。

第 3 章では CO_2 の水素化での活性点の役割を明らかにすることから CO_2 の水素化での反応機構について調べた。

第 4 章では CO の水素化での ZnO の役割と活性点について調べて、 CO_2 の水素化で得られた結果と比較を行った。

第 5 章では CO の水素化での活性点の役割を検討し、 CO の水素化での反応機構について調べた。

最後の第 6 章では総括として、これまでに論争点になっている内容を本研究を通して得られた結果により明らかになった部分をまとめる。

参考文献

- [1] J. Skrzypek, J. Sloczynski and S. Ledakowicz, Methanol synthesis, (Polish Scientific Publisher, Warszawa, 1994)22.
- [2] 服部英、多田旭男、菊地英一、瀬川幸一、射水雄三、新しい触媒化学(三共出版株式会社、1994)61.
- [3] 河津成之、化学と工業、50(1997)1320.
- [4] DR Patents 415 686; 441 433 and 462 837(1923).
- [5] C. Lormand, Ind. Engng Chem. 17(1925)430.
- [6] E. Blasiak, Patent PRL 34.000(1947), (Poland).
- [7] 高橋武雄、化学工業史 (産業図書株式会社、1973)96.
- [8] K. C. Waugh, Catal. Lett. 58(1999)163.
- [9] T. Fujitani and J. Nakamura, Catal. Lett. 63(1999)245.
- [10] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani and J. Nakamura, Appl. Catal. in press.
- [11] G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer and K. C. Waugh, Appl. Catal.36(1988)1.
- [12] Z. Xu, Z. Qian and H. Hattori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64(1991)3432.
- [13] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura and T. Uchijima, Catal. Lett. 27 (1994) 67.
- [14] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, Catal. Lett. 38 (1996) 157.
- [15] 松田司、筑波大学大学院修士論文、(1997)47.
- [16] 中村潤児、藤谷忠博、内島俊雄、表面、34(1996)527.
- [17] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Watanabe, T. Uchijima and J. Nakamura, Catal. Lett. 35(1995)297.
- [18] 中村功、筑波大学大学院博士論文、(1999)35.

[19] J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai and T. Fujitani, *Catalysis Today*, **28** (1996)
223.