

第2章 CO₂の水素化によるメタノール合成反応

2.1 緒言

CO/CO₂/H₂によるメタノール合成反応は工業的に重要なプロセスであり、Cu/ZnO系触媒がこの反応に対して高い活性を示すことは良く知られている。しかし、Table 1.1に示したようにCu/ZnO系触媒を用いて長い間研究されているにも関わらずZnOの役割と活性点に関していまだに論争中である。Cu/ZnO系触媒を用いる研究で報告されているZnOの役割について次にまとめてみた。Cu/ZnO系触媒で、ZnOは銅の分散度をを増加させる担体として用いられることは一般的に受け入れられている。Spencer [1]とBurchら[2]によって、ZnOの役割はCu上で解離した水素原子をZnO上に保つreservoirとして働いて、ZnO上の水素は吸着している反応中間体の水素化に供給すると提案した。中村ら[3-9]は単結晶モデル触媒と粉体触媒の両触媒を用い、CO₂水素化によるメタノール合成で、ZnOの役割はメタノール合成に有効な活性点を形成であることを報告した。最近、Campbell、Nørskov、Topsøe、WaughらはCu/ZnO系触媒の中でZnOの役割はCuのモルフォロジーを変化させると提案した。ZnO上で銅の粒子の形態が変化してメタノール合成を促進させることである。Campbellら[10]はCu/ZnO触媒上でのメタノール合成反応で活性サイトはCu⁺であり、ZnOの役割としてCu(110)-like面を保つことを提案した。Nørskovら[11]はCu/ZnO触媒上でメタノール合成反応は構造敏感であるため銅モルフォロジーの変化は触媒活性に大きな効果を及ぼすと報告した。Topsøeら[12]はCu/Al₂O₃、Cu/ZnOとCu/SiO₂の触媒を用いてCO吸着のIR研究を行い、活性点はmetallic-likeで、各触媒活性の違いは銅の結晶面と表面構造の違いであると結論づけた。Waughら[13]はCu/ZnO/Al₂O₃触媒上で

CO-TPD 方法を用いて還元と酸化の処理を行った。その結果、触媒を還元すると Cu(110)、Cu(111)、Cu(211)面が露出し、酸化すると Cu(110)面がなくなって Cu(211)面が増えて、また再還元すると Cu(110)が再現することから銅表面のモルフォロジーの変化が起きると報告した。以上に述べたように ZnO の役割はいまだに論争中であるが、その中でも特に、活性点形成モデルと銅のモルフォロジー効果がつい最近でも論争になっている [14-16]。

我々はこれまでに CO₂ の水素化によるメタノール合成反応で粉体触媒と単結晶モデル触媒を用いた表面科学的手法を結びつけて ZnO の役割、活性点とメカニズムに関して研究してきた [3-9,17-19]。これまでの成果を次に簡単にまとめてみた。Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂ 物理混合粉体触媒を水素還元すると ZnO が還元され Zn になり、気相を介して Cu 粒子上に移動し、Cu-Zn サイトを形成することを見だした。CO₂ の水素化によるメタノール合成反応で、ZnO の役割は活性点形成であり、その活性点は Cu-Zn 表面合金であることである。この Cu-Zn 活性点上で CO₂ の水素化によるメタノール合成が促進される。これらの結果は単結晶モデル触媒を用いた研究によって確かめられた。しかし最近、他の研究グループでメタノール活性促進効果が ZnO による銅のモルフォロジー変化によって起きるといふ報告 [14] があり、これについて詳細に確かめる必要がある。



上の式に示したように、CO₂ の水素化によるメタノール合成は、CO₂ 一分子と H₂ 3 分子から CH₃OH と H₂O が生成される。このメタノール合成反

応と併発的に CO_2 一分子と H_2 一分子から CO と H_2O が生成される。この反応は逆水性ガスシフト (RWGS) 反応と呼ばれている。すなわち、 CO_2 の水素化で CH_3OH と CO が生成される。RWGS 反応は構造敏感 (表面に露出する面によって活性が異なる) であることが知られている [10,18]。もし Cu/ZnO 系触媒で ZnO によって銅のモルフォロジー変化が起き、低活性な $\text{Cu}(111)$ 面が活性な $\text{Cu}(110)$ に変化することによってメタノール活性が上がるならば、構造敏感である逆水性ガスシフト (RWGS) 反応に対する活性も変化するはずである。

そこで本章では Cu/SiO_2 、 $\text{Cu/SiO}_2 + \text{ZnO/SiO}_2$ 、 $(\text{Zn})\text{Cu/SiO}_2$ 触媒を用いて、 CO_2 の水素化によって生成されるメタノール合成活性と RWGS 活性を調べ、銅のモルフォロジー効果の有無を検討した。

2.2 実験

2.2.1 触媒調製

Cu/SiO_2 および ZnO/SiO_2 触媒はそれぞれ含浸法およびアルコキシド法より調製した。 Cu/SiO_2 で Cu の担持量は 30 wt% にした。含浸法およびアルコキシド法による触媒調製の手順を Fig.2.1 に示した。 Cu/SiO_2 の場合、純粋なシリカ (Aerosil 300、99.9%) を触媒調製に用いた。 Cu/SiO_2 (30 wt%) は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、シリカと蒸留水で作った。383 K、12h 乾燥後、空气中で 623 K で 2 時間焼成した。焼成後 Cu/SiO_2 粒子サイズは 150 μm 以下にそろえた。アルコキシド法で調製した ZnO/SiO_2 は蒸留水に溶かした硝酸亜鉛とエタノールに希釈したケイ酸エチルを混ぜる。その後硝酸を 2ml 程度添加して反応を促進させた。 ZnO/SiO_2 で ZnO の loading は 80 wt% にした。Gel

状態になると 383 K で 12h 乾燥後、空気中で 673 K で 2 時間焼成した。焼成後、ZnO/SiO₂ 粒子は 150 μ m - 250 μ m の大きさにそろえた。焼成後の ZnO/SiO₂ は Fig.2.1 (c) に示しているようにシリカのまわりに亜鉛がきちんと入っている状態である。物理混合触媒は Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 0.25g : 0.25g の比で混合して、反応器の中で 523-723 K、50 atm で還元処理を行った。この処理によって ZnO が Zn 還元され、気相を介して Cu/SiO₂ 粒子上に移動し Cu-Zn サイトを形成する。この時の触媒状態は ZnO/SiO₂ と Cu/SiO₂ 上に Zn が移動した二つの状態である。この中で大きさが異なる ZnO/SiO₂ を取り除いた触媒、すなわち、Cu/SiO₂ に Zn が移動している触媒を本研究では (Zn) Cu/SiO₂ と表現する。(Zn) Cu/SiO₂ の調製の仕方は Fig.2.1 (d) に示した。反応に (Zn) Cu/SiO₂ 触媒は 0.25 g を用いた。本章では物理混合触媒、(Zn) Cu/SiO₂ の触媒活性と工業触媒の比較を行った。そのとき用いた Cu/ZnO/Al₂O₃ (50 : 40 : 10 wt%) 触媒は共沈法で調製した。Na₂CO₃ (1.1M) の水溶液と銅亜鉛アルミナの混合液を 300 K の蒸留水にトラップし、形成された沈殿物を 303K の混合溶液中で 72 時間熟成した。その後蒸留水で洗い、続いて沈殿物を 383K で一晩乾燥後、空気中で 623 K で 3 時間焼成した。CO₂ の水素化反応は、50 atm、流速 800 cc/min で行い、Cu/ZnO/Cu/SiO₂ 触媒量を 0.125 g とした。

2.2.2 装置装置および反応条件

加圧式固定床流通式反応装置を用いて活性を測定した。概略図を Fig.2.2 (a) に示す。反応器は外側はステンレス管で、内側は石英ガラス製である。触媒は内側の石英ガラスの中にセットして反応前に 523-723 K、50 atm、20 % H₂ (H₂/He = 40/160) で 2 時間水素還元処理を行った。触媒を反応器中にセットした時の概略図を Fig.2.2 (b) に示す。反応ガスとレファレンス

のメタンガスは自動ガスサンプリングシステムにより 5 分間流すようになっており、その後サンプル管中のガスがカラムを通過してガスクロマトグラフで分析するようになっている。反応は全圧 50 atm、反応温度 493-523 K、SV 7200 h⁻¹で行った。反応温度は錫、鉛、亜鉛を用いて温度補正を行った (Fig.2.3)。生成物の分析はガスクロマトグラフ (TCD、FID) を用いた。今回用いた TCD と FID の設定条件を Table 2.1 に示した。キャリアガスは、FID では He であり、TCD では水素を用いた。

2.2.3 反応手順

(1) 石英反応管内に所定の触媒を充填し、反応管を反応装置に取り付ける。この時に漏れがないように十分強くふたを閉め、触媒層の温度を計る熱電対をさし込む。その後水素とヘリウムガスを用いて 50 atm まで圧力を上げる。

(2) 所定の還元温度で水素還元 (H₂: 40 cc/min + He: 160cc/min) を 2 時間行う。この時、触媒中の銅のシンタリングが起きないように銅の還元温度領域 353-423 K ではゆっくりと昇温した。

(3) 還元処理後、反応温度より 30 K 低い温度に下げ、反応ガス (75 cc/min) に切り替えた。反応ガスによる温度の変化が安定になったことを確認して反応温度まで温度を上げた。

(4) 所定の反応温度に達して安定であることを確認してからは、30 分置きに生成物の分析を行った。30 分待つ間に反応ガスの流速とレファレンスのメタンを測定した。

(5) 生成物の分析は 2 台のガスクロマトグラフ (FID、TCD) を用いて行った。メタノールとメタンは FID で、CO₂、CO とメタンは TCD を用いて分析した。

2.2.4 反応結果の計算方法

(1)触媒の活性は収率 (Yield、%)、MTY と TOF で求めた。その式は次のようである。

1)Yield (%)

・メタノールの収率 (%) = (メタノールの mol% x 100) ÷ (生成物の mol% + CO₂ の mol%)

2)MTY (g-molecule/kg-cat · h)

・メタノールの MTY = 収率 (%) / 100 x (流量 / 4) x (60 min / 1h) x (1 mol / 22,400 cc) ÷ 触媒量 (g-cat) x 32 (g-CH₃OH/mol)

3)TOF (molecule/site · sec)

・TOF = 収率 (%) / 100 x 流量 / 4 ÷ 22,400 (cc/mol) x 6.02 x 10²³ (molecule/mol) x 1 min / 60 sec ÷ 1.7 x 10¹⁹ (atom/m²) ÷ 表面積 (m²/g-cat) ÷ 触媒量 (g-cat)

(2)銅表面積(m²/g-cat)

銅表面積は反応後反応ガスから水素に置換して 333 K まで下げ、安定になったことを確認した後、N₂O/He (2.54 % N₂O) を用いて以前に用いた RFC 方法で行った[4]。表面積を計算する時、銅二原子あたりに酸素一原子が結合していると仮定し、銅表面密度は 1.70 x 10¹⁹ (atom/m²)とした。銅表面積を求めた式は次の通りである。

i) 銅表面積 (m²/g-cat) = 窒素生成量 (cm³) ÷ 22,400 (cc/mol) x (6.02 x 10²³) (molecule/mol) x 2 (atom/molecule) ÷ 1.7 x 10¹⁹ (atom/m²) ÷ 触媒量 (g-cat)

ii) 窒素生成量 (cm³) = N₂O 流量 (cc/min) x (2.54 %/100) x チャートの移動距離 (cm) ÷ チャートのスピード (cm/min)

(3)銅表面積から粒子径求め方

銅の表面積から粒子径は、球の表面積と体積から計算することができる。粒子 1 g 当たりに P 個の粒子があるとするとき次の(a)と(b)の式が成立する。

(a) 表面積 : $4\pi r^2 \times P = A$

(b) 体積 : $(4/3)\pi r^3 \times P = 1 \text{ g/B}$

A : 銅 1 g 当たりの銅の表面積 (m²/g-Cu)

B : 銅の密度 (g/cm³)

(a)と(b)の式をまとめると粒子径(D = 2 x r)は次の式(c)のように簡単な式に表すことができる。

(c) 粒子径(Å) = $6 \times 10^4 / (B \times A)$

A は Table 2.2 の実験値 ~1.3 (m²/g-Cu/SiO₂)から約 4.33 (m²/g-Cu)と求められる。B は文献値から 8.94 (g/cm³)である。A と B の数値をいれて計算すると本研究と用いた触媒の粒子径は約 150 nm であることが計算された。

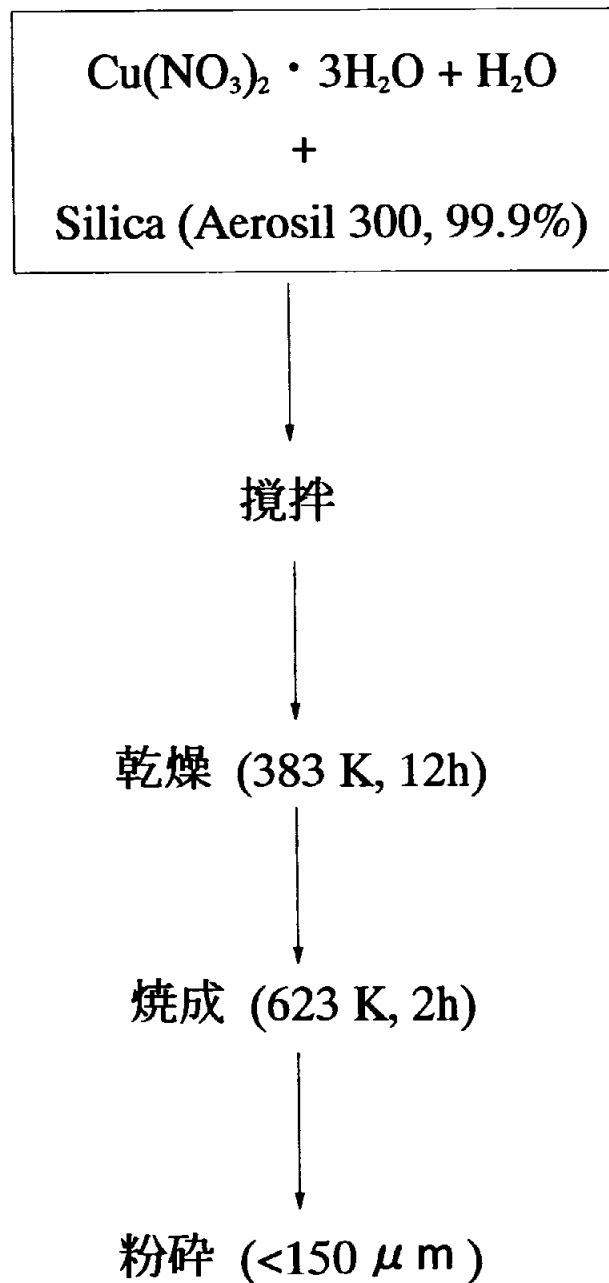


Fig.2.1(a) Preparation of Cu/SiO₂ by impregnation method.

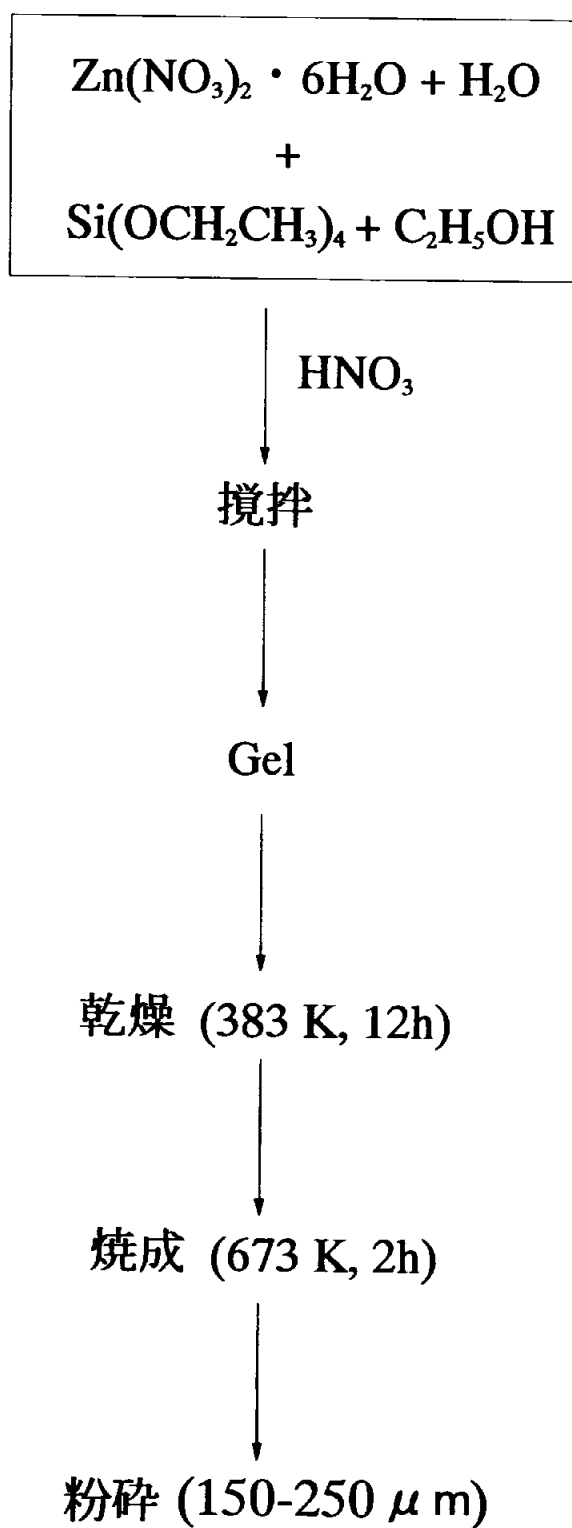


Fig.2.1(b) Preparation of ZnO/SiO₂ by alkoxide method.

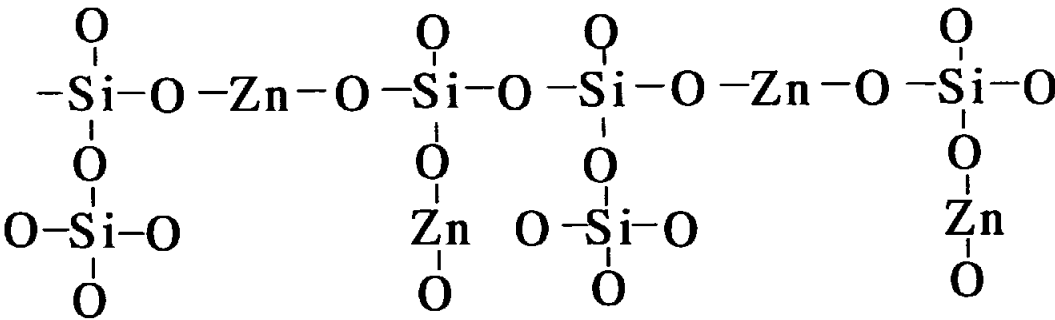
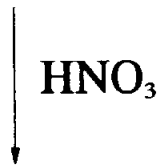
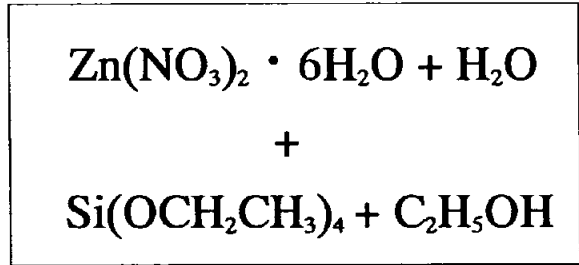


Fig.2.1(c) State of ZnO/SiO₂ prepared by alkoxide method.

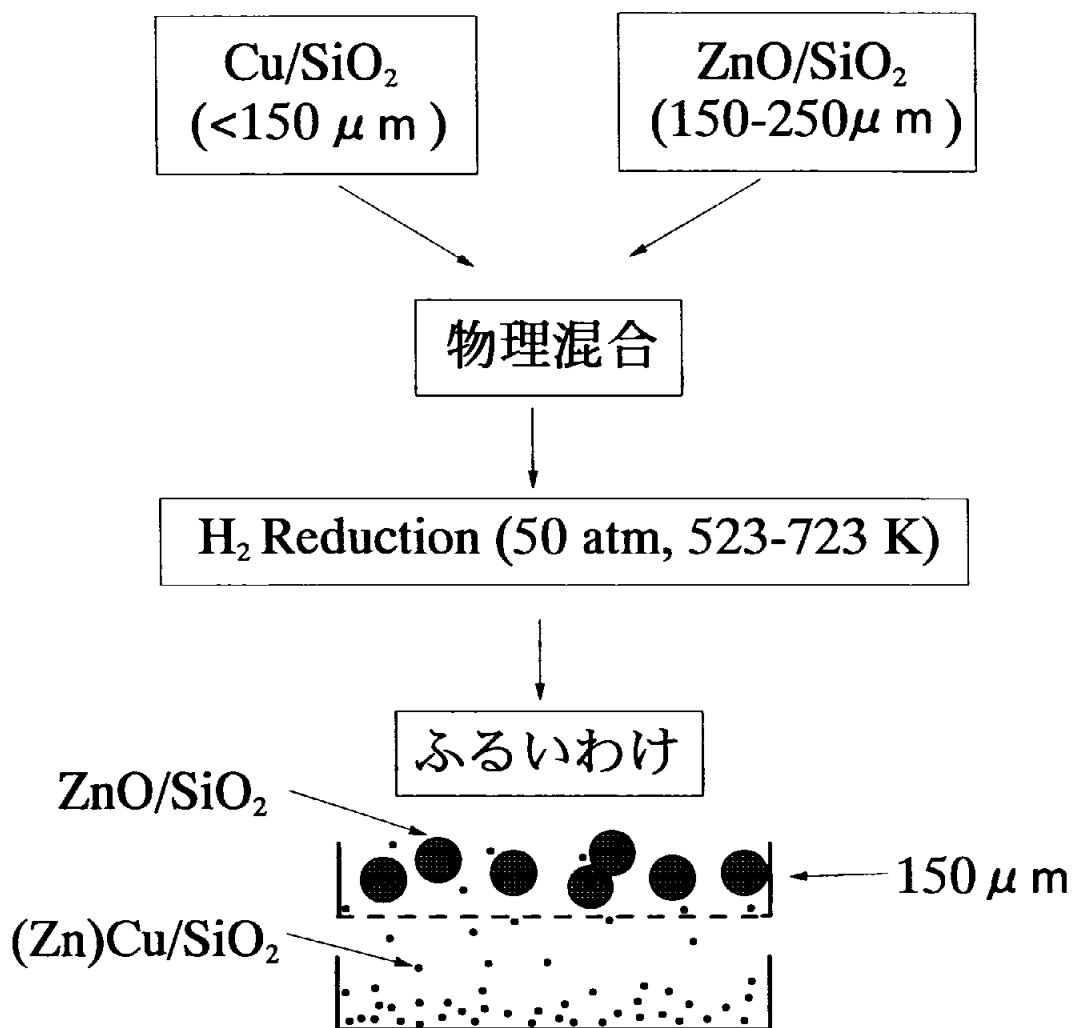


Fig.2.1(d) Sieve method of a physical mixture of Cu/SiO_2 and ZnO/SiO_2 catalysts.

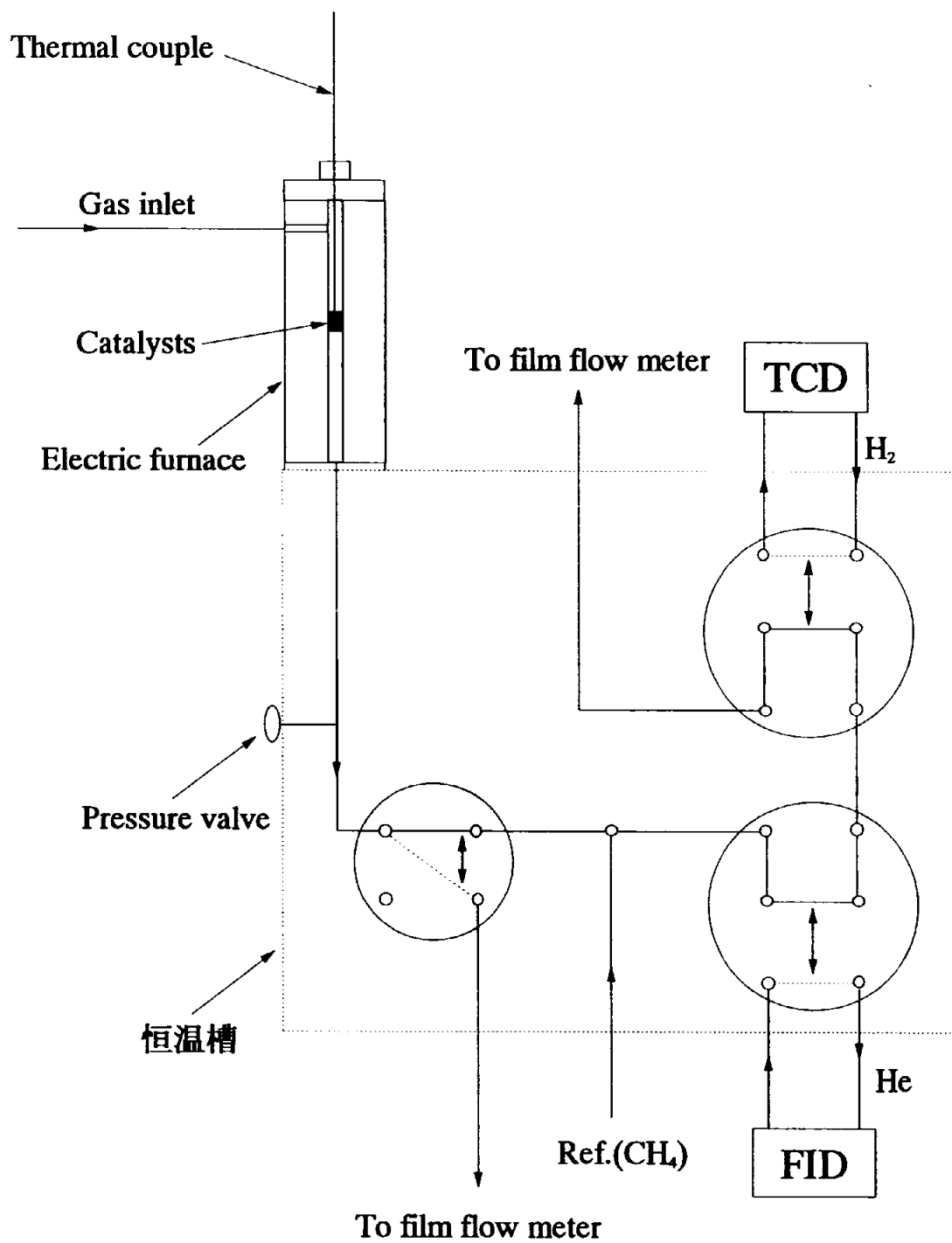


Fig.2.2(a) The fixed-bed flow reactor at the high pressure.

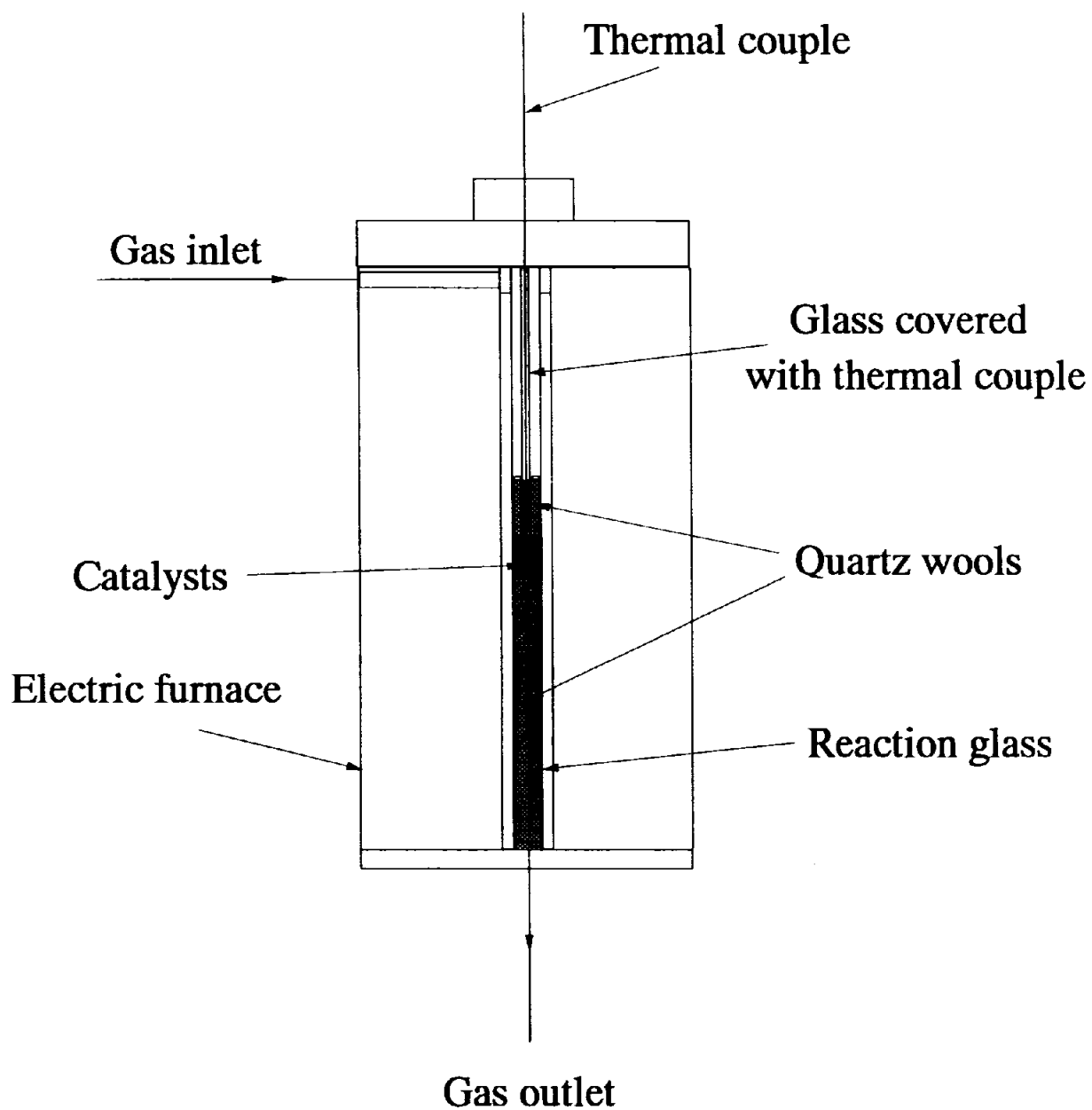


Fig.2.2(b) Catalysts and reaction glass in the fixed-bed flow reactor.

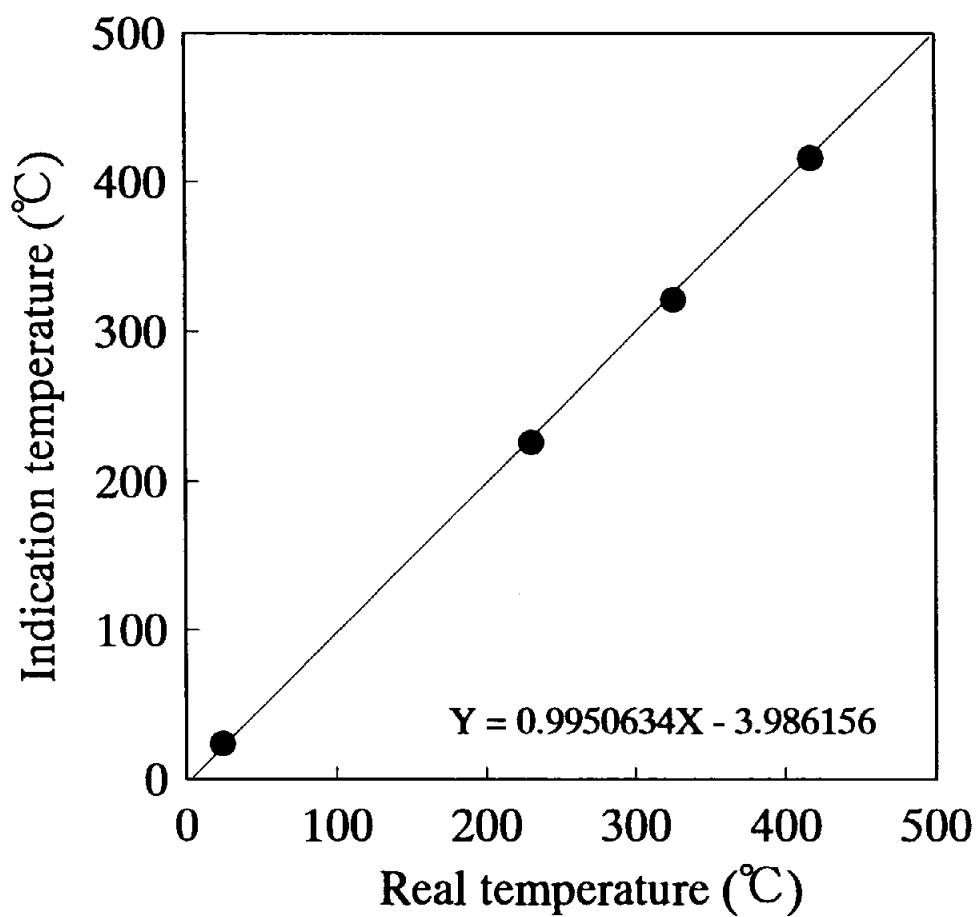


Fig.2.3 The correction of the reaction temperature.

Table 2.1 Conditions of gas chromatograph.

	TCD	FID
Column	Porapak Q	CBP 20
Carrier gas	H ₂	He
Analysis gas	CH ₄ , CO, CO ₂	CH ₄ , CH ₃ OH
Col./Inj. Temperature	313 K/ 373 K	313 K/ 473 K

2.3 結果および考察

2.3.1 モルフォロジー効果か活性点形成モデルか？

Cu/ZnO 系触媒中で ZnO によって銅のモルフォロジーの変化が起きるかもしれない。もし ZnO によって Cu のモルフォロジーの変化が起きてメタノールの活性が上昇したならば、構造敏感である RWGS 反応で CO の活性も変わるはずである [10,18]。これらを確認するためまず、物理混合触媒を用いてメタノールの活性が上昇する温度領域でメタノールと CO の活性を同時に調べた。Fig.2.4 に Cu/SiO₂、物理混合触媒、(Zn)Cu/SiO₂ 触媒を用いて CO₂ の水素化反応で生成されるメタノールと CO の収率を触媒の還元温度の変化に対してプロットしたことである。Cu/SiO₂ 触媒は還元温度に対してメタノールと CO の変化がないことがわかる。一方、物理混合触媒を用いると物理混合触媒の還元温度が高くなるにつれメタノールの収率は増加することがわかる。物理混合触媒の還元温度 723K で還元の時、メタノールの収率は Cu/SiO₂ 触媒に比べて約 4 倍増加したが、CO の収率は変化がほとんどないことがわかった。この結果は、ZnO による銅のモルフォロジー効果では説明できない。さらに、Cu/SiO₂ 触媒の CO 収率と物理混合触媒の CO 収率はほぼ同じである。この結果は物理混合触媒の還元はメタノール合成の活性を促進するが構造敏感である RWGS 反応の活性は変化させないことが明らかである。物理混合触媒を所定の還元温度で還元後 ZnO/SiO₂ を除去した (Zn)Cu/SiO₂ 触媒を用いても Fig.2.4 中で△で表したように、物理混合触媒とほぼ同じ結果が得られた。この結果は活性点形成は ZnO/SiO₂ ではなく、水素還元によって Cu/SiO₂ 粒子上に移動した亜鉛によって形成されたことが示された。

本研究で用いた Cu/SiO₂ 触媒および 523-723K の各還元温度で処理した

物理混合触媒と (Zn) Cu/SiO₂ 触媒に対して得られた銅表面積と TOF (10³molecules/site · sec) は Table2.2 に示した。すべての触媒に対して銅表面積は 1.3-1.5 (m²/g-cat) で得られて還元温度に対する銅表面積の変化は認められなかった。しかし、物理混合触媒と (Zn) Cu/SiO₂ 触媒の TOF は還元温度の増加に伴い増加した。この結果は物理混合触媒と (Zn) Cu/SiO₂ 触媒に対して観察されたメタノール合成活性の促進は銅の表面積の変化によることではなく、Cu-Zn 活性点の形成であることを示す。

これからメタノール合成と RWGS 反応に対して活性化エネルギーの見地から銅のモルフォロジー効果を調べた。Fig.2.5 に物理混合触媒を各々の還元温度で、メタノール合成と RWGS 反応の速度に対してアレニウスプロットした結果を示す。Fig.2.5 (a) がメタノールで、Fig.2.5 (b) が CO のアレニウスプロットである。Fig.2.5 (a) に示したようにメタノールの場合、物理混合触媒の還元温度の増加に対してアレニウスプロットは平行であることがわかる。還元温度の増加に伴いメタノールの活性の変化が平行に増加するということは水素還元によって形成された同質の活性点の数が増加してメタノールの収率が高くなることを意味する。もし、銅のモルフォロジーが変化したならば、活性点の質が変化するはずであり、平行に増加することはない。一方、Fig.2.5 (b) で示したように、CO の MTY による還元温度に対してどの反応温度でも変化がほとんどないことがわかった。これは RWGS 反応で活性点の数と質は変化がないことを示す。Fig.2.5 (a) と (b) のアレニウスプロットの傾きから求められる見かけの活性化エネルギーを Fig.2.6 にまとめて示した。CO の見かけの活性化エネルギーはどの還元温度でも 100-110 kJ/mol でほぼ同じ値が得られ活性点の質と数に変化してないことがわかった。一方、メタノール合成の見かけの活性化エネルギーは各還元温度に対して 58-62 kJ/mol の値でほぼ同じ

で Cu-Zn 活性点の質的な変化は見られなかった。メタノールも CO も見かけの活性化エネルギーは還元温度の変化に対してほとんど変化がないことから、メタノールも CO も各々活性点の質的な変化がなく、メタノール合成のみに有効な活性点の数が増加してメタノールの収率が高くなったと説明できる。すなわち、この結果でも、銅のモルフォロジー変化は物理混合触媒の還元処理によって起きていないことが明らかとなった [16]。

工業的に用いられる共沈法で調製した Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒を用い、本研究で使用した触媒と比較を行った。Fig.2.6 中△と◇で表したようにメタノールの見かけの活性化エネルギーは約 56 kJ/mol、CO の見かけの活性化エネルギーは約 118 kJ/mol の値が得られて、本研究で用いた物理混合触媒とほぼ同じであった。この結果から工業的に用いられる触媒は CO₂ の水素化によるメタノール合成 (Cu-Zn) と RWGS 反応 (Cu^{*}) に対する活性点として本研究で用いられた物理混合モデル触媒と基本的に同じであることが示された。

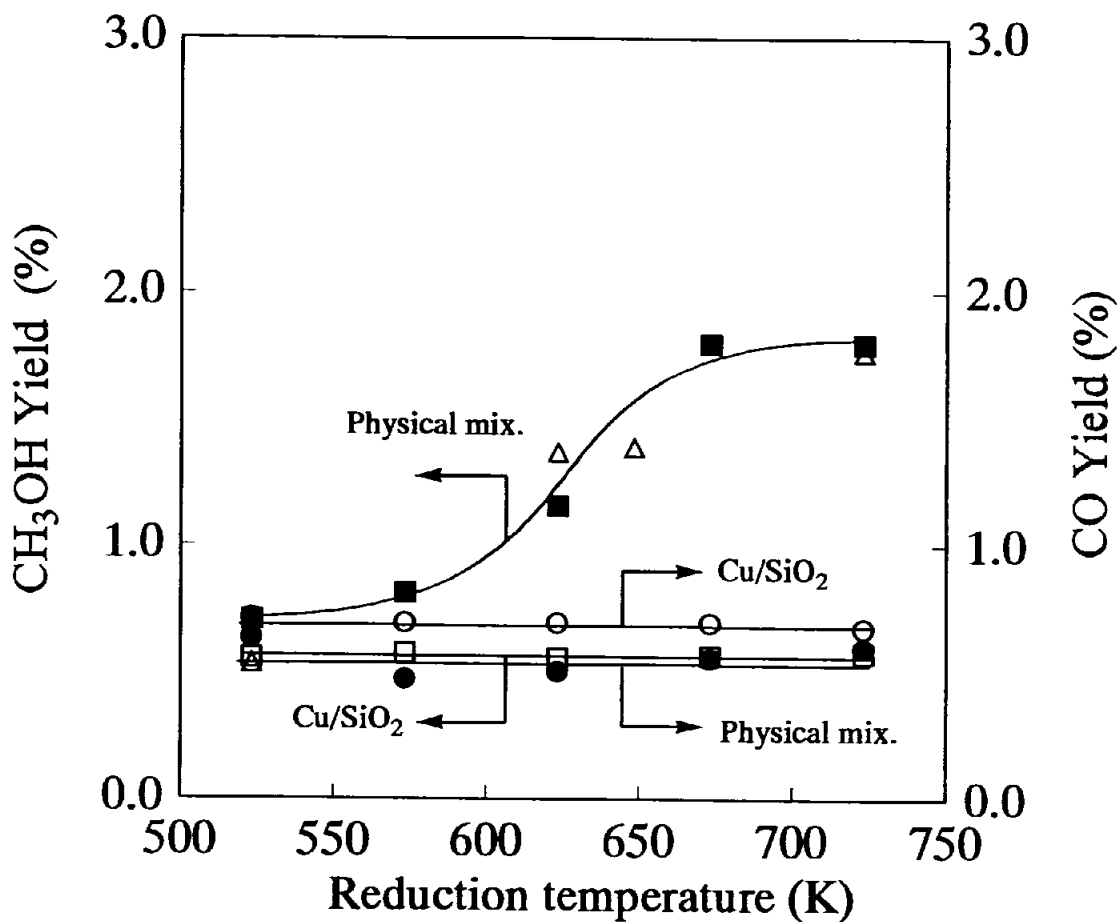


Fig.2.4 The yield of methanol and CO produced by CO₂ hydrogenation over a physical mixture of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂, Cu/SiO₂, and a promoted (Zn)Cu/SiO₂ as a function of reduction temperature. The CO₂ hydrogenation was carried out at $P_{(H_2)}/P_{(CO_2)} = 37.5/12.5$ atm and 523 K. Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 0.25 g : 0.25 g, Cu/SiO₂ or (Zn)Cu/SiO₂ = 0.25 g. Methanol (■) and CO (●) yields over the physical mixture, Methanol (□) and CO (○) yields over Cu/SiO₂, Methanol (△) yield over (Zn)Cu/SiO₂.

Table 2.2 Cu surface areas and TOF of Cu/SiO₂, Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂, and (Zn)Cu/SiO₂ catalysts by various H₂ reduction temperature.

Catalysts	523 K reduction		623 K reduction		723 K reduction	
	Cu surface area (m ² /g-Cu/SiO ₂ cat)	TOF (10 ⁻³ molecules /site · sec)	Cu surface area (m ² / g-Cu/SiO ₂ cat)	TOF (10 ⁻³ molecules /site · sec)	Cu surface area (m ² / g-Cu/SiO ₂ cat)	TOF (10 ⁻³ molecules /site · sec)
Cu/SiO ₂	1.42	7.66	1.40	7.77	1.46	7.76
Cu/SiO ₂ +ZnO/SiO ₂	1.43	9.68	1.42	16.1	1.38	25.7
(Zn)Cu/SiO ₂	1.40	7.48	1.38	19.5	1.36	25.6

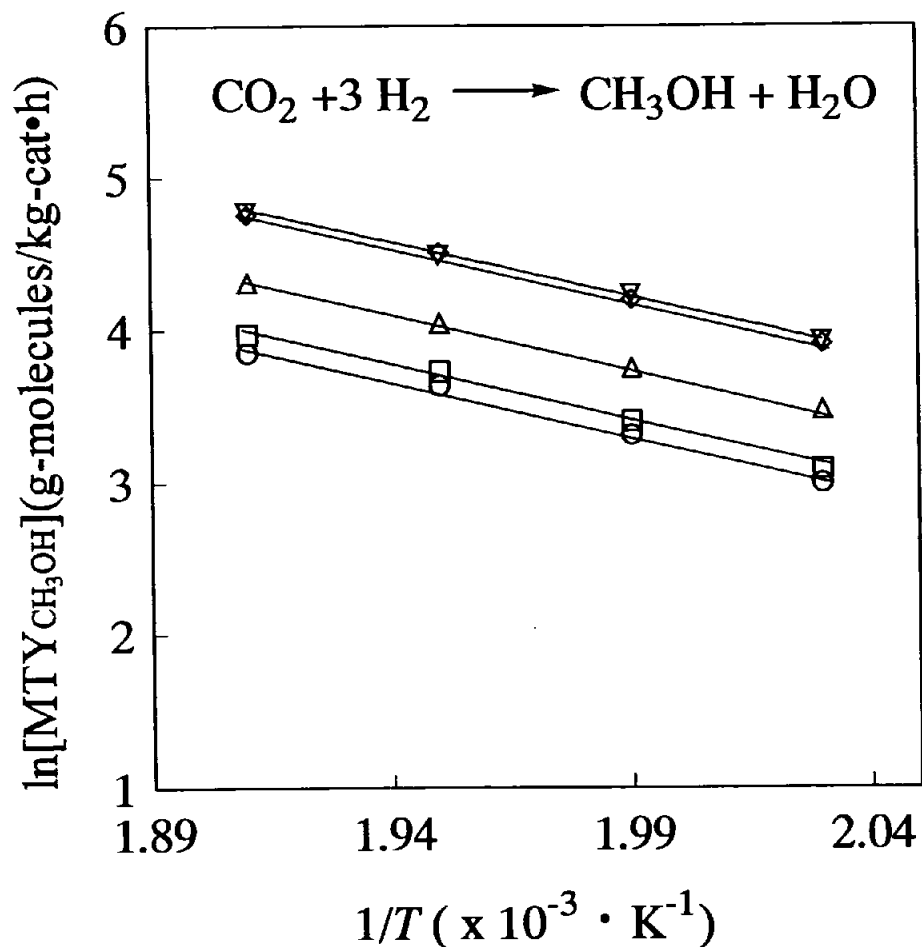


Fig.2.5(a) Arrhenius plots of the mass time yield (MTY) for CH_3OH formation over a physical mixture of $\text{Cu}/\text{SiO}_2 + \text{ZnO}/\text{SiO}_2$ reduced at 523 (○), 573 (□) and, 623 (△), 673 (◇) and 723 K (▽) prior to reaction. $\text{Cu}/\text{SiO}_2 : \text{ZnO}/\text{SiO}_2 = 0.25 \text{ g} : 0.25 \text{ g}$, $P(\text{H}_2)/P(\text{CO}_2) = 37.5/12.5 \text{ atm}$.

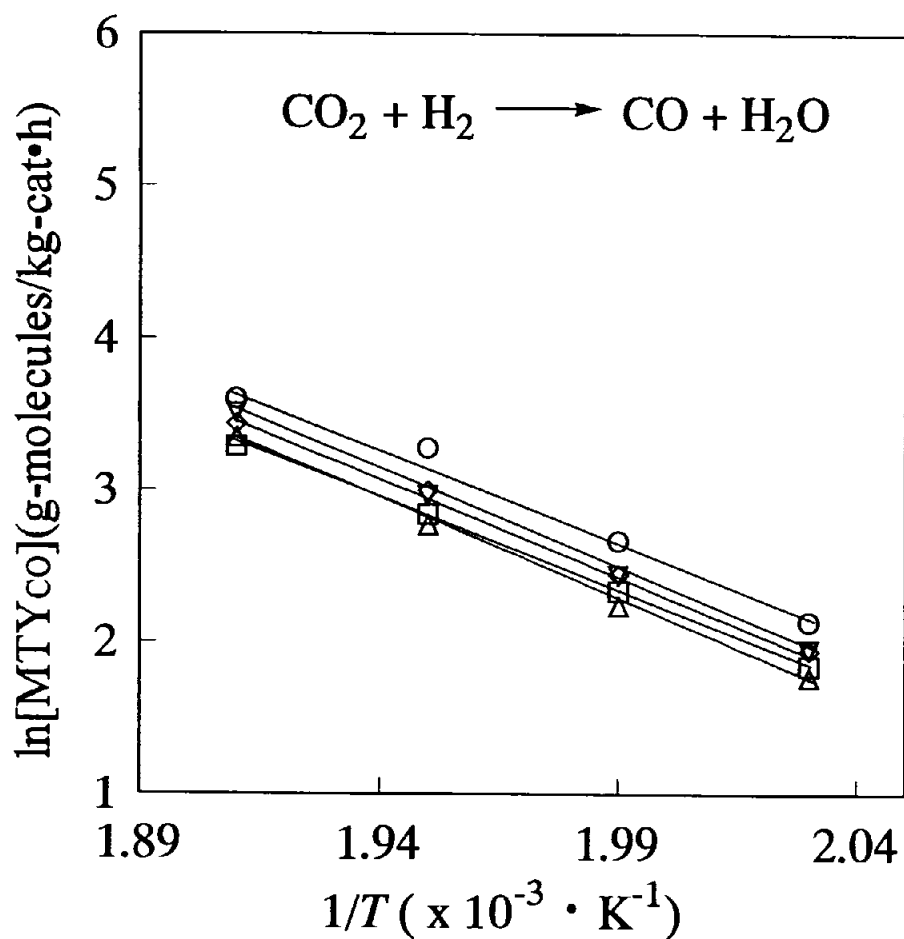


Fig.2.5(b) Arrhenius plots of the mass time yield (MTY) for CO formation over a physical mixture of Cu/SiO₂ and ZnO/SiO₂ reduced at 523 (○), 573 (□) and, 623 (△), 673 (◇) and 723 K (▽) prior to reaction. Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 0.25 g : 0.25 g, P(H₂)/P(CO₂) = 37.5/12.5 atm.

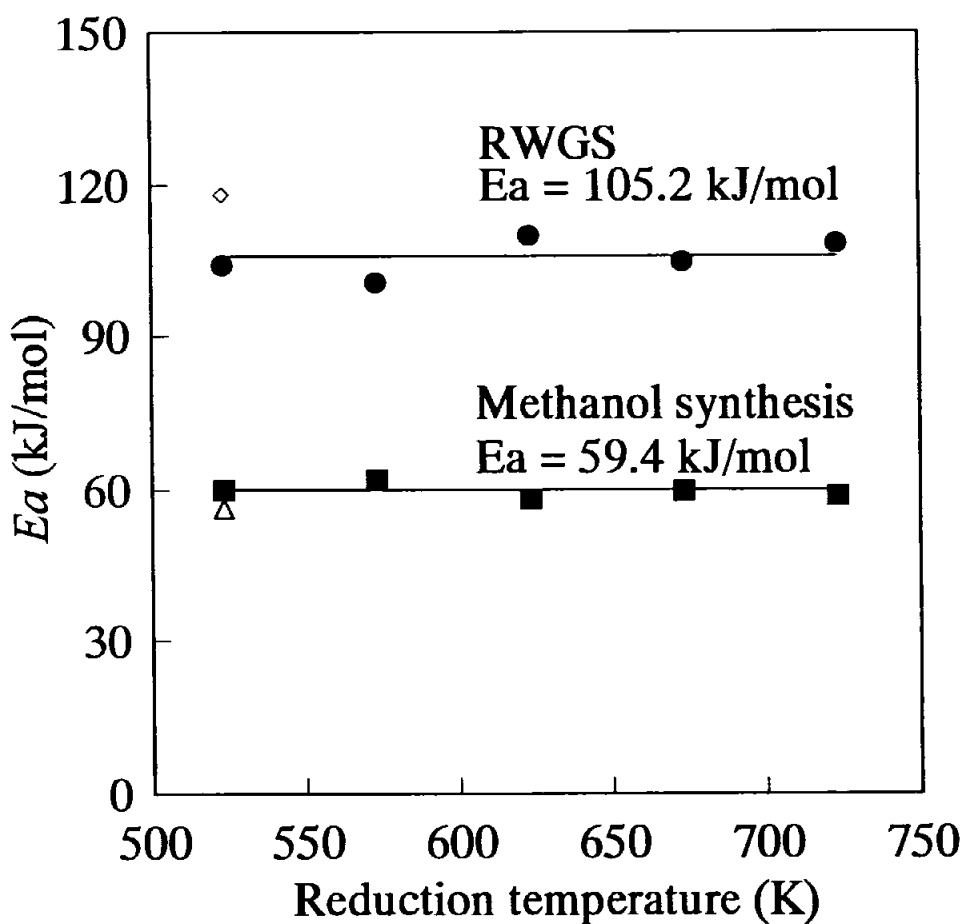


Figure 2.6 Apparent activation energy derived from the slopes in Fig.2.7 CH_3OH (■) and CO (●) formation over a physical mixture of $\text{Cu}/\text{SiO}_2 + \text{ZnO}/\text{SiO}_2$ catalyst. CH_3OH (△) and CO (◇) formation over a $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. $P(\text{H}_2)/P(\text{CO}_2) = 37.5/12.5$ atm.

2.3.2 表面科学的手法で得られた結果との比較

我々の研究室の表面科学的手法で研究をしているグループで得られた結果と粉体触媒を用いた本研究の結果との比較を行った。

まず、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて得られた結果との比較を行った。Fig.2.7 で (a) に物理混合触媒、(Zn)Cu/SiO₂ 触媒を、(b) に清浄な Cu (111) に亜鉛を蒸着した単結晶モデル触媒 Zn/Cu (111) を示した。今回用いた Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ の物理混合触媒を高温で水素還元し、ZnO/SiO₂ を取り除いた (Zn)Cu/SiO₂ 粉体触媒を原子レベルで観察すると触媒表面は (b) のように亜鉛が銅にランダムに置換され Cu-Zn サイトが形成していると考えられる。このように Cu-Zn サイトが形成されている Zn/Cu (111) 単結晶モデル触媒上に CO₂ の水素化反応を行うと Fig.1.8 にも示したように亜鉛の被覆率が 0.19 の場合は清浄な Cu (111) に比べてメタノールの活性は 13 倍も増大した。この結果は本研究で粉体触媒を用いたとき Cu/SiO₂ 触媒に比べて (Zn)Cu/SiO₂ の場合がメタノールの活性が 4 倍増加したのと同じ傾向である。さらに、メタノール合成の TOF は、単結晶モデル触媒 Zn/Cu (111) の場合は 2.74×10^2 (molecules/site · sec) となり [20]、本研究の (Zn)Cu/SiO₂ 粉体触媒で求められた値 2.56×10^2 (molecules/site · sec) とほぼ一致した (Table 2.2)。このように粉体触媒と単結晶モデル触媒を用いた結果がほぼ一致したことから亜鉛によるメタノール合成活性の促進効果が認められることと共に、これまでに用いた単結晶モデル触媒の妥当性が支持された。すなわち、CO₂ の水素化によるメタノール合成の活性点は Cu-Zn サイトであり、ZnO の役割は、銅のモルフォロジー変化ではなく活性点形成であることが明らかとなった。

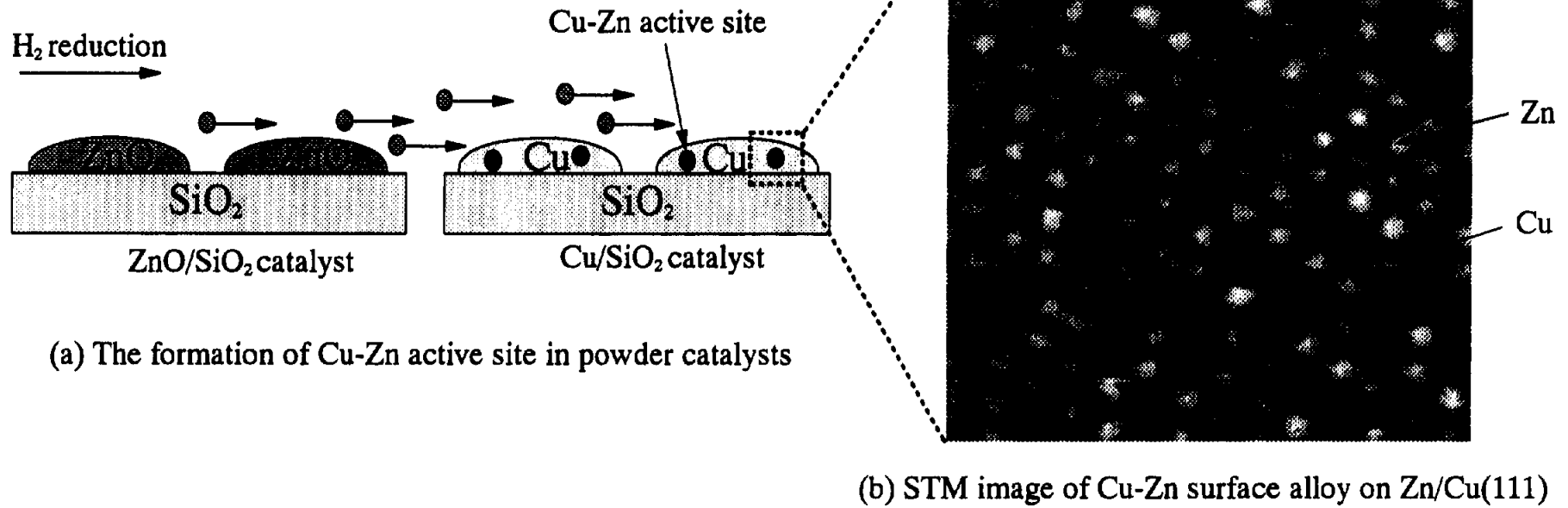


Fig.2.7 Model for the formation of Cu-Zn active site (a) and Cu-Zn surface alloy by STM (b).

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

工業的メタノール合成に用いられてる触媒は共沈法で調製し、触媒 (Cu/ZnO/Al₂O₃) の中で Cu の量は 40-60 %含まれている。共沈法で調製した時点で触媒は銅と亜鉛が良く混ざるように調製されているため Cu-Zn 合金がすでに形成されている状態であると云える。そのため、高い還元温度は必要ではないと考えている。銅のモルフォロジー効果を主張しているグループの一つである Topsøe らは EXAFS を用いて研究を行っている。触媒として用いている Cu/ZnO/Al₂O₃ で Cu の担持量が 1.5%であり、実際工業的に用いられている触媒とは銅の量が全然異なる。このように銅の量が少ないと Fig.1.3 にも示したように、ZnO 上で銅粒子が分散しやすいため ZnO によって銅のモルフォロジーが起きやすい可能性がある。しかし、この触媒は実用触媒のモデルとして妥当ではないことが考えられる。本研究で用いた Cu/ZnO 系触媒は実験の方法で示したが、Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ を用いた。本研究では、物理混合触媒を高い還元温度によってわざわざ Cu-Zn サイトと形成させて、活性点の数を制御したことである。

最近、Topsøe らは、EXAFS による研究[21]で、還元温度を高くするとモルフォロジーの変化と共に Cu-Zn 合金が形成されると報告した。さらに、工業的には還元温度を高くしないので Cu-Zn 合金は形成しないと述べている。しかし、実際には共沈法による調製段階で、Cu と Zn が原子レベルで良く混合しており還元時に Cu-Zn 合金が形成されていると考えられる。本研究ではモデル触媒として、還元温度を制御することによって活性点の数を制御したのである。

2.4 結論

本章では固定床流通式反応装置を用いて CO_2 の水素化によるメタノール合成反応を行い、物理混合触媒の還元温度の変化に対して生成されるメタノールと CO の収率の変化を調べ、 Cu/ZnO 系触媒の中で ZnO の役割としての銅のモルフォロジー変化について検討を行った。以下に得られた結果をまとめる。

Cu/SiO_2 と ZnO/SiO_2 物理混合触媒を用い CO_2 の水素化反応を行うと、還元温度の上昇に伴いメタノール合成反応の活性は増加するが、RWGS 反応の活性は変化しないことがわかった。すなわち、 Cu/ZnO 系触媒の中で、 ZnO の役割は、銅のモルフォロジーを変化させることではなく、メタノール合成のみに有効な新たな活性点 (Cu-Zn) の形成であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] R. Burch, S. E. Golunski and M. S. Spencer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **86** (1990) 2683.
- [2] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **50** (1998) 37.
- [3] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura and T. Uchijima, *Catal. Lett.* **27** (1994) 67.
- [4] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, *Catal. Lett.* **38** (1996) 157.
- [5] J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe and T. Fujitani, *J.Catal.* **160** (1996) 65.
- [6] T. Fujitani, T. Matsuda, Y. Kushida, S. Ogihara, T. Uchijima and J. Nakamura,

Catal.Lett. **49** (1997) 175.

[7] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, Surf.Sci. **402-404** (1998) 92.

[8] T. Fujitani and J. Nakamura, Catal.Lett. **56** (1998) 119.

[9] T. Fujitani and J. Nakamura, Appl. Catal.A **191** (2000) 111.

[10] J. Yoshihara and C. T. Campbell, J. Catal. **161** (1996) 776.

[11] C. V. Ovesen, B. S. Clausen, J. Schiøtz, P. Stoltze, H. Topsøe and J. K. Nørskov, J.Catal. **168** (1997) 133.

[12] N. Y. Topsøe and H. Topsøe, J. Mol. Catal. A, **141** (1999) 95.

[13] R. A. Hadden, B. Sakakini, J. Tabatabaei and K. C. Waugh, Catal.Lett, **44** (1997) 145.

[14] K. C. Waugh, Catal. Lett. **58** (1999) 163.

[15] T. Fujitani and J. Nakamura, Catal. Lett. **63** (1999) 245.

[16] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani and J. Nakamura, Appl. Catal. in press.

[17] I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. **A14** (1996) 1464.

[18] I. Nakamura, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, Surf.Sci. **400** (1998) 387.

[19] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima and J. Nakamura, Surf.Sci. **383** (1997) 285.

[20] 中村功、筑波大学大学院博士論文、(1999)41.

[21] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, and B. S. Clausen, J. Catal. **194** (2000) 452.