

第4章 COの水素化によるメタノール合成反応

4.1 緒言

第1章の序論でも述べたように、工業的にメタノールは、COの水素化でCO₂を5-10%程度添加することで合成する。メタノールはCO₂の水素化でもCOの水素化でも合成される。Cu/ZnO系触媒を用いる工業的な反応条件(450-550 K、50 atm)では、CO₂の水素化によるメタノール合成がCOの水素化によるメタノール合成より速いことが知られている[1-2]。すなわち、工業的にはメタノールの主な炭素源はCO₂であることを意味する。一方、より高い反応温度ではCOの水素化によるメタノールの生成速度がCO₂の水素化より上回る報告もある[3]。これ以外にも反応条件とCO₂/COの比によってメタノールの生成速度は変化する報告の例がある[4-6]。従って、メタノール合成に関する論争点はCO₂の水素化とCOの水素化に分けて議論すべきである。メタノール合成反応の化学量論式は次式(4-1)、(4-2)のようになる。



COの水素化によるメタノール合成反応ではCu^{*}が活性点である報告がいくつかある。Klierら[7,8]は、ZnOマトリックスに固溶したCu^{*}がCu/ZnO系触媒の活性成分であることを報告した。Kingら[9,10]はZnOに固溶したCu^{*}がCu/ZnO系触媒の活性点であると報告した。彼らはCOの水素化によるメタノール合成を担持していないCu触媒上にNa、K、Rb、Cs(Group IA)などのアルカリ金属の添加して行った。そして、アルカリ添

加効果は表面上の Cu^+ 濃度が異なることに帰因すると報告した。Ponec [11]らは不純物を含まない Cu は CO の水素化によるメタノール合成反応で不活性であり、銅に少量のアルカリを含ませるとメタノール合成が促進すると報告した。彼らは、プロモーター (promoter) が Cu^+ を安定化すると結論づけた。Mol ら [12]は $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ もしくは CO_2/H_2 によるメタノール合成は銅の表面積に比例するが、CO の水素化によるメタノール合成では活性と Cu の表面積とは直線関係がないことを報告した。上で述べた報告は CO の水素化によるメタノール合成に対して Cu 系触媒の活性点は Cu^+ を含むこと、すなわち、 CO_2 の水素化によるメタノール合成の活性点とは異なることを示している。

最近、Spencer [13]はメタノールの合成触媒中で Cu 上の表面酸素の役割について議論している。すなわち、酸素は銅と亜鉛両方に強く結合していると報告した。彼は表面亜鉛は亜鉛を含む銅粒子 (α -brass もしくは Cu-Zn 合金) であると考えている。Cu/ZnO 系触媒での合金形成は Nakamura ら [14]によって証明されている。CO の水素化に対して Cu/ZnO 系触媒で ZnO の役割は Cu^+ を安定化することが考えられる。一方、Burch ら [15]と Spencer [16]は CO の水素化によるメタノール合成に対して Cu と ZnO の synergy 効果として水素のスピルオーバーの可能性について報告した。彼らは触媒の低い還元温度 (625 K) で、CO の水素化によるメタノール合成反応で物理混合触媒の方が Cu/SiO_2 より活性であると述べている。この結果は第 2 章で示した結果、すなわち物理混合触媒の還元温度が増加すると共に CO_2 の水素化によるメタノール合成の活性も上昇する実験とは異なる。これらの結果の違いは CO_2 と CO の水素化の違いによることが考えられる。

第 2 章で得られた結果、すなわち CO_2 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、活性点は Cu-Zn サイトであることを示したが、CO の水素化によるメタノール合成反応でも ZnO の役割と活性点が同じかどうかに興味を持たれる。

そこで第 4 章では、

(1) 第 2 章の CO₂ の水素化によるメタノール合成で用いた同じ触媒すなわち、物理混合触媒、Cu/SiO₂、(Zn)Cu/SiO₂ を用いて CO₂ の水素化での活性点である Cu-Zn サイトが CO の水素化でも活性点として働くかどうかを確かめる実験を行った。もし Cu-Zn サイトが CO 水素化での活性点ではなかったら、CO の水素化での活性点は何かを明らかにすることと、

(2) Cu/ZnO 系触媒上で CO の水素化によるメタノール合成反応で ZnO の役割は何かを明らかにすることを目的として研究を行った。さらに、本研究で得られた結果と他の研究グループで報告した研究結果と比較も行い本研究で用いた物理混合触媒と (Zn)Cu/SiO₂ 触媒の妥当性に関して議論した。

4.2 実験

4.2.1 実験装置

実験は第 2 章で用いた高圧固定床流通式反応装置 (Fig.2.2) を用いた。装置に関しては 2.2.2 で詳細に述べた。ここでは CO/H₂ の混合ガスを導入する場所を追加している。さらに CO/H₂ 混合ガスは鉄カルボニルを除去するため Fig.4.1 のような形でモレキュラーシーブトラップを通過させた。

4.2.2 触媒調製

Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ は第 2 章で用いた触媒と同じ方法で調製した。反応前に触媒は 50atm の水素気流中で (H₂/He = 40/160) で所定の還元温度で水素還元処理を 2 時間行った。本章では (Zn) Cu/SiO₂ を酸化させた (ZnO) Cu/SiO₂ 触媒も用いて活性試験を行った。(ZnO) Cu/SiO₂ 触媒の調製の仕方は Fig.4.2 に示した。まず、物理混合触媒 (Cu/SiO₂ : ZnO/SiO₂ = 0.4 g : 0.4 g) を 50 atm、所定の還元温度に還元後 ZnO/SiO₂ を取り除く。その後、回収した (Zn) Cu/SiO₂ の中で 0.25 g を取って石英反応器中にセットして常圧、623 K で空気 (100 cc/min) を用いて 3 時間酸化処理を行った。この酸化処理によって (ZnO) Cu/SiO₂ を調製した。

4.2.3 反応条件

反応ガスは CO/H₂ = 1/2 の混合ガスを用いた。反応ガス流速 (75 cc/min) は W/F のプロットから生成物による影響がないところ、すなわち初期生成速度が直線のところを選んで活性試験を行った。全圧は 50 atm、反応温度は 493-523 K で行った。他の測定条件は第 2 章で行った条件と同じであるのでここでは省略する。生成物の分析はガスクロマトグラフィ (G.C) を用いて行った。CH₃OH と CH₄ は FID で、CO₂、CO、CH₂ は TCD を用いて分析した。GC の設定条件は第 2 章と同じである。

4.2.4 反応手順

- (1) 還元処理のみを行うときは次のように活性試験を行った。
 - (i) 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る。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。

(ii) 所定の還元温度で水素還元 ($H_2 + He = 40 \text{ cc/min} + 160 \text{ cc/min}$) を 2 時間行った。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 の間はゆっくりと昇温した。

(iii) 還元処理後、反応温度より 30 K 程度低い温度に下げ、反応ガス ($CO/H_2 = 75 \text{ cc/min}$) に切り替えた。CO/H₂ 混合ガスはモレキュラシブトラップを通過させるため切り替える前にモレキュラシブトラップまで 50 atm になるように CO/H₂ 混合ガスで満たしておくことに十分注意する必要がある。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。

(iv) 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 30 分お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。

(v) 生成物の分析を 2 台のガスクロマトグラフ (FID、TCD) を用いて行った。

(1) 酸化還元処理と反応実験は次のように行った。

(i) 物理混合触媒 (0.4 g/0.4 g) を石英反応器中にセットし 50 atm、所定の還元温度で水素還元を行う。

(ii) 還元後、物理混合触媒から ZnO/SiO₂ を取り除く。

(iii) 回収した (Zn) Cu/SiO₂ 触媒 0.25 g を再び石英ガラスにセットし、空気を用いて常圧、623 K で 3 時間焼成する。この段階で触媒は (ZnO) CuO/SiO₂ になる。

(iv) 焼成後、はじめ水素を常圧で流通させ、次に 500 K 付近まで昇温し温度が安定になることを確認した後、圧力を上げ、50 atm にあわせた。

(v) その後、反応ガスを導入し、所定の反応温度にあわせて、活性試験

を行った。

触媒活性は収率(%)と MTY で求めた。MTY を求める時、第 2 章の 2.2.4 で示した式と求め方は同じであるが、CO/H₂=1/2 の混合ガスを用いるため流量を 3 で割った。

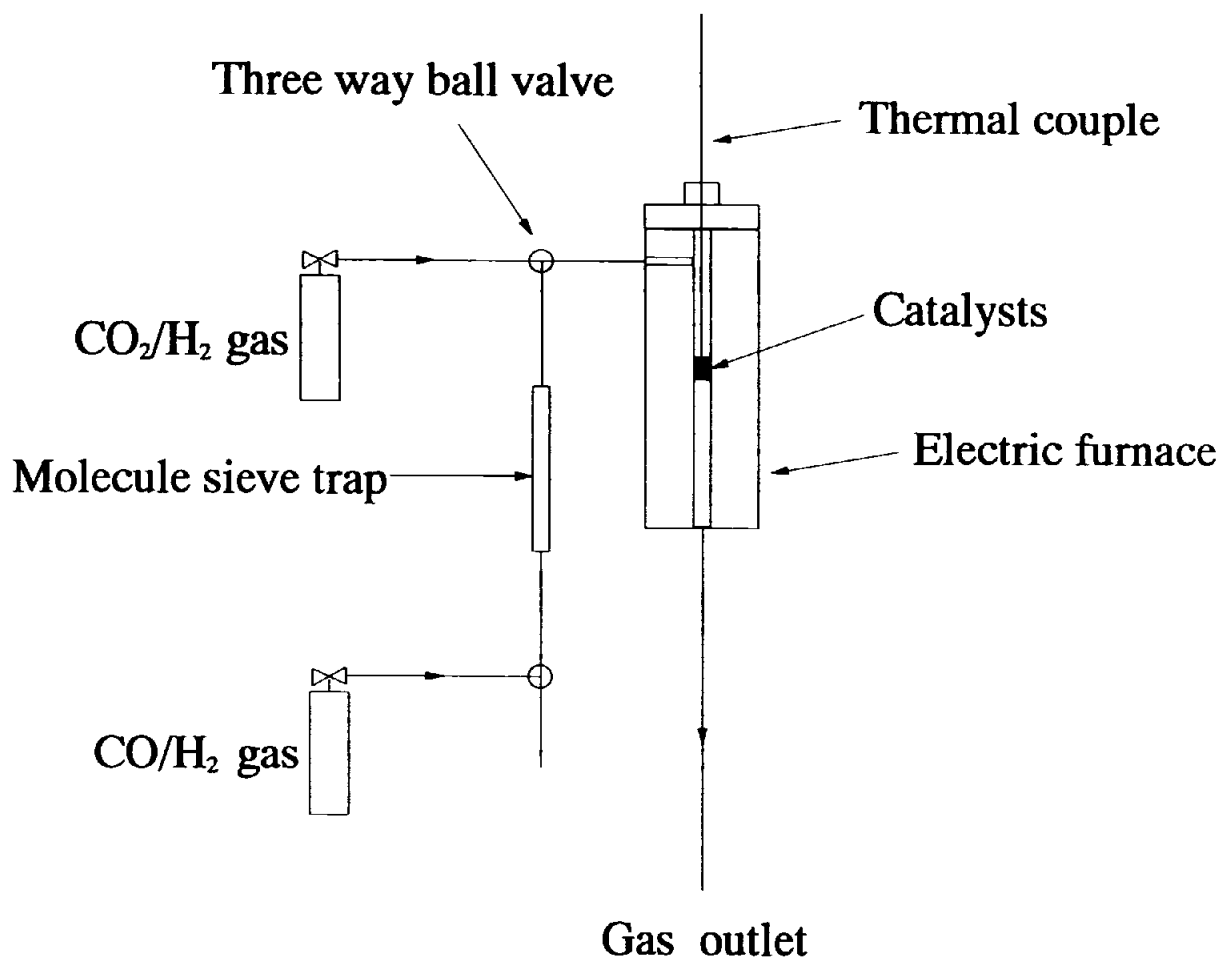


Fig.4.1 Molecule sive trap combined with high pressure reactor.

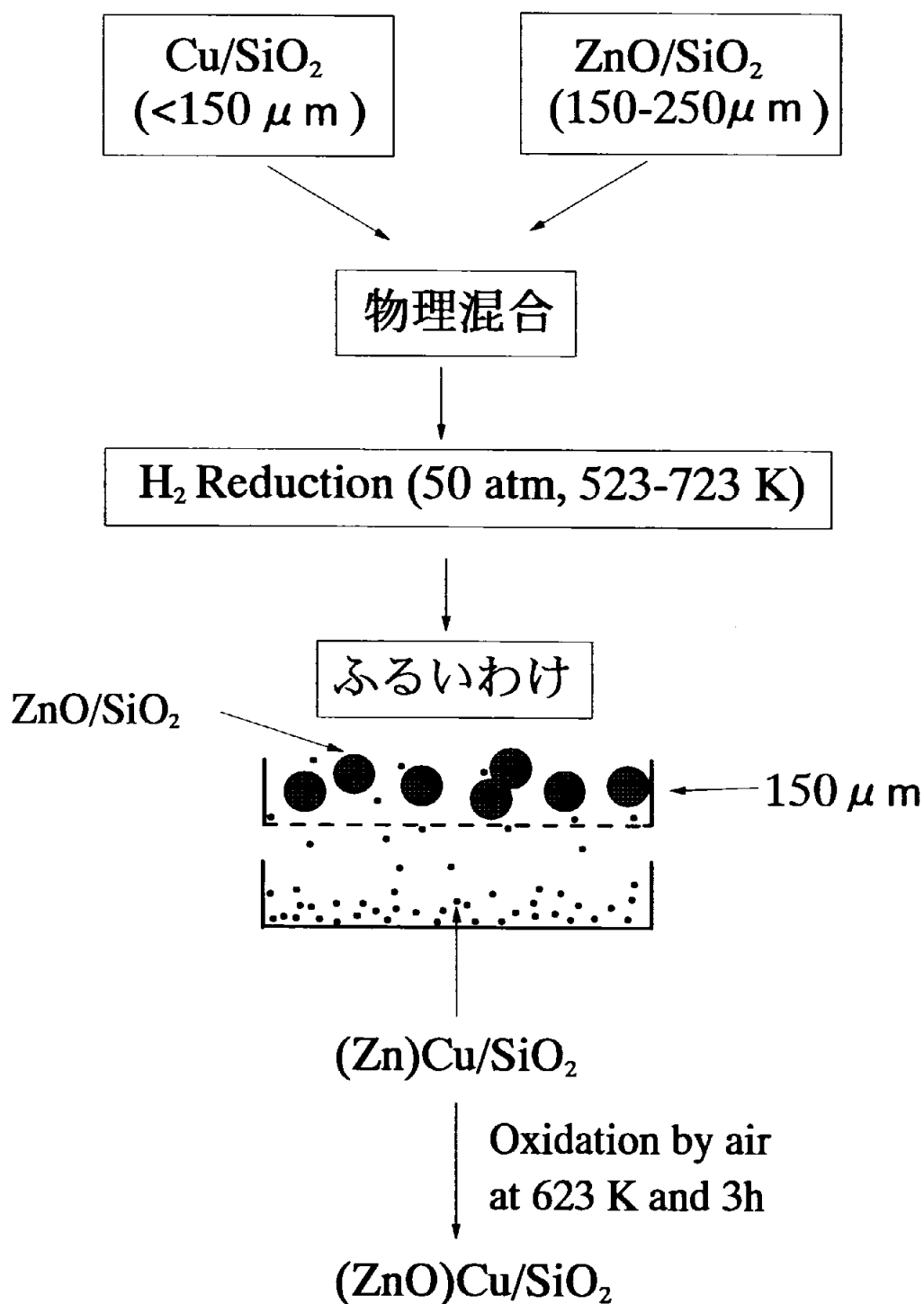


Fig.4.2 Sieve method of a physical mixture of $\text{Cu/SiO}_2 + \text{ZnO/SiO}_2$ catalyst and prepared method of $(\text{ZnO})\text{Cu/SiO}_2$.

4.3 結果および考察

4.3.1 CO₂の水素化とCOの水素化との活性比較

第2章で示したように、CO₂の水素化によるメタノール合成ではCu-Znが活性点であることを明らかにした。COの水素化でもメタノールが合成できる。まず、Cu-ZnサイトがCOの水素化によるメタノール合成反応でも活性点として働くかどうかを調べた。Fig.4.3はCu/SiO₂と物理混合触媒を用いて触媒の還元温度に対するCO₂とCOの水素化によるメタノールの収率を調べた結果を示す。第2章に示したようにCO₂の水素化では物理混合触媒の還元温度の増加に伴いメタノールの収率も増加した。一方、COの水素化では、Cu/SiO₂触媒のみの場合、メタノールの収率はほとんど認められなかった。Cu/SiO₂にZnO/SiO₂を添加した物理混合触媒の場合、物理混合触媒の還元温度が増加すると活性は逆に低下した。これはCO₂の水素化とはまったく異なる挙動である。またCO₂の水素化に比べてメタノールの収率が桁違いに低かった。この結果はCO₂の水素化とCOの水素化で活性点が異なることを示している。

物理混合触媒を523 Kで水素還元を行った時、メタノールの収率がCu/SiO₂に比べて6倍増加してZnO/SiO₂の添加効果があった。これはBurchら[15]が主張するスピルオーバー効果であると考えられる。すなわち、ZnO自身がCOの水素化によるメタノール合成活性を促進することである。しかし、この効果は後で述べるがその程度は小さい。還元温度573K以上ではメタノールの収率が著しく減少した。そこで、COの水素化によるメタノール合成の活性点について詳細に調べた。

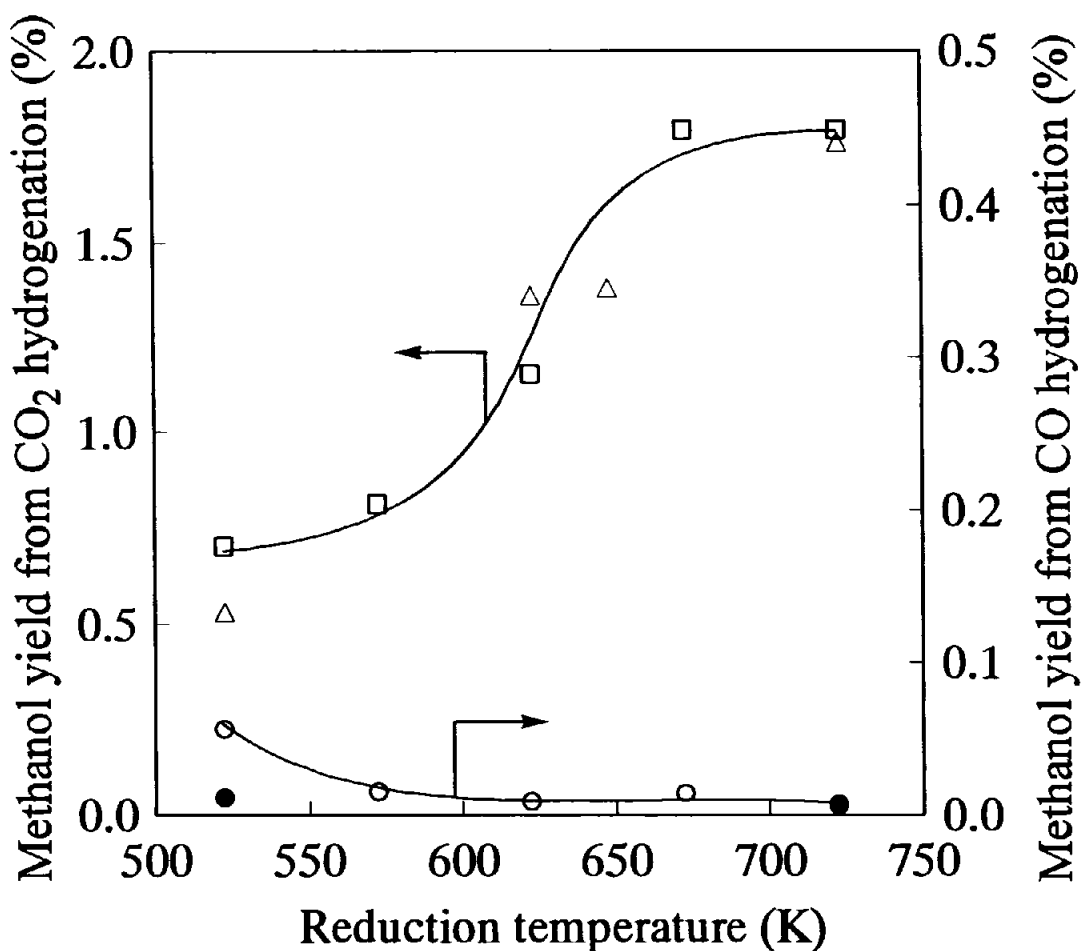


Fig.4.3 The yield of methanol produced by CO₂ and CO hydrogenations over a physical mixture of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂ as a function of reduction temperature. The CO₂ hydrogenation was carried out at P(H₂)/P(CO₂) = 37.5/12.5 atm and 523 K. The CO hydrogenation was carried out at P(H₂)/P(CO) = 33.3/16.7 atm and 523 K. CO₂ (□) and the CO (○) hydrogenations over the physical mixture catalyst. CO (●) hydrogenation over Cu/SiO₂, and CO₂ (△) hydrogenation over (Zn)Cu/ SiO₂.

4.3.2 COの水素化での活性点とZnOの役割

COの水素化によるメタノール合成の場合、触媒の酸化状態が変化すると活性に影響を及ぼすことが考えられ、物理混合触媒の酸化還元処理を行い、その影響を調べた。その結果を Fig.4.4 に示す。この時、触媒の処理は実験でも述べたように Cu/SiO₂ と ZnO/SiO₂ を物理的に混合し、50 atm で水素還元を行い、空気によって酸化した触媒を用いた。触媒の処理は① 723K 還元② 623K 酸化③ 723K 再還元の順にして各段階で CO の水素化反応を行った。各段階で CO の水素化を行った結果、段階①の 723 K で水素還元処理ではメタノールの合成がほとんど見られなかった。しかし、この触媒を酸化処理した②の段階ではメタノールの収率は著しく増加した。この触媒を③段階で再び 723 K で水素還元すると①段階と同じように、メタノールはわずかの量しか観察されなかった。これらの結果は触媒の酸化状態が CO の水素化での活性点形成に関与することを示す。②段階の触媒の状態、銅は酸化されても反応温度 523 K では還元雰囲気である CO/H₂ 反応ガスによって還元されると考えられる。活性が著しく増大した②段階の触媒の状態では、ZnO/SiO₂、(ZnO)Cu/SiO₂ が含まれているはずである。ZnO/SiO₂、(ZnO)Cu/SiO₂ どちらがメタノールの活性を増加する効果に及ぼすかをはっきりさせるため、粒径が異なる ZnO/SiO₂ をふるいで取り除いた (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒のみを用い、Fig.4.4 と同じ順で実験を行った。その結果を Fig.4.5 に示す。すなわち、物理混合触媒を還元後、ZnO/SiO₂ を取り除いた (Zn)Cu/SiO₂ を、さらに酸化還元処理したものを触媒とした。(Zn)Cu/SiO₂ 状態ではメタノールの収率は認められなく、(Zn)Cu/SiO₂ を酸化させた (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒状態ではメタノールの収率が著しく増加した。また (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒を再還元した (Zn)Cu/SiO₂ 状態ではメタノールの収率はわずかであった。この結果は Fig.4.4 に示した物理

混合触媒で得られたものとわずかの差しかない。このわずかな差は ZnO による。Fig.4.3 に示した結果、すなわち、Cu/SiO₂ と物理混合触媒の結果を比較すると、少し活性が増大している点で良く一致している。Fig.4.3-Fig.4.5 の結果から総合的に考えると ZnO/SiO₂ があるかどうかによって生じた活性の差は Burch ら [15] が主張している ZnO の添加による水素のスピルオーバー効果であると考えられる。しかし、スピルオーバー効果は全体の活性に比べるとその程度は小さい。Fig.4.5 で得られた結果から、CO の水素化によるメタノール活性の促進効果は ZnO/SiO₂ ではなく、還元処理によって Cu 粒子上に移動した Zn によることがわかった。すなわち、水素還元処理によって Cu 粒子上に移動した Zn が酸化処理によって酸化され近傍に存在する Cu 粒子との間に Cu-O-Zn サイトが形成し、活性が促進されたと考えられる。

Fig.4.5 で活性が著しく増加した (ZnO) Cu/SiO₂ 触媒でシリカは不活性である。そこで、活性の増加が Zn の酸化によるのか Cu の酸化によるのかを調べるために、Cu 粒子上に移動する Zn の量だけを変えて活性試験を行った。Zn の量は物理混合触媒の還元温度を変化することによって制御できる。その結果を Fig.4.6 に示した。還元処理温度が異なる各々の (Zn) Cu/SiO₂ を酸化処理した (ZnO) Cu/SiO₂ 触媒を用いた。比較のために第 2 章で得られた CO₂ の水素化によるメタノールの収率も一緒にプロットした。各温度で還元処理を行って得られた (ZnO) Cu/SiO₂ 触媒を用いると、還元温度の上昇に伴い CO の水素化によるメタノールの収率が増加した。すなわち、Cu 粒子上に移動する Zn の量が多くなるほど CO の水素化によるメタノールの収率は増加する。この結果から、Cu 上にマイグレートした Zn が酸化処理によって酸化されて形成した Cu-O-Zn サイトが活性点であることが明らかとなった。さらに、触媒の還元温度 650 K 付近からメ

タノールの収率が著しく増加するこがわかった。この還元温度は Cu 粒子に固溶する Zn が固溶限界になる温度と相関がある。すなわち、点線で示した CO₂ の水素化によるメタノール収率と比較してみると、還元温度 650K 以後では CO₂ の水素化でのメタノールの活性はほぼ飽和していることがわかる。これは Zn が Cu 粒子に溶け込む固溶限界を越えた時点から CO の水素化が著しく増加していることを示唆する。文献[17]によると 723 K で物理混合触媒を還元すると Cu 粒子に固溶する亜鉛平均濃度は 13-15 % であると推定されている。Cu-Zn 合金中の Zn が一定値の固溶限界に到達した後、固溶限界を越えた余剰の Zn が酸化処理によって酸化され近傍の Cu 粒子との界面で Cu-O-Zn サイトが形成されたと考えられる。これをモデル図 Fig.4.7 に示した。(a)が固溶限界以前で、(b)が固溶限界を越える場合である。この結果を他の研究グループの結果と比較して Table 4.1 に示した。Klier ら [7,8]、King ら [9,10]、Mol ら [12] による CO の水素化によるメタノール合成で Cu が活性点である結果と矛盾していない。

CO の水素化によるメタノール合成反応に対する活性点 Cu-O-Zn の質と数の変化を調べるために、メタノールの収率が比較的に高かった還元温度 648、696、723K の (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒を用いてアレニウスプロットを行った結果を Fig.4.8 に示し、この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.4.9 に示す。触媒の還元温度が増加することにつれアレニウスプロットではメタノールの収率が平行して上昇することがわかる。すなわち、均質な活性点の数が増加してメタノールの収率が上昇することを意味する。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は 86-96 (kJ/mol) であって触媒の還元温度の変化に依存してないことがわかった。したがって、CO の水素化によるメタノ

ール合成反応の活性が増加する原因は、活性点の質が変わらずに、活性点の数のみが増加するためである[18,19]。この Cu-O-Zn 活性点は還元処理によって ZnO が還元され Cu 粒子上に移動し、Cu 粒子との固溶限界を越えた過剰の Zn が酸化処理によって酸化されることにより形成されたのである。Fig.4.8 と Fig.4.9 の結果でも銅のモルフォロジー効果では説明できない。もし、銅のモルフォロジーが変化してメタノールの活性が増加したならば、活性点の質が変化したため Fig.4.9 での各々還元温度で得られたメタノールの活性は平行ではないはずである。

CO の水素化反応において、Fig.4.6 に示したように還元温度 723 K の反応でも活性は一定になってないことから、触媒を 723 K 以上の還元処理を行っても活性はさらに増加すると考えた。しかし、反応装置の制限によって、還元温度を高くすることはできないため、723 K での還元温度で時間を長くして Cu 粒子上に移動する亜鉛の量を増やすことを考えた。723 K での還元時間を延長することで、CO の水素化反応を行い、その結果を Fig.4.10 に示す。723 K の還元温度を 8 時間まで行くと活性は増加したが、その以上の時間では減少した。CO の水素化によるメタノール合成活性は、還元時間の延長による Cu 粒子上にマイグレートする亜鉛の量の増加により、活性点が増加したためであると考えられた。10 時間以上の還元時間では Cu 粒子上に移動する亜鉛の量が多すぎ、Cu と ZnO の界面の部分が減少することによって Cu-O-Zn 活性点の数が少なくなるためと考えた。以上の結果より、CO の水素化によるメタノール合成において、Zn の役割は活性点を形成することであり、活性点は Cu-O-Zn であることが明らかとなった。

一方、CO₂ の水素化では物理混合触媒と (Zn) Cu/SiO₂ の酸化還元処理によらず活性の変化はほとんど見られなかった。この結果は Fig.4.11 に示

し、次のように考えられる。水素還元によって還元された Zn は Cu 粒子に移動し、Cu-Zn サイトを形成する。CO₂ の水素化での活性点である Cu-Zn サイトは酸化されても反応ガスによって容易に還元され Cu-Zn サイトに戻る。これに対して CO の水素化では、CO₂/H₂ より強い還元雰囲気である CO/H₂ でも還元されにくい Cu-O-Zn が形成され、活性点として働いている。したがって、CO の水素化での活性点である Cu-O-Zn の量は Cu との固溶限界を越えた過剰の ZnO によって形成されるため Cu-Zn サイトに比べて数が少なく、その結果 CO₂ の水素化に比べて活性が一桁も低いと考えられる。

第 4 章で得られた結果、CO の水素化によるメタノール合成反応での活性点について Fig.4.12 のモデル図にまとめる。物理混合触媒を高い温度で水素還元することによって Cu/SiO₂ 粒子上に移動してきた Zn は Cu 粒子に溶け込んで Cu-Zn サイトを形成する。この Cu-Zn サイトは CO₂ の水素化に活性点として働く。一方、Cu 粒子との固溶限界を超えた Zn が酸化処理によって酸化され ZnO として存在する。この ZnO が近傍に存在する Cu 粒子と Cu-O-Zn サイトを形成し、CO の水素化によるメタノール合成反応の活性点として働く。

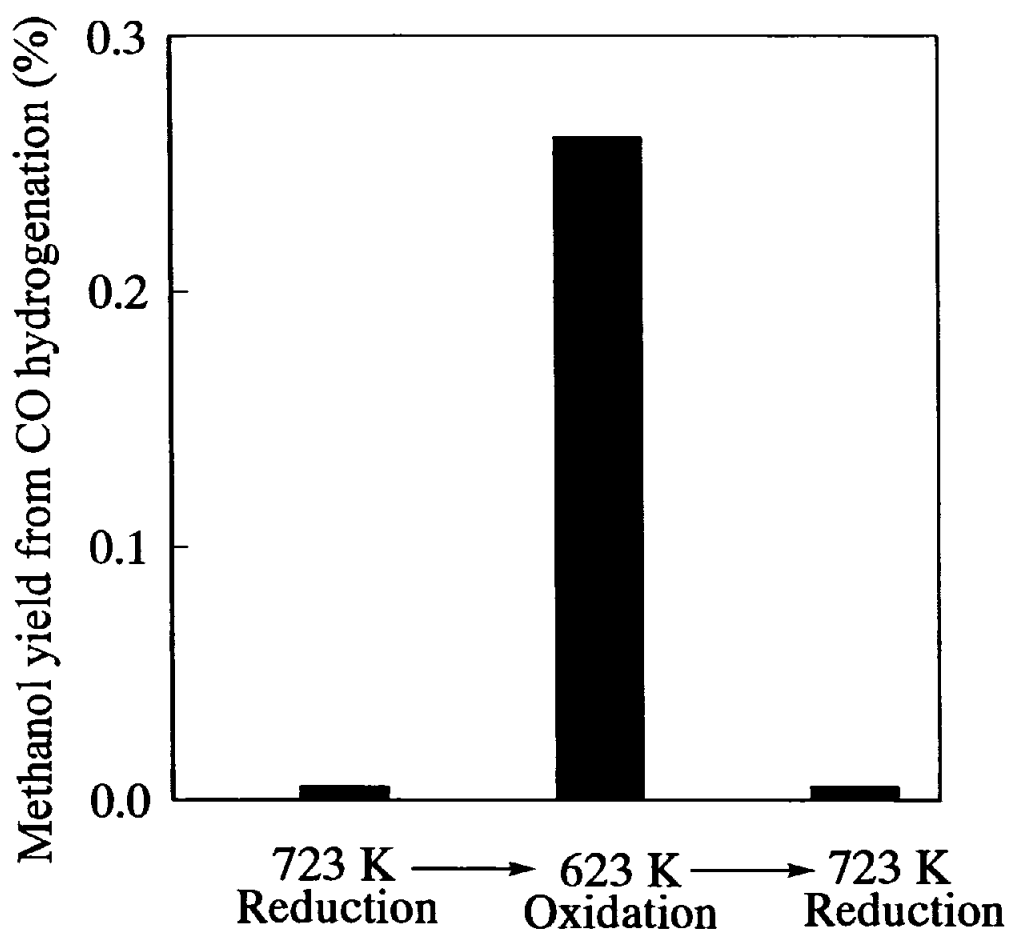


Fig.4.4 Effect of reduction-oxidation treatments on the methanol yield by CO hydrogenation over a physical mixture of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂ catalyst at 523 K. P(H₂)/P(CO) = 33.3/16.7 atm.

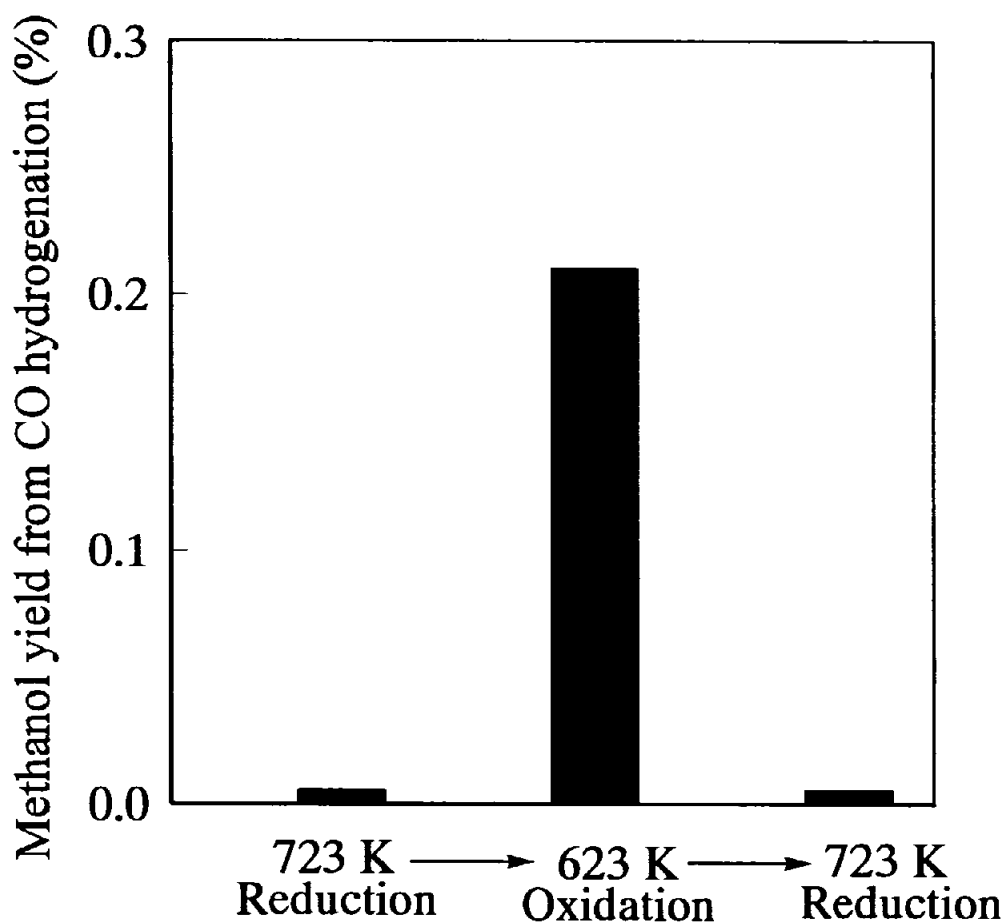


Fig.4.5 Effect of reduction-oxidation treatments on the methanol yield by CO hydrogenation over a (Zn)Cu/SiO₂ catalyst at 523 K. P(H₂)/P(CO) = 33.3/16.7 atm.

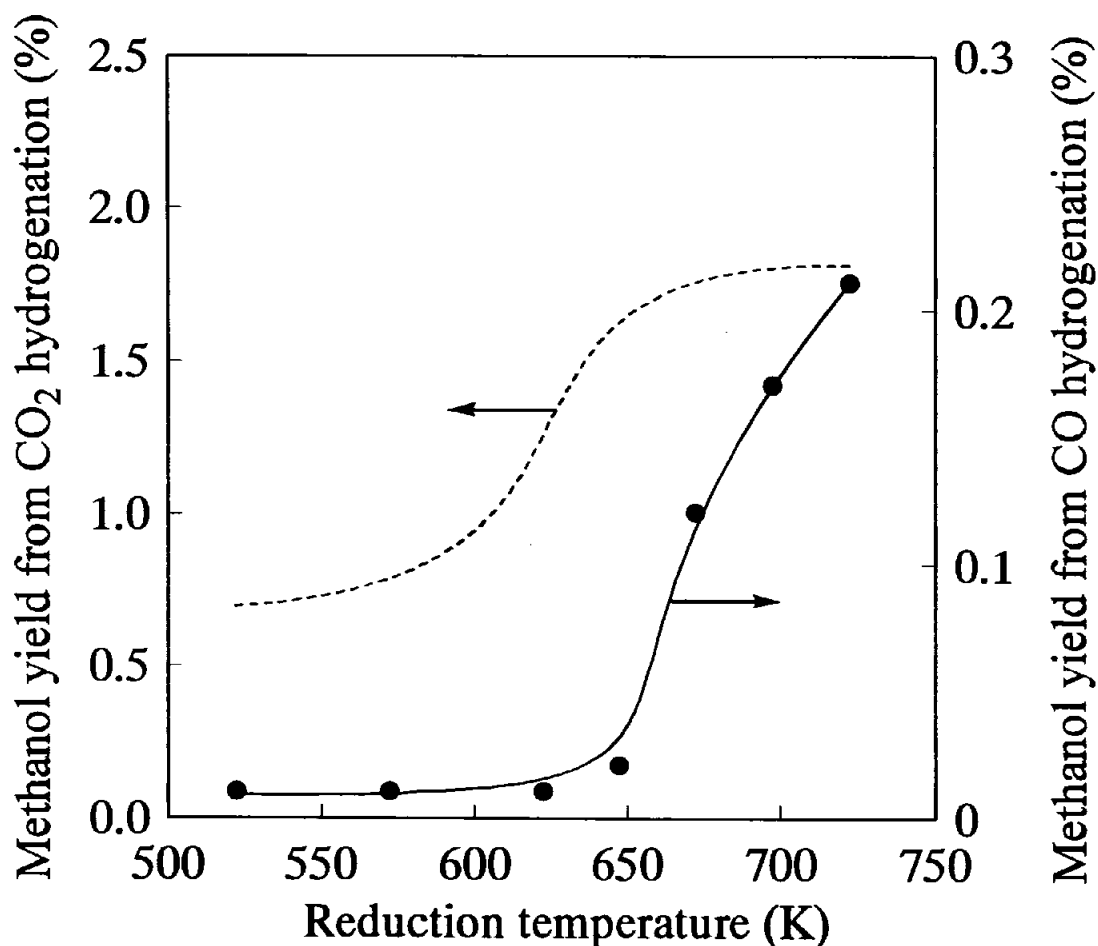


Fig.4.6 Methanol yield by CO hydrogenation over (ZnO)Cu/SiO₂ catalysts as a function of reduction temperature. After the reduction of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂, the Cu/SiO₂ was separated from the physical mixture and was oxidized at 623 K. Then CO hydrogenation was carried out at P(H₂)/P(CO) = 33.3/16.7 atm and 523 K. The dashed line shows the previous results of CO₂ hydrogenation over the (Zn)Cu/SiO₂.

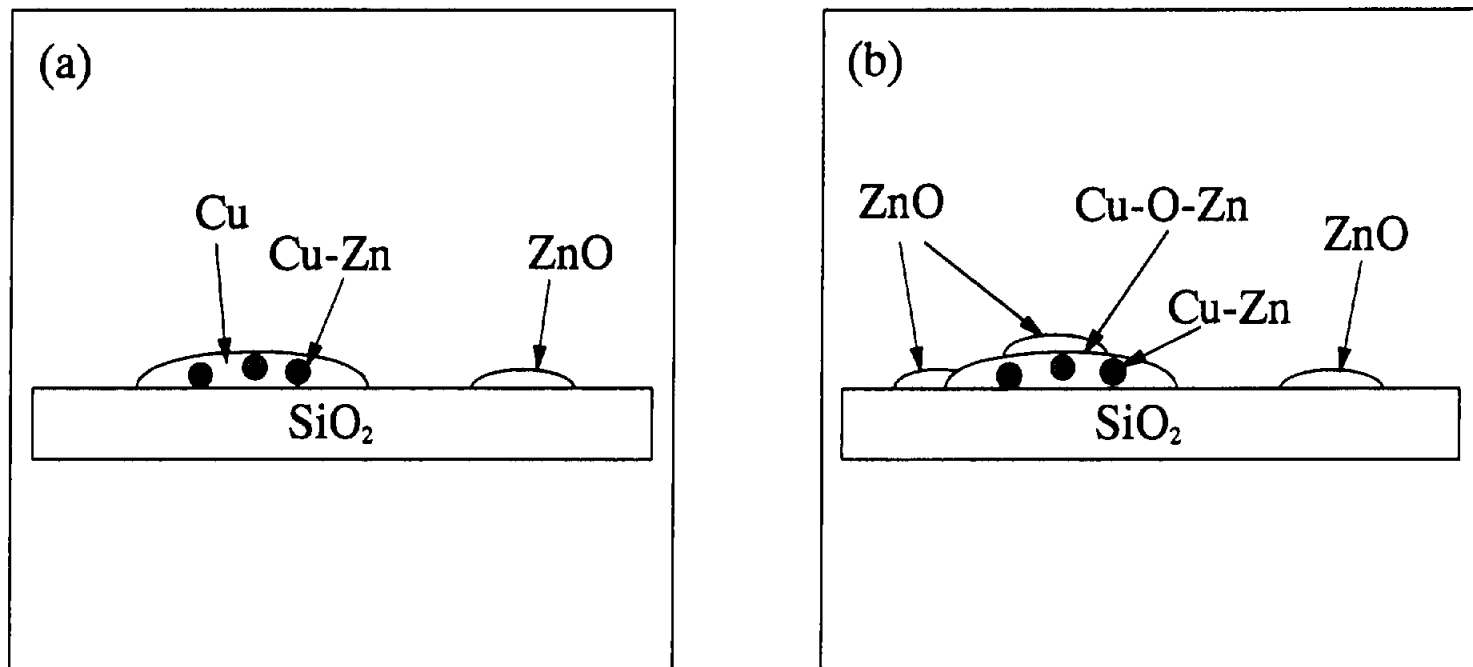


Fig.4.7 Model of catalysts (a) before dissolution-limit (b) after dissolution-limit of Zn into Cu particles.

Table 4.1 Comparison with active sites of this work and the other groups for CO hydrogenation.

This work	The other groups
Cu-O-Zn	<p>Ponec et al. : Cu^0 is inactive. The promoter stabilized the Cu^+</p> <p>King et al. : Cu^0 is inactive. Cu^+</p> <p>Mol et al. : nonlinear (activity vs Cu surface area)</p>

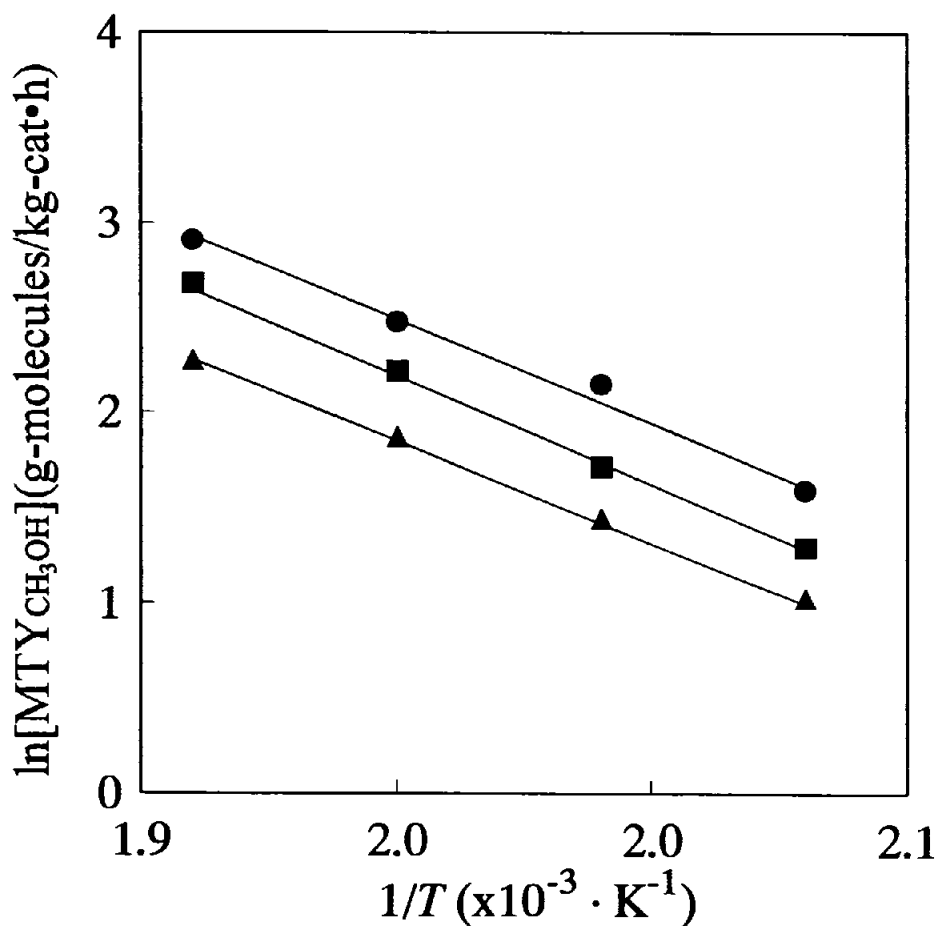


Fig.4.8 Arrhenius plots of the mass time yield (MTY) for CH_3OH formation by CO hydrogenation over the $(\text{ZnO})\text{Cu}/\text{SiO}_2$ catalysts prepared by the reduction at 673 (▲), 698 (■) and 723 K (●) followed by oxidation at 623 K. $P(\text{H}_2)/P(\text{CO}) = 33.3/16.7$ atm.

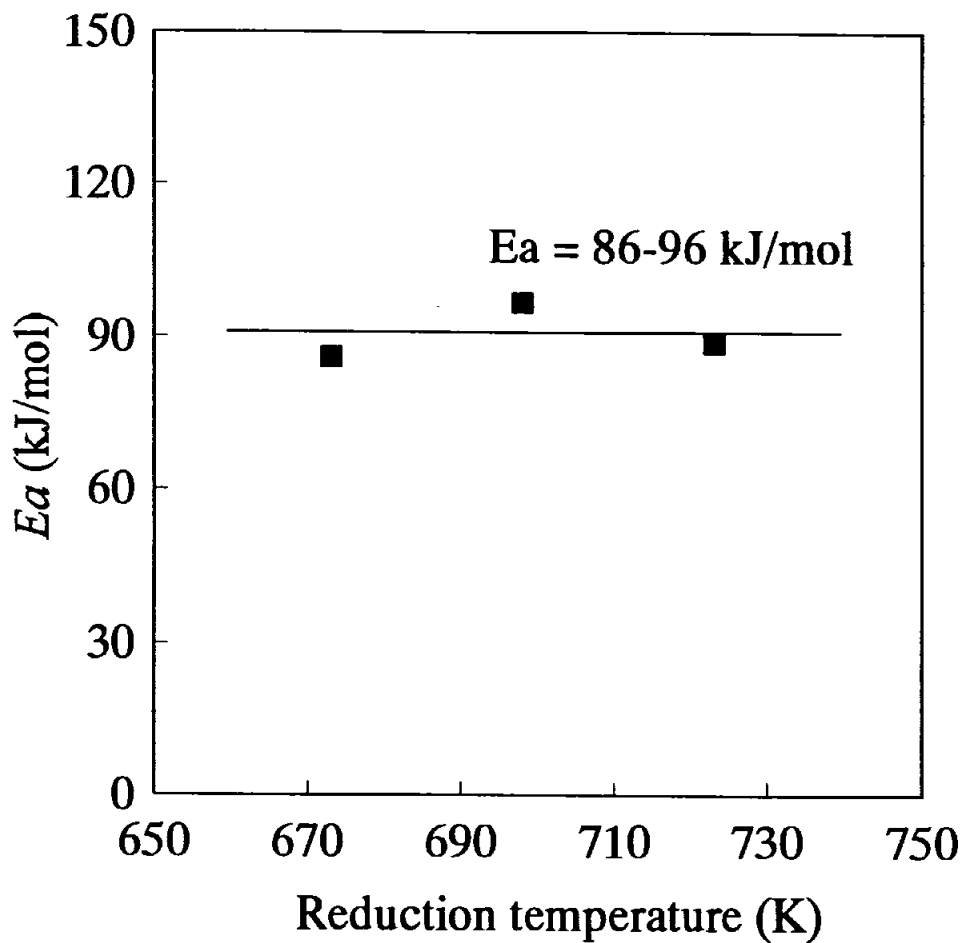


Fig.4.9 Apparent activation energy derived from the slopes in Figure 4.7 over (ZnO)Cu/SiO₂ catalysts as a function of reduction temperature.

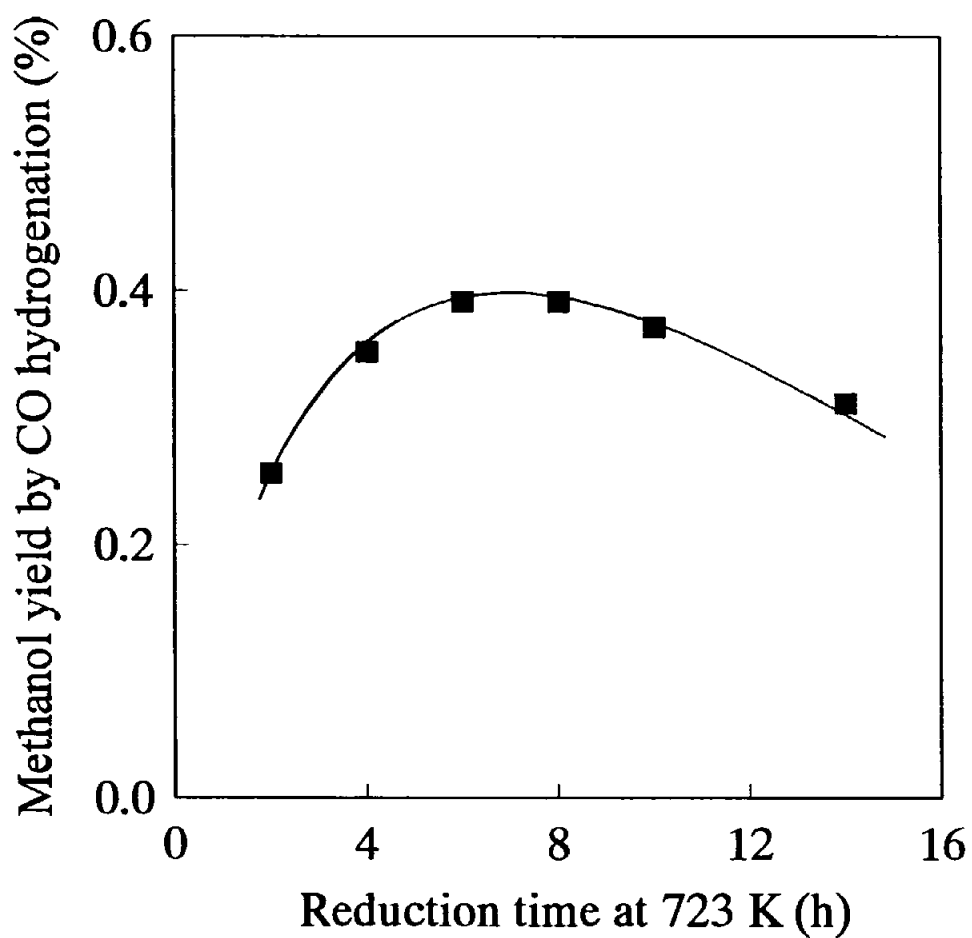


Fig.4.10 Methanol yield by CO hydrogenation as a function of reduction time over a physical mixture of $\text{Cu}/\text{SiO}_2 + \text{ZnO}/\text{SiO}_2$ catalysts.

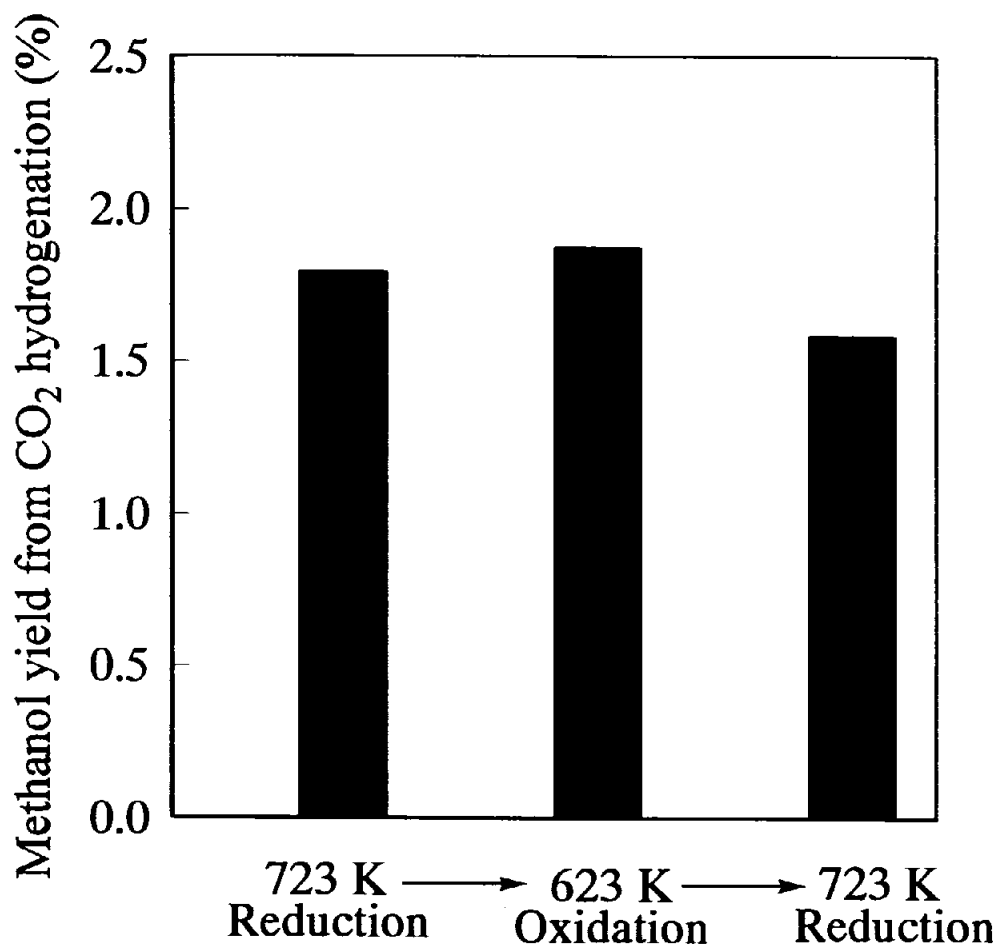


Fig.4.11 Effect of reduction-oxidation treatments on the methanol yield by CO₂ hydrogenation over a physical mixture of Cu/SiO₂ + ZnO/SiO₂ catalyst at 523 K. P(H₂)/P(CO₂) = 37.5/12.5 atm.

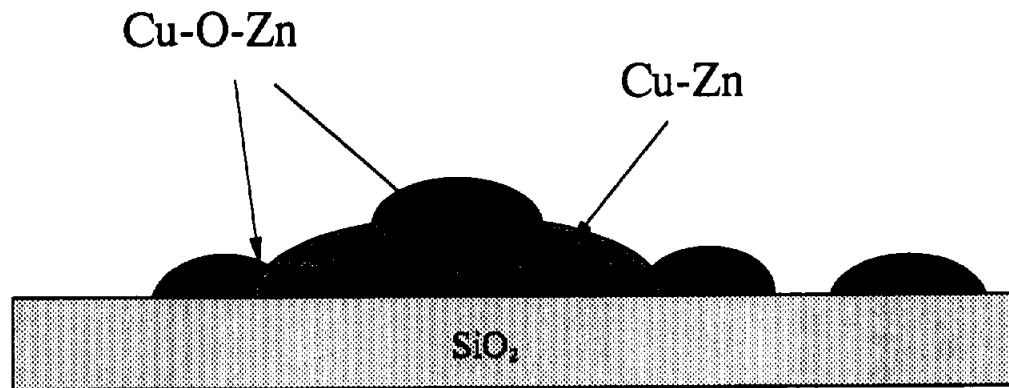


Fig.4.12 A proposed model of active site for methanol synthesis by CO hydrogenation.

4.3.3 表面科学的手法で得られた結果との比較

単結晶 Cu(111)に Zn を蒸着し CO₂ の水素化反応後の表面状態を調べた結果を Fig.4.13 に示す。Fig.4.13 は Zn 被覆率に対する反応後のフォーマットと ZnO の酸素の被覆率を示している。メタノールの活性が促進される Zn の被覆率が 0.19 以下では Zn は酸化されていないが、0.19 以上では Zn は酸化されて ZnO になっている結果である[20,21]。すなわち、銅に対する亜鉛の被覆率が 0.19 %以下では Zn として、0.19 %以上では ZnO の状態が安定に存在することである。この結果は Cu 粒子と固溶限界を越えた亜鉛が ZnO として存在しやすいため、Cu-O-Zn サイトを形成するという粉体触媒を用いた第 4 章の結果と良く一致する。

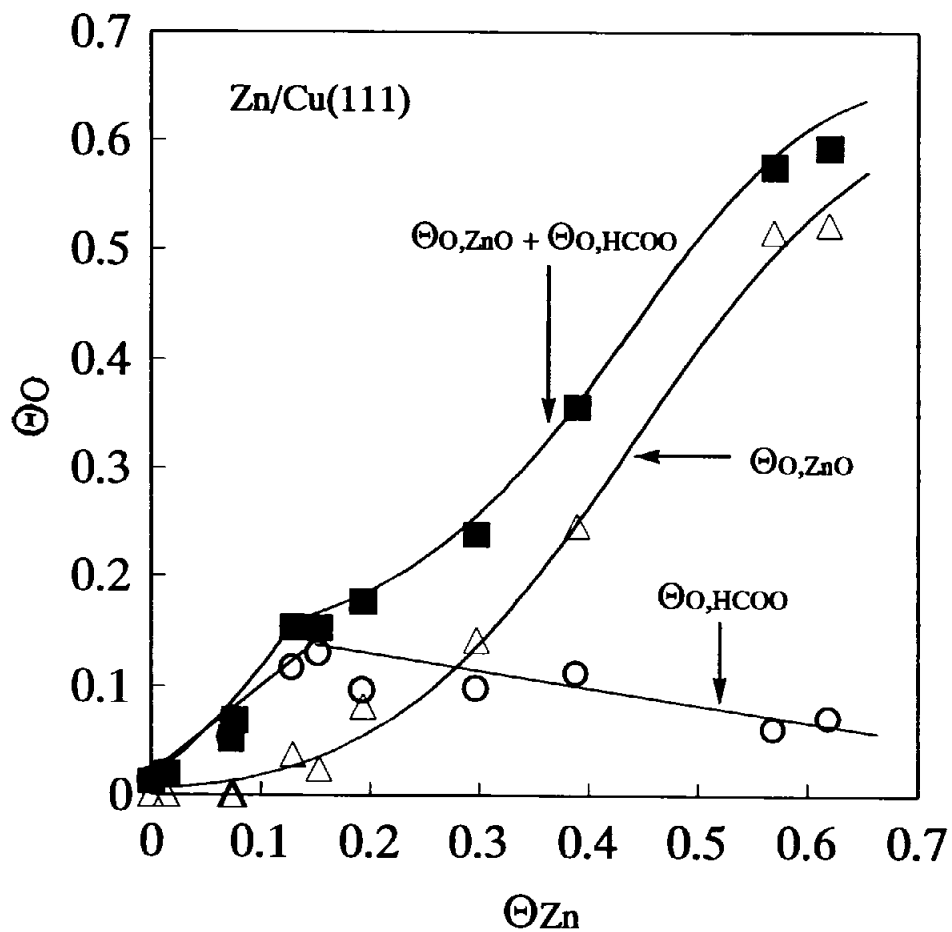


Fig.4.13 The oxygen coverage of formate species, ZnO species and the total of both species as a function of Zn coverage for the post-reaction surface.

4.3.4 工業プロセスとの比較

第 4 章で得られた結果を実際の工業的メタノール合成プロセスと比較する必要がある。本研究では、触媒をわざわざ酸化処理を行い、酸化することによって Cu-O-Zn サイトを形成し、CO の水素化によるメタノール合成が促進することを明らかにした。一方、工業プロセスでは還元雰囲気での CO の水素化で CO₂ を 5-10 %程度添加することでメタノール合成を行っているが、これは CO₂ が直接メタノールにもなるが、添加した CO₂ によって Cu-O-Zn のように触媒の酸化状態を保って活性を維持する作用があることを本研究を通して考えられた。CO の水素化で CO₂ の添加する効果は次のように考えられる。

i) CO₂ が式(4-1)のように直接メタノールになる。

この時生成される H₂O と原料の CO によって CO₂ と H₂ を生成する (RWGS 反応) ことで CO₂ を再生すると考えている。

ii) Cu-O-Zn サイトを維持。

この Cu-O-Zn のように触媒の酸化状態を保って、CO の水素化によるメタノール合成の活性を維持する。

iii) ZnO の還元を防ぐ。

4.4 結論

本章では、高圧固定床流通式装置を用いて、Cu/SiO₂、(Zn)Cu/SiO₂ 触媒と (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上で CO の水素化によるメタノール合成反応を行い、CO₂ の水素化で活性点である Cu-Zn サイトが CO の水素化でも活性点として働くかどうかを、さらに ZnO の役割について検討を行い、明らかになった内容を以下にまとめる。

CO の水素化によるメタノール合成反応での

(1) ZnO の役割は、活性点形成に関与することがわかった。これは CO₂ の水素化によるメタノール合成と同じ役割である。

(2) CO の水素化によるメタノール合成の活性点は Cu-O-Zn であり、CO₂ の水素化での活性点 Cu-Zn とは異なることが明らかになった。

参考文献

- [1] G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer and K. C. Waugh, *Appl. Catal.* **36**(1988)1.
- [2] Z. Xu, Z. Qian and H. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**(1991)3432.
- [3] J. S. Lee, K. H. Lee, S. Y. Lee, Y. G. Kim, *J. Catal.* **144** (1993) 414.
- [4] M. Takagawa and M. Ohshugi, *J. Catal.* **107**(1987)161.
- [5] K. Klier, V. Chatikavanij, R. G. Herman and G. W. Simmons, *J. Catal.* **74**(1982)343.
- [6] G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer and D. A. Whan, *Appl. Catal.* **30**(1987)333.
- [7] R.G. Herman, K. Klier, G.W.Simmons, B.P.Finn, J.B.Bulko, and T. P. Kobylinski, *J. Catal.* **56** (1979) 407.
- [8] S. Mehta, G. W. Simmons, K. Klier and R. G. Herman, *J. Catal.* **57** (1979) 339.
- [9] G. R. Sheffer and T. S. King, *J. Catal.* **115** (1989) 376.
- [10] G. R. Sheffer and T. S. King, *J. Catal.* **116** (1989) 488.
- [11] L. E. Y. Nonneman and V. Ponec, *Catal. Lett.* **7** (1990) 213.
- [12] W. R. A. M. Robinson and J. C. Mol, *Appl. Catal.* **60** (1990) 73.
- [13] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **60**(1999)45.

- [14] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, T. Uchijima and J. Nakamura, *Catal. Lett.* **38** (1996) 157.
- [15] R. Burch, S. E. Golunski, and M. S. Spencer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) 2683.
- [16] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **50** (1998) 37.
- [17] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing of Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, 1973) p. 601.
- [18] 中村潤児、崔永樹、藤谷忠博、第 86 回触媒討論会(B)、1B 02(2000).
- [19] Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani and J. Nakamura, submitted to *Catal. Lett.*
- [20] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima and J. Nakamura, *Surf. Sci.* **383**(1997)285.
- [21] J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, T. Watanabe, and T. Fujitani, *Proc. 11th Int. Congr. on Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 101* (Elsevier, Amsterdam,1996) 1389.