

第5章 in situ FT-IR を用いた CO の水素化での中間体観察

5.1 緒言

実際に工業的にメタノールは序論でも述べたように Cu/ZnO 系触媒を用い CO の水素化で CO₂ を約 5-10 %程度添加することで合成される。CO の水素化によるメタノール合成反応に対して多くの研究がなされているにもかかわらず、反応機構に対しては十分に明らかになっていない。これまでの報告されている内容を簡単にまとめる。Fujita ら[1]は HCOO-Zn と zinc-methoxide は CO の水素化中に生成されたが、HCOO-Cu は観察されなかったと報告した。彼らは ZnO 上で生成したフォーマートがメタノールへ水素化されたと結論づけた。Spencer ら[2]は CO の水素化によるメタノール合成反応で可能な二つの反応機構を提案した。さらに彼らは Cu/CeO₂ 触媒の中で copper-cerium 合金による銅クラスターとセリア担体の界面に吸着した擬フォーマート中間体の可能な構造を Fig.5.1 のように考えた。セリアの酸素原子と CO が結合して水素化されフォーマートになるのである。Saussey ら[3]は CO 水素化によるメタノール合成反応で、ZnAl₂O₄ 触媒が重要な役割をし、bidentate フォーマートとメトキシが中間体であることを報告した。Chuah ら[4]はホルムアルデヒドとホルミルの中間体形成を主張した。Hermann ら[5]は Cu/ZnO 系触媒上でメタノール合成の初期段階は Cu^{*}上で CO の化学吸着と活性化がなされ、ZnO 表面で水素化されると報告した。彼らは CO の水素化によるメタノール合成は Cu^{*}と ZnO 上でフォルミル、ホルムアルデヒド、そしてメトキシの順で進行すると結論づけた。Ponec[6]は CO の水素化によるメタノール合成反応のスキームを Fig.5.2 のように考えた。さらに、銅系触媒を用いて Fig.5.3 に示したように(a)Cu 上で CO(ads)と H(ads)が反応してメタノールを生成する反応機

構、(b)Cu 上に解離吸着した H(ads)が担体もしくはプロモーターのイオン上に移動し、そこで反応してメタノールを生成する反応機構、(c)プロモーターは Cu⁺を安定化し、そこで CO(ads)が Cu⁺から移動してきた H(ads)と反応しメタノールを生成する反応機構などの三つの反応機構を示した。彼は反応機構に Cu⁺サイトが含まれると報告した。

以上に述べたように CO の水素化によるメタノール合成反応で反応機構は明確ではない。第 4 章で CO の水素化によるメタノール合成反応で Cu-O-Zn サイトが活性点として働くことを明らかにした。この活性点の役割を明らかにすることによって、反応機構に対する理解が進むと考えられる。CO の水素化によるメタノール合成反応の反応機構は、第 3 章で得られた CO₂ の水素化によるメタノール合成反応での反応機構とどのように違うか非常に興味深い。

そこで第 5 章では、CO の水素化によるメタノール合成反応における活性点(Cu-O-Zn)の役割を明らかにするため第 3 章でも使用した in situ FT-IR を用いて、(Zn)Cu/SiO₂ と (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上に CO の水素化を行い、触媒上に吸着する反応中間体を調べた。さらに、Cu-O-Zn 活性点上の吸着種と活性との関係を調べ、反応機構に関して検討を行った。

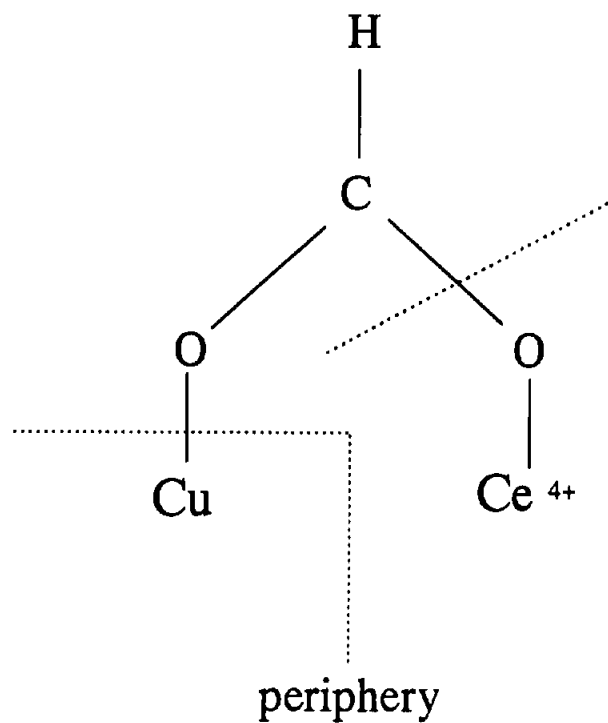


Fig.5.1 Possible structure of formate intermediate adsorbed at the periphery between a copper cluster and the ceria support in Cu/CeO_2 catalyst derived from copper-cerium alloys [1].

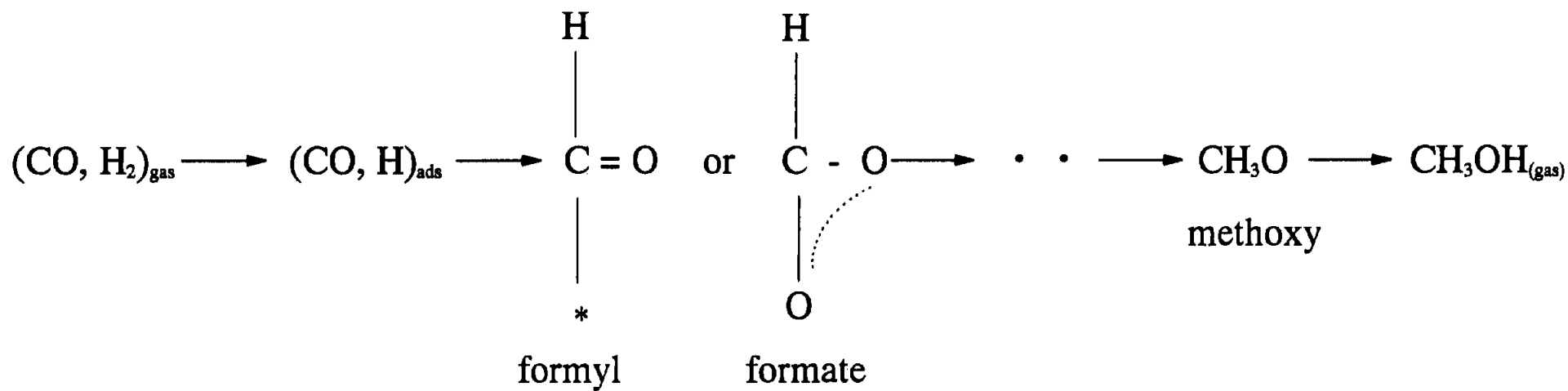


Fig.5.2 A suggested mechanism for methanol synthesis from CO hydrogenation [2].

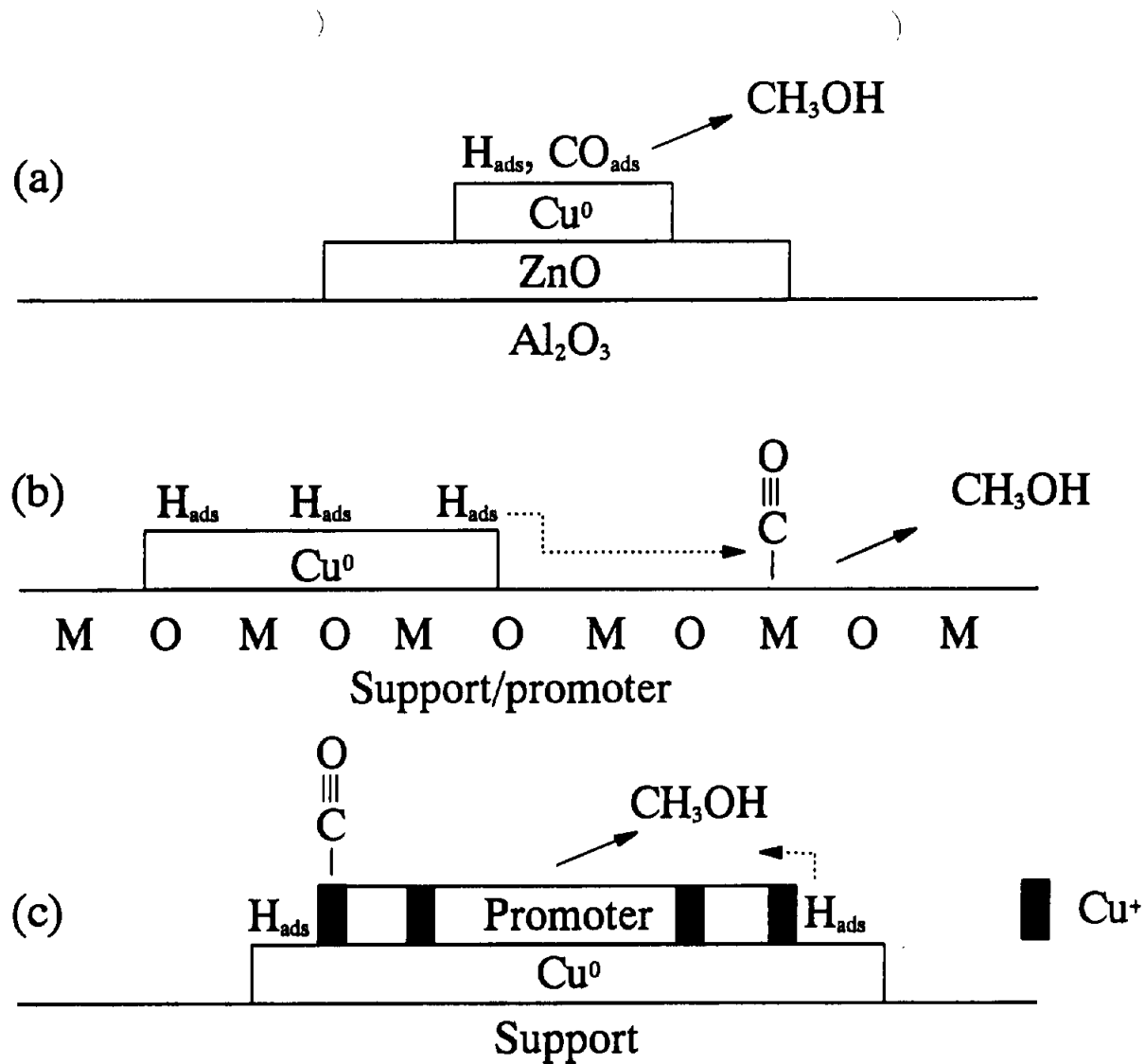


Fig.5.3 Schematic description of the three most likely mechanisms suggested in the literature for methanol synthesis on Cu catalysts. (a) Cu metal is the place of methanol synthesis. (b) Active center is an ion of the support (shown) or of a promoter. (c) Active center is Cu^+ stabilized by the promoter [2].

5.2 実験

5.2.1 実験装置

実験装置は第3章で用いたものと同じ in situ FT-IR を用いた。装置に関する原理などは第3章の 3.2.1 で詳細に述べた。実験装置に関して第3章と異なる点は CO/H₂ を導入する場所の追加である。さらに、CO/H₂ 混合ガスは鉄カルボニルを除去するためモレキュラシーブトラップを通過させ、精製した。

5.2.2 触媒調製

触媒は Cu/SiO₂、(Zn)Cu/SiO₂、(ZnO)Cu/SiO₂ を用いた。Cu/SiO₂ と (Zn)Cu/SiO₂ 調製の仕方は第3章の 3.2.2 で述べた。(ZnO)/SiO₂ 触媒は (Zn)Cu/SiO₂ 触媒を空気によって 623K、2 時間行った。IR の測定を行うため触媒を反応セルに入れる前に、固定床流通式反応装置で反応させた後の Cu/SiO₂、(Zn)Cu/SiO₂、(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒を用いた。

5.2.3 反応条件

反応ガスは H₂/CO (=2:1) の混合ガスを反応セルに MFC を通して 75 cc/min で供給した。反応中の中間体を調べるために反応温度と圧力は比較的低い条件 373 K、1 atm で行った。すべての触媒は固定床流通式反応装置を用いて活性を確認した後 FT-IR の測定に用いた。触媒は反応ガスにさらし、中間体を調べる前に FT-IR の反応セルの中で 523 K、常圧で 1 時間水素還元を行った。吸収スペクトルは積算回数 100、分解能は 4 cm⁻¹ で得られた。スペクトルは液体窒素で冷やした MCT 検知器によって得られた。

5.2.4 反応手順

還元した触媒を用いたときの反応手順は第 3 章で示した 3.2.4 と同じである。酸化した触媒を用いた場合は次のようである。

- i) 調製した触媒を反応セルにセットする。
- ii) 酸化する(空気焼成、623 K、2 時間)。
- iii) 水素還元(523 K、1 時間)を行う。
- iv) CO の水素化反応開始する。
- v) サンプル測定以下は第 3 章で示した手順と同じである。

5.3 結果および考察

5.3.1 (Zn)Cu/SiO₂ と (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上での反応中間体

Cu/SiO₂ を用いて長い時間 CO の水素化を行っても反応中間体による吸着種は観察されなかった。Fig.5.4 は (Zn)Cu/SiO₂ と (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒を用いて CO の水素化を反応温度 373 K で行い得られたスペクトルを示す。(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒は (Zn)Cu/SiO₂ を空気によって酸化処理を行って得られたものである。第 4 章の CO の水素化によるメタノール合成で得られたように、(Zn)Cu/SiO₂ 触媒は CO の水素化によるメタノール合成反応で活性がほとんど見られなかったが、(ZnO)Cu/SiO₂ は (Zn)Cu/SiO₂ に比べて著しい活性の上昇が見られた。CO の水素化によるメタノール合成反応で活性がほとんど見られなかった (Zn)Cu/SiO₂ 触媒の場合は、CO/H₂ 混合ガスに長時間さらしても吸着種は観察されなかった。一方、CO の水素化によるメタノール合成で活性を示した (ZnO)Cu/SiO₂ 触媒では CO の水素化反応を行うと Fig.5.4 に示したようにフォーマートの伸縮振動によるピークが観察された。1590cm⁻¹ の非対称伸縮振動によるフォーマートピークは Cu-Zn 上で傾いているため垂直成分が強くなることによって他のフォー

メートピークより大きく観察されることは第 3 章でも述べた。CO の水素化でフォーマートが生成されたという事実は、CO 以外にもう一つの酸素が必要であることを意味する。これは Fig.5.5 に示すように考えられる。(Zn)Cu/SiO₂ 触媒を酸化処理した(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上に、フォーマート種が観察されたことは、触媒中の Cu-O-Zn サイトに CO が吸着して水素化されたことが考えられる。すなわち、CO が Cu-O-Zn 上の酸素と結合して水素化され Fig.5.1 に示したような擬フォーマート種が生成されたことである。(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒が CO の水素化によるメタノール合成で活性を示したことからこのフォーマートが水素化されメタノールへと水素化されたことが示唆される。723K 還元温度で得られた触媒を用いる時、1590cm⁻¹ 付近の Cu-Zn 上の傾いているフォーマートの OCO 非対称伸縮振動によって得られるピーク強度を反応時間に対してプロットすると Fig.5.6 のように増大することがわかった。その時得られた 1590cm⁻¹ の OCO 非対称伸縮振動によるフォーマートの build-up カーブを Fig.5.7 に示す。反応時間に対して、傾いている 1590cm⁻¹ のフォーマートのピーク強度は増加し、飽和に達した。傾いているフォーマートピーク強度がフォーマート種の量に比例するとみなせる。そこで、還元温度を変化させて得られた触媒を用い CO の水素化反応を行い、フォーマートピーク飽和強度とメタノールの活性との比較を行った。その結果を Fig.5.8 に示す。ここで還元温度を変化させることによって Cu-O-Zn サイトの数を制御した。活性点上のフォーマートピーク強度は、還元温度が高いほど大きくなった。この結果はメタノールの収率のプロットと良い相関を示す。この結果から、(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上で CO の水素化によるメタノール合成反応は 1590cm⁻¹ 付近の Cu-Zn 上のフォーマート種を経てメタノールへと水素化されると結論した[7,8]。

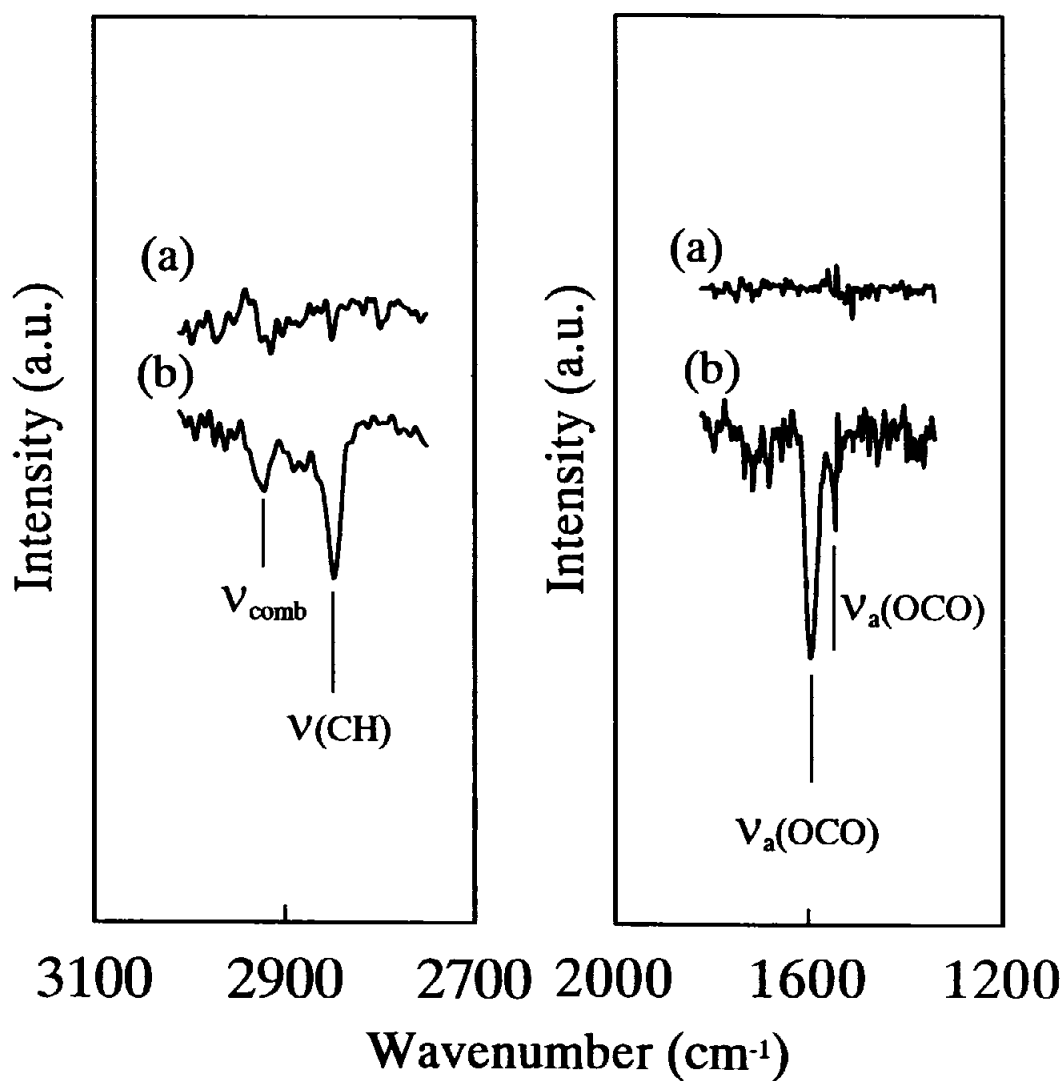


Fig.5.4 IR spectra of the formate species on (Zn)Cu/SiO₂ (a) and (ZnO)Cu/SiO₂ (b) catalysts during CO hydrogenation at 373 K and 1 atm.

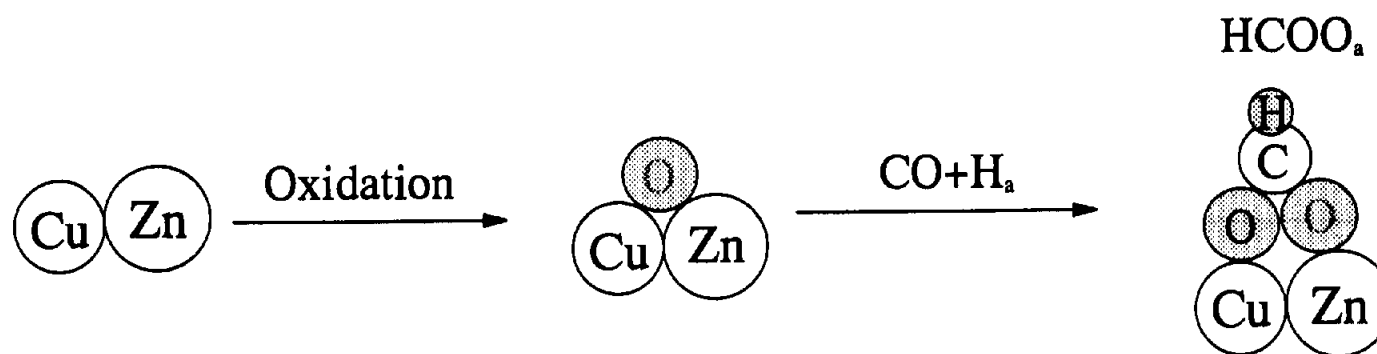
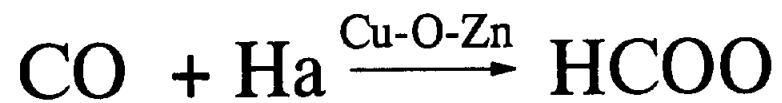


Fig.5.5 Proposed model of formate synthesis by CO hydrogenation over Cu-O-Zn.

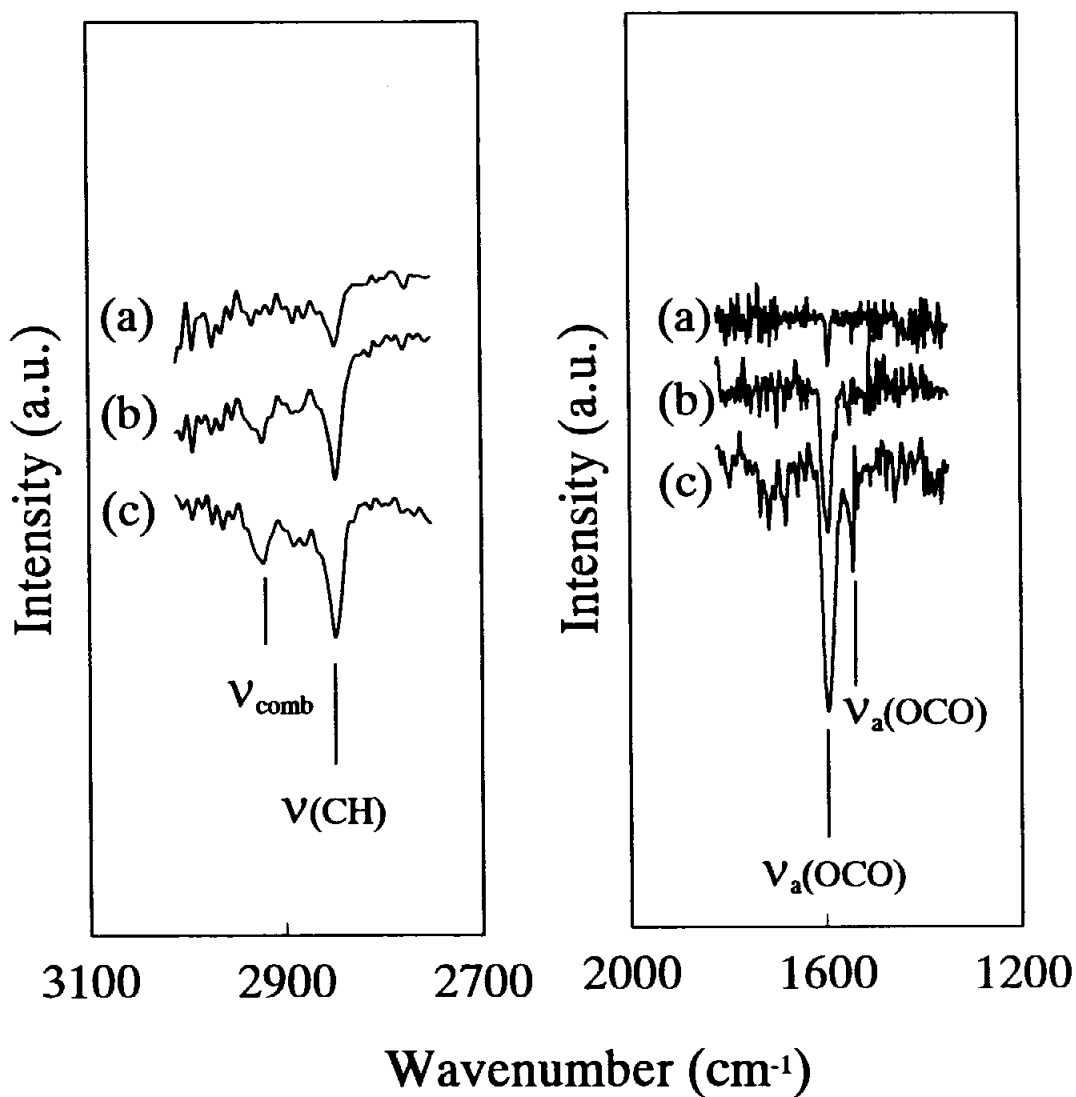


Fig.5.6 IR spectra of the formate species on (ZnO)Cu/SiO₂ during CO hydrogenation at 373 K and 1 atm. (a) 650 min (b) 1650 min (c) 2940 min.

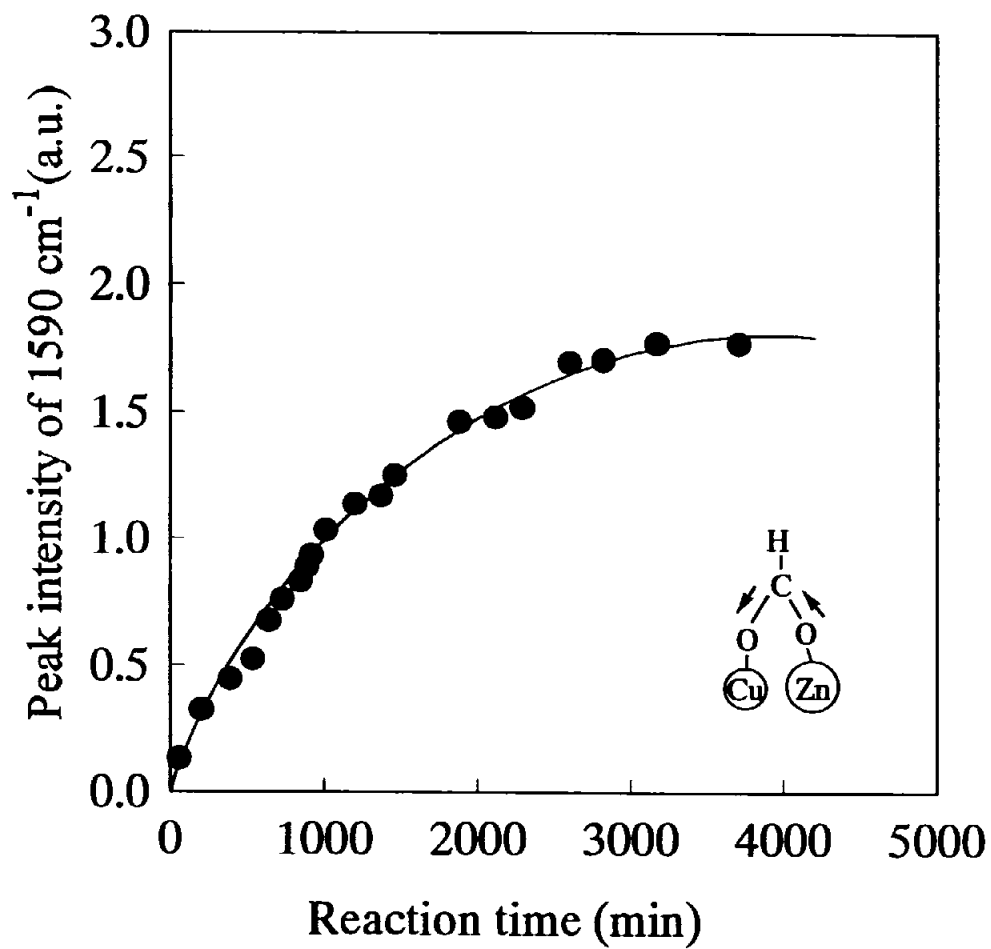


Fig.5.7 Build-up curve of the formate species on (ZnO)Cu/SiO₂ catalyst during CO hydrogenation at 373 K.

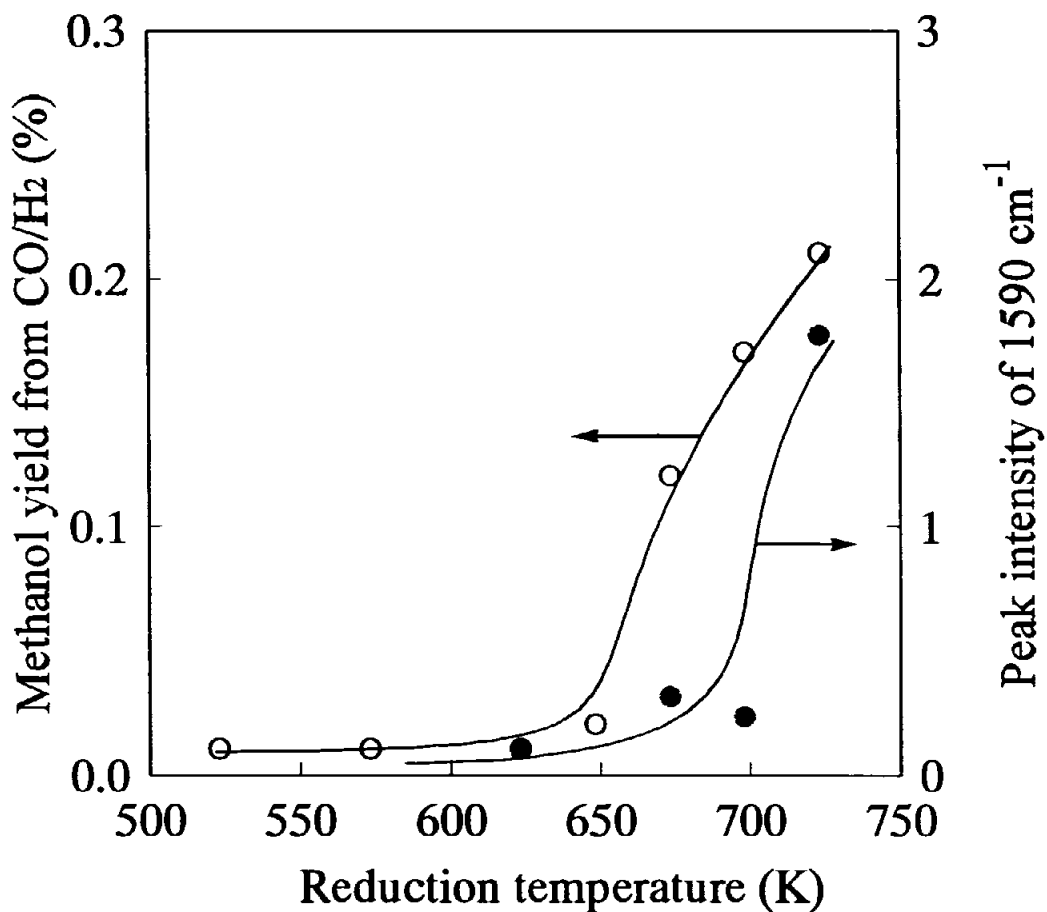


Fig.5.8 The tilted formate intensity adsorbed on (ZnO)Cu/SiO₂ catalysts during CO hydrogenation as a function of reduction temperature. The other line shows the previous results of methanol synthesis by CO hydrogenation over the (ZnO)Cu/SiO₂ catalysts.

5.3.2 CO の水素化によるメタノール合成の反応機構

第 4 章と 5 章で得られた結果から、CO の水素化によるメタノール合成反応の反応機構を Fig.5.9 のように考えられた。水素還元処理によって銅粒子上に移動した Zn が銅粒子との固溶限界を越え、触媒の酸化処理によって近傍に存在する銅と Cu-O-Zn サイトを形成する。形成された Cu-O-Zn 上に CO が吸着され Cu-O-Zn の酸素と結合して水素化され擬フォーマートになり、メトキシ、メタノールへと水素化されると結論づけた。Cu-Zn 上に結合した擬フォーマートがメトキシになる時、Zn 上の酸素として残され次の反応にまた繰り返されて利用されると考えられる。CO の水素化と CO₂ の水素化で、同じ Cu-Zn 上の類似なフォーマート中間体を經由してメタノールへと水素化されることを意味する。

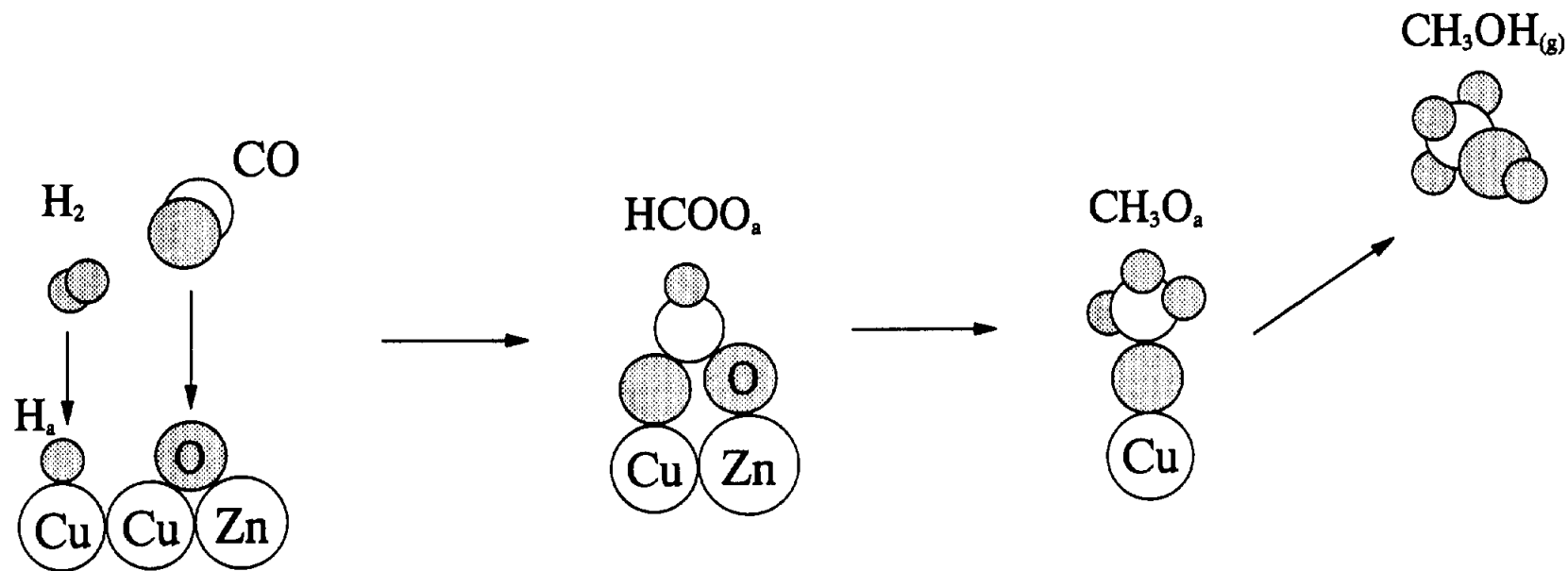


Fig.5.9 A proposed mechanism for methanol synthesis by CO hydrogenation.

5.4 結論

本章では、in situ FT-IR を用いて、(Zn)Cu/SiO₂、(ZnO)Cu/SiO₂ 触媒上で CO の水素化反応を行い、反応中間体を調べ、第 4 章で得られた CO の水素化によるメタノール合成の活性点(Cu-O-Zn)の役割および反応機構の検討を行った。第 5 章で得られた結果から明らかになった部分を以下のようにまとめた。

(1)CO の水素化では、CO₂ の水素化で得られたフォーマートと類似な擬フォーマート中間体を経てメタノールへと水素化されると結論づけた。

(2)そのフォーマートは Cu-Zn に結合していることが示唆された。

参考文献

- [1] S. Fujita, M. Usui, H. Ito and N. Takezawa, *J. Catal.* **157**(1995)403.
- [2] M. E. Fakley, J. R. Jennings and M. S. Spencer, *J. Catal.* **118**(1989)483.
- [3] J. Saussey and J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* **50**(1989)343.
- [4] G. K. Chuah, N. Kruse, W. A. Schmit, J. H. Blick and G. Abend, *J. Catal.* **119**(1989)342.
- [5] R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P.Finn, J.B. Bulko and T.P. Kobylinski, *J. Catal.* **56**(1979)407.
- [6] V.Ponec, *Surf. Sci.* **272**(1992)111.
- [7] 崔永樹、中村潤児、藤谷忠博、第 86 回触媒討論会(A)、4G21(2000).
- [8] T. Fujitani, Y. Choi and J. Nakamura, in preparation.