

## 第 6 章 総括

本章では、総括として、Cu/ZnO 系触媒を用いた CO<sub>2</sub> 及び CO の水素化によるメタノールの合成反応に関して、明らかにした内容を以下にまとめる。

第 2 章では加圧式固定床流通式反応装置を用いて工業的に用いられている反応条件とほぼ同じ 50 atm、523 K で CO<sub>2</sub> の水素化反応を行い ZnO の効果として銅のモルフォロジー効果の有無を調べた。Cu/SiO<sub>2</sub>、Cu/SiO<sub>2</sub>+ZnO/SiO<sub>2</sub> の物理混合、(Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて CO<sub>2</sub> の水素化反応を行い、メタノール合成反応(CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O)および副反応として起きる逆水性ガスシフト反応(CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O)による CO の生成を調べた結果、Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒のみでは、メタノールおよび CO の収率は還元温度によってほとんど変化しなかった。物理混合触媒では還元温度の増加によって CO の収率はほとんど変化しないのに対して、メタノールの収率が増加することがわかった。(Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒でも物理混合触媒とほぼ同じ結果が得られた。これらの結果は還元温度の上昇に伴い ZnO は Zn に還元され気相を介して Cu 粒子上にマイグレートし、メタノール合成のみに有効な Cu-Zn 活性サイトを形成することで説明ができる。もし ZnO によって銅のモルフォロジーの変化が起きるならば、メタノール合成反応も逆水性ガスシフト反応も構造敏感であるため、メタノールおよび CO の収率は変化するはずである。しかし、本研究の結果では CO の収率に変化がないことが示され銅のモルフォロジーの変化ではメタノール合成活性の向上が説明できないことが明らかとなった。モルフォロジー効果を強く主張する Topsøe らが研究に用いた Cu/ZnO 触媒は銅の担持量が 1-5 %であり、実際工業的に用いられている 40-60 %の Cu を含む Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

触媒に比べて銅担持量が大きく異なる。銅の担持量が少ないと Cu が ZnO 上で高分散しやすいため ZnO によって銅のモルフォロジーの変化が起きやすくなるかもしれないが Topsøe らが用いた触媒は実用触媒のモデルとしては妥当ではないと考えられる。

第3章では CO<sub>2</sub> の水素化における活性点の役割について調べた。特に、活性点上に吸着したフォーマット種に注目し、表面科学的手法で得られた結果と比較することで反応機構も検討した。Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上で 1350、1550、2850、2930 cm<sup>-1</sup> 付近に Cu 上のフォーマット種に帰属されるピークが観察された。(Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒上では Cu 上のフォーマット種 1350、1550、2850、2930 cm<sup>-1</sup> のピーク以外にも 1590 cm<sup>-1</sup> 付近に Cu-Zn 上のフォーマットに帰属されるピークが観察された。1590 cm<sup>-1</sup> は OCO 非対称伸縮振動のピークであり、Cu-Zn 上で傾いている形で吸着しているためピーク強度が大きくなる。メタノール合成活性と Cu-Zn 活性点上のピーク強度の相関を調べるために還元温度を変化させて得られた各々の (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた結果、還元温度が増加すると活性点上のフォーマットのピークが増加することが明らかとなった。これは還元温度が高いほど活性点が数多く形成され、その活性点上にフォーマット種が吸着するためにピークが大きくなったと考えられる。以前の単結晶 Cu(111)に亜鉛を蒸着した Zn/Cu(111)単結晶モデル触媒を用いた結果では Cu 上と Cu-Zn 上のフォーマットが観察され、Cu-Zn 上のみのフォーマットがメトキシ、メタノールになり Cu-Zn 上のフォーマットが反応性が高いことが明らかになっている。今回観察された 1590 cm<sup>-1</sup> の傾いてるフォーマットピークが Zn/Cu(111)上で観察された活性なフォーマット種に対応すると考えられる。さらに、1590 cm<sup>-1</sup> のフォーマットピーク強度とメタノール合成活性

との比較を行ったところ良い相関が得られた。したがって  $1590\text{ cm}^{-1}$  にピークを持つフォームートは活性点上に存在すると結論づけ、 $\text{CO}_2$  の水素化での反応機構は Cu 上で生成されたフォームート種が Cu-Zn 活性点上に移動し活性化されメトキシ、メタノールになると結論づけた。これらの結果は表面科学的手法で得られた結果と良く一致した。

第4章では CO の水素化に対する ZnO の役割と活性点について調べた。最初に、物理混合触媒を用いて  $\text{CO}_2$  の水素化の活性点であった 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について調べた結果、物理混合触媒の還元温度が高くなると  $\text{CO}_2$  の水素化によるメタノール合成活性は増大するが、CO の水素化では逆に低下した。この結果から  $\text{CO}_2$  の水素化と CO の水素化での活性点は異なることが明らかとなった。次に、触媒の酸化状態が活性に影響を与えることを予想して、物理混合触媒を 723 K で還元後、623 K で空気によって酸化処理を行い CO の水素化での活性を調べた。その結果、723 K 還元でメタノールの合成が認められなかったが、酸化処理をすることによってメタノールの収率は著しく増大した。この触媒を再び 723 K で還元すると活性はほとんどなくなった。これらの結果は CO の水素化での活性点は酸化状態である Cu-O-Zn であることを強く示唆する。物理混合触媒から  $\text{ZnO/SiO}_2$  を取り除いた (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いても物理混合触媒で得られた結果とほぼ同じであることから、Cu 粒子上にマイグレートした Zn が酸化処理によって酸化され Cu-O-Zn 活性サイトが形成されると考えられる。そこで、Cu 粒子上にマイグレートする Zn の量を還元温度を変化することで制御し、Zn の効果をより詳細に調べた。触媒は物理混合触媒を各々還元温度で水素還元処理を行い、 $\text{ZnO/SiO}_2$  を取り除いた (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒を空気酸化処理

を行ってから CO の水素化反応を行った。その結果、還元温度の上昇に伴い活性が増加することが明らかとなった。すなわち Cu 上にマイグレートした Zn が酸化されて形成した Cu-O-Zn サイトが活性点であると結論づけた。第 4 章で得られた結果から、ZnO の役割は CO の水素化でも活性点形成に関与し、活性点は Cu-O-Zn であることが明らかとなった。

第 5 章では CO の水素化における Cu-O-Zn サイトの役割と反応機構に関して調べた。CO の水素化で活性がほとんど見られなかった (Zn)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒の場合は、CO/H<sub>2</sub> 混合ガスに長時間さらしても吸着種はほとんど観察されなかった。一方、(ZnO)Cu/SiO<sub>2</sub> 触媒では CO の水素化反応を行うと 1550、2850、2930 cm<sup>-1</sup> 付近に Cu 上のフォーマートによるピークと 1590 cm<sup>-1</sup> の Cu-Zn 上のフォーマートと考えられるピークが観察された。CO が Cu-O-Zn 上に吸着して、水素化されフォーマート種を生成したのである。Cu-Zn 上の非対称伸縮振動モード 1590 cm<sup>-1</sup> のピーク強度を還元温度に対する変化をプロットし、CO の水素化によるメタノール収率と比較すると還元温度が高いほど Cu-Zn 上に吸着したフォーマートのピーク強度が大きくなり、メタノールの収率のプロットと類似な傾向を示した。これらの結果から Cu-O-Zn 上に吸着した CO が水素化されフォーマート種を経てメタノールへと水素化されることが示唆された。工業的にメタノールは CO の水素化反応で合成されるが、その時 CO<sub>2</sub> を 5-10 %程度添加している。CO<sub>2</sub> を添加することにより Cu-O-Zn のように酸化状態に保つことで活性が維持されると考えられる。CO<sub>2</sub> の水素化と CO の水素化によるメタノール合成反応で得られた結果から反応機構を次のようにまとめた。CO<sub>2</sub> の水素化反応では Cu 上に生成したフォーマート種は Cu-Zn 活性点上に移動して活性化され、メトキシ、メタノールになる。一方、CO

の水素化反応では Cu-O-Zn 上に CO が吸着し Cu-O-Zn の酸素と結合して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。すなわち、CO<sub>2</sub> の水素化反応でも CO の水素化反応でも Cu-Zn サイト上で類似なフォーマート種を経由する反応機構であると結論づけた。

以上述べたように本研究では粉体触媒を用いて得られた結果を単結晶モデル触媒を用いて得られた結果との比較により次のことが明らかとなった。

i) ZnO の主な役割は CO<sub>2</sub> の水素化でも CO の水素化でも Cu のモルフォロジー効果ではなく、メタノール合成のみに有効な活性点を形成することが明らかとなった。

ii) 活性点は CO<sub>2</sub> の水素化では Cu-Zn サイトで、CO の水素化では Cu-O-Zn であることが明らかになった。

iii) 反応機構は Fig.6.1 に示すように CO<sub>2</sub> の水素化でも CO の水素化でも Cu-Zn サイトに結合した類似なフォーマートを経由してメタノールへと水素化されることが示された。

これまでに述べてきたように Cu/ZnO 系触媒を用いるメタノール合成反応で ZnO の役割、活性点、反応機構に対して様々な異なる意見があった。これは他の研究グループの結果が間違えていることではなく、CO<sub>2</sub> の水素化と CO の水素化を区別しないまま議論したため論争が生じたと云える。本研究では CO<sub>2</sub> の水素化と CO の水素化を同じ触媒、同じ反応条件で行って両反応での活性点、ZnO の役割、反応機構を調べたその結果を Table 6.1 に示すように、本研究で得られた結果と他の研究グループで得られた結果を比較して見ると良く対応することがわかった。すなわ

ち、同じ触媒と同じ反応条件下で  $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  の水素化反応を区別して行うことによってこれまでの論争点を十分に解決できると考えている。

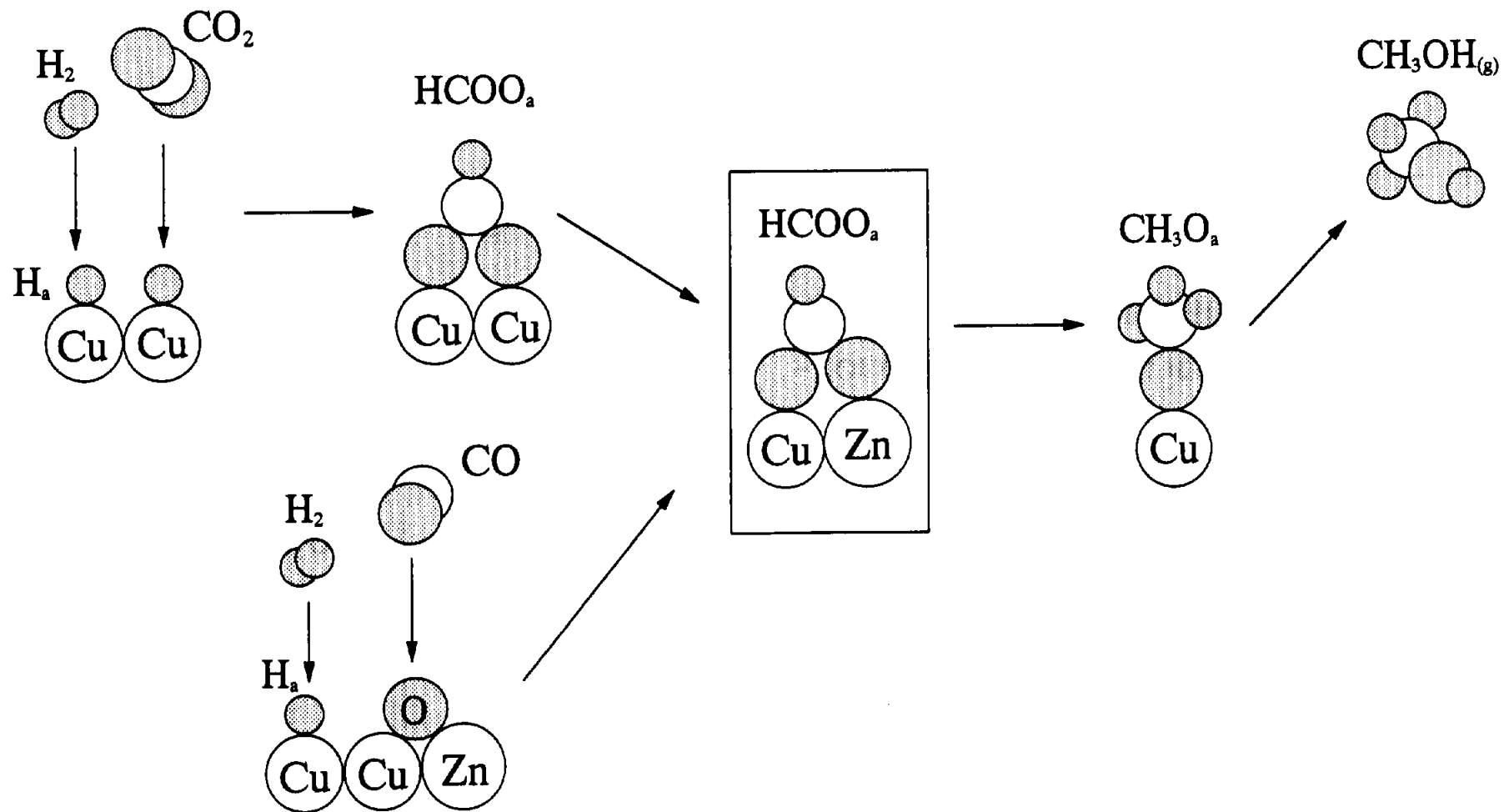


Fig.6.1 Proposed mechanism for methanol synthesis by  $CO_2$  and  $CO$  hydrogenations.

Table 6.1 Comparison between results of this work and the other research groups.

	This work	The other research groups
The active site for hydrogenation of CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> +CO)	Cu<<Cu-Zn	-Chinchen et al. & Burch et al. linear (Activity vs Cu surface area)
The active site for CO hydrogenation	Cu-O-Zn	-Ponec et al. : Cu <sup>0</sup> is inactive. The promoter stabilized the Cu +  -King et al. : Cu <sup>0</sup> is inactive. Cu <sup>+</sup>  -Mol et al. : nonlinear (Activity vs Cu surface area)