



Title	金属触媒上における二酸化炭素水素化反応の機構に関する研究
Author(s)	藤田, 進一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4798号
Issue Date	1995-06-30
DOI	https://doi.org/10.11501/3083386
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32681
Type	doctoral thesis
File Information	4798.pdf



金属触媒上における二酸化炭素
水素化反応の機構に関する研究

藤田 進一郎

北海道大学

1995

目次

第 1 章	序論	1
1 - 1	緒言	1
1 - 2	メタン化反応の機構に関する既往の研究	4
1 - 3	メタノール合成反応の機構に関する既往の研究	7
1 - 4	水性ガス転換逆反応の機構に関する既往の研究	11
1 - 5	本論文の目的と構成	13
	参考文献	15
第 2 章	CO_2 および CO 水素化に対する金属および担体の効果	25
2 - 1	緒言	25
2 - 2	実験方法	26
	1) メタン化用触媒の調製	26
	2) メタノール合成用触媒の調製	29
	3) 触媒の分散度の測定	32
	4) 反応	34
2 - 3	結果および考察	35
2 - 3 - 1	メタン化反応に対する金属および担体の効果	35
	1) CO_2 メタン化反応	35
	2) CO メタン化反応	39
2 - 3 - 2	メタノール合成に対する金属および担体の効果	44
	1) CO_2 からのメタノール合成	44
	2) CO からのメタノール合成	47
	参考文献	49
第 3 章	メタン化反応の機構	52
3 - 1	緒言	52
3 - 2	実験方法	53
	1) 触媒調製	53

2) 反応	53
3) 昇温反応法	53
4) 昇温脱離法	53
5) 赤外分光法	53
3-3 結果および考察	57
3-3-1 Ni、Ni/SiO ₂ および Ni/Al ₂ O ₃ 触媒上での メタン化反応の機構	57
1) Ni 触媒	57
2) Ni/SiO ₂ 、Ni/Al ₂ O ₃ 触媒	70
3) シミュレーション	85
4) CO の阻害	97
3-3-2 Ru/SiO ₂ および Pt/SiO ₂ 触媒上での メタン化反応の機構	103
3-3-3 CO ₂ メタン化と CO メタン化の速度および 選択性の差異	116
1) 速度の差異	116
2) 選択性の差異	120
参考文献	125
第4章 メタノール合成の機構	128
4-1 緒言	128
4-2 実験方法	129
1) 触媒調製	129
2) 反応	131
3) 昇温脱離法	131
4) 赤外分光法	131
5) 光電子分光法	131
4-3 結果および考察	132
4-3-1 CO ₂ からのメタノール合成の機構	132
1) 定常および非定常状態での反応	132

2) 反応により生成する吸着種	138
3) 反応機構	147
4-3-2 CO からのメタノール合成の機構	170
4-3-3 CO ₂ からメタノール合成と CO からの それとの速度の差異	180
参考文献	181
第5章 Cu/ZnO 触媒上での水性ガス転換逆反応の機構	184
5-1 緒言	184
5-2 実験方法	185
1) 触媒調製	185
2) 反応およびCO ₂ による酸化	185
3) 昇温脱離法	185
4) 光電子分光法	185
5) 赤外分光法	185
5-3 結果および考察	187
1) 反応および昇温脱離	187
2) CO ₂ による酸化	190
3) 反応機構	198
参考文献	199
第6章 総括	201
謝辞	204

第 1 章 序論

1-1 緒言

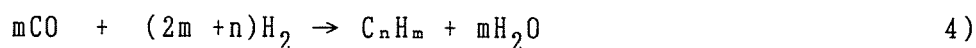
CO₂ を水素化し、有用な物質に変換する反応は、地球の温暖化を解決する方法の一つとして考えられている¹⁻³⁾。この反応には多量の水素を必要とするが、これを CO₂ の発生を伴わずに製造する方法は今のところ確立されておらず、その製造法については今後検討すべき点が多い。しかし、エネルギー源あるいは化学物質原料の大部分が埋蔵量に限りのある化石燃料に依存していることを考慮すれば、CO₂ を有用な物質に変換し、再資源化することは将来重要になると考えられている²⁻⁴⁾。また、CO₂ の水素化は不活性な分子を活性化するという触媒化学の基礎的な観点からも興味ある課題の一つである。

CO₂ と水素の反応としては、以下に示すメタン化、メタノール合成および水性ガス転換逆反応



が良く知られている。これらの反応に対して活性な触媒は既に知られており、CO₂ の再資源化のためにこれらの反応は有望であると考えられている。

反応 1) および 2) の類似反応として CO 水素化も知られているが、この反応ではメタンを含む炭素数の異なる種々の炭化水素やメタノールを含む種々の含酸素化合物が生成する⁵⁻⁸⁾。特に CO から長鎖の炭化水素を生成する Fischer-Tropsch (FT) 反応およびメタノール合成反応



は工業的に重要である。

FT 反応は、石炭のガス化で得られる CO-H_2 混合ガスから燃料を合成し、石炭を石油の代替炭素資源として利用する目的で開発され、1930年代にドイツで工業化された^{5, 6)}。これらのプラントは第2次世界大戦の終結と共にその稼働を停止したが、戦後、南アフリカで同様のプラントが建設され、現在も稼働中である⁵⁻⁷⁾。一方、1940年代にアメリカでは国内の原油生産量の減少に対処するために石炭を利用するという目的でこの反応が一時注目されたが、商業規模のプラントを建設するまでには致らなかった。その後、1973年の第1次石油危機以降の数次にわたる原油価格の上昇および原油供給国の政情不安のために、 CO 水素化は石炭を石油の代替資源として利用する方法として再び注目され、この反応に関する多数の応用および基礎的研究が、我が国を始めとする世界各国において行われるようになった^{6, 8)}。

メタノール合成については、1920年代にドイツの BASF 社が $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ 触媒を開発し、第2次世界大戦の終結時までその生産を行っていた⁶⁾。その後、1950年代にはアメリカおよびイタリアでも同様のプラントが稼働したが、技術的に大きな改善は行われていなかった。しかし、1960年代に ICI 社が $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ 触媒を開発し、より低圧、低温の条件でメタノール合成を行うことが可能になった⁶⁾。現在ではこれらの Cu/ZnO 系触媒を用い、多数のプラントでメタノールの製造が行われている。

以上の様に、 CO 水素化は古くから工業的に有用な反応として知られており、長年にわたって多数の研究が行われてきた。それに対して、 CO_2 水素化に関する研究は少なく、最近になって上述のような観点からこの反応が急速に注目されるようになった。これまでの結果、 CO_2 水素化によるメタンおよびメタノールの生成は、反応条件あるいは触媒によっては、 CO 水素化よりも迅速にあるいは高選択的に進行することが知られている⁹⁻²⁵⁾。しかし、 CO 水素化と CO_2 水素化の機構の詳細については不明な点が多く、これらの反応における活性あるいは選択性の違いについては未だに明らかではない。

水性ガス転換逆反応



は、炭化水素あるいは石炭の水蒸気改質で得られる水性ガス中の CO/H_2 比を調節するためにしばしば用いられているが、正反応は水素を製造するための反応として工業的に利用されてきた²⁶⁾。この反応の触媒として Cu/ZnO 系触媒が用いられているが、その反応機構について未だに一致した結論が得られていない。

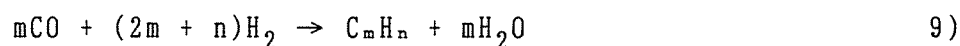
次節以降 1-2～1-4 節では、メタン化、メタノール合成および水性ガス転換逆反応の機構に関する既往の研究とその問題点について、また 1-5 節では本論文の構成と目的について述べる。

1-2 メタン化反応の機構に関する既往の研究

CO および CO₂ メタン化反応が



がⅧ属遷移金属上で迅速に進行することは古くから良く知られている²⁷⁾。現在では、CO メタン化反応はアンモニア合成用の水素に含まれる触媒毒 CO の除去あるいは都市ガスの高カロリー化のために利用されている^{8, 28)}。触媒としては Ni 触媒が用いられている。この反応では通常、副反応として Fischer-Tropsch 反応 (FT 反応)



が進行し、長鎖の炭化水素が生成する。前節で述べたように石炭を石油の代替資源として利用する目的にはメタン化よりもむしろ FT 反応が重要である。

CO メタン化の反応機構についてはこれまでに多数の研究がなされており、既にいくつかの総説が発表されている²⁸⁻³²⁾。Fischer および Tropsch は、1920 年代にこの反応の中間体が炭素種であるとする機構を提案した³³⁾。しかし、後に Emmettら³⁴⁻³⁷⁾ は、¹⁴C カーバイドを生成させた触媒上でこの反応を行っても生成した CH₄ 中には ¹⁴C が含まれないこと、また、原料ガス中に ¹⁴C メタノール等の放射性同位体を含む含酸素化合物を混入させて反応を行うと ¹⁴CH₄ が生成することを明らかにし、含酸素中間体を經由するメタン化の機構を提案した。その後この機構が長く支持されてきた^{29, 38)}。

しかし、1970年代後半に表面炭素種が中間体であるという機構が再び提唱された。Araki および Poncet は³⁹⁾、¹³CO を用いた CO の不均化 (Boudouard 反応)



により Ni 薄膜上に表面炭素種 ^{13}C を生成させた後に CO メタン化を行うと、初期に $^{13}\text{CH}_4$ が優先的に生成することを明らかにした。Sachtler ら⁴⁰⁾ および Winslow および Bell⁴¹⁾ は同様の実験を行い、他の金属触媒上でも CO 不均化で活性な表面炭素種が生成し、この炭素種は CH_4 のみならず、炭素鎖の長い生成物中にも含まれることを示した。また、MaCarty および Wise は⁴²⁾ 昇温反応法を用い、CO 不均化により吸着 CO よりも反応性の高い表面炭素種が生成することを明らかにしている。以上の結果より、現在では表面炭素種がメタン化および FT 反応の中間体であるという考え方が広く受け入れられている³⁰⁻³²⁾。また、この表面炭素種は、触媒の磁化率の測定^{41, 42)}、光電子分光法⁴⁵⁻⁵¹⁾、あるいは ^{13}C NMR⁵²⁾ によりカーバイドに類似した構造であることが明らかにされている。

CO メタン化において、この表面炭素種がメタンに変換する過程についても検討されている^{8, 30-33)}。Ekerdt ら⁵³⁻⁵⁵⁾ および Bell ら⁵⁶⁾ は、CO- H_2 中に Benzene、Cyclohexene あるいは Pyridine を添加して反応を行うと、これらの環状化合物に C_1 - C_3 のアルキル基が付加した化合物が生成することを見出した。彼等はこれらの結果から CO- H_2 から表面に種々の CH_x 基が生成し、それらがメタンおよび他の炭化水素に変換すると結論した。その後、Fe⁵⁷⁾、Ru⁵⁸⁾ および Ni⁵⁹⁾ 単結晶上の表面炭素種と水素が反応し CH_x 基が生成することが分光学的に確認されている。しかし、 CH_x 基の安定性は極めて低くメタン化の進行する反応条件下で存在するその量は極めて少ないと考えられている^{58, 59)}。

CO₂ メタン化反応は CO メタン化と異なり高いメタン選択性を示すことが報告されている^{9-17, 28)}。また、その速度は CO メタン化よりも速いことが報告されているが^{9-17, 60)}、このような速度の違いは用いる金属により異なり、Fe⁹⁾、Co¹⁰⁾、Ru¹¹⁾、Ni^{12, 13, 16, 17)} および Rh^{14, 15, 60)} 触媒では CO₂ メタン化の速度が CO メタン化より著しく速いのに対し、Ir、Pd および Pt 触媒では両者の速度はほぼ同じであるか、あるいは前者の速度が遅い⁶⁰⁾ という結果が報告されている。

CO₂ メタン化反応の機構に関する既往の研究は CO のそれと比較し少ないのが現状である。1970 年代までは CO₂ メタン化の速度および選択性が CO メタン化の速度および選択性と異なるという結果から、これらの反応機構は互いに異なっ

ていると考えられていた²⁸⁾。その後、Solymoji ら⁶¹⁻⁶⁴⁾ および Falconer ら^{65, 66)} は、各々赤外分光法および昇温反応法により、CO₂ メタン化で触媒上に吸着CO が生成することを明らかにした。これらの結果および CO メタン化の機構からの類推より、現在では CO₂ メタン化は吸着 CO および表面炭素種を経由して進行すると考えられている^{14-17, 61-66)}。

以上の様に CO₂ メタン化と CO メタン化反応はいずれも表面炭素種を経由して進行すると考えられている。しかし、これらの反応は同じ中間体を経由するにも関わらず、速度および選択性が異なっており、また、これらの違いは用いる金属によっても異なっている。しかし、これらの差異の要因については未だ明らかではない。

1-3 メタノール合成の機構に関する既往の研究

メタノールは工業的に重要な化学原料の一つである⁶⁷⁻⁷¹⁾。製造されたメタノールの半分近くは部分酸化され、ホルムアルデヒドとして用いられている。このほかに、溶媒としてあるいはギ酸メチル製造、ガソリン製造、酢酸合成およびガソリンの添加剤である MTBE 合成の原料として利用されている。また最近では都市ガスあるいはクリーンな水素の供給源にもなっている。

メタノール合成は既に確立された技術である。その工業化は 1920 年代にドイツの BASF 社によって開始された^{6, 70, 72, 73)}。このプロセスは、石炭から得られる合成ガス ($\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2$) を原料とし、 $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒を用い 350°C 、250-350 atm の条件で行われた。現在メタノール合成に用いられている Cu/ZnO 系触媒が高活性であることは当時知られていたが、合成ガスの原料である石炭に起因する硫黄などの不純物により著しく失活するために実用触媒として不適当であると評価されていた⁷²⁾。しかし、その後合成ガス原料の石炭からナフサあるいは天然ガスへの転換、および不純物の除去技術の格段の進歩によって、より清浄な合成ガスが得られるようになり⁷³⁾、この触媒が日の目を見るようになった。現在では、ICI 社が開発した Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 を添加した Cu/ZnO 触媒を用い、 250°C 、50-100 atm という、より緩和な条件で反応が行われている^{70, 73, 74)}。

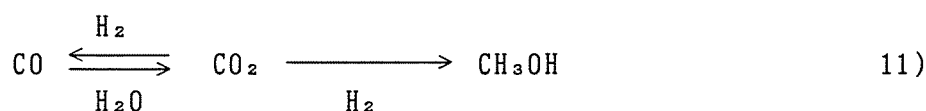
Cu 系触媒上でのメタノール合成の機構に関してはこれまでに多数の研究が行われ、既にいくつかの総説も発表されている^{1, 3, 70, 73-78)}。以下に、これまでに報告されている主な研究について述べる。

メタノール合成の原料として工業的には合成ガス ($\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2$) が用いられている。工業的反応条件下では、この合成ガスからのメタノール合成が $\text{CO}-\text{H}_2$ からのそれよりも早く進行することは経験的に知られていた^{75, 76)}。しかし、前者の方が後者よりなぜ早いのかについては、これまで種々議論があった。

Klier ら^{74, 79, 80)} は、主に触媒をキャラクタライズした結果および金属銅よりも Cu^{1+} に CO がより強く吸着するという事実に基づいて、 ZnO に固溶した Cu^{1+} 上で CO の水素化が進行し、メタノールを生成する反応モデルを提案した。彼らは、合成ガス中の CO_2 は Cu^{1+} が金属銅にまで還元されることを妨げる役

割を果たしており、その結果 CO-H₂ よりも合成ガスから方がメタノールをより迅速に生成することになると主張した。しかし、以下に示すように CO₂-H₂ からのメタノール合成が CO-H₂ からのそれよりも迅速に進行するという結果が報告されることによって Klier らの考え方は疑問視されるようになってきた。

ロシアの研究グループは比較的早い時期に Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒上での合成ガスからのメタノール合成の検討を行っていた。Rozovskii ら¹⁸⁾ および Kuznetsov ら²¹⁾ は反応温度 473 K 以下、常圧あるいは 50 atm の条件で CO からのメタノール合成はまったく起らないのに対し CO₂ からのそれは迅速に進行することを報告している。Rozovskii⁸¹⁾ は更に CO-CO₂-H₂ ガス中に ¹⁴CO₂ を添加して反応を行い、メタノールは CO-CO₂-H₂ ガス中の CO₂ から生成すると結論した。彼らの結果は、実験数が少ない、記述が簡略化され過ぎている、英語への翻訳の際に不備がある、放射性同位体実験での CO₂/CO 比が大きい (= 16)、あるいは CO と CO₂ の間の同位体交換の検討を行っていない等の理由で、西欧の研究者からは注目されていなかった⁷⁰⁾。しかし、その後 Bardet らは常圧^{19, 22)} あるいは中圧下²³⁾、Cu/ZnO あるいは Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒上で CO₂ からのメタノール合成と CO からのその速度の比較を行い、前者がより低温で開始し、低温域では前者の速度が後者の速度よりも速いことを示した。また、Kieffer ら²⁰⁾ あるいは Denise ら²⁴⁾ も同様の結果を報告した。さらに、Liu ら⁸²⁾ および Chinchén ら⁸³⁾ は CO-CO₂-H₂ ガス中に ¹⁴CO₂ を添加して反応を行った結果から、メタノールは CO₂ から直接生成することを結論した。これらの結果より、現在では合成ガスからのメタノール合成ではメタノールが CO₂ から CO を経由せずに生成する機構



が支持されている。したがって、CO-CO₂-H₂ からのメタノール合成と CO-H₂ からのそれとの速度の違いは、単に CO₂-H₂ からメタノール合成が CO-H₂ からのそれより速いことに起因すると考えられている

一方、反応機構については、最近赤外分光法⁸⁴⁻⁸⁵⁾、昇温脱離法^{88, 89, 92,}

⁹⁴⁻⁹⁸),あるいはケミカルトラップ法^{88, 89, 99})を用いた研究が行われている。その結果、Cu系触媒上にCO-CO₂-H₂あるいはCO₂-H₂を導入するとCuあるいは担体上に吸着したギ酸塩が生成することが明らかにされている。また、これらの吸着種はメタノール吸着あるいは分解においても認められている^{88, 92, 95, 90-103})。これらの結果から、CO₂の存在する系ではギ酸塩がメタノール合成の中間体であると考えられている。

ギ酸塩がメタノールに変換する過程についてはホルミル、吸着ホルムアルデヒドおよびジオキシメチレンを経由する機構が考えられる。Sausseyらは、ケミカルトラップ法を用いてメタノール合成およびメタノール分解ではジオキシメチレンが生成することを示し⁹⁹)、ギ酸塩がジオキシメチレンを経由してメタノールに変換する機構を提案している^{88, 99})。

一方、CO-H₂の系ではCu上のギ酸塩が生成しない⁹⁷)あるいは非常に少ない⁹⁸)ことが報告されている。このようなことから、COからのメタノール合成ではCO₂からのメタノール合成と異なる機構、ホルミル中間体を経由するという機構がKlierらおよびKungらなどによって提案された^{74, 77, 104})。Sausseyら^{105, 106})はCu/ZnOあるいはZnO上にCO-H₂を270 Kで共吸着させるとホルミルが生成することを赤外分光法により明らかにした。しかし、彼らは前述のケミカルトラップ法の結果より、反応条件下においてはホルミルが存在しないことを示し、CO-H₂の系でもギ酸塩が中間体であると結論している^{88, 99})。また、Klierらも後にCO-H₂の系でもギ酸塩が中間体であり、ホルミルはギ酸塩がメタノールに変換する過程で生成する機構を再提案している¹⁰⁷)。

一方、反応機構と関連し、担体の役割および活性サイトについても種々の議論がなされている。工業用Cu/ZnO系触媒は共沈法で調製されている^{70, 74, 78})。この方法ではCuとZnが原子レベルで混合した塩基性炭酸塩を調製でき^{79, 108-113})、この前駆体を焼成、還元することによりCuおよびZnOが高分散した触媒が得られる。このような触媒上では、メタノール合成がCuのみあるいはZnOのみを用いた場合と比較し著しく速く進行することが知られており^{72, 74, 78, 114})、ZnOは反応に対して重要な役割を果たしていると考えられている。

Klierら^{74, 79, 80})は、Cu¹⁺が反応の活性点であり、Cu¹⁺を固溶することがZnOの役割であると主張した。この考え方は一部の研究者に支持され^{87, 114}-

¹¹⁹⁾、水素還元後の Cu/ZnO 触媒表面に Cu^{1+} が存在するという、光電子分光法による研究結果が報告されている¹²⁰⁻¹²⁴⁾。しかし、一方では Cu^{1+} の存在は認められないという光電子分光法あるいは EXAFS を用いた報告もされている¹²⁵⁻¹²⁹⁾。

Chinchen ら¹³⁰⁾ は担体および組成の異なる種々の担持 Cu 触媒上で CO-CO₂-H₂ からのメタノール合成を行い、反応速度は用いる担体に依らずに表面金属銅の数にほぼ比例する結果を示した。これに対し、Burch ら^{131, 132)} および Mol ら^{133, 134)} は、CO-CO₂-H₂ および CO-H₂ からのメタノール合成の速度は担体と同じであれば金属銅の表面積に比例するが、その表面金属銅当りの活性は担体により異なるという結果を報告している。また、Robbins ら¹³⁵⁾ は Cu/SiO₂ 触媒上では CO-CO₂-H₂ からのメタノール合成速度は金属銅表面積に比例するが、CO-H₂ の系では比例関係は全く認められないことを報告している。以上の結果から、Klier らの主張する Cu^{1+} がメタノール生成の活性点であるという考えよりも活性点は金属銅であるという考え方がより広く受け入れられている^{70, 73, 88)}。しかし、研究者によって未だに結果に違いがあり、反応条件、触媒調製法あるいは調製条件の影響、あるいは ZnO の役割をより詳細に検討する必要がある。

1-4 水性ガス転換反応の機構に関する既往の研究

水性ガス転換反応



およびその逆反応は、炭化水素あるいは石炭の水蒸気改質で得られる水性ガス中の CO/H_2 比の調節に用いられており工業的に重要な反応である²⁶⁾。工業用触媒として $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒および Cu/ZnO 系触媒が用いられている。前者は後者と比較し活性が低い、硫黄などの被毒に強く高温で用いられている。これらの触媒の操作温度が異なっており、そのため前者は高温シフト触媒および後者は低温シフト触媒とも呼ばれている。この反応は平衡的制約を受けるため、水素を製造するという目的には、低温で活性の高い Cu/ZnO 系触媒の方が有利である²⁸⁾。

この反応は他の金属^{60, 136-138)}、金属酸化物¹⁴⁰⁻¹⁴⁷⁾ および硫化 Mo 触媒¹⁴⁸⁻¹⁵⁰⁾ 上でも進行することが知られている。特に硫化物触媒は耐イオウ性の高いことで知られている。

Temkin ら^{151, 152)} は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系触媒上での水性ガス転換反応が表面の Rideal-Eley 型の触媒表面の酸化還元で進行する機構を提案し、その機構に基づいて得られる速度式が実測されたそれと良く一致することを示した。一方、Oki ら¹⁵³⁻¹⁵⁵⁾ は、 ^{14}C および ^{18}O を用い化学量数¹⁵⁶⁾ の測定を行い、得られたその値より律速段階が二つ存在すれば Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型の酸化還元およびギ酸塩分解を経由するいずれの機構も理論的には可能であると結論した。後に Dumesic ら¹⁵⁷⁻¹⁶²⁾ は種々の Fe 触媒上において反応の動力学的解析、 CO-CO_2 あるいは $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 気流中での重量変化の追跡を行った結果から、この反応は L-H 型の酸化還元機構で進行すると結論した。その後、この機構は他の研究者にも支持されている^{163, 164)}。

一方、Ueno ら¹⁴⁰⁾ は ZnO および MgO 上で反応を行うとギ酸塩が生成し、この吸着種が分解する速度と反応速度が一致することを示し、ギ酸塩を経由する機構を提出した。同様の結果を、Amenomiya¹⁴¹⁾ は Al_2O_3 上で、Shido ら¹⁴⁴⁻¹⁴⁷⁾ は MgO 、 ZnO および CeO_2 上で得ている。

また、硫化 Mo 触媒上の機構については報告が少ないが、Hou ら¹⁵⁰⁾ は、触媒の XPS 測定より反応は表面 $\text{Mo(V)} \rightleftharpoons \text{Mo(IV)}$ の酸化還元を経由して進行すると結論した。

一方、銅触媒上の機構については、最近多数の研究結果が報告されているにも関わらず未だに決着が着いていないのが現状である。Klier⁷⁴⁾ ら、Grenoble ら¹³⁶⁾ および Edwards および Schrader⁸⁵⁾ は金属酸化物と同様にギ酸塩分解を経由する機構を提案した。後に Klier らは原料中にアミンを添加しても反応速度は変わらないこと^{106, 165)} および Cu/ZnO 触媒へ Cs のギ酸塩を添加すると反応速度が増大すること^{166, 167)} からギ酸塩分解を経由する機構を結論している。また、Herwijnen らは正逆両反応の速度式の解析¹⁶⁸⁾ およびギ酸分解と水性ガス転換の比較¹⁶⁹⁾ より、水性ガス転換反応はギ酸塩中間体を経由して進行すると結論した。

一方、表面の酸化還元で反応が進行する機構も提案されている。Fiolitis および Hofmann¹⁷⁰⁾ は反応の非定常状態の解析より水性ガス転換反応は酸化還元機構で進行すると結論した。ICI の研究グループはメタノール合成触媒上に H_2O あるいは CO_2 を単独で導入すると各々 H_2 および CO が生成し、その後 CO あるいは H_2 を導入すると CO_2 あるいは H_2O が生成することを示し¹⁷¹⁾、さらに Cu 粉末でも同様の結果が得られることを示した^{172, 173)}。これらの結果より彼等は水性ガス転換反応の正逆何れも Cu 表面の酸化還元で進行すると結論した。Campbell ら^{174, 175)} は Cu の単結晶上でも H_2O あるいは CO_2 から表面酸素種が生成することを示し、さらに反応の各ステップの動力学的検討から、二つの反応が酸化還元で進行すると結論した¹⁷⁶⁻¹⁷⁸⁾。また、彼らは上述した Cs の添加効果は Cs が H_2O の解離を促進することに起因すると結論している^{175, 179, 180)}。

これらに対し、Salmi および Hakkarainen は¹⁸¹⁾ 種々の条件で反応を行い、非定常状態の解析より酸化還元およびギ酸塩分解の二つの経路で反応が進行すると結論している。

以上の様に、銅触媒上での水性ガス転換反応については酸化還元機構とギ酸塩分解の機構が提出されているが未だに決着がついていないのが現状である。

1-5 本論文の目的と構成

前節までで述べたように、CO 水素化は古くから知られており、長年に渡って多数の研究が行われてきたのに対し、CO₂ 水素化に関する研究は少ない。これまでの研究により、CO₂ メタン化および CO₂ からのメタノール合成が反応条件あるいは触媒により CO 水素化よりも迅速にあるいは高選択的に進行することが明らかにされている。しかし、その機構については不明な点が多く、したがって CO 水素化との速度および選択性における違いの要因については未だ明らかではない。

触媒反応はいくつかの素反応から構成されている。したがって、反応機構の検討には、素反応速度と反応全体の速度との関係を明らかにすることが重要となる。このような目的には、反応および吸着種の量の非定常状態における変化を追跡し、さらに吸着種の反応性を知ることが極めて重要であると考えられる。しかし、これまでに行われた CO₂ 水素化の研究では、このような観点から機構を検討した例はない。

本研究では、CO₂ メタン化および CO₂ からのメタノール合成を行い、反応の非定常状態の追跡、それに対するシミュレーション、昇温反応法、昇温脱離法および種々の分光法による吸着種の解明とその反応性の検討を行い、これらの反応機構を明らかにし、CO 水素化の機構との違いの要因を明らかにした。さらには、水性ガス転換逆反応の機構についても検討した。

本論文は6章から構成されている。

第1章では、メタン化反応、メタノール合成および水性ガス転換逆反応の機構に関する既往の研究を概説し、本研究の目的と構成について述べた。

第2章では、金属および担体の異なる種々の触媒上で CO₂-H₂ および CO-H₂ 反応を常圧で行った結果を述べた。これらの結果から、CO₂ メタン化が CO メタン化と活性および選択性が異なること、およびそのような違いが用いる触媒により異なることを示した。また、CO₂ からのメタノール合成が Cu 系および Pd 系触媒上で進行し、その速度が担体により顕著に異なることを示した。

第3章では、Ni、Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 触媒上で CO₂メタン化および CO メタン化を行い、反応の経時変化の追跡およびそれに対するシミュレーション、および

昇温反応法により、反応で生成する吸着種の種類およびその反応性を明らかにした。これらに基づき、反応機構を明らかにし、活性および選択性における両者の反応の違いは可逆吸着 CO の阻害に起因することを示した。また、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒についても同様の検討を行い、Pt/SiO₂ 触媒では可逆吸着 CO の阻害が極めて弱いために、二つの反応の活性および選択性の差異が他の触媒と顕著に異なることを示した。

第4章では、種々の組成の Cu/ZnO 触媒上で CO₂ からおよび CO からのメタノール合成を行い、昇温脱離法および拡散反射赤外分光法により反応で生成する吸着種およびその吸着種の反応性を明らかにした。得られた結果に基づいて両者の反応の機構を明らかにし、これらの反応の速度の違いが H₂O の存在の有無に起因することを示した。

第5章では、Cu/ZnO 触媒上における水性ガス転換逆反応の機構を検討した。生成物の過渡的变化、CO₂ による触媒の酸化およびその後の H₂ による還元、および反応およびこのような処理を行った触媒の N₂O 滴定、吸着 CO の赤外スペクトル測定および光電分光法による状態分析より、この反応が銅表面の酸化還元を経由して進行することを示した。

第6章では本研究の総括を述べた。

引用文献

- 1) 荒川裕則、触媒、31 (1989) 558.
- 2) 荒川裕則、"地球温暖化問題ハンドブック" (小宮山 宏監修)、P. 351、アイピーシ、東京、1990.
- 3) 斎藤昌弘、触媒、35 (1993) 485.
- 4) A. Behr, in "Catalysis in C₁ Chemistry" (Ed. W. Keim) P. 169, D. Reidel Publishing, Holland, 1983.
- 5) R. A. Anderson, in "Catalysis" (Ed. P. H. Emmett) vol. 4, Chap. 1, Reinhold, New York, 1956.
- 6) R. A. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis" Academic Press, London, 1983.
- 7) M. E. Dry and J. G. Hoogendoorn, Catal. Rev.-Sci. Eng., 23 (1981) 265.
- 8) "C₁ ケミストリー" (触媒学会編)、講談社サイエンティフィク、東京、1984.
- 9) W. W. Russell and G. H. Miller, J. Am. Chem. Soc., 80 (1950) 2446.
- 10) E. J. Gibson and C. C. Hall, J. Appl. Chem., 4 (1954) 464.
- 11) F. S. Karn, J. F. Shultz and R. B. Anderson, Ind. Eng. Chem. Res. and Dev., 4 (1965) 265.
- 12) R. Bardet and Y. Trambouze, C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C, 288 (1979) 101.
- 13) T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro and T. Sezume, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 75 (1979) 787.
- 14) F. Solymosi, I. Tombacz and M. Kocsis, J. Catal., 75 (1982) 78.
- 15) T. Iizuka, Y. Tanaka and K. Tanabe, J. Catal., 76 (1982) 1.
- 16) S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura and N. Takezawa, Ind. Eng. Chem. Res., 29 (1991) 1146.
- 17) S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi and N. Takezawa, Appl. Catal. A, 104 (1993) 87.

- 18) A. Y. Rozovskii, Y. B. Kagan, G. I. Lin, E. V. Slivinskii,
S. M. Loktev, L. G. Liberov and A. N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*,
16 (1975) 810.
- 19) R. Bardet, J. Thivoll-Cazat and Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.*, 78
(1981) 135.
- 20) E. Ramarson, R. Kieffer and A. K. Kiennemann, *Appl. Catal.*,
4 (1982) 281.
- 21) V. D. Kuzunetsov, F. S. Shub and M. I. Temkin, *Kinet. Katal.*,
4 (1982) 932.
- 22) R. Bardet, J. Thivoll-Cazat and Y. Trambouze, *C. R. Acad. Sc. Paris,*
Serie II, 299 (1984) 423.
- 23) R. Bardet, J. Thivoll-Cazat and Y. Trambouze, *C. Mol. Chem.*,
1 (1985) 285.
- 24) B. Denise and R. P. A. Sneed, *Appl. Catal.*, 28 (1986) 235.
- 25) T. Inoue, T. Iizuka and K. Tanabe, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 1.
- 26) D. S. Newsome, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 21 (1980) 275.
- 27) P. Sabatier and J. B. Senderens, *C. R. Acad. Sci., Paris*,
134 (1902) 514.
- 28) G. A. Mills and F. W. Steffgen, *Catal. Rev.*, 8 (1973) 159.
- 29) M. A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 14 (1976) 153.
- 30) V. Ponc, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 18 (1978) 151.
- 31) A. T. Bell, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 23 (1981) 202.
- 32) P. Biloen and H. Sachtler, in "Advances in Catal." (Eds. D.D. Eley,
H.Pines, P.B.Weisz) Vol. 30, p. 165, Academic Press, London, 1981.
- 33) F. Fischer and H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, 7 (1926) 97.
- 34) J. T. Kummer, T. W. DeWitt and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*,
40 (1948) 3632.
- 35) J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer and P. H. Emmett,
J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 564.
- 36) J. T. Kummer and P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5177.

- 37) W. K. Hall, R. J. Kokes and P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc.,
82 (1960) 1027.
- 38) H. Picher and H. Shultz, Chem. Ing. Techn., 42 (1970) 1162.
- 39) M. Araki and V. Ponec, J. Catal., 44 (1976) 439.
- 40) P. Biloen, J. N. Helle and W. M. H. Sachtler, J. Catal.,
58 (1979) 95.
- 41) P. Winslow and A. T. Bell, J. Catal., 86 (1984) 158.
- 42) J. G. McCarty and H. Wise, J. Catal., 57 (1979) 106.
- 43) G. A. Martin, M. Primet and J. A. Dalmon, J. Catal., 53 (1978) 321.
- 44) E. G. M. Kuijpers, A. J. H. M. Kock, M. W. C. A. Nieuwesteeg and
J. W. Geus, J. Catal., 95 (1985) 13.
- 45) K. Kishi and M. W. Roberts, J. Chem. Soc. Faraday Trans.,
77 (1981) 1715.
- 46) D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey and J. T. Yates, Jr.,
J. Catal., 63 (1980) 226.
- 47) G. L. Ott, T. Fleisch and W. N. Delgass, J. Catal., 65 (1980) 253.
- 48) R. Rosei, F. Ciccacci, R. Memeo, C. Mariani, L. S. Caputi and
L. Papagno, J. Catal., 83 (1983) 19.
- 49) D. J. Dwyer and J. H. Hardenberg, J. Catal., 87 (1984) 66.
- 50) A. A. Dost, V. R. Dhanak, S. Buckingham, J. Catal., 89 (1984) 159.
- 51) H. Hirano and K. Tanaka, J. Catal., 133 (1992) 461.
- 52) T. M. Duncan, P. Winslow and A. T. Bell, J. Catal., 93 (1985) 1.
- 53) J. G. Ekerdt and A. T. Bell, J. Catal., 62 (1980) 19.
- 54) C. J. Wang and J. G. Ekerdt, J. Catal., 80 (1983) 172.
- 55) C. J. Wang and J. G. Ekerdt, J. Catal., 86 (1984) 239.
- 56) J. A. Baker and A. T. Bell, J. Catal., 78 (1982) 165.
- 57) W. Erley, P. H. McBreen and H. Ibach, J. Catal., (1983) 229.
- 58) M. A. Barteau, P. Feulner, R. Stengel, J. Q. Broughton and
D. Menzel, J. Catal., 94 (1985) 51.
- 59) H. He, J. Nakamura and K. Tanaka, Catal. Lett., 16 (1992) 407.

- 60) F. Solymosi and A. Erdohelyi, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 471.
- 61) F. Solymosi, A. Erdohelyi and M. Kocsis, *J. Catal.*, 65 (1980) 428.
- 62) F. Solymosi, A. Erdohelyi and M. Kocsis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77 (1981) 1003.
- 63) F. Solymosi, A. Erdohelyi and T. Bansagi, *J. Catal.*, 68 (1981) 371.
- 64) F. Solymosi, A. Erdohelyi and M. Lancz, *J. Catal.*, 95 (1985) 567.
- 65) J. L. Falconar and A. E. Zagli, *J. Catal.*, 62 (1980) 280.
- 66) E. Zagli and J. L. Falconer, *J. Catal.*, 69 (1981) 1.
- 67) W. Keim, in "Catalysis in C₁ Chemistry" (Ed. D. Keim) P. 89, D. Reidel Publishing, Holland, 1983.
- 68) 富永博夫、触媒、28 (1986) 184.
- 69) "新メタノール技術" (富永博夫、吉田邦夫監修)、サイエンスフォーラム、東京、1987.
- 70) G. C. Chinnen, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer and K. C. Waugh, *Appl. Catal.* 36 (1988) 1.
- 71) 竹澤暢恒、千葉忠俊、"触媒利用技術集成" p. 103、信山サイテック、東京 1992.
- 72) G. Natta, in "Catalysis" (Ed. P. H. Emmett) vol. 3, Chap. 8, Reinhold, New York, 1955.
- 73) K. C. Waugh, *Catalysis Today*, 15 (1992) 51.
- 74) K. Klier, in "Advances in Catal." (Eds. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz) Vol. 31, p. 243, Academic Press, London, 1982.
- 75) G. Chinnen, K. Mansfield and M. S. Spencer, *Chemtech*, (1990) 693.
- 76) P. J. Denny and D. A. Whan, *Catalysis London*, 2 (1978) 46.
- 77) H. H. Kung, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 22 (1980) 235.
- 78) J. C. J. Bart and R. P. A. Sneed, *Catal Today*, 2 (1987) 1.
- 79) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko and T. P. Kobylinski, *J. Catal.* 56 (1979) 407.
- 80) J. B. Bulko, R. G. Herman, K. Klier and G. W. Simmons, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 3116.

- 81) A. Y. Rozovskii, Kinet. Katal., 21 (1980) 97.
- 82) G. Liu, D. Willcox, M. Garland and H. H. Kung, J. Catal., 96 (1981) 251.
- 83) G. C. Chinchon, P.J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer and D. A. Whan, Appl. Catal., 30 (1987) 333.
- 84) Y. Amenomiya and T. Tagawa, in "Proc. of 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin, 1984" vol. 2, p. 47, Verlag Chemie, Weinheim.
- 85) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Phys. Chem., 88 (1984) 5620.
- 86) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Catal., 94 (1985) 175.
- 87) J. Saussey and J. C. Lavalley, J. Mol. Catal., 50 (1989) 343.
- 88) C. Chauvin, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Idriss, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, A. Vallet, P. Chaumette and P. Courty, J. Catal., 121 (1990) 56.
- 89) A. Kiennemann, H. Idriss, J. P. Hindermann, J. C. Lavalley, A. Vallet, P. Chaumette and P. Courty, Appl. Catal., 59 (1990) 165.
- 90) R. Burch, S. Chalker and J. Pritchard, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 193.
- 91) 荒川裕則、狭山和弘、岡部清美、下村欣也、萩原弘之、触媒、33 (1991) 103.
- 92) S. Fujita, M. Usui, E. Ohara and N. Takezawa, Catal. Lett., 13 (1992) 349.
- 93) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, Catal. Lett., 14 (1992) 289.
- 94) G. J. Millar, C. H. Rochester, S. Bailey and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 2085.
- 95) S. G. Neophytides, A. J. Marchi and G. F. Froment, Appl. Catal. A, 86 (1992) 45.
- 96) T. Tagawa, G. Pleizier and Y. Amenomiya, Appl. Catal. 18 (1985) 285.
- 97) R. Burch, S. E. Golunski and M. S. Spencer, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 2683.

- 98) W. R. A. M. Robinson and J. C. Mol., Appl. Catal. A, 98 (1993) 81.
- 99) H. Idriss, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kiennemann, A Vallet, C. Chauvin, J. C. Lavalley, and P. Chaumette, J. Mol. Catal., 42 (1987) 205.
- 100) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Phys. Chem., 89 (1985) 782.
- 101) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 2785.
- 102) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Catal., 88 (1982) 2257.
- 103) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Catal., 142 (1993) 263.
- 104) R. M. Agny and C. G. Takoudis, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24 (1985) 50.
- 105) L. Saussey, J. C. Lavalley, J. Lamotte and T. Rais, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1982) 278.
- 106) J. C. Lavalley, J. C. Saussey and T. Rais, J. Mol. Catal., 17 (1982) 289.
- 107) G. A. Vedage, R. Pitchai, R. G. Herman and K. Klier, in "Proc. of 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin, 1984" vol. 2, p. 47, Verlag Chemie, Weinheim.
- 108) Y. Okamoto, K. Fukino, K. Imanaka and S. Teranishi, J. Phys. Chem., 87 (1983) 3740.
- 109) P. B. Himelfarb, G. W. Simmons, K. Klier and R. G. Herman, J. Catal., 93 (1985) 442.
- 110) M. H. Stacey and M. Shannon, in "Reactivity of Solids" (Eds. P. Barret and L. C. Dufour), p. 785, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- 111) R. H. Hoppener, E. B. M. Doesburg and J. J. F. Scholten, Appl. Catal., 25 (1986) 109.
- 112) D. Waller, D. Stirling, F. S. Stone and M. S. Spencer, Faraday Discuss. Chem. Soc. 87 (1989) 107.

- 113) G. C. Shen, S. Fujita, and N. Takezawa, *J. Catal.*, 138 (1992) 754.
- 114) L. E. Y. Nonnenman and V. Ponec, *Catal. Lett.* 7 (1990) 213.
- 115) M. Amara, M. Bettahar and D. Olivier, *Appl. Catal.*, 51 (1989) 141.
- 116) G. F. Seffer and T. S. King, *J. Catal.*, 115 (1989) 376.
- 117) J. A. B. Bourzutzchky, N. Homs and A. T. Bell, *J. Catal.*,
124 (1990) 52.
- 118) J. A. B. Bourzutzchky, N. Homs and A. T. Bell, *J. Catal.*,
124 (1990) 73.
- 119) V. Ponec, *Surf. Sci.*, 272 (1992) 111.
- 120) Y. Okamoto, K. Fukino, K. Imanaka and S. Teranishi, *J. Phys. Chem.*,
87 (1983) 3747.
- 121) 岡本康昭、小西由高、今中利信、寺西士一郎、触媒、26 (1984) 97.
- 122) B. N. Gooby and J. E. Pemberton, *Appl. Spectr.*, 42 (1988) 754.
- 123) G. Moretti, G. Fierro, M. Lo Jacono and P. Porta, *Surf. Interface
Anal.*, 14 (1989) 325.
- 124) K. G. Chanchlani, R. R. Hudgins and P. L. Silveston, *J. Catal.*,
136 (1992) 59.
- 125) T. H. Fleisch and R. L. Mieville, *J. Catal* 90 (1984) 165.
- 126) G. Vlaic, J. C. J. Bart, W. Cavigiolo, B. Pianzola and S. Mobilio,
J. Catal., 96(1985) 314.
- 127) B. S. Clausen and H. Topsoe, *Catal. Today*, 9 (1991) 189.
- 128) T. Arunarkavalli and G. U. Kulkarni and C. N. R. Rao, *Catal. Lett.*
20 (1993) 259.
- 129) S. Fujita, M. Usui and N. Takezawa, *J. Catal.*, 134 (1992) 220.
- 130) G. C. Chinchin, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Appl. Catal.*,
25 (1986) 101.
- 131) G. J. J. Bartley and R. Burch, *Appl. Catal.*, 43 (1988) 141.
- 132) R. Burch and G. J. J. Bartley, *Appl. Catal.*, 45 (1988) 131.
- 133) W. R. M. Robinson and J. C. Mol, *Appl. Catal.*, 63 (1990) 165.
- 134) W. R. M. Robinson and J. C. Mol, *Appl. Catal.*, 76 (1991) 117.

- 135) J. L. Robbins, E. Iglesia, C. P. Lelkar and B. DeRites, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 1.
- 136) D. C. Grenoble, M. M. Estad and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 67 (1981) 90.
- 137) M. Niwa and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 75 (1982) 302.
- 138) B. L. Gustafson and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 74 (1982) 393.
- 139) M. Iwamoto, T. Hasuwa, H. Furukawa and S. Kagawa, *J. Catal.*, 79 (1983) 291.
- 140) A. Ueno, T. Onishi and K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 756.
- 141) Y. Amenomiya, *J. Catal.* 55 (1978) 202.
- 142) Y. Amenomiya, *J. Catal.* 57 (1979) 64.
- 143) N. B. Jackson and J. G. Ekerdt, *J. Catal.*, 101 (1986) 90.
- 144) T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 122 (1990) 55.
- 145) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 129 (1991) 343.
- 146) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- 147) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 140 (1992) 575.
- 148) A. D. Overstreet, M. S. Thesis, 1974, Virginia Polytech Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- 149) V. Berispek, M. S. Thesis, 1975, Virginia Polytech Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- 150) P. Hou, D. Meeker and H. Wise, *J. Catal.*, 80 (1983) 280.
- 151) G. G. Shchibrya, N. M. Morozov and M. I. Temkin, *Kinet. Katal.*, 6 (1986) 1057.
- 152) N. V. Kul'kova and M. I. Temkin, *Zh. Fiz. Khim.*, 5 (1967) 563.
- 153) S. Oki and R. Mezaki, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 447.
- 154) S. Oki and R. Mezaki, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1601.
- 155) R. Mezaki and S. Oki, *J. Catal.*, 30 (1973) 488.
- 156) 堀内寿郎、"反応速度"、実験化学講座、第 6 巻、日本化学会編 (1956).
- 157) J. E. Kubsh, Y. Chen and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 71 (1981) 192.
- 158) J. E. Kubsh and J. A. Dumesic, *A. I. Ch. E. J.*, 28 (1982) 793.

- 159) C. R. F. Lunde and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 76 (1982) 93.
- 160) D. G. Rethwisch and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 101 (1986) 35.
- 161) D. G. Rethwisch and J. A. Dumesic, *Appl. Catal.*, 21 (1986) 97.
- 162) M. Tinkle and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 103 (1987) 65.
- 163) G. C. Chinchin and M. S. Spencer, *J. Catal.*, 112 (1988) 325.
- 164) T. Salmi, S. Bostrom and L. E. Lindfors, *J. Catal.*, 112 (1988) 345.
- 165) G. A. Vedage, R. G. Herman and K. Klier, *J. Catal.*, 95 (1985) 423.
- 166) D. G. Bybell, P. P. Deutsch, R. G. Hermann, P. B. Himelfarb,
J. G. Nunan, C. W. Young, C. E. Bogdan, G. W. Simmons and K. Klier,
Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc. 31 (1) (1986) 28.
- 167) K. Klier, C. W. Young and J. G. Nunan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*
25 (1986) 36.
- 168) T. Van Herwijnen and W. A. de Jong, *J. Catal.* 63 (1980) 83.
- 169) T. Van Herwijnen, R. T. Guzalski and W. A. de Jong,
J. Catal. 63 (1980) 94.
- 170) E. Fiolitis and H. Hofmann, *J. Catal.* 80 (1983) 328.
- 171) G. C. Chinchin, M. S. Spencer, C. Waugh and D. A. Whan, *J. Chem.*
Soc. Faraday Trans. I 83 (1987) 2193.
- 172) R. A. Haden, H. D. Vandervell, K. C. Waugh and G. Webb,
in "Proceedings of 9th International Congress on Catalysis, Calgary,
1988" (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.) Vol. 4, p. 1835, Chem.
Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- 173) R. A. Haden, H. D. Vandervell, K. C. Waugh and G. Webb, *Catal. Lett.*
1 (1988) 27.
- 174) J. Nakamura, J. M. Campbell and C. T. Campbell, *J. Phys. Condensed*
Matter 1 (1988) SB149.
- 175) J. Nakamura, J. M. Campbell and C. T. Campbell, *J. Chem. Soc.*
Faraday Trans. 86 (1990) 2725.
- 176) C. T. Campbell, K. A. Daube, *J. Catal.* 104 (1987) 109.
- 177) K. H. Ernst, C. T. Campbell and G. Moretti, *J. Catal.* 134 (1992) 66.

- 178) C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. R. Norskov and C. T. Cambell,
J. Catal 134 (1992) 445.
- 179) C. T. Campbell and B. E. Koel, Surf. Sci., 186 (1987) 393.
- 180) J. M. Campbell, J. Nakamura and C. T. Campbell, J. Catal.
136 (1992) 24.
- 181) T. Salmi and R. Hakkarainen, Appl. Catal. 49 (1989) 285.

第2章 CO₂ 水素化および CO 水素化に対する金属および担体の影響

2-1 緒言

前章で述べたように、CO₂ および CO 水素化に関して多数の研究が報告されている。Table 2-1 に、これらの既往の研究から得られた CO および CO₂ 水素化反応に対する VIII 属金属および Cu 触媒の一般的特徴を示す¹⁻²⁴⁾。CO 水素化を Ni、Fe、Co および Ru 触媒上で行うとメタンと共に長鎖の炭化水素が生成する¹⁻⁴⁾。これに対し、Rh、Pt、Pd および Ir 触媒上においては比較的高い選択率でメタンが生成し^{1, 2)}、触媒調製あるいは反応条件によってはメタンと共にメタノールが生成する⁵⁻⁸⁾。さらに Rh 触媒上ではエタノールも生成することが報告されている^{5, 9-11)}。一方、これらの VIII 属金属触媒と対照的に Cu 触媒上では炭化水素は生成せず、CO 水素化ではメタノールのみが生成する^{12, 13)}。

CO 水素化と同様に、CO₂ 水素化においても用いる金属により生成物が異なっている。Ni、Fe、Co、Ru および Rh 触媒上の CO₂ 水素化では選択的にメタンが生成し^{1, 4, 14, 15)}、Pt、Pd および Ir 触媒上ではメタンと共に CO が生成する¹⁵⁾。また、圧力の高い条件では Rh¹⁶⁾ あるいは Pd¹⁷⁻¹⁹⁾ 触媒上でメタンおよび CO と共にメタノールが生成することが数例報告されている。さらに、CO 水素化と同様に、Rh 触媒を用いて高圧下で反応を行うとエタノールが生成することも報告されている¹⁶⁾。一方、Cu 触媒上ではメタノールと CO が生成する²⁰⁻²⁷⁾。以上の様に、CO 水素化および CO₂ 水素化に対する金属の触媒特性は良く類似していることが分る。

これらの反応に対して担体の影響も顕著である。Cu 触媒上のメタノール合成では、担体の影響が著しいという結果が報告されている^{12, 21, 26-28)}。同様に、Pd および Rh 触媒上での CO からメタノール合成^{5, 6)}、およびこれらの触媒上における高圧下での CO₂ からメタノール合成^{16, 17)} に対しても担体効果が顕著であることが報告されている。Cu 系触媒上において常圧で CO₂ からメタノール合成を行った例は少なく^{23, 26-28)}、また、この反応を Pd、Rh あるいは他の VIII 属金属を用いて常圧下で行った例は未だに報告されていない。

以上の背景をふまえて、CO₂ メタン化および CO₂ からメタノール合成の機構の解明に先立ち、本章では金属および担体の異なる種々の触媒上で CO₂-H₂ および CO-H₂ 反応を常圧で行い、メタンおよびメタノール生成に対する金属および担体の効果を明らかにする。

Table 2-1 Characteristics of VIII group metals and Cu catalysts
for CO and CO₂ hydrogenation reactions.

Metal	Main products	
	CO-H ₂	CO ₂ -H ₂
Ni	methane, higher hydrocarbons	methane
Fe	methane, higher hydrocarbons	methane
Co	methane, higher hydrocarbons	methane
Ru	methane, higher hydrocarbons	methane
Rh	methane, methanol, ethanol	methane, CO, methanol
Pd	methane, methanol	methane, CO, methanol
Pt	methane, methanol	methane, CO
Ir	methane, methanol	methane, CO
Cu	methanol	methanol, CO

2-2 実験方法

金属、担体および担持率の異なる種々の金属触媒上で CO_2 および CO メタン化反応、および CO_2 および CO からのメタノール合成を行った。以下にこれらの反応に用いた触媒の調製方法および実験方法について述べる。

1) メタン化用触媒の調製

メタン化反応には Ni 触媒、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 および MgO に担持した Ni 触媒、および SiO_2 に担持した Ru および Pt 触媒を用いた。これらの触媒中担持系触媒は全て含浸法により調製した。

i) Ni 触媒

塩基性炭酸ニッケル（関東化学、特級）を加圧成型後 24-60 mesh に篩分けした後、空气中 773 K で 3 時間焼成して NiO を調製した。

ii) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （触媒学会参照触媒、JRC-AL04）担体に所定の濃度の硝酸ニッケル水溶液を含浸した後に、空气中 383 K で一晩乾燥し、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製した。

iii) Ni/SiO_2 触媒

SiO_2 （ガスクロ工業）担体に所定の濃度の硝酸ニッケル水溶液を含浸した後に、空气中 383 K で一晩乾燥し、 Ni/SiO_2 触媒を調製した。

iv) Ni/ZrO_2 触媒

オキシ硝酸ジルコニウム（和光純薬、特級）を空气中 773 K で 3 時間焼成し ZrO_2 を調製した。得られた担体に所定の濃度の硝酸ニッケル水溶液を含浸した後に空气中 383 K で一晩乾燥し、 Ni/ZrO_2 触媒を調製した。

v) Ni/TiO_2 触媒

イソプロパノールを溶媒とした再結晶を 273 K で 3 回行い、チタンテトライソプロポキシサイド（和光純薬 1 級）の精製を行った。精製したチタンアルコキシサイドを同量のイソプロパノールで希釈した。その溶液を約 10 倍量の水中に激しく攪拌しながらゆっくりと滴下し、チタンアルコキシサイドを加水分解させチタン酸粒子を調製した。得られたチタン酸粒子にイソプロパノール臭が認められなくなるまでデカンテーションおよび水による洗浄を繰り返した。その後濾過し、393 K で空气中一昼夜乾燥した。乾燥後のチタン酸粒子を粉碎、24-60 mesh に篩分けした後に空气中 773 K で 3 時間焼成し TiO_2 担体を調製した²⁹⁾。

得られた担体に硝酸ニッケル水溶液を含浸し、エバポレーターを用いて乾燥し

Ni/TiO₂ 触媒を調製した。

vi) Ni/ZrO₂ 触媒

オキシ硝酸ジルコニウムを空气中 773 K で 3 時間焼成し、ZrO₂ 担体を調製した。得られた担体に所定の濃度の硝酸ニッケル水溶液を含浸した後に、383 K で一晩乾燥し、Ni/ZrO₂ 触媒を調製した。

vii) Ni/MgO 触媒

MgO (キシダ化学、特級) にギ酸ニッケルのエチレングリコール溶液を含浸し、エバポレーターを用いて乾燥した。乾燥後の触媒を空气中 773 K で 3 時間焼成した。

viii) Ru/SiO₂、Pt/SiO₂ 触媒

SiO₂ 担体 (ガスクロ工業) に所定の濃度の塩化ルテニウムあるいは塩化白金酸水溶液を含浸し、空气中 383 K で一晩乾燥し触媒を調製した。

以上の様に調製した触媒を反応管に充填し、水素気流中 (1 atm, 50 cm³-NTP/min) 所定の条件で還元した後に反応に用いた。還元後の触媒の金属の担持率および還元条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 Catalysts used for CO₂ and CO
methanation reactions.

Catalyst	metal loading ¹⁾ [wt.%]	reduction conditions
Ni	100	873 K, 13 h
Ni/Al ₂ O ₃	1.7	800 K, 40 h
	8.2	800 K, 40 h
	15.2	800 K, 40 h
Ni/SiO ₂	8.2	800 K, 40 h
Ni/ZrO ₂	8.2	800 K, 40 h
Ni/TiO ₂	8.2	723 K, 13 h
Ni/MgO	13.0	800 K, 13 h
Ru/SiO ₂	5.0	523 K, 3 h
Pt/SiO ₂	4.8	523 K, 1 h

1) after H₂ reduction.

2) メタノール合成用触媒の調製

メタノール合成には Cu 触媒、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 および Cr_2O_3 に担持した Cu 触媒、 ZnO 、 MgO および ZrO_2 に担持した Pd 触媒、および ZnO に担持した Fe、Co、Ni、Ag、Pt および Rh 触媒を用いた。これらの触媒の中で、Cu 触媒は沈殿法で、Pt/ ZnO 、Rh/ ZnO および Cu/ SiO_2 触媒は含浸法で、他の触媒は共沈法で調製した。触媒調製に用いた SiO_2 、硝酸パラジウムおよび白金硝酸塩以外の他の試薬は全て和光純薬社製特級試薬を使用した。

i) Cu/ ZnO (Cu/Zn = 3/7) 触媒

Cu/ ZnO 触媒は Herman ら³⁰⁾ と同様の共沈法により調製した。所定の組成の硝酸銅および硝酸亜鉛混合水溶液（全金属濃度 1 M）250 cc を調製した。この水溶液にその pH が 8.0~8.1 になるまで炭酸ナトリウム水溶液（1 M）を 353 K で激しく攪拌しながら滴下して沈殿物を調製した。その後、この沈殿物を同じ温度および pH で 1 時間温浸し、その際、溶液の pH が一定となるように適宜少量の炭酸ナトリウム水溶液を加えた。このようにして調製した沈殿のデカンテーションを数回行った後に、沈殿物を濾過および水洗し、空气中 383 K で一晩の乾燥した。その後、この沈殿物を圧縮成型後粉碎し、24-60 mesh に篩分けした。

このようにして得た触媒を空气中 623 K で 4 時間焼成し、水素還元した後に反応に用いた。水素還元はヘリウムで希釈した 5 % 水素気流中 483 K から 523 K まで 10 K 刻みで各 1 時間行い、更に 100 % 水素気流中での還元を 523 K で 1 時間行った。

ii) Cu 触媒

Cu 触媒は Porta ら³¹⁾ と同様に沈殿法により調製した。1.2 M の炭酸水素ナトリウム水溶液 500 cc および 1 M の硝酸銅水溶液 250 cc を調製した。338 K に保った炭酸水素ナトリウム水溶液に硝酸銅水溶液を攪拌しながら 1 時間で滴下し沈殿物を調製した。その後、この沈殿物を同じ温度で 90 分温浸した。このようにして得た沈殿物のデカンテーションを数回行った後に、沈殿物を濾過および水洗し、空气中 383 K で一晩の乾燥した。その後、この沈殿物を圧縮成型後粉碎し、24-60 mesh に篩分けした。このようにして得た触媒を Cu/ ZnO 触媒と同じ条件で焼成および還元を行った後に反応に用いた。

iii) Pd/ ZnO 、Fe/ ZnO 、Co/ ZnO 、Ni/ ZnO および Ag/ ZnO 触媒

これらの触媒は Cu 触媒と類似の方法で共沈法により調製した。1.2 M の炭酸水素ナトリウム水溶液 500 cc および全金属濃度 1 M の硝酸亜鉛および金属硝酸塩混合水溶液 250 cc を調製した。338 K に保った炭酸水素ナトリウム水溶液

にこれらの硝酸塩混合水溶液を攪拌しながら溶液の pH が 8 以下にならないようにゆっくりと滴下し、得られた沈殿物を更に同じ温度で 90 分温浸した。沈殿物のデカンテーションを数回行った後に、沈殿物を濾過および水洗し、空气中 383 K で一晩乾燥した。この様にして調製した沈殿物を圧縮成型後粉碎し、24-60 mesh に篩分けした。この様にして得た触媒を Cu/ZnO 触媒と同じ条件で焼成および還元を行った後に反応に用いた。なお、Co および Ni 触媒は更に各々 673 K および 623 K で 100 % 水素気流を用いて還元を行った後に反応に用いた。

iv) Cu/SiO₂触媒

SiO₂ 担体（ガスクロ工業）に所定の濃度の銅アンミン錯体水溶液を含浸させ、エバポレーターを用い乾燥した。このようにして得た触媒を空气中 773 K で 3 時間焼成し、Cu/ZnO 触媒と同じ条件で水素還元し反応に用いた。

v) Cu/MgO、Cu/ZrO₂、Cu/Al₂O₃ および Cu/Cr₂O₃ 触媒

銅硝酸塩および担体となる種々の金属硝酸塩を用い、iii) に記述した触媒とまったく同じ条件で調製した。

vi) Pd/SiO₂ 触媒

SiO₂ 担体（ガスクロ工業）に所定の濃度の硝酸パラジウム水溶液（田中貴金属工業）を含浸させ、空气中 383 K で乾燥した。このようにして得た触媒を空气中 773 K で 3 時間焼成し、Cu/ZnO 触媒と同じ条件で水素還元し反応に用いた。

vii) Pd/MgO および Pd/ZrO₂ 触媒

硝酸 Pd および担体となる種々の金属硝酸塩を用い、iii) に記述した触媒とまったく同じ条件で調製した。

viii) Pt/ZnO 触媒

i) と同じ条件で調製した焼成後の ZnO 触媒に所定の濃度の硝酸白金アンモニウム（アルドリッチ）水溶液を含浸させ、空气中 383 K で一晩乾燥した。乾燥後の触媒を Cu/ZnO 触媒と同じ条件で焼成および水素還元した。

ix) Rh/ZnO 触媒

この触媒の調製には Rh₆(CO)₁₆ 錯体を用いた。ガラスフィルター上に配置した粉末状の塩化ロジウム上に 368 K で低流量の CO 気流を導入し、塩化ロジウムと CO との反応で生成した [RhCl(CO)₂]₂ を昇華させ冷却部に析出させた³²⁾。このようにして得た [RhCl(CO)₂]₂ 結晶を CO 雰囲気下でメタノールに溶解させ、この溶液に KOH メタノール溶液をゆっくりと滴下した後に、CO 雰囲気下で攪拌しながら 48 時間放置した。放置後の溶液に含まれる固体を濾過および洗浄後、真空乾燥を行うことにより Rh₆(CO)₁₆ を調製した³³⁾。

硝酸亜鉛水溶液を用い i) と同じ条件で調製した焼成後の ZnO に、所定の濃度の $\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}$ 錯体のジクロロメタン溶液を含浸させた後に、真空下で乾燥した。得られた触媒を反応管に充填し、523 K でヘリウム処理を行った後に反応に用いた。

以上の様に調製した触媒の金属の担持率を Table 2-3 に一括して示す。

Table 2-3 Metal loadings¹⁾ of the catalysts used for the the methanol synthesis.

Catalyst	metal loading [wt. %]	Catalyst	metal loading [wt. %]
Cu	100	Pd/MgO	18
Cu/ZnO	25	Pd/ZrO ₂	18
Cu/SiO ₂	25	Fe/ZnO	5
Cu/MgO	25	Co/ZnO	5
Cu/ZrO ₂	46	Ni/ZnO	5
Cu/Al ₂ O ₃	25	Pt/ZnO	5
Cu/Cr ₂ O ₃	20	Rh/ZnO	5
Pd/ZnO	19	Ag/ZnO	20
Pd/SiO ₂	18		

1) after H₂ reduction.

3) 触媒の分散度の測定

還元後の触媒の金属の分散度は定容吸着装置を用いて測定した。メタン化反応用触媒の分散度は室温での吸着水素量より^{34, 35)}、メタノール合成用銅触媒のそれらは 338 K での N_2O 滴定^{36, 37)}



で生成した窒素量より決定した。一方、メタノール合成に用いた銅以外の触媒については分散度の測定を行わなかった。Table 2-4 にメタン化用触媒の分散度を、また Table 2-5 にメタノール合成用銅触媒の分散度を示す。

Table 2-4 Dispersion of the catalysts used for the CO_2 and CO methanation reactions.¹⁾

Catalyst	metal loading ²⁾ [wt.%]	number of surface metal atoms [μ mol/gr-cat]	dispersion [%]
Ni	100	222	1.67
Ni/ Al_2O_3	1.7	34.7	12.6
	8.2	259	24.5
	15.2	227	14.1
Ni/ SiO_2	8.2	143	13.5
Ni/ ZrO_2	8.2	85.7	8.1
Ni/ TiO_2	8.2	---	---
Ni/MgO	13.0	105	4.8
Ru/ SiO_2	5.0	75.0	15.8
Pt/ SiO_2	4.8	46.0	21.0

1) determined by H_2 adsorption at room temperature.

2) after the H_2 reduction.

Table 2-5 Metal loadings and dispersion of
the Cu catalysts.¹⁾

Catalyst	Cu loading [wt. %]	Dispersion [%]
Cu	100	1.7
Cu/ZnO	25	9.8
Cu/SiO ₂	25	4.2
Cu/MgO	25	9.6
Cu/ZrO ₂	46	2.3
Cu/Al ₂ O ₃	25	--- ²⁾
Cu/Cr ₂ O ₃	20	--- ²⁾

1) determined by N₂O titration at 338 K

2) Not determined

4) 反応

ガラス製流通型反応器を用い、主に CO_2 あるいは CO 分圧 0.1 atm、 H_2 分圧 0.9 atm、全流量 $100 \text{ cm}^3\text{-NTP/min}$ の条件で反応を行なった。反応ガス中の CO 、 CO_2 あるいは H_2 分圧を変える場合には He を希釈ガスに用いた。反応器出口ガスの分析にはガスクロマトグラフを用いた。

2-3 結果および考察

2-3-1 メタン化反応に対する金属および担体の影響

1) CO₂ メタン化反応

種々の触媒上で CO₂ 水素化を行って得たメタン生成速度、生成した炭化水素中の炭素基準のメタン選択率およびメタン生成のターンオーバー頻度を Table 2-6 に示す。Ni および種々の担持 Ni 触媒上における結果を比較すると、CO₂ メタン化のターンオーバー頻度は Ni の分散度よりも担体により顕著に異なることが分る。このように、触媒によりメタン生成速度は異なるが、いずれの触媒でも生成した炭化水素のほぼ 100 % はメタンである。Ni および Ni/ MgO 触媒上では CO が認められたが、その量はメタンの約 3 % であった。一方、他の担持 Ni 触媒では CO は全く認められなかった。Ni および担持 Ni 触媒上では選択率が 99 % 以上であり CO₂ メタン化が高選択的に進行することが分る。

金属の異なる SiO₂ 担持触媒の結果を比較すると、Ru/SiO₂ 触媒上では CO₂ メタン化が Ni/SiO₂ 触媒よりも迅速に進行し、そのターンオーバー頻度は Ni/SiO₂ 触媒の値の 7.5 倍にもなる。しかし、Ru/ SiO₂ 触媒上においても、生成した炭化水素のほぼ 100% がメタンであり、CO の生成は認められなかった。一方、これらの触媒と比較し Pt/SiO₂ 触媒上における CO₂ メタン化の速度は遅く、そのターンオーバー頻度は Ni/SiO₂ 触媒の約 1/3 である。Pt/SiO₂ 触媒上においても、他の触媒と同様に、生成した炭化水素中の炭素基準のメタン選択率はほぼ 100 % であるが、この触媒ではメタンの 7 倍の速度で CO が生成し、転化した CO₂ 基準のメタン選択率は 12 % であった。

Fig. 2-1 に Ni 触媒を用いて種々の CO₂ および H₂ 分圧で反応を行った結果を示す。図より、メタン生成速度は CO₂ および H₂ 分圧の各々 0.04 次および 0.32 次に比例することが分る。

他の触媒でも同様の実験を行い、メタン生成速度の CO₂ および H₂ 分圧に対する依存性を決定した。結果を Table 2-7 に示す。CO₂ メタン化では CO₂ および H₂ 分圧に対し各々 0 ~ 0.44 次および 0.32 ~ 0.48 次の依存性を示し、反応次数は触媒により若干異なる。

Table 2-6 Reaction rate, selectivity and turnover frequency of
CO₂ methanation.¹⁾

Catalyst	metal loading [wt.%]	Dispersion [%]	r _{CH₄} ²⁾	t.f. _{CH₄} ³⁾	S _{CH₄} ⁴⁾ [%]
Ni	100	1.67	9.4	7.1	99.8
Ni/Al ₂ O ₃	1.7	12.6	4.6	22.1	99.2
	8.2	24.5	40.2	26.7	99.4
	15.2	14.1	59.1	43.4	99.3
	8.2	13.5	6.1	7.3	99.8
Ni/SiO ₂	8.2	13.5	6.1	7.3	99.8
Ni/ZrO ₂	8.2	8.1	50.4	98.0	99.0
Ni/TiO ₂	8.2	---	60.0	---	99.0
Ni/MgO	13.0	4.8	12.3	20.9	99 <
Ru/SiO ₂	5.0	15.8	24.3	54.0	99.4
Pt/SiO ₂	4.8	21.0	0.76	2.6	99.9
Pt/SiO ₂ ⁵⁾	4.8	21.0	1.3	4.6	99.9

1) CO₂/H₂ = 1/9, T = 473 K

2) in unit of $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$

3) in 10^{-4} sec^{-1}

4) on the basis of carbon numbers for hydrocarbons formed.

5) at 523 K

Table 2-7 Dependence of the rate of CO₂ methanation
upon the partial pressure of CO₂ and H₂.¹⁾

Catalyst	a ²⁾	b ³⁾
	[-]	[-]
Ni	0.02	0.32
Ni/Al ₂ O ₃ ⁴⁾	0.18	0.36
Ni/SiO ₂	0.25	0.33
Ni/ZrO ₂	0.24	0.35
Ni/TiO ₂	0.44	0.43
Ru/SiO ₂	0.13	0.42
Pt/SiO ₂ ⁵⁾	0.00	0.48

1) at 473 K

2) dependence upon the partial pressure of CO₂.

3) dependence upon the partial pressure of H₂.

4) 8.2 wt.%

5) at 523 K

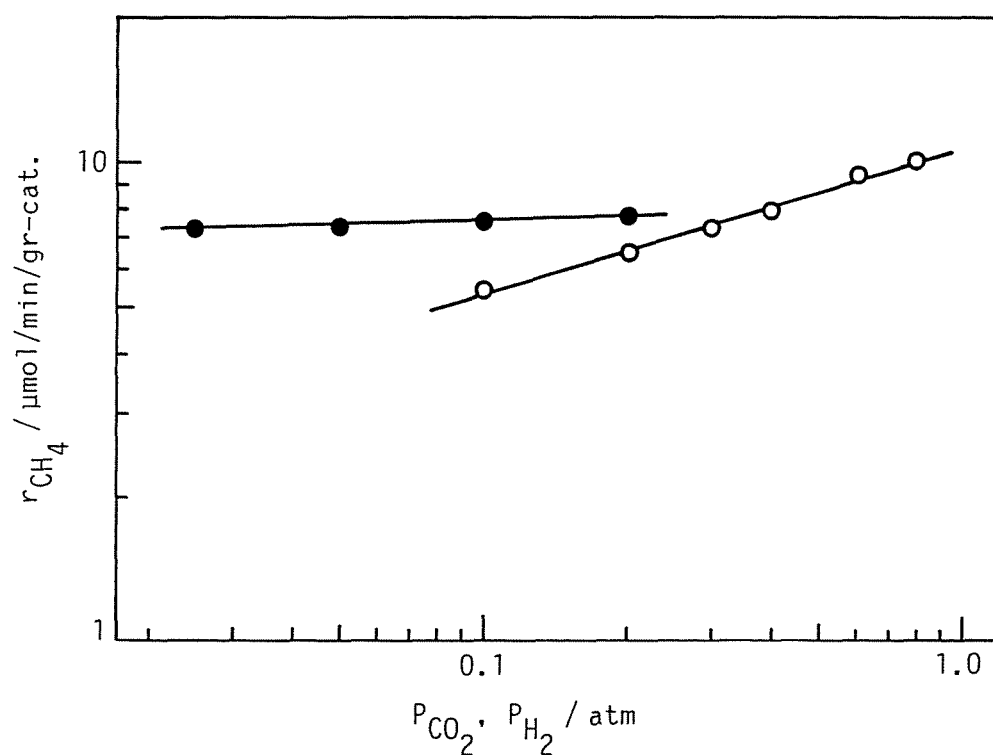


Fig. 2-1. Dependence of the methane formation rate from CO_2 upon the partial pressure of H_2 (○) and CO_2 (●) over Ni at 473 K. When the partial pressure of H_2 was varied, the inlet partial pressure of CO_2 was held at 0.1 atm. When the partial pressure of CO_2 was varied, the inlet partial pressure of H_2 was held at 0.5 atm.

2) CO メタン化反応

Table 2-8 に種々の触媒上で CO メタン化を行って得たメタン生成速度、生成した炭化水素中の炭素基準のメタン選択率およびメタン生成のターンオーバー頻度を示す。Table 2-4 との比較より明らかなように、Ni/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒を除く他の触媒上では、CO メタン化は CO₂ メタン化の 1/2 ~ 1/5 の速度で進行する。これに対し、Ni/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒では逆に前者が後者の各々 1.2 および 1.5 倍の速度で進行する。

このように速度が異なるだけではなく、メタン選択率も CO メタン化と CO₂ のそれとは顕著に異なる。Ni、担持 Ni および Ru/SiO₂ 触媒上で CO メタン化を行うと、メタンと共に炭素数 2 個以上のパラフィンおよびオレフィンが生成した。その結果、これらの触媒上における CO メタン化は CO₂ メタン化よりも低い選択率を示す。また、その選択率は担体により顕著に異なる。Ni 触媒上における CO メタン化のメタン生成選択率は 40% であるが、Ni を SiO₂ あるいは Al₂O₃ に担持するとメタン選択率は各々 88 % および 62 % と上昇する。また、これとは逆に、Ni を ZrO₂ および TiO₂ に担持するとメタン選択率は約 30 % に低下する。

金属によるメタン選択率の違いを見てみると、Ru/SiO₂ 触媒は、Ni/SiO₂ 触媒よりわずかに低いメタン選択率を示すが、Pt/SiO₂ 触媒上は他の触媒と著しく異なりほぼ 100 % のメタン選択率を示す。用いる金属によりメタン選択率が著しく異なることが分る。

Fig. 2-2 に Ni 触媒を用い種々の CO および H₂ 分圧で反応を行った結果を示す。メタン生成速度は CO 分圧の - 0.68 次に比例する。これまでに多数報告されているように³⁸⁻⁴⁴⁾、Ni 触媒上の CO メタン化では原料の CO による強い阻害が認められる。また、メタン生成速度は H₂ 分圧の 0.8 次に比例する。CO メタン化では CO₂ メタン化よりも H₂ 分圧に対するメタン生成速度の依存性が大きいことが分る。

他の触媒でも同様の実験を行った。結果を Table 2-9 に一括して示す。Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂、Ni/ZrO₂、Ni/TiO₂ および Ru/SiO₂ 触媒上においてはメタン生成の速度は CO および H₂ 分圧に対し各々 - 0.46 ~ - 0.7 次および 0.96 ~ 1.17 次である。これらの触媒上では、Ni 触媒と同様に原料 CO による強い阻害が認められる。一方、Pt/SiO₂ 触媒上でのメタン生成速度は CO および H₂ 分圧の各々 0 次および 0.84 次に比例する (Fig. 2-3)。この触媒上では他の触媒と異なり CO による阻害は認められないことが分る。

以上示したように、いずれの触媒でも CO₂ メタン化は高選択的に進行するの

に対し、CO メタン化は Pt/SiO₂ を除く全ての触媒で低い選択性を示す。また、Pt/SiO₂ を除く他の触媒上の CO メタン化では原料 CO による強い阻害が認められた。両者の反応の速度を比較すると、Ni/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上では CO メタン化が CO₂ のそれより迅速に進行するのに対し、他の触媒上では逆に CO₂ メタン化が CO のそれより迅速に進行することが分った。次章では、本章で用いた触媒の中から Ni、Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ を取上げ、これらの触媒上での両者の反応機構を明らかにし、上述の違いの要因を検討する。

Table 2-8 Reaction rate, selectivity and turnover frequency of CO methanation¹⁾.

Catalyst	metal loading [wt.%]	Dispersion [%]	r_{CH_4} ²⁾	t.f. $\cdot CH_4$ ³⁾	S_{CH_4} ⁴⁾ [%]
Ni	100	1.67	1.8	1.38	40.3
Ni/Al ₂ O ₃ ⁵⁾	8.2	24.5	20.1	4.65	62.2
Ni/SiO ₂	8.2	13.5	7.4	8.8	88.2
Ni/ZrO ₂	8.2	8.1	17.3	33.6	31.5
Ni/TiO ₂	8.2	---	30.2	---	33.0
Ru/SiO ₂	5.0	15.8	5.3	11.8	74.2
Pt/SiO ₂ ⁶⁾	4.8	21.0	2.3	8.0	99.9

1) CO/H₂ = 1/9, T = 473 K

2) in unit of $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{gr-cat.}$

3) in 10^{-4} sec^{-1} .

4) on the basis of carbon number for hydrocarbons formed.

5) 8.2 wt.%

6) at 523 K

Table 2-9 Dependence of the rate of CO₂ methanation
upon the partial pressure of CO₂ and H₂.¹⁾

Catalyst	a ²⁾ [-]	b ³⁾ [-]
Ni	- 0.66	0.97
Ni/Al ₂ O ₃ ⁴⁾	- 0.7	1.03
Ni/SiO ₂	- 0.52	0.96
Ni/ZrO ₂	- 0.6	0.97
Ni/TiO ₂	- 0.46	1.0
Ru/SiO ₂	- 0.6 ⁵⁾	1.17
Pt/SiO ₂ ⁶⁾	0.0	0.48

1) at 473 K

2) dependence upon the partial pressure of CO.

3) dependence upon the partial pressure of H₂.

4) 8.2 wt.%

5) from ref. 45

6) at 523 K

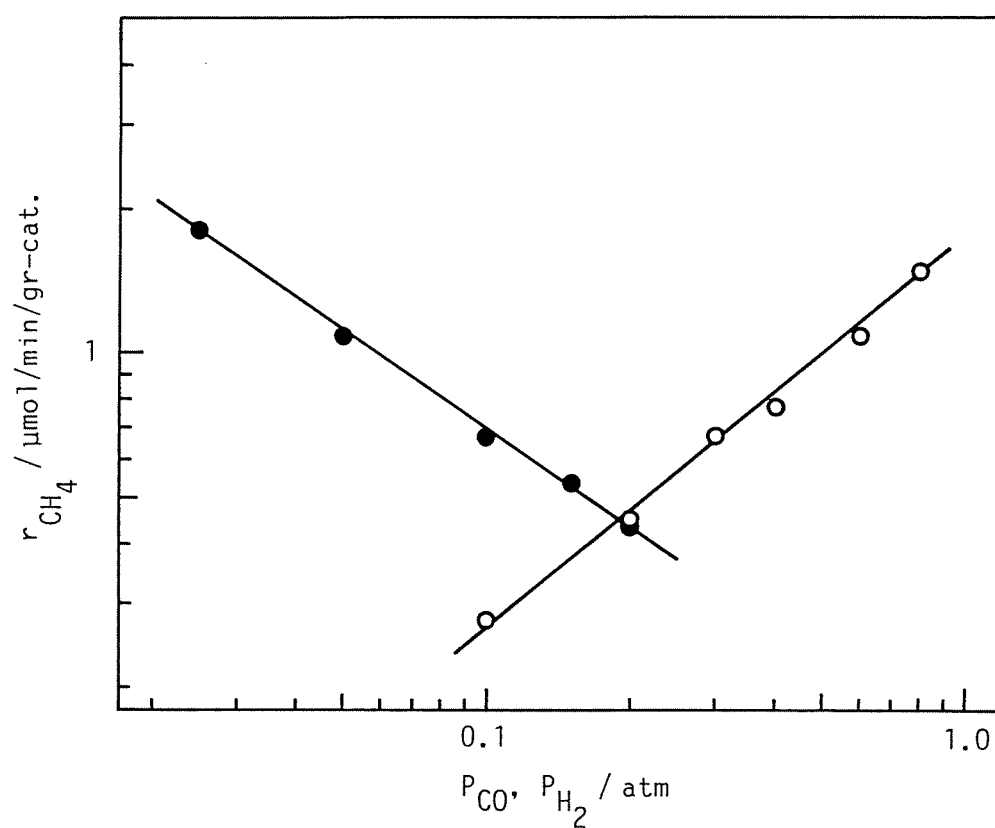


Fig. 2-2. Dependence of the methane formation rate from CO upon the partial pressure of H_2 (○) and CO (●) over Ni at 473 K. When the partial pressure of H_2 was varied, the inlet partial pressure of CO was held at 0.1 atm. When the partial pressure of CO was varied, the inlet partial pressure of H_2 was held at 0.5 atm.

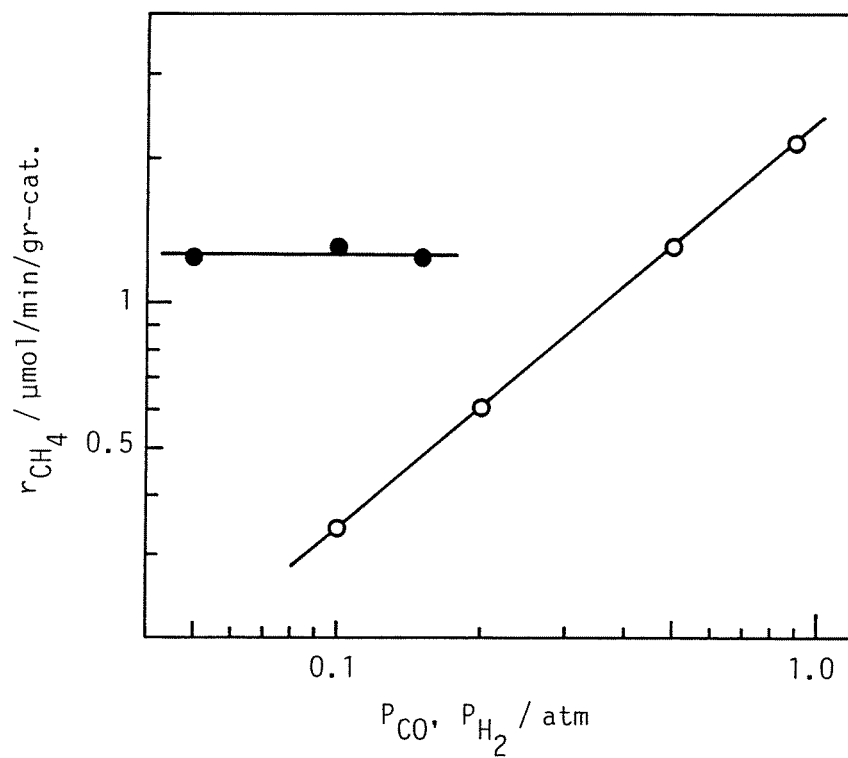


Fig. 2-3. Dependence of the methane formation rate from CO upon the partial pressure of H₂ (○) and CO (●) over Pt/SiO₂ at 523 K. When the partial pressure of H₂ was varied, the inlet partial pressure of CO was held at 0.1 atm. When the partial pressure of CO was varied, the inlet partial pressure of H₂ was held at 0.5 atm.

2-3-2 メタノール合成に対する金属および担体の影響

1) CO₂ からのメタノール合成

前章で述べた様に、ZnO に担持した Cu 触媒が合成ガス (CO-CO₂-H₂) からのメタノール合成に対して高い性能を示すことは良く知られている。そこで、CO₂-H₂ からのメタノール生成に対する金属触媒の特徴の違いを明らかにするために、まず ZnO に担持した金属触媒上で反応を行った。Table 2-10 に 463 K での反応結果を示す。Cu/ZnO および Pd/ZnO 触媒上で CO₂-H₂ 反応を行うと CO と共にメタノールが生成する。しかし、他の触媒ではメタノールは全く生成せず、Fe/ZnO、Co/ZnO、Ni/ZnO、Pt/ZnO および Rh/ZnO 触媒上では CO が生成する。また、Fe/ZnO および Co/ZnO 触媒上では CO の他に含炭素種としてメタンが生成した。その速度は CO 生成速度の各々 4 % および 90 % であった。一方、Cu と同族の Ag/ZnO 触媒上では生成物は全く認められない。

Ni は Fe および Co と同様にメタン化に有効な触媒であると考えられている。しかし、Ni/ZnO 触媒上ではメタンの生成は認められなかった。Ni の還元が不十分である可能性があるため、更に 773 K で水素還元を行ったが、還元中に Zn 金属の蒸散が認められ、その後の反応では生成物は全く認められなくなった。

以上の結果をまとめると、ZnO 担持触媒の中では Cu および Pd 触媒が CO₂ からのメタノール合成に対し活性を示すことが分る。

Table 2-11 に種々の担体に担持した Cu および Pd 触媒上、463 K において CO₂-H₂ 反応を行った結果を示す。これらの触媒上では、いずれも CO の生成が認められ、その速度に対しては担体の影響があまり認められない。しかし、メタノール生成に対しては顕著な担体の影響が認められる。すなわち、メタノールは Cu/ZnO、Pd/ZnO、Cu/Al₂O₃、Cu/ZrO₂ および Cu/SiO₂ 触媒上で生成するが、Cu/Cr₂O₃、Cu/MgO、Pd/MgO および Pd/ZrO₂ 触媒上では全く生成しない。

Table 2-12 に Cu/ZnO および Pd/ZnO 触媒上における CO₂ からのメタノール生成速度の CO₂ および H₂ 分圧に対する依存性を示す。いずれの触媒でも同様の分圧依存性を示すことが分る。

Table 2-10 Activity of ZnO supported metal
catalysts for CO₂-H₂ reaction.¹⁾

Catalyst	r _{CH₃OH}	r _{CO}
Cu/ZnO	1.74	5.30
Pd/ZnO	0.30	1.56
Fe/ZnO	0.00	1.53
Co/ZnO	0.00	1.02
Ni/ZnO	0.00	1.58
Pt/ZnO	0.00	1.33
Rh/ZnO	0.00	1.2
Ag/ZnO	0.00	0

1) CO₂/H₂ = 1/9, T = 463 K
rates in unit of $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$

Table 2-11 Activity of Cu and Pd catalysts
for CO₂-H₂ reaction.¹⁾

Catalyst	r _{CH₃OH}	r _{CO}
Cu/ZnO	1.74	5.32
Cu/Al ₂ O ₃	0.04	2.27
Cu/SiO ₂	0.001	2.38
Cu/Cr ₂ O ₃	0.0	1.82
Cu/ZrO ₂	0.9	2.38
Cu/MgO	0.0	3.30
Pd/ZnO	0.30	1.86
Pd/SiO ₂	0.0	0.73
Pd/ZrO ₂	0.0	4.71
Pd/MgO	0.0	4.06

1) CO₂/H₂ = 1/9, T = 463 K
rates in unit of μ mol/min/gr-cat.

Table 2-12 Dependence of the rate of CH₃OH formation
upon the partial pressure of CO₂ and H₂.¹⁾

Catalyst	a ²⁾	b ³⁾
	[-]	[-]
Cu/ZnO	0.33	1.46
Pd/ZnO	0.37	1.45

1) T = 435 K
2) dependence upon the partial pressure of CO₂.
3) dependence upon the partial pressure of H₂.

2) CO からのメタノール合成

CO₂ からのメタノール合成が全く進行しなかった Fe/ZnO、Co/ZnO、Ni/ZnO、Pt/ZnO、Rh/ZnO および Ag/ZnO 触媒上で CO-H₂ 反応を行っても、これらの触媒ではメタノールの生成は認められなかった。また、CO₂-H₂ 反応でメタンの生成が認められた Fe/ZnO および Co/ZnO 触媒上では、CO-H₂ から微量のメタンが生成した。Table 2-13 に Cu および Pd を種々の担体に担持した触媒上で CO-H₂ 反応を行った結果を示す。CO₂-H₂ 反応でメタノールの生成が認められた Cu/ZnO、Cu/Al₂O₃、Cu/SiO₂、Cu/ZrO₂ および Pd/ZnO 触媒の中では、Cu/ZnO、Cu/ZrO₂ および Pd/ZnO 触媒上で CO からのメタノール生成が認められる。しかし、これらの触媒上においては、CO からのメタノール生成は CO₂ からのそれよりも遅く、Cu/ZnO 触媒上では CO₂ の系の 14 %、Cu/ZrO₂ 触媒上では 20 %、Pd/ZnO 触媒上では 18 % の速度で進行する。

一方、CO₂-H₂ の反応でメタノールの生成がまったく認められなかった Cu/MgO、Cu/Cr₂O₃、Pd/SiO₂ および Pd/MgO 触媒上でも、CO-H₂ からメタノールが生成する。特に Cu/MgO 触媒上におけるメタノール生成速度は Cu/ZnO 触媒上の CO₂ からのメタノール生成速度より大きいことが分る。

以上の様にメタノール合成に対しては担体の影響が顕著であり、Cu および Pd 何れの金属を用いても CO₂ の系では ZnO 担持触媒が、一方 CO の系では MgO 担持触媒がメタノール合成に高い活性を示す。本章の実験条件では、Cu のみ、Pd のみ、ZnO のみあるいは MgO のみを用いて反応を行ってもメタノールの生成は全く認められなかった。これまでに Cu/ZnO 系で知られているように^{12, 46, 47)}、金属と担体との共存によりメタノール生成の速度が著しく増大することが分る。メタノール合成に対し担体が重要な役割を果たしていることが示唆される。

第 4 章では、本章で用いた触媒の中から CO₂ からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の速度が異なり、また工業的にも重要と考えられる Cu/ZnO 触媒を取上げ、この触媒上における CO₂ からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の機構を検討する。

Table 2-13 Activity of Cu and Pd catalysts
for CO-H₂ reactions.¹⁾

Catalyst	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$
Cu/ZnO	0.25
Cu/Al ₂ O ₃	0.0
Cu/SiO ₂	0.0
Cu/Cr ₂ O ₃	0.73
Cu/ZrO ₂	0.18
Cu/MgO	2.17
Pd/SiO ₂	0.15
Pd/ZnO	0.12
Pd/MgO	1.68
Pd/ZrO ₂	0.0

1) CO/H₂ = 1/9, T = 463 K

rates in unit of $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$

参考文献

- 1) G. A. Mills and F. W. Steffgen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 8 (1973) 159.
- 2) M. A. Vannice, *J. Catal.*, 37 (1975) 449.
- 3) C. H. Bartholomew and R. C. Reuel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 56.
- 4) F. S. Karn, J. F. Shultz and R. B. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 4 (1965) 265.
- 5) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (1978) 2268.
- 6) M. L. Poutsma, L. F. Elek, D. A. Ibaria, A. P. Risch and J. A. Rabo, *J. Catal.*, 52 (1978) 157.
- 7) Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito, T. Ohnishi and K. Tamaru, *Chem. Lett.*, 9 (1981) 1219.
- 8) F. Fajura, R. G. Antony and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 73 (1982) 237.
- 9) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (1978) 2273.
- 10) P. R. Watson and G. Somorjai, *J. Catal.*, 72 (1981) 347.
- 11) L. E. Y. Nonneman, A. G. T. M. Bastein, V. Ponc and R. Burch, *Appl. Catal.*, 62 (1990) L23.
- 12) Klier, in "Advances in Catalysis" (Eds. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz) Vol. 31, p. 243, Academic Press, London, 1982.
- 13) G. C. Chinchin, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 25 (1986) 101.
- 14) D. J. Dwyer and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 52 (1978) 291.
- 15) F. Solymosi and A. Erdohegyi, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 471.
- 16) T. Inoue, T. Iizuka and K. Tanabe, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 1.
- 17) E. Ramarson, R. Kieffer and A. Kienemann, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1982) 645.
- 18) A. Erdohegyi, M. Pasztor and F. Solymosi, *J. Catal.*, 98 (1986) 166.
- 19) L. Fan and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, 106 (1993) L1.
- 20) Y. B. Kagan, G. L. Lin, E. V. Slivinskii, A. Y. Rozovskii, A. N. Bashkirov, I. P. Naumov, I. K. Khludenev, S. A. Kudinov and Y. I. Golovkin, *Kinet. Katal.*, 17 (1976) 440.
- 21) E. Ramarson, R. Kieffer and A. K. Kiennemann, *Appl. Catal.*, 4 (1982) 281.

- 22) B. Denise and R. P. A. Sneeden, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 359.
- 23) T. Tagawa, G. Pleizier and Y. Amenomiya, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 285.
- 24) R. Bardet, J. Thivoll-Cazat and Y. Trambouze, *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie II*, 299 (1984) 423.
- 25) R. Bardet, J. Thivoll-Cazat and Y. Trambouze, *C. mol. Chem.*, 1 (1985) 201.
- 26) B. Denise and R. P. A. Sneeden, *Appl. Catal.*, 28 (1986) 235.
- 27) B. Denise, O. Cherifi, M. M. Bettahar and R. P. A. Sneeden, *Appl. Catal.*, 48 (1989) 365.
- 28) L. E. Y. Nonneman and V. Ponec, *Catal. Lett.*, 7 (1990) 213.
- 29) "触媒調製化学" (尾崎幸ほか編集)、p. 212、講談社サイエンティフィク、東京、1980.
- 30) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, G. W. Finn, B. P. Bulko and T. P. Kobylinski, *J. Catal.*, 56 (1979) 407.
- 31) P. Porta, S. De Rossi, G. Ferraris, M. Lo Jacono, G. Minelli and G. Moletti, *J. Catal.*, 109 (1988) 367.
- 32) J. A. McCleverty and G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 211.
- 33) P. Chini and S. Martinengo, *Inorg. Chim. Acta*, 3, (1969) 315.
- 34) G. C. Schuit and L. L. van Reijin, *Adv. Catal.* 10 (1958) 242.
- 35) C. H. Bartholomew and P. B. Pannel, *J. Catal.* 65 (1980) 390.
- 36) J. J. F. Scholten and J. A. Konvalinka, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2465
- 37) G. Sengupta, D. K. Gupta, M. L. Kundu and S. P. Sen, *J. Catal.* 67 (1981) 223.
- 38) M. A. Vannice, *J. Catal.* 37 (1975) 462.
- 39) M. A. Vannice, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 14 (1976) 153 and references there in.
- 40) T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro and T. Sezume, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 75 (1979) 787.
- 41) J. A. Dalmon and G. A. Martin, *J. Catal.* 84 (1982) 45.
- 42) E. L. Sughrue and C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 2 (1982) 239.
- 43) R. Z. C. van Meertin, J. G. Vollenbroek, M. H. J. M. de Croon, P. F. M. T. van Nisselrooy and J. W. E. Coenen, *Appl. Catal.* 3 (1982) 105.

- 44) J. Klose and M. Baerns, J. Catal. 65 (1980) 272.
- 45) J. G. Ekerdt and A. T. Bell, J. Catal., 55 (1979) 170.
- 46) J. C. J. Bart and R. P. A. Sneed, Catal Today, 2 (1987) 1.
- 47) G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer and
K. C. Waugh, Appl. Catal. 36 (1988) 1.

第3章 メタン化反応の機構

3-1 緒言

CO_2 および CO メタン化反応はⅧ属遷移金属上で迅速に進行する。これらの反応はいずれも吸着 CO および表面炭素種を経由して進行すると考えられている¹⁻¹⁵⁾。しかし、2章で示した結果およびこれまでの研究結果^{10, 12-20)} から明らかなように、両者の反応の速度および選択性は著しく異なっており、このような違いの要因については未だに明らかではない。

本章では、最初に Ni 、 Ni/SiO_2 、 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 、 Ru/SiO_2 および Pt/SiO_2 触媒上で CO メタン化および CO_2 メタン化反応を行ない、反応の過渡的挙動の追跡およびその結果に対するシミュレーション、昇温脱離法および昇温反応法によりこれらの反応機構を検討し、それに基づき、 CO_2 メタン化と CO メタン化の速度および選択性の違い、およびこれらの金属による違いの要因について考察する。

3-2 実験方法

1) 触媒調製

実験には、Ni (0.79 g)、8.2 wt% Ni/SiO₂ (0.5 g)、8.2 wt% Ni/Al₂O₃ (0.2 g)、5 wt% Ru/SiO₂ (0.5 g) および 4.8 wt% Pt/SiO₂ (0.64 g) 触媒を用いた。これらの触媒は 2 章と同じ条件で調製した。

2) 反応

メタン化反応は、常圧流通型反応器を用いて行なった。用いた実験装置の概略を Fig. 3-1 に示す。反応の経時変化は以下の方法で追跡した。マイクロバルブ (8) および流量計 (7) により所定の組成に調製した混合気流を触媒層に導入し、その後 4 方バルブ (10) により入口ガスを組成の異なる混合気流にステップ状に切り換えた。入口ガスの切り換えに伴う触媒層出口ガスの経時変化を自動採取装置 (15) およびガスクロマトグラフ (20) を用いて追跡した。圧力センサー (11) およびレジスタバルブ (18) を用いて、切り換え前後の全流速を一定 (100 cc-NTP/min) に保持した。希釈ガスとしてヘリウムを用いた。また、触媒層の加熱に流動浴 (14) を用いることにより反応熱による触媒層の温度変化を抑制した。

3) 昇温反応法

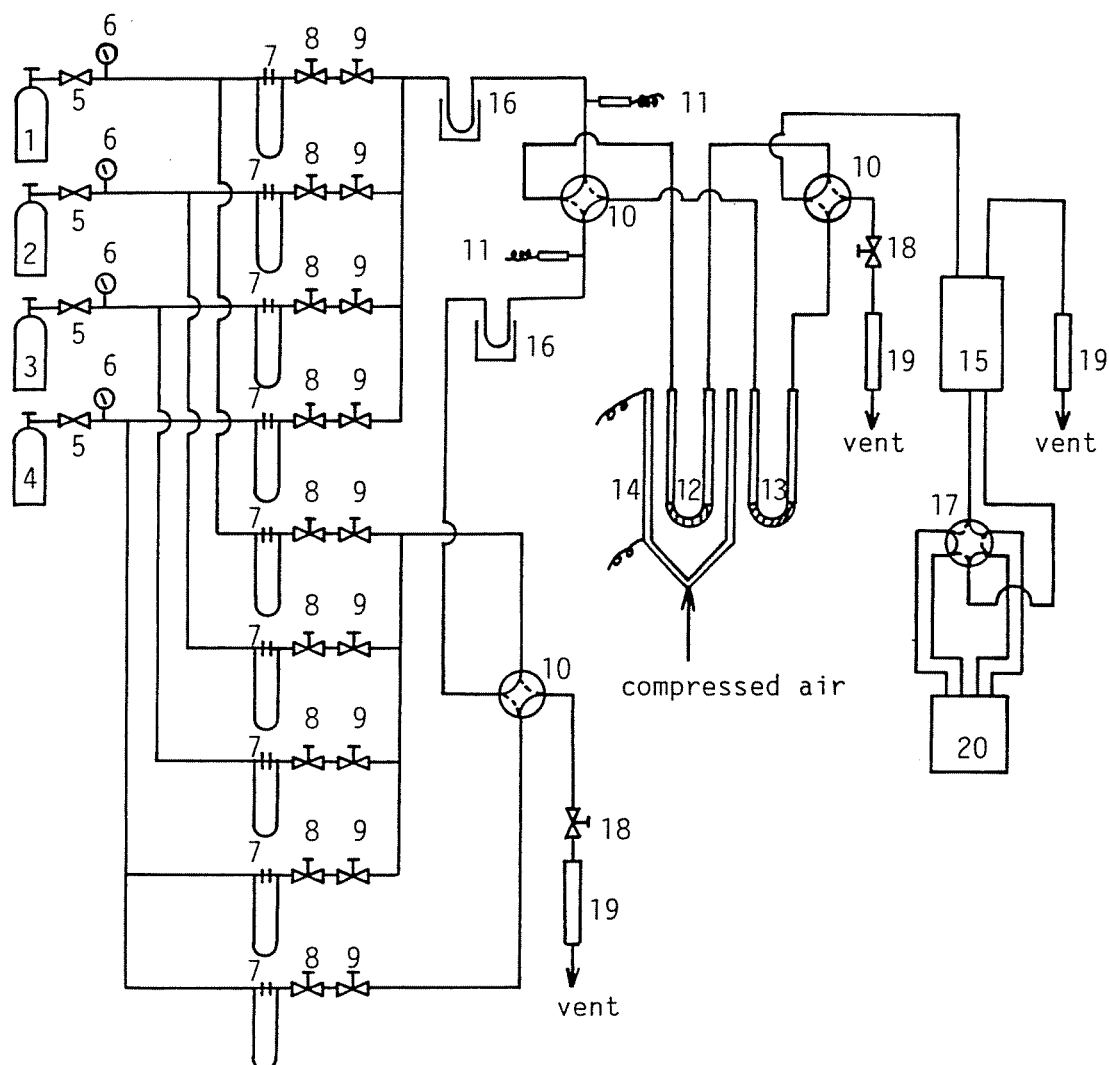
昇温反応実験に用いた装置の概略図を Fig. 3-2 に示す。所定の条件で吸着あるいは反応を行なった後にヘリウム気流で気相のガスを除去し、その後触媒層を室温まで急冷した後、30 % H₂ 気流中、全流速 200 cc-NTP/min、昇温速度 5 K/min の条件で行った。出口ガスは 2 分間隔で採取し、ガスクロマトグラフにより分析した。

4) 昇温脱離法

昇温脱離実験には上記の昇温反応と同じ装置を用いた。所定の条件で吸着あるいは反応を行なった後に室温まで急冷し、ヘリウム気流で気相のガスを除去した後、ヘリウム気流中で全流速 200 cc-NTP/min、昇温速度 5 K/min の条件で行った。出口ガスは 2 分間隔で採取し、ガスクロマトグラフにより分析した。なお、水素の昇温脱離実験においては、キャリアー気流としてヘリウムの代りに窒素を用いた。

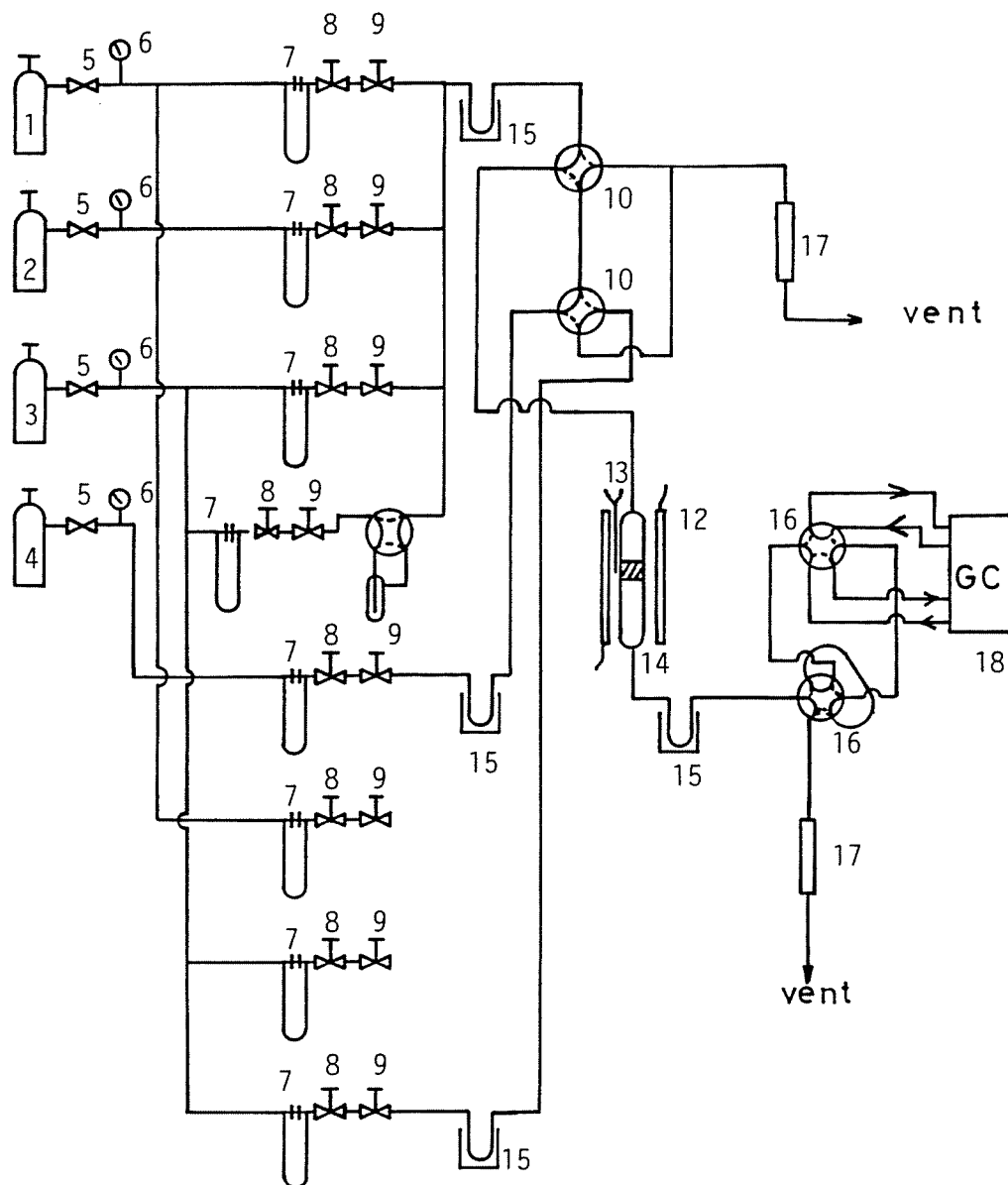
5) 赤外分光法

触媒上に生成した吸着種の拡散反射赤外スペクトルは、拡散反射用測定装置（日本分光 DR-500H）を付属した赤外分光光度計（日本分光FT-IR-5M）により測定した。測定はヘリウム気流中室温で行った。バックグラウンドとしては、水素還元後 723 K で 20 分間ヘリウム処理を行った触媒のスペクトルを用い、得られたスペクトルよりこのスペクトルを差し引くことにより吸着種のスペクトルを得た。



- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1. H ₂ cylinder | 11. Pressure sensor |
| 2. CO ₂ cylinder | 12. Catalyst bed |
| 3. CO cylinder | 13. Quartz sand bed (dummy) |
| 4. He cylinder | 14. Electric furnace (Fluidized bed) |
| 5. Pressure regulator | 15. Automatic sampling device |
| 6. Pressure gauge | 16. Methanol dry-ice trap |
| 7. Flow meter | 17. 6-way valve |
| 8. Micro valve | 18. Resistor valve |
| 9. Stop valve | 19. Soap film flow meter |
| 10. 4-way valve | 20. Gas chromatograph |

Fig. 3-1 Schematic diagram of the apparatus for the reactions.



- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. H ₂ cylinder | 10. 4-way valve |
| 2. CO ₂ cylinder | 11. Saturator |
| 3. He cylinder | 12. Electric furnace |
| 4. CO cylinder | 13. Thermocouple |
| 5. Pressure regulator | 14. Catalyst bed |
| 6. Pressure gauge | 15. Methanol dry-ice trap |
| 7. Flow meter | 16. 6-way valve |
| 8. Micro valve | 17. Soap film flow meter |
| 9. Stop valve | 18. Gas chromatograph |

Fig. 3-2 Schematic diagram of the apparatus for the temperature programmed reaction.

3-3 結果および考察

3-3-1 Ni、Ni/SiO₂ および Ni/Al₂O₃ 触媒上でのメタン化反応の機構

1) Ni 触媒

i) CO メタン化反応

Fig. 3-3-A に Ni 触媒上に 473K で CO-H₂ 反応ガス ($P_{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した場合の出口ガス中の CH₄ および H₂O 分圧の経時変化を示す。反応ガスの導入に伴い CH₄ 生成は単調に増加し定常となる。これに対して H₂O の生成は急激にオーバーシュートした後に減少し定常となる。

Fig. 3-3-B に、反応が定常状態になった後に CO の供給を停止した場合の CO、CH₄、および H₂O の出口分圧の経時変化を示す。CO の供給を停止すると気相の CO はすみやかに消失し、それに伴い、CH₄ および H₂O の生成は定常値の各々 20 倍および 3 倍に急激に増加し、減少する。

CO メタン化後、反応気流中室温まで降温し行った昇温脱離の結果を Fig. 3-4 に示す。433 K および 663 K にはっきりとした CO 脱離ピークが認められる。それと共に、353 K および 483 K にショルダーピークが認められる。一方、CO₂ の脱離ピークが 533 K に認められる。この温度では極めて微量の CH₄ の脱離ピークも認められた。CO の脱離ピークが反応温度よりも低い温度と高い温度に認められることより、触媒上には吸着の強さが異なる吸着 CO が存在し、低温で脱離する吸着力の弱い吸着 CO が、Fig. 3-3-B の実験において CO 供給を停止するとすみやかに脱離し、消失したと考えることができる。以下、低温で脱離する CO を可逆吸着 CO、高温で脱離する CO を不可逆吸着 CO と呼ぶ。

CO 分圧 0.02 atm の条件で Fig. 3-3-B と同様の実験を行なった結果を Fig. 3-5 に示す。反応が定常状態になった後に CO の供給を停止すると、CO は急激に減少した。CH₄ および H₂O の出口分圧は、各々定常値の 4.5 および 1.5 倍に増加した後に減少する。CO 分圧の低い条件では、CO の供給を停止した後の CH₄ および H₂O 生成の増加率は低いことが分る。一方、この場合脱離した CO の総量は Fig. 3-3 より得た値の 1/5 以下であった。以上の結果は、可逆吸着した CO が CH₄ および H₂O の生成を阻害し、この量が多い程、CO の供給を停止すると CH₄ および H₂O の生成が著しく増加することを示している。

定常反応後、反応ガスをヘリウム気流に切り換えると CH₄ および H₂O の出口

分圧は急激に減少した。これらの脱離量は水素気流中に切り換えた場合に認められた量の各々 0.1 % 以下および約 1 % であった。これより、水素気流中で認められた CH_4 および H_2O は、反応中に存在する吸着種の水素化により生成すると結論する。

室温で CO を吸着した後、および 473 K で CO メタン化を行った後に行った昇温反応の結果を Fig. 3-6 に示す。室温で CO を吸着した後の昇温反応では 473 K に CH_4 生成ピークが認められる。一方、 CO メタン化後の昇温反応では、この CH_4 生成ピークの他に 433 K に新たに CH_4 生成のショルダーピークが認められる。このピークは CO 不均化反応 ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C(a)}$) を行なった後の昇温反応においても認められ、そのピーク強度は不均化反応の進行と共に増大した。また、メタン化後に行った昇温反応実験では 473 K に H_2O のシャープな生成ピークも認められ (Fig 3-7)、このピークは CO 吸着後の昇温反応でも認められた。以上の結果より、473 K の CH_4 生成ピークは不可逆的に吸着した CO の水素化に、433 K のピークは表面炭素種の水素化に起因すると結論する。したがって、 CO メタン化では触媒上に吸着 CO と表面炭素種が生成することが結論される。

Fig. 3-4 に示したように、 CO_2 の脱離ピークが CO メタン化後に行った昇温脱離で認められ、これと同じ温度に微量のメタンの脱離も認められた。これより、昇温中に吸着 CO 間の不均化反応 ($2\text{CO(a)} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C(a)}$) が進行し、これにより生成した表面炭素種と触媒表面に残存する水素と反応しメタンが生成したと考えられる。また、反応後の昇温反応において、表面炭素種に起因するピークが吸着 CO に起因するそれよりも低温側に認められることは、前者の水素に対する反応性がより高いことを示している。これらより、吸着 CO は表面炭素種と酸素種に解離し、これらがそれぞれ水素化されて CH_4 および H_2O 生成のピークを与えると結論する。したがって、Fig. 3-3-B および Fig. 3-5 で認められた H_2O は吸着 CO から、一方、 CH_4 は吸着 CO と表面炭素種から生成すると結論する。

上述の結果をもとに、水素気流中で認められた CH_4 および H_2O の総量を各々 V_1 および V_2 、および反応後ヘリウム気流に切り換えた場合に認められた吸着 H_2O の総量を V_3 とすると、これらの量から次式

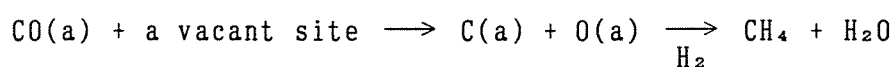
$$V_{\text{CO}} = V_2 - V_3 \quad 1)$$

および

$$V_{\text{C}} = V_1 - V_2 + V_3 \quad 2)$$

より CO および表面炭素種の吸着量 V_{co} および V_c を求めることが出来る。このようにして求めた CO および表面炭素種の吸着量と触媒の表面 Ni 原子数 (Table 2-5) から吸着 CO および表面炭素種の被覆率を決定した。得られた値を Table 3-1 に示す。反応条件により表面炭素種の量が著しく異なり、水素分圧の低い条件では表面炭素種の被覆率が増大することが分る。水素の存在により、CO の解離よりも表面炭素種の水素化が促進されることが示唆される。

CO-H₂ ガスを触媒層に導入すると反応器出口ガス中の H₂O がオーバーシュートするという結果 (Fig. 3-3-A) から、CO の解離と吸着酸素の水素化は迅速に進行すると考えられる。CO の供給を停止した場合、H₂O 生成よりも CH₄ 生成がより加速されるという結果 (Fig. 3-3-B)、および反応中に吸着 CO とより活性な表面炭素種が存在するという昇温反応の結果から、CO の供給を停止しその阻害作用が解除されると表面炭素種が優先的に水素化され CH₄ 生成が急激に増加することが示唆される。また、それに伴い触媒表面に生成する空のサイトが増加し CO の解離速度が増大するために H₂O の生成が増加することが考えられる。以上より、CO メタン化反応は吸着 CO、表面炭素種および吸着酸素種が以下の



変換し進行すると結論する。ここで、CO(a) は不可逆吸着 CO、C(a) および O(a) は各々表面炭素種および吸着酸素を示す。この場合、可逆吸着 CO は表面炭素種の水素化を阻害していると思われる。

Table 3-1 Coverage of strongly adsorbed CO and carbonaceous species formed on the Ni catalyst in the course of the CO methanation.

P_{H_2} [atm] ¹⁾	P_{CO} [atm] ¹⁾	θ_{CO}	θ_C
0.9	0.1	0.38	0.24
0.98	0.02	0.35	0.15
0.1	0.1	0.31	0.56

1) partial pressure of H_2 and CO in the CO methanation

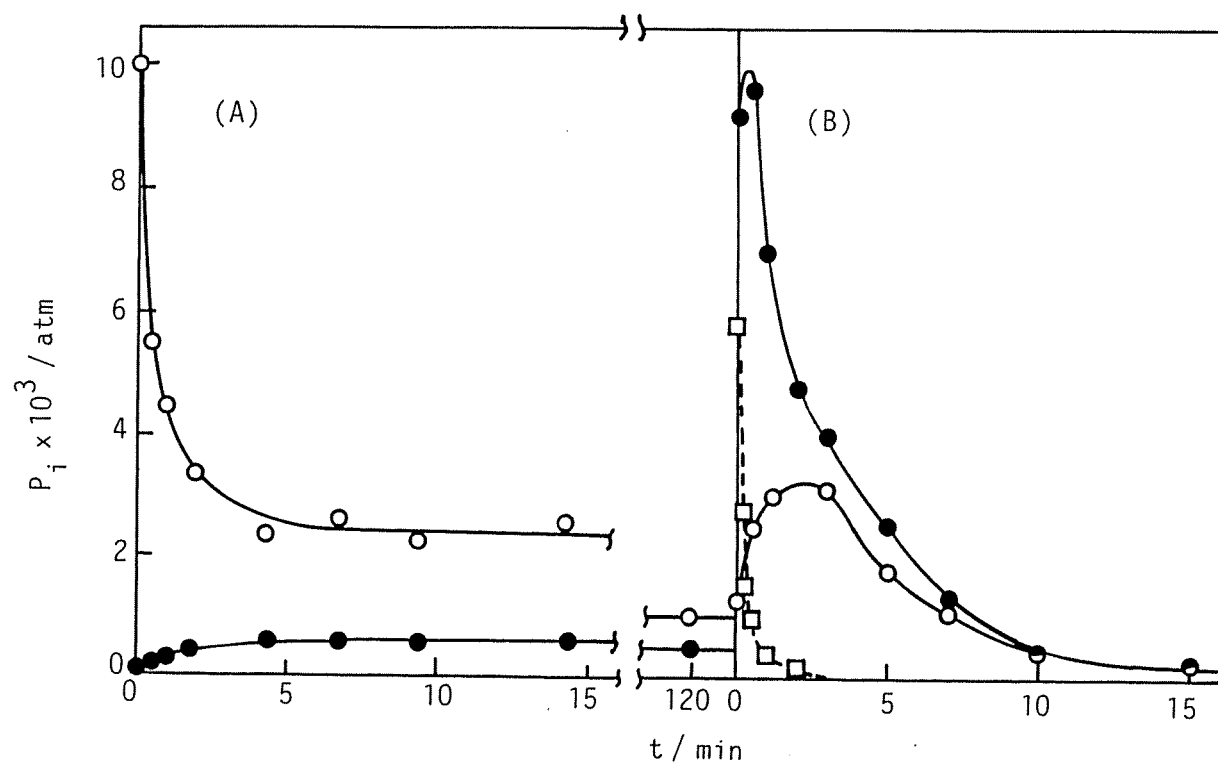


Fig. 3-3. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●), H_2O (○) and CO (□) with time. (A) A CO-H_2 mixture ($\text{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2\text{O} = 0.9 \text{ atm}$) was fed over the Ni catalyst at 473 K. (B) The CO-H_2 mixture was switched to H_2 (0.9 atm) alone.

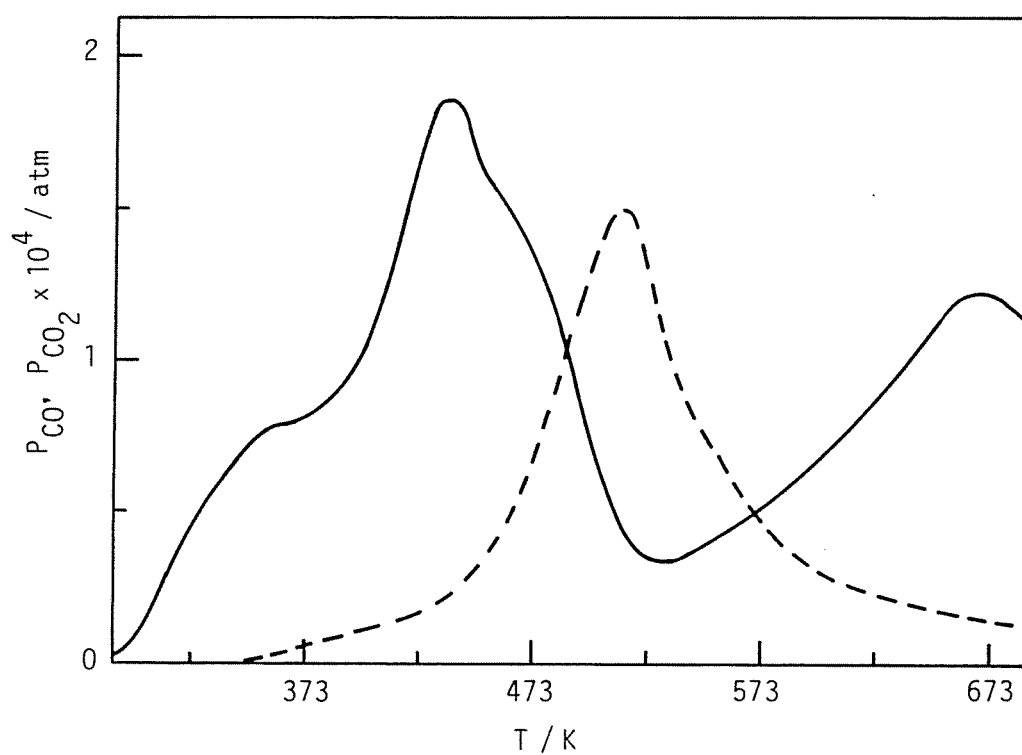


Fig. 3-4. TPD spectra of CO (—) and CO₂ (---) obtained after the CO methanation carried out at 473 K. The CO-H₂ mixture was flushed with He at room temperature.

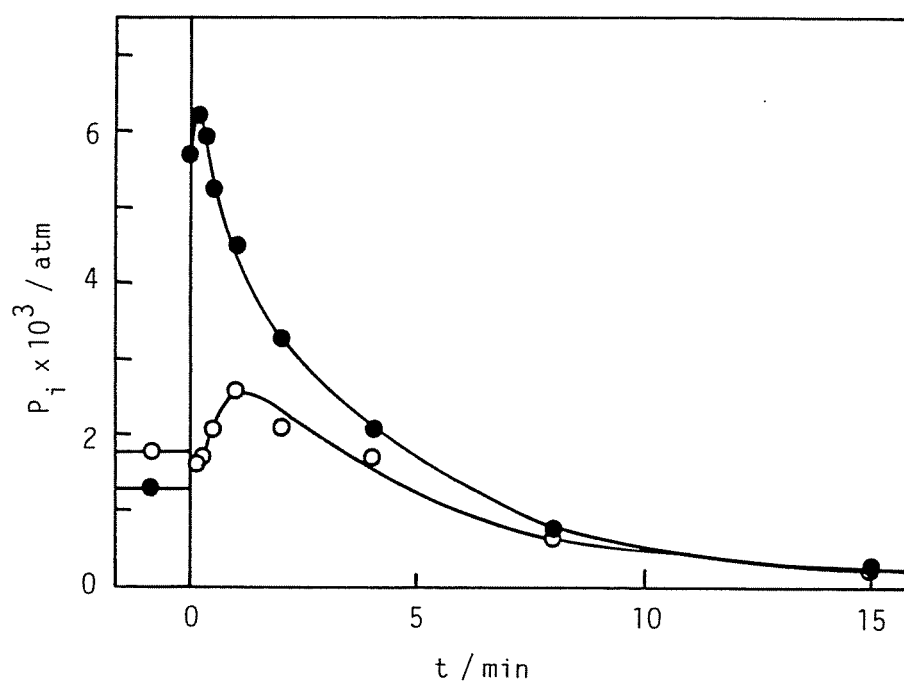


Fig. 3-5. Variation of the outlet partial pressure of CH₄ (●) and H₂O (○) with time. A stream of CO-H₂ (CO = 0.02 atm, H₂ = 0.9 atm) was switched to that of H₂ (0.9 atm) over the Ni catalyst.

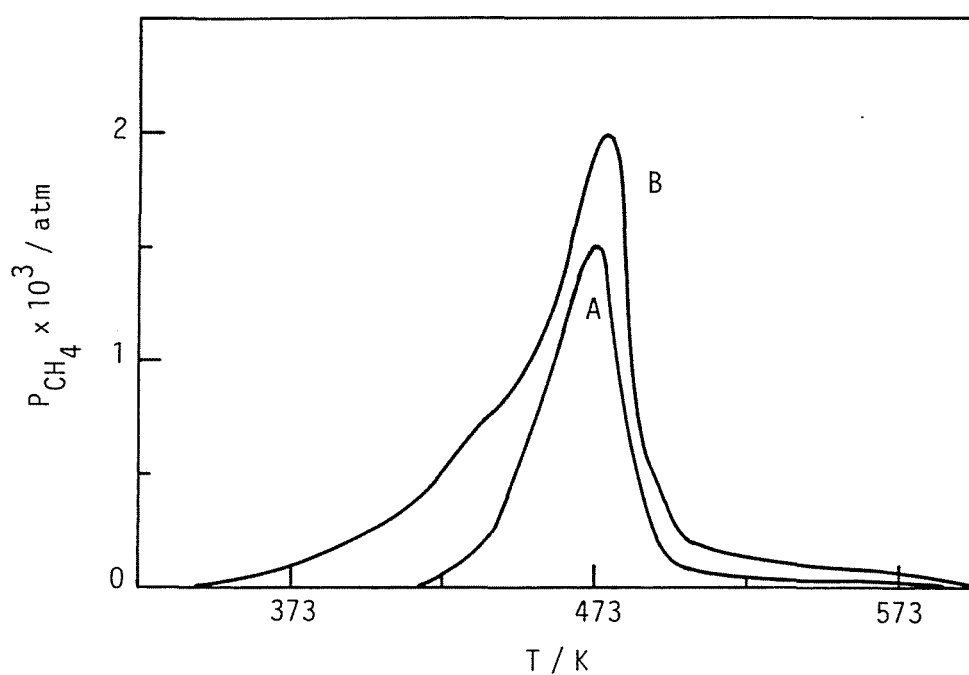


Fig. 3-6. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ni. Experiments were carried out after (A) CO adsorbed at room temperature and (B) CO methanation at 473 K, respectively.

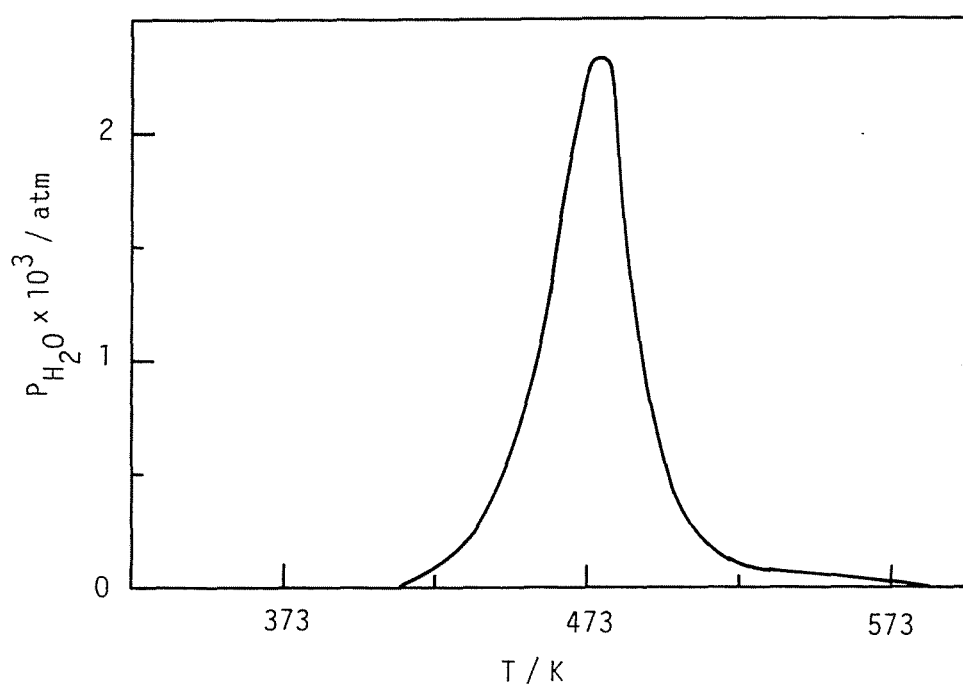


Fig. 3-7. H₂O formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed in the course of the CO methantion over Ni.

ii) CO₂ メタン化反応

CO メタン化と同様の実験を CO₂ の系でも行った。Fig. 3-8-A に、触媒層に CO₂-H₂ 反応ガス ($P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した場合の CH₄ および H₂O の出口分圧の経時変化を示す。CH₄ 生成は単調に増加して定常状態となるのに対し、H₂O の生成は急激にオーバーシュートした後に減少して定常状態となる。定常状態での炭素基準のメタン選択率は 92 % であった。副生成物の大部分は CO であり、また、生成した炭化水素中でのメタン選択率はほぼ 100 % であった。

反応が定常となった後に CO₂ の供給を停止した場合の CH₄ および H₂O の生成の経時変化を Fig. 3-8-B に示す。CO₂ の供給を停止すると CH₄ 生成は定常値から単調に減少する。これに対し、H₂O の生成は瞬時に定常値の約 1/2 に低下しその後単調に減少する。この場合、CO の脱離はすばやく停止し、その総量は CO メタン化の系と比較し無視し得る量であった。以上のように、水素気流中の CH₄、H₂O および CO 生成の経時変化は CO メタン化の場合と全く異なることが分る。反応の後にヘリウム気流を導入しても出口ガス中には CH₄ は殆ど認められず、H₂O の脱離は Fig. 3-8-B の値の約 1/10 の量であった。これらより、水素気流中で認められた CH₄ は吸着種の水素化により生成すると結論する。一方、水素気流中の H₂O 生成の経時変化から、H₂O は気相に CO₂ と H₂ が共存する場合にのみ起るステップと吸着種の水素化によるステップの二つのステップで進行すると考えられる。

473 K で CO₂ メタン化および CO₂ 吸着を行なった後に行った昇温反応の結果を各々 Fig. 3-9-A および B に示す。CO₂ メタン化後の昇温反応スペクトルでは 473 K に吸着 CO の水素化に帰属されるメタン生成ピークが認められる。しかし、メタン生成は 433 K 以下の温度から認められ、表面炭素種が触媒上に生成していることが示唆される。CO₂ 吸着後の昇温反応でも吸着 CO に帰属されるメタン生成ピークが認められる。しかし、そのピーク強度は CO₂ メタン化後のそれと比較し弱いことが分る。以上の結果から、CO₂ メタン化反応では吸着 CO が多く、表面炭素種は微量であること、および吸着 CO の生成は H₂ 共存により促進されることを結論する。

Ni^{8, 21, 22)}、Ru¹¹⁾、Pd²³⁾ および Rh²⁴⁻³¹⁾ 触媒上で CO₂ は解離し、吸着 CO に変換するという研究結果が報告されている。Falconer および Zagli⁸⁾ は CO₂ を吸着させた触媒上に室温で水素気流を導入すると H₂O が生成することを示し、これより CO₂ からの吸着 CO 生成と共に吸着酸素種が生成し、この酸素

種が迅速に水素化されると結論した。また、 CO_2 から生成する吸着 CO の量は水素の共存により増加する結果がいくつかの研究グループにより報告されている^{28, 30-31)}。Henderson および Worley³¹⁾ は、酸素種が水素化され H_2O として脱離し、その結果触媒上に新たに空のサイトが生成することが水素共存により吸着 CO が増加する原因であると結論している。これらの結果より、 H_2O は CO_2 の解離で生成する酸素種の水素化および吸着 CO の解離で生成する酸素種のその二つの経路で生成すると結論できる。従って、Fig. 3-8-B で示した H_2O 生成の急激な減少は、 CO_2 の供給を停止したことにより表面の CO_2 が消失し、その結果 CO_2 解離の反応が停止したためであると考えることが出来る。

種々の水素分圧で CO_2 メタン化を行なった後に水素気流あるいは He 気流に切り換えて CH_4 あるいは H_2O の出口分圧の経時変化を追跡した。それぞれの応答曲線から得た CH_4 および H_2O の総量より、 CO メタン化の場合に行ったと同様に 1) および 2) 式に基づいて吸着 CO および表面炭素種の被覆率を求めた。これらの値を Table 3-2 に示す。 CO メタン化の系と異なり、表面炭素種の被覆率は吸着 CO のそれより著しく小さい値であることがわかる。しかし、前者の量は、 CO メタン化と同様に、水素分圧の減少と共に増加する。このことから、 CO_2 メタン化でも水素は吸着 CO の解離よりも表面炭素種の水素化を促進することが示唆される。

以上より、 CO_2 メタン化反応は CO のそれと同じく吸着 CO の解離およびそれにより生成する表面炭素種の水素化を経由して進行すると結論する。

Table 3-2 Coverage of strongly adsorbed CO and carbonaceous species on Ni catalyst in the course of the CO_2 methanation reaction.

P_{H_2} [atm] ¹⁾	0.9	0.5	0.2	0.1
θ_{CO} [—]	0.22	0.22	0.25	0.27
θ_{C} [—]	0.049	0.054	0.061	0.07

1) partial pressure of H_2 in the CO_2 methanation

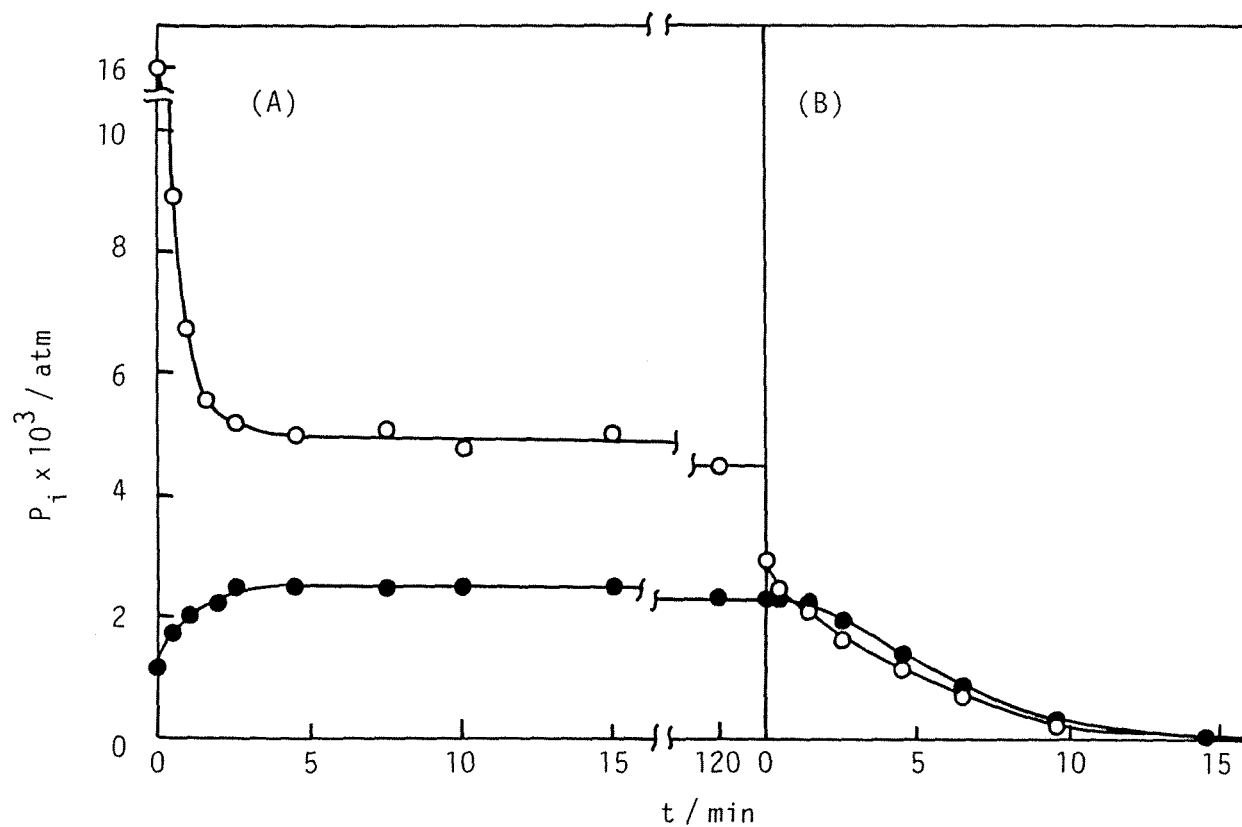


Fig. 3-8. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●) and H_2O (○) with time. (A) A $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) fed over the Ni catalyst at 473 K. (B) The stream of $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture was switched to H_2 (0.9 atm) alone.

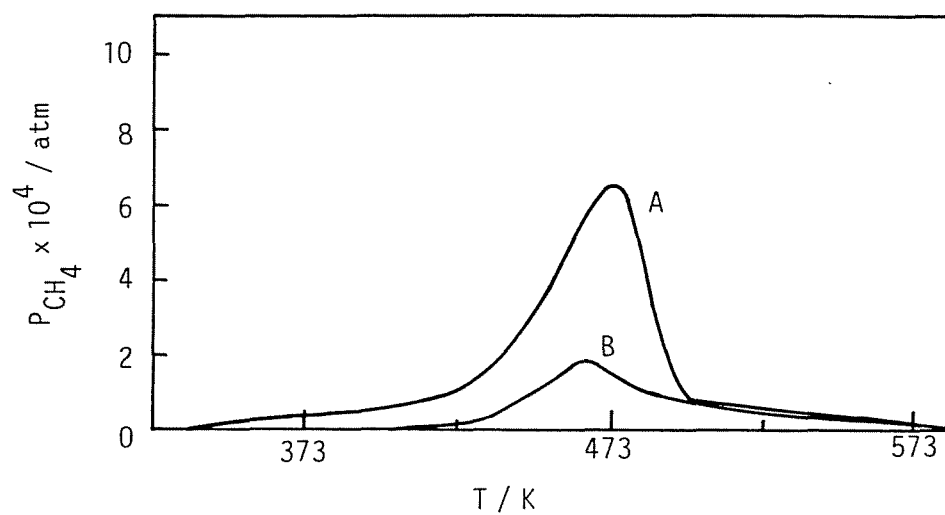


Fig. 3-9. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ni. Experiments were carried out after (A) CO_2 methanation at 473 K and (B) CO_2 adsorption at 473 K, respectively.

2) Ni/SiO₂ および Ni/Al₂O₃ 触媒

i) CO メタン化反応

Ni/SiO₂ 触媒上に 473 K で CO-H₂ ガス ($P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した場合の反応器出口ガス中の CH₄ および H₂O 分圧の経時変化を Fig. 3-10-A に示す。反応ガスを導入すると CH₄ は単調に増加し定常となるのに対し、H₂O はオーバーシュートした後に減少し定常となる。

反応が定常となった後に CO の供給を停止した場合の CH₄、CO および H₂O 出口分圧の経時変化を Fig. 3-10-B に示す。CO の供給を停止すると気相の CO はすみやかに消失する。これに伴い CH₄ 生成は約 5 倍に、H₂O の生成は約 1.3 倍に増加し減少する。反応後ヘリウム気流に切り換えると、水素気流中の 1/6 の H₂O の脱離が認められた。一方、CH₄ の脱離は無視し得る量であった。これより、水素気流中で認められる CH₄ および H₂O は反応中に生成した吸着種の水素化で生成すると結論する。

Ni/SiO₂ 触媒上で室温での CO 吸着を行った後および 473 K で CO メタン化を行った後に得られた昇温反応の結果を Fig. 3-11 に示す。CO 吸着後の昇温反応では 453 K にメタン生成ピークが認められる。一方、CO メタン化後の昇温反応ではこのピークの他に 423 K のメタン生成ピークがショルダーとして認められる。このピークは CO 不均化反応後でも認められ、そのピーク強度は不均化の進行と共に増大した。これらより、453 K のメタン生成ピークを吸着 CO の水素化に、423 K のそれを表面炭素種の水素化に起因すると結論する。

Ni/Al₂O₃ 触媒上でも同じ実験を行った。この触媒上で 473 K で CO メタン化 ($P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を行い、反応が定常となった後に反応ガスを水素気流 ($P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) に切り換えた場合の CH₄、H₂O および CO 出口分圧の経時変化を Fig. 3-12 に示す。反応ガスを水素気流に切り換えると、気相の CO はすみやかに消失し、それと共に CH₄ 生成は約 12 倍に増加した後に減少する。一方、H₂O 生成の顕著な増加は認められず、定常値から単調に減少する。反応後、ヘリウム気流に切り換えた場合に認められた H₂O および CH₄ の脱離量は、水素気流中に切り換えた場合のそれらと比較し無視しうる量であった。従って、水素気流中で認められる CH₄ および H₂O は反応中に生成した吸着種の水素化で生成すると結論できる。

Ni/Al₂O₃ 触媒上で CO メタン化後に行った昇温反応の結果を Fig. 3-13 に示す。メタン生成の強いピークが 443 K に認められ、これとともにショルダーピ

ークが 413 K に認められる。443 K のメタン生成ピークは CO 吸着後の昇温反応でも認められること、および 413 K の強いピークが CO 不均化反応後の昇温反応でも認められ、そのピーク強度は不均化の進行と共に増加することより、Ni および Ni/SiO₂ 触媒と同様に、443 K および 413 K のメタン生成ピークを各々吸着 CO および表面炭素種の水素化によるものと結論する。Ni/Al₂O₃ 上で認められる高温の 538 K のピークは、後に考察するように Al₂O₃ 上に生成したギ酸塩の水素化に由来するものである。

以上の様に、Ni/SiO₂ および Ni/Al₂O₃ 触媒上での CO メタン化反応の経時変化および反応で生成する吸着種は、先に示した Ni 触媒上でのそれらと定性的に同じであることが分る。このことより、CO メタン化反応はこれらの担持触媒上でも Ni 触媒と同じく吸着 CO の解離および表面炭素種の水素化を経由して進行することを結論する。また、可逆吸着 CO は、Ni 触媒と同様に表面炭素種の水素化を阻害していると考えられる。

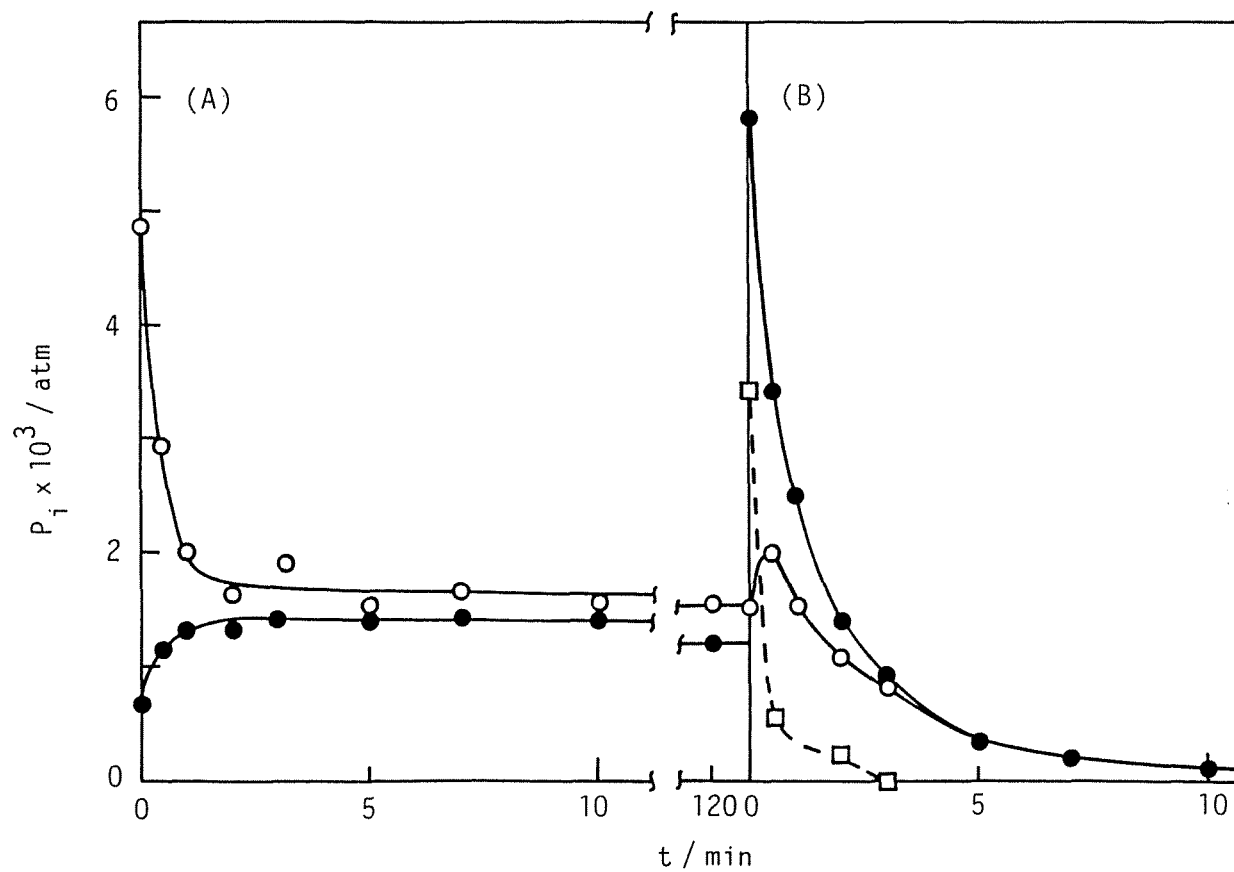


Fig. 3-10. Variation of the outlet partial pressure of CH₄ (●), H₂O (○) and CO (□) with time. (A) A CO-H₂ mixture (CO = 0.1 atm, H₂O = 0.9 atm) was fed over the Ni/SiO₂ catalyst at 473 K. (B) The CO-H₂ mixture was switched to H₂ (0.9 atm) alone.

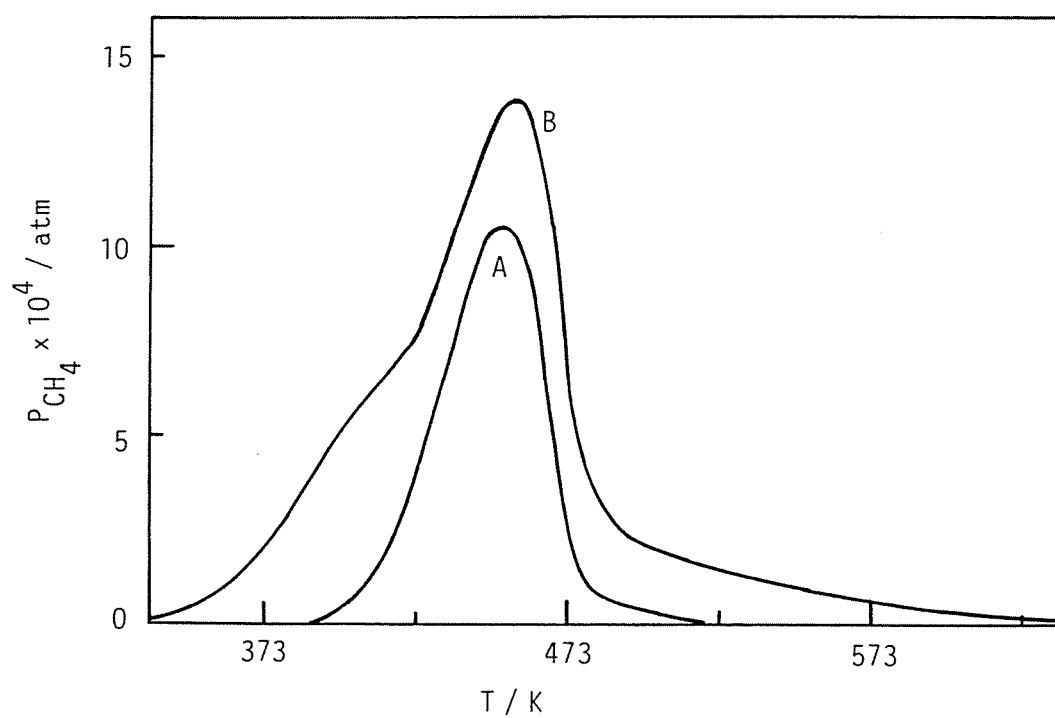


Fig. 3-11. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ni/SiO_2 . Experiments were carried out after (A) CO adsorbed at room temperature and (B) CO methanation at 473 K, respectively.

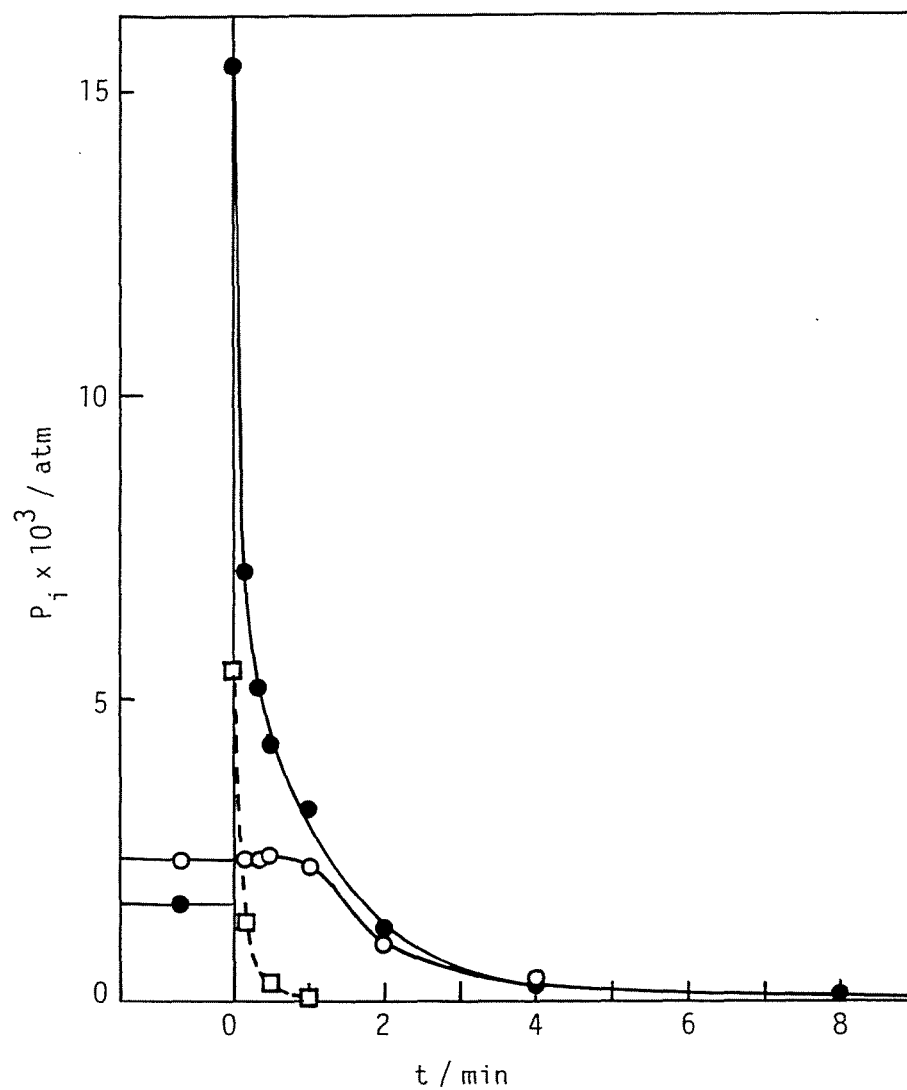


Fig. 3-12. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●), H_2O (○) and CO (□) with time. A stream of CO-H_2 ($\text{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that of H_2 (0.9 atm) over the $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

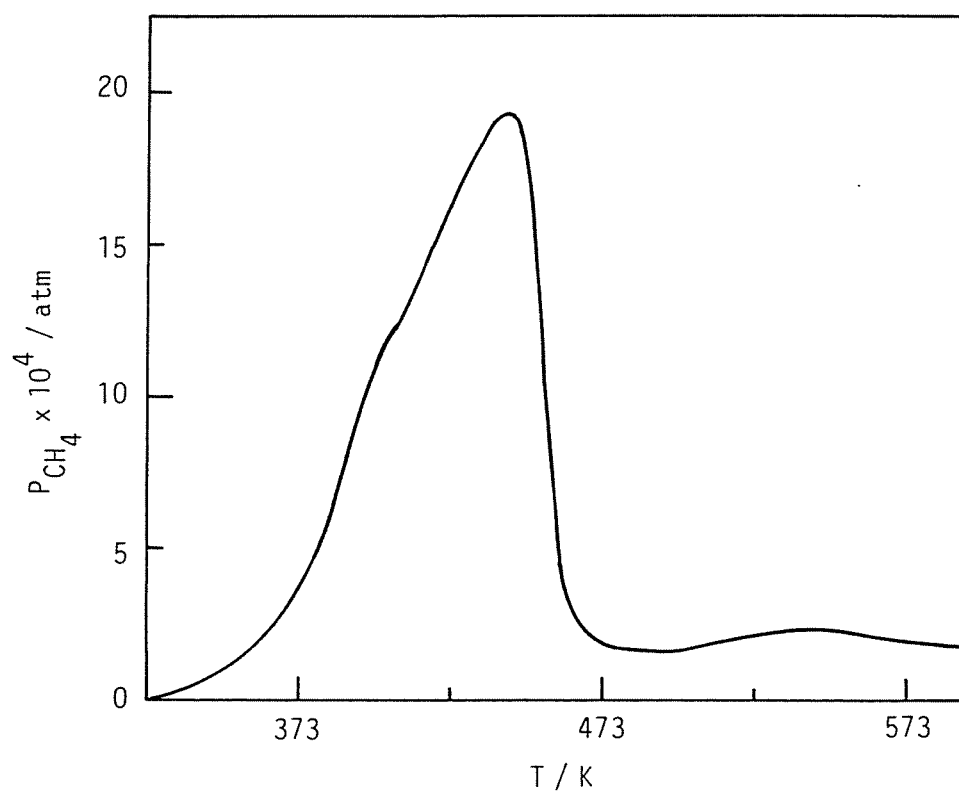


Fig. 3-13. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the course of CO methanation at 473 K.

ii) CO₂ メタン化反応

Ni/SiO₂ 触媒上に 473 K で CO₂-H₂ ガス ($P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した場合、および反応が定常となった後に水素気流 ($P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) に切り換えた場合の CH₄ および H₂O 出口分圧の経時変化を Fig. 3-14 に示す。反応ガスを導入すると CH₄ 生成は単調に増加し定常状態となるのに対し、H₂O の生成はわずかにオーバーシュートした後に定常状態となる。また、この触媒においては CO の生成はまったく認められなかった。反応が定常となった後に CO₂ の供給を停止すると CH₄ 生成は定常値から単調に減少する。これに対し、H₂O の生成は瞬時に定常値の約 3/4 に低下し、その後単調に減少する。水素気流中で生成した CH₄ および H₂O の総量は各々 26.8、および 45.9 $\mu\text{mol/gr-cat.}$ であった。定常反応の後にヘリウム気流を導入しても出口ガス中には CH₄ は殆ど認められないのに対し、20.5 $\mu\text{mol/gr-cat.}$ の H₂O の脱離が認められた。反応で生成した H₂O が SiO₂ 担体上に吸着したと考えられる。ヘリウム気流中で脱離する H₂O の量を考慮すれば、水素気流中で生成した CH₄ および H₂O の量はほぼ等しい値となる。このことから、水素気流中で認められた CH₄ および H₂O は主に吸着 CO の水素化により生成していることが示唆される。

同じ実験を Ni/Al₂O₃ 触媒上でも行った。Fig. 3-15 に触媒層に CO₂-H₂ ガスを導入した場合、および反応が定常となった後に水素気流を導入した場合の CH₄ および H₂O 出口分圧の経時変化を示す。反応ガスを導入すると CH₄ 生成は単調に増加し定常状態となるのに対し H₂O の生成は急激にオーバーシュートした後に減少し定常状態となる。この触媒上でも CO の生成はまったく認められなかった。反応が定常となった後に CO₂ の供給を停止すると CH₄ 生成は定常値から単調に減少する。これに対し、H₂O の生成は瞬時に定常値の約 1/2 に低下しその後単調に減少する。定常反応の後にヘリウム気流を導入しても出口ガス中には CH₄ は殆ど認められず、H₂O の脱離量も水素気流中のそれと比較しわずかであった。また、図より水素気流中で生成した CH₄ および H₂O の総量はほぼ等しいことが分る。このことから、CH₄ および H₂O が主に吸着 CO の水素化により生成することが示唆される。

以上のように、Ni/SiO₂ あるいは Ni/Al₂O₃ 触媒上での CO₂ メタン化反応の経時変化は、前述した Ni 触媒と同じパターンを示すことが分る。また、いずれの触媒上においても吸着 CO が反応で生成することが示唆される。

Ni/SiO₂ および Ni/Al₂O₃ 触媒上で CO₂ メタン化および CO₂ 吸着を行った後に得た昇温反応の結果を各々 Fig. 3-16 および Fig. 3-17 に示す。CO₂ メタン

化後の昇温反応では吸着 CO に起因するメタン生成ピークが各々 453 K および 433 K に認められ、そのピーク強度は CO₂ 吸着後のメタン生成ピークのそれよりも強いことが分る。また、何れの触媒でも CO₂ メタン化後の昇温反応で 373 K 近傍からメタンの生成が認められる。このことから、表面炭素種が触媒上に存在すると考えられる。

Ni/Al₂O₃ 触媒上で得られた CO₂ メタン化後の昇温反応スペクトルでは、433 K のメタン生成ピーク (α -CH₄) と共に、533 K にもメタン生成ピーク (β -CH₄) が認められる。このピークは CO メタン化後の昇温反応スペクトルでも認められた (Fig. 3-13)。担持率の異なる他の Ni/Al₂O₃ 触媒 (1.7, 15.2 wt-%) 上で CO あるいは CO₂ メタン化を行った後の昇温反応の結果では、何れの触媒上でも β -CH₄ ピークが認められた。CO₂ メタン化後の β -CH₄ ピーク面積と表面 Ni の原子数から表面 Ni に対するメタン生成量の比 (θ_{β}) を推算した結果、その比は、担持率の低下と共に増大し 1.7 % Ni/Al₂O₃ 触媒では 1 を大きく越えることが分った (Fig. 3-18)。これらのことは β -CH₄ ピークが担体上に生成した吸着種の水素化に起因することを強く示唆する。

この吸着種についてさらに検討するために、赤外スペクトルの測定を行った。Fig. 3-19 に、8.2 % Ni/Al₂O₃ 触媒上で CO₂ メタン化を行った場合、反応後にヘリウム気流に切り換えた場合、および反応後に水素気流に切り換えた場合に測定した吸着種の赤外スペクトルを示す。反応中の赤外スペクトルでは、3000、2908、2875、2770、2745、2015、1910、1830、1665、1590、1395、1375 および 1330 cm⁻¹ に吸収が認められる (Fig. 3-18-A)。スペクトルの比較から、反応後ヘリウム気流に切り換えると 2875、2745、1910、1665 および 1330 cm⁻¹ の吸収が消失し (Fig. 3-18-B)、水素気流に切り換えるとこれらの吸収の他に 2010 および 1830 cm⁻¹ の吸収も減少する。これらの吸収の中で、2015、1910 および 1830 cm⁻¹ の吸収は Ni 上に吸着した CO に帰属される³²⁾。1910 cm⁻¹ の吸収がヘリウム気流中で消失すること、および 2015 および 1830 cm⁻¹ の吸収が水素気流中で消失することは、各々、弱く吸着した CO が脱離すること、および強く吸着した CO が水素化されメタンに変換することの結果であると考えられる。ヘリウム中で消失する他の吸収 (2875、2745、1665、1330 cm⁻¹) の帰属は現段階では明らかではないが、これらの吸収は Ni 単結晶上のギ酸塩の吸収 (2950、1670、1350、780、430 cm⁻¹)³³⁾ とよく類似していることより、Ni 上に生成したギ酸塩であると思われる。スペクトルの比較から、反応後にヘリウムおよび水素いずれの気流に切り換えても 3000、2908、2770、1590、1395、1375 cm⁻¹ の

吸収は残存し、それらの強度は変化しないことが分る。 Al_2O_3 上にギ酸を吸着させるとこれらと同じスペクトルが得られることより³⁴⁾、これらの吸収を Al_2O_3 上のギ酸塩に帰属した。このギ酸塩の吸収は水素気流中 533 K で徐々に減少し、消失した。また、CO メタン化を行った触媒上でも、このギ酸塩の吸収が認められた。以上の昇温反応および赤外分光法の結果より、メタン化反応中に Al_2O_3 上にギ酸塩が生成し、これが昇温反応中に水素化され 533 K のメタン生成ピークとして認められることを結論する。また、このピークがメタン化反応が進行する温度よりもかなり高い温度に認められること、およびギ酸塩の吸収強度は反応温度では変化しないことより、本研究の実験条件ではギ酸塩の水素化はメタン化反応に関与しないと結論する。

種々の金属酸化物上で水性ガス転換反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) あるいはその逆反応を行うとギ酸塩が生成することが知られている³⁴⁻⁴⁰⁾。したがって、Ni/ Al_2O_3 触媒の担体上のギ酸塩は、 CO_2 メタン化では原料から直接、一方 CO メタン化では反応で生成した H_2O もしくは担体上の表面水酸基と CO との反応で生成すると考えられる。

以上の様に、Ni/ SiO_2 および Ni/ Al_2O_3 触媒上での CO_2 メタン化反応の経時変化は先に示した Ni 触媒上でのそれらと定性的に同じであり、また何れの触媒上でも吸着 CO と表面炭素種が生成することが分る。このことより、 CO_2 メタン化反応はこれらの担持 Ni 触媒上でも Ni 触媒と同じく吸着 CO の解離および表面炭素種の水素化を経由して進行することを結論する。

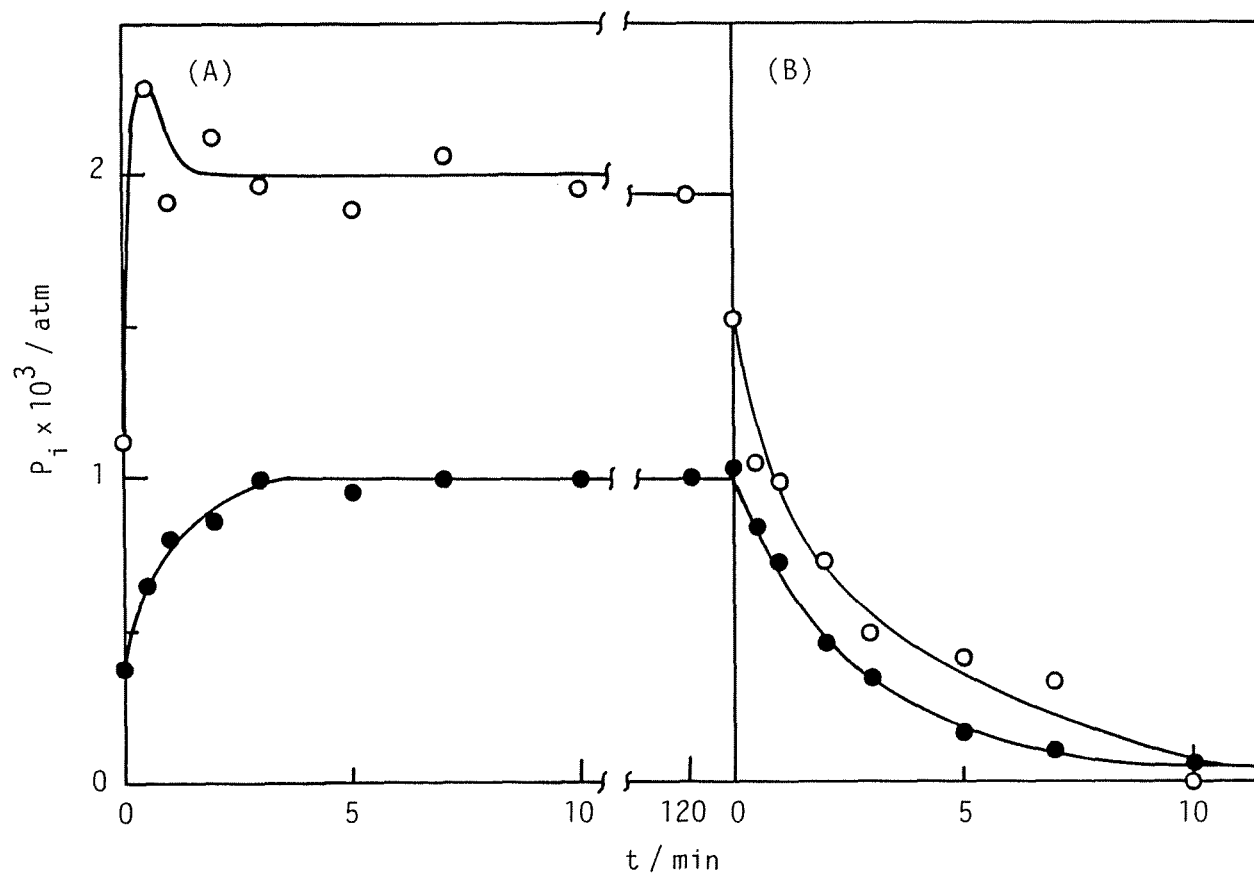


Fig. 3-14. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 ($\bullet$) and H_2O ($\circ$) with time. (A) A $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was fed over Ni/SiO_2 at 473 K . (B) The $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture was switched to that of H_2 (0.9 atm) alone.

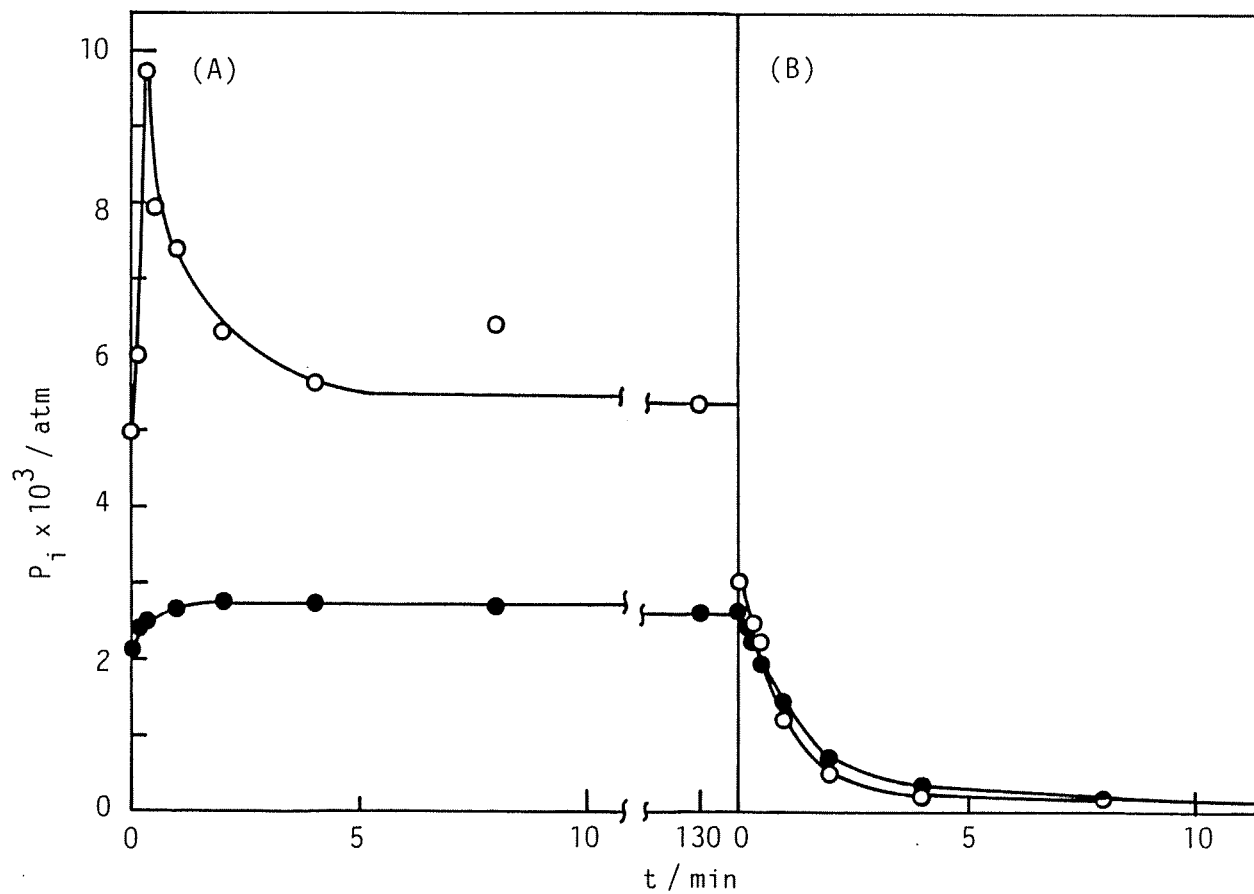


Fig. 3-15. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●) and H_2O (○) with time. (A) A CO_2 - H_2 mixture ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was fed over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at 473 K. (B) The CO_2 - H_2 mixture was switched to that of H_2 (0.9 atm) alone.

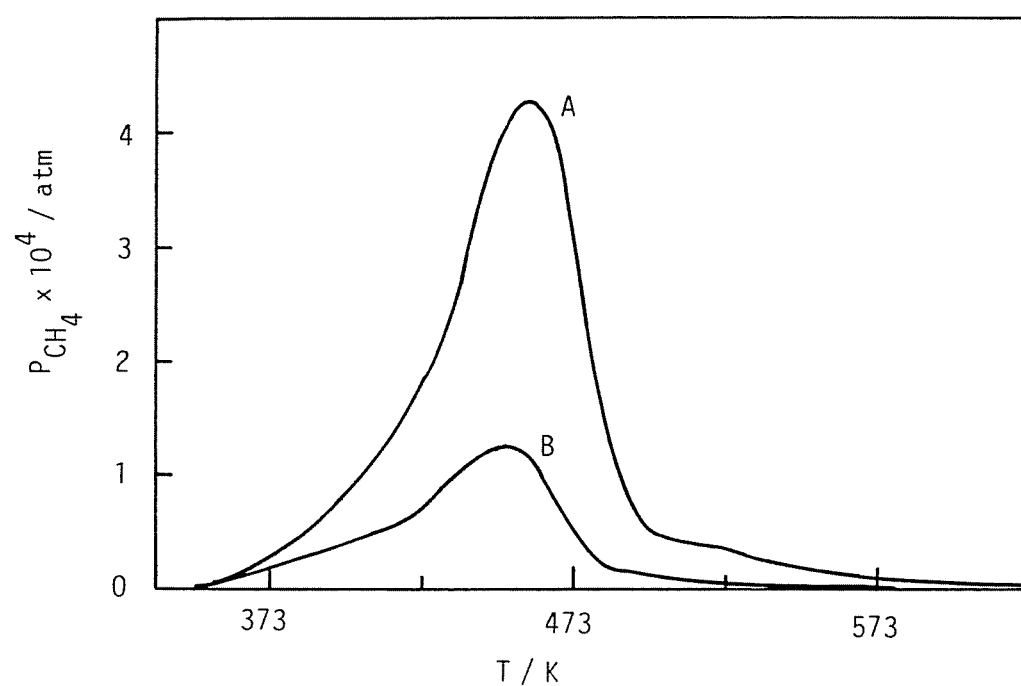


Fig. 3-16. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ni/SiO₂. Experiments were carried out after (A) CO₂ methanation at 473 K and (B) CO₂ adsorption at 473 K, respectively.

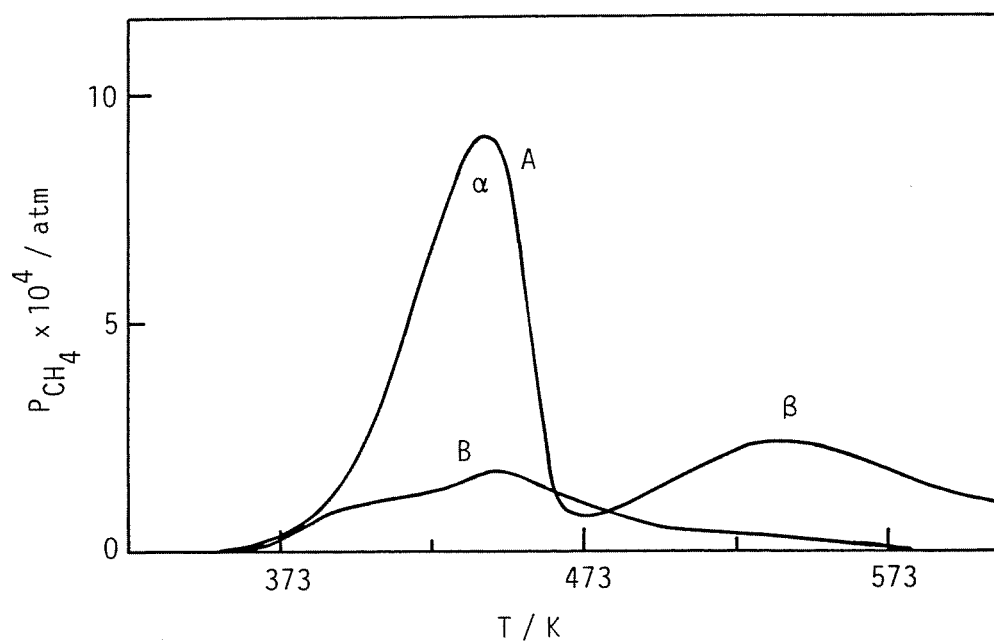


Fig. 3-17. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ni/Al_2O_3 . Experiments were carried out after (A) CO_2 methanation at 473 K and (B) CO_2 adsorption at 473 K, respectively.

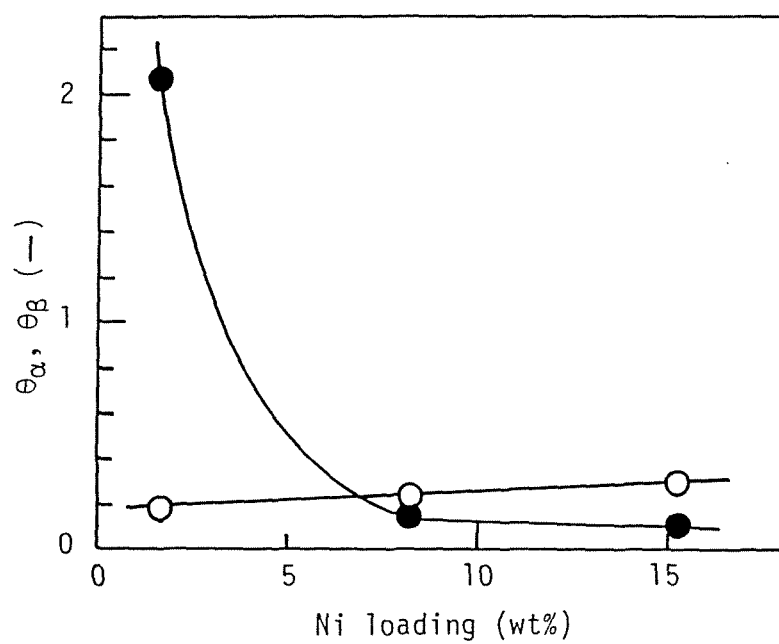


Fig. 3-18. θ_α (o) and θ_β (●) versus Ni loading.

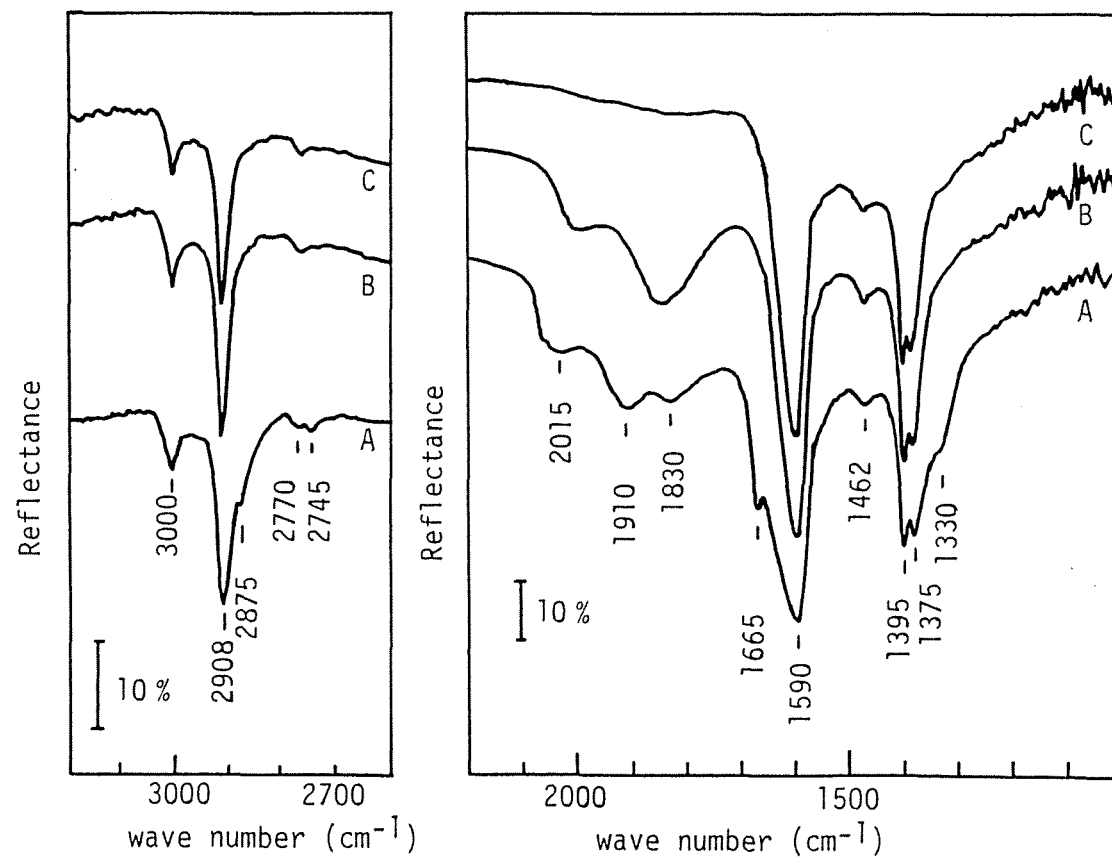
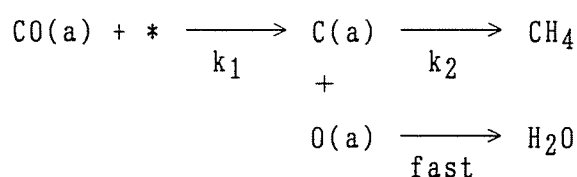


Fig. 3-19. Infrared spectra of adsorbed species formed on 8.2 wt.-% Ni/Al₂O₃ in the course of the CO₂ methanation. (A) In the presence of the reactants at 453 K, (B) after He treatment at 453 K for 10 min and (C) after H₂ treatment at 453 K for 10 min following the reaction.

3) シミュレーション

CO および CO₂ メタン化反応の差異についてさらに検討するために、これらの反応を行なった後に、反応ガスを水素気流に切り換えた場合の CH₄ の触媒層出口分圧に関するシミュレーションを以下の手順で行なった。

水素気流中では、触媒上に存在する吸着 CO および表面炭素種が水素化され CH₄ および H₂O が生成する。前節で提出した機構に基づき、不可逆吸着した CO が空のサイトで表面炭素種 C(a) と酸素種 O(a) に解離し、これらの吸着種が水素化され CH₄ および H₂O が生成する反応モデル



を用いる。ここで * は空のサイトを、 k_1 および k_2 は、各々不可逆吸着 CO の解離および表面炭素種の水素化のステップの速度定数を示す。また、先に述べた結果に基づき、酸素種の水素化は不可逆吸着 CO の解離および表面炭素種の水素化と比較し、迅速であると仮定する。このような条件下で、水素気流中の CH₄ および H₂O 生成の経時変化について解析を行い、各ステップの速度定数を求めることが出来る。

生成物 i について反応器内の物質収支をとると、

$$d\bar{P}_i/dt = r(i)' (1 - \varepsilon)RT/\varepsilon - P_i(F/\varepsilon V) \quad 3)$$

を得る。ここで、 P_i は生成物 i の触媒層出口分圧を、 $\bar{P}_i$ は生成物 i の触媒層内の平均分圧を、 $r(i)'$ は触媒層体積基準の反応速度を、 R はガス定数を、 F はガス導入速度を、 V は触媒層の体積を、 ε は触媒層の空隙率を表す。本研究の実験条件下では左辺は無視しうる量であるため、反応速度 $r(i)'$ は

$$r(i)' = (P_i/RT)(F/V)(1/(1 - \varepsilon)) \quad 4)$$

で与えられる。したがって、触媒重量当りの反応速度 $r(i)$ は

$$r(i) = P_i F / (wRT) \quad 5)$$

から求めることが出来る。ここで、 w は触媒重量を表す。

触媒表面には主に吸着 CO と表面炭素種のみが存在すると仮定すると、吸着種に関する物質収支式として、

$$d\theta_{\text{co}}/dt = -k_1\theta_{\text{co}}(1 - \theta_{\text{co}} - \theta_c) \quad 6)$$

$$d\theta_c/dt = k_1\theta_{\text{co}}(1 - \theta_{\text{co}} - \theta_c) - k_2\theta_c \quad 7)$$

を得る。ここで、 θ_{co} および θ_c は、各々吸着 CO および表面炭素種の被覆率を表す。 CH_4 生成速度 ($r(\text{CH}_4)$) および H_2O の生成速度 ($r(\text{H}_2\text{O})$) は、触媒単位重量当りの表面金属原子数を S とすると、

$$r(\text{CH}_4) = k_2\theta_c S \quad 8)$$

$$r(\text{H}_2\text{O}) = k_1\theta_{\text{co}}(1 - \theta_{\text{co}} - \theta_c) S \quad 9)$$

で与えられる。さらに、時間 $t = 0$ における CH_4 生成速度 $r(\text{CH}_4)^0$ は

$$r(\text{CH}_4)^0 = k_2\theta_c^0 S \quad 10)$$

で与えられる。ここで、 θ_c^0 は表面炭素種の初期の被覆率である。この式から θ_c^0 および $t = 0$ での CH_4 出口分圧が与えられると直ちに k_2 の値が得られる。吸着 CO および表面炭素種の初期の被覆率 θ_{co}^0 および θ_c^0 は、1) および 2) 式と S から求められる。これらより、ある k_1 の値に対して θ_{co} および θ_c の経時変化を数値的に求めることができ、更に 5)、8) および 9) 式より CH_4 および H_2O の出口分圧の経時変化を推算できる。以上の計算を行い、 CH_4 出口分圧の実測値と計算値が最もよく一致するような k_1 の値を最適値とした。

Ni/SiO_2 および $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 触媒については、担体上に吸着した H_2O の量が多いために、1) および 2) 式と S から得られる表面炭素種の初期の被覆率にかなりの誤差が含まれることが予想された。そのために、これらの触媒については 10) 式による k_2 の決定は行わずに、 k_1 および k_2 の両者を変数としてシミュレーションを行い、また H_2O 出口分圧に対するシミュレーションも行わなかった。

Ni 触媒上で水素分圧 0.9 atm で CO_2 メタン化反応を行ない、反応が定常と

なった後に反応ガス ($\text{CO}_2\text{-H}_2$) を種々の分圧の水素気流に切り換えた場合のメタン生成の実測値と、計算より得られた応答曲線を Fig. 3-20 に示す。 CH_4 出口分圧の実測値を丸で計算値を実線で示す。また、図中にシミュレーションに用いた k_1 および k_2 の値を示す。いずれの水素分圧でも実測値と計算値は良く一致していることが分る。メタン化の水素分圧を変えて同様の実験を行い、その結果に基づきシミュレーションを行った。Fig. 3-21 に、得られた k_1 および k_2 を反応後導入した水素気流の水素分圧に対しプロットした。 k_1 は水素分圧によらず一定であるのに対し、 k_2 は水素分圧の 0.39 次に比例することが分る。

Ni/SiO_2 あるいは $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上で水素分圧 0.9 atm の条件で CO_2 メタン化を行い、反応が定常となった後に反応ガスを種々の分圧の水素気流に切り換えた場合のメタン生成に対してもシミュレーションを行った。 Ni/SiO_2 触媒上において得た水素気流中での CH_4 出口分圧の実測値と計算より得た応答曲線を Fig. 3-22 に、 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上で得られたそれらを Fig. 3-23 に示す。いずれの触媒についても、水素分圧によらずメタン生成の実測値と計算値は良く一致している。Fig. 3-24 にシミュレーションで決定した k_1 および k_2 を水素分圧に対しプロットした。いずれの触媒でも、 k_1 は水素分圧に依存しないのに対し、 k_2 は水素分圧の約 0.5 次に比例する。以上の様に、 Ni 、 Ni/SiO_2 および $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ いずれの触媒でも k_1 が水素分圧に依存しないことから吸着 CO の解離には水素は関与しないと結論する。

Ni 触媒について得られた k_1 および k_2 の値 (Fig. 3-21) と、 Ni/SiO_2 および $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ について得られたそれらの値 (Fig. 3-24) との比較から明らかなように、 Ni を担体に担持することにより k_1 および k_2 いずれも増加する。したがって、担体の存在が吸着 CO および表面炭素種の反応性を増加することになる。これと対応し、 Ni/SiO_2 および $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上の昇温反応では、吸着 CO および表面炭素種に帰属されるメタン生成ピークは、 Ni 触媒上のそれらより低い温度に認められた。このような担体の影響は、担体が金属との電子的状態を変化させ、その度合いが担体によって異なるためであるという提案がされている⁴¹⁻⁴³⁾。これを支持する結果として、種々の担持 Rh 触媒の XPS 測定により、 Rh の電子状態が担体により異なるという研究結果も報告されている⁴⁴⁾。しかし、一方では金属と担体との境界上の特殊なサイトが反応に関与するために担体の影響が現れるという考えの研究者も存在する⁴⁵⁻⁴⁹⁾。現在でも、担体効果の発現機構の定説が確立されるには至っていない。

CO_2 メタン化の系で得られた k_1 および k_2 の値を用いて CO メタン化の系についてもシミュレーションをおこなった。Fig. 3-25 に Ni 触媒上で CO メタン

化反応を行った後に CO の供給を停止した場合の CH₄ および H₂O の出口分圧の実測値およびシミュレーションの結果を示す。実測値と計算値が良く一致していることがわかる。このように CO₂ メタン化の系で得られた k_1 および k_2 を用いて CO メタン化の系での実測値を再現することができる。同様に、Ni/SiO₂ および Ni/Al₂O₃ 触媒上でも CO₂ メタン化の系で得られた k_1 および k_2 を用いて CO メタン化での実測値を再現することができた (Fig. 3-26, 3-27)。したがって、気相に CO が存在しなければ、CO₂ メタン化および CO メタン化のいずれの反応で生成した吸着種も、全く同じ機構を経由してメタンとなること、またその素反応速度定数も等しいことを結論できる。

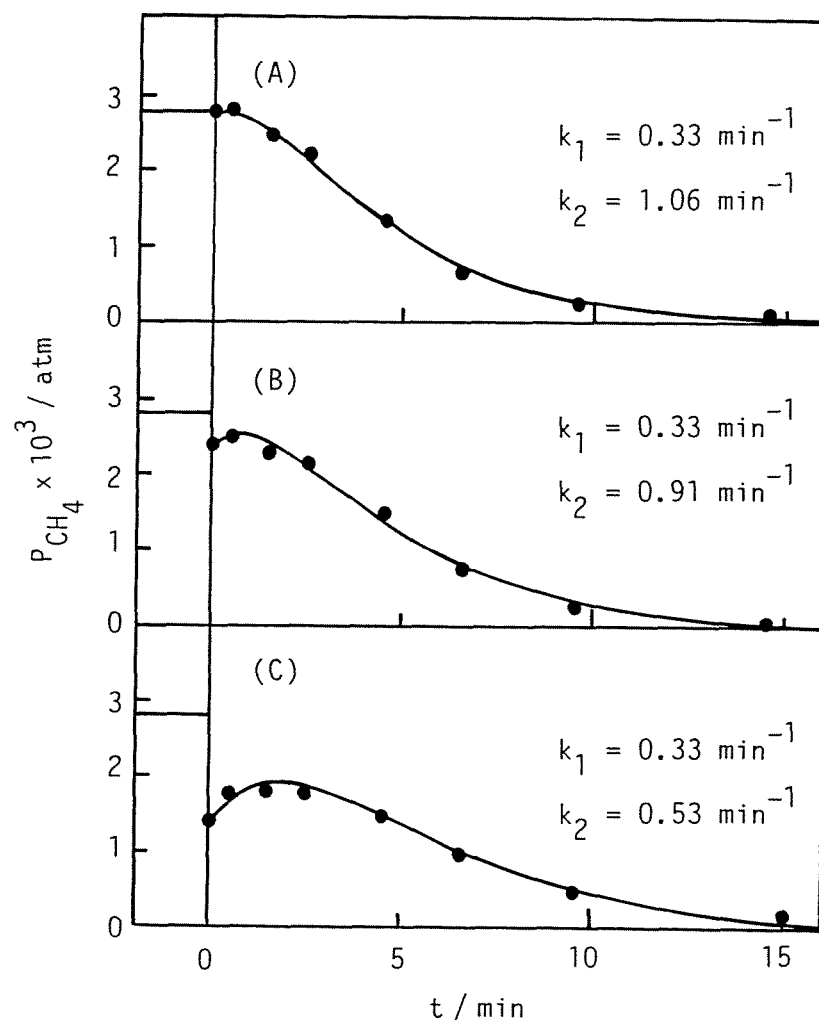


Fig. 3-20. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in transient states. A stream of $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to those containing (A) 0.9, (B) 0.5 and (C) 0.1 atm of H_2 over Ni. Circles show experimental values. Solid lines were determined by the simulation with k_1 and k_2 values in the figure.

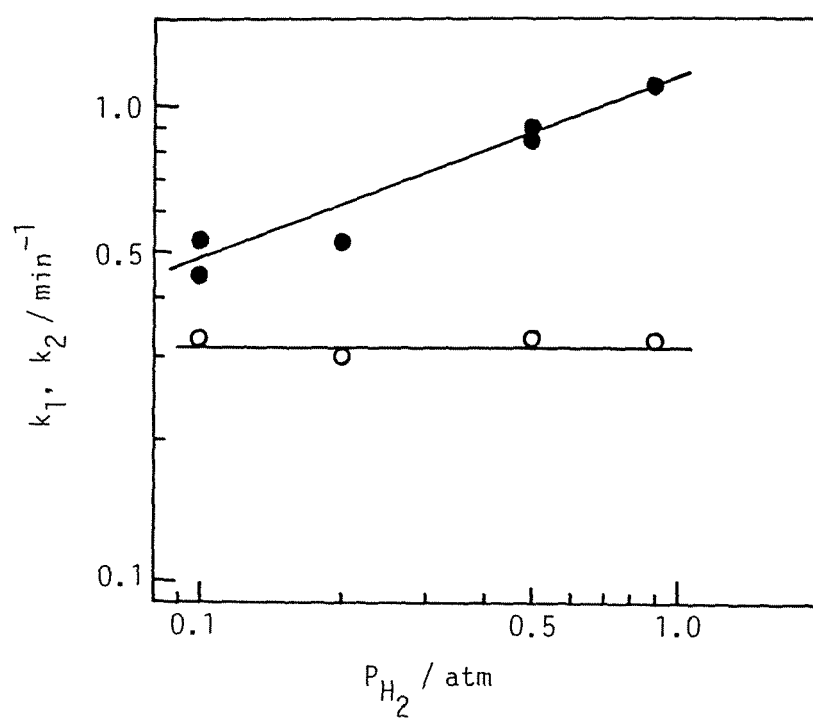


Fig. 3-21. k_1 and k_2 values determined by the simulation for Ni versus partial pressure of H_2 . Open and closed circles represent the values of k_1 and k_2 , respectively.

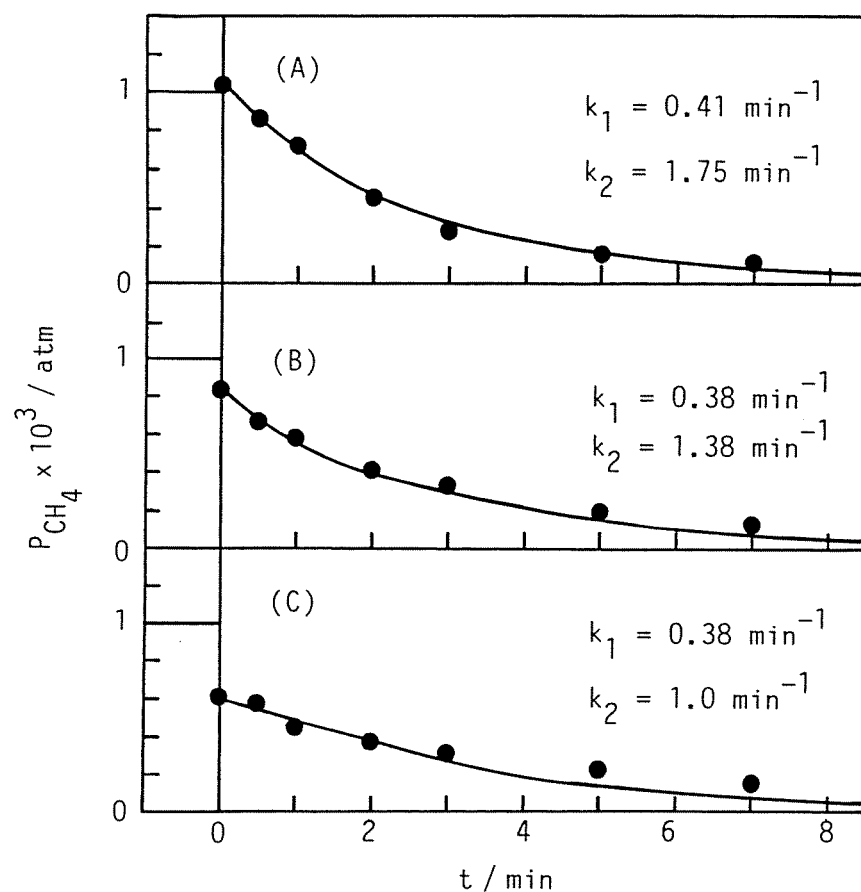


Fig. 3-22. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in transient states. A stream of CO_2 - H_2 ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to those containing (A) 0.9, (B) 0.5 and (C) 0.1 atm of H_2 over Ni/SiO_2 . Circles show experimental values. Solid lines were determined by the simulation with k_1 and k_2 values in the figure.

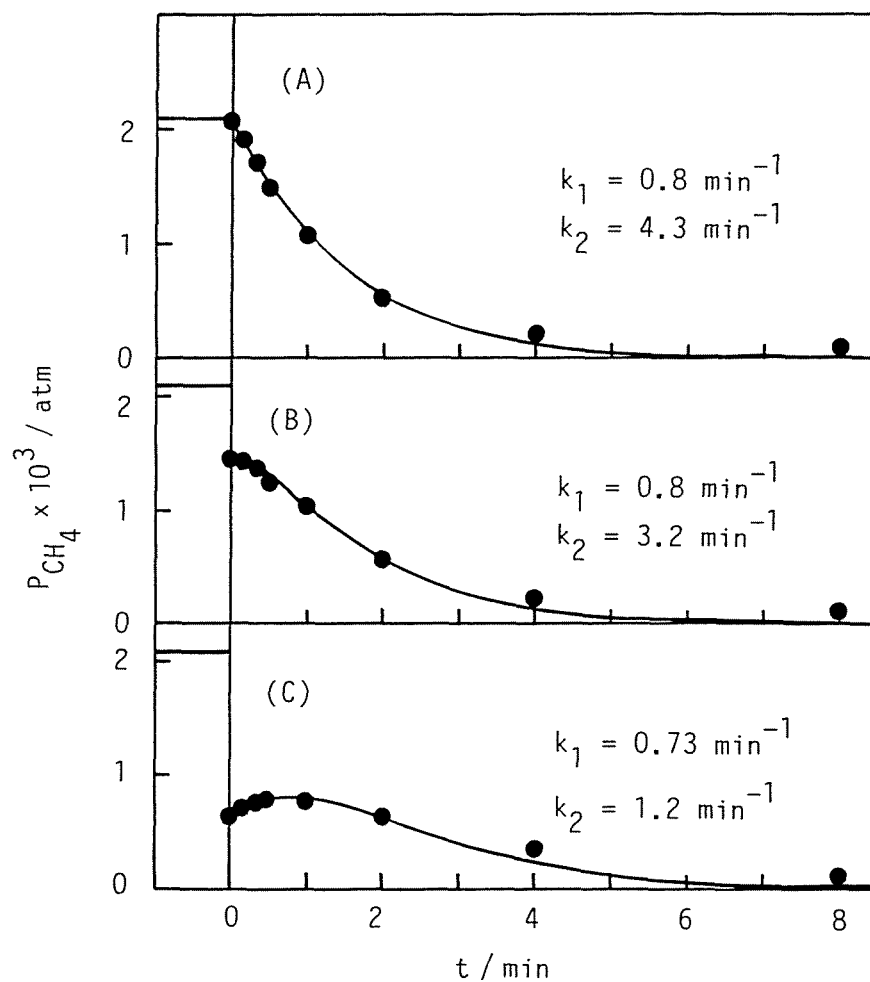


Fig. 3-23. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in transient states. A stream of CO_2 - H_2 ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to those containing (A) 0.9, (B) 0.5 and (C) 0.1 atm of H_2 over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Circles show experimental values. Solid lines were determined by the simulation with k_1 and k_2 values in the figure.

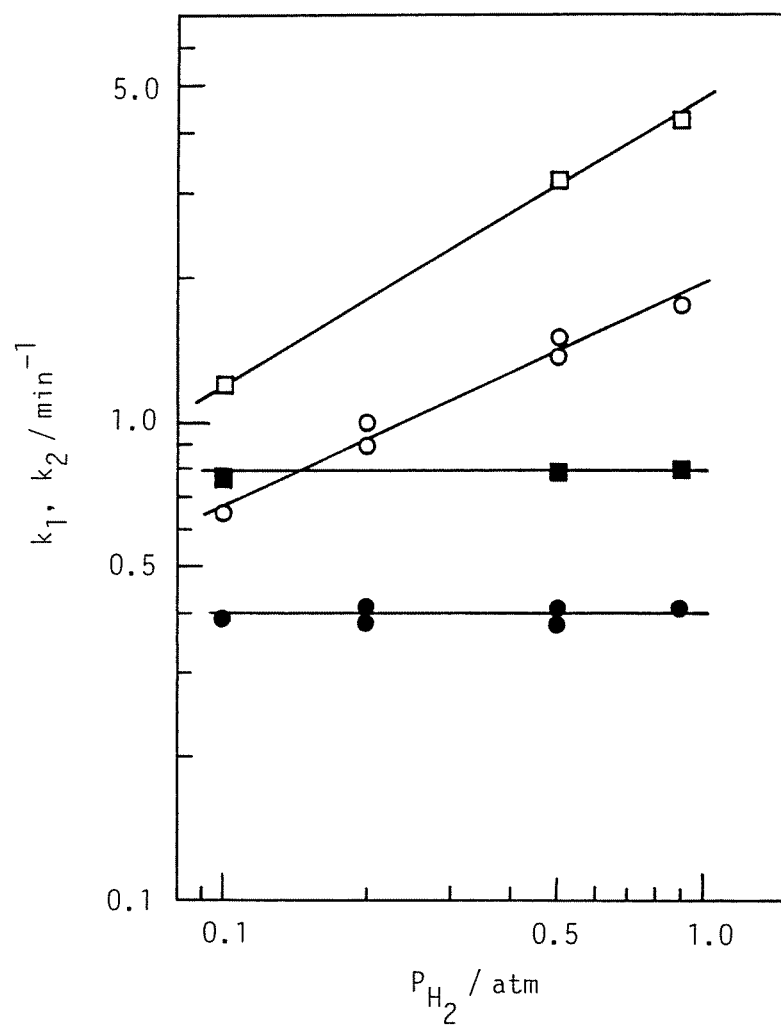


Fig. 3-24. k_1 and k_2 values determined by the simulation versus partial pressure of H_2 . k_1 (●) and k_2 (○) for Ni/SiO₂, and k_1 (■) and k_2 (□) for Ni/Al₂O₃.

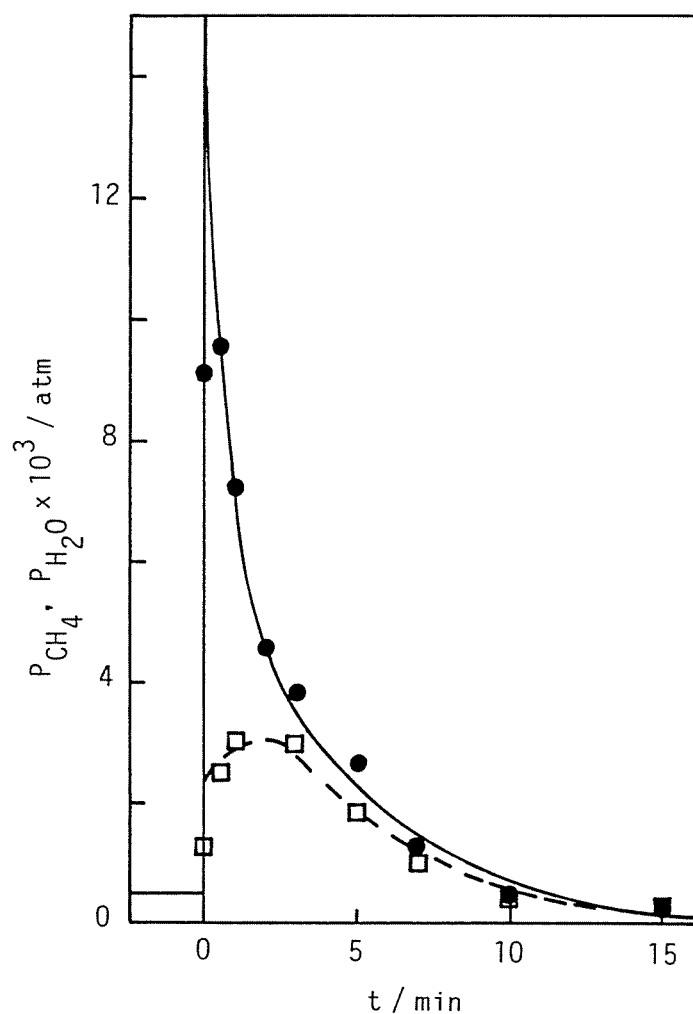


Fig. 3-25. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (—●—) and H_2O (---□---) with time in a transient state. A stream of $CO-H_2$ ($CO = 0.1 \text{ atm}$, $H_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that containing 0.9 atm of H_2 alone over Ni . Circles and squares show experimental values. Lines were obtained by the simulation with k_1 and k_2 values determined in the CO_2 methanation.

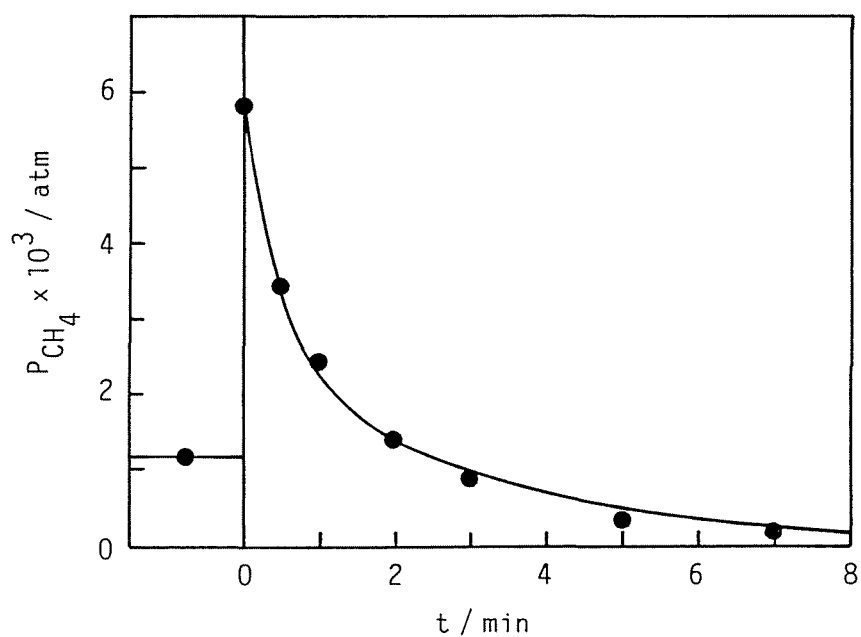


Fig. 3-26. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in a transient state. A stream of $CO-H_2$ ($CO = 0.1 \text{ atm}$, $H_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that containing 0.9 atm of H_2 over Ni/SiO_2 . Circles show experimental values. Solid line was obtained by the simulation with k_1 and k_2 values determined in the CO_2 methanation.

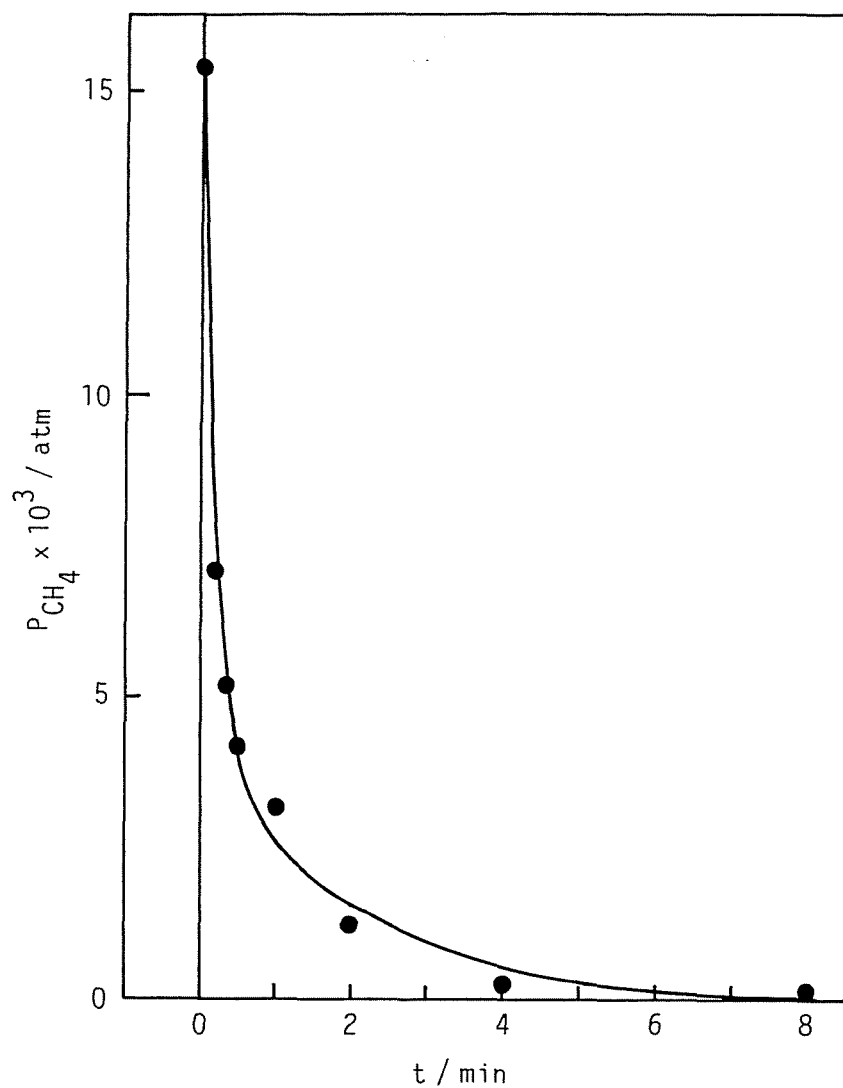


Fig. 3-27. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in a transient state. A stream of $CO-H_2$ ($CO = 0.1 \text{ atm}$, $H_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that containing 0.9 atm of H_2 over Ni/Al_2O_3 . Circles show experimental values. Solid line was obtained by the simulation with k_1 and k_2 values determined in the CO_2 methanation.

4) CO の阻害作用

CO メタン化での CO による阻害作用を更に検討するために、Ni/Al₂O₃ 触媒上に CO 不均化で生成させた表面炭素種の水素化を H₂ (P_{H₂} = 0.9 atm)、CO₂-H₂ あるいは CO-H₂ (P_{H₂} = 0.9 atm, P_{CO₂} or P_{CO} = 0.1 atm) 気流中で行った。

Ni/Al₂O₃ 触媒上に CO 気流 (0.1 atm) を導入し、CO 不均化反応 ($2\text{CO} \rightarrow \text{C(a)} + \text{CO}_2$) を 473 K で 1 時間行った後、気相および吸着 CO を 503 K で除去し、触媒上に表面炭素種のみを生成させた。Fig. 3-28 に、このようにして表面炭素種を生成させた触媒上に水素気流を導入した場合の CH₄ 出口分圧の経時変化を示す。初期に CH₄ が素早く生成し、その後表面炭素種の減少に伴いその生成は急激に低下する。Fig. 3-29 に表面炭素種の存在しない触媒上および表面炭素種を生成させた触媒上に CO₂-H₂ 気流を導入した場合の CH₄ 出口分圧の経時変化を示す。表面炭素種の存在しない触媒上では CH₄ 生成は単調に増加し定常値となる。これに対し、表面炭素種の存在する触媒上では初期に多量の CH₄ が生成した後、その速度は減少し定常値となる。定常状態における CH₄ 生成速度は予め存在させた表面炭素種の量には依存せず同じ値を与える。また、前の図との比較より、表面炭素種が存在する場合の時間 $t = 0$ における CH₄ 出口分圧は導入したガス中の CO₂ の存在の有無に関わらず、等しいことが分る。したがって、表面炭素種の水素化に CO₂ は顕著な影響を与えないことになる。

表面炭素種の存在しない触媒上および予め表面炭素種を生成させた触媒上に CO-H₂ 気流を導入した場合の CH₄ 出口分圧の経時変化を Fig. 3-30 に示す。表面炭素種の存在しない触媒上では CH₄ 生成は単調に増加し定常値となる。一方、表面炭素種の存在する触媒上では CH₄ 生成はわずかにオーバーシュートした後に減少し定常値となる。しかし、CO-H₂ ガス導入時の CH₄ 出口分圧は表面炭素種の存在する触媒上に水素のみあるいは CO₂-H₂ を導入した場合よりも著しく低いことが分る。

第 1 章で述べたように、表面炭素種は逐次的に水素化されメタンとなる^{4, 6-9)}。上述の結果は、気相の CO の存在により表面炭素種がメタンへ変換する過程に含まれるステップ ($\text{CH}_x \rightarrow \text{CH}_{x+1}$, $x = 0 - 3$) のいずれかが阻害されていることを示している。CO 阻害作用の機構に関しては現段階では明らかではないが、可逆吸着 CO を除去すると表面炭素種の水素化が著しくなることから、この吸着 CO が上述の水素化の何れかを阻害していると考えられる。Ni 触媒上で水素を室温で吸着させ昇温脱離法を行った結果 (Fig. 3-31)、CO 共存により水素の吸着

量が約 1/3 に減少することが分った。一方、CO₂ 共存による水素吸着量の減少はわずかであった。これらより、メタン化の反応条件下では水素化に必要な水素の供給が可逆吸着 CO により抑制され、そのため表面炭素種の水素化が遅くなると考えるのが最も妥当であろう。

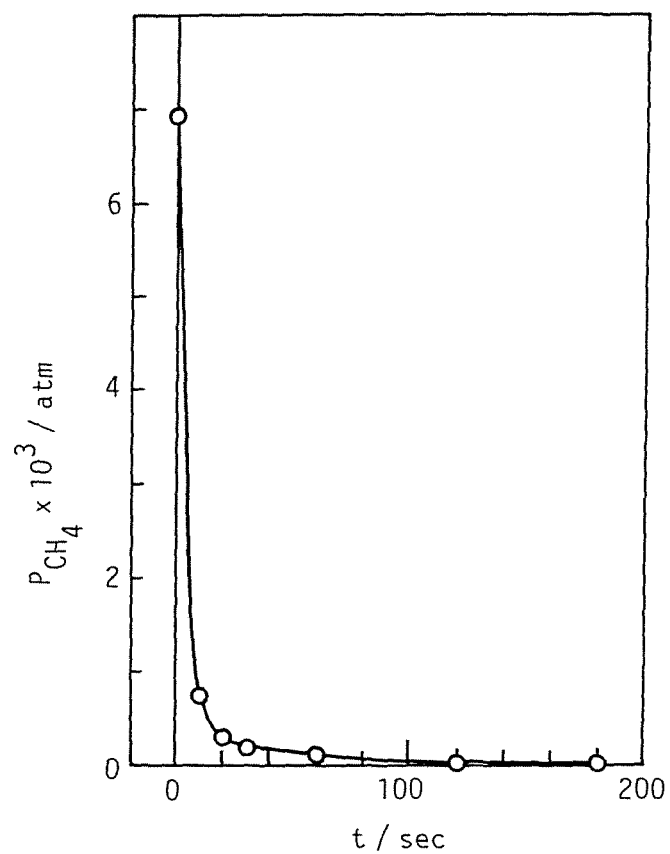


Fig. 3-28. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time over Ni/Al_2O_3 at 473 K. CH_4 was produced by the hydrogenation of C(a) species formed by the disproportion of CO at 473 K for 1 h. Adsorbed CO was flushed with He at 503 K.

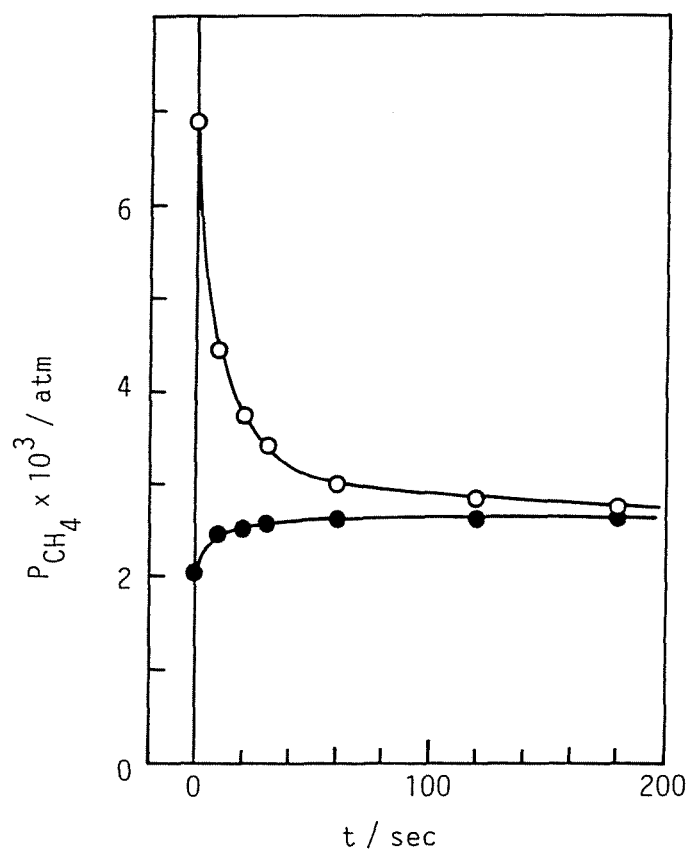


Fig. 3-29. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 formed from the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture at 473 K over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, (●) in the absence and (o) in the presence of C(a) species. C(a) species was formed at the same conditions as in Fig. 3-28.

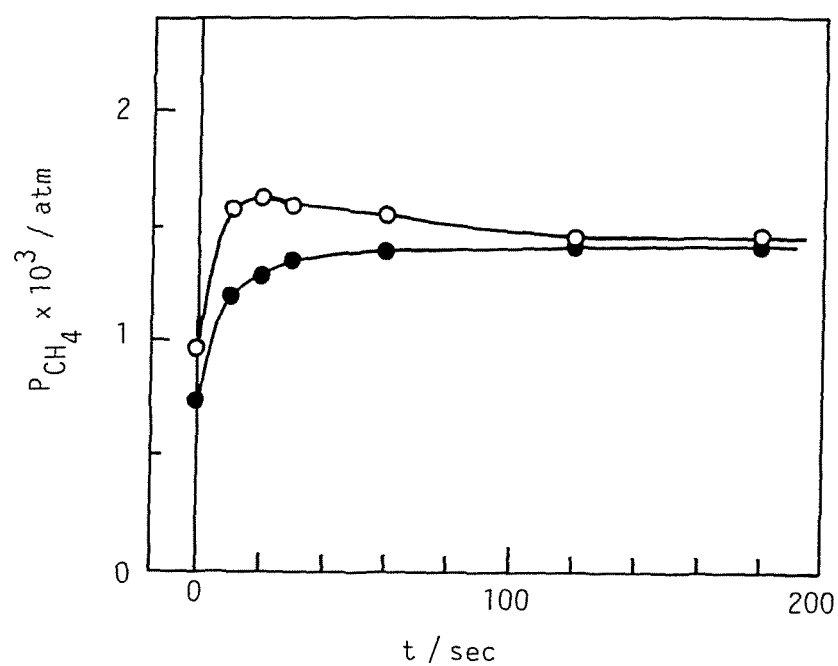


Fig. 3-30. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 formed from the CO-H_2 mixture at 473 K over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, (●) in the absence and (o) in the presence of C(a) species. C(a) species was formed at the same conditions as in Fig. 3-28.

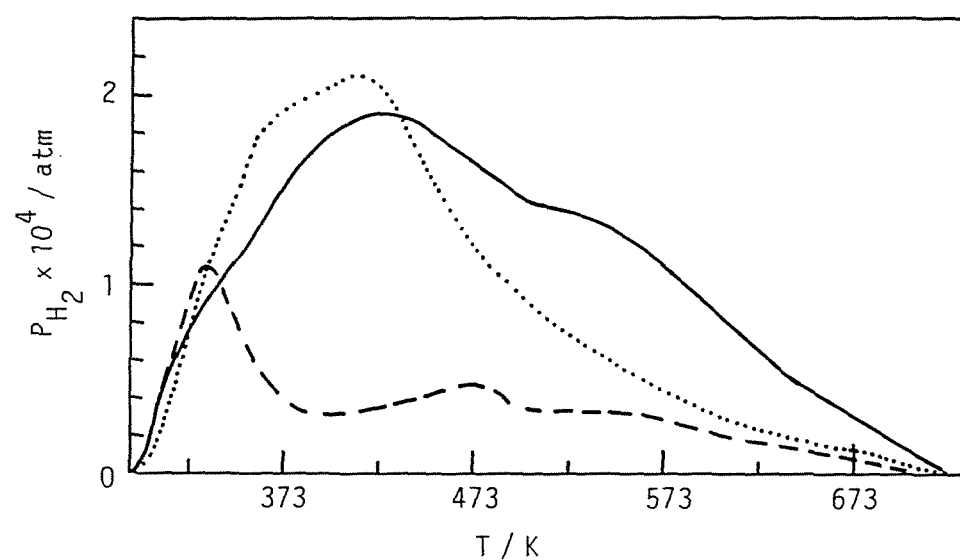


Fig. 3-31. TPD spectra of H₂ obtained over Ni (—) after H₂ adsorption, (.....) CO₂-H₂ co-adsorption and (-----) CO-H₂ co-adsorption. Adsorption and co-adsorption were carried out at room temperature.

3-3-2 Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上でのメタン化反応の機構

前節で結論した種々の Ni 触媒上でのメタン化反応の機構に基づき、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上でその機構を明らかにし、さらに金属による違いを検討した。

Fig. 3-32 に、Ru/SiO₂ 触媒上で CO メタン化 ($P_{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$) を行い、反応が定常となった後に水素気流 ($P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$) に切り換えた場合の CH₄、CO および H₂O の出口分圧の経時変化を示す。水素気流に切り換えると気相の CO は素早く減少し、2 分間で消失する。可逆吸着 CO がすみやかに脱離することが分る。この CO の脱離に伴い、CH₄ の出口分圧は定常値の約 10 倍に急激に増加した後に、H₂O 出口分圧は定常値の 1.7 倍に到達した後に減少する。

Fig. 3-33 に Ru/SiO₂ 触媒上で CO メタン化を行った後に得られた昇温反応の結果を示す。433 K のメタン生成ピークが、413 K のショルダーピークと共に認められる。これらのピークは各々 CO を室温で吸着させた後、および CO 不均化を行った後の昇温反応でも認められた。これより、Ni 触媒と同様に、CO メタン化で触媒上に吸着 CO と表面炭素種が生成することを結論する。これらの結果は、Ni 系触媒上の結果と類似しており、これより、Ru/SiO₂ 触媒上での CO メタン化反応は Ni 触媒と同じ機構で進行し、可逆吸着 CO が表面炭素種の水素化を阻害していると結論した。

Fig. 3-34 に、Pt/SiO₂ 触媒上で CO メタン化 ($P_{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$) の定常反応を行った後に水素気流 ($P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$) に切り換えた場合の CO および CH₄ の出口分圧の経時変化を示す。反応の後、水素気流に切り換えると、CO 出口分圧は定常値からゆっくりと減少する。これと共に、CH₄ の出口分圧は定常値の 1.25 倍に増加した後に減少する。他の触媒と比較し CH₄ 生成の増加の割合が著しく小さいことが分る。

CO メタン化後の昇温反応では 610 K のメタン生成ピークのみが認められ、他の触媒のようなショルダーピークは認められなかった (Fig.3-35)。また、CO を室温で吸着させた後の昇温反応でも 610 K のみにメタン生成ピークが認められ、その形状は、CO メタン化後の昇温反応におけるメタン生成ピークの形状とほぼ一致した。このことは、Pt/SiO₂ 触媒では表面炭素種の生成量が吸着 CO のそれと比較し極めてわずかであることを示唆している。

上述したように、Pt/SiO₂ 触媒上では、CO の供給を停止した場合のメタン生

成の増加は他の触媒と比較し著しく小さい。この触媒上では可逆吸着 CO の阻害作用が弱いこと示している。

以上のように、CO メタン化は可逆吸着 CO による阻害作用が用いる金属により著しく異なることが分る。種々の SiO₂ 担持触媒上で CO メタン化を行い、水素気流に切り換えた後に脱離した可逆吸着 CO の被覆率 ($\theta_{CO(rev)}$)、および水素気流に切り換えた場合の CH₄ 出口分圧の最大値と定常状態における CH₄ 出口分圧との比 (α) を Table 3-3 に一括して示す。表より、可逆吸着 CO による阻害の強さはその被覆率によらず、用いる金属の種類により顕著に異なることが分る。

Table 3-3 Values of $\theta_{CO(rev)}$ and α obtained over the various catalysts.¹⁾

Catalyst	$\theta_{CO(rev)}[\%]$	$\alpha [-]$
Ni/SiO ₂	5.4	4.8
Ru/SiO ₂	1.3	9.6
Pt/SiO ₂	29.3	1.25

1) reaction conditions: $P_{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{H_2} = 0.9 \text{ atm}$,

$T = 523 \text{ K}$ for Pt/SiO₂ and 473 K for the other catalysts.

Fig. 3-36 に Ru/SiO₂ 触媒上で CO₂ メタン化を行い、反応が定常状態になった後反応ガスを水素気流に切り換えた場合の CH₄ 出口分圧の経時変化を示す。また、同じ実験を Pt/SiO₂ 触媒上で行った場合の CO および CH₄ 出口分圧の経時変化を Fig. 3-37 に示す。いずれの触媒でも、水素気流に切り換えると CH₄ 生成は定常値から単調に減少する。また、反応後に行った昇温反応では吸着 CO に起因するメタン生成ピークが認められた。

Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒についても、先の担持 Ni 触媒と同じ方法でメタン 出口分圧の経時変化に対しシミュレーションを行った。Fig. 3-38 に、これらの触媒上で CO₂ メタン化後に反応ガスを水素気流に切り換えた場合のメタン出口分圧の実測値と、図中に示した k_1 および k_2 を用いて行ったシミュレーションの結果を示す。実測値と計算値が良く一致することが分る。さらに、CO₂ メタン化の系で決定した k_1 および k_2 の値を用いて、CO メタン化後に水素気流に切り換えた場合のメタン出口分圧についてもシミュレーションを行った。その結果を Fig. 3-39 に示す。CO メタン化の系でも実測値と計算値が良く一致していることが分る。このように、CO₂ メタン化の系で決定した k_1 および k_2 を用いて CO メタン化の系での実測値を再現できることから、これらの触媒上においても、気相に CO が存在しなければ CO₂ メタン化および CO メタン化のいずれの反応で生成した吸着種も、全く同じ機構を経由してメタンとなること、またその素反応速度定数が等しいことを結論できる。

Fig. 3-40 にシミュレーションで決定した k_1 および k_2 を水素分圧に対しプロットした。Ni 触媒と同様に、 k_1 は水素分圧に依存しないのに対し k_2 の値のみが水素分圧と共に増加する。このことから Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒においても CO の解離には水素は関与しないと結論する。

Table 3-4 に Ni/SiO₂、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒についてシミュレーションで決定した k_1 および k_2 の値、および各触媒のこれらの速度定数の Pt/SiO₂ 触媒のそれらに対する比 (γ_1 、 γ_2) を示す。表より、 k_1 および k_2 いずれの序列も Ru > Ni > Pt となることが分る。このことは、触媒が吸着 CO を解離する能力と表面炭素種を水素化する能力のいずれも同じ序列であることを示す。しかし、 γ_1 および γ_2 の比較から明らかなように、金属による速度定数の違いは k_2 よりも k_1 において大きく、このことより、Pt/SiO₂ 触媒のメタン化活性が低いのは、主に吸着 CO を解離する能力が他の触媒より弱いことに起因すると思われる。

遷移金属上に CO が吸着すると、金属の d 軌道電子が吸着した CO の反結合性軌道である $2\pi^*$ 軌道に逆供与される^{8, 50, 51)}。この逆電子供与が増すと、

金属炭素間結合が強まり、CO の炭素酸素間結合が弱まる。このような考えに従えば、吸着 CO の解離能が最も弱い Pt/SiO₂ 触媒上においては吸着 CO と金属との結合が最も弱いことになる。このことが、Pt/SiO₂ 触媒上では可逆吸着 CO の阻害が小さいという結果に現れていると思われる。

以上の様に、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上でのメタン化反応は Ni 触媒と同じ機構で進行する。しかし、Pt/SiO₂ 触媒は可逆吸着 CO の阻害効果が弱く、このことが Pt/SiO₂ 触媒上では他の触媒と異なり CO メタン化が高選択的に進行し、その速度が CO₂ メタン化よりも速い要因であると思われる。

Table 3-4 Values of k_1 and k_2 determined by the simulation
for Ni/SiO₂, Ru/SiO₂ and Pt/SiO₂.¹⁾

Catalyst	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	γ_1 ²⁾	γ_2 ³⁾
Ni/SiO ₂	0.41	1.75	3.2	1.9
Ru/SiO ₂	1.2	4.2	9.2	4.7
Pt/Al ₂ O ₃	0.13	0.9	1.0	1.0

1) reaction conditions: $P_{H_2} = 0.9$ atm,

$T = 523$ K for Pt/SiO₂ and 473 K for the other catalysts.

2) Ratio of the value of k_1 to that of Pt/SiO₂.

3) Ratio of the value of k_2 to that of Pt/SiO₂.

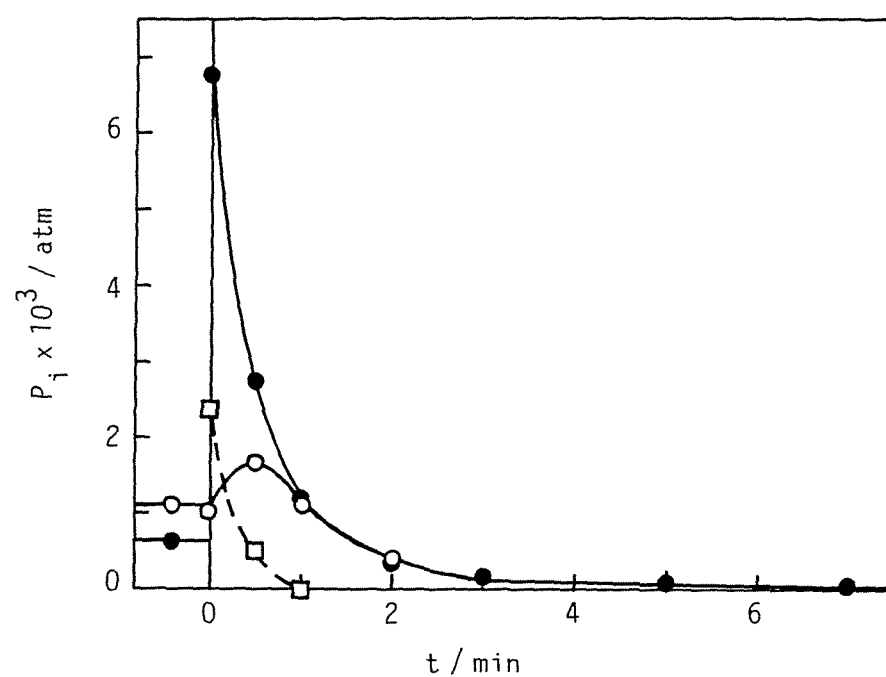


Fig. 3-32. Variation of the outlet partial pressure of CH₄ (●), H₂O (○) and CO (□) with time. A stream of CO-H₂ (CO = 0.1 atm, H₂ = 0.9 atm) was switched to that of H₂ (0.9 atm) over Ru/SiO₂.

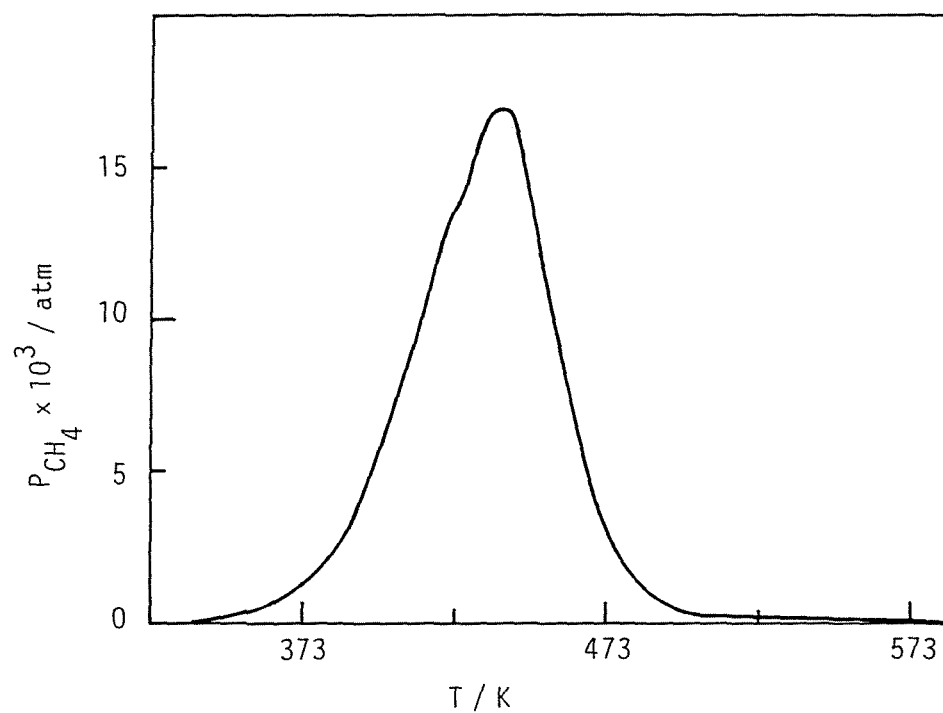


Fig. 3-33. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Ru/SiO_2 in the course of the CO methanation at 473 K.

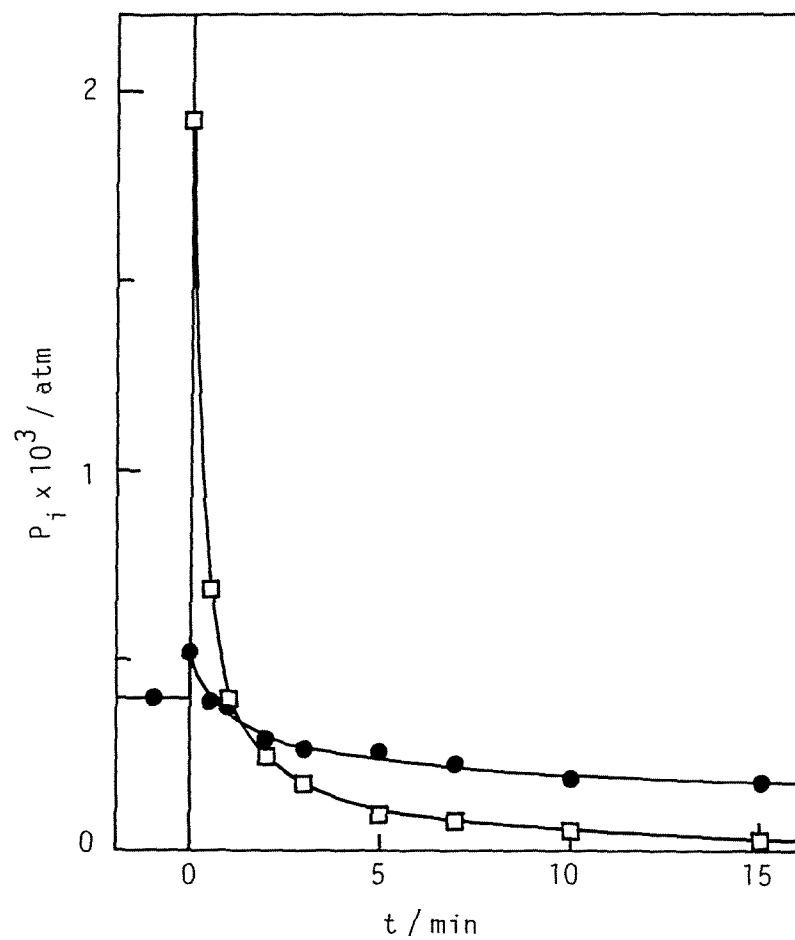


Fig. 3-34. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●) and CO (□) with time. A stream of CO-H_2 ($\text{CO} = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that of H_2 (0.9 atm) over Pt/SiO_2 at 523 K .

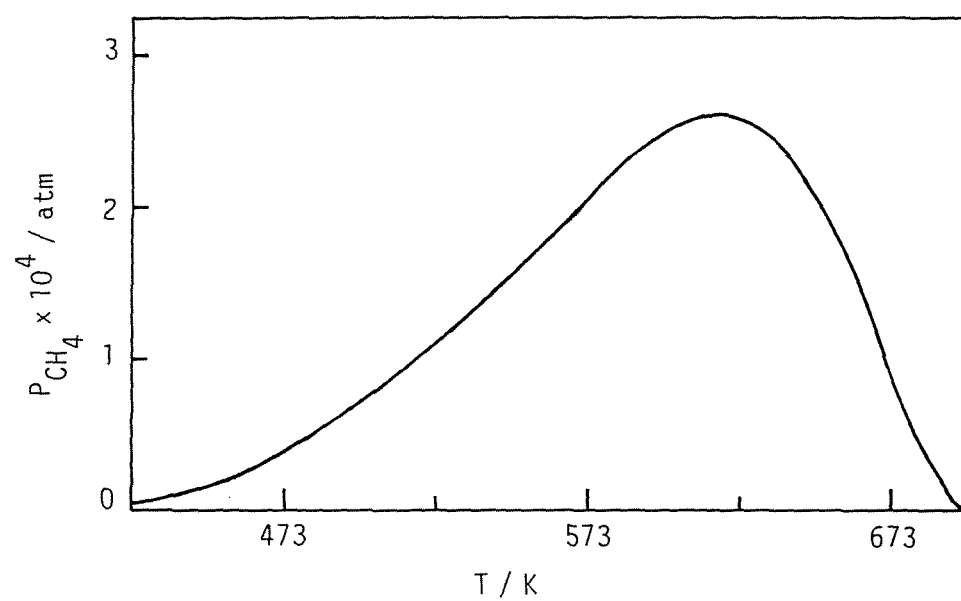


Fig. 3-35. Methane formation in the temperature programmed reaction of carbon containing species formed on Pt/SiO_2 in the course of the CO methanation at 523 K.

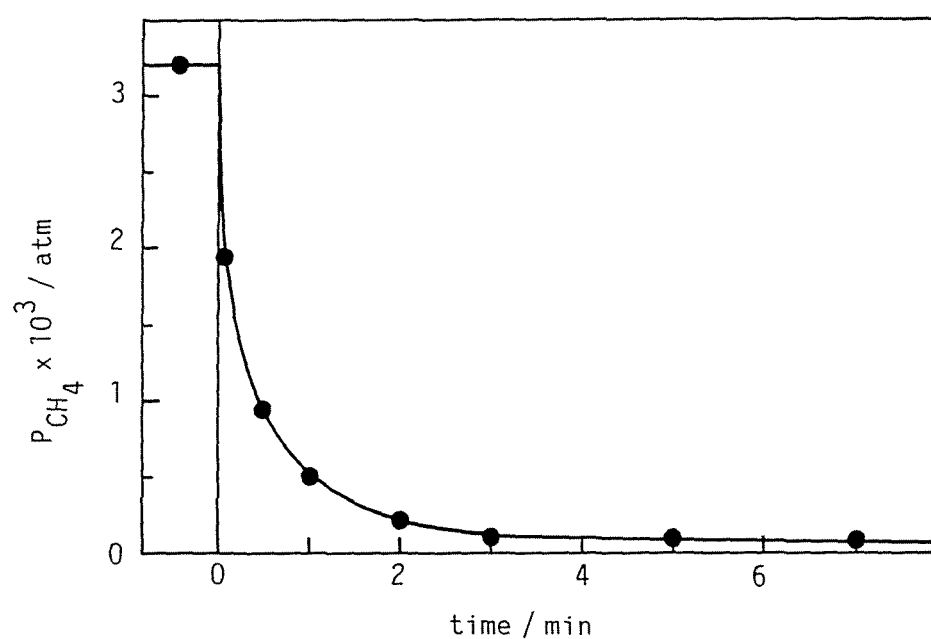


Fig. 3-36. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time. A stream of CO_2-H_2 ($CO_2 = 0.1$ atm, $H_2 = 0.9$ atm) was switched to that of H_2 (0.9 atm) over Ru/SiO_2 .

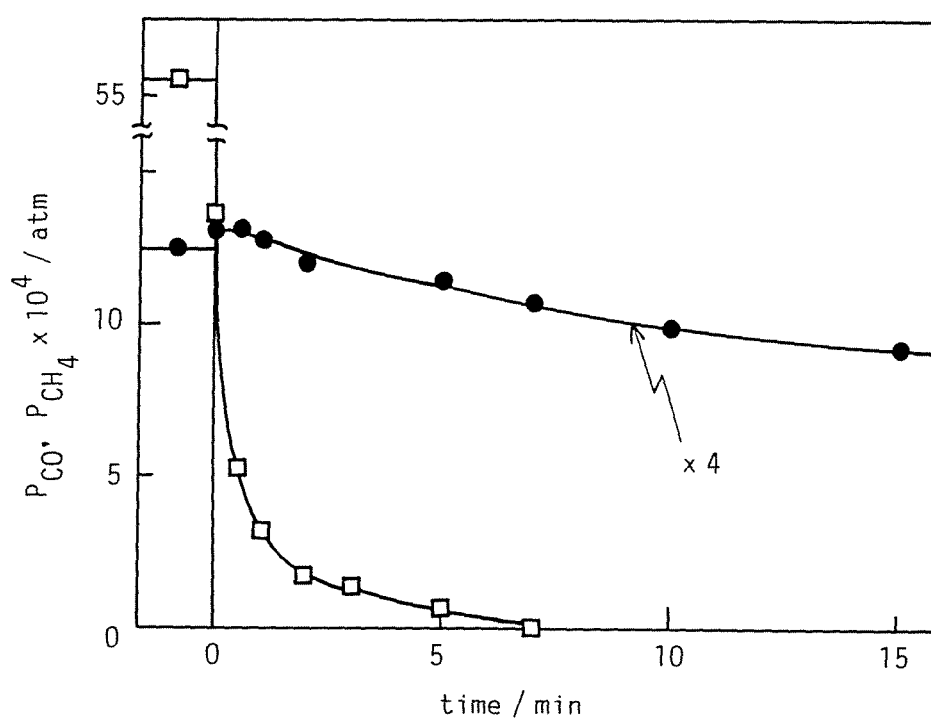


Fig. 3-37. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 (●) and CO (□) with time. A stream of CO_2-H_2 ($CO_2 = 0.1 \text{ atm}$, $H_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that of H_2 (0.9 atm) over Pt/SiO_2 at 523 K .

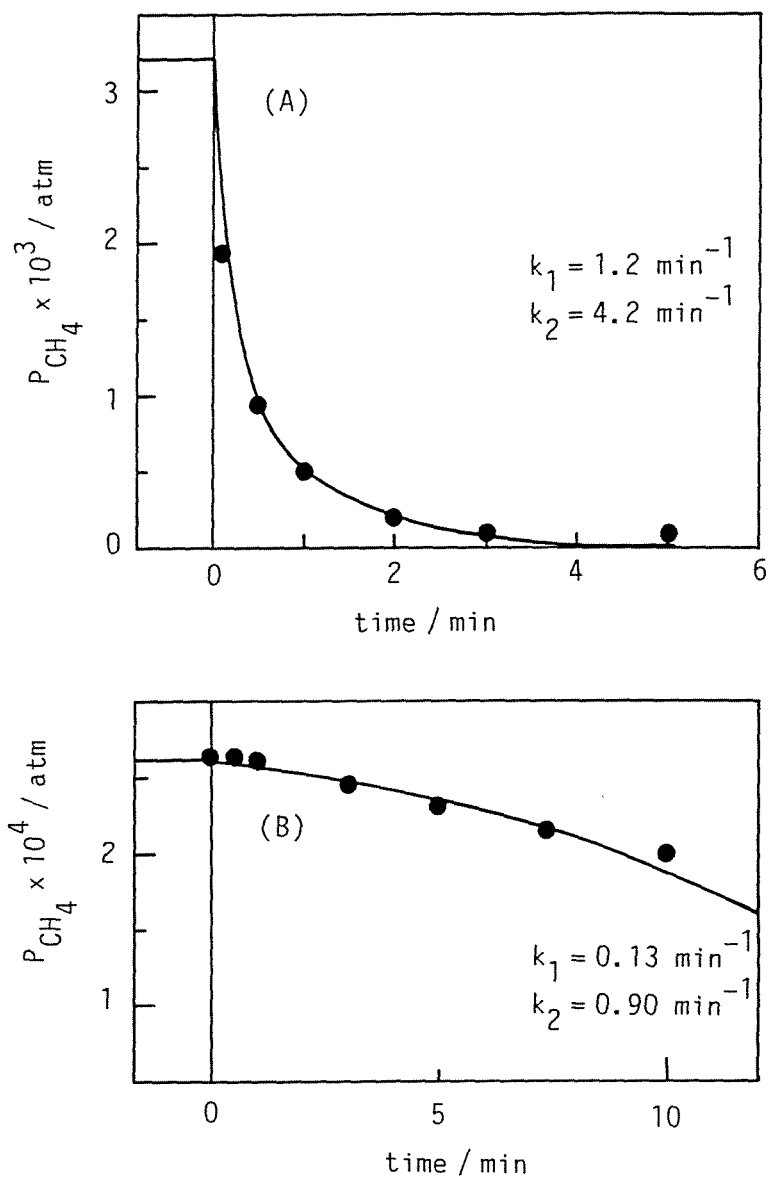


Fig. 3-38. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in a transient state. A stream of $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture ($\text{CO}_2 = 0.1 \text{ atm}$, $\text{H}_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that containing 0.9 atm of H_2 , (A) over Ru/SiO_2 at 473 K and (B) over Pt/SiO_2 at 523 K. Circles show experimental values. Solid lines were obtained by the simulation with k_1 and k_2 values in the figure.

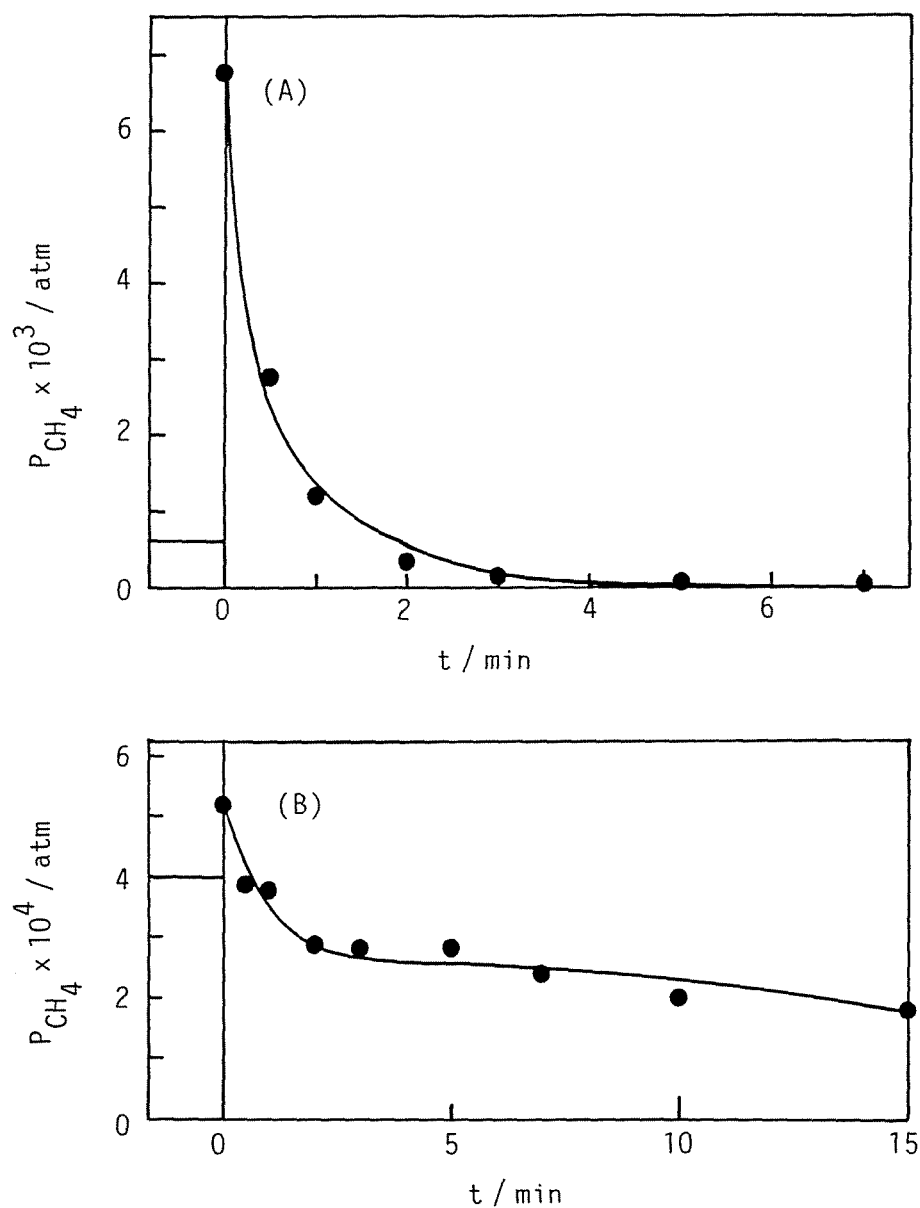


Fig. 3-39. Variation of the outlet partial pressure of CH_4 with time in a transient state. A stream of $CO-H_2$ mixture ($CO = 0.1 \text{ atm}$, $H_2 = 0.9 \text{ atm}$) was switched to that containing 0.9 atm of H_2 , (A) over Ru/SiO_2 at 473 K and (B) over Pt/SiO_2 at 523 K . Circles show experimental values. Solid line was obtained by the simulation with k_1 and k_2 values determined in the CO_2 methanation.

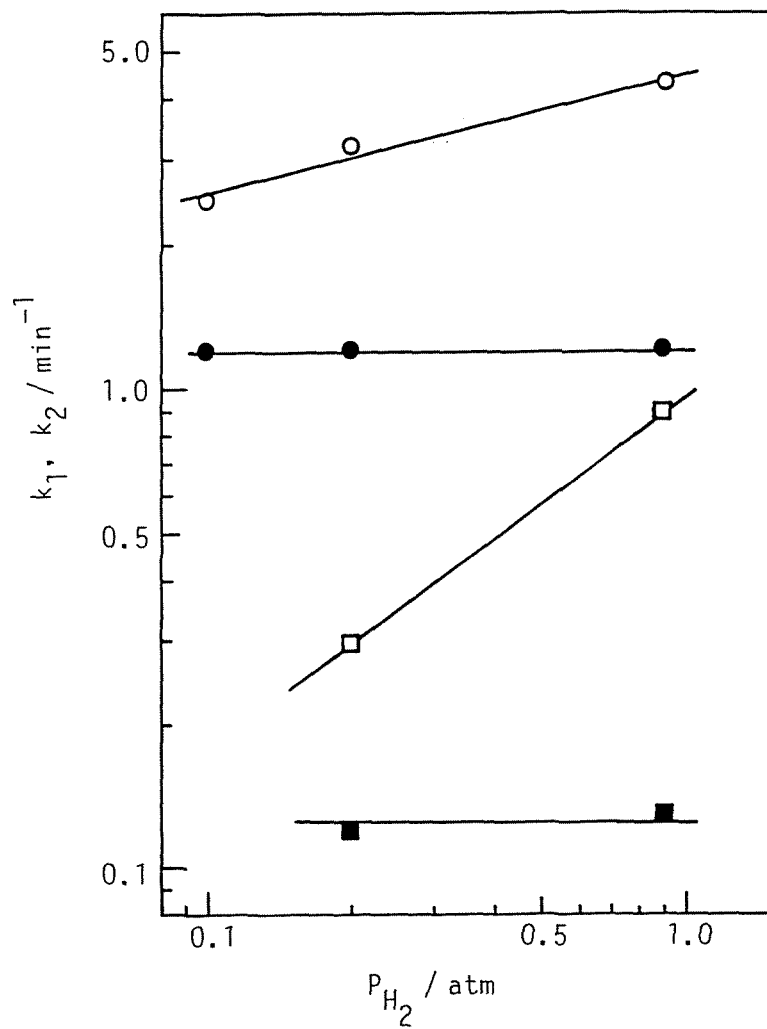


Fig. 3-39. k_1 and k_2 values determined by the simulation versus partial pressure of H_2 . k_1 (●) and k_2 (○) for Ru/SiO_2 , and k_1 (■) and k_2 (□) for Pt/SiO_2 .

3-3-3 CO₂ メタン化と CO メタン化の速度および選択性の差異

前節までに明らかにしたように、CO メタン化では反応中に存在する可逆吸着 CO が表面炭素種の水素化を阻害するのに対し、CO₂ メタン化ではこのような可逆吸着 CO は極めて少なく、この CO による阻害は認められない。また、CO メタン化および CO₂ メタン化で生成する不可逆吸着 CO あるいは表面炭素種はいずれも同じ反応性を示す。本節では、これらの結果に基づき、両者の反応の速度および選択性の違い、および金属によるこれらの違いを可逆吸着 CO による表面炭素種水素化の阻害作用の違いに起因するという観点から考察する。

1) 速度の差異

Table 3-5 に CO₂ メタン化で触媒上に存在する不可逆吸着 CO および表面炭素種の被覆率 ($\theta_{co'}$ 、 $\theta_{c'}$)、CO メタン化で存在するこれらの吸着種の被覆率 (θ_{co} 、 θ_c)、および CO メタン化における表面炭素種の被覆率に対する CO₂ メタン化のその比 ($\delta = \theta_c / \theta_{c'}$) を示す。いずれの触媒上においても CO₂ メタン化で存在する表面炭素種の被覆率は 5 % 以下と小さくなっている。一方、CO メタン化におけるこの被覆率は、CO₂ メタン化における値よりも大きい。しかし、Pt/SiO₂ 触媒においては、CO メタン化での表面炭素種の被覆率は他の触媒より小さく、この触媒の δ の値は使用した触媒の中で最も小さい値となっている。

Table 3-6 にシミュレーションで決定した速度定数 k_1 および k_2 の値を一括して示す。いずれの触媒でも後者の値が前者より大きい。したがって、可逆吸着 CO による阻害が認められない CO₂ のメタン化では、表面炭素種の水素化は迅速に進行し、その結果 CO₂ メタン化では反応中に存在する表面炭素種の量が少なくなるものと考えられる。

一方、CO メタン化では 3-3-1 節で示したように、表面炭素種の水素化は可逆吸着 CO によって阻害される。したがって、CO メタン化反応において、表面炭素種の水素化の速度定数は、 k_2 の値を先に定義したメタン生成が増加する割合 α で除した値 (k_2 / α) で近似できると考えられる。Table 3-6 にその値も合せて示す。Ni、Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂ および Ru/SiO₂ 触媒では、この値は k_2 よりも著しく小さいことが分る。したがって、これらの触媒上における CO メタン化では、可逆吸着 CO により表面炭素種の水素化が抑制され、その結果として、表面炭素種の量が多くなると考えられる。これに対し、Pt/SiO₂ 触媒では k_2 / α と k_2 の値との間には大きな違いはなく、CO メタン化でも CO₂ メタン化と同様、

表面炭素種の水素化は迅速に進行する。そのために、この触媒上では CO メタン化においても表面炭素種の量は少なくなっている。

上記の議論に基づき、各触媒上における CO_2 メタン化と CO メタン化の速度の違いについて考察する。メタン生成のターンオーバー頻度は、表面炭素種の被覆率とそれがそれが水素化されメタンとなる速度定数の積で与えられ、 CO_2 メタン化および CO メタン化においては、各々 $k_2 \theta_c'$ および $k_2 \theta_c / \alpha$ で表すことが出来る。したがって、各触媒におけるこれら二つの反応の速度の違いは、両者の比 δ / α ($= \theta_c / (\theta_c' \alpha)$) より評価できる。すなわち、比 δ / α が 1 より小さい場合には CO_2 メタン化の速度は CO メタン化より大きくなり、この比が 1 よりも大きい場合には逆に後者の反応速度が前者よりも大きくなる。

2 章で示したように、 Ni 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および Ru/SiO_2 触媒上での CO_2 メタン化は CO メタン化よりも 2~5 倍の速度で進行する。これらの触媒上における δ の値は 3~7 であり、また α の値は 9 以上である (Table 3-5, 3-6)。したがって、これらの触媒上においては δ / α の値は 1 より小さくなり、 CO メタン化は CO_2 メタン化よりも遅い速度で進行する。これらの触媒においては、可逆吸着 CO の阻害による表面炭素種水素化の速度定数低下の大きさが、この阻害に起因する表面炭素種量の増加の割合を上回ることになる。

Ni/SiO_2 および Pt/SiO_2 触媒上では逆に CO メタン化反応が CO_2 のそれより、各々 1.2 および 1.5 倍の速度で進行した。 Ni/SiO_2 触媒上の CO メタン化反応では、可逆吸着 CO の阻害効果が Ni 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および Ru/SiO_2 触媒と比較して小さく、 α の値は 4.8 であり (Table 3-6)、また δ の値は 5.4 である (Table 3-5)。この触媒では、 Ni 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および Ru/SiO_2 触媒と異なり、 δ / α の値は 1 より大きくなる。 Ni/SiO_2 触媒では、可逆吸着 CO の阻害に起因する炭素種の量の増加の大きさが、その阻害による表面炭素種水素化の速度定数低下の大きさをわずかに上回ることになる。したがって、この触媒上においても可逆吸着 CO の阻害が強くなるような反応条件では、前者の速度は後者より遅くなると思われる。事実、 Ni/SiO_2 触媒上において CO あるいは CO_2 分圧の高い条件でメタン化を行うと、 CO_2 メタン化が CO メタン化よりも速く進行した。

Pt/SiO_2 触媒では δ および α の値は、各々 2 および 1.2 であり (Table 3-5, 3-6)、 δ / α の値は 1 よりも大きくなる。この触媒上においては CO メタン化の方が CO_2 メタン化より速く進行する。つまり、この触媒上では可逆吸着 CO の阻害が弱いために、二つの速度の違いは単に表面炭素種の量の違いに起因することになる。

以上より、 CO_2 メタン化と CO メタン化の速度の違いは、可逆吸着 CO の阻害

の強さと、それに起因する表面炭素種の量の違いの大きさの二つの因子で決定されることが分る。

Table 3-5 Coverage of irreversibly adsorbed CO and carbon species formed in the course of the CO₂ and CO methanation reactions.¹⁾

Catalyst	CO ₂ -H ₂		CO-H ₂		δ ²⁾
	$\theta'_{CO}[-]$	$\theta'_C[-]$	$\theta_{CO}[-]$	$\theta_C[-]$	
Ni	0.22	0.049	0.38	0.24	4.9
Ni/Al ₂ O ₃	0.16	0.03	0.38	0.22	7.3
Ni/SiO ₂	0.13	0.026	0.27	0.14	5.4
Ru/SiO ₂	0.12	0.05	0.32	0.17	3.4
Pt/SiO ₂	0.48	0.034	0.69	0.069	2.0

1) P_{CO_2} and $P_{CO} = 0.1$ atm, $P_{H_2} = 0.9$ atm, $T = 523$ K for
for Pt/SiO₂ and 473 K for the other catalysts.

Values of θ_c for Ni were determined by equations 1, 2
and 3. Those for the other catalysts were determined by
the simulation.

2) $\delta = \theta_c / \theta_{c'}$

Table 3-6 Values of k_1 and k_2 determined by the simulation, and those of α and k_2/α estimated on the basis of the experimental results.¹⁾

Catalyst	k_1 [min^{-1}]	k_2 [min^{-1}]	α ²⁾ [—]	k_2/α [min^{-1}]
Ni	0.33	1.06	20.3	0.052
Ni/Al ₂ O ₃	0.8	4.32	12.1	0.36
Ni/SiO ₂	0.41	1.75	4.8	0.36
Ru/SiO ₂	1.2	4.2	9.6	0.44
Pt/Al ₂ O ₃	0.13	0.9	1.3	0.69

1) reaction conditions: $P_{\text{CO}} = 0.1$ atm, $P_{\text{H}_2} = 0.9$ atm,

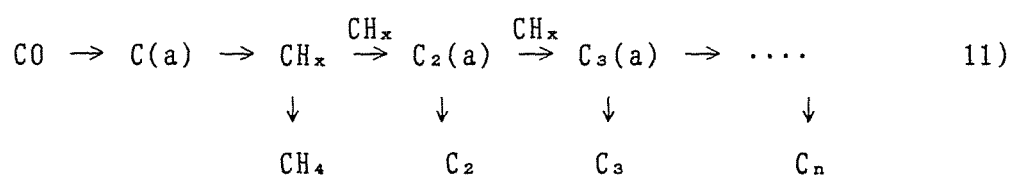
$T = 523$ K for Pt/SiO₂ and 473 K for the other catalysts.

2) Ratio of the CH₄ formation rate in CO methanation under the steady state to that at maximum under the transient state.

2) 選択性の差異

Table 3-7 に本章で用いた触媒におけるメタン選択率を示す。CO₂ メタン化は全ての触媒上で高選択的に進行する。一方、CO メタン化は Pt/SiO₂ を除く他の触媒上で低い選択性を示す。以下に、このような CO₂ メタン化と CO メタン化の選択性の違い、および用いる金属による CO メタン化の選択性の違いについて考察する。

CO メタン化で副生する長鎖炭化水素の生成物分布は、Schulz-Flory 分布にほぼ従うことが知られている⁵²⁻⁵⁴⁾。Biloen 等は SiO₂ 担持 Ni、Ru および Co 触媒上で ¹³C の不均化を行い予め表面炭素種を生成させた後、¹²C 水素化を行い、生成した炭素数 2 以上の炭化水素にも ¹³C が含まれることおよびその割合はメタン中のそれとほぼ等しいことを明らかにした。彼等はこれらの結果から、表面炭素種がメタンに変換する過程で生成する中間体 (CH_x, x = 0 - 3) が重合し、長鎖炭化水素が生成すると結論した。また、Braday および Pettit は^{55, 56)}、CH₂N₂ の水素化を種々の VIII 属金属触媒上で行い、その生成物分布が CO メタン化のそれと類似していることおよび Co/SiO₂ 触媒上で ¹³C₂H₂-¹²CH₂N₂ で反応を行った場合に得られたプロパン中の炭素の同位体分布の解析より、表面メチル基の炭素金属間の結合へのメチレン基挿入を開始反応とするメチレン基の重合で長鎖炭化水素が生成する機構を提案した。後に Kellner および Bell⁵⁷⁾ は担持 Ru 触媒上で反応を行い、Pettit らのモデルで生成物分布の反応条件による変化を説明できることを示した。本研究の結果からは、x の値は明らかには出来ないが、いずれにせよ炭素数 1 個の中間体の重合により長鎖の炭化水素が生成する以下の機構



で長鎖の炭化水素が生成するであろう。

このモデルにしたがって、メタン化反応のメタン選択率を求めることが出来る。CO メタン化では CH_x 種がメタンとならずに、他の CH_x 種と結合し炭素 2 個の吸着種となる確率 (β) は

$$\beta = k_p \theta_1 / (k_p \theta_1 + k_t) \quad 12)$$

で与えられる。ここで、 k_t は CH_x がメタンに変換する速度定数を、 k_p は CH_x 種が他の CH_x 種と結合する速度定数を、 θ_1 は CH_x の被覆率を示す。 k_t および k_p に対して炭素数の影響が無いことを仮定し、炭素数 2 個の吸着種の被覆率を θ_2 とすると、この吸着種に対する物質収支式

$$k_p \theta_1 \cdot \theta_1 = (k_p \theta_1 + k_t) \theta_2 \quad (13)$$

と 12) 式より、 θ_2 は

$$\theta_2 = \beta \theta_1 \quad (14)$$

で与えられる。同様に、炭素数 n 個の吸着種の被覆率 (θ_n) およびそれから生成する炭素数 n 個の炭化水素生成のターンオーバー頻度 (t_n) は、各々、

$$\theta_n = \beta \theta_{n-1} = \beta^2 \theta_{n-2} = \dots = \beta^{n-1} \theta_1 \quad (15)$$

$$t_n = k_t \theta_n = k_t \beta^{n-1} \theta_1 \quad (16)$$

で表すことが出来る。このような条件下で、CO メタン化反応のメタン選択率 (S_{CH_4}) は

$$S_{\text{CH}_4} = t_1 / \sum n t_n = k_t \theta_1 / \sum (n k_t \beta^{n-1} \theta_1) = (1 - \beta)^2 \quad (17)$$

で与えられる。一方、メタン生成のターンオーバー頻度は、表面炭素種および CH_x 種の被覆率を用いると、

$$t_{\text{CH}_4} = k_2 \theta_c / \alpha = k_t \theta_1 \quad (18)$$

で与えられる。同様に、 CO_2 メタン化における炭素鎖が成長する確率 (β') およびメタン選択率 (S'_{CH_4}) は

$$\beta' = k_p' \theta_1' / (k_p' \theta_1' + k_t') \quad (19)$$

$$S'_{\text{CH}_4} = r_1 / \sum n r_n = (1 - \beta')^2 \quad (20)$$

で与えられる。ここで、 k_p' 、 k_t' および θ_1' は、各々 CO_2 メタン化における CH_x 種のメタンに変換する速度定数、 CH_x と CH_x の結合する速度定数、および CH_x 種の被覆率を示す。また、メタン生成のターンオーバー頻度は

$$t'_{\text{CH}_4} = k_2 \theta_c = k_t' \theta_1' \quad (21)$$

で与えられる。ここで、12) および 19) 式を変形すると

$$k_p \theta_1 / k_t = \beta / (1 - \beta) \quad (22)$$

$$k_p' \theta_1' / k_t' = \beta' / (1 - \beta') \quad (23)$$

が得られる。

CO メタン化において、可逆吸着 CO の表面炭素種の水素化に対する阻害の強さが CH_x 種がメタンとなる過程に対する阻害の強さと等しく、また k_p に対し可逆吸着 CO の影響は無いことを仮定すれば、 CO メタン化と CO_2 メタン化で CH_x がメタンとなる速度定数 k_t と k_t' の関係、および k_p と k_p' との関係は各々、

$$k_t = k_t' / \alpha \quad (24)$$

$$k_p = k_p' \quad (25)$$

と書くことが出来る。これらの式を 23) 式に代入し、得られた式の両辺と 21) 式の両辺との比をとると、

$$\theta_1' / (\alpha \theta_1) = (\beta' / (1 - \beta')) / (\beta / (1 - \beta)) \quad (26)$$

となり、さらに

$$1 - \beta' = (1 + (\beta / (1 - \beta)) (\theta_1' / \theta_1) / \alpha)^{-1} \quad (27)$$

を得る。 CO_2 メタン化と CO メタン化のメタン生成のターンオーバー頻度の比は、18)、21) および 24) 式、および先に定義した CO メタン化および CO_2 メタン化において存在する表面炭素種の被覆率の比 (δ) を用いると

$$t'_{\text{CH}_4}/t_{\text{CH}_4} = \alpha \theta'_c/\theta_c = \alpha/\delta = \alpha \theta'_1/\theta_1 \quad 28)$$

で示される。この式を 27) 式に代入すると、CO₂ メタン化におけるメタン選択率は 20) 式より

$$S'_{\text{CH}_4} = (1 - \beta')^2 = (1 + (\beta/(1 - \beta))/(\alpha \cdot \delta))^{-2} \quad 27)$$

で与えられる。以上より、CO メタン化におけるメタン選択率の実測値から 17) 式を用い β の値を求めると、 α および δ の値と 27) 式から直ちに CO₂ メタン化のメタン選択率を推算することができる。

以下に、Ni 触媒上で得られた結果について上述の式に基づき検討を行う。CO および H₂ 分圧が各々 0.1 atm および 0.9 atm の条件では、CO メタン化でのメタン選択率は 40 % (Table 3-7) であった。この選択率の値を用いれば、17) 式より β は 0.365 となる。一方、この触媒における α および δ の値は各々 20.3 および 4.9 であった。(Table 3-5, Table 3-6)。これらの数値を用いれば 27) 式より CO₂ メタン化におけるメタン選択率を推算できる。このようにして得たメタン選択率は 98.5 % となり、実測値 (Table 3-7) に近い数値であった。

Ni/Al₂O₃、Ni/SiO₂ および Ru/SiO₂ 触媒についても同様に、CO メタン化の結果に基づいて CO₂ メタン化のメタン選択率を推算した。これらの触媒について得られた選択率は各々、99.4 %、99.5 % および 99.0 % と、いずれの触媒でも 99 % 以上となり実測値 (Table 3-7) とほぼ一致した。

前節で示した様に、Pt/SiO₂ 触媒上では CO メタン化で生成する表面炭素種の量は極めて少ない。したがって CH_x 種の被覆率もまた極めて小さいと考えられる。このような場合には、12) 式から明らかなように、成長確率 β は小さい値となり、メタン選択率はほぼ 100 % になる。また、この触媒上では可逆吸着 CO の表面炭素種の水素化に対する障害は弱いために α および δ の値は 1 に近くなり、このような場合には 27) 式から明らかなように、CO₂ メタン化の選択率は、CO メタン化でのメタン選択率とほぼ等しく、約 100 % になる。

さらに詳細な検討を行うためには、本研究で用いた触媒上においてメタンに変換する CH_x 種と炭素鎖成長のステップに関与する CH_x 種とが同じであるのか、あるいはそれらの被覆率が表面炭素種のそれとどの様な関係にあるのかなどのことを明らかにし、上述の議論で行った仮定の妥当性についても検討する必要がある。しかし、表面炭素種の吸着量およびそれが水素化される速度の違いのみを

考慮した上述のような考え方で、CO₂ メタン化と CO メタン化のメタン選択率の違いをうまく説明できることは評価すべきであろう。

Table 3-7 selectivity of CH₄ in the course of the
CO₂ and CO methanation reactions.¹⁾

Catalyst	S _{CH₄} ²⁾ [%]	
	CO ₂ -H ₂	CO-H ₂
Ni	99.8	40.3
Ni/Al ₂ O ₃	99.4	62.2
Ni/SiO ₂	99.8	88.2
Ru/SiO ₂	99.4	74.2
Pt/SiO ₂ ³⁾	99.9	99.9

1) P_{CO₂} or P_{CO} = 0.1 atm, P_{H₂} = 0.9 atm,
T = 473 K

2) on the basis of carbon number for
hydrocarbons formed.

3) at 523 K

参考文献

- 1) M. Araki and V. Ponec, J.Catal. 44 (1976) 439.
- 2) V. Ponec, Catal. Rev. - Sci. Eng. 18 (1978) 151.
- 3) J. G. McCarty and H. Wise, J.Catal. 57 (1979) 106.
- 4) P. Biloen, J. N. Helle and W.M.H.Sachtler, J. Catal. 58 (1979) 95.
- 5) D. W. Goodman, R. D. Kelly, T. E. Madey and J. T. Yates J.,
J.Catal. 63 (1980) 226.
- 6) A. T. Bell, Catal. Rev. - Sci. Eng. 23 (1981) 202.
- 7) P. Biloen and H. Sachtler, in "Advances in Catal." (eds. D. D. Eley,
H. Pines, P. B. Weisz, Academic Press, 1981) vol. 30 p. 165.
- 8) J. L. Falconar and A. E. Zagli, J. Catal. 62 (1980) 280.
- 9) G. D. Weatherbee and C. H. Batrholomew, J. Catal. 68 (1981) 67.
- 10) F. Solymosi A. Erdohelyi and T. Bansagi, J. Catal. 68 (1981) 371.
- 11) E. Zagli and J. L. Falconer, J. Catal. 69(1981) 1.
- 12) D. E. Peebles D. W. Goodman and J. M. White, J. Phys. Chem.
87 (1983) 4378.
- 13) S. Fujita, H. Terunuma H. Kobayashi and N. Takezawa,
React. Kinet. Cat. Lett. 33 (1987) 179.
- 14) S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura and N. Takezawa, Ind. Eng. Chem.
Research 29 (1991) 1146.
- 15) S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi and N. Takezawa, Appl. Catal. A
104 (1993) 87.
- 16) G. A. Mills and F. W. Steffgen, Catal. Rev. 8 (1973) 159.
- 17) T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, and T. Iwana, Nippon
Kagaku Kaisi No.4 (1978) 517.
- 18) R. Bardet and Y. Trambouze, C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C
288 (1979) 101.
- 19) F. Solymosi and A. Erdohelyi, J. Mol. Catal. 8 (1980) 471.
- 20) T. Iizuka, Y. Tanaka and K. Tanabe, J.Catal. 76 (1982) 1.
- 21) J. G. MacCarty, J. Falconer and R. J. Madix, J. Catal.,
30 (1973) 235.
- 22) J. B. Benzinger and R. J. Madix, Surf. Sci., 79 (1979) 394.
- 23) F. Solymosi, A. Erdohelyi and M. Lancz, J. Catal., 95 (1985) 567.
- 24) M. Primet, Trans. Faraday Soc. I 74 (1978) 2570.

- 25) D. G. Castner, B. A. Sexton and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*,
71 (1978) 519.
- 26) D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 83 (1979) 60.
- 27) L. H. Dubois and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 88 (1979) L13.
- 28) F. Solymoji, A. Erdohelyi and M. J. Kocsis, *J. Catal.*, 65 (1980) 328.
- 29) T. Iizuka and Y. Tanaka, *J. Catal.* 70 (1981) 449.
- 30) F. Solymosi and J. Kiss, *Surf. Sci.*, 148 (1985) 17.
- 31) M. A. Henderson and S. D. Worley, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1417.
- 32) L. Surnev, Z. Xu and J. T. Yates Jr., *Surf. Sci.*, 201 (1988) 1.
- 33) R. J. Madix, J. L. Gland, G. E. Mitchell and B. A. Sexton,
Surf. Sci., 125 (1983) 481.
- 34) Y. Amenomiya, *J. Catal.* 57 (1979) 64.
- 35) A. Ueno, T. Onishi and K. Tamaru, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 756.
- 36) D. G. Rethwisch and J. A. Dumesic, *J. Catal.* 101 (1986) 35.
- 37) T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 122 (1990) 55.
- 38) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 129 (1991) 343.
- 39) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- 40) T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.* 140 (1992) 575.
- 41) F. Solymoji, *Catal. Rev.*, 1 (1967) 233.
- 42) F. Fugueras, R. Gomez and M. Primet, *Advan. Chem. Ser.*,
121 (1973) 480.
- 43) R. A. Dalla Betta and M. Boudart, in "Catalysis" (Ed. J. Hightower),
North-Holland, Amsterdam, 1973.
- 44) M. Kawai, M. Ueda and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1654.
- 45) R. Burch and A. R. Flambard, *J. Catal.*, 86 (1982) 384.
- 46) W. M. H. Sachtler, D. F. Shriver, W. B. Hollenberg and A. F. Lang,
J. Catal., 92 (1985) 429.
- 47) F. G. A. van den Berg, J. H. E. Glezer and W. M. H. sachtler,
J. Catal., 93 (1985) 340.
- 48) M. A. Vannice, *Catal. Today*, 12 (1992) 255.
- 49) A. Boffa, C. Lin, A. T. Bell and G. A. Somorjai, *J. Catal.*,
149 (1994) 149.
- 50) L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen and W. Brenig, *Z. Phys.*,
B21 (1975) 381.

- 51) G. Blyholder, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 229.
- 52) C. N. Saterfield and G. A. Huff Jr., J. Catal. 73 (1982) 187.
- 53) M. J. Torralvo, M. A. Alario and J. Soria, J. Catal. 86 (1984) 477.
- 54) R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press,
London, 1984.
- 55) R. C. Brady and R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6181.
- 56) R. C. Brady and R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1287.
- 57) C. S. Kellner and A. T. Bell, J. Catal. 70 (1981) 418.

第4章 メタノール合成の機構

4-1 緒言

現在、工業的なメタノール合成は $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ 触媒を用いて行われている。これらの触媒では Cu/ZnO 成分が活性に寄与し、 Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 は活性成分を安定化する役割を果たすと考えられている^{1, 2)}。

これまでに、これらの触媒および Cu/ZnO 触媒上でのメタノール合成に関して多数の研究がなされ、既にいくつかの総説も発表されている¹⁻⁹⁾。その結果、少なくとも $\text{CO}_2\text{-H}_2$ および $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2$ の系では Cu 上のギ酸塩を経由して反応が進行するという考えが広く受け入れられている⁵⁻²⁹⁾。しかし、このギ酸塩の量と反応速度の関係、あるいはギ酸塩がどのような吸着種に変換し、またその速度がメタノール生成速度とどのような関係にあるのかなどの点については、未だに詳細には検討されていない。このように、反応機構が明らかになっていないために、活性点の構造、 ZnO の反応に対する役割などについても依然として不明である。一方、 CO-H_2 からのメタノール合成もギ酸塩を経由するという機構が提案されているが³⁰⁻³²⁾、 CO_2 の系と同様にその詳細は全く不明である。特に、 CO-H_2 の系では Cu 上のギ酸塩は生成しない¹⁵⁾、あるいは $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系よりも少ない²⁸⁾ という研究結果が報告されているが、このような結果が、第2章で示した $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系と CO-H_2 の系でメタノール生成速度が著しく異なるという実験事実とどのように関わっているのかについては未だに明らかではない。

本章では組成の異なる種々の Cu/ZnO 触媒上で CO_2 からのメタノール合成を行い、昇温脱離法および赤外分光法を用い、反応により生成する吸着種を明らかにし、さらに、それらの吸着種が生成および他の吸着種にあるいは生成物に変換する速度反応について検討を行う。このようにして得た結果に基づき、反応機構を明らかにする。さらに、同様の手段で CO からのメタノール合成の機構について検討し、 CO_2 の系と CO の系のメタノール生成機構の違いを明らかにし、それに基づきこれらの反応におけるメタノール生成速度の違いについて考察する。

4-2 実験方法

1) 触媒調製

実験には種々の組成の Cu/ZnO (モル比 Cu/Zn = 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1) 触媒、Cu および ZnO 触媒を用いた。Cu/Zn 比が 3/7 以下の Cu/ZnO および ZnO 触媒は Herman ら³³⁾ と同様の条件で、一方 Cu/Zn 比 5/5 以上の Cu/ZnO および Cu 触媒は Porta ら³⁴⁾ と同様の条件で、共沈あるいは沈殿法を用いて調製した。以下に触媒調製の方法について述べる。なお、触媒調製には全て和光純薬株式会社製特級試薬を用いた。

i) Cu/ZnO (Cu/Zn = 1/9, 3/7) および ZnO 触媒

所定の組成の硝酸銅および硝酸亜鉛混合水溶液あるいは硝酸亜鉛水溶液 (全金属濃度 1 M) 250 cc を調製した。この水溶液にその pH が 8.0-8.1 になるまで炭酸ナトリウム水溶液 (1 M) を 353 K で激しく攪拌しながら滴下し沈殿物を調製した。その後、この沈殿物を同じ温度および pH で 1 時間温浸した。温浸中は適宜少量の炭酸ナトリウム水溶液を加え、溶液の pH を一定とした。温浸後、デカンテーションを数回行った後に、沈殿物を濾過および水洗し空气中 383 K で一晩の乾燥した。このように調製した沈殿物を圧縮成型後粉碎し、24-60 mesh に篩分けした。

このようにして得た触媒を 623 K で 4 時間焼成し、水素還元した後に反応に用いた。水素還元はヘリウムで希釈した 5 % 水素気流中 483 K から 523 K まで 10 K 刻みで各 1 時間行った後、更に 100 % 水素気流中 523 K で 1 時間行った。

ii) Cu/ZnO (Cu/Zn = 5/5, 7/3, 9/1) および Cu 触媒

1.2 M の炭酸水素ナトリウム水溶液 500 cc、および所定の組成の硝酸銅および硝酸亜鉛混合水溶液あるいは硝酸銅水溶液 (全金属濃度 1 M) 250 cc を調製した。攪拌しながら 338 K に保った炭酸水素ナトリウム水溶液に硝酸塩水溶液を 1 時間で滴下し、その後同じ温度で 90 分温浸した。このようにして調製した沈殿物を濾過、水洗し、上記と同じ条件で乾燥、焼成および還元を行った。

調製した触媒の金属銅の分散度、それより得られた銅表面積、および BET 面積を一括して Table 4-1 に示す。銅の分散度は 338 K での N_2O 滴定 ($\text{N}_2\text{O} + 2\text{Cu} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$) により決定した^{35, 36)}。銅表面積は単位面積当りの銅の個数が 1.46×10^{19} atoms/m² であると仮定して求めた³⁷⁾。また、BET 面積と

銅表面積の差から ZnO の表面積を推算した。

Table 4-1 Copper dispersion, BET area, and surface area of copper and ZnO of the Cu/ZnO, Cu and ZnO catalysts.

Cu/Zn	D _{Cu} [%]	S _{BET} [m ² /g-cat.]	S _{Cu} [m ² /g-cat.]	S _{ZnO} [m ² /g-cat.]
1/9	10.4	29.0	4.54	24.5
3/7	9.8	27.9	13.6	14.3
5/5	11.7	41.2	25.8	15.4
7/3	9.6	32.4	29.6	2.8
9/1	5.0	10.6	20.0	---
10/0	1.1	n.d.	4.7	---
0/10	---	39.8	---	39.8]

2) 反応

焼成後の触媒 2 g を用い、前節で述べた条件で還元した後に、2 章で述べた装置を用いて反応を行った。全流速は主に $100 \text{ cm}^3\text{-NTP/min}$ とし、一部の実験では接触時間を変えて反応を行った。出口ガスの分析にはガスクロマトグラフを用いた。

3) 昇温脱離法

昇温脱離実験は焼成後の触媒 1 g を用い、前節で述べた条件で還元した後に、3 章と同じ装置を用いて行った。所定の条件で反応あるいは吸着を行った後に反応気流中で 353 K まで降温し、ヘリウム気流で気相のガスを除去した。その後、さらにすばやく室温まで降温した後に、ヘリウム気流中全流速 $200 \text{ cm}^3\text{-NTP/min}$ 、昇温速度 5 K/min の条件で昇温脱離実験を行った。出口ガスは 2 分間隔で採取し、ガスクロマトグラフにより分析した。なお、水素の昇温脱離実験においてはキャリアー気流にヘリウムの代りに窒素を用いた。

4) 赤外分光法

触媒上に生成した吸着種の拡散反射赤外スペクトルは、拡散反射用測定装置（日本分光 DR-500H）を付属した赤外分光光度計（日本分光 FT-IR-5M）により測定した。測定はヘリウム気流中室温で行った。バックグラウンドとしては、水素還元後 593 K で 20 分間ヘリウム処理を行った触媒のスペクトルを用い、得られたスペクトルよりこのスペクトルを差し引くことにより吸着種のスペクトルを得た。

5) 光電子分光法

触媒の XPS および XAES スペクトルを V. G. Scientific 社製の ESCALAB-Mk 2 を用いて測定した。還元後 CO_2 により不働態化した触媒を金蒸着した Ni ホルダーにプレスし、装置付属の反応用チャンバー内に装着した。その後触媒を水素気流中 523 K で再還元した後に、所定の処理を行った。その後、触媒を測定用チャンバー内に真空中移動し、室温でスペクトル測定を行った。X 線源には $\text{Mg-K}\alpha$ を用いた。スペクトルの帯電シフトの補正は、試料表面に生成した微量炭素の C_{1s} 電子の結合エネルギー (285.0 eV) を基準として行った。

4-3 結果および考察

4-3-1 CO₂ からのメタノール合成の機構

1) 定常および非定常状態での反応

Cu/ZnO 触媒 (Cu/Zn = 3/7) 上に CO₂-H₂ 反応ガス ($P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した場合のメタノールおよび CO 出口分圧の経時変化を Fig. 4-1 に示す。CO の生成はオーバーシュートした後に減少し数分で定常となるのに対し、メタノールの生成は単調に増加し、2 時間以上で定常となる。両者の経時変化が著しく異なることが分る。このことよりメタノールと CO は異なる経路で生成することが示唆される。

Fig. 4-2-A および B に還元後および定常反応後の触媒の XPS および XAES スペクトルを示す。ZnO の Zn(LMM) オージェ電子に起因するピークが 987.9 eV に³⁸⁾、金属銅の Cu_{2p} 軌道電子および Cu(LMM) オージェ電子に起因するピークが各々 932.7 および 918.7 eV に³⁸⁾ 認められる。これらより、還元後の触媒上には金属銅と ZnO のみが存在することが分る。スペクトル A および B の比較から明らかなように、定常反応後の触媒のスペクトルは還元後のそれとまったく同じであり、反応による Cu¹⁺ などの新たなサイトの生成は認められない。したがって、Fig. 4-1 で認められたメタノール生成の緩慢な誘導期は、触媒表面の電子状態の変化ではなく、反応の動力学に起因すると考えられる。

Fig. 4-3 に接触時間を変えて反応を行った結果を示す。図より、接触時間の増加と共にメタノールおよび CO 出口分圧の両者が増大することが分る。同じ実験を種々の温度で行った結果から得たメタノール生成の選択率と CO₂ の転化率の各温度における関係を Fig. 4-4 に示す。いずれの温度でも CO₂ の転化率が低いほどメタノール選択率が高くなること、および反応温度が低いほどメタノール選択率が高くなることが分る。

組成の異なる他の Cu/ZnO 触媒上でも反応を行った。定常状態における CH₃OH および CO 生成速度、これらのターンオーバー頻度およびメタノール選択率を Table 4-2 に一括して示す。表に示すようにメタノール生成速度は触媒の組成により異なっている。しかし、何れの触媒上でも生成物出口分圧の経時変化および接触時間による変化は Fig. 4-1 および 4-3 と同じ傾向を示すことが分った。

以上の結果より、Cu/ZnO 触媒上での CO₂ からのメタノール生成および CO 生成は異なる経路で進行すると結論した。

Table 4-2 Methanol and CO formation over the Cu/ZnO catalysts^{a)}

Cu/Zn	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{b)}}$	$r_{\text{CO}}^{\text{b)}}$	t.f. $\cdot\text{CH}_3\text{OH}^{\text{c)}}$	t.f. $\cdot\text{CO}^{\text{c)}}$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}[\%]$
1/9	0.16	0.15	2.08	1.95	49
3/7	0.86	0.98	3.94	4.50	53
5/5	1.90	1.11	4.35	2.53	63
7/3	3.09	1.46	5.89	2.78	68
9/1	3.03	0.96	8.94	2.84	77

a) $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/9$, $T = 440 \text{ K}$, $W/F = 0.05 \text{ g}\cdot\text{min}/\text{cm}^3$

b) in unit of $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{g-cat.}$

c) in unit of $10^{-5}/\text{sec}$

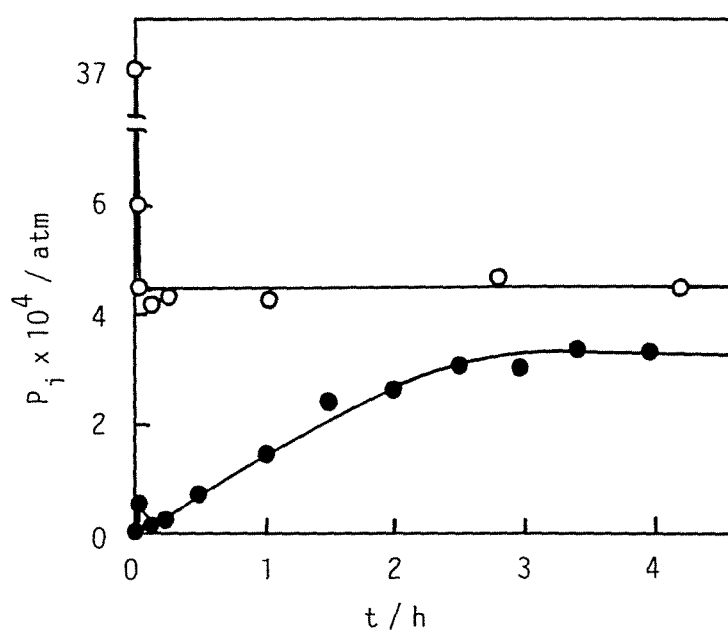


Fig. 4-1. Variation of the outlet partial pressure of CH_3OH ($\bullet$) and CO ($\circ$) with time. $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction was carried out at 438 K.

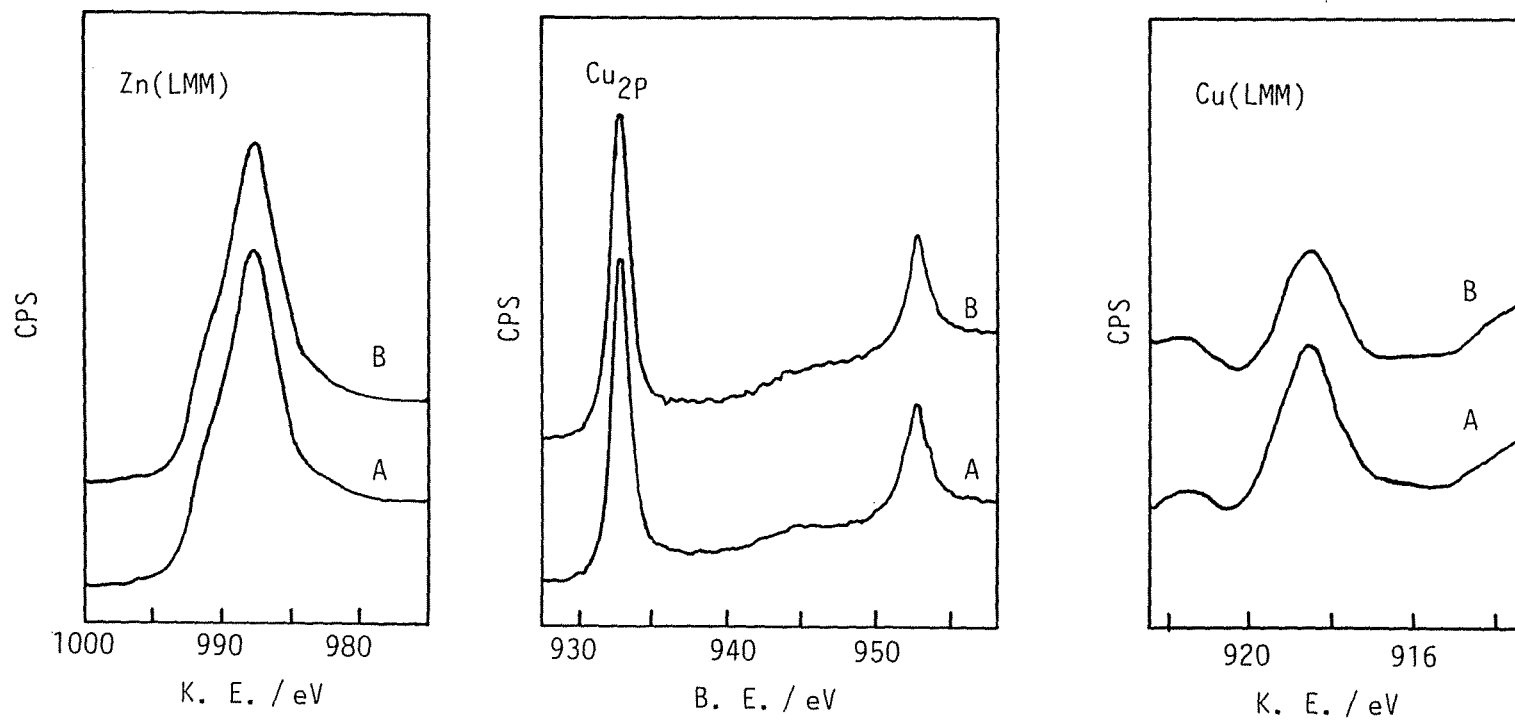


Fig. 4-2. XPS and XAES spectra of the catalyst obtained (A) after the reduction and (B) after the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction.

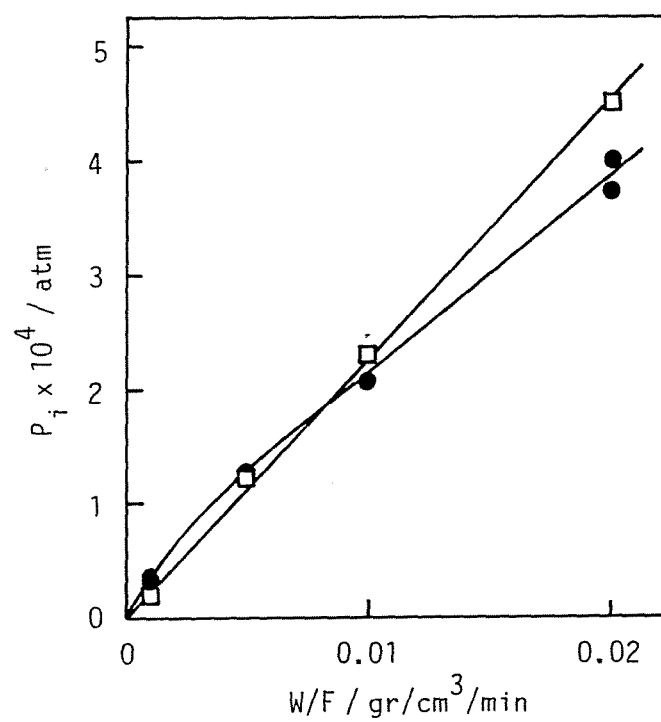


Fig. 4-3. Outlet partial pressure of CH₃OH (●) and CO (□) as function of W/F
Reaction temperature was 438 K.

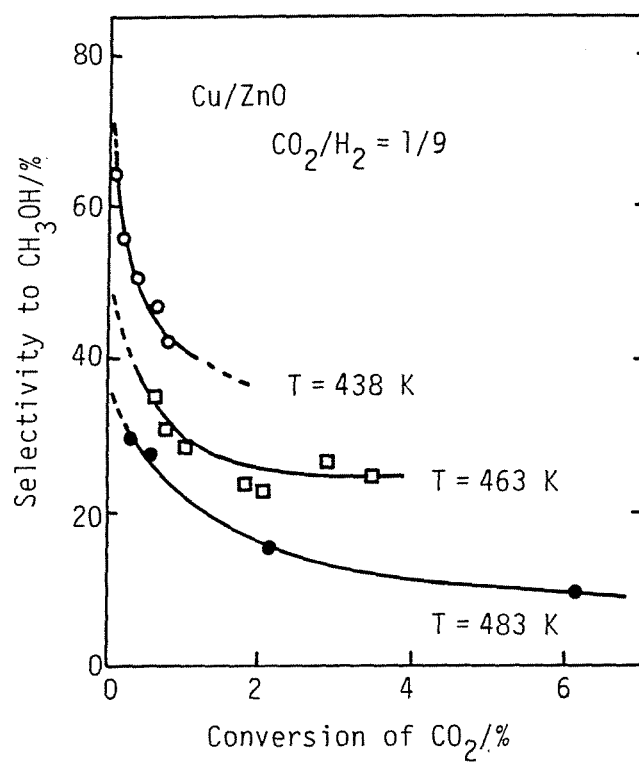


Fig. 4-4. Selectivity to methanol versus conversion of CO_2 .

2) 反応により生成する吸着種

Cu/ZnO 触媒上 ($\text{Cu/Zn} = 3/7$) において反応が定常となった後に行った昇温脱離の結果を Fig. 4-5 に示す。 CO_2 の脱離ピークが 443 K ($\alpha\text{-CO}_2$) と 563 K ($\beta\text{-CO}_2$) に、CO の脱離ピーク ($\alpha\text{-CO}$) が 553 K に認められる。また、これらの温度域に H_2 の脱離ピークも認められた。一方、 H_2O の脱離はまったく認められなかった。ギ酸を吸着させた触媒の昇温脱離では CO_2 の二つの脱離ピークが 443 K および 563 K に認められ、CO の脱離はわずかであった。これに対し、メタノールを吸着させた触媒上では CO_2 脱離はわずかであり、543 K に CO の大きな脱離ピークが認められた。これらの事実は、 CO_2 および CO のピークは各々ギ酸塩およびメトキシの分解脱離に起因することを強く示唆する。

組成の異なる他の Cu/ZnO 触媒上で反応後に行った昇温脱離においても、上述した三つのピークが認められた。しかし、銅の担持率の多い触媒 ($\text{Cu/Zn} = 7/3, 9/1$) では $\beta\text{-CO}_2$ および $\alpha\text{-CO}$ のピークはブロードになることが分った。一方、Cu 触媒では $\alpha\text{-CO}_2$ ピークのみが認められた。

Fig. 4-6 に各触媒における $\alpha\text{-CO}_2$ ピークの脱離量と触媒上に存在する表面金属銅の量との関係を、Fig. 4-7 に $\beta\text{-CO}_2$ ピークの脱離量と触媒の ZnO 表面積との関係を示す。これらの図より、 $\alpha\text{-CO}_2$ ピークの脱離量は表面金属銅の量にほぼ比例すること、 $\beta\text{-CO}_2$ ピークの脱離量は ZnO の表面積の増加と共に増大することが分る。これらの結果は、 $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-CO}_2$ ピークは各々触媒表面の金属銅および ZnO に吸着した吸着種に起因することを示唆する。一方、 $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離量は金属銅および ZnO いずれの表面積に対してもこれらの図のような良好な関係は認められなかった。

Cu/ZnO 触媒 ($\text{Cu/Zn} = 3/7$) 上で種々の時間反応を行い、その後の昇温脱離より $\alpha\text{-CO}_2$ 、 $\beta\text{-CO}_2$ および $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離量の経時変化を追跡した。その結果を Fig. 4-8 に示す。 $\alpha\text{-}$ および $\beta\text{-CO}_2$ ピークの脱離量は数分で定常となるのに対し、 $\alpha\text{-CO}$ の脱離量は反応時間と共にゆっくりと増加し、定常となるのに約 2 時間を要することが分る。この結果は、吸着種の生成する速度がその種類により著しく異なることを示唆する。また、接触時間を変えて反応を行っても、吸着量の経時変化には違いが認められなかった。したがって、吸着種の生成に対して気相に脱離した反応生成物の再吸着の影響は無視し得ると考えられる。

Fig. 4-9-A に、Cu/ZnO 触媒 ($\text{Cu/Zn} = 3/7$) の定常反応後の赤外スペクトルを示す。高波数側の領域では 2970、2930、2880、2850、2825 および 2740 cm^{-1} に、低波数側の領域では 1620、1580、1383、1365、1350 および 1060 cm^{-1} に吸収が認められる。この触媒を、 $\alpha\text{-CO}_2$ が脱離する温度 438 K で 10 分間ヘリ

ウム処理を行うと、触媒のスペクトルは Fig. 4-9-B に変化する。ヘリウム処理により、 2850 cm^{-1} の吸収が消失し、 2830 cm^{-1} の吸収は減少する。また、低波数域では 1580 および 1365 cm^{-1} の吸収がシャープになる。スペクトル A および B の差スペクトルを Fig. 4-9-C に示す。ヘリウム処理により 2930 、 2850 、 1620 および 1350 cm^{-1} の吸収が減少し、他の吸収は事実上変化しないことが分る。この温度で残存した吸収は、昇温脱離において $\beta\text{-CO}_2$ および $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離が終了する温度 573 K でヘリウム処理を行うと消失した。これらの結果より、 2930 、 2850 、 1620 および 1350 cm^{-1} に吸収を示す吸着種が $\alpha\text{-CO}_2$ として脱離すること、および他の吸収を示す吸着種は $\beta\text{-CO}_2$ および $\alpha\text{-CO}$ として脱離すると考えられる。

種々の時間反応を行った触媒の高波数域の赤外スペクトルを Fig. 4-10 に示す。 2930 および 2825 cm^{-1} の吸収強度のみが時間と共に増大し、その後一定となる。これに対し、他の吸収は反応初期から一定の強度を示す。図には示していないが、低波数域では 1060 cm^{-1} の吸収強度のみが 2930 および 2825 cm^{-1} の吸収強度と同様に反応時間と共に増大し、一定となった。これらの結果と Fig. 4-8 に示した昇温脱離ピークの量の経時変化との比較より、 2930 、 2825 および 1060 cm^{-1} の吸収強度が $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離量と同じ経時変化を示すことが分る。これらの吸収を示す吸着種は $\alpha\text{-CO}$ として脱離する吸着種と同じであると考えられる。

Sexton は³⁹⁾、Cu(100) 単結晶上にギ酸吸着で生成した二座配位のギ酸塩の EELS スペクトルでは 2910 、 2840 、 1640 および 1330 cm^{-1} の吸収が認められることを報告している。また、Cu/SiO₂ 触媒上で $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ 反応²⁰⁾ あるいはギ酸の吸着⁴⁰⁾を行った場合には、Cu 上のギ酸塩に帰属される吸収が $2939\sim 2930$ 、 $2860\sim 2857$ 、 1550 、 $1358\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ に認められることが報告されている。これらの結果より、 2930 、 2850 、 1620 および 1350 cm^{-1} の吸収を Cu 上の二座配位のギ酸塩 (HCOO-Cu) に帰属する。一方、ZnO 上に吸着した二座配位のギ酸塩は 2966 、 2875 、 2739 、 1575 、 1380 および 1365 cm^{-1} に吸収を示すことより⁴¹⁻⁴⁵⁾、本研究で認められた 2970 、 2880 、 2740 、 1580 、 1383 および 1365 cm^{-1} の吸収を ZnO 上の二座配位のギ酸塩 (HCOO-Zn) に帰属する。また、室温でメタノールを吸着させた Cu/ZnO あるいは ZnO 触媒では、 2930 、 2830 および 1050 cm^{-1} に強い吸収が認められたことより、 2930 、 2825 および 1060 cm^{-1} の吸収を ZnO 上のメトキシ ($\text{CH}_3\text{O-Zn}$) に帰属する^{42, 48-49)}。Table 4-3 に各吸着種の吸収の帰属を一括して示す。

以上、昇温脱離法および赤外分光法で得た結果より、Cu/ZnO 触媒上での CO_2

からのメタノール合成では HCOO-Cu 、 HCOO-Zn および $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成すること、
 およびこれらの吸着種は昇温脱離において各々 $\alpha\text{-CO}_2$ 、 $\beta\text{-CO}_2$ および $\alpha\text{-CO}$ と
 して分解脱離することを結論した。

Table 4-3 Absorptions of the surface species formed over
 the Cu/ZnO catalyst.

	wave number [cm^{-1}]	Assignment
HCOO-Cu	2930	CH bending + asym OCO stretching
	2850	CH stretching
	1620	asym OCO stretching
	1350	sym OCO stretching
HCOO-Zn	2970	CH bending + asym OCO stretching
	2880	CH stretching
	2740	CH bending + sym OCO stretching or 2 x CH bending
	1580	asym OCO stretching
	1383	CH bending
	1365	sym OCO stretching
$\text{CH}_3\text{O-Zn}$	2930	asym CH_3 stretching
	2825	sym CH_3 stretching
	1060	CO stretching

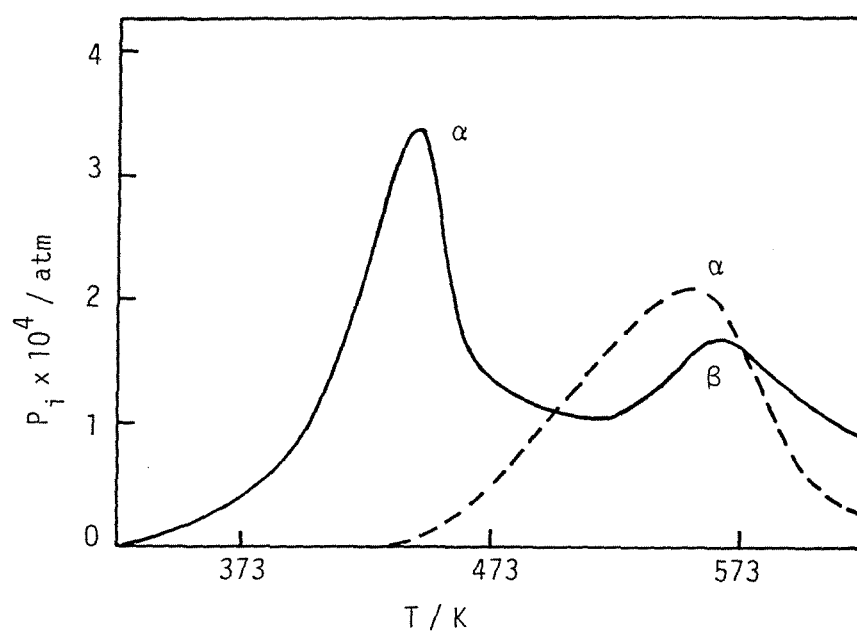


Fig. 4-5. TPD spectra of CO_2 (—) and CO (---) obtained after the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction was carried out at 438 K for 4 h.

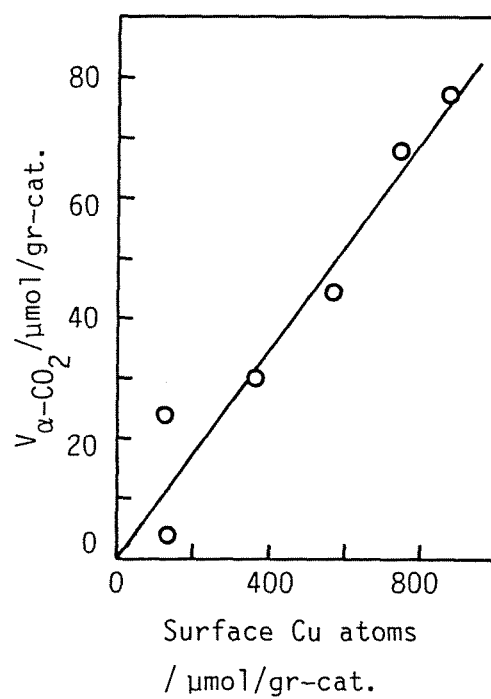


Fig. 4-6. Amount of $\alpha\text{-CO}_2$ peak versus that of surface Cu atoms of the catalyst.

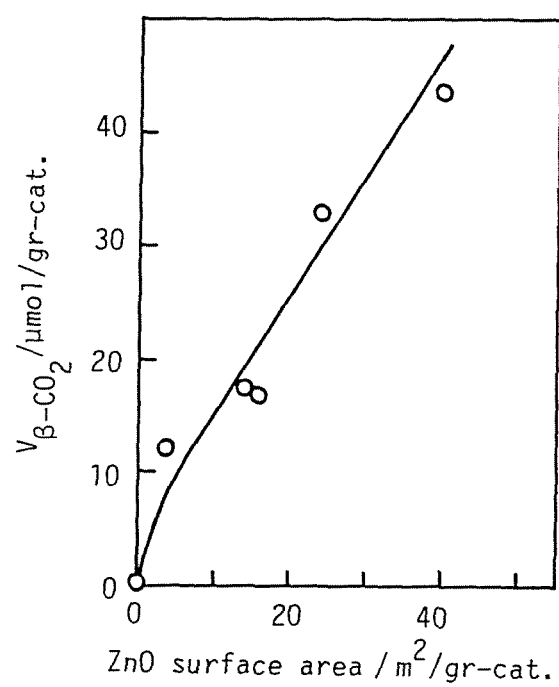


Fig. 4-7. Amount of β -CO₂ peak versus the surface area of ZnO of the catalysts.

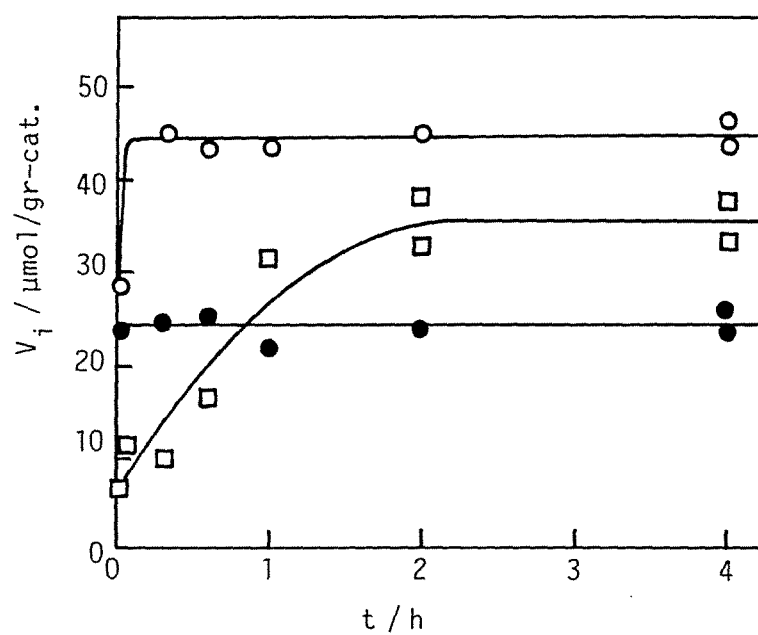


Fig. 4-8. Variation of the amounts of $\alpha\text{-CO}_2$ ($\circ$), $\beta\text{-CO}_2$ ($\bullet$) and $\alpha\text{-CO}$ ($\square$) peaks with time.

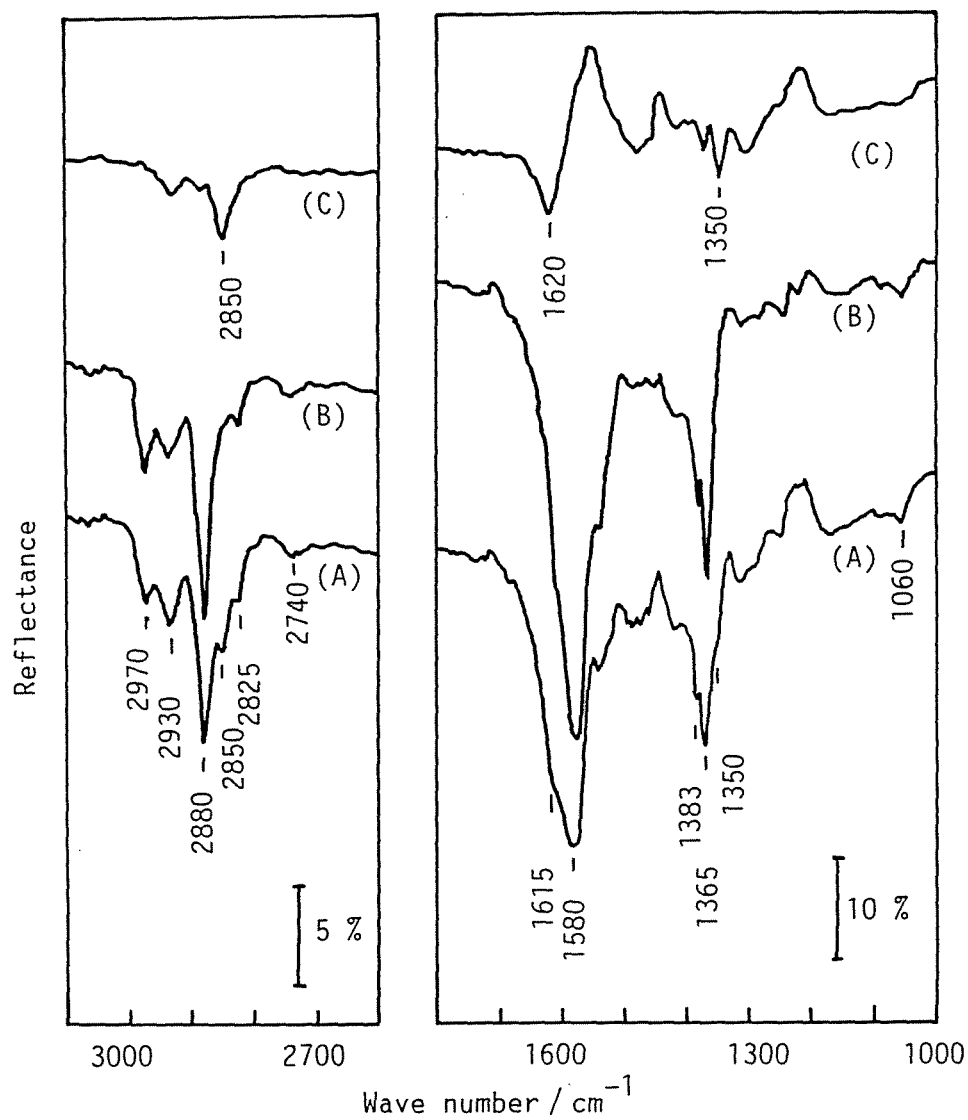


Fig. 4-9. Diffuse reflectance IR spectra of the catalyst obtained (A) after the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction was carried out at 438 K for 4 h, (B) after the helium treatment at 438 K for 10 min following the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction at the same conditions as A, and (C) ratio spectrum of A/B.

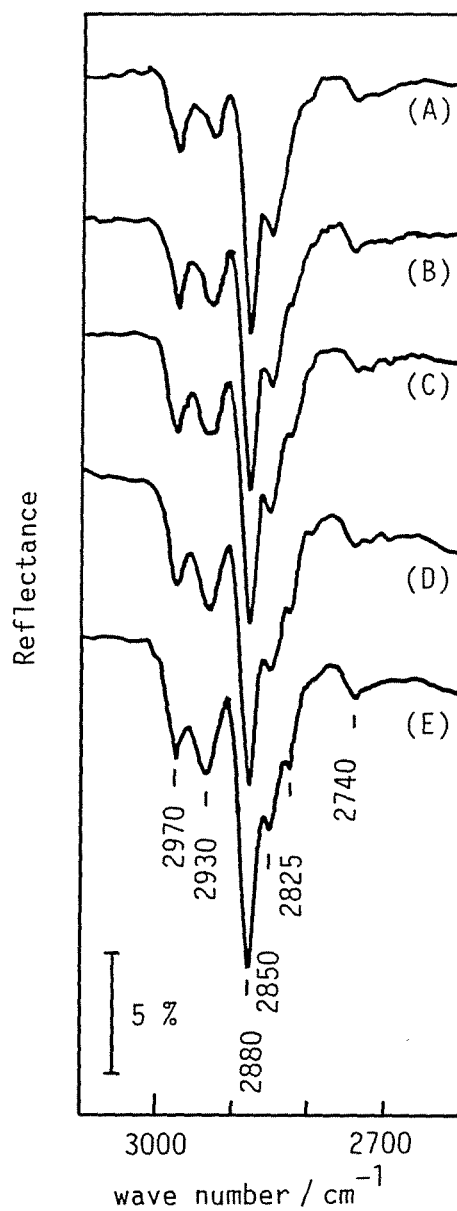


Fig. 4-10. Variation of the diffuse reflectance IR spectrum of the catalyst with time. The spectra were obtained after the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction was carried out at 438 K (A) for 5 min, (B) 20 min, (C) 1 h, (D) 2 h and (E) 3 h.

3) 反応機構

Cu/ZnO (Cu/Zn = 3/7) および ZnO 触媒を用い、昇温脱離法および赤外分光法によりギ酸塩の生成およびそれらの反応性を明らかにし、さらにこれらの結果に基づいて反応機構の検討を行った。

i) ギ酸塩の生成

Fig. 4-11-A に、室温で CO₂ を吸着させた後に 373 K でヘリウム処理を行った Cu/ZnO 触媒の赤外スペクトルを示す。1300 ~ 1600 cm⁻¹ に渡って、ブロードな吸収が認められる。この触媒上に水素気流 (P_{H₂} = 0.9 atm) を 373 K で 1 時間導入すると、触媒のスペクトルは Fig. 4-11-B に変化する。水素気流の導入により 2970、2880 cm⁻¹ の吸収が新たに認められ、1340 および 1510 cm⁻¹ の吸収が減少する。スペクトル A と B の差スペクトルを Fig. 4-11-C に示す。水素気流導入により HCOO-Zn の吸収 (2880, 1580, 1383, 1365 cm⁻¹) が増大し、1510 および 1335 cm⁻¹ の吸収が減少することが分る。一方、CO₂ 吸着後ヘリウム処理を長時間行っても HCOO-Zn の吸収は認められなかった。

ZnO のみに室温で CO₂ を吸着させた後、373 K でヘリウム処理を行うと、1510 および 1335 cm⁻¹ の吸収が認められ、これらの吸収と共に 1030 cm⁻¹ の弱い吸収が認められた。その後、ヘリウム処理の温度を上げるとこれらの吸収強度は増大した。この結果から、これらの三つの吸収は同じ吸着種に起因すると考えられる。これまでに、1510 および 1335 cm⁻¹ の吸収は ZnO 上のカーボネート^{48, 49)} あるいはカーボキシレート^{44, 50)} に帰属されていた。しかし、1510 および 1335 cm⁻¹ の強い吸収と共に 1030 cm⁻¹ に弱い吸収が認められることより、これらの吸収はカーボネートに帰属できる⁵¹⁾。以上の結果より、ZnO 上に吸着したカーボネートが水素化され HCOO-Zn が生成すると結論する。

Cu/ZnO 触媒に室温で CO₂ を吸着させ、ヘリウム処理を 373 K で行った後に、同じ温度で時間を変えて水素を導入し、触媒の赤外スペクトルの経時変化を追跡した。Fig. 4-12 に、赤外スペクトルの Kubelka-Munk プロットより得た HCOO-Zn に起因する 2880 cm⁻¹ の吸収強度の経時変化を白丸で示す。図中に、ZnO のみを用いて同じ実験を行った場合の HCOO-Zn の吸収強度の経時変化を黒丸で示す。図より、直線の傾きは約 10 倍も異なることが分る。さらに、Cu/ZnO 触媒の ZnO 表面積は ZnO 触媒の約 1/3 であることを考慮すると、Cu/ZnO 触媒上における HCOO-Zn の生成速度は ZnO 触媒の約 30 倍も速いことになる。これより、HCOO-Zn 生成に必要な水素の活性化が Cu サイトで行われていると考えら

れる。

HCOO-Cu は Cu 上に吸着した CO_2 が水素化され生成するという機構が提案されている^{5, 13, 20, 26)}。これまでに Cu/SiO₂ あるいは Cu/ZnO/SiO₂ 触媒上で CO_2 -H₂ あるいは CO-CO₂-H₂ 反応を行った系^{20, 25)}、これらの触媒上で CO_2 吸着を行った系、あるいは表面を酸化した Cu/SiO₂ 触媒上で CO 吸着を行った系⁵³⁾ で赤外スペクトルの測定を行った結果が報告された。その結果、これらの反応あるいは吸着により、Cu 表面にカーボネート種が生成することが示されている。また、Taylor らは Cu 単結晶上で CO_2 -H₂ から HCOO-Cu が生成することを報告した⁵⁴⁾。しかし、これらの結果からは、どのような吸着状態の CO_2 が水素化され HCOO-Cu に変換するのかは明らかとはなっていない。本研究においても ZnO 上の吸着種の赤外吸収が存在するため Cu 上に吸着した CO_2 種に帰属される赤外吸収は特定できなかったが、これまでに提案されたと同様、Cu 表面に吸着した CO_2 が水素化され HCOO-Cu が生成すると思われる。

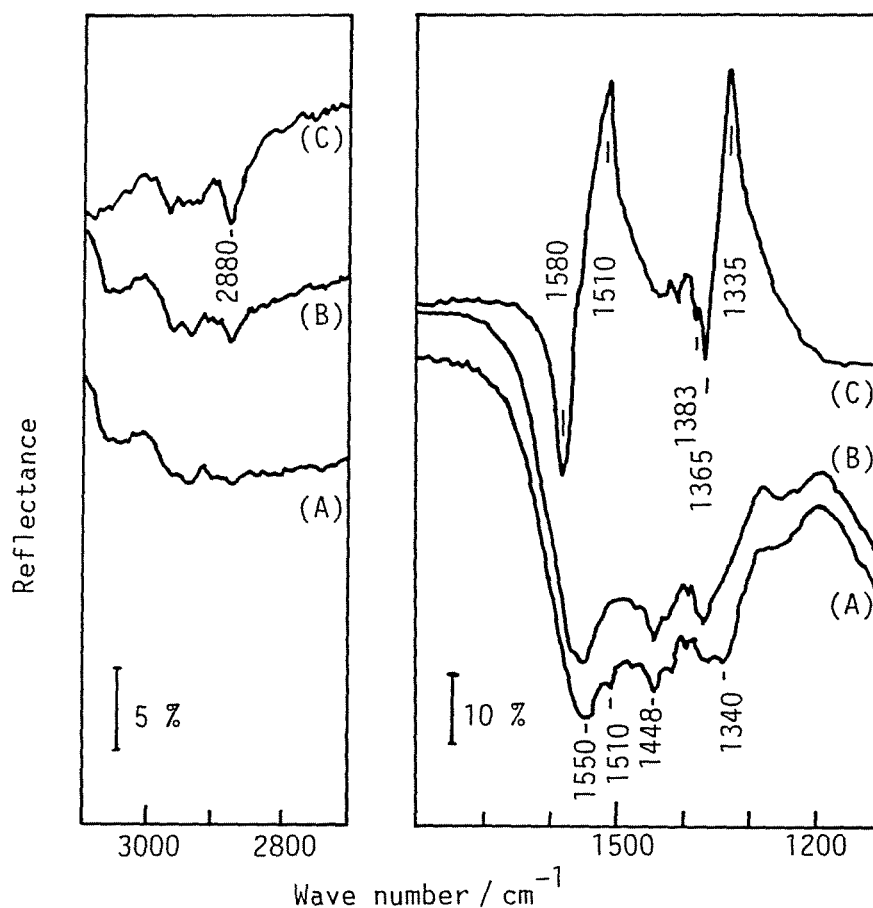


Fig. 4-11. Change of the diffuse reflectance IR spectrum of the Cu/ZnO catalyst by feeding H_2 over the catalyst. Spectrum A was obtained helium treatment at 373 K for 10 min following CO_2 adsorption at room temperature, and spectrum B was obtained after the catalyst same as A was treated with H_2 at 373 K for 1 h. Spectrum (C) was a ratio spectrum of A/B. A spectrum of KBr was used for the background of the spectra A and B.

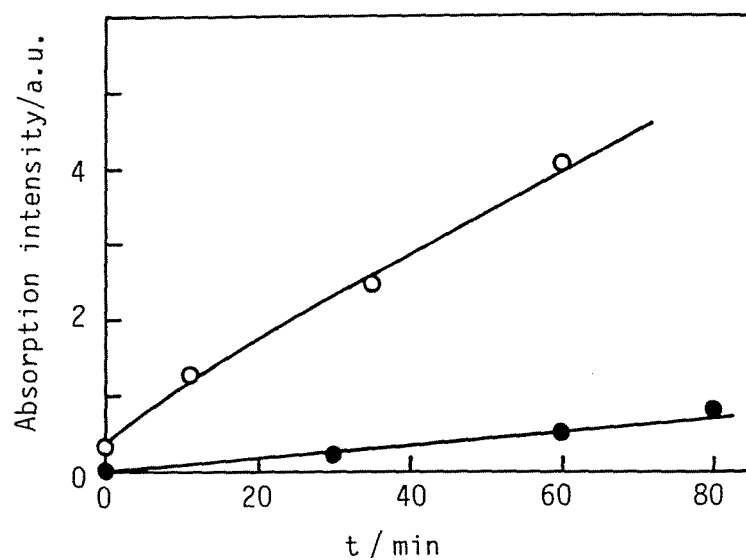


Fig. 4-12. Variation of the intensity of the absorption at 2880 cm^{-1} with time of the H_2 treatment at 383 K over (○) Cu/ZnO and (●) ZnO.

ii) $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の生成

Cu/ZnO 触媒上に 443 K で反応ガスを導入した後に同じ温度でヘリウム処理を行い HCOO-Zn のみを生成させた後、触媒上に所定の条件で水素気流を導入し昇温脱離法により吸着種の経時変化を追跡した。 HCOO-Zn を吸着させた Cu/ZnO 触媒上に 443 K で種々の時間水素気流 ($P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した後に得られた昇温脱離スペクトルを Fig. 4-13 に示す。水素気流導入時間の増加と共に HCOO-Zn に起因する CO_2 の脱離ピークは減少し、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に起因する CO の脱離ピークが増加する。前者の脱離ピークの減少量と後者の脱離ピークの増加量はほぼ一致した。これより、 HCOO-Zn が水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成すると結論する。

水素分圧および HCOO-Zn の吸着量を種々変えて、 HCOO-Zn および $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の量を TPD により追跡した。Fig. 4-14 に、水素分圧を変えた場合の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成量の経時変化を示す。水素分圧が低いほど $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度が遅いことが分る。図の曲線の時間 0 分における接線より求めた $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成の初速度と水素分圧の関係を Fig. 4-15 に、また、同様の手順で得られた $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成の初速度と HCOO-Zn 量との関係を Fig. 4-16 に示す。これらの図より、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度は水素分圧および HCOO-Zn 量の何れにも比例することが分る。

同様の実験を ZnO 触媒上 443 K で行った。その結果、 HCOO-Zn の水素化は進行せず、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の生成はまったく認められなかった。このことは、上述したカーボネートからの HCOO-Zn 生成の場合と同様に、 Cu/ZnO 触媒上では水素の活性化が Cu サイトで起っていることを示唆する。

HCOO-Cu からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成についても同様の実験を行った。 HCOO-Cu は HCOO-Zn よりも低い温度で分解脱離するため、上述の実験よりも低い温度で水素気流を導入した。 Cu/ZnO 触媒上に 443 K で反応ガスを導入し HCOO-Cu および HCOO-Zn の両者を生成させ、353 K で気相のガスをヘリウムで置換した後、所定の温度に迅速に昇温し、水素気流を導入した。その後、水素気流中での吸着種の経時変化を昇温脱離法により追跡した。二つのギ酸塩が存在する触媒上に 383 K で水素気流 ($P_{\text{H}_2} = 0.9 \text{ atm}$) を導入した後に行った場合の昇温脱離スペクトルの経時変化を Fig. 4-17 に、また、その脱離ピークを積分して求めた各吸着種の量の経時変化を Fig. 4-18 に示す。これらの図より、383 K での水素導入により $\alpha\text{-CO}_2$ ピークの脱離量は減少し、 $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離量は増加すること、一方、 $\beta\text{-CO}_2$ ピークの脱離量は全く変化しないことが分る。一方、 HCOO-Zn のみが存在する触媒上に 383 K で水素気流を導入しても $\alpha\text{-CO}$ ピークの脱離量の増加はまったく認められなかった。以上の結果より、 HCOO-Cu が水素化され

CH₃O-Zn が生成することを結論する。

Fig. 4-18 に示した CH₃O-Zn の吸着量の経時変化の曲線を図上微分することにより CH₃O-Zn 生成速度を決定し、Fig. 4-19 に、このようにして求めた CH₃O-Zn 生成速度を HCOO-Cu 量に対してプロットした。若干のばらつきはあるが、CH₃O-Zn 生成速度は HCOO-Cu 量にほぼ比例することが分る。また、図中には水素分圧の低い条件で同様の実験を行った結果も示す。いずれの分圧でも CH₃O-Zn 生成速度は HCOO-Cu 量に比例することが分る。各水素分圧で得た直線の傾きから CH₃O-Zn 生成の速度定数を求め、それを水素分圧に対してプロットした結果を Fig. 4-20 に示す。CH₃O-Zn 生成の速度定数は水素分圧に比例することが分る。

温度を変えて HCOO-Zn および HCOO-Cu の水素化を行った結果より CH₃O-Zn 生成の速度定数を求め、それを温度の逆数に対してプロットした結果を Fig. 4-21 に示す。図に示した温度域では、HCOO-Cu からの CH₃O-Zn 生成の速度定数は HCOO-Zn から生成する速度定数の約 10 倍の大きさであることが分る。図の直線の傾きより求めた活性化エネルギーは、HCOO-Zn および HCOO-Cu 水素化について各々 64.8 kJ/mol および 51.6 kJ/mol であった。したがって、以上の結果から、HCOO-Zn および HCOO-Cu からの CH₃O-Zn 生成速度 ($r'_{\text{CH}_3\text{O-Zn}}$ および $r_{\text{CH}_3\text{O-Zn}}$) は次式

$$r'_{\text{CH}_3\text{O-Zn}} = 5.36 \times 10^5 \exp(-64800/RT) P_{\text{H}_2} V_{\text{HCOO-Zn}} \quad 1)$$

$$r_{\text{CH}_3\text{O-Zn}} = 1.24 \times 10^5 \exp(-51600/RT) P_{\text{H}_2} V_{\text{HCOO-Cu}} \quad 2)$$

で与えられる。ここで、 $V_{\text{HCOO-Zn}}$ および $V_{\text{HCOO-Cu}}$ は、各々 HCOO-Zn および HCOO-Cu の吸着量 (mol/g-cat.) を示し、各速度の単位は mol/min/g-cat. である。

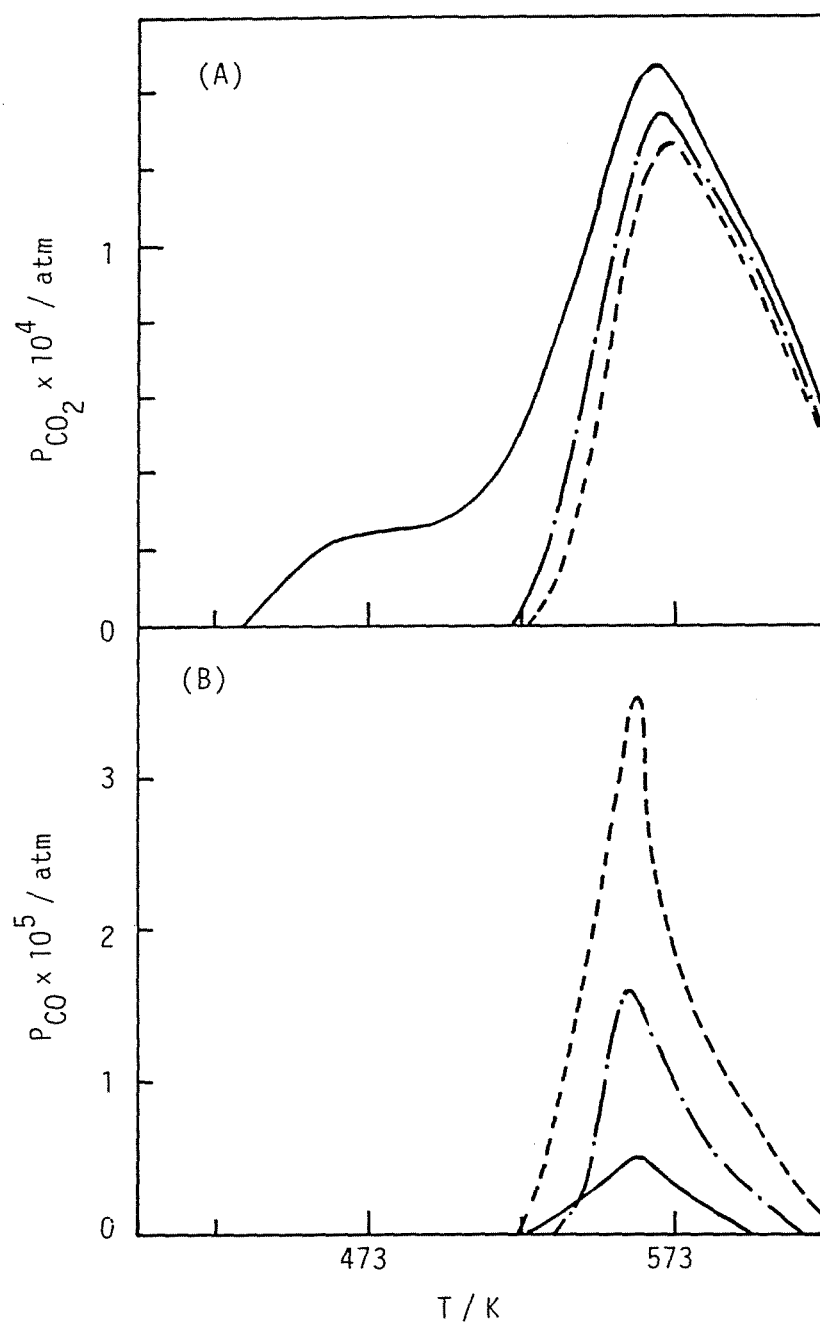


Fig. 4-13. Variation of TPD spectra of (A) CO_2 and (B) CO with time of hydrogenation of HCOO-Zn . Cu/ZnO preadsorbed with HCOO-Zn was treated with a stream containing 0.9 atm of H_2 at 438 K for (—) 0 min, (— · —) 5 min and (---) 20 min.

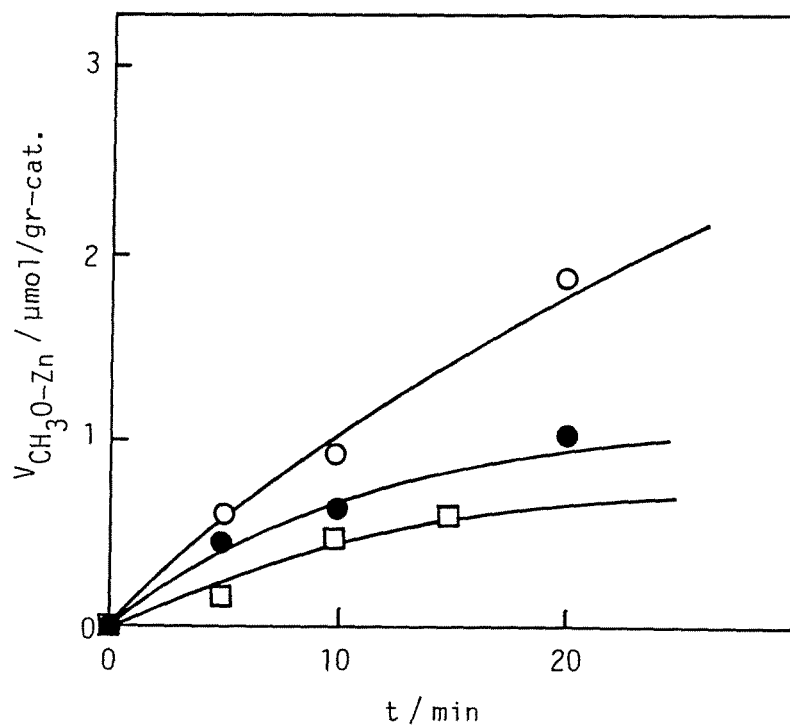


Fig. 4-14. Variation of the amount of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ with time. $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ was formed by the hydrogenation of HCOO-Zn at 438 K with a stream containing ($\circ$) 0.9 atm, ($\bullet$) 0.5 atm, ($\square$) 0.3 atm of H_2 .

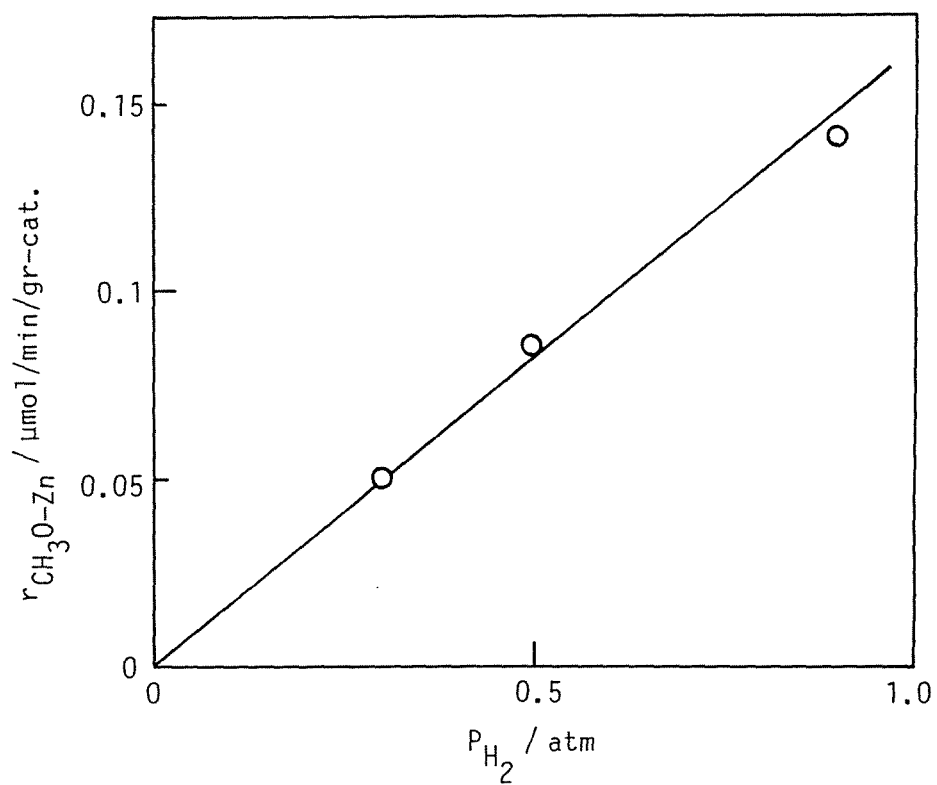


Fig. 4-15. Relationship between the initial rate of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ formation from HCOO-Zn and the partial pressure of H_2 .

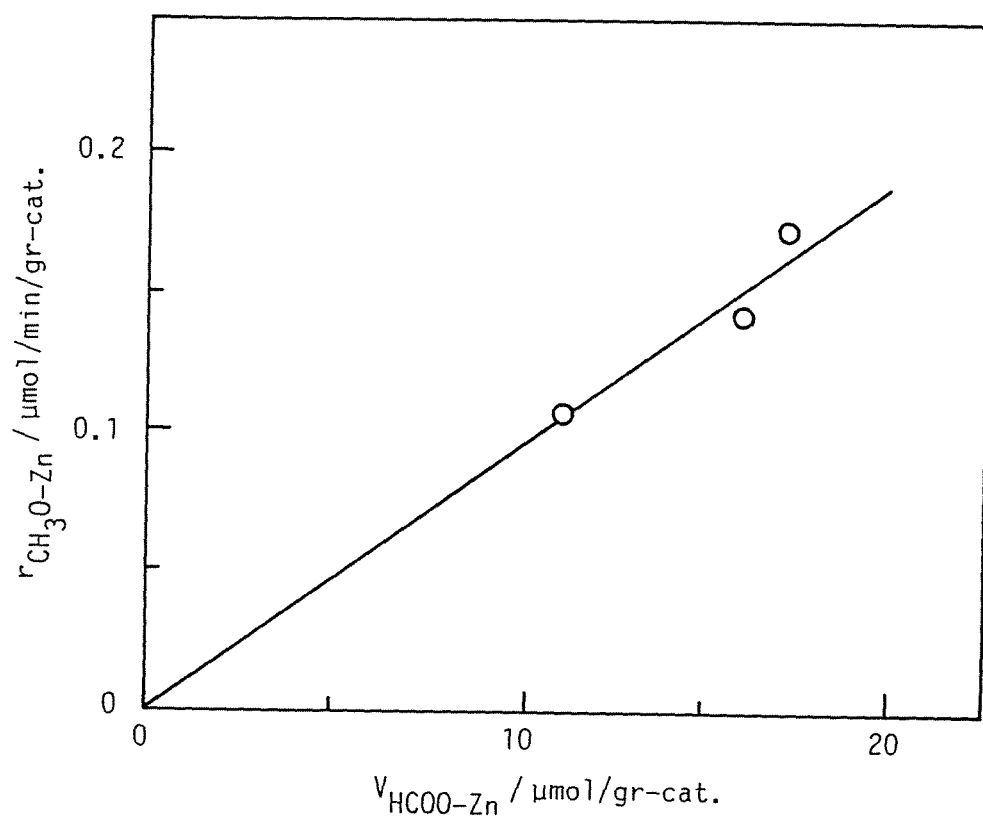


Fig. 4-16. Relationship between the initial rate of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ formation from HCOO-Zn and the amount of HCOO-Zn .

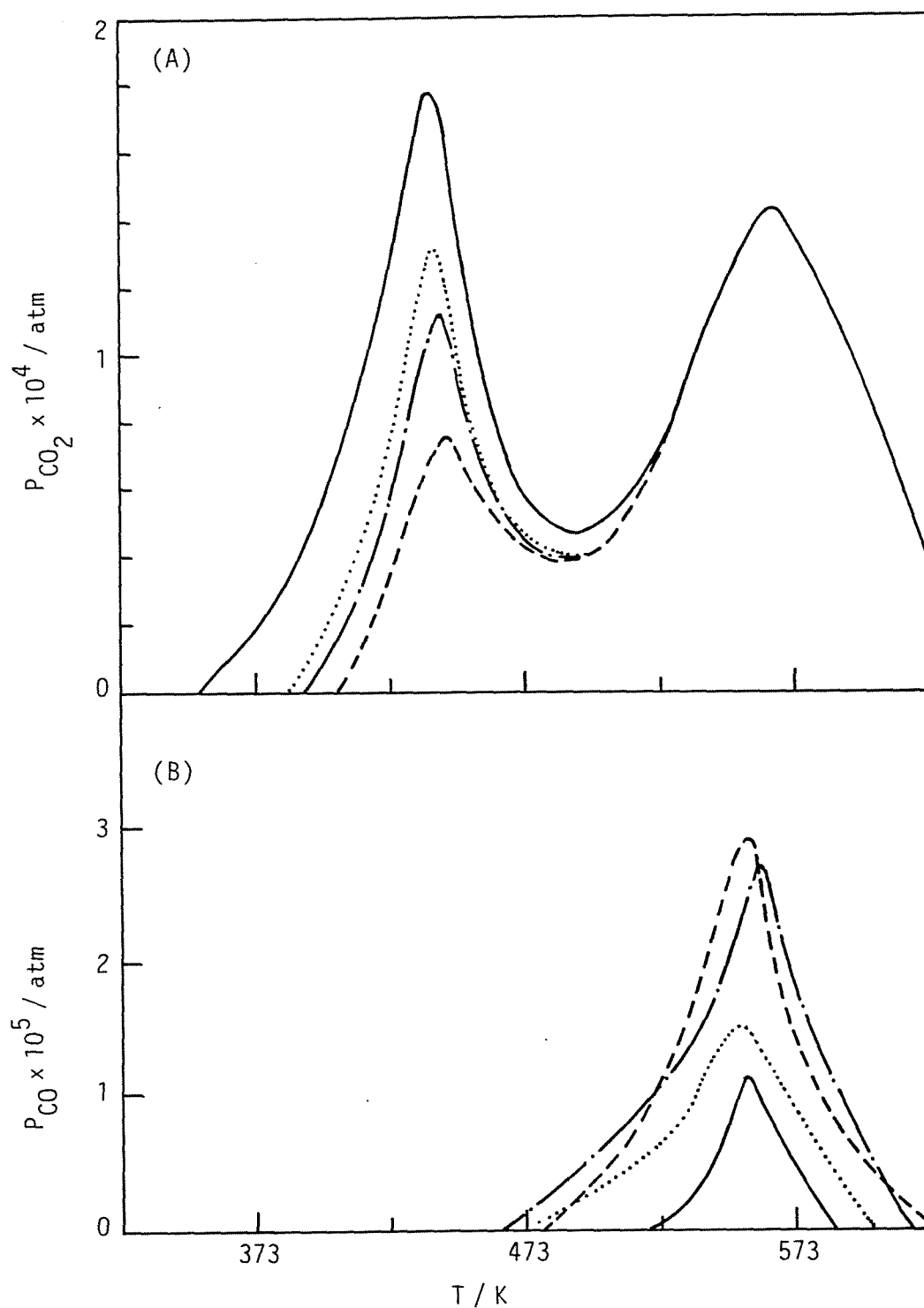


Fig. 4-17. Variation of TPD spectra of (A) CO_2 and (B) CO with time of hydrogenation of HCOO-Cu . Cu/ZnO preadsorbed with HCOO-Cu and HCOO-Zn was treated with a stream containing 0.9 atm of H_2 at 383 K for (—) 0 min, (.....) 3 min, (---) 10 min and (----) 20 min.

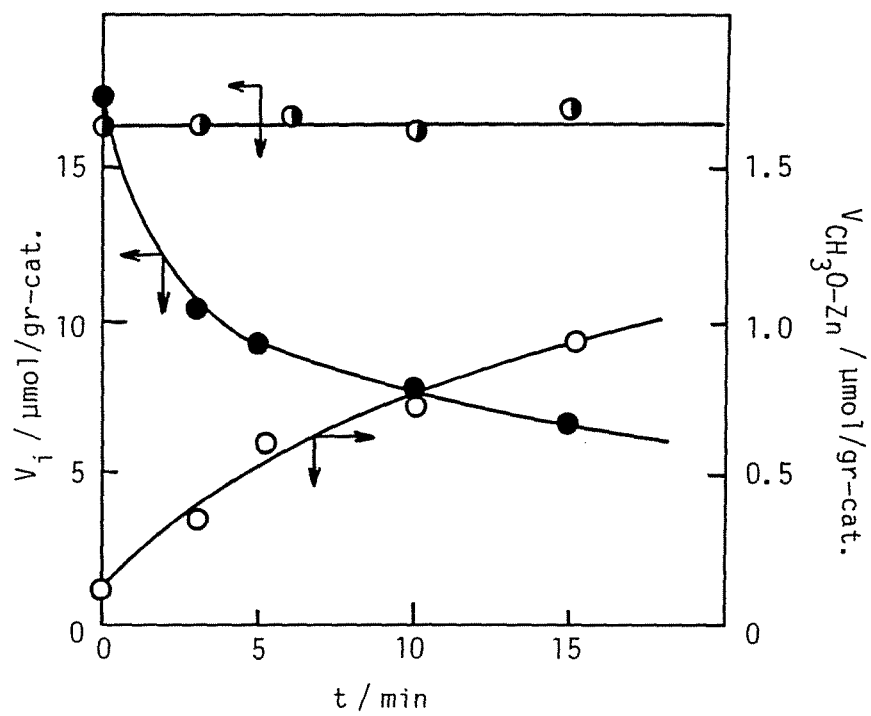


Fig. 4-18. Variation of the amounts of (●) HCOO-Cu , (◐) HCOO-Zn and (○) $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ with time in the course of the H_2 treatment at 383 K. Partial pressure of H_2 was 0.9 atm.

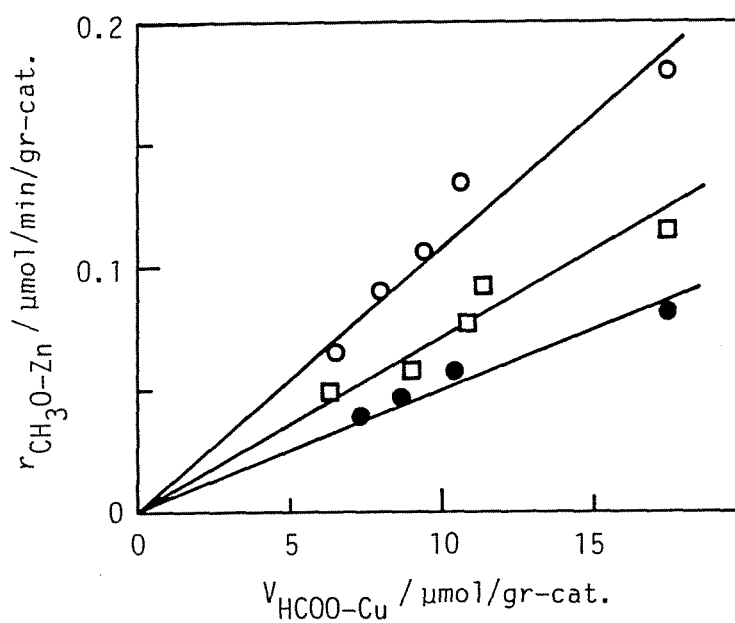


Fig. 4-19. Relationship between the rate of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ formation from HCOO-Cu and the amount of HCOO-Cu at various partial pressure of H_2 . Partial pressure of H_2 was (○) 0.9 atm, (□) 0.5 and (●) 0.3 atm.

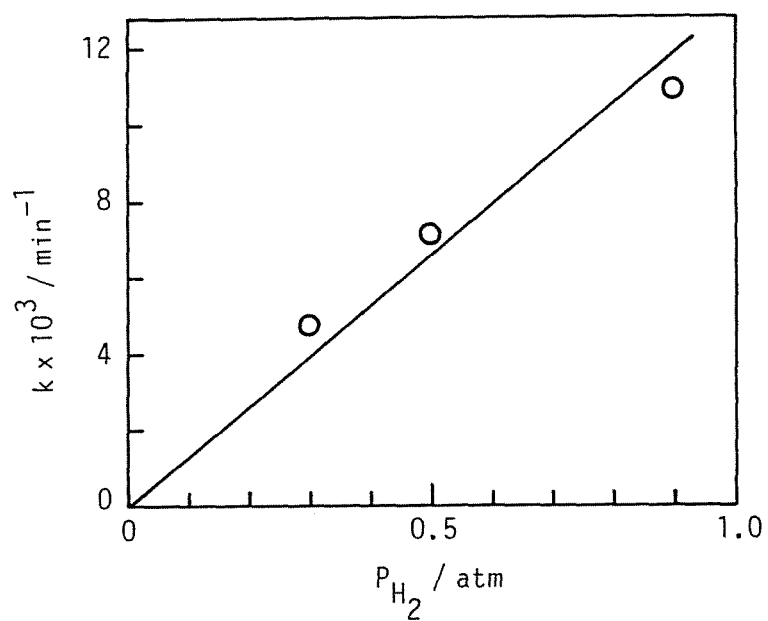


Fig. 4-20. Relationship between the rate constant of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ formation from HCOO-Cu and the partial pressure of H_2 .

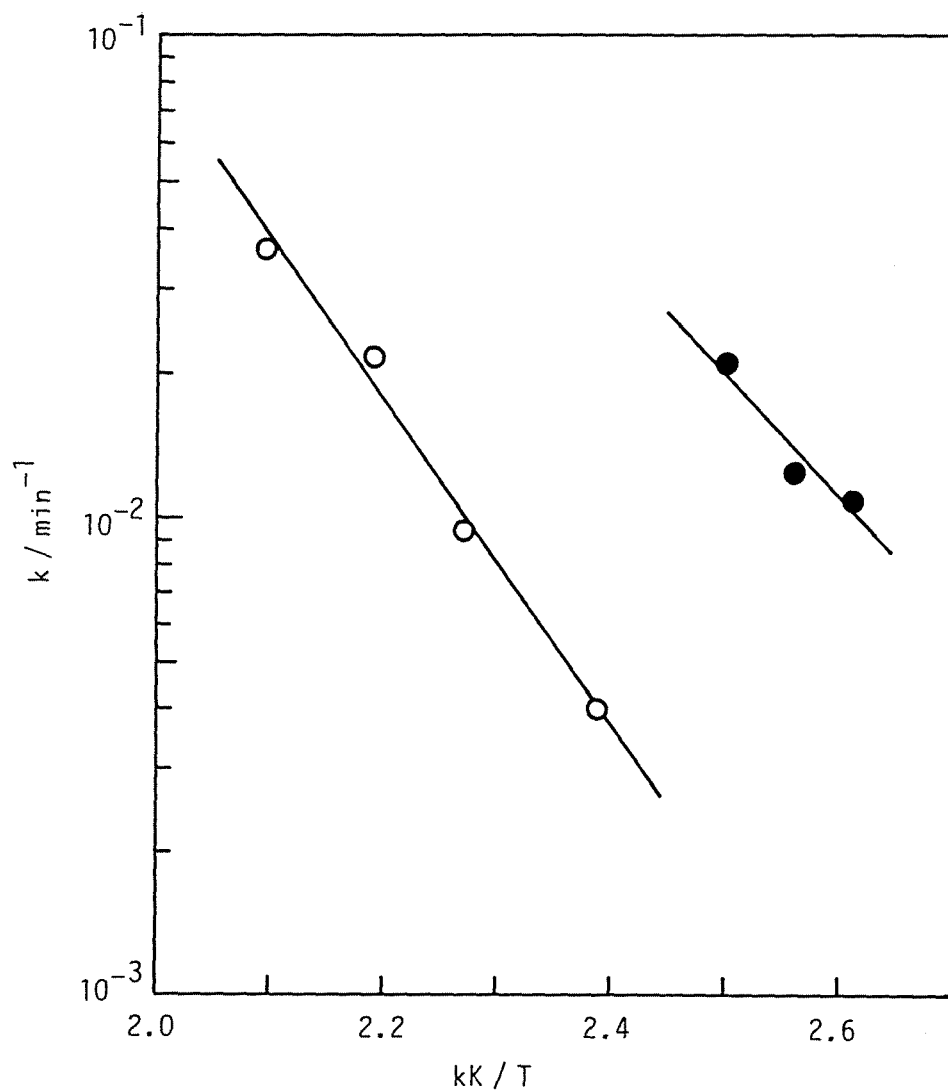


Fig. 4-21. Arrhenius plots of the rate constants of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ formation from (●) HCOO-Cu and (○) HCOO-Zn . The partial pressure of H_2 was 0.9 atm.

iv) メタノール生成

Fig. 4-22 に予め種々の量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ を生成させた Cu/ZnO 触媒に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ガス ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/9$) を導入した場合の メタノール出口分圧の経時変化を示す。予め存在する $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の量が多いほど早く定常値に到達し、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の量が定常反応におけるそれよりも大きい場合にはメタノール生成はいったんオーバーシュートした後に減少し定常となる。一方、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ を生成させた触媒上に CO_2 あるいは H_2 を単独で導入してもメタノールの生成はまったく認められなかった。 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 反応では CH_3OH の他に CO と H_2O が生成する。しかし、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が存在する触媒上に CO のみあるいは CO-H_2 を導入してもメタノールの生成はまったく認められなかった。従って、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ から生成した H_2O がメタノールの生成に関与すると考えられる。

メタノール生成に対する H_2O の関与を検討するために、予め $\text{CO}_2\text{-H}_2$ により $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ を生成させた触媒上に水蒸気を含むヘリウム気流を導入した。Fig. 4-23 に、温度 383 K、水蒸気分圧 1.5×10^{-3} atm の場合の結果を示す。メタノール合成が進行する温度よりかなり低い温度でもメタノールが生成することが分る。このような水蒸気導入に伴うメタノール生成は、438 K でメタノール合成を行った場合の H_2O の出口分圧に相当する条件でも認められた。一方、 HCOO-Cu および HCOO-Zn のみが存在する触媒に水蒸気を導入してもメタノールの生成はまったく認められなかった。Fig. 4-24 に、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ を生成させた触媒上に 383 K で水蒸気を導入した場合の、導入前後の赤外スペクトルの変化を示す。水蒸気の導入により、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に帰属される 2938 および 2825 cm^{-1} の吸収強度が減少することが分る。

既に述べたように、メタノール生成と $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 吸着量は何れも単調に増加し定常値となる経時変化を示した。また、水性ガス転換逆反応による CO の生成およびそれに伴う H_2O の生成は数分で定常となった。したがって、反応系内には反応初期から H_2O が存在することになる。これらより、 CO_2 からのメタノール合成では水性ガス転換逆反応により生成した H_2O による $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の加水分解を経由してメタノールが生成すると結論する。

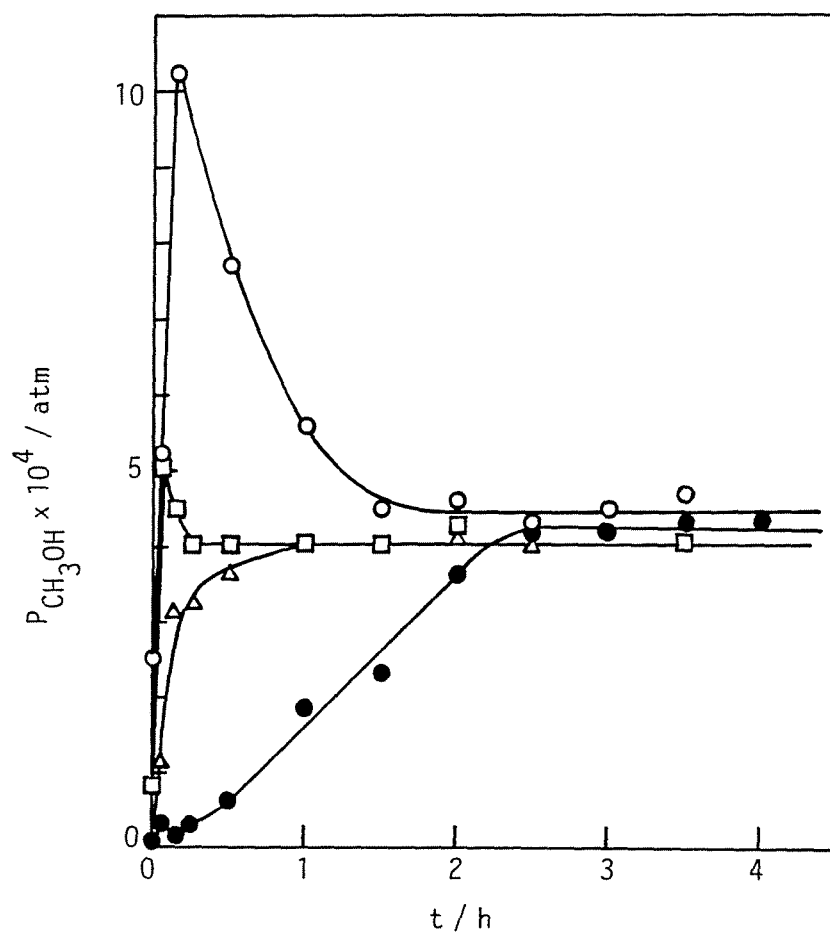


Fig. 4-22. Methanol formation from the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixture over the catalyst which were preadsorbed with various amounts of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$. Amounts of preadsorbed $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ were (●) 0, (Δ) 32.8, (□) 41.0 and (○) 73.8 $\mu\text{mol/gr-cat}$.

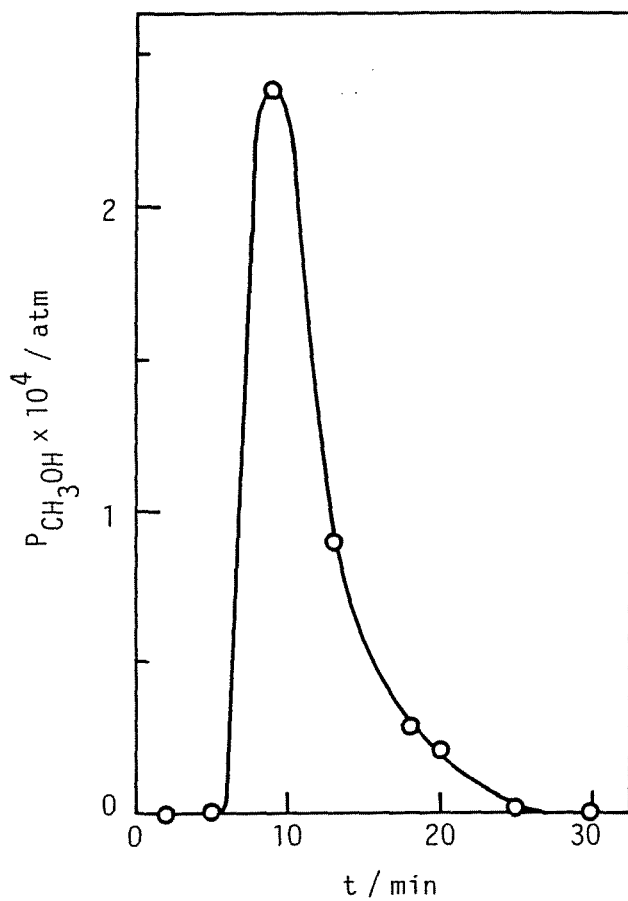


Fig. 4-23. Methanol formation in a helium stream containing 1.2×10^4 atm of H_2O at 383 K over the catalyst preadsorbed with $32 \mu\text{mol/gr-cat.}$

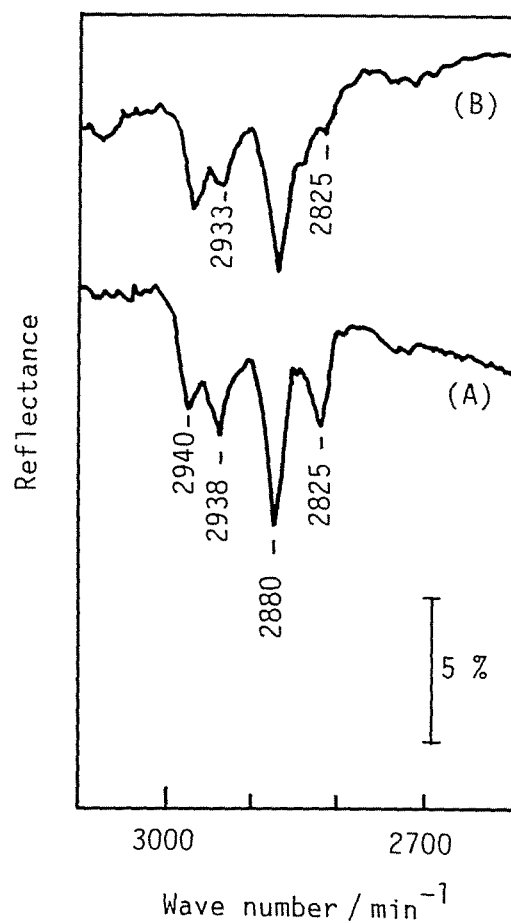


Fig. 4-24. Decrease of the IR absorptions of $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ by feeding H_2O . Spectra were taken (A) before feeding and (B) after feeding. A helium stream containing 1.2×10^{-3} atm of H_2O was fed over the catalyst at 383 K for 20 min.

v) 反応機構

Cu/ZnO 触媒上に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ガスを 383 K で 1 分間導入すると HCOO-Cu および HCOO-Zn が各々 9 および 11 $\mu\text{mol/g-cat.}$ 生成した。これらの値から得られる HCOO-Cu および HCOO-Zn の生成速度は少なくとも各々 9 および 11 $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ となる。一方、438 K でのメタノール生成速度 0.8 $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ およびその活性化エネルギー 43 kJ/mol から外挿して得られる 383 K でのメタノール生成速度は 0.15 $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ であった。ギ酸塩の生成はメタノール合成の 60~75 倍の速さで進行することが分る。また、前節で示したように $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の加水分解は反応温度 438 K よりも低い温度で迅速に進行した。これらの結果より、 CO_2 からのメタノール合成ではギ酸塩が $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に変換するステップが律速であると思われる。そこでメタノール生成速度と 1) および 2) 式で与えられる $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度の比較を行った。

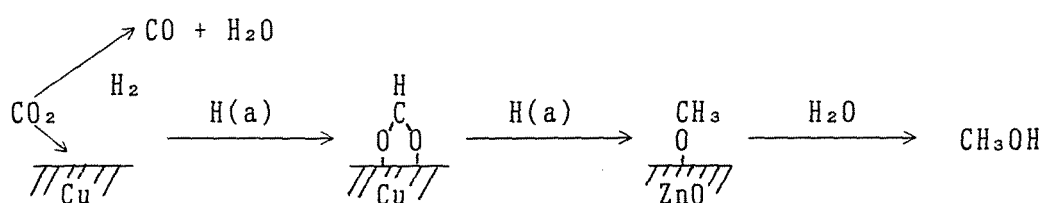
Fig. 4-3 で示した様に、メタノール出口分圧を接触時間に対してプロットするとわずかに凸型の曲線が得られた。本研究の実験条件下では CO_2 の転化率は 1 % 以下であり、またその実験条件下で生成するメタノール分圧の平衡値の 1/10 以下であった。これらの結果は、反応器が微分反応器であるとして取扱い、実測した出口分圧から直ちに速度を求めることができることを示している⁵⁵⁾。したがって、図の凸型の曲線はメタノール生成が生成物による阻害を受けていることを示す。一方、ギ酸塩からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度の測定では、気相中に H_2O あるいは CO などの生成物は認められなかった。そのために、メタノール生成と $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成との速度の比較は阻害の無い条件で行う必要がある。

このような条件での速度を Fig. 4-3 のメタノール出口分圧の曲線の原点における接線より推算すると、反応温度 438 K および水素分圧 0.9 atm の条件では 1.6 $\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ であることが分った。一方、この条件では定常状態で各々 24.6 および 44.3 $\mu\text{mol/gr-cat.}$ の量の HCOO-Zn および HCOO-Cu が触媒上に存在することを先に示した (Fig. 4-8)。これらの量を用い 1) および 2) 式より $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度を求めると、 HCOO-Zn からおよび HCOO-Cu から、各々、0.23 および 3.4 $\mu\text{mol/min gr-cat.}$ の速度で $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成することが分った。 HCOO-Zn からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度は、 HCOO-Cu からの 7 % であることより、メタノール合成に対するこの経路の寄与は少ないと考えられる。一方、ここで求めた HCOO-Cu からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度は定常状態におけるメタノール合成の速度の約 2 倍となっている。

Pritchard ら⁵⁶⁾、および Fu および Somorjai⁵⁷⁾ は、銅単結晶上においては水素が平坦な $\text{Cu}(110)$ 面よりもステップ構造を持つ $\text{Cu}(311)$ 面で多量に吸着す

ることを示している。また、Fu らは⁵⁷⁾は CO_2 が $\text{Cu}(110)$ 面より $\text{Cu}(311)$ 面に多量に吸着することを示している。これらの結果は、 Cu/ZnO 触媒上における CO_2 水素化において水素と CO_2 が表面のステップなどのサイトで競争吸着することを強く示唆する。したがって、 Cu/ZnO 触媒上において共存する CO_2 により水素吸着が阻害されている可能性が考えられる。このことを考慮すれば、 HCOO-Cu からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成とメタノール生成の速度は良く一致していると考えられる。

以上の議論をもとに、 Cu/ZnO 触媒上における CO_2 からのメタノール合成は HCOO-Cu の水素化を経由して進行する以下の機構



により進行すると結論する。 CO_2 はまず Cu 上に吸着し、水素化され HCOO-Cu に変換する。さらに、この HCOO-Cu は水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ となり、これが副反応で生成した水性ガス転換逆反応によって生成した H_2O により迅速に加水分解されてメタノールになる。

iv) 活性点構造

上述した、銅上のギ酸塩 (HCOO-Cu) が水素化され ZnO 上のメトキシ ($\text{CH}_3\text{O-Zn}$) に変換する機構に基づけば、水素化に伴い銅上の吸着種が ZnO 上に移動することになる。

Fig. 4-25 に、種々の Cu/ZnO および ZnO 触媒に室温でメタノールを吸着させた後に行った昇温脱離の CO 脱離ピークを示す。何れの触媒上においても、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の分解脱離に帰属される $\alpha\text{-CO}$ ピークが認められ、そのピーク温度は ZnO 触媒で最も高く、 Cu/Zn 比の増加と共に低温側にシフトする。これらの結果は担体 ZnO 上のメトキシの安定性が Cu の存在により低下することを示すと考えられる。

一方において、Amenomiya および Tagawa は¹⁰⁾、 $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ 触媒上に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ から生成する HCOO-Cu の量が触媒に ZnO を添加すると増加することを示した。同様に、Fu および Somorjai は⁵⁸⁾、 ZnO を蒸着させた Cu 単結晶上でメタノール分解を行い、 ZnO の存在により Cu 上のギ酸塩の量が増加する結果を示した。また、Miller らは²⁵⁾、 Cu/SiO_2 および Cu/ZnO/SiO_2 触媒上で $\text{CO}_2\text{-H}_2$ あるいは $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2$ 反応を行った後に昇温脱離をおこない、 Cu/ZnO/SiO_2 触媒における HCOO-Cu の脱離温度が Cu/SiO_2 触媒における脱離温度よりも 10 K 高いことを示した。彼らは、さらにこれらの触媒および ZnO/SiO_2 触媒上に反応あるいは吸着で生成する吸着種の赤外スペクトル測定を行い、 Cu/ZnO/SiO_2 触媒上においては HCOO-Cu は触媒表面の Cu と ZnO の境界に生成し、その安定性が ZnO の存在で増すことを提案した^{25, 27)}。

以上の結果を考え合わせると、 CO_2 からのメタノール合成は Cu と ZnO の境界で進行することが考えられる。したがって、Table 4-2 で示したようにメタノール生成のターンオーバー頻度が触媒の組成により異なるのは、 Cu と ZnO の混合状態が変化するためであると思われる。また、反応が金属と担体との境界で進行するために、メタノール合成に対する担体の影響が顕著に現れるものと思われる。

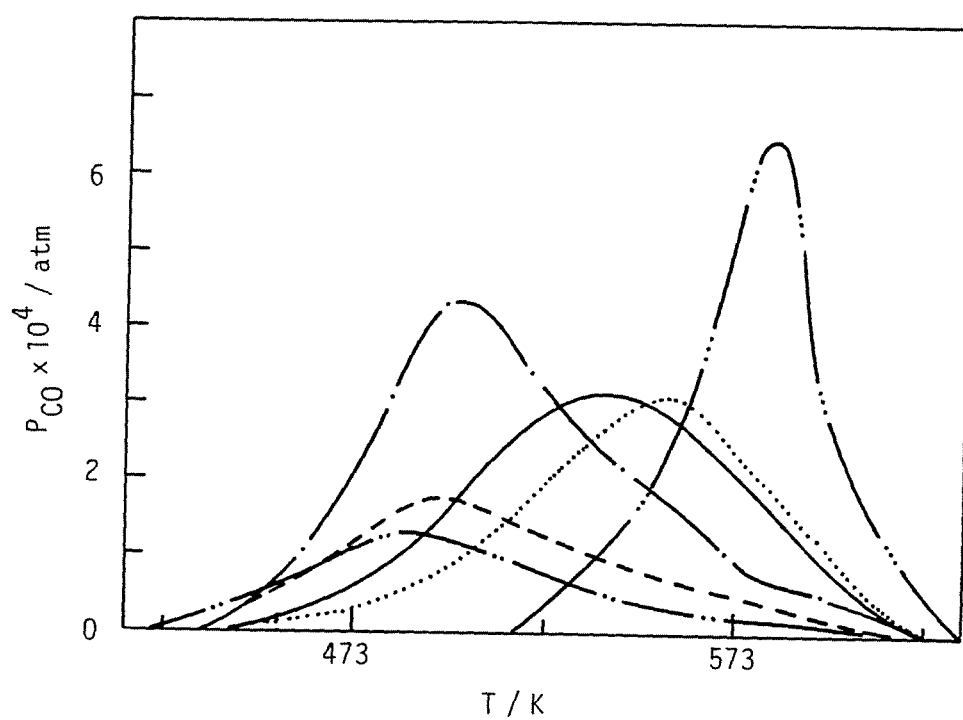


Fig. 4-25. TPD spectra of CO obtained after methanol was adsorbed at room temperature over ZnO (— · — · —), and Cu/ZnO with various composition. Cu/Zn = 1/9 (·····), 3/7 (——), 5/5 (— · — · —), 7/3 (----) and 9/1 (— · — · —).

4-3-2 CO からのメタノール合成の機構

Cu/ZnO 触媒 ($\text{Cu/Zn} = 3/7$) 上で CO-H_2 および $\text{CO}_2\text{-H}_2$ (P_{CO} or $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ atm, $P_{\text{H}_2} = 0.9$ atm) からのメタノール合成を行った場合のメタノール出口分圧の温度変化を Fig. 4-26 に示す。図の温度域では CO_2 からのメタノール合成は CO からのそれより迅速に進行すること、および CO_2 からのメタノール合成の機構を検討した 440 K 近傍では CO からのメタノール合成はまったく進行しないことが分る。

Fig. 4-27 に、触媒上に CO-H_2 ガスを 440 K で 10 時間導入した後得た CO_2 および CO の昇温脱離スペクトルを示す。 CO_2 の脱離スペクトルでは HCOO-Zn に起因するピークのみが認められ、 HCOO-Cu に起因する 443 K の脱離ピークは認められない。一方、CO の脱離スペクトルでは $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に起因するピークのみが認められる。また、このピークは $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系で認められたピークよりも大きく、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ よりも CO-H_2 から多量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成することが分る。

Fig. 4-28 に CO-H_2 反応後の触媒の赤外スペクトルを示す。昇温脱離の結果と対応し HCOO-Cu に帰属される吸収 (2850 cm^{-1}) は認められずに、 HCOO-Zn に帰属される吸収 ($2975, 2880, 2740, 1582, 1383, 1366\text{ cm}^{-1}$) が認められる。また、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に帰属される強い吸収 ($2938, 2825, 1035\text{ cm}^{-1}$) が認められる。この結果は、 CO-H_2 の系では 440 K でメタノールはまったく生成しないにも関わらず、多量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成することを示す。

Fig. 4-29 に、昇温脱離で決定した HCOO-Zn および $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の吸着種の経時変化を示す。 HCOO-Zn の生成量は反応初期からほぼ一定であるのに対し、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成量は時間と共に単調に増加する。反応時間 24 時間で生成した $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系の約 5 倍の量に到達した。Fig. 4-29 から、反応時間 2 時間から少なくとも 10 時間までは $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成量は直線的に増加することが分る。直線の傾きから求めると、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度は $0.1\text{ }\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ であった。この間存在する HCOO-Zn の量は $10\text{ }\mu\text{mol/gr-cat.}$ である。1) 式をもとにこの HCOO-Zn 量における $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度を見積もると $0.098\text{ }\mu\text{mol/min/gr-cat.}$ であった。この速度と図より求めた CO-H_2 からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成速度とは良く一致することが分る。この結果より、 CO-H_2 の系では HCOO-Zn の水素化を経由して $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成すると結論する。

先に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系では $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が加水分解されメタノールに変換することを示した。 CO-H_2 の系では H_2O が生成しないため、多量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成するに

もかからずメタノール生成が認められないものと思われる。事実、CO-H₂ ガスで CH₃O-Zn を生成させた触媒上に水蒸気を導入するとメタノールの生成が認められた。Fig. 4-30 に、CO-H₂ ガスに H₂O を添加し反応を行った場合のメタノール生成の経時変化を示す。CO-H₂ 気流中ではメタノールの生成はまったく認められないにもかかわらず、これに H₂O を添加するとメタノールが生成する。メタノール生成は、H₂O 添加後オーバーシュートした後に減少し定常となり、その後 H₂O の添加を停止すると再び停止する。定常状態におけるメタノール生成速度と添加した H₂O の分圧との関係を Fig. 4-31 に示す。メタノール生成は H₂O 分圧 3×10^{-4} atm で極大を示し、H₂O 分圧がより高い条件では減少する。H₂O 分圧がさらに高い 5×10^{-3} atm の条件ではメタノール生成は全く認められなかった。

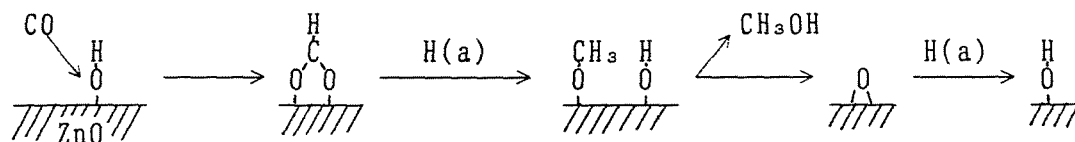
Fig. 4-31 に示すように、H₂O 共存下における CO-H₂ 反応では水性ガス転換反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) により CO₂ が生成する。添加した H₂O の分圧が 6×10^{-4} atm 以下の条件では、入口ガス中に含まれる全ての H₂O が CO と反応し CO₂ に変換した。CO-H₂O-H₂ 反応では、一旦生成した CO₂ がさらに水素化されメタノールに変換する可能性が考えられる。Fig. 4-32 に接触時間を変えて反応を行った場合の CH₃OH および CO₂ の出口分圧を示す。CO₂ 出口分圧は接触時間によらず一定であるのに対し、メタノールの出口分圧は接触時間と共に直線的に増加する。この CO₂ からメタノールが生成する場合には、接触時間の増加と共にメタノール出口分圧が増加し、その増加分と等しく CO₂ 出口分圧が減少することになる。しかし、図から明らかなように、CO₂ 出口分圧のそのような減少はまったく認められない。また、CO₂ からのメタノール合成の速度は、第 2 章で示したように (Table 2-12)、CO₂ 分圧の 0.33 次に比例する。これをもとに、先に行った CO₂ からのメタノール合成の結果を外挿し、CO₂ 分圧 3×10^{-4} atm、接触時間 0.01 gr-cat.·min/cm³ におけるメタノール出口分圧を求めると、その値は図に示したメタノール出口分圧の 20 % 以下であった。したがって、これらの結果より、CO-H₂O-H₂ ガス中では CO₂ を経由せずに CO からメタノールが生成すると結論した。

これらは 440 K における結果であるが、Fig. 4-26 に見られるように反応温度が 460 K 以上になるとゆっくりメタノールが生成する。高温度においてはメタノールの生成は CH₃O-Zn と表面の ZnO 上の OH 基との反応でメタノールが生成すると思われる。

ZnO 上では表面 OH 基と CO の反応でギ酸塩が生成することが知られている^{43, 44)}。さらに、Edwards および Schrader は¹¹⁾、Cu/ZnO 触媒上において CO のみから ZnO 上のギ酸塩が生成することを赤外分光法を用いて示した。これらの

結果から、本研究で用いた触媒上においてもこの反応で HCOO-Zn が生成すると考えられる。

以上より、 Cu/ZnO 触媒上での CO からのメタノール合成は以下の機構



で進行すると結論する。すなわち、 CO は表面の ZnO 上の OH 基と反応し HCOO-Zn となり、これが水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に変換する。その後、このようにして生成した $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は表面 OH 基と反応し、メタノールに変換する。

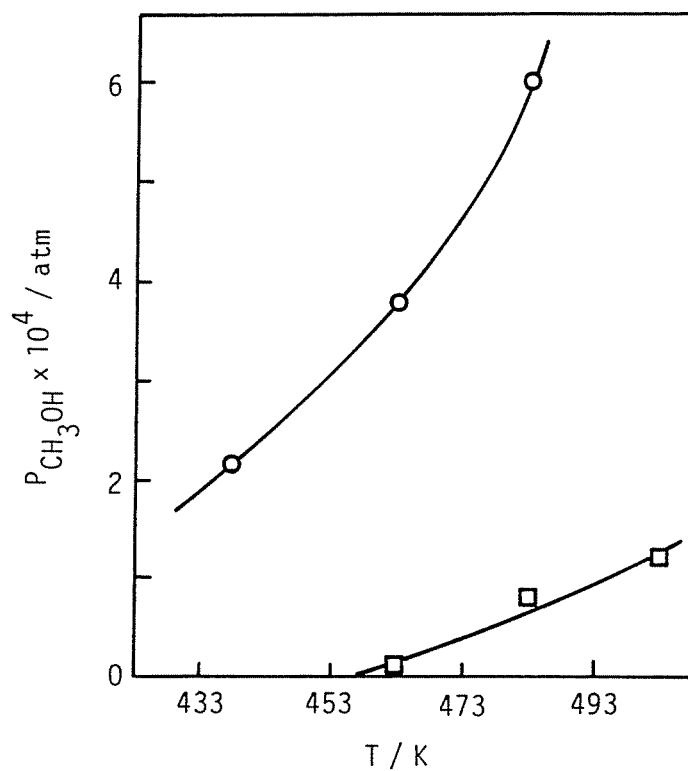


Fig. 4-26. Outlet partial pressure of CH_3OH formed from $\text{CO}_2\text{-H}_2$ (○) and from CO-H_2 (□) versus the reaction temperature.

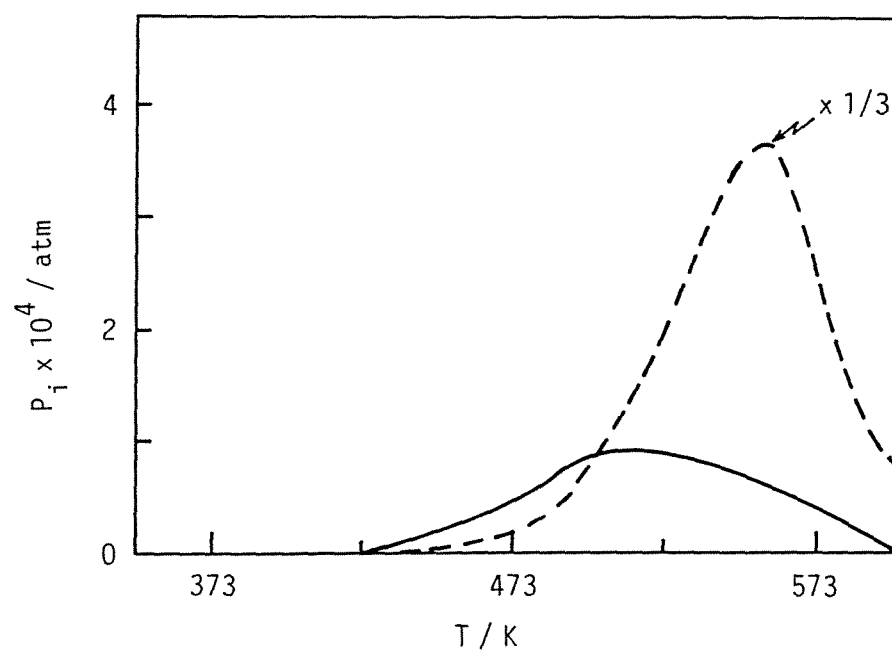


Fig. 4-27. TPD spectra of CO_2 (—) and CO (---) over Cu/ZnO obtained after the treatment with the CO-H_2 mixture at 440 K for 10 h.

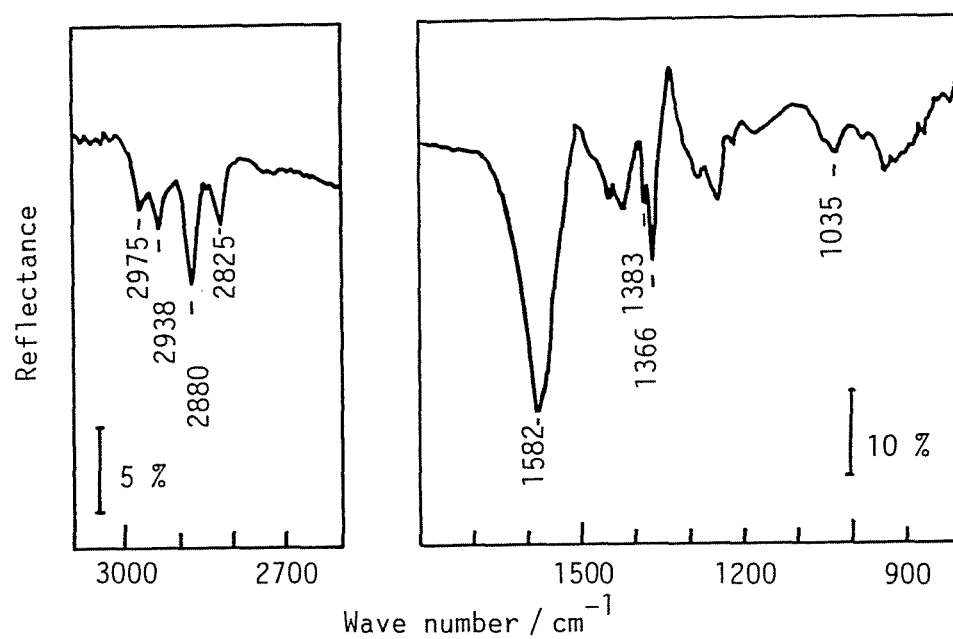


Fig. 4-28. IR spectra of the catalyst obtained after the CO-H₂ reaction was carried out at 440 K for 10 h.

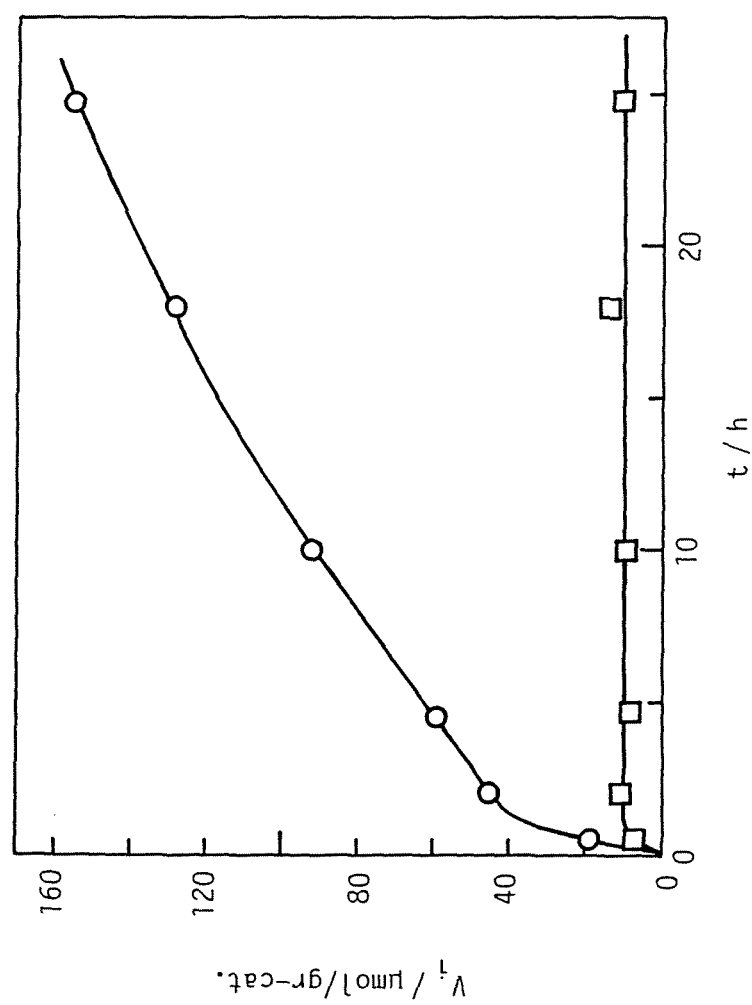


Fig. 4-29. Variation of the amounts of HCOO-Zn (□) and CH₃O-Zn (o) with time in the course of the treatment with CO-H₂ at 440 K.

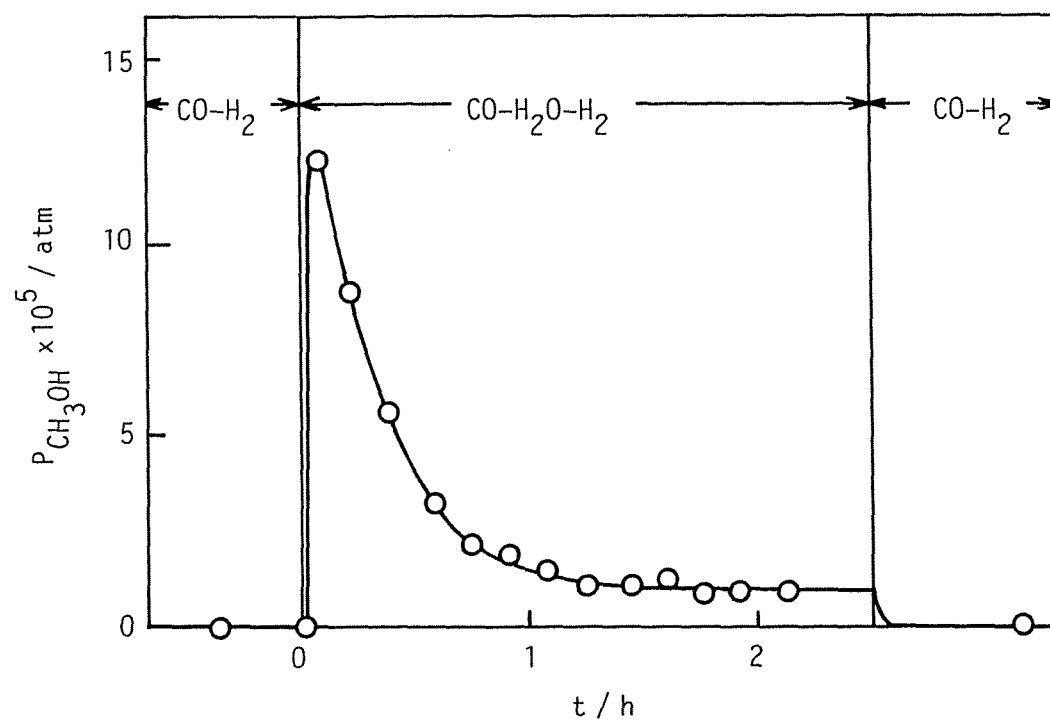


Fig. 4-30. Variation of the partial pressure of methanol with time. A mixture of CO-H₂ was switched to that of CO-H₂O-H₂, and after a steady state was attained supply of H₂O was stopped. The partial pressure of H₂O was 4×10^{-4} atm and the reaction temperature was 440 K.

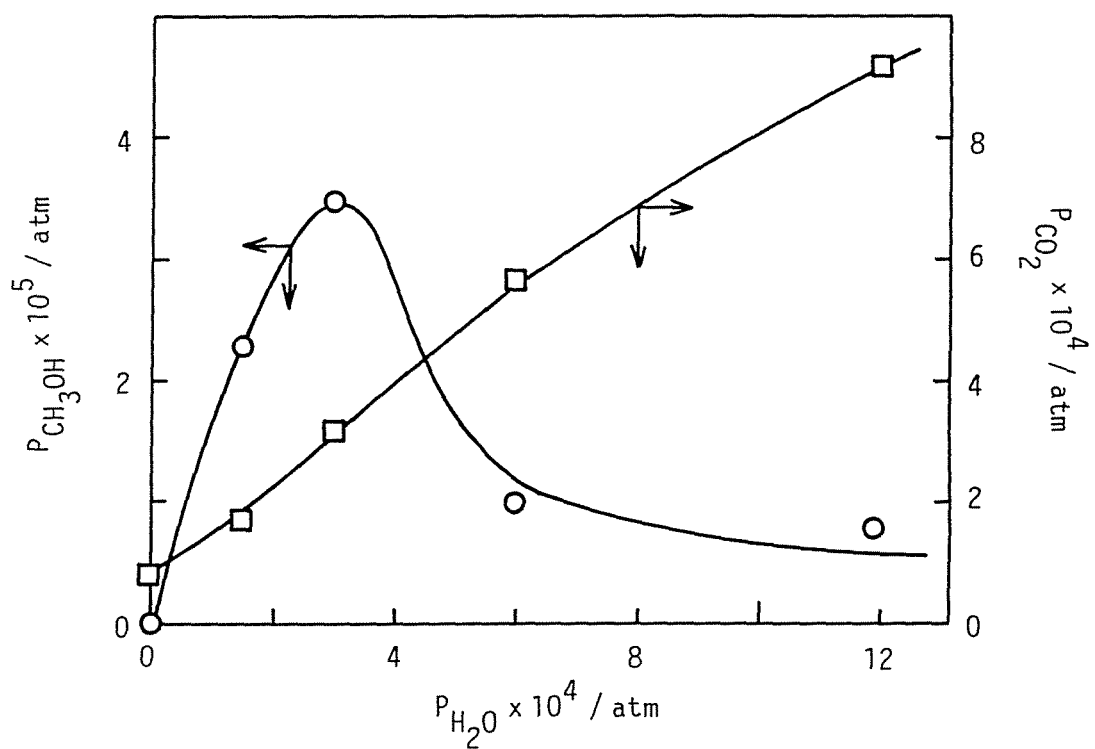


Fig. 4-31. Effect of the partial pressure of H_2O on the formation of methanol ($\circ$) and CO_2 ($\square$) from $CO-H_2O-H_2$.

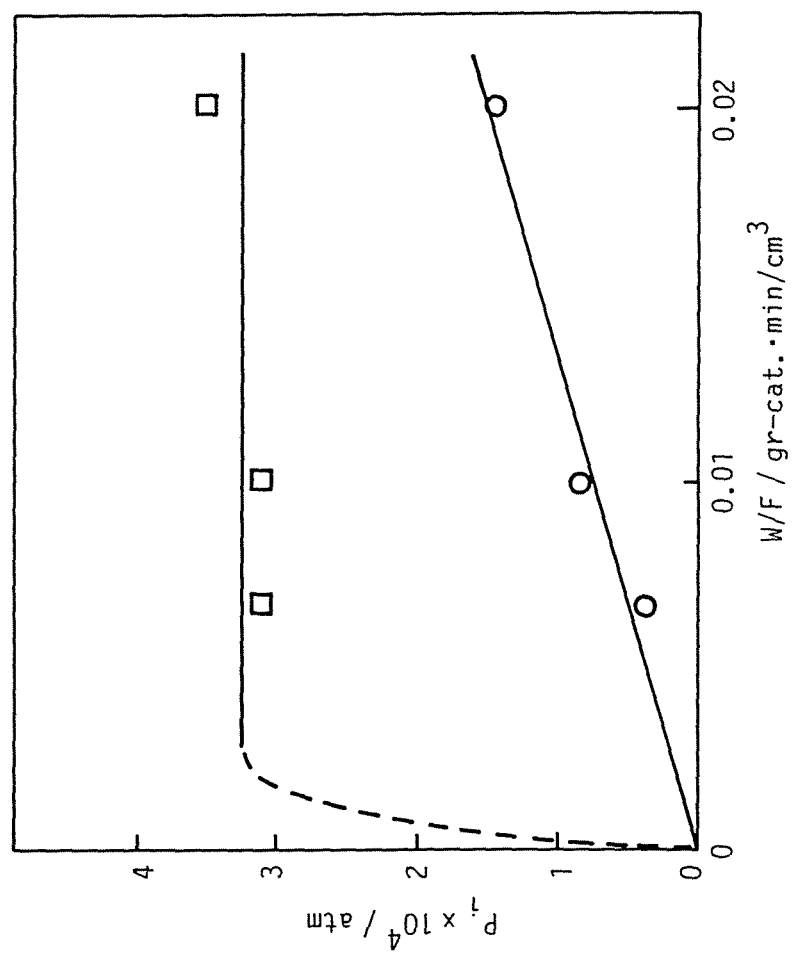


Fig. 4-32. Outlet partial pressure of CH_3OH (o) and CO_2 (□) formed from the $\text{CO-H}_2\text{O-H}_2$ mixture as function of W/F .

4-3-3 CO_2 からのメタノール合成と CO からのそれとの速度の差異

4-3-1 節で、 CO_2 からのメタノール合成は HCOO-Cu の水素化を経由して進行することを結論した。一方、 CO からのメタノール合成では HCOO-Cu は生成せずに、 HCOO-Zn の水素化を経由して反応が進行することを 4-3-2 節で結論した。本研究の実験条件では、 HCOO-Cu からの $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ 生成は HCOO-Zn からのそれよりも約 10 倍の速さで進行し (Fig. 4-21)、その際、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は生成するが気相にはメタノールは認められなかった。したがって、 CO_2 からのメタノール合成と CO からのそれとの速度が異なる要因として、反応に関与するギ酸塩の反応性の違いおよび $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の加水分解速度の違いが挙げられる。特に、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ からメタノールへのステップの速度が、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ の系と比較し、 CO-H_2 系で極めて遅いことから、速度の違いに対する決定的な因子は反応系内の H_2O の存在の有無であると思われる。

参考文献

- 1) K. Klier, in "Advances in Catal." (Eds. D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz) Vol. 31, p. 243, Academic Press, London, 1982.
- 2) J. C. J. Bart and R. P. A. Sneeden, Catal Today, 2 (1987) 1.
- 3) P. J. Denny and D. A. Whan, Catalysis London, 2 (1978) 46.
- 4) H. H. Kung, Catal. Rev.-Sci. Eng., 22 (1980) 235.
- 5) G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. R. Jennings, M. S. Spencer and K. C. Waugh, Appl. Catal. 36 (1988) 1.
- 6) 荒川裕則、触媒、31 (1989) 558.
- 7) G. Chinchin, K. Mansfield and M. S. Spencer, Chemtech, (1990) 693.
- 8) K. C. Waugh, Catalysis Today, 15 (1992) 51.
- 9) 斎藤昌弘、触媒、35 (1993) 485.
- 10) Y. Amenomiya and T. Tagawa, in "Proc. of 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin, 1984" vol. 2, p. 47, Verlag Chemie, Weinheim.
- 11) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Phys. Chem., 88 (1984) 5620.
- 12) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Catal., 94 (1985) 175.
- 13) T. Tagawa, G. Pleizier and Y. Amenomiya, Appl. Catal., 18 (1985) 285
- 14) H. Idriss, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kiennemann, A Vallet, C. Chauvin, J. C. Lavalley, and P. Chaumette., J. Mol. Catal., 42 (1987) 205.
- 15) J. Saussey and J. C. Lavalley, J. Mol. Catal., 50 (1989) 343.
- 16) M. E. Fakley, J. R. Jennings and M. S. Spencer, J. Catal., 118 (1989) 485.
- 17) C. Chauvin, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Idriss, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, A. Vallet, P. Chaumette and P. Courty, J. Catal., 121 (1990) 56.
- 18) A. Kiennemann, H. Idriss, J. P. Hindermann, J. C. Lavalley, A. Vallet, P. Chaumette and P. Courty, Appl. Catal., 59 (1990) 165.
- 19) R. Burch, S. E. Golunski and M. S. Spencer, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 2683.
- 20) R. Burch, S. Chalker and J. Pritchard, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 193.

- 21) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 2785.
- 22) 荒川裕則、狭山和弘、岡部清美、下村欣也、萩原弘之、触媒、33 (1991) 103.
- 23) S. Fujita, M. Usui, E. Ohara and N. Takezawa, Catal. Lett., 13 (1992) 349.
- 24) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, Catal. Lett., 14 (1992) 289.
- 25) G. J. Millar, C. H. Rochester, S. Bailey and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 2085.
- 26) S. G. Neophytides, A. J. Marchi and G. F. Froment, Appl. Catal. A, 86 (1992) 45.
- 27) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 2257.
- 28) W. R. A. M. Robinson and J. C. Mol., Appl. Catal. A, 98 (1993) 81.
- 29) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Catal., 142 (1993) 263.
- 30) G. A. Vedage, R. Pitchai, R. G. Herman and K. Klier, in "Proc. 8th Intern. Congress on Catalysis, Berlin, 1984" vol. 2, p. 47, Verlag Chemie, Weinheim.
- 31) C. Chauvin, J. Saussey, J. C. Lavalley, H. Idriss, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, A. Vallet, P. Chaumette and P. Courty, J. Catal., 121 (1990) 56.
- 32) H. Idriss, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Kienemann, A. Vallet, C. Chauvin, J. C. Lavalley and P. Chaumette, J. Mol. Catal., 42 (1987) 205.
- 33) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko and T. P. Kobylinski, J. Catal., 56 (1979) 407.
- 34) P. Porta, G. Fierro, M. Lo Jacono and G. Moretti, J. Catal., 109 (1988) 367.
- 35) J. J. F. Scholten and J. A. Konvalinka, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 2465.
- 36) G. Sengupta, D. K. Gupta, M. L. Kundu and S. P. Sen, J. Catal., 67 (1981) 223.

- 37) J. W. Evans, M. S. Wainright, A. J. Bridgewater and D. J. Young, Appl. Catal., 7 (1983) 75.
- 38) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Mulienberg, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy." Perkin-Elmer, 1979.
- 39) B. A. Sexton, Surf. Sci., 88 (1979) 319.
- 40) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 1491.
- 41) A. Ueno, T. Onishi and K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 756.
- 42) J. F. Edwards and G. L. Schrader, J. Phys. Chem. 89 (1985) 782.
- 43) G. Hussain and N. Sheppard, Spectrochim. Acta 43A (1987) 1631.
- 44) T. Shido and Y. Iwasawa, J. Catal., 129 (1992) 343.
- 45) T. Shido and Y. Iwasawa, J. Catal., 140 (1993) 575.
- 46) A. Ueno, T. Onishi and K. Tamaru, Trans. faraday Soc., 67 (1971) 3585.
- 47) N. Takezawa and H. Kobayashi, J. Catal., 28 (1973) 335.
- 48) D. L. Roberts and G. L. Griffin, J. Catal., 101 (1986) 201.
- 49) J. Saussey, J. C. Lavalley and C. Bovet, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 78n(1982) 1457.
- 50) J. H. Taylor and C. H. Amberg, Can. J. Chem., 39 (1961) 535.
- 51) L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species." Academic Press, London, 1966.
- 52) G. J. Millar, C. H. Rochester, S. B. Bailey and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 1109.
- 53) G. J. Millar, C. H. Rochester and K. C. Waugh, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1993) 1467.
- 54) P. A. Taylor, P. B. Ramussen, C. V. Ovesen, P. Stoltze and I. Chorkendorff, Surf. Sci., 261 (1992) 191.
- 55) O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering." Willey, New York, 1972.
- 56) J. Pritchard, R. Catteric and R. K. Gupta, Surf. Sci., 53 (1975) 1.
- 57) S. S. Fu and G. A. Somorjai, Surf. Sci., 262 (1992) 68.
- 58) S. S. Fu and G. A. Somorjai, J. Phys. Chem., 96 (1992) 4542.

第5章 水性ガス転換逆反応の機構

5-1 緒言

水性ガス転換反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) およびその逆反応は、炭化水素あるいは石炭の水蒸気改質で得られる水性ガス中の CO/H_2 比の調節に用いられ、工業的に重要な反応である¹⁾。Cu/ZnO 系触媒はメタノール合成のみならずこれらの反応に対しても高い活性を示す。

銅触媒上のこれらの反応の機構については、ギ酸塩が中間体であるという機構²⁻⁹⁾ と表面の酸化還元で進行するという機構⁹⁻²⁰⁾ の二つが提案されており、未だに決着が付いていないのが現状である。

最近、ICI の研究グループ^{12, 14, 15)} あるいは Campbell ら^{18, 20)} は、銅の粉末あるいは単結晶上で CO_2 が解離し CO が生成することを報告している。また、銅単結晶上^{21, 22)} あるいは種々の銅触媒上²³⁾ にギ酸の吸着で生成したギ酸塩は、昇温脱離実験では CO_2 と H_2 のみに分解し、 CO をまったく生成しないことも報告されている。これらの結果から、銅触媒上の水性ガス転換逆反応ではギ酸塩は反応に関与しないと考えられる。

本章では、昇温脱離法、 CO_2 による酸化、 N_2O 滴定、光電子分光法、および拡散反射赤外分光法により Cu/ZnO 触媒上における表記反応の機構を明らかにする。

5-2 実験方法

1) 触媒調製

実験には、Cu/ZnO (Cu/Zn = 3/7)、ZnO および Cu/SiO₂ (25 wt%-Cu) 触媒を用いた。

Cu/ZnO および ZnO 触媒は前章と同様に各々共沈および沈殿法で調製した。一方、Cu/SiO₂ 触媒は SiO₂ 担体 (ジーエルサイエンス社製) に銅アンミン錯体を含浸させて調製した。触媒の焼成および還元は前章の Cu/ZnO 触媒と同じ条件で行った。

2) 反応およびCO₂ による酸化

反応および CO₂ による酸化には前章と同じ反応装置を用いた。焼成後の触媒 2 g を所定の条件で水素還元した後に、全流速 100 cm³/min、CO₂/H₂ = 1/9 の条件で反応を行った。CO₂ による酸化およびその後の H₂ による還元は、反応と同じ接触時間で、各々の分圧 0.1 および 0.9 atm の条件で行った。この際、希釈ガスとしてヘリウムを用いた。反応管出口ガスの分析にはガスクロを用いた。

3) 昇温脱離実験

昇温脱離実験は、前章と同じ装置を用い、全く同じ条件で行った。

4) 光電子分光法

前章と同じ装置を用いて触媒の XPS および XAES スペクトルを測定した。還元後 CO₂ により不動態化した触媒を、金蒸着した Ni ホルダーにプレスし、装置付属の反応用チャンバー内に装着した。その後触媒を水素気流中 523 K で再還元した後に、所定の処理を行った。処理後の触媒を測定用チャンバー内に真空中移動し、室温でスペクトル測定を行った。X 線源には Mg-K α を用いた。スペクトルの帯電シフトの補正は、試料表面に生成した微量炭素の C_{1s} ピーク 電子の結合エネルギー (285.0 eV) を基準として行った。

5) 赤外分光法

反応、CO₂ による酸化あるいはその後の水素還元を行った触媒について CO 吸着を行い、前章と同じ装置を用いてその拡散反射赤外スペクトルを測定した。CO 吸着は CO 気流 (0.1 atm) 中室温で行った。その後、気相の CO をヘリウムで除去した後にスペクトルを測定した。吸着 CO のスペクトルは、得られたスペク

トルから、水素還元後 593 K で 20 分間ヘリウム処理を行った触媒のそれを差し引くことにより得た。

5-3 結果および考察

1) 反応および昇温脱離

Fig. 5-1 に、Cu/ZnO 触媒上に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを 438 K で導入した場合のメタノールおよび CO 出口分圧の経時変化を示す。CO の生成はオーバーシュートした後に定常となるのに対し、メタノール生成は単調にゆっくりと増加し、定常となる。既に前章で、このような CO 生成とメタノール生成の経時変化の違い、および種々異なる接触時間で反応を行った結果から CO とメタノールが異なる経路で生成することを結論した。

Fig. 5-2 に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 反応の後に行った TPD の結果を示す。二つの CO_2 の脱離ピークが 443 K および 563 K に、CO の脱離ピークが 573 K に認められる。これらの温度域で H_2 の脱離も認められた。前章で述べたように、赤外分光法の結果からこれらの脱離ピークを、各々 HCOO-Cu 、 HCOO-Zn および $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の分解に帰属した。したがって、昇温脱離の結果から、Fig. 5-1 の反応温度では HCOO-Zn および $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は変化せずに HCOO-Cu のみが素早く分解すること、およびその分解の生成物は CO_2 と H_2 のみであることが分る。 HCOO-Cu の分解で CO が生成しないという事実は、Iglesia ら²³⁾が Cu および Cu/SiO₂ 触媒上で得た結果と一致する。このことより、反応にギ酸塩は関与しないと考えられる。

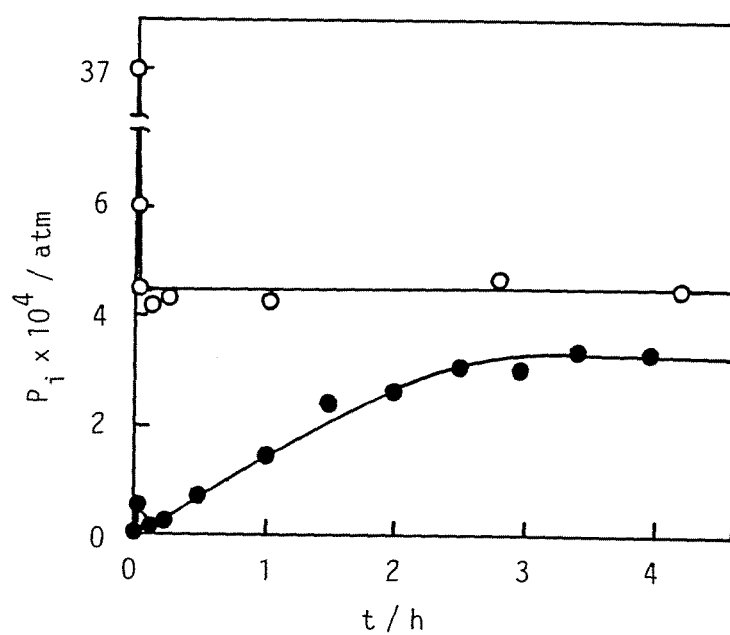


Fig. 5-1. Variation of the outlet partial pressure of CH₃OH (●) and CO (○) with time. CO₂-H₂ reaction was carried out at 438 K.

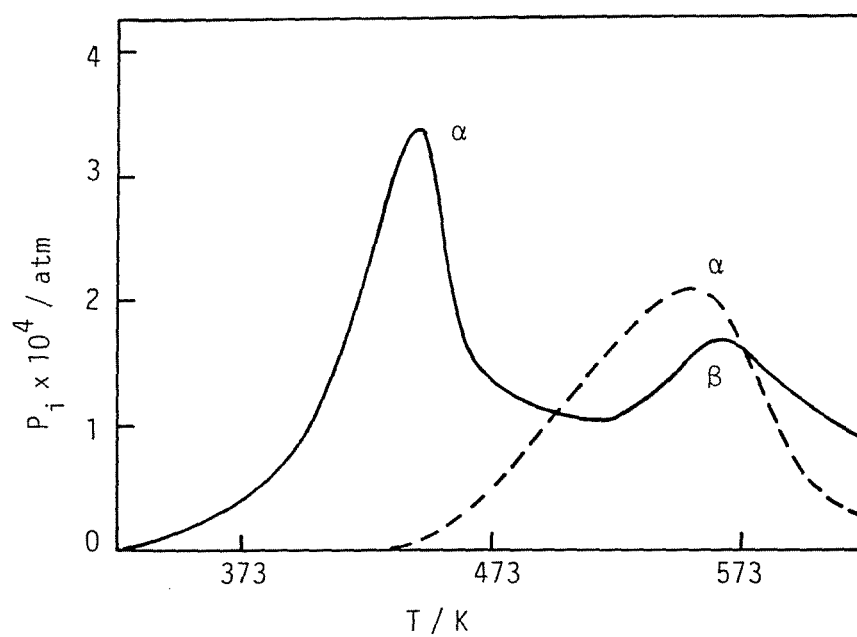


Fig. 5-2. TPD spectra of CO_2 (—) and CO (---) obtained after the $\text{CO}_2\text{-H}_2$ reaction was carried out at 438 K for 4 h.

2) CO₂ による酸化

Fig. 5-3 に、触媒上に CO₂ 気流 (0.1 atm) を 438 K で導入した結果を示す。触媒上に CO₂ を導入すると CO のみが生成し、CO₂ により触媒が酸化され、触媒上に酸素種が生成することが示唆される。その後、この触媒上に水素気流を導入すると H₂O のみが出口ガス中に認められた (Fig. 5-4)。Fig. 5-5 に、水素気流中で生成した H₂O の総量を CO₂ 気流中で生成した CO のそれに対しプロットした。図より、CO の生成量と H₂O の生成量はよく一致することが分る。これより Cu/ZnO 触媒では CO₂ による酸化および水素による還元が進行し、CO₂ から生成した酸素種は全て水素により還元され H₂O に変換することを結論する。

ZnO 触媒上に CO₂ を導入しても CO の生成はまったく認められなかった。これに対し、Cu/SiO₂ 触媒では CO₂ からの CO 生成が認められた。これらより、CO₂ と H₂ による酸化還元は Cu 上で進行していることが強く示唆される。

CO₂ と H₂ による表面の酸化還元をより明らかにするために、更にいくつかの実験を行った。CO₂ の解離により予め種々の量の酸素種を生成させた触媒上に残存する表面金属銅の量を 333 K における N₂O 滴定 ($N_2O + 2Cu \rightarrow N_2 + Cu_2O$) により決定した^{24, 25)}。Fig. 5-6 に N₂O 滴定により生成した窒素の総量と予め生成させた酸素種の量との関係を示す。窒素生成量は酸素量の増加と共に 1:1 の比で減少することが分る。N₂O は金属銅と反応して表面に 1 価の酸化銅を生成する²⁶⁾ ことが知られている。したがって、Fig. 5-6 の結果は、CO₂ 酸化により触媒表面に 1 価の酸化銅が生成することを強く示唆する。

CO₂ 酸化による銅表面の状態変化を追跡するために XPS および XAES 測定を行った。水素還元後の触媒の Cu(LMM) オージェスペクトルを Fig. 5-7-A に示す。金属銅に起因するピークが 918.8 eV に認められる。この触媒上に 438 K で CO₂ 気流を 1 h および 4 h 導入した後に得たスペクトルを B および C に示す。CO₂ による酸化により金属銅に起因する 918.8 eV のピーク強度が減少し、1 価の銅に起因する 917.2 eV のピーク強度が徐々に増大する。酸化後の触媒を水素により再還元するとスペクトル A とまったく同じスペクトルが得られた。これらの結果は、CO₂ 酸化により表面に 1 価の酸化銅が生成し、これが水素により再び金属銅に還元されることを示す。

さらに、CO₂ 酸化による 1 価の銅の生成を確認するために吸着 CO の赤外スペクトルの測定を行った。還元後の触媒上に室温で CO を導入し、気相の CO をヘリウムで除去した後に得られたスペクトルを Fig. 5-8-A に示す。金属銅に吸着した CO に帰属される 2090 および 2106 cm⁻¹ の吸収²⁷⁻³⁰⁾ が ZnO に吸着した CO に帰属される 2178 cm⁻¹ の吸収³¹⁾ と共に認められる。438 K で 1 h の

CO₂ 酸化および 10分間のヘリウム処理を行った触媒上に室温で CO を導入し、気相の CO をヘリウムで除去した後に得られたスペクトルを Fig. 5-8-B に示す。金属銅および ZnO に吸着した CO に帰属される吸収の他に、1 価の銅に吸着した CO に帰属される 2135 cm⁻¹ の吸収³²⁻³⁵⁾ が新たに認められる。この 2135 cm⁻¹ の吸収は水素で再還元した触媒では消失した。以上の XAES および赤外分光法で得られた結果より、CO₂ による酸化により表面上に 1 価の酸化銅が生成し、これが水素導入により再び金属銅に還元されることを結論する。

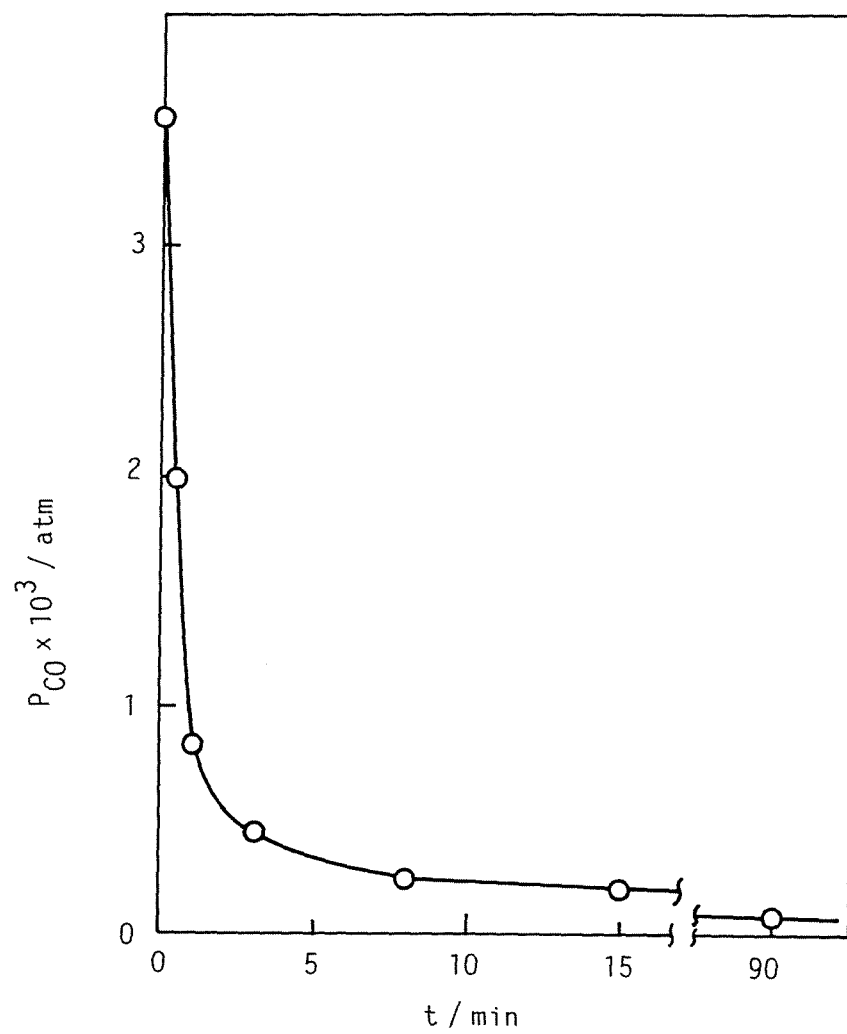


Fig. 5-3. CO formation from CO_2 over Cu/ZnO at 438 K.
Partial pressure of CO_2 was 0.1 atm.

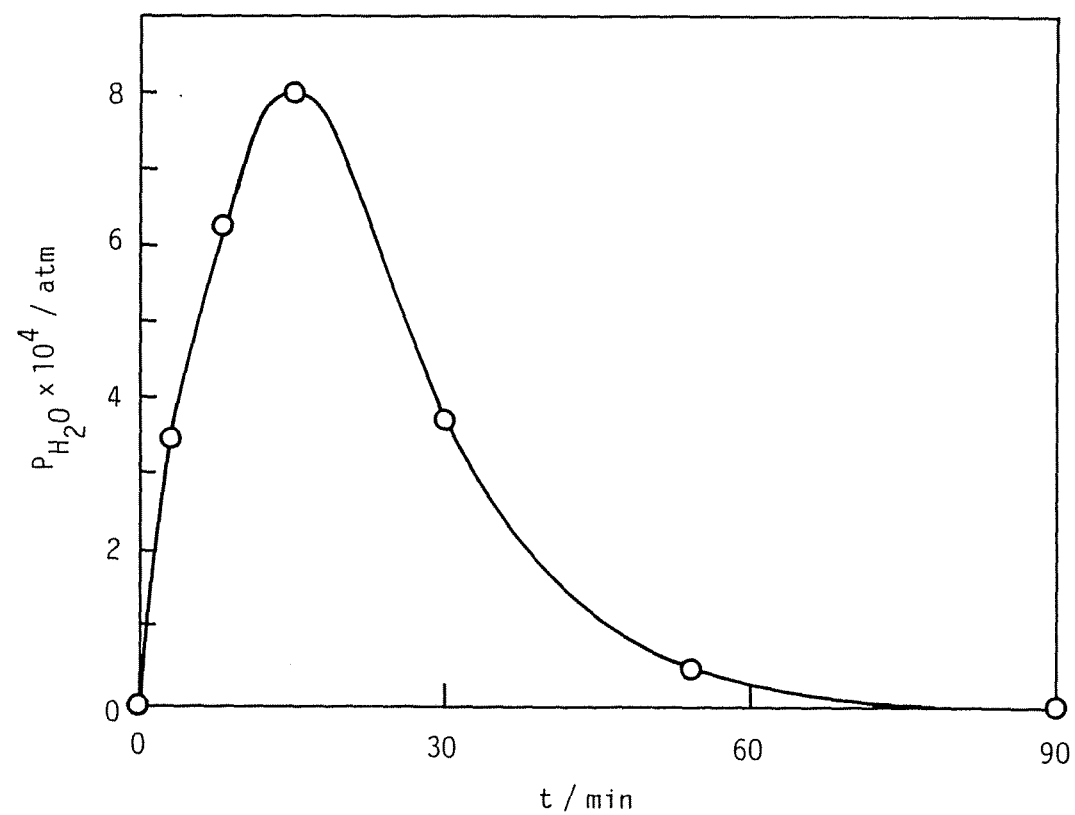


Fig. 5-4. H_2O formation via the hydrogenation of the surface oxygen species at 438 K. Partial pressure of H_2 was 0.9 atm.

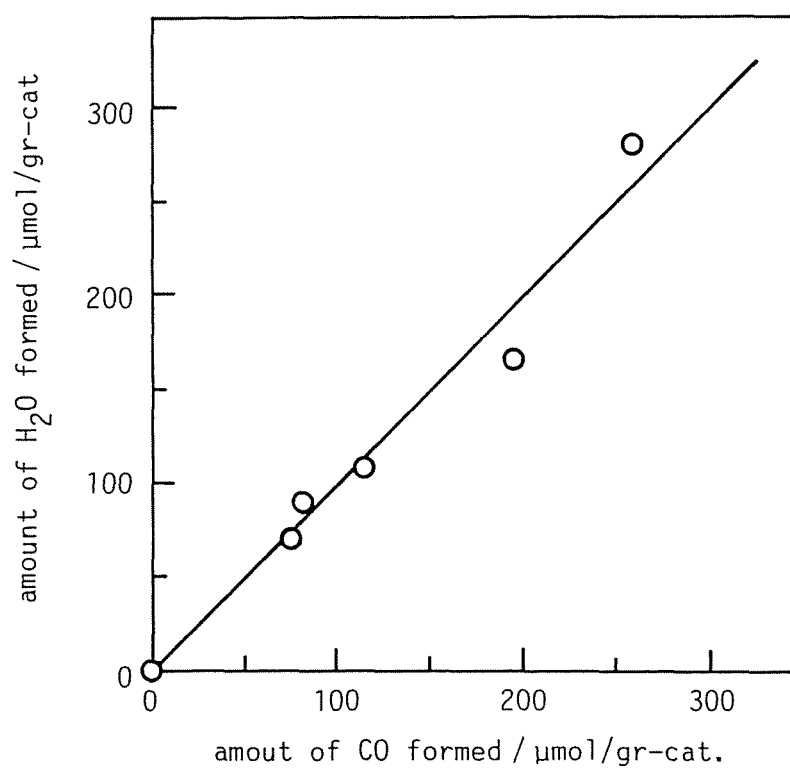


Fig. 5-5. Relationship between the amount of CO formed by the CO₂ dissociation and that of H₂O formed by the hydrogenation of the surface oxygen species.

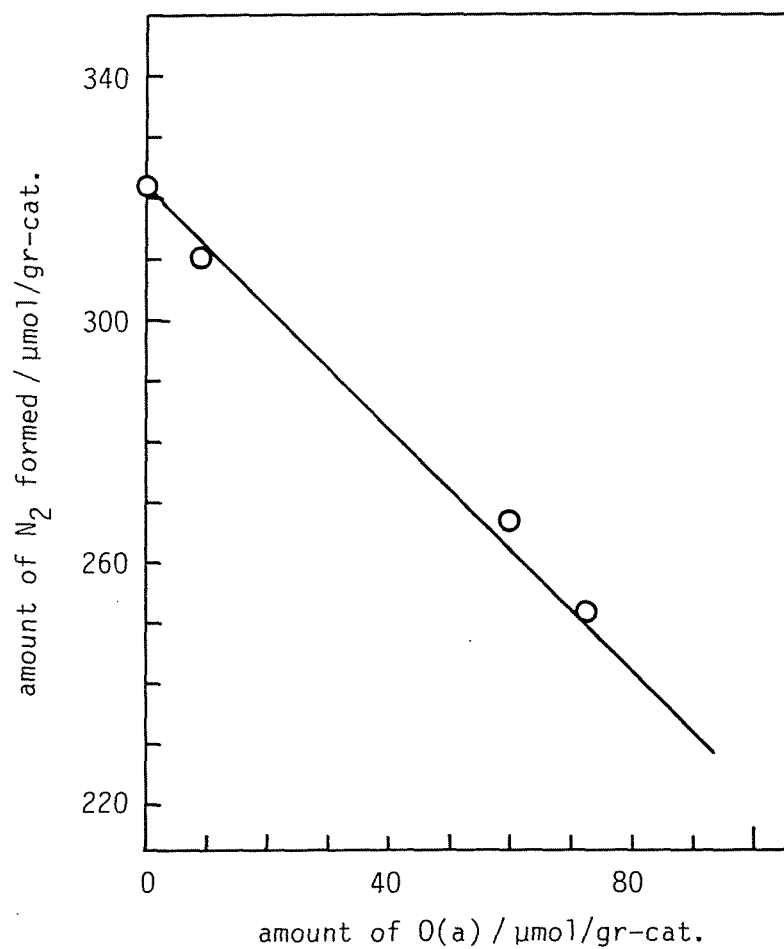


Fig. 5-6. Relationship between the total amount of N₂ formed and that of the surface oxygen species.

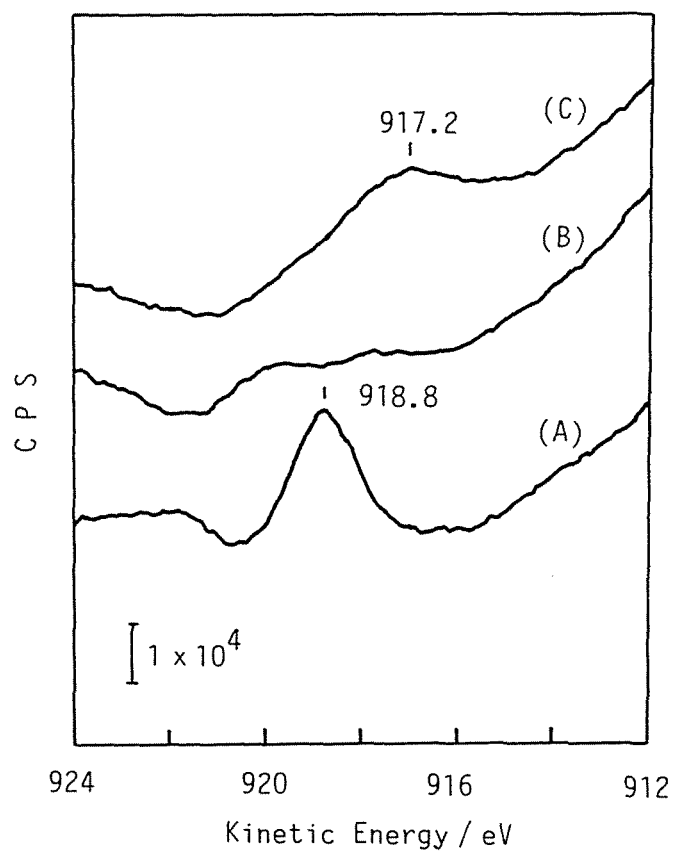


Fig. 5-7. X-ray induced Cu(LMM) Auger spectra of the catalyst. Spectrum A was obtained after H_2 reduction followed by evacuation at 573 K. Spectra B and C were obtained after oxidation with CO_2 at 438 K for 1 h and 4 h, respectively.

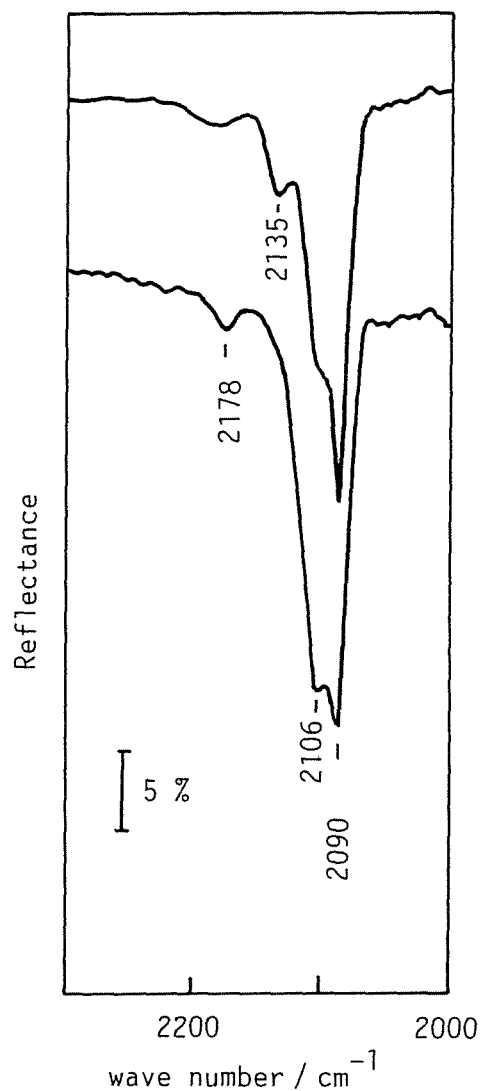


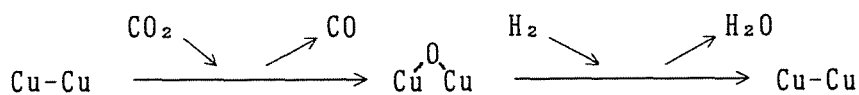
Fig. 5-8. IR spectra of CO adsorbed on the Cu/ZnO catalyst. CO was adsorbed at room temperature (A) after H_2 reduction followed by helium treatment at 583 K and (B) after oxidation with CO_2 at 438 K for 1 h followed by helium treatment at 438 K. Spectra were taken after CO in the gas phase was flushed with helium.

3) 反応機構

$\text{CO}_2\text{-H}_2$ からの CO 生成の初速度 (Fig. 5-1) と CO_2 のみから生成する CO のそれ (Fig. 5-3) との比較から明らかなように、反応初期においては両者はほぼ等しいことが分る。このことは CO 生成の速度に対し水素は影響しないことを示す。これより、 Cu/ZnO 触媒上では $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 気流中においても CO は CO_2 の解離で生成すると結論する。

水性ガス転換逆反応を行った触媒についても、 CO_2 酸化後の触媒と同様の検討を行った。触媒上に $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 気流を導入し反応が定常となった後に反応ガスをヘリウムでフラッシュした。その後、水素気流を触媒上に導入し反応で触媒上に生成した酸素種の還元を行った。水素気流導入で生成した H_2O の総量から推算した酸素種の銅表面被覆率はわずか 4 % であった。定常状態では、 CO_2 の解離で生成する酸素種は非常に少ないことがわかる。これと対応し、反応後の触媒の Cu(LMM) オージェスペクトルでは金属銅に起因するピークのみが認められ、1 価および 2 価の銅に起因するピークはまったく認められなかった。これらの結果は、定常状態では水素による酸素種の還元は CO_2 による酸化よりも迅速に進行することを示唆する。

以上の結果より、銅触媒上での水性ガス転換逆反応は以下に示す機構、



すなわち CO_2 および H_2 による銅の酸化還元、 $\text{Cu(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ 、を經由して進行すること、および CO_2 による酸化が反応の律速段階であることを結論する。

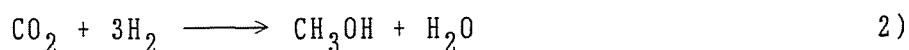
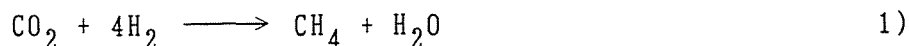
参考文献

- 1) D. S. Newsome, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 21 (1980) 275.
- 2) T. Van Herwijnen and W. A. de Jong, *J. Catal.*, 63 (1980) 83.
- 3) T. Van Herwijnen, R. T. Guetzalski and W. A. de Jong, *J. Catal.*, 63 (1980) 94.
- 4) D. C. Grenoble, M. M. Estadt and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 67 (1981) 90.
- 5) J. G. Edwards and G. L. Schrader, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5620.
- 6) G. A. Vedage, R. Pitchai, R. G. Herman and K. Klier, in "Proceedings of 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984" vol. 2, p. 47, Verlag Chemie, Weinheim.
- 7) D. G. Bybell, P. P. Deutsch, R. G. Hermann, P. B. Himelfarb, J. G. Nunan, C. W. Young, C. E. Bogdan, G. W. Simmons and K. Klier, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, 31 (1) (1986) 28.
- 8) K. Klier, C. W. Young and J. G. Nunan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25 (1986) 36.
- 9) T. Salmi and R. Hakkarainen, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 285.
- 10) E. Fiolitis and H. Hofmann, *J. Catal.*, 80 (1983) 328.
- 11) C. T. Campbell, K. A. Daube, *J. Catal.*, 104 (1987) 109.
- 12) G. C. Chisholm, M. S. Spencer, C. Waugh and D. A. Whan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83 (1987) 2193.
- 13) C. T. Campbell and B. E. Koel, *Surf. Sci.*, 186 (1987) 393.
- 14) R. A. Haden, H. D. Vandervell, K. C. Waugh and G. Webb, in "Proceedings of 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988" (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.) Vol. 4, p. 1835, Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- 15) R. A. Haden, H. D. Vandervell, K. C. Waugh and G. Webb, *Catal. Lett.*, 1 (1988) 27.
- 16) J. Nakamura, J. M. Campbell and C. T. Campbell, *J. Phys. Condensed Matter*, 1 (1988) SB149.
- 17) J. Nakamura, J. M. Campbell and C. T. Campbell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 2725.
- 18) K. H. Ernst, C. T. Campbell and G. Moretti, *J. Catal.*, 134 (1992) 66.
- 19) C. V. Ovesen, P. Stoltze, J. N. Norskov and C. T. Campbell,

- J. Catal., 134 (1992) 445.
- 20) J. M. Campbell, J. Nakamura and C. T. Campbell, J. Catal., 136 (1992) 24.
- 21) R. J. Madix, Surf. Sci., 89 (1979) 540.
- 22) D. H. S. Ying and R. J. Madix, J. Catal. 61 (1980) 48.
- 23) E. Iglesia and M. Boudart, J. Catal. 81 (1983) 214.
- 24) J. J. F. Scholten and J. A. Konvalinka, Trans. Faraday Soc. 65 (1969) 2465.
- 25) G. Sengupta, D. K. Gupta, M. L. Kundu and S. P. Sen, J. Catal. 67 (1981) 223.
- 26) K. Narita, N. Takezawa, H. Kobayashi and I. Toyoshima, React. Kinet. Catal. Lett. 19 (1982) 91.
- 27) J. Pritchard, T. Catterick and R. K. Gupta, Surf. Sci. 53 (1975) 1.
- 28) R. W. Stobie, B. Rao and M. J. Dignam, Surf. Sci. 56 (1976) 334.
- 29) K. Horn, M. Hussain and J. Pritchard, Surf. Sci. 63 (1977) 244.
- 30) S. Anderson, Surf. Sci. 89 (1979) 477.
- 31) J. H. Taylor and C. H. Amberg, Can. J. Chem. 39 (1961) 535.
- 32) Y. Y. Huang, J. Catal. 30 (1973) 187.
- 33) P. H. Kasai, R. J. Bishop and D. M. Leod, J. Phys. Chem. 82 (1978) 279.
- 34) G. Visser-Luirink, E. R. A. Matulewicz, J. Hart and J. C. Mol, J. Phys. Chem. 87 (1983) 1470.
- 35) A. A. Davidov, React. Kinet. Katal. 26 (1985) 157.

第6章 総括

本論文は、種々の金属触媒上で CO_2 メタン化、 CO_2 からのメタノール合成および水性ガス転換逆反応



を行い、これらの反応において生成する吸着種の反応性およびその動的变化を追跡し、その反応機構を明らかにしたものである。メタン化およびメタノール合成では、生成物の過渡的变化の追跡、昇温反応法、昇温脱離法および赤外分光法により明らかにした吸着種の状態とその動的挙動に基づき、これらの反応機構を明らかにした。また、それをもとに CO 水素化との活性および選択性の違いの要因を検討した。水性ガス転換逆反応では、生成物の過渡的变化、 N_2O 滴定、赤外分光法および光電子分光法による触媒表面の状態分析の結果をもとに、反応機構を明らかにした。

第1章では、メタン化反応、メタノール合成および水性ガス転換逆反応の機構に関する既往の研究を概説し、本研究の目的と構成について述べた。

第2章では、常圧下、金属および担体の異なる種々の触媒上で $\text{CO}_2\text{-H}_2$ および CO-H_2 反応を行い、メタン化およびメタノール合成に対する金属および担体の影響を検討した結果について述べた。

種々の Ni 系触媒、 Ru/SiO_2 および Pt/SiO_2 触媒上においては CO_2 メタン化は高選択的に進行した。一方、 CO メタン化の選択性は、 Pt/SiO_2 触媒を除く全ての触媒上で CO_2 メタン化の選択率より低いことが分った。また、 CO_2 メタン化は Ni/SiO_2 および Pt/SiO_2 を除く他の触媒上で、 CO メタン化よりも 2~5 倍の速さで進行することが分った。

種々の金属触媒上で CO_2 からのメタノール合成を行った結果、 Cu/ZnO および Pd/ZnO 触媒が高い活性を示すことが分った。一方、 CO からのメタノール合成で

は Cu/MgO および Pd/MgO 触媒が高い活性を示すことを明らかにした。

第3章では、Ni、Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上で CO₂ メタン化および CO メタン化を行い、これらの反応機構を明らかにし、CO₂ メタン化と CO メタン化の速度および選択性における違いおよびこれらの金属による違いの要因を明らかにした。

昇温反応法により、Ni 系触媒および Ru/SiO₂ 触媒では何れの反応でも吸着 CO と表面酸素種が生成し、これらの量が CO メタン化で多いことを示した。生成物の過渡的变化およびそれに対するシミュレーションより、CO メタン化では可逆吸着 CO が反応を阻害すること、CO₂ メタン化ではこのような阻害が無いこと、および気相に CO が存在しない条件ではこれらの反応で生成した吸着種の反応性は全く同じであることを示した。さらに、表面炭素種の水素化を H₂、CO₂-H₂ あるいは CO-H₂ 気流中で行った結果より、CO 存在下では表面炭素種の水素化が著しく遅いことを示した。これらの結果に基づき、CO₂ メタン化および CO メタン化いずれの反応も、不可逆吸着 CO が解離し、表面炭素種を経由してメタンとなること、および CO メタン化では可逆吸着 CO が表面炭素種の水素化を阻害することを結論した。

一方、Pt/SiO₂ 触媒では、これらの反応は上記の触媒上と同じ機構で進行するが、CO メタン化に対する可逆吸着 CO の阻害が著しく弱いことが明らかになった。

これらの結果に基づき、CO₂ メタン化および CO メタン化の活性および選択性の違いおよびその違いが金属により異なる要因は可逆吸着 CO の阻害に起因することを示した。

第4章では、種々の組成の Cu/ZnO 触媒上で CO₂ からおよび CO からのメタノール合成を行い、両者の機構の違いを明らかにし、それに基づきこれらの反応における速度の違いについて考察した。

CO₂-H₂ からのメタノール生成および CO 生成の経時変化が異なること、およびこれらの生成速度および選択率に対する接触時間の影響からメタノールと CO が異なる経路で生成することを明らかにした。昇温脱離法および赤外分光法により、CO₂-H₂ 反応では Cu 上のギ酸塩 (HCOO-Cu)、ZnO 上のギ酸塩 (HCOO-Zn) お

よび ZnO 上のメトキシ ($\text{CH}_3\text{O-Zn}$) が生成することを示した。さらに、 HCOO-Cu および HCOO-Zn が水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成すること、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は迅速に加水分解されメタノールに変換することを示し、これらの速度とメタノール生成速度との比較から、 CO_2 からのメタノール合成は CO_2 が HCOO-Cu の水素化を経由して $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に変換し、これが加水分解されメタノールに変換する機構で進行すると結論した。

一方、 CO からのメタノール合成では、 HCOO-Cu がまったく認められないこと、および CO_2 の系と比較し、多量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成するにも関わらずメタノール生成の速度が著しく遅いことを見出した。この反応系における $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の生成速度と HCOO-Zn 水素化の速度の比較、および CO-H_2 より生成した $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ も容易に加水分解しメタノールを生成することから、 CO からのメタノール合成は、 CO と触媒表面の ZnO 上の OH 基から生成する HCOO-Zn が水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に変換し、これが OH 基と反応してメタノールを生成する機構で進行することを明らかにした。

これらの結果をもとに、 CO_2 からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の速度の違いは、反応中の H_2O の存在の有無に起因することを明らかにした。

第5章では、 Cu/ZnO 触媒上において水性ガス転換逆反応の機構を検討した結果について述べた。

まず、反応で生成した HCOO-Cu は CO_2 に分解すること、 CO_2 は触媒を酸化し CO と酸素種に解離すること、その酸素種は H_2 により還元されること、および CO_2 の解離の速度に H_2 は影響しないことを示した。さらに、 CO_2 による酸化およびその後の H_2 による還元を行った触媒および反応に用いた触媒の状態分析を N_2O 滴定、吸着 CO の赤外スペクトル測定および光電分光法により行い、 CO_2 酸化により表面金属銅 ($\text{Cu}(0)$) が 1 価 ($\text{Cu}(I)$) に酸化され、これが水素により再び $\text{Cu}(0)$ に還元されることを明らかにした。これらの結果より、反応が銅表面の酸化還元、 $\text{Cu}(0) \rightleftharpoons \text{Cu}(I)$ 、を経由して進行することを示した。

第6章では本研究の総括を述べた。

謝 辞

本論文は、北海道大学工学部合成科学工学科化学反応工学講座（現物質工学専攻材料プロセス講座）において、同講座竹澤暢恒教授のご懇切なご指導のもとに行われた研究の成果である。研究の遂行においては、同教授の終始一貫したご指導および激励により、その方針を正しい方向に保つことが出来たと考えている。竹澤暢恒教授に対し心から深く感謝の意を表するものである。

当講座の下川部雅英助教授、岩佐信弘助手および中村友子技官には、日頃から有益な討論、助言および激励を戴き、さらに研究および論文作成に専念できる環境を与えられた。また、当講座の前担当教授である小林晴夫北海道大学名誉教授および当学部物質工学専攻材料プロセス講座千葉忠俊教授のご助言および激励は、著者にとって精神的に強い支えとなった。これらの方々にあらためて感謝の意を表する。

当学部物質工学専攻機能材料化学講座今野英隆助教授には、触媒の XPS 測定およびその結果に関する有益な討論をして戴いた。同助教授に心から感謝する。

本研究の実験の大部分は、土居利章、照沼裕之、中村雅人、牧健司、高橋（小原）悦子、臼井理人、伊藤宏透、花田知人および越前真の各氏と共同で行われた。これらの諸氏に心から感謝する。