



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニッケル系および銅系複合触媒上の低温液相メタノール合成に関する研究
Author(s)	大山, 聖一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第5617号
Issue Date	2000-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3168844
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51664
Type	doctoral thesis
File Information	000000354036.pdf



ニッケル系および銅系複合触媒上の
低温液相メタノール合成に関する研究

大山 聖一

①

ニッケル系および銅系複合触媒上の 低温液相メタノール合成に関する研究

平成12年1月

大 山 聖 一

目 次

第1章 緒 言	1
1-1 燃料としてのメタノールの利用	1
1-2 メタノール合成技術の現状と課題	6
1-2-1 メタノール合成技術の現状	6
1-2-2 メタノール合成技術の課題	8
1-3 低温メタノール合成に関するこれまでの研究	9
1-4 本研究の目的と構成	11
参考文献	13
第2章 SiO_2 担持遷移金属触媒およびNi系複合触媒上での液相メタノール合成	15
2-1 緒言	15
2-2 実験	16
2-2-1 触媒調製	16
2-2-1-1 シリカ担持遷移金属触媒	16
2-2-1-2 銅-亜鉛酸化物触媒	16
2-2-1-3 VIII族金属系複合触媒	16
2-2-2 反応実験	19
2-2-3 動力的パラメータ算出方法	19
2-3 実験結果および討論	23
2-3-1 SiO_2 担持遷移金属触媒およびCu/Zn/Cr触媒上でのCO液相水素化反応	23
2-3-2 物質移動の影響	23
2-3-3 VIII族金属系複合触媒におけるメタノール合成活性	27
2-3-4 Ni系複合触媒における反応中の圧力の経時変化	27
2-3-5 反応条件の影響	32
2-3-5-1 溶媒の影響	32
2-3-5-2 Ni前駆体の影響	32
2-3-5-3 反応温度および充填圧力の影響	32
2-3-5-4 Ni濃度の影響	35
2-3-5-5 メタノール濃度の影響	35
2-3-5-6 CO_2 の影響	35
2-3-6 活性劣化	41
2-3-7 実用触媒としてのNi系複合触媒の評価	41
2-4 まとめ	45
参考文献	46
第3章 Ni系複合触媒のキャラクタリゼーション	48

3-1	緒言	48
3-2	実験	49
3-2-1	触媒調製	49
3-2-2	反応実験	49
3-2-3	XAFS分析	49
3-2-3-1	分析試料	49
3-2-3-2	測定方法	50
3-3	実験結果および討論	52
3-3-1	Ni系複合触媒の構成成分によるメタノール合成	52
3-3-2	Ni系複合触媒のXAFS分析	55
3-3-2-1	CO処理触媒	55
3-3-2-2	反応処理触媒	55
3-3-2-3	劣化触媒	60
3-3-3	$\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒によるメタノール合成反応	62
3-4	まとめ	66
	参考文献	67
第4章	各種遷移金属カルボニルによる低温液相メタノール合成	68
4-1	緒言	69
4-2	実験	69
4-2-1	触媒調製	69
4-2-2	反応実験	69
4-2-3	動力学的パラメータ算出方法	69
4-3	実験結果および討論	70
4-3-1	各種遷移金属カルボニル触媒のCO水素化活性	70
4-3-2	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 触媒におけるメタノール合成活性の CH_3OK 濃度依存性	77
4-4	まとめ	82
	参考文献	83
第5章	銅系複合触媒上での低温液相メタノール合成	84
5-1	緒言	84
5-2	実験	86
5-2-1	触媒調製	86
5-2-2	反応実験	86
5-2-3	キャラクタリゼーション	89
5-2-3-1	比表面積測定	89
5-2-3-2	蛍光X線分析	89
5-2-3-3	粉末X線回折	89
5-3	実験結果および討論	90

5-3-1	反応における温度および圧力の経時変化	90
5-3-2	反応条件の影響	90
5-3-2-1	金属酸化物成分の影響	90
5-3-2-2	アルカリアルコキシド成分の影響	94
5-3-2-3	反応温度と充填圧力の影響	94
5-3-2-4	原料ガス組成の影響	94
5-3-2-5	溶媒の影響	98
5-3-2-6	銅クロマイト濃度の影響	98
5-3-3	アルカリアルコキシド触媒によるメタノールのカルボニル化反応	98
5-3-4	銅クロマイト触媒によるギ酸メチルの水素化反応	102
5-3-5	活性劣化	102
5-4	まとめ	108
	参考文献	109
第6章	混合摩砕処理によるCuO/Cr ₂ O ₃ 触媒の活性化とその構造変化	110
6-1	緒言	110
6-2	実験	111
6-2-1	触媒調製	111
6-2-2	反応実験	111
6-2-3	キャラクタリゼーション	111
6-2-3-1	比表面積測定	111
6-2-3-2	粉末X線回折	111
6-2-3-3	TEM/EDX分析	112
6-2-3-4	XAFS分析	112
6-3	実験結果および討論	114
6-3-1	触媒活性に対するCuO/Cr ₂ O ₃ の混合摩砕処理の影響	114
6-3-2	混合摩砕処理によるCuO/Cr ₂ O ₃ の構造変化	114
6-3-2-1	BET比表面積	118
6-3-2-2	XRD解析	118
6-3-2-3	TEM観察	126
6-3-2-4	XAFS分析	126
6-3-3	混合摩砕による構造変化	132
6-4	まとめ	140
	参考文献	141
第7章	Ni系および銅系複合触媒の評価と新規触媒開発の方向性	142
7-1	Ni系および銅系複合触媒の評価	142
7-1-1	メタノール合成活性	142
7-1-2	触媒寿命	142

7-1-3 触媒の取り扱い性	145
7-2 新規触媒開発の方向性	146
参考文献	148

第8章 総括	149
--------	-----

謝辞	152
----	-----

第1章 緒 言

1-1 燃料としてのメタノールの利用

1973年の第一次オイルショック以降、化石燃料資源の有限性が認識され、石油に代わるエネルギー源に関する検討が盛んに行われるようになった。近年、石油等のエネルギーの需給バランスは緩和傾向にあるが、化石燃料資源の消費や発展途上国、特にアジア地域の急速な経済発展に伴って、近い将来、エネルギー需給が逼迫することが予想されている[1]。これに対応し、従来エネルギー源として利用されてきた石油、天然ガスや高品位の石炭ばかりでなく、CO₂を多く含む天然ガス、褐炭や亜瀝青炭等の低品位炭および天然オリノコ重質油等、低品位の化石燃料資源を活用せざるを得ない状況になると考えられている。その場合、これらの化石燃料を、環境負荷が小さく、ハンドリングに優れた液体燃料に変換して利用することが得策と考えられる。

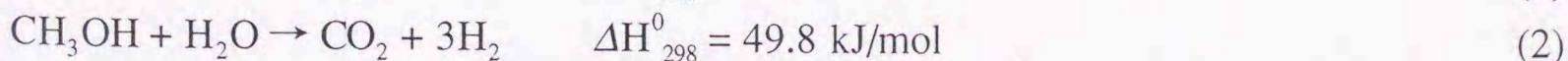
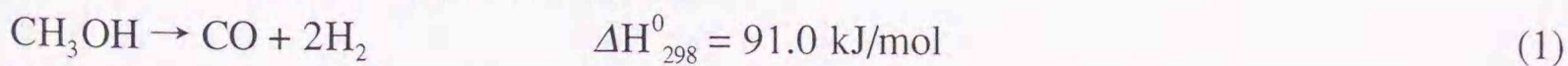
このような背景において、これまでメタノールは

- (1) 常温で液体であり、輸送・貯蔵等の取り扱いが容易であること、
- (2) 窒素分、硫黄分、灰分を含まず、環境特性に優れること、
- (3) 産出地が偏在せず、埋蔵量が豊富な種々の化石燃料資源(石炭や天然ガス等)から合成できること、
- (4) 低温で容易にH₂へ改質できること、

等の利点を有するため、石油代替のエネルギー源の一つとして注目されてきた[2-5]。最近では、地球環境問題への意識の高まりから、燃料電池発電や燃料電池自動車等、メタノールを燃料とする高効率のエネルギー利用法が種々提案されるようになり、メタノールは環境に優しいエネルギー源として再び注目されている。

Fig. 1-1に、エネルギー源としてのメタノールの用途を示す。メタノールは、輸送用、民生用、水素エネルギー源および発電用として種々検討されており、輸送用および民生用としては、MTBE(メチル *tert*-ブチルエーテル: オクタン価向上剤)製造用およびSNG(合成天然ガス)製造用としてそれぞれ実用化されている。また、水素エネルギー源としては、ロケット燃料用水素の製造用原料として実用化されている[2]。一方、発電用途においては、燃料電池発電およびガスタービン発電(直接燃焼および改質型燃焼)用燃料として導入することが検討されている。Fig. 1-2に、天然ガスおよびメタノールを燃料とした場合のリン酸型燃料電池システムの構成を示す。メタノールを燃料とすることにより、燃料電池のシステム構成が簡素化され、熱効率が向上する[6]。Table 1-1に、リン酸型燃料電池用燃料としてのメタノールおよびLNG(液化天然ガス)の特徴を示すが、メタノール利用の優位性が明らかである。

メタノール改質反応 ((1)および(2)式)



は、吸熱反応であり、523~573 K程度で進行するため、排熱を利用して燃料(メタノール)の熱量を増加させることができる[2, 3]。例えば、ガスタービン発電プラントおよび

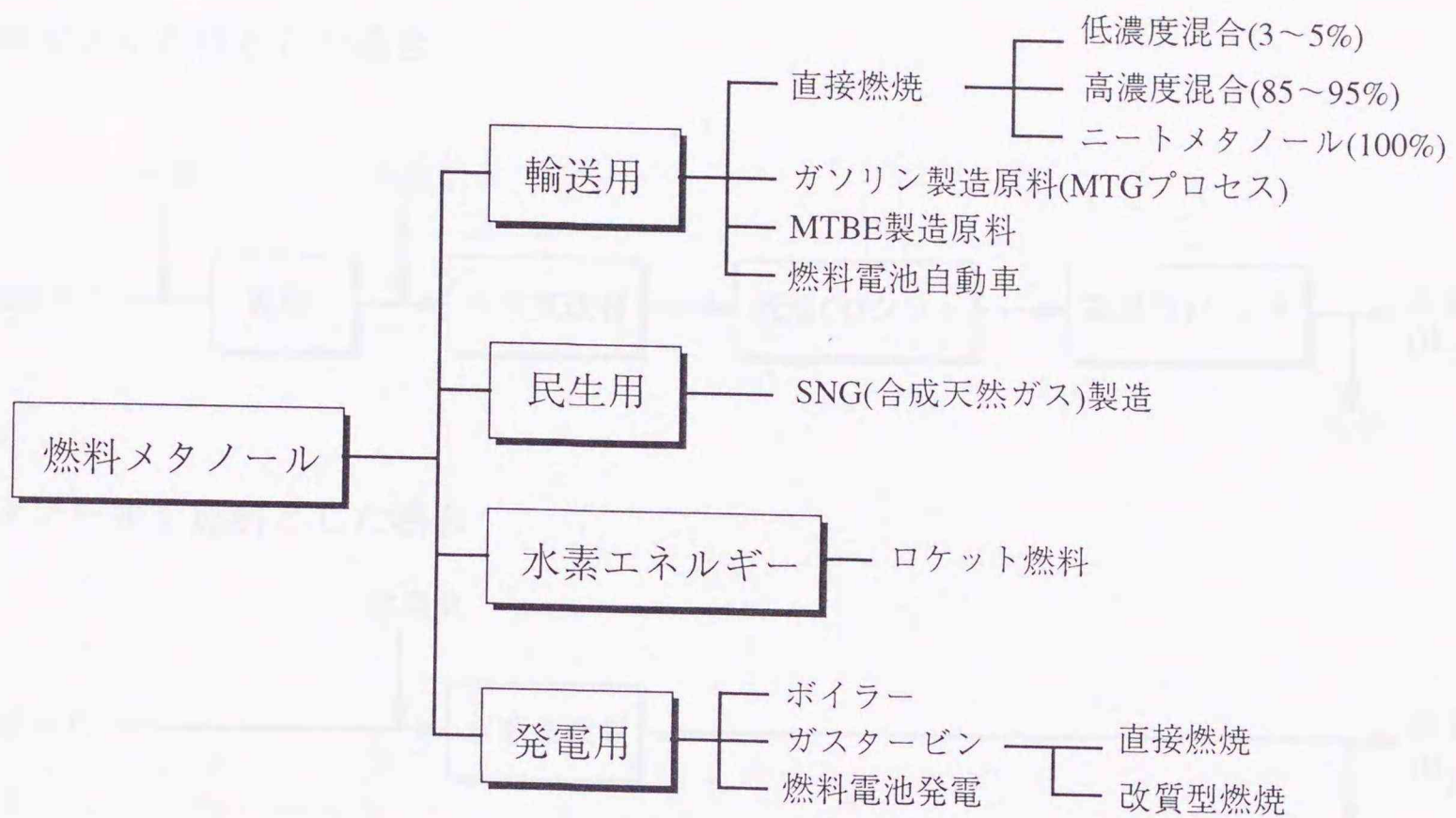
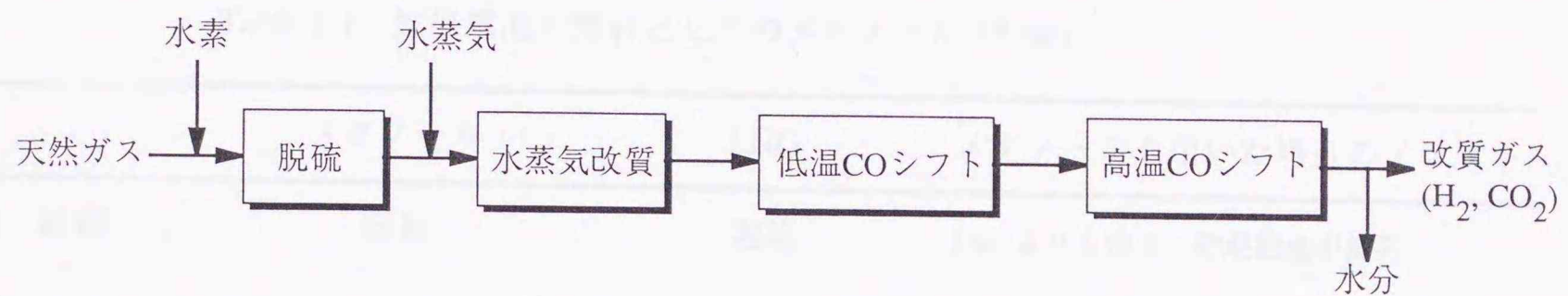


Fig. 1-1 燃料メタノールの用途

(1) 天然ガスを燃料とした場合



(2) メタノールを燃料とした場合

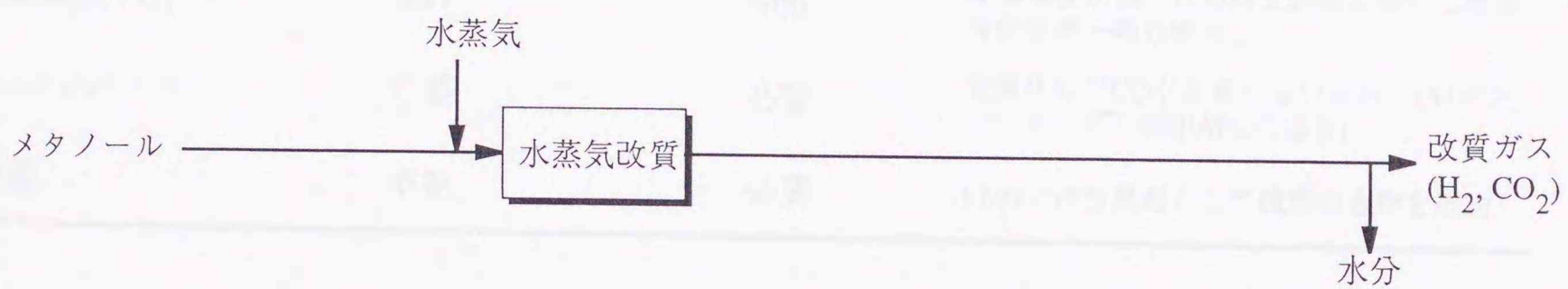


Fig. 1-2 天然ガスおよびメタノールを燃料とした場合のリン酸型燃料電池システム

Table 1-1 燃料電池用燃料としてのメタノールとLNG

	メタノール	LNG	メタノールを用いた場合のメリット
輸送・貯蔵	容易	困難	LNGよりも輸送・貯蔵設備が簡易
改質反応	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	
改質温度 (°C)	300	800	改質温度が低いため熱交換器が減少し熱損失が低減→熱効率向上
COコンバーター	不要	必要	改質反応でCOが生成しないため、COコンバーターが不要(PAFCの場合)
脱硫	不要	必要	LNGには付臭剤として硫黄化合物を添加

1100℃級複合発電プラントにおいて、排熱を回収してメタノールを改質することにより、熱効率はそれぞれ、1.2倍および1.1倍に向上すると試算されている[7]。したがって、メタノールはガスタービン燃料としても適しており、LNGや天然ガス(都市ガス)が入手しにくい地域においては、クリーンかつ高効率利用が可能な発電用燃料として位置づけることができる。

燃料電池用途としては、離島等における分散型電源を対象としたメタノール燃料のリン酸型燃料電池発電の実証試験が、沖縄電力および北海道電力において行われている[8]。一方、ガスタービン燃料としては、直接燃焼方式および改質燃焼方式の実証研究が、東京電力および中国電力において既に実施されている[9]。

以上のように、燃料メタノールの利用について種々検討が進められているが、現状においてメタノールの価格は、熱量ベースでLNGの2倍程度であり、燃料メタノールの利用を実現するためには、メタノールの大量生産、安定供給とともに製造コストの低減が求められている。

1-2 メタノール合成技術の現状と課題

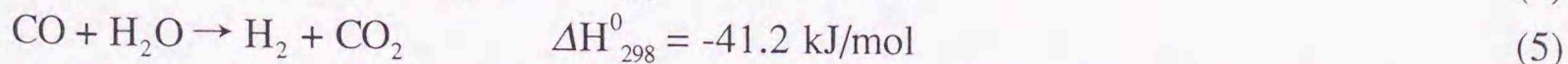
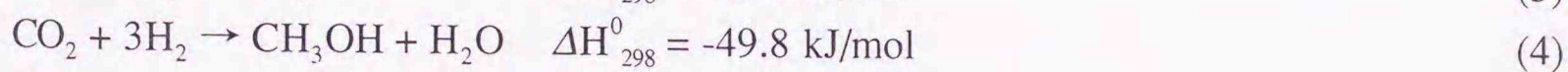
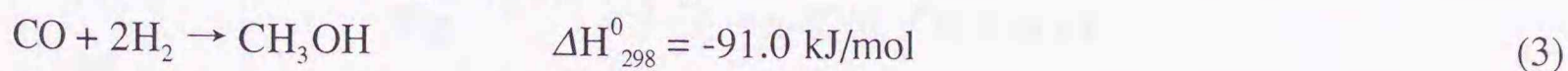
1-2-1 メタノール合成技術の現状

メタノール合成は、1923年にドイツのBASF社によって初めて工業化され、その製造技術は既に確立されている。その原料としては、天然ガス、ナフサ、LPG、重質油、石炭等の化石燃料が用いられる。Fig. 1-3にメタノール製造工程の概略を示す。一般に、メタノール合成プロセスは、(1)合成ガス製造(原料ガス改質)工程、(2)ガス精製工程、(3)ガス組成調整工程(シフト反応等)、(4)酸性ガス(硫黄分、 CO_2)除去工程、(5)ガス圧縮工程、(6)メタノール合成工程、および(7)メタノール精製工程、から構成される。原料の種類、原料改質方法およびシフト反応で用いる触媒等によってプロセスフローは若干異なる。特にガス精製工程は、使用する原料やプロセスの各工程で使用する触媒の種類によってプロセス内における設置位置が移動する。

合成ガスは、化石燃料を水蒸気改質あるいは部分酸化することによって製造される。天然ガス、LPG、ナフサを原料とする場合には、水蒸気改質法が、重質油および天然ガスを原料とする場合には部分酸化法が用いられる。水蒸気改質触媒は、硫黄化合物によって被毒されるため、天然ガス、LPG、ナフサを原料とする場合には、改質前に脱硫を行う。一方、石炭、重質油を原料とする場合は改質(部分酸化)後の合成ガスを精製する。改質ガスは硫黄化合物等の微量成分を含み、下流のメタノール合成触媒やCOシフト反応触媒を劣化させる可能性があるため、これらをガス精製工程で除去する。

合成ガス製造工程で得られる合成ガスの組成比 R ($R = (P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}_2}) / (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})$: ここで P は各成分の分圧を示す)がメタノール合成の量論比($R = 2.02 \sim 2.10$ が最適とされる)となることは少ない。部分酸化法によって製造した合成ガスはCO過剰($R < 2$)に、一方、水蒸気改質によって製造した合成ガスは H_2 過剰($R > 2$)になる傾向を示す。効率的なメタノール製造を行うためにはガス組成が量論比であることが望ましい。このため、シフト反応および CO_2 の除去を行うことによって、ガス組成を調整する。合成ガス圧力が所定のメタノール合成圧力に達しない場合には、コンプレッサーによって昇圧する。

メタノール合成工程では、触媒の存在下でCOと H_2 を反応させてメタノールを合成する。反応器では以下の反応が進行する。



合成ガスが反応器を1回通過することにより、その10~15%がメタノールに変換される[10-12]。このため、生成したメタノール分離した後に未反応ガスを圧縮し、反応器へリサイクルさせて再び反応を行う。未反応ガスのリサイクルに伴って、メタン、窒素等が合成ループ(反応器および未反応ガスリサイクル設備からなるガス循環系)内に蓄積する。これを防止するために定期的にガスパージを行う。

生成したメタノールを含む反応器出口ガスは冷却され、未反応ガスと粗メタノールに分離される。粗メタノールには、水、ジメチルエーテル、ギ酸メチル、ケトン類、エタ

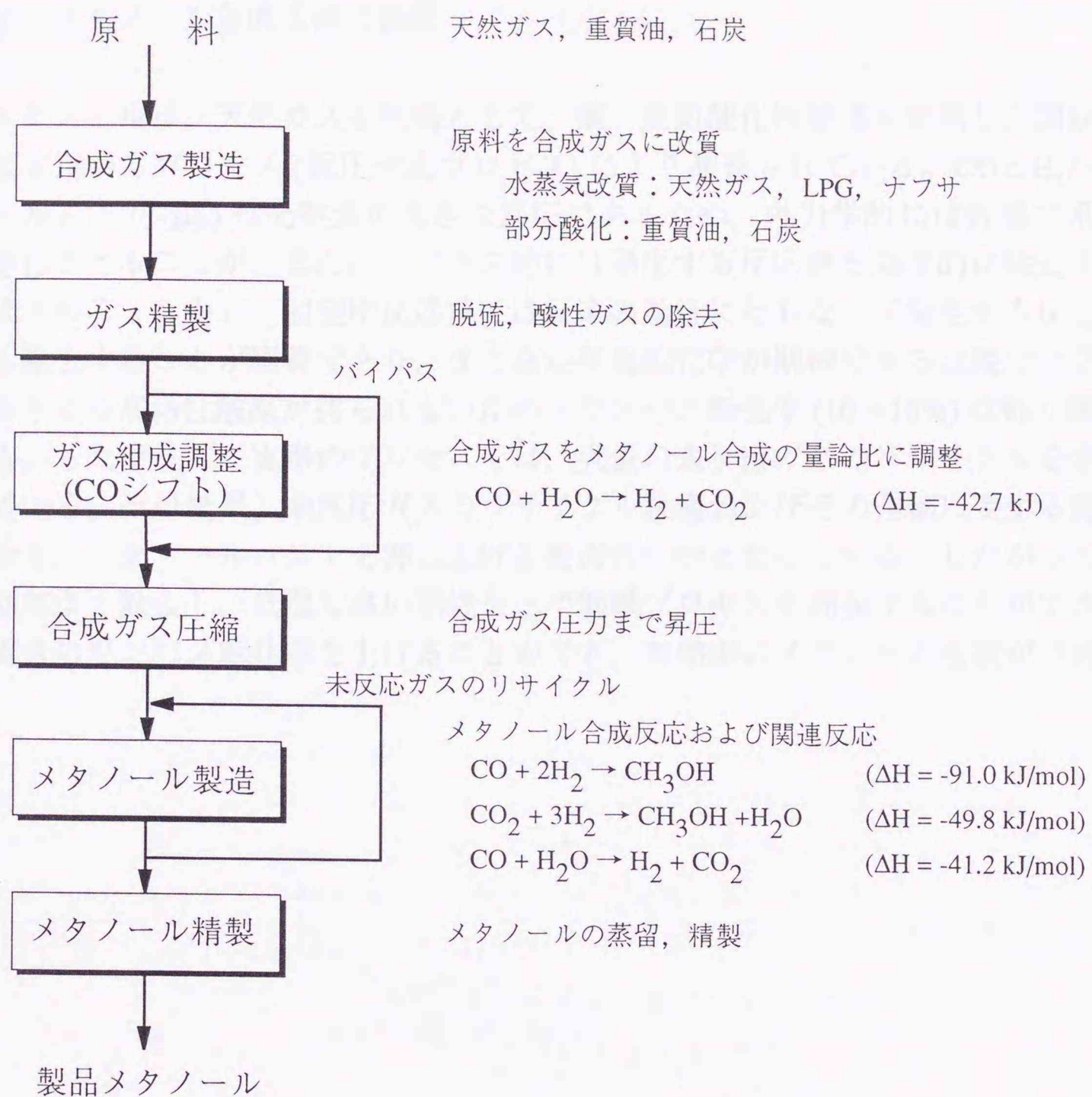


Fig. 1-3 メタノール製造プロセスのフロー

ノール等のアルコール類および炭化水素が含まれる。分離した粗メタノールは、二塔式あるいは三塔式の蒸留設備で生成される。蒸留工程は通常、常圧～数気圧、70～110℃程度で運転されている。

1-2-2 メタノール合成技術の課題

現在、メタノールは、天然ガスを原料として、銅・亜鉛酸化物触媒を充填した固定床流通反応器を用いるプロセス(低圧合成プロセス)により製造されている。COとH₂からのメタノール合成((3)式)は発熱量の大きな反応であるため、熱力学的には低温で迅速に反応を進行させることが、また、プロセス的には発生する反応熱を効率的に除去することが要求される。しかし、固定床反応器では反応の進行にともなって発生する反応熱を効率よく除去することが困難であり、また高い平衡転化率が期待できる低温で十分な反応速度を与える高活性触媒が得られないため、ワンパス転化率(10～15%)は低く維持されている。したがって、実際のプロセスでは、大量の未反応ガスのリサイクルを余儀なくされている。その結果、未反応ガスのリサイクル設備およびその運転に要する費用が大きくなり、メタノールコストを押し上げる要因の一つとなっている。したがって、反応熱を効率よく除去し、低温で高い活性を示す触媒プロセスを開発することができれば、原料ガスのワンパス転化率を上げることができ、高効率のメタノール合成が可能となる。

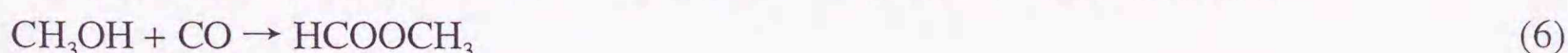
1-3 低温メタノール合成に関するこれまでの研究

反応熱を効率的に除去する方法の一つとして、熱容量の大きな溶媒中で反応を行う液相反応がある。固体触媒上で液相メタノール合成を行った研究は少なく、気相合成プロセスで活性を示す銅-亜鉛酸化物系触媒を無機溶媒(鉱物油)あるいは有機溶媒中に分散させて反応を行った例が散見されるのみである[13-15]。例えば、Simonらは、化学析出法で調製したCu/ZnO微粒子が、CO液相水素化反応においてメタノールとエタノールを高い選択率で生成することを報告した[14]。一方、Matsudaらは、液相化学析出法によってCuを主成分とする超微粒子(Cu-V UFP, Cu-Zn UFP)を調製し、これが、共沈法で調製したCu/ZnO触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした[15]。しかし、これらはいずれも気相合成プロセスと同じ温度域(473~523 K)において反応が行われている。

これらに対して、1986年に、373 K程度の低温、液相中で反応を行うメタノール合成法が報道され[16]、高効率のメタノール製造が期待される技術として注目された(以後、低温液相合成プロセスあるいは低温メタノール合成と記述する)。この方法は、有機溶媒等の液相を反応場とし、熱容量の大きな溶媒によって除熱を効果的に行うと共に、新規の高活性触媒によって低温反応を実現するものである[4, 5, 17, 18]。この液相合成プロセスにおいては、これまで、Ni化合物/アルカリアルコキシド(以後、Ni系複合触媒と記述)を触媒とする技術[19-23]および銅化合物(銅系酸化物あるいは金属銅)/アルカリアルコキシド(以後、銅系複合触媒と記述)を触媒とする技術[24-36]が報告されている。

Ni系複合触媒は、Brookhaven National Laboratory [19]、三井石油化学[20]、Shell [21]、Snamprogetti [22, 23]等によって検討されている。これらの触媒は、従来のメタノール合成の反応温度よりもはるかに低い温度(373 K程度)において優れた活性を示すことが報告されている。しかし、限られた条件において触媒活性が得られているに過ぎない。また、触媒活性種および反応機構は十分には検討されておらず、ギ酸メチル(MF)生成を経由してメタノールが生成することが報告されているのみである[23]。

一方、銅系複合触媒は、メタノールのカルボニル化によるMF生成反応



およびMF水素化



を逐次的に進行させてメタノールを生成することが示されている[4, 5, 17, 18]。この場合、総括反応は合成ガスからのメタノール合成反応((3)式)と同じになる。アルキルフォーマートの水素化によってメタノールを合成する技術は、1919年のChristiansenの米国特許[24]に報告されているが、1980年代に、(6)式を進行させる触媒としてアルカリアルコキシドを、また(7)式を進行させる触媒として金属銅あるいは銅クロマイトを用いて、上記二反応を反応器内で同時進行させる一段プロセスが提案されてから、低温で高効率メタノール製造を可能にするプロセスとして脚光を浴びるようになった。これまで、三井石油化学[25]、SINTEF [26, 27]、Pittsburgh Energy Technology Center [28, 29]、University of New South Wales [30-32]、University of Pittsburgh [33-36]等がこのプロセスの検討を行っている。University of PittsburghのLiuら[33, 34]およびPalekarら[35, 36]は、触媒活性[33,

34, 36], 反応スキーム[34], およびアルカリアルコキシドの再生スキーム[35]を検討し, 銅クロマイトは, 反応条件下においてアルカリ金属塩をアルカリアルコキシドへ変換すること, および, 銅クロマイトを用いた場合には, アルカリアルコキシドの代わりに各種アルカリ金属塩(水酸化物, ギ酸塩, 炭酸塩および重炭酸塩)を用いてもメタノール合成が進行することを明らかにした[35, 36]。しかし, 触媒活性については, Ni化合物/アルカリアルコキシド系触媒の場合と同様に, 限られた条件で反応が行われているに過ぎない。

1-4 本研究の目的と構成

前節で述べたように、メタノールの低温液相合成に関するこれまでの研究では、Ni系複合触媒および銅系複合触媒について、限られた条件において触媒活性が検討されているが、研究者によって触媒や反応条件が異なるため、その触媒特性は未だ十分には明らかにされていない。また、反応機構および触媒活性種についても不明な点が多いため、現状では上記触媒系を用いたプロセスの可能性を評価し、新規触媒の設計を行うことは困難である。

低温液相合成プロセスの実現可能性を評価するためには、提案されたNi系複合触媒(Ni化合物/アルカリアルコキシド触媒)および銅系複合触媒(銅化合物/アルカリアルコキシド触媒)について、触媒活性に対する種々の反応条件の影響を検討することが必要である。また、新規の高活性触媒を設計するためには、触媒特性に対する各種触媒構成成分の影響、触媒寿命、反応機構および触媒活性種に関する知見を蓄積することが必要である。

そこで本研究では、低温メタノール合成触媒によるプロセスの実現の可能性を検討し、本反応に有効な触媒を設計することを目的として、代表的な触媒系について、種々の反応条件下における触媒特性の評価と触媒のキャラクタリゼーションを行った。

本論文は8章から構成される。

第1章では、燃料としてのメタノールの利用およびメタノール合成の現状と課題について述べた。さらにメタノールの低温液相合成に関する既往の研究について概説し、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、 SiO_2 担持遷移金属触媒およびCu/Zn/Cr触媒上でCO液相水素化反応を行い、これらの固体触媒の活性序列を明らかにした。次に、VIII族金属化合物とアルカリアルコキシドを組み合わせた触媒系を用いてメタノール合成を行い、低温で高い触媒活性を示した触媒系(Ni系複合触媒)について、その触媒活性に対する種々の反応条件の影響を明らかにした。

第3章では、高活性を示したNi系複合触媒のキャラクタリゼーションを行い、この触媒中の酢酸ニッケル($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)が反応条件においてニッケルカルボニル($\text{Ni}(\text{CO})_4$)に変換すること、また、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドとの混合触媒が低温メタノール合成に対して有効であることを明らかにした。

第4章では、第3章の結果を踏まえ、種々の遷移金属カルボニルと CH_3OK を組み合わせた触媒上でCOの液相水素化反応を行い、 CH_3OK の共存下において $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が特異的に高いメタノール合成活性を示すことを明らかにし、その活性の CH_3OK 量依存性を定量的に検討した。

第5章では、金属酸化物とアルカリアルコキシドから構成される種々の触媒系を用いてメタノール合成を行い、銅クロマイトと CH_3OK からなる触媒およびCuOと Cr_2O_3 の物理混合物と CH_3OK からなる触媒が高いメタノール合成活性を示すことを明らかにした。さらに、銅クロマイト/ CH_3OK の触媒活性に対する反応条件の影響を明らかにした。

第6章では、第5章の結果をもとに、CuOと Cr_2O_3 の物理混合物($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$)と CH_3OK

からなる触媒系の調製法を検討し、 $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ に長時間の混合摩砕処理を行うとメタノール合成活性が著しく増大することを明らかにするとともに、混合摩砕処理による触媒活性増大の要因を明らかにした。

第7章では、低温メタノール合成に有効なNi系複合触媒および銅系複合触媒を実プロセスに適用する場合の問題点とその解決方策について述べるとともに、新規高活性触媒の設計指針を提案した。

第8章では、以上の結果を総括し、さらに今後解明すべき問題点について概説した。

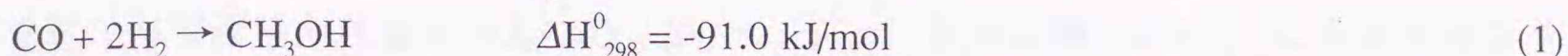
参考文献

- [1] エネルギー教育研究会, 講座 現代エネルギー・環境論, 電力新報社 (1997).
- [2] 富永博夫, 吉田邦夫監修, 新メタノール技術, サイエンスフォーラム (1987).
- [3] 竹澤暢恒, 千葉忠俊, 触媒技術集成, 信山社サイテック, p. 103 (1992).
- [4] 大山聖一, PETROTECH, 18, 11 (1995).
- [5] 大山聖一, 触媒, 38, 326 (1996).
- [6] 蓮池宏, エネルギー総合工学, 8, 73 (1985).
- [7] 石原義巳, 福澤久, 電力中央研究所調査資料T86923 (1987).
- [8] 電気新聞, 1992年1月31日.
- [9] 電気新聞, 1991年9月18日.
- [10] E. Supp, How to Produce Methanol from Coal, Springer-Verlag (1990).
- [11] E. Supp, Hydrocarbon Processing, March, 71 (1981).
- [12] E. Supp, Hydrocarbon Processing, July, 34C (1984).
- [13] G.W. Roberts, D.M. Brown, T.H. Hsiung, J.J. Lewnard, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1610 (1993).
- [14] M. Simon, A. Mortreux, F. Petit, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1445 (1988).
- [15] T. Matsuda, M. Shizuta, J. Yoshizawa, E. Kikuchi, Appl. Catal. A, 125, 293 (1995).
- [16] J. Haggin, Chem. & Eng. News, Aug. 4, 21 (1986).
- [17] 藤田進一郎, 竹澤暢恒, 触媒, 39, 9 (1997).
- [18] 小野博司, 触媒, 39, 50 (1997).
- [19] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 614 749 (1986).
- [20] 中村英夫, 佐伯憲治, 田中正秀, 特公昭63-51129.
- [21] S.T. Sie, E. Drent, W.W. Jager, U.S. Patent 4 812 433 (1989).
- [22] M. Marchionna, M. Lami, F. Ancillotti, R. Ricci, Ital. Patent 20028/A (1988).
- [23] M. Marchionna, L. Basini, A. Aragno, M. Lami, F. Ancillotti, J. Mol. Catal., 75, 147 (1992).
- [24] J.A. Christiansen, U.S. Patent 1 302 011 (1919).
- [25] 田中正秀, 佐伯憲治, 特公昭63-51130.
- [26] O.T. Onsager, 特表平3-12048.
- [27] P.Å. Sørum, O.T. Onsager, 8th Int. Congr. Catal. 2 (1984) 233.
- [28] R.J. Gormley, A.M. Giusti, S. Rossini, V.U.S. Rao, 9th Int. Congr. Catal., 2, 553 (1988).
- [29] R.J. Gormley, V.U.S. Rao, Y. Soong, E. Micheli, Appl. Catal. A, 87, 81 (1992).
- [30] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, J. Mol. Catal., 18, 215 (1983).
- [31] D.M. Monti, M.A. Kohler, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, Appl. Catal., 22, 123 (1986).
- [32] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, Appl. Catal., 6, 355 (1983).
- [33] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, Fuel Process. Tech., 18, 185 (1988).

- [34] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, Fuel Process. Tech., 23, 149 (1989).
- [35] V.M. Palekar, H. Jung, J.W. Tierney, I. Wender, Appl. Catal. A, 102, 13 (1993).
- [36] V.M. Palekar, J.W. Tierney, I. Wender, Appl. Catal. A, 103, 105 (1993).

2-1 緒言

前章で述べたように、COとH₂からのメタノール合成 ((1)式)



は発熱量の大きな反応であるため、熱力学的には低温で迅速に反応を進行させることが、また、プロセス的には発生する反応熱を効率的に除去することが要求される。

現行の工業プロセスにおいては、原料ガスのワンパス転化率は、触媒や反応器形式による制約により10~15%程度に抑えられており、大量の未反応ガスのリサイクルを余儀なくされている[1, 2]。これは、固定床気相合成プロセスにおける反応熱除去の困難さと、高い平衡転化率が期待できる低温において高い活性を示す触媒が得られていないことに起因する。これらを克服することができれば、原料ガスのワンパス転化率を高くすることができ、高効率のメタノール合成が可能となる。

反応熱を効率的に除去する方法の一つとして、液相反応を行い、熱容量の大きな溶媒によって反応熱を除去することが挙げられる。固体触媒上でのCOの液相水素化反応については、これまで多くの研究がなされている[3-7]。しかし、そのほとんどはフィッシャー・トロプシュ合成に関するものであり[3, 4]、効率的なメタノール製造を目的として、固体触媒上で液相メタノール合成を行った研究は少ない[5-7]。また、触媒はCu/ZnO系触媒に限られており、種々の固体触媒の液相メタノール合成活性を、同一条件で比較検討した例はない。

一方、近年、メタノールの液相合成法を、373 K程度の低温で行った研究が報告されている[8-10]。これは、液相を反応場とすることによって除熱を効果的に推進すると共に、新規の高活性触媒によって低温反応を実現するものである。この液相合成プロセスについては、これまで、Ni化合物とアルカリアルコキシドを触媒 (Ni系複合触媒) とする技術[8-17]と銅クロマイトとアルカリアルコキシドを触媒 (銅系複合触媒) とする技術[8-10, 18-27]が報告されている。これらの触媒は、従来のメタノール合成の反応温度よりもはるかに低い温度 (373 K程度) において優れた活性を示すことが報告されているが、限られた条件において触媒活性が測定されているに過ぎない。特に、Ni系複合触媒に関する情報は少なく、特許[11-13]においてわずかな実施例が報告されているのみである。したがって、現状では、この触媒系を用いたプロセスの可能性評価を行い、新規の触媒の設計指針を得ることは困難である。

本章では、固体触媒のみを用いた効率的なメタノール合成を目的として、種々の担持遷移金属触媒ならびに銅系酸化物触媒について、CO液相水素化反応特性の比較検討を、また、Ni系複合触媒については、種々の反応条件における触媒特性を系統的に評価し、実用触媒としての可能性を検討した。

2-2 実験

2-2-1 触媒調製

2-2-1-1 シリカ担持遷移金属触媒

触媒は各種遷移金属塩を SiO_2 (100~200メッシュ, 比表面積 $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)に含浸担持させて調製した。金属塩には, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PdCl_3 あるいは $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用した。触媒の調製手順をFig. 2-1に示す。まず各種金属塩を蒸留水で溶解して 300 cm^3 の水溶液とした。次いで, この水溶液に所定量の SiO_2 を添加し, ロータリーエバポレーター内で333 K, 減圧下で溶液を蒸発乾固させて SiO_2 上に金属塩を分散担持させた。担持率は10 wt.%とした。得られた試料はオーブンで383 K, 一晚乾燥した後, 空気中で773 K, 3時間焼成した。その後, 2%の H_2 気流中 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 2/98$, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), 573 K (Cuについては523 K)で3時間還元を行った。得られた触媒5 gは 100 cm^3 のトルエン中に分散させて反応実験に供した。なお, 特に断りのない限り, 試薬として和光純薬工業(株)製のものを使用した。

2-2-1-2 銅-亜鉛酸化物触媒

銅-亜鉛-クロム酸化物触媒を東洋シーシーアイ(株)より入手した(KMB, 錠剤, $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Cr} = 15:50:35$ (モル比), $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Cr}$ と表記)。これを, まず150~170メッシュの粒度に粉砕した。次いで, 得られた触媒3 gを還元処理をせずに 100 cm^3 の溶媒に分散させて反応実験に供した。溶媒には, トルエン, *p*-キシレン, テトラヒドロフラン(THF), ミネラルオイル(Sigma Diagnostics Co.)あるいはトリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム, Aldrich, 99%)を使用した。なお, 粉砕後の触媒の比表面積は, $6.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

2-2-1-3 VIII族金属系複合触媒

金属成分が異なる3種類の触媒(Ni, Pd, Co)を, 米国のブルックヘブン国立研究所(Brookhaven National Laboratory, BNL)が提案する特許[11-13]に従って調製した。触媒の調製手順をFig. 2-2に示す。標準的な触媒材料として, 60 mmolの水素化ナトリウム(NaH), 52 mmolの*tert*-アミルアルコール, 10 mmolの金属酢酸塩を用いた。なお, このようにして調製した触媒を $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (M: Ni, Pd, Co)と記述し, M系複合触媒(M: Ni, Pd, Co)と呼ぶことにする。触媒を分散させる溶媒として, トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム, Aldrich, 99%), THFあるいはトルエンを使用した。溶媒量は 100 cm^3 とした。

Ni系触媒については, 酢酸ニッケルの代わりに, 金属ニッケル, 硝酸ニッケル, 硫酸ニッケル, 塩化ニッケルを用いた触媒も調製した。また, 酢酸ニッケルの使用量は2.5~30 mmolの範囲で変化させた。また, 水素化ナトリウムと*tert*-アミルアルコールの代わりに, カリウムメトキシド(CH_3OK)を用いた触媒($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ と記述)も調製した。 CH_3OK は, 30 wt.% CH_3OK メタノール溶液(市販品)あるいは粉末状 CH_3OK

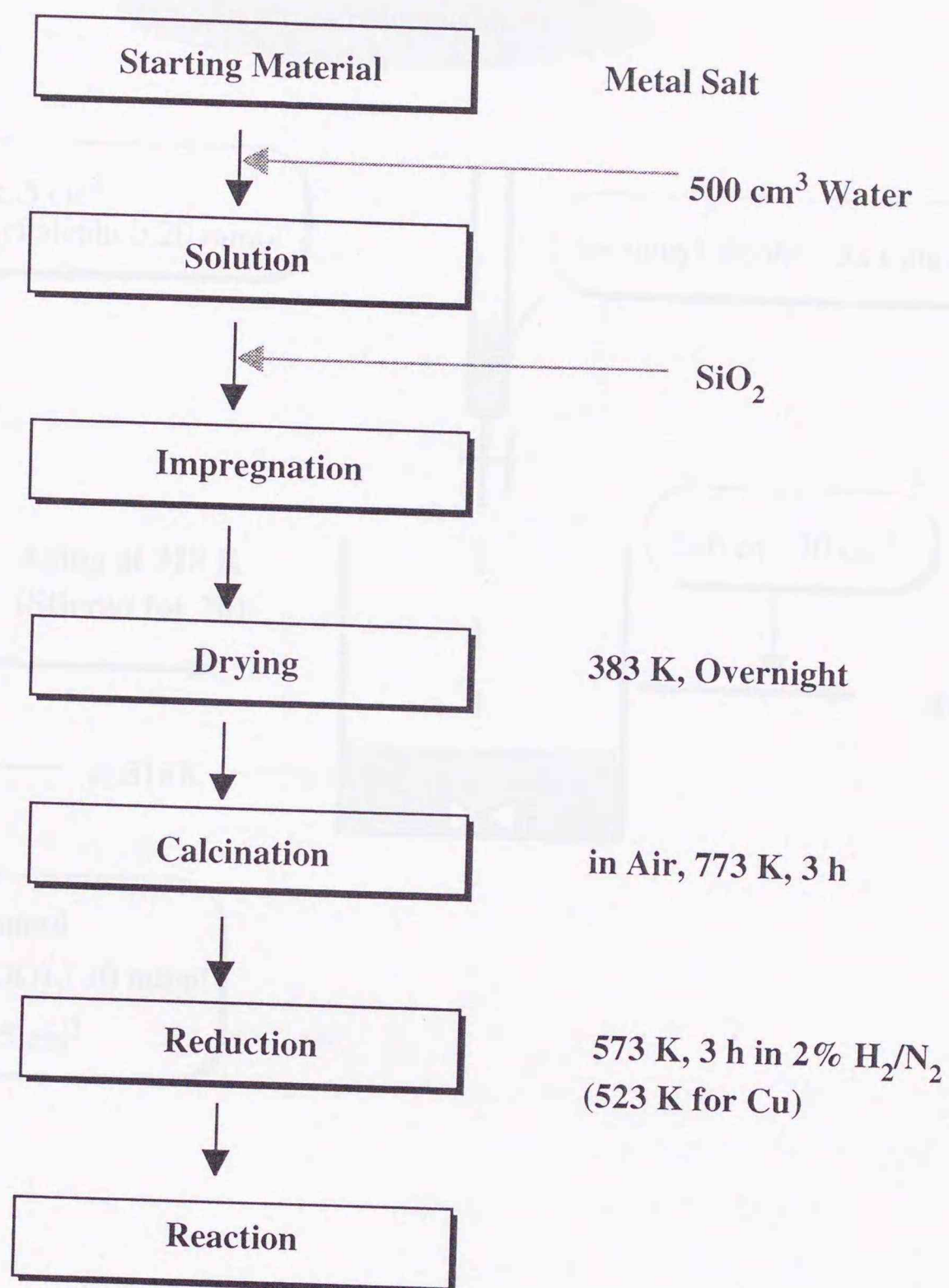


Fig. 2-1 Preparation procedure of SiO_2 -supported metal catalysts.

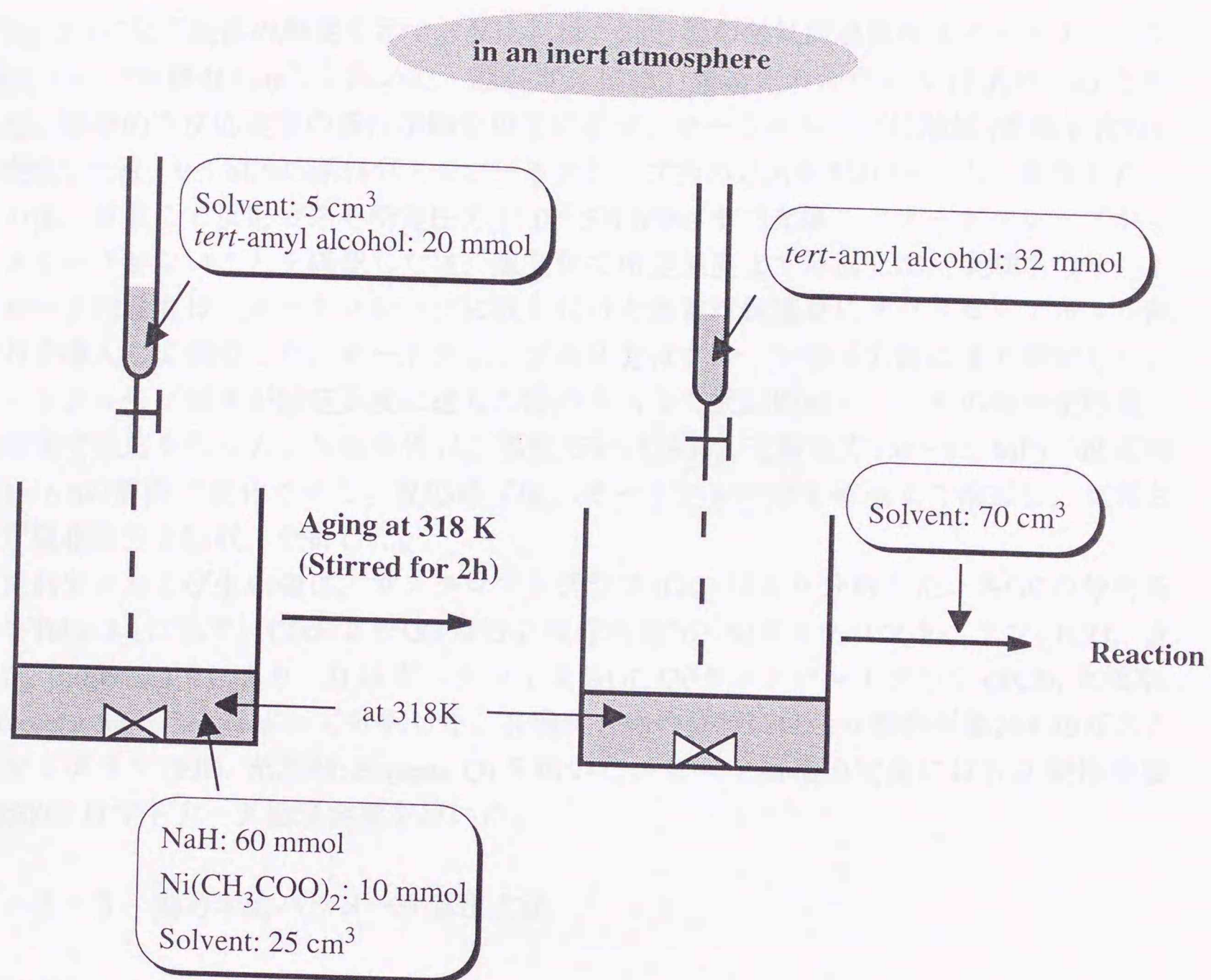


Fig. 2-2 Preparation procedure of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂.

(Aldrich) を40 mmol使用した。なお、10 cm³のCH₃OKメタノール溶液は、40 mmolのCH₃OKと210 mmolのCH₃OHを含有する。

2-2-2 反応実験

Fig. 2-3に反応装置の概要を示す。反応には、回分型の磁気誘導攪拌式オートクレーブ (SUS 316; 内容積465 cm³) を用いた。原料ガスには、量論比の合成ガス (H₂/CO = 2) を用いた。標準的な反応実験の操作手順を以下に示す。オートクレーブに触媒 (溶媒を含む) を充填した後、0.5 MPaの原料ガスでオートクレーブ内のガスを3回パージし、置換した。その後、室温にて反応ガスを所定圧力 (1.0~5.0 MPa) まで充填し、オートクレーブからガスリークがないことを確認した後、電気炉で所定温度まで昇温した。実験中のオートクレーブ内温度は、オートクレーブに取り付けた熱電対保護管にクロメル-アルメル熱電対を挿入して測定した。オートクレーブ内圧力はブルドン管圧力計により測定した。オートクレーブ温度が設定温度に達した時点をもって反応開始とし、その後所定時間一定温度で反応を行った。反応条件は、温度353~523 K、充填圧力1.0~5.0 MPa、反応時間1~6 hの範囲で変化させた。反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、気相および液相成分を回収、分析した。

原料ガスおよび生成物は、ガスクロマトグラフ (GC) により分析した。各GCの分析条件をTable 2-1に示す。COおよびCO₂は日立製作所製263-30ガスクロマトグラフ (TCD, 充填剤: Unibeads C) により、H₂はガスクロ工業製GC320ガスクロマトグラフ (TCD, 充填剤: Molecular Sieve 5A) によって分析した。有機化合物の分析には日立製作所製263-30ガスクロマトグラフ (FID, 充填剤: Porapak Q) を用いた。ピーク面積の定量には日立製作所製D2500クロマトデータ処理装置を用いた。

2-2-3 動力学パラメータ算出方法

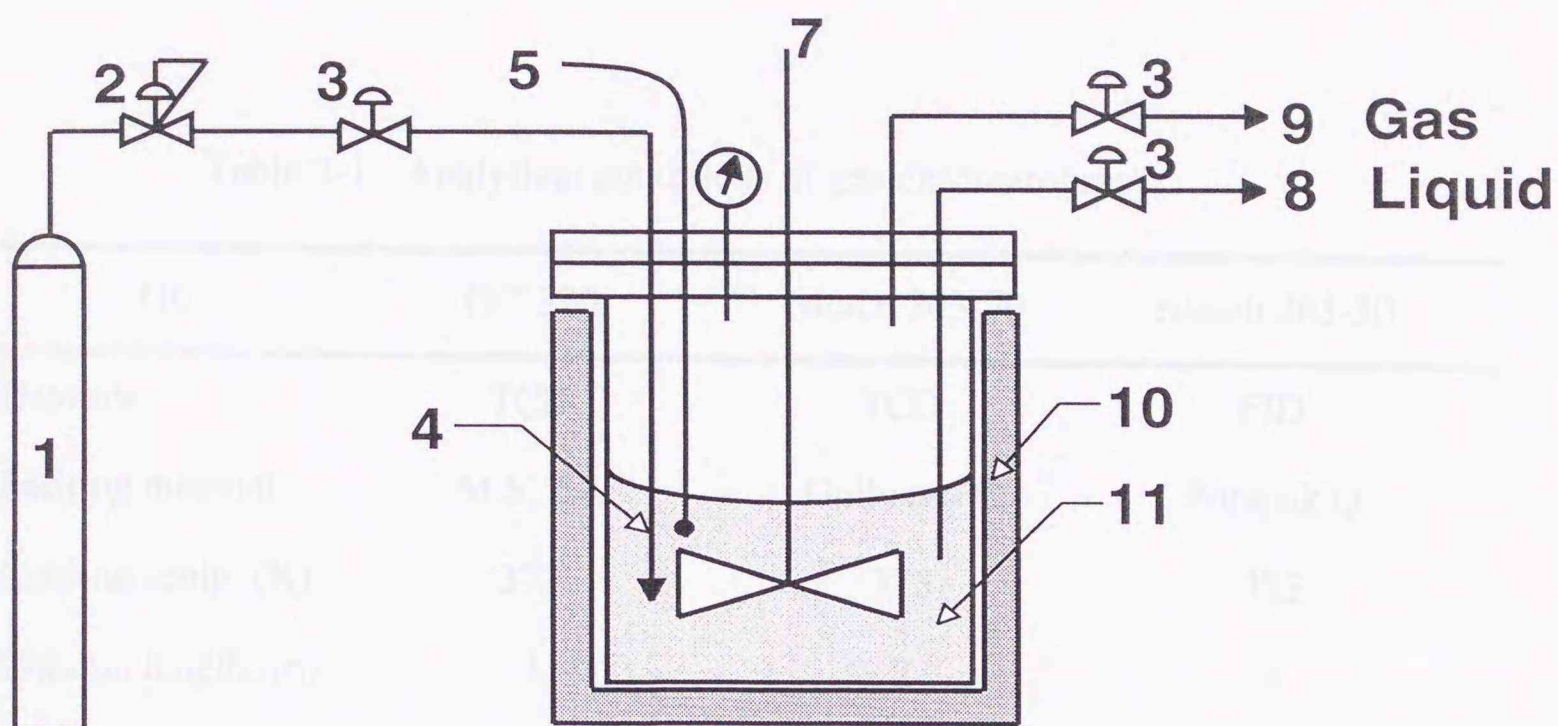
触媒活性を評価するためのパラメータとして、CO転化率 (%), メタノールへの選択率 (%), メタノール生成速度 (kg l⁻¹ h⁻¹) を採用した。CO転化率と選択率は炭素基準で評価した。これらは、反応終了時のオートクレーブ内の気相および液相の分析結果をもとに算出した。

CO転化率は、次式により算出した。

$$\text{CO転化率 (\%)} = \frac{(\text{全生成物の炭素基準の生成量})}{(\text{オートクレーブに導入したCO量})} \quad (2)$$

炭素基準の生成量は、 $\sum \{(\text{各生成物の生成量}) \times (\text{生成物中の炭素数})\}$ から求めた。

メタノールへの選択率は、次式により算出した。



Autoclave specifications

Volume: 465 ml

Maximum pressure: 6.4 MPa

Maximum temperature: 573 K

1. Syngas cylinder
2. Forward pressure regulator
3. Stop valve
4. Injection of syngas
5. Thermocouple
6. Pressure indicator
7. Magnetic stirrer
8. Sampling tap for liquid
9. Sampling tap for gas
10. Electric furnace
11. Catalyst and solvent

Fig. 2-3 Schematic figure of apparatus.

Table 2-1 Analytical conditions of gas chromatography.

GC	GC 320	Hitach 263-30	Hitach 263-30
Detector	TCD	TCD	FID
Packing material	M.S. 5A	Unibeads C	Porapak Q
Column temp. (K)	323	373	423
Column length (m)	3	2	4
Carrier gas	N ₂	He	N ₂
Carrier gas flow rate (ml/min)	40	40	40
Current (mA)	60	150	-
Injection temp. (K)	-	423	373
Detector temp. (K)	323	423	373
Gas to be detected	H ₂	CO, CO ₂	Organic compounds

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{(\text{メタノール生成量})}{(\text{全生成物の炭素基準の生成量})} \quad (3)$$

本研究で行った反応は全て回分操作のため、反応の進行に伴ってオートクレーブ圧力が低下する。したがって、メタノール生成速度 ($\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$) は、次式、

$$\text{メタノール生成速度 (kg l}^{-1} \text{h}^{-1}) = \frac{(\text{メタノール生成量})}{(\text{触媒体積}) \times (\text{反応時間})} \quad (4)$$

により決定した。(4)式の反応時間は、反応温度において観察された全圧力低下 (MPa) を圧力低下の初期速度 (初期反応速度に対応; MPa/min) で除して算出した。

2-3 実験結果および討論

2-3-1 SiO₂担持遷移金属触媒およびCu/Zn/Cr触媒上でのCO液相水素化反応

Table 2-2に種々の触媒の活性を示す。反応は回分操作で行ったため、昇温時のオートクレープ圧力は温度とともに増加した。Tableには、充填圧力(初期圧力)と反応中の圧力(反応圧力)を示した。473 KでのRh/SiO₂触媒および523 KでのCo/SiO₂触媒において、高いCO転化率が得られた。この結果と一致して、これらの触媒においては、反応中に顕著な圧力低下が認められた。一例として、Fig. 2-4に、Rh/SiO₂を用いた時の反応中の温度と圧力の経時変化を示す。Co/SiO₂触媒においても同様の圧力低下が得られた。担持金属触媒の中では、Cu, Co, Rh, Pd触媒がメタノールを生成した。一方、NiおよびPt触媒においてはメタノールは生成しなかった。以下に個々の触媒活性について述べる。

Cu/SiO₂触媒は、473 Kにおいて、僅かに0.087 mmolのメタノールを生成した。

Co/SiO₂触媒は、523 Kにおいて、Rh触媒に次ぐ高いCO転化率(28.5%)を示した。主生成物はCH₄(選択率50%)、CO₂(選択率21%)、C₂~C₄の飽和炭化水素であった。

Rh/SiO₂触媒は、473 Kにおいても最も高いCO転化率(48%)を示した。主生成物はCH₄(選択率29%)とアセトアルデヒド(選択率44%)であった。これらの他、メタノール、エタノール、C₂₊炭化水素(C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀)も生成した。メタノールおよびエタノールへの選択率は低く、それぞれ、6.1%と6.9%であった。

Pd/SiO₂触媒は、CO転化率は低いが(0.2%)、選択的にメタノール合成を生成した。メタノール生成の選択率は、473 Kにおいて99%、523 Kにおいて73%であった。

Cu/Zn/Cr触媒では、Rh/SiO₂触媒と同様の高いメタノール合成活性が得られた(Table 2-2)。473 Kにおけるメタノール選択率は、溶媒に依らず、比較的高い(50~70%)。Fig. 2-5に、CO転化率に対する溶媒の影響を示す。CO転化率およびメタノール合成活性は使用する溶媒に依存し、トリグリムを用いた場合には、最も高い値を示した。したがって、Cu/Zn/Cr触媒においては、溶媒が、固体触媒の分散媒や反応熱の除熱といった物理的な効果だけでなく、触媒活性に何らかの影響を及ぼすことが明らかである。今回用いた溶媒の内、THFとトリグリムは非プロトン性の極性溶媒であり、他は非極性溶媒である。しかし、トリグリムに分散させた場合のみ特異的に高いメタノール合成活性を示しており、この溶媒効果を解明するには、さらに検討が必要である。

以上から、固体触媒のみを用いるCO液相水素化反応においては、トリグリムに分散したCu/Zn/Crが最も高いメタノール合成活性を示すが、473 K、3時間の反応で3%程度のメタノール収率を与えるにすぎないことが明らかになった。一方、SiO₂担持遷移金属触媒の中では、Rh/SiO₂およびPd/SiO₂が比較的良好な触媒活性(メタノール収率: 1.5~2.9%)を示した。

2-3-2 物質移動の影響

VIII族金属系複合触媒の触媒活性の詳細な検討に先立ち、実験装置内の反応物の物質

Table 2-2 Performance of silica-supported metal catalysts and Cu/Zn/Cr catalyst for CO hydrogenation in liquid phases.

Catalyst ^{a)}	Solvent ^{b)}	Temp. (K)	I.P. ^{c)} (MPa)	M.P. ^{d)} (MPa)	Time (h)	Conv. ^{e)} (%)	Select. ^{f)} (%)	Product ^{g)} (mmol)					
								MeOH	EtOH	Oxy.	CH ₄	H.C.	CO ₂
Cu/SiO ₂	toluene	473	3.0	5.3	3	0.06	53.2	0.087	n.d. ^{h)}	n.d.	0.003	n.d.	trace
	toluene	523	2.1	5.2	3	0.21	0	n.d.	n.d.	n.d.	0.024	0.002	0.199
Co/SiO ₂	toluene	473	3.0	5.7	3	12.2	12.2	2.37	0.968	0.280	2.95	3.38	0.650
	toluene	523	2.1	4.3	3	28.5	0	n.d.	0.081	n.d.	15.9	3.08	6.76
Ni/SiO ₂	toluene	473	3.1	5.4	3	0.01	0	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	trace
	toluene	523	1.9	4.7	6	0.35	0	n.d.	n.d.	n.d.	0.113	n.d.	0.236
Rh/SiO ₂	toluene	473	2.9	4.8	3	48.0	6.11	4.49	2.54	16.8	21.7	2.42	0.824
Pd/SiO ₂	toluene	473	3.1	5.3	3	0.18	98.8	0.272	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	trace
	toluene	523	2.2	5.1	3	0.61	72.6	0.513	n.d.	n.d.	0.073	n.d.	0.122
Pt/SiO ₂	toluene	473	3.0	5.1	3	0.07	0	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.109
	toluene	523	2.2	5.1	3	0.51	0	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	n.d.	0.559
Cu/Zn/Cr	toluene	473	2.9	5.1	3	1.43	79.7	1.27	n.d.	n.d.	0.009	n.d.	0.315
	p-xylene	473	2.9	4.7	3	1.55	53.2	1.18	n.d.	n.d.	0.107	n.d.	0.930
	THF	473	3.0	6.4	3	1.27	72.2	1.48	0.021	n.d.	0.003	n.d.	0.524
	m. oil ⁱ⁾	473	2.9	4.1	3	2.74	62.1	2.36	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	1.43
	triglyme	473	2.9	4.4	3	4.67	73.6	5.01	0.316	n.d.	0.006	0.004	1.15
	toluene	523	2.0	5.2	3	2.61	34.4	0.947	n.d.	0.075	0.139	0.002	1.52
	p-xylene	523	2.0	4.2	3	5.69	58.6	3.39	n.d.	0.308	0.134	0.002	1.65
	THF	523	1.1	5.4	3	9.03	14.8	0.727	0.018	n.d.	0.060	0.001	4.08
	m. oil	523	2.0	3.6	3	15.9	24.4	4.18	n.d.	0.014	0.160	0.001	12.8
	triglyme	523	2.0	3.4	3	19.3	25.5	4.82	0.300	0.067	0.078	0.272	12.7

a) Supported metal catalysts: metal loading = 10 wt.-%, amount of catalyst = 5 g. Cu/Zn/Cr oxide catalyst: amount of catalyst = 3 g. b) Volume of solvent = 100 cm³. c) Initial pressure at ambient temperature. d) Maximum pressure at the reaction temperature. e) Conversion of carbon monoxide. f) Selectivity to MeOH. g) Products: Oxy. = oxygenates (acetaldehyde, acetone, dimethyl ether); H.C. = hydrocarbons except CH₄. h) n.d. = not detected. i) m. oil = mineral oil.

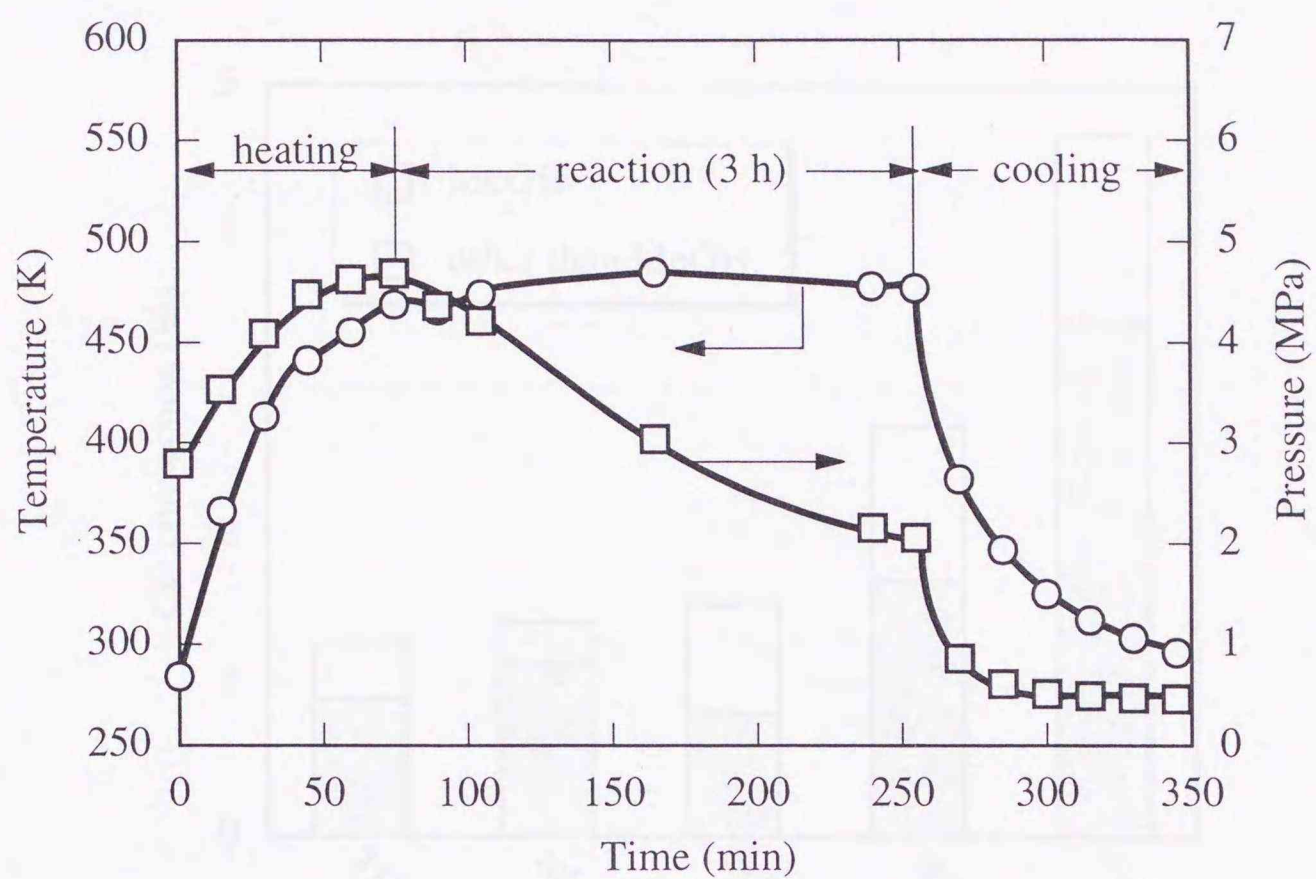


Fig. 2-4 Temperature and pressure profiles for CO hydrogenation over 10 wt.% Rh/SiO₂ catalyst. Solvent: toluene (100 cm³). Reaction conditions: initial pressure = 3.0 MPa, reaction temperature = 473 K, H₂/CO = 2.

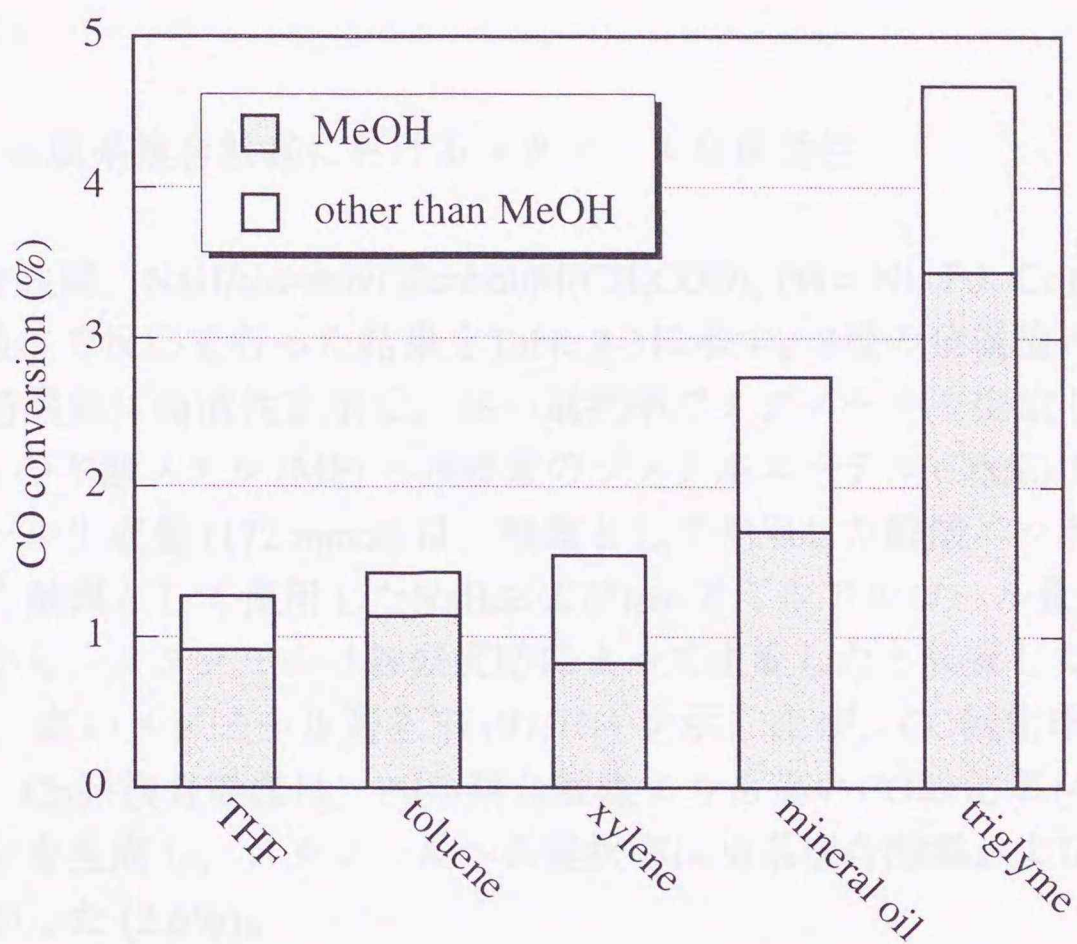


Fig. 2-5 Influence of solvent over Cu/Zn/Cr catalysts. Cu/Zn/Cr oxide: 3 g.

Solvent: 100 cm³. Reaction conditions: initial pressure = 3.0 MPa, reaction temperature = 473 K, H₂/CO = 2.

移動がメタノール生成速度にどのような影響を及ぼすかを確認した。反応は、NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用い、反応温度373 K、充填圧力5.0 MPaの条件において、オートクレーブ内の攪拌速度を種々変えて行った。Fig. 2-6に、攪拌速度が触媒活性に及ぼす影響を示す。実験では、専らメタノールが生成した。CO転化率は、攪拌速度によらずほぼ一定の値を示したが、メタノール生成速度は、攪拌速度とともに増大し、攪拌速度1000 rpm以上ではほぼ一定の値を示した。このことより、1000 rpm以上の攪拌速度では物質移動の影響を無視できると判断し、以後の全ての反応実験の攪拌速度を1000 rpmに設定した。

2-3-3 VIII族金属系複合触媒におけるメタノール合成活性

VIII族金属系複合触媒、NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (M = Ni, Pd, Co) を用いて、373 K、5.0 MPaの条件で反応を行った結果をTable 2-3に示す。3種の金属種の中では、Ni系複合触媒のみが特異的に高活性を示し、高い選択率でメタノールを生成した。この他に、少量(4.8 mmol)のギ酸メチル(MF)と痕跡量のジメチルエーテル(DME)も生成した。このときのメタノール生成量(172 mmol)は、触媒として使用した酢酸ニッケル量の10倍以上であり、同じく触媒として使用したNaHおよび*tert*-アミルアルコール量の3倍以上であった。このことから、メタノールは触媒反応によって生成したと結論した。

Pd系複合触媒は、高いメタノール選択率(97.7%)を示したが、CO転化率は0.3%に過ぎなかった。一方、Co系複合触媒は、Pd系複合触媒よりも高いCO転化率(4.4%)を示したが、主にアセトンを生じ、メタノールへの選択率はNi系複合触媒およびPd系複合触媒よりも著しく低かった(2.6%)。

Ni系複合触媒は、反応に供する前は緑色(黄緑色)スラリーであった。しかし、反応後には茶色あるいは赤色のスラリーに変化した。このような色の変化は、433 K以下の反応において認められた。茶色あるいは赤色を示すスラリーは、以降の複数回の反応実験に対しても触媒活性を示した。なお、この反応後スラリーにおいて触媒活性を有する相を以下の実験によって確認した。結果をTable 2-4に示す。Run 1でメタノール合成活性を示したNi複合触媒を、反応後に遠心分離によって固相成分と液相成分に分離し、それぞれを触媒として用いて反応を行った(Run 2, 3)。固相成分は溶媒(トリグリム)に分散させて反応を行った。その結果、液相成分のみが触媒活性を示したことから(Run 3)、固相成分が関与しない液相反応としてメタノール合成が進行することが示唆された。

一方、433 Kを越える高温反応に供すると、反応後の触媒は黒色スラリー(無色透明液相と黒色微細沈殿)に変化した。

次節以降、高いメタノール合成活性を示したNi系複合触媒、NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ について触媒活性に及ぼす反応条件の影響を検討した。

2-3-4 Ni系複合触媒における反応中の圧力の経時変化

Fig. 2-7に、NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用いた時における反応中の温度と

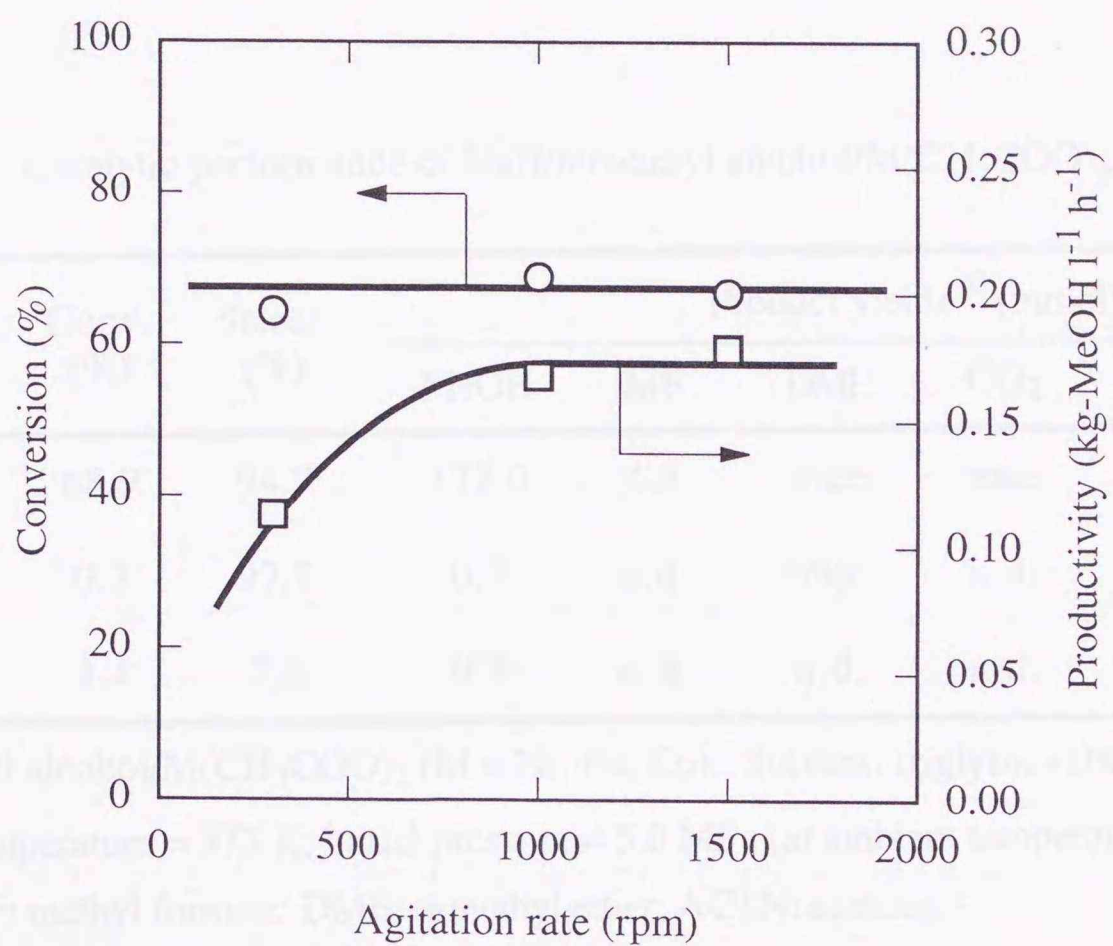


Fig. 2-6 Effect of agitation rate on conversion and methanol productivity. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Solvent: triglyme (100 cm³). Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); reaction time = 1 h.

Table 2-3 Catalytic performance of NaH/*tert*-amyl alcohol/M(CH₃COO)₂.

Catalyst (metal)	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields ^{a)} (mmol)					
				MeOH	MF	DME	CO ₂	CH ₄	ACTN
Ni	1	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace	n.d. ^{b)}	n.d.
Pd	1	0.3	97.7	0.7	n.d.	trace	n.d.	trace	n.d.
Co	1	4.4	2.6	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	trace	3.5

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/M(CH₃COO)₂ (M = Ni, Pd, Co). Solvent: triglyme (100 cm³).

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

^{a)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether; ACTN: acetone.

^{b)} n.d. = not detected.

Table 2-4 Catalytic performance of the solid and liquid phases of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂.

Run No.	Catalyst	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields ^{a)} (mmol)			
				MeOH	MF	DME	CO ₂
1	NaH/ <i>tert</i> -amyl alcohol/Ni(CH ₃ COO) ₂	69.8	99.1	172.2	0.8	trace	n.d. ^{b)}
2	Solid phase ^{c)}	-	-	0.4	n.d.	n.d.	n.d.
3	Liquid phase ^{d)}	45.9	29.8	37.9	44.4	0.1	0.3

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); H₂/CO = 2

^{a)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether.

^{b)} n.d. = not detected.

^{c)} Solid phase of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ after Run 1, which was dispersed in triglyme.

^{d)} Liquid phase of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ after Run 1.

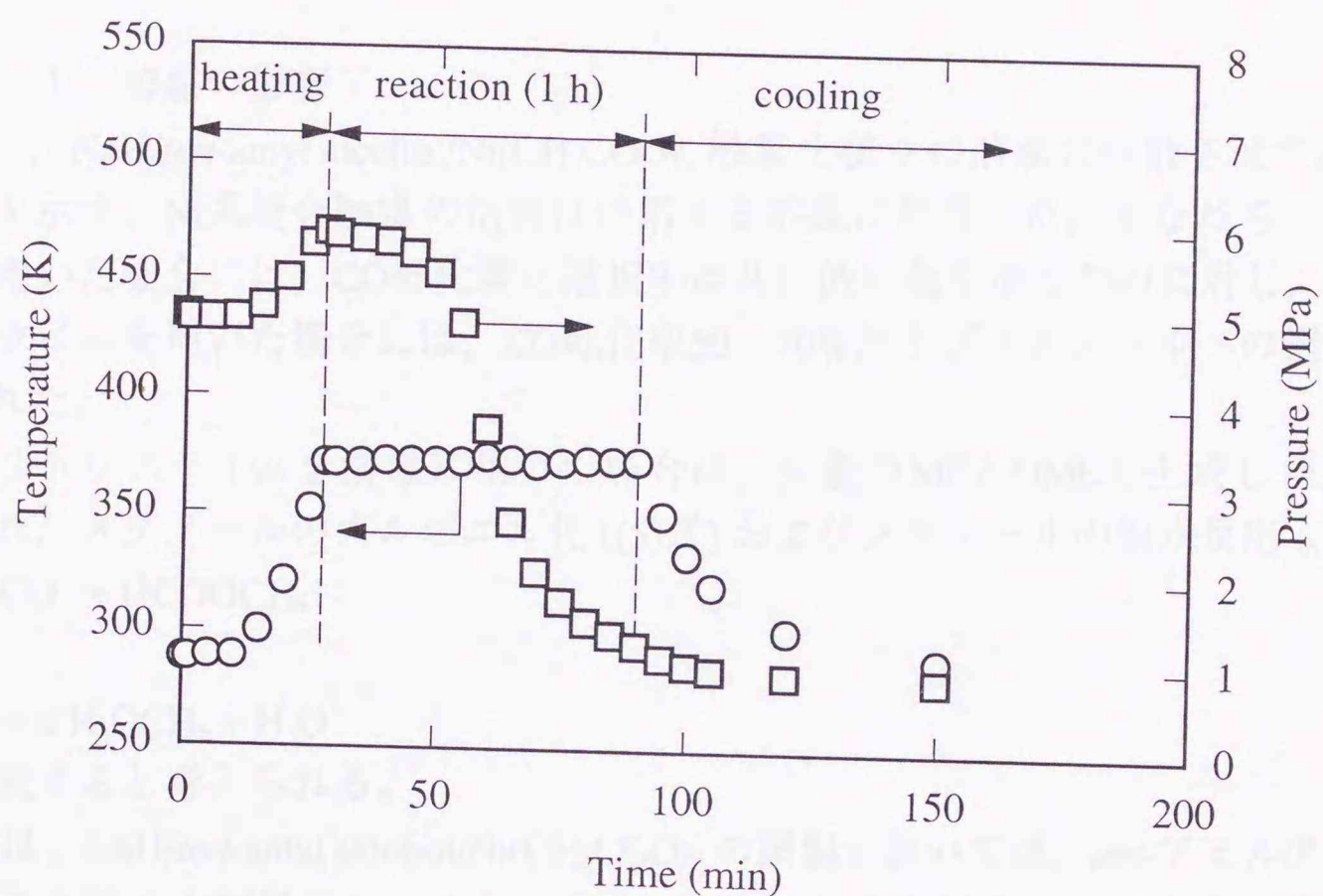


Fig. 2-7 Time courses of temperature and pressure during the run. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Solvent: triglyme (100 cm^3). Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature), reaction temperature = 373 K.

圧力の経時変化を示す。まず、原料ガスを室温で5.0 MPaまでオートクレーブに充填し、その後373 Kまで加熱すると、オートクレーブ内圧力は温度とともに増加する。温度が373 Kに達した後、暫時、圧力はほぼ一定値を示し、誘導期が観察される。その後、メタノール合成の進行に伴い圧力は急激に低下する。その結果、1時間の反応では172 mmolのメタノールが生成した。

2-3-5 反応条件の影響

2-3-5-1 溶媒の影響

Table 2-5に、NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ 触媒を種々の溶媒に分散させて反応を行った結果を示す。Ni系複合触媒の活性は使用する溶媒に依存した。すなわち、トルエンを溶媒に用いた場合には、CO転化率と選択率は共に低い値を示したのに対し、THFおよびトリグリムを用いた場合には、CO転化率50~70%およびメタノールへの選択率は95%が得られた。

THFおよびトリグリムを溶媒に用いた場合は、少量のMFとDMEも生成した。これは、それぞれ、メタノールのカルボニル化 ((5)式) およびメタノールの脱水反応 ((6)式)



および



によって生成すると考えられる。

Caubereらは、NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ の調製においては、*tert*-アミルアルコールと水素化ナトリウムが反応し、ナトリウム*tert*-アミルアルコキシドが生成することを報告している[28-30]。アルカリアルコキシドはメタノールのMFへのカルボニル化反応を進行させる高活性触媒であることから[31, 32]、触媒調製時に生成したナトリウム*tert*-アミルアルコキシドもしくは反応中にアルコール交換反応(アルコールシス)によって生成すると考えられるナトリウムメトキシドが(5)式のMF生成を進行させたと推察される。

2-3-5-2 Ni前駆体の影響

Table 2-6に、種々のニッケル化合物を出発物質として用いたNi系複合触媒上で反応を行った結果を示す。Ni塩として金属ニッケルならびに硝酸ニッケルを使用した場合にはメタノールは生成しなかった。一方、硫酸ニッケルおよび塩化ニッケルを用いた場合にはメタノール合成が進行した。これらのニッケル塩を用いた場合は、酢酸ニッケルを用いた場合よりも、反応温度に達してから圧力低下を示すまでの誘導期が長く、またメタノール生成速度も40%程度低い値を示した。しかし、酢酸ニッケル以外のNi化合物を用いてもメタノール合成が進行すること、また、触媒活性も高いことから、反応中においてニッケル塩は他の形態に変化し、それが触媒活性種として作用することが示唆される。

2-3-5-3 反応温度および充填圧力の影響

Table 2-5 Catalytic performance with NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ in various solvents.

Solvent	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields ^{a)} (mmol)				
				MeOH	MF	DME	CO ₂	CH ₄
toluene	3	0.3	68.8	0.5	n.d.	n.d.	0.2	n.d.
triglyme	1	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace	n.d. ^{b)}
THF	3	46.2	95.7	108.0	2.4	trace	n.d.	trace

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Volume of solvent: 100 cm³.

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

^{a)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether; ACTN: acetone.

^{b)} n.d. = not detected.

Table 2-6 Effect of nickel precursors on catalytic performance.

Precursor	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)				Productivity (kg l ⁻¹ h ⁻¹)
				MeOH	MF	DME	CO ₂	
Ni(CH ₃ COO) ₂	1	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace	0.168
Ni metal	3	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ni(NO ₃) ₂	3	0.1	100	0.2	n.d.	n.d.	trace	0.000
NiSO ₄	2	52.0	99.7	125.8	0.2	trace	n.d.	0.098
NiCl ₂	2	64.1	99.7	157.5	0.3	trace	n.d.	0.100

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/nickel salt. Solvent: triglyme (100 cm³).

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

メタノール生成速度に及ぼす反応温度および充填圧力の影響を、それぞれ、Fig. 2-8とFig. 2-9に示す。検討した範囲では、高温・高圧ほどメタノール生成速度が増大する傾向を示し、433 K, 5.0 MPaの条件で最大のメタノール生成速度が得られた。触媒活性に及ぼす充填圧力の影響は、高温(433 K)ほど大きくなった(Fig. 2-9)。検討した条件では、CO転化率40~80%、選択率93~100%が得られ、極めて高い選択率でメタノールが生成した。副生成物としては、痕跡量のMF, DME, およびCO₂が生成した。

反応条件を低温・低圧にすると、反応中に観察される誘導期がより長く、顕著になる傾向を示した。一方、373 Kを越える温度では、誘導期は観察されなかった。

2-3-5-4 Ni濃度の影響

酢酸ニッケル量を2.5~30 mmolの範囲で変化させて調製したNi系複合触媒を用いて、433 K, 5.0 MPaの条件で反応を行った。Fig. 2-10に、メタノール生成速度に対するNi濃度の影響を示す。メタノール生成速度は触媒中のNi濃度とともに緩やかに増加し、Ni濃度284 mmol l⁻¹では、0.95 kg l⁻¹ h⁻¹を示した。

2-3-5-5 メタノール濃度の影響

NaH/*tert*-amyl alcohol/ Ni(CH₃COO)₂触媒にメタノールを添加し、触媒活性に及ぼすメタノール濃度の影響について検討した。結果をFig. 2-11に示す。CO転化率およびメタノールへの選択率は、触媒中のメタノール濃度によらずほぼ一定の値を示した。これに対し、メタノール生成速度は、少量のメタノール添加によって増加した。一方、高メタノール濃度では、メタノール生成速度は若干低下するに過ぎなかった。このことから、検討した範囲では、メタノールの添加による顕著な反応の阻害は認められないことが明らかとなった。

一方、興味深いことには、メタノールを予め反応系に添加すると、誘導期が消失することが明らかになった。この実験事実に対しては、以下の解釈が可能である。すなわち、調製直後のNi系複合触媒は、アルカリアルコキシドと酢酸ニッケルから構成されることから、アルカリアルコキシドがメタノールのカルボニル化反応((5)式)を進行させ、酢酸ニッケル(あるいは活性Ni種)が、MFをメタノールへ水素化して、メタノール合成が進行する反応サイクル((7)式)を仮定すると、



反応開始時に十分な量のメタノールが存在すればカルボニル化反応が迅速に進行するため、全体のメタノール合成反応((7)式)も迅速に進行する。

2-3-5-6 CO₂の影響

触媒活性に及ぼす原料ガス中のCO₂の影響をTable 2-7に示す。2%のCO₂を含む合成ガスに対しては、ほとんどメタノール合成活性を示さなかった。アルカリアルコキシドは、CO₂に対して非常に反応性が高く、(8)式のように反応して消費され、アルキル炭酸塩に変換する[22-26, 31, 32]。

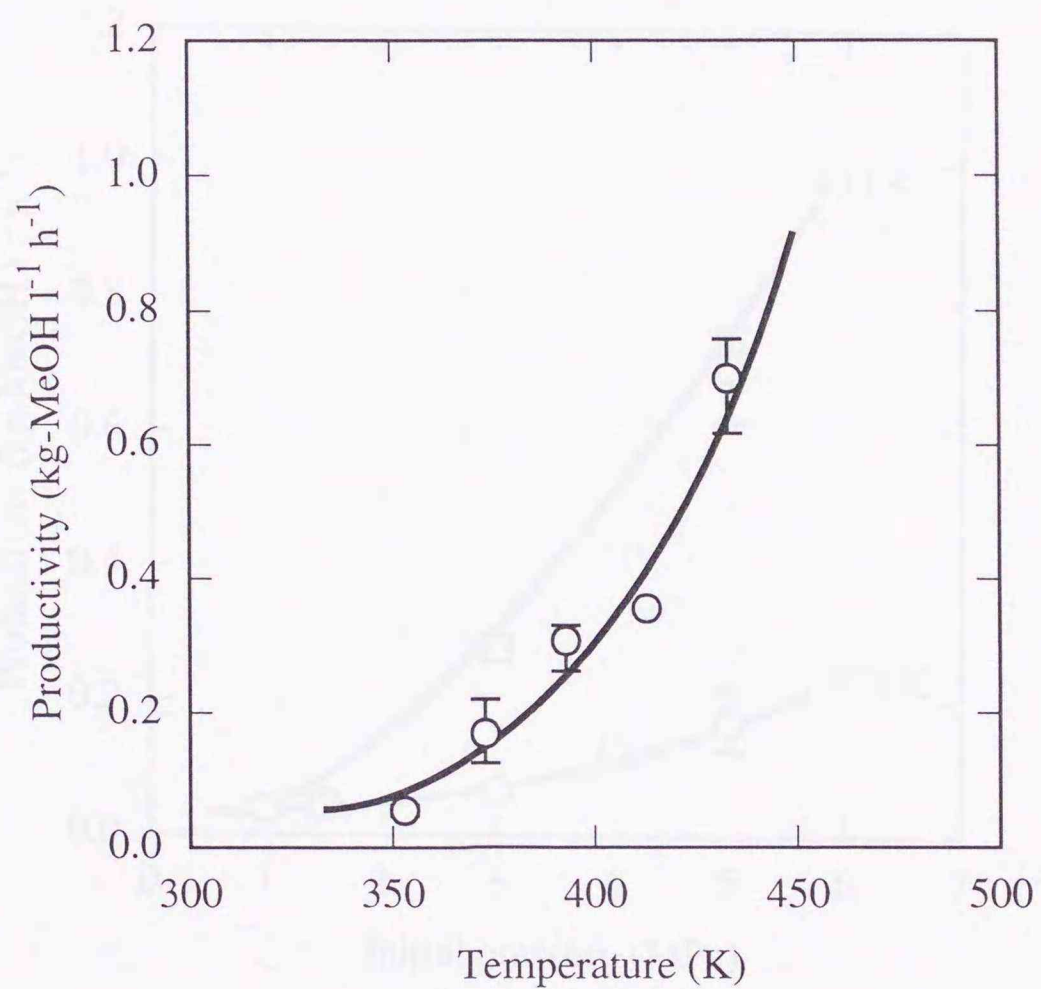


Fig. 2-8 Effect of temperature on methanol productivity. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Solvent: triglyme (100 cm^3). Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

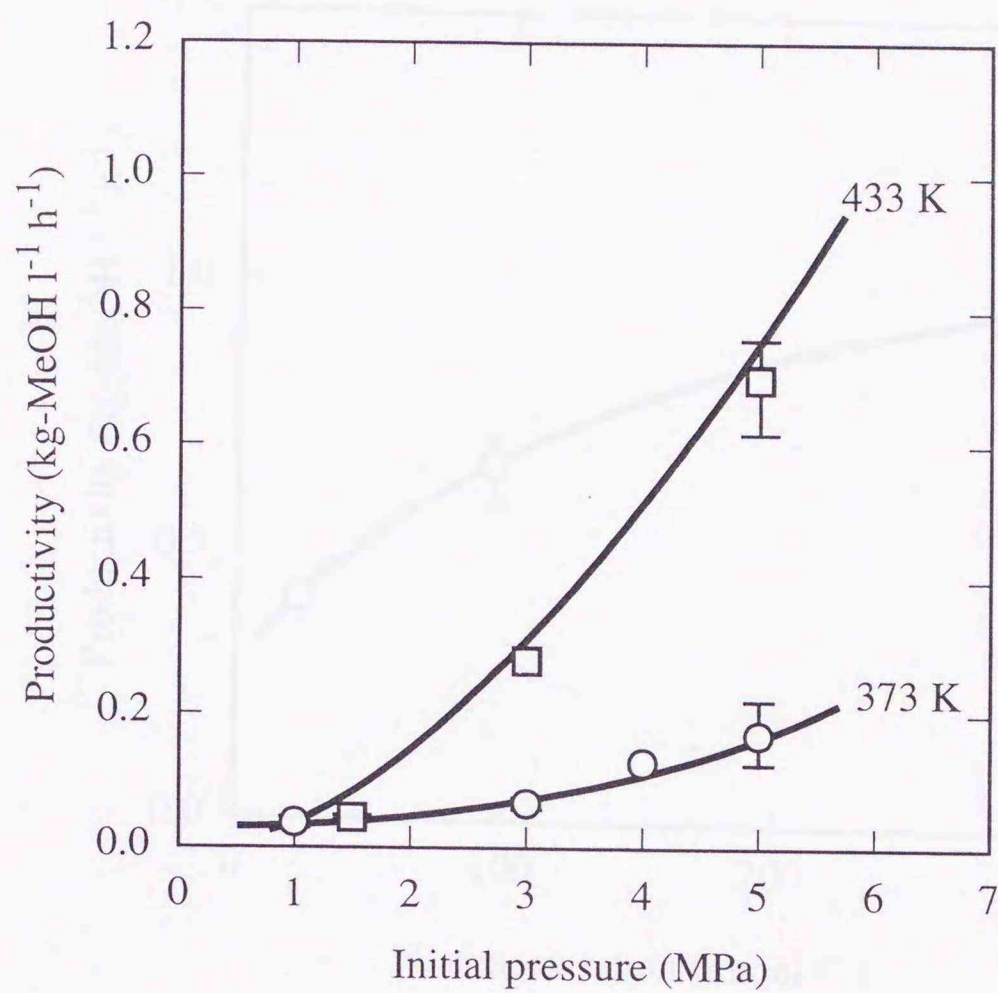


Fig. 2-9 Effect of initial pressure on methanol productivity. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Solvent: triglyme (100 cm^3). Reaction conditions: temperature = 373 K, 433 K.

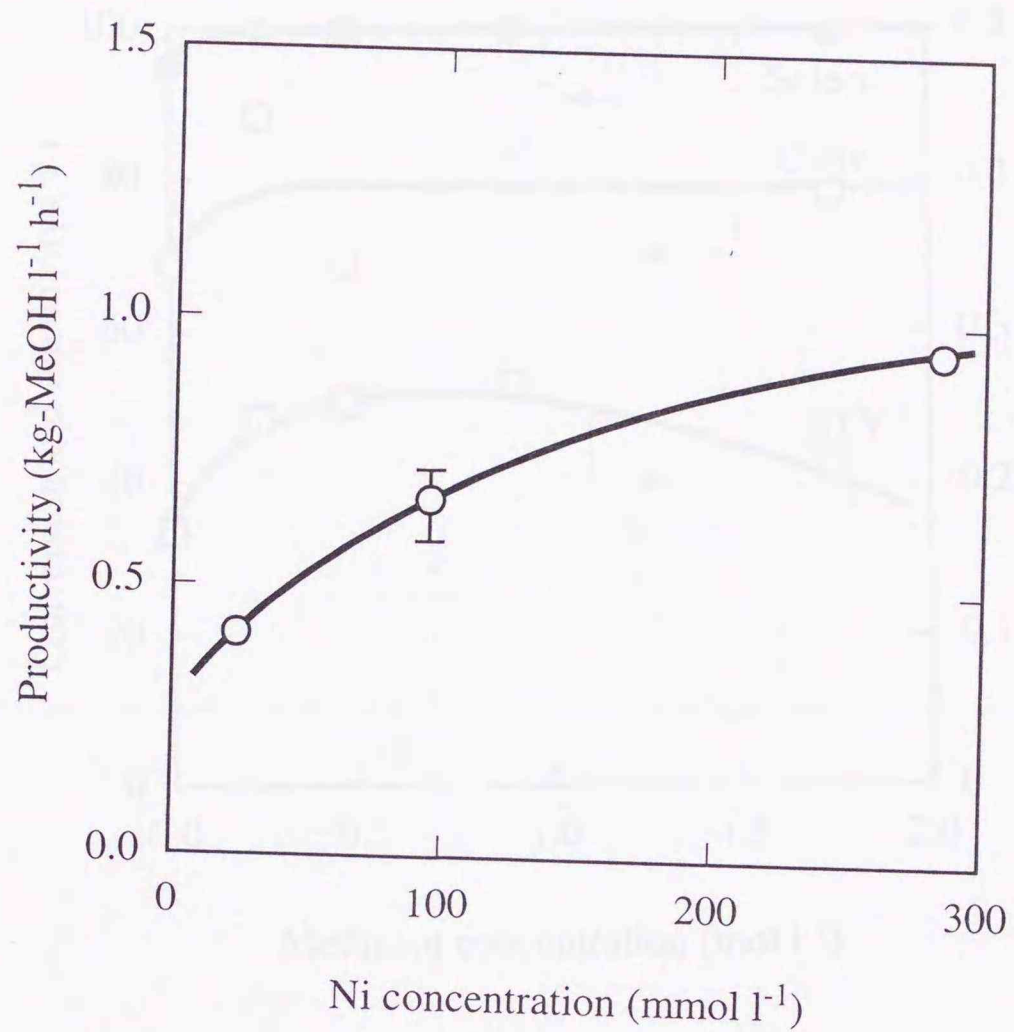


Fig. 2-10 Effect of Ni concentration on methanol productivity. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Ni = 2.5-30 mmol). Solvent: triglyme (100 cm³). Reaction conditions: temperature = 433 K, initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

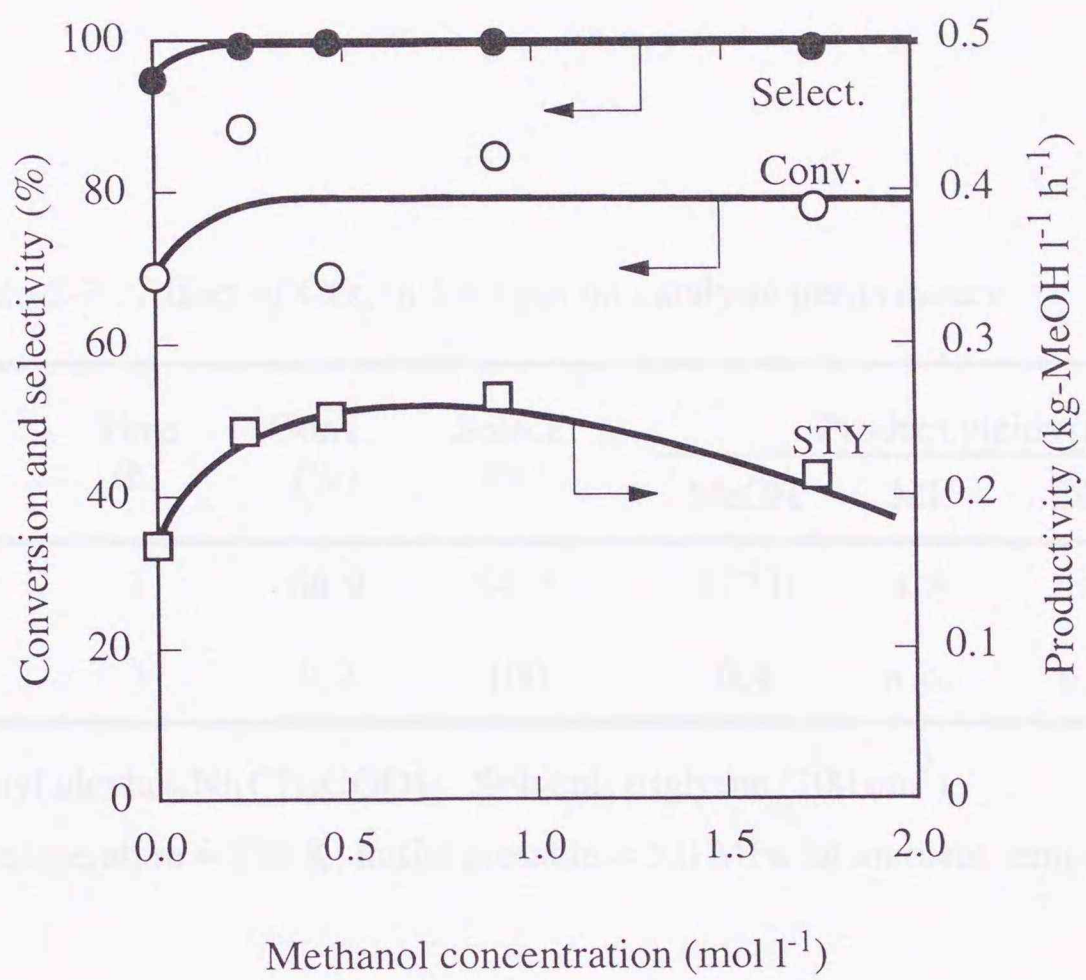


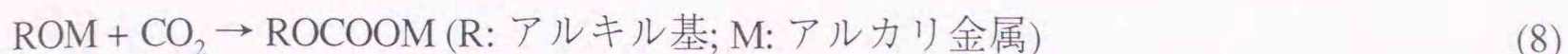
Fig. 2-11 Effect of methanol addition on catalytic performance. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Solvent: triglyme (100 cm³). Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); reaction time = 1 h.

Table 2-7 Effect of CO₂ in feed gas on catalytic performance.

Feed gas ratio H ₂ /CO/CO ₂	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)			
				MeOH	MF	DME	CO ₂
67/33/0	1	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace
67/31/2	3	0.2	100	0.4	n.d.	n.d.	n.d.

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Solvent: triglyme (100 cm³).

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).



したがって、触媒が CO_2 を含有する合成ガスに対して触媒活性を示さなかったのは、 CO_2 によってアルカリアルコキシドが消費されたためと推察される。

2-3-6 活性劣化

反応実験中に原料ガスを繰り返し充填した場合の温度と圧力の経時変化をFig. 2-12に示す。圧力低下が小さくなった場合でも原料ガスを再充填することによって再び圧力低下を示した。しかし、原料ガス再充填後の圧力低下は、充填回数とともに小さくなる傾向を示し、次第に顕著な圧力低下は観察されなくなった。このことから、繰り返し実験により、活性劣化が進行することが示唆される。

本研究においては、反応生成物として微量の CO_2 が検出された。また、DMEが検出されることから、反応系内には H_2O も存在すると推定される。アルカリアルコキシドは微量の CO_2 や H_2O と反応して消費され、炭酸塩あるいはギ酸塩を生成する[22, 23, 31, 32]。事実、Table 2-7で示したように、反応系内に少量の CO_2 が存在する場合には、ほとんど触媒活性を示さない。したがって、この活性劣化は、アルカリアルコキシドが反応系内の CO_2 および H_2O によって消費されたものと思われる。

Fig. 2-13は、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた3種類の触媒について、触媒活性がアルカリアルコキシドの添加によって復活することを示したものである。触媒は、数回の連続反応実験あるいは原料ガスの繰り返し充填反応実験に供することによって、強制的に触媒活性を低下させた。グラフの2番目のカラムに示すように、活性が低下した触媒を用いて再び反応実験を行ったところ、メタノールは生成せず、触媒が見かけ上失活していることを確認した。しかし、この失活した触媒に触媒調製に使用した量と同じ量のアルカリアルコキシドを添加して、反応実験を行ったところ、再びメタノール合成が進行し、失活前と同程度のメタノール収量を示した。これらの結果から、触媒活性の劣化はアルコキシド成分の消費によると結論した。

2-3-7 実用触媒としてのNi系複合触媒の評価

工業的なメタノール合成プロセスにおいては、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等の銅系触媒を用い、反応温度503~573 K、反応圧力5~20 MPa、空間速度10000~40000 h^{-1} の条件で反応が行われている[34]。代表的なメタノール合成プロセスであるICIプロセスのメタノール生成速度は0.5~0.77 $\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$ 程度と推算されている[34]。一方、本章で検討したNi系複合触媒、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は、既存の工業的なメタノール合成プロセスよりもはるかに温和な条件下(433 K, 5 MPa)で、既存プロセスと同程度以上のメタノール生成速度(0.95 $\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$)を示した。また、CO転化率は、70~80%であった。したがって、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用いれば、既存プロセスにおいて、メタノールコストを押し上げる要因であった未反応ガスのリサイクル設備の節減が可能になると考えられる。

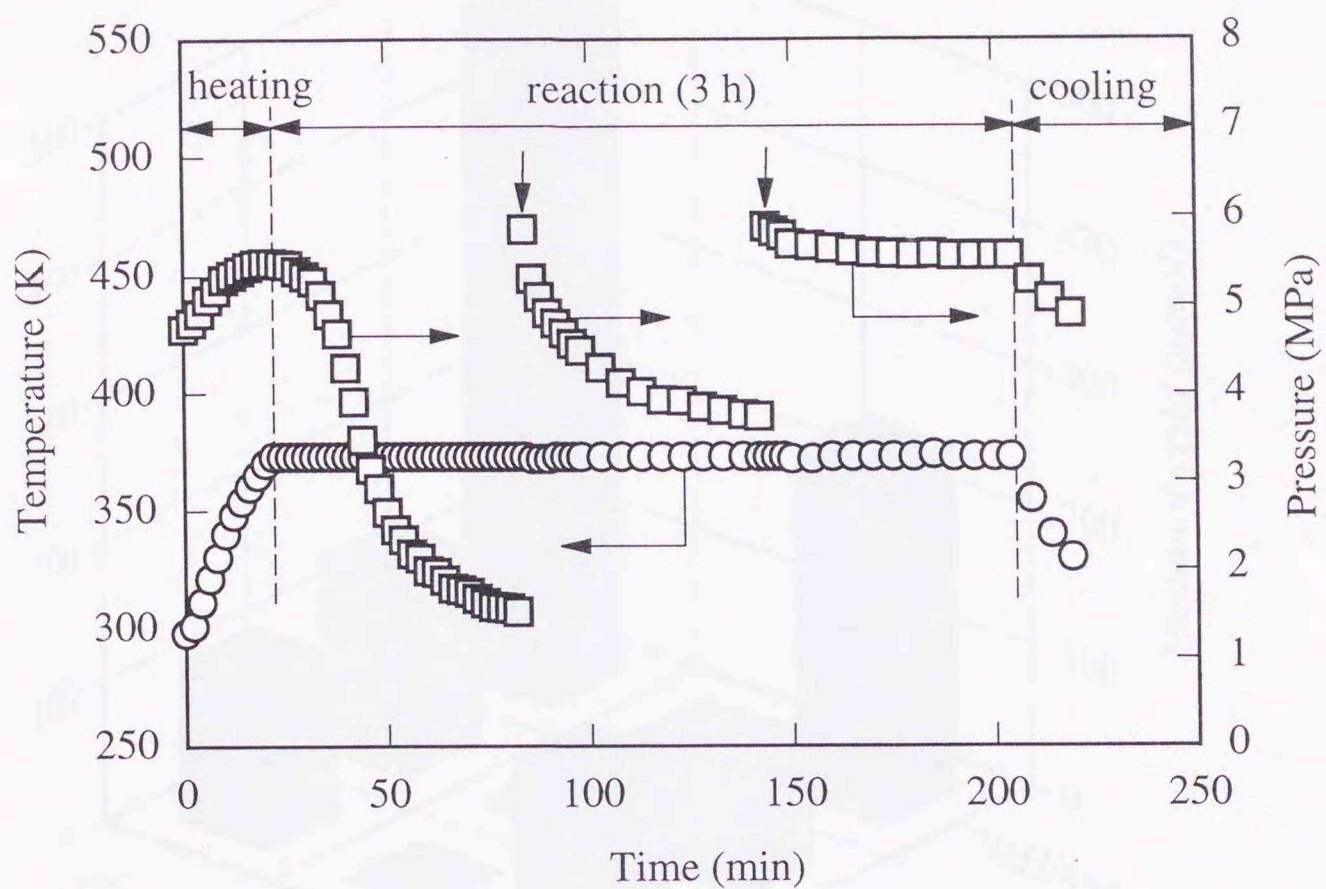


Fig. 2-12 Time courses of temperature and pressure in multiple charging experiment. Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Solvent: triglyme (100 cm^3). Reaction conditions: temperature = 373 K, initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature), recharge of syngas = 6.0 MPa at 373 K. ($\downarrow$) point of syngas recharge.

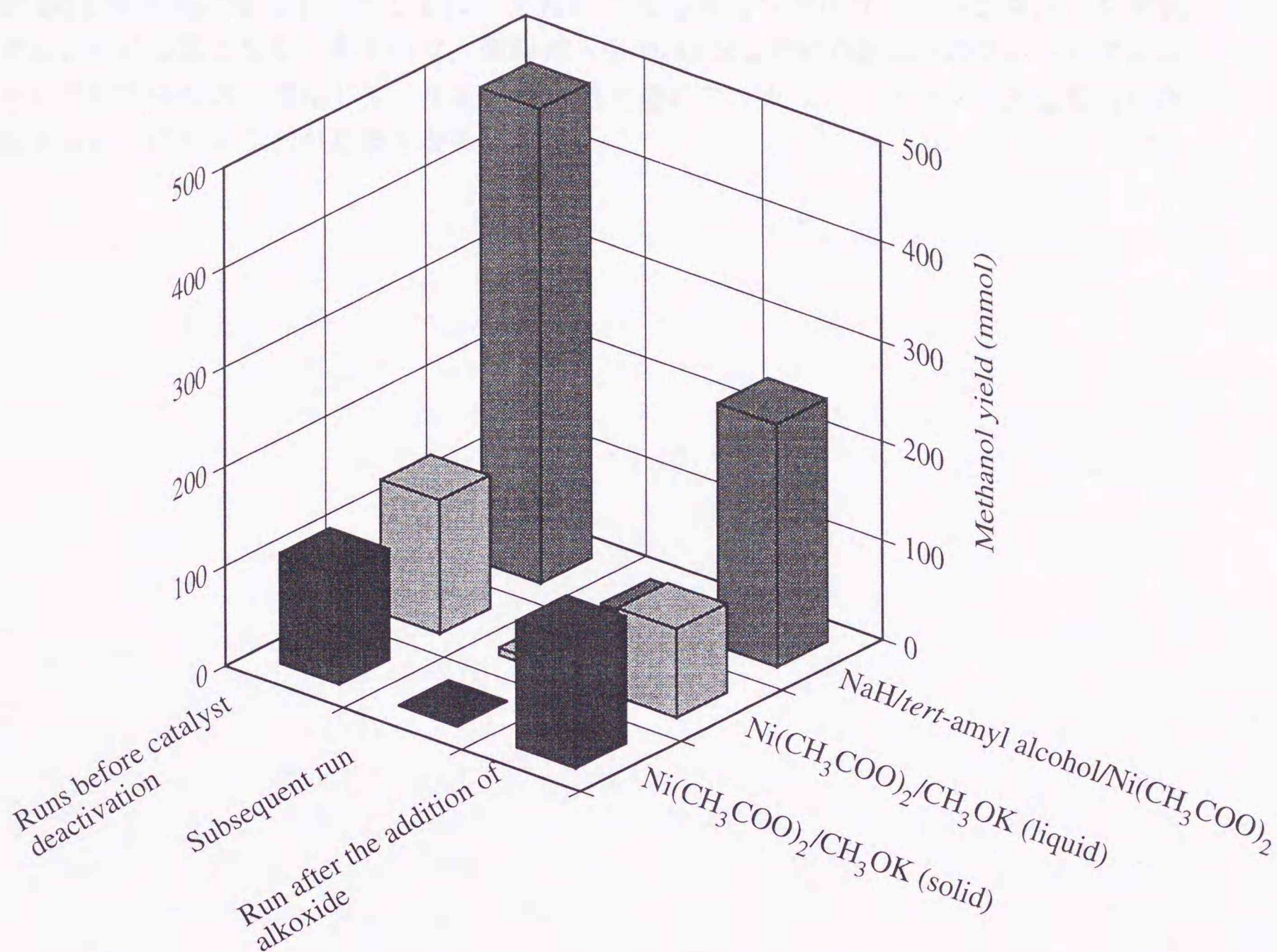


Fig. 2-13 Recovery of methanol productivity by addition of alkoxide. Reaction conditions: temperature = 373-433 K, initial pressure = 5.0 MPa. Solvent: triglyme (100 cm³). Methanol yield represents increments of methanol between before and after each run.

一方、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒は少量 (2%) の CO_2 を含む原料ガスに対して触媒活性を示さなかった。また、 CO_2 を含まない合成ガスに対しても、反応中に副生する CO_2 および H_2O によるアルカリアルコキシドの消費に起因して、触媒活性は比較的短時間で劣化した。したがって、触媒活性の劣化を防止するには、原料ガス中の CO_2 および H_2O を徹底的に除去するとともに、定常的に反応系内へアルカリアルコキシドを供給することが必要となる。あるいは、原料ガス中の CO_2 および H_2O 量以上のアルカリアルコキシドをプロセスへ供給して、反応系内に適量量のアルカリアルコキシドが定常的に存在するようにすることが必要となる。

2-4 まとめ

本章では、まず、固体触媒のみを用いた効率的なメタノール合成を目的として、 SiO_2 担持遷移金属触媒および Cu/Zn/Cr 触媒上で CO 液相水素化反応を行った。次に、VIII族金属系複合触媒を用いてメタノール合成を行い、低温で高い触媒活性を示したNi系複合触媒について、触媒活性に対する種々の反応条件の影響を系統的に調べた。この結果、以下の結論を得た。

- (1) 固体触媒のみを用いる CO 液相水素化反応では、 Cu/Zn/Cr が最も高いメタノール合成活性を示した。しかし、473 K、3時間の反応で3%程度のメタノール収率を与えるに過ぎなかった。また、 SiO_2 担持遷移金属触媒の中では、 Rh/SiO_2 および Pd/SiO_2 が比較的良好な触媒活性を示した。
- (2) Ni系複合触媒、 $\text{NaH/tert-amyl alcohol/Ni(CH}_3\text{COO)}_2$ を用いると、従来のメタノール合成プロセスの反応温度よりもはるかに低い温度 (353~433 K) で、合成ガスから選択的にメタノールを生成した。433 K、5 MPaの反応条件においては、メタノールメタノール生成速度は、 $0.95 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ に達し、既存のメタノール合成プロセス ($0.5 \sim 0.77 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) よりも高い値が得られた。
- (3) $\text{NaH/tert-amyl alcohol/Ni(CH}_3\text{COO)}_2$ によるメタノール合成に対する添加メタノールの影響を検討した結果、メタノールは触媒活性に大きな影響を与えなかった。しかし、メタノールの添加により反応初期の誘導期が消失した。このことから、触媒反応サイクルを効率的に進行させるために適量のメタノールが必要であることが示唆された。
- (4) $\text{NaH/tert-amyl alcohol/Ni(CH}_3\text{COO)}_2$ は、少量の CO_2 を含む原料ガスに対して触媒活性を示さなかった。また、 CO_2 を含まない原料ガスに対しても、比較的短時間で活性低下を示した。したがって、実用プロセスへの適用を想定した場合、触媒寿命が大きな問題となることを指摘した。この触媒活性の劣化は、原料ガス中に存在あるいは反応中に副生する CO_2 および H_2O によって、アルカリアルコキシドが消費されることに起因することが示唆された。

参考文献

- [1] E. Supp, Hydrocarbon Processing, March, 71 (1981).
- [2] E. Supp, Hydrocarbon Processing, July, 34C (1984).
- [3] H. Kölbel, M. Ralek, Catal. Rev. -Sci., 21, 225 (1980).
- [4] H. Itoh, S. Nagano, K. Takeda, E. Kikuchi, Appl. Catal. A, 96, 125 (1993).
- [5] M. Simon, A. Mortreux, F. Petit, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1445 (1988).
- [6] G.W. Roberts, D.M. Brown, T.H. Hsiung, J.J. Lewnard, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1610 (1993).
- [7] T. Matsuda, M. Shizuta, J. Yoshizawa, E. Kikuchi, Appl. Catal. A, 125, 293 (1995).
- [8] D.L. Trimm, M.S. Wainwright, Catal. Today, 6, 261 (1990).
- [9] M. Marchionna, in G. Braca (Ed.), "Oxygenates by Homologation or CO Hydrogenation with Metal Complexes", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1994).
- [10] 大山聖一, PETROTECH, 18, 27 (1995).
- [11] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 614 749 (1986).
- [12] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 619 946 (1986).
- [13] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 623 634 (1986).
- [14] H. Nakamura, K. Saeki, M. Tanaka, Jpn. Patent 88/51129 (1988).
- [15] S.T. Sie, E. Drent, W.W. Jager, US Patent 4 812 433 (1989).
- [16] M. Marchionna, M. Lami, F. Ancillotti, R. Ricci, Ital. Patent 20028/A (1988).
- [17] M. Marchionna, L. Basini, A. Aragno, M. Lami, F. Ancillotti, J. Mol. Catal., 75, 147 (1992).
- [18] J.A. Christiansen, U.S. Patent 1 302 011 (1919).
- [19] O.T. Onsager, Jpn. Patent 87/500867 (1987).
- [20] O.T. Onsager, Jpn. Patent 91/12048 (1991).
- [21] P. Å. Sørum, O.T. Onsager, 8th Int. Congr. Catal. 2 (1984) 233.
- [22] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, Fuel Process. Tech., 18, 185 (1988).
- [23] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, Fuel Process. Tech., 23, 149 (1989).
- [24] V.M. Palekar, H. Jung, J.W. Tierney, I. Wender, Appl. Catal. A, 102, 13 (1993).
- [25] V.M. Palekar, J.W. Tierney, I. Wender, Appl. Catal. A, 103, 105 (1993).
- [26] D.M. Monti, M.A. Kohler, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, Appl. Catal., 22, 123 (1986).
- [27] R.J. Gormley, V.U.S. Rao, Y. Soong, E. Micheli, Appl. Catal. A, 87, 81 (1992).
- [28] J.J. Brunet, P. Gallois, P. Caubere, J. Org. Chem., 45 (1980) 1937.
- [28] P. Gallois, J.J. Brunet, P. Caubere, J. Org. Chem., 45 (1980) 1946.
- [30] P. Caubere, Top. Curr. Chem., 73, 55 (1978).
- [31] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, J. Mol. Catal., 18, 215 (1983).
- [32] R.J. Gormley, A.M. Giusti, S. Rossini, V.U.S. Rao, 9th Int. Congr. Catal., 2, 553 (1988).

- [33] S.J. Choi, J.S. Lee, Y.G. Kim, J. Mol. Catal., 85, L109 (1993).
- [34] R.G. Hermann, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinski, J. Catal., 56, 407 (1979).
- [35] 大山聖一, 電力中央研究所報告 T91094 (1992).

3-1 緒言

第2章では、Ni系複合触媒、すなわち、 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用いてメタノール合成を行い、触媒活性に及ぼす反応条件の影響を検討した。その結果、この触媒系は、従来のメタノール合成プロセスの反応温度よりもはるかに低い373 K程度において、選択的にメタノールを生成することを明らかにした。また、酢酸ニッケル以外のNi化合物を出発物質として調製した触媒を用いても、メタノール合成が進行すること、また、その触媒活性も高いことから、反応中においてニッケル塩は他の形態に変化し、それが触媒活性種として作用することが示唆された。しかし、この触媒系のキャラクタリゼーションについては未だ報告された例はなく、反応中の触媒構造や触媒活性種は明らかにされていない。

Marchionnaらは、低温メタノール合成に対して高活性を示す $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3ONa からなる触媒系のin-situ FTIR法による検討等から、ニッケルカルボニルのヒドリドアニオン($[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$)を触媒活性種とする反応スキームを提案している[1]。一方、ブルックヘヴン国立研究所(BNL)は当初、低温メタノール合成に有効な触媒を、水素化ナトリウム、*tert*-アミルアルコール、酢酸ニッケルの3成分から調製される触媒($\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)と記述していたが[2-4]、最近の特許[5, 6]では、触媒はニッケルカルボニル($\text{Ni}(\text{CO})_4$)とアルカリメトキシドから構成されるとしており、その記述を変更している。しかし、 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ におけるNi成分と $\text{Ni}(\text{CO})_4$ との関係は解明されておらず、不明な点が多い。

本章では、第2章で検討した $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒の活性成分および活性形態を明らかにすることを目的とした[7]。最初に、この触媒の構成成分を単独あるいはいくつか組み合わせてメタノール合成を行い、 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の触媒活性と比較検討することにより、活性成分を推定した。次に、反応前後の触媒および劣化触媒のX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)分析を行い、反応中のNi成分の形態変化と活性Ni種を検討した。最後に、活性種と推定した物質を用いてメタノール合成を行い、 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ との触媒活性を比較することにより、本触媒系の活性種を明らかにした。

3-2 実験

3-2-1 触媒調製

第2章に記述した方法で、Ni系複合触媒、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を調製した。溶媒には、 100 cm^3 のトリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム, Aldrich)を用いた。

また、同様の方法により、酢酸ニッケル単独(10 mmol, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と記述)、水素化ナトリウム(60 mmol)と tert -アミルアルコール(52 mmol) ($\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}$ と記述)、水素化ナトリウム(60 mmol)と酢酸ニッケル(10 mmol) ($\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と記述)、テトラカルボニルニッケル($\text{Ni}(\text{CO})_4$, 10 mmol)とカリウムメトキシド(CH_3OK , 40 mmol) ($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ と記述)、および酢酸ニッケル(10 mmol)とカリウムメトキシド(40 mmol) ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ と記述)からなる触媒を調製した。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は、Strem Chemicals Inc.から入手し、その取り扱い是不活性ガス雰囲気中グローブボックス内で行った。 CH_3OK は、市販の30 wt.% CH_3OK メタノール溶液を使用した。 CH_3OK を用いる実験では、 10 cm^3 の CH_3OK メタノール溶液(40 mmolの CH_3OK と210 mmolの CH_3OH を含有)と $\text{Ni}(\text{CO})_4$ あるいは $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を、 90 cm^3 の溶媒(トリグライム)に分散させて、触媒を調製した。試薬は、特に断りのない限り、和光純薬工業(株)の市販試薬を使用した。

3-2-2 反応実験

回分式反応器を用い、第2章に記述した方法でメタノール合成反応を行った。Ni系複合触媒($\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、Ni系複合触媒を構成する成分を単独あるいは二つ組み合わせた触媒($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}$ および $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ および $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ を用い、反応温度373~433 K, 充填圧力5.0 MPaの条件で反応を行った。

3-2-3 XAFS分析

3-2-3-1 分析試料

第2章において、高いメタノール合成活性を示した $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のNi種のX線吸収微細構造(XAFS)分析を行った。第2章の結果から、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒は反応処理によって活性化されて触媒活性を示すことが明らかになった。 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒調製後に以下の処理を行い、

(1) 373 Kで1時間、5.0 MPaのCOで処理(CO処理触媒)

(2) 373 Kで1時間反応(反応処理触媒)

(3) 433 Kで1時間反応し、その後373 Kで1時間反応(劣化触媒)

それぞれの触媒についてXAFS分析を行った。なお、(2)の処理を行った触媒は、再度反応を行った場合にもメタノール合成活性を示し、触媒活性を有する状態にあることを確認している。一方、(3)の処理を行った触媒は、373 Kにおける反応処理過程で既に活性

を示さなかったため、劣化触媒と結論した。

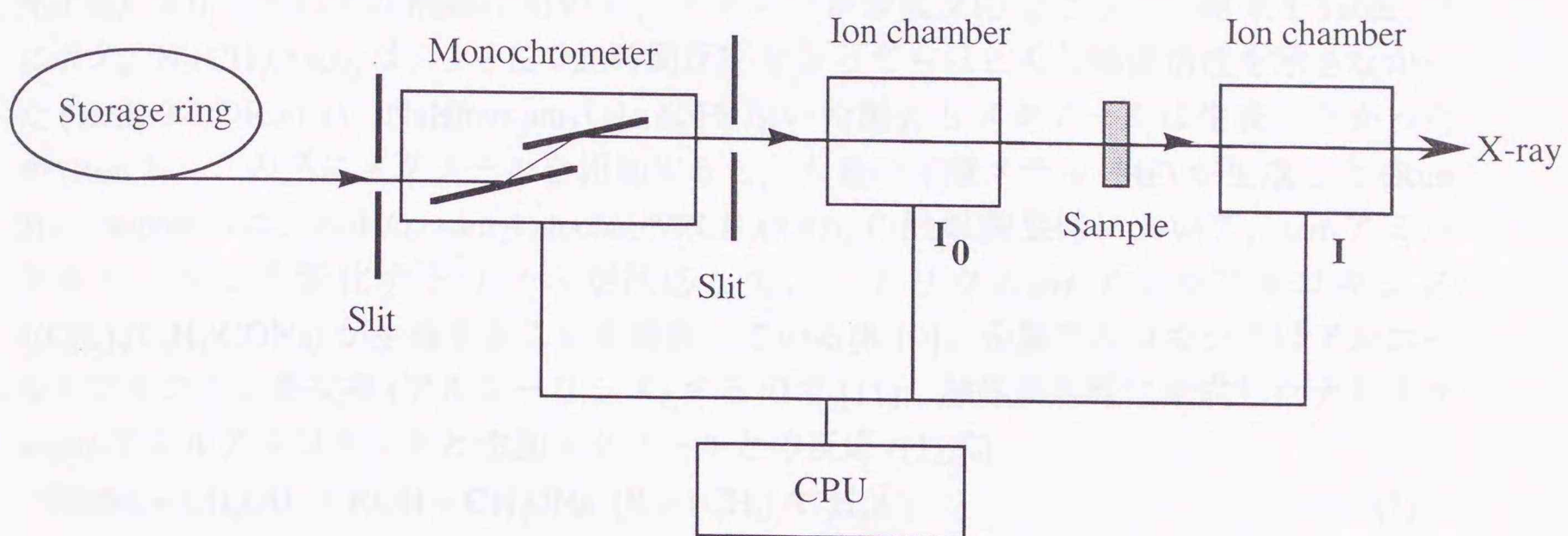
NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒は固体粒子を含むスラリーである。分析に先立ち、各処理を行った触媒を遠心分離後、濾過することにより、液相成分と固相成分に分離した。このうち、液相成分が触媒活性を有することを第2章で確認しているので、液相成分をXAFS分析の対象とした。また、標準試料として酢酸ニッケルのXAFS分析も行った。

3-2-3-2 測定方法

測定には、文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の装置BL-7Cを使用した。測定は、透過法あるいは蛍光法で行った。使用したXAFS測定装置の構成をFig. 3-1に示す。蓄積リングは2.5 GeV、400 mAで運転され、蓄積リングの臨界エネルギーは4000 eVであった。シンクロトロンから放出された放射光はSi (111) 二結晶で単色化し、 N_2 を充填したイオンチェンバーで入射X線を検出した。透過法測定においては、 N_2 とArの混合ガス ($\text{N}_2/\text{Ar} = 50/50$) を充填したイオンチェンバーで透過X線を検出し、蛍光法測定では、Lytle検出器で蛍光X線を検出した。Niの測定エネルギー範囲は7907~8937 eVとし、室温で40 min測定を行った。エネルギー分解能は約1 eVであった。試料に照射される標準的なビーム径は4 mm×1 mmであった。液体試料はポリプロピレン容器に封入し、これにX線を照射した。粉末試料 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) は粘着テープ上に分散・塗布し、適切な吸収端高さが得られるように複数枚重ねて調製した。

データ解析には、キュービック・スプラインによるバックグラウンド除去、フーリエ変換、逆フーリエ変換、カーブフィッティングから構成されるプログラムを使用した。得られたEXAFS振動は、 $k = 3.0 \sim 12.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行った。フーリエ変換で得られたピークは、フーリエ・フィルタリングを行い、再び k 空間へ逆フーリエ変換してカーブ・フィッティングを行った。この際の位相シフトと散乱因子は理論計算から求めた。カーブ・フィッティングのパラメータは配位数、結合距離、Debye-Waller因子とした。

a) Transmission method



b) Fluorescence method

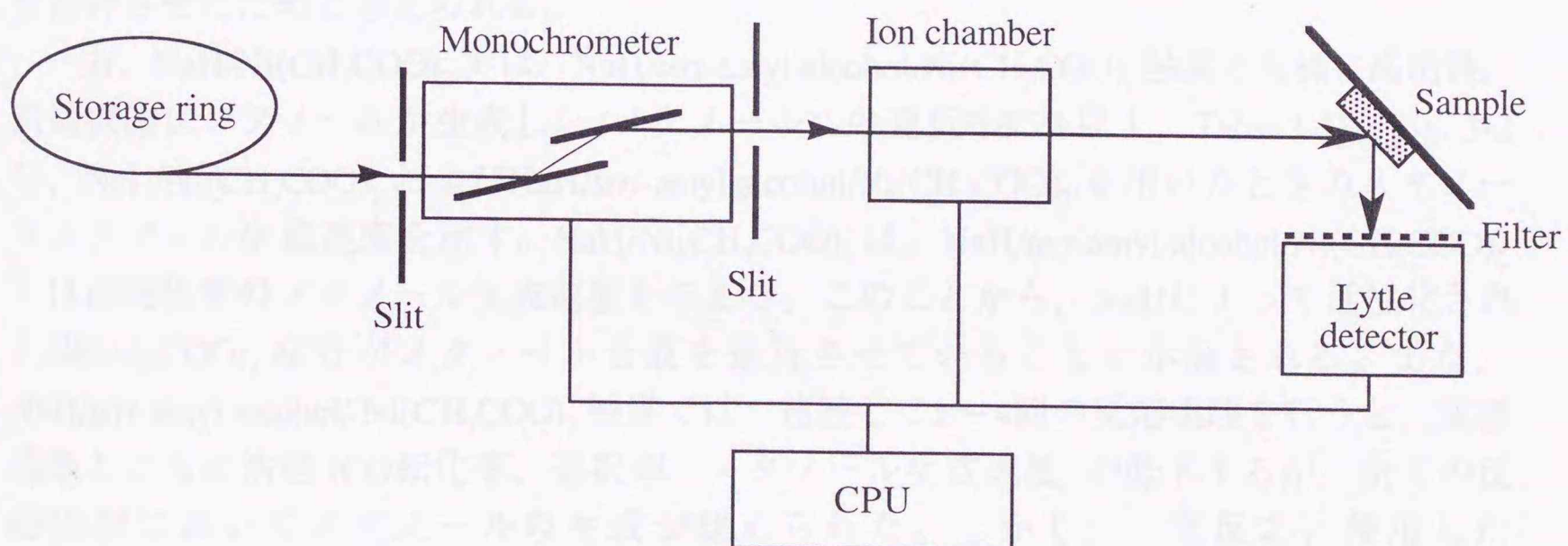


Fig. 3-1 EXAFS measurement system.

3-3 実験結果および討論

3-3-1 Ni系複合触媒の構成成分によるメタノール合成

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}$, $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ をそれぞれ触媒に用いて, メタノール合成反応を行った。結果を Table 3-1 に示す。 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は, 373 K で 20 時間反応を行ってもほとんど触媒活性を示さなかった (Table 3-1 の Run 1)。 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}$ を用いた場合もメタノールは生成しなかったが (Run 2), この系にメタノールを添加すると, 大量のギ酸メチル (MF) が生成した (Run 3)。Caubere らは, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の触媒調製時において, *tert*-アミルアルコールと水素化ナトリウムが反応して, ナトリウム *tert*-アミルアルコキシド ($(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONa}$) が生成することを報告している [8-10]。金属アルコキシドはアルコールとアルコキシ基交換 (アルコールシス) するので [11], 触媒調製時に生成したナトリウム *tert*-アミルアルコキシドと添加メタノールとの反応 ((1) 式)



によりナトリウムメトキシド (CH_3ONa) が生成する。したがって, Run 3 における MF の生成は, アルカリアルコキシド ($(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CONa}$ および CH_3ONa) が触媒として作用してメタノールのカルボニル化反応 [12, 13] ((2) 式)



を進行させたためと考えられる。

一方, $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ では, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒と同様に高活性, 高選択的にメタノールが生成した (メタノールへの選択率 95% 以上, Table 3-1)。Fig. 3-2 に, $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いたときのメタノール/メタノール生成速度を示す。 $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とほぼ同程度のメタノール生成速度を与えた。このことから, NaH によって活性化された $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 成分がメタノール合成を進行させていることが示唆される。また, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒では, 連続して 2~4 回の反応実験を行うと, 実験回数とともに活性 (CO 転化率, 選択率, メタノール生成速度) が低下するが, 全ての反応実験においてメタノールの生成が認められた。しかし, 一度反応に使用した $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒では反応は全く起こらなかった。このことから, $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒中のアルコール成分も触媒活性の発現に寄与していると結論した。

溶媒に使用したトリグリムの純度は 99% であり, 痕跡量のメタノールおよびエタノール (溶媒 100 cm^3 中にそれぞれ 0.2 mmol) が検出された。トリグリムに $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を添加すると, エタノールのピークが消失して 0.7 mmol のメタノール (触媒溶液 100 cm^3 当たり) が検出された。 $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の調製においては, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ に対して過剰量の NaH ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 10 mmol に対して, NaH 60 mmol) を使用しているため, NaH の一部が溶媒あるいは溶媒中の不純物と反応したと思われる。したがって, $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ をトリグリム中に分散させた場合には, 溶液には, 微量のナトリウムメ

Table 3-1 Catalytic performance of several components of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂.

Run No.	Catalyst	Temp. (K)	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields ^{a)} (mmol)			
						MeOH	MF	DME	CO ₂
1	Ni(CH ₃ COO) ₂	373	20	0.6	57.3	0.8	0.3	n.d.	trace
2	NaH/ <i>tert</i> -amyl alcohol	373	1	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	NaH/ <i>tert</i> -amyl alcohol ^{b)}	373	1	35.0	0.1	trace	38.2	3.4	n.d.
4	NaH/Ni(CH ₃ COO) ₂	373	5	62.2	99.8	156.8	0.1	trace	trace
5	NaH/Ni(CH ₃ COO) ₂	393	1	63.0	95.5	150.7	3.3	trace	0.4
6	NaH/Ni(CH ₃ COO) ₂	413	1	64.8	99.9	159.8	trace	trace	trace
7	NaH/Ni(CH ₃ COO) ₂	433	1	63.2	99.1	154.8	0.7	trace	trace
8	NaH/ <i>tert</i> -amyl alcohol/Ni(CH ₃ COO) ₂	373	1	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace

Reaction conditions: temperature = 373-433 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

Solvent: triglyme (100 cm³).

^{a)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether; n.d.: not detected.

^{b)} Methanol of 200 mmol was initially added to the catalyst.

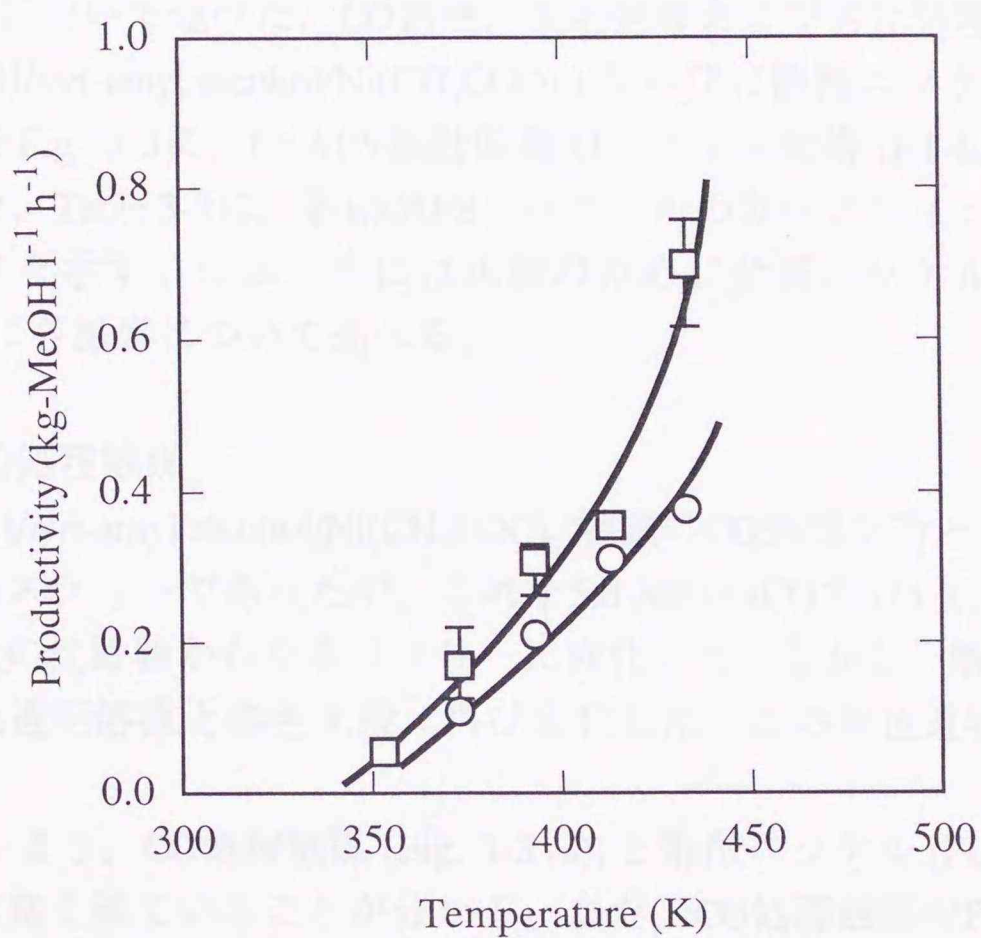


Fig. 3-2 Effect of temperature on methanol productivity over $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Catalyst: (O) $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ($\square$) $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Solvent: triglyme (100 cm^3). Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

トキシド、ナトリウムエトキシドおよびメタノールが存在することが予想される。このことから、 $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を触媒に用いた場合にメタノールが生成したのは、触媒中に微量のアルカリアルコキシドとメタノールが存在したためであり、また、触媒を再使用した場合に触媒活性を示さなかったのは、微量のアルカリアルコキシド量が消費されたことに起因すると考えられる。

3-3-2 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のXAFS分析

3-2-3-1 項において述べた、CO処理、反応処理および劣化処理の各処理を行ったNi系複合触媒 ($\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ならびに酢酸ニッケルのNi K吸収端XANESスペクトルをFig. 3-3に、EXAFS振動関数のフーリエ変換 (FT-EXAFSと表記) をFig. 3-4に示す。また、Table 3-2に、各EXAFSスペクトルのカーブフィッティングから求めた構造パラメータを示す。なお、表には比較のために金属ニッケルとNiOのデータ[14]を示した。以下に各触媒について述べる。

3-3-2-1 CO処理触媒

373 Kにおいて $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のCO処理を行った。CO処理を行う前の触媒は黄緑色スラリーであったが、これを5.0 MPaのCOで373 K、1時間処理すると、赤色溶液と赤色の沈殿物からなるスラリーに変化した。しかし、触媒の外観は、遠心分離の間に、無色透明溶液と赤色沈殿に再び変化した。この無色透明溶液のXAFS分析を行った。

XANESスペクトルより、CO処理触媒 (Fig. 3-3 (a)) と酢酸ニッケル (Fig. 3-3 (d)) のスペクトル形状が非常に良く似ていることが分かる。また、CO処理触媒のFT-EXAFSスペクトル (Fig. 3-4 (a)) ではNi-O結合のみが観察され、その結合距離 (2.04 Å) は酢酸ニッケルのNi-O結合 (2.05 Å) と一致した (Table 3-2)。このことから、 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒中のNi成分は、CO処理後も酢酸ニッケルとして液相中に存在することが示唆された。CO処理によって触媒の色調が著しく変化したことから、酢酸ニッケルから化学的に不安定なNi種が一時的に生成し、これが再び酢酸ニッケルに戻った可能性が示唆される。

3-3-2-2 反応処理触媒

Table 3-3に、XAFS分析を行った反応処理 $\text{NaH}/\text{tert-amyI alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒の373 K、5.0 MPaにおける反応成績を示す。表より明らかのように、373 Kにおいて、迅速かつ選択的にメタノール合成が進行した。この反応処理触媒は、黄色透明液相と茶色あるいは黄緑色の沈殿からなるスラリーであり、反応前とはその外観が異なっている。反応処理触媒のXANESスペクトル (Fig. 3-3 (b)) の形状は、CO処理触媒 (Fig. 3-3 (a)) ならびに酢酸ニッケル (Fig. 3-3 (d)) とは全く異なっており、別の物質に変換したことが分かる。また、反応処理触媒のNi K吸収端は、CO処理触媒ならびに酢酸ニッケルと比べて、低エネルギー側へシフトし、反応処理によってNiの酸化数が減少していることを示した。

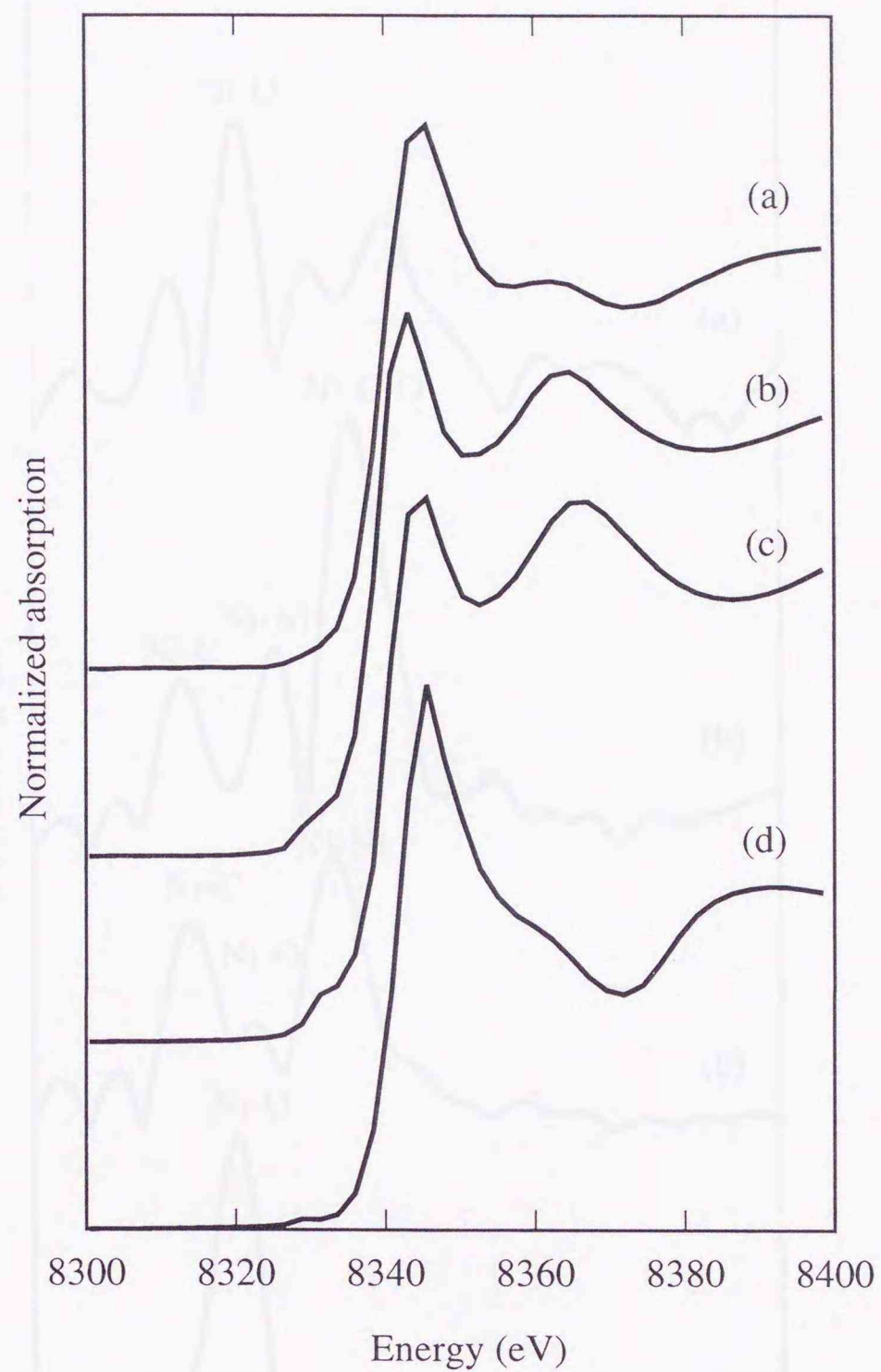


Fig. 3-3 Normalized Ni K-edge XANES spectra for (a) the catalyst subjected to CO at 373 K, (b) the catalyst after the reaction, (c) the deactivated catalyst, and (d) nickel acetate (solid). Catalyst: NaH/tert-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Samples were liquid unless otherwise stated.

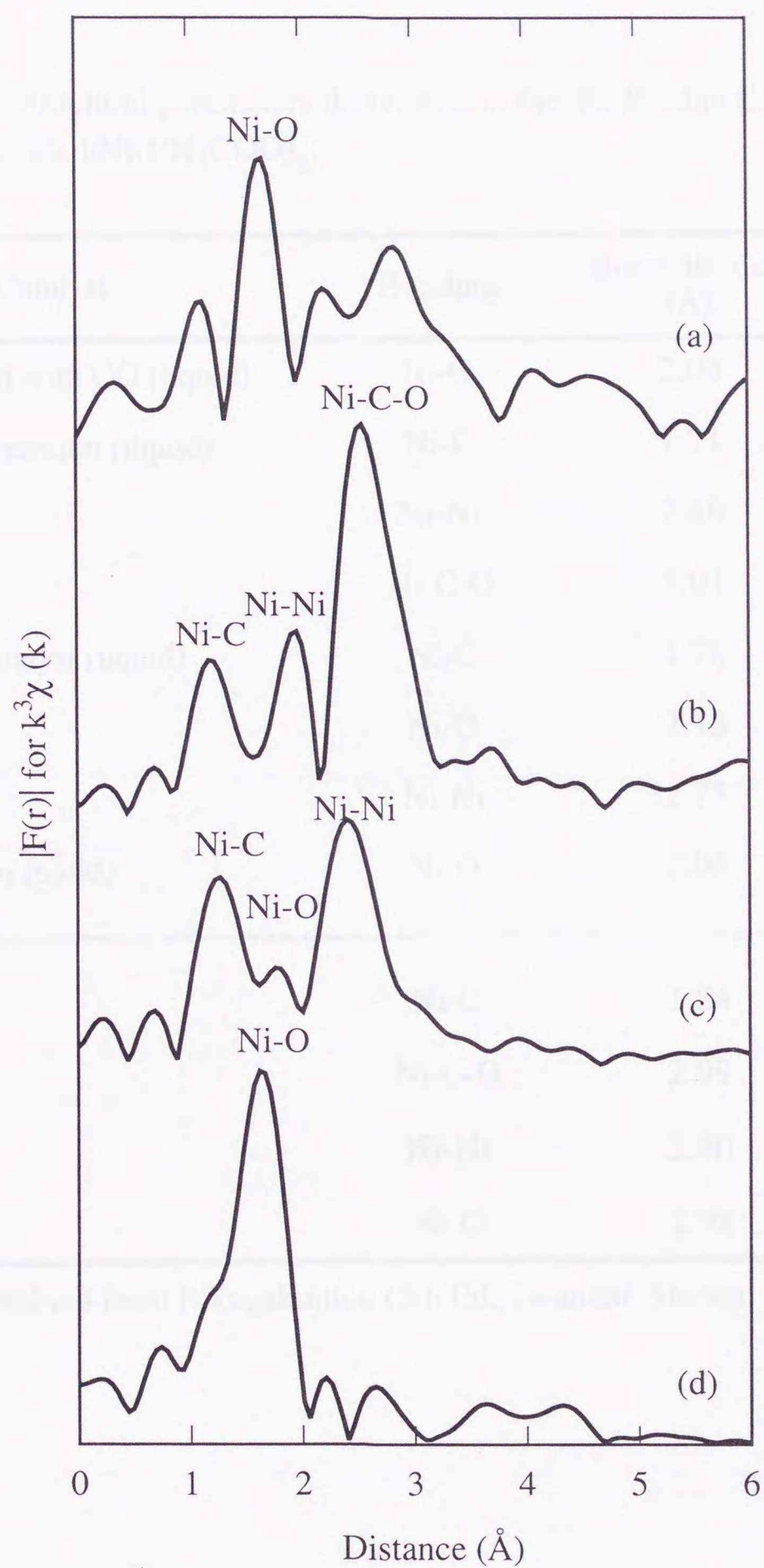


Fig. 3-4 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of Ni K-edge EXAFS for (a) the catalyst subjected to CO at 373 K, (b) the catalyst after the reaction, (c) the deactivated catalyst, and (d) nickel acetate (solid). Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Samples were liquid unless otherwise stated.

Table 3-2 Structural parameters derived from the Ni K-edge EXAFS for NaH/
tert-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂.

Catalyst	Bonding	Bond distance (Å)	Coordination number
Catalyst treated with CO (liquid)	Ni-O	2.04	2.6
Catalyst after reaction (liquid)	Ni-C	1.71	2.7
	Ni-Ni	2.40	1
	Ni-C-O	3.01	4.1
	Ni-O	2.13	2.8
Deactivated catalyst (liquid)	Ni-C	1.78	2.7
	Ni-O	2.13	2.8
	Ni-Ni	2.77	4.9
Ni(CH ₃ COO) ₂ (solid)	Ni-O	2.05	6
Ni(CO) ₄ ^{a)}	Ni-C	1.84	4
	Ni-C-O	2.99	4
Ni metal ^{a)}	Ni-Ni	2.50	12
NiO ^{a)}	Ni-O	2.08	6

^{a)} The data obtained from Rikagakujiten (5th Ed., Iwanami Shoten, 1998).

Table 3-3 Catalytic performance of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ subjected to XAFS analysis.

Temp. (K)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)				Productivity (kg l ⁻¹ h ⁻¹)
			MeOH	MF	DME	CO ₂	
373	68.9	94.7	172.0	4.8	trace	trace	0.168

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Solvent: triglyme (100 cm³).

Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); reaction time = 1 h.

すなわち、Niの結合の共有結合性が増加していることが示唆された。

FT-EXAFSスペクトル (Fig. 3-4 (b)) では、Ni-C, Ni-C-OおよびNi-Ni結合に起因するピークが認められた。カーブフィッティングの結果から、Ni-C, Ni-C-OおよびNi-Niの結合距離は、1.71 Å, 3.01 Åおよび2.40 Åと計算された (Table 3-2)。Ni-CおよびNi-O結合はともに (原子間距離の) ゆらぎが非常に小さく、これらの結合が共有結合性であることが示唆された。また、多重散乱効果により、Ni-C-O結合の配位数は、Ni-C結合よりも大きい値を示した (Table 3-2)。テトラカルボニルニッケル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) は、4個のCOがNiに配位した四面体構造をもつ [14]。Ni-C-O結合は直線状であり、Ni-CおよびC-Oの結合距離はそれぞれ、 $\text{Ni-C} = 1.84 \pm 0.04$ Åおよび $\text{C-O} = 1.15$ Åであることが知られている [14]。反応処理触媒のNi-C結合の結合距離は、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ のそれよりも短い、Ni-C-Oの結合距離は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と一致しており、反応処理触媒には、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在することが示唆される。XANESから得られたNi酸化数の減少という知見も $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の生成を支持している。また、Ni-C結合の配位数から、液相中のNi成分の多く (7割程度) が $\text{Ni}(\text{CO})_4$ として存在することが示唆された。一方、Ni-Ni結合 (2.40 Å) は、金属ニッケルのNi-Ni結合 (2.47 Å) よりも短いことから (Table 3-2)、Ni成分の一部はNi金属の超微粒子として液相中に分散していることが推測される。

以上の結果から、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒中の酢酸ニッケル成分は、373 Kでの反応処理によって $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と金属Ni超微粒子に変換することが明らかとなった。

3-3-2-3 劣化触媒

Table 3-4に、劣化触媒を調製するために行った反応の結果を示す。433 K, 5.0 MPaにおける反応では、極めて高い選択率でメタノール合成が進行した (Table 3-4のRun 1)。この後、この触媒を用いて373 K, 5.0 MPaで再度反応を行ったところ、MFは生成したものの、メタノールの生成は認められなかったため (Table 3-4のRun 2)、劣化触媒と判断した。

反応処理触媒と劣化触媒は、XANESスペクトル (Fig. 3-3, (b), (c)) の形状がよく似ていることから、Ni原子周囲の構造が類似していることが示唆される。劣化触媒のFT-EXAFSスペクトル (Fig. 3-4, (c)) では、Ni-C, Ni-OおよびNi-Ni結合に起因するピークが認められた。カーブフィッティングの結果 (Table 3-2) より、劣化触媒のNi-Cの結合距離 (1.78 Å) が反応処理触媒のNi-C結合距離 ($\text{Ni-C} = 1.71$ Å) とほぼ一致することから、劣化触媒の液相にも反応処理触媒と同様に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在することが示唆された。また、劣化触媒では、Ni-Niに起因するピークが結合距離2.77 Åに認められ、液相中に多核のニッケル錯体が生成していることが示唆された。また、2.13 ÅのNi-O結合も観察されたが、酸化ニッケルや酢酸ニッケルのNi-O結合 (それぞれ、2.08 Åおよび2.05 Å) よりも大きいことから、これらとは別の化合物を形成していると推測される。

以上から、劣化触媒液相中にも $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在することが示された。

Table 3-4 Catalytic performance of NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂ before and after deactivation.

Run No.	Temp. (K)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)				Productivity (kg l ⁻¹ h ⁻¹)
				MeOH	MF	DME	CO ₂	
1	433	69.1	97.5	173.7	2.0	trace	0.2	0.751
2	373	34.1	-	-	68.4	trace	trace	-

Catalyst: NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂. Solvent: triglyme (100 cm³).

Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); reaction time = 1 h.

3-3-3 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒によるメタノール合成反応

Caubereらは、 NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒の調製時には、酢酸ニッケルとナトリウム tert -アミルアルコキシドの混合物が生成することを報告している[8-10]。また、3-3-2でのXAFS分析より、 NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒中の酢酸ニッケルの多くが、反応条件(373 K, 5.0 MPa)において $\text{Ni}(\text{CO})_4$ へ変換されることが明らかになった。したがって、活性化された状態にある NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒は、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドによって構成されると推察される。

これを確認するために、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK の混合物($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$)を触媒として、373 Kで反応を行った。そのときの温度と圧力の経時変化をFig. 3-5に示す。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK の共存下において、373 Kで5.0 MPaの原料ガスを充填すると、誘導期は観察されずに直ちに急激な圧力低下が観察された。Table 3-5に、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 、 NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ の触媒特性を示す。 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒は、 NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒および $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒と同様にメタノール合成に対して高い活性と選択性を示した。 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ では373 K, 5.0 MPaの反応条件で NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒の2.9倍のメタノール生成速度($0.443 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$)が得られた。以上の結果から、 NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒も、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドとして反応に関与すると結論した。

Fig. 3-6に、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒および $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒を用いた場合の反応中(373 K, 5.0 MPa)の圧力プロファイルの比較を示す。 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ の場合と同様に、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ においても、373 Kで原料ガスをオートクレーブに充填すると、誘導期を示すことなく、直ちに圧力低下が認められた。このことは、原料ガス充填後、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ から迅速に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が生成することを示唆する。 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒は、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ よりも著しい圧力低下速度を示したが、この圧力プロファイルの相違は、反応系内における $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 濃度の違いに起因すると推察される。

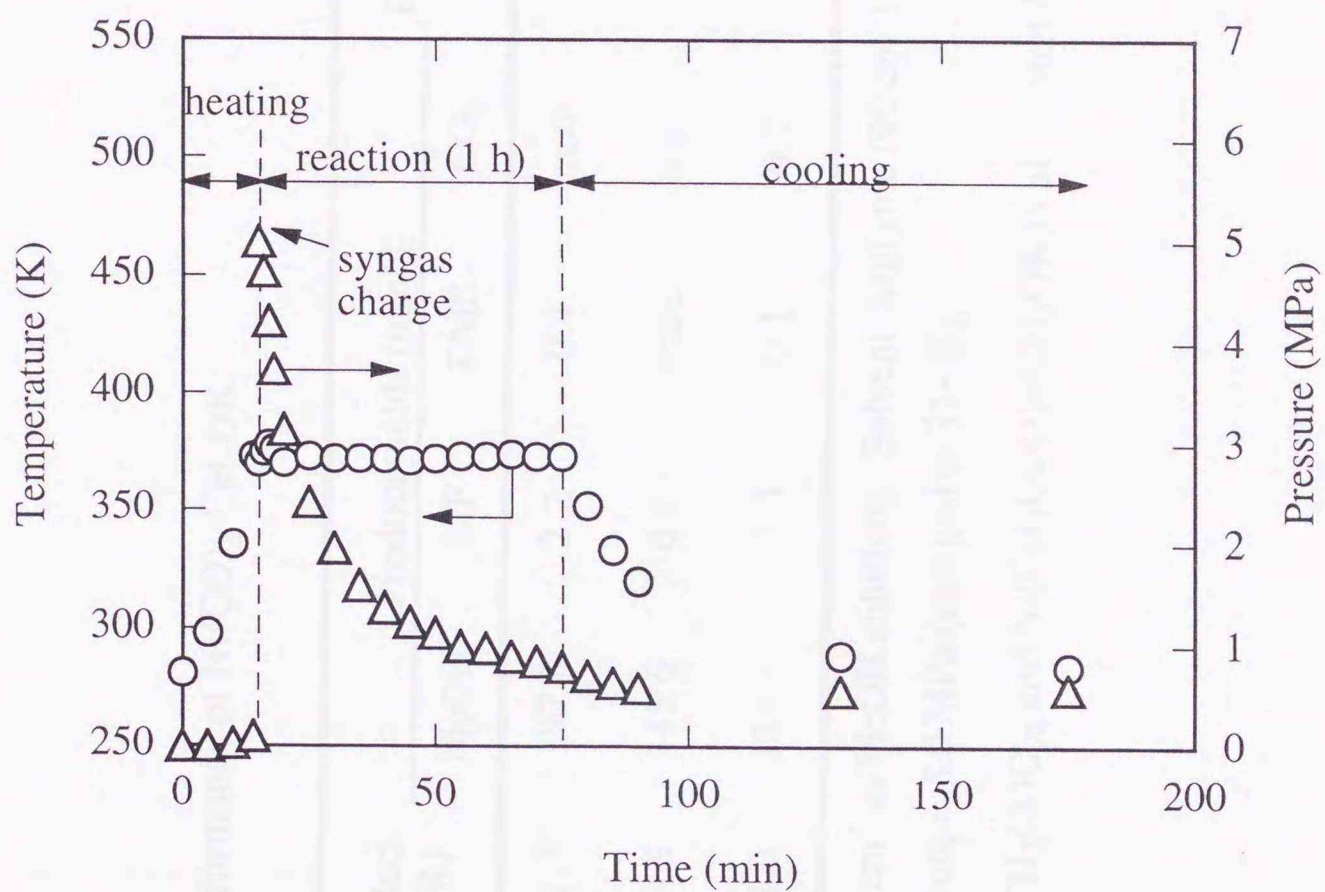


Fig. 3-5 Time courses of temperature and pressure over a mixture of $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$. Catalyst: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (10 mmol) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: reaction temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 373 K).

Table 3-5 Catalytic performance of $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$.

Catalyst	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)			Productivity ($\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$)
			MeOH	MF	DME	CO_2
$\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$	92.2	97.4	197.8	2.2	0.4	trace
NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	74.6	99.8	145.6	0.1	trace	trace
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ ^{a)}	62.4	83.0	134.1	13.3	0.1	0.7

Catalyst: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (10mmol) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3).

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (charged at 373 K).

Catalytic performance for NaH/tert -amyl alcohol/ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ is also listed for reference.

^{a)} The feed gas was charged at ambient temperature.

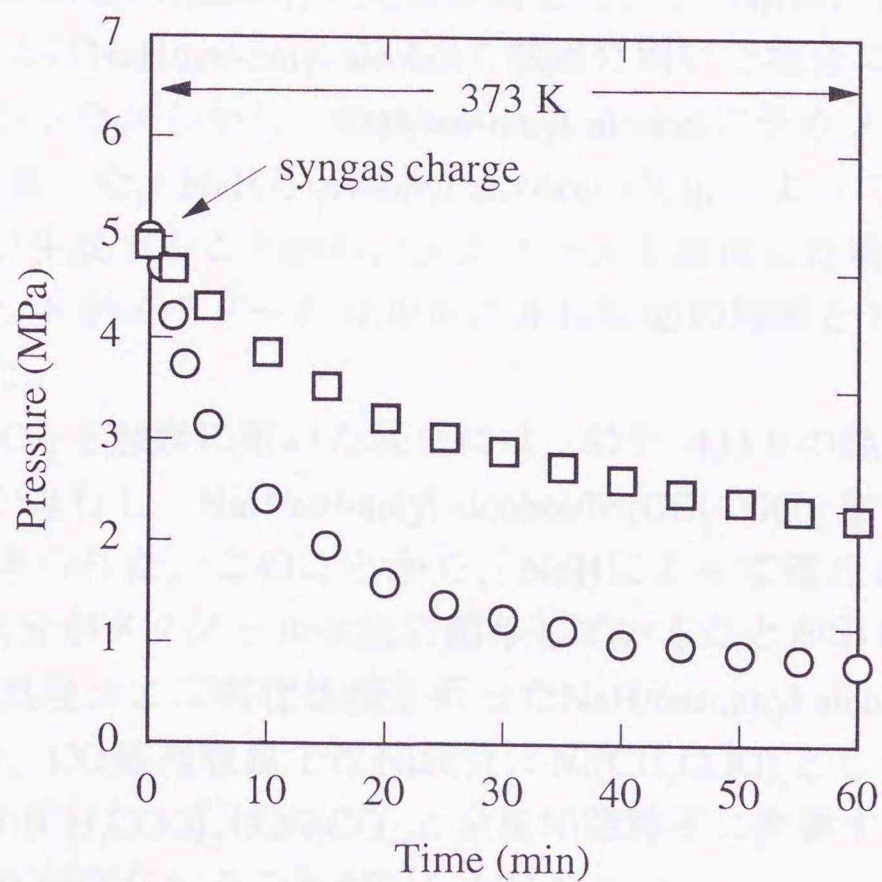


Fig. 3-6 Time courses of pressure during the run over the nickel catalysts. Catalyst: (○) $\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$; (□) $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2/\text{CH}_3\text{OK}$. Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (charged at 373 K), reaction temperature = 373 K.

本章では、Ni系複合触媒、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の活性成分および活性形態を明らかにするために、触媒の構成成分を単独あるいはいくつか組み合わせて触媒に用いた反応実験および反応前後の $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のXAFS分析を行った。また、活性種と推定した物質を触媒に用いてメタノール合成を行い、その活性を $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と比較検討した。この結果、以下の結論を得た。

- (1) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}$ を触媒に用いた場合には、いずれもメタノールを生成しなかった。しかし、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}$ に予めメタノールを添加した場合にはMFが生成した。 NaH と tert-amyl alcohol の反応によってナトリウム tert -アミルアルコキシドが生成することから、メタノールを添加した場合には、生成したアルカリアルコキシドがメタノールカルボニル化反応の触媒として作用してMFが生成したと推察した。
- (2) $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を触媒に用いた場合には、373~433 Kの範囲において選択的にメタノール合成が進行し、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒と同程度のメタノール生成速度が得られた。このことから、 NaH によって還元あるいは活性化された $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 成分がメタノール生成に関与していることが明らかになった。
- (3) CO処理、反応処理および劣化処理を行った $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のXAFS分析より、CO処理触媒ではNi成分は $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ として存在すること、反応処理によって $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と金属Ni微粒子に変換すること、および、劣化触媒にも $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在することが明らかになった。
- (4) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドの混合物($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$)が、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒よりも高い活性で選択的にメタノールを生成することから、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒の活性Ni種は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ であり、本触媒系においては $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドがメタノール合成に関与すると結論した。また、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ を用いたメタノール合成においては、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ の場合と同様に、373 Kで原料ガスを充填後、誘導期を示すことなく直ちに圧力低下を示したことから、原料ガスの充填によって、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ から迅速に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が生成することが示唆された。

参考文献

- [1] M. Marchionna, L. Basini, A. Aragno, M. Lami, F. Ancillotti, *J. Mol. Catal.*, 75, 147 (1992).
- [2] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 614 749 (1986).
- [3] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 619 946 (1986).
- [4] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, D. Mahajan, US Patent 4 623 634 (1986).
- [5] D. Mahajan, R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, US Patent 4 935 395 (1990).
- [6] D. Mahajan, R.S. Sapienza, W.A. Slegeir, T.E. O'Hare, US Patent 4 992 480 (1991).
- [7] S. Ohyama, *Appl. Catal. A*, 181, 87 (1999).
- [8] J.J. Brunet, P. Gallois, P. Caubere, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 1937.
- [9] P. Gallois, J.J. Brunet, P. Caubere, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 1946.
- [10] P. Caubere, *Top. Curr. Chem.*, 73, 55 (1978).
- [11] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978).
- [12] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *J. Mol. Catal.*, 18, 215 (1983).
- [13] R.J. Gormley, A.M. Giusti, S. Rossini, V.U.S. Rao, 9th Int. Congr. Catal., 2, 553 (1988).
- [14] 岩波理化学辞典 (第5版), 岩波書店, 東京 (1998).

第4章 各種遷移金属カルボニルによる低温液相メタノール合成

4-1 緒言

第3章では、Ni系複合触媒、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の構成成分、および、それらの混合系を触媒に用いてメタノール合成を行い、 NaH によって還元あるいは活性化された $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ がメタノールに生成に関与していることを明らかにした。また、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のXAFS分析結果から、触媒中の $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が反応条件において $\text{Ni}(\text{CO})_4$ に変換することを、また、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK を触媒に用いた反応結果から、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドの混合系触媒が低温メタノール合成に対して有効であることを、明らかにした。

これまでの特許[1-5]において提案されている低温メタノール合成触媒は、いずれも金属化合物(あるいは金属カルボニル)とアルカリアルコキシドから構成されている。米国ブルックヘヴン国立研究所[2]の特許では、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒にCr, Mo, W等のVI族金属カルボニルを組み合わせると触媒活性がさらに向上することを報告している。しかし、具体的なデータが示されていないため、これらの金属カルボニルが本反応においてどのような働きをしているのかは不明である。これまで、これらのVI族金属カルボニル触媒を単独で用いた場合のCO水素化反応活性は報告されていない。したがって、上記金属カルボニル(Cr, Mo, W)のアルカリアルコキシドの存在下および非存在下における触媒特性を、低温メタノール合成に高活性を示す $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒と比較検討することは低温メタノール合成における触媒作用を解明する上で有効と考えられる。

本章では、遷移金属カルボニルとアルカリアルコキシドから構成される種々の触媒を用いてメタノール合成を行い、その触媒特性を明らかにするとともに、本反応系におけるアルカリアルコキシドの役割について考察した[6]。

4-2 実験

4-2-1 触媒調製

触媒は、遷移金属カルボニル (10 mmol) とカリウムメトキシド (CH_3OK , 0~40 mmol) の混合物を用いた。遷移金属カルボニルとして、VI属金属 (Cr, Mo, W, いずれも Aldrich) およびNiの単核の金属カルボニルを用いた。 CH_3OK として、市販の30 wt.% CH_3OK メタノール溶液を用いた。特に断りのない限り、反応にはこの溶液を10 cm^3 使用した。なお、この CH_3OK メタノール溶液10 cm^3 は、40 mmolの CH_3OK と210 mmolの CH_3OH を含有している。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ はStrem Chemicals Inc.から入手し、その取り扱い是不活性ガス雰囲気グローブボックス内で行った。遷移金属カルボニルと CH_3OK からなる触媒は、トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグリム, Aldrich) に分散させ、溶液体積を100 cm^3 とした後に反応実験に供した。試薬は、特に断りのない限り、和光純薬工業 (株) の市販試薬を使用した。

4-2-2 反応実験

第2章に記述した方法で、回分型反応器を用い、メタノール合成反応を行った。反応温度は、373 Kおよび423 Kとし、反応は1時間あるいは3時間行った。原料ガスには、 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ の合成ガスを用い、反応温度において全圧5.0 MPaになるように反応器に充填した。

4-2-3 動力学的パラメータ算出方法

触媒活性を評価するためのパラメータとして、CO転化率(%), 選択率(%), メタノールおよびMFの生成速度 ($\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$) およびターンオーバー頻度 (turnover frequency, TOF, h^{-1})を用いた。CO転化率, 選択率および生成物の生成速度は、第2章に記述した方法で算出した。ターンオーバー頻度は、メタノールあるいはMFの生成速度と使用した金属カルボニル量から、次式により算出した。

$$\text{ターンオーバー頻度 (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{生成速度 (mol l}^{-1} \text{h}^{-1}\text{)}}{\text{触媒中の金属カルボニル濃度 (mol l}^{-1}\text{)}} \quad (1)$$

4-3 実験結果および討論

4-3-1 各種遷移金属カルボニル触媒のCO水素化活性

VI族金属およびNiの単核金属カルボニルを触媒に用い、423 K、5.0 MPaの条件でCH₃OKの非共存下および共存下において、CO水素化反応を行った結果をFig. 4-1に示す。また、各触媒を用いたときの、反応中の温度と圧力の経時変化をFig. 4-2~4-5に示す。CH₃OKが共存しない場合、金属カルボニルの触媒活性は極めて低く、痕跡量のジメチルエーテル (DME) とギ酸メチル (MF) を生成した (Fig. 4-1)。また、Ni(CO)₄の場合を除き、反応中において圧力変化は認められなかった (Fig. 4-2~4-4の(a))。Ni(CO)₄を触媒に用いた場合では、反応初期に圧力低下が観察され、その後圧力は一定になった (Fig. 4-5 (a))。しかし、生成物は検出されなかった。以上の結果から、CH₃OK非共存下では、いずれの金属カルボニルもCO水素化活性を示さないと結論した。

VI族金属カルボニル (Cr, Mo, W) にCH₃OKが共存する場合は、反応開始時に (CH₃OKの溶媒として) 存在したメタノールの一部が消費され、それに対応する少量のMFとDMEが生成した。しかし、Fig. 4-2~4-4に示すように、反応実験においては顕著な圧力変化は観察されなかった。MFおよびDMEはメタノールから生成することが示唆される。DMEはメタノールの脱水反応によって生成すると考えられる。MFの生成については、アルカリアルコキシドがアルコールをカルボニル化してギ酸アルキルを生成する反応を促進すること知られている[7]。本研究においては、CH₃OKがメタノールのカルボニル化反応の触媒として作用し、以下のスキームによってMFが生成したと考えられる。



Fig. 4-1より、M(CO)₆/CH₃OK触媒 (M = Cr, Mo, W) のカルボニル化活性 (MF生成活性) は、Mo > W > Crの序列であることが分かる。すなわち、これは、CH₃OKに対するVI族金属カルボニルの助触媒効果の序列を示唆すると考えられる。

先に述べたように、Ni(CO)₄を単独で用いた場合には反応初期にわずかな圧力低下が観察された (Fig. 4-5 (a))。これに対し、CH₃OK共存下においては、原料ガス充填後、誘導期なしに直ちに急激な圧力低下を示し、圧力低下は5 minで終了した (Fig. 4-5 (b))。Table 4-1に、CH₃OK非共存下および共存下におけるNi(CO)₄の触媒活性を示す。Ni(CO)₄は、CH₃OK非共存下ではメタノールが全く生成しなかったのに対し、CH₃OK共存下の場合には、186 mmolのメタノールを生成し (メタノールへの選択率: 99%)、Ni(CO)₄とCH₃OKの組み合わせが低温メタノール合成に有効な触媒であることを示した。このときのメタノール生成速度は27.9 mol l⁻¹ h⁻¹ (0.89 kg l⁻¹ h⁻¹) に達した。VI族の金属カルボニルと比較し、Ni(CO)₄は、CH₃OK共存下において特異的に高いメタノール合成活性を示すことが明らかである。

現行の代表的なメタノール合成プロセスであるICIプロセスのメタノール空時収量は、500~523 K、5~10 MPaの条件で0.50~0.77 kg l⁻¹ h⁻¹ (平均0.66 kg l⁻¹ h⁻¹) と報告されている

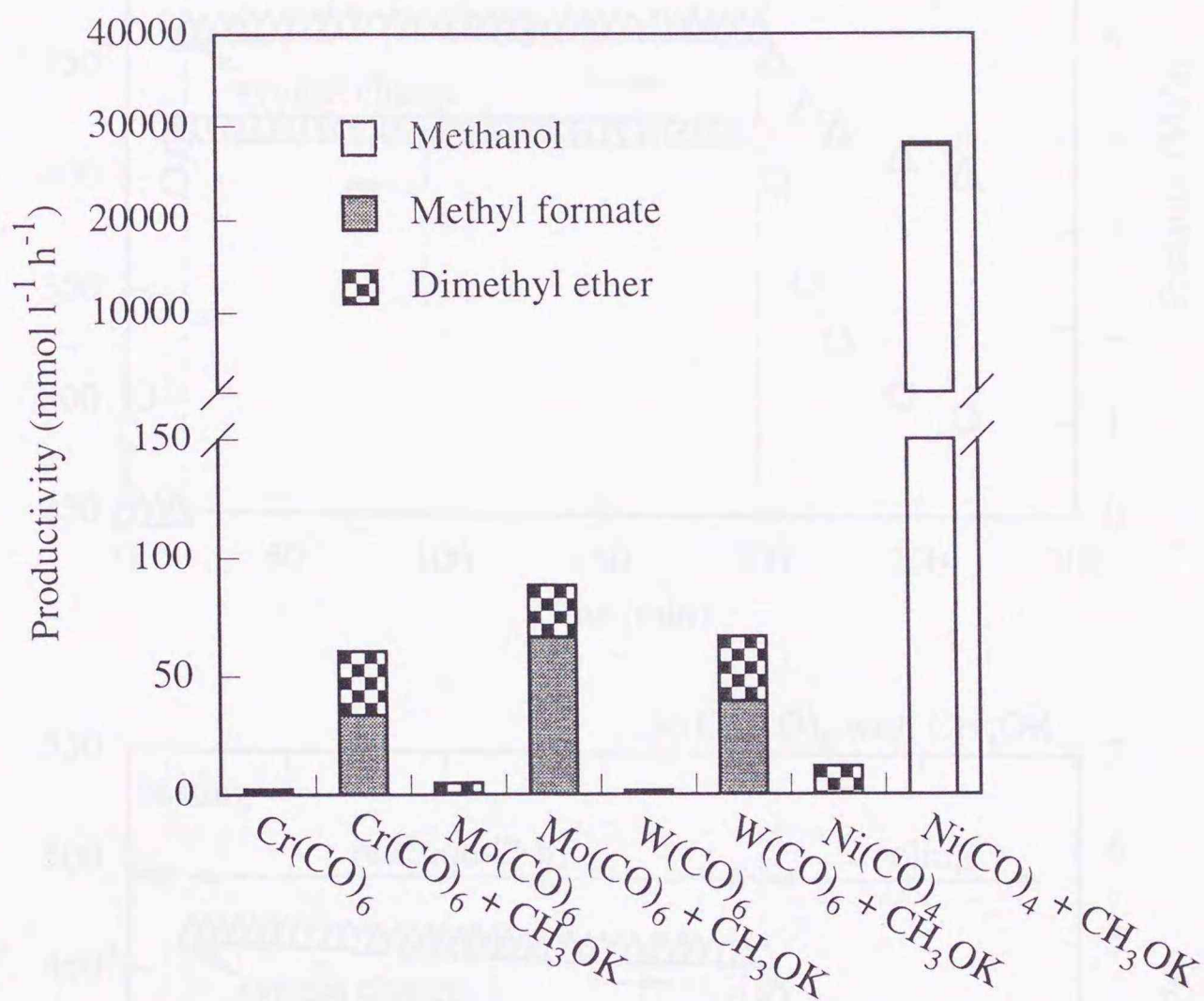


Fig. 4-1 Productivity for CO hydrogenation on metal carbonyls with and without CH₃OK. Reaction conditions: 423 K, 5 MPa (initial pressure), reaction time: 3 h (1 h in case of Ni(CO)₄). The left bar for each catalyst indicates the value without CH₃OK; the right bar, the one with CH₃OK.

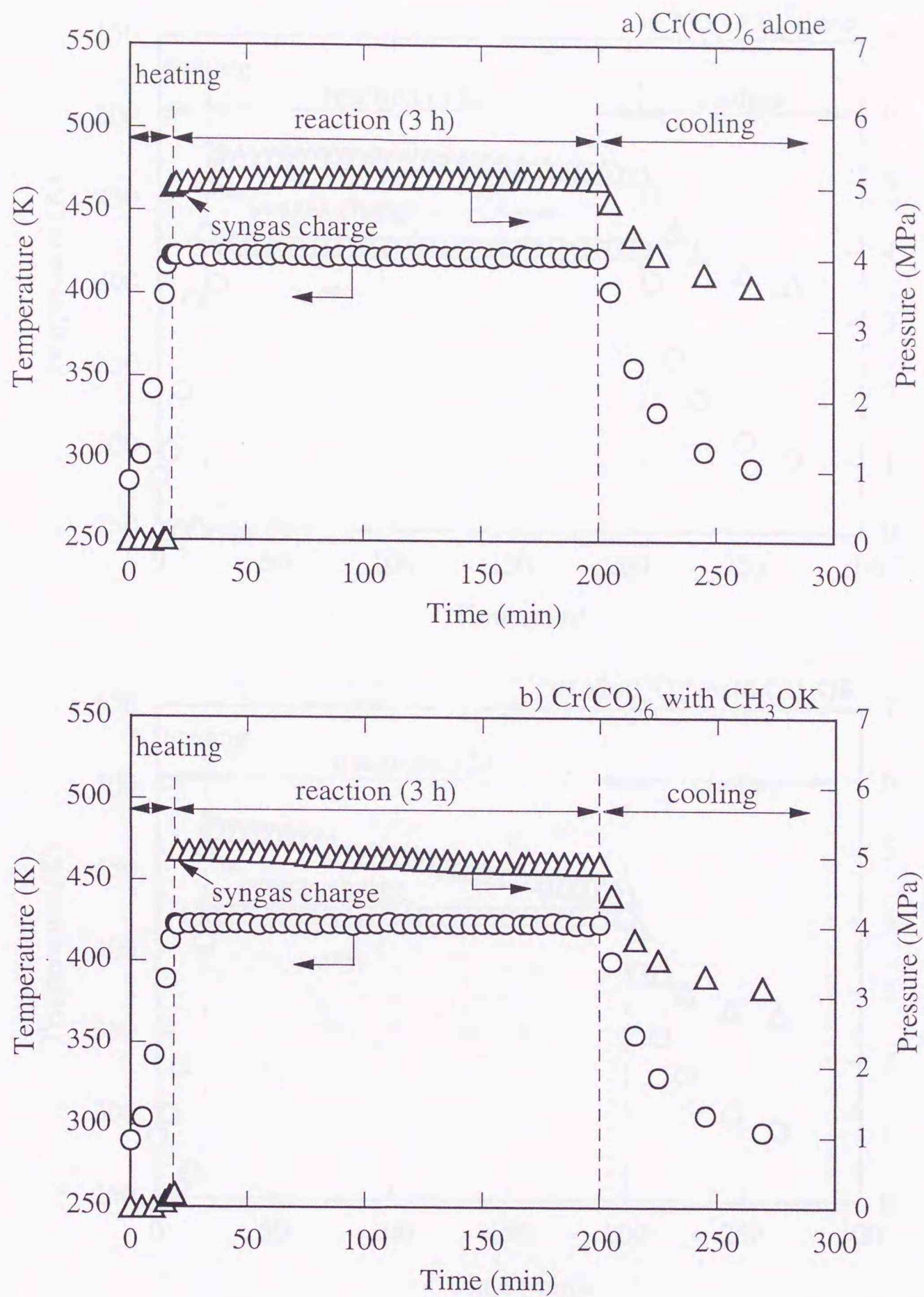


Fig. 4-2 Time courses of temperature and pressure over Cr(CO)_6 with and without CH_3OK . Catalyst: Cr(CO)_6 (10 mmol); CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (100 cm^3 for Cr(CO)_6 ; 90 cm^3 for $\text{Cr(CO)}_6/\text{CH}_3\text{OK}$). Reaction conditions: reaction temperature = 423 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 423 K).

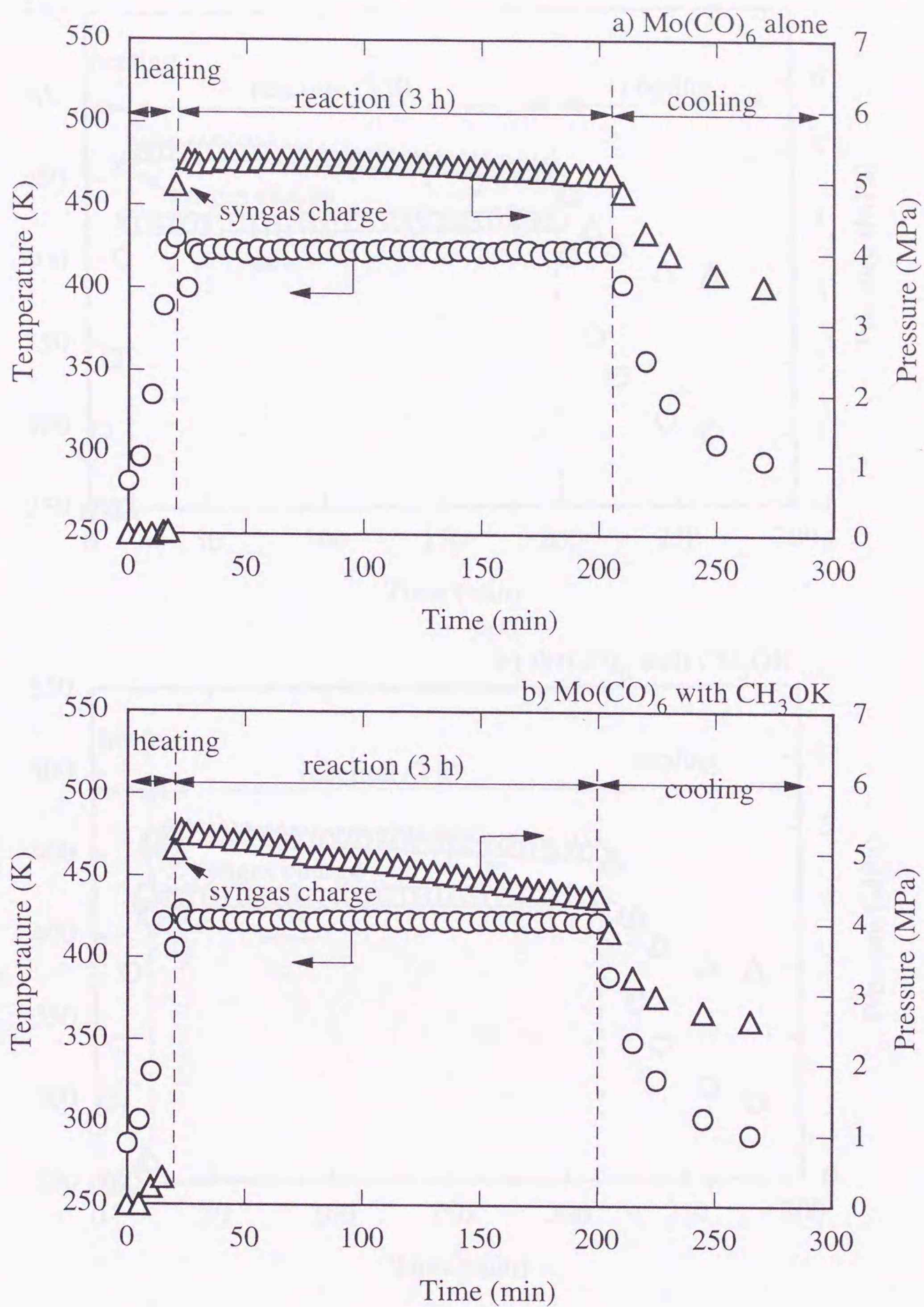


Fig. 4-3 Time courses of temperature and pressure over Mo(CO)_6 with and without CH_3OK . Catalyst: Mo(CO)_6 (10 mmol); CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (100 cm^3 for Mo(CO)_6 ; 90 cm^3 for $\text{Mo(CO)}_6/\text{CH}_3\text{OK}$). Reaction conditions: reaction temperature = 423 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 423 K).

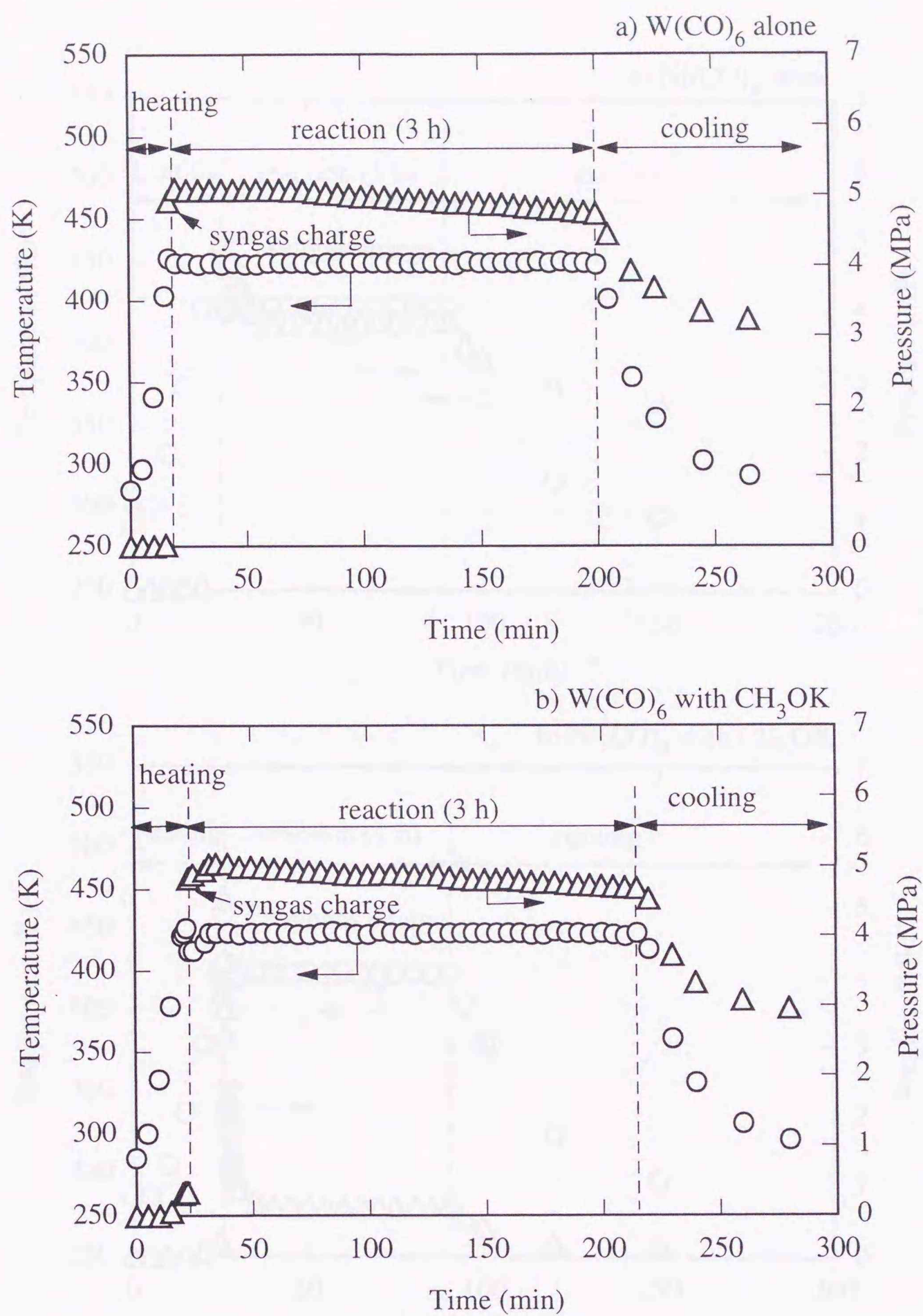


Fig. 4-4 Time courses of temperature and pressure over $W(CO)_6$ with and without CH_3OK . Catalyst: $W(CO)_6$ (10 mmol); CH_3OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (100 cm³ for $Mo(CO)_4$; 90 cm³ for $W(CO)_6/CH_3OK$). Reaction conditions: reaction temperature = 423 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 423 K).

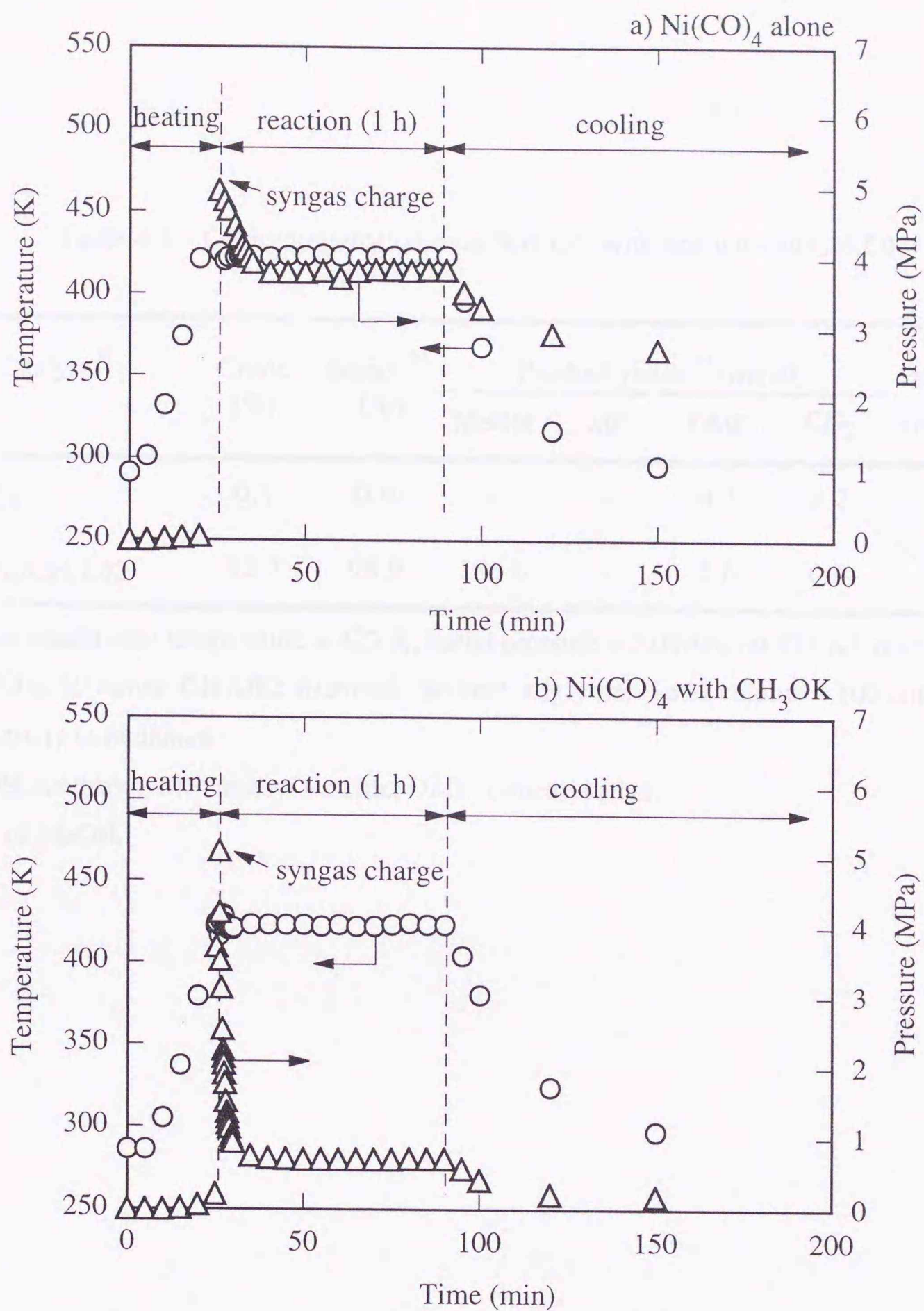


Fig. 4-5 Time courses of temperature and pressure over Ni(CO)_4 with and without CH_3OK . Catalyst: Ni(CO)_4 (10 mmol); CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (100 cm^3 for Ni(CO)_4 ; 90 cm^3 for $\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$). Reaction conditions: reaction temperature = 423 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 423 K).

Table 4-1 CO hydrogenation over $\text{Ni}(\text{CO})_4$ with and without CH_3OK .

Catalyst ^{a)}	Conv. (%)	Select. ^{b)} (%)	Product yields ^{c)} (mmol)				Productivity ^{d)} (mmol l ⁻¹ h ⁻¹)
			MeOH	MF	DME	CO ₂	
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0.4	0.0	-	-	0.3	0.2	0
$\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$	92.7	98.9	186.0	-	1.6	0.0	27900

Reaction conditions: temperature = 423 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 423 K); reaction time = 1 h.

^{a)} $\text{Ni}(\text{CO})_4$: 10 mmol; CH_3OK : 40 mmol. Solvent: triglyme. Total volume = 100 cm³.

^{b)} Selectivity to methanol.

^{c)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether.

^{d)} STY of MeOH.

[8]。したがって、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒を用いれば、既存のメタノール合成プロセスよりも低温・低圧の条件下で既存工業プロセスと同程度以上のメタノール生成速度 ($0.89 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) が期待できることが分かる。

4-3-2 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 触媒におけるメタノール合成活性の CH_3OK 濃度依存性

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ の触媒活性は、 CH_3OK の存在によって大きく異なるため、 CH_3OK がメタノール生成に重要な役割を果たしていることは明らかである。そこで、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒中のメタノール量を一定 (210 mmol) とし、 CH_3OK 量のみを0~40 mmolの範囲で変化させて、373 K、5.0 MPaの条件でメタノール合成を行った。Fig. 4-6に、 CH_3OK 量を種々変化させたときの反応中の圧力低下を、また、Table 4-2にそのときの触媒活性を示す。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を単独で用いた場合は、反応中の圧力低下は観察されず (Fig. 4-6)、また生成物も検出されなかった (Table 4-2)。一方、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK が共存する場合は、原料ガス充填後、直ちに圧力低下を示した。このとき、圧力プロファイルは、 CH_3OK 濃度が高いほど、圧力低下およびその勾配が大きくなった。このことは、転化率および反応速度が、 CH_3OK 濃度とともに増大することを示唆する。実際、Table 4-2から明らかなように、CO転化率は CH_3OK 添加量とともに増大し、メタノールのターンオーバー頻度 (turnover frequency, TOF) も同様に増大している。

Fig. 4-7に、メタノールおよびMFの生成速度に及ぼす CH_3OK の影響を示す。メタノール生成速度は、添加した CH_3OK 量とともに増大したのに対し、MFの生成速度は CH_3OK 量20 mmol付近で極大値を示した。

本反応系においては、 CH_3OK がメタノールのカルボニル化によるMF生成反応 ((4)式) を促進し、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ がMFの水素化によるメタノール生成反応 ((5)式) を進行させてメタノール合成が進行すると仮定すれば、MF生成は CH_3OK の添加量とともに増大し、メタノールへの選択率は低下するはずであるが、得られた結果は逆の傾向を示した (Table 4-2, Fig. 4-7)。



これは、 CH_3OK がMF生成反応 ((4)式) を進行させるだけでなく、MF水素化反応 ((5)式) を促進する触媒活性種の生成に関与することを示唆する。

Marchionnaら[9]は、in-situ FTIRによる実験結果に基づいて、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{ONa}$ 触媒系における低温メタノール合成が、Fig. 4-8に示すような反応スキームで進行する機構を提案している。この反応スキームでは、MF水素化からのメタノール生成 ((5)式) において、 CH_3O^- と $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の反応から生成するニッケルカルボニルのヒドリドアニオン ($[\text{HNi}(\text{CO})_3]^-$) の関与が報告されている。本系においても同様の機構で反応が進行しているものと思われる。また、この機構で進行すると仮定すると、特許[2]において助触媒と報告されているVI族金属カルボニルは、アルカリアルコキシドを触媒とするメタノールのカルボニル化ステップ ((6)式) を促進させるものとして理解することができる。

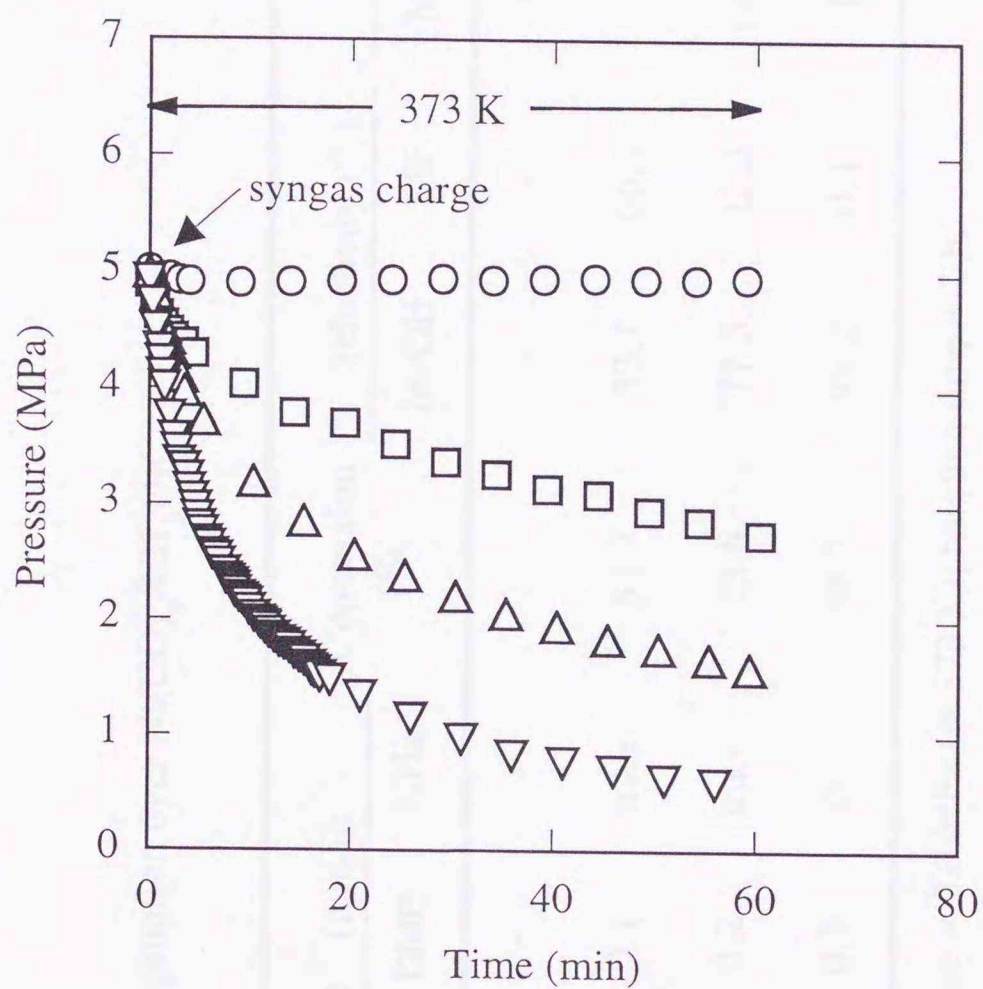


Fig. 4-6 Time courses of pressure during the run over $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$. Catalyst: (O) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ with none of CH_3OK ; (□) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ with 20 mmol of CH_3OK ; (Δ) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ with 32 mmol of CH_3OK ; (▽) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ with 40 mmol of CH_3OK . Solvent: triglyme + MeOH (210 mmol); total volume = 100 cm^3 . Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (charged at 373 K), reaction temperature = 373 K.

Table 4-2 CO hydrogenation over $\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$.

Catalyst ^{a)}	Product yields ^{b)} (mmol)			Conversion (%)	Selectivity (%)		TOF ^{c)} (h^{-1})	
	MeOH	MF	DME		MeOH	MF	MeOH	MF
Ni(CO)_4	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0
$\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$ (20 mmol)	38.5	38.9	0.1	57.7	33.1	66.9	3.8	3.9
$\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$ (32 mmol)	120.6	17.3	0.2	75.6	77.5	22.3	12.1	1.7
$\text{Ni(CO)}_4/\text{CH}_3\text{OK}$ (40 mmol)	173.3	0.1	0.5	86.3	99.2	0.1	17.3	0.0

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 373 K); reaction time = 1 h.

^{a)} Ni(CO)_4 : 10 mmol; CH_3OK : 0-40 mmol. Solvent: triglyme + MeOH (210 mmol). Total volume = 100 cm^3 .

^{b)} MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether.

^{c)} Turnover frequency based on moles of Ni(CO)_4 .

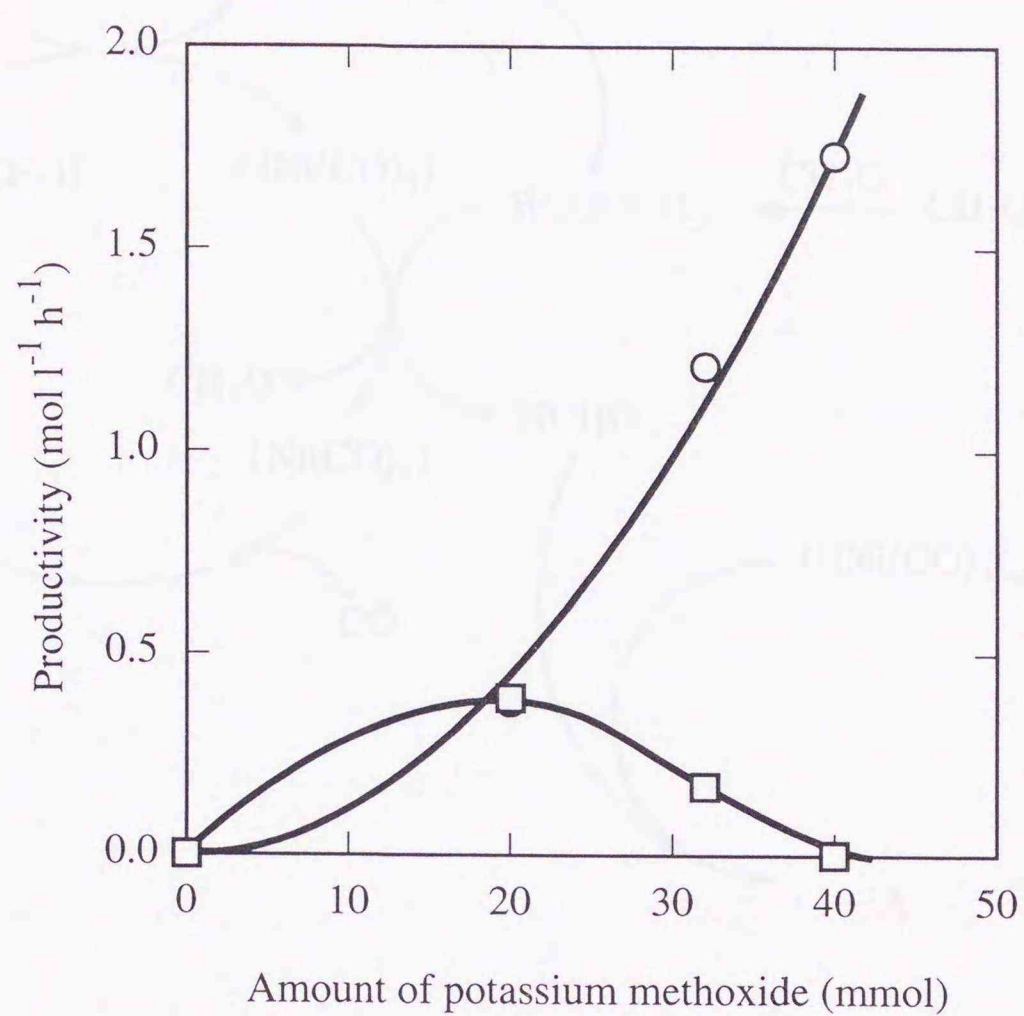


Fig. 4-7 Effect of potassium methoxide on productivity of methanol (○) and methyl formate (□). Catalyst: Ni(CO)_4 . Reaction conditions: 373 K, 5 MPa (initial pressure), reaction time: 1 h.

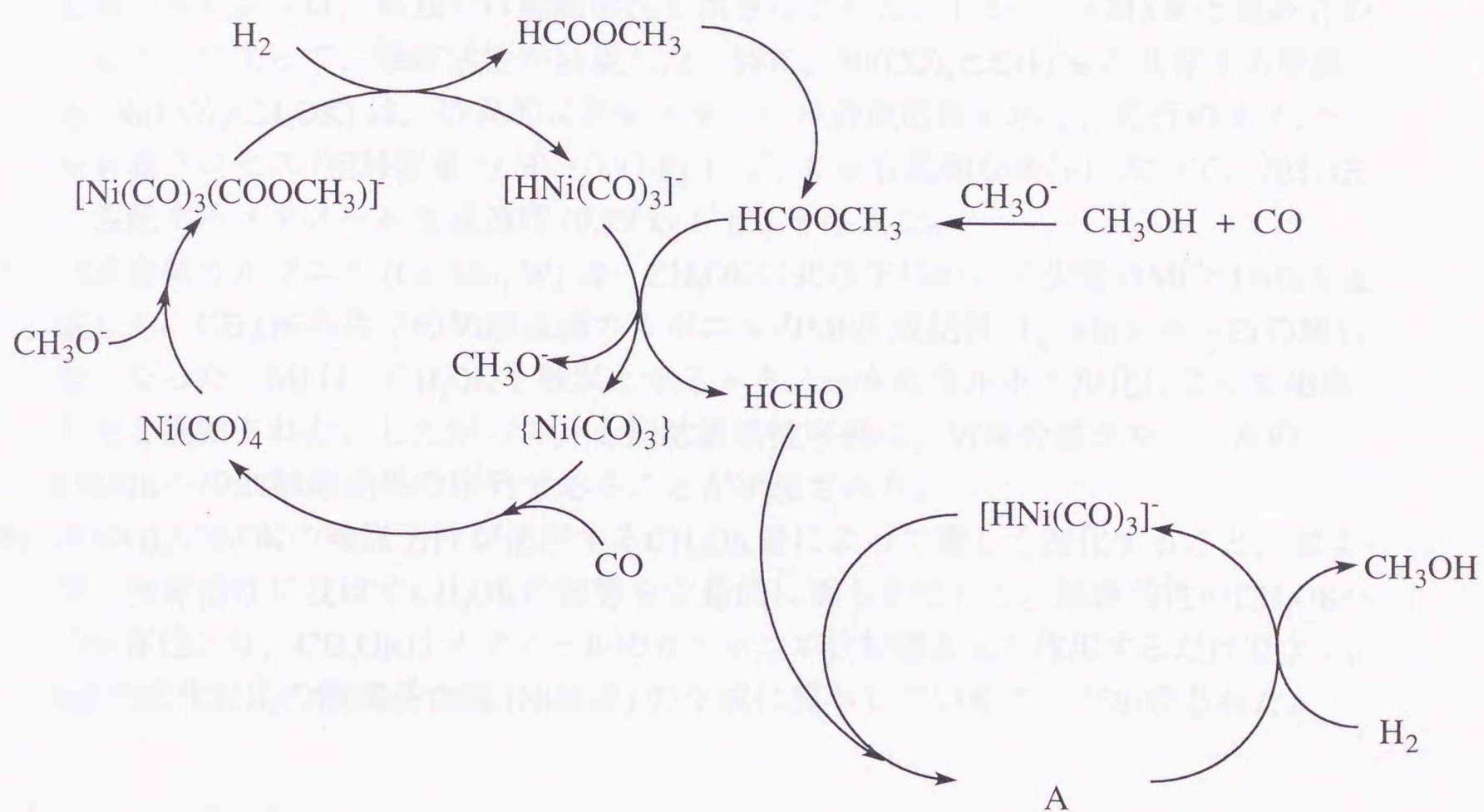


Fig. 4-8 Scheme for the low-temperature methanol synthesis proposed by Marchionna et al. (J. Mol. Catal., 75, 147 (1992)).

"A" in the figure indicates an unidentified species that is involved in the hydrogenation of MF.

4-4 まとめ

本章では、VI族およびVIII族の金属カルボニル (Cr, Mo, W, Niの単核カルボニル) と CH_3OK から構成される触媒を用いて、反応温度373 Kおよび423 K、充填圧力5.0 MPaの条件でCOの液相水素化反応を行った。以下にその結果を示す。

- (1) 金属カルボニルは、単独では触媒活性を示さなかった。しかし、 CH_3OK と組み合わせることによって、触媒活性が発現した。特に、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK が共存する触媒系 ($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$) は、特異的に高いメタノール合成活性を示し、現行のメタノール合成プロセス (空時収量: $0.50 \sim 0.77 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) よりも温和な条件において、現行法に匹敵するメタノール生成速度 ($0.89 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) を与えた。
- (2) VI族金属カルボニル (Cr, Mo, W) は、 CH_3OK の共存下において少量のMFとDMEを生成した。 CH_3OK 共存下のVI族金属カルボニルのMF生成活性は、 $\text{Mo} > \text{W} > \text{Cr}$ の順に低くなった。MFは、 CH_3OK を触媒とするメタノールのカルボニル化によって生成したと推察された。したがって、上記触媒活性序列は、VI族金属カルボニルの CH_3OK への助触媒効果の序列であることが示唆された。
- (3) $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ の触媒活性が使用する CH_3OK 量によって著しく変化すること、および、触媒活性に及ぼす CH_3OK の影響を定量的に明らかにした。触媒活性の CH_3OK への依存性より、 CH_3OK はメタノールのカルボニル化触媒として作用するだけでなく、MF水素化反応の触媒活性種 (Ni錯体) の生成に関与していることが示唆された。

参考文献

- [1] 中村英夫, 佐伯憲治, 田中正秀, 特公昭63-51129.
- [2] R.S. Sapienza, W.A. Slegeir T.E. O'Hare and D. Mahajan, U.S. Patent 4,614,749 (1986).
- [3] D. Mahajan, R.S. Sapienza, W.A. Slegeir and T.E. O'Hare, U.S. Patent 4,992,480 (1991).
- [4] M. Marchionna, M. Lami and F. Ancillotti, U.S. Patent 5,032,618 (1991).
- [5] S.T. Sie, E. Drent and W.W. Jager, U.S. Patent 4,812,433 (1989).
- [6] S. Ohyama, E.S. Lee, K. Aika, J. Mol. Catal. A, 138, 305 (1999).
- [7] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright and N.W. Cant, J. Mol. Catal., 18 (1983) 215.
- [8] R.G. Hermann, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko and T.P. Kobylinski, J. Catal., 56 (1979) 407.
- [9] M. Marchionna, L. Basini, A. Aragno, M. Lami and F. Ancillotti, J. Mol. Catal., 75 (1992) 147.

5-1 緒言

第2, 3, および4章では, 低温メタノール合成触媒として報告されているNi系複合触媒, $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ について, 触媒性能, 各種反応条件が触媒活性に及ぼす影響, 触媒活性種等を検討し, この触媒系が低温において特異的に高いメタノール合成活性を示すこと, および, Ni系複合触媒が $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドから構成される均一系液相触媒であること, を明らかにした。

一方, Ni系複合触媒と同様に, 373 K程度の低温, 液相中においてメタノール合成を進行させる触媒として, 銅系化合物(銅系酸化物あるいは金属銅)とアルカリアルコキシドから構成される触媒系(銅系複合触媒)が知られている[1-7]。銅系化合物およびアルカリアルコキシドを触媒として, 合成ガスからメタノールを合成する技術は, 既に1919年にChristiansenによって報告されている[8]。これは, メタノールのカルボニル化によるギ酸メチル(MF)生成反応((1)式)



およびMF水素化によるメタノール生成反応((2)式)



を逐次的に, それぞれ別の反応器で進行させる二段プロセスである。

この二段プロセスは, その後1950年代に, ドイツのDegussaにおいても検討された[9-11]。メタノールのカルボニル化反応は, アルカリアルコキシドを触媒に用いた場合, 353 K, 3 MPa程度の条件で迅速に進行する液相反応である[12]。一方, MF水素化反応は, 銅系触媒を用いると, 反応温度383~453 K, 常圧~3 MPaの条件において進行する[12]。この反応は, 気-固系あるいは触媒を溶媒中に分散させた気-液-固系で行われている。この二段プロセスのメリットは, 当時実施されていた高圧メタノール合成プロセス(運転圧力: 34~38 MPa)よりも合成圧力を大幅に低減(運転圧力: 3 MPa)できることであり, デメリットは, 従来のメタノール合成プロセスよりもプロセス構成が複雑であること, および, 合成ガスをCOと H_2 に分離する必要があることである[13]。

1980年代になって, 低温で高効率メタノール合成を行う技術として, メタノールカルボニル化反応とMF水素化反応を単一反応器内で同時進行させる一段プロセス(低温メタノール合成プロセス)が, 三井石油化学[27], SINTEF [1, 2, 19], University of New South Wales [3, 14, 21, 28], Pittsburgh Energy Technology Center [18, 23], University of Pittsburgh [4-7]等において検討された。これは, メタノールカルボニル化反応触媒とMF水素化反応触媒を単一反応器内に充填し, 液相中, 373~453 K, 3~6.5 MPaの条件で両反応を同時進行させて合成ガスからメタノールを合成する方法である。なお, この方法では, 反応(1)および(2)を経由してメタノールを合成するので, 従来の気-固系メタノール合成と異なり, 反応開始時にメタノール(アルキルアルコール)あるいはMF(アルキルフォーマート)が必要となる。メタノールのカルボニル化反応に対しては, アルカリ金属アルコキシドが触媒として高活性を示し, 室温程度においても迅速に進行する[14-18]。一方,

MF水素化反応に対しては、銅クロマイト[19-23]、ラネー銅[22, 23]、シリカ担持銅[22, 24-26]等の銅系触媒が有効であることが報告されている。

メタノールカルボニル化反応およびMF水素化反応のそれぞれに対しては、種々の触媒の活性や触媒活性に及ぼす反応条件の影響が検討されている。一方、低温液相メタノール合成については、Liuら[4, 5]およびPalekarら[6, 7]が、銅系化合物とアルカリアルコキシドからなる触媒系を用い、触媒活性[4, 5, 7]、反応スキーム[6]、アルカリアルコキシドの再生スキーム[6]を検討している。しかし、反応条件は狭く、限られた条件において触媒活性が報告されているに過ぎない。特に、触媒活性に対する、触媒構成成分、温度、圧力および原料ガス組成等の影響については、断片的な情報しか得られていない。したがって、この触媒系を用いた一段プロセスの可能性を評価するためには、反応(1)および(2)を個別に検討するだけでなく、これらの反応が同時進行する系において、メタノール生成に対する触媒構成物質や反応条件の影響を系統的に調べる必要がある。

そこで本章では、まず最初に、二反応を同時進行させる系について触媒構成物質を種々変えてメタノール合成活性を調べ、次いで、高活性を示した触媒系について、触媒活性に対する種々の反応条件の影響を検討した。また、その触媒系の構成成分を用いて、反応(1)および(2)の個別の反応を検討した。

5-2 実験

5-2-1 触媒調製

触媒は、銅系酸化物とアルカリアルコキシドの混合物を用い、これを溶媒中に分散させて100 cm³とした後に反応に使用した。

銅系酸化物触媒として、促進剤無添加の銅クロマイト (CuCr₂O₄, 無添加銅クロマイト, Aldrich), バリウムを添加した銅クロマイト (Aldrich), 銅クロマイト系触媒 (日揮化学製 N203SD; 日産ガードラー製 G89), CuO/ZnO系触媒 (東洋シーシーアイ製 KMB; 日産ガードラー製 G66B), 酸化銅 (CuO, 99.9%), および酸化銅と酸化クロムの物理混合物 (CuO/Cr₂O₃と表記) を使用した。物理混合物は、遊星型ボールミル (Fritsch GmbH, Pulverisette 7) を用い、空气中、1時間、乾式で混合摩砕して調製した。混合摩砕処理は、2700 rpmの回転速度で行った。また、ボールミルには、めのう製のポットおよびボールを使用した。CuO/Cr₂O₃にはモル比CuO/Cr₂O₃ = 1/1および2/1の触媒を使用した。また、比較のために触媒として、酸化クロム (Cr₂O₃, 1級) とアルカリアルコキシドの混合物も使用した。これらの銅系酸化物および酸化クロムの標準の使用量は4 gとした。Table 5-1に、使用した酸化物触媒の物性、元素組成およびX線回折による分析結果を示す。

アルカリアルコキシド触媒として、カリウムメトキシド (CH₃OK), ナトリウムメトキシド (CH₃ONa) および粉末状カリウム *tert*-ブトキシド ((CH₃)₃COK) をそれぞれ40 mmol使用した。CH₃OKは、30 wt.%CH₃OKメタノール溶液 (市販品; この溶液10 cm³当たり40 mmolのCH₃OKと210 mmolのCH₃OHを含有) あるいは粉末状CH₃OK (Aldrich) を使用した。同様に、CH₃ONaは28 wt.%CH₃ONaメタノール溶液 (市販品) を使用した。(CH₃)₃COKは10 cm³または20 cm³のメタノールに溶解して使用した。

溶媒として、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル (グライム), ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム), トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグライム, Aldrich) およびテトラヒドロフラン (THF) を使用した。Table 5-2に、使用した試薬の物性を示す。試薬は、特に断りのない限り、和光純薬工業 (株) 製の試薬を使用した。

5-2-2 反応実験

第2章で記述した方法に従って、回分式反応器を用い、以下の条件下でメタノール合成反応を行った。

- ・ 温度: 室温~423 K
- ・ 圧力: 1.5~5.0 MPa
- ・ 反応時間: 1 hあるいは3 h
- ・ 原料ガス組成: H₂/CO = 0.5~2.0, H₂/CO/CO₂ = 67/31/2

また、低温液相メタノール合成を構成するメタノールカルボニル化反応およびMF水素化反応をそれぞれ以下の反応条件で行った。

○メタノールカルボニル化反応

Table 5-1 Chemical composition and physical properties of oxide catalysts.

Catalyst	Manufacturer	S.A. ^{a)} (m ² /g)	Particle size (mesh)	Composition (wt.%) ^{b)}						Active phase
				Cu	Cr	Zn	Al	Mn	Ba	
Cu-Zn-Cr (KMB)	Toyo CCI	6.1	150-170	8.5	19.5	26.1				CuO, ZnO, Cr ₂ O ₃
Cu-Zn (G66B)	Nissan Girdler Catalyst	48.7	150-170	23.3		53.7	1.0			CuO, ZnO
Copper chromite (G89)	Nissan Girdler Catalyst	37.0	150-170	38.0	16.6			3.1		CuO, CuCr ₂ O ₄ , MnO
Copper chromite (N203SD)	Nikki Chemical	43.5	< 250	36.3	16.8			2.0	2.6	CuO, CuCr ₂ O ₄ , MnO, BaO
Copper chromite	Aldrich Chemical	32.9	unknown	39.3	16.3		0.8			CuO, CuCr ₂ O ₄
Ba-promoted copper chromite	Aldrich Chemical	41.7	unknown	31.4	17.8				7.8	CuO, CuCr ₂ O ₄ , BaO
CuO	Wako Pure Chemical	1.7	unknown	79.9						CuO
Cr ₂ O ₃	Wako Pure Chemical	2.8	unknown		34.2					Cr ₂ O ₃
CuO/Cr ₂ O ₃ (2/1)	^{c)}	3.7	unknown	40.2	17.0					CuO, Cr ₂ O ₃
CuO/Cr ₂ O ₃ (1/1)	^{c)}	4.3	unknown	27.5	22.4					CuO, Cr ₂ O ₃

a) BET surface area.

b) The remaining element is oxygen.

c) Obtained by mixing and grinding CuO and Cr₂O₃ for 1 h in a ball mill.

Table 5-2 Physical properties of employed reagents.

Reagent	Chemical structure	Molecular weight	Physical properties			Manufacturer	Comments
			Melting point (K)	Boiling point (K)	Density (g/cm ³)		
Methanol	CH ₃ OH	32.04		338	0.7961	Wako Pure Chem.	content: 99.8 wt. %
Methyl formate	HCOOCH ₃	60.05		305	0.974	Aldrich	
28 wt. % sodium methoxide	CH ₃ ONa	54.02			0.922	Wako Pure Chem.	in methanol solution
potassium methoxide	CH ₃ OK	70.13				Aldrich	content: 95 wt. %
30 wt. % potassium methoxide	CH ₃ OK	70.13			0.961	Wako Pure Chem.	in methanol solution
potassium <i>tert</i> -butoxide	(CH ₃) ₃ COK	112.21	529-531			Wako Pure Chem.	
Ethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	62.07	260	471	1.113	Wako Pure Chem.	
Glyme ^{a)}	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	90.12		355-356	0.866	Wako Pure Chem.	
Diglyme ^{b)}	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	134.18	205	435	0.944	Wako Pure Chem.	
Triglyme ^{c)}	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	178.23	228	489	0.986	Wako Pure Chem.	content: 99 wt. %
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	72.1		338	0.889	Wako Pure Chem.	

a) Ethylene glycol dimethyl ether

b) Diethylene glycol dimethyl ether

c) Triethylene glycol dimethyl ether

- ・ 温度: 301 K
- ・ 圧力: 1.5~5.0 MPa
- ・ 反応時間: 1 h
- ・ 原料ガス: 100% CO

○MF水素化反応

- ・ 温度: 373~443 K
- ・ 圧力: 5.0 MPa
- ・ 反応時間: 1 hあるいは3 h
- ・ 原料ガス組成: $H_2/CO = 2.0$

5-2-3 キャラクタリゼーション

5-2-3-1 比表面積測定

触媒の比表面積は、流通式一点法により、液体窒素温度 (77 K) における窒素吸着から決定した。測定には、大倉理研 (株) のAMS 1000Aを使用した。測定に先立ち、試料の前処理を $N_2/He = 30/70$ (モル比) のキャリアーガス中で573 K, 2時間行った。

5-2-3-2 蛍光X線分析

銅系触媒の元素組成の分析には蛍光X線分析装置 (島津製作所製, SXF1200) を使用した。二次ターゲットにはRhを用い、管電圧40 kV, 管電流70 mA, 走査速度 4.0 deg min^{-1} の条件で分析を行った。

5-2-3-3 粉末X線回折

銅系触媒の結晶構造をX線回折 (XRD) により評価した。X線回折装置はマック・サイエンス社のMXP18を使用した。線源にはCu $K\alpha$ を用い、管電圧40 kV, 管電流200 mA, 走査速度 4.0 deg min^{-1} , $2\theta = 5 \sim 80 \text{ deg}$ の条件で分析を行った。

5-3 実験結果および討論

5-3-1 反応における温度および圧力の経時変化

銅系触媒として $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3 = 1/1$)を、また、アルカリアルコキシド触媒として CH_3OK を用い、373 K、5.0 MPaで反応を行った時の温度と圧力の経時変化および生成物収量をそれぞれFig. 5-1 (A)および(B)に示す。なお、図中のA, B, Cに対応する時間では、オートクレーブ内の液相成分を採取し、分析を行った。室温でオートクレーブに原料ガスを充填後、攪拌すると直ちに圧力低下が観察され、その後、圧力は一定になった (Fig. 5-1 (A), A点からB点までの結果参照)。アルカリアルコキシドとして、30 wt.% CH_3OK 溶液 (溶媒: メタノール) を10 cm³使用したため、反応開始時 (A点) には液相中に210 mmolのメタノールが存在した (Fig. 5-1 (B))。一方、B点においては、A点で存在したメタノールの一部が消費され、消費に対応する量のMFが生成した。その後、オートクレーブを反応温度 (373 K) まで昇温し、373 Kに1時間保持した。昇温過程では、圧力は温度とともに上昇し、オートクレーブ温度が373 Kに達すると、誘導期なしに直ちに低下した。反応によるメタノール生成量は、A点および反応終了時のC点におけるメタノール量の差から算出した。その結果、反応によって129 mmolのメタノールと37 mmolのMFが生成することが明らかになった。メタノール生成量は、触媒として用いた $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ 量 (17 mmol) の7倍以上および CH_3OK 量 (40 mmol) の3倍以上であった。この結果より、触媒反応としてメタノール合成が進行したと結論した。本実験結果より、最初、室温においてメタノールのカルボニル化反応が進行し、その後373 Kにおいてメタノールのカルボニル化反応とMF水素化反応が単一反応器内で同時進行してメタノールを生成することが示唆される。

Fig. 5-2に、同じ触媒系を用い、原料ガスを反応温度 (373 K) で充填した場合の圧力の経時変化を示す。373 Kで原料ガスを充填すると直ちに圧力低下が観察されることが分かる。1時間の反応で79 mmolのメタノールと11 mmolのMFが生成し、迅速にメタノール合成が進行した。

5-3-2 反応条件の影響

5-3-2-1 金属酸化物成分の影響

Fig. 5-3に、 CH_3OK と金属酸化物から構成される種々の触媒系を用いて、反応温度373 K、充填圧力5.0 MPaの条件で反応を行ったときのメタノールおよびMFの生成速度を示す。金属酸化物として、 CuO/ZnO 系酸化物触媒 (KMBおよびG66B) を使用した場合には、反応開始時に存在したメタノールが消費されてMFのみが生成した。これに対し、銅クロマイト系触媒 (G89, N203SD, 無添加銅クロマイトおよびバリウム添加銅クロマイト) を用いた場合には、高いメタノール合成活性が得られ、メタノールへの選択率は75~90%になった。このことから、金属酸化物としては、銅クロマイト系触媒がMF生成を経由する低温メタノール合成に対して有効であることが示唆される。銅クロマイト触媒は、

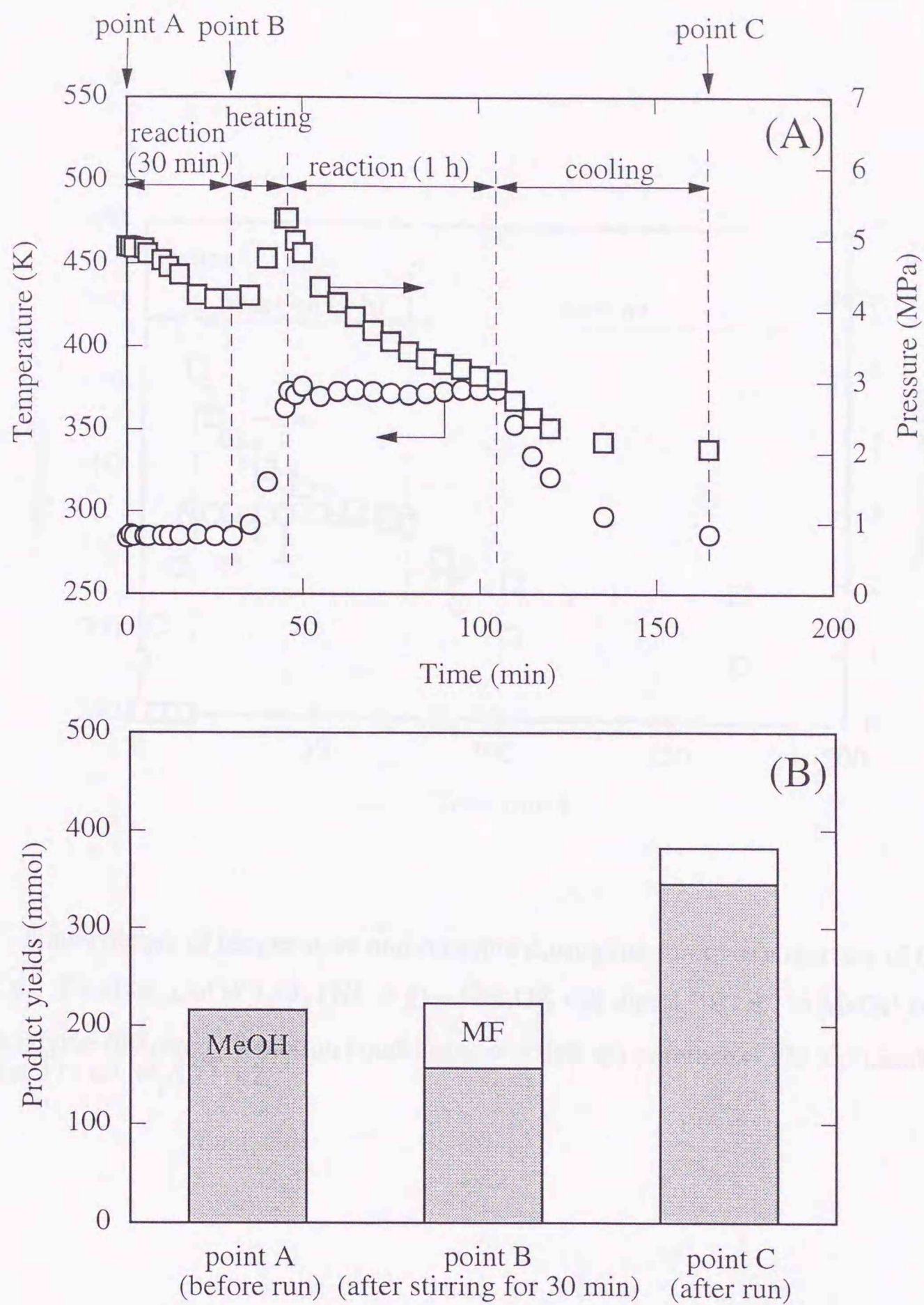


Fig. 5-1 Time courses of temperature and pressure profiles (A), and product yields evaluated at each point during the run (B). Catalyst: $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ (1/1, 4 g) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: reaction temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

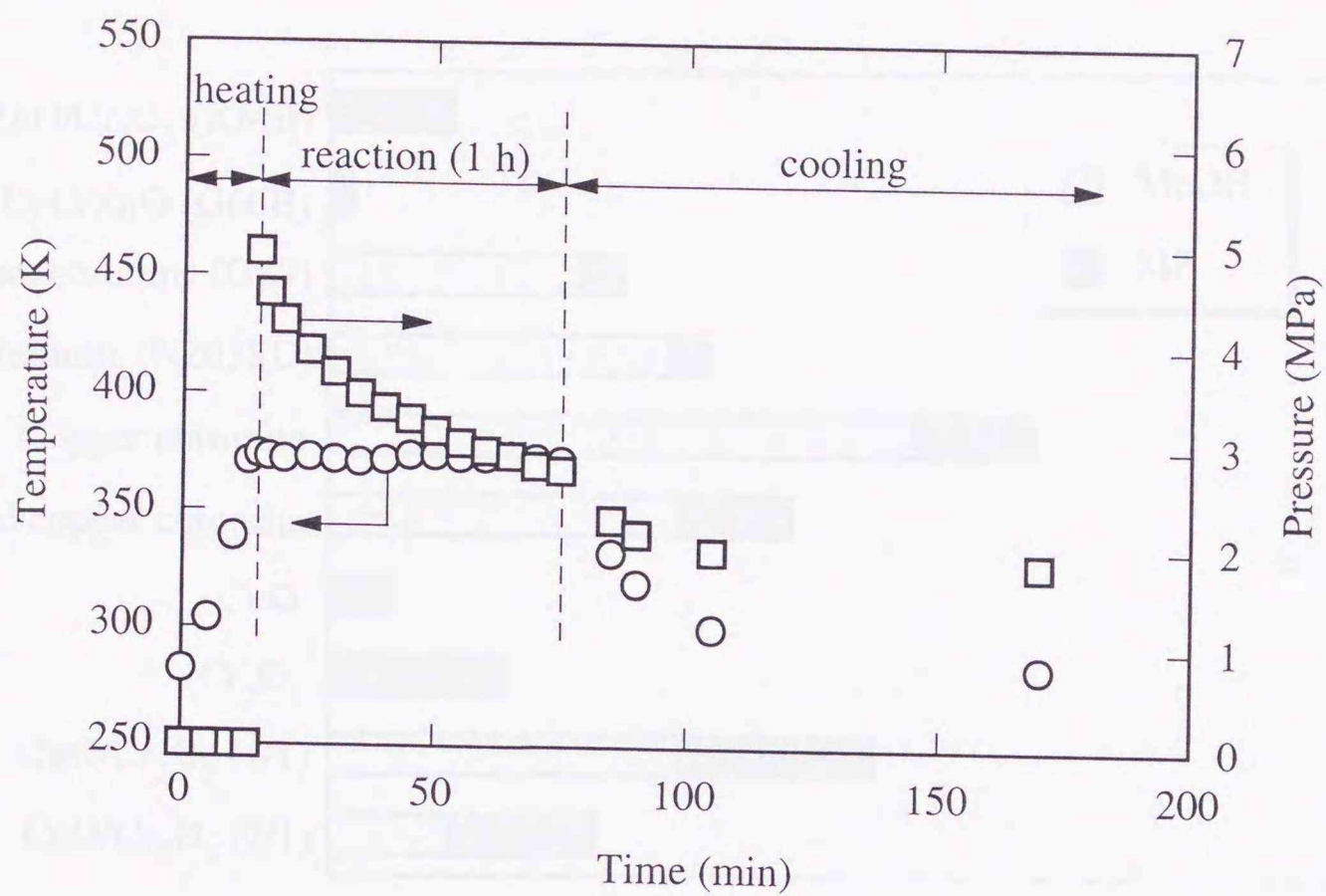


Fig. 5-2 Time courses of temperature and pressure during the run over a mixture of $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ and CH_3OK . Catalyst: $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ (1/1, 4 g) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: reaction temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at 373 K); $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

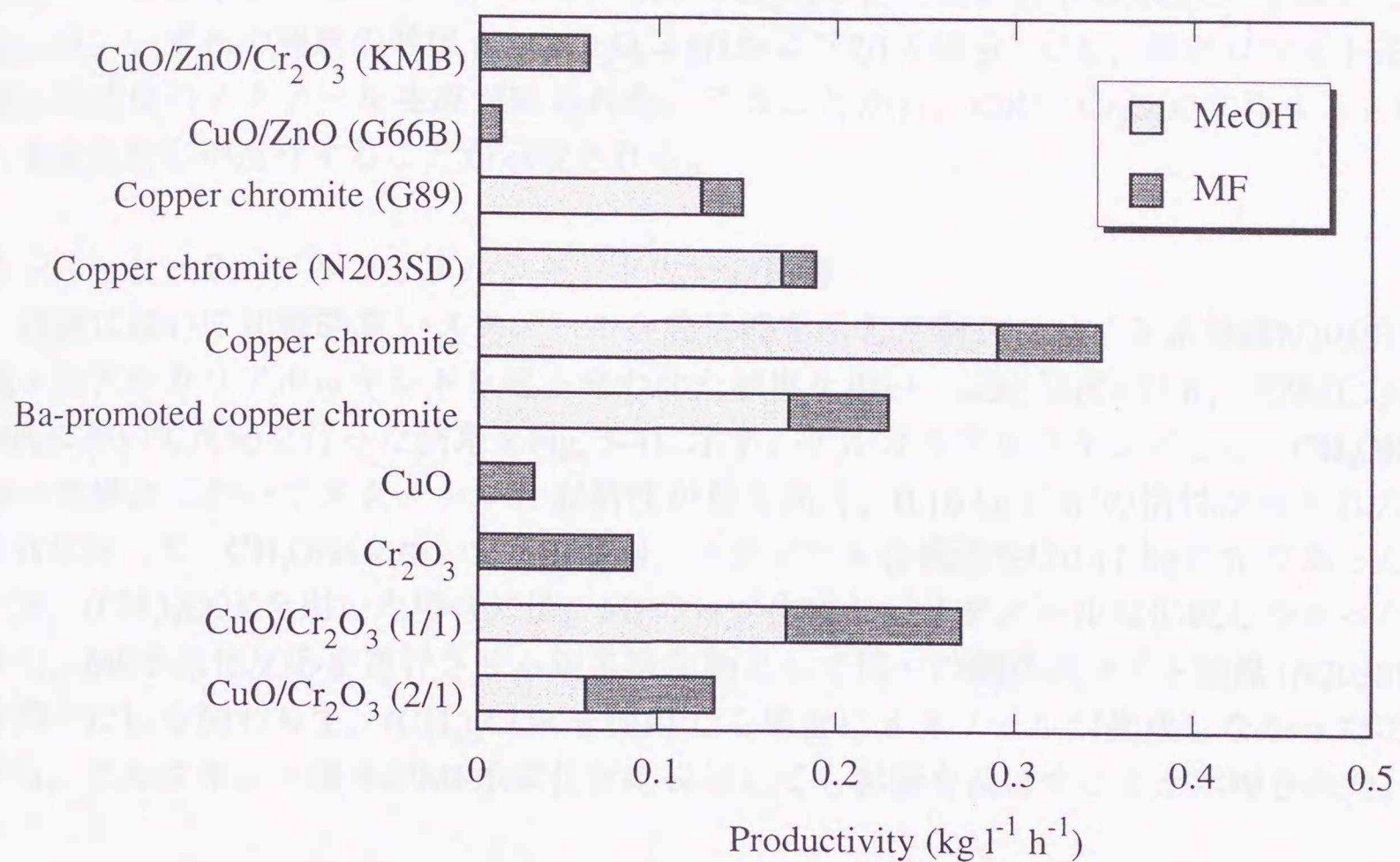


Fig. 5-3 Effect of oxide component on productivities. Catalyst: oxide (4 g) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: temperature = 373 K, initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

カルボニル化合物，エステル，脂肪酸の水素化に有効であり[29]，特にMFのメタノールへの水素化反応に対して高活性を示すことが報告されている[19-23]。したがって，本触媒系では，メタノールのカルボニル化反応によって生成したMFを銅クロマイトが効率よくメタノールへ水素化したと考えられる。

一方，酸化物としてCuOあるいはCr₂O₃を用いた場合には，MFのみが生成した。これらの触媒系では専らメタノールのカルボニル化反応のみが進行し，MFの水素化が進行しないことが示された。これに対し，CuOとCr₂O₃の物理混合物 (CuO/Cr₂O₃) を用いた場合には，いずれの組成の触媒 (CuO/Cr₂O₃ = 1/1および2/1の場合) でも，銅クロマイト系触媒と同程度のメタノール生成が得られた。このことから，CuOとCr₂O₃が共存するとMFの水素化反応が進行することが示唆される。

5-3-2-2 アルカリアルコキシド成分の影響

前項において比較的高いメタノール合成活性を示した銅クロマイト系触媒N203SDと種々のアルカリアルコキシドを組み合わせた触媒を用い，反応温度423 K，充填圧力5.0 MPaにおいて反応を行った結果をFig. 5-4に示す。アルカリアルコキシドとしてCH₃OKを用いた場合においてメタノール合成活性が最も高く，0.16 kg l⁻¹ h⁻¹の活性が得られた。これに対して，CH₃ONaを用いた場合には，メタノール合成活性は0.11 kg l⁻¹ h⁻¹であった。一方，(CH₃)₃COKを用いた場合には，MFのみが生成し，メタノールは生成しなかった。また，MF水素化反応を進行させる銅系酸化物として同一の銅クロマイト触媒 (N203SD) を用いたにも関わらず，(CH₃)₃COKを使用した場合にメタノールが生成しなかったことから，アルコキシド成分がMF水素化反応に対しても影響を及ぼすことが示唆された。

5-3-2-3 反応温度と充填圧力の影響

銅クロマイト系触媒N203SDとCH₃OKから構成される触媒を用いた場合について，触媒活性に対する反応温度および原料ガスの充填圧力の影響を検討した。それぞれの結果を，Fig. 5-5およびFig. 5-6に示す。Fig. 5-5から明らかなように，353 K以上においてメタノールは選択的に生成する (メタノールへの選択率87~98%)。反応温度373 K以上ではメタノール生成が最も顕著であり，メタノール生成速度は0.17~0.34 kg l⁻¹ h⁻¹であった。一方，室温 (301 K) ではMF生成活性が高く，このような低温域においてはメタノールのカルボニル化反応が迅速かつ選択的に進行する。したがって，MF生成が優勢な低温域においては，MF水素化反応が律速であり，MF生成が無視しうる高温域 (393 K以上) ではメタノールのカルボニル化反応が律速であることが示唆される。

Fig. 5-6より，充填圧力を高くするとメタノールおよびMFの生成速度がわずかに向上することが分かる。しかし，充填圧力が生成速度に及ぼす影響は，反応温度が及ぼす影響と比較するとはるかに小さい。なお，検討した反応条件において，副生成物として痕跡量のジメチルエーテル (DME) とCO₂が検出された。

5-3-2-4 原料ガス組成の影響

銅クロマイト系触媒N203SDとCH₃OKからなる触媒を用い，触媒活性に対する原料ガ

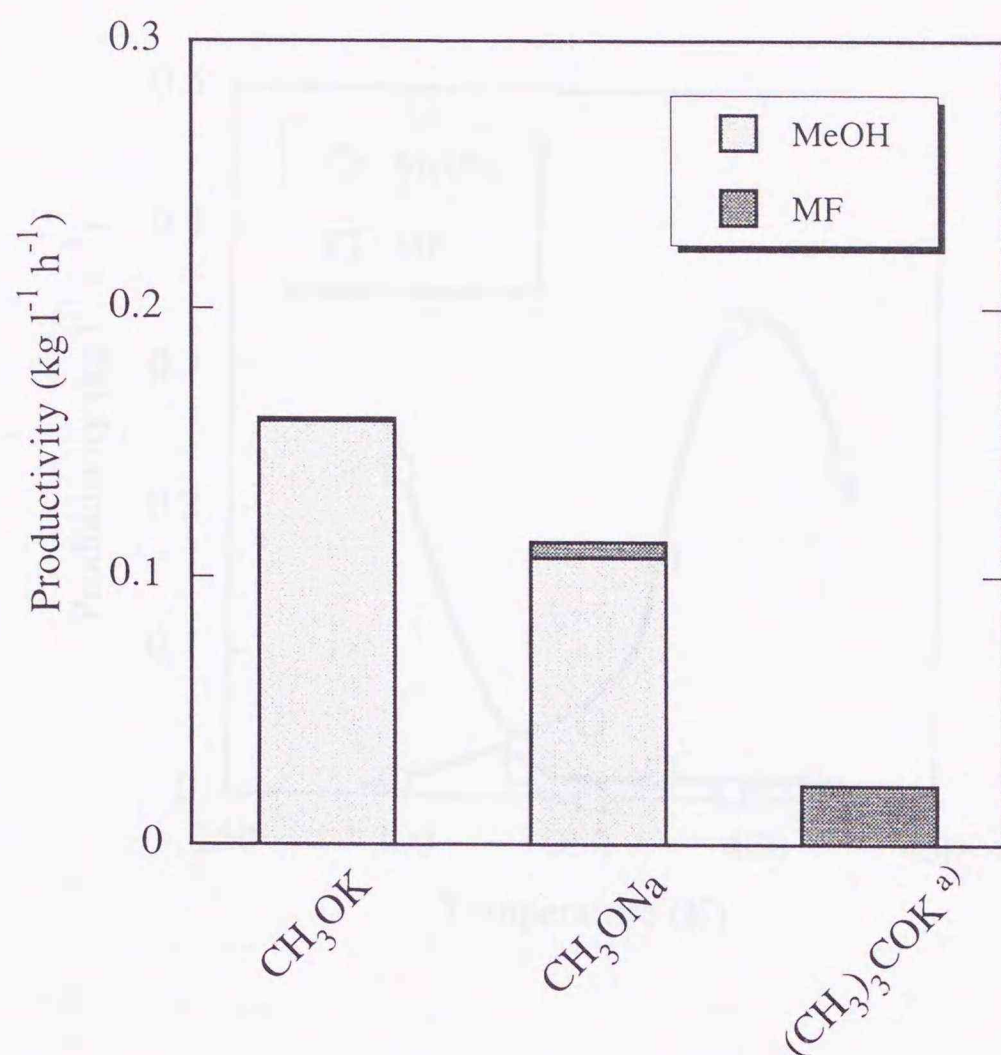


Fig. 5-4 Effect of alkali alkoxide component on productivities. Catalyst: N203SD (4 g) + alkali alkoxide (40 mmol). Solvent: triglyme + MeOH (400 mmol). Total volume of catalyst system: 100 cm³. Reaction conditions: temperature = 423 K, initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); H₂/CO = 2. ^{a)} (CH₃)₃COK: 50 mmol.

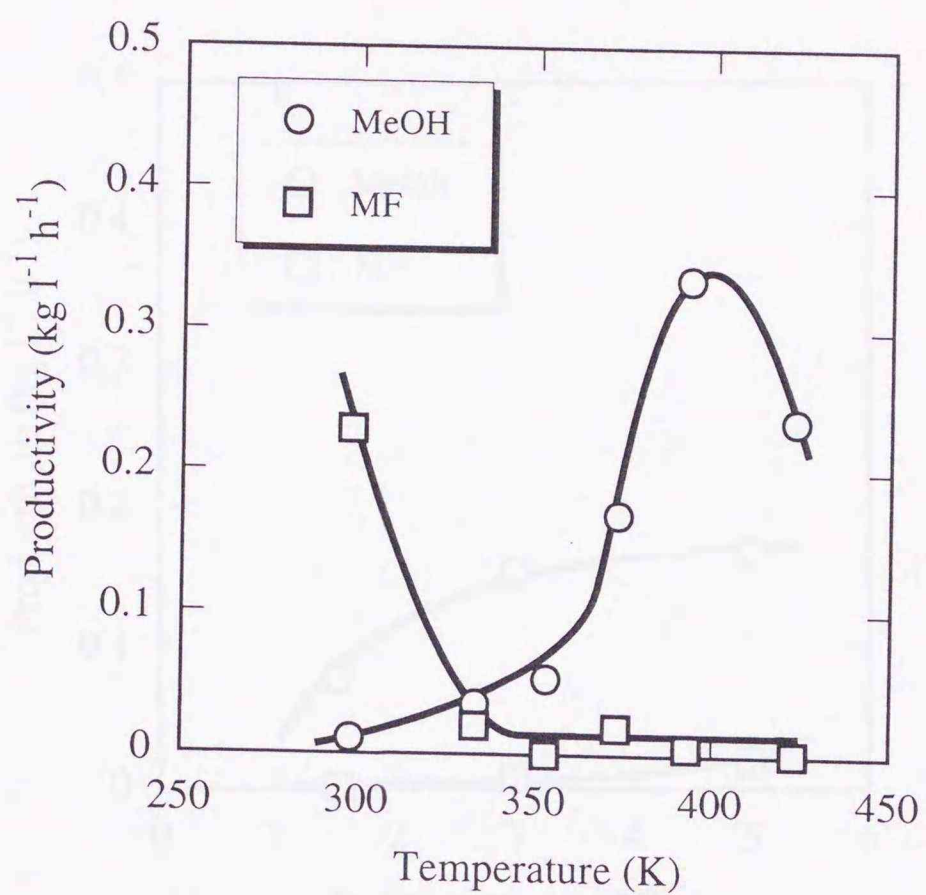


Fig. 5-5 Effect of temperature on productivities. Catalyst: N203SD (4 g) + CH₃OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm³). Reaction conditions: initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); H₂/CO = 2.

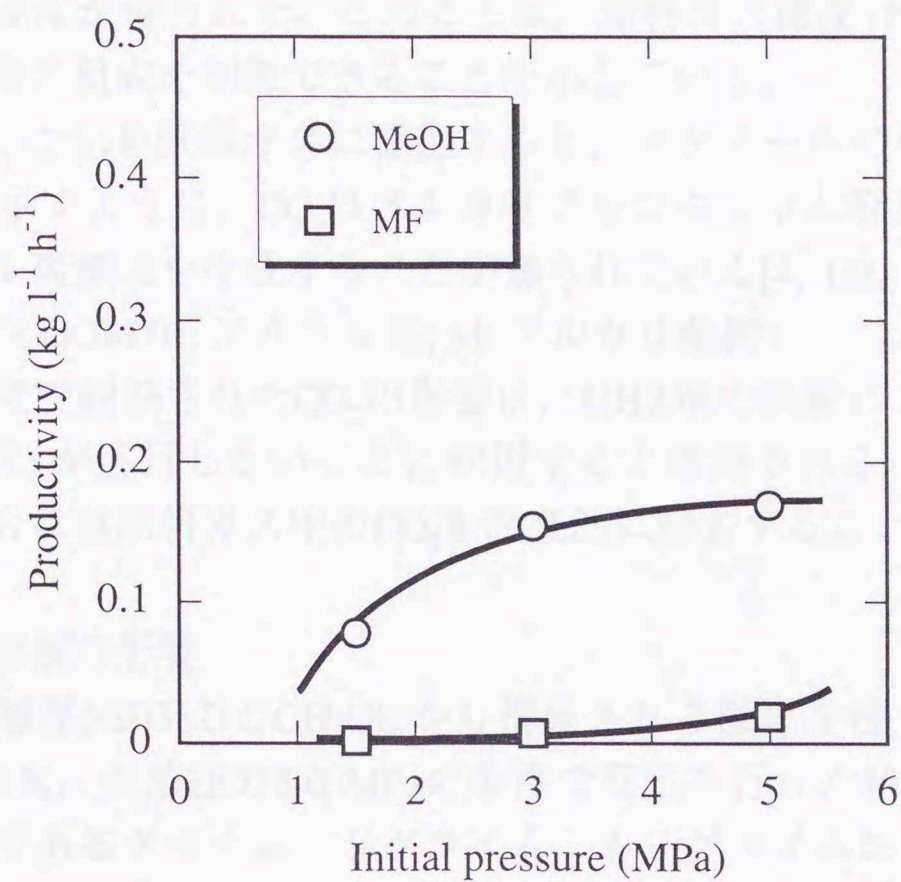
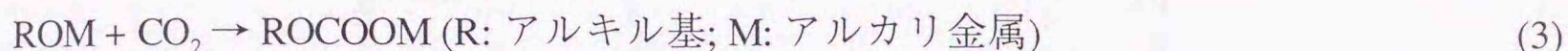


Fig. 5-6 Effect of initial pressure on productivities. Catalyst: N203SD (4 g) + CH_3OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm³). Reaction conditions: temperature = 373 K; feed gas was charged at ambient temperature; $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

スの H_2/CO 比の影響を反応温度373 K, 充填圧力5.0 MPaにおいて検討した結果をFig. 5-7に示す。図より, 生成物分布 (生成物選択率) が原料ガス組成によって著しく変化することが分かる。メタノールの生成速度は, $H_2/CO = 0.5 \sim 1.0$ の範囲では H_2/CO 比とともに増大し, $H_2/CO = 1.0$ 以上ではほぼ一定値 ($0.2 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$) を示した。一方, MFの生成速度は, H_2/CO 比を大きくするほど減少する傾向を示した。結果として, $H_2/CO = 0.5$ の原料ガスを用いた場合には, MFが唯一の生成物であり, $H_2/CO = 2.0$ ではメタノールが選択的に生成した。一方, $H_2/CO = 1.0$ の原料ガスを用いた場合には, メタノールおよびMFについて同程度の生成速度が得られた。このことは, 原料ガス組成 (H_2/CO 比) を制御することによって, 生成物の組成を制御できることを示している。

一方, 少量の CO_2 (2%)を原料ガスに添加すると, メタノールの生成は全く認められなくなった。(3)式に示すように, CO_2 はアルカリアルコキシドと容易に反応して触媒活性をもたないアルキル炭酸塩を生成することが知られている[4, 14]。



すなわち, 本研究で観察された CO_2 の影響は, CH_3OK の消費によってメタノールカルボニル化反応 ((1)式) が進行しないことに起因すると推測される。本触媒系を工業プロセスに適用する場合には原料ガス中の CO_2 を徹底的に除去することが必要である。

5-3-2-5 溶媒の影響

銅クロマイト系触媒N203SDと CH_3OK から構成される触媒を種々の極性溶媒に分散させて, 反応温度373 K, 充填圧力5.0 MPaの条件で反応を行った結果をTable 5-3に示す。非プロトン性溶媒であるグライム, ジグライム, トリグライムおよびTHFを用いた場合には, 高いメタノール合成活性が得られた。THFを除くこれらの溶媒においては, 分子量が小さいものほど高いメタノール合成活性が得られる傾向を示した。一方, プロトン性溶媒のエチレングリコールを用いた場合にはほとんどメタノールが生成しなかった。したがって, メタノール生成に関しては, グライム > THF = ジグライム > トリグライム >> エチレングリコールの順で活性が低くなっており, 溶媒が触媒活性に大きな影響を与えることが示された。

5-3-2-6 銅クロマイト濃度の影響

銅クロマイト系触媒N203SDと CH_3OK から構成される触媒を用い, N203SDの充填量を1~6 gの範囲で変化させて反応を行った結果をFig. 5-8に示す。MF生成速度は, N203SDの充填量に関わらずほぼ一定を示したのに対し, メタノールの生成速度は使用したN203SD量とともに増加した。これは, MF水素化の活性サイトの増加により, MF水素化速度が増大したためと解釈される。

5-3-3 アルカリアルコキシド触媒によるメタノールのカルボニル化反応

既にFig. 5-1で示したように, メタノールのカルボニル化反応は, 室温でもアルカリアルコキシドの存在下において迅速に進行する。5-3-2-2項で検討したアルカリア

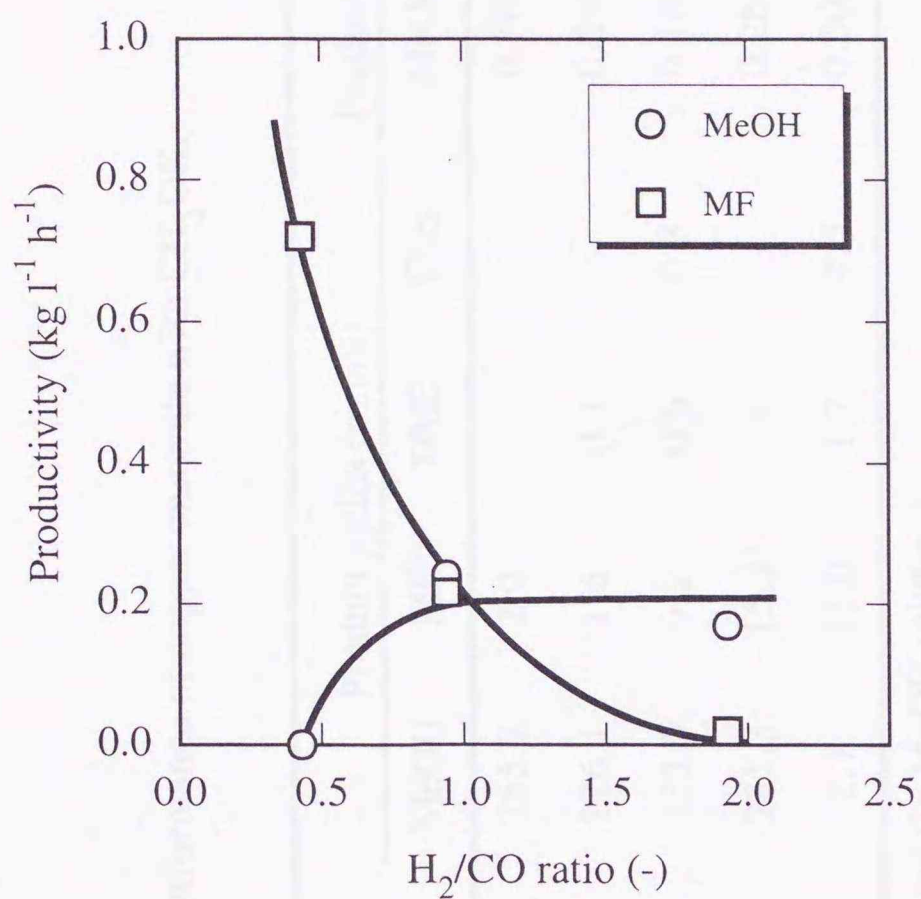


Fig. 5-7 Effect of feed composition on productivities. Catalyst: N203SD (4 g) + CH₃OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm³). Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature).

Table 5-3 Effect of solvent on catalytic performance of copper chromite with CH_3OK .

Solvent ^{a)}	Time (h)	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)				Productivity ($\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$)	
				MeOH	MF	DME	CO_2	MeOH	MF
Glyme	1	96.5	98.3	255.7	2.0	-	-	0.509	0.008
Diglyme	1	89.9	98.2	226.1	1.6	0.1	-	0.268	0.004
Triglyme	1	67.8	88.6	153.9	9.2	0.6	0.3	0.169	0.019
Tetrahydrofuran	1	95.0	90.2	281.3	15.2	-	-	0.288	0.029
Ethylene glycol	3	12.6	8.3	2.7	11.0	1.7	4.5	0.003	0.020

Catalyst: copper chromite (N203SD) 4 g + CH_3OK 40 mmol (in MeOH solution).

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

^{a)} Volume of solvent: 90 cm^3 .

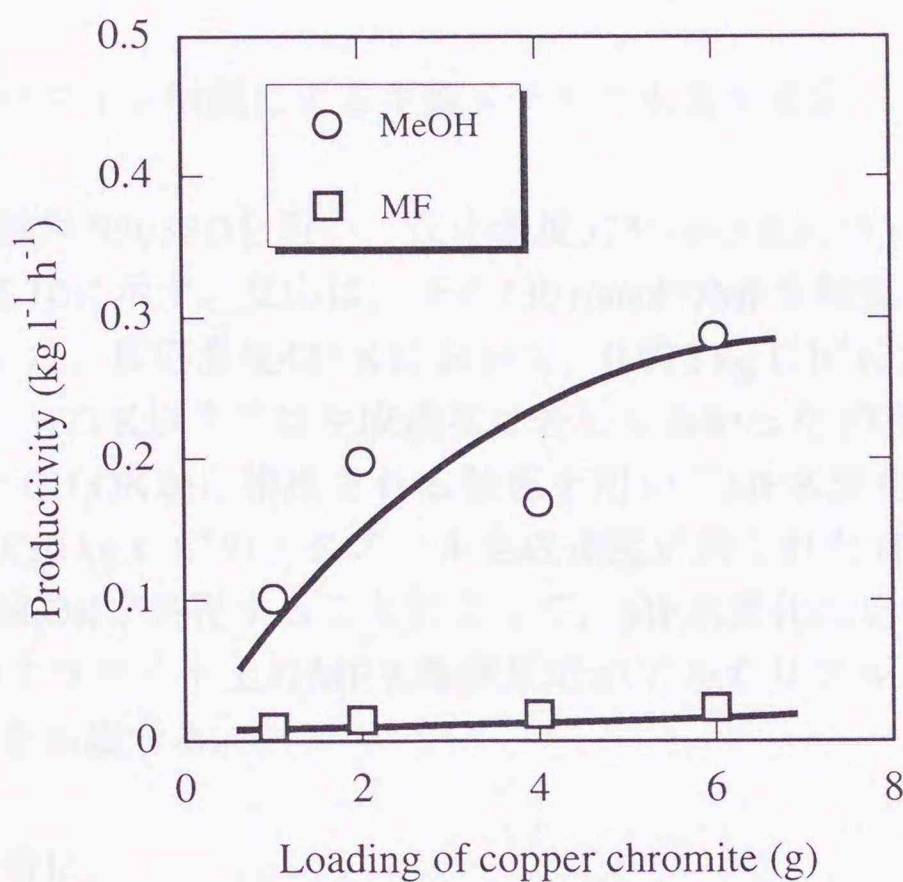


Fig. 5-8 Effect of copper chromite loading on productivities. Catalyst: N203SD + CH_3OK (40 mmol, 10 cm^3 in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm^3). Reaction conditions: temperature = 373 K, initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

ルコキシド, CH_3ONa , CH_3OK および $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ を用いて, メタノールのカルボニル化反応 (301 K, 原料ガス: 100% CO) を行った結果をFig. 5-9に示す。5.0 MPaにおける結果を見ると, アルカリアルコキシドの種類に依存せず, 同じMF合成活性が得られることが分かる。また, CH_3OK については, 充填圧力を変えた実験を行った結果, MF合成活性は充填圧力とともに増加し, 充填圧力がMF合成活性に大きな影響を及ぼすことが示唆される。Tonnerら[14]は, イオン化ポテンシャルの小さいアルカリ金属のアルコキシドがカルボニル化反応に高い触媒活性を示すことを報告しているが, 本研究においてはそのような傾向は認められなかった。

5-3-4 銅クロマイト触媒によるギ酸メチルの水素化反応

銅クロマイト系触媒N203SDを用い, 反応温度373~443 KにおいてMFの水素化反応を行った結果をFig. 5-10に示す。反応は, 予め130 mmolのMFを触媒 (N203SDが分散した溶液) に添加して行った。反応温度443 Kにおいて, $0.073 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ のメタノール生成速度が得られたのに対し, 423 K以下では生成速度は著しく低かった ($0.025 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 以下)。

一方, N203SDと CH_3OK から構成される触媒を用いてMF水素化反応を行うと, 373 Kにおいても $0.17\sim 0.20 \text{ kg l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ のメタノール生成速度が得られた (Fig. 5-10に Δ および ∇ で示す)。これは, CH_3OK が共存することによって, MF水素化反応が迅速に進行することを示しており, 銅クロマイト上のMF水素化反応がアルカリアルコキシドによって著しく促進されることを示唆する。

5-3-5 活性劣化

銅クロマイト系触媒N203SDと CH_3OK から構成される触媒を用い, 373 K, 5.0 MPaの条件で反応実験中に原料ガスを繰り返し充填したときの圧力の経時変化をFig. 5-11に示す。反応中の圧力低下が小さくなった後も原料ガスを再充填すると, 再び圧力低下が大きくなることが分かる。しかし, 原料ガス再充填後の圧力低下は, 充填回数とともに小さくなり, 2回目の原料ガス再充填後では, 顕著な圧力低下は観察されなかった。

原料ガスの繰り返し充填実験後に再び反応を行った。

Fig. 5-12に, 原料ガスの繰り返し充填実験 (Fig. 5-11), およびその後に連続して行った2回の反応実験における生成物収量を示す。Fig. 5-11に示した原料ガスの繰り返し充填実験では, 149 mmolのメタノールと55 mmolのMFを生成した (Run 1)。多充填実験後の触媒を用いて再び373 K, 5.0 MPaで反応を行ったところ, メタノールはほとんど生成せず, 触媒が失活していることを確認した (Run 2)。しかし, この失活触媒に40 mmolの CH_3OK を添加して反応実験を行ったところ, Run 1と同程度の生成物収量 (メタノール: 151 mmol; MF: 32 mmol) を得た (Run 3)。このことから, この触媒系の活性低下はアルカリアルコキシド成分の消費あるいは劣化に起因することが示された。

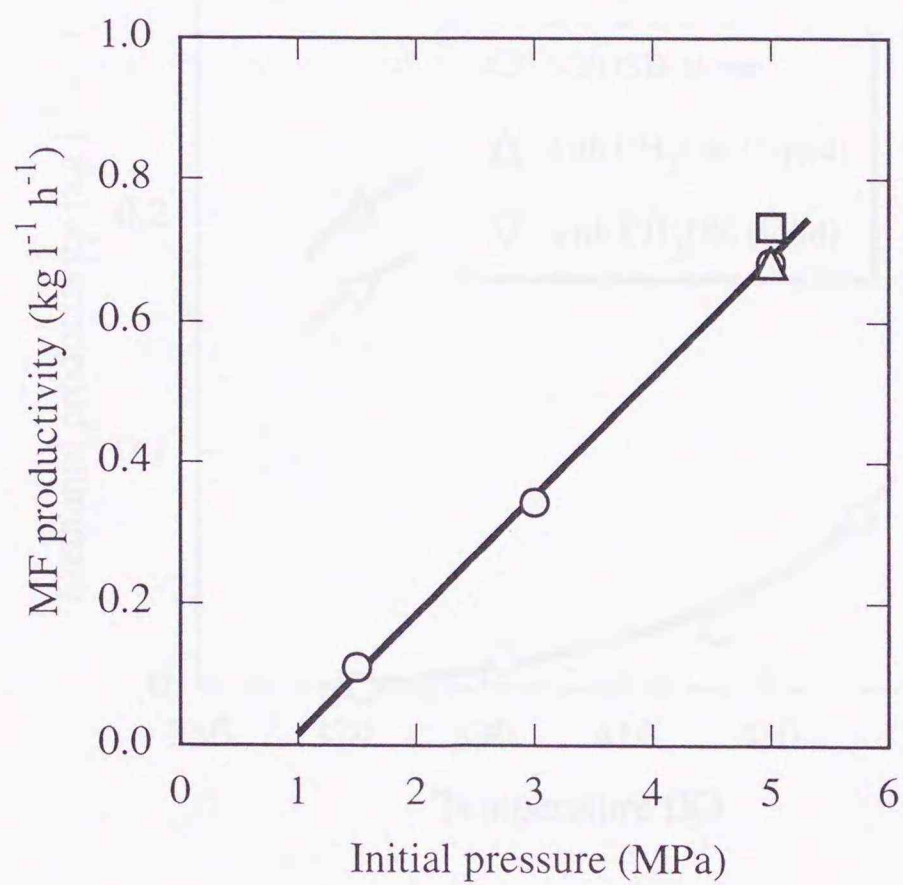


Fig. 5-9 Carbonylation of methanol over alkali alkoxides. Catalyst: (○) CH_3OK ; (Δ) CH_3ONa ; (◻) $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$. The amount of each alkoxide: 40 mmol. Solvent: triglyme + MeOH (210 mmol). Total volume of catalyst system: 100 cm^3 . Reaction conditions: temperature = 301 K; initial pressure = 1.5-5.0 MPa (at ambient temperature); $\text{H}_2/\text{CO} = 0/100$.

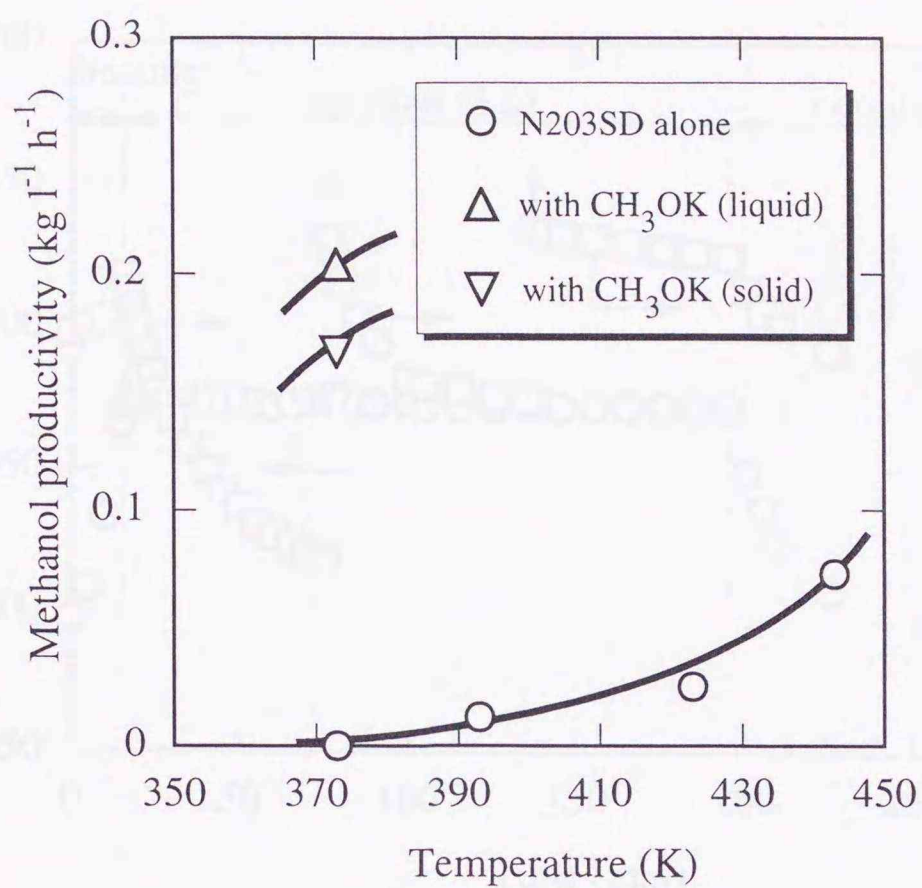


Fig. 5-10 Hydrogenation of methyl formate on copper chromite. Catalyst: N203SD (4 g). CH₃OK (40 mmol, in a solid or liquid form) was also used at 373 K. Solvent: triglyme + MF (10 cm³). Total volume of catalyst system: 100 cm³. Reaction conditions: temperature = 373-443 K; initial pressure = 5.0 MPa (reactions at 373-423 K) or 3.0 MPa (reaction at 443 K) ; H₂/CO = 2.

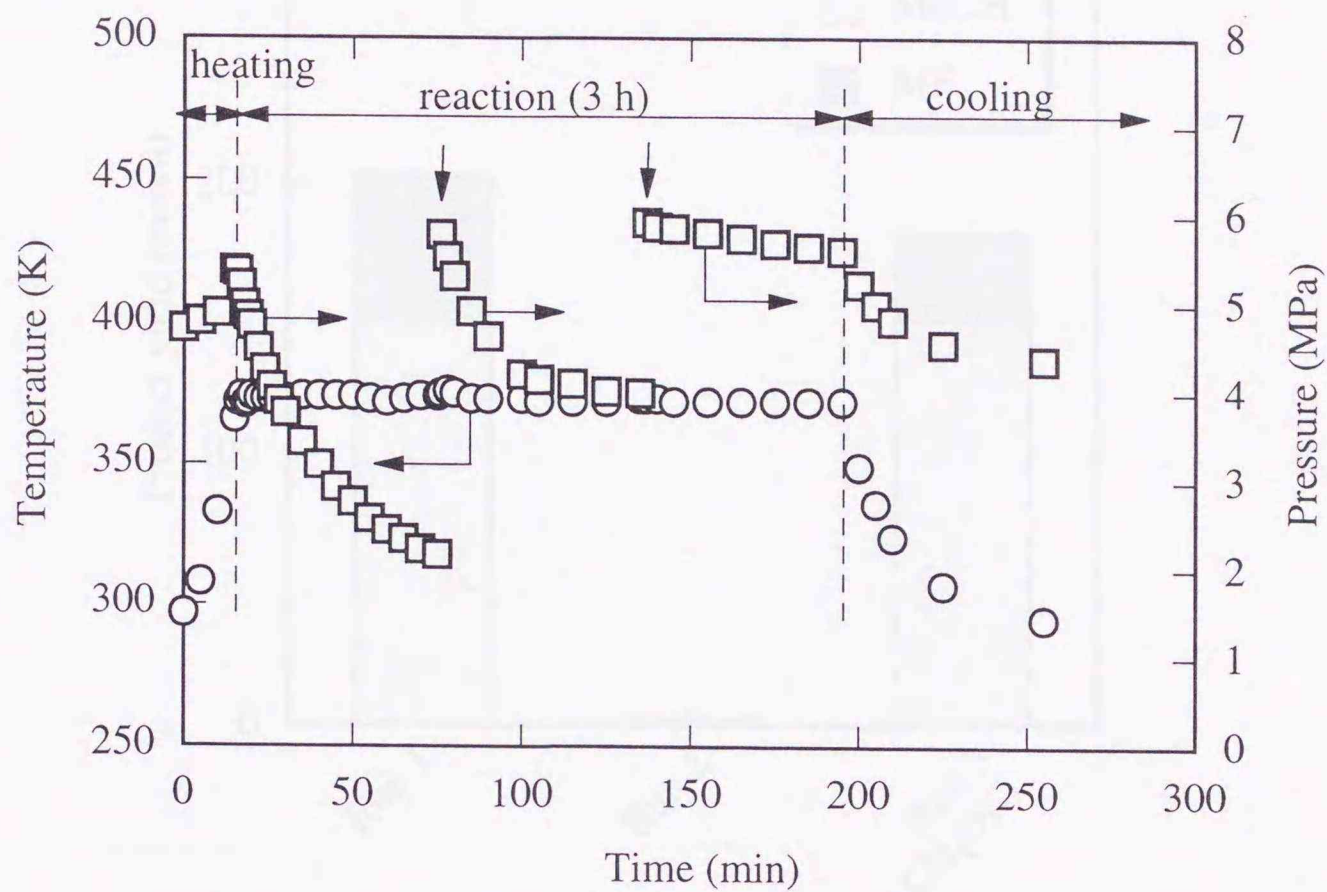


Fig. 5-11 Time courses of temperature and pressure in multiple charging experiment. Catalyst: N203SD (4 g) + CH₃OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm³). Reaction conditions: reaction temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); recharge of syngas = 6.0 MPa (at 373 K). H₂/CO = 2. (↓): point of syngas recharge.

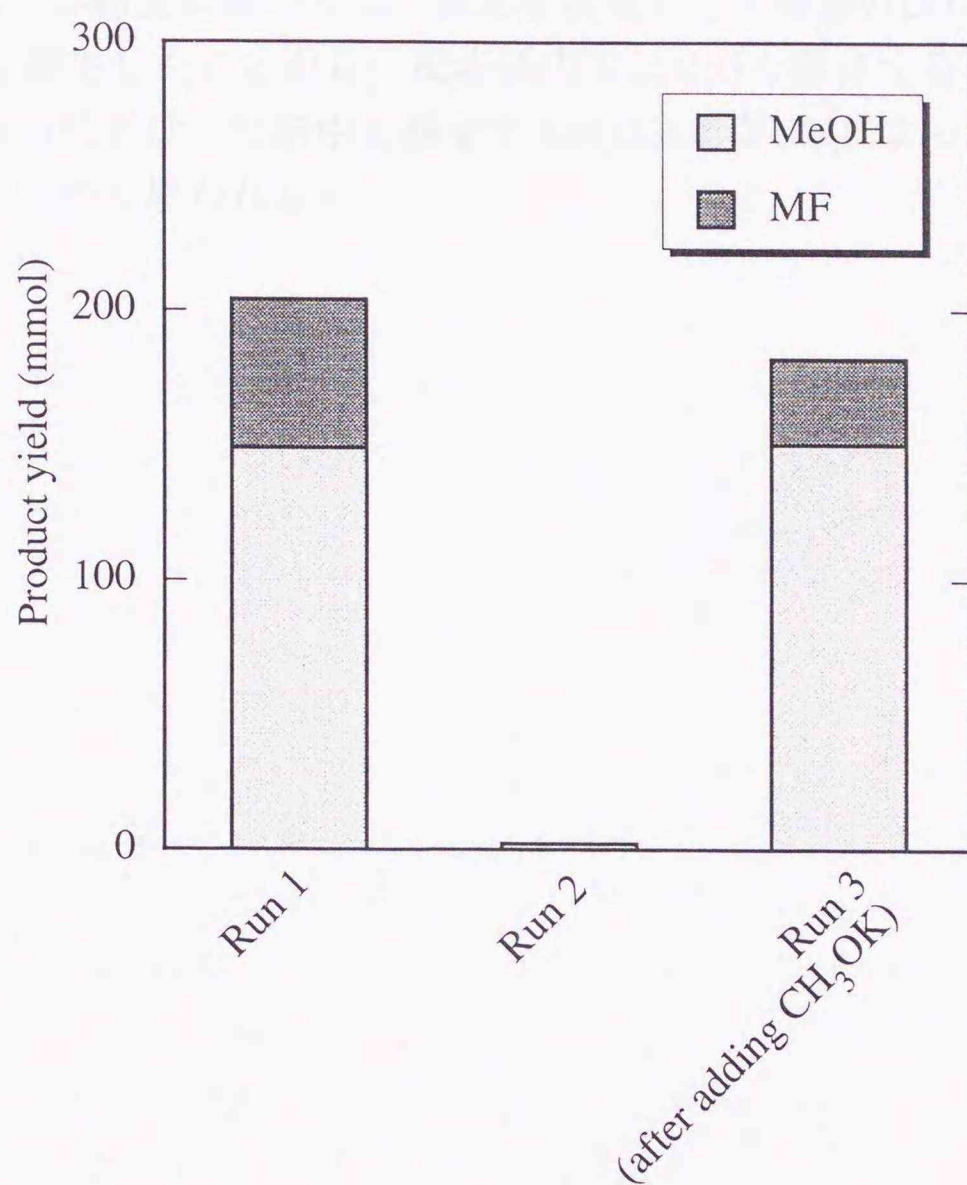


Fig. 5-12 Recovery of catalytic performance by addition of alkali alkoxide. Catalyst: N203SD (4 g) + CH₃OK (40 mmol, 10 cm³ in MeOH solution). Solvent: triglyme (90 cm³). Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (at ambient temperature); reaction time = 3 h (run 1) and 1 h (runs 2 and 3).

2章の2-3-6項および本章の5-3-2-4項において述べたように、アルカリアルコキシドは、痕跡量の CO_2 および H_2O に対しても極めて反応性が高く、触媒として不活性な物質に変換してしまう。 H_2O に対しては、以下の反応によってギ酸塩を生成する。



先に述べたように、本研究においては、反応生成物として微量の CO_2 が生成している。また、微量のDMEも副生したことから、反応系内には H_2O も存在すると推察される。したがって、触媒活性の低下は、反応中に副生する H_2O および CO_2 によってアルカリアルコキシドが消費されるためと思われる。

5-4 まとめ

種々の銅系酸化物とアルカリアルコキシドからなる触媒を用いて低温液相メタノール合成を、また、アルカリアルコキシドを触媒とするメタノールカルボニル化反応および銅クロマイトを触媒とするMF水素化反応を行い、触媒特性に対する反応条件の影響を検討した。以下にその結果を示す。

- (1) 銅クロマイトと CH_3OK からなる触媒および CuO と Cr_2O_3 の物理混合物と CH_3OK からなる触媒は、メタノール合成に対して高い活性を示した。
- (2) 銅クロマイトと CH_3OK からなる触媒を用い、メタノール合成に対する反応条件の影響を検討した結果、反応温度、充填圧力、原料ガスの H_2/CO 比の各条件が高いほど、また、銅クロマイト触媒の充填量が多いほど、メタノール生成速度が向上した。特に、反応温度と原料ガス組成が触媒活性に大きな影響を与えた。
- (3) 原料ガスに微量(2%)の CO_2 を添加すると、メタノール合成は全く進行しなくなった。また、 CO_2 を含まない原料ガスについても、繰り返し反応を行うと触媒活性は著しく低下した。アルカリアルコキシドが、微量副生成物である CO_2 や H_2O と反応して消費されることが活性劣化の原因であることが示唆された。
- (4) MF水素化反応は、銅クロマイトのみを触媒として用いると443 K以上で進行するのに対し、銅クロマイトと CH_3OK が共存すると、373 Kにおいても迅速に反応が進行してメタノールを生成した。このことから、銅クロマイト上でのMF水素化反応は、 CH_3OK の存在によって著しく促進されることが示唆された。

参考文献

- [1] O.T. Onsager, 特開昭62-500867.
- [2] O.T. Onsager, 特表平3-12048.
- [3] D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Catal. Today*, 6, 261 (1990).
- [4] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, *Fuel Process. Tech.*, 18, 185 (1988).
- [5] Z. Liu, J.W. Tierney, Y.T. Shah, I. Wender, *Fuel Process. Tech.*, 23, 149 (1989).
- [6] V.M. Palekar, H. Jung, J.W. Tierney, I. Wender, *Appl. Catal. A*, 102, 13 (1993).
- [7] V.M. Palekar, J.W. Tierney, I. Wender, *Appl. Catal. A*, 103, 105 (1993).
- [8] J.A. Christiansen, U.S. Patent 1 302 011 (1919).
- [9] H. Brendlein, Ger. Patent 809803 (1949).
- [10] H. Brendlein, Ger. Patent 860048 (1952).
- [11] H. Brendlein, Ger. Patent 902375 (1954).
- [12] R.J. Gormley, V.U.S. Rao, Y. Soong, *Proc. Indirect Liquefaction Contractors' Review*, 145 (1988).
- [13] 小野博司, 触媒, 39, 50 (1997).
- [14] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *J. Mol. Catal.*, 18, 215 (1983).
- [15] I. Wender, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 303 (1984).
- [16] D.J. Darensbourg, R.L. Gray, C. Ovalles, *J. Mol. Catal.*, 29, 285 (1985).
- [17] D.J. Darensbourg, R.L. Gray, C. Ovalles, *J. Mol. Catal.*, 41, 329 (1987).
- [18] R.J. Gormley, A.M. Giusti, S. Rossini, V.U.S. Rao, 9th Int. Congr. Catal., 2, 553 (1988).
- [19] P.Å. Sørum, O.T. Onsager, 8th Int. Congr. Catal., 2, 233 (1984).
- [20] K.M. Kim, H.C. Woo, M. Cheong, J.C. Kim, K.H. Lee, J.S. Lee, Y.G. Kim, *Appl. Catal. A*, 83, 15 (1992).
- [21] D.M. Monti, M.A. Kohler, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Appl. Catal.*, 22, 123 (1986).
- [22] S.P. Tonner, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 23, 384 (1984).
- [23] R.J. Gormley, V.U.S. Rao, Y. Soong, E. Micheli, *Appl. Catal. A*, 87, 81 (1992).
- [24] D.M. Monti, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 397 (1985).
- [25] D.M. Monti, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *J. Catal.*, 100, 17 (1986).
- [26] D.M. Monti, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *J. Catal.*, 100, 28 (1986).
- [27] 田中正秀, 佐伯憲治, 特公昭63-51130.
- [28] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Appl. Catal.*, 6, 355 (1983).
- [29] 触媒学会編, 触媒講座8 工業触媒反応I, 講談社サイエンティフィク (1985).

第6章 混合摩砕処理によるCuO/Cr₂O₃触媒の活性化とその構造変化

6-1 緒言

第5章では、銅系酸化物とアルカリアルコキシドからなる種々の触媒を用いて低温液相メタノール合成を行い、金属酸化物成分として銅クロマイトを、アルカリアルコキシド成分としてCH₃OKを用いた場合に最も高い触媒活性が得られることを明らかにした。さらに、銅クロマイト/CH₃OK触媒を用いて、触媒活性に対する反応条件の影響を検討し、その触媒特性を明らかにした。また、金属酸化物成分として、CuOあるいはCr₂O₃のみを用いた場合には、メタノールが生成しなかったのに対し、両者の物理混合物(CuO/Cr₂O₃と表記)を用いるとメタノール合成活性が発現し、比較的高い触媒活性が得られることを見いだした[1-3]。

CuO/Cr₂O₃はボールミル内で一定時間摩砕することによって調製したが、摩砕処理によってCuO/Cr₂O₃のXRDパターンが著しく変化した[1, 2, 4]。一般に、触媒に機械的応力を加えることによって、触媒の物理化学的性質が変化し、その触媒作用(反応速度)が影響を受けることが知られている[5-11]。本研究においても、摩砕処理によるCuO/Cr₂O₃の物理化学構造の変化が示唆されることから、この処理によってCuO/Cr₂O₃を用いた触媒系のメタノール合成活性が向上することが期待される。

そこで本章では、まず最初に、CuOとCr₂O₃の物理混合物を長時間、混合摩砕処理することによって触媒活性が増大することを示し[1-3]、銅クロマイトに代わる新規の高活性触媒成分としてCuO/Cr₂O₃を提案する[3]。次に、種々の分析手法、すなわち、比表面積測定、X線回折(X-ray diffraction, XRD)、高分解能電子顕微鏡観察(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、X線吸収微細構造分析(X-ray absorption fine structure, XAFS)を用いてCuO/Cr₂O₃の詳細なキャラクタリゼーションを行い、混合摩砕処理によるCuO/Cr₂O₃の構造変化を解明すると共に、メタノール合成活性増大の要因を明らかにする[4]。

6-2 実験

6-2-1 触媒調製

触媒には、カリウムメトキシド (CH_3OK) と金属酸化物の混合物を用いた。 CH_3OK はメタノール溶媒中の30 wt.% CH_3OK 溶液として市販されている試薬を、すなわち、この溶液 10 cm^3 当たり、40 mmolの CH_3OK と210 mmolの CH_3OH を含有する試薬を用いた。

金属酸化物成分として、銅クロマイト (CuCr_2O_4)、酸化銅 (CuO , 99.9%), 酸化クロム (Cr_2O_3 , 1級), 酸化銅と酸化クロムの物理混合物 ($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$), および金属銅 (Cu , 1級) と Cr_2O_3 の物理混合物 ($\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ と表記)を用いた。銅クロマイトは、促進剤無添加の銅クロマイト(無添加銅クロマイト)とバリウムを添加した銅クロマイト(いずれも市販品, Aldrich)を用いた。物理混合物は、遊星型ボールミル (Fritsch GmbH, Pulverisette 7)を用い、所定時間(0~150時間)、乾式で混合摩砕して調製した。混合摩砕処理には、めのう製のポットとボールを使用し、空气中、約2700 rpmの回転速度で行った。物理混合物の組成比はいずれもモル比で CuO (あるいは Cu)/ $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1/1$ とした。

触媒(4 gの酸化物成分と 10 cm^3 の CH_3OK 溶液の混合物)は 90 cm^3 のトリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム, Aldrich, 99%)に分散させ、 100 cm^3 のスラリー溶液として、反応実験に供した。試薬は、特に断りのない限り、和光純薬工業(株)製の市販試薬を使用した。

6-2-2 反応実験

第2章で記述した方法に従って、反応温度373 K、充填圧力5.0 MPaの条件で反応実験を行った。原料ガスは、 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ の合成ガスを用い、室温あるいは373 Kでオートクレーブに充填した。

6-2-3 キャラクターゼーション

6-2-3-1 比表面積測定

触媒の比表面積は、流通式一点法により、液体窒素温度(77 K)における窒素吸着から決定した。測定には、大倉理研(株)のAMS 1000Aを使用した。測定に先立ち、試料の前処理を、 $\text{N}_2/\text{He} = 30/70$ (モル比)のキャリアーガス中で573 K、2時間行った。

6-2-3-2 粉末X線回折

$\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶構造をX線回折(XRD)により評価した。X線回折装置はマック・サイエンスのMXP18を用いた。線源には $\text{Cu K}\alpha$ を用い、管電圧40 kV、管電流200 mA、走査速度 4.0 deg min^{-1} 、 $2\theta = 5\sim 80\text{ deg}$ の条件で分析を行った。 CuO および Cr_2O_3 の平均結晶子径は、最大強度を示す回折線(CuO については(111)面、 Cr_2O_3 については(104)面)の半価幅から、Scherrerの式[12]

$$D = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (1)$$

D: 結晶子径 [$\text{\AA}$]

λ : X線波長 [$\text{\AA}$] ($= 1.5405 \text{ \AA}$)

β : 回折線幅 [rad]

θ : 回折線のブラッグ角 [deg]

を用い、決定した。

一方、結晶の格子歪みは、各結晶の最も強度が大きい複数の回折線 (CuOについては上位3本, Cr_2O_3 については上位5本) から評価した。格子歪みの評価にはHallの式 [12-14]

$$\beta \cos\theta = \lambda/D + 2\eta \sin\theta \quad (2)$$

η : 格子歪み [-]

を用いた。

6-2-3-3 TEM/EDX分析

試料のTEM観察には加速電圧300 kVの電界放出型透過型電子顕微鏡 (日立製作所 HF-3000) を用いた。観察する粉体を樹脂包埋し、その超薄切片を観察試料とした。切片試料を用いたのは、粉体の微小粒子が上下に重複することを避けるためと、粒子相互のオリジナルな空間的位置関係を保持した状態で観察を行うためである。試料中のローカルスポットの元素分析にはエネルギー分散型X線分光法 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) を用いた。スポット径は約1 nmであった。

6-2-3-4 XAFS分析

1時間および50時間混合摩砕したCuO/ Cr_2O_3 のX線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) スペクトルを透過法により測定した。標準試料として、CuO, Cr_2O_3 および銅クロマイト (CuCr_2O_4) の分析も行った。

測定には、立命館大学の放射光分析施設SRセンターのXAFSビームライン (BL-4) を使用した。蓄積リングは0.575 GeV, 300 mAで運転され、蓄積リングの臨界エネルギーは844 eVであった。超伝導マグネットから放出された放射光はSi (220) 二結晶で単色化し、 N_2 を充填したイオンチェンバーで入射X線を、また、 N_2 とArの混合ガス ($\text{N}_2/\text{Ar} = 50/50$) を充填したイオンチェンバーで透過X線を検出した。なお、本装置は小規模の放射光設備のため、スペクトルへの高調波の混入は無視することができた。CuおよびCrの測定エネルギー範囲は、それぞれ、8500~9500 eVおよび5500~7000 eVとした。エネルギー分解能は、CuおよびCrについて、それぞれ0.7 eVであった。試料に照射される標準的なビーム径は2 mm $\times$ 9 mmであった。試料は粘着テープ上に分散・塗布し、これを適当枚重ねて調製した。測定は室温で行った。測定時間は、CuおよびCrについて、それぞれ60 min, 20 minとした。データ解析には、キュービック・スプラインによるバックグラウンド除去、フーリエ変換、逆フーリエ変換、カーブフィッティングから成るプログラムを使用した。得られたEXAFS振動は、Cuについては $k = 3.0 \sim 9.0 \text{ \AA}^{-1}$, Crについては $k = 3.5 \sim 14.5 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行った。得られたピークは、フーリエ・フィルタリングを行い、再び k 空間へ逆フーリエ変換してカーブ・フィッティングを行った。この際の位相シフトと散乱因子は、CuOと Cr_2O_3 を標準物質として実験的に求めた。カーブ・フィッティングのパラメータは配位数、結合距離、デバイ・ウォラー (Debye-Waller) 因子とし

た。

2-1-1 反応速度に与える CO_2 の濃度の影響

(表1) 反応速度に与える CO_2 の濃度の影響を示す。反応速度は、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。

(表2) 反応速度に与える CO_2 の濃度の影響を示す。反応速度は、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。

(表3) 反応速度に与える CO_2 の濃度の影響を示す。反応速度は、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。これは、 CO_2 の濃度が増加すると、反応速度が増加する。

2-1-2 反応速度に与える CO_2 の濃度の影響

6-3 実験結果および討論

6-3-1 触媒活性に対するCuO/Cr₂O₃の混合摩砕処理の影響

Table 6-1に触媒成分として用いた金属酸化物の組成と比表面積を示す。促進剤無添加銅クロマイトおよびBa添加銅クロマイトの主成分はCuCr₂O₄であり、Ba添加銅クロマイトではBaOに起因するピークが認められた。これらの銅クロマイトは、CuOおよびCr₂O₃よりもはるかに大きい比表面積を示した。

CH₃OKと種々の金属酸化物から構成される触媒系を用い、373 K、5 MPaで反応を行ったときの結果をFig. 6-1に示す。銅クロマイトを酸化物成分として用いた場合に高いメタノール生成速度(0.048-0.054 kg l⁻¹ h⁻¹)が得られた。この場合のメタノールおよびギ酸メチル(MF)の選択率は、それぞれ、70-80%および20-30%であった。副生成物としては、痕跡量のジメチルエーテルのみが認められた。一方、酸化物成分として、CuOならびにCr₂O₃を用いた場合には、反応開始時に存在したメタノール(CH₃OKの溶媒として存在)は消費され、これに対応する量のMFが生成した。副生成物としては、少量のジメチルエーテルあるいはCO₂が生成した。これは、CH₃OKを触媒とするメタノールのカルボニル化反応(CH₃OH + CO → HCOOCH₃)が専ら進行し、CuOならびにCr₂O₃上ではMFの水素化反応(HCOOCH₃ + 2H₂ → 2CH₃OH)が進行しなかったことを示している。これに対し、ボールミルで1時間混合摩砕したCuOとCr₂O₃の物理混合物(CuO/Cr₂O₃)を酸化物成分として用いると、メタノールとMFが生成し、それぞれ、銅クロマイトを用いた場合と同程度の生成速度が得られた(メタノール生成: 0.049 kg l⁻¹ h⁻¹; MF生成: 0.028 kg l⁻¹ h⁻¹)。このことから、CuOとCr₂O₃が共存するとMFの水素化反応が進行することが示唆される[1, 2]。反応後のCuO/Cr₂O₃のXRD分析を行った結果、CuOとCr₂O₃に帰属される回折線の他に金属銅の回折線が観察された。したがって、MFの水素化反応が金属銅上で進行する可能性も考えられるため、CH₃OKとCu/Cr₂O₃(金属銅とCr₂O₃の物理混合物)を触媒に用い、反応を行った。その結果、メタノールの生成は痕跡量程度であった。本研究においては、メタノール合成に対する金属銅の寄与は無視しうることが明らかになった。

Fig. 6-2に、メタノール生成速度に及ぼすCuO/Cr₂O₃の摩砕時間の影響を示す。触媒活性は、摩砕時間10 hまではほぼ一定であり、メタノール生成速度0.028~0.038 kg l⁻¹ h⁻¹を示したが、摩砕時間が50 h以上になると急激に増大し、摩砕時間150 hでは0.070 kg l⁻¹ h⁻¹メタノール生成速度を示した。これは、従来この反応において高活性な触媒成分とされていた銅クロマイトを用いたときの触媒活性(0.048~0.054 kg l⁻¹ h⁻¹; 図中に網掛けで示した)のほぼ1.3~1.5倍を示した。このことは、CuOとCr₂O₃を物理的に混合摩砕する方法が、銅クロマイトよりも高活性な触媒成分を与える、簡便かつ効果的な方法であることを示している[1-4]。また、長時間の摩砕処理により、CuO/Cr₂O₃において、触媒活性増大に寄与する何らかの構造的な変化が起こっていることを示唆している。

6-3-2 混合摩砕処理によるCuO/Cr₂O₃の構造変化

Table 6-1 Composition and specific surface area of solid catalysts

Catalyst	Composition	Surface area (m ² /g)
Copper oxide	CuO	1.7
Chromium oxide	Cr ₂ O ₃	2.8
Copper chromite	CuCr ₂ O ₄	32.9
Barium-promoted copper chromite*	CuCr ₂ O ₄ , BaO	41.7

*This includes 9.7 wt.% BaO (from Aldrich catalog).

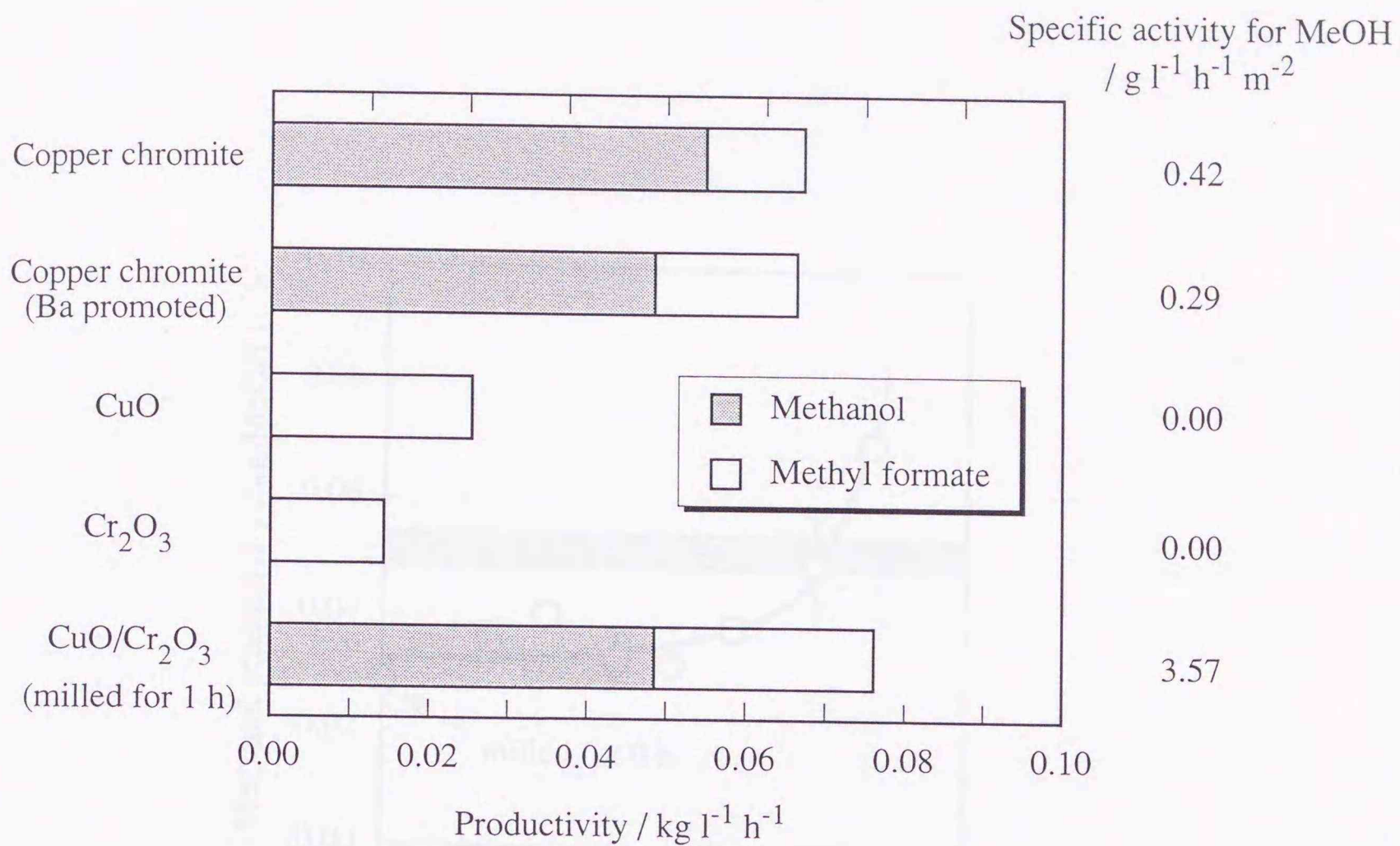


Fig. 6-1 Productivities over a mixture of oxide and potassium methoxide. Catalyst: metal oxide + CH₃OK, reaction temperature: 373 K, initial pressure: 5.0 MPa (charged at ambient temperature).

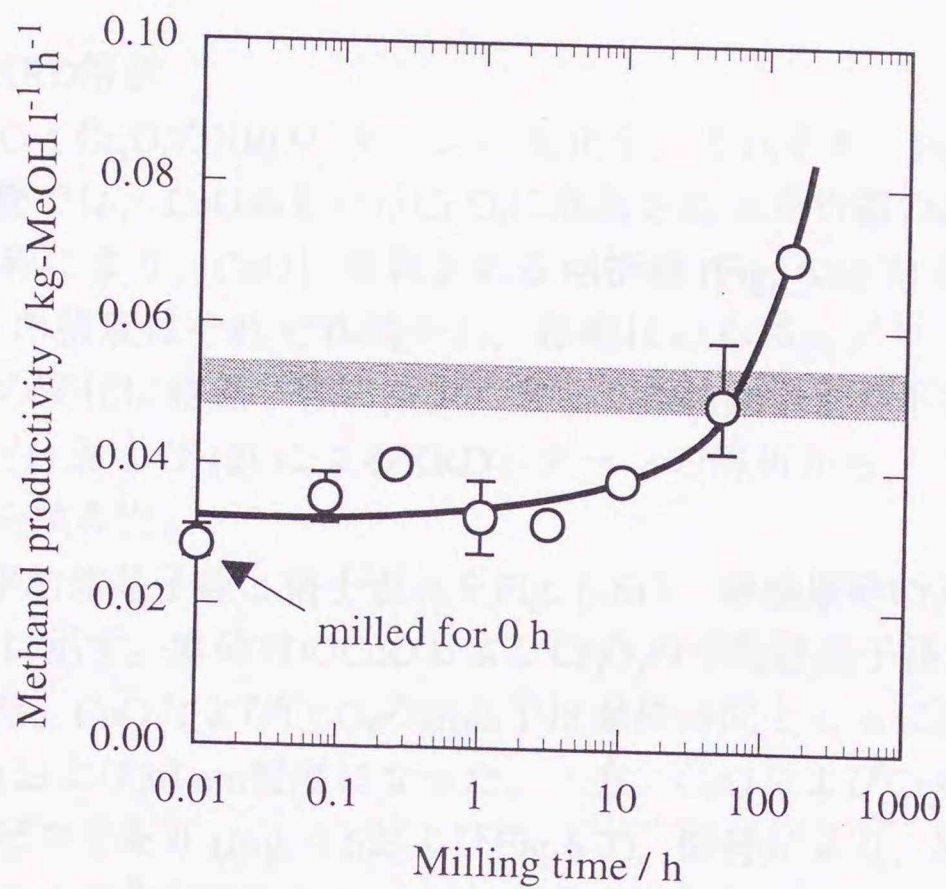


Fig. 6-2 Effect of milling period of $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ on methanol productivity. Catalyst: $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{OK}$, reaction temperature: 373 K, initial pressure: 5.0 MPa (charged at 373 K). Hatched area indicates the level of the methanol productivities with copper chromites + CH_3OK .

6-3-2-1 BET比表面積

CuO/Cr₂O₃を混合摩砕したときの比表面積の変化をFig. 6-3に示す。また、比較のために、CuOとCr₂O₃をそれぞれ単独で摩砕したときの比表面積変化も図に示す。CuOおよびCr₂O₃を単独で摩砕した場合、比表面積は処理時間とともに単調に増加することがわかる。一方、混合摩砕したCuO/Cr₂O₃の比表面積は、初期においては処理時間とともに増大するが、摩砕10 h付近で極大値を示し、その後減少する傾向を示す。したがって、Fig. 6-3のCuO/Cr₂O₃の比表面積プロファイルは、Fig. 6-2の触媒活性のプロファイルとは全く異なっており、比表面積と触媒活性との間には一義的關係がないことが明らかである。

6-3-2-2 XRD解析

単独摩砕したCuOとCr₂O₃のXRDパターンの変化を、それぞれ、Fig. 6-4とFig. 6-5に示す。これらの酸化物では、CuOあるいはCr₂O₃に帰属される回折線のみが認められる。しかし、長時間の摩砕により、CuOに帰属される回折線 (Fig. 6-4) およびCr₂O₃に帰属される回折線 (Fig. 6-5) の強度はそれぞれ減少し、線幅はいくぶんブロードになる。このようなXRDパターンの変化は結晶子径の減少、もしくは結晶格子の不整の増大を示唆している。そこで、式 (1) および (2) によるXRDパターンの解析から、この二つの因子を分離、評価することを試みた。

単独摩砕CuOの平均結晶子径と格子歪みをFig. 6-6に、単独摩砕Cr₂O₃の平均結晶子径と格子歪みをFig. 6-7に示す。摩砕前のCuOおよびCr₂O₃の平均結晶子径はいずれも40-50 nm程度と見積もられた。CuOおよびCr₂O₃の結晶子は摩砕時間とともに減少し、摩砕50時間でそれぞれ、25 nmおよび30 nm程度になった。一方、CuOおよびCr₂O₃のいずれについても格子歪みはほぼゼロであり (Fig. 6-6およびFig. 6-7)、摩砕により、顕著な結晶の格子不整あるいはアモルファス化が進行しないことが示唆された。

CuO/Cr₂O₃の混合摩砕によるXRDパターンの変化をFig. 6-8に示す。比較のため、50時間単独摩砕したCuOおよびCr₂O₃のXRDパターンも同図に示す。CuO/Cr₂O₃のXRDパターンには、CuOあるいはCr₂O₃に帰属される回折線のみが認められ、銅クロマイト (CuCr₂O₄) や金属銅、あるいはCuOとCr₂O₃からの新規化合物の生成を示唆するような回折線や、CuOおよびCr₂O₃の回折線のシフトは認められない。

Fig. 6-8から明らかなように、CuO/Cr₂O₃のXRDパターンでは、CuOならびにCr₂O₃に帰属される回折線強度が摩砕時間とともに著しく減少した。特に、CuOの回折線についてその傾向が著しく、摩砕50時間では回折線が完全に消滅した。これに対し、50時間単独摩砕したCuOの回折線強度は大きく (Fig. 6-8 (f))、混合摩砕試料のCuOの回折線強度の変化とは著しく異なっている。一方、混合摩砕したCuO/Cr₂O₃中のCr₂O₃と50時間単独摩砕したCr₂O₃の回折線は同程度の強度を示した。

先と同様の方法により、XRDパターンをもとに、CuO/Cr₂O₃中のCuOおよびCr₂O₃の平均結晶子径と結晶の格子歪みを評価した。その結果をFig. 6-9に示す。混合摩砕試料 (CuO/Cr₂O₃) 中のCuO結晶子径は摩砕時間とともに単調減少するのに対し、格子歪みは摩砕3時間から急激に増大することがわかる。長時間の摩砕処理によって結晶に格子不整が生じることが示唆される。一方、CuO/Cr₂O₃中のCr₂O₃の結晶子径は摩砕時間とともに

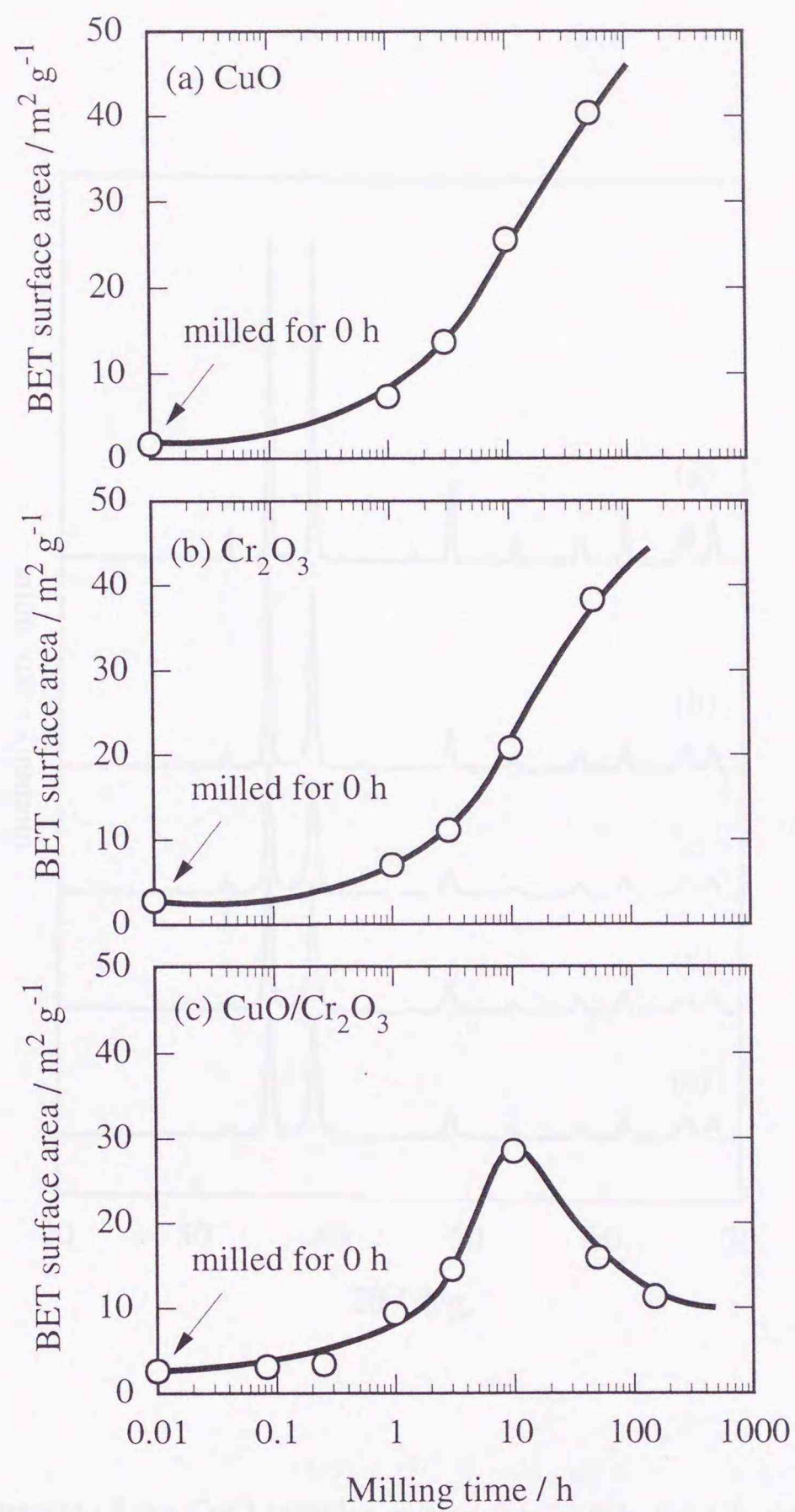


Fig. 6-3 Effect of milling period on the BET surface area of (a) CuO , (b) Cr_2O_3 and (c) $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$.

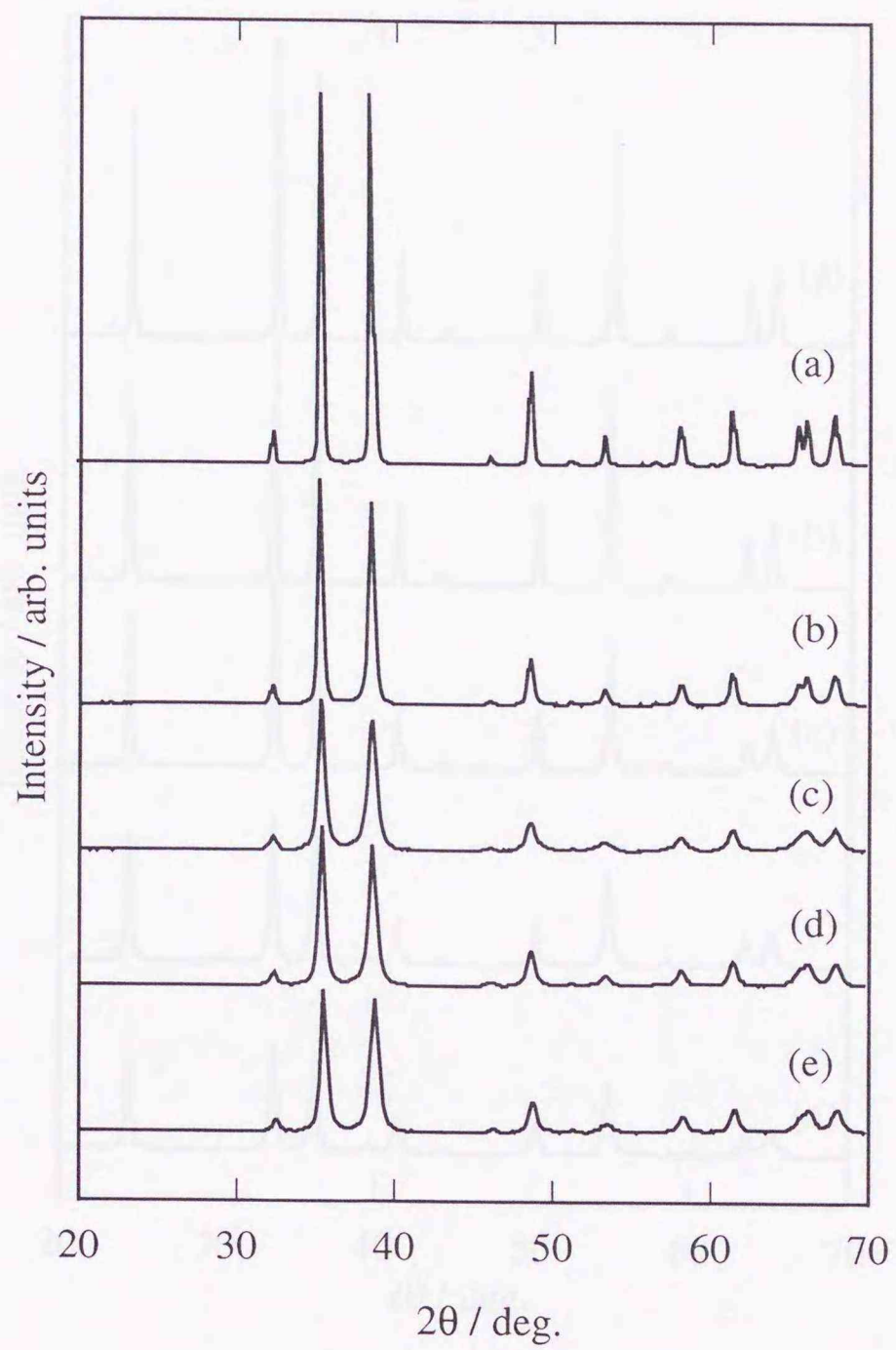


Fig. 6-4 XRD spectra of the CuO samples milled for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 10 h, (d) 20 h and (e) 50 h.

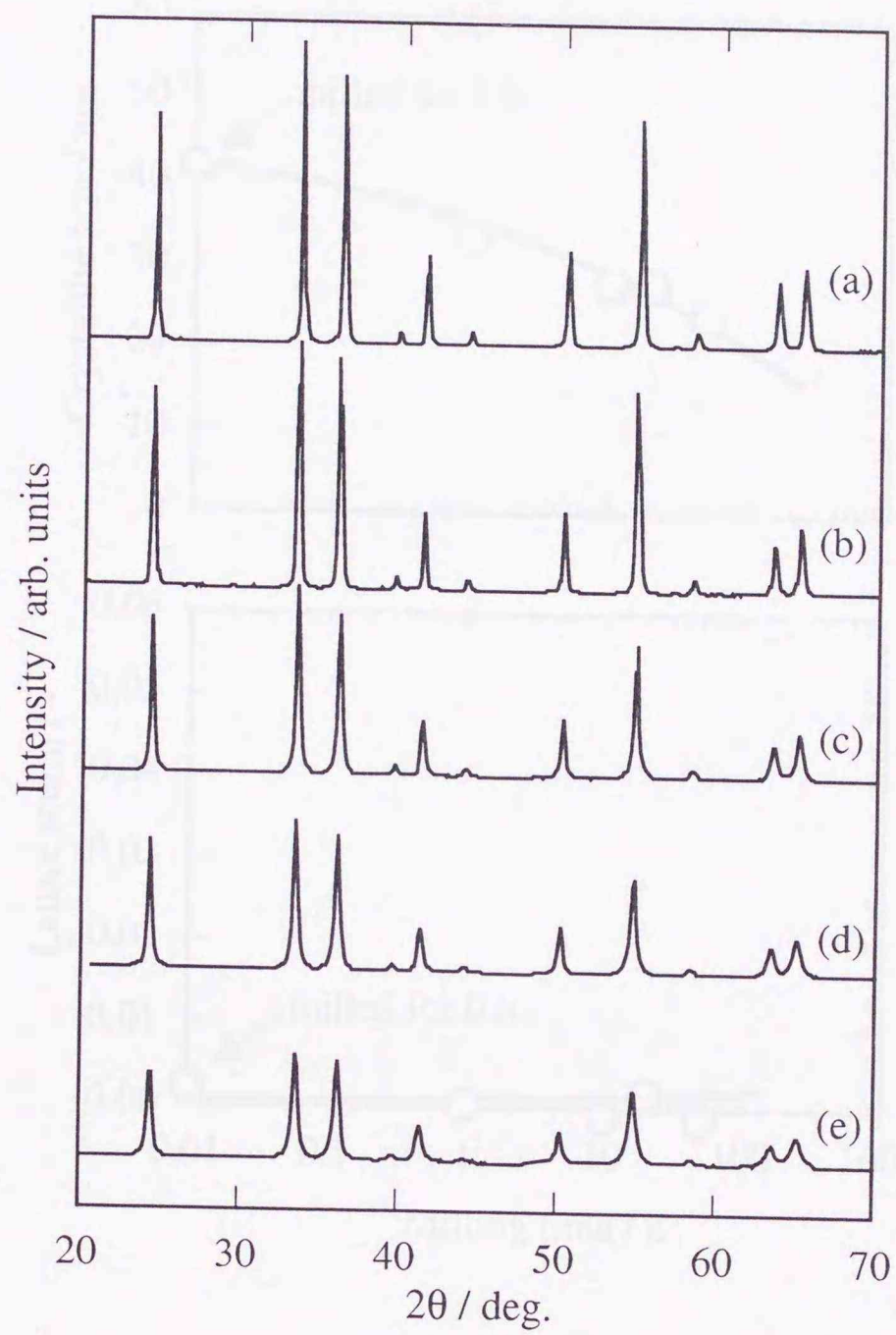


Fig. 6-5 XRD spectra of the Cr_2O_3 samples milled for (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 10 h, (d) 20 h and (e) 50 h.

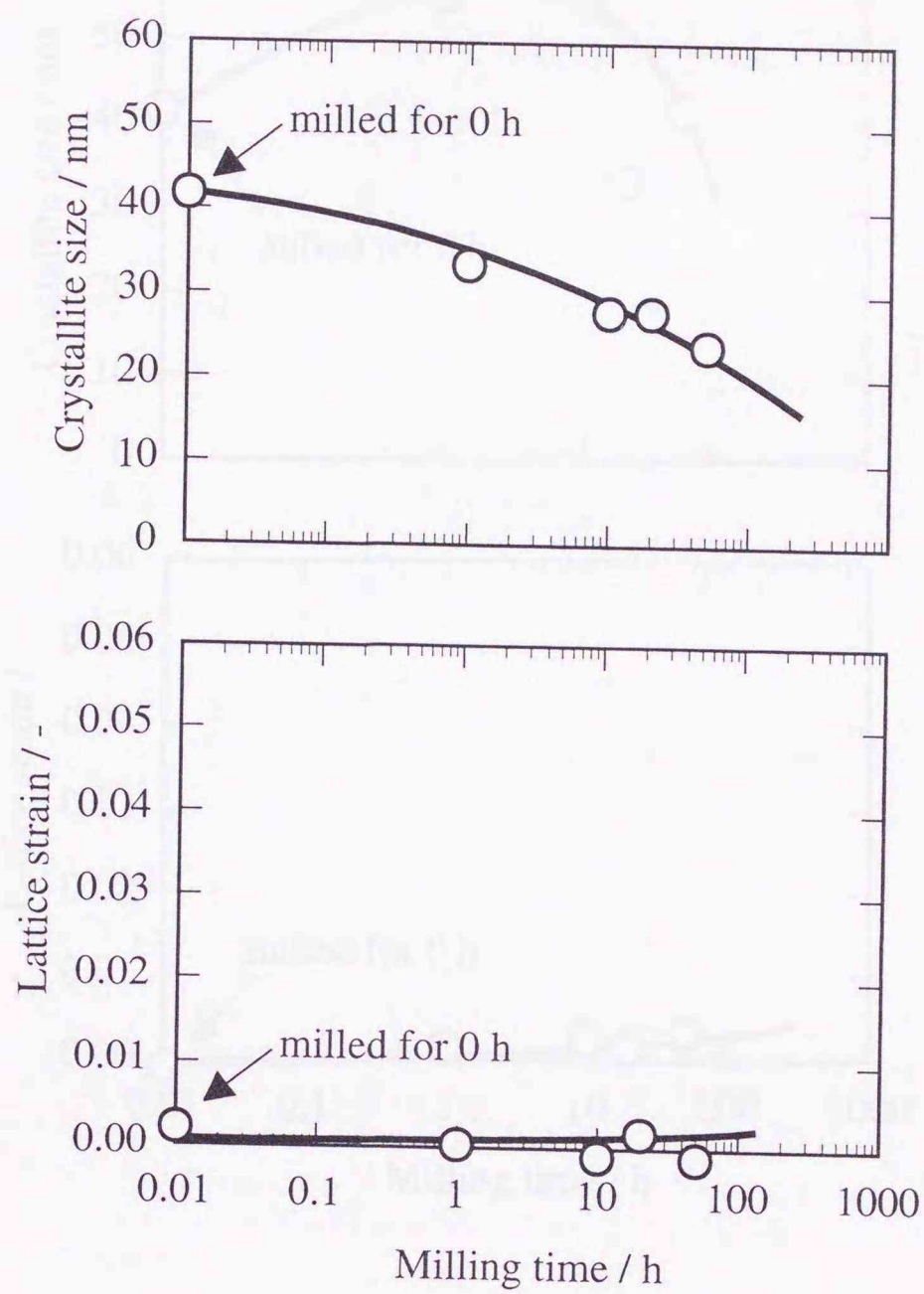


Fig. 6-6 Effect of milling on crystal size (upper) and lattice strain (lower) of CuO milled alone.

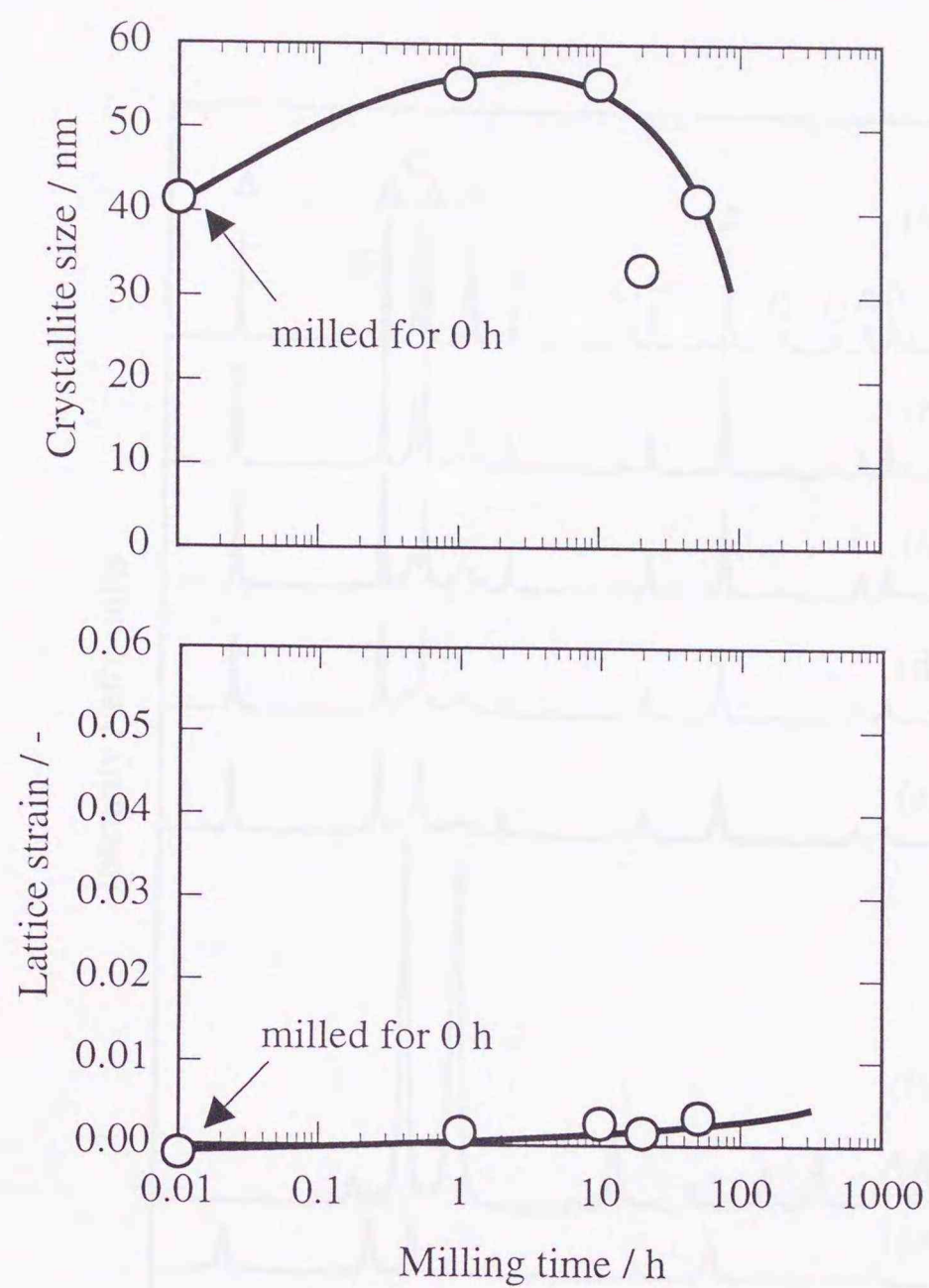


Fig. 6-7 Effect of milling on crystal size (upper) and lattice strain (lower) of Cr_2O_3 milled alone.

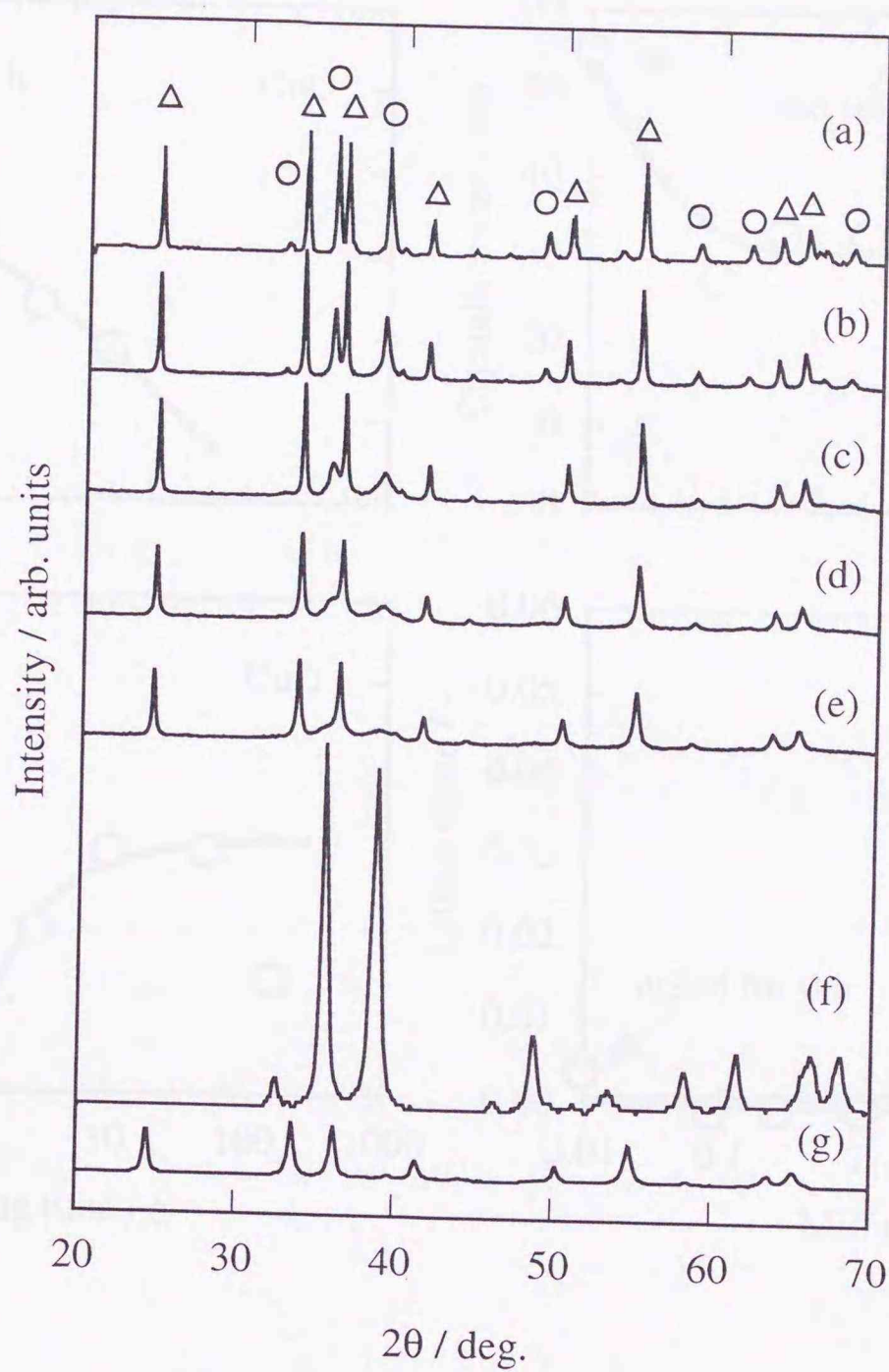


Fig. 6-8 XRD spectra of the milled samples of CuO/Cr₂O₃, CuO and Cr₂O₃. The samples were CuO/Cr₂O₃ milled for (a) 0 h (mixed by spatula without milling), (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 10 h and (e) 50h, (f) 50-h-milled CuO and (g) 50-h-milled Cr₂O₃. (O) CuO; (Δ) Cr₂O₃.

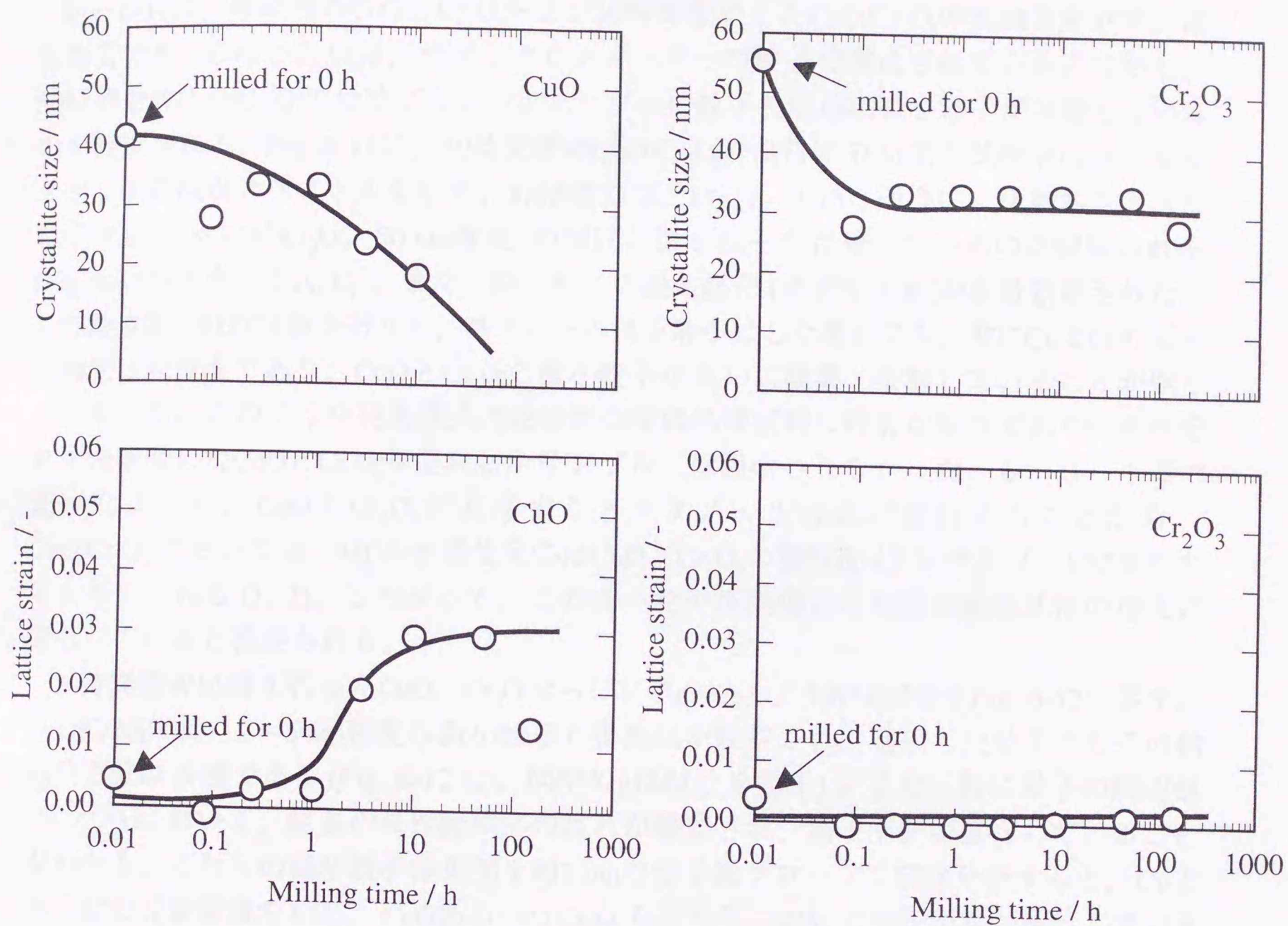


Fig. 6-9 Effect of milling on crystal size (upper) and lattice strain (lower) of CuO and Cr₂O₃ in the CuO/Cr₂O₃ samples. The left column indicates those with regard to CuO; the right those with regard to Cr₂O₃.

30 nmまで減少するが、50時間摩砕処理を行っても格子歪みはほぼゼロであることがわかる。したがって、CuO/Cr₂O₃に長時間、摩砕処理を行うとCuOとCr₂O₃の各結晶子径が減少するとともに、CuO結晶に選択的に格子不整が生成することが示唆された。

6-3-2-3 TEM観察

Fig. 6-10に、摩砕前のCuOとCr₂O₃および50時間摩砕したCuO/Cr₂O₃のTEM像を示す。出発物質であるCuOとCr₂O₃は、サブミクロンオーダーの粒子で構成されているのに対し、50時間摩砕CuO/Cr₂O₃ではサブミクロンオーダーの粒子の周囲に微小粒子が付着しているのが観察される。Fig. 6-11に、50時間摩砕CuO/Cr₂O₃の高倍率TEM像と試料中のローカルスポットのEDXスペクトルを示す。TEM像では、Fig. 6-10 (c)と同様に、比較的な大きな粒子(CuOあるいはCr₂O₃, 50 nm程度)の周囲に微小粒子が付着しているのが観察される(Fig. 6-11のスポットA, C)。また、微小粒子の凝集部分(スポットB)が多数観察された。この凝集部のEDX分析を行うと、電子ビーム径を最小にした場合でも、常にCuとCrのピーク強度は同程度であり、CuOとCr₂O₃の微小粒子が互いに凝集・接触していることが明らかになった。このような凝集構造は長時間の摩砕処理試料に特有なものであり、それぞれ単独摩砕したCuOとCr₂O₃を混合したサンプルには観察されなかった。6-3-1項で述べたように、CuOとCr₂O₃が共存するとメタノール合成が進行することから、CuO/Cr₂O₃においては、MFの水素化反応はCuOとCr₂O₃の接触部(アンサンブル)で進行すると考えられる[1, 2]。したがって、この微小粒子凝集構造の形成が触媒活性の増大に寄与していると推定される。

50時間摩砕処理を行ったCuO、Cr₂O₃ならびにCuO/Cr₂O₃のHRTEM像をFig. 6-12に示す。CuO/Cr₂O₃では、2~5 nm程度の微小粒子の凝集部が観察され、近接した粒子でもその結晶の方位は多様である(Fig. 6-12 (c), 図中のgは粒子を示す)。また、特に粒子の周辺部(エッジ)において、結晶の長距離秩序の乱れが観察され、格子不整が進行していることがわかる。これらの微小粒子凝集部を約1 nmの電子線プローブでEDX分析すると、CuとCrを含む元素組成を示し、CuOあるいはCr₂O₃のどちらにおいて格子不整が進行しているのかを特定することはできなかった。

一方、単独摩砕試料(CuO, Cr₂O₃, Fig. 6-12 (a), (b))では、CuO/Cr₂O₃で観察されたような2~5 nm程度の微小粒子は非常に少なく、かつ、各微小粒子の結晶の方位は近似していた。また、結晶格子面が明確なストライプとして観察され、いずれの結晶子においても、50時間摩砕後も格子不整が生成していないことが示唆された。

6-3-2-4 XAFS分析

CuO/Cr₂O₃の長時間の混合摩砕によって、CuOあるいはCr₂O₃の結晶格子に歪みが生じているかどうかを明らかにするために、1時間および50時間摩砕したCuO/Cr₂O₃のXAFS分析を行った。Cu K吸収端ならびにCr K吸収端のX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near-edge structure, XANES)スペクトルを、それぞれFig. 6-13とFig. 6-14に示す。50時間摩砕CuO/Cr₂O₃のCu K吸収端XANESスペクトル(Fig. 6-13 (c))は、CuO(Fig. 6-13 (a))ならびに1時間摩砕CuO/Cr₂O₃(Fig. 6-13 (b))とは、スペクトルの形状が異なっており、摩砕処

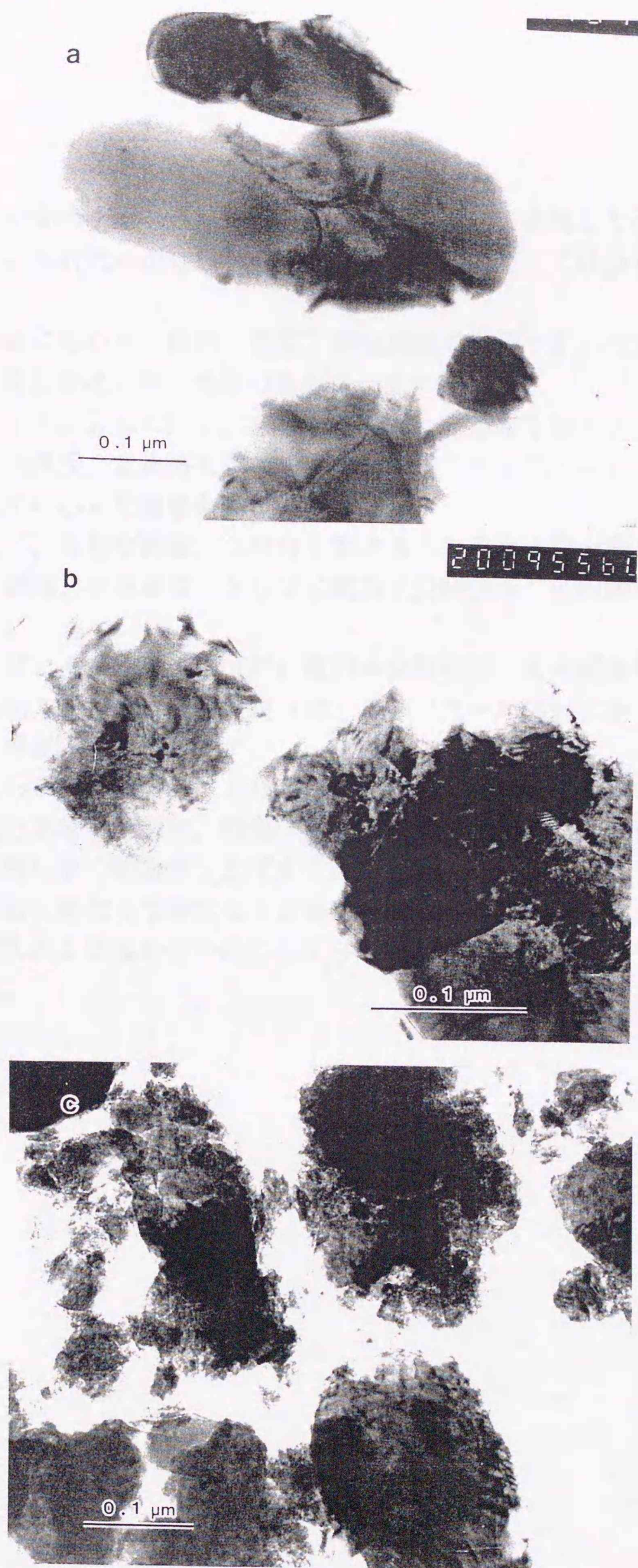


Fig. 6-10 TEM image of (a) CuO, (b) Cr₂O₃ and (c) 50 h-milled CuO/Cr₂O₃.

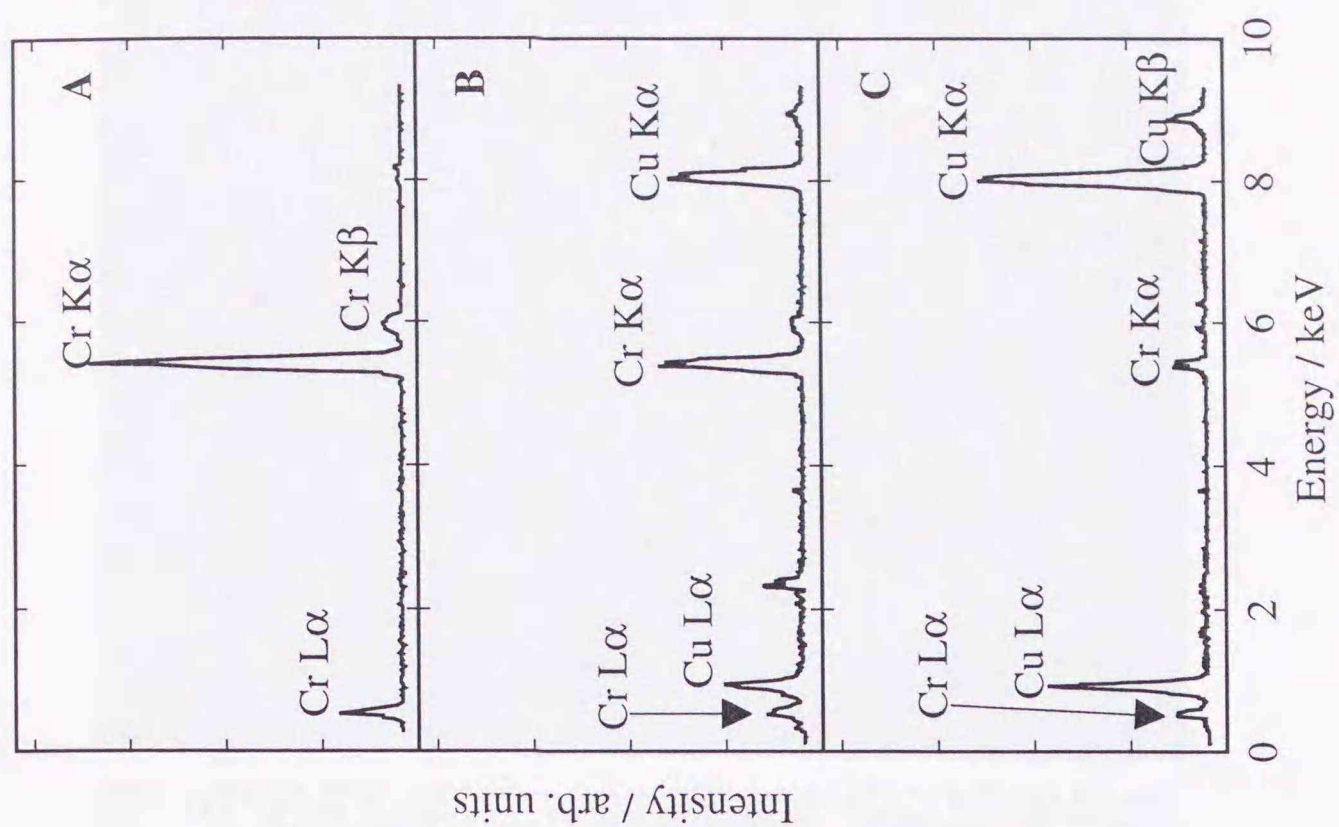
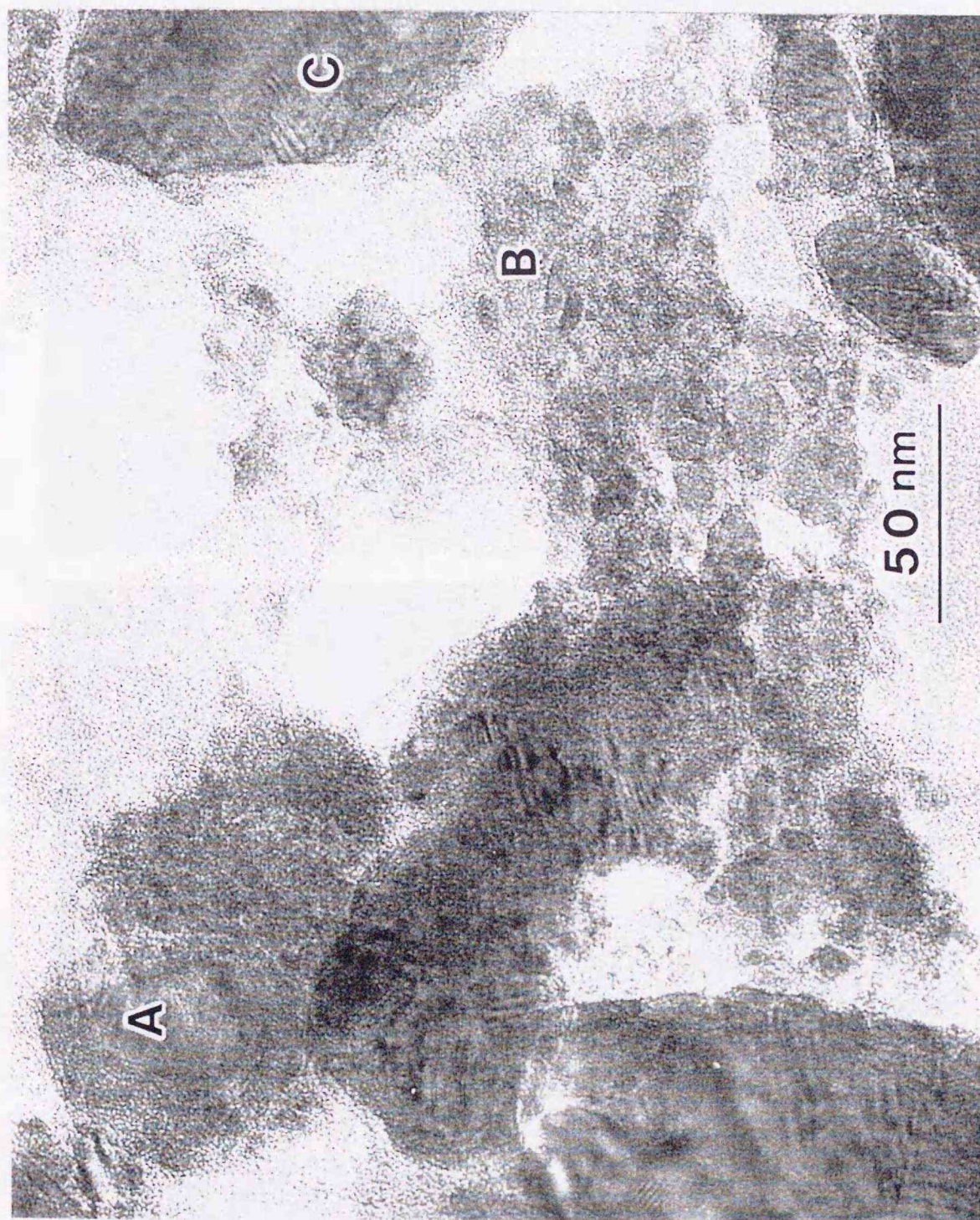


Fig. 6-11 TEM image of 50 h-milled $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$, and EDX spectra of local sites labeled A, B and C in the micrograph.

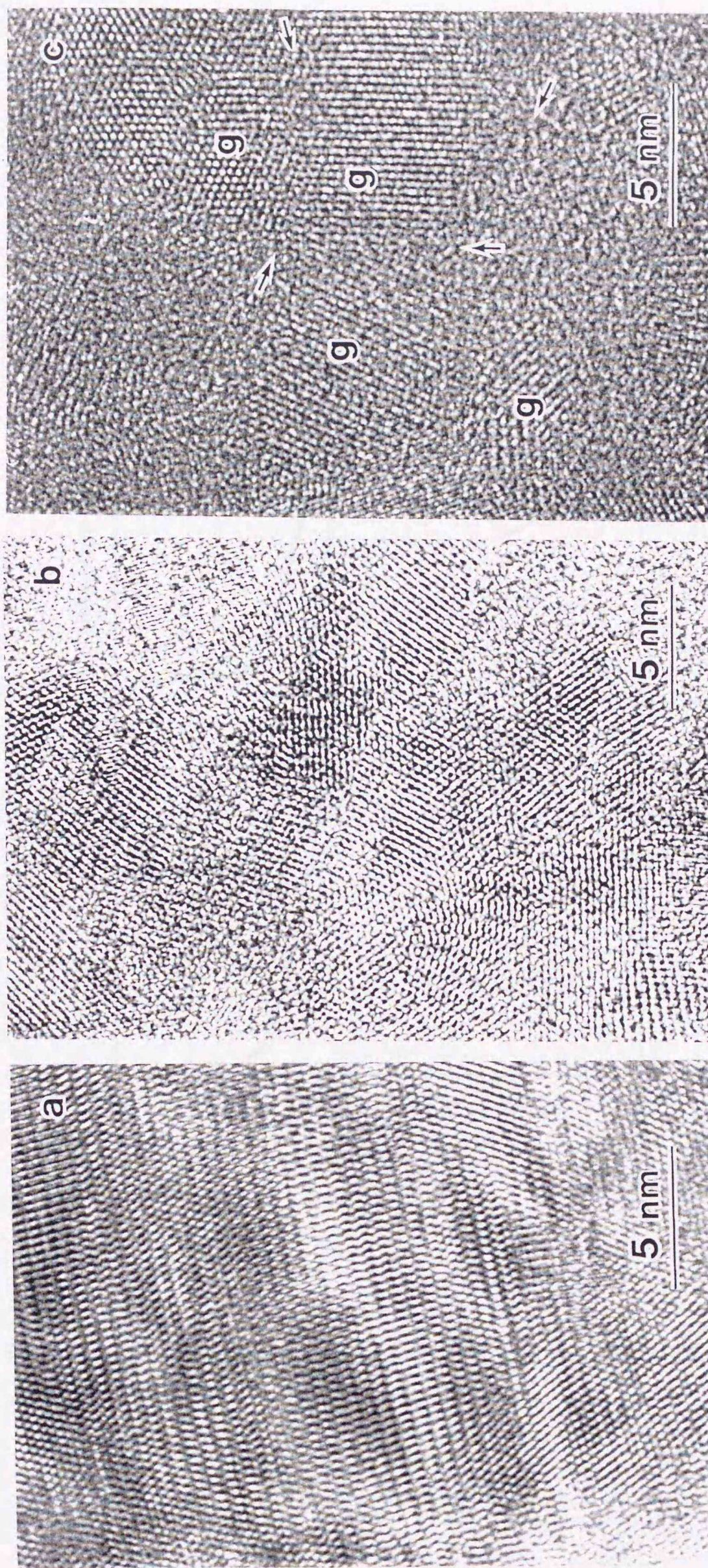


Fig. 6-12 HRTEM images of (a) 50 h-milled CuO, (b) 50 h-milled Cr₂O₃ and (c) 50 h-milled CuO/Cr₂O₃. Letter "g" in the picture indicates a grain.

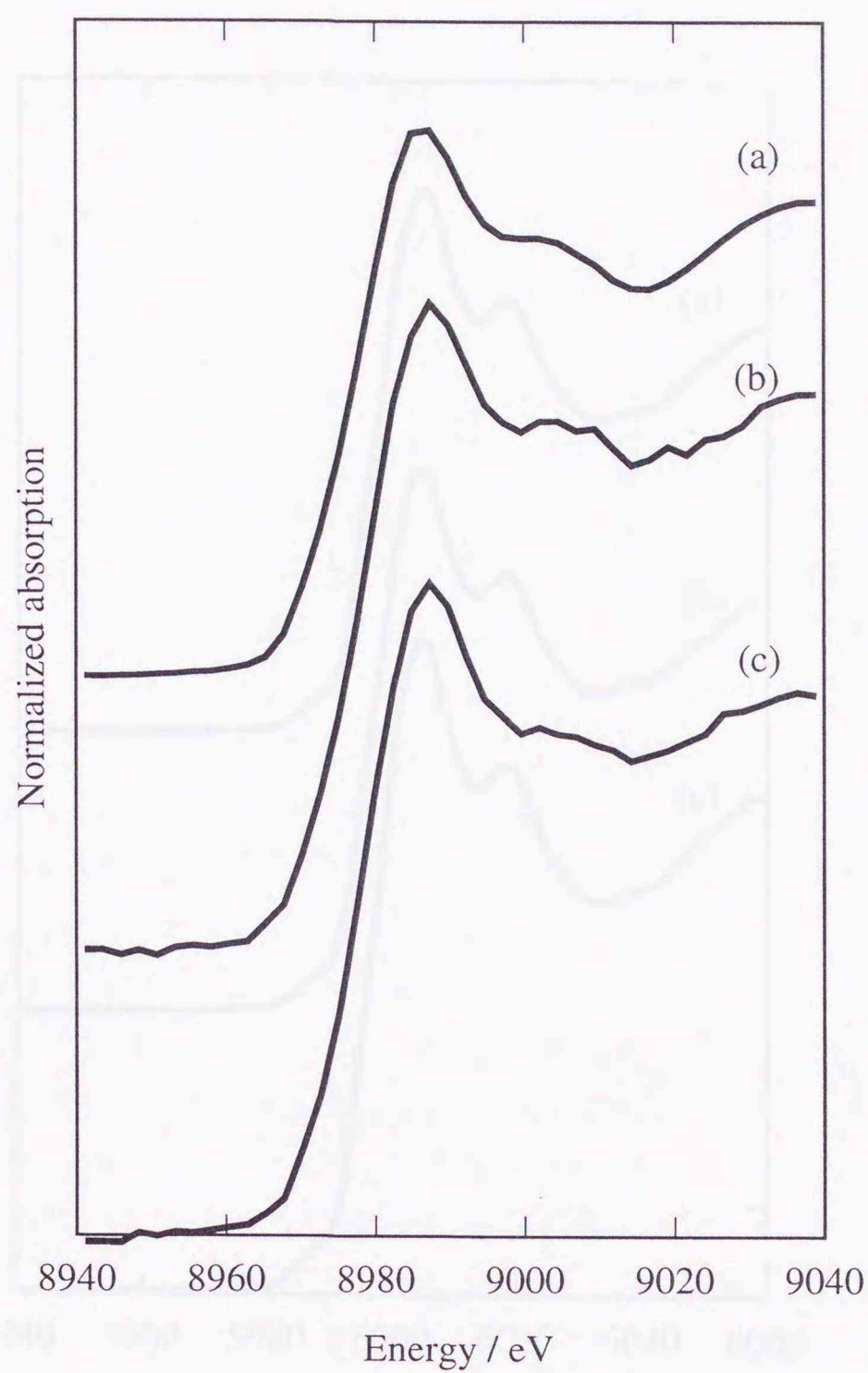


Fig. 6-13 Normalized Cu K-edge XANES spectra for (a) CuO (non-milled), (b) 1 h-milled CuO/Cr₂O₃ and (c) 50 h-milled CuO/Cr₂O₃.

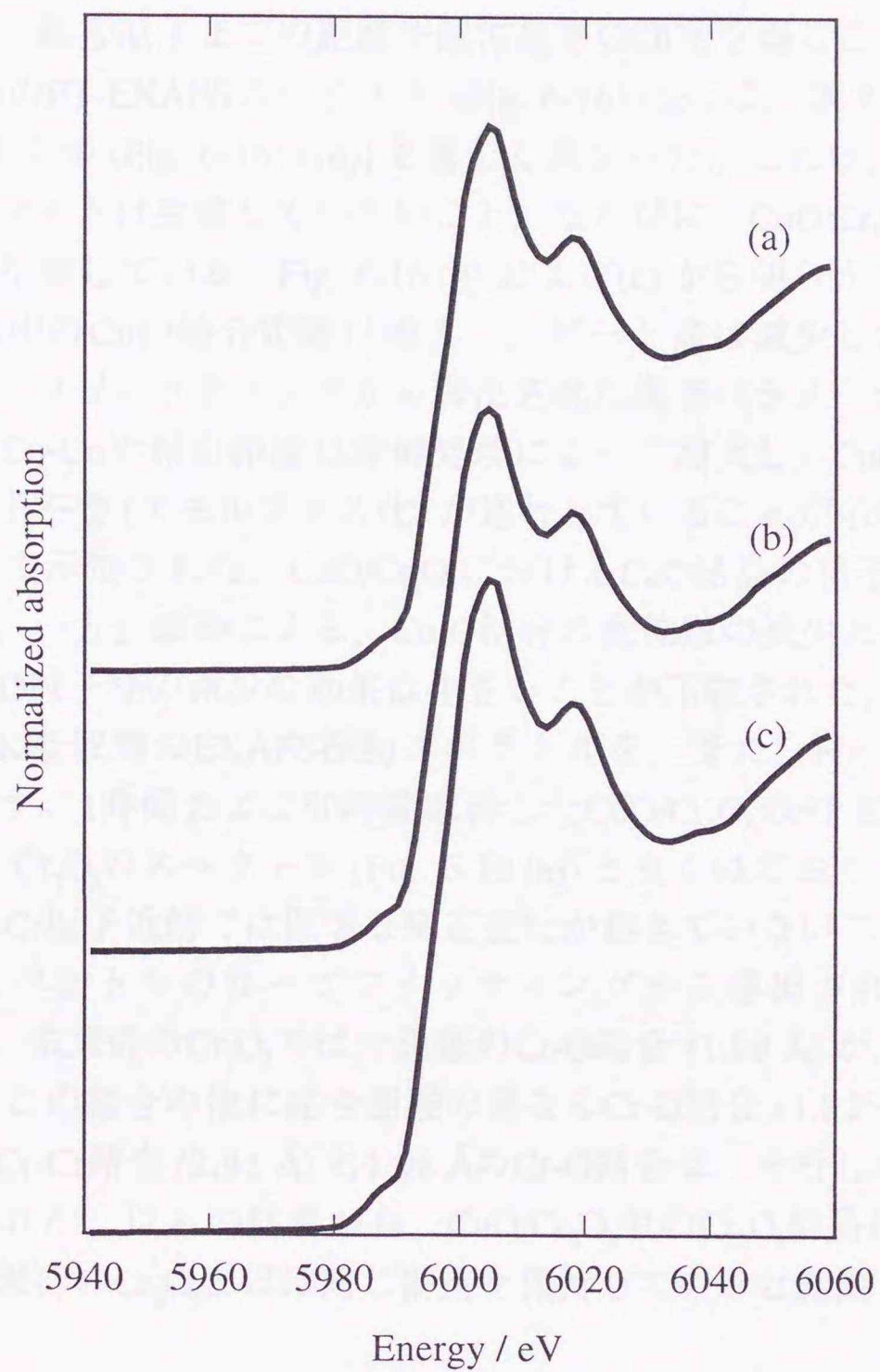


Fig. 6-14 Normalized Cr K-edge XANES spectra for (a) Cr_2O_3 (non-milled), (b) 1 h-milled $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ and (c) 50 h-milled $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

理によって何らかの構造的変化が起こっていることが示唆される。一方、Cr K吸収端 XANESスペクトルでは、CuO/Cr₂O₃のスペクトルは、摩砕時間によらず、未摩砕のCr₂O₃のスペクトルに一致した (Fig. 6-14)。

Cu K吸収端の広域X線吸収微細構造 (Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) の振動スペクトルをFig. 6-15に、またそのフーリエ変換 (FT-EXAFSと表記) をFig. 6-16に示す。FT-EXAFSスペクトルは一種の動径分布関数を表しており、このスペクトルより、注目元素から隣接原子までの距離や配位数等の知見を得ることができる。50時間摩砕したCuO/Cr₂O₃のFT-EXAFSスペクトル (Fig. 6-16の(c)) は、銅クロマイト (CuCr₂O₄) のFT-EXAFSスペクトル (Fig. 6-16の(d)) と著しく異なった。これは、CuO/Cr₂O₃を長時間摩砕しても銅クロマイトは生成していないこと、ならびに、CuO/Cr₂O₃はCuOとCr₂O₃から構成されることを示唆している。Fig. 6-16 (b) および(c) から明らかなように、摩砕時間とともにCuO/Cr₂O₃中のCuの結合距離は増大し、ピーク高は減少した。Table 6-2にEXAFSスペクトルのカーブフィッティングから導出された構造パラメータを示す。CuO/Cr₂O₃中のCu-OならびにCu-Cuの結合距離は摩砕処理によって増大し、CuO微結晶中のCu原子の周囲において格子不整 (アモルファス化) が進行していることが示唆される。これらの結果は、XRD解析で示唆された、CuO/Cr₂O₃におけるCuO結晶の格子歪みの増大傾向 (Fig. 6-9) と一致する。一方、摩砕による、Cu-O結合の配位数の減少は僅か (6.0→5.3) であったことから、CuO粒子径の減少の効果は小さいことが示唆された。

Fig. 6-17にCr K吸収端のEXAFS振動スペクトルを、また、Fig. 6-18にそのFT-EXAFSスペクトルを示す。1時間および50時間摩砕したCuO/Cr₂O₃のFT-EXAFSスペクトル (Fig. 6-18 (b), (c)) は、Cr₂O₃のスペクトル (Fig. 6-18 (a)) と良く似ており、長時間摩砕を行ってもCuO/Cr₂O₃中のCr原子近傍では顕著な構造変化が起きていないことが示唆される。Cr K吸収端EXAFSスペクトルのカーブフィッティングから導出された構造パラメータをTable 6-3に示す。未摩砕のCr₂O₃では一種類のCr-O結合 (1.98 Å) が、また、摩砕処理したCuO/Cr₂O₃では、この結合の他に結合距離の異なるCr-O結合 (1.82~1.87 Å) が新たに認められた。一方、Cr-Cr結合 (2.91 Å) と1.98 ÅのCr-O結合は、分析したいずれのサンプルにおいても認められた。以上の結果から、CuO/Cr₂O₃中のCr₂O₃結晶は、50時間摩砕処理を行った後でも未摩砕のCr₂O₃とほぼ同じ構造を保持していると結論した。

6-3-3 混合摩砕による構造変化

CuO/Cr₂O₃を長時間摩砕すると、CuOとCr₂O₃の結晶子径はともに減少する。Cr₂O₃は研磨剤に使用されるほどの硬度の高い物質であり、一方、CuOは硬度は低く、混合摩砕によりCr₂O₃よりも小さな微粒子になると推測される。このような傾向は、Fig. 6-9に示した結晶子径の変化からも確認された。また、摩砕の進行とともにCuO微粒子とCr₂O₃微粒子は互いに凝集・接触し、MF水素化反応の活性点であるCuOとCr₂O₃のアンサンブルを形成すること、さらに、摩砕によってCuO結晶に選択的に格子不整が生じることが示唆された。

触媒反応においては、結晶の格子不整もしくは格子欠陥が、特定の反応を進行させる

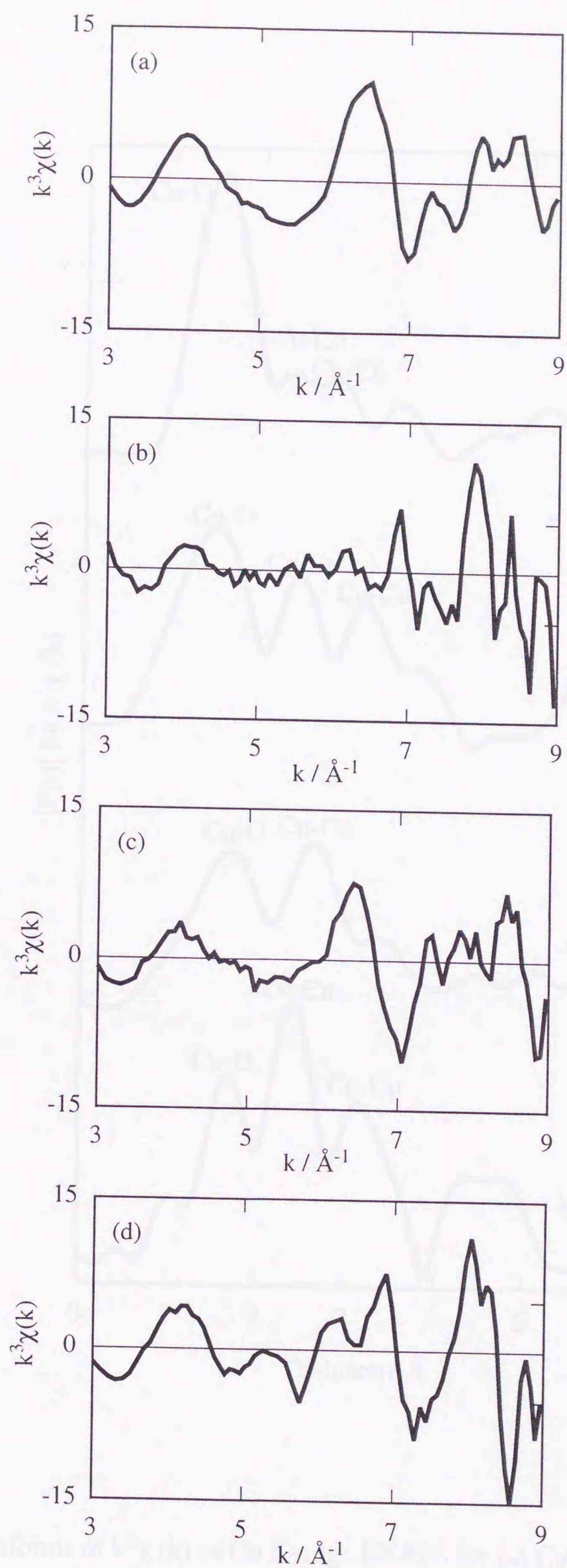


Fig. 6-15 k^3 -weighted Cu K-edge EXAFS functions for (a) CuO (non-milled), (b) 1 h-milled CuO/Cr₂O₃, (c) 50 h-milled CuO/Cr₂O₃ and (d) copper chromite.

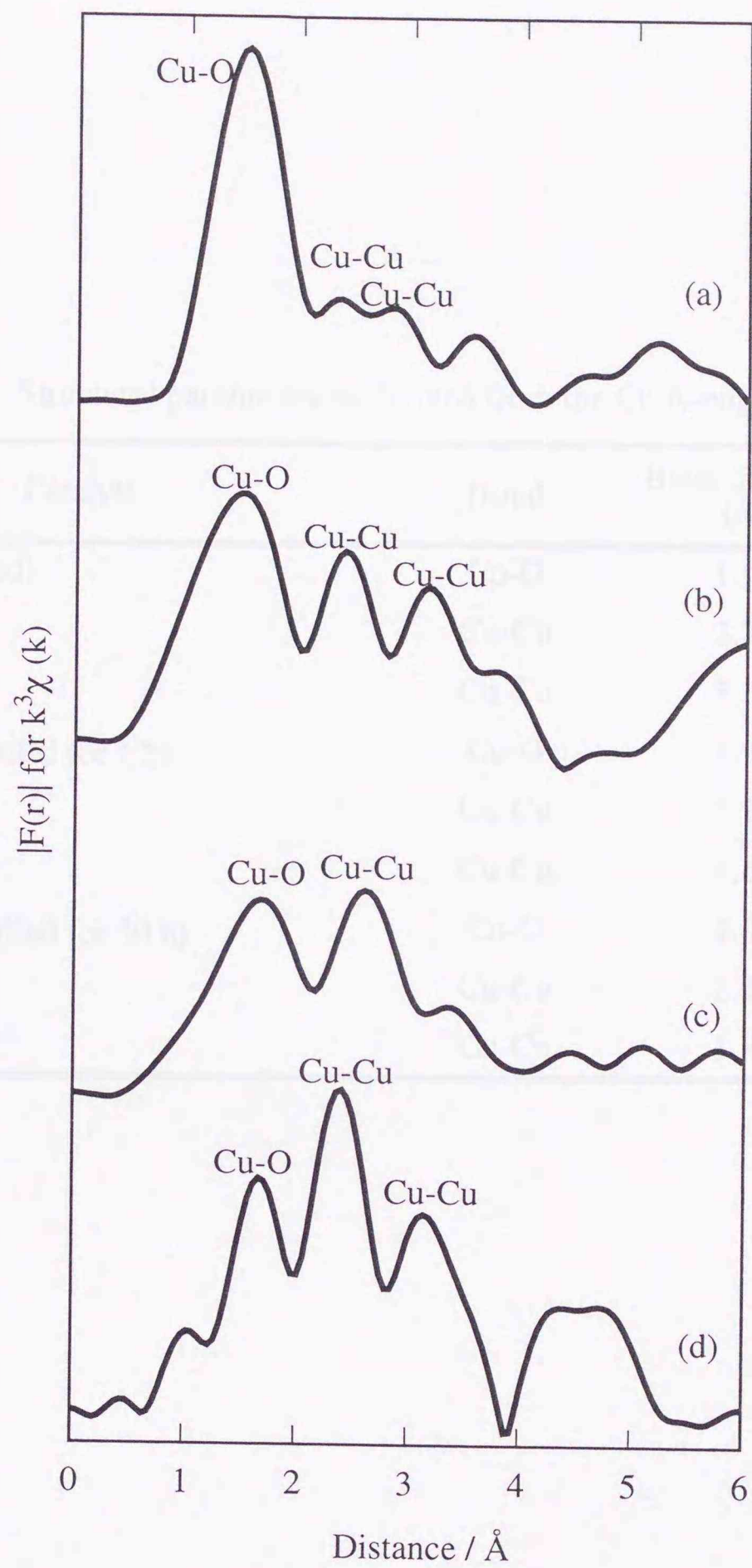


Fig. 6-16 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of Cu K-edge EXAFS for (a) CuO (non-milled), (b) 1 h-milled CuO/Cr₂O₃, (c) 50 h-milled CuO/Cr₂O₃ and (d) copper chromite.

Table 6-2 Structural parameters as derived from the Cu K-edge EXAFS.

Catalyst	Bond	Bond distance (Å)	Coordination number
CuO (non-milled)	Cu-O	1.94	6.0
	Cu-Cu	2.78	3.4
	Cu-Cu	3.34	7.4
CuO/Cr ₂ O ₃ (milled for 1 h)	Cu-O	1.92	6.0
	Cu-Cu	2.79	5.3
	Cu-Cu	3.58	6.1
CuO/Cr ₂ O ₃ (milled for 50 h)	Cu-O	2.07	5.3
	Cu-Cu	2.93	4.4
	Cu-Cu	3.80	4.1

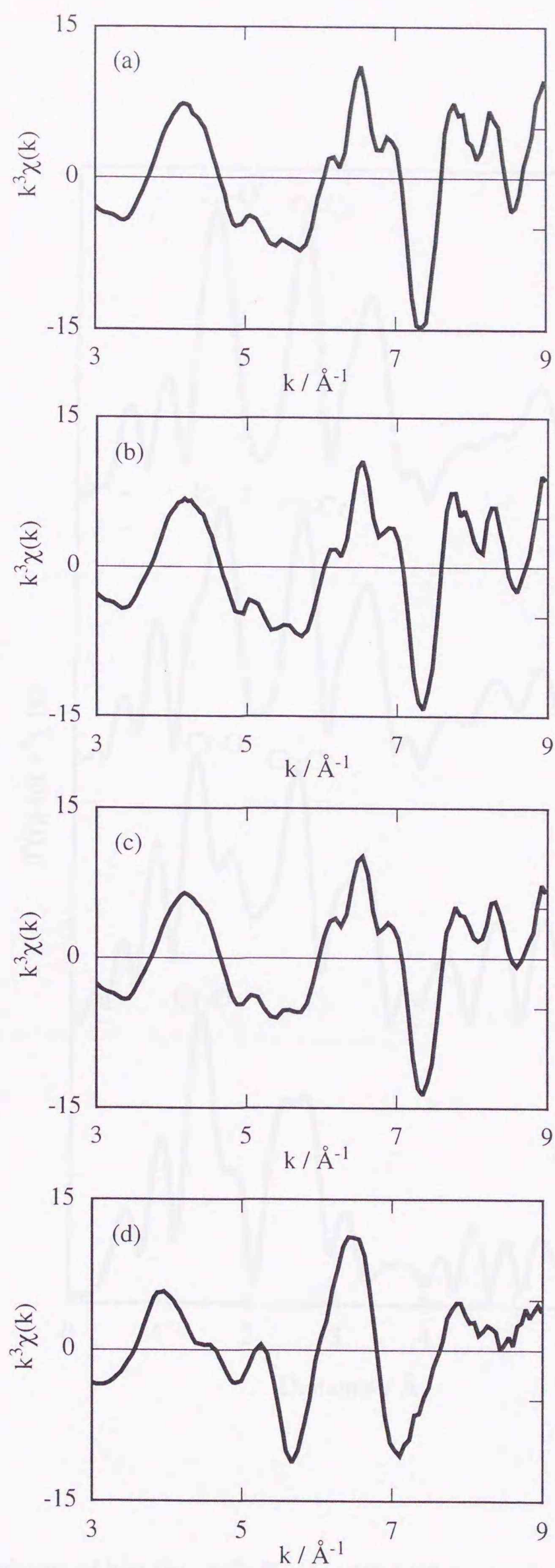


Fig. 6-17 k^3 -weighted Cr K-edge EXAFS functions for (a) Cr_2O_3 (non-milled), (b) 1 h-milled $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$, (c) 50 h-milled $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ and (d) copper chromite.

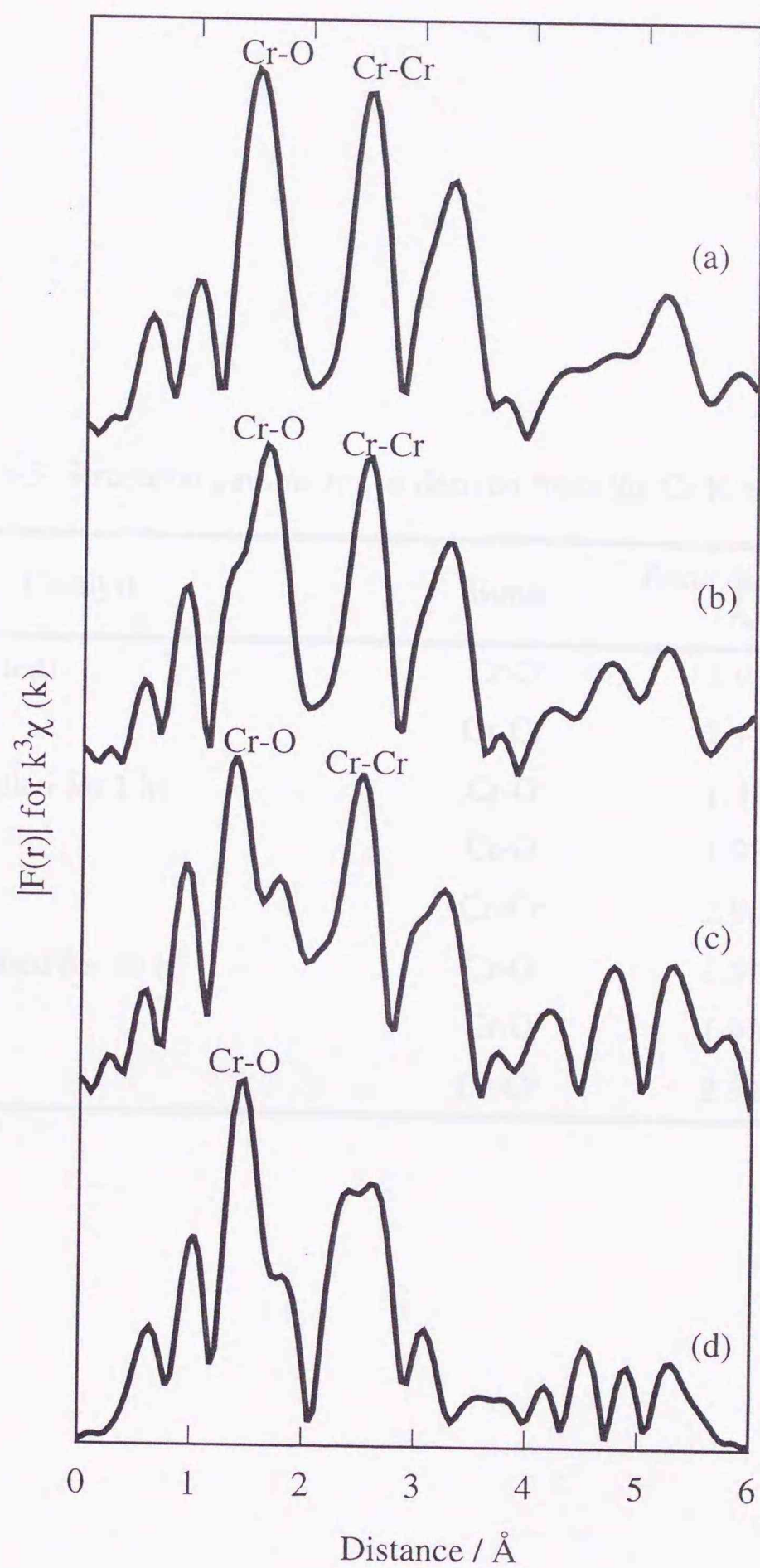


Fig. 6-18 Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ of Cr K-edge EXAFS for (a) Cr_2O_3 (non-milled), (b) 1 h-milled $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$, (c) 50 h-milled $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ and (d) copper chromite.

Table 6-3 Structural parameters as derived from the Cr K-edge EXAFS.

Catalyst	Bond	Bond distance (Å)	Coordination number
Cr ₂ O ₃ (non-milled)	Cr-O	1.98	6.0
	Cr-Cr	2.91	3.2
CuO/Cr ₂ O ₃ (milled for 1 h)	Cr-O	1.82	4.5
	Cr-O	1.98	1.5
	Cr-Cr	2.90	3.2
CuO/Cr ₂ O ₃ (milled for 50 h)	Cr-O	1.87	1.4
	Cr-O	1.98	4.6
	Cr-Cr	2.91	2.9

活性サイトとして作用することが古くから知られている。例えば、金属触媒においては、表面の特定の配位不飽和原子、すなわち、ある種の格子欠陥が特定の反応を特異的に進行させる [15, 16]。これは構造敏感型反応としてよく知られている。また、酸化物触媒においても、触媒反応を支配する活性酸素種の移動に格子欠陥もしくは格子不整が影響を与え、格子欠陥濃度と触媒活性が密接な関係にあることが報告されている [16, 17]。

一方、触媒に加えられた機械的応力によって、触媒の物理化学的性質が変化し、ひいては反応速度に影響を与えることが知られている [5-11]。Schraderらは、NiおよびCo触媒上でのベンゼンの水素化反応について、触媒の摩砕処理によってもたらされた結晶格子の歪み (格子不整) と、触媒活性の間に強い相関があることが報告している [6-8]。したがって、本研究においても、CuO/Cr₂O₃の混合摩砕によって、反応活性点 (CuOとCr₂O₃のアンサンブル) の増加と質的な向上 (CuOの格子不整) がもたらされ、これが触媒活性の増大に寄与したと解釈される。

本章では、混合摩砕処理時間を種々変えて調製した $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ と CH_3OK から構成される触媒系を用いて373 K、5.0 MPaの条件で低温液相メタノール合成を行い、触媒活性に対する $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の摩砕処理時間の影響を検討した。また、種々の分析手法(比表面積測定、XRD、HRTEMおよびXAFS)を用いて $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ のキャラクタリゼーションを行い、長時間の混合摩砕処理が $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ にもたらす構造変化を解明した。以下にその結果を示す。

- (1) メタノール合成活性は $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の摩砕処理時間とともに増大した。50~150時間摩砕処理を行った $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ では、従来用いられてきた銅クロマイトよりも高い触媒活性が得られた。摩砕処理という簡便な方法によって、低温メタノール合成に高活性な触媒成分が得られることから、実用性の高い新規の触媒成分として CuO と Cr_2O_3 の物理混合物($\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$)を、また、高活性な $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の簡便な調製方法として、長時間の摩砕処理を提案した。
- (2) $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の詳細なキャラクタリゼーションから、 $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の長時間の混合摩砕処理は、 CuO 微粒子と Cr_2O_3 微粒子のアンサンブル(接触部)を増加させるとともに、 CuO 微粒子の周辺部に格子不整をもたらしことを明らかにした。また、 CuO と Cr_2O_3 の接触部の増大と CuO 結晶の格子不整の増大が、反応活性点(CuO と Cr_2O_3 のアンサンブル)の量的な増大と質的向上として、メタノール合成活性の増大に寄与していることが示唆された。

参考文献

- [1] S. Ohyama, H. Kishida, Appl. Catal. A, 172, 241 (1998).
- [2] S. Ohyama, H. Kishida, Stud. Surf. Sci. Catal., 121, 431 (1999).
- [3] 大山聖一, 特開平9-299799 (1997).
- [4] S. Ohyama, H. Kishida, Appl. Catal. A, 184, 239 (1999).
- [5] 久保輝一郎, メカノケミストリー概論, 東京化学同人 (1978).
- [6] R. Schrader, H. Grund, G. Tetzner, Z. Chem., 3, 356 (1963).
- [7] R. Schrader, W. Vogelsberger, Z. anorg. allg. Chem., 368, 187 (1969).
- [8] R. Schrader, W. Städler, H. Oettel, Z. Phys. Chem., 249, 87 (1972).
- [9] 白崎高保, 岡田正秀, 菅沼藤夫, 森川清, 工業化学雑誌, 71, 953 (1968).
- [10] 白崎高保, 岡田正秀, 菅沼藤夫, 工業化学雑誌, 72, 1198 (1969).
- [11] S. Mori, W.C. Xu, T. Ishidzuki, N. Ogasawara, J. Imai, K. Kobayashi, Appl. Catal. A, 137, 255 (1996).
- [12] B.D.カリテイ 著, X線回折要論 (松村源太郎訳), アグネ (1980).
- [13] W.H. Hall, Proc. Phys. Soc., A62, 741 (1949).
- [14] 菅野亨, 小林正義, 日本化学会誌, 687 (1996).
- [15] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, Nature, 258, 580 (1975).
- [16] 触媒学会編, 触媒講座2 固体物性と触媒作用, 講談社サイエンティフィク (1985).
- [17] K. Aykan, D. Halvovson, A.W. Sleight, D.B. Rogers, J. Catal., 35, 401 (1974).

第7章 Ni系および銅系複合触媒の評価と触媒開発の方向性

7-1 Ni系および銅系複合触媒の評価

7-1-1 メタノール合成活性

Table 7-1に、Ni系複合触媒 ($\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、銅系複合触媒 (銅クロマイト(N203SD)/ CH_3OK) および代表的なメタノール合成プロセスであるICIプロセスのメタノール生成速度を示す。ICIプロセスの空時収量は、反応温度503~573 K、反応圧力5~20 MPa、空間速度10000~40000 h^{-1} の条件において、0.5~0.77 $\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$ (平均0.66 $\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$) 程度と推算されている[1]。一方、Ni系複合触媒は、ICIプロセスよりもはるかに温和な条件 (433 K, 5 MPa)において、ICIプロセスと同程度以上のメタノール生成速度 (0.95 $\text{kg l}^{-1} \text{h}^{-1}$)を示した。また、このときのCO転化率は、70~80%であった。したがって、Ni系複合触媒を用いれば、既存工業プロセスにおいてメタノールコストを押し上げる要因であった未反応ガスのリサイクル設備の節減が可能になると考えられる。一方、銅系複合触媒では、反応条件が異なるものの、Ni系複合触媒よりもメタノール生成速度が低く、ICIプロセスの半分程度であった。

Ni系複合触媒を用いた場合のメタノール合成経路は明らかにされていないが、銅系複合触媒と同様に、メタノールカルボニル化 (MF生成) とMF水素化を経由してメタノールを生成するとの報告がある[2]。そこで、両触媒系ともMF水素化によってメタノールが生成すると仮定して、議論を進めることにする。Table 7-2に、本研究で検討したNi系複合触媒、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ および銅系複合触媒、 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{OK}$ ($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$: 150 h摩砕処理)の触媒活性を示す。水素化触媒であるNiおよびCuの違いにより、触媒特性が異なることが分かる。この場合、反応条件 (373 K, 5.0 MPa) およびアルカリアルコキシド成分 (CH_3OK) は3種の触媒系において統一しているため、メタノールカルボニル化速度はいずれも同じと考えられる。したがって、本研究で検討した触媒の活性および選択性の違いは、メタノールカルボニル化反応速度とMF水素化反応速度の相違によって理解される。 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ 触媒は、メタノール生成速度が大きく、メタノール選択率も97%に達していることから、十分なMF水素化速度が得られていることが示唆される。一方、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{OK}$ および $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{OK}$ では、メタノール選択率が低いことから、MF水素化反応速度が小さいことが示唆される。

7-1-2 触媒寿命

第2章および第5章において検討したように、Ni系複合触媒および銅系複合触媒は、少量 (2%) の CO_2 を含む原料ガスに対してメタノール合成活性を示さなかった。原料ガスの繰り返し充填実験においては、 CO_2 を含まない合成ガスに対しても比較的短時間で活性低下を示した。また、劣化触媒にアルカリアルコキシドを添加すると触媒活性が復活することから、活性劣化は原料ガス中不純物あるいは反応副生成物として反応系内に存

Table 7-1 Comparison of methanol synthesis catalysts.

Catalyst	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Space Velocity (h ⁻¹)	Productivity (kg l ⁻¹ h ⁻¹)	Reference
NaH/ <i>tert</i> - amyl alcohol/Ni(CH ₃ COO) ₂ ^{a)}	433	5.0	batch reaction	0.95	This work
Copper chromite (N203SD)/CH ₃ OK ^{a)}	393	5.0	batch reaction	0.34	This work
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (ICI process)	503-523	5-10	10000-40000	0.5-0.77	[1]

a) solvent: triglyme; H₂/CO = 2.

Table 7-2 Performance of the studied catalysts.

Catalyst	Conv. (%)	Select. (%)	Product yields (mmol)				Initial pressure drop (MPa/min)
			MeOH	MF	DME	CO ₂	
Ni(CO) ₄ /CH ₃ OK	92.2	97.4	197.8	2.2	0.4	trace	-0.49
Ni(CH ₃ COO) ₂ /CH ₃ OK	79.4	75.0	108.9	16.3	1.7	0.2	-0.37
CuO/Cr ₂ O ₃ /CH ₃ OK ^{a)}	82.0	75.5	117.0	18.9	trace	0.1	-0.36

Reaction conditions: temperature = 373 K; initial pressure = 5.0 MPa (charged at 373 K); reaction time = 1 h
MeOH: methanol; MF: methyl formate; DME: dimethyl ether.

a) CuO/Cr₂O₃ was milled for 150 h.

在する CO_2 および H_2O によってアルカリアルコキシドが消費されるためであることが示された。

メタノール合成プロセスは、天然ガスを原料とし、メタンの水蒸気改質によって得られる合成ガスを原料としている。これには通常、2%程度の CO_2 が含まれる。一方、石炭のガス化によって得られる合成ガス(石炭ガス化ガス)には、ガス化方式や運転条件によっても異なるが、空気酸化加圧噴流床炉の場合には10%程度の CO_2 が含まれる[3]。したがって、Ni系および銅系複合触媒を上記工業プロセス等へ適用する場合には、原料ガス中の CO_2 を徹底的に除去すること、および、消費されたアルカリアルコキシドを反応器へ補充することが必要となる。あるいは、原料ガスに不純物として含まれる CO_2 および H_2O 量以上のアルカリアルコキシドを定常的に反応器へ供給して、常に反応系内に触媒として十分な量のアルカリアルコキシドを存在させることが必要である。いずれにせよ、アルカリアルコキシドの消費を前提としたプロセス設計が求められる。

実際、アルカリアルコキシドを触媒とするメタノールカルボニル化反応の工業プロセス(MF製造プロセス)では、原料のメタノールに1~3 wt.%のアルカリアルコキシドを混入させて、定常的にアルカリアルコキシドを反応器に供給している[4]。Ni系および銅系複合触媒を用いたプロセスを設計する際にも同様の処置が必要となる。

7-1-3 触媒の取り扱い性

本研究では、Ni系複合触媒中の酢酸ニッケルが反応中に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ に変換し、これが触媒活性種として作用することを明らかにした(第3章)。したがって、反応時の反応器内には高濃度の $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在する。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は極めて毒性が高く、また揮発性も高い(沸点315 K)。作業環境における $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の許容濃度は0.001 ppmであり[5]、取り扱いには細心の注意を必要とする。過去には、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とする工業プロセス(Reppe法: 不飽和炭化水素、 CO および H_2O からのカルボン酸製造)が存在したが、現在ではより安全な技術に取って替わられている[6, 7]。したがって、Ni系複合触媒を用いたプロセスを設計する場合には、触媒の漏洩や取り扱い等に配慮が必要であり、極めて高度な技術を必要とする。

一方、銅系複合触媒においては、このような触媒のハンドリングに関する問題は生じない。

7-2 新規触媒の開発の方向性

前節における検討結果を総合的に判断すると、Ni系複合触媒は、活性に優れるものの、触媒のハンドリングに問題があることが明らかである。これに対し、銅系複合触媒は、触媒活性ではNi系複合触媒にやや劣るものの、触媒の取り扱い易さの点ではNi系複合触媒に優れる。しかし、これらの触媒系の最大の問題は、アルカリアルコキシドの消費に起因する触媒劣化(活性低下)である。したがって、アルカリアルコキシドの機能を代替し、 CO_2 および H_2O によって消費または被毒されない物質を探索・開発する必要がある。

触媒の開発にあたっては、まず反応機構を解明し、それに基づいて検討、探索を進めることが重要である。7-1-1項で述べたように、Ni系および銅系複合触媒においては、アルカリアルコキシドがメタノールカルボニル化反応



を進行させ、Ni化合物あるいはCu化合物がMF水素化反応



を進行させて、メタノールが生成すると考えると、メタノールカルボニル化反応に有効な新規の触媒物質を、本研究で高活性を示したNi化合物あるいはCu化合物と組み合わせるという設計指針が得られる。

アルカリアルコキシド以外のメタノールカルボニル化触媒としては、これまでにBaO [8-10]や有機強塩基(DBU:ジアザビシクロウンデセン) [11]が検討されているが、触媒活性が低いこと、あるいは、アルカリアルコキシドと同様に CO_2 や H_2O に被毒されるという問題を有する。最近では、 CO_2 や H_2O に対して耐性をもつメタノールカルボニル化触媒として、担持CaO [12]、塩基性イオン交換樹脂 [13-15]、Ruカルボニル錯体 [16, 17]、Ptカルボニル錯体 [18]、KF/ZnO [19]、エポキシド/アミン系触媒 [20]が検討されている。現状では、報告されたメタノールカルボニル化触媒は、触媒活性においてアルカリアルコキシドに及ばず、また、 CO_2 や H_2O に対する耐性も十分とはいえない。例えば、イオン交換樹脂では、初期活性は比較的高いが、耐熱性が低いために樹脂の劣化が避けられないという問題を有する。

一方、MF水素化触媒としては、銅クロマイトあるいは金属銅が有効である。また、本研究で検討したNi系複合触媒上でのメタノール合成がMF水素化を経由するならば、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (あるいはその誘導体)もMF水素化反応に対して極めて有効と考えられるが、前節において述べたように、毒性が極めて高いため、取り扱いに格段の配慮を要することが問題となる。

第6章において検討したCuO/Cr₂O₃を用いた触媒系は、CuO/Cr₂O₃に長時間の摩砕処理を行うことによって、これまで高活性とされてきた銅クロマイトを用いた場合よりもはるかに高いメタノール合成活性を示した。また、長時間の摩砕処理が、CuO微粒子とCr₂O₃微粒子の接触部分の増大とCuO結晶の格子不整の増大をもたらすことを明らかにするとともに、これらの構造変化が反応活性点の量的な増大ならびに質的向上として、メタノール合成活性の増大に寄与していることが示唆された。したがって、MF水素化に対して高活性な触媒成分を調製するには、CuOとCr₂O₃の接触部(アンサンブル)を増やし

かつ格子不整を導入すればよい。例えば、銅クロマイト (CuCr_2O_4) が有する Cu-O-Cr 結合を、原子レベルの $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ 接触と考えることができるので、これを長時間摩砕して格子不整を導入すれば、高活性な触媒成分が得られることが期待される。

以上から、高活性、高耐久性を示すメタノールカルボニル化触媒を探索・開発し、これをメカノケミカルな手法を用いて調製した $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ あるいは銅クロマイトと組み合わせることによって、触媒寿命に優れ、環境に優しい (触媒の毒性が問題とならない) 触媒系を見いだすことが期待できる。

参考文献

- [1] R.G. Hermann, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinski, J. Catal., 56, 407 (1979).
- [2] M. Marchionna, L. Basini, A. Aragno, M. Lami and F. Ancillotti, J. Mol. Catal., 75 (1992) 147.
- [3] 大山聖一, 電力中央研究所報告 T91094 (1992).
- [4] 戸田恭三, 特開昭62-22744.
- [5] 日本産業衛生学会, 許容濃度の勧告 (1984).
- [6] 触媒学会編, 触媒講座4 反応機構決定法・錯体触媒, 講談社サイエンティフィク (1985).
- [7] 触媒学会編, 触媒講座9 工業触媒反応II, 講談社サイエンティフィク (1985).
- [8] 碇謙一, PETROTECH, 3, 715 (1980).
- [9] 丁野昌純, 山本忠嗣, 触媒, 23, 3 (1981).
- [10] 触媒学会編, C1ケミストリー, 講談社サイエンティフィク (1984).
- [11] 工藤清, 杉田信行, 竹崎嘉眞, 日本化学会誌, 457 (1977).
- [12] 江端秀司, 生駒太志, 米岡幹男, 岡本淳, 中村憲司, 特開平9-40610.
- [13] D.L. Smathers, U.S. Patent 4 100 360 (1978).
- [14] 江端秀司, 生駒太志, 米岡幹男, 岡本淳, 中村憲司, 特開平9-40609.
- [15] M.D. Girolamo, M. Lami, M. Marchionna, D. Sanfilippo, M. Andreoni, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, Catal. Lett., 38, 127 (1996).
- [16] G. Jenner, G. Bitsi, J. Mol. Catal., 45, 235 (1988).
- [17] S.J. Choi, J.S. Lee, Y.G. Kim, J. Mol. Catal., 85, L109 (1993).
- [18] R.A. Head, M.I. Tabb, J. Mol. Catal., 26, 149 (1984).
- [19] 生駒太志, 岡本淳, 米岡幹男, 江端秀司, 中村憲司, 特開平10-195019.
- [20] E. Gérard, H. Göts, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Montreux, Appl. Catal., 170, 297 (1998).

メタノールは、燃料として種々の利点を有することから、環境に優しいエネルギー源として注目されている。COとH₂からのメタノール合成は大きな発熱反応であるため、熱力学的には低温で迅速に反応を進行させることが、また、プロセス的には発生する反応熱を効率的に除去することが要求される。近年提案された低温液相メタノール合成は、液相を反応場とし、熱容量の大きな溶媒によって除熱を効果的に行うと共に、新規の高活性触媒によって低温反応を実現するものである。触媒としては、Ni化合物とアルカリアルコキシドからなる触媒系(Ni系複合触媒)およびCu化合物とアルカリアルコキシドからなる触媒系(銅系複合触媒)が報告されている。低温液相メタノール合成については、これまで、限られた条件において触媒活性が検討されているが、研究者によって触媒や反応条件が異なるため、その触媒特性は未だ十分には明らかにされていない。また、新規の高活性触媒を設計する上で重要な、触媒特性に対する触媒構成成分の影響、触媒寿命、反応機構および触媒活性種については不明な点が多い。

本研究では、低温液相メタノール合成プロセスの実現可能性を検討し、本反応に有効な触媒を設計することを目的として、代表的な触媒系について種々の反応条件下における触媒特性の評価と触媒のキャラクタリゼーションを行った。

第1章では、燃料としてのメタノールの利用およびメタノール合成技術の現状と課題について述べた。さらにメタノールの低温液相合成に関する既往の研究について概説し、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、まず、固体触媒のみを用いた効率的なメタノール合成を目的として、SiO₂担持遷移金属触媒およびCu/Zn/Cr触媒上でCO液相水素化反応を検討した。その結果、Cu/Zn/Cr、Rh/SiO₂およびPd/SiO₂が比較的良好な触媒活性を示すが、3%程度のメタノール収率を与えるに過ぎないことを明らかにした。

次に、VIII族金属系複合触媒を用いてメタノール合成を行い、Ni系複合触媒(NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂)が従来のメタノール合成プロセスの反応温度よりも遥かに低い温度(353~433 K)において選択的にメタノールを生成し、現行のメタノール合成プロセスと同等以上のメタノール合成速度(433 K, 5.0 MPaにおいて0.95 kg l⁻¹ h⁻¹)を示した。また、Ni系複合触媒へメタノールを添加した場合、添加メタノールは触媒活性に大きな影響を与えなかったが、メタノールの添加によって反応初期の誘導期が消失した。このことから、触媒反応サイクルを効率的に進行させるために適当量のメタノールが必要であることが示唆された。一方、Ni系複合触媒は、比較的短時間で活性低下を示した。これは、原料ガス中あるいは反応中に副生する微量のCO₂およびH₂Oによって、アルカリアルコキシドが消費されることに起因することが示唆された。

第3章では、低温液相メタノール合成に対して高活性を示したNi系複合触媒(NaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂)の活性成分および活性形態を明らかにするために、触媒の構成成分を単独あるいはいくつか組み合わせた触媒を用いた反応実験と反応前後の触媒のXAFS分析法によるキャラクタリゼーションを行った。また、活性種と推定された物質を触媒に用いてメタノール合成を行い、その活性をNaH/*tert*-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂

と比較検討した。その結果、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}$ を触媒に用いた場合には、いずれもメタノールを生成しないのに対し、 $\text{NaH}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用いた場合には、373~433 Kの範囲において選択的にメタノール合成が進行し、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と同程度のメタノール生成速度が得られることを見出した。このことから、 NaH によって還元あるいは活性化された $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 成分がメタノール生成に関与していることが示された。 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒のXAFS分析より、触媒中の $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は反応処理によって $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と金属 Ni 微粒子に変換すること、および、劣化触媒にも $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が存在することが明らかになった。また、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドの混合物 ($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$) を触媒に用いると、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ よりも高い活性で選択的にメタノールを生成することを見出した。これらの結果より、 $\text{NaH}/\text{tert-amyl alcohol}/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の活性 Ni 種は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ であり、本触媒系においては $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドがメタノール合成に関与すると結論した。

第4章では、第3章の結果を踏まえ、VI族およびVIII族の金属カルボニル (Cr , Mo , W , Ni の単核カルボニル) と CH_3OK から構成される触媒を用いて CO の液相水素化反応を行い、その触媒特性評価を行った。その結果、金属カルボニルは、単独では触媒活性を示さないが、 CH_3OK と組み合わせることによって、触媒活性が発現すること、特に、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と CH_3OK が共存する触媒系 ($\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$) では、特異的に高いメタノール合成活性が得られることを見出した。一方、 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{OK}$ のメタノール合成活性は、使用する CH_3OK 量によって著しく変化した。触媒活性に対する CH_3OK 濃度の依存性から、 CH_3OK はメタノールのカルボニル化触媒として作用するだけでなく、MF水素化反応の触媒活性種 (Ni 錯体) の生成に関与していることが示唆された。

第5章では、銅系酸化物とアルカリアルコキシドからなる触媒を用いた低温液相メタノール合成、アルカリアルコキシド触媒を用いたメタノールカルボニル化反応および銅クロマイト触媒を用いたMF水素化反応を行い、触媒特性に対する反応条件の影響を検討した。その結果、銅クロマイトと CH_3OK からなる触媒および CuO と Cr_2O_3 の物理混合物 ($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) と CH_3OK からなる触媒は、メタノール合成に対して高い活性を示すことを明らかにした。銅クロマイト/ CH_3OK 触媒を用い、メタノール合成に対する反応条件の影響を検討した結果、反応温度、充填圧力、原料ガスの H_2/CO 比の各条件が高いほど、また、銅クロマイト触媒の充填量が多いほど、メタノール合成活性が向上することを見出した。一方、反応実験によって、触媒活性が比較的短時間で低下すること、この活性劣化は Ni 系複合触媒の場合と同様に、触媒中のアルカリアルコキシド成分が反応中に副生する CO_2 や H_2O と反応して消費されることに起因すると推察された。

一方、MF水素化反応は、銅クロマイトのみを触媒として用いると443 K以上で進行したのに対し、銅クロマイトと CH_3OK が共存すると、373 Kにおいても迅速に反応が進行してメタノールを生成することを見出した。この結果より、銅クロマイト上におけるMF水素化反応は、 CH_3OK の存在によって著しく促進されることを示唆した。

第6章では、混合摩砕処理時間を種々変えて調製した $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ を CH_3OK と組み合わせた触媒系を用いてメタノール合成を行い、触媒活性に対する $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の摩砕処理時間の影響を検討した。また、種々の分析手法 (比表面積測定, XRD, HRTEMおよびXAFS)

を用いて、長時間の混合摩砕処理が $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ にもたらす構造変化を追跡した。その結果、 $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の摩砕処理時間とともにメタノール合成活性が増大することを見出した。これをもとに、実用性の高い新規の触媒成分として CuO と Cr_2O_3 の物理混合物 ($\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$) を用い、高活性な $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ を長時間の摩砕処理によって調製する方法を提案した。

$\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ のキャラクタリゼーションから、 $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ の長時間の混合摩砕処理は、 CuO 微粒子と Cr_2O_3 微粒子の接触部 (アンサンブル) を増加させるとともに、 CuO 微粒子の周辺部に格子不整をもたらし、 CuO 結晶の格子不整の増大が、反応活性点 (CuO と Cr_2O_3 の接触部) の量的な増大と質的な向上をもたらし、メタノール合成活性の増大に寄与することを示唆した。

また、 CuO と Cr_2O_3 の接触部の増大と CuO 結晶の格子不整の増大が、反応活性点 (CuO と Cr_2O_3 の接触部) の量的な増大と質的な向上をもたらし、メタノール合成活性の増大に寄与することを示唆した。

第7章では、低温液相メタノール合成に有効なNi系複合触媒および銅系複合触媒を実プロセスに適用する場合の問題点とその解決方を検討した。その結果、Ni系複合触媒は、活性に優れるものの、触媒の取り扱い易さに問題があるのに対し、銅系複合触媒は、触媒活性ではNi系複合触媒にやや劣るものの、触媒の取り扱い易さの点ではNi系複合触媒より遥かに優れることが明らかになった。また、これらの触媒系の最大の問題は活性劣化であり、これは原料ガス中に微量存在する CO_2 や反応過程で生成する水によるアルカリアルコキシドの消費に起因することを示し、 CO_2 および H_2O に対して耐性のあるアルカリアルコキシド代替物質の探索・開発の必要性を指摘した。したがって、高活性、高耐久性を示すメタノールカルボニル化触媒を探索・開発し、これとメカノケミカルな手法を用いて調製した $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ あるいは銅クロマイトを組み合わせることによって、触媒寿命に優れ、環境に優しい (触媒の毒性が問題とならない) 触媒系を見出すことが可能と考えられる。

以上の結果より、Ni系複合触媒および銅系複合触媒を用いたメタノール合成プロセスの可能性を評価し新規高活性触媒を設計するための知見を示すことができた。

謝 辞

本論文は、筆者が勤務する（財）電力中央研究所において実施した研究成果をとりまとめたものである。本研究の遂行ならびにとりまとめにあたっては多くの方々のご協力を戴いた。

本論文をまとめるにあたり、終始、懇切丁寧な御指導を賜りました北海道大学大学院工学研究科 竹澤暢恒教授に厚く感謝の意を表します。

また、本論文のとりまとめに対し、有益なご助言と御指導を賜りました北海道大学国学研究科 篠原邦夫教授、北海道大学エネルギー先端工学研究センター 千葉忠俊教授ならびに服部英教授に心より謝意を表します。

共同研究者として、有益な討論、ご助言を戴きました東京工業大学大学院総合理工学研究科 秋鹿研一教授、李恩淑博士ならびに電力中央研究所 岸田晴雄客員研究員に深く感謝いたします。

本研究の立ち上げにあたっては、（財）電力中央研究所 田中祀捷理事、植田清隆首席研究員および石川力雄上席研究員（現（株）テクノサービス）に多大なるご尽力を戴きました。ここに感謝の意を表します。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたって、終始激励を戴いた（財）電力中央研究所 石原義巳名誉研究顧問、朝倉一雄企画部長、藤田愼一大気科学部長ならびに坂田昌弘上席研究員に厚く御礼申し上げます。

また、実験の遂行にあたって多大なるご協力を戴きました（株）テクノサービス 古本雅士氏、高田純氏および福森進矢氏に心から感謝いたします。

