

学位論文題名

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

学位論文内容の要旨

メタノールは、環境に優しいエネルギー源として期待されている。高効率のメタノール製造を実現するためには、低温で迅速に反応を進行させると共に、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い、新規の高活性触媒 (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) あるいは Cu 化合物とアルカリアルコキシドからなる触媒系 (Cu 系複合触媒)) を用いて、一酸化炭素と水素よりメタノール合成を行うものである。これらの触媒系については、これまで触媒活性評価が行われているが、未だ報告は少なく、また、研究者により触媒組成や反応条件が異なっている。さらに、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に有効な触媒を設計することを目的として、種々の反応条件下における Ni 系および Cu 系複合触媒のメタノール合成特性の評価と触媒のキャラクタリゼーションを行い、触媒特性に対する構成成分の役割および触媒活性種を明らかにするとともに、高性能の要件を明らかにした。

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。また、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、液相メタノール合成を行った。その結果、Cu/Zn/Cr, Rh/SiO₂ および Pd/SiO₂ が良好な触媒活性を示すが、473 K, 3 時間の反応においてもメタノール収率は 3%程度に過ぎないことを明らかにした。これに対して、Ni 系複合触媒 (NaH/tert-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂) は、現行の気相メタノール合成プロセスの反応温度 (503~553 K) よりも遥かに低い温度 (353~433 K) において、高い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) を示すことを明らかにした。しかし、Ni 系複合触媒の活性は反応の進行と共に低下した。活性低下の要因を検討した結果、原料ガス中あるいは反応中に副生する微量の CO₂ や 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、高活性を示す 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、触媒構成成分の異なる条件で反応を、また、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析法により反応前後の触媒のキャラクタリゼーションを行った。その結果、NaH/Ni(CH₃COO)₂ 触媒を用いた場合には、Ni 系複合触媒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、NaHによって還元あるいは活性化されたNi(CH₃COO)₂成分がメタノール生成に関与することを明らかにした。また、XAFS分析より、Ni系複合触媒中のNi(CH₃COO)₂は反応処理によってNi(CO)₄と金属Ni微粒子に変換することを見出した。さらに、Ni(CO)₄とアルカリアルコキシドからなる触媒(Ni(CO)₄/CH₃OK)を用いてメタノール合成を行い、この触媒がNi系複合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を示した。これらの結果をもとに、Ni系複合触媒の活性Ni種はNi(CO)₄であり、Ni系複合触媒において、Ni(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ことを明らかにした。

第4章では、種々の金属カルボニル(Cr, Mo, W, Niの単核カルボニル)とCH₃OK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、その触媒特性を評価した。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、CH₃OKと組み合わせることによって、触媒活性を発現すること、特に、Ni(CO)₄とCH₃OKが共存する触媒系(Ni(CO)₄/CH₃OK)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。また、メタノール合成活性が、使用するCH₃OK量によって著しく変化することを見出し、そのCH₃OK濃度依存性から、CH₃OKは中間体であるギ酸メチルの生成過程、すなわち、メタノールのカルボニル化の触媒として作用するだけでなく、ギ酸メチルの水素化によるメタノール生成の触媒活性種(Ni錯体)の生成に関与することを示唆した。

第5章では、Cu系化合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、Cu系化合物として、銅クロマイトおよびCuOとCr₂O₃の物理混合物(CuO/Cr₂O₃)を用いた場合には、高いメタノール合成活性が得られることを明らかにした。銅クロマイト/CH₃OK触媒では、反応温度、充填圧力および原料ガスのH₂/CO比が高いほど、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。また、Ni系複合触媒の場合と同様に、アルカリアルコキシドの消費に起因する活性劣化が進行することを示した。

第6章では、CuO/Cr₂O₃をCH₃OK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CuO/Cr₂O₃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、X線回折(XRD)、高分解能透過型電子顕微鏡観察(HRTEM)およびXAFS)を用いて、CuO/Cr₂O₃に対する混合摩砕処理の影響を検討した。その結果、CuO/Cr₂O₃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、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を明らかにした。さらに、混合摩砕処理によって、CuO微粒子とCr₂O₃微粒子の接触部(アンサンブル)が増加するとともに、CuO微粒子の周辺部に格子不整が進行することを明らかにし、これらの構造変化がメタノール合成活性の増大に寄与することを示した。

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Cu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策を検討した。その結果、Ni系複合触媒は、活性に優れているが、触媒の取り扱い易さに問題があるのに対し、Cu系複合触媒は、触媒活性ではNi系複合触媒にやや劣るが、触媒の取り扱いの点では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、CO₂およびH₂Oに対して耐性を示すアルカリアルコキシド代替物質の探索・開発が必要であることを指摘した。また、高活性、高耐久性を示すメタノールカルボニル化触媒とメカノケミカルな手法を用いて調製したCuO/Cr₂O₃あるいは銅クロマイトを組み合わせることによって、触媒寿命および触媒の取り扱い

に優れた触媒系が期待されることを示した。

第8章では、本研究で得られた成果を要約した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 竹 澤 暢 恒
副 査 教 授 篠 原 邦 夫
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 服 部 英

学 位 論 文 題 名

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

メタノールは、環境に優しいエネルギー源として期待されている。高効率のメタノール製造を実現するためには、低温で迅速に反応を進行させるとともに、発生する反応熱を効率良く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、熱容量の大きな溶媒によって効果的に除熱を行い、新規な高活性触媒 (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) あるいは Cu 化合物とアルカリアルコキシドからなる触媒系 (Cu 系複合触媒)) を用いて一酸化炭素と水素よりメタノール合成を行うものである。これらの触媒系については、これまで活性評価が行われているが、未だ報告は少なく、また、研究者により触媒組成や反応条件が異なっている。さらに、触媒寿命、反応機構および触媒活性種についても不明な点が多い。

本論文は、低温液相メタノール合成に有効な触媒を設計することを目的として、種々の反応条件下において Ni 系および Cu 系複合触媒のメタノール合成特性の評価と触媒のキャラクタリゼーションを行ったもので、反応における構成成分の役割および触媒活性種を明らかにしている。

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技術の現状と課題について述べている。また、メタノールの低温液相合成に関する既往の研究を概説し、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第 2 章では、種々の担持金属触媒および Ni 系複合触媒 (NaH/tert-amyl alcohol/Ni(CH₃COO)₂) を用い、液相メタノール合成に対する触媒特性評価を行った結果について述べている。Ni 系複合触媒を用いると、現行の気相メタノール合成よりも遥かに低い温度 (353~433 K) で高いメタノール合成速度が得られることを明らかにしている。また、反応の進行と共に触媒劣化が進行することを見出し、触媒劣化が副生する微量の CO₂ や H₂O によるアルカリアルコキシドの消費に起因することを明らかにしている。

第 3 章では、Ni 系複合触媒の活性成分および活性形態を明らかにするために、触媒構成成分の

異なる条件で反応を、また、X線吸収微細構造 (XAFS) 分析法を用いて触媒のキャラクタリゼーションを行った結果を述べている。その結果、 $\text{NaH/Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 触媒を用いると Ni 系複合触媒と同程度のメタノール生成速度が得られることを明らかにしている。また、XAFS 分析より、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は反応中に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と金属 Ni 微粒子に変換することを見い出している。これらにもとづき、Ni 系複合触媒において、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とアルカリアルコキシドがメタノール合成に関与することを明らかにしている。

第4章では、種々の金属カルボニルと 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った結果について述べている。すなわち、金属カルボニルと CH_3OK を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ている。また、メタノール合成活性が、 CH_3OK 量によって著しく変化することを見い出し、その濃度依存性から、 CH_3OK は中間体であるギ酸メチルの生成過程、すなわち、メタノールのカルボニル化、の触媒として作用するだけではなく、ギ酸メチルの水素化によるメタノール生成過程にも関与することを明らかにしている。

第5章では、Cu 系化合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行い、触媒特性に対する反応条件の影響を検討している。その結果、Cu 系化合物として銅クロマイトおよび CuO と Cr_2O_3 の物理混合物 ($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) を用いた場合には、高いメタノール合成活性が得られることを見い出している。また、反応条件の影響を詳細に検討してメタノール合成の最適条件を明らかにしている。

第6章では、 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の粉碎処理時間の影響を検討している。また、種々の分析手法を用いて $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ に対する混合粉碎処理の影響を検討している。その結果、 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の粉碎処理時間とともにメタノール合成活性が顕著に増大することを見出している。また、この処理によって CuO 微粒子と Cr_2O_3 微粒子の接触部が増加すること、また、それに伴い CuO 微粒子の周辺部に格子不整が進行することを明らかにし、これらの構造変化がメタノール合成活性の増大に寄与することを示している。

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 Cu 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策を検討している。その結果、Cu 系複合触媒は、触媒活性において Ni 系複合触媒よりやや劣っているが、触媒の取り扱いの点において Ni 系複合触媒より遥かに優れることを明らかにしている。また、触媒の耐久性向上には、 CO_2 および H_2O に対して耐性を示すアルカリアルコキシド代替物質の探索および開発が必要であることを明らかにしている。

第8章では、本研究で得られた成果を要約している。

これを要するに、著者は Ni および Cu 複合触媒がメタノール低温合成に対して高い性能を示すことを明らかにするとともに、その作用機構を検討し、触媒構成成分の役割、触媒活性種、および、活性サイトの構造を明らかにしており、触媒工学および反応工学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。