酸化亜鉛-酸化クロム-銅系触媒の一酸化炭素転化, メタノール合成活性と触媒構造

(昭和44年5月6日受理)

内田 熙^{*1}・磯貝 宜雄^{*2}・大場 昌明^{*3}

酸化亜鉛-酸化クロム-銅系触媒の化学組成が $\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}$ (原子比)=1:1:0~7 の範囲にある試料について、常圧下の一酸化炭素転化および 150 kg/cm^2 下のメタノール合成活性を測定した。銅は常に銅-クロム化合物として加えられた。一方試料の比表面積、細孔容積の測定、活性測定後試料の酢酸アンモニウム水溶液室温処理による可溶性酸化亜鉛および銅の定量、X線回折図の測定、電子顕微鏡による観察等を行なって触媒構造に関する知見を求めた。

活性は添加銅の増加とともにはじめ急に、つづいてゆるやかに上昇した後次第に下降する。加えられたクロムは反応前試料でその一部が酸化亜鉛と化合し、反応後にはほとんど全部が亜鉛クロマイトに、一方銅の全部は金属銅になる。そして酸化亜鉛、亜鉛クロマイト、銅の3者は比較的良好に分散する。単位表面積あたりの触媒比活性は一酸化炭素転化反応で反応温度が高い場合銅含量の中間領域で一定になり、後急に上昇するが、低温ならびにメタノール合成反応ではこの領域でもゆるやかに上昇する。この領域では試料の細孔径は著しく小さい ($30\sim40 \text{ \AA}$) ので、比活性の傾向は細孔内物質拡散を考慮して説明される。この系の触媒の性能向上への手段が示唆された。

1 緒 言

酸化亜鉛-酸化クロム-銅系触媒のメタノール合成活性とそれに関連する製法、化学組成および触媒の構造因子等についてはすでに荻野¹⁾、浅川²⁾、岩淵³⁾によって報告されて、それぞれ有用な知見が得られた。ここではこの系のある系列の触媒についてその一酸化炭素転化活性に重点をおき、あわせてメタノール合成活性をも考慮に入れながら、それらと構造因子との関係を求めてより詳細な測定を行なった。その結果若干の知見を加えることができたのでここに報告する。

2 実験方法

酸化亜鉛:酸化クロム比を一定 (Zn/Cr 原子比=1) に保ちながら銅添加量を変えた一連の触媒を作り、それぞれについて一酸化炭素転化、メタノール合成の活性を測定した。一方各試料について比表面積測定、活性測定後試料について多孔性に関する構造測定、酢酸アンモニウム水溶液処理による溶出酸化亜鉛と銅の定量等を行ない、さらに活性測定前後の試料についてX線回折図測定、電子顕微鏡による観察等も行なった。

2.1 触 媒

既報¹⁾の方法に浅川²⁾、岩淵³⁾の方法を加えて作った。すなわち酸化銅粉末 (市販品, EP) を無水クロム酸 (EP) 水溶液に加えてよくかきまぜたものに酸化亜鉛粉末 (P) を加え、ニードラーによって捏和してペーストとする。これをガラス板上にひろげ、室温で乾燥した。得られた乾燥ケーキを砕いて径 $1\sim2 \text{ mm}$ の篩分をとって活性測定に用いた。この製法で酸化銅粉末は Cr/Cu 比が2までは容易に無水クロム酸水溶液に溶ける。これより低い場合は酸化銅粉末の懸濁液を室温で10時間かきまぜた後酸化亜

鉛を加えた。このかきまぜ操作により酸化銅は無水クロム酸と反応して銅クロム化合物粉末の懸濁液となる²⁾ものである。触媒試料について亜鉛、クロム、銅をそれぞれ定量してその化学組成を求めた。これを表1に示す。

表1 試料の化学組成と比表面積

触 媒 (No.)	$\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}$ (原子比)	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ (原子比)	比表面積 (m^2/g)	
			乾燥試料	250°C 還元後試料
1	1:1.0:0	0	2.5	63
2	1:1.04:0.04	0.019	—	—
3	1:1.12:0.12	0.054	4.8	68
4	1:1.03:0.29	0.125	3.5	72
5	1:1.15:0.5	0.23	13.8	92
6	1:1.18:0.73	0.25	9.2	99
7	1:1.16:1.07	0.33	12.1	105
8	1:1.20:1.95	0.47	18.7	71
9	1:1.05:4.22	0.67	—	—
10	1:1.12:5.06	0.705	—	—
11	1:1.03:6.92	0.77	—	—

2.2 活 性

上記の触媒試料をそのまま活性測定用反応炉に充填すると、その触媒層容積は反応によって10%程度減少する。そこでこれを避けるため別の炉で $2 \text{ H}_2-1 \text{ CO}$ ガス気流中 250°C で3時間予備処理したものを反応炉に充填した。測定装置、方法等はいずれも既報^{4,5)}のとおりである。一酸化炭素転化活性 (以下A) 測定には触媒 10 ml 、メタノール合成活性 (B) 測定には 5 ml を用い、その反応条件はそれぞれ次のとおりである。圧力: $P_A=1 \text{ atm}$, $P_B=150 \text{ kg/cm}^2 \text{ gauge}$, 原料ガス組成: $(\text{H}_2/\text{CO})_A=(\text{H}_2/\text{CO})_B=2$, 原料ガス流速: $(SV)_A=500 \text{ hr}^{-1}$, $(SV)_B=1\times10^4 \text{ hr}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ モル比: $n_A=3$, 反応温度: $t_A=130\sim430^\circ\text{C}$, $t_B=250\sim330^\circ\text{C}$ 。いずれの場合も反応初期に得られる活性は容易に低下しやすいので、Aでは 400°C , 2時間, Bでは 360°C , 2時間それぞれ上記の条件下で反応を行なってほぼ定常的な活性が得られた後に測定に移った。測定終了後試料をとり出して秤量し、これより反応中触媒層の層密度 (ρ_b) を求めた。

2.3 触 媒 構 造

触媒試料について比表面積、全細孔容積を測定し、あわせて結

*1 Hiroshi UCHIDA 現在名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市中千種区不老町。

*2 Norio ISOGAI 現在日本瓦斯化学工業(株)新潟研究所: 新潟市榎町。

*3 Masaaki OBA 東京工業試験所第6部: 東京都目黒区三田。

1) Y. Ogino, M. Oba, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 358 (1960).

2) 浅川一雄, 磯貝宜雄, 倉石迪夫, 触媒, 4, 375 (1962).

3) 岩淵信一, 寺尾 巖, 宇田昭弘, 倉石迪夫, 触媒, 4, 379 (1962).

4) H. Uchida, N. Isogai, M. Oba, T. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1981 (1967).

5) H. Uchida, M. Oba, M. Araki, *ibid.*, 38, 1993 (1965).

晶構造、微粉末の形状に関して知見を求めた。比表面積 (S) 測定は -196°C における窒素の吸着等温線に BET 式を適用して行ない、全細孔容積 (V_{po}) は試料 1 g について測定した水銀置換容積 (V_{Hg}) とヘリウム置換容積 (V_{He}) との差から算出した。結晶構造に関しては粉末法による X 線回折図 (ニッケルフィルターを通した $\text{CuK}\alpha$ 線使用) に基づいて知見を求めた。回折装置にはガイガーフレックス D-3 F 型を用いた。さらに触媒微粉末の形状を電子顕微鏡 (JEM-6 型) 下に観察した。この時試料には触媒粒をメノウ乳鉢ですりつぶしたものを用いた。

2.4 酢酸アンモニウム水溶液可溶性成分

Osborn⁹⁾ が亜鉛粉末中の酸化亜鉛を定量した方法にならって一酸化炭素転化活性測定に使用後の試料を酢酸アンモニウム水溶液で処理した。このとき酸化亜鉛とともに銅、酸化銅も溶ける。試料 2 g を酢酸アンモニウム 30 g を含む溶液 100 ml に加えて室温で 8 時間放置、液中の亜鉛、銅イオンを定量して、溶出酸化亜鉛、銅 (+ 酸化銅) の量を求めた。また溶解残分についてその亜鉛、クロム、銅含量を定量した。

3 実験結果

3.1 触媒活性

3.1.1 一酸化炭素転化活性 結果を図 1, 2 に示す。酸化亜鉛-酸化クロム触媒の活性は、普通用いられている酸化鉄-酸化クロム触媒に比べて低いが、これに銅を添加するとその量はたとえ極めて少なくても活性は著しく増大する。そしてある添加量 (この場合 $\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}=1:1:0.3$) まで活性は増大しつづけるが、それ以上ではやや低下する傾向がある。

3.1.2 メタノール合成活性 結果を図 3 に示す。すでに報告された^{1,2,9)} ように銅には顕著な促進作用がある。本結果ではその活性はある銅添加量 ($\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}=1:1:1\sim 2$) で最高値をとりその後やや低下する傾向を示す。銅添加により副生成物中メチルエーテル、*i*-ブタノールはわずかに増加したが、その他のものは

図 1 一酸化炭素転化活性

原料ガス $2\text{H}_2+1\text{CO}$, ガス流速 (SV) 500 hr^{-1} , $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3$
 $\times$: 触媒 No. 1, $\circ$: No. 2, $\triangle$: No. 3, $\square$: No. 4, $\diamond$: No. 5, $\bullet$: No. 6

図 2 一酸化炭素転化活性

$\times$: 触媒 No. 7, $\circ$: No. 8, $\triangle$: No. 9, $\square$: No. 10, $\diamond$: No. 11

図 3 メタノール合成活性

原料ガス $2\text{H}_2+1\text{CO}$, ガス流速 (SV) $1 \times 10^4\text{ hr}^{-1}$, 圧力 $150\text{ kg/cm}^2\text{ gauge}$
 $\bullet$: 触媒 No. 1, $\times$: No. 2, $\square$: No. 3, $\boxtimes$: No. 4, $\circ$: No. 5, $\oplus$: No. 6,
 $\odot$: No. 7, $\triangle$: No. 8, $\oplus$: No. 9

ほとんど変わらなかった*4。

3.1.3 触媒層密度 以上一定容積触媒層についてその活性を比較した。ここに触媒層密度 (ρ_b) を考慮すれば一定重量触媒層についての活性に換算できる。 ρ_b は図 4 に示すように $\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}=1:1:0.3\sim 0.7$ の間で極大値をとる。

3.2 触媒構造

3.2.1 比表面積 比表面積 (S) は乾燥ケーキ試料では小さく、その試料間では銅含量とともに大きくなる。予備還元処理 (250

*4 副生成物中、水、メチルエーテル、蟻酸メチル、*i*-ブタノール、ホルムアルデヒドはたとえば、触媒 No. 1 (350°C) でそれぞれ 7.8, 0.53, 0.43, 0, 0.03 (wt%), 触媒 No. 5 (360°C) で 7.2, 1.05, 0.40, 0.61, 0.01, 触媒 No. 7 (360°C) で 10.3, 0.98, 0.18, 1.15, 0.02 であった。

図 4 触媒比表面積と層密度

○: 一酸化炭素転化活性測定後の比表面積, △: メタノール合成活性測定後の比表面積

℃) により S は著しく増加し(表 1), 活性測定後にはさらに大きくなる(図 4)。一酸化炭素転化あるいはメタノール合成に使用した後の試料の間では, 後者の方がその比表面積はいくらか小さい。ただし比表面積が特に大きい試料の間では差はほとんどない。いずれの場合も比表面積は $\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}=1:1:0.7$ で極大値に達する。

3・2・2 全細孔容積, 平均細孔径, 粒子径等 図 5, 6 に示すように, ヘリウム置換容積は銅添加量によってわずかに変わるにすぎないが, 水銀置換容積は大きく変わって $\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Cu}=1:1:0.7 \sim 1.0$ の組成範囲で極小値を示す。その結果全細孔容積ならびに多孔度 ($V_{\text{po}}/V_{\text{Hg}}$) はこの範囲で極小となる。細孔が円筒形であるとして求めた平均細孔径 $\bar{d}_{\text{po}} (=4V_{\text{po}}/S)$ もこの範囲で極小値をとり, しかもその値は極めて小さい (30~40 Å)。粒子が球または立方形であるとして計算した平均粒子径 $\bar{d}_{\text{pa}} (=6/\rho_t S$,

図 5 触媒の水銀, ヘリウム置換容積と全細孔容積

○: 水銀置換容積, △: ヘリウム置換容積, □: 全細孔容積

図 6 触媒の平均細孔径, 平均粒子径と多孔度

△: 平均細孔径, ○: 平均粒子径

ただし $\rho_t = 1/V_{\text{He}}$ もまた上記の組成範囲で極小値をとるが, $\bar{d}_{\text{po}}$ が組成によって変わるほどには変化しない。

3・2・3 X 線回折図 Debye-Scherrer 図を図 7 に例示する。まず乾燥ケーキ試料による回折図について述べる。触媒 No. 1 による回折図は複雑であって, ヒドロキソクロム酸亜鉛 $\text{I}_\beta [\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ に帰属される比較的鋭い回折線(ただし上記 I_β の強い線の全部が現われるわけではない。例えば (102) 面によるものは認められない)の外に重クロム酸亜鉛によると考えられる⁷⁾ 回折線および多くの帰属不明の線が現われる。ヒドロキソクロム酸亜鉛 $\text{II}_\beta [\text{ZnCrO}_4 \cdot 2.5\text{Zn}(\text{OH})_2]$ による回折線は認められなかった。この試料は主として上記 I_β よりなり, 若干の重クロム酸亜鉛を含むものと考えられる。

少量の酸化銅を添加した試料 (No. 3) 触媒では, 新たに 2θ (θ はブラッグ角) = 10, 27, 53° にあたる回折線が現われる (図 7-A に矢印で示す)。酸化銅添加量を増した触媒 No. 4 では $2\theta = 10^\circ$ の回折線が二つに分れ, 同時に新しい回折線が一層多くなる一方, 触媒 No. 1 で認められた回折線が次第に弱くかつひろがってくる (図 7-B)。そして触媒 No. 7 では重クロム酸亜鉛に帰せられた回折線が消え (図 7-C)^{*5}, さらに触媒 No. 8 では上記 I_β による回折線も消えて, かわりに酸化銅による回折線が現われる (図 7-D, 矢印で示す)。

活性 (一酸化炭素転化) 測定後試料を通じて現われる回折線は表 2 に示すように酸化亜鉛, 亜鉛クロマイト, 銅によるものであって, 銅クロマイトによるものはまったく認められない (2), (3) に一致)。そして亜鉛クロマイトの回折線は多少ともひろがり, そのピークにあたる θ の値から計算した格子定数は, 表 2 に示すように, 文献値 (8.32, 8.20 Å)⁸⁾ より大きく, しかも銅含量と

7) 川村雅男, 入江恒夫, 白石達夫, 徳永勝義, 工化, 60, 162 (1957)。

*5 図 7-C は岩淵ら⁸⁾ の同じ組成のものに似ているが, 完全には一致しなかった。

8) A. S. T. M. Special Tech. Publ. 48-L, The X-ray powder data file, 1962。

図7 X線回折図

A-D は乾燥試料, A: 触媒 No.3, B: No.4, C: No.6, D: No.8, E: No.7 の酢酸アンモニウム液処理残渣

表2 活性(一酸化炭素転化)測定後試料のX線回折線と亜鉛クロマイトの格子定数(a)

触媒 No.	回折線	a (Å)
1	Z ^{a)} + S ^{b)}	8.393
3	Z + S	8.418
4	Z(w) + S	8.430
5	Z(vw) + S + Cu(w)	8.424
6	S + Cu	8.433
7	S(w) + Cu	8.432
8	S(vw) + Cu	8.442

a) Z = ZnO

b) S = ZnCr₂O₄ スピネル

ともに増大する傾向がある。なお亜鉛クロマイトのこのような回折図(正規の亜鉛クロマイトより面間隔が大きく、その回折線はひろがっているもの、入江⁹⁾はこれを与える亜鉛クロマイトをR構造と名付けた)は酸化亜鉛、無水クロム酸より作った酸化亜鉛-酸化クロム触媒を比較的低温でグロー現象を避けながら還元すれば生成する^{9,10)}もので、いわゆるR構造が酸化亜鉛-酸化クロ

ム-銅系触媒の高活性に直接寄与するものとは考えられない。酸化亜鉛による回折線は銅含量を増すと次第にひろがって、触媒 No. 4 では認められなくなる。他方銅による回折線は銅含量が多い試料(触媒 No. 5 以上)でのみ現われる。ただし 250°C 還元後試料では触媒 No. 6 ではじめて現われた。

3.2.4 電子顕微鏡像 乾燥試料の電子顕微鏡像は、触媒 No. 1 ではよく成長した結晶を示す。この結晶にはヒドロキシクロム酸亜鉛 I_β に特有な薄層¹⁰⁾のほか比較的厚いものがあり、このものは多層クロム酸亜鉛であろう(図 8-A)。酸化銅を添加するとその量がわずか(たとえば触媒 No. 2)でも結晶の輪郭がぼやけ、そのごく一部が不定形粒子に分れる(図 8-B)。そして酸化銅添加量を増すと粒子は大きくなるとともにその割合を増し、例えば触媒 No. 7 では大きさ数千 Å の不定形粒子が試料の大部分を占めるようになる(図 8-C)。ここに酸化銅+無水クロム酸水溶液(Cu:Cr=1:1)からの反応生成物(クロム酸銅)⁹⁾は薄層結晶をなす(図 8-D)ので、不定形粒子はこのものではない。

活性(メタノール合成)測定後試料について、まず触媒 No. 1 の像を図 8-E に示す。酸化亜鉛-酸化クロム系触媒の場合についてすでに報告¹⁰⁾したように、薄層結晶はもとの輪郭を保ちながらその内に多数の径 50 Å 程度の小粒子を生じ、これら小粒子は芋虫状につらなる。触媒 No. 2 ではその形状、大きさは触媒 No. 1 に比べてははっきりとは変わらない(図 8-F)が、銅添加量が多い触媒 No. 7 ではその薄層はこの像では識別できないほどに小さい微粒子に細分される(図 8-G)。ただしこの時乾燥試料で不定形粒子であったものも同様に細分されたかどうかは、この像からはまだわからない。

3.2.5 酢酸アンモニウム水溶液処理 一酸化炭素転化活性測定後試料について行なった結果を表3に示す。試料を通じて、酸化亜鉛の約 1/2^{*6)}と銅のほとんど全部が溶け、残分の Zn:Cr 原子比は2に近い。このことは残分が主として亜鉛クロマイトよりなることを示す。実際例えば触媒 No. 7 の残分のX線回折図(図 7-E)では亜鉛クロマイトのひろがった回折線が認められるだけである。またこの残分の電子顕微鏡像(図 8-H)を処理前の試料の像(図 8-G、ただしメタノール合成活性測定後試料)と比較すると、微粒子集合体は処理により薄くはなったが、その骨格(主として亜鉛クロマイトよりなる)は保たれている。この集合体内に酸化亜鉛、銅が顕著に偏在すると、処理によって隙間が多くできて集合体が崩壊することになるが、そのようなことは認められなかった。

クロムを銅-クロム化合物として加えた試料でも、触媒 No. 1

表3 酢酸アンモニウム水溶液処理による酸化亜鉛、銅の溶出割合と溶出残渣の組成

触媒 (No.)	溶出割合		残渣の組成 (Zn:Cr:Cu) 原子比
	ZnO	Cu	
1	0.448	0	1:1.86:0
3	0.476	0.975	1:2.12:0.005
5	0.493	0.979	1:2.26:0.02
6	0.467	0.955	1:2.20:0.03
7	0.476	1.00	1:2.21:0
8	0.513	0.990	1:2.46:0.03

*6) このことは上記 I_β の外に Cr/Zn 比がより高い亜鉛クロム化合物(たとえば重クロム酸亜鉛)が生成したことを確かめるものである。何故ならば I_β だけであれば酸化亜鉛の 3/4 がとけるはずであるから。

9) 入江恒夫, 白石達夫, 日化, 80, 107 (1959).

10) H. Uchida, M. Oba, M. Araki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 1993 (1965).

図 8 電子顕微鏡像

A: 触媒 No.1 乾燥試料, B: No.3 乾燥試料, C: No.7 乾燥試料, D: Cu:Cr=1:1 乾燥試料, E: No.1 活性測定後試料, F: No.3 活性測定後試料, G: No.7 活性測定後試料, H: G 試料の酢酸アンモニウム液処理残渣

と同様に溶出酸化亜鉛の割合はほぼ不変に 0.5 に保たれた。このことは次のように解釈される。活性測定後各試料を通じクロムのほとんど全部が酸化亜鉛と結合して亜鉛クロマイトとなり、クロム-銅化合物は消失する。このクロムおよび銅の移動の過程は、乾燥試料ではじめに添加した銅-クロム化合物そのものの回折線が認められないことから明かなように、還元前すでにかなり進行しているものであろう。このことは岩淵ら⁸⁾がすでに指摘した。そしてこの過程は還元により銅が遊離されるにしたがって一層完全なものになると思われる。

表 3 をさらに詳しく検討すると、触媒の Cu/Zn (あるいは Cu/Cr) 原子比が大きくなるにしたがって溶出酸化亜鉛の割合は次第に増し、同時に残分の Cr/Zn 原子比もいくぶん大きくなる。このことは銅含量を増すにしたがって試料中に銅に富む部分 (電子顕微鏡像では不定形、塊状粒子) が偏在するようになり、上述の酸化クロムの酸化亜鉛への移動を妨げることを示すものであろう。このため還元後試料中に結合しない酸化亜鉛および酸化クロム (酢酸アンモニウム液に不溶) 量を増して、溶出酸化亜鉛の割合ならびに残分中の Cr/Zn 比を増すようになる。

4 考 察

4.1 触媒活性

各触媒間の定量的な活性の比較を一酸化炭素転化, メタノール合成それぞれの反応速度式における速度定数 (以下 k_e , k_m) によって行なう。速度定数はそれぞれ (1)⁴⁾, (2)¹¹⁾ 式により計算され、一方 (1), (2) 式はそれぞれ (3)¹²⁾, (4)¹¹⁾ の反応速度式に基づいて誘導された。

$$k_e (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{ml} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}) = \frac{(1+na)SV_0}{273R} \int_0^y \frac{dy}{\left(\frac{n-y}{2+y}\right)^{1/2} \left[1-y-\frac{y}{K}\left(\frac{2+y}{n-y}\right)\right]} \quad (1)$$

11) H. Uchida, Y. Ogino, *ibid.*, 31, 45 (1958).

12) N. V. Kul'kova, M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 695 (1949).

$$k_m (\text{mol} \cdot \text{at}^{-2.1} \cdot \text{ml} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}) = \frac{SV_0}{273R} \times \int_0^z \frac{\left[\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2 \frac{4P^3 \{1 + (1-m)z\} (m/2-z)}{(1+n)^3} \right]^{0.3} dz}{(1+2z)^2 \left[\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2 \frac{4P^3 \{1 + (1-m)z\} (m/2-z)}{(1+n)^3} - \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} P_2/K \right]} \quad (2)$$

ただし a は導入原料ガス ($\text{H}_2 + \text{CO}$) 中一酸化炭素モル分率 (本実験では $(1-a)/a=2$), n は $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ モル比 (3), SV_0 は導入原料ガス空間速度 ($500, 1 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$), y は一酸化炭素転化率 (モル分率), γ は成分の活動度係数, P は全圧, m は H_2/CO モル比, z は出口ガス中メタノール濃度 (モル分率), K は各反応の平衡定数, R はガス定数。

$$r_c = k \left[p_{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} - \frac{p_{\text{CO}_2}}{K} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

$$r_m = k \{ (f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2)^{0.7} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} (f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2})^{-0.3}/K \} \quad (4)$$

ただし p は各成分の分圧, f は各成分のフガシィ。

一酸化炭素転化については 140, 180°C, メタノール合成については 250, 280°C における k_e , k_m (k_{e140} , k_{e180} および k_{m250} , k_{m280}) の値を Cu/(Zn+Cr+Cu) 原子比に対してプロットすると図 9 の曲線 I-N が得られる。 k は一般に銅含量の極めて少ない間はこの量とともに急に増加、後にこの増加の傾向はゆるやかになって平らになり、一層高い銅含量では低下しはじめる。 k_{e180} では酸化亜鉛-銅系触媒の活性 (最高 $70 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{ml} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$)⁴⁾ よりもいくらか高い値 ($80 \sim 90 \times 10^{-8}$) が得られた。 k_m ではその最高活性 ($k_{m280} = 10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-2.1} \cdot \text{ml} \cdot \text{cat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$) でも、岩淵ら⁸⁾ が硝酸銅水溶液とカセイソーダ水溶液とから作った水酸化銅沈殿を原料とし、同様に作ったもの ($k_{m280} = 25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-2.1} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$, ただし Zn:Cr:Cu=3:1:3) に比べると低い。

k_e のアレニウスプロットを図 10 に例示する。触媒 No. 1, No. 2, No. 10, 11 では図の温度範囲内でプロットはほぼ直線となるが、その他の触媒では高温において屈曲してその傾きが小さくなる。低温の直線部から求めたみかけの活性化熱 (E_e) を表 4

図 9 速度定数と触媒組成

○: k_{c180} , ●: k_{c140} , △: k_{m280} , ▲: k_{m240}

図 10 アレニウスプロット

●: 触媒 No. 4, ○: No. 5, △: No. 8, □: No. 10

表 4 反応のみかけの活性化熱

触 媒 (No.)	$E_a^{a)}$ (kcal/mol)	$E_m^{b)}$ (kcal/mol)
1	22.4	23.4
2	10.1	18.9
3	12.7	19.2
4	11.4	17.4
5	11.4	19.5
6	11.0	19.5
7	9.9	19.3
8	14.9	19.6
9	14.9	19.7
10	12.2	—
11	13.4	—

a) 一酸化炭素転化反応のみかけの活性化熱
b) メタノール合成反応のみかけの活性化熱

に示す。 E_a は少量の銅を含む触媒 No. 2 ですでに著しく低下するが、含量が増えてもはや著しくは変わらない。 k_m のアレニウスプロットは比較的広い温度範囲にわたってほぼ直線となり、これから求めたみかけの活性化熱(E_m , 表 4)は銅含量に対して E_a におけると同様な傾向を示す。しかし E_m 低下の程度は E_a に比べると少ない。

4.2 触媒比活性

本測定条件下で触媒全表面が一樣に反応にあずかるものと便宜

的に仮定して、触媒単位表面積当りの活性、すなわち比活性(k')を(5)式によって計算する。

$$k = k' \rho_b S \quad (5)$$

ただし ρ_b は触媒層密度, S は触媒比表面積 (m^2/g)。 k_{c140} , k_{c180} および k_{m250} , k_{m280} から求めた k' をそれぞれ $Cu/(Zn+Cr+Cu)$ 比に対してプロットして図 11, 12 に示す。 k'_{c180} , k'_{m280} とともに $Cu/(Zn+Cr+Cu)$ 比とともにはじめは急に増加するが、この比の値が 0.05 を超えるとその傾向はゆるくなる。特に k'_{c180} では比較的広い銅含量中間域でこの値が一定に保れる。そしてこの比が 0.35 を超えると、いずれも再び急に増加する。 k'_{c180} を銅含量が多くてこの値が高いもの同志の間で酸化亜鉛-銅系触媒と比較すると、酸化亜鉛-銅系触媒の方が著しく高い。例えば酸化亜鉛-銅系触媒で Cu/Zn 比 0.4 以上の値は $10 \sim 16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ ⁴⁾, 酸化亜鉛-酸化クロム-銅系触媒の $Zn:Cr:Cu=1:1:7$ のもので 2.2×10^{-3} 。

図 11 一酸化炭素転化比活性と触媒組成

○: k'_{c140} , △: k'_{c180}

図 12 メタノール合成比活性と触媒組成

○: k'_{m250} , △: k'_{m280}

反応温度を変えた場合 k' と k'_m とはやや異なる挙動を示す。すなわち k'_{c140} は上記の銅含量中間域において一定に保たれずにむしろ単調に増加するが、 k'_m (k'_{m250} , k'_{m280}) の両プロットは同様にゆるく上昇する。このことは次のように説明される。ここで k' を求めるに当って (5) 式を仮定したが、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ 比=0.1~0.4 の範囲にあって、その $\bar{d}_{po}$ が 30~50 Å にある触媒にはこの式は必ずしも適用できない。このような触媒では細孔内物質拡散が妨げられて、触媒表面の一部だけが反応にあずかるものかも知れないからである。その時 k' の実際の値はより大きくなるはずである。そこで本来の k' は $\bar{d}_{po}$ がかなり大きい ($\bar{d}_{po}=100$ Å) 触媒 (触媒 No. 2 と No. 8) についての k' の値を結んだ直線 (図 11, 12 の点線) で近似されるものと考えことにする。そうすると実線と点線との違いは細孔内拡散によることになる。この違いは反応速度が大きい k'_{c180} で、これがより小さい k'_{c140} よりも大きく現われて、 k'_{c180} , k'_{c140} 両プロット間の差を生じたものであろう。 k'_m の場合両プロットとも中間銅含量域でゆるやかに上昇してその間に差がないのは、この時のメタノール合成速度が前述の一酸化炭素転化速度に比べて小さくて細孔内拡散の影響を受けることがより少ないためと考えられる。以上の考えはアレニウスプロットにおける傾向にも矛盾しない。

なお触媒 No. 1, No. 2 間の急な比活性上昇は、主として銅活性中心による E の低下に、また触媒 No. 2 以後は E はほぼ一定であるので、銅含量増加に伴う本来の k' の増加は主として銅活性中心の数の増加に、それぞれ帰せられるであろう。

4.3 触媒性能向上への手段

銅添加による比表面積の変化は、X線回折、電子顕微鏡による知見に基づいて次のように説明できる。ヒドロキシクロム酸亜鉛 I_β +重クロム酸亜鉛よりなる触媒 No. 1 の乾燥試料が還元により比表面積を著しく増加するのは、これらの大きな層状結晶をなしていたものが還元されると酸化亜鉛、亜鉛クロマイト混合物よりなる径 50 Å 程度の小粒子が連なったものの集積体になるから

である (酸化クロムの比表面積増大作用)。酸化銅を添加すると、まず層状結晶の一部が崩れ、後には酸化銅が主体である不定形粒子を生ずる。そのため乾燥試料においてすでにその比表面積を増加するが、その程度はまだそれほど大きくはない。還元すると微細銅粒子を析出し、これに伴って酸化亜鉛、亜鉛クロマイトの粒子成長が妨げられて比表面積を著しく増加する。他方銅含量が著しく大きくなると銅粒子が互に焼結、粒子成長して比表面積を減少するに至る。

前述のように、 k が (5) 式にしたがって k' , ρ_b , S の積として与えられるのは銅含量の両端領域で $\bar{d}_{po}$ が比較的大きい時のみであって、その中間領域では k は $\bar{d}_{po}$ にも関連した。ここに大きい ρ_b は (5) 式にしたがえば大きい S とともに高い k への因子となるが、他方大きい ρ_b は小さい V_{Hg} , したがって小さい V_{po} (V_{H_2} は全領域を通じてあまり変わらないので) を生じ、大きい S と相まって小さい $\bar{d}_{po}$ を与えて k をかえて小さくすることになる。そしてこの傾向は実用的な大きさの触媒粒では一層著しくなる。したがって中間領域の範囲で S を適当な大きさに保つよう留意しながら $\rho_b \rightarrow$ 小, $V_{po} \rightarrow$ 大とする何らかの実用触媒製造上の手段を講ずれば、 k を一層高くすることも可能であろう。

なお銅含量の中間領域における ρ_b の大きい値は乾燥試料ですでに顕著に現われるので、クロム-銅化合物を含むヒドロキシクロム酸亜鉛 I_β , 重クロム酸亜鉛結晶の凝集状態に主として起因するものであろうが、本実験結果からだけでははっきりしたことはまだわからない。

銅含量が多くて k' が大きい触媒でかえて k が低下する傾向があるのは主として比表面積の減少に帰せられる。したがってこの範囲の銅含量のものについて比表面積の増大を図れば k を増大できるはずである。がこの手段はすでに酸化クロムを含んで比表面積がかなり大きい本研究の触媒に対しては、 k' が著しく大きく一方比表面積が著しく小さい酸化亜鉛-銅系触媒に対するほどにはその効果を期待できないであろう。