

学 位 論 文 題 名

金属触媒上における二酸化炭素水素化反応の機構に関する研究

学位論文内容の要旨

CO₂ を水素化し、有用な物質に変換する反応は、近年問題となっている地球温暖化への対策、あるいは CO₂ を炭素資源として再利用する方法として注目されている。また、この反応は、不活性分子の活性化という触媒化学の観点からも興味を持たれている。この反応の中でも CO₂ メタン化、CO₂ からのメタノール合成および水性ガス転換逆反応については、既にある程度の活性を示す触媒が見出されており、これらの反応は CO₂ の再資源化には有用であると考えられている。CO₂ からのメタンおよびメタノール合成については、触媒の種類によって CO 水素化よりも、迅速にまた選択的に進行することが知られている。しかし、これらの違いについては反応機構上未だに不明な点が多い。また、水性ガス転換逆反応についても種々の機構が提案されており、議論のあるところである。触媒性能をさらに向上させるためにはこれらの機構の詳細を明らかにすることが重要である。

本論文では、種々の金属触媒上で CO₂ メタン化、CO₂ からのメタノール合成および水性ガス転換逆反応を行い、反応中に生成する吸着種の状態とその過渡的变化およびそれに伴う触媒の変化を追跡することによって、これらの反応機構を明らかにし、CO 水素化の反応機構との違いについて考察した。

本論文は以下の6章からなる。

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

第2章では、種々の金属触媒上でメタン化およびメタノール合成を行い、これらの反応速度および選択性に対する金属および担体の影響を明らかにした。

CO₂ メタン化は種々の Ni 系触媒、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上において高選択的に進行すること、一方、CO メタン化は Pt/SiO₂ 触媒を除く全ての触媒上で CO₂ メタン化よりメタン選択率が低いこと、また、CO₂ メタン化は Ni/SiO₂ および Pt/SiO₂ を除く他の触媒上で、CO メタン化の 2~5 倍の速さで進行することを明らかにした。

一方、種々の金属触媒上で CO₂ および CO からのメタノール合成を行った結果、前者の反応に対しては Cu/ZnO および Pd/ZnO 触媒が高い活性を示すこと、また、後者の反応に対しては Cu/MgO および Pd/MgO 触媒が高い活性を示すことを見出した。

第3章では、Ni、Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上における CO₂ メタン化および CO メタン化の反応機構を明らかにし、CO₂ メタン化と CO メタン化の速度および選択性の違いおよびこれらの金属による違いの要因について検討した。

Ni 系触媒および Ru/SiO₂ 触媒では、いずれの反応でも可逆吸着 CO、不可逆吸着 COと

表面酸素種が生成すること、また、これらの量が CO_2 メタン化と CO メタン化とは異なることを示した。生成速度の過渡的変化の追跡とその解析を行い、 CO メタン化では可逆吸着 CO が反応を阻害すること、 CO_2 メタン化ではこのような阻害が認められないこと、および気相に CO が存在しない条件ではこれらの反応で生成した吸着種の反応性は全く同じであることを明らかにした。さらに、表面炭素種の水素化を H_2 、 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ あるいは CO-H_2 気流中で行った結果より、 CO 存在下では表面炭素種の水素化が著しく遅くなることを見出した。これらより、 CO_2 メタン化および CO メタン化いずれの反応でも、不可逆吸着 CO が解離し、表面炭素種を経由してメタンとなること、および CO メタン化では可逆吸着 CO により表面炭素種の水素化が阻害されることを明らかにした。一方、 Pt/SiO_2 触媒では、これらの反応は上記触媒上の反応と同じ機構で進行するが、 CO メタン化に対する可逆吸着 CO の影響が著しく小さいことが明らかになった。

これらの結果に基づき、 CO_2 メタン化および CO メタン化の活性および選択性の違いおよびその違いが金属により異なる要因は可逆吸着 CO の阻害に起因することを示した。

第4章では、種々の組成の Cu/ZnO 触媒上で CO_2 および CO からのメタノール合成を行い、両者の機構およびこれらの反応における速度の違いについて考察した。

$\text{CO}_2\text{-H}_2$ からのメタノール生成および CO 生成の過渡的変化の違い、およびこれらの生成速度および選択率に対する接触時間の影響に関する結果をもとに、メタノールと CO が異なる経路で生成することを明らかにした。 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 反応では Cu 上のギ酸塩 (HCOO-Cu)、 ZnO 上のギ酸塩 (HCOO-Zn) および ZnO 上のメトキシ ($\text{CH}_3\text{O-Zn}$) が生成し、 HCOO-Cu および HCOO-Zn の水素化で $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成すること、 $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ は迅速に加水分解されメタノールに変換することを示した。また、これらの変換過程を追跡し、その速度とメタノール生成速度を比較することにより、 CO_2 からのメタノール合成では、 CO_2 が HCOO-Cu の水素化を経由して $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に転換し、これが加水分解されメタノールに変換することを明らかにした。一方、 CO からのメタノール合成では、 HCOO-Cu がまったく認められないこと、および CO_2 の系と比較し、多量の $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ が生成するにもかかわらずメタノール生成の速度が著しく遅いことを見出した。この反応系における $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ の生成速度と HCOO-Zn 水素化の速度の比較した結果、および CO-H_2 より生成した $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ も容易に加水分解しメタノールを生成する事実から、 CO からのメタノール合成は、 CO と触媒表面の ZnO 上の OH 基から生成する HCOO-Zn が水素化され $\text{CH}_3\text{O-Zn}$ に変換し、これが OH 基と反応してメタノールを生成する機構で進行することを示した。これらの結果をもとに、 CO_2 からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の速度の違いは、反応系内の H_2O の有無に起因することを示した。

第5章では、 Cu/ZnO 触媒上における水性ガス転換逆反応の機構を明らかにした。

反応で生成した HCOO-Cu は CO_2 に分解すること、 CO_2 は触媒を酸化し CO と表面酸素種に解離すること、その酸素種は H_2 により還元されること、および CO_2 の解離の速度は H_2 共存下における CO 生成速度と良く一致することを見出した。さらに、 CO_2 酸化により Cu(0) が Cu(I) に酸化され、これが水素により Cu(0) に還元されることを明らかにした。これらの結果より、反応が銅表面の酸化還元、 $\text{Cu(0)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)}$ 、を経由して進行することを示した。

第6章では本研究の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 竹 澤 暢 恒

副 査 教 授 千 葉 忠 俊

副 査 教 授 服 部 英

副 査 教 授 岩 本 正 和

学 位 論 文 題 名

金属触媒上における二酸化炭素水素化反応の機構に関する研究

CO₂ 水素化反応は、地球温暖化の対策、あるいはCO₂ を炭素資源として再利用する方法として注目されている。この反応の中でもメタン化、メタノール合成および水性ガス転換逆反応は、上述の目的には有望であると考えられている。CO₂ からのメタンおよびメタノール合成については、触媒の種類によって CO 水素化よりも、迅速にまた選択的に進行することが知られているが、これらの違いについて反応機構上不明な点が多い。また、水性ガス転換逆反応についてもいくつかの機構が提案されており、決着が着いていないのが現状である。

本論文では、種々の金属触媒上で CO₂ メタン化、CO₂ からのメタノール合成および水性ガス転換逆反応を行い、反応中に生成する吸着種の状態とその過渡的变化およびそれに伴う触媒の変化を追跡することによって、これらの反応機構、および CO 水素化反応との機構上の違いを明らかにした。

本論文は以下の6章からなる。

第1章では、本研究の背景、目的および構成について述べている。

第2章では、種々の担持金属触媒上でメタン化およびメタノール合成を行い、用いる金属あるいは担体の種類によっては、CO₂ 水素化が CO 水素化よりも迅速にまた高選択的に進行することを明らかにした。

第3章では、Ni、Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃、Ru/SiO₂ および Pt/SiO₂ 触媒上における CO₂ メタン化および CO メタン化の反応機構を明らかにした。Ni 系触媒および Ru/SiO₂ 触媒上の CO メタン化では、可逆吸着 CO、不可逆吸着 CO と表面炭素種が生成すること、一方、CO₂ メタン化では可逆吸着 CO は生成せず、微量の不可逆吸着 CO と表面炭素種が生成することを見出した。生成速度の過渡的变化の追跡とその解析、および H₂、CO₂-H₂ あるいは CO-H₂ による表面炭素種の水素化の結果より、CO₂ メタン化および CO メタン化いずれの反応で

も、不可逆吸着 CO が解離し、表面炭素種を経由してメタンとなること、および CO メタン化では可逆吸着 CO が表面炭素種の水素化を阻害することを明らかにした。一方、Pt/SiO₂ 触媒では、これらの反応は上記の触媒上と同じ機構で進行するが、CO メタン化に対する可逆吸着 CO の影響が著しく小さいことを示した。これらの結果に基づき、CO₂ メタン化および CO メタン化の活性および選択性の違いおよびそれらの金属による違いは可逆吸着 CO の阻害に起因することを明らかにした。

第4章では、Cu/ZnO 触媒上において CO₂ からおよび CO からのメタノール合成の反応機構を明らかにした。CO₂ からのメタノール合成では、銅上のギ酸塩 (HCOO-Cu)、ZnO 上のギ酸塩 (HCOO-Zn) および ZnO 上のメトキシ (CH₃O-Zn) が生成することを示した。ついで、これらの吸着種が変換する過程の速度を明らかにし、それとメタノール生成速度との比較より、CO₂ からメタノール合成では、CO₂ がまず HCOO-Cu に変換し、その水素化を経由して CH₃O-Zn を生成すること、また、これが加水分解されてメタノールに変換することを明らかにした。一方、CO からのメタノール合成では、HCOO-Cu が生成しないこと、CO と触媒表面の ZnO 上の OH 基から生成する HCOO-Zn が水素化され CH₃O-Zn に変換し、これが OH 基と反応してメタノールを生成する機構で進行することを明らかにした。これらの結果をもとに、CO₂ からのメタノール合成と CO からのメタノール合成の速度の違いは、反応系内における H₂O の有無に起因することを示した。

第5章では、Cu/ZnO 触媒上における水性ガス転換逆反応の機構を明らかにした。CO₂ は触媒を酸化し CO と表面酸素種に解離すること、その酸素種は H₂ により還元されること、および CO₂ の解離の速度は H₂ 共存下における CO 生成速度と一致することを見出した。さらに、CO₂ 酸化により Cu(0) が Cu(I) に酸化され、これが水素により Cu(0) に還元されることを明らかにした。これらの結果より、反応が銅表面の酸化還元、Cu(0) ⇌ Cu(I)、を経由して進行することを示した。

第6章では本研究の総括を述べている。

以上のように、著者は、金属触媒上の二酸化炭素水素化反応における素反応過程を追跡することにより、二酸化炭素水素化反応の機構、およびこれと CO 水素化との機構上の違いを明らかにしており、触媒工学および反応工学の進歩に寄与するところ大である。

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。