

# Studies of Protonic Acid Sites Originated from Molecular Hydrogen and Catalysis over Solid Acid Catalysts

(水素分子をプロトン源とする固体酸触媒とその触媒作用に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

固体表面上で起こる酸触媒反応の活性点は、多くの場合表面に存在するブレンステッド酸点、すなわちプロトンである。水素分子は解離によってプロトンとヒドライドを生成する可能性があるにもかかわらず、水素分子の存在は触媒作用に対して無関係であるか阻害効果があると考えられていた。ところが最近になり、水素分子の存在によって酸触媒反応が促進される固体酸触媒系が報告され、これらの系においては水素分子から触媒表面にプロトン酸点が生成し、酸触媒反応の活性点として機能することが示唆された。このような触媒系は、水素の存在によって固体表面の活性点濃度、強度を水素の圧力、温度により制御できる新しいタイプの固体酸触媒である。

本研究は、水素分子からのプロトン酸点生成の可能性とそのメカニズム、水素分子からプロトン酸点を生成する触媒が具備すべき性質、生成したプロトンの触媒作用を解明することを目的として行った。

序章では、固体酸および固体超強酸の触媒機能、固体酸触媒に対する共存水素の効果、水素のスピルオーバー現象について、従来の研究を概説し、あわせて固体の表面における水素の吸着-脱離挙動、固体酸触媒の触媒作用、担持金属の構造および電子状態を評価する手法の原理と得られる情報について解説した。

第1章では、代表的な固体超強酸触媒である硫酸根賦活酸化ジルコニウムに白金を添加した触媒 ( $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ) について、触媒表面における水素の吸着-脱離挙動を、吸着温度を変化させた水素の昇温脱離法、および水素-重水素を組み合わせた昇温脱離法によって検討した。水素の吸着温度の上昇にともない水素の脱離量の増加、脱離ピーク温度の高温へのシフトが観測された。水素-重水素を組み合わせた昇温脱離実験では、水素、重水素の不完全な混合が観測された。これらの結果から水素は Pt 上で解離吸着した後、担体である  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  上にスピルオーバーしていることを明らかにした。この触媒を水素の存在下で温度を上昇させると触媒表面に新たにプロトン酸点が生成し、ルイス酸点が減少することを考えあわせ、つぎの気相の水素分子からのプロトン酸点生成のメカニズムを提案した。すなわち、気相の水素分子が Pt 上で解離吸着し、担体上にスピルオーバーした後、担体表面を移動し、強いルイス酸点上で電子を放出し、プロトンとなり近傍の酸素イオン上で安定化され表面プロトン酸点となる。

第2章では、Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>について、プロトン酸点で進行する典型的な酸触媒反応であるクメンクラッキングを水素の共存下、非共存下で行い、水素分子から生成したプロトン酸点の触媒作用を検討し、水素分子から生成したプロトン酸点が酸触媒反応の活性点として機能することを明らかにした。触媒の活性は水素の存在下で高く、水素の非共存下（ヘリウム下）では低かった。また、共存ガスを水素-ヘリウム-水素と連続的に変化させた実験では、活性の変化は可逆的であった。これは触媒表面のプロトン酸点濃度すなわち活性点濃度が水素の存在の有無によって変化しているためであると結論した。

第3章では、Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>触媒に担持されたPtの状態を検討した。Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>上のPtの触媒作用は通常の貴金属触媒と大きく異なっており水素化能が低い。例えば第2章で検討したクメンクラッキング反応において、クメンや生成したベンゼンの水素化は進行しなかった。これは、Ptの状態が金属状態と異なっていることを示唆している。Pt L殻 XANES スペクトルからPtは電子欠乏状態にあることを明らかにした。またPt L殻 EXAFS スペクトルからPt-Pt、Pt-Oの存在が認められたこと、およびPt-O-Ptの存在が認められなかったことなどから、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>上の白金は、Pt金属の核を比較的薄いPt酸化物が覆っている状態であると結論した。

第4章では、3章までの結果を踏まえ、水素分子からのプロトン酸点生成に必要な要素を水素の活性化点である金属と強いルイス酸点であると考え、この両者を備えた触媒（Pt/SiO<sub>2</sub>とHZSM-5の機械的混合物）を調製し、吸着ピリジンのIRスペクトル、重水素および水素-重水素昇温脱離法、クメンクラッキング反応により水素分子からのプロトン酸点生成の可能性、およびこの触媒の水素存在下における触媒作用を検討した。吸着ピリジンのIRスペクトルから、この触媒を水素の存在下で温度を上昇させると触媒表面に新たにプロトン酸点が生成し、ルイス酸点が減少すること、および水素を排気するとプロトン酸点が減少し、ルイス酸点が生成することが示された。この変化は水素の存在によって可逆的に進行した。また、水素共存下でのプロトン酸点生成はHZSM-5の場合と比較して低温から進行した。水素-重水素昇温脱離による検討からPt上で解離吸着した水素の一部はPt/SiO<sub>2</sub>上からHZSM-5上へ移動していることが明らかになったことから、HZSM-5と比較してプロトン酸点濃度変化が低温から進行するのは、Pt上で解離吸着した水素のHZSM-5への移動によると推定した。この触媒を水素共存下、非共存下でクメンクラッキング反応に適用したところ活性は水素共存下で高く、水素非共存下では低くなった。この活性も可逆的に変化した。これは気相の水素から触媒表面にプロトンが生成することによって触媒表面のプロトン酸点濃度すなわち活性点濃度が変化しているためであると結論した。

第5章では、重水素化したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>触媒上でブタンの骨格異性化反応を行い、生成する水素同位体及びメタンの分布からブタン骨格異性化反応の反応機構の検討を行った。その結果、プロトン付加の後、脱水素（または脱メタン）される経路と酸塩基両機能による脱水素による経路の両者が存在し反応温度、触媒の前処理温度によってその割合が変化することを明らかにした。

第6章では、本論文を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 岩 本 正 和  
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

## Studies of Protonic Acid Sites Originated from Molecular Hydrogen and Catalysis over Solid Acid Catalysts

(水素分子をプロトン源とする固体酸触媒とその触媒作用に関する研究)

固体表面上で起こる酸触媒反応の活性点は、多くの場合表面に存在するプロトンである。従来、水素分子の存在は触媒作用に対して無関係であるか阻害効果があると考えられていた。本研究は、水素分子からのプロトン酸点生成の可能性とそのメカニズム、水素分子からプロトン酸点を生成する触媒が具備すべき性質、生成したプロトンの触媒作用を解明するために行われたもので、主要な成果は次の点に要約される。

- ①硫酸根賦活酸化ジルコニウムに白金を添加した触媒 ( $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ ) について、水素-重水素を組み合わせた昇温脱離法によって検討した結果、水素はPt上で解離吸着した後、担体である $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 上にスピルオーバーしていることを明らかにし、つぎの気相の水素分子からのプロトン酸点生成のメカニズムを提案した。すなわち、気相の水素分子がPt上で解離吸着し、担体上にスピルオーバーした後、担体表面を移動し、強いルイス酸点上で電子を放出し、プロトンとなり近傍の酸素イオン上で安定化され表面プロトン酸点となる。
- ②典型的な酸触媒反応であるクメンクラッキングに対して、水素分子から生成したプロトン酸点が酸触媒反応の活性点として機能することを明らかにした。
- ③ $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 触媒に担持されたPtの状態をXAFSとXPSにより検討し、白金は、金属の核を比較的薄い酸化物が覆っている状態であることを明らかにした。
- ④ $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ とHZSM-5の機械的混合物においても、水素分子からのプロトン酸点生成が認められた。クメンクラッキング反応活性は水素共存下で高く、水素非共存下では低いのは、気相の水素から触媒表面にプロトンが生成することによって触媒表面のプロトン酸点濃度すなわち活性点濃度が変化しているためであると結論した。
- ⑤重水素化した $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 触媒上でブタンの骨格異性化反応を行い、生成する水素同位体及びメタンの分布からブタン骨格異性化反応の反応機構の検討を行い、プロトン付加の後、脱水素（または脱メタン）される経路と酸塩基両機能による脱水素による経路の両者が存在することを明らかにした。

これを要するに、著者は、分子状水素から表面プロトンが生成し、それが酸触媒反応の活性点として作用する新しい固体酸触媒の概念を確立したものであり、触媒化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者と認める。