

学位論文題名

メタノール改質用新規バイメタル Pd 合金触媒の
調製および作用機構

学位論文内容の要旨

メタノール脱水素 ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3 + 2\text{H}_2$) および水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) などのメタノール改質は、原料のメタノールがクリーンで環境に優しい化学資源およびエネルギー源であることから近年注目されている。これらの反応に対し、Cu 触媒は高い選択性を示すが、高温での活性の劣化などの問題が指摘されている。それに対し、8-10 族遷移金属触媒は、熱安定性には優れているが、選択率は著しく低い値を示す。一方、金属触媒の特性は、担体の種類や他の金属との複合化により著しく変化することがしばしば認められている。しかし、遷移金属触媒上でのメタノール改質におけるこれまでの研究では、限られた金属および担体の組み合わせでしか検討されておらず、担体や複合化の効果については明らかにされていない。また、触媒構造と触媒特性の関係についてもほとんど検討されていない。

本研究では、種々の遷移金属触媒のメタノール改質に対する特性評価を行い、担体や金属種の違いによる影響を明らかにするとともに、Pd 合金触媒がこの反応に対し特異的に優れた触媒性能を示すことを明らかにした。また、反応機構が触媒の構造により著しく異なることを明らかにし、Pd 合金触媒の特異な触媒作用の要因を明らかにした。

第 1 章では、メタノール脱水素および水蒸気改質反応の意義および既往の研究を概説するとともに、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では、種々担体および金属の異なる担持遷移金属触媒を調製し、メタノール脱水素および水蒸気改質反応に対する、金属および担体の効果や還元処理の影響を検討した。その結果、Pd または Pt を ZnO、 In_2O_3 および Ga_2O_3 に担持した触媒および Ru/ In_2O_3 触媒上では、脱水素によるギ酸メチル生成および水蒸気改質反応が高選択的に進行すること、また、これらの特性は、触媒を高温であらかじめ還元することにより著しく向上することを見出した。特に、Pd/ZnO 触媒では、メタノール水蒸気改質におけるターンオーバー頻度が、従来この反応に有効とされている Cu 触媒系の 2-3 倍の値を示し、この触媒が高い活性および選択性を示す触媒であることを見出した。また、安定性においても Cu 系触媒よりも格段に優れていることを示した。

第 3 章では、担持 Pd、Pt、Ni および Co 触媒の還元特性と還元による構造変化とともに、触媒の構造とメタノール脱水素および水蒸気改質反応に対する触媒特性との関係を検討した。その結果、ZnO、 In_2O_3 および Ga_2O_3 に Pd あるいは Pt を担持した触媒は、 H_2 還元により担体の一部が

容易に還元され Zn、In および Ga と Pd あるいは Pt の合金相が生成するのに対し、他の担持 Pd および Pt 触媒や Ni/ZnO、Co/ZnO 触媒は、還元後も合金相は生成せず、Pd、Pt、Ni および Co が金属として存在すること、Pd および Pt が合金相を生成する触媒では、脱水素によるギ酸メチル生成および水蒸気改質反応が高選択的に進行するのに対し、Pd、Pt、Ni および Co が金属として存在する触媒では、これらの反応に対する選択率が著しく低いことを明らかにした。また、Pd/ZnO 触媒における PdZn 合金の生成機構を検討した結果、室温では PdO の Pd への還元が迅速に進行するとともに、PdH_x (x<0.7) 水素化物の生成や担体の ZnO 上への H₂ のスピルオーバーが起こること、この水素化物の H₂ 気流中、昇温過程における分解により生成する H₂ や ZnO 上にスピルオーバーした H₂ は、気相にはほとんど脱離せず、担体 ZnO の還元消費されることを明らかにした。また、還元により生成する金属 Zn は容易に Pd と PdZn 合金を形成するが、金属 Pd が全て PdZn 合金に変換すると、H 原子のスピルオーバーは停止し、結果として選択的に PdZn 合金のみが生成することを明らかにした。

第 4 章では、担持 Pd 触媒上のメタノールからのギ酸メチル生成およびメタノール水蒸気改質の反応機構を検討し、Pd 合金上と金属 Pd 上における触媒特性の違いをもたらす要因を明らかにした。担持 Pd 触媒上でのメタノール脱水素および水蒸気改質は HCHO を中間体として進行すること、HCHO は、Pd 合金上ではメタノールまたは H₂O との反応によりそれぞれギ酸メチルまたは CO₂ と H₂ を生成するのに対し、金属 Pd 上では水蒸気の共存、非共存にかかわらず、脱カルボニル化して CO と H₂ に迅速に分解することを示し、Pd 合金生成により HCHO 中間体の反応性が著しく異なることを明らかにした。

第 5 章では、エタノールおよび 1-プロパノール脱水素、エタノール水蒸気改質およびエステルの水素化分解を担持 Pd 触媒上で行い、Pd 合金と金属 Pd との触媒特性の違いを明らかにした。Pd-Zn、Pd-In および Pd-Ga 合金存在下のエタノール脱水素反応では、エタノールの転化率の低い条件においてはアセトアルデヒドが、高い条件においては酢酸エチルが高い選択率で生成するのに対し、金属 Pd が存在する触媒上では、エタノールの転化率によらず選択的に CH₄ および CO が生成することを明らかにした。1-プロパノールの脱水素反応においては、Pd 合金上ではプロピオンアルデヒドが、一方、金属 Pd 上では CO と C₂H₆ が生成することを明らかにした。また、Pd/ZnO 触媒によるエタノールの水蒸気改質反応では酢酸が生成することを示した。さらに、ギ酸メチルおよび酢酸エチルの水素化分解を行った結果、Pd 合金上では、ギ酸メチルの水素化分解においてはメタノールが、酢酸エチル水素化分解においてはエタノールが高選択的に生成するのに対し、金属 Pd 上では、ギ酸メチルの水素化分解においてはギ酸メチルの脱カルボニル化が起こりメタノールと CO が、また、酢酸エチル水素化分解においては、CO と CH₄ が生成することを明らかにした。また、Cu 触媒がエタノール脱水素およびエステル水素化分解に対し、Pd 合金と同様の触媒特性を示すことを明らかにした。これらの結果より、アルコール脱水素およびエステルの水素化分解において、中間体のアルデヒドの反応性が Pd 合金上と金属 Pd 上において著しく異なることが、これらの触媒において反応特性が顕著に異なる要因であることを明らかにし、アルデヒドが中間体とする反応に対し Pd-Zn、Pd-In および Pd-Ga 合金が、Cu 触媒と類似の機能を示すこ

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 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

メタノール改質用新規バイメタル Pd 合金触媒の 調製および作用機構

メタノール脱水素 ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3 + 2\text{H}_2$)、水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) などのメタノール改質は、原料のメタノールがクリーンで環境にやさしい化学資源およびエネルギー源であることから近年注目されている。これらの反応には、Cu 触媒が高い選択性を示す。しかし、高温で活性が劣化するなどの問題が指摘されている。それに対し、8-10 族遷移金属触媒は、熱安定性には優れているが、選択率は著しく低い。一方、金属触媒の特性は、担体の種類や他の金属との複合化により著しく変化することがしばしば認められている。しかし、遷移金属触媒上でのメタノール改質の研究では、これまで限られた金属と担体の組み合わせでのみ反応が行われており、担体や複合化の効果については不明の点が多い。

本論文は、種々の遷移金属触媒上でメタノール改質を行い、担体や金属種の影響を検討したもので、Pd 合金触媒がこの反応に対して特異的に高い触媒性能を示すこと、および、反応機構が触媒の構造により著しく異なることを明らかにし、Pd 合金触媒の特異な機能を明らかにしている。

第 1 章では、メタノール脱水素および水蒸気改質反応の意義および既往の研究を概説するとともに、本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第 2 章では、担体および金属の異なる担持遷移金属触媒を調製し、メタノール脱水素および水蒸気改質反応に対する金属および担体の効果や還元処理の影響を検討している。その結果、Pd または Pt を ZnO 、 In_2O_3 および Ga_2O_3 に担持した触媒および $\text{Ru}/\text{In}_2\text{O}_3$ 触媒上では、脱水素によるギ酸メチル生成および水蒸気改質反応が高選択的に進行すること、また、これらの特性は、触媒を高温であらかじめ還元することにより著しく向上することを見出している。特に、Pd/ ZnO 触媒は、メタノール水蒸気改質に対して、従来有効とされている Cu 系触媒の 2-3 倍ものターンオーバー頻度を示すこと、また、熱安定性も Cu 系触媒よりも格段に優れていることを示している。

第 3 章では、担持 Pd、Pt、Ni および Co 触媒の還元特性と還元による構造変化および触媒の構

造とメタノール脱水素および水蒸気改質反応特性との関係を検討している。その結果、 ZnO 、 In_2O_3 および Ga_2O_3 に Pd あるいは Pt を担持した触媒は、 H_2 還元により担体の一部が容易に還元され、Zn、In および Ga と Pd あるいは Pt との合金を生成するのに対し、他の担持 Pd および Pt 触媒や Ni/ZnO 、 Co/ZnO 触媒は、合金を生成せず、Pd、Pt、Ni および Co が金属として存在すること、および Pd および Pt 合金の生成に伴い、脱水素によるギ酸メチル生成および水蒸気改質反応が高選択的に進行するのに対し、合金が生成しない触媒では、これらの反応の選択率が著しく低いことを明らかにしている。また、Pd/ZnO 触媒において、PdZn 合金の生成機構を検討した結果、Pd から ZnO 上への H_2 のスピルオーバーが起こること、およびこの過程を経由して ZnO の還元および PdZn 合金の生成が起こることを明らかにしている。

第4章では、担持 Pd 触媒上でメタノールからのギ酸メチル生成およびメタノール水蒸気改質の反応機構を検討し、Pd 合金と金属 Pd の触媒特性の違いを明らかにしている。すなわち、担持 Pd 触媒上でメタノール脱水素および水蒸気改質は HCHO を中間体として進行すること、HCHO は、Pd 合金上ではメタノールまたは H_2O との反応によりそれぞれギ酸メチルまたは CO_2 と H_2 を生成するのに対し、金属 Pd 上では水蒸気の共存、非共存にかかわらず、脱カルボニル化して CO と H_2 に迅速に分解することを示し、Pd 合金生成により HCHO の反応性が著しく変化することを明らかにしている。

第5章では、エタノールおよび1-プロパノール脱水素、エタノール水蒸気改質およびエステルの水素化分解を担持 Pd 触媒上で行い、合金と金属 Pd との触媒特性の違いを明らかにした結果について述べている。Pd 合金存在下のエタノール脱水素反応では、エタノールの転化率の低い条件においてアセトアルデヒドが、高い条件において酢酸エチルが高選択的に生成するのに対し、金属 Pd 触媒上では、エタノールの転化率によらず CH_4 および CO が生成することを明らかにしている。1-プロパノールの脱水素反応においては、Pd 合金上ではプロピオンアルデヒドが、一方、金属 Pd 上では CO と C_2H_6 が生成することを明らかにしている。また、Pd/ZnO 触媒によるエタノールの水蒸気改質反応では酢酸が生成することを示している。さらに、ギ酸メチルおよび酢酸エチルの水素化分解を行った結果より、Pd 合金上では、ギ酸メチルの水素化分解においてメタノールが、酢酸エチル水素化分解においてエタノールが高選択的に生成するのに対し、金属 Pd 上では、ギ酸メチルの水素化分解においてはメタノールと CO が、また、酢酸エチル水素化分解においては、CO と CH_4 が生成することを明らかにしている。また、これらの結果に基づき、中間体であるアルデヒドの反応性が異なることがアルコール脱水素およびエステルの水素化分解において Pd 合金上と金属 Pd 上の反応が顕著に異なる要因であることを明らかにしている。

第6章では、本研究の総括を述べている。

これを要するに、著者はメタノール改質に対して優れた性能を示す新規 Pd バイメタル触媒を見出し、その作用機構を明らかにするとともに、それにもとづき、アルコールからアルデヒドおよびエステルを、また、エステルからアルコールを生成する高選択的の反応を開発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。