

Study on Rational Design of Supported Metal Catalysts Using Supercritical Fluid, their Characterization and Catalysis

(超臨界流体を用いる担持金属触媒の合理的設計、
構造特性と触媒機能に関する研究)

学位論文内容の要旨

Heterogeneous catalysts with fine metal particle formation are of great importance, because the fine metal particles show higher activity and selectivity in catalytic reactions. Supercritical fluids (SCF) have unique properties but have not been used in catalyst preparation. In this doctoral research, I have used supercritical carbon dioxide for rational designing of supported metal catalysts and studied the relation between structural properties and catalytic performances.

In the 1st chapter of my thesis, brief background on the heterogeneous catalysis, catalytic reactions and SCFs has been reported. By conventional way of catalyst preparation, large metal aggregates can obtain on the support. To achieve higher metal dispersion with fine metal particle formation SCFs were thought to be useful in the heterogeneous catalyst preparation because of their higher diffusivity and lower viscosity properties which could be beneficial in placing metal precursor inside the mesoporous channels.

Supported Rh catalyst preparation using supercritical carbon dioxide (scCO₂) is reported in chapter 2. Appropriate quantity of [Rh(OAc)₂]₂ dissolved in THF was impregnated on mesoporous silica FSM-16, HMM-1 or conventional SiO₂. Eventually, this dry powder was subjected to scCO₂-treatment at 348-398 K and 16-30 MPa for 24 h. Rh/Support (2.5 wt %) thus prepared was calcined in air and reduced in H₂ flow at 673 K each (Figure 1). CO uptake, XRD, TEM and EXAFS revealed formation of highly dispersed fine metal particles on the support after scCO₂-treatment. IR of CO adsorption indicated formation of electron-deficient metal on scCO₂-treated catalysts.

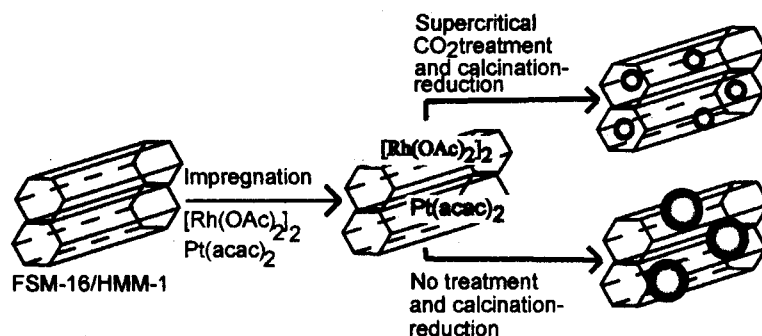


Figure 1. Synthesis of supported Rh and RhPt catalyst by scCO₂-treatment

During structure-sensitive butane hydrogenolysis reaction scCO_2 -treated monometallic Rh catalyst showed improved activity compared to non-treated catalyst (45 over 9 % for Rh/FSM-16). The enhanced ethane selectivity in scCO_2 -treated catalysts (77 over 57 % for Rh/FSM-16) can be explained by 1,2- and 1,3-diadsorbed mechanism. Mesoporous FSM-16 and HMM-1 supported Rh catalyst showed improved activity over conventional silica supported catalysts due to presence of highly ordered channel structure and higher surface area. In propylene hydroformylation reaction, increase in activity and alcohol selectivity on scCO_2 -treated monometallic Rh catalyst over non-treated catalyst can be explained by the 2-site mechanism. FSM-16 supported Rh catalyst showed higher activity over conventional silica supported catalysts. The details on catalysis by monometallic Rh catalysts are discussed in chapter 3.

Highly dispersed bimetallic alloy particles show improved activity and selectivity in catalytic reactions. The benefits of scCO_2 were thought to be useful in achieving highly dispersed bimetal particles with controlled morphology. The details for synthesis of RhPt bimetallic particles (Pt/Rh = 0.2, Rh 2 wt %, Pt 0.75 wt %) on the FSM-16, HMM-1 and SiO_2 supports are reported in chapter 4. The scCO_2 -treatment was found to be advantageous in achieving higher metal dispersion (91 over 67 % for RhPt/FSM-16 catalyst) and fine metal particle formation with controlled morphology. CO uptake, XRD, TEM confirmed formation of fine metal particles inside the mesoporous channels of FSM-16 and HMM-1 after scCO_2 -treatment. While in non-treated catalysts TEM images showed formation of big particles on the external surface of the support. IR study of CO adsorption suggested formation of homogeneous RhPt alloy phase for scCO_2 -treated catalysts with Rh in zero-valent state while the IR study on non-treated catalysts indicated formation of separate Rh and Pt particles on the support.

Chapter 5 discusses results on butane hydrogenolysis by bimetallic RhPt catalysts. scCO_2 -treated RhPt catalysts showed improved conversions over the non-treated catalysts (71 over 46 % for RhPt/FSM-16). Mesoporous FSM-16 and HMM-1 supported RhPt catalysts showed higher activity compared to silica-supported RhPt catalysts. The bimetallic catalysts were observed to be ethane selective, proposing that selectively central C-C cleavage occurs. Even at 100 % n-butane conversion no multiple hydrogenolysis was observed and ethane was a major product (82 %). It is proposed that Pt promotes hydrogenation step to desorb product fragments after the C-C bond cleavage, which in turn suppresses further hydrogenolysis and enhances activity of the catalyst. Therefore, it is revealed that RhPt/FSM-16 is a new active and selective catalyst for ethane production.

In conclusion, I have demonstrated formation of fine metal particles with higher metal dispersion and with controlled morphology by giving scCO_2 -treatment during the catalyst preparation. The scCO_2 -treated catalysts showed improved activity over non-treated catalysts. During hydrogenolysis reaction, scCO_2 -treated and bimetallic catalysts were observed to be highly ethane selective catalysts. The scCO_2 -treated catalysts showed higher selectivity for alcohol formation in hydroformylation reaction. The results shown in this study would be beneficial for preparation of highly active and selective catalysts.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 上 田 渉

(触媒化学研究センター (大学院工学研究科))

副 査 助教授 福 岡 淳

学 位 論 文 題 名

Study on Rational Design of Supported Metal Catalysts Using Supercritical Fluid, their Characterization and Catalysis

(超臨界流体を用いる担持金属触媒の合理的設計、
構造特性と触媒機能に関する研究)

担持金属触媒は石油精製工業、石油化学工業において広範囲に使用されている重要な機能性物質である。しかし、その調製法は経験的な技術に頼る部分が多く、合理的設計法は確立されていない。従って、新しい手法により触媒を調製し、反応活性と選択性を向上させることができれば、触媒設計における新指針を示すことができるとともに、化学プロセスの省資源・省エネルギーに大きく貢献することができる。担持金属触媒における活性・選択性の向上は、担体上の金属粒子の形状と粒子径に大きく依存することが知られているが、既存の触媒調製法では粒子径分布の広がった金属粒子が生成してしまい、活性・選択性の向上を図るのは困難である。

本論文は、超臨界流体という新たな反応場を用いて担持金属触媒の調製を行い、その合理的設計法、構造特性と触媒機能の関連を研究したものである。申請者は、超臨界流体を触媒調製に用いて高分散な担持金属触媒を調製し、触媒の構造同定および触媒反応結果の解析を行い、超臨界流体処理の有用性と作用機構を明らかにすることを目的としている。

物質を臨界点以上の高温・高圧にすると、固体、液体、気体以外の第四の相として超臨界状態に達する。この状態は気体と液体の中間的な状態であるが、加えて高拡散性、低粘性、密度の急激な変化を生じることが知られている。二酸化炭素の超臨界状態は、31℃、73気圧という比較的低温・低圧で達成することができる。申請者は、均一メソ孔をもつ多

孔質シリカ (FSM-16、HMM-1) を担体として含浸担持—超臨界二酸化炭素処理—焼成—水素還元を施したロジウム(Rh)触媒が、超臨界二酸化炭素処理をしないものに比べて、粒子径の小さい Rh 金属ナノ粒子を与えることを見出した。透過型電子顕微鏡の観察から、二酸化炭素処理をした Rh/FSM-16 触媒で Rh 粒子は平均粒径 2 nm でありメソ細孔内に生成しているが、未処理のものではメソ細孔外表面に 4 nm 以上の Rh 粒子が生成した。さらに、粉末 X 線回折法、ガス吸着、赤外分光法などの物理化学的手法により、超臨界二酸化炭素処理中、Rh 前駆体が担体上で高分散担持されることを示した。

さらに、申請者は Rh と白金(Pt)の二元系金属触媒の調製を行い、超臨界二酸化炭素処理により細孔内に粒径 2 nm の RhPt 合金ナノ粒子が生成するが、一方、未処理触媒では合金ではなくそれぞれ単独の粒子が細孔外表面上に生成することを明らかにした。このように申請者は、触媒調製における超臨界法の優位性を示すことに初めて成功した。さらに、超臨界二酸化炭素による作用機構に関する実験と考察を進め、まず含浸担持のプロセスにおいて触媒前駆体の酢酸ロジウム錯体とアセチルアセトナト白金錯体がメソ細孔シリカ上に物理吸着し、超臨界二酸化炭素中で二つの錯体が共溶媒のテトラヒドロフラン中でクラスター化して溶解し、表面を二酸化炭素が覆った非常に小さな均一組成の液滴として超臨界二酸化炭素で分散することを提案した。その後、錯体の固定化、焼成、水素還元を経て、RhPt 合金ナノ粒子が生成するというモデルを提示した。これによれば、共溶媒と前駆体の溶解性の選択により多様な二元金属触媒合成の可能性を示した。

超臨界法で調製したメソ細孔シリカ担持 RhPt を触媒としてブタン水素化分解反応を行うと、80%以上の高収率でエタンが生成することが分かった。このような高活性かつ高選択的なブタンからエタンへの水素化分解反応の例はなく、特筆される成果である。またこの反応機構を考察し、RhPt 合金相が触媒活性サイトとして働き、Rh 上で隣接 C—C 結合切断が起こり、引き続いてすぐに隣接 Pt 上で水素添加されることにより、高収率エタン合成が達成できることを示した。プロピレンヒドロホルミル化でも超臨界法で調製したメソ細孔シリカ担持 Rh 触媒が高い C4 アルコール合成能をもつことを明らかにした。

このように本研究では、担持金属触媒の合成において超臨界流体を用いることにより分子レベルでの合理的設計に対して新しい指針を与えており、触媒化学の発展に大きく貢献している。本論文の研究成果は、2 編の論文として国際誌に公表されており高い評価を得ている。

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