

学 位 論 文 題 名

Molecular Hydrogen-Originated Protonic Acid Sites on Zirconia-Based Catalysts

(ジルコニア系触媒上で分子状水素起源のプロトン酸点)

学位論文内容の要旨

近年、環境保全の意識が高まる中で、世界的に環境基準が厳しくなり続けている。ガソリンに関しては、芳香族化合物やオレフィンの含有量の低減が義務づけられており、それらを含まない高品質ガソリン製造の重要性が高まっている。芳香族化合物やオレフィンに替わるオクタン価向上剤としてイソパラフィン類がある。イソパラフィン類は、パラフィンのオレフィンによるアルキル化、パラフィンの骨格異性化によって製造する。現在、アルキル化には硫酸やフッ酸などの液体の酸が、骨格異性化には塩素添加アルミナ担持白金が用いられており、いずれの触媒もプロセス上のみならず環境面でも多くの問題を抱えている。しかし、ハロゲンを含まない固体酸触媒を用いることにより、いくつかの問題点を解決されると期待される。最近、現行の触媒の問題点を持たないジルコニア系触媒がアルキル化と骨格異性化に高活性を示すことが報告され、その触媒作用についての研究が盛んに行われてきた。ジルコニア系触媒の特徴の一つは、水素共存下で触媒活性が向上することである。硫酸イオン添加ジルコニアに白金を担持した触媒 ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒) では、分子状水素から表面プロトン酸が生成されることが提案されているが、酸化タングステン-ジルコニアに白金を担持した触媒 ($\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$) や白金を含まない酸化タングステン-ジルコニア触媒 ($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒) では水素起源のプロトン酸点生成は実証されていない。

本論文は、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒において水素との相互作用を支配する因子を明らかにするとともに、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒と水素との相互作用を検討し、ジルコニア系触媒表面上にプロトン酸が生成する機構を解明することを目的とした。本論文は6章から成り、各章は以下のように要約される。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに研究の目的を明らかにし、論文の構成を記した。

第2章では、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒と水素の相互作用を支配する因子を解明するために、担体部分の $\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ の酸性度を Na 添加、ピリジン前吸着、水の前吸着によって制御した触媒への水素吸着を測定した。ルイス酸点量の減少や酸点

の弱化により水素吸着量が減少することが観測された。ルイス酸点は、白金上からスピルオーバーし担体上を拡散している水素原子から電子を受容する役割を果たし、電子を失った水素原子はプロトンとなり、ルイス酸点近傍の酸素上で安定化することを明らかにした。

第3章では、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒および WO₃-ZrO₂ 触媒と水素の相互作用を赤外分光法により検討し、分子状水素からプロトン酸点が発現することを実証した。すなわち、プローブ分子として用いたピリジンの吸着状態を赤外分光法によって観測することによって、触媒を水素存在下で加熱すると、ルイス酸点が減少するとともにプロトン酸点が増加することを明らかにした。分子状水素からプロトンの生成は、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒および WO₃-ZrO₂ 触媒のいずれでも起こるが、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒の方が低温で起こる。分子状水素の解離は、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒では室温でも Pt 上で容易に起こるが、WO₃-ZrO₂ 触媒では 100°C 以上になると酸点上で起こることを、H₂-D₂ 交換反応を用いて明らかにした。

第4章では、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒および WO₃-ZrO₂ 触媒が水素と相互作用するときの表面構造の変化を赤外分光法により検討した。水素存在下で Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒および WO₃-ZrO₂ 触媒を加熱すると、W=O 伸縮振動に起因する赤外吸収ピークおよび OH 伸縮振動に起因するピークに変化を生じる。これらの赤外吸収スペクトルを解析し、分子状水素からプロトン酸点が生成するモデルを提案した。すなわち、スピルオーバー水素は WO と結合したルイス酸点である Zr⁴⁺に電子を与えプロトンとなり、W=O および O=W-O-W=O の酸素原子と結合し、OH を形成し、この OH がプロトン酸点として作用する。

第5章では、Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒および WO₃-ZrO₂ 触媒への水素吸着を速度論的に解析することによって、触媒と水素の相互作用を検討した。Pt/WO₃-ZrO₂ 触媒では、解離吸着した水素原子が WO₃-ZrO₂ 上へスピルオーバーする段階が律速段階であり、その活性化エネルギーは 35.5 kJ/mol であった。また、水素のオーバーオール吸着熱は、吸着量 $0.22 - 0.30 \times 10^{20}$ atom/g-cat の範囲で、8.5 - 11.3 kJ/mol であった。一方、WO₃-ZrO₂ 触媒では、スピルオーバーした水素原子が表面上を拡散する段階が律速段階であり、その活性化エネルギーは 25.9 kJ/mol であった。

第6章では、総括として本研究の果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英

副 査 教 授 上 田 渉

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 奥 原 敏 夫 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Molecular Hydrogen-Originated Protonic Acid Sites on Zirconia-Based Catalysts

(ジルコニア系触媒上で分子状水素起源のプロトン酸点)

近年、環境保全の意識が高まる中で、世界的に環境基準が厳しくなり続けている。ガソリンに関しては、芳香族化合物やオレフィンの含有量の低減が義務づけられており、それらを含まない高品質ガソリン製造の重要性が高まっている。芳香族化合物やオレフィンに替わるオクタン価向上剤としてイソパラフィン類がある。イソパラフィン類は、パラフィンのオレフィンによるアルキル化、パラフィンの骨格異性化によって製造する。現在、アルキル化には硫酸やフッ酸などの液体の酸が、骨格異性化には塩素添加アルミナ担持白金が用いられており、いずれの触媒もプロセス上のみならず環境面でも多くの問題を抱えている。しかし、ハロゲンを含まない固体酸触媒を用いることにより、いくつかの問題点を解決されると期待される。最近、現行の触媒の問題点を持たないジルコニア系触媒がアルキル化と骨格異性化に高活性を示すことが報告され、その触媒作用についての研究が盛んに行われてきた。ジルコニア系触媒の特徴の一つは、水素共存下で触媒活性が向上することである。硫酸イオン添加ジルコニアに白金を担持した触媒 ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒) では、分子状水素から表面プロトン酸が生成されることが提案されているが、酸化タングステン-ジルコニアに白金を担持した触媒 ($\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$) や白金を含まない酸化タングステン-ジルコニア触媒 ($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒) では水素起源のプロトン酸点生成は実証されていない。

本論文は、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒において水素との相互作用を支配する因子を明らかにするとともに、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒と水素との相互作用を検討し、ジルコニア系触媒表面上にプロトン酸が生成する機構を解明することを目的とした。本論文は6章から成り、各章の要約と得られた成果は以下のとおりである。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、研究の目的を明らかにした。

第2章では、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ 触媒と水素の相互作用を支配する因子を解明するために、担体部分の $\text{SO}_4^{2-}\text{ZrO}_2$ の酸性質を Na 添加、ピリジン前吸着、水の前吸着によって制御した触媒への水素吸着を測定した。ルイス酸点量の減少や酸点の弱化により水素吸着量が減少することを見いだした。ルイス酸点は、担体上を拡散している水素原子から電子を受容する役割を果たし、電子を失った水素原子はプロトンとなり、ルイス酸点近傍の酸素上で安定化することを明らかにした。

第3章では、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒と水素の相互作用を赤外分光法により検討し、分子状水素からプロトン酸点が発現することを実証した。すなわち、プローブ分子として用いたピリジンの吸着状態を赤外分光法によって観測することによって、触媒を水素存在下で加熱すると、ルイス酸点が減少するとともにプロトン酸点が増加することを明らかにした。分子状水素からプロトンの生成は、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒のいずれでも起こるが、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒の方が低温で起こる。分子状水素の解離は、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒では室温でも Pt 上で容易に起こるが、 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒では 100°C 以上になると酸点上で起こることを、 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交換反応を用いて明らかにした。

第4章では、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒が水素と相互作用するときの表面構造の変化を赤外分光法により検討した。水素存在下で $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒を加熱すると、 W=O 伸縮振動に起因する赤外吸収ピークおよび OH 伸縮振動に起因するピークに変化を生じる。これらの赤外吸収スペクトルを解析し、分子状水素からプロトン酸点が生成するモデルを提案した。すなわち、担体上を拡散している水素は、 WO と結合したルイス酸点である Zr^{4+} に電子を与えプロトンとなり、 W=O および O=W-O-W=O の酸素原子と結合し、 OH を形成し、この OH がプロトン酸点として作用することを明らかにした。

第5章では、 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒および $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒への水素吸着を速度論的に解析することによって、触媒と水素の相互作用を検討した。 $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒では、解離吸着した水素原子が $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 上へスピルオーバーする段階が律速段階であり、その活性化エネルギーは 35.5 kJ/mol であった。また、水素のオーバーオール吸着熱は、吸着量 $0.22 - 0.30 \times 10^{20} \text{ atom/g-cat}$ の範囲で、 $8.5 - 11.3 \text{ kJ/mol}$ であった。一方、 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 触媒では、スピルオーバーした水素原子が表面上を拡散する段階が律速段階であり、その活性化エネルギーは 25.9 kJ/mol であった。すなわち、分子状水素から表面プロトン酸点が生成する過程を定量的に表現することが出来た。

第6章では、総括として本研究の成果をまとめた。

これを要するに、著者は、分子状水素から触媒活性点である表面プロトン酸点の生成について新知見を得たものであり、触媒化学ならびに触媒工学の発展に寄与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。