

|         |  |
|---------|--|
| 氏名      | 坂上 寛 敏   |
| 授与学位    | 博士(工学)   |
| 学位記番号   | 博乙第28号   |
| 学位授与年月日 | 平成26年3月20日   |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第2項   |
| 学位論文題目  | 貴金属担持触媒のC-C結合形成に対する触媒特性  |
| 論文審査委員  | 主査 教授 高橋 信夫<br>教授 松田 剛<br>教授 南 尚嗣<br>教授 村田 美樹<br>准教授 岡崎 文保<br>准教授 菅野 亨 |

## 学位論文内容の要旨

貴金属担持触媒は、自動車の排ガス浄化、石油精製、化成品合成など様々な分野で用いられていて、今後もその需要は拡大しつつある。これまでの研究において、ロジウム担持触媒とパラジウム担持触媒は、オレフィン類のヒドロホルミル化に対し活性を示し、白金担持 $\text{MoO}_3$ 系触媒は、直鎖アルカン類の異性化に対し活性を示すことが知られている。オレフィンのヒドロホルミル化は、CO挿入によるC-C結合形成反応を含み、直鎖アルカン類の異性化は、炭素骨格の異性化によるC-C結合形成を含む。本研究の目的は、各貴金属担持触媒のC-C結合形成反応に対する触媒特性を明らかにすることにある。そのためには、触媒活性、選択性、寿命といった触媒機能に影響を与える活性点や活性種などについて、各触媒について評価する必要がある。

第2章では、ロジウム担持活性炭触媒 (Rh/AC) について、以下の結果が得られている：(i) プロピレンヒドロホルミル化で $\text{C}_7$ -ケトンの生成は、観察することができなかったが、Rh/AC上のブタナール生成は、プロパナール生成と同様に触媒作用を受けている；(ii) 473 KでのCO処理した触媒上で、アルデヒド生成の活性サイトは、未処理触媒上と比較してブタナール生成のn/iso-がより高い比を示した。得られた結果に基づいて、エチレンヒドロホルミル化の間の3-ペンタノン生成に対する活性サイトの位置は、活性炭担体上の狭い細孔内であることを明らかにした。また、触媒調製に用いるRh化合物の違いが、Rh分散性に違いを与えることを明らかにした。

第3章では、Rh/Y-zeoliteについて、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ に対して非常に高い選択性を有し、 $\text{C}_2\text{H}_4$ と $\text{NH}_3$ からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して、非常に効果的であることが見出された。現時点で、 $\text{C}_2\text{H}_4$ と $\text{NH}_3$ からのHCN生成に対する反応機構を明らかにしていないが、 $\text{C}_2\text{H}_4$ とHCNとの間の反応が、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応経路であることを提案した。

第4章では、アルカンの異性化に対して活性を示す、Pt/ $\text{MoO}_3$ あるいは、モリブデンの水素ブロンズ ( $\text{H}_x\text{MoO}_3$ ) が、活性な $\text{MoO}_x\text{H}_y$ 相の前駆体になることを明らかにした。さらに、 $\text{H}_x\text{MoO}_3$ の $\text{MoO}_2$ の形成を伴わない $\text{MoO}_x\text{H}_y$ への還元は、表面積の増加を伴い、 $\text{MoO}_x\text{H}_y$ の形成は、 $\text{H}_x\text{MoO}_3$ 中の水素の量によって支配されたことも明らかにした。また、Pt/ $\text{MoO}_3$ の異性化活性及ぼすNa担持量の影響を検討した。その結果、Na担持量の増加により活性が低下することが分かった。これは、

H<sub>2</sub>還元による酸点の生成が、Naの存在下で抑制されたこと、そして、H<sub>2</sub>還元Pt/Na-MoO<sub>3</sub>の低い酸性度が、ヘプタン異性化と2-プロパノール脱水に対する低活性の原因であることを明らかにした。さらに、Pt/MoO<sub>3</sub>の還元生成物の物理的および触媒特性に及ぼすPt/MoO<sub>3</sub>還元過程におけるH<sub>2</sub>流量の影響について検討した。大きな表面積と高い異性化活性は、還元速度を減速すること、つまり小さいH<sub>2</sub>流量での還元により得ることが可能であると結論した。

以上、本研究で得られた結果は、貴金属担持触媒の今後も益々重要性が増すとともに、その取り組みがさらに活発になる「触媒設計」において重要な知見を与える。

## 論文審査結果の要旨

貴金属はその優れた特性のために自動車排気ガス浄化、有機化合物の水素化・脱水素による高付加価値ケミカルズの製造など広範囲に触媒成分として使用されている。しかし、省資源の観点から、貴金属の機能を高度に制御してその使用量を低減することが求められている。本論文は、担持Rh触媒をC-C結合生成反応に適用し、その触媒特性をまとめるとともに、貴金属の水素解離吸着能を利用した触媒設計について論じている。

まず、Rh担持活性炭触媒(Rh/AC)をエチレンおよびプロピレンのヒドロホルミル化に適用し、触媒調製に用いるRh化合物により、Rhの分散性及び触媒性能が変化することを明らかにしている。さらに、Rh/ACはプロパノールおよびブタノールの生成に同様の触媒作用を示すこと、エチレンヒドロホルミル化では3-ペンタノンが生成するが、プロピレンヒドロホルミル化ではC<sub>4</sub>ケトンが生成しないことを見出している。これらの結果から、エチレンヒドロホルミル化での3-ペンタノン生成には活性炭担体の狭い細孔内にあるRhサイトが関与していることを明らかにしている。次に、Rh担持Y型ゼオライトをオレフィンとアンモニアの反応に適用し、エチレンとアンモニアからプロピオニトリルが選択的に生成することを見出し、このC-C結合生成にシアン化水素が関与している可能性を明らかにしている。また、貴金属の高い水素解離吸着能を利用したスピルオーバー現象を用いて、高表面積の酸化モリブデンの調製に成功し、この材料がアルカン異性化に有効であることを見出している。

以上の結果は、貴金属の機能を制御・高度化する上で有用な知見であり、触媒化学の分野に大きく貢献するものである。よって、申請者は北見工業大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認められる。