OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons
Author(s)	安藤, 尚功
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3172724
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	安藤尚功（あんどうひさのり）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 15592 号
学位授与年月日	平成12年4月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Studies on Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons （二酸化炭素の接触水素化による炭化水素合成に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 柳田 祥三 （副査） 教授 野村 正勝　教授 福住 俊一

論文内容の要旨

本研究は、二酸化炭素（CO_2）から炭化水素を合成する触媒の開発およびその触媒作用についてなされたものである。これまでのCO_2の人工的利用については、水素を用いて還元し脂肪族／芳香族炭化水素やアルコールなどの含酸素有機化合物を得る研究が中心となっており、地球環境産業技術研究機構（RITE）において、CO_2からのメタノール合成に関して平衡到達率90%以上という高活性触媒の開発に成功している。一方、CO_2からの炭化水素合成に関しては、メタノールや一酸化炭素を経由した二段反応による合成が主流であり、CO_2から直接炭化水素を合成する触媒の研究は海外の一部のグループの間で散見できるに過ぎない。

本研究は、CO_2を無尽蔵に存在する炭素源として利用することを目的とし、その中でも石油化学産業への波及効果が期待される炭化水素合成に焦点を絞っている。また、触媒のキャラクタリゼーションを通して、CO_2転換用触媒の開発に資する知見を得ることを試みている。

第1章「二酸化炭素からのメタン合成」においては、金属間化合物の構造を有する$LaNi_4X$（X＝Ni, Cr, Al, Cu）を触媒前駆体として用い、CO_2の水素化反応を行い、$LaNi_5$および$LaNi_4Cr$が高いメタン化活性を有することを示している。また、高活性の要因を調べる目的で、(1)$LaNi_5$、(2)NiとLaを5：1の原子比で含む酸化物、(3)Ni粉末を用いて反応を行い、Ni原子ひとつ当たりの触媒性能が、(1)≫(2)≧(3)となることを明らかにしている。(2)および(3)の比較から、Laが触媒活性に有利に作用していること、さらに(1)および(2)の比較から、触媒の前駆体構造が重要であることを明らかにしている。

第2章「二酸化炭素からの炭化水素合成」においては、Fe系触媒を用いてCO_2からのオレフィン合成について検討し、触媒表面の酸塩基性度とオレフィン生成能との関係について論じている。また、反応系中に共存する水の触媒活性への影響について考察するため、反応ガス中に水を混入させて反応を行い、各生成物の選択性の変化と活性サイトへの影響について言及している。さらに、CO_2からのアルコール生成の活性点について検討し、反応途中に水との接触により生成する水酸化物がアルコール生成の活性点であることを明らかにしている。

第3章「二酸化炭素の水素化反応における触媒のキャラクタリゼーション」においては、触媒のバルクおよび表面分析を行い、CO_2水素化により有効な触媒開発に必要な知見を得ることを試みている。$LaNi_5$を用いた触媒活性の経時変化を、バルク構造および表面組成の変化と関連させて考察し、共沈法で調製した酸化物やNi粉末中のNi原子の性質との違いについて言及している。また、異なる酸化状態から出発したFe触媒を用いてCOおよびCO_2の反応

活性の経時変化をバルクおよび表面分析の結果と合わせて考察することにより、COとCO_2の反応メカニズムの違いについて論じている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、CO_2を水素と反応させて炭化水素を合成する触媒の開発およびその触媒作用に関してなされた研究である。石油、石炭、天然ガスに代表される化石資源はあと100有余年で枯渇すると言われており、石油化学産業に必要な炭素化合物の安定な供給が危惧されている中、植物がCO_2を原料として炭水化物をはじめとする様々な有機化合物を合成していることを考えると、人工的にCO_2を利用することは産業界のみならず学術的にも極めて重要な課題である。

第1章において、金属間化合物である$LaNi_5$を触媒前駆体としてNi触媒を調製することにより、これまで達成し得なかった高活性なメタン化触媒の開発に初めて成功している。さらに、金属Niが反応活性点であると推測し、調製法の違う3種類のNi触媒を用いてメタン化活性を比較し、添加物の効果だけでなく触媒の前駆体構造も重要であることを実証している。

第2章においては、Fe触媒を用いてCO_2の水素化反応を行い、触媒表面の炭酸塩に由来する酸素原子の塩基性度との相関を検討し、塩基性が強い触媒ほどオレフィン生成能が高いことを明らかにしている。また、反応ガスに水蒸気を混入させた実験においては、触媒の表面分析の結果から水との相互作用によって生成した水酸化物がアルコール生成に関与していることを初めて明らかにしている。

第3章においては、$LaNi_5$が高活性触媒に変化する過程を、触媒のバルク及び表面分析の結果を用いて詳細に検討し、反応途中で$LaNi_5$がCO_2およびH_2Oと相互作用することによって新しいNi種が生成していることを見いだしている。また、Fe系触媒においては、触媒の活性化プロセスを表面科学的に追跡することにより、Feの酸化状態が生成物の炭素数をはじめとする種々の触媒活性に直接影響を及ぼしていることを明らかにしている。さらに、CO_2の反応においてはブーダード（Bourdouard）反応によって活性なカーバイド種が分解していることを見いだしている。

以上のように、本論文はCO_2の排出が及ぼす地球環境への問題を視野に含めながら、CO_2を無尽蔵に存在する炭素資源として再利用し、化石資源が枯渇した後においても石油化学産業に不可欠な炭化水素化合物を安定に供給できる技術を提供するものであり、その触媒に関する調製方法と触媒作用の発現機構に関する研究は、この分野への波及効果が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。