

## [Regular Paper]

## Support Effect of Palladium Catalysts for Naphthalene Hydrogenation as Model Hydrogen Storage Process Using Low Grade Hydrogen Containing CO

Koji EZUKA, Masaaki OHSHIMA, Hideki KUROKAWA, and Hiroshi MIURA\*

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Shimo-okubo 255, Sakura-ku, Saitama 338-8570, JAPAN

(Received June 3, 2008)

The organic hydride method utilizes the reversible hydrogenation-dehydrogenation cycle of aromatic hydrocarbons for the storage and transportation of hydrogen. If low-grade hydrogen containing CO impurity is used in the hydrogenation process, storage and purification of hydrogen can be attained simultaneously. This study investigated the effect of Pd on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst supports on the hydrogenation of naphthalene in the presence of CO. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst had the highest activity for hydrogenation using pure hydrogen. However, Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed the highest activity using 2% CO/H<sub>2</sub>. All catalysts allowed only the hydrogenation of naphthalene to proceed and no CO hydrogenation was observed. CO probe FT-IR spectra were observed at elevated temperatures. Desorption behavior was dependent on the catalysts and, especially on the lower wavenumber side, strongly adsorbed CO changed more significantly with the catalyst. CO desorption behavior of Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicated weak Pd-CO bond. Deconvolution of the IR spectra showed that the acidity of the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support decreased the electron density of Pd, resulting in weakening of the Pd-CO bond, which promoted the high hydrogenation activity in the presence of CO.

**Keywords**

Organic hydride method, Naphthalene hydrogenation, Carbon monoxide poisoning, Supported palladium catalyst, Silica-alumina support

**1. 緒 言**

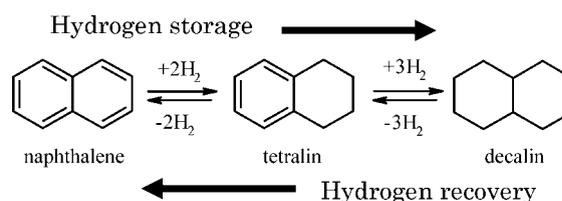
現在、化石燃料に代わるエネルギー源として、燃料電池をはじめとする水素エネルギーの利用が急速に進んでいる。将来、この水素エネルギーが広く普及するには、燃料である水素の貯蔵・供給・運搬方法の確立が必要不可欠となる<sup>1,2)</sup>。これまでに水素の貯蔵・運搬に関する様々な方法が検討・試行されているが、貯蔵密度、安全性、環境性、経済性といった課題が指摘されてきた。

近年、そのような課題を踏まえ、芳香族炭化水素（水素貯蔵媒体）の可逆的な水素化・脱水素反応を利用した“有機ハイドライド法 (Scheme 1)”が注目を集めている。これら水素貯蔵媒体は高い水素貯蔵密度（デカリン: 7.3 wt%, 64.8 kg-H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>）を持ち、ハンドリング性や安全性に優れており、既存のインフラ・運搬手段にも使用可能である。さらに、二酸化炭素などの環境負荷物質が副生しないクリーンな反応系で、水素貯蔵媒体の再利用も可能であるなど多くの利点を持っている。最近では、有機ハイドライド法を活用し、水素とガソリンの両方を使用して走る自動車の実証走行にも成功しており、実証研究も進んでいる。

このように、水素の貯蔵・供給に有力な方法として挙げられ

る有機ハイドライド法は、多くの研究が行われており、報告例としては脱水素反応に関するものが多い<sup>3)~6)</sup>。Okada<sup>3)</sup>らはメチルシクロヘキサン脱水素反応において、K-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定した高い転化率・選択率を示すことを報告している。

一方、有機ハイドライド法の水素化反応に関しては、Hiyoshi<sup>7)</sup>らが超臨界二酸化炭素を溶媒に用いて、313 Kで硫黄除去ナフタレンの水素化反応を行っており、Rh/Cが最も高い活性を示し、またRu/Cが最も高い *cis*-decalin 選択率を示すことを報告している。著者らも水素化触媒の研究を行っているが<sup>8,9)</sup>、特に水素供給源に製鉄・石油精製・石油化学等の分野で副生ガスとして発生する低品位水素の利用を検討している。国内製鉄所のコークス炉から発生する低品位水素は年間140億 m<sup>3</sup>もあり、このうち水素含有率が約55%を占めている。この低品位水素が有機ハイドライド法の水素供給源として直接利用が可能になれば、水素の精製と貯蔵を同時に行え、高純度な水



Scheme 1

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: hmiura@mail.saitama-u.ac.jp

Table 1 Support Composition and Surface Characteristics of Supported Pd Catalysts

Catalyst	Support composition		Specific surface area [m <sup>2</sup> ·g <sub>sup</sub> <sup>-1</sup> ]	CO chemisorption [μmol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ]	Average particle size [nm]	Pd dispersion [%]
	SiO <sub>2</sub> [wt%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [wt%]				
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100	194	74	3.8	39
Pd/SAH	71.4	28.6	511	57	4.9	30
Pd/SAL	86.2	13.8	560	33	8.4	18
Pd/SiO <sub>2</sub>	100	0	320	76	3.7	40

素を得ることができるため、有機ハイドライド法のさらなる利用価値拡大が期待される<sup>3)</sup>。しかしながら、この低品位水素には、不純物として触媒毒になるCOを含むものが多く<sup>10)~12)</sup>、COによる副反応・触媒被毒を考慮した触媒開発が求められる。CO存在下の芳香族水素化反応に関する研究の報告例は、著者らの前報であるSuzuki<sup>13)</sup>らの報告のみと思われ、担持Pd触媒がMetal-CO結合強度が弱いためCO副反応を進行させず、ナフタレンまたはテトラリン水素化反応に最も高活性であることを報告している。

本稿では、固体酸触媒、触媒担体としてしばしば使用されているSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>14)~17)</sup>を担体に用い、担体が触媒特性に与える影響を調査した。また、CO存在下ナフタレン水素化活性とPd-CO結合強度の関係性をPd電子密度の観点から考察した。

## 2. 実 験

### 2.1. 触媒調製

いずれの触媒も含浸法よりPd担持量が2 wt%となるように調製した。担体にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Neobead-GB, 水澤化学工業)、SiO<sub>2</sub> (Silbead, 水澤化学工業)、2種類のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JRC-SAH-1またはJRC-SAL-2, 触媒化成工業)を用いた。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率は、SAHが28.6 wt%でSALが13.8 wt%である (Table 1)。Pd前駆体であるPdCl<sub>2</sub>水溶液 (PdCl<sub>2</sub>を0.1 M (1 M = 1 mol·dm<sup>-3</sup>) 塩酸溶液に溶解) に各々の担体を加え、1 h 攪拌後、減圧下で水分を除去し、130℃で一晩乾燥させた。その後、500℃で3 h 焼成し、500℃で5 hの水素還元を行った (昇温速度4.5℃·min<sup>-1</sup>)。還元後、触媒は100 mesh以下に粉碎した。

### 2.2. 触媒のキャラクタリゼーション

BET比表面積測定はSA-6200 (堀場製作所)を用い、前処理に300℃で30 minの窒素流通処理を行った。

XRD (X-ray diffraction) 測定にはRINT-Ultima III/Bu (理学電機)を用いた。線源にはCuKα線を使用し、測定条件は管電圧40 kV、管電流40 mA、サンプリング幅0.01 degree、スキャン速度4 degree·min<sup>-1</sup>で行った。

CO化学吸着量測定にはBP-1 (大倉理研)を用いた。前処理として触媒調製時の還元温度 (500℃) で1 hの水素還元を行い、続いて同温度で30 minのヘリウム流通を行った。測定は、27℃でヘリウムを流通しながらCOをパルスし、触媒のCO吸着量を求めた。なお、化学量論比をPd/CO=1と仮定し、Pd分散度、Pd粒子径を算出した。

CO-TPD (temperature-programmed desorption) 測定では、CO化学吸着量測定後の触媒をヘリウム流通下で27℃から500℃まで昇温し (5℃·min<sup>-1</sup>)、脱離したCOをTCD (thermal conductivity detector)で記録した。なお、各触媒でCO吸着量が異なるためPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピーク面積を基準に補正を行った。

COプローブFT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 測定にはJASCO FT/IR-350 (日本分光)を用い透過法で行った。触媒を直径10 mmのディスクに成型した後、前処理として400℃で1 hの水素還元、続いて同温度で1 hの真空排気を行った。27℃まで冷却した後、20 Torr (1 Torr = 133.322 Pa)のCOを導入し20 min保持した。次に、所定温度 (27~400℃) で30 min真空排気した後、27℃まで冷却し測定を行った。測定条件は分解能2 cm<sup>-1</sup>、積算回数320回とした。波形分離は、ベースライン補正後、ガウス関数を用いて波形分離を行った。

### 2.3. ナフタレン水素化反応

ナフタレン水素化反応は、熱電対、圧力ゲージ、機械式攪拌器を備えたステンレス製耐圧オートクレーブ (100 ml)を用いて行った。ナフタレンは購入したナフタレン (Merck)をベンゾチオフェン濃度10 ppm未満に精製したものを使用した<sup>13)</sup>。触媒は活性化前処理として反応前に500℃で1 hの水素還元を行った。ナフタレン7.8 mmol (1.0 g)は*n*-トリデカン40 mlに溶解させて使用した。反応ガスには水素または2%のCOを混合した水素を用い、反応ではどちらのガスも0.98 MPa (ゲージ圧)導入した。攪拌速度は1000 rpmで行い、反応時間は純水素下ナフタレン水素化反応で1 h、CO存在下ナフタレン水素化反応で0.5~2 h行った。反応後の溶液およびガスの分析には、それぞれFID (hydrogen-flame ionization detector)-ガスクロマトグラフ (島津製作所; GC-18A, DB-17 capillary column (J & W)), TCD-ガスクロマトグラフ (島津製作所; GC-8A, active carbon)を用いた。反応速度は初速度法で求めたため、本反応においてテトラリン選択率は100%である。TOF (ターンオーバー頻度)は反応速度とCO化学吸着量測定の結果から算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 表面特性

使用した担体のXRD測定結果をFig. 1に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体およびSiO<sub>2</sub>担体は、それぞれ典型的なγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、非晶質SiO<sub>2</sub>を示した。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体は、非晶質なSiO<sub>2</sub>由来と思われるハローピークを示しており、これは典型的な非晶質SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を表している。一般的に、非晶質なSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2成分 (SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)がよく複合化していることを示している<sup>18),19)</sup>。

調製した各担持Pd触媒の表面特性をTable 1にまとめた。Pd分散度は、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPd/SiO<sub>2</sub> (約40%)に比べより低い値となった。また、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではPd/SAL (17.5%)がPd/SAH (30.3%)よりも低分散となった。

### 3.2. ナフタレン水素化反応

純水素下およびCO存在下ナフタレン水素化反応結果をTable 2に示す。純水素下ナフタレン水素化反応の転化率ではPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が最も高い値を示した (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/SAH>Pd/SAL>

Pd/SiO<sub>2</sub>)。一方、TOF では Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がより高い値を示し、Pd/SAL が最も高かった (Pd/SAL > Pd/SAH > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/SiO<sub>2</sub>)。

CO 存在下ナフタレン水素化反応の転化率では、純水素下ナフタレン水素化反応の結果と大きく異なり、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub> に比べ Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がより高く、Pd/SAL が最も高い値を示した (Pd/SAL > Pd/SAH > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。一方、TOF は、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub> に比べ高い TOF を示し、Pd/SAL においては著しく高い値を示した (Pd/SAL > Pd/SAH > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。なお、CO 存在下ナフタレン水素化反応の TOF は、反応中に CO による活性点の被覆があるが、全表面 Pd 原子数で割り付けたため、見かけの TOF となる。Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、純水素下ナフタレン水素化反応でも Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub> に比べより高い TOF を示すが、CO 存在下ナフタレン水素化反応の TOF ではよりいっそう高い値を示すことから、CO の有無による触媒間の差は明らかに異なった。この CO 存在下ナフタレン水素化反応の結果から、触媒 (Pd) と CO の結合強度が担体によって大きく異なることが推察される。また、CO 存在下ナフタレン水素化反応では、すべての触媒で CO 転化率は 0% であり、CH<sub>4</sub> などの CO 水素化生成物は確認されなかった。担持 Pd 触媒 (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が CO 水素化反応を進行させず、ナフタレン水素化反応を選択的に進行させることは著者らにより既報のことであるが<sup>13)</sup>、今回の担体間の比較から、この Pd 触媒の特性は担体に関係なく維持され、ナフタレン水素化反応の活性のみを選択的に向上できることが確認された。また、酸性担体である SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した場合も、今回の実験条件化では分解

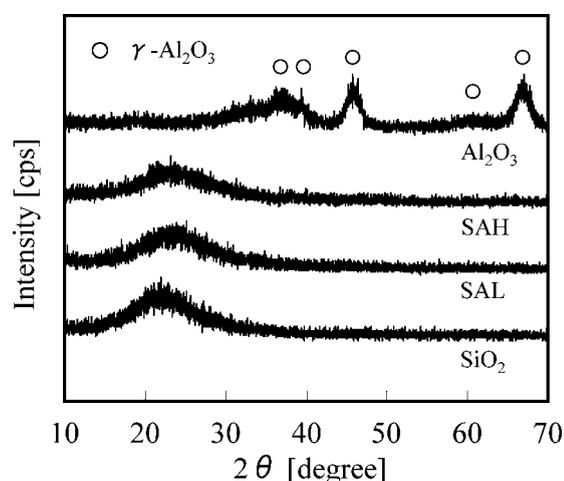


Fig. 1 XRD Patterns of the Supports: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SAL and SAH

反応は見られなかった。

### 3.3. CO 昇温脱離

CO プローブ FT-IR による昇温脱離測定から、各触媒の Pd-CO 結合強度とその CO 吸着形態を調べた (Fig. 2)。Pd 上への吸着 CO の IR スペクトルにおいて、2100~2000 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ吸収帯は金属上に直線型に吸着した CO 種 (linear CO) に帰属され、2000~1750 cm<sup>-1</sup> の吸収帯は架橋型に吸着した CO 種 (bridged CO, multibonded CO) に帰属される。前報の担持金属間の比較では、金属と CO の結合が比較的弱い 1950 cm<sup>-1</sup> 以上の高波数側の脱離のしやすさが議論された<sup>13)</sup>。担体間の比較でも、この高波数側の吸収帯が脱離しやすいことは確認できるが、1950 cm<sup>-1</sup> より低波数側の脱離のしやすさは担体間で非常に異なっていた。特に、100°C 真空排気後の IR スペクトルで、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub> がより高波数側の吸収帯でしか脱離していないのに対し、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では低波数側の吸収帯の脱離も起きていた。このため、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系担持 Pd 触媒の担体間の比較では、全吸収帯 (2200~1700 cm<sup>-1</sup>) の Pd-CO 結合強度が重要となる。Table 3 に、Fig. 2 の昇温に伴う全吸収帯のピーク面積減少率を示す。すべての排気温度において、吸着 CO が脱離した割合は Pd/SAL > Pd/SAH > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pd-CO 結合強度がより弱いことを示唆している。また、Fig. 3 の CO-TPD 結果による CO 脱離のしやすさも、IR の結果と同様の傾向を示した。たとえば、低温域 (27~100°C) における CO の脱離割合は Pd/SAL (32%) > Pd/SAH (21%) > Pd/SiO<sub>2</sub> (14%) > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8%) となり、この序列はより高い温度域でも変わらなかった。これらの結果より、Pd-CO 結合強度の序列は、明らかに Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pd/SAH > Pd/SAL であり、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub> に比べ、より弱い Pd-CO 結合を持つことが分かった。この Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の弱い Pd-CO 結合強度は、CO 存在下ナフタレン水素化反応で高い活性を示した要因の一つとして挙げられ、反応時に表面 Pd 原子が CO で被覆されにくいことが考えられる。特に、最も弱い Pd-CO 結合強度を持つ Pd/SAL では、CO で被覆されていない活性点が多く存在するため、ナフタレン水素化反応がより多く進行し、見かけの TOF は高い値になるとと思われる。さらに、Pd/SAL は純水素下ナフタレン水素化反応の TOF も高いため、CO 存在下で見かけの TOF はさらに高い値を示したことが考えられた (Table 2)。

### 3.4. CO プローブ FT-IR の波形分離

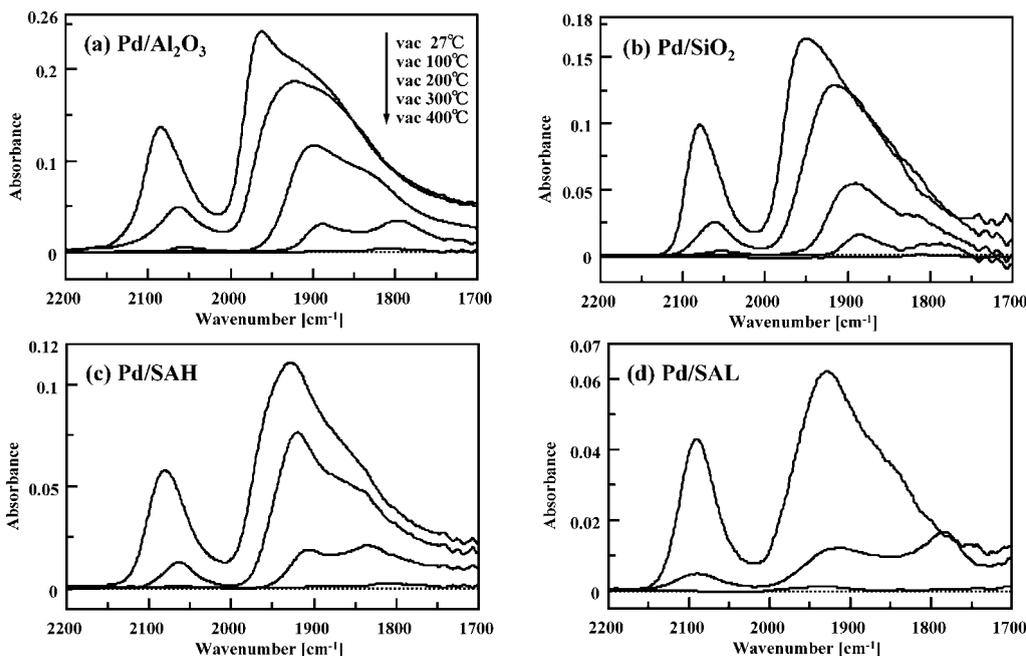
Pd 粒子の電子密度の影響を調べるため、27°C 真空排気後の IR スペクトル (Fig. 2) の波形分離を行った結果を Fig. 4 に示す。波形分離した吸収帯は低波数側から LF1-3、HF1-3 とし、HF1-3

Table 2 Naphthalene Hydrogenation with Pure Hydrogen and in the Presence of CO

Catalyst	Naphthalene hydrogenation with pure hydrogen <sup>a)</sup>		Naphthalene hydrogenation in the presence of CO <sup>b)</sup>		
	Conversion [%]	TOF [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	Conversion <sup>b1)</sup> [%]	TOF <sup>b2)</sup> [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	CO conversion <sup>b1)</sup> [%]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.2	46.5	20.8	30.2	0
Pd/SAH	13.8	52.7	44.4	89.9	0
Pd/SAL	12.4	82.0	57.9	254.0	0
Pd/SiO <sub>2</sub>	11.5	34.3	29.3	40.0	0

a) Reaction conditions: feed gas, H<sub>2</sub>; reaction temperature, 50°C; reaction time, 1 h; catalyst weight, 0.1 g.

b) Reaction conditions: feed gas, 2% CO mixed H<sub>2</sub>; reaction temperature, 150°C; reaction time, 2 h (b1) and 0.5-2 h (b2); catalyst weight, 0.1 g.



Pretreatment: reduction by  $H_2$  at  $400^\circ C$  for 1 h and evacuation for 1 h. CO adsorption: 20 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) of CO at  $27^\circ C$  for 20 min. Evacuation temperature: 27, 100, 200, 300 and  $400^\circ C$ .

Fig. 2 IR Spectra of CO Adsorbed on Pd Catalysts after Evacuation at High Temperature: (a) Pd/ $Al_2O_3$ , (b) Pd/ $SiO_2$ , (c) Pd/SAH, and (d) Pd/SAL

Table 3 Relative Peak Area of CO at the  $2200-1700\text{ cm}^{-1}$  Absorption Band in FT-IR Measurements (Fig. 2)

Catalyst	Relative peak area <sup>a)</sup> in the range of $2200-1700\text{ cm}^{-1}$ [%]				
	$27^\circ C$	$100^\circ C$	$200^\circ C$	$300^\circ C$	$400^\circ C$
Pd/ $Al_2O_3$	100	73	34	9	0
Pd/ $SiO_2$	100	66	23	5	0
Pd/SAH	100	53	18	1	0
Pd/SAL	100	31	3	0	0

a) Based on peak area at  $27^\circ C$  evacuation (= 100%).

は linear CO, LF1-3は bridged CO, multibonded CO に帰属される。それぞれのピークトップ波数を各々のグラフの右側に示した。三つの吸収帯を示した linear CO 種は, Pd 表面上に直線型に吸着した CO 種 (HF1), Pd 表面のコーナーまたはキンクに吸着した CO 種 (HF2),  $Pd^{\delta+}$  に吸着した CO 種 (HF3) と帰属した<sup>20-23)</sup>. multibonded CO 種と二つの bridged CO 種は, Pd (111) 上に吸着した multibonded CO 種 (LF1), Pd (111) 上に吸着した bridged CO 種 (LF2), Pd 表面のエッジまたは欠陥サイトに吸着した bridged CO 種 (LF3) と帰属した<sup>20-22)</sup>.

**Fig. 4**において, Pd/ $Al_2O_3$ のみ  $Pd^+$ に吸着した linear CO 種 (HF3) がわずかに検出され, 担体と相互作用した Pd の存在が考えられる。他の linear CO 種 (HF1, HF2) はすべての触媒で存在しており, 各触媒の波数は Pd/SAL ( $2083, 2100\text{ cm}^{-1}$ ) > Pd/SAH ( $2075, 2095\text{ cm}^{-1}$ ) > Pd/ $SiO_2$  ( $2067, 2088\text{ cm}^{-1}$ ) = Pd/ $Al_2O_3$  ( $2067, 2088\text{ cm}^{-1}$ ) となり, Pd/ $SiO_2$ - $Al_2O_3$ で高波数側へシフトしていた。一般的に CO の伸縮振動 ( $\nu_{CO}$ ) は金属電子密度に敏感であり, CO が金属に吸着する際には, CO から金

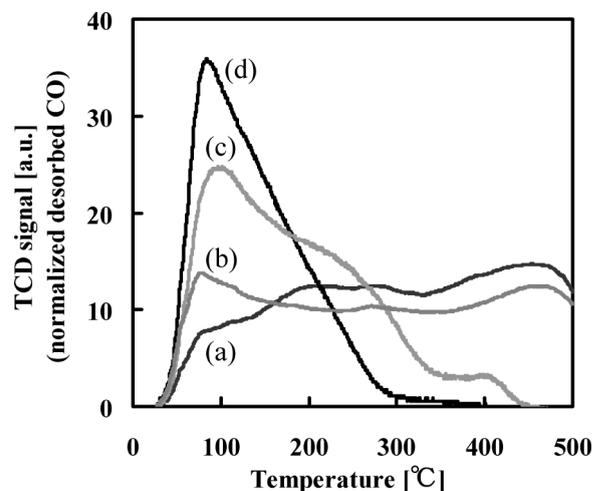
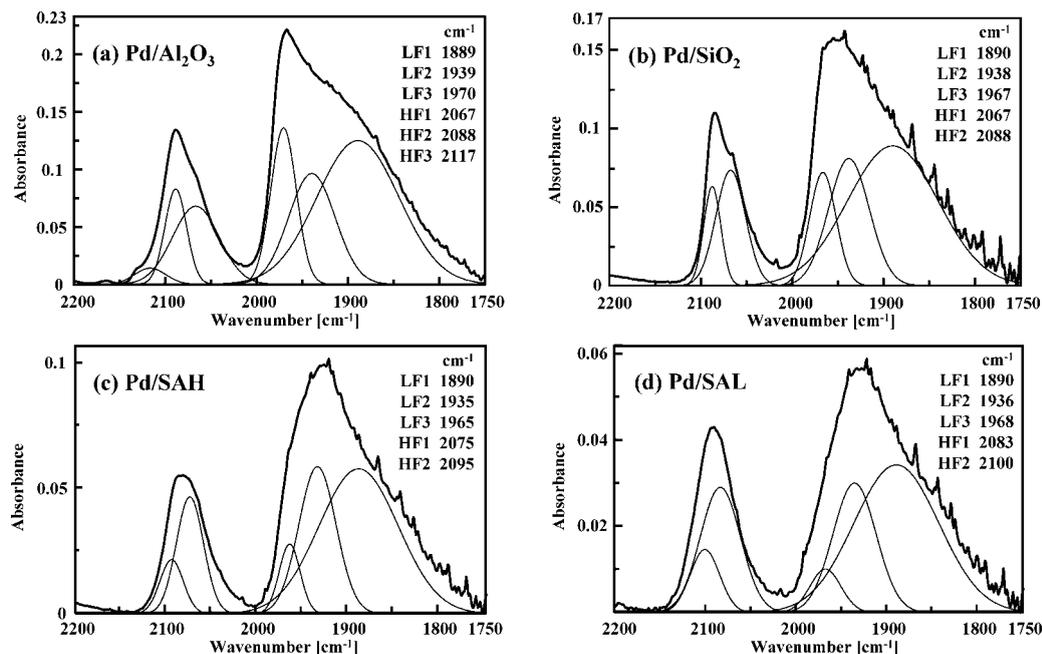


Fig. 3 Temperature Programmed Desorption of CO from Pd Catalysts: (a) Pd/ $Al_2O_3$ , (b) Pd/ $SiO_2$ , (c) Pd/SAH, and (d) Pd/SAL

属の d 軌道へ  $\sigma$ -供与, および金属から CO の反結合性軌道への  $\pi$ -逆供与によって吸着することが知られている。そのため  $\nu_{CO}$  は金属電子密度の変化により摂動を受け, その摂動は架橋型吸着 CO 種よりも, 直線型吸着 CO 種で影響を受けやすいことが考えられる。観測された linear CO 種の高波数シフトは, Pd 電子密度の低下を示し, 電子密度の低下により Pd から CO への  $\pi$ -逆供与を減少させたことが考えられる。この Pd 電子密度の低下は,  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ 担体の酸性質に関係していることが推



(a) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Pd/SiO<sub>2</sub>, (c) Pd/SAH, and (d) Pd/SAL. Values for each spectrum are the wavenumber (cm<sup>-1</sup>) values of the deconvoluted bands indicated.  
 Pretreatment: reduction by H<sub>2</sub> at 400°C for 1 h and evacuation for 1 h. CO adsorption: 20 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) of CO at 27°C for 20 min, then evacuated for 30 min.

Fig. 4 Deconvolution of the IR Spectra of CO Adsorbed on Pd Catalysts after Evacuation at 27°C

察され、Pd 電子密度は Pd/SAH に比べ Pd/SAL でより低下していた。Satsuma<sup>24)</sup> らと Takahashi<sup>25)</sup> らの報告から、SAL と SAH の酸量はわずかに SAL が多いが、ほぼ同程度であることを示している。一方、両者の酸強度はブチルアミン滴定法を用いた Hashimoto<sup>26)</sup> らの結果より、SAL が SAH に比べて強い酸点を多く持つことが報告されている。これらの事実を踏まえると、linear CO 種の高波数シフトは酸強度に依存することが示唆され、強酸点をより多く持つ SAL に担持した Pd 触媒で、Pd 電子密度がより低下したことが考えられる。Pd-CO 結合強度の結果 (Fig. 2, Fig. 3) を考慮に入れると、強酸点の存在は Pd 電子密度の低下を引き起こし、さらに Pd-CO 結合強度の減少を引き起こすことが考えられる。

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系担持 Pd 触媒に関するこれらの結果から、CO 存在下ナフタレン水素化反応の触媒活性と Pd-CO 結合強度には極めて良好な相関が見られ、Pd-CO 結合強度が弱い触媒ほど活性が高いことが示された (Pd/SAL > Pd/SAH > Pd/SiO<sub>2</sub> > Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。さらに、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸性質は Pd 電子密度を低下させ、その弱い Pd-CO 結合強度に起因していた。このように酸性担体を用いることで、CO による活性点の被覆が抑えられ、貯蔵媒体の水素化反応をより進行させることが可能である。低品位水素を有機ハイドライド法の水素貯蔵に利用する上で担体の改良は必要不可欠であり、今回の調査からその担体に関する有用な知見が得られた。

## References

- 1) Ananthachar, V., Duffy, J. J., *Solar Energy*, **78**, 687 (2005).
- 2) David, E., *J. Mater. Process. Technol.*, **162**, (3), 169 (2005).
- 3) Okada, Y., Sasaki, E., Watanabe, E., Hyodo, S., Nishijima, H., *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1348 (2006).
- 4) Hodoshima, S., Takaiwa, S., Shono, A., Satoh, K., Saito, Y., *Appl. Catal. A: General*, **283**, 235 (2005).
- 5) Davydov, V. Ya., Sheppard, N., Osawa, E., *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1157 (2004).
- 6) Kariya, N., Fukuoka, A., Utagawa, T., Sakuramoto, M., Goto, Y., Ichikawa, M., *Appl. Catal. A: General*, **247**, 247 (2003).
- 7) Hiyoshi, N., Osada, M., Rode, C. V., Sato, O., Shirai, M., *Appl. Catal. A: General*, **331**, 1 (2007).
- 8) Ito, K., Tamura, J., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyama, K., Miura, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (1), 84 (2003).
- 9) Ito, K., Satoh, K., Tomino, T., Miyake, M., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyama, K., Miura, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (5), 315 (2003).
- 10) Paubel, X., Cessou, A., Honore, D., Vervisch, L., Tsiava, R., *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 3385 (2007).
- 11) Onozaki, M., Watanabe, K., Hashimoto, T., Saegusa, H., Katayama, Y., *Fuel*, **85**, 143 (2006).
- 12) Maruoka, N., Akiyama, T., *Energy*, **31**, 1632 (2006).
- 13) Suzuki, T., Sekine, H., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **33**, (6), 593, (2007).
- 14) Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., *J. Molec. Catal.*, **256**, 106 (2006).
- 15) Pawelec, B., La Parola, V., Thomas, S., Fierro, J. L. G., *J. Molec. Catal. A*, **253**, 30 (2006).
- 16) Venezia, A. M., La Parola, V., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., *Appl. Catal. A: General*, **264**, 43 (2004).
- 17) Mahajani, S. M., Sharma, M. M., Sridhar, T., *Chem. Eng. Sci.*,

- 56, 5625 (2001).
- 18) La Parola, V., Deganello, G., Scire, S., Venezia, A. M., *J. Solid State Chem.*, **174**, 482 (2003).
- 19) Buckley, A. M., Greenblatt, M., *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 1 (1992).
- 20) Yudanov, I. V., Sahnoun, R., Neyman, K. M., Rösch, N., Hoffmann, J., Schauer mann, S., Johane k, V., Unterhalt, H., Rupp rech ter, G., Libuda, J., Freund, H. J., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 255 (2003).
- 21) Thomas, K., Binet, C., Chevrea u, T., Cornet, D., Gilson, J. P., *J. Catal.*, **212**, 63 (2002).
- 22) Dulaurent, O., Chand es, K., Bouly, C., Bianchi, D., *J. Catal.*, **188**, 237 (1999).
- 23) Liotta, L. F., Martin, G. A., Dfegan ello, G., *J. Catal.*, **164**, 322 (1996).
- 24) Satsuma, A., Westi, Y., Kamiya, Y., Hattori, T., Murakami, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1311 (1997).
- 25) Takahashi, M., Iwasawa, Y., Ogasawara, S., *J. Catal.*, **45**, 15 (1976).
- 26) Hashimoto, K., Masuda, T., Motoyama, H., Yakushiji, H., Ono, M., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 243 (1986).

## 要 旨

### 低品位水素を活用した水素貯蔵のための CO 存在下ナフタレン水素化反応におけるパラジウム触媒の担体効果

江塚 幸司, 大嶋 正明, 黒川 秀樹, 三浦 弘

埼玉大学大学院理工学研究科, 338-8570 さいたま市桜区下大久保255

有機ハイドライド法は芳香族炭化水素の可逆的な水素化・脱水素反応を利用した水素の貯蔵・輸送方法である。この水素供給源として CO を含む低品位水素が使用可能であれば、水素の精製と貯蔵を同時に行え、高純度な水素を得ることができる。そこで、CO 混合水素を用いたナフタレン水素化反応における触媒担体の影響について調査を行った。触媒には担持 Pd 触媒を用い、担体には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si/Al 比の異なる 2 種類の SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した。純水素を用いた水素化反応においては Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い転化率を示した。CO 混合水素を用いた場

合では Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い転化率を示した。すべての触媒でナフタレンのみが水素化され、CO 水素化反応は担体に関係なく進行しなかった。CO プローブ FT-IR による昇温脱離測定から、各触媒の CO 脱離挙動は、金属と CO の結合が比較的強い低波数側の吸収帯で異なっており、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が弱い Pd-CO 結合強度を示した。IR スペクトルの波形分離より、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の酸性質は Pd 電子密度を低下させることが確認され、このことが Pd-CO 結合強度を弱め、CO 存在下ナフタレン水素化反応で高い活性を示したことが考えられた。