

一般研究B(2023年度)

「合金触媒の活性—電子状態相関に関する研究: PdAu合金による酢酸ビニルモノマー合成の例」

研究代表者: 古川 森也(大阪大学 大学院工学研究科)

共同研究対応教員: 鎌田 慶吾

— 研究目的 —

酢酸ビニルモノマー(VAM)は石油化学工業における重要な化学中間体であり、 $\text{KOAc}/\text{Pd-Au}/\text{SiO}_2$ ($\text{Pd}/\text{Au} = 4$)を用いたエチレンのアセトキシル化($\text{HOAc} + \text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{VAM} + \text{H}_2\text{O}$)により主に製造されている。PdにAuおよびKOAcを添加することで活性・選択性が飛躍的に向上することが知られており、AuおよびKOAcの機能についてこれまで様々な議論がなされてきたが、これらを詳細に解明した報告は未だない。本研究では、様々な組成のPd-Au/SiO₂を精密に合成し、反応前後における構造解析、速度論的検討、DFT計算を詳細に行うことでAuとKOAcの役割を解明することに成功した。

— 研究成果・効果 —

本研究では、精密に合成したPd-Au合金を活用することでエチレンのアセトキシル化に有効なKOAc/Pd-Au/SiO₂触媒が持つAuとKOAcの役割を解明することに成功した。

- (1) エチレンのアセトキシル化の反応中においてPd-Au合金の粒子径や組成は変化せず、一方でC₂H₄由来の炭素原子が合金の格子間隙に取り込まれカーバイドが形成される。
- (2) KOAcはPd-Au合金への炭素ドーピングを促進するとともに、ドーピングされた格子間炭素を保持する役割も果たす。
- (3) Auの効果（電子的効果+幾何学効果）と格子間炭素の効果（電子的効果）の相乗により律速段階であるOAcとC₂H₄のカップリングの障壁が低下し活性が向上する。
- (4) Auと格子間炭素の効果によりC₂H₄の分解が抑制され、選択性も向上する。

