Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂触媒による Mars-van Krevelen 機構を介するエタン脱水素

(早稲田大学*・分子研**・クボタ***)○渡辺 2500 + 25

1. 緒言

世界的にエチレンの需要は年々高まっている¹⁾. シェールガス革命を背景に北米ではエチレンの製 造方法の主流が天然ガス由来のエタンの脱水素反 応であるエタンクラッキングに移行しつつある^{2,3)}. しかし従来エタンクラッキングは無触媒で実施さ れ,1023 K 以上の高い反応温度を要するためエネ ルギー多消費である.そこで我々は本反応に触媒を 導入することで反応の低温化を目指した.

これまでの研究で我々は 973 K 水蒸気共存下で のエタン脱水素反応において La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_{3-δ} (LBMO)が高い活性を示すことを報告してきた^{3,4}). LBMO 上での反応は Mars-van-Krevelen (MvK)機構 により進行し,反応に伴い触媒の格子酸素の再生と 放出が行われる.この格子酸素の反応への寄与が活 性向上に貢献していると考えられる⁴).

 $\begin{array}{ll} C_2H_6 + O_{lat}^{2-} \rightarrow C_2H_4 + H_2O + V_O + 2e^- & (1) \\ H_2O + V_O + 2e^- \rightarrow H_2 + O_{lat}^{2-} & (2) \end{array}$

本研究では CeO₂の高い酸化還元能に注目し,遷 移金属のドープにより更なる反応の低温化を目指 した.スクリーニングの結果,最も高い活性を示し た Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ について種々のキャラクタリゼーシ ョンを実施し,反応メカニズムの解明を行った.

2. 実験

CeO2 系触媒はクエン酸錯体重合法により調製し, 担持金属触媒は含浸法(蒸発乾固法)により調製し た.活性試験は反応温度 873 K で実施した.常圧固 定床流通式反応器を用い、出口ガスは GC-FID (GC-8A, Shimadzu)により分析した. 原料ガスは組成を C₂H₆:H₂O:N₂=1.0:1.4:5.6, 全流量を 143 mL/min とし, 触媒は 425-850 µm に整粒したもの 100 mg を 炭化ケイ素 390 mg と混合して反応管に充填した. 反応メカニズムの解明のために D₂O 供給試験及び H2¹⁸O 過渡応答試験を行った.これらの試験では出 ロガスの分析に四重極質量分析計 (QGA, Hidden Analytical Ltd.)を用いた. D₂O 供給試験では反応に より生じた D₂ を測定した. H₂¹⁸O 過渡応答試験で は、はじめに H218O を用いて触媒の格子酸素の一部 を¹⁸O_{lat}に交換し,その後 H₂¹⁸O を含まない原料ガ スを用いて活性試験を行った際に反応に伴い放出 される H218O を測定した. 触媒の結晶構造の評価は 粉末 XRD により行った.

結果および考察

 CeO_2 及び $Ce_{0.9}M_{0.1}O_2$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の活 性を比較したところ Co をドープした際の活性向上 が大きく, さらにドープ量の最適化を行ったところ $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_2$ が高い活性を示した.

 $Ce_{0.8}Co_{0.2}O_{2}$ について H₂O 供給あり(wet 雰囲気) と H₂O 供給なし (dry 雰囲気) での活性を比較した 結果,wet 雰囲気下での活性が dry 雰囲気下を大き く上回り,H₂O の反応への寄与が確認された.また, 反応後の触媒の結晶構造を確認したところ,wet 雰 囲気下での反応後は CeO₂ と CoO が,dry 雰囲気下 での反応後は CeO₂ と CoO が,dry 雰囲気下 での反応後は CeO₂ と CoO が,dry 雰囲気下 での反応後は CeO₂ と Co(metal)が確認された.CeO₂, Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂, 20mol% Co/ α -Al₂O₃ について wet 雰囲 気において D₂O を供給したところ CeO₂ と Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ においてのみ D₂ の生成が確認された. また,H₂¹⁸O 過渡応答試験の結果,CeO₂ と Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ においてのみ H₂¹⁸O の生成が検出され, 格子酸素の反応への寄与が確認された.

以上の結果より, Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂は CeO₂と Co の複 合により Co 種のレドックスを可能とし, CoO と Co(metal)の行き来を伴う MvK 機構に従うことで高 い活性を実現していることが判明した.



Fig.1 Time course of the C_2H_4 formation rate under the wet and dry atmospheres.

経済産業省、"世界の石油化学製品の 今後の需 給動向(総論)"、

https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mon o/chemistry/downloadfiles/01_2019souronr.pdf 2) J. J. Siirola, *AIChE J.*, **60** (2014) 810-819.

3) H. Saito, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **10** (2020) 21427–21453.

4) H. Saito, H. Seki, Y. Hosono, T. Higo, J. Seo, S. Maeda,
K. Hashimoto, S. Ogo, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, 123 (2019) 26272-26281.