

選択的エタン脱水素反応に有効な インジウム導入ゼオライト触媒の開発

(北海道大学*・京都大学 ESICB**) ○前野禪*・鳥屋尾 隆*,**・清水研一*,**

1. 緒言

エタン脱水素反応はエチレン製造のための基盤技術となる反応である。工業的にはエタンクラッキングにより脱水素反応が行われているが、非常に高い反応温度と出口ガスの急冷を必要とする。反応温度を低温化するために、近年エタン脱水素反応のための触媒開発が注目を集めている¹⁾。これまでに Pt, Ga, Cr 系触媒が開発されてきているが、コーク生成によりエチレン選択性の低下と急速な失活を伴う。選択性と耐久性に優れた触媒の開発が望まれている。

最近、我々は In 導入 CHA ゼオライトがエタン脱水素反応に高選択性を示し、優れた耐久性を示すことを見出している²⁾。本研究では、細孔径やシリカアルミナ比の異なる In 導入ゼオライトのエタン脱水素反応における触媒作用を検討し、ゼオライトの構造の影響を調査した。

2. 実験

In(NO₃)₃・nH₂O を各種ゼオライトに含浸した後、大気中、500 °C にて焼成し、In₂O₃ をゼオライトに担持した。次いで、H₂ 雰囲気下、500 °C で処理し、固相イオン交換反応により In 導入ゼオライトを調製した。In 種の構造解析は、IR 及び XAS 測定により行った。エタン脱水素反応は常圧固定床流通式反応装置を用い、分析は TCD-GC により行った。所定温度にて反応ガス(C₂H₆: 10%, He: balance, 全流量 10ml/min, 触媒 100 mg)を流通させ反応を行った。

3. 結果と考察

同程度のシリカアルミナ比と In 導入量(SiO₂/Al₂O₃ = 20.0-25.0, In/Al = 0.8) を有する In-CHA, MFI, MOR, BEA を用いて、エタン脱水素反応を検討した(Table)。In-CHA は転化率 25.9%を示したのに対し、In-MFI, MOR, BEA の転化率は 15%未満に留まった。Al 含有量の多い CHA ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃ = 13.7)に In を導入することで、転化率は 37.9%に向上した。エチレン選択性は、すべての In 交換ゼオライト触媒において、95%以上であった。

In-CHA 及び In-CHA(Al-rich)の全 In あたりのエチレン生成速度は、他の In 導入ゼオライトよりも 5 倍以上高い値であった(Figure 1a)。また、エチレン生成速度の温度依存性から、各触媒のエタン脱水素反応の活性化障壁を推定した(Figure 1b)。In-CHA 及び In-CHA(Al-rich)を用いた時の活性化障壁はそれぞれ 236 及び 258 kJ/mol と求まり、同程度の値であった。

一方、他の In 交換ゼオライトでは、300 kJ/mol 以上の活性化障壁の値であった。In-CHA によるエタン脱水素反応の理論研究において、In ヒドリド種は In カチオン種よりも低い活性化障壁でエタンを活性化できることが分かっている³⁾。また、高温 H₂ 処理後の In-CHA(Al-rich)の *in situ* FTIR 測定から、[InH₂]⁺ の In-H 伸縮振動に由来するバンドが 1700 cm⁻¹ 付近に観測された(Figure 2)。CHA ゼオライト内では活性な In ヒドリド種が生成するため、エタン脱水素反応が効率的に進行したと考えられる³⁾。

Table. Initial conversion, selectivity, and carbon balance values of ethane dehydrogenation using In-exchanged zeolites

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Conv. [%] ^a	Sel. [%] ^a	Carbon balance [%] ^a
In-CHA	22.3	25.9	96.1	99
In-MFI	22.3	12.9	99.2	99
In-MOR	20.0	14.9	97.6	99
In-BEA	25.0	13.5	97.5	94
In-CHA(Al-rich)	13.7	37.9	96.6	98

Reaction conditions: 0.1 g of catalyst (In/Al = 0.8), 10% C₂H₆/He (10 mL/min), 660 °C. [a] The determination was performed using a gas chromatography (GC).

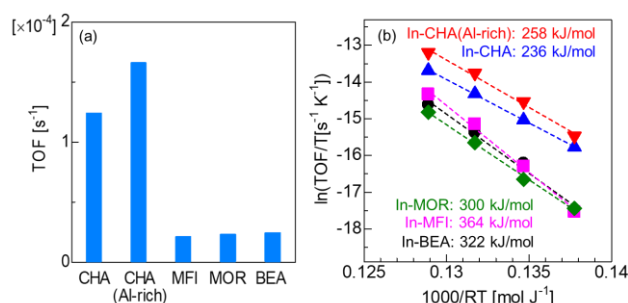


Figure 1. (a) Normalized ethylene formation rate and (b) temperature dependency of formation rate with apparent activation enthalpies for the ethane dehydrogenation.

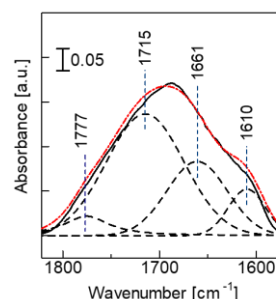


Figure 2. *In situ* FTIR spectra for In-CHA(Al-rich) measured at -120 °C after H₂ treatment at 500 °C.

- 1) H. Saito, Y. Sekine, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 21427.
- 2) Z. Maeno, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 4820.
- 3) Z. Maeno, et al. *Catalysts*, **2020**, *10*, 807.