

Fri. Nov 12, 2021

Room-A

Hydrogenation/dehydrogenation

[2A11-15] Hydrogenation/dehydrogenation(1)

Chair: Yasuharu Kanda (Muroran Inst. of Technology)

2:45 PM - 4:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[2A11] Dependence of selectivity of benzene methylation with methane on concentration of ion exchange site in Co/MFI zeolite catalyst

○Akiho Otsuka¹, Kanehara Keigo¹, Hitoshi Matsubara¹, Koshiro Nakamura¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2A12] Conditions for formation of active Co species for methylation of benzene with methane

○Hitoshi Matsubara¹, Keigo Kanehara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2A13] Catalytic ethane dehydrogenation over

Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ via Mars-van Krevelen reaction mechanism

○Kosuke Watanabe¹, Yukiko Hosono¹, Takuma Higo¹, Hikaru Saito², Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda³, Kunihide Hashimoto³, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Institute of Molecular Science, 3. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2A14] Development of indium-loaded zeolite catalysts for selective ethane dehydrogenation

○Zen Maeno¹, Takashi Toyao^{1,2}, Ken-ichi Shimizu^{1,2} (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2A15] Dehydrocyclization of alkanes over metal-containing zeolite

○Hiroyuki Imai¹, Ryu Noguchi¹, Natsuki Etane¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu)

3:45 PM - 4:00 PM

Hydrogenation/dehydrogenation

[2A16-20] Hydrogenation/dehydrogenation(2)

Chair: Hiroyuki Imai (The Univ. of Kitakyushu)

4:15 PM - 5:30 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[2A16] Effect of matrix on selective dehydrocyclization of *n*-pentane using Ga-exchanged ZSM-5-alumina hierarchical composite catalysts

○Shouta Morishita¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2A17] Effect of B addition on activity of Rh based catalyst for dehydrogenation

○Nozomi Tanaka¹, Hidekazu Arikawa², Masahiro Nagakane², Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology, 2. Hrein Energy)

4:30 PM - 4:45 PM

[2A18] Effect of Ru loading on redox behavior of lattice S²⁻ and propane dehydrogenation properties of Fe-based catalyst

○Ryo Watanabe¹, Yuta Yoda¹, Chikamasa Yoda¹, Yoshiumi Kohno¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University)

4:45 PM - 5:00 PM

[2A19] Effect of P adding on activity of non-supported Ru catalyst for C₂H₂ selective hydrogenation

○Mana Murakami¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran institute of technology)

5:00 PM - 5:15 PM

[2A20] Synthesis of alloy nanoparticle catalysts using hydrogen spillover characteristics over reducible metal oxides

○Kohsuke MORI^{1,2}, Kazuki Shun¹, Shinya Masuda¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University)

5:15 PM - 5:30 PM

Hydrogenation/dehydrogenation

[2A11-15] Hydrogenation/dehydrogenation(1)

Chair: Yasuharu Kanda (Muroran Inst. of Technology)

Fri. Nov 12, 2021 2:45 PM - 4:00 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[2A11] Dependence of selectivity of benzene methylation with methane on concentration of ion exchange site in Co/MFI zeolite catalyst

○Akiho Otsuka¹, Kanehara Keigo¹, Hitoshi Matsubara¹, Koshiro Nakamura¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2A12] Conditions for formation of active Co species for methylation of benzene with methane

○Hitoshi Matsubara¹, Keigo Kanehara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2A13] Catalytic ethane dehydrogenation over $\text{Ce}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via Mars-van Krevelen reaction mechanism

○Kosuke Watanabe¹, Yukiko Hosono¹, Takuma Higo¹, Hikaru Saito², Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda³, Kunihide Hashimoto³, Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Institute of Molecular Science, 3. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2A14] Development of indium-loaded zeolite catalysts for selective ethane dehydrogenation

○Zen Maeno¹, Takashi Toyao^{1,2}, Ken-ichi Shimizu^{1,2} (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2A15] Dehydrocyclization of alkanes over metal-containing zeolite

○Hiroyuki Imai¹, Ryu Noguchi¹, Natsuki Etane¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu)

3:45 PM - 4:00 PM

Co/MFIゼオライト触媒のメタンによるベンゼンメチル化選択率のイオン交換サイト濃度に対する依存性

(鳥取大) ○大塚 明歩, 金原 慶吾, 松原 仁志, 中村 浩史郎, 辻 悦司, 菅沼 学史,
かただ なおのぶ
片田 直伸

1. 緒言

当研究室ではMFIゼオライトのイオン交換サイト上に分散した Co^{2+} を触媒としてメタンによるベンゼンの直接メチル化反応(以下メタン-ベンゼン反応: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$)が進行することを見出した^{[1][2]}. ただし副反応であるメタンの脱水素($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)も進行し, 担体ゼオライトの[Al]が高いと目的反応選択率が低い傾向があったが, [Al]だけで選択性を整理することはできなかった. ゼオライトにはIEサイトを形成する骨格内Alだけではなく骨格外Alも含まれる場合がある. 骨格外Alの定量は未だ議論の課題だが, 当研究室ではBrønsted酸(B酸)点を定量できるアンモニアIRMS (赤外/質量分析)-TPD (昇温脱離)法を開発した^[3]. そこで本手法により求めたB酸量から[IEサイト] ($\equiv$ [骨格外Al])を見積もり, 選択性に及ぼす影響を調査した.

2. 実験

用いたMFIゼオライトはSi/Al₂比をxとして, x-H(酸型)またはx-NH(アンモニウム型)と表記する. 22-NHは東ソー(株)から, 90-NHはクラリアント触媒(株)から, 30-NH, 44-NH, 51-NH, 52-NH, 63-NH, 100-Hは水澤化学工業(株)から配布または購入した. ただし, 44-NH, 51-NH, 52-NH, 63-NH, 90-NHはNa型のものをIEによりNH₄型とした. また22-Hは22-NHをマッフル炉で823 K, 2 hで焼成して得た. ICP (誘導結合プラズマ)分析によってAl, Na含有量を求め, [Al]_{ICP}のように示す. [IEサイト]はin-situ酸型の状態でアンモニアIRMS-TPD法によって求めたB酸量と等しいと仮定し, [骨格外Al]は[Al]_{ICP} - [IEサイト] - [Na]_{ICP}で算出した. さまざまな量のCoを含む $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液にMFIゼオライトを加え, 343 Kで攪拌, 蒸発乾固させてCo/MFIを得た. メタン-ベンゼン反応は固定床流通式で行い, 触媒0.3 gをN₂またはO₂流中で823 K, 1 h前処理した後, 773 Kまたは813 Kでメタン・ベンゼン混合気体を $P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$, $W/F = 4.07 \text{ g h mol}^{-1}$ で導入した. 生成物は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフまたは質量分析計で定量した. 選択率はトルエンと水素の生成速度比から算出した.

3. 結果および考察

図1に773 Kでの活性(ベンゼン供給量を基準とする流通時間4 hまでの平均トルエン収率)と[Co]/[IEサイト]の関係を示す. [Co]/[IEサイト] < 0.7ではCoを増やすと活性は向上し, 0.7-1.3の範囲で最大となり, さらにCoを担持すると活性は低下した. [Co]/[IEサイト] > 1.3では, IEサイト上にないCo種が増加し副反応が促進されメタンが消費されたことと副反応に

よって生成した炭素質が活性点を被覆し活性が低下したことが原因と考えられる. IEサイトが多いMFI上では最大活性が高い傾向にあり, これは[IEサイト]が高いとIEサイト上のCo量の最大値も高くなるためと考えられる.

他方, 51-NHを例外として, 1つのゼオライト上では[Co]を高くすると選択率が少し低下する傾向が観察された(図2(b)の矢印で示す)が, [IEサイト]に対して選択率はより大きく変化し, [IEサイト] = 0.3 mol kg⁻¹で最大となる山型相関性を示した(図2(a)).

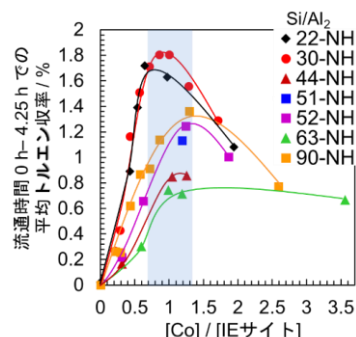


図1. 773 Kでのトルエン平均収率と[Co] / [IEサイト]の関係.

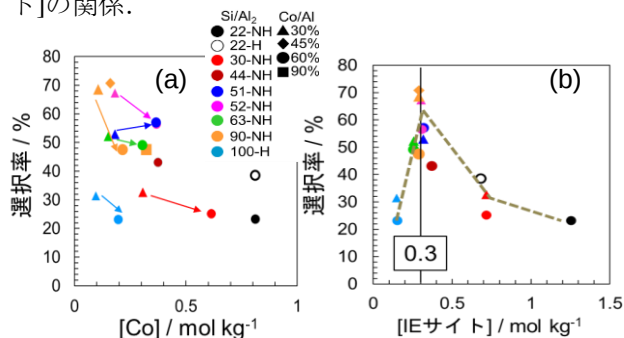


図2. 813 Kでの選択率と(a) [Co], (b) [IEサイト]の関係. (a)では一つのゼオライト上での[Co]増加による変化を矢印で示す.

選択性の高い52-NH, 60%を0.3-0.5 mmのペレットに成型して873 K, $W/F = 8.15 \text{ g h mol}^{-1}$ で反応を行ったところ, トルエン収率13%を達成し, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ 以外の副反応はほとんど起きないことを確かめた.

謝辞 本研究の一部はJST, CREST (課題番号: JPMJCR17P1)の支援を受けた.

[1] Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).

[2] Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2021).

[3] Niwa, M. and Katada, N., *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).

メタンによるベンゼンのメチル化反応に 活性な Co 種の生成条件

(鳥取大 GSC 研)○松原仁志^{まつばらひとし}・金原慶吾^{かねはらけいご}・辻悦司^{つじえつし}・菅沼学史^{すがぬまきとし}・片田直伸^{かただなのおのぶ}

1. 緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている。当研究室では、メタンによるベンゼンのメチル化($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$)に対して、MFI ゼオライト上の単原子分散 Co 種(酸化数+II)が、触媒活性を示すことを見出した¹⁾。また、Co/MFI 上には活性な Co 種と不活性な Co 種が存在し、Mg, Pb のような典型元素を添加すると活性な Co 種が選択的に生成することを発見した²⁾。一方で、副反応としてメタンの脱水素反応($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)も進行することがわかっている。そこで本研究では、これら Co 種の特性をアンモニア赤外-質量分析昇温脱離 (IRMS-TPD)法³⁾によって解析することで、メタンによるベンゼンのメチル化に活性な Co 種の生成条件を明らかにした。

2. 実験

NH₄型 MFI (東ソー, [Al] = 1.3 mol kg⁻¹, Si/Al = 11)を 550 °C で 2 h 空気焼成して H 型 MFI へ変換することで脱 Al を行った。Co/MFI と Co+M/MFI (M = Mg, Pb, Cu)を NH₄型 MFI からイオン交換して調製した²⁾。また、Co/MFI を NH₄型 MFI および H 型 MFI から含浸担持によって調製した。NH₄型から調製したものは以下の反応時には前処理によって H 型に転換されているので in-situ H 型、H 型から調製されたものは H 型の状態で大気に曝されているので ex-situ H 型と呼ぶことにする。金属のイオン交換量は誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)によって測定した。触媒の酸性質測定は、アンモニア IRMS-TPD 法を用いて行った。反応は固定床流通式で触媒 0.3 g を 823 K, 窒素または酸素流通下で前処理した後, 773 K または 813 K, 101 kPa ($P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$), W/F (触媒重量/気体流速) = 3.97 g h mol_{total gas}⁻¹ で行った。

3. 結果および考察

イオン交換によって調製した Co/MFI に吸着したアンモニアの IR スペクトルから、1285 cm⁻¹ 付近にルイス(L)酸上の NH₃ 種の deformation バンドが見られた。Co のイオン交換量の増加に伴い、L 酸は増加したことから、MFI のイオン交換サイトに担持された Co が L 酸性を発現したと考えられる。L 酸の 1285 cm⁻¹ 付近のバンドを詳細に解析すると、Co 担持量の増加に伴ってピークが高波数側へシフトし、1305 cm⁻¹ (以後 L1)と 1287 cm⁻¹ (L2)

の 2 つに分離できることがわかった。さらに、アンモニア脱離エンタルピー (ΔH) 120 kJ mol⁻¹ を境に W と S (W と S はそれぞれ weak と strong を意味している)に分けることで、L1W, L1S, L2W, L2S の 4 種類のルイス酸性 Co 種に分類した。

各 L 酸量と触媒活性に対する Co 量の影響を調べると、L1S は Co/Al < 0.2 ではあまり増えず、Co/Al > 0.2 で著しく増加し、これらの変化は触媒活性の変化と類似していることがわかった。また、Mg, Pb を添加した場合、L1S が優先的に増加し、触媒活性が増加した。L1S つまり強ルイス酸性を有する Co 種が活性種で、配位している MFI の骨格酸素が少ない電子プアーな Co 種と推測される。

そこで、in-situ H 型 MFI と脱 Al した MFI (ex-situ H 型 MFI)へ Co を含浸担持して反応を行った。図 1 に示すように、Co/ex-situ H 型 MFI の方が Co/in-situ H 型 MFI と比べ初期活性はやや低いが触媒劣化が抑制され、メチル化選択率が向上した。したがって、骨格内 Al 濃度が小さい ex-situ H 型 MFI 上では、配位している骨格酸素が少ない活性な Co 種が生成しやすいと推測される。

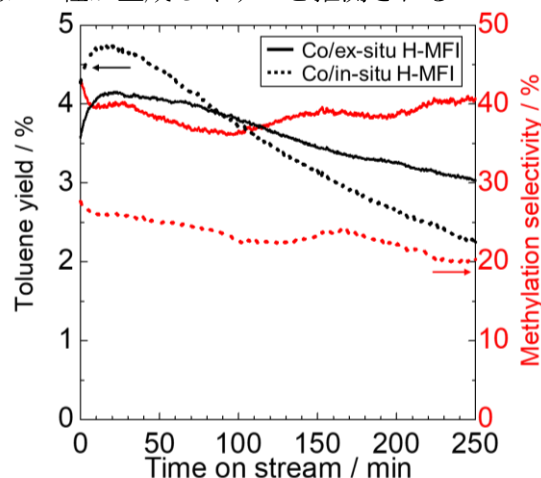


図1. 813 Kでのベンゼンとメタンの反応におけるトルエン収率とメチル化選択率の経時変化。

本研究の一部は JST CREST (JPMJCR17P1)の補助を受けた。

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).

2) Matsubara, H. et al., *Catal. Lett.*, **149**, 2627 (2019).

3) Niwa, M., Katada, N., *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).

Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ 触媒による

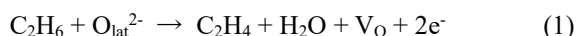
Mars-van Krevelen 機構を介するエタン脱水素

(早稲田大学*・分子研**・クボタ**) ○渡辺 光亮*・細野 由希子*・
比護 拓馬*・斎藤 晃**・常木 英昭*・前田 駿***・橋本 国秀***・
関根 泰*

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⁾。



本研究では CeO₂ の高い酸化還元能に注目し、遷移金属のドーピング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口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。

3. 結果および考察

CeO₂ 及び Ce_{0.9}M_{0.1}O₂ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)の活性を比較したところ Co をドーピングした際の活性向上が大きく、さらにドーピング量の最適化を行ったところ Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ が高い活性を示した。

Ce_{0.8}Co_{0.2}O₂ 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 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。

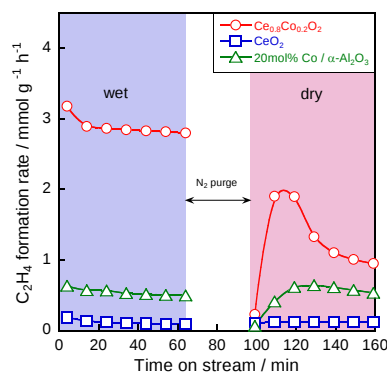


Fig.1 Time course of the C₂H₄ formation rate under the wet and dry atmospheres.

- 1) 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/mono/chemistry/downloadfiles/01_2019souronr.pdf
- 2) J. J. Sirola, *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.

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).

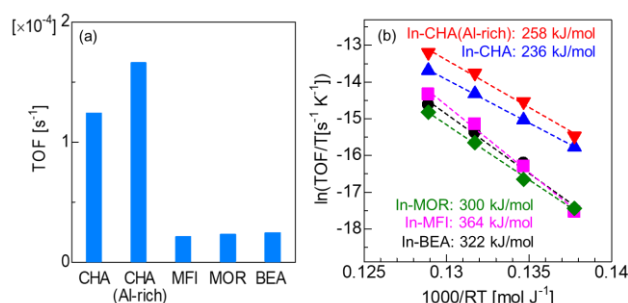


Figure 1. (a) Normalized ethylene formation rate and (b) temperature dependency of formation rate with apparent activation enthalpies for the ethane dehydrogenation.

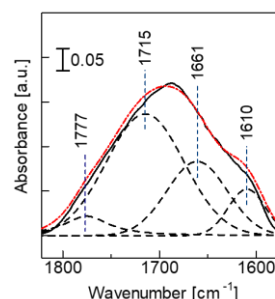


Figure 2. *In situ* FTIR spectra for In-CHA(Al-rich) measured at -120 °C after H₂ treatment at 500 °C.

- 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.

金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化

(北九州市大) ○今井 裕之・野口 琉・江種 菜月

1. 緒言

近年の天然ガスやバイオマス、再生可能エネルギーなど、エネルギー資源の多様化に伴い、石油からの製造品としては、燃料油よりも、化学産業において今後も需要が伸びるオレフィン類や芳香族炭化水素などの化学品原料の付加価値が高くなってきている。このため、これまで燃料油の製造に利用していたアルカンを芳香族炭化水素に変換することで、石油資源の高付加価値化が期待される。

アルカンの脱水素環化にゼオライト触媒が用いられるが、ゼオライトの強酸点によるアルカンの分解と続く重合を経ることで、生成物分布に広がりが生じて芳香族化合物の選択性が低下してしまう。このため、炭素資源の有効活用の観点からも、原料アルカンの炭素数を保持したまま芳香族化合物への変換が望まれる。

本研究では、アルカンの脱水素反応に高い活性を示す亜鉛含有ゼオライトを合成し、Pt を複合させた触媒を用いて、アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における出発炭化水素の影響を検討した。

2. 実験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは、シリカ源としてテトラエトキシシラン、有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、金属源として硝酸亜鉛を用い、80℃での低温加熱、175℃での水熱合成、550℃での焼成を通じて合成した。合成したゼオライトに、含浸法により Pt を担持して、ゼオライト担持 Pt 触媒を調製した。

触媒活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて行った。石英管に触媒を充填し、水素流通下、600℃で1時間前処理を行った。その後、炭化水素を触媒層に導入して反応を行った。反応生成物は FID-GC により分析した。

3. 結果および考察

合成したゼオライト触媒を用いて、原料アルカン (*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン) の脱水素環化におけるアルカンの炭素数の影響を検討した (Fig. 1)。それぞれ、*n*-ヘキサンからはベンゼン、*n*-ヘプタンからはトルエン、*n*-オクタンからは *o*-キシレンとエチルベンゼンおよびスチレンが選択的に生成した。他の生成物としては、原料アルカンの炭素数と同数の異性体、不飽和化合物や環状化合物の生成が観測される一方で、分解生成物や炭素数の大きい重合物の生成はほとんど見られなかった。このことから、開発触媒は、原料炭化水素の炭素数を維持したままでの脱水素環化を優先的に進行させることが分かる。

さらに、原料アルカンの分子構造の影響を検討するため、炭素数が8の分枝アルカン、環状アルカン、直鎖のモノオレフィンを原料として脱水素環化反応を行った。1,2-ジメチルシクロヘキサンからは *o*-キシレン、エチルシクロヘキサンからはスチレンが選択的に生成し、生成した芳香族化合物は触媒上で逐次的な異性化を起こさないことが分かる。分枝アルカンを原料にした場合、脱水素環化の進行度が顕著に低下し、モノメチル体、ジメチル体と分岐が多くなるほど反応が進行しにくくなった。一方、生成した芳香族化合物は、原料アルカンのメチル基の位置に依らず、*m*-キシレンが優先的であった。また、1-オクテン、2-オクテンが原料の場合、*n*-オクタンと同様な生成物分布となった。これらのことから、直鎖アルカンから脱水素環化を通じた芳香族化合物の生成には、異性化を抑制しつつ、脱水素反応を促進させる重要となると言える。

開発触媒が強いブレンステッド酸点を持たないことから、反応中に炭化水素の異性化や分解が起こらず、また、触媒の高い脱水素能のために、直鎖アルカンを同数の炭素数を持つ芳香族化合物に効率的に変換できると考える。

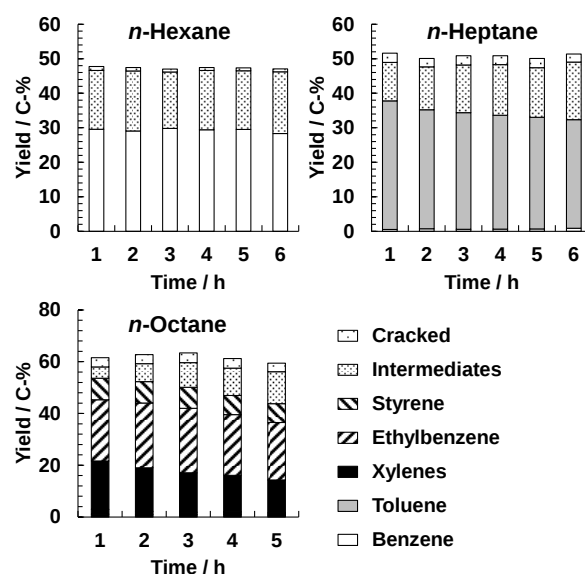


Fig. 1 Conversion of alkanes to aromatic compounds over zeolite catalysts (Reaction temp., 600 °C)

謝辞 本研究は、経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として、また、本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K05154 の助成を受けて行われた。

Hydrogenation/dehydrogenation

[2A16-20] Hydrogenation/dehydrogenation(2)

Chair:Hiroyuki Imai(The Univ. of Kitakyushu)

Fri. Nov 12, 2021 4:15 PM - 5:30 PM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[2A16] Effect of matrix on selective dehydrocyclization of *n*-pentane using Ga-exchanged ZSM-5-alumina hierarchical composite catalysts

○Shouta Morishita¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2A17] Effect of B addition on activity of Rh based catalyst for dehydrogenation

○Nozomi Tanaka¹, Hidekazu Arikawa², Masahiro Nagakane², Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran Institute of Technology, 2. Hrein Energy)

4:30 PM - 4:45 PM

[2A18] Effect of Ru loading on redox behavior of lattice S²⁻ and propane dehydrogenation properties of Fe-based catalyst

○Ryo Watanabe¹, Yuta Yoda¹, Chikamasa Yoda¹, Yoshiumi Kohno¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University)

4:45 PM - 5:00 PM

[2A19] Effect of P adding on activity of non-supported Ru catalyst for C₂H₂ selective hydrogenation

○Mana Murakami¹, Yasuharu Kanda¹ (1. Muroran institute of technology)

5:00 PM - 5:15 PM

[2A20] Synthesis of alloy nanoparticle catalysts using hydrogen spillover characteristics over reducible metal oxides

○Kohsuke MORI^{1,2}, Kazuki Shun¹, Shinya Masuda¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University)

5:15 PM - 5:30 PM

Ga 交換 ZSM-5-アルミナ階層構造複合触媒を用いた *n*-ペンタンの選択的環化脱水素反応に及ぼすマトリックスの影響

(三重大大学大学院) ○森下 翔太・橋本忠範・石原 篤

1. 緒言

蒸留塔から得られる成分の中で、C5 および C6 成分は余剰となっており、これらをガソリン素材や石油化学製品の原料となる芳香族化合物に変換するプロセスが注目されている¹⁻³⁾。H-ZSM-5 ゼオライトは、軽質アルカンの芳香族化において優れた性能と安定性を示し、ゼオライトに Zn や Ga 添加することにより、脱水素環化が促進されることが知られている¹⁻³⁾。我々は、メソ細孔を有するアルミナなどの金属酸化物を、Zn や Ga をイオン交換で導入した ZSM-5 ヘマトリックスとして混合することにより、コークス生成を抑制し、高温で触媒を安定化させ、C5 および C6 成分の分解活性および芳香族選択性が向上することを見出した¹⁻³⁾。さらに、これまでの検討により Zn 交換 ZSM-5 触媒を用いた反応において、マトリックスの種類の影響を確認した。そこで本研究では、Ga 交換 ZSM-5 触媒へのマトリックス成分の種類の影響を調べたので報告する。

2. 実験

SiO₂:Al₂O₃ 比が 24 の市販の ZSM-5 を使用し、イオン交換法により Ga および Zn を導入した。これらを溶媒に分散させ、アルミニウム-*sec*-ブトキシド (ASB) およびテトラエチルオルソシリケート (TEOS)を加えて加水分解して、Al₂O₃ および SiO₂ を導入した。触媒表記は Ga または Zn (交換率) Z (24) / 25 酸化物 (sg) とする。ゼオライトと酸化物の重量比は 75:25 であった。

反応は、固定床流通式反応器を使用し、触媒量 1 g、*n*-pentane 流量 10ml/h、H₂ 流量 50ml/min、温度 450-550°C、圧力 0.1MPa の条件で行った。液体および気体生成物は、GC-TCD および GC-FID によって分析した。触媒のキャラクタリゼーション評価として、XRD、NH₃-TPD、窒素吸脱着測定、TG-DTA を行った。

3. 結果および考察

触媒の XRD パターン測定の結果から、Ga と Zn に関連するピークは見られず ZSM-5 だけが観察され、反応前後で大きな変化はなかった。窒素吸脱着測定の結果から、SiO₂ 含有触媒は BET 表面積が大きく、Al₂O₃ 含有触媒は細孔容積と細孔径が大きい値を

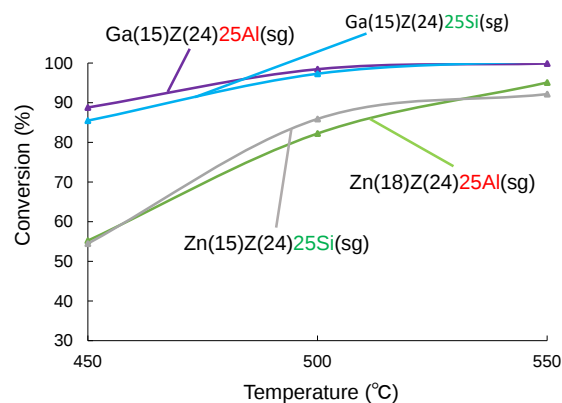


Fig. 1 Change in conversion with temperature

示したが、Ga 交換触媒と Zn 交換触媒の間に大きな変化はなかった。NH₃-TPD の結果から、強酸点量には差が見られなかったが、Ga 交換触媒はより低温側で弱酸点のピークが見られた。

n-ペンタンの転化率は Ga 交換触媒で高かったが、Ga 交換触媒で比べると Al₂O₃ と SiO₂ による差はほとんどなかった (Fig. 1)。いずれの触媒を用いた場合も、温度の上昇による転化率の大きな変化は 450°C から 500°C の範囲で観察されるのに対して、ベンゼンおよびトルエンの選択性の大きな変化は 500°C から 550°C の範囲の温度上昇で観察され、このことは *n*-ペンタンのクラッキングと芳香族の生成が別の活性点で進行していることを示唆した。芳香族の選択性は Zn 交換触媒と比べて Ga 交換触媒でより高い値を示し、Al₂O₃ と SiO₂ による差は小さかった。550°Cでの生成物の炭素数分布から芳香族化合物の選択性は、Ga ZSM-5/25SiO₂ 触媒で約 45%に達した。芳香族化合物以外の生成物はほとんどがガス状のパラフィンであり、C4 成分が非常に少ないことから、クラッキングで生成するオレフィンの Diels-Alder 反応による環化が選択的に進行し、芳香族化合物が生成すると考えられる。

- 1) K. Takai et al., ACS Omega 2020, 5, 11160-11166.
- 2) Y. Kodama et al., Fuel Processing Technology 213 (2021) 106679.
- 3) Y. Kodama et al., React. Kinet. Mech. Catal., 2021 in press.

Rh 系脱水素触媒の活性に対する B 添加効果

(室蘭工大*・フレイン・エナジー**)

たなか のぞみ ありかわ ひでかず ながかね まさひろ かんた やすはる
 ○田中 希実*・有川 英一**・永金 雅浩**・神田 康晴*

1. 緒言

CO₂ 削減のため世界的に次世代エネルギーとして水素の利用が促進されており、これに合わせてサブライチェーンの研究も進められている。中でも、トルエン(TOL)に水素を付加したメチルシクロヘキサン(MCH)の状態の水素の貯蔵や輸送を行う、有機ハイドライド法が注目されている。しかし、MCH 脱水素反応は TOL 水素化反応と比較して高温が必要であるため、低温でも高い活性を示す触媒の開発が求められている。負に帯電した金属を用いるとコーキング耐性および TOL の脱離しやすさから、この反応に対して高い触媒活性を示す¹⁾ことが知られている。そこで、金属側が負に帯電することが報告されている金属ホウ化物²⁾に着目した。これより、貴金属ホウ化物も同様の特性を持ち、MCH 脱水素反応に対して貴金属触媒よりも高い活性を示すと期待できる。本研究ではホウ素添加ロジウム(Rh-B)触媒の MCH 脱水素活性から、B 添加が脱水素活性に与える影響を調査した。

2. 実験

Rh-B 触媒は Al₂O₃ 担体と RhCl₃・3H₂O を用いて Rh/Al₂O₃ とし、B(C₆H₅)₃ を添加する逐次含浸法で調製した。反応に用いる触媒の Rh の担持量は 5 %、B は 0, 0.5 % (B/Rh=0, 1) とした。XRD および XPS に用いる触媒は Rh を 10 %, B を 1.1 % (B/Rh=1) とした。MCH 脱水素反応には流通式反応器を用いた。前処理として、触媒(0.05 g)を 850 °C で 1 h 水素還元した。N₂ または H₂-N₂ (H₂/N₂=1/5) と 25 °C における MCH を蒸気圧分含んだ気体を触媒に供給し、300 °C で 3 h 反応を行った。また、キャラクタリゼーションとして XRD, XPS, CO 吸着を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Rh-B 触媒の XPS スペクトルを示す。触媒は H₂ 中 850 °C で処理したのち、空気中に取り出してから測定した。Rh 3d 5/2 のピークが 307.1 eV に確認できた。この触媒は空気中で酸化されているため、Rh と Rh₂O₃ の 3d 5/2 のピークが 307.2 および 308.5 eV に存在すると仮定して波形分離を行った。その際に δ-となる 306.8 eV のピークが確認された。金属ホウ化物の金属側が δ-となる²⁾点を踏まえると、Rh 粒子の表面が一部、ホウ化されたと推定される。

Table 1 に 300 °C での MCH 脱水素反応の転化率を示す。N₂ を用いた反応後 30 min の MCH 転化率は Rh 触媒を用いた際の 4.6 % から B を添加することで

21.0 % まで向上した。一方で反応後 180 min の MCH 転化率は Rh 触媒では 2.3 %, Rh-B 触媒では 0.6 % と共に反応後 30 min より低い値を示した。転化率低下の原因としてシンタリング、コーキング、TOL による被毒が考えられる。前処理が 850 °C、反応温度が 300 °C であることから、反応途中でのシンタリングは考えにくい。コーキングが原因である場合、H₂ を用いることで活性低下しにくくなると考えられるため、H₂-N₂ を用いて MCH 脱水素反応を行って転化率を比較した。MCH 転化率は Rh 触媒と Rh-B 触媒で近い値となった。そこで、CO 吸着の結果をもとに TOF を比較した。Rh 触媒の CO 吸着量は 117.3 μmol/g、Rh-B 触媒は 30.5 μmol/g であった。TOF は Rh 触媒で 354 h⁻¹、Rh-B 触媒では 1365 h⁻¹ と差が生じた。以上の結果から、Rh 触媒に B を添加することによって Rh が負に帯電し、MCH 脱水素反応の活性が向上したと考えられる。

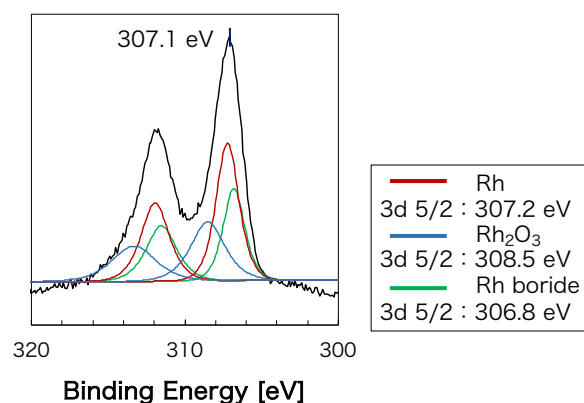


Fig. 1 XPS spectrum of 10%Rh-1.1%B/Al₂O₃ catalyst reduced at 850 °C.

Table 1 Conversion in dehydrogenation of MCH at 30 min.

Catalyst	Conversion [%]	
	N ₂	H ₂ -N ₂
Rh	4.6	43.1
Rh-B	21.0	43.1

1) S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine, *Chem. Lett.*, **146**, 54-60 (2016)

2) Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 2027-2039 (1979)

Ru 担持が Fe 系触媒の格子 S^{2-} のレドックス挙動と プロパン脱水素特性に与える影響

(静岡大) ○渡部 綾・依田裕太・横山遵匡・河野芳海・福原長寿

1. 緒言

低級アルカンの脱水素は、オレフィンを高選択的に製造できる反応として現在注目されている。当研究室ではこれまでに、 SiO_2 に担持した鉄系硫化物触媒(Fe/SiO_2)が、硫化水素(H_2S)共存のプロパン脱水素に対して優れた触媒特性を示すことを報告している¹⁾。また、助触媒として Ru を担持した Fe/SiO_2 触媒($Ru-Fe/SiO_2$)が、さらに高い性能を示すことを見出している²⁾。

本研究では、Ru の促進効果を明らかにするために、プロパンと H_2S の供給を交互に繰り返す周期パルス測定を行なった。具体的には Fe/SiO_2 、 $Ru-Fe/SiO_2$ 触媒における格子硫黄 (S^{2-}) の放出・再生特性を比較し、その挙動の違いと脱水素特性の関係を考察した。

2. 実験方法

2.1 触媒調製方法

触媒担体である SiO_2 には、JRC-SIO4 を用いた。担体を蒸留水に浸漬させ、12 時間脱気した後、 $Fe(NO_3)_3$ と $Ru(NO_3)_3$ を共含浸法によって担持した。その後空気流通下において $550^\circ C$ で 1 h 焼成することで触媒とした。 Fe 担持量は 10 wt% であり、 Ru 担持量は 3.6 wt% である。

2.2 格子 S^{2-} のレドックス挙動の評価

周期パルス試験は、常圧固定床流通式反応器を用い、その反応器出口に四重極質量分析計(QMS)を接続して生成物を検出した。触媒 100 mg を反応器中央に設置し、 H_2 と H_2S の混合ガスを供給して硫化前処理を施した。その後、脱水素活性が定常になるまで H_2S 共存のプロパン脱水素を行ない、続いてプロパンと H_2S を交互に供給した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は Fe/SiO_2 触媒における周期パルス試験の結果である。脱水素活性が定常に至った後に、反応ガスをパージしてプロパンのみを供給すると(①域)、プロピレンの生成と H_2S の生成が確認された。また、プロパン供給の開始直後はプロピレンと H_2S の生成流量が一致していた。この結果は、鉄系硫化物におけるプロパン脱水素が、触媒上の格子 S^{2-} を消費する酸化的脱水素 ($C_3H_8 + S^{2-} \rightarrow C_3H_6 + H_2S + V_s$, V_s : 格子欠陥) により進行していることを示唆する。続いて反応ガスをパージした後、 H_2S を供給すると H_2 が生成した(②域)。

このことは、消費された格子 S^{2-} の再生 ($H_2S + V_s \rightarrow S^{2-} + H_2$) の進行を示唆する。このような挙動は繰り返す(③~⑤域)ことから、 H_2S 共存のプロパン脱水素は、格子 S^{2-} による酸化的脱水素と格子 S^{2-} の再生からなる Redox 機構で反応が進行していることが示唆された。

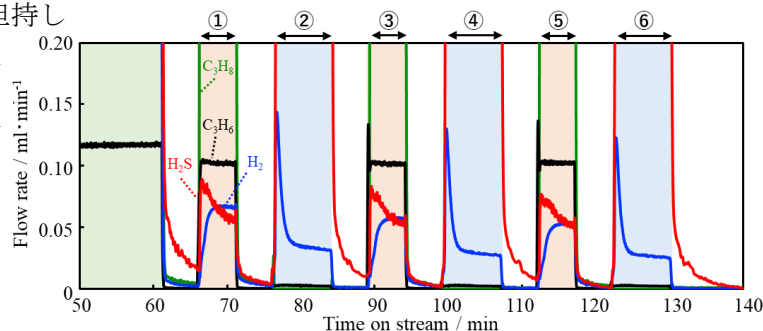


Fig. 1 Periodic pulse test over Fe/SiO_2 catalyst.

Fig. 2 は、 Fe/SiO_2 触媒と $Ru-Fe/SiO_2$ 触媒における Fig. 1 の①~⑥域で放出し、また再生された格子 S^{2-} 量の経時変化である。なお、①のプロパン供給開始時刻を 0 min とした。各域の操作直後の接線の傾きを格子 S^{2-} の放出速度と再生速度と定義すると、 Fe/SiO_2 触媒の放出速度と再生速度はそれぞれ 3.75 と $6.00 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ であり、 $Ru-Fe/SiO_2$ 触媒は 4.32 と $6.20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。Ru を担持することにより、格子 S^{2-} の放出速度と再生速度が促進されたことが Fe/SiO_2 触媒の活性向上をもたらす一因であると考えられた。

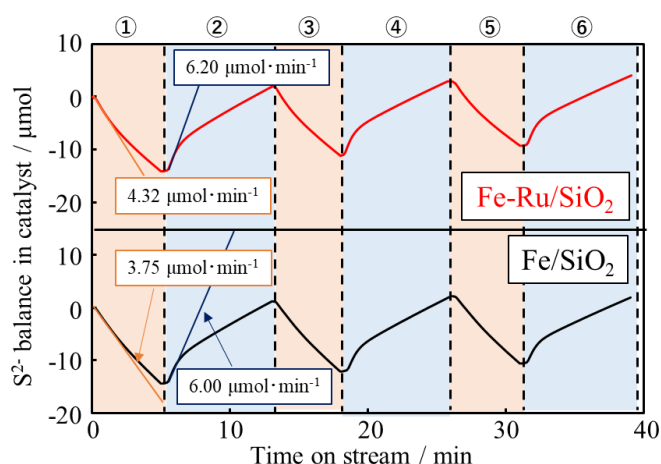


Fig. 2 S^{2-} balance in Fe/SiO_2 and $Ru-Fe/SiO_2$ catalysts.

- 1) R. Watanabe *et al.*, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 63(4) (2020) 228-237.
- 2) 渡部, 依田, 平田, 河野, 福原, 石油学会第 68 回研究発表会, C11, (2019).

非担持 Ru 系触媒の選択的水素化活性に与える P 添加効果

(室蘭工大) ^{むらかみ}村上 ^{まな}菜葉・^{かんだ}神田 ^{やすはる}康晴

1. 緒言

ナフサの熱分解によりエチレンは生産され、その際に副生するアセチレンはエチレン製品の品質を低下させるため、多くのプラントでアセチレンの選択的水素化反応による除去方法を採用している。しかし、完全水素化によりエタンが生成してしまうため、エチレン選択性の高い触媒の開発が必要である。当研究室では、複数の担体を用いた Ru-P 触媒の活性について検討し、SiO₂ 担持 Ru-P 触媒が高いアセチレン転化率およびエチレン選択率を示すことを明らかにした。本研究では、活性種の詳細な情報を明らかにするため、非担持 Ru 系触媒の選択的水素化活性に対する P 添加効果を検討した。

2. 実験

Ru 触媒は、和光純薬の RuO₂ を還元し使用した。Ru-P 触媒は、Ru 源に RuCl₃・3H₂O、P 源に NH₄H₂PO₄ を使用し、P/Ru=0.3-1.6 になるように蒸発乾固法により調製した。蒸発乾固後に、N₂ 中 110℃で 24 h 乾燥後、450℃で 1 h 塩の分解を行った。これを空气中 500℃で 4 h 焼成した。調製した触媒は、Ru-P(P/Ru 比)と表記した。反応は、0.01-0.15 g の触媒を前処理として He 中 500℃で 1 h、500-700℃で H₂ 還元し、H₂ およびエチレン-アセチレン混合ガス(C₂H₂:5%)および反応ガス希釈用 He を供給((C₂H₄+C₂H₂): H₂ 比=1:7)し、反応温度 100℃で 3 h 行った。キャラクターゼーションとして、XRD および CO 吸着を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に還元温度 600℃で処理した P/Ru 比 0-1.6 の触媒活性を反応速度定数で比較したものを示す。P を添加することで活性が向上し、P/Ru 比が 0.3-0.5 のときに最高の活性を示した。その後 P の添加量が増加すると、反応速度定数は緩やかに低下した。また、反応時間の経過とともに C₂H₂ 転化率は Ru 触媒で著しく低下するのに対し、P 添加量が増加すると安定になった。とくに、Ru-P(1.0)触媒は安定な活性を示した。C₂H₄ 選択率では P 添加の有無に関係なく、ほぼ変わらない高い値を示した。このことから、P 添加が活性の向上に関与していることを確認した。これらの触媒の XRD パターンを測定したところ、P 添加量が増加すると Ru₂P が多く生成し、さらに添加量が増加すると RuP の生成を確認した。反応速度定数および XRD パターンの結果からリン化合物が生成することで高い活性が発現し、とくに Ru₂P が生成

することで活性に大きな影響を与えていることが示唆された。

さらに、活性に対する還元温度の影響を調べたところ、P/Ru 比によって最適な還元温度が異なることが明らかとなった。Fig. 2 に最適な還元温度で処理した Ru および反応速度定数が最も高かった Ru-P(0.3)、安定な活性であった Ru-P(1.0)触媒の TOF を示す。P 添加量を増やすことで TOF は著しく向上した。Ru-P(1.0)触媒は、Ru 触媒の約 10 倍の TOF を示した。XRD パターンにおいて、Ru-P(0.3)触媒では金属 Ru と Ru₂P ピークが見られ、Ru-P(1.0)触媒では明確な Ru₂P のピークが見られた。以上の結果から、Ru 触媒に P を添加することで、C₂H₂ 選択的水素化活性が向上したのは、生成した Ru₂P が反応の活性点として機能したためと考えられる。

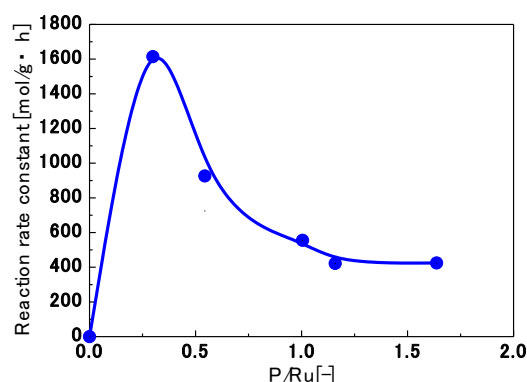


Fig. 1 Effect of P/Ru ratio on reaction rate constant of Ru and Ru-P(0.3-1.6) catalysts reduced at 600℃.

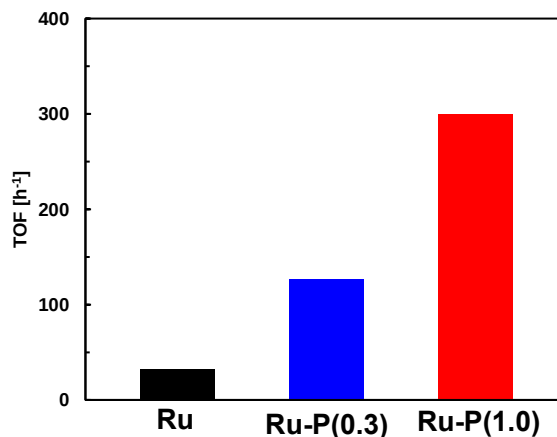


Fig. 2 TOF of Ru, Ru-P(1.0) and Ru-P(0.3) catalysts. Reduction temperature Ru : 500℃, Ru-P(0.3) : 700℃, Ru-P(1.0) : 600℃

還元性金属酸化物上での水素スピルオーバーを利用した合金ナノ粒子触媒の合成

(阪大院工*・京大 ESICB**) ○森 浩亮^{もり こうすけ}、俊 和樹^{しゅん かずき}・増田 晋也^{ますだ しんや}・山下 弘巳^{やました ひろみ}^{*,**}

1. 緒言

水素スピルオーバーとは、金属粒子上で解離吸着した水素原子が触媒担体へと流れる現象である。近年、スピルオーバーした水素が水素分子とは異なる挙動を示すことが多数報告され、その機能が再注目されている¹⁾。これまで我々は Ru³⁺と Ni²⁺を担持した TiO₂ に水素昇温還元を施すと水素スピルオーバーが発現し、その強い還元駆動力によって非平衡 RuNi 合金粒子が形成することを見出してきた²⁾。この RuNi 合金粒子が各種還元性酸化物担体上で形成するかどうかを指標とすることで、それぞれの水素スピルオーバー機構を調査できると考えた。本研究では、非平衡 RuNi 合金粒子の作製や種々のキャラクタリゼーションを通じて、還元性担体の水素スピルオーバー機構の解明を目指した。

2. 実験

RuCl₃・3H₂O と NiCl₂・6H₂O を TiO₂ 上に含浸担持し、300 °C まで水素昇温還元を施すことで、RuNi/TiO₂ を作製した。同様の手法で Ga₂O₃, CeO₂, Nb₂O₅, WO₃ を担体とした触媒も作製した。触媒反応における Ru と Ni の合金効果を評価するために、作製した触媒をアンモニアボラン(AB ; NH₃BH₃)からの水素生成反応に応用した。

3. 結果と考察

AB からの水素生成反応において、RuNi/TiO₂, RuNi/Ga₂O₃, RuNi/CeO₂, RuNi/Nb₂O₅ はそれぞれ Ru のみを担持した触媒と比べて高い活性を示した。一方、RuNi/WO₃ は Ru/WO₃ と同等の活性を示した(Fig. 1)。先行研究において、Ru と Ni が合金化することで AB からの水素生成反応に対する活性が向上することが示されている¹⁾。そこで水素昇温雰囲気下で *in-situ* XAFS 測定を行い、得られた XANES スペクトルの変化から TiO₂, CeO₂, WO₃ を担体とした触媒中の Ru³⁺および Ni²⁺の還元温度を求めた。TiO₂, CeO₂ 上では Ru 共存下で Ni²⁺の還元温度が低減した。これは還元初期に生成した Ru の核を起点に水素が直ちにスピルオーバーし、未還元 Ru³⁺と Ni²⁺を急速還元したためだと考えられる。一方、WO₃ 上では Ru³⁺と Ni²⁺の還元温度が大きく異なった。つまり、WO₃ 上では表面水素スピルオーバーの発現に比較的高温が必要であり、それゆえ RuNi 合金が生成しなかったと言える。

さらに担体ごとの詳細な水素スピルオーバー機構をさらに理解するために、H/D 交換反応を利用した *in-situ* DRIFT 測定を行った(Fig. 2)。TiO₂ の場合、50 °C の測定で 2600-2700cm⁻¹ 付近に δ_{O-D} 基が観察され、この温度以下での表面スピルオーバーが示された。一方で CeO₂ では、50~150 °C 間で、WO₃ の場合は 150~250 °C で表面をスピルオーバーと言える。さらに MS 測定による HD 生成を追跡した結果、TiO₂, CeO₂ では表面のスピルオーバーが優先的に起こるのに対して、WO₃ では内部のスピルオーバーが優先的に起こることがわかった。

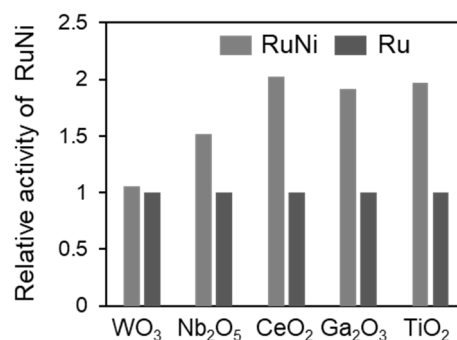


Figure 1. Activity enhancement of each catalyst by the addition of Ni in the hydrolysis of AB.

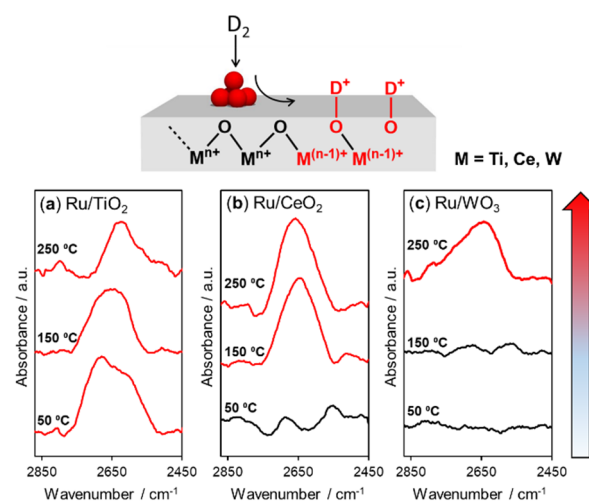


Figure 2. *In situ* DRIFT experiments

[1] K. Mori, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 3128-3135.

[2] S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 4194-4203.