

Fri. Oct 28, 2022

Room-F

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair: Naoki Ikenaga (Kansai Univ.)

3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for
low temperature selective ethane

dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato¹, Kosuke Watanabe¹, Takuma Higo¹,
Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda², Kunihide Hashimoto²,
Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from
syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5
capsule catalyst

○Xu Sun¹, Yingluo He¹, Guohui Yang¹, Noritatsu
Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO₂ to multi-
carbon products using copper-based catalysts

○Wenhang Wang¹, Yingluo He¹, Guohui Yang¹,
Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH₄
over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti¹, Masashi Awaji¹, Riko
Osaki¹, Kenji Asami¹ (1. The University of
Kitakyushu)

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide
catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe¹, Natsu Oba¹, Hiroshi Akama¹,
Kazumasa Oshima², Masahiro Kishida², Priyanka
Verma¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2.
Kyushu University)

4:15 PM - 4:30 PM

C1 chemistry

[2F15-2F19] C1 chemistry

Chair: Naoki Ikenaga (Kansai Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 3:15 PM - 4:30 PM Room-F (13A Conf. room)

[2F15] Investigation of high performance catalysts for low temperature selective ethane dehydrogenation in the presence of steam

○Masaki Sato¹, Kosuke Watanabe¹, Takuma Higo¹, Hideaki Tsuneki¹, Shun Maeda², Kunihide Hashimoto², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Kubota Corp.)

3:15 PM - 3:30 PM

[2F16] Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

○Xu Sun¹, Yingluo He¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[2F17] Electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon products using copper-based catalysts

○Wenhang Wang¹, Yingluo He¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

[2F18] Low Temperature Oxidative Coupling of CH₄ over Cerium Oxide Based Catalyst

○Ellen Gustiasih Maulidanti¹, Masashi Awaji¹, Riko Osaki¹, Kenji Asami¹ (1. The University of Kitakyushu)

4:00 PM - 4:15 PM

[2F19] Methanethiol synthesis from CO by Mo sulfide catalysts: improvement of methanethiol yield

○Ryo Watanabe¹, Natsu Oba¹, Hiroshi Akama¹, Kazumasa Oshima², Masahiro Kishida², Priyanka Verma¹, Choji Fukuhara¹ (1. Shizuoka University, 2. Kyushu University)

4:15 PM - 4:30 PM

水蒸気共存下での低温選択的 エタン脱水素反応高性能触媒の検討

(早稲田大学*・クボタ**)○佐藤 将希*・渡辺 光亮*

比護 拓馬*・常木 英昭*・前田 駿**・橋本 国秀**・関根 泰*

1. 緒言

石油化学製品の原料として知られているエチレンの需要は人口増加に伴い年々増加している¹⁾。シェールガス革命以降、天然ガスに含有される安価なエタンを原料としたエタンクラッキングがエチレンの工業的な製造方法の主流となりつつある²⁾。しかしエタンクラッキングは 1000 K 以上もの高い反応温度や、反応に伴うコーク析出などの問題を抱えている³⁾。これらの解決策としてクラッキングチューブの内壁に触媒を塗布する方法が挙げられる。エタンクラッキングでは希釈材として水蒸気が用いられるため、本研究では水蒸気共存下において反応の低温化および反応によるコーク析出の抑制を可能とするエタン脱水素新規触媒の開発を行った。

ペロブスカイト型酸化物は、高い水熱安定性を有し、幅広い材料設計が可能であるため、上記の目的に適した触媒の候補であると考えられる。ペロブスカイト触媒を利用した軽アルカン脱水素の研究例は複数報告されており、ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LBMO) は 973 K にて水蒸気共存下で高いエタン脱水素活性を示すことが報告されている^{3,4)}。本研究ではより高性能な触媒を探すべく、Cr 系ペロブスカイト型酸化物に着目した。スクリーニングの結果高い活性と選択性を示した YCrO_3 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

本研究で用いた触媒はクエン酸錯体重合法によって合成した。触媒活性試験は 973 K にて常圧固定床流通式反応器を用いて行い、出口ガスは GC-FID により分析した。供給ガスは水蒸気共存(Wet)条件では $\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2 = 1.0:0.50:5.5$ 、非共存(Dry)条件では $\text{C}_2\text{H}_6:\text{N}_2 = 1.0:6.0$ の組成とし、全流量を 127 mL min^{-1} とした。触媒中の格子酸素の挙動は H_2^{18}O 過渡応答試験にて確認した。結晶構造は XRD 測定により確認した。反応雰囲気下における YCrO_3 中の Cr の電子状態は *in-situ* XAFS 測定により評価した。反応によるコーク生成の有無は、ラマン分光法により確認した。触媒表面でのコーク生成及び除去は、*in-situ* 透過 IR 測定にて観察した。表面酸素種は XPS 測定にて観察した。

3. 結果および考察

973 K 水蒸気共存下にて Cr 系および Y 系ペロブスカイト触媒 MCrO_3 ($M = \text{Y}, \text{Pr}, \text{La}$), YMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の性能比較を行ったところ、 YCrO_3 が最も優れた性能を示した。また、 YCrO_3 上でのエタン脱水素反応における H_2O 共存の影響を調べるために Dry 条件下にて同様の試験を行った結果、直ちに失活したことから

本反応における H_2O の寄与が推察された。

Wet 試験後と Dry 試験後サンプルにおけるラマンスペクトルの測定を行ったところ、Dry 試験後サンプルでのみ炭素由来のピークが確認された。そこで Dry 試験における失活の原因としてコーク生成に着目し、*in-situ* 透過 IR 測定にてコーク生成のメカニズムを解析した。まずディスク状に加圧成型した YCrO_3 を Ar フロー下 (100 mL min^{-1}) で 973 K に昇温し、エタンをパルス供給した。その結果、 $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 付近にコーク前駆体と考えられる吸収バンドが確認された。その後、総流量を一定に保ち供給ガスを $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ar}:\text{H}_2\text{O}=19:1$) に切り替えたところ、コーク前駆体と考えられる吸収バンドは時間経過とともに消失した。この結果から H_2O がコーク前駆体の生成を防ぐ効果を持つことが示唆された。さらに、反応による表面酸素種量の変化を確認するために XPS 測定を行った結果、Dry 試験後の表面酸素種量は、Wet 試験後と比べて大幅に低いことが確認された。さらに Dry 試験後に H_2O 処理を行った場合、表面酸素種比率が回復することが確認された。以上より、水蒸気共存下における YCrO_3 を用いたエタン脱水素反応では、表面酸素種が H_2O によって形成され、コーク前駆体の生成および蓄積を阻止することで活性点の被覆を防ぎ、高い性能を維持していることが明らかになった⁵⁾。

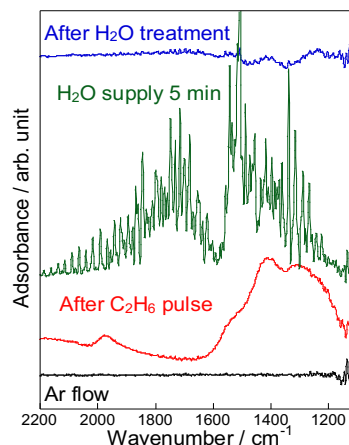


図 1 Ar フロー下でのエタンパルス供給後、 $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ フロー下に切り替えた際の IR スペクトル経時変化

- 1) H. Saito *et al.*, *RSC Adv.*, **10** (2020) 21427-21453.
- 2) T. Ren *et al.*, *Energy*, **31** (2006) 425-451.
- 3) H. Saito *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **123** (2019) 26272-26281.
- 4) Y. Hosono *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **125** (2021) 11411-11418.
- 5) K. Watanabe *et al.*, *RSC Adv.*, **12** (2022) 24465-24470.

Direct synthesis of gasoline-ranged olefins from syngas over a Na promoted Fe@Na-ZSM-5 capsule catalyst

(University of Toyama) ○ Xu Sun, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a catalysis process to convert syngas (a mixture of CO and H₂) into hydrocarbons and oxygenates.¹ Direct synthesis of olefins from syngas using metal-zeolite composite catalysts has attracted lots of attentions for decades. In this work, we designed a novel capsule-like Fe@Na-ZSM-5 catalyst for one-step conversion of syngas to C₅⁺ olefins. The Fe@Na-ZSM-5 catalyst realized the gasoline-ranged hydrocarbons selectivity of 52.5 %, in which olefins accounted for more than half. The characterization results indicated that the promoter of Na ions facilitated the formation of Fe₅C₂ phases during FTS reaction, therefore favoring C-C coupling and leading to high gasoline-ranged olefins selectivity. In this work, the novel Na electron promoted metal-zeolite capsule catalyst and its application in FTS for olefins direct synthesis would greatly promote the development of heterogeneous catalysts and functional materials.

2. Experimental

NaZSM-5 (NaZ5) catalyst was prepared in a similar procedure by the solvent-free grinding SiO₂, AlOOH, TPAOH and NaOH for 10 min. This mixture was transferred into a Teflon-lined stainless-steel reactor and heated in an autoclave at 180 °C for 24 h. The sample was then washed, filtrated, and dried at 120 °C overnight. Finally, the composite was obtained after was obtained after calcination at 550 °C for 5 h. Fe@NaZ5 can be obtained by adding Fe₂O₃ during the grinding process.

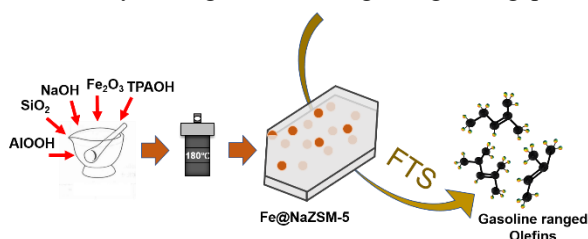


Figure 1. The morphology of Fe@NaZSM-5 catalysts in FTS.

3. Results and Discussion

The FTS activity and performances for all the catalysts are revealed in Fig.2. Relatively higher C₅⁺ selectivity is achieved on zeolite-supported catalysts over the bulk Fe₂O₃ and Fe/SiO₂ samples. It suggests that the textural and acidic properties of zeolite influence the chain growth of the primary hydrocarbons. Fe@NaZ5 catalyst demonstrates the highest selectivity of 52.5 % for gasoline-ranged hydrocarbons of which 30.2 % were olefins. The total olefins recorded on this sample was 36.6 %, which was the highest among all the samples. It indicated that the Fe@NaZ5 sample possesses the highest surface area with a possibly higher encapsulation Fe in zeolite rate over the zeolite-based samples. Fe@HZ5 demonstrated much lower C₅⁺ and olefins selectivity when compared to Fe@NaZ5. The higher measure of Fe₅C₂ phase on the spent Fe@NaZ5 can be credited for the high C₅⁺ and olefins selectivity obtained. As Na ions not only facilitates the formation and stability of active phase Fe₅C₂ but also inhibits the secondary hydrogenation step which resultantly enhance the olefins selectivity in overall hydrocarbons.²

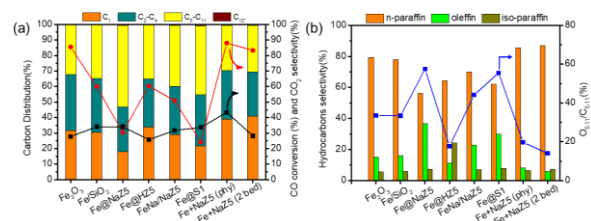


Figure. 2 (a) Catalyst performance and product distribution, (b) Product distribution in hydrocarbons and O₅₋₁₁ proportion in C₅₋₁₁.

1. Zhuo Y, Zhu L, Liang J, et al. Fuel 2020, 262, 116490.
2. Liang B, Duan H, Sun T, et al. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7 (1), 925-932.

Electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon products using copper-based catalysts

(University of Toyama) ○Wenhang Wang, Yingluo He, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

The electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon products is a promising option for tackling carbon emissions and restoring renewable electricity¹⁾. Optimizing the morphology and enhancing the oxygen vacancy of Cu₂O has proven to be an effective strategy for boosting the conversion of CO₂ to C₂ products²⁾. Here, we used a halogen-containing ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium chloride, to tailor the morphology of Cu₂O nanoparticles and increase its amount of oxygen vacancies, which exhibited excellent performance for the electrochemical reduction of CO₂ to multi-carbon products³⁾.

2. Experimental

2.1 Catalysts synthesis

The ionic liquid functionalized graphite sheets (ILGS) were synthesized according to our previous work. Then, Cu(OH)₂/ILGS precipitate was prepared by adding NaOH into the CuCl₂ solution. After that, it was reduced to Cu₂O/ILGS-*x* by a certain content of [Omim]Cl and L-ascorbic acid (*x* = 800, 400, 200, where *x* represents the volume ratio of the final solution to [Omim]Cl). Without [Omim]Cl, Cu₂O/ILGS was prepared as the control experiment.

2.2 CO₂ electrochemical measurements

All electrochemical tests in an H-type electrolytic cell (H cell) and a flow cell with three electrodes system by a CHI 760E electrochemical workstation, respectively. The anode and cathode were separated by an exchange membrane. The working electrode was prepared by electrocatalysts, while an Ag/AgCl electrode and a platinum gauze were used as a reference and counter electrodes, respectively.

3. Results and Discussion

Under the synergistic effects of [Omim]⁺ and Cl⁻, the novel quasi-spherical Cu₂O on ILGS with abundant oxygen vacancies was prepared, which behaved with excellent catalytic performance towards CO₂ electroreduction to C₂ products.

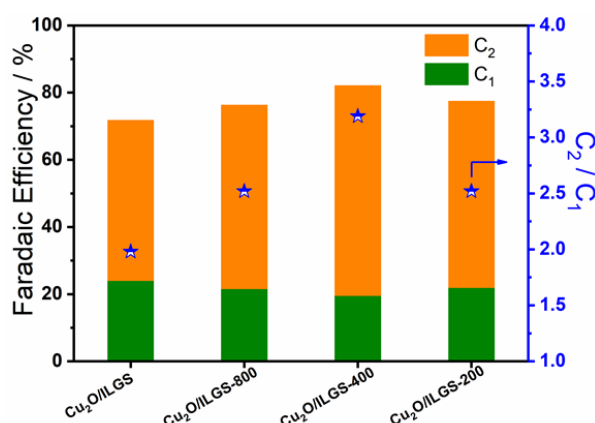


Figure 1 Faradaic efficiency of C₁ and C₂ products at -1.15 V (vs. RHE) in an H-cell.

By adjusting the content of [Omim]Cl, the optimum catalyst of Cu₂O/ILGS-400 performed the best performance with a faradic efficiency (FE) of 62.4% for C₂ products at -1.15 V (vs. RHE) in an H-cell with 0.1 M KHCO₃ as electrolyte. By using 1 M KOH as an electrolyte in a flow cell, the FE of C₂ products was raised to 78.5% ± 2% with a current density of 123.1 mA cm⁻² at -1.1 V (vs. RHE).

This work may open a new horizon toward the controllable synthesis of metal oxides for CO₂ reduction and other electrocatalysis processes.

- 1) He, M., Sun, Y., et al.; *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **61**, e202112835 (2022).
- 2) Wang W., Ning H., et al.; *Electrochim Acta*, **306**, 360-365 (2019).
- 3) Wang W., Ma Z., et al.; *Chem. Eng. J.*, **436**, 135029 (2022).

Low Temperature Oxidative Coupling of CH₄ over Cerium Oxide Based Catalyst

(The University of Kitakyushu)○Ellen Gustiasih Maulidanti, Masashi Awaji, Riko Osaki, Kenji Asami

1. Introduction

Eliminating the deep oxidation in the gas phase through surface dimerization of CH₃ radicals is a possible way to increase C₂ yield in oxidative coupling of methane (OCM). A low temperature reaction is required to prevent the CH₃ radicals desorption into the gas phase. To accomplish this goal, the cerium catalyst with varied metal incorporation were developed.

2. Experimental

A series of MCY catalyst with varied M cations (M = Co, Ni, Fe) and varied of Cerium (Y = W is for nanoparticle, A is for microparticle, B is for nanocube) are prepared by impregnation method. The catalysts were characterized by XRD, N₂ ads-des, and Raman spectroscopy. The OCM reaction was evaluated in a fixed bed reactor with reaction condition as shown in Table 1.

3. Results and discussion

The incorporation of metal cation into all types of CeO₂ can obtain a catalyst with more mesoporous pore structure and higher surface area. Pure CB possessed the best catalytic activity at 500 °C (Table 1), which indicate that CB produce higher amount of OSC than irregular CeO₂ that influence oxidation performance at low temperature [1]. As 5% of metal (Co, Ni, and Fe) added, the CH₄ conversion has risen. 5% Fe₃O₄/CeO₂(5FeCA) possessed the best catalytic activity at 500 °C and CH₄/O₂ ratio in 3/1. Furthermore, 5FeCA produced better performance at 500 mg catalyst and the ratio of CH₄/O₂ ratio in 2:1 which gives 5FeCA catalyst has the best performance among all. The increase of Fe content is aligned with the CH₄ conversion and C₂ yield. However, 20% of Fe (20FeCA) possessed lower CH₄ conversion and C₂ yield than 5% of Fe. According to XRD, the presence of α-Fe₂O₃ on 20FeCA could reduce catalyst activity [2].

[1]Zhang, J., et al., Nano Lett., 11, 361(2011).

[2]Perezalonso,F., et al., J. Catal., 239, 340(2006).

Table 1

Catalyst	CW	CA	CB	5CoCW	5NiCW	5FeCW	5FeCB	5FeCA	1FeCA	20FeCA
Perform.	Reaction condition: CH ₄ /O ₂ ratio in 3/1; 500 °C; 100 mg of catalyst									
CH ₄ Conversion (%) ;	3;0	19;0.1	19;0.3	18;0	33;0	18;0.1	17;0.1	16.4;0.7		
C ₂ Yield (%)	Reaction condition: CH ₄ /O ₂ ratio in 2/1; 500 °C; 100 mg of catalyst									
								27;1.2		
	Reaction condition: CH ₄ /O ₂ ratio in 2/1; 500 °C; 500 mg of catalyst									
								27;1.4	26;0.9	28;0.5

Mo 系硫化物触媒による CO からのメタンチオール合成 —収率向上の検討—

(静岡大*, 九州大**) ○渡部 綾*・大場那津*・赤間 弘*・大島一真**・
岸田昌浩**・VERMA Priyanca*・福原長寿*

1. 緒言

CO と H₂, H₂S から合成できるメタンチオール (CH₃SH) は, メタノール (CH₃OH) と類似の構造をもつ。この CH₃SH は低圧で合成できるとり, ZSM-5 型ゼオライトを触媒とした場合には, C₂ 分子や芳香族に変換できることなどの特徴を有する²⁾。また, CH₃SH はベンゼンのメチル化剤としても機能する³⁾。

そこで本研究では, Mo 系触媒による CO からの CH₃SH 合成を試みた。また, 反応促進剤として K 成分を担持し, CH₃SH の収率や選択性に及ぼす影響を検討した。K 担持による反応促進効果を調査するために, X 線回折測定と Raman 分光分析により反応後の触媒の構造を検討した。

2. 実験方法

2.1 触媒調製方法

Mo 系触媒の調製には含浸を用いた。触媒担体には SiO₂ (JRC-SIO-4)を用いて, 蒸発乾固法により Mo 成分を担持し, 空気流通下で 400℃, 3 h 保持して焼成した。なお Mo 担持量は 25 wt%である。K 成分を担持する場合には, K₂CO₃を前駆体として利用し, SiO₂ に共含浸法により担持した。なお, 担持した K/Mo モル比は 0~2.0 であり, 調製した触媒を K_xMo/SiO₂ (x は K/Mo モル比を表す) と表記する。

2.2 触媒特性の評価

触媒特性の評価には高圧固定床流通式反応器を用いた。触媒 1.0 g を反応器中央に設置した後, CO と H₂, H₂S の混合ガスによる硫化処理を 280 °C にて 6 h 施し, その後 325°C まで昇温して反応ガスを供給した。反応ガスの組成は CO/H₂/H₂S = 2.0/4.0/2.0 ml・min⁻¹ であり, 全圧は 0.3 MPa である。未反応ガスや生成ガスは, GC-TCD と FID, FPD により分析した。

3. 結果と考察

Fig.1 は, K_xMo/SiO₂ (x: 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 触媒における生成物の収率および CH₃SH 選択率である。K 成分を担持していない Mo/SiO₂ 触媒は, 反応性が低く, CH₃SH の生成は確認されなかった。一方, 僅かな量の K 成分を担持した K_{0.1}Mo/SiO₂

触媒では, CO に対して比較的高い反応性を示し, CH₃SH の生成も確認された。K 成分の担持量をさらに大きくすると, CO 転化率, CH₃SH 収率と選択率は大きく向上した。一方, 過剰な K 成分の担持は, 合成特性を低下させ, K_{1.0}Mo/SiO₂ 触媒において最大の転化率, CH₃SH 収率と選択率が得られることがわかった。

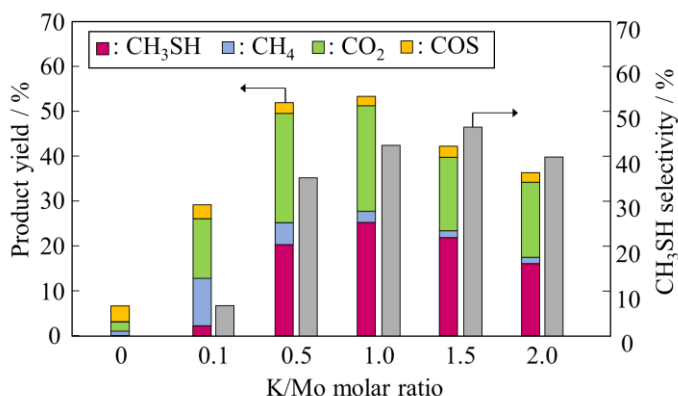


Fig. 1 Effect of K/Mo ratio in K_xMo/SiO₂ catalyst on CH₃SH synthesis.

Fig. 2 は, 反応後の K_xMo/SiO₂ 触媒における (a)XRD パターンと (b)Raman スペクトルである。チオール合成に活性を示した K_xMo/SiO₂ 触媒上には硫化物相が確認されたが, 反応性が著しく低い Mo/SiO₂ 触媒には硫化物相は確認されなかった。Mo 系硫化物は低温で格子 S²⁻を放出する Redox 特性を有する。この Redox 特性が CH₃SH 合成に対する活性発現に寄与することが推測された。

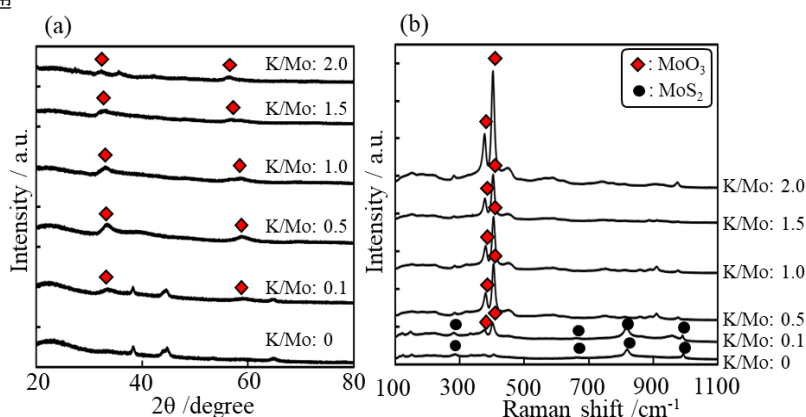


Fig. 2(a) XRD patterns and (b) Raman spectra of K_xMo/SiO₂ catalyst after CH₃SH synthesis.

- 1) M. Yu *et al.*, J. Catal., 405 (2022) 116.
- 2) J. Baltrusaitis *et al.*, Appl. Catal. B, 187 (2016) 195.
- 3) C. Cammarano *et al.*, ACS Catal., 9 (2019) 605.