

2023年10月27日(金)

B会場

水素化・脱水素

[2B15-2B17] 水素化・脱水素 (1)

座長:本田 武司(日揮(株))

14:45 ~ 15:30 B会場 (4F-404号室)

[2B15] 白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製、構造およびビフェニル水素化作用

○工藤 さくら¹、阿部 颯希²、エッティクスマワティ²、七尾 英孝²、白井 誠之² (1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部)

14:45 ~ 15:00

[2B16] エチレンからプロピレンの合成に向けた Ni担持脱アルミニウム Betaゼオライトの開発

○北村 春菜¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域西山研究室)

15:00 ~ 15:15

[2B17] トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

○荒木 泰博¹、岩佐 泰之¹、中谷 勇希²、古川 森也³ (1. ENEOS株式会社、2. 北海道大学、3. 大阪大学)

15:15 ~ 15:30

水素化・脱水素

[2B18-2B21] 水素化・脱水素 (2)

座長:荒木 泰博(ENEOS(株))

15:45 ~ 16:45 B会場 (4F-404号室)

[2B18] 金属含有ゼオライトによる C5炭化水素の脱水素環化

○今井 裕之¹、大嶋 章裕¹、野口 琉¹ (1. 北九州市立大学)

15:45 ~ 16:00

[2B19] Gaドーブした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応

○住吉 虹輝¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹ (1. 高知大学)

16:00 ~ 16:15

[2B20] 第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

○前野 禅¹、金城 哲弥¹、鳥屋尾 隆²、清水 研一² (1. 工学院大学、2. 北海道大学)

16:15 ~ 16:30

[2B21] Co内包 silicalite-1を用いたプロパンの脱水素反応

○久保田 祥平¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1.

大阪大学)

16:30 ~ 16:45

水素化・脱水素

[2B15-2B17] 水素化・脱水素 (1)

座長:本田 武司(日揮(株))

2023年10月27日(金) 14:45 ～ 15:30 B会場 (4F-404号室)

[2B15] 白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製、構造およびビフェニル水素化作用

○工藤 さくら¹、阿部 颯希²、エッティ クスマワティ²、七尾 英孝²、白井 誠之² (1. 岩手大学大学院総合科学研究科、2. 岩手大学理工学部)

14:45 ～ 15:00

[2B16] エチレンからプロピレンの合成に向けた Ni担持脱アルミニウム Betaゼオライトの開発

○北村 春菜¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹ (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域西山研究室)

15:00 ～ 15:15

[2B17] トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

○荒木 泰博¹、岩佐 泰之¹、中谷 勇希²、古川 森也³ (1. ENEOS株式会社、2. 北海道大学、3. 大阪大学)

15:15 ～ 15:30

白金およびルテニウム金属を含有する黒鉛層間化合物の調製, 構造およびビフェニル水素化作用

(岩手大^{*1}) ○工藤 さくら^{*1}・阿部 颯希^{*1}・Ety Nurlia Kusumawati^{*1}・七尾 英孝^{*1}・
白井 誠之^{*1}

1. 緒言

黒鉛はグラフェン層が van der Waals 力で積み重なった構造を有しており、その層間にさまざまな化合物を挿入することができる(黒鉛層間化合物(GIC))。我々はこれまで、黒鉛粉末と種々の貴金属塩化物(塩化白金¹⁾、塩化イリジウム²⁾、塩化パラジウム³⁾、塩化ルテニウム⁴⁾)の混合物を塩素雰囲気下で熱処理することにより黒鉛層間に金属塩化物を挿入できること(MClx-GIC)、MClx-GICを水素雰囲気下で熱処理を行うことでナノサイズの厚みを有する二次元状の金属微粒子を黒鉛層間に挿入した黒鉛層間化合物(M-GIC)が得られることを報告してきた。また、シナムアルデヒドの水素化反応について検討し、M-GICが高いシナミルアルコール選択性を示すことを報告してきた⁵⁾。本研究では黒鉛層間を用いた、二元系の二次元金属微粒子の調製とその触媒作用について調べることを目的とした。一例として黒鉛層間での白金-ルテニウムバイメタル粒子の黒鉛層間と触媒作用について検討した。

2. 実験

塩化白金(PtCl₄)および塩化ルテニウム(RuCl₃)をそれぞれ黒鉛粉末(KS6)と混合し(白金重量 4wt%、ルテニウム重量 2wt%)を 0.3 MPa、723 K の塩素雰囲気下で 3 日間処理した。また、塩化白金(PtCl₄)と塩化ルテニウム(RuCl₃)を黒鉛粉末と同時に混合し 0.3 MPa、723 K の塩素雰囲気下で 3 日間処理した。更に 40 kPa の水素雰囲気下で 573-773 K の水素雰囲気下で1時間還元処理した(4Pt-GIC、2Ru-GIC および 4Pt-2Ru-GIC)。

触媒反応はビフェニルの水素化反応を行った。ステンレス製の高压反応容器(内容積 50 cm³)に基質量 2.30 mmol、触媒量 0.02 g を入れ、反応温度 323 K、水素圧 3 MPa、二酸化炭素圧 10 MPa の条件で行った。分析はガスクロマトグラフで行った。収率、選択性は以下のように定義した。

$$\text{収率} = (\Sigma \text{生成物量}) / (\text{仕込みのビフェニル量}) \times 100(\%)$$

$$\text{選択率} = (\text{各生成物量}) / (\Sigma \text{生成物量}) \times 100(\%)$$

3. 結果と考察

各触媒における反応時間 30 分および 60 分のビフェニル水素化反応の結果を図 1 に示す。どの触媒を用いても生成物は、ビシクロヘキシル及びフェニルシクロヘキサンのみであった。4Pt-GIC を用いると反応時間

30 分、60 分で収率は直線的に増加し 10%、25%であった。またフェニルシクロヘキサンの選択性は反応時間に関係なく 87%でフェニルシクロヘキサン選択性が高かった。2Ru-GIC を用いると反応時間 30 分、60 分では収率はそれぞれ 9%、11%であった。またフェニルシクロヘキサンの選択性はそれぞれ 46、49%でフェニルシクロヘキサンとビシクロヘキシルがほぼ同等に得られた。4Pt-2Ru-GIC は最も活性が高く、反応時間 30 分、60 分で収率は 35%、57%であり、4Pt-GIC および 2Ru-GIC の合計よりも高い活性を示した。またフェニルシクロヘキサンの選択性は反応時間に関係なく 75%で 4Pt-GIC や 2Ru-GIC と異なっていた。更に反応で用いたどの触媒においても、反応の初期からフェニルシクロヘキサンが生成しフェニルシクロヘキサンとビシクロヘキシルとの選択性が一定であったことから本反応条件では、水素化反応が並列的に進行することを示している。

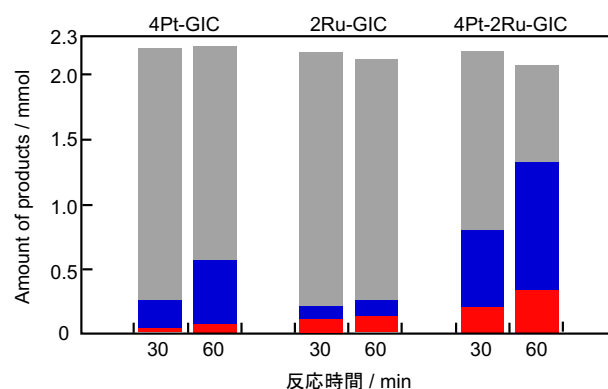


図1 ビフェニル水素化反応(反応温度 323 K、水素圧 3 MPa、二酸化炭素圧 10 MPa。■:ビフェニル、■:フェニルシクロヘキサン、■:ビシクロヘキシル)。

引用文献

- 1) M. Shirai, *Chem. Record*, **19** (2019) 1263
- 2) S.Kato, M.Shirai, et al., *Chem. Lett.*, **48** (2019) 1262.
- 3) M.Sodeno, M.Shirai, *Chem. Lett.*, **50** (2021) 572.
- 4) S. Kudo, M. Shirai et al. *J. Ind. Chem. Soc.* **100** (2023) 101011.
- 5) M. Shirai et al., *Chem Asian J.* **16** (2021) 2035.

エチレンからプロピレンの合成に向けた

Ni 担持脱アルミニウム Beta ゼオライトの開発

きたむらはる な みやけこうじ うちだよしあき にしやまのりかず
(大阪大) ○北村春菜・三宅浩史・内田幸明・西山憲和

1. 緒言

プロピレンは、石油化学産業において重要な化合物である。現在、プロピレンを含む低級オレフィン、主にナフサクラッキングによって製造されている。しかし、近年のシェールガス開発の拡大が低級オレフィン製造を取り巻く環境に影響を与えている。特に、シェールガスを利用したエタンクラッキングが開発され、これを用いたエチレン製造が急速に進んでいる。エタンクラッキングは高いエチレン選択性を持つため他のオレフィンほとんど生成されない。一方、プロピレン誘導品の需要が急速に高まっており、今後もその傾向が続くと予想される。そのため、プロピレンの需要と供給のギャップを埋める必要があり、プロピレンを高選択的に得られる触媒の開発が求められている¹⁾。さらに、C4 オレフィンの需要も増加傾向にあり、プロピレンと C4 オレフィンを高選択的に得られる触媒が望まれている。

現在までに、様々なプロピレンの製造方法が提案されているが、Ethylene-to-Propylene (ETP) 反応を用いると、需要に応じてエチレンとプロピレンの比率を調整することが可能である。また、エタンクラッカーにより製造されたエチレンを原料として用いることで、プロピレンの生産能力を向上させることができる。

これまで、ゼオライトや Ni 含有メソポーラスシリカが ETP 反応の触媒として研究されてきた。しかし、ゼオライトではコーク析出による触媒寿命の低下、また、Ni を含む触媒では Ni の凝集による活性の低下が課題となっている。

そこで、本研究では拡散性の向上を目的として、大きなミクロ孔を持つ Beta ゼオライトに着目した。ゼオライト骨格内の Al 種はゼオライトの酸性度に影響を及ぼし、プロピレン以外の副生成物の生成につながる。そこで、酸処理により、Al 種を除去した。その後、Al 種の除去により生成した欠陥に Ni を担持することで、Ni の凝集を抑制し、ETP 反応に活性を示す触媒の開発を目指した。

2. 実験

硝酸を用いてゼオライトの脱 Al を行った。市販の Beta (東ソー製, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28.9$) に 35wt% の硝酸水溶液を加え、120 °C で 24 h 攪拌した。その後、洗浄し、90 °C で乾燥させた。最後に、5 °C/min、550 °C で 5 h 大気雰囲気下で焼成し、deAl-Beta を得た。続いて含浸法を用いて Ni の担持を行った。deAl-Beta と硝酸ニッケル6水和物を 100 : 0.1 の質量比で調整し、水を加えて混合した。その後 90 °C で乾燥させ、5 °C/min、550 °C で 5 h 大気雰囲気下で

焼成し、Ni(0.1)/deAl-Beta を得た。

3. 結果および考察

XRD 測定より、*BEA 型のピークがすべてのサンプルで確認できた。脱 Al および Ni 担持で構造が崩れていないことが確認できた。

NH₃-TPD 測定を行ったところ、市販の Beta では、ゼオライトの酸由来のピークが確認された。脱 Al 処理したサンプルは、ゼオライトの酸由来のピークはみられなかったが、Ni(0.1)/deAl-Beta では、973 K 付近にピークが現れた。SiO₂ の欠陥に結合した Ni 種は NH₃ を吸着する²⁾ことが報告されている。したがって、このピークはシラノール基と結びついた Ni 種に由来することが示唆された。

ETP 反応試験の結果を Fig. 1 に示す。deAl-Beta は酸点をほとんど持たないため、活性を示さなかった。一方で、Ni(0.1)/deAl-Beta ではプロピレンおよび C4 オレフィンの収率が大幅に向上し、さらにコーク析出も抑制された。この理由として、ゼオライトの酸点による副反応および Ni の凝集が抑制できたためだと考えられる。

接触時間 (W/F) を変更して ETP 反応試験を行ったところ、接触時間の増加につれて、C4 オレフィン収率が減少し、プロピレン収率が増加した。この結果から、反応経路を以下のように推定した。まずエチレンが Ni の活性点で二量化し、1-ブチレンが生成する。その後、1-ブテンはシラノール基 (Si-OH) で 2-ブテンに異性化する。最後に、Ni の活性点でエチレンと 2-ブテンとのメタセシス反応が起こり、プロピレンが生成すると考えられる。

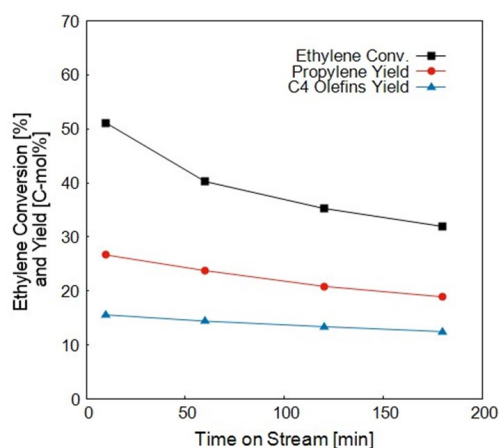


Fig. 1 Time course of ethylene conversion and the product yields over Ni(0.1)/deAl-Beta.

参考文献

- 1) Bruijninx, P.C.A. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11980-11987 (2013).
- 2) Ye, R.-P. *et al.*, *Energy*, **188**, 116059 (2019).

トリメチルペンテン環化脱水素によるパラキシレン選択的合成技術の開発

(ENEOS*・北海道大学**・大阪大学***) ○荒木泰博*・岩佐泰之*・中谷勇希**・
ふるかわしんや***
古川森也***

1. 緒言

製油所留分に含まれるトリメチルペンテンを原料とし、環化脱水素反応による選択的パラキシレン合成について検討した。本検討は、製油所の競争力強化だけでなく、将来、パラキシレンの需給が逼迫した際の、パラキシレン目的合成に資する技術である。

本反応は、Cr/Al₂O₃系触媒により進行することが知られているがパラキシレン収率が十分ではなかった¹⁾。本研究において、PtSn系合金触媒が高い触媒活性を発現することを見出したので、その結果を報告する。

2. 実験

Pt_xSn/SiO₂ は、富士シリシアの CARiACT G-6 を SiO₂ 担体とし、ポアフィリング法により調製した²⁾。Pt 源として Pt(NH₃)₂(NO₂)₂、Sn 源として SnCl₂ または (NH₄)₂SnCl₆ を用い、Pt 担持量が 3wt% となるようにした。Pt 源と Sn 源を SiO₂ に共含浸後、0°C、減圧下で凍結乾燥、400°C 焼成、550°C または 700°C にて水素還元して Pt_xSn/SiO₂ を得た。

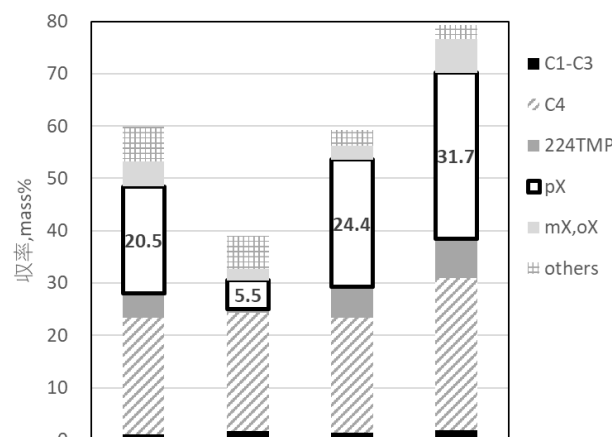
反応は、固定床流通式反応装置を用い、反応温度 530°C、反応圧力 30kPa-G、WHSV1.0h⁻¹、原料/N₂=1/8 (mol 比) の条件にて実施した。原料は、富士フィルム和光純薬のジイソブチレン (2,4,4-トリメチル-1-ペンテンと 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンの異性体混合物) を用いた。

3. 結果および考察

Pt 源と Sn 源を 1:1 のモル比で共含浸した PtSn/SiO₂ と、Pt 源と Sn 源を 3:1 のモル比で共含浸した Pt₃Sn/SiO₂ について、トリメチルペンテンの環化脱水素反応を行った。結果を図 1 に示す。PtSn/SiO₂ は Pt₃Sn/SiO₂ と比べて、高いパラキシレン収率を示した。さらに、PtSn/SiO₂ は Sn 源および還元温度変更により、パラキシレン収率は 32% に達した (触媒 D)。この値は、Cr/Al₂O₃ 系を用いた既報¹⁾ (パラキシレン収率 19%) よりも高い値であり、PtSn/SiO₂ が本反応に対してかなり有効であることがわかった。また、いずれの触媒もキシレン異性体中のパラキシレン比率が 80% 以上であり、熱力学的平衡値 (530°C で約 22%) よりもはるかに高く、選択的にパラキシレンが生成している。

図 2 に Pt_xSn/SiO₂ の XRD パターンを示す。

Pt₃Sn/SiO₂ は、Pt₃Sn 相と Pt 相の混相であるのに対し、PtSn/SiO₂ は PtSn 相が認められる。特に、触媒 D はほぼ PtSn 相のみであり、これが高いパラキシレン収率に寄与していると考えられる。



	A	B	C	D
	PtSn	Pt ₃ Sn	PtSn	PtSn
Sn 源	①	①	②	②
r.t.(°C)	700	700	700	550

Sn 源：①SnCl₂、②(NH₄)₂SnCl₆

r.t.:還元温度

図 1 トリメチルペンテン環化脱水素活性

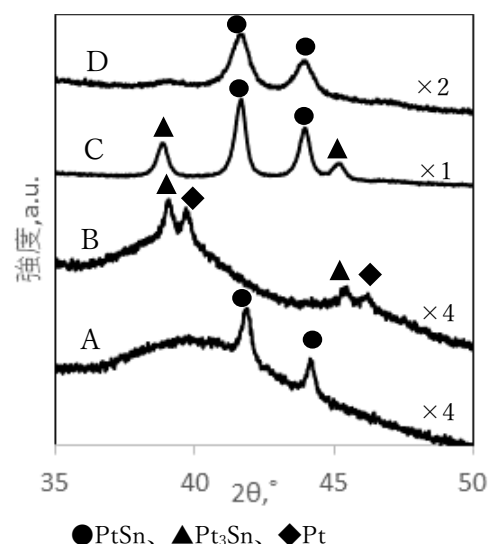


図 2 Pt_xSn/SiO₂ の XRD パターン

参考文献

- 1) G. Zhu et. al., Catal. Today, 276(2016)105
- 2) Y. Nakaya et. al., ACS Catal., 10(2020)5163

水素化・脱水素

[2B18-2B21] 水素化・脱水素 (2)

座長:荒木 泰博(ENEOS(株))

2023年10月27日(金) 15:45 ～ 16:45 B会場 (4F-404号室)

[2B18] 金属含有ゼオライトによる C5炭化水素の脱水素環化

○今井 裕之¹、大嶋 章裕¹、野口 琉¹（1. 北九州市立大学）

15:45 ～ 16:00

[2B19] Gaドーピングした担持金属触媒による電場アシストプロパン脱水素反応

○住吉 虹輝¹、上田 忠治¹、小河 脩平¹（1. 高知大学）

16:00 ～ 16:15

[2B20] 第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

○前野 禅¹、金城 哲弥¹、鳥屋尾 隆²、清水 研一²（1. 工学院大学、2. 北海道大学）

16:15 ～ 16:30

[2B21] Co内包 silicalite-1を用いたプロパンの脱水素反応

○久保田 祥平¹、三宅 浩史¹、内田 幸明¹、西山 憲和¹（1. 大阪大学）

16:30 ～ 16:45

金属含有ゼオライトによる C5 炭化水素の脱水素環化

(北九州市大) ○今井 裕之・大嶋 章裕・野口 琉

1. 緒言

化学産業において、オレフィンや芳香族化合物などの化学品原料に対する世界的な需要伸長が予測されている。このため、これまで燃料油の製造に利用されていたアルカンを、化学品原料に変換するプロセスの開発が望まれている。

これまでに、Zn 含有ゼオライトが *n*-ブタンの脱水素による 1,3-ブタジエン合成に活性を示すことを見出している¹⁾。さらに、Pt の複合化により、炭素数が 4 までの炭化水素では単純な脱水素が進行して、炭化数が 5 以上の直鎖の炭化水素では、脱水素環化まで進行して、*n*-ペンタンからはシクロペンタジエン (CPD)、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンからはそれぞれ、同じ炭素数の芳香族化合物が生成することを見出している³⁾。

本研究では、ゼオライト触媒における Pt と Zn の複合化が、炭化水素の脱水素環化における触媒反応特性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

Zn 含有 MFI 型ゼオライト (Zn-MFI) は、シリカ源として粉シリカ、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°C での低温加熱、175°C での水熱合成、550°C での焼成を経て合成した。さらに、含浸法により Pt を担持して、ゼオライト担持 Pt 触媒 (Pt/Zn-MFI) 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。反応管に触媒を充填し、水素流通下、600°C で 1 時間前処理を行った。その後、反応原料である C5 炭化水素が入ったバブラーに N₂ を通じて、混合ガスとして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

ゼオライト触媒における Pt と Zn の複合化が *n*-ペンタンの脱水素環化に与える影響について検討を行った。Pt(NO₂)₂(NH₃)₂, H₂PtCl₆, Pt(NH₃)₆(OH)₄ を用いて、Pt 源の影響を検討した。Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を Pt 源に用いた触媒が、*n*-ペンタンおよび 1-ペンテンの脱水素環化において、最も高い CPD 収率を示した。以降、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を Pt 源に用いた。

Pt 担持量を増加させると、触媒活性・CPD 選択率が増加して、ペンテン・ペンタジエン (PD) 選択率が減少した (Fig. 1)。一方、担持量を 0.5 wt% よりも増やしても、活性の向上が見られなかった。このことから、Pt は脱水素環化の促進に寄与するが、担持量が多くなると分散度が低下することで、促進効果が

収束してしまうと考えられる。

また、Pt 担持量を固定して、ゼオライト中の Zn 含有量を変化させた場合、Zn 含有量の増加 (Si/Zn モル比の減少) とともに、脱水素環化の活性・CPD 選択率の向上が見られた (Fig. 2)。これらのことから、Pt と Zn の複合化が、*n*-ペンタンの脱水素環化における活性点の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

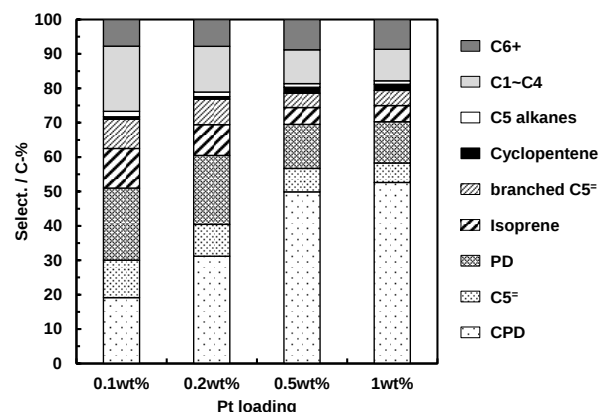


Fig. 1 Dehydrocyclization of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI with various Pt loading amounts.

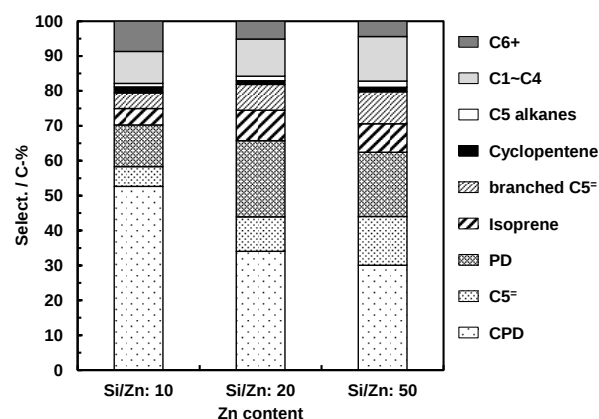


Fig. 2 Dehydrocyclization of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI with various Zn contents.

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行われた。また、本研究結果の一部は、JSPS 科研費 (JP19K05154) の助成を受けて得られた。

1) Imai, H., Umemiya, Y., Kato, M., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 61, 311 (2018).

2) 今井裕之, 野口琉, 大嶋章裕, 第 52 回石油・石油化学討論会, 長野, 2022, 1C13.

Ga ドープした担持金属触媒による電場アシスト プロパン脱水素反応

(高知大) ○住吉虹輝^{すみよしこうき}, 上田忠治^{うえただただはる}, 小河 脩平^{おごうしゅうへい}

1. 緒言

プロピレンは、ポリマーやファインケミカル製品の原料となる工業的に重要な基礎化学物質の一つである。プロピレンの需要は世界的に増加しており、選択的に製造する方法として、プロパン脱水素反応が注目されている。プロパン脱水素反応において、Pt 系触媒を使用した場合、十分な活性を得るためには、600°C 以上の高温にする必要がある。そのため、高温に由来する炭素析出やシンタリングによって、触媒がすぐに失活するという問題がある。これに対し、Pt/TiO₂ 触媒を用いた電場アシストプロパン脱水素反応では、300°C の低温でも反応が進行すること、Pt と In の合金にすることで投入電力当たりの活性が向上すること、TiO₂ 担体に異種金属をドープすることで活性が向上することが報告されている。¹⁾

本研究では、本反応場に有効な触媒担体の開発を目的とした。電場アシスト反応において、安定に電圧を印加することができる CeO₂ に注目した。この CeO₂ に、様々な金属イオンを微量ドープした担体に Pt を担持した触媒を用い、スクリーニングを行った。また、Pt 以外の担持金属を使った活性試験も行い、その結果から触媒反応機構について考察した。

2. 実験

触媒担体として、触媒学会参照触媒の CeO₂ (JRC-CEO-1) および、錯体重合法で調製した Ce_{0.90}M_{0.10}O₂ (M = Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Y, La, Zr) を用いた。Pt 前駆体として Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ を用い、Pt 担持量が 3 wt% になるように含浸法で担持した。調製した触媒の構造は、XRD によって調べた。触媒反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒量は 200 mg とし、触媒層の上下をステンレス電極で挟み、定電流(DC)を流した。反応前に触媒を 300°C で 30 分間還元した。その後、Ar 雰囲気下で温度を 250°C まで下げた後に、反応ガスの雰囲気圧力 0.1 MPa で、C₃H₈ : Ar = 1 : 1 の総ガス流量 20 mL min⁻¹ として触媒反応を開始した。反応後のガスは、GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

Pt/CeO₂ と Pt/Ce_{0.90}M_{0.10}O₂ (M = Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Y, La, Zr) を用いて活性試験を行った結果を Fig. 1 に示す。Pt/Ce_{0.90}M_{0.10}O₂ は、どの金属をドープした場合でも Pt/CeO₂ よりも活性が高くなった。特に、Pt/Ce_{0.90}Al_{0.10}O₂ と Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O₂ は、他の金属イオンをドープした触媒よりも高い活性を示した。しかし、Pt/Ce_{0.90}Al_{0.10}O₂ は、電流値を上げたときの安定

性が悪く、短時間で活性が低くなった。そこで、高い安定性を示した Pt/Ce_{0.90}Ga_{0.10}O₂ について詳しく調べることにした。

Ga の導入量を最適化するために、Ga の導入量を変えた担体を用いて、同様な活性試験を行った。その結果、Ga の導入量は 0.10 の時に、最も触媒活性が高くなった。

活性点が、ドープした Ga が担持金属のどちらなのかを調べるため、担持金属を変えて活性試験を行った。担持金属には、脱水素能を持つ Pt と Pd、水素生成能を持つ Au を使用した。金属を担持しない担体だけでも活性試験を行った。その結果、金属を担持しない場合と、Au 担持した場合には活性を示さず、Pt と Pd を担持したものは活性を示した。このことから、活性点はドープした Ga ではなく、脱水素能を持つ担持金属であると考えられる。

以上の結果から、以下の反応機構が予想される。

- 1) Pt にプロパンが吸着する。
- 2) 吸着したプロパンにプロトンが衝突し、脱水素反応が起こる。その後、プロピレンが脱離する。
- 3) Pt 上に残った水素原子は、担体表面上にスピルオーバーし、次の反応に利用される。

このとき、Ga は水素スピルオーバーとプロトン伝導を促進していると考えた。

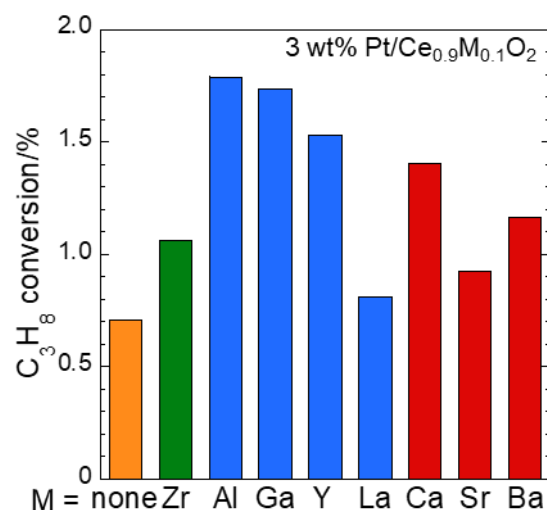


Fig. 1 種々の金属導入 CeO₂ 担持 Pt 触媒のプロパン転化率 (反応温度: 250°C, 投入電流: 3 mA)

謝辞: 本研究は、JSPS 科研費基盤研究(C) (21K04777) の助成を受けて行われた。

1) S. Furukawa *et.al.*, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, 1, 1688; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202300744.

第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素触媒作用

(工学院大*・北海道大**) (工学院大) ○前野禪^{まへの ぜん}, 金城哲弥^{きんじょうてつや} (北海道大) 鳥屋尾^{とや お}
隆^{たかし} **, 清水研一^{しみずけんいち} **

1. 緒言

近年、金属水素化物を基盤とする触媒研究が注目を集めている。種々の水素化反応に対して、金属水素化物が有効な担体や触媒であることが明らかにされている。一方で、脱水素反応に対する金属水素化物の触媒研究は、金属や金属酸化物を用いた従来触媒よりも比べて極端に少ない未開拓領域である。

我々は、Ti 水素化物がプロパン脱水素反応を著しく低い活性化エネルギーで促進することを見出した¹⁾。本研究では、第3および4族金属水素化物のプロパン脱水素能を網羅的に検討した。

2. 実験

ScH₂、YH₂ および LaH₃ は対応する金属チップ(レアメタリック社)を高圧下で水素化することで合成した²⁾。TiH₂(高純度化学研究所)、ZrH₂(三津和化学薬品株式会社)および HfH₂(Goodfellow 社)は市販のものを用いた。プロパン脱水素反応は、常圧固定床流通式反応装置を用い、分析は FID-GC により行った。また、ボールミリング処理は Fritsch P-6 と ZrO₂ ボットを用い、大気非暴露下にて処理時間を変えて行った(TiH₂-BM(X)、X は処理時間を表す)。構造解析は N₂ 吸着、*in situ* XRD 測定により行った。

3. 実験結果および考察

ScH₂、YH₂、LaH₃ の3族金属水素化物は、TiH₂、ZrH₂、HfH₂ の4族金属水素化物より高い収率を示すことがわかった。収率を増加させるために、一連の金属水素化物を BM 処理で粉砕して脱水素反応に用いたところ、LaH₃ が最も良いプロピレン収率を与え、比表面積で規格化した生成速度でも最も良い値であった(Figure 1)。酸化物系触媒の中で優れた触媒の一つである ZrO₂³⁾を含む第3及び4族金属酸化物を同様の反応条件で比較したところ、いずれの元素についても対応する金属水素化物よりも低い収率と生成速度を示した。

一連の金属水素化物を用いたプロピレン生成速度の温度依存性をプロットし、見かけの活性化障壁を比較した。第3族金属水素化物の活性化障壁の値は第4族金属水素化物よりも低く、上述の反応結果と矛盾しない結果であった。LaH₃ で最も低い値(35 kJ/mol)を示し、同様の条件で PtSn 系及び CrOx 系と比べても低い値(74 および 94 kJ/mol)であった。第3および4族の金属水素化物のプロパン脱水素触媒としての可能性を示す結果である。

TiO₂ や ZrO₂ などの4族金属酸化物上のプロパン脱水素反応では、酸素欠陥が C-H 結合開裂に重要な役割を担っていると考えられている³⁾。本研究では、分圧依存性及び同位体実験により、水素欠陥

の関与の可能性についても検討した。最も良い活性を示した LaH₃ を用いて、プロパン分圧($p(\text{C}_3\text{H}_8)$)または水素分圧($p(\text{H}_2)$)が脱水素反応の反応速度に与える影響を調査した。 $p(\text{C}_3\text{H}_8)$ の反応次数はおよそ 0.2 と比較的低かったのに対し、 $p(\text{H}_2)$ の反応次数はおよそ -0.5 と負に大きい値であった。水素分圧の増加により欠陥生成が抑制され、生成速度が低下したと解釈できる。また、LaD₃を用いたプロパン脱水素反応において、Ar 流通下での昇温中および脱水素反応中に生成した H₂、HD および D₂ を質量分析で調べた。Ar 流通下での昇温中に D₂ の脱離が観測された。次いでプロパンを導入すると、D₂ と HD が同時に生成し、H₂ はほとんど検出されなかった(Figure 2)。上記の結果は水素欠陥がプロパン活性化に寄与していることを示唆している。

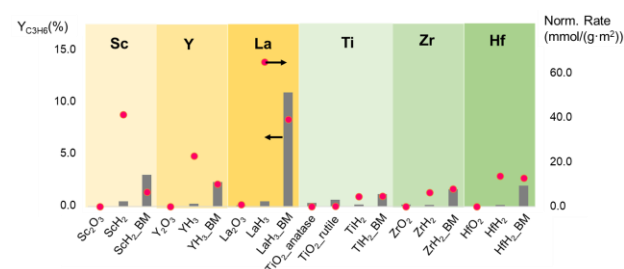


Figure 1. Propylene yield ($Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$) and normalized formation rate based on surface area in propane dehydrogenation using group 3 and 4 metal hydrides/oxides at 450 °C. Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 10 mL/min of 10% C₃H₈/He flow, 450 °C.

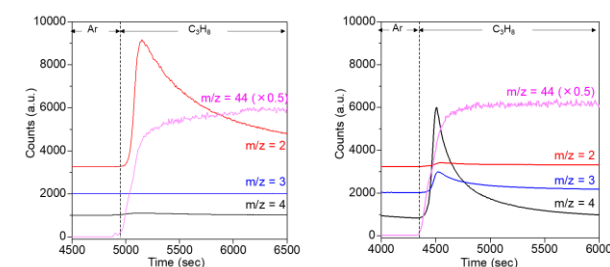


Figure 2. Gas products in PDH using (a) LaH₃ and (b) LaD₃ as monitored by mass spectrometry. The reaction temperature was isothermal after being increased from 30 to 450 °C. After the signals for H₂ or D₂ stabilized, propane was introduced at a concentration of 10%. The total flow rate was 10 mL/min, and the carrier gas was Ar. The mass numbers of the gases shown are $m/z = 2$ (H₂), 3 (HD), 4 (D₂), and 44 (C₃H₈).

- 1) Z. Maeno et al. *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 88.
- 2) M. Kitano et al. *Nature*, **2020**, 583, 391.
- 3) V. Kondratenko et al. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 3794.

Co 内包 silicalite-1 を用いたプロパンの脱水素反応

(大阪大) ○久保田 祥平^{くぼ たしょうへい}・三宅浩史^{みやけ こうじ}・内田幸明^{うちだ よしあき}・西山憲和^{にしやまのりかず}

1. 緒言

低級オレフィンであるプロピレンは、プラスチックなど多くの工業製品の出発物質となるため、石油化学産業における需要が非常に高い。従来の製造方法の大部分は、流動接触分解やナフサ・スチームクラッキングとなっている。近年、シェールガス由来のエタノクラッキングが増加しており、プロピレンが相対的に不足する傾向にある。そのため、高効率でより経済的なプロピレン製造方法の開発が望まれている。

このような背景からプロパンの脱水素反応 (PDH: propane dehydrogenation) が注目を集めている。この反応の触媒としては、貴金属の白金が一般的に用いられる。白金の希少性やコストの観点から、より安価な遷移金属系触媒の開発がなされている。複数の遷移金属を用いた触媒が報告されているものの、白金系触媒と比較すると活性と触媒安定性が劣っており、その原因の一つが活性種のシントリングであると考えられる。担体表面の金属ナノ粒子が高温反応下で凝集し、活性面の減少により触媒劣化が起こる。さらに凝集が進むとカーボンナノチューブ (CNT) が生成し、触媒失活や反応器の閉塞につながると予測される。

本研究では、MFI 型ゼオライトである silicalite-1 にコバルトを担持した触媒を合成し、シリカライトコーティングによるコアシェル化を行うことで、PDH 反応中のコバルトの凝集およびコーキングの抑制を目指した。

2. 実験

シリカ源をテトラエトキシシラン、構造規定剤をテトラプロピルアンモニウム (TPAOH) として、水熱合成により担体の silicalite-1 を合成した。次に質量比を $\text{Co/silicalite-1} = x/100$ ($x = 1, 3, 5, 10, 20$) として蒸発乾固法により Co を担持した。Co 源には硝酸コバルト(II)六水和物を用い、担持により得た触媒を S-Co(x)とする。さらに、S-Co(x)をコアとしてシリカライトコーティングを行った。シリカ源にはフュームドシリカ、構造規定剤には TPAOH を用い、コアシェル化により得た触媒を CS-S-Co(x)とする。

合成したサンプルに対し PDH 反応試験を行い、触媒性能を評価した。反応には固定層流通式反応器を用い、反応温度は 600 °C とした。生成物組成はガスクログラフにより分析した。また、SEM/TEM 観察、EDX 組成分析、XRD 測定、窒素吸着測定による特性評価を行った。

3. 結果・考察

S-Co (1) と CS-S-Co (1) の PDH 反応試験結果を Fig. 1

に示す。コアシェル化前後でプロパン転化率およびプロピレン収率が大幅に向上し、反応時間経過に伴う触媒劣化の程度も抑制できた。Fig. 1 に示すサンプル以外のすべての担持量に対しても、コアシェル化による触媒性能の向上は共通して確認できた。

S-Co (1) と CS-S-Co (1) の反応試験後の TEM 像を Fig. 2 に示す。コアでは CNT の生成が確認されたがコアシェルでは確認されず、コアシェル化により Co の凝集が抑制できたといえる。担持量を増やしたサンプルではコアシェルでも反応後に CNT が生成しており、シリカライト層で完全に被覆できていないことが示唆された。反応試験結果と TEM 観察の双方の観点から、本研究の目的を達成する触媒の担持量として 1 wt% が最適値であるといえる。

また、Si/Co 比が CS-S-Co (1) と等しくなるように S-Co (1) と silicalite-1 を物理混合したサンプルに対しても反応試験及び TEM 観察を行ったが、結果はコアと変わらなかったため、シリカライト層によるコーティングの効果を確認できた。

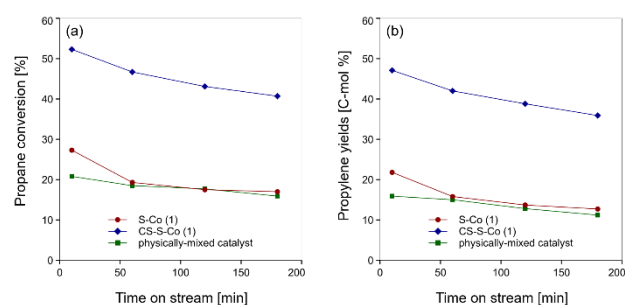


Fig. 1 Results of PDH reaction ; (a) Propane conversion and (b) Propylene yields.

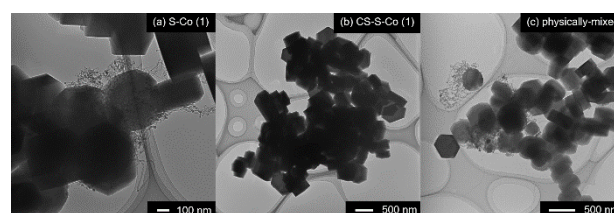


Fig. 2 TEM images of spent (a) S-Co (1), (b) CS-S-Co (1), and (c) physically-mixed catalyst with S-Co (1) and silicalite-1.

参考文献

- 1) M.Martino et al., *Catalysts.*, 2021, **11**, 1070
- 2) S.Chen et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 3315-3354
- 3) N.S.Gnep et al., *Applied Catalysis.*, 1987, **35**, 93-108
- 4) Y.Gao et al., *Microporous and Mesoporous Materials.*, 2021, **323**, 111187