

鉄硫化物系触媒によるプロパン脱水素機構に及ぼす共存 H₂S の影響

(静岡大) 〇渡部 綾・依田裕太・河野芳海・福原長寿

1. 緒言

低級アルカンの脱水素は、高選択的にオレフィンを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、SiO₂に担持した鉄系硫化物触媒(Fe/SiO₂)が、プロパン脱水素反応に対して高い活性を示すことを報告している¹⁾。また、硫化水素(H₂S)の共存により Fe/SiO₂の高い活性が長時間維持されることを見出している²⁾。

本研究では、Fe/SiO₂触媒において高耐久性が発現する理由を明らかにするために、プロパンと H₂S の供給を交互に繰り返す周期パルス測定を行ない、反応機構を検討した。また、推定した反応機構を検証するために、密度汎関数理論 (DFT)を用い、Nudged Elastic Band (NEB)法により素反応過程の活性化エネルギーを導出した。

2. 実験方法

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 250 mg を反応器中央に設置し、H₂ と H₂S 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 H₂S 共存のプロパン脱水素を行ない、続いてプロパンと H₂S を交互に供給した。

NEB 計算は、反応の始状態と終状態を仮定し、その反応障壁を見積もる方法である。計算には Quantum ESPRESSO および Advance/NanoLabo を用い、擬ポテンシャル法による平面波基底関数を採用し、交換相関汎関数として GGA-PBE を用いた。なお、計算のパラメータである波動関数/電荷密度のカットオフエネルギー、k 点サンプリングは、最適化して計算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は Fe/SiO₂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 H₂S の生成が確認された。また、プロパン供給開始の直後はプロピレンと H₂S の生成流量は一致していた。この結果は、鉄系硫化物におけるプロパン脱水素反応が、触媒上の格子 S²⁻種を消費する酸化的脱水素 (C₃H₈ + S²⁻ → C₃H₆ + H₂S + V_s; V_s: 格子欠陥) により進行していることを示

唆する。格子 S²⁻種の放出に伴う H₂S の生成速度の低下でプロピレンの生成速度も低下していることから、格子 S²⁻種の消費が活性低下の原因であると推測される。続いて反応ガスをパージした後、H₂S を供給すると H₂ が生成した (②域)。このことは、消費された格子 S²⁻種の再生 (H₂S + V_s → S²⁻ + H₂) の進行を示唆する。その後、再びプロパンを供給すると、活性が回復し、この挙動は繰り返した (③～⑤域)。

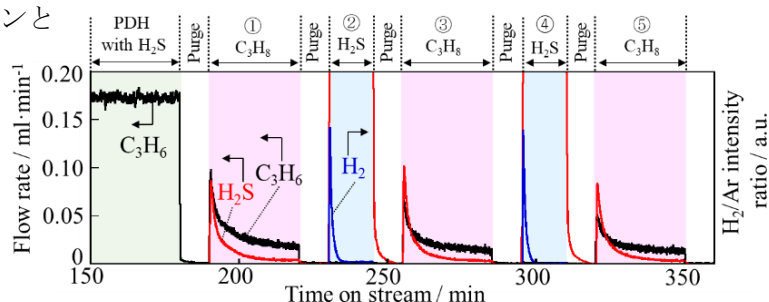


Fig. 1 Periodic pulse test over Fe/SiO₂ catalyst.

各素過程の模式図と活性化エネルギーの値を Fig. 2 に示す。プロパンからの水素引き抜きの活性化エネルギーは、59.7 kJ·mol⁻¹ (1st H) と 81.3 kJ·mol⁻¹ (2nd H) と小さく、貴金属に匹敵する値を示した。また、格子硫黄(S²⁻)の放出は 77.9 kJ·mol⁻¹ であり、再生は 80.8 kJ·mol⁻¹ と比較的小さかった。先に示した周期パルス試験の結果から、Fe/SiO₂触媒におけるプロパン脱水素がレドックス型機構で進行することが示唆され、Fig. 2 の結果と考えると、格子 S²⁻の連続的な再生が高耐久性の発現に寄与すると考えられた。一方、プロピレンの脱離に要する活性化エネルギーは 118.3 kJ·mol⁻¹ と比較的大きな値を示し、本反応系における律速段階と考えられた。

(a) CH bond activation & propylene desorption

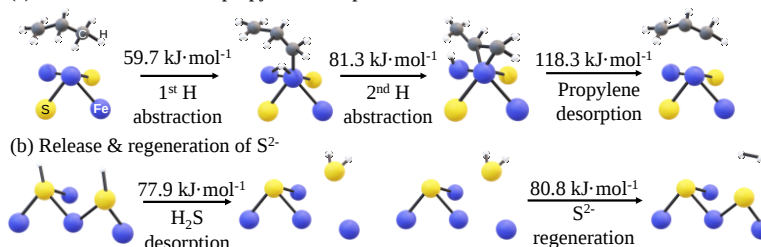


Fig. 2 Activation energy of elementary step.

- 1) R. Watanabe *et al.*, *J. Jpn Petrol. Inst.*, 63(4) (2020) 228-237.
- 2) R. Watanabe *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, 587 (2019) 117238.