石油学会 第63回年会（第69回研究発表会）

メチルシクロヘキサン脱水素におけるアルミナ担持 Pt−Sn ナノ粒子の構造−活性相関

(名古屋大[*1]・京都大-ESICB[*2]・熊本大[*3]) 村田和優[*1]・栗本奈月[*1]・山本悠太[*1]・織田晃[*1,2]・大山順也[*2,3]・○薩摩篤[*1,2]

1. 緒言

水素の貯蔵・運搬のためのキャリアとしてメチルシクロヘキサン(MCH)などの有機ハイドライドが注目されている. MCH 脱水素反応は, C−H 結合の活性化に優れる担持 Pt 触媒を用いて常圧下 300〜400 ℃で行われ, トルエンと 3 等量の水素が得られるが, コークの生成による急速な失活が問題である. このため第二金属として Sn がしばしば添加され, Sn/Pt 比, 粒子サイズ, 電子的な効果などが議論されてきた.[1] しかしながら, Pt−Sn ナノ粒子の局所構造と活性の相関に関する知見は十分でない. 本研究では, Sn/Pt 比= 0〜3 の Pt−Sn/Al_2O_3 触媒の構造を STEM, XRD, XAFS, CO-IR により系統的に調査し, MCH 脱水素における構造活性相関を議論する.

2. 実験

Pt−Sn/Al_2O_3 触媒は H_2PtCl_6･$6H_2O$, $SnCl_2$･$2H_2O$ の水溶液を Al_2O_3 (Sasol, PURAL)に共含浸し, 500℃, 3 時間焼成することにより得た. 表記は例えば Sn/Pt 比=2 のものを Pt−Sn(2)とする. MCH 脱水素反応には常圧固定床流反応装置を使用した. U 字型石英管に充填した触媒(10 mg)を, 600℃, 30 分間, 10%H_2/Ar 気流中で前処理した後, 300℃, 1.6%MCH/Ar 気流中 (100 mL min^{-1}, GHSV= 600,000 mL g^{-1} h^{-1}),にて MCH 脱水素化試験を行った.生成物はオンライン BID-GC(Shimazu NexisGC-2030)により分析した.

3. 結果および考察

XRD, STEM, EXAFS による構造解析から, Pt−Sn 粒子は Sn/Pt 比の増加に伴い担持種は Pt クラスター(Sn/Pt =0), Pt−Sn クラスター(Sn/Pt=1/5〜1/3), Pt_3Sn 粒子(Sn/Pt=1〜2), PtSn 粒子(Sn/Pt=3)へと変化していた. Sn 比が高いほど粒子サイズは大きくなり, CO パルス吸着によって見積もった Pt 分散度は 63.0%から 11.9%の範囲で低下した. また XANES, CO-IR によると, Sn の添加により Pt の電子密度は増加し, Pt-Pt アンサンブルの減少した.

Fig 1 に MCH 転化率の時間変化を示す. 初期 MCH 転化率は Pt/Al_2O_3 で最も高いが、Pt/Al_2O_3 はコーク生成に起因する失活により反応 65 分でほぼ活性がなくなった. Sn/Pt 比の増加に伴って初期活性は低下したが, 時間にともなう転化率の低下は抑えられた. 結果として, Pt−Sn(2)/Al_2O_3 が 125 分において最も高い脱水素活性を示した. MCH 転化率の時間変化の一次近似により算出した触媒の失活速度は, Sn/Pt 比の増加に伴い 0.69 から 0.02 % min^{-1} まで減少した. 構造変化との関係をプロットしたところ、Pt−Pt のアンサンブルを反映するブリッジ型の吸着 CO(CO-IR より)が少ないほど、また Pt 電子密度(XANES より)が増加するほど失活が抑えられていた(Fig. 2). Pt−Sn ナノ粒子の表面 Pt のアンサンブルと電子状態が Pt−Sn 上での MCH 脱水素における脱水素性能の制御因子であると結論した。

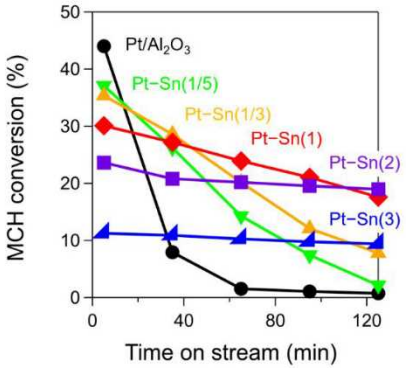

Fig. 1. Time on stream of MCH conversion over Pt−Sn/Al_2O_3.

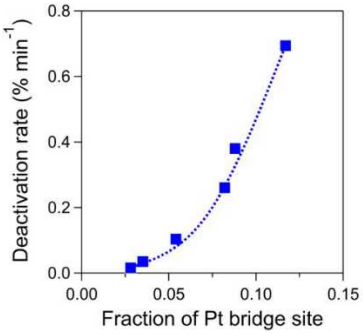

Fig. 2. Dependence of deactivation rate on fraction of Pt bridge site.

1) J.J. Sattler, et al., Chem. Rev. 114, 10613 (2014); L. Shi, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54, 13994 (2015); H. N. Pham, et al., ACS Catal. 6, 2257 (2016); L. Liu, et al., Nat. Catal. 3, 628 (2020); Y. Nakaya, et al., ACS Catal. 10, 5163 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.