

Tue. May 25, 2021

Room-A

General presentations Room-A

A01-A03

Chair: Kohsuke Mori (Osaka Univ.)

9:45 AM - 10:30 AM Room-A (online-a)

[A01] Isopentane dehydrogenation over PtSn/MgAl₂O₄ catalysts in the presence of steam

OGuan Yanyang¹, Ukita Ryuichi¹, Hirahara Miru¹, Ogihara Hitoshi¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, Graduate School of Science & Engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[A02] The true catalytically active structure over Mo-V based mixed oxide catalyst for selective oxidation of acrolein

OSatoshi Ishikawa¹, Yudai Yamada¹, Naoki Kashio¹, Kosuke Shimoda¹, Nagisa Noda¹, Wataru Ueda¹ (1. Kanagawa University)

10:00 AM - 10:15 AM

[A03] oxidative coupling of methane using various potassium salt based catalysts

OShintaro Yoshida¹, Duanxing Li¹, Bhavin Siritanaratkul¹, Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)

10:15 AM - 10:30 AM

General presentations Room-A

A04-A06

Chair: Satoshi Ishikawa (Kanagawa University)

10:45 AM - 11:30 AM Room-A (online-a)

[A04] New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO₂ and alkoxysilanes using Zr catalysts

OWahyu Satpriyo Putro¹, Akira Ikeda¹, Shinji Shigeyasu², Satoshi Hamura², Seiji Matsumoto², Jun-Chul Choi¹, Norihisa Fukaya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tosoh Corporation)

10:45 AM - 11:00 AM

[A05] Low Temperature Synthesis of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticle Catalyst and CO₂ Hydrogenation Activity

OKohsuke Mori^{1,2}, Naoki Hashimoto¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University)

11:00 AM - 11:15 AM

[A06] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of alkylamines from aqueous ammonia

solution or urea

Han Yu¹, OKenji Wada², Qi Feng¹ (1. Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, 2. Faculty of Medicine, Kagawa University)

11:15 AM - 11:30 AM

General presentations Room-A

A07-Award lecture

Chair: Choji Fukuhara (Shizuoka Univ.)

11:30 AM - 12:00 PM Room-A (online-a)

[A07] Development of alloy catalysts highly efficient for deNO_x and alkane dehydrogenation

OShinya Furukawa¹ (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

11:30 AM - 12:00 PM

General presentations Room-A

A12 Award lecture

Chair: Tomoo Mizugaki (Osaka Univ.)

3:00 PM - 3:30 PM Room-A (online-a)

[A12] Development of niobia-supported gold nanoparticle catalyst for air purification at room temperature

OToru Murayama¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

3:00 PM - 3:30 PM

General presentations Room-A

A13 Award lecture

Chair: Atsushi Ishihara (Mie University)

3:45 PM - 4:15 PM Room-A (online-a)

[A13] Study on dehydrogenation of lower alkane with hydrogen sulfide

ORyo Watanabe¹ (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

3:45 PM - 4:15 PM

General presentations Room-A

A14-A16

Chair: Atsushi Ishihara (Mie University)

4:15 PM - 5:00 PM Room-A (online-a)

[A14] Effect of co-feeding H₂S on reaction mechanism of propane dehydrogenation over iron sulfide-based catalyst

ORyo Watanabe¹, Yuta Yoda¹, Kohno Yoshiumi¹, Fukuhara Choji¹ (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

4:15 PM - 4:30 PM

[A15] Structure-Activity Relationships in

Methylcyclohexane Dehydrogenation over Alumina supported Pt-Sn Nanoparticles

Kazumasa Murata¹, Natsuki Kurimoto¹, Yuta Yamamoto¹, Akira Oda^{1,2}, Junya Ohyama^{2,3}, OAtsushi Satsuma^{1,2} (1.

Nagoya University, 2. ESICB Kyoto University, 3.

Kumamoto University)

4:30 PM - 4:45 PM

[A16] Development of low temperature catalytic cracking process for *n*-hexane using zeolite encapsulated metal catalyst

OHiroyasu Fujitsuka¹, Mai Yamaji¹, Rikako Nakatani¹, Teruoki Tago¹ (1. Department of Chemical Science and

Technology, Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

General presentations Room-A

A01-A03

Chair: Kohsuke Mori (Osaka Univ.)

Tue. May 25, 2021 9:45 AM - 10:30 AM Room-A (online-a)

[A01] Isopentane dehydrogenation over PtSn/MgAl₂O₄ catalysts in the presence of steam

○Guan Yanyang¹, Ukita Ryuichi¹, Hirahara Miru¹, Ogihara Hitoshi¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University, Graduate School of Science & Engineering)

9:45 AM - 10:00 AM

[A02] The true catalytically active structure over Mo-V based mixed oxide catalyst for selective oxidation of acrolein

○Satoshi Ishikawa¹, Yudai Yamada¹, Naoki Kashio¹, Kosuke Shimoda¹, Nagisa Noda¹, Wataru Ueda¹ (1. Kanagawa University)

10:00 AM - 10:15 AM

[A03] oxidative coupling of methane using various potassium salt based catalysts

○Shintaro Yoshida¹, Duanxing Li¹, Bhavin Siritanaratkul¹, Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)

10:15 AM - 10:30 AM

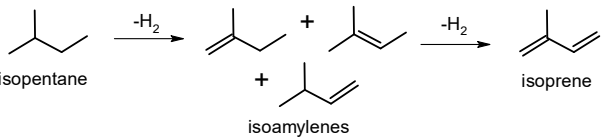
PtSn/MgAl₂O₄ 触媒によるスチーム共存下でのイソペンタン脱水素反応

(埼玉大院) 関 艶陽・浮田 龍一・平原 実留・荻原 仁志・黒川 秀樹

【緒言】

イソプレンは、現在、全世界で年間約 60 万 t が消費され、主にポリイソプレン、スチレンーイソプレン共重合体、ブチルゴムに用いられている。¹⁾

当研究室では、Scheme 1 に示す二段階脱水素反応によるイソペンタンからのイソプレン製造を検討しており、現在、第一段階の反応を効果的に促進する触媒の開発を中心に研究している。本研究では、H₂ + H₂O 雰囲気において、PtSn/MgAl₂O₄ 触媒をベースに、Sn/Pt 比の最適化および CaO の添加効果を検討した。



Scheme 1 Isopentane から Isoprene への脱水素反応

【実験方法】

MgAl₂O₄ 担体 (Mg/Al = 0.5) は、γ-Al₂O₃ (20 - 60 mesh) を Mg(NO₃)₂ 水溶液に含浸後、溶媒除去、130 °C で一晚乾燥後、800 °C で 4 h 焼成して調製した。

MgAl₂O₄ 担体に所定量の Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ 水溶液を加えて、含浸、一晚乾燥、130 °C で 30min、550 °C で 3h 焼成後、所定量の Na₂SnO₃・3H₂O 水溶液に Pt/MgAl₂O₄ を加えて、含浸、一晚乾燥、130 °C で 30min、550 °C で 3h 焼成を行った。その後、残留する Na⁺ を 80 °C で水洗除去し、130 °C で一晚乾燥した。550 °C で 3 h 水素還元を行って PtSn/MgAl₂O₄ 触媒 (Pt = 1 wt%, Sn/Pt = 0, 2, 4, 6, 8) を調製した。

イソペンタン脱水素反応は、触媒量 0.50 g、反応温度 550 °C、反応前処理として 550 °C で 1 h 水素還元して用いた。反応は全流速: 99 ml min⁻¹、試料供給モル比は、イソペンタン: H₂ : He : H₂O = 1 : 1 : 7 : 2 とし、WHSV = 3.28 h⁻¹ で行った。

【結果と考察】

PtSn/MgAl₂O₄ 触媒の最適な Sn/Pt 比を調査するため、Sn/Pt = 0, 2, 4, 6, 8 の PtSn/MgAl₂O₄ 触媒を用いてイソペンタン脱水素反応を行った。Table 1 には転化率および生成物の選択率を示す。Sn を第二金属として添加すると、反応開始後 20 min におけるイソペンタン転化率は 34.1 (Sn/Pt = 0) → 60.4 % (Sn/Pt = 4)、C5 選択率は 16.1 (Sn/Pt = 0) → 95.8 % (Sn/Pt = 4) のように大幅に増加し、CO + CO₂ (コーク由来の生成物) 選択率は 50.3 (Sn/Pt = 0) → 0.9 % (Sn/Pt = 4) となり大幅に減少した。これは Sn

の添加により Pt アンサンブルが破壊され、アルカン脱水素の活性が高い Pt₃Sn が効率的に形成されたためと考えられる。各々の Sn/Pt 比による反応結果を比較すると、Isoamylenes 選択率は Sn/Pt = 4, 6 > 8 > 2 >> 0、C5 収率は Sn/Pt = 4 > 6 > 8 > 2 >> 0 であった。

Table 1 PtSn/MgAl₂O₄ 触媒を用いたイソペンタン脱水素反応

Sn/Pt	TOS/min	i-C5H12 Conversion/%	Selectivity/%				
			CO+CO2	CH4	C2-C4	isoamylenes	Isoprene
0	20	34.1	50.3	20.7	12.9	15.5	0.6
	360	19.9	36.6	22.5	8.4	26.7	5.8
2	20	59.9	1.8	0.5	4.2	78.4	15.1
	360	34.6	0.7	0.4	1.9	79.4	17.6
4	20	60.4	0.9	0.3	3.0	83.1	12.7
	360	41.1	0.7	0.3	1.9	82.1	15.1
6	20	55.7	0.8	0.3	2.5	83.4	13.1
	360	38.7	0.3	0.2	1.6	82.8	15.1
8	20	53.7	0.7	0.3	2.6	80.8	15.6
	360	36.3	0.3	0.3	1.7	79.6	18.2

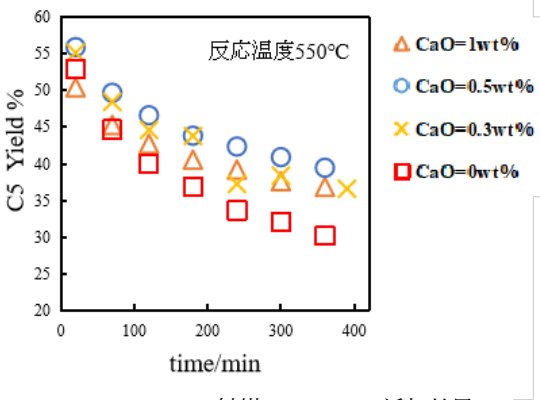


Fig. 1 PtSn/MgAl₂O₄ 触媒への CaO の添加効果

Fig 1 は CaO を添加したときの C5 収率の経時変化を示す。CaO を添加した場合、C5 収率は無添加の PtSn/MgAl₂O₄ 触媒より増加した。失活率【(転化率(20 min)ー転化率(360 min)) / 転化率(20 min)】は 0 wt % で 44 %, 0.3 wt % で 34 %, 0.5 wt % で 30 wt %, 1 wt % で 29 % となり、CaO 添加量の増加に伴い活性劣化が抑制された。しかし添加量 1 wt % では、初期の C5 収率が無添加の触媒よりやや低下した。これは過剰な CaO 添加によって活性点が被覆されたためと考えられる。また、無添加触媒の反応後のコーク堆積量は 2.1 wt % であり、CaO 添加量 0.5 wt % の触媒のコーク堆積量は 1.1 wt % であったため、CaO 添加により反応中のコーク堆積量が減少し、活性劣化が抑制されたことが分かった。

1) 石油学会編 『石油化学プロセス』p79, 講談社, 2001.

多元系 Mo-V 複合酸化物を用いたアクロレイン選択酸化反応における触媒活性構造

(神奈川大学) ○石川 いしかわ さとし やまだ ゆうだい かしお なおき しもだ こうすけ のだ
渚紗・上田 渉

1. 緒言

多元系 Mo-V 系複合酸化物触媒 (Ind-MoVMO) はアクロレイン (ACR) 選択酸化反応に対し極めて高い触媒活性を示すことで知られており、現在では工業触媒として使用されている。しかしその高い触媒活性の根源は未だ解明されていない。触媒が他成分系かつ多結晶系であるため、触媒活性構造の解析が困難であったためである。それでも Andruskevich らは $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ の組成を有し、金属酸素八面体の積層で形成する相が触媒活性構造であると指摘している¹。我々はこれまでに $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニット (PU) と $\{\text{MO}_6\}$ 酸素八面体 (M = Mo, V) の配列で構築する結晶性 $\text{Mo}_3\text{VO}_{11.2}$ (MoVO) の合成に成功し、MoVO 結晶構造中に形成する 7 員環組織近傍で本反応が進行することを明らかにした。一方、工業触媒は Mo、V を主元素とし、これに W や Cu が導入された多元系複合酸化物を形成する。これら金属元素の導入を考慮した先に、真の触媒活性構造があるはずである。本研究では三方晶 MoVO 構造を維持したまま構造中に W と Cu を導入できた (Tri-MoVWCuO)。結晶構造と触媒活性の関係を検討することで、これら添加金属の触媒作用を明確化した。特許を参考に調製した Ind-MoVMO が Tri-MoVWCuO と同様の物性を示し、かつ同様の局所構造を有していたことから、Tri-MoVWCuO が本反応の真の触媒活性構造と結論した。

2. 実験

Tri-MoVO は既報に従い合成した²。Tri-MoVWO は $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (Mo: 50 mmol) と $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V: 12.5 mmol) を 240 mL の超純水に溶解し、モル比が $W/(\text{Mo}+\text{V})=0.01\sim0.15$ となるように $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を加えた後、175 °C で 48 h 水熱合成を行い、その後シュウ酸による純相化処理を行うことで得た。Tri-MoVWCuO は Tri-MoVWO 合成時における $W/(\text{Mo}+\text{V}) = 0.10$ の時、 $\text{Cu}/(\text{Mo}+\text{V})=0.02$ となるように $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え、175 °C で 20 h 水熱合成を行い、シュウ酸による純相化処理を行うことで得た。ACR 選択酸化は固定床流通式反応器を用い、大気圧下、触媒量 0.15 g、反応温度 200~250 °C、反応ガス流速 $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2+\text{He})/\text{H}_2\text{O}=1.3/4/32/13 \text{ mL min}^{-1}$ で行った。水分圧変化の実験は全流速を一定とし、反応温度 250 °C、反応ガス流速 $\text{ACR}/\text{O}_2/(\text{N}_2+\text{He})/\text{H}_2\text{O}=1.3/4/45\sim55/13\sim3 \text{ mL min}^{-1}$ で行った。

3. 結果と考察

Tri-MoVWO について、ICP、XRD、IR、Raman、HAADF-STEM の結果から、W は結晶構造中の PU に位置していることが分かった。Tri-MoVO と Tri-MoVWO を用いて ACR 酸化反応を行ったところ、構造中の W 量の増加に伴い、水分圧低下時にみられる ACR 転化率減少の程度が穏やかになった。これは W の導入により水の解離吸着が促進されたことで、ACR 吸着や反応中間体の脱離に関わる表面水酸基の形成が促進されたことに起因する。続いて Tri-MoVWO に Cu を導入した。Cu は 7 員環に隣接した、酸素八面体の頂点共有酸素の軸長間に位置していた。Cu の導入によりアクリル酸 (AA) 選択率は 90%~93% から 97% 程度へと増大した。Cu の導入により酸素分子の活性化が穏やかとなり、副反応が抑制されたことに起因する。Tri-MoVWCuO においても水分圧減少時における活性減少の程度は穏やかであった。W と Cu の双方の触媒作用が見て取れる。Tri-MoVWCuO は特許を参考に調製した ACR 酸化反応の工業モデル触媒としての MoVWCuSbO (Ind-MoVWCuSbO) と同様の物性を有していた。HAADF-STEM 測定から、Ind-MoVWCuSbO は Tri-MoVWCuO と同じく PU の配列で構築し、構造中に 7 員環組織が形成していることが分かった。以上の結果を鑑み、Tri-MoVWCuO が本反応における工業触媒の触媒活性構造と結論した (Figure)。

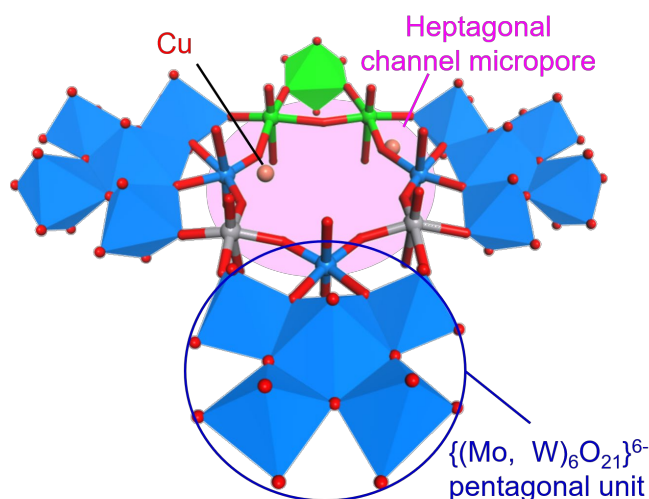


Figure. Image of the true catalytically active structure of Ind-MoVMO for selective oxidation of ACR.

- 1) T. V. Andrushevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 213 (1993)
- 2) C. Chen, W. Ueda, *et al*, *ChemCatChem.*, **5**, 2869 (2013)

様々なカリウム塩系触媒を用いたメタン酸化カップリング反応

(東京大学) ^{よしだしんたろう} 吉田新太郎、^{り・どゥアンシン} リ・ドゥアンシン、^{シリタナラットクル・パヴィン} シリタナラットクル・パヴィン、^{たかなべかずひろ} 高鍋和広

1. 背景

CH₄とO₂からC₂炭化水素を得るメタン酸化カップリング(OCM)反応は、メタンからの直接転換プロセスでC-C結合を形成できるため、合成ガス経由の間接転換に比べて大幅に運用コストが低減できることが期待されている。一方でOCM反応条件下では炭化水素の燃焼反応によるCO、CO₂の生成も同時に進行するため、高転化率においてもC₂炭化水素の選択性を維持することが課題になっている。

本反応において、Na₂WO₄を用いた触媒は高温でH₂OとO₂からOHラジカルを形成し、C₂選択性を向上させると報告されている^[2]。この挙動が他のアルカリ金属塩触媒で見られるかをK₂WO₄/SiO₂を用いて詳細に検証した。

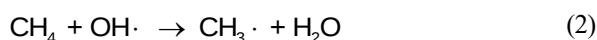
2. 実験方法

本反応で用いた5 wt% K₂WO₄/SiO₂などのカリウム塩系触媒は、H₂Oを用いた含浸法により担持を行った。活性評価には固定床常圧流通式反応器を用いて行い、CH₄、O₂、希釈用Arをボンベから供給して混合することにより分圧・流量を制御した。また、H₂Oの供給には温度調節されたバブラーを用いた。反応後のガスはGC-TCDで定量を行った。

3. 結果と考察

まず、K₂WO₄/SiO₂触媒上でのOCM反応でH₂Oの添加効果の検証を行った結果、H₂Oを添加していないdry条件に比べてH₂Oを添加したwet条件では反応速度、C₂選択率双方で向上が観測され、K₂WO₄担持触媒はNa₂WO₄担持触媒と同様のH₂O添加によるOCM促進効果が発現することが見出された。

Na₂WO₄担持触媒上で、OHラジカルは以下の反応(1)により生成すると報告され、これが擬平衡でCH₄と反応する(2)が成り立つと反応速度式は(3)式のように示される。



$$r'' = k'' P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}^{0.25} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} \quad (3)$$

そこでO₂とH₂Oの分圧依存性を速度論解析から行った。反応速度にはdry条件からwet条件にした時の速度の増

加分を適用した。その結果、O₂とH₂Oの分圧依存性は(3)における反応次数と一致しており(図1)、OHラジカル由来の反応の促進が示唆された。また、温度依存性の測定から得られたOHラジカルによるCH₄の活性化エネルギーは13±11 kJ mol⁻¹と見積もられ非常に低く、既報のOHラジカルの結果と一致した。

K塩のアニオン種を様々変えて測定した結果、K₂WO₄が最も良い性能を示し、アニオン種により異なる結果が示された(図2)。一方で、測定したすべての触媒でH₂O添加効果が見られたことから、OHラジカル由来の反応の発現にはKの存在が寄与していると考察した。

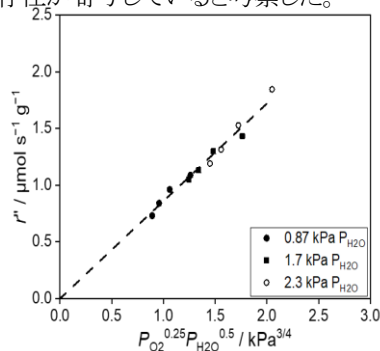


図1. 5 wt% K₂WO₄/SiO₂触媒におけるOHラジカル由来の反応速度(0.05 g, 850 °C, 流量 30 – 150 mL min⁻¹, CH₄ 10 kPa, O₂ 0.83 – 3.3 kPa, H₂O 0 – 2.3 kPa)

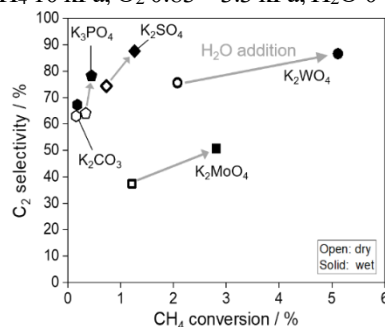


図2. 様々なカリウム塩系触媒におけるOCM活性試験結果(0.2 g, 850 °C, 流量 60 mL min⁻¹, CH₄ 10 kPa, O₂ 1.7 kPa, H₂O 0 or 1.7 kPa)

参考文献

- [1] J. A. Labinger,; K. C. Ott, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2682 – 2684.
- [2] K. Takanabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10403-10407.

General presentations Room-A

A04-A06

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa University)

Tue. May 25, 2021 10:45 AM - 11:30 AM Room-A (online-a)

[A04] New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO₂ and alkoxysilanes using Zr catalysts

○Wahyu Satpriyo Putro¹, Akira Ikeda¹, Shinji Shigeyasu², Satoshi Hamura², Seiji Matsumoto², Jun-Chul Choi¹, Norihisa Fukaya¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Tosoh Corporation)

10:45 AM - 11:00 AM

[A05] Low Temperature Synthesis of Supported High-Entropy Alloy Nanoparticle Catalyst and CO₂ Hydrogenation Activity

○Kohsuke Mori^{1,2}, Naoki Hashimoto¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. ESICB Kyoto University)

11:00 AM - 11:15 AM

[A06] Development of supported iridium catalysts for the synthesis of alkylamines from aqueous ammonia solution or urea

Han Yu¹, ○Kenji Wada², Qi Feng¹ (1. Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, 2. Faculty of Medicine, Kagawa University)

11:15 AM - 11:30 AM

New Synthesis of Diethyl Carbonate (DEC) from CO₂ and alkoxysilanes using Zr catalysts

(AIST*, Tosoh Company**) ○ Wahyu S. Putro*, Akira Ikeda*, Shinji Shigeyasu**, Satoshi Hamura**, Seiji Matsumoto**, Jun-Chul Choi*, Norihisa Fukaya*

1. Introduction

DEC, the second homologue of the dialkyl carbonate family, shows a promising candidate to be a fuel additive replacing methyl *tert*-butyl ether (MTBE), because DEC has high oxygen content (40.6%), and the addition of 5 wt% DEC in fuel can reduce particulate emission by up to 50%.¹⁾ Various methods have been developed to substitute the traditional phosgenation method, such as oxidative carbonylation, alcoholysis of urea and ethyl nitrite route.²⁾ Direct route from alcohol and CO₂ seems promising, but this route is remarkably limited by chemical equilibrium (due to the water byproduct). Accordingly, an effective combination of catalyst and dehydrating agent is crucial to counteract the limitation. Herein, we report a new reaction route where water species is not generated, which the DEC is synthesized from CO₂ and alkoxysilane compounds using Zr(OEt)₄ catalysts. The substrate of alkoxysilanes is regenerable from the disiloxane byproducts allowing the realization of catalytic sustainability for DEC synthesis.

2. Experimental

DEC Synthesis. Alkoxysilane substrate and Zr(OEt)₄ catalyst were loaded into an autoclave, and pressurized with 5 MPa CO₂ at room temperature. The autoclave was then heated to 180 °C. After reaction, mesitylene was added for gas chromatography (GC) analysis.

TEOS regeneration. The disiloxane, KOH catalyst and ethanol were added to the autoclave. Molecular sieve 3 A was added to the joint and connected with the autoclave and condenser so that the reaction mixture can be circulated. The autoclave was subsequently heated to 240 °C for 3 h. After reaction, mesitylene was added to the liquid phase for GC analysis.

3. Results and Discussion

From the reaction of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and CO₂, 51% yield of DEC was obtained at 180 °C, 24-h reaction with 0.3 g of Zr(OEt)₄ (Table 1, entry 1), and the TON number achieved to 43 (Entry 2). This is the highest TON for DEC synthesis ever reported in the literature. The large-scale experiment using 200-mL reactor indicated that 58% yield of DEC was achieved with TON of 3.8 (Entry 3). This result indicates the possibility of TEOS regeneration from the disiloxane byproduct. In the presence of KOH as a catalyst and excess ethanol, the disiloxane was converted to TEOS with 74% yield at 240 °C in 3 h (Scheme (B)). The combination of these cyclic protocols offers a new promising direction for the development of waste-free synthesis of DEC (Scheme (C)).

A DEC synthesis from TEOS and CO₂

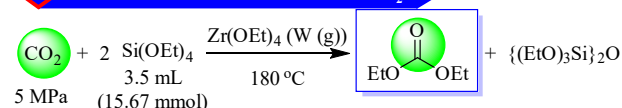
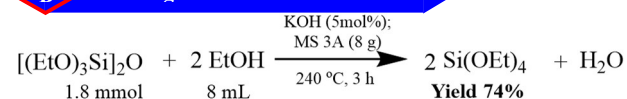


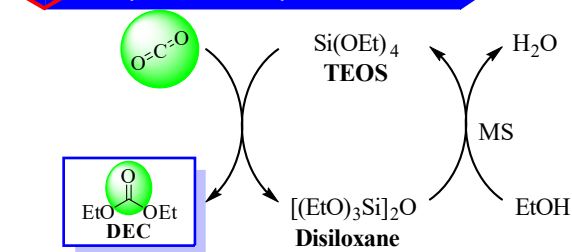
Table 1. DEC synthesis in various conditions

Entry	Reactor (mL)	Zr(OEt) ₄ (g)	Reaction time (h)	DEC (%)	TON
1	10	0.3	24	51	3.6
2	10	0.01	72	21	43
3	200	6	24	58	3.8

B TEOS regeneration from disiloxane



C Catalytic sustainability of DEC formation



1) B. Dunn, C. Guenneau, *Energy Fuels*, **16**, 177 (2002)

2) K. Shukla, *RSC Adv.*, **6**, 32624 (2016)

ハイレントロピー合金ナノ粒子担持触媒の低温合成と CO₂水素化活性

もり こうすけ はしもと なおき やました ひろみ
(阪大院工*・京大 ESICB**) ○森 浩亮**, 橋本 直樹・山下 弘巳**

1. 緒言

ハイレントロピー合金(HEA)は 2004 年に提唱された新規材料であり、5 種類以上の元素がほぼ等原子組成比(5–35 wt%)で含まれ、単相の固溶体を形成する材料のことを指す。これは「多量の主成分元素に少量の添加元素を加える」という従来の合金設計とは本質的に異なる概念である。それ故に従来の合金では成しえない特異的な比強度や腐食耐性・高温安定性の発現が報告されている。さらに HEA は従来の金属材料と比較して高い配置のエントロピーをもつため、high entropy effect, severe lattice distortion, sluggish diffusion, cocktail effect などの特異な性質を示し、触媒材料としても非常に注目されている。しかし、現在までに報告されている HEA ナノ粒子の合成法は、超高温雰囲気や急速昇温など苛烈な合成条件を要求しているため、より簡便な合成法の開発が望まれている。

本研究では二酸化チタン(TiO₂)上での水素スピルオーバーを還元駆動力とすることで^{2,3)}、低温で還元電位の異なる 5 種類の金属元素が同時に還元し HEA ナノ粒子が合成可能なことを見出した。また、HEA ナノ粒子 CO₂水素化触媒として利用したところ極めて高い耐久性が発現することを見出した。

2. 実験

触媒担体である TiO₂上に湿式含浸法を用いて 5 種類の金属イオン(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺)を担持し、400 °C で水素還元を行うことで HEA ナノ粒子担持 TiO₂(CoCuNiPdRu/TiO₂)を調製した。触媒活性は CO₂水素化による CO と CH₄の生成反応により評価した。反応は常圧下で固定床流通反応系を用いて行い、ガスクロマトグラフを用いて生成物の定量を行った。

3. 結果と考察

HAADF-STEM、EDX マッピング観察により平均粒子系 1.9 nm で 5 種類の金属元素が粒子内に均一に分散している合金ナノ粒子が確認された(Fig. 1A)。また、*in situ* XRD 測定より合金ナノ粒子は単一の固相から成ることが判明した(Fig. 1B)。さらに、*in situ* XAFS 測定より、いずれの元素も金属状態で存在しているが、その金属-金属結合由来のピークは単一金属のものと異なり、HEA ナノ粒子の生成が支持され

た。H₂-TPR 測定の結果より TiO₂上に担持した 5 種類の金属前駆体は 170 °C 付近で同時かつ急速に還元した。このような急速還元は水素スピルオーバー能の高い TiO₂上でのみ発現し、MgO や Al₂O₃ 担体では観測されない。

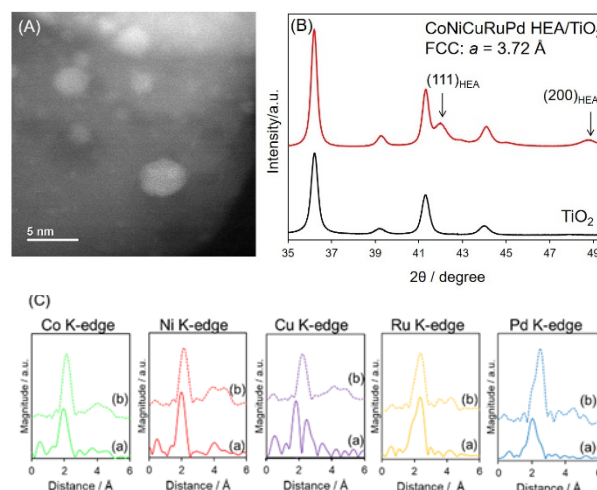


Fig. 1 (A) STEM image and (B) XRD pattern of HEA/TiO₂, and (C) *In situ* FT-EXAFS spectra at the Co, Ni, Cu, Ru, and Pd K-edge of (a) CoNiCuPdRu/TiO₂ acquired during reduction under H₂ at 500 °C and (b) the corresponding foil references.

触媒活性評価として大気圧下 400 °C での CO₂水素化反応を行った。HEA/TiO₂を触媒として用いた際には、Pd/TiO₂を用いた際に比べて異なる CO₂転化率や CH₄選択性が得られた。これはナノ粒子の HEA 化によって表面状態が変化し、中間体である CO の吸着力に変化が生じたためである。また、Pd/TiO₂は時間経過とともに触媒活性が大きく低下したのに対して、HEA/TiO₂では 72 時間後もほぼ初期活性を維持し高い耐久性が示された。さらに *in situ* TEM により電子線照射による knock-on ダメージに対しても安定であることが見出された。

[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.

アンモニア水および尿素を窒素源とする アルキルアミン合成に有効な担持イリジウム触媒の開発

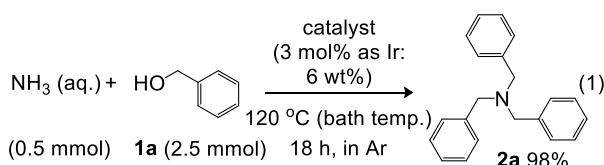
(香川大院工*・香川大医**) 余 涵*・ 和田 健司**・ 馮 旗*

1. 緒言

有機合成プロセスの環境負荷低減は、現代化学の重要な課題の一つである。我々はベンゾイミダゾール等の種々の含窒素有機化合物の脱水素型および水素移動型合成反応に有効な、担体イリジウム触媒を開発した¹⁾。一方、アルキルアミン類は製薬や農薬および化学産業における重要な原材料であり、アンモニアや尿素等のN-アルキル化反応に有効な種々の均一系および不均一系触媒が開発されている²⁾。本研究では、第一級および第二級アルコールとアンモニア水あるいは尿素間の反応によるアルキルアミン合成に対して、優れた活性を有する酸化チタン担持イリジウム触媒を見出したので、報告する。

2. 実験方法

酸化チタン担持触媒は、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod: 1,5-cyclooctadiene) の THF 溶液に、触媒学会参照触媒 (JRC) TIO-10 を含浸・乾燥後、水素気流中 500°C で 30 分間還元して調製した。触媒反応には Pyrex 製 Schlenk 管 (内容積 20 mL) を用いた。所定量の Ir 触媒、28%アンモニア水、およびアルコールを加え、大気圧のアルゴン雰囲気下あるいは空气中、冷却還流装置を備えたホットスターラーを用いて所定時間反応させた。生成物の定性および定量分析は NMR, GC-MS, GC を用いて行った。



3. 実験結果および考察

種々の金属酸化物担持イリジウム触媒存在下、28%アンモニア水とベンジルアルコール (**1a**) 間の反応を検討した。特に酸化チタン担持イリジウム触媒が高活性を示し、例えば JRC-TIO-10 担持触媒 (3 mol% as Ir, 6 wt%, 50 mg) 存在下、バス温

120°C , 18 時間の反応で、目的生成物であるトリベンジルアミン (**2a**) が収率 98% で選択的に得られた (式 1)。図 1 にはバス温 140°C における経時変化を示したが、反応はアルゴン雰囲気下、空气中いずれでも円滑に進行し、6 時間以内にほぼ定量的に **2a** が生成した。本触媒は顕著な活性低下を伴うことなく少なくとも 5 サイクルの再生利用が可能であった。なお、ICP-AES 分析の結果からイリジウム種の反応溶液への溶出は認められず、熱時ろ過試験の結果から本触媒は不均一系触媒として機能していることが示された。TEM 観察の結果から、直径 2 nm 未満の高度に分散したイリジウム種が、優れた触媒活性をもたらしていると推察される。

なお、本触媒は尿素を窒素源とするアルキルアミン合成反応に対しても優れた活性を示した。

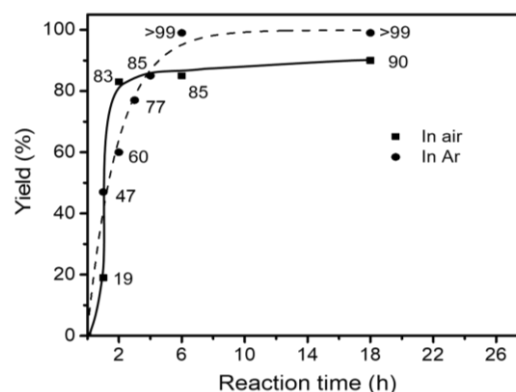


Figure 1. Time-course profiles of the yields of **2a** at 140°C (bath temp). Conditions of the reaction in air: NH_3 (2 mmol, 28% aqueous solution), **1a** (10 mmol), Ir/TIO-10 catalyst (3 mol% as Ir, 6 wt%, 200 mg); In Ar: NH_3 (0.5 mmol, 28% aqueous solution), **1a** (2.5 mmol), Ir/TIO-10 catalyst (3 mol% as Ir, 6 wt%, 50 mg).

- 1) For example, K. Wada, H. Yu, Q. Feng, Chinese Chem. Lett. 31, 605 (2020); H. Yu, K. Wada, T. Fukutake, Q. Feng, S. Uemura, K. Isoda, T. Hirai, S. Iwamoto, Catal. Today (2020), 10.1016/j.cattod.2020.02.014.
- 2) R. Kawahara, K.I. Fujita, R. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 132, 15108 (2010); K.I. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, S.M.A. Hakim Siddiki, H. Tanaka, Y. Sakata, Catal. Today. 232, 134 (2014); J. He, J.W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 9888 (2009).

General presentations Room-A

A07-Award lecture

Chair:Choji Fukuhara(Shizuoka Univ.)

Tue. May 25, 2021 11:30 AM - 12:00 PM Room-A (online-a)

[A07] Development of alloy catalysts highly efficient for deNO_x and alkane dehydorgenation

○Shinya Furukawa¹ (1. Institute for Catalysis, Hokkaido University)

11:30 AM - 12:00 PM

新規合金材料を基盤とした高効率 NO_x 還元 およびアルカン脱水素触媒の開発

（北海道大）^{ふるかわ しんや} ○古川 森也

1. 緒言

合金化は金属触媒の触媒性能を変化させる手段の一つであり、従来より様々な固溶体合金や金属間化合物が有用な触媒として見出されてきた。¹⁾ 一方で近年の研究により、2種類の金属を混ぜ合わせることで出来ることには限界があることも浮き彫りになってきた。²⁾ この様な背景から我々は、3種類の金属元素を適切な設計指針により配置することにより、従来の2元系合金を大幅に上回る極めて高性能な触媒を調製できることを見出してきた。²⁾ 本発表では近年世界的に需要が高まっているアルカン類の脱水素および NO_x 還元反応を対象反応とし、有効な金属表面反応場の設計コンセプトとその触媒性能について紹介する。

2. 触媒設計のコンセプト

2.1. 擬二元系合金

擬二元系合金は、二元型の規則性合金を構成する元素の片方を一部、新たな第三元素で置換したものであり、結晶構造を変化させることなく、金属組成とそれに伴う触媒特性を連続的に変化させることが出来る。また第三金属に特異な触媒性能を有するものを導入することで、反応場に新たな機能を付与することもできる（図1上）。

2.2. 金属間化合物の表面修飾

触媒反応は固体表面でのみ起こるため、合金のバルク構造自体を変えなくても、表面のみを修飾すれば反応場としての設計は可能になる。この様な発想から、金属間化合物の表面修飾のコンセプトを着想した。例えば2種類の活性サイトがある金属表面において、片方の活性サイトのみを機能させたい場合に（例えばもう一方が副反応を起こすような場合）、第三の金属で表面を修飾する

ことでそれが可能になる場合がある（図1下）

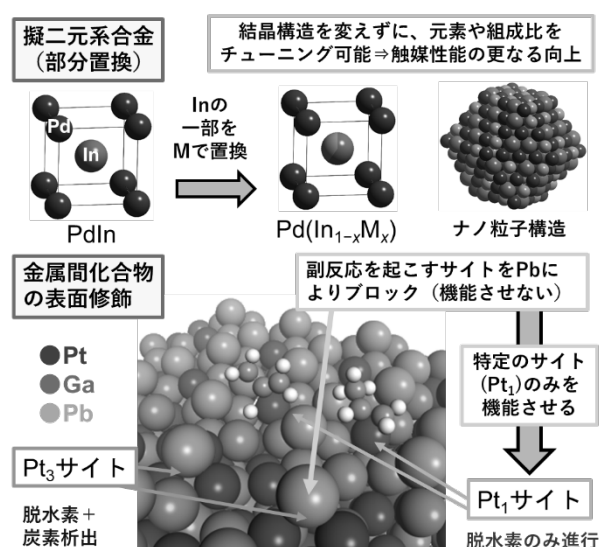


図1 金属間化合物を基盤とした発展的触媒設計による触媒機能の大幅な拡張。

3. 設計触媒の性能

3.1. 高選択的 NO_x 還元

Pd は近年、高い酸化能力などから自動車排ガス触媒としての需要が高まっている一方、NO_x の還元においては様々な課題を有する。特に、200℃以下の低温領域においては地球温暖化係数が極めて高い N₂O の副生が顕著であり、低温領域で NO を高選択的に N₂ へと還元できる触媒の開発が望まれている。これに対し我々は、金属間化合物 PdIn が NO+CO 反応（NO_x 還元元素反応の一つ）において 200℃で N₂ 選択率 100%を示すことを見出していた。³⁾ しかしながら、NO 転化率は In との合金化により大幅に低下するという問題があり、NO_x 除去の観点からは N₂ 選択率を低下させることなく NO 還元活性そのものを向上させる抜本的な性能改善が求められていた。

これに対し我々は、In の一部を Cu で置換した

$\text{Pd}(\text{In}_{0.33}\text{Cu}_{0.67})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (図 2a, b) が、高い N_2 選択率を維持したまま低温領域における NO 還元活性を大幅に向上させることを見出した (図 2c)。また本触媒は、反応条件を最適化することにより 200°C において NO を $100\%\text{N}_2$ に変換できる (転化率、選択率ともに 100%) ことも分かっており、擬二元系合金を適用することで大幅な性能改善を実現できることが明らかにされた。擬二元系合金構造の形成は、HAADF-STEM-EDS および EXAFS から示唆された。また性能向上における In および Cu の効果は、速度論解析、DFT 計算を用いた包括的なメカニズム研究より明らかにされた。³⁾

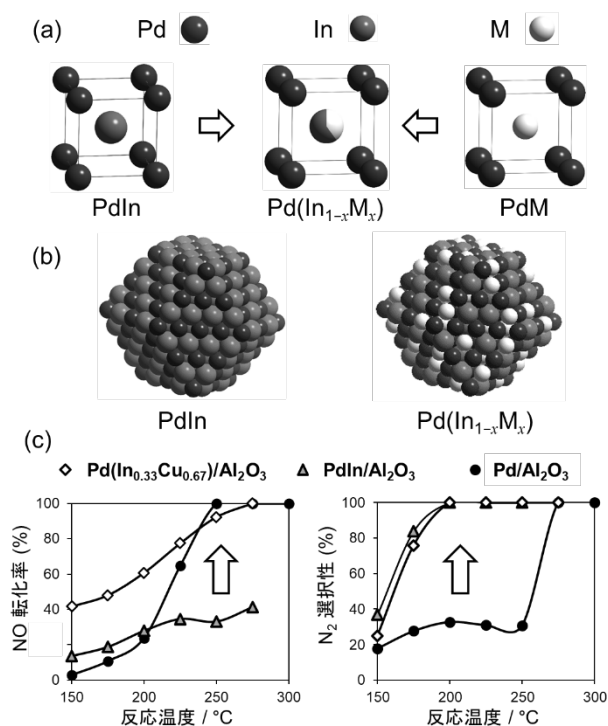


図 2 $\text{Pd}(\text{In}_{1-x}\text{M}_x)$ の (a) 結晶構造と (b) ナノ粒子の構造。 $\text{Pd}(\text{In}_{0.33}\text{Cu}_{0.67})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の NO - CO 反応における触媒性能。

3.2. メチルシクロヘキサン脱水素

メチルシクロヘキサン (MCH) — トルエン系に代表される有機ハイドライドは、高い水素含有量、低い毒性、さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から、水素キャリアとして有望視されている。MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが、社

会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている。

我々は種々の二元系 Pt 合金 $\text{Pt}_3\text{M}/\text{SiO}_2$ を用いて MCH 脱水素性能を試験したところ、 Pt_3Fe が Pt_3Sn を含む従来触媒に比べ高い活性 (TOF)、耐久性を示すことを見出した (図 3c)。さらに Fe の一部を第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果、 Zn を用いた $\text{Pt}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})/\text{SiO}_2$ (図 3a, b) が本反応に極めて高い活性 (TOF: Pt の 3 倍)、選択性 ($>99.9\%$)、耐久性を示すことを見出した (図 3c)。特に耐久性に関しては、 400°C という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず、また通常の運転温度 (320°C) においては少なくとも 50 h の間は活性低下が見られず、 99% 以上の高い MCH 転化率を維持することが判明した。⁴⁾

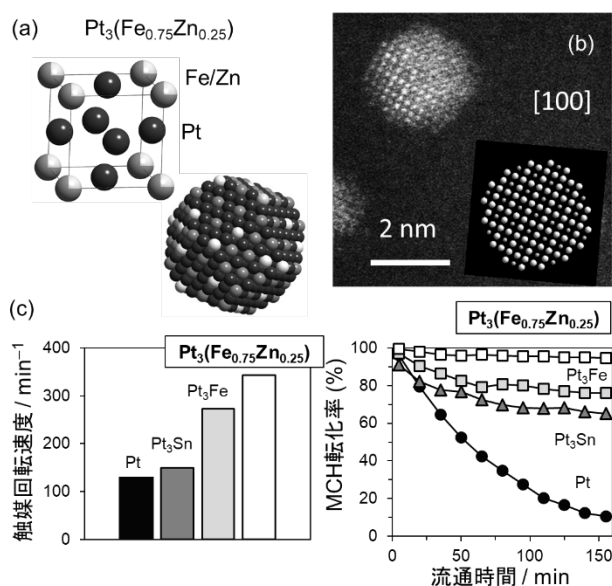


図 3 $\text{Pt}_3(\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})/\text{SiO}_2$ の (a) 結晶構造と (b) ナノ粒子の HAADF-STEM 像、および MCH 脱水素における触媒性能。

3.3. プロパン脱水素

近年安価なシェールガス由来のエタンに由来するエチレンの製造が増大しており、相対的にプロピレンの生産が不足している。そのためプロパン脱水素によるプロピレンの製造が注目を増している。プロパン脱水素は吸熱反応であり、高転

化率を得るには600°C以上の高い反応温度が必要であるため、副反応である炭素析出による触媒劣化が著しく、安定的なプロピレンの供給には定期的な触媒の再生処理が不可欠であった。

本研究ではユニークな性質と構造を有するPtGa 金属間化合物に着目し、プロパン脱水素に高い耐久性を示す触媒の開発を目指した。PtGa は熱安定性が高く、高温でも構造が変化しないという利点を持つ。またそれだけでなく、3つのPt原子からなる「Pt₃サイト」と、1つのPt原子が複数のGa原子に囲まれ孤立した「Pt₁サイト」、という2種類の触媒活性点が表面に存在するという特徴がある。我々は触媒表面をPbで修飾することによりこのPt₃のみを選択的に被覆しPtサイトのみが機能するように調整した（図4）。

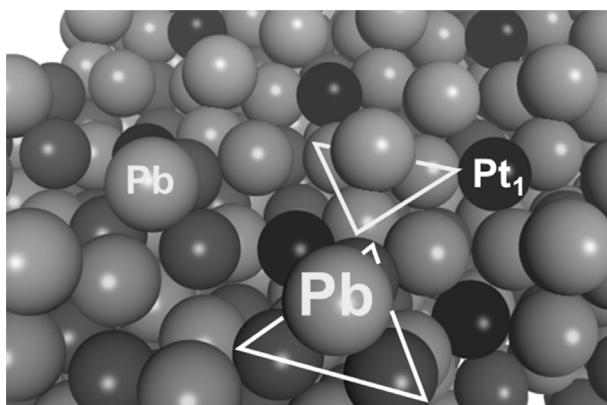


図4 PtGa(111)表面における原子配列と表面修飾の様子。黒で示したPt₁サイトと△で示したPt₃サイト（▽はGa₃サイト）の2種類のPt活性サイトが存在し、適量のPb修飾によりPt₃サイトのみを被覆することができる。

その結果PtGa-Pb/SiO₂触媒は従来最も高耐久、選択的とされていたPt₃Sn触媒よりも600°Cにおいて圧倒的に高い耐久性を示し（図5）、その後も96 hは活性低下が見られなかった（図6）。またDFT計算の結果、Pt₁サイトはプロパンからプロピレンまでのC-H活性化には活性を示す一方、プロピレンの分解にはほとんど活性を示さないことが示された。⁵⁾

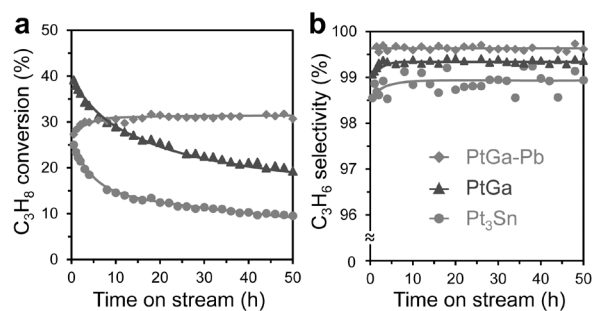


図5 600°Cでのプロパン脱水素における各触媒の性能比較：a プロパン転化率の経時変化、b プロピレン選択率の経時変化。

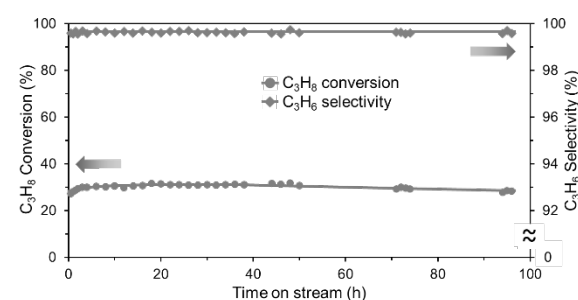


図6 PtGa-Pb/SiO₂触媒を用いた600°Cでのプロパン脱水素における長時間耐久性試験の結果。

4. 結言

以上のように、合金ナノ粒子の構造をバルク・表面の両面において適切にデザインすることにより、難易度の高い反応においても触媒性能を大幅にチューニングすることが可能になり、それにより劇的な高性能化が可能になる。金属触媒の化学は今後も合金材料の多様化・先進化によりますます発展していくものと期待される。

参考文献

- 1) S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.*, 7, 735-765 (2017).
- 2) S. Furukawa, T. Komatsu, K. Shimizu, *J. Mater. Chem. A*, 8, 15620-15645 (2020).
- 3) J. Jeon, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizu, S. Furukawa, *Chem. Sci.*, 10, 4148 (2019).
- 4) Y. Nakaya, M. Miyazaki, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa, *ACS Catal.*, 10, 5163 (2020).
- 5) Y. Nakaya, J. Hirayama, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nat. Commun.*, 11, 2838 (2020).

General presentations Room-A

A12 Award lecture

Chair:Tomoo Mizugaki(Osaka Univ.)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 3:30 PM Room-A (online-a)

[A12] Development of niobia-supported gold nanoparticle catalyst for air purification at room temperature

○Toru Murayama¹ (1. Tokyo Metropolitan University)

3:00 PM - 3:30 PM

低温空気浄化のための酸化ニオブ担持金ナノ粒子触媒の開発

（東京都立大） ^{むらやま}○村山 ^{とおる}徹

1. 緒言

金はナノ粒子として担体に担持すると高い触媒能を示すことが知られている。最も重要なのは、担持金属触媒としての利用であり、金の粒径を5 nm以下にし、酸化物担体との接合界面を大きくすることが必要とされる。金ナノ粒子は、酸化物担体の種類によって触媒特性が異なるため、あらゆる酸化物に金ナノ粒子を担持することが求められている¹⁾。

金ナノ粒子触媒の調製に広く用いられる手法は、塩化金酸水溶液を前駆体に用いた析出沈殿法である。しかしながら、析出沈殿法を用いると、固体酸に分類される等電点の低い遷移金属酸化物上に、金を5 nm以下のナノ粒子として担持することは困難である。これは、塩化金酸水溶液のpH調整によって得られる $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ と担体表面が電気的に反発し、金前駆体と担体表面との相互作用が十分でないからである。そのため、金ナノ粒子触媒の開発において、等電点の低い遷移金属酸化物への金ナノ粒子担持は困難であり、未知の領域であった²⁾。

本研究では、酸性担体の代表例として酸化ニオブ(Nb_2O_5)や酸化タンタル(Ta_2O_5)を用い、金をコロイド固定化法によって、ナノ粒子として担持した。コロイド固定化法では、トルエンなどの有機溶媒中でナノ粒子触媒の合成が可能であるため、金コロイドの有機配位子と固体酸性質を有する担体との親和性を利用して効率良く5 nm以下の金ナノ粒子を担持できる。金ナノ粒子触媒は、担体により大きく触媒性能が変化するため、酸性担体上に金ナノ粒子を担持できれば、新しい触

媒材料を切り開くと考えられる³⁻⁵⁾。

2. 実験

Nb_2O_5 および Ta_2O_5 は、水熱合成法により調製した⁶⁾。 $\text{NH}_4\{\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Nb : 6 mmol) または $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 40 mL の水に溶解し、175°C にて 24 h 水熱合成を行った。得られた固体を吸引ろ過した後、80°C にて乾燥し、400°C にて 2 h 熱処理し Nb_2O_5 および Ta_2O_5 を得た。 Au/MO_x は、コロイド固定化法によって調製した。 MO_x とドデカンチオール保護金ナノ粒子をトルエン中で 1 h 攪拌した後、トルエンを減圧留去した。得られた粉末試料を空気下 300°C で 2 h 焼成し、目的の 1 wt% Au/MO_x を得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、コロイド固定化法によって調製した $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の TEM 像を示した。 $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ の金の平均粒径は 2.8 nm であった。比較として従来の調製法である析出沈殿法(DP)および析出還元法(DR)を用いると、金の粒子サイズはそれぞれ 7.0 nm, 4.9 nm であった。このため、コロイド固定化

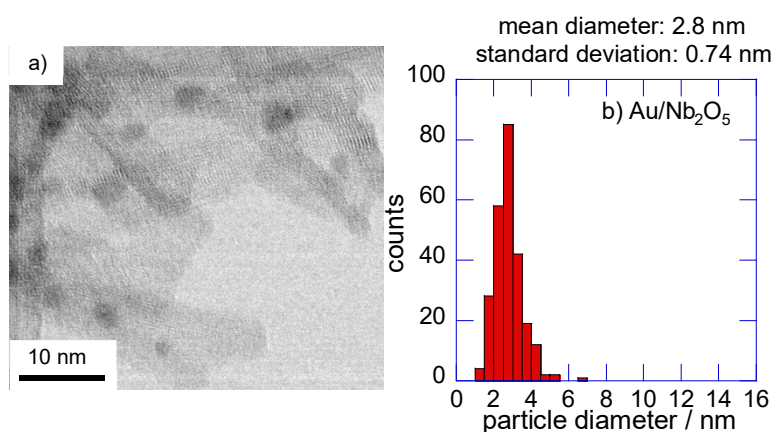


Figure 1. TEM image (a) and particle size distribution of gold (b) of $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ prepared by sol immobilization method.

法によってより小さな金ナノ粒子が、担持できることが分かった。同様にコロイド固定化法により Au/Ta₂O₅ を調製したところ、金の平均粒子径は 2.8 nm であった。

調製した触媒を用いて、モデル反応である CO 酸化反応を行った結果を Fig. 2 に示す。コロイド固定化法によって調製した Au/Nb₂O₅ は、-50℃付近から反応温度の上昇に伴い活性が向上し、50% 転化率を示す温度(T₅₀)が-7℃であり、室温付近でほぼ 100%の高い転化率を示した。これは、金ナノ粒子触媒の代表とされる Au/TiO₂(T₅₀= ca. 5℃)や Au/Fe₂O₃(T₅₀= ca. 30℃)触媒と同等の高い活性に分類される。一方、DR および DP 法によって調製した Au/Nb₂O₅ は、コロイド固定化法によって調製した Au/Nb₂O₅ よりも活性が低かった。また、コロイド固定化法によって調製した Au/Ta₂O₅ も、Au/Nb₂O₅ と同様に高い活性を示し、T₅₀= -11℃であった。

我々は、担体の金属-酸素結合エネルギーと CO 酸化活性の相関の知見から、Nb₂O₅ や Ta₂O₅ 担体を用いた金ナノ粒子触媒の高い触媒活性を予見しおり⁷⁾、実際に高い CO 酸化活性を有する Au/Nb₂O₅, Au/Ta₂O₅ を見出すことができた。このように、金ナノ粒子触媒において等電点の低い遷

移金属酸化物を担体に用いる新たな選択枝を広げた。

近年、プラント排気処理において異臭物質の原因の一つであるアンモニアの分解が課題となっている。アンモニア等の臭気物質や有害物質を除去する理想的な方法として選択触媒酸化が挙げられる。しかしながら、既報の酸化物触媒は 300℃以上の反応温度を要し、また貴金属触媒は窒素への選択率が十分でなく、副生物として窒素酸化物(主に N₂O)が生成される。また、省エネルギーの観点から反応の低温化が必要とされている。

本研究では、開発した Au/Nb₂O₅ 触媒がアンモニアの選択酸化反応に用いることができることを示した^{8,9)}。Fig. 3 は、反応温度 150℃における種々の金ナノ粒子触媒の担体のスクリーニングの結果を示す。CeO₂ や Fe₂O₃ 等の金属酸化物を金ナノ粒子の担体として用いると、転化率が高いものの N₂O が主成分として得られた。一方、Au/Nb₂O₅ は、非常に高い選択率を示した。Au/Nb₂O₅ 触媒は、50 ppm アンモニアに対し、室温付近でも約 20%の転化率を示し、かつ N₂ への選択率がほぼ 100%であることを見出した。これまで報告されたアンモニアを酸化する触媒は、反応温度が 200℃以上を有し、かつ N₂O を副生する問題があるため、Au/Nb₂O₅ 触媒は非常に有用である

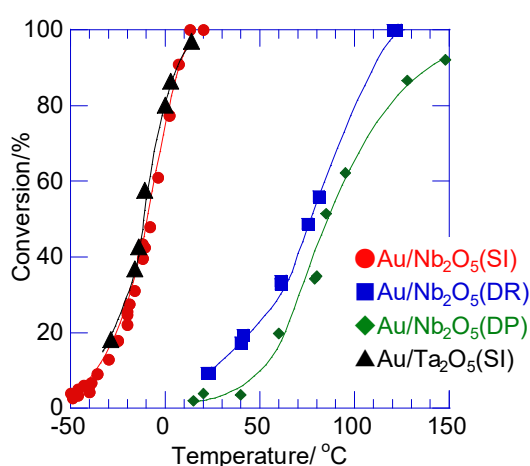


Figure 2. Effects of the deposition method on catalytic activity over Au/Nb₂O₅ and Au/Ta₂O₅(loading weight of gold, 1 wt%; cat., 0.15 g; 1 vol% CO in air at a flow rate of 50 mL min⁻¹).

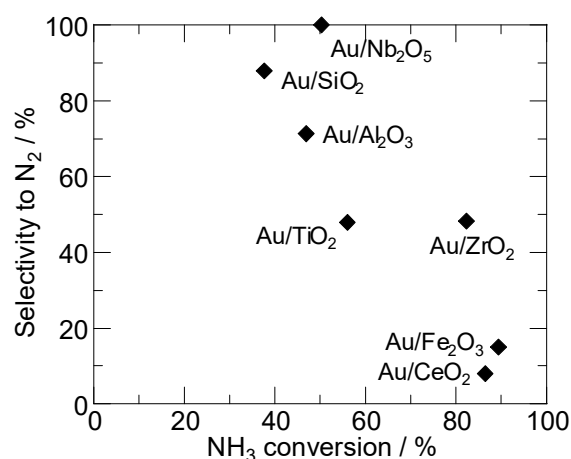


Figure 3. NH₃ conversions and N₂ selectivities over Au/MOx at 150°C. The gold loading amount was 1 wt%. Reaction conditions: catalyst, 0.15 g; 50 ppm NH₃ and 20% O₂ balanced with Ar; space velocity, 40000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

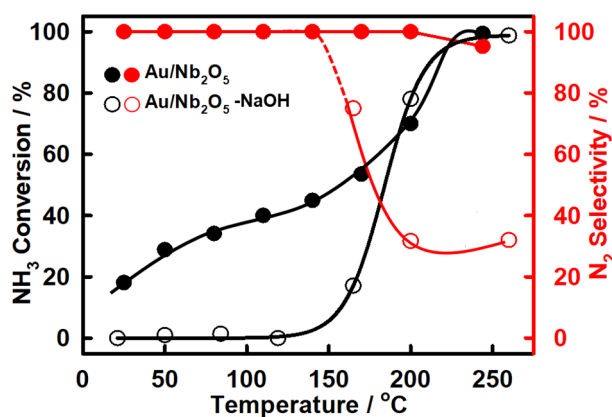


Figure 4. Comparison of NH_3 conversions and N_2 selectivities on $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5\text{-NaOH}$.

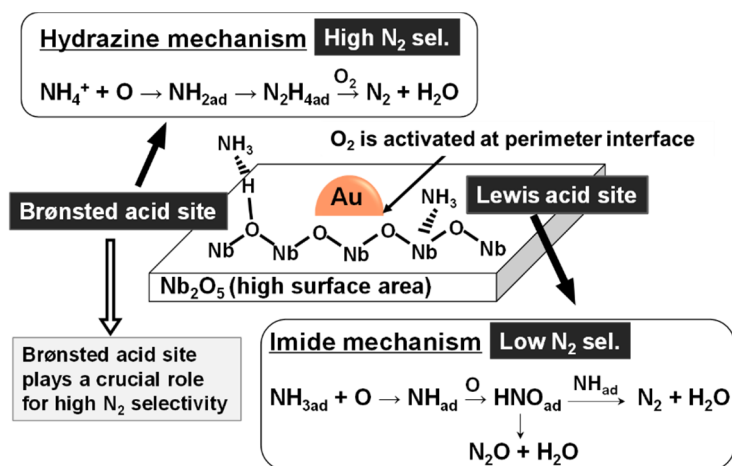
と考えられる。

アンモニアの選択酸化反応において担体の役割を明らかにするために、アンモニアの吸着サイトと考えられる担体のブレンステッド酸点及びルイス酸点に着目した。NaOH によって $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ を処理し、ブレンステッド酸点を中和した触媒を用いてアンモニア酸化反応を行った結果を Fig. 4 に示す。NaOH 処理前後では、酸点以外の触媒の性質はほとんど変化が無く、NaOH によって $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ はブレンステッド酸性が弱まり、ルイス酸性が維持されていることを確認した。NaOH で処理する前の $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ は、上記の通り室温付近から活性を示し、反応温度の上昇に伴い、活性が向上した。反応温度 245°C でほぼ 100% の転化率を示し、このときの N_2 への選択率は 95% であった。一方、NaOH で処理した $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ は、反応温度 150°C 以下では活性を示さず、 150°C 以上にて転化

率が反応温度と共に向上した。しかし、 N_2 への選択率が低く、主として N_2O が生成した。以上の結果から、 Nb_2O_5 上のブレンステッド酸点がアンモニアの選択酸化に重要な役割を示すことが考えられる。

さらに、in situ FT-IR により詳細に分析を行い、金ナノ粒子触媒を用いたアンモニア酸化反応における中間体の観測を行った。その結果、ブレンステッド酸点を有する $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ では、ヒドラジン種中間体の生成を確認したのに対し、ルイス酸点のみを有する $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ では、イミド種中間体の生成を確認した。以上より、ブレンステッド酸点機構とルイス酸点機構を下記の通り提案した。ブレンステッド酸点機構では、中間体として生成したヒドラジン種が酸素と反応し選択的に N_2 を与える。対してルイス酸点機構では、イミド種が触媒上に多量に蓄積するとイミド種同士の反応により N_2O が副生し、 N_2 への選択性を下げてしまうと推察した(Scheme 1)。

以上の通り、金を酸性担体である Nb_2O_5 や Ta_2O_5 にナノ粒子として担持する方法を見出し、その高い活性を CO 酸化反応によって示した。さらに、 $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$ では、室温付近の低温でアンモニアを除去できる触媒を初めて報告し、高い窒素への選択率が担体のブレンステッド酸点に基づくことを提案した。これら触媒は、低温で作用する空気浄化用途への応用に期待ができる。



Scheme 1. Proposed reaction mechanism of selective catalytic oxidation of NH_3 on $\text{Au/Nb}_2\text{O}_5$.

- 1) T. Ishida, et al., *Chem. Rev.*, 2020, 120, 2, 464.
- 2) M. Haruta, *Chem. Rec.*, 3, 75 (2003)
- 3) T. Murayama, et al., *ChemCatChem*, 8 (2016), 2620.
- 4) M. Lin, et al., *J. Catal.*, 2020, 389 (2020) 9.
- 5) M. Lin, et al., *ACS Catal.*, 2020, 10, 16, 9328.
- 6) T. Murayama, et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 4250.
- 7) T. Fujita, et al., *Chinese J. Catal.*, 2016, 37: 1651.
- 8) M. Lin, et al., *ACS Catal.*, 2019, 9, pp 1753.
- 9) M. Lin, et al., *J. Catal.*, 2020, 389 (2020) 366.

General presentations Room-A

A13 Award lecture

Chair: Atsushi Ishihara (Mie University)

Tue. May 25, 2021 3:45 PM - 4:15 PM Room-A (online-a)

[A13] Study on dehydrogenation of lower alkane with hydrogen sulfide

○ Ryo Watanabe¹ (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

3:45 PM - 4:15 PM

硫化水素を活用した低級アルカン脱水素反応に関する研究

(静岡大) ○渡部 綾

1. 緒言

アルカン脱水素プロセスの一つであるプロパンやブタンの脱水素反応は、石油化学製品として利用価値の低いアルカンから高選択的にプロピレンやブタジエンを製造できる。遷移金属系触媒の中では、クロム成分を含む触媒が特に脱水素に有効とされている¹⁾。現在、工業的に稼動している脱水素プロセスでは、アルミナ担持クロム触媒が用いられ、短時間の反応の後に再生処理を施すサイクリックな再生方式が採用されている²⁾。その際、反応-再生サイクルの繰り返しによる不可逆的な触媒劣化が進行することから、連続的にプロピレンを製造できる新規な触媒や代替触媒プロセスが望まれている。

このような背景から、本研究ではプロパン脱水素の新規触媒の開発を行ない、硫酸イオンで修飾した遷移金属系触媒がプロパン脱水素を高選択的に進行させることを明らかにした³⁾。また、触媒表層の格子硫黄(S^{2-})が活性種として機能することを発見し⁴⁾、同時に格子 S^{2-} の損失による触媒失活も見出した。さらに、硫化物触媒の格子 S^{2-} に着目し、アルカン(プロパンやブタンなど)の脱水素反応場に高濃度の硫化水素(H_2S)が共存することで、連続的に格子 S^{2-} を還元する新規な脱水素プロセスを開拓した⁵⁾。

2. 遷移金属系触媒に及ぼす硫酸イオン修飾の効果

はじめに、硫酸処理を施した遷移金属酸化物触媒によるプロパン脱水素の反応特性を評価した。触媒担体のアルミナは、ゾル-ゲル法で調製し、アルミニウムゾルの調製後に硫酸アンモニウムを加え、焼成したものを担体として用いた(SO_4^{2-}/Al_2O_3 と略記する)。触媒成分である遷移金属(Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)は、含浸法で 20 wt%を担持した($M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ と略記する)。Fig. 1 は、 M/Al_2O_3 触媒と $M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒(M: Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)における反応開始後 200 min の生成物収率である。Fe/ Al_2O_3 触媒やCo/ Al_2O_3 触媒は、高い反応性を示したが、プロピレンはごく僅かしか生成せず、メタンが主生成物であった。これは、プロパンの分解反応が進行したためと考えられる。Fe, Co 以外の遷移金属酸化物触媒は、プロピレンの生成が見られるものの、反応性が低い。一方、 M/SO_4^{2-}

/ Al_2O_3 触媒は、 M/Al_2O_3 触媒に比べて高い選択率でプロピレンを生成した。特に $Fe/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒や $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒は 10%以上の高いプロピレン収率を示し、脱水素性能が大幅に向上している。一般に、クロム成分を除く遷移金属種は脱水素に有効ではないとされるが、 SO_4^{2-} 担持による簡便な手法で不活性触媒を活性化できることは、触媒開発において新たな方向性を拓く重要な知見である。

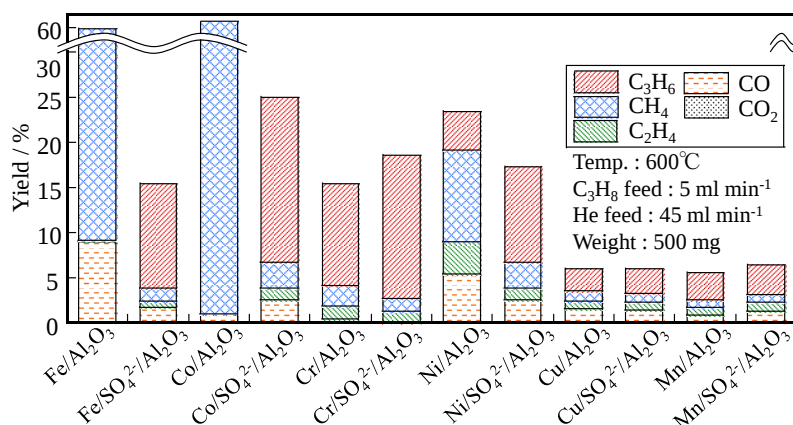


Fig.1 Effect of sulfation treatment on dehydrogenation performance of transition metal oxide catalyst.

Fig. 2 に、 $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒におけるプロピレン収率の経時変化と反応後の触媒における S_{2p} XPS スペクトルを示す。プロピレン収率は、反応開始から徐々に増加しており、反応中に活性点が形成されたことが推測できる。XPS スペクトルから、 SO_4^{2-} に由来する 6 価の S 種と、-2 価の S 種に帰属されるピークが観測され、反応後は格子 S^{2-} と金属カチオンからなる硫化物が形成された

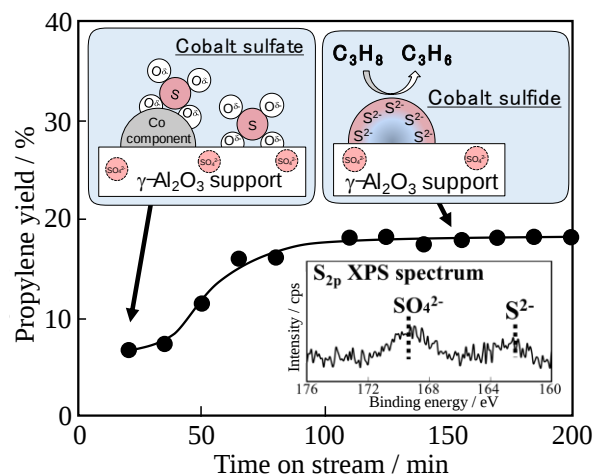


Fig.2 Propylene yield with reaction time and S_{2p} XPS spectrum of $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ catalyst.

ことを見出した。触媒調製後に SO_4^{2-} として担持されていた硫酸種が反応中に還元され、活性点となる硫化物が形成されることで選択的な脱水素能が発現する新しい知見を得た。

金属硫化物の有効性を明らかにしたため、硫化コバルト(Co-S)を調製して、その触媒性能を評価した。Fig. 3 は、Co-S 触媒におけるプロパン転化率の経時変化である。なお、目的生成物のプロピレン選択率は90%以上であり、Co-S 触媒上では高選択的に反応が進行する。図より、反応初期から高いプロパン転化率が得られ、格子 S^{2-} の有効性を確認したが、触媒劣化が進行することもわかった。劣化後に H_2S を供給すると活性が一部回復したため、格子 S^{2-} の損失により劣化が進行するが、 H_2S により格子 S^{2-} が再生され、反応性が回復することが推測された。

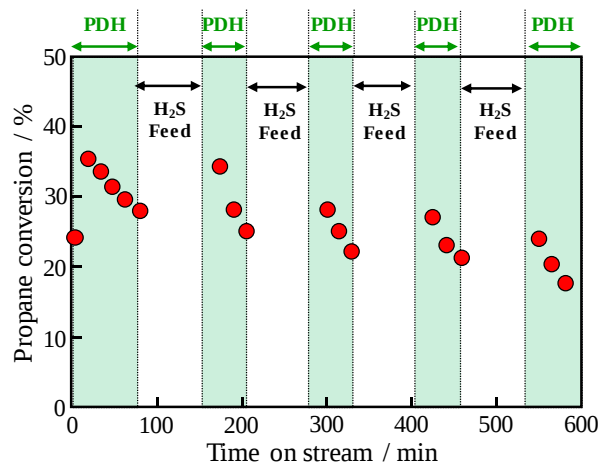


Fig.3 Effect of H_2S feeding after deactivation of Co sulfide catalyst for propane dehydrogenation.

3. 格子 S^{2-} の再生を促進したアルカンの脱水素

金属硫化物における格子 S^{2-} の放出が触媒機能を損失し、また格子 S^{2-} の再生が触媒機能の安定化に強く関与することから、反応原料中に H_2S を共存して連続的に格子 S^{2-} を放出・再生する新たな触媒プロセスを考案した。

Fig. 4 は、 SiO_2 に担持した Fe 系触媒(Fe/ SiO_2 と略記)による H_2S 共存下のプロパン脱水素特性である。Fe/ SiO_2 触媒において90%以上の高選択率でプロピレンが生成し、高選択的に反応が進行した。また、劣化は緩やかに進行するものの、反応終了時まで高い活性を維持した。Cr/ Al_2O_3 触媒の性能と比較すると、Fe/ SiO_2 触媒は遜色のない性能を示し、特に安定性の面では優れており、選択的かつ連続的なプロパン脱水素が H_2S 共存で実現した。本知見を H_2S が共存するブタンの脱水素に展開した結果、硫化物触媒の高活性と高選択性がかなりの長時間で維持できることも明らかとなった。

物理化学的特性評価から、共存する H_2S は硫黄欠陥 (Vs) を連続的に再生 ($\text{H}_2\text{S} + \text{Vs} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}^{2-}$) し、円滑なレドックスサイクルの進行により優れた安定性を発揮することを明らかにしている (図5はその概要)。今回開拓した反応システムは、急速な触媒失活により触媒再生を必要とする従来の脱水素プロセスを刷新する、新しい触媒プロセスの開拓につながるものと考えられる。

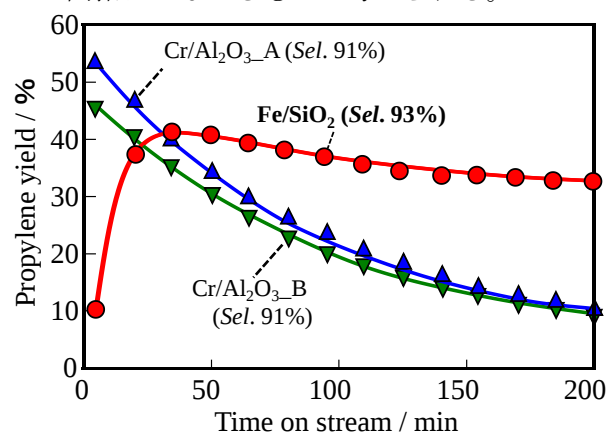


Fig.4 Effect of H_2S co-feeding on performance of Fe/ SiO_2 and Cr/ Al_2O_3 catalysts for propane dehydrogenation.

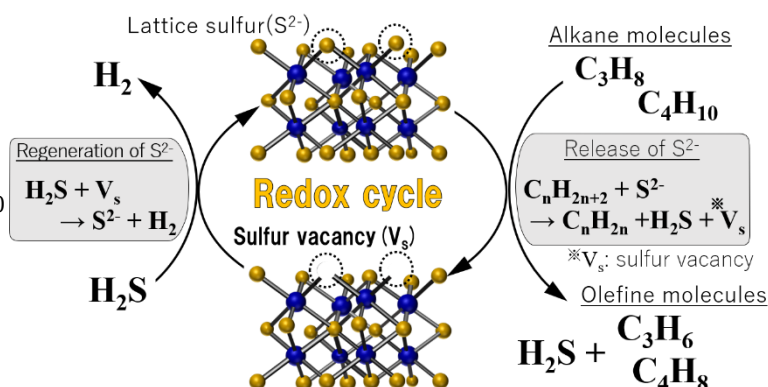


Fig.5 Redox mechanism of metal sulfides induced by H_2S co-feeding.

- 1) M.S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, J.C. Walmsley, G. Øye, *Journal of Catalysis*, 261(1) (2009) 116-128.
- 2) S. De Rossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, A. Cimino, V. Indovina, *Applied Catalysis A: General*, 81(1) (1992) 113-132.
- 3) R. Watanabe, N. Hirata, C. Fukuhara, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60(5) (2017) 223-231.
- 4) R. Watanabe, N. Hirata, K. Miura, Y. Yoda, Y. Fushimi, C. Fukuhara, *Applied Catalysis A: General*, 587 (2019) 117238.
- 5) R. Watanabe, N. Hirata, Y. Yoda, Y. Fushimi, C. Fukuhara, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 63(4) (2020) 228-237.

General presentations Room-A

A14-A16

Chair: Atsushi Ishihara (Mie University)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 5:00 PM Room-A (online-a)

[A14] Effect of co-feeding H₂S on reaction mechanism of propane dehydrogenation over iron sulfide-based catalyst

○Ryo Watanabe¹, Yuta Yoda¹, Kohno Yoshiumi¹, Fukuhara Choji¹ (1. Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University)

4:15 PM - 4:30 PM

[A15] Structure-Activity Relationships in Methylcyclohexane Dehydrogenation over Alumina supported Pt-Sn Nanoparticles

Kazumasa Murata¹, Natsuki Kurimoto¹, Yuta Yamamoto¹, Akira Oda^{1,2}, Junya Ohyama^{2,3}, ○Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB Kyoto University, 3. Kumamoto University)

4:30 PM - 4:45 PM

[A16] Development of low temperature catalytic cracking process for *n*-hexane using zeolite encapsulated metal catalyst

○Hiroyasu Fujitsuka¹, Mai Yamaji¹, Rikako Nakatani¹, Teruoki Tago¹ (1. Department of Chemical Science and Technology, Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

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)。

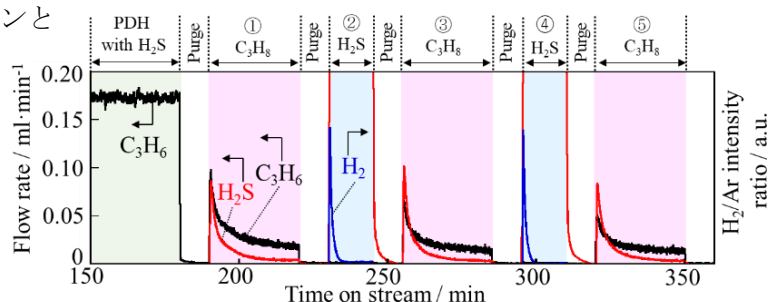


Fig. 1 Periodic pulse test over Fe/SiO₂ catalyst.

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

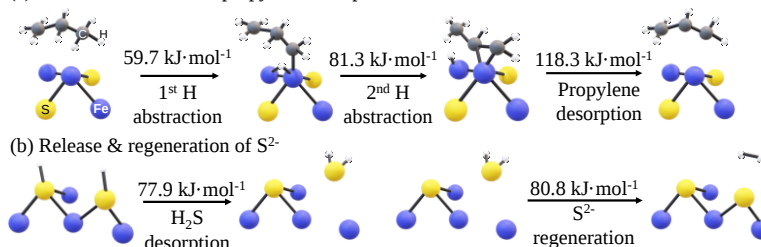


Fig. 2 Activation energy of elementary step.

- 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.

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 °C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/Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 触媒は H₂PtCl₆・6H₂O, SnCl₂・2H₂O の水溶液を Al₂O₃ (Sasol, PURAL)に共含浸し、500°C、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°C、30 分間、10% H₂/Ar 気流中で前処理した後、300°C、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(Shimadzu 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), Pt₃Sn 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/Al₂O₃ で最も高いが、Pt/Al₂O₃ 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、時間ともなう転化率の低下は抑えられた。結果として、Pt-Sn(2)/Al₂O₃ 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。構造変化との関係性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。

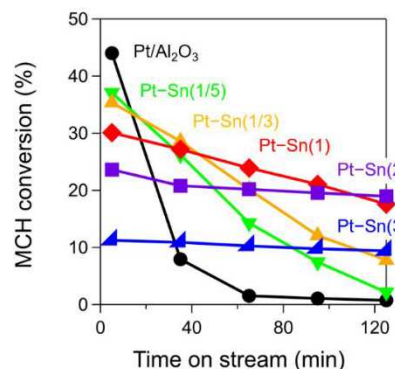


Fig. 1. Time on stream of MCH conversion over Pt-Sn/Al₂O₃.

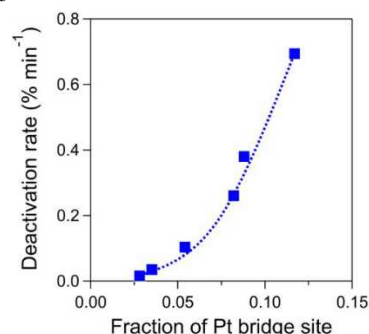


Fig. 2. Dependence of deactivation rate on fraction of Pt bridge site.

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).

金属微粒子内包ゼオライト触媒を用いた *n*-ヘキサン低温接触分解反応系の構築

(東工大) ○^{ふじつか ひろやす}藤墳 大裕・^{やまじ まい}山地 真愛・^{なかたに りかこ}中谷 理佳子・^{たご てるおき}多湖 輝興

1. 緒言

石油化学における基幹プロセスの一つであるナフサ分解プロセスは、熱分解法では 800 °C、固体酸触媒を用いた接触分解法では 650 °C 以上の高温が必要なエネルギー多消費プロセスである。そのため、ナフサ分解プロセスの低温化は、石油化学プロセスの省エネルギー化において大きい役割を果たす。

われわれは、ナフサに含まれるパラフィン類について、金属触媒上での脱水素反応による反応性の高い長鎖オレフィン類への転換と、固体酸触媒上での長鎖オレフィン類の接触分解反応を組み合わせることで、ナフサ接触分解を低温で実施する二元機能触媒反応系を着想した。これまでに、ナフサモデル物質として *n*-ヘキサンを用い、400 °C において接触分解反応を実施し、Rh 微粒子内包 ZSM-5 触媒 (Rh@ZSM-5) は ZSM-5 触媒の約 3 倍の低級オレフィン収率が得られることを見出した¹⁾。本発表では、*n*-ヘキサン低温接触分解反応用 Rh@ZSM-5 触媒のさらなる活性向上のため、同触媒上での *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度解析に基づく反応機構の解明と触媒活性点量の調整を行った。

2. 実験

Rh@ZSM-5 触媒は油中水滴型マイクロエマルジョン場で合成した²⁾。ポリオキシエチレン(15)セチルルエーテルとシクロヘキサンからなる界面活性剤/有機溶剤混合溶液に RhCl₃ 溶液とヒドラジン水溶液を滴下し、テトラエチルオルトケイ酸、アンモニア水溶液を加え、Rh 超微粒子をアモルファスシリカで包接した。次に、Al(NO₃)₃、NaCl、および構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの混合溶液を加え、110 °C、72 時間水熱合成処理を行った。得られた沈殿物は遠心沈降、洗浄、乾燥のち、550 °C で 12 時間焼成した。Rh 担持量は 0.1~0.5 wt%，Si/Al 比は 100 とした。

反応試験は常圧固定床流通式反応器を用いた。予熱器で気化した *n*-ヘキサンを N₂ ガス同伴のもと、所定量の Rh@ZSM-5 を充填した反応器に供給した。供給ガス中の *n*-ヘキサン分圧は 4.9 kPa、接触時間は $W/F = 1.0$ (g-cat h)/g-*n*-ヘキサン、反応温度は 400~500 °C とした。反応器出口ガスはオンライン GC を用いて分析した。

3. 結果および考察

0.3 wt% Rh 担持

Rh@ZSM-5 触媒を用い、400, 450, 500 °C における *n*-ヘキサン接触分解反応の反応初期(30 min)における *n*-ヘキサン転化率は、それぞれ 4.6, 9.6, 25.6 C-mol% となった。*n*-ヘキサン分解反応速度を *n*-ヘキサン分圧に対して 1 次反応と仮定

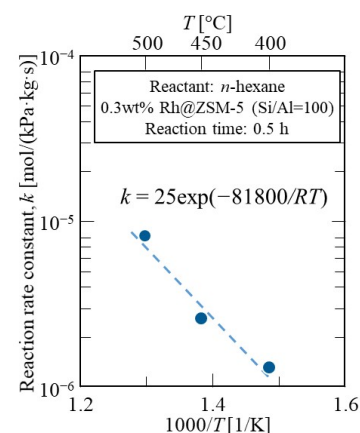


Fig. 1 *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度定数 (0.3wt% Rh@ZSM-5, 400~500 °C, 0.5 h)

して求めた反応速度定数を **Fig. 1** に示す。見かけの活性化エネルギーは 82 kJ/mol と求まり、貴金属触媒上での脱水素反応の文献値(70~80 kJ/mol³⁾)と合致した。これは、パラフィン脱水素反応が律速段階であることを示唆している。

そこで、異なる Rh 担持量の Rh@ZSM-5 触媒を用い 450 °C において *n*-ヘキサン接触分解を実施した (**Fig. 2**)。Rh 担持量の増加に伴い律速段階であるパラフィン脱水素反応の活性点が増加し、*n*-ヘキサン転化率の増加につながった。

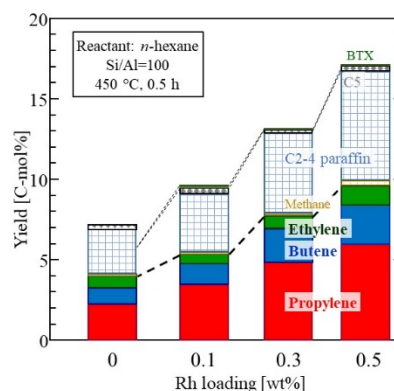


Fig. 2 Rh@ZSM-5 上での *n*-ヘキサン接触分解反応の Rh 担持量の影響 (Si/Al=100, 450 °C, 0.5 h)

謝辞：本研究は経済産業省の委託により一般社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。

- 1) 藤墳ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 熊本, 2020, 2E01.
- 2) Fujitsuka, H. *et al.*, *Catal. Today*, in press.
- 3) Padmavathi, G., *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4119 (2005).