

Thu. Oct 27, 2022

Room-C

Hydrogenation/dehydrogenation

[1C12-1C17] dehydrogenation

Chair: Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[1C12] Development of noble metal nanoparticles

encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly  
efficient production of light olefins by low-  
temperature cracking of naphtha

○NODOKA NAKATANI<sup>1</sup>, Rikako Nakatani<sup>1</sup>, Hiroyasu  
Fujitsuka<sup>2</sup>, Kentaro Kimura<sup>1</sup>, Teruoki Tago<sup>1</sup> (1. Tokyo  
Institute of Technology, 2. Kyoto University)

2:30 PM - 2:45 PM

[1C13] Synthesis of zeolite catalysts for  
dehydrogenation of light alkanes

○Hiroyuki Imai<sup>1</sup>, Ryu Noguchi<sup>1</sup>, Akihiro Oshima<sup>1</sup> (1.  
The University of Kitakyushu)

2:45 PM - 3:00 PM

[1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and  
propane in which activity improves with carbon  
deposition

○Shigeru Sugiyama<sup>1</sup>, Akihiko Koizumi<sup>1</sup>, Takahisa  
Iwaki<sup>1</sup>, Naohiro Shimoda<sup>1</sup>, Yuki Kato<sup>2</sup>, Wataru  
Ninomiya<sup>2</sup> (1. Tokushima University, 2. Mitsubishi  
Chemical Co.)

3:00 PM - 3:15 PM

[1C15] Low-temperature catalytic dehydrogenation of  
propane under electric field

○Koki Sumiyoshi<sup>1</sup>, Tadaharu Ueda<sup>1</sup>, Shuhei Ogo<sup>1</sup> (1.  
Kochi University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1C16] Development of supported Pt catalysts  
promoting dehydrogenation of cyclic C5  
compounds to form cyclopentadiene

○Ryuichi Ukita<sup>1</sup>, Miru Hirahara<sup>1</sup>, Hitoshi Ogihara<sup>1</sup>,  
Hideki Kurokawa<sup>1</sup> (1. Saitama University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over  
Ir/silica catalysts

○Satoshi INAGAKI<sup>1</sup>, Yuki MAEKAWA<sup>1</sup>, Rikuto  
WAKATSUKI<sup>1</sup>, Yoshihiro KUBOTA<sup>1</sup> (1. YOKOHAMA  
National University)

3:45 PM - 4:00 PM

Hydrogenation/dehydrogenation

## [1C12-1C17] dehydrogenation

Chair: Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:30 PM - 4:00 PM Room-C (12B Conf. room)

---

### [1C12] Development of noble metal nanoparticles encapsulated ZSM-5 zeolite catalysts for highly efficient production of light olefins by low-temperature cracking of naphtha

○NODOKA NAKATANI<sup>1</sup>, Rikako Nakatani<sup>1</sup>, Hiroyasu Fujitsuka<sup>2</sup>, Kentaro Kimura<sup>1</sup>, Teruoki Tago<sup>1</sup>  
(1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

2:30 PM - 2:45 PM

### [1C13] Synthesis of zeolite catalysts for dehydrogenation of light alkanes

○Hiroyuki Imai<sup>1</sup>, Ryu Noguchi<sup>1</sup>, Akihiro Oshima<sup>1</sup> (1. The University of Kitakyushu)

2:45 PM - 3:00 PM

### [1C14] Catalytic dehydrogenations of ethane and propane in which activity improves with carbon deposition

○Shigeru Sugiyama<sup>1</sup>, Akihiko Koizumi<sup>1</sup>, Takahisa Iwaki<sup>1</sup>, Naohiro Shimoda<sup>1</sup>, Yuki Kato<sup>2</sup>, Wataru Ninomiya<sup>2</sup> (1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.)

3:00 PM - 3:15 PM

### [1C15] Low-temperature catalytic dehydrogenation of propane under electric field

○Koki Sumiyoshi<sup>1</sup>, Tadaharu Ueda<sup>1</sup>, Shuhei Ogo<sup>1</sup> (1. Kochi University)

3:15 PM - 3:30 PM

### [1C16] Development of supported Pt catalysts promoting dehydrogenation of cyclic C5 compounds to form cyclopentadiene

○Ryuichi Ukita<sup>1</sup>, Miru Hirahara<sup>1</sup>, Hitoshi Ogihara<sup>1</sup>, Hideki Kurokawa<sup>1</sup> (1. Saitama University)

3:30 PM - 3:45 PM

### [1C17] Hydrogenolysis of methylcyclopentane over Ir/silica catalysts

○Satoshi INAGAKI<sup>1</sup>, Yuki MAEKAWA<sup>1</sup>, Rikuto WAKATSUKI<sup>1</sup>, Yoshihiro KUBOTA<sup>1</sup> (1. YOKOHAMA National University)

3:45 PM - 4:00 PM

# ナフサ低温接触分解による低級オレフィン高効率製造を 指向した貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒の開発

(東京工業大学\*・京都大学\*\*) なかたに 中谷のどか\*・なかたに 中谷理佳子\*・ふじつかひろやす 藤埴大裕\*\*・きむらけんたろう 木村健太郎\*・たごてるおき 多湖輝興\*

## 1. 緒言

プロピレンをはじめとする低級オレフィン<sup>1)</sup>は石油化学の有用基礎原料であり、工業的には800℃以上の高温条件を必要とするライトナフサの熱分解によって生産される。固体酸触媒を用いた接触分解反応でも650℃以上を必要としており、省エネルギー化を指向した低温での低級オレフィン生成プロセスの開発が求められている。これに対し当研究室では、貴金属上での脱水素反応と酸点上のクラッキング反応を同一触媒上で進行させるナフサ低温接触分解反応を着想した。この反応系に対し、金属微粒子がゼオライト粒子に内包された構造である、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒 (Metal@ZSM-5) が有効であると考えた。

本研究では、ナフサモデル物質に *n*-ヘキサン(*n*-C<sub>6</sub>)を採用し、Rh 微粒子を内包させた Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応活性を反応条件や触媒条件の観点から評価することで、高い低級オレフィン収率を達成する Rh@ZSM-5 の開発を目指した。

## 2. 実験

貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒は、エマルション法により調製した<sup>1,2)</sup>。まず、非イオン性界面活性剤シクロヘキサン溶液に金属原料水溶液を滴下してマイクロエマルションを形成させ、微粒子形成剤を添加して貴金属前駆体微粒子を調製した。同溶液に Si 源、Al 源とゼオライト構造規定剤を含む母液を添加し、水熱合成処理を施し、貴金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒 Rh@ZSM-5 を得た。得られた触媒の結晶性<sup>3)</sup>は X 線回折 (XRD) 法と窒素吸着法、金属粒子径は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、固体酸点量はアンモニア昇温脱離法 (NH<sub>3</sub>-TPD) を用い評価した。

*n*-ヘキサン接触分解には固定床流通式反応器を用いた。調製した触媒を 0.2 g 充填し、反応器内で焼成 (500℃) と還元処理 (500℃) を行った後、W/F:1.0 g-cat/h/g-hexane、反応温度 450℃の条件で反応を行い、生成物をオンライン GC で分析した。

## 3. 結果と考察

Rh@ZSM-5 を用いて反応温度 400~550℃で *n*-ヘキサンの接触分解反応を行った。各反応温度での転化率をもとに速度解析を行い、アレニウスプロットを作成した。算出された見かけの活性化エネルギー (*E<sub>a</sub>*) は、

ZSM-5 を用いた接触分解反応では 120 kJ/mol であった。これに対し、Rh@ZSM-5 を用いた接触分解反応では、反応温度が 400~450℃の間では見かけの活性化エネルギーが 89 kJ/mol、500~550℃の間では 118 kJ/mol と算出された。これより、Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサン接触分解反応では、反応温度が 450℃以下では、貴金属上での *n*-C<sub>6</sub> の脱水素反応が律速段階であるのに対し、500℃以上では、ZSM-5 と同様に、酸点上での *n*-C<sub>6</sub> のクラッキング反応が律速段階となっていることが明らかになった。

続いて、活性点含有量が反応系に及ぼす影響を調査するため、反応温度 450℃で Rh@ZSM-5 の酸点量を一定とし、Rh 担持量の異なる触媒を用いて *n*-ヘキサンの接触分解を行った。反応初期 (0.5 h) での生成物収率を Fig.1 に示す。Rh 担持量が 0.3 wt% から 0.5 wt% に増加するに伴い、反応初期 (0.5 h) での転化率は 13.4 C-mol% から 17.5 C-mol% に向上した。これは、Rh 担持量が増加したことで脱水素能が向上し、律速段階である貴金属上での脱水素反応が促進されたため、高いオレフィン収率が得られたと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム (JST、SICORP) の支援により実施した。

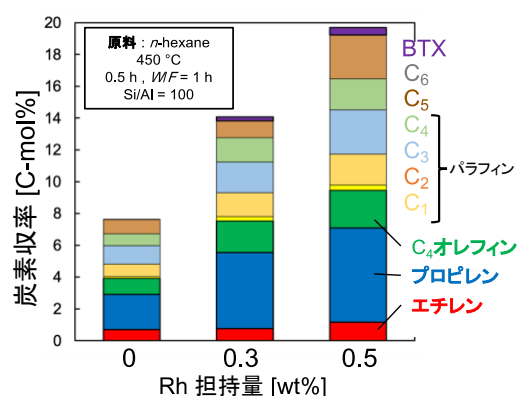


Fig. 1 Rh@ZSM-5 を用いた *n*-ヘキサンの低温接触分解の反応初期での生成物収率

## 参考文献

- 1) T. Kobayashi, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **377**(2019) 120203
- 2) H. Fujitsuka, *et al.*, *Catal. Today*, **375**(2021) 360-368

tago.t.aa@m.titech.ac.jp

# 軽質アルカンの脱水素のためのゼオライト触媒開発

(北九州市大) <sup>いまい</sup>○今井 <sup>ひろゆき</sup>裕之・<sup>のぐち</sup>野口 <sup>りゅう</sup>琉・<sup>おおしま</sup>大嶋 <sup>あきひろ</sup>章裕

## 1. 緒言

近年、石油からの製造品として、化学産業において需要の伸長が見込まれるオレフィン類や芳香族炭化水素などの化学品原料の付加価値が高くなってきている。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、亜鉛含有ゼオライトが *n*-ブタンの脱水素による 1,3-ブタジエンの直接製造に活性を示すことを見出している<sup>1)</sup>。また、Pt を複合させることで、アルカンの脱水素環化を通じた芳香族化合物の生成に高い活性を示すことを見出している<sup>2)</sup>。

本研究では、亜鉛含有ゼオライトの合成条件、特に合成原料がゼオライトの結晶化および触媒反応特性に及ぼす影響を検討した。触媒反応特性は、合成したゼオライトに Pt を複合させて触媒として用い、*n*-ペンタンの脱水素反応において検討した。

## 2. 実験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは、シリカ源、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℃での低温加熱、175℃での水熱合成、550℃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。石英管に触媒を充填し、水素流通下、600℃で1時間前処理を行った。その後、*n*-ペンタンが入ったバブラーに N<sub>2</sub> 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

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトの合成において、テトラエチルオルトシリケート (TEOS)、粉シリカ、コロイダルシリカ、水ガラスを用いて、シリカ源の結晶化への影響を検討した。TEOS、粉シリカおよびコロイダルシリカを用いた場合は、MFI 構造が単相で得られた。一方、水ガラスを用いた場合は、MFI 構造の代わりに VSV 構造が形成した。VSV 構造の合成には多量の Zn と Na<sup>+</sup> が使用される。水ガラス中には多量の Na<sup>+</sup> が共存しているため (Na/Si: 約 1)、金属源に Zn を加えることで VSV 構造が優先して形成したと考えられる。そこで、水ガラスの場合、構造規定剤として臭化テトラプロピルアンモニウムを用い、塩酸でゼオライト合成ゲル中の pH を調整後に水熱合成を行うことで、MFI 構造が得られた。

合成したゼオライトに白金を担持した触媒を用い

て、*n*-ペンタンの脱水素反応を行った (Fig. 1)。TEOS および粉シリカを用いて合成した触媒では、シクロペンタジエン (CPD) が主生成物となり、シクロペンテン (CPE) および直鎖オレフィン類 (1-ペンテンや 1,3-ペンタジエンなど) が比較的高い収率で得られた。コロイダルシリカの場合では、原料より炭素数の小さい炭化水素の生成が多くなり、また、水ガラスの場合では、直鎖オレフィン類が選択的に生成したが、低い触媒活性を示した。これらのことから、Pt/Zn-MFI 上では、シリカ源に依らず、*n*-ペンタンの脱水素環化が選択的に進行すると考えられる。一方で、コロイダルシリカを用いた場合、合成ゼオライトにブレンステッド酸点が発現することで、異性化や分解が引き起こされたと推測される。

また、ゼオライト合成ゲルを 7.5 倍量にして合成された Zn-MFI を用いると、触媒活性の大幅な向上が観測された。そして、CPD、CPE、直鎖オレフィン類の選択率が高いことから、脱水素環化能の向上が認められる。

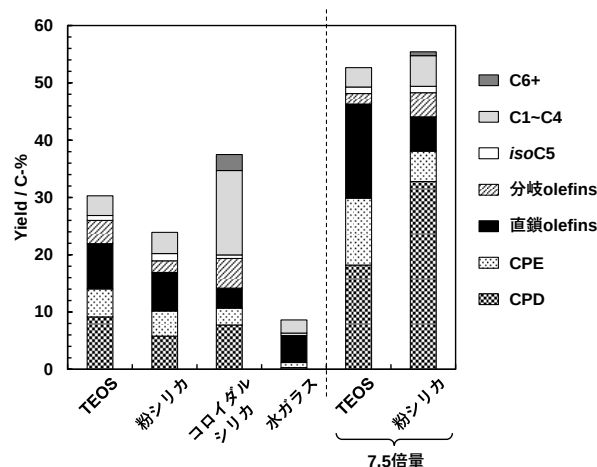


Fig. 1 Conversion of *n*-pentane over Pt/Zn-MFI catalysts (Reaction temp., 600 °C).

**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) Imai, H., Noguchi, R., Etane, N., TOCAT9, Fukuoka, 2022, OE205.

# 炭素析出とともに活性が向上するエタンおよびプロパンの接触脱水素反応

(徳島大<sup>\*</sup>・三菱ケミカル<sup>\*\*</sup>) <sup>すぎやま しげる</sup>○杉山 茂<sup>\*</sup>・<sup>こいずみあきひこ</sup>幸泉旭彦<sup>\*</sup>・<sup>いわきたかひさ</sup>岩城昂尚<sup>\*</sup>・<sup>しもだなおひろ</sup>霜田直弘<sup>\*</sup>・<sup>かとうゆうき</sup>加藤裕樹<sup>\*\*</sup>・<sup>にのみや わたる</sup>二宮 航<sup>\*\*</sup>

## 1. 緒言

一般に、接触脱水素反応においては、反応中に触媒表面上に形成される炭素析出のために、通塔時間に伴って活性は減少する。最近、我々の研究室において、NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を触媒としてイソブタンの脱水素反応を検討したところ、著しい炭素析出が見られるにもかかわらず、通塔時間に伴って触媒活性が著しく改善する挙動を見出した<sup>1,2)</sup>。しかし、このような触媒反応系は他には知られていないため、本研究ではエタンおよびプロパンのNiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒による脱水素反応を検討し、通塔時間に伴う触媒活性の改善挙動を検証した。

## 2. 実験

触媒活性試験には常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒量を 0.25 g とし、反応温度は、エタンおよびプロパンの脱水素反応において、923 および 823 K とした。ヘリウムで希釈したエタンおよびプロパンの分圧を 14.1 kPa とした原料ガスを 15 mL/min で通塔させた。NiO(x)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で表記する触媒は、触媒担体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (触媒学会参照触媒 JRC-ALO-9) に、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液を含浸させ、823 K で焼成して調製した。x は、100 × NiO [g]/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [g] + NiO [g]) である。

## 3. 実験結果および考察

本研究では、様々な x 値を持つ触媒を調製したが、最も顕著に通塔時間と伴に活性が上昇した触媒系の結果を Fig. 1 にまとめた。Fig. 1(A)には NiO(18)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるエタンの脱水素挙動を、また Fig. 1 (B)には NiO(15)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるプロパンの脱水素挙動を示した。エタンの場合は通塔 7 時間まで、プロパンの場合は通塔 8 時間まで、通塔時間に伴う脱水素生成物の収率が著しく向上する、触媒活性の向上が見られた。したがって、イソブタンの接触脱水素反応に見られた通塔時間に伴う活性改善挙動は他のアルカンにおいても検出することが可能である。x 値を数%にすると、エタン、プロパンおよびイソブタンの場合とも、通塔時間に伴って触媒活性は減少した。通常の接触脱水素反応では、x の値が 5%程度までであるので、Fig. 1 のような活性改善挙動が報告されていなかったと判断できる。Fig. 1 から明らかなように、通塔時間が長くなりすぎると、過剰に形成される炭素析出の影響により、活性は下がった。また、同様に x=30 %以上となると、通塔初期から過剰の炭素析出ができたため、触媒活性は発現しなかった。したがって、このような活性改善挙動に相応しい x 値があると判断できる。

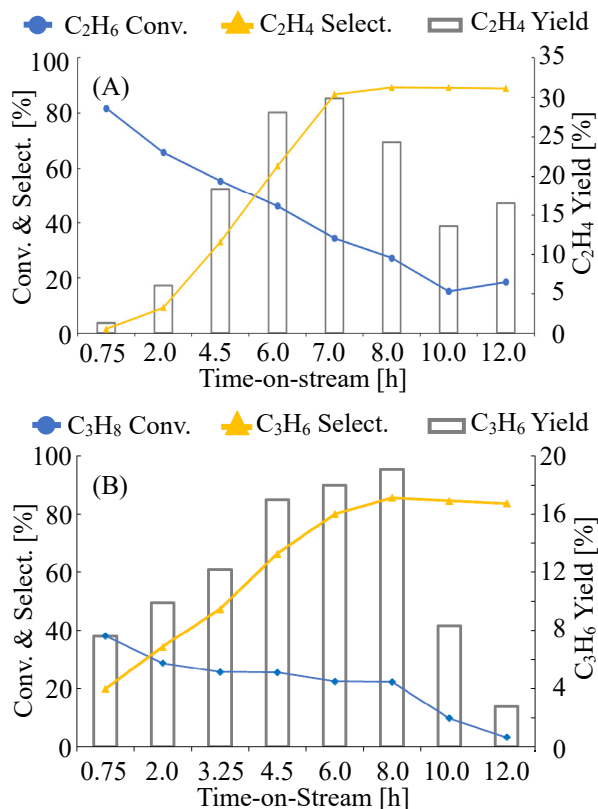


Fig. 1 The dehydrogenation of (A) ethane on NiO(18)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 923 K and that of (B) propane on NiO(15)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 823 K

NiO(x)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応前後を XRD 分析すると、反応前には NiO と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるシグナルが、一方、反応後には金属 Ni、C および  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるシグナルが観測される。つまり、Fig. 1 の結果は、NiO または金属 Ni の触媒活性を反映しているのか不明である。そこで、Fig. 1 で用いた触媒を用いて、通塔 5、15、30 分の触媒活性を検討した。通塔 5 分では、NiO からの酸素引抜きを伴う酸化脱水素の寄与が多く、触媒活性は著しく高い。通塔 15 分後には、それぞれのアルケンの収率は激減し、通塔 30 分後には活性が復元する。XRD では、通塔 5 分後には NiO によるシグナルが検出されるが、通塔 15 分後以降には、金属 Ni のみが検出される。したがって、Fig. 1 の結果は、金属 Ni 触媒の活性を反映していることになる。

1) Sugiyama, S., Oribe, K., Endo, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Katoh, M., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **54**, 35 (2021).

2) Sugiyama, S., Yoshida, T., Shimoda, N., Ueki, T., Kato, Y., Ninomiya, W., *J. Chem. Eng. Japan*, **55**, 248 (2022).

# 電場触媒反応による低温プロパン脱水素反応

(高知大) ○住吉虹輝<sup>すみよしこうき</sup>・上田忠治<sup>うえただただはる</sup>・小河 脩平<sup>おごうしゅうへい</sup>

## 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製造に利用される工業的に重要な基礎化学物質の一つであり、世界的にその需要は高まっている。プロパン脱水素反応は、プロピレン需要を満たす“on-purpose”な方法として期待されている<sup>1)</sup>。既報のプロパン脱水素反応ではPt系やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の触媒十分な活性を得るために、600°Cという高温で反応させている<sup>1)</sup>。しかし、高温条件下の反応では、金属微粒子の凝集や炭素析出が生じることで、触媒の失活が短期間で起こることが課題である<sup>1)</sup>。低温において既報の触媒システムを適用しても、プロパン脱水素の平衡転化率はほぼ0%であり、そのギブス自由エネルギー変化も正である。この問題点を解決するためには、低温でプロピレンを生産できる触媒システムを開発する必要がある。そのため、光や電場等の外部エネルギーを投入することによって、ギブス自由エネルギー変化を負にする必要がある<sup>2)</sup>。電場を外部エネルギーとして投入する電場触媒反応では、アルカンのC-H結合解離を含む触媒反応の低温化が報告されている<sup>1,3)</sup>。本研究では、脱水素に活性のあるPtを担持した触媒を用いて、低温電場中でのプロパン脱水素反応に高い活性と選択性を持つ触媒の開発を目指した。

## 2. 実験

触媒担体として、触媒学会参照触媒のCeO<sub>2</sub> (JRC-CEO-1) および、錯体重合法で調製したCe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75) を用いた。Pt前駆体としてPt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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で分析した。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。触媒反応前に触媒を300°Cで30分間還元した。その後、Ar雰囲気下で反応温度(250°C)まで下げた。反応ガスは雰囲気気圧0.1 MPaでC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:Ar = 1:1 (総ガス流量20 mL min<sup>-1</sup>)にした。反応したガスは、GC-FIDで分析した。

## 3. 結果および考察

3wt%Pt/CeO<sub>2</sub>, 3wt%Pt/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75)を用いてプロパン脱水素反応を行った。その結果、Pt/CeO<sub>2</sub>を用いた電場触媒反応におけるC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率と電力の関係をFig. 1に、投入電力0.6 Wにおける各触媒のC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率をFig. 2に示す。Pt/CeO<sub>2</sub>

を用いて、電場の効果を調べたところ、電場なしの時(0 W)のC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率は0.43%だが、0.6 Wの電力を投入するとC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率は1.03%になり、300°Cでの平衡転化率(0.55%)を上回った。また、投入電力が0.4 Wと0.8 Wでは、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率は、それぞれ0.76%と1.22%になった。このことから、電場触媒反応においてC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率は、投入電力に依存することがわかる。次に、Pt/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を用い、投入電力を0.6 Wに固定して担体の影響を調べた。電場の印加によって、どの触媒も平衡転化率を上回った。また、Zrの導入量が多くなるほど転化率が高くなり、Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>を担体にした触媒がC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率1.32%で最も高かった。

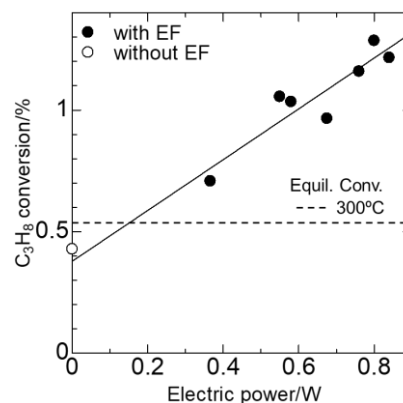


Fig. 1 Pt/CeO<sub>2</sub>を用いた電場触媒反応によるプロパン脱水素反応でのC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率と電力の関係。

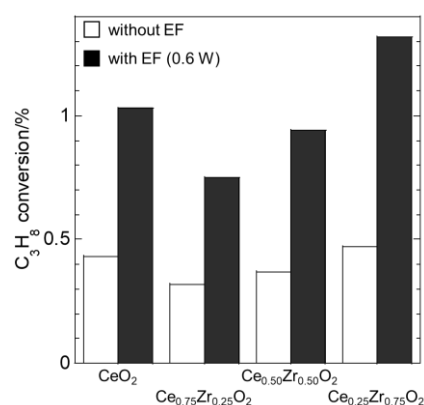


Fig. 2 種々のPt担持触媒を用いた電場存在下／非存在下におけるプロパン脱水素反応のC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率。

- 1) J. Zhang, R. Ma, H. Ham, K. Shimizu, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc. Au*, 2021, 1, 1688.
- 2) S. Ogo, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2019, 62, 6, 264.
- 3) K. Takise, A. Sato, K. Murakami, S. Ogo, J. G. Seo, K. Imagawa, S. Kado, Y. Sekine, *RSC Adv.*, 2019, 9, 5918.

## 環状 C5 成分の脱水素反応による シクロペンタジエン製造のための担持 Pt 系触媒の開発

(埼玉大) <sup>うきた りゅういち</sup> 浮田 龍一, <sup>ひらはら みる</sup> 平原 実留, <sup>おぎわら ひとし</sup> 荻原 仁志, <sup>くろかわ ひでき</sup> 黒川 秀樹

### 1. 緒言

シクロペンタジエンは、優れた光学特性を有するシクロオレフィン系ポリマーの原料として用いられる。<sup>(1)</sup> このポリマーは、液晶テレビやスマートフォンのカメラレンズ材料として用いられ、今後需要の増加が予測されている。

当研究室では、*n*-ペンタンを原料とした環化脱水素反応によるシクロペンタジエンの効率的な製造を目指している。これまでの研究で反応温度 500～550 °C、水素共存下での *n*-ペンタン環化脱水素反応において、Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒が高い活性を示すことを報告している。<sup>(2)</sup> 本反応は、環化と脱水素という異なる反応を経由し、複数の中間体が生成する複雑な反応である。また、本反応の反応経路は研究例が少なく未だに不明な部分が多いため、『環化反応』と『環状生成物の脱水素反応』の二つに分けて反応を議論する必要がある。

本研究では後者の反応に着目し、シクロペンタン・シクロペンテン脱水素を効率的に進行させる触媒の開発を目的とし、Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> および Pt/SiO<sub>2</sub> に対する第二金属成分の添加効果を調査した。

### 2. 実験

Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒および Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> または SiO<sub>2</sub> 担体に Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液を用いて Pt を含浸担持した後、焼成、還元して調製した (SiO<sub>2</sub> 系触媒は、還元のみ実施)。PtSn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒は、還元前 Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O 水溶液を用いて Sn を含浸担持した後、焼成、Na<sup>+</sup>除去、還元して調製した。PtSn/SiO<sub>2</sub> 触媒は、SiO<sub>2</sub> 担体に Sn を含浸担持した後、焼成、Na<sup>+</sup>除去を行った。さらに Pt を含浸担持、還元して調製した。各触媒の Pt 担持量は 1 wt%、Sn/Pt 比は 4 となるように調製した。

シクロペンタン・シクロペンテン脱水素反応には、流通式反応装置を用いた。触媒量は 0.50 g、反応温度は 500 °C、前処理として 1 h の水素還元を行った。試料供給 mol 比は、原料：H<sub>2</sub>：He = 1：2：2 とした。

### 3. 結果および考察

Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、PtSn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Pt/SiO<sub>2</sub>、PtSn/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、シクロペンタン脱水素反応 (3.5 h) を実施した。Fig.1 に各触媒の反応開始 90 min における収率を示す。Fig.2 に TG-DTA 測定より算出した反応後触媒のコーク堆積量を示す。

Fig.1 より、すべての触媒においてシクロペンタンとシクロペンタジエンの生成比は 1:1 に近いことが分かる。これは平衡計算より算出された 500 °C における両者の組成比と一致する。この結果より、シクロペンタン脱水素によるシクロペンタジエン生成

が容易に進行することが明らかになった。

**第二金属成分の添加効果：**Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒に第二金属成分として Sn を添加すると、直鎖生成物の収率が大幅に減少した (7.0→0.3%)。一方で目的生成物であるシクロペンタジエンの収率は約 1.4 倍に増加した (9.7→13.4%)。この結果は、PtSn 合金が Pt に比べて環状生成物の開環反応を抑制し、脱水素反応を優位に進行させたことを示唆している。

**担体の効果：**Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒の担体を SiO<sub>2</sub> に変更すると、コーク堆積量が減少した (3.9→0.8 wt%)。また、シクロペンタジエン収率は約 1.3 倍に増加した (9.7→12.6%)。これは、酸点の少ない担体を用いることでシクロペンタジエンからコークが生成する副反応が抑制されたためであると言える。

**総括：**SiO<sub>2</sub> 担体への変更と Sn 添加の両方を行うと、シクロペンタジエン収率は従来触媒 (Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の約 2 倍に増加した (9.7→19.0%)。本検討より、シクロペンタン脱水素において高効率にシクロペンタジエンを得るには、Sn 添加を行い環状生成物の開環反応を抑制すること、酸点の少ない SiO<sub>2</sub> 担体を用いてコーク生成を抑制することが効果的であると明らかになった。

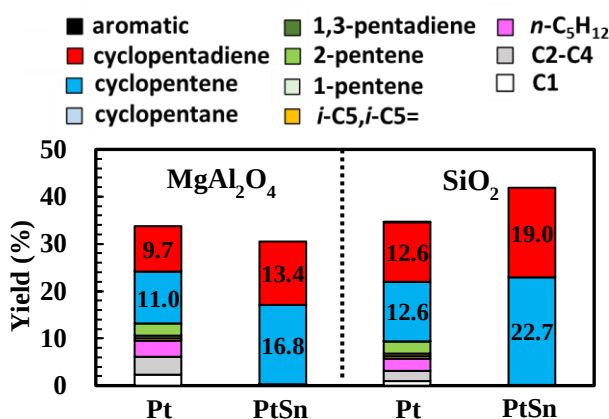


Fig.1 Yield of each catalyst (Feed: cyclopentane)

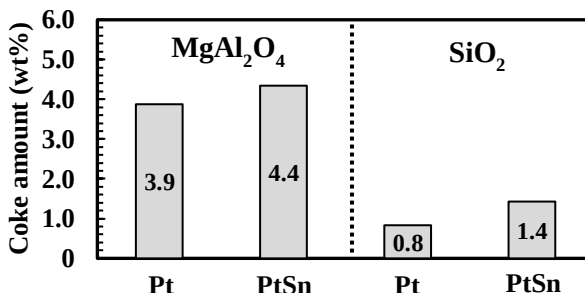


Fig.2 Coke amount of each catalyst (Feed: cyclopentane)

1) Y, Harauchi et al. kobunshi ronbunshu, 75, 477-485 (2018).

2) M, Komuro et al. TOCAT9, P1090, (2022).

## シリカ担持 Ir 触媒によるメチルシクロペンタンの加水素分解

(横浜国大) <sup>いながき</sup> 〇稲垣 <sup>さとし</sup> 伶史・<sup>まえかわ</sup> 前川 <sup>ゆうき</sup> 裕城・<sup>わかつき</sup> 若月 <sup>りくと</sup> 陸人・<sup>くぼた</sup> 窪田 <sup>よしひろ</sup> 好浩

## 1. 緒言

水素エネルギーキャリアの1つに、メチルシクロヘキサン (MCH) ートルエン相互変換系が挙げられる。MCH から水素とトルエンへの触媒反応で、MCH の異性化によってジメチルシクロペンタン (DMCP) 類、エチルシクロペンタン (ECP) などの五員環化合物が微量に副生し系内に蓄積することでキャリアの利用効率が低下してしまう。五員環化合物の代表例としてメチルシクロペンタン (MCP) がよく取り上げられており、その加水素分解 (hydrogenolysis) に対して Ir, Rh などが触媒として活性を示すことが知られている<sup>1-3)</sup>。したがって、MCH 過剰存在下で五員環化合物の選択的な加水素分解によって、沸点が大きく異なる成分へ変換することで分留プロセスの省エネルギー化が期待できる。

本研究では、MCP および ECP をモデル基質として、Ir/SiO<sub>2</sub> 触媒による過剰量の MCH の存在下での五員環化合物の選択的な加水素分解を検討した。

## 2. 実験

Fumed silica (Aerosil 380) を担体とし、0.5, 1.0, 2.0 wt%となるように Ir 源 (IrCl<sub>3</sub> 水溶液) を蒸発乾固法で含浸担持した。乾燥後、H<sub>2</sub> 流通下 400°C で 5 h 還元処理して Ir/SiO<sub>2</sub> を得た。

MCH 共存下での MCP および ECP の加水素分解は固定床流通反応装置を用いて実施した。触媒 約 200 mg を石英管に充填し、H<sub>2</sub> 流通下 400°C で 1 h 前処理を行った。キャリアガスに H<sub>2</sub> を用い、H<sub>2</sub>:MCP (または ECP):MCH = 30 : 0.1 : 0.9 の混合ガスを流通して 200°C で反応を実施した。生成物は 60 min おきにサンプリングし、GC (FID) で分析した。

## 3. 結果・考察

調製した Ir/SiO<sub>2</sub> 触媒を TEM で観察したところ、

Ir 粒子の大きさは 1.8–2.4 nm であった。一方、CO パルス測定から見積もられる粒子径は 2–3 nm であり、TEM の結果と概ね一致した。

Fig. 1 に MCH 共存下での MCP の加水素分解の反応結果を示す。Ir 担持量によらず、どの触媒でも少量の MCP の加水素分解が十分進行するのにに対して、過剰量の MCH の反応はほとんど進行しなかった。つまり Ir は MCP を選択的に加水素分解する優れた触媒であることがわかった。生成物分布を見ると MCP の転化率が高い場合でもヘキサン異性体が主生成物であり、Ir 触媒では開環反応が優先して進行することが確かめられた。また MCP の転化率の増加とともに C1–C5 パラフィンの選択率が増えることから、開環生成物であるヘキサン異性体が逐次的に加水素分解すると考えられる。

Ir/SiO<sub>2</sub> 触媒では MCH 共存下でも ECP の加水素分解に由来する 3-エチルペンタンが多く生成したことから、Ir によって ECP の選択的な加水素分解も進行することが明らかとなった。

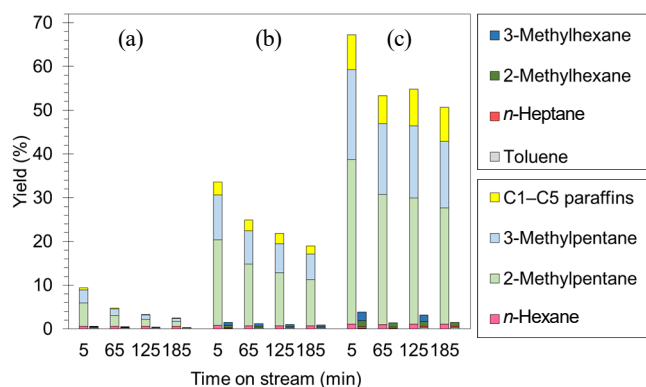


Fig. 1 Hydrogenolysis of MCP within abundant MCH (H<sub>2</sub> : MCP : MCH = 30 : 0.1 : 0.9) at 200°C over (a) 0.5wt%-Ir/SiO<sub>2</sub> (201 mg), (b) 1wt%-Ir/SiO<sub>2</sub> (202 mg), and (c) 2wt%-Ir/SiO<sub>2</sub> (204 mg). Left bars on each time on stream are corresponding to the products from MCP, and right bars the products from MCH.

- 1) Z. Paal *et al.*, *Nature*, **267**, 236 (1977)
- 2) G.B. McVicker *et al.*, *J. Catal.*, **210**, 137 (2002)
- 3) P. Samoilă *et al.*, *Appl. Catal. A*, **369**, 104 (2009)