

均一な細孔分布を有する多孔質酸化物を用いた
触媒反応に関する研究

平成17年12月

岡田 昌三

均一な細孔分布を有する多孔質酸化物を用いた
触媒反応に関する研究

平成 17 年 8 月

岡田 佳巳

目 次

第1章 開発プロセスの目標と触媒設計概念の検討

1-1. 緒 言	2
1-2. イソブタンの脱水素反応	2
1-3. 既存の工業プロセスと触媒	3
1-4. C ₃ -C ₄ 脱水素プロセスの開発動向	5
1-5. 開発プロセスの目標	6
1-6. 触媒設計概念の検討	6
1-7. 結 言	7
1-8. 参考文献	7

第2章 均一多孔質アルミナを担体とした触媒の調製

2-1. 緒 言	20
2-2. pH スイング法	20
2-3. 細孔分布評価指数	21
2-4. 均一多孔質触媒の調製	22
2-5. 均一多孔質触媒の物理性状	24
2-6. 結 言	25
2-7. 参考文献	26

第3章 均一多孔質触媒の脱水素性能

3-1. 緒 言	36
3-2. 均一多孔質触媒とブロードな触媒の脱水素性能の比較	36
3-3. 平均細孔径が異なる均一多孔質触媒の脱水素性能の比較	37
3-4. 触媒性能の定量化	38
3-5. 定量化された触媒性能による比較	39
3-6. 選択性と劣化速度の相関	41
3-7. 結 言	41
3-8. 参考文献	42

第4章 Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の各成分の役割

4-1. 緒 言	49
4-2. 実 験	49
4-3. ZnO の添加効果	50

4-4.	Pt の添加効果	51
4-5.	Sn の添加効果	52
4-6.	結 言	53
4-7.	参考文献	53
第5章 Pt-Sn/ZnO-Al ₂ O ₃ 系脱水素触媒の各成分量の最適化		
5-1.	緒 言	58
5-2.	ZnO/Al ₂ O ₃ 複合担体の ZnO 含有量の最適化	58
5-3.	Pt 担持量の最適化	58
5-4.	Sn 担持量の最適化	59
5-5.	選択性と劣化速度の相関	59
5-6.	結 言	60
5-7.	参考文献	61
第6章 反応経路と触媒の推定モデル		
6-1.	緒 言	73
6-2.	イソブタン脱水素反応の反応経路	73
6-3.	Sn-Pt /ZnO/Al ₂ O ₃ 系脱水素触媒の推定モデル	74
6-4.	結 言	74
6-5.	参考文献	75
第7章 スピネル型均一多孔質複合担体		
7-1.	緒 言	82
7-2.	スピネル型複合酸化物	82
7-3.	均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の調製	82
7-4.	ZnAl ₂ O ₄ 系スピネル型構造の生成	83
7-5.	前駆体アルミナ担体と均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の細孔分布	84
7-6.	各種の2価金属を用いた均一多孔質スピネル型複合酸化物	85
7-7.	均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の物理性状	86
7-8.	均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の推定モデル	87
7-9.	結 言	87
7-10.	参考文献	88
第8章 均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の脱水素触媒への適用		
8-1.	緒 言	110
8-2.	ZnAl ₂ O ₄ 系スピネル型担体の熱処理温度が触媒性能に与える影響	110

8-3.	K-Sn-Pt / ZnAl ₂ O ₄ 系脱水素触媒の寿命試験	116
8-4.	結 言	116
8-5.	参考文献	117
第9章 均一多孔質触媒の水素貯蔵・輸送技術への適用		
9-1.	緒 言	132
9-2.	水素の貯蔵・輸送技術の動向	132
9-3.	ケミカルハイドライド法	133
9-4.	K-Pt-Sn/ZnAl ₂ O ₄ 系触媒のメチルシクロヘキサン脱水素反応の性能	136
9-5.	白金の分散度の検討	138
9-6.	K-Pt/ Al ₂ O ₃ 系触媒の組成の最適化	142
9-7.	K-Pt/ Al ₂ O ₃ 系触媒の性能	144
9-8.	99.99%高純度水素製造の可能性と燃料電池への適用可能性	145
9-9.	固定床有機ケミカルハイドライド法の適用可能性	145
9-10.	結 言	148
9-11.	参考文献	149
第10章 均一多孔質触媒の光触媒への適用		
10-1.	緒 言	183
10-2.	均一多孔質チタニアの調製	183
10-3.	均一多孔質チタニアの結晶転移抑制効果	185
10-4.	均一多孔質チタニアの光触媒活性と活性支配因子の検討	186
10-5.	結 言	188
10-6.	参考文献	189
第11章 総 括		207
謝 辞		215
付 記		216

第1章 開発プロセスの目標と触媒設計概念の検討

1-1. 緒 言

イソブタン脱水素触媒の触媒開発に関する指針を決定するために、C₃ および C₄ 直鎖パラフィンの工業プロセスについて先行技術を調査した。既に工業化されている各プロセスの触媒系と特徴を把握して、触媒開発の目標を設定するとともに触媒設計の概念を検討した。

1-2. イソブタンの脱水素反応¹⁻³⁾

イソブタンの脱水素反応は(1)式に示すように、反応の進行とともに体積が増加する約30 kcal/molの吸熱反応である。このため、反応は平衡に規制され、圧力が低いほど、また温度が高いほど有利となる。

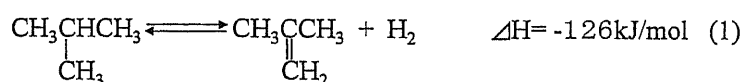


図1-1にイソブタン脱水素反応の平衡転化率の温度依存性を示す。平衡転化率が立ち上がる温度領域は450℃から700℃程度であり、比較的に広範な温度領域で平衡転化率に変化する。0.1MPaでの平衡転化率は、450℃で16%、500℃で32%、600℃でも71%にしか満たない。このため、現実的なワンパス転化率を得るには500℃以上の反応温度が必要となるが、厳しいコーキングに曝されるために触媒寿命とともに触媒再生の方法が問題となる。

また、原料の分圧を下げることは平衡を低温側にシフトさせる。図1-1において、原料イソブタンと同量のスチームなどの不活性ガスを随伴させることで、平衡転化率は、500℃で、30%程度から40%程度に向上し、600℃では60%程度から70%程度に向上する。このとき、生成した水素をリサイクルして原料を希釈する場合は、水素が生成系物質なので、希釈ガスによって分圧が下がることによる平衡転化率向上の効果は実質的には得られず、正味の平衡は高温側にシフトすることとなる。しかしながら、水素を原料とともに導入することは、生成水素が存在しない触媒層入り口のコーキング抑制には有効な手段と考えられる。したがって、原料を希釈する必要性、及び水素共供給の必要性は、その触媒の再生までのサイクル寿命とプロセスの経済性によって決定される。

図1-2にプロパンの脱水素反応の平衡転化率をイソブタンの場合とともに示す。プロパンの脱水素の場合は、イソブタンの場合に比べて同じ転化率を与える反応温

度は約 50℃高温側にある。したがって、プロパンの脱水素は、イソブタンの脱水素より、触媒にとって厳しい反応条件を要求されるため、プロセス的にも難しいものとなる。

1-3. 既存の工業プロセスと触媒

プロパン及びイソブタンの脱水素プロセスは、表 1-1 に示したライセンサーによって既に工業化されている。ABB Lummus Crest の CATOFIN^{3~10)}、UOP の OLEFLEX^{11~16)}、Phillips の STAR^{17~22)}、Snamprogetti-Yarsintez の FBD^{23~33)}、Linde AG の脱水素プロセス³⁴⁾がある（以下、各々ルーマス、UOP、フィリップス、スナム、リンデと略す。）。

これらの工業プロセスの特徴を、触媒、反応条件、反応器（触媒再生方式と加熱方式）、反応成績及びプロセスキームについてまとめると次のようになる。

(1) 触媒

C₄脱水素プロセスは、ルーマスの CATFIN プロセスを最初のプロセスとして 1970 年代に工業化されている。触媒の活性種は酸化クロム (Cr₂O₃) が用いられ、担体はアルミナである。続いてスナムやリンデも、この成分系を用いたプロセスを開発した。その後、ガソリンの改質プロセスにおいて、白金をレニウムやスズでバイメタル化する触媒技術が進展し、その後、脱水素触媒にも応用されて、現在では白金 (Pt) が活性金属種の主流となっており、バイメタル化のための第 2 成分として主にスズ (Sn) などが添加されている。

UOP のオレフレックスの触媒担体はアルミナであるが、フィリップスは酸化亜鉛 (ZnO) とアルミナ (Al₂O₃) の粉末を高温処理することでスピネル型の複合酸化物として触媒担体に利用している。特許情報に開示されているこの触媒担体の製法^{21~22)}は、アルミナと酸化亜鉛および酸化スズの粉末を混合し、成形後に 1000℃の高温で空気焼成を行い、これに塩化白金酸水溶液を含浸して乾燥後、焼成して触媒化するものである。この触媒の表面積は、1000℃の高温で処理するために 15m²/g であり、800℃まで焼成温度を低くして調製した場合でも 30m²/g 程度の表面積である。しかしながら、スピネル型複合酸化物は結晶構造が変化しない安定な結晶となっているため、触媒再生工程での安定性に優れていると推定される。

(2) 反応条件

反応温度などの個々の条件は公開されていないものもあるが、公開されている選択率および転化率とプロセスの温度条件から、イソブタンの脱水素反応の場合、およそ 550～600℃程度の範囲で実施されていると考えられる。

圧力および希釈の条件に関しては、フィリップスがスチームによる希釈を採用しており、UOP は水素希釈を採用している。他社に関しては、原料ガス 100%をそのまま利用している。

(3) 反応器（触媒再生方式と加熱方式）

いずれのプロセスも再生設備を備えており、イソブテンの生産を止めることなく触媒再生を実施している。ルーマス、フィリップス、リンデのプロセスでは、固定床反応器の切り替え方式を採用している。UOP は移動床による触媒の連続抜き出し再生方式の反応器（CCR）を採用しており、スナムのプロセスでは FCC プロセスに類似した再生方式を採用している。

また、イソブタンおよびプロパンの脱水素反応は、500℃以上の高温条件下での吸熱反応であるため、反応器の加熱方式も重要となる。フィリップス、リンデの固定床プロセスでは多管式反応管をダウンフローで用いて、塔頂に設置されたバーナーによる下向の火炎で外部加熱している。ルーマスのプロセスでは再生までのサイクル寿命が短いために、再生が頻繁となることから再生時に加熱された触媒の顕熱を利用できる内部過熱式の固定床反応器を採用している。UOP の CCR 反応器は原料及び希釈ガスの加熱に中間ガスの顕熱を利用する外部加熱方式を採用している。

(4) 反応成績

各プロセスの条件は若干ずつ異なり、その条件によって得られる収率のみをもってプロセスの良し悪しを議論することはできない。これは、各プロセスとも各触媒の特徴を十分に活かして、経済的な稼動ができるように条件を選定しており、その条件にもとづく収率であるためであるが、反応成績を概略的にまとめるとイソブタン脱水素反応において、転化率：45～60%、選択率：85～95%、イソブテン収率：40～55%となる。

(5) プロセスの概略スキーム

図 1-3 ~ 7 に上記の各ライセンサープロセスの概略スキームを示す。各プロセスとも反応器とその反応方式により特徴のあるスキームとなっている。精製工程については、各社とも昇圧、水素回収、燃料ガス分離回収、製品オレフィン回収などの各装置から構成されている。したがって、反応方式以外は、ほとんど同様の構成であり、固定床、移動床によってその他の機器構成が簡略化されているということではない。したがって、プロセス全体として最も簡略なスキームを与えるプロセスは反応器方式に固定床を採用したものと考えられ、さらには再生に必要なユーティリティー設備を最小限にしたプロセスが最も簡略であり、設備費も大幅に削減されることが考えられる。究極的には、再生設備を一切持たないプロセスが理想であるが、これには 1 年以上の触媒寿命が必要と考えられ、現状で数時間の寿命を 1 年とするためには、劣化定数を数千分の 1 にする必要がある。

1-4. C_3 - C_4 脱水素プロセスの開発動向

1970 年代にルーマスによって酸化クロムを活性種とした触媒を用いて CATFIN プロセスが誕生して以来、1980 年代に触媒が白金のバイメタル系触媒に発展するとともに、反応器も固定床式に加えて、移動床による連続再生式が加わった。1990 年代には、これらの既存工業プロセスの改良³¹⁻³⁴⁾が、コーキングの抑制による安定性と収率の向上を目的としして進むとともに、新たなプロセスの開発も進められている。

Stone & Webster Engineering は、流動層反応器を用いて、0.1~2 sec. の短い接触時間でプロパンの脱水素を行うプロセスの開発を行っている³³⁾。

日本石油と三菱化工機は水素透過膜を用いたメンブレンリアクターに触媒を充填し、反応で生成した水素をリアクター外へ透過することにより平衡的に有利に反応を行う技術を開示している³⁴⁾。

Mobil は Kinetics Technology International (KTI) とともに C_3 - C_5 パラフィンの脱水素プロセスの開発を行っている。触媒系は明らかにされていないが、既存の触媒に比べて安定性に優れ、頻繁な再生が必要のない触媒系とのことであり³⁵⁾、既存の脱水素触媒にくらべて劣化速度が著しく小さい触媒であることを発表した。この触媒を用いたプロセスを Mobil は MAXOFIN プロセスと命名して、開発後は KTI を通

じてライセンスすることを発表している。MAXOFIN プロセスの触媒と既存の工業プロセスの触媒寿命の比較を図 1-8 に示す。

1-5. 開発プロセスの目標

上述のように、各工業プロセスにおいて、触媒および反応方式以外は、ほとんど同様の構成であり、固定床、移動床によってその他の機器構成が簡略化されているということではない。したがって、プロセス全体として最も簡略なプロセスは反応器方式に固定床を採用し、さらには再生に必要なユーティティー設備を最小限にしたプロセスが最も簡略であり、設備費も大幅に削減されと考えられる。また、Mobil の MAXOFIN プロセスの開発思想も同様であると考えられる。ここで、究極的には、再生設備を一切持たないプロセスが理想であるが、これには最低でも 1 年以上の触媒寿命が必要と考えられ、現状で数時間の寿命を 1 年とするためには、劣化定数を数千分の 1 にする必要がある、非常に困難と考えられた。したがって、上記の調査結果にもとづいて開発目標を、反応器が最も簡略な固定床プロセス用の触媒に設定し、切り替え式の再生設備の負荷を軽減するために、できるだけ長い触媒寿命を有する触媒を開発することとした。開発に先立ち、上記の調査結果をもとに、次の触媒設計の概念を検討して研究を進めることとした。

1-6. 触媒設計概念の検討

触媒の寿命を確保するためには、コーキングの抑制が不可欠である。コーキングは、異性化反応や分解反応の生成物に起因すると考えられ、これらの反応は触媒上の酸性質および白金などの貴金属粒子の表面で進行すると考えられる。したがって、酸性質をできるだけ持たず、分解反応などの副反応が極力少ない担体材料の開発を目指した。工業プロセスの触媒系を参考にすると、酸化亜鉛-アルミナのスピネル担体を用いたフィリップス社の STAR プロセスの触媒系が最も選択性が高いことから、酸化亜鉛に着目した。

また、触媒活性の向上による反応温度の低温化はコーキング反応の緩和に大きく貢献すると考えられ、触媒活性を向上させる手段として、触媒の高表面積化を図ることとした。STAR プロセスの酸化亜鉛-アルミナ系のスピネル型担体は酸化亜鉛とアルミナの粉末を混合して高温で焼結させる製法のために、表面積が 15～

30m²/g と低い。これに対して、高表面積化を図るために、アルミナ担体には pH スイング法にて細孔径を均一に制御した均一多孔質担体を用いた。pH スイング法は湿式法でペーマイトを合成する際に均一な大きさの粒子を得る方法であり、これを焼成することで、細孔分布がシャープに制御された高表面積アルミナを製造することが可能な方法である。この方法は約 20 年前に千代田化工建設によって開発され、脱硫触媒担体などとして工業的に利用されている。この細孔のサイズが揃っており、高い表面積を有する pH スイング法アルミナ担体を利用して、その表面を酸化亜鉛でできるだけ被覆し、その後に残留する酸性質をアルカリ金属でマスキングすることを考えた。また、活性金属種には白金を用い、白金粒子上での分解反応や異性化反応を抑制するためにバイメタル化することとした。このように酸性質を有さない複合酸化物担体の上でのバイメタル粒子の利用を最初の触媒設計概念とした。

1-7. 結 言

既存ライセンサーによる工業的なイソブタン脱水素プロセスの触媒、反応器方式、操作条件の調査を行い、開発する触媒系と反応器方式を選定するとともに触媒の設計概念を検討した。触媒系は、既存の触媒中で最も選択性が高い Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系を選定した。既存の触媒は酸化亜鉛と酸化アルミナ粉末の焼結法によるため表面積が 15-30m²/g と著しく低いことから、pH スイング法によって細孔のサイズがほぼ均一に制御され、200m²/g 以上の高い表面積を有するアルミナを担体に適用し、この表面を酸化亜鉛で被覆して有効に利用することを触媒設計の基本概念とした。反応器形式は固定床を想定し、既存のプロセスが数時間での頻繁な切り替え再生を実施しているため、再生の負荷を軽減すべくできる限り長いサイクル寿命を実現できる触媒の開発を目標に設定した。

1-8. 参考文献

1. 触媒化学講座 7, 太田暢人編, 地人書館, P170 (1964)
2. 新石油化学プロセス, 石油学会編, 幸書房, P140 (1986)
3. C4 留分の効率的利用法, 丸山勝利, 富井敏弘, 伝田六郎監修, 信山社サイテック, P48 (1994)
4. 齋間迪夫, PETROTECH, 15, (10), 972 (1992)

5. 河野成夫, PETROTECH, 15, (4), 370 (1992)
6. R.G.Craig, T.J.Delaney, "Catalytic Dehydrogenation Performance of The CATOFIN PROCESS", Dewitt Petrochemical Review, March.1990
7. R.T.White head, "Dehydrogenation of Paraffins by Houdry Technology for Olefins and Diolefins", Interamerican Congress of Chem.Engg., Sept.1991
8. R.J.Feldman, J.Dufallo, E.L.Tucci, "Commercial Performance of The HOUDRY CATFIN PROCESS", NPRA Annual Meeting, AM-92-29 (1992)
9. R.Kramer, P.Balough, "Recent CATFIN Commercial Experience for Isobutylene and Propylene Production", NPRA Annual Meeting, AM-93-18 (1993)
10. Ali A, Al-Ghamdi, J.L.Draus, "Start-up of World's Largest Isobutane Dehydrogenation Plant for MTBE Production", NPRA Annual Meeting, AM-93-18 (1993)
11. プロセスハンドブック, 石油学会編, vol.3, B-(21) (1986)
12. F.P.Wilcher, B.V.Vora, "Olefin Production by Catalytic Dehydrogenation" Dewitt Petrochemical Review, Mar.1990
13. B.V.Vora, B.K.Glover, "UOP C₃ OLEFLEX PROCESS A COMMERCIAL UPDATE", Dewitt Petrochemical Review, Mar.1995
14. J.H.Gregor "Converting Field Butanes into MTBE", Gas Processors Association, Mar.1992
15. P.R.Pujado, B.V.Vora, "Make C₃-C₄ olefins selectively", Hydrocarbon Processing, (3), 65 (1990)
16. B.V.Vora, S.T.Bakeas R.F.Denny, "MTBE/Oleflex Complex", UOP Process Technology DATA, UOP 箱根セミナー, RFGSK 12-91 (1990)
17. 石橋義尚, PETROTECH, 15, (4), 373 (1992)
18. プロセスハンドブック, 石油学会編, vol.3, A-(37) (1986)
19. R.O.Dunn, "The Phillips Steam Active Reforming Process", Dewitt Petrochemical Review, Mar.1990
20. R.O.Dunn, F.M.Bronkmeyer, G.F.Schuette, "The Phillips Steam Active Reforming (STAR) Process for the Dehydrogenation C₃, C₄ and C₅ Paraffins",

- NPRA Annual Meeting, AM-92-27 (1992)
21. 特公昭 50-4, Phillips Petroleum (1975)
 22. 特開昭 61-12635, Phillips Petroleum (1986)
 23. F.Buonomo," The Fluidized Bed Technology for Paraffins Dehydrogenation :
Snamprogetti-Yarsintez" , Dewitt Petrochemical Review, Mar.1990
 24. G.Cecca," A Well-timed Answer to the World' s Growing Demand for MTBE and
Other Light Olefin Derivatives" , Oil Gas-European Magazine, (3), 45
(1991)
 25. D.Sanfilippo," Dehydrogenation in a fluidized bed" , CHEMTECH, (8), 35
(1993)
 26. DE 3,422,232, Linde AG (1985)
 27. DE 3,422,348, Linde AG (1985)
 28. DE 3,439,166, Linde AG (1986)
 29. DE 3,439,167, Linde AG (1986)
 30. DE 3,841,800, Linde AG (1990)
 31. 特開平 3-288548, UOP (1991)
 32. 特開平 7-206718, Phillips Petroleum (1995)
 33. EP 532095 Stone & Webster (1993)
 34. 特開平 5-194281, 日本石油, 三菱化工機 (1993)
 35. M.N.Harandi," Maxofin: A New Light Paraffin Dehydrogenation Process" ,
Proceedings of Solid Acid Process Conference, Session V-1 (1995)

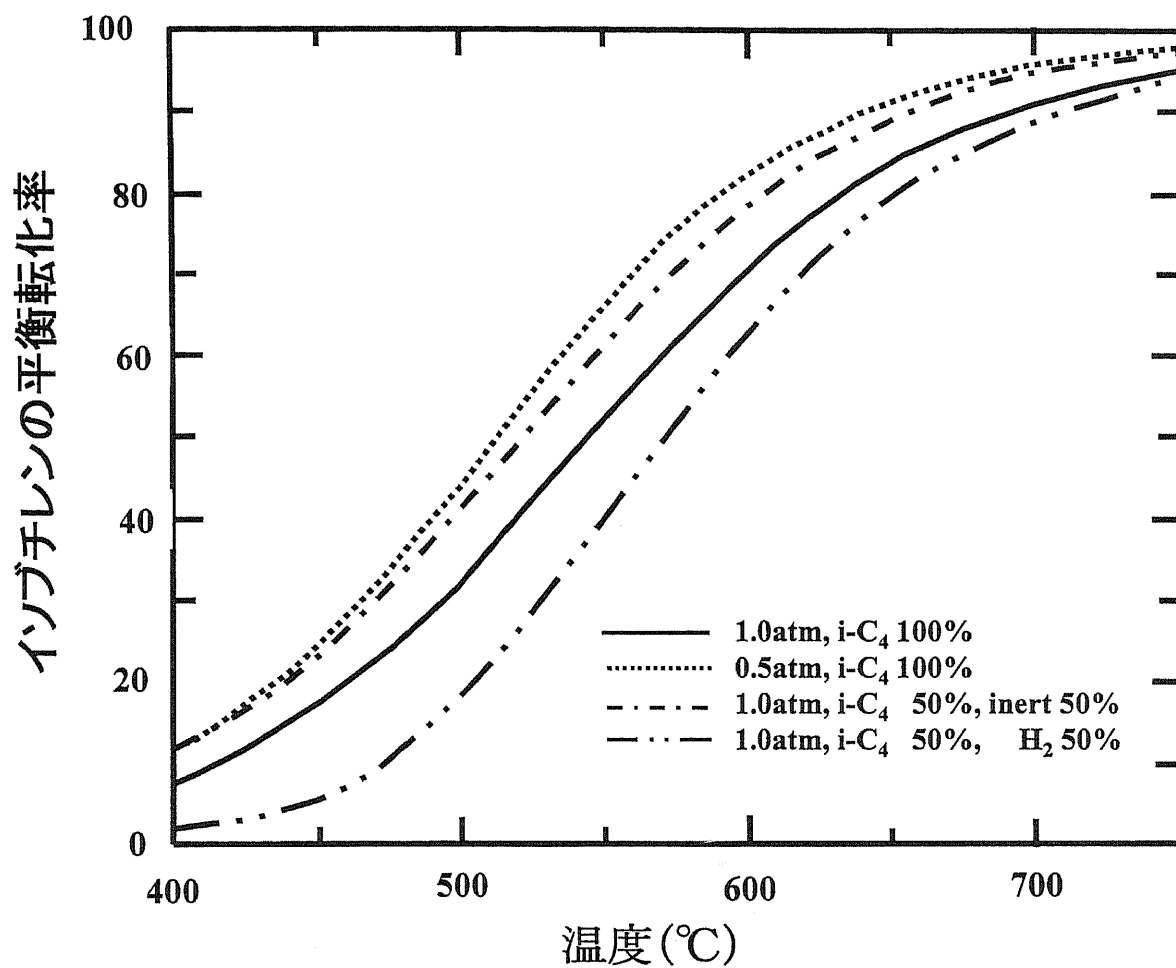


図1-1イソブタンの脱水素反応における
平衡転化率の温度、圧力依存性

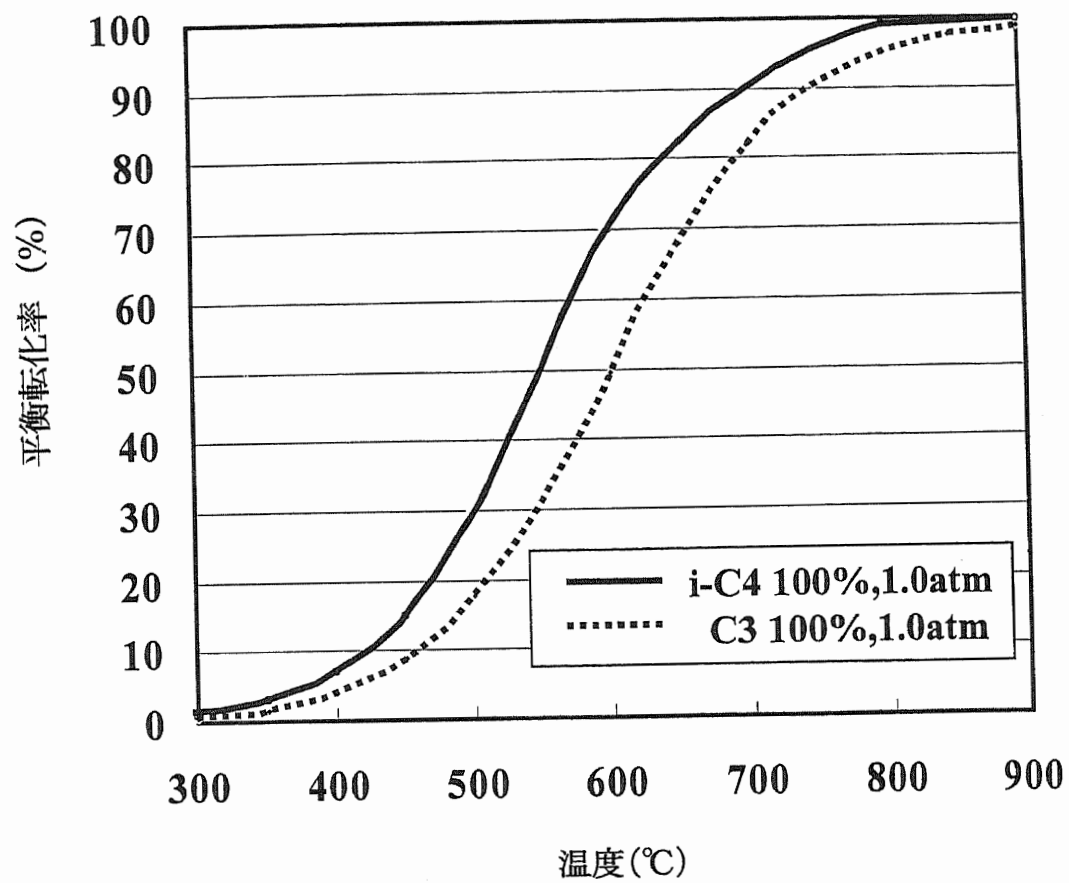


図1-2 イソブタン及びプロパンの脱水素平衡の比較

表 1-1 イソブタン及びプロパン脱水素の既存工業プロセス一覧

Licenser Process	ABB Lummus CATOFIN	UOP OLEFLEX	Phillips STAR	Snamprogetti FBD	Linde AG —
Catalysts*)	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt-Sn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
Temp. [°C]	590–650	650	510–620	530–580	—
co-feed	—	H_2	H_2O	—	—
Reactor	Fixed-bed	CCR	Fixed-bed	Fluidized bed	Fixed-bed
Regen. cycle [h]	0.3	Continuous	7	Continuous	6
Conv. [%]	60	45–50	45–55	50	45
Sel. [%]	90–93	91–93	85–95	91	94

*)触媒系は特許情報による類推。

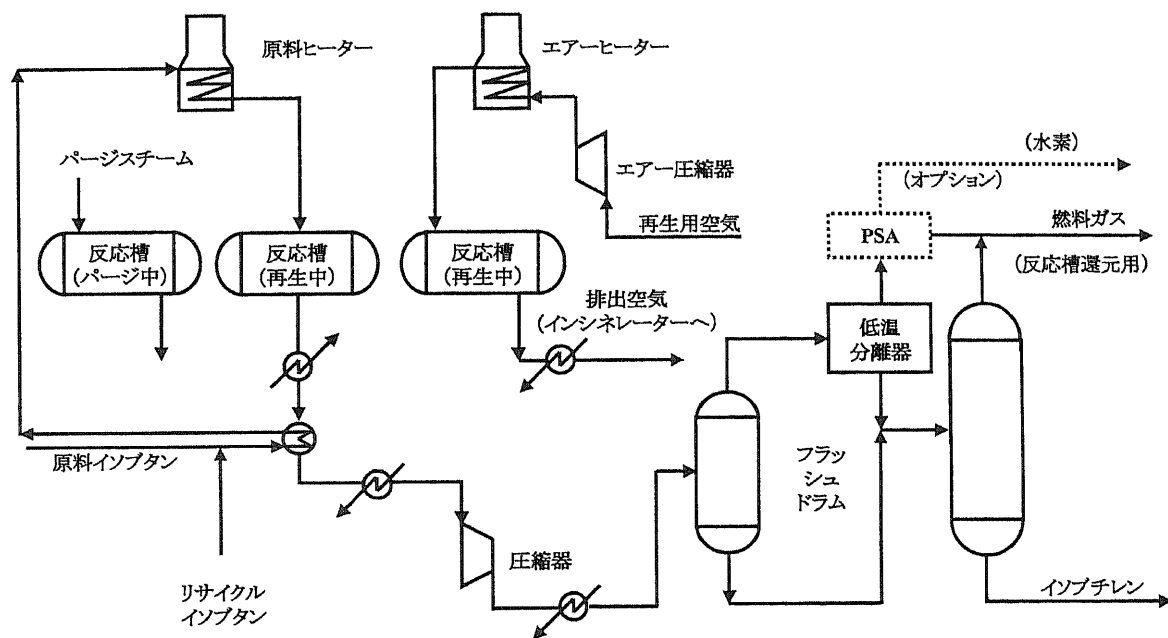


図1-3 ABB Lummus/Catofin Process

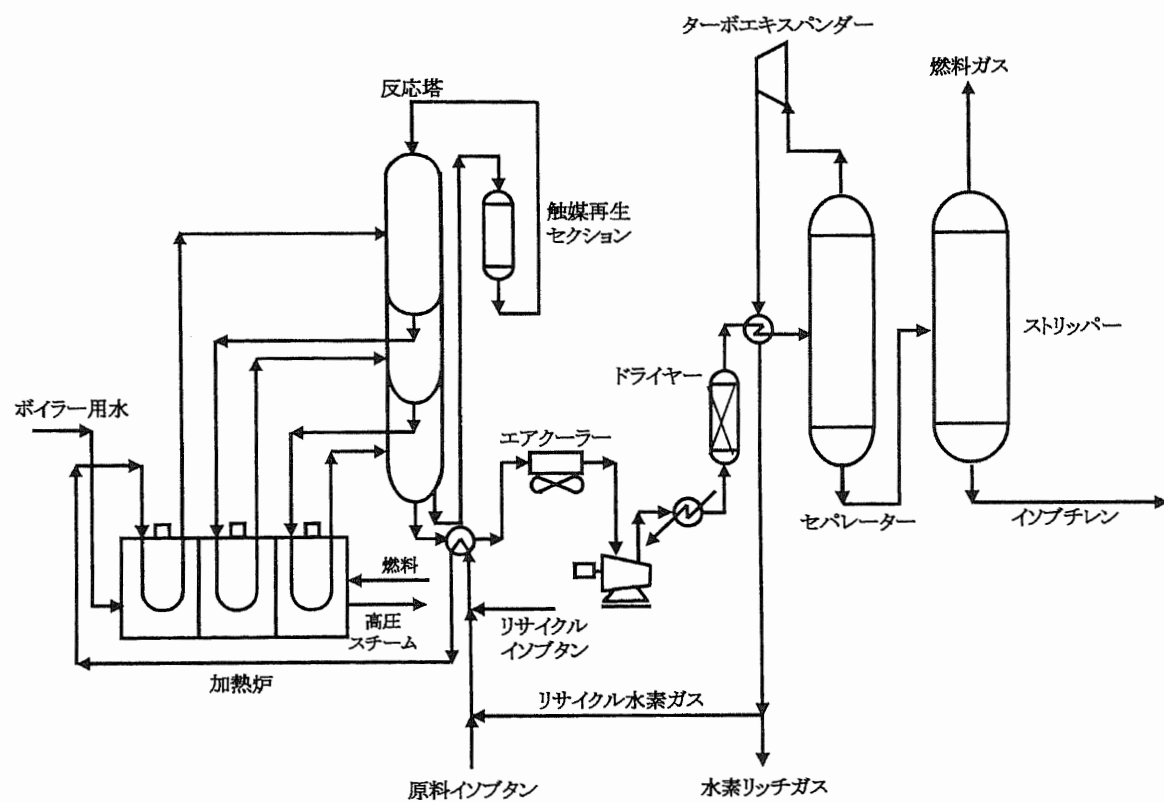


図1-4 UOP/OLEFLEX Process

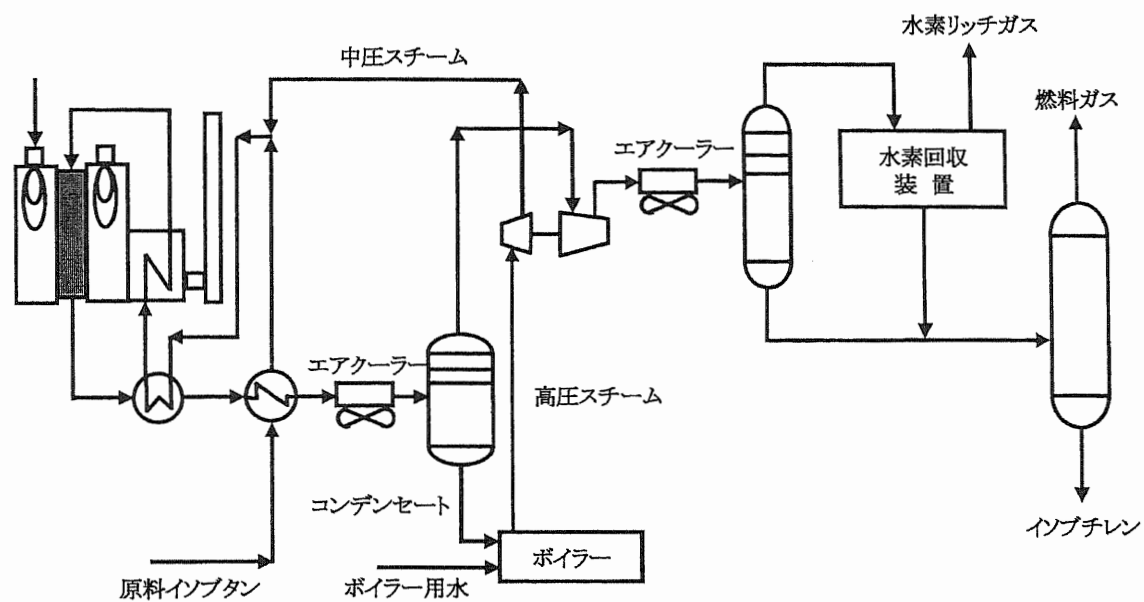


図1-5 Phillips/STAR Process

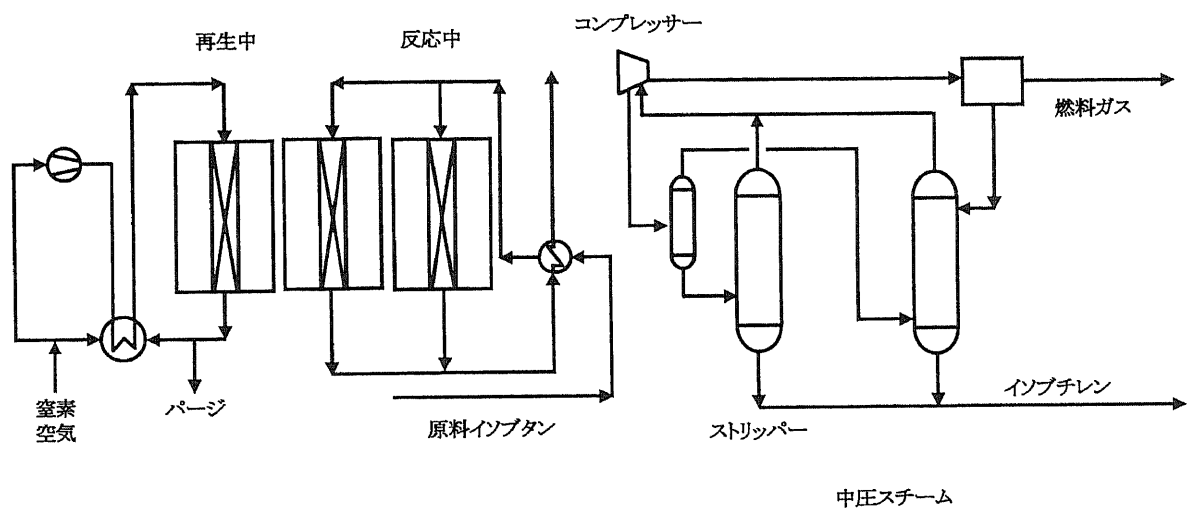


図1-6 Linde AG Process

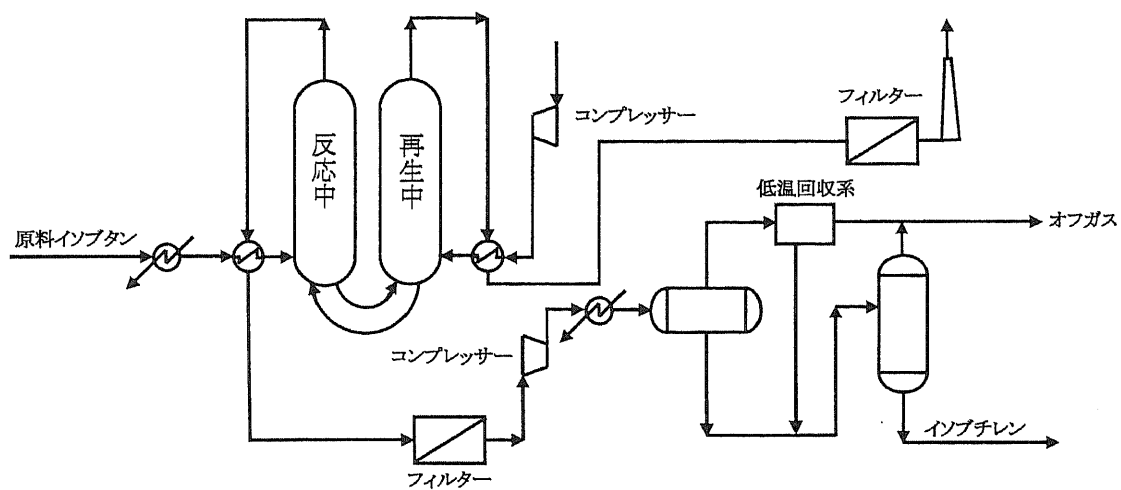


図1-7 Snam-Yarsintez/FBD Process

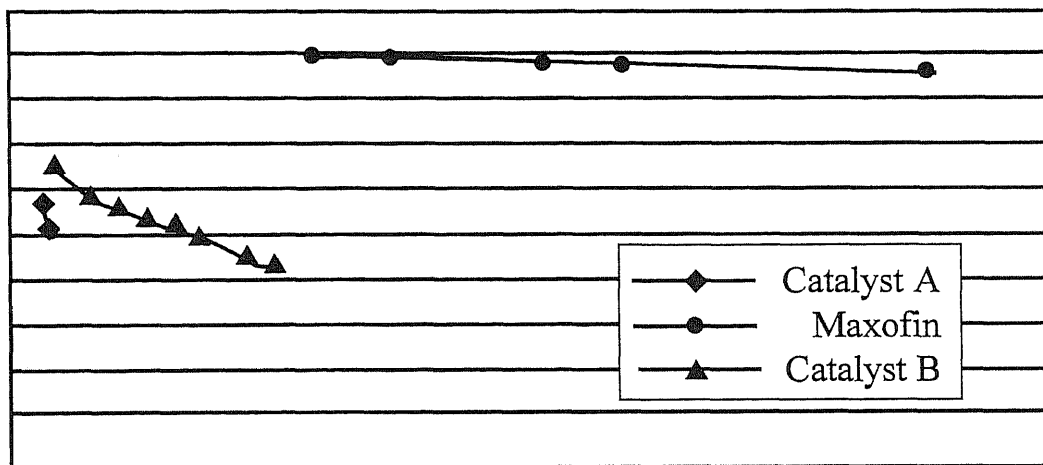


図1-8 Maxofin Process (Mobil)の触媒性能

第2章 均一多孔質アルミナを担体とした触媒の調製

2-1. 緒 言

異性化や分解反応などの副反応をできるだけ抑制した高表面積の触媒担体を得ることを目的として、pH スイング法にて細孔分布を制御したアルミナ担体の表面をできるだけ酸化亜鉛で被覆した担体を調製することを試みた。この際に、平均細孔径が異なる数種のアルミナ担体を調製し、これらの表面を酸化亜鉛で被覆する際に必要な理論量に対して1.3～1.8倍の酸化亜鉛を含浸して焼成を行い、アルミナ担体のシャープな細孔分布を維持したまま、良好に酸化亜鉛が担持されているかどうかを確認した。また細孔分布を制御していない通常のブロードな細孔分布を有するアルミナ担体を用いて同様の調製を行い、細孔が制御された担体の場合との比較を試みた。

2-2. pH スイング法^{1～8)}

固体触媒は、触媒活性種と触媒担体の組み合わせで用いられることが多い。触媒担体は、金属や金属酸化物などの触媒活性種の有効表面積を増加させるために高分散させることが第一の重要な役割である。また、触媒の細孔径分布や細孔容積などの物理性状は、その触媒の細孔構造に支配される。触媒の物理性状は、触媒の熱的性質や強度的性質などの物理的性質に反映されるばかりでなく、触媒の本質的な役割である活性、選択性、寿命の触媒性能自体を支配する主要因となることが多い。

触媒担体として最も広く利用されているのはアルミナ担体であり、通常は γ -アルミナが用いられる。この多孔質アルミナは、アルミナヒドロゲルの一種である擬ベーマイト(ベーマイトゲルとも呼ばれる。)の脱水によって得られる。擬ベーマイトゲルの脱水は、通常、空気雰囲気下での焼成操作によって行われるが、この際に、擬ベーマイトの粒子(結晶子)のサイズ、形状を制御することによって、脱水後のアルミナ担体の細孔構造を制御することが可能である。図2-1に擬ベーマイトゲルの形態と脱水後のアルミナ担体の細孔分布を示す。図2-1(a)に示したように、小さな粒子サイズの擬ベーマイト粒子の脱水によっては、小さな細孔を有するアルミナ担体を得られ、大きな粒子サイズの擬ベーマイト粒子の脱水によっては、大きな細孔径を有するアルミナ担体を得られる。また、図2-1(b)に示したように大きなサイズと小さなサイズが混在した擬ベーマイト粒子からは、様々な大きさの細孔が形成されるためにブロードな細孔分布を有するアルミナが得られ、

大きさが揃った擬ベーマイト粒子からは均一な細孔径分布のシャープな細孔分布を有するアルミナ担体が得られる。したがって、擬ベーマイト粒子の大きさを揃えることによって、相当する細孔サイズの細孔分布を有するアルミナを調製することが可能となる。

このような、擬ベーマイト粒子のサイズをそろえる手法の一つにpHスイング法がある。図2-2にpHスイング法の原理を示した。擬ベーマイトはpH値が5～12で析出し沈殿する。このとき、析出した擬ベーマイト粒子は様々な大きさの粒子となって生成する。ここで、生成したスラリー溶液に酸性水溶液を投入して、そのpH値を溶解領域まで下げることによって、生成した粒子は溶解を始めるが、このとき、微細な粒子から速く溶解して消失することになる。この状態で一定時間溶解させた後に、原料を追加するとともにアルカリを投入して、スラリーのpH値を再び、析出領域まで上げてやると、新たな擬ベーマイト粒子が析出する。このとき、酸性領域で溶解しないで残留した粒子が種結晶となり、ここへ原料が再析出するとともに一部は種結晶を成長させずに独立した微細な粒子となる。一定時間結晶を成長させた後に再び、スラリー溶液に酸性水溶液を投入して、pH値を溶解領域に下げると、微細な粒子は再び溶解消失する。このようなpHをスイングする操作を繰り返すとともに、アルミナ原料を追加投入していくことで、擬ベーマイト粒子は成長しながら、そのサイズが揃えられていく。したがって、原料追加とスイング操作を繰り返すことで、より大きく揃った擬ベーマイト粒子が得られることになる。このように、不揃いなサイズの粒子のうち、微細な結晶だけを溶解消失させる操作と、残留した大きな粒子を成長させる2種類の化学的な篩操作によって、粒子のサイズを揃える方法がpHスイング法である。

2-3. 細孔分布評価指数

細孔分布のシャープさを定量化する指数として、細孔分布評価指数Pを用いることができる⁸⁾。図2-3に示した累積細孔分布曲線において、全細孔容積(PV)の1/4、1/2及び3/4を与える細孔直径 $D_{1/4}$ 、 $D_{1/2}$ 及び $D_{3/4}$ の各点を求める。ここで、 $D_{1/2}$ は、細孔容積をそれ以上の径の部分とそれ以下の径の部分に均等に2分するメディアン細孔直径(MPD)である。これらの値から、次式で表される相対半価巾(RB)が求められる。

$$RB = (D_{1/4} - D_{3/4}) / M.P.D \quad (2)$$

R. B. : 相対半価巾 (—) M. P. D. : メディアン細孔直径 (nm)

$D_{1/4}$: 全細孔容積 (PV) の 1/4 を与える細孔直径 (nm)

$D_{3/4}$: 全細孔容積 (PV) の 3/4 を与える細孔直径 (nm)

同一の成長度の粒子に関しては、相対半価巾の値が小さいほど細孔分布がシャープであることを意味する。しかし、異なる成長度の粒子による細孔分布を相対的に評価するには、(3)式のように、相対半価巾を成長度に応じた細孔容積とメディアン細孔直径で規準化した細孔分布評価指数 P (Uniformity index of pores) を用いる。この値が小さい方がシャープな細孔分布であることを意味している。

$$P = RB / (PV \times MPD) \quad (3)$$

P : 細孔分布評価指数 PV : 全細孔容積 (ml/g)

MPD : メディアン細孔直径 (nm)

細孔の制御を行っていないアルミナ担体の P は、通常 0.1 以上の大きな値となるが、pH スイング法で得られる γ -アルミナ担体では、0.01~0.05 程度の小さな値を示す。また、アルミナ担体と担持後の細孔分布評価指数を比較する場合は、担持による重量増加を考慮して(3)式で用いる全細孔容積としてアルミナ単位重量当たりの値を用いる。

2-4. 均一多孔質触媒の調製

(1) pH スイング法によるアルミナ担体の調製

11.6mass%の硫酸水溶液 0.15 l と純水 10 l を 363K に加熱して、激しく攪拌しながら 1.35mol/l の NaAlO_2 水溶液 0.39 l を一度に投入して、pH10 のスラリー状種子水酸化アルミニウム溶液を得た。攪拌を続けたまま 10 min 後に、第 1 段操作として上記の硫酸水溶液 0.15 l を加えて pH を 3.5 とした。さらに 363K で攪拌したまま、5 min 後に上記の NaAlO_2 水溶液 0.3 l を加えて pH10 とした。ひき

つづき、この硫酸水溶液と NaAlO_2 水溶液とを一定時間毎に交互に加える (pH スイング) 操作を所定回数繰り返した。濾過したケーキを洗浄して硫酸ナトリウム分を除いた後に、ケーキを $1.6\text{mm}\phi$ に成形して 393K 、 6h の乾燥と 773K 、 3h の空気焼成を行って γ -アルミナを得た。これを粗粉碎した後に $1.5\sim 2.0\text{mm}$ の目開きの篩で整粒してアルミナ担体として用いた。

(2) 均一多孔質触媒の調製

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 2.21mol/l 水溶液 500ml に、上記の pH スイング法にて調製したアルミナ担体 210g を含浸して、減圧脱気後に溶媒を除去した。これを 423K 、 3h 乾燥後に、 673K 、 3h の焼成を行って $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体を得た。この複合体の ZnO の担持量は $43\text{mass}\%$ で、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3=30/70$ の重量比である。

つぎに Pt の担持量が $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体の $0.3\text{wt}\%$ になるように、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の 4mmol/l 水溶液に浸漬して減圧脱気した。室温で 15h 静置して、複合体に塩化白金酸を十分含浸させた後に溶媒を除去した。これを 423K 、 3h 乾燥後、空気雰囲気下、 673K 、 3h で焼成した。この焼成体を H_2 流通下で 673K 、 3h 還元して触媒前駆体 ($\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を得た。

さらに、この触媒前駆体を Sn 換算で $3.5\text{mass}\%$ に相当するビスアセチルアセトナトスズ錯体 ($\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$) のアセトン溶液に浸漬して、脱気後に溶媒を除去した。これを H_2 流通下で 100K/h で 873K まで昇温後に 30min 保持する還元操作を行って、脱水素触媒 ($\text{Sn-Pt}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を得た。

触媒は pH スイング操作を $2\sim 5$ 回実施した担体 4 種類と、比較のために市販の細孔分布を制御していないブロードな細孔分布を持つアルミナ担体 (水澤化学製アルミナ担体 RN, $1\text{mm}\phi$) を同量使用して、上記と全く同じ手順で調製した触媒の 5 種類を調製した。表 2-1 に調製した 5 種類の $\text{Sn-Pt}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の担持前後の物理性状および細孔分布評価指数を示す。触媒の重量は ZnO の担持によって、担体に比べて重量が増加しているため、担持後の細孔容積と表面積の値に関しては担体の単位重量当たりの値に補正した値も示した。 ZnO が $200\text{m}^2/\text{g}$ のアルミナ表面を覆うために必要な理論担持量は $30\text{mass}\%$ となる。触媒調製に用いた担体の表面積 ($156\sim 225\text{m}^2/\text{g}$) に対して $43\text{mass}\%$ の担持量は理論量の $1.3\sim 1.8$ 倍に相当し、理論量からはアルミナの表面を十分に覆うことができる担持量である。

2-5. 均一多孔質触媒の物理性状

(1) アルミナ担体と調製後の触媒の物理性状

担持前後の細孔分布の比較を、シャープな触媒 (No. 2) について図 2-4 に示す。また、ブロードな触媒 (No. 5) については図 2-5 に示した。ここで、細孔容積は担体の単位重量当たりの値に補正されている。いずれの触媒とも使用した担体の細孔分布をほぼ反映していることが確認される。シャープな細孔分布のアルミナ担体から調製した触媒は、ほとんどの細孔が平均細孔径の 10.4 nm 付近に集中しており、細孔分布が非常にシャープである。したがって、多量の ZnO を担持する触媒系においても、細孔分布がシャープなアルミナ担体を用いることによって、細孔分布をシャープに維持した触媒の調製が可能であることが確認される。また、細孔分布がシャープな触媒は担体と比べて、触媒化によって細孔容積が 12% ($0.08\text{cm}^3/\text{g}$) 減少している。この細孔容積の減少量は ZnO の密度 ($5.6\text{g}/\text{cm}^3$) から計算される理論値とほぼ一致する。したがって、ZnO の担持が 43mass% と多量であるにもかかわらず良好に行われていると考えられる。一方、ブロードな触媒では細孔容積の減少が 32% ($0.19\text{cm}^3/\text{g}$) と著しい。これは、様々の大きさの細孔が混在するために多量の硝酸亜鉛の均一な含浸が困難で、焼成後に細孔の一部が閉塞していることが考えられる。

表面積の変化を表 2-1 から比較すると、シャープな触媒の表面積は担持後も $153\text{m}^2/\text{g}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の高い値を維持している。一方、ブロードな触媒の表面積は $101\text{m}^2/\text{g}-\text{Al}_2\text{O}_3$ である。

また、平均細孔径の変化をみると、シャープな触媒では担持によって約 1.0 nm 大きくなっているが、ブロードな触媒の平均細孔径はほとんど変化しなかった。これは、シャープな触媒では細孔が均一なために含浸や焼成による粒子の変化が平均細孔径に反映されるものと考えられる。細孔分布評価指数 P の値は、シャープな触媒では 0.023 と 0.016 でほぼ同等の値であるが、ブロードな触媒では 0.104 から 0.237 に 2 倍以上に増加している。担持によって細孔分布がさらにブロード化していることから、ブロードな細孔分布の担体では、シャープな担体に比べて ZnO の分散が均一でないことが考えられる。

以上から、シャープな細孔分布の担体を用いると、その表面積を被覆する理論担持量よりも過剰な ZnO を含浸した場合でも、細孔分布がシャープに維持され

た高い表面積と細孔容積を有する触媒が調製できることが確認されるとともに、シャープな触媒はブロードな触媒に比べて ZnO の分散がより良好であると考えられる。図 2-6 にシャープな触媒とブロードな触媒の細孔分布の比較を示した。

(2) 平均細孔径が異なる均一多孔質触媒の調製

pH のスィング回数を変えて細孔分布が異なる平均細孔径に制御された 4 種類の触媒の細孔分布を図 2-7 に示す。細孔分布の形状は非常にシャープであり、各々の異なる平均細孔径付近にほとんどの細孔が集中している。これより、アルミナ担体の細孔分布とそのサイズを pH スィング法によって制御することによって、担体の細孔分布の形状に応じた異なる平均細孔径を有するシャープな細孔分布の触媒の調製が可能であることが確認される。

表 2-1 の sample No. 1~4 に示した物理性状より、平均細孔径を変化させた場合 (No. 1~4) でも、高い表面積と細孔容積は維持されている。細孔容積の触媒化による減少量はどの触媒も $0.1\text{ml/g-Al}_2\text{O}_3$ 程度であり、前述の理論値にほぼ近い値で、担持された酸化亜鉛の体積分に相当する細孔容積が減少していることから、細孔の閉塞などはほとんど起きておらず、分散が良好であるものと考えられる。また、表面積の減少も約 2 割程度で、高い表面積 ($150\sim 225\text{m}^2/\text{g}$) が維持されている。

細孔分布評価指数 P の値は、平均細孔径が小さい 6.6nm の触媒では担持によって増加しており、平均細孔径が最も大きい 16.9nm の触媒では減少してシャープになっている。また、 10.4nm 、 11.9nm の中間の細孔径の触媒では大きく変化していない。このことから、アルミナ担体の平均細孔径によって ZnO の分散状態が異なることが考えられ、細孔が大きい方がより分散が良好であることを示唆していると考えられる。また、シャープな触媒であっても、平均細孔径が 7nm 程度の触媒では分散状態が十分でないために P の値が増加すると考えられる。これらから、平均細孔径が異なる触媒を調製できるとともに、 10nm 以上の大きな細孔の触媒では担持によって細孔分布がブロード化しないことが確認される。

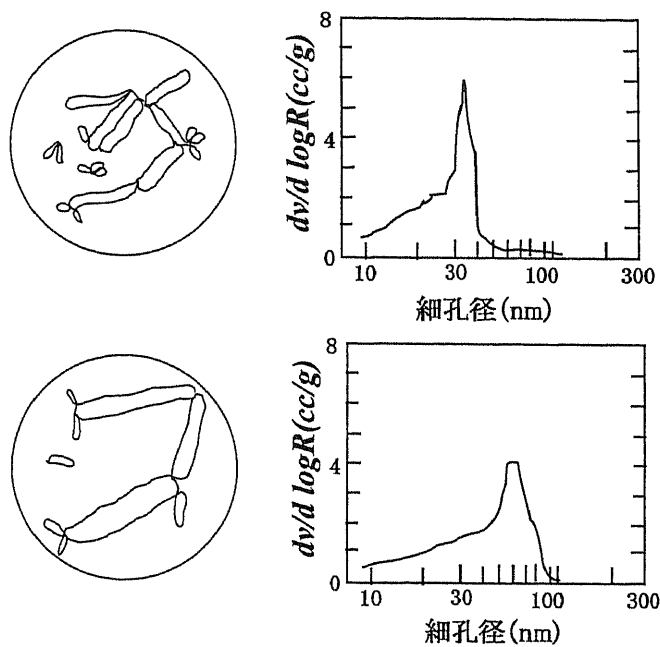
2-6. 結 言

アルミナ担体表面の酸化亜鉛の被覆を検討した。pH スィング法によって平均細孔径

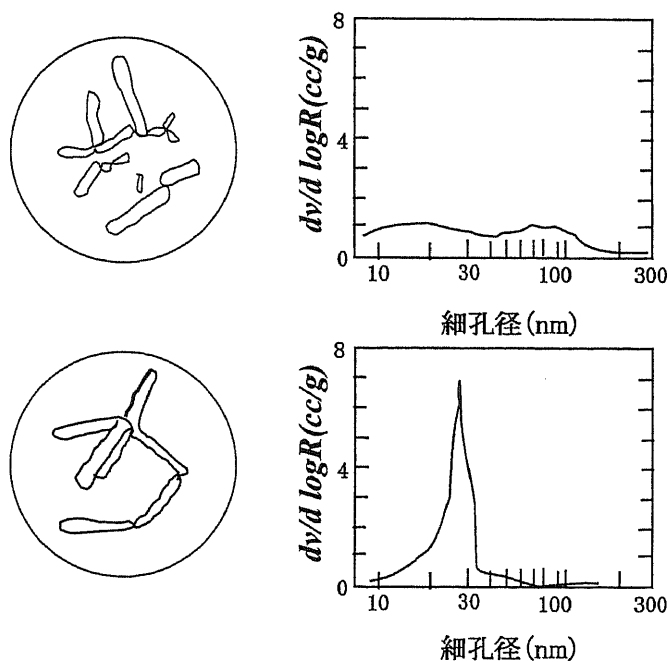
が異なり、156～225 m²/g の表面積を有する4種類のアルミナ担体を調製し、アルミナの重量に対して 43wt%(Al₂O₃/ZnO=70/30)の多量の酸化亜鉛を硝酸亜鉛水溶液の含浸法によって担持した。この担持量は、アルミナの各表面積を被覆する理論量の 1.3～1.8 倍に相当する量であるが、酸化亜鉛担持に続いて、白金及びスズを担持した後もシャープな細孔分布は維持されており、細孔容積の減少量が担持した酸化亜鉛の理論体積量にほぼ一致することが確認された。一方、様々なサイズの細孔が無秩序に存在する細孔分布がブロードなアルミナ担体にて同様の調製を試みたが、細孔容積の減少量が理論量よりも著しく大きく、細孔が閉塞していると考えられた。これらより、細孔が均一に制御されたアルミナ担体では、多量の酸化亜鉛担持量にも関わらず、良好な含浸担持が可能であり、アルミナ担体表面を酸化亜鉛で被覆した均一多孔質触媒の調製が可能であることが確認された。

2-7. 参考文献

1. S. Asaoka, *Ceramics*, 33, (4), 299 (1998)
2. T. Ono, Y. Ohguchi, O. Togari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 16, 631 (1983)
3. 若林, 小野, 戸河里, 中村, 日特公昭 57-44605 ; USP4, 248, 852
4. 白戸, 小野, 浅岡, 中村, 日特公昭 60-1056 ; USP4, 422, 960
5. Asaoka, S., *Syokubai*, 28, 256 (1986)
6. 浅岡、東、日特公平 6-72005
7. 小野健夫, 戸河里脩, 触媒調製の進歩-触媒調整化学賞業績の発展-, 触媒調製化学振興会, (2000)
8. 特開平 6-72005



(a)ゲルの基本粒子の形態と得られる γ アルミナの細孔分布
(小細孔タイプと大細孔タイプ)



(b)ゲルの基本粒子の形態と得られる γ アルミナの細孔分布
(ブロードタイプとシャープタイプ)

図2-1 擬ベーマイトゲルの形態と脱水後のアルミナ担体の細孔分布

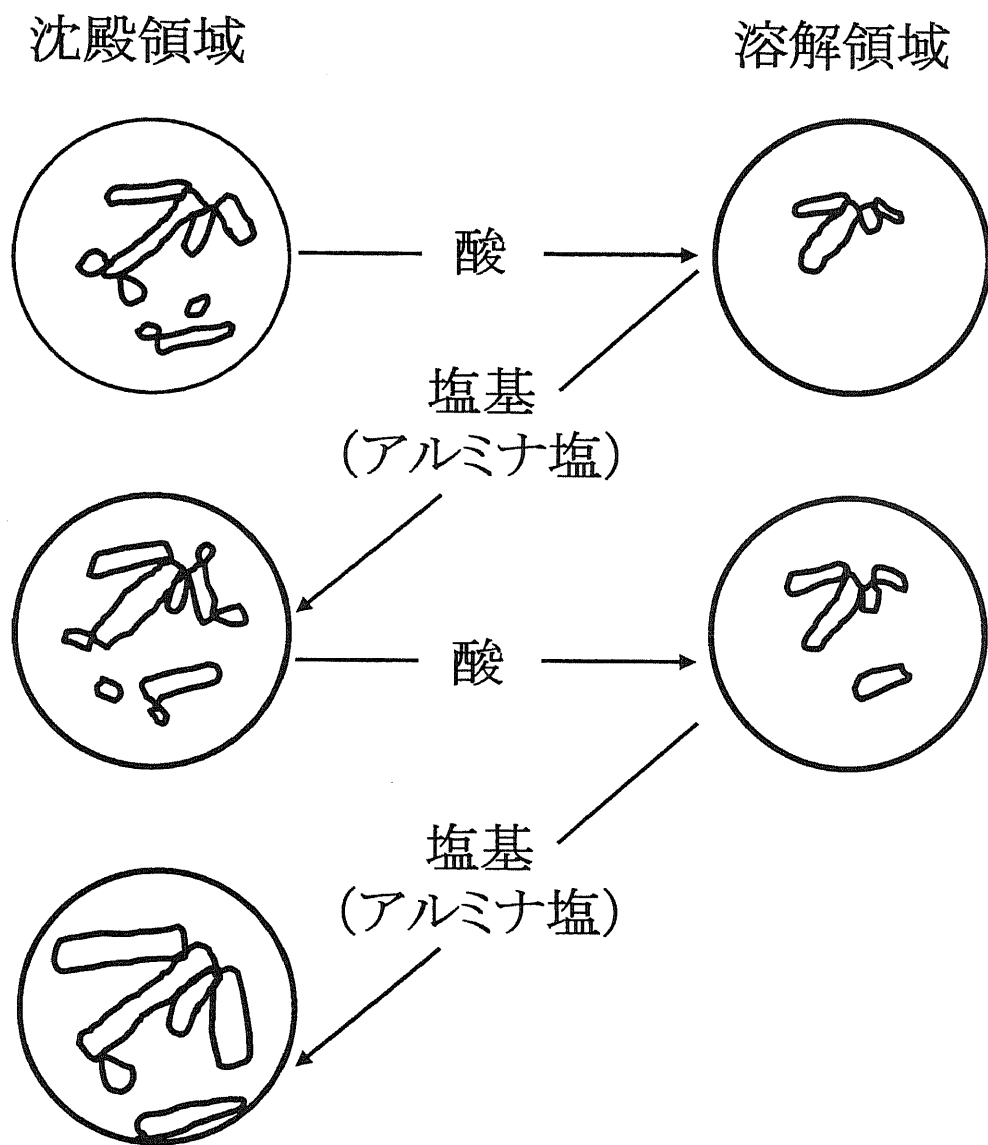


図2-2 pHスイング法の原理

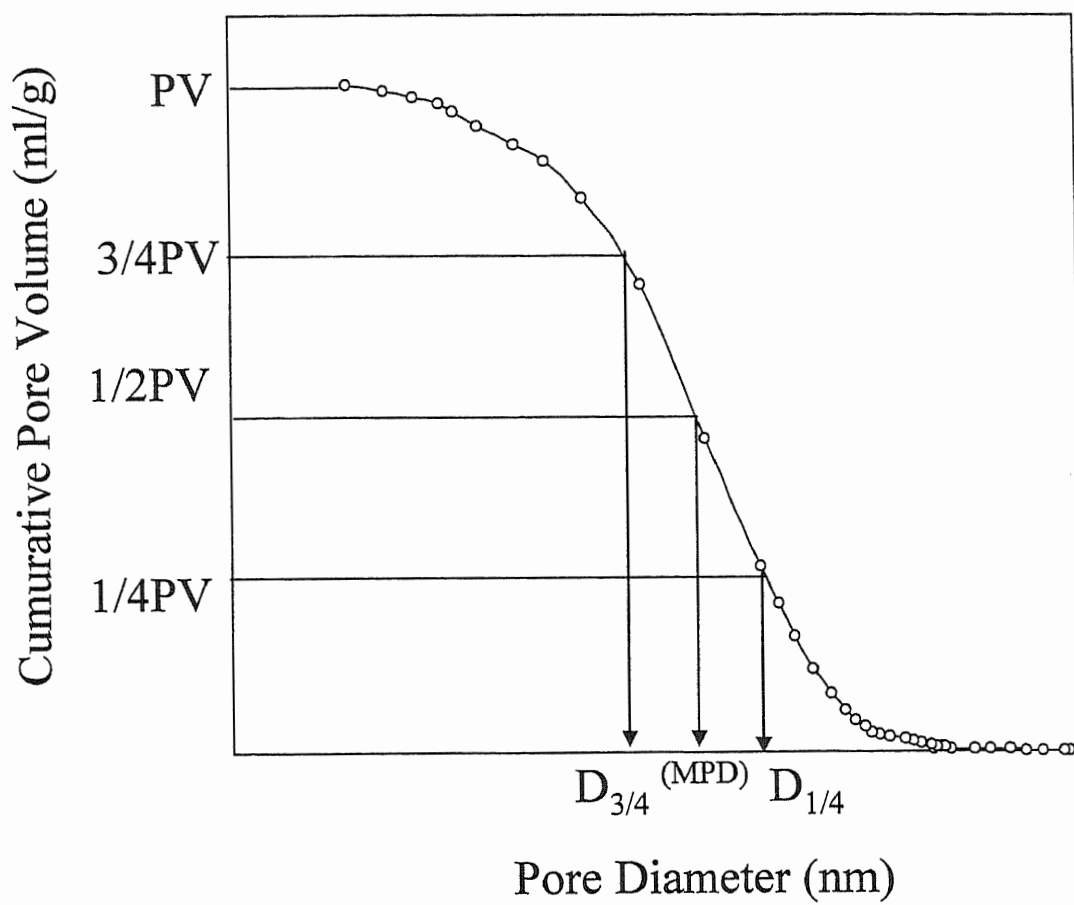


圖2-3 累積細孔分布曲線

表2-1アルミナ担体及び触媒化後の物理性状と細孔分布評価指数

Sample No. ^{*)}		1		2		3		4		5	
Carrier	Catalyst	Carrier	Catalyst	Carrier	Catalyst	Carrier	Catalyst	Carrier	Catalyst	Carrier	Catalyst
		(cm ³ /g)	(cm ³ /g-Al ₂ O ₃)	(cm ² /g)	(m ² /g-Al ₂ O ₃)	(nm)	Uniformity index of pores, P				
Pore volume		-	0.27	-	0.40	-	0.53	-	0.71	-	0.28
		0.51	0.39	0.65	0.57	0.97	0.76	1.09	1.01	0.59	0.40
BET surface area		-	117	-	107	-	126	-	116	-	71
		205	167	197	153	225	180	211	165	156	101
Average pore diameter		7.0	6.6	9.3	10.4	10.7	11.9	14.5	16.9	11.1	11.4
Uniformity index of pores, P		0.038	0.060	0.023	0.016	0.036	0.040	0.020	0.011	0.104	0.237

^{*)} Unimodal and non-unimodal porous catalysts in fig.1 are Sample No.2 and No.5. The different average pore diameter catalysts in fig.2 are Sample No.1~4.

^{**)} The carriers of Sample No.1, 2, 3 and 4 were prepared by pH Swing method, the pH swing times of which are 2, 3, 4 and 5, respectively.

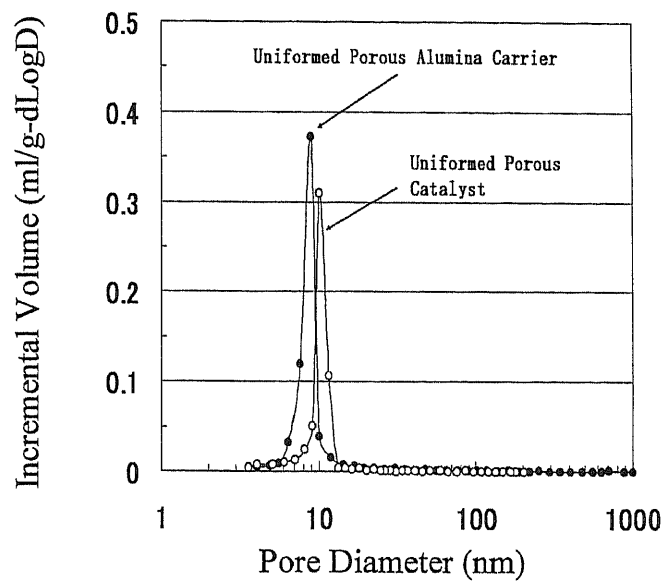


図2-4(a) Pore Distribution

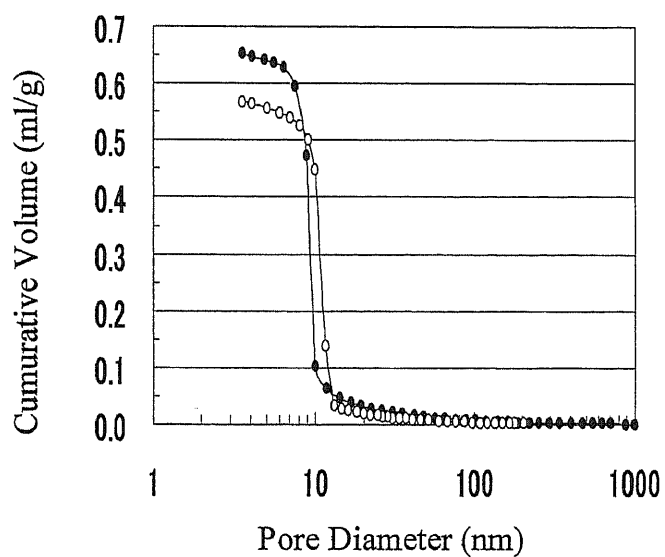


図2-4(b) Cumulative Volume

図2-4 均一多孔質アルミナ担体と調製後の触媒との細孔分布比較

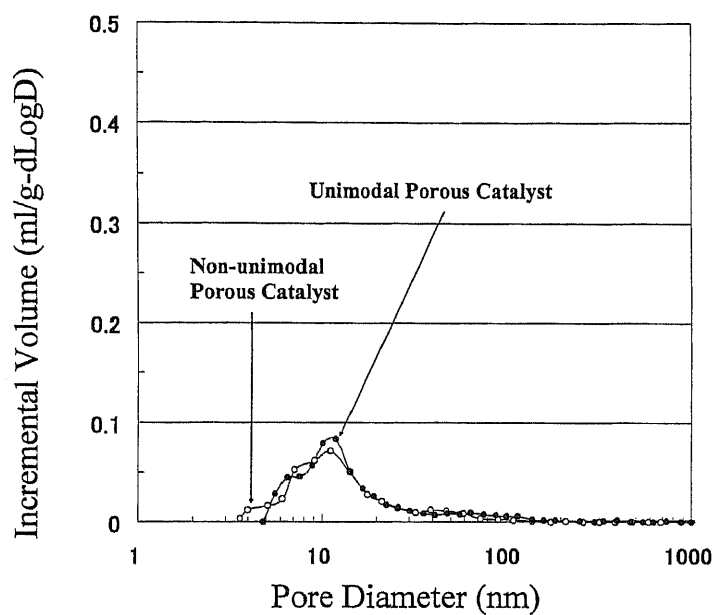


図2-5(a) Pore Distribution

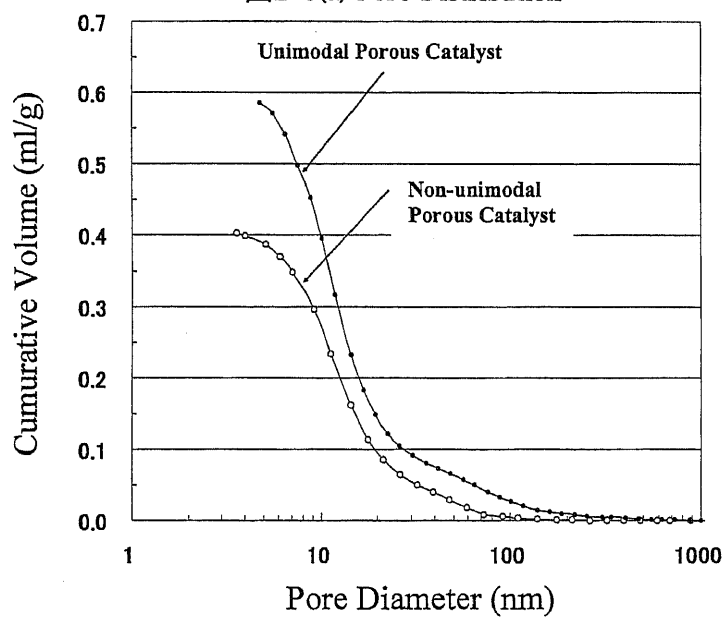


図2-5(b) Cumulative Pore Distribution

図2-5 細孔分布を制御していないアルミナ担体と調製後の触媒との細孔分布比較

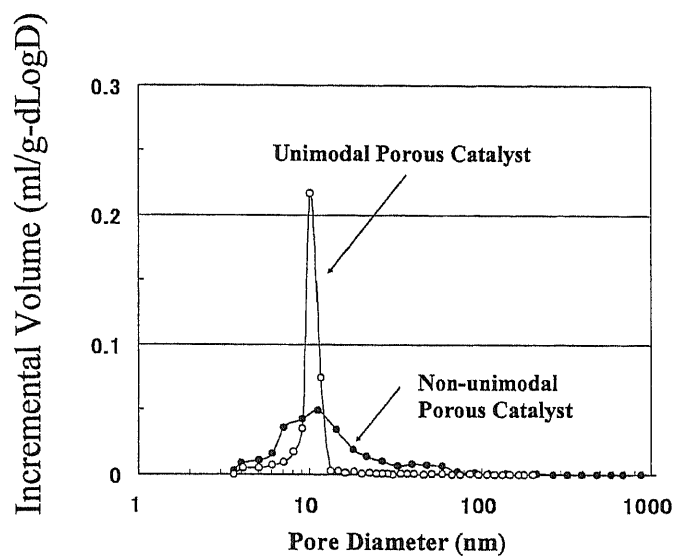


図2-6(a) Pore Distribution

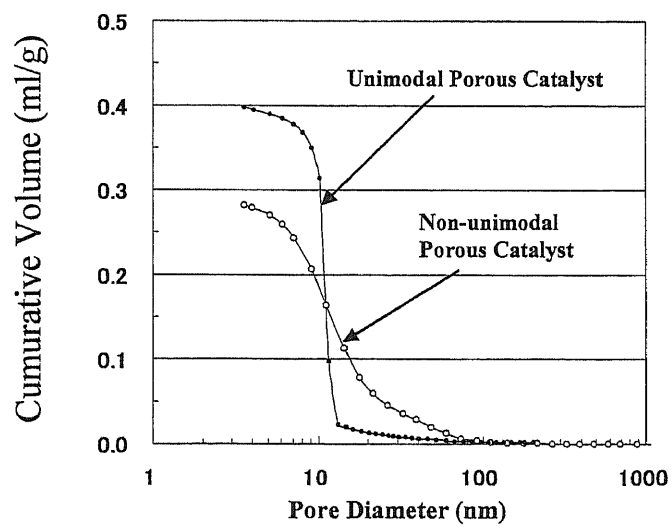


図2-6(b) Cumulative Pore Distribution

図2-6 均一多孔質触媒と細孔分布を制御していない触媒との細孔分布比較

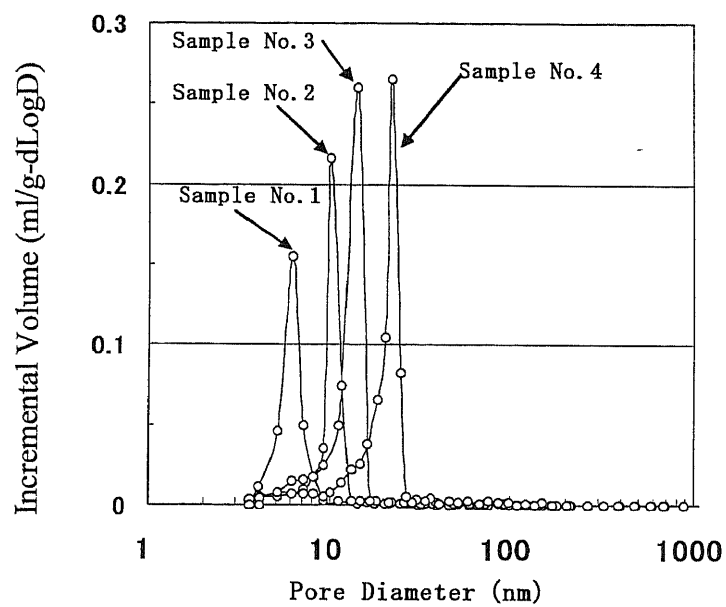


図2-7 (a) Pore Distribution

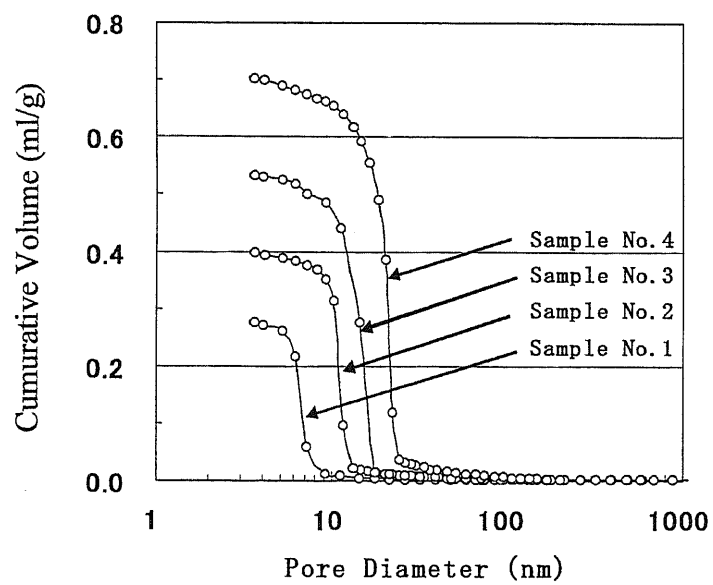


図2-7 (b) Cumulative Pore Distribution

図2-7 細孔径が異なる均一多孔質触媒の細孔分布

第3章 均一多孔質触媒の脱水素性能

3-1. 緒言

細孔径が異なる均一多孔質触媒を調製することができたので、次にこれらの触媒を用いたイソブタンの脱水素反応を行い、イソブタン転化率、イソブテン選択率及び劣化速度の性能を比較した。この際、これらの触媒性能に対して、反応速度定数、脱水素反応の選択性及び劣化定数を定義して、その定量化を図った。これらの性能によって、均一多孔質触媒とブロードな担体から調製した触媒の性能比較を行うとともに、均一多孔質触媒についてその細孔径が触媒性能に与える影響を検討した。

3-2. 均一多孔質触媒とブロードな触媒の脱水素性能の比較

(1) 脱水素反応試験

反応試験は常圧固定床流通式反応試験装置を用いて、中心に熱電対用の保護管(外径 3.5 mm ϕ)を有する石英ガラス製の反応管(内径 18 mm ϕ)に触媒 5ml を充填して行った。原料は希釈剤を用いずに、予熱層にて反応温度に加熱した下降流で供給した。また、反応温度は触媒層全体の温度が所定の反応温度を維持するように、加熱部が 3ブロックで構成されて、各々が独立制御できる電気炉を用いて制御した。原料には不純物として 0.5mol% の n-ブタンを含む純度 99.5mol% のイソブタンを用いた。反応条件は、833K、GHSV=500h⁻¹とした。

担体および触媒の表面積は BET 法で測定し、細孔分布は水銀圧入法にて測定した。反応試験では、反応生成ガスの有機成分組成をガスクロマトグラフィーによって測定した。測定は、Al₂O₃/NaSO₄ プロットキャピラリーカラム(0.32mm x 50m DF=5.0)を用い、373K から 4K/min で 433K まで昇温後、10 分間保持する条件で行った。

(2) イソブタン転化率

表 2-1 に示した sample No. 2 の細孔分布がシャープな触媒と sample No. 5 のブロードな触媒を用いたイソブタン脱水素反応試験の結果を図 3-1 に示す。シャープな細孔分布を持つ均一多孔質触媒(Unimodal Porous Catalyst)の初期転化率は 39% (平衡到達率 70%) を示した。ブロードな細孔分布の触媒(Non-Unimodal Porous Catalyst)の転化率は、10%程度の低い値に留まっている。シャープな触媒の表面積はブロードな触媒の約 1.5 倍であるので、転化率の大きな差は単なる表面積の差では説明できない。

(3) イソブテン選択率

選択率はブロードな触媒が 75%程度であるのに対して、細孔分布がシャープな均一多孔質触媒は 90%程度の高い値を示した。いずれの触媒も副生成物は、①分解生成物のメタン、プロピレンおよびプロパン、②異性化生成物のブテン類であった。また、ブテンの逐次脱水素生成物のブタジエンは微量しか検出されなかった。また、オレフィンの重合生成物と考えられる成分が痕跡程度検出された。

(4) 安定性

均一多孔質触媒の初期転化率 39%は 7 h 後に 33%まで低下した。これは、コーク析出による劣化と考えられる。一方、ブロードな触媒では、反応開始 6h までにイソブタン転化率の低下は観察されなかった。しかし、活性劣化が進行しないのではなく、活性が低いために被毒物質の生成量が少なく、短時間で劣化が観察されないものと考えられる。

3-3. 平均細孔径が異なる均一多孔質触媒の脱水素性能の比較

細孔分布がシャープな均一多孔質触媒において、異なった細孔径を有する各触媒の反応試験の結果を図 3-2 に示す。

(1) イソブタン転化率

平均細孔径が小さい 6.6 nm の触媒の初期転化率は 36%で、10 nm 以上の大きな細孔を有する触媒の初期転化率と比べると 2～3%低い値である。したがって、10 nm 以上の大きな細孔を有する触媒の方が好ましいと考えられる。

(2) イソブテン選択率

選択率は平均細孔径が大きな触媒ほど高い。初期選択率についてみると平均細孔径が 6.6 nm の触媒では 84%と低い、10 nm 以上の触媒では、90 %以上と高い。

(3) 安定性

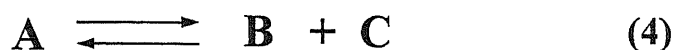
選択率が高い触媒ほど高い安定性を示す。触媒の平均細孔径の増加とともに転化率の安定性が改善されている。選択率が低い平均細孔径が 6.6 nm の触媒の転化率は、反応開始 20h 後で半分以下に低下する。これに対して、平均細孔径が最も大き

い 16.9 nm の触媒では、初期転化率 38% の反応開始 20h 後の低下率は 2 割程度に留まっている。

3-4. 触媒性能の定量化

(1) 反応速度定数

接触時間を変化させて脱水素反応の速度式を求めた。実験結果は通常の数式 (5) に補正項 $X/(X_e - X)$ を乗じた (6) 式を用いて、図 3-3 に示したように良好に整理できた。反応速度式は、本来であれば活性点を形成している Pt 上、ZnO 上およびその間での物質移動を含めた素反応やコーク生成反応等の副反応を統括した式として表現すべきであるが、ここでは補正項 $X/(X_e - X)$ を用いて経験的な反応速度式とした。補正項は以下のような考えに基づいて採用した。脱水素反応は平衡規制を受け、脱水素とその逆反応が同時に起こっている。ここで、脱水素とその逆反応のターンオーバー数を等しいと仮定すると、平衡転化率 X_e では脱水素が進行する活性点の数が、同時に進行する逆反応の活性点の数に対して最大となった状態と考えられる。これより、補正項の分母 $(X_e - X)$ は、その転化率を与えている状態での潜在的な脱水素活性のポテンシャルと考えられ、残存活性点に相当すると考えられる。また、分子の転化率 X は脱水素によって生成した水素量に相当することから、補正項 $X/(X_e - X)$ は残存活性点あたりの気相水素濃度に相当している。



$$k = \frac{X_e}{t(2a - X_e)} \ln \frac{aX_e + X(a - X_e)}{a(X_e - X)} \quad (5)$$

$$k = \frac{X}{X_e - X} \frac{X_e}{t(2a - X_e)} \ln \frac{aX_e + X(a - X_e)}{a(X_e - X)} \quad (6)$$

k : 速度定数 (-) t : 接触時間 (h) X_e : 平衡転化率 (-)
X : 転化率 (-) a : 原料濃度 (-)

一方、活性点はブタジエン等の脱水素生成物の被毒によって減少するが、これらの被毒物の生成は気相水素濃度が高いほど抑制されると考えられる。したがって、補正項 $X/(X_e - X)$ は残存活性点あたりの気相水素が生成被毒物質を除去する効果を

補正していると考えられる。

(2) 脱水素反応の選択性

検出される生成物のうち、脱水素反応による生成物をイソブテンおよび n-ブテン類と考えて脱水素反応の選択性 S_D を(7)式のように定義した。また、 C_1 と C_3 の生成物がほぼ同モル量検出され、 C_2 生成物は痕跡であることから分解反応の選択性 S_C を(8)式のように定義した。

$$S_D = \frac{M_D}{(M_D + M_C)} \times 100 \quad (7)$$

$$S_C = \frac{M_C}{(M_D + M_C)} \times 100 \quad (8)$$

ここで、

S_D : 脱水素反応の選択性 (%)	M_D : イソブテン、n-ブテン類 (mol)
S_C : 分解反応の選択性 (%)	M_C : メタン (mol)

(3) 劣化速度定数

触媒の劣化速度の定量化として、(7)式から経験的に劣化速度定数 a を求めた。

$$a = \frac{1}{t} (\ln k_0 - \ln k) \quad (9)$$

3-5. 定量化された触媒性能による比較

(1) 触媒活性

細孔分布がシャープな均一多孔質触媒と、ブロードな触媒の活性を初期速度定数 k_0 で比較すると、ブロードな触媒 (No. 5) の $k_0=8$ に対してシャープな触媒 (No. 2) では $k_0=387$ を示し、40 倍以上高い活性であることがわかった。

また、均一多孔質触媒において、平均細孔径とその触媒活性を比較すると、図 3-4 (a) に示されるように、細孔径が 6.6 nm の触媒に比べて、10 nm 以上の触媒では初期速度定数が 1.4 倍に向上していることがわかる。

(2) 均一多孔質触媒とブロードな触媒の選択性の比較

反応開始 0.5h 後の選択性は、細孔分布がシャープな均一多孔質触媒 (No. 2) が $S_D = 96.2\%$ 、 $S_C = 3.8\%$ 、ブロードな触媒 (No. 5) では $S_D = 88.6\%$ 、 $S_C = 11.4\%$ である。ブロードな触媒の方が単位表面積当たりの ZnO 担持量が多いにもかかわらず、脱水素反応の選択性が低い。これは細孔が不均一なために ZnO の分散が均一でなくアルミナの酸点を覆いきれていない等のためと考えられる。一方、均一多孔質触媒は ZnO の分散がより良好であることが均一な活性点の形成に寄与していると考えられる。

(3) 均一多孔質触媒における平均細孔径の脱水素選択性に与える影響

細孔分布がシャープな均一多孔質触媒の平均細孔径に対する選択性は図 3-4 (b) に示すように整理される。細孔径の増大に伴って脱水素選択性は向上し、分解反応の選択性は減少する。これは、細孔径が大きい方がより均一に分散しやすいために脱水素反応の選択性の向上に寄与していると考えられる。また、平均細孔径が 6.6nm と 10nm 以上では選択性が大きく異なり、10nm 以上の触媒の ZnO の分散が良好で高い選択性を示すと考えられる。このように、均一な細孔を有するアルミナ担体を用いると、調製された触媒の細孔径が均一であるとともに、多量に ZnO を含浸しても分散が良好と考えられる均一な多孔質の触媒を調製することができる。本報では pH スイング法によるアルミナ担体を用いたが、細孔のサイズが均一で多孔性のアルミナであれば同様の効果が得られると考えられる。

(4) 均一多孔質触媒の平均細孔径が劣化速度に与える影響

図 3-4 (c) に示されるように、平均細孔径が 6.6 nm の触媒の劣化速度定数は 0.11 であるが、平均細孔径が 10.4 nm の触媒では半分近くの 0.07 まで減少し、さらに 16.9 nm の触媒では 0.04 の小さな値となっている。触媒の劣化速度は、平均細孔径の増大とともに劣化速度が小さくなることが確認される。細孔径が大きな触媒では、細孔内での物質拡散の抵抗が小さく、コークの前駆体の生成が抑制されることも考えられる。しかし、イソブタンの脱水素反応のような小さな分子の反応では、そのような拡散の効果が顕著であることは考えにくい。したがって、拡散の効果よりも、多量の酸化亜鉛の分散が良好なために均一な活性点を形成しやすいことが寄与して劣化速度が小さくなると考えられる。しかしながら、平均細孔径を大きくすると触媒の強度が低下するので、細孔径の大きさには制限が存在する。

3-6. 選択性と劣化速度の相関

図 3-5 に示すように、劣化定数の選択性に対する関係は逆相関となる。脱水素反応の選択性の向上に伴って、劣化定数はほぼ直線的に減少している。このことは、安定性の高い触媒を得るには、脱水素反応の選択性が高く、分解反応の選択性が低い触媒を得ることが重要であることを示している。劣化の主要因はコークの析出と考えられることから、脱水素反応の選択性が高く、分解反応の選択性が低い触媒の方が、コーク前駆体の吸着被毒を受けにくく、劣化速度定数が小さくなると考えられる。

3-7. 結 言

平均細孔径が異なる細孔分布が均一な多孔質触媒、及び細孔分布がブロードなアルミナ担体から調製した触媒のイソブタン脱水素触媒の性能を標準試験条件（833k(560℃)、常圧、GHSV=500h⁻¹）で比較した。この際、反応速度式及び脱水素反応の選択性を定義して定量的な比較を行った。細孔分布がシャープな触媒はブロードな触媒に比べて活性、選択性ともに高い性能を示した。シャープな細孔分布の触媒では、ZnO の分散が良好で均一な活性点を形成しやすいためと考えられた。触媒の重量組成があらかじめ最適化された標準組成（Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnO(30wt%)/Al₂O₃(70wt%)）で同一にもかかわらず、触媒性能は細孔径に依存し、平均細孔径は、活性、選択性および劣化速度に大きく影響した。6.6 nm の触媒に比べて、10 nm 以上の触媒は 1.4 倍高い活性を示した。選択性は平均細孔径が大きいほど高く、10 nm 以上の触媒は 90%以上の高い値を示した。これらは、平均細孔径によって ZnO の分散状態が異なり、大きな細孔を有する触媒の方が、担持成分の分散が良好なために高い活性と選択性を示すと考えられた。また、同一の組成の細孔分布がブロードな触媒の初期速度定数が $k_0=8$ であるのに対して、シャープな細孔分布を有する触媒の初期速度定数は $k_0=387$ であり、40 倍以上高い活性を有することがわかった。500℃以上の高い反応温度において、10nm 以上の細孔径では、反応原料や生成物の拡散の影響は無視できると考えられることから、細孔のサイズが均一なことが多量の酸化亜鉛の含浸担持、白金及びスズの含浸担持の際の分散性が良好で均一な活性点を形成しやすいためと考えられた。劣化速度は 6.6 nm の触媒に比べて 16.9 nm の触媒が 1/3 程度の小さな速度を示すとともに、脱水素反応の選択性と劣化速度の関係には逆相関が得られた。これより、劣化速度の小さい触媒を得る

には、脱水素反応の選択性が高く、分解反応の選択性が低い触媒を得ることが重要であることが示された。また、これらの結果から触媒における担体の物理性状によって触媒の性能が大きく影響されることが明らかとなり、担体の物理性状が触媒性能の重要な因子であることを確認した。

3-8. 参考文献

1. 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol. 44, No. 5, 277-285 (2001)
2. 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol. 44, No. 5, 286-292 (2001)
3. 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、第 88 回 触媒討論会 A 講演予稿集 3E22 (2001)

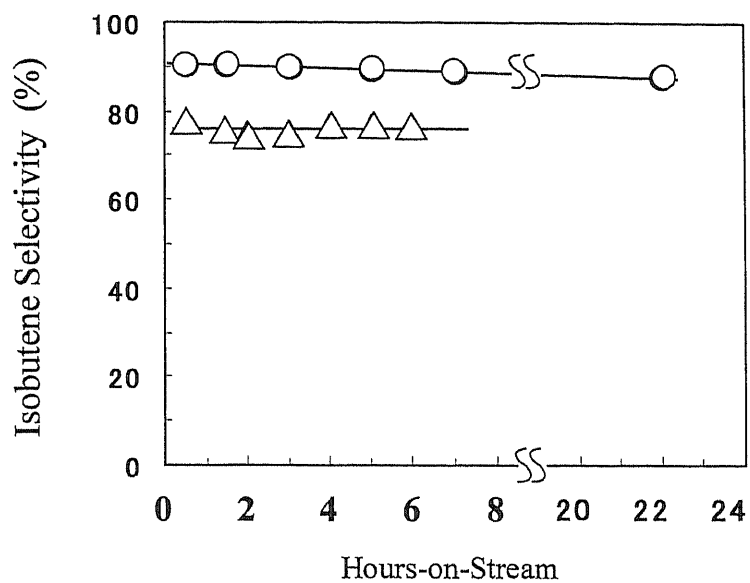


図3-1 (a)イソブテン選択率

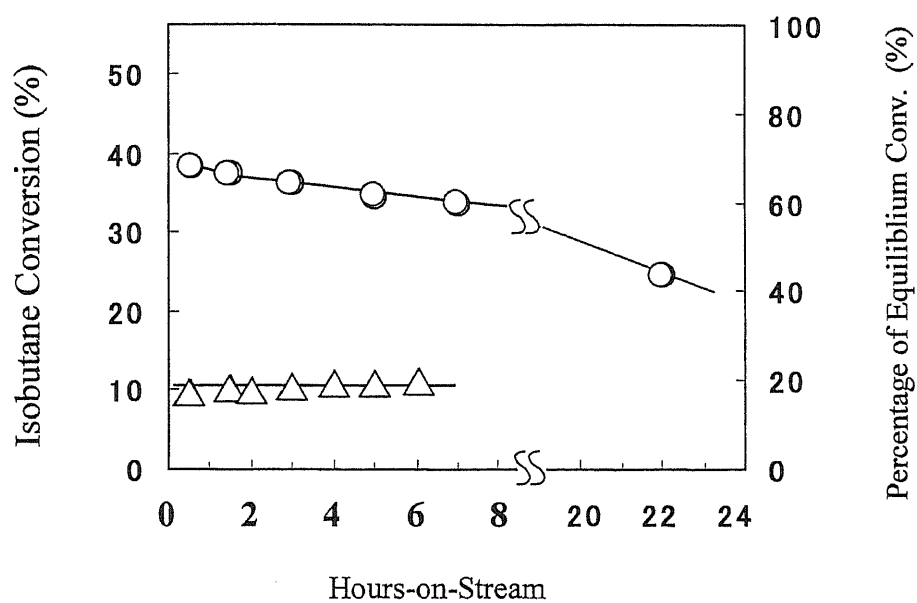


図3-1 (b)イソブタン転化率

図3-1 シャープな触媒とブロードな触媒の脱水素性能の比較
 反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

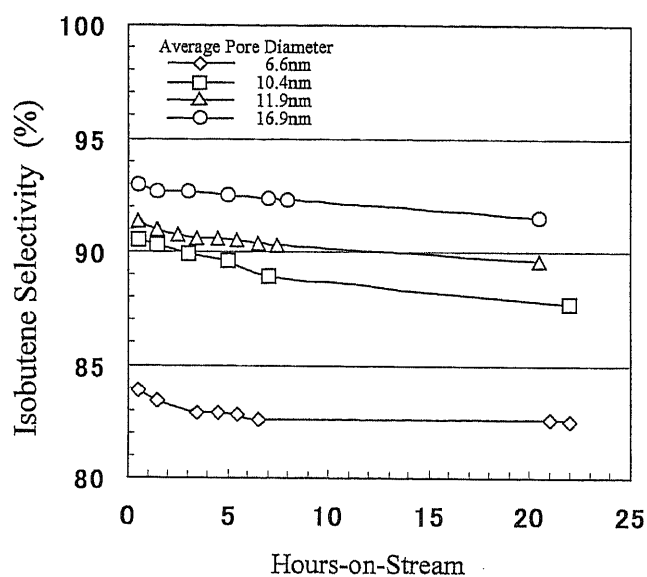


図3-1 (a)イソブテン選択率

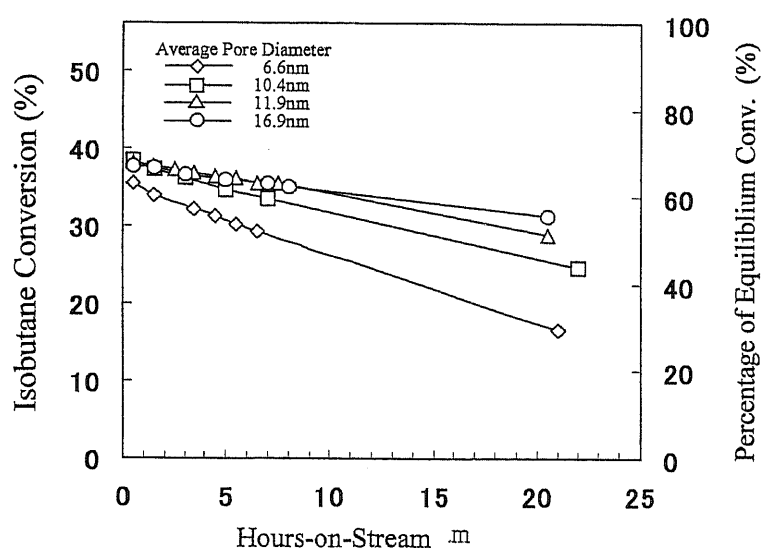


図3-1 (b)イソブタン転化率

図3-2 シャープな触媒の平均細孔径が脱水素性能に与える影響
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

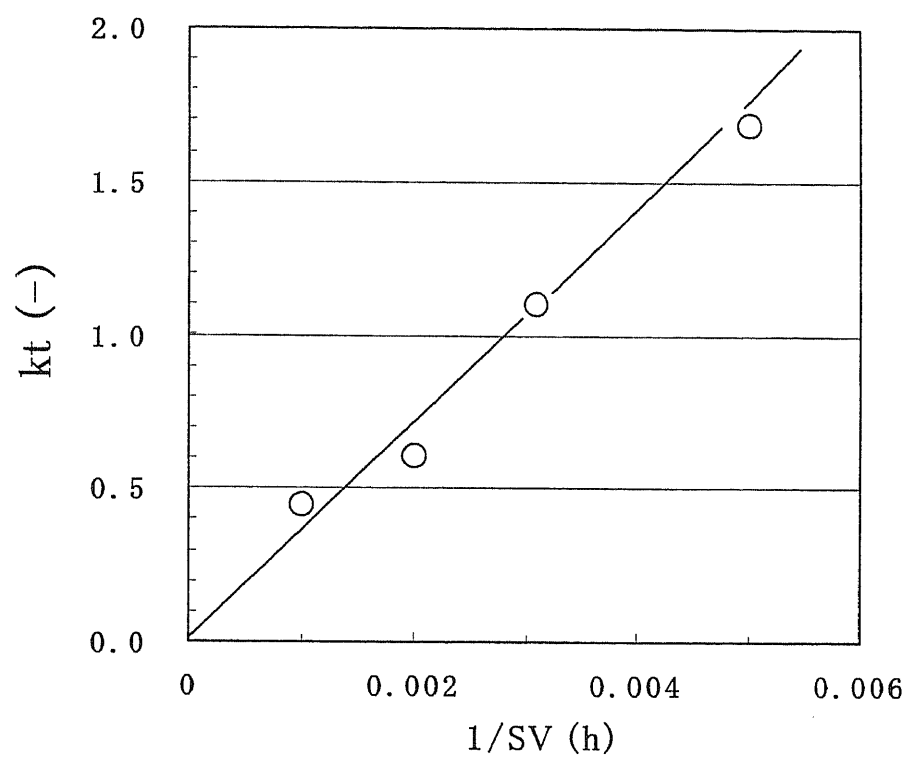


図3-3 kt vs. $1/SV$ プロット

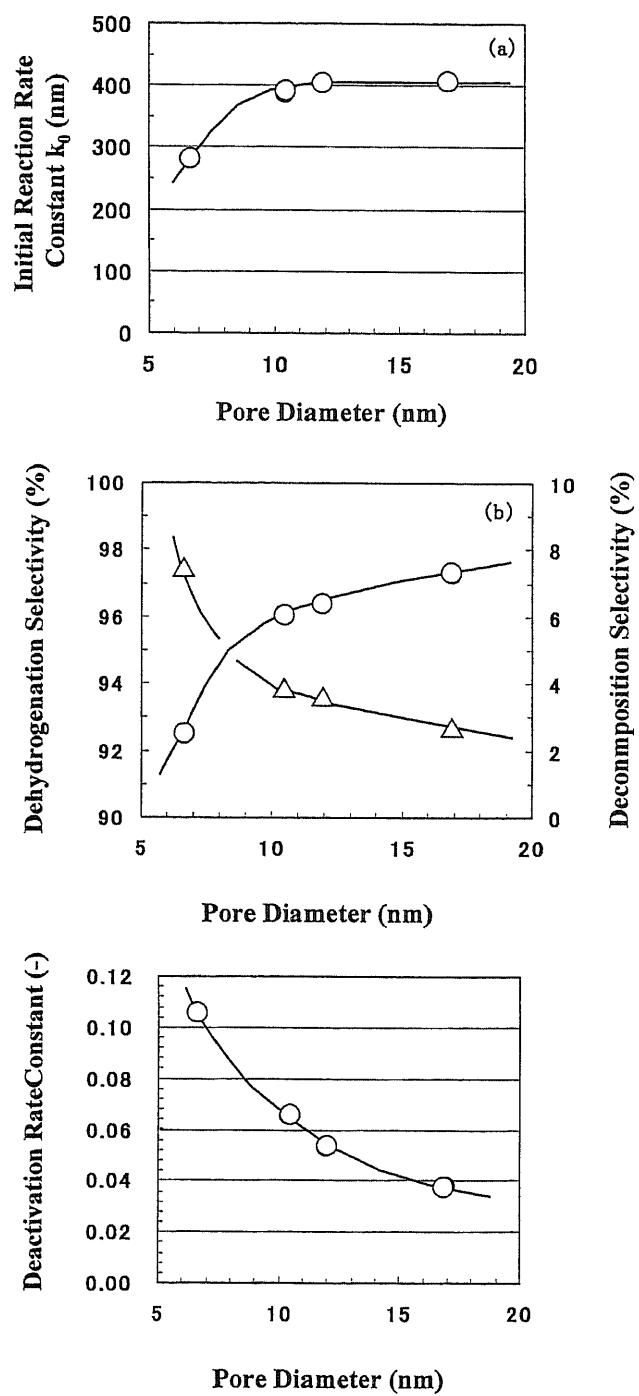


図3-4 触媒の平均細孔径が脱水素性能に与える影響

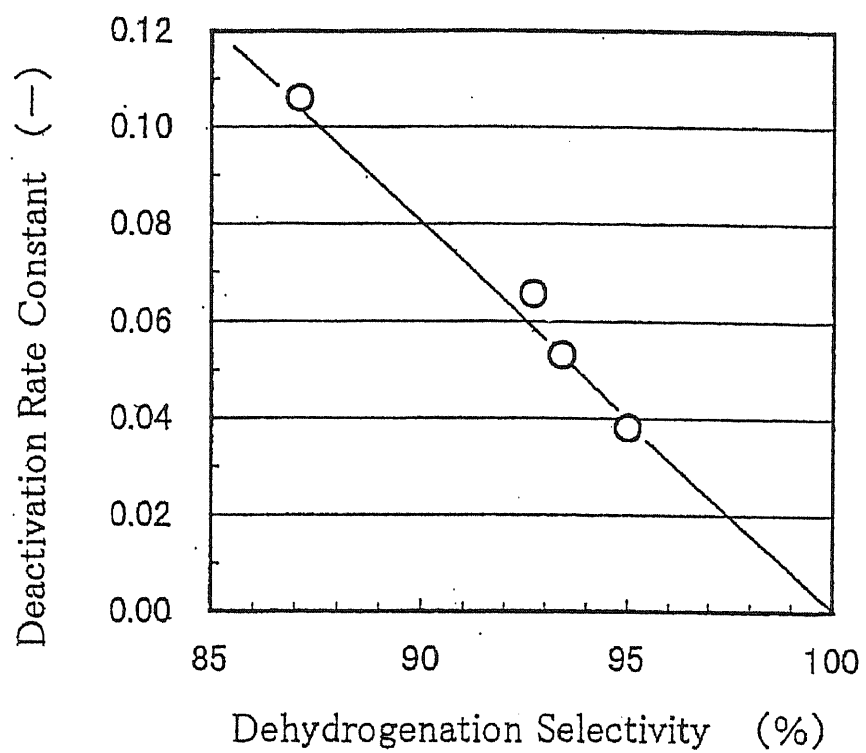


図3-5 脱水素反応の選択性と劣化速度定数の相関

第 4 章 Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の各成分の役割

4-1. 緒 言

脱水素反応はオレフィン製造として大規模に行われており、工業的に重要な触媒反応である。しかしながら、反応に 500～600℃の高温が必要なためコークの生成が著しい。したがって優れた脱水素触媒としては高い活性に加えて、高温においても選択性が高く、コーク生成が抑制されていることが要求される。イソブタンの脱水素は種々の触媒系で検討されているが、特に Sn-Pt/ZnO 系触媒については、活性種とその調製方法および反応方法について多くの成果が報告されている¹⁻⁵⁾。また、三浦らは Pt/ZnAl₂O₄ 触媒に Sn を添加した効果を報告している⁶⁾。Sn-Pt/ZnO 系触媒の優れた触媒作用を十分に発揮させるためには、アルミナ等の担体を利用して表面積を大きくすることが有用と考えられるが、これまでに Sn-Pt/ZnO 系触媒に担体を適用した研究は少ない¹⁾。前章までに、Sn-Pt/ZnO 系の優れた触媒性能に着目して、細孔分布が制御されたアルミナ担体の適用を図り、活性、選択性、活性劣化速度に優れた脱水素触媒の調製が可能であること、および触媒の細孔分布がこれらの触媒性能に与える影響について述べた。本章では、Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 系触媒に細孔分布が同一のアルミナ担体を適用した均一多孔質触媒を用いて、従来より触媒の表面積を大きくした状態で、各触媒成分の添加効果を活性、選択性、劣化速度の観点からその影響について検討した。

4-2. 実 験

(1) 触媒調製

第2章及び前章に準じて、pH スイング法にて細孔分布がシャープに制御された均一多孔質 γ -アルミナ担体（表面積 197m²/g、細孔容積 0.65ml/g、平均細孔径 9.3nm）を調製して用いた。触媒は、アルミナ担体に 43mass%の ZnO を担持した ZnO/Al₂O₃=30/70 の重量比の複合体に 0.3mass%の Pt と 3.5mass%の Sn を添加する前報と同様の組成を標準触媒組成として、次のように調製した。

Zn(NO₃)₂・6H₂O の 2.21mol/l 水溶液 500ml にアルミナ担体 210g を含浸して、減圧脱気後に溶媒を除去した。これを 423K、3 h 乾燥後に、673K、3 h の焼成を行って、ZnO/Al₂O₃=30/70 の重量比の複合体を得た。

つぎに Pt の添加量が ZnO/Al₂O₃ 複合体の 0.3mass%になるように、塩化白金酸 (H₂PtCl₆・6H₂O) の 4mmol/l 水溶液に浸漬して減圧脱気した。室温で 15h 静置して、

複合体に塩化白金酸を十分含浸させた後に溶媒を除去した。これを 423K、3h 乾燥後、空気雰囲気下、673K、3h で焼成した。この焼成体を H_2 流通下で 673K、3h 還元して Pt/ZnO- Al_2O_3 を得た。

さらに、この Pt/ZnO/ Al_2O_3 に Sn 換算で 3.5mass%に相当するビスアセチルアセトナトスズ錯体 ($Sn(acac)_2Cl_2$) のアセトン溶液に浸漬して、脱気後に溶媒を除去した。これを H_2 流通下で 100K/h で 873K まで昇温後に 30min 保持する還元操作にて脱水素触媒 (Sn-Pt/ZnO/ Al_2O_3 、表面積 $153m^2/g-Al_2O_3$ 、細孔容積 $0.57ml/g$ 、平均細孔径 $10.4nm$) を得た。

各成分の添加が脱水素性能に与える影響の検討には、この標準組成触媒の調製過程で得られる Al_2O_3 担体 (ブランクテスト)、ZnO/ Al_2O_3 、Pt/ZnO- Al_2O_3 、Sn-Pt/ZnO- Al_2O_3 、および上記の調製法に準じて Al_2O_3 の上に直接 Pt を添加した Pt/ Al_2O_3 を調製して用いた。

(2) 反応試験

反応試験は、第 3 章と同様に常圧固定床流通式反応装置に触媒 5ml を充填して希釈剤を用いずに反応温度 833K、GHSV $500h^{-1}$ の条件で行った。また、通常入手できるイソブタンガスは不純物として 0.5mol%の n-ブタンを含んでいる。反応試験には、高千穂化学製のイソブタンガスを使用した。0.5mol%の n-ブタンを含んでおり、イソブタン純度は 99.5mol%である。

4-3. ZnO の添加効果

図 4-1 に、アルミナ担体に各成分を順次担持した触媒とアルミナ担体に直接 Pt を担持した Pt/ Al_2O_3 の反応試験結果、およびアルミナ担体のみで行ったブランクテストの結果を示す。

アルミナ担体は脱水素能をほとんど有さない。反応開始 0.5h 後のイソブタン転化率は 4%、イソブテン選択率は 39%である。ZnO を担持した ZnO/ Al_2O_3 の活性は非常に高くイソブタンの転化率は 53%であり、その初期速度定数は $k_0=308$ である。したがって、ZnO 自体に相当な脱水素活性があることがわかる。ZnO を担持しない Pt/ Al_2O_3 の活性は、転化率が 28%であり、その初期速度定数は非常に小さく $k_0=8$ である。したがって、ZnO/ Al_2O_3 の活性は Pt/ Al_2O_3 に比べて約 40 倍高いことが判明し

た。

$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の選択率は図 4-2 に示すように、初期の 60% から経時的に上昇して反応 3 時間後に 80% 程度になる。これは、分解反応の活性点が、脱水素活性点と比較して選択的にコーク前駆体やコーク析出の被毒を受けて減少するために選択性が上昇すると考えられる。しかし、図 4-3 に示すように $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性劣化は顕著であり、反応開始から 3 時間で転化率は半分以下に低下する。また、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性劣化も激しく、反応開始から 4~5 時間で転化率は 10% 程度にまで低下する。このとき、(5) 式にもとづいた近似的な劣化速度定数 a を反応開始 2.5 時間までの間で求めると、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 0.72、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 0.79 と双方とも非常に大きな値である。

ここで、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は 43mass% の ZnO に相当する多量の Zn が含浸されていることから、アルミナ担体の表面は大部分が $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の複合酸化物を形成していると考えられるが、アルミナ担体の 39% の選択率に対して、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の選択率は 21% しか向上していない。また、イソブタン転化率と分解生成物を選択率の積から分解生成物の収率を比較すると、アルミナ担体の 2.4% に対して $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では 21% にもなり、分解生成物の生成量が格段に多いことがわかる。これらより、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の分解活性は、アルミナの酸点がそのまま作用しているのではなく、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の異なる分解活性点によると考えられ、 Zn の含浸によって分解活性を抑制することはできないことがわかる。

以上より、 ZnO は高い脱水素活性を持つが、同時に高い分解活性も有しており劣化が著しいことがわかる。

4-4. Pt の添加効果

図 4-1 において、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に Pt を添加したとき、反応開始 0.5h 後の転化率は 2% 向上する。このとき、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の初期速度定数 $k_0=308$ に対して、 $\text{Pt}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の初期速度定数は 18 増加して $k_0=326$ となる。したがって、Pt の添加によって活性が向上していることがわかる。ここで、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の初期速度定数が $k_0=8$ であることから、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ へ Pt を添加したときの速度定数の増分は $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の速度定数より大きい。この速度定数の差は、反応開始 2~3 時間後ではさらに大きく観察され、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の速度定数が $k=3$ 以下であるのに対して、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Pt}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の速度

定数の差は、2 時間後で 80、3 時間後では 36 の差が観察される。したがって、Pt の添加効果は、単に Pt 単独の活性が加わるのみでなく、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性を促進する効果があることがわかる。この効果は、Pt が $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上で脱水素により生成した水素を水素分子に結合させて、系外への排出を促進する逆スピルオーバー効果と推定される。

図 4-2 の選択率の挙動はほぼ同じであるので、Pt の添加によって分解活性は抑制されないことがわかる。しかし、活性向上の効果によって、劣化は緩和され、劣化速度定数 a は 0.45 となり、Pt 無添加の場合に比べて 3 割以上小さくなる。これは、Pt の存在によって $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の脱水素活性が促進され、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に生成する水素の移動量の増加によって、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上および Pt 上の活性な水素の活量が増加してコーク生成が抑制されるためと推定される。

以上より、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ への Pt の添加は、選択率を変えずに活性を向上させ、劣化を抑制する効果があることがわかる。

4-5. Sn の添加効果

Pt に加えて Sn を添加した $\text{Sn-Pt}/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ のイソブテン生成速度は $\text{Pt}/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ に比べて向上する。初期速度定数 k_0 で比較すると、 $\text{Pt}/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ は $k_0=326$ であるが、Sn の添加によって $k_0=387$ となる。これは、Sn の添加によってイソブタン転化率は低下するものの、選択率が 90% 以上に向上することが寄与してイソブテンの生成速度が増大するためである。また、選択率の向上にともなって活性劣化が大幅に改善され、反応開始 20 時間後でも高い転化率が維持される。劣化速度定数は 0.076 となり、 $\text{Pt}/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ と比べて約 1/6 の小さな値となる。これらより、Sn の添加は、活性と選択性を向上させ、その劣化速度を抑制する顕著な効果があることが定量的に把握された。

Sn 添加のこれらの効果は、Pt と Sn によるバイメタルの形成と $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の分解活性点の Sn による被覆によって分解活性が抑制されるためと考えられる。これらの効果は三浦らが $\text{Pt}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 触媒への Sn 添加から報告している効果⁶⁾と同様と考えられる。

4-6. 結 言

Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃系脱水素触媒の各成分役割を明らかにすることを目的として、アルミナ担体のみによる反応試験及びこれに各成分を順に加えた場合の活性、選択性及び寿命の触媒性能を標準組成触媒 (Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ ZnO(30wt%)-Al₂O₃(70wt%)) について測定した。ZnO を担持した ZnO/Al₂O₃ の活性は非常に高く、その初期速度定数は $k_0=308$ で、ZnO 自体に相当な脱水素活性があることがわかる。ZnO を担持しない Pt/Al₂O₃ の活性は、非常に小さく $k_0=8$ であることから、ZnO/Al₂O₃ の活性は Pt/Al₂O₃ に比べて約 40 倍高いことが判明した。しかしながら、ZnO は同時に高い分解活性も有しており劣化が著しいことから、アルミナの表面を ZnO で被覆するだけでは、分解反応を抑制できないことがわかった。

Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒における Pt の添加効果は、単に ZnO/Al₂O₃ の活性に Pt 単独の活性が加わるのみでなく、Pt の担持によって ZnO/Al₂O₃ の活性が促進される効果が認められた。この効果は、Pt が ZnO-Al₂O₃ 上で脱水素により生成した水素を水素分子に結合させて、系外への排出を促進する逆スピルオーバー効果と推定される。

Pt に加えて Sn を添加した Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒のイソブテン生成速度は Pt/ZnO-Al₂O₃ に比べて向上する。これは、Sn の添加によってイソブタン転化率は低下するものの、選択率が 90% 以上に大きく向上することが寄与してイソブテンの生成速度が増大するためである。また、選択率の向上にともなって活性劣化が大幅に改善され、Sn の添加は、活性と選択性を向上させ、その劣化速度を抑制する顕著な効果があることが定量的に把握された。

4-7. 参考文献

1. Sato, H., Taguchi, H., Miura, H., Sekiyu Gakkaishi, 38, (1), 34 (1995)
2. Miura, H., Sekiyu Gakkaishi, 35, (3), 226 (1992)
3. Miura, H., Syokubai, 37, (7), 572 (1996)
4. Igarashi, A., Ohta, M., Sekiyu Gakkaishi, 37, (1), 64 (1994)
5. Ohta, M., Ikeda, K., Igarashi, A., 85th CATJ Meeting Abstracts, No1B02 (2000)
6. Miura, H., PETROTECH, 19, (5), 370 (1996)

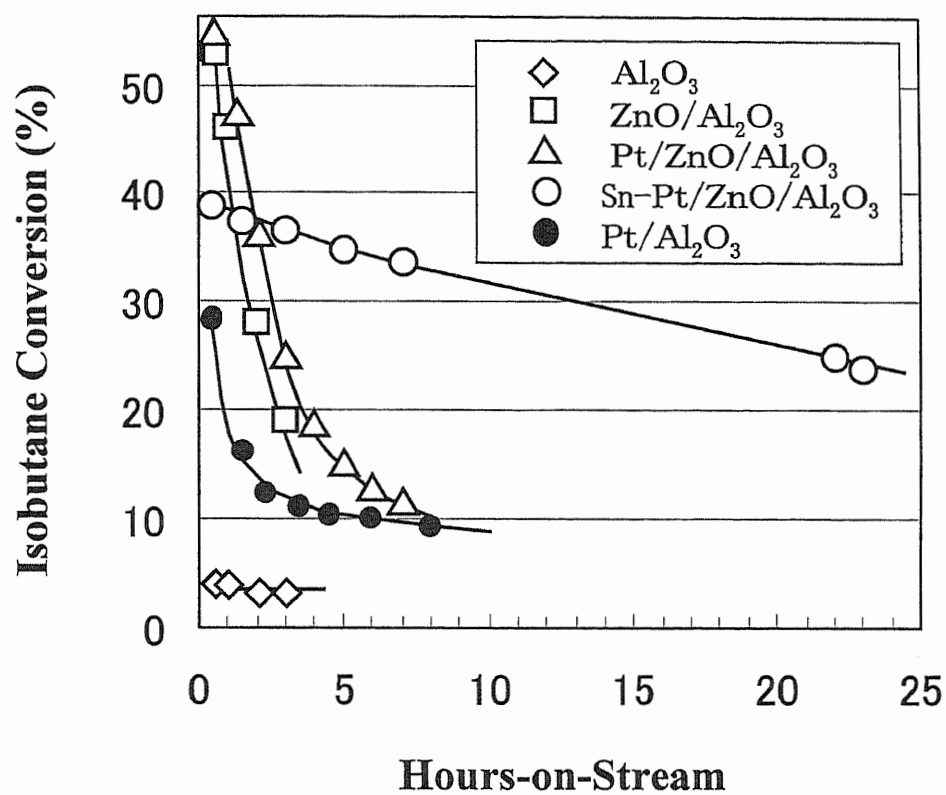


図4-1 Pt-Sn/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱水素触媒の各成分の添加がイソブタン転化率に与える影響
 反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

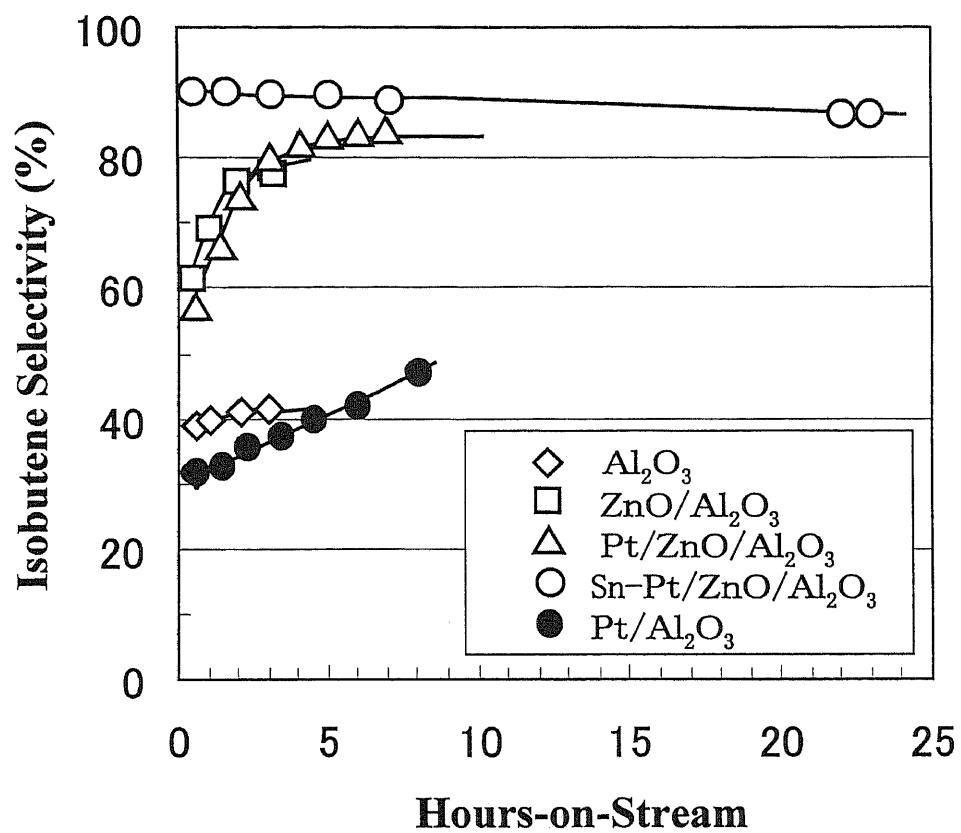


図4-2 Pt-Sn/ZnO/ Al_2O_3 系脱水素触媒の各成分の添加が
イソブタン選択率に与える影響
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h^{-1}

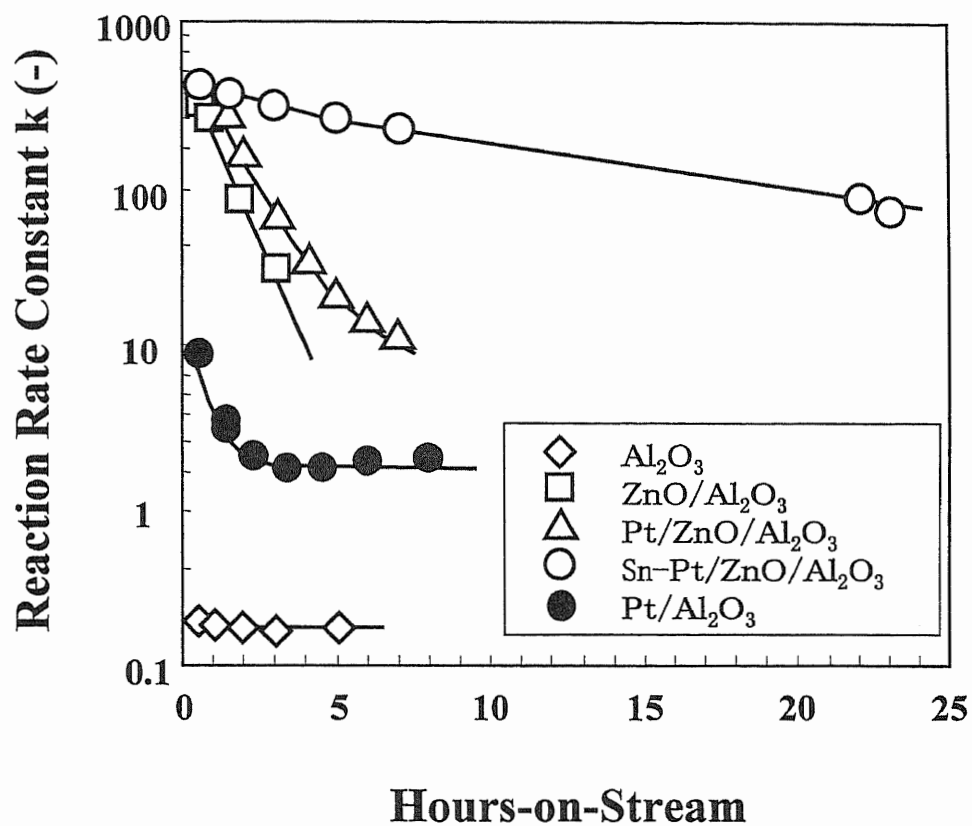


図4-3 Pt-Sn/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系脱水素触媒の各成分の添加が劣化定数に与える影響
 反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h^{-1}

第 5 章 Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の各成分量の最適化

5-1. 緒 言

Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の最適化を目的として、標準組成 (Pt(0.3%)-Sn(3.5%)/ZnO(30%)-Al₂O₃(70%)) から特定の成分の担持量のみの量を変えて (ZnO; 10~40mass%、Pt; 0.15~0.45mass%、Sn; 1.5~7mass%)、前章の触媒調製及び反応試験と同様の試験を行い、各成分の担持量が触媒性能に与える影響を、初期速度定数 k_0 、脱水素反応の選択性 S_D 、劣化速度定数 a を用いて検討した。

5-2. ZnO/Al₂O₃ 担体の ZnO 含有量の最適化

図 5-1 から図 5-3 に Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒の ZnO-Al₂O₃ 中の ZnO 含有量が触媒性能に与える影響を示す。図 5-1 において、Zn を含浸しない Sn-Pt/Al₂O₃ の初期速度定数は $k_0=82$ であり、Pt/Al₂O₃ ($k_0=8$) と比べて速度定数は大きく改善される。ZnO の担持量の増加とともに速度定数は増加して、ZnO の含有量が 30mass% で $k_0=387$ の活性を示すが、30mass% を超えると急激に低下する。この活性の低下は触媒の表面積の減少によると考えられる。30mass% の触媒の表面積は 153m²/g-Al₂O₃ であり、30mass% 以下の触媒の表面積はほぼ変化しないが、30mass% 以上の含有量では表面積が減少しており、35mass% の触媒の表面積は 136 m²/g-Al₂O₃、40mass% の触媒では 97 m²/g-Al₂O₃ に減少していた。活性の低下はほぼこの表面積の減少に対応している。図 5-2 に示したように、脱水素反応の選択性 S_D も 30mass% まで向上するがそれ以上は向上しない。また、図 5-3 の劣化速度定数 a も同様の挙動を示す。これらより、ZnO の含有量が 30mass% までの含浸は活性、選択性および劣化定数を改善するが、30mass% 以上では活性が低下するため、30mass% 付近が最適であると考えられる。

5-3. Pt 担持量の最適化

図 5-4~6 に Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒の Pt 添加量が触媒性能に与える影響を示す。また、Pt を添加しない Sn/ZnO-Al₂O₃ と ZnO-Al₂O₃ の比較のために ZnO-Al₂O₃ のプロットも示した。Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ の初期速度定数 k_0 は、Pt の添加量が 0.3mass% まで大きく影響を受ける。しかし 0.45mass% に増加させても活性は向上しない。

Pt 添加量が 0.15mass% の活性は 0.3mass% のときの 1/3 以下に低下する。さらに Pt の添加量を下げると活性はさらに減少して Pt を添加しない Sn/ZnO-Al₂O₃ の初期速度定数は $k_0=21$ である。この活性は、Sn を添加していない ZnO/Al₂O₃ 触媒の活性

$k_0=308$ と比べて $1/10$ 以下の低い活性である。Pt 添加量に対して Sn の添加量が過剰になると、Sn の $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上に析出する量が増える。この Sn のため $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 本来の脱水素活性もが低下すると考えられる。Zn と Sn の添加比は $\text{Zn}/\text{Sn}=13$ であるので、少量の Sn の析出にもかかわらず、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 本来の活性が大きく失われている。この Sn の作用は、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の特定の活性点の選択的被毒と考えられる。このような活性点としては、Pt の添加効果の結果と合わせると、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素を水素分子に結合させて反応を進行させる機能をもつサイトが考えられる。

図 5-5 の脱水素反応の選択性に対する Pt の添加量の影響をみると、選択性 S_0 はほとんど影響を受けない。また、図 5-6 の劣化速度定数に与える影響では、劣化速度は $0.3\text{mass}\%$ まではほとんど影響を受けないが、 $0.45\text{mass}\%$ ではむしろ大きくなっていることから、Pt 添加量が一定量以上になると Pt 粒子のシンタリングが促進されることが考えられる。

5-4. Sn 担持量の最適化

図 5-7～9 に Sn 添加量が触媒性能に与える影響を示す。図 5-7 において初期速度定数は Sn 添加量が $3.5\text{mass}\%$ までは増加とともに大きくなる。しかし、 $3.5\text{mass}\%$ 以上になると活性は急激に低下して $7\text{mass}\%$ では $k_0=14$ となる。これは、Sn 添加量が Pt に対して大過剰となり Pt の添加効果が消失するとともに、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性が Sn の選択的阻害を受けるために活性が大きく失われると考えられる。

図 5-8 に示した選択性も $3.5\text{mass}\%$ までは向上するが、それ以上の領域ではほとんど変化しない。また、図 5-9 に示した劣化速度定数 a も $3.5\text{mass}\%$ まで顕著に改善されるが、それ以上ではほとんど変化しない。これらから、 $3.5\text{mass}\%$ 相当の Sn 添加量が $0.3\text{mass}\%$ の Pt のバイメタル化と $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の分解活性点の被覆に必要十分になっていると考えられる。

5-5. 選択性と劣化速度の相関

図 5-10 に示すように Sn-Pt/ $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の各成分の添加量を変えたときの、脱水素反応選択性 S_0 と劣化速度定数 a の間には逆の相関が得られた。このとき、ZnO の添加量を変えても Sn の添加量を変えても相関はほぼ同一であるとともに、Pt の添加量を変えたときもほぼこの直線上にあることから、各成分の存在比に関係なく

選択性と劣化速度に一定の相関があることを示している。このことは、脱水素反応の劣化の主要因と考えられるコーク析出が、脱水素反応選択性によって一次的に整理できることを示唆していると考えられる。また、この相関から選択性が高い触媒は劣化速度が小さく、寿命の長い触媒を得るには高い選択性が必要であることがわかる。

第3章において、触媒の平均細孔径を変化させた場合の脱水素反応選択性と劣化速度の相関について逆相関が得られることを示した。平均細孔径を変化させた場合は担持成分の分散状態によって、副反応の進行が変化して脱水素反応の選択性が変化し、これによって、劣化速度が変化するものと考えられた。本章では各成分の担持量を変化させた場合の同様の相関を検討したが、やはり良好な逆相関が得られることがわかった。これらより、脱水素触媒の劣化速度は脱水素反応の選択性が高く、副反応の選択性が低いほど小さく、長寿命であることがわかった。

5-6. 結 言

Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の標準組成 (Pt (0.3%)-Sn (3.5%)/ZnO (30%)-Al₂O₃ (70%)) から、特定の成分の担持量のみの量を変えて、各成分の担持量が触媒性能に与える影響を検討した。ZnO の担持量は 30mass%まで、活性及び選択性が向上する。また劣化速度は ZnO の担持量が 30mass%以上においても小さくなる。しかしながら、30mass%以上多く担持すると活性は低下し、表面積の減少と考えられた。また、このときの脱水素反応選択性はほぼ変化せず、頭打ちであった。これより、ZnO/Al₂O₃ 複合担体における最適な ZnO の担持量は 30mass%と考えられた。

Pt 添加量がゼロである Sn (3.5%)/ZnO (30%)-Al₂O₃ (70%) の活性は、Sn を担持していない ZnO (30%)-Al₂O₃ (70%) に比べて著しく活性が低い。Pt を添加してその担持量を増やすとともに触媒性能は向上した。Sn に対して Pt 量が少ないと過剰な Sn が、ZnO/Al₂O₃ 上に析出して、ZnO/Al₂O₃ 本来の活性が大きく失われると考えられる。この Sn の作用は、ZnO/Al₂O₃ 上の特定の活性点の選択的被毒と考えられ、このような活性点としては、Pt の添加効果の結果と合わせると、ZnO/Al₂O₃ の水素を水素分子に結合させて反応を進行させる機能をもつサイトが考えられる。Pt の最適な担持量は、活性及び選択性が高く、劣化速度が最も小さい 0.3%とした。

Sn 添加量は、3.5mass%まではその増加とともに活性、選択性ともに大きくなる。

しかし、3.5mass%以上になると活性は急激に低下する。これは、Sn 添加量が Pt に対して大過剰となり Pt の添加効果が消失するとともに、ZnO/Al₂O₃の活性が Sn の選択的阻害を受けるために活性が大きく失われると考えられる。劣化定数も 3.5mass%までは大きく改善され、それ以上では変化も少ない。これらより Sn の最適な担持量は 3.5mass%であり、0.3mass%の Pt のバイメタル化と ZnO/Al₂O₃上の分解活性点の被覆に必要十分になっていると考えられる。これらより、Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃系脱水素触媒の最適な組成は、標準組成とした Sn(3.5%)-Pt(0.3%)/ZnO(30%)-Al₂O₃(70%)であることがわかった。

本章では各成分の担持量を変化させた場合の脱水素反応選択性と劣化速度の相関を検討し、第3章において、触媒の平均細孔径を変化させた場合の脱水素反応選択性と劣化速度の相関と同様の逆相関が得られることがわかった。これらより、脱水素触媒の劣化速度は脱水素反応の選択性が高く、副反応の選択性が低いほど小さく長寿命であり、触媒開発の目安として脱水素反応選択性及び分解反応や異性化反応などの副反応の選択性が利用できることを示唆するものと考えられる。

5-7. 参考文献

- 1.岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol.44, No.5, 277-285 (2001)
- 2.岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol.44, No.5, 286-292 (2001)
- 3.岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、第88回触媒討論会A講演予稿集 3E22 (2001)

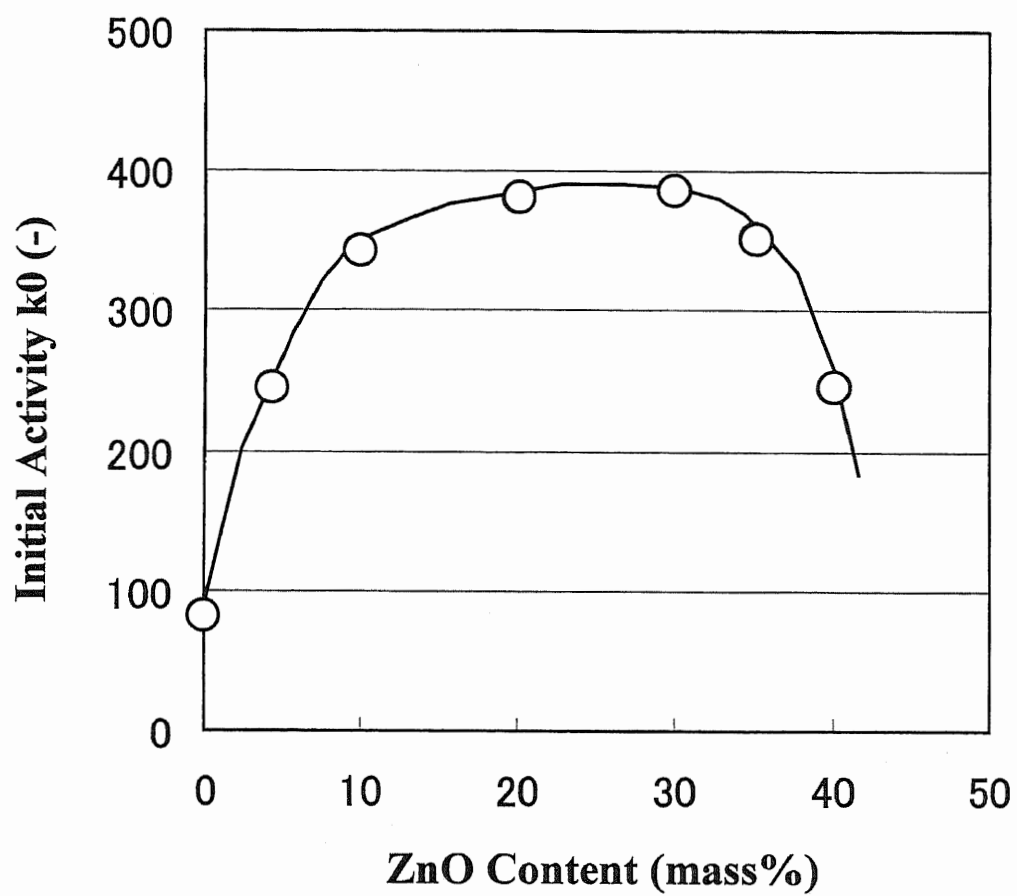


図5-1 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒のZnOの含有量が
初期活性に与える影響
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

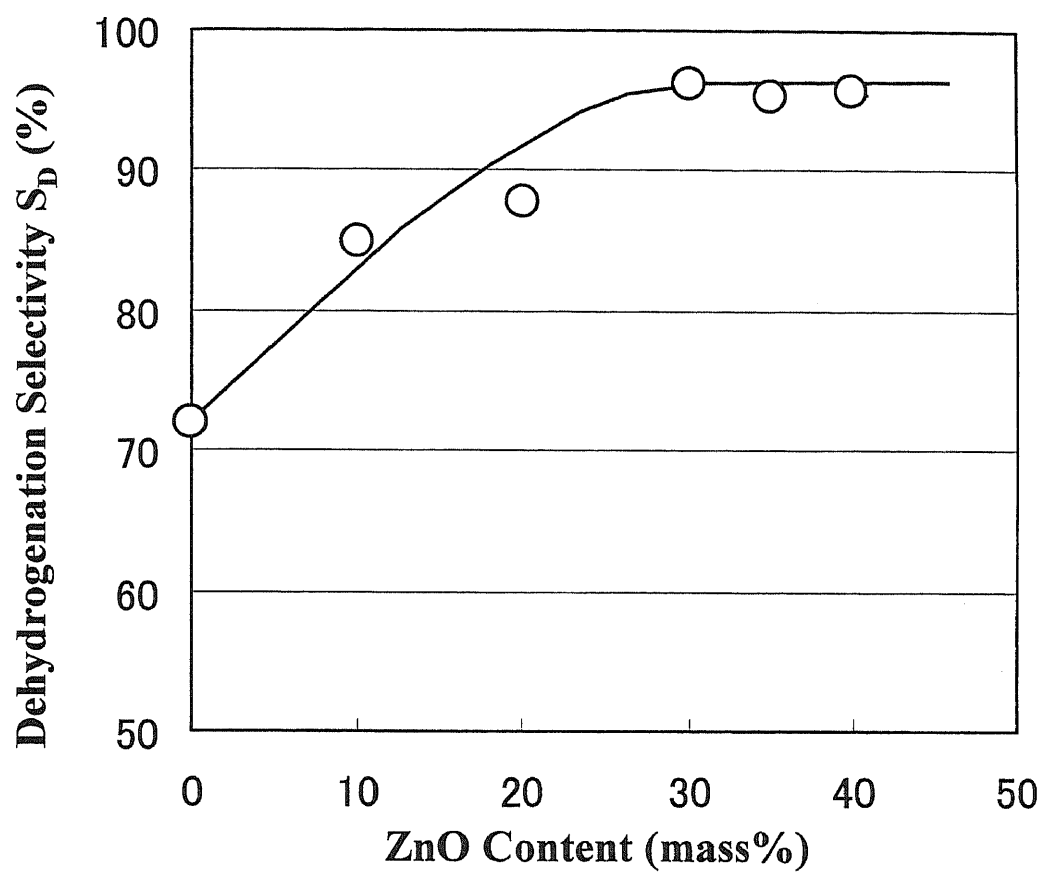


図5-2 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒のZnOの含有量が
脱水素反応の選択性 S_D に与える影響
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

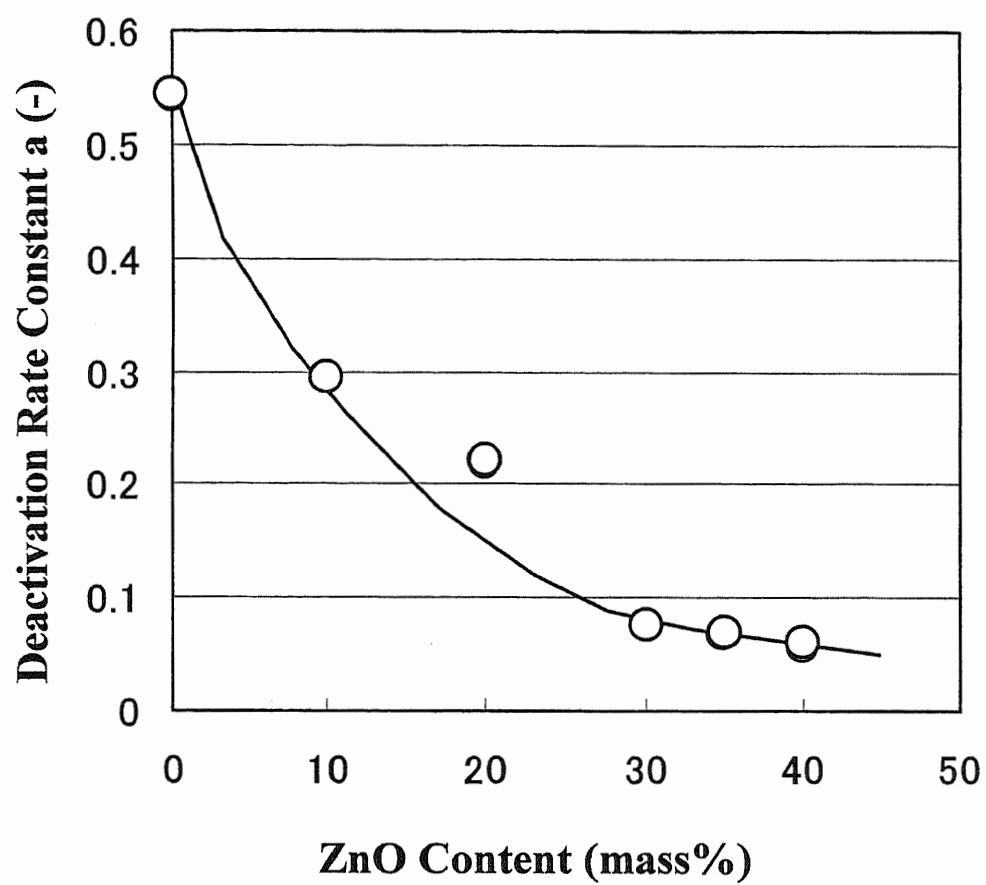


図5-3 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒のZnOの含有量が劣化定数に与える影響
 反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

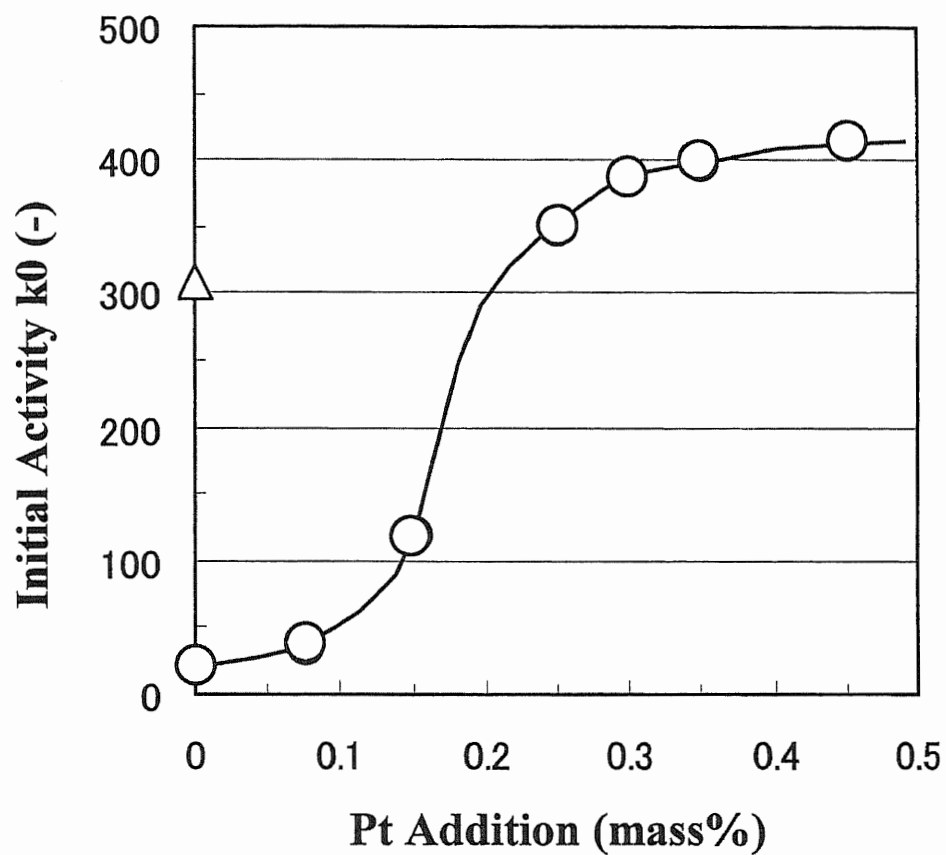


図5-4 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるPt添加量が初期活性に与える影響

反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

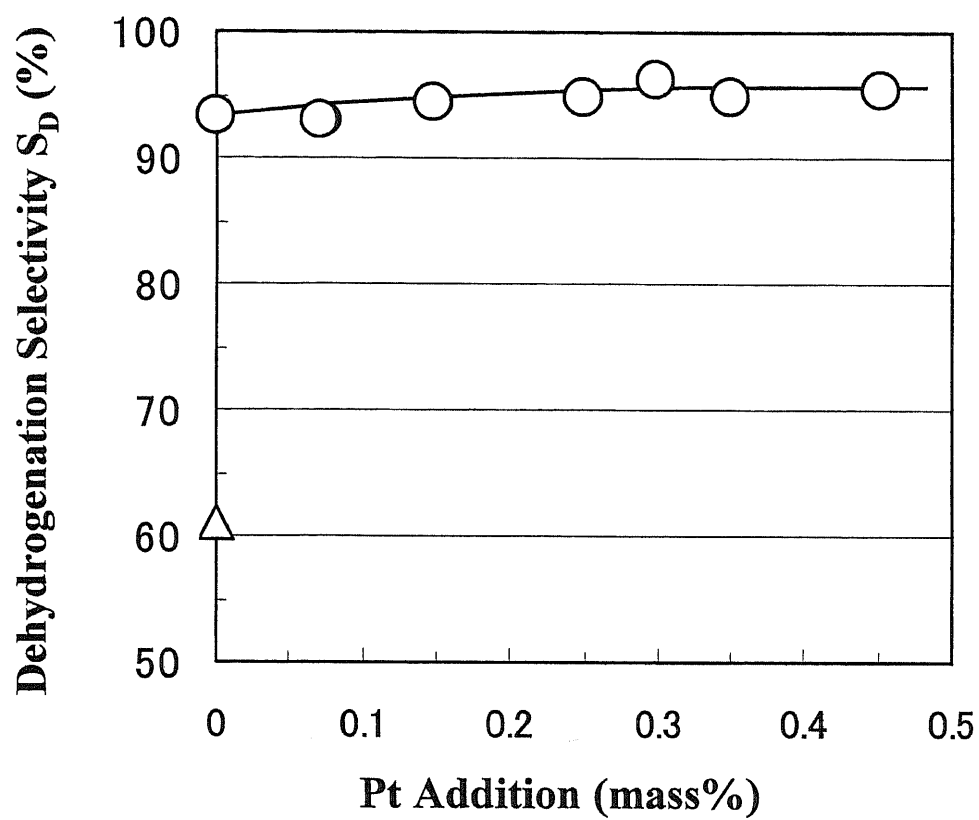


図5-5 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるPt添加量が
脱水素反応の選択率に与える影響
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹
○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

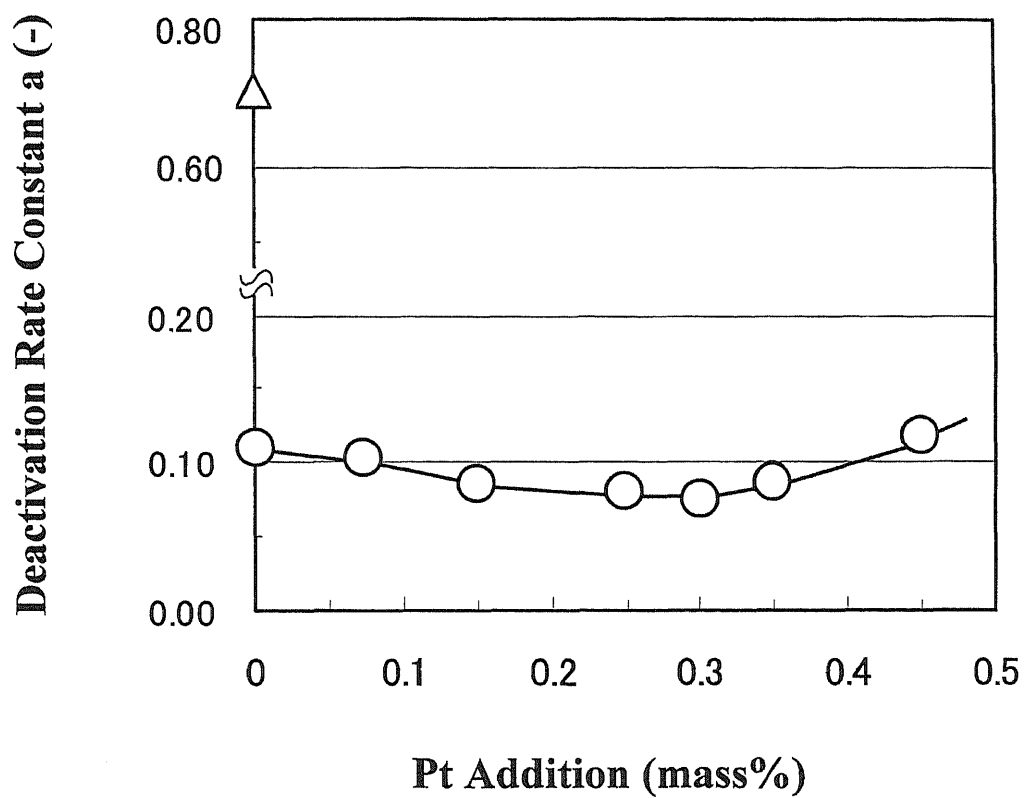


図5-6 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるPt添加量が劣化定数に与える影響

反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

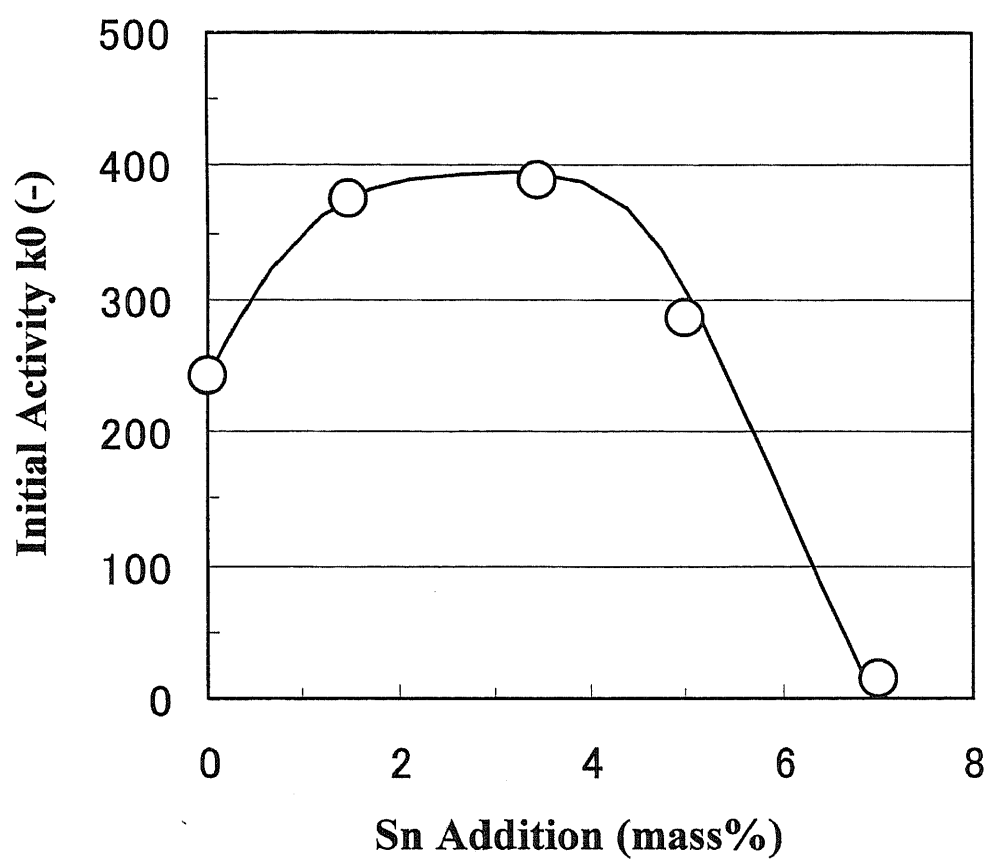


図5-7 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるSn添加量が初期活性に与える影響

反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

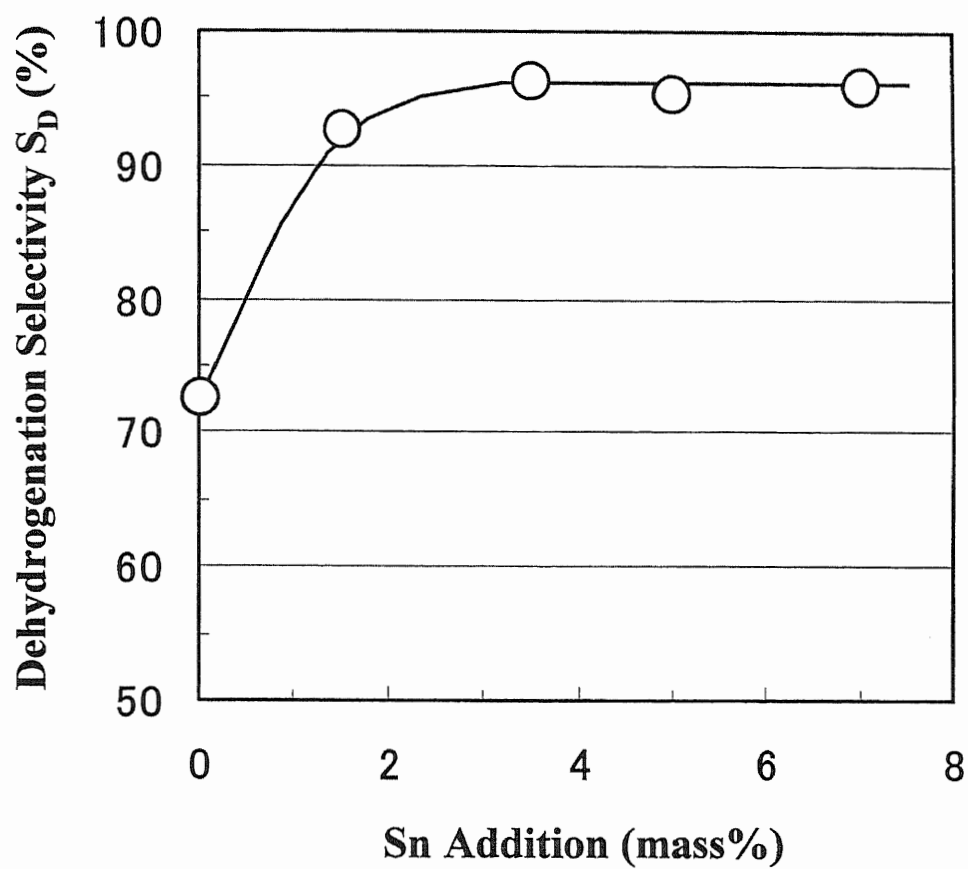


図5-8 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるSn添加量が
脱水素反応の選択率に与える影響

反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

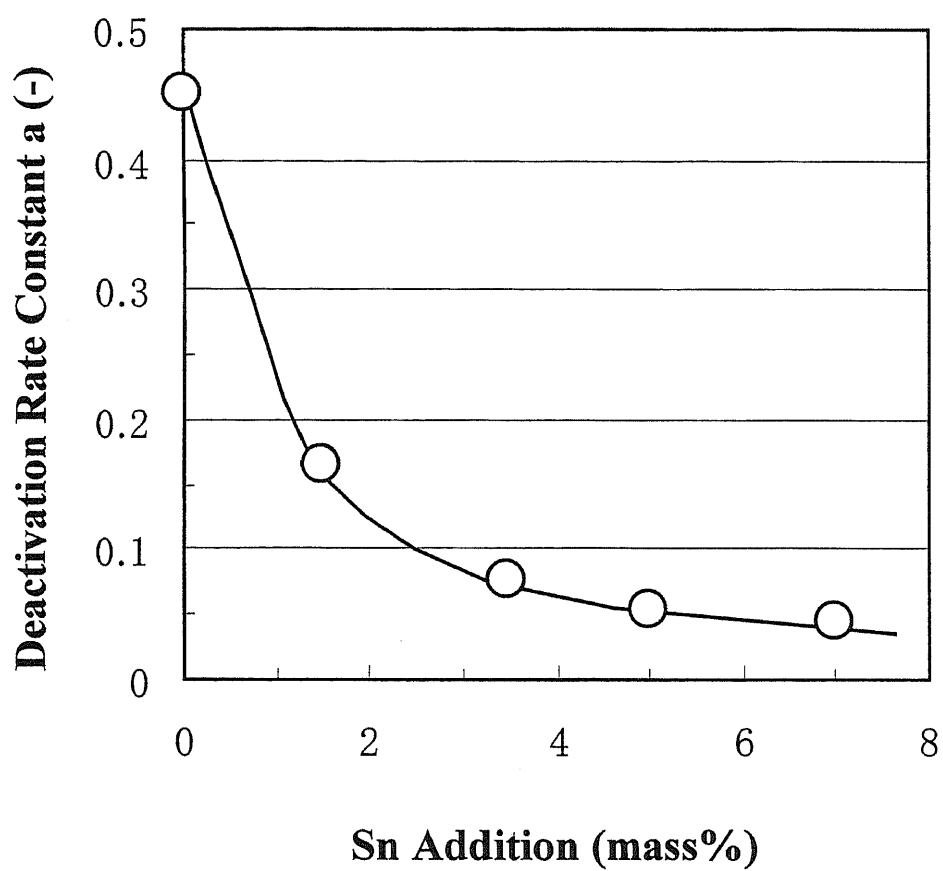


図5-9 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒におけるSn添加量が劣化定数に与える影響

反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

○ Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃ △ ZnO/Al₂O₃

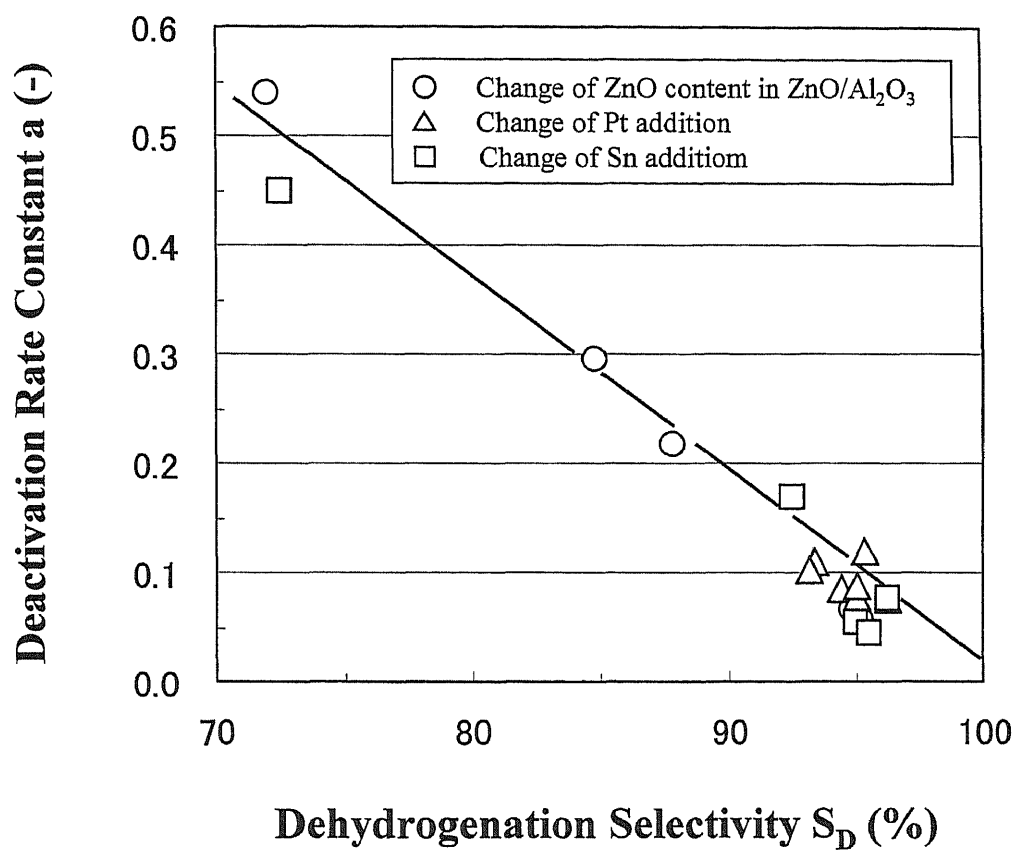


図5-10 Pt-Sn/ ZnO/Al_2O_3 系脱水素触媒の各成分量を変化させた場合
の脱水素反応の選択性 S_D と劣化定数の相関
反応条件: 833K、常圧、GHSV $500h^{-1}$

第6章 反応経路と触媒の推定モデル

6-1. 緒 言

イソブタン脱水素反応の本触媒系による反応経路を明らかにすることを目的に、標準組成触媒を用いて接触時間を変化させたときの各生成物の挙動から副反応とその反応経路を検討した。また、各成分の役割を踏まえて、本触媒の推定モデルを検討した。

6-2. イソブタン脱水素反応の反応経路

図 6-1～3 に、標準組成触媒を用いて接触時間を変化させたときのイソブテンと副生成物として検出される、メタン、プロパン、プロピレン、*n*-ブテン類の生成挙動を示す。また、Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒の副生成物中にはエタンおよびエチレンの C₂ 化合物は、反応の初期に痕跡程度が検出されるのみである。図 6-1 において、イソブテンは接触時間 0.001h ですでに 30mol%以上生成するが 0.001h 以上での増加量は少なく、生成物阻害によると考えられる頭打ちの挙動を示す。図 6-2 に示したように、プロパンとプロピレンの生成量の和がメタンの生成量とほぼ等しいことから、これらの C₁ および C₃ 生成物は C₄ 化合物の分解で生成すると考えられる。また、接触時間の増加にともなってプロパンの比率が増加してプロピレンの比率が低下することから、プロパンはプロピレンを中間体とする水素化反応で生成すると考えられる。実際の反応ガス中には接触時間 0.001h のとき 24%、0.005h のときには 28%の水素が存在している。833K で水素 28%、C₃5%、他の成分を不活性の窒素 67%として、C₃の脱水素・水素化平衡を計算すると、プロパン 3.4%、プロピレン 1.7%、水素 25.5%、窒素 69.3%の平衡組成となり、プロパンの方がプロピレンより多く存在し、水素化側に平衡が偏っていることがわかる。図 6-2 で接触時間が 0.003h 以下で短いときにプロピレンがプロパンより多く検出されることから、プロピレンが先に生成して水素化していると考えられる。

一方、*n*-ブテン類（1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテン）は、原料不純物として含まれる *n*-ブタンの脱水素とイソブテンの骨格異性化後の分子内異性化の2つのルートで生成すると考えられる。ここで、*n*-ブテンはβ位の炭素-炭素結合をもつので、β-切断による分解も考えられる。しかし、図 6-3 において接触時間の増大に対して *n*-ブテン類の比率は単調に増加しており、中間体としての挙動は見られない。また、イソブタンよりも、イソブテンの方が分解し易い¹⁾ことから

ら、イソブテンが骨格異性化する際に、メタンとプロピレンを生成する分解反応が併発していると考えられる。以上より、総括的には図 6-4 に示す反応経路で反応が進行すると考えられる。イソブテンの分解と骨格異性化の 2 つの副反応を比較すると、原料不純物の n-ブタンの脱水素生成物を含む n-ブテン類に比べて、分解反応生成物の比率が 3 倍以上高いことから、副反応としては分解反応が支配的である。

6-3. Sn-Pt /ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の推定モデル

図 6-5 に Sn-Pt /ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の推定モデルを示した。本触媒の形態は次のように推定される。適用したアルミナ担体は細孔分布がシャープに制御されているため、これを用いた Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒もシャープな細孔分布を有する。標準組成触媒の Zn 含浸量は ZnO としてアルミナの表面積を一層で被覆するのに必要な量の 1.3 倍量に相当し、アルミナの表面に Zn が均一に分散して ZnO-Al₂O₃ の複合酸化物を形成していると考えられる。また、ZnO-Al₂O₃ はアルミナ担体よりも高い分解活性をもつことからアルミナの酸点とは異なる分解活性点を有すると考えられる。ZnO-Al₂O₃ の表面上には、還元された Pt 粒子が分散しており、その上に担持される Sn は Pt とバイメタルを形成するとともに、残りの Sn は ZnO-Al₂O₃ の分解活性点を被覆して ZnO-Al₂O₃ の分解活性をも抑制していると考えられる。

イソブタンの脱水素反応は ZnO-Al₂O₃ の複合酸化物表面と白金とスズのバイメタル粒子上の両方で進行し、ZnO-Al₂O₃ の複合酸化物表面の脱水素反応は、生成した水素がバイメタル粒子を通じて系外に排出される逆スピルオーバー効果によって反応が促進されていると推定される。

6-4. 結 言

本触媒系によるイソブタンの脱水素反応と副反応の反応経路を明らかにすることを目的として、前記の各成分の役割と、標準組成触媒を用いて接触時間を変化させたときの生成物挙動を測定した結果から検討するとともに、本触媒系の反応モデルを推定した。C₁ 生成物であるメタンの生成量と C₃ 生成物であるプロパンとプロピレンの生成量の和がほぼ等しいこと、及び反応条件における平衡計算結果において C₃ 生成物の平衡は水素化側に偏っていることなどから、イソブタンはイソブテンに脱水素された後に、イソブテンの一部が骨格異性化を起こして n-ブテンに転

化するとともに、分解してメタンとプロピレンが生成し、平衡が水素化に偏っていることから水素化されてプロパンに転化すると考えられた。これらの副反応の中では分解反応が支配的であるが、主要な劣化要因であるコーキングの原因物質は主として生成したブタジエンに起因していると考えられた。さらに、Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃系脱水素触媒の推定モデルを検討した。アルミナ担体の表面は酸化亜鉛でほぼ被覆されており、酸化亜鉛の多くの部分は酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物を形成していると考えられる。この上に白金とスズのバイメタル粒子が担持されており、イソブタンの脱水素反応は酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物表面及び残留している酸化亜鉛表面と白金とスズのバイメタル粒子上の両方で進行し、脱水素された水素がバイメタル粒子を通じて系外に排出される逆スピルオーバー効果によって反応が促進されていると推定される。

《文献》

- 1) ”触媒工業化学“, 第8巻, 朝倉書店, p. 71 (1971)

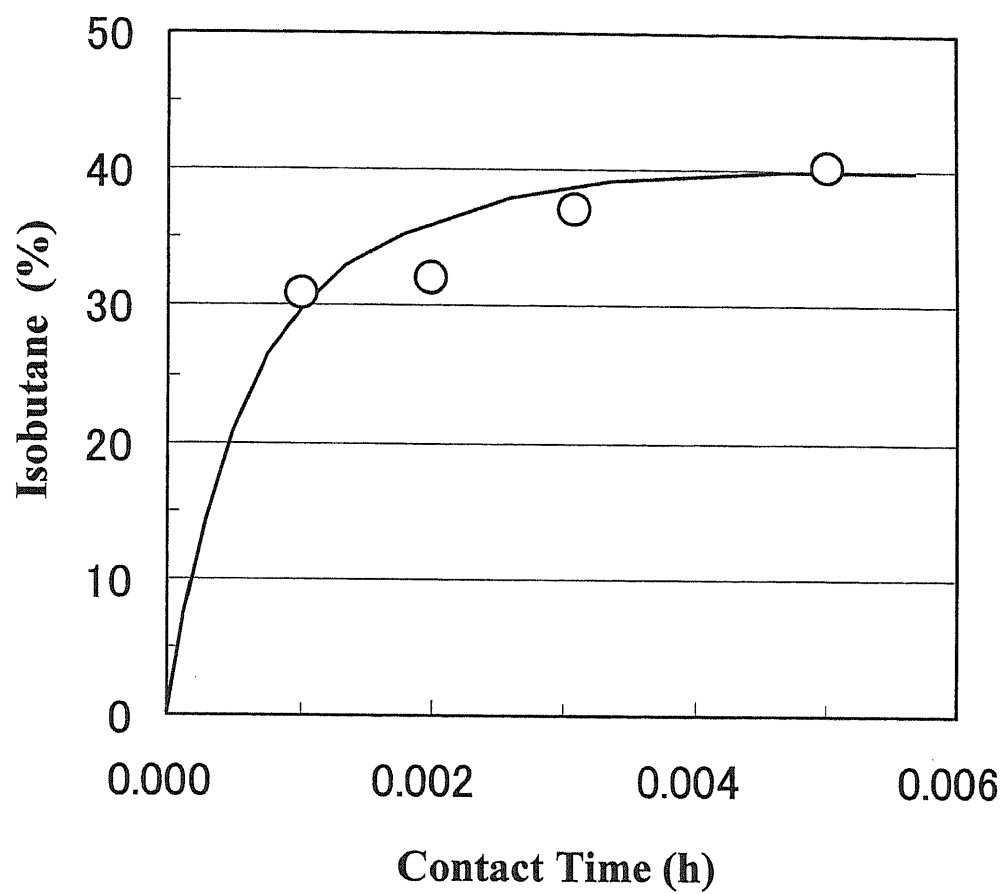


図6-1 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒を用いたイソブタン脱水素反応
における生成物中のイソブタン濃度の接触時間依存性
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

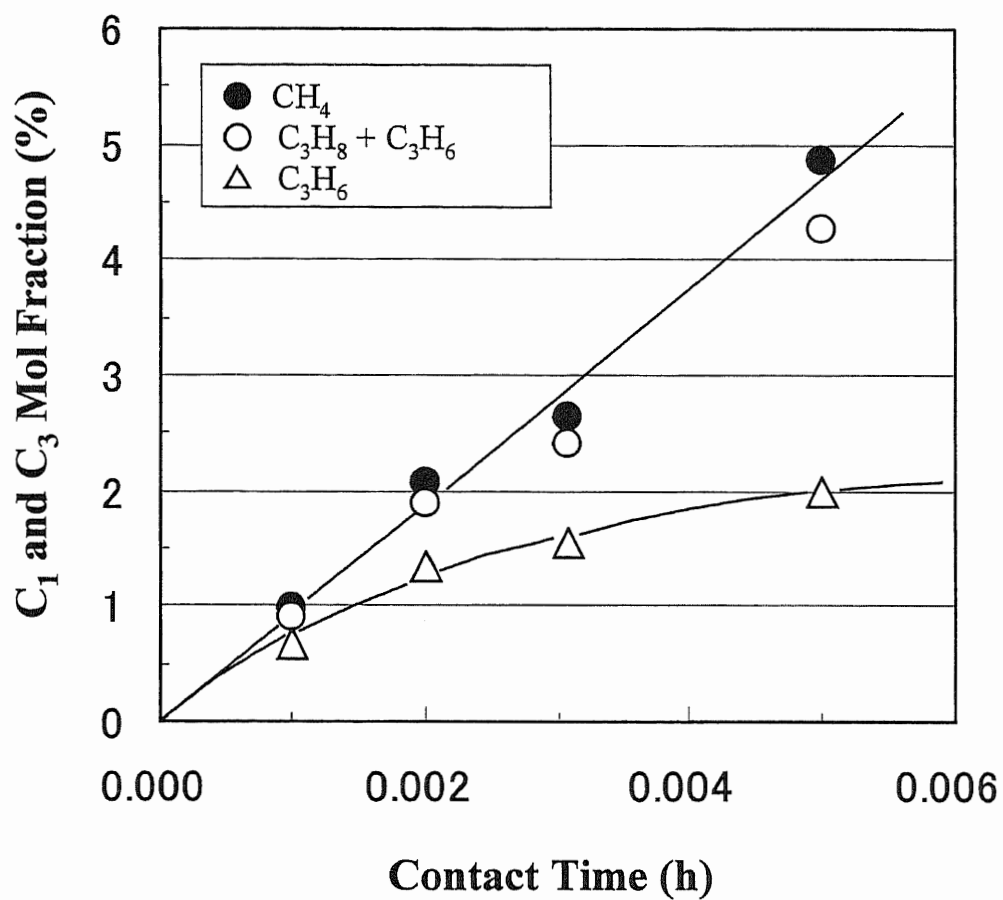


図6-2 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒を用いたイソブタン脱水素反応における生成物中のメタン及びプロパン、プロピレンの濃度の接触時間依存性
反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

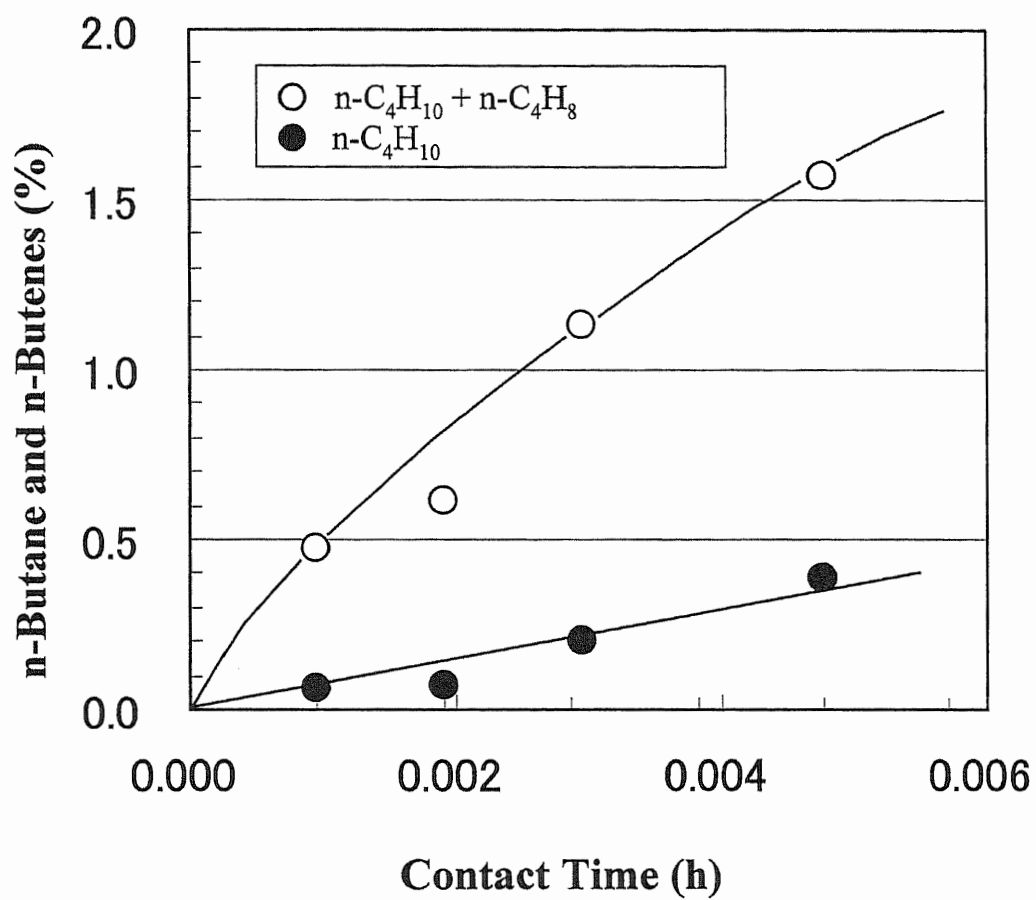


図6-3 Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃系脱水素触媒を用いたイソブタン脱水素反応
 における生成物中のn-ブタン及びn-ブテン類の濃度の接触時間
 依存性
 反応条件: 833K、常圧、GHSV 500h⁻¹

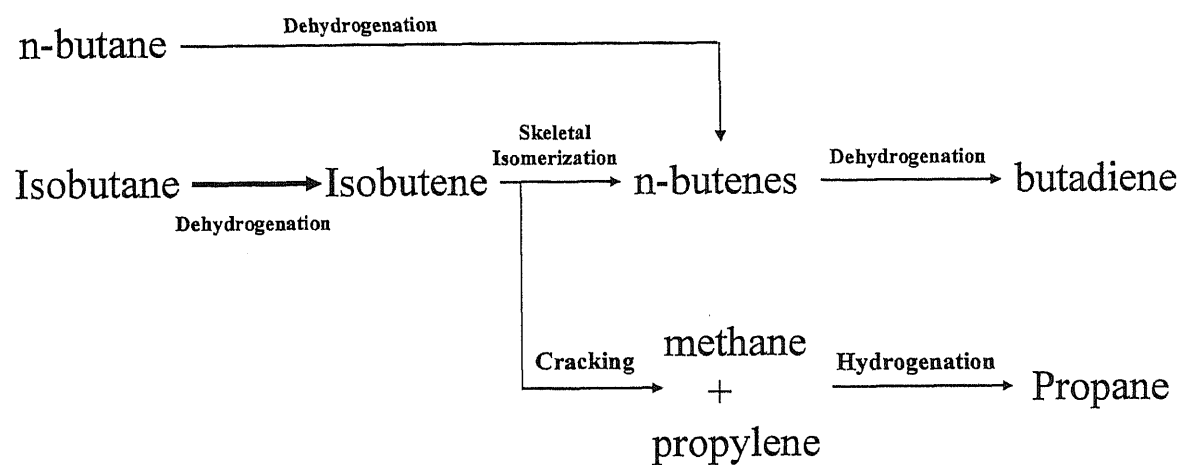


図 6-4 Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ 系脱水素触媒を用いたイソブタン脱水素反応と副反応の反応経路

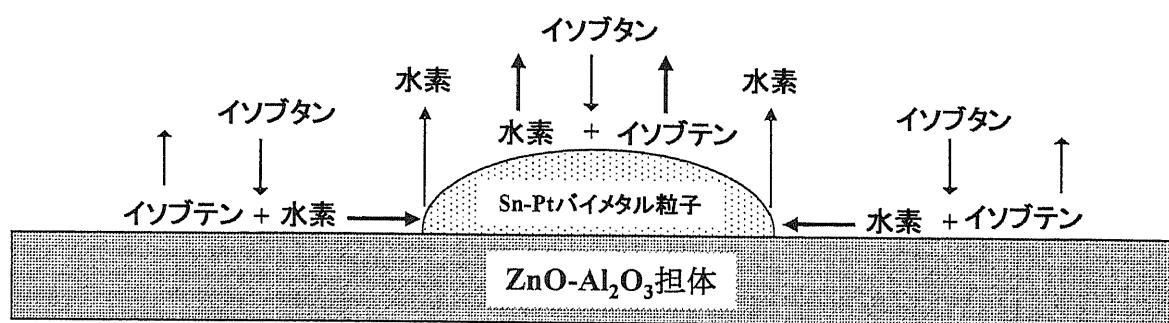


図6-5 Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃系脱水素触媒の推定モデル

第 7 章 スピネル型均一多孔質複合担体

7-1. 緒 言

これまでに、細孔分布をシャープに制御したアルミナ担体を用いると、その表面積を一層で被覆するときの理論量の 1.3~1.8 倍の多量の ZnO を含浸しても、アルミナ担体の細孔分布を維持し、酸化亜鉛の分散が良好な ZnO·Al₂O₃ 複合担体を調製することができることがわかった。また、イソブタンの脱水素反応は 500℃ 以上の高温を要する反応であり、触媒自体の耐熱安定性が重要と考えられる。アルミナは 2 価金属とスピネル型結晶構造を形成し、スピネル型複合酸化物は酸点を持たず、金属種が規則的に分散した材料であると同時に、優れた耐熱安定性を有する。これより、ZnO·Al₂O₃ 複合担体の高温熱処理によってスピネル化することを検討するとともに、酸化亜鉛以外の金属種についても均一な多孔質のスピネル材料の調製が可能かどうかを検討した。

7-2. スピネル型複合酸化物

図 7-1 にスピネル型複合酸化物の構造を示す。スピネル型複合酸化物は、AB₂O₄ (A および B は金属元素を表す。) の組成をもつ複合酸化物の代表的な結晶構造である。スピネル構造材料は酸化物イオンの最密充填構造のために熱的に非常に安定であるとともに、金属種が高度に分散した酸化物の結晶構造を有することから、優れた触媒材料に成り得る材料と考えられる。

AB₂O₄ の B 原子が Al の場合の A 原子は Mg, Cu, Mn, Co, Ni, Zn 等の 2 価金属である¹⁾。スピネル構造材料は比較的高い温度領域でも安定なため、主として耐熱性材料として用いられている²⁾。しかしながら、スピネル化合物の生成に高温が必要なことから高表面積の維持が困難なため、高表面積をもつ材料の調製に多くの方法が提案されている³⁾⁴⁾⁵⁾。また、触媒として利用する際には、その細孔分布を制御できることが好ましいと考えられるが、10nm 程度のメソ孔で十分に均一な細孔分布に制御されたスピネル化合物の調製方法は未だ報告されていない。

7-3. 均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の調製

前駆体として用いる γ-アルミナには pH スイング法でスイングを 3 回行って細孔分布を制御したアルミナ担体を用いた。前駆体の γ-アルミナに金属種 (M) を硝酸塩水溶液で 6.6 mmol/g-Al₂O₃ 含浸した。この含浸量は、前章までに調製した

ZnO-Al₂O₃ 複合担体の最適化された ZnO/Al₂O₃=30/70 の組成における金属モル組成と等しい。含浸後の成形体は 393K (120℃) で 3 時間乾燥後、空気雰囲気下で 1073K、170h 焼成して MA₂O₄ 系均一多孔質スピネル構造材料を調製した。同様に金属種として異なる 2 種類の金属 M 及び M' を用いた MM' Al₄O₈ 系の調製は、上記の操作の含浸を 3.3(mmol/g- Al₂O₃)の金属種(M)と 3.3(mmol/g- Al₂O₃)の金属種(M')の硝酸塩の混合水溶液で行って調製した。同様に、M、M'、M'' の各金属種の濃度が 2.2(mmol/g- Al₂O₃)の混合硝酸塩水溶液の含浸で MM' M'' Al₆O₁₂ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物材料を調製した。また、細孔分布を制御しない通常の沈殿法で調製された γ-アルミナ担体を前駆体に用いたサンプルを、ZnAl₂O₄ 系材料と同様の方法で調製した。この際、Zn の含浸は、単位表面積当たりの含浸量を等しくして行った。

7-4. ZnAl₂O₄ 系スピネル型構造の生成

図 7-2 に前駆体アルミナ担体と酸化亜鉛を含浸して、乾燥後に 627K (400℃) で空気焼成したサンプルの細孔分布の比較を示す。また図 7-3 に、このサンプルの X 線回折結果を示す。627K で焼成したサンプルでは γ-アルミナの回折ピークと ZnO の一部の回折ピークが主として観察される。Zn の含浸量は ZnO としてアルミナ前駆体の表面積を一層被覆するのに必要な量の約 1.5 倍の量に相当している。第 2 章に示したように、図 7-2 の細孔分布の比較において、含浸焼成後もシャープな細孔分布を維持していること、及び細孔容積の減少量が含浸した酸化亜鉛による理論量とほぼ一致することから、ほとんどの Zn はアルミナ表面に良好に分散していると考えられる。これらの分散した Zn による薄層の ZnO は、回折ピークを与えないと考えられる。図 7-3 では酸化亜鉛のピークが観察されているが、この酸化亜鉛は成形時に形成されたマクロ孔に局在化した酸化亜鉛に起因するものと考えられる。

図 7-4 に 973K で焼成したときの X 線回折パターンの経時変化を示す。3h の焼成ですでに ZnAl₂O₄ スピネルの回折ピークが観察され始めている。しかし、ブロードなピークなので、スピネル構造の生成は十分ではない。焼成時間を長くするとスピネルの回折ピークはシャープに立ち上がってくることから、スピネル構造の生成が進んでいることがわかる。しかし、100h と 170h(7days) の長時間焼成を行った場合でも、十分にシャープではなく、ほぼ等しい回折ピークを与えることから、973K

(700℃) の焼成温度ではスピネル構造の生成速度は遅く、少量の ZnO のピークは焼成時間を長くしても、ほとんど変化しない。マクロ孔に偏在する ZnO はアルミナとの反応が困難なためにスピネル構造の生成に関与しにくいためと考えられる。

図 7-5 に 1073K で焼成したときの経時変化を示した。3h ですでに ZnAl_2O_4 スピネル構造の回折ピークが明瞭に観察される。48 時間以上焼成したサンプルでは、スピネルの回折ピークの強度の変化は少なく、回折ピークの形状は、48h のサンプルに比べて、100h の焼成サンプルの方がシャープな形状であり、170h 焼成してもほとんどその形状は変化しない。これらから 1073K での約 100 h の焼成でスピネルの生成がほぼ終了していると考えられる。この時点で、初期に観察された ZnO の回折ピークは若干小さくなるものの、ほとんどそのまま残留している。

上記より、673K で焼成した場合の X 線回折ではマクロ孔などに偏在して担持された ZnO とアルミナの回折ピークが観察され、スピネル構造は観察されないが、973K と 1073K の焼成温度では ZnAl_2O_4 スピネル構造が除々に生成していることがわかった。このとき、マクロ孔などに偏在して担持された ZnO の回折ピークは変化せず、スピネル構造の回折ピークが出現することは、アルミナ上に分散した Zn が徐々にスピネル構造を生成していると考えられる。

7-5. 前駆体アルミナ担体と均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の細孔分布

図 7-6 に細孔を制御した前駆体アルミナから調製した ZnAl_2O_4 系均一多孔質スピネル構造材料とその前駆体の細孔分布を示す。調製されたスピネル材料の細孔分布は、前駆体のシャープな形状を維持している。平均細孔径は前駆体より約 3nm 大きい 12.6nm である。細孔容積も $0.62\text{ml/g-Al}_2\text{O}_3$ で、前駆体のアルミナの細孔容積をほぼ維持している。表面積は $128\text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ に相当する $83\text{ m}^2/\text{g}$ を有する。前駆体アルミナの表面積 $197\text{ m}^2/\text{g}$ と比較すると減少している。これは、5~10nm の小さな細孔が、これらを形成している微細なアルミナ結晶の焼結によってなくなるためと考えられる。しかしながら、高温で長時間焼成されたにもかかわらず $128\text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ の高い表面積を維持している。

図 7-7 に細孔が制御されていないブロードな細孔分布をもつ前駆体とそれを用いてスピネルを生成させたサンプルの細孔分布を示す。この前駆体は表面積 $156\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.59ml/g 、平均細孔径 11.1nm である。調製されたサンプルの表

面積は、 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ で $128 \text{ m}^2/\text{g}-\text{Al}_2\text{O}_3$ に相当する値であり、表面積の減少率はシャープな前駆体と同程度である。細孔容積もほぼ前駆体の値を維持している。

図 7-8 にこれら 2 つの前駆体を用いて ZnAl_2O_4 スピネルを生成させたサンプルの X 線回折パターンを示す。細孔が制御された前駆体のサンプルではスピネル構造の回折ピークが圧倒的であり、 ZnO のメインピークはスピネルの回折ピークのショルダーとして観察される。 $2\theta = 34.5^\circ$ の ZnO 単独のピーク強度はわずか 100 counts/s であり、ほとんどの Zn がスピネル構造で存在していると考えられる。一方、細孔を制御していない前駆体のサンプルでは、 ZnAl_2O_4 スピネルの回折ピークと同程度の強度で ZnO の回折ピークが顕著に観察される。このサンプルの $2\theta = 34.5^\circ$ のピーク強度は 800 counts/s であるので、残留 ZnO のピーク強度に 8 倍の違いがあることがわかる。これは、細孔が制御された前駆体では、 Zn がほぼ一層で均一に分散しているため、固相拡散が容易であるのに対して、細孔が制御されていない前駆体では、多量の Zn の均一な分散が困難なために ZnO が多く残留すると考えられる。このように、表面を被覆するのに必要な多量の金属種を均一に含浸させてスピネル構造を生成させるためには、前駆体アルミナの細孔制御が重要であると考えられる。

以上より、 12.6 nm の平均細孔径付近にほとんどの細孔が集中したシャープな細孔分布を有する ZnAl_2O_4 系均一多孔質スピネル (UPS) 構造材料を調製することができた。

7-6. 各種の 2 価金属種を用いた均一多孔質スピネル型複合酸化物

(1) MAl_2O_4 系均一多孔質スピネル型複合酸化物

Zn 以外の他の 2 価金属種 M について、均一多孔質スピネル構造材料の調製を試みた。図 7-9~12 に Zn に代えて Mg , Co , Cu , Ni を用いて調製した MAl_2O_4 系スピネル構造材料の X 線回折パターンとそれらの細孔分布を示す。 MgAl_2O_4 系、 CoAl_2O_4 系、 CuAl_2O_4 系では MgO 、 CoO 、 CuO に帰属されるピークは観察されなかった。 NiAl_2O_4 系では、 NiO に帰属される回折ピークが若干検出された。これらの酸化物が薄層で残留している場合は回折ピークを示さないと考えられるので、そのような部分ではスピネル層の上に酸化物層が残留していると考えられる。しかし、各金属の含浸量は前駆体アルミナの表面を何層にも被覆する量は含浸されていないので、大部分の

金属はアルミナ上に均一に分散してスピネルを生成していると考えられる。また、いずれのサンプルもシャープな細孔分布を維持していることから、Zn 以外の金属種でも細孔が制御された前駆体を用いて均一多孔質スピネル構造材料を調製することが可能であることが確認された。

(2) $MM'Al_4O_8$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物

2 種類の 2 価金属を同時に含浸して、 $MM'Al_4O_8$ 系の均一多孔質スピネル構造材料の調製を試みた。図 7-13~16 に $MgCoAl_4O_8$ 系、 $MgNiAl_4O_8$ 系、 $CuZnAl_4O_8$ 系、 $CuCoAl_4O_8$ 系スピネル構造材料の X 線回折パターンとそれらの細孔分布を示す。 $MgCoAl_4O_8$ 系、 $CuZnAl_4O_8$ 系、 $CuCoAl_4O_8$ 系では含浸した金属種とアルミナのスピネル構造の回折ピークのみが得られ、 MgO 、 CoO 、 CuO 、 ZnO に帰属されるピークは観察されなかった。 $MgNiAl_4O_8$ 系については、 NiO の回折ピークが若干検出された。また、細孔分布はいずれのサンプルも十分にシャープな形状を維持している。以上より、2 種類の金属を用いた $MM'Al_4O_8$ 系においても均一多孔質スピネル構造材料の調製が可能である。

(3) $MM'M''Al_6O_{12}$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物

3 種類の 2 価金属を同時に含浸して、 $MM'M''Al_6O_{12}$ 系の均一多孔質スピネル構造材料の調製を試みた。図 7-17~18 に $MgNiCoAl_6O_{12}$ 系、 $CuZnCoAl_6O_{12}$ 系のスピネル構造材料の X 線回折パターンとそれらの細孔分布を示す。 $CuZnCoAl_6O_{12}$ 系では含浸した金属種とアルミナのスピネル構造の回折ピークのみが得られ、 CuO 、 ZnO 、 CoO に帰属されるピークは観察されない。 $MgNiCoAl_6O_{12}$ 系では NiO が若干検出された。細孔分布はいずれのサンプルもシャープな形状を維持している。以上より、3 種類の金属を用いた $MM'M''Al_6O_{12}$ 系においても均一多孔質スピネル構造材料の調製が可能である。

7-7. 均一多孔質スピネル型複合複合酸化物担体の物理性状

表 7-1 に調製した均一多孔質スピネル材料の物理性状を示す。 Mg 、 Ni を含むスピネル構造材の表面積は $200 \text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 程度あり、前駆体アルミナの表面積とほぼ変わらない値を維持する。 $CuCoAl_4O_8$ の表面積は一番小さく $76 \text{ m}^2/\text{g}$ であるが、この値は $114 \text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ に相当する。いずれの均一多孔質スピネル構造材料も高温で長時

間の焼成にもかかわらず、比較的高い表面積を維持していることが確認される。細孔容積はすべての UPS において、前駆体アルミナの $0.65\text{ml/g-Al}_2\text{O}_3$ の値に近い値を維持している。平均細孔径は、メソ孔領域の $10.6\sim 15.6\text{nm}$ を有している。 MAl_2O_4 系 UPS の平均細孔径において、Ni、Mg を含む UPS の細孔径は 11nm 程度で小さく、Cu を含む UPS の細孔径が最も大きく 15nm 程度であった。Zn、Co を含む UPS の細孔径は $12\sim 13\text{nm}$ でこれらの中間の値を有していた。これらの傾向は $\text{MM}'\text{Al}_4\text{O}_8$ 系、 $\text{MM}'\text{M}'\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 系においても同様であった。

スピネル構造は、優れた耐熱性ととも金属酸化物の規則正しい配列による活性種の高分散状態を実現する。また、メソ領域の均一な細孔を有することは、これらの材料に他の成分を担持して触媒調製する際には均一な活性点の形成に寄与し、反応の際には円滑な物質拡散に寄与すると考えられる。したがって、これら均一多孔質スピネル構造材料は特に触媒として有望と考えられる。

7-8. 均一多孔質スピネル型複合担体の推定モデル

図 7-19 に前駆体アルミナの 2 次粒子に ZnO が含浸された状態 (a) と高温焼成によって、その表面にスピネル構造が生成した 2 次粒子 (b) の推定モデルを示す。前駆体の 2 次粒子は硝酸亜鉛の含浸後の焼成によって、ZnO あるいは酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物で被覆された状態になると考えられる。その後、高温での更なる焼成によって、表面の亜鉛とアルミナの複合酸化物層はスピネル型構造へ変化するものと考えられる。スピネル構造はこれらの 2 次粒子の表面に生成して細孔の表面を形成していると考えられる。

7-9. 結 言

細孔を制御したシャープな細孔分布を有する均一多孔質スピネル構造材料 (UPS) を調製することができた。表面を被覆するのに必要な多量の金属種を均一に含浸させてスピネル構造を生成されるためには、前駆体アルミナの細孔制御が重要であると考えられた。この触媒材料は細孔分布が制御された γ -アルミナ前駆体の表面に、金属種を含浸、焼成することで簡便に調製することが可能である。

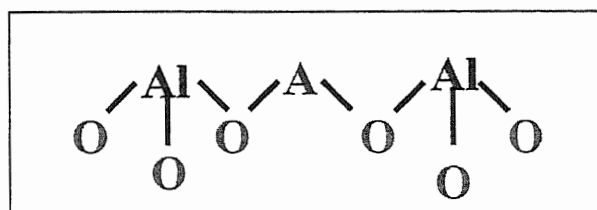
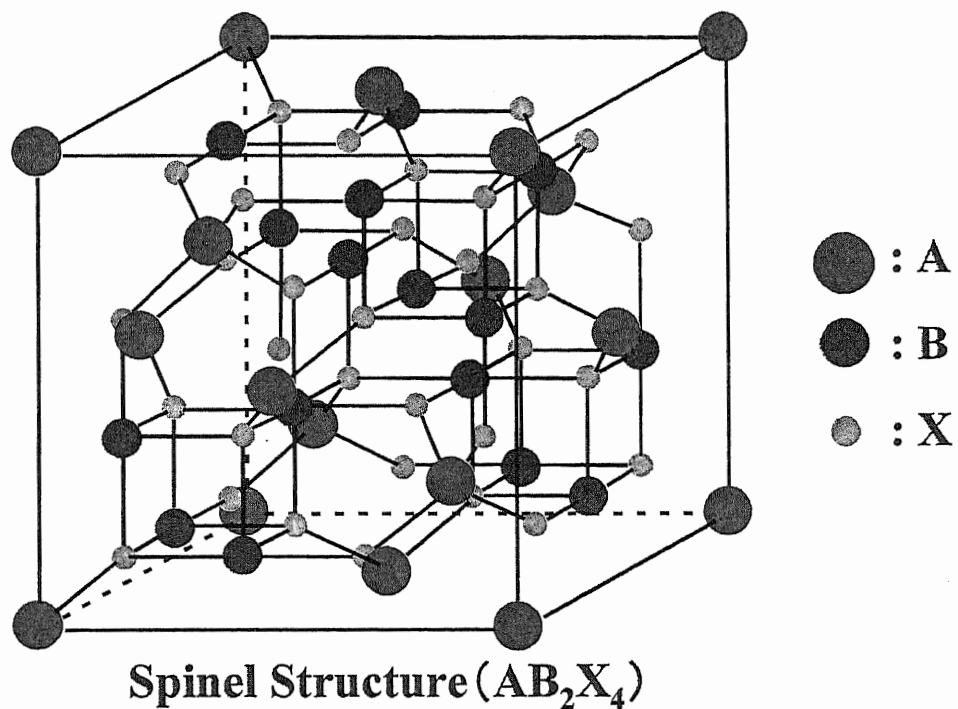
また、亜鉛以外の金属種について、 MgAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 CuAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 への適用を試みたところ、若干の NiO が観察された以外は全てスピネル構造の回折ピークのみが得られ、含浸した金属のほぼ全量がスピネル構造で存在していると考え

えられた。また、2種類の金属種の含浸による $\text{MM}'\text{Al}_4\text{O}_8$ 系、3種類の金属種による $\text{MM}'\text{M}''\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 系への適用も可能であることがわかった。平均細孔径が 9.3nm のアルミナ前駆体を用いたこれらのサンプルの平均細孔径は 10~16nm 程度であり、そのほとんどの細孔が平均細孔径付近に集中しているシャープな細孔分布を維持していた。これより、メソ領域の細孔が平均細孔径付近に集中した均一な細孔を有する多孔質スピネル構造材料を調製することができた。

これらの材料は、高温、長時間の焼成にもかかわらずシャープな細孔分布を維持しており、高い表面積と大きな細孔容積を有している。したがって、これらの均一多孔質スピネル構造材料は、高温反应用の新規な触媒材料として有用と考えられる。

7-10. 参考文献

1. M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, Mater. Res. Bull., 35 (2000) p.109
2. G.Aguilar-Rios et al., Appl. Catal., A:General 127 (1995) p.65
3. M.A.Valenzuela et al, Appl. Catal., A:General 148 (1997) p.315
4. R.H.Fischer, US Patent 4,081,408 (1978), to Mobil Oil Corporation
5. G.B.Carrier, US Patent 4,256,722(1981), to Corning Glass Works Corporation
6. R.H.Fischer, US Patent 4,081,408(1978), to Mobil Oil Corporation



Advantage

- Highly dispersed metal oxides
- Excellent thermal stability
- Excellent mechanical strength

Disadvantage

- Low surface area
by high temperature Calcination
- Low porosity

図7-1 スピネル型複合酸化物の構造と特徴

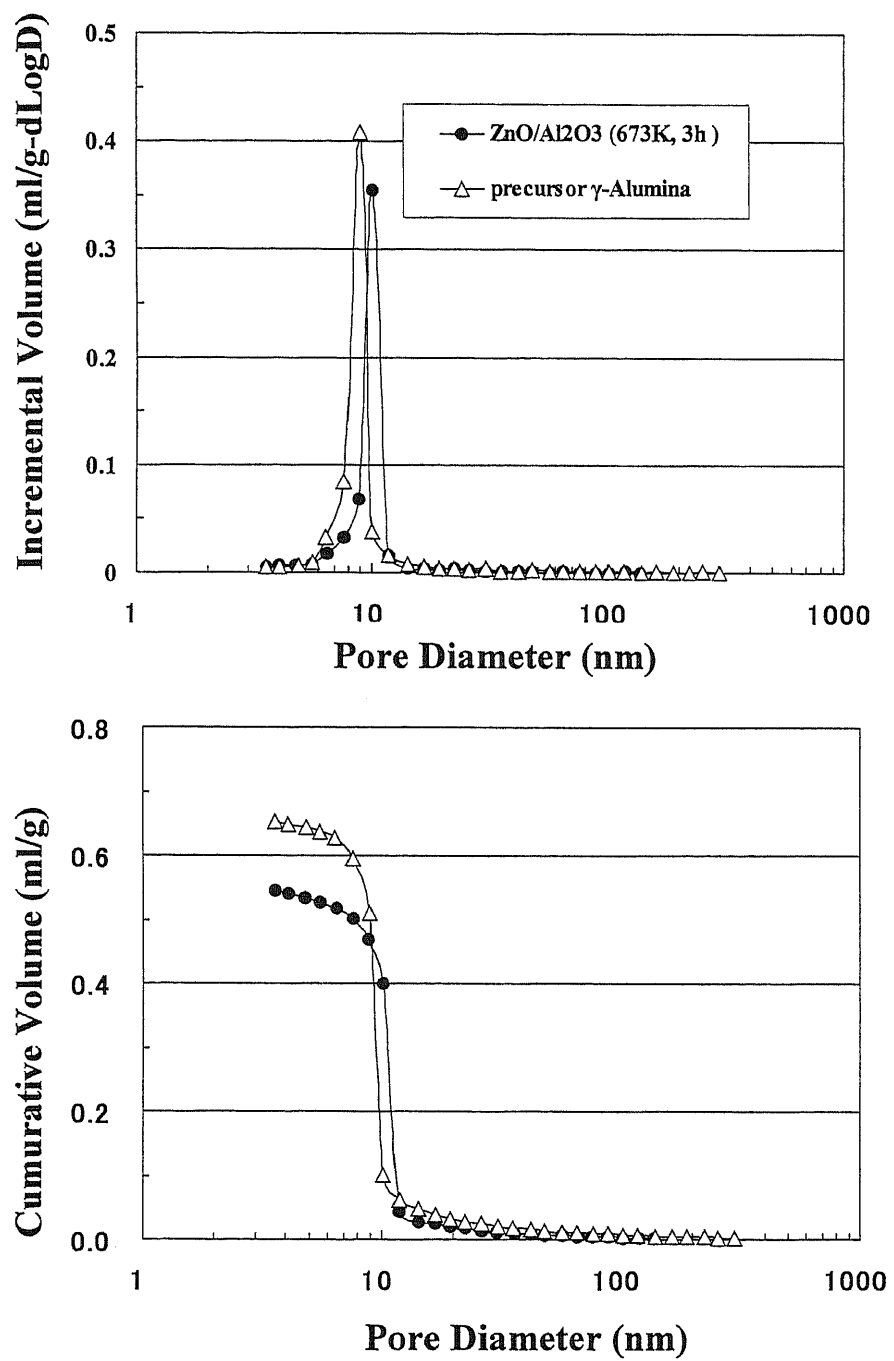


図7-2 前駆体アルミナ担体とZnO/Al₂O₃複合担体 (673K、3時間焼成)の細孔分布

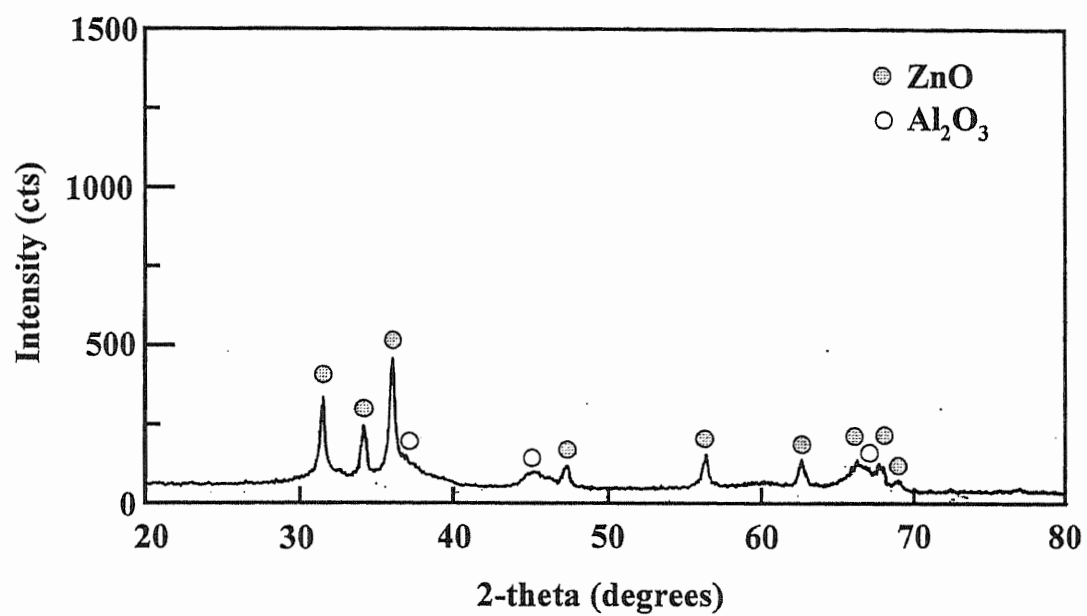


図7-3 ZnO/Al₂O₃複合担体のXRD回折パターン (673K、3時間焼成)

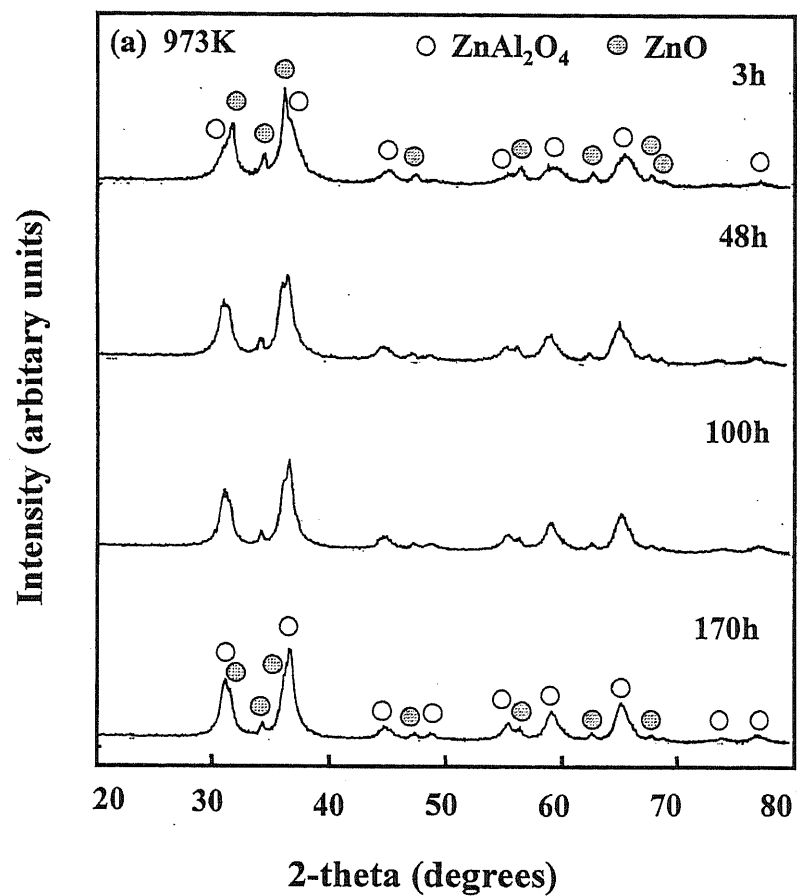


図7-4 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合担体の焼成時間による回折パターンの経時変化
(973K、170時間焼成)

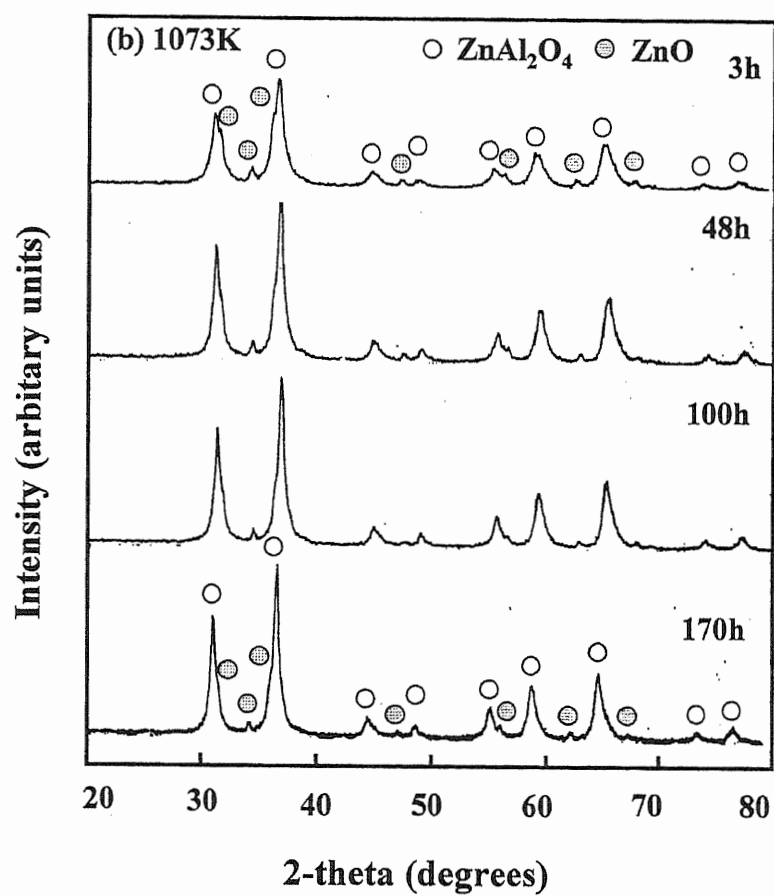


図7-5 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合担体の焼成時間による回折パターンの経時変化
(1073K、170時間焼成)

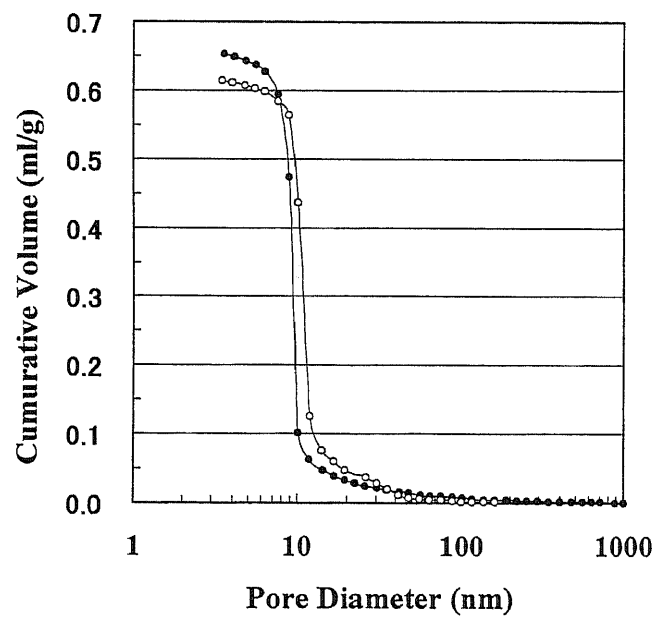
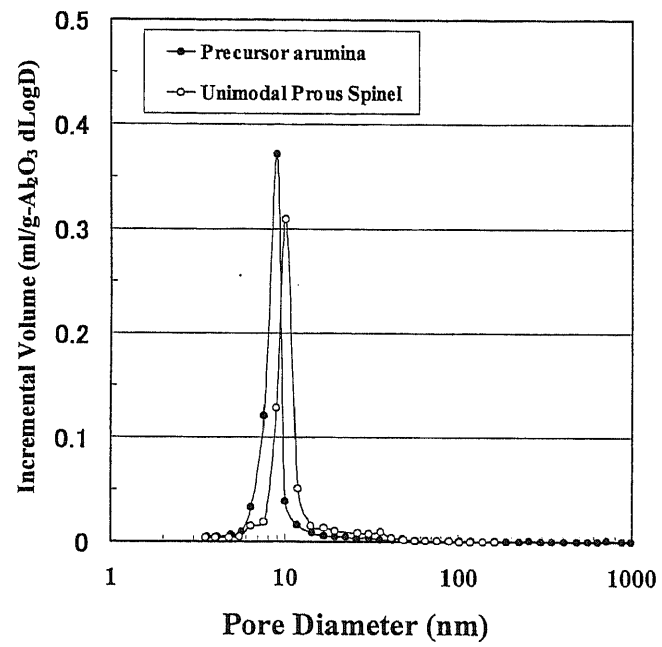


図7-6 細孔を制御した前駆体アルミナと調製後のZnAl₂O₃系
均一多孔質スピネル材料(1073K、170時間焼成)の細孔分布

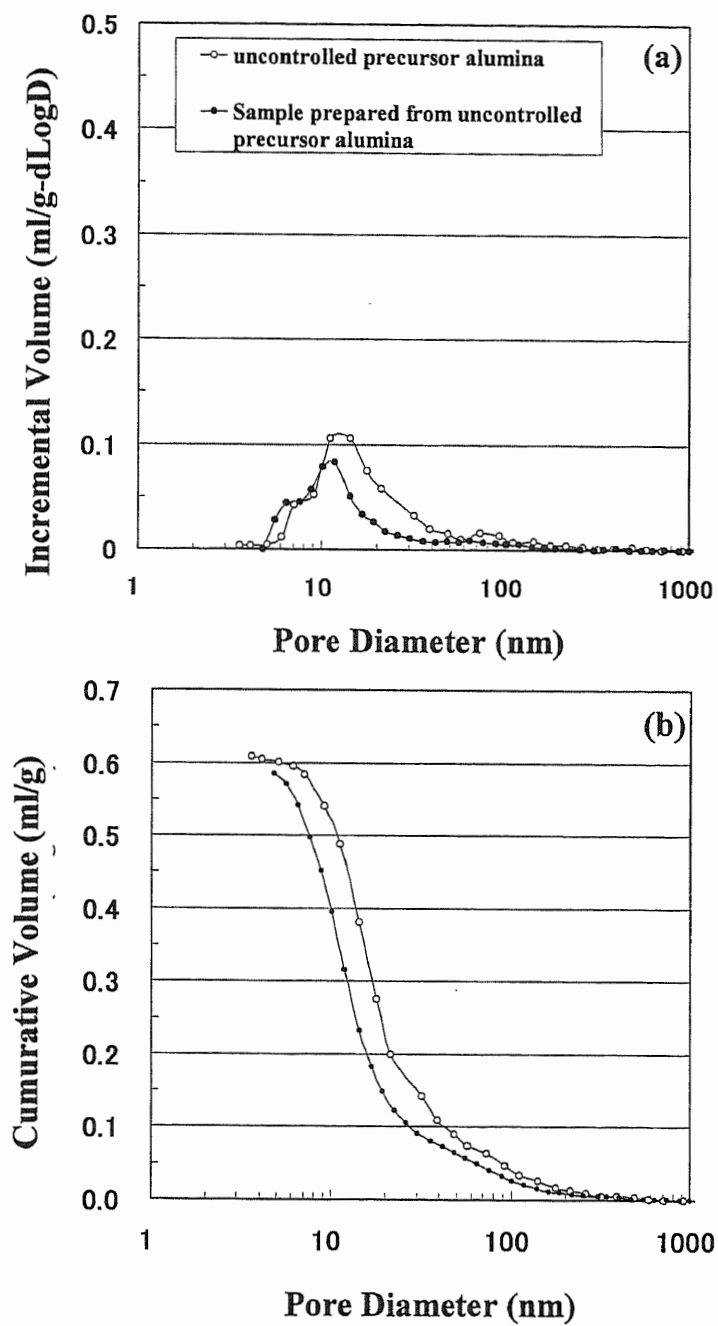


図7-7 細孔が制御されていないブロードなアルミナ担体とその担体から調製したスピネルサンプル(1073K、170時間焼成)の細孔分布

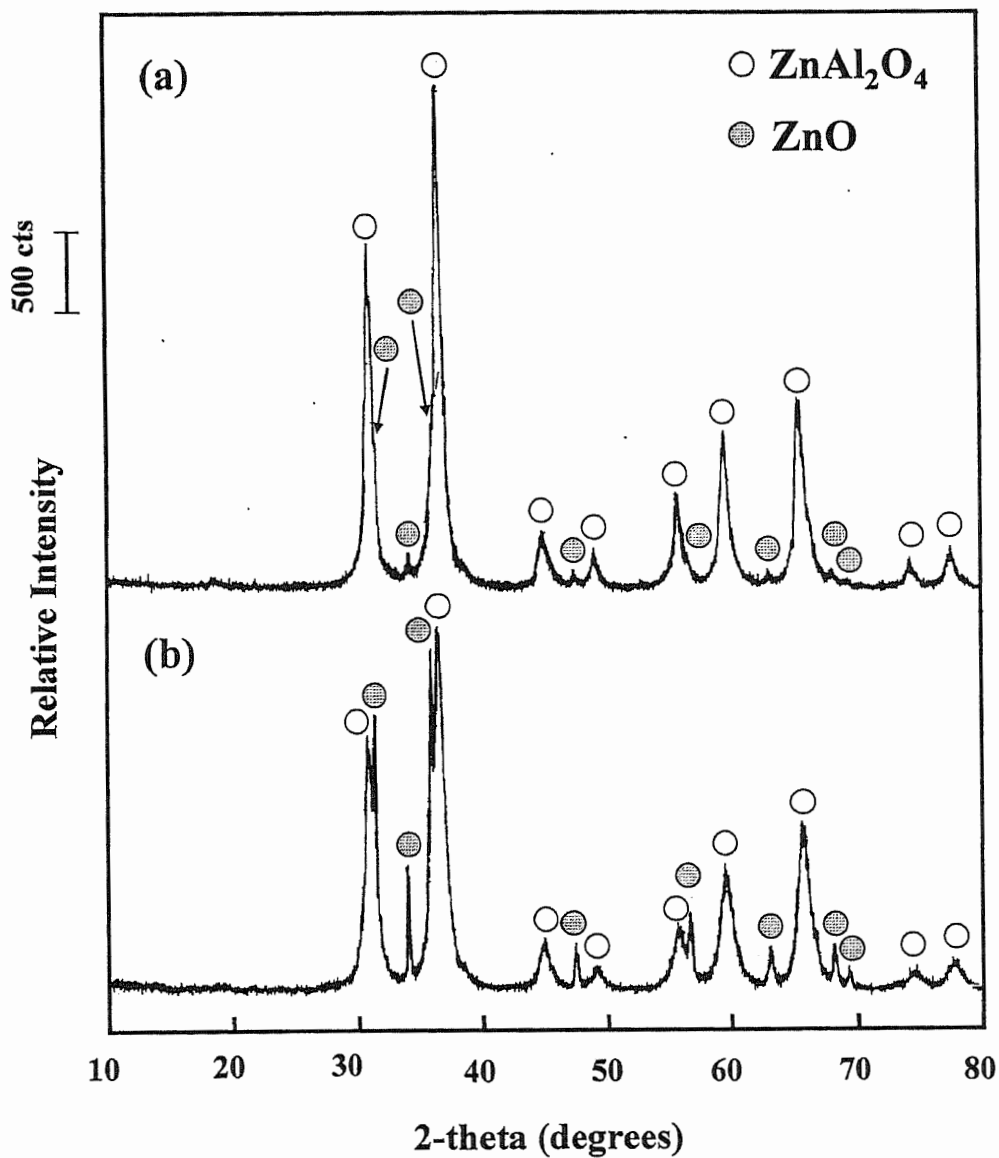


図7-8 細孔を制御したアルミナ担体(a)と細孔を制御しない担体(b)から調製した $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合担体の1073K、170時間焼成後の回折パターン

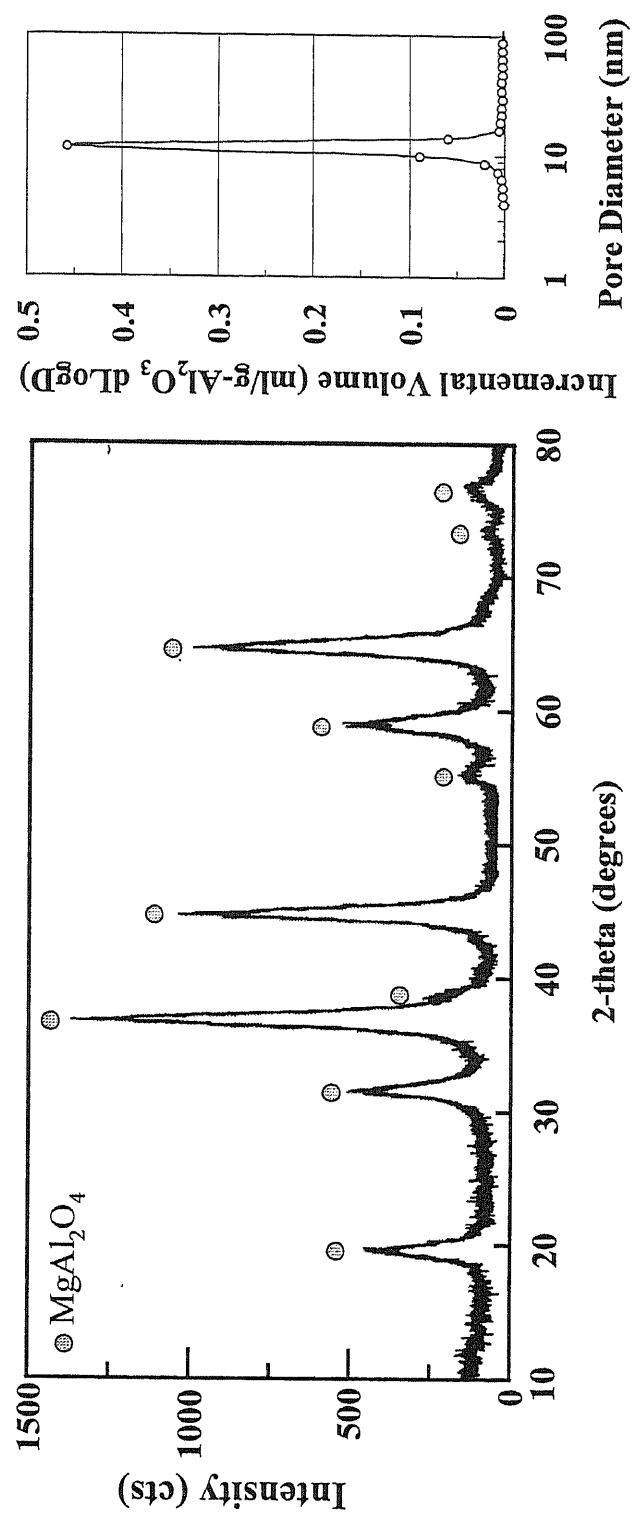


図7-9 MgAl₂O₄系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

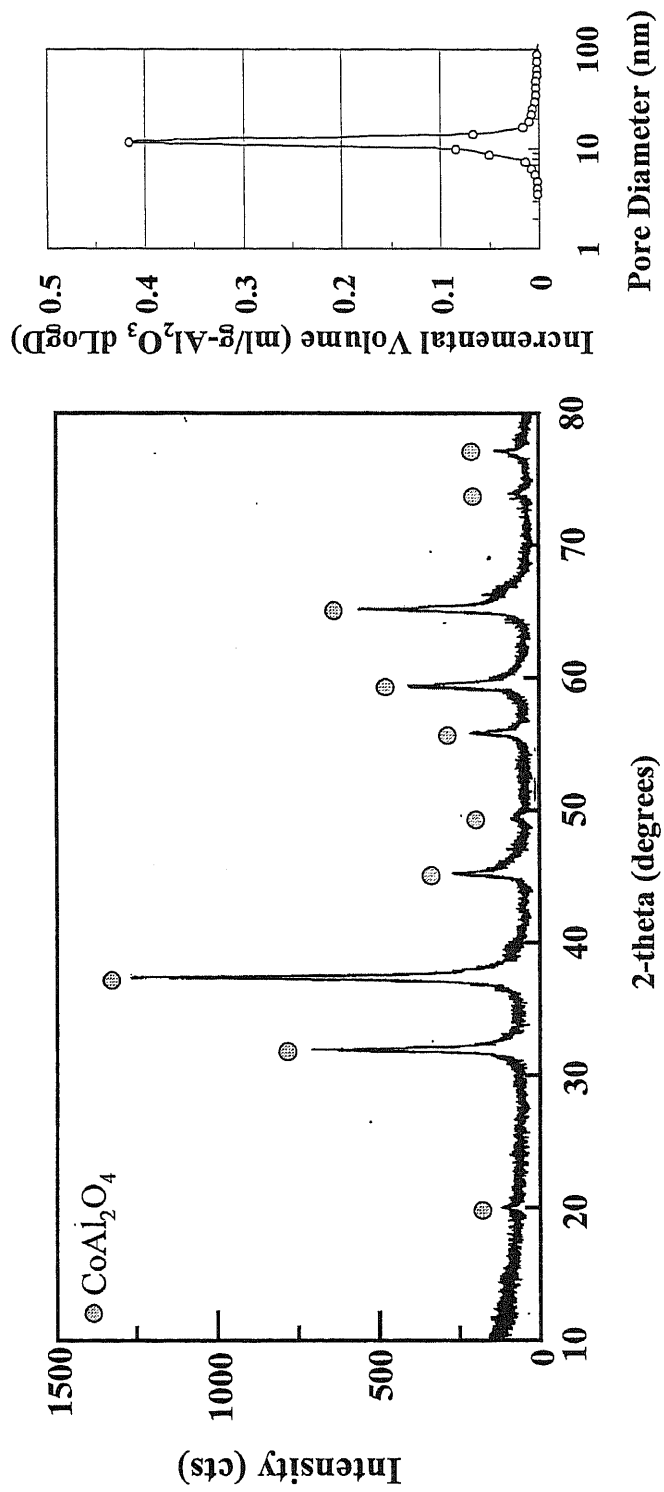


図7-10 CoAl_2O_4 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

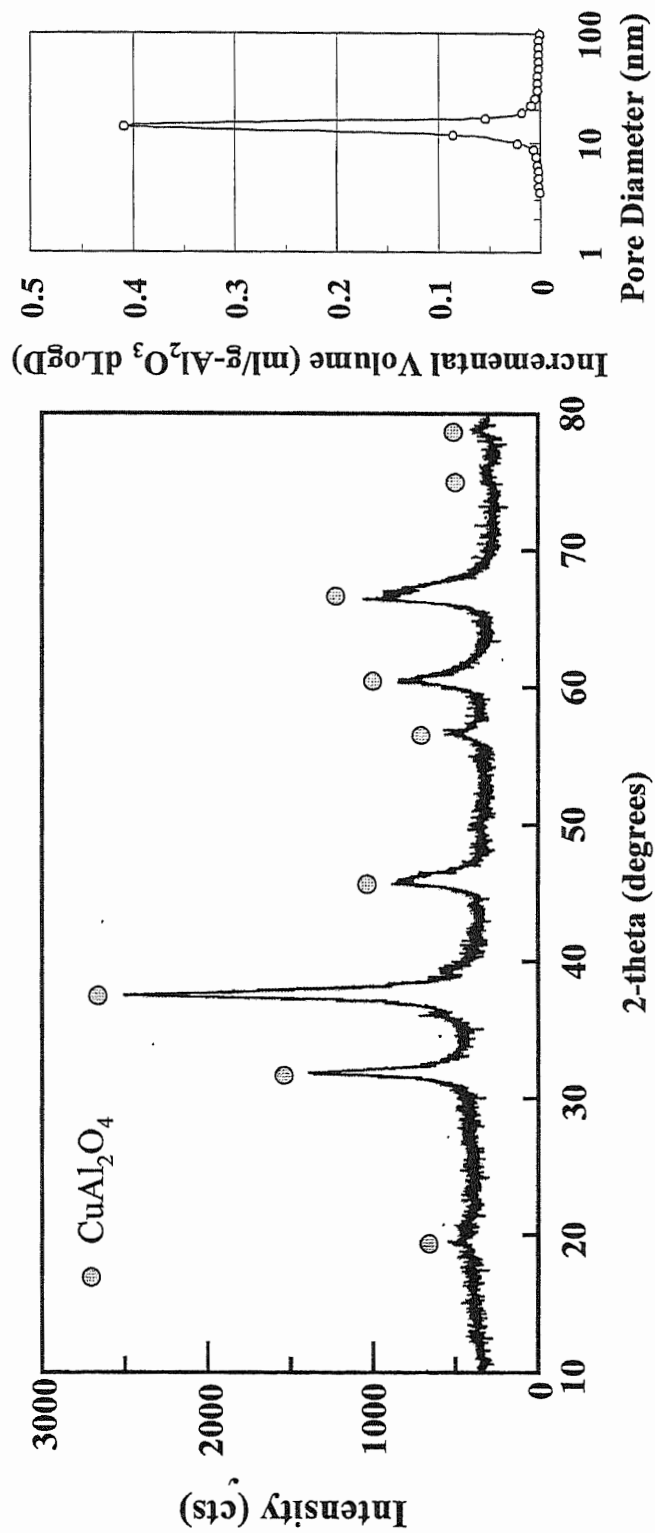


図7-11 CuAl_2O_4 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

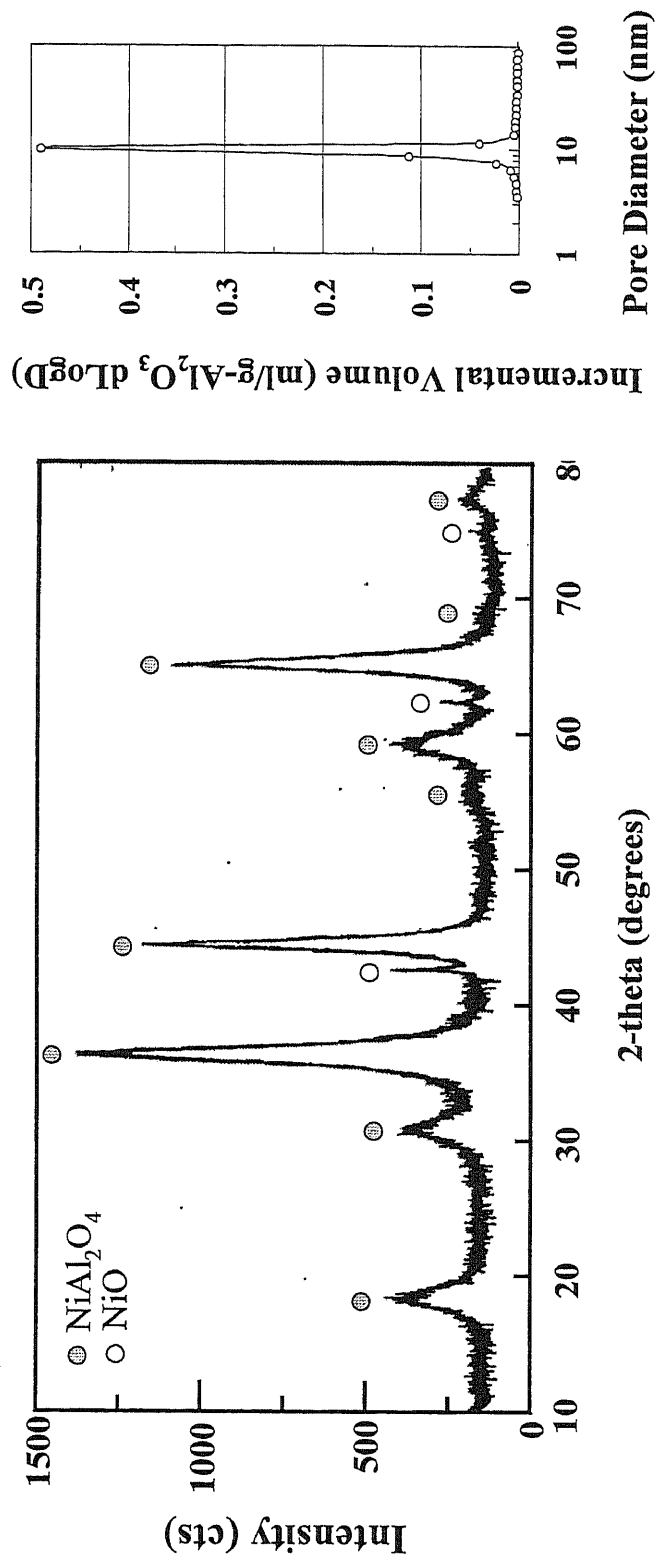


図7-12 NiAl_2O_4 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

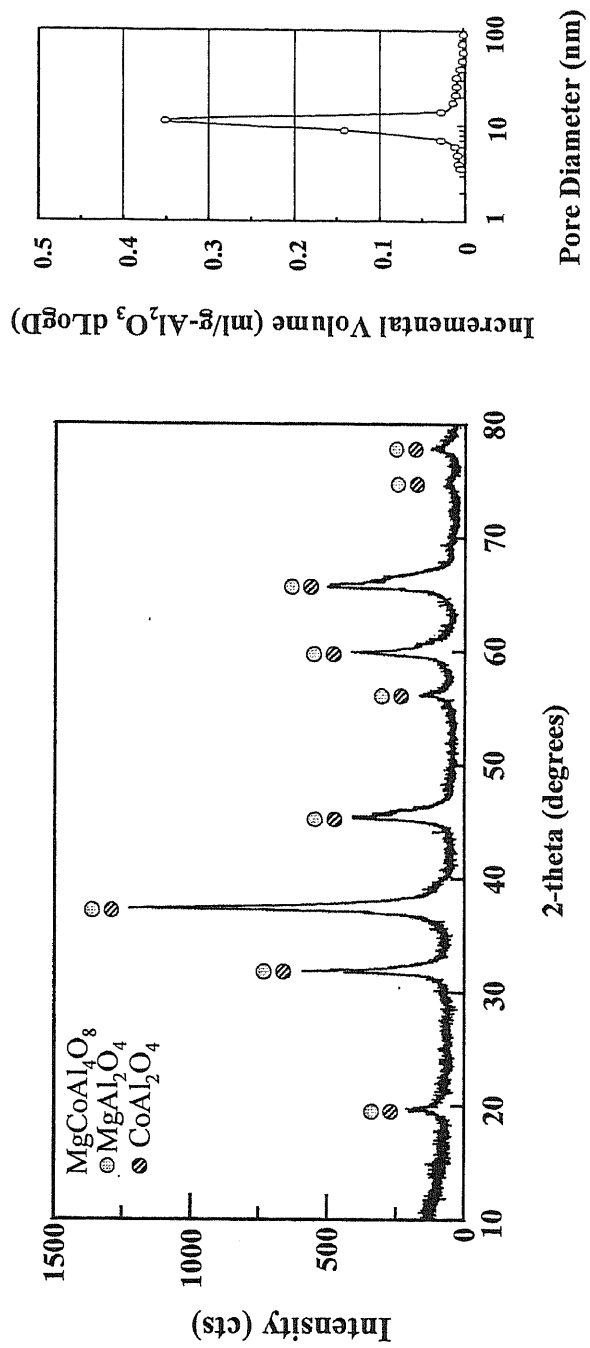


図7-13 MgCoAl₂O₈ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

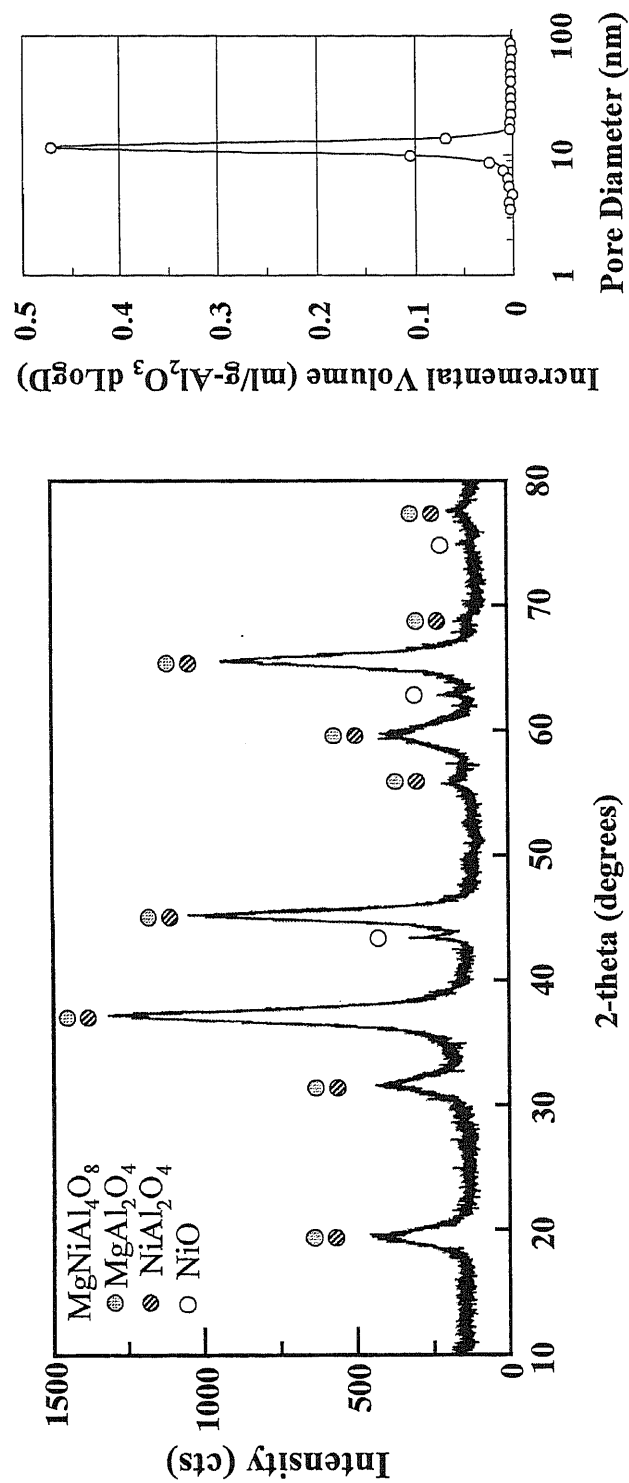


図7-14 MgNiAl₂O₈系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

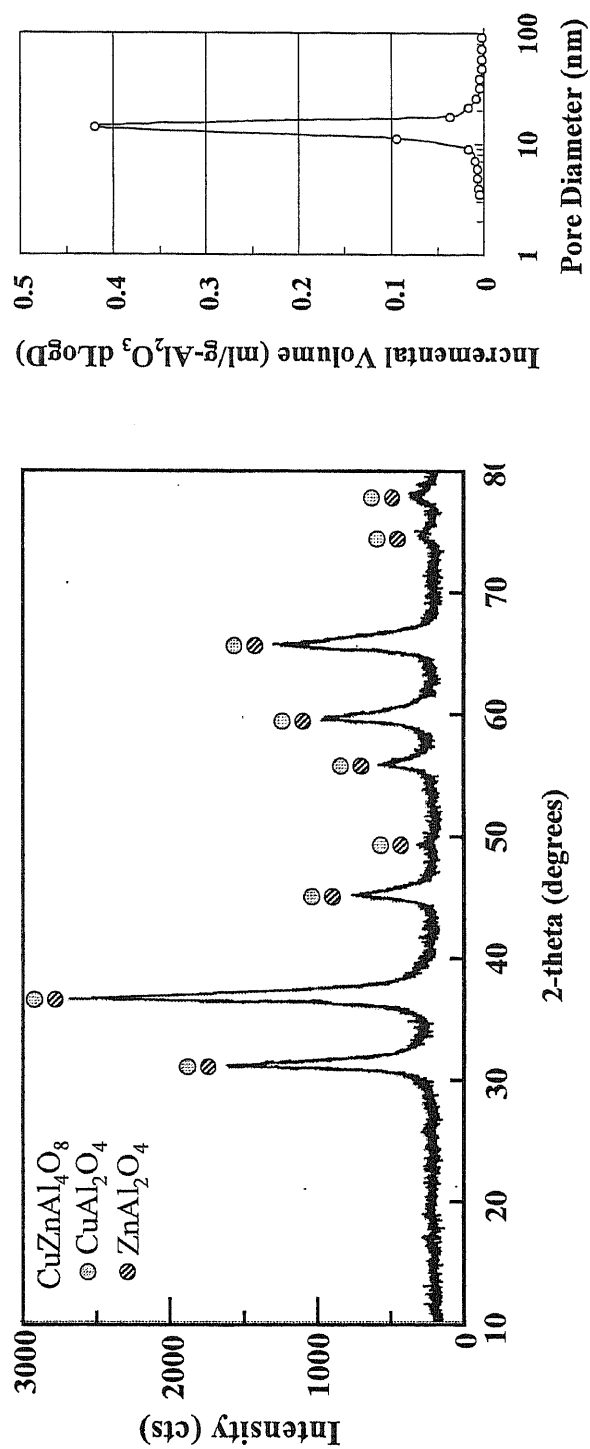


図7-15 $\text{CuZnAl}_2\text{O}_8$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

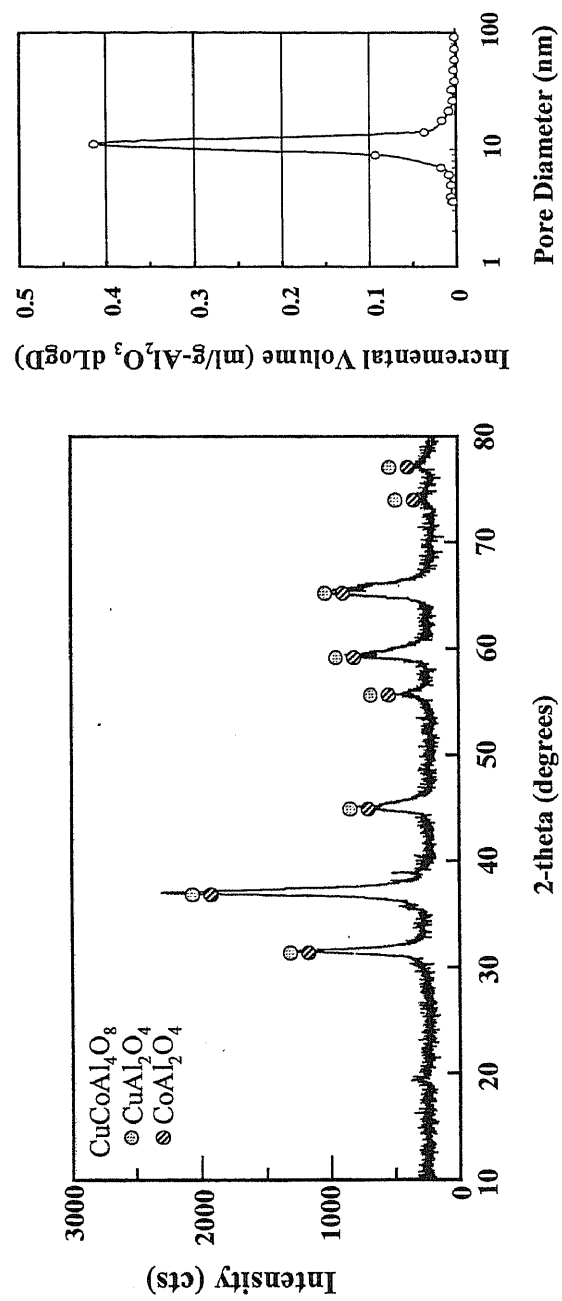


図7-16 $\text{CuCoAl}_2\text{O}_8$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

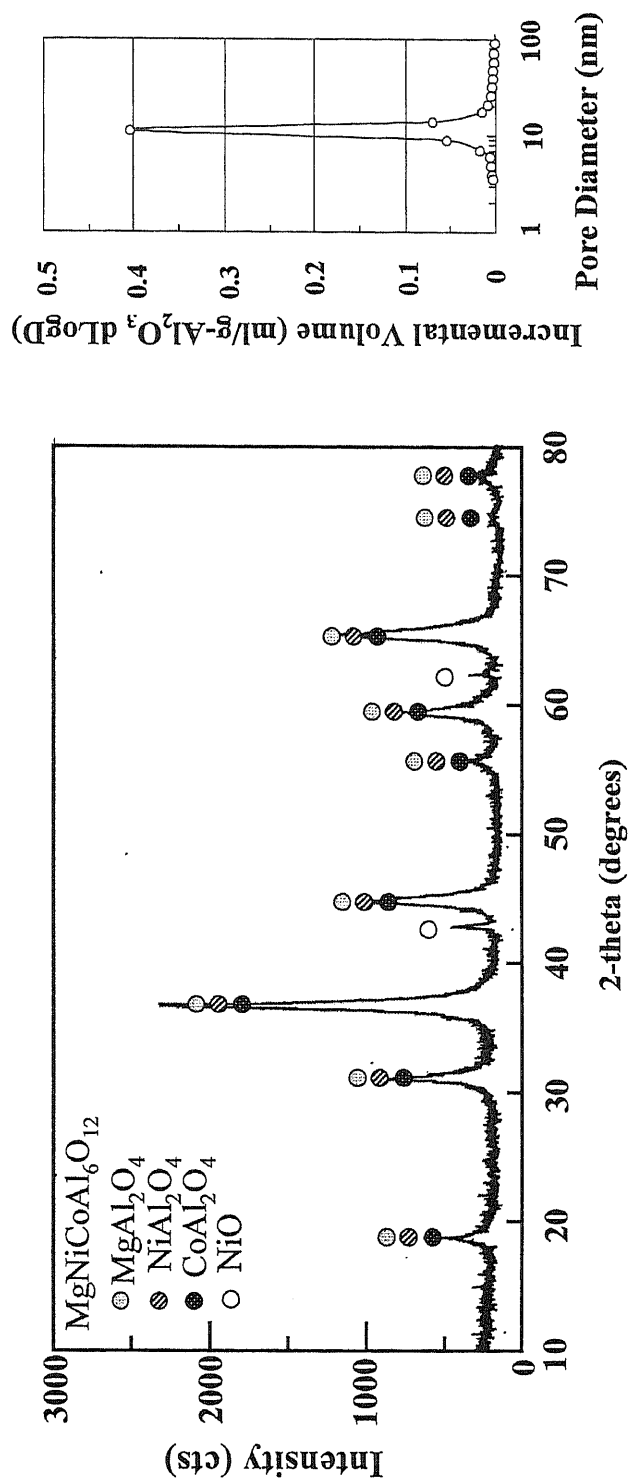


図7-17 $\text{MgNiCoAl}_2\text{O}_{12}$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

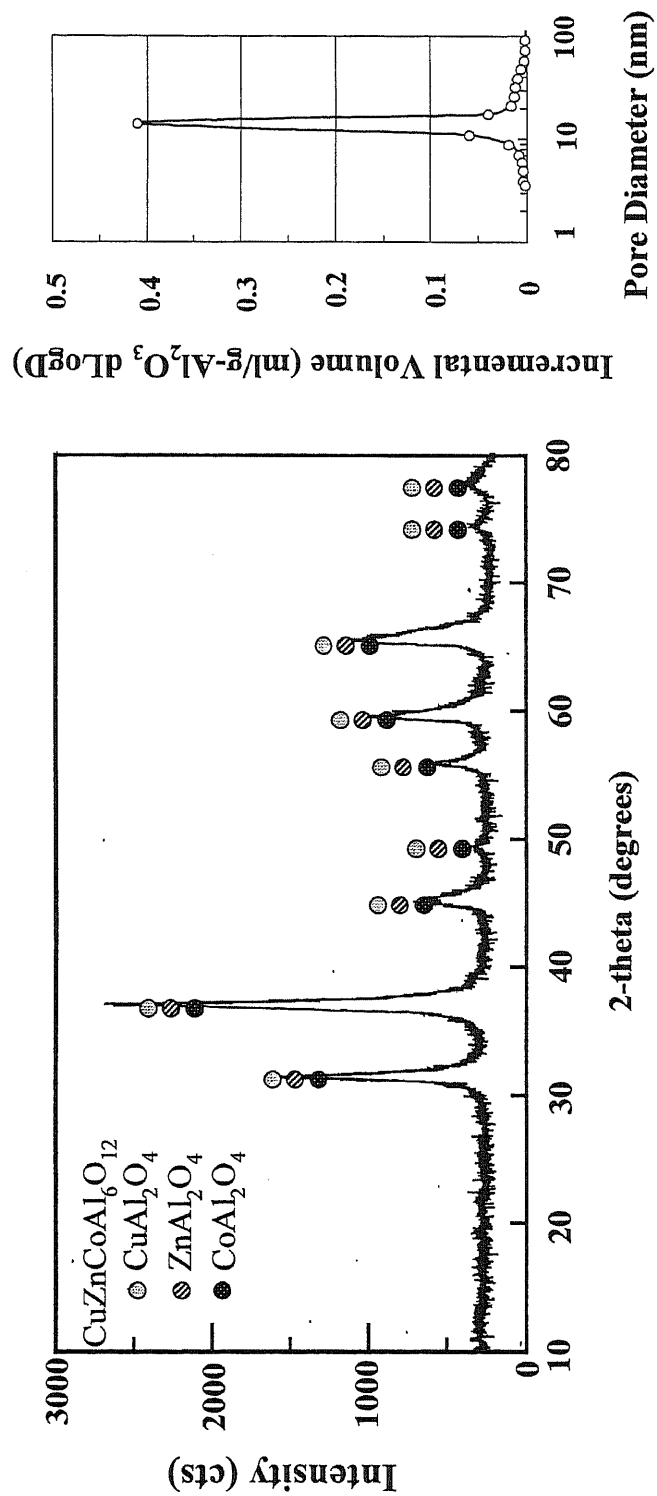


図7-18 $\text{CuZnCoAl}_2\text{O}_{12}$ 系均一多孔質スピネル型複合酸化物担体のXRD回折パターンと細孔分布

表7-1均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の物理性状*)

Component	Surface Area		Pore Volume		Average Pore Diameter
	(m ² /g)	(m ² /g-Al ₂ O ₃)	(ml/g)	(ml/g-Al ₂ O ₃)	
γ -Al ₂ O ₃ **)	-	197	-	0.65	9.3
ZnAl ₂ O ₄	83	128	0.40	0.62	12.7
MgAl ₂ O ₄	150	191	0.53	0.67	11.0
NiAl ₂ O ₄	140	209	0.48	0.72	10.8
CoAl ₂ O ₄	110	165	0.47	0.71	12.4
CuAl ₂ O ₄	95	145	0.42	0.64	14.7
MgNiAl ₄ O ₈	140	193	0.51	0.70	10.6
MgCoAl ₄ O ₈	112	155	0.47	0.65	11.4
CuZnAl ₄ O ₈	90	138	0.42	0.64	14.8
CuCoAl ₄ O ₈	76	115	0.40	0.61	15.6
MgNiCoAl ₆ O ₁₂	105	128	0.44	0.54	12.1
CuZnCoAl ₆ O ₁₂	84	127	0.41	0.62	15.0

*) Calcined at 1073K for 170h (7days).

**) Pore controlled precursor alumina.

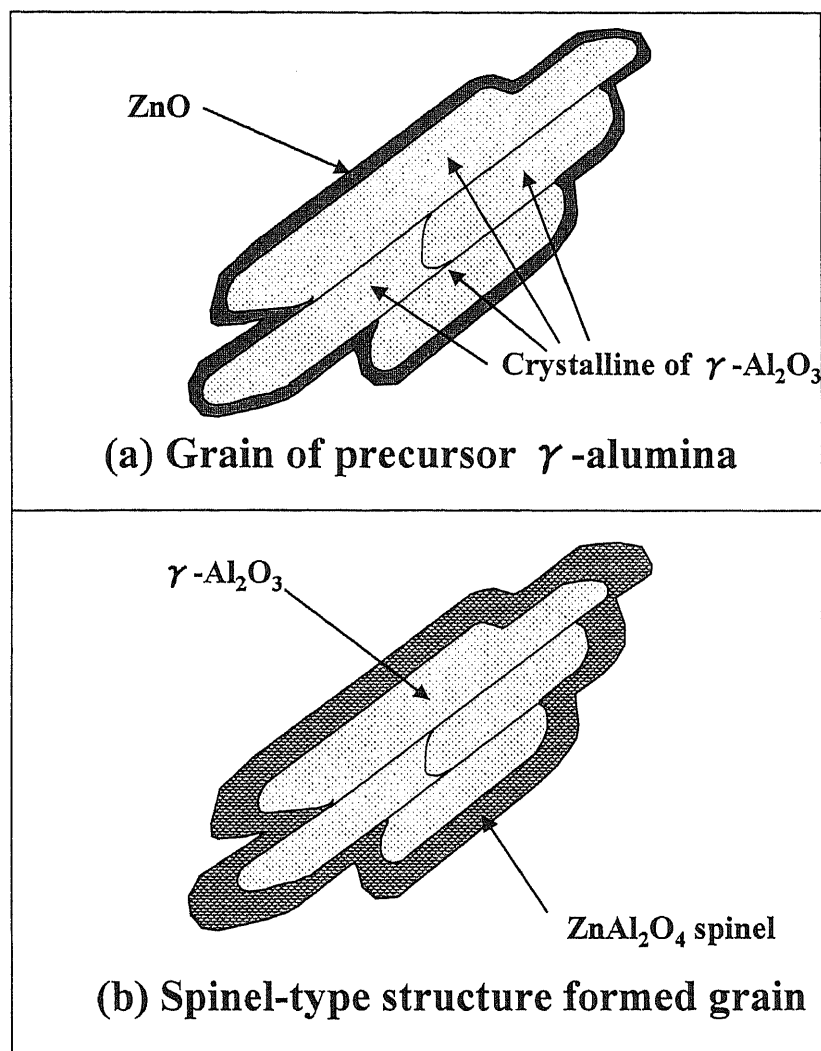


図7-19 スピネル化前のZnO/Al₂O₃複合担体と高温焼成によるスピネル化後の推定モデル

第 8 章 均一多孔質スピネル型複合酸化物担体の 脱水素触媒への適用

8-1. 緒 言

脱水素触媒の活性金属種としては Cr_2O_3 、Pt、Pt-ZnO が用いられ、担体にはいずれもアルミナが用いられる。速度的にも平衡的にも反応温度を上げることに頼らざるを得ない反応系であり、工業的には 500~600°C 程度の高い反応温度で操作される。このためコークの生成が著しく、優れた脱水素触媒としては高い活性に加えて、高温においても選択性が高く、コーク生成が抑制されていることが要求される。この際、高い反応温度環境の下で触媒材料自体が熱的に安定であることは性能を維持する上で非常に重要と考えられる。このため、Sn-Pt/ZnO/ Al_2O_3 系触媒では ZnO と Al_2O_3 の粉末を高温焼成してスピネル型複合酸化物を形成させることが古くから提案されている¹⁻⁶⁾。また、イソブタンの脱水素触媒系の中で Sn-Pt/ZnO- Al_2O_3 系に関する多くの研究が行われており、三浦らは、Pt/ Al_2O_3 触媒系への ZnO 添加が脱水素活性および選択性に与える効果を詳細に検討している⁷⁾。さらに、貴金属上に第二金属を選択的に担持する新しい手法を開発して⁸⁾ Sn-Pt/ZnO- Al_2O_3 系脱水素触媒へ適用している⁹⁾。一方、五十嵐らは、メンブレンリアクターによって平衡を有利にする反応方式を用いて、各種の金属酸化物系の中で Pt/ZnO 系触媒が最も高活性であり、残留塩素と ZnO から生成した ZnCl_2 の揮散が劣化要因となる可能性を報告している¹⁰⁾。また、最近、五十嵐らは Pt/ZnO への Cr_2O_3 添加がスチーム存在下での脱水素活性を向上させることを見出している¹¹⁾。一方、著者らは、細孔が制御された Sn-Pt/ZnO/ Al_2O_3 系触媒を用いて、触媒の細孔分布がイソブタンの脱水素性能に大きく影響することを報告した¹²⁾。ここでは、ZnO/ Al_2O_3 複合体の焼成条件による結晶構造や物理性状（表面積、細孔容積、平均細孔径）の変化と脱水素性能に与える影響を検討した結果、ZnO- Al_2O_3 複合体を高温で長時間焼成した均一多孔質スピネル構造触媒が優れた脱水素性能を有することを見出し、寿命試験を実施して検討した結果を報告する。

8-2. ZnAl_2O_4 系スピネル型担体の熱処理温度が触媒性能に与える影響

(1) 触媒調製及び脱水素反応試験

均一多孔質脱水素触媒は、pH スイング法で細孔分布がシャープに制御された均一多孔質アルミナを前駆体として調製した。前駆体および脱水素触媒の調製は以下のように行った。硫酸水溶液に NaAlO_2 水溶液を加えて pH10 で 5 分間攪拌した後に、

再度硫酸水溶液を加えて pH3.5 で 5 分間攪拌する pH スイング操作を 363K で連続して 3 回行ってアルミナヒドロゲルを得た。この成形体を乾燥後に 673K で 3h 焼成して前駆体 γ -アルミナを調製した。

前駆体の γ -アルミナに $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を水溶液で 6.6 mmol/g- Al_2O_3 含浸させた成形体を、空気雰囲気下で 673K、3h 焼成して $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を調製した。含浸 Zn 含浸量は $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35/65$ であり、ZnO がアルミナの表面積を覆う計算量の約 1.5 倍に相当する。この複合体をさらに 873K で焼成時間を変えて焼成したサンプルと 873K、973K、1073K、1173K の各温度で 170h (7 日間) 焼成したサンプルを調製した。これらの各複合体に 0.3mass% の Pt、1.0mass% の K と 0.5mass% の Sn を以下の方法で担持した K-Sn-Pt/ ZnAl_2O_4 系脱水素触媒を次のように調製した。

Pt を $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で含浸して、673K、3h の焼成操作に続いて、K を KNO_3 で含浸して同様に焼成した。この操作の後に、 H_2 流通下で 673K、3h の還元操作を行った。最後に Sn を SnCl_2 のメタノール溶液で含浸した後、 H_2 流通下に 100K/h の昇温速度で 673K まで昇温して 30min 保持する還元操作で担持した。

調製した脱水素触媒を用いて、イソブタン脱水素反応試験を行った。反応試験は、常圧固定床流通式反応装置を用いて、833K、 $\text{GHSV} 500\text{h}^{-1}$ の反応条件で行った。原料は、0.5% の *n*-ブテン類を不純物として含む純度 99.5% のイソブタンを用い、予熱層で反応温度まで加熱した後に触媒層に供給した。反応は、5ml の触媒層の中心の温度が反応温度に保持されるように電気炉の出力を制御して行った。

各条件で焼成された複合体について X 線回折測定を行った。また反応試験では、反応生成ガスの有機成分組成分析をガスクロマトグラフィーで行った。

(2) 焼成時間によるスピネル型構造の生成

図 8-1 に $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体をさらに 873K で長時間焼成したときの、焼成時間による XRD パターンの変化を示す。3h 焼成のサンプルでは、ZnO の回折ピークとともに ZnAl_2O_4 のスピネル構造のブロードな回折ピークが観察される。焼成時間の増加とともに ZnAl_2O_4 スピネル構造の回折ピークの強度が大きくなることから、ZnO が徐々にアルミナとスピネル構造を生成していることがわかる。一方、焼成の初期から観察される ZnO の回折ピークは焼成時間によって小さくなるが、一部が残留している。これは、成形体の内部に生じるマクロ孔等に偏在してアルミナへの固層拡散が困難

な、アルミナとスピネルを形成しない ZnO に由来すると考えられる。したがって、 ZnAl_2O_4 スピネル構造の回折ピークの出現はアルミナ上に均一に分散している ZnO がスピネル構造へ変化することを示していると考えられる。

図 8-2 に図 8-1 示した XRD パターンの ZnAl_2O_4 スピネルのピーク面積と半価巾から求めた ZnAl_2O_4 スピネルの生成量と粒子径を示す。各値は 873K で 3h 焼成したときの値を 1.0 として相対的に示している。スピネル生成量は 100h まで増加して、873K 以上で焼成しても増加しないことがわかる。これは、873K での平衡状態に達していることを示している。100h 焼成での生成量は 3h 焼成のときのほぼ 2 倍量である。相対粒子径も 100h までは増加するが、100h 以上の焼成では変化しない。このときの粒子径は、3h 焼成による粒子径の 1.5 倍に増大している。この粒子成長は、スピネルが生成した微細なアルミナ 2 次粒子のシンタリングによると考えられる。100h 以上の焼成では、粒子成長も 873K の平衡状態と考えられ、この温度ではこれ以上シンタリングは進行しないと考えられる。

図 8-3 に 873K で 3h と 170h で焼成した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体と用いた担体の細孔分布を示す。また、表 8-1 にそれらの物理性状を示す。担体の γ -アルミナは細孔が制御されており、ほとんどの細孔が 9.3nm の平均細孔径付近に集中した均一多孔質アルミナである。3h 焼成したサンプルの細孔分布は用いた担体の細孔分布とほぼ変化していない。これは、Zn の含浸が多量にもかかわらず円滑に行われ、焼成によって ZnO および ZnAl_2O_4 スピネルとして均一に担体上に分散していることを示している。このことは、さらなる焼成でスピネル構造の生成量が増加する場合にも、アルミナの表面で均一に生成することに寄与していると考えられる。表面積は $172\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ で、焼成によって 13%減少する。細孔容積および平均細孔径は 3h の焼成ではほとんど変化しない。一方、170h 焼成したサンプルの細孔分布は担体と同様のシャープな細孔分布を維持したまま、平均細孔径が 2.2nm 増加して 12nm にシフトしている。このシフトは、前述したように、シンタリングによって粒子が大きくなるとともに、細孔も増大するものと考えられる。表面積は $152\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ で 3h 焼成サンプルよりも減少量が多い。

以上より、細孔が制御されたアルミナ担体を用いると、アルミナの表面を被覆するような多量の Zn の含浸も円滑に行われ、均一に担持される。また、873K においてもスピネル構造の生成が認められ、かつシャープな細孔分布を有している。ま

た、長時間加熱されることで ZnO の固層拡散が進行してスピネル構造の生成量が増加するとともに、担体の物理性状も変化することが確認される。873K は低級パラフィンの脱水素反応が行われる温度領域であるので、焼成が十分でなく、構造変化の余地を残した担体による触媒は反応中に触媒自体が変化することが考えられる。したがって、触媒の開発においては、十分な熱処理によって結晶構造が反応温度での平衡状態に達した担体を用いることが重要と考えられる。

(3) 焼成温度によるスピネル型構造生成の比較

表 8-2 に 873K、973K、1073K、1173K の各焼成温度で 170h(7days)焼成した ZnO-Al₂O₃ 複合担体の物理性状を示す。また、図 8-4 にこれらのサンプルの XRD パターン、図 8-5 に図 8-4 に示した XRD パターンの ZnAl₂O₄ スピネルのピーク面積と半価巾から求めた生成量と粒子径を示す。各値は 873K で 170h 焼成したときの値を 1.0 として相対的に示している。図 8-4 の XRD パターンにおいて、高い温度で焼成するほど ZnAl₂O₄ スピネルの回折ピークの強度が大きく、形状がシャープであり、結晶化が進行していることがわかる。2θ = 66° 付近の ZnAl₂O₄ 単独のピーク変化をみると、873K 焼成のときに比べて 1173K 焼成の場合は、ピーク強度が 2 倍であり、ピークの半価幅は 1/3 である。焼成温度によるスピネルの生成量の変化をみると、温度が高くなるにつれて生成量が増加していることがわかる。また、1073K 以上の温度では生成量がほとんど増えていない。これらのことは、温度が高い方がスピネル構造の生成が進行するとともに、平衡生成量が多いことを示していると考えられる。スピネル構造が生成したアルミナ 2 次粒子の大きさは焼成温度の増加とともに顕著に増えている。特に 1000K 付近から粒子径の増大が顕著になり、873K の焼成による粒子径に対して 1073K での粒子径は 3 倍となり、1173K では 4 倍に成長している。

図 8-6 に 973K、1073K、1173K の各焼成温度による ZnO-Al₂O₃ 複合体の細孔分布、図 8-7 に焼成温度による各物理性状の変化のプロットを示す。細孔分布は、各サンプルともにシャープな形状を有しており、10nm 付近の平均細孔径にほとんどの細孔が集中している。したがって、均一な細孔分布を有するアルミナの表面に均一にスピネル構造が生成した均一多孔質スピネル材料であり、この材料を UPS (Unimodal Porous Spinel) とした。図 8-7 の物理性状の変化をみると、873K お

よび 973K の焼成での表面積はアルミナ換算で $150\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ で変化を示さない。しかし、1000K 以上の焼成は表面積を減少させる。1173K の焼成では $102\text{m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ となって 2/3 の値となる。細孔容積は 1073K まででは大きな変化を示さないが、1173K では $0.85\text{ml}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ に増加する。平均細孔径も焼成温度の増加とともに若干増大する。これらの物理性状の変化は、主として微細粒子のシンタリングによると考えられる。小さな細孔を形成している粒子がシンタリングによって消失するために、表面積が減少し、細孔容積の増加、細孔径の増大が起こると考えられる。

また、1000K 以上では、スピネル構造を有する比較的に大きな粒子もシンタリングすると考えられる。このように、十分な熱処理を施した複合担体は、1000K 程度の温度条件下でも物理性状にほとんど変化がみられないことから、触媒として使用する際には、1000K 程度の反応温度まで高い熱的安定性を維持すると予想される。

(4) $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の熱処理温度がイソブタン脱水素性能に与える影響

図 8-8 に $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合担体を 873K で 3h および 170h 焼成した担体を用いて調製した $\text{Sn-K-Pt}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 系脱水素触媒によるイソブタン脱水素反応の結果を示す。833K (560°C) におけるイソブタンの平衡転化率は 56.3% である。これらの触媒は上記のように細孔分布がシャープに制御された脱水素触媒である。著者らは、イソブタンの脱水素反応において触媒の細孔分布がその性能に大きな影響を与え、10nm 以上の平均細孔径をもつ細孔が制御された触媒の性能が優れていることを報告している¹²⁾。図 8-8 (a) のイソブタンの初期転化率を比較すると、3h 焼成した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を用いた触媒 (A catalyst) は 48% の転化率で、170h 焼成した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を用いた触媒 (B catalyst) の 43% に対して、5 ポイント高い。しかし、A catalyst は劣化が速く、反応 45 時間後では転化率は逆転している。B catalyst の初期転化率が低いのは、触媒の表面積が A catalyst に比べて少ないことが考えられる。図 8-8 (b) のイソブテン選択率の比較では B catalyst の方が高い選択性を示す。また、双方の触媒とも選択率が反応時間とともに低下する。選択率の低下は A catalyst の方が大きく、B catalyst が 40 時間の反応で 1 ポイントの低下であるのに対して、A catalyst では 3 ポイント低下している。選択率の経時的な低下は、反応中に触媒の活性点が変化していることを示している。これらの触媒の化学組成は同一であり、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の焼成時間のみが異なる。したが

って、反応中の選択率の低下は、焼成による $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体中の ZnO の存在状態が大きく影響していると考えられる。以上より、 $\text{Sn-K-Pt/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系脱水素触媒の性能は、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の焼成によってその性能が大きく左右されることがわかる。

図 8-9 に、873K、973K、1073K、1173K の各焼成温度で 170h 焼成した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を用いて調製した $\text{Sn-K-Pt/ZnAl}_2\text{O}_4$ 系脱水素触媒によるイソブタン脱水素反応の結果を示す。イソブタンの初期転化率はいずれの触媒も 40%以上の値を示し、 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体の焼成温度が低い方が高い値を示す。活性の劣化は 1073K の焼成温度まで改善される。しかし 1173K の焼成ではかえって劣化が速くなり、1073K で焼成された $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を用いた触媒の安定性が最も高い。この触媒は 560°C の高い反応温度にもかかわらず、120 時間反応後においても、初期活性の 70%に相当する 27%の高い転化率を維持している。873K で焼成した $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 複合体を用いた触媒に比べて、1073K の触媒は 3 倍以上の寿命を有する。イソブテンの選択率では、いずれの触媒も 96%以上の高い値を示すが、その安定性には大きな差が観察された。最も低い温度で焼成した Zn 含浸アルミナから調整した触媒は 50 時間反応後に 1.3 ポイント低下したが、最も安定性の高い 1073K で焼成された Zn 含浸アルミナを用いた触媒は、120 時間の反応後でも 0.5 ポイントの低下であり、96.5%の高い選択率を維持する。この選択率の安定性の序列は、上記の活性の安定性の序列と一致している。このことは、アルミナ上の ZnO の存在状態が触媒の選択性に大きく影響し、寿命に対して支配的なことを示している。これらの選択性および活性の安定性の改善は、アルミナ表面に均一なスピネル層が形成されて熱的な安定性が向上することが寄与すると考えられる。五十嵐らは、Pt を担持する際に使用する塩化白金酸に含まれる塩素によって ZnCl_2 が生成し、揮散することを指摘している¹¹⁾。スピネル構造の生成がこれらの残留塩素による ZnCl_2 の生成を抑制している可能性もあると考えられる。

以上より、均一にスピネル構造が生成したシャープな細孔分布を持つ均一多孔質スピネル構造材料(Unimodal Porous Spinel)を用いて、優れた性能をもつ $\text{K-Sn-Pt/ZnAl}_2\text{O}_4$ 系脱水素触媒を調製することができた。また、UPS を調製する際の焼成温度によって、それを用いた触媒の性能が大きく左右されることがわかった。

8-3. K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系脱水素触媒の寿命試験

(1) 833K(560℃)における寿命試験

図 8-10 に 560℃における寿命試験結果を示す。ZnO/Al₂O₃ 複合担体を用いて調製した触媒に比べて、ZnO-Al₂O₃ 複合担体をスピネル構造化した K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄ 系脱水素触媒は安定性が高い。初期活性は双方とも 560℃における平衡転化率が 56%であるのに対して、48%程度で平衡到達率は約 86%の高い活性を発現している。選択性も良好であり、初期選択率は 95%程度であるが、スピネル化した触媒では選択性が良好に維持されている。初期活性の 7 割に活性が低下した時点を再生までのサイクル寿命と仮定すると、既存プロセスの寿命が 7 時間程度であるのに対して、スピネル化を行った最適化触媒の寿命は約 140 時間であり、約 20 倍の寿命を有することがわかった。

(2) 758K(485℃)における寿命試験

図 8-11 に 485℃における触媒寿命試験結果を示す。平衡転化率 23%に対して、485℃ではほぼ 100%の平衡到達率を示す。反応温度が 500℃以下の領域では、コーキングの速度が緩やかであり、活性劣化も 560℃に比べると著しく遅くなることがわかる。反応温度の低下によって選択性も改善され、初期選択率 98%をほぼ維持している。初期活性の 7 割まで活性が低下するまでの触媒寿命は 2000 時間以上を有している。これより、2000 時間（3 ヶ月）毎に触媒を交換する生産であれば、再生設備を設ける必要なく運転が可能である。

8-4. 結 言

ZnAl₂O₄ の均一多孔質スピネル型複合酸化物を最適化された触媒組成に適用して、バイメタル粒子が担持されている酸化亜鉛被覆表面の熱的な安定化を試みた。また、スピネル型複合酸化物はその構造から、分解反応の活性点となる酸点を持たない物質であるが、スピネル化を行った後にも残留する部分をアルカリ金属のカリウムでマスキングすることを行い、K(0.5wt%)-Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnAl₂O₄ (ZnO/Al₂O₃ =30/70) 触媒系を最終的な開発触媒とした。560℃及び 485℃の反応温度において寿命試験を実施した結果、560℃では従来の Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ 系脱水素触媒のサイクル寿命が 7 時間程度であるのに比べて、開発触媒は約 20 倍の寿命を有することを確

認した。さらに 485℃の反応温度で寿命試験を実施した結果、2000 時間以上安定して作動することを確認し、3 ヶ月毎の触媒交換を行えば、一切の再生設備を不要とした生産が可能であることがわかった。

8-5. 参考文献

1. M. Zawadzki, J. Wrzyszc, Mater. Res. Bull., 35 (2000) p.109
2. G.Aguilar-Rios et al., Appl. Catal., A:General 127 (1995) p.65
3. M.A.Valenzuela et al, Appl. Catal., A:General 148 (1997) p.315
4. R.H.Fischer, US Patent 4,081,408 (1978), to Mobil Oil Corporation
5. G.B.Carrier, US Patent 4,256,722(1981), to Corning Glass Works Corporation
6. R.H.Fischer, US Patent 4,081,408(1978), to Mobil Oil Corporation
7. Sato,H.,Taguchi,H.,Miura,H.,Sekiyu Gakkaishi, 38, (1), 34 (1995)
8. Miura,H.,Sekiyu Gakkaishi,35,(3), 226 (1992)
9. Miura,H.,Syokubai,37,(7), 572 (1996)
- 10.Igarashi,A.,Ohta,M., Sekiyu Gakkaishi, 37, (1), 64 (1994)
- 11.Ohta,M.,Ikeda,K.,Igarashi,A.,85th CATJ Meeting Abstracts, No1B02 (2000)
12. 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol.44, No.5, 277-285 (2001)

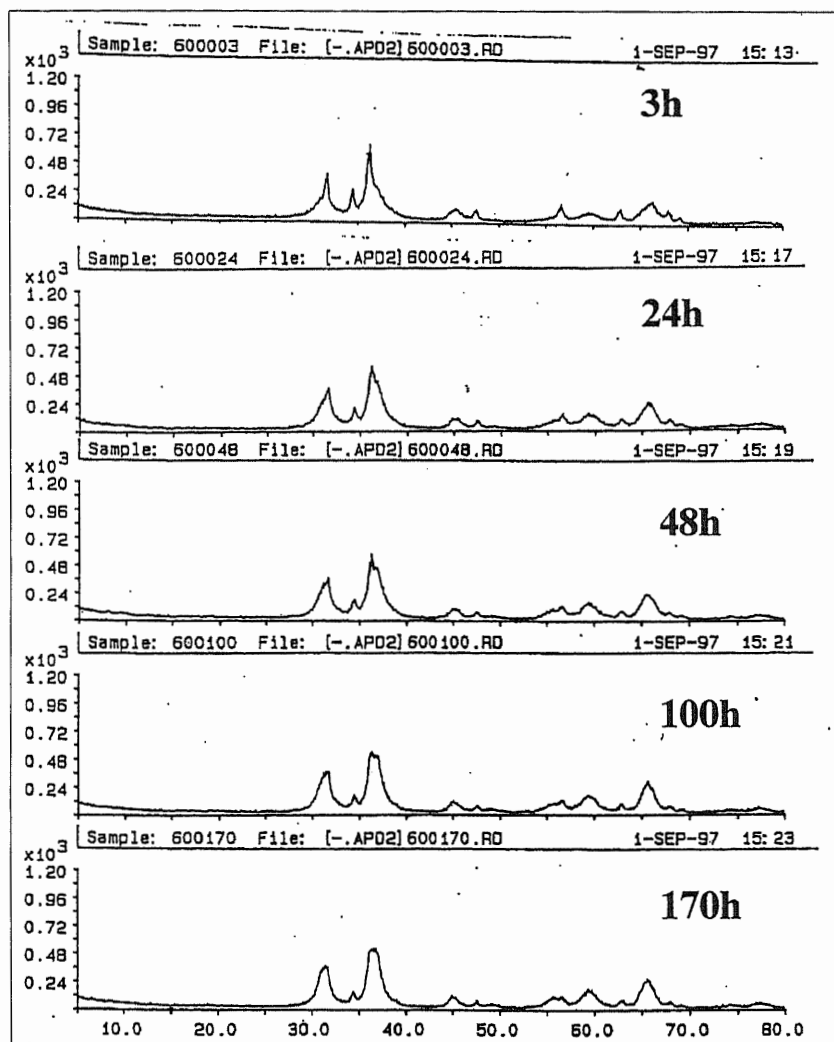


図8-1 ZnO-Al₂O₃複合担体の873Kにおける熱処理時間によるX線回折パターンの変化

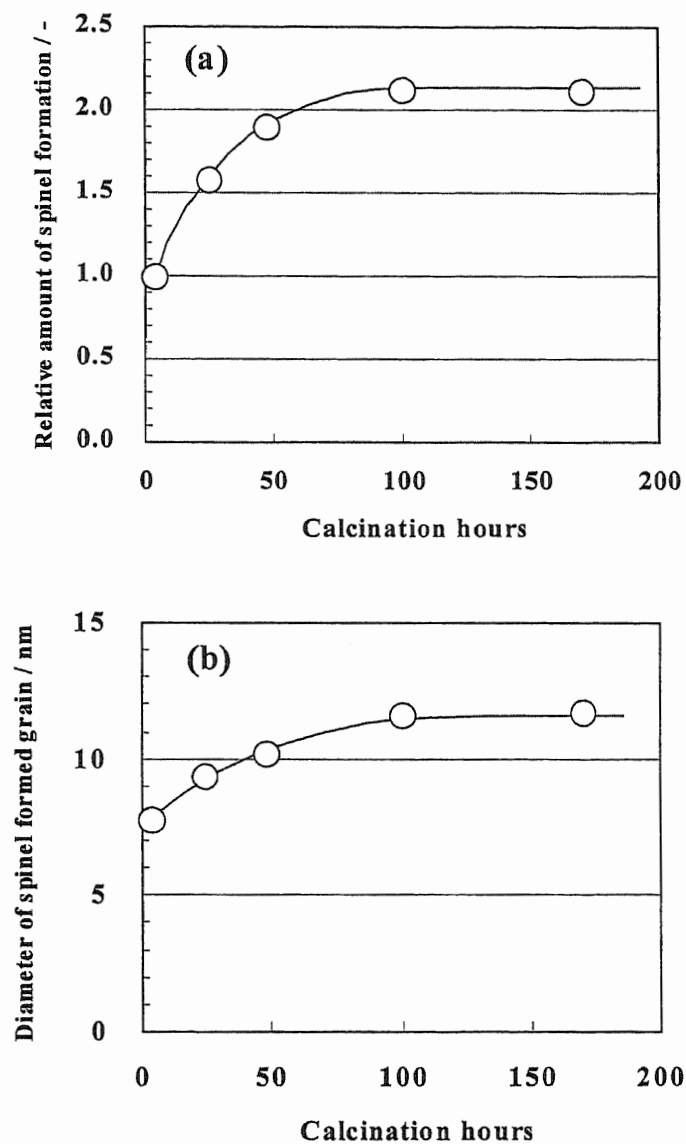


図8-2 ZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理時間によるスピネル構造の
相対生成量と粒子径の変化

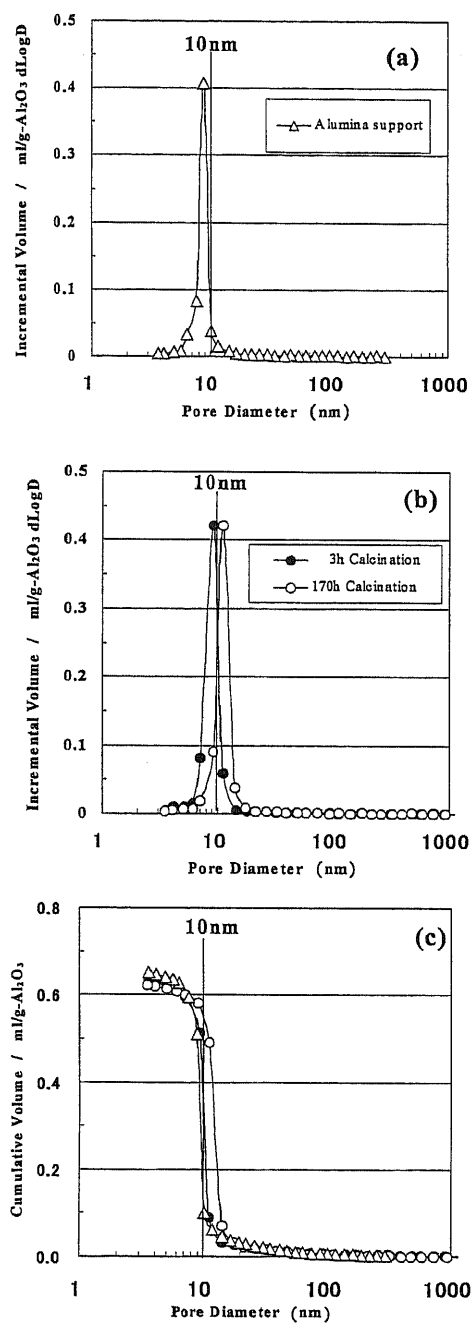


図8-3 アルミナ担体及びZnO-Al₂O₃複合担体の873K熱処理時間による細孔分布の比較

表8-1 アルミナ担体及びZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理時間による物理性状変化

Sample	Calcination		Surface Area		Pore Volume		Average Pore Diameter
	Temp. (K)	Hours (h)	(m ² /g)	(m ² /g-Al ₂ O ₃)	(ml/g)	(ml/g-Al ₂ O ₃)	
γ-Al ₂ O ₃ *)	673	3	-	197	-	0.65	9.3
ZnO/Al ₂ O ₃	873	3	112	172	0.41	0.64	9.8
ZnO/Al ₂ O ₃	873	170	99	152	0.41	0.64	12.0

*) Alumina support is prepared by calcination at 673K for 3h.

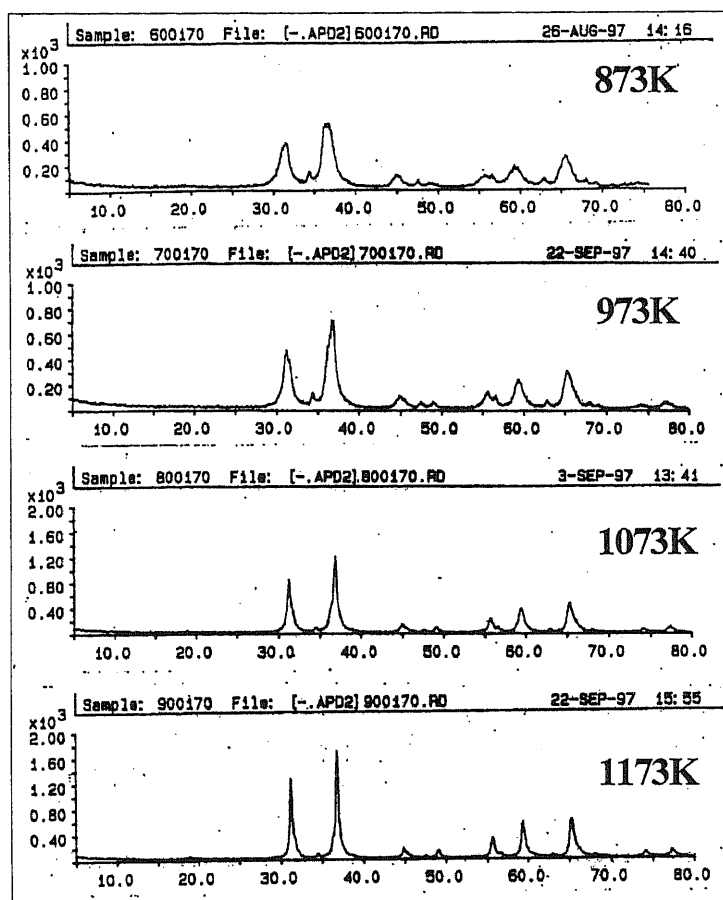


図8-4 ZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理温度によるX線回折パターンの比較 (焼成時間170h)

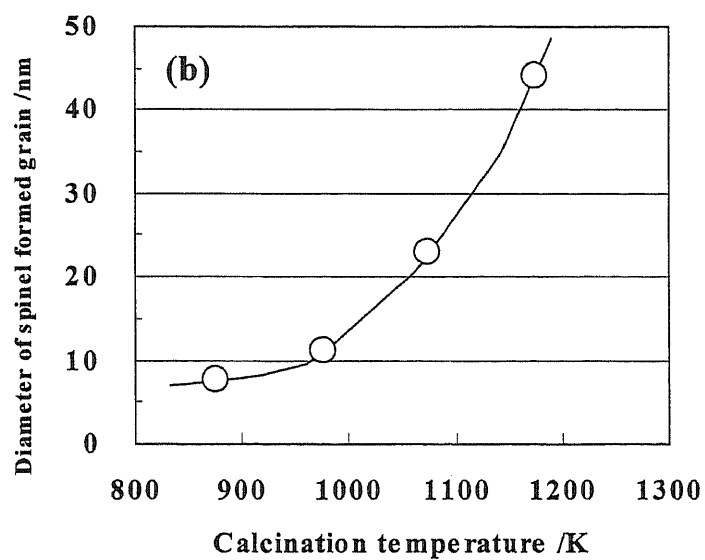
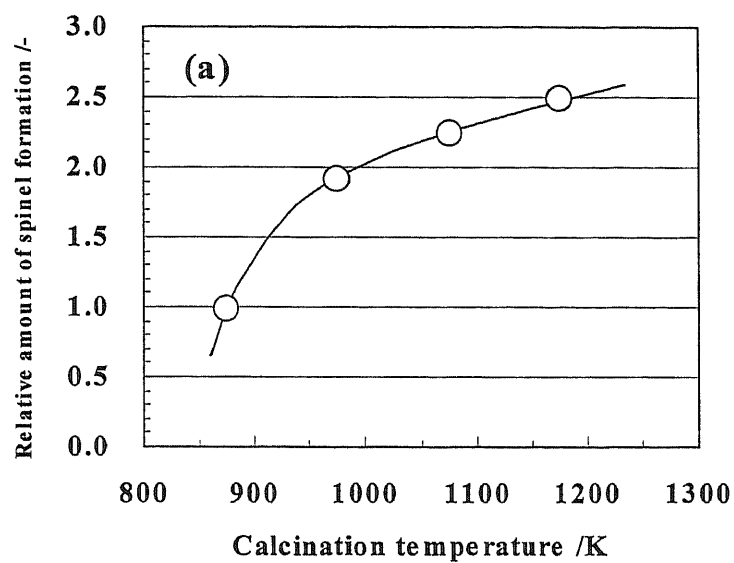


図8-5 ZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理温度によるスピネル構造の
相対生成量と粒子径の変化(熱処理時間:170時間)

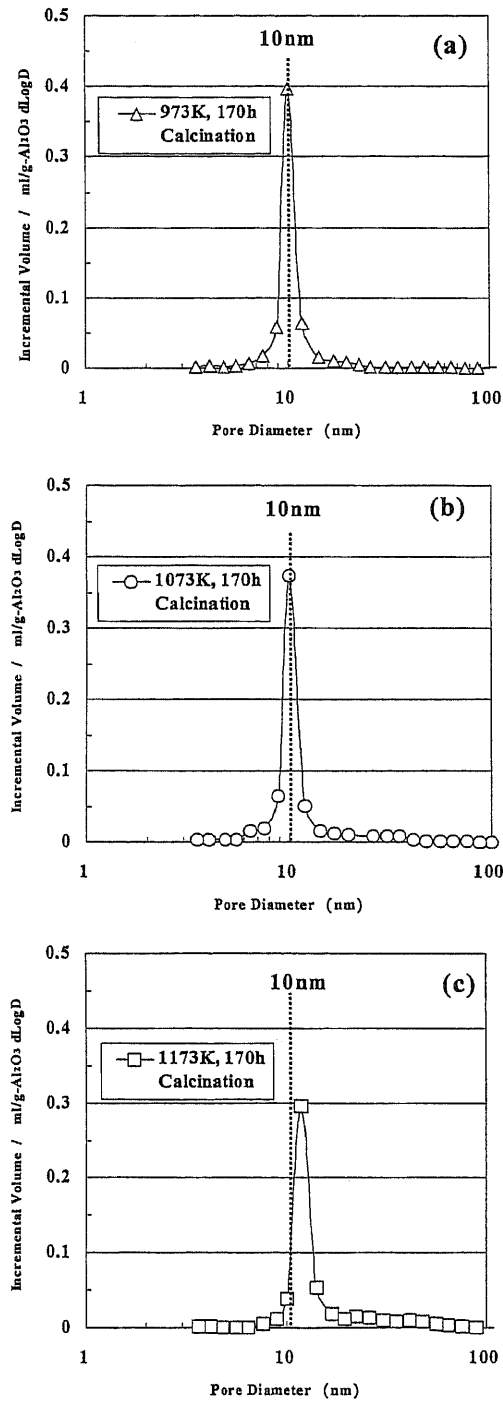


図8-6 ZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理温度による平均細孔径の変化(熱処理時間:170時間)

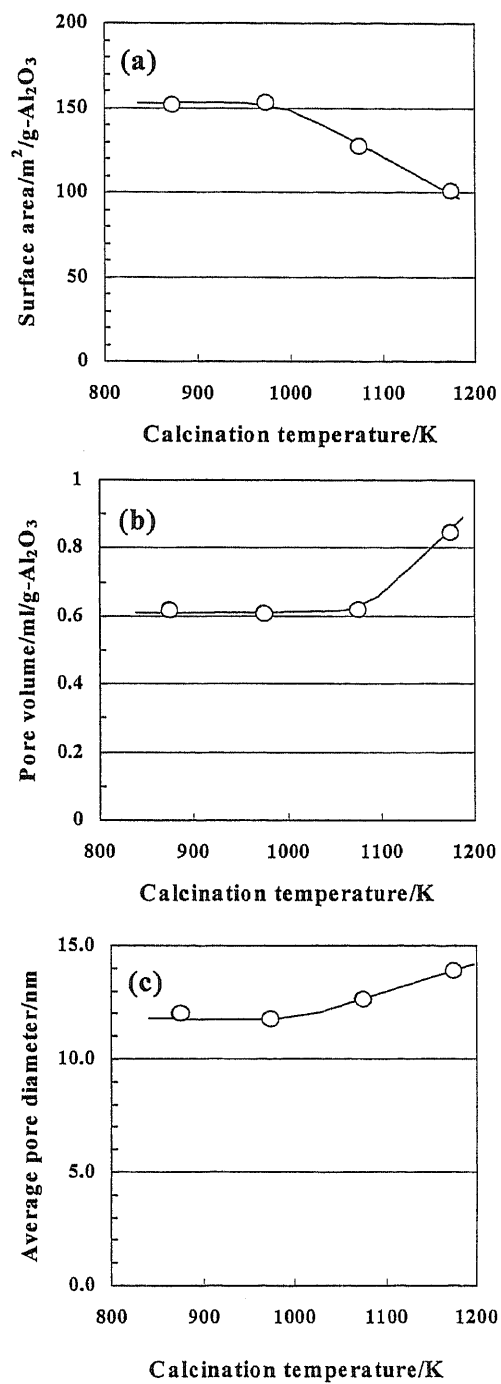


図8-7 ZnO- Al_2O_3 複合担体の熱処理温度による物理性状変化
(熱処理時間:170時間)

表8-2 ZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理温度による物理性状変化

Sample	Calcination		Surface Area		Pore Volume		Average Pore Diameter
	Temp. (K)	Hours (h)	(m ² /g)	(m ² /g-Al ₂ O ₃)	(ml/g)	(ml/g-Al ₂ O ₃)	(nm)
Zn/Al ₂ O ₃	873	170	99	152	0.41	0.64	12.0
	973	170	100	154	0.40	0.61	11.8
	1073	170	83	128	0.40	0.62	12.7
	1173	170	66	102	0.55	0.85	13.9

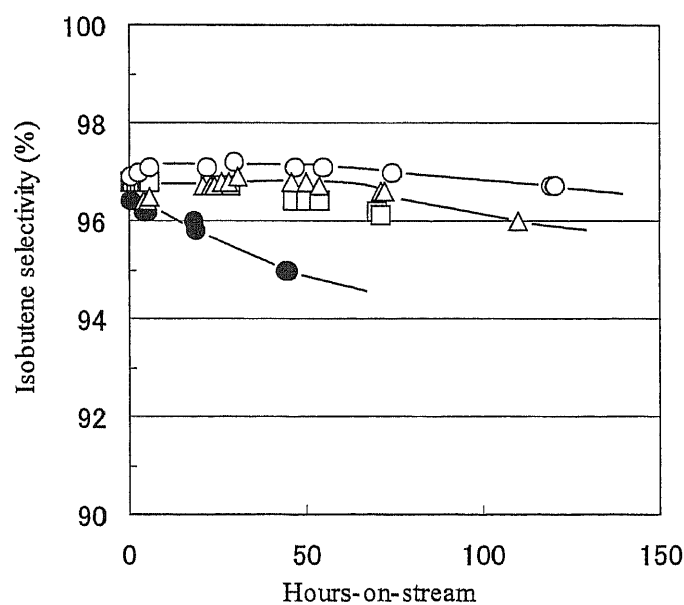
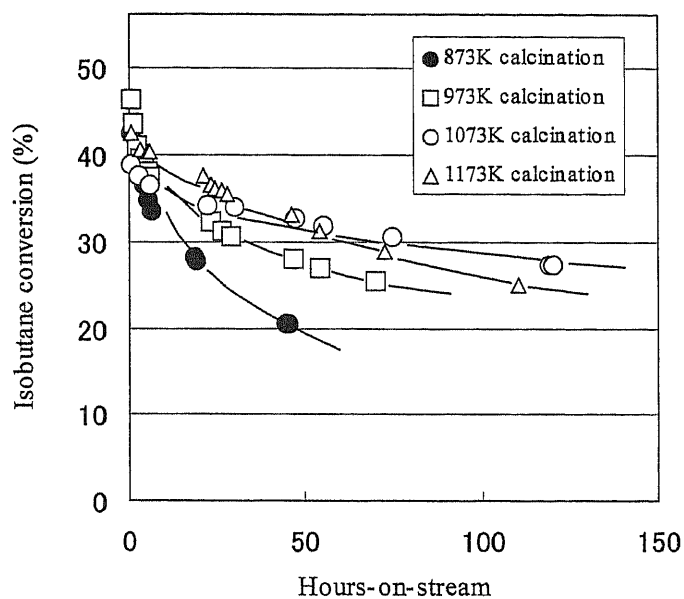


Fig.9 Influence of ZnO/Al₂O₃ calcination temperature to dehydrogenation performance over Sn-K-Pt/ZnO/Al₂O₃ catalyst:(a)Isobutane conversion;(b)Isobutene selectivity; 170h calcination time ;833K, GHSV=500h⁻¹

図8-8 アルミナ担体及びZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理時間による細孔分布の比較

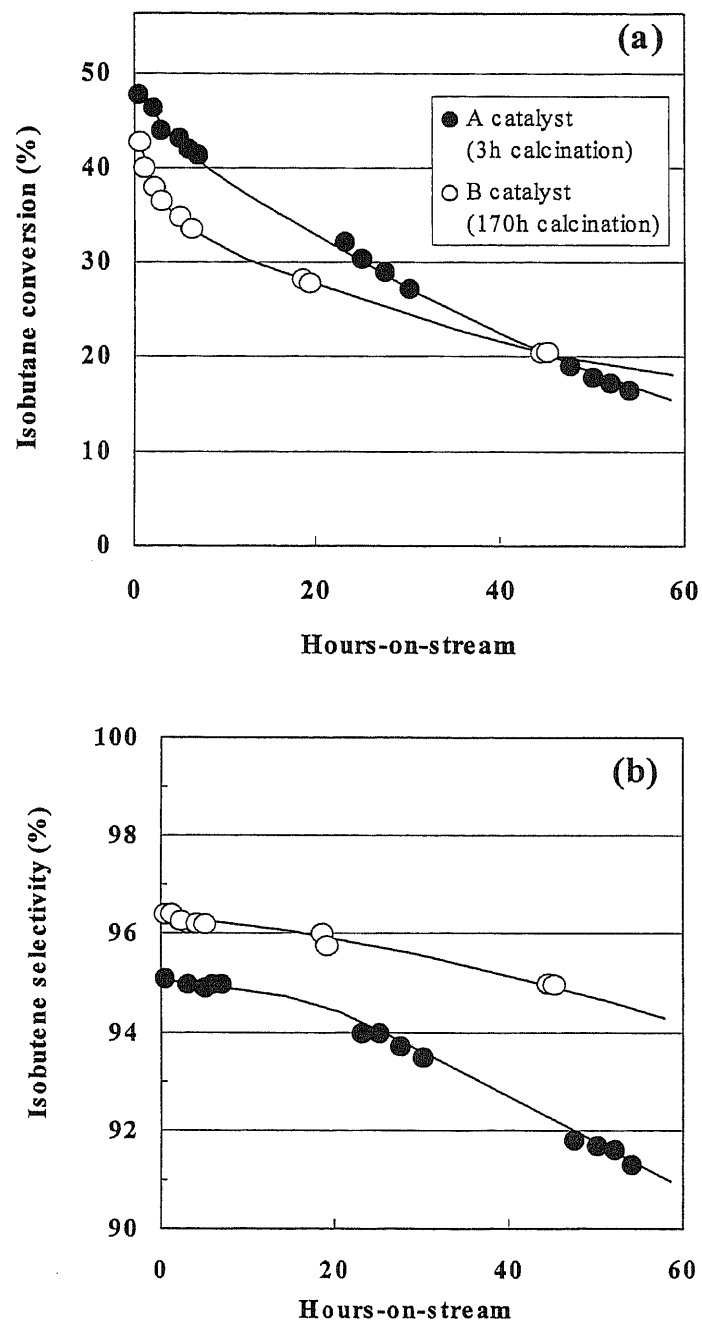


Fig.8 Influence of ZnO/Al₂O₃ calcination time to
 図8-9 アルミナ担体及びZnO-Al₂O₃複合担体の熱処理時間による
 細孔分布の比較

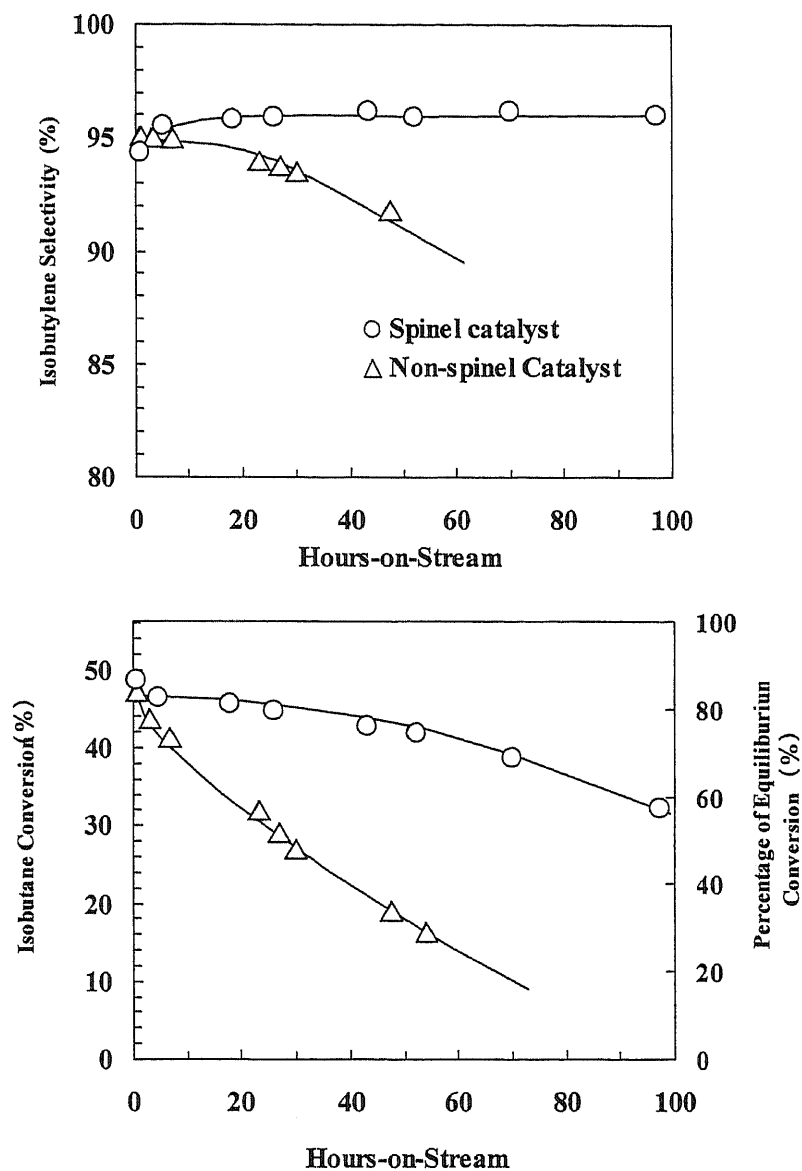


図8-10 ZnO-Al₂O₃複合担体とスピネル化担体による触媒性能の比較;
 833 K, GHSV 500 h⁻¹;
 ○Sn-K-Pt/ZnAl₂O₄ catalyst using ZnO-Al₂O₃ calcined at 1073K for 170h,
 △Sn-K-Pt/ZnO/Al₂O₃ catalyst using ZnO-Al₂O₃ calcined at 873K for 3h

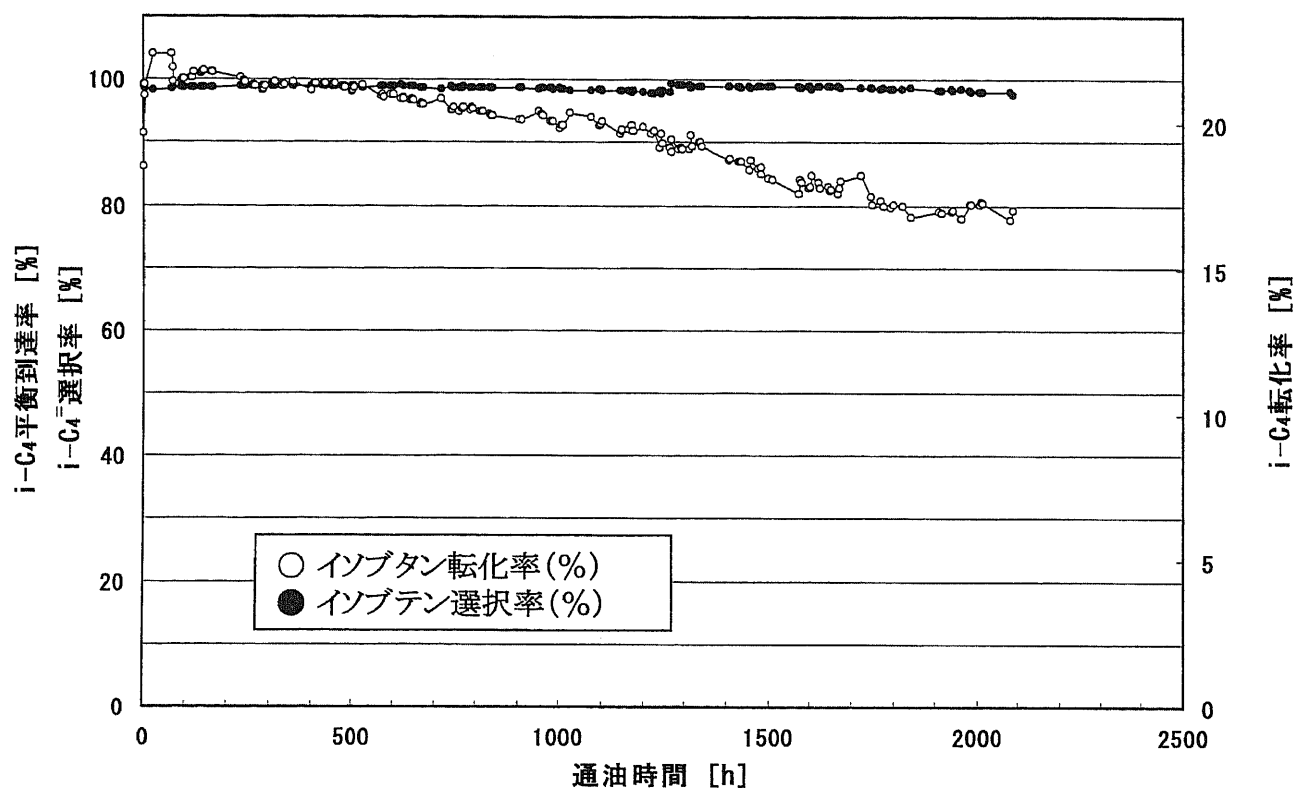


図8-11 Sn-K-Pt/ZnAl₂O₄触媒の寿命試験結果
 758 K, GHSV 200 h⁻¹;
 OSn-K-Pt/ZnAl₂O₄ catalyst using ZnO/Al₂O₃ calcined at 1073K for 170h,
 Sn:0.5wt%, K:0.5wt%, Pt:0.3wt%, ZnO/Al₂O₃=30/70

第9章 均一多孔質触媒の水素貯蔵・輸送技術への適用

9-1. 緒 言

これまでに、既存の触媒に比べて格段に寿命が長いイソブタン用脱水素触媒を開発することができた。そこで、本脱水素触媒の他の脱水素系への適用を検討した。種々の脱水素系が考えられるが、最初に最も開発の意義が大きいと考えられるシクロヘキサンなどの水素化芳香族の脱水素反応に着目した。シクロヘキサンなどの水素化芳香族の脱水素反応と対応する芳香族の水添反応を利用して常温・常圧で水素を貯蔵・輸送する方法は、高压や極低温での水素貯蔵・輸送に比べて潜在的な危険性が少ない方法として注目される。しかしながら、これまでに長寿命で作動する脱水素触媒が開発されていないために技術的に確立されていない。したがって、水素化芳香族の脱水素反応に有効な触媒を開発することは、常温・常圧での水素貯蔵・輸送を実現できる可能性を有していることから、大きな意義があると考えられる。

9-2. 水素の貯蔵・輸送技術の動向

水素は爆発的な燃焼速度と高い燃焼温度を有することから、燃料電池の一般的な普及を視野に入れた水素エネルギー利用のためには、潜在的な危険が少ない水素の貯蔵・輸送システムを確立することが必要である。このために、液体水素(4K, -253℃)、圧縮水素(35~70MPa)、金属水素化物、無機水素化物などが検討されている¹⁻²⁾が、結論的な結果は出ていない状況である。

水素の貯蔵・輸送に芳香族化合物の水素化及び脱水素反応を用いる有機ケミカルハイドライド法は、重量貯蔵密度及び体積貯蔵密度ともに高く、その一部は米国エネルギー省(DOE)の水素プログラムや米国自動車業界のプログラムの目標値に到達している方法である。また、水素の貯蔵・輸送が従来の石油化学製品と同様に実施できることもメリットである。したがって、有機ケミカルハイドライド法の最大の特徴は、常温・常圧の液体状態で水素の貯蔵・輸送が可能であり、潜在的なリスクが少ない比較的 안전한方法であると考えられる。

有機ケミカルハイドライド法はメチルシクロヘキサン(MCH)を用いる MCH 法として 1980 年代にユーロ・ケベック水素プロジェクトにおいて、液体アンモニア法と液化水素法とともに比較検討された³⁻⁴⁾。このプロジェクトでは、液化のエネルギー源としてカナダの豊富な水力が利用できることから液化水素法が選定されている。しかしながら、MCH 法に関しては十分な性能を有する脱水素触媒が開発されて

いないために、技術的に確立されていない状況であったことも一因と考えられる。シクロアルカン類の脱水素反応において十分な平衡転化率を得るには570K(300℃)程度が必要である。当時の触媒は固定床での反応において670K(400℃)程度の高温が必要であったため、触媒表面上での炭素析出が顕著であり、触媒失活を十分に抑制することができなかった⁵⁻⁸⁾。

その後、ユーロ・ケベック水素プロジェクトの終了とともに触媒開発の報告も減少しているが、スイスなどで夏季および冬季間における電力の季節間貯蔵の方法としてトルエンの水素化によって水素を貯蔵し、冬季に脱水素して燃料電池発電を行う方法が検討されている。しかしながらこれらの検討においても触媒の安定性は十分なレベルに達していない⁹⁻¹¹⁾。

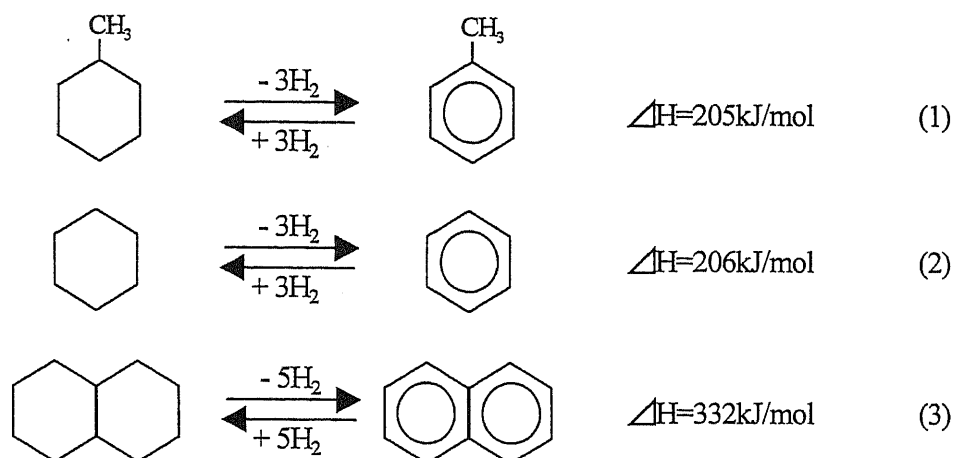
その後、この方法の検討の中心は日本にシフトしており、斉藤らは過熱状態の薄膜を反応場として利用することによって、平衡規制を回避して、483K(210℃)でも水素を発生できることを検討して報告している¹²⁻¹⁵⁾。また、市川らによって、この原理を用いたスプレー方式の反応器により燃料電池へ水素を供給するシステムの実証が進められている¹⁶⁻¹⁷⁾。このように、最近では脱水素触媒の開発が困難と考えられたために、反応方式の検討に注力がなされていた。

9-3. 有機ケミカルハイドライド法

(1) 反応式

式(9-1)～(9-3)は代表的な有機ケミカルハイドライドの水素化・脱水素反応を示している。どの場合にも水素化反応は発熱反応で脱水素反応は吸熱反応である。メチルシクロヘキサン/トルエン系(式(10-1))及びシクロヘキサン/ベンゼン系(式(9-2))の水素化/脱水素反応では芳香族1モルの利用によって、3モルの水素を貯蔵することができる。デカリン/ナフタレン系では5モルとなる(式(9-3))。反応熱は水素1モルあたり70kcal/mol程度である。

これらの有機ケミカルハイドライドを水素の貯蔵・輸送に用いる方法は有機ハイドライド法と呼ばれることもあるが、ここでは、水素貯蔵合金のメタルハイドライドと区別する意味でケミカルハイドライドの名称を使用し、さらに無機化学化合物の水素化物による方法と区別する意味で、これらを合わせて有機ケミカルハイドライド法(Organic Chemical Hydride (OCH) Method)と呼ぶこととした。



芳香族化合物の水素化プロセスは、シクロヘキサンやデカリンの製造プロセスとしてすでに工業化されている¹⁸⁾。しかしながら、水素化芳香族類の工業的な脱水素プロセスは開発されていない。これは、これらの芳香族類が石油中に多く含まれているために、BTXなどの芳香族化合物類の工業的な製造は、これらの石油中の成分が利用され、分離プロセスによって製造されているためである。したがって、OCH法を確立するためには脱水素触媒の開発が不可欠である。

(2) 平衡転化率

図 9-1 に反応圧力が常圧の場合のシクロヘキサン、MCH 及びデカリンの平衡転化率の温度依存性のグラフを示した。また、表 9-1 にはこれらの各温度における平衡転化率の数値を示すとともに、反応圧力を 0.3MPa (3atm) 及び 1.0MPa に加圧した場合の平衡転化率を示した。これらで、2 環を有するデカリンの脱水素反応は、単環のシクロヘキサンや MCH に比べて進行しやすく、3 種類の有機ハイドライドの中で最も脱水素が容易な系である。また、単環のシクロヘキサンと MCH の比較では、側鎖をもつ MCH の方が、シクロヘキサンよりも脱水素されやすい。MCH の脱水素の平衡転化率は、473K (200℃) 程度から立ちあがり、593K (320℃) で 99% に達する。また、最も脱水素しやすいデカリンにおいても平衡転化率が 99% に達する温度は 573K (300℃) 程度である。このように反応圧力が常圧の場合、反応温度 300℃ における平衡転化率は、デカリン：99.8%、MCH：96.0%、シクロヘキサン：92.2% であり、同一の平衡転化率に必要な温度の序列はデカリン < MCH < シクロヘキサンとなる。これらより、平衡に規制される固定床などの反応方式による有機ケミカルハイドライドの脱水素反応には、300℃ 程度の温度が不可欠であることがわかる。

したがって、有機ケミカルハイドライド法の効率を向上させるには、できるだけ平衡転化率に近い転化率を達成する高活性な触媒が必要であり、かつ、高い選択性を発現して安定性を確保するとともに、ハイドライドのロスを少なくすることが必要である。

(3) 水素貯蔵密度

図 9-2 に OCH 法による水素貯蔵密度と金属水素化物、圧縮水素、液体水素の各種の方法による水素貯蔵密度との比較を示した¹⁹⁾。横軸は貯蔵水素の重量が媒体を含む全重量に占める割合を示す質量密度を表している。縦軸は単位体積の媒体が貯蔵することができる水素の重量を示す体積貯蔵密度である。DOE の水素計画の目標値は 6.5wt%と 62.0kg-H₂/m³である。デカリンは 7.3wt%と 65.4kg-H₂/m³の貯蔵効率を有しており、これらの値は DOE の水素計画の目標値に到達している。MCH の場合は 6.2wt%と 47.4kg-H₂/m³、シクロヘキサンでは 7.2wt%と 56.0kg-H₂/m³となる。現在の燃料電池自動車 (FCV) への水素搭載方法は圧縮水素が有力であり、現行 35MPa の圧力を、航続距離を長くするために 70Mpa に上げるための 75MPa 圧力容器の開発が注力されている。しかしながら、図 9-2 に示したように、圧力容器も含めた貯蔵密度は有機ケミカルハイドライドの方が高いとされている。

(4) 有機ケミカルハイドライド種の比較

表 9-2 に前項の水素貯蔵密度とともに、代表的な有機ケミカルハイドライドの物性を示した。これらのハイドライドを水素貯蔵・輸送に適用する場合、その状態はハンドリング性に大きく影響すると考えられる。MCH-トルエン系は日本の気候において液体を維持できる物性を有している。デカリン-ナフタレン系では脱水素生成物であるナフタレンの融点が 80.3℃なので、このままでは固体である。したがって、メチルナフタレン等の他の物質を混合して液体状態を維持することが必要である。シクロヘキサベンゼン系の融点は、シクロヘキサンが 6.5℃、ベンゼンが 5.5℃である。首都圏の場合でも冬季に気温が 5℃を下回ることは多くあるので、この系の場合でも液体状態を維持する工夫は必要と考えられる。

表 9-3 に、これらの 3 系について、上記のハンドリング性に加えて、毒性、水素貯蔵量、反応性などの項目を加えて概略的に総合評価した結果を示す。毒性に関しては、脱水素生成物である芳香族類が水素化物に比べて高く、中でもベンゼンの

毒性はガソリン中の規制などから一般に広く知られている。水素貯蔵量に関しては先に述べたとおり、デカリン>シクロヘキサン>MCHの序列であり、MCHはデカリンに比べて質量貯蔵密度で約15%、体積貯蔵密度で約28%少ない。これらを総合的に勘案すると、ハンドリング性と毒性について比較的に優位な系はMCH-トルエン系であると考えられる。先のユーロ・ケベック計画においても有機ケミカルハイドライドとしてMCHが選定されている。

9-4. K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系触媒のメチルシクロヘキサン脱水素反応の性能

(1) イソブタン用脱水素触媒による有機ケミカルハイドライドの脱水素反応試験

第8章で開発したK-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系イソブタン用脱水素触媒を用いて、有機ケミカルハイドライドの脱水素反応試験を実施した。触媒の調製及び脱水素反応試験は第8章に準じて行った。有機ケミカルハイドライドとしては、前述の概略総合評価の結果とは別に、触媒開発においてMCHの側鎖切断によるメタンの生成が選択性の良い指標となるためMCHを用いた。原料MCH(和光、99.9%)はエバポレーティングにより重質の不純物を除去した。反応管への触媒の充填は、断面の中心に熱伝対用保護管を備えたステンレス製反応管に触媒(10cc)を充填し、触媒層の前段に予熱層として α -アルミナビーズ(1mm ϕ , 10cc)を設けた。反応試験は水素気流(GHSV=8.0, 80cc/h)下で触媒層を593K(320℃)まで昇温した後、MCHを反応器に供給して(LHSV=2.0, GHSV=350)行った。

図9-3に反応試験におけるMCH転化率の反応温度依存性を示す。K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系触媒では、従来の触媒同様400℃程度以上の反応温度が必要であった。MCHの転化率は反応温度400℃で8%、550℃で76%であり、平衡転化率が100%になる320℃より200℃以上高い反応温度であるにもかかわらず、平衡転化率に対する到達度は80%程度であり、イソブタンの場合と同程度であった。

図9-4に図9-3の反応試験におけるトルエン選択率の反応温度依存性を示す。反応温度400℃のMCH転化率が8%の場合のトルエンの選択性は90%であり、これより転化率の低い350℃の反応温度では75%程度であった。トルエン以外に生成するのは、脱水素反応の逐次中間体であるメチルシクロヘキセンがほとんどであった。反応温度450℃以上の領域ではトルエン選択率は95%以上の高い値を示した。このときに、逐次中間体のメチルシクロヘキセンを加えた脱水素反応の選択性は99%

以上に達していた。これは、イソブタンの脱水素の場合と同様にメチルシクロヘキサンの分解反応および異性化反応が良好に抑制されていることが確認された。しかしながら、K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系脱水素触媒のMCH脱水素反応に対する活性は十分ではなく、十分な転化率及び選択率を得るためには550℃以上の高い反応温度が必要であり、コーキングによる劣化が顕著に認められた。イソブタンの場合に有効であったK-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系触媒の高い脱水素能がMCHの場合に発現されていないことから、イソブタンとMCHは双方ともに水素飽和したアルカンではあるものの、直鎖化合物と環状化合物では、触媒活性点の作用機構が異なることが推定される。

従来、MCHの脱水素反応の検討に供されてきた触媒系を図9-5に示す。活性種としてはPt、Pdなどの貴金属及びこれらとRe、Snなどによるバイメタルが主として検討され、担体としてはアルミナ、シリカ、ゼオライトなどが用いられている。ここで、従来のこれらの検討においては、アルミナやゼオライトの担体上の酸点は特に処理されておらず、そのまま残留した触媒で検討されている。ゼオライト系では特に活性劣化が大きく、アルミナに比較して強い酸点が影響していると考えられる⁵⁻⁸⁾。このような触媒系を400℃以上の反応温度に供した場合、炭素析出による触媒失活が顕著であることは、これまでに多く経験されている。Cormaらは、MCHの脱水素反応で併発する分解反応による炭素析出について、その機構を検討している。図9-6にその反応式を示す。炭素析出反応は陽子移行的なC-C結合の開裂やC-H結合の開裂による分解反応やβ切断による芳香環の開裂反応によって開始され、それらの反応は触媒表面上の酸点で進行するとしている¹²⁾。

K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系脱水素触媒では、トルエン選択性が95%以上と高いことから、酸点によるこれらの分解反応は相当に抑制されているものと考えられる。しかし、活性劣化は十分に抑制されておらず、特に500℃以上では顕著で、数十時間でMCH転化率は初期の76%から30%程度に低下した。

(2) K-Pt/Al₂O₃系を用いた触媒設計

K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄系触媒のMCHに対する脱水素活性が673K(400℃)以下では非常に低いことが判明したため、400℃以上の温度で酸化亜鉛を利用したまま高活性化を図るか、酸化亜鉛を利用しないで高活性化するかを選択する必要性が生じた。活性が低い要因としてイソブタンに比べて、MCHの場合は酸化亜鉛による脱水素活性

が低いことが考えられたため、酸化亜鉛を用いずに白金のみを活性種に利用し、分解や異性化の副反応を抑制するために、従来どおりアルミナの酸点をカリウムでマスキングする触媒系について検討した。このとき、反応温度が 400℃以下でも十分な活性を発現するための高活性化には、活性点を増量する必要があると考えられることから、白金量をこれまでの 0.3wt% から 0.6wt% に増量し、このときの白金の高分散化を図ることを目指した。アルミナの等電点は 7.0~9.0 であるので、白金の含浸には塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を使用し、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のアニオン種を吸着させる際の溶液の pH 値を変えて触媒を調製し、白金の分散度への影響を検討した。

9-5. 白金の分散度の検討

(1) 触媒調製

触媒は簡便な含浸法にて調製した。担体には、第 2 章に準じて調製した pH スイング法にて 3 回のスイングを実施したアルミナ担体を用いた。図 9-7 に調製したアルミナ担体の細孔分布を示すとともに、表 9-4 にその物理性状を示した。Pt の含浸には、塩化白金酸水溶液を用いた。この際に、Pt を 0.6wt% 相当含む塩化白金酸水溶液の pH 値を変えて、それぞれ 0.5、1.0、2.0 に調整した含浸溶液を準備した。各溶液に pH スイング法にて 3 回のスイングを行った担体を含浸して、一晚静置した後にデカンテーションで水を除去した。その後、393K (120℃) で 3 時間乾燥後、673K (400℃) の空気雰囲気下で 3 時間焼成した。乾燥物の一部を分散度測定用サンプルとして保存し、残りには次の手順で 0.1wt% のカリウムを担持した。カリウムの含浸には硝酸カリウム水溶液を用いた。カリウムの担持は、含浸・乾燥した後に焼成を行わず、直接に水素気流にて還元して K を担持した。

(2) 分散度測定

白金の分散度の測定は CO パルス吸着法にて行った。CO をパルスのように試料に注入すると、はじめの 1~3 回は CO が担持金属表面に吸着され、溶出する CO は少ないが、担持金属表面に十分に CO が吸着して定常状態になると、注入した CO のほとんどが溶出されるようになる。このとき、定常時に溶出される CO 量からはじめの吸着時の溶出 CO 量を差し引き、その差分の和を CO 吸着量として求める。この吸着量と担持金属含有量から分散率、粒子径を計算した。分散度の測定は住化分析センタ

一及び東レリサーチセンターに依頼して実施した。

<計算式>

計算は次の要領にて行った。触媒の試料量 W (g) が測定温度で吸着した CO ガス量 V_t より、 $0^\circ C$ における触媒 1 g 当たりの吸着ガス量 V を次の (9-4) 式から求めた。

$$V = (V_t / W) \times (273 / (273 + t)) \quad (\text{ml/g} \cdot \text{cat}) \quad (9-4)$$

ここで、試料の金属含有率 (%) を C 、担持金属の原子量を M とすると、試料 1 g 当たりの担持金属のモル数 R は、

$$R = (C / 100) \times (1 / M) \quad (\text{mol/g} \cdot \text{cat}) \quad (9-5)$$

試料 1 g 当たりの吸着ガス量のモル数 K は、

$$K = V / (22.4 \times 10^{-3} \times 10^6) \quad (\text{mol/g} \cdot \text{cat}) \quad (9-6)$$

これらより、分散率 B (担持金属中の有効担持金属の割合) は、

$$B = (K / R) \times 100 \quad (\%) \quad (9-7)$$

担持金属触媒の格子定数を a (\AA) とした時、格子定数面積 a^2 に対して吸着ガス分子 1 個が吸着するとすれば、金属の比表面積 S は、

$$\begin{aligned} S &= \text{試料 1g に吸着したガス分子数} \times a^2 \\ &= K \times 6.02 \times 10^{23} \times (a \times 10^{-10})^2 \end{aligned} \quad (9-8)$$

また、担持金属粒子を一辺の長さを D (m) とする立方体と仮定すると、粒子の 6 面のうち有効な面は 5 面である。

$$\text{粒子 1 個の有効面積 } S = 5D^2 \quad (\text{m}^2) \quad (9-9)$$

$$\text{粒子 1 個の体積 } v = D^3 \quad (\text{m}^3) \quad (9-10)$$

試料 1 g 当たりの担持金属の粒子数を n とすると

$$\text{担持金属の比表面積 } S = ns = n5D^2 \quad (\text{m}^2) \quad (9-11)$$

$$\text{担持金属の体積 } V_c = nv = Nd^3 \quad (\text{m}^3) \quad (9-12)$$

式 (9-11) および (9-12) より、

$$S / V_c = 5 / D \quad \therefore D = 5V_c / S \quad (\text{m}) \quad (9-13)$$

担持金属の含有率 C (%)、比重を d (g/cm^3) とすると、試料 1 g 当たりの担持金属の体積 V_c は、

$$V_c = \text{試料 1g 当たりの担持金属重量 (g/g)} / \text{担持金属の比重 (g/cm}^3\text{)}$$

$$= C / 100 / d \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (9-14)$$

$$\text{粒子径} = 5V_c / S$$

$$= (5 (C / 100 / d) \times 10^{-6}) / S \text{ (m)}$$

$$= (5 (C / 100 / d) \times 10^{-6} \times 10^{10}) / S \text{ (\AA)}$$

(3) 測定結果

表 9-5 に白金の分散度及び粒子径の計算結果を示す。また、図 9-8 に白金のみを担持した場合と、白金とともにカリウムを担持した場合の白金の分散度の塩化白金酸水溶液の pH 値に対する依存性を示す。調製された白金の分散度は、含浸水溶液の pH 値によって大きく変化した。白金のみを含浸後に空気焼成した触媒の分散度は、pH0.5 の含浸溶液を用いた場合 68%であり、pH2.0 の含浸溶液を用いた場合は 89%の非常に高い値を示した。空気雰囲気下での焼成によって含浸した白金は酸化白金の状態で分散していると考えられるが、この場合の白金の分散度は非常に高い。これらのサンプルにカリウムを含浸して、直接に水素還元した触媒の白金の分散度は低下して、pH0.5 の含浸溶液を用いた場合 35%であり、pH2.0 の含浸溶液を用いた場合は 78%であった。これは、カリウムを含浸した後の水素還元時に白金原子が凝集していることを示している。このとき、含浸溶液の pH 値が小さいほど白金分散度の低下幅が大きく、pH0.5 の場合は 68%の分散度がカリウムの含浸と水素還元によって 35%にまで低下する。これに対して pH2.0 の場合は 89%が 78%に低下するのみであり、0.5 の場合の低下幅に比べて 1/2 以下の低下に留まっていた。pH2.0 に調整した塩化白金酸溶液を用いて白金を含浸した後にカリウムを含浸して水素還元した場合の白金の分散度は 78%に達しており、CO パルス吸着の白金粒子を立方体に仮定したときの粒子径の計算値は 6.3 Åであった。

図 9-9 にアンモニア水溶液を少量滴下して、これまでの含浸液の量を変えないで塩化白金酸含浸溶液の pH を 2.45、3.9 として同様な含浸を行い、焼成及び水素還元をした触媒の白金分散度を図 9-8 に加えたプロットを示した。pH が 2.0~4.0 の領域では、ほぼ pH2.0 で含浸した場合と同程度の高い分散度を示している。このことは、アンモニアによる錯体形成の効果と考えられるが、pH2.0 ではアンモニアの添加を行わず、水溶液のみで高い分散度の含浸が可能であることがわかった。

(4) 高解像透過型電子顕微鏡による直接観察

上記のように、C0 パルス吸着法で高い分散度であることが判明したので、次に高解像操作型透過電子顕微鏡 (STEM) による白金粒子の直接観察を試みた。これまでの透過型電子顕微鏡では、最高倍率は 100 万倍であっても、実際には 20 万倍あるいは 50 万倍程度の倍率による直接観察像を写真として取り込み、これを拡大して 100 万倍像などとすることが見られたが、ここ数年の間の STEM の進歩によって、現在では、200 万倍に近い直接観察が可能となっている。ここでの測定は、日立サイエンスシステムズ(株)に外注依頼して、日立サイエンスシステムズ社製の HD-2000 を用いて実施して頂いた。

図 9-10 に 100 万倍で二次粒子の集合体を全体観察した結果を示す。針状に写っているのは、アルミナの一次粒子の針状結晶である。また、白色の点として観察されるものが、白金の金属粒子である。二次粒子の集合体が、針状のアルミナ一次粒子によって構成され、白金粒子が全体的に分散していることが観察される。

図 9-11 に塩化白金酸の含浸溶液の pH を 0.5 及び 2.0 として調製した触媒の STEM による観察結果を示す。画面上に各々 3 個ずつ、代表的な粒子の粒子径を示した。pH0.5 の触媒上の白金粒子は 12~13 Å 程度に見える。これに比べて、pH2.0 による触媒上の白金粒子は 6~7 Å 程度と小さいことがわかる。しかしながら、これらの粒子径は比較的に画像で輪郭が鮮明な粒子のみによるものなので、平均粒子径を表すものではない。

そこで、次に、画面上で焦点があっていると考えられる比較的に鮮明に写っている粒子を約 50 個ずつ選定して、これらの粒子径を測定し平均粒子径を求めることを日立サイエンスシステムズ(株)に依頼して実施した。方法は 180 万倍で直接撮影した写真において、白金粒子の比較的に鮮明な粒子をフリーハンドで黒く着色して、これを再度、HD-2000 に付帯するコンピューターに取り込んで、各粒子径を測定した。黒く着色した際の画像を図 9-12 に示し、各粒子の測定結果を表 9-6 に示す。尚、図 9-11 と図 9-12 の写真において、pH2.0 で含浸した触媒の画像 (b) は双方とも同じ視野の画像であるが、pH0.5 で含浸した触媒の画像 (a) は異なる視野であり、より鮮明に粒子が撮影されている別の視野を処理している。約 50 個の粒子を測定した結果、pH2.0 で含浸した触媒の平均粒子径は 9.2 Å であり、pH0.5 で含浸した触媒の平均粒子径は 11.9 Å であった。C0 パルス吸着による粒子径は、pH2.0 で含

浸した触媒で 6.3 \AA 、 $\text{pH}0.5$ で含浸した触媒では 14 \AA であつたので、直接観察による結果はその差が小さく観察されているが、 $\text{pH}2.0$ で含浸した触媒の方が、 $\text{pH}0.5$ で含浸した触媒よりも白金粒子径は小さく、 $\text{pH}2.0$ で含浸した触媒上の白金粒子の粒子径は、ほぼ 10 \AA (1 nm) 以下であることがわかった。

9-6. K-Pt/ Al_2O_3 系触媒の組成の最適化

(1) 白金担持量の最適化

前項の検討で高い白金の分散度を得られたため、Pt/ Al_2O_3 系にて白金担持量を 0.15% 、 0.2% 、 0.4% 、 0.6% 、 1.0% 、 1.2% の各触媒を調製して反応試験を行った。

反応試験は常圧流通式反応試験装置を用いて行った。反応管への触媒の充填は、断面の中心に熱伝対用保護管を備えたステンレス製反応管に触媒 (10 cc) を充填し、触媒層の前段に予熱層として α -アルミナビーズ ($1 \text{ mm } \phi$, 10 cc) を設けた。反応試験は水素気流 ($\text{GHSV}=8.0$, 80 cc/h) 下で触媒層を 573 K (300°C) まで昇温した後、MCH を反応器に供給して ($\text{LHSV}=2.0$, $\text{GHSV}=350$) 行った。原料 MCH (和光、 99.9%) はエバポレーティングにより重質の不純物を除去したものを用いた。

図 9-13 に反応試験結果を示した。担持量が $0.4 \text{ wt}\%$ までは MCH 転化率は直線的に向上し、 300°C において 90% 近い転化率に達した。白金担持量をさらに 0.6% から 1.2% まで増加させた触媒の転化率は 94% 付近まで向上した。 573 K (300°C) における平衡転化率は 96.0% であるので、平衡転化率を 100 とした時の転化率の割合を平衡到達率と考えると、 97% となる値である。しかしながら、平衡に規制されるため、白金担持量 0.4% と 1.2% では MCH 転化率の差は 5% に過ぎない。白金担持量の増加による活性点量の増加は触媒寿命に大きく影響すると考えられるが、ここでは、できるだけ少ない白金量に抑えて、寿命試験を行い、その結果寿命が不十分である場合は白金量を増加させることとして、白金担持量の最適値として $0.6 \text{ wt}\%$ を採用した。

(2) 活性化エネルギー

図 9-14 に白金担持量が 0.3% の場合と 0.6% の場合のアレニウスプロットを示した。アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーは 111 kJ/mol であり、白金の担持量に比例して速度定数が増加していることから、白金の分散度が高く維

持されたまま、双方の白金担持が良好に行われている結果、白金の有効表面積が約2倍に増加して、それらが有効に作用していると考えられる。

(3) カリウム担持量の最適化

カリウムの担持量を0.1%、0.3%、0.5%、1.0%、1.3%と変えた触媒を調製して反応試験を行った結果を図9-15に示す。カリウムの担持量を増加させることによってMCH転化率は少しずつ低下し、カリウムを添加しない場合の転化率94%に比べて、1.3%のカリウムを添加した触媒の転化率は90.5%であった。

一方、トルエンの選択性はいずれの触媒も99.9%以上であったが、副生成物として最も多く検出されるものはベンゼンとメタンであり、これらの生成量はカリウムの添加量の増加にともなって減少した。結果を図9-16に示す。カリウム添加を行わない場合のメタン及びベンゼン濃度が各300mol-ppm程度であるのに対して、カリウムを0.1wt%添加した場合にはその濃度は約半分の150mol-ppm程度に減少した。カリウムの添加量を増加させるにつれて、メタン及びベンゼンの生成量は減少したが、カリウムを1.0wt%添加しても、50mol-ppm程度までしか減少せず、最初の0.1wt%の添加による効果が最も大きいこと、およびカリウム添加量を1.0wt%程度増量すると、MCH転化率が91%まで低下してしまうことを踏まえて、カリウムの添加量を0.1wt%とした。

(4) 副反応の経路

図9-16に示したように、副生成物のベンゼンとメタンはほぼ同モル量が生成することから、原料であるメチルシクロヘキサン由来の分解副反応と考えられる。この際に、メチルシクロヘキサンの側鎖が切れてメタンとシクロヘキサンに水素化分解し、その後シクロヘキサンが脱水素されてベンゼンになる経路と、メチルシクロヘキサンが脱水素された後のトルエンが分解してベンゼンとメタンになる2つの経路が考えられるが、トルエンの分解よりも水素化飽和化合物であるメチルシクロヘキサンの方が分解しやすいと考えられるため、前者の経路で生成すると考えている。

9-7. K-Pt/Al₂O₃ 系触媒の性能

白金及びカリウムの担持量を最適化した K(0.1wt%)-Pt(0.6wt%)/Al₂O₃ 系触媒のメチルシクロヘキサン(MCH)脱水素反応について寿命試験を実施した。触媒量は10cc として常圧流通式反応試験装置を用いた。反応温度 593K(320℃)、常圧、LHSV=2.0h⁻¹ で、原料の MCH とともに水素を供給し、反応開始から 1300 時間まで 20mol%で供給し、1300 時間後に 10mol%に減少させ。さらに 1800 時間経過後に 5mol%に減少させた。原料の MCH は和光試薬特級をエバポレーターにて精製して用いたほか、反応開始後 300 時間から 600 時間の間、精製していない試薬を原料とした。寿命試験は、8,000 時間経過まで実施する予定で行っており、現時点では 6,500 時間経過している。

図 9-17 に約 3,000 時間経過時までの結果を示す。MCH 転化率は初期の 98%程度から約 500 時間に渡る初期劣化の後に 95%程度で定常となった。反応温度が 320℃と比較的に低いために、非常に緩やかな初期劣化を示す。このため、短時間の反応試験においては、直線的に劣化しているように見えるので留意を要する。反応時間 3,000 時間までにおいて MCH 転化率は 95%を維持した。320℃における平衡転化率は 99.9%であるので、平衡到達率も 95%となり、高い活性を維持した。

トルエンの選択率は、反応開始から徐々に上昇した。これは触媒上の残留酸点がコーキングやコーク前駆体の被毒によって不活性化されるためと考えられる。co-feed 水素が 20mol%では 99.96~99.97%の選択性を維持した。1,300 時間経過後 co-feed 水素を 10mol%に低減するとトルエン選択性は低下して 99.94%程度となった。co-feed 水素を 10mol%に低減してから 500 時間の間、MCH 転化率 95%、及びトルエン選択率 99.94%を維持した。その後、1,800 時間経過時に co-feed 水素を 5mol%に低減したが、トルエン選択率に変化は観察されず、3,000 時間経過後も転化率、選択率ともに安定していることから、co-feed 水素を 5mol%に低減したまま寿命試験を継続した。

図 9-18 に反応時間 6,500 時間経過時までの寿命試験結果を示す。MCH 転化率 95%、トルエン選択率 99.9%、水素発生速度 1,000Ncc-H₂/h/cc-cat (90g-H₂/h/L-cat) の性能を維持した。これより、簡便な固定床方式による有機ケミカルハイドライド法の確立が可能と考えられる。

9-8. 99.99%高純度水素製造の可能性と燃料電池への適用可能性

燃料電池自動車 (FCV) に供給する水素の必要純度は 99.999%以上と言われている。そこで、反応温度を低下させて過酷度を下げ、選択性を上昇させた場合のトルエン選択性を測定した。結果を図 9-19 に示す。

反応温度の低下とともにトルエン選択性は上昇して、生成する副生物のメタン及びベンゼンの量も減少する。図 9-19 の上図は生成した水素とメタン以外の成分を除去したことを前提として、水素とメタンのみから計算した水素純度を示している。反応温度 553K (280°C) にて、この水素純度はほぼ 99.999%に近い値まで上昇するが、このときの MCH 転化率は 60%程度まで低下してしまう。したがって、99.999%以上の水素製造にはメタンの除去が必要となる。しかしながら、燃料電池内の電気化学反応においてメタンは不活性と考えられるので、数字上は 99.999%以下であるが、水素とメタン以外の成分を除去した水素は燃料電池用の水素として実質的に 100%と考えて差し支えないものと考えられる。

9-9. 固定床有機ケミカルハイドライド法の適用可能性

(1) 水素ステーション

図 9-20 に千代田化工建設㈱が採用しているコジェネレーションシステムを用いた水素ステーションの構成を示す。水素ステーションでは水素発生反応である脱水素反応が行われるので、このときの反応熱が必要である。320°Cの反応熱を供給する方式としては、電気ヒーターによる加熱、オイルによる熱媒加熱などが考えられるが、本方式ではコジェネレーションシステムで発生する燃焼排ガスを利用する方式を採用している。コジェネレーションシステムによって必要な反応熱と電力を併給するためエネルギー自給型のステーションとなっている。千代田化工建設㈱は本方式の水素ステーションについて水素供給コストを概算するために試設計を実施した。表 9-7 に試設計における脱水素触媒の標準性能を示す。

図 9-21 に本方式の有機ケミカルハイドライド法水素ステーションによって、水素を供給する際のコストの圧縮水素法及び液体水素法に対する比較を示す。本方式による水素供給コストは 65 ¥/Nm³-H₂ (59 ¢ /Nm³-H₂) と試算された。このとき、水素源の水素コストは 8 ¥/Nm³-H₂ (7.2 ¢ /Nm³-H₂) と仮定している。この水素を使用してトルエンにより水添反応を実施した後の MCH を片道 50km の陸上輸送で水素ステー

ションに配送して脱水素によって水素を FCV に供給し、発生したトルエンを回収する際のコストとなっている。同様の仮定のもとに液体水素を製造して供給する場合のコストを 100 として、圧縮水素とともに比較すると、圧縮水素法が液体水素法の 8 割のコストとなるが、固定床による有機ケミカルハイドライド法ではさらに安価であり、液体水素法の 7 割強のコストである。

いずれの方法によるコストにおいても大きな割合を示すのはステーションの建設コストである。中でも、75MPa に水素を圧縮する圧縮器、そのような高圧の水素を一次的に貯蔵するバッファー設備及び高圧水素を FCV に充填するディスペンサーに要する費用の比率が非常に高い。これらの設備は、圧縮水素法、液化水素法及び有機ケミカルハイドライド法（OCH 法）のいずれにも必要となる。図 9-21 において、OCH 法のステーションコストは圧縮水素法のステーションコストより大きい。両者の差が、脱水素反応を実施する反応器などの OCH 法に特別に必要な設備の費用となる。

このように、水素供給コストの中で大きな割合を占めるのは、ステーションコストであり、その多くは 70MPa に水素を圧縮するコストとなっている。これらのコストは今後の水素供給コストの圧縮のために大きな負担である。

一方、OCH 法を直接 FCV に搭載するオンボード型の考え方がある。この方式では FCV への水素の貯蔵搭載が常温・常圧であるため上記のような高圧を用いる必要がなくなるので、水素の圧縮にかかるコストをそのまま排除できる。また、既存のガソリンスタンドをほぼそのまま利用して常温・常圧のメチルシクロヘキサンの供給とトルエンの回収を行うことが可能となる。そこで、開発された脱水素触媒の性能を用いて、車載する場合の可能性について検討した。

(2) 車載型への適用可能性

本研究にて開発された脱水素触媒の水素発生能力は触媒 1 リットル当たり毎時 90g の水素を発生することが可能である。一方、FCV の開発目標は 5kg の水素を搭載して時速 100km/h で 500km の航続距離を有することであるので、毎時 1kg の水素を発生させる必要がある。このときに必要な触媒量は約 11.1 リットルであり、半径 12cm で長さ 25cm の触媒層体積に相当する。また、5kg の水素を貯蔵するために必要なメチルシクロヘキサンの容量は約 110 リットルであり、脱水素した後のトル

エンの容量は約 90 リットルとなる。これらを個々のタンクで扱うとタンク容量は合計 200 リットルとなるが、可動式の仕切り板を供えたタンクを使用して、メチルシクロヘキサン側の必要容積が減量した分にトルエンを収めることが可能と考えられ、この方式で実施すればタンク容量はメチルシクロヘキサンの分だけでよいことになる。

図 9-22 に本方式を車載型に適用した場合の構成図を示す。脱水素反応器出口のストリームは気液分離器でガス成分を取り出した後、吸着カラムで水素とメタン以外を除去する。これらの簡便な操作のみで水素純度 99.99% 以上の水素とメタンのみの混合ガスを FCV に供給することが可能と考えられる。吸着カラムに吸着した成分は、焼却処理してもよいが、ほとんど不純物を含んでいないのでできるだけ回収トルエンに戻す方が効果的と考えられる。

(3) 副生水素の利用

水素社会が到来して水素の需要が大量に必要な場合は、大規模な水素製造プラントにて水素を目的とした生産を行うことが効率的と考えられる。しかしながら、本格的な水素社会の到来には相当の期間が必要と考えられ、そこに至るまでの水素の需要量は一度には大きくならないものと予想される。そのような過渡期においては、副生水素の利用が有効と考えられる。電解副生水素のように純度が高い水素が副生する場合は、その利用が容易であるが、製鉄産業や石油産業で副生する水素は不純物が多く、これらのガス中から水素を精製分離するためには、通常、PSA が利用されている。有機ハイドライド法は水添の化学反応によって水素を貯蔵する方法であるが、同時に反応によって選択的に水素を精製・貯蔵する方法にもなり得ると考えられる。しかし、このためには不純物存在下で安定に作動する水添触媒の開発、もしくは効率的な不純物の除去プロセスの確立が必要である。図 9-23 にそのような副生水素を有機ケミカルハイドライド法にて利用する際のスキームを示した。

(4) グローバル水素エネルギーチェーン

千代田化工建設㈱では、図 9-24 に示したグローバルな水素エネルギーチェーン構想を提案している²⁰⁾。天然ガスの井戸元で改質を行って水素を製造し、発生した炭酸ガスは地中に注入処理する。これまでの天然ガスプラントでは発生した炭酸

ガスを脱硫処理して大気に解放する方式を採っていたが、炭酸ガス排出抑制の観点から最近のでは、未処理のまま地中に注入埋設する技術が開発されており、今後、主流になると考えられる。発生した水素を有機ケミカルハイドライド法によって、常温・常圧の液体貯蔵を行い、ケミカルタンカーで海上輸出する。使用国内はケミカルローリーにて陸上輸送を行い、水素の使用場所にて脱水素反応によって、水素を発生させて利用するものである。

9-10. 結 言

開発されたイソブタン脱水素触媒の水素貯蔵・輸送方法の1つである有機ケミカルハイドライド法の脱水素触媒への適用を試みた。この方法は、トルエンなどの芳香族の水添反応によって水素を有機水素化物として常温・常圧の液体状態で貯蔵・輸送を行い、必要な場所で脱水素反応にて水素を発生させる方法である。メチルシクロヘキサン (MCH) の脱水素平衡は、320℃でほぼ100%に達するが、K(0.5wt%)-Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnAl₂O₄ (ZnO/Al₂O₃=30/70) 触媒の反応試験の結果、酸化亜鉛系の触媒は400℃以上の高温でないとMCHの脱水素能がないことが判明し、適していないことがわかった。これより触媒の設計概念を変更して、細孔が制御されたアルミナ担体へ酸化亜鉛を被覆することなく、白金をアルミナへ直接に微分散させる触媒系の開発に着手した。含浸液として用いる塩化白金酸水溶液のpHを0.5~4.0の間で変化させて、白金担持後の金属粒子径をCOパルス法にて測定したところ、含浸液のpHは、白金粒子径に大きく影響しpH=2.0以上のときに65~70%の高い分散度が得られることがわかった。さらにこの触媒の白金粒子をSTEMにて直接観察し、約50個の白金粒子の平均粒子径が0.91nmであることを確認した。また、細孔分布が制御されていないブロードなアルミナ担体に同様の手順で白金を担持した場合の分散度は47%であり、細孔が均一であることが白金の分散度に寄与することが判明した。これより、本触媒系の白金およびカリウム添加量の最適化を行い、K(0.1wt%)-Pt(0.6wt%)/Al₂O₃ 触媒を開発し、この触媒の長期寿命試験を実施した結果、320℃、LHSV=2.0h⁻¹、常圧の反応条件において、MCH転化率95%、トルエン選択率99.9%、水素発生速度1000Ncc/h/cc-catの高い触媒性能を発現し、6000時間以上安定して作動することを確認した。さらにこの触媒を適用した水素ステーションにおける水素供給コスト、燃料電池自動車(FCV)への直接搭

載（オンボード型）の可能性に関する検討を行った。本触媒を適用した水素ステーションにおける水素供給コストは、65¥/Nm³-H₂であり、液化水素法のコストを100とした場合に圧縮水素法が約80、本法は約70のコストである。また、FCVへの5kgの水素搭載に必要なメチルシクロヘキサン量は110L、脱水素後の回収トルエン量は90Lで、1kgの水素を1時間で発生させる必要触媒量も12Lであることから、オンボード型への適用に対しても有望と考えられた。

9-11. 参考文献

1. Y. Saito, Catalyst, Vol.43, No.4, 259-263 (2001)
2. Y. Saito, OHM, Vol.89, No.3, 29-36 (2002)
3. J.Gretz, J.P.Baselt, O.Ullmann, H.Wendt, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 6, 419 (1990)
4. J.Gretz, J.P.Baselt, D.Kluyskens, F.Sandmann, O.Ullmann, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 2, 169 (1994)
5. R. W. Coughlin, K. Kawakami, A. Hasan, J. Catalysis, 88, 150 (1984)
6. K.Jouthimurugesan, A. K. Nayak, G. K.Metha, K. N. Rai, S. Bhatia, R. D.Srivastava, AIChE Journal, 31, 12, 1997 (1985)
7. K.Jouthimurugesan, S. Bhatla, R. D. Srivastava, Ind.Eng.Chem.Fundam, 24, 4, 433 (1985)
8. W. J. Doolittle, N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, J. Catalysis, 107, 2, 490 (1987)
9. E.Newson, Th.Haueter, P.Hottinger, F.Vonroth, G.W.H.Scherer and Th.H.Schucan, Int.J.Hydrogen Energy, 23, 10, 905 (1998)
10. G.W.H.Scherer and E.Newson, Int.J.Hydrogen Energy, 23, 1, 19 (1998)
11. S.Tschudin, T.Shido, R.Prins and A.Wokaun, J.Catalysis, 181,113 (1998)
12. Y. Saito, M. Yamashita, E. Ito, N. Meng, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 6, 223 (1994)
13. S.Asano, Y. Saito, Shokubai, 41 (1999)
14. S.Hodoshima, Y. Saito, Hydrogen Energy System, 24,13(1999)
15. N.Meng, S.Shinoda, and Y. Saito, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 361 (1994)

16. N.Kariya, A.Fukuoka, M.Ichikawa, *Applied Catalysis A:General*, 233, 91 (2002)
17. N.Kariya, A.Fukuoka, M.Ichikawa, T.Utagawa, T.Sakuramoto, Y.Goto, *Shokubai*, 46, 2, 133 (2004)
18. A.W.Weitkamp, *Adv.Catal.*, 18, 21 (1968)
19. S. Hynec, W. Fuller and J.Bentley, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 803 (1998)
20. J.Sakaguchi, N.Kokubun : *圧力技術* 42, No.3, 121 (2004)

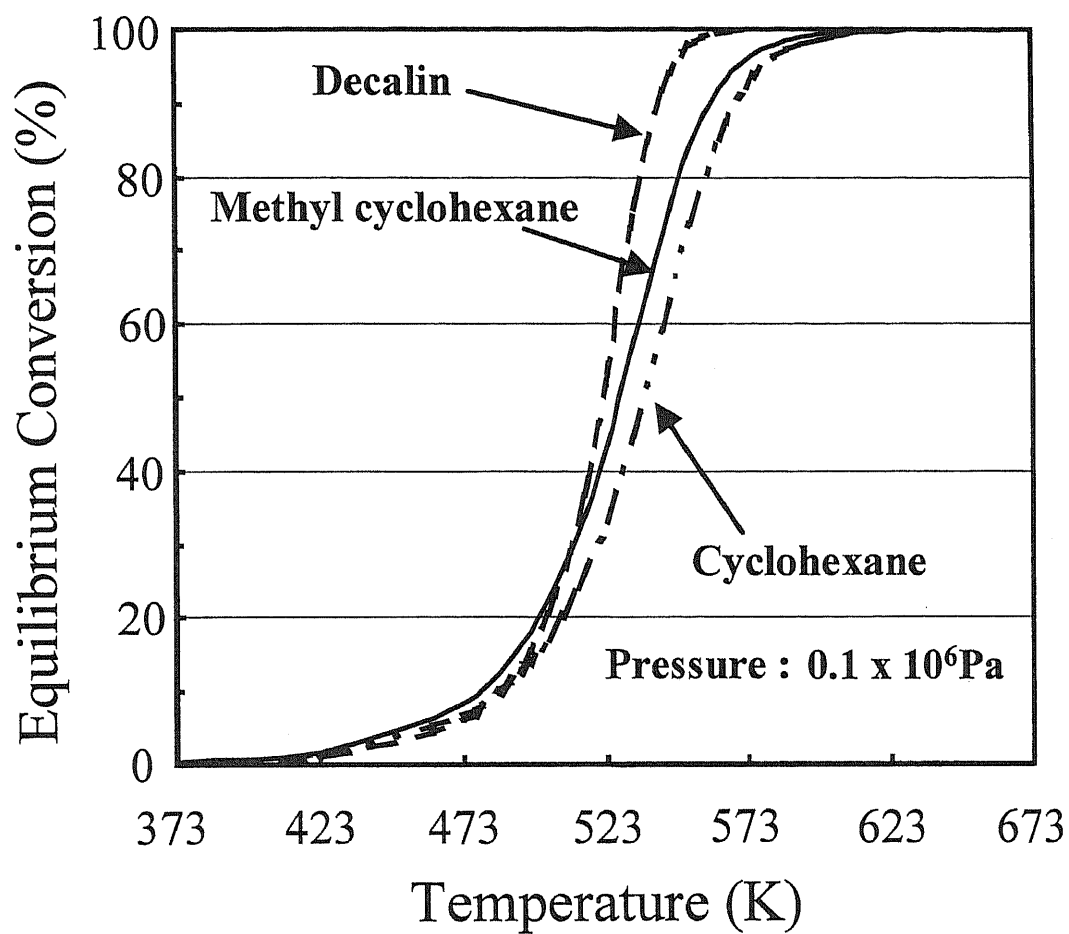


図 9-1 代表的な有機ケミカルハイドライドの脱水素平衡図

表 9-1 代表的な有機ケミカルハイドライドの脱水素平衡値

温度 (°C)	シクロヘキサン →ベンゼン			メチルシクロヘキサン →トルエン			デカリン →ナフタレン		
	1atm	3atm	10atm	1atm	3atm	10atm	1atm	3atm	10atm
100	0.2	0.1	0.0	0.2]	0.0	0.1	0.0	0.0
150	1.2	0.5	0.2	1.5	0.7	0.3	0.9	0.4	0.1
200	6.6	2.7	1.1	8.5	3.4	1.3	6.0	2.1	0.7
220	12.5	4.9	1.9	16.3	6.2	2.3	13.3	4.1	1.4
230	17.2	6.5	2.5	22.6	8.3	3.1	20.5	5.8	1.9
240	23.8	8.7	3.2	31.4	11.1	4.0	32.4	8.1	2.5
250	32.8	11.5	4.2	43.1	14.8	5.2	51.7	11.6	3.3
260	44.7	15.3	5.4	57.3	19.7	6.7	75.4	16.7	4.5
270	59.0	20.3	6.9	72.1	26.3	8.6	91.6	24.7	6.0
280	73.4	27.0	8.8	84.1	35.0	11.1	97.7	37.2	8.0
290	84.9	35.7	11.3	91.9	45.9	14.2	99.4	55.5	10.8
300	92.2	46.7	14.5	96.0	58.6	18.3	99.8	76.2	14.8
310	96.2	59.3	18.5	98.1	71.5	23.4	100.0	90.6	20.5
320	98.2	71.9	23.6	99.1	82.3	29.9		96.9	29.0
330	99.1	82.6	30.1	99.6	89.9	38.1		99.0	41.2
340	99.6	90.0	38.2	99.8	94.5	47.8		99.7	57.7
350	99.8	94.5	47.9	99.9	97.1	58.7		99.9	75.3
360	99.9	97.1	58.7	99.9	98.4	69.7		100.0	88.5
370	99.9	98.4	69.6	100.0	99.2	79.4			95.4
380	100.0	99.2	79.2		99.5	86.9			98.2
390		99.5	86.7		99.8	92.0			99.3
400		99.7	91.9		99.9	95.2			99.7
410		99.9	95.1		99.9	97.2			99.9
420		99.9	97.1		100.0	98.3			100.0
430		100.0	98.3			99.0			
440			99.0			99.4			
450			99.4			99.6			
460			99.6			99.8			
470			99.8			99.9			
500			100.0			100.0			

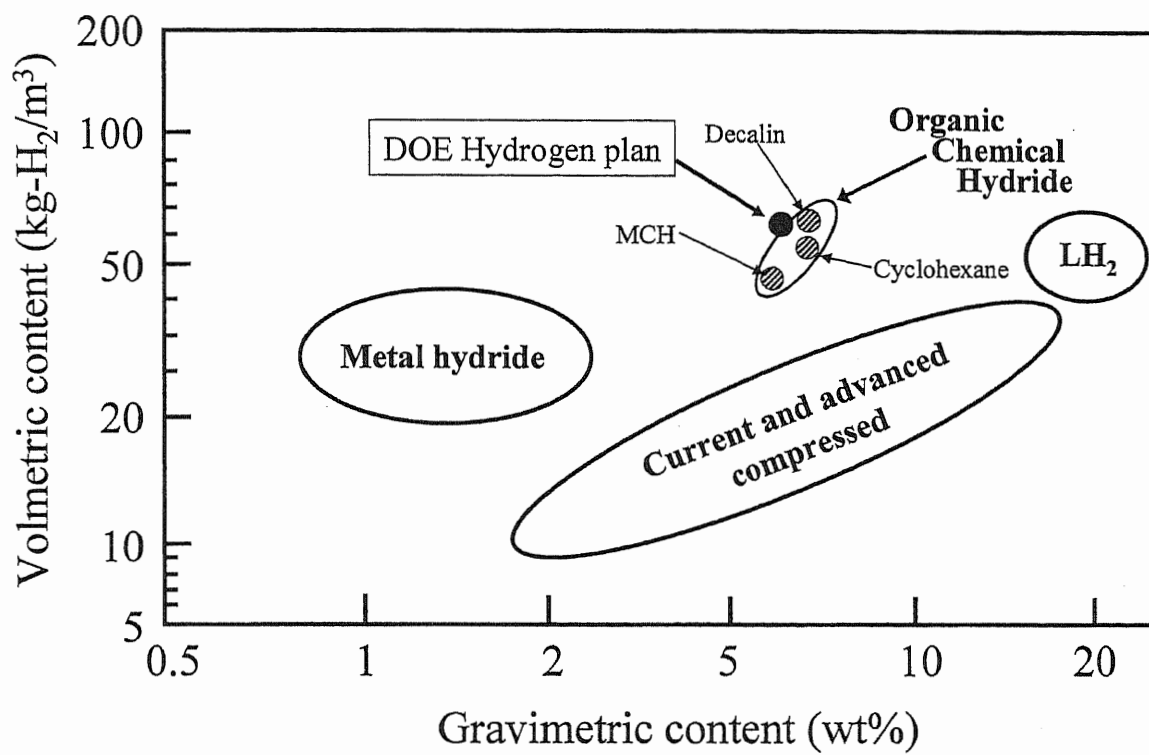


図 9-2 各種の水素貯蔵・輸送方法の効率

表 9-2 代表的な有機ケミカルハイドライドの物性と水素貯蔵密度

		メチルシクロヘキサントルエン系		シクロヘキサンーベンゼン系		デカリンーナフタレン系	
		メチルシクロヘキサン	トルエン	シクロヘキサン	ベンゼン	デカリン	ナフタレン
分子式		C ₇ H ₁₄	C ₇ H ₈	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₀ H ₈
分子量		98.19	92.14	84.16	78.11	138.25	128.17
状態		液体	液体	液体	液体	液体	固体
比重(20/4℃)		0.7694	0.8669	0.7791	0.8737	0.8963	0.9752
融点(℃)		-126.6	-95.0	6.5	5.5	cis : -43.0 trans : -30.4	80.3
沸点(℃)		100.9	110.6	80.1	80.1	cis : 194.6 trans : 185.5	218.0
水素貯蔵密度	(wt%)	6.2	-	7.2	-	7.3	-
	(kg-H ₂ /m ³)	47.4	-	56.0	-	65.4	-
5kgの水素貯蔵 に必要な重量	(kg)	81.2	17.6	17.9	14.8	68.6	63.6
5kgの水素貯蔵 に必要な体積	(L)	105.5	87.9	89.3	73.9	76.5	65.2

表 9-3 代表的な有機ケミカルハイドライドの特性比較

項目	メチルシクロヘキサン	シクロヘキサン	デカリン
原料毒性	○	○	○
生成物毒性	△	×	○
水素貯蔵量	△	○	○
反応性	○	○	○
原料純度	△	○	△
コーキング性	○	○	△
ハンドリング性	○	△	×
流通性	○	○	×
推定総合評価	◎	○	△

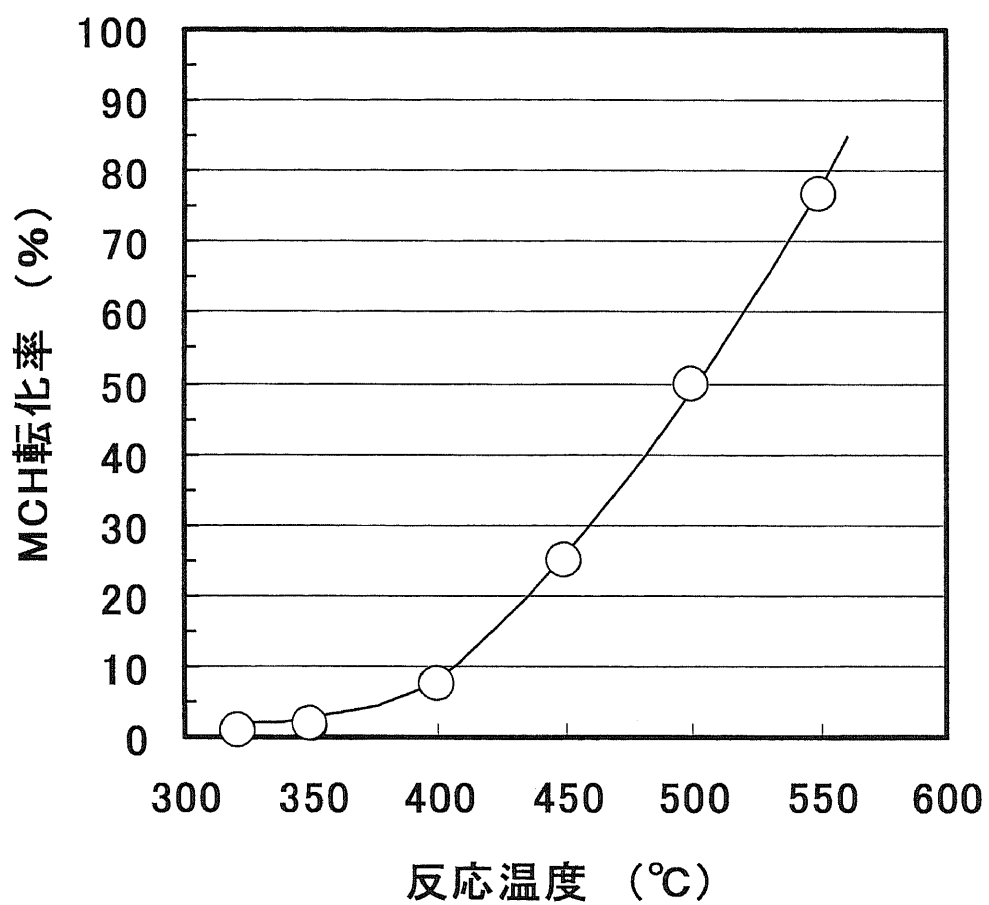


図 9-3K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄ 触媒による MCH 脱水素反応
における MCH 転化率の温度依存性

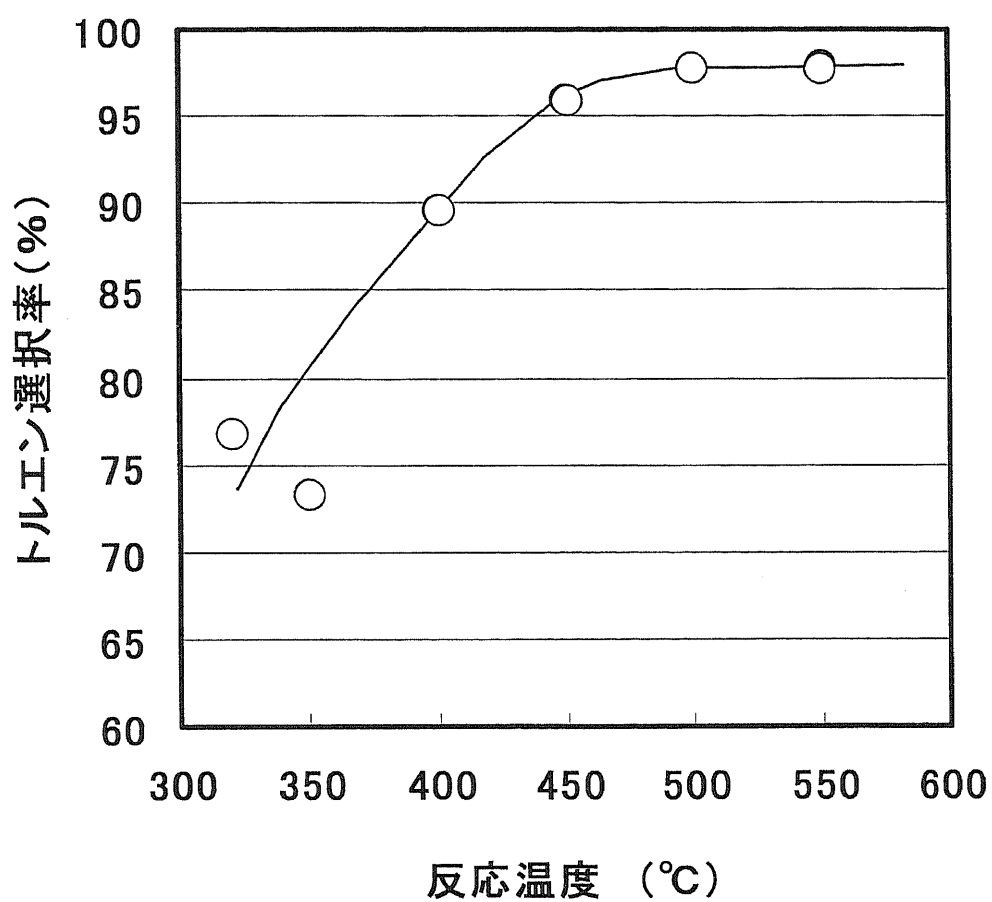


図 9-4 K-Sn-Pt/ZnAl₂O₄ 触媒による MCH 脱水素反応
におけるトルエン選択率の温度依存性

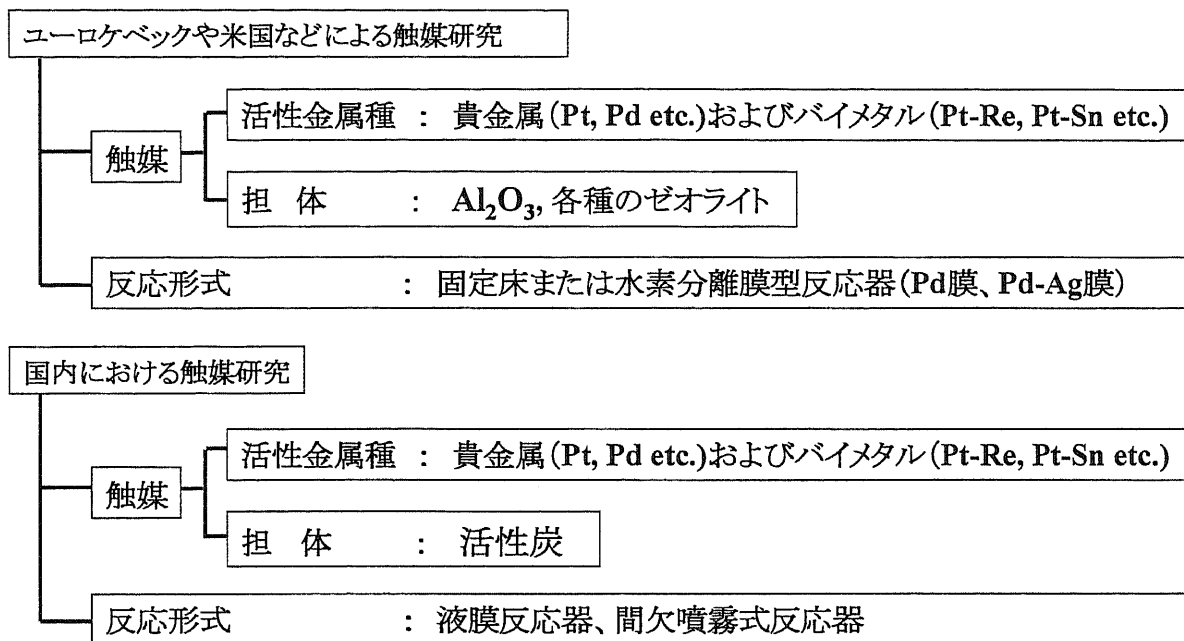
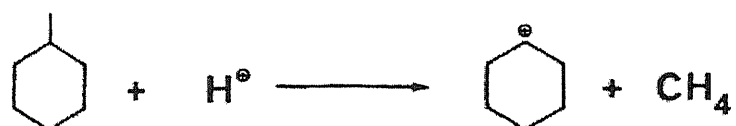
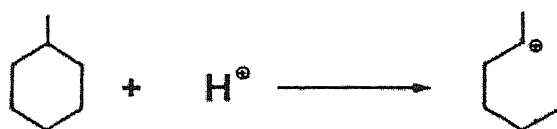
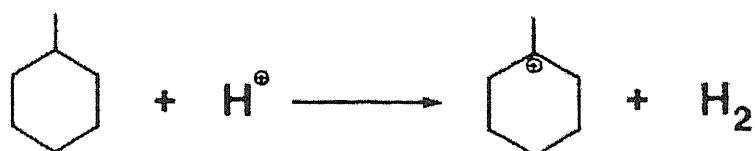


図9-5 有機ケミカルハイドライド法脱水素触媒として検討された触媒系

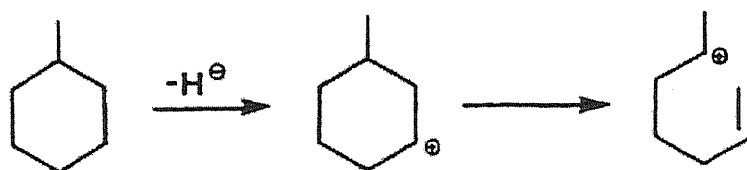
C - C 結合開裂



C - H 結合開裂



β 開裂



Corma et al., Applied Catalysis, vol.67, 307 (1991)

図 9-6 MCH 脱水素反応に併発する分解反応

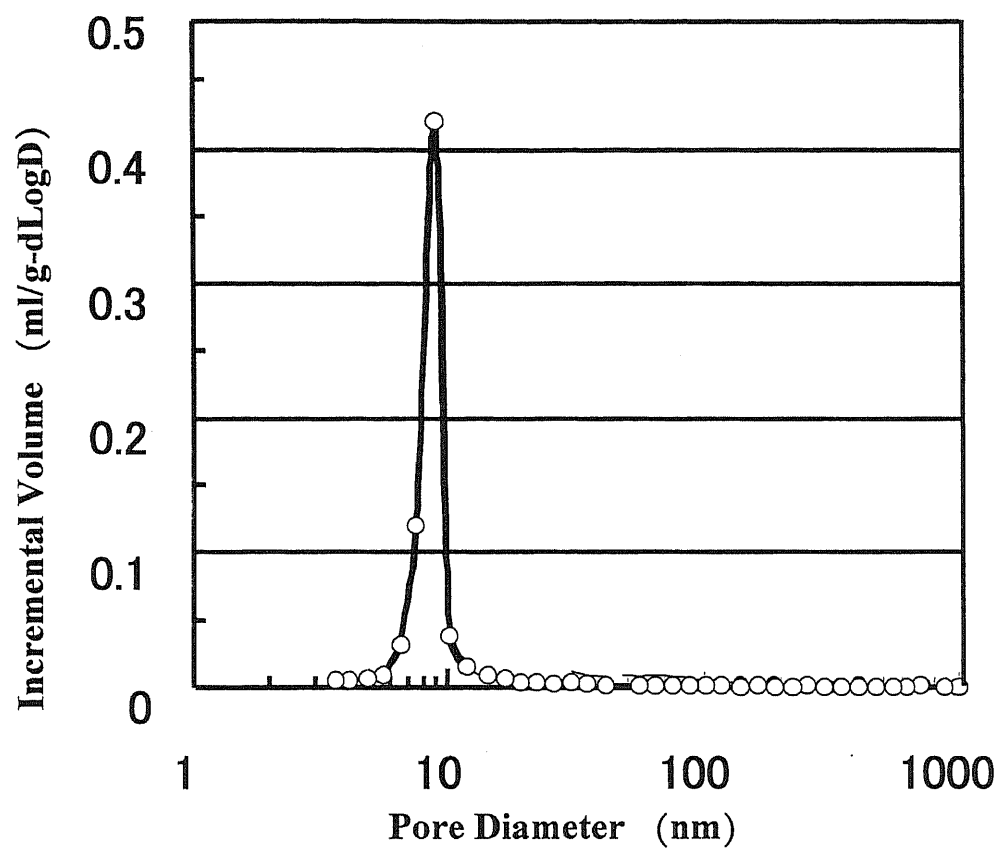


図9-7 pHスイング法により調製したアルミナ担体の細孔分布

表9-4 pHスイング法により調製したアルミナ担体の物理性状

Average pore diameter (nm)	11.9
B.E.T surface area (cm ²)	240
Pore volume (cm ³ /g)	0.713

	含浸溶液の pH値 (-)	CO吸着量 (ml(0°C)/g-cat)	金属表面積 (m ² /g-cat)	Pt分散度 (%)	Pt粒子径 (Å)
GHC-53P	0.5	0.47	1.9	68	7.2
GHC-53PK		0.24	1.0	35	14.0
GHC-54P	1.0	0.51	2.1	74	6.7
GHC-54PK		0.32	1.3	46	11.0
GHC-55P	2.0	0.61	2.5	89	5.5
GHC-55PK		0.54	2.2	78	6.3

表 9-5 含浸溶液の pH 値による担持後の白金の分散度

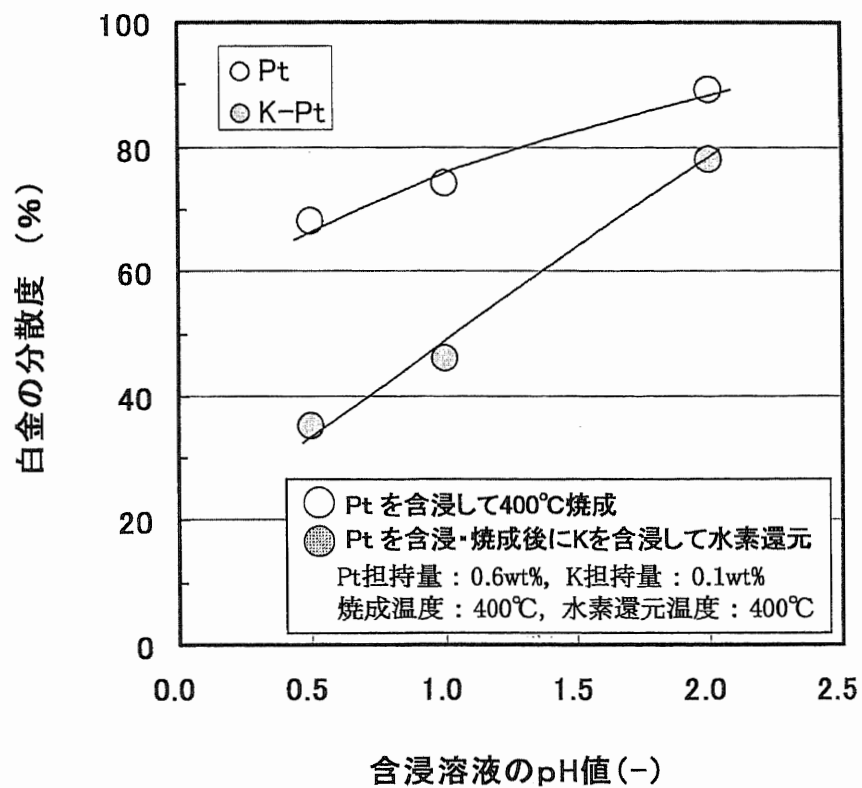


図 9-8 含浸溶液の pH 値による担持後の白金の分散度(1)
pH=0.5~2.0、白金還元前とK含浸・還元後の分散度

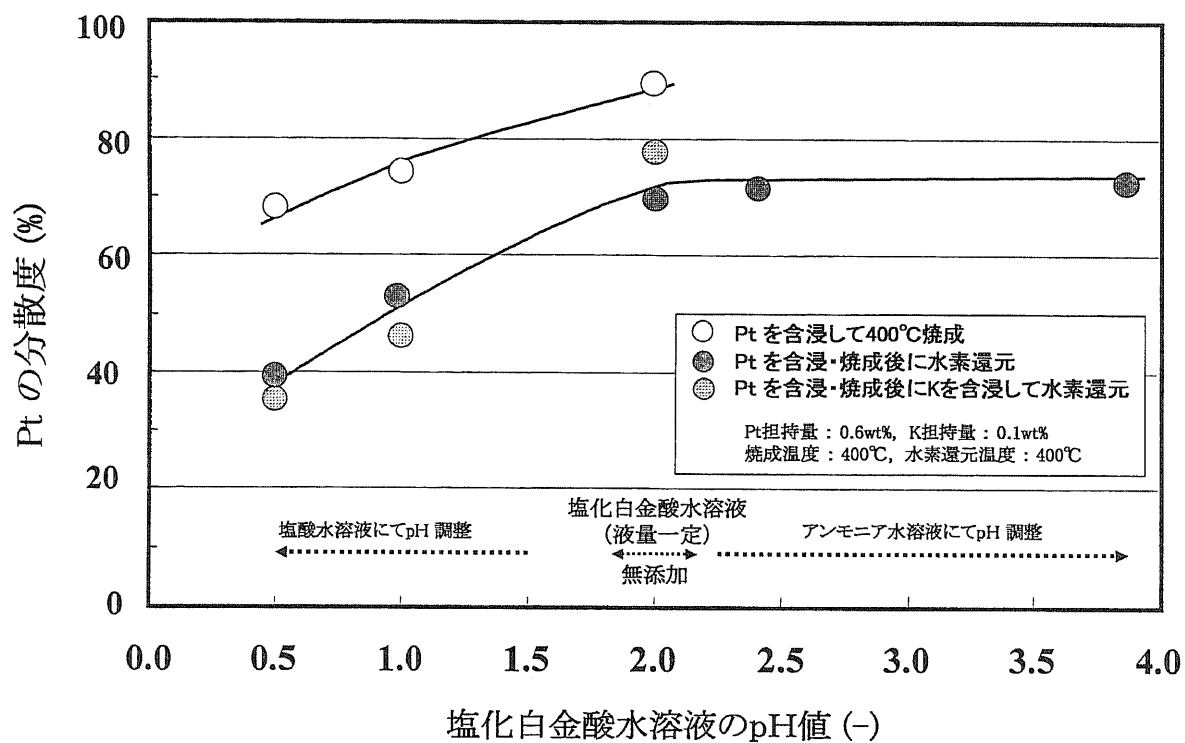


図 9-9 含浸溶液の pH 値による担持後の白金の分散度(2)
pH=0.5~3.9、白金のみの場合の還元前後の分散度
比較とカリウムの影響

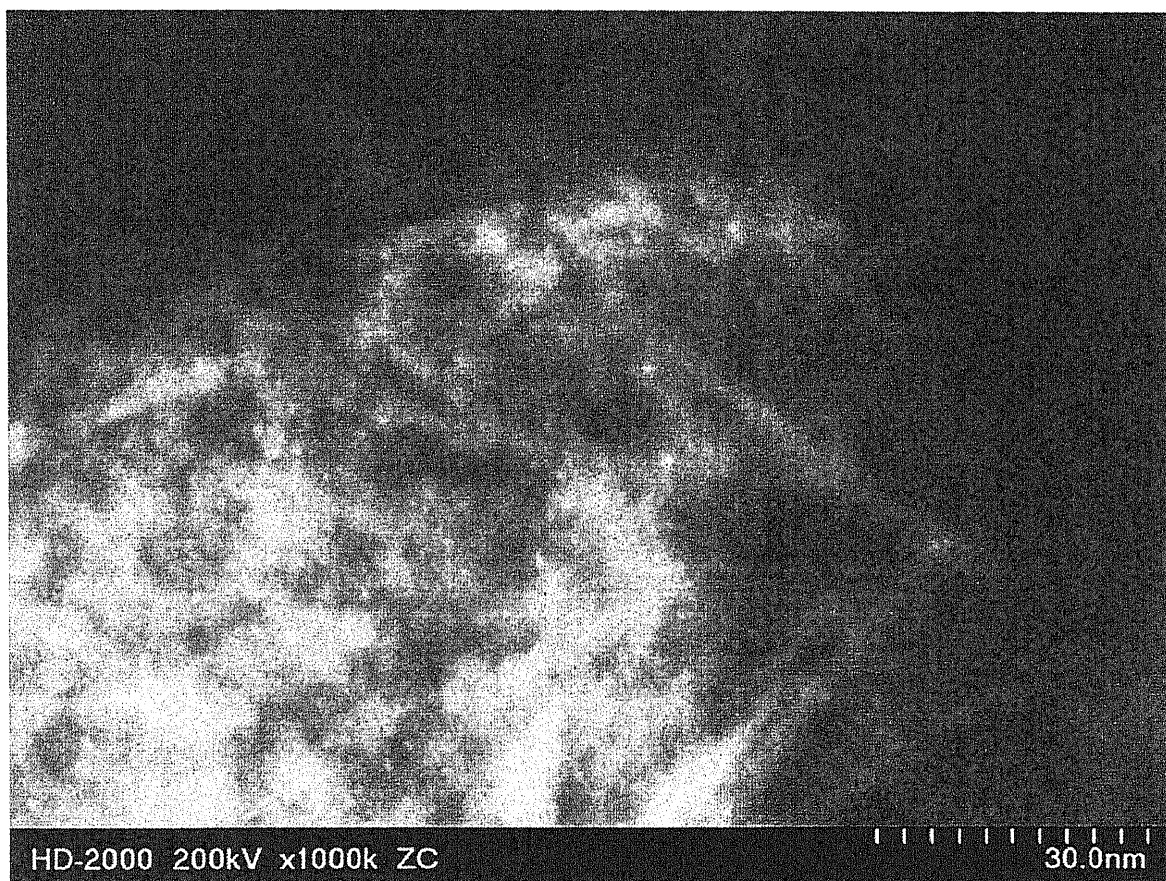
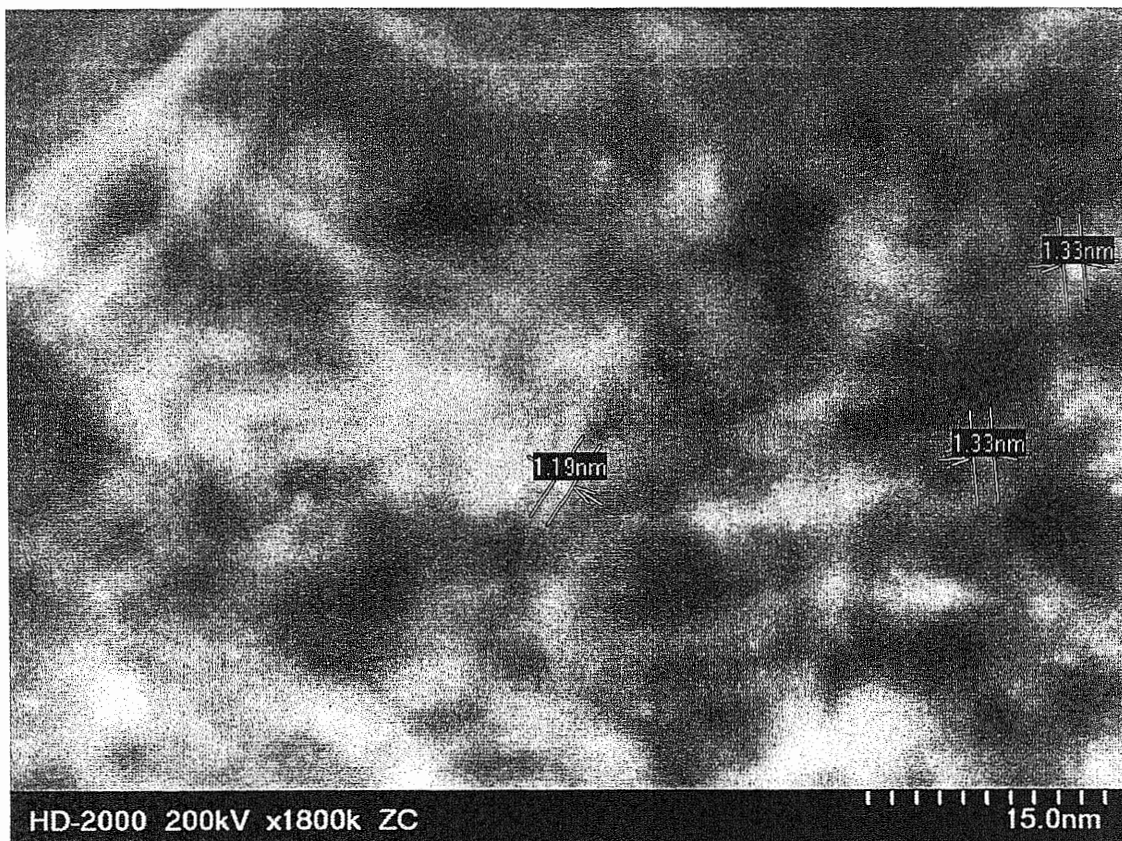
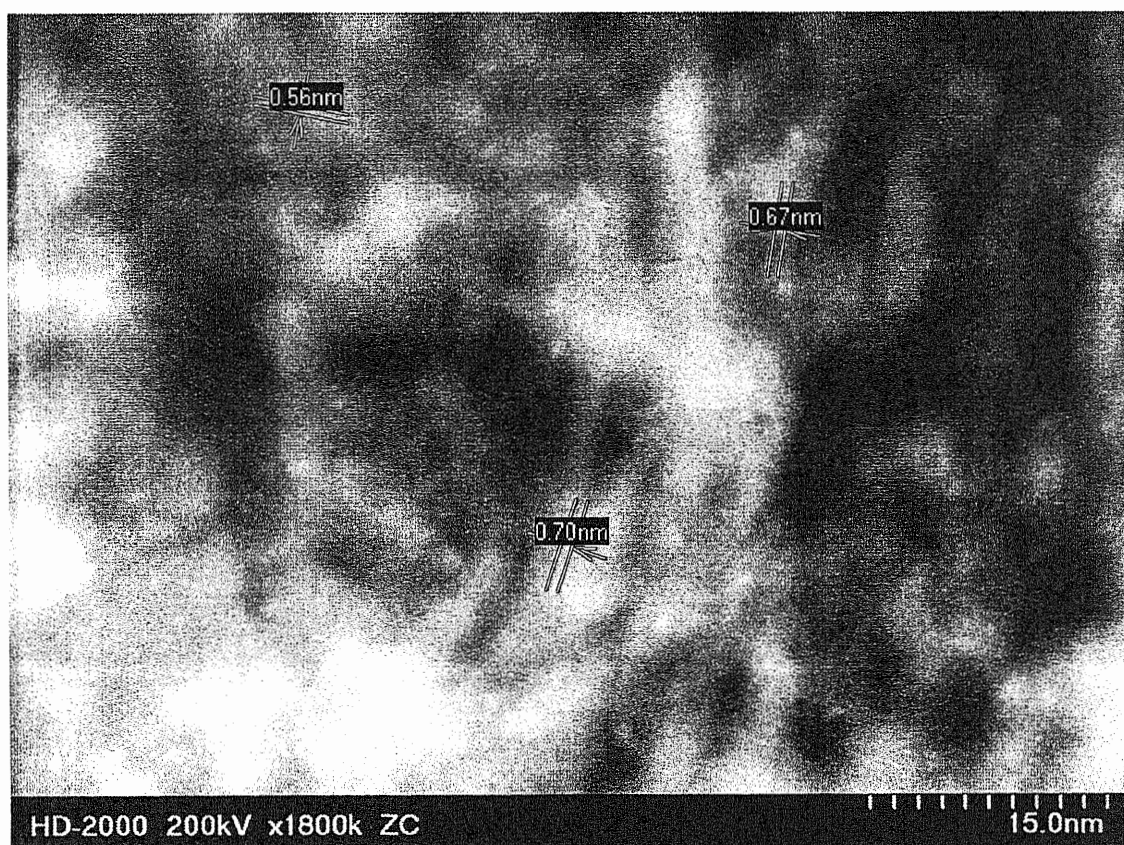


図 9-10 Pt/Al₂O₃触媒のTEMによる直接観察(1)
アルミナ2次粒子と担持白金粒子の全体観察
(pH0.5の塩化白金酸水溶液にて含浸・焼成後に
水素還元したサンプルの100万倍による直接観察)

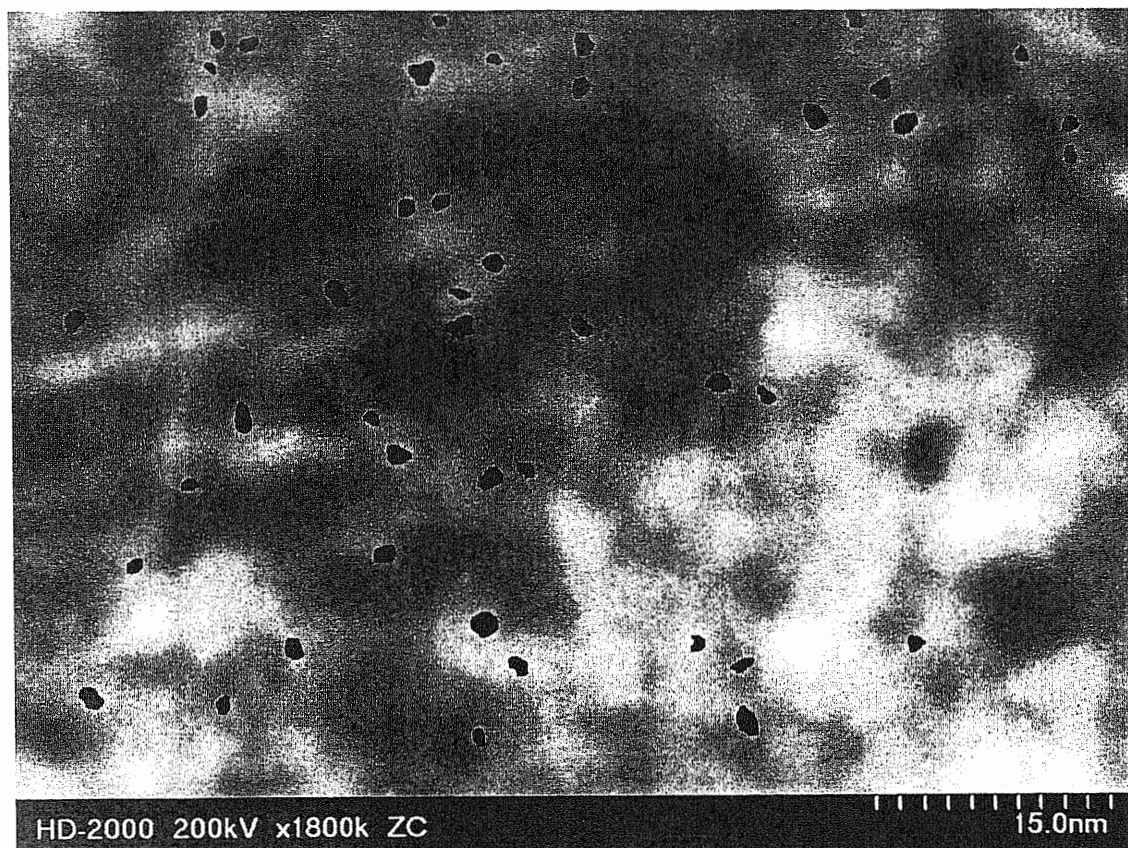


(a) pH0.5で含浸後に水素還元した白金粒子c

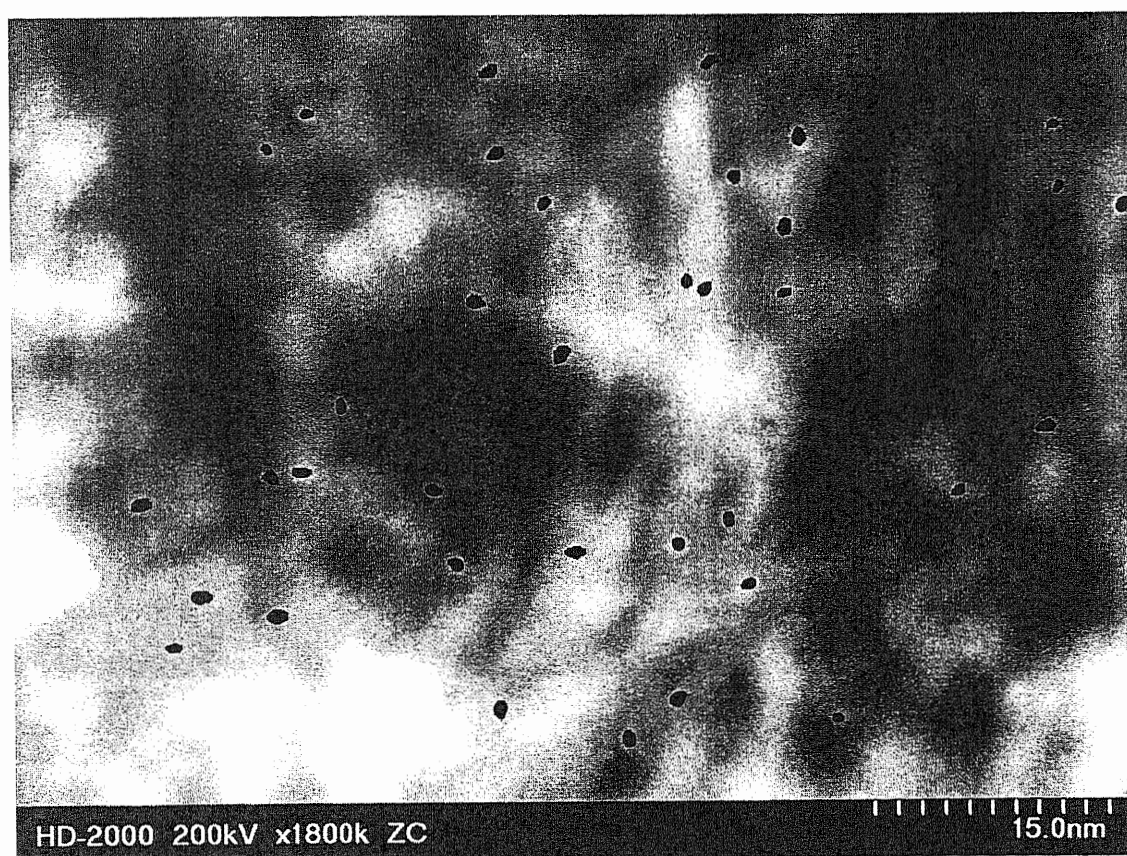


(b) pH2.0で含浸後に水素還元した白金粒子c

図 9-11 Pt/Al₂O₃触媒のTEMによる直接観察(2)
白金含浸時のpHによる還元後の白金粒子の比較観察
(180万倍)



(a) pH0.5で含浸後に水素還元した白金粒子



(b) pH2.0で含浸後に水素還元した白金粒子

図9-12 Pt/Al₂O₃触媒のTEMによる直接観察(3)
白金含浸時のpHによる還元後の白金粒子の比較観察
粒径測定用に着色した白金粒子の比較(180万倍)

粒子 No.	面積 S (nm ²)	粒径 2r (nm)
1	2.1045	1.6369
2	1.9950	1.5938
3	1.9281	1.5668
4	1.8217	1.523
5	1.8126	1.5191
6	1.8095	1.5179
7	1.6909	1.4673
8	1.6027	1.4285
9	1.5997	1.4272
10	1.5753	1.4163
11	1.5723	1.4149
12	1.5419	1.4011
13	1.4537	1.3605
14	1.4111	1.3404
15	1.3837	1.3273
16	1.3381	1.3053
17	1.3260	1.2993
18	1.2956	1.2843
19	1.2195	1.2461
20	1.2165	1.2445
21	1.1891	1.2305
22	1.1374	1.2034
23	1.1252	1.1970
24	1.0310	1.1457
25	0.9367	1.0921
26	0.9276	1.0867
27	0.9276	1.0867
28	0.9245	1.0850
29	0.8819	1.0597
30	0.8728	1.0542
31	0.8728	1.0542
32	0.8546	1.0431
33	0.8455	1.0375
34	0.8333	1.0300
35	0.8029	1.0111
36	0.7998	1.0091
37	0.7816	0.9976
38	0.7694	0.9898
39	0.7238	0.9600
40	0.6995	0.9437
41	0.6934	0.9396
42	0.6904	0.9375
43	0.6873	0.9355
44	0.5565	0.8418
45	0.5565	0.8418
46	0.4349	0.7441
	粒面積平均	粒径平均
	1.1577 (nm ²)	1.1930 (nm)

(a)pH=0.5で含浸された白金粒子

粒子 No.	面積 S (nm ²)	粒径 2r (nm)
1	0.9975	1.1270
2	0.9610	1.1062
3	0.9610	1.1062
4	0.9306	1.0885
5	0.8941	1.067
6	0.8607	1.0468
7	0.8607	1.0468
8	0.8485	1.0394
9	0.8485	1.0394
10	0.8363	1.0319
11	0.7938	1.0053
12	0.7877	1.0014
13	0.7877	1.0014
14	0.7664	0.9878
15	0.7573	0.9819
16	0.7481	0.976
17	0.7147	0.9539
18	0.6995	0.9437
19	0.6691	0.923
20	0.6569	0.9145
21	0.6508	0.9103
22	0.6478	0.9082
23	0.6417	0.9039
24	0.6356	0.8996
25	0.6174	0.8866
26	0.6143	0.8844
27	0.5961	0.8712
28	0.5900	0.8667
29	0.5353	0.8255
30	0.5292	0.8208
31	0.5231	0.8161
32	0.4957	0.7945
33	0.4683	0.7722
34	0.4531	0.7596
35	0.4319	0.7415
36	0.4288	0.7389
37	0.4227	0.7336
38	0.3984	0.7122
39	0.3771	0.6929
40	0.3497	0.6673
	粒面積平均	粒径平均
	0.6697 (nm ²)	0.9149 (nm)

(b)pH=2.0で含浸された白金粒子

表 9-6 白金粒子径の測定結果

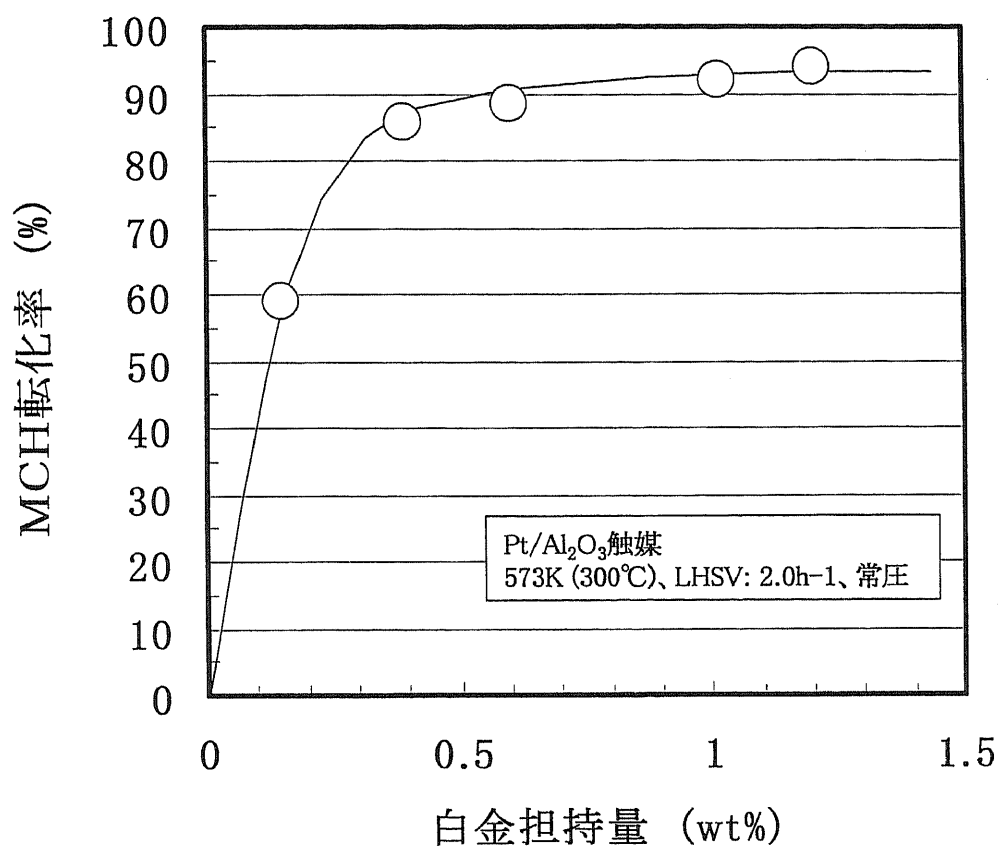


図 9-13 MCH初期転化率の白金担持量依存性

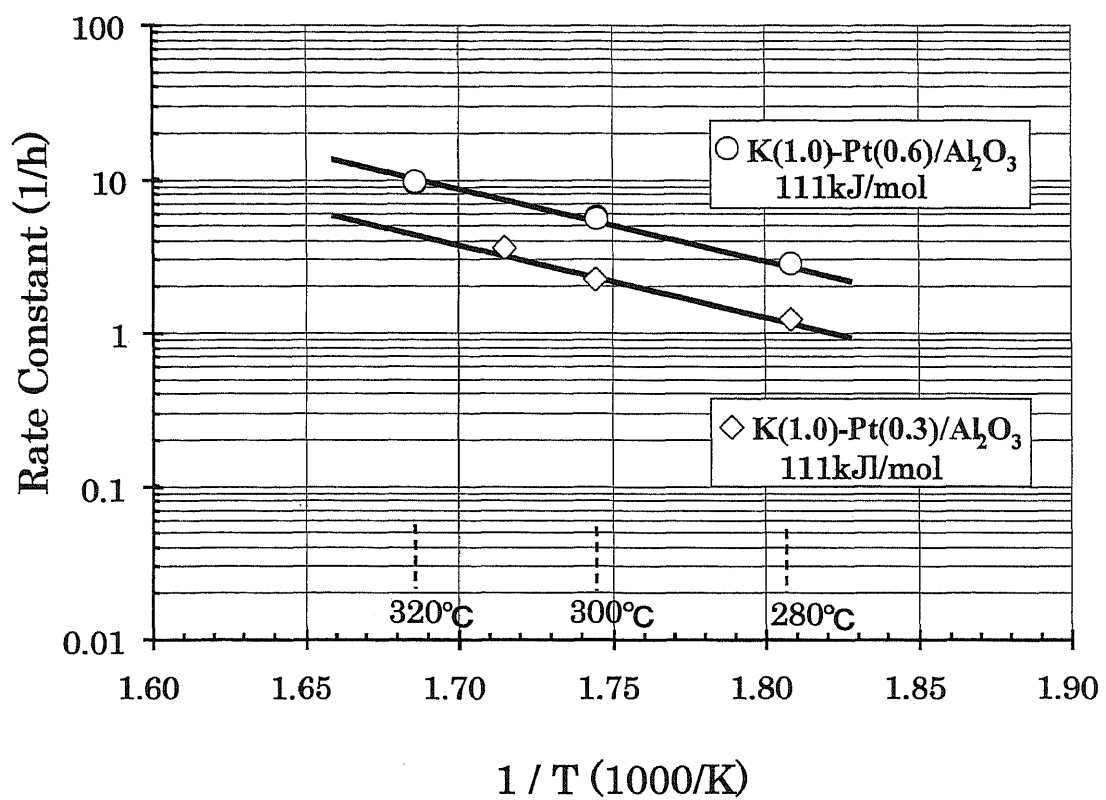


図 9-14 K-Pt/Al₂O₃系触媒によるMCH脱水素反応のアレニウスプロット

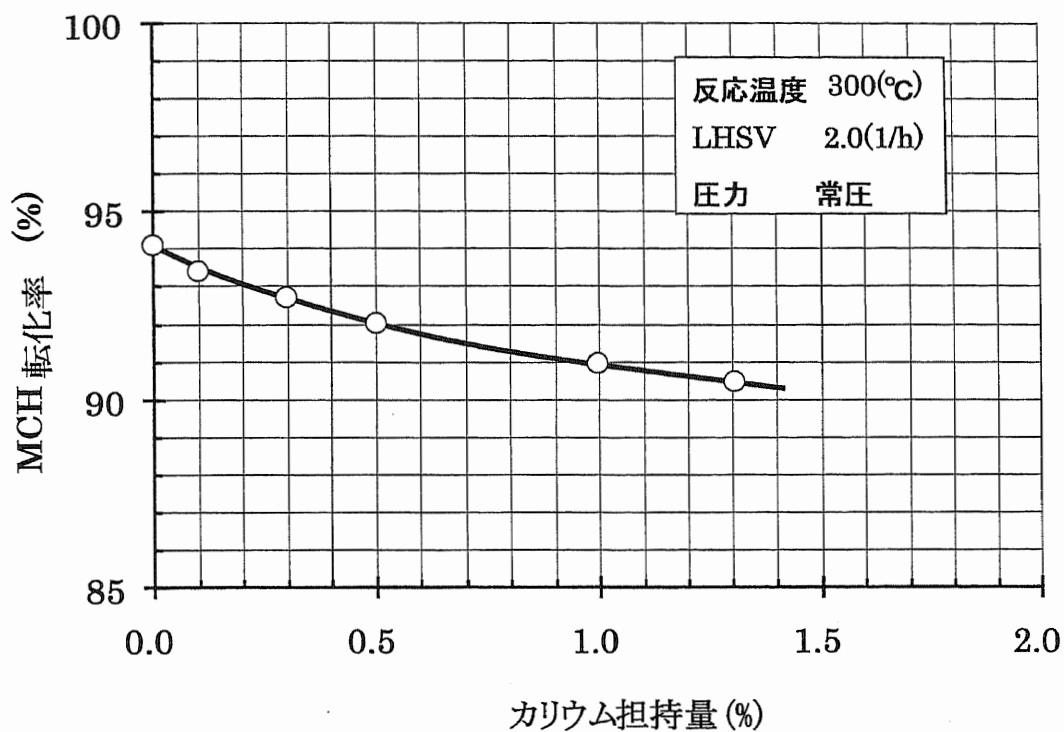


図 9-15 K-Pt/Al₂O₃触媒によるメチルシクロヘキサンの脱水素反応における転化率のカリウム担持量依存性

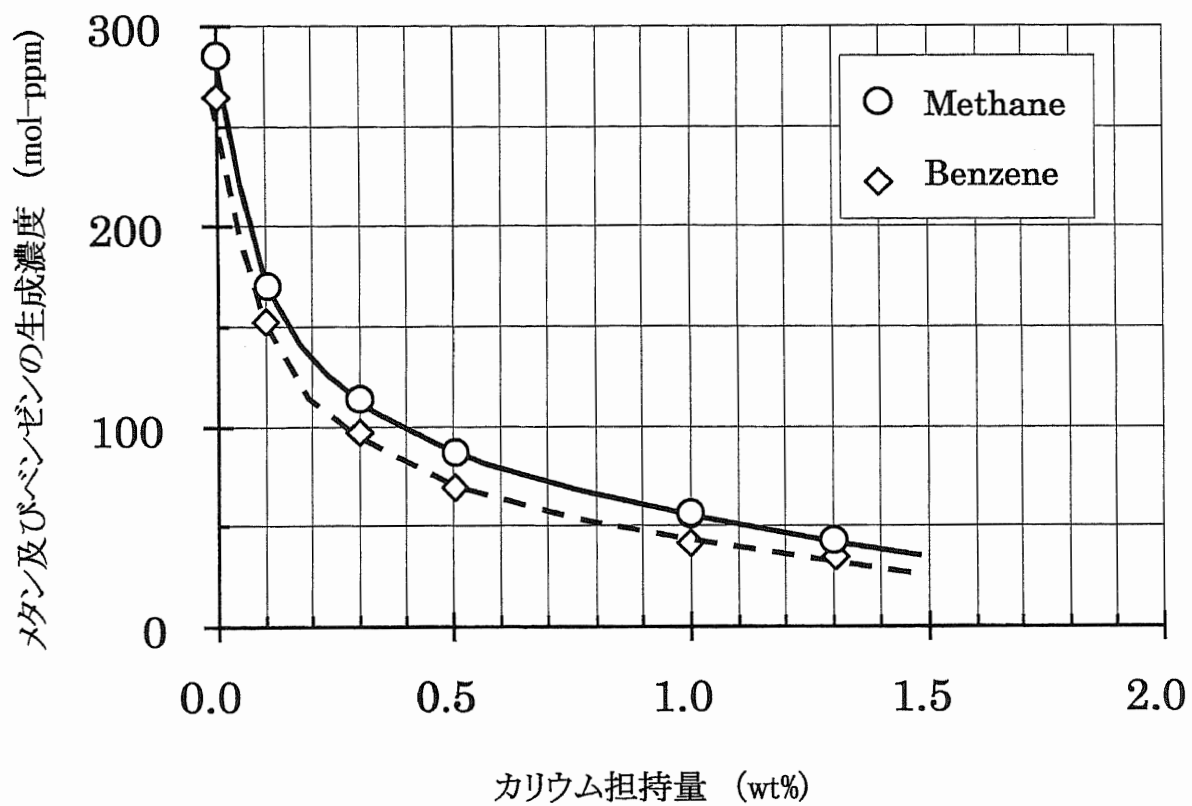


図 9-16 カリウム担持量によるメタン及びベンゼンの生成濃度

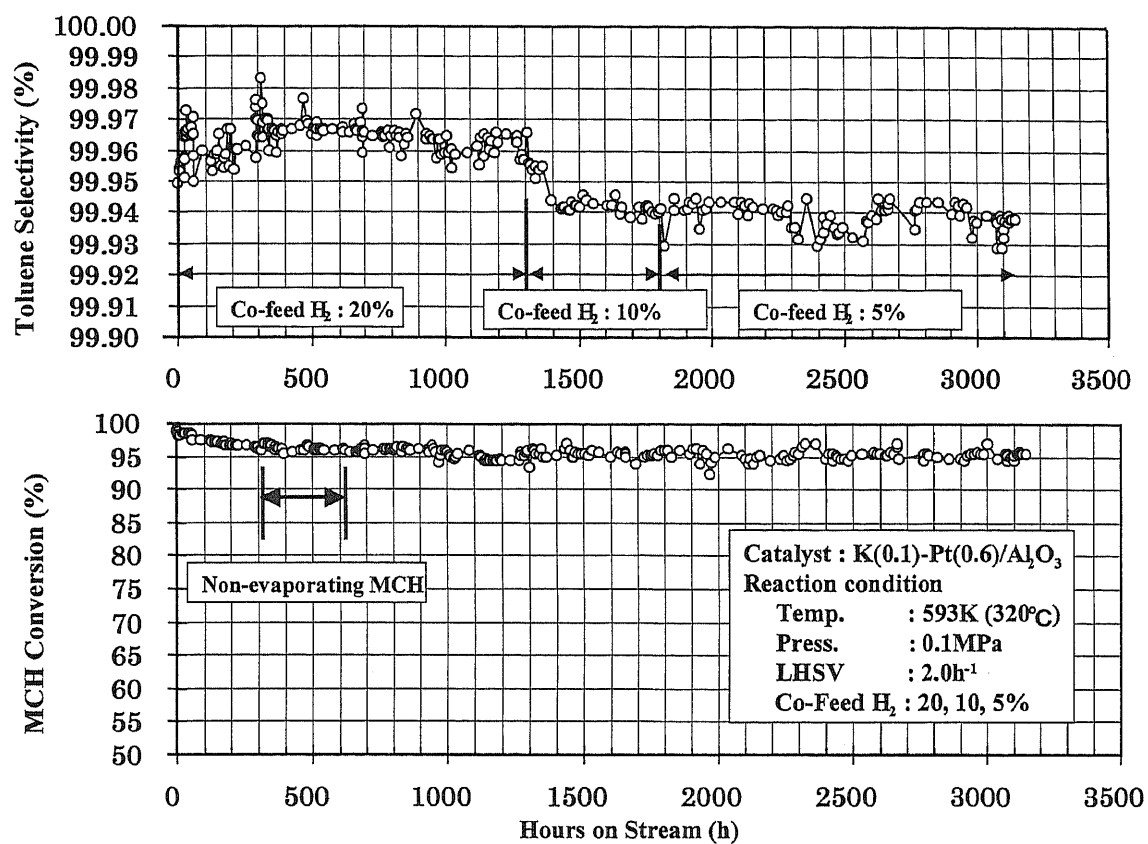


図 9-17 K(0.1)-Pt(0.6)/Al₂O₃系触媒によるMCH脱水素反応試験

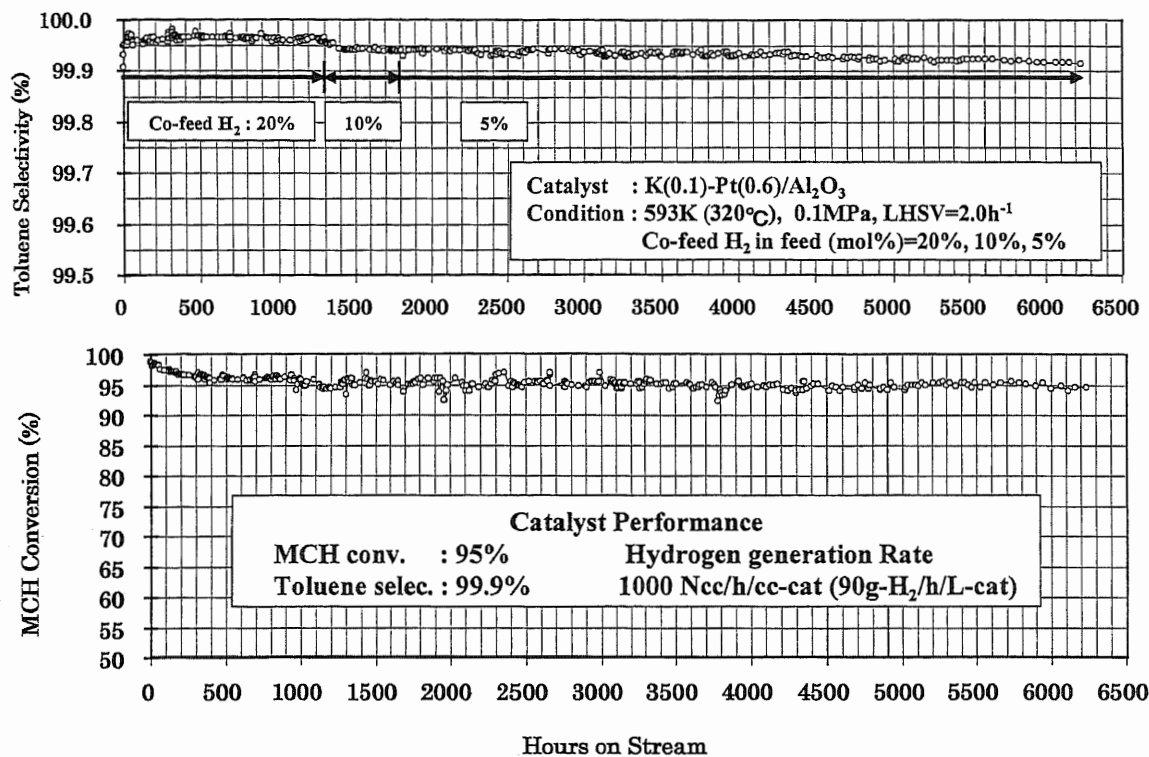


図 9-18 K(0.1wt%)-Pt(0.6wt%)/Al₂O₃系触媒のメチルシクロヘキサン(MCH)脱水素反応における寿命試験結果

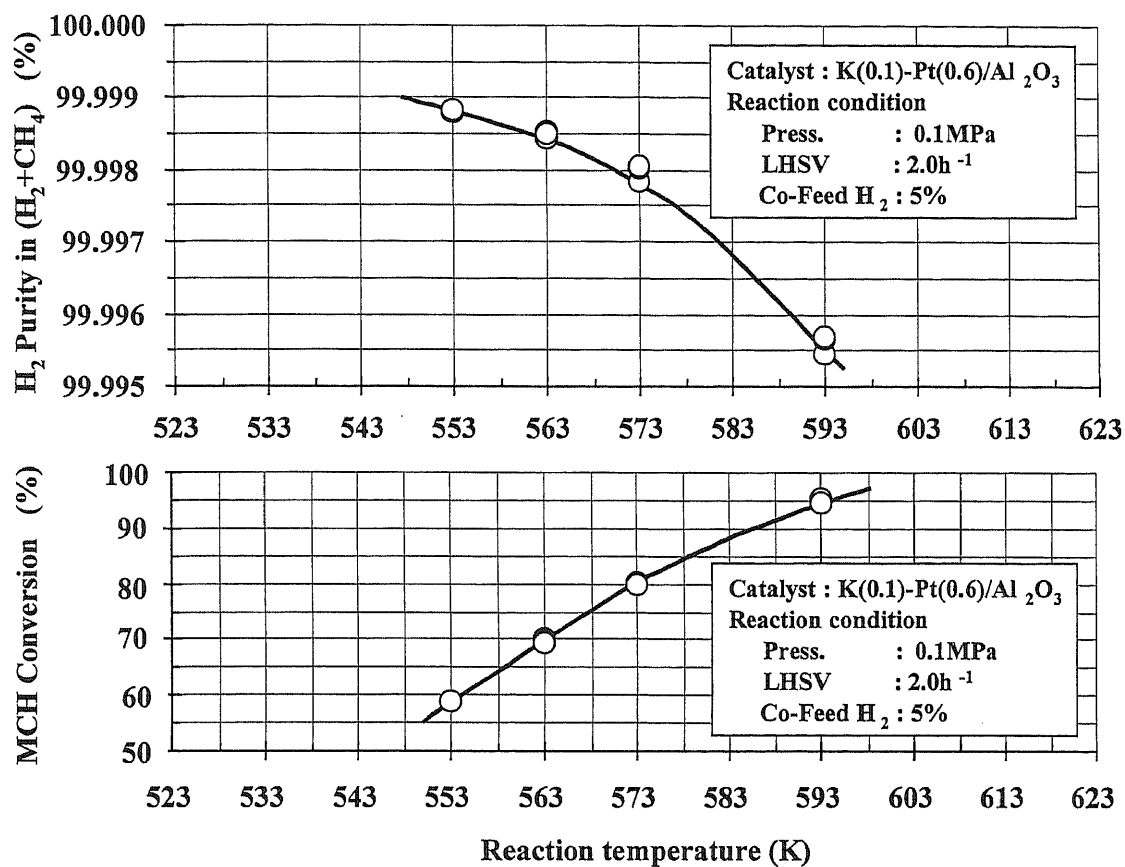


図 9-19 K(0.1)-Pt(0.6)/Al₂O₃系触媒によるMCH脱水素反応における転化率とガス状生成物(水素及びメタン)中の水素濃度の温度依存性

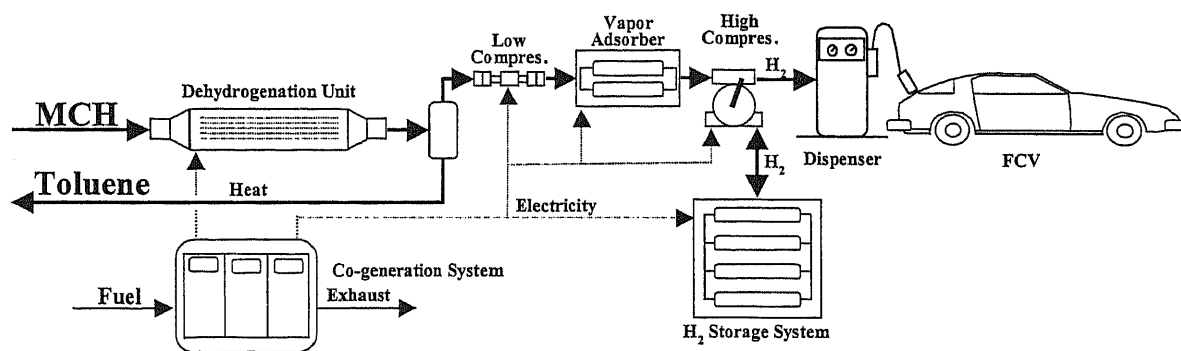


図 9-20 OCH法を利用した水素ステーションの構成図

表 9-7 OCH法水素ステーション用脱水素触媒の性能

Service	Time : 07:00~22:00
	Hours : 15hr/day
Capacity for cars	100 cars/day
	7cars/hour
	Max.12cars/hour
Hydrogen generation	5,600Nm ³ (500kg)/day
	56Nm ³ (5kg)/car
	Max. 672Nm ³ (60kg)/hour
Time for charge	5min. for set up
	5min. for charge
Dispenser	2 units
Cilinders for storage	40MPa x 400L x 20cilinders
	70MPa x 500L x 5cilinders
Hydrogen	purity : >99.99%
	Dew point : <-60°C

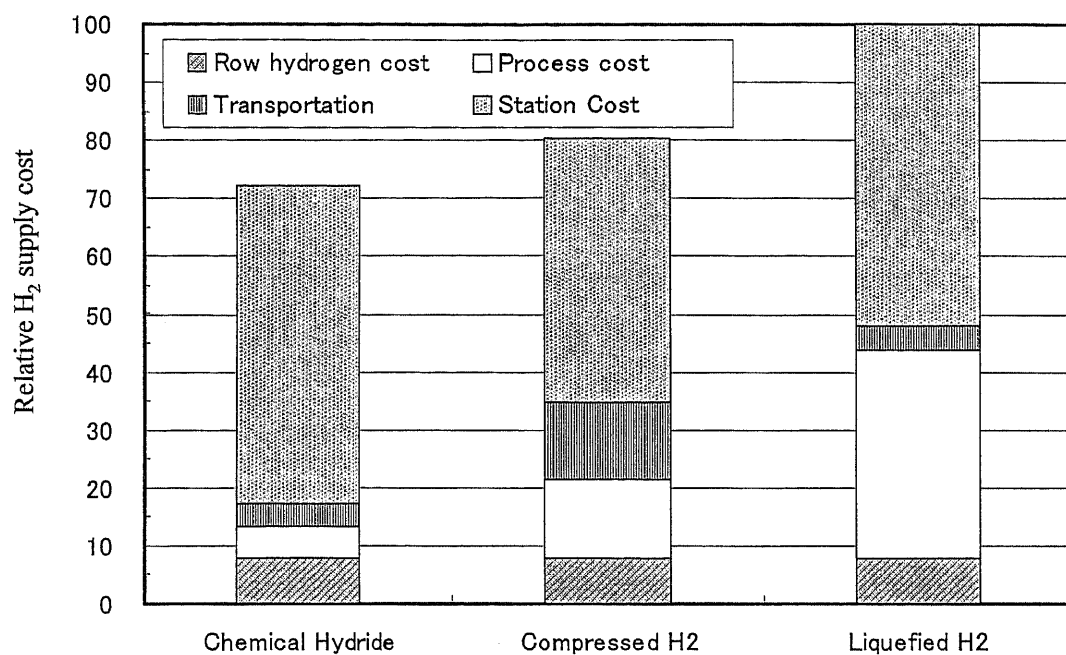


図 9-21 OCH法と圧縮水素及び液化水素による水素ステーションでの水素供給コストの相対比較

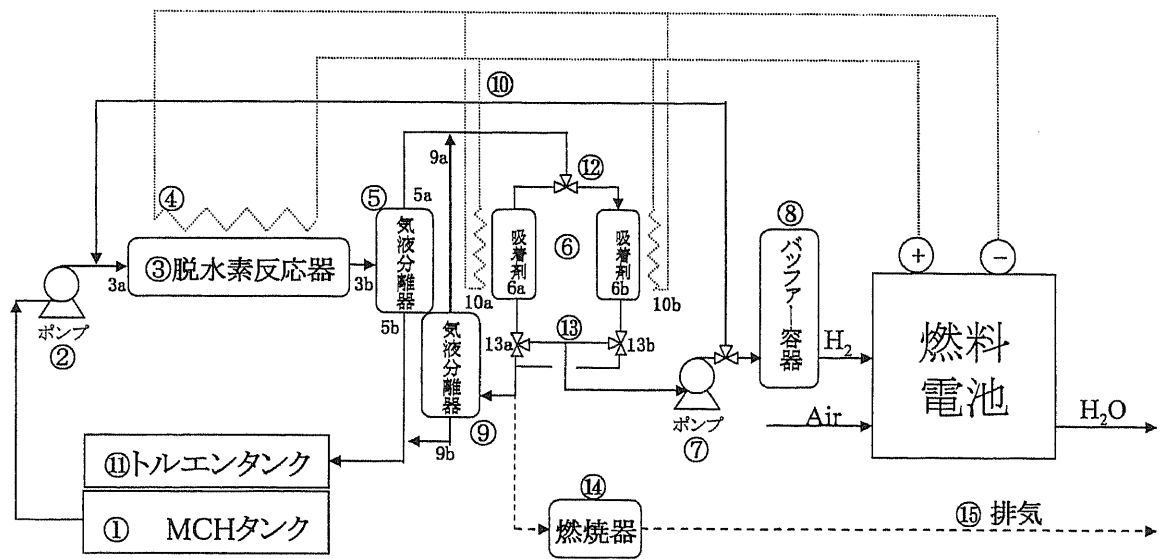


図 9-22 固定床方式OCH法を車載したFCVの水素供給部分の構成

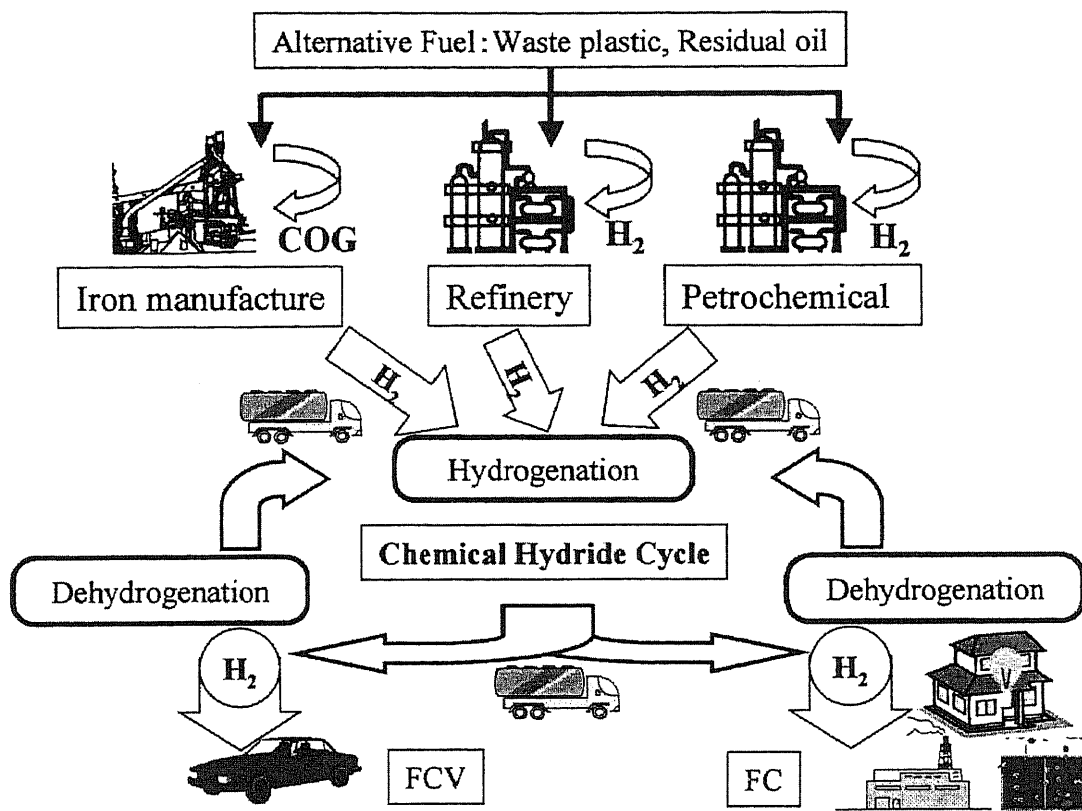


図 9-23 OCH法を適用した製鉄所、製油所及び石油化学プラントなどを含んだコンビナート地域における副生水素の有効利用スキーム

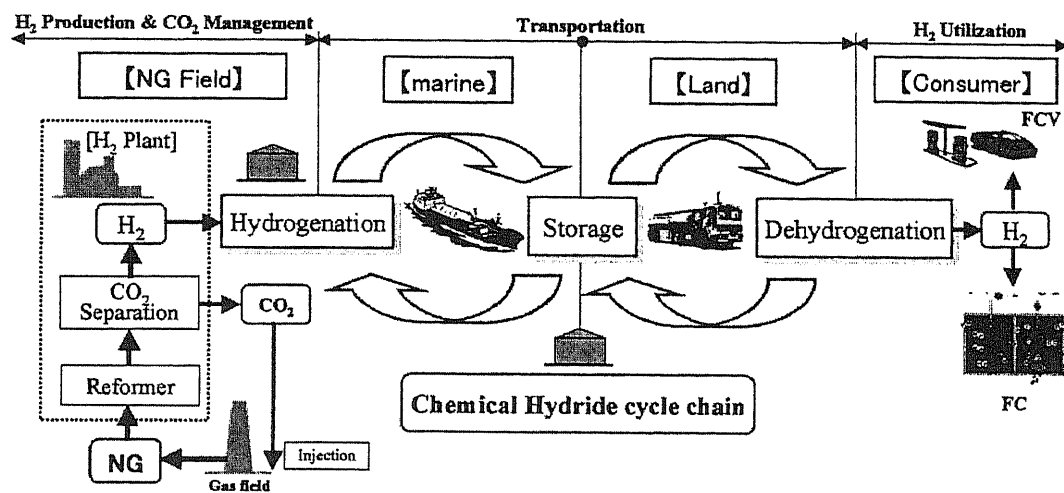


図 9-24 天然ガス産出国での水素生産とOCH法による消費国への水素の貯蔵・輸送を行う水素利用のスキーム

第 10 章 均一多孔質触媒の光触媒への適用

10-1. 緒 言

チタニアは顔料や絶縁材料として古くから工業的に利用されているが、1972 年に本多・藤嶋¹⁾によって「二酸化チタンの光増感現象」が発見された後、光-化学エネルギー変換材料として注目され、近年、光触媒として実用化されている²⁾。他方、チタニアの酸、アルカリや有機溶媒に対する高い耐性は、環境浄化用触媒担体としても好適であり、排煙脱硝触媒担体³⁾や湿式酸化触媒担体⁴⁾への利用も進んでいる。さらに、石油精製における脱硫反応においても、チタニアを担体とした触媒は一般に使用されているアルミナ担体に比較して単位表面積あたりの脱硫活性が高いことから次世代の超深度脱硫触媒としての研究⁵⁾も進められている。

工業的な二酸化チタンの製造法としては、イルメナイト鉱、ルチル鉱あるいはアナターゼ鉱を原料とする硫酸法や塩素法が用いられている。また、光触媒の調製法として、チタンアルコキシドや塩化物を出発原料とするゾルゲル法や加水分解法、他の無機酸化物との共沈法、固定化担持酸化チタン触媒やゼオライト細孔内でのイオン交換法、さらには、イオンクラスタービームなどを用いるイオン工学的手法なども試みられている。本報では、pH スイング法(pH swing method、PC 法:Pore Control 法)⁶⁾によって細孔分布を制御したチタニアを光触媒に適用した場合の性能⁷⁾と光触媒活性の支配因子について検討を行った。

10-2. 均一多孔質チタニアの調製

(1) pH スイング法によるチタニアの均一多孔質チタニアの調製

pH スイング法チタニア調製の原理を図 10-1 に示す。pH スイング法によるチタニア合成の原理はアルミナの場合と同様で、酸性の試薬と塩基性の試薬を交互に投入することを繰り返して水酸化物粒子の大きさを揃えながら成長させ、その結果として焼成後の酸化物の物理性状を制御する方法である。すなわち、塩基性試薬の投入によって生成した水酸化物のスラリー溶液に対して、再び酸性の試薬を投入することによって、沈澱の一部を「溶解」させるが、このとき、小さな粒子は溶解するものの、比較的大きな粒子は系内にとどまることとなり、続いて塩基性試薬を投入して新たな沈澱を生成させる際の核となる。pH スイング法の操作因子としては、酸・アルカリ原料種、温度、pH、繰返し回数(pH スイング回数)、酸あるいはアルカリにおける保持時間などがあげられる⁸⁾。ここでは、チタン源試薬として四塩化

チタンの水溶液を用い、塩基性試薬としてはアンモニア水溶液を用いて合成を行った。図 10-2 に合成手順の簡易ブロックフローを示す。また、具体的には、次の手順によって合成を行った。

- ① TiCl_4 水溶液の調製：試薬特級 TiCl_4 -500g（和光純薬）を純水から製造した氷と純水を用いて 1 L に希釈する。この際、白煙を生じるので作業は全てドラフト内で行った。
- ② アンモニア水の調製：純水にての試薬特級 28%- NH_4OH （和光純薬）を重量比で 1 : 1 の割合で希釈する。
- ③ ホーロー容器に 20L-水を温めて 70℃として、 TiCl_4 水溶液 214ml を加える。ホーロー内の水溶液を生き良く攪拌しながら、液温及び pH を測定する。
- ④ 液温が 70℃以上、pH が 2 以下であることを確認して、アンモニア水 304ml（pH が 7 以上になるアルカリ量）を一気に投入後、攪拌を 5 分間継続する。この際、液温及び pH を記録する。
- ⑤ 5 分間経過後、 TiCl_4 水溶液 214ml を加え、pH をスイングさせる。
- ⑥ 更に、④、⑤の要領でアンモニア水と TiCl_4 水溶液を交互に加え、所定回数の pH スイングを繰り返し、最後にアンモニア水を加えて 5 分間攪拌したところでゲル合成を終了とする。
- ⑦ 合成したゲルをヌッチェでろ別する。ろ液は捨て、残渣は 20L の純水にリスラリーして NH_4Cl を洗浄する。洗浄操作を 3 回繰り返したら、残渣を 120℃の乾燥器で一昼夜乾燥させる。
- ⑧ 一昼夜乾燥したゲルを所定の温度で焼成し担体後に粉碎して粉末とし、光触媒とした。

図 10-3 に上記の調製手順のフローを示す。

(2) 均一多孔質チタニアの性状

pH スイング回数を変化させて調製したチタニアの 500℃焼成後の水銀圧入法による細孔分布の変化を図 10-4 に示す。pH スイング回数の増加にしたがって細孔径が数 nm~20nm 程度まで漸次大きくなっていく様子がわかる。得られる細孔分布は、いずれの場合もシャープな分布を示している。図 10-5 には、PC 法における粒子成長を電子顕微鏡観察にて観察した結果を示す。粒子は、いずれの場合も一次粒子は

球形に近く、大方その大きさが揃っていることが観察される。また、pH スイング回数が2回の場合に比較して5回実施した試料では粒子がより成長していることがわかる。図 10-6 にスイングを3回行ったチタニアの 500℃、3 時間焼成後の X 線回折結果を示す。この条件で調製したチタニアの結晶構造はアナタース型であり、ルチル型結晶の回折線は観察されない。

10-3. 均一多孔質チタニアの結晶転移抑制効果

チタニアは、高温焼成によってアナタース型結晶からルチル型結晶へ結晶転移することが知られている。図 10-7 にスイング回数を変えて調製したチタニアの X 線回折結果を示す。スイング回数を変化させると同一の焼成条件で焼成したにもかかわらず、結晶比率が異なることがわかった。スイング回数が少ないほどルチル型結晶の比率が高く、スイング回数が多くなるにつれてルチル型結晶比率が低いことがわかる。これよりアナタース型からルチル型への結晶転移はスイング回数が多い方が抑制されていることがわかる。

図 10-8 に7回の同一のスイング回数で合成した乾燥サンプルを異なる焼成条件で焼成した場合の X 線回折結果を示す。焼成温度が高くなるにしたがって、ルチル型結晶への転移が進行していることがわかる。

上記より、pH スイング法で合成したチタニアは結晶転移の抑制効果があり、スイングの回数と焼成条件によって、調製後のチタニアの粒子径及びアナタース型結晶とルチル型結晶の比率の調整が可能であることがわかった。

pH スイング法にて調製した水酸化チタンの脱水挙動および結晶構造変化などの熱的挙動⁹⁾を確認するために、TG-DTA による分析を行った。分析には、120℃にて乾燥した PC 法チタニアを用いた。測定は、チタニア試料約 20mg を使用し、対照試料として同量の α -アルミナを用い、300ml/min. の窒素気流中で 10℃/min. の昇温条件下で行った。

得られた TG-DTA 曲線を図 10-9 に示す。昇温開始直後から急激な重量減少が観測され、500℃付近まで重量減少が続くことが観測された。重量減少は 10 数%程度である。一方、DTA 曲線も昇温開始直後から変化が観測され、80℃付近に吸熱ピークを示す。その後、DTA 曲線は緩やかな変化を示すのみで明瞭な吸熱あるいは発熱ピークは観測されていない。80℃付近の吸熱ピークは吸着水の脱離に伴うものであり、

他に明瞭なピークがないことから、重量減少は主に脱水によるものと考えることができる。一般にチタニアの TG-DTA 曲線では 700~1000℃付近に相転移に伴う発熱ピークが観測されることが多い。図 10-9 では相転移に伴う急激な熱的变化は観測されていないことから、本方法で調製したチタニアでは、アナタースからルチルへの相転移は比較的緩やかに進行するものと考えられる。

次に、チタニアの水酸基の熱的变化を確認するために、赤外吸収によるチタニアの水酸基の観測を行った。試料として未焼成の乾燥品を用い、粉体状態の試料をそのまま測定に供して熱処理温度による水酸基の変化を拡散反射法によって測定した。得られた水酸基の伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 10-10 に示す。

アナタースの 001 面に孤立して存在する水酸基の伸縮振動による赤外吸収は 3715cm^{-1} に観測されることが知られており、他の水酸基や官能基との相互作用がある場合には、赤外吸収スペクトルは相対的に低波数側にシフトする。図 10-10 に示すように、熱処理温度が低い領域では 3600cm^{-1} 以下にブロードな吸収帯が存在する。熱処理温度が上昇するに従い、 3600cm^{-1} 以下のブロードな吸収帯が減少し、 3600cm^{-1} 以上の高波数側の吸収が顕著となる。これは、低温域では、チタニア水酸基が多量に存在するため、周囲に存在する水酸基との水素結合などによって水酸基の吸収が比較的low波数側に観測されるが、温度の上昇に伴い、水酸基の数が減少することによって、周囲との相互作用が相対的に小さくなって、高波数側の吸収の割合が増加するものと考えられる。熱処理温度の上昇によって水酸基の量は減少するものの 700℃までは水酸基による吸収が明瞭に観察されている。800℃以上では、水酸基による吸収は消失するが、これはアナタースからルチルへの相転移と相応するものと考えられる。

上記より、pH スイニング法にて調製した均一多孔質チタニアには、結晶の転移抑制効果があり、結晶転移は水酸基の消失とともに緩やかに進行しているものと考えられる。しかしながら、結晶転移の抑制効果のメカニズムは不明であり、今後の検討が必要である。

10-4. 均一多孔質チタニアの光触媒活性と活性支配因子の検討

(1) 均一多孔質チタニアの光触媒活性

PC 法チタニアの光触媒としての性能を確認するために、2-プロパノールの光分

解活性試験を行った。反応は、試料粉末 50mg を 25mL の 2-プロパノール水溶液 ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$) に懸濁させ、295K にて 100W 高圧水銀ランプによる光照射下で行い、反応物の同定は、ガスクロマトグラフィーにて行った。反応条件下で、2-プロパノールは、アセトンを経由して、最終的には CO_2 と H_2O へと光分解される。反応に供した PC 法チタニアの物理性状を表 10-2 に示す。673K および 773K にて焼成した試料 Cat. -1 ~ Cat. -4 は、X-線回折から結晶性の低いアナターズと同定されており、表面積は比較的大きいものの分解活性は低い結果となった。Cat. 5 ~ Cat. -8 の反応開始 1 時間後における 2-プロパノールの分解率を図 10-11 に示す。図 10-11 には、対照試料として用いたデグサ社製 P-25 の分解率も示している。pH スイング回数 3 回に比較して 7 回の試料がいずれの焼成温度においても高い分解活性を示している。また、823K で焼成した Cat. -6 が分解活性の極大値を示す結果となり、PC 法における pH スイング回数と焼成温度によって光分解活性が大きく影響を受けることが確認されている。これらの結果は、光分解活性が粒子径と結晶形態及び結晶化度などの性状に大きく依存することを示唆するものと考えられる¹⁰⁾。

pH スイング回数を 15 回として、粒度を調整したチタニアを用いて行ったメチレンブルーの退色試験の様子を図 10-12 に示す。試験は、チタニアスラリー 20ml (試料粉末として 55mg 相当) と 0.02mmol メチレンブルー水溶液 65mL を混合した後、純水を加えて全液量を 100mL として行った。この試験においても、デグサ社製 P-25 (試料粉末として 56mg) を対象試料として用いて行った。紫外線照射 24 時間後では、pH スイング法チタニアおよび P-25 とともに完全に脱色するには至っていないが、48 時間後には、両試料ともメチレンブルー水溶液は無色透明となり、使用したチタニアも白色となることから、分解が進行していることが確認される。脱色試験の過程で分取した水溶液の波長 664nm における吸光度の変化を図 10-13 に示す。吸光度の変化からも両触媒のメチレンブルー脱色性能はほぼ同等であると思われる。同じ試料を用いて、2-プロパノールの分解試験を行った結果を図 10-14 に示す。PC 法チタニアは、2-プロパノールの分解試験においても、メチレンブルーの脱色試験と同様に P-25 と同等の実用的な性能を示すことが確認された。

(2) 均一多孔質チタニアの光触媒活性支配因子の検討

上記の検討により、pH スイング回数などの合成条件によって、物理性状が変化

し、光触媒活性も変化することがわかった。また、均一多孔質チタニアの光触媒活性支配因子として、スイング回数（粒子径及び平均細孔径）、アナタース型結晶とルチル型結晶の比率、結晶化度が考えられる。ここでは、結晶比率と結晶化度について、これらの因子により光触媒活性が変化するかどうかの確認を目的とした検討を行った。

図 10-15 に結晶比率の異なる 2 つのサンプルについて行った 2-プロパノールの分解反応試験結果を示す。片方は 500℃、3 時間の焼成により触媒化したもので結晶はアナタース型しか観察されていない。一方は、570℃、3 時間の焼成によってルチル型結晶が 30% 程度生成しているサンプルである。双方の活性を比較すると、ルチル型結晶が存在する方の活性が高いことがわかる。しかしながら、後述するよう結晶化度も活性に影響すると考えられ、ルチル型結晶を存在させるためのより高い焼成温度では、同時に結晶化度が高くなることから、結晶化度と結晶比率を厳密に分けて検討することは困難と考えられる。

図 10-16 にアナタース型結晶のみが存在して結晶化度が異なるサンプルの活性比較を示す。500℃で 3 時間焼成した比較的に結晶化度が低いサンプルと、20 時間焼成して結晶化を進めたサンプルを用いて活性試験を行ったものである。これより、結晶化度が高い方の光触媒活性が高いことがわかる。

10-5. 結 言

アルミナ以外に細孔分布を制御できる酸化物の例であるチタニアは、触媒担体として利用されているほか、現時点で最も活性が高い光触媒であることから、細孔が制御されたチタニアの光触媒への適用を試みた。pH スイング法にて一次粒子の成長度合いが異なるチタニアの調製を行い、熱処理によるアナタース型結晶からルチル型結晶への結晶転移を検討した結果、スイング回数が少ない 3 回または 5 回のサンプルに比べて、7 回のスイングを実施して粒子を成長させたサンプルでは、結晶転移が抑制されることを見いだした。また、これらの光触媒活性の支配因子を検討した結果、粒子径、ルチル型とアナタース型の結晶比率、結晶化度が活性を支配していると推定され、pH スイング法にて調製されたチタニアの光触媒活性は、現在、最も活性が高いと言われている P-25 (デグサ社製) と比較して同等以上の活性を有することを確認した。

10-6. 参考文献

- 1) A.Fujishima, K.Honda Nature, 238, 37(1972)
- 2) 安保正一、胡芸、北野政明、竹内雅人、松岡雅也 化学 58(9)18(2003)など
- 3) 市来正義 JETI 48(12)61(2000)など
- 4) 上甲勲 ペトロテック 26(3)200(2003)など
- 5) S.Yoshinaka, K.Segawa, Catalysis Today 45,293(1998) S.Dzwigi, C.Louis, M.Breysse, Applied Catalysis 1265, 181(2002)
- 6) S.Inoue, H.Kodou, A.Muto, T.Ono Proceeding of 225th ACS National Meeting, Fuel Chem. Div.48(1),88(2003), H.Nishijima, S.Inoue, H.Kudou, A.Muto Proceeding of 9th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 57(2003)
- 7) 西島裕明 高機能光触媒の創製と応用技術研究会 第 13 回講演会 講演要旨集 平成 16 年(大阪)、西島裕明、岡田佳巳 マテリアルインテグレーション 17(2)3(2004)
- 8) T.Ono, Y.Ohguchi, O.Togari, Proceeding of Preparation of Catalysis III p631 (1983)、浅岡佐知夫 触媒 28(4)256(1986)
- 9) 平成 13 年度 NEDO「石油精製汚染物質低減等技術開発」成果報告書(II)p38 (NE DO公開番号 010000524)
- 10) B.Neppolian, H.Yamashita, Y.Okada, H.Nishijima, M.Anpo Chem. Lett. 33(3)268 (2004)

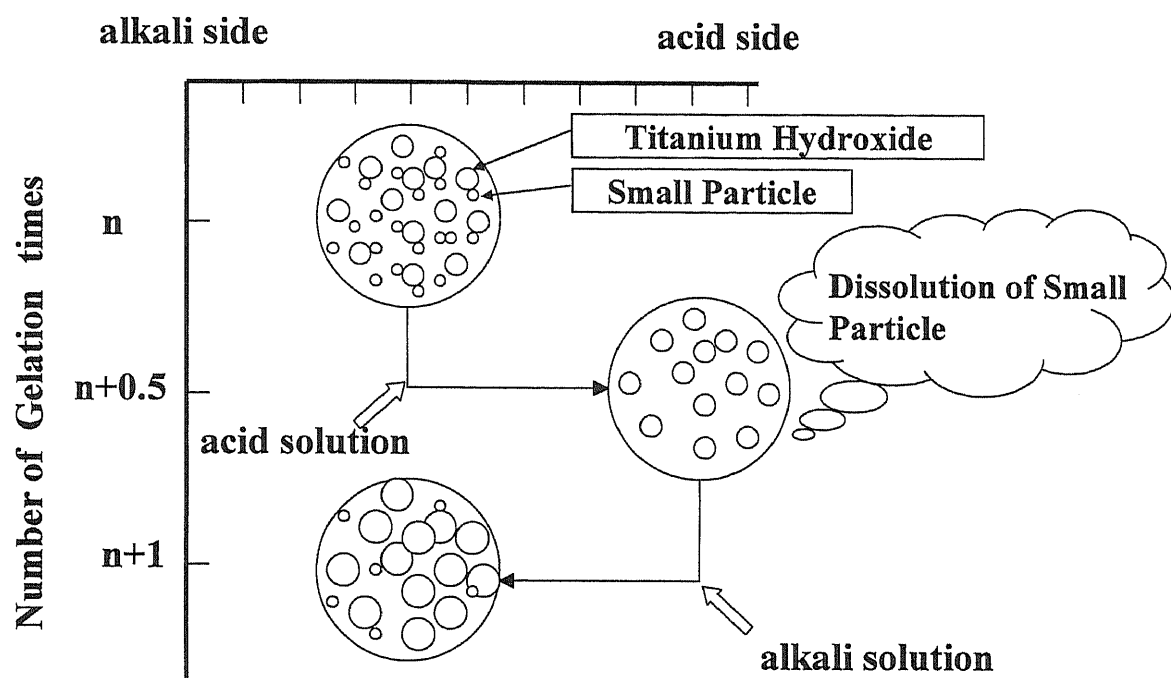


図10-1 pHスイング法によるチタニア合成の原理

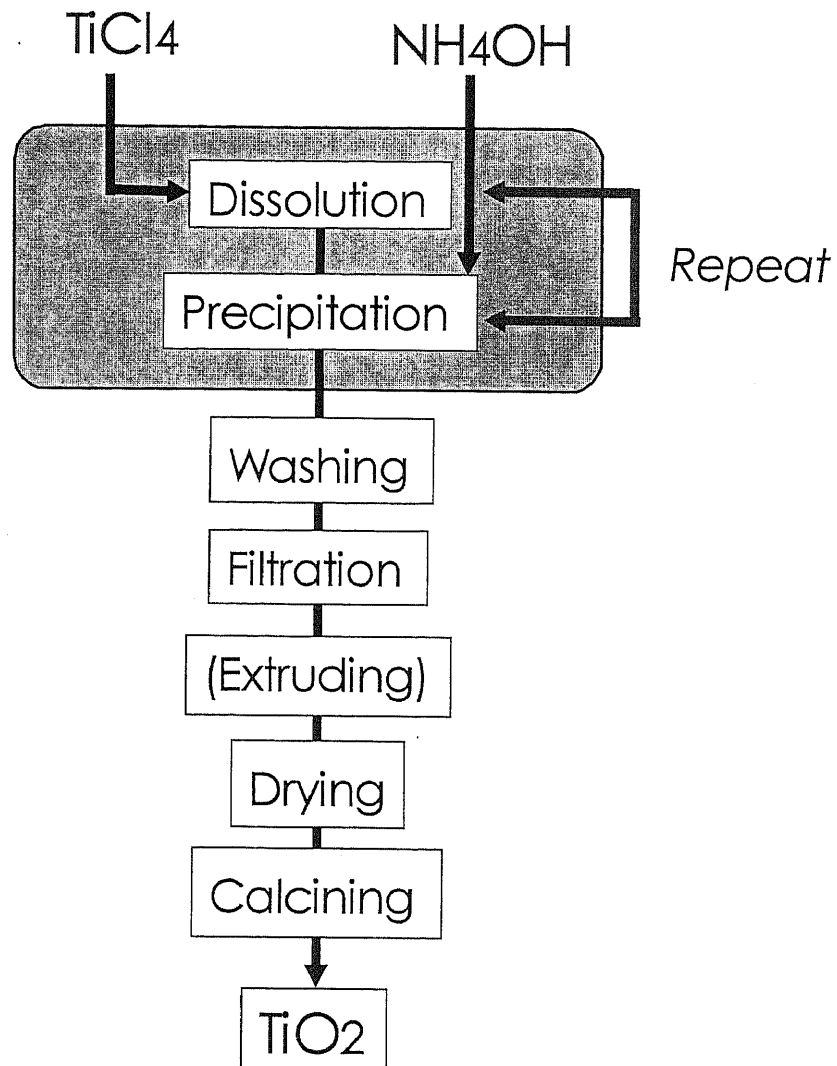


図10-2 pHスイング法によるチタニア製造工程の簡易ブロックフロー

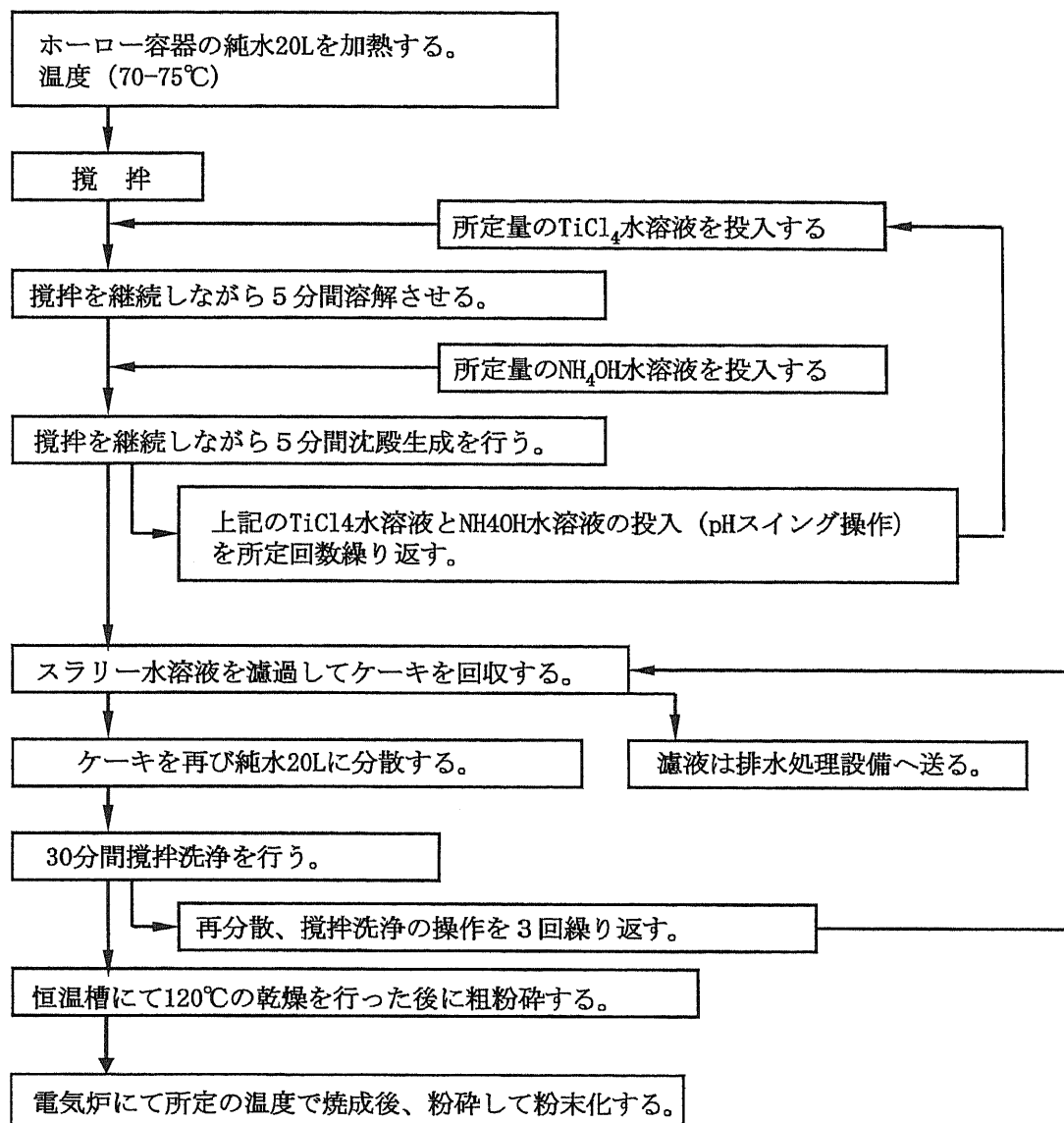


図10-3 pHスイング法によるチタニア合成手順

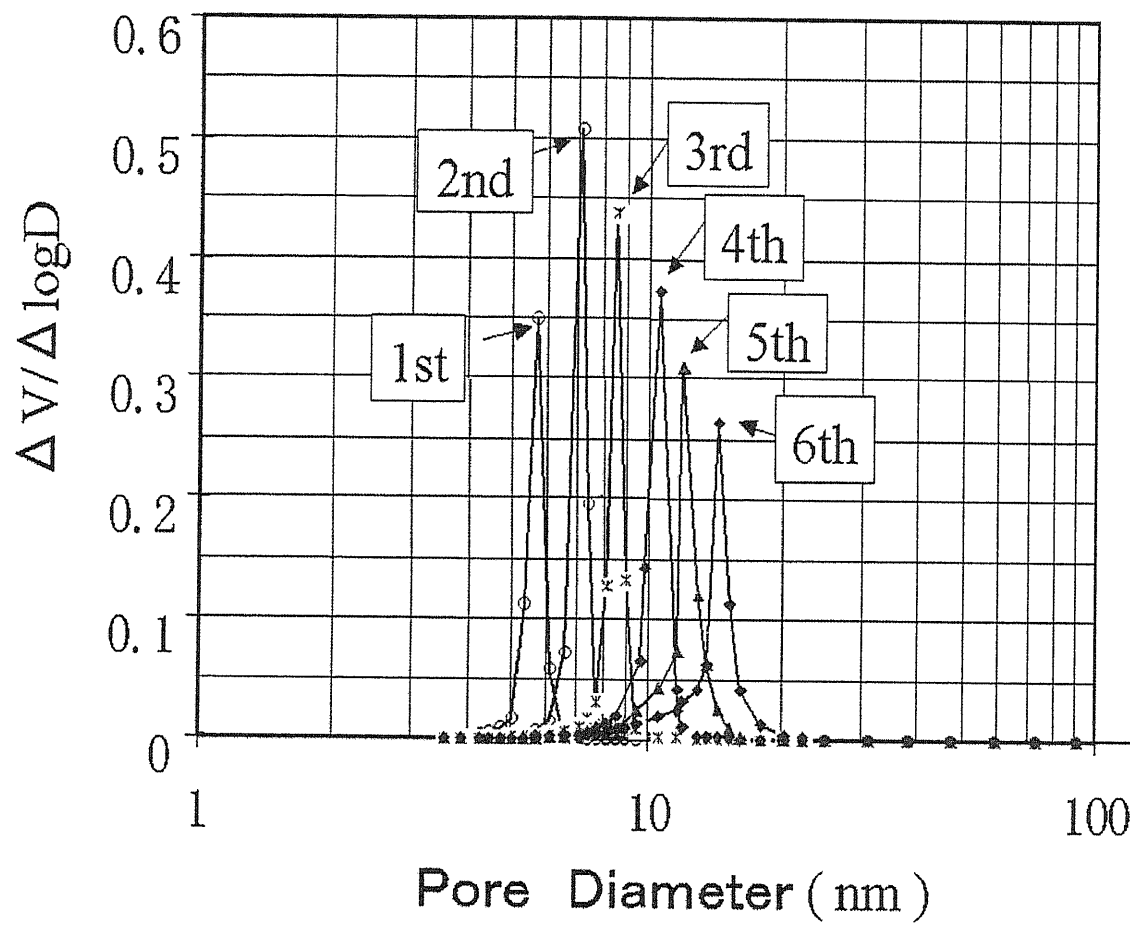
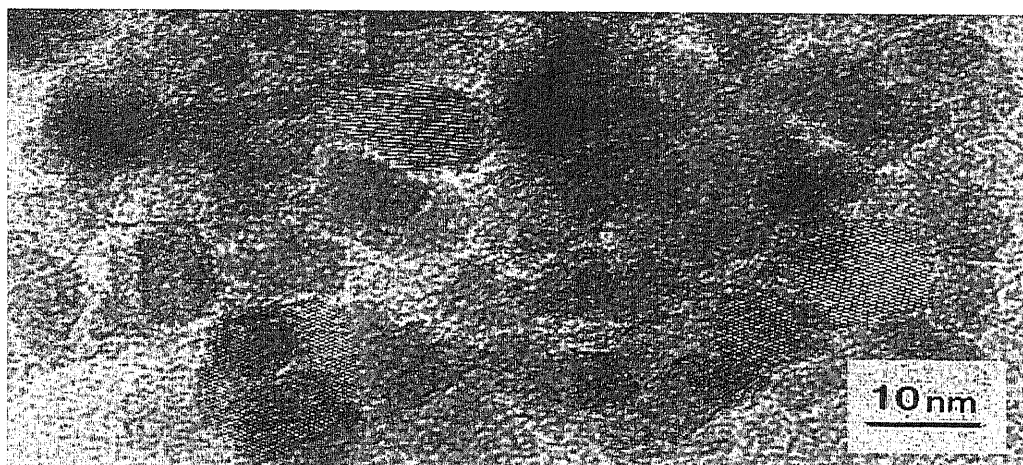


図10-4 pHスイング回数によるチタニアの平均細孔径の変化

a)



b)

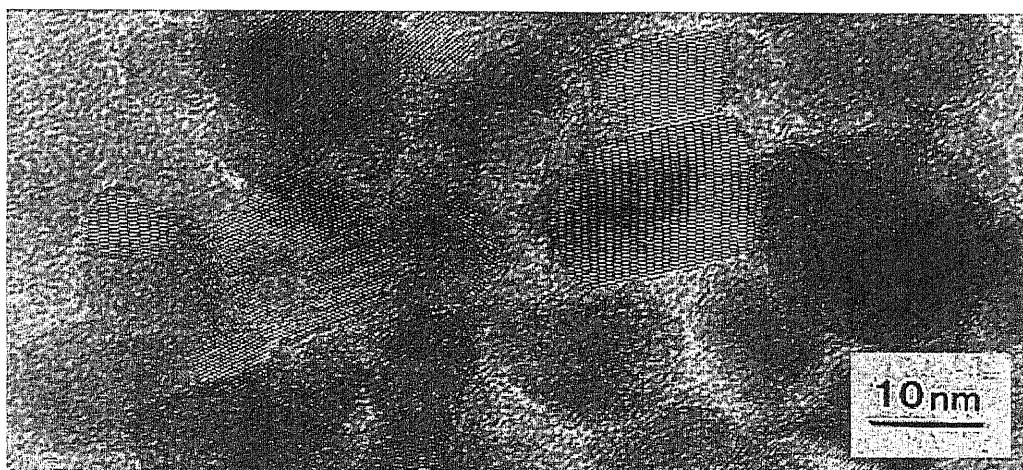


図10-5 pHスイング法で合成したチタニアのTEM観察
a)2回スイング品 b)5回スイング品

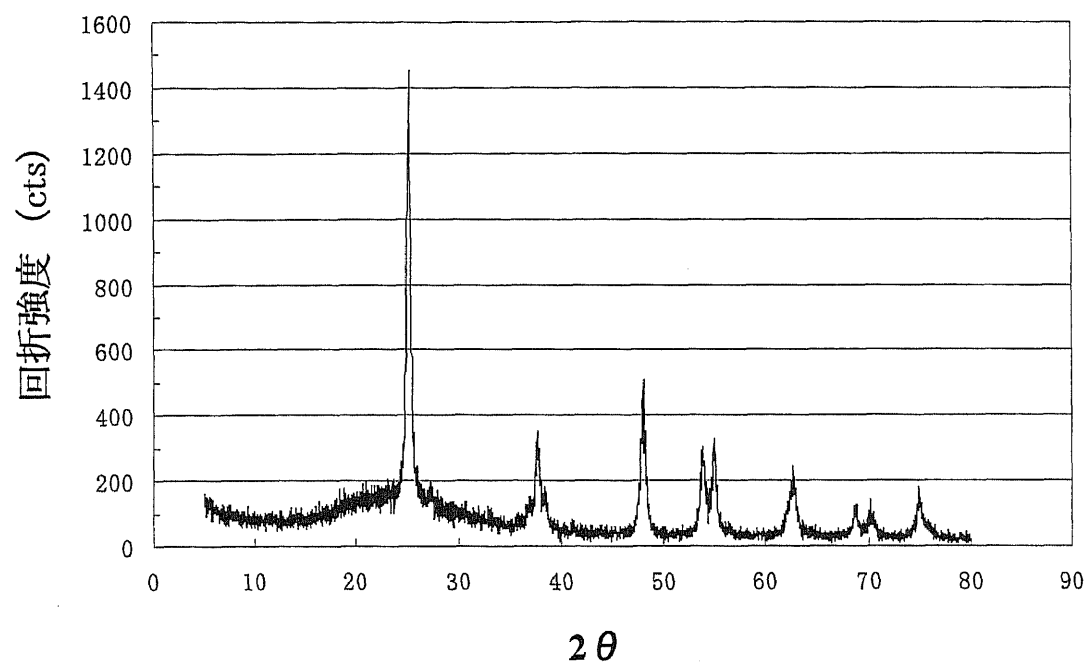


図10-6 5回スイングにて合成後に500℃、3時間焼成したチタニアのX線回折結果

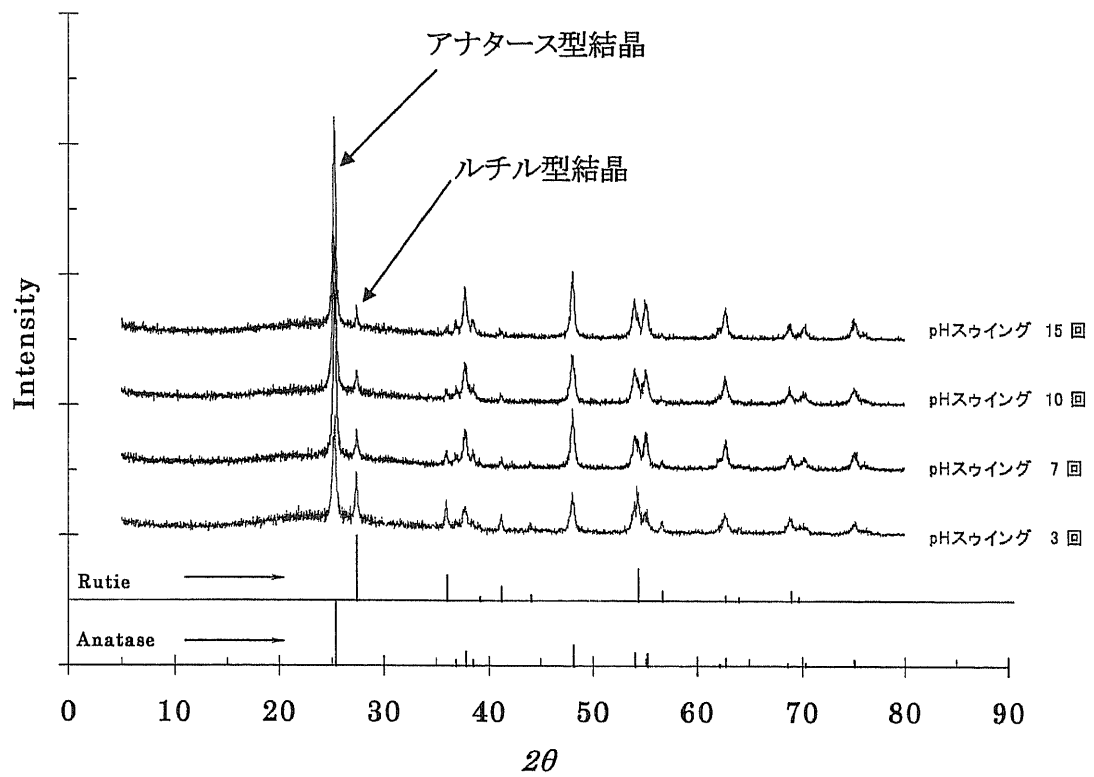


図10-7 スウイング回数による焼成後の結晶比率の変化
(550℃、3時間焼成品)

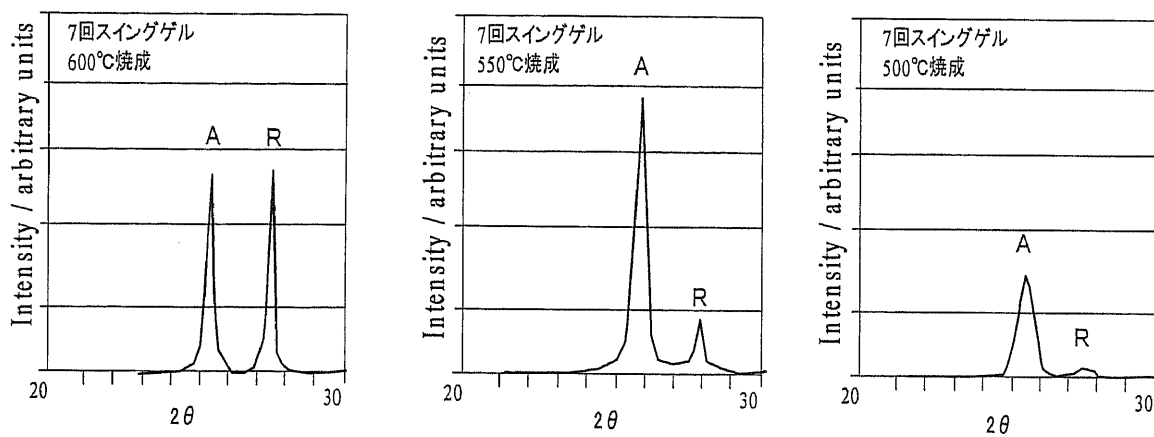


図10-8 同一のスィング回数で焼成温度を変化させた場合の結晶比率の変化(7回スィング、3時間焼成品)

<<TG/DTA>>
 データ名: LTC3044-12 温度プログラム: コント: N2 300ml/min
 日付: 1/11/12 21:56 1: 25- 25 10 10 0.5
 サンプル: LTC3044-12 2: 25-1000 10 10 0.5
 19.8856 mg
 リファレンス: Al2O3 20.5 mg

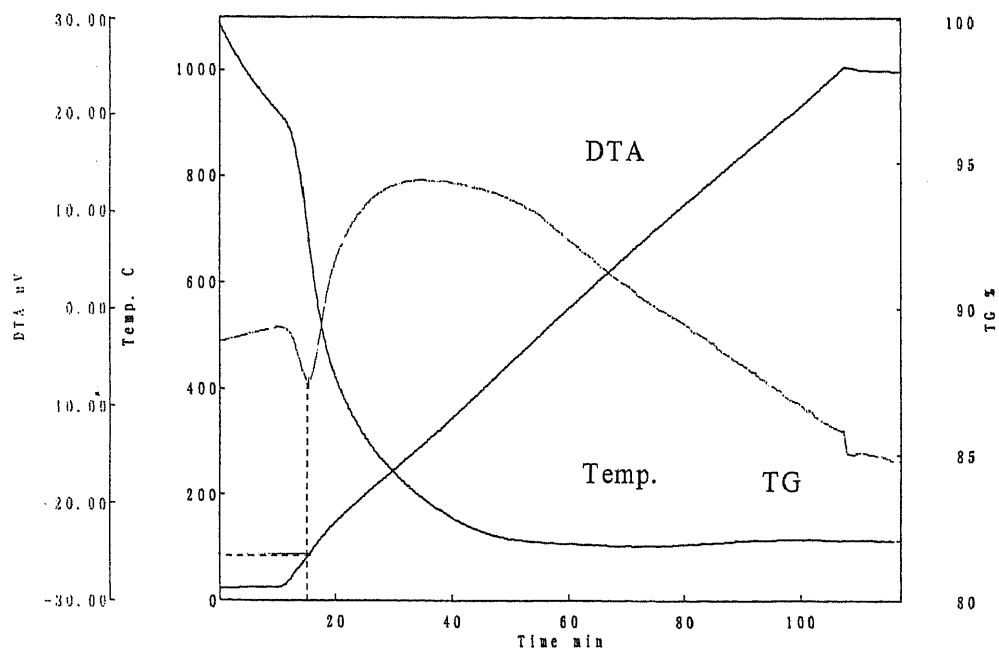


図10-9 pHスイング法で調製されたチタニアのTG-DTA曲線

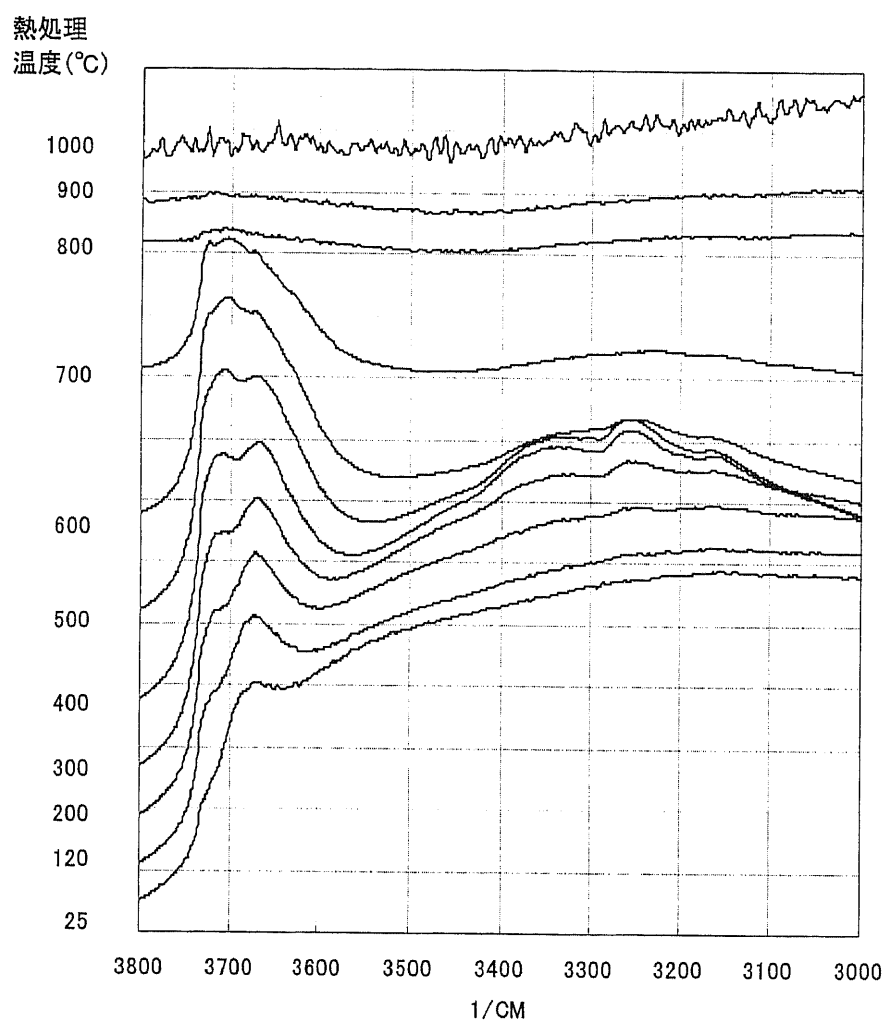


図10-10 赤外吸収スペクトル測定(IR測定)による
水酸基の熱処理温度における変化挙動

表10-2 pHスイング法チタニアの物理性状

触名	焼成温度 (K)	pHスイング回数	比表面積 (m ² /g)	粒子径 (nm)	アナターズ/ルチル
Cat.-1	673	3	106	9.8	—
Cat.-2	673	7	107	17.5	—
Cat.-3	773	3	59	11.7	87:13
Cat.-4	773	7	73	18.5	92:8
Cat.-5	823	3	38	12.8	62:38
Cat.-6	823	7	59	19.0	80:20
Cat.-7	873	3	16	20.8	25:75
Cat.-8	873	7	29	23.9	50:50

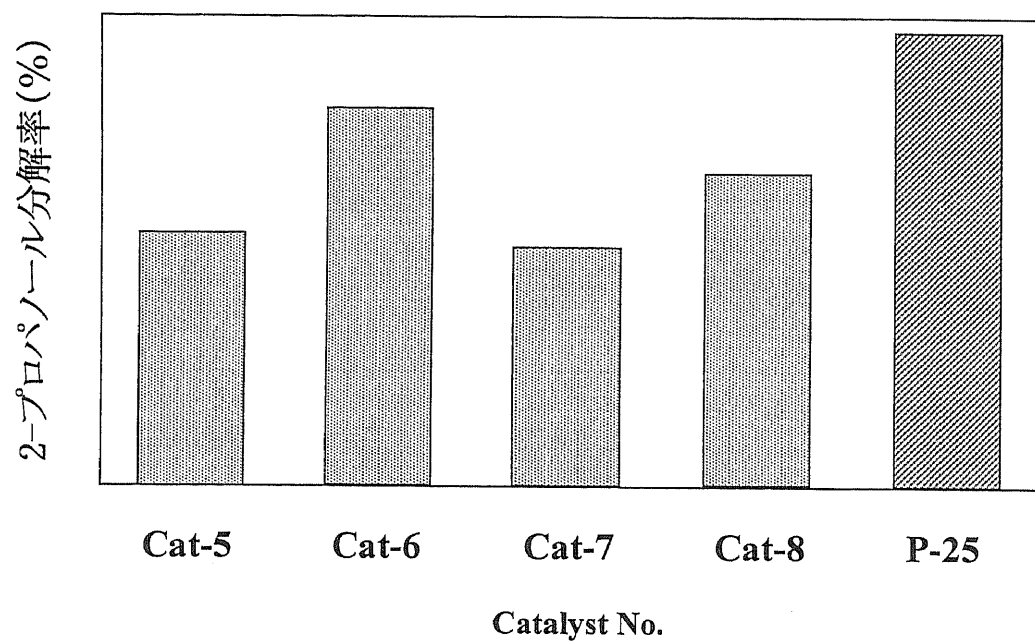
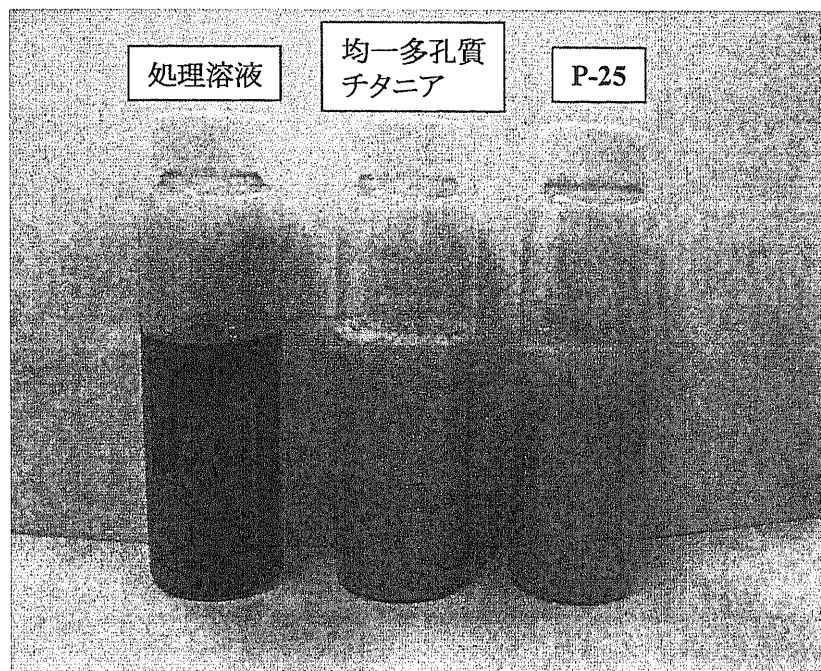
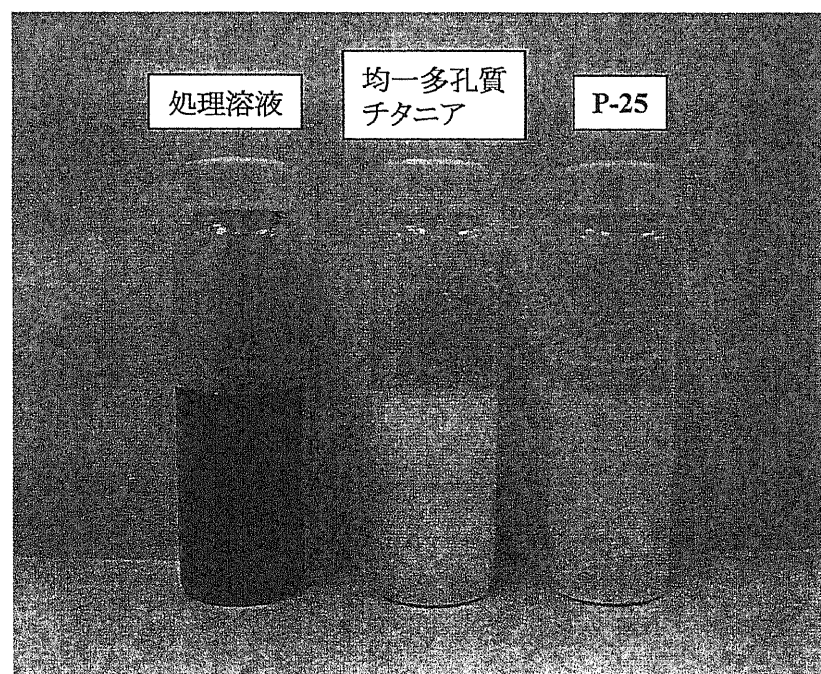


図10-11 2-プロパノール分解反応試験結果



紫外線照射 24時間後



紫外線照射 48時間後

図10-12 メチレンブルーの退色試験

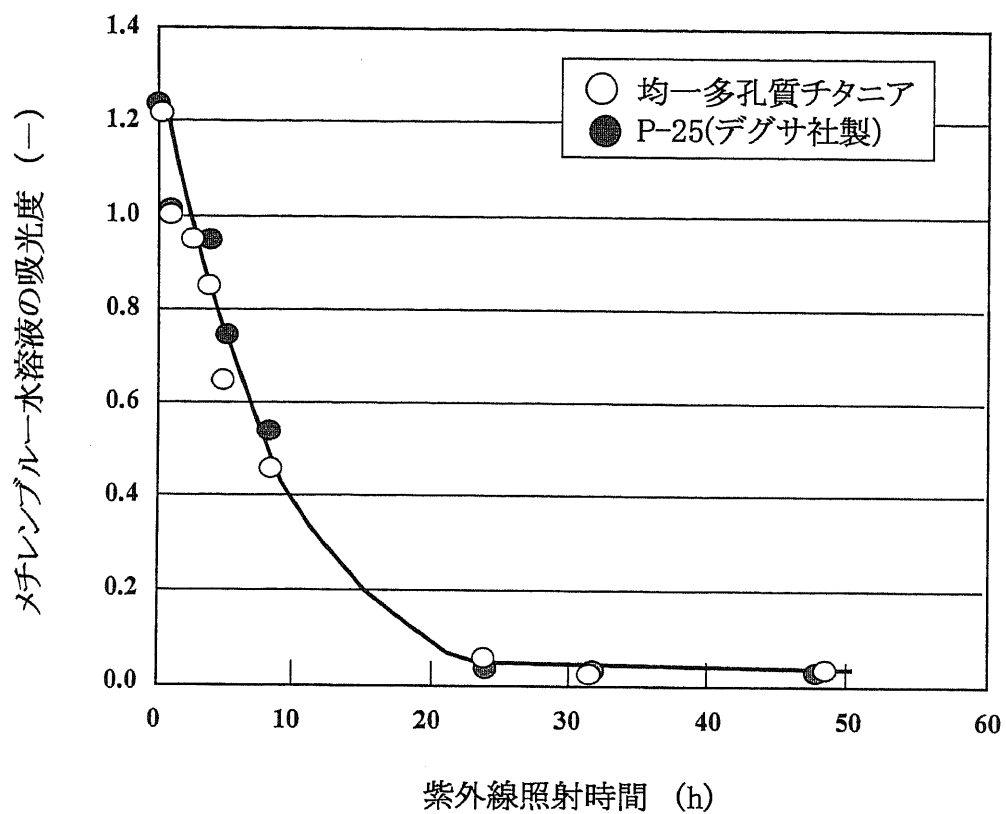


図10-13 メチレンブルー水溶液の退色試験における吸光度の経時変化

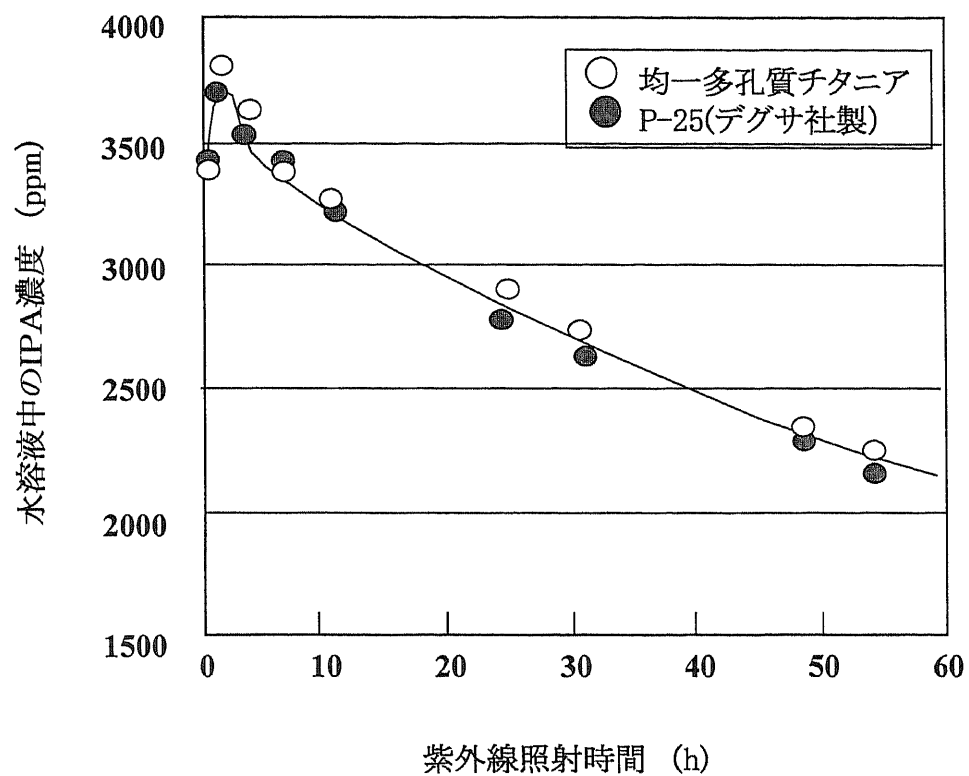


図10-14 2-プロパノール(IPA)の分解反応試験におけるIPAの経時濃度変化

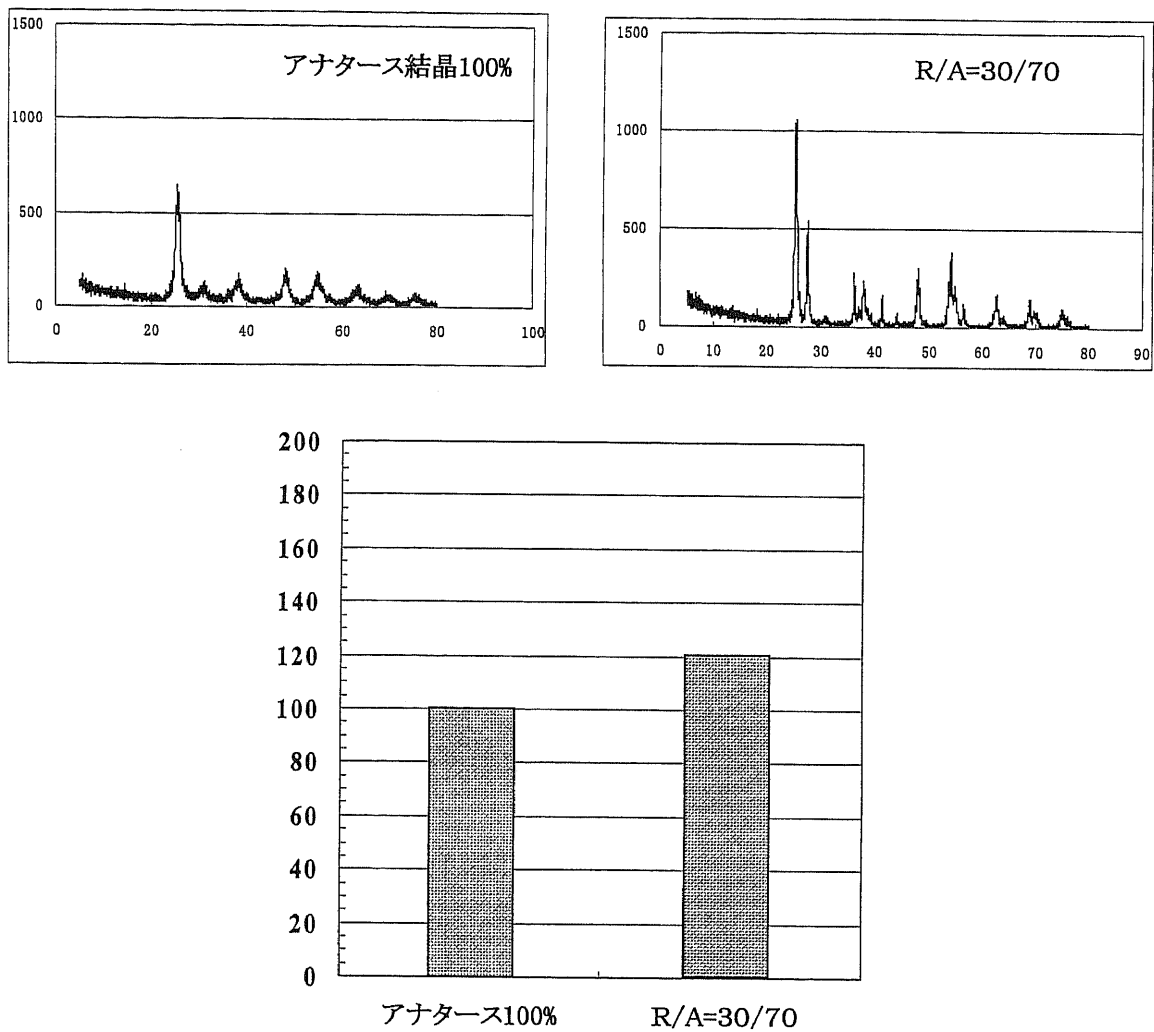


図10-15 均一多孔質チタニアの結晶比率による光触媒活性の変化

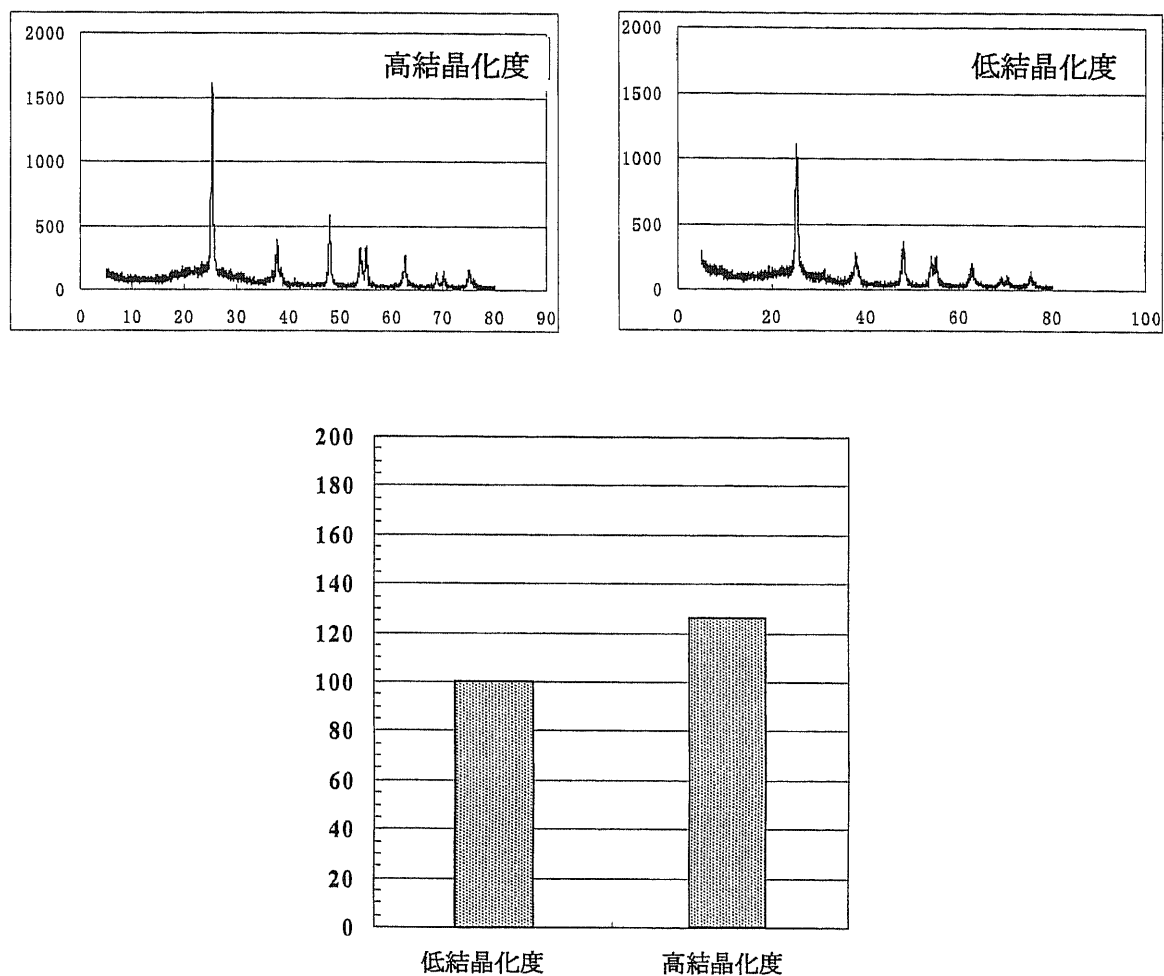


図10-16 均一多孔質チタニアの結晶化度による光触媒活性の変化

第 11 章 総 括

総 括

本論文は、細孔のサイズをほぼ均一に制御したシャープな細孔分布を有する多孔質アルミナ及び多孔質チタニアの触媒反応への適用を検討した結果を報告した。均一多孔質アルミナについては、イソブチレン製造のためのイソブタン脱水素触媒、及び水素貯蔵・輸送方法の1つである有機ケミカルハイドライド法の脱水素触媒としてメチルシクロヘキサン用脱水素触媒への触媒担体としての適用を図った。イソブタン脱水素触媒については各成分の役割と反応機構を明らかにすることによって性能の向上を図った、また、水素貯蔵・輸送方法の1つである有機ケミカルハイドライド法を確立するためにメチルシクロヘキサン用脱水素触媒を開発した。この触媒は高い活性・選択性とともにより優れた触媒寿命を有する。さらに、アルミナ以外の均一多孔質酸化物の例として均一多孔質チタニアを光触媒に適用した場合の活性の支配因子について検討した結果を報告した。

第1章 開発触媒系の選定と設計概念の検討

既存ライセンサーによる工業的なイソブタン脱水素プロセスの触媒、反応器方式、操作条件の調査を行い、開発する触媒系と反応器方式を選定するとともに触媒の設計概念を検討した。触媒系は、既存の触媒中で最も選択性が高い Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系を選定した。既存の触媒は酸化亜鉛と酸化アルミナ粉末の焼結法によるため表面積が 15-30m²/g と著しく低いことから、pH スイング法によって細孔のサイズがほぼ均一に制御され、200m²/g 以上の高い表面積を有するアルミナを担体に適用し、この表面を酸化亜鉛で被覆して有効に利用することを触媒設計の基本概念とした。反応器形式は固定床を想定し、既存のプロセスが数時間での頻繁な切り替え再生を実施しているため、再生の負荷を軽減すべくできる限り長いサイクル寿命を実現できる触媒の開発を目標に設定した。

第2章 均一多孔質触媒の調製

アルミナ担体表面の酸化亜鉛の被覆を検討した。pH スイング法によって平均細孔径が異なり、156~225 m²/g の表面積を有する4種類のアルミナ担体を調製し、アルミナの重量に対して 43wt%(Al₂O₃/ZnO=70/30) の多量の酸化亜鉛を硝酸亜鉛水溶液の含浸法によって担持した。この担持量は、アルミナの各表面積を被覆する理論量の 1.3~1.8

倍に相当する量であるが、酸化亜鉛担持に続いて、白金及びスズを担持した後もシャープな細孔分布は維持されており、細孔容積の減少量が担持した酸化亜鉛の理論体積量にほぼ一致することが確認された。一方、様々なサイズの細孔が無秩序に存在する細孔分布がブロードなアルミナ担体にて同様の調製を試みたが、細孔容積の減少量が理論量よりも著しく大きく、細孔が閉塞していると考えられた。これらより、細孔が均一に制御されたアルミナ担体では、多量の酸化亜鉛担持量にも関わらず、良好な含浸担持が可能であり、アルミナ担体表面を酸化亜鉛で被覆した均一多孔質触媒の調製が可能であることが確認された。

第3章 均一多孔質触媒の脱水素性能

平均細孔径が異なる細孔分布が均一な多孔質触媒、及び細孔分布がブロードなアルミナ担体から調製した触媒のイソブタン脱水素触媒の性能を標準試験条件 (560℃、常圧、GHSV=500h⁻¹) で比較した。この際、反応速度式及び脱水素反応の選択性を定義して定量的な比較を行った。触媒の重量組成があらかじめ最適化された標準組成 (Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnO(30wt%)-Al₂O₃(70wt%)) で同一にもかかわらず、触媒性能は細孔径に依存し、平均細孔径が10nm以上の触媒が比較的に高い性能を示すことがわかった。また、同一の組成の細孔分布がブロードな触媒の初期速度定数が $k_0=8$ であるのに対して、シャープな細孔分布を有する触媒の初期速度定数は $k_0=387$ であり、40倍以上高い活性を有することがわかった。500℃以上の高い反応温度において、10nm以上の細孔径では、反応原料や生成物の拡散の影響は無視できると考えられることから、細孔のサイズが均一なことが多量の酸化亜鉛の含浸担持、白金及びスズの含浸担持の際の分散性が良好で均一な活性点を形成しやすいためと考えられた。また、これらの結果から触媒における担体の物理性状によって触媒の性能が大きく影響されることが明らかとなり、担体の物理性状が触媒性能の重要な因子であることが判明した。

第4章 Pt-Sn/ZnO-AlO₃系脱水素触媒の各成分の役割

Pt-Sn/ZnO-AlO₃系脱水素触媒の各成分役割を明らかにすることを目的として、アルミナ担体のみによる反応試験及びこれに各成分を順に加えた場合の活性、選択性及び寿命の触媒性能を標準組成触媒 (Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnO(30wt%)-Al₂O₃(70wt%)) について測定した。アルミナ担体のみでは脱水素反応はほとんど起こらず、イソ

ブタン転化率は 4%であるが、酸化亜鉛の担持によって転化率は 53%に向上した。一方、酸化亜鉛を担持しないでアルミナ担体に白金を直接担持した Pt(0.3wt%)/Al₂O₃ 触媒の活性は転化率が 28%であった。これより、酸化亜鉛自体に相当の脱水素能があることがわかった。さらに白金を添加した場合の活性は向上し、速度定数が ZnO-Al₂O₃ 触媒の値と Pt/Al₂O₃ 触媒の値の和よりも大きなことから、単に白金の活性が加わるのみでなく、反応の促進効果があると考えられ、酸化亜鉛及び白金で脱水素された水素を系外に排出する逆スピルオーバー効果であると考えられた。最後にスズを添加した Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃ 触媒では、選択性が向上し、活性劣化が大きく改善された。これは、スズの添加によって白金がバイメタル化されることによって分解反応が抑制されたためと考えられた。

第5章 Pt-Sn/ZnO-Al₂O₃ 系脱水素触媒の各成分量の最適化

標準組成触媒 (Sn(3.5wt%)-Pt(0.3wt%)/ZnO(30wt%)-Al₂O₃(70wt%)) の各成分の含有量を変化 (ZnO:10~40wt%、Pt:0.15~0.45wt%、Sn:1.5~7.0wt%) させて性能の確認を行うとともに、各成分の変化による触媒性能の変化の依存性を検討した。ZnO の含有量は、30wt% (Al₂O₃/ZnO=70/30) まで触媒性能は向上したが、過剰な酸化亜鉛の含浸担持は表面積の低下を招き、触媒性能を低下させた。Pt の含有量は 0.3wt% まで活性に大きく影響したが、それ以上の含有量において活性の向上は見られず、むしろ劣化定数が増大することから白金のシンタリングが示唆された。Sn の含有量は 3.5wt% 以上の過剰量では、活性が著しく低下した。これは、過剰な Sn の担持が酸化亜鉛の脱水素反応を阻害しているためと考えられた。このことは、Pt の含有量を減少させた場合に、著しく活性が低下することからも支持された。また、Pt を担持しない ZnO/Al₂O₃ 触媒とこれに Sn のみを添加した Sn/ZnO-Al₂O₃ 触媒の性能を比較した結果、Sn のみを担持した場合の活性が著しく低いことから、過剰な Sn の担持は酸化亜鉛の脱水素活性を阻害することが確認された。さらに、各成分を変化させた際の脱水素反応の選択性と劣化速度定数の相関を検討した結果、一次の逆相関が得られ、触媒成分の変化に関わらず同様の副生物が生成し、主要な劣化要因であるコーキングの原因物質となっていると考えられた。

第6章 反応経路と触媒の推定モデル

本触媒系によるイソブタンの脱水素反応と副反応の反応経路を明らかにすることを目的として、前記の各成分の役割と、標準組成触媒を用いて接触時間を変化させたときの生成物挙動を測定した結果から検討するとともに、本触媒系の反応モデルを推定した。 C_1 生成物であるメタンの生成量と C_3 生成物であるプロパンとプロピレンの生成量の和がほぼ等しいこと、及び反応条件における平衡計算結果において C_3 生成物の平衡は水素化側に偏っていることなどから、イソブタンはイソブテンに脱水素された後に、イソブテンの一部が骨格異性化を起こして n -ブテンに転化するとともに、分解してメタンとプロピレンが生成し、平衡が水素化に偏っていることから水素化されてプロパンに転化すると考えられた。これらの副反応の中では分解反応が支配的であるが、主要な劣化要因であるコーキングの原因物質は主として生成したブタジエンに起因していると考えられた。さらに、本触媒系の反応モデルを推定した。アルミナ担体の表面は酸化亜鉛でほぼ被覆されており、酸化亜鉛の多くの部分は酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物を形成していると考えられる。この上に白金とスズのバイメタル粒子が担持されており、イソブタンの脱水素反応は酸化亜鉛とアルミナの複合酸化物表面及び残留している酸化亜鉛表面と白金とスズのバイメタル粒子上の両方で進行し、脱水素された水素がバイメタル粒子を通じて系外に排出される逆スピルオーバー効果によって反応が促進されていると推定される。

第7章 スピネル型均一多孔質担体

細孔分布を制御したアルミナ担体では酸化亜鉛をほぼ被覆できることが判明したので、この $ZnO-Al_2O_3$ を高温処理することで、細孔分布が制御され、かつ高表面積のスピネル型複合酸化物の調製を試みた。スピネル型複合酸化物は、 AB_2O_4 の組成を持つ最密充填構造の複合酸化物なので熱的に非常に安定な複合酸化物である。焼成温度と焼成時間を変化させたサンプルの X 線回折測定にてスピネル結晶の成長を観察した結果、 800°C 、100 時間の熱処理でほぼスピネル型結晶の成長が完了することを把握した。このように調製した $ZnAl_2O_4$ は、細孔分布がシャープな形状を維持しており、表面積も $83\text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ ($128\text{ m}^2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$) と粉末焼結法による $ZnO-Al_2O_3$ と比較して 3 ～ 4 倍の高表面積であった。また、Zn 以外の 2 価金属種 (Mg、Ni、Co、Cu) を用いて、これらの金属またはこれらの

複数の金属種とアルミニウムによる細孔分布が制御された $80\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ の高い表面積を有する各種の均一多孔質のスピネル型複合酸化物材料を調製できることを確認した。

第8章 均一多孔質スピネル型担体の脱水素触媒への適用

ZnAl_2O_4 の均一多孔質スピネル型複合酸化物を最適化された触媒組成に適用して、バイメタル粒子が担持されている酸化亜鉛被覆表面の熱的な安定化を試みた。また、スピネル型複合酸化物はその構造から、分解反応の活性点となる酸点を持たない物質であるが、スピネル化を行った後にも残留する部分をアルカリ金属のカリウムでマスキングすることを行い、 $\text{K}(0.5\text{wt}\%)\text{-Sn}(3.5\text{wt}\%)\text{-Pt}(0.3\text{wt}\%)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3=30/70$) 触媒系を最終的な開発触媒とした。 560°C 及び 485°C の反応温度において寿命試験を実施した結果、 560°C では従来の $\text{Sn-Pt}/\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系脱水素触媒のサイクル寿命が7時間程度であるのに比べて、開発触媒は約20倍の寿命を有することを確認した。さらに 485°C の反応温度で寿命試験を実施した結果、2000時間以上安定して作動することを確認し、3ヶ月毎の触媒交換を行えば、一切の再生設備を不要とした生産が可能であることがわかった。

第9章 均一多孔質触媒の水素貯蔵・輸送技術への適用

開発されたイソブタン脱水素触媒の水素貯蔵・輸送方法の1つである有機ケミカルハイドライド法の脱水素触媒への適用を試みた。この方法は、トルエンなどの芳香族の水添反応によって水素を有機水素化物として常温・常圧の液体状態で貯蔵・輸送を行い、必要な場所で脱水素反応にて水素を発生させる方法である。メチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素平衡は、 320°C でほぼ100%に達するが、 $\text{K}(0.5\text{wt}\%)\text{-Sn}(3.5\text{wt}\%)\text{-Pt}(0.3\text{wt}\%)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ($\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3=30/70$) 触媒の反応試験の結果、酸化亜鉛系の触媒は 400°C 以上の高温でないと MCH の脱水素能がないことが判明し、適していないことがわかった。これより触媒の設計概念を変更して、細孔が制御されたアルミナ担体へ酸化亜鉛を被覆することなく、白金をアルミナへ直接に微分散させる触媒系の開発に着手した。含浸液として用いる塩化白金酸水溶液の pH を $0.5\sim 4.0$ の間で変化させて、白金担持後の金属粒

粒子径を CO パルス法にて測定したところ、含浸液の pH は、白金粒子径に大きく影響し pH=2.0 以上のときに 65~70% の高い分散度を得られることがわかった。さらにこの触媒の白金粒子を STEM にて直接観察し、約 50 個の白金粒子の平均粒子径が 0.91nm であることを確認した。また、細孔分布が制御されていないブロードなアルミナ担体に同様の手順で白金を担持した場合の分散度は 47% であり、細孔が均一であることが白金の分散度に寄与することが判明した。これより、本触媒系の白金およびカリウム添加量の最適化を行い、K(0.1wt%)-Pt(0.6wt%)/Al₂O₃ 触媒を開発し、この触媒の長期寿命試験を実施した結果、320℃、LHSV=2.0h⁻¹、常圧の反応条件において、MCH 転化率 95%、トルエン選択率 99.9%、水素発生速度 1000Ncc/h/ cc-cat の高い触媒性能を発現し、6000 時間以上安定して作動することを確認した。さらにこの触媒を適用した水素ステーションにおける水素供給コスト、燃料電池自動車(FCV)への直接搭載(オンボード型)の可能性に関する検討を行った。本触媒を適用した水素ステーションにおける水素供給コストは、65¥/Nm³-H₂ であり、液化水素法のコストを 100 とした場合に圧縮水素法が約 80、本法は約 70 のコストである。また、FCV への 5 kg の水素搭載に必要なメチルシクロヘキサン量は 110L、脱水素後の回収トルエン量は 90L で、1kg の水素を 1 時間で発生させる必要触媒量も 12L であることから、オンボード型への適用に対しても有望と考えられた。

第 10 章 均一多孔質酸化チタンの光触媒への適用

アルミナ以外に細孔分布を制御できる酸化物にチタニアがある。チタニアは触媒担体として利用されているほか、チタニア自体が現時点で最も活性が高い光触媒であることから、細孔が制御されたチタニアの光触媒への適用を試みた。pH スイング法にて一次粒子の成長度合いが異なるチタニアの調製を行い、熱処理によるアナタース型結晶からルチル型結晶への結晶転移を検討した結果、スイング回数が少ない 3 回または 5 回のサンプルに比べて、7 回のスイングを実施して粒子を成長させたサンプルでは、結晶転移が抑制されることを見いだした。また、これらの光触媒活性の支配因子を検討した結果、粒子径、ルチル型とアナタース型の結晶比率、結晶化度が活性を支配していると推定され、pH スイング法にて調製されたチタニアの光触媒活性は、現在最も活性が高いと言わ

れている P-25(デグサ社製)に比べて同等以上の活性を有することを確認した。

第 11 章 総 括

pH スイング法によって細孔分布を均一に制御したアルミナ担体をイソブタン脱水素触媒に適用し、Sn-Pt/ZnO-Al₂O₃系触媒の各成分の役割と反応経路を検討した。また、各成分量の最適化を行うとともに、酸化亜鉛被覆アルミナの熱処理によるスピネル化によって酸化亜鉛被覆担体の熱的な安定化を図ることにより、従来の触媒にくらべて約 20 倍の寿命を有するイソブタン脱水素触媒を開発した。また、酸化物被覆アルミナの熱処理によって様々な 2 価金属とアルミニウムによる高表面積の均一多孔質スピネル型複合酸化物が調製できることを確認した。さらに、常温・常圧の液体状態で水素貯蔵・輸送を行う有機ケミカルハイドライド法への適用を目的として、アルミナ担体への白金の微分散担持方法を検討し、均一多孔質アルミナを用いるとともに、含浸液の pH 値を最適化することによって、白金の平均粒子径が 1 nm 以下的高分散白金触媒を開発した。開発触媒の性能は転化率 95%、選択率 99.9%の高い性能を 6000 時間以上安定に維持することを確認し、有機ケミカルハイドライド法確立の目処を得た。さらに細孔を制御したチタニアの光触媒への適用を検討し、光触媒活性が、粒子径、ルチル型とアナターズ型の結晶比率、結晶化度によって異なり、これらが活性の支配因子であることを推定した。また、pH スイング法にて調製されたチタニアの光触媒活性が、現在最も活性が高いと言われている P-25 光触媒(デグサ社製)に比べて同等以上の活性を有することを確認した。

上記の研究により、触媒担体の物理性状が触媒性能に大きく影響することを示すとともに、光触媒反応においても粒子径、結晶比率などの物理性状が活性に大きく影響することを確認した。これらより、触媒開発においては単に化学的組成だけではなく、触媒担体や触媒の物理性状も触媒性能を左右する重要な開発要素であることを改めて示した。

謝 辞

本論文は、千代田化工建設㈱ 研究開発センターにおいて、1995年から2005年の10年間に渡って行われた研究をまとめたもので、論文の執筆にあたっては北九州市立大学国際環境工学部教授 浅岡佐知夫博士（元千代田化工建設㈱ 研究開発センター長）の懇切なる指導を頂きました。ここに深く感謝いたします。また、論文の内容に関して有益なご助言を頂きました東京大学名誉教授 斉藤泰和博士、横浜国立大学工学部教授 太田健一郎博士、エネルギー総合工学研究所 福田健三博士、工学院大学工学部教授 五十嵐哲博士、埼玉大学工学部 三浦弘博士、大阪府立大学工学部教授 安保正一博士、大阪大学工学部教授 山下弘巳博士に厚く御礼申し上げます。

また、研究の遂行にあたり、常にご指導、御協力頂いた鳥取大学副学長 中村宗和博士（元千代田化工建設㈱ 研究開発センター長）、千代田化工建設㈱ 研究開発センター 志村光則センター長、恩田信博技術部長、西島裕明 GL.、山本進 GL. の各氏に厚く御礼申し上げます。さらに、本研究に共に取り組んで頂いた、千代田化工建設㈱ 研究開発センター 今川健一技師、八木冬樹博士、斉藤政志主査、真壁利治副主幹、今関隆主査ならびに千代田化工建設㈱ 研究開発センターの方々に深く感謝いたします。

付 記

本研究の一部は以下の論文などに公表されている。

- (1) 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol.44, No.5, 277-285 (2001)
“細孔分布が均一な多孔質触媒によるイソブタンの脱水素反応(第1報)-Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃触媒の細孔分布が活性、選択性および劣化速度に与える影響-”
- (2) 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、石油学会誌、Vol.44, No.5, 286-292 (2001)
“細孔分布が均一な多孔質触媒によるイソブタンの脱水素反応(第2報)-Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃系触媒の成分の役割-”
- (3) Y.Okada, K.Imagawa, F.Yagi, S.Asaoka, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.145, 431-435 (2003)
“Unimodal Porous Spinel and Its application to a New Catalyst Material”
- (4) B.Neppolian, H.Yamashita, Y.Okada, H.Nishijima, M.Anpo, Chemistry Letters, vol.33, No.3 268-269 (2004)
“Preparation of TiO₂ Photocatalytic Reactivity for the Degradation of 2-Propanol”
- (5) B.Neppolian, H Yamashita, Y.Okada, H.Nishijima and M.Anpo, accepted by Catalyst Letters.
“Photocatalytic Properties of Nano-Size TiO₂ Powders prepared by a Multi-Gelation Method”
- (6) 岡田佳巳、今川健一、八木冬樹、浅岡佐知夫、触媒、Vol.44, No.2, 140-142 (2002)
“多孔質スピネル触媒材料の調製”
- (7) 岡田佳巳、斉藤政志、真壁利治、西島裕明、触媒、Vol.46, No.9, 510-512 (2004)
“有機ケミカルハイドライド法脱水素触媒の開発”
- (8) 岡田佳巳、今川健一、浅岡佐知夫、第 88 回 触媒討論会 A 講演予稿集 3E22 p.330(2001)
“Sn-Pt/ZnO/Al₂O₃ 系均一多孔質触媒によるイソブタンの脱水素反応”
- (9) Y.Okada, K.Imagawa, F.Yagi, S.Asaoka, Proceeding of TOCAT4 (4th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology), IO-A15 p.82 (2002)
“Unimodal Porous Spinel and Its application to a New Catalyst Material”

- (10) Yoshimi Okada, Eiji Sasaki, Eiji Watanabe, Shinji Hyodo, Hiroaki Nishijima, Proceeding of 15th World Hydrogen Energy Conference, 30-B05, p.1-8 (2004)
“Dehydrogenation Catalyst for Organic Chemical Hydrides and Application Scheme to the Various Hydrogen Sources”
- (11) Y.Okada, M.Saito, T.Imaseki, T.Makabe, H.Nishijima, Proceeding of International Hydrogen Energy Congress 2005, HST 223, p.1-9 (2005)
“Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in chemical hydride method,”
- (12) 岡田佳巳, 山本進, 浅岡佐知夫, 千代田技報, No. 16, 97-100 (1996)
“パラフィン脱水素プロセスの技術と開発動向”
- (13) 西島裕明, 岡田佳巳, マテリアルインテグレーション, vol.17, No.2, 3-6 (2004)
“P C法を用いた高活性酸化チタン光触媒の開発”
- (14) 西島裕明, 岡田佳巳, 酸化チタン光触媒, 安保正一監修, NTS 出版, p.133-144 (2004)
“PC 法を用いたチタニアの調製”
- (15) 岡田佳巳, 配管技術 vol.47. No.10, 12-16 (2005)
“水素貯蔵・輸送技術の動向”