

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

二酸化炭素を利用する高効率アルケン製造触媒の開発

2. 研究代表者

宍戸 哲也 (京都大学 大学院工学研究科 准教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

SiO₂およびAl₂O₃を担体とする担持CrおよびPt-Sn触媒についてCO₂を酸化剤とするプロパン酸化的脱水素反応について検討を行った。速度論的検討から触媒表面にプロパン、CO₂および副生する水は競争的に吸着しており、プロパンの吸着をいかに促進するかが活性を向上させる上で重要であることが明らかとなった。また、Cr触媒については、担体によらず反応前におけるCrは六価で存在し、反応後は三価に還元されていること、二価の生成はほとんど認められないことが明らかとなった。また、反応後に析出した炭素質の量はCO₂の有無によりほとんど変化しないこと、逆水性ガスシフト反応の寄与は小さいことから、担持Cr触媒におけるCO₂の促進効果の主たる要因は、CO₂によってCrの三価から六価への酸化が進行し、生成した六価のCrによって相対的に反応速度が大きい酸化的脱水素反応が進行するためであると結論した。

4. 研究シーズ探索のねらい

二酸化炭素を穏和な酸化剤として利用する低級アルカン脱水素反応に高い活性・安定性を示す高機能触媒系を設計・構築し、実用化への展開のシーズを構築することを目的とする。二酸化炭素を利用する反応では完全酸化が併発しないため高いアルケン選択率、収率が得られる。また、地球温暖化物質である二酸化炭素の化学的利用法としても有用と考えられる。本研究では、反応中の活性種の動的挙動をその場観測により解析し、機能低下の要因を明らかにすることおよび反応機構の詳細な解析により二酸化炭素を利用する反応に対して有効な触媒の設計・構築を行う。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

硝酸クロムをクロム源とし、担体にSiO₂(TEOSを原料として、ゾルゲル法により調製)及びAl₂O₃(JRC-ALO-8)を用い、含浸法によりCr/SiO₂、Cr/Al₂O₃触媒を調製した。単純脱水素およびCO₂を穏和な酸化剤として利用する酸化的脱水素反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。その際、基質およびCO₂の分圧を変化させ速度論的検討を行った。触媒のキャラクタリゼーションは、TPR、TPD、FT-IR、XAFS等により行った。比較として、担持クロム触媒と同じ担体(SiO₂およびAl₂O₃)を用いた担持Pt-Sn触媒を調製し検討を行った。in-situ XAFSスペクトルの測定は、ステンレス製のin-situセルを用いてKEK-PFにて行った。

5.2 成果

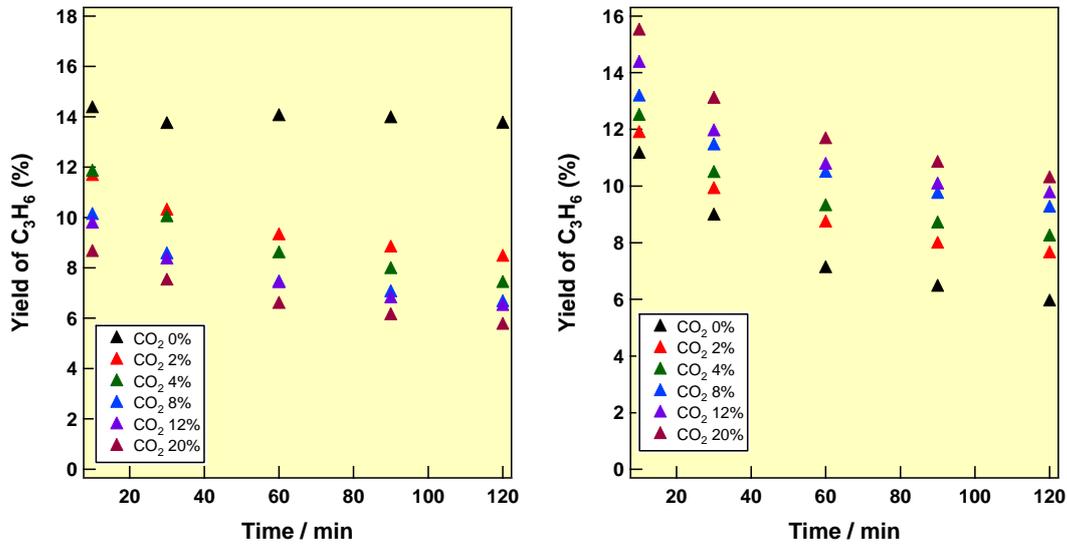


図1 プロパン脱水素活性に対する CO₂ 分圧の影響
Cr/ Al₂O₃ (左)および Cr/ SiO₂ (右)
総流量: 50 mL/min、C₃H₈ 濃度: 12%、反応温度: 823 K

図1に Cr/SiO₂ および Cr/Al₂O₃ について CO₂ の添加効果を検討した結果を示す。Cr/SiO₂ では、CO₂ を添加することにより、活性が向上した。CO₂ 分圧を変化させて反応を行ったところ、活性は CO₂ 分圧の上昇に伴って向上した。また、その時の CO₂ 分圧に対する次数は、0.12 であった。これに対してプロパン分圧に対する次数は、0.65 であった。この結果は、プロパンと CO₂ が競争的に触媒表面に吸着しており、プロパンの吸着をいかに促進するかが活性を向上させる上で重要であることを示している。

in-situ XAFS を中心とする検討から、Cr/SiO₂ の反応前における Cr は六価で存在し、反応後は三価に還元されていること、二価の生成はほとんど認められないこと、反応開始直後の活性が、定常時における活性と比べて三倍程度高いことが分かった。これは、Cr⁶⁺ から Cr³⁺ への還元に伴う酸化的脱水素が、Cr³⁺ による単純脱水素よりも反応速度が大きいことを示している。さらに TPR スペクトルから、823 K で CO₂ を導入することにより、Cr の一部が三価から六価に酸化されることが判明した。また、反応後に析出した炭素質の量は、CO₂ の有無によりほとんど変化しないことから、CO₂ の促進効果として炭素質の生成の抑制が主たる要因ではないといえる。さらに、Cr/SiO₂ の逆水性ガスシフト反応に対する活性は、あまり高くないことから単純脱水素により生成する水素の逆水性ガスシフト反応による除去についてもその寄与はあるもののその割合は、それほど高くないと推定される。以上の結果から、Cr/SiO₂ において CO₂ を導入することにより活性が向上する主たる要因は、CO₂ により Cr の一部が三価から六価に酸化され、生成した六価のサイトでより反応速度が大きい酸化的脱水素反応が進行するためであると考えた。

一方、Cr/Al₂O₃ では少量の CO₂ の添加により活性が著しく低下した。CO₂ 分圧を変化させて反応を行ったところ、活性は CO₂ 分圧の上昇に伴って低下した。この時の反応次数は、-0.16 であった。これに対してプロパン分圧に対する次数は、0.59 であった。この結果は、Cr/SiO₂ と同様にプロパンと CO₂ が競争的に触媒表面に吸着しており、CO₂ の吸着によってプロパンの吸着が阻害されることが、CO₂ による抑制効果の要因であることを示している。従って、Cr/Al₂O₃ についてもプロパンの吸着をいかに促進するかが活性を向上させる上で重要であると考えられる。また、in-situ XAFS を中心とする検討から、Cr/Al₂O₃ についても Cr/SiO₂ と同様に反応前における Cr は六価で存在し、反応後は三価に還元されていることが分かった。さらに TPR スペクトルの結果から、823 K で CO₂ を導入することにより、Cr/SiO₂ と同様に Cr の一部が三価から六価に酸化さ

れることが分かった。これらの結果から、CO₂は、Cr/Al₂O₃についてもCr/SiO₂と同様にCrの一部を三価から六価に酸化することは十分に可能であるが、基質であるプロパンの吸着を阻害する効果が大きいため、結果的に抑制効果が現れたと考えることができる。

次に、反応に伴い副生する水の影響を検討した。CO₂を穏和な酸化剤として利用するプロパン酸化的脱水素反応は、C₃H₈+CO₂→C₃H₆+CO+H₂Oと記述され、水が副生する。H₂Oを共存させ反応を行ったところ、担体の種類やCO₂の有無によらず活性が顕著に低下することが分かった。H₂Oの分圧の影響を検討したところCr/SiO₂では、その次数が-0.24、Cr/SiO₂では、その次数が-0.56となった。この次数の差は、担体上での水の吸着の相対的な強度を反映しており、実際Al₂O₃上にはSiO₂上よりも強く水が吸着し、その吸着量も大きかった。これらの結果は、副生する水が、プロパンやCO₂と競争的に吸着し、特にプロパンの吸着を阻害したために、活性が低下したことを示すものである。担体を強い塩基性を示すMgOとした場合には、CO₂はCr/Al₂O₃と同様に抑制効果を示した。これは、CO₂の強い吸着がプロパンの吸着を抑制したためと考えることができる。また、担体を酸性の強いSiO₂-Al₂O₃にした場合にもCO₂は抑制効果を示した。これは、副生する水が強く吸着しプロパンの吸着を抑制したためであると考えられる。以上の結果から、本反応系には、水やCO₂の過度な吸着を抑制し、相対的にプロパンの吸着を促進する担体が適していると考えられる。従って、中性的なSiO₂を担体とした際に、CO₂の促進効果が認められたと考えられる。また、今後、疎水性の高い担体を選択することによってより活性の向上が期待できると考えられる。

次にCO₂の酸化能が寄与しないと考えられる担持Pt-Sn触媒についてCO₂の効果を検討した。SiO₂を担体とした場合には、CO₂の有無は、ほとんど活性に影響しないのに対してAl₂O₃を担体とした場合には、抑制効果を示した。また、炭素析出の抑制と活性低下の抑制が認められた。担体へのCO₂およびH₂Oの吸着は、Cr系触媒とPt-Sn触媒で大きな違いはないと考えられる。従って、Cr系触媒で認められたCO₂の促進効果がPt-Sn触媒で認められないという結果は、CO₂によるCr三価から六価への(再)酸化と生成した六価のサイトでの酸化的脱水素反応の寄与がCO₂による促進効果の要因であることを支持する結果であるといえる。この結果は、CrのCO₂による(再)酸化過程をより促進することができれば活性の向上が期待できることを示唆している。従って、より酸化-還元性を高める方策が必要であると思われる。例えば、Cr酸化物クラスターをV-Cr系複合酸化物クラスターに置き換えるなどの方法が考えられる。

6. 自己評価

これまで我々が提案するCO₂を利用する酸化的脱水素については速度論的検討による反応機構に関する議論はほとんど無かった。しかし、本研究で得られた成果により、6.項で述べたように、基本的な反応機構が明らかとなり、得られた反応機構に基づき新規触媒の具備すべき機能とCO₂が活性向上に対して担っている役割が明確になった。我々の提案する系に限らず、CO₂の利用では、反応速度の向上が問題に成る場合が多いが、これについてその解決の方策の端緒を見出したことは意義深いと考えている。しかし、具備すべき機能を踏まえた触媒系の構築は途上である。現在、特に担体の表面性質の適切な改質について鋭意検討中である。

一方、7.項で述べたようにin-situ(その場)時間分解測定を行うことによって、触媒が機能している条件下での活性種の状態について情報を得ることができた。既に多くの研究者によって指摘されていることではあるが、触媒の作動条件下での活性種の直接観察および解析は、今後、触媒化学の分野において必須である。今後、本研究で得られた知見、ノウハウは、他の系にも応用することが可能であり、触媒化学の基礎的研究を進める上だけでは無く、例えばナノ材料の形成過程を直接観測するなど、他の分野でも応用可能な点で貴重なものであると考えている。

7. POの見解

本研究は、クロム酸化物を触媒として用い、二酸化炭素をマイルドな酸化剤として利用するアルカンの脱水素反応の実現をめざすものであった。仮に、達成できれば、高エネルギー効率且つ高選択的なアルケン製造プロセスが実現することになる。

本研究では、CO₂がクロムを経て酸化に働いているという図式が明らかになった。触媒を用いたプロパン脱水素反応に対するCO₂の効果評価など、反応メカニズムに関して学術価値の高い成果を挙げている。また、選択性の高さは工業化の可能性を示唆するものである。

基礎的知見を基に、実用化に向けた触媒開発をしていくなど、本研究によって得られた学理をどのようにどのような技術に展開していくのかを具体化したうえで、今後の技術開発が進展することを期待する。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

該当なし

(2)特許出願

該当なし

(3)口頭発表

学会

国内 2 件、 海外 1 件

The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)
Kenichi Shimamura, Tetsuya Shishido, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka
Dehydrogenation of propane with CO₂ over Cr-based catalysts

第 105 回触媒討論会

島村憲一・宍戸哲也・寺村謙太郎・田中庸裕

担持クロム触媒上でのプロパン脱水素反応に対する CO₂ の添加効果

第 42 回酸化反応討論会

宍戸哲也・島村憲一・寺村謙太郎・田中庸裕

アルカン脱水素反応に対する CO₂ の添加効果

その他

国内 2 件、 海外 0 件

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻修士中間報告会

島村憲一

担持クロム触媒上でのプロパン脱水素反応に対する CO₂ の添加効果

第八回触媒化学ワークショップ

島村憲一

担持クロム触媒上でのプロパン脱水素反応に対する CO₂ の添加効果

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

東京工業大学資源化学研究所セミナー
穴戸哲也(招待講演)
CO₂を利用したアルカン脱水素反応