公開用

終了報告書

SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発」 (有機ハイドライド水素ステーション向け脱水素システムの技術開発)

研究題目「メチルシクロヘキサンの脱水素による水素製造に有効な

バイメタリック触媒の開発」

研究開発期間: 平成27年4月1日~平成30年3月31日
研究担当者: 小松 隆之
所属研究機関: 東京工業大学

目次

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
 3.研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4. 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
5. 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21

図表一覧

- 図1. メチルシクロヘキサンの脱水素およびトルエンの水素化を利用した水素の貯蔵・輸送
- 図 2. Ni と Ni₃Sn₂の結晶構造
- 図 3. 基準触媒を用いた MCH 脱水素における MCH 転化率(左)とメタン濃度(右)に対する反応温度の 影響
- 図 4. 各 H₂/MCH 比におけるメタン濃度の経時変化
- 図 5. 各 H₂/MCH 比におけるメタン濃度と MCH 転化率との関係
- 図 6. Sn-Pt-CeO₂/Al₂O₃ 触媒における Pt 分散度に及ぼす Sn 添加量の影響
- 図 7. Sn-Pt-CeO₂/Al₂O₃ 触媒を用いた MCH 脱水素における MCH 転化率(左) とメタン濃度(右) に対する触媒調製(還元)温度の影響
- 図 8. Sn 添加前後の基準触媒の活性および選択性の比較
- 図 9. メタン濃度に及ぼす Sn 添加量の影響
- 図 10. メタン濃度、C₂~C₄濃度(左)および MCH 転化率(右)に対する触媒還元温度の影響 図 11. 耐久性(左)およびコーク堆積量(右)に対する触媒還元温度の影響

- 図 12. 液相還元と N₂アニーリングによる触媒調製
- 図 13. 触媒 1~6の反応結果
- 図 14. 触媒 7~12の反応結果
- 図 15. 触媒調製と反応条件
- 図 16. Sn 添加 Pt/SiO₂(Pt 3wt%)の XRD パターン
- 図 17. Pt/Sn 比が(a)MCH 転化率および(b)出口メタン濃度に及ぼす影響
- 図 18. Pt-M/SiO₂の XRD パターン
- 図 19. Pt-M/SiO₂を触媒とした MCH の脱水素
- 図 20. Pt-Sn(Pt/Sn=3)/SiO₂における Pt 担持量および Sn 前駆物質の効果
- 図 21. Pt-Sn(Pt/Sn=3)/SiO2 調製時の焼成温度および還元温度の影響
- 図 22. Pt₃Sn/SiO₂および Pt/SiO₂の 500℃における安定性(Pt: 3 wt%)
- 図 23. Pt₃Sn/SiO₂および Pt/SiO₂の 500℃における安定性(Pt: 0.5 wt%)
- 図 24. 脱水素反応条件における触媒の耐久性評価の温度プロファイル
- 図 25. Pt₃Sn/SiO₂(Pt: 3 wt%)の耐久性試験
- 図 26. 耐久性試験前後の Pt₃Sn/SiO₂ 触媒の XRD パターン
- 図 27. Pt/CeO₂-Al₂O₃(基準触媒)の耐久性試験
- 図 28. Pt₃Sn/SiO₂ 触媒上での H₂-D₂ 交換反応
- 図 29. HD 生成速度に及ぼす Pt₃Sn/SiO₂ 触媒の還元温度の影響
- 図 30. メタン濃度に及ぼす Pt₃Sn/SiO₂ 触媒の還元温度の影響
- 図 31. 出口メタン濃度と HD 生成速度の関係
- 図 32. Pt-Sn/SiO₂触媒を用いたアセチレン水素化と MCH 脱水素で副生するメタン濃度との関係
- 図 33. Pt-M/SiO₂ 触媒上に吸着した CO の赤外吸収スペクトル
- 図 34. 種々の還元温度で調製した Pt-Sn/SiO2 触媒上に吸着した CO の IR スペクトル
- 図 35. CO の赤外吸収スペクトルのピークトップの波数と MCH 脱水素における出口メタン濃度との関係
- 表1. Pt/Sn=3 触媒の調製条件と反応結果
- 表2. N₂アニーリング温度の影響
- 表3. 液相還元条件の影響
- 表4. 乾燥温度(速度)の影響

1. 本研究の目的

水素は現在石油・天然ガスなどの化石燃料から製造されているが、水を電気分解することによっ ても製造可能である。この電気分解に再生可能エネルギーを適用できるため、水素は化石燃料に依 存しない安定なエネルギー供給源として、非常に大きな可能性をもつ物質である。一方、遍在する 再生可能エネルギーや未利用エネルギーによる水分解で得た水素を次世代燃料として広く普及さ せるためには、低コストで水素の貯蔵・輸送ができる新しい技術の確立が必要となる。このような 背景から、水素を簡便かつ容易に貯蔵・輸送するための新しい水素キャリアとして、既存の貯蔵・ 輸送設備を大きく変えることなく適用することが可能と考えられるナフテン(有機ハイドライド) の利用が注目されている。

有機ハイドライドとは、取り出し可能な水素を液体の有機化合物分子中に持つ物質である。図1 に示すように、トルエンなどの芳香族化合物を水素化反応によりメチルシクロへキサンなどのナフ テン類に転換することにより、水素が分子内に取り込まれる(①)。その結果、水素を液体として 貯蔵・輸送することが可能になり(②)、輸送先で脱水素反応によって水素を取り出す(③)こと により高純度水素ガスとして利用できる(④)。脱水素反応に伴い生成するトルエンなどの芳香族 化合物も、有機ハイドライドと同様に液体として貯蔵・輸送可能であり(⑤)、回収し低品位水素 を用いて水素化することにより再び有機ハイドライトとして利用することができる(①)。このよ うなメチルシクロへキサンートルエンのサイクルによる水素の輸送を低コストで実現させるには、 メチルシクロへキサンートルエンのサイクルによる水素の輸送を低コストで実現させるには、 メチルシクロへキサンの脱水素およびトルエンの水素化という2つの反応を高効率で進行させる 必要がある。特に脱水素反応においては、熱力学的制約から99%を越える高転化率を得るには350℃ 程度の反応温度が必要なため、活性・選択性および安定性に優れた触媒を得るになるメチルシクロへキサンの脱水素反応に対して、活性・選択性および安定性に優れた触媒を得る ことを目的とした。

メチルシクロヘキサンの脱水素反応では、脱水素生成物であるトルエンの他に微量のベンゼンと メタンが副生することが確認されている。このうち気体として副生するメタンは生成した水素ガス 中に混在している。水素ガス中のメタンの濃度を、燃料電池自動車向け水素規格(ISO14687-2)を満 たす範囲内に低下させるには、水素精製器の能力増強が必要となり、機器コストアップや水素回収 率、効率の低下につながる懸念がある。当該規格では、メタンの許容濃度について窒素、アルゴン



図1. メチルシクロヘキサンの脱水素およびトルエンの水素化を利用した水素の貯蔵・輸送

との合計として 100 µmol/mol 以下とされているが、現状の触媒系では気液分離後の粗水素ガス(水 素精製器入口のガス)中にメタンは 500~700ppm 程度含まれている。高性能触媒により水素ガス中 のメタン濃度を現状の半分である 300ppm 以下にできれば、水素精製器の負荷を下げて、水素回収 率の向上と精製器のコストダウンが可能となり、システムコスト 1.5 億円以下の目標を達成するこ とができる。したがって、メチルシクロへキサンの脱水素において、メタン副生反応を加速しない 触媒の開発が望まれる。

メチルシクロヘキサンの脱水素反応では、白金などの触媒活性成分をアルミナなどの多孔性材料 に担持した触媒が通常用いられる。350℃付近の反応温度域では、芳香族の縮合反応により生じる コーク(炭素質)が触媒上に堆積しやすく、活性点が被覆されると触媒活性が低下する。

以上のように、メチルシクロヘキサンの脱水素反応に伴うメタンおよびコークの副生は、脱水素 システム全体の性能やコストに大きな影響を及ぼすことから、本研究開発の目標を達成するために は触媒の選択性の向上が必須の課題である。この課題を解決するために、メタン生成のメカニズム やコーク生成の要因を明らかにし、活性金属種、担体の両面から選択性改善の戦略を立てて、それ を触媒設計に反映させていく。本機関では活性金属種に関する検討を行う。白金への第二元素の添 加によるバイメタリック粒子形成および金属間化合物粒子形成による副反応の抑制を基本戦略と し、基準触媒(Pt-CeO₂/Al₂O₃)よりも選択性に優れた活性金属種の探索を行う。担体の検討につい ては早稲田大学が担当し、両機関で得られた触媒開発指針を適宜反映することで、メチルシクロへ キサン脱水素触媒の高性能化・高耐久化を目指す。

2. 研究開発目標とマイルストーン

本機関が担当する脱水素触媒における活性金属種の選択性向上に関しては、白金と第二元素との バイメタリック化を基本戦略とし、さらに原子レベルでバイメタリック化した物質である金属間化 合物について検討する。金属間化合物は、2種以上の異なる金属が簡単な整数比で結合した結晶性 化合物である。図2に Ni₃Sn₂の例を示すように、元の金属とは全く異なる結晶構造をもつため、純 金属には無いユニークな触媒作用が発現するものと予想される。しかし、金属間化合物の触媒作用 を系統的に研究した例はほとんど無い。

本機関ではすでに、金属間化合物独自の触媒作用について検討してきた。その結果、遷移元素-

典型元素の組合せによる金属間化合物が、脱水素反応に高い 選択性を示すことを見いだしている。例えば、Ni₃Sn₂ はシク ロヘキサンの脱水素によるベンゼン生成に、Pt₃Sn はブタンの 脱水素によるブテンの生成にそれぞれ高い選択性を示した。 さらに、遷移元素どうしの組み合わせによる化合物 Pt₃Ti が、 エチレン水素化に対し Pt 単体より高い活性をもつことも見い だしている。このような純金属とは異なる選択性・活性は、 金属間化合物表面の特異な構造に起因する。すなわち、第一 金属と第二金属が表面において原子レベルで規則的に配列し ているため、幾何学的構造および電子状態が純金属の表面と は根本的に異なる。そのため反応物や生成物の吸着および反 応中間体の形成に対し特異な性能を示すと考えられる。この ような効果は、通常の合金(固溶体)においても報告されて



図2. NiとNi₃Sn₂の結晶構造

きたが、原子レベルで規則的配置をとる金属間化合物では、これらの効果は固溶体合金に比べて顕 著に現れるものと考えられる。

本機関が目指す触媒は、メチルシクロヘキサンの脱水素反応においてメタンおよびコークを副生 せず、脱水素のみを高選択的に加速する触媒である。本反応条件下では脱メチルは金属触媒上での 水素化分解反応によると考えられる。パラフィンの水素化分解には複数の金属原子のアンサンブル による触媒活性点が必要であると言われており、多点吸着したパラフィン分子と解離吸着水素が近 接して存在する場合に水素化分解が進行すると考えられる。金属間化合物の表面は、多くの場合2 種の金属原子が交互に配列した構造をとり、同種の原子同士は純金属の場合と比べて離れた位置に 存在している。そのような結晶面では水素化分解を引き起こすアンサンブルが形成されにくいため、 水素化分解が抑制されると考えられる。事実、本機関ではシクロヘキサンの脱水素において、金属 間化合物 Ni₃Sn 上ではメタンがほとんど生成せずにベンゼンが高選択的に生成することを見出して いる。そこで、本プロジェクトにおいても白金を金属間化合物化した触媒を用いることで、白金原 子によるアンサンブル形成を防ぎ、脱メチルによるメタン生成を伴わない高選択的な脱水素反応が 実現されるものと予想した。

また、金属間化合物触媒上でのコーク生成に関しては、メタンのドライリフォーミングにおける 結果をすでに発表している。Coに比べて CoHf₂ではコーク生成量が 1/100 以下となり、触媒活性の 低下が抑えられた。このような効果がメチルシクロヘキサンの脱水素においても現れるものと期待 される。

商用規模である 300 Nm³/h 級の脱水素システムへの適用を見据えると、脱水素触媒がもつべき性 能は、350℃以下の反応温度においてメチルシクロへキサン転化率が 95%以上、触媒寿命が 3 年以 上、メタン選択率が基準触媒(Pt/CeO₂-Al₂O₃)の 50%以下となる。そこで本機関では、①白金に第 二元素を添加してバイメタリック化(金属間化合物形成を含む)した触媒を用いることにより、脱 メチルによるメタンおよびベンゼンの副生を抑え、メタン生成の選択性を基準触媒の半分以下に低 減すること、②バイメタリック化によりコーク生成を引き起こす二量化体の生成も抑えることによ り、触媒寿命を伸ばすこと、③触媒活性については、金属間化合物が形成されると白金より低くな る恐れがあるが、金属間化合物の微粒子化などにより転化率 95%を達成することという3つの開発 目標を掲げた。

各年度におけるマイルストーンを以下に示す。

(平成 27 年度)

目標1. 担持バイメタリック触媒の調製、その内金属間化合物5種以上

目標2.350℃で転化率80%以上、基準触媒より低いメタン選択率

(平成28年度)

目標 1. 商用プロト機向け開発触媒の基本仕様の確定

目標2.350℃で転化率90%以上、メタン選択率が基準触媒の80%

(平成 29 年度)

目標1. 最適担体上でバイメタリック活性種形成、分散度50%以上

目標2.350℃で転化率95%以上、メタン選択率が基準触媒の50%以下を達成しうる触媒の確立

3. 研究実施内容

3-1. 脱水素の反応条件

メチルシクロヘキサン(以下 MCH)の脱水素反応を、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。 反応管には内径 11 mm のハステロイ製円筒形反応管を用いた。触媒を充填し、水素気流下で前処理 した後、反応温度に到達したところで反応ガスに切り替えて反応を開始した。この段階での標準的 な反応条件は次の通りである。

触媒量 0.666 g

MCH 流量 1.50 mL(liquid)/h

H₂流量 2.40 mL(gas)/min

 $H_2/MCH(mol/mol)=0.5$

LHSV=1.00 h⁻¹

生成物を保温したままオンラインで FID-GC(カラム: Varian Alumina/KCl PLOT)に導入し、定量した。

まず触媒性能の評価に最適な反応条件を求めるため、基準触媒である Pt-CeO₂/Al₂O₃¹⁾を用いて反応を行った。反応温度の影響を図 3 に示す。いずれの反応温度においても、MCH 転化率は流通時間に対してほぼ一定であり、顕著な活性低下は観察されなかった。反応温度 350℃において、MCH 転化率は 99.8%、出口メタン濃度は約 580ppm であり、メタン選択率は 0.21%であった。反応温度 を低くしていくと転化率は徐々に低下し、320℃での転化率は 97.8%となった。出口メタン濃度は 反応温度の低下に伴い、270ppm 付近まで低下した。



図 3. 基準触媒を用いた MCH 脱水素における MCH 転化率(左)とメタン濃度(右)に対する反応温度の影響

反応ガス中のH₂/MCH 比もメタン生成反応に影響を及ぼすと考えられるため、H₂/MCH=0.2~0.7の 範囲で検討した。メタン生成はこの比が高いほど有利になると予測されたが、図 4 に示すように H₂/MCH 比が高いほど出口メタン濃度は減少した。この結果をメタン濃度と転化率の関係としてプ ロットすると、図 5 のように H₂/MCH=0.2(•)を除いて、ほぼ同一の曲線上にデータが並んだ。こ の結果は、メタン濃度は H₂/MCH 比ではなく転化率に依存していることを示し、メタン濃度を低く 抑えるには転化率を 100%に近づけ過ぎない方が良いことが明らかとなった。ただしこれ以降、調 製した触媒の選択性(メタン濃度)の違いを明確にするため、メタン生成が起こりやすい、350℃、 H₂/MCH=0.4の条件下で反応を行うこととした。



図 4. 各 H₂/MCH 比におけるメタン濃度の 経時変化



図 5. 各 H₂/MCH 比におけるメタン濃度 と MCH 転化率との関係

3-2. バイメタリック触媒の調製

本機関では以前、シクロヘキサンの脱水素に対し、金属間化合物 Pt₃Sn をシリカに担持した触媒 が Pt/SiO₂より高いベンゼン選択性を示すことを見出している²⁾。そこで第二金属としてまずスズに 着目し、その添加効果を検討した。(NH₄)₂SnCl₆水溶液を用いて基準触媒に含浸法でスズを担持し(仕 込み比 Pt/Sn=3)、350~600℃で水素処理することにより Pt₃Sn の形成を試みた(共還元)。しかし基 準触媒中の白金粒子が1 nm 程度とごく微小である

ため、XRD パターン中に Pt 粒子および金属間化合物粒子に由来する明確なピークは現れなかった。 金属粒子径をやや大きくするため、基準触媒をまず 350℃で水素処理して Pt を還元してから上記と 同様の操作で Sn を担持し、600℃で水素処理した

(逐次還元)。これら2つの方法を用いて、Snの添加量の異なる(Pt/Sn=3~50)Sn-Pt-CeO₂/Al₂O₃を調製した。いずれの触媒もXRDでは金属種の明確なピークが観察されなかった。そこで、室温でのCO吸着量をパルス法で求め、Ptの分散度を測定した。図6に示すようにSnを添加していない基準触媒ではPt分散度は約60%であった。Snの添加により分散度は減少したが、Pt/Sn=3においてもPt分散度は約40%を示し、Snが金属粒子表面を覆っていないと推定される。



図 6. Sn-Pt-CeO₂/Al₂O₃触媒における Pt 分散 度に及ぼす Sn 添加量の影響

3-3. スズの添加効果

Sn 添加触媒を用いて MCH の脱水素を行った。反応条件は、触媒量 0.666 g、H₂/MCH=0.4、 LHSV=1.50 h⁻¹、反応温度 350℃である。まず、金属間化合物 Pt₃Sn の形成が期待される Pt/Sn=3 の 触媒について、還元温度の異なる(350℃および 600℃) 2 種の触媒を調製し、基準触媒と比較検討 した(図 7)。



図 7. Sn-Pt-CeO₂/Al₂O₃ 触媒を用いた MCH 脱水素における MCH 転化率(左)とメタン濃度(右) に対する触媒調製(還元)温度の影響

流通時間1hにおける MCH 転化率は、基準触媒と Pt/Sn=3 触媒いずれの場合も 99.7%と高い値を示 した。一方、出口メタン濃度についてみると、基準触媒より Pt/Sn=3 触媒の方が低い値を示し、特 に 600℃還元した場合 50 ppm を下回る低いメタン濃度が得られた。Sn 添加によりメタン生成反応 が効果的に抑えられた。Sn 添加が活性に及ぼす影響を明らかにするため、反応温度を変えて反応を 行った(図 8)。



図 8. Sn 添加前後の基準触媒の活性および選択性の比較

Pt/Sn=3 触媒はいずれの温度においても、基準触媒とほぼ同程度の転化率を示した。これらの触媒 上で得られた転化率は、平衡転化率より低い値であることから、Sn を添加しても触媒活性の顕著な 低下は起こらないことが明らかとなった。以上のように Pt 触媒に加える第二元素として選んだ Sn が、メタン濃度低減に大きな効果を与えたことから、第二元素を Sn に固定して検討することとした。

Sn 添加の効果を明らかにするため、Sn 担持量 (Pt/Sn 比)の異なる触媒を反応に用いた。図 9 に示すように、Pt/Sn=3 から Sn 添加量を減らして いくと、逐次還元した触媒ではわずかにメタン濃 度が高くなったが、共還元した触媒ではメタン濃 度がほぼ一定の値を示した。いずれの値も基準触 媒上でのメタン濃度の 1/10 程度であり、少量の Sn がメタン生成を劇的に抑制していることが明 らかとなった。図 7 に示したように、Sn 添加触 媒のメタン生成抑制効果は触媒の還元処理温度 に大きく依存した。そこで還元処理温度の影響に ついてさらに検討した(図 10)。触媒には逐次還



元により調製した Pt/Sn=3 および Pt/Sn=50 の Sn 添加触媒を用い、活性への影響も見るため反応温度を 310℃とした。両触媒は同程度の転化率を与え、還元温度の上昇とともに転化率が若干低下した。出口 C₂-C₄濃度について見ると、還元温度による変化はほとんど無く、いずれの触媒についても 60~70ppm であった。一方、メタン濃度は還元温度に依存し、300℃から 500℃の間で大きく減少した。Sn を添加してメタン生成を抑制したい場合、500℃以上の温度で還元前処理をする必要があることが分かった。また、Sn 添加量による違いが観察された。すなわち、Sn 添加量の多い Pt/Sn=3 触媒の方がメタン生成抑制効果を若干発現し易い。



図 10. メタン濃度、C₂~C₄濃度(左)および MCH 転化率(右)に対する触媒還元温度の影響

Sn 添加触媒の安定性について明らかにするため、300℃あるいは 600℃で逐次還元して調製した Pt/Sn=3 触媒を用いて、長時間反応を行った。失活の様子を知るため反応温度を 500℃とした。図 11 に示すように、300℃還元した Pt/Sn=3 触媒では、流通時間 3 時間で転化率が低下し始め、約 6 時間で失活した。転化率低下の挙動は基準触媒よりやや早いことが分かる。一方、600℃還元した Pt/Sn=3 触媒では、4 時間までは顕著な転化率の低下が見られず、その後低下し始め、8 時間後に失 活した。8時間後の触媒上のコーク堆積量をTGにより求めたところ、600℃還元触媒が他の2つに 比べて明らかにコーク量が少ないことが分かった。以上の結果から、メタン生成だけでなく、コー ク生成に対しても触媒の還元処理温度が大きな影響を与え、両者の生成を抑制するためには 600℃ での水素還元が必要であることが判明した。



3-4. 触媒調製法の再検討

Sn添加触媒は600℃で水素還元することにより基準触媒をはるかに凌ぐ選択性を示すことが明らかとなったが、実用触媒として調製法を見直してみると、350℃以上での水素還元は現実的ではない。そこで、触媒調製法について再検討した。まず、水素還元を長時間行うことにより、低温化を試みた。還元温度を300および340℃、還元時間を1および5時間として調製した触媒を反応に用

いたところ、低温での長時間還元 による選択性の向上は見られなか った。次に、300℃で水素還元して からヘリウム気流中 600℃で熱処 理した触媒を用いたところ、基準 触媒より低いメタン濃度が得られ たが、600℃水素還元触媒のような 劇的なメタン濃度の低下は達成さ れなかった。

そこで、還元方法を液相還元に 変更し種々の条件(次頁下線部) を検討した。触媒調製の具体的方 法を図12に示す。



始めに基準触媒に Sn を所定量(Pt/Sn=3) 含浸担持する。これを 25 C または 100 C (図中①) で乾燥する。パラキシレン溶媒中に懸濁させ、25 C/空気中または 80 C/Ar 中 (図中②) で LiBH₄ を加え て還元する。アセトンおよび水で洗浄後室温にて乾燥する。これを <u>そのまま</u>触媒として使用するか、 または低温還元+<u>アニーリング</u>操作を行う。後者の場合低温還元として 300 C C 1 h 水素還元した 後、<u>600 C または 800</u> C (図中③) で 1 h N₂処理によるアニーリングを行う。このようにして調製し た触媒を用いて以下の条件で反応を行った。

触媒量 0.666 g H₂/MCH(mol/mol)=0.5 LHSV=1.00 h⁻¹

反応温度 330~350℃

表1. Pt/Sn=3 触媒の調製条件と反応結果						
触媒 No .	乾燥温度 ①	液相還元 条件 <mark>②</mark>	H₂還元 300℃	アニーリング 温度 <mark>③</mark>	<mark>MCH</mark> 転化率 (%)	メタン濃度 (ppm)
0 (Pt のみ)	-	-	0	_	99	1100
1	100° C	25° ℃ / air	そのまま	-	88	800
2	100° C	25° ℃ / air	0	800° ℃	78	220
3	100° C	25° ℃ / air	0	600° C	73	180
4	100° C	80° C / Ar	そのまま	-	100	420
5	100° C	80° C / Ar	0	800° C	90	100
6	100° C	80° C / Ar	0	600° C	60	570
7	25° ℃	25° ℃ / air	そのまま	-	87	1000
8	25° ℃	25° ℃ / air	0	800° ℃	66	500
9	25° ℃	25° ℃ / air	0	600° C	38	850
10	25° C	80° C / Ar	そのまま	-	97	500
11	25° ℃	80° C / Ar	0	800° C	100	150
12	25° C	80° ℃ / Ar	0	600° C	52	150

. 触媒量: 0.666g (1.5 mL), H₂/MCH(TCI): 0.4, LSHV: 1.50 h⁻¹, 反応温度: 340°C

触媒の調製条件と340℃における反応結果を、表1にまとめた。触媒 No.0の基準触媒は、転化率99%、メタン濃度1100ppmを与えた。これと比べてPt/Sn=3 触媒はいずれも低いメタン濃度を示したが、その中でも No.11 は、転化率100%でメタン濃度150ppmと高い活性・選択性を示した。水素 還元を300℃という比較的低い温度で行っても、優れた MCH 脱水素活性・選択性を示す触媒が得られることが明らかとなった。

反応温度 330~350℃における各触媒上での反応結果を、図 13 および 14 に示す。



図 13. 触媒 1~6の反応結果



表 2~4 は、特定の条件に的を絞って、その影響が比較できるように表 1 のデータを並べ変えた ものである。例えば表 2 は、N₂アニーリング温度だけが異なる 2 つの触媒を上下に並べたものであ る。青で網掛けした値は、活性・選択性がもう一方の触媒より明らかに優れているものを示し、そ のときの条件にも青で網掛けした。触媒 No.2 と 3 以外の 3 組では、800℃で N₂アニーリングした 触媒の方が活性・選択性ともに優れていることが分かる。したがって、活性を維持したままメタン 濃度を下げるためには、アニーリング温度は 800℃の方が好ましいことがわかる。同様に表 3 から、 LiBH4による液相還元は、大気中 25℃で行うよりアルゴン中 80℃で行う方が好ましいと考えられる。 一方、表 4 に示した乾燥温度の影響を見ると、必ずしも明確な傾向は観察されない。上記の好まし い 2 つの条件、すなわち 800℃でのアニーリングと 80℃アルゴン中での液相還元を両方満たしてい るのは、No.5 と No.11 の触媒であり、実際反応成績は No.11 が最高でその次が No.5 である。

触媒 No .	乾燥温度	液相還元 条件	H₂還元 300℃	アニーリング 温度 <mark>③</mark>	MCH 転化率 (%)	メタン濃度 (ppm)
2	100° C	25° C / air	0	800° C	78	220
3	100° C	25° C / air	0	600° ℃	73	180
5	100° C	80° C / Ar	0	800° C	90	100
6	100° C	80° ℃ / Ar	0	600° ୦	60	570
8	25° C	25° ℃ / air	Ó	800° C	66	500
9	25° C	25° ℃ / air	0	600° ୦	38	850
11	25° C	80° ℃ / Ar	0	800° C	100	150
12	25° ℃	80° ℃ / Ar	0	600° C	52	150

表 2 .	N ₂ アニー	リング	温度の	影響
--------------	--------------------	-----	-----	----

触媒 No .	乾燥温度	液相還元 条件 <mark>②</mark>	H₂還元 300℃	アニーリング 温度	MCH 転化率 (%)	メタン濃度 (ppm)
2	100° C	25° C / air	0	800° C	78	220
5	100° C	80° C / Ar	0	800° C	90	100
3	100° C	25° C / air	0	600° C	73	180
6	100° C	80° C / Ar	0	600° C	60	570
8	25° C	25° C / air	0	800° C	66	500
11	25° C	80° C / Ar	0	800° C	100	150
9	25° C	25° C / air	0	600° C	38	850
12	25° C	80°C / Ar	0	600° C	52	150

表3. 液相還元条件の影響

表4. 乾燥温度(速度)の影響

触媒 No .	乾燥温度 ①	液相還元 条件	H₂還元 300℃	アニーリング 温度	MCH 転化率(%)	メタン濃度 (ppm)
2	100° C	25° C / air	0	800° C	78	220
8	25° C	25° C / air	0	800° C	66	500
3	100° ୦	25° C / air	0	600° C	73	180
9	25° C	25° C / air	0	600° C	38	850
5	100° C	80° C / Ar	0	0°008	90	100
11	25° C	80° C / Ar	0	800° C	100	150
6	100° ୦	80° C / Ar	0	600° ୦	60	570
12	25° C	80° C / Ar	0	600° ℃	52	150

3-5.シリカゲルを担体とした Pt 系金属間化合物触媒

上述の研究において、基準触媒である Pt/CeO₂-Al₂O₃に Sn を添加した触媒が、高い脱水素選択性 (メタン副生の抑制)を示し、特に Pt/Sn=3 で調製した触媒が最も高い選択性を示すことを見出し ている。しかし、金属粒子が小さいこととアルミナ自身の X 線回折(XRD)ピークが強いことが 原因で、金属間化合物が形成されているかどうかを XRD の結果から判断するのは困難であった。 そこで、顕著な回折ピークを示さないシリカゲルを担体とし、Pt 担持量をそれぞれ 0.5 wt%、3 wt% とした Pt/SiO₂および Pt-Sn/SiO₂触媒を調製した。標準的な調製手順および用いた試薬を図 15 に示 す。以下本報告中で調製条件の影響を知るために変えたのは、赤で示した Pt 担持後の焼成および 還元の温度である。



【標準的な反応条件】

常圧固定床流通式反応装置 ハステロイ製円筒型反応管(内径11 mm) 触媒量:0.67 g (1.5 mL) 反応温度:=330~350°C Pt(3wt%), Pt/Sn=3 n(H₂/MCH)= 0.4, LSHV=1.5 h⁻¹

図 15. 触媒調製と反応条件

まず調製した触媒の XRD を測定した。シリカゲル表面と金属粒子との相互作用が弱いため、凝 集により粒子径が増大する効果も加わり、図 16 に示すように同定可能な回折ピークが得られた。 SiO₂上に担持した Pt 微粒子の分散度を知るため、ガラス製真空系を用い、静止法による CO 吸着量 測定を行った。Pt(3 wt%)/SiO₂を排気した後、室温で CO ガスを導入し吸着量を求めた。その結果 Pt の分散度は 45%となり、面取り八面体を仮定すると粒子径は約 3 nm となった。この値は XRD パターンから見積もった結晶子径 (2~3 nm) とほぼ一致した。この Pt/SiO₂にスズを添加していく と、Pt/Sn=20 および Pt/Sn=10 では、回折ピークに顕著な変化は見られなかった。Pt/Sn=6 ではピー クトップがやや低角度側にシフトし、Pt/Sn=3 で調製したものではさらにシフトした結果、そのピ ークトップは金属間化合物 Pt₃Sn の文献値とほぼ一致した。さらにスズを加えて Pt/Sn=1 とした場 合、金属間化合物 PtSn のピークが現れた。



図 16. Sn 添加 Pt/SiO₂(Pt 3wt%)の XRD パターン



図 17. Pt/Sn 比が(a)MCH 転化率および(b)出口メタン濃度に及ぼす影響

これらの金属間化合物の形成と触媒特性の関係を知るため、Pt/Sn=20~1の Pt-Sn/SiO₂触媒を用い てメチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応を 330~350℃で行った。図 17(a)に示すように、Pt および Pt/Sn=20~6の触媒上では、MCH 転化率がほぼ同じ値となり、平衡に達しているものと考え られる。Pt/Sn=3の触媒上では、Pt 等と比べて 340℃でわずかに転化率が低い値となり(図 17(a)の 下図)、330℃では約 90%を示した(図 17(a)の上図)。一方、Pt/Sn=1の触媒上では 350℃においても 50%以下の低い転化率しか得られなかった(図 17(a)の上図)。反応管出口におけるメタン濃度は、 図 17(b)に示すように、Pt/Sn が 1 および 3 の触媒を用いたとき最も低い値が得られた。Pt/Sn=1 の 触媒は図 17(a)に示したように活性が低いことから、Pt/Sn=3 の触媒が活性・選択性の両面から最も 有効であると考えられる。図 16 および 17 の結果から、Pt-Sn/SiO₂触媒において MCH の脱水素反 応に有効な活性種は金属間化合物 Pt₃Sn であり、PtSn 相は有効な活性種ではないと結論できる。

以上のように、Pt-Sn 系金属間化合物の中では Pt₃Sn が最も高選択的な活性点をもつことが分かっ た。そこで次に、第一金属を Pt に固定し、Sn 以外の第二金属との組み合わせによる金属間化合物 触媒を調製し、その触媒特性について検討した。担体にシリカゲルを用い、含浸法にて金属間化合 物微粒子の調製を試みた。その結果、図 18 に示す XRD から分かるように Pt₃Co, PtCu, Pt₂Ga, Pt₃In, PtSb などの金属間化合物をそれぞれほぼ単一相の微粒子として調製することに成功した。これらを 触媒として MCH の脱水素反応を行った。反応温度 340℃における結果を、図 19 に示す。MCH 転 化率について見ると、PtSb はほとんど活性を示さず、PtCu がその次に低い値を示した。その他の 化合物上では転化率は 99%以上となった。一方、出口メタン濃度について見ると、PtNi および PtSb では極端に高い値を示し、Pt/SiO₂より選択性が悪いことが分かる。これ以外の金属間化合物は、何 れも Pt より低いメタン濃度を与え、選択性の序列は以下のようになった。

 $PtSb < PtNi < Pt_3Co = Pt_2Ga < PtCu = Pt_3In < Pt_3Sn$

検討した金属間化合物のなかで Pt₃Sn が最も高い脱水素選択性をもつことが示された。



反応温度:340℃

3-6. Pt₃Sn/SiO₂触媒の調製条件の検討

前節で、活性・選択性両面から Pt₃Sn/SiO₂ が優れた触媒であることを示した。そこでこの触媒の 調製条件について検討した。 Conversion (%)

まず、Pt 担持量について調べた。図 20 に MCH の脱水素を反応温度 340℃で行ったときの MCH 転化率とメタン濃度を示す。Pt 担持量を 3 wt% (standard 触媒)から 0.5 wt%に下げると、転化 率はやや減少し、メタン濃度は増加した。

次に、調製時に用いるスズの前駆体化合物の 影響を調べた。これまで述べてきた触媒では Sn 前駆体として $(NH_4)_2SnCl_6$ を使用していた。図 20 に示すように、前駆体として $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ を 用いたところ、転化率はほとんど変化しなかっ たが、メタン濃度が大幅に増加した。

最後に、熱処理温度の影響を調べた。変化さ せたのは図 15 中の赤字で書いた部分、すなわち Pt 担持後の空気焼成温度およびその後の水素還 元温度である。図 21 に、還元温度 300~500℃で 調製した Pt₃Sn/SiO₂について、焼成温度とメタン 濃度の関係を示す。なお、転化率はいずれの場 合も 80%以上であった。焼成温度が 400℃の触 媒は比較的高いメタン濃度を与えた。調製時に 450℃あるいは 500℃で焼成を行うとメタン生成 の抑制に対する効果が高いことが分かる。



図 20. Pt-Sn(Pt/Sn=3)/SiO₂における Pt 担持量 および Sn 前駆物質の効果



図 21. Pt-Sn(Pt/Sn=3)/SiO₂ 調製時の焼成温度 および還元温度の影響

3-7. Pt₃Sn/SiO₂の耐久性

Pt₃Sn/SiO₂を用いて長時間または高温で反応を行い、触媒の安定性・耐久性に及ぼす Sn 添加およ び担体の影響について検討した。図 11 に示したように前年度に、基準触媒(Pt/CeO₂-Al₂O₃) およ び Sn 添加 (Pt/Sn=3) 基準触媒を用いて、反応温度 500℃で耐久試験を行うと、それぞれ流通時間 6 h および 8 h で完全に失活した。同じ条件下で、SiO₂ 担持触媒(Pt: 3 wt%)の耐久試験を 11 h 行っ た (図 22)。Pt/SiO₂ および Pt₃Sn/SiO₂ いずれを用いた場合も、MCH 転化率は初期の値 100%を 11 h 維持した。メタンの副生は通常条件(350℃)よりはるかに多くなり、脱水素の選択率は Pt/SiO₂の 場合反応開始直後で 22%、11 h 後では 50%であった。一方 Sn を添加した触媒の場合、選択率は 99% 以上を保っており、メタン濃度は 11 h 後で 1300ppm であった。Sn 添加により高温条件下において もメタン生成が抑制されることが明らかとなった。



図 22. Pt₃Sn/SiO₂および Pt/SiO₂の 500℃に おける安定性(Pt: 3 wt%)

図 23. Pt₃Sn/SiO₂および Pt/SiO₂の 500℃に おける安定性(Pt: 0.5 wt%)

次に、Pt 担持量を 0.5 wt%とした Pt/SiO₂および Pt-Sn/SiO₂を用いて 500℃で反応を行った(図 23)。 Pt/SiO₂ 同士を比較すると、Pt 担持量 0.5 wt%の触媒上では明らかに転化率の経時的低下が観察された。Sn を添加すると、転化率の低下は抑制されないが、選択率は 98%以上に向上した。ここでもSn との金属間化合物形成による選択性向上が確認された。シリカ担体上の Pt₃Sn は高い選択性と安定性を合わせ持つと考えられる。

上記の耐久性試験は反応温度 500℃とかなり高温で行った。そのため転化率がほぼ 100%で一定 であっても、触媒活性が徐々に低下している可能性がある。そこで、図 24 に赤線で示したように、 反応温度を 350℃→500℃→350℃→500℃と連続的に変えて反応を行った。



図 24. 脱水素反応条件における触媒の耐久性評価の温度プロファイル

Pt₃Sn/SiO₂(Pt: 3 wt%)を用いたときの結果を図 25 に示す。転化率について見ると(図 25 の上図)、 反応温度 500℃では(2)、(4)、(6)、(8)のいずれの流通時間範囲においても 99%であった。一方、350℃ での転化率は1回目(1) 99%であったが、500℃の反応(2)を行った後(3)では 40%へと大きく低下した。 その後は(5)および(7)のように徐々に低下している。500℃での連続反応(図 22) では観察できなか ったが、触媒活性が徐々に低下していることが分かった。反応中のメタン濃度を見ると(図 25 の 下図)、500℃では(2)~(8)において 600~700ppm でほぼ一定であった。350℃の場合(1)では 100ppm 以下であったが、(3)、(5)、(7)では 160~220ppm の間で徐々に増加する傾向が見られた。反応前後 の XRD パターンを比べると(図 26)、ピーク位置および半値幅に顕著な変化は見られなかった。 Pt₃Sn 微粒子の結晶構造の崩壊やシンタリングによる粒子径増大が活性低下の原因では無いと考え られる。

一方、Pt/CeO₂-Al₂O₃(基準触媒)を用いた耐久性試験の結果は図 27 のようになった。1回目の 反応温度 350℃(1) では転化率はほぼ 100%であったが、500℃に上げると(2) 転化率が大きく低下し (20%以下)、2回目の 350℃(3) ではほぼゼロとなった。





3-8. H₂-D₂交換反応に対する活性との相関 Sn との金属間化合物形成によりメタン生成が 抑制される原因の一つとして、金属粒子表面に おける Pt 原子によるアンサンブルの減少(ある いは消滅)が考えられる。そこで Pt 原子による アンサンブルが活性点と考えられる H₂-D₂ 交換 反応を行い、その反応速度とメタン生成速度と の関係を調べた。図 28 に、焼成温度を 450℃で 一定として、還元温度を 300~500℃で変化させ て調製した Pt₃Sn/SiO₂(Pt 3 wt%)触媒を用いて、反 応温度-21℃において H₂-D₂ 交換反応を行った結 果を示す。反応時間とともに水素ガス中の HD の 割合は高くなり、平衡に達した。反応初期の傾 きからそれぞれの触媒における HD 生成速度を 求めた。

また、同じ触媒を用いて MCH 脱水素反応を行 ったときのメタン生成速度を出口ガス濃度から 求めた。図 29 および 30 に、HD およびメタンの 生成速度と還元温度の関係をそれぞれプロット した。HD 生成速度およびメタン生成速度は、い ずれも還元温度 450℃で極大値を示した。図 31 は、図 29 および 30 のデータを元に、メタン生 成速度と HD 生成速度との関係をプロットした ものである。HD 生成速度が低い触媒を除くと、 右上がりの相関があるように見える。メタン生





図 28. Pt₃Sn/SiO₂触媒上での H₂-D₂交換反応 反応温度:-21℃



成の活性点が、HD生成の活性点と同じであると考えるとこの相関の説明ができる。ただし、H₂-D₂ 交換反応においては各触媒の活性の違いを正確に求めることは困難であり、活性点の同一性を論じ るには本結果だけでは十分ではない。



3-9. Pt-Sn/SiO₂ 触媒を用いたアセチレン水素化反応

金属間化合物形成による表面アンサンブルの減少を検証するため、アセチレンの水素化を行い、 部分水素化生成物であるエチレンの選択率を求めた(図 32)。逐次反応が十分進んでいると考えら れる高転化率(>96%)条件下で得られたデータを比較したところ、MCH 脱水素におけるメタン収率 と、アセチレンの水素化におけるエチレン選択率との間に正の相関が見られた。この結果は、表面 アンサンブルがメタン生成に寄与しないことを示唆しており、前述した H₂-D₂交換の反応速度とメ タン生成の反応速度との間に明確な相関が無かったことを裏付ける結果となった。



図 32. Pt-Sn/SiO2 触媒を用いたアセチレン水素化と MCH 脱水素で副生するメタン濃度との関係

3-10. Pt-M/SiO₂ 触媒上に吸着した CO の赤外吸収スペクトル

3-5 で述べたように、MCH の脱水素に対する Pt 系金属間化合物触媒(Pt-M/SiO₂)の活性は、 第二金属 M の種類によって大きく異なった。この触媒活性の違いは第二金属との金属間化合物形 成による Pt の電子状態の変化に由来すると考え、Pt-M/SiO₂触媒上に吸着した CO 分子の IR スペク トル(透過法)を測定することで、それらの電子状態を評価した。

CO同士の相互作用が無視できる低CO圧における リニア型吸着種のピークは、Pt/SiO2 では 2074 cm⁻¹ に現れた。このリニア型 CO 吸着種のピークは、第 二元素によって異なる位置に現れた(図 33)。しかし、 ピークトップの波数と活性・選択性との間に明確な 相関は見出されなかった。一方、450℃焼成、300~ 500℃還元により調製した Pt/SiO₂に Sn を添加して得 た Pt₃Sn/SiO₂上では、還元温度によりピークトップが シフトした。いずれの場合も、Pt/SiO2上の CO (2074 cm⁻¹) と比べて低波数側(2062~2069 cm⁻¹) にシフ トしており、シフト幅は最大 25 cm⁻¹ であった(図 34)。これらのピークトップの波数と MCH 脱水素に おける出口メタン濃度との関係をプロットすると、 ピーク波数が低いほどメタン濃度が低くなる傾向が 見られた。Pt 原子から CO への逆供与が多いほどメ タン生成が抑制されることが示唆された(図35)。



2200 2150 2100 2050 2000 1950 1900 Wavenumber / cm⁻¹

図 34. 種々の還元温度で調製した Pt-Sn/SiO₂触媒上に吸着した CO の IR ス ペクトル.



の赤外吸収スペクトル CO 圧力:50 Pa



3-11. Sn 添加 Pt/CeO₂-Al₂O₃上でのメタン生成経路に及ぼす Sn の効果

Pt/CeO₂-Al₂O₃(基準触媒)を0.14gから0.01gまで段階的に減らしながら、反応温度330℃において MCH の脱水素を行った。無触媒で反応を行ったとき、転化率は低いがメタンの生成が検出されたため、その無触媒反応による生成分を差し引いてメタン選択率を求めた。転化率が数%~95%の領域において、MCH 転化率とメタン選択率との関係を調べたところ、メタン選択率は0.22~0.38 C-%の値をとり転化率の増加・減少に対して明らかな相関を持たないこと、転化率をゼロに外挿してもメタン選択率がゼロにならないことが明らかとなった。これは基準触媒上でメタン生成反応と脱水素反応がパラレルに進行していることを示す。すなわち、副生するメタンの大半は MCH から直接生成していると考えられる。

この基準触媒に Sn を含浸担持した後、SiO₂上で Pt₃Sn が形成できる条件と同じ条件下で水素還元 し、Pt-Sn/CeO₂-Al₂O₃を得た。転化率 30%以上では Sn 添加触媒は基準触媒と同程度の転化率を与え たが、転化率が 20%より低い領域では、Sn 添加触媒の活性は基準触媒の半分程度であった。一方、 メタン選択率は Sn 添加により低下した。Pt₃Sn 形成、あるいは Sn による表面被覆により、MCH か らメタンの直接生成を促進する活性点が減少したことが示唆される。

3-12. まとめ

白金-スズ系バイメタリック触媒を用いた、メチルシクロヘキサンの脱水素による水素生成について検討し、以下の知見を得た。

・シリカゲル担体表面に、Pt(3 wt%)とSnとの金属間化合物Pt₃Snを微粒子状で形成することに成功した。

・金属 Pt や PtSn などと比較して、Pt₃Sn がより高い選択性で脱水素を促進する有効な活性種である ことを明らかにした。

・Pt/Sn 比、触媒調製時の焼成および還元条件などを最適化することにより、反応温度 340℃におい て転化率 99.5%、出口ガス中のメタン濃度 20ppm を達成した。

・Pt₃Sn/SiO₂を用いて 500℃で反応を行ってから 350℃で反応を行うと、転化率は大きく低下したが メタン濃度は 200ppm 程度に抑えられた。

・メタン副生は Pt 上で MCH から直接進行する反応であり、Sn との合金化はメタン副生の活性点 を低減する効果を有する。

・マイルストーンの達成状況は以下の通りである。

目標1:平成27年度の触媒調製については、7種の金属間化合物を調製して目標を達成(図19参照)。平成28年度の基本仕様の確定については、他機関の触媒が開発触媒の候補になったため未 達成。平成29年度の活性金属分散度については、Sn-Pt触媒について検討した。図6に示すように、 Sn/Pt比が0.05付近において、活性金属であるPtを50%程度の分散度にて担持することができた。

目標2については、最終年度の目標数値を大きく上回る結果を得た。例えば図8および19に示 したように、Pt-Sn/CeO₂-Al₂O₃(基準触媒: Pt/CeO₂-Al₂O₃に Sn を添加した触媒)および Pt₃Sn/SiO₂

(Pt: 3 wt%) 触媒を用いると、340℃で転化率は 99%を越え、メタン選択率は基準触媒のそれぞれ 15%および 10%程度に抑えられた。

3-13. 今後の課題

・触媒調製のコスト削減を目指して、含浸担持法の改良、還元温度の低温化などが必要である。 ・メタン生成の反応経路(トルエン経由か否か)を明らかにした上で、まず Sn との合金化による メタン生成の抑制が、主にどの反応経路の遮断に起因しているかを明らかにすることが重要である。 同様な検討を金属粒子径および担体の種類についても行い、どの組み合わせがメタン生成の大幅な 抑制をもたらすかを明らかにできれば、より高性能な触媒の開発につながる。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表該当なし.

(2) 学会、展示会等発表

<ポスター発表> 国内1件、海外0件

J. Song,*¹ T.-K. A. Nguyen,*¹ S. Furukawa,*² T. Takayama,*¹ T. Komatsu,*¹ (Tokyo Tech*¹ · Hokkaido Univ.*²), Highly selective dehydrogenation of methylcyclohexane on Pt-Sn intermetallic compound catalysts, 第120回触媒討論会, 2017, 9月13日(水), 愛媛.

(3) プレス発表該当なし.

(4)マスメディア等取材による公表 該当なし.

5. 特許出願実績 該当なし.

6. 参考文献

1) 中泉倫視ら, 第43回石油・石油化学討論会要旨集, 2D08 (2013).

2) S. Furukawa, A. Tamura, K. Ozawa and T. Komatsu: Appl. Catal. A: General, 469 (2014) 300~305.