



## 水素社会構築のための新規脱水素触媒の開発

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2019-03-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 神田, 康晴, 永金, 雅浩, 奥田, 誠, 上道, 芳夫 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009777">http://hdl.handle.net/10258/00009777</a>

# 水素社会構築のための新規脱水素触媒の開発

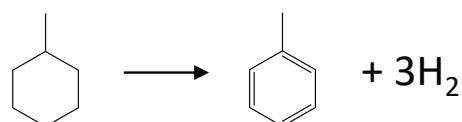
神田康晴\*1, 永金雅浩\*2, 奥田誠\*2, 上道芳夫\*1

## 1 はじめに

地球温暖化の防止のため、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を排出しない水素社会の構築が望まれている。現在、トヨタ自動車や本田技研工業が燃料電池自動車を市販しているが、使用される水素(H<sub>2</sub>)は70MPa程度の高圧ガスとして充填されている。しかし、H<sub>2</sub>は液化することで、同一容積でも効率的に輸送・貯蔵が可能となるものの、H<sub>2</sub>の沸点は-253°Cと低いことから、輸送・貯蔵に適した液体にする際に、エネルギー多消費型のプロセスとなってしまう。また、このように非常に低温の液化水素を輸送・貯蔵するためには、専用のトレーラーや設備などが必要であり、莫大なコストが必要となる。

現在、新たな輸送法として有機ハイドライド法が検討されている。この方法では、芳香族のような有機化合物とH<sub>2</sub>を反応させることで液体の水素化物(環状飽和炭化水素)とし、H<sub>2</sub>の輸送・貯蔵を行う。種々の有機ハイドライドがH<sub>2</sub>の輸送・貯蔵媒体として検討されているが、液体状態である温度範囲および毒性の観点からメチルシクロヘキサン(MCH)/トルエン(TOL)系が主流となっている。なお、上記のMCHおよびTOLはガソリンや灯油などの石油製品と同様に取り扱うことが可能である。したがって、有機ハイドライド法には輸送・貯蔵に関わるインフラ整備が最小限になるといった利点がある。MCH/TOL系の有機ハイドライド法では、TOLの水素化反応とMCHの脱水素反応が行われ、それぞれに触媒を用いる必要がある。TOLの水素化反応は200°C程度で行うため、脱メチルなどの副反応は起こりにくい。一般に、脱水素反応は吸熱反応であることから、反応温度を高くする必要がある。MCHの

脱水素反応(下式参照)は300°C前後で行われるため、水素化反応と比較すると脱メチルなどの副反応が起こりやすい。



そのため、高効率かつ副反応を抑えた脱水素触媒の開発が行われている。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は優れたMCH脱水素活性とTOL選択率を示すが、失活しやすいという欠点がある。この触媒に第2元素を添加することで、活性と選択性の向上を図る研究が多くなされている。とくに千代田化工では、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硫黄を添加した触媒を開発しており、Pt表面が部分的に硫化しているために副反応が抑制されることを明らかにしている<sup>1)</sup>。

先に、著者らは、水素化および脱水素反応の触媒として使用される貴金属にリンを添加し、高温で還元することで貴金属リン化合物が生成し、貴金属リン化合物触媒は水素化脱硫反応、水素化脱窒素反応などの多くの反応に対して貴金属触媒よりも高い活性を示すことを報告している<sup>2)</sup>。前述の硫黄を添加した場合と同様に、貴金属粒子の表面をリン化することでも副反応を抑制できると考えられる。そこで本研究では、新たな系の脱水素触媒を開発するため、貴金属リン化合物のMCH脱水素反応に対する触媒活性を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 触媒調製

貴金属(NM)およびリン添加貴金属(NM-P)触媒は含浸法により調製した。出発物質として、貴金属塩化物(RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O)およびリン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)の水溶液を使

\*1: 暮らし環境系領域 物質化学ユニット

\*2: 株式会社フレイン・エナジー

用した. NM 担持量は 1 wt%, P 担持量は 0.3 wt% とし, 担体には SiO<sub>2</sub> または Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した.

NM-P 触媒は下記の手順で調製した. 出発物質を含む水溶液を蒸発乾固することで担体に NM および P を担持した. その後, 110°C で 24h 乾燥した触媒は塩の分解をするため, N<sub>2</sub> 気流中, 450°C で 1h 熱処理した. 熱処理後, 30-42 mesh に整粒した触媒を空气中 500 °C で 4h 焼成した. なお, NM 触媒も同様の方法で調製した.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体に Rh と P を逐次含浸法により担持した P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は下記の方法で調製した. RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液を用いた含浸法で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Rh を担持し, 乾燥・塩の分解(N<sub>2</sub> 気流中, 450°C, 1h)を経て Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を得た. さらに, この触媒に対してトリフェニルホスフィン((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, TPP)のキシレン溶液を用いた含浸法で P 担持を行ったものを P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒とした. なお, TPP 担持後は TPP の酸化および分解を防ぐため, 整粒と乾燥のみを行った.

## 2.2 MCH の脱水素反応

NM および NM-P 触媒による MCH の脱水素反応は常圧固定床流通式反応器を用いて行った. 石英製反応管内に触媒を 0.05 g 導入し, ガラスウールもしくは石英ウールで固定した. 反応前に, 触媒は H<sub>2</sub>(20 ml/min) 中で室温から 350-750°C まで昇温(10°C/min)し, 1h 還元した. 還元処理後, N<sub>2</sub>(32.8 ml/min)で H<sub>2</sub> をパージしながら反応温度(300°C)まで冷却した. 前処理を行った触媒に反応物としてメチルシクロヘキサンを供給(0.043 ml/min)し, 脱水素反応を 180 min 間行った. 反応中は 10 min 毎に気体試料, 30 min 毎に液体試料をサンプリングした. なお, 反応により得られた液体試料はガスクロマトグラフ GC-2025(島津製作所, 検出器: FID), 気体試料はガスクロマトグラフ GC-8A(島津製作所, 検出器: TCD)を用いて分析した.

## 3 NM-P/SiO<sub>2</sub> および P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱水素活性

### 3.1 NM-P/SiO<sub>2</sub> 触媒の脱水素活性の経時変化

図 1 に NM-P 触媒の MCH 脱水素活性の経時変化を示す. いずれの触媒も反応初期で大幅に失活した. そこで, これ以降は反応 0-30 分の結果を用いて活性を評価する. なお, 液体生成物から考えられる H<sub>2</sub> の収率よりも実際の H<sub>2</sub> 収率の方が多かったため, この活性低下は炭化水素からの過剰な脱水素によるコーキングや重質化などが原因として考えられる.

### 3.2 NM-P および NM 触媒の脱水素活性に対する還元処理温度の影響

図 2 に還元処理温度と NM-P および NM 触媒の脱水

素活性の関係を示す. 還元処理温度が高いと NM 触媒の脱水素活性は低下することがわかった. これは NM 粒子のシンタリングが原因として考えられる. NM-P 触媒でも同様の傾向が見られたが, Rh-P 触媒の脱水素活性は還元温度 550°C で最大となった. 以上のことから, NM-P 触媒において Rh-P 触媒のみが対応する NM 触媒よりも高い脱水素活性を示すことを明らかにした. さらに, Rh-P 触媒の TOL 選択率(99.6%)は Rh 触媒(88.1%)のよりも高かった.

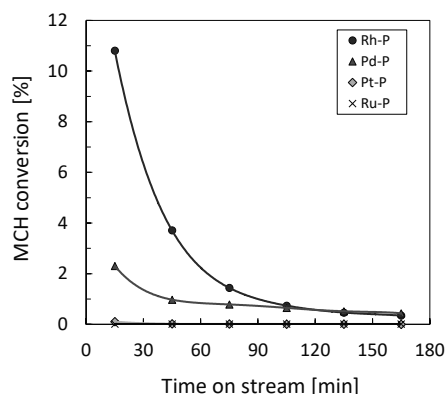


図 1 NM-P 触媒の MCH 脱水素活性  
還元温度 Rh-P, Pd-P, Pt-P : 550°C, Ru-P : 450°C

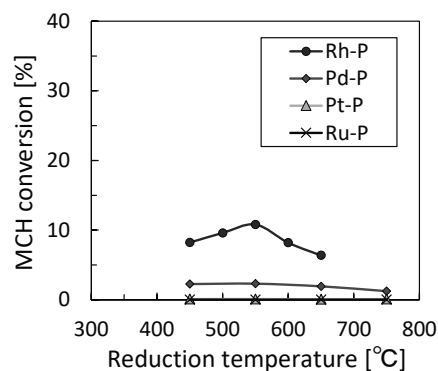
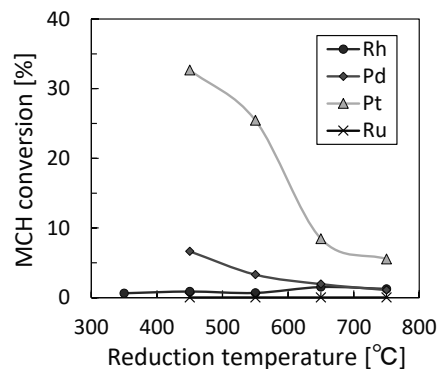


図 2 NM および NM-P 触媒の MCH 脱水素活性  
に対する還元温度の影響

先に我々は、還元温度 550°C で処理した Rh-P 触媒は高い水素化脱硫活性を示し、これはリン化ロジウム (Rh<sub>2</sub>P) の生成によるものであると報告している<sup>2,3,5-7)</sup>。Rh-P 触媒の脱水素活性は還元温度 550°C で最大となったことから、この還元温度で処理すると Rh<sub>2</sub>P が生成することで高い脱水素活性かつ高い TOL 選択性が得られたと考えられる。

### 3.3 P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の脱水素活性

一般に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は担持する金属と強く相互作用するため、金属を高分散状態で担持しやすいことが知られている。したがって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体を用いることで SiO<sub>2</sub> 担体の場合より高性能な Rh<sub>2</sub>P 触媒の開発が可能になると推測される。一方で、リン化物触媒の前駆体として使用したリン酸塩は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と反応し、難還元性の AlPO<sub>4</sub> が生成してしまう<sup>3,7)</sup>。この場合、高温で還元処理を行わなければならない、担持した金属種が凝集するため、低活性な触媒となる可能性が非常に高くなる。これに対し、我々はトリフェニルホスフィン(TPP)を用いた Rh<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の新規合成法に成功している<sup>7)</sup>。そこで、TPP を用いて P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を調製し、その脱水素活性を評価した。図 3 に SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とした Rh および Rh-P 触媒による MCH 脱水素反応の結果を示す。脱水素活性の序列は P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh-P/SiO<sub>2</sub> > Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Rh/SiO<sub>2</sub> となった。これより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体でも P 添加により脱水素活性が向上し、この活性は SiO<sub>2</sub> 担体の場合よりも高いことを明らかにした。すなわち、これらの結果は高分散な Rh<sub>2</sub>P 粒子が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上に生成したことに由来すると言える。しかしながら、P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒でも経時変化に対する活性の大幅な低下が見られた。したがって、今後は活性低下を防ぐ方法について検討する予定である。

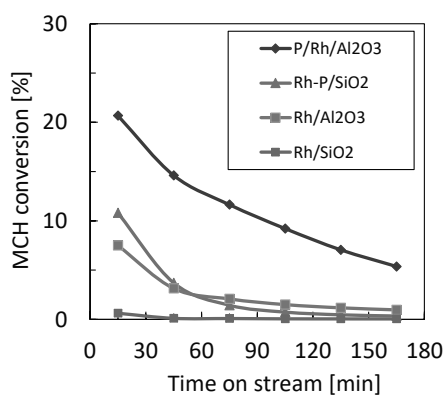


図 3 種々の Rh 系触媒の MCH 脱水素活性  
還元温度 P/Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 450°C, Rh-P/SiO<sub>2</sub> : 550 °C,  
Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 350°C, Rh/SiO<sub>2</sub> : 350°C

## 4 おわりに

本研究では、貴金属とリンを担持した触媒を調製し、その脱水素活性について検討した。SiO<sub>2</sub> を担体にした場合、Rh 触媒の活性はリン添加により大幅に向上することを明らかにした。その活性の還元温度に対する挙動から、Rh<sub>2</sub>P の生成が活性に影響を与えていると考えられた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体と TPP を用いることで調製できる高分散な担持 Rh<sub>2</sub>P 触媒は高い脱水素能を示すことがわかった。今後は反応中の失活を防止する方法について検討する予定である。

## 文献

- 1) 岡田佳巳, 今川健一, 河合裕教, ペトロテック 38(2015) 660-664.
- 2) Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, M. Sugioka, Y. Uemichi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 386(2010) 171-178.
- 3) Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, M. Sugioka, Y. Uemichi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 55(2012), 108-119.
- 4) Y. Kanda, T. Araki, M. Sugioka, Y. Uemichi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56(2013), 94-101.
- 5) Y. Kanda, C. Temma, A. Sawada, M. Sugioka, Y. Uemichi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 475(2014) 410-419.
- 6) Y. Kanda, Y. Uemichi, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 58(2015) 20-32.
- 7) Y. Kanda, Y. Matsukura, A. Sawada, M. Sugioka, Y. Uemichi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 515(2016) 25-31.