

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01775

研究課題名(和文) 硫化物触媒のレドックス型格子Sイオン種による新規なアルカン脱水素プロセス開拓

研究課題名(英文) Development of novel alkane dehydrogenation process by redox lattice S species on sulfide catalysts

研究代表者

渡部 綾 (Watanabe, Ryo)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：80548884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアルカン脱水素の新規な触媒プロセスの開発を目的に、プロパンやブタンなどアルカンの脱水素反応場に高濃度の硫化水素(H₂S)を共存させ、連続的に格子S²⁻を還元する新規な脱水素プロセスを検討した。遷移金属の反応特性評価よりFe系触媒が有効であることを見出し、その触媒上では共存するH₂Sが硫黄欠陥を連続的に再生することを明らかにした。Fe系触媒の円滑なレドックスサイクルにより優れた安定性を発揮することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルカン脱水素プロセスは、石油化学製品として利用価値の低いアルカンからオレフィンを高選択的に製造できる。現在、工業的に稼働している脱水素プロセスでは、短時間の反応の後に再生処理を施すサイクリックな再生方式が採用され、連続的にオレフィンを製造できる新規な触媒や代替触媒プロセスが望まれている。本研究にて開発した反応システムは、急速な触媒失活により触媒再生を必要とする従来の脱水素プロセスを刷新する、新しい触媒プロセスの開拓につながる。

研究成果の概要(英文)：A novel catalytic process for alkane dehydrogenation was investigated in which a high concentration of hydrogen sulfide (H₂S) coexisted in the dehydrogenation of alkanes of propane and butane, expecting for the lattice S²⁻ in the sulfide catalyst is continuously regenerated. It was found that Fe-based catalysts are effective in the dehydrogenation process, and that the cofeeding H₂S continuously regenerated sulfur defects on the catalysts. The Fe-based catalyst exhibited an excellent stability due to smooth redox cycling.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：レドックス アルカン 脱水素 格子硫黄 硫化物

1. 研究開始当初の背景

アルカン脱水素プロセスの一つであるプロパンやブタンの脱水素反応は、石油化学製品として利用価値の低いアルカンからプロピレンやブタジエンを高選択的に製造できる。遷移金属系触媒の中では、クロム成分を含む触媒が特に脱水素に有効とされている。現在、工業的に稼働している脱水素プロセスでは、アルミナ担持クロム触媒が用いられ、短時間の反応の後に再生処理を施すサイクリックな再生方式が採用されている。その際、反応-再生サイクルの繰り返しによる不可逆的な触媒劣化が進行することから、連続的にプロピレンを製造できる新規な触媒や代替触媒プロセスが望まれている。

2. 研究の目的

本研究ではアルカン脱水素の新規触媒および新しい触媒プロセスの開発を目的に、遷移金属触媒への硫酸イオンの修飾効果を検討した。この検討により、触媒表層の格子硫黄(S²⁻)が活性種として機能することを発見し、そして格子S²⁻の損失による触媒失活も見出したことから、アルカン(プロパンやブタンなど)の脱水素反応場に高濃度の硫化水素(H₂S)が共存することで、連続的に格子S²⁻を還元する新規な脱水素プロセスを検討した。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

触媒担体であるSiO₂には、JRC-SIO-4を用いた。担体を蒸留水に浸漬させ、12時間脱気した後、Fe(NO₃)₃を含浸法によって担持した。その後、空気流通下において550℃で1h焼成することで触媒とした。

(2) 反応特性の評価

H₂S共存のプロパン脱水素に対する触媒特性の評価には、常圧固定床流通式反応器を用いた。反応前に600℃、30minで硫化処理した後、そのまま600℃でプロパン脱水素を行なった。触媒量は250mg、反応ガスはH₂S/C₃H₈/He=2.5/2.5/20 ml・min⁻¹で供給した。出口ガスはGC-TCDとGC-FIDで分析した。

(3) プロパン脱水素の反応機構解析

周期パルス試験による反応機構解析は、常圧固定床流通式反応器を用い、その反応器出口に四重極質量分析計(QMS)を接続して生成物を検出した。触媒250mgを反応器中央に設置し、H₂とH₂Sの混合ガスを供給して硫化前処理を施した。その後、脱水素活性が定常になるまでH₂S共存のプロパン脱水素を行ない、続いてプロパンとH₂Sを交互に供給した。

NEB計算は、反応の始状態と終状態を仮定し、その反応障壁を見積もる方法である。計算にはQuantum ESPRESSOおよびAdvance/NanoLaboを用い、擬ポテンシャル法による平面波基底関数を採用し、交換相関汎関数としてGGA-PBEを用いた。なお、計算のパラメータである波動関数/電荷密度のカットオフエネルギー、k点サンプリングは、最適化して計算した。

4. 研究成果

(1) 遷移金属系触媒に及ぼす硫酸イオン修飾の効果

はじめに、硫酸処理を施した遷移金属酸化物触媒によるプロパン脱水素の反応特性を評価した。触媒担体のアルミナは、ゾル-ゲル法で調製し、アルミニウムゾルの調製後に硫酸アンモニウムを加え、焼成したものを担体として用いた(SO₄²⁻/Al₂O₃と略記する)。触媒成分である遷移金属(Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)は、含浸法で20wt%を担持した(M/SO₄²⁻/Al₂O₃と略記する)。図1は、M/Al₂O₃触媒とM/SO₄²⁻/Al₂O₃触媒(M: Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mn)における反応開始後200minの生成物収率である。Fe/Al₂O₃触媒やCo/Al₂O₃触媒は、高い反応性を示したが、プロピレンはごく僅かしか生成せず、メタンが主生成物であった。これは、プロパンの分解反応が進行したためと考えられる。Fe, Co以外の遷移金属酸化物触媒は、プロピレンの生成が見ら

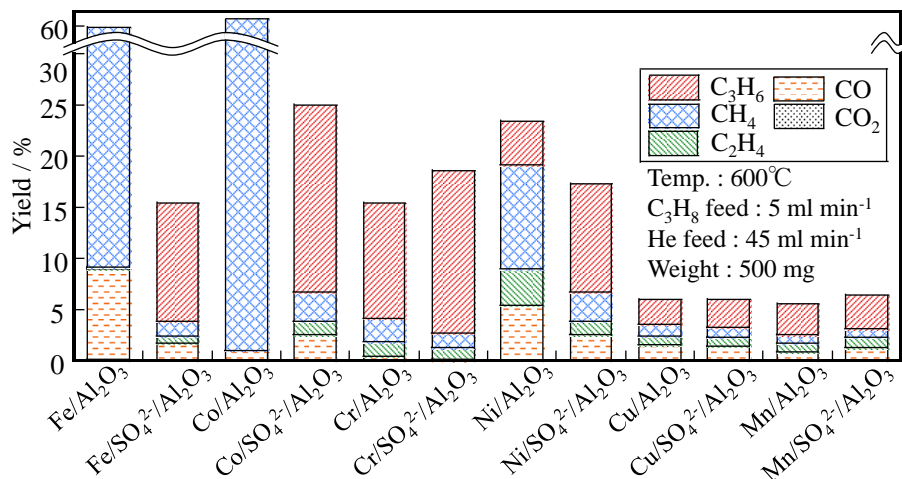


図1 プロパン脱水素に対する金属酸化物触媒への硫酸種の添加効果。

れるものの、反応性が低い。一方、 $M/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒は、 M/Al_2O_3 触媒に比べて高い選択率でプロピレンを生成した。特に $Fe/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒や $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒は10%以上の高いプロピレン収率を示し、脱水素性能が大幅に向上している。一般に、クロム成分を除く遷移金属種は脱水素に有効ではないとされるが、 SO_4^{2-} 担持による簡便な手法で不活性触媒を活性化できることは、触媒開発において新たな方向性を拓く重要な知見である。

図2に、 $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒におけるプロピレン収率の経時変化と反応後の触媒における S_{2p} XPSスペクトルを示す。プロピレン収率は、反応開始から徐々に増加しており、反応中に活性点が形成されたことが推測できる。XPSスペクトルから、 SO_4^{2-} に由来する6個のS種と、-2個のS種に帰属されるピークが観測され、反応後は格子 S^{2-} と金属カチオンからなる硫化物が形成されたことを見出した。触媒調製後に SO_4^{2-} として担持されていた硫酸種が反応中に還元され、活性点となる硫化物が形成されることで選択的な脱水素能が発現する新しい知見を得た。

金属硫化物の有効性を明らかにしたため、硫化コバルト(Co-S)を調製して、その触媒性能を評価した。図3は、Co-S触媒におけるプロパン転化率の経時変化である。なお、目的生成物のプロピレン選択率は90%以上であり、Co-S触媒上では高選択的に反応が進行する。図より、反応初期から高いプロパン転化率が得られ、格子 S^{2-} の有効性を確認したが、触媒劣化が進行することもわかった。劣化後に H_2S を供給すると活性が一部回復したため、格子 S^{2-} の損失により劣化が進行するが、 H_2S により格子 S^{2-} が再生され、反応性が回復することが推測された。

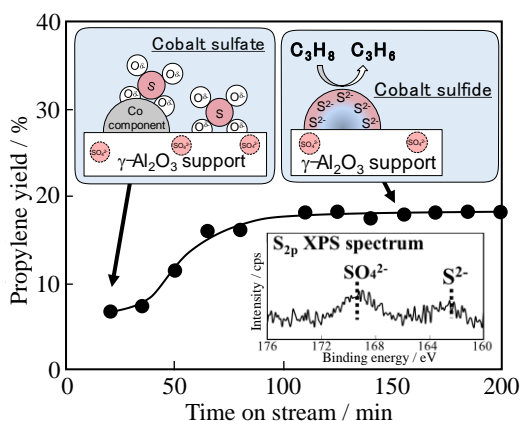


図2 $Co/SO_4^{2-}/Al_2O_3$ 触媒におけるプロピレン収率と S_{2p} XPSスペクトル。

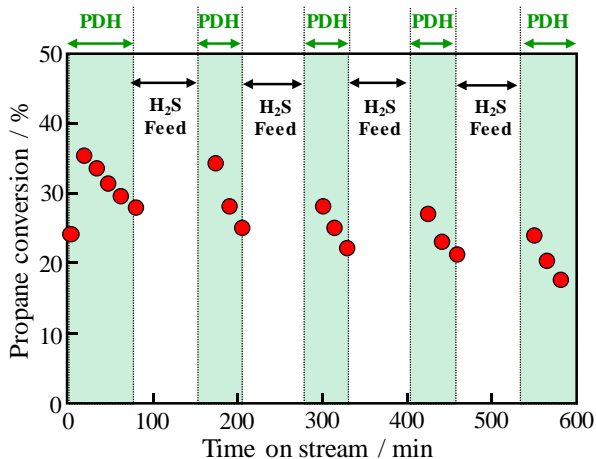


図3 Co-S触媒におけるプロピレン収率と再生特性。

(2) 格子 S^{2-} の再生を促進したアルカンの脱水素

金属硫化物における格子 S^{2-} の放出が触媒機能を損失し、また格子 S^{2-} の再生が触媒機能の安定化に強く関与することから、反応原料中に H_2S を共存して連続的に格子 S^{2-} を放出・再生する新たな触媒プロセスを考案した。図4は、 SiO_2 に担持したFe系触媒(Fe/SiO_2 と略記)による H_2S 共存下のプロパン脱水素特性である。 Fe/SiO_2 触媒において90%以上の高選択率でプロピレンが生成し、高選択的に反応が進行した。また、劣化は緩やかに進行するものの、反応終了時まで高い活性を維持した。 Cr/Al_2O_3 触媒の性能と比較すると、 Fe/SiO_2 触媒は遜色のない性能を示し、特に安定性の面では優れており、選択的かつ連続的なプロパン脱水素が H_2S 共存で実現した。本知見を H_2S が共存するブタンの脱水素に展開した結果、硫化物触媒の高活性と高選択性がかなりの長時間で維持できることも明らかとなった。

Fe/SiO_2 触媒に対する貴金属(M: Pt, Ru, Pd)の添加効果を検討した。貴金属を添加した触媒は優れた脱水素活性を示し、 Fe/SiO_2 触媒よりも高い転化率を示した。特にRu- Fe/SiO_2 触媒は、Pt- Fe/SiO_2 触媒やPd- Fe/SiO_2 触媒に比べて、良好な安定性を示すことがわかった。また、いずれの触媒も高いプロピレン選択率を示し、Ru- Fe/SiO_2 触媒のプロピレン選択率は高く維持された。図5にRu担持量の異なるRu- Fe/SiO_2 触媒におけるプロパン転化率とプロピレン選択率を示す。Ru添加量の増加により転化率と選択率は向上した。Ru担持量が5wt%の触媒において最大のプロパン転化率とプロピレン選択率が得られ、この触媒における転化率は55.0%、プロピレン

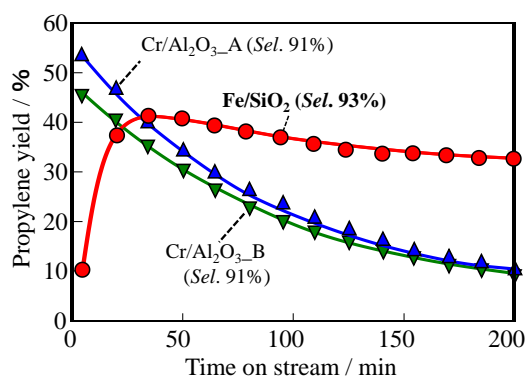


図4 Fe/SiO_2 触媒と Cr/Al_2O_3 触媒における H_2S 共存のプロパン脱水素。

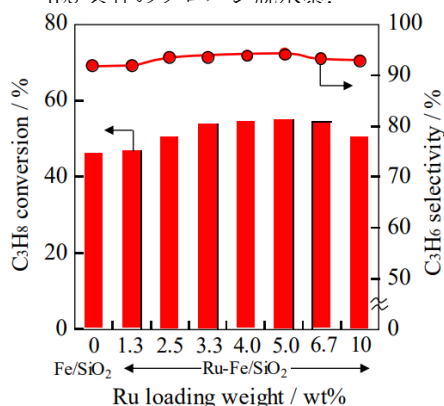


図5 H_2S 共存のプロパン脱水素に及ぼす Fe/SiO_2 触媒へのRuの添加効果。

選択率は94.1%であった。以上の結果から、Fe/SiO₂ 触媒への Ru 添加は、プロパン脱水素性能の向上に有効であることが明らかとなった。

(3) H₂S 共存におけるアルカン脱水素の反応機構解析

図 6 は Fe/SiO₂ 触媒における周期パルス試験の結果である。脱水素活性が定常に至った後に、反応ガスをパージしてプロパンのみを供給すると (①域)、プロピレンの生成と H₂S の生成が確認された。また、プロパン供給開始の直後はプロピレンと H₂S の生成流量は一致していた。この結果は、鉄系硫化物におけるプロパン脱水素反応が、触媒上の格子 S²⁻種を消費する酸化的脱水素 (C₃H₈ + S²⁻ → C₃H₆ + H₂S + V_s, V_s: 格子欠陥) により進行していることを示唆する。格子 S²⁻種の放出に伴う H₂S の生成速度の低下でプロピレンの生成速度も低下していることから、格子 S²⁻種の消費が活性低下の原因であると推測される。続いて反応ガスをパージした後、H₂S を供給すると H₂ が生成した (②域)。このことは、消費された格子 S²⁻種の再生 (H₂S + V_s → S²⁻ + H₂) の進行を示唆する。その後、再びプロパンを供給すると、活性が回復し、この挙動は繰り返された (③~⑤域)。

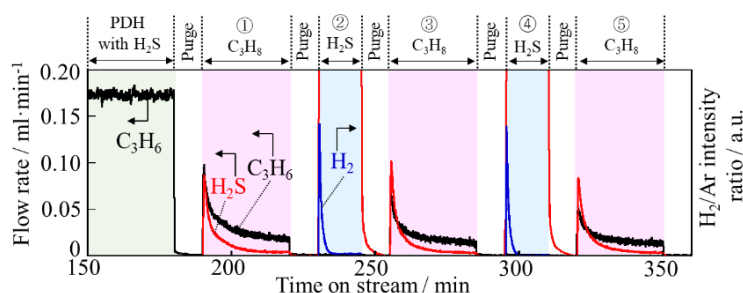


図 6 Fe/SiO₂ 触媒の周期交互パルス試験における生成物の挙動。

(a) CH bond activation & propylene desorption

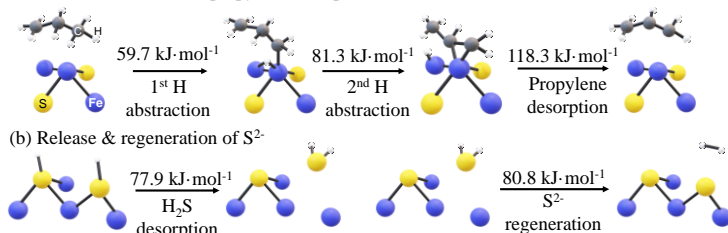


図 7 プロパン脱水素の各素反応における活性化エネルギー。

各素過程の模式図と活性化エネルギーの値を図 7 に示す。プロパンからの水素引き抜きの活性化エネルギーは、59.7 kJ·mol⁻¹ (1st H)と 81.3 kJ·mol⁻¹ (2nd H)と小さく、貴金属に匹敵する値を示した。また、格子硫黄 (S²⁻) の放出は 77.9 kJ·mol⁻¹ であり、再生は 80.8 kJ·mol⁻¹ と比較的小さかった。先に示した周期パルス試験の結果から、Fe/SiO₂ 触媒におけるプロパン脱水素がレドックス型機構で進行することが示唆され、図 6 の結果と考え合わせると、格子 S²⁻の連続的な再生が高耐久性の発現に寄与すると考えられた。一方、プロピレンの脱離に要する活性化エネルギーは 118.3 kJ·mol⁻¹ と比較的大きな値を示し、本反応系における律速段階と考えられた。

以上の検討から、共存する H₂S は硫黄欠陥 (V_s) を連続的に再生 (H₂S + V_s → H₂ + S²⁻) し、円滑なレドックスサイクルの進行により優れた安定性を発揮することを明らかにしている (図 8 はその概要)。今回開拓した反応システムは、急速な触媒失活により触媒再生を必要とする従来の脱水素プロセスを刷新する、新しい触媒プロセスの開拓につながるものと考えられる。

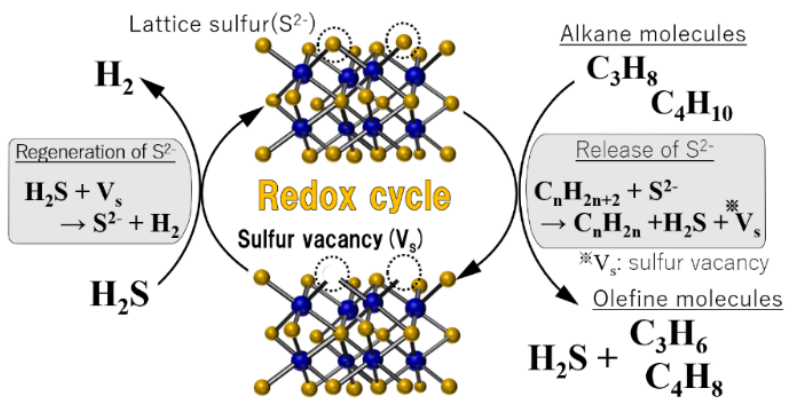


図 8 Fe 系触媒によるプロパン脱水素機構。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Watanabe Ryo, Hirata Nozomu, Miura Kazuya, Yoda Yuta, Fushimi Yuya, Fukuhara Choji	4. 巻 587
2. 論文標題 Formation of active species for propane dehydrogenation with hydrogen sulfide co-feeding over transition metal catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117238 ~ 117238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.117238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryo, Hirata Nozomu, Yoda Yuta, Fushimi Yuya, Fukuhara Choji	4. 巻 63(4)
2. 論文標題 Effect of support species on performance of transition metal-based catalysts for propane dehydrogenation with co-feeding of H ₂ S	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 228 ~ 237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡部綾, 依田裕太, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 小分子アルカン類のH ₂ S共存型脱水素におけるFe系触媒の効果
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡部綾, 依田裕太, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 Fe系触媒の格子硫黄を活用した低級アルカン(C ₂ -C ₄)の脱水素: 気相H ₂ Sの促進効果
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryo WATANABE, Yuta YODA, Nozomu HIRATA, Yoshiumi KOHNO, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 High performance of Ru-added Fe/SiO ₂ catalyst for propane dehydrogenation under H ₂ S co-feeding
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部綾, 依田裕太, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 H ₂ S共存のプロパン脱水素に対するFe系触媒への貴金属成分の添加効果
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Watanabe, Yuta Yoda, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Effect of co-supplying H ₂ S on propane dehydrogenation performance of Fe-based catalyst
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部綾, 依田裕太, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 硫化水素が共存したプロパン脱水素におけるFe系触媒へのRu添加の効果
3. 学会等名 石油学会第68回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部綾, 依田裕太, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 H ₂ S共存下におけるFe系触媒のC ₃ , C ₄ 系アルカン脱水素の反応特性
3. 学会等名 化学工学会 第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田望, 渡部綾, 依田裕太, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 H ₂ S共存下における遷移金属触媒上のブタン脱水素反応系路の検討
3. 学会等名 触媒学会 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Watanabe
2. 発表標題 Novel dehydrogenation process for olefin production by sulfide redox of transition metal-based catalyst
3. 学会等名 IWPI 2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部綾, 平田望, 河野芳海, 福原長寿
2. 発表標題 Fe系触媒によるC ₃ , C ₄ 系アルカンの脱水素に及ぼす硫化水素の共存効果
3. 学会等名 石油学会 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡部綾
2. 発表標題 レドックス型格子アニオン種による新規なアルカン脱水素プロセス
3. 学会等名 JPIJS講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平田望，渡部綾，河野芳海，福原長寿
2. 発表標題 硫化水素共存下における Fe/SiO ₂ 触媒の n-ブタンの脱水素反応特性
3. 学会等名 触媒学会 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	福原 長寿 (Fukuhara Choji) (30199260)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------