

ブタジエン合成のための白金系脱水素触媒の開発

Development of Pt-based dehydrogenation catalysts used for the synthesis of butadiene

理工学研究科物質科学部門 三浦 弘

Graduate school of science and engineering

Hiroshi Miura

Abstract

Dehydrogenation of n-butane was tried over Pt-Sn catalysts supported on various oxides. In contrast to dehydrogenation of propane and isobutane, catalysts supported on ZnAl_2O_4 and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggested lower activity than alumina supported catalyst. Instead, Pt-Sn supported on $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ suggested excellent activity. At higher temperatures, addition of excess amounts of Sn was effective to keep the activity for long time, without deactivation. However, larger amount of Sn addition caused loss of Sn during the preparation process, because volatile SnCl_4 was formed. We tried alternative method of preparation. We tried to prepare binary oxide $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ by sol-gel method, and then Pt alone was supported by impregnation method. In this case, formation of SnCl_4 was avoided and loss of Sn in preparation procedure was negligible. The Pt/ $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared in this manner suggested excellent activity for n-butane dehydrogenation.

1. 緒言

1,3-ブタジエンは、主にポリブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)に代表される合成ゴムや種々の合成樹脂のモノマーとして利用されてきた。主な供給源としては、エチレンプラントでのナフサクラッキングの副生 C4 留分からの分離精製が主流となっている。近年、新興国でのモータリゼーションを背景に、1,3-ブタジエン需要の増加が予想されている。

本研究では、需要増加に耐えうる新たな 1,3-ブタジエン供給の製造プロセス提案として、石油精製時に得られる n-ブタンの脱水素反応に着目した。種々の担持 Pt-Sn 触媒から本反応に有効な触媒の探索を行った。また、優れた促進効果を示した Sn 添加触媒に注目し、Sn の添加方法が触媒活性への影響を調査した。

2. 種々の担持 Pt 系触媒を用いた n-ブタン脱水素反応

種々の担持 Pt-Sn 触媒を用いた n-ブタン脱水素反応の結果を Fig.1.に示す。MgO- Al_2O_3 担体を用いた触媒において、最も高い転化率と 1,3-ブタジエン収率を示し、顕著に活性劣化が抑制されていた。また MgO- Al_2O_3 担体を用いると、炭素骨格を壊さずに、ブテン類と 1,3-ブタジエンを併せた選択率が高いことが確認できる。次いで、 Al_2O_3 担体が優れており、これまでに我々がプロパン、イソブタン脱水素反応にそれぞれ有効であるとした ZnO- Al_2O_3 担体¹⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体²⁾を用いた触媒では転化率も低く活性劣化も激しい結果となった。プロパン、イソブタン脱水素反応においては、水素 1 分子が脱

水素したアルケンを目的生成物としているが、本反応ではジエンを目的生成物としているために、より過酷な反応条件に耐える触媒が求められ、これまで我々が $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 担体、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体に関して得られた脱水素反応における触媒活性とは異なった結果となった。

1,3-ブタジエン収率のさらなる増加に向けて、反応温度と Sn/Pt (mol 比)が本反応に及ぼす影響の調査を行った。Fig. 2 に、反応温度 550°C ～ 600°C に変え、それに伴い Sn/Pt を $\text{Sn/Pt}=6$ から 9 として行った反応結果を示す。また、 $\text{Pt/MgO-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg/Al}=1/2$)を用いた場合の結果($\text{Pt-}550^\circ\text{C}$)も併せて記載した。 $\text{Pt}(550^\circ\text{C})$ と $\text{Sn/Pt}=6(550^\circ\text{C})$ を比較すると、 Sn の添加による1,3-ブタジエン収率の大幅な向上が見られる。これは、 Sn によるアンサンブル効果が発現し、分解反応などの副反応が抑制されたためだと考えられる。次に、 $\text{Sn/Pt}=6(550^\circ\text{C})$ と $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ を比較すると、反応温度上昇により初期の1,3-ブタジエン収率は約2倍に増加したが経時変化に伴い激しい劣化が見られ、300minでの収率は大幅に減少した。反応温度の上昇により副反応が促進され、多量のコークが堆積したためと思われる。実際に、 $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ の反応後触媒を用いてTG-DTA測定を行ったところ、 550°C に比べコーク堆積量は約5倍まで増加していた。

Sn/Pt を増加させた $\text{Sn/Pt}=9(600^\circ\text{C})$ を $\text{Sn/Pt}=6(600^\circ\text{C})$ と比較すると、活性劣化が抑制され1,3-ブタジエン収率は約14%で安定を示す傾向が得られた。本触媒系においては、多量の Sn が Pt 上のみならず担体表面上に存在していると考えられる。Ito³⁾らは、選択的に Pt 上に Sn を析出させた場合と比較して、担体上にも Sn が存在することでイソブタン脱水素選択性が向上するということを報告している。従って、脱水素選択性の低下、及び活性劣化を引き起こす副反応には担体表面が関与しており、 Sn はこれら副反応の活性点を被覆することで触媒の安定性を向上する働きがあると推察される。

3. 担持 Pt-Sn 系触媒の調製法と n-ブタン脱水素活性

従来の塩化スズと塩化白金酸との共含浸法で担持した場合(以下、 $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ と表記)に代わる調製法として、新たにゾルーゲル法で $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体をいったん調製した後、 Pt を単独で担持する方法(以下、 $\text{Pt/SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と表記)を試みた。これらの二種類の調製法を用いた場合における調製過程での Sn の損失を調査するため、XRF による Sn の定量を行った。その結果を Fig. 3 に示す。共含浸法により Sn の添加を行った従来法の場合、 Sn 添加量が約 8 wt%以上で Sn の損失が確認された。一方、ゾルーゲル法により担体へ Sn の添加を行った場合、 Sn の損失は確認されず、高濃度での Sn 添加を行

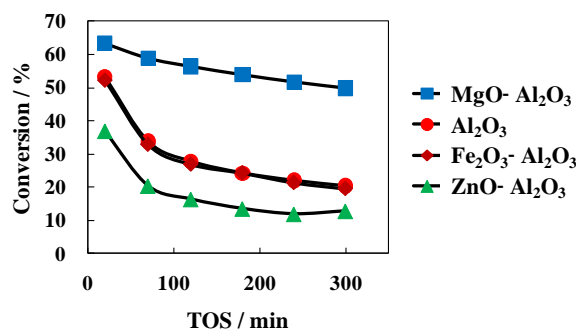


Fig.1 種々の酸化物に担持した Pt-Sn 触媒の n-ブタン脱水素活性。

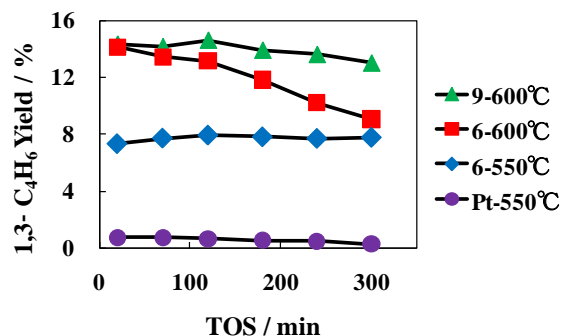


Fig.2 Sn/Pt 比と反応温度による 1,3-ブタジエン収率の変化。

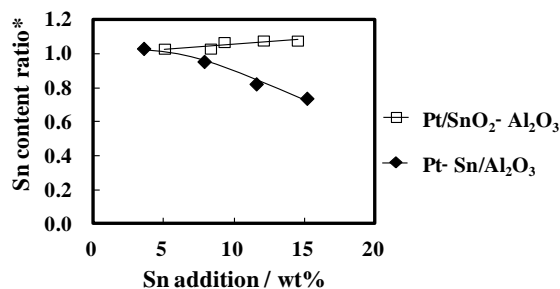
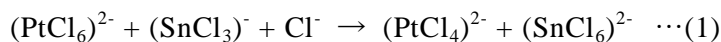


Fig.3 調製過程での Sn 損失割合の調製法による比較。

うことが可能となった。

従来法である塩化スズと塩化白金酸との共含浸法において (前駆体: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_2 + 1 \text{ M HCl}$), Sn は以下のような状態で塩酸水溶液中に存在しているとの報告がある⁴⁾。



(2)式の Pt と Sn の塩化物錯体は、赤褐色の沈殿を生成するとの報告があり、本触媒調製時においても同様の沈殿物が確認できたことから、上記の錯体が生成していると考えられる。また、酸性条件下において Sn(II)は Pt(IV)によって容易に Sn(IV)へと酸化され、多量に Sn 添加を行っている本触媒系では余剰の Sn の一部が SnCl_4 として担体上に担持される。 SnCl_4 の沸点は 114°C であるので、 550°C で触媒焼成時に SnCl_4 が揮発したと考えられる。一方、ゾルーゲル法を用いた場合には(前駆体: SnCl_2), 加水分解を起こし水酸化物としてゾルを生じる。すなわち、焼成前に塩化物を水酸化物に変換し、焼成段階における SnCl_4 の揮発を回避したことが有効であったといえる。

Pt/SnO₂-Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ を用いた n-ブタン脱水素反応の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、Pt/Al₂O₃ へ塩化スズ共含浸法により Sn を添加した Pt-Sn/Al₂O₃ を用いたところ、転化率の上昇が見られた。さらに、ゾルーゲル法により担体へ Sn を添加した Pt/SnO₂-Al₂O₃ では Pt-Sn/Al₂O₃ よりも高い転化率を示した。転化率の向上より、ゾルーゲル法調製を用いた触媒における活性点数の向上と、添加した Sn から Pt へ電子供与が起こり、Pt の電子密度が増加するという Pt 粒子の電子密度の変化が起きたものと考えられる²⁾。

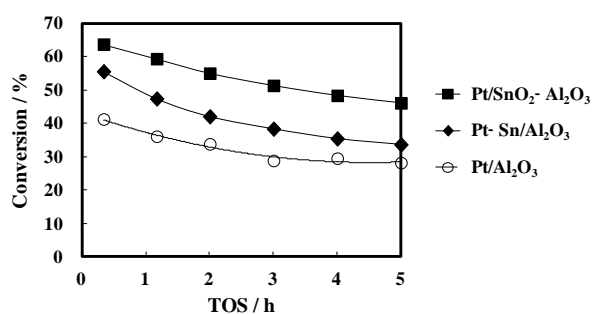


Fig.4 n-ブタン脱水素反応における調製法による Sn 添加効果の違い。

反応結果より、新規調製法により調製した Pt/SnO₂-Al₂O₃ において、Sn の添加による活性上昇が顕著に発現することが分かった。また、Pt/SnO₂-Al₂O₃ は、Fig.1.で n-ブタン脱水素反応に最も有効であった Pt-Sn/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al=1/2)と同程度の転化率、ブタジエン収率を、MgO の添加なしで得られた。Pt/Al₂O₃ と Sn 添加触媒を比較すると、Sn 添加によって C1 から C3 成分(分解物)の著しい選択率の減少が見られた。Sn の添加による Pt 粒子の部分的な被覆により、多数の隣接 Pt サイト(アンサンブル)を必要とする C-C 結合の開裂が抑制されるため、脱水素活性の大幅な向上が発現したと考えられる。さらに Sn 添加触媒においても、Sn 含有量が増加するに伴い C1 から C3 成分の選択率が減少していることが確認できる。ここで、担体の酸性質が副反応による触媒の安定性に寄与するとの報告は多く、添加した Sn が担体の酸性質を抑制し選択性を向上させるという報告もある⁵⁾。従って、ジオレフィン生成を目的とする過酷な本反応条件下では、多量の Sn 添加が必要となり、多量に添加した Sn は、Pt 表面のみならず担体上にも広く分布していると考えられることから、担体上での副反応活性点を被覆し、オレフィンおよびジオレフィン選択率の上昇に寄与していることが分かった。

Sn 含有量が触媒活性に与える影響の調査として、Sn 含有量に伴うブテン類およびブタジエン収率の変化を Fig. 5 に示す。

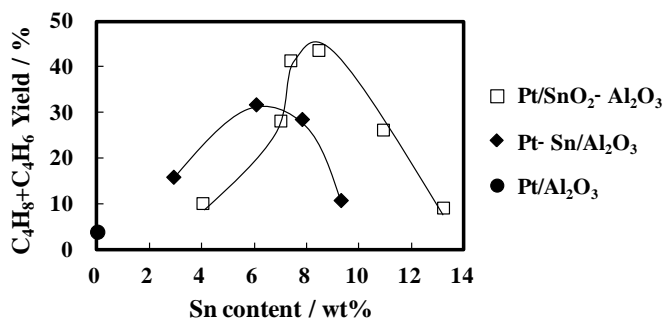


Fig.5 n-ブタン脱水素反応における Sn 添加量と脱水素収率の関係。

高い Sn 含有量においては、Pt/SnO₂-Al₂O₃、Pt-Sn/Al₂O₃ともに収率の低下が確認された。過剰な Sn の添加は、表面 Pt および活性な Pt-Sn バイメタリック相の被覆を引き起こすため活性低下の要因となり、これは CO 吸着量測定結果と一致している。しかし、Pt-Sn/Al₂O₃ では Sn 含有量が約 6 wt% 以上で活性の低下が確認されたが、Pt/SnO₂-Al₂O₃ では 8 wt% まで活性上昇が見られ、高 Sn 含有量において優れた活性を示した。

4. 結言

ゾルゲル法により調製した SnO₂-Al₂O₃ 担体に Pt を担持することで Pt/SnO₂-Al₂O₃ を調製し、n-ブタン脱水素反応における Sn の添加効果を研究した。従来から広く用いられてきた、塩化スズと塩化白金酸との共含浸法により調製した Pt-Sn/Al₂O₃ と比較して、Pt/SnO₂-Al₂O₃ は高い転化率、ブテン選択率、ブタジエン収率を示し、Sn の添加効果が顕著に発現することを見出した。

同程度の Sn 含有量でも、Pt-Sn/Al₂O₃ と比較して Pt/SnO₂-Al₂O₃ は高い CO 吸着量を示し、過剰な Sn による金属表面の被覆が抑制されていた。XPS 測定より、Pt/SnO₂-Al₂O₃、Pt-Sn/Al₂O₃ ともに Sn は主に酸化物として存在することが分かった。また、XRD 測定より、Pt-Sn/Al₂O₃ においては、活性相である Pt₃Sn バイメタリック粒子よりも、Sn 過剰な PtSn₂ バイメタリック粒子の形成と粒子成長が確認された。これは、Pt 前駆体との共含浸時に生成する前駆体 [PtCl₂(SnCl₃)₂]²⁻ に起因する。一方、Pt/SnO₂-Al₂O₃ では Pt 由来の XRD ピークは確認されず、高分散状態の Pt₃Sn 粒子が生成していると考察した。

塩化スズ共含浸法は、低い Sn 添加量の触媒調製においては活性相である Pt-Sn バイメタリック粒子の生成に有効であるため、今日まで広く用いられていると思われる。しかし、高い Sn 添加量を必要とする本反応の触媒調製においては、不活性相 PtSn₂ を形成し、さらに過剰の Sn がそれを被覆するため高活性触媒は得られない。本報告のゾルゲル法の触媒調製では、Sn が担体表面に広く分布し、活性点の過剰な被覆が抑制され、活性相である Pt₃Sn バイメタリック粒子を生成しやすい状態にあることから、n-ブタン脱水素反応において優れた活性を示したと結論した。

Sn の添加効果は、二種類あると考えられる。一つは、Pt とバイメタリック粒子を形成して Pt の電子密度を高め、活性を向上させる働きである。もう一つは、担体上に酸化物として存在し表面を被覆して、副反応の活性点を抑制することである。本研究の調製法は二つの効果を両立させる、有効な方法といえる。

文献

1. Kaneko, S., Arakawa, T., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H., *Appl. Catal. A: General*, **356**, 80 (2009)
2. Kobayashi, S., Kaneko, S., Ohshima, M., Kurokawa, H., Miura, H., *Appl. Catal. A: General*, 417-418, 306 (2012)
3. Ito, T., Miura, H., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **66**, 189 (1999)
4. Baronetti, G. T., de Miguel, S. R., Scelza, O. A., Fritzler, M. A., Castro, A. A., *Appl. Catal.*, **19**, 77 (1985)
5. Satoh, H., Taguchi, H., Miura, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **38**, (1), 34 (1995)