

# 回分式シクロヘキサン脱水素反応における 多孔性有機シリカで被覆された炭素担持 Pt 触媒のシンタリング耐性

(徳島大)○中川 敬三・谷本 裕亮・外輪 健一郎・杉山 茂

有機ハイドライドはシクロヘキサンなどの環状飽和炭化水素であり、脱水素反応により水素を供給し、水素化反応により水素を貯蔵することが可能であり、水素エネルギー社会の構築へ向けた液体水素キャリアとして大変注目を集めている。有機ハイドライド脱水素反応は吸熱反応であるため高温ほど反応が進行するが、高温反応下では担体に担持された貴金属触媒がシンタリングしてしまい、それにより活性が低下してしまうことが問題となる。

このような背景の下、当研究室では有機シランを用いて官能基を含むシリカ層で被覆した炭素担持 Pt 触媒を調製し、シクロヘキサン脱水素反応について検討を行っている。官能基を含まないシリカ被覆触媒ではほとんど活性が得られないのに対して、フェニル基やメチル基を含むシリカ被覆触媒ではシリカ層に細孔が形成されることで活性が向上した<sup>1-2)</sup>。また水素雰囲気下で触媒を加熱処理をすることによる耐久性を評価したところ、カーボンブラック担持 Pt 触媒(Pt/CB)では大幅に効率が減少したが、メチル基を含むシリカ層で被覆した触媒(SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB)では活性が保持され、高温処理下では Pt/CB を上回る結果となった。そこで本研究では加熱処理条件が触媒へ与える影響について検討した。加熱処理の雰囲気窒素雰囲気及び水素雰囲気とし、加熱処理温度を変化させたところ、**シリカ被覆触媒は両雰囲気下において高温でシンタリング耐性があることが TEM 観察により確認できた**(図1)。これらの触媒を用いてシクロヘキサン脱水素反応を行ったところ、**水素雰囲気下での加熱処理の場合のみ活性を保持することがわかった**(図2)。窒素雰囲気下で加熱処理すると、メチル基が触媒表面上に炭素析出してシリカ細孔を塞ぎ、シクロヘキサンの拡散を妨げるため活性が低下し、一方水素雰囲気下で加熱処理すると析出する炭素は Pt 上で水素化されガスとして除去されるためにシリカ細孔が形成し、その結果高い触媒活性を示したと考えられる。以上のように、メチル基を含むシリカ層で被覆した炭素担持 Pt 触媒は高温処理下において高いシンタリング耐性を示し、水素雰囲気下で処理することにより高い活性を保持することが示された。

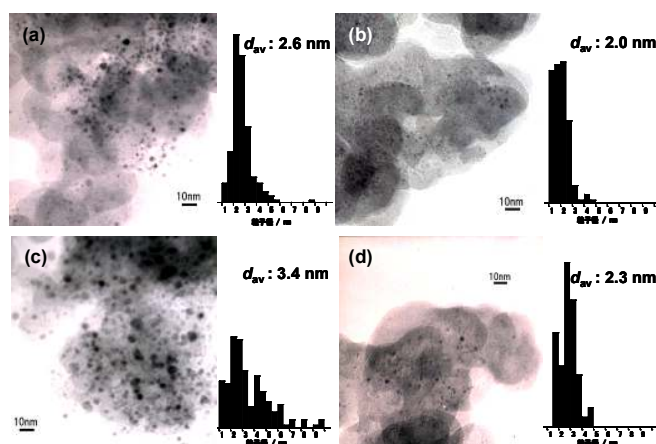


図1 異なる加熱温度・雰囲気下で処理して得られたサンプルのTEM像とPt粒度分布、  
(a) Pt/CB 700°C N<sub>2</sub>, (b) SiO<sub>2</sub>(MTES)Pt/CB 700°C N<sub>2</sub>,  
(c) Pt/CB 700°C H<sub>2</sub>, (d) SiO<sub>2</sub>(MTES)Pt/CB 700°C H<sub>2</sub>

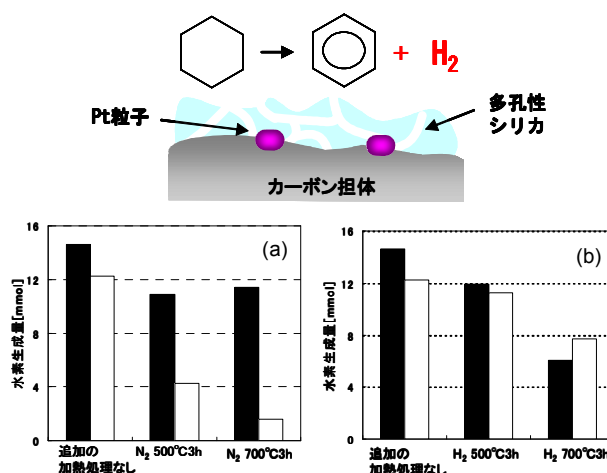


図2 追加の加熱処理をした時の60分後の水素生成量、  
(a) N<sub>2</sub>雰囲気下で処理, (b) H<sub>2</sub>雰囲気下で処理  
■ :Pt/CB(含浸法) □ :SiO<sub>2</sub>(MTES)/Pt/CB

- 1) 中川, 谷本, 外輪, 杉山, 竹中, 岸田, 第 103 回触媒討論会 A, 1P25 (2009)
- 2) K. Nakagawa, Y. Tanimoto, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, S. Takenaka, M. Kishida, *Chem. Lett.*, **38**, 480 (2009)