

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

CeO₂ 触媒を用いるプロパン酸化脱水素 および石炭燃焼排ガス中の原子状水銀酸化

酸素吸蔵放出能を持つ CeO₂ は種々の触媒反応に利用されている。弊社においては、1970年代にエチルベンゼン脱水素触媒の製造に CeO₂ を利用し始めて以来、馴染み深い原料となっている¹⁾。ICN No.144 に、CeO₂ 関係の触媒論文が近年飛躍的に増大していると報告されているように、CeO₂ に対する注目度は高い。本稿では、プロパン酸化脱水素と石炭燃焼排ガス中の原子状水銀酸化に CeO₂ 触媒を用いた研究を紹介する。

1. HCl 存在下のプロパン酸化脱水素²⁾

Xie らは、HCl 存在下のプロパン酸化脱水素反応のための触媒として、CeO₂ が有効なことを見出した。HCl が存在しなければ、CeO₂ はプロパンを完全酸化するが、HCl が存在するとプロピレンが得られる。露出した結晶面により CeO₂ の触媒活性は異なり、転化率には {110} > {100} > {111}、プロピレン選択率には {100} > {110} > {111} の序列が見られた。CeO₂ を NiO で修飾すると、転化率とプロピレン選択率がともに向上した。8 wt % NiO-CeO₂ を触媒とした 773 K の試験において、転化率 69% のもとで、プロピレン選択率 80% を達成した(プロピレン収率 55%)。この試験を 100 時間継続したが、触媒は劣化しなかった。

CeO₂ 表面の酸素欠陥濃度と Cl⁻濃度が活性と選択性に強く影響することを示す結果が

得られたことから、著者らは、①酸素欠陥に吸着した酸素からの O₂²⁻生成、② O₂²⁻ が Cl⁻を酸化することによる原子状 Cl 種生成、③原子状 Cl 種によるプロパンの C-H 結合活性化のステップを経るプロパン酸化脱水素反応を提案している。

2. 石炭燃焼排ガス中の原子状水銀酸化³⁾

石炭燃焼排ガスに含まれる原子状水銀(Hg⁰)は揮発性が高く、水に不溶なために除去が難しい。そこで、Hg⁰ を除去し易い Hg²⁺へと効率よく酸化する技術が求められている。

水熱合成により異種金属をドーブした CeO₂ を調製すると、ドーブする金属種によって、露出面および酸素吸蔵放出能の異なる結晶が得られる。Yang らは、異種金属をドーブした CeO₂(Co-CeO₂、Cu-CeO₂、Fe-CeO₂)および CeO₂ を調製し、Hg⁰ 酸化反応に用いた。単位表面積当たりの酸素吸蔵放出能の序列は Co-CeO₂ > Cu-CeO₂ > Fe-CeO₂ > CeO₂ であり、N₂ 雰囲気下における Hg⁰ 酸化反応成績の序列と一致した。CeO₂ 表面の酸素欠陥上に生成する活性な吸着酸素種が Hg⁰ を酸化したと考えられている。

- 1) US3904552A
- 2) Q. Xie et al., *ACS Catal.*, **8**, 4902, (2018).
- 3) W. Yang et al., *Appl. Catal. B*, **239**, 233, (2018).

文責 クラリアント触媒(株) 中嶋 直仁