

## ハイドロタルサイトからの触媒開発について

-広島での18年-

竹平 勝臣

広島大学に移ってからは、先ず在職中に、NEDO提案公募型プロジェクトおよび広島県産業技術振興機構の基金によるプロジェクト「サーフェイス・カーボンクラスター」でメタンの酸化改質触媒から水蒸気改質触媒の研究を、さらに特任教授としてNEDOプロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」の中で「定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発」のテーマで、主として家庭用燃料電池のための水蒸気改質触媒の研究を担当した。

前回に述べたように、“固相晶析法”による高性能の改質触媒の開発を目指して、ペロブスカイト系触媒を用いてきたが、そのNiの固容量に限界があり、さらなる展開が困難となって来た。そこで、耐熱性があり、且つNiを十分に固溶し得る素材として、Mg-Al HTの焼成体Mg(Al)Oペリクレーズに着目した。Mg(Al)Oペリクレーズ中のMgはそのほぼ全量をNiに置換することが出来る。また、今までは省エネルギー型の新プロセス開発を目指して酸化改質を中心に検討を行って来たが、燃料電池用の水素製造を目的とする限りにおいては、当面は水蒸気改質のための触媒開発を行わねばならない。幸いなことに開発した極微量

の貴金属をドーブしたNi/Mg(Al)O触媒はこの家庭用燃料電池のDSS (Daily Start-up and Shut-down) 操作対応の厳しい条件下での水蒸気改質に対しても期待通りの性能を示すことが分かった。ここではHTに関する基本的な特性を簡単に紹介した後、この改質触媒の例を含めて実用を目指したHT系の触媒の開発について解説する。

### 1. ハイドロタルサイトと触媒

天然に得られる粘土化合物でもあるHT ( $[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$ ) はアニオン交換能を有する層状複水酸化物で、二次元構造のBrucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 中の $\text{Mg}^{2+}$ の一部が $\text{Al}^{3+}$ により置換されて陽電荷を帯び、この電荷を補償するために層間にアニオンを取り込んで積層構造をとる(図 1)。さらに、イオン半径の許す限り $\text{Mg}^{2+}$ サイトにZn, Ni, Cu, Fe, Co, Pdなど、 $\text{Al}^{3+}$ サイトにCr, Fe, Vなどの、それぞれ二価および三価金属イオンを置換し、さらに層間に種々のオキシ金属イオン等をアニオンとして置換することができる。これを焼成すると、種々の金属種を均質に分散して含有する多孔質、耐熱性の酸化物微粉末を生成し、Mg-Al系本来の酸・塩基触媒能

に加えて、用いる金属種に応じて酸化・還元能をも含む多様な機能の触媒調製が可能となる。触媒としては、高温での気相反応においては当然のことながら焼成が必

須であるが、低温での液相反応においても、実用的な見地からは少なくとも耐久性のある焼成体を用いるべきであろう。

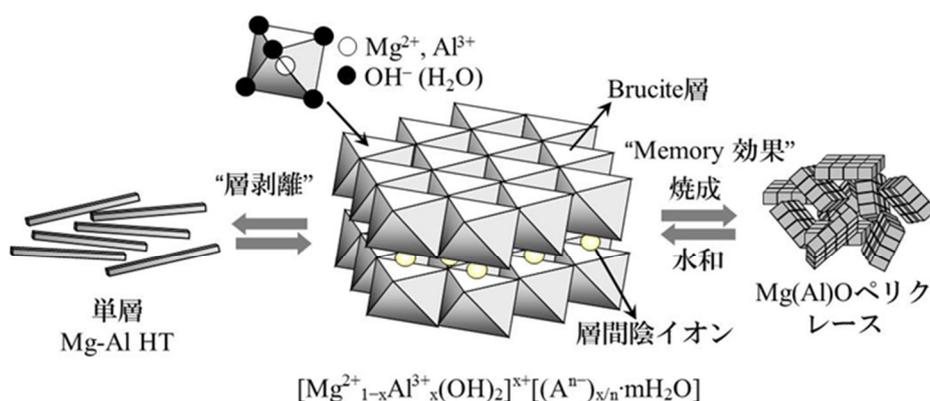


図 1. Mg-Al HTの結晶構造、“memory効果”および“層剥離”

焼成で得られるペリクレーズMg(Al)O中ではAl<sup>3+</sup>はMgO中のMg<sup>2+</sup>サイトに置換し、酸素欠陥を有する固溶体を形成する。Mg(Al)Oを水中に浸漬するか、あるいは水蒸気雰囲気下でも、再水和により元のMg-Al HT層状構造を再生するが、これは“memory効果”としてよく知られている現象である。その再生は、水中では溶解・再析出機構によると考えられるが、水蒸気雰囲気下でも進行することからトポタクティック機構の可能性も指摘されている。再水和現象を利用すると、Mg(Al)Oペリクレーズ粒子の表層に種々の金属カチオンおよび層間アニオンを取り込んだHT層状構造を再生し、触媒粒子表面を修飾・活性化し、新たな活性種を生成させ、さらに活性金属種を触媒粒子の表層にのみ担持することも出来る。また、Ni/Mg(Al)O触媒の場合に見られるように、反応中に触媒表面でシンタリング成長したNi金属粒子が酸化的水

和によりNi<sup>2+</sup>のMg(Al)O中への取り込みを経て再分散され、触媒の自己再生が起こる。この焼成体を触媒として用いる場合には、機械的強度に弱いという問題点もあり、担持などによる強度の付加が必須である。しかし、これは逆手にとって反応中の触媒の微粉化を利用して生成物中に積極的に残留させる方法も開発されている。さらに、HTを脂肪酸塩水溶液、ホルムアミド等に浸すと、異種アニオンが層間に侵入し、膨潤状態を経て層が剥離され、単層のナノシート溶液が得られる。この層剥離現象を利用すると、高濃度の活性点を有し、偽均一系の挙動を示す新規なナノシート型触媒の調製も可能となる。これらについては、詳しくは、「ハイドロタルサイトの“再水和”及び“層剥離”を利用する新規触媒の開発」と題する触媒誌の総説<sup>1)</sup>を参照されたい。

## 2. 触媒の開発

既に述べたように、種々の金属カチオンを均質に含むHT様化合物はその焼成により、金属種に応じて酸・塩基から酸化・還元に至るまで多様な触媒機能を発揮し得る。ここでは、論点を絞り、実用の域に達していると考えられるHTからの触媒開発について四つの例を以下に紹介する。

## 2.1 H<sub>2</sub>/COからのアルコール合成用触媒の開発

少し古くなるが、1980年代にIFPでCOの水素化反応による高級アルコール合成用の触媒がHTを原料として開発され、そのプロセス化が検討された<sup>2)</sup>。当時はオイル・ショックのために各国でC<sub>1</sub>化学の技術開発が行われ、F-T合成による炭化水素製造が検討されたが、IFPではCo系触媒を用いて比較的温和な条件下でH<sub>2</sub>/COからアルコールを製造するための触媒を開発した。まず、触媒はHT前駆体を焼成して調

製した。即ち、触媒成分の金属硝酸塩水溶液中にアルカリ金属炭酸塩水溶液を滴下する共沈法により結晶性前駆体を沈殿させ、これを焼成してCuO/CoO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K or Na系触媒を調製した。その触媒活性、選択性並びに寿命は金属組成及び調製条件に大きく依存する。図 2にはCuO/CoO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の金属組成と生成物選択性との関係を示す。Cu含量の大きい触媒ではメタノールが主生成物となり、Cu/Co = 4~5、Cu/Cr = 2~3の組成で活性が最高となった。微量のCoを含む触媒が最高活性を示し（収率 > 0.5 kg kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>）、選択的にメタノールが生成した。Co含量の大きい触媒ではF-T合成反応により炭化水素が得られるが、主生成物はメタンであった。中間領域、特に1 ≤ Cu/Co ≤ 3、Co/Cr ≥ 0.5の領域ではC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルコール混合物が少量のC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>炭化水素混合物と共に

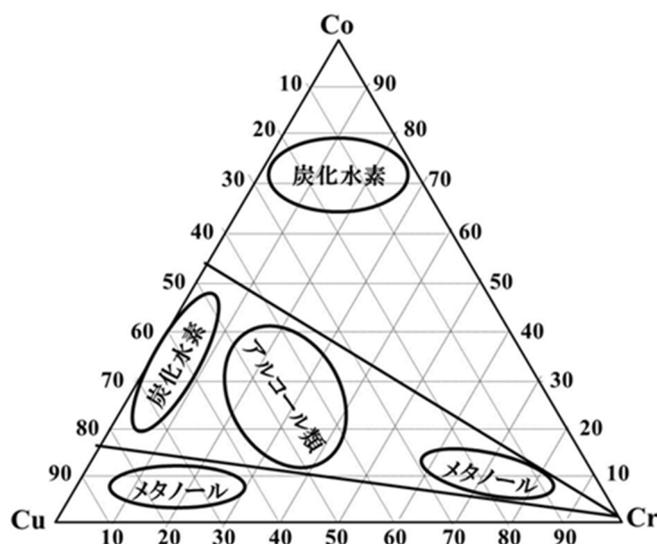


図 2. CuO/CoO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の組成と選択性

生成した。C<sub>2</sub>以上のアルコール合成活性はCo/Cu比が大きくなると向上したが、

Cr/Co比が大きくなると低下して、メタノールが選択的に生成した。KまたはNaの存

在は必須であり、これらが存在しないと、290 °C以下の温度ではメタネーションのみが進行した。CuO/CoO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の場合もほぼ同様であった。この触媒はZn-Al HTにCuとCoを加えて金属組成を最適化して共沈させ、さらにNaをドーピングして調製している。この触媒をH<sub>2</sub>還元前処理した後に、内容積10~60 cm<sup>3</sup>の高圧マイクロリアクターを用い、H<sub>2</sub>/CO = 2の混合ガスを用いて温度: 290 °C、圧力: 6 MPa、GHSV: 4,000 h<sup>-1</sup> (T.P.N.) の条件下で反応を行った結果、CO転化率: 21~24 %、アルコール生成速度: 0.13~0.15 kg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>、反応したCO中のアルコールへの選択率: 65~70 %の値が得られた。全アルコール中

の炭素数による選択率は、C<sub>1</sub>: 41 %、C<sub>2</sub>: 30 %、C<sub>3</sub>: 9 %、C<sub>4</sub>: 6 %、C<sub>5</sub>: 5 %、C<sub>6</sub>: 3 %、C<sub>6</sub><sup>+</sup>: 6 %であった。このCuO/CoO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒による40日間の連続運転の結果を図 3に示すが、含酸素化合物であるアルコールを選択的に生成するところに特徴がある。比較データとして、Obladら<sup>3)</sup>によるCuO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co: 6.4 wt%; Cu: 8.8 wt%) 触媒では、温度: 235 °C、圧力: 5.2 MPa、H<sub>2</sub>/CO = 3、GHSV: 1300 h<sup>-1</sup>の条件下で、CO転化率: 23.2 %、アルコールへの選択率は極めて小さく3.3 %、炭化水素への選択率は、C<sub>1</sub>: 46.0、C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>: 28.4およびC<sub>5</sub><sup>+</sup>: 22.3 %と、主として炭化水素が生成した。

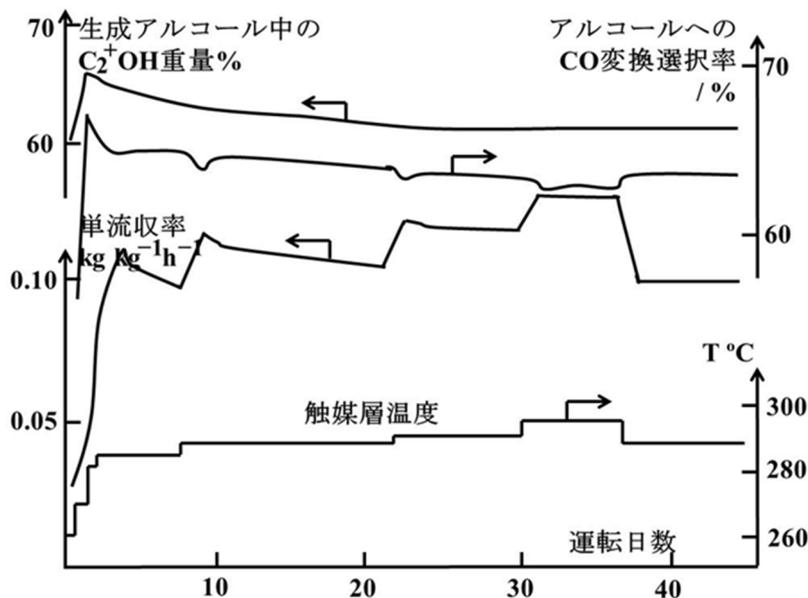


図 3. CuO/CoO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のアルコール合成活性

Cu-Co-AlおよびCu-Co-Cr系の共沈で得られる沈殿物はいずれもよい結晶性を示し、XRD測定結果ではMg-Fe系のHT様化合物pyroaurite [Mg<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O]と同形で、*a* = 0.305 nm、*b* = 2.24 nmの六方

晶系の単位格子を有する。(001)面の回折線強度が大きいことから、配向性の良い層状構造を有すること、また電子顕微鏡観察結果では金属組成はほぼ均質であることが分かる。XRD測定結果からは、焼成後は

スピネル構造をとるようであるが、その $a = 0.810 \text{ nm}$ の値からは、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ :  $a = 0.8105 \text{ nm}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoCo}_2\text{O}_4$ :  $a = 0.8084 \text{ nm}$ 、 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ :  $a = 0.8086 \text{ nm}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $a = 0.790 \text{ nm}$ と比較して、単一物質としての同定は困難である。アルカリ金属を加えて焼成した場合にも、スピネル構造が見られるが、CuがCuOとして遊離し、活性点のシンタリングが起こり易くなる。このアルカリ金属のドーピング方法としては、共沈後乾燥したものをアルカリ金属塩水溶液に含浸しても、焼成したものを含浸しても良い。いずれの場合にもCuOの析出とシンタリングは起こるが、それでも高いアルコール生成活性と耐久性とを示す。この反応は生成したメタノールのホモロゲーションではなく、COが非解離で吸着されてF-T合成反応機構で進行するようである。いずれにしても、このアルコール合成触媒の活性はその調製法および金属組成に大きく依存し、これを違えるとF-T合成反応により炭化水素が生成することに注意する必要がある。

最近の報告<sup>4)</sup>では、炭素繊維 (CFs) 上にCu/Co/Al 混合水溶液から析出させたCuCoAl-HTを水素還元して調製したCuCoAl-HTを水素還元して調製したCuCoAl-HTがCO/H<sub>2</sub>混合ガスからの高級アルコール合成に活性を有するという。CFsを混酸で前処理してCu/Co/Alの硝酸塩混合水溶液中に浸し、NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によりpHを9.5~10.0に調整して60°Cで10時間熟成することにより、CFs上にCu(Co)-Al HTが析出する。混酸処理により酸性となったCFs表面にAl(OH)<sub>3</sub>がコロイド状態で吸着され、同時に吸着されたCu<sup>2+</sup>およびCo<sup>2+</sup>が挿入されてCu(Co)-Al HTを生成する。CFs量を変化させてCu(Co)-Al HTを成長させたときのXRDパターンを図4に示す。Al(OH)<sub>3</sub>からのHTの結晶成長は溶液中よりもCFs表面上の方がはるかに早く、結果としてCFs表面にCu(Co)-Al HTがその $ab$ 面を垂直に配向して成長し、SEM観察では数多くのHTナノシートがCFs表面に垂直に立った構造が見られる。

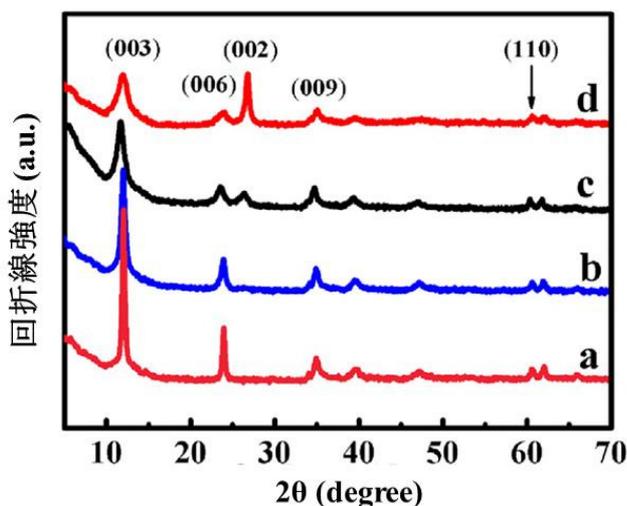


図 4. Cu(Co)-Al HT/x% CFsのXRDパターン  
x = 0 (a); 10 (b); 30 (c); 50 (d)

水素還元処理の後には、CFs上に担持された $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックス中に高分散されたCuCo合金が生成することが確認されている。この高級アルコール合成反応は大きな発熱を伴うので、CFsは熱伝導性の担体として発熱の除去に有効であるが、 $x = 30\%$ の量で十分な効果を有する。COの活性化に関しては、Cu上では非解離であるが、Co上では解離活性化される。IFPの触媒はスピネル構造の酸化物であるが、この触媒は合金型とされ、大きな相違点があり、さらに検討が必要である。しかし、いずれもHTを原料として調製されており、HTの特徴である構成金属元素が均質に分散することによりCu-Co間にシナジーが発現することが、高級アルコール合成活性の原因であると考えられる。

## 2.2 燃料電池用水蒸気改質触媒の開発

この触媒の調製とその性能については、既に「PEFC用水素製造のためのスマートなNi系改質触媒の開発—ハイドロタルサイト前駆体からの極微量貴金属ドーブNi/Mg(Al)O触媒の製造—」と題して、触媒誌<sup>5)</sup>に詳細に解説したので、ここではその要点のみを述べる。

この研究では広島県さらにはNEDOプロに参加して、燃料電池用の水素製造、さらには焦点を絞って家庭用PEFCの改質触媒の開発を目標とした。最終的には、極微量の貴金属をドーブしたNi/Mg(Al)O触媒を開発し、これが反応開始時に自己活性化され、且つ反応中にシンタリングして成長したNi金属粒子が再分散され活性種が自己再生することを見出した。

先ず、共沈法により調製したMg(Ni)-Al HTを焼成して得たMg(Ni,Al)O粉末を加圧成型して $\text{CH}_4$ の水蒸気改質反応に用いた。内径10 mmのステンレス製反応管を用いて、加圧成型した17.3 g ( $20 \text{ cm}^3$ )の $\text{Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$ 触媒を $\text{H}_2$ 還元前処理した後、 $800^\circ\text{C}$ 、 $0.3 \text{ MPa}$ 、 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1.6$  (体積比)、 $\text{SV} = 2,500 \text{ h}^{-1}$ で600時間の寿命試験を行った。比較のために、参照触媒として日産ズードヘミー触媒(現クラリアント触媒)のFCR ( $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )を用い、途中で活性劣化を調べるために適宜SVを $10,000 \text{ h}^{-1}$ に上げて(大きな吸熱のため必然的に反応温度は $660^\circ\text{C}$ に低下する)活性を比較検討した(図5)<sup>6)</sup>。両者の触媒のNi担持量はいずれもほぼ16 wt%である。 $\text{Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$ 触媒はFCR触媒に比べてほぼ600時間に渡って高い活性を維持しており、Ni/Mg(Al)Oのみでも後述の自己再生が起きていることが示唆される。なお、この寿命試験は三菱重工(株)広島研究所に依頼して行ったものである。この触媒は省エネルギー型の酸化的改質反応にも有効であり、十分な活性と耐久性とを示し<sup>7)</sup>、また活性金属種Niを触媒粒子表層にegg-shell型に担持することも出来る<sup>8)</sup>。PEFCを稼働させるに当たっては、触媒を前処理して活性化する必要がある。これには通常は水素還元が行われるが、Mg(Ni,Al)O (Ni: 16 wt%)上に極微量(0.1 wt%)の貴金属をドーブすると反応ガス雰囲気下での昇温処理中に速やかに触媒活性が発現した。これは、貴金属上で $\text{CH}_4$ の解離により生成したHがスピルオーバーしてMg(Ni,Al)O中の $\text{Ni}^{2+}$ を還元して、活性なNi金属微粒子を

生成する (図 6)、即ち、自己活性化が起こるためである。CH<sub>4</sub>の水蒸気改質での自己活性化に対するドーブした貴金属の効

果はPt > Rh >> Ruの序列となった<sup>9)</sup>。

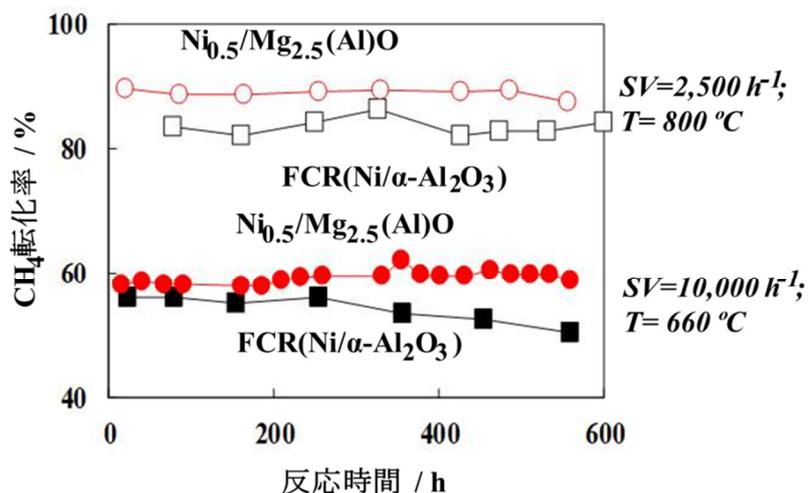


図 5. Ni<sub>0.5</sub>/Mg<sub>2.5</sub>(Al)O 触媒のCH<sub>4</sub>水蒸気改質活性

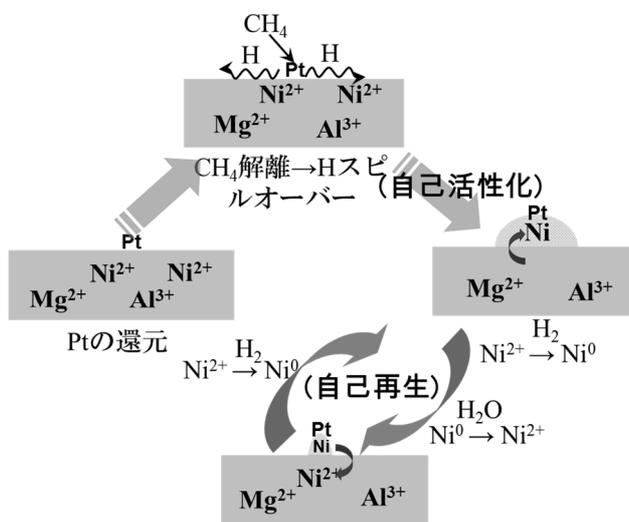


図 6. Pt-Ni/Mg(Al)O触媒の自己活性化および自己再生

還元活性化されたNi/Mg(Al)O触媒では、表面に粒子径~5 nmのNi金属微粒子を生成し、反応中もさほどシンタリングすることなく、安定な改質活性を示す (図 5)。それでも水蒸気改質を長時間継続すると、Ni金属粒子の酸化あるいはシンタリングに

よる劣化が徐々に進行するが、これも他のNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒などと比較するとかなり軽度であった。これは反応中にシンタリング成長したNi金属粒子が担体Mg(Al)Oとの界面からスチームにより酸化されてMg(Ni<sup>2+</sup>,Al)Oとして取り込まれるが、スピ

ルオーバーHによりMg(Ni<sup>2+</sup>,Al)O中のNi<sup>2+</sup>が還元されて原子状Ni<sup>0</sup>を生成し、活性なNi金属微粒子を自己再生するためである。このNi金属微粒子の自己再生は、Ni/Mg(Al)O触媒に極微量の貴金属をドーピングすることにより表面のスピルオーバーHが豊富になり著しく促進される(図6)。これらの自己活性化並びに自己再生に対する貴金属の寄与は極めて大きく、16 wt%のNiに対して極めて微量の0.1~0.5 wt%のPtのドーピングで十分に効果を有する<sup>9)</sup>。この“スマートな改質触媒”における、CH<sub>4</sub>のDSS水蒸気改質自己再生に対する貴金属

の効果はRh ≥ Pt > Ruとなり<sup>10)</sup>、その価格および自己活性化への効果を総合して貴金属としてはPtを選択することにした<sup>11)</sup>。

スチームによるNi<sup>0</sup>のMg(Al)O中への取り込みは、次のような機構で進行すると考えられる。即ち、MgOは水を吸着・解離してMg(OH)<sub>2</sub>を生成するので、担体Mg(Al)O表面にはOH基が多量に存在する。このOH基はMg(Al)O表面を拡散して、担体Mg(Al)Oとの界面でNi金属粒子を酸化すると同時に、生成したNi<sup>2+</sup>は速やかにMg(Al)O中に取り込まれてMg(Ni<sup>2+</sup>,Al)Oを生成する(図7)。

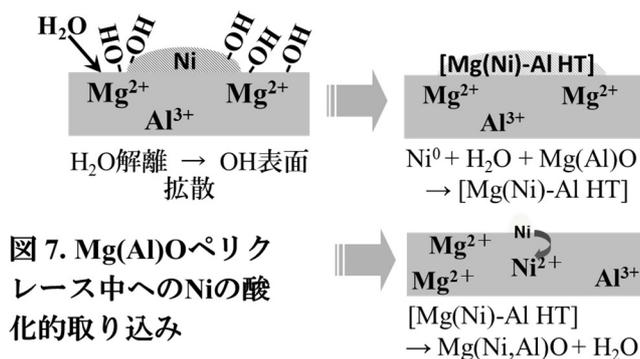


図7. Mg(Al)Oペリクレス中へのNiの酸化的取り込み

このとき表面では“memory効果”によるMg(Al)Oの再水和が関与すると考えられ、中間体として[Mg(Ni)-Al HT]が生成する可能性がある。“スマートな改質触媒”の調製においては、Mg(Ni,Al)O粒子を貴金属硝酸塩の水溶液中に含浸することにより、“memory効果”によりMg(Ni,Al)O粒子の表層が再水和されてMg(Ni)-Al HT層を生成し、吸着された貴金属とNiとが高分散状態で相互作用することが重要と考えられる。詳細なXAFS分析の結果では、貴金属はNiと合金化し、Ni金属微粒子の表層に局在していることが分かっている<sup>9-11)</sup>。

これらの自己活性化と自己再生の効果は特に家庭用PEFCのための改質器においては重要となる。即ち、家庭用PEFCでは昼間の運転-夜間の停止(Daily start-up and shut-down: DSS)を反復する必要がある。即ち、高温下での稼働の後、スチームを含む燃料混合ガスをパージしつつ降温して停止させる操作を反復する。この時、改質器中の触媒は低温でのスチームの結露などによる厳しい酸化条件下に曝されることになる。Ni/Mg(Al)Oのみでは最初のスチーム・パージでNiが酸化されて失活するが、極微量の貴金属の添加によりこの厳し

いDSS条件下でも、Niの酸化ならびにシンタリングが抑制されて高い活性が維持される<sup>11)</sup>。ゾル・ゲル法であるクエン酸法を用いてPt-Ni/Mg(Al)O触媒を調製して、その活性をHT法調製触媒と比較したが、HT法の方が優れた活性を示した<sup>12)</sup>。平成17~20年度に渡って行われた「定置用燃料電池改質系触媒の研究開発」のNEDOプロジェクトの中で、この0.1 wt% Pt-

Ni<sub>0.5</sub>Mg<sub>2.5</sub>(Al)O触媒の加圧成型体を用いてのDSS条件下での実機耐久性試験では、GHSV = 650 h<sup>-1</sup>でDSS 650回以上の耐久性を示し、初期活性も市販のFCR触媒よりも約20%高い値が得られ(図7)、定常活性についてもGHSV = 650 h<sup>-1</sup>で1,800 時間を経過してなお活性が十分に高く、活性低下速度より外挿して約1万時間の耐久性が確認されている。

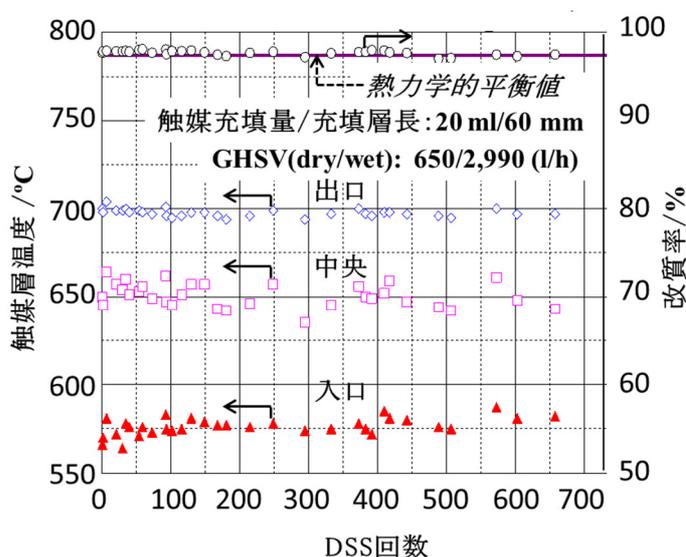


図8. 0.1wt%Pt-Ni<sub>0.5</sub>/Mg<sub>2.5</sub>(Al)O触媒による実機試験結果

なお、この実機試験は、著者のレシピに従って日揮ユニバーサル(株)研究所で試作成型した触媒を用いて、富士電機(株)千葉工場にて行ったものである。さらにその後の自己再生型Pt-Ni/Mg(Al)O水蒸気改質触媒の検討結果では、DSS 2,100回、連続使用28,000時間の耐久性が得られている<sup>13)</sup>。

この極微量貴金属ドーブNi/Mg(Al)O触媒はプロパンの改質、特に酸化改質にも有効であり、貴金属中ではRuが優れた特性を示す。また、これらの触媒の調製においては、市販のMg-Al HTを用い、その焼成体にNiおよび貴金属を“memory効果”を適

用して担持することも出来る。

### 2.3 脱水素によるオレフィン製造用触媒の開発

この反応についても、詳細は触媒誌<sup>1)</sup>を参照されたい。ここではその要点のみを述べる。

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>の低級パラフィンの脱水素によるオレフィン製造は工業的に重要な反応であるが、大きな吸熱反応であり熱力学的平衡の制約を受ける。平衡転化率を上げるには反応温度を600°C以上とし、さらに触媒再生処理を高温で効率よく行う必要が

ある。従来から用いられているCr系触媒では耐熱性に問題があり、高耐熱性の触媒として種々のPt系触媒が検討されて来た<sup>14)</sup>。Ptは単独で高いパラフィン脱水素能を有するが、クラッキング等のためにオレフィンへの選択性が低下する。改良が試みられた結果、Snの添加によりPtのシンタリング、さらにクラッキング等の副反応並びに触媒上の炭素析出が抑制された。炭素析出の抑制には塩基性担体の使用が有効であり、アルカリ金属を加えたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルなどが検討されたが、U. Olsbyeら<sup>15,16)</sup>はMg-Al HTを焼成したMg(Al)Oを担体として用い、高性能のPt-Sn/Mg(Al)O触媒を開発している。

Pt-Sn/Mg(Al)O触媒はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の脱水素反応に対して、従来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持触媒に比べて高い活性とオレフィン選択性、さらに高耐久性を示す<sup>15)</sup>。活性金属種の担持法も重要であり、HCl酸性水溶液中での含浸担持と

それに続くClの除去が触媒の活性化と長寿命化に有効であり、エタノール中の含浸担持では良い結果は得られない。水中で含浸するとMg(Al)O表面が再水和され、HT層状構造が再生してPtが高分散担持される。但し、触媒表面にClが残留するとその酸性のためにコーキングが進んで触媒が劣化する。含浸後に繰り返し水洗することによりCl濃度を5.4 wt %から0.25 wt %にまで下げることができた。脱水素反応は固定床触媒を用い、反応温度600 °Cで、スチーム-N<sub>2</sub>で希釈したC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを流しながら行い、劣化した触媒の再生には、同じく600 °Cで2~28 % (空気) のO<sub>2</sub>ガスを用いて析出炭素を燃焼除去し、次いでH<sub>2</sub>還元処理した。触媒は反応に使用する前に、H<sub>2</sub>還元-O<sub>2</sub>酸化-H<sub>2</sub>還元 (ROR) の前処理を行い、25 hの脱水素反応と再生処理とを組み合わせたサイクルを反復して触媒活性・耐久性を評価した (表 1)。

表 1. 固定床Pt,Sn/Mg(Al)O触媒によるプロパンの脱水素<sup>a)</sup>

触媒 <sup>b)</sup>	Mg/Al 比	Pt wt %	Sn wt %	Cs wt %	転化率 (%)		選択率 (%)		収率 (%)
					5 <sup>c)</sup>	25 <sup>c)</sup>	5 <sup>c)</sup>	25 <sup>c)</sup>	
Pt,Sn/Mg(Al)O-1	4.0	0.3	0.6	0	58.7	53.0	93.3	97.3	51.6
Pt,Sn/Mg(Al)O-2a	2.1	0.3	0.6	0	58.8	57.5	93.0	95.9	55.1
Pt,Sn/Mg(Al)O-2b	2.1	0.3	1.2	0	58.6	57.5	94.9	95.9	55.1
Pt,Sn/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.7	0.5	3.9	41.4	31.0	96.4	95.9	29.7

<sup>a)</sup> 反応条件:  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1\text{ bar}$ ;  $\text{GHSV} = 690\text{ h}^{-1}$  (NTP, プロパン基準); 反応原料ガス = C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (33%), H<sub>2</sub> (4.5%), N<sub>2</sub> (24%) およびスチーム (38.5%)。 <sup>b)</sup> 触媒は600 °C でH<sub>2</sub>還元-O<sub>2</sub>酸化-H<sub>2</sub>還元 (ROR) の前処理を行った。 <sup>c)</sup> 反応時間 (h)。

いずれのMg(Al)O担持触媒も $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持触媒より高い初期活性を示し、特にMg/Al = 2.1 の Pt,Sn/Mg(Al)O-2a および Pt,Sn/Mg(Al)O-2bは25 h反応後も触媒の劣化は極めて小さい。Snの添加量の効果に

ついては、0.6~1.2 wt%の範囲で明瞭な差は認められない。Mg(Al)O担体上では、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体の場合には欠かせない塩基成分Csの添加も不要であり、Pt担持量も0.3 wt%と $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上での0.7 wt%に比べて

少なくても良い。

Pt 担持量を 2.3 wt% に増加した Pt,Sn/Mg(Al)O 触媒の C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 脱水素反応について詳細な解析を行っている (表 2)<sup>16)</sup>。H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O を SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O の HCl 水溶液に溶解して PtCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 錯塩を生成させ、こ

の溶液中に Mg(Al)O 粒子を含浸して Pt-Sn を担持した後、濾過、乾燥し、800 °C で焼成して触媒を調製した。比較のために、Pt のみを担持した Pt/Mg(Al)O 触媒および Statoil 社で開発中の Pt,Sn/Mg(Al)O 触媒 (C440-139) も併せ用いた。

表 2. Pt および Pt,Sn 触媒上でのエタンの脱水素における活性化エネルギー及び生成物選択性<sup>8)</sup>

触媒 <sup>a</sup>	Pt wt%	Sn wt%	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	E <sub>A</sub> kJ mol <sup>-1</sup>	エタン転化率 9 % での選択率 <sup>b</sup>					
					C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Pt/Mg(Al)O	1.2	0	178	135 ± 5	43	55	2	0	t	t
Pt,Sn/Mg(Al)O	2.3	5.4	186	117 ± 5	80	18	1	t	0	0
Pt,Sn/Mg(Al)O <sup>c</sup>	0.5	1.2	130	116 ± 10	99	t	1	t	0	0

<sup>a</sup>Mg/Al = 4.8. <sup>b</sup>反応条件: 600 °C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar = 1:0.2:0.7:0.6:7.5, WHSV = 1.6 h<sup>-1</sup>

[Pt/Mg(Al)O および Pt,Sn/Mg(Al)O] および 18.5 h<sup>-1</sup> [Pt,Sn/Mg(Al)O<sup>c</sup>]. t = 痕跡 <sup>c</sup> Statoil 社開発触媒 C440-139.

Pt,Sn/Mg(Al)O 触媒上では Pt が完全に還元されるのに対して、Pt/Mg(Al)O 触媒上の Pt の還元は完全には進まない。CH<sub>3</sub>CN 吸着 FT-IR および CO 吸着測定の結果では、Pt/Mg(Al)O 触媒の Pt 金属粒子表面にはテラスと同時にステップ、コーナー、エッジ等の配位不飽和サイトが存在し、Pt,Sn/Mg(Al)O 触媒では、Sn がこれらの Pt 金属粒子の配位不飽和サイトを反応性の高いものから順次、吸着被覆して行く。テラスは C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 脱水素反応に選択的であるが、配位不飽和サイトは脱水素ばかりでなく、クラッキングおよびリホーミングに対しても活性を示す。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 脱水素反応の活性化エネルギー (E<sub>A</sub>) は Pt/Mg(Al)O 上よりも Pt,Sn/Mg(Al)O 上の方が低く、Sn の添加により C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 選択性が向上し、且つ耐久性も向上した。Statoil 社の C440-139 は実験室で調製した Pt,Sn/Mg(Al)O よりも優れた触媒

性能を示した。CO 吸着測定から求めた Pt 金属分散度は Pt,Sn/Mg(Al)O よりも C440-139 の方が高く、且つ担体の塩基性も強くて活性種との相互作用が大きい。C440-139 では、Pt 担持量が 0.5 wt% と小さく、比表面積も小さいにもかかわらず、還元処理後の Pt 金属表面積は大きくなり、結果として CO 生成は痕跡程度にまで減少し、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 選択率が 99 % に向上した。この Pt,Sn/Mg(Al)O 触媒によるプロパンの脱水素は Oslo 大学、Linde、BASF および Statoil との共同研究でプロセス化の検討も行われているようである<sup>15)</sup>。

## 2.4 脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルの合成

Mg-Al HT は従来、不均一系の塩基触媒としてアルドール縮合、エステル交換反応などの各種の有機合成反応に用いられ

る研究例が多い。しかし、HT構造そのままでは強度に欠けるので、一度焼成して得たMg(Al)Oを再水和してメイクスネライト(Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>·4H<sub>2</sub>O)とし、層間イオンを全てOH<sup>-</sup>に変換して塩基触媒活性を強めるなどの方法も報告されている。しかし、このOH<sup>-</sup>活性点はCO<sub>2</sub>に弱く、大気中に放置すると例えばシトラールとアセトンからのプソイドヨノン合成のためのアルドール縮合活性は一時間でほぼ半



その合成は塩基触媒の存在下で、活性水素を有する各種の脂肪酸エステルとエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドとを反応させ、エステル結合中にエポキシドを付加重合させることにより行われる。脂肪酸エステルの原料としての脂肪酸およびアルコールは種々のものが用いられるが、近年は天然油脂などを原料とするものが多い。エポキシドの開環重合の度合いによって製品の品質が変わるので、酸あるいは塩基触媒による重合度の制御が重要である。従来は、塩基触媒としては、例えばナトリウムフェノキシドなどの均一系触媒が用いられたが、反応後の触媒の分離などの後処理を考慮して、不均一系の触媒の使用が検討されるようになった。Mg-Al HTの焼成体を触媒として用いる方法が特許出願され<sup>18)</sup>、エポキシドの付加重合度分布が触媒表面に酸点が存在することにより広がることを考慮して、表面酸点を非毒させるために、Mg-Al HT焼成体の表面を金属水酸化物あるいは金属アルコキシドなどにより

減するという<sup>17)</sup>。このような問題点を有する塩基触媒反応であるが、反応雰囲気下で触媒を賦活するなどの、実用化のための工夫が種々行われて来ている。例えば、非イオン性界面活性剤として大量に製造されている脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは(1)の構造を有し、R<sup>1</sup>およびR<sup>3</sup>はアルキル基またはアルケニル基、R<sup>2</sup>はアルキレン基である。

改質した触媒が開発されている<sup>19)</sup>。

例えば、実施例としては、Mg/Al = 2.5/2のMg-Al HTをN<sub>2</sub>気流下で500 °Cで1時間焼成して得た触媒1.5 gに0.15重量%のKOHメタノール溶液40 gを噴霧しながら乾燥し、100 °Cで10時間乾燥して触媒を調製した。この触媒と共に、ラウリン酸メチル440 gをオートクレーブに仕込み、次いでオートクレーブ内をN<sub>2</sub>置換した後、180 °Cに昇温し、圧力を3気圧に維持しつつ、エチレンオキシド543 gを導入し、攪拌反応させた。触媒活性（単位触媒重量当りのエチレンオキシド(EO)付加速度）は、3.1 g<sub>EO</sub>·min<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>であった。得られたラウリン酸ポリオキシエチレンメチルエーテルのエチレンオキシド付加モル分布からは、最大ピーク量は15.6 wt.%、未反応のラウリン酸メチル残存量は1.8 wt.%であった。これに対して、比較例として、未改質の触媒を用いて、同様な条件下で反応を行った場合には、触媒活性（単位触媒重量当りのエチレンオキシド(EO)付加速度）は、10.0 g<sub>EO</sub>·

$\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ であり、エチレンオキシド付加物分布からは、最大ピーク量は8.9 wt.%、未反応のラウリン酸メチル残存量は7.3 wt.%であった。このように、HT焼成体の表面をアルカリ処理することによる効果は認められるが、不均一系触媒として必須の反応後の触媒の分離あるいは再使用に関する記載は無いようである。

Mg-Al HTは、もともと天然に産する層状化合物であり、従来から制酸剤として単独に、あるいは添加剤の形で各種の医薬品に用いられている。また、生産量の多いポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、界面活性剤あるいは可塑剤などにもハロゲン捕捉剤あるいは安定剤として多量に使用されている。従って、製品中に残存しても問題の無い範囲の品質あるいは量であれば、さらには寧ろ製品の品質を向上させるようであれば、反応後に分離する必要は無くなる。これは近年、高分子合成用の重合触媒が“シングルサイト触媒”等として高性能化され、重合反応後の触媒の分離、即ち脱灰処理が不要となっていることとも関連する。また、界面活性剤の製品中には、種々のビルダーあるいは添加剤が多量に用いられている。

このような視点に立って、触媒の改良が行われ、特許が出願されており<sup>20)</sup>、反応後の触媒の分離が不要となり、且つ微量の触媒が残存することにより得られる製品の品質が向上するようであり、実用化の可能性が高いものと考えられる。

この特許によると、特に触媒種についての制限は無いが、Mg-Al HTの焼成体が好ましく、そのMg/Al比についても特に制限はないが、実施例ではMg/Al = 2.5/2のものが用いられ、表面処理についても特に制限はないが、実施例ではKOHが用いられていることから、基本的には前記の特許と同様な触媒種が適している様である。異なる点は、反応中に触媒粒子が微粉碎されるところにあり、これにより触媒粒子の比表面積も大きくなって相対的に活性が向上し、触媒使用量も少なくて良い。これにより下記のストークスの式による沈降速度Vが、生成物アルキレンオキシド付加物中での測定で、 $V < 4.6 \times 10^{-5} \text{ m h}^{-1}$ にまで低下して、微細化された触媒粒子は、保管温度下、10 cmの沈降に約3ヶ月間（90日間）以上を要するので、実質的に触媒の沈降の問題が生じなくなる。

$$V = 1/18 (\rho_p - \rho) g / \mu D_p^2$$

V = 反応後の複合金属酸化物触媒の沈降速度 ( $\text{m h}^{-1}$ )

$\rho_p$  = 反応後の複合金属酸化物触媒の比重 ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\rho$  = 得られたアルキレンオキシド付加物の比重 ( $\text{kg m}^{-3}$ )

g = 重力加速度 ( $\text{m s}^{-2}$ )

$\mu$  = 得られたアルキレンオキシド付加物の粘度 ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$D_p$  = 反応後の複合金属酸化物触媒の平均粒子径 (m)

ここでの保管温度とは、アルキレンオ

キシド付加物の融点以上80 °C以下、好ま

しくは室温以上60℃以下をいう。つまり、この発明でのアルキレンオキシド付加物中の触媒は極度に微粉化されているため、製品は経時的に安定で、保管、移送などにおいて触媒粒子の沈降を生ずることがなく、液体として取り扱うことが可能である。また、このアルキレンオキシド付加物は、複合金属酸化物触媒を含有しているために、各種界面活性剤組成物として使用する際に、抗菌性、滑沢性、残香性等の点で利点を有している。例えば、この界面活性剤組成物を洗剤として使用する場合、複合金属酸化物触媒由来の抗菌性が得られるので、洗剤中に配合する防腐剤の使用を低減できること、また被洗物である衣類の繊維の隙間にサブミクロンオーダーの微粒子が入り込むことで滑沢性が得られ、繊維のよれ等によるしわを防止でき、柔軟性の付与が可能となること、などが挙げられる。更に、複合金属酸化物触媒の結晶構造中に香料を保持できるので、洗剤に残香性効果を付与でき、衣類の洗浄時に

$$F = V_a / M_p$$

$V_a$  = 反応に供するアルキレンオキシドの供給速度(mol min<sup>-1</sup>)

$M_p$  = 反応によって得られたアルキレンオキシド付加物のモル数(mol)

更に熟成反応を行った後、冷却して抜き出し、生成物（アルキレンオキシド付加物）として脂肪酸ポリオキシエチレンラウリルエーテルを得た。ここで得られる反応粗生成物中の触媒の濃度は0.10 wt%である。この方法により得られる生成物中での触媒粒子の物性並びに沈降速度を測ったところ、触媒の真比重は3.1 g cm<sup>-3</sup>；触媒粒子

水道水中の塩素イオンを結晶構造中にトラップできるので、衣類の色あせを防止できるなどの利点がある。これらのことから、この方法で得られる界面活性剤組成物は、特に洗剤として好適であるという。

以下に、この特許の内容を実施例で示す。Mg/Al = 2.5/2のMg-Al HTを800℃で3時間焼成して、平均粒子径75 μm、比表面積270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>のMg-Al複合酸化物微粒子を調製した。次に、4L容オートクレーブ中にラウリン酸メチルを440 g (2.06 mol)、40 wt% KOH水溶液を0.23 g (KOH 1.6 mmol)、前記複合金属酸化物触媒を1.8 g、多価アルコールとしてグリセリン2.25 gを仕込み、攪拌混合しながらオートクレーブ内をN<sub>2</sub>で置換した後、昇温して100℃にて減圧下(1.33 kPa以下)で30分間脱水を行った。次いで、180℃に昇温して、反応圧力上限値を0.3 MPaとし、エチレンオキシド1,361 g (30.9 mol) を下記の導入速度式においてF = 0.045となるような速度で導入(供給)した。

径は反応前が75 μmであるのに対して、反応後は0.31 μmと微粉化しており、沈降速度は1.3 × 10<sup>-5</sup> m h<sup>-1</sup>と満足すべき値であった。また、330分の反応時間で副生する高分子量ポリエチレングリコールの量は生成物に対して0.60 wt%、生成物の粘度は30 mPa·s、比重は 1.01 g cm<sup>-3</sup>であった。

これに対して、比較例として上記実施例

中で多価アルコールであるグリセリンを全く使用しないで、他の条件は全く同じで反応を行ったところ、得られる生成物中の触媒粒子について、触媒の真比重は $3.1 \text{ g cm}^{-3}$ ；触媒粒子径は反応前の $75 \mu\text{m}$ に対して反応後の触媒粒子径は $17.9 \mu\text{m}$ と微粉化が進行せず、沈降速度は $2.5 \times 10^{-2} \text{ m h}^{-1}$ と満足すべき値は得られなかった。また、330分の反応時間で副生する高分子量ポリエチレングリコールの量は生成物に対して1.02 wt%と実施例よりも多く、且つ生成物の粘度は高く $52 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、比重は $1.03 \text{ g cm}^{-3}$ であった。

以上のことから、本反応においては、その詳細な寄与は不明であるが反応中の触媒粒子の微粉化に多価アルコール溶剤の存在が重要であることが分かる。KOHが添加されていることから、やはり活性種は微粉碎されたMg-Al酸化物担体上のOH<sup>-</sup>と考えられる。この方法によれば、固体触媒の濾過(固-液分離工程)が不要となり、生成物を液体として取り扱う際に、実質的に問題が生じない程度にまで触媒粒子の沈降速度を遅らせることができる、即ち、反応中に媒粒子を極度に(粒子径 <  $2 \mu\text{m}$ )微粉化できることが確認されている。また、グリセリン以外の多価アルコールを使用する場合には、所望の沈降速度を得るために、より多くの多価アルコールを使用することが必要である。また、このHT由来の触媒としてMg-Al系触媒を用いることにより、副生物である高分子量ポリエチレングリコールの生成をも抑制することができ、そのため、液の粘性が低くなり、扱い易いアルキレンオキシド付加物を得ることができる。

### 3. その後およびペーパー触媒について

以上が実用の域に近づいたと考えられるHTからの触媒調製例である。大学を定年退職後、特任教授として2005~2008年の4年間、NEDOプロジェクトでの改質触媒の研究2.2に従事した後に、2009~2011年の3年間、(財)国際石油交流センター(JCCP)からの依頼でサウジアラビアのダーランにあるKFUPM (King Fahd University of Petroleum & Minerals)の石油精製と石油化学研究センター(Center for Refining and Petrochemical)に招聘研究教授(Visiting Research Professor)として滞在して研究指導を行なった。1年間に1ヶ月単位で3回KFUPMを訪問し、これを3年間続けたので、通算してほぼ1年間の滞在期間であった。先方の希望もあって脱水素触媒をテーマとしたが、研究室の各種装置等からPt,Sn/Mg(Al)O触媒を用いることは断念し、より容易に触媒調製と活性評価、それに触媒のキャラクタリゼーションが比較的容易に行えるFe/Mg(Al)O系触媒を用いてエチルベンゼンの脱水素によるスチレン合成反応を検討した。その結果、Mg(Al)Oが本来有する塩基触媒能に加えて、Coを加えたFe-Co系触媒ではそのルイス酸性並びに酸化・還元触媒能により協奏的に反応が促進されることを確認し、これを含めて、研究センターが欲しがっていた論文を4報<sup>21)</sup>取り纏めて発表することが出来た。

さらに、その後も、HTからの実用性のある触媒の開発を目指して、ささやかな努力を続けているが、その中で最近注目している研究がある。

未だ検討例は多くは無いが、実用化の可

能性の高いものとして、ペーパー触媒への展開が考えられる。既に述べたように、Mg-Al HTの焼成体Mg(Al)Oペリクレースの“memory効果”による焼成-再水和の可逆的な構造変化を利用すると、触媒粒子表面の修飾・活性化、活性金属種の触媒粒子表層担持、新たな活性種の生成、また、反応中シンタリング劣化した金属活性種の再分散による触媒の自己再生を起こすことが出来る。このようなダイナミックな特性を有するMg(Al)O系触媒ではあるが、残念なことに機械的強度に欠けるという致命的な欠陥がある。これはSEM観察等でも見られるように、焼成後もHT由来の層状構造が履歴として残留することにより、剥離を起こし易くしているのであろう。例えば、2.1で述べた自己再生能を有する水素製造用のPt-Ni/Mg(Al)OをMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体上にスプレー・コートして調製した触媒を用いて実機テストを行った結果では、反応中に粒子表層からの剥離が認められた。強度ある担体を用いても、熱履歴あるいは振動などによる触媒粒子表層からの剥離を避けることは困難なようである。この剥離を避けるためには、構造体中に触媒を取り込んだモノリス型触媒の調製、例えば耐熱性のセラミック繊維などの弾力性のある無機繊維に触媒微粒子を担持して、全体として繊維のマトリックス中に活性成分を保護担持することが妥当と考えられ、これを実現し得る理想的な形の一つとしてペーパー触媒が考えられる。

T. Kitaokaら<sup>22)</sup>はCu/ZnO粉体を、Y. Shiratoriら<sup>23)</sup>はNi/Mg(Al)O粉体を原料としてペーパー触媒を調製し、それぞれメタノールの水蒸気改質およびメタンの炭酸ガ

ス改質に用いて、その優れた性能を確認している。ペーパー触媒の調製は、それぞれの原料をセラミック繊維、バインダーおよび高分子電解質（凝集剤）を加えて懸濁液とし、これをパルプ懸濁液中に注ぎ、脱水してペーパー・シートとしてプレスした後、乾燥し、さらに焼成によって有機成分を焼却除去して、触媒をセラミック繊維マトリックス中に保護・担持してモノリス化している。ここでCu/ZnO触媒は日産ズードヘミー触媒（現クラリアント触媒）のMDC-3触媒を粉砕して原料として用いているが、Alを加えたZn(Cu)-Al HTを原料として用いてもメタノールの水蒸気改質に同等あるいはそれ以上の触媒性能が得られるであろう。HTであるNi/Mg(Al)O触媒は先ず原料としてMg-Al HTを用いてMg(Al)Oを担持しておいてペーパー触媒化の後にNiを含浸担持しているが、Mg(Ni)-Al HTを原料としてもよいはずである。さらに、Mg-Al HTを原料として調製したMg(Al)O担持ペーパー触媒は、バイオディーゼル油を燃料とするSOFC（Solid oxide fuel cell）の予備水蒸気改質触媒としても優れた性能を示す<sup>24)</sup>。バイオディーゼル油のモデル化合物としてはオレイン酸メチルを用いているが、従来から改質触媒兼陽極として用いられるセルメットNiに比べてほぼ1/100のNi使用量で十分な活性が得られ、これは多孔質のセラミック繊維マトリックス中にNi金属が微粒子として高分散で担持されていることによると考えられる。Cu/ZnOペーパー触媒の全体像(a)、SEM像(b)およびSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミック繊維およびYSZ繊維とZrO<sub>2</sub>バインダーを用いてNi/Mg(Al)O触媒を担持した触媒の模式図(c)を図9に

示す<sup>22)</sup>。このとき、触媒成分がセラミック繊維上に担持される際に、バインダーが関与しているかどうかについては定かではない。このペーパー触媒は多孔質のモノリス型触媒として用いられるところに特徴がある。既に述べたように、種々のHT原料からは多様な機能を持つ触媒が調製できるので、これらをペーパー触媒としてモノリス化できれば、ファイン・ケミカルズ

からコモディティ・ケミカルズに至る各種の合成反応のみならず、環境・エネルギー問題対応の排ガス処理、廃水処理、改質反応、燃焼反応、燃料電池用等の多様な実用触媒が製造できるであろう。環境・エネルギー対応の触媒は、寧ろ今後はその需要が増大すると予想され、必要に応じて活性金属種を選択して触媒中に組み込めるHT系触媒の調製法としては有望であろう。

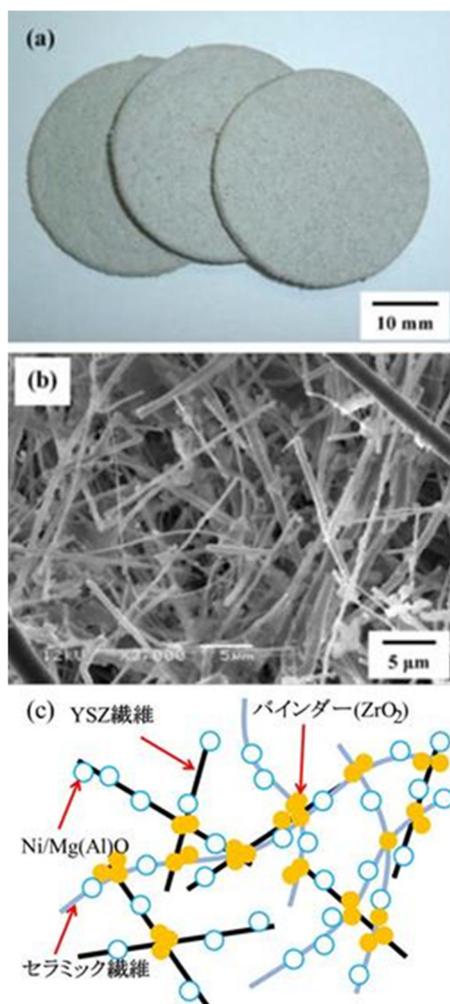


図9 ペーパー触媒の構造

#### 4. これからの課題

既に述べたように、HTからは多様な触媒の開発が可能である。欧州を中心に、米

国、さらには中国などでも系統的なHTからの触媒開発が検討されているが、わが国では未だしの感を禁じ得ない。本邦初演を

言い募るつもりは全く無いが、HTは興味ある触媒の素材でありまだまだ検討すべき余地は多い。

近年、わが国でもHTをそのまま、あるいは金属を担持した形で、液相での種々の合成反応に用いて興味ある結果が得られ、触媒は固体触媒として回収・再使用が可能とされている<sup>25)</sup>。しかし、HTは層間アニオンを含んだ層状構造のままでは剥離・粉化し易く、実用的な意味での反復使用時の十分な耐久性は期待できそうもない。実用化に近い2.1～3のいずれの場合も、全て高温での気相反応であるので当然ではあるが、焼成体が用いられている。液相反応をも含めて、少なくとも焼成して金属酸化物の形で用いるべきであろう。それでも、例えば2.2の家庭用燃料電池のための改質触媒のように、セラミックスに近い強度が要求される場合には、焼成のみでは十分な強度は得られない。また、2.1のCuO/CoO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系触媒の場合には、焼成によりスピネル構造をとっているのでその心配は無いが、2.2および2.3のMg(Al)O上に担持した触媒では焼成後の担体構造はペリクレーヌであり、水蒸気を含む雰囲気では再水和あるいはさらに層剥離などの変化を受ける可能性がある。しかし、2.4の反応中の触媒粒子の微粉化を利用する界面活性剤合成への応用は、この強度に関する弱点を逆手に取った発想であり、興味ある触媒への利用法である。目的物の用途によっては反応後、触媒を分離することなく製品中に残すことも可能であり、しかもそれが製品の品質の向上に繋がるのであればそれに越したことはない。

また、このMg(Al)Oペリクレーヌの再水和などのダイナミックな挙動を利用する触媒の調製は、従来の触媒が、謂わば“剛構造”であるのに対して、視点を逆転させた“柔構造”の触媒の調製とも言える。このダイナミックな“柔らかい”特性を有するHT系触媒を実用化するには、担持あるいは構造体化による強度の付与が必須の課題であろう。このような変化を受けても、固体触媒としての形を保つには、十分な強度を有する担体上に保持して、少なくとも成型体、理想的にはモノリス化して構造体とするのが望ましい。既に、カーボンナノチューブ、アルミナあるいはシリカ上に担持したHT系触媒の検討例も報告されている<sup>26)</sup>。さらに、3.で述べたように、製紙技術を利用して活性成分を種々のセラミック繊維上に担持してモノリス化したペーパー触媒は多様な展開が期待できる効果的な手法である。

さらに、最新の話題として注目されている層剥離した単層のHTは、剥離した溶液中からのナノシートの単離は困難であるが、剥離溶液中でシリカ等の適当な担体上に担持する可能性も指摘されている<sup>27)</sup>。層剥離させたHTナノシートを偽均一系触媒として用いる液相反応も検討され、その驚くべき性能が確認されており<sup>27)</sup>、これも今後、検討すべき課題であろう。詳細については「ハイドロタルサイトの“再水和”及び“層剥離”を利用する新規触媒の開発」と題する総説<sup>28)</sup>を参照されたい。折しも、この総説<sup>28)</sup>を上梓した最新の触媒誌(触媒 57 (2015)第6号)では、「ナノシート」の特集が生まれ、酸化グラフェン、ペロブスカイト型酸化物、酸化ルテニウム、シリコン等の各種のナノシートあ

るいは層剥離によらない「ボトムアップ」法によるナノシートの新規な合成法など、ナノシートの触媒分野への応用に関する優れた解説・総説が纏められている。これからの新規な触媒開発が期待される分野であろう。

前報並びに本報を通じて、東工試時代から広島大学に至るまでの長い研究生活において、多くの皆様のお世話になりました。それぞれ皆様のお名前を挙げてお礼を申し上げますべきですが、ここでは引用文献にお名前を掲げるのみにて失礼いたします。皆様には厚く御礼を申し上げます。

#### 引用文献

- 1) 竹平 勝臣, 触媒 **57**, 387 (2015).
- 2) P. Coutry, D. Durand, E. Freund, A. Sugeer, *J. Mol. Catal.*, **17**, 241 (1982).
- 3) C.-H. Yang, M. K. Zaman Khan, F. E. Massoth, A.G. Oblad, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints*, **22**, 1 (1971).
- 4) L. Wang, A. Cao, G. Liu, L. Zhang, Y. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **360**, 77 (2016).
- 5) 竹平 勝臣, 触媒 **55**, 388 (2013).
- 6) K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3801 (2003).
- 7) K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka, K. Takaki, *J. Catal.*, **221**, 43 (2004).
- 8) K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda, K. Takaki, *J. Catal.* **231**, 92 (2005).
- 9) D. Li, I. Atake, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *J. Catal.* **250**, 299 (2007).
- 10) T. Miyata, D. Li, M. Shiraga, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General*, **310**, 97 (2006); D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General*, **332**, 98 (2007).
- 11) D. Li, K. Nishida, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General*, **350**, 225 (2008).
- 12) Y. Zhan, D. Li, K. Nishida, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General*, 356, 231 (2009).
- 13) 定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発 平成17~21年度成果報告書 平成22年3月 NEDO
- 14) Y. Wang, B. Shi, R.D. Guthrie, B.H. Davis, *J. Catal.*, **170**, 89 (1997); F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.*, **178**, 478 (1998).
- 15) D. Akporiaye, S.F. Jensen, U. Olsbye, F. Rohr, E. Rytter, M. Rønnekleiv, A.I. Spjelkavik, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4741 (2001).
- 16) A. Virnovskaia, S. Morandi, E. Rytter, G. Ghiotti, U. Olsbye, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14732 (2007).
- 17) S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. Perez-Ramirez, X. Rodriguez, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. A: General*, **281**, 191 (2005).
- 18) 特開昭56-36431、特開平4-505449.
- 19) ライオン株式会社、特開平8-169861.
- 20) ライオン株式会社、国際公開番号 WO2007/113985.
- 21) R.J. Balasamy, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A: General* **390**, 225 (2010); L.A. Atanda, R.J. Balasamy, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A: General* **396**, 107 (2011); R.J. Balasamy, B.B. Tope, A.

- Khurshia, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A: General* **398**, 113 (2011); B.B. Tope, R.J. Balasamy, A. Khurshid, L.A. Atanda, H. Yahiro, T. Shishido, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A: General*, **407**, 118 (2011).
- 22) S. Fukahori, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *Appl. Catal. A: General*, **300**, 155 (2006); S. Fukahori, H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki, H. Wariishi, *Appl. Catal. A: General*, **310**, 138 (2006).
- 23) Y. Shiratori, M. Sakamoto, T. Uchida, H. Le, T. Quang-Tuyen, K. Sasaki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 10807 (2015); 白鳥祐介, 触媒 **57**, 143 (2015).
- 24) T. Quang-Tuyen, T. Kaida, M. Sakamoto, K. Sasaki, Y. Shiratori, *J. Power Sources* **283**, 320 (2015).
- 25) S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.*, **15**, 2026 (2013) and references cited therein.
- 26) F. Winter, V. Koot, A. Jos van Dillen, J. W. Geus, K.P. de Jong, *J. Catal.*, **236**, 91 (2005); F. Winter, M. Wolters, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, *Appl. Catal. A: General*, **307**, 231 (2006); M.G. Alvarez, M. Plíšková, A.M. Segarra, F. Medina, F. Figueras, *Appl. Catal. B: Environmental*, **113–114**, 212 (2012).
- 27) S. Liu, X. Jiang, G. Zhuo, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **290**, 72 (2008).