

# カルシウムイミドの空孔サイトを利用したアルカン脱水素

(大阪大工) ○窪田 励士・宮崎 雅義・古川 森也

## 1. 研究背景と概要

低級アルカンから脱水素により製造されるオレフィン類は、プラスチックをはじめとする化成品製造における重要な基幹原料である。現在、この脱水素には Pt 等の貴金属触媒を用いた高温プロセスが広く利用されている。しかし、触媒の高いコストや炭素析出による失活が大きな課題となっており、C-C 結合を切らずに C-H 結合を選択的に活性化できる安価な非貴金属触媒の開発が強く求められている。これに対し本研究では、固体超塩基によるプロトン引き抜きとそれに基づく新奇な触媒的アルカン脱水素の実現を目指した。我々の研究グループでは、金属酸化物や酸窒化物の骨格内にアニオン空孔を導入すると、隣接するアニオンが強力な塩基点として作用することを見出している<sup>1)</sup>。この知見に基づき本研究では、酸化カルシウム (CaO) と同様の結晶構造を持つ安価なカルシウムイミド (CaNH) を用い、その表面に空孔サイトを導入した触媒を用いることでアルカン脱水素が進行することを見出した。

## 2. 実験結果と考察

エタン脱水素により触媒性能を評価した結果、550 °C Ar 処理によりアニオン空孔を導入した CaNH は、400 °C から活性を示し、全温度域において Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の半分程度の転化率を達成した (図 1 (a))。比較対象の CaO や Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> がほとんど活性を示さなかったことから、イミドイオンが本反応に有効に作用していることが示唆された。本反応の推定メカニズムを図 2 に示す。高温 Ar 処理によって CaNH の表面にアニオン空孔 (V<sub>N</sub>) が形成されると、隣接するイミドイオンへ電子が供与され局所的に電子密度が上昇する。この電子密度の高いイミドイオンが強力な塩基点として機能し、エタンからプロトンを引き抜くことで反応が進行する。未処理の CaNH を用いた場合でも 460 °C 付近から反応が進行したことから、反応条件下においても配位不飽和な空孔サイトが自発的に生成し、触媒活性を発現していることが示唆される。本研究により、CaNH の脱水素触媒能は表面アニオン空孔の密度に依存していることが示唆された。これらの成果は、超塩基によるアルカン脱水素を可能にする革新的な触媒設計指針を提示するものである。

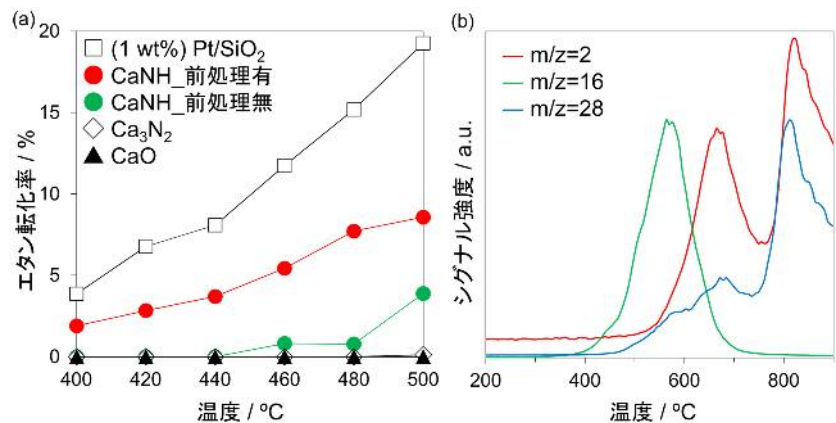


図 1 (a) Pt/SiO<sub>2</sub>, CaNH (前処理有 / 無), CaO, および Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 触媒におけるエタン転化率の温度依存性 . (b) CaNH の He-TPSR プロファイル.

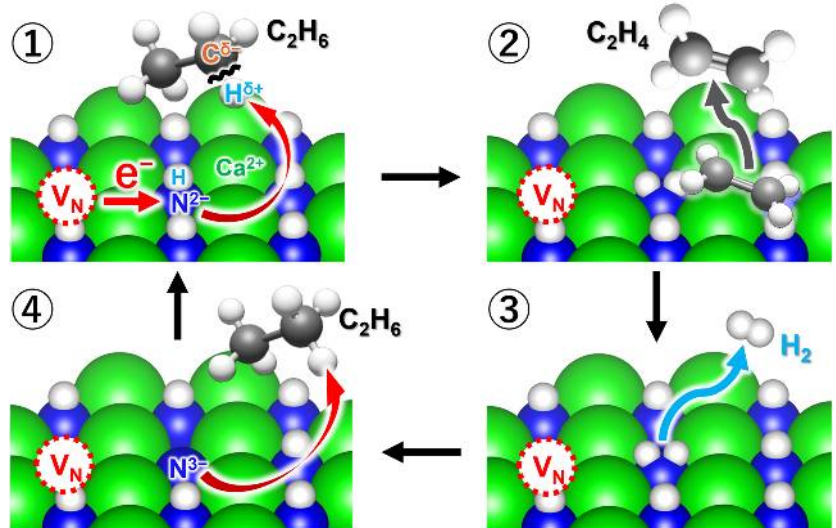


図 2 空孔サイトを利用した CaNH によるエタン脱水素の推定反応メカニズム.

本内容は 5 月 25 日 (月) から開催される石油学会第 68 回年会で発表される。

1) M. Miyazaki et al. *J. Am. Chem.* **2023**, 145, 25976-25982.