

Hideo HOSONO

*Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, JAPAN*

1. Background

Electrides are compounds in which electrons serve as anions. The concept of electride was first reported by James Dye of Michigan State University in 1983 along with a concrete example [1]. His motivation to synthesize electride was a desire for crystallization of solvated electron, i.e., he was fascinated by a clear blue color occurred when metal sodium was dissolved in liquid ammonia. He succeeded in synthesizing it by dissolving alkali metals into solution of crown ether which forms a stable complex by clathrating Na^+ . Anionic electrons occupied the interstitial positions among the resulting large sized crown ether complexes. Although this organic electride had attracted attention as an exotic material, the physical properties remained almost unknown due primarily to their extreme instability against temperature, water and oxygen. It was thus a long standing issue to realize RT stable electride since its discovery.

In 2003 we obtained first RT stable electride [2] by using an inorganic compound $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) with the crystal structure composed of 3-dimensionally connected sub-nanometer-sized cages. The unit cell with 2 chemical formula is composed of 12 cages and each cage has a positive charge of $1/3$ and 2 oxygen ions are incorporated as the counter anions to keep electroneutrality, i.e., the chemistry of the unit cell is described by $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{O}^{2-})_2$. Zeolite has a similar crystal structure but the striking difference is the charge of a cage. We focused this unique crystal structure and tried to replace the O^{2-} ions accommodating as the anions with electrons. It was my expectation if electrons may be doped into these cages, novel electronic function would come out because electron can pass through the thin cage wall of by tunneling [3]. Our attempt to replace the O^{2-} by electron was successful and the resulting material with a composition of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e})_4$ may be regarded as an electride. This material abbreviated as C12A7:e- became the first RT stable electride material. C12A7:e- shows metallic conductivity with $\sim 1,500 \text{Scm}^{-1}$ at 300K and bulk superconductivity at $\sim 0.4 \text{K}$ [4]. A unique physical property is a low work function (2.4eV) comparable to metal potassium but chemically inert.

2. Recent advances in Electride materials

A considerable progress is seen in C12A7:e- in the

last several years. First is the elucidation of the surface structure by STM observation. The surface of C12A7:e- single crystal prepared by mechanical rupture in UHV is insulating but the metallic conducting surface like the bulk was obtained by reheating at an appropriate temperature. STM observation revealed the reconstructed surface is close to that created by truncating the bulk structure so as to reserve the cages [5]. This finding was quite important for contriving applications. Another progress is the realization of molten and glassy C12A7:e-. When C12A7:e- is melted at $>1500 \text{K}$ in oxygen-free atmosphere, it was found that the resulting melt exhibits metallic conductivity. A glass obtained by rapidly quenching such a melt contains electron concentration that is similar to that in C12A7:e- crystal. These results indicate that molten and glassy C12A7:e- were realized [6]. It was a surprise that solvated electrons survive stably even in high temperatures of $>1500 \text{K}$ like a magma.

Another advance is the material extension of electride. C12A7:e may be regarded as zero-dimensional electride like organic electrides. So, we explored 2-dimensional electride in which anionic electrons are sitting in-between cationic slab layers and identified Ca_2N as just the material [7]. The electron concentrations evaluated by Hall effect $1.3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, which agrees well with that of the postulated formula $[\text{Ca}_2\text{N}]^+(\text{e})^-$. Band structure calculations support Ca_2N corresponds to 2D-electride. Since the electronic transport properties elucidated are similar to those of 2 dimensional electron gas (2DEG) formed at the hetero-interfaces between different semiconductors, Ca_2N may be regarded as the bulk crystal of 2DEG. Recently, we did high throughput exploration of candidate materials for 2D-electride by employing *ab initio* calculations and material database screening, and extracted plausible several candidates [8]. Experimental approach is also going on these materials.

3. Applications

So far application of C12A7:e was focused on electronic devices such as electron emitting source and electron injection layer in organic light emitting diodes to utilize the low workfunction properties. We have examined the application to chemical

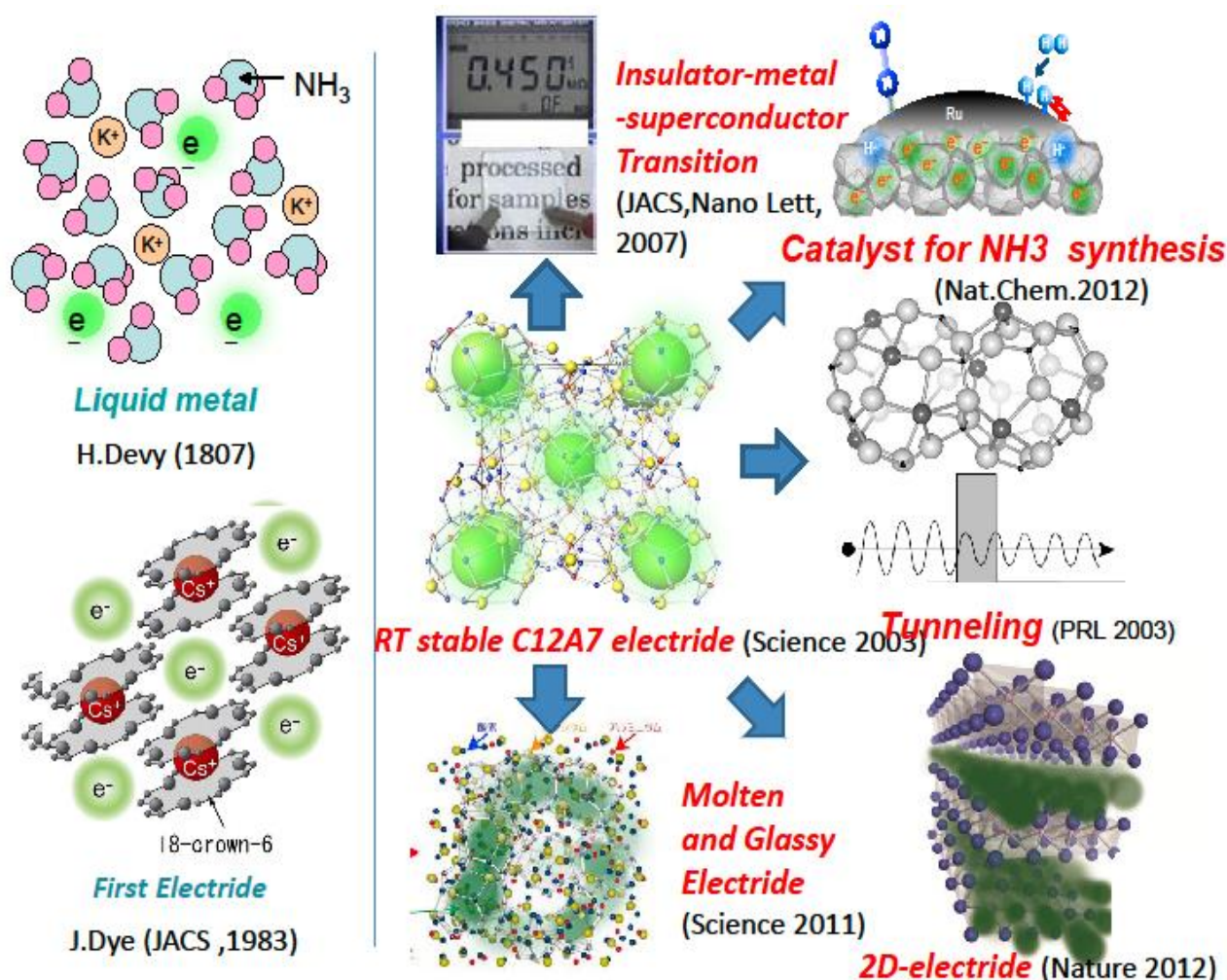


Fig.1. Progress in Electride Materials and Applications

reactions since the elucidation of the surface structure. Promising results were obtained for catalysts for NH₃ synthesis [9]/decomposition [10] and CO₂ decomposition near RT [11]. Ammonia synthesis under an ambient pressure and low temperatures is of importance for increasing demand of onsite synthesis of NH₃. We found Ru-load C12A7:e- exhibits excellent catalytic activity; TOF is an order of magnitude higher and the activation energy is ~half compared with the catalysts reported to date. In addition, hydrogen poisoning, which is a common and serious drawback of Ru-catalysts, was not observed for H₂ partial pressure up to 10 atm. It also became evident Ru-loaded C12A7:e- works as an excellent catalyst for ammonia decomposition at 450C.

5. References

- [1] (Rev)J.Dye, *Acc.Chem.Res.***43**,1564(2009).
- [2] S Matsuishi et al. *Science* **301**, 626(2003),
- [3] P.Sushko,et al. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 126401, (2003).
- [4] M.Miyakawa et al. *J.Am.Chem.Soc.* **129**, 7270 (2007)
- [5] Y.Toda et al. *ACS NANO*, **5**, 1907 (2011)
- [6] S.Kim et al. *Science*, **333**, 71 (2011).
- [7] L.Lee et al. *Nature* **494**, 336(2013).
- [8] T.Inoshita et al. *Phys. Rev. X*, **4**, 031023 (2014).
- [9] M.Kitano et al. *Nat. Chem.*, **4**, 934(2012).
- [10] F.Hayashi et al. *Chem. Sci.*, **4**, 3124 (2013).
- [11]Y.Toda et al. *Nat. Commun.*, **4**, 2378 (2013).

Acknowledgement

This study was supported by JST ACCEL Program.

特別講演2

旭化成におけるゼオライト触媒プロセス開発

(旭化成ケミカルズ) ○角田 隆

1. はじめに

旭化成ケミカルズ(株)は、グリーン・サステイナブル・ケミストリーを基本コンセプトとして触媒プロセス開発に取り組んでおり、これまでにゼオライト触媒を用いる以下の新規プロセスを開発し、商業化してきた。^{1),2),3)}

- ・シクロヘキセンの液相水和によるシクロヘキサノール製造プロセス
- ・C4/C5 炭化水素の脱水素環化による BTX 製造プロセス
- ・C4-C8 オレフィンのインターコンバージョンによるプロピレン製造プロセス

シェールガス革命の進展により石油化学を取り巻く環境は大変革に直面している。我々はこの変化に対応する技術として、エタンを出発原料としてプロピレン等のオレフィンを製造するゼオライト触媒プロセス(E-FLEX)⁴⁾の開発に取り組んできた。本稿では、E-FLEX の概要について紹介するが、発表においては当社がこれまで開発商業化してきたゼオライト触媒プロセスについても紹介する予定である。

2. E-FLEX

(1) プロセスの概要

E-FLEX はエタンを出発原料としてナフサクラッカーと類似の製品を得るプロセスであり、反応器システムは図 1 に示す通り、エタンクラッカーと触媒連続再生式流動床反応器から構成される。

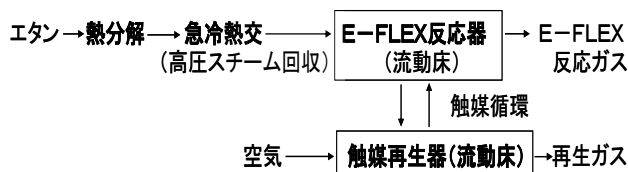


図 1. E-FLEX 反応システム概念図

エタン分解ガスは急冷熱交で熱回収された後、直接ゼオライト系触媒が充填された流動床反応器に供給され、エタン分解ガス中のエチレンをプロピレン等のオレフィンに転化する。反応に伴い、触媒にはコークが付着し活性が低下するので、反応器内の触媒の一部を連続的に抜出して流動床再生器で空気によってコークを燃焼除去した後、再び反応器に戻す。再生条件を制御することによって流動床反応器内の触媒のコークレベルをコントロールできるので、容易に触媒活性を所望のレベルに制御できる。この結果、プロダクトのイールドパターンを広範囲に変更することが可能である。

反応は図 2 に示す通り、エチレンの 2 量化によってブテンが生成し、次いでブテンの 2 量化、分解によって C2~C8 オレフィンの混合物が得られる。ゼオライト触媒

上ではこれらの反応は非常に速く、かつ可逆反応であるため、ほぼ平衡組成に近い生成物が得られる。

副反応は C6 以上のオレフィンの脱水素環化による芳香族生成である。芳香族の生成に伴い水素が生成するとオレフィンが水素化されパラフィンが副生するので、芳香族副生の制御が重要である。

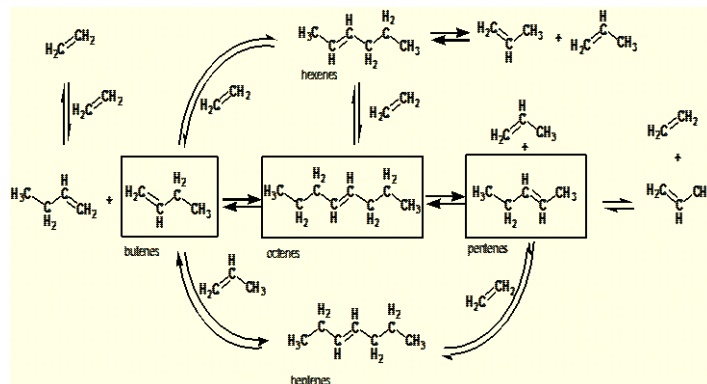


図 2. E-FLEX の反応パス

エタン分解ガスを原料とする場合、反応は発熱になるので、急冷熱交で熱回収した後のエタン分解ガスを E-FLEX 流動床反応器にそのままフィードすることによって所望の反応温度にすることができ、省エネプロセスを構築できる。

(2) 触媒

E-FLEX の触媒は ZSM-5 ゼオライトを活性成分とする平均粒径 $50\mu\text{m}$ の流動床触媒である。E-FLEX においては、原料としてエタン分解ガスをそのまま利用するため、反応器には高濃度のスチームが存在する。ゼオライトは一般的に高温スチームによってゼオライト結晶内の Al-O 結合が加水分解され、所謂脱アルミニウムが起これ失活することが知られており、E-FLEX 触媒には高い水熱安定性が求められる。また、流動床触媒としての物性（流動性、耐摩耗性）も必須である。我々は独自の触媒調製法⁵⁾を見出すことによってこれらの課題を解決し、高い水熱安定性と高反応選択性を兼ね備え、かつ流動性に優れた触媒を開発した。

(3) 実績

弊社水島製造所のエチレンプラント内に原料エタンベースで 1,000t/y の小型実証化設備を建設し、2010 年より実証運転を行ってきた。（図 3）

エタン分解ガスに含まれるジエン、アセチレン類によるファウリングを懸念していたが、顕著なファウリングは観察されず、安定運転を達成できた。

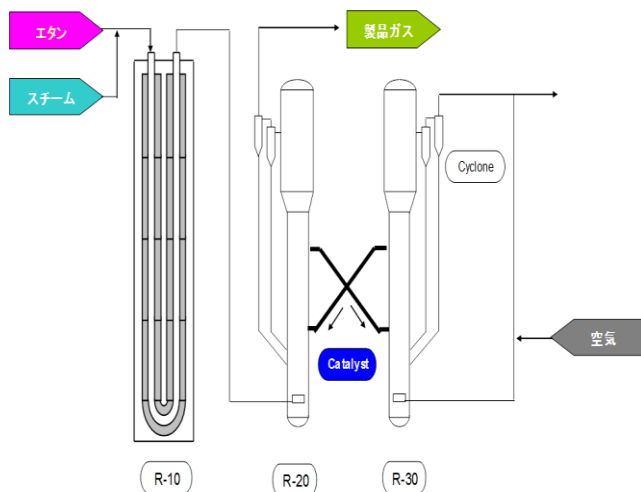


図3. E-FLEX 小型実証化設備

順次、改良触媒の評価も実施し、最新触媒では 1,500 時間の運転においても水熱劣化が全く観察されないレベルまで到達し、プロセス・触媒共に技術実証を完了した。反応成績の一例を表 1 に示す。

表. 1 E-FLEX 小型実証化設備での反応成績

装置	エチレン収率 (wt%)	プロピレン/エチレン 収率比
E-FLEX 小型実証 化設備 (原料:エタン)	32.5	0.64
(参考) ナフサ分解	30.4	0.59

(注)E-FLEX、ナフサ分解共にエタントータルリサイクルベースの収率

E-FLEX からはブタジエンが生成しないため、n-ブタンの脱水素によるブタジエン製造プロセス (BB-FLEX)⁶⁾ の開発を併行して実施した。E-FLEX と BB-FLEX を組み合わせることで、エタンを出発原料としてナフサクラッカーと同じ留分を、より高いケミカル収率(エチレン、プロピレン、ブタジエン、BTX の合計収率)で得ることができる。

BB-FLEX の特長は、Mo,Bi,Fe 複合酸化物系の高収率触媒と流動床反応器の採用にある。流動床反応器の採用によって除熱が容易になり、反応温度を適正条件にコントロールできるので、BB-FLEX はスチームの希釈なしで高いワンパス収率が得られる。ブテン-1 を原料とした場合、ワンパス転化率>99%、ブタジエン選択率>90%が可能である。

BB-FLEX はベンチ及び反応系のパイロットテストによって基本技術を確認した。

3. おわりに

ナフサクラッカーに E-FLEX を導入すると、高価なナフサからエタンへの原料転換が可能となる。E-FLEX はナフサベースのエチレンセンターの競争力向上に有効な技術と考えられる。

また、エチレン原料のライトフィード化に伴い、ブタジエンは今後供給不足が予想されており、競争力のある On Purpose 製造法の開発が期待されている。

これらの期待に応えるべく、E-FLEX, BB-FLEX の商業実証の早期実現に向けて、更に努力して行く所存である。

4. 謝辞

E-FLEX の開発は、NEDO の省エネルギー革新技术開発事業の助成を受けて実施しました。ここに記してお礼を申し上げます。

文献

- 1) “高機能ゼオライトの合成と応用”,142,シーエムシー (1995)
- 2) 赤石 正,ペトロテック,**19** (8),651(1996)
- 3) 角田 隆,ペトロテック,**31**(5),359(2008)
- 4) WO2010/032609
- 5) 特許 5355910 号,WO2010/016338,WO2012/070605
- 6) 特許 5371692 号

角田 隆 (つのだ たかし)

旭化成ケミカルズ株式会社モノマー・触媒研究所
連絡先

E-mail : tsunoda.td@om.asahi-kasei.co.jp

Fax:086-458-3335