[Regular Paper]

The Properties of Pt/ZnO Catalyst for Dehydrogenation of Isobutane at Low Temperatures

Michitaka OHTA^{†1)*}, Yoshihiro IKEDA, and Akira IGARASHIDept. of Environmental Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kogakuin University,
2665-1 Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, JAPAN

(Received October 12, 2001)

The utilization of the Pt/ZnO catalyst to a hydrogen permeation type membrane reactor is expected, because the Pt/ZnO catalyst has high catalytic activity and selectivity for the low-temperature dehydrogenation of isobutane to isobutene. However, the catalytic activity of Pt/ZnO catalyst gradually deteriorates due to coke deposition in the course of reaction. The introduction of steam into the reaction system, which expected the prevention of coke deposition, brought about the decline of the catalytic performance. Then, various experiments were carried out in order to clarify this cause, and the following conclusions were obtained.

As the reason why the Pt/ZnO catalyst showed the high performance in the reducing atmosphere under the steam nonexistence, it was inferred that the free electrons, which occur by reducing the part of ZnO to Zn, is donated to Pt, and that the resulting increase of the electron density of Pt brings about the increase in the ability of pulling out hydrogen. On the other hand, it was considered that the Pt/ZnO catalyst does not show high catalytic activity, because the free electrons in ZnO does not occur in the oxidizing atmosphere under the steam existence.

Keywords

Platinum catalyst, Zinc oxide support, Dehydrogenation catalyst, Free electron, Isobutane dehydrogenation, Isobutene

1. 緒 言

イソブテンは MMA (メタクリル酸メチル) などの各種ポリマーや MTBE (メチルターシャリーブチルエーテル) などの原料として工業的に重要であるが、その主な供給源は石油の FCC やナフサの熱分解などの副生成物などであり、新たなイソブテン供給源の確保が望まれている¹⁾。新たなイソブテンの供給源としてはイソブタンの脱水素が考えられ、二、三のプロセスが既に稼動している²⁾。しかしながら、熱力学的な制約のために現行の脱水素プロセスは 600℃ 以上の高温での運転を余儀なくされており、このために触媒上へのカーボン析出が避けられない。そして、カーボン析出の回避や反応系の希釈剤および熱の供給源として大量のスチームが添加されているが、カーボン析出を完全には抑制できず、反応-再生の頻繁なリサイクル運転とそれを行うための装置の複雑化を招いている。このように、現行のプロセスではエネルギー的にも技術的にも大きな課題を残しており、革新的なプロセスの構築が望まれている。

このような課題を解決する試みの一つとしてメンブレンリアクターシステムがあげられる。メンブレンリアクターは、生成

物の一つである水素を反応系から除去することによって熱力学的制約を回避して、低温で高転化率を得ようとするものである。メンブレンリアクターでは、反応条件が従来の単純脱水素と異なり、低温かつ反応系内の水素不足に対処する高性能な触媒が望まれている。

このような観点から、以前に我々はイソブタンの低温脱水素触媒の探索を行い、Pt/ZnO 触媒がすぐれた性能を示すことを見出している。そして、Pd-Ag 膜 (膜厚 0.15 mm) を水素分離膜とし、空気をスウィープガスとしてメンブレンリアクターである二重管型反応器にこの触媒を充てんしたときに、450℃ において平衡転化率 (18.0%) を大きく上回るイソブタン転化率 46.8%, イソブテン選択率 98.9% が得られた。しかし、Pt の出発原料である塩化白金酸に由来する塩酸が ZnO と反応して生成した ZnCl₂ が触媒や Pd-Ag 膜を被毒することや、スウィープガスに使用した空気中の酸素が Pd-Ag 膜を劣化させることなども明らかになった³⁾。その後、出発原料や調製法の検討により Pt/ZnO 触媒の活性はさらに向上したが、カーボン析出のために触媒寿命が短くなってしまった。そこで、反応系内にスチームを導入してカーボン析出を防ぐことを試みたが、予想に反して活性は低下した。本研究では、スチームによる Pt/ZnO 触媒の活性低下の原因を検討することによって、同触媒の性能発現の機構を明らかにするとともに、スチーム存在下でも失活しない触媒の開発指針を得ることを目指した^{4),5)}。

^{†1)} (Present) Fundamental Materials R & D Center, R & D Laboratories, Nippon Steel Chemical Co., Ltd., 46-80 Nakabaru Sakinohama, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-8503, JAPAN

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: ohtamc@nssc.co.jp

2. 実 験

2.1. 触媒

担体として用いた ZnO は沈殿法により得た。すなわち、硝酸亜鉛六水和物（和光純薬工業(株)製、特級）水溶液（0.34 mol/l）に炭酸ナトリウム（和光純薬工業(株)製、特級）水溶液（0.94 mol/l）を pH 8 まで滴下して沈殿物を得た。そして、ろ過、水洗を 3 回繰り返した後、100℃ で 12 h 以上乾燥させた。さらに、空気気流中（60 ml/min）、500℃ まで 1 h で昇温、同温度で 1 h 保持の焼成処理を施して担体とした。

Pt の担持には液相還元法を用いた。すなわち、担体に塩化白金酸水溶液を加え、24 h かくはんした後、大過剰の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を滴下し、液相中で還元した。その後、24 h かくはんして、水洗、デカンテーションを 3 回繰り返して、12 h 乾燥後、窒素中（60 ml/min）、500℃ で、1 h 昇温、1 h 保持の焼成処理を施した。なお、Pt の担持量は 0.5 wt% である。

2.2. 触媒性能試験

反応には SUS304 製の常圧固定床流通式反応器（内径 ϕ 8 mm）を用いた。性能試験に際しては、Pt/ZnO 触媒 0.6 ml を反応器に充てんした後、70 ml/min の H₂-Ar 混合ガス（H₂: Ar=1:6）を流し、500℃ まで 1 h 昇温、同温度で 1 h 保持した。次に、Ar（60 ml/min）に切り換えて反応管内をパージした後、所定の流量（20 ml/min、空間速度 $SV=2000\text{ h}^{-1}$ ）としておいたイソブタン（高千穂化学工業(株)製、99.5%）を流し、6 h の反応試験を行った。このとき、必要に応じてイソブタンに対して等モルのスチームも同伴させた。

生成物の分析には FID 型ガスクロマトグラフ（カラム：Unicarbon A-400, ϕ 3.0 mm×長さ 2.0 m, キャリヤガス: N₂）を用いた。

2.3. BET 比表面積の測定

反応後の触媒の BET 比表面積を流通式吸着装置（Micromeritics 社製、Flow sorb II 2300 型）を用い、BET1 点法により測定した。流通ガスは N₂ (30) と He (70) の混合ガスである。なお、前処理として、上記の混合ガス流通下で 200℃、20 min の脱ガス処理を行った。

2.4. ZnO 結晶子径の測定

X 線回折装置（理学電機(株)製、RINT2000）を用いて ZnO の結晶子径の測定を行った。結晶子径は、ZnO (102) 面に基づくピークの半値幅から Scherrer 式によって求めた。

2.5. 析出カーボン量の測定

反応後の触媒上へのカーボン析出量は空気気流中での TG-DTA 測定（(株)マックスサイエンス製、TG-DTA 2000）により求めた。

2.6. 化学吸着量の測定

吸着量測定装置（Micromeritics 社製、ASAP2010C）型を用いて、反応前後の触媒の CO および H₂ の化学吸着測定を行った。反応後の触媒の前処理として、必要に応じて析出カーボンを除去するために 350℃、30 min の O₂ 処理を行った後に、300℃、30 min の H₂ 還元を行った。その後、35℃ にて CO または H₂ の不可逆吸着量を求めた。

2.7. FI-MASS 測定

触媒上に析出した微量カーボンの存在を確認するために FI

Fig. 1 Catalytic Performance of Pt/ZnO Catalyst

(Field Ionization)-MASS の測定を行った。用いた装置は日本電子(株)製 JMS-DX300 であり、エミッター: カーボン (5 mV)、カソード電圧: 6 kV、イオン化室温度: 170℃ の測定条件で、370℃ まで 32℃/min の昇温速度で昇温しながら、掃引してスペクトルを得た。

2.8. H₂-D₂O 交換反応

反応へのスチームの関与を明らかにするために、ZnO あるいは Pt/ZnO 触媒上での H₂-D₂O 交換反応を行った。すなわち、混合ガス（H₂: 8 ml/min, D₂O: 8 ml-gas/min, Ar: 40 ml/min）を 0.45 g の触媒に 500℃ において接触させ、生成物を四重極質量分析計（(株)日電アネルバ製、AQA-100MPX）により分析した。

2.9. FT-IR による触媒中の自由電子量の観察

還元処理を施した ZnO に IR を照射すると ZnO 中に含まれる自由電子と IR の相互作用によって IR が吸収され、吸光度で表したベースラインが上昇することが知られている⁶⁾。この現象を利用して触媒中の自由電子量を定性的に観察した。すなわち、N₂, H₂, および H₂O (N₂ キャリヤ) 雰囲気中で、500℃、30 min の前処理後、N₂ 雰囲気中でのベースラインを拡散反射法で測定した（窓板: KBr, 分解能: 16 cm⁻¹, 積算回数: 1000 回）。用いた装置は(株)島津製作所製 FT-IR 8600PC である。

2.10. Pt 上へ吸着した CO の FT-IR スペクトルの観察

ZnO 担体の自由電子が Pt に及ぼす影響を検討するために、Pt 上に吸着した CO の FT-IR スペクトルを観察した。すなわち、N₂, H₂, および H₂O (N₂ キャリヤ) 雰囲気中、500℃、30 min の前処理後、常温にて CO を導入、吸着させて、拡散反射法で測定した（窓板: KBr, 分解能: 8 cm⁻¹, 積算回数: 64 回）。用いた装置は(株)島津製作所製 FT-IR 8600PC である。

3. 結果と考察

3.1. スチーム非存在下における Pt/ZnO 触媒の性能

Fig. 1 に、スチーム存在下と非存在下における Pt/ZnO 触媒の経時変化試験の結果を示した。反応系内にスチームを添加しない場合（平衡転化率: 33%）には比較的高い初期活性とすぐれた選択率を示すことがわかる。しかしながら、反応時間の経過に伴って徐々に活性は低下し、6 h の反応により初期活性の 1/3 程度までイソブタン転化率が低下した。

この原因を明らかにするために反応前後の触媒の物性を測定し、その結果を Table 1 に示した。スチームを添加しない場合、BET 比表面積と ZnO 結晶子径については反応前後で大きな変

Table 1 The Properties of Pt/ZnO Catalyst

Condition	BET surface area [m ² /g]	Crystallite size of ZnO (102) [nm]	Amount of coke [%]	CO/Pt ^{a)} [—]	CO/Pt ^{b)} [—]	H/Pt ^{b)} [—]
Before reaction ^{c)}	9.5	27.4	—	0.0462	0.056	0.045
After reaction (without steam)	9.8	28.2	0.29	0.0003	0.055	0.042
After reaction (with steam)	8.8	28.9	0.00	0.0005	0.051	0.038

a) Pretreatment: Reduction at 300°C. b) Pretreatment: Oxidation at 350°C and then reduction at 300°C. c) Sample was reduced at 500°C for 1 h.

Fig. 2 Catalytic Performance of Pt/ZnO Catalyst Regenerated by Air Treatment (500°C-1 h)

Fig. 3 Influence of Steam on Catalytic Activity of Pt/ZnO Catalyst

化は見られなかったが、TG-DTA によりカーボンの析出を確認した。また、Pt の露出面積と相関性があると考えられる CO の吸着量は、反応後に大きく低下するものの、O₂ 処理によってカーボンを燃焼させると反応前の吸着量とほぼ同様の値となることがわかった。また、O₂ 処理後の H₂ 吸着量も反応前後でほとんど変化しなかった。なお、スチーム存在下での触媒性能と触媒の物性については、次節で考察する。

ここで、スチームを添加しない場合の触媒劣化がカーボン析出によるものなのかを明らかにするために、一度反応させた触媒を空気処理 (500°C, 1 h) して、再度反応を行った。その結果、Fig. 2 に示すように活性は復活し、一回目の反応とほとんど同じ結果を示した。

以上のことから、スチームを添加しないで反応させた場合の触媒の経時劣化はカーボンの析出によるものであり、空気処理によって可逆的に再生できることがわかった。

3.2. スチーム存在下における Pt/ZnO 触媒の性能

脱水素反応の場合、触媒上へのカーボンの析出を防ぐために反応系内にスチームを添加することがしばしば行われる。そこで、本研究でも反応系内にスチームを添加した。その結果、Fig. 1 に示したように、スチームの添加によりイソブタン転化率やイソブテン選択率は大きく低下した。

また、Table 1 に示したように、反応前後の BET 比表面積や ZnO 結晶子径は反応前やスチームなしの反応後の触媒と比較してもほとんど変化していないことがわかる。さらに、Fig. 3 は反応中、一時的にスチームを導入した場合の結果であるが、スチームを導入したときに触媒性能が低下し、スチームの導入を止めると元の性能の延長線上に回復することがわかる。これらのことは、スチームを添加したときの性能の低下がシタリ

ングによる不可逆的なものではないことを示している。

また、Table 1 に示したように、スチーム非存在下で反応させた触媒では TG-DTA によりカーボンの析出が確認されたが、スチーム存在下で反応させた触媒ではカーボンは確認されなかった。しかしながら、スチーム非存在下および存在下で反応させた後に O₂ 処理をしていない触媒の CO 吸着量は、いずれもごく微量であった。このことから、スチーム存在下で反応させた触媒上 (おそらくは Pt 上) には極めて微量なカーボンが析出しており、検出感度の低い TG-DTA では検出できなかったと予想した。そこで、より高感度な FI-MASS で反応 0.5 h 後の触媒を測定したところ、重量平均分子量 295 の炭素化合物が確認された。したがって、スチームの有無にかかわらず Pt 表面の多くはカーボンに覆われており、ごく一部が活性点として働いていることを推論した。

以上の結果より、スチームによる活性低下の原因は、シタリングなどの不可逆的な要因によるものではないことが明らかになったが、スチームの存在にかかわらず O₂ 処理をしていない反応後の触媒の CO 吸着量がごく微量かつ同程度であるのに活性が大きく違う点や、スチーム存在下での選択性低下の原因についても明らかになっていない。これらの疑問点を明らかにするために、さらに検討を行った。

3.3. Pt/ZnO 触媒に対するスチームの影響

Table 2 は、500°C で ZnO あるいは Pt/ZnO 触媒に D₂O と H₂ を含むガスを接触させたときの生成物の組成である。表より気相中の水素に D が取り込まれており、H₂-D₂O 交換反応が起きていることがわかる。さらに、触媒に Pt が存在しても生成水素の組成が変わらないことから、H₂-D₂O 交換反応が主に ZnO

Table 2 H₂-D₂O Exchange Reaction over ZnO and Pt/ZnO Catalyst

Catalyst	H ₂ [%]	DH [%]	D ₂ [%]
ZnO	35.3	45.8	18.9
Pt/ZnO	34.2	46.7	19.1

Fig. 4 Reaction Mechanism of ZnO and Steam

上で起きていることが予想される。なお、回収された水中にもDHOの存在が確認された。

さて、本研究で担体として用いているZnOには次のような性質があることが知られている^{7)~9)}。(1)数百℃の高温で加熱されると酸素を放出し、余剰なZn原子すなわちZn⁺と自由電子e⁻を含むn型半導体となる。(2)465℃において水素による還元が始まる。(3)加熱雰囲気によって、還元されるZnOの量すなわち自由電子の量が増加し、結果として電気伝導度も変化する。(4)ZnOがn型半導体性を増すと、通常には白色のZnOが黄色に着色するようになる(n型半導体性が低下すると白色に戻る)。

本研究で用いているPt/ZnO触媒においても、常温では灰色の触媒が反応中(還元雰囲気の高圧状態、すなわちn型半導体性が強くなっている状態)では暗黄色に着色することが確認されており、反応中に自由電子が何らかの役割を担っていることが予想される。

以上に示したZnOにおける自由電子の挙動と、先に示したD₂Oを用いた実験を考察した結果、Fig. 4に示すモデルを提案した。すなわち、還元雰囲気にある(活性化状態の)Pt/ZnO触媒中にはZn⁺と釣り合った自由電子が存在する。そして、この自由電子がPtに供与されることによって、Ptの電子供与性が増加し、水素の引き抜き能力を促進させていると予想した。

さらに、Table 2に示したように、スチーム存在下ではH₂-D₂O交換が起きたことから、

のような反応が起きていることが予想される。したがって、Pt/ZnO触媒においてスチームが存在すると触媒が失活するのは、反応(2)によって過剰なZnが消失し、それに伴って自由電子も失われたためと考えられる。

また、スチームが存在すると選択率が低下したのは反応(2)で生じた水素が触媒上の吸着水素濃度を増加させ、水素化分解反応や異性化反応を促進したためであることが予想できる。

以上の仮説を確認するために、FT-IRを用いたいくつかの実験を行った。

Fig. 5 Influence of Pretreatment Atmosphere on Free Electron in Pt/ZnO Catalyst

Fig. 6 FT-IR Spectra of CO Adsorbed on Pt/ZnO Catalyst

3.4. Pt/ZnO 触媒中の自由電子の挙動

Fig. 5に、Pt/ZnO触媒の自由電子に対する雰囲気の影響を示した。図から、N₂処理を施した場合にも、ベースラインが上昇することから、自由電子をある程度含んでいることがわかる。これは単なる加熱によっても酸素が放出され、金属Znに由来する自由電子を生じることを示している(実際、ZnOもN₂中で加熱すると黄色くなる)⁶⁾。そして、H₂処理後にはZnOが還元されて、より多くの金属Znが生じるために、ベースラインがさらに高くなり、より多くの自由電子を含んでいることがわかる。一方、スチーム処理後にはベースラインが低下し、反応(2)によって金属Znが失われるために自由電子の発現が抑制されていることがわかる。

以上のように、Pt/ZnO触媒では雰囲気によってその電子状態が大きく変化することが明らかになったが、活性点であるPtへの自由電子の関与については不明である。そこで、COをプローブ分子としてPt上に吸着させ、FT-IR測定における吸収ピークのシフトから雰囲気を変えたときのPtの電子状態を考察した。

Fig. 6は、各前処理後にPt上へ吸着させたLiner CO種のFT-IRスペクトルである。前処理条件がN₂(500℃)、H₂(200℃)、H₂(500℃)の順に還元の程度が強くなる、すなわちZnO中に自由電子が多く含まれるに従ってピークが低周波

Fig. 7 Influence of Pretreatment Atmosphere on C-O Bond of CO Adsorbed on Pt

数側にシフトしており、Pt への自由電子の供与によって CO 結合が緩和されていることがわかる⁹⁾。それに対して、最も酸化状態が強い、すなわち ZnO 中に自由電子があまり含まれない H₂O (500℃) 処理後では高周波数側へシフトしており、CO 結合が弱くなっていないことを示している。これらのことから、ZnO に由来する自由電子が Pt にも電子的な影響を与えていることがわかった。

以上の結果をモデルに表すと Fig. 7 になる。すなわち、Fig. 7 a) に示した還元雰囲気では ZnO に由来する自由電子が Pt へ供与され、さらに CO 結合 C へ逆供与されていると考えられる。この逆供与により Pt-C は π 結合を形成し、結合は強固なものとなる¹⁰⁾。それに伴って C-O 結合は弱くなり、IR 観察された場合に吸収ピークが低周波数側へシフトする。一方、Fig. 7 b) に示した酸化雰囲気では ZnO に由来する自由電子が生じないので Pt-C 結合は弱いままであり、C-O 結合は強固なものとなる。この場合には IR の吸収ピークは高周波数側へシフトする。

さて、金属上での低級アルカンの脱水素反応は金属の d_{π} 軌道の電子がアルカンの C-H 結合の $C-H_{\sigma^*}$ 軌道に逆供与されて C-H 結合が開裂することにより進行するといわれている¹¹⁾。この反応機構を考えると、還元雰囲気において Pt/ZnO 触媒の活性が高いのは、発生した自由電子により Pt の d_{π} 軌道エネルギーが高められたためと考えられる。そして、酸化雰囲気において Pt/ZnO 触媒の活性が低下したのは、自由電子が存在しないので Pt の d_{π} 軌道エネルギーが高められなかったためと考えられる。

以上のように、担体である ZnO に由来する自由電子が Pt/ZnO 触媒の性能に極めて重大な影響を及ぼしていることが明らかになった。そして、このことから、スチーム存在下において高性能を示す触媒を得るためには、スチーム存在下でも自由電子を発生する担体の開発が必要であることが作業仮説として推測できる。

4. 結 論

Pt/ZnO 触媒はイソブタンの低温脱水素反応にすぐれた性能を示すが、カーボン析出のために触媒寿命が短いという欠点がある。そこで、反応系にスチームを添加することによって析出カーボンを除去することを試みた。その結果、スチームにはカーボン析出を抑制する効果があったものの、Pt 表面へのカー

ボンの析出は抑制できないことがわかった。さらに、反応系にスチームを添加することによって活性だけでなく選択性も低下した。この原因を探るために行った種々の実験から、以下のことが明らかとなった。

スチーム非存在下での Pt/ZnO 触媒のすぐれた性能は、担体である ZnO が部分的に還元されて生じた金属 Zn (反応条件下では Zn^+ と自由電子 e^- に解離する) に由来する自由電子が Pt に移動し、Pt の電子供与性を増加することによって、水素の引き抜きを促進するためである。

また、スチーム存在下で触媒が失活するのは、スチームによるシタリングのためではなく、酸化雰囲気になったことにより ZnO の還元が起きずに、自由電子が発生しなくなったためである。スチーム存在下での選択率の低下については、ZnO によってスチームから生じた水素が水素化分解や異性化反応を促進していると推測した。

付 記

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究「次世代化学プロセス技術開発」の一環として行われたものである。

謝 辞

FI-MASS 測定を行っていただいた千代田化工建設(株)総合研究所 岡田佳巳氏に感謝いたします。

References

- 1) Saima, M., *PETROTECH*, **15**, 972 (1992).
- 2) The Japan Petroleum Inst., Ed., "Petroleum Refining Processes," Koudansha, Tokyo (1998), p.224.
石油学会編, "石油精製プロセス," 講談社, 東京 (1998), p.224.
- 3) Igarashi, A., Ohta, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **37**, (1), 64 (1994).
- 4) Ohta, M., Ikeda, Y., Igarashi, A., 85th CATSJ Meeting Abstracts, 2000, Catal. Soc. Jpn., p.115.
- 5) Ohta, M., Ikeda, Y., Igarashi, A., 87th CATSJ Meeting Abstracts, 2001, Catal. Soc. Jpn., p.131.
- 6) Boccuzzi, F., Chiorino, A., Ghiotti, G., Pinna, F., Strukul, G., Tessari, R., *J. Catal.*, **126**, 381 (1990).
- 7) Lee, D., Translated by Hamaguchi, "Concise Inorganic Chemistry," Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo (1979), p.25.
Lee, D., 浜口訳, "基礎無機化学," 東京化学同人, 東京 (1979), p.25.
- 8) Catalysis Society of Japan, Ed., "Gensobetsu Shokubai Binran," Chijin Shokan, Tokyo (1967), p.88.
触媒学会編, "元素別触媒便覧," 地人書館, 東京 (1967), p.88.
- 9) Seiyama, T., "Kinzokusankabutsu to sonoshokubaisayou," Koudansha Scientific, Tokyo (1978), p.86.
清山哲郎, "金属酸化物とその触媒作用," 講談社サイエンスフィック, 東京 (1978), p.86.
- 10) Ozaki, A., "Shokubaikinou," Kyoritsu Shuppan, Tokyo (1986), p.26.
尾崎 幸, "触媒機能," 共立出版, 東京 (1986), p.26.
- 11) Misono, M., Saito, Y., "Shokubai Kagaku," Maruzen, Tokyo (1999), p.88.
御園生 誠, 齊藤泰和, "触媒化学," 丸善, 東京 (1999), p.88.

要 旨

イソブタンの低温脱水素のための Pt/ZnO 触媒の特性

太田 道貴^{†1)}, 池田 圭寛, 五十嵐 哲

工学院大学工学部環境化学工学科, 192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1

^{†1)} (現在) 新日鐵化学(株)総合研究所 基礎素材開発センター, 804-8503 北九州市戸畑区大字中原先の浜 46-80

Pt/ZnO 触媒はイソブタンの低温脱水素反応にすぐれた性能を示し、水素透過型メンブレンリアクターへの利用が期待できるが、反応中のカーボン析出のために触媒活性は徐々に低下する。そこで、カーボン析出を防ぐために反応系にスチームを添加したが、かえって触媒性能の低下をもたらした。この原因を明らかにするために種々の実験を行い、以下の結論を得た。

Pt/ZnO 触媒がスチーム非存在下の還元雰囲気で高い性能を

示す理由として、ZnO の一部が Zn へ還元されて生じる自由電子が Pt に供与され、その結果として Pt の電子密度の増加が水素の引き抜き能力の増加をもたらしたことを推論した。一方、スチームが存在する酸化雰囲気においては ZnO 中に自由電子は生じないので、Pt/ZnO 触媒は高い活性を示さないことが考えられる。

.....