

有機ケイ素機能性化学品製造
プロセス技術開発
2021年度 最終成果報告会

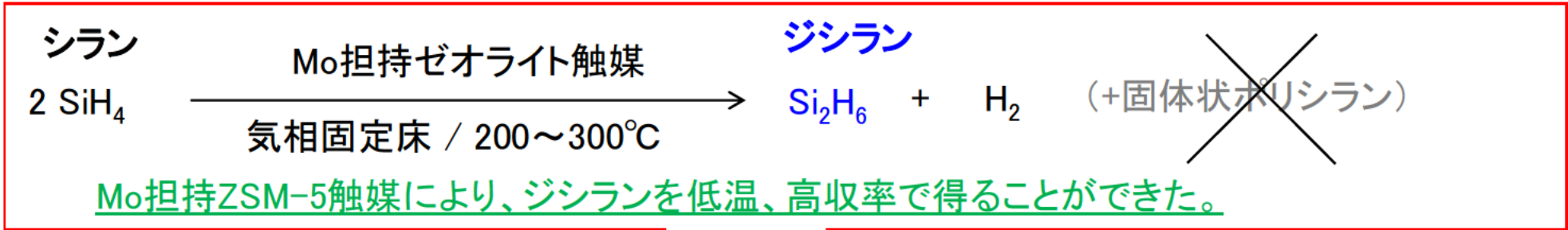
ジシラン製造触媒の開発

(国研)産業技術総合研究所
兼務 昭和電工株式会社
石原吉満

2022.02.25

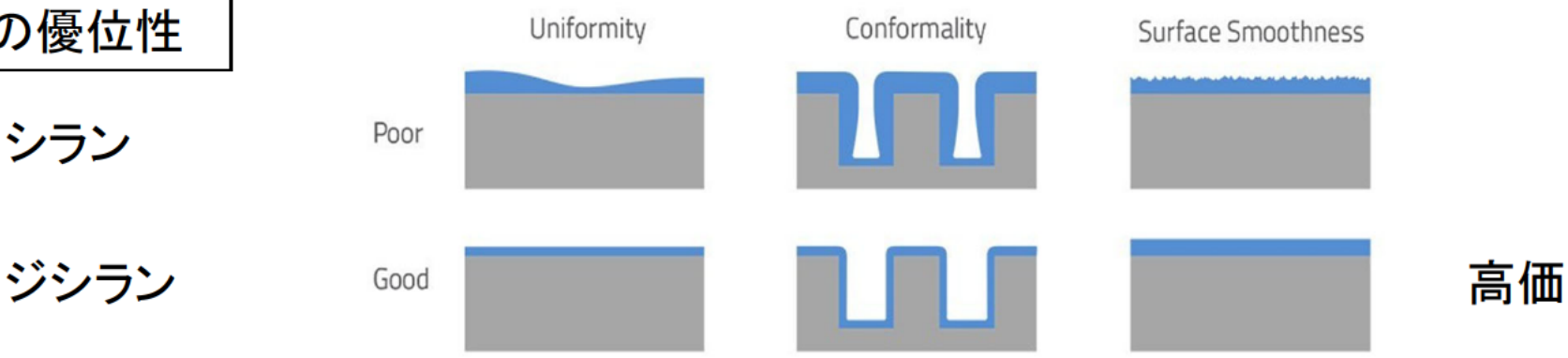
目次

- 本発表の概略説明、触媒の一次スクリーニング
- 触媒寿命試験、ジシランおよびトリシラン収率 最適化検討
- 実証試験に向けた予備検討、評価
- 想定実証条件での触媒寿命改善検討①(反応条件の検討:水素添加)
- 想定実証条件での触媒寿命改善検討②(触媒改良)



意義

ジシランの優位性



従来技術との比較

表 ジシラン製造方法の比較 (シラン原料)

	熱重合方法①	熱重合方法②	本発表
触媒	なし	なし	あり
反応温度 (°C)	380~420	420~480	200~300
ジシラン収率(%)	2~4	4~8	8~20
ポリシラン生成	なし	あり	なし (気相側)

フィルタ不要

注) MgSi法によってもジシランは製造されている。

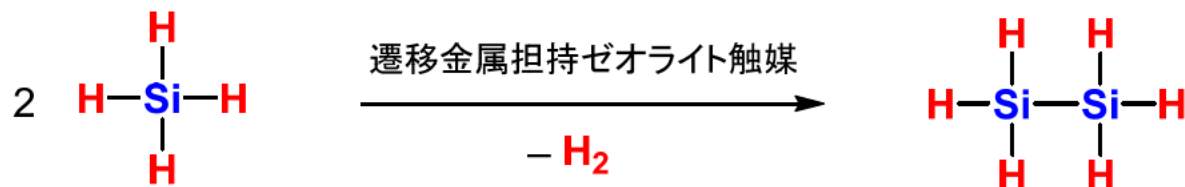


図 シランの脱水素カップリングによるジシランの合成

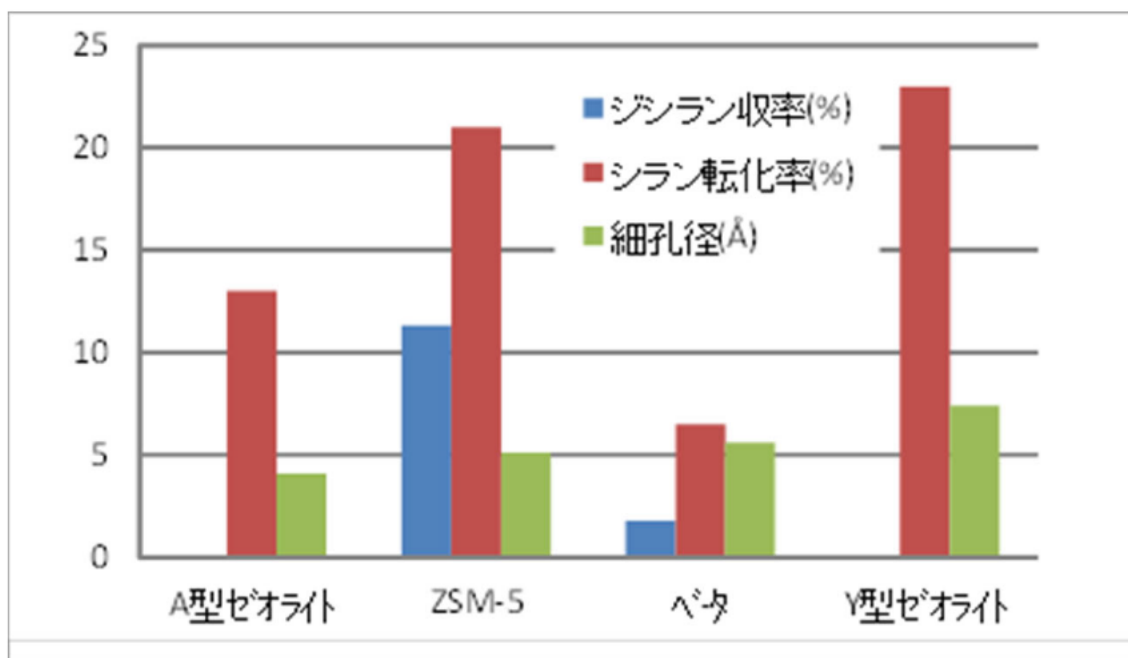


図 白金担持ゼオライト触媒におけるゼオライトの種類とシラン転化率、ジシラン収率、細孔径の関係(Pt1%担持)

ZSM-5が最も優れていた。

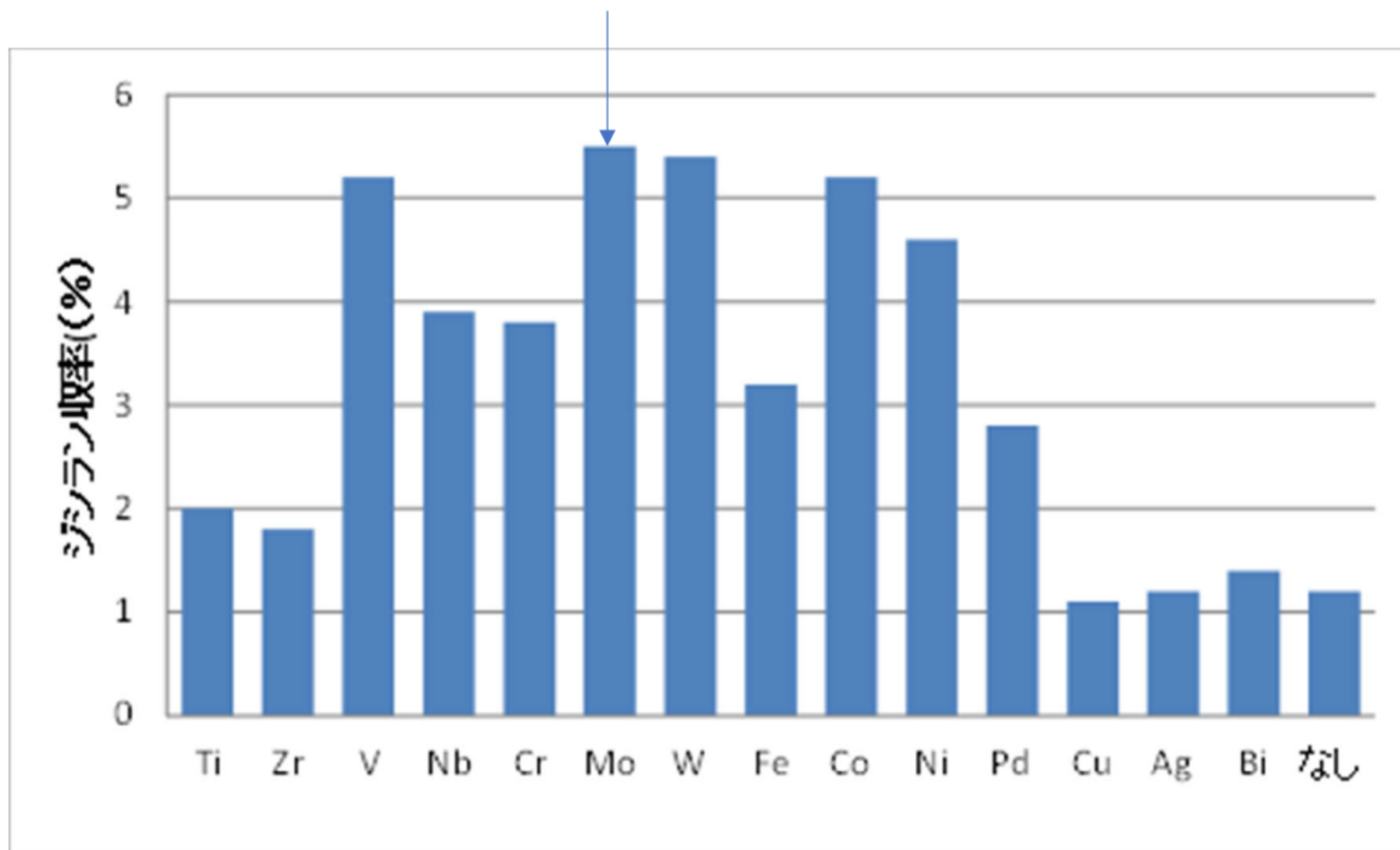


図 担持金属種とジシラン収率の関係
(金属担持量1%、反応温度200°C、ガス組成:シラン8%、水素10%)

金属種としては、V、Mo、W、Co、Niが優れていた。
本研究ではMo担持ZSM-5触媒に絞って検討した。

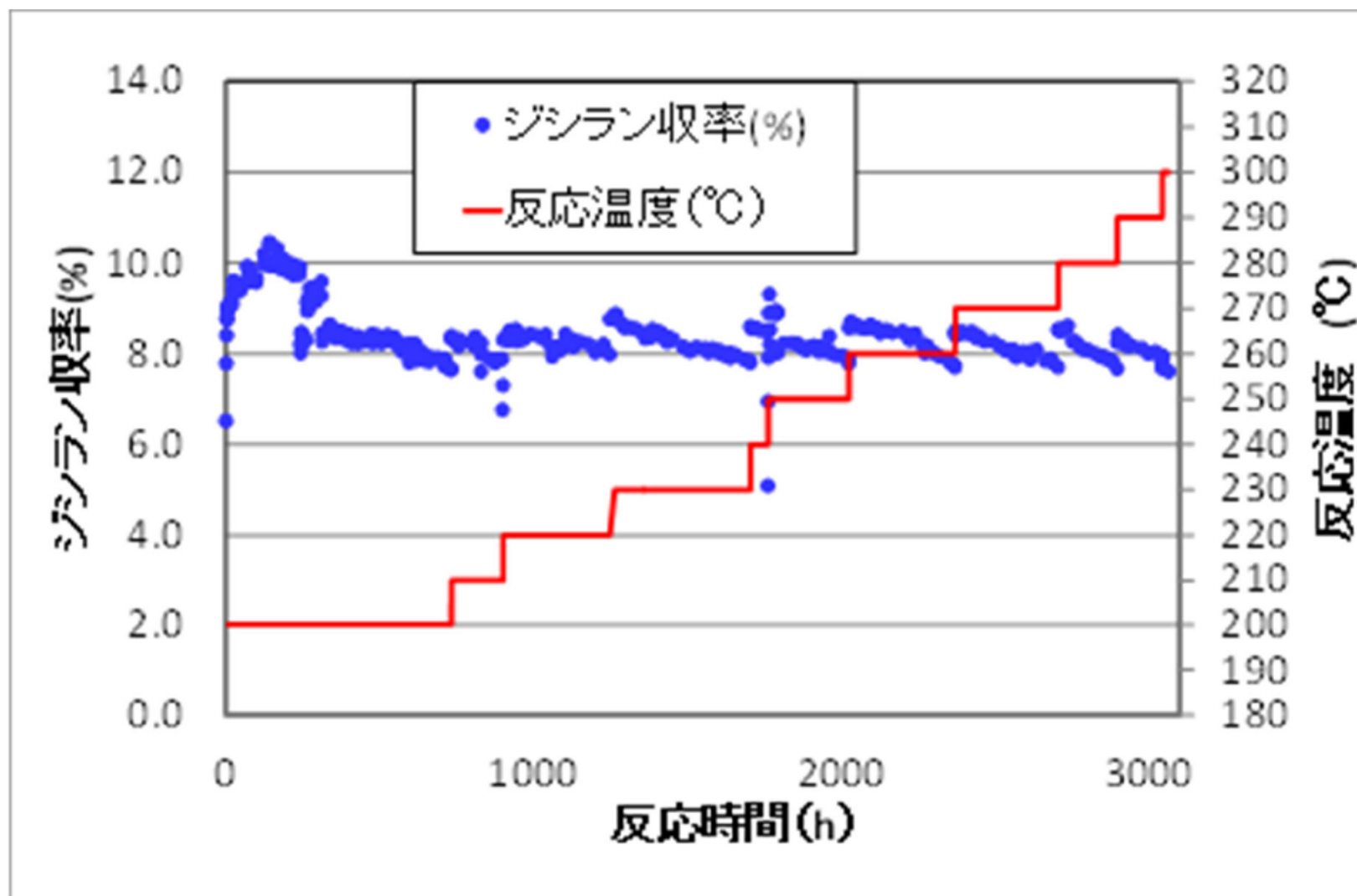


図 反応時間とジシラン収率の関係(寿命試験 触媒量1g 流速4ml/分)

ジシラン収率8%以上で、3000時間の触媒寿命を達成
 →触媒あたりのジシラン生産性に課題があった。

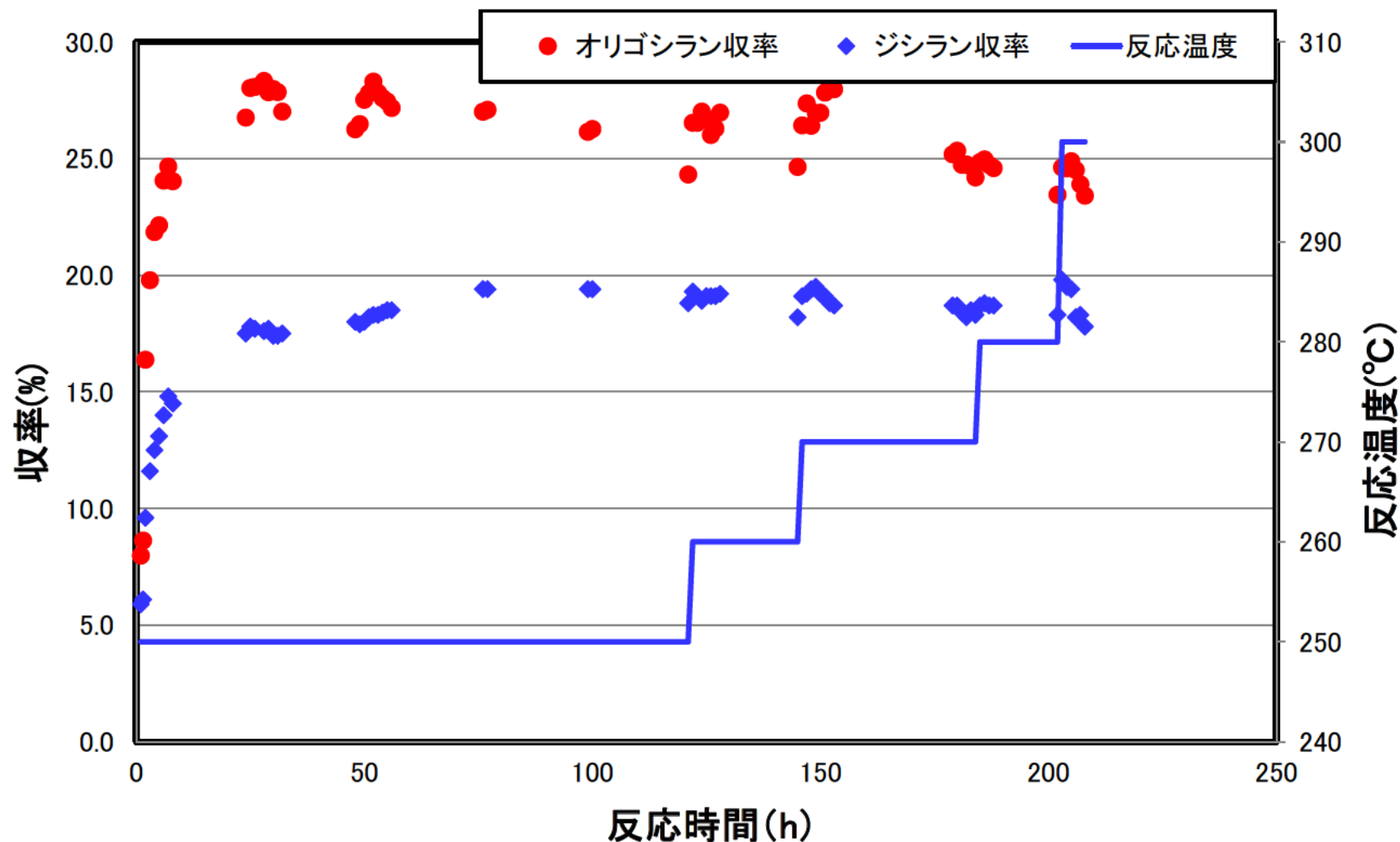
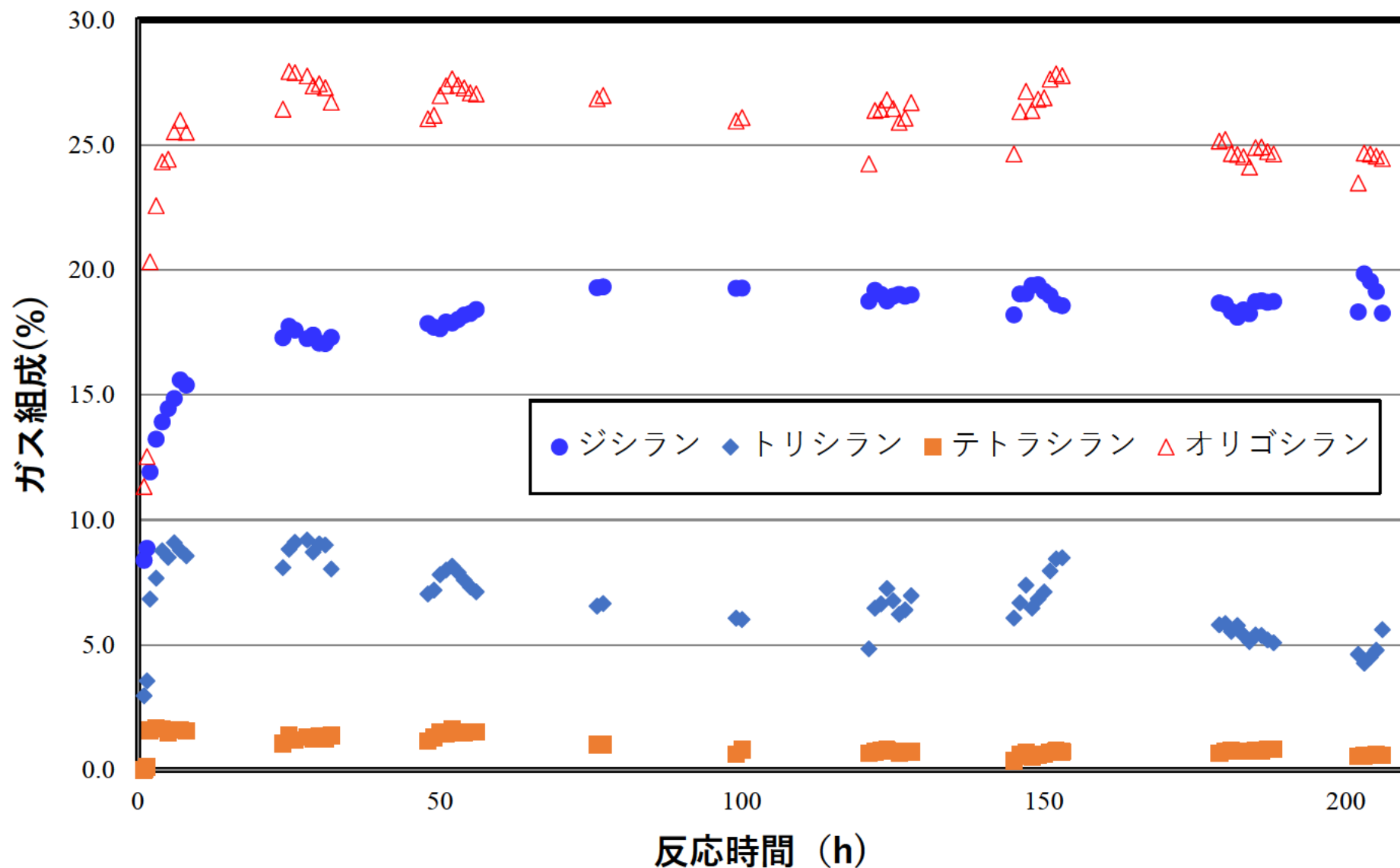


図 高ジシラン収率条件での触媒寿命試験 (0.4MPa、触媒量1g、流速2ml/分)

P6の流速を半分にし、反応温度250°C開始することでジシランは徐々に増加して、最大**19.4%**に達した。(ただし、触媒寿命206時間と短くなった)



トリシラン率は、最大**9%**となり(従来法では1%以下)、ジシラン以外のオリゴシランの製造にも有用であった。

寿命3000時間試験（産総研）： W （触媒-kg）/ F （シラン流量-kg/h） = 4

実機想定条件： W （触媒-kg）/ F （シラン流量-kg/h） = 0.2~0.4

同一流量であれば充填可能触媒量は1/20~1/10での実施が必要。

少量の触媒での評価を開始。

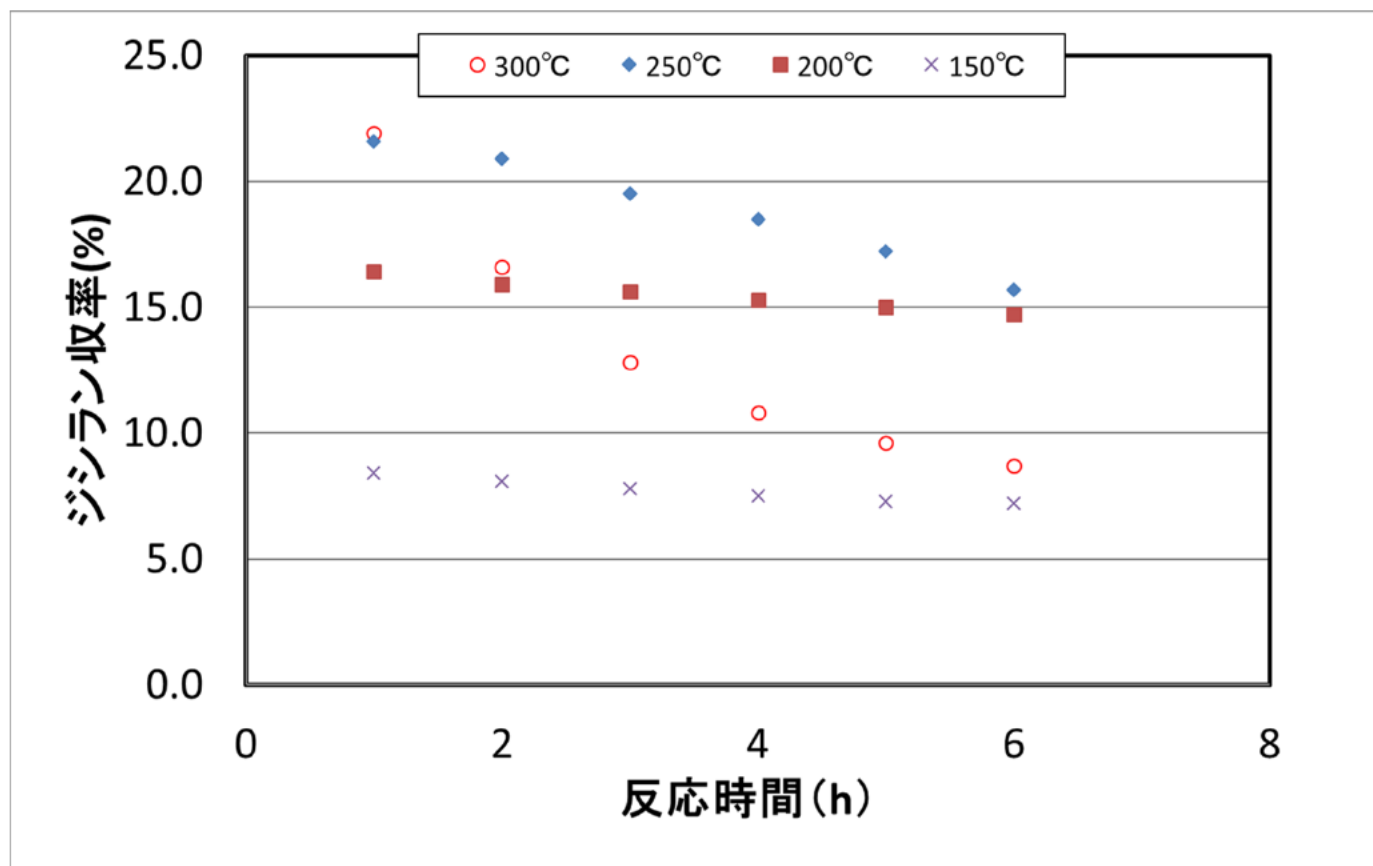


図 W/F=0.4の条件での評価（触媒量0.1g、0.4MPa、水素なし）

温度が高いほど、収率は高くなるが、劣化が非常に速い。低温では、劣化は遅いが収率は低い。→触媒量が少ないと、生産性と寿命のバランスの改善がより重要になる。

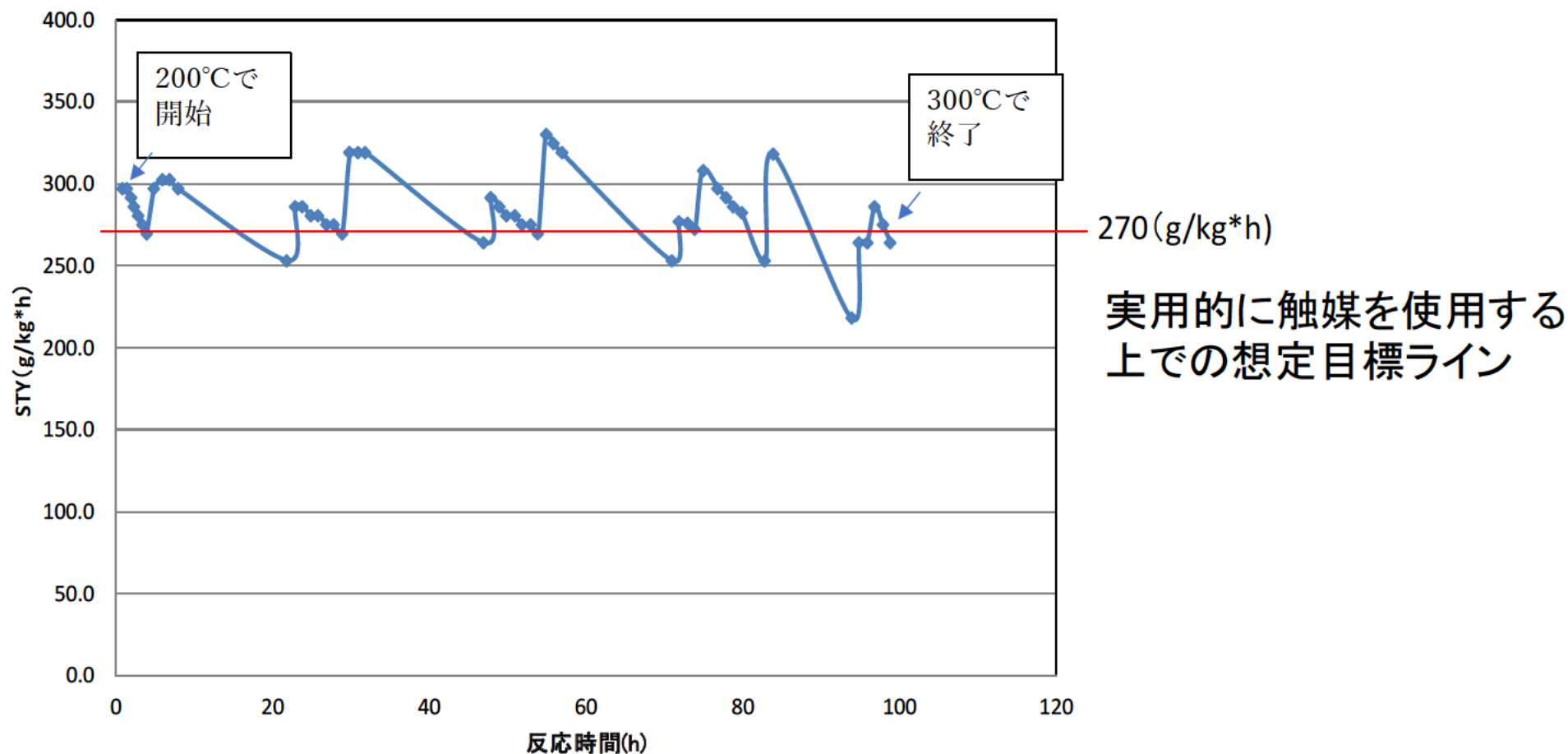


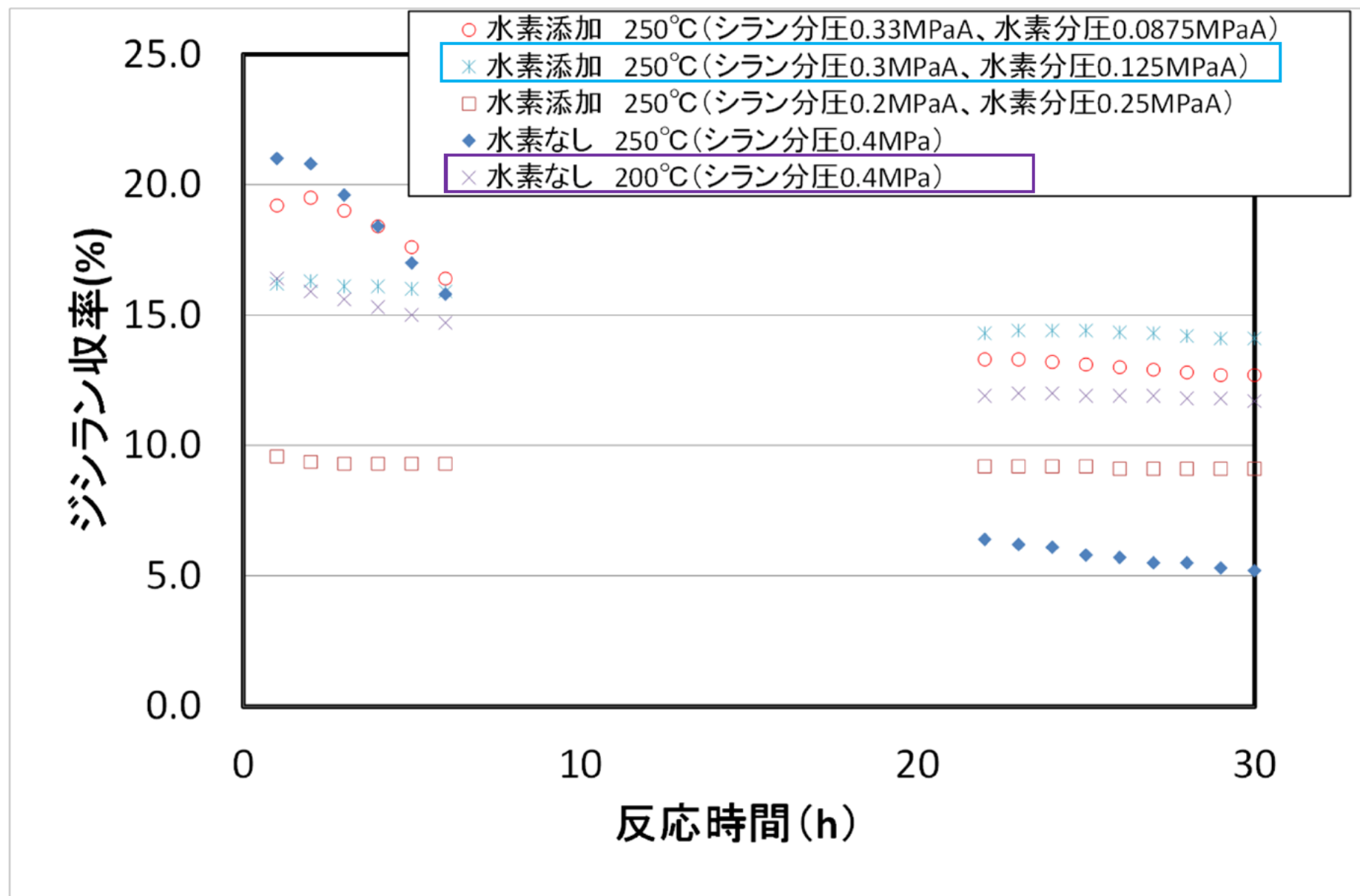
図 試作想定寿命試験 (触媒量0.05g)

200°Cから10°Cずつ昇温して300°Cまで反応を行った。98時間までSTY270g(ジシラン)/kg(触媒)×hを維持した。→2倍の200時間以上の寿命を目指して検討を実施

○水素添加の検討:ジシランの反応抑制になるが、劣化原因のポリシランの抑制につながるので寿命改善が期待できる。

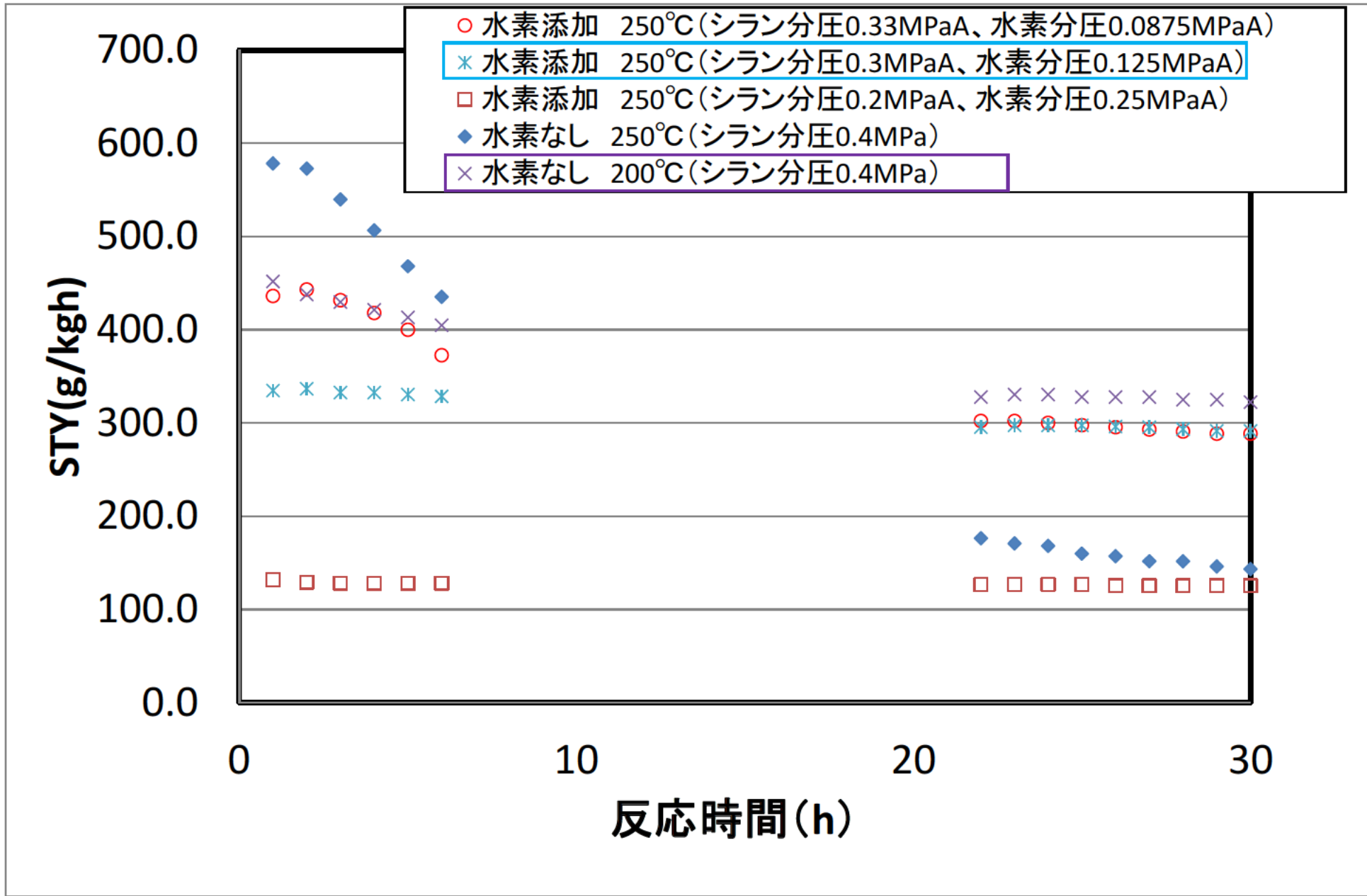
○触媒改良:ジシラン収率の向上による寿命改善

水素添加の検討(ジシラン収率:流速、全圧一定)



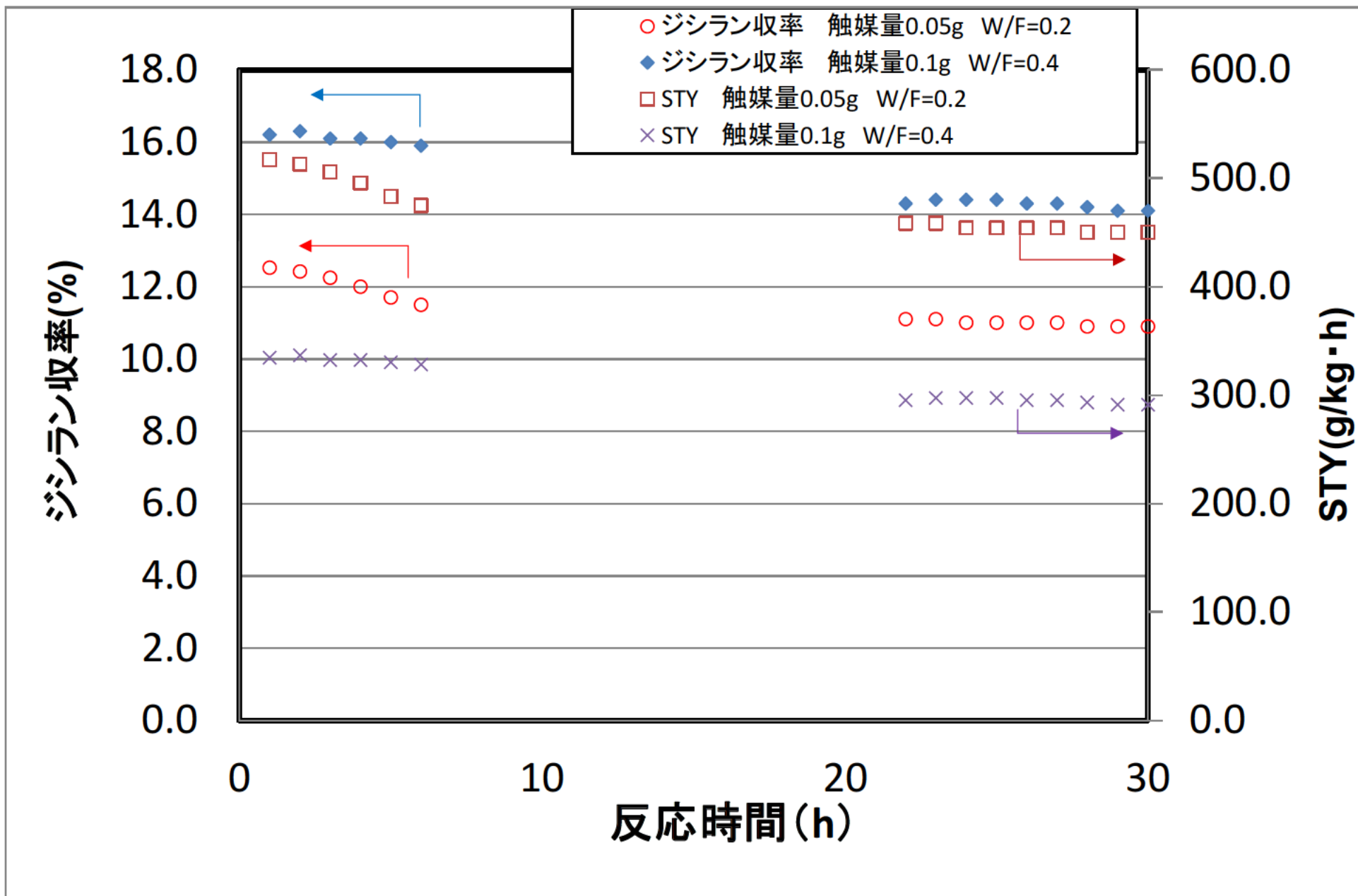
250°Cでは水素が多いほど、収率は低下するが、収率の低下は緩やかになった。少量の水素添加であれば、水素なし(200°C)よりも20時間以降はジシラン収率は高かった。

水素添加の検討 (STY: 流速、全圧一定)

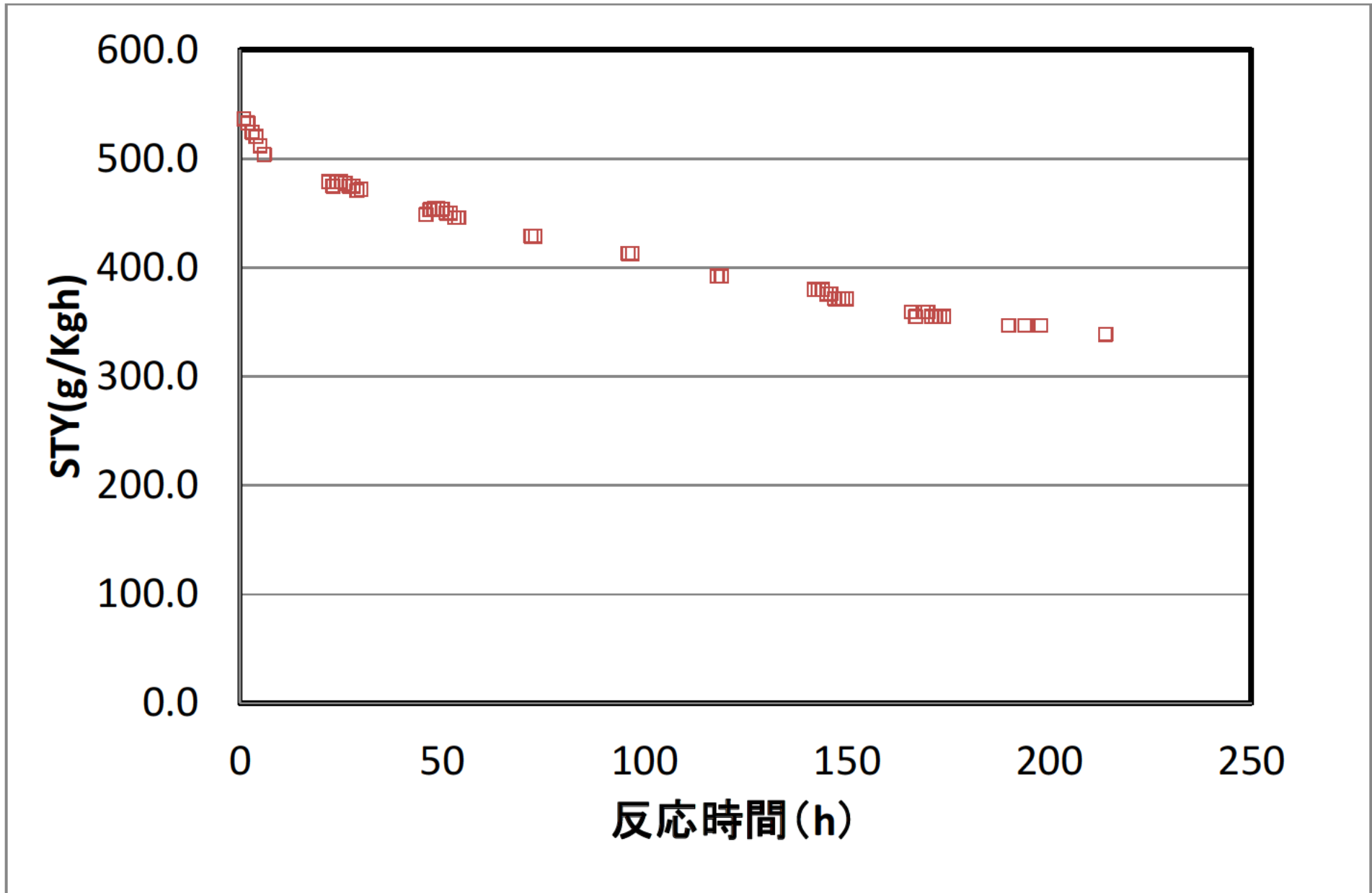


少量の水素添加であれば、水素なし(200°C)とSTYは近く触媒劣化は抑制された。
 →触媒量を半分で評価

少量水素添加(触媒量半分)



少量の水素添加の条件で触媒量を半分にすることでジシラン収率は低下するものの触媒劣化を抑制でき、高STYを実現した。



少量の水素添加の条件でSTY 300g/kg以上、200時間以上を達成。

触媒調製

ZSM-5 粉(シリカ/アルミナ=23)



500°C、900°C1時間焼成



Mo2%、4%含浸



乾燥

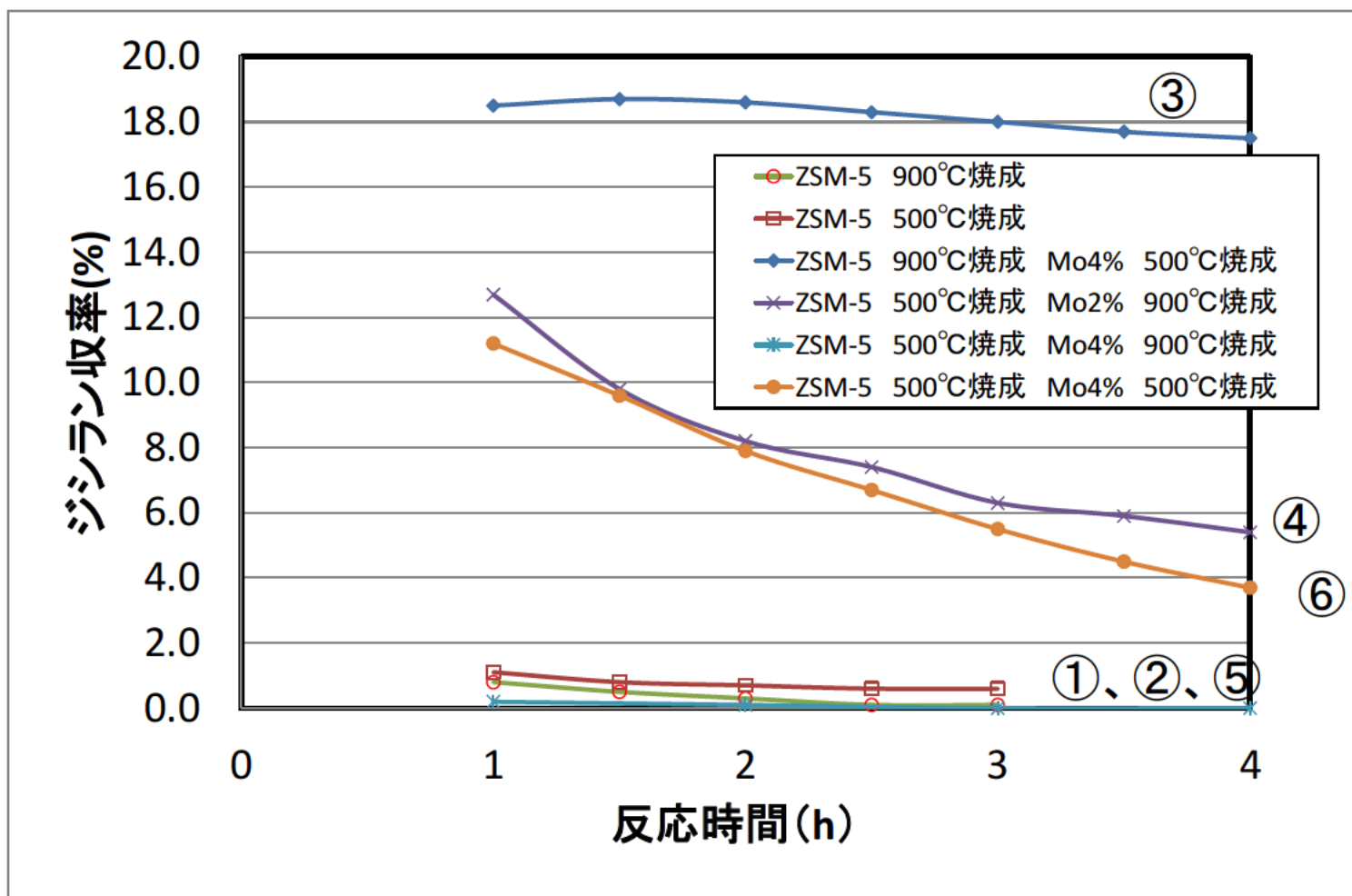


500°C、900°C1時間焼成

	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900°C	500°C	900°C	500°C	500°C	500°C
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500°C	900°C	900°C	500°C

6サンプルを作成し、反応評価、NMR、XRD分析を実施

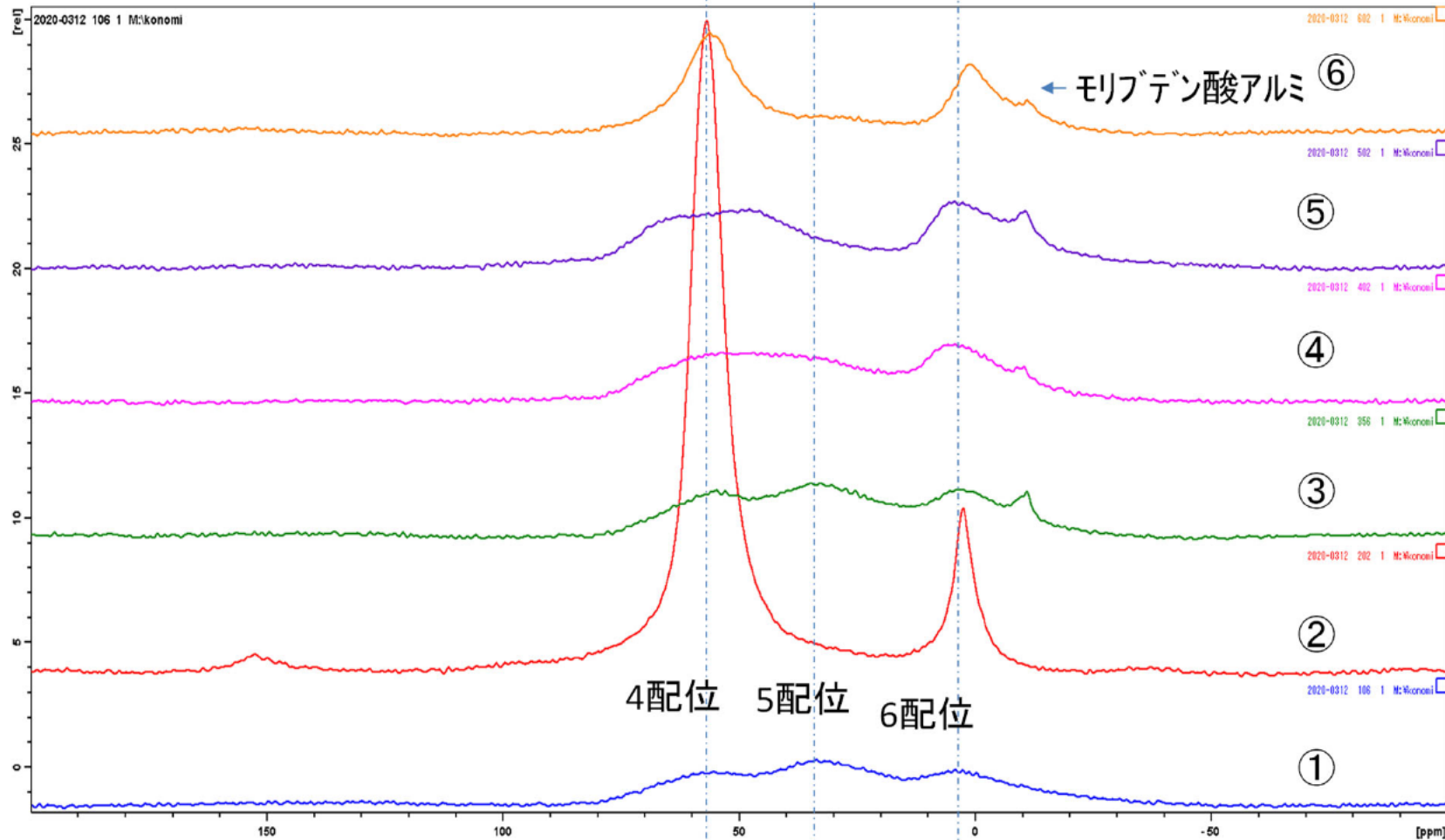
	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900°C	500°C	900°C	500°C	500°C	500°C
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500°C	900°C	900°C	500°C
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



③が最もジシラン収率が高い。

前焼成と後焼成の順序を変えた⑤はジシランはほとんど生成しない。

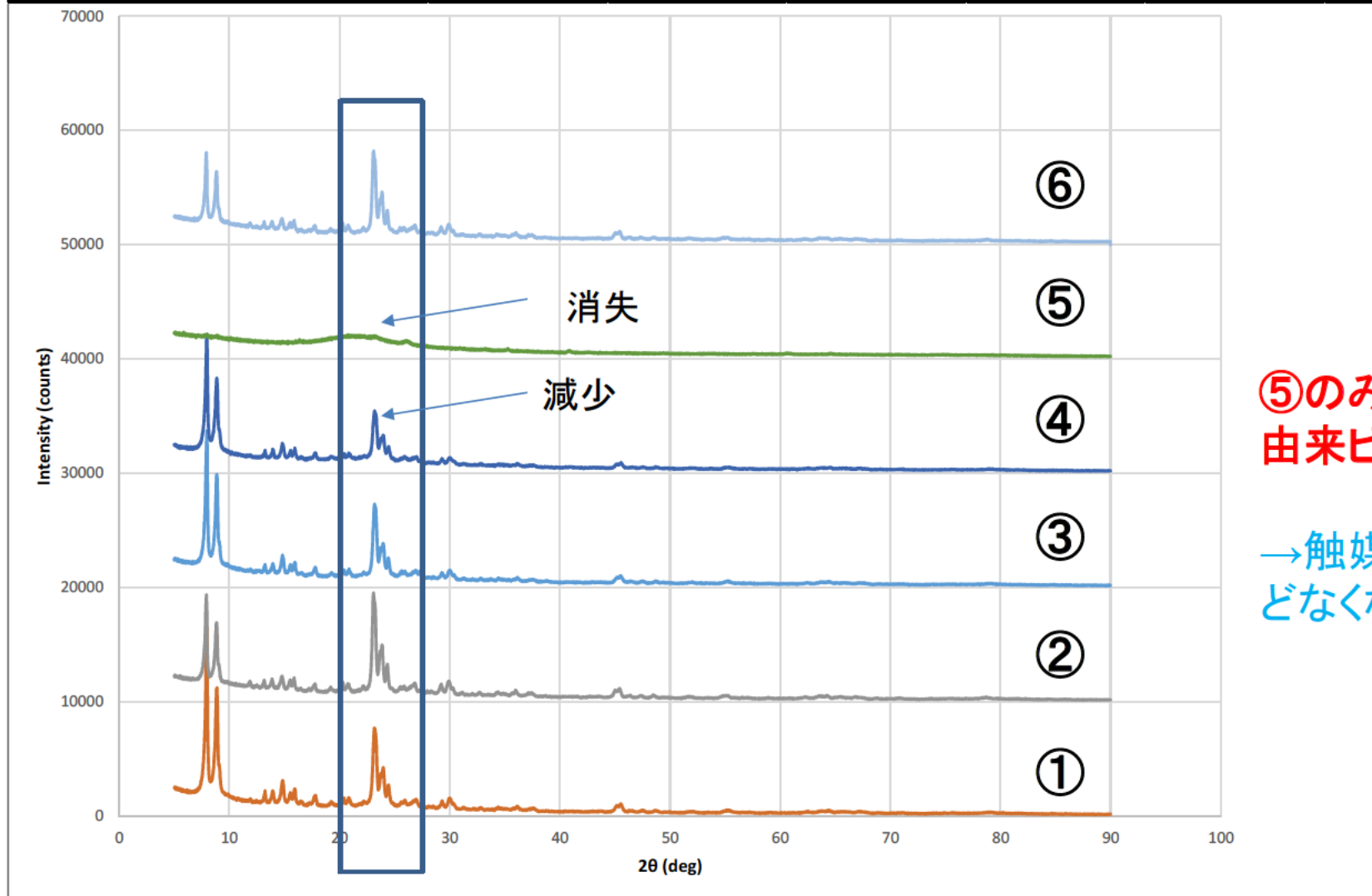
	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900°C	500°C	900°C	500°C	500°C	500°C
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500°C	900°C	900°C	500°C
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



高温焼成することで4配位のAlの割合が低下する。→Mo-O-Alが形成されやすくなる

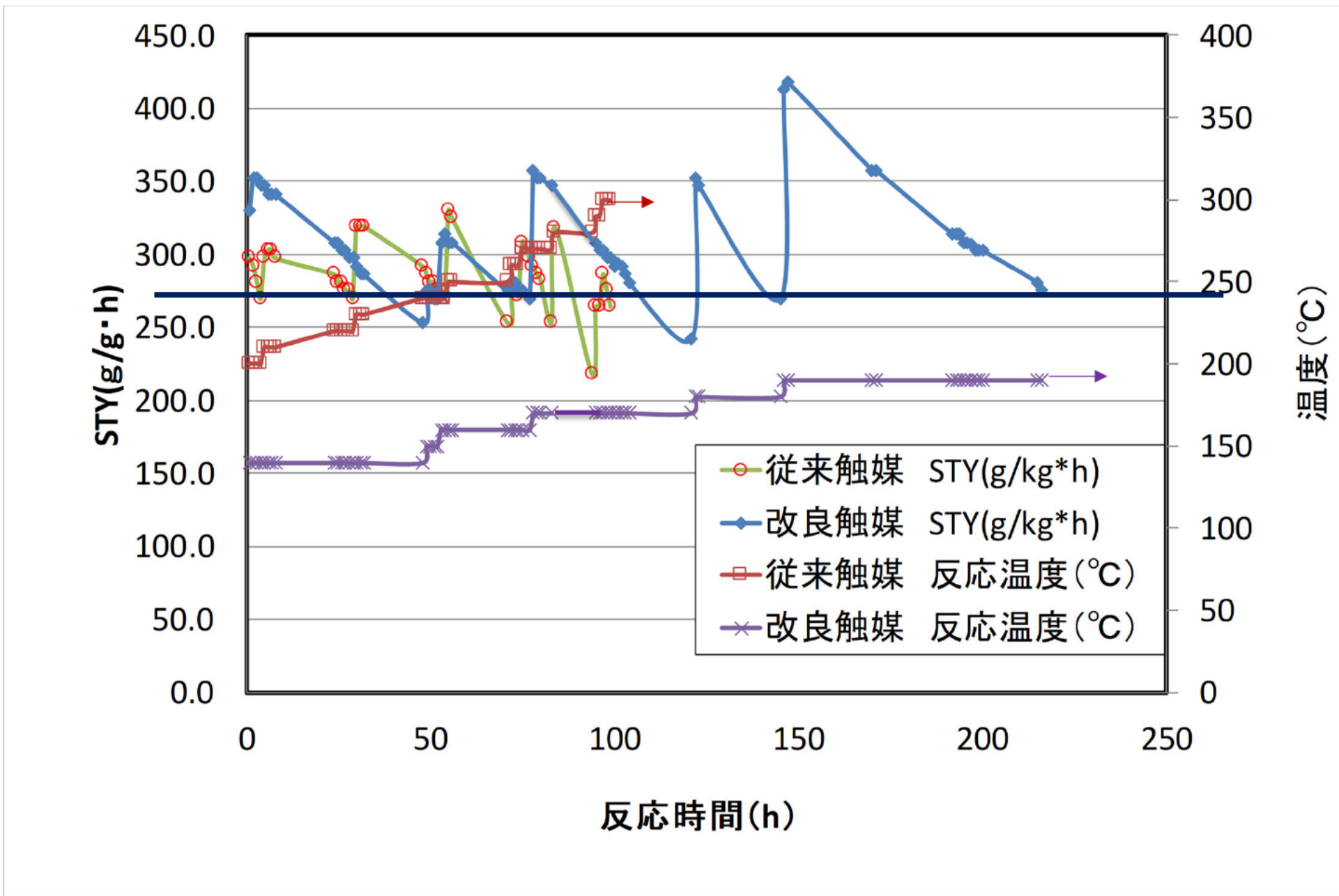
XRD 測定結果(SDK)

	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900℃	500℃	900℃	500℃	500℃	500℃
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500℃	900℃	900℃	500℃
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



⑤のみZSM-5構造由来ピークが消失。

→触媒活性がほとんどなくなったと推測。



**改良触媒は216時間以上の寿命を有し、従来触媒の2倍以上であった。
昇温余地も十分残っている。**

まとめ

- 特定の遷移金属を特定のゼオライトした触媒がジシラン生成に有効であった。
特にMo担持ZSM-5の性能が優れていた。
- 反応条件を最適化することでトリシランを高収率で得られた。
- 水素を少量添加することでSTY300g/kg以上を保ったまま、触媒寿命を2倍以上にすることができた。
- 触媒調製方法を改良することで、触媒あたりのジシラン収率を向上でき、触媒寿命を2倍以上にすることができた。

謝辞

本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発(革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012～2013)および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014～2021)の一環として行われた。