

博士論文

環境に配慮した重金属非修飾触媒による
イソブタンの酸化脱水素反応に関する研究

2017年3月

永廣卓哉

目次

第一章 序論

1.1. 本研究の背景	1
1.1.1. 石油資源の利用状況	1
1.1.2. イソブテンの有用性	1
1.2. イソブテンの合成手法	3
1.2.1. イソブタンの脱水素反応	3
1.2.2. イソブタンの酸化脱水素反応	3
1.3. 固体触媒の化学的特性	3
1.3.1. 触媒作用	3
1.3.2. 触媒担体の作用	4
1.3.3. 固体触媒の還元性	5
1.3.4. 固体触媒の酸塩基特性	7
1.4. 本研究の目的	8
1.4.1. 触媒担体の選定	8
1.4.2. 金属修飾による触媒活性の改善	8
1.4.3. 重金属非修飾触媒の開発	8
第一章 参考文献	10

第二章 化学的特性及び触媒活性に対する重金属修飾効果

2.1. 序文	12
2.2. 実験方法及び結果	12
2.2.1. 重金属修飾 MCM-41	12
2.2.1.1. 触媒調製	12
2.2.1.2. 構造特性	15
2.2.1.3. 触媒活性	17
2.2.1.4. 固体酸特性	23
2.2.1.5. 還元性	24
2.2.2. クロム修飾 FSM-16 及びリン酸カルシウム触媒	25
2.2.2.1. 触媒調製	26
2.2.2.2. 構造特性	29
2.2.2.3. 触媒活性	31
2.2.2.4. 反応ガス分圧の触媒活性への影響	33

2.2.2.5.	クロム種の化学状態及び化学的特性	33
2.2.2.5.1.	ラマン分光法	34
2.2.2.5.2.	X線光電子分光	35
2.2.2.5.3.	X線吸収分光法	36
2.2.2.5.4.	昇温還元法	39
2.2.2.5.5.	昇温脱離法	43
2.2.2.5.6.	イオン交換挙動	46
2.3.	まとめ	48
第二章	参考文献	50

第三章 重金属非修飾触媒の開発

3.1.	序文	52
3.2.	実験方法及び結果	52
3.2.1.	重金属非修飾メソポーラスシリカ触媒	52
3.2.1.1.	触媒調製	52
3.2.1.2.	構造特性	53
3.2.1.3.	触媒活性	54
3.2.1.4.	固体酸特性	57
3.2.2.	重金属非修飾カルシウムヒドロキシアパタイト触媒	58
3.2.2.1.	触媒調製	58
3.2.2.2.	構造特性	59
3.2.2.3.	触媒活性	60
3.2.2.4.	固体酸塩基特性	61
3.2.2.5.	コーキング耐性	65
3.2.3.	カルシウムヒドロキシアパタイト触媒の改良	69
3.2.3.1.	触媒調製	69
3.2.3.2.	構造特性	72
3.2.3.3.	触媒活性	73
3.3.	まとめ	75
第三章	参考文献	76

第四章 総括

参考論文	79
謝辞	81

第一章 序論

1.1. 本研究の背景

1.1.1. 石油資源の利用状況

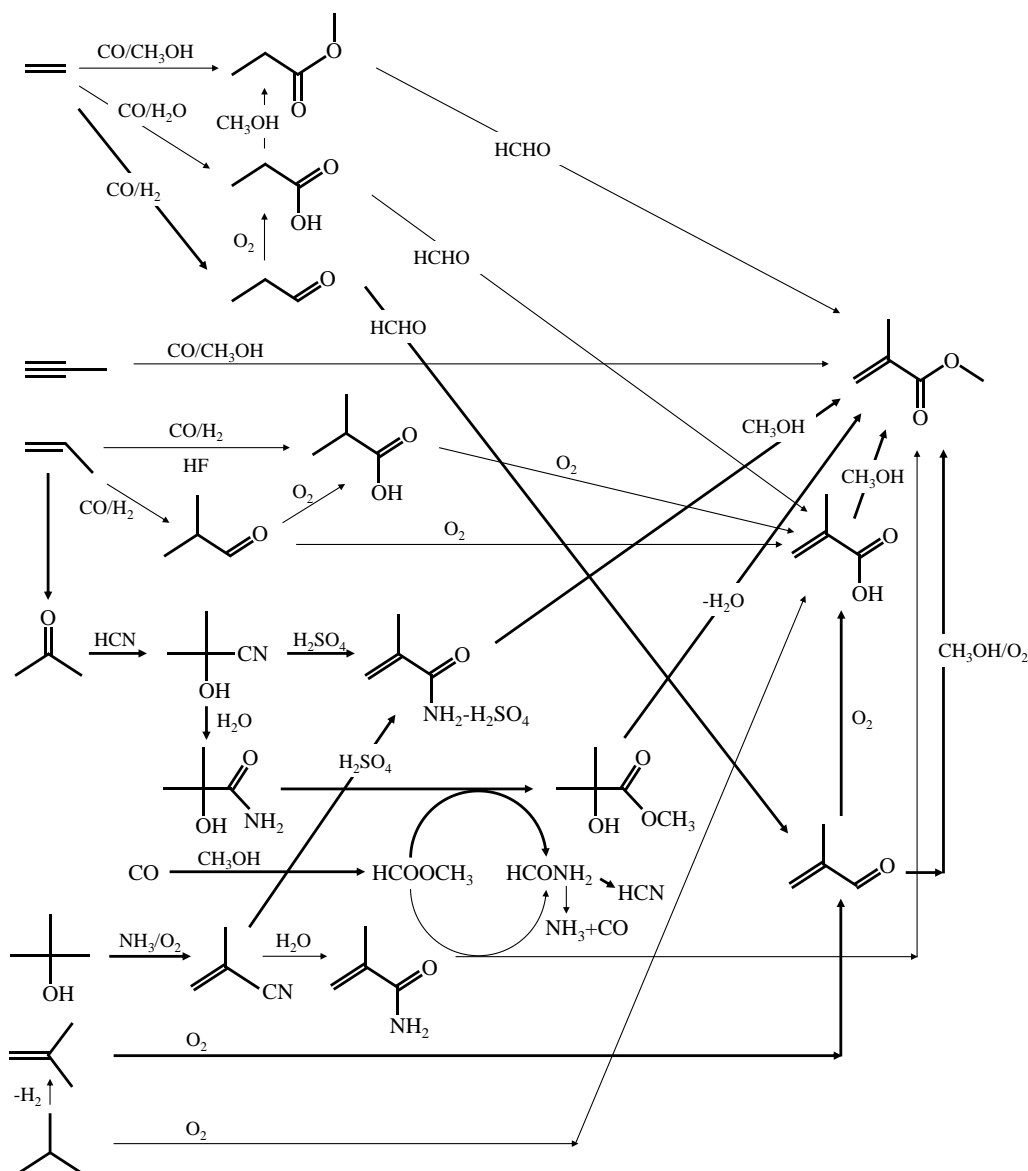
石油資源はエネルギー源としての役割も担うが、多様な化学原料の供給源としても不可欠である。石油化学原料を得るため、まず原油は常圧蒸留される。常圧蒸留により、液化石油ガス (LPG ; Liquid petroleum gas)、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油等の留分が得られる。このうち基礎化学品としての有用性に欠ける重油は火力発電所において化石燃料として使用されることが多い。一方で、ナフサ留分は石油化学製品の源であり、熱分解を経て基礎化学原料へと変換される。特に、ベンゼン、トルエン、キシレン (BTX ; Benzene, toluene, xylene) やプロピレン、1,3-ブタジエン等の低級アルケンが需要が旺盛な製品であり、時勢の需要により運転条件は異なるが一般的にこのような成分を高効率で得るように石油精製装置は運転される。上述の基礎化学品の精製過程ではエタン、プロパン及びブタン等の低級アルカンも生成されるが、これらの気体は化学原料としての有用性が低く、あくまで余剰成分という位置づけである。即ち、プロパンやブタンといった低級アルカンは重油と同様に、主にガス燃料としての利用に限られる。このような現状を背景に当研究室では石油資源の有効利用を主眼に、低級アルカンからより利用価値の高い低級アルケンへの変換を試みてきた [1-3]。

従来、ナフサを熱分解することで低級アルケンは供給されているが、省エネルギーや資源の有効利用という観点から新たな低級アルケンの合成法がこれまでも検討されている。メタンの酸化カップリング反応 [4]、メタセシス反応 [5]、脱水素反応 [6, 7]、酸化脱水素反応 [1-3] (ODH ; Oxidative dehydrogenation) はその一例である。これらの反応を選択的に進行させ、高収率で目的物を生成するためには固体触媒は不可欠である。

1.1.2. イソブテンの有用性

本研究ではイソブタンの ODH によりイソブテンを合成することを主眼とし、固体触媒を調製した。上記反応の目的物であるイソブテンは、メタクリル酸メチル (MMA ; Methyl methacrylate) の基礎原料であり、またガソリンの添加剤であるメチル tert-ブチルエーテル (MTBE ; Methyl tert-butyl ether) や合成ゴムの製造にも用いられる [8, 9]。MMA はポリメタクリル酸メチル (PMMA ; Poly methyl methacrylate) の原料モノマーであり、ラジカル重合により得られる PMMA は、高い透明性、耐候性、加工性、耐衝撃性及び着色性等の特長を有し、看板、ディスプレイ、プラスチック光ファイバー、水槽及び人工大理石等に利用される [9]。従って、経済的な MMA の製造法を確立することはより安価な PMMA の提供を可能にする。1937 年に工業化されたアセトンシアンヒドリン

(ACH ; Acetone cyanohydrin) 法をはじめとし、これまでに多様な原料から MMA を合成するルートが提案されている (Scheme 1.1.) [10]。現在、最も生産能力の高い MMA 製造プロセスは ACH 法であるが、その他の製造プロセスも稼働している [9]。イソブテンを出発物とする C₄直酸法 (C₄ direct oxidation process) は全世界の MMA 生産量の約 3 割強を占めるプロセスであり、アジア地域に限れば 5 割強の生産能力を占める [9]。一般的に、コスト競争において優位に立つ化学プロセスは集約し、他の製造プロセスは淘汰されやすいが、MMA は現在多様なプロセスにより製造されている。従って、MMA 製造プロセスの競争力の強化を図ることは工業的に急務である。イソブテンの効率的な合成は C₄ 直酸法の競争力の底上げを意味し、MMA 製造プロセスの研究開発の観点からもイソブテンの効率的な合成は渴望されている技術である。



Scheme 1.1. Routes to methyl methacrylate (MMA) [10].

1.2. イソブテンの合成手法

1.2.1. イソブタンの脱水素反応

先述の通り、本研究ではイソブタンの ODH によりイソブテンの効率的な合成を試みた。ODH と比較的類似した反応系である脱水素反応 (DH ; Dehydrogenation) はすでに工業化されているプロセスである [6]。脱水素反応の最大の特長は目的物質であるイソブテンへの高選択性である。クロミア-アルミナ触媒はオレフィン生成用触媒として 1930 年代後半から利用されており [6]、近年においても脱水素触媒としてその高い触媒性能 (特にイソブテンへの高選択性) が報告されている [6, 11]。900 K の反応温度及び 1 秒以下の滞留時間という反応条件下では、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は 5% 以下の原料 (イソブタン) を転化し、100% に近いイソブテン選択率を示したことが報告されている [11]。しかし、脱水素反応は吸熱的であり、化学平衡の制約を受けるため、より高いイソブタン転化率のためには高温もしくは減圧条件が必要となる [6]。また、高温の反応条件では触媒表面上での炭素析出や触媒のシンタリングが有利となり、深刻な触媒の早期失活が生じやすい [6]。そのため、脱水素反応では非常に速いサイクルで触媒の再生処理を行わなければならない [7]。

1.2.2. イソブタンの酸化脱水素反応

上述の脱水素反応の化学平衡を回避する手法として、ODH が提案された。ODH では酸素のような酸化剤を原料ガスとともに流通させることで脱水素反応後に生じた水素を燃焼し、化学平衡の制約を回避できる。これにより ODH の反応系は発熱的になり、イソブタン転化率を高めることが可能となる [6]。そのため、より低温での反応進行が可能となり、脱水素反応と比較すると炭素析出も起こりにくくなることが期待される。即ち、ODH は触媒の長寿命化を望める潜在的なエネルギー効率の高い反応であると言える。しかしながら、炭化水素であるイソブタンと酸素を同時に流通する ODH の性質上、イソブタンから一酸化炭素や二酸化炭素 (CO_x) への深度酸化が起こりやすく、そのような副反応を制御しなければならない。

1.3. 固体触媒の化学的特性

1.3.1. 触媒作用

触媒は、「反応を促進させ、あるいはいくつかの可能な反応のうち特定のものを選択的に進行させるが、反応平衡を変えず、反応式には現れない物質」と定義される [12]。この触媒の機能により化学反応の反応効率・選択性が向上し、環境負荷の低い触媒反応が達成される。環境調和型社会の実現を目指す昨今において触媒は無くてはならない存在であり、今日の世界中の化学プロセスの 90% 以上が触媒を使用していると言われてい

る [13]。これまでに様々な触媒が多様な用途のために探索・改良・実用化されているが、それらの触媒は反応基質と同一相に存在するか否かにより大別される。反応基質と同一相で触媒が作用する場合、その触媒及び反応をそれぞれ均一系触媒、均一系触媒反応と言う。一方、両者が異なる相に存在し、界面において触媒作用が進行する場合、その触媒及び反応をそれぞれ不均一系触媒、不均一系触媒反応と言う。一般に、均一系触媒は精密な分子設計により高活性・高選択性を期待できるが、均一相での反応となるため触媒と生成物の分離が困難となる。一方、不均一系触媒においては高活性・高選択性を示す触媒の調製が課題であるものの、反応系からの触媒の回収・再利用が極めて容易になる [14]。不均一系触媒では生成物の分離や触媒の回収が容易であり、均一系触媒反応系において必要となる精製・分離工程に要するコストを大幅に削減することができる。本研究では回収・再生が可能であり、実用性の高い不均一系触媒（固体触媒）を調製し、イソブタンの ODH における触媒活性、また触媒の物理的及び化学的特性評価した。

1.3.2. 触媒担体の作用

一般に、固体触媒（不均一系触媒）では触媒表面上でのみ触媒反応が進行する。従って、触媒活性種が露出する表面積を高め、その微粒子化・安定化を図ることで反応効率を高めることができる。しかし、触媒活性種のみを微粒子化し、かつ反応過程での活性粒子の成長を抑制することは多くの場合困難である [15]。こうした課題を解決するため、触媒担体に触媒活性種を担持する方法が取られる。ここで、触媒担体とは、「触媒体を構成する成分の 1 つであって、主触媒の触媒特性をなんらかの形で高め、それ自体活性を示さないか、示しても主触媒より低い物体」である [15]。なお、触媒によっては触媒活性種の働きを強化するために少量の補助成分（助触媒）が添加されるが、助触媒と触媒担体とはその使用量で区別される。触媒担体及び触媒活性種より少量である成分が助触媒である。触媒担体には大きく以下の 5 つの作用を期待することができる [15]。

(1) 活性の増大

上述のように担体に触媒活性種の微粒子を安定的に担持することで活性表面積を増加することが可能となり、触媒活性が量的に増大する。担体と活性種間で固相反応が起こり、新しい活性点が生成する場合もある（質的な活性増大作用）。

(2) 選択性の増大

担体と触媒活性種との間に強い相互作用が生じると活性種のイオンの性質が変化し、担持触媒に特有の選択性が得られることがある。また、触媒活性種の粒子サイズは選択性に大きく影響しうる。その他、活性点を担体上に分散することで活性点の希釈による選択率の上昇効果も得られる。

また、反応物、生成物あるいは遷移状態の反応過程の物質の大きさと担体の細孔サイズの幾何学的関係により生成物の選択率を制御することもできる（形状選択性）。

しかしながら、反応物あるいは生成物と担体との親和性が大きすぎると、触媒の選択性が低下することがあるため注意する必要がある。反応物あるいは生成物が担体に強く吸着することで、触媒反応が阻害されたりあるいは副次反応が併発されるためである。

(3) 触媒寿命の延長

触媒活性粒子は反応中に凝縮・成長し、触媒の短命化が観察されることがある(シンタリング)。活性種を触媒担体上に分散し、安定化することによりシンタリングを抑制することができる。反応進行過程で触媒活性成分に他成分が被覆し、触媒が劣化することがあるが(被毒)、活性種の分散化により触媒毒に対して鈍感にすることができる。また、触媒毒を吸着あるいは分解する担体を選定することによりさらなる触媒の長寿命化を望める。

また、イソブタンのODHのように反応系が発熱的である場合、反応熱に留意する必要がある。反応熱が触媒に蓄積すると、シンタリングが誘発されるだけでなく、副反応を併発し、反応を暴走させる恐れがある。触媒活性種を分散することにより放熱面が増加する。また、熱伝導度の大きい担体を活用することで除熱効果を期待することができ、触媒の加熱による触媒劣化を防止することができる。

触媒活性成分によっては比較的低い温度で昇華するが、アルミナ等の担体に担持することで活性種の昇華速度を減少させることができる。

(4) 機械的強度の増大

実用触媒には触媒の充填・抜き出し時の破損や運転条件(温度、圧力、流動等)による崩壊に耐えうる機械的強度が求められる。一般に、主触媒のみでは成型が困難であり機械的強度が不十分であるが、結合剤として担体を活用することで成型触媒の機械的強度が増大する。

(5) 固体触媒化

液体活性種や溶媒に溶かした金属錯体を担体に担持し、固体化すると、活性種の安定化や分散化また担体のリガンド効果が発現することがあり、触媒活性が増大する。また、液体の反応物と生成物の分離も容易になる。

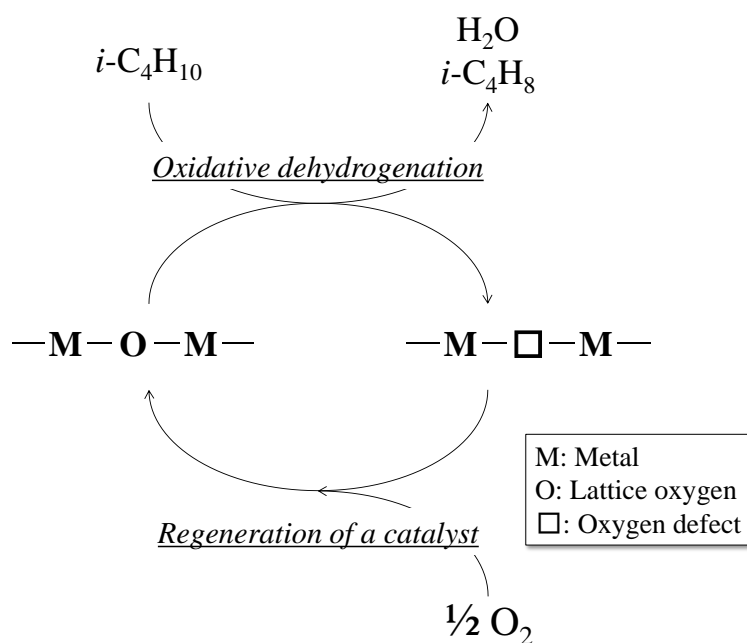
これらの観点から本研究においても担持触媒を調製し、触媒性能や物理的・化学的特性を評価した。

1.3.3. 固体触媒の還元性

イソブタンのODHのように酸化反応において金属酸化物触媒は広く検討・利用されている。特に選択的部分酸化反応においては酸化物が有する格子酸素の働きを利用した触媒が多い。イソブタンのODHは反応ガス中に酸素が含まれるが、その気相酸素は酸化物表面との相互作用し、吸着、解離、そして酸素格子への取り込みの過程で2種類の異なる活性状態を生じる [16]。一般に、吸着酸素種は高活性であり完全酸化を引き起こ

すのに対し、格子酸素はより強く結合しており、選択的部分酸化を引き起こす [16]。

イソブタンの ODH も選択的部分酸化反応に分類でき、これまでに金属酸化物は固体触媒として広く検討されている。古くから検討されてきたクロミア-アルミナ触媒に加えて、ZnO/TiO₂、Dawson 型 K₂P₂W₁₇FeO₆、ランタン酸化物担持クロミア触媒等がその一例である [17]。また、近年ではメソポーラスシリカやカーボン材料を利用した触媒に関する研究が報告されている [18–20]。従来、金属酸化物を含んだ材料が盛んに研究されていたが、その多くは金属酸化物が示す還元性が触媒選定の判断指標となっている。例えば、クロミアを触媒活性種とする CrOx/nano-Ce_{0.60}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ 触媒において、クロミア由来の還元性が確認されており、クロミアの格子酸素がイソブタンの ODH を選択的に進行させたことが議論されている [21]。この触媒による反応機構は Mars-van Krevelen 機構 [16] で近似的に表現できる (Scheme 1.2.)。選択性の高い格子酸素がイソブタンをイソブテンに転化し、生成した酸素欠陥は気相酸素により補充される。また、上述の通り、吸着酸素種は格子酸素と比較すると選択性が低いことが示唆された [21]。このように選択的部分酸化反応において格子酸素は非常に重要な役割を担うが、その格子酸素の反応性 (触媒の還元性) は触媒活性種及びその化学的状態に大きく依存する。触媒の還元性が強すぎるとイソブタンあるいは生成したイソブテンは CO_x に変換しやすく、還元性が低すぎる場合、反応が進行する程度にイソブタンが活性化されないため反応効率が阻害される。また一般に、還元性が強い触媒は酸素による再酸化が反応の律速段階になりやすく、逆に還元性が弱い触媒は還元過程が律速となる [16]。従って、適切な還元性を示す触媒を調製することは非常に重要である。しかしながら、触媒活性種の還元性



Scheme 1.2. Mars van Krevelen mechanism on an oxide catalyst.

はその化学的状態や用いる担体の種類等の種々の因子により支配され、適切な還元性を示す触媒を調製することは容易ではない。そのため、検討事例の多いクロミア触媒と同様に、様々な金属酸化物を触媒活性種とした触媒の幅広い探索がなされている [19, 22, 23]。このようにイソブタンの ODH において、触媒の還元性は触媒性能を大きく左右する化学的特性である。

1.3.4. 固体触媒の酸塩基特性

固体触媒上での触媒反応は、

- (1) 反応分子の触媒表面への拡散 (拡散過程)
- (2) 拡散した反応分子の触媒表面への吸着 (吸着過程)
- (3) 吸着した反応分子の反応 (表面反応過程; 系によっては、吸着分子同士あるいは吸着分子と表面付近の分子との反応過程の場合もある)
- (4) 生成物に変換した吸着分子の触媒表面からの脱離 (脱離過程)
- (5) 脱離した生成物の流体 (気相) への拡散 (拡散過程)

の連続した 5 つの過程から成る [24]。イソブタンの ODH においては表面反応過程を経て生成したイソブテン (目的物質) は出発物であるイソブタンよりもエネルギー的に不安定である。そのため、二次反応を抑制し、高いイソブテンへの選択性を維持するためには、生成したイソブテンは活性点が存在する触媒表面から速やかに脱離する必要がある。つまり、触媒担体の選定においてはセクション 1.3.2. で先述の通り、触媒担体と反応物及び生成物との親和性を考慮する必要がある。ここで、二重結合のために電子に富むイソブテンは塩基的であるとみなすことができる。そのため、触媒の塩基点は表面上からの目的生成物であるイソブテンの脱離を促進すると考えられる [19, 25]。一方、触媒表面に強い酸点が存在すると塩基的なイソブテンはその酸点に吸着し、クラッキング反応等の二次反応によりイソブテンへの選択性が低下する恐れがある。即ち、触媒表面の酸塩基特性はイソブタンの ODH の反応物及び生成物との相互作用に大きく影響すると考えられる。

また、触媒表面上の酸点及び塩基点のいずれもアルカンの ODH の触媒反応の素過程に関与することも考えられる。これまでにプロパンの ODH において触媒の塩基点がプロパンの C-H 結合を断裂あるいは活性化し、触媒作用を促進することが提唱されている [26]。本反応系の反応物はイソブタンであるが、プロパンと同様にイソブタンの ODH においても塩基点がイソブタンの C-H 結合を断裂あるいは活性化することで反応が進行することが考えられる。また、イソブタン分子の C-H 結合の断裂は、触媒上のルイス酸点が H を引き抜くことによっても達成される [23]。以上の点を踏まえると、触媒の固体酸塩基特性も還元性と同様にイソブタンの ODH に対する触媒活性に影響を与える重要な因子であると言える。従って、本研究では触媒の還元性及び固体酸塩基特性とイソブタンの ODH に対する触媒活性の関連性を考察した。

1.4. 本研究の目的

1.4.1. 触媒担体の選定

セクション 1.3.2.にて先述のように担持触媒は工業的に広く利用されており、担体の活用が触媒調製の基本定石であると言える。担体の担う最も大きな役割の一つは活性種の分散化である。そのため、高比表面積の担体が好まれる。また、本反応は通常 300–500 °C の温度範囲においての検討例が目立つ [18–23, 25]。第二章にて後述するように本研究では 450 °C を反応基準温度とした。従って、イソブタンの ODH 用触媒では高い熱安定性が必須要素となる。また、好ましくは触媒活性種を安定化する担体-活性種間の親和性も求められる。

以上の点を踏まえ、本研究ではメソポーラスシリカとカルシウムヒドロキシアパタイト (HAp ; Calcium hydroxyapatite) を触媒担体あるいは触媒として用いることとした。メソポーラスシリカとはメソサイズ (2–50 nm) の規則的な細孔を有する二酸化ケイ素のことである。メソポーラスシリカは高比表面積・酸特性・高耐熱性といった特長から触媒、触媒担体、吸着剤等に用いられる。また、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化学式で表される HAp も比較的高い比表面積、熱安定性及び固体酸塩基特性を示し、環境浄化触媒及び担体としても機能することが知られている [26, 27]。また、上記両材料とも人体に対する安全性は非常に高く、金属担持のための担体としての検討事例も少なくないため、イソブタンの ODH に用いる触媒担体あるいは触媒としてメソポーラスシリカ及び HAp を選定した。

1.4.2. 金属修飾による触媒活性の改善

メソポーラスシリカ及び HAp は様々なカチオンもしくはアニオンとのイオン交換した形で利用が可能である [28, 29]。上述の通り、イソブタンの ODH において触媒の還元性が触媒活性に影響を与えることはこれまでに知られている。しかしながら、触媒の還元性及び酸塩基特性は活性種の担持法や化学的状態あるいは担体の種類といった種々の因子により支配される。そのため、適切な還元性あるいは酸塩基特性を示す触媒を調製することは容易ではない。そこで、第二章ではまずメソポーラスシリカを担体とし、種々の金属種を修飾し、触媒活性に対する修飾効果が最も高い金属種を探索した。続いて最も高活性であった金属種を異なる担体に修飾し、担体効果の差異、化学的特性と触媒活性との関連性を考察した。

1.4.3. 重金属非修飾触媒の開発

重金属の修飾により触媒活性を向上させることは可能であるが、環境負荷低減の観点から重金属を含まない触媒が望まれる。上述の通り、固体酸塩基特性は触媒活性に大きく影響を与える因子であるため、第三章ではメソポーラスシリカ及び HAp の固体酸特

性あるいは酸塩基特性を改質することで高活性な重金属非修飾触媒の開発を試みた。

メソポーラスシリカはその特異な酸特性と固体酸触媒としての機能が報告されているが [30–33]、調製過程での簡易な酸性溶液による処理もしくは Al の導入により固体酸特性の改質を試みた。これにより重金属を使用せず固体酸特性に起因する触媒活性の発現を図った。

一方、HAp は六角柱状の結晶物であり、a 面と c 面では露出するイオンが異なる。a 面では主に Ca^{2+} イオンが露出しており、正に帯電している。一方で、OH や PO_4^{3-} が主に露出している c 面は、負に帯電している [34]。そのため、HAp はその固体表面の官能基に由来する酸及び塩基特性を示すユニークな材料である。また、化学量論体の HAp は $\text{Ca/P} = 1.67$ であるが、 $1.50 \leq \text{Ca/P} < 1.67$ の非化学量論体である Ca 欠損型 HAp も結晶構造を維持し、 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ の化学式で表される ($0 < x \leq 1$)。さらに、HAp の固体酸塩基特性は Ca/P 比に依存し、Ca/P 比が 1.67 から 1.50 に近づくにつれて HAp の酸特性が強まり、塩基特性が弱まる [34]。そこで、第三章では化学量論体の HAp 触媒活性を改善するため、より強い酸特性を示すことが予想される Ca 欠損型 HAp を調製し、重金属非修飾 HAp による高い触媒性能の実現を目指した。また、化学量論型及び Ca 欠損型 HAp 触媒の酸塩基特性を評価し、HAp の触媒活性と酸塩基特性との関連性を議論した。

第一章 参考文献

- [1] S. Sugiyama, T. Miyamoto, H. Hayashi, M. Tanaka and J. B. Moffat, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **118**, 129–136 (1997)
- [2] S. Sugiyama, T. Osaka, Y. Hirata and K.-I. Sotowa, *Applied Catalysis A: General*, **312**, 52–58 (2006)
- [3] S. Sugiyama, Y. Nitta, Y. Furukawa, A. Itagaki, T. Ehiro, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara and W. Ninomiya, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **7**, 1014–1020 (2013)
- [4] Y. Sekine, K. Tanaka, M. Matsukata and E. Kikuchi, *Energy & Fuels*, **23**, 613–616 (2009)
- [5] M. Iwamoto, *Catalysis Surveys from Asia*, **12**, 28–37 (2008)
- [6] B. V. Vora, *Topics in Catalysis*, **55**, 1297–1308 (2012)
- [7] D. Fang, J. Zhao, W. Li, X. Fang, X. Yang, W. Ren and H. Zhang, *Journal of Energy Chemistry*, **24**, 101–107 (2015)
- [8] S. Kilicarslan, M. Dogan, and T. Dogu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**, 3674–3782 (2013)
- [9] 二宮 航, ポリオキシメタレートを用いた工業触媒～メタクロレイン酸化によるメタクリル酸合成用触媒～, *触媒 (Catalysts & Catalysis)*, **56**, 360–366 (2014)
- [10] K. Nagai, *Applied Catalysis A: General*, **221**, 367–377 (2001)
- [11] L. S. Liebmann and L. D. Schimidt, *Applied Catalysis A: General*, **179**, 93–106 (1999)
- [12] 社団法人 日本化学会 編者, 第 5 版 実験化学講座 <25> 触媒化学, 電気化学, 丸善, 6 (2006)
- [13] 社団法人 日本化学会 編者, 第 5 版 実験化学講座 <25> 触媒化学, 電気化学, 丸善, 1 (2006)
- [14] N. Fukaya, S. Onozawa, M. Ueda, T. Miyaji, Y. Takagi, T. Sakakura and H. Yasuda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **385**, 7–12 (2014)
- [15] 触媒学会 編者, 触媒講座第 5 卷 (工学編 1) 触媒設計, 講談社, 84–93 (1985)
- [16] 社団法人 日本化学会 編者, 第 5 版 実験化学講座 <25> 触媒化学, 電気化学, 丸善, 28–33 (2006)
- [17] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al-Zahrani and A. E. Abasaeed, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 835–840 (2005)
- [18] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au, *Applied Catalysis A: General*, **355**, 192–201 (2009)
- [19] L. Zhang, J. Deng, H. Dai and C. T. Au, *Applied Catalysis A: General*, **354**, 72–81 (2009)
- [20] I. Pelech, O. S. G. P. Soares, M. F. R. Pereira and J. L. Figueiredo, *Catalysis Today*, **249**, 176–183 (2015)
- [21] G. Wang, H. Dai, L. Zhang, J. Deng, C. Liu, H. He and C. T. Au, *Applied Catalysis A:*

- General, **375**, 272–278 (2010)
- [22] V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. D. Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Applied Catalysis A: General*, **246**, 49–68 (2003)
- [23] Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi and K. Nagaoka, *Applied Catalysis A: General*, **296**, 63–69 (2005)
- [24] 菊地 英一, 射水 雄三, 瀬川 幸一, 多田 旭男, 服部 英 共著, 新版 新しい触媒化学, 三共出版, 187 (2013)
- [25] J. Deng, L. Zhang, C. Liu, Y. Xia and H. Dai, *Catalysis Today*, **164**, 347–352 (2011)
- [26] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, **356**, 201–210 (2009)
- [27] J. Xu, T. White, P. Li, C. He and Y.-F. Han, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 13172–13173 (2010)
- [28] M. Iwamoto and Y. Tanaka, *Catalysis Surveys from Japan*, **5**, 25–36 (2001)
- [29] Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa, *Catalysis Today*, **226**, 192–197 (2014)
- [30] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura and S. Namba, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 13032–13033 (2003)
- [31] H. Ishitani and M. Iwamoto, *Tetrahedron Letters*, **44**, 299–301 (2003)
- [32] H. Ishitani, H. Naito and M. Iwamoto, *Catalysis Letters*, **120**, 14–18 (2008)
- [33] T. Yamamoto, S. Mori, T. Shishido, J. Kawai and T. Tanaka, *Topics in Catalysis*, **52**, 657–663 (2009)
- [34] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, **259**, 183–189 (2008)

第二章 化学的特性及び触媒活性に対する重金属修飾効果

2.1. 序文

第一章で述べた通り、メソポーラスシリカ及び HAp はともに比表面積、熱安定性に優れる材料であり、金属導入例も報告されている [1, 2]。従って、触媒担体として適していると考え、重金属の修飾により高い触媒性能の実現を試みた。まず、メソポーラスシリカに種々の金属種を導入し、本反応系で最も高い触媒性能を示す金属種を探索した。続いて最も効果的であった金属種を異なるメソポーラスシリカ及び HAp に修飾し、触媒活性を試験した。触媒活性試験に並行して触媒の化学的特性評価を行い、触媒活性との関連性を議論した。

2.2. 実験方法及び結果

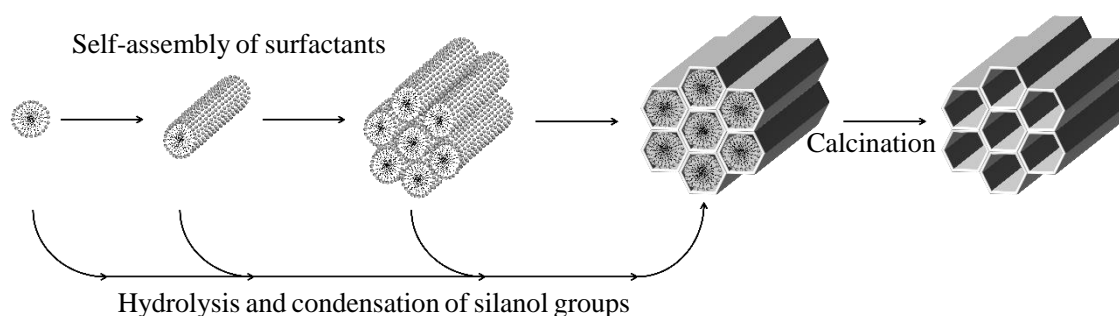
2.2.1. 重金属修飾 MCM-41

米国の Mobil 社が開発した MCM-41 (#41 Mobil composition of matter) [3]は、最も有名なメソポーラスシリカの一つであり、その触媒や担体としての検討事例は数多く報告されている。MCM-41 はそのメソ細孔がハニカム状に規則配列しており、触媒担体（あるいは触媒）として活用する場合、その高比表面積は活性点の分散化に有利に働く。まず、MCM-41 の調製法について記載する。

2.2.1.1. 触媒調製

一般にメソポーラスシリカは界面活性剤分子等が自己組織化し、生成したリオトロピック液晶を鋳型として利用して合成される。リオトロピック液晶の周りでシリカ源の加水分解・重縮合反応を促進させ、シリカ-界面活性剤複合体を調製する。その後、焼成もしくは抽出により鋳型となっていた界面活性剤の除去を行い、リオトロピック液晶の転写により細孔が規則的に配列したシリカを得ることができる (Scheme 2.1.)。本研究では水熱条件下で MCM-41 の合成を行った (水熱合成法)。水熱合成法はゼオライト等の多孔性物質の合成にしばしば応用される手法であり、高温・高圧という合成条件が特徴である。この水熱条件では常温・常圧下では得られない沈殿粒子の大きな過飽和度が達成される。常温・常圧下においては一般に、沈殿粒子の過飽和度が大きいと、初期沈殿速度は速まる。この場合、最終的により小さい沈殿粒子が得られることが予想される [4]。但し、常温・常圧の温和な条件においても上述の予想に反する場合があります、また水熱状態という比較的厳しい合成条件下での詳細な沈殿の生成機構については不明な点が多い。詳細な理解はされていないものの多孔性物質の合成法として広く認知・応用さ

れているため、本研究においても水熱合成法により MCM-41 を調製した。また、MCM-41 の細孔サイズは鋳型となる界面活性剤分子の炭素鎖長により変化する。本研究ではドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DOTAB ; Dodecyltrimethylammonium bromide) を鋳型とした既報 [5] の調製法により MCM-41 を合成した。以下に MCM-41 の調製法を記載する。



Scheme 2.1. Synthesis mechanism of MCM-41.

MCM-41 [5]

- ① DOTAB を 33.8 g (109 mmol) 量り取り、96.2 g の蒸留水に溶解した。
- ② 次いで 1.74 g (43.5 mmol) の水酸化ナトリウムを 18.8 g の蒸留水に溶解した。
- ③ コロイダルシリカ (スノーテックス 20) を 45.9 g 量り取り、①の溶液を攪拌させながらコロイダルシリカと水酸化ナトリウム水溶液を数滴ずつ交互に滴下した (約 20 分間)。
- ④ 滴下終了後、40 °C で溶液を 2 時間攪拌した。
- ⑤ 2 時間後、140 °C、48 時間溶液を攪拌せずに水熱合成した。
- ⑥ 得られた白色沈殿物をろ過、水洗、乾燥 (60 °C) し、600 °C で 6 時間焼成した (昇温時間 : 2 時間)。

上記の調製法により合成した MCM-41 の Si ベースの平均収率は 74% であった。また、MCM-41 は担体として活用し、活性成分の担持を行った (M-MCM-41)。担体の合成後に触媒活性成分の担持する方法には、含浸法、イオン交換法、化学気相成長法 (CVD ; Chemical vapor deposition) 法等がある。これらの方法では活性成分の担持量を任意に変更でき、特に担持量を多くしたい場合には比較的簡便である [4]。しかし、担体の細孔入り口付近により多くの活性成分が沈殿することがあり、活性成分のマクロ的分布が不均一になる [4]。本研究では活性成分を高分散に修飾するためテンプレートイオン交換法 (TIE ; Template ion exchange) を活用した [1]。TIE 法では、焼成により界面活性剤を除去する前の MCM-41-界面活性剤複合体 (未焼成 MCM-41) と金属カチオン種を活用する。以下に TIE 法による金属種の修飾法を記載する。

M-MCM-41 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Mo) [6]

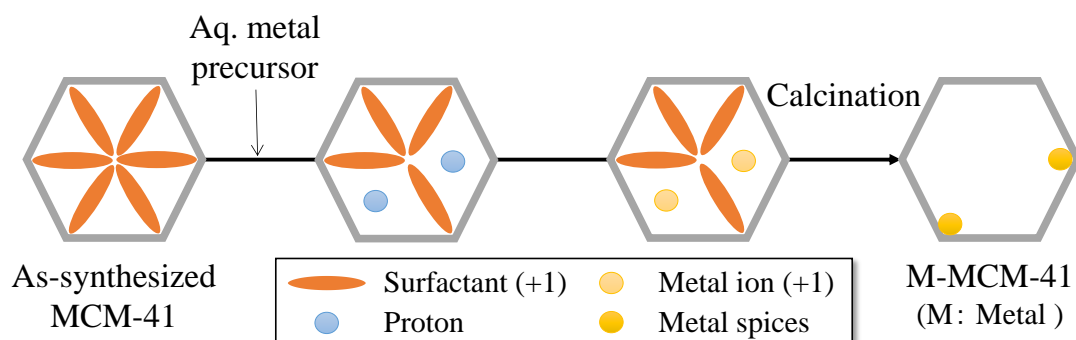
- ① 未焼成 MCM-41 (2.0 g) を蒸留水 20.0 g に分散した。
- ② 別の容器に量り取った蒸留水 20.0 g に 0.43 mmol の金属前駆体を溶解し、①の溶液に加えた。
- ③ 1 時間室温で攪拌した後、その溶液を 20 時間 80 °C に保った。
- ④ 20 時間後、溶液をろ過、水洗、乾燥 (60 °C) し、500 °C で 6 時間焼成した (昇温時間 : 1 時間 35 分)。

M-MCM-41 の金属修飾量は、④の段階で得られたろ液を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES ; SPS3520UV, SII Nanotechnology Inc.) により測定することで算出した。また、各金属種の前駆体種及び仕込み量を Table 2.1. に記載した。

Table 2.1. Metal precursors and the colors of as-synthesized and calcined metal-doped MCM-41 catalysts.

Catalyst	Metal precursor	Metal precursor used [g]	Metal content [wt%]	Color of M-MCM-41	
				As-synthesized	Calcined
V-MCM-41	$\text{VOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.090	1.8	Green	Yellow
Cr-MCM-41	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.170	1.8	Green	Yellow
Mn-MCM-41	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.104	1.8	Reddish brown	Reddish brown
Fe-MCM-41	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.258	2.7	Orange	Reddish brown
Co-MCM-41	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.124	2.0	Pink	Purple
Ni-MCM-41	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.124	2.0	Pale green	Pale orange
Cu-MCM-41	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.129	2.2	Light blue	Light blue
Mo-MCM-41	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.113	0.4	White	White

TIE 法による MCM-41 への Mn^{2+} の導入挙動は詳細に分析されており、TIE 法による金属導入過程は 1) カチオン性界面活性剤とプロトンのイオン交換、2) プロトンと金属カチオン種とのイオン交換の二段階により進行することが示唆されている (Scheme 2.2.) [1]。また、TIE 法を応用した場合にのみ見られる高い触媒性能が発現したことも



Scheme 2.2. Suggested mechanism of TIE process [1].

報告されている [7]。本手法では金属修飾後においても MCM-41 の規則的な細孔構造は保持される。また、金属種の分散、修飾量の制御、多種の金属種への応用が可能であることから TIE 法を MCM-41 への金属修飾法として採用した。修飾する金属種については従来から脱水素反応用触媒の活性成分として利用されてきた Cr に加えて、Cr と同周期もしくは同族の V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo を選定した。これら計 8 種の金属種を MCM-41 に修飾し、調製した触媒の触媒活性を比較した。そして、最も高い触媒活性を示した金属種を異なる担体に修飾し、化学的特性及び触媒活性の性能の向上を確認した。

2.2.1.2. 構造特性

触媒の構造特性を確認するために X 線回折 (XRD ; X-ray diffraction, RINT 2500X, Rigaku Corp.) 及び窒素ガス吸着測定 (BELSORP-18SP, MicrotracBEL Corp.) により分析した。XRD 測定では、X 線管球の管電流と管電圧をそれぞれ 40 mA と 40 kV とし、走査範囲は $1\text{--}60^\circ$ とした。窒素ガス吸着測定では 200°C 、減圧条件下で測定試料を前処理し、BET 法により比表面積を算出した。

Fig. 2.1 は MCM-41, 1.8 wt% Cr-MCM-41 及び 2.7 wt% Fe-MCM-41 の XRD パターンであり、低角側には 3 つのピークが検出された。これらのピークは 2 次元ヘキサゴナル構造に起因し、低角側からそれぞれ (100), (110), (200) 面に帰属される [8]。また、これらのピーク強度は各試料の微細構造の規則性に対応する。従って、母体である MCM-41 のピーク強度と同程度の強度が検出された 1.8 wt% Cr-MCM-41 は母体の規則構造が維持されていると言える。しかし、2.7 wt% Fe-MCM-41 のピーク強度は小さく、Fe の修飾により規則性が低下したことが明らかとなった。但し、Fe 以外の金属種においてはピーク強度の大きな低下は見られず、規則構造が保持されていることが示唆された。一方、高角側には $2\theta = 22^\circ$ を中心としたブロードなピークが見られた。メソポーラスシリカの

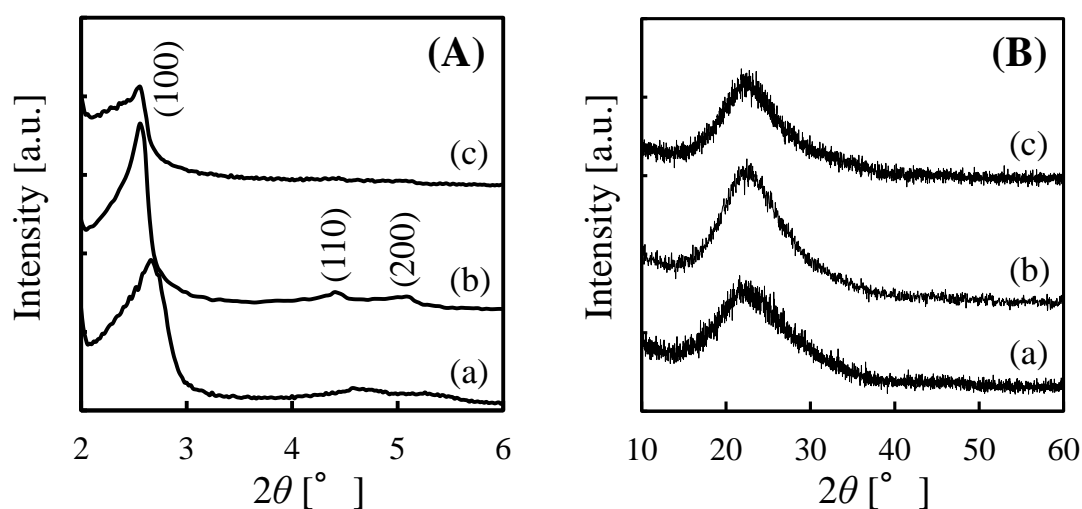


Fig. 2.1. XRD patterns of (a) MCM-41, (b) 1.8 wt% Cr-MCM-41, and (c) 2.7 wt% Fe-MCM-41 at (A) low and (B) high diffraction angles.

細孔壁は非晶質であり、上述のブロードなピークはアモルファスシリカに起因する。

続いて、上記3種の試料の窒素吸脱着等温線を Fig. 2.2. に示す。いずれの等温線も IV 型に分類することができる。IV 型の等温線はメソ細孔が存在する場合に見られる形状であり、典型的なメソポーラスシリカにおいてしばしば確認される。従って、XRD によってその存在が示唆されたメソ細孔は、窒素吸脱着測定によっても確認された。但し、 $p/p_0 \geq 0.2$ の相対圧領域においては等温線の形状に違いが見られた。MCM-41 及び 1.8 wt% Cr-MCM-41 では $p/p_0 = 0.2$ 付近から吸着等温線が立ち上がっている。この立ち上がりは毛細凝縮によるものであり、メソ細孔のサイズ分布が狭い場合に見られる。また、MCM-41 の吸着等温線を確認すると、 $p/p_0 \geq 0.3$ の相対圧領域においては吸着量の増加は僅かに限られており、等温線の傾きは非常に緩やかであった。一方、2.7 wt% Fe-MCM-41 では毛細凝縮はほとんど見られず、 $p/p_0 \geq 0.2$ の相対圧領域においては相対圧の上昇

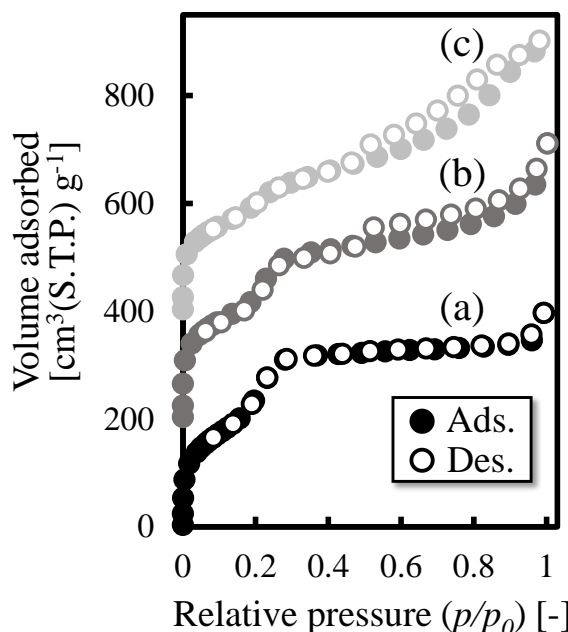


Fig. 2.2. N₂ adsorption-desorption isotherms of (a) MCM-41, (b) 1.8 wt% Cr-MCM-41, and (c) 2.7 wt% Fe-MCM-41.

り毛細凝縮によるものであり、メソ細孔のサイズ分布が狭い場合に見られる。また、MCM-41 の吸着等温線を確認すると、 $p/p_0 \geq 0.3$ の相対圧領域においては吸着量の増加は僅かに限られており、等温線の傾きは非常に緩やかであった。一方、2.7 wt% Fe-MCM-41 では毛細凝縮はほとんど見られず、 $p/p_0 \geq 0.2$ の相対圧領域においては相対圧の上昇

Table 2.2. Physical properties of M-MCM-41 catalysts.

Catalyst	2θ [°]	d_{100} [Å]	a_0^a [Å]	BET surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]
MCM-41	2.66	33.19	38.32	788	0.61
1.8 wt% V-MCM-41	2.52	35.03	40.45	808	0.67
1.8 wt% Cr-MCM-41	2.56	34.48	39.81	781	0.75
1.8 wt% Mn-MCM-41	2.54	34.75	40.13	783	0.71
2.7 wt% Fe-MCM-41	2.56	34.48	39.81	688	0.81
2.0 wt% Co-MCM-41	2.54	34.75	40.13	809	0.79
2.0 wt% Ni-MCM-41	2.54	34.75	40.13	997	1.10
2.2 wt% Cu-MCM-41	2.58	34.22	39.51	897	0.84
0.4 wt% Mo-MCM-41	2.56	34.48	39.81	858	0.72

^a Lattice constant a_0 was calculated by $d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$

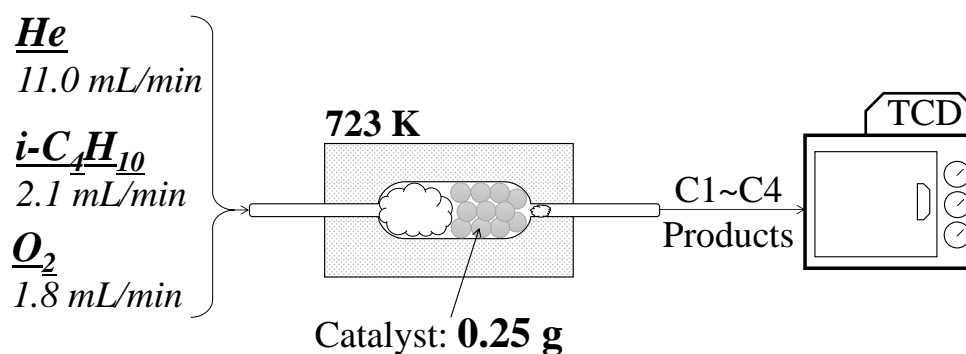
とともに吸着量が増加する様子が見られた。これらの結果は MCM-41 及び 1.8 wt% Cr-MCM-41 のメソ細孔の規則性が高いことを示唆する。一方、上記 2 種の試料に比べて 2.7 wt% Fe-MCM-41 の規則性が低下していることが示唆された。

Table 2.2.には各触媒の XRD 及び窒素吸脱着測定結果を面間隔 d_{100} , 格子定数 a_0 , BET 比表面積及び細孔容積として記載した。X 線回折のピーク強度が小さかった 2.7 wt% Fe-MCM-41 は若干低い比表面積が算出された。しかし、その他の触媒においては MCM-41 と同程度もしくはそれを上回る回折ピーク強度及び比表面積を示し、規則構造の保持が確認された。また ICP-AES の結果より、仕込んだ Mo の 91%がろ液中に溶出していることが明らかとなり、Mo 修飾量は 0.4 wt%に限られた。また、Cr については仕込み量の 92%が、その他の金属種では仕込み量の 99%以上が MCM-41 に修飾され、概ね仕込み量通りに金属修飾が進行したことが明らかとなった。

2.2.1.3. 触媒活性

上述の通り TIE 法により規則構造を保持した重金属修飾 MCM-41 の調製に成功した。次にイソブタンの ODH に対する触媒活性の比較を行い触媒性能の高い金属種の探索を行った。触媒活性試験は大気圧条件下で行い、用いた反応ガスの分圧はそれぞれ、 $P(i-C_4H_{10}) = 14.4 \text{ kPa}$, $P(O_2) = 12.3 \text{ kPa}$, $P(He) = 74.6 \text{ kPa}$ とした。本研究では 10–20 mesh (0.85–1.70 mm) にふるい分けした触媒粒子 0.25 g をガラス管に充填し、石英ウールで固定することで固定床流通式反応器とした (Scheme 2.3.)。また、反応器は外部から熱を供給し、450 °C に保った。上記条件を本研究における反応基準条件とした。また、各触媒は 450 °C で 12.5 mL/min の酸素ガスで前処理を行った。触媒活性試験前に生成した C1–C4 化合物はパックドカラム (MS 5A, 0.3 m×Φ3 mm ; Hayesep R, 2.0 m×Φ3 mm) により分離し、ガスクロマトグラフ (GC-8A) により検出した。イソブタンの転化率及び生成物の選択率は炭素原子を基準に算出した。また、ガラス管に石英ウールのみを充填し、上記の反応条件で空試験を行ったが、いかなる生成物も確認できなかった。

触媒活性試験のサンプリングは反応開始から 0.75, 2.0, 3.25, 4.5 及び 6.0 時間後に行っ



Scheme 2.3. Schematic diagram of a continuous fixed-bed reactor for the ODH of isobutane.

た。その結果、反応基準条件下では全ての触媒で安定した触媒活性が得られ、6時間の間に急激に生成物の組成が変化するようなことは見受けられなかった。そこで、各触媒の活性の比較を通塔時間6時間における結果を用いて行った (Table 2.3.)。いずれの触媒においても主生成物は COx 及びイソブテンであり、1.8 wt% Cr-MCM-41 が最も高い

Table 2.3. Catalytic activities for the ODH of isobutane on the various catalysts at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	Conversion [%]		Selectivity [%]			Yield [%]
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	COx	C ₂ H ₄ and C ₃ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈	
MCM-41	8.3	76.2	12.1	11.2	0.9	
1.8 wt% V-MCM-41	17.1	81.2	7.8	10.7	1.8	
1.8 wt% Cr-MCM-41	20.6	59.3	6.4	32.8	6.8	
1.8 wt% Mn-MCM-41	14.7	84.7	6.9	8.2	1.2	
2.7 wt% Fe-MCM-41	13.3	96.7	2.2	0	0	
2.0 wt% Co-MCM-41	21.0	54.7	20.6	24.7	5.2	
2.0 wt% Ni-MCM-41	21.6	67.1	8.9	23.7	5.1	
2.2 wt% Cu-MCM-41	14.1	94.2	5.6	0	0	
0.4 wt% Mo-MCM-41	23.0	66.4	6.5	26.9	6.2	

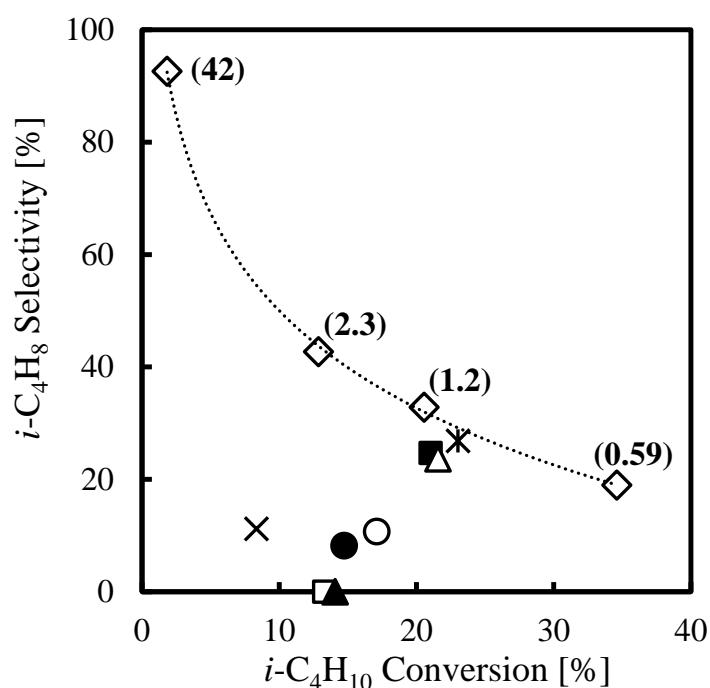
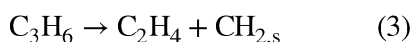
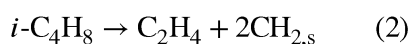
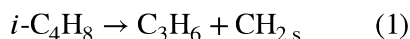


Fig. 2.3. Isobutene selectivity versus isobutane conversion of 1.8 wt% Cr-MCM-41 (\diamond) at different *i*-C₄H₁₀/O₂ ratios (0.59, 1.2, 2.3, or 42), M-MCM-41 (M = V (\circ), Mn (\bullet), Fe (\square), Co (\blacksquare), Ni (\triangle), Cu (\blacktriangle), and Mo ($*$)), and MCM-41 (\times) at *i*-C₄H₁₀/O₂ ratio = 1.2, 723 K, and 6.0 h on-stream; Values in parentheses are *i*-C₄H₁₀/O₂ ratio in the feedstream.

イソブテン収率を示した。次に、流量比 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$) の及ぼす触媒活性への影響を検討するため、上述の反応基準条件の流量比を 1.2 から 0.59, 2.3 あるいは 42 に変更し、触媒活性を評価した。Fig. 2.3.は流量比を変更した条件での通塔開始から 6 時間後の各触媒の触媒活性のプロットである。1.8 wt% Cr-MCM-41 の触媒活性は◇のシンボルに対応しており、◇の右隣の括弧に記載する数値は流量比 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$) を表す。流量比が小さければより酸素リッチな反応条件であり、大きくなるにつれて酸素リッチな条件となる。また、流量比が大きくなるにつれてイソブタン転化率が減少し、イソブテン選択率が上昇する傾向にあった。これはアルカンの部分酸化反応において見られる典型的な挙動であり、酸素流量の増加に伴ってイソブタンの深度酸化及びイソブテンから CO_x への逐次反応が促進されたことを示唆する。流量比が 42 の最も酸素の少ない条件下では非常に高いイソブテン選択率（通塔時間 6 時間において 92%）が得られたが、6 時間の間に触媒の反応性は急激に低下した（Fig. 2.4.）。その他の流量比において触媒活性は安定していたことから、反応ガスとして酸素を一定流量流通することが触媒の長寿命化において有効であることが確認できた。

また、流量比の違いによって 6 時間の活性試験後の触媒の外観は大きく異なった（Fig. 2.5.）。流量比が比較的小さい $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$ の反応条件下では炭素析出した様子が見て取れた。一方、最も酸素リッチな条件下 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$) では炭素析出した様子は見られなかった。炭素析出はイソブテン等のオレフィンのクラッキング反応によって生じると考えられる（下式(1)–(3) [9]）。

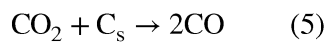


(s の下付き文字は固体表面上に存在することを表す。)

サンプリングを行った上記 5 点でのエチレンとプロピレンの生成量（物質質量）の平均値を算出したところ、流量比が $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$ の条件下では $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$ の結果と比較して約 19 倍の生成量が検出された。即ち、比較的酸素に富む反応場がクラッキング反応を促進したということであり、このために炭素析出が目立ったと考えられた。一方、 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$ の酸素リッチな条件下では、検出されたエチレンとプロピレンの生成量は少なく、イソブテン選択率が非常に高かった。そのため、副反応が抑制されたために炭素析出がほとんど起こらなかったと考えられた。

また、触媒活性の経時変化より反応ガス中の酸素流量は 1.8 wt% Cr-MCM-41 の触媒活性の安定性に大きく影響したことが分かる（Figs. 2.4. and 2.6.）。炭素析出が目立った条件下 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$) の方が触媒活性は安定した。炭素析出はしばしば触媒の失活を誘発するが、流量比が $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$ の反応条件では比較的酸素に富むために、下式

(4)–(5)のように析出した炭素の酸化反応も並行して進行すると考えられる。



比較的酸素に富む条件下 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$) ではイソブタンの反応性が向上し、クラッキング反応も起こりやすくなる。そのため、反応進行とともに炭素析出が生じるが、

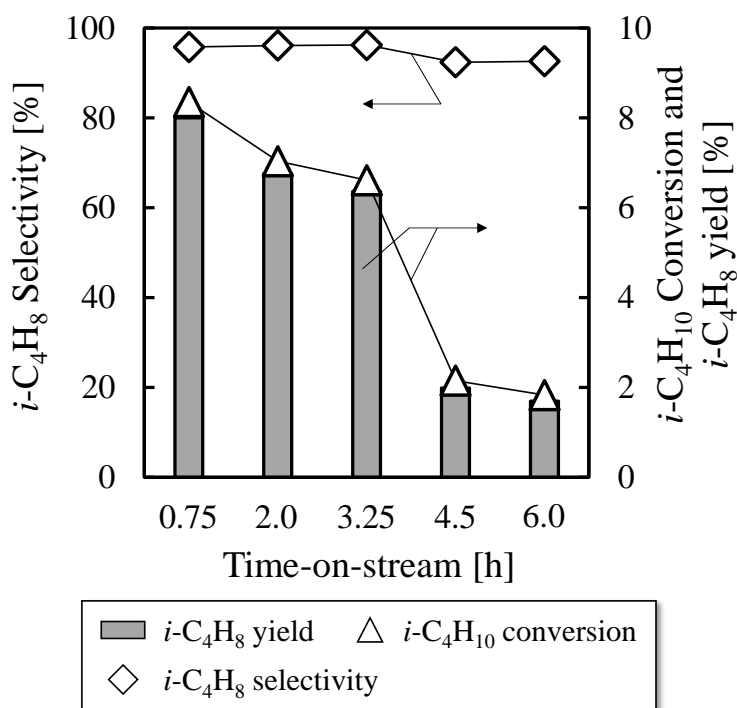


Fig. 2.4. Time course of catalytic activity for the ODH of isobutane at 723 K and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ ratio = 42 on 1.8 wt% Cr-MCM-41.

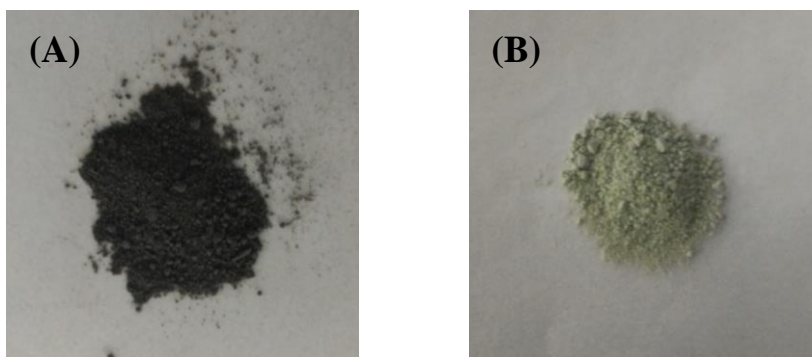


Fig. 2.5. Pictures of 1.8 wt% Cr-MCM-41 after 6.0 h on-stream at 723 K and (A) $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 1.2$ and (B) $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$.

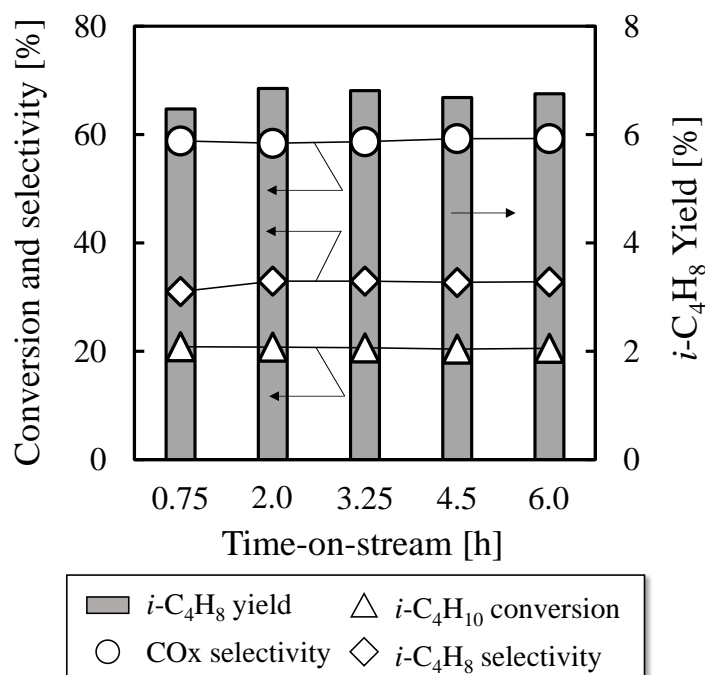


Fig. 2.6. Time course of catalytic activity for the ODH of isobutane at 723 K and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ ratio = 1.2 on 1.8 wt% Cr-MCM-41.

フィード酸素あるいは反応過程で生成した CO_2 による炭素析出の除去が定常的に進行するため、触媒活性が安定したと考えられた。

また、フィード酸素は触媒の還元性を回復する役割も担う。第一章セクション 1.3.3.にて先述の通り、触媒活性が還元性に依存する従来の触媒においては反応過程で生じた酸素欠陥を補充することで ODH の触媒サイクルが円滑に進行する (Scheme 1.2.)。酸素が豊富に存在する条件では触媒活性種の再酸化により比較的容易に還元性が回復することが予想されるが、酸素が不足していると活性種の再酸化が触媒反応の律速段階となる。反応開始から 0.75 時間後において流量比が $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$ である条件では、フィード酸素の供給速度よりも 3 倍以上速いイソブテンの生成速度が概算された。このことから $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$ の条件では酸素欠陥の生成速度に対して酸素供給量が大きく不足していたことが分かる。また、0.75 時間以後もイソブタン転化率は単調に低下し、6 時間後には 1.8% にまで落ち込んだ。活性試験後の炭素析出量が明らかに少なかったことから、表面に吸着した酸素種あるいは 1.8 wt% Cr-MCM-41 の格子酸素が反応過程で急激に消費されたことにより触媒が急速に失活したと考えられた。

また、Fig. 2.3.には各金属種を修飾した MCM-41 の触媒活性もプロットした。Fig. 2.3.の縦軸及び横軸はそれぞれイソブテン選択率、イソブタン転化率に対応している。即ち、◇のシンボルの近似曲線の下部に位置するその他のプロットは 1.8 wt% Cr-MCM-41 よりもイソブテン収率が低いということを示す。従って、改めて 1.8 wt% Cr-MCM-41 の触媒活性の高さを確認することができた。なお、同族元素の Mo を修飾した 0.4 wt% Mo-

MCM-41 のプロットのみ近似曲線の近傍に位置した。ここで、遷移金属の凝集エネルギー [10]と通塔時間 6 時間における各触媒のイソブタン転化率を同じグラフにプロットした (Fig. 2.7.)。遷移金属の凝集エネルギーは周期律表の周期ごとにまとめられており、それぞれ山型の形状を描く傾向にあった。各金属原子が有する d 電子は、1 個から 5 個の部分は結合性軌道に詰まり、6 個から 10 個では反結合性軌道に詰まる。そのため、前半の 5 つの遷移金属の凝集エネルギーは上昇傾向にあり、後半の 5 つの金属では低下傾向にあると理解することができる [10]。スピン効果等のため、はっきりとした傾向とはなっていないが、概ね電子配置と凝集エネルギーは対応していると言える。また、各触媒のイソブタン転化率は上述の遷移金属の凝集エネルギーの傾向に従っているように見受けられる。即ち、MCM-41 を担体とした場合、修飾する金属種の電子配置が触媒の性能に大きく影響することが示唆された。Cr と同族の Mo を修飾した 0.4 wt% Mo-MCM-41 が 1.8 wt% Cr-MCM-41 と同等の高い触媒活性を示したことから (Table 2.3.)、活性種の電子配置が触媒活性に大きく影響する因子であることが分かる。凝集エネルギーの高い金属種は金属として凝集しやすい傾向にあり、その酸化物の安定性は相対的に低くなると考えられる。従って、単純化すると凝集エネルギーの高い金属種の酸化物が有する酸素種は比較的活性であり、イソブタンの転化に関与したと捉えることができる。しかし、活性種の電子配置は活性種から吸着酸素種への電子移動抵抗や触媒の還元性あ

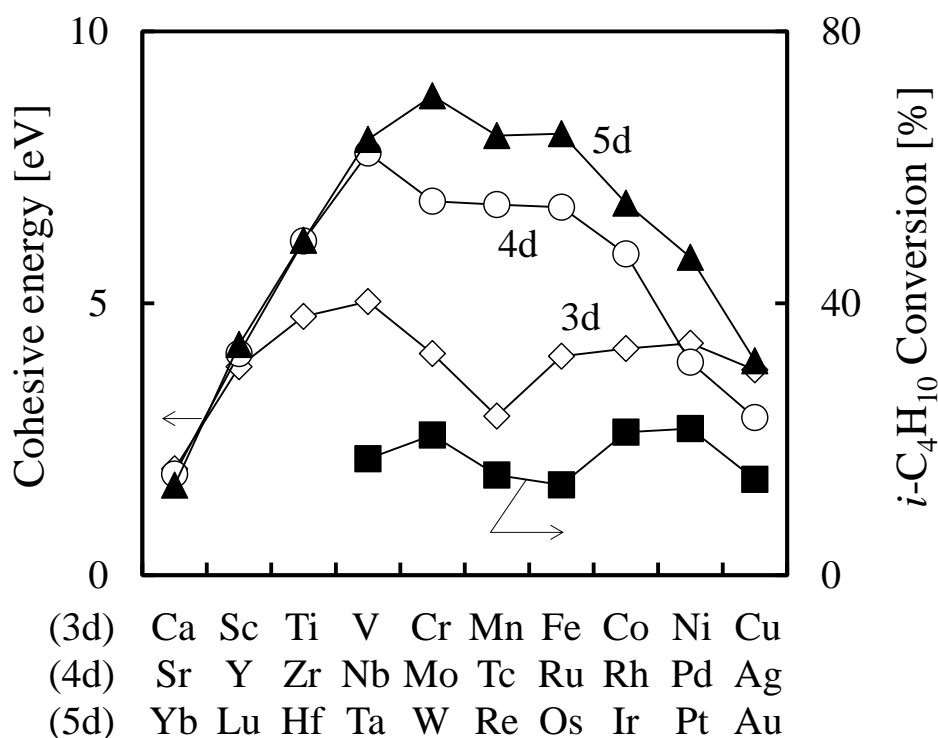


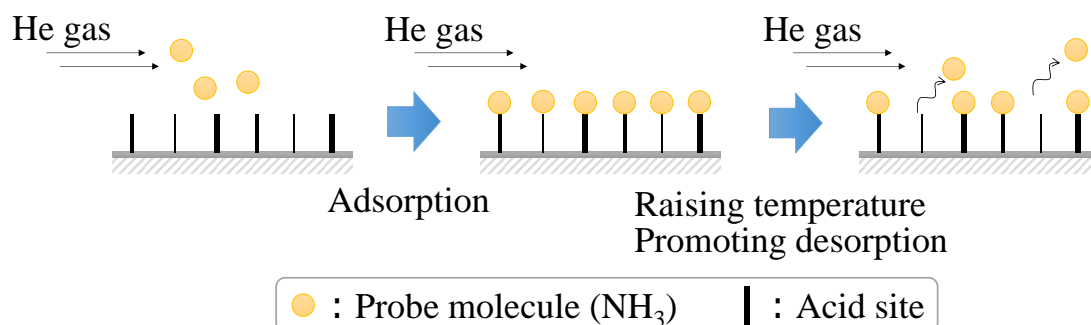
Fig. 2.7. Cohesive energies of transition metals [10] and catalytic activities for the ODH of isobutane at 6.0 h on-stream under the standard conditions on M-MCM-41 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu).

るいは固体酸塩基特性といった種々の化学的特性に影響を与えうるため、電子配置の触媒活性への影響は複雑であり、詳細な理解が非常に困難である。そのため、本研究では本反応系において重要な化学的特性である還元性及び固体酸塩基特性に焦点を絞り、特性評価を行い、考察に役立てた。

2.2.1.4. 固体酸特性

先述の通り、本反応系においては触媒の還元性及び酸塩基特性は触媒作用を高めることがあるため、それらの化学的特性を測定することは重要である。なお、酸化物を原子レベルで複合化することでしばしば固体酸特性が向上することが知られている [11]。本研究では金属種の修飾に TIE 法を応用したが、TIE 法では金属種はシリカ骨格内もしくはシリカ壁面に分散されるため固体酸特性が向上することが考えられる。そこで、各触媒の固体酸特性を昇温脱離法 (NH_3 -TPD ; Temperature-programmed desorption) により評価した。

NH_3 -TPD 測定では触媒表面上の酸点にプローブ分子を吸着させ、その後キャリアガス流通下で触媒を加熱する。プローブ分子の脱離量及び測定温度を測定することで固体試料の酸強度分布及び酸量を知ることができる (Scheme 2.4.)。以下 NH_3 -TPD の詳細な



Scheme 2.4. Measurement principle of NH_3 -TPD.

Table 2.4. The results of NH_3 -TPD measurement.

Catalyst	Desorption temperature of main peak [K]	Temperature range of desorption peak [K]	Relative acid amount ^a [-]
MCM-41	373-623	443	1.0
1.8 wt% V-MCM-41	373-723	438	5.8
1.8 wt% Cr-MCM-41	373-723	423 and 473	4.1
1.8 wt% Mn-MCM-41	373-773	453	4.8
2.7 wt% Fe-MCM-41	373-793	448	2.8
2.0 wt% Co-MCM-41	373-803	448	4.0
2.0 wt% Ni-MCM-41	373-753	448	4.5
2.2 wt% Cu-MCM-41	373-823	468	10.9
0.4 wt% Mo-MCM-41	373-723	443	2.2

^a Based on the acid amount of MCM-41.

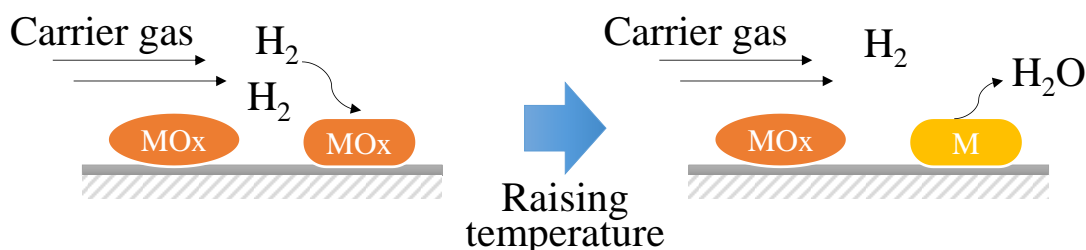
測定条件であるが BELCAT-A (MicrotracBEL Corp.) を用い、まず 50 sccm の He ガス流通下で 500 °C、1 時間測定試料 (50 mg) の前処理を行った。その後、プローブ分子である 5% NH₃/He ガスを 30 sccm の流量で 100 °C の試料へと通気することで酸点への吸着を促した。続いて、50 sccm の He ガスを 15 分間流通させた後、He ガス流量を 30 sccm へと減少させ、10 °C/min で昇温し、脱離したアンモニアを測定した。脱離したアンモニアは四重極質量分析計 (OmniStar-s, Pfeiffer Vacuum GmbH) により m/e = 16 をモニタリングすることで定量した。

Table 2.4. に各触媒の NH₃-TPD 測定の結果を記載した。金属種を修飾していない MCM-41 では 170 °C 付近を中心とした脱離ピークが見られ、固体弱酸性を示した。TIE 法により重金属の修飾を行うと、アンモニアの脱離温度及び脱離ピークも増大した。しかしながら、いずれの重金属を修飾した場合においても主立ったピークは低温領域に位置し、強い酸点の存在はほとんど確認できず、また周期律表と酸特性変化の挙動との間に関連性は見受けられなかった。

2.2.1.5. 還元性

次に、各触媒の還元性は昇温還元法 (H₂-TPR ; Temperature-programmed reduction) により評価した (Scheme 2.5.)。H₂-TPR 測定には BELCAT-A (MicrotracBEL Corp.) を用い、まず 50 mg の試料は 50 sccm の Ar ガス流通下で 500 °C、1 時間測定試料の前処理を行った。その後、試料を 100 °C まで冷却し、40 sccm の 5% H₂/Ar ガスを流通し測定を開始した。その後、100 °C から 10 °C/min の昇温速度で 900 °C まで昇温し、金属種を還元した。水素還元により生じた水はモレキュラーシーブ 13X によりトラップし、水素消費量は熱伝対により記録した。

Table 2.5. に各触媒の還元ピークの温度位置及び水素消費量を記載した。還元ピークの温度位置は活性種の還元性と対応しており、低温側にピークを示す試料は還元性が高い。一方、高温側にピークが出現するとその試料の還元性は低く、2.0 wt% Co-MCM-41 及び 2.0 wt% Ni-MCM-41 の還元性は低いことが分かった。触媒活性試験では反応温度を 450 °C としており、上記両触媒の還元ピークの温度位置よりも低温である。従って、上記の触媒においてはレドックス特性が触媒活性に反映されにくいことが予想される。ここで、各触媒の活性を確認すると、上記の両触媒のオレフィン選択率は他の触媒と比べ



Scheme 2.5. Measurement principle of H₂-TPR.

Table 2.5. The results of H₂-TPR measurement.

Catalyst	Temperature of main reduction peak [K]	H ₂ consumption amount [mmol/g]
MCM-41	-	-
1.8 wt% V-MCM-41	803	0.22
1.8 wt% Cr-MCM-41	723	0.34
1.8 wt% Mn-MCM-41	663	0.07
2.7 wt% Fe-MCM-41	698	0.24
2.0 wt% Co-MCM-41	1,048	0.26
2.0 wt% Ni-MCM-41	913	0.27
2.2 wt% Cu-MCM-41	498	0.21
0.4 wt% Mo-MCM-41	683 and 793	0.05

て高い (Table 2.3.)。酸点は生成したイソブテンの吸着サイトとなりやすく、酸点の酸強度が強いほど吸着保持時間が長くなる。そのため、連続して完全酸化やクラッキング反応等の副反応が進行する恐れがある [12–14]。低い還元性のため、固体酸特性が触媒活性に色濃く反映されたため、上記の触媒において比較的高いオレフィン選択率が確認されたと考えられた。他方、2.2 wt% Cu-MCM-41 は酸量が最も高かったにも拘らず、オレフィン選択率は比較的低かった (Tables 2.3. and 2.4.)。2.2 wt% Cu-MCM-41 は最も還元性が高く、生成したオレフィンが二次的に深度酸化されたため低いオレフィン選択率に留まったと考えられる。また、最も酸量の低かった 2.7 wt% Fe-MCM-41 は最も低いオレフィン選択率を示しており、触媒表面に存在する酸点の密度が低かったためにクラッキング反応の頻度が低下したことが示唆された。

しかし、還元性のより低い 1.8 wt% V-MCM-41 が 1.8 wt% Cr-MCM-41 よりも高い CO_x 選択率を示しており、酸特性と還元性により触媒活性を一元的に理解することはできなかった。触媒活性は活性種の分散度、露出結晶面、酸化状態、導電性、結晶場安定化エネルギー等の因子にも依存する [15]。そのため、酸特性と還元性のみで触媒活性を整理することはできなかったが、上述のような概括的な傾向が見て取れた。

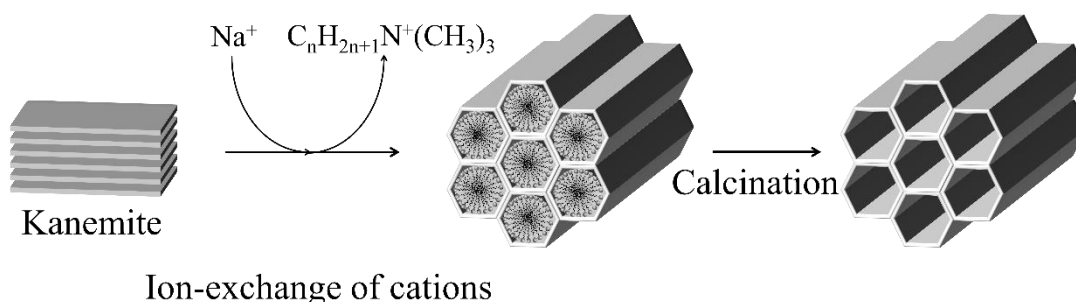
2.2.2. クロム修飾 FSM-16 及びリン酸カルシウム触媒

セクション 2.2.1. で担体として検討した MCM-41 は様々な反応系に用いる触媒や担体、あるいは TIE 法の応用例等に関する研究報告が比較的多くなされている。一方で、FSM-16 (#16 Folded sheets mesoporous material) [16] と呼ばれるメソポーラスシリカは MCM-41 と類似した特長を持つ材料であるが、研究報告例は MCM-41 よりも少ないため、興味深い研究対象であると言える。そのため、MCM-41 の代わりに FSM-16 を担体としクロムの修飾を行った。

メソポーラスシリカは多数のメソ細孔チャネルにより、表面積が非常に広く、金属種の分散化に有利に働く。しかし、クロム種とシリカとの相互作用は、アルミナを担体とした場合に比べて弱く、クロム種は凝集しやすいことが示唆されている [17]。HAp は種々のクロムを含む金属種の担体としての活用例が報告されており [18, 19]、また液相中のクロム種のための吸着剤としても機能することからクロム種との親和性は比較的高いものと推察できる [20]。そこで、FSM-16 に加えて HAp を担体として活用することとした。調製した担持触媒は触媒活性を評価し、クロム種の化学的状態を分析した。

2.2.2.1. 触媒調製

FSM-16 は MCM-41 と類似した特長を有するメソポーラスシリカであるが、その調製工程及びシリカ前駆体は異なる。FSM-16 の調製過程では層状シリケートであるカネマイトが折れ曲がり、自己組織化した界面活性剤分子を覆うようにメソ細孔チャネルを構築する (Scheme 2.6.)。なお、メソ細孔構築の過程でカネマイトの一部は溶解し、再度沈殿するため細孔壁の厚みは均一となる [21]。以下に FSM-16 の調製法を記載する。



Scheme 2.6. Synthesis mechanism of FSM-16 [21].

FSM-16 [16]

- ① ケイ酸ナトリウム粉末 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.00$) を 5.0 g 量り取り、700 °C で 6 時間焼成した (昇温時間: 1 時間)。
- ② 蒸留水 50 mL に焼成後の白色粉末を分散し、室温で 3 時間攪拌した。
- ③ 続いて遠心分離を行い、層状シリケートであるカネマイトを回収した。
- ④ 蒸留水 100 mL にヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB ; Cetyltrimethylammonium bromide) 3.64 g (10.0 mmol) を溶解し、次いで回収したカネマイトを投入し、70 °C で 3 時間溶液を攪拌した。
- ⑤ その後、室温まで放冷し、2 HCl aq. により溶液を pH = 8.5 に調整した。
- ⑥ 再度、溶液を 70 °C に保ち、18 時間攪拌した。
- ⑦ 溶液をろ過、水洗、乾燥 (60 °C) し、得られた白色粉体を 550 °C で 8 時間焼成した (昇温時間: 1 時間)。

上記の調製法により合成した FSM-16 の Si ベースの平均収率は 72% であった。

続いて HAp についてであるが、HAp の調製方法には、湿式法、乾式法及び水熱法等様々なものが提案されており、大量に効率良く生産可能であるという観点から、一般的には水溶反応を用いる場合が多い [22]。湿式法においては、 Ca^{2+} の懸濁液に PO_4^{3-} を含む水溶液を徐々に滴下して、反応後に熟成を行い低結晶性の HAp を合成する [22]。より結晶性の良い HAp を合成するためにはさらに約 $800\text{ }^\circ\text{C}$ にて焼成する [22]。乾式法では、Ca/P 比が 1.67 となるようにカルシウム化合物とリン化合物を混合し、約 $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度で加熱すると良い [22]。乾式法では比較的結晶性の良い HAp が得られる。本研究では、工業的な観点からより簡便な湿式法による HAp の合成を試みた。以下に HAp の調製法を記載する。

HAp [23]

- ① $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 39.5 g (165 mmol) ^{注1} 量り取り、テフロンビーカー内の蒸留水 150 mL に溶解した。
- ② 上記の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を 28% アンモニア水にて pH 値を 11.25 に調整した。その後、全量が 300 mL となるように蒸留水を加えた (溶液 A)。
- ③ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 13.2 g (99.0 mmol) ^{注1} 秤量し、別のテフロンビーカーに用意した蒸留水 250 mL に溶解した。
- ④ 上記の溶液を 28% アンモニア水にて pH 値を 10.25 に調整した。その後、全量が 400 mL となるように蒸留水を加えた (溶液 B)。
- ⑤ 溶液 A を攪拌しながら、溶液 B を加えた。その後、溶液を $80\text{ }^\circ\text{C}$ 程度にまで加熱した。
- ⑥ 混合後、溶液の温度が $80\text{ }^\circ\text{C}$ を超えてから、10 分経過後自然放冷させた。放冷後、吸引ろ過により白色沈殿物を回収した。蒸留水により白色沈殿物を水洗した。この時、洗浄後の溶液が pH 試験紙により中性になるまで洗浄を行った。
- ⑦ 白色沈殿物を回収し、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で十分乾燥させた。
- ⑧ 乾燥後、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間焼成 (昇温時間 : 1 時間) を行い、HAp を得た。

注 1 : 上記の合成法は化学量論体の HAp を得るためのものであり、合成初期の Ca/P 比は 1.67 とした。また、合成した HAp の Ca ベースの平均収率は 75% であった。

ICP-AES を用いて上記の方法にて調製した HAp の Ca/P 比を評価した。HAp 触媒を 20 mL の 1 M HNO_3 溶液に溶解し、HAp 触媒中の Ca 及び P の含有量を測定した。測定した含有量から HAp の Ca/P 比を算出すると 1.66 であり、前駆体混合溶液の Ca/P 比と比較してもあまり変化していないことを確認した。

続いて、FSM-16 及び HAp に対するクロムの修飾法を記載する。先述の通り FSM-16 は MCM-41 と類似した特長を有するため、TIE 法の応用が可能であると考えられる。し

かし、FSM-16にTIE法を応用した事例はあまり報告されていない。当研究室では先行研究においてTIE法によりクロムをFSM-16に導入することに成功したが、その修飾量は2.0 wt%に限られた [24]。そこで、本研究ではイオン交換時間を延長することにより、更なるクロム種の修飾を試みた。また、イオン交換過程でシリカ壁から溶出する Si^{4+} と Cr^{3+} の導入量を測定し、カチオン種のイオン交換挙動を検討した。以下にFSM-16へのクロム修飾法を記載する。

Cr-FSM-16

- ① 未焼成FSM-16 (5.0 g) を蒸留水 50 mL に分散した。
- ② 別の容器に量り取った蒸留水 10 mL に 2.65 mmol の金属前駆体を溶解し、①の溶液に加えた。
- ③ 1 時間室温で攪拌した後、その溶液を 0, 1, 5, 10, 20, 60, 247 時間、80 °C に保ち、イオン交換時間を変更した。
- ④ 所定の時間経過後、溶液をろ過、水洗、乾燥 (60 °C) し、550 °C で 8 時間焼成した (昇温時間 : 1 時間)。

得られた触媒はイオン交換時間 x h で区別し、以後 x h Cr-FSM-16 (x = 0, 1, 5, 10, 20, 60, 247 h) と表記する。また、金属修飾量は④の段階で得られたろ液を ICP-AES で測定することで算出した。

当然ながら TIE 法を HAp に応用することはできないため、HAp へのクロム担持は簡便な蒸発乾固法により行った。また、HAp との比較のため、 β 型リン酸三カルシウム (β -TCP ; β -type tricalcium phosphate) に蒸発乾固法によりクロムを担持した触媒を調製し、触媒活性を試験した。 β -TCP は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ の化学式で表されるが、結晶構造が HAp と異なり弱塩基性の材料である。 β -TCP は Nakarai Tasque Inc. より入手した試料を用いた。以下に HAp 及び β -TCP へのクロム担持法を記載する。

リン酸カルシウム担持クロミア触媒 (Cr/HAp 及び Cr/ β -TCP)

- ① $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Japan Inc.) を 0.59, 1.4, 2.0 あるいは 2.9 g (1.5, 3.5, 5.1 あるいは 7.4 mmol) 量り取り、蒸留水 50 mL に溶解した。上記の $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に 5.0 g の HAp もしくは β -TCP を分散させ、その懸濁液を攪拌しながら加熱した。
- ② 溶媒の蒸発後、試料を 60 °C にて乾燥した。
- ③ 乾燥後、500 °C で 3 時間焼成 (昇温時間 : 5 時間) を行い、1.5, 3.5, 5.0, 7.0 wt% Cr/HAp を得た。

2.2.2.2. 構造特性

調製した触媒の構造特性を XRD 及び窒素ガス吸着測定にて確認した。FSM-16 系触媒の分析はセクション 2.2.1.にて記載した MCM-41 系触媒の測定条件と同様である。HAp 系及び β -TCP 系触媒の XRD 測定では走査範囲を $5\text{--}60^\circ$ とした。

FSM-16 系触媒では全て類似した XRD パターンが得られたため、Figs. 2.8. (A) and (B) には母体である FSM-16 と 60 h Cr-FSM-16 の XRD パターンを記載した。いずれの触媒においても MCM-41 系触媒と同様に 2 次元ヘキサゴナル構造に起因する回折パターン

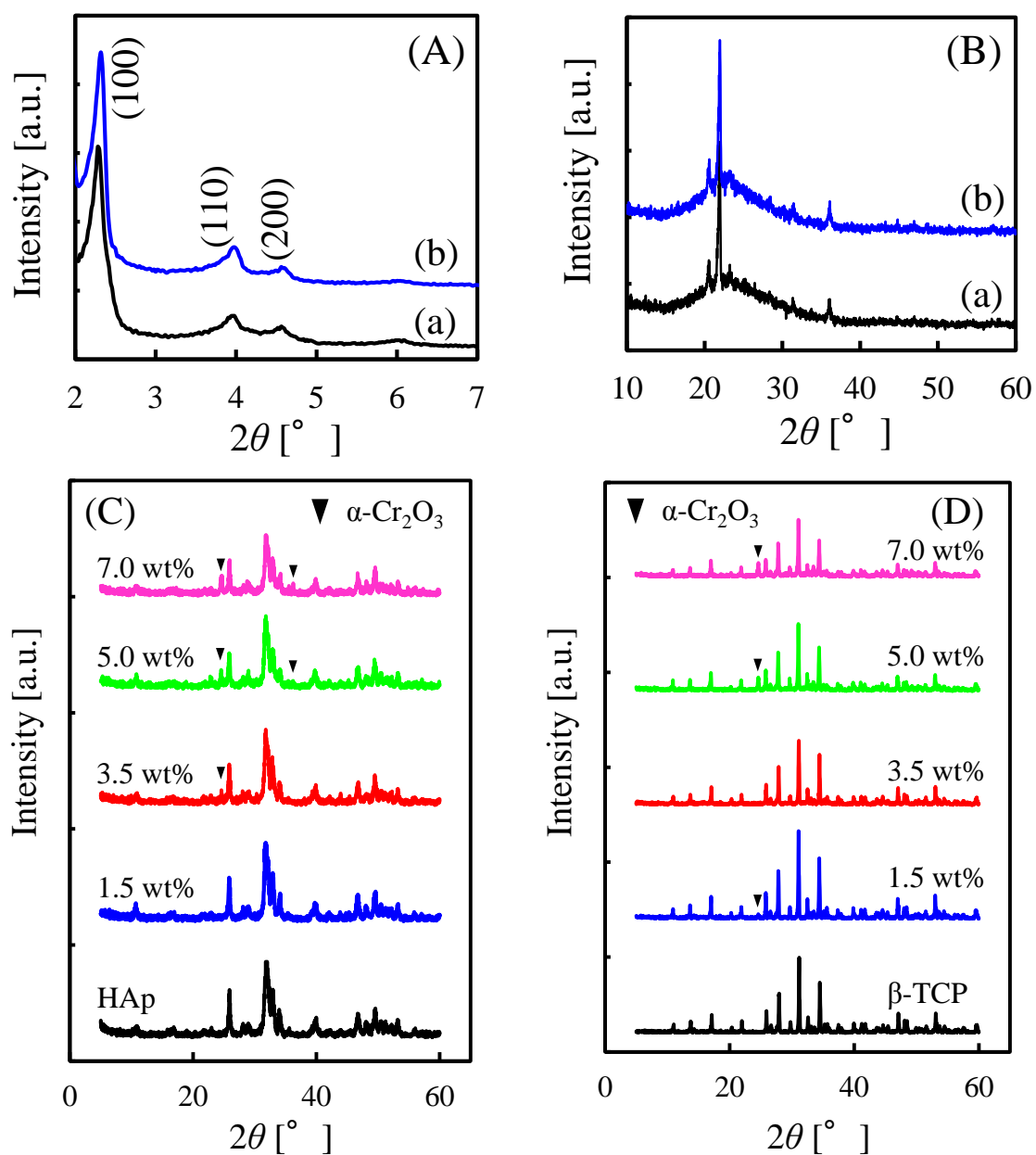


Fig. 2.8. XRD patterns of (a) FSM-16, (b) 60 h Cr-FSM-16 at (A) low and (B) high diffraction angles, (C) HAp, Cr/HAp, (D) β -TCP, and Cr/ β -TCP catalysts.

が低角度側に確認された。最も回折強度の強い(100)面に起因するピークの位置を比較すると、FSM-16においてはより低角側である $2\theta = \text{ca. } 2.3^\circ$ にピークが出現した。低角側のピークはより大きな細孔サイズを示す。先述の通り、メソポーラスシリカは界面活性剤分子が形成するリオトロピック液晶を鋳型とすることで合成される。そのため、炭素鎖長の異なる界面活性剤を調製時に利用したことが細孔サイズの差異の原因である。一方、高角側にも結晶性シリカに起因するピークが見られた。FSM-16のSi源であるケイ酸ナトリウム粉末の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比が 2.00 からずれていると不純物が生成してしまう [25]。また、ケイ酸ナトリウム粉末の焼成により得られる δ 型ジケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) は電気炉内の温度ムラによって純度が低下してしまう [25]。本研究では $2\theta = 22^\circ$ 付近に3つのピークが観察された。Ikeuraら [26]が報告しているようにこれらのピークはFSM-16に不純物として含まれるトリディマイトであると思われる。

また、Figs. 2.8. (C) and (D)はリン酸カルシウム系触媒のXRDパターンであり、HAp及び β -TCPの結晶構造が確認された (PDF#00-003-0747 及び#00-055-0898)。また、クロム修飾後においても触媒担体であるリン酸カルシウムの結晶パターンは維持されていたが、クロムの修飾量が増加するに従い、 α - Cr_2O_3 に由来するピーク (PDF#01-078-5445) が増大する傾向が見られた。

また、窒素ガス吸着測定により各触媒のBET比表面積を算出した (Table 2.6.)。MCM-41系触媒と同様に、クロム修飾後においてもFSM-16の規則構造は保持され、高比表面積を示した。但し、247 h Cr-FSM-16のみ比表面積が低く算出され、若干の規則性の低下が見られた。また、Cr/HAp及びCr/ β -TCPの窒素吸脱着等温線はIII型であり、それらの比表面積はそれぞれの触媒担体と同程度の比表面積を示した。なお、 β -TCPと比較するとHApはより高い比表面積であり、改めてHApに特有の結晶構造の存在が確認された。

Table 2.6. BET surface areas of the various catalysts.

Catalyst	Cr content [wt%]	BET surface area [m^2/g]	Catalyst	Cr content [wt%]	BET surface area [m^2/g]
FSM-16	0	871	HAp	0	63.3
0 h Cr-FSM-16	0.1	881	Cr/HAp	1.5	61.9
1 h Cr-FSM-16	0.3	776		3.5	53.5
5 h Cr-FSM-16	0.4	916		5.0	61.8
10 h Cr-FSM-16	0.5	930		7.0	52.5
20 h Cr-FSM-16	0.7	851		β -TCP	0
60 h Cr-FSM-16	1.4	854	Cr/ β -TCP	1.5	2.1
247 h Cr-FSM-16	2.9	754		3.5	2.5
				5.0	3.3
				7.0	4.1

2.2.2.3. 触媒活性

触媒活性試験はセクション 2.2.1.にて記載した反応基準条件下で行った。Fig. 2.9.はイオン交換時間の異なる Cr-FSM-16 の触媒活性の経時変化である。Fig. 2.9.より母体である FSM-16 はイソブテン収率 1%強であり、ほとんど触媒活性を示さないことが分かる。しかし、TIE 法によりクロムを修飾することで FSM-16 の触媒活性は向上した。また、イオン交換時間を長くするに従い、イソブテン収率が上昇し、また触媒活性の安定性も向上する傾向にあった。

続いて、リン酸カルシウム担持クロミア触媒についてであるが、HAp はそれ自体にも触媒活性が確認され、通塔開始から 6 時間後においてイソブテン収率 5.6%を記録した (Table 2.7.)。HAp の触媒活性試験中、僅かにイソブタン転化率が低下する様子が観察されたが、その他の触媒においては通塔時間 6 時間までより安定した触媒活性が確認されたため、以後通塔開始から 6 時間後の各触媒の活性を記載した。他方、結晶構造の異なる β -TCP はほとんど触媒活性を示さなかったが、クロムを担持することで大幅な改善が見られた。HAp 触媒においてもクロムの担持により触媒活性は向上したが、その上昇幅は β -TCP の場合と比較すると小さかった。第三章において後述するが、HAp の示す酸塩基特性がクロム担持により弱まり、担体である HAp が元来有した触媒活性が大きく損なわれたため、一見すると触媒活性の上昇幅が限られていたと考察した。また、クロム担持量が増加するに従い、イソブテン収率は増加する傾向にあったが、クロム担持量のイソブテン収率に対する寄与は限られていた。ここで、和光純薬工業製の α -Cr₂O₃ の触媒活性を評価すると、通塔開始から 6 時間後のイソブテン選択率及び収率はそれぞれ 13.2%及び 1.8%であり低活性であることが明らかとなった。クロム担持量が増加す

Table 2.7. Catalytic activities for the ODH of isobutane on the various catalysts at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	Cr content [wt%]	Conversion [%]	Selectivity [%]		Yield [%]
		<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	CO _x	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈
HAp	-	13.9	57.6	40.4	5.6
Cr/HAp	1.5	23.2	71.2	27.2	6.3
	3.5	20.9	66.2	32.4	6.8
	5.0	21.8	66.5	32.5	7.1
	7.0	24.4	68.0	31.1	7.6
β -TCP	-	2.5	76.1	20.0	0.5
Cr/ β -TCP	1.5	22.5	63.1	33.5	7.5
	3.5	21.7	64.7	33.5	7.3
	5.0	22.4	63.7	34.8	7.8
	7.0	23.9	63.5	35.3	8.4

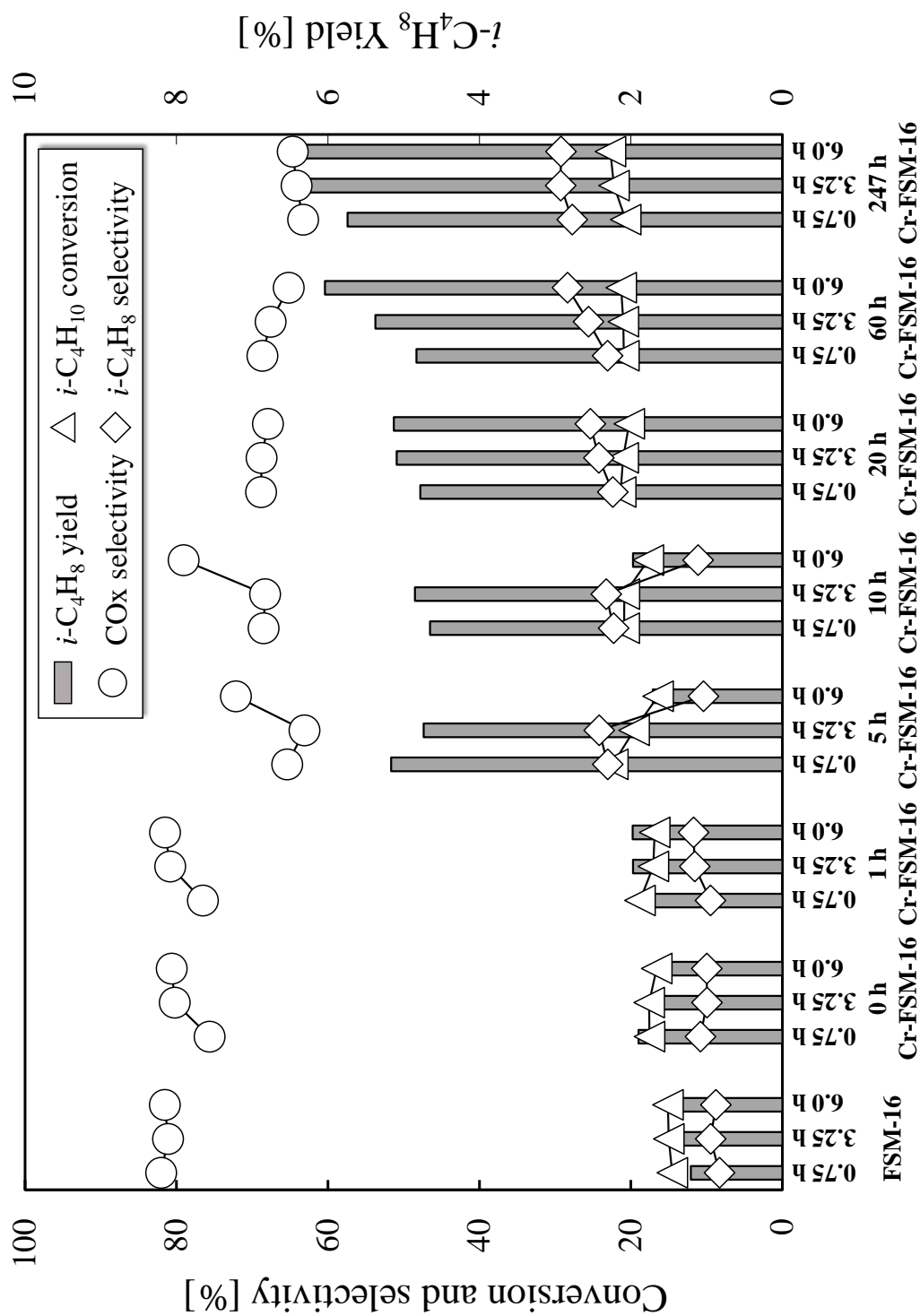


Fig. 2.9. Catalytic activities of FSM-16 and Cr-FSM-16 catalysts for the ODH of isobutane under the standard conditions.

るに従い、担体上に $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の形成が促進されることが XRD により確認されている (Figs. 2.8. (C) and (D))。即ち、クロム担持量が増加するに従い、担持されたクロム種は不活性な $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ として凝集しやすいということが分かる。そのため、増やしたクロム担持量の一部のみが触媒活性なクロム種の形成に関与し、触媒活性種として作用するクロム種の実質的な増加量は少量であったと考えた。なお、7.0 wt% Cr/ β -TCP のイソブテン収率は通塔開始から 6 時間後において 8.4% に達した。

2.2.2.4. 反応ガス分圧の触媒活性への影響

次に反応ガスであるイソブタンと酸素の流量比が及ぼす 3.5 wt% Cr/HAp 及び 3.5 wt% Cr/ β -TCP の触媒活性を評価した。反応基準条件における流量比 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ は 1.2 であるが、酸素流量を増やし、流量比 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ が 0.6 及び 0.4 へと低下させることで、反応ガスの混合比の触媒活性への影響を検討した。Table 2.8. に示すように流量比 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ が 1.2 から 0.4 へと低下するに従い、いずれの触媒においてもイソブタン転化率及び COx 選択率が上昇し、イソブテン選択率が低下した。これらの結果は酸素流量が増加するに従ってイソブタンから COx への深度酸化が促されたことを示す。しかし、過剰なフィード酸素によってイソブタンもより多く転化されたため、いずれの条件においてもイソブテン収率は概ね一定となった。

Table 2.8. Effects of the flow ratio ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$) on the catalytic activities for the ODH of isobutane at 6.0 h on- stream and 723 K on 3.5 wt% Cr/HAp and 3.5 wt% Cr/ β -TCP.

Catalyst	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ [-]	Conversion [%]		Selectivity [%]		Yield [%]
		$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	COx	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	
3.5 wt% Cr/HAp	1.2	20.9	66.2	32.4	6.8	
	0.6	33.7	77.0	21.7	7.3	
	0.4	44.8	81.7	15.9	7.1	
3.5 wt% Cr/ β -TCP	1.2	21.7	64.7	33.5	7.3	
	0.6	33.3	75.4	23.3	7.8	
	0.4	49.1	82.2	15.8	7.8	

2.2.2.5. クロム種の化学状態及び化学的特性

各担体表面上のクロム種はイソブタンの ODH の触媒活性点として作用する。しかしながら、担体によって触媒活性が異なることから表面上に存在するクロム種の化学的状态及び化学的特性は異なると考えられる。そこで、触媒活性点の同定のために種々のキャラクタリゼーションを行い、反応機構の考察を行った。

2.2.2.5.1. ラマン分光法

ラマン分光法では物質に光を照射した際に観察される物質固有の散乱光をスペクトルとして測定する。本研究ではリン酸カルシウムに担持したクロム種の化学状態が担持量によってどのように変化するかをラマン分光法により分析した。また、ラマン分光法は試料の形態によらず測定可能である点があるが、本研究では錠剤成型器によって押し固めたペレット状の試料を inVia Raman microscope (SH0056, Renishaw) により測定した。照射するレーザー光として 532 nm の励起レーザーを用い、標準試料としてシリコンを用い、 520 cm^{-1} に現れるピークを基にキャリブレーションを行った。

Fig. 2.10. は HAp, Cr/HAp, β -TCP 及び Cr/ β -TCP 触媒のラマン分光スペクトルである。既報と同様に HAp では 961 cm^{-1} にラマンバンドが測定された [27]。また、Fig. 2.10. (B) において 947 及び 968 cm^{-1} に観察されたラマンバンドは β -TCP によるものである [28]。クロムを担持した触媒において $551, 877, 878, 901$ 及び 903 cm^{-1} を中心にラマンバンドが観察された。そのうち 551 cm^{-1} のラマンバンドは既報 [29] によると結晶性 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に帰属することができる。また、 877 及び 902 cm^{-1} を中心とするラマンバンドはそれぞれ 6 価ポリクロム種及び水和したクロム種に帰属できる [30, 31]。また、触媒のクロム担持量が増加するに従い、 551 cm^{-1} に位置するラマンバンドが強くなる傾向が確認された。XRD パターンにおいても $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ に由来するピーク強度が増大する挙動が観察されており (Fig. 2.8.)、当然ながら前駆体溶液のクロム濃度が高ければクロム種の凝集が促進されることが確認できた。

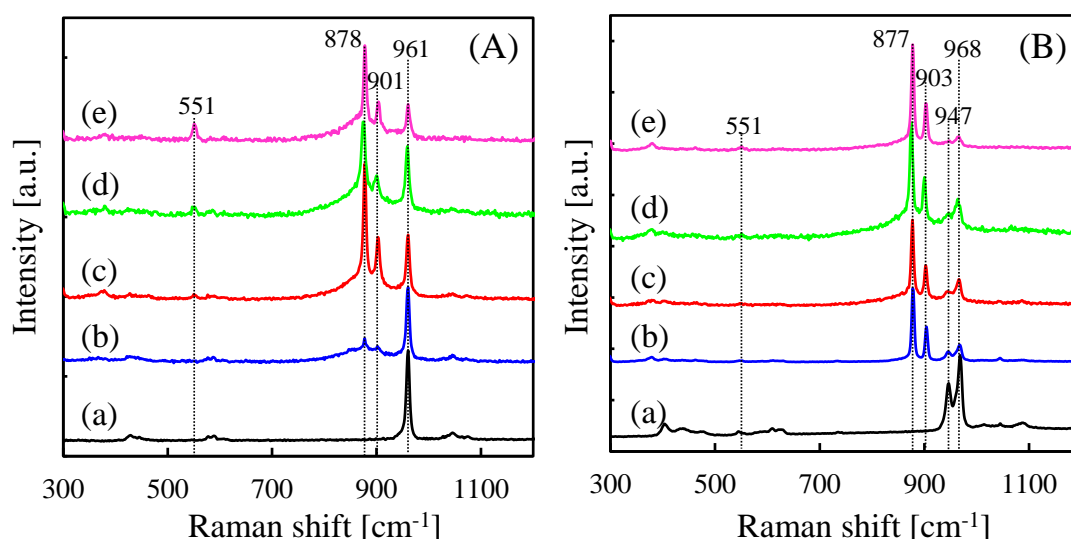


Fig. 2.10. Raman spectra of (A) (a) HAp(1.67), (b) 1.5 wt% Cr/HAp, (c) 3.5 wt% Cr/HAp, (d) 5.0 wt% Cr/HAp, and (e) 7.0 wt% Cr/HAp, and (B) (a) β -TCP, (b) 1.5 wt% Cr/ β -TCP, (c) 3.5 wt% Cr/ β -TCP, (d) 5.0 wt% Cr/ β -TCP, and (e) 7.0 wt% Cr/ β -TCP.

2.2.2.5.2. X線光電子分光

次に、各担体上のクロム種の化学状態を分析するため、X線光電子分光法（XPS；X-ray photoelectron spectroscopy）を応用した。固体試料中の元素の結合エネルギーはその酸化数等の化学状態の違いにより異なるため、結合エネルギーを測定することで元素の価数を知ることができる。本研究ではXPSによりクロム種の結合エネルギーを測定し、クロム種の価数の判定に活用した。なお、試料表面にチャージアップが生じる恐れがあったため、スペクトルのエネルギー軸の補正をC 1sを基準に行った。本研究では測定された汚染有機物由来のC 1sのピーク位置を285.0 eVとして表面電荷の補正を行った。また、触媒表面に担持されたクロム種の化学情報を得るため、PHI 5000 VersaProbe II（ULVAC-PHI, Inc.）により測定した。

Fig. 2.11.は1.8 wt% Cr-MCM-41, 60 h Cr-FSM-16（1.4 wt%）、7.0 wt% Cr/HAp及び7.0 wt% Cr/ β -TCP 触媒の触媒活性試験前後のXPSスペクトルである。既報を参考に、Cr-MCM-41及びCr-FSM-16はメソポーラスシリカ担持クロミア触媒（CrO_x/SBA-15）[29]、またCr/HAp及びCr/ β -TCPは異なる調製法により合成されたHAp担持クロミア触媒[18]のCr³⁺及びCr⁶⁺種のピーク位置をFig. 2.11.に記載した。観察された低エネルギー側及び高エネルギー側のピークはそれぞれCr 2p_{3/2}及びCr 2p_{1/2}に帰属される。また、Cr⁶⁺種はCr³⁺種よりも高エネルギー側に出現する。なお、本来であれば、Cr³⁺のCr 2p_{3/2}及びCr 2p_{1/2}、Cr⁶⁺種のCr 2p_{3/2}及びCr 2p_{1/2}のピーク位置の差は等しいはずであるが、0.5 eV異なっている。ここでは参考文献値[18]をそのまま記す。活性試験前のフレッシュな状態では、いずれの触媒においてもCr⁶⁺及びCr³⁺種の存在が示唆された。触媒活性試験前後のXPSスペクトルを比較すると、Cr-MCM-41はほとんど変化がなかったが（Fig. 2.11. (A)）、Cr/HAp及びCr/ β -TCPではCr⁶⁺種に由来するピークが低下した（Figs. 2.11. (C) and (D)）。また、Cr-FSM-16においては活性試験前後でスペクトルの形状が大きく変化した（Fig. 2.11. (B)）。これは酸化数の大きなクロム種が種々の酸化状態のクロム種へと還元されたためであると推察した。XPS測定を行った全ての触媒は失活せず安定した触媒活性を示したことから、Cr-MCM-41ではCr⁶⁺とCr³⁺種の酸化還元サイクルの中で触媒作用が働いたことが考えられた。Wangらは種々のキャラクタリゼーションからメソポーラスシリカ担持クロミア触媒（CrO_x/SBA-15）のイソブタンのODHに対する触媒活性は還元性の高いCr⁶⁺種に起因すると考察している[29]。本研究で調製したCr-MCM-41においてもCr⁶⁺種が安定的に存在しており、触媒活性点として作用したことが考えられた。一方、反応過程でのCr⁶⁺種の還元が示唆されたCr-FSM-16, Cr/HAp及びCr/ β -TCPではCr⁶⁺種の触媒反応への寄与は限られていると考えられる。即ち、Cr-MCM-41の表面上ではその他の触媒とは異なる反応機構でイソブタンのODHが進行した可能性が示唆された。

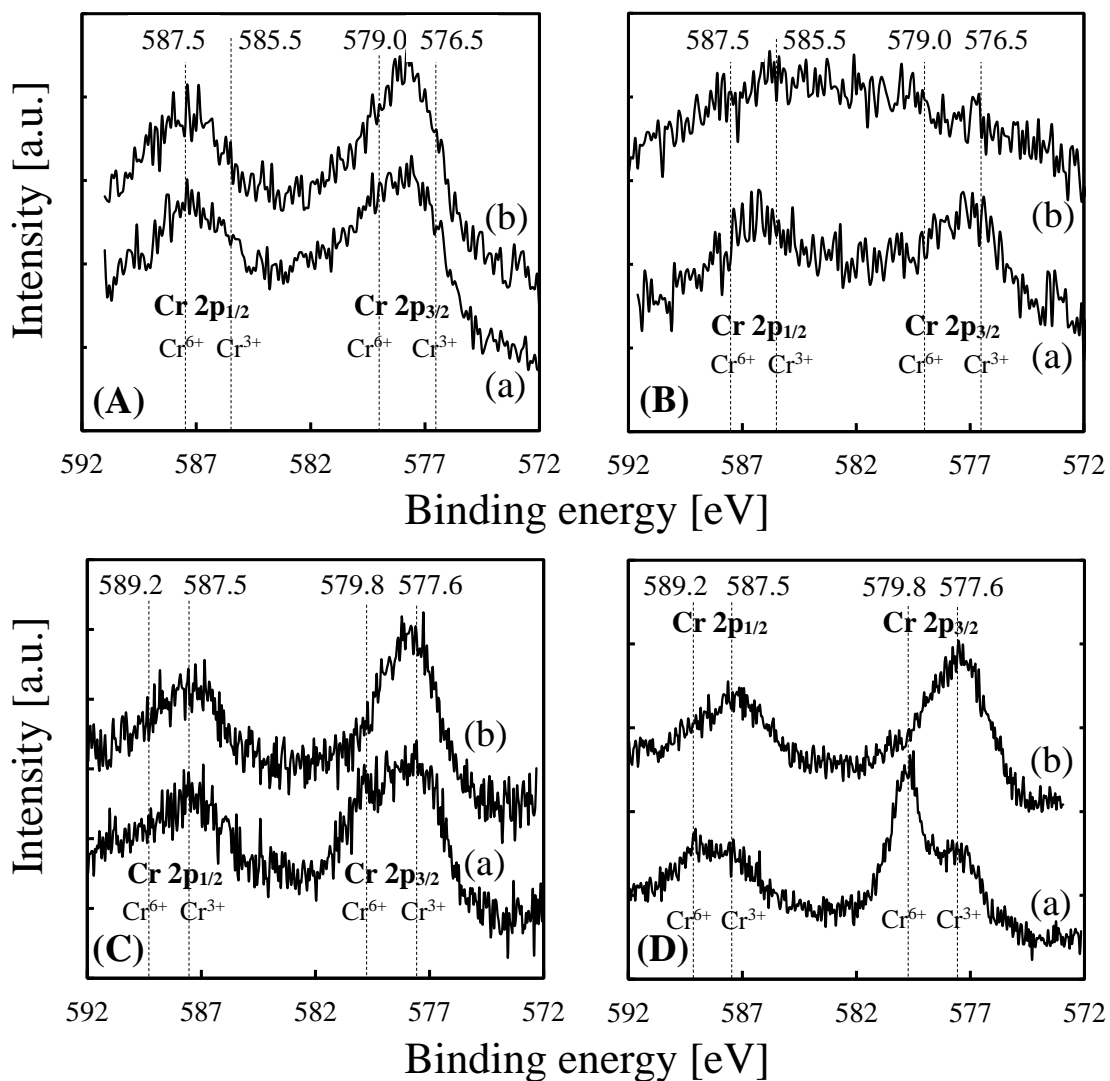


Fig. 2.11. XPS spectra of (A) 1.8 wt% Cr-MCM-41, (B) 60 h Cr-FSM-16, (C) 7.0 wt% Cr/HAp, and (D) 7.0 wt% Cr/ β -TCP (a) before and (b) after the reaction.

2.2.2.5.3. X線吸収分光法

続いて、各触媒上のクロム種をX線吸収分光法(XAFS; X-ray absorption fine structure)により分析した。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構のBL9Aで行った。ストレンジリングの電流は~400 mA (2.5 GeV)であり、吸収スペクトルは電離箱において透過法により記録した。得られたX線吸収スペクトルはREX2000により解析した。なお、1.8 wt%のクロム修飾量ではX線の吸収強度が不十分であることが予想されたため、セクション2.2.1.1に記載した調製法により2.2 wt% Cr-MCM-41を再調製し、XAFS測定用の試料とした。

Figs. 2.12. (A) and (E)はクロム修飾FSM-16及びMCM-41のXANESスペクトル及び

EXAFS スペクトルのフーリエ変換後の図である。参照試料として $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ のスペクトルを各グラフに記載した (Figs. 2.12. (A)–(H) (a))。 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ のスペクトルには見られなかった吸収端直前のピークがフレッシュな 247 h Cr-FSM-16 及び 2.2 wt% Cr-MCM-41 には出現した (Fig. 2.12. (A) (b) and (c))。これらのピークはプレッジピークと呼ばれ、Cr 原子の 1s–3d 等の禁制遷移に帰属される [8]。また、プレッジピークの強度は中心金属 (Cr) 原子周りの配位子場対称性に依存する ($I_{\text{octahedral}} < I_{\text{square pyramidal}} < I_{\text{tetrahedral}}$) [8]。一般に、3 価クロム種は正八面体配位構造を取り、6 価クロム種は正四面体配位構造であるため、6 価クロム種が含まれる触媒ではプレッジピークの強度が強いことが予想される。従って、上述のフレッシュな触媒には 6 価クロム種が存在することが示唆された。また、各触媒の吸収端の中心を通る破線を記載した。急激な X 線の吸収は中心金属原子の内殻電子の最外殻空軌道への励起に対応する。即ち、中心金属原子であるクロム種の価数が大きければ、吸収端のエネルギー位置は高エネルギー側へとシフトする。破線のエネルギー位置は $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3 \approx 247 \text{ h Cr-FSM-16} < 2.2 \text{ wt\% Cr-MCM-41}$ の順に大きくなっており、この順にクロム種の価数が大きいことが示唆された。また、吸収端から数百 eV の範囲にある EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) の解析により Fig. 2.12. (E)を得た。既報 [8]では 6 価クロム種の参照試料として、 CrO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及び Na_2CrO_4 が測定・解析されており、正四面体配位構造の Cr(VI)原子の Cr–O 結合に起因するメインピークが 1.20–1.35 Å の範囲内であったことが報告されている。また、 Cr_2O_3 についてはその 3 つのメインピークは 1.62, 2.58, 3.29 Å に位置した [8]。本研究で得られた $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ と既報のスペクトルの形状が類似していたため (Fig. 2.12. (E) (a))、上述の 1.20–1.35 Å の範囲を 6 価クロム種のピーク位置の参考値として記載した。247 h Cr-FSM-16 と $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ のスペクトルの形状は類似していることから、比較的結晶性の高い Cr(III)種が 247 h Cr-FSM-16 に存在することが示唆された (Fig. 2.12. (E) (a) and (b))。また、プレッジピークが確認できたことから Cr(VI)種が存在すると考えられるが、2.2 wt% Cr-MCM-41 と比較すると吸収端での X 線吸収量に対するプレッジピークの強度は小さく、Cr(VI)種の存在量は少ないことが示唆された (Fig. 2.12. (A) (b) and (c))。一方、2.2 wt% Cr-MCM-41 の EXAFS の解析結果を見ると、Cr–O 結合長を表す一つ目のメインピークがより左側に出現した。即ち、Cr–O 結合のより短い正四面体配位構造の Cr(VI)種がより多く含まれることが示唆された。さらに、フレッシュな 2.2 wt% Cr-MCM-41 (0.25 g) を 2 時間、450 °C、酸素流通下 (12.5 mL/min) で処理すると Figs. 2.12. (A) and (E) (d)に示すスペクトルが得られた。酸素処理後のプレッジピークは増強しており、また EXAFS スペクトルのメインピークも左側へとシフトした。これらの結果から酸素処理によってクロム種は酸化され、Cr(VI)種が増加したことが示唆された。しかし、反応基準条件下での活性試験後の 2.2 wt% Cr-MCM-41 ではプレッジピークが消失し、さらに EXAFS の解析により得られたスペクトルは $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ のスペクトルの形状に近づいていた。また、上述の活性試験前後の挙動は蒸発乾固法により調製した 3.5 wt% Cr/MCM-41, 5.0 wt%

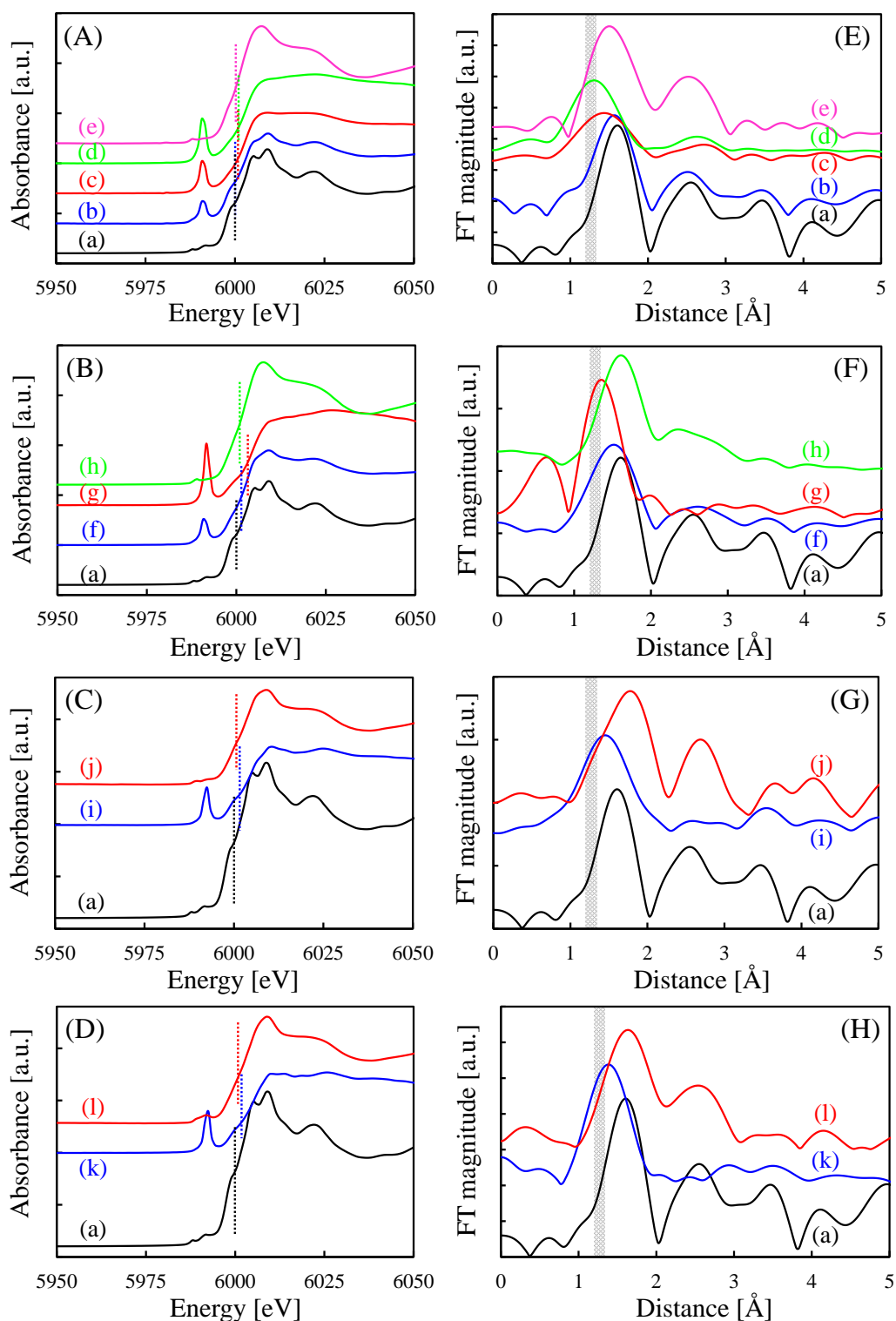


Fig. 2.12. Cr K -edge (A)–(D) XANES and (E)–(H) Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS spectra of (a) α -Cr₂O₃, (b) 247 h Cr-FSM-16, (c) 2.2 wt% Cr-MCM-41, (d) 2.2 wt% Cr-MCM-41 after O₂ treatment and (e) the reaction, (f) 5.0 wt% Cr/FSM-16, (g) 3.5 wt% Cr/MCM-41 before and (h) after the reaction, (i) 7.0 wt% Cr/HAP before and (j) after the reaction, (k) 7.0 wt% Cr/ β -TCP before and (l) after the reaction.

Cr/FSM-16, 7.0 wt% Cr/HAp 及び 7.0 wt% Cr/ β -TCP においても類似した傾向が確認された。活性試験前後での XAFS 及び XPS 測定の結果から反応過程で Cr(VI)種の還元が進行し、クロム種の凝集が生じたことが示唆された。しかしながら、1.8 wt% Cr-MCM-41 の XPS スペクトルは活性試験前後でほとんど変化が見られなかった (Fig. 2.11. (A))。また、上述の条件で酸素処理した 1.8 wt% Cr-MCM-41 の XPS スペクトルは Fig. 2.11. (A) に記載した活性試験前後の 1.8 wt% Cr-MCM-41 のスペクトルとほとんど変わりがなかった (not shown)。従って、XAFS 測定は Cr(III)及び Cr(VI)種の増減、クロム種の局所構造のゆがみやひずみに対してより敏感であると考えられる。即ち、プレエッジピークの消失は 6 価クロム種から 3 価クロム種への還元の外に 6 価クロム種の局所構造の対称性の低下に起因すると考えられる。なお、1.0–4.5 Å の範囲において α -Cr₂O₃ の EXAFS 解析スペクトルのメインピークは 4 つ見られた。活性試験後の 2.2 wt% Cr-MCM-41 では 1.0–3.0 Å の範囲において 2 つのピークが確認でき、反応後の 3.5 wt% Cr/MCM-41 においては明瞭なピークは 1 つであった (Figs. 2.12 (E) (e) and (F) (h))。一方、反応後の 7.0 wt% Cr/HAp 及び 7.0 wt% Cr/ β -TCP の EXAFS 解析スペクトルでは 1.0–4.5 Å の範囲において 4 つのピークが見られた (Figs. 2.12. (G) (j) and (H) (l))。リン酸カルシウム担持クロミア触媒では XPS により反応過程で触媒表面上の Cr(VI)種の減少が確認された (Figs. 2.11. (C) and (D))。また、リン酸カルシウムの比表面積はメソポーラスシリカの比表面積を大きく下回る (Tables 2.2. and 2.6)。従って、潜在的にクロム種は凝集しやすい状態にあると言える。また、リン酸カルシウムへのクロムの修飾は蒸発乾固法により行ったため、活性種であるクロム種は不均一に担持されていることが想定される。このことは XRD で α -Cr₂O₃ のピークが確認されたことから予想される (Fig. 2.8.)。一方、メソポーラスシリカは比表面積が高く、分散度の高い活性種が期待される。そのため、EXAFS 解析スペクトルにおいて確認できた α -Cr₂O₃ のメインピークの数が多くなかったと考えられた。また、上述の通り酸素処理により 2.2 wt% Cr-MCM-41 のクロム種が酸化された様子が見受けられた (Fig. 2.12. (A) (c) and (d))。Takehira らが議論しているように [32]、反応過程において還元された Cr(VI)種はフィード酸素により再酸化されると考えられる。但し、反応進行により触媒活性の低下が確認されない程度にクロム種が凝集し、Cr(III)へと還元されたことが示唆された。

2.2.2.5.4. 昇温還元法

セクション 2.2.1.において 1.8 wt% Cr-MCM-41 の表面上では Mars-van Krevelen 機構によりイソブテンが生成されると考察した。即ち、1.8 wt% Cr-MCM-41 の触媒活性はその格子酸素の反応性（触媒の還元性）に起因すると考察した。そこで、次に種々の担体にクロムを修飾した触媒の還元性を H₂-TPR により評価した。セクション 2.2.1.5.に記載した測定条件下で測定を行った。

Fig. 2.13.は Cr 修飾量あたりの各触媒の H₂-TPR スペクトルである。還元ピークの温度

位置は担体やクロムの担持法によって異なった。特に 247 h Cr-FSM-16 のピーク強度は他の触媒よりも弱く、また 7.0 wt% Cr/HAp では最も低温側にピークが見られた。ここで、流量比 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2 = 42$ における活性試験後の 1.8 wt% Cr-MCM-41 の還元性を測定した。フレッシュなサンプルと比較すると、還元ピークが高温側にシフトしていることが分かる (Fig. 2.14.)。これは活性試験中にクロム種の格子酸素が消費されたことが主な原因であると考えられる。活性試験後の 1.8 wt% Cr-MCM-41 の H_2 -TPR 測定においてアルゴンガスの代わりに酸素ガスを用いて 1 時間前処理を行うと、触媒の還元性が大きく回復した。反応中においてもこのようなレドックス反応が起こることで触媒活性が低下せずに維持されたと考えられた。1.8 wt% Cr-MCM-41 の XPS スペクトルは触媒活性前後及び酸素処理後においてもほとんど変化が見られなかったが、先述の通り、リン酸カルシウム担持クロミア触媒では反応後の触媒表面に存在する Cr(VI)種は減少した (Fig. 2.11.)。一般に、同種の金属酸化物であれば結晶性の低く、その価数が大きい方が還元性は高くなる。これまでも繰り返し述べているように、リン酸カルシウム担体、特に β -TCP の比表面積はメソポーラスシリカの比表面積と比較すると非常に小さく (Tables 2.2. and 2.6.)、活性種であるクロム種の凝集が起こりやすいと言える。実際に、活性試験前後での Cr(VI)種の減少量は 7.0 wt% Cr/ β -TCP において最も顕著であった。これらの結果から、反応過程においてリン酸カルシウム担持クロミア触媒の表面上の Cr(VI)種は還元され、凝集し、さらに結晶性が高まったことにより、Cr(III)種の再酸化が困難になったと予想された。XPS 測定 (Fig. 2.11.) と H_2 -TPR 測定 (Figs. 2.13. and 2.14.) の結果を合わせて考慮すると、活性試験後に XPS スペクトルの形状が変化し、水素消費量の小さかった 247 h Cr-FSM-16 と 1.8 wt% Cr-MCM-41 では触媒活性点として作用したクロム種が異なることが予想された。また、7.0 wt% Cr/ β -TCP の還元性は他の触媒と比較するとやや低く、また活性試験前後で Cr(VI)種が大きく減少したことから、1.8 wt% Cr-MCM-41 と異なり Cr/ β -TCP では Cr(III)種が触媒活性種として作用したことが示唆された。7.0 wt% Cr/HAp の還元性は十分に高かったが、7.0 wt% Cr/ β -TCP 程ではないものの、反応過程での Cr(VI)種の減少が XPS 測定により確認された (Fig. 2.11. (C))。そのため、Cr/HAp においては Cr(III)及び Cr(VI)の 2 種がそれぞれ並行して触媒作用したことが予想された。

Fig. 2.15.はクロム修飾量の異なる Cr/HAp 及び Cr/ β -TCP の H_2 -TPR スペクトルであり、比較のために結晶性 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の測定結果を記載した。1.5 wt%より多量のクロムを修飾すると還元ピークの面積値は減少し、クロム修飾量あたりの実質的な水素消費量は修飾量の増加から予想された値よりも小さかった。また、クロム修飾量が増加するに従って還元ピークの温度位置は高温側にシフトする様子が確認された。これまでに XRD 及びラマン分光法によりクロム修飾量が増加すると $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ がより多く生成することを確認した (Figs. 2.8. and 2.10.)。 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ は 460 °C 付近に還元ピークを示し、より高温側ではブロードなピークが見られた。一般に、モノクロム種及びポリクロム種は結晶性酸化

クロムよりも還元性が高く [29]、高温側に観察されたブロードなピークは結晶性の高い酸化クロムに起因するピークであると思われる。Cr/HAp 及び Cr/ β -TCP のクロム修飾量の増加に伴ってクロム種が凝集し、さらに結晶性が高まることにより α -Cr₂O₃ の測定において確認されたような還元性の低いクロム種が形成したことが考えられた。

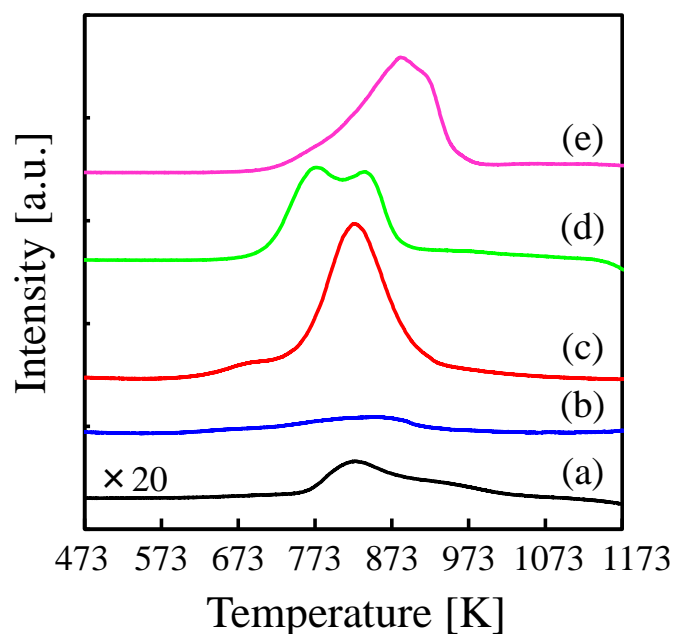


Fig. 2.13. H₂-TPR spectra normalized by Cr content of (a) α -Cr₂O₃, (b) 60 h Cr-FSM-16, (c) 1.8 wt% Cr-MCM-41, (d) 7.0 wt% Cr/HAp, and (e) 7.0 wt% Cr/ β -TCP.

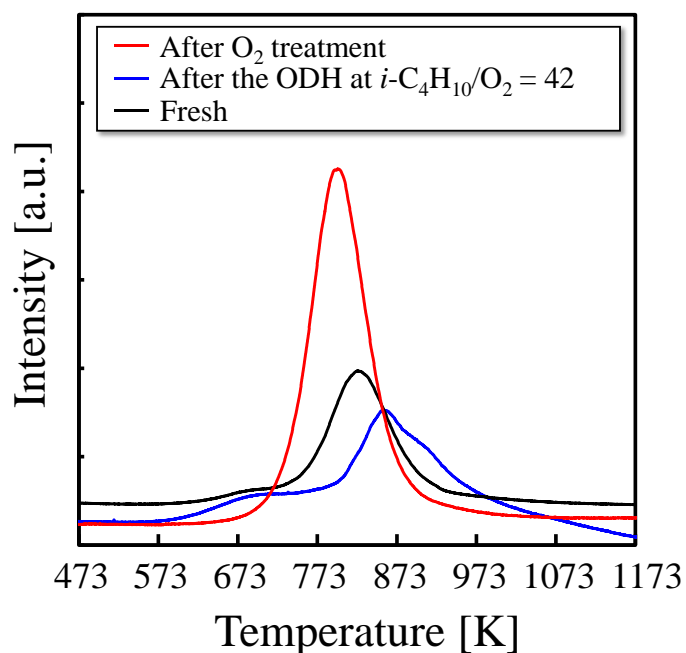


Fig. 2.14. H₂-TPR spectra normalized by Cr content of 1.8 wt% Cr-MCM-41 before and after the ODH of isobutane at i -C₄H₁₀/O₂ = 42, and after O₂ treatment followed by the ODH of isobutane at i -C₄H₁₀/O₂ = 42.

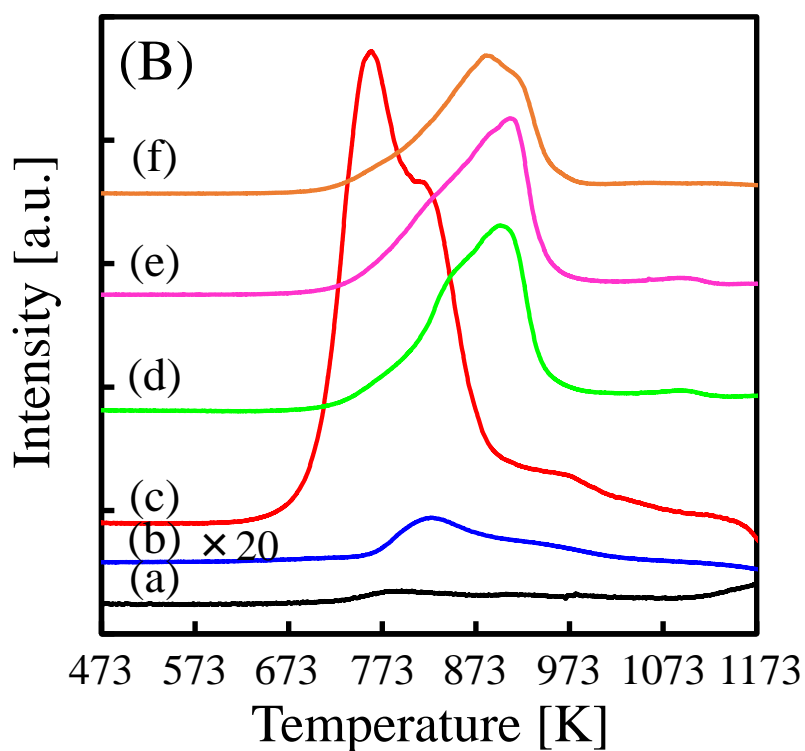
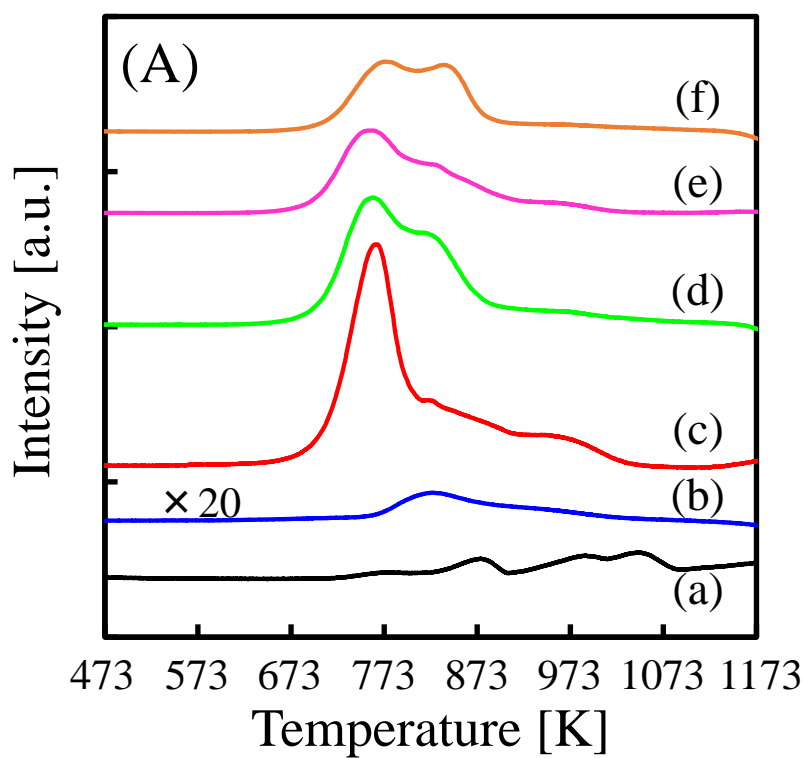


Fig. 2.15. H_2 -TPR spectra normalized by Cr content of (A) (a) HAp(1.67), (b) α - Cr_2O_3 , (c) 1.5 wt% Cr/HAp, (d) 3.5 wt% Cr/HAp, (e) 5.0 wt% Cr/HAp, (f) 7.0 wt% Cr/HAp, (B) (a) β -TCP, (b) α - Cr_2O_3 , (c) 1.5 wt% Cr/ β -TCP, (d) 3.5 wt% Cr/ β -TCP, (e) 5.0 wt% Cr/ β -TCP, and (f) 7.0 wt% Cr/ β -TCP.

2.2.2.5.5. 昇温脱離法

還元性がより低い Cr-FSM-16 及び Cr/ β -TCP では、1.8 wt% Cr-MCM-41 と異なる活性種の存在が示唆された。Cr/HAp の還元性は十分に高かったが、その高い還元性に起因していると思われる Cr(VI)種は反応過程である程度減少することが明らかとなった (Fig. 2.11.)。そのため、Cr/HAp の表面上には少なくとも 2 種類の活性種が存在することが考えられた。XPS, XAFS 及び H₂-TPR 測定の結果から触媒により反応機構が異なることが示唆されており、本セクションでは固体酸塩基特性の評価を行った。

触媒の固体酸特性はセクション 2.2.1.4. に記載の通り NH₃-TPD 測定により評価した。Fig. 2.16. は Cr-FSM-16 及び Cr/HAp 触媒の NH₃-TPD スペクトルである。Fig. 2.16. (A) において FSM-16 には低温側のピークしか見られなかったが、TIE 法により Cr を修飾することでピークが増大し、さらにピーク位置も高温側へとシフトした。2 種類の固体酸化物を原子レベルで複合化すると多くの場合、その固体酸化物には固体酸性が発現することが知られているため [11]、TIE 法により分散されたクロム種が基点となり酸強度及び酸量が向上したと考えられた。Cr-FSM-16 では Cr 修飾量の増加とともに触媒活性が増加する傾向にあった (Fig. 2.9.)。一方、Cr/HAp はクロム修飾量が増加するにつれて HAp 元来のピークが低下した (Fig. 2.16. (B))。HAp へのクロムの修飾は蒸発乾固法により行っており、元来存在していた HAp の酸点がクロム種によって被覆されたために酸量の低下が見られたと考えた。しかしながら、いずれの触媒系においても比較的類似した温度領域にピークが出現しており、類似した固体酸特性が確認された。既報では CePO₄ 触媒の還元性と固体酸性がイソブタンの ODH に対する触媒活性と関連していると考察されている [13]。Cr-FSM-16 及び Cr/HAp 触媒においても類似した反応機構によりイソブタンの ODH が進行していることが考えられる。活性試験後の 247 h Cr-FSM-16 の XPS 測定から Cr(VI)種は触媒反応にほとんど関与していないことが示唆された。一方で、活性試験後には 3 価以下の低価数の Cr 種の存在が示唆された。そのため、比較的安定な価数である Cr(III)種とその還元体である Cr(II)種の酸化還元サイクルの過程で触媒反応が進行したことが考えられた。既報 [13]では Ce(IV)種と Ce(III)種による酸化還元過程においてイソブタンの ODH が進行したと考察されている。また、イソブタン分子の水素原子の引き抜き、触媒反応を促進した Ce(IV)種と同様に、Cr-FSM-16 の Cr(III)種がルイス酸点として触媒作用に関与したのではないかと考察した (Scheme 2.7.)。Cr/HAp 触媒においても同様の機構によりイソブタンの ODH が進行したことが考えられたが、還元性が比較的高く、Cr(VI)種の減少量が Cr/ β -TCP 程も多くなかったため、Cr(VI)種と Cr(III)種のレドックス反応も並行して進行し、その過程でイソブテンが生成したことが考えられた。なお、 β -TCP は固体弱塩基性触媒として知られており、NH₃-TPD では酸特性を確認することはできなかった。

また、活性試験前後の各触媒の固体酸特性を比較した (Fig. 2.17.)。60 h Cr-FSM-16 の反応前後の固体酸特性を比較すると反応後の脱離ピークは弱まったものの、大きな変化

ではなかった。また、1.5 wt% Cr/HAp についても同様の挙動が確認された。一方、1.8 wt% Cr-MCM-41 では活性試験前後でスペクトル強度が大きく低下した。安定した触媒活性と急激な酸特性の低下を考慮すると、Cr-MCM-41 の酸点は本反応系においてはイソブテンの生成にはあまり関与しないことが示唆された。Cr-MCM-41 の酸点は触媒反応に関与せず、反応初期に炭素が析出したことで酸特性が低下したと考えることができた。一方で、Cr-MCM-41 には Cr(VI)種が安定的に存在することが XPS 測定より明らか

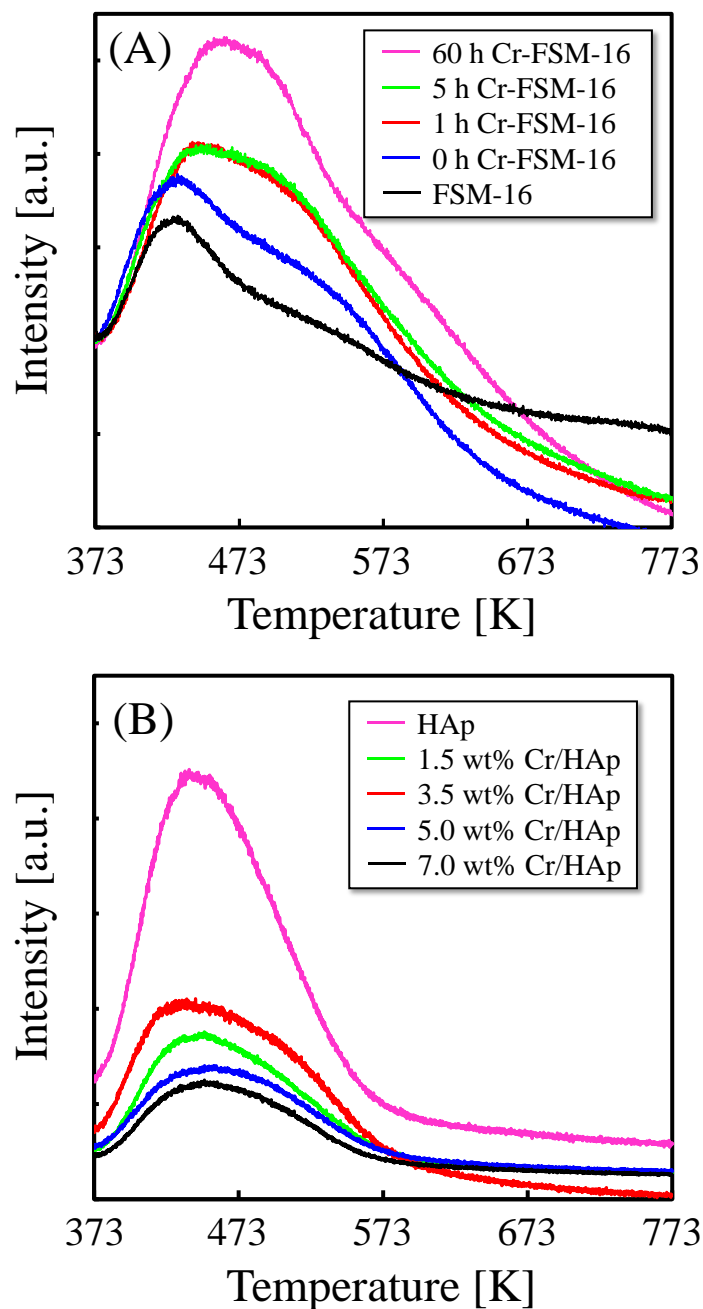
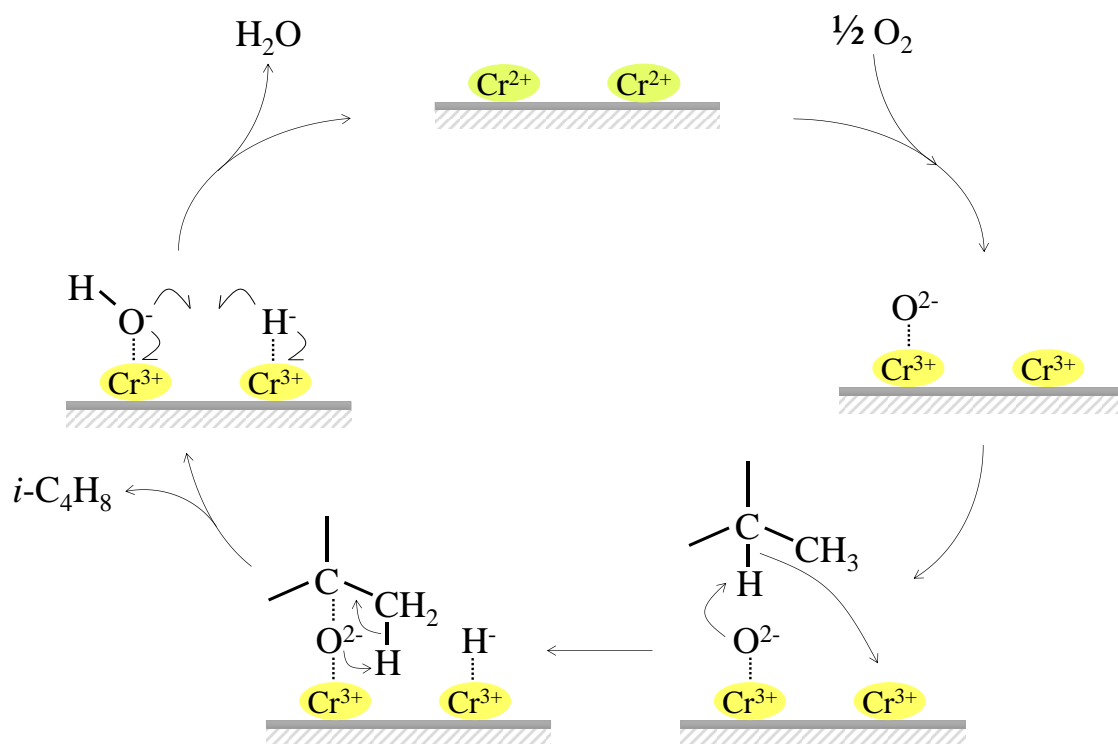


Fig. 2.16. NH₃-TPD spectra of (A) FSM-16, Cr-FSM-16, and (B) stoichiometric, Cr-impregnated HAp catalysts.

となっており (Fig. 2.11. (A))、Cr-FSM-16 よりも高い還元性が H₂-TPR により確認された (Fig. 2.13.)。従って、Cr-MCM-41 に関しては比較的反応性の高い格子酸素が従来の Mars-van Krevelen 機構 (Scheme 1.2.) によりイソブタンの ODH が進行したことが示唆された。

Cr/ β -TCP 表面上のクロム種は比較的還元性が低かったが、他の触媒よりも高いイソブタンの転化率を示した (Table 2.7.)。既報ではプロパンの ODH において触媒の塩基点がプロパンの C-H 結合の水素原子の引き抜きに寄与する可能性が議論されており [18]、弱塩基性の触媒表面は生成したイソブテンの脱離を促進すると考えられる。従って、触媒表面に存在する塩基点が還元性の比較的弱い Cr(III)種の触媒作用を補助するように働いたことが考えられた。



Scheme 2.7. Suggested reaction mechanism of the ODH of isobutane on Cr-FSM-16.

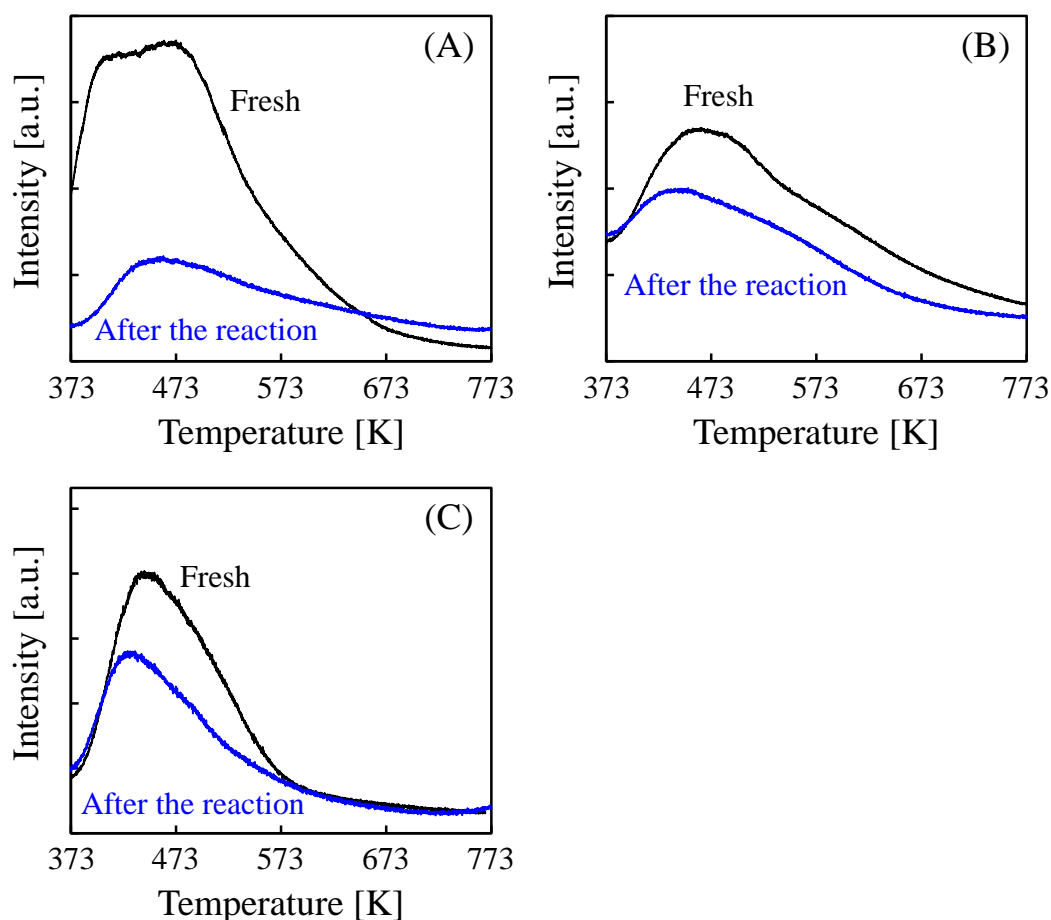


Fig. 2.17. NH_3 -TPD spectra of (A) 1.8 wt% Cr-MCM-41, (B) 60 h Cr-FSM-16, and (C) 1.5 wt% Cr/HAp before and after the reaction.

2.2.2.5.6. イオン交換挙動

TIE 法により MCM-41 に導入された金属種は特徴的な触媒活性を示し、シリカ骨格もしくはシリカ壁上に存在する [1, 7]。一方、FSM-16 への TIE 法の応用例は少なく、その詳細なイオン交換挙動に関する研究報告はなされていない。本研究ではイオン交換過程における Cr 修飾量及び Si 溶出量を ICP-AES により測定した (Fig. 2.18.)。Fig. 2.18. に示すように母体である未焼成 FSM-16 からの Si 溶出量と Cr 導入量の挙動が類似した。TIE 時間の増加とともに Cr 修飾量も増加し、さらに先に述べたように Cr-FSM-16 の酸特性も向上した (Fig. 2.16. (A))。FSM-16 のシリカ骨格に Cr が導入されたことを仮定すると、酸特性の向上は酸化物の複合化によるものであると説明できた。

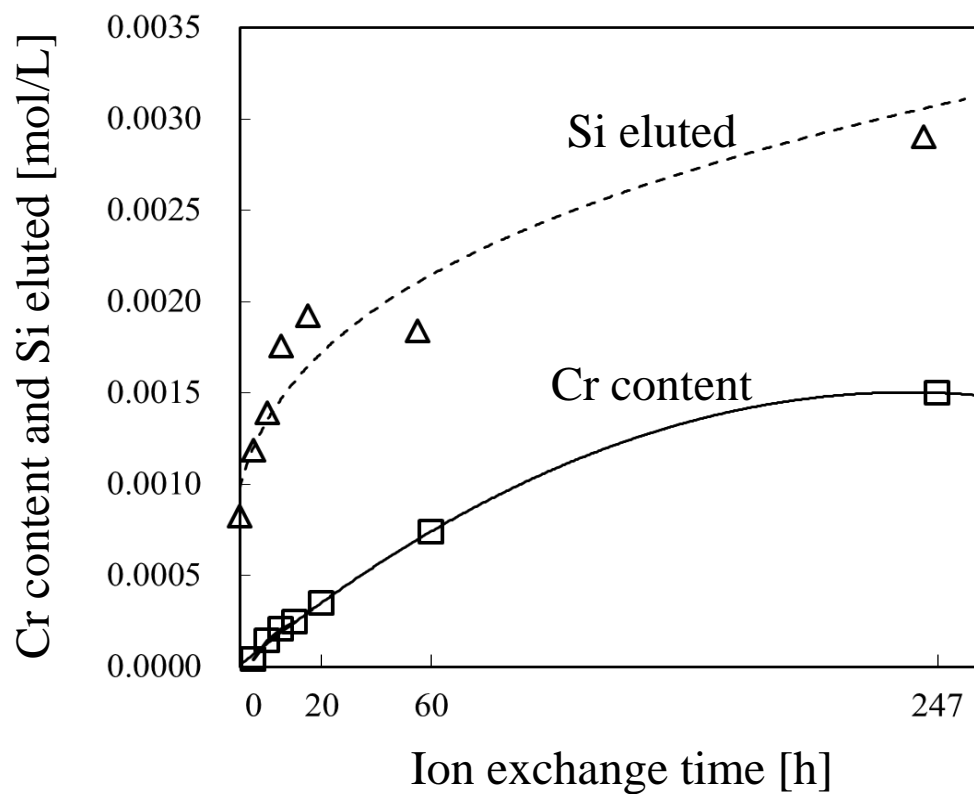


Fig. 2.18. Relationships between the amount of Si ions released from as-synthesized FSM-16 and that of Cr ions incorporated into as-synthesized FSM-16 during the TIE at 353 K.

2.3. まとめ

TIE 法により MCM-41 に金属修飾を行ったところ、ほとんどの金属種において規則構造が保持されることが明らかとなった。また、MCM-41 はイソブタンの ODH に対して低活性であったが、金属種を修飾することによりそのイソブタン転化率は向上した (Table 2.3.)。さらに反応基準条件における M-MCM-41 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Mo) の触媒活性の比較から、Cr-MCM-41 が最も触媒性能に優れることが分かった (Fig. 2.3.)。1.8 wt% Cr-MCM-41 は酸素リッチな条件において非常に高いイソブタンへの選択性を示した。

クロムの修飾が MCM-41 において最も良好であったため、FSM-16, HAp 及び β -TCP にクロムの修飾を試みた。FSM-16 では TIE 時間の延長に従ってクロム修飾量が上昇し、大部分の規則構造が保持されることが XRD 及び窒素吸脱着測定から明らかとなった (Fig. 2.8. and Table 2.6.)。リン酸カルシウムへの Cr 担持はクロム修飾量の増加に伴い、 α -Cr₂O₃ が形成することが XRD 及びラマン分光法から示唆された (Figs. 2.8. and 2.10.)。いずれの触媒担体においてもクロム種の担持効果を確認することができたが、HAp へのクロム種の修飾効果は一見すると限られていた (Fig. 2.9. and Table 2.7.)。

フレッシュな各クロム修飾触媒には Cr(III) 及び Cr(VI) 種が混在することが XPS 測定により示唆された (Fig. 2.11.)。しかし、活性試験前後の XPS スペクトルは大きく異なり、1.8 wt% Cr-MCM-41 ではスペクトルの変化は見られなかった一方で、その他の触媒においては活性試験前後において XPS スペクトルは変化し、触媒表面上の Cr(VI) 種の存在量が減少したことが示唆された (Fig. 2.11.)。従って、1.8 wt% Cr-MCM-41 では Cr(VI) と Cr(III) 種の間で成り立つレドックス反応の過程でイソブタンの ODH が進行すると考察した。一方、反応過程において Cr(VI) 種が Cr(III) 種に還元されたことが示唆されたその他の触媒においては Cr(III) 種が触媒活性種であることが予想された。また、Cr-FSM-16 触媒の還元性はその容量が小さいことが H₂-TPR により確認された (Fig. 2.13.)。また、TIE 時間が長くなり、クロム修飾量が增大するに従い、Cr-FSM-16 の触媒活性は向上し、安定的な活性を示す傾向にあった (Fig. 2.9.)。さらに、TIE 時間が長くなり、クロム修飾量が增大するに従い、触媒表面上の酸点の数及び酸強度が上昇しており (Fig. 2.16. (A))、Cr-FSM-16 の触媒活性との関連性が示唆された。Ce 種を活性種とする CePO₄ 触媒において、Ce(IV) 種と Ce(III) 種間での酸化還元過程においては Ce(IV) 種が酸点として作用し、イソブタンの ODH が進行すると提唱されている [13]。Ce(IV) 種と同様に、Cr-FSM-16 触媒においては Cr(III) 種に由来する酸特性が触媒サイクルに関与したと考えられた。また、反応過程において Cr(VI) 種が大きく減少することが明らかとなった Cr/ β -TCP 触媒では、 β -TCP 表面の塩基点がイソブタンの C-H 結合の水素原子の引き抜き、クロム種の触媒作用を補助したと考えた。Cr/ β -TCP では表面上の Cr(VI) 種は反応過程にて大きく減少したが、Cr/HAp では Cr(VI) 種はある程度残存することが確認できた (Fig.

2.11.)。また HAp は固体弱酸特性示すため、Cr-MCM-41 と Cr-FSM-16 で考察した 2 種の反応機構が並行して進行した可能性が考えられた。

第二章 参考文献

- [1] M. Iwamoto and Y. Tanaka, *Catalysis Surveys from Japan*, **5**, 25–36 (2001)
- [2] Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa, *Catalysis Today*, **226**, 192–197 (2014)
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710–712 (1992)
- [4] 触媒学会 編者, 触媒講座第5巻 (工学編1) 触媒設計, 講談社, 39–54 (1985)
- [5] M. Iwamoto, T. Abe and Y. Tachibana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **155**, 143–153 (2000)
- [6] M. Yonemitsu, Y. Tanaka and M. Iwamoto, *Chemistry of Materials*, **9**, 2679–2681 (1997)
- [7] M. Iwamoto, *Catalysis Surveys from Asia*, **12**, 28–37 (2008)
- [8] Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, Q. Zhang, W. Yang, Q. Guo, H. Wan and K. Takehira, *Journal of Catalysis*, **220**, 347–357 (2003)
- [9] L. S. Liebmann and L. D. Schimidt, *Applied Catalysis A: General*, **179**, 93–106 (1999)
- [10] 岩澤 康裕, 中村 潤児, 福井 賢一, 吉信 淳 著, ベーシック表面化学, 化学同人, 183–184 (2010)
- [11] 江口 浩一 編著, 化学マスター講座 触媒化学, 丸善出版, 147 (2011)
- [12] Y. A. Agafonov, N. V. Nekrasov, N. A. Gaidai, M. A. Botavina, P. E. Davydov and A. L. Lapidus, *Kinetics and Catalysis*, **50**, 577–582 (2009)
- [13] Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi and K. Nagaoka, *Applied Catalysis A: General*, **296**, 63–69 (2005)
- [14] B. Sulikowski, Z. Olejniczak, E. Włoch, J. Rakoczy, R. X. Valenzuela and V. Cortés Corberán, *Applied Catalysis A: General*, **232**, 189–202 (2002)
- [15] 触媒学会 編者, 触媒講座第5巻 (工学編1) 触媒設計, 講談社, 18–22 (1985)
- [16] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **69**, 1449–1457 (1996)
- [17] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs and R. A. Schoonheyd, *Chemical Reviews*, **96**, 3327–3350 (1996)
- [18] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, **356**, 201–210 (2009)
- [19] Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa, *Catalysis Today*, **226**, 192–197 (2014)
- [20] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, E. Repo, S. Lou and M. Sillanpää, *Chemical Engineering Journal*, **283**, 445–452 (2016)
- [21] Y. Sakamoto, S. Inagaki, T. Ohsuna, N. Ohnishi, Y. Fukushima, Y. Nozue and O. Terasaki, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 589–596 (1998)
- [22] 野浪 亨, 図解 光触媒とアパタイト, 日刊工業新聞社, 4 (2002)
- [23] E. Hayek and H. Newsely, *Inorganic Syntheses*, **7**, 63–65 (1963)

- [24] S. Sugiyama, Y. Nitta, Y. Furukawa, A. Itagaki, T. Ehiro, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara and W. Ninomiya, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **7**, 1014–1020 (2013)
- [25] 岩本 正和 監修, 触媒調製ハンドブック, エヌ・ティー・エス, 268–269 (2011)
- [26] K. Ikeue, T. Tanaka, N. Miyoshi and M. Machida, *Solid State Sciences*, **10**, 1584–1590 (2008)
- [27] P. C. Rath, L. Besra, B. P. Singh and S. Bhattacharjee, *Ceramics International*, **38**, 3209–3216 (2012)
- [28] R. Cuscó, F. Guitián, S. de Aza and L. Artús, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**, 1301–1305 (1998)
- [29] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au, *Applied Catalysis A: General*, **355**, 192–201 (2009)
- [30] D. L. Hoang, A. Dittmar, J. Radnik, K.-W. Brzezinka and K. Witke, *Applied Catalysis A: General*, **239**, 95–110 (2003)
- [31] F. C. Marques, M. C. Canela and A. M. Stumbo, *Catalysis Today*, **133–135**, 594–599 (2008)
- [32] K. Takehira, Y. Ohishi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki, Q. Zhang and Y. Wang, *Journal of Catalysis*, **224**, 404–416 (2004)

第三章 重金属非修飾触媒の開発

3.1. 序文

第二章では種々の担体にクロムを修飾し、その触媒活性や化学的特性を評価した。クロム修飾により触媒活性を大きく高めることに成功し、Cr-FSM-16 触媒において触媒表面上の酸点が触媒サイクルの一端を担ったことが示唆された。しかしながら、6 価クロムは人体に有毒な重金属として知られており、好ましくはクロム等の重金属を使用しない触媒の開発が求められる。第二章で触媒担体として活用した MCM-41, FSM-16 及び HAp はそれ自体が固体酸性を示す材料であり、また第二章において触媒活性と固体酸特性の関連性が示唆された。従って、本章では上記材料の固体酸特性を改質することにより触媒活性が高く、かつ環境負荷の低い固体酸触媒の調製を試みた。

3.2. 実験方法及び結果

3.2.1. 重金属非修飾メソポーラスシリカ触媒

メソポーラスシリカの特異な固体酸性はこれまでも報告されており [1-4]、また Al を添加することにより固体触媒としての機能が向上する [5, 6]。本章では酸性溶液による簡易な処理、もしくは環境負荷の低い Al の修飾により固体酸特性及び触媒活性の改善を図った。また、細孔内に界面活性剤を含有する未焼成 Al-MCM-41 は、酸特性及び触媒活性の向上のために NH_4F (Kanto Chemical Co., Inc.) 溶液 により処理した試料も調製した。

3.2.1.1. 触媒調製

酸処理は第二章セクション 2.2.1.にて記載した方法により得られた未焼成 MCM-41 及び未焼成 FSM-16 を出発物として行った。以下酸処理の方法である。

MCM-41 及び FSM-16 の酸処理

- ① 20.0 g の蒸留水に 2, 3 滴の 2 M HCl aq.を滴下し、未焼成 MCM-41 もしくは未焼成 FSM-16 (2.0 g) を分散させた。
- ② 懸濁液を攪拌しながら、2 M HCl aq.を滴下し、溶液を pH = 4.5, 5.5, or 6.5 に調整した。
- ③ pH 調整終了後、攪拌せずに溶液を 80 °C に 20 時間保った。
- ④ 20 時間後、溶液をろ過、水洗、乾燥 (60 °C) し、乾燥品を 600 °C で 6 時間 (昇温時間 : 2 時間) もしくは 550 °C で 8 時間 (昇温時間 : 1 時間) 焼成した。

以後、酸処理後の試料は②の段階で調整した pH = x を用いて MCM-41-pH x、FSM-16-pH x (x = 4.5, 5.5, or 6.5) と表記する。

また、MCM-41 については TIE 法により Al を修飾した。和光純薬工業製の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を Al 源として用い、第二章セクション 2.2.1.と同様に Al を修飾した。ICP-AES より調製過程で得られたろ液には Al は溶出しなかったことが確認され、Al 修飾量は 1.0 wt% と算出された。以後、Al 修飾 MCM-41 を Al-MCM-41 と表記する。なお、FSM-16 は再調製したため第二章と異なる試料を評価した。

Luque らの報告 [7]によると、Al-MCM-41 の酸特性は 0.1 M NH_4F 溶液の処理により向上する。この際、Al-MCM-41 の Brønsted 酸特性が向上し、Lewis 酸特性はあまり変化しない [7]。本研究では TIE 法により調製した Al-MCM-41 の未焼成品を 0.1 M NH_4F 溶液で処理し、酸特性及び触媒活性への影響を検討した。以下に NH_4F 溶液を用いたポスト合成処理法を記載する。

NH_4F 溶液による処理 [7]

- ① TIE 法により得た未焼成の Al-MCM-41 (2.5 g) を 300 mL の 0.1 M NH_4F 溶液に投入し、34 時間攪拌した。
- ② 34 時間後、上記溶液をろ過し、回収した試料を室温で乾燥した。
- ③ 乾燥後、550 °C で 24 時間焼成した (昇温時間 : 8 時間)。

NH_4F 溶液により処理した Al 修飾 MCM-41 は以後 Al-F-MCM-41 と表記する。なお、 NH_4F 溶液による処理過程での Al の脱落は微量であることを ICP-AES により確認した。

3.2.1.2. 構造特性

第二章セクション 2.2.1.と同様に調製した触媒の構造特性を評価した。XRD により規

Table 3.1. Physical properties of the mesoporous silica catalysts.

Catalyst	a_0^a [Å]	Relative intensity of XRD (100) diffraction ^b [%]	BET surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]
MCM-41	38.32	100	788	0.61
MCM-41-pH 4.5	39.20	78.8	719	0.72
MCM-41-pH 5.5	39.20	103	743	0.64
MCM-41-pH 6.5	39.20	109	833	0.66
1.0 wt% Al-MCM-41	39.82	64.1	716	0.81
1.0 wt% Al-F-MCM-41	39.51	84.2	704	0.73
FSM-16	44.71	183	771	0.85
FSM-16-pH 6.5	44.32	163	887	1.00

^a Lattice constant a_0 was calculated by $d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$

^b Based on the intensity of MCM-41

則構造が確認されたが、MCM-41-pH 4.5, 1.0 wt% Al-MCM-41 及び 1.0 wt% Al-F-MCM-41 の回折ピークは母体である MCM-41 よりも若干弱くなった (Table 3.1.)。また、Table 3.1. には窒素ガス吸着測定により算出された BET 比表面積も記載した。上記 3 つの触媒では若干の規則性の低下が見られたものの、全てのサンプルで IV 型の吸脱着等温線が得られ (Fig. 3.1.)、704 m²/g 以上の高い比表面積値が算出された。

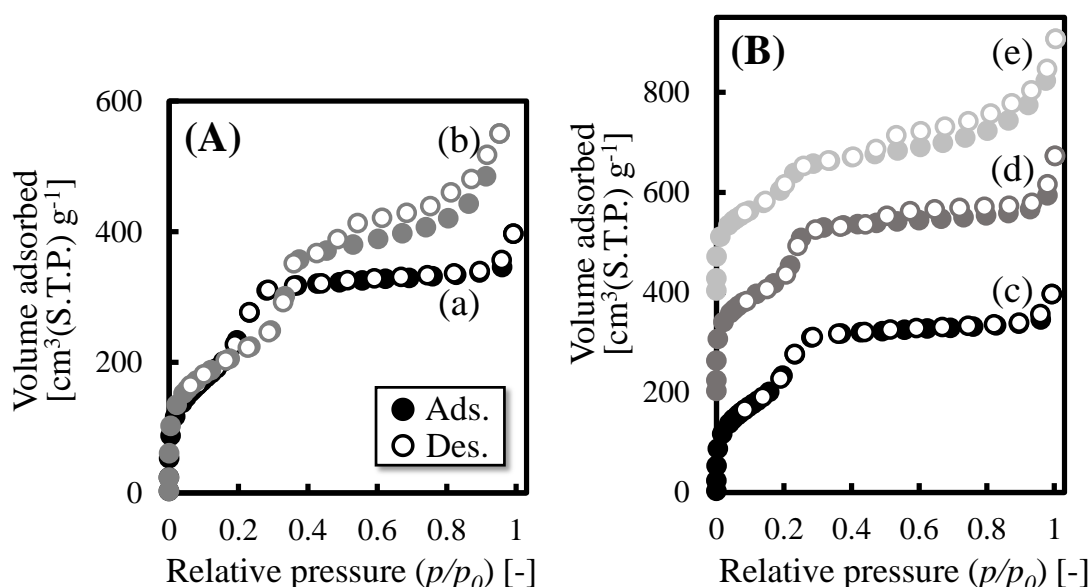


Fig. 3.1. N₂ adsorption-desorption isotherms of (A) (a) MCM-41, (b) FSM-16, (B) (c) MCM-41, (d) MCM-41-pH 6.5, and (e) MCM-41-pH 4.5.

3.2.1.3. 触媒活性

第二章セクション 2.2.1.にて記載した反応基準条件において、重金属非修飾触媒のイソブタンの ODH に対する触媒活性を評価した。Table 3.2.に示すように、非晶質シリカである Cab-O-Sil (Cabot Co.)、未処理の MCM-41 及び FSM-16 は低活性であった。しかし、MCM-41 に酸処理を行うことでイソブテン収率が大きく向上することが明らかとなった。一方、FSM-16 に対して酸処理の効果は見られなかった。また、Al の修飾による触媒活性の改善にも成功した。これらのことから固体触媒の酸特性のみでイソブタンの ODH が進行することが確認された。但し、NH₄F 溶液による処理効果は薄かった。

また、酸処理時に調整する pH 値が触媒活性に影響することも明らかとなった。上述の通り、MCM-41-pH 4.5 では細孔構造の規則性の低下が見られた。酸処理時にプロトンが多数存在すると鑄型となっているプロトン性の界面活性剤と H⁺とのイオン交換の頻度が増加し、そのために細孔構造の崩壊もしくはゆがみが引き起こされたと考えられた。これまでの報告から、メソポーラスシリカのメソ細孔の規則性はその特異かつ高い触媒活性には不可欠である [1-4]。本反応系においても上記メソポーラスシリカ触媒の高い

Table 3.2. Catalytic activities for the ODH of isobutane on the various catalysts at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	Conversion [%]	Selectivity [%]		Yield [%]
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	CO _x	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈
Cab-O-Sil	0.3	24.7	0	0
MCM-41	8.3	76.2	11.2	0.9
MCM-41-pH 4.5	11.5	53.9	39.2	4.5
MCM-41-pH 5.5	18.0	52.5	31.1	5.6
MCM-41-pH 6.5	21.7	61.1	28.2	6.1
1.0 wt% Al-MCM-41	20.4	66.9	27.1	5.5
1.0 wt% Al-F-MCM-41	20.9	64.2	29.2	6.1
FSM-16	15.1	81.5	8.8	1.3
FSM-16-pH 6.5	15.9	73.0	9.2	1.5

触媒活性はそれらの特異かつ比較的強い酸特性に起因すると思われる。酸処理時に pH を 4.5 に調整すると十分な触媒活性が得られなかったが、これは最終生成物である MCM-41-pH 4.5 の規則性が低下したことが最大の要因であると考えられた。また、MCM-41 と FSM-16 では酸処理効果に大きな差異が現れた。両触媒のシリカ源や調製過程は大きく異なり、XRD により FSM-16 には不純物として結晶物が含まれていることが明らかとなっている (Fig. 2.8. (B))。また、FSM-16 の窒素吸脱着等温線は MCM-41-pH 4.5 と同様に相対圧 $p/p_0 > 0.3$ の領域において緩やかに上昇している (Fig. 3.1. (A))。これは細孔サイズにばらつきがあることを示唆しており、以上の点が FSM-16 に対する酸処理効果が確認されなかった一因として考えられた。なお、FSM-16 と MCM-41 では用いた界面活性剤の炭素鎖長が異なるため生成物の細孔径に差異が生じている。そこで、MCM-41 の調製過程で用いる界面活性剤を DOTAB から n-デシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB ; n-Decyltrimethylammonium bromide)、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド (MTAB ; Tetradecyltrimethylammonium bromide) 及び CTAB へと変更し、酸処理を行った触媒の活性等の評価した。DTAB, DOTAB, MTAB 及び CTAB より調製した酸処理後の MCM-41 をそれぞれ MCM-41-C10, MCM-41-pH 6.5, MCM-41-C14 及び MCM-41-C16 と表記する。なお、いずれの界面活性剤も和光純薬工業から入手したものを使用した。Table 3.3.は各触媒の比表面積、格子定数 a_0 及び通塔時間 6 時間における触媒活性である。当然ながら、用いる界面活性剤の炭素鎖長が長くなるにつれて細孔径に対応する格子定数 a_0 は増大する傾向にあった。FSM-16 と同程度の細孔径を有する酸処理後の MCM-41 において酸処理効果が確認された。従って、細孔径の差異は酸処理効果を阻害しないと思われる。また、Fig. 3.2.は BJH 法により解析した細孔径分

布である。FSM-16 と比較すると酸処理後の MCM-41 系触媒は細孔径分布のピークがよりシャープであることが見て取れる。従って、上述の通り、酸処理効果が発現するためには規則的なメソ細孔が必要であることが示唆された。但し、先述の通り、FSM-16 と MCM-41 ではシリカ前駆体及び調製過程が大きく異なり、両試料の異なる合成過程が物理的特性の違いや酸処理効果の有無の根本的な原因であると思われる。

Table 3.3. Physical properties and catalytic activities for the ODH of isobutane on the various catalysts at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	BET surface area [m ² /g]	a_0^a [Å]	Conversion [%]		Selectivity [%]		Yield [%]
			<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	CO _x	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈	
MCM-41	788	38.3	8.3	76.2	11.2	0.9	
MCM-41-C10	823	35.9	18.7	49.7	33.1	6.2	
MCM-41-pH 6.5	833	39.2	21.7	61.1	28.2	6.1	
MCM-41-C14	978	42.5	19.0	48.0	30.3	5.8	
MCM-41-C16	887	47.2	20.2	58.2	28.9	5.8	

^a Lattice constant a_0 was calculated by $d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$

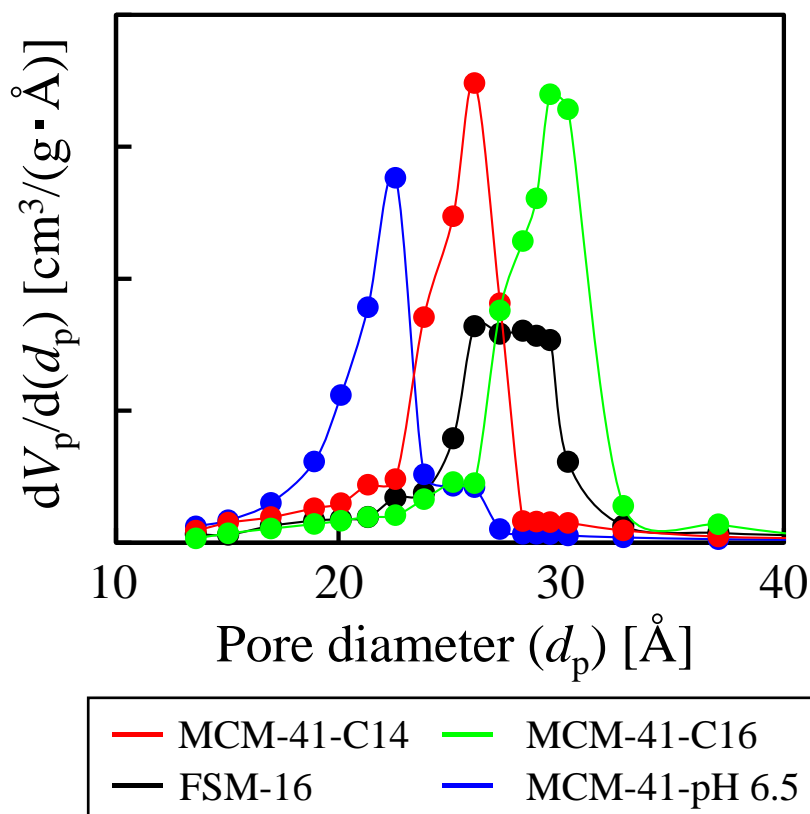


Fig. 3.2. Pore size distribution of FSM-16, MCM-41-pH 6.5, MCM-41-C14, and MCM-41-C16.

3.2.1.4. 固体酸特性

上記の触媒の固体酸特性を昇温脱離法 (NH_3 -TPD) により評価した。測定条件は第二章セクション 2.2.1. の記載の通りである。まず、Cab-O-Sil のスペクトルにはアンモニアの脱離に起因するピークが見られず、 NH_3 -TPD では酸特性を確認することができなかった (Fig. 3.3. (A))。未処理の MCM-41 と FSM-16 では低温領域にピークが出現し、弱酸点の存在が確認された (Fig. 3.3. (A))。Cab-O-Sil のイソブタン転化率は 0.3% と非常に低かったが、高比表面積であり、弱酸点を有する未処理のメソポーラスシリカではより高い転化率を示した (Table 3.2.)。また、MCM-41 よりも高いイソブタン転化率を示した FSM-16 では弱酸点に加えてより強い中程度の酸点の存在が確認された (Fig. 3.3. (A))。ここまでの結果から触媒表面上の酸点はイソブタンの吸着サイトとして作用し、イソブタンの転化を促したことが予想される。続いて、酸処理を行った試料の TPD スペクトルについてであるが、FSM-16 は酸処理後においてもほとんど同様の脱離ピークが得られた。一方、MCM-41 に酸処理を行うとより高温側に新たなピークが出現していく様子が確認された (Fig. 3.3. (A))。また、新たなピークの強度は酸処理の pH 値が上昇するにつれて強くなった。

構造特性評価及び活性試験の結果から以下の知見を得た。まず、MCM-41 の触媒活性を向上させるためには比較的強い中程度の固体酸性が必要であり、酸処理によりそのような酸点の発現が達成される。しかし、酸処理の過程で MCM-41 の細孔構造の規則性

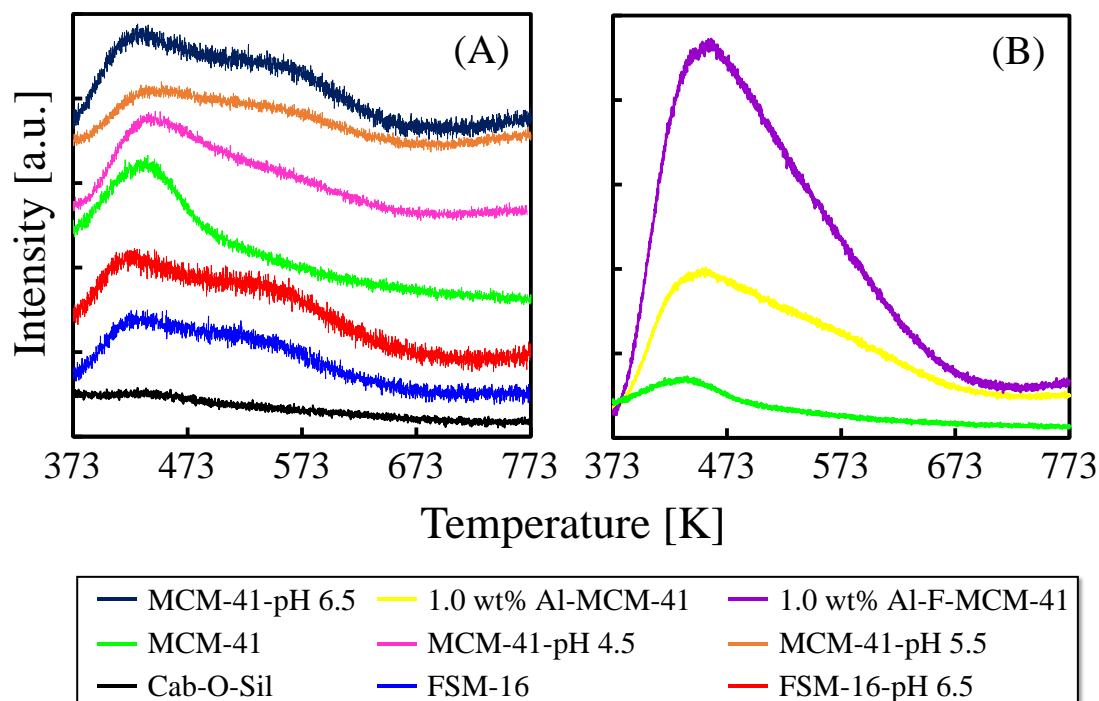


Fig. 3.3. NH_3 -TPD spectra of (A) Cab-O-Sil, FSM-16, FSM-16-pH6.5, MCM-41, MCM-41-pH x (x = 4.5, 5.5, and 6.5), (B) MCM-41, 1.0 wt% Al-MCM-41, and 1.0 wt% Al-F-MCM-41.

が低下すると酸処理の効果が低減し、それに伴い触媒活性も低下した。未処理の FSM-16 は中程度の酸点を示したが、イソブタンの ODH を触媒作用するには不適であったことが明らかとなった。また、FSM-16 では酸処理の効果がほとんど確認されず、触媒活性も向上しなかった。

また、TIE 法により Al を修飾することで固体酸特性が大きく向上することが明らかとなった (Fig. 3.3. (B))。Al-MCM-41 は還元性を示さないことからイソブタンの ODH は酸点により進行することが改めて確認された。また、NH₄F 溶液によりさらに未焼成 Al-MCM-41 を処理することでさらに酸特性が強くなった (Fig. 3.3. (B))。しかし、Al-MCM-41 との比較から明らかなように NH₄F 処理により触媒活性はあまり向上しなかった (Table 3.2.)。Luque らは NH₄F 処理により MCM-41 骨格に存在する四面体配位の Al 原子の引き抜きが起こり、八面体配位の Al(O₅F)の形成が起こると報告している [7]。また、NH₄F 処理により Lewis 酸点数に対する Brønsted 酸点数は上昇し、Brønsted 酸点の酸強度が増大した [7]。ここで、TIE 法により調製した Al-MCM-41 の Al 原子はシリカ壁内もしくはシリカ壁上に存在し、四面体配位構造を取る [8]。従って、NH₃-TPD で確認された NH₄F 処理による酸量の上昇の大部分は Brønsted 酸点に起因するものであると考えられる。即ち、Brønsted 酸点はイソブテンの生成にはあまり寄与しないと考えられる。そのため、イソブタンの ODH は固体酸触媒の Lewis 酸点上で H⁺が引き抜かれることにより触媒反応が進行すると考察した。

3.2.2. 重金属非修飾カルシウムヒドロキシアパタイト触媒

HAp は重金属非修飾の状態と比較的高い触媒活性を示した (Table 2.7.)。また、メソポーラスシリカの触媒活性及び固体酸特性評価の結果より、中程度の酸強度を示す酸点を発現させることでイソブタンの ODH に対する触媒活性が向上することが明らかとなった。また、第二章セクション 2.2.2.にて重金属非修飾 HAp には弱酸点しか存在しないことを NH₃-TPD にて確認した (Fig. 2.16. (B))。第二章では化学量論型の HAp のみを取り扱ったが、本章では Ca 欠損型 HAp の調製を試みた。Ca 欠損型 HAp は、Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x} の化学式で表され (0 < x ≤ 1)、Ca/P 比が 1.67 から 1.50 に近づくとつれて HAp の酸特性が強まり、塩基特性が弱まることが報告されている [9]。即ち、MCM-41 と同様、Ca/P 比を低下させ、HAp により強い酸点を発現させることで更なる触媒活性の向上を図った。ここでは化学量論型及び Ca 欠損型 HAp 触媒の酸塩基特性を評価し、HAp 触媒の触媒活性と酸塩基特性との関連性を議論した。

3.2.2.1. 触媒調製

HAp の調製法は第二章セクション 2.2.2.に記載の手法と同様である。但し、Ca/P 比の異なる HAp を得るため、Ca 及び P 源の前駆体混合溶液の Ca/P 比が 1.50, 1.55, 1.62 もしくは 1.67 となるように Ca(NO₃)₂ · 4H₂O の重量を減少させ、化学量論体及び Ca 欠損

型 HAp の合成を行った。合成した HAp は前駆体混合溶液の Ca/P 比 = x を用いて、以後 HAp(x)と表記する ($x = 1.50, 1.55, 1.62, \text{ or } 1.67$)。また、第二章セクション 2.2.2.と同様に ICP-AES により HAp(1.67)及び HAp(1.50)の調製後の Ca/P 比を評価した。HAp(1.50)及び HAp(1.67)の Ca/P 比はそれぞれ 1.53 及び 1.66 と算出され、Ca 欠損型 HAp においても前駆体混合溶液の Ca/P 比と近い値であることを確認した。

3.2.2.2. 構造特性

本章で調製した HAp 触媒の構造特性は XRD (SmartLab, Rigaku Corp.)、窒素ガス吸着測定 (BELSORP-max12, MicrotracBEL Corp.) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM ; Scanning electron microscopy, JSM-6510A, JEOL ltd.) により評価した。XRD 測定では、X 線管球の管電流と管電圧はそれぞれ 40 mA と 100 kV とし、走査範囲は 5–60°とした。窒素ガス吸着測定では 200 °C、減圧条件下で測定試料を前処理し、BET 法により比表面積を算出した。

Fig. 3.4. は異なる Ca/P 比の前駆体混合溶液から調製した HAp 触媒の XRD パターンである。全ての XRD パターンの形状は類似しており、異なる Ca/P 比の前駆体溶液からも HAp の結晶構造が合成されていることが確認できた (PDF#00–003–0747)。

HAp(1.67)では III 型の窒素吸脱着等温線が得られたが、Ca 欠損型 HAp においても同様の形状の等温線が得られた。BET 法により得られた比表面積を Table 3.4. にまとめた。既報 [9]の結果と比較すると、本研究で調製した化学量論型及び Ca 欠損型 HAp の比表面積はより広がった。また、Ca 及び P 源の前駆体混合溶液の Ca/P 比が低下することにより Ca 欠損型 HAp の比表面積が低下することはなかった。

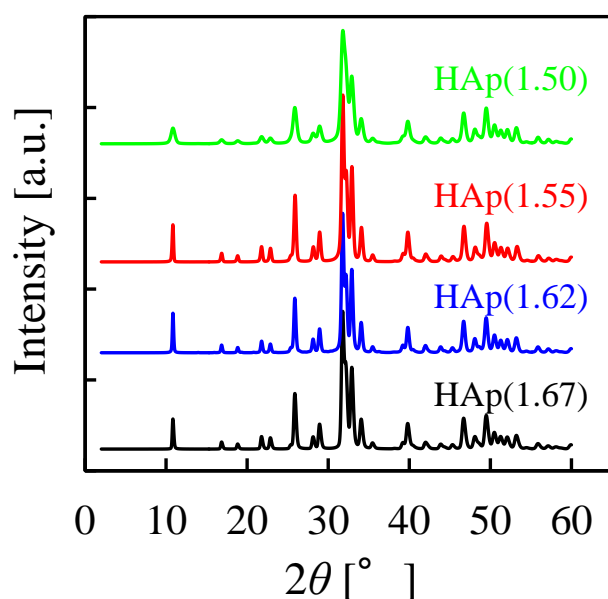


Fig. 3.4. XRD patterns of HAp(x) catalysts ($x = 1.50, 1.55, 1.62, \text{ or } 1.67$).

Table 3.4. BET surface areas of HAp(x) catalysts ($x = 1.50, 1.55, 1.62, \text{ or } 1.67$).

Catalyst	BET surface area [m ² /g]
HAp(1.50)	75.6
HAp(1.55)	66.2
HAp(1.62)	64.1
HAp(1.67)	63.3

次に、SEMにより調製後の HAp 微粒子の形状を確認した。先述の通り HAp は六方晶であり、a 面と c 面で露出する官能基が異なる。a 面には Ca^{2+} 由来の塩基点が存在しており、c 面には HPO_4 あるいは OH 基等の酸点が多数存在する。これまでの報告より酸点及び塩基点はイソブタンの ODH に大きく関与することが予想されたため HAp を触媒として利用する際、触媒の粒径を 10–20 mesh (0.85–1.70 mm) にふるい分けしたが、その過程で得られた 0.85 mm 以下の HAp 粒子を SEM により観察した。Fig. 3.5.は化学量論型及び Ca 欠損型 HAp の SEM 像である。XRD では大きな差異は見受けられなかったが (Fig. 3.4.)、SEM 観察では Ca/P 比が低下するに従い HAp 粒子の表面は平たくなり、結晶性が高まる様子が見受けられた。一方、HAp(1.67)の粒子の表面は凸凹し、ざらついており、脆く砕け落ちたような粒子が目立った。そのため、Ca/P 比が高くなるにつれて球状の粒子が多く観察された。

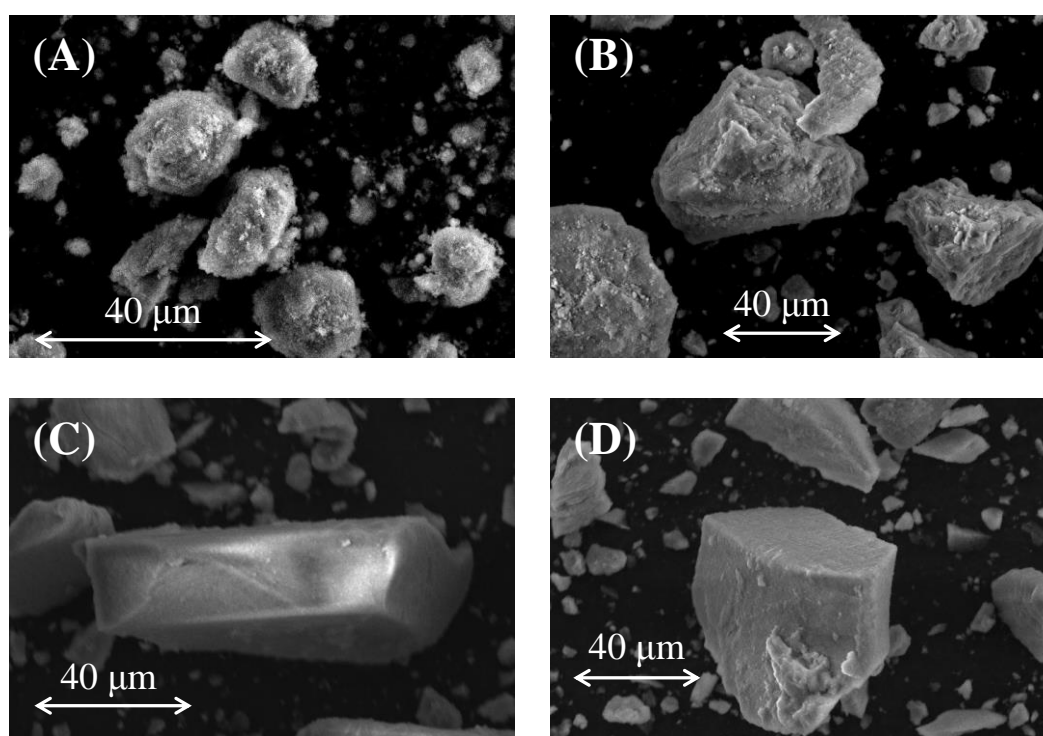


Fig. 3.5. SEM images of (A) HAp(1.67), (B) HAp(1.62), (C) HAp(1.55), and (D) HAp(1.50).

3.2.2.3. 触媒活性

各触媒のイソブタンの ODH に対する触媒活性は第二章セクション 2.2.1.に記載した反応基準条件において評価した。Ca/P 比が異なる HAp 触媒は反応基準条件において通塔開始から 6 時間、安定した触媒活性が観察された。そのため、通塔時間 6 時間における各触媒の触媒活性を比較した (Table 3.5.)。各触媒の Ca/P 比が上昇するに従い、目的物であるイソブテンの選択率及び収率が向上する傾向が見られた。また、イソブタン転

化率は HAp(1.50)が最も低くその他の触媒は同程度の値を示した。Ca 欠損型 HAp は化学量論型 HAp と比較して固体酸特性が向上したことが報告されており [9]、また上述の通り酸処理によりメソポーラスシリカ触媒の固体酸特性及びイソブタンの ODH に対する触媒活性が向上することを確認した。そのため、当初 HAp 触媒の Ca/P 比が低下することで固体酸特性が向上し、それに伴い触媒活性も向上することを期待していたが、予想に反し HAp(1.50)の触媒活性は最も低活性であった。そこで次に上述の触媒活性の差異の要因として固体触媒の酸塩基特性を検討した。

Table 3.5. Catalytic activities for the ODH of isobutane on HAp(*x*) catalysts (*x* = 1.50, 1.55, 1.62, or 1.67) at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	Conversion [%]		Selectivity [%]		Yield [%]
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	CO _x	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈
HAp(1.50)	7.4	77.0	19.5	1.4	1.4
HAp(1.55)	15.0	82.9	10.4	1.6	1.6
HAp(1.62)	13.6	74.2	17.6	2.4	2.4
HAp(1.67)	13.9	57.6	40.4	5.6	5.6

3.2.2.4. 固体酸塩基特性

イソブタンの ODH においては触媒の固体酸塩基特性は触媒性能を大きく作用する重要な因子であるため、第二章と同様に昇温脱離法 (BELCAT II, MicrotracBEL Corp.) により固体酸塩基特性を評価した。また、HAp はメソポーラスシリカと異なり、固体塩基性を示す材料である。従って、NH₃-TPD とともに CO₂-TPD 測定を行った。また、CO₂-TPD では、CO₂ をプローブ分子とし BELCAT II (MicrotracBEL Corp.) により測定した。また、セクション 2.2.1.にて記載した NH₃-TPD の測定条件を基礎に測定を行ったが以下の点で NH₃-TPD と異なる。CO₂-TPD ではプローブ分子として 5% CO₂/He を用い、70 °C で固体表面上への塩基点へ吸着させた。また、脱離した CO₂ は四重極型質量分析計 (BELMass, MicrotracBEL Corp.) により *m/e* = 44 のフラグメントピークから定量した。

Fig. 3.6.は各触媒の NH₃-及び CO₂-TPD スペクトルである。NH₃-TPD スペクトルを比較すると、ピーク位置に僅かな違いが見られた (Fig. 3.6. (A))。HAp(1.67)のスペクトルのピーク位置は僅かに低温側に位置しており、その他の Ca 欠損型 HAp のスペクトルでは高温側にピークが広がっていた。高温側のピークはより強い酸点の存在を示唆するため、NH₃-TPD の結果から Ca 欠損型 HAp の酸特性は僅かに向上していると思われるが、大きな変化は見られなかった。過去の報告 [9]及び第二章で確認した MCM-41 に対する酸処理効果から、Ca 欠損型 HAp は HAp(1.67)よりも高い触媒活性を示すことを期待したが、予想に反し HAp 触媒の Ca/P 比が低下するに従ってイソブテン収率は低下した。上述の通り本研究で調製した Ca 欠損型 HAp の固体酸特性は僅かにしか強まっておら

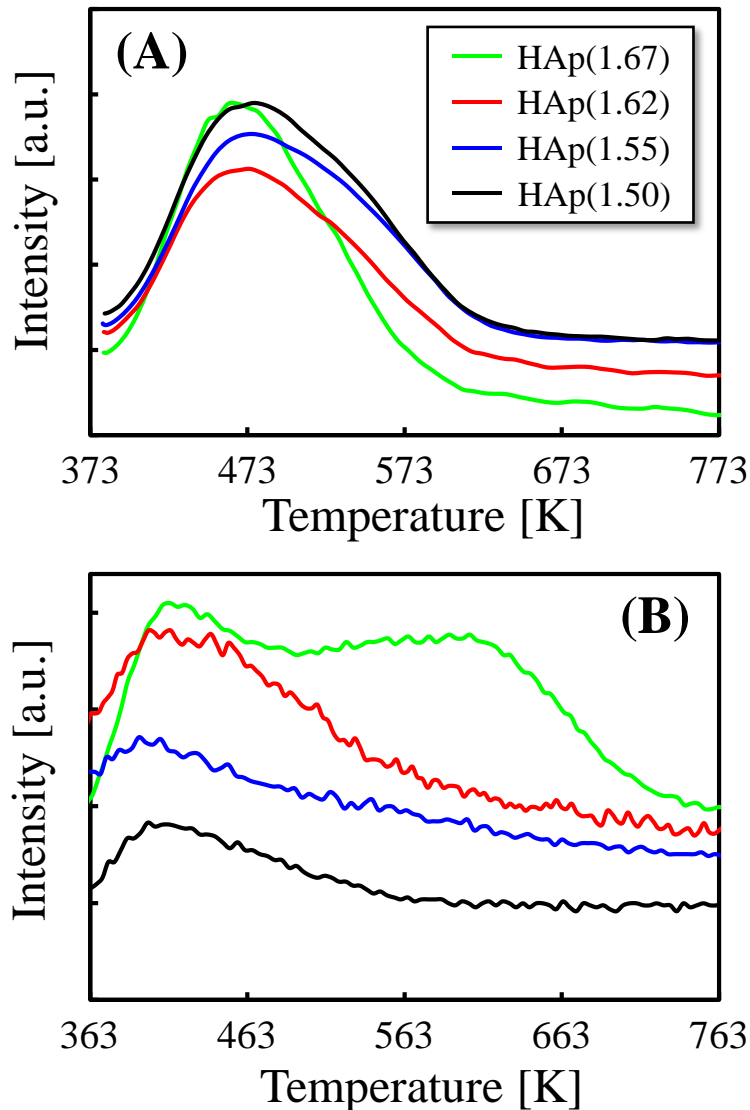


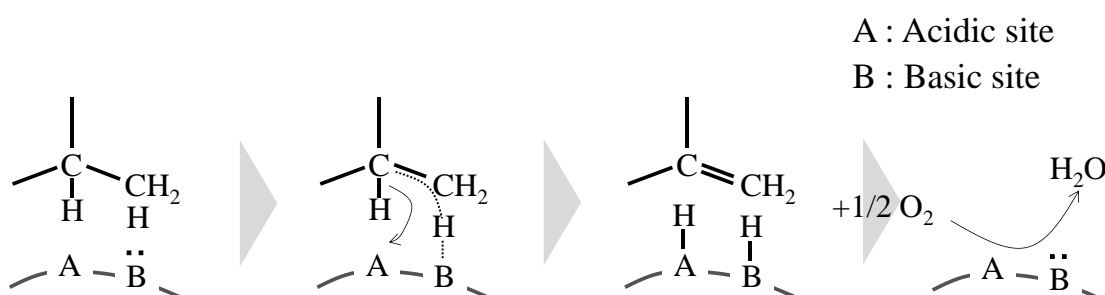
Fig. 3.6. (A) NH_3 -TPD and (B) CO_2 -TPD spectra of $\text{HAp}(x)$ catalysts ($x = 1.50, 1.55, 1.62,$ and 1.67).

ず (Fig. 3.6. (A))、 HAp 触媒の固体酸性は Ca/P 比に関わらず、 MCM-41-pH 6.5 のように固体酸特性のみでイソブタンの ODH を進行させるには酸強度が不十分であったと考えられた。

一方、 CO_2 -TPD 測定では $\text{HAp}(1.67)$ と Ca 欠損型 HAp の TPD スペクトルは明らかに異なった。 $\text{HAp}(1.67)$ には 2 つの脱離ピークが観察されたが、 Ca 欠損型 HAp には高温側のピークは見られなかった。即ち、 $\text{HAp}(1.67)$ にのみより強い塩基点の存在が確認できた。そのため、 $\text{HAp}(1.67)$ の比較的強い塩基点がイソブタン分子を活性化し、弱い酸点とともに触媒作用したのではないかと考えた。

なお、 HAp 触媒の Ca/P 比が低下するに従って凸凹した表面よりも平らな表面を有す

る粒子がより多く観察されており (Fig. 3.5.)、表面上の酸点と塩基点が隣接しているサイト数は HAp(1.67)触媒が最多であると考えられる。反応系は異なるものの、HAp の酸点及び塩基点のペアが乳酸からアクリル酸への脱水反応を触媒作用する可能性が Matsuura らによって議論されている [10]。また、アルカンの ODH において CePO₄ 触媒上の酸点及び Cr/HAp 触媒上の塩基点はアルカン分子の水素原子を引き抜くあるいは解離することが提唱されている [11, 12]。上記報告のように本反応系においては酸点と塩基点は水素原子の引き抜き・解離という同様の機能を有する。また、エチルベンゼンからスチレンへの ODH において触媒の酸点と塩基点が協奏的に作用することで反応が触媒されることが知られている [13]。従って、本反応系においても HAp 触媒の酸点と塩基点が相乗的に触媒反応に関与した可能性が考えられた (Scheme 3.1.)。さらに生成したイソブテンは二重結合により電子が比較的豊富であるため、塩基点が存在する HAp(1.67)触媒の表面上から速やかに脱離することが予想される。CO₂-TPD より HAp(1.67)の塩基点の表面密度は最も高いことが明らかとなっており、HAp(1.67)の塩基特性によりイソブテンから CO_x 等への二次反応が抑制され、最も高いイソブテン選択率を示したと考察した (Table 3.5.)。



Scheme 3.1. Suggested reaction mechanism of the ODH of isobutane on HAp(1.67).

また、HAp の固体酸塩基特性はエタノールの転化反応によっても評価することができる。エタノールは固体触媒により種々の化合物に転化されるが、その生成物は触媒の酸塩基特性により異なる。Agecili ら [14]によると、固体触媒の表面上に酸点及び塩基点が存在し、両者が触媒反応に関与すると E1cB 反応によりアセトアルデヒドが生成する。また、生成したアセトアルデヒドが隣接している場合、そのうち的一方はエノラート (カルバニオン中間体) へと分解され、もう一方のアセトアルデヒドとアルドール縮合によってアルドールを生成する。さらに、生成したアルドールは脱水反応により不飽和アルドールへと変換され、最終的にアセトアルデヒド及びアルドールの生成過程で解離吸着した水素原子を取り込むことで 1-ブタノールが生成する [9]。アセトアルデヒド及び 1-ブタノールに加えて、エタノールはエチレンへと生成されうる。E1 反応では酸点のみが触媒作用し、エタノールをエチレンへと転化する。また、エチレンは E2 及び E1cB 反応によっても生成される。いずれの反応ルートにおいても酸点及び塩基点が作用するが、E1cB 反応によるエタノールの脱水反応にはより強い塩基点が必要となる

[14]。即ち、固体触媒の酸塩基特性によって生成物が異なり、HAp 触媒の酸点はエタノールの脱水反応によりエチレンを生成する [9, 15]。また、HAp の塩基点がエタノールをアセトアルデヒド及び 1-ブタノールへと変換したことが報告されている [9, 15]。これらのことを踏まえた上で、エタノールの転化反応を用いて Ca/P 比の異なる HAp 触媒の酸塩基特性を評価した。

エタノールの転化反応に用いる触媒は 0.85–1.70 mm にふるい分けし、0.15 g を固定床流通式反応器に充填した。各触媒は反応開始前に 400 °C において 25 mL/min の酸素ガスで前処理を 1 時間行った。1 時間後、1.7 mL/min のエタノール（液体）と 30 mL/min のヘリウムガスを反応器に通塔し、エタノール転化反応を開始した。このとき、反応温度を 400 もしくは 500 °C とした。生成物の検出はキャピラリーガスクロマトグラフ（GC2010, Shimadzu Corp.）により行い、得られた結果からエタノール転化率及び生成物選択率はカーボンベースで算出した。

Table 3.6. は通塔開始から 3.25 時間経過後の各触媒のエタノール転化反応の結果である。Fig. 3.7. は縦軸アセトアルデヒド及び 1-ブタノールの選択率の合計、横軸はエチレン選択率としたグラフに Table 3.6. の結果をプロットしたものである。400 °C の反応温度における β -TCP のエタノール転化率は 0.5% 以下と非常に小さかったため、転化率が高くなる 500 °C における結果を掲載した。 β -TCP 及び HAp(1.67) に対応するプロットは Fig. 3.7. の左上に位置し、両触媒の固体塩基性が確認された。一方、Ca 欠損型 HAp 触媒は Fig. 3.7. の右下に位置し、固体酸特性を反映した生成物選択率が得られた。既報 [9] の結果と同様に、HAp 触媒の Ca/P 比が低下するに従い固体酸特性が向上し、固体塩基性が低下する結果となった。従って、エタノールの転化反応では昇温脱離法により得られた結果を支持する結果が得られた。しかし、CO₂-TPD にて Cr 担持により HAp(1.67) に特有の中程度の強度を示す塩基点が消失することが確認された。また、NH₃-TPD より酸特性の低下が確認されており (Fig. 2.16.)、Cr 担持により HAp(1.67) の元来の触媒活性が阻害されたために、Cr 担持効果が一見すると小さかったと考えられた (Table 2.7.)。

Table 3.6. The results of ethanol conversion reaction over β -TCP at 773K, stoichiometric and Ca-deficient HAp catalysts at 673 K and 3.25 h on-stream.

Catalyst	Ethanol conversion [%]	Ethylene selectivity [%]	Acetaldehyde and 1-butanol selectivity [%]
β -TCP ^{a)}	15.5	2.9	66.6
HAp(1.50)	6.2	79.7	13.2
HAp(1.55)	6.2	81.0	7.6
HAp(1.62)	7.5	69.7	14.6
HAp(1.67)	5.9	30.0	53.0

^{a)} The reaction was conducted at 773 K because ethanol conversion of β -TCP at 673 K was too low ($\leq 0.5\%$).

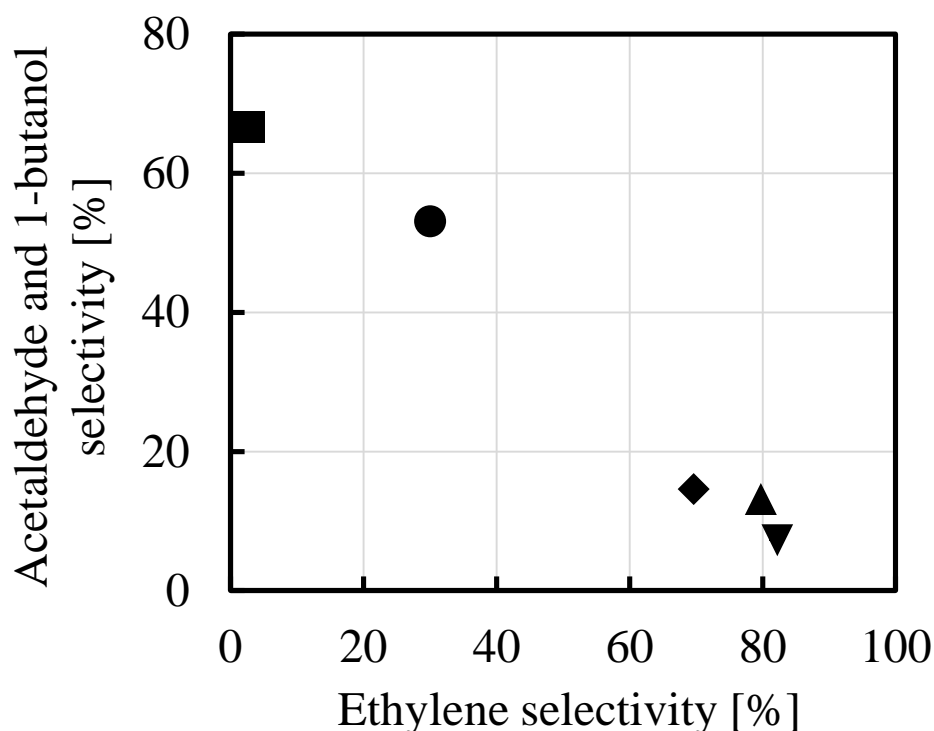


Fig. 3.7. Acetaldehyde and 1-butanol selectivity versus ethylene selectivity of β -TCP (■) at 773K, HAp(1.50) (▲), HAp(1.55) (▼), HAp(1.62) (◆), and HAp(1.67) (●) at 673 K and 3.25 h on-stream.

3.2.2.5. コーキング耐性

前セクションまでに化学量論型 HAp が Ca 欠損型 HAp 触媒よりも高活性であることを確認した。また、フレッシュな HAp 触媒はいずれの Ca/P 比においても白色であったが、化学量論型 HAp 触媒と Ca 欠損型 HAp 触媒では触媒活性試験後の外観が異なった (Fig. 3.8)。触媒活性試験後に見られた Ca 欠損型 HAp 触媒の黒ずみはイソブタンに由来する炭素の析出によるものである。本セクションでは Ca/P 比によってコーキング耐性が異なるという特異な挙動について考察した。

TiO₂は光触媒としての機能が知られており、揮発性有機化合物 (VOC ; Volatile organic compounds) や粒子状物質 (PM ; Particulate matter) 等の有機物を酸化・分解除去する [16]。一方、HAp は重金属を含まない環境に調和した材料であるにも拘らず、熱励起により TiO₂が示すような有機物の酸化性能を発揮する [16]。そのため、HAp 触媒の異なる Ca/P 比は酸化性能の強さに影響し、コーキング耐性が変化したと考えた。Nishikawa らは気体である VOC に対する Ca/P 比の異なる HAp の酸化性能を報告しているが [16]、本研究では HAp 触媒に接触した炭素の酸化・分解性能の評価を試みた。

昇温酸化法 (TPO ; Temperature-programed oxidation) により HAp 触媒の酸化性能を評価した。TPO 測定を行うにあたり、HAp 触媒の表面上に析出した炭素を酸化・分解す

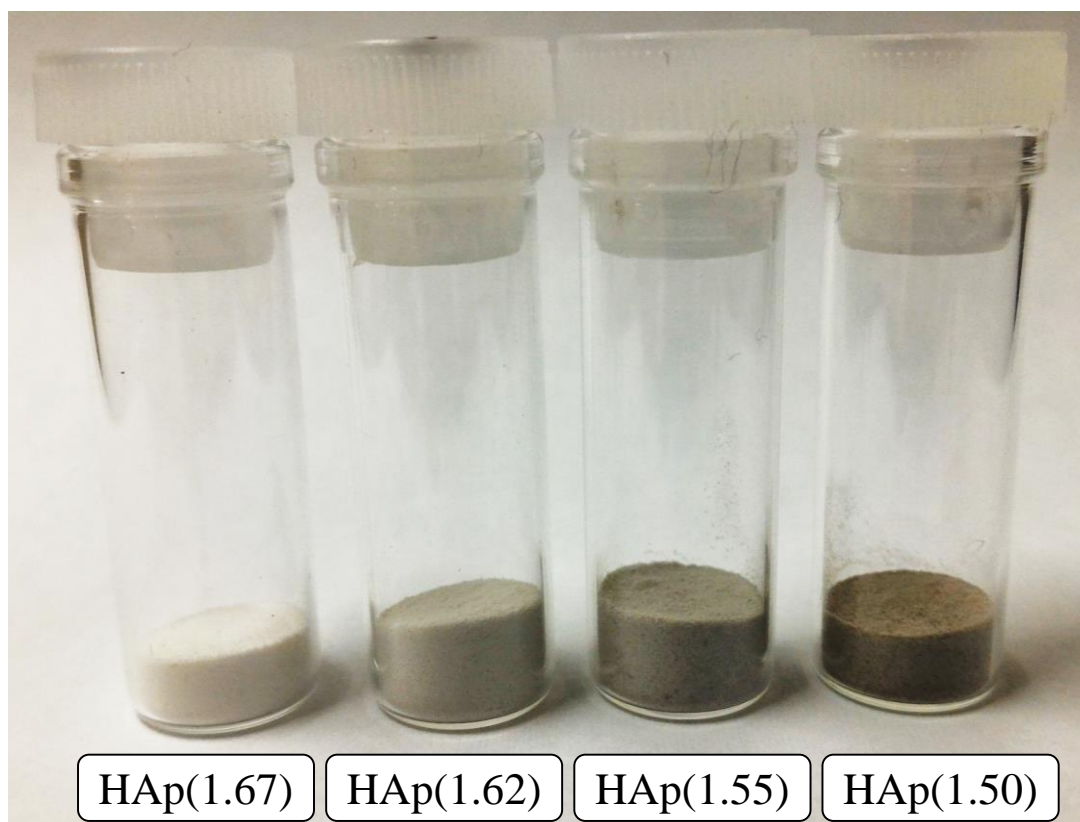


Fig. 3.8. Pictures of HAp(1.50), HAp(1.55), HAp(1.62), and HAp(1.67) after the ODH of isobutane under the standard conditions.

る性能を評価するため、HAp(x) ($x = 1.50, 1.55, 1.62, \text{ or } 1.67$) とカーボンブラック (CB ; Carbon black, Cabot Co.) を 10 分間メノウ乳鉢で混合し、CB 含有量が 3.0wt% となるタイトコンタクト試料を調製した。混合後の HAp 触媒 0.05 g を測定管に充填した後、30 sccm の 5% O₂/He ガスを流通し、50 °C から 900 °C まで 5 °C/min で昇温した。昇温とともに生成する CO 及び CO₂ を四重極型質量分析計 (BELMass, MicrotracBEL Corp.) により $m/e = 28, 44$ のフラグメントピークから定量した。上記の測定条件を用いて触媒と物理混合し、触媒表面と接触した CB の酸化・分解温度を比較した。Table 3.7. は測定中に生成した CO と CO₂ の mol% である。HAp 触媒の Ca/P 比が 1.50 から 1.67 へと上昇するにつれて CO₂ の割合が単調に増加する傾向にあった。Fig. 3.9. は各触媒の CO₂ の酸化・分解温度である。CO₂ のスペクトルのピーク温度に多少のずれが見られたが、CO のピークは概ね同じ温度位置にピークが出現した。Fig. 3.9. に示すように、いずれの触媒とも混合していない CB の酸化・分解反応では最も高温領域にピークが出現した。ここにメソポーラスシリカを混合すると約 35 °C 低温側にピークがシフトした。さらに、HAp 触媒ではより低温側へシフトし、HAp(1.67) はその他の Ca 欠損型 HAp よりもピークのシフトが顕著であった。先述のように HAp 触媒は酸素が存在する高温条件下では TiO₂ のような酸化能を示すが、その VOC に対する酸化力は化学量論型 HAp が Ca 欠損型 HAp

の能力を上回った [16]。本研究では固体表面上の CB に対する酸化・分解能の比較を行ったが、既報 [16]と同様に化学量論型 HAp の酸化能が最も高いという結果が得られた。高温条件下で発揮する HAp 触媒の酸化能の差異が Fig. 3.8.に示した外観の違いとなっ

Table 3.7. CO_x formation from the catalysts which contain 3.0 wt% carbon black.

Sample	CO _x formation [mol%]	
	CO	CO ₂
CB	62.1	37.9
3.0 wt% CB/FSM-16	52.5	47.5
3.0 wt% CB/MCM-41-pH 6.5	37.4	62.6
3.0 wt% CB/HAp(1.50)	60.7	39.3
3.0 wt% CB/HAp(1.55)	49.6	50.4
3.0 wt% CB/HAp(1.62)	44.8	55.2
3.0 wt% CB/HAp(1.67)	19.7	80.3

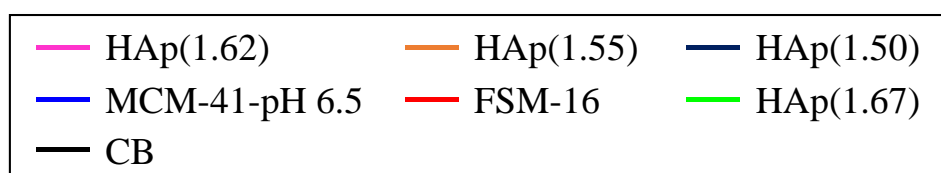
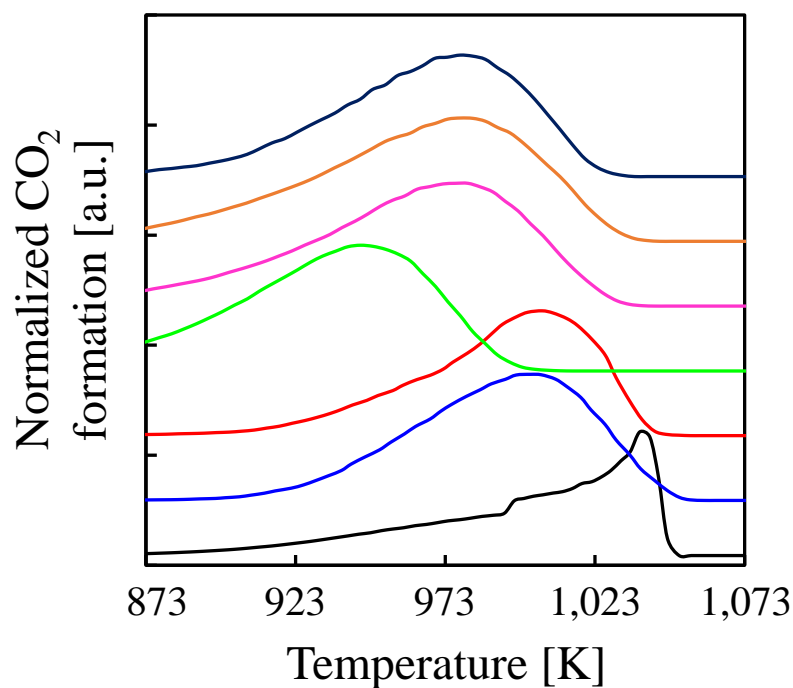


Fig. 3.9. TPO spectra of the catalysts which contain 3.0 wt% carbon black (m/e = 44).

て現れたと考えられた。なお、HAp(1.67)は高温で最も高い酸化能を示したにも拘らず、最も高いイソブテン選択率を示した (Table 3.5.)。これは CO_2 -TPD 及びエタノールの転化反応によって確認された HAp(1.67)に特有のより強い塩基点の存在に起因すると推察される。強い塩基性を示す HAp(1.67)の表面がイソブテンの脱離を促すことにより二次的な副反応が抑制されたと思われる。

また、コーキングの程度はイソブタンの ODH の反応条件にも依存する。MCM-41-pH 6.5 についてであるが、流量比 ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$) の異なる条件で触媒活性試験を行い、活性試験後の触媒の細孔容積及び比表面積を測定した。Fig. 3.10.は触媒活性試験後の MCM-41-pH 6.5 の窒素吸脱着等温線である。Fig. 3.10.から明らかなように流量比が大きくなり、酸素リッチな反応場になるに従い、窒素ガスの吸着量は低下した。また、得られた窒素吸脱着等温線の解析結果を Table 3.8.に示す。フレッシュなサンプルの比表面積、全細孔容積及び平均細孔径は活性試験後には減少し、さらに流量比が大きいくほど減少幅は大きくなった。反応ガスの酸素量が限られている条件下では、炭素析出が起りやすく細孔が徐々に閉塞されたことが示唆された。

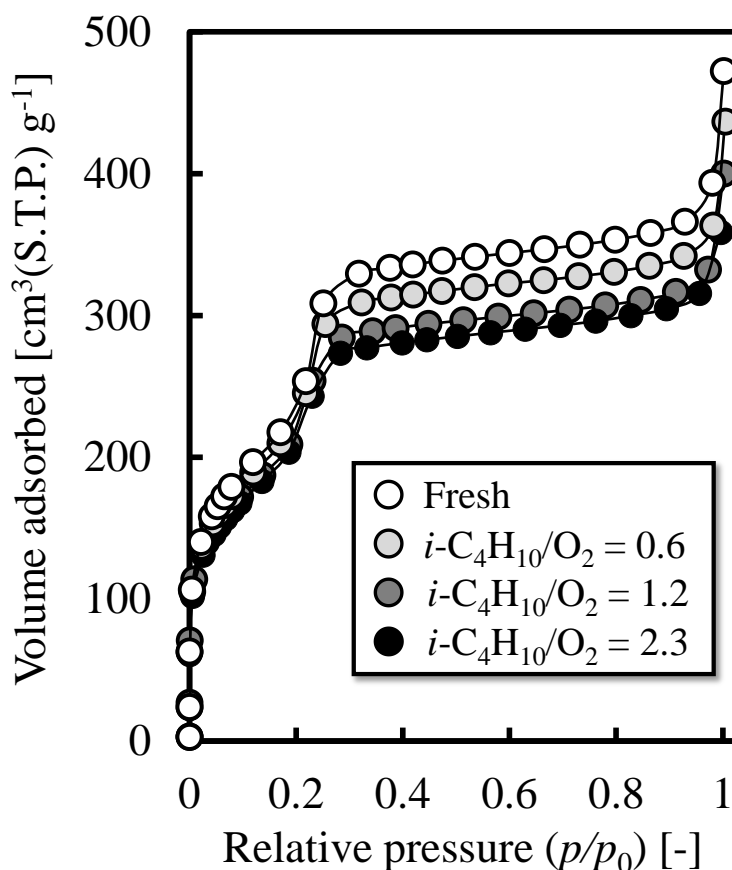


Fig. 3.10. N_2 adsorption-desorption of MCM-41-pH 6.5 before and after the ODH of isobutane at different $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ ratios and 723 K.

Table 3.8. Physical properties obtained from the N₂ isotherms of MCM-41-pH 6.5 before and after the ODH of isobutane at different *i*-C₄H₁₀/O₂ ratios and 723 K.

Isobutane/oxygen [-]	BET surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]	Average pore diameter [Å]
Fresh	833	0.66	31.8
0.6	804	0.60	30.6
1.2	751	0.58	30.6
2.3	738	0.54	30.1

3.2.3. カルシウムヒドロキシアパタイト触媒の改良

ここまでの実験結果より重金属を含まない化学量論型 HAp 触媒はイソブタンの ODH に活性を示すことが明らかとなった。しかし、通塔時間 6 時間におけるイソブテン収率は 5.6% に留まっており、さらなる改善が求められた。SEM により観察された HAp 触媒の微粒子が大きかったため (Fig. 3.5.)、本セクションでは HAp 粒子の微小化もしくは高分散化により HAp 触媒の触媒活性の改善を試みた。

3.2.3.1. 触媒調製

本セクションでの試みは HAp 触媒の微粒子化・高分散化に大別できる。HAp 触媒の改良のため、以下の 4 つの触媒調製法を試みた。

まず、一つ目は HAp 触媒の多孔質化に関する試みであり、水熱合成法を応用した。Liu らは界面活性剤等の鋳型分子を含む CaO の懸濁液を所定の水熱合成条件で処理することで、溶解-再結晶化 (DR ; Dissolution-recrystallization) 機構により CaO の多孔質化に成功したことを報告している [17]。そこで、Liu らの検討事例を参考に HAp 触媒の多孔質化を図った。以下は HAp(1.67) の多孔質化の調製手順である。

HAp(1.67) の多孔質化 (DR-HAp) [17]

- ① 40.0 g の蒸留水に CTAB (1.73 g, 4.75 mmol) を攪拌・溶解した。
- ② 上記溶液が均一になった後、未焼成の HAp(1.67) を 0.50 g 加え、室温で 2 時間攪拌した。
- ③ 2 時間後、溶液をオートクレーブに移し、160 °C で 24 時間水熱合成を行った。
- ④ 24 時間後溶液を放冷・ろ過し、10 mL の蒸留水で水洗した後、10 mL のエタノール溶液 (99.5%) で洗浄した。さらに、10 mL の蒸留水とエタノールの洗浄を 3 回行った。
- ⑤ 乾燥 (70 °C) し、乾燥品を 500 °C で 3 時間焼成した (昇温時間 : 8 時間)。

以後、上記方法で得られた試料は DR-HAp と表記する。上記調製法にて合成した DR-HAp の生成量は HAp(1.67)の仕込み量の 86%であった。

次に、メソポーラスシリカに HAp 触媒を高分散化することを試みた。TIE 法を応用することで MCM-41 の細孔内での HAp の合成を目指した。TIE 法では種々の金属イオンを MCM-41 の細孔内に高分散に担持することができる [8]。即ち、テンプレートイオン交換の過程で金属イオンが細孔内に分散している状態を経由すると考えられる。そこで、Ca²⁺イオンを TIE 法により細孔内へ導入し、続いてリンの前駆体溶液を加えることで MCM-41 の細孔内での HAp 微粒子の合成を図った。以下にその合成法を記載する。

HAp の高分散担持 (HAp/MCM-41)

- ① 未焼成 MCM-41 (4.0 g) を蒸留水 40.0 g に分散した。
- ② 別の容器に量り取った蒸留水 40.0 g に 0.54 g (1.3 mmol) の Ca(NO₃)₂・4H₂O を溶解し、①の溶液に加えた。
- ③ 1 時間室温で攪拌した後、その溶液を 20 時間 80 °C に保った。
- ④ 20 時間後、溶液を放冷し、28%アンモニア水で pH 値を 11.0 に調整した。
- ⑤ また、別の容器に蒸留水 40.0 g を量り取り、(NH₄)₂HPO₄ を 0.18 g (2.2 mmol) を溶解した。溶解後、28%アンモニア水で pH 値を 10.0 に調整した。
- ⑥ (NH₄)₂HPO₄ 溶液をもう一つの分散液に加えた後、室温で 1 時間攪拌した。
- ⑦ 1 時間後溶液をろ過し、蒸留水で十分に洗浄した。
- ⑧ 回収した試料を乾燥 (60 °C) し、500 °C で 6 時間焼成した (昇温時間 : 1 時間 35 分)。

以後、上記手法により得られた試料を HAp/MCM-41 と表記する。

また、MCM-41 の合成手順の初期段階において完成品である HAp(1.67)を投入し、水熱合成を行うことで、HAp(1.67)の微粒子化・高分散担持を試みた。以下に合成手順を記載する。

HAp の MCM-41 骨格への導入 (HAp-incorporated MCM-41) [18]

- ① DOTAB を 33.8 g (109 mmol) 量り取り、96.2 g の蒸留水に溶解した。
- ② 次いで 1.74 g (43.5 mmol) の水酸化ナトリウム及び未焼成の HAp(1.67) (1.0 g) を 18.8 g の蒸留水に溶解した。
- ③ コロイダルシリカ (スノーテックス 20) を 45.9 g 量り取り、①の溶液を攪拌させながらコロイダルシリカと水酸化ナトリウム水溶液を数滴ずつ交互に滴下した (約 20 分間)。

- ④ 滴下終了後、40 °Cで溶液を2時間攪拌した。
- ⑤ 2時間後、140 °C、48時間溶液を攪拌せずに水熱合成した。
- ⑥ 得られた白色沈殿物をろ過、水洗、乾燥(60 °C)し、600 °Cで6時間焼成した(昇温時間:2時間)。

上記の調製法により合成した試料は以後 HAp-incorporated MCM-41 と表記する。

また、Qian らはゾルゲル法による HAp の高分散担持について報告されている [19]。そこで本研究においても、既報 [19]と同様のゾルゲル法により、HAp の高分散担持を試みた。Qian らは HAp 微粒子の担体として TiO₂/SBA-15 を用いた [19]。SBA-15 はブロックコポリマーを鋳型として用いることで合成され、ミクロ孔を有する点で異なるが、MCM-41 と同様に2次元ヘキサゴナル構造を特徴とする。従って、本研究では基質が拡散しやすい3次元ネットワークを有する MCM-48 にゾルゲル法を応用することで、HAp 微粒子の高分散担持を図った。以下に MCM-48 の合成手順及びゾルゲル法による HAp 微粒子の担持法を記載する。

MCM-48 [20]

- ① CTAB を 13.4 g (36.8 mmol) を蒸留水 557.7 g に分散し、室温で5分間攪拌した。
- ② 5分後、99.5%のエタノール(220.9 g)を①の溶液に加え、室温で5分間攪拌した。
- ③ 5分後、28%アンモニア水を60.2 g (0.99 mol) 加えて室温で5分間攪拌した。
- ④ 5分後、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS ; Tetraethyl orthosilicate) を 18.7 g (89.8 mmol) 加え、室温で4時間攪拌した (300 r.p.m.)。
- ⑤ 4時間後、溶液をろ過し、900 mL の蒸留水により生成物を洗浄した。
- ⑥ 回収した生成物は60 °Cで乾燥した。
- ⑦ 乾燥品を550 °Cで6時間焼成した (昇温時間:2時間)。

上記調製法における MCM-48 の Si ベースの収率は92%と算出された。

HAp/MCM-48 [19]

- ① 99.5%のエタノール溶液 1.8 mL に垂リン酸トリエチルを 0.068 g (0.39 mmol) 溶解した。
- ② 別の容器に99.5%のエタノール溶液 10 mL を加え、硝酸カルシウム四水和物 0.16 g (0.66 mmol) を溶解した。
- ③ ②のカルシウム前駆体溶液を約1分かけて①の溶液に加え、10分間攪拌した。
- ④ 10分後、MCM-48 を 2.0 g 投入し、エタノールが蒸発するまで室温で攪拌し続けた。
- ⑤ その後、40 °Cで12時間乾燥した。

⑥ 乾燥品を 500 °C で 5 時間焼成した (昇温時間 : 5 時間 16 分)。

以後、ゾルゲル法により HAp を担持した MCM-48 は HAp/MCM-48 と表記する。

3.2.3.2. 構造特性

上記の調製法にて合成した触媒の構造特性は窒素吸脱着測定及び XRD にて評価した。なお、測定条件はセクション 3.2.2. に記載の通りであり、走査範囲は 2–60° とした。Table 3.9. に理想的に HAp が担持された場合の仕込み量及び窒素吸脱着等温線から得られた物理的特性を記載した。また、Fig. 3.11. は各触媒の XRD パターンである。Table 3.9. 及

Table 3.9. Physical properties of the various catalyst obtained from the N₂ isotherms.

Catalyst	Ideal HAp content [wt%]	BET surface area [m ² /g]	Total pore volume [cm ³ /g]
HAp(1.67)	100	63.3	0.44
DR-HAp	100	50.0	0.56
HAp/MCM-41	10.0	807	0.79
HAp-incorporated MCM-41	18.1	1025	0.85
MCM-48	0	1305	0.97
HAp/MCM-48	10.0	1131	0.83

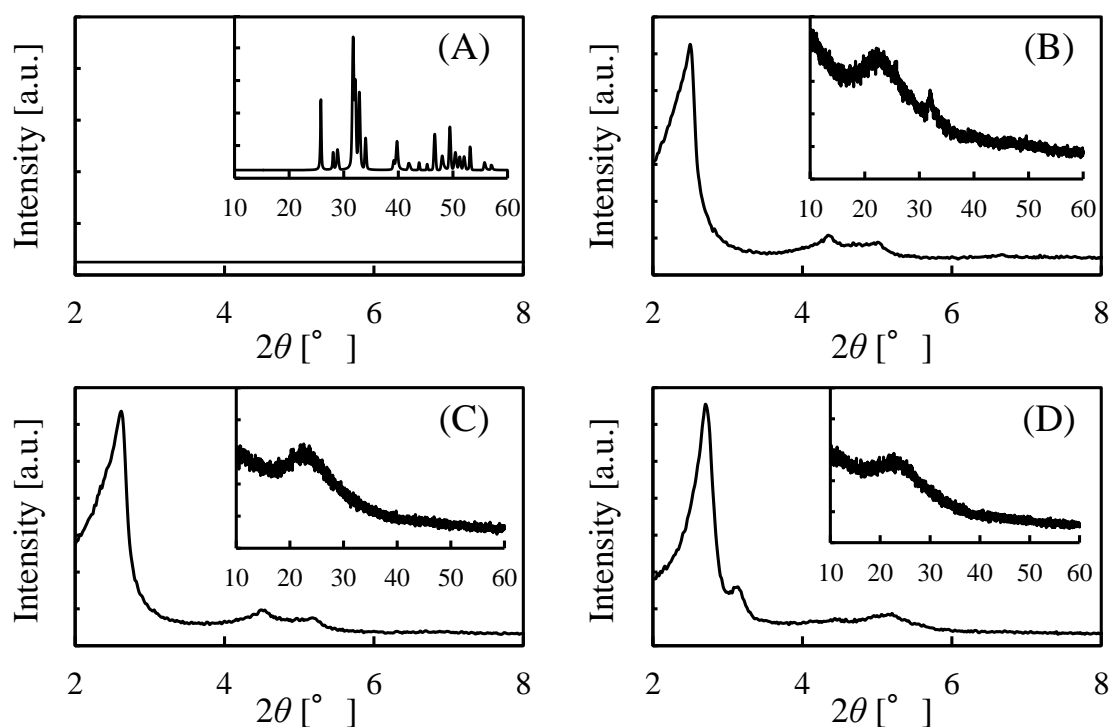


Fig. 3.11. XRD patterns of (A) DR-HAp, (B) HAp/MCM-41, (C) HAp-incorporated MCM-41, and (D) HAp/MCM-48.

び Fig. 3.11.より DR-HAp の多孔質化に失敗していることが分かるが、一方で水熱処理後においても HAp の結晶構造が維持されることが明らかとなった。また、その他の触媒に関しては担体であるメソポーラスシリカの規則構造に起因する低角側のピークは保持されていた。また、HAp/MCM-41 にのみ高角側に僅かにピークが確認された (Fig. 3.11. (B))。HAp/MCM-48 では HAp に起因するピークが見られなかったが、調製時に MCM-48 を投入せずにゾルゲル法により触媒を調製すると HAp の XRD パターンが確認された (not shown)。

3.2.3.3. 触媒活性

セクション 2.2.1.に記載の反応基準条件下にて各触媒の触媒活性を評価した。Table 3.10.に通塔時間 6 時間における触媒活性を記載した。DR-HAp は共沈法により調製した HAp(1.67)とほとんど同程度の触媒活性を示し、水熱合成法の効果が見られなかった。しかし換言すると、水熱処理により触媒活性は阻害されないことが明らかとなった。一方、TIE 法を応用した HAp/MCM-41、またシリカ骨格への HAp の導入を試みた HAp-incorporated MCM-41 ではイソブタン転化率が上昇し、イソブテン選択率が低下する挙動が見られた。HAp の微粒子がメソポーラスシリカの細孔壁上に担持され、活性点が増加したためイソブタン転化率が上昇したと考えられた。また、活性点の増加によりイソブテンの二次反応の頻度が上昇したため、HAp(1.67)よりもイソブテン選択率が低かったと考察した。本反応系に対して MCM-48 は低活性であったが、ゾルゲル法により HAp の高分散担持を試みたところ、さらに触媒活性が低下した。ゾルゲル法を応用するため、リン源を $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ から亜リン酸トリエチルに変更しており、これにより触媒活性が発現しなかった可能性が示唆された。

Table 3.10. Catalytic activities for the ODH of isobutane on the various catalysts at 6.0 h on-stream under the standard conditions.

Catalyst	Conversion [%]		Selectivity [%]							Yield [%]	
	O ₂	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₈
HAp(1.67)	50.0	13.9	0	29.6	28.0	0.1	0	1.9	0	40.4	5.6
DR-HAp	59.0	13.9	0	24.9	29.1	0.2	0	2.7	1.9	41.2	5.7
HAp/MCM-41	85.5	20.3	0	28.1	35.0	0.6	0	6.8	1.3	28.2	5.7
HAp-incorporated MCM-41	77.3	17.9	0	29.7	27.8	0.5	0	5.8	0	36.2	6.5
HAp/MCM-48	30.0	3.7	0	6.8	85.0	0	0	8.1	0	0	0

3.3. まとめ

本章では重金属非修飾触媒の開発に試みた。メソポーラスシリカに対しては酸処理を行い、固体酸特性及び触媒活性の改善を図った。FSM-16 に対する酸処理効果は極めて低かったものの、MCM-41 では明らかな触媒活性の向上が見られた (Table 3.2.)。また、酸処理時の溶液を pH=4.5 という酸性が比較的強い条件にすると、MCM-41 の細孔構造の規則性が低下した。一方、pH=6.5 の弱酸性の条件下で酸処理を行うと MCM-41 の規則性は高く保持され、イソブテン収率は 6.1%まで向上した。また、弱酸性の条件下で酸処理を行うことで未処理の MCM-41 には見られなかったより強い酸点が新たに発現した (Fig. 3.3.)。TIE 法による Al を修飾することでも MCM-41 の固体酸特性は大きく向上し、触媒活性も改善した (Table 3.2.)。このことから、比較的強い酸点上でイソブタンの ODH は進行することが示唆された。

また、HAp の触媒活性を改善するため、Ca/P 比が異なる前駆体溶液から HAp 触媒の調製を試みた。調製後の各触媒の XRD パターンは類似しており、いずれの前駆体溶液からも HAp 結晶が形成されることが確認できたが、SEM により観察された粒子の形状は異なった (Figs. 3.4. and 3.5.)。SEM 観察において HAp(1.67)触媒の粒子は表面が凸凹としており、球形に近い形状の粒子が目立った。一方、HAp(1.50)触媒の粒子は平な表面を有する粒子が多く見られた。また、異なる Ca/P 比の前駆体溶液から調製した HAp 触媒はイソブタンの ODH に対して異なる触媒活性を示し、当初の予想に反し HAp(1.67)触媒が最大のイソブテン収率を示した (5.6%)。また、各触媒の酸塩基特性を評価したところ HAp(1.67)にのみ比較的強い固体塩基性を確認した。これまでの報告より触媒の固体酸塩基特性と触媒活性が関連することが議論されており、特に塩基点はプロパンの ODH において C-H 結合を分断し触媒反応を促進することが提唱されている [12]。また、反応系は異なるものの乳酸からアクリル酸への転化反応において金属置換された HAp 触媒の酸点と塩基点のペアにより選択的にアクリル酸が生成することが考察されている [10]。なお、SEM 観察からは HAp(1.67)触媒では酸点と塩基点がランダムに配列しており、両点のペアが最も多いと予想された。従って、本反応系においても酸点と塩基点のペアが触媒反応に関与したのではないかと考察できた。

また、TPO 測定により HAp 触媒はメソポーラスシリカ触媒よりも高いコーキング耐性を有することが明らかとなった。HAp 触媒の中では化学両論型である HAp(1.67)の酸化能が最も高く、その結果炭素析出が抑制されたと考察した。

TIE 法を応用した調製法及びシリカ骨格への HAp 微粒子の導入を図った調製法により合成した HAp 系触媒においてイソブタン転化率の上昇を確認することができた。両触媒のイソブテン選択率は HAp(1.67) よりも低かったものの、これらの挙動から上記 2 つの調製法により MCM-41 の細孔壁上への HAp 微粒子の高分散担持、シリカ骨格への HAp 微粒子の導入に成功したことが示唆された。

第三章 参考文献

- [1] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura and S. Namba, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 13032–13033 (2003)
- [2] H. Ishitani and M. Iwamoto, *Tetrahedron Letters*, **44**, 299–301 (2003)
- [3] H. Ishitani, H. Naito and M. Iwamoto, *Catalysis Letters*, **120**, 14–18 (2008)
- [4] T. Yamamoto, S. Mori, T. Shishido, J. Kawai and T. Tanaka, *Topics in Catalysis*, **52**, 657–663 (2009)
- [5] H. Murata, H. Ishitani and M. Iwamoto, *Tetrahedron Letters*, **49**, 4788–4791 (2008)
- [6] H. Murata, H. Ishitani and M. Iwamoto, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **8**, 1202–1211 (2010)
- [7] R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas and A. A. Romero, *Microporous and Mesoporous Materials*, **84**, 11–20 (2005)
- [8] M. Iwamoto and Y. Tanaka, *Catalysis Surveys from Japan*, **5**, 25–36 (2001)
- [9] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, *Journal of Catalysis*, **259**, 183–189 (2008)
- [10] Y. Matsuura, A. Onda, S. Ogo and K. Yanagisawa, *Catalysis Today*, **226**, 192–197 (2014)
- [11] Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi and K. Nagaoka, *Applied Catalysis A: General*, **296**, 63–69 (2005)
- [12] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz and M. Ziyad, *Applied Catalysis A: General*, **356**, 201–210 (2009)
- [13] 触媒学会 編者, 触媒講座第7巻(工業触媒反応編1) 基本工業触媒反応, 80 (1985)
- [14] C. Angelici, M. E. Z. Volthoen, B. M. Weckhuysen and P. C. A. Bruijninx, *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2869–2879 (2015)
- [15] H. V. Fajardo, E. Longo, L. F. D. Probst, A. Valentini, N. L. V. Carreño, M. R. Nunes, A. P. Maciel and E. R. Leite, *Nanoscale Research Letters*, **3**, 194–199 (2008)
- [16] H. Nishikawa, T. Oka, N. Asai, H. Simomichi, T. Shirai and M. Fuji, *Applied Surface Science*, **258**, 5370–5374 (2012)
- [17] C. Liu, L. Zhang, J. Deng, Q. Mu, H. Dai and H. He, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19248–19256 (2008)
- [18] M. Iwamoto, T. Abe and Y. Tachibana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **155**, 143–153 (2000)
- [19] X. F. Qian, T. Kamegawa, K. Mori, H. X. Li and H. Yamashita, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 19544–19551 (2013)
- [20] B. Boote, H. Subramanian and K. T. Ranjit, *Chemical Communications*, **43**, 4543–4545 (2007)

第四章 総括

第一章では低級アルケン、特にイソブテンの有用性について述べ、その製造法の特徴を整理した。また、イソブテンの効率的合成という本研究の目的を明らかにし、その目的を達成するためのアプローチについて説明した。

第二章ではメソポーラスシリカ及び HAp に重金属を修飾することで高活性な触媒調製を試みた。MCM-41 に 8 種の重金属を修飾したところ、Cr-MCM-41 が通塔時間 6 時間において最も高いイソブテン収率 (6.8%) を示した。そこで、FSM-16 及び HAp にもクロムを修飾し、触媒活性を評価した。Cr-FSM-16 へのクロム修飾は TIE 法により行い、イオン交換時間が増加するにつれてクロムの修飾量も増加傾向にあることを見出した。247 h Cr-FSM-16 は通塔時間 6 時間においてイソブテン収率 6.6% を示し、7.0 wt% Cr/HAp のイソブテン収率は 7.6% に達した。

活性試験前後で Cr-MCM-41 の XPS スペクトルはほとんど変化しなかったのに対し、Cr-FSM-16、Cr/HAp 及び Cr/ β -TCP ではスペクトルの形状が変化し、反応過程でクロム種が還元されたことが示唆された。このことから Cr-MCM-41 とその他担持触媒では活性点が異なることが示唆され、Cr-MCM-41 では還元性の高い Cr⁶⁺種が活性点として作用したと考えられた。一方、活性試験前後で XPS スペクトルの形状が変化した Cr-FSM-16 では Cr³⁺種が活性点として作用したと考察した。Cr-FSM-16 の Cr 修飾量は TIE 時間の延長に従い増加し、固体酸特性も向上することが明らかとなった。さらに、固体酸特性の向上と対応するようにイソブテン収率が上昇し、触媒活性が安定した。これらの結果から Cr-FSM-16 では Cr³⁺の酸化還元サイクルの過程で両触媒表面上の酸点がイソブタン分子の水素原子の引き抜き、触媒反応を促進したと考察した。Cr-FSM-16 と類似した固体酸特性を示した Cr/HAp においても同様の反応機構によりイソブテンが生成したことが予想された。但し、Cr-FSM-16 と比較すると Cr/HAp 表面上の Cr⁶⁺種の活性試験後の減少量は小さく、ある程度 Cr⁶⁺種が残存していることが明らかとなった。そのため、Cr/HAp では Cr³⁺種と Cr⁶⁺種のいずれもが活性点として作用した可能性が示唆された。

第三章では重金属非修飾触媒の開発を試みた。メソポーラスシリカに対しては酸処理を行い、固体酸特性及び触媒活性の改善を図った。FSM-16 に対する酸処理効果は極めて低かったものの、pH = 6.5 の弱酸性の条件下で酸処理を行うことで MCM-41 のイソブテン収率は 6.1% まで向上した。しかし、酸処理時の溶液を pH = 4.5 という比較的強い酸性条件にすると MCM-41 の細孔構造の規則性が低下した。FSM-16 と MCM-41 との酸処理効果の差異の要因として、Si 源、触媒調製過程及びメソ細孔径のばらつきの違い等が考えられた。酸処理に加えて、TIE 法による Al 修飾によっても MCM-41 の固体酸

特性及び触媒活性は大きく向上した。従って、比較的強い酸点上でのイソブタンの ODH の反応進行を改めて確認することができた。主に Al-MCM-41 の Brønsted 酸特性を向上させると報告されている NH₄F 処理を未焼成 Al-MCM-41 に行ったところ、NH₃-TPD により酸点の増大が確認された。しかし、NH₄F 処理のにより触媒活性はあまり向上せず、Lewis 酸点が触媒活性点として作用したことが推察された。

また、Ca/P 比の異なる前駆体溶液から HAp を調製し、化学量論型 HAp の触媒活性の改善を図った。しかし、化学量論型 HAp の触媒活性が最も高活性であり、Ca 欠損型 HAp は低活性であった。TPD 測定及びエタノールの転化反応では Ca 欠損型 HAp と化学量論型 HAp では固体酸特性に大きな違いを確認することができなかった。その一方で、Ca/P 比を低下させることで化学量論型 HAp が示した中程度の固体塩基性が損なわれることが明らかとなった。Ca 欠損型 HAp はその固体酸特性がほとんど向上せず、固体塩基性が低下したために低活性であったと考えられた。また、HAp 触媒の SEM 像から HAp(1.67)の酸点及び塩基点のペア数が最多であることが示唆された。エチルベンゼンの ODH において酸点と塩基点が協奏的に触媒作用することが知られているが、酸塩基特性評価及び SEM 像から本反応系においても両点が協奏的に作用したことが考えられた。

TPO 測定により HAp 触媒はメソポーラスシリカよりも有機物の酸化能において優れていることが明らかとなった。特に化学量論型 HAp の酸化能が最も強く、触媒活性試験後においても唯一炭素析出による触媒の着色を肉眼で確認することができなかった。

また、TIE 法を応用した調製法及びシリカ骨格への HAp 微粒子の導入を図った調製法により合成した HAp 系触媒においてイソブタン転化率の上昇を確認することができた。両触媒のイソブテン選択率は HAp(1.67)よりも低かったものの、これらの挙動から上記 2 つの調製法により MCM-41 の細孔壁上への HAp 微粒子の高分散担持、シリカ骨格への HAp 微粒子の導入に成功したことが示唆された。

参考論文

【主論文】

1. “Effect of the Template Ion Exchange Behaviors of Chromium into FSM-16 on the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane”
T. Ehiro, A. Itagaki, M. Kurashina, M. Katoh, K. Nakagawa, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.123, No.12,
Page 1084–1089, December, 2015
2. “Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene on Metal-doped MCM-41 Catalysts”
T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, M. Kurashina, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.49, No.2,
Page 136–143, February, 2016
3. “Effects of Acid Treatment on the Acidic Properties and Catalytic Activity of MCM-41 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane”
T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.49, No.2,
Page 152–160, February, 2016
4. “Effects of Acidic-basic Properties on Catalytic Activity for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Calcium Phosphates, Doped and Undoped with Chromium”
T. Ehiro, H. Misu, S. Nitta, Y. Baba, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan
Accepted on September 1, 2016

【副論文】

1. “Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Cr-doped Calcium Hydroxyapatite and Calcium Phosphate”
T. Ehiro, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
The 28th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2015), Cheju, Page 20, December, 2015

2. “Effects of Acidic-basic Properties of Calcium Hydroxyapatites on Catalytic Activities for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane”
T. Ehiro, Y. Baba, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama
The 9th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials (ISIPM-9), Page 30, Tokyo, September, 2016
3. “Fine Structure around Chromium Species Incorporated into MCM-41 Using Template Ion-exchange Procedure”
T. Ehiro, Y. Seno, T. Moriga and S. Sugiyama
Photon Factory Activity Report 2014, Vol.32B
4. “Template Ion Exchange Behaviors of Chromium into FSM-16 and Fine Structure around Chromium Species in the Exchanged Solid”
T. Ehiro, T. Moriga and S. Sugiyama
Photon Factory Activity Report 2015, Vol.33B

謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導・ご支援頂きました全ての方々に心より御礼申し上げます。

平成 25 年 10 月より指導教員として研究活動に対する心構えから科学的なご助言に至るまで終始格別なるご指導とご鞭撻を賜りました本学 杉山茂 教授に心から感謝致します。また、化学プロセス工学 C-3 講座の教員としてご指導下さいました本学 加藤雅裕 准教授、神戸大学 中川敬三 准教授並びに本学 馬場雄三 助教に深謝致します。

また、共同研究という形で本研究に従事する機会を与えて下さいました三菱レイヨン株式会社の皆様に感謝の意を表します。特に、研究の打ち合わせのために本学まで幾度もご足労頂きました三菱レイヨン株式会社 二宮航 様、加藤裕樹 様に謹んで御礼申し上げます。

第二章及び第三章に記載の XRD 測定及び XAFS 測定を行うにあたり、大変親切にご指導・ご鞭撻頂きました本学 森賀俊広 教授並びに本学 村井啓一郎 准教授に感謝致します。また、第二章に記載の XPS 測定を行うにあたり、大変お世話になりました本学 倉科昌 助教並びに本学技術職員 植木智之 様に感謝致します。

また、本学 森賀俊広 教授並びに本学 外輪健一郎 教授には、本論文の作成にあたり、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

最後になりましたが、化学プロセス工学 C-3 講座にて苦楽を共にしました卒業生、修了生並びに在校生の皆様に御礼申し上げます。

2017 年 3 月