

博士論文

2 元金属修飾メソポーラスシリカによる
イソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテン合成に関する研究

2019 年 5 月

加藤 裕樹

目次

目次	2
第1章 序論	4
1-1. 本研究の背景	4
1-1-1. 石油化学産業の状況	4
1-1-2. メタクリル酸メチル(MMA)と工業的製造方法	5
1-1-3. イソブテン誘導体およびイソブテン入手ルート	6
1-1-4. 酸化脱水素反応と脱水素反応	7
1-1-5. 酸化脱水素反应用触媒の開発とメソポーラス材料の利用	8
1-2. 本研究の目的	9
1-3. 参考文献	10
第2章 クロム修飾 MCM-48 によるイソブタンの酸化脱水素反応	14
2-1. 緒言	14
2-2. 実験方法	14
2-2-1. 触媒調製	14
2-2-1-1. MCM-48 の調製	14
2-2-1-2. クロム修飾 MCM-48 の調製	15
2-2-2. 反応評価	15
2-2-3. キャラクターゼーション	15
2-3. 結果と考察	16
2-3-1. MCM-48 および Cr-MCM-48 の触媒性能	16
2-3-2. MCM-48 および Cr-MCM-48 のキャラクターゼーション	19
2-3-3. Cr-MCM-48 のクロム修飾量と触媒構造が酸化脱水素反応 に与える影響	28
2-4. まとめ	30
2-5. 参考文献	31
第3章 クロム修飾 SBA-15 によるイソブタンの酸化脱水素反応	33
3-1. 緒言	33
3-2. 実験方法	33
3-2-1. 触媒調製	33
3-2-1-1. SBA-15 の調製	33
3-2-1-2. クロム修飾 SBA-15 の調製	34
3-2-2. 反応評価	34

3-2-3.	キャラクタリゼーション	34
3-3.	結果と考察	34
3-3-1.	SBA-15 および Cr-SBA-15 の触媒性能	34
3-3-2.	SBA-15 および Cr-SBA-15 のキャラクタリゼーション	37
3-3-3.	Cr-SBA-15 による触媒活性向上要因について	42
3-4.	まとめ	46
3-5.	参考文献	47
第4章	クロムおよびモリブデン修飾 SBA-15 によるイソブタンの酸化脱水素反応	48
4-1.	緒言	48
4-2.	実験方法	48
4-2-1.	触媒調製	48
4-2-1-1.	SBA-15 の調製	48
4-2-1-2.	クロムおよびモリブデン修飾 SBA-15 の調製	48
4-2-2.	反応評価	49
4-2-3.	キャラクタリゼーション	49
4-3.	結果と考察	49
4-3-1.	SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 の触媒性能	49
4-3-2.	SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 のキャラクタリゼーション	59
4-3-3.	反応機構とモリブデン修飾による効果に関する考察	64
4-4.	まとめ	68
4-5.	参考文献	69
第5章	総括	70
	研究業績	71
	謝辞	74

第1章 序論

1-1. 本研究の背景

1-1-1. 石油化学産業の状況

樹脂やプラスチック、ビニール、フィルム、塗料などの石油化学製品は、我々の生活になくてはならないモノである。これらは名前の通り石油由来の原料から製造されるものが多い。石油は精製することで、主に重油、軽油、灯油、ガソリン、ナフサに精製分離される。このうち、ナフサは熱分解等によりエチレン、プロピレン、C₄留分などに分解される[1]。これらを用いてポリエチレン、ポリプロピレンの他、多種多様な石油化学製品が製造される。石油はその大部分がエネルギー利用されており、日本においてはエネルギー換算で 7.877×10^{18} J消費され、その内燃料やエネルギー利用以外の石油製品として 2.835×10^{18} Jが消費されている。そして、燃料やエネルギー利用の多くが自動車等の燃料利用である[2]。自動車においては、燃料利用効率の向上や電気自動車が普及しつつあり燃料としての石油利用割合は低下していくと予想される。また、近年では、米国を中心にシェールガスの利用も活発である。シェールガスの主成分は、メタンやエタンであり、ここで得られるエタンは、エタンクラッキングによってエチレンへと変換される。これらシェールガス由来のエチレンは非常に安価なため、シェールガス由来のエチレン利用が進んでいる[3]。表1-1-1-1は、ナフサおよびエタンを熱分解した際に得られる生成物の組成比率となる[2]。ナフサの熱分解によりエチレンが約30%得られるが、この一部がシェールガス由来のエタン熱分解により生成したエチレンへと置きかえられている。エタン熱分解物には、C₃以上の炭化水素がほとんど含まれていないため、シェールガス由来のエチレンの製造割合が増え、それによってナフサ利用率が減少すれば、C₃以上の炭化水素の供給量が減少する可能性がある。

表 1-1-1-1 ナフサおよびエタンの熱分解物組成 (vol%) [2]

	ナフサ	エタン
水素	0.8	3.6
メタン	15.3	4.2
エタン	3.8	40
エチレン	29.8	48.2
プロパン	0.3	1.1
プロピレン	14.1	0.2
ブタン	0.3	0.3
ブテン	4.2	0.2
ブタジエン	4.9	1.1
C5以上炭化水素	22.8	0.8

1-1-2. メタクリル酸メチル(MMA)と工業的製造方法

石油化学品の一つにメタクリル酸メチル(MMA)がある。MMA を重合し製造されるポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、非常に優れた透明性、耐光性を有する樹脂である。そのため、店先の看板等に用いるアクリル樹脂板、車のテールランプ等に用いるアクリル樹脂成型材料、プラスチック光ファイバー、コーティング材料、フィルムなど幅広い用途に用いられている原料である。MMA は、図 1-1-2-1 に示すように、多様な出発原料からの合成方法が報告されており、工業化されたプロセスも多く存在している[4][7]。このように多くの工業的製造方法があるなかで、日本で初めて工業化されたのが C₄ 直接酸化法である。この方法は、*t*-ブタノールもしくはイソブテンを原料とし、2 段階の酸化反応によりイソブテンからメタクロレインを経てメタクリル酸へと変換する。その後、メタノールとエステル化反応を行い、メタクリル酸メチルを製造するプロセスである[4]。原料であるイソブテンはナフサクラッカーで C₄ 留分として微量生成される。本来、C₄ 留分は、使用用途がなく工場内で燃料として利用されるだけの場合もあった。そのような状況において C₄ 留分からイソブテンを取り出し、安価な原料として利用できる点は製造方法としての価値を高めるものであった[14]。

イソブテン誘導体およびイソブテン入手ルート

現在では、安価な C4 留分から得られるイソブテンを原料とする製品は、MMA の他、ブチルゴム、エチルターシャリーブチルエーテル(ETBE)(バイオガソリン)などがある。これらの石油化学成品の生産量はこれからも増加していくことが予想されており、イソブテンの供給量確保が課題になる [7]。また、1-1-1.で述べたように、シェールガスの利用率が上がることで、ナフサ利用率が低下すれば C4 留分の生産量が伸びず、イソブテンを原料とする製品群は原料難に陥る可能性がある。また、石油価格の変動にも大きく左右されるため供給不安が常に存在する状況は変わらない。

そのような環境においてイソブテンの入手ルートが様々検討されている。イソブタンを原料としイソブテンを合成する方法では、イソブタンの酸化脱水素反応 [8, 9, 10] および脱水素反応 [11, 12, 13] がある。イソブタンは、ナフサ、天然ガス等にも一部含まれる。また接触分解による石油精製によって得られるブタン、ブテン類からなるリファイナリーガス中にもイソブタンが含まれており [14]、これらを利用し、石油の有効利用率を向上させることで原料供給不安を改善できる可能性がある。その他、ゼオライトを触媒にしたアセトンからイソブテンの合成 [15]、エタノールからアセトンを介してのイソブテンの一段合成 [16]、n-ブタンや n-ブタノールからの異性化によるイソブテンの合成 [17] [18]、エタンからの二量化と異性化によるイソブテンの合成 [19] など様々な原料からのイソブテンの合成が研究されている。また、バイオマス由来のイソブタノールを利用した脱水反応によるイソブテンの合成も検討されている [20]。バイオマスの利用は、将来、持続可能な社会を考える上で非常に意義のあるプロセスであるが、その供給能力や原料コストの面でまだまだ検討すべき課題もある。そのような中で、我々はナフサを始めとする化石燃料の有効利用とそれによる将来的なイソブテンの供給不安を改善する意義が大きいと考え、イソブタンからのイソブテン合成を検討することとした。

1-1-3. 酸化脱水素反応と脱水素反応

脱水素反応は、反応中に酸素が存在せず、炭化水素から直接水素を引き抜く反応である。本反応は、吸熱反応であり、高い反応温度を必要とする。反応温度が高温になると使用する触媒の熱劣化が進行しやすく、炭素析出による活性点の失活も発生するため、触媒劣化が大きな課題となる [5]。また、基質から水素分子を引き抜くため、反応によって系内のモル数が増加する。そのため平衡状態の観点からは、低圧下での反応が好ましい。また、脱水素反応には、二つの分子間水素を引き抜くことで 2 量化する脱水素縮合反応なども存在する [19]。一方、酸化脱水素反応は原料ガス中に供給された酸素などを酸化剤とし、炭化水素から水素を水として酸化的に引き抜く反応である。本反応は発熱反応であり、一般的に脱水素反応よりも反応温度は低温である場合が多い。そのため、脱水素反応のように、高温による触媒劣化や炭素析出による触媒活性の低下などの影響を受けにくい。しかし、酸化脱水素反応は、系内に酸素を供給するため、炭化水素の深度酸化の進行によって、CO

や CO₂ が生成しやすく、目的生成物の選択率が低い傾向にある [6]。よって目的生成物の選択率向上が酸化脱水素反応プロセスの課題となる。このように、いずれの反応においてもメリットとデメリットがあり、表 1-4-4-1 および 1-4-4-2 に示すように、様々な基質からの脱水素反応や酸化脱水素反応が研究されてきた。式(1-1)および式(1-2)に示すイソブタンからのイソブテン合成においても両反応が研究されている。

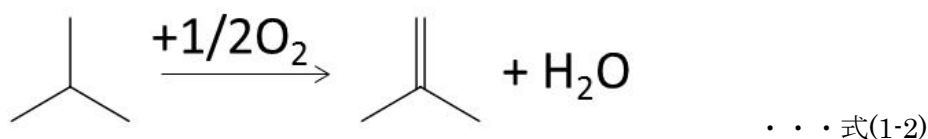
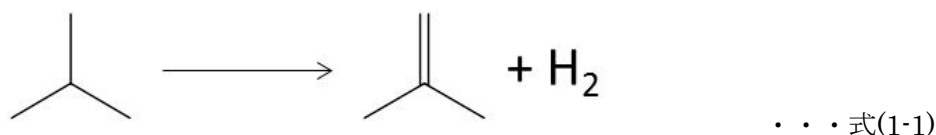


表 1-1-4-1 各種触媒による脱水素反応

触媒	反応基質	温度 (°C)	反応結果	文献
Fe-K-Cr-V-Co-Ce-Mo	エチルベンゼン	605	X = 70, S = 95	[21]
Ca ₈ Ni(PO ₄) ₆ -Cr ₂ O ₃	エチルベンゼン	625	X = 55, S = 80	[22]
Bi ₂ UO ₆ , UO ₂	クメン	420-520	X = 66, S = 97	[23]
PtSn/Mg(Al)O	エタン	550	X = 19, S = 99	[24]
Cr ₂ O ₃ -K ₂ O/Al ₂ O ₃	プロパン	580-618	X = 40, S = 88-90	[25]
Pt/Al ₂ O ₃	ブタン	550	X = 29, S = 77	[26]
Cr ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	イソブタン	580	X = 61, S = 90	[27]

X: 反応基質転化率 (mol%)、S: 脱水素選択率(mol%)

表 1-1-4-2 各種触媒による酸化脱水素反応

触媒	反応基質	温度 (°C)	反応結果	文献
Mo-V-Nb/α-Al ₂ O ₃	エタン	200-400	X = 5-50, S = 70-100	[28]
Pd/Al ₂ O ₃	プロパン	550-611	X = 5-18, S = 70-94	[29]
V ₂ O ₅ /ZrO ₂	ブタン	330	X = 24, S = 64	[30]
Ni ₂ P ₂ O ₇	イソブタン	550	X = 11, S = 83	[31]
Ni-W	エチルベンゼン	460	X = 38, S = 80	[32]

X: 反応基質転化率 (mol%)、S: 酸化脱水素選択率(mol%)

1-1-4. 酸化脱水素反应用触媒の開発とメソポーラス材料の利用

酸化脱水素反応は、様々な炭化水素を出発原料として多くの報告がなされている。我々

の研究室でもエタン [33] やプロパン [34] を始め、イソブタンについても酸化脱水素反応を検討してきた。イソブタンの酸化脱水素反応としては、当初、マグネシウムバナデートなどの複合酸化物を触媒として反応を実施してきたが、この時のイソブテン収率は反応温度 723 K において 2% 以下であった [35]。その後、金属酸化物や金属酸化物担持触媒によるイソブタン酸化脱水素反応が報告された。その中で、特に高い性能を示したのは酸化クロムであった。酸化クロムを基本とし、他の元素を混合した触媒 [36]、様々な担体に酸化クロムを担持した触媒 [37] が検討される中で、我々は担体としてメソポーラスシリカを用い、各種金属を骨格内に修飾することを意図した触媒の開発を行った。メソポーラスシリカとは、界面活性剤などの自己組織化による相形成を利用し、界面活性剤を鋳型にしてメソ孔を規則的に配列させたシリカ系材料のことを指す [38]。有機物である界面活性剤は焼成することで取り除くことができ、界面活性剤を取り除いた部位がメソ孔となり、高い比表面積を有する材料である。また、界面活性剤の種類や濃度等の条件を変更することで、細孔径の調整が可能で、図 1-1-5-1 に示すように界面活性剤の自己組織化構造を変えることで、細孔構造を変えることも可能である。さらに、アルミニウムなどの金属を導入することで、酸強度を調整することも可能である。そのような中で、我々のグループはこれまでに円筒形の細孔がヘキサゴナル構造で配列した (図 1-1-5-1 左図) メソポーラスシリカ材料である MCM-41 (#41 Mobil composition of matter) や FSM-16 (#16 Folded sheets mesoporous material) を用いて、各種金属を修飾した触媒を調製し、イソブタンの酸化脱水素反応を検討してきた。金属を修飾する方法としては含浸担持法を用いる場合もあるが、 SiO_2 骨格内に金属を導入することを目指し、テンプレートイオン交換法 [39] により調製を行った。その結果、クロムを修飾することでイソブテン収率は 8% まで向上し大きな進歩となった。その他、MCM-41 を用いて酸処理した触媒 [40] や、テンプレートイオン交換法によりアルミニウムを修飾することにより酸特性を改善することでイソブタン酸化脱水素反応性を向上させる検討も行い、イソブテン収率 6~8% と高い性能を有する触媒を見出した。

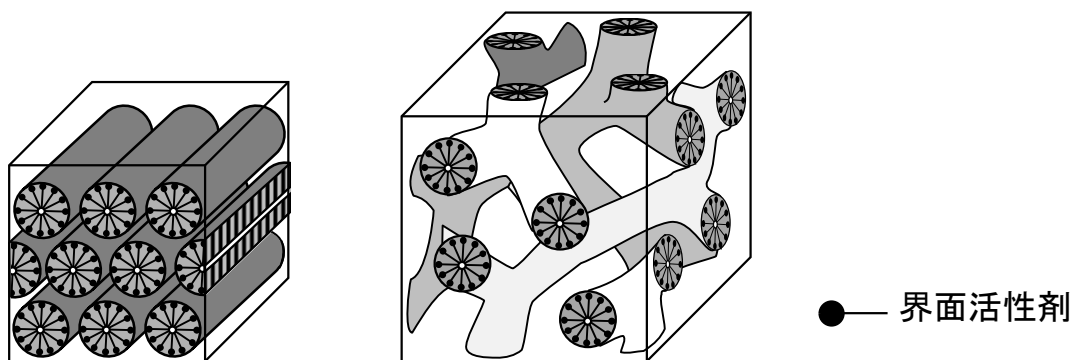


図 1-1-5-1 メソポーラスシリカ材料の構造例

1-2. 本研究の目的

我々の研究グループでは、イソブタンの酸化脱水素反応において種々の触媒を検討し、イソブテン収率の向上を目指し開発を進めてきた。しかしながら、未だ十分な性能を有しているとは言えず、さらなる触媒性能の向上が必要と考えている。また、反応条件下での触媒の安定性(失活に対する耐性)も、工業的な利用を考える上で重要な課題であり、その両面において改善が望まれている。そこで、本研究においてはクロム修飾メソポーラスシリカ触媒のさらなる改良により、これまで以上に高性能な触媒開発を目指した。これまでの検討に用いたメソポーラスシリカ材料(FSM-16、MCM-41)は、2次元のヘキサゴナル構造を特徴とするが、その他に3次元構造を有するメソポーラス材料(図 1-1-5-1 の右図) MCM-48(#48 Mobil composition of matter)や、さらに細孔径の大きい2次元のヘキサゴナル構造を有する SBA-15(#15 Santa Barbara Amorphous)なども知られている。我々は、これら細孔構造の違うメソポーラス材料を用いることで、触媒内での基質拡散性を向上させることによりイソブタン転化率、イソブテン選択率を共に向上させ、高いイソブテン収率の達成が可能になると考えた。本論文においては、第2章ではイソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテン合成におけるクロム修飾 MCM-48 触媒を用いた検討、第3章ではクロム修飾 SBA-15 を触媒として用いた検討を行った。また、第4章ではクロム以外の新規元素を追加することでさらなる性能向上を目指した検討を行った。

このように、本研究ではイソブタンの酸化脱水素反応における金属修飾されたメソポーラスシリカ材料の可能性を探索し、高性能触媒を開発することを目的としている。

1-3. 参考文献

- [1] (社)石油学会 編者、石油化学プロセス、株式会社講談社、3-4(2001)
- [2] 経済産業省 資源エネルギー庁 編者、エネルギーに関する年次報告、資源エネルギー庁、132(2018)
- [3] 室井 高城、シェールガス・オイル革命の石油化学への影響―需給バランス・新製造技術から予測する将来の産業構造―、S&T 出版株式会社、10-30(2013)
- [4] 化学工学会 監修、化学工学の進歩 51 最新 プロセス強化(PD)の技術、株式会社三恵社、33-50(2017)
- [5] 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、株式会社講談社、69-73(1985)
- [6] 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、株式会社講談社、73-76(1985)
- [7] K. Nagai; "New Development in the Production of Methyl Methacrylate," *Appl. Catal. A: Gen.*, **221**, 367-377 (2001)
- [8] B. Y. Jibrila, N. O. Elbashir, S. Al-Zahrani and A. E. Abasaed; "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Chromium Oxide-based Catalyst," *Chemical*

- Engineering and Processing*, **44**, 835-840 (2005)
- [9] P. Moriceau, B. Grzybowska, L. Gengembre and Y. Barbaux; "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Cr-Ce-O Oxide:II. Physical Characterizations and Determination of the Chromium Active Species," *Appl. Catal. A: Gen.*, **199**, 73-82 (2000)
- [10] Wang, G., L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au; "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **355**, 192-201 (2009)
- [11] M. Ohta, Y. Ikeda and A. Igarashi; "Preparation and Characterization of Pt/ZnO-Cr₂O₃ Catalyst for Low-Temperature Dehydrogenation of Isobutane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **258**, 153-158 (2004)
- [12] S. M. K. Airaksinen and A. O. I. Krause; "Effect of Catalyst Prereduction on the Dehydrogenation of Isobutane over Chromia/Alumina," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3862-3868 (2005)
- [13] S. T. Korhonen, S. M. K. Airaksinen, M. A. Bañares and A. O. I. Krause; "Isobutane Dehydrogenation on Zirconia-, Alumina- and Zirconia/Alumina-Supported Chromia Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **333**, 30-41 (2007)
- [14] 丸山勝利、富井敏弘、伝田六郎 編者、C4-留分の効率的利用法—技術と経済性の評価、株式会社信山社サイテック、5-6 (1994)
- [15] T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka and T. Masuda; "Selective production of Isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites," *Catal. Today*, **64**, 158-162(2011)
- [16] C. Liu, J. Sun, C. Smith and Y. Wang; "A Study of Zn_xZr_yO_z Mixed Oxides for Direct Conversion of Ethanol to Isobutene," *Appl. Catal. A: Gen.*, **467**, 91-97 (2013)
- [17] J. Zhang, R. Ohnishi, Y. Kamiya and T. Okuhara; "Improved Catalytic Activity Using Water for Isomerization of Linear Butane to Isobutene over Heteropolyacid Catalysts," *J. Catal.*, **254**, 263-271 (2008)
- [18] D. Zhang, S. A. I. Barri and D. Chadwick; "*n*-Butanol to *iso*-Butene in One-step over Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **403**, 1-11 (2011)
- [19] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi and T. Baba; "Highly Selective Conversion of Ethane to Propene over SAPO-34 as a Solid Acid Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **312**, 181-185 (2006)
- [20] 三菱レイヨン株式会社、イソブチレン製造用触媒およびイソブチレンの製造方法、

特願 2016-532022、2016-05-18

- [21] シェルインターナショナル、脱水素化触媒、特開昭 53-129190
- [22] E. C. Britton, A. J. Dietzler and C. R. Noddings; "A Calcium-Nickel Phosphate Dehydrogenation Catalyst," *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2871-2874 (1951)
- [23] H. W. G. Heynen, H. S. van der Baan; "The Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene and Cumene over Catalysts Containing Uranium Oxide," *J. Catal.*, **34**, 167-174 (1974)
- [24] S. Fang, K. Bi, Q. Zhang, L. Chen, Y. Sun, H. Huang, L. Ma and C. Wang; "Performance of Ethane Dehydrogenation over PtSn Loaded onto a Calcined Mg(Al)O LDH with Three Mg:Al Molar Ratios Using A Novel Method," *Catal.*, **8**, 296-309 (2018)
- [25] F. M. Ashmawy; "Catalytic Dehydrogenation of Propane on Chromia, Palladium and Platinum Supported Catalysts," *J. Appl. Chem. Biotech.*, **27**, 137-142 (1977)
- [26] H. Kurokawa, H. Namoto, A. Horinouchi, M. Sato, M. Usui, H. Ogihara and H. Miura; "Dehydrogenation of *n*-Butane to Butenes and 1,3-Butadiene over PtAg/Al₂O₃ Catalysts in the Presence of H₂," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **6**, 16-24 (2018)
- [27] A. N. Matveyeva, N. A. Zaitseva, P. Maki-Arvela, A. Aho, A. K. Bachina, S. P. Fedorov, D. Y. Murzin and N. A. Pakhomov; "Fluidized-Bed Isobutane Dehydrogenation over Alumina-Supported Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Cr₂O₃ Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 927-938 (2018)
- [28] E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young and P. H. Kasai; "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Catalysts Containing Mixed Oxides of Molybdenum and Vanadium," *J. Catal.*, **52**, 116-132 (1978)
- [29] F. M. Ashmawy; "Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Propane to Propylene," *J. Catal.*, **46**, 424-425 (1977)
- [30] D. Gazzoli, S. D. Rossi, G. Ferraris, G. Mattei, R. Spinicci and M. Valigi; "Bulk and Surface Structures of V₂O₅/ZrO₂ Catalysts for *n*-Butane Oxidative Dehydrogenation," *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **310**, 17-23 (2009)
- [31] Y. Takita, K. Sano, K. Kurosaki, N. Kawata, H. Nishiguchi, M. Ito and T. Ishihara; "Oxidative Dehydrogenation of iso-Butane to iso-Butene I. Metal Phosphate Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 49-56 (1998)
- [32] A. Cortes and J. C. Seoane; "Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over Nickel-Tungsten Mixed Oxides," *J. Catal.*, **34**, 7-12 (1974)
- [33] S. Sugiyama, T. Miyamoto, H. Hayashi, M. Tanaka and J. B. Moffat; "Effects of Chlorine Additives in the Gas- and Solid-Phases on the Oxidative

- Dehydrogenation of Ethane over Praseodymium Oxide,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **118**, 1, 129-136 (1997)
- [34] S. Sugiyama, N. Sugimoto, Y. Hirata, K. Nakagawa and K. Sotowa; “Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadate Catalysts Supported on Various Metal Hydroxyapatites,” *Phosphorus Res. Bull.*, **22**, 13-16 (2008)
- [35] Y. Furukawa, K. Nakagawa, K. Sotowa, S. Sugiyama, Y. Katou and W. Ninomiya; “Effect of the Preparation Conditions of Magnesium Molybdates on the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane,” 24th Symposium on Chemical Engineering, PD-19, Gyeongju, Korea (2011)
- [36] P. Moriceau, B. Grzybowska, L. Gengembre and Y. Barboux; “Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Cr-Ce-O Oxide: II. Physical Characterizations and Determination of the Chromium Active Species,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **199**, 73-82 (2000)
- [37] B. M. Weckhuysen, L. M. De Ridder and R. A. Schoonheydt; “A Quantitative Diffuse Reflectance Spectroscopy Study of Supported Chromium Catalysts,” *J. Phys. Chem.*, **97**, 4756-4763 (1993)
- [38] S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda; “Synthesis of Highly ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8**, 680-682 (1993)
- [39] M. Yonemitsu, Y. Tanaka and M. Iwamoto; “Metal Ion-Planted MCM-41. 1. Planting of Manganese (II) Ion into MCM-41 by a Newly Developed Template-Ion Exchange Method,” *Chem. Mater.*, **9**, 2679-2681 (1997)
- [40] T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama; “Effects of Acid Treatment on the Acidic Properties and Catalytic Activity of MCM-41 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 152-160 (2016)

第2章 クロム修飾 MCM-48 によるイソブタンの酸化脱水素反応

2-1. 緒言

1-1-5.節で述べたように、これまで我々の研究室ではイソブタンからイソブテンへの酸化脱水素反応においてクロムを修飾したメソポーラス材料の研究を行ってきた。メソポーラス材料として、FSM-16やMCM-41などメソ孔が2次元に配列されたヘキサゴナル構造を有するものを用いてきたが、本論文ではメソ孔が3次元に配列したMCM-48 [1] を用いたクロム修飾MCM-48を触媒とした。MCM-48は3次元の細孔構造を有し、原料であるイソブタンおよび生成したイソブテン（ガス）の細孔内拡散が促進されることにより、イソブタン転化率およびイソブテン選択率の向上、炭素析出による細孔の閉塞とそれによる触媒の失活を抑制できると期待した [2]。MCM-48にクロムを修飾する方法としてはテンプレートイオン交換法(Template Ion Exchange method(TIE法)) [3] を用いた。メソポーラス材料への金属修飾方法としては、テンプレートイオン交換法(TIE法)や直接合成法 [4] が知られている。MCM-48に直接合成法を用いた場合、クロムの修飾量が多くなるにつれて比表面積が低下することが過去報告されている [5] [6]。一方、TIE法では、様々な金属に対して、金属修飾を行っても高い比表面積が維持できることが分かっている [7]。そのため、本論文での検討においては、TIE法によるクロム修飾を行った。

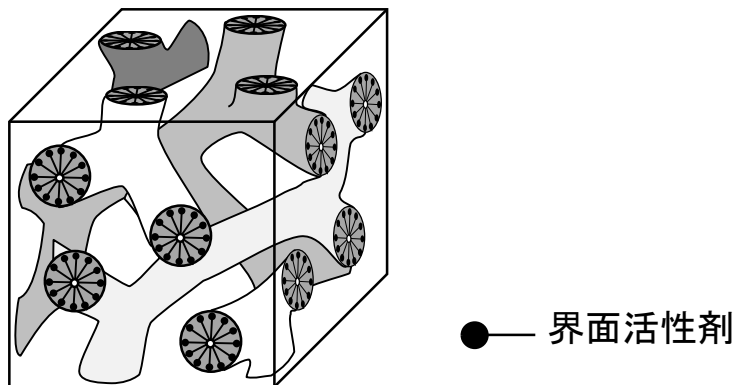


図 2-1-1 MCM-48 の3次元に配列したメソ細孔構造イメージ

2-2. 実験方法

2-2-1. 触媒調製

2-2-1-1. MCM-48 の調製

MCM-48の調製は、Boote等が報告している方法を用いて行った [1]。臭化セチルトリメチルアンモニウム(和光純薬)(8.97 g)を蒸留水(371.82 g)に加え、室温にて300 rpmで5分間攪拌した。そこにエタノール(和光純薬)(147.24 g)を加え、さらに同条件で5分間攪拌を行った。さらに28%アンモニア水(和光純薬)を加え同条件にて5分間攪拌を行った。そこへ、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)(信越化学)(12.50 g)を加え、室温にて300 rpmで4

時間攪拌を行った。その後、ろ過し、600 mL の蒸留水で洗浄、固体を回収した。得られた固体は、332 K で 2 日間乾燥した。乾燥後得られた白色固体は MCM-48 前駆体と呼ぶこととする。この MCM-48 前駆体を 823 K で 6 時間焼成し(昇温速度 1 K/min)、MCM-48 が得られた。

2-2-1-2. クロム修飾 MCM-48 の調製

MCM-48 へのクロムの修飾は Yonemitsu 等が報告している TIE 法を用いた [3]。TIE 法によるクロム修飾方法を以下に示す。MCM-48 前駆体(3.0 g)を蒸留水(30 mL)中に分散し、350 rpm で攪拌を行った。そこに、硝酸クロム・3 水和物(Sigma-Aldrich Co. LLC)を蒸留水(30 mL)に溶解した水溶液をゆっくり添加し、さらに 1 時間同じ条件で攪拌を行った。その後、攪拌を止め、353 K で 20 時間静置させた。得られた固体をろ過し、蒸留水で洗浄した後 332 K で一日乾燥した。その後、823 K で 6 時間焼成し(昇温速度 1 K/min)、クロム修飾 MCM-48 (Cr-MCM-48)を得た。MCM-48 へのクロム修飾量は、用いるクロム水溶液の濃度で調整し、Si/Cr 比がモル比として 10,000, 1,000, 100, 40 となるよう調整した。調製した Si/Cr 比の異なる触媒は、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)と表記する。合成した全ての触媒は ICP-AES(SPS3520UV, SII Nanotechnology Inc.)を用いて元素分析を確認した。

2-2-2. 反応評価

調製した触媒の反応評価は、固定床流通式管型反応器を用い、大気圧下で行った。反応温度は 723 K、触媒は加圧成型し粉碎後、0.85 から 1.77 mm の大きさに篩い分けたものを各反応において 0.25 g 充填して行った。触媒は、723 K に加熱した反応器内で酸素ガスを流速 12.5 mL/min で流通し、1 時間前処理を行った後、原料ガスを流速 15 mL/min で流通し反応開始とした。原料ガスは、各分圧が $P(\text{He}) = 74.6 \text{ kPa}$ 、 $P(\text{O}_2) = 12.3 \text{ kPa}$ および $P(\text{iso-C}_4\text{H}_{10}) = 14.4 \text{ kPa}$ となるよう調整した。また、この条件において均一気相反応の寄与はないことを確認している。反応後のガスは、反応器出口に接続した TCD 検出器を備えたガスクロマトグラフ(TCD-GC)(GC-8APT, 株式会社 島津製作所)によってオンライン分析を行い、また FID 検出器を備えたガスクロマトグラフ(FID-GC)(GC-2025, 株式会社 島津製作所)を用いてオフラインで分析を行った。TCD-GC には、 O_2 、 CH_4 および CO 分析用に Molecular Sieve 5A (0.2 m \times Φ 3 mm)、 CO_2 の他、 C_2 – C_4 系炭化水素生成物の分析用には HayeSep R (2.0 m \times Φ 3 mm) を接続し、FID-GC には、 C_4 生成物分析用に Rt-Alumina BOND/ Na_2SO_4 capillary (30 m \times Φ 0.53 mm)のカラムを接続して分析を行った。原料ガスと生成物ガスのカーボンバランスは $\pm 5\%$ 以内であり、イソブタン転化率、生成物選択率の計算は、 C_1 ベースで行った。

2-2-3. キャラクターゼーション

調製した触媒の構造解析のために、X線構造解析測定 (XRD; SmartLab /RA/INP/DX, 株式会社リガク)、窒素吸着測定(BELSORP-max, マイクロトラック・ベル株式会社)およびTEM測定(TEM; JEM-2100F、JEOL Ltd.)を行った。XRD測定では、モノクロメーターにCu K α 線(45 kV, 150 mA)を用いた。窒素吸着測定は、触媒を473 Kで5時間減圧処理した後、77 Kで行った。得られた窒素吸着等温線は、Brunauer- Emmett- Teller(BET)吸着理論およびBerret-Joyner-Halenda(BJH)法による解析を行い、比表面積、細孔径、細孔容積を算出した。触媒の酸特性評価には、アンモニア昇温脱離測定(NH₃-TPD; BELCAT, マイクロトラック・ベル株式会社)を用いた。測定においては、測定サンプルを773 Kにし、Heを50 sccmで流通させ1時間前処理した後、373 Kに降温後、Heで希釈した5%NH₃ガスを50 sccmで30分間流通させ、触媒の酸点上にNH₃を吸着させた。その後、Heを50 sccmで流通させながら373 Kから883 Kまで10 K/minで昇温し、四重極質量分析計(BELMass, マイクロトラック・ベル株式会社)を用いてNH₃の脱離挙動を測定した。この時、NH₃の検出に用いる質量スペクトルは、NH₃の親ピーク (M/e = 17)が水の影響を強く受けるため、フラグメントピーク(M/e = 16)を用いて定量を行った。触媒表面の化学状態の評価には、XPS(PHI-5000VersaProbeII, ULVAC-PHI Inc.)を用いた。XPS測定スペクトルの規格化を行う際は、285.0 eVのC1sピークを用いた。また、触媒中のクロム種の近接構造を測定するため、XAFS測定を行った。XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーのビームライン(BL-9A)を使用した。蓄積リングのエネルギーは、電圧2.5 GeV、450 mA、モノクロメーターはSi(111)を用いた。

2-3. 結果と考察

2-3-1. MCM-48およびCr-MCM-48の触媒性能

MCM-48 およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)の触媒反応評価結果を図2-3-1-1に示す。Crを修飾していないMCM-48では、イソブタン転化率が初期の通塔時間0.75時間において5.7%と低く、イソブテン収率はほとんど確認できなかった。この事は、過去に報告されているFSM-16やMCM-41のような他のメソポーラス材料でも同様であり、触媒活性は非常に低く、イソブテン収率がほとんど確認できなかった(MCM-48 : イソブテン収率1.9%、FSM-16 : イソブテン収率1.3%、MCM-41 : イソブテン収率0.9%) [8] [9]。しかし、少量のクロムを修飾することによりイソブタン転化率、イソブテン選択率の大幅な向上が確認できた。Si/Cr = 1,000まではクロム修飾量の増加と共に、イソブタン転化率が29.7%(通塔時間0.75時間)まで増加し、さらにクロム修飾量が増加させ、Si/Cr = 40まで達するとイソブタン転化率は19.1%(通塔時間0.75時間)まで減少した。イソブテン選択率は、クロム修飾量がSi/Cr = 10,000の時に大きな変化が見られたが、それ以外のクロム修飾量の触媒では20%から35%の範囲であった。一方、CO、CO₂選択率はそれ以上の大きな変化が見られた。CO選択率は、Si/Cr = 1,000までクロム修飾量の増加と共に22.1%から31.2%(通塔時間0.75時間)へと増加し、その後Si/Cr = 40にかけてCO選択率は、1.8%(通塔時間0.75

時間)まで大きく低下した。一方、CO₂選択率は、クロム修飾量の増加と共に増加し続けた。MCM-48で8.1%(通塔時間0.75時間)であったCO₂選択率は、Si/Cr = 40の時点で56.7%まで増加した。結果として、最もイソブテン収率が高かったのは、クロム修飾量がSi/Cr = 1,000の時であり、通塔時間0.75時間で6.7%、通塔時間6時間で6.8%と安定した成績を示した。

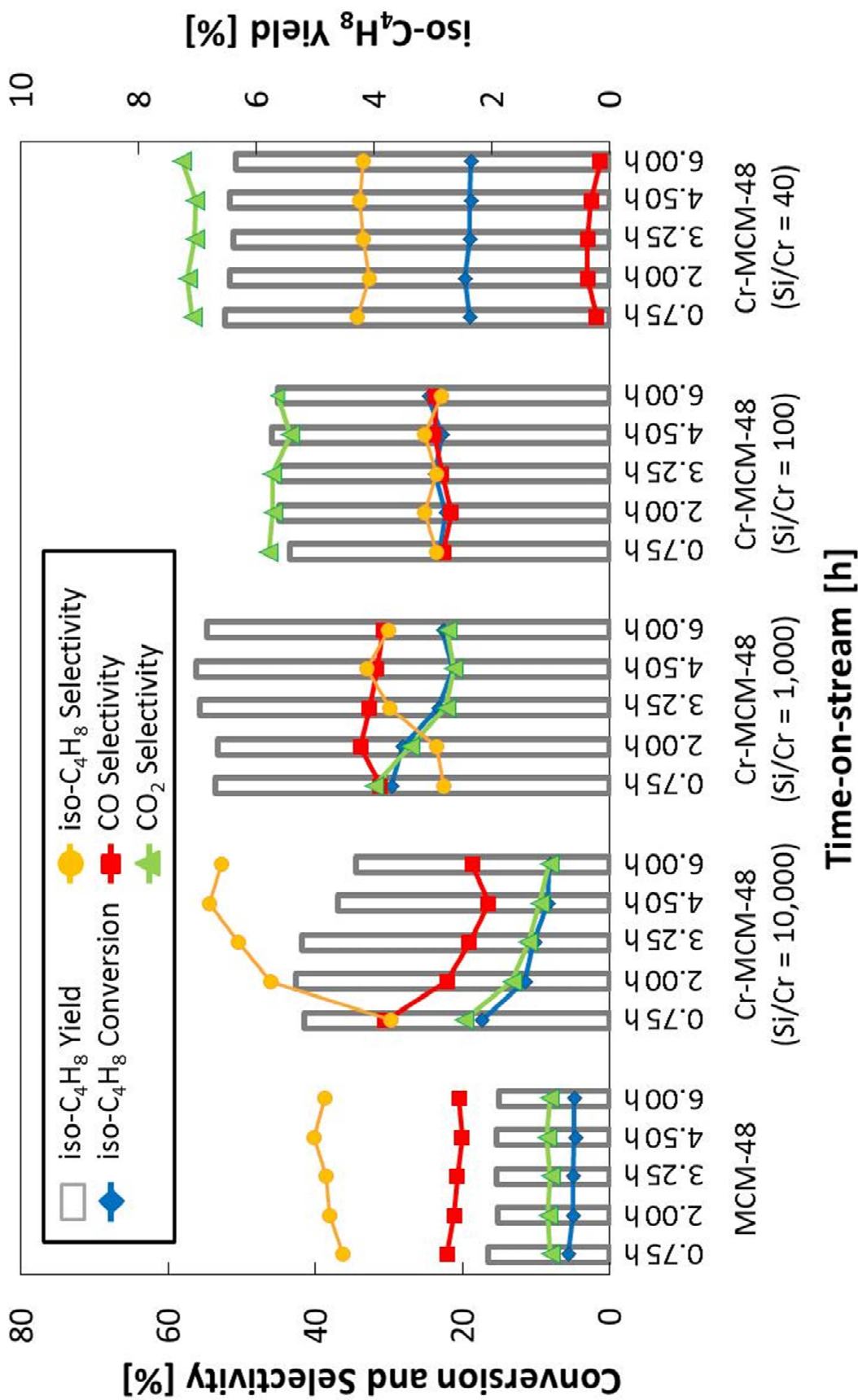


図 2-3-1-1 MCM-48 および Cr-MCM-48 によるイソブタンの酸化脱水素反応結果

2-3-2. MCM-48およびCr-MCM-48のキャラクタリゼーション

各触媒の構造解析を行うため、窒素吸着測定、XRD、TEM測定を行った。図2-3-2-1は、MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)の窒素吸脱着等温線を測定した結果である。全ての等温線は、IV型の吸着等温線を示しており、 p/p_0 が0.2から0.3の間に毛細管凝縮に伴う吸着量の急激な増加を確認した。一方、吸脱着等温線の間にはヒステリシスは見られなかった。同様の吸脱着等温線が過去報告されているMCM-48でも確認されている [2]。また、表2-3-2-1には、MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)の比表面積、細孔径、細孔容積および、ICP-AESを用いて測定したクロム修飾量を示した。MCM-48の比表面積は、 $1,307 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、FSM-16やMCM-41(それぞれ、 $871 \text{ m}^2/\text{g}$ および $788 \text{ m}^2/\text{g}$) [10] [11] のようなメソポーラスシリカと比較して非常に大きな比表面積を有していた。また、クロム未修飾Cr = 0の時 $1,307 \text{ m}^2/\text{g}$ であった比表面積は、クロム修飾量の増加に伴い比表面積が低下し、Si/Cr = 40の時には $1,070 \text{ m}^2/\text{g}$ まで低下した。しかし、いずれの触媒においても $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積を有していた。細孔径については、クロム未修飾Cr = 0の時 2.81 nm からSi/Cr = 10,000へとクロムを修飾することで 3.29 nm へと大きくなっているようにみられるが、クロム修飾量との間には相関は見られなかった。以上のことから、調製した触媒はいずれも細孔径が整ったメソ細孔と高い比表面積を有したものであることが確認できた。

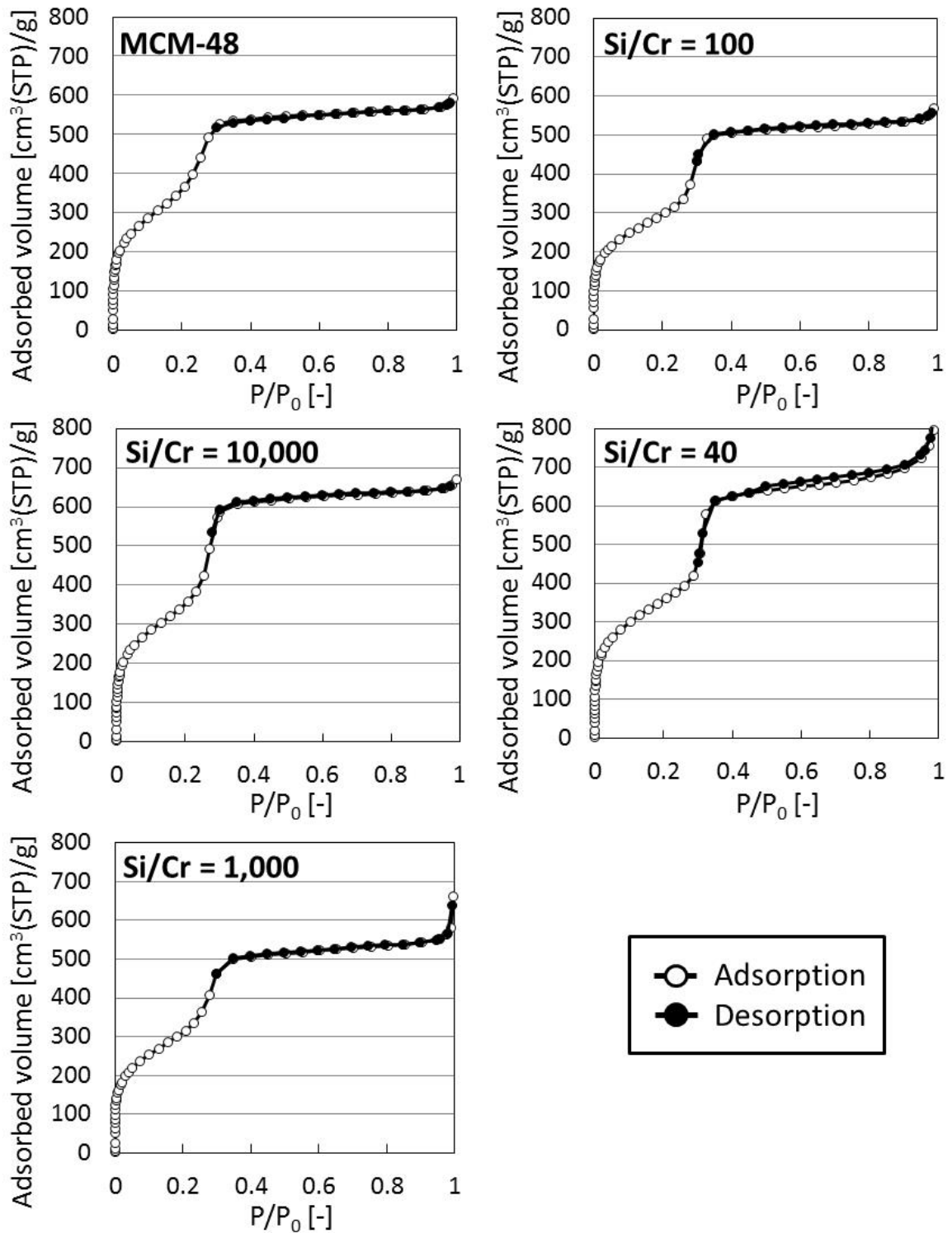


図2-3-2-1 MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)の窒素吸着測定結果

表2-3-2-1 MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)の比表面積、細孔径、細孔容積およびクロム修飾量

Cr-MCM-48 Atomic ratio of Si/Cr	Cr [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore size [nm]
Cr = 0	Cr = 0	1,307	0.92	2.81
10,000	0.014	1,260	1.03	3.29
1,000	0.15	1,116	0.91	3.25
100	1.19	1,070	0.88	3.28
40	2.72	1,070	0.88	3.28

図2-3-2-2は、 2θ が 2.0° から 7.0° の低角度領域におけるCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)のXRD測定結果である。MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000)では、(211)および(220)面に相当するピークが確認でき、これは空間群Ia3dに帰属され、細孔構造がMCM-48に特有の3次元構造を有していることを意味している [12]。一方、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000, 100, 40)は、(100)、(110)および(200)面に相当するピークが確認できた。これはFSM-16やMCM-41のようなメソポーラスシリカに特徴的な2次元のヘキサゴナル構造に帰属できるパターンであった [13] [14]。さらにこれらのピークは、クロム修飾量の増加と共に、低角度側へシフトしており、格子間隔の増加が見られた。また、 $2\theta = 10^\circ$ 以上の高角度領域においても測定を行ったが、酸化クロム等、クロム種に帰属されるピークは確認できなかった (図の掲載はなし)。以上のことから、クロム修飾量がSi/Cr = 1,000より大きいものでは、想定していた3次元構造のメソ細孔を付与することができなかったが、高い規則性を有するメソ細孔を持ち、クロム種は酸化物粒子を形成することはなく高分散に修飾できたものと考えている。

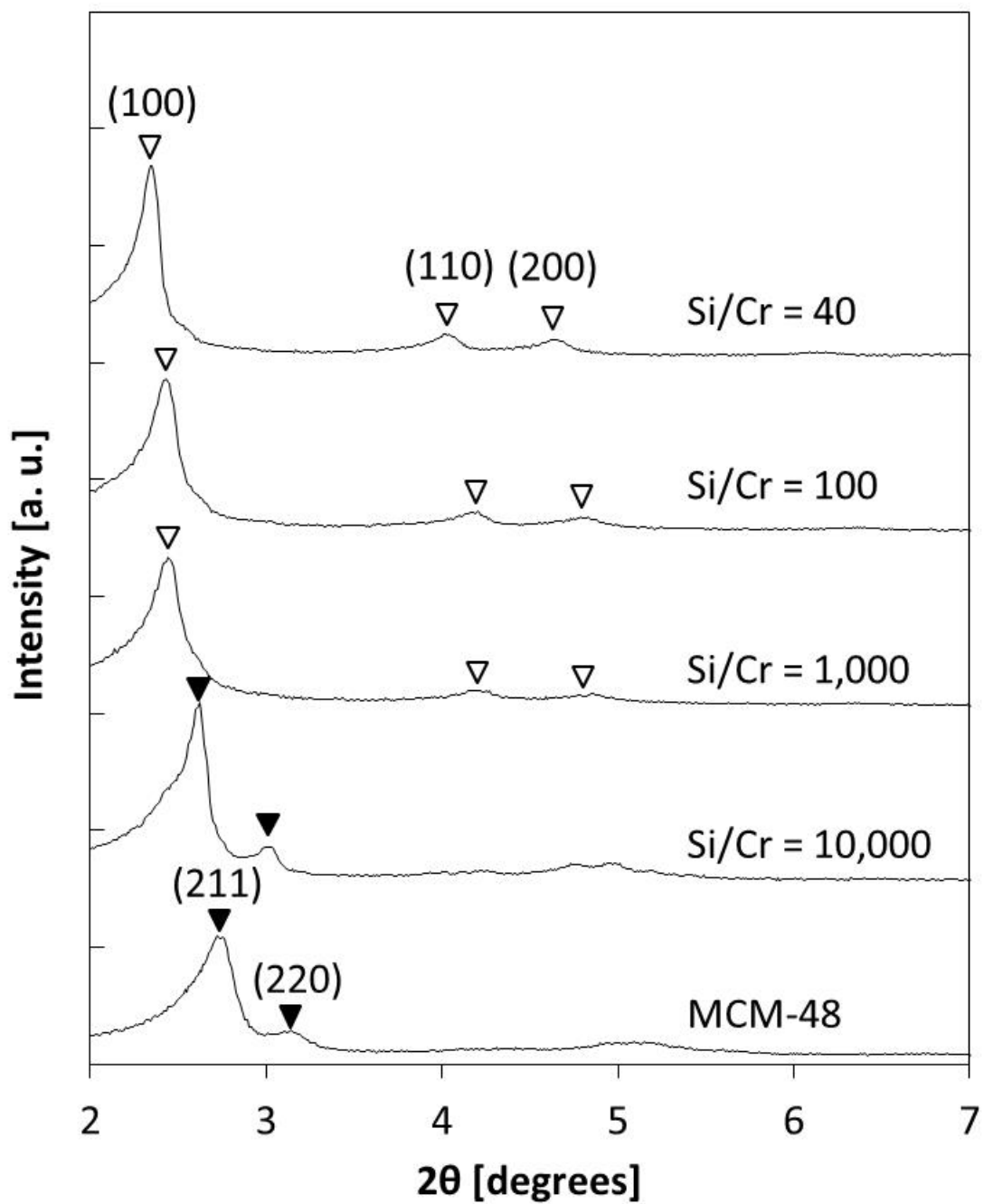


図2-3-2-2 MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)のXRD測定結果 (2.0° < 2θ < 7.0°)

図2-3-2-3はCr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000, 100)のTEM測定画像である。クロム種と思われる粒子などは確認されず、高い規則性を有する細孔構造が確認できた。以上より、XRD測定結果からも考察したように修飾されたクロム種は高分散にMCM-48内に取り込まれてお

り、かつ高い規則性を有するメソポーラスシリカであると考えられる。よって、本章で調製した触媒のクロム修飾量の範囲において、クロム修飾量の増加は、本反応の活性点を増加させ、イソブタン転化率の向上に寄与しているものと考えられる。

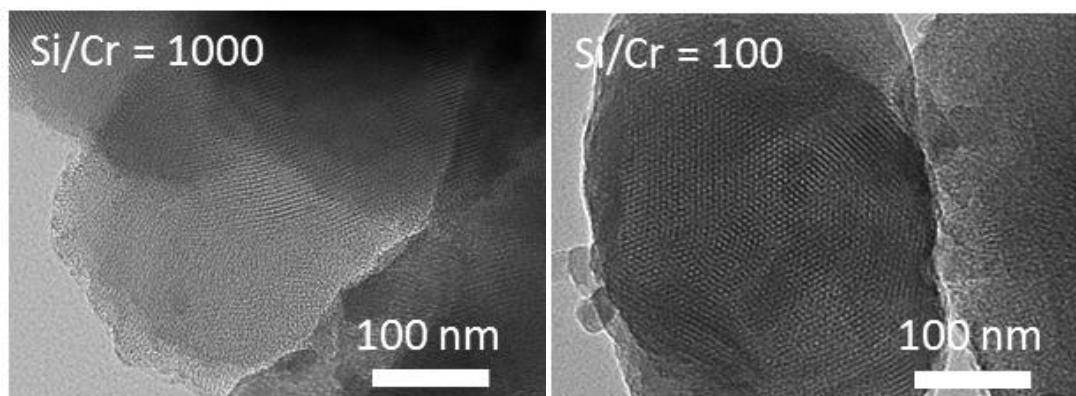


図2-3-2-3 Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000, 100)のTEM測定画像

次に、MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)のNH₃-TPDによる酸性評価を行った結果を図2-3-2-4に示した。また、この結果から算出した酸量の値を表2-3-2-2に示した。MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000)からは、ほとんどNH₃脱離によるピークが確認できなかった。一方、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 100, 40)の2つの触媒については、おおよそ548 Kおよび664 KにNH₃の脱離ピークを確認した。酸量は、クロム未修飾のCr = 0からSi/Cr = 1,000まで0.00 mmol/gであったが、さらにクロム修飾量が増加すると、Si/Cr = 40の時には、0.18 mmol/gまで増加した。過去我々の研究グループでは、565 K付近にNH₃脱離ピークを有する触媒がイソブタンの酸化脱水素反応に好適であることを報告している [11]。一方、本研究ではさらに高温の664 K に大きなNH₃の脱離ピークを有しており、過去報告されたものよりさらに酸強度の高い酸点が存在していることがわかった。この影響については次節で考察する。

最後に、Cr-MCM-48中のクロム種に関する化学的特性および酸化還元特性について、XPSおよびXAFSを用いて評価を行った。図2-3-2-5は、反応前後のCr-MCM-48 (Si/Cr = 100)についてXPSを使用してCr 2pスペクトルを測定した結果である。残念ながら、Si/Cr = 1,000以下のCr-MCM-48では、クロム修飾量が少ないため、XPS測定においてクロム種を検出することができなかった。また、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 100)においてもクロム種の存在を示唆するピークを確認することはできたが、価数を同定できるほどの明確なピークを検出することはできなかった。そこで詳細なクロム種の状態を評価するため、XAFS測定を行った。Cr₂O₃および反応前後のCr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000, 100)のクロム種のK-edgeによるXANESの測定結果を図2-3-2-6に示す。反応前のCr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000, 100)は、共に5990 eV付近にプレエッジの吸収が見られ、これは四面体構造を有するCr(VI)が存在してい

ることを意味している [15]。反応後にはXANESの吸収端は3.6 eV程度、低エネルギー側へシフトしており、プレエッジ吸収ピークがほとんど消失していた。反応後のXANESスペクトルは、 Cr_2O_3 のスペクトルと類似しており、クロム種は8面体構造を有するCr(III)へと還元し、構造が変化していることが分かった。このことから、クロム種はイソブタンの酸化脱水素反応に寄与し、Cr(VI)からCr(III)へと還元されることで酸化反応を行っており、クロム種が活性点として機能していること示している。

したがって図2-3-2-7に示すように、MCM-48内にクロム種を導入する際、原料である硝酸クロムのCr(III)構造は、結晶性の Cr_2O_3 ではなく、Si-O-CrやCr-O-Crのような構造として SiO_2 骨格内に導入されることでCr(VI)構造を形成している。これは、Wang等も提案[16]しているクロム種の構造である。このCr(VI)がSugiyama等 [8] やTakita等 [17] も提案しているようにイソブタンの酸化脱水素反応における活性点として機能していると考えている。反応は図2-3-2-8に示すように、イソブタンが SiO_2 骨格内に導入されたCr(VI)上の結合酸素に吸着されることから始まる。この時、イソブタンは H^- (ヒドリドイオン)を引き抜かれ、イソブチルカルベニウムイオンと H^- (ヒドリドイオン)となる。そして、クロム上の酸素に吸着されたイソブチルカルベニウムイオンは、さらに水素を引き抜かれながらイソブテンとして酸素上から脱離する。引き抜かれた水素とクロムに結合していた酸素および H^- (ヒドリドイオン)が結合し、 H_2O となる。この過程でクロムは酸素を失い、Cr(III)へと還元される。そして原料ガス中の酸素によって再酸化され、もとのCr(VI)へと戻ることによって再度反応に利用され、触媒として機能していると考えている。

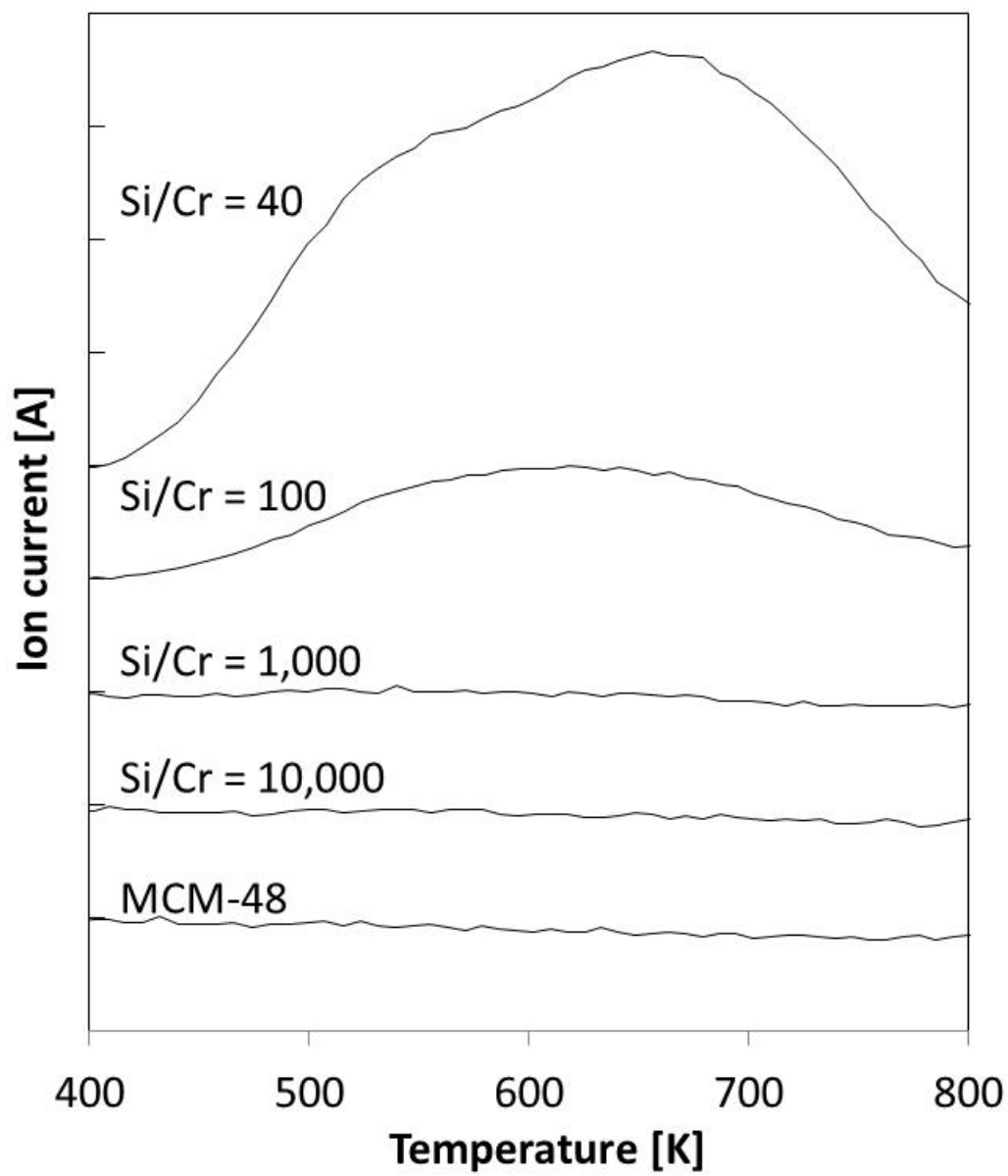


図2-3-2-4 MCM-48およびCr-MCM-48 (Si/Cr = 10,000, 1,000, 100, 40)のNH₃-TPD測定結果

表2-3-2-2 MCM-48およびCr-MCM-48のNH₃-TPD測定による酸量定量結果

Cr-MCM-48 Atomic ratio of Si/Cr	Acid amount [mmol/g]
Cr = 0	0.00
10,000	0.00
1,000	0.00
100	0.05
40	0.18

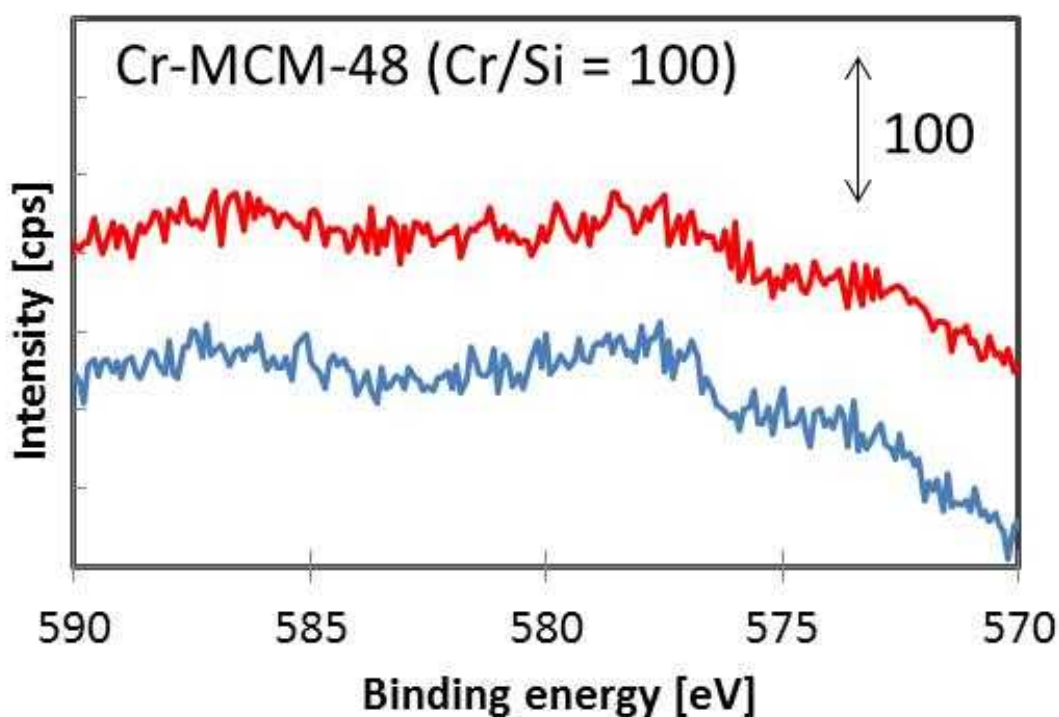


図2-3-2-5 Cr-MCM-48 (Si/Cr = 100)におけるCr 2pのXPS測定結果
(青線：反応前、赤線：反応後)

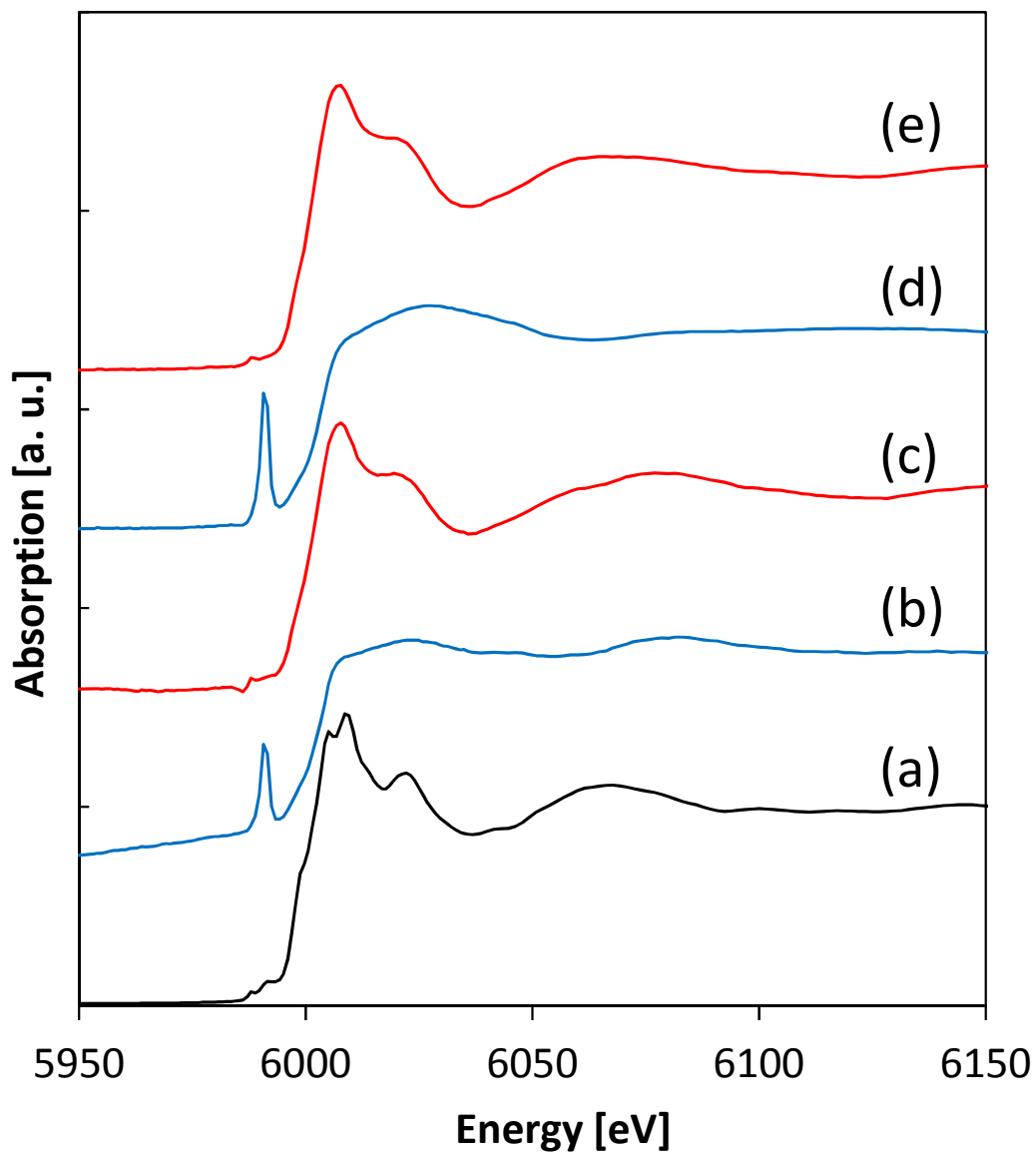


図2-3-2-6 Cr K-edgeのXAFSスペクトル測定結果

(a) Cr_2O_3 (b)反応前Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000) (c)反応後Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000) (d)反応前Cr-MCM-48 (Si/Cr = 100) (e)反応後Cr-MCM-48 (Si/Cr = 100)

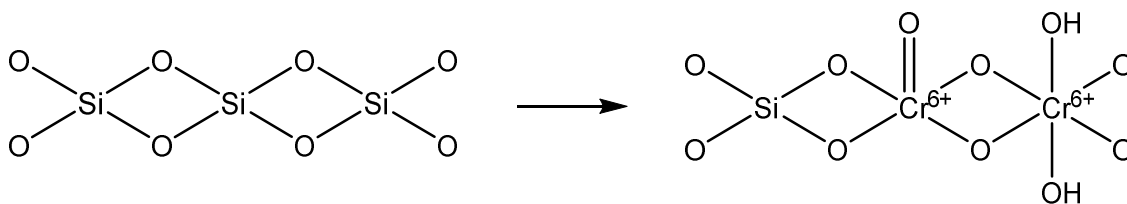


図2-3-2-7 MCM-48骨格内へのクロム種の導入

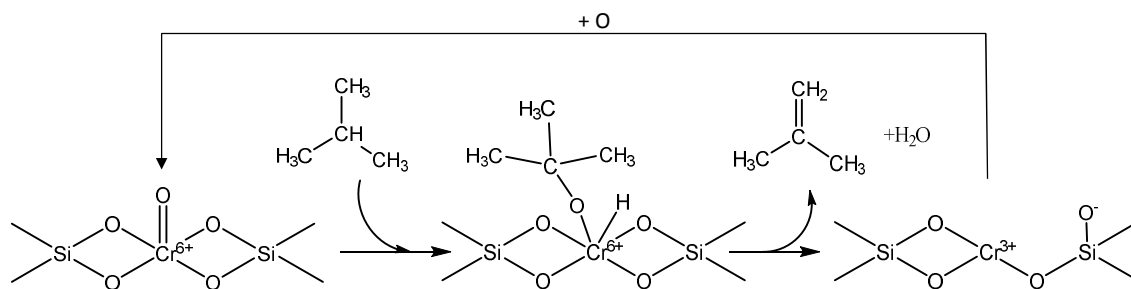


図2-3-2-8 MCM-48骨格内クロム種を活性点とする反応機構

2-3-3. Cr-MCM-48のクロム修飾量と触媒構造が酸化脱水素反応に与える影響

イソブタンの酸化脱水素反応における生成物（イソブテン、一酸化炭素、二酸化炭素）について考えられる反応ルートを図2-3-3-1に示した。このように目的生成物であるイソブテンは、さらに逐次酸化反応によりCO(Route (2))やCO₂(Route (3))へと反応が進むと考えられる。また、イソブタンも直接酸化しCO(Route (4))やCO₂(Route (5))へと併発反応が進行すると考えられる。これらの事は、Hoang等 [18] が行ったイソブタンの酸化脱水素反応における速度解析の検討においても併発と逐次反応からのCO₂生成ルートを報告しており妥当な機構であると考えている。

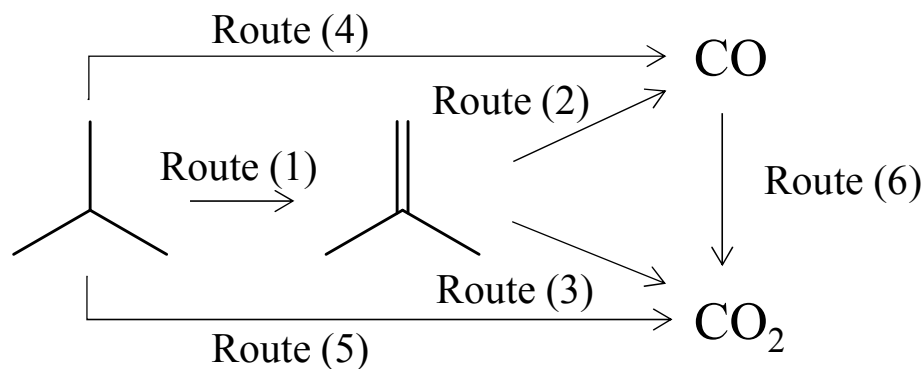


図2-3-3-1 イソブタン酸化脱水素反応による各種生成物の反応経路

図2-3-1-1から通塔時間が0.75時間での触媒反応結果をクロム修飾量に対してプロットしたグラフを図2-3-3-2に示した。クロム修飾量が0の場合、イソブタン転化率は5.7%と非常に低い値である。しかし、CO選択率が22%、CO₂選択率は8%であった。仮にイソブテンからの逐次酸化によりCO(Route (2))やCO₂(Route (3))が生成するのであれば、転化率が高くイソブテン濃度が高くならなければCOやCO₂が生成しないため、転化率が低い領域ではこれらの選択率は0に近くなるはずである。しかし、前述のようにいずれも選択率が10~20%程度存在しており、併発反応(Route (4), (5))によりCOやCO₂が生成していると考えられる。

クロム修飾量を0.15 wt%まで増加させるとイソブタン転化率は29.7%まで大きく向上しており、それに伴いイソブテン選択率が22.6%まで低下している。ここでは、イソブタン転化率の向上によりイソブテンが生成し、Route (2), (3)のような逐次酸化反応が促進されることでイソブテン選択率が低下したと考えられる。さらにクロム修飾量が増加しクロム修飾量2.72wt%では、イソブタン転化率が19.1%まで低下した。そして、イソブタン転化率の低下と共にイソブテン選択率が34.3%まで増加している。これは、イソブタン転化率の低下によってイソブテン生成量が減少したために、Route (2), (3)のような逐次酸化反応の速度が低下し、イソブテンの消費が抑えられた結果であると予想できる。また、COおよびCO₂の選択率についても大きな変化が見られた。逐次反応の影響を考えるならば、イソブテン選択率が低下することで、COおよびCO₂の選択率が増加し、イソブテン選択率が増加した場合は、COおよびCO₂の選択率は低下すると考えられる。しかし、CO₂選択率はクロム修飾量の増加に伴い8.1%(Cr修飾量0wt%)から56.7%(Cr修飾量2.72wt%)まで増加し続け、イソブテン選択率の増減に対し相関していなかった。これは、クロム修飾量1.19 wt%以上の領域でCOからCO₂への逐次的酸化反応Route (6)が顕著に進行したためであると考えられる。図2-3-2-4のNH₃-TPD測定結果で示したようにクロム修飾量が1.19 wt%を超えたところでは、酸点が発現しており、クロム修飾量2.72wt%の時には酸量が0.18 mmol/gまで増加している。この酸点が逐次酸化反応を促進する活性点として寄与したと考えている。

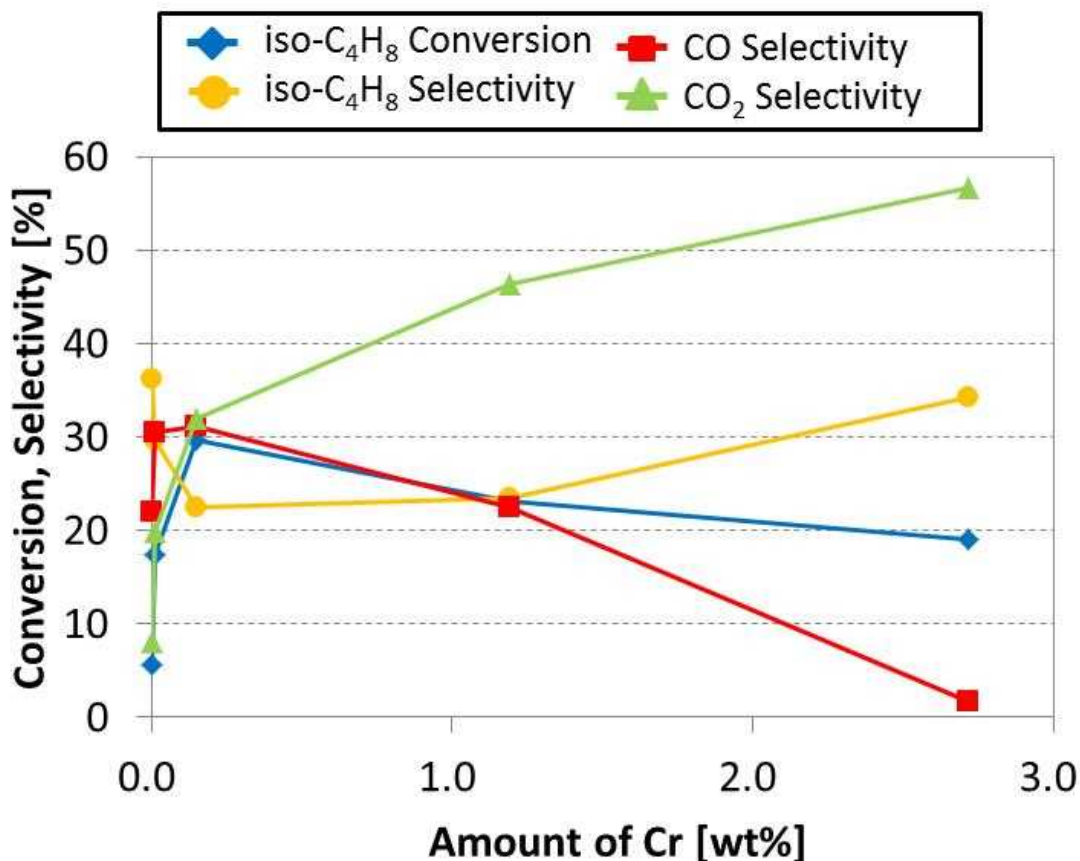


図2-3-3-2. クロム修飾量に対するイソブタン酸化脱水素反応結果

2-4. まとめ

クロムを修飾したMCM-48を触媒としてイソブタンの酸化脱水素反応を実施し、クロム修飾により触媒性能の大きな向上が見られた。XRD測定やTEM画像の観察から、MCM-48中にクロム種が粒子状態で存在することはなく、高分散に修飾できていることが確認された。また、XAFSを用いたクロム種の化学構造の解析を通して、触媒中ではSiO₂骨格内にCr(VI)の状態が存在していると考えられ、反応過程でCr(VI)からCr(III)へと還元されることが分かった。またすべての触媒で高い比表面積を有していたが、クロムの修飾量が増加させるとMCM-48が本来有する3次元構造を形成できず、触媒性能が低下した。その結果、クロム修飾量Cr/Si = 1000(0.15 wt%)において最も高いイソブタン収率を示し、通塔時間6時間においてイソブタン転化率22.8%、イソブテン選択率30%、イソブタン収率6.84%が最大であった。

2-5. 参考文献

- [1] B. Boote, H. Subramanian and K. T. Rangit; "Rapid and Facile Synthesis of Siliceous MCM-48 Mesoporous Materials," *Chem. Commn.*, **43**, 4543-4545 (2007)
- [2] K. Schumacher, P. I. Ravikocitch, A. D. Chesne, A. V. Neimark and K. K. Unger; "Characterization of MCM-48 Materials," *Langmuir*, **16**, 4648-4654 (2000)
- [3] M. Yonemitsu, Y. Tanaka and M. Iwamoto; "Metal Ion-Planted MCM-41. 1. Planting of Manganese (II) Ion into MCM-41 by a Newly Developed Template-Ion Exchange Method," *Chem. Mater.*, **9**, 2679-2681 (1997)
- [4] R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno and R. Rodriguez; "Direct Synthesis of Mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and Application to 1-Hexene Oligomerization," *Chem. Eng. J.*, **155**, 442-450 (2009)
- [5] Y. Shao, L. Wang, J. Zhang and M. Anpo; "Synthesis and Characterization of High Hydrothermally Stable Cr-MCM-48," *Microporous Mesoporous Mater.*, **109**, 271-277 (2008)
- [6] L. Wang, L. Wang and J. Zhang; "Direct Synthesis of Cr-MCM-48-like Large Pore Mesoporous Silica," *J. Mater. Sci.*, **44**, 6512-6518 (2009)
- [7] I. Fechete, B. Donnio, O. Ersen, T. Dintzer, A. Djeddi and F. Garin; "Single Crystals of Mesoporous Tungstenosilicate W-MCM-48Molecular Sieves for the Conversion of Methylcyclopentane (MCP)," *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2791-2800 (2011)
- [8] S. Sugiyama, T. Ehiro, Y. Nitta, A. Inagaki, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara, T. Yasukawa and W. Ninomiya; "Acidic Properties of Various Silica Catalysts Doped with Chromium for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene," *J. Chem. Eng. Jpn*, **48**, 133-140 (2015)
- [9] T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama; "Effects of Acid Treatment on the Acidic Properties and Catalytic Activity of MCM-41 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane," *J. Chem. Eng. Jpn*, **49**, 152-160 (2016)
- [10] T. Ehiro, A. Itagaki, M. Kurashina, M. Katoh, K. Nakagawa, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama; "Effect of the Template Ion Exchange Behaviors of Chromium into FSM-16 on the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane," *J. Ceramic Soc. Jpn*, **123**, 1084-1089 (2015)
- [11] T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, M. Kurashina, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama; "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene on Metal-Doped MCM-41 Catalysts," *J. Chem. Eng. Jpn*, **49**, 136-143

(2016)

- [12] K. Schumacher, M. Grun, K. K. Unger; "Novel Synthesis of Spherical MCM-48," *Microporous and Mesoporous Materials*, **27**, 201-206 (1999)
- [13] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda; "Syntheses of Highly Ordered Mesoporous Materials, FSM-16, Derived from Kanemite," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1449-1457 (1996)
- [14] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker; "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992)
- [15] C. Pak and G. L. Haller; "Reversible Coordination Change of Chromium in Cr-MCM-41 and Cr-MCM-48 Studied X-ray Absorption near Edge Structure," *Microporous and Mesoporous Materials*, **48**, 165-170 (2001)
- [16] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au; "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **355**, 192-201 (2009)
- [17] Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi and K. Nagaoka; "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane III: Reaction mechanism over CePO₄ catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **296**, 63-69 (2005)
- [18] M. Hoang, J. F. Mathews, K. C. Pratt and Z. Xie; "A Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutylene over Chromium Oxide Supported on Lanthanum Carbonate," *Kinet. and Catal.*, **51**, 398-403 (2010)

第3章 クロム修飾 SBA-15 によるイソブタンの酸化脱水素反応

3-1. 緒言

第2章では、メソ孔が3次元に配列した構造を有するメソポーラスシリカ MCM-48 を用いて、イソブタン酸化脱水素反応における触媒性能向上を目指した。3次元構造により、反応基質の拡散性を向上させることで触媒活性や目的生成物の選択率向上を目指すものであった。本章では、これまで我々の研究グループで取り扱ってきた FSM-16 や MCM-41 と同様に2次元のヘキサゴナル構造を有し [1] [2]、FSM-16 や MCM-41 に比較し、6 から 15 nm 程度の非常に大きな細孔径を有することを特徴とする SBA-15 を触媒として採用し [3] [4]、検討を行った。過去に、Wang 等らによって SBA-15 上に含浸担持法で酸化クロムを担持した CrO_x/SBA-15 を触媒としてイソブタンの酸化脱水素反応が検討されている [5]。この検討では、クロム種の還元注目した検討がなされているが、SBA-15 の SiO₂ 骨格内に導入されたクロム種の実態については議論がなされていなかった。我々はこれまでの研究でメソポーラス材料にクロムを修飾し、SiO₂ 骨格内に導入することで触媒性能が大幅に向上することを報告してきた。そこで、本章では、SBA-15 の SiO₂ 骨格内にクロム種を導入することを目指すとともに、非常に大きな細孔径を有することでイソブタンの酸化脱水素反応において非常に高性能な触媒を開発できると考え検討を行った。一方、SBA-15 は、規則的なメソ孔を付与するための鋳型にブロックポリマーを利用しており、イオン性の化合物は用いない。そのため、イオン交換による金属修飾ができないため、クロム種の修飾には直接合成法を採用した [6]。この方法は、SBA-15 を調製する際にシリカ源として用いるオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) と共に、硝酸クロムを添加し SiO₂ 骨格内にクロムを導入しようとするものである。

3-2. 実験方法

3-2-1. 触媒調製

3-2-1-1. SBA-15 の調製

SBA-15 は、Zhao 等によって報告された調製方法 [4] を採用し、さらに本調製方法において高い再現性を達成するために行われた条件検討の結果 [7] を考慮して調製を実施した。2 M の塩酸 (180 mL) (和光純薬) に Pluronic 123 (P123) (Sigma-Aldrich Co. LLC) (6 g) と塩化カリウム (和光純薬) (6.72 g) を添加した。得られた溶液に、TEOS (11.48 g) を添加し、8 分攪拌後、317 K で 24 時間静置した。得られた生成物は、オートクレーブにて 373 K で 24 時間、攪拌を行わず水熱合成を行った。その後、得られた固体をろ過によって回収し、さらに洗浄した後、323 K で 2 日間乾燥した。最終的に、823 K で 6 時間 (昇温速度 1 K/min) 焼成を行い、SBA-15 を得た。

3-2-1-2. クロム修飾 SBA-15 の調製

SBA-15 にクロムを修飾する方法としては、直接合成法(DM)を用いて行った。例えば Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100)を調製する場合、TEOS (8.60 g)と硝酸クロム(0.165 g)(Sigma-Aldrich Co. LLC)を HCl 水溶液(10 mL)中に添加し、pH = 1.5 になるよう調整する。この混合物を室温で 4 時間攪拌し、そこに P123(4 g)を塩酸(150 mL)に加え、pH = 1.5 に調整した溶液を添加し、313 K で 20 時間攪拌した。その後、オートクレーブ内に投入し、383 K で 24 時間攪拌を行わない条件で水熱合成を行った。得られた固体をろ過、洗浄し 333 K で 1 日乾燥させたものを 823 K で 5 時間(昇温速度は 1.8 K/min)焼成し、クロム修飾 SBA-15 (Cr-SBA-15)を得た。Cr-SBA-15 に修飾したクロム量は、原子比として Si/Cr で表し、Si/Cr 比が記載の値になるように、原料である硝酸クロムの量を調整して TEOS と共に HCl 溶液に添加し調製を行った。調製した Cr-SBA-15 の内、いくつかは ICP-AES (SPS3520UV, SII Nanotechnology Inc.)を用いて元素比率を確認した。

3-2-2. 反応評価

反応評価は、第 2 章の 2-2-2. で示したものと同様である。

3-2-3. キャラクターゼーション

SBA-15 および Cr-SBA-15 の構造解析を行うため XRD 測定および窒素吸着測定、TEM による画像観察を行った。窒素吸着等温線を用いて BET プロットおよび BJH 法を用いて、比表面積、細孔径、細孔容積を求めた。この BET プロットにより算出した比表面積を S_{BET} と表記することとする。また、本節では窒素吸着等温線を用いてさらに t プロット法による解析も行った。この解析手法によりマイクロ孔に由来する比表面積の算出を行った。この t プロット法により算出したマイクロ孔由来の比表面積は、 S_{micro} と表記する。また、酸特性を評価するため NH_3 -TPD の測定も行った。これらキャラクターゼーションに用いた測定の条件については、第 2 章の 2-2-3. で示したものと同様である。

3-3. 結果と考察

3-3-1. SBA-15 および Cr-SBA-15 の触媒性能

図 3-3-1-1 に SBA-15 および Cr-SBA-15 のイソブタン酸化脱水素反応結果を示した。クロムを修飾していない SBA-15 を触媒とした場合、触媒活性はほとんど発現しなかった。この時のイソブタン転化率、イソブテン選択率およびイソブテン収率は通塔時間 0.55 時間の時点において、それぞれ 3.8%、36.8%および 1.4%であった。通塔時間 6 時間まで反応を行ったが、大きな変化はなかった。このように、未修飾メソポーラスシリカを触媒とした場合のイソブタン酸化脱水素反応における活性は、第 2 章でも紹介したように、他のメソポーラスシリカと類似の結果であった。これまでに我々の研究グループで検討したメソポーラス材料によるイソブテン収率を再掲する。FSM-16 は 1.3%[8]、MCM-41 は 0.9%[9]、

MCM-48は1.9%、SBA-15は1.2%でそれぞれ通塔時間6.0時間での反応結果である。一方、クロムを修飾したSBA-15についてはクロム修飾量がSi/Cr = 1,000の時、イソブタン転化率4.6%(通塔時間2時間)であったがSi/Cr = 50では、イソブタン転化率28.3%(通塔時間2時間)まで向上し、イソブテン収率が最大で15.4%を達成、非常に大きな触媒性能向上を示した。

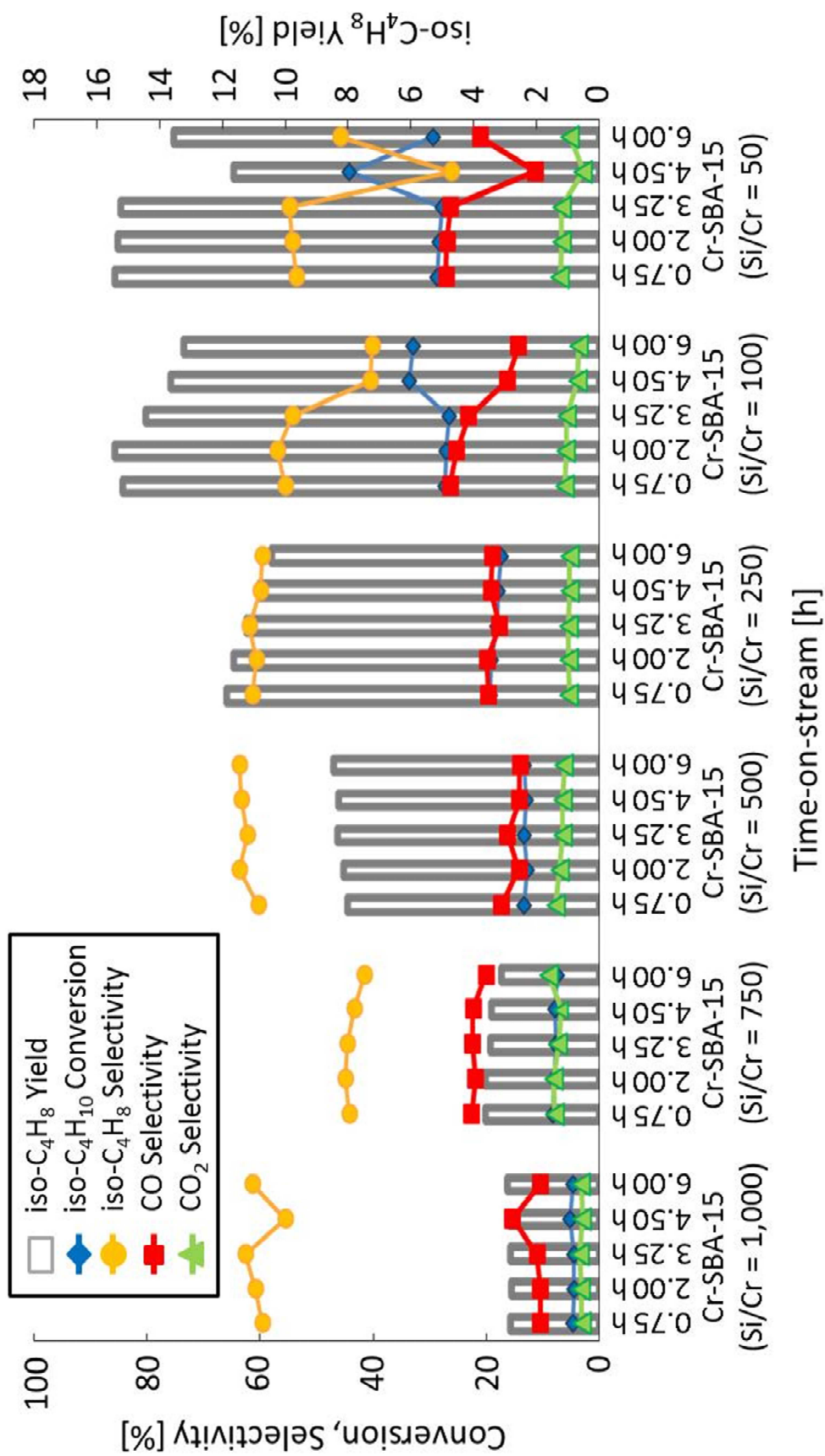


図 3-3-1-1 SBA-15 および Cr-SBA-15 によるイソブタンの酸化脱水素反応結果

3-3-2. SBA-15 および Cr-SBA-15 のキャラクタリゼーション

図 3-3-2-1 は、SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 50) の窒素吸脱着等温線を測定した結果である。全ての触媒において、IV 型の吸着等温線を示しており、 p/p_0 が 0 付近の低圧部での吸着量の立ち上がりは、マイクロ孔への吸着を示している。また、 p/p_0 が 0.6 から 0.8 の間に毛細管凝縮による急激な吸着量の立ち上がりを確認できた。さらに、この分圧領域において吸着等温線と脱離等温線の間にはヒステリシスが見られた。

表 3-3-2-1 には、BET プロットおよび t プロットによって算出した各比表面積 (S_{BET} 、 S_{micro})、BJH 法により算出した細孔容積、細孔径および ICP-AES により測定したクロム修飾量を示した。クロムを修飾していない SBA-15 では、比表面積 (S_{BET})、細孔容積、細孔径がそれぞれ $690 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 6.0 nm であり、過去 SBA-15 について報告されているものと類似の結果であった [6] [10]。特筆すべきは、比表面積 (S_{BET}) がクロム未修飾の場合は $690 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、クロムを修飾し Si/Cr = 50 の時には、 $1,610 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増加したことである。また、この触媒は本章の検討において最大活性を示した触媒であり、活性向上の要因の一つは比表面積の向上によるものであると考えている。さらに、 t プロットにより算出したマイクロ孔由来の比表面積 (S_{micro}) もクロム未修飾時は $440 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、クロムを修飾し Si/Cr = 50 の時には、 $1,255 \text{ m}^2/\text{g}$ まで大幅に向上しており、比表面積の増加はマイクロ孔の増加によるものであると考えられる。メソポーラス材料に金属を導入した触媒におけるこれまでの報告では、金属の修飾量が増加と共に比表面積が低下するものも多く見られた。例えば、我々がこれまでに研究してきた FSM-16 や MCM-41 の他、3-1. で紹介した酸化クロム担持触媒 CrO_x/SBA-15 でも同様であった [5]。本触媒でこのように大きな比表面積を発現した理由は、クロム修飾方法として用いた DM 法が影響していると推察している。図 2-3-3-2 に示すように、SBA-15 はアモルファスシリカを基本骨格に持ち、有機物であるブロックポリマーが水相と分離し規則的に配列したヘキサゴナル構造となる。これが鑄型となりメソ細孔を付与できる。一方、アモルファスシリカ内には、アモルファスシリカ粒子間の空隙がマイクロ孔として存在している。これらマイクロ孔の大部分は、ブロックポリマーにより付与されたヘキサゴナル構造を有するメソ孔により内部のマイクロ孔に繋がることで、細孔として認識される。しかし、一部はアモルファスシリカに埋もれてしまいマイクロ孔として認識されないものが存在していると考えられる。SBA-15 に DM 法を用いてクロムを修飾した場合、図 2-3-3-2 のメソ孔周辺の SiO₂ 骨格イメージ左図で示すように、クロムが SiO₂ 骨格内に導入される。しかし、その一部が導入されるだけでなく、図 2-3-3-2 のメソ孔周辺の SiO₂ 骨格イメージ右図で示すように SiO₂ 骨格が不安定になり、開裂により穴が形成されることでシリカ内に潜在するマイクロ孔と繋がることのできるようになり、マイクロ孔由来の比表面積が増加したと考えられる。結果、クロム修飾量の増加と共に SiO₂ 骨格中の開裂が進み、マイクロ孔の増加による比表面積の増加につながったと考えている。

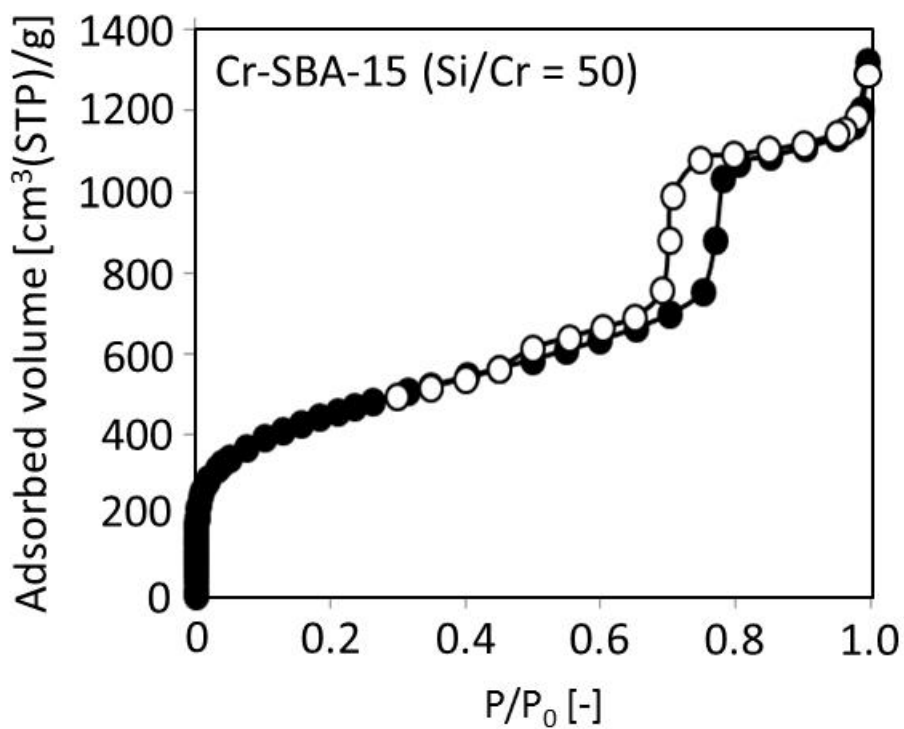
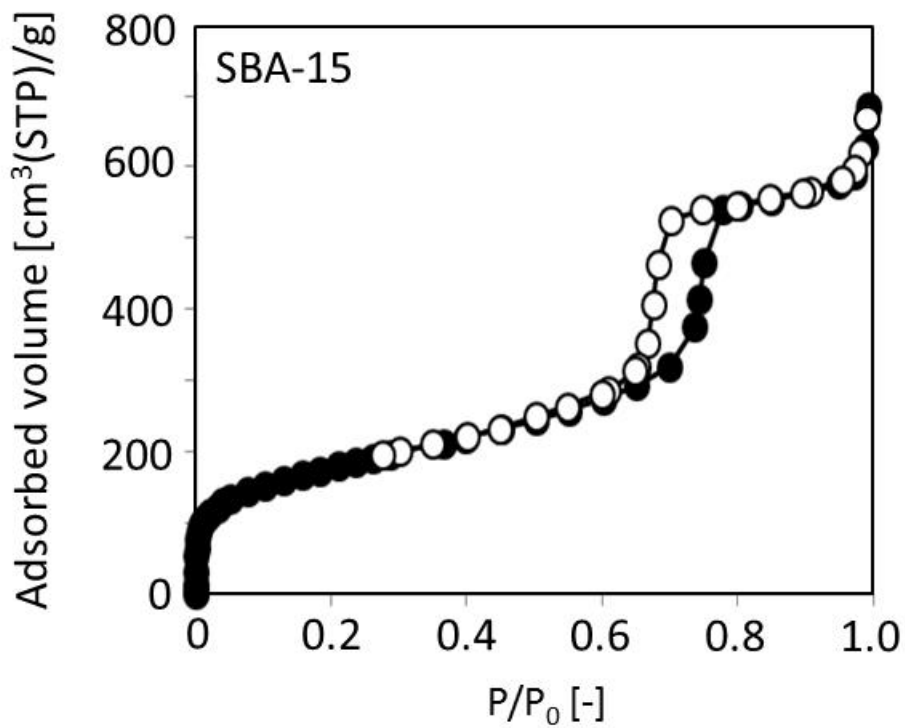


図 3-3-2-1 SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 50)の窒素吸脱着等温線測定結果

表 3-3-2-1 SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 1,000, 750, 500, 250, 100, 50)の 比表面積(S_{BET} 、 S_{micro})、細孔径、細孔容積およびクロム修飾量

Cr-SBA-15 Atom ratio of Si/Cr	Cr [wt%]	S_{BET} [m ² /g]	S_{micro} [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore size [nm]
Cr = 0	Cr = 0	690	440	1.03	6.0
1,000	—	734	557	0.94	5.1
750	—	633	508	0.58	3.7
500	0.18	908	669	0.77	3.4
250	0.37	899	719	0.96	4.3
100	—	1,356	1,021	1.53	4.5
50	1.84	1,610	1,255	1.93	4.8

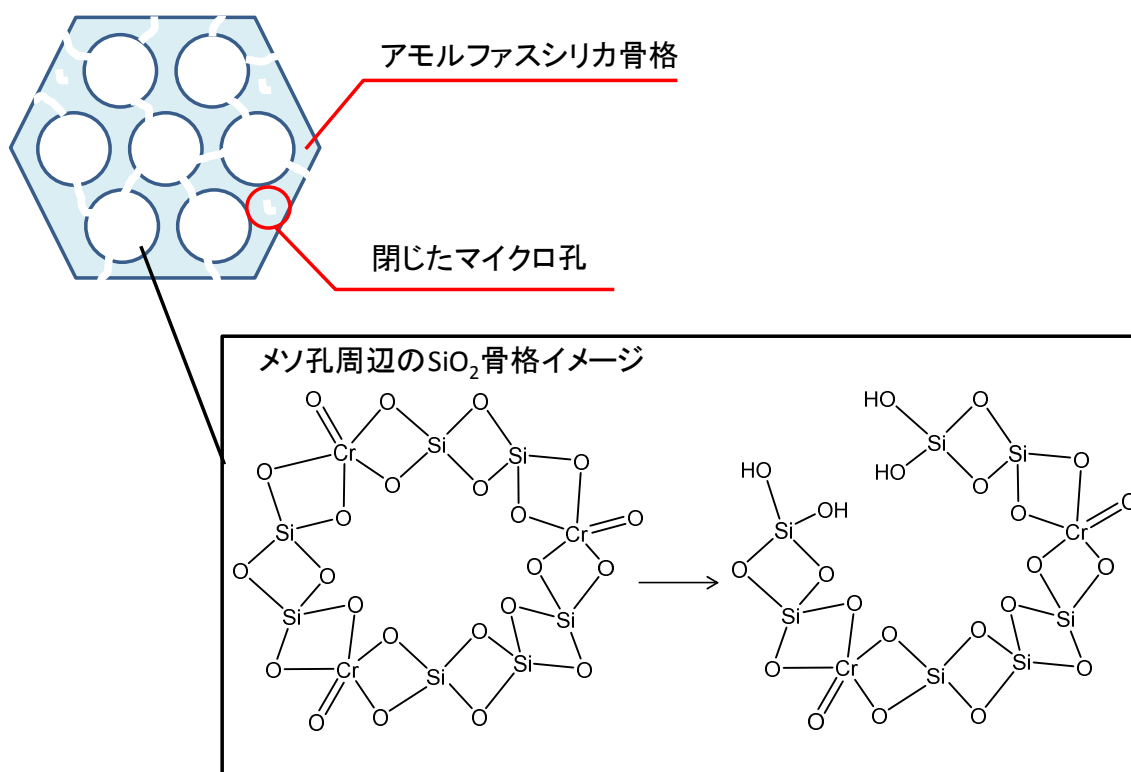


図 3-3-2-2 SBA-15 中の SiO₂ 骨格と細孔構造イメージ

図 3-3-2-2 に示したのは、SBA-15 と Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100, 50) の TEM 画像測定結果である。クロムの修飾の有無に関わらず、非常に高い規則性を有するメソ細孔構造を確認することができた。また、今回最もクロム修飾量の多かった Cr-SBA-15 (Si/Cr = 50) においても、クロム酸化物等の粒子と思われるものは確認されなかった。次に、図 3-3-2-3 に SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100) の XRD 測定結果を示した。SBA-15 については、 $2\theta = 1.5^\circ, 2.0^\circ$ 付近にそれぞれ(110)、(200)面に帰属されるピークを確認することができた。これは、メソ細孔が 2 次元ヘキサゴナル構造を有することを意味しており、SBA-15 に見られるパターンである [10]。一方、Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100) では、 $2\theta = 2.0^\circ$ 付近に鋭いピークを確認できたものの、パターンが明確に検出されなかった。しかしながら、TEM 画像から確認できるように、非常に高い規則性を有するメソ細孔構造を確認できていること、窒素吸着等温線でも p/p_0 が 0.6 から 0.8 の間にメソ孔由来の毛細管凝縮による吸着量の立ち上がりが見られることから規則性を有するメソ細孔が形成されていると考えられる。したがって、今回調製した Cr-SBA-15 は、いずれにおいてもメソ細孔がヘキサゴナル構造で規則的に配列した構造を有しており、また修飾したクロム種は高分散で導入されていることが確認できた。

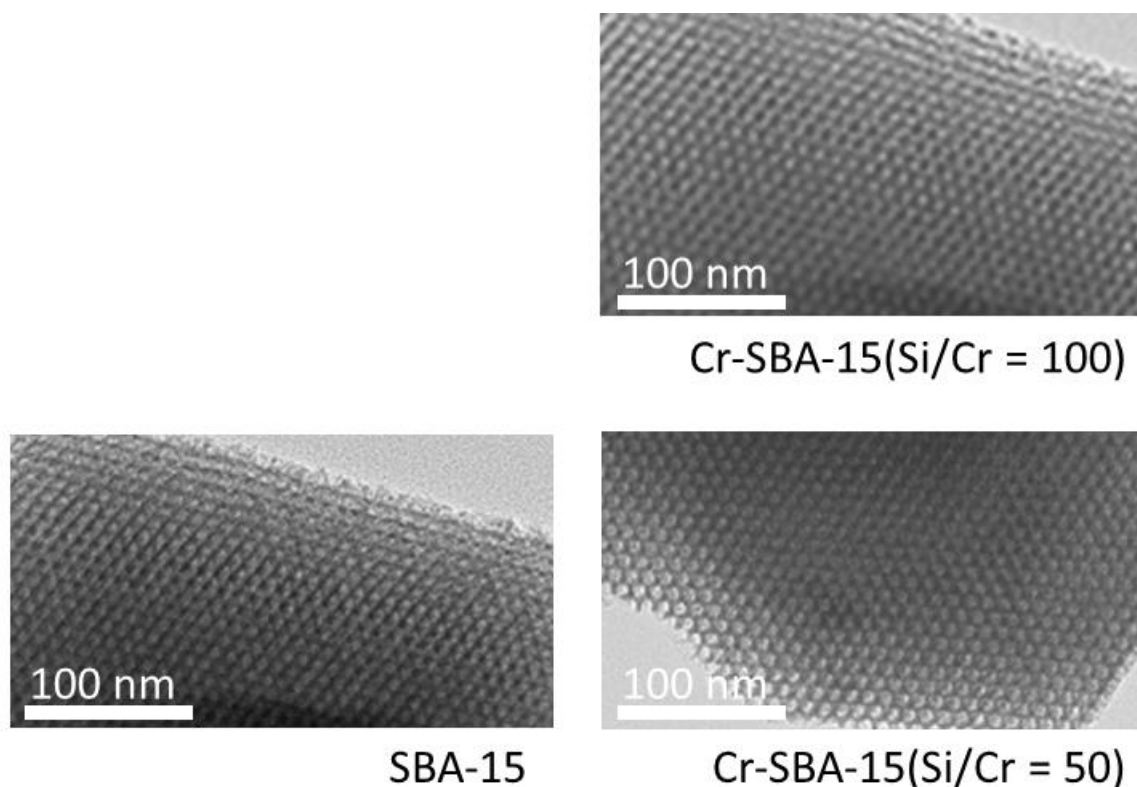


図 3-3-2-2 SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100, 50) の TEM 画像測定結果

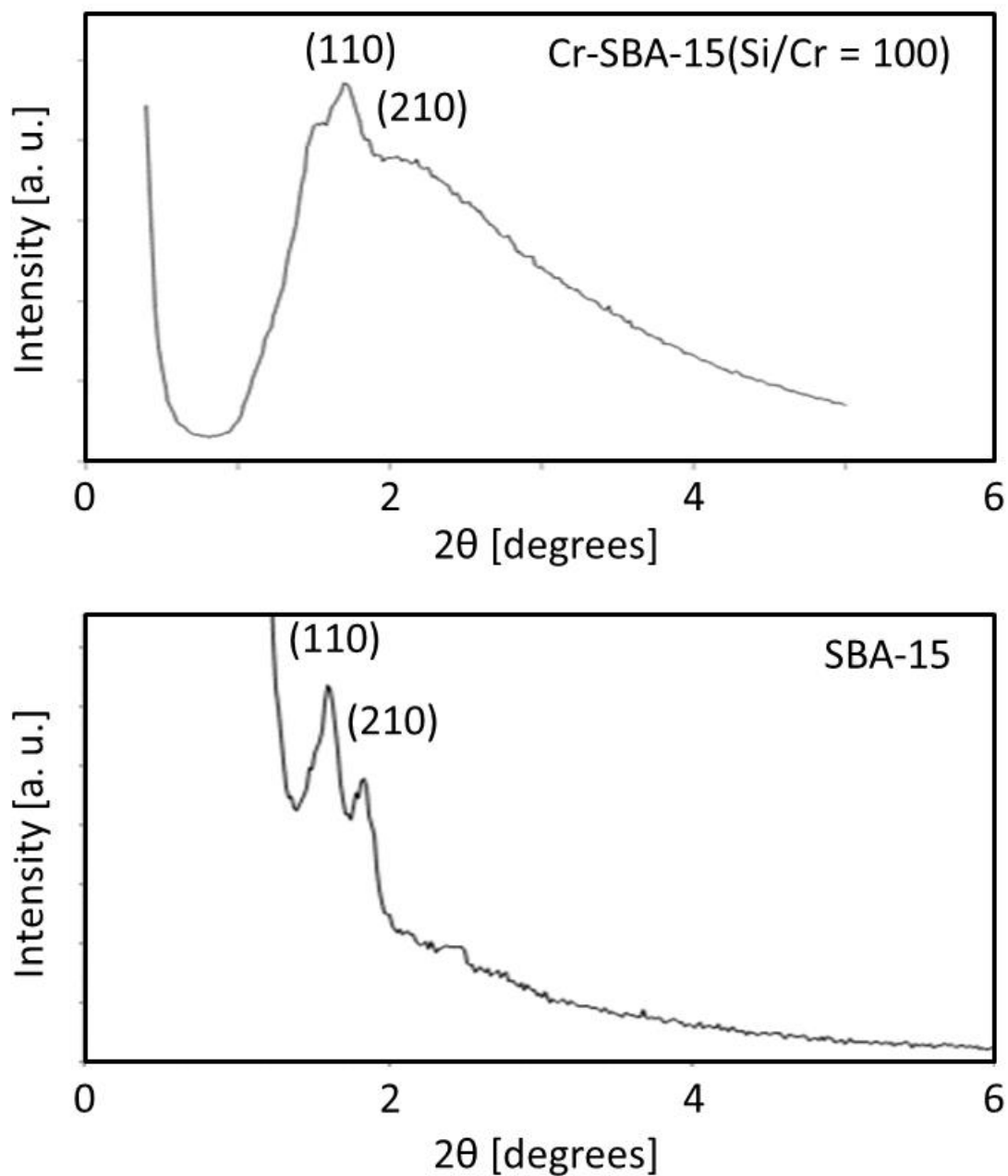


図 3-3-2-3 SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 100)の XRD 測定結果

次に、SBA-15 および Cr-SBA-15 (Si/Cr = 500, 250, 50)の NH₃-TPD による酸特性評価を行った。いずれの触媒からも NH₃ 脱離によるピークがほとんど確認できなかった。NH₃-TPD 測定結果より算出した酸量を表 3-3-2-3 に示す。

表3-3-2-2 SBA-15(Si/Cr = 500, 250, 50)のNH₃-TPD測定による酸量定量結果

Cr-SBA-15	Acid amount
Atomic ratio of Si/Cr	[mmol/g]
500	0.04
250	0.07
50	0.06

3-3-3. Cr-SBA-15 による触媒活性向上要因について

本章の検討で非常に高いイソブテン収率を達成した要因の 1 つは、比表面積の向上であると考えている。過去の報告からは、金属の修飾量が増えると規則性を有するメソ多孔体構造の規則性が失われ、比表面積が大きく低下するなどの現象がみられた。しかし、今回クロムを修飾した SBA-15 についてはクロム修飾量の増加とともに比表面積が増加するという通常想定される結果と逆の挙動を示した。第 2 章の検討結果でも示したように、比表面積が低下する場合は、その比表面積低下による反応場の現象と金属修飾量の増加による活性点の増加のバランスによって、イソブタン転化率やイソブテン収率が極大値を持つような上に凸のグラフとなり、思うように触媒性能を上げることができていなかった。一方、本章のようにクロムを修飾した SBA-15 では、クロム修飾量の増加と共に比表面積も増加しており、イソブタン転化率は、クロム修飾量の増加とともに向上し、結果としてイソブテン収率も大幅に向上した。

クロム修飾量と触媒性能の関係についてさらなる検討を試みたが、クロム修飾量が非常に少ないため種々の分析でその化学構造を詳細に観察することができなかった。そこで、反応速度解析を用いてクロム修飾量と触媒性能の関係について解析することでクロムの修飾状態について考察を行った。反応速度解析を行うに当たり、イソブタン濃度に 1 次であると見なし、式(3-1)を用いて微分法的式を解いて得られた式(3-2)に各数値を代入することで反応速度定数 $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}$ を算出した。滞留時間 τ は触媒容積 $V(\text{mL})$ とイソブタンのガス流速 $F(\text{mL/s})$ を用いて算出した。しかし、触媒容積については、本章の検討で調製した SBA-15 の見かけ密度 (mL/g) を用いて、反応評価時に充填した 0.25 g の積によって算出した。式中で、 $[\text{iso-C}_4\text{H}_{10}]$ は、イソブタン流速を表し、 Conv. はイソブタン転化率を示している。また、算出した反応速度定数 $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}$ をマイクロ孔由来の比表面積 S_{micro} で除した値、 $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ を計算し、比表面積あたりの反応速度定数を見積る事で各触媒の比表面積の違いを取り除き、修飾したクロム量の影響を見極めることが可能であると考えた。これら算出した値を表 3-3-3-1 に示した。さらに、クロム修飾量 $(\text{Cr}(\text{wt}\%))$ に対する $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ 値をプロットしたグラフを図 3-3-3-1 に示す。この図からわかるように、クロム修飾量の増加に伴い、初期はクロム修飾量の増加と共に比例的に $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ 値が増加している。一方、 $\text{Si/Cr} = 50$ (クロム修飾量 $1.84 \text{ wt}\%$) では、その値は低下した。表 3-3-3-1 で見てみると、 $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ 値の最大値は $\text{Si/Cr} = 100$ の時であった。そして、XRD 測定や TEM 画像からはクロ

ム由来のピークや結晶粒子などが確認できていないことから、Cr 凝集物を形成し、Cr 粒子の外表面積が低下することで活性点が減少するというのではなく、次の二つの可能性がある」と推察する。1 点目は、シリカ内部にクロムが埋没してしまうことで、イソブタンが接触できないクロムの割合が増加した可能性である。この場合、図 3-3-3-2 の上図に示すように、クロムは SiO₂ 骨格内に修飾されたものの、シリカ構造内部であるためイソブタンとの接触機会を失い、結果活性点として機能できない。2 点目はクロムの修飾が、Cr-O-Cr のように隣り合った位置に修飾されることで、図 3-3-3-2 の下図のように一方の Cr 上にイソブタンがイソブチルカルベニウムカチオンとして結合した場合に、さらに隣の Cr 上にイソブタンが吸着しようとしても立体障害が起きて吸着できない可能性があると考えている。この場合クロム原子は二つの内、一つが機能しないことになりクロム修飾量の増加による活性向上は期待できないだろう。しかし、1 点目の原因に対しては、前述の SiO₂ 骨格の開裂によるマイクロ孔の増加と共に、内包されたクロム種も露出できるようになることで反応場が増加し、活性が向上したと考えられる。このように、クロム修飾量の増加は Cr/Si = 100 を越える量から活性向上に寄与しなくなっているが、それを以上に比表面積の増加に起因する活性場の増加によってクロム修飾量の増加と共に、イソブタン転化率が向上し続けたと考えられる。

$$r_{iso-C_4H_{10}} = -\frac{d[iso-C_4H_{10}]}{dt} = k_{iso-C_4H_{10}} \cdot [iso-C_4H_{10}] \cdot \dots \text{式(3-1)}$$

$$k_{iso-C_4H_{10}} = -\ln\left(1 - \frac{Conv.}{100}\right) / \tau \cdot \dots \text{式(3-2)}$$

表 3-3-3-1 各触媒の反応速度定数および比表面積当たりの反応速度定数

Cr-SBA-15 の Si/Cr	Cr (wt%)	$k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}$ (/s)	$k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ x 1,000 (g/m ² /s)
Cr = 0	Cr = 0	0.0081	0.0185
1,000	—	0.0099	0.0178
750	—	0.0178	0.0350
500	0.18	0.0288	0.0431
250	0.37	0.0448	0.0624
100	—	0.0665	0.0651
50	1.84	0.0700	0.0588

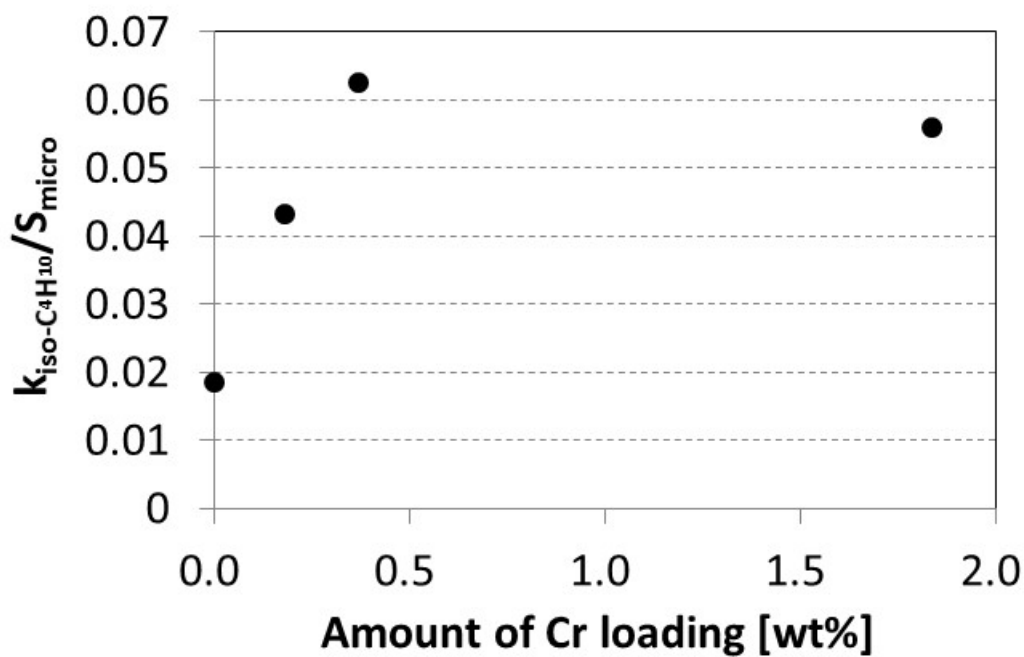


図 3-3-3-1 Cr 修飾量に対する $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$

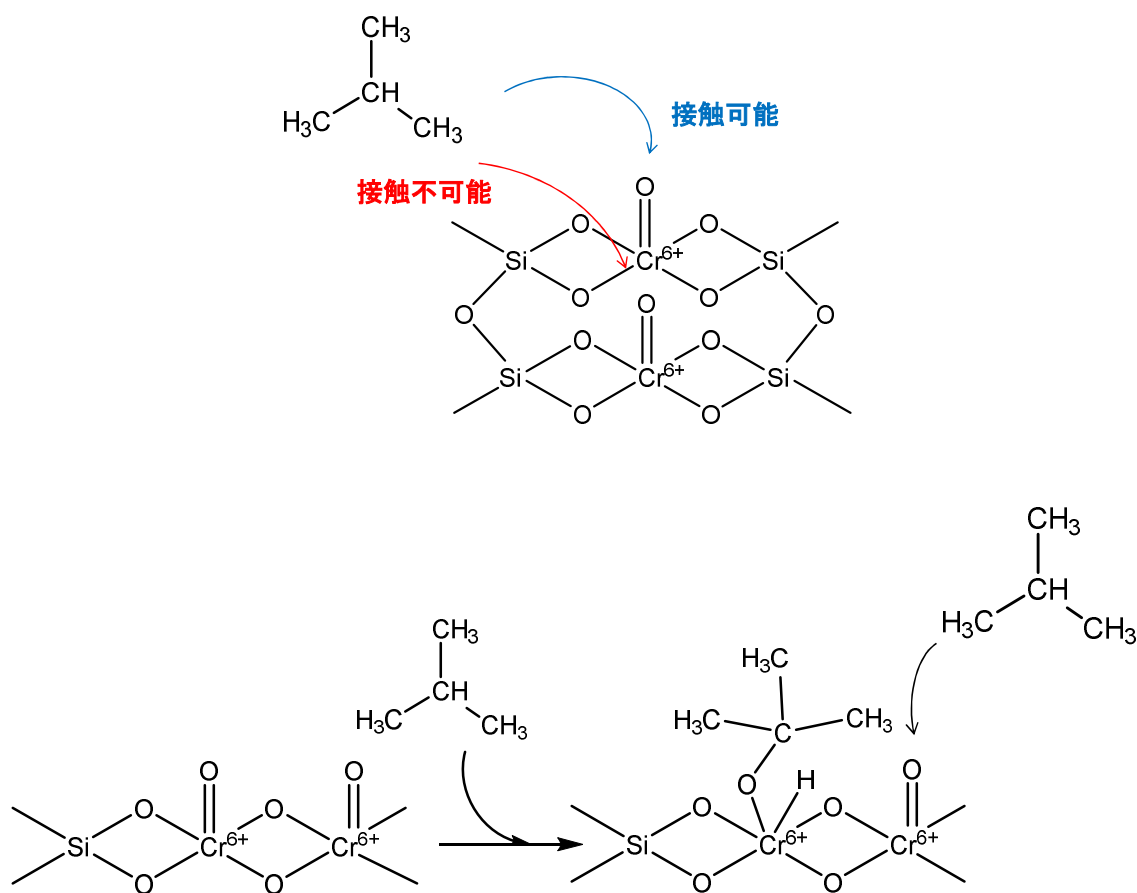


図 3-3-3-2 クロム修飾量増加による活性低下原因

上図： シリカ内部に Cr が埋没しイソブタンの接触機会を損失

下図： Cr 結合が隣り合うことで、イソブタンが干渉して接触機会を損失

続いて第2章でも考察に利用した図 3-3-3-3 に再掲した反応ルートを用いて選択率の変化を各生成物の選択率変化を考察する。クロム修飾量 $\text{Si/Cr} = 1,000$ においてイソブタン転化率が 4.6%(通塔時間 2 時間)であったが、クロム修飾量 $\text{Si/Cr} = 50$ でイソブタン転化率は 28.3%(通塔時間 2 時間)であり増加している。イソブタン転化率の増加と共に、イソブテン選択率は 60.9%から 54.3%へ少し低下傾向が見られる。これは、イソブタン転化率の向上によりイソブテン生成量が増加し、生成したイソブテンからの CO や CO₂ への逐次酸化反応 (Route (2), (3)) が促進されイソブテン選択率が低下した結果であると考えられる。クロム修飾量が $\text{Si/Cr} = 1,000$ ではイソブタン転化率が低く 5%以下であるが、イソブテン選択率は 60%程度であり CO や CO₂ 選択率がそれぞれ 10%と 5%程度となっており 0 ではない。このことから、MCM-48 の時と同様に Route (4), (5) で示すようなイソブタンから直接 CO や CO₂ へと併発反応が進行していることを意味している。一方、クロム修飾量の増加によるイソブタン転化率の増加に伴い、CO 選択率は増加しているものの、CO₂ 選択率はほぼ一定の値を示した。このことは、Route (3) によるイソブテンから CO₂ への逐次酸化反応、

Route (6)による CO から CO₂への逐次酸化反応がほとんど進行しておらず、逐次酸化反応としてはイソブテンから CO への Route (2)が主であると考えられる。この理由として、2つの要因が考えられる。1点目は、酸特性である。クロムを修飾した SBA-15 からは、クロム修飾した MCM-48 のように高い酸強度を有する酸点が確認されていない。強い酸点がないために、過剰な深度酸化が起こりにくくイソブテン選択率を高く維持できたと考えられる。そして、2点目は細孔構造である。高い比表面積と共に、本章で用いた SBA-15 は大きな細孔径と細孔容積を有することを特徴としている。そのため、非常に高い原料ガスの拡散能力を有していると考えられ、逐次酸化反応の抑制とイソブテン選択率の向上に寄与したと考えられる。以上、2つの要因によって非常に高いイソブタン転化率を有しながら、高いイソブテン選択率を維持することができ、結果として非常に高いイソブテン収率を達成することができたと考えられる。

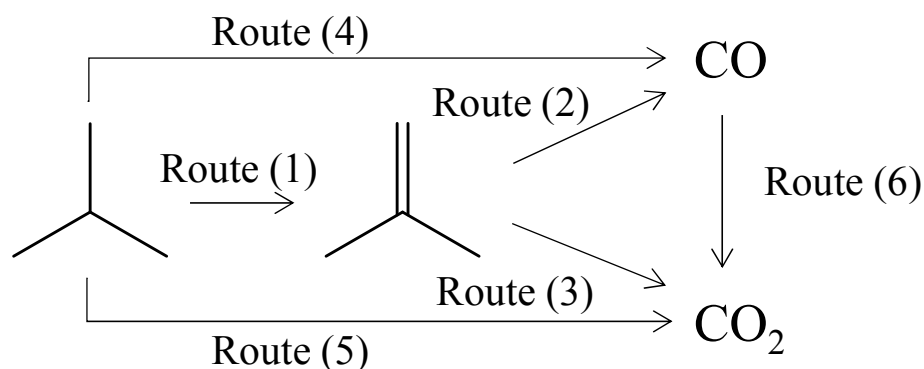


図3-3-3-3 イソブタン酸化脱水素反応による各種生成物の反応経路

3-4. まとめ

本章では、メソポーラスシリカ SBA-15 を用い、直接合成 (DM) 法によりクロムを修飾した Cr-SBA-15 を触媒としてイソブタンの酸化脱水素反応を行った。その結果、クロム修飾量の増加と共に、イソブタン転化率、イソブテン収率が向上し、クロム修飾量 1.87 wt% において、イソブテン収率 15%を超え、非常に高い触媒性能を発現することができた。それは、非常に大きな比表面積を有しながらクロム修飾量を増加させることを実現し、イソブタン転化率の大幅な向上を達成すると共に、大きなメソ孔と細孔容積を有する SBA-15 特有の細孔構造によりイソブテンからの逐次酸化反応を抑制することで高いイソブテン選択率を維持できたことが要因であると考えられる。一方で、 $k_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}/S_{\text{micro}}$ 値を比較することで、クロム修飾量を増加させても、有効に作用しているクロム種活性点数の割合が低下していることが予想された。今後は、本章の触媒のようにクロム修飾量の増加とともに高い比表面積を維持しつつ、合わせて有効に作用するクロム活性点を選択的に付与する方法を開発することで更なる触媒性能向上が期待できると思われる。

3-5. 参考文献

- [1] A. Fukuoka, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Shimomura and M. Ichikawa; “Synthesis and Electronic Property of Platinum Nanowire and Nanoparticle in Mesoporous Silica Template,” *J. Porous Mater.*, **13**, 231–235 (2006)
- [2] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba; “Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216–3251 (2006)
- [3] K. Miyazawa and S. Inagaki; “Control of the Microporosity within the Pore Walls of Ordered Mesoporous Silica SBA-15,” *Chem. Commun.*, **0**, 2121–2122 (2000)
- [4] X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo and F. Y. Lee; “Immobilizing Catalysts on Porous Materials,” *Mater. Today*, **9**, 32–39 (2006)
- [5] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au; “Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **355**, 192–201 (2009)
- [6] R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno and R. Rodriguez; “Direct Synthesis of Mesoporous M-SMB-15 (M=Al, Fe, B, Cr) and Application to 1-Hexene Oligomerization,” *Chem. Eng. J.*, **155**, 442–450 (2009)
- [7] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl and C. Hess; “Pore Structure and Surface Area of Silica SBA-15: Influence of Washing and Scale-Up,” *Beilstein J. Nanotech.*, **2**, 110–118 (2011)
- [8] S. Sugiyama, T. Ehiro, Y. Nitta, A. Itagaki, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara, T. Yasukawa and W. Ninomiya; “Acidic Properties of Various Silica Catalysts Doped with Chromium for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **48**, 133–140 (2015)
- [9] T. Ehiro, A. Itagaki, H. Misu, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, W. Ninomiya and S. Sugiyama; “Effects of Acid Treatment on the Acidic Properties and Catalytic Activity of MCM-41 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 152–160 (2016)
- [10] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky; “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,” *Science*, **279**, 548–552 (1998)

第 4 章 クロムおよびモリブデンの 2 元素修飾 SBA-15 によるイソブタンの酸化脱水素反応

4-1. 緒言

これまでも述べたように、イソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテン合成において、メソポーラスシリカとクロムの組み合わせが好適であることが過去の報告および我々の研究において確認できている。また、その中でも、第 3 章で検討したように、非常に大きな細孔を有するメソポーラスシリカ SBA-15 に直接合成法によってクロムを修飾することで、触媒性能を大幅に改善することができた。しかしながら、イソブテン選択率、反応中の安定性については、さらなる向上が望まれる。また、クロムは有害性のある金属であるため使用量を極力減らすことが望まれるだろう。その様な観点から触媒性能向上とクロム種の使用量低減を目指すため、新しい添加元素の導入を検討する事にした。新規元素を導入することでクロムによる活性点の代替、もしくは助触媒としてクロムの活性点の能力を向上できれば、イソブタン選択率のさらなる向上、反応中の触媒安定性向上が期待できる。また、これまでと同じ性能をより少ないクロム修飾量で達成することも期待できる。このような観点から、種々の金属の添加を検討し、複合酸化物触媒としてよく利用されるモリブデンの導入を検討した。

4-2. 実験方法

4-2-1. 触媒調製

4-2-1-1. SBA-15 の調製

金属未修飾の SBA-15 の調製には、第 3 章 3-2-1. に記載した Zhao 等が報告している方法 [3] を用いて調製を行なった。

4-2-1-2. クロムおよびモリブデン修飾 SBA-15 の調製

クロムおよびモリブデンを修飾する場合には Grieken 等が報告している直接合成方法 [2] によって行った。SBA-15 の調製方法において、TEOS と共に、硝酸クロム(Sigma-Aldrich Co. LLC)もしくはモリブデン酸アンモニウム(和光純薬工業株式会社)、もしくはその両方を添加し、その後の操作は同様に行い各種クロムおよびモリブデン修飾 SBA-15 を調製した。調製した触媒は、原子比で Si:Cr:Mo = 100:2:0, 100:0:2, 100:0.1:0.1, 100:1:1, 100:2:2, 100:2/3:2, 100:2:2/3 となるよう仕込み量を調整した。また、これらの触媒は今後 Cr-SBA-15, Mo-SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2, 2/3:2, 2:2/3)とそれぞれ表記することとする。また、金属修飾方法による効果を検証するため、含浸担持法により金属修飾を行った触媒も調製した。その場合は、未修飾 SBA-15(1.50 g)、硝酸クロムおよび、モリブデン酸アンモニウムを蒸留水に添加し、室温で攪拌を行った。各金属の仕込み量は、Si:Cr:Mo = 100:2:2 となるよう調整した。得られたスラリーを 333 K で 12 時間乾燥させ、

823 K、5時間(昇温速度 1.8 K/min)焼成し、クロムおよびモリブデンを含浸担持した SBA-15 を得た。この触媒は、今後、Cr,Mo-SBA-15*(Cr:Mo = 2:2)と表記する。

4-2-2. 反応評価

反応評価は、第 2 章の 2-2-2. で示した条件と同様の方法で実施した。さらに原料であるイソブタンおよび酸素の分圧を変更し、触媒性能への影響を評価した。原料分圧の変更条件は、表 4-2-1 に示した。

表 4-2-1 原料分圧変更条件

Run.	P(iso-C ₄ H ₁₀) (kPa)	P(O ₂) (kPa)	P(He) (kPa)	P(O ₂)/ P(iso-C ₄ H ₁₀)
1(基準条件)	14.4	12.3	74.6	0.85
2	14.4	24.6	62.3	1.71
3	7.2	24.6	69.5	3.42

4-2-3. キャラクターゼーション

本節で調製した触媒の分析には、構造解析として XRD 測定、窒素吸着測定を行い、比表面積の算出には BET プロット法を用いた。また、酸特性評価を行うため NH₃-TPD 測定を行った。これら測定に用いた機器および条件は、第 2 章の 2-2-3. で示したものと同一条件にて実施した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 の触媒性能

図 4-3-1-1 は、SBA-15 もしくは Mo-SBA-15, Cr-SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)によるイソブタン酸化脱水素反応評価の結果である。SBA-15 および、Mo-SBA-15 におけるイソブタン転化率は、それぞれ 3.8%と 1.4%(通塔時間 0.75 時間)であり非常に低い値であった。この事から、モリブデンはイソブタンからの酸素引き抜きに直接寄与する活性点ではないと考えられる。しかしながら、イソブテン選択率が非常に高く、53.4%であった。したがってモリブデンは、イソブタンからの併発反応およびイソブテンからの逐次酸化反応による CO や CO₂ の生成に寄与しにくい構造であると考えられる。一方、Cr-SBA-15 においては、第 3 章で検討したように、通塔時間 0.75 時間においてイソブタン転化率 22.0%と大幅な向上を確認した。イソブタン転化率については、図 4-3-1-1 で検討した 4 つの触媒の中で最も高い結果となった。そして Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)が、今回最も興味深い結果となった。イソブタン転化率は、通塔時間 0.75 時間で 15.5%と Cr-SBA-15 に及ばなかったものの非常に高い値を示した。また、特筆すべきは、その時のイソブテン選択率である。通塔時間 0.75 時間でのイソブテン選択率は、46.0%であり非常に高い値であった。また、通塔時間 6 時間の反応評価において高い水準を維持し、イソブタン転化率 11.2%、イ

ソブテン選択率は 53.8%であった。結果、通塔時間 6 時間後の反応評価においては、4つの触媒の中で最も高いイソブテン収率を得た。このように、2種の金属で修飾することで、高いイソブタン転化率とイソブテン選択率を両立し、かつ、反応中それらの性能が高い水準で安定した触媒を見出すことができた。

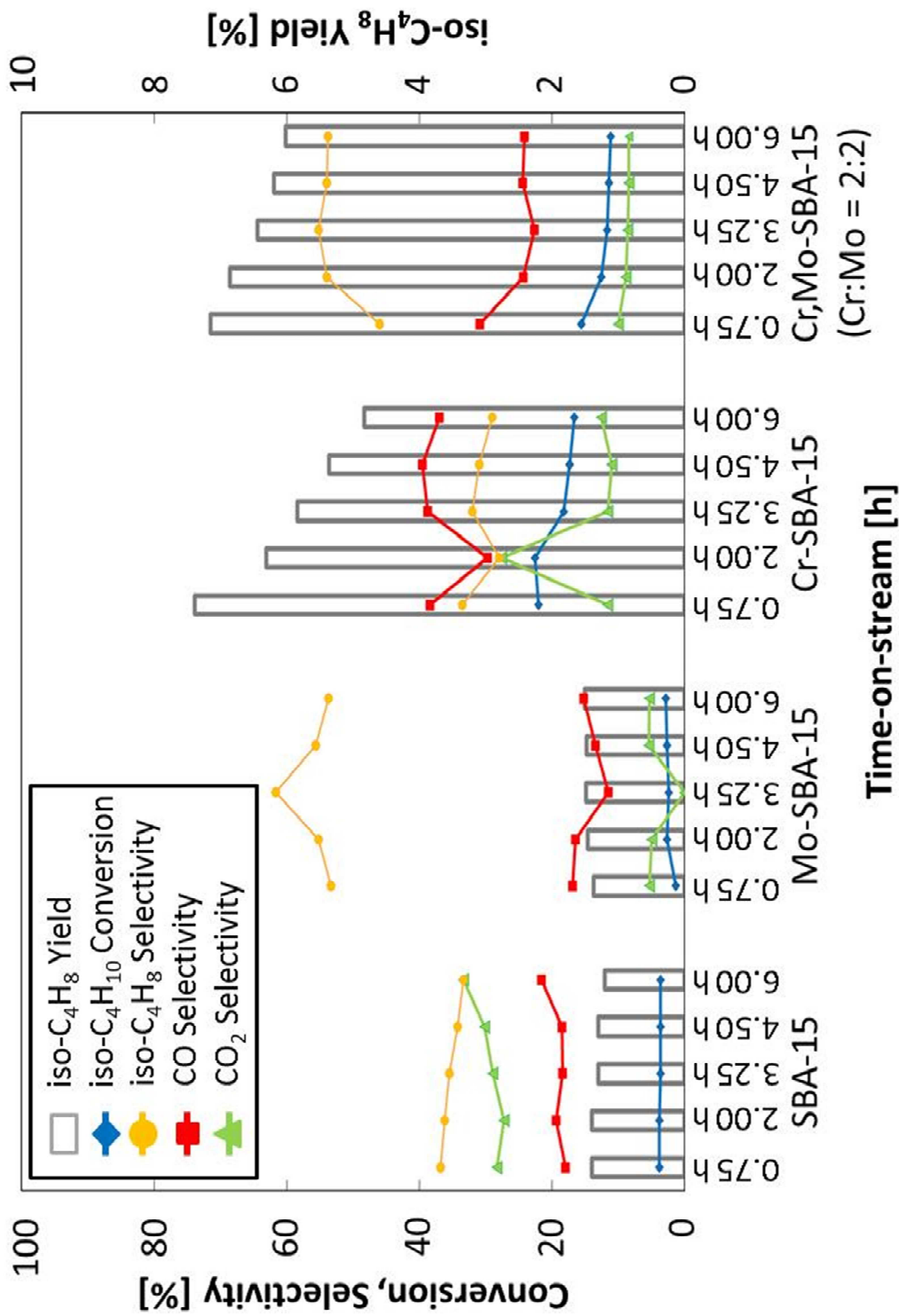


図 4-3-1-1 SBA-15, Mo-SBA-15, Cr-SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2) によるイソブタン酸化脱水素反応評価結果

次の図 4-3-1-2 は、Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)を触媒とし、反応評価時の原料分圧を変更した際の反応評価結果である。原料分圧の変更条件は、表 4-2-1 に示したとおりである。図 4-3-1-2 に示すように、イソブタン分圧に対する、酸素分圧の割合が 0.85 の時は、イソブタン転化率が通塔時間 0.75 時間の時で 15.5%であったがイソブタン分圧に対する、酸素分圧の割合が 3.42 の場合には、イソブタン転化率 32.0%まで向上した。一方で、イソブタン転化率の向上と共にイソブテン選択率 46%から 27%まで低下し、結果としてイソブテン収率は、Run. 2 の条件で最大となった。イソブテン選択率の大幅な低下は、主に CO 選択率の増加に寄るところが大きい。第 3 章の 2-3-2.で提案したように、クロム種で修飾されたメソポーラスシリカを触媒とした場合、イソブタンの酸化脱水素反応においては、Cr(VI)が活性点として働くことを提案している。そして、イソブタンの酸化脱水素反応と共に、Cr(VI)は、Cr(III)へと還元される。還元された Cr(III)は、原料ガス中の酸素分子を利用して、Cr(VI)へと再酸化されることで再び反応に利用される。本章の検討のように、イソブタン分圧に対する酸素分圧を高くすると、Cr(III)の再酸化が促進されると考えられる。一方、反応前には Cr(VI)で存在していたクロム種が反応後には Cr(III)で一部存在していることから、再酸化は完全ではなく、本反応における律速段階である可能性が高い。従って、図 4-3-1-3 に示すように提案した反応機構においてイソブタン分圧に対する酸素分圧を高くし、再酸化速度を向上させることで、イソブタンの酸化脱水素反応における反応サイクルの回転速度を向上させることになったと考えられる。一方、酸素分圧比率の増加は、イソブタンもしくは生成したイソブテンから CO および CO₂への併発反応および逐次酸化反応などの深度酸化をも促進させることが懸念させる。その結果、CO および CO₂ 選択率の増加によりイソブテン選択率が低下したと考えられる。

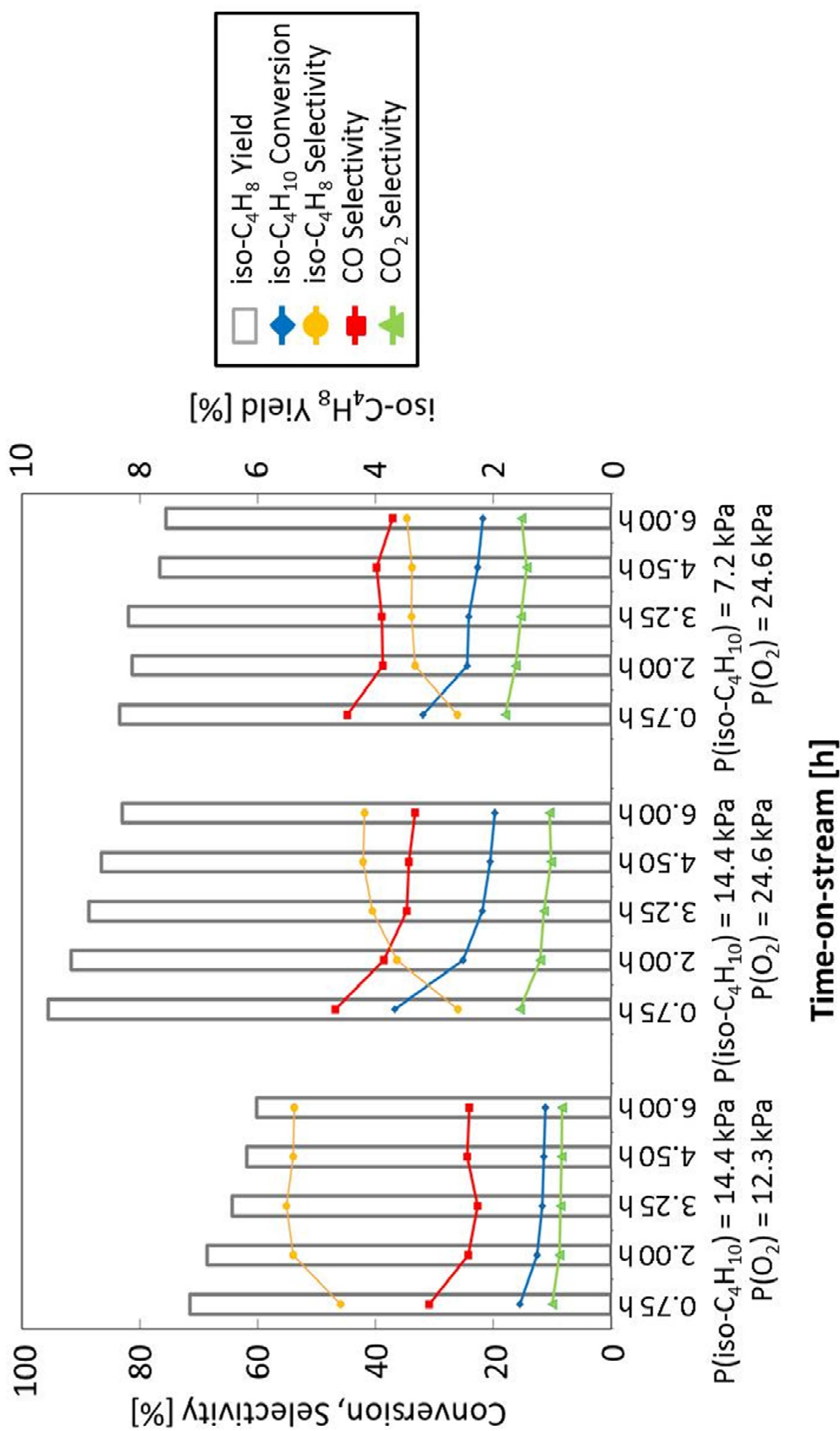


図 4-3-1-2 原料分圧を変更した際の Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2) によるイソブタン酸化脱水素反応評価結果

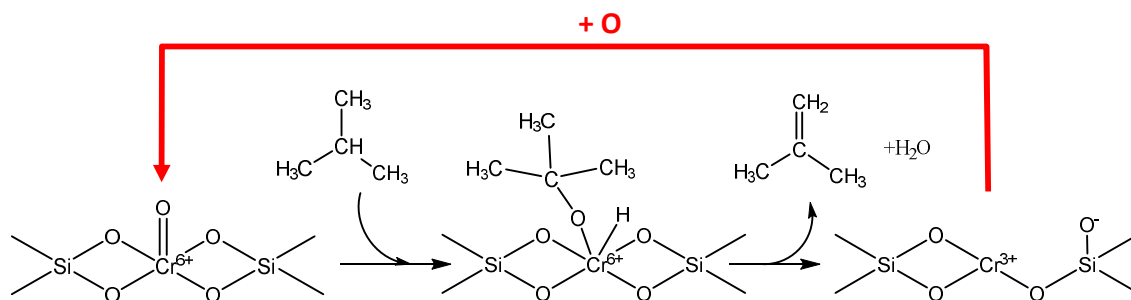


図 4-3-1-3 SiO₂ 骨格内の Cr による反応機構と再酸化の促進

図 4-3-1-4 は、クロムとモリブデンの比を同じにした上で、総修飾量を変更した Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2) を触媒としてイソブタン酸化脱水素反応評価を行った結果である。Cr:Mo が 0.1:0.1 から 1:1 にかけて、イソブタン転化率が通塔時間 0.75 時間の時で 7.2% から 14.9% へ大きく向上した。しかしそれ以降 Cr:Mo が 1:1 から 2:2 へと修飾量が増加してもイソブタン転化率は通塔時間 0.75 時間の時で 14.9% から 15.5% とほとんど向上しなかった。この時、イソブテン選択率は Cr:Mo が 0.1:0.1 から 2:2 にかけて 54.9% から 46.0% へと低下した。その結果、イソブテン収率は、Cr:Mo = 1:1 時に最大となった。原料分圧の変更による反応評価結果の時と同様、イソブテン選択率の低下は主に CO 選択率の増加によるものであり、金属種の過剰な増量は適切な活性点を増やすだけでなく、イソブタンやイソブテンからの CO や CO₂ への深度酸化を促進する活性点の増加をも引き起こしていると考えられる。

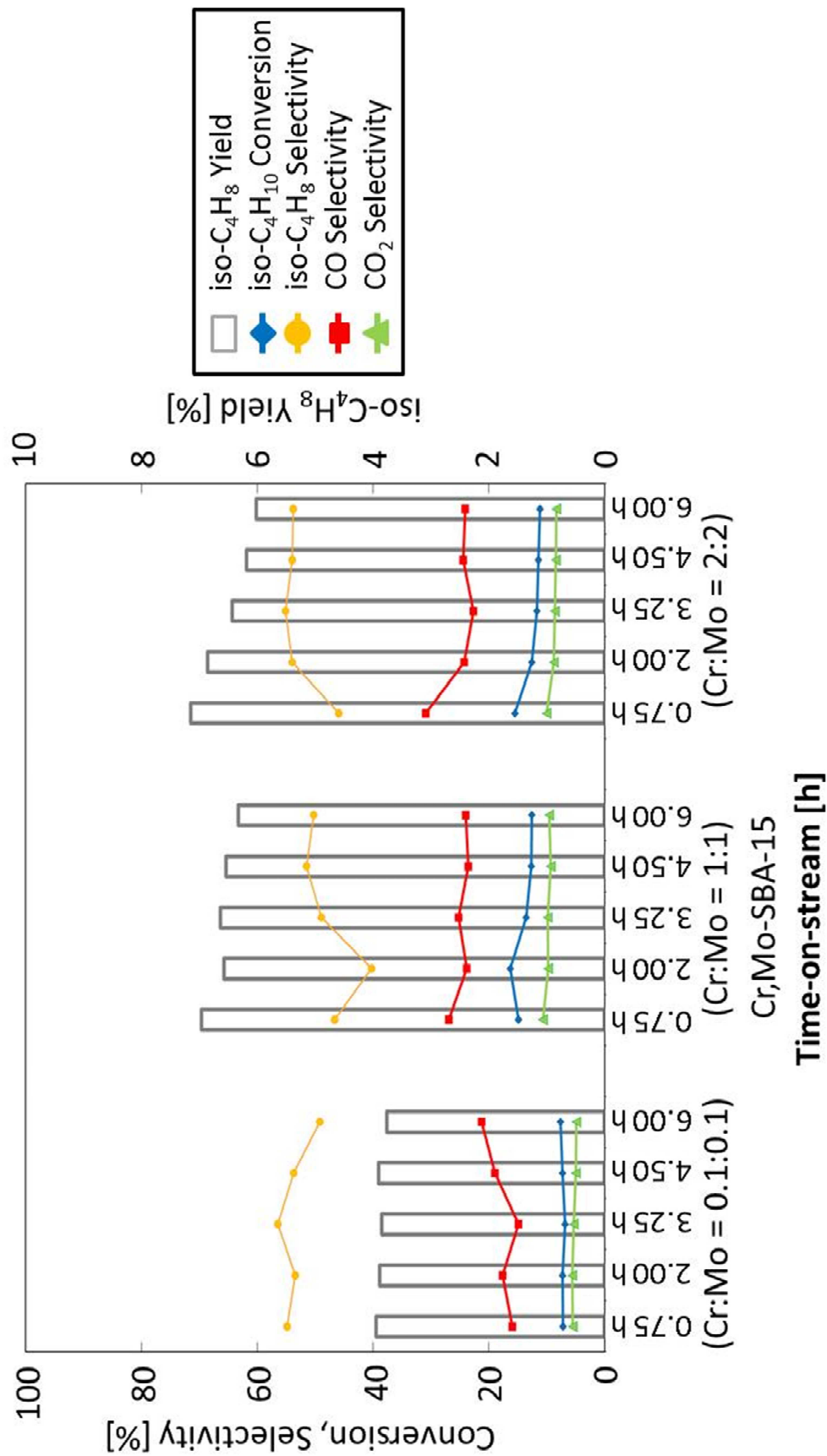


図 4-3-1-4 Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2)のイソブタン酸化脱水素反応評価結果

図 4-3-1-5 は、直接合成法と含浸担持法の 2 つの方法でクロムおよびモリブデンを修飾した時のイソブタン酸化脱水素反応評価結果である。共に修飾量は同じ仕込み量としている。直接合成法、含浸担持法共にイソブタン転化率に大きな差はなく、それぞれ 15.5%と 17.5%(通塔時間 0.75 時間)であった。しかし、この時のイソブテン選択率はそれぞれ、46.0%と 8.8%であり大きな違いが見られた。含浸担持法でイソブテン選択率が著しく低いのは、CO および CO₂ 選択率が非常に高いためであり、イソブテン収率は、直接合成法(イソブテン収率 7.2%)に比較して含浸担持法(イソブテン収率 1.5%)で 3 分の 1 以下となった。同じ金属修飾量であるにも関わらず、触媒活性が発現しなかった理由については後ほど考察する。

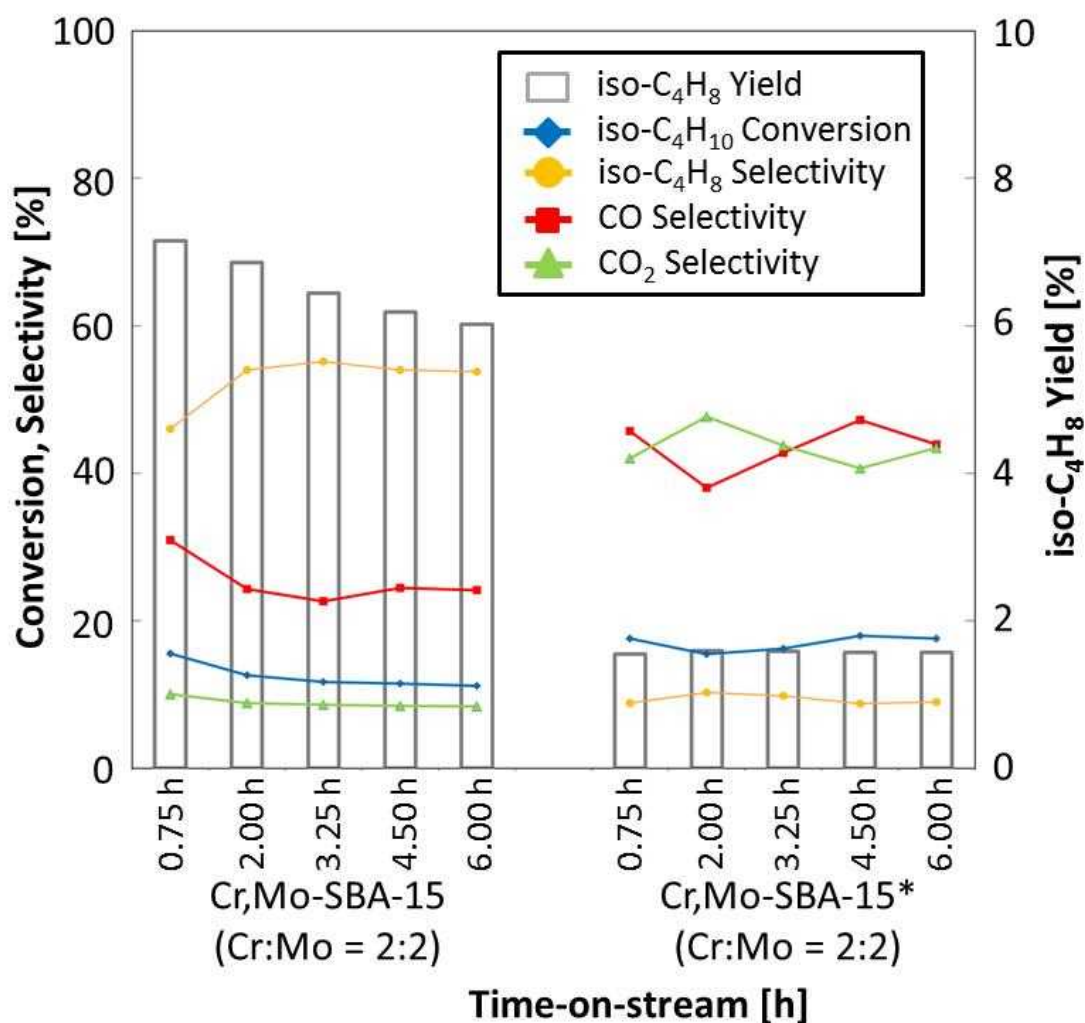


図 4-3-1-5 Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)および Cr,Mo-SBA-15*(Cr:Mo = 2:2)のイソブタン酸化脱水素反応評価結果

図4-3-1-6はクロム種とモリブデン種の修飾比率を変更し、反応評価を行った結果である。触媒は、Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2, 2:2/3, 2/3:2)の3種である。イソブタン転化率は、Cr:Mo = 2:2 から 2:2/3, 2/3:2 へ変更することで、通塔時間0.75時間においてそれぞれ15.5%、23.1%、25.4%と大きく向上した。一方で、イソブテン選択率がそれぞれ46.0%、39.4%、32.0%と大きく低下した。それでも、イソブテン収率としては向上し、Cr:Mo = 2:2/3 において本章での検討中最も高い収率9.1%を達成した(通塔時間0.75時間)。Cr:Mo = 2:2 と 2:2/3 の触媒について見てみると、イソブテン選択率が46.0%から39.4%に低下すると共に、CO および CO₂ 選択率がそれぞれ30.9%から23.8%へ低下し、10.0%から18.2%へと増加している。この傾向は、これまで見られたイソブテン選択率低下時の挙動と同様であるが、今回の場合は、CO₂ 選択率の増加による寄与が大きく、クロムおよびモリブデン修飾割合を変えることで、新しい活性点の発現、もしくは数種ある活性点の割合が変わったのではないかと考えられる。したがって、本章で検討したクロムおよびモリブデンの2元系SBA-15触媒においては、各種金属の修飾量の他、クロムおよびモリブデンの修飾割合を変えることでさらなる触媒性能の向上が期待できる。

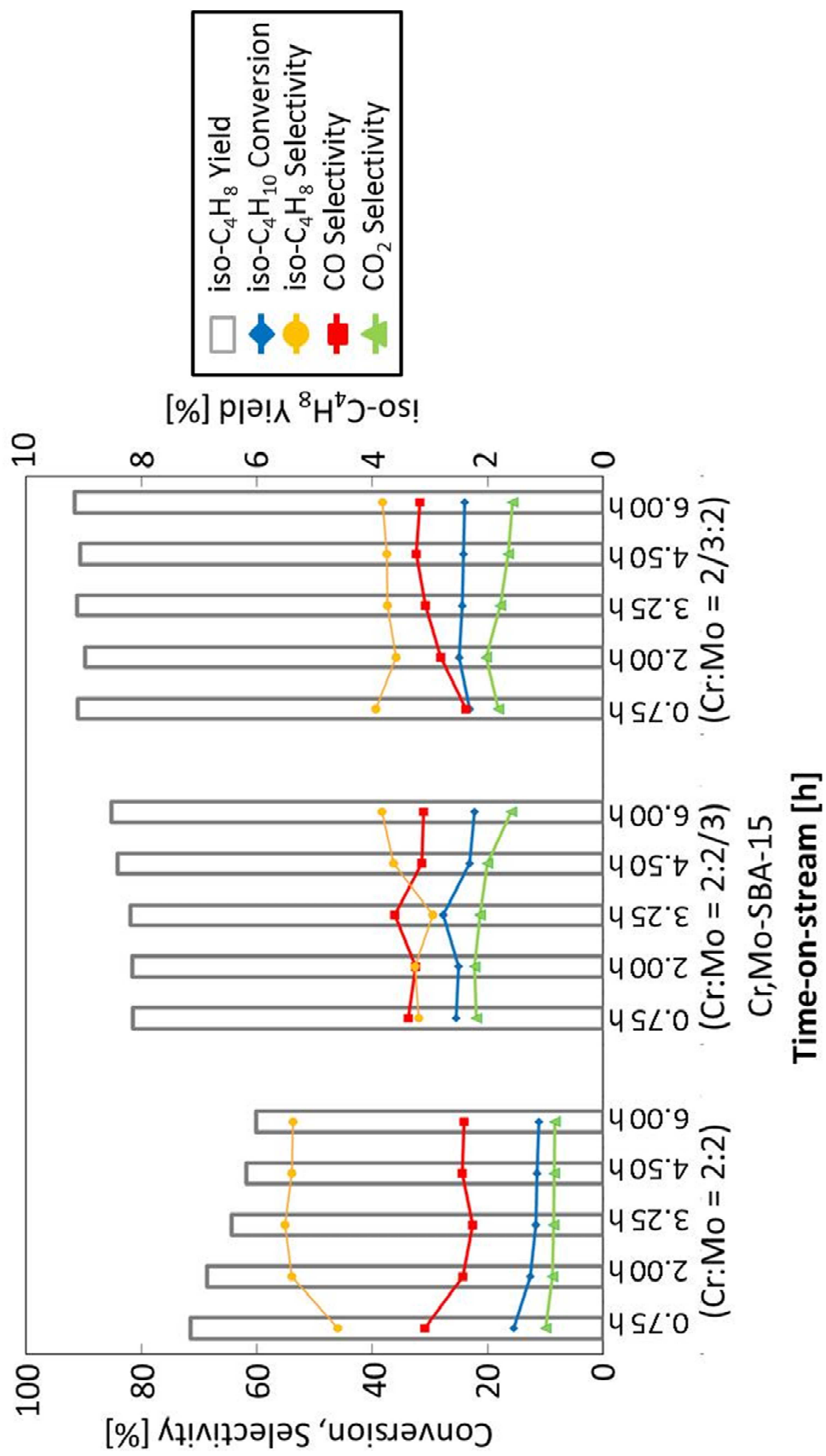
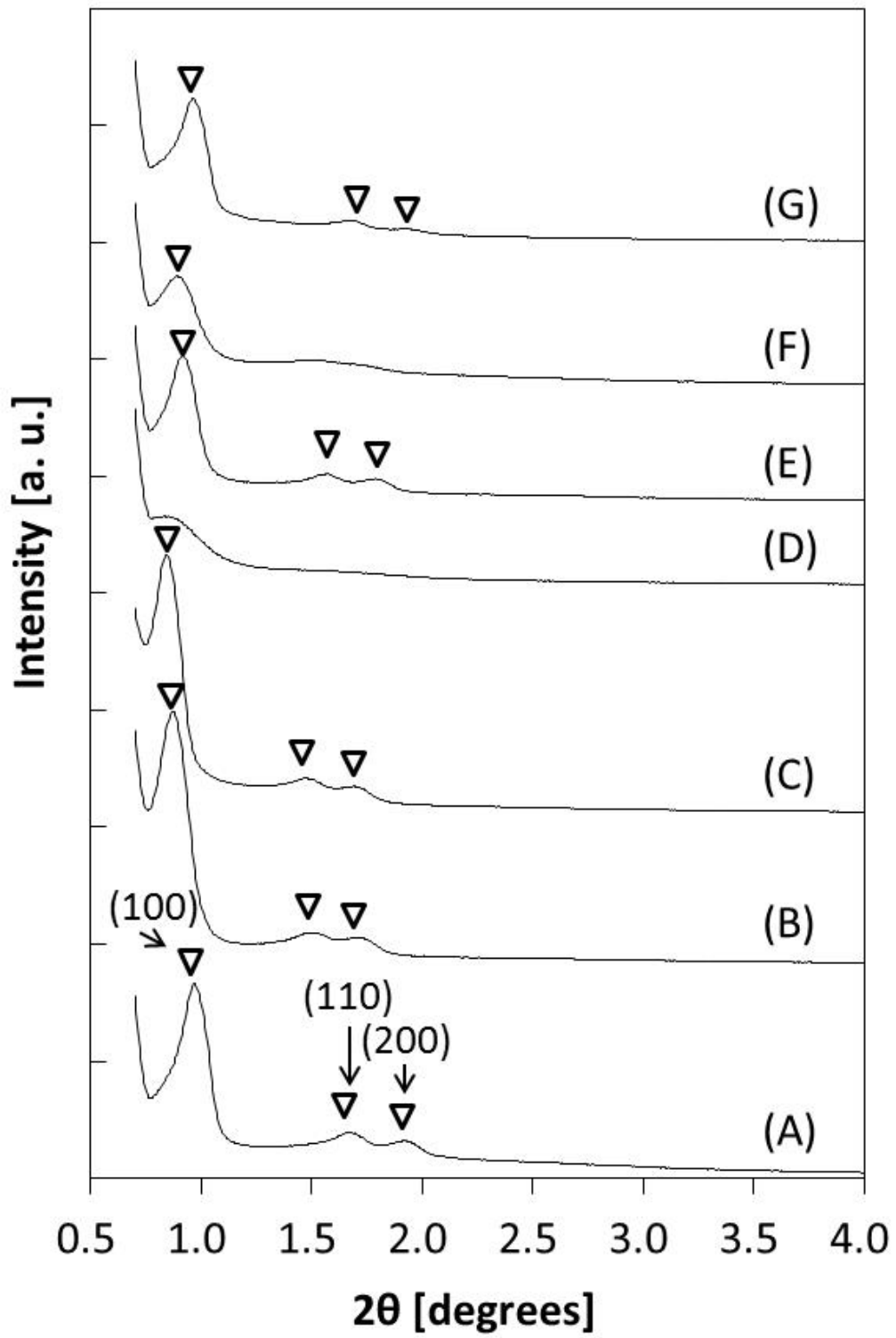


図 4-3-1-6 Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2, 2:2/3, 2/3:2)の反応評価結果

4-3-2. SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 のキャラクタリゼーション

本章で調製した触媒の構造評価を行うため、XRD 測定および窒素吸着測定を行なった。図 4-3-2-1 は、 2θ が、 0.5° から 4.5° の底角度領域と 10° から 50° の高角度領域、2つの範囲について測定した XRD 測定結果である。触媒は、SBA-15、Mo-SBA-15、Cr-SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2) および Cr,Mo-SBA-15*(Cr:Mo = 2:2)である。底角度領域では、メソ細孔が規則的に配列したキサゴナル構造に帰属できる、(100)、(110)、(200)面による回折パターンが確認できた [3]。金属未修飾 SBA-15 および、含浸担持により金属修飾した Cr,Mo-SBA-15*(Cr:Mo = 2:2)は、回折パターンがほぼ同じ角度で確認できた。これは、含浸担持が既に細孔構造が形成された SBA-15 を担体として用いたからであると考えている。一方、金属を直接合成法により修飾した触媒では、(100)面のピークが底角度側へシフトしている事がわかった。これは、形成された規則性配列による面間隔が金属種の修飾により広がったものと思われる。高角度領域については、含浸担持により金属修飾した Cr,Mo-SBA-15*(Cr:Mo = 2:2)のみ鋭いピークが確認された。これは結晶性 MoO_3 (JCPDS: 00-001-0706)による回折パターン [4] に帰属された。従って、含浸担持法により金属を修飾した場合、修飾された金属種は高分散化できず、結晶化し大きな酸化物粒子状態で存在していることがわかった。



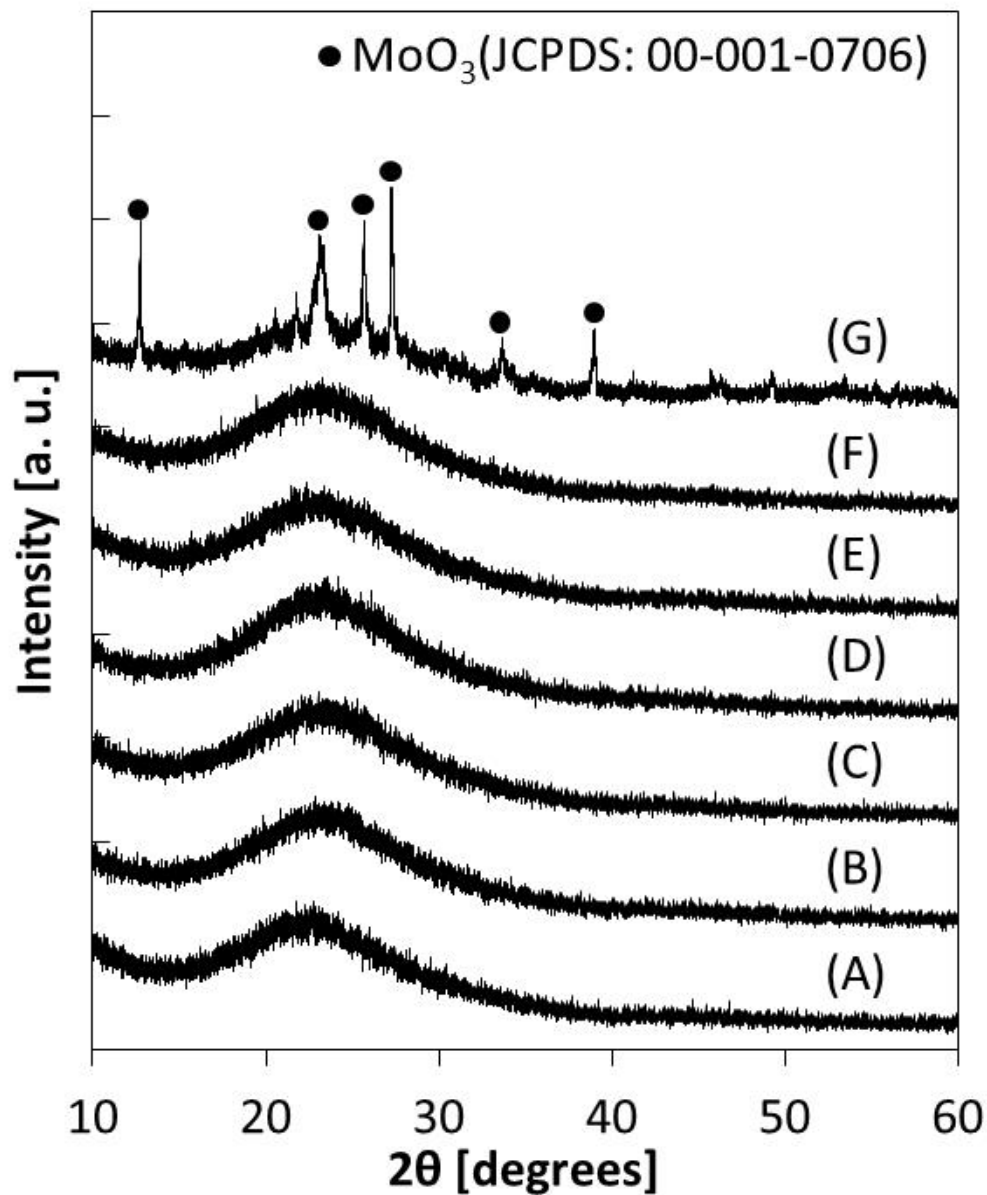


図 4-3-2-1 XRD 測定結果 前節：低角度領域($0.5^\circ < 2\theta < 4.5^\circ$)上図：高角度領域($10^\circ < 2\theta < 50^\circ$)、SBA-15(A)、Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1(B), 1:1(C), 2:2(D))、Cr-SBA-15(E)、Mo-SBA-15(F)、Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)(G)

図 4-3-2-2 は、SBA-15、Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2,)、Cr-SBA-15、Mo-SBA-15 および Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)の窒素吸着測定を行った結果である。全ての触媒で IV 型の吸着等温線を示した。Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)については、 p/p_0 の範囲が 0.4 から 0.8 の広い範囲で毛細管凝縮による急激な吸着量の立ち上がりを確認した。その他のサンプルでは、 p/p_0 が 0.6 から 0.8 の範囲に毛細管凝縮による急激な吸着量の立ち

上がりが確認できた。また、これら全てにおいてヒステリシスも見られた。

表 4-3-2-1 には、BET プロットにより算出した比表面積測定結果を示す。直接合成法により修飾された Cr,Mo-SBA-15 はどれも高い比表面積を有していた。一方、含浸担持法により調製した Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)は、著しく比表面積が低下した。続いて、図 4-3-2-3 に示した NH₃-TPD 測定により酸特性を評価した結果について説明する。含浸担持法により調製した Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)については、493 K 付近にアンモニアの脱離ピークが検出されたが、直接合成法で調製した、全ての Cr,Mo-SBA-15 については、アンモニアの脱離ピークは検出されなかった。強い酸点はイソブタンからの併発反応やイソブテンを経由する逐次反応を促進し、目的生成物であるイソブテン選択率を低下させる事が知られており [5]、第 2 章のクロム修飾 MCM-48 の検討でもイソブテン選択率を低下させる要因になっていることを示唆していた。直接合成法により金属を修飾した本触媒はこのような強い酸点が存在しないため、イソブテンの逐次酸化反応の抑制が期待できる。

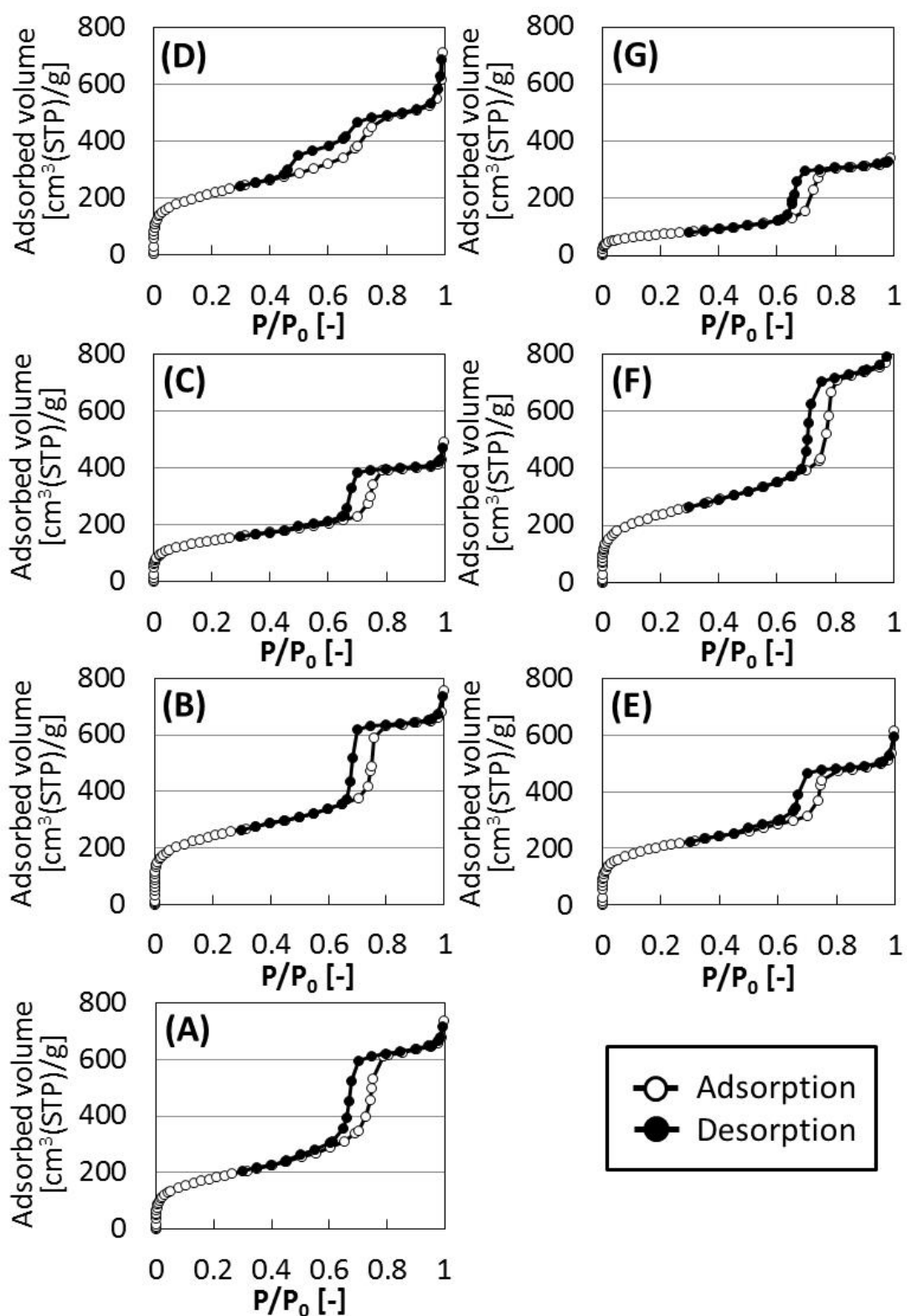


図 4-3-2-2 窒素吸着測定結果 SBA-15(A), Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1(B), 1:1(C), 2:2(D)), Cr-SBA-15(E), Mo-SBA-15(F), Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)(G)

表 4-3-2-1 比表面積測定結果

Catalyst	Specific surface area [m ² /g]
SBA-15	660
Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1)	872
Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 1:1)	520
Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)	780
Cr-SBA-15	746
Mo-SBA-15	678
Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)	270

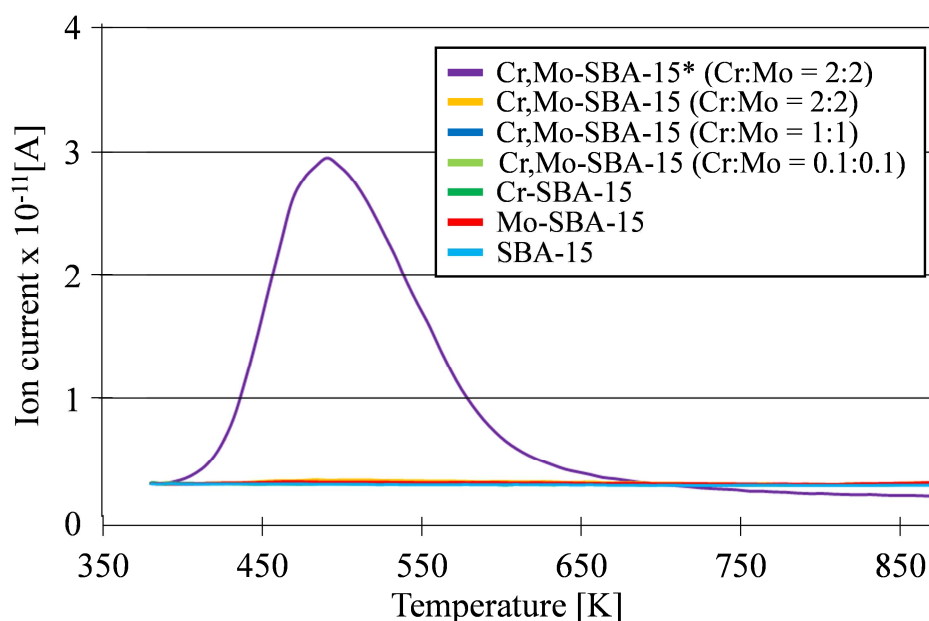


図 4-3-2-3 SBA-15, Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 0.1:0.1, 1:1, 2:2), Cr-SBA-15, Mo-SBA-15, Cr,Mo-SBA-15* (Cr:Mo = 2:2)の NH₃-TPD 測定結果

4-3-3. 反応機構とモリブデン修飾による効果に関する考察

第2章で提案したように、メソポーラスシリカ MCM-48 に修飾したクロムは、SiO₂ 骨格内に導入され、Cr(VI)の状態で存在していると考えている。データが少ないが SBA-15 も同様の構造を有しており、反応機構もクロムに結合した酸素上にイソブタンが吸着され、水素の引き抜きが起こるところから開始されると考えている。しかし、ここでモリブデンの効果を考える上で、新しい提案を反応モデルに追加する。メソポーラスシリカに修飾したクロムには2つの構造があると考えた。それは、図 4-3-3-1 の左図で示すようにクロム上に

2重結合酸素を1つ持つものと、2つ持つものの2種が存在するという提案である。クロム上に1つの2重結合酸素を有する場合は、第2章で提案した反応機構により触媒中のCr(VI)に結合している2重結合酸素にイソブタンが吸着して水素を引き抜き、イソブタンはイソブチルカルベニウムカチオンとなり、引き抜かれた水素はH⁻となりクロムに結合される。イソブチルカルベニウムカチオンは、さらにH⁺を引き抜かれながらイソブテンとなり、吸着しているクロムから脱離され、イソブテンが合成される。引き抜かれてクロム上に吸着された2種の水素、H⁺とH⁻はクロム上の酸素と結合してH₂Oとなる。これが、2重結合酸素を2つ持つクロム上の場合、クロムに吸着されたイソブチルカルベニウムカチオンが生成するところまで同じであるが、イソブチルカルベニウムカチオンが吸着されたクロム上に存在するもう1つの2重結合酸素がイソブチルカルベニウムカチオンを攻撃し、イソブチルカルベニウムカチオンがさらに逐次的に酸化されてCOやCO₂へと変換されてしまい、イソブテン選択率が低下してしまうと考えた。このような中で触媒中にモリブデンを修飾すると、Cr-O-Moのように2元素が酸素を介して結合し、図4-3-3-1の右図で示すように複合酸化物のような構造になると考えられる。その結果、クロム上に存在していた2重結合酸素が消費されてモリブデンと結合するので、2重結合酸素を2つ持つクロム種が存在する割合は低下する。結果、先に提案したようなイソブチルカルベニウムカチオンを攻撃し、逐次酸化反応によってCOやCO₂へと反応が進行する可能性を低下させ、イソブテン選択率を向上させることができる。さらに、Cr-O-Moのように酸素原子を介して隣り合わせに結合していることでモリブデンがイソブチルカルベニウムカチオンからの水素引き抜きを担い、モリブデンがクロムの還元の一部を担うことでクロム種はCr(VI)を維持することができる。代わりにMo(VI)がMo(V)へと還元し、その後気相酸素により再酸化を行うことで反応サイクルが回ることになる。この時クロム種は、Cr(III)まで還元されることがないため、反応中の失活を抑制できたと考えられる。このようなモリブデンによるレドックス機構の補助的な役割は、Burrington等が報告しているようにBi-Mo系触媒によるプロピレンからアクロレインへの選択酸化反応でのレドックス機構に類似している[6]。図4-3-1-5では、クロムとモリブデンの修飾比率を変更することで、大きく触媒性能が変化することを報告した。クロムとモリブデンが複合酸化物のように酸素を介して結合されることで触媒性能を発現しているとする、クロムとモリブデンの修飾比率は触媒性能に大きく影響を与えるのは当然の結果であり、今後、さらに最適組成を見つけることで触媒性能を向上させられる可能性も十分にあるだろう。

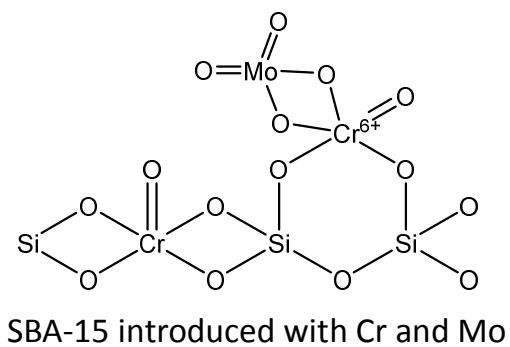
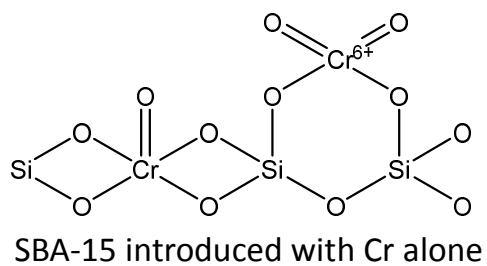


図 4-3-3-1 クロムもしくはクロムおよびモリブデン修飾 SBA-15 における SiO₂ 骨格内の各種金属の導入状態

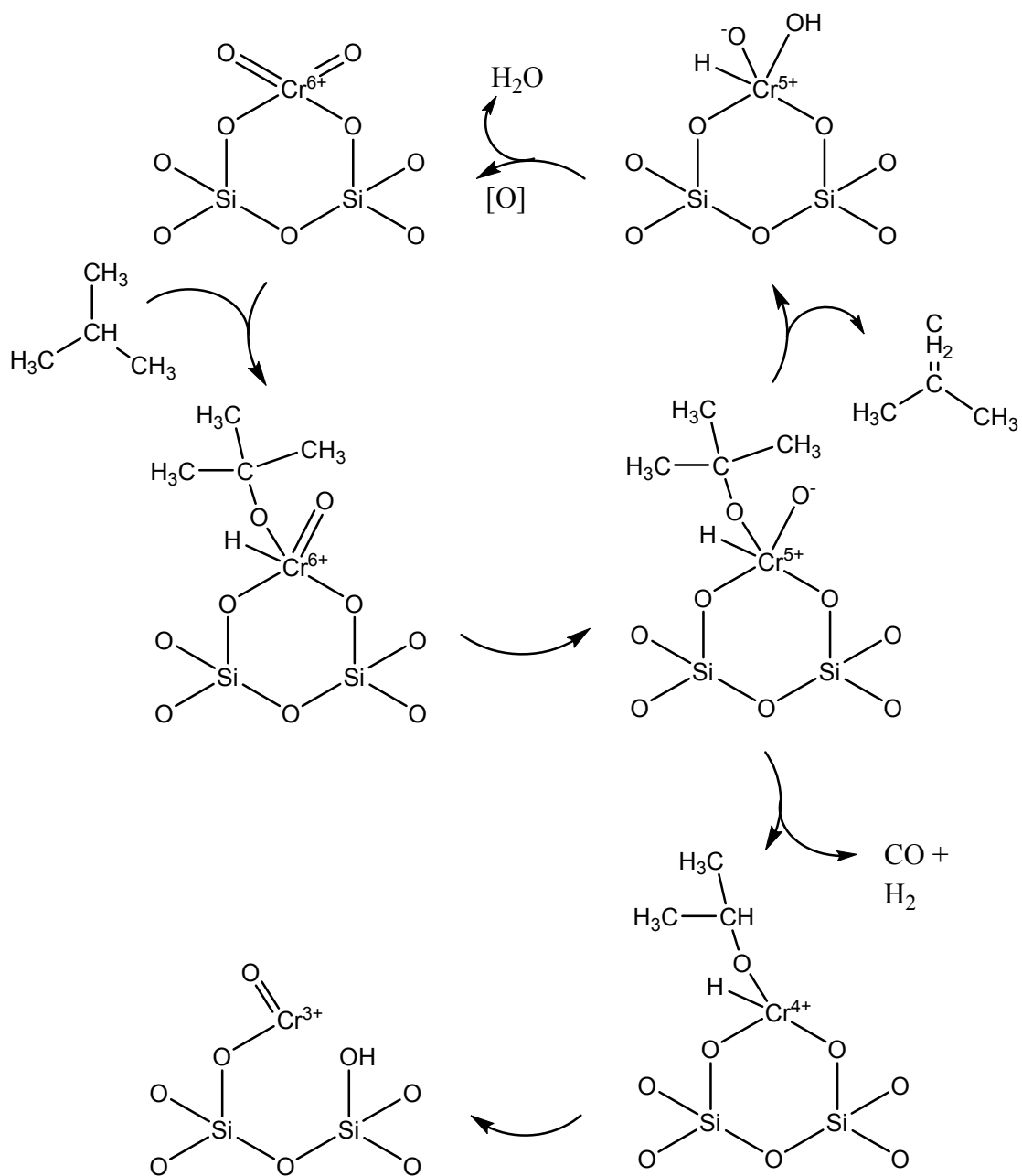


図 4-3-3-2 クロム上の 2 つの 2 重結合酸素を介したイソブタンの酸化脱水素反応機構

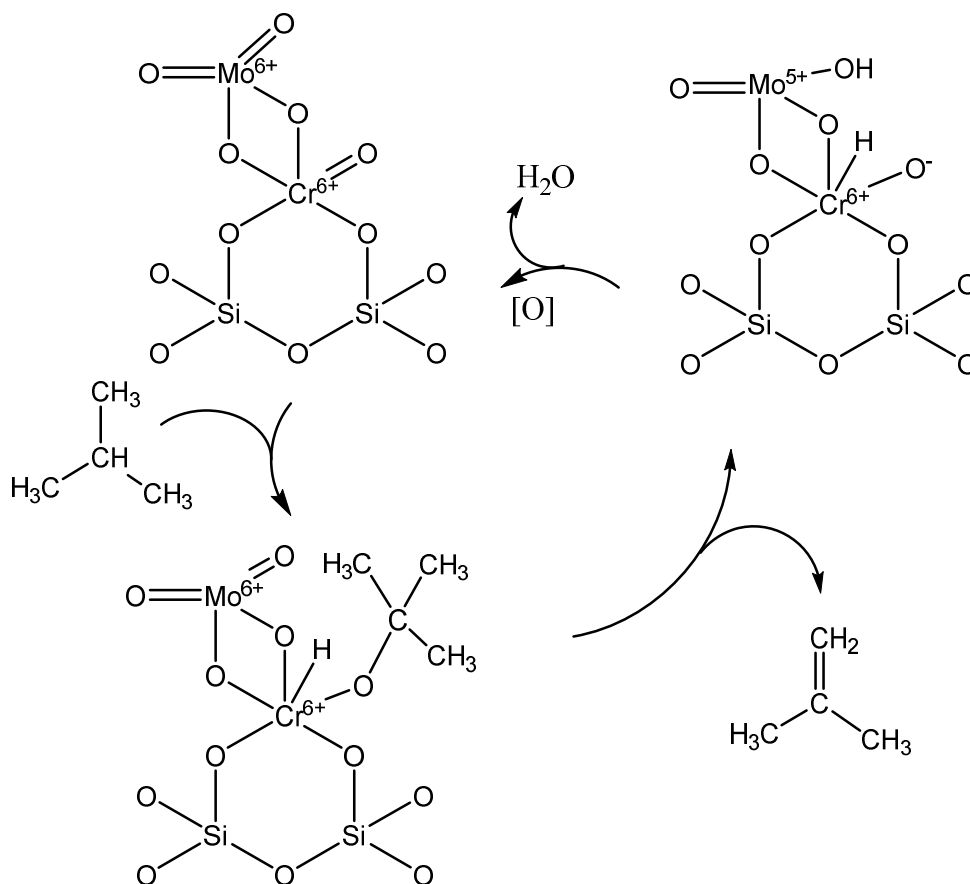


図 4-3-3-3 クロムとモリブデンで修飾された SBA-15 上のイソブタン酸化脱水素反応機構

4-4. まとめ

本章では、これまでの研究でイソブタン酸化脱水素反応に有効な触媒として見出した Cr-SBA-15 に新規元素としてモリブデンを修飾することで、触媒性能の更なる向上とクロム修飾量の低減による有害性を有する金属種の使用料削減など工業的な利用も考慮した触媒開発を行った。結果、最大イソブテン収率(通塔時間 0.75 時間)では Cr-SBA-15 に及ばなかったが、通塔時間 6 時間でのイソブテン収率では、モリブデンを修飾することで、Cr-SBA-15 を上回ることができた。また、クロム修飾量としては同等の Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 2:2)よりも Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 1:1)の方がよりイソブテン収率が高い結果を得ることができ、クロム修飾量低減を可能にした。このようにモリブデンを修飾することでクロム修飾 SBA-15 の触媒性能をさらに向上させることに成功した。また、モリブデンによる触媒性能向上の理由は、モリブデンがクロムと複合酸化物のような構造を有することで、クロム上の 2 重結合酸素の存在割合を最適化すると共に、モリブデンがクロムの代

わりにイソブチルカルベニウムカチオンからの水素引き抜きを行うことで、クロム種の還元の一部を担い、クロム種が Cr(III)になることを抑制することができる。その結果、イソブテン選択率の向上と通塔時間 6 時間の間、高いイソブタン転化率とイソブテン収率を達成できたと考えられる。今後は、クロムとモリブデンの修飾比率を検討し、さらに触媒性能を向上させることが可能であると期待している。

4-5. 参考文献

- [1] G. Wang, L. Zhang, J. Deng, H. Dai, H. He and C. T. Au; "Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Chromia Supported on SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **355**, 192-201 (2009)
- [2] R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno and R. Rodriguez; "Direct Synthesis of Mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and Application to 1-Hexene Oligomerization," *Chem. Eng. J.*, **155**, 442-450 (2009)
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky; "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279**, 548-552 (1998)
- [4] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel; "Chemical Analysis by X-Ray Diffraction - Classification and Use of X-Ray Diffraction Patterns," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 457-512 (1938)
- [5] Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi and K. Nagaoka; "Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene III: Reaction Mechanism over CePO₄ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **296**, 63-69 (2005)
- [6] J. D. Burrington, C. T. Kartisek and R. K. Grasselli; "Mechanism of Nitrogen Insertion in Ammoxidation Catalysis," *J. Catal.*, **81**, 489-498 (1983)

第5章 総括

第1章では、石油化学製品および原料となる石油の現況について触れ、C4留分中に含まれるイソブテンの原料としての意義や現状の課題を整理した。その上で、イソブテンの供給方法として、イソブタンの酸化脱水素によるイソブテン合成に着目、これまでのイソブタン酸化脱水素における触媒研究状況に触れながら、本研究の目的を明確にした上で、メソポーラスシリカとクロム元素に着目した本研究の取り組み手法について説明した。

第2章では、3次元細孔構造を有するメソポーラスシリカであるMCM-48を取り上げ、テンプレートイオン交換法を用いて調製したCr-MCM-48を触媒としイソブタンの酸化脱水素反応を検討した。その結果、MCM-48単独では、触媒性能がほとんど発現しなかったものの、クロムを修飾することで大幅に触媒性能を向上することができた。しかしながら、クロム修飾量を増加させ、Si/Cr = 1,000以上になるとMCM-48特有の3次元細孔を形成できず、2次元に細孔が配列したヘキサゴナル構造になってしまった。その結果、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000)で最高性能を示し、通塔時間6時間後の反応結果は、イソブタン転化率22.8%、イソブテン選択率30.0%、イソブテン収率6.8%であった。

第3章では、2次元細孔構造を有するメソポーラスシリカの中でも細孔径が大きいことを特徴とするSBA-15を用いて、直接合成法によりクロムを修飾したCr-SBA-15を触媒としてイソブタンの酸化脱水素反応を検討した。クロム修飾量の増加と共にイソブタン転化率が増加、イソブテン選択率も高く維持することができ、結果として非常に高いイソブテン収率を達成した。Cr-SBA-15 (Si/Cr = 50)で最大性能を示し、イソブタン転化率28.3%、イソブテン選択率54.3%、イソブテン収率15.4%を達成した。また、大きな特徴としてクロム修飾量の増加と共に、比表面積が増加しCr-SBA-15 (Si/Cr = 50)においては、1,620 m²/gと非常に高い比表面積であった。このことが触媒活性を向上させる大きな要因となることがわかった。

第4章では、非常に高い触媒性能を示したCr-SBA-15を基にして新たな添加元素を導入し、さらなる触媒性能の向上および有害性の高いクロム使用量の低減も狙い検討を行った。追加の添加元素としてモリブデンを採用しCr,Mo-SBA-15触媒を調製した。結果、Cr,Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 1:1)においてイソブタン転化率はCr-SBA-15より低いものの、高いイソブテン選択率によりイソブテン収率はCr-SBA-15を上回る触媒性能を達成した。本章で調製したCr-SBA-15と比較し半分のクロム修飾量で触媒性能が上回った点も特筆すべき結果である。このような高い触媒性能を発現した理由は、クロムとモリブデンが複合酸化物のようにCr-O-Mo結合を形成することで、イソブテンの逐次酸化反応を促進するクロム上の2重結合酸素量の調整を行い、高いイソブテン選択率を達成した。また、イソブチルカルベニウムカチオンの水素引き抜きをモリブデンが行い、クロムの還元の一部をモリブデンが担うことができる。その結果、クロム種の過剰な還元を抑制し、通塔時間6時間の反応において安定した触媒活性を維持することを可能にした。

研究業績

主論文

1. “Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene over MCM-41”
Y. Kato, Y. Nishioka, T. Wada, K. Nakagawa, K. Sotowa and S. Sugiyama
International Journal of Modern Physics B, **Vol. 24**, No. 15-16, 3253-3256 (2010)
2. “Introduction of a Small Amount of Chromium to Enhance the Catalytic Performance of SBA-15 for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene”
Y. Kato, H. Misu, S. Shimazu, M. Katoh, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol. 51**, No. 5, 400-406 (2018)
3. “Effect of Introduction of Trace Amount of Chromium Species in Improving Catalytic Performance of MCM-48 in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane”
Y. Kato, S. Nitta, S. Shimazu, M. Kurashina, M. Katoh, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol.52**, No.1, 99-105 (2019)
4. “Modifying SBA-15 with Binary Elements of Chromium and Molybdenum for Improved Catalytic Performance in the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene”
Y. Kato, S. Nitta, K. Oribe, M. Katoh, W. Ninomiya and S. Sugiyama
Journal of Chemical Engineering of Japan, in press

副論文

1. “Direct Oxidative Esterification of Propionaldehyde to Methyl Propionate Using Heavy-metal-free Palladium Catalysts under Pressurized Oxygen”
S. Sugiyama, T. Bando, H. Tanaka, K. Nakagawa, K. Sotowa, Y. Katou, T. Mori, T. Yasukawa and W. Ninomiya
Journal of the Japan Petroleum Institute, **Vol. 54**, No. 6, 380-384 (2011)
2. “Liquid-phase Oxidation of Propylene Glycol Using Heavy-metal-free Pd/C under Pressurized Oxygen”
S. Sugiyama, H. Tanaka, T. Bando, K. Nakagawa, K. Sotowa, Y. Katou, T. Mori, T. Yasukawa and W. Ninomiya
Catalysis Today, **Vol. 203**, 116-121 (2013)
3. “The Oxidative Esterification of Propionaldehyde to Methyl Propionate in the Liquid-phase Using a Heterogeneous Palladium Catalyst”
S. Sugiyama, T. Bando, Y. Seno, E. Watanabe, K. Nakagawa, M. Katoh, K. Sotowa, Y.

- Katou, S. Akihara and W. Ninomiya
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol. 46**, No. 7, 455-460 (2013)
4. “The Catalytic Conversion of 1,2-Propandiol to Propanal on FSM-16 Molded by Wet-treatment and Pressurization”
S. Sugiyama, Y. Okada, Y. Kosaka, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara, T. Yasukawa and W. Ninomiya
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol. 46**, No. 9, 620-624 (2013)
 5. “Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene on FSM-16 Doped with Cr and Related Catalysts”
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, **Vol. 7**, No. 11, 1014-1020 (2013)
 6. “Acidic Properties of Various Silica Catalysts Doped with Chromium for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene”
S. Sugiyama, T. Ehiro, Y. Nitta, A. Itagaki, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara, T. Yasukawa and W. Ninomiya
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol. 48**, No. 2, 133-140 (2015)
 7. “Effects of Acidic Properties of FSM-16 on the Catalytic Conversion of 1,2-Propandiol in the Presence and Absence of Hydrogen”
S. Sugiyama, Y. Okada, Y. Yamane, T. Ehiro, K. Nakagawa, M. Katoh, Y. Katou, S. Akihara, T. Yasukawa and W. Ninomiya
Journal of Chemical Engineering of Japan, **Vol. 48**, No. 3, 215-221 (2015)
 8. “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, 1084-1089 (2015)
 9. “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, 136-143 (2016)
 10. “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, 152-160 (2016)

11. “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, Vol. 50, No. 2, 122-131 (2017)

12. “1, 2-アルカンジオールからの飽和アルデヒド製造方法”
杉山 茂、加藤 裕樹、安川 隼也、秋原 秀治、二宮 航
特願2014-510595、日本国特許庁(2014/2/4)
13. “酸化脱水素触媒の製造方法およびアルケンの製造方法”
杉山 茂、加藤 裕樹、二宮 航、秋原 秀治、
特開2014-140827、日本国特許庁(2014/8/7)
14. “プロピオンアルデヒドの製造方法”
加藤 裕樹、二宮 航、杉山 茂、特願2017-535463
日本特許庁(2017/6/14)

謝辞

本研究を行うに当たり、多くの方々にご指導とご鞭撻を頂き、この博士論文を書き上げることができました。この場を借りて厚く御礼を申し上げます。そして杉山 茂教授には、平成 18 年に化学プロセス工学 C-3 講座に配属されて以降、平成 21 年の修士を修了するまで指導教員としてご指導いただきました。その後、会社に入社し触媒の研究開発に携わることとなってからも引き続きご指導を受け、平成 28 年に論文博士として学位取得を目指すこととなり、再度指導教員として格別のご指導とご鞭撻を頂いて参りました。心から感謝申し上げます。当時から現在において、化学プロセス工学 C-3 講座の教員としてご指導いただきました外輪 健一郎教授(現京都大学)、加藤 雅弘准教授、中川 敬三准教授(現神戸大学)にも深く感謝を致します。

第 2 章で実施した XAFS 測定および XPS 測定において、森賀 俊広教授および倉科 昌助教に非常に多くのご指導、ご鞭撻そして測定に際してご尽力を頂きました。心からお礼申し上げます。

そして、本論文の作成に当たり森賀 俊広教授、今田 泰嗣教授にご指導とご鞭撻をいただきました。大変お世話になりました。

最後になりましたが、現在私が所属している三菱ケミカル株式会社との共同研究を通して、実験に協力していただきました化学プロセス工学 C-3 講座の卒業生、修了生、在校生の皆様にも御礼を申し上げます。

2019 年 5 月