

様式8

論文内容要旨

報告番号	甲先第 272 号	氏名	永廣 卓哉
学位論文題目	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		

内容要旨

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。

第二章では各種触媒担体に重金属を修飾することで高活性な触媒調製を試みた。メソポーラスシリカの一種であるMCM-41に8種の重金属を修飾したところ、Crを修飾したMCM-41(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。次に検討事例の少ないFSM-16と呼ばれるメソポーラスシリカ及びカルシウムヒドロキシアパタイト(HAp)にもCrを修飾し、触媒活性を評価した。FSM-16へのCr修飾はテンプレートイオン交換(TIE)法により行い、イオン交換時間が増加するにつれてCr修飾量が増加することを見出した。Cr-FSM-16は通塔時間6時間において最大でイソブテン収率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表面上のCr種由来の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及びCr/HApではスペクトルの形状が変化し、反応過程でのCr種の還元が示唆された。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。また、Cr-FSM-16のCr修飾量の増加に伴い、固体酸特性が向上した。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⁺種由来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つた。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、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なると MCM-41 の細孔構造の規則性が低下し、酸処理の効果も低減した。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均一性等の違いが考えられた。酸処理だけではなく、TIE 法により Al を修飾することでも MCM-41 の固体酸特性及び触媒活性は大きく向上した。これにより比較的強い酸点上でイソブタンの ODH は進行することが改めて確認できた。

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。酸塩基特性評価の結果より、HAp の Ca/P を低下させても固体酸特性はあまり変化しない一方で、固体塩基性が低下したために Ca 欠損型 HAp は低活性であったと考えられた。また、既報及び種々の特性評価の結果より、化学量論型 HAp の酸点及び塩基点が協奏的に作用したことが考えられた。また、MCM-41 のシリカ骨格への HAp 微粒子の導入等の試みにより HAp 触媒の更なる活性改善に取り組んだ。化学量論型 HAp と比較すると、HAp-MCM-41 複合材料のイソブタン転化率は上昇し、イソブテン選択率は低下した。上述の挙動は MCM-41 のシリカ骨格への HAp 微粒子の導入に成功したことを示唆した。